

เคมีอินทรีย์สังเคราะห์
Organic Chemistry Synthesis
(Chem 451)

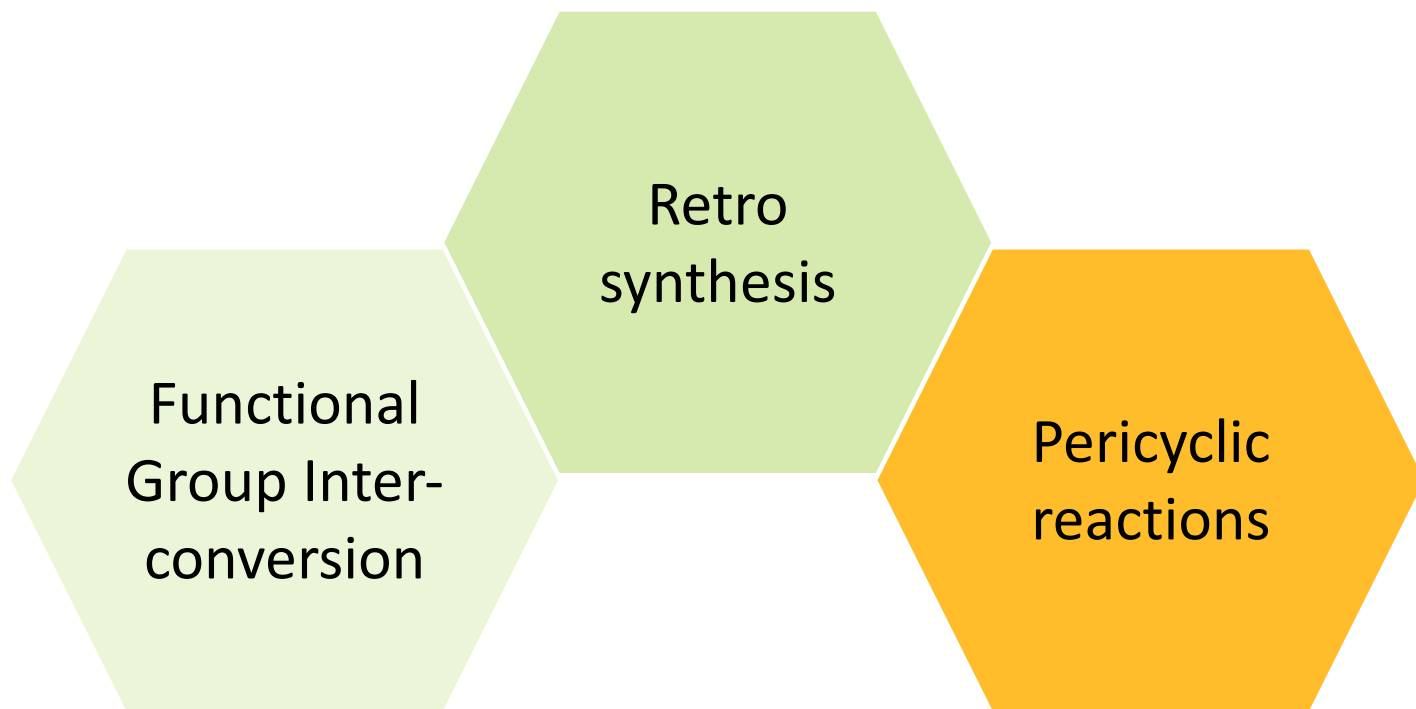
Semester 2/2564

อ.ดร. ปิยธิดา กล้าภู

E-mail: kpiyatida@gmail.com



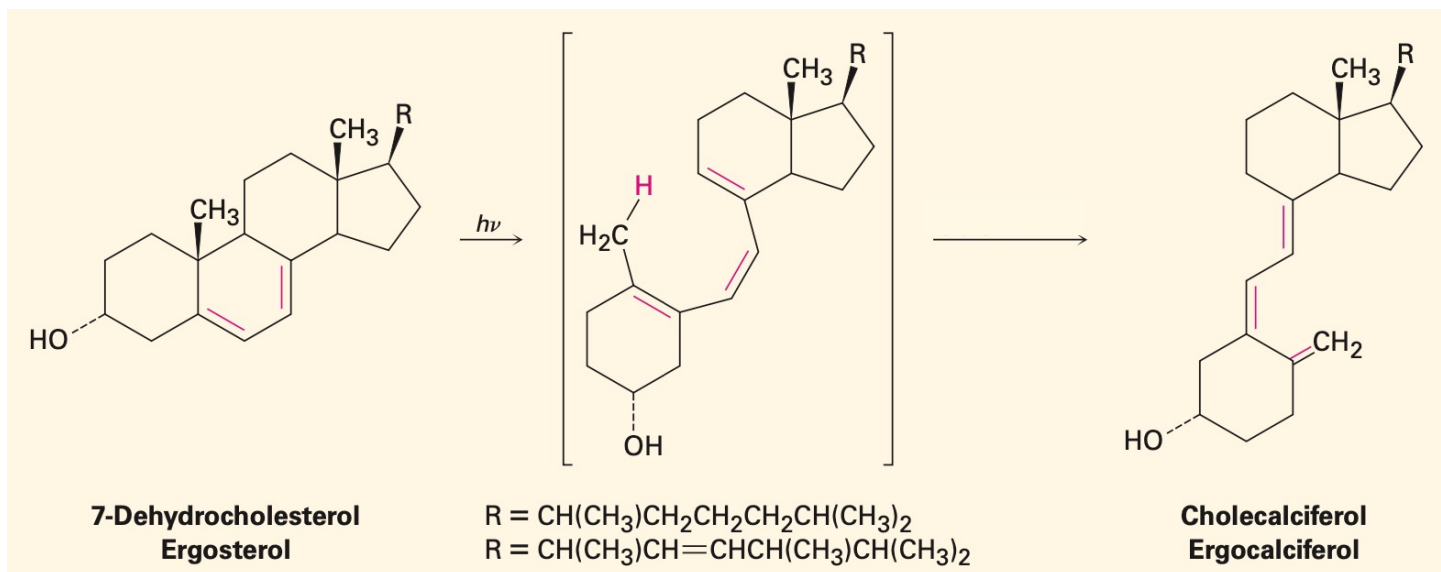
Course outline



Pericyclic Reaction

Vitamin D:

the Sunshine Vitamin

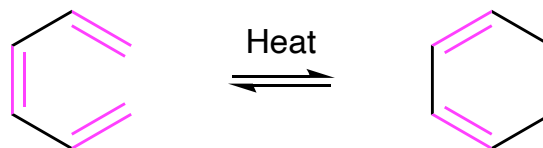


Pericyclic Reaction

มีกลไกแบบต่อเนื่องสิ้นสุดในขั้นตอนเดียว (Concerted process)
ผ่านสถานะทรานซิชันที่เป็นวง มี 3 ปฏิกิริยาหลัก คือ

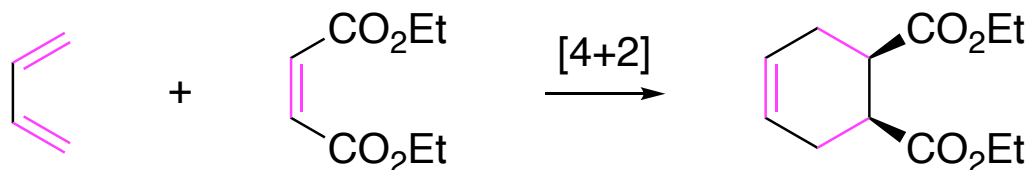
Electrocyclic reactions

การปิด เปิดวงของสาร conjugated polyene



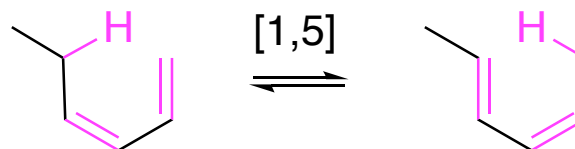
Cycloadditions

การรวมตัวของสาร alkene 2 โมเลกุล เกิดเป็นวง



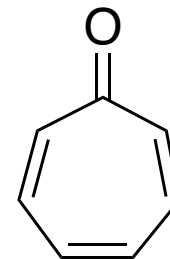
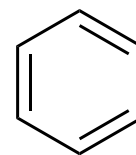
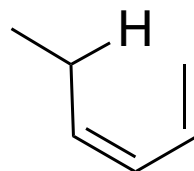
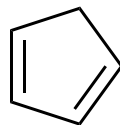
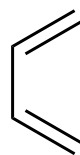
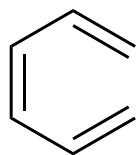
Sigmatropic rearrangement

การย้ายตำแหน่ง/จัดเรียงตัวใหม่ของพันธะซิกมา

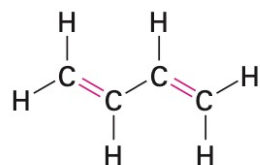
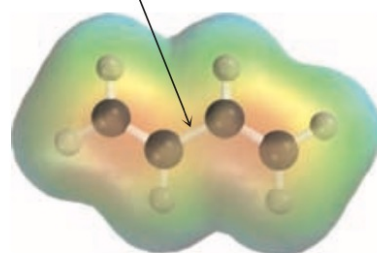


Conjugated polyene

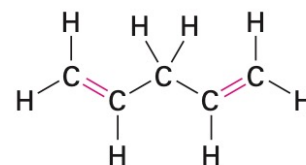
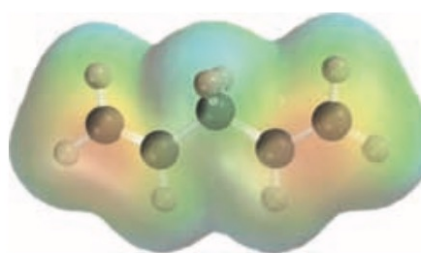
สารอัลคีนที่มีพันธะคู่มากกว่า 1 พันธะ และมีการเรียงตัวสลับกับพันธะเดี่ยว



Partial double-bond character



1,3-Butadiene
(conjugated)

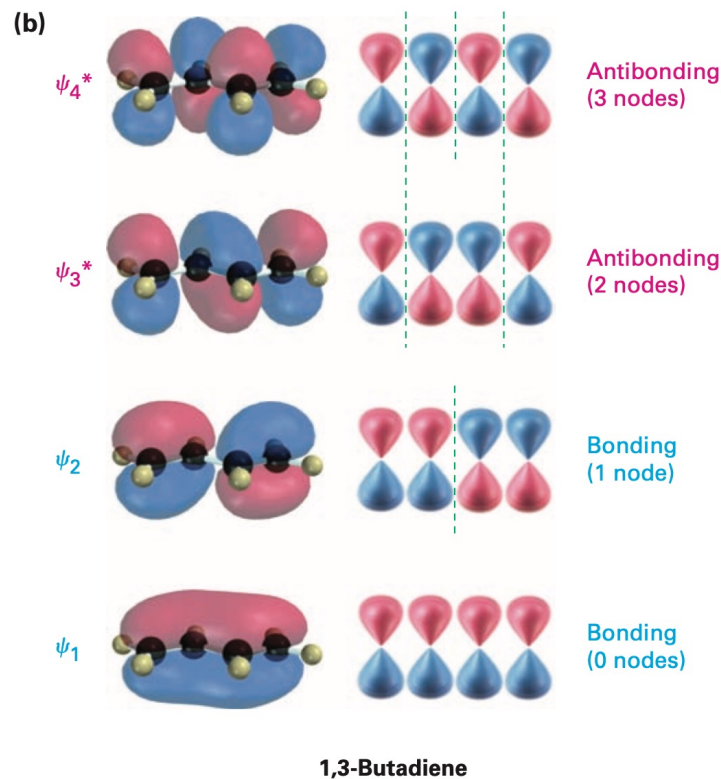
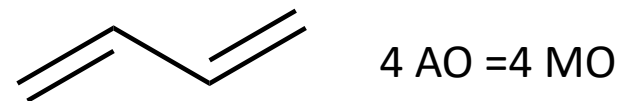
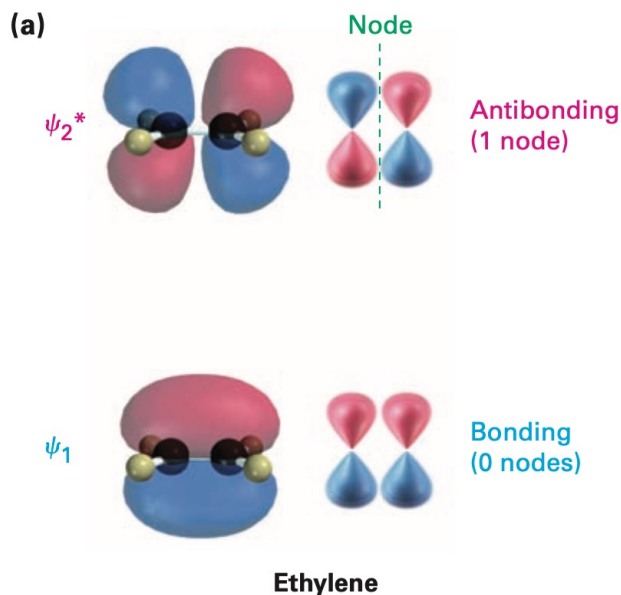


1,4-Pentadiene
(nonconjugated)

Molecular Orbital

ของสารประกอบ conjugated polyene

เท่ากับ ผลรวมของ p อะตอมมิกออร์บิทัล (ของอะตอมที่เกิดพันธะคู่) ของ conjugated polyene



Molecular Orbital

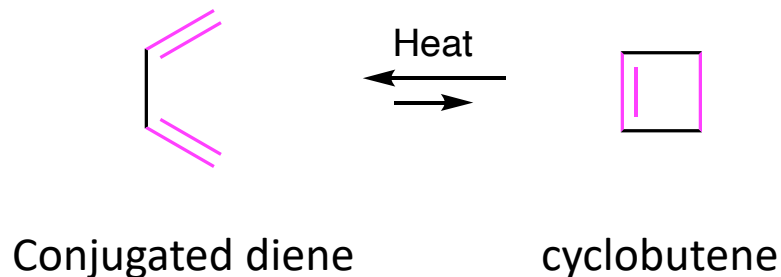
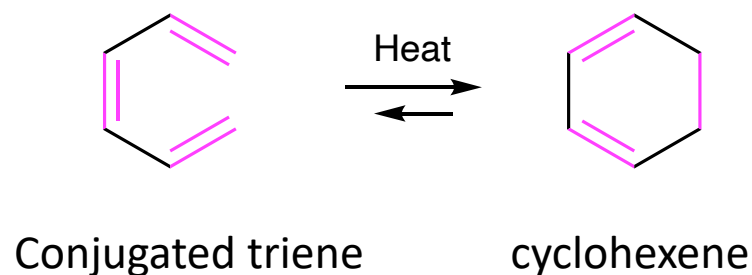
เขียน Molecular orbital ของ 1,3,5-hexatriene



Electrocyclic reactions

การปิด-เปิดวงของสาร conjugated polyene

กลไกการเกิดปฏิกิริยา: การหมุนของ p-orbital ทั้ง 2 ด้านของ HOMO

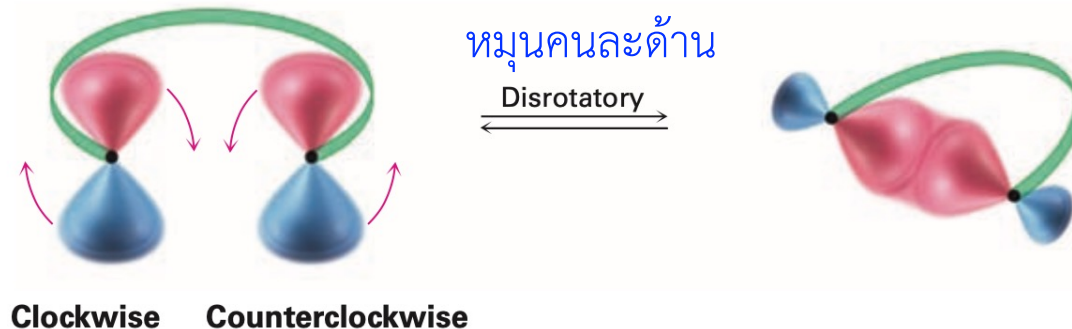


Electrocyclic reactions

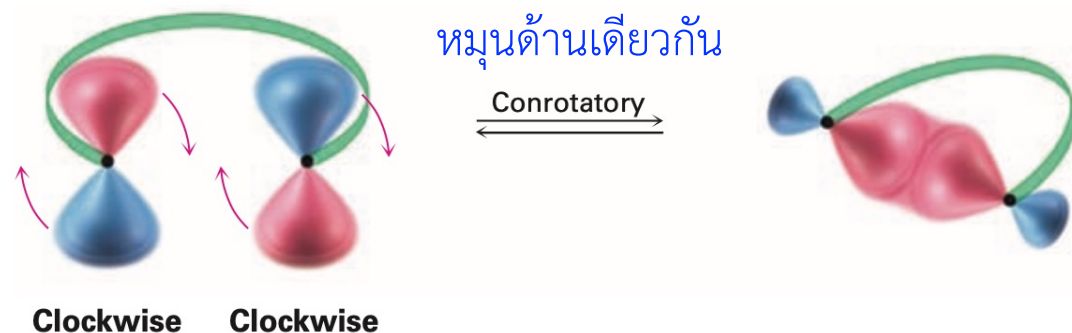
กลไกการเกิดปฏิกิริยา: การหมุนของ p-orbital ที่ปลายทั้ง 2 ด้านของ HOMO เพื่อสร้างพันธะปิดเป็นวง

MO ของ Polyene มี p-orbital ที่ปลาย ได้ 2 แบบ จึงมีการหมุนเพื่อปิดวงได้ 2 แบบ

เครื่องหมายเหมือนกัน
อยู่ด้านเดียวกัน



เครื่องหมายเหมือนกัน
อยู่ด้านตรงข้ามกัน



Electrocyclic reactions

การปิด-เปิดวงของสาร conjugated polyene

Stereochemistry

กำหนดโดยสมมาตรของ HOMO ของสาร polyene

การปิดวง (Ring-closing)

Thermal

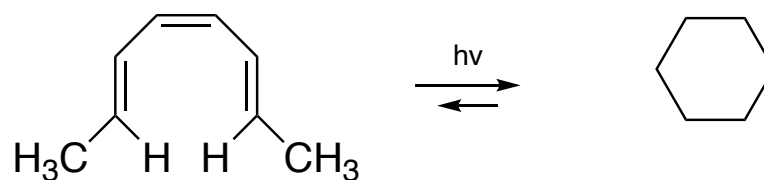
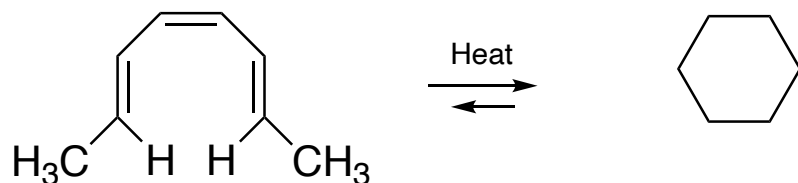
สถานะให้ความร้อน

HOMO = Ground-state electron

Photochemical

สถานะให้รังสี/แสง

HOMO = Excited-state electron



Electrocyclic reactions

การปิด-เปิดวงของสาร conjugated polyene

Stereochemistry

กำหนดโดยสมมาตรของ HOMO ของสาร polyene

การเปิดวง (Ring-opening)

Thermal

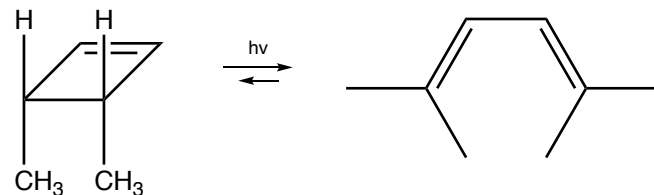
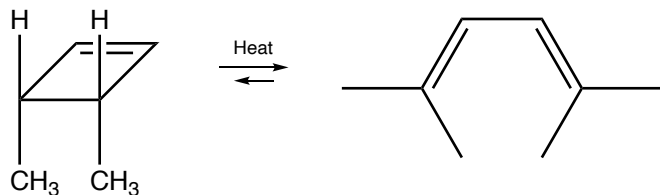
สภาวะให้ความร้อน

HOMO = Ground-state electron

Photochemical

สภาวะให้รังสี/แสง

HOMO = Excited-state electron



Electrocyclic reactions

การปิด-เปิดวงของสาร conjugated polyene

The Electrons Circle Around

สภาวะปฏิกิริยา	จำนวนคู่อิเล็กตรอนที่เข้าร่วมในปฏิกิริยา	
	Even (เลขคู่)	Odd (เลขคี่)
Thermal (ให้ความร้อน)	Conrotatory	Disrotatory
Photochemical (ให้แสง)	Disrotatory	Conrotatory

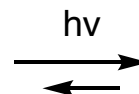
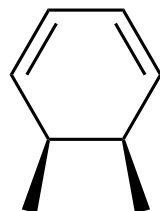
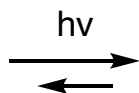
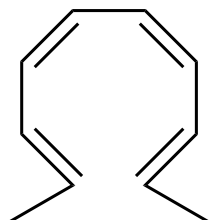
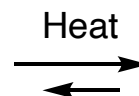
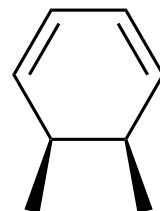
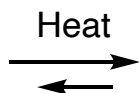
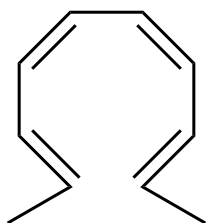


Electrocyclic reactions

การปิด-เปิดวงของสาร conjugated polyene

The Electrons Circle Around

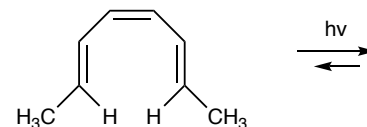
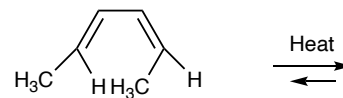
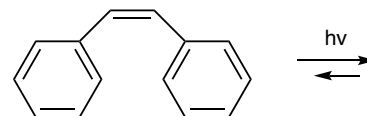
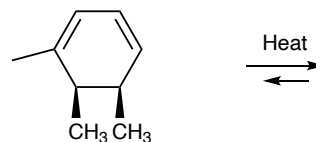
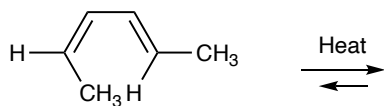
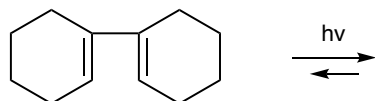
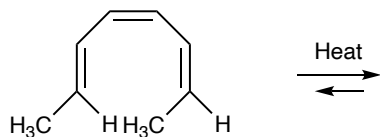
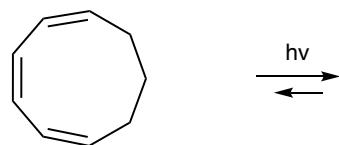
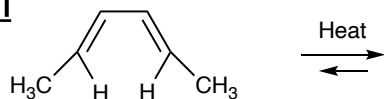
ตัวอย่าง จงระบุทิศทางการหมุน Con/Dis และเขียนโครงสร้างสารผลิตภัณฑ์ที่ได้



Electrocyclic reactions

การปิด-เปิดวงของสาร conjugated polyene

ลองทำ

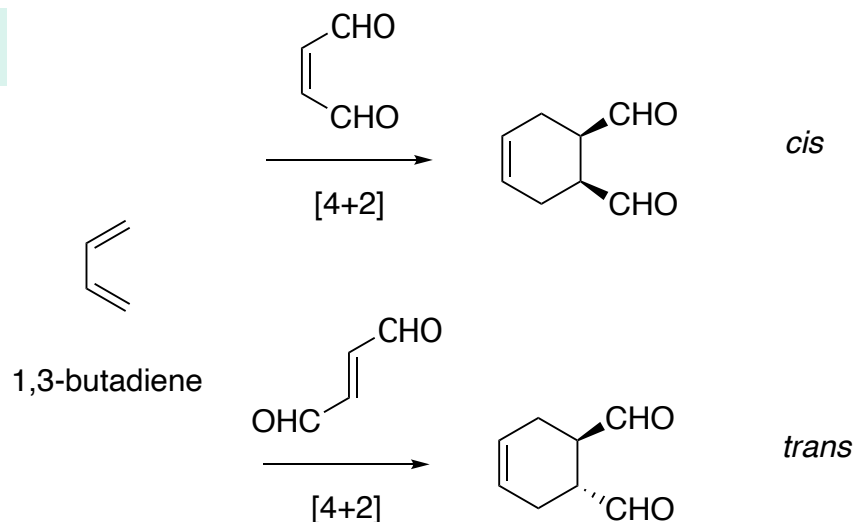


Cycloaddition reactions

การรวมตัวของสาร alkene 2 โมเลกุล เกิดเป็นวง

กลไกการเกิดปฏิกิริยา: การซ้อนทับ (overlap) ของ HOMO และ LUMO ของ alkene 2 โมเลกุล

Diels-Alder reaction [4+2]



[2+2]



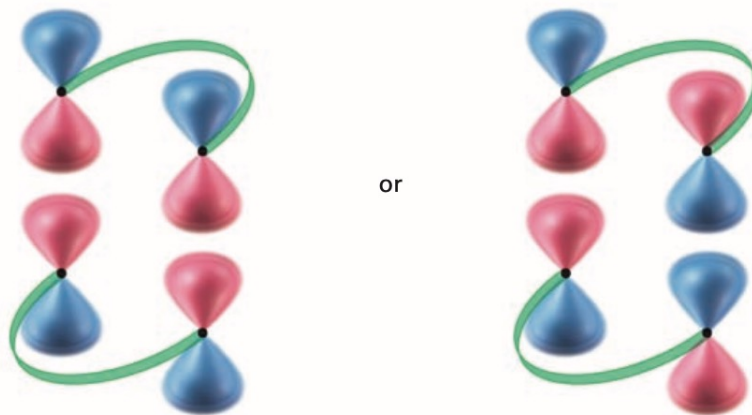
Cycloaddition reactions

การรวมตัวของสาร alkene 2 โมเลกุล เกิดเป็นวง

กลไกการเกิดปฏิกิริยา: การซ้อนทับ (overlap) ของ HOMO และ LUMO ของ alkene 2 โมเลกุล

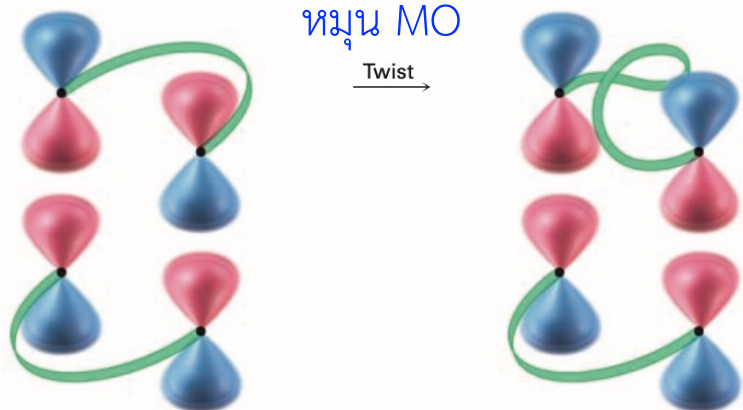
Suprafacial

เครื่องหมายเหมือนกัน
อยู่ด้านเดียวกัน



Antarafacial

เครื่องหมายเหมือนกัน
อยู่ด้านตรงข้ามกัน



หมุน MO

Twist

เกิดปฏิกิริยายากกว่า

Cycloaddition reactions

การรวมตัวของสาร alkene 2 โมเลกุล เกิดเป็นวง

Stereochemistry

กำหนดโดยสมมาตรของ HOMO ของ alkene 1 และ LUMO ของ alkene 2

Thermal

สภาวะให้ความร้อน

Alkene 1: **HOMO = Ground-state** electron

Alkene 2: LUMO = Ground-state electron



Photochemical

สภาวะให้รังสี/แสง

Alkene 1: **HOMO = Excited-state** electron

Alkene 2: LUMO = Ground-state electron



Cycloaddition reactions

การรวมตัวของสาร alkene 2 โมเลกุล เกิดเป็นวง

The **E**lectrons **C**ircle **A**round

สภาวะปฏิกิริยา	จำนวนคู่อิเล็กตรอนที่เข้าร่วมในปฏิกิริยา	
	Even (เลขคู่)	Odd (เลขคี่)
T hermal (ให้ความร้อน)	A ntarafacial	
Photochemical (ให้แสง)		

Cycloaddition reactions

การรวมตัวของสาร alkene 2 โมเลกุล เกิดเป็นวง

Stereochemistry

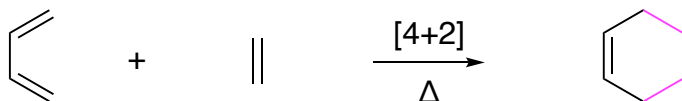
กำหนดโดยสมมาตรของ HOMO ของ alkene 1 และ LUMO ของ alkene 2

Thermal

สภาวะให้ความร้อน

Alkene 1: HOMO = Ground-state electron

Alkene 2: LUMO = Ground-state electron

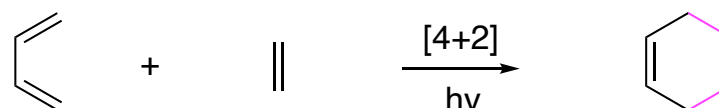


Photochemical

สภาวะให้รังสี/แสง

Alkene 1: HOMO = Excited-state electron

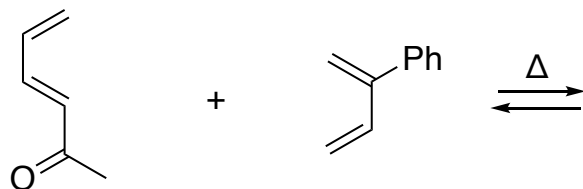
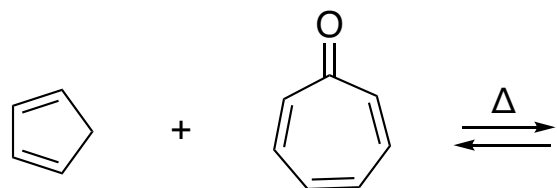
Alkene 2: LUMO = Ground-state electron



Cycloaddition reactions การรวมตัวของสาร alkene 2 โมเลกุล เกิดเป็นวง

The Electrons Circle Around

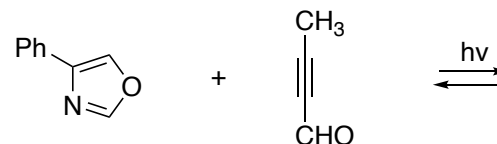
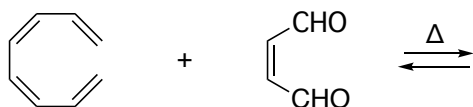
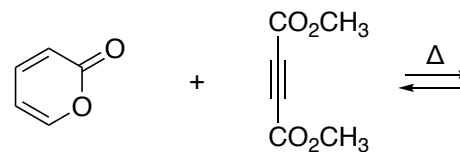
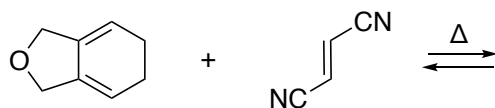
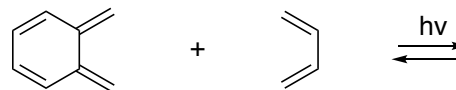
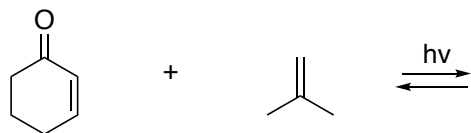
ตัวอย่าง จงระบุรูปแบบการปิดวง (Supra/Antara) และเขียนโครงสร้างสารผลิตภัณฑ์ที่ได้



Cycloaddition reactions

การรวมตัวของสาร alkene 2 โมเลกุล เกิดเป็นวง

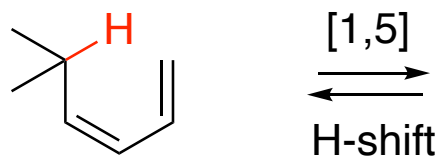
ลองทำ จงระบุรูปแบบการปิดวง (Supra/Antara) และเขียนโครงสร้างสารผลิตภัณฑ์ที่ได้



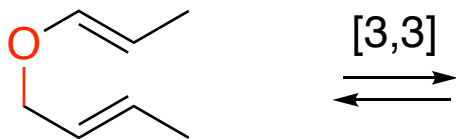
Sigmatropic rearrangement การย้ายตำแหน่งของพันธะซิกมา (σ)

กลไกการเกิดปฏิกิริยา: พันธะซิกมาเดิมแตกออก อิเล็กตรอนของพันธะไพลื่อนที่ สร้างพันธะซิกมาใหม่

[1,5] sigmatropic rearrangement



[3,3] sigmatropic rearrangement



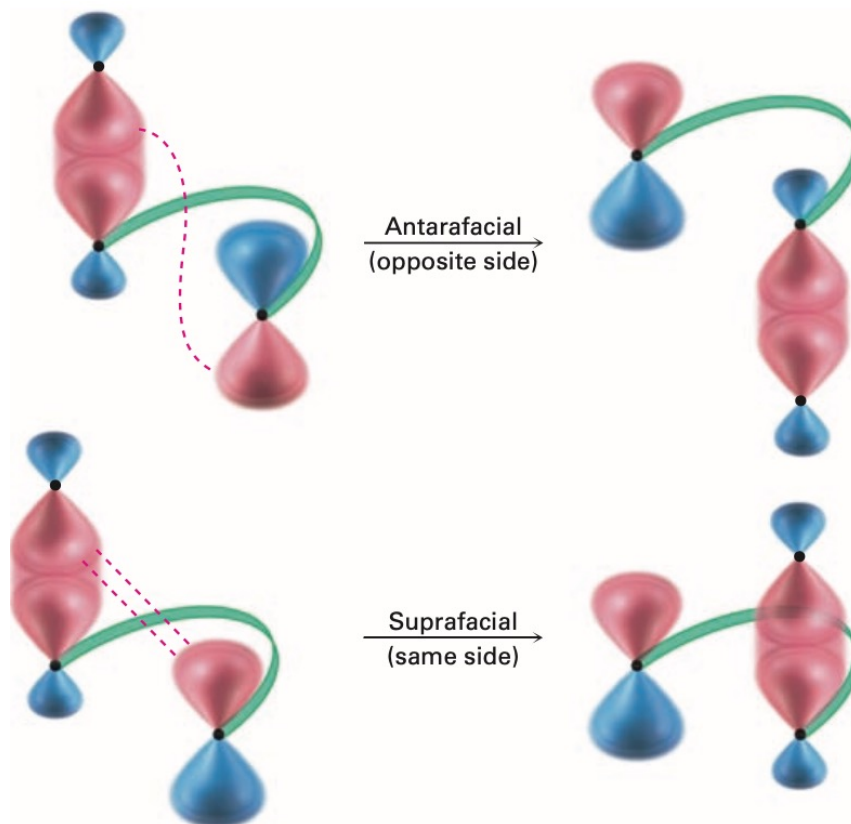
Sigmatropic rearrangement

การย้ายตำแหน่งของพันธะซิกมา (σ)

กลไกการเกิดปฏิกิริยา: พันธะซิกมาเดิมแตกออก อิเล็กตรอนของพันธะไฟเคลื่อนที่ สร้างพันธะซิกมาใหม่

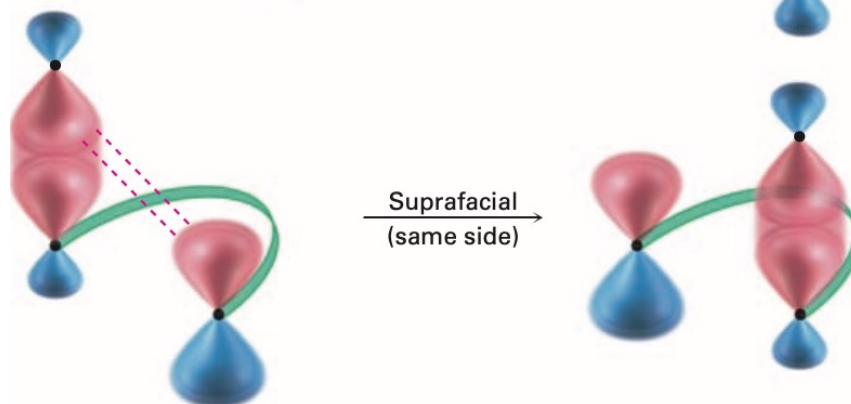
Antarafacial

การเคลื่อนย้ายของกลุ่มอะตอม
เกิดขึ้นบนด้านตรงข้ามกัน



Suprafacial

การเคลื่อนย้ายของกลุ่มอะตอม
เกิดขึ้นบนด้านเดียวกัน



Sigmatropic rearrangement

การย้ายตำแหน่งของพันธะซิกมา (σ)

กลไกการเกิดปฏิกิริยา: พันธะซิกมาเดิมแตกออก อิเล็กตรอนของพันธะไฟเคลื่อนที่ สร้างพันธะซิกมาใหม่

The Electrons Circle Around

สภาวะปฏิกิริยา	จำนวนคู่อิเล็กตรอนที่เข้าร่วมในปฏิกิริยา	
	Even (เลขคู่)	Odd (เลขคี่)
Thermal (ให้ความร้อน)	Antarafacial	
Photochemical (ให้แสง)		

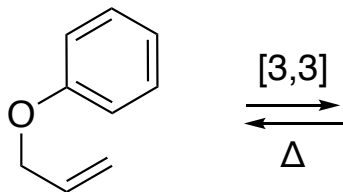
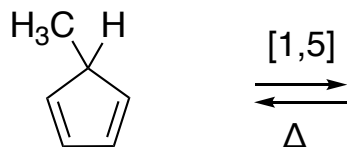
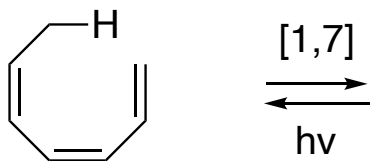


Sigmatropic rearrangement

การย้ายตำแหน่งของพันธะซิกมา (σ)

The Electrons Circle Around

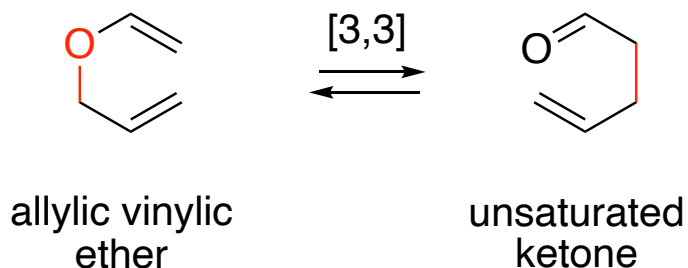
ตัวอย่าง จงระบุรูปแบบการย้ายพันธะซิกมา (Supra/Antara) และเขียนโครงสร้างสารผลิตภัณฑ์ที่ได้



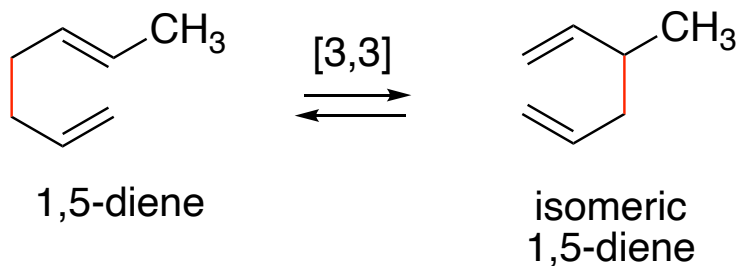
Sigmatropic rearrangement

ตัวอย่างปฏิกิริยาที่สำคัญ ได้แก่

Claisen rearrangement



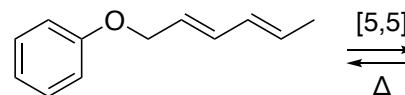
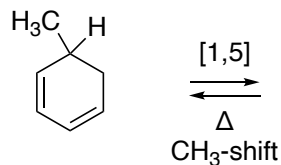
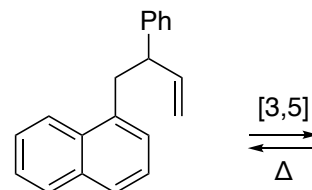
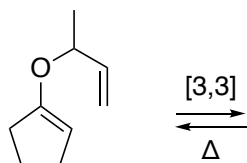
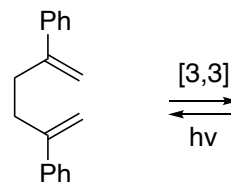
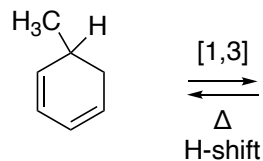
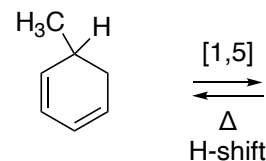
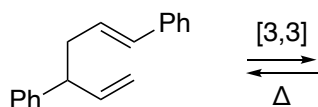
Cope rearrangement



Sigmatropic rearrangement

การย้ายตำแหน่งของพันธะซิกมา (σ)

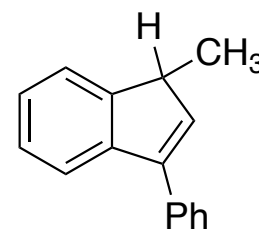
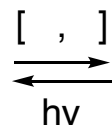
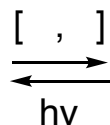
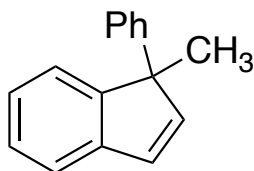
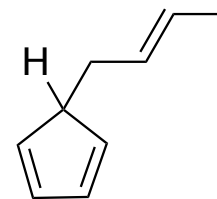
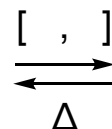
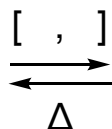
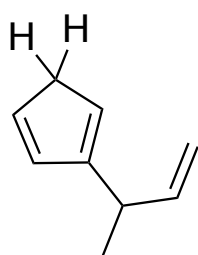
ลองทำ จงระบุรูปแบบการย้ายพันธะซิกมา (Supra/Antara) และเขียนโครงสร้างสารผลิตภัณฑ์ที่ได้



Sigmatropic rearrangement

การย้ายตำแหน่งของพันธะซิกมา (σ)

ลองทำ จงระบุรูปแบบการย้ายพันธะซิกมา (Supra/Antara) และเขียนโครงสร้างสารผลิตภัณฑ์ที่ได้



Pericyclic reaction

The Electrons Circle Around

สภาวะปฏิกิริยา	จำนวนคู่อิเล็กตรอนที่เข้าร่วมในปฏิกิริยา	
	Even (เลขคู่)	Odd (เลขคี่)
Thermal (ให้ความร้อน)	Conrotatory Antarafacial	
Photochemical (ให้แสง)		

Pericyclic reaction

The Electrons Circle Around

