

บทที่ 5

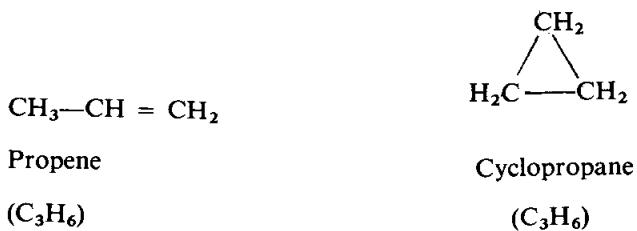
อัลกีนและไธอีน

จุดประสงค์ เมื่อศึกษานานั้นแล้ว นักศึกษาควรจะสามารถ

1. เรียนรู้สารประกอบอัลกีนและไธอีนได้ทุกรายละเอียด
2. บอกคุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบอัลกีนโดยทั่วไปได้
3. แสดงปฏิกิริยาการเติร์นอัลกีนโดยวิธีต่าง ๆ ได้ ซึ่งจะมีทั้งวิธีเครื่องโดยปฏิกิริยา การขัดออกจากสารตั้งต้นประเภทต่าง ๆ และวิธีเครื่องโดยปฏิกิริยาการเพิ่มเข้า
4. อธิบายกลไกปฏิกิริยาที่เกิดแบบ E1 และ E2 รวมทั้งยกตัวอย่างได้
5. ยกตัวอย่างปฏิกิริยาของอัลกีนประเภทให้ผู้ ๆ ก็อ. ปฏิกิริยาการเพิ่มเข้า การแทนที่ และการแตกหักได้
6. แสดงกลไกของปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าชนิดที่เป็นไปตามกฎของมาร์กอฟนิกอฟ ซึ่งเกิดการเพิ่มเข้าแบบอ่อนนิကุได้
7. ยกตัวอย่างปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าด้วยอิเล็กโทรไฟฟ์ ชนิดที่ไม่เป็นไปตามกฎของมาร์กอฟนิกอฟ ซึ่งเกิดการเพิ่มเข้าแบบฟรีแรลลิตต์ได้
8. แสดงกลไกของปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าชนิดที่ไม่เป็นไปตามกฎของมาร์กอฟนิกอฟ ซึ่งเกิดการเพิ่มเข้าแบบ syn-addition และแบบ anti-addition ได้
9. ยกตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกิดการเพิ่มเข้าแบบ syn-addition และแบบ anti-addition ได้
10. เขียนผลิตผลที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกหักของอัลกีนโดยวิธีไฮโดรคลอส และโดยวิธีการออกซิไดส์ได้
11. จำแนกประเภทของไธอีนตามตำแหน่งของพันธะคู่ได้
12. เขียนกอนฟอร์เมชันของ 1,3-Butadiene ได้
13. ยกตัวอย่างวิธีการเติร์นไคลอีนไดอีนได้
14. เขียนกลไกของปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าของไคลอีนที่เกิดแบบ 1,2-addition หรือ 1,4-addition ได้

อัลคีน (alkenes) เป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่ $C = C$ อยู่ในโมเลกุลจึงจัดเป็นสารประกอบชนิดไม่อิ่มตัว (unsaturated compounds) หน่วยฟังก์ชันหลักของอัลคีนคือ $-C=C-$ • แต่เดิมเรียกอัลคีนว่าโอลีฟิน (olefins) ถ้าอัลคีนที่มีพันธะคู่ $C = C$ ในโมเลกุล 1 แห่งจะมีสูตรทั่วไป C_nH_{2n} ซึ่งเหมือนกับสูตรทั่วไปของไฮคลออลเคนที่มีจำนวนการบอนเท่ากัน ดังนั้นอัลคีนและไฮคลออลเคนที่มีสูตรโมเลกุลเดียวกันจะเป็นไฮโซเมอร์ชนิดโครงสร้างซึ่งกันและกัน

ตัวอย่าง



ไฮโดรคาร์บอนพากที่มีพันธะคู่ $C = C$ จำนวน 2 พันธะเรียกว่าอัลคาไดอีน (alkadiene) ซึ่งจะได้กล่าวรวมในบทนี้ เช่นกัน

พันธะคู่ $C = C$ ประกอบด้วยพันธะซิกมา 1 พันธะ และพันธะไฟ 1 พันธะ การบอนของพันธะคู่ $C = C$ เป็น sp^2 - ไฮบริเดซึ่งการบอนอะตอม ดูหัวข้อที่ 1.7.2

อัลคีนตัวแรกของอนุกรมอัลคีนได้แก่ เอธิลีน (ethylene) หรือเรียกว่าอีธีน (ethene) มีสูตรโมเลกุล C_2H_4 และมีสูตรโครงสร้างคือ $CH_2 = CH_2$ การสร้างโมเลกุลของเอธิลีนได้กล่าวแล้วในหัวข้อที่ 1.7.2.1

จีโอบีเอนทริกกิโอโซเมอร์หรือซีส-ทรานส์จีโอบีเอนเตอร์ของอัลกีนดรายลั่วส์เจี้ยดในหัวข้อ

11 3.2

5.1 การเรียกชื่อ

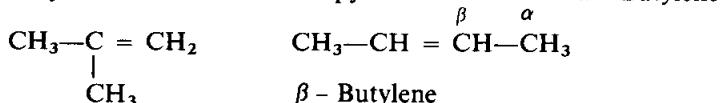
การเรียกชื่ออัลกิเม้น มี 3 ระบบ

1. ระบบชื่อสารัญ เรียกชื่อเป็น alkylene โดยเปลี่ยนคำลงท้าย -ane ของอัลเคนเป็น -ylene

ตัวอย่าง



Ethylene



Isobutylene

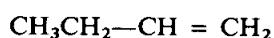
ตำแหน่งของพันธุ์คู่ในระบบชื่อสามัญนี้ให้ใช้ตัวอักษรกรีก $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, และ แสดงตำแหน่งของพันธุ์คู่

2. ระบบที่อนุพันธ์ เรียกชื่อเป็นอนุพันธ์ของเอทิลีน (ethylene) โดยถือว่าไอกอร์เจนในเอทิลีนถูกแทนที่ด้วยหมู่อัลกิล จึงอ่านชื่อเป็น alkylethylene

ຕົວອໝາງ



Methylethylene



Ethylethylene

ในการณ์ที่มีหมู่อัลกิล 2 หมู่ เกาะอยู่ที่การ์บอนของพันธะค์ ให้ยึดหลักดังนี้

- ก. ถ้ามีอัลกิล 2 หมู่ที่เหมือนกันหรือไม่เหมือนกันเกะอยู่ที่เดียวกันของพันธะคู่ ให้ใช้คำว่า symmetrical หรือใช้ตัวย่อ sym- หรือ s- ไว้ข้างหน้าชื่อ alkylethylene นั้น ตัวอย่าง

$$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$$

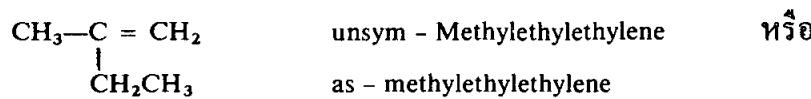
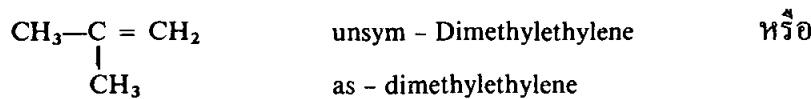
$$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$$

sym - Dimethylethylene

sym - Methylethylethylene

๖. ถ้าหมู่อัลกิล 2 หมู่ที่เหมือนกันหรือไม่เหมือนกันเกะอยู่ที่การบอนตัวเดียวกันของพันธะคู่ ให้ใช้คำว่า asymmetrical หรือ unsymmetrical ซึ่งอาจใช้ตัวย่อ as- หรือ unsym- ไว้หน้าชื่อ alkylethylene นั้น

ตัวอย่าง



3. ระบบ IUPAC การเรียกชื่ออัลกีนตามระบบ IUPAC มีหลักเกณฑ์ดังนี้

1. เลือกโซ่อิโซไดร์บอนที่ยาวที่สุดที่มีพันธะคู่ $\text{C}=\text{C}$ อยู่ด้วยเป็นโซ่อิโซ

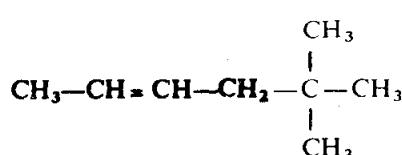
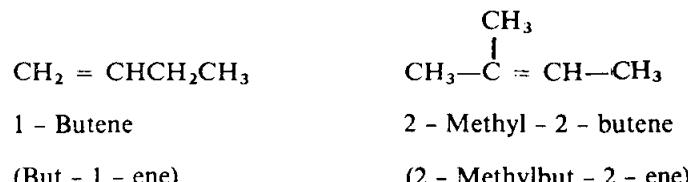
2. อ่านชื่อหลักเหมือนพากอัลเคนตามจำนวนครั้งบอนในโซ่อิโซกันนั้นแต่เปลี่ยนคำลงท้าย -ane ของอัลเคนเป็น -ene ของอัลกีน

3. กำหนดตัวเลขตำแหน่งของการบอน โดยตั้งต้นจากปลายโซ่อิโซด้านใดก็ได้ที่ตำแหน่งการบอนของพันธะคู่เป็นตัวเลขน้อย ๆ ถ้าเป็นโซ่อิโซในการกำหนดตำแหน่งให้อธิบายว่า พันธะคู่สำคัญกว่าแบบของโซ่อิโซ

4. สำหรับตัวเลขตำแหน่งของพันธะคู่ให้ใช้ตัวเลขตำแหน่งของการบอนที่ตัวเลขน้อยกว่า โดยเปลี่ยนตัวเลขตำแหน่งพันธะไว้หน้าชื่ออัลกีนหรือเปลี่ยนแทรกไว้ข้างหน้าคำลงท้าย -ene

5. ถ้ามีโซ่อิโซบานที่มีตัวเลขตำแหน่งที่ใกล้กันโซ่อิโซที่มีตัวเลขต่ำกว่าจะต้องเปลี่ยนแทรกไว้ข้างหน้าชื่ออัลกีนพร้อมทั้งตัวเลขตำแหน่งที่ใกล้กัน

ตัวอย่าง

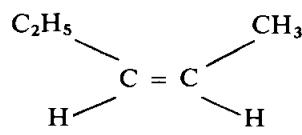


5, 5-Dimethyl-2-hexene

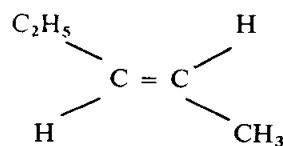
(5, 5-Dimethylhex-2-ene)

6. กรณีที่อัลกีนมีจิโอมตริกไฮโซเมอร์หรือซิส-ทรานส์ไฮโซเมอร์ดังได้กล่าวแล้วในหัวข้อที่ 3.2.1 ในการอ่านชื่อให้ใช้คำว่า cis- และ trans- เปลี่ยนไว้ข้างหน้าชื่อที่อ่านตามระบบ IUPAC ของอัลกีนนั้น ๆ

ตัวอย่าง



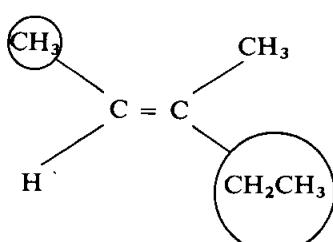
cis - 2 - Pentene



trans - 2 - Pentene

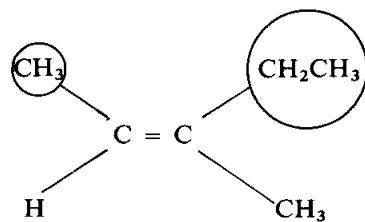
หรือเรียกชื่อจิโอมตริกไฮโซเมอร์โดยระบบ E และ Z ซึ่งอาจยกฉีกเวนซ์ในการพิจารณาดังกล่าวแล้วในหัวข้อที่ 3.2.3 ในการอ่านชื่อให้ใช้คำว่า Z- หรือ seqcis- และ E- หรือ seqtrans- เปลี่ยนไว้ข้างหน้าชื่อที่อ่านตามระบบ IUPAC ของอัลกีนนั้น ๆ

ตัวอย่าง



E - 3 - Methyl - 2 - pentene

(seqtrans - 3 - Methyl - 2 - pentene)



Z - 3 - Methyl - 2 - pentene

(seqcis - 3 - Methyl - 2 - pentene)

7. การเรียกชื่อหมู่อะตอนของอัลกีนคือหมู่อะตอนไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่ให้ใช้คำลงท้ายว่า -enyl ดังนี้จะอ่านเป็น alkenyl

ตัวอย่าง



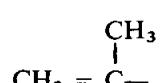
Ethenyl

(Vinyl-)



2 - Propenyl

(Allyl-)



1 - Methylethenyl

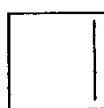
(Isopropenyl)

ซึ่งในเครื่องหมายวงเล็บคือชื่อสามัญซึ่งนิยมเรียกกันมากกว่าชื่อตามระบบ IUPAC

8. กรณีที่เป็นพากไซโคลอัลกีน (cycloalkene) ซึ่งมีพันธะคู่ $C = C$ อยู่ในวง (พันธะคู่ $C = C$ อยู่ในวงเรียกว่า endocyclic double bond) หลักการเรียกชื่อระบบ IUPAC คล้าย พากอัลกีน จะต่างกันเฉพาะการกำหนดตำแหน่งcarbonเท่านั้น

การกำหนดตำแหน่งให้กำหนดcarbonบนทั้งสองของพันธะคู่เป็นcarbonบนตัวที่ 1 และตัวที่ 2 ตามลำดับ การที่จะให้carbonบนตัวใดเป็นตัวที่ 1 นั้นให้สังเกตว่าในวงมีหมู่อะตอนแกะอยู่หรือไม่ เมื่อนับวงทางด้านที่มีพันธะคู่แล้วให้แบ่งวงจะมีตัวเลขน้อย ๆ ด้วย ดังนั้นตัวเลขตำแหน่งพันธะไม่ต้องเขียนลงไปก็ได้แต่ต้องเข้าใจเสมอว่าอยู่ที่ตำแหน่งที่ 1

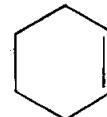
ตัวอย่าง



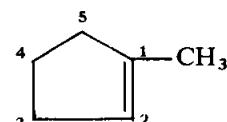
Cyclobutene



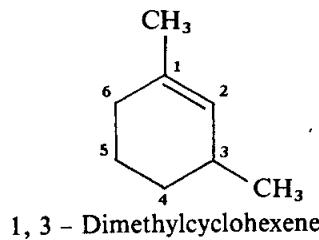
Cyclopentene



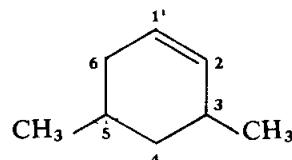
Cyclohexene



1 - Methylcyclopentene



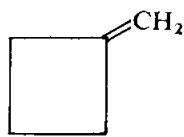
1, 3 - Dimethylcyclohexene



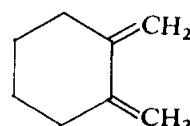
3, 5 - Dimethylcyclohexene

สารประกอบใช้คลิกบางตัวมีพันธะคู่อยู่ระหว่างcarbonในวงและcarbonบนนอกวง เรียกพันธะคู่นี้ว่า exocyclic double bond ซึ่งเป็นพันธะคู่นอกวง เช่น มี $=CH_2$ แกะอยู่ทั่ว หมู่ $=CH_2$ นี้เรียกว่าหมู่เมทธิลีน (methylene) (ซึ่งโดยทั่วไปแล้วเมื่อถูกถ่ายเมทธิลีนก็คือ $-CH_2-$)

ตัวอย่าง



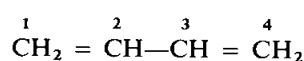
Methylenecyclobutane



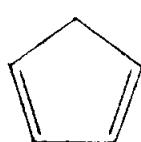
1, 2-Dimethylenecyclohexane

9. อัลคีนพวกที่มีพันธะคู่มากกว่า 1 พันจะให้คำว่า di, tri, tetra ฯลฯ แสดงจำนวนพันธะคู่ในอัลคีนนั้น ๆ เช่น ถ้ามีพันธะคู่ 2 พันจะเรียกเป็น alkadiene ถ้ามี 3 พันจะเรียกเป็น alkatriene ฯลฯ พวกไซโคลอัลคีนก็อาศัยหลักเช่นเดียวกัน

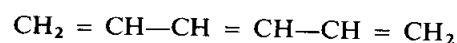
ตัวอย่าง



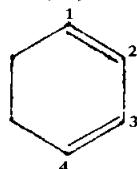
1, 3 – Butadiene



1, 3 – Cyclopentadiene



1, 3, 5 – Hexatriene



1, 3 – Cyclohexadiene

5.2 คุณสมบัติทางกายภาพของอัลคีน

อัลคีนมีคุณสมบัติทางกายภาพคล้ายกับอัลเคนหลายประการ อัลคีนไม่ละลายในน้ำแต่ละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดไม่มีขั้น เช่น เบนซิน อัลเคน คลอโรฟอร์ม ฯลฯ

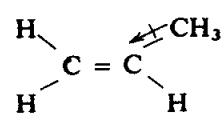
อัลคีนที่มีจำนวนการ์บอนน้อย ๆ จะมีสถานะเป็นก๊าซที่อุณหภูมิห้องอัลคีนที่มีการ์บอนตั้งแต่ 5 ตัวขึ้นไปจะเป็นของเหลวที่ระเหยได้ จากตารางที่ 5.1 ชี้ว่างแสดงค่าคงตัวกายภาพของอัลคีนบางตัวนั้น จะเห็นว่าอัลคีนที่เป็นไฮเมอร์ซึ่งกันและกันจะมีจุดเดือดใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 5.1
ค่าคงตัวทางเคมีภาพของอัลกีนทางตัว

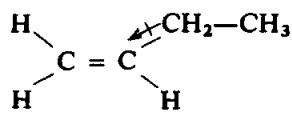
ชื่อ	โครงสร้าง	จุดหลอมเหลว	
		°C	°C
Ethylene	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	-169	-102
Propylene	$\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_3$	-185	-48
1 - Butene	$\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-184	-6
trans - 2 - Butene	trans - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$	-106	1
cis - 2 - Butene	cis - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$	-139	4
Isobutylene	$\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	-141	-7
1 - Pentene	$\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-138	29
trans - 2 - Pentene	trans - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-135	36
cis - 2 - Pentene	cis - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-178	38
2 - Methyl - 1 - butene	$\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	-134	39
3 - Methyl - 1 - butene	$\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	-68	20
2 - Methyl - 2 - butene	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHCH}_3$	-123	38
1 - Hexene	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-138	63.5
2, 3 - Dimethyl - 2 - butene	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	-74	73
1 - Heptene	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-119	93
1 - Octene	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-104	122
1 - Nonene	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$		146
1 - Decene	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	-66	170

จะสังเกตได้ว่าจุดเดือดของอัลกีนและอัลเคนที่มีจำนวนcarbanionเท่ากันจะมีค่าใกล้เคียงกันมาก

ได้ก้าวมาแล้วว่า โนมเลกุลของอัลเคนเป็นชนิดไม่มีขั้วส่วน โนมเลกุลของอัลคีนนั้น เป็นชนิดมีขั้ว สังเกตจากค่าไดโอลโนมเมนต์สูงที่เช่น



Propene

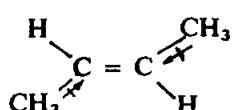


1 - Butene

$$\mu = 0.36 \text{ D}$$

$$\mu = 0.37 \text{ D}$$

อัลคีนที่มีจิโอนิตริกไอโซเมอร์หรือซิส-ทรานส์ไอโซเมอร์ ซิสและทรานส์ไอโซเมอร์จะมีค่าไดโอลโนมเมนต์สูงที่ต่างกัน เช่น

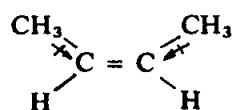


trans - 2 - Butene

$$\mu = 0$$

$$\text{ชุดเดือด } +0.9^\circ$$

$$\text{ชุดหดตอนเหตุ } -10.6^\circ$$



cis - 2 - Butene

$$\mu \text{ มีค่าเล็กน้อย}$$

$$\text{ชุดเดือด } +3.7^\circ$$

$$\text{ชุดหดตอนเหตุ } -13.9^\circ$$

ซิสไอโซเมอร์มีชุดเดือดสูงกว่า ทรานส์ไอโซเมอร์ เพราะ ซิสไอโซเมอร์ มีความนิ่วมากกว่า ส่วนชุดหดตอนเหตุวนั้น ทรานส์จะสูงกว่า ทั้งนี้ เพราะ การจัดวางตัวในโครงสร้าง จะแน่นกว่า

ทรานส์ไอโซเมอร์ จะเสถียรกว่า ซิสไอโซเมอร์ ทั้งนี้ เนื่องจาก ซิสไอโซเมอร์ มี steric hindrance เช่น 2 - butene ซึ่ง ซิสไอโซเมอร์ จะมีหมู่ $-\text{CH}_3$ อยู่ใกล้กันมากกว่า ทรานส์ไอโซเมอร์

5.3 การเตรียมอัลคีน

การเตรียมอัลคีนเตรียมได้จากปฏิกิริยาต่าง ๆ ดังด่อไปนี้

1. ปฏิกิริยากราฟต์ไฮโดรเจนไฮไลด์ ออกจากอัลคลิโนไรด์ (Dehydrohalogenation of alkyl halide) เป็นวิธีเตรียมอัลคีนโดยการขัดไฮโดรเจนไฮไลด์ (HX) ออกจากอัลคลิโนไรด์ โดย เบสที่เหมาะสม เบสที่ใช้กันมากได้แก่ ไปಡีสเซบีนไฮดรอกไซด์ ละลายน้ำในแอลกอฮอล์ เช่น เอทานอลหรือเรียกว่า ออโซลแอลกอฮอล์ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยา ขัดออก (elimination reaction)

อัลกิลไฮด์มีสูตรทั่วไป $R-X$ แบ่งเป็น 3 ชนิด

1° อัลกิลไฮยาลิด์ (อ่านว่า primary alkyl halide) มีสูตรทั่วไป $R-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\underset{|}{\underset{|}{C}}}}-X$ ซึ่งมีไฮโลเจน

ເກະອຸ່ນທີ 1° ດາວບອນ

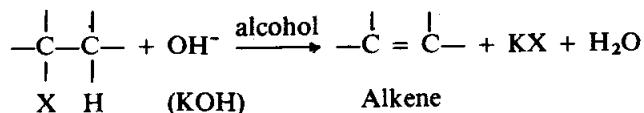
2° อัลกิลไฮเดรด์ (อ่านว่า secondary alkyl halide) มีสูตรทั่วไป $R-\overset{R}{C}-X$ ซึ่งมีไฮ-

ໂລເຈນເກະອຸ່ນຢູ່ທີ່ 2° ດາວໂຫຼນ

3° อัลกิลไฮยาลิด์ (อ่านว่า tertiary alkyl halide) มีสูตรทั่วไป $R-C(X)-R$ ซึ่งมีไฮโลเจน

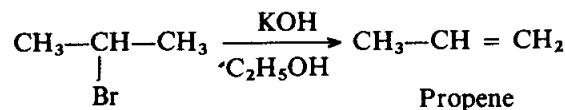
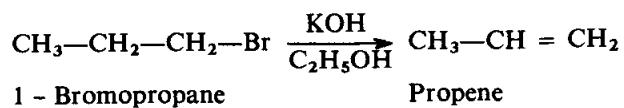
ເກະອຍີ່ທີ 3° ດາວໂຫນ

ปฏิกริยาของจัดไฟโรเจนเรไลด์ออกจากการอัลกิโลไฮเดรียมีสมการทั่วไปดังนี้

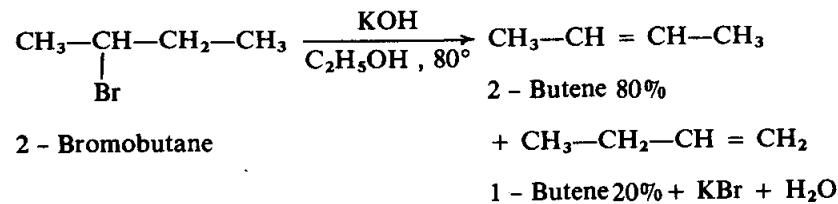


Alkyl halide

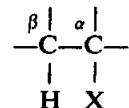
ຕົວອໝາງ



2 – Bromopropane



ปฏิกริยาการขัดไฮโดรเจนไฮด์ริดน์ เป็นปฏิกริยาขัดอะตอมของไฮโดรเจนและไฮโดรเจนจากคาร์บอนที่อยู่ติดกันแล้วได้พันธะครู่ระหว่างสองคาร์บอนนั้น ปฏิกริยานี้บางที่เรียกว่า β -elimination ทั้งนี้ เพราะไฮโดรเจนที่ β -การ์บอนหรือที่เรียกว่า β -ไฮโดรเจนถูกดึงออก

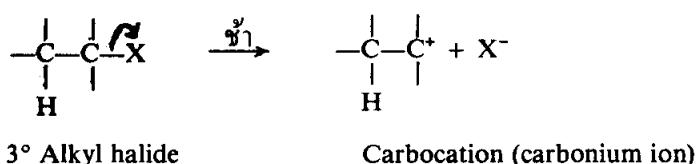


กลไกของปฏิกริยาเกิดขึ้นได้ 2 แบบ คือ

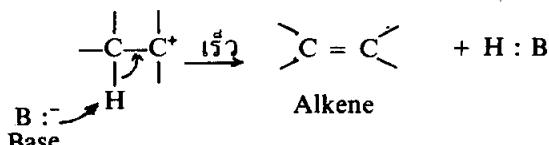
1. !!UU E1 (Elimination unimolecular)
 2. !!UU E2 (Elimination bimolecular)

แบบ E1 เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first order reaction) ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพียงชนิดเดียว ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ 2 ขั้น ขั้นแรกจะเกิดการ์โนแคมไอลอ่อนหรือการ์โนเนียมไอลอ่อน ขั้นต่อมาจะมีการดึงโปรดอนออก 1 ตัว จากการ์โนแคมไอลอ่อนแล้วได้อัคคีน

ขั้นที่ 1 เกิดการโภคเทห์อย่อนขึ้น โดยมีการแตกหักพันธะ C-X ขั้นนี้เป็นขั้นที่เกิดช้าดังนั้นจึงเป็นขั้นกำหนดอัตรา ในขั้นนี้ไฮโดเจนหลุดออกไปพร้อมกับอิเล็กตรอนคู่ของพันธะ C-X ได้เป็น X^- ดังนั้น X^- จึงเป็น leaving group



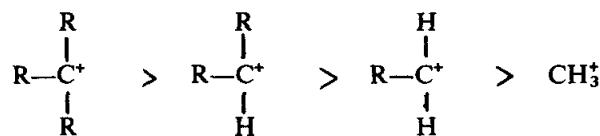
หันที่ 2 เบสจะดึงโปรดอนออก 1 ตัว ขั้นนี้เป็นขั้นที่เกิดเริ่ว



อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความขั้นขั้นของอัลกิเล่ไลด์เพียงอย่างเดียว นั่นคือ อัตราจะเร่งตัวขึ้นอย่างรวดเร็ว [P. V.]

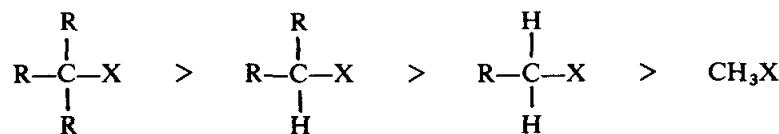
k คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate constant)

เสถียรภาพสัมพัทธ์ของครัวโนเกะไอย่อนเป็นดังนี้



(3° carbocation $> 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^+$)

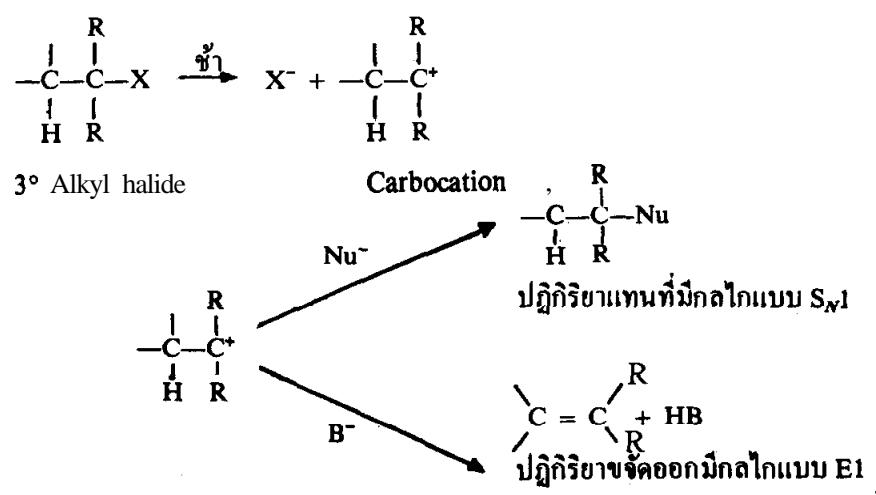
ดังนั้นความว่องไวของอัลกิเมไลด์ในปฏิกริยาขัดออกที่เกิดแบบ E1 สำคัญมากไปหนานอยเป็นดังนี้



(3° Alkyl halide > 2° > 1° > Methyl halide)

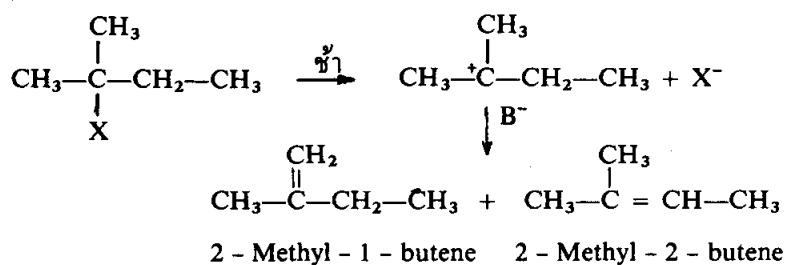
เมื่อเปลี่ยนเที่ยบชนิดของไฮโลเจนในการที่จะหลุดออก (เป็น leaving group) ได้ดีกว่ากัน เป็นดังนี้ $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

ปฏิกิริยาขัดออกแนว EI นี้ อาจจะมีการเกิดปฏิกิริยาแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ แบบ $S_{N}1$ (ดูหัวข้อที่ 8.7 ข้อที่ 1) ถ้าเบนสและนิวคลีโอไฟล์นั้นเป็นชนิดเดียวกัน เช่น เมื่อใช้เอทานอล ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) เป็นตัวทำละลาย $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาขัดออกโดยทำหน้าที่เป็นเบนสไปดึงประตอน หรือสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาแทนที่โดยทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ ดังสมการ



ในการขัดไฮโดรเจนไฮด์รอลิกที่มี β -ไฮโดรเจนมากกว่าหนึ่งแห่ง อาจทำให้ได้อัลกิโนนมากกว่าหนึ่งตัวได้

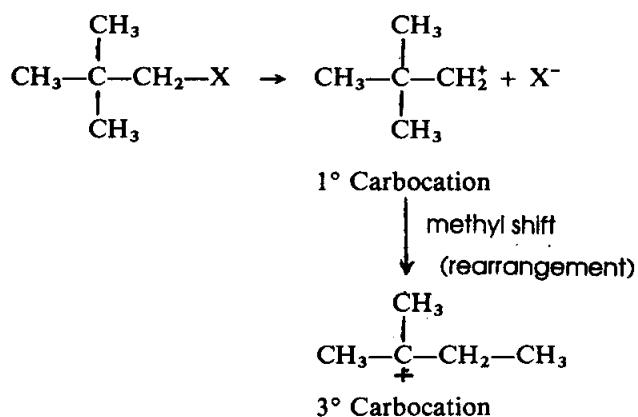
ตัวอย่าง



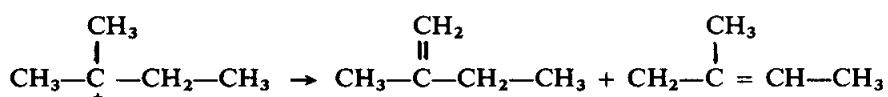
จะได้อัลกิโนนตัวใหม่โดยการขัดไฮด์รอลิกของอัลกิโนนที่เกิดขึ้นด้วยอัลกิโนนที่เสถียรภาพมากกว่าจะเกิดได้ก่อน ดังนั้น 2 - Methyl - 2 - butene จะเกิดมากกว่า เสถียรภาพของอัลกิโนนอื่นๆ โดยไฮเปอร์คอนจูเกชันซึ่งได้ก่อตัวแล้วในหัวข้อที่ 2.7

ปฏิกิริยาแบบ E1 นี้อาจจะมีปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ (rearrangement) เกิดขึ้น ทั้งนี้ ขึ้นอยู่กับลักษณะสูตรโครงสร้างของโมเลกุล

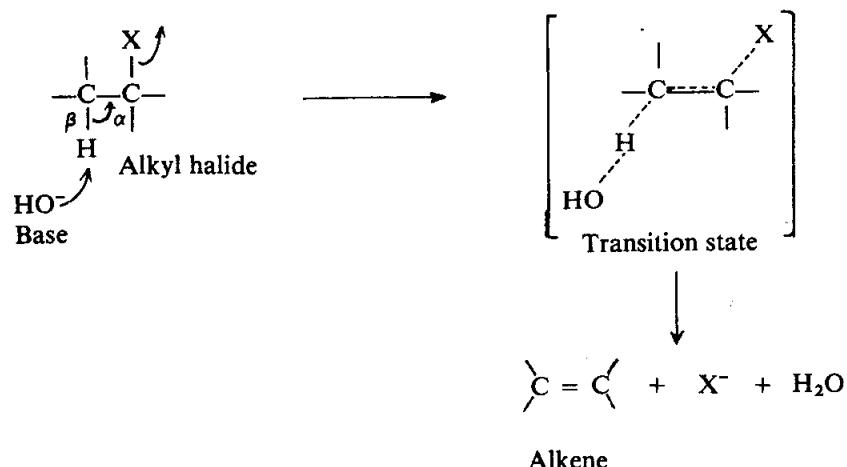
ตัวอย่าง



เกิดปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่โดยมีการย้ายที่ (shift) ของหมุ่นชิลเพื่อเกิดเป็นคาร์บอนแектไอกอนที่เสถียรกว่า แล้วจึงเกิดปฏิกิริยาขึ้นต่อไป



แบบ E2 เป็นปฏิกิริยาอันดับสองซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารทั้งสองที่ทำปฏิกิริยากัน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะมีขั้นเดียวโดยเกิดผ่านสภาพแวดล้อม ดังนี้

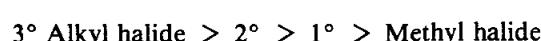


เบส (OH^-) จะดึงโปรตอนหรือไฮโดรเจนที่ β - คาร์บอน ได้ไม่เลกูลของน้ำ ขณะเดียวกันอิเล็กตรอนคู่ของพันธะ $\text{C}-\text{H}$ เดิมที่เหลืออยู่ก็จะถูกใช้ในการสร้างพันธะไฟในเวลาเดียวกับที่ไฮโลเจนหลุดออกไปพร้อมกับดึงเอาอิเล็กตรอนคู่ของพันธะ $\text{C}-\text{X}$ ไปด้วย ได้เป็นเชื่อมต่อของ

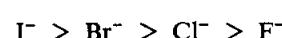
จะเห็นได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารทั้งสองที่ทำปฏิกิริยากันนั้นคือ

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = k_r [\text{OH}^-] [\text{R}-\text{X}]$$

ความว่องไวของอัลกิลไฮโลเจนในปฏิกิริยาแบบ E2 ลำดับจากมากไปหาน้อยดังนี้

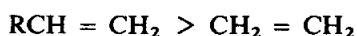


ลำดับชนิดของไฮโลเจนในการหลุดออก (เป็น leaving group) ได้ดังนี้



จากกฎของ Saytzeff ที่ได้กล่าวถึงปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนไฮโลเจนออกจากอัลกิลไฮโลเจนที่จะถูกดึงออก远กว่ากันมีลำดับดังนี้ $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ ไฮโดรเจน ซึ่งเหตุผลเกี่ยวข้องกับเสถียรภาพของอัลกิลที่ได้จากปฏิกิริยาขจัดออกด้วย อัลกิลที่การรับอนของพันธะคู่นี้ หน่วยจะต้องการรับอนแกะอยู่จำนวนมากก็ยิ่งมีเสถียรภาพมาก

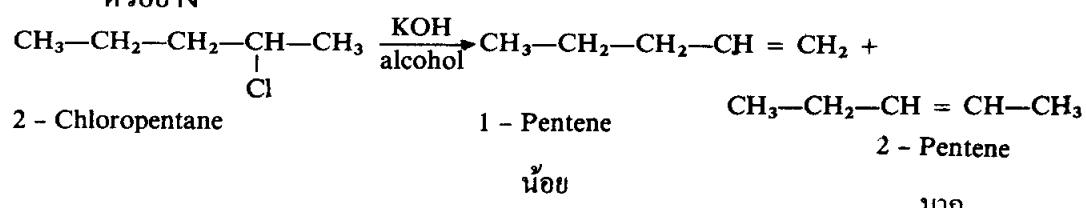
เสถียรภาพสัมพัทธ์ของอัลกีนต่างๆ เป็นดังนี้



อัลกีนที่เสถียรภาพมากจะเกิดได้ดีกว่าอัลกีนที่เสถียรภาพน้อย

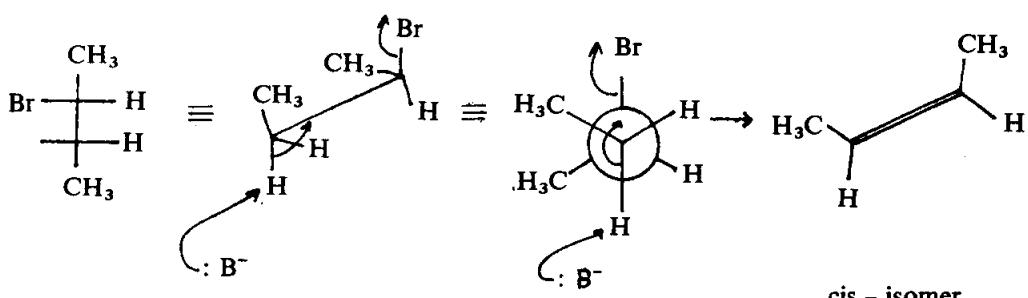
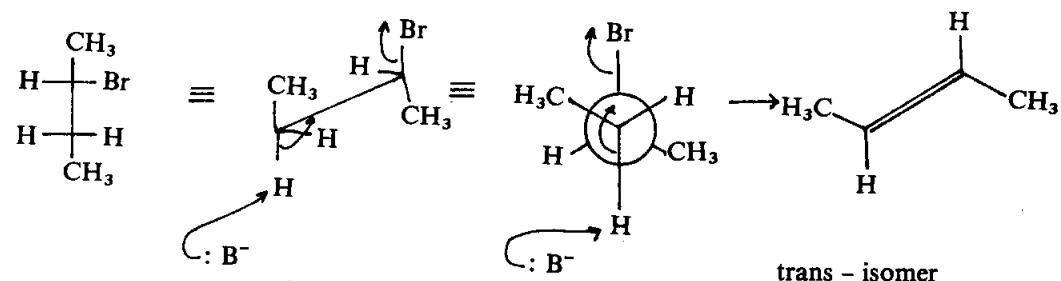
ดังนั้นในกรณีที่อัลกิเลชไอล์ต้ม β -ไฮโดรเจนอยู่มากกว่า 1 แห่ง อาจทำให้อัลกีนมากกว่า 1 ตัวได้ อัลกีนที่เสถียรกว่าจะเกิดได้ดีกว่า

ตัวอย่าง



ปฏิกิริยาแบบ E2 เรียกเป็น anti - elimination ทั้งนี้ เพราะอะตอมที่ถูกขับออกคือไฮโดรเจนและไฮโลเจน ทำมุม 180° ซึ่งกันและกันของแอนติคอนฟอร์เมชัน (anti conformation ดูหัวข้อที่ 3.7.1)

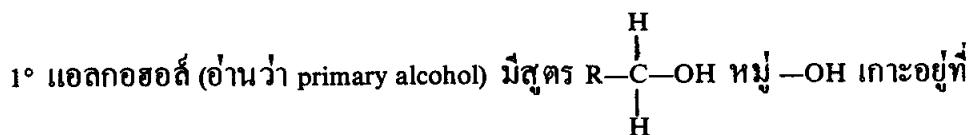
ตัวอย่าง anti - elimination ของ 2 - bromobutane



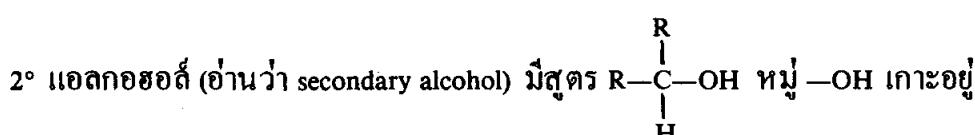
ได้ผลิตผลเป็นชิสและทรานส์ไฮโซเมอร์ของ 2 - butene

2. ปฏิกิริยาการขัดน้ำออกจากแอลกอฮอล์ (Dehydration of alcohols) การขัดน้ำจากแอลกอฮอล์โดยมีกรด เช่น ซัลฟูริก (H_2SO_4) หรือกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจใช้ภาวะแตกต่างกัน จะได้ผลิตผลเป็นอัลคีน (ปฏิกิริยานี้เรียกว่า acid-catalyzed dehydration)

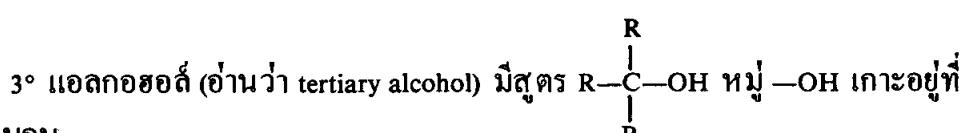
แอลกอฮอล์มีสูตรทั่วไป $R-OH$ แบ่งเป็น 3 ชนิด คือ



1° ควร์บอน



ที่ 2° ควร์บอน

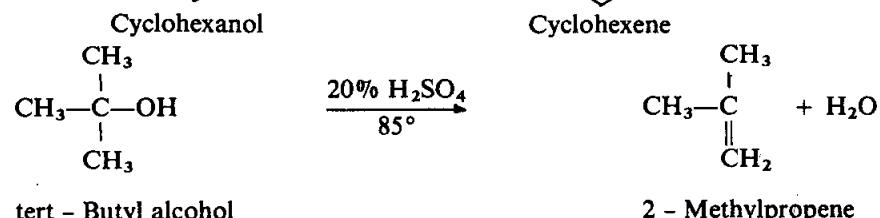
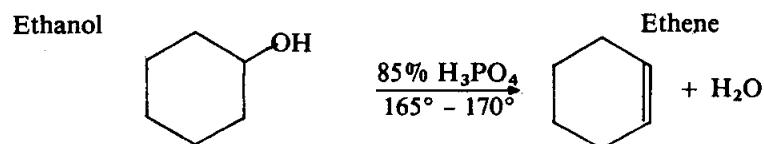
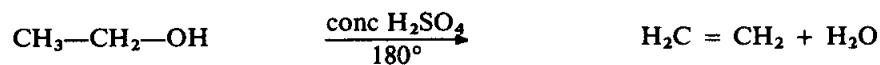


3° ควร์บอน

สมการโดยทั่วไป

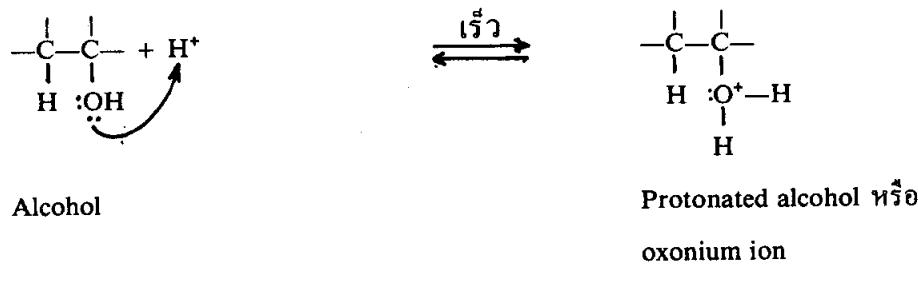


ตัวอย่าง

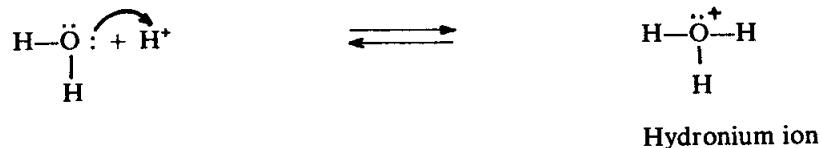


กลไกของปฏิกิริยาเป็นแบบ E1 ซึ่งเกิดเป็นขั้น ๆ ดังนี้

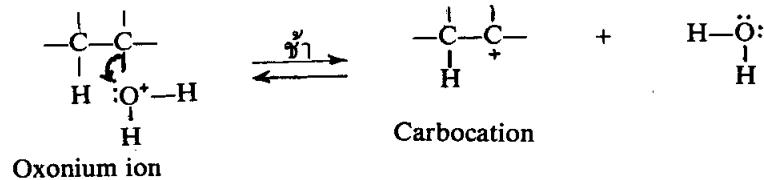
ขั้นที่ 1 จะมีการให้ proton จากกรดแก่แอลกอฮอล์ ซึ่ง proton จะเข้าไปจับที่อิเล็กทรอนคู่โดดเดี่ยวที่ออกซิเจนอะตอนของแอลกอฮอล์ได้เป็น protonated alcohol หรือเรียกว่า oxonium ion เป็นขั้นที่เกิดเร็ว



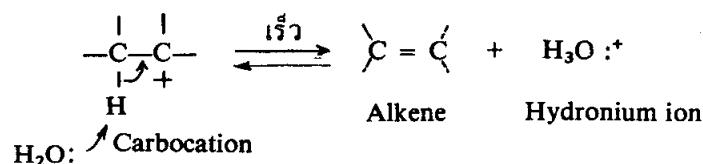
จะเห็นได้ว่าออกไซเนียมไอออนคล้าย ๆ กับไฮดรอเนียมไอออน (hydronium ion), H_3O^+ ซึ่งเกิดจากการให้ proton แก่น้ำ



ขั้นที่ 2 จะเป็นขั้นที่ไม่เลกุลของน้ำหลุดออกจากออกไซเนียมไอออนได้การโน-แคทไอออนซึ่งขาดอิเล็กตรอน เป็นขั้นที่เกิดช้าจึงเป็นขั้นกำหนดอัตรา



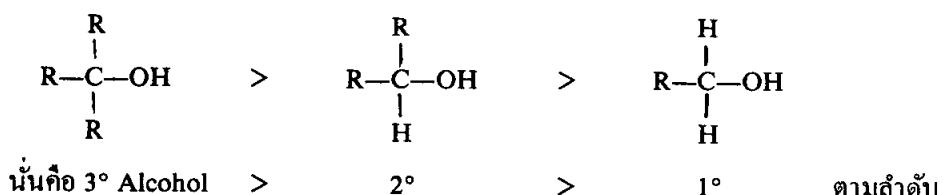
ขั้นที่ 3 จะเป็นขั้นที่มีการดึงไฮดรอเจนอะตอนหรือ proton จาก carbocation โน-แคทไอออนปฏิกิริยาขั้นนี้เกิดเร็ว



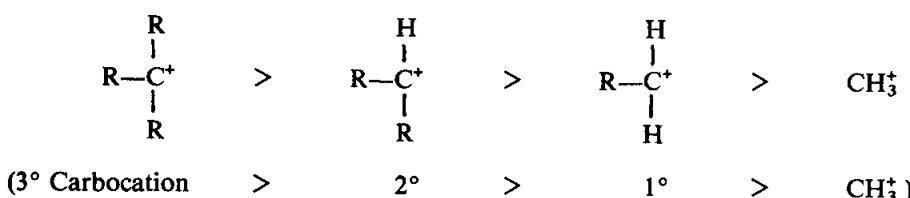
จะเห็นได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของแอลกอฮอล์เพียงอย่างเดียว นั่นคือ

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = k_r [R-OH]$$

ปฏิกิริยาการจัดออกที่เกิดแบบนี้จึงเป็นแบบ E1 และมีลำดับความว่องไวของแอลกอฮอล์ในการเกิดปฏิกิริยาจากมากไปหาน้อยเป็นดังนี้

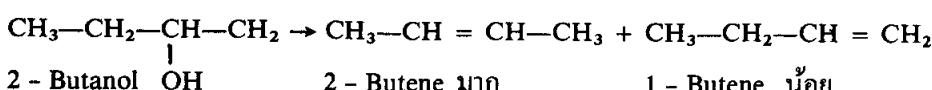


ทั้งนี้เนื่องมาจากเสถียรภาพของสาร์โบแก๊สไฮอ่อน ซึ่งมีลำดับเสถียรภาพจากมากไปหาน้อย ดังนี้



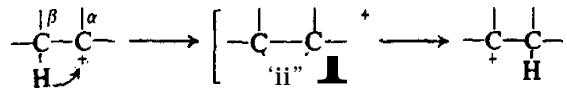
ในกรณีที่แอลกอฮอล์มี β - ไฮโดรเจนมากกว่า 1 แห่ง จะทำให้เกิดผลลัพธ์คืนมากกว่า 1 ตัว และอัลกิลที่เสถียรกว่าจะเกิดได้ดีกว่า

ตัวอย่าง

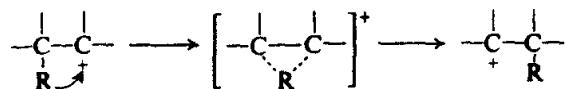


บางกรณีอาจจะเกิดปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะสูตรโครงสร้างของแอลกอฮอล์ จะมีการย้ายที่ (shift) ของไฮดริดไฮอ่อน (H :) หรือของหมู่อัลกิลพร้อมอะลีกตรอนคู่ (R :) ซึ่งเรียกว่า 1, 2 - hydride shift และ 1, 2 - alkyl shift ตามลำดับ (บางที่ใช้คำว่า migration แทนคำว่า shift) การที่มีการย้ายที่ของอะตอนหรือหมู่อะตอนดังกล่าว ก็เพื่อให้ได้สาร์โบแก๊สไฮอ่อนที่เสถียรกว่า

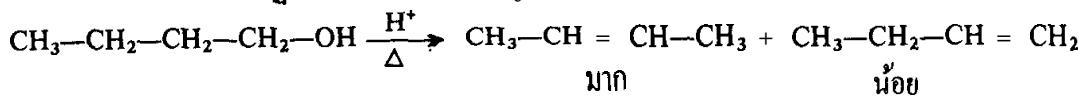
1, 2 - Hydride shift เกิดดังนี้



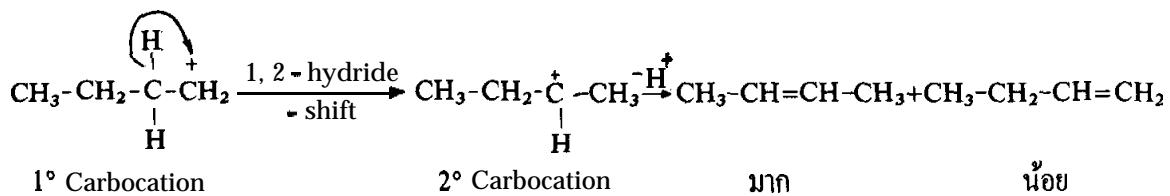
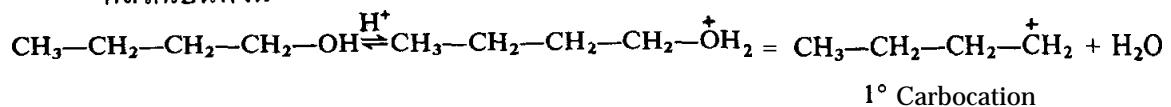
1, 2 - Alkyl shift เกิดดังนี้



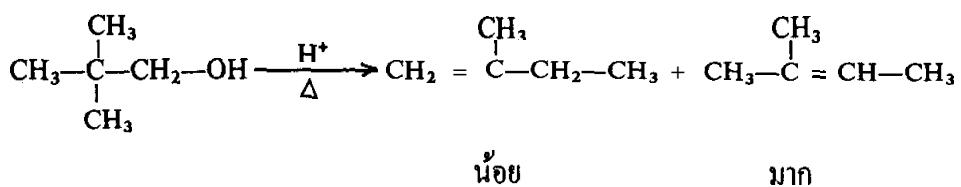
ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่เกิด 1, 2 - hydrideshift



กลไกเป็นดั่งนี้

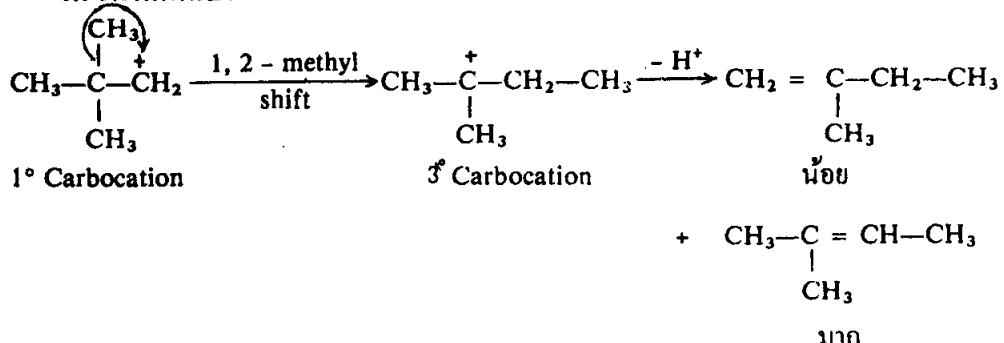


ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่เกิด 1, 2 - alkylshift



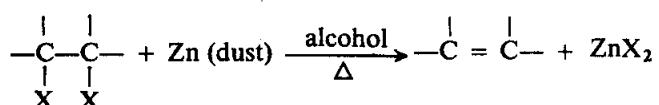
กติกาเกิดขึ้นดังนี้

ในขั้นที่เกิดเป็นการ์โนแกท์ไออ่อนจะได้ 1° การ์โนแกท์ไออ่อน

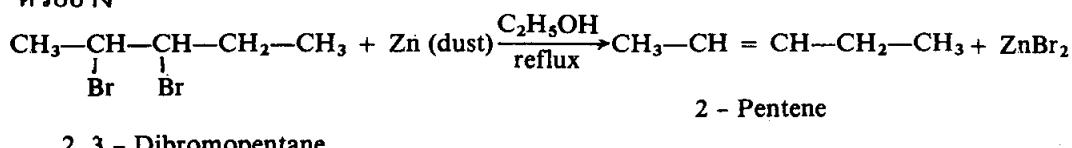


จะเห็นได้ว่าปฏิกริยาขัดโมเลกุลของน้ำออกจากการแอลกอฮอล์เป็นแบบ E1 ซึ่งเมื่อเทียบกับปฏิกริยาขัดโมเลกุลของไฮโดรเจนไฮโลเดอร์ออกจากการอัลคิโลไฮโลเดอร์จะเกิดทั้งแบบ E1 และ E2 และส่วนใหญ่จะเกิดแบบ E2 ทั้งนี้เพราะการเกิดแบบ E2 ได้นั้นจะต้องใช้เบสค่อนข้างแรงไปดึงเอาประตอนออกจากอัลคิโลไฮโลเดอร์โดยตรง แต่ในปฏิกริยาขัดโมเลกุลของน้ำออกจากการแอลกอฮอล์นั้นได้มีการใช้กรดเป็นตัวให้ประตอนแก่แอลกอฮอล์เพื่อให้ได้ leaving group ที่ดี จึงเป็นไปไม่ได้ที่จะใช้เบสแก่ไปดึงประตอนในขณะที่ใช้ตัวกลางที่เป็นกรด เช่นนี้ เพราะกรดย้อมจะให้ประตอนแก่เบสแก่นั้น ๆ มากกว่าแอลกอฮอล์ จึงไม่เกิดปฏิกริยาแบบ E2 ได้

3. ปฏิกริยาการขจัดไฮโลเจนจากพากไดไฮไลด์(Dehalogenation of Dihalide) ไดไฮไลด์ที่ใช้เป็นไดไฮไลด์ชนิดที่ไฮโลเจนสองอะตอมอยู่ที่การ์บอนที่อยู่ติดกันเรียกว่า vicinal dihalide โดยให้อัลกิลไดไฮไลด์ทำปฏิกริยากับโลหะสังกะสี (ผงสังกะสี, Zinc dust) ในตัวทำละลาย เช่น แอลกอฮอล์ ฯลฯ จะได้สารผลิตผลเป็นอัลกิลปฎิกริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



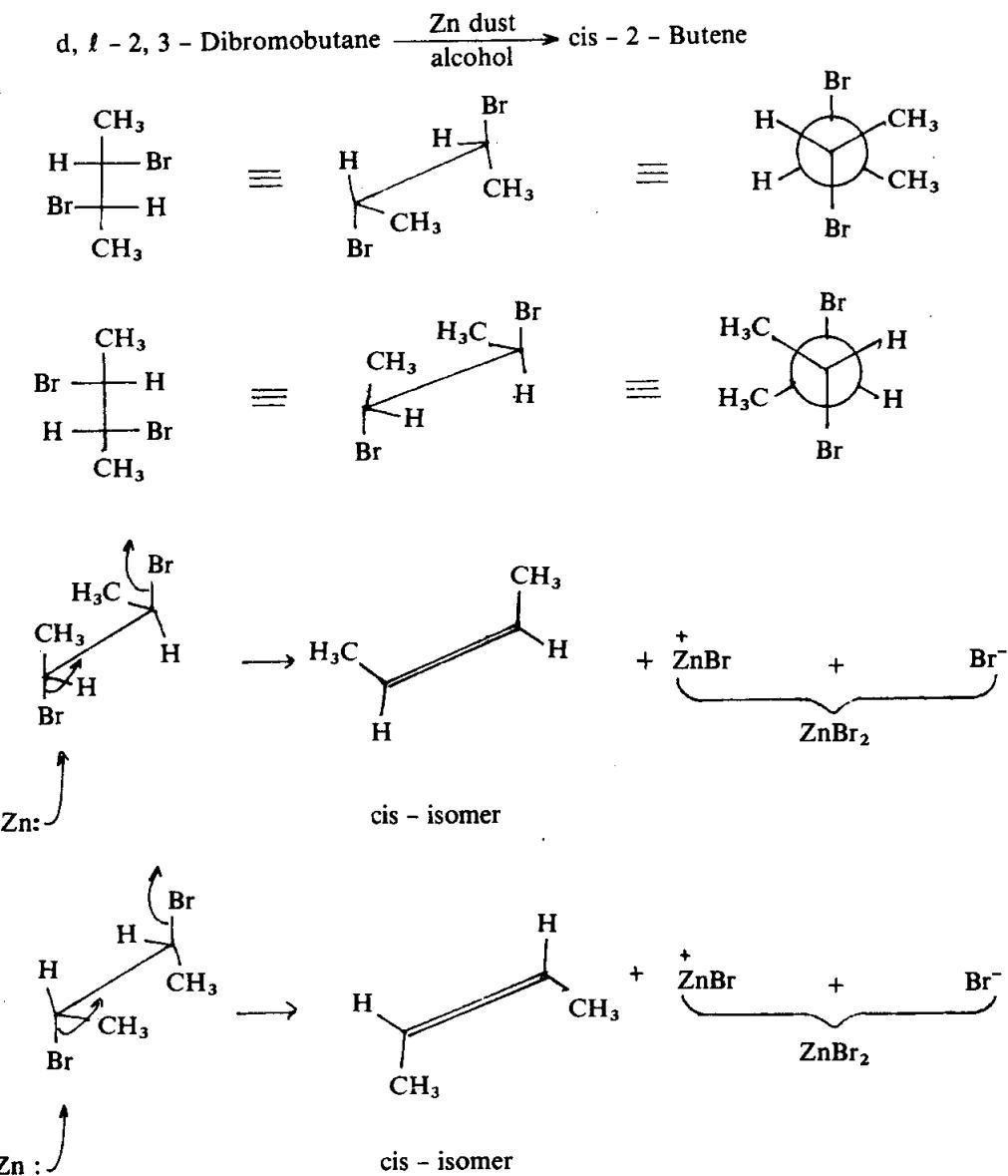
ព័ត៌មាន



วิธีนี้ไม่ค่อยใช้ในการเตรียมอัลกิโนนัก เพราะได้มาจากการอัลกิโนนโดยปฏิกิริยาเพิ่มไฮโดเจนแก้อัลกิโนน

กลไกของปฏิกิริยาเกิดแบบ E2 และเป็น anti - elimination คล้ายกับปฏิกิริยาขจัดไฮโดเจนไฮด์ออกจากรากอัลกิโนน

ตัวอย่าง



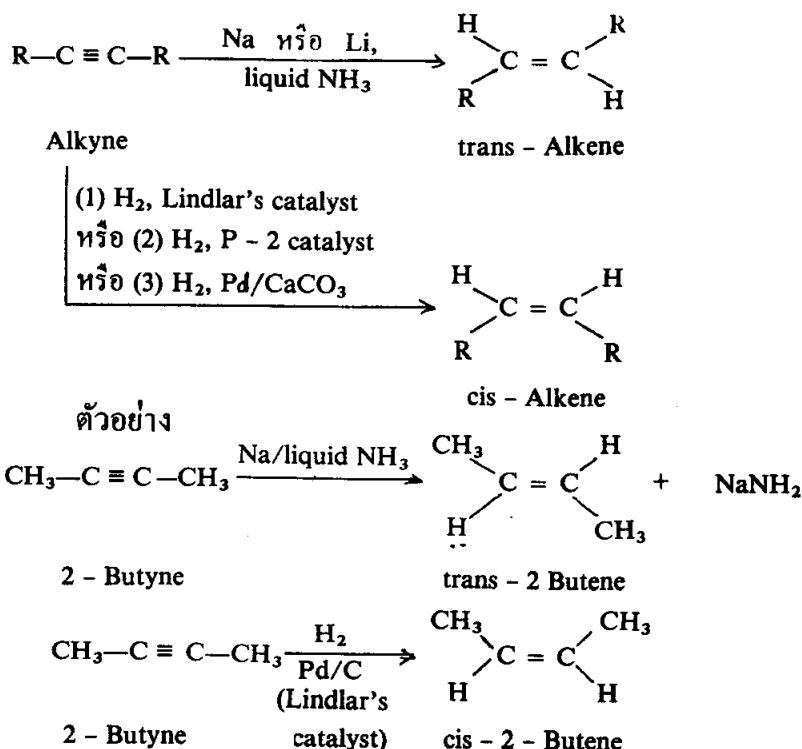
4. ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนแก่อัลไคน์ (Hydrogenation of alkynes) การเตรียมอัลคีนจากอัลไคน์โดยวิธีนี้ เป็นปฏิกิริยาเพิ่มไฮโดรเจนบางส่วนแก่อัลไคน์ โดยเลือกใช้ตัวเร่งเฉพาะและควบคุมภาวะที่ใช้ เพื่อให้ได้ผลิตผลเป็นอัลคีนและให้ได้เป็นสเตอริโไอโซเมอร์ ที่ต้องการ เพราะถ้าไม่เลือกใช้ตัวเร่งที่เหมาะสมและไม่ควบคุมภาวะที่ใช้ให้ได้แล้วอัลไคน์จะถูกเพิ่มไฮโดรเจนได้เป็นอัลเคน

ชีส-อัลคีน เตรียมจากปฏิกิริยาเพิ่มไฮโดรเจนแก่อัลไคน์โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

1. Lindlar's catalyst คือ โลหะพาลาเดียมที่เคลือบด้วยคาร์บอน (Pd/C)
2. โลหะพาลาเดียมเคลือบด้วยแคสเซียมคาร์บอนเนต ($Pd/CaCO_3$)
3. P - 2 catalyst คือ นิกเกิล-ไบرون กะตะลิสต์ (Ni/B)

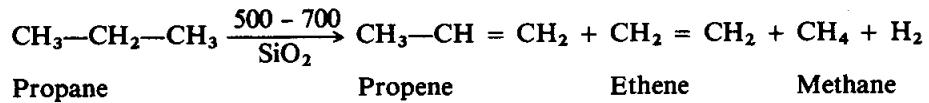
ทรานส์-อัลคีน เตรียมจากปฏิกิริยาดักชัน โดยใช้โลหะไฮเดรนทรอลิชีนในแอมโมเนียเหลวที่บริสุทธิ์

สมการทั่วไปเป็นดังนี้



5. ปฏิกิริยาการแยกสลายอัลเคนด้วยความร้อน (Pyrolysis of Alkane) เป็นปฏิกิริยาการบัดไห้โดยรวม (dehydrogenation) ออกจากอัลเคนโดยวิธีการที่เรียกว่าแครกคิง (cracking) ที่อุณหภูมิสูงและมีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ซิลิกา (SiO_2) หรือ อลูมิเนียม (Al_2O_3) ซึ่งจะเกิดการบัดไห้โดยรวมออกและหรือการแตกหักของพันธะ C—C

ตัวอย่าง



5.4 ปฏิกิริยาของอัลเคน

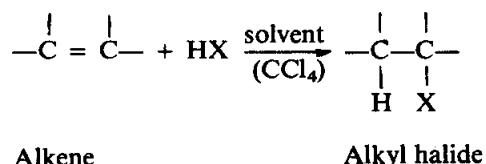
ปฏิกิริยาของอัลเคนประเททให้ ๆ จะเป็นปฏิกิริยาการเพิ่มเข้า (addition) ปฏิกิริยาแทนที่ (substitution) และปฏิกิริยาที่เกิดการแตกหัก (cleavage) ดังนี้

1. ปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าของอัลเคน (Addition reaction of alkenes) เป็นปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าที่พันธะคู่ $\text{C} = \text{C}$ ของอัลเคน มีตัวเข้าทำปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ

1. ตัวเข้าทำปฏิกิริยานิดสมมาตร (symmetrical reagents) คือมีอะตอม 2 อะตอมที่เข้าไปเพิ่มเข้าที่พันธะ $\text{C} = \text{C}$ นั้นเหมือนกัน เช่น X_2

2. ตัวเข้าทำปฏิกิริยานิดไม่สมมาตร (Unsymmetrical reagents) คือมีอะตอมหรือหมู่อะตอมทั้งสองที่เข้าไปเพิ่มเข้าที่พันธะ $\text{C} = \text{C}$ นั้นต่างกัน เช่น H—X , H—OH , H_2SO_4 ฯลฯ

1.1 ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนไฮเดอไรด์แก่อัลเคน (Addition of hydrogen halides to alkenes) เป็นปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนไฮเดอไรด์ H—X ที่พันธะคู่ $\text{C} = \text{C}$ ของอัลเคน ดังสมการ

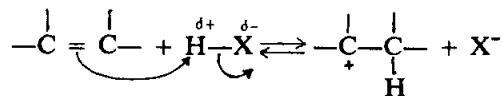


HX ได้แก่ HCl , HBr , HI

ตัวทำละลายที่ใช้ ใช้ตัวทำละลายที่เนื้อบดต่อปฏิกิริยา เช่น การ์บอนเตตระคลอไรด์ (CCl_4)

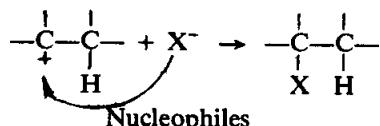
กลไกของปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้

ขั้นที่ 1 โปรดอน, H^+ ของ $H-X$ ขาดอิเล็กตรอน จะดึงอิเล็กตรอนจากพันธะไฟฟ้าให้พันธะไฟฟ้าแตกหัก เกิดการ์โนแคมท์ไออ่อน



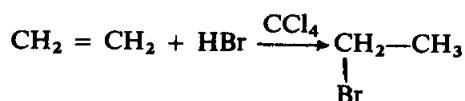
ในขั้นนี้ H^+ ซึ่งขาดอิเล็กตรอนจัดได้ว่าเป็นอิเล็กโตรไฟฟ์เข้าไปเพิ่มเข้าที่พันธะคู่ปฏิกิริยาในขั้นนี้จึงเรียกเป็น Electrophilic addition ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเพิ่มอิเล็กโตรไฟฟ์เข้าไป

ขั้นที่ 2 การ์โนแคมท์ไออ่อนที่เกิดขึ้นขาดอิเล็กตรอนจะรับอิเล็กตรอนจากเชิงด้านอ่อน X^- ซึ่งมีอิเล็กตรอนมาก เกิดพันธะ $C-X$ ขึ้น



ปฏิกิริยาเพิ่มไฮโดรเจนไฮด์ริดจึงเรียกเป็นปฏิกิริยา electrophilic addition เพราะเรียกชื่อตามปฏิกิริยาในขั้นที่ 1 ซึ่งมีการเพิ่มอิเล็กโตรไฟฟ์เข้าไปในอัลเคน

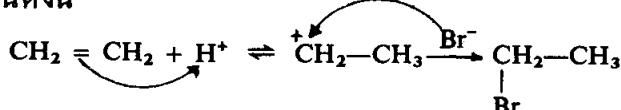
ตัวอย่างกลไกปฏิกิริยาเพิ่มไฮโดรเจนไฮด์ริดเข้าในอัลเคนชนิดสมมาตร (symmetrical alkenes)



Ethene

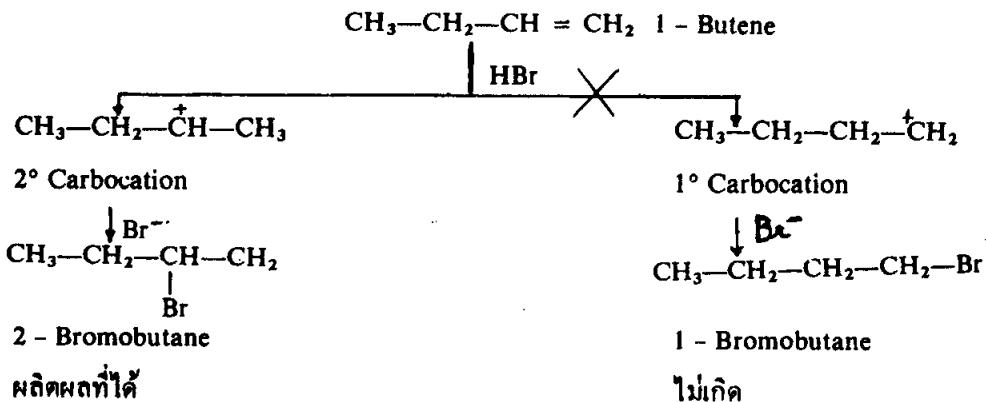
Bromoethane

กลไกเกิดขึ้นดังนี้



ในกรณีที่เป็นพากอัลเคนที่สูงขึ้นไป สารผลิตผลอาจจะได้มากกว่า 1 ตัว ทั้งนี้เนื่องจากเกิดการ์โนแคมท์ไออ่อนมากกว่า 1 ตัว แต่จะได้สารผลิตผลตัวใดมากกว่ากันขึ้นอยู่กับเสถียรภาพของการ์โนแคมท์ไออ่อนนั้น ๆ

ตัวอย่าง



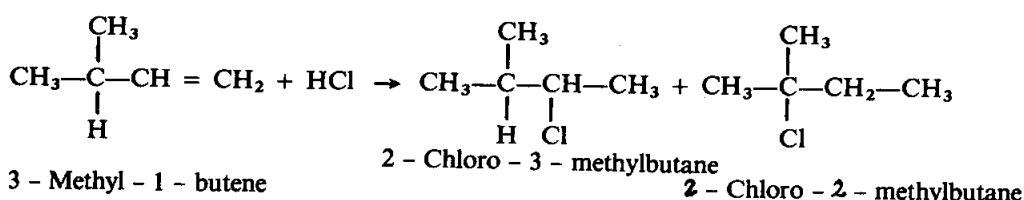
จะเห็นได้ว่า 2° การไนโแคทิโอ่อนเสถียรกว่า 1° การไนโแคทิโอ่อน โอกาสจึงเกิดขึ้นได้มากกว่า

ปฏิกิริยานี้เป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิกอฟ (Markovnikov's rule) ที่ว่า ในปฏิกิริยาการเพิ่มเบนซิโอลนิกโดยให้ตัวเข้าทำปฏิกิริยานิดไม่นานมานาตร เช่น HX เข้าที่พันธะคู่ $\text{C}=\text{C}$ ส่วนของตัวเข้าทำปฏิกิริยาส่วนที่มีประจุบวก เช่น H^+ จะเข้าที่คาร์บอนของพันธะคู่ตัวที่ทำให้เกิดเป็นการไนโแคทิโอ่อนที่เสถียรกว่า

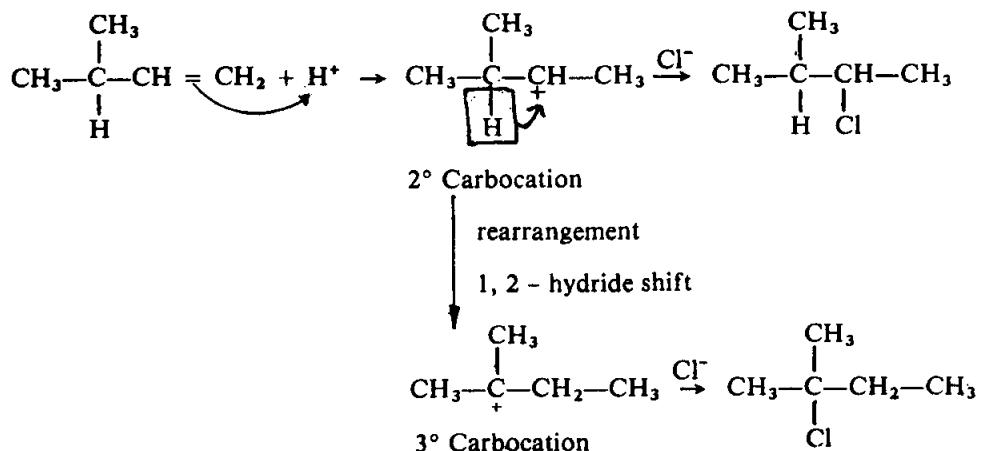
กฎนี้จึงสามารถใช้ในการคาดว่าจะเกิดสารผลิตผลตัวใดได้

การไนโแคทิโอ่อนของอัลกีนที่มีจำนวนคาร์บอนจำนวนสูงขึ้น นอกจากจะเข้าทำปฏิกิริยากับน้ำคลอไฮฟล์ดแล้ว อาจจะเกิดปฏิกิริยาอื่น ๆ ได้ เช่น เกิดปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เพื่อให้ได้การไนโแคทิโอ่อนที่เสถียรกว่า แล้วจึงทำปฏิกิริยาต่อไป ในปฏิกิริยาที่เกิดการไนโแคทิโอ่อนได้มากกว่า 1 ตัว จะได้สารผลิตผลเป็นของผสม

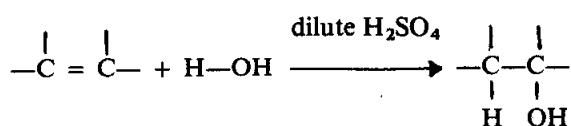
ตัวอย่าง



กลไกเกิดขึ้นดังนี้

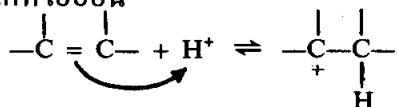


1.2 ปฏิกิริยาการเพิ่มน้ำแก่อัลเคน (Addition of water to alkenes หรือ Hydration of alkenes)
เป็นปฏิกิริยาการเพิ่มน้ำแก่อัลเคน โดยใช้สารละลายกรดเจือจางในน้ำ (aqueous dilute acid)
ได้สารผลิตผลเป็นแอลกอฮอล์ ดังสมการ

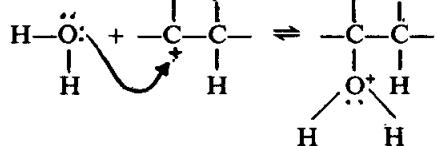


กลไกของปฏิกิริยาเป็นดังนี้

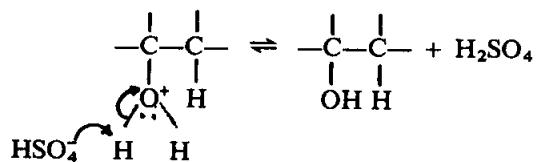
ขั้นที่ 1 เกิดการ์โนแคมท์ไออ่อน



ขั้นที่ 2 น้ำเป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยากับการ์โนแคมท์ไออ่อน

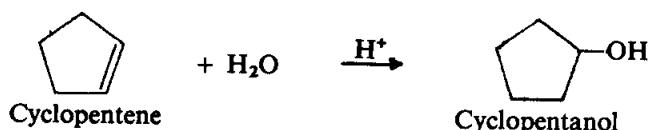
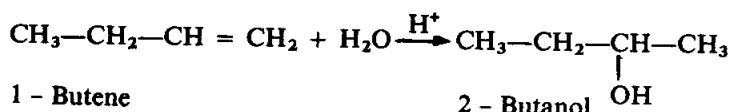
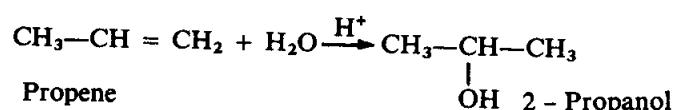


หัวที่ ๓ มีการดึงโปรตอนออกได้เป็นแอลกอฮอล์



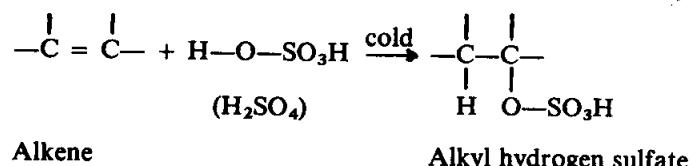
ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยา electrophilic addition และเป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิคอฟ ในเมื่อบริษัทเกิดผ่านการโนเคนท์ไออ่อนดังนั้นอาจจะเกิดปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เพื่อให้ได้แคนท์ไออ่อนที่เสถียรกว่า

ตัวอย่าง



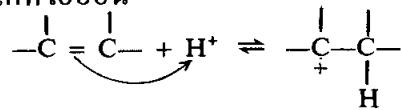
ปฏิกิริยาการเพิ่มน้ำใช้ในการเตรียมแอลกอฮอล์ที่มีการนับน้ำมากนักในอุตสาหกรรม เช่น เตรียมเอธิลแอลกอฮอล์, C_2H_5OH ฯลฯ

1.3 ปฏิกิริยาการเพิ่มกรดซัลฟูริกแก่อัลกีน (Addition of sulfuric acid to alkenes) เป็นปฏิกิริยาระหว่างอัลกีนและกรดซัลฟูริกเข้มข้นที่เย็น จะได้สารผลิตผลเป็นอัลกิลไอกโรเจน ซัลเฟต $R-O-SO_3H$ ปฏิกิริยาการเพิ่มกรดซัลฟูริกเข้าแก่อัลกีนนี้เป็น electrophilic addition ไปตามกฎของมาร์คอฟนิคอฟ มีสมการทั่วไปดังนี้



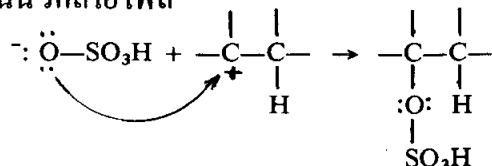
กลไกของปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้

ขั้นที่ 1 เกิดการ์โนแคนท์ไอออน

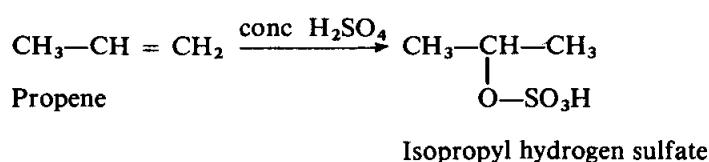


ขั้นที่ 2 การ์โนแคนท์ไอออนจะทำปฏิกิริยากับไบซัลเฟต์ไอออน HSO_4^- หรือเขียนเป็น

$\text{:}\ddot{\text{O}}-\text{SO}_3\text{H}$ ซึ่งเป็นนิวคลีโอไฟล์



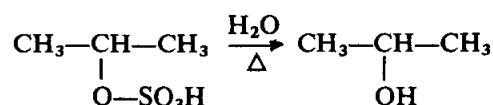
ตัวอย่าง



การที่เกิดผ่านการ์โนแคนท์ไอออนจึงอาจจะเกิดปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เพื่อให้ได้การ์โนแคนท์ไอออนที่เสถียรกว่า

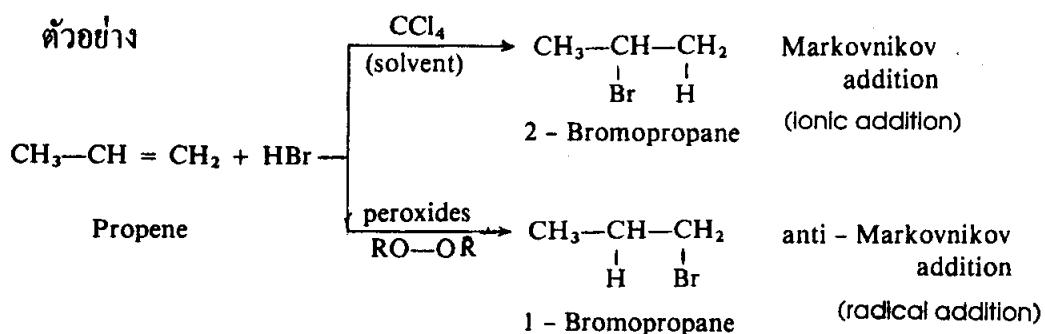
อัลกิลไฮโดรเจนซัลเฟตสามารถถูกไฮโดรไฮเดรส์ด้วยน้ำมือให้ความร้อน จะได้สารผลิตผลเป็นแอลกอฮอล์

ตัวอย่าง

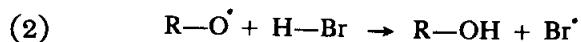
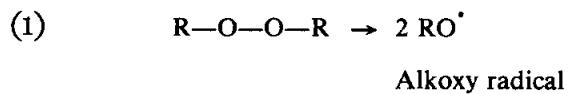


2 - Propanol

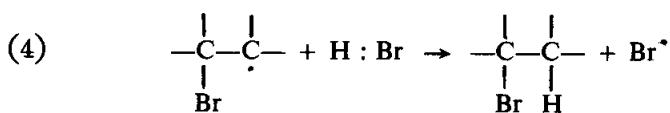
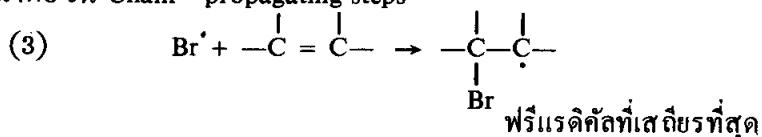
1.4 ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนโนร์ไนต์แก่อัลกิโนโดยมีเบอร์ออกไซต์อยู่ด้วย เป็นปฏิกิริยาระหว่างอัลกิโนและไฮโดรเจนโนร์ไนต์โดยที่มีพวคเปอร์ออกไซต์อยู่ด้วย จะเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าที่ไม่เป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิคอฟ แต่ตรงข้ามกับกฎของมาร์คอฟนิคอฟเรียกเป็น anti - Markovnikov addition



กลไกที่เกิดขึ้นไม่ได้เกิดแบบไอออนิก แต่เกิดแบบฟรีเแรคตัล ดังนี้
 ขั้นเริ่มต้นเป็นขั้นที่เรียกว่า Chain - initiating steps



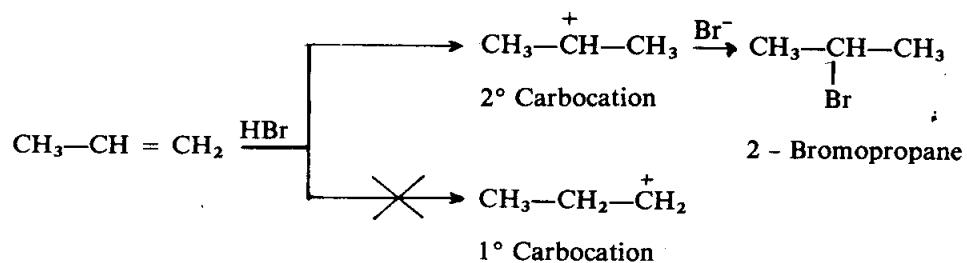
ขั้นต่อมาคือขั้น Chain - propagating steps



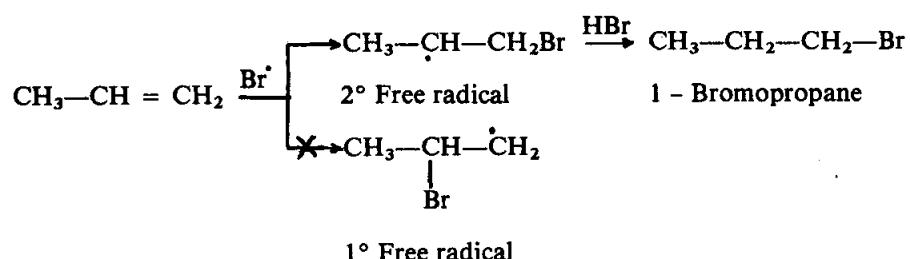
เกิดปฏิกิริยาซ้ำ ๆ จนกระทั่งแรคตัลทำปฏิกิริยากันเองเป็นขั้นสุดปฏิกิริยาที่เรียกว่า Chain - terminating steps

ถ้าจะเปรียบเทียบกับไกระหว่างปฏิกิริยาเพิ่มเข้าที่เกิดแบบไอออนิก และเกิดแบบฟรีเแรคตัล เป็นดังนี้

Ionic addition (Markovnikov addition) :

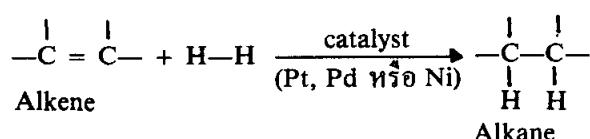


Free - radical addition (anti - Markovnikov addition) :

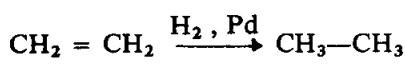


1.5 ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนแก๊สคลื่น (Hydrogenation of alkenes) เป็นปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนโดยใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น แพลตินัม (Pt), พาลาเดียม (Pd) หรือニเกิล (Ni)

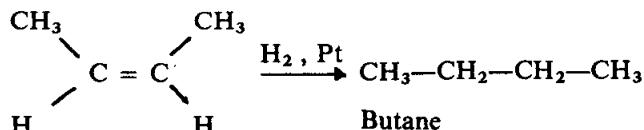
สมการทั่วไป



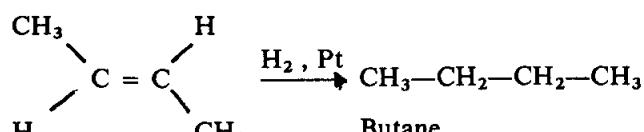
ตัวอย่าง



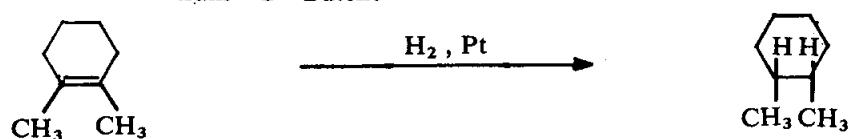
Ethene Ethane



cis - 2 - Butene



trans - 2 - Butene



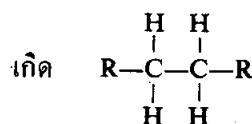
1, 2 - Dimethylcyclohexene

cis - 1, 2 - Dimethylcyclohexane

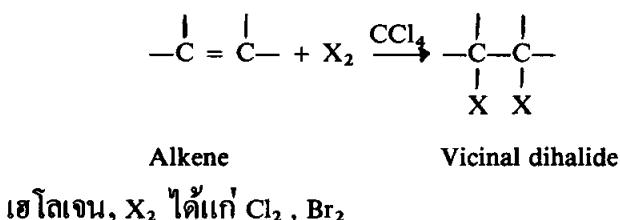
ปฏิกริยาการเพิ่มไฮโดรเจนโดยมีโลหะเป็นตัวเร่ง เป็น syn - addition โดยที่ไฮโดรเจนทั้งสองอะตอมเข้าไปเพิ่มที่ข้างเดียวกันของพันธะคู่ C = C จะเห็นชัดในสารประกอบไฮคลิกซึ่งพันธะเดี่ยวไม่สามารถหมุนรอบ ๆ ได้อย่างอิสระ

การเกิดแบบ syn - addition ของปฏิกริยาการเพิ่มไฮโดรเจนโดยใช้โลหะเป็นตัวเร่งนั้นเกิดได้ดังนี้

ไฮโดรเจนและโลหะเกิดพันธะโลหะ-ไฮโดรเจน และเมื่ออัลกีนอยู่ที่ผิวของตัวเร่งไฮโดรเจนจะแตกตัวหลุดออกไปเพิ่มเข้าที่พันธะคู่ของอัลกีน ดังนี้

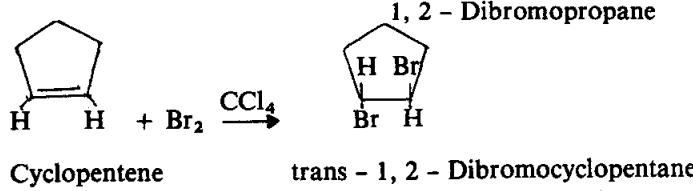
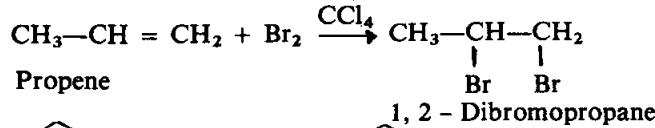


1.6 ปฏิกริยาการเพิ่มไฮโลเจนแก่อัลกีน (Halogenation of alkenes) อัลกีนทำปฏิกริยากับไฮโลเจน เช่น ไบร์มินหรือคลอรินในตัวทำละลาย เช่น คาร์บอนเตตระคลอไรด์ จะได้ไฮไดด์ที่เรียกว่า vicinal dihalide ดังสมการ



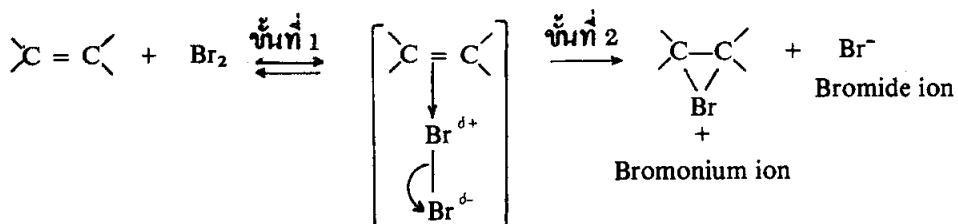
ปฏิกริยาการเพิ่มไบร์มินแก่อัลกีนเป็นแบบ anti - addition จะเห็นได้ชัดในปฏิกริยาการเพิ่มไบร์มินเข้าในไฮคลออลกีน ซึ่งได้สารผลิตผลที่มีพันธะเดี่ยว C-C ที่ไม่สามารถหมุนรอบ ๆ ได้อย่างอิสระ

ตัวอย่าง



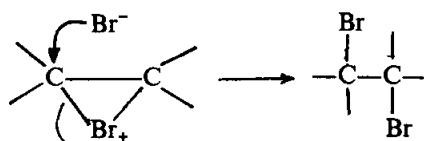
กลไกของปฏิกิริยา anti-addition เป็นแบบไออกอนิก เกิดดังนี้

ขั้นที่ 1 และขั้นที่ 2 π -อิเล็กตรอนของอัลคีนจะทำให้บรูมีนเกิดมีชาร์จ (polarized) และมีการแตกหักพันธะ Br-Br ทำให้ได้ไออกอนเนียมไออกอนและไบรามีนด้วย



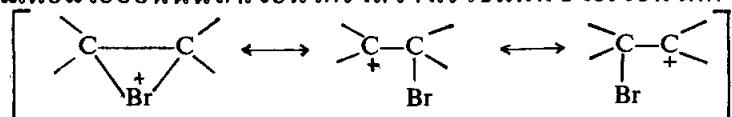
Transition state

ขั้นที่ 3 ไบรามีนด้วยจะเข้าไปที่ไบรามีนไออกอน ได้ไดเอไลด์ที่ไบรามีนทั้งสองจะตอบอยู่ในแบบแอนติ (anti หรือ trans) ซึ่งกันและกัน

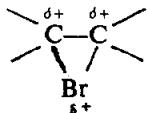


Vicinal - dibromide

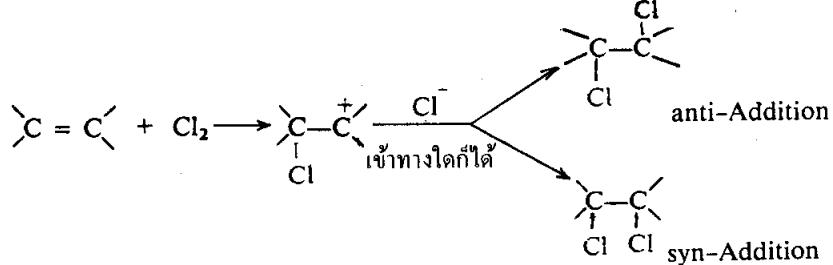
ไบรามีนด้วยไออกอนนั้นถ้าเปลี่ยนโครงสร้างเร โซเคนซ์จะเปลี่ยนได้ดังนี้



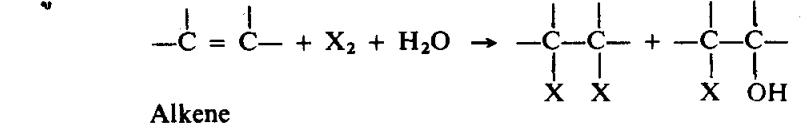
และเมื่อโซเคนซ์ไบนิດเป็น



สำหรับปฏิกิริยาการเพิ่มคลอรินแก้อัลกีนน้ำอาจเกิดทั้ง syn- และ anti-addition การที่เป็นเช่นนี้มีเหตุผลคือ คลอรินมีอิเล็กโตรเนกติวิตีสูงกว่าไบรอนิน จึงไม่ชอบที่จะมีประจุบวก ดังนั้นกลไกจึงควรจะเกิดผ่านการ์โนแคมฟิโอ้อน ดังนี้

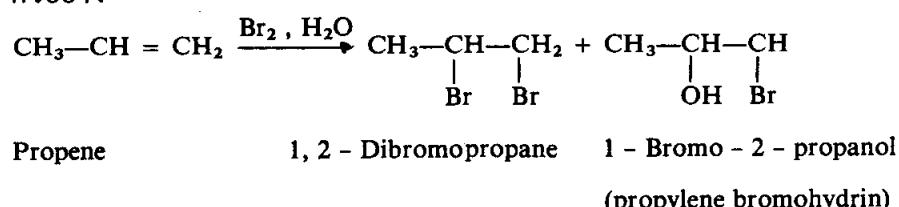


1.7 ปฏิกิริยาการเกิดไฮโลไฮดริน (Halohydrin formation) อัลกีนทำปฏิกิริยากับไฮโลเจน โดยมีน้ำออยู่ด้วย จะได้สารผลิตผลเป็น vicinal dihalide และไฮโลไฮดริน ดังสมการ

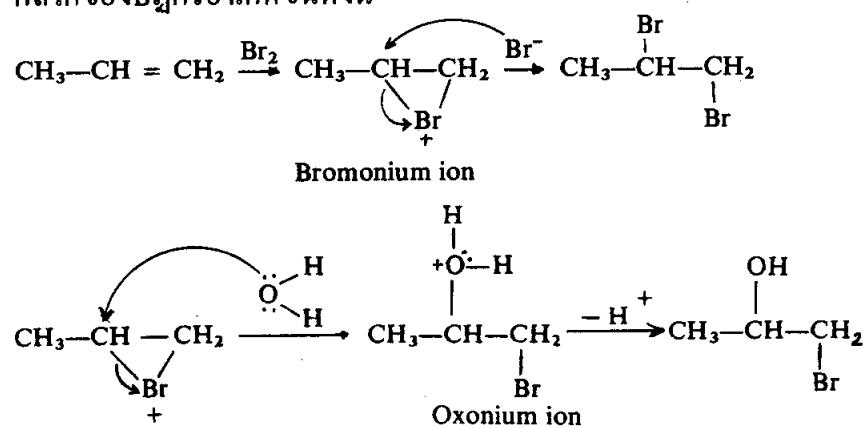


ไฮโลเจน, X_2 ได้แก่ Br_2 , Cl_2

ตัวอย่าง

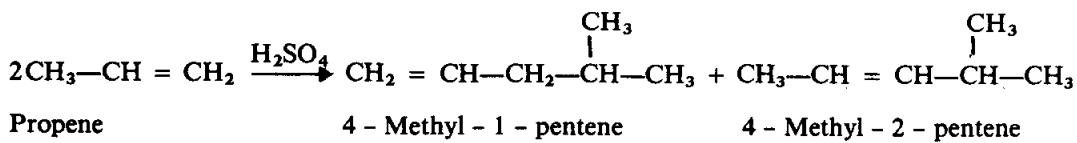


กลไกของปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้



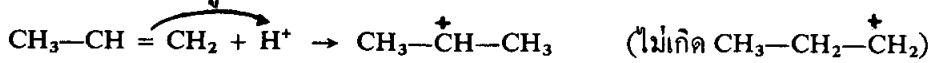
ปฏิกิริยาการเกิดไฮด्रินนั้นเป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิคอฟ คือ X^+ จะเข้าไปที่ carbon ที่มีไฮดรอเจนมาก และ OH^- จะเข้าไปที่ carbon ที่มีไฮดรอเจนน้อย

๑.๘ ปฏิกิริยาการรวมตัวเป็นสองเท่าของอัลกีน (Dimerization of alkenes) เป็นปฏิกิริยาที่อัลกีนสองโมเลกุลรวมตัวกันเอง โดยมีกรด เช่น กรดซัลฟูริกหรือกรดฟอสฟอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและควบคุมภาวะให้เหมาะสม ผลิตผลที่ได้จากการรวมตัวของอัลกีนสองโมเลกุลนี้เรียกว่า ไดเมอร์ (dimers) เช่น



กลไกปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้

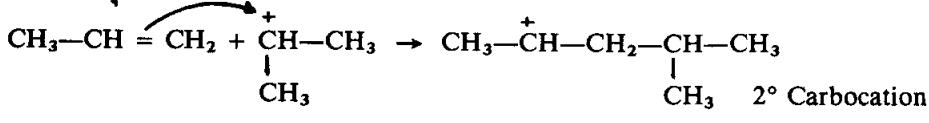
ขั้นที่ ๑ เป็นขั้นที่เกิดปฏิกิริยาเพิ่มเข้าของโปรดอนแก่อัลกีน เกิดคาร์บอเนตที่อยู่ในอัลกีนที่เสถียรภาพสูงกว่า



2° Carbocation

1° Carbocation

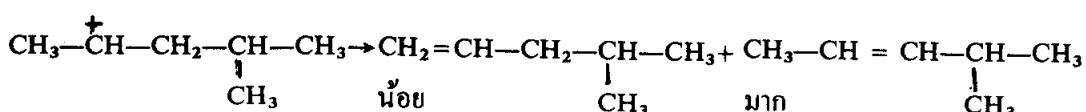
ขั้นที่ ๒ คาร์บอเนตที่อยู่ในอัลกีนที่เกิดขึ้นทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไฟล์เพิ่มเข้าในอัลกีน อีกโมเลกุลหนึ่ง



(ไม่เกิด $\text{CH}_3-\underset{\substack{\text{CH}_3 \\ |}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

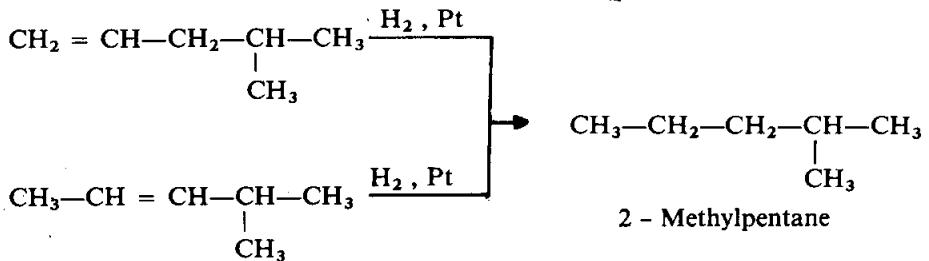
$+ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \quad 1^\circ$ Carbocation

ขั้นที่ ๓ เกิดการดึงโปรดอนออกจาก 2° คาร์บอเนตที่อยู่ในอัลกีนที่เกิดขึ้นใหม่แล้วได้อัลกีน

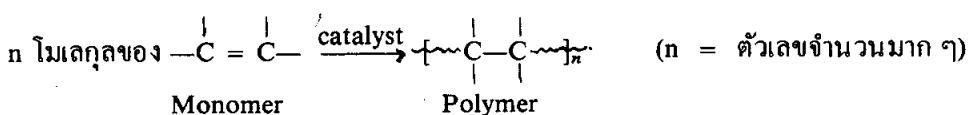


ปฏิกิริยานี้จะต้องควบคุมภาวะให้เหมาะสมที่จะเกิดไดเมอร์เท่านั้น อาศัยหลักเดียวกันนี้ ในปฏิกิริยาการเกิดโพลิเมอร์ (polymerization) หรือในปฏิกิริยาการเกิดไตรเมอร์ (trimerization) เพียงแต่ควบคุมภาวะให้เกิดปฏิกิริยาตามที่ต้องการ

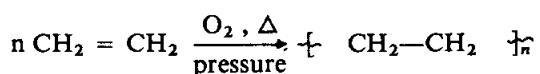
จากสารผลิตผลที่ได้ถ้าต้องการเตรียมอัลเคนให้ใช้ปฏิกริยาการเพิ่มไฮโดรเจน ดังนี้



1.9 ปฏิกริยาการเกิดโพลีเมอร์ของอัลเคน (Polymerization of alkenes) เป็นปฏิกริยาการรวมตัวของอัลเคน โนมเลกุลเด็ก ๆ หลาย ๆ โนมเลกุลเป็นโนมเลกุลขนาดใหญ่ อัลเคน โนมเลกุลเด็ก ๆ นั้นเรียกว่า โนมโนเมอร์ (monomer) และอัลเคน โนมเลกุลใหญ่ซึ่งเกิดจากการรวมตัวของอัลเคน โนมเลกุลเด็ก ๆ จำนวนมาก ๆ นั้นเรียกว่า โพลีเมอร์ (polymer)

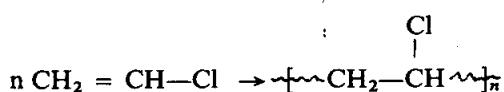


ตัวอย่าง



Ethylene

Polyethylene ($n \approx 700 - 800$)



Vinyl chloride

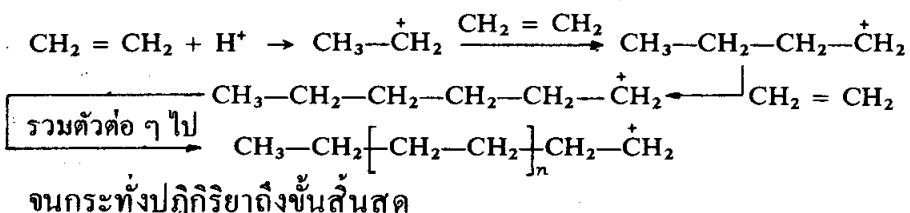
Polyvinyl chloride (PVC)



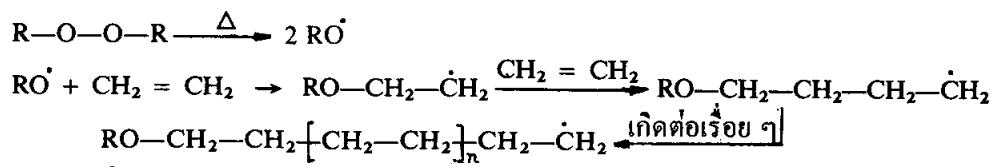
Acrylonitrile

Polyacrylonitrile (Orlon)

ปฏิกริยาการเกิดโพลีเมอร์ทำได้โดยใช้กรดหรือด่างหรือฟรีเอดิคัลเป็นตัวเร่งปฏิกริยา ถ้าใช้กรดหรือด่างเป็นตัวเร่ง จะเกิดกลไกปฏิกริยาแบบไอออนิก เช่น



ปฏิกิริยาที่ใช้ความร้อน หรือมีตัวเร่งต้นที่ทำให้เกิดฟรีเอดิคลั่น จะเกิดกลไกแบบฟรีเอดิคัล เช่น

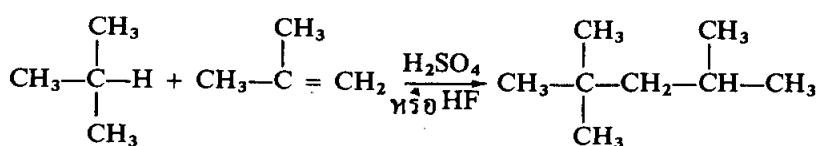


จนกระทั่งปฏิกิริยามาถึงขั้นสิ้นสุด

1.10 ปฏิกิริยาการเพิ่มอัลเคนแก่อัลกิน (Alkylation of alkenes) เป็นปฏิกิริยาการเพิ่มอัลเคนแก่อัลกิน โดยมีกรดเข้มข้น เช่น กรรมซัลฟูริกหรือกรดไฮโดรฟลูออริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

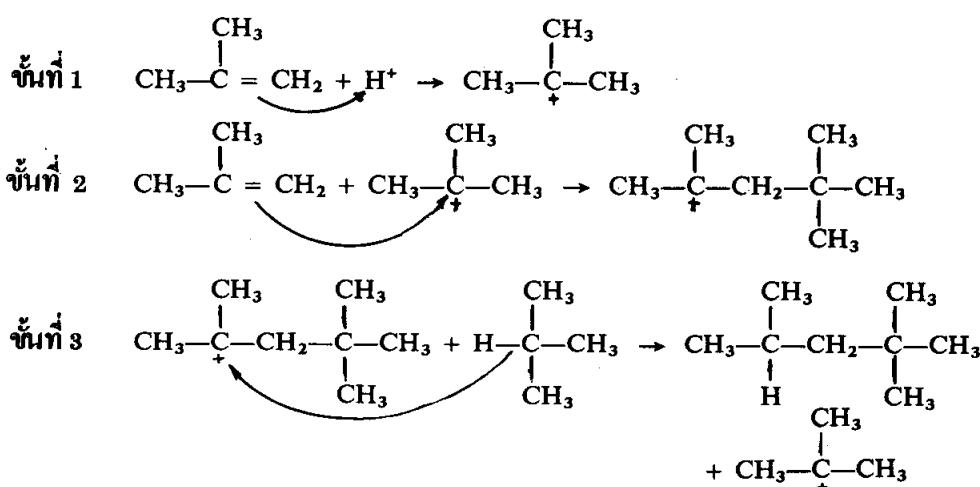
วิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้เตรียมอัลเคนที่มีแขนงมาก ๆ และใช้เป็นวิธีเตรียมในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม

ตัวอย่าง



2, 2, 4 - Trimethylpentane

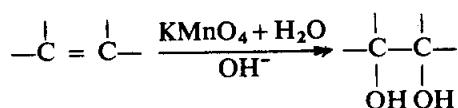
กลไกของปฏิกิริยาเกิดผ่านการ์บอเนตท์ไอออน ดังนี้



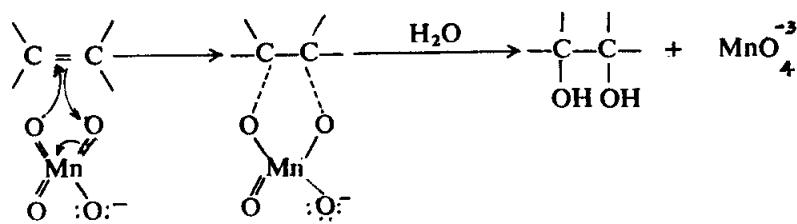
3° การ์บอเนตท์ไอออนที่เกิดขึ้นจะเข้าทำปฏิกิริยาในขั้นที่ 2 และที่ 3 ซ้ำต่อไปเรื่อย ๆ

จะเห็นได้ว่าขั้นที่ 1 และขั้นที่ 2 เหนื่องกันในปฏิกิริยารวมตัวเป็นสองเท่าของอัลคีน สำหรับขั้นที่ 3 นั้นการไม่แยกไฮดروเจนจะคงไว้ได้โดยต้องนำออกไม้เล็กๆ ของอัลเคน

1.11 ปฏิกิริยาการเพิ่มหมู่ไฮดรอกซิลกลุ่มอัลคีน (Hydroxylation of alkenes) เป็นปฏิกิริยาระหว่างอัลคีนและสารละลายน้ำแผลต์ไฮดรอกซิล แมลงกานเดทที่เจือจางที่เป็นกลางหรือเป็นด่างเล็กน้อย หมู่ -OH จะเข้าไปเพิ่มที่พันธะคู่ $C = C$ ได้สารผลิตผลที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 2 หมู่ อยู่ที่ควรบ่อนที่ตัดกันเรียกว่าพวาก glycol ซึ่งเป็นพวาก dialcohol หรือที่เรียกว่า diol ปฏิกิริยาจะเป็นแบบ cis- หรือ syn - hydroxylation ดังนั้นสารผลิตผลคือ cis - 1, 2 - diols ปฏิกิริยานี้ใช้ทดสอบพวากอัลคีน (เรียกว่า Baeyer test) สมการทั่วไปเป็นดังนี้



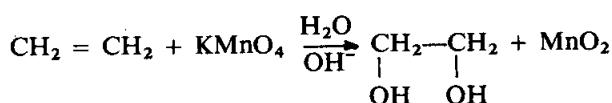
กลไกเกิดขึ้นดังนี้



ไม่เสถียร

ไม่เสถียร

ตัวอย่าง



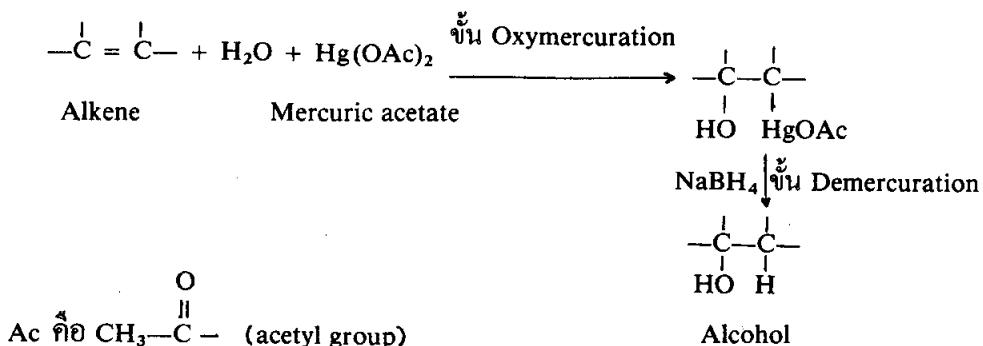
Ethene

1, 2 - Ethanediol (ethylene glycol)

1.12 ปฏิกิริยา Oxymercuration - demercuration อัลคีนทำปฏิกิริยากับเมอร์คิวริก-อะซิเตตและน้ำอุ่นด้วย จะได้สารประกอบที่ถูกรีดิวส์แล้วเกิดออกโซล์ สารที่ใช้เป็นตัวรีดิวส์คือ NaBH_4 เรียกว่าโซเดียมโบโรไฮดไรด์ (sodium borohydride)

วิธีนี้ใช้เป็นวิธีเดรีบมแอลกอฮอล์จากอัลคีน

สมการทั่วไปเป็นดังนี้



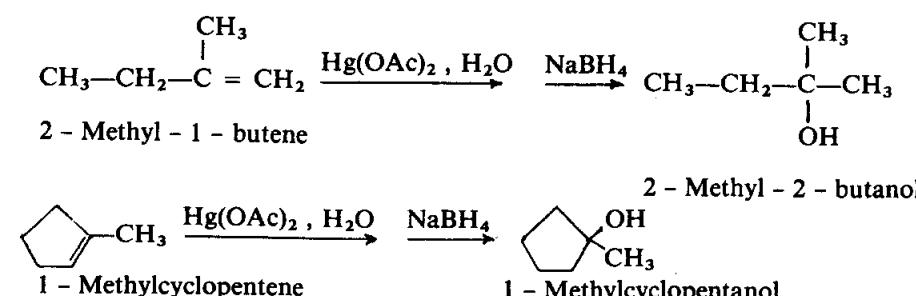
ขั้นที่ 1 เรียกว่า Oxymercuration เป็นขั้นที่เกิดการเพิ่มเข้าของ $-\text{OH}$ และ $-\text{HgOAc}$ ที่พันธะ $\text{C} = \text{C}$

ขั้นที่ 2 เรียกว่า Demercuration เป็นขั้นที่เกิดการแทนที่ $-\text{HgOAc}$ ด้วย $-\text{H}$

ปฏิกิริยาทั้งสองขั้นนี้เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ถึงแม้ว่าใช้ภาวะที่อ่อนแต่ก็ได้ผลดีมาก ปฏิกิริยาการเกิดเป็นแอลกอฮอล์วิธีนี้คล้ายกับปฏิกิริยาการเพิ่มน้ำในอัลคีนที่เป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิคอกฟ์

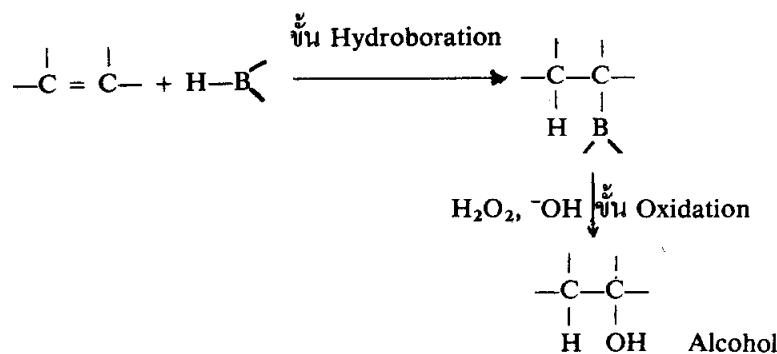
กลไกที่เกิดขึ้นในขั้นปฏิกิริยาการเพิ่มจะเกิดผ่านเมอร์คิวรินียมไอออน (mercurinium ion) $[\text{---C} \text{---C}]^{++}$ คล้ายกับบอร์โนเมเนียม ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดในขั้นการเพิ่มจึงเป็นแบบ anti-addition เหมือนในปฏิกิริยาการเพิ่มบอร์นีนในอัลคีน

ตัวอย่าง

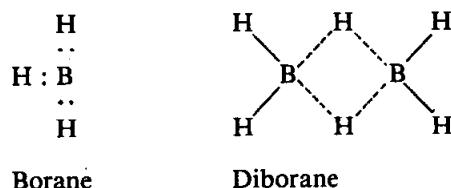


1.13 ปฏิกิริยา Hydroboration – oxidation อัลคีนทำปฏิกิริยากับไนโบเรน (diborane) $(\text{BH}_3)_2$ จะได้ไตรอัลกิลไบরอน (Trialkyl boron), $(\text{R})_3\text{B}$ ซึ่งมีการทำปฏิกิริยาขั้นต่อไปกับไฮโดรเจน เปอร์ออกไซด์, (H_2O_2) ในด่าง จะได้สารผลิตผลเป็นแอลกอฮอล์

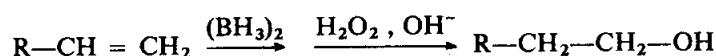
สมการ โดยทั่วไปเป็นดังนี้



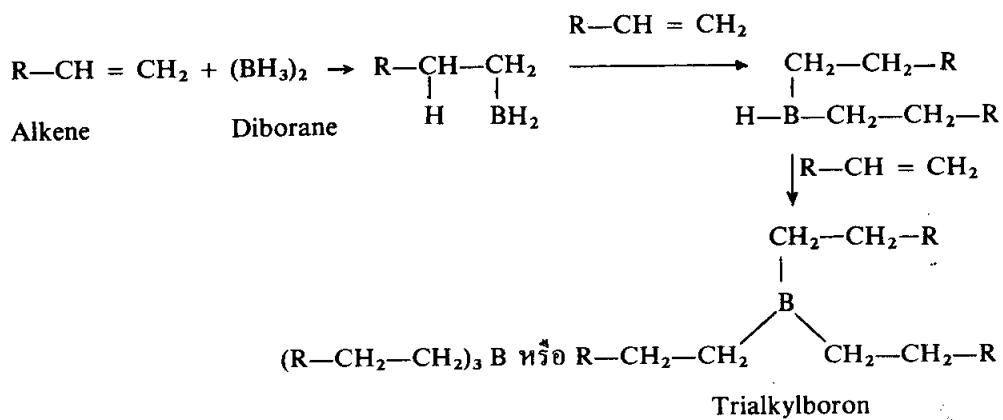
ไดบอรานเป็นไดเมอร์ของบอราน



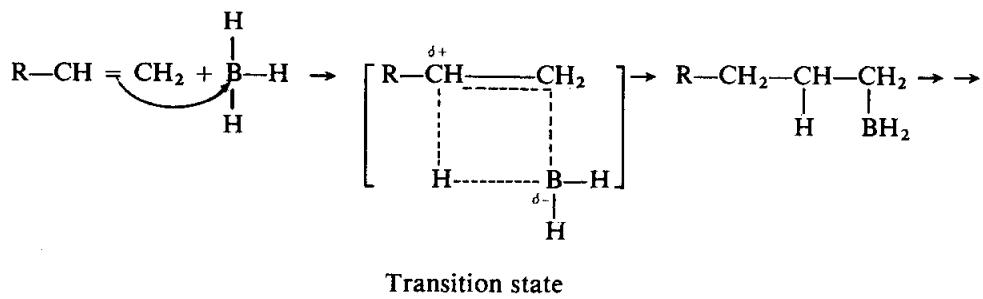
ตัวอย่าง



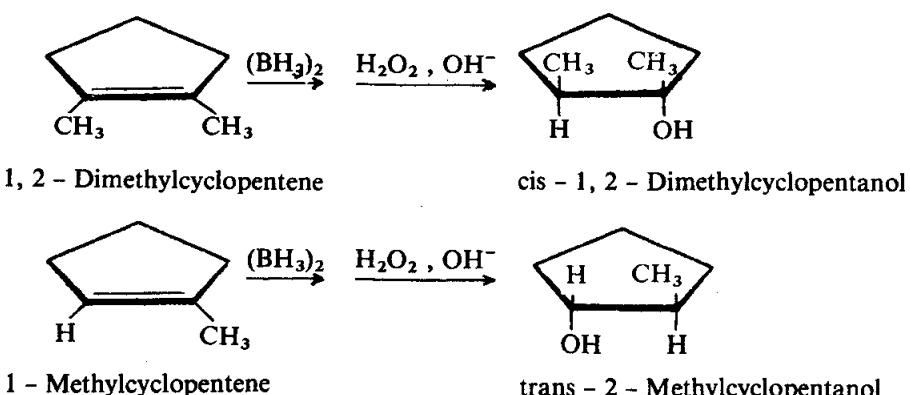
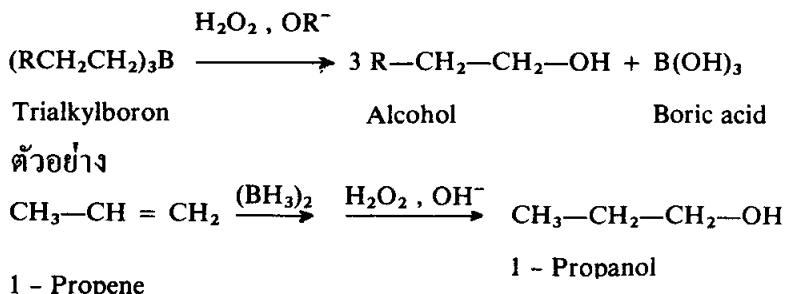
ขั้นที่ 1 เป็นขั้น Hydroboration เกิดปฏิกิริยาการเพิ่ม BH_3 (หรือ RBH_2 หรือ R_2BH) เข้าในพันธะคู่ $\text{C} = \text{C}$ ของอัลกีน ได้เป็นไตรอลกิโลบอรอน



ปฏิกิริยาในขั้นนี้เป็น syn - addition และเป็น anti - Markovnikov addition ซึ่งบอรานทำหน้าที่เป็นอิเล็กโตรไฟส์เข้าไปเพิ่มที่พันธะคู่ของ $\text{C} = \text{C}$ เกิดผ่านสภาวะทรานส์ชันดังนี้

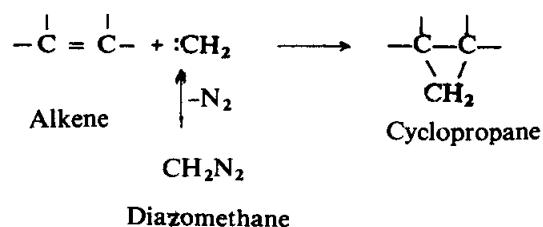


หัวที่ 2 เป็นขั้น Oxidation

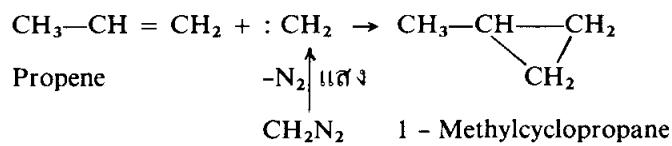
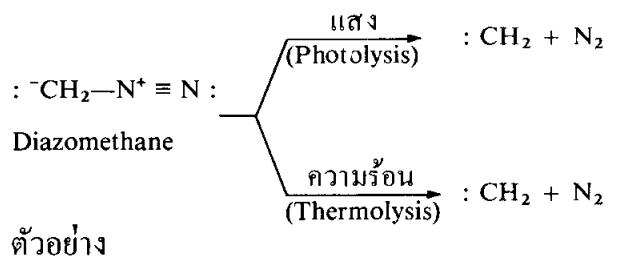


1.14 ปกติริขากการเพิ่ม methylene เนื้าไม้ในกลั่นคืน

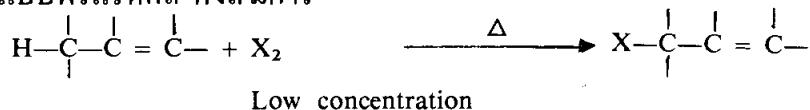
methylene (CH_2 :) ก็อการ์บินซึ่งเป็นอนเตอร์นิเดียมชนิดหนึ่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา อัลกีนทำปฏิกิริยากับ diazomethane โดยมีความร้อนหรือแสง จะได้ methylene ซึ่ง เข้าไปเพิ่มที่พันธะคู่ $\text{C} = \text{C}$ เกิดเป็นไซโคลโพเรพน



การเกิด methylene เกิดได้ดังนี้

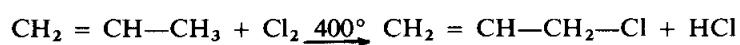


2. ปฏิกิริยาการแทนที่ของอัลกีน (Substitution reaction of alkenes) อัลกีนทำปฏิกิริยา กับไฮโดเจน เช่น คลอริน ไบโรมีน ในสภาวะที่เป็นก๊าซ และใช้อุณหภูมิสูง จะเกิดปฏิกิริยา แทนที่แบบพรีแредคัล ดังสมการ



ไฮโดเจน, X₂ ได้แก่ Cl₂, Br₂

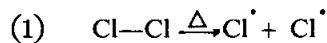
ตัวอย่าง



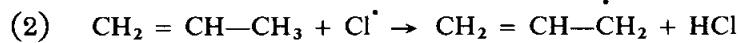
Propene 3 – Chloro – 1 – propene

กลไกปฏิกิริยาเกิดดังนี้

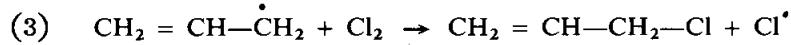
Chain – initiating steps :



Chain – propagating steps :

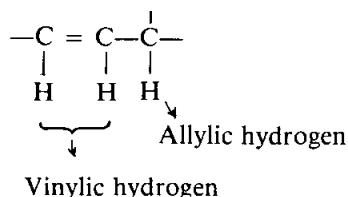
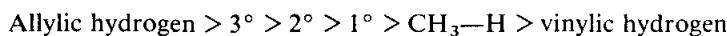


Allyl radical

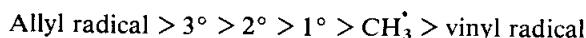


จะเกิดปฏิกิริยา (2) และ (3) ข้าเรื่อย ๆ จนถึงขั้นที่ปฏิกิริยาสิ้นสุด (Chain – terminating steps)

ลำดับความง่ายของการแทนที่ไฮโดรเจนในอัลกีนจากมากไปหาน้อยเป็นดังนี้



และลำดับเสถียรภาพของฟรีเอดิคัลจากมากไปหาน้อยเป็นดังนี้



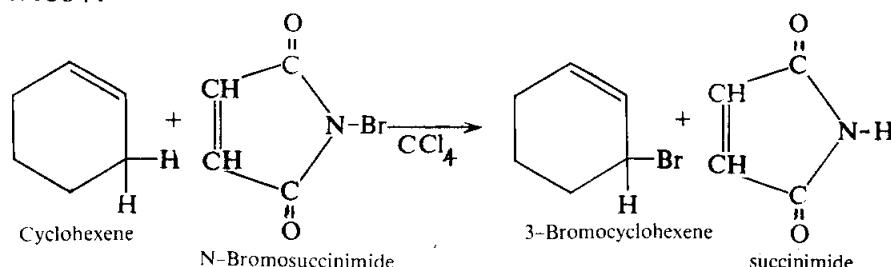
การที่อัลลิลเอดิคัลมีเสถียรภาพสูง เพราะมีการดีโลคัลไลซ์ของอิเล็กตรอน ซึ่งเขียนโครงสร้างเรโซแนนซ์ได้ดังนี้



และเริโซแนนซ์ไอบิวิดคิว $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}_2$

บางที่ก็เลือกใช้สารที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนและทำให้เกิดปฏิกิริยาการแทนที่ allylic hydrogen ของอัลกีน เช่น N - bromosuccinimide (NBS)

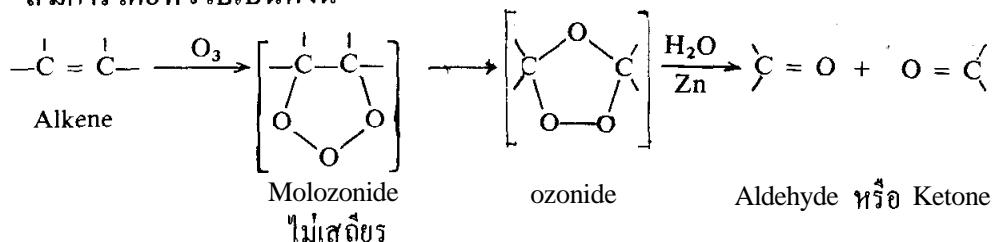
ตัวอย่าง



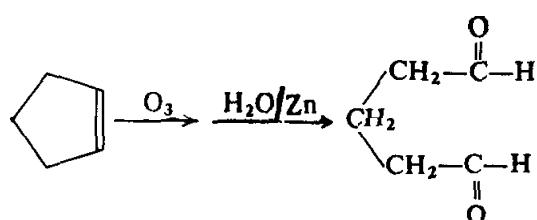
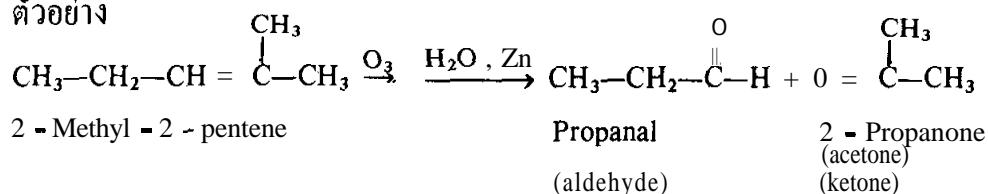
3. ปฏิกิริยาแตกหักของอัลกีน (Cleavage reaction of alkenes) เป็นปฏิกิริยาการแตกหักพันธะคู่ $\text{C} = \text{C}$ ของอัลกีน แล้วได้สารประกอบโนมเลกุลเด็ก ๆ 2 โนมเลกุล

3.1 ปฏิกิริยาแตกหักด้วยไฮโ祖น (ozonolysis) ปฏิกิริยาการแตกหักอัลกีนโดยวิธีนี้เกิดปฏิกิริยา 2 ขั้น ขั้นแรกเป็นปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโ祖นเข้าที่พันธะคู่ $\text{C} = \text{C}$ ได้ไฮโโซนเดรค (ozonide) ขั้นต่อมาเป็นขั้นที่เกิดไฮโดรไอลิซของไฮโโซนเดรคโดยใช้น้ำและมีโลหะสังกะสีจะได้สารผลิตผลเป็นพวกสารประกอบคาร์บอนนิล เช่น พวกลอคดีไฮด์ (aldehyde) หรือคีโตน (ketone) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสูตรโครงสร้างของอัลกีน

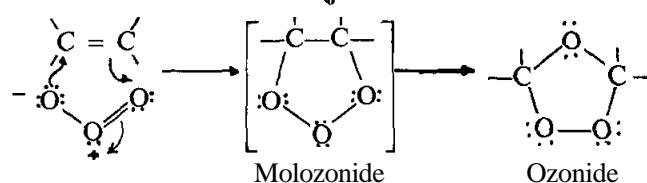
สมการโดยทั่วไปเป็นดังนี้



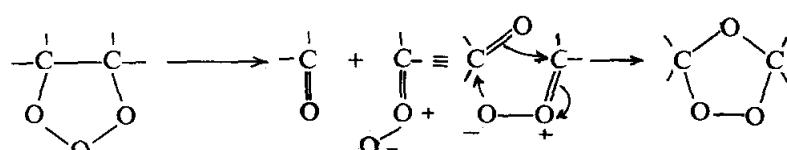
ตัวอย่าง



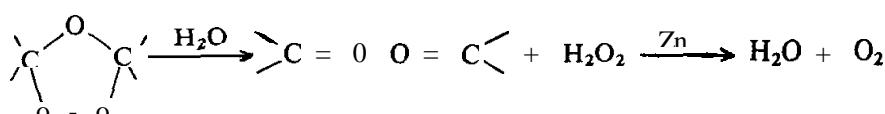
ปฏิกิริยาขั้นที่โอโซนเพิ่มเข้าที่พันธะคู่ เป็นดังนี้



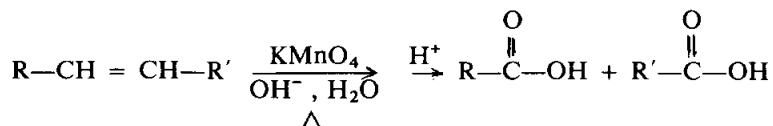
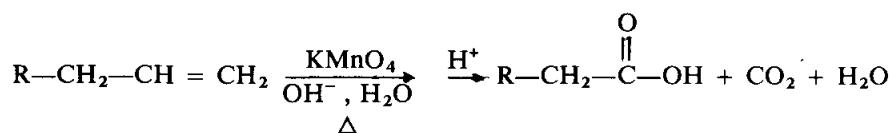
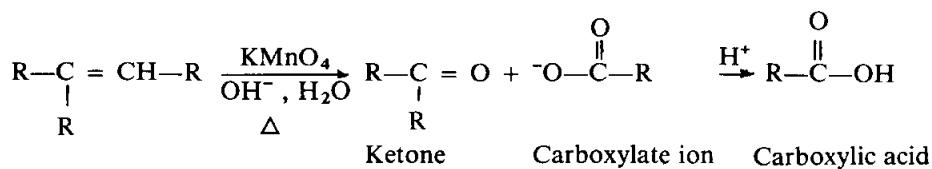
โนโลโซนได้ไม่เสียริจะเกิดการจัดตัวใหม่เป็น โนโลโซนดี



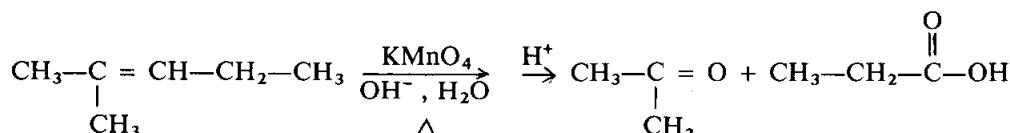
โนโลโซนดีถูกไฮโดรไนเต้ด้วยน้ำ จะได้สารประกอบคาร์บอนิลและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งสังกะสีจะเป็นตัวเริ่ดว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้น้ำและออกซิเจน



3.2 ปฏิกิริยาแตกหักอัลกีนโดยการออกไซไดส์ (Oxidative cleavage of alkenes) ถ้าออกไซไดส์อัลกีนด้วยตัวออกไซไดส์ที่แรง เช่น สารละลายเปอร์ออกไซด์ในด่างเข้มข้นที่ร้อน จะได้สารผลิตผลเป็นค์โโนน หรือกรดคาร์บอไฮเดรต (carboxylic acid) หรือการบูนโดยออกไซด์ (ถ้าอัลกีนนั้นมีปลายโซ่เป็น $=\text{CH}_2$) เช่น

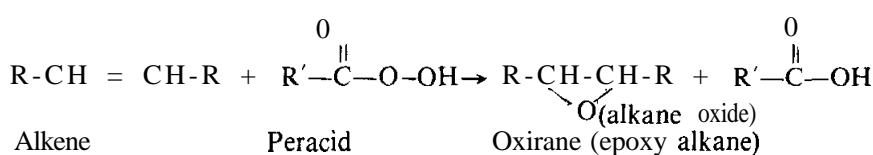


ตัวอย่าง

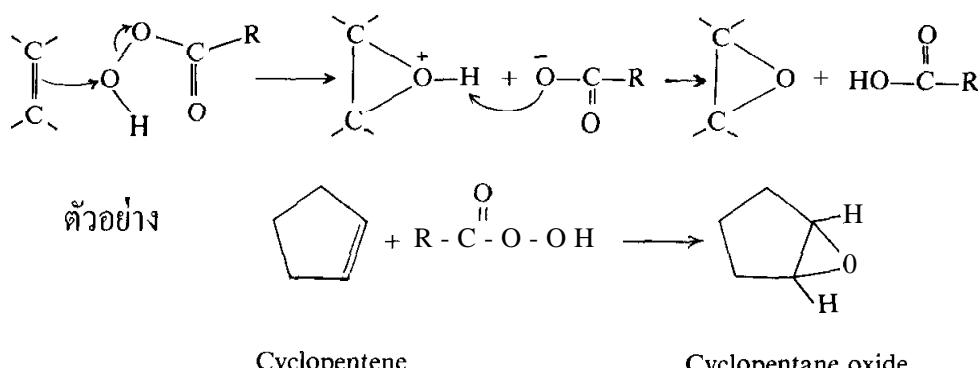


ปฏิกิริยานี้มีประโยชน์ใช้ในการหาสูตรโครงสร้างของอัลกีนโดยสามารถใช้บวกตัวแทนของพันธะคู่ในอัลกีนชนิดโซ่เปิดและชนิดเป็นวง

4. ปฏิกิริยาการทำให้เกิดอีปอกไซด์ของอัลกีน (Epoxidation of alkenes) อัลกีนสามารถถูกออกไซไดส์ด้วยกรดเปอร์ออกไซด์ (peroxy carboxylic acid) ได้สารผลิตผลเป็นไซคลิกอีเชอร์ (cyclic ether) หรือที่เรียกว่าพวากอีปอกไซด์ (epoxides) ซึ่งจัดเป็นสารประกอบพวากເຫດໂไซคลิกคือพวากออกไซเรน (oxirane) ดังสมการ



การที่เกิดเป็นวงอีปอกไซด์หรือวงออกซิเรนนั้นเกิดดังนี้



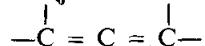
5.5 ไดอีน (Dienes)

ไดอีนเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่ $C=C$ ออยู่สองแห่งในโมเลกุล

ไดอีนมีสูตรทั่วไป C_nH_{2n-2} ซึ่งเหมือนกับสูตรทั่วไปของพวกอัลไคน์ชนิดที่มีพันธะสามอยู่ในโมเลกุลหนึ่งแห่ง

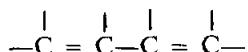
ไดอีนแบ่งออกเป็น 3 ประเภทตามตำแหน่งของพันธะคู่ทั้งสอง ดังนี้

1. ประเภทที่มีพันธะคู่ทั้งสองอยู่ติดกันเรียกว่า cumulated dienes หรือ allenes

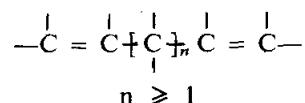


2. ประเภทที่มีพันธะคู่ทั้งสองอยู่สลับกับพันธะเดียว (เรียกว่าอยู่ในระบบคอนจูกัด)

เรียกว่า conjugated dienes

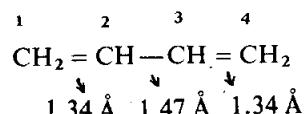


3. ประเภทที่มีพันธะคู่ทั้งสองแยกห่างกัน คือการ์บอนของพันธะคู่ถูกกันด้วย かる์บอนชนิดอื่นตัวอย่างนี้อย 1 อะตอม เรียกว่า isolated dienes

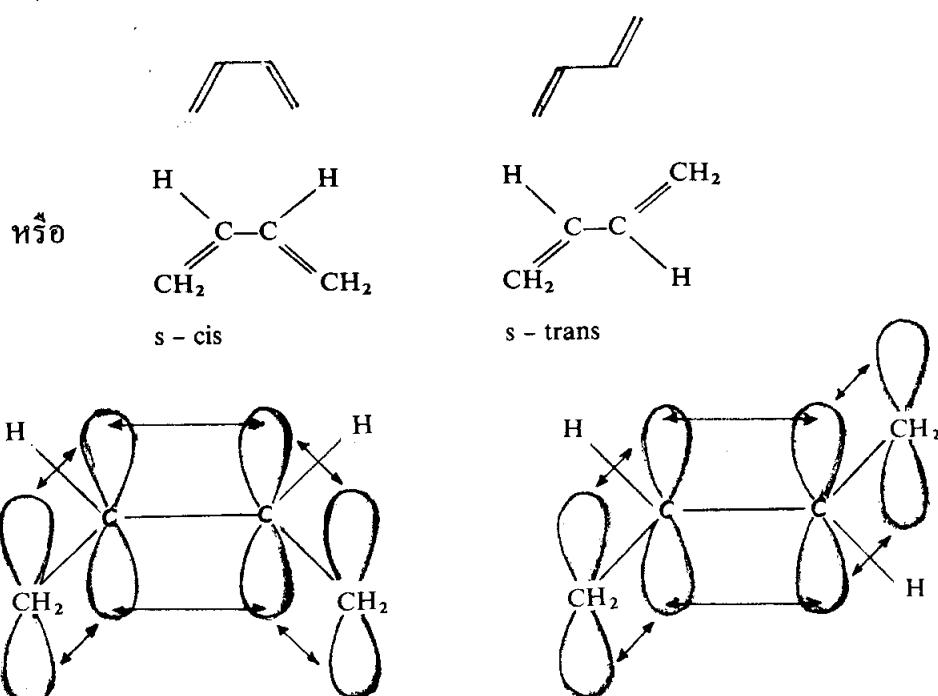


ในที่นี้จะได้กล่าวถึง conjugated dienes เท่านั้น ไดอีนตัวที่สำคัญที่สุดได้แก่ 1, 3-butadiene ซึ่งมีประโยชน์ในการทำยางเทียม

1, 3 - butadiene มีสูตรโครงสร้างและความยาวพันธะการ์บอน-การ์บอน ดังนี้



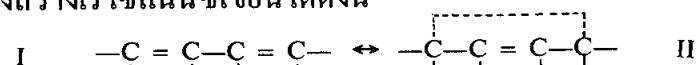
ไม่เลกุลแบบราวนและมีค่อนพ่อร์เมชัน 2 แบบคือ แบบ s-cis และแบบ s-trans ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากมีการหมุนรอบ ๆ ได้อย่างอิสระของพันธะเดี่ยวการ์บอน-การ์บอน (s มาจากคำว่า single ของพันธะเดี่ยว)



รูปที่ 5.1 แสดงอิร์บิตอลของ 1, 3 - butadiene

เครื่องหมายลูกศรในรูปที่ 5.1 แสดงการเข้าเหลี่ยมช่องของ p - อิอร์บิตอลเพื่อสร้างพันธะไฟ

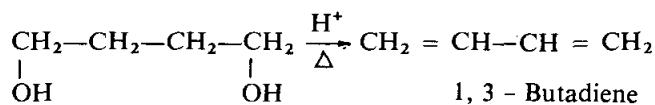
โครงสร้างเรโซแนนซ์เปลี่ยนได้ดังนี้



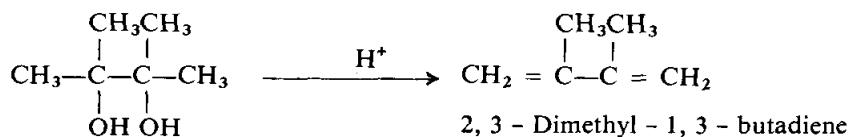
โครงสร้าง I จะเป็นโครงสร้างที่เป็นส่วนร่วมมากกว่า II ในเรโซแนนซ์ไฮบริดคุณสมบัติทางกายภาพของไดอีนจะคล้าย ๆ กับพวกลอลคีน

5.6 การเตรียมไฮดรีน

1. ปฏิกิริยา Acid - catalyzed dehydration of diols เป็นปฏิกิริยาขัดน้ำจากแอลกอฮอล์ที่มีหมู่ $-OH$ จำนวน 2 หมู่ คือพวากูดิโอดอล (diols) โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น



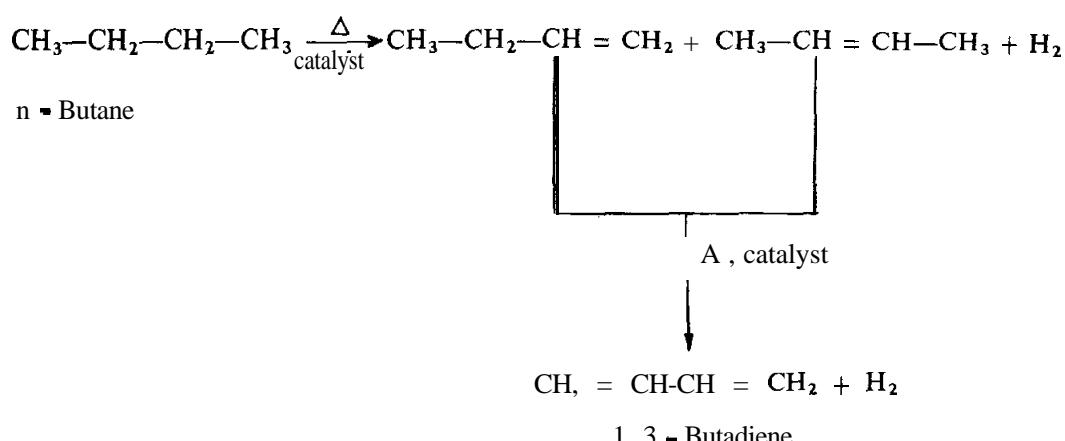
1, 4 - Butanediol



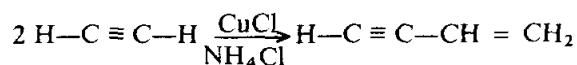
2, 3 - Dimethyl - 2, 3 - butanediol

2. ปฏิกิริยาการแยกสลายอัลเคนด้วยความร้อน (Pyrolysis of alkanes) เป็นปฏิกิริยาการบัดดี้ไฮโดรเจนออกจากการอัลเคนโดยวิธีเครกคิง (cracking) ที่อุณหภูมิสูงและมีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น Al_2O_3 , SiO_2

ตัวอย่าง



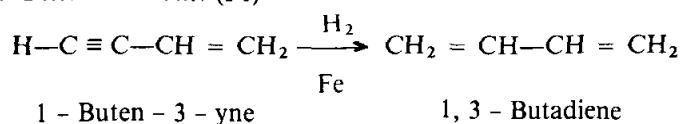
3. ปฏิกิริยาการรวมตัวเป็นสองเท่าของอะเซทิลีน (Dimerization of acetylene) เมื่อผ่านกําชอะเซทิลีนลงในสารละลายนิวปรัสคลอไรด์ และแอนโนเนนิยมคลอไรด์ จะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



Acetylene

1 - Butene - 3 - yne

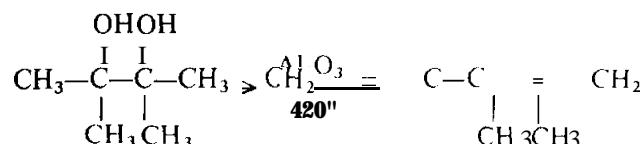
ขั้นต่อไปเป็นปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนโดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานะพาที่จะให้เกิดการเพิ่มไฮโดรเจนเฉพาะที่พันธะสาม $\text{C} \equiv \text{C}$ ให้เกิดเป็น 1, 3 - butadiene เท่านั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มักจะใช้เหล็ก (Fe)



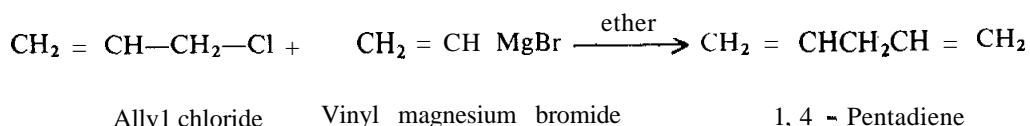
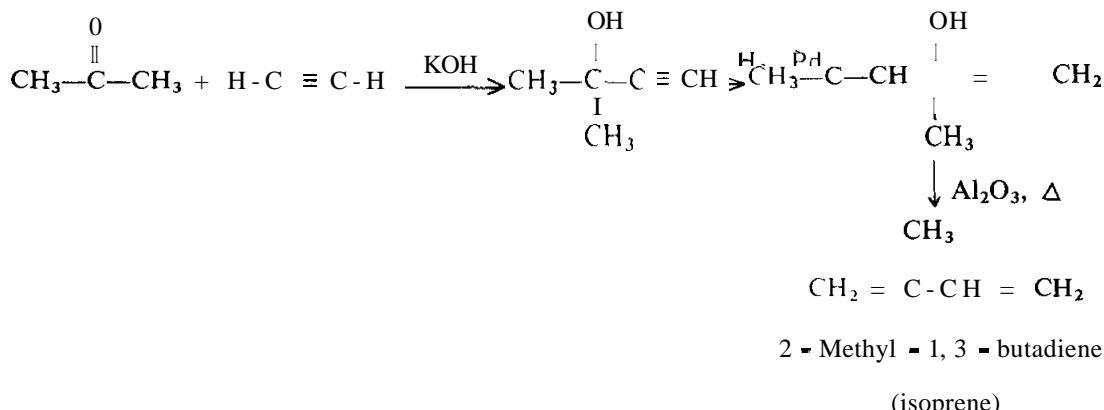
1 - Buten - 3 - yne

1, 3 - Butadiene

4. ปฏิกิริยาการเตรียมไดอินอิน ๆ มีวิธีเตรียมแตกต่างกันแล้วแต่สารตั้งต้นที่ใช้ตัวอย่าง



2, 3 Dimethyl 1, 3 butadiene

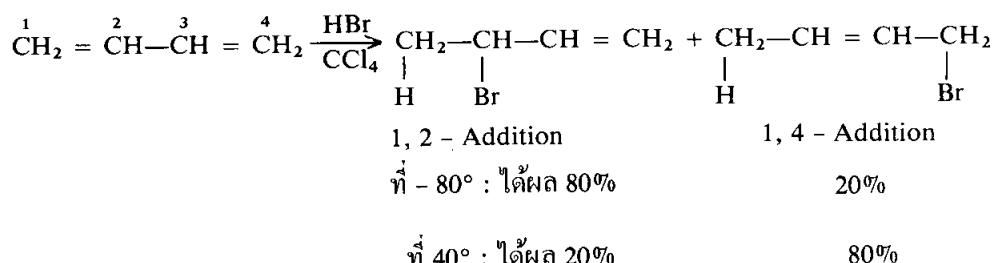


5.7 ปฏิกิริยาของไดอีน

1. ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนไฮดราต์แก่ไดอีน ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนไฮดราต์หนึ่งในลักษณะ 1, 3 - ไดอีน (conjugated diene) ปฏิกิริยาเกิดแบบ 1, 2 - addition หรือ 1, 4 - addition ซึ่งอัตราส่วนของสารผลิตผลขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้

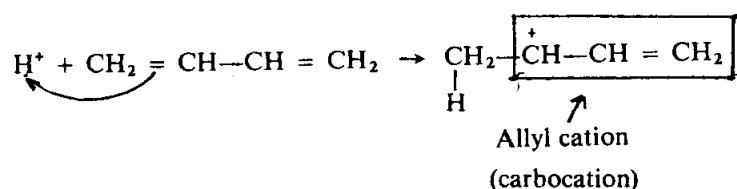
ถ้าทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ ๆ จะเกิด 1, 2 - addition มากกว่า แต่ถ้าทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมนิสูงขึ้นจะเกิด 1, 4 - addition มากกว่า

ตัวอย่าง

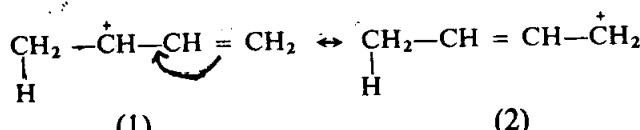


กลไกของปฏิกิริยาเกิดดังนี้

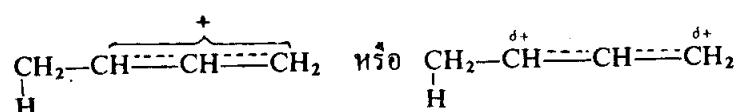
ขั้นที่ 1 เกิดอัลลิลแคทไอออน ซึ่งเป็นคาร์บอแคนธิโอดอนที่มีเสถียรภาพสูง



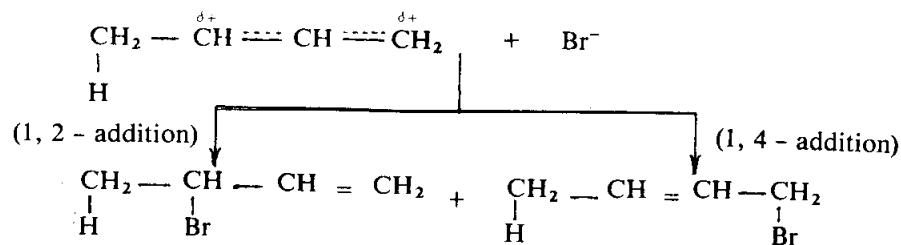
อัลลิลแคทไอออนมีเสถียรภาพสูงเพราะเกิดเรโซแนนซ์ได้คือ



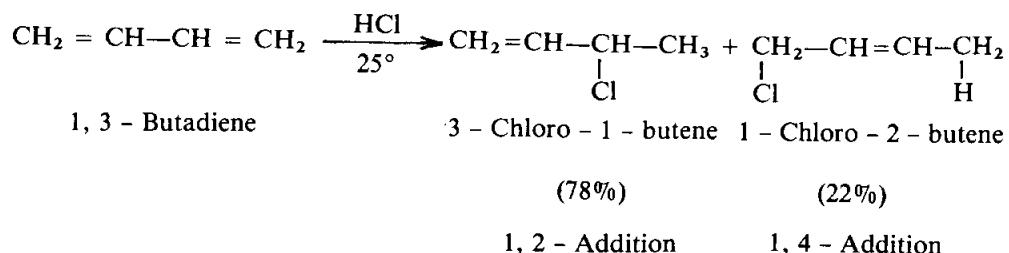
ซึ่งเขียนเรโซแนนซ์ไอกบิดได้เป็น



ขั้นที่ 2 อัลกิลเคนท์ไออ่อนจะทำปฏิกิริยากับโนร์ไมค์ไออ่อน โดยที่โนร์ไมค์ไออ่อนจะเข้าที่คาร์บอนตัวที่สองหรือตัวที่สี่

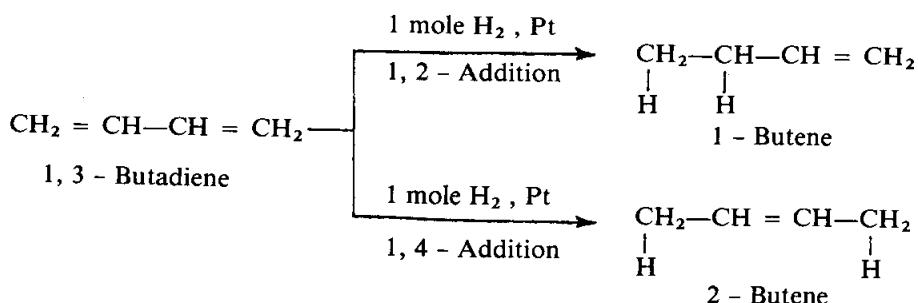


ตัวอย่างอื่น ๆ

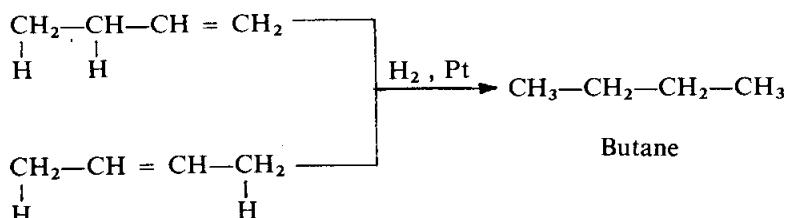


2. ปฏิกริยาการเพิ่มไฮโดรเจนแก๊สไดอีน ปฏิกริยาการเพิ่มไฮโดรเจนแก๊สไดอีนเหมือนกับอัลคีน โดยที่จะต้องใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกริยา ปฏิกริยาจะเกิดการเพิ่มแบบ 1, 2 - addition หรือ 1, 4 - addition เช่นกัน ในกรณีนี้จะเป็นการเพิ่มไฮโดรเจน 1 โมเลกุลต่อไดอีน 1 โมเลกุล ถ้ามีไฮโดรเจนมากเกินพอดีอาจจะเกิดปฏิกริยาการเพิ่มไฮโดรเจนแก๊สอัลคีนที่ได้ต่อไปจนเกิดเป็นอัลกอน

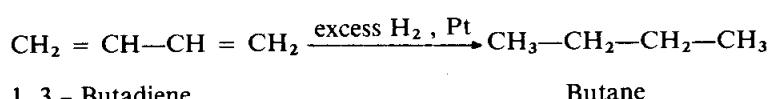
ตัวอย่าง



ถ้ามีไฮโดรเจนมากเกินพอก็จะเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนเข้าที่อัลกีนที่ได้น้ำ
เกิดเป็นอัลเคน

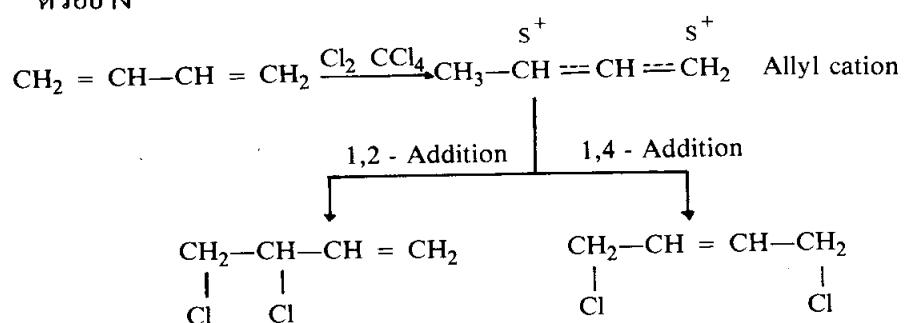


ນັ້ນດີ

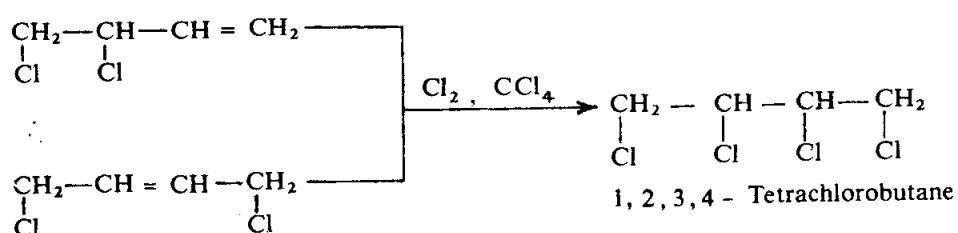


3. ปฏิกริยาการเพิ่มไฮโลเจนแก๊สอื่น ปฏิกริยาการเพิ่มไฮโลเจนแก๊สอื่นเป็นปฏิกริยาที่เกิดขึ้น 2 ขั้น ขั้นแรกจะเกิดอัลลิลแคทไฮอ่อน และขั้นต่อมาอัลลิลแคทไฮอ่อนจะทำปฏิกริยากับไฮโลเดอร์ไฮอ่อน เกิดปฏิกริยาการเพิ่มแบบ 1, 2 – addition หรือ 1, 4 – addition

ព័ត៌មាន

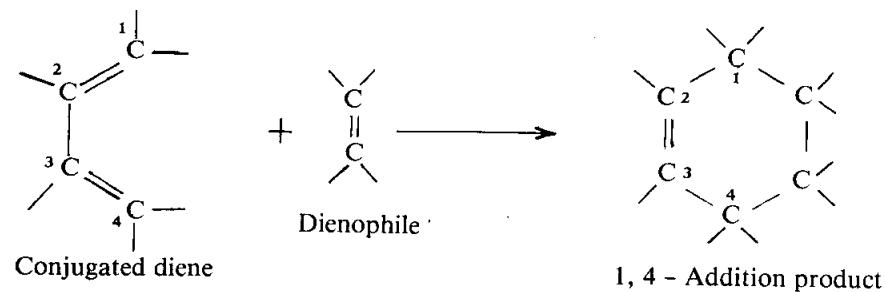


สารผลิตผลที่ได้เป็นพวกรากไช่ได้ซึ่งเมื่อทำปฏิริยากับกลอรีนต่อไปจะได้พวงเตตระคลอกไร้ราก

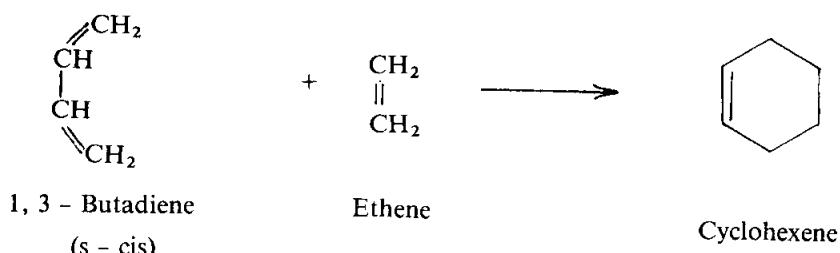


4. ปฏิกิริยาเดลส์-อัลเดอร์ (Diels - Alder reaction) คือ ปฏิกิริยาระหว่างไดอีนและไดอีโนไฟล์ (dienophile ซึ่งหมายถึงพวากที่ชอบไดอีน) เป็นปฏิกิริยาการเพิ่มที่ได้สารผลิตผลพวากไซคลิกไฮโดรคาร์บอน ปฏิกิริยานี้เรียกว่า cycloaddition reaction และเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มแบบ 1, 4 – addition

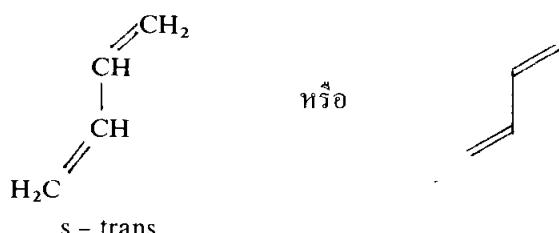
ไดอีโนไฟล์ในที่นี่คือ อัลคีน



ตัวอย่าง



กอนฟอร์เมชันของ 1, 3 - butadiene เป็น s - cis เท่านั้นที่เกิดปฏิกิริยาเดลส์-อัลเดอร์ นี้ได้ ส่วนกอนฟอร์เมชันแบบ s - trans ไม่สามารถเกิดได้



ทั้งนี้ เพราะพันธะคู่ทั้งสองอยู่แบบทรานส์ (trans) ซึ่งกันและกัน จึงไม่สามารถที่จะเกิดเป็นวงหลักได้

สรุปเนื้อหาสาระสำคัญ

1. อัลกีนเป็นไฮไดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่ $C = C$ อยู่ในโมเลกุล ถ้ามีพันธะคู่ $C = C$ หนึ่งแห่งจะมีสูตรทั่วไป C_nH_{2n} หมู่ฟังก์ชันลักษณะของอัลกีนคือ $\overset{|}{C} = \overset{|}{C}-$ การบอนของพันธะคู่เป็น sp^2 - ไสบาริไดซ์การบอนอะตอน ถ้ามีพันธะคู่ $C = C$ ส่องแห่งเรียกว่า alkadiene
2. การเรียกชื่อมี 3 ระบบ (ดูหัวข้อที่ 5.1)
 1. ระบบชื่อสามัญ เรียกเป็น alkylene
 2. ระบบชื่อนุพันธ์ เรียกเป็น alkylethylene คือ เรียกเป็นอนุพันธ์ของเอทิลีน
 3. ระบบ IUPAC ชื่อหลักเรียกเหมือนอัลเคนที่มีจำนวนการบอนเท่ากันแต่เปลี่ยนคำลงท้ายจาก -ane เป็น -ene
จีโอมेट्रิกไอโซเมอร์ของอัลกีน ใช้คำนำหน้าเป็น cis- และ trans- หรือใช้ระบบ E และ Z
3. คุณสมบัติทางกายภาพของอัลกีนคล้ายอัลเคนหลายประการ อัลกีนไม่ละลายน้ำแต่ละลายได้ในตัวทำละลายชนิดไม่มีข้าว อัลกีนที่มีการบอนน้อย ๆ จะมีสถานะเป็นก๊าซ ถ้ามีการบอนตั้งแต่ 5 ตัวขึ้นไปจะเป็นของเหลว
ชีสไอโซเมอร์จะมีจุดเดือดสูงกว่าทранส์ไอโซเมอร์แต่จะมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าทранส์ไอโซเมอร์และทранส์ไอโซเมอร์จะเสถียรกว่าชีสไอโซเมอร์ ดูหัวข้อที่ 5.2
4. การเตรียมอัลกีน มี 4 วิธี
 1. เตรียมจากปฏิกิริยาการขัดไฮไดรเจนไฮโลด์ออกจาออัลกิเล่ไฮโลด์ (ดูหัวข้อที่ 5.3 ข้อที่ 1)



ความว่องไวของอัลกิเล่ไฮโลด์: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

ผลิตผลที่ได้ : อัลกีนที่การบอนของพันธะคู่มีหมู่อัลกิลมาก ๆ จะเกิดได้ดีกว่าเพราะเสถียรกว่า

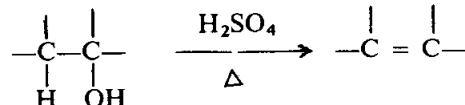
ลำดับเส้นยิรภพของอัลกีนจากมากไปน้อย :



กลไกของปฏิกริยา : แบบ E1 และ E2

Leaving group ที่ดี : $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

2. เตรียมจากปฏิกริยาการขัดน้ำออกจากการแอลกอฮอล์ (ดูข้อที่ 5.3 ข้อที่ 2)



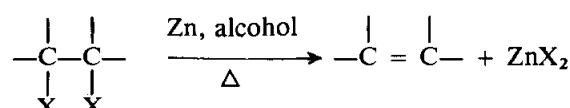
ความว่องไวของแอลกอ)r็อติ : $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

ผลิตผลที่ได้ : อัลกีนที่ควรอนของพันธุ์คุณหมูอัลกิลเกะอยู่มาก ๆ จะเกิด^{ได้ดีกว่า}

กลไกของปฏิกริยา : แบบ E1 (จะไม่เกิดแบบ E2)

ปฏิกริยาการจัดตัวใหม่ : เกิดขึ้นได้

3. เตรียมจากปฏิริยาการขัดแย้งออกจากการพากได้ไฮล์ด์ (ดูหัวข้อที่ 5.3)

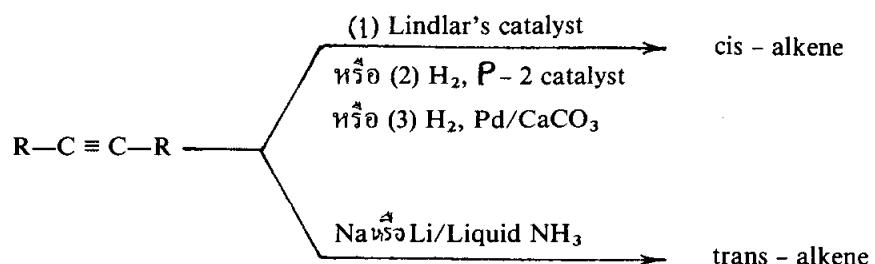


ชนิดของไคเซไรด์ : vicinal dihalide

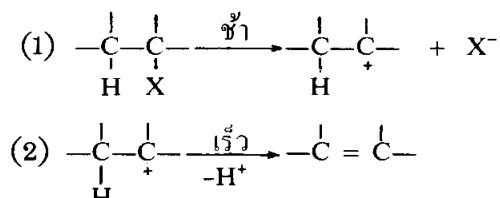
ဂဇို့ခွဲခွဲပါရီရှာ : မဏေ E2

សេចក្តីថ្លែង : anti - elimination

4. เตรียมจากปฏิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนแก๊สไลน์ (ดูหัวข้อที่ 5.3 ข้อที่ 4)



5. ปฏิกิริยาการแยกสลายอัลเคนด้วยความร้อนซึ่งเรียกว่าไฟโรลิซิส หรือ แครกเกจ จะต้องทำที่อุณหภูมิสูงและมีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น Al_2O_3 , SiO_2 (ดูหัวข้อที่ 5.3 ข้อที่ 5)
5. กลไกแบบ E1 และ E2 ในปฏิกิริยาการจัดไฮโดรเจนไฮด์รอด์ออกจากอัลคลิเอไอลด์
- E1 เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของอัลคลิเอไอลด์เพียงตัวเดียว ปฏิกิริยาเกิด 2 ขั้นและเกิดผ่านอนเตอร์มิเดียมาร์โน-แคทไออกอน ซึ่งมีลำดับเสถียรภาพจากมากไปหาน้อยคือ $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\ddot{\text{X}}$
- ความว่องไวของอัลคลิเอไอลด์ : $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\ddot{\text{X}}$
- Leaving group ที่ดี : $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$
- ปฏิกิริยาอันที่อาจจะเกิดขึ้น : $\text{S}_{\text{N}}1$
- ปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ : อาจจะเกิดขึ้นได้
- อัตราการเกิดปฏิกิริยา : $k_r [\text{RX}]$
- จำนวนขั้นของปฏิกิริยา : สองขั้นคือ



E2 เป็นปฏิกิริยาอันดับสองซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารทั้งสองตัว ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเดียว

ความว่องไวของอัลคลิเอไอลด์ : $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\ddot{\text{X}}$

Leaving group ที่ดี : $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

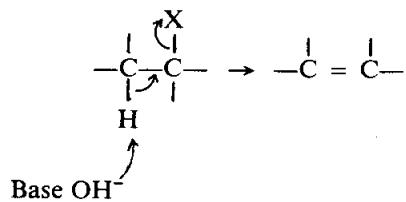
ปฏิกิริยาอันที่อาจจะเกิดขึ้น : $\text{S}_{\text{N}}2$

สเตอริโโยเคนี : anti - elimination

ปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ : ไม่เกิด

อัตราการเกิดปฏิกิริยา = $k_r [\text{RX}] [\text{OH}^-]$

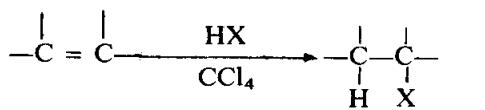
จำนวนขั้นของปฏิกิริยา : หนึ่งขั้น



6. ปฏิกิริยาของอัลกิโนมีดังนี้

1. ปฏิกิริยาการเพิ่มเข้า (Addition reaction)

1.1 การเพิ่มไฮโดรเจนไฮโลเดต์ (Hydrohalogenation) ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.1



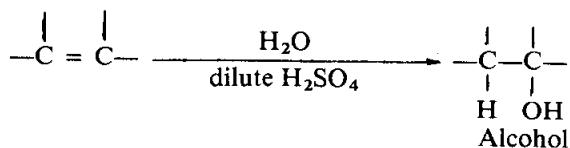
HX ได้แก่ HCl , HBr , HI Alkyl halide

ปฏิกิริยาและกลไก : electrophilic addition , Markovnikov addition

เกิดผ่านการโน้มเททิออกอนที่เสถียรได้กว่า

ปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ : จะเกิดขึ้นได้

1.2 การเพิ่มน้ำ (Hydration) ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.2

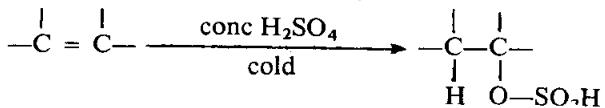


ปฏิกิริยาและกลไก : electrophilic addition , Markovnikov addition

เกิดผ่านการโน้มเททิออกอนที่เสถียรได้กว่า

ปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ : จะเกิดขึ้นได้

1.3 การเพิ่มกรดซัลฟูริก (Addition of sulfuric acid) ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.3



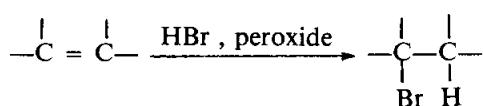
ปฏิกิริยาและกลไก : electrophilic addition , Markovnikov addition

เกิดผ่านการโน้มถ่วงไอออกซ์เจนที่เสถียรได้ดีกว่า

ปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ : อาจจะเกิดขึ้นได้

1.4 การเพิ่มไฮโดรเจน โนบาร์ ไมน์โดยมีเปอร์ออกไซด์อยู่ด้วย ดูหัวข้อที่ 5.4

ข้อที่ 1.4



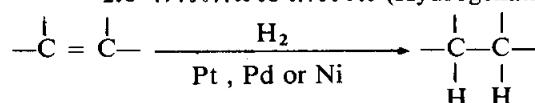
Alkyl bromide

ปฏิกิริยาและกลไก : free - radical addition , anti - Markovnikov addition

เกิดผ่านฟรีเรดิคัลที่เสถียรได้ดีกว่า

ลำดับเสถียรภาพของฟรีเรดิคัลจากมากไปหาน้อย : $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3$

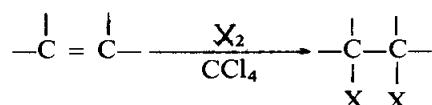
1.5 การเพิ่มไฮโดรเจน (Hydrogenation) ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.5



Alkane

สเตอริโโยเคมี : syn - addition

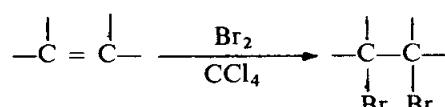
1.6 การเพิ่มไฮโลเจน (Halogenation) ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.6



Vicinal dihalide

X_2 ได้แก่ Cl_2 , Br_2

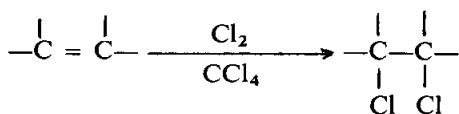
1.6.1 การเพิ่มโนบาร์มีน



กลไก : เกิดผ่านโนบาร์โนเนียมไอออกซ์เจน $\begin{array}{c} C-C \\ | \quad | \\ Br^+ \end{array}$

สเตอเริโอเคมี : anti - addition

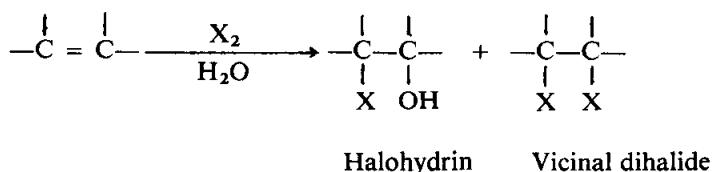
1.6.2 การเพิ่มคลอริน



กลไก : อาจเกิดผ่านการ์โนบแกทไออ่อน

สเตอเริโอเคมี : อาจจะเกิดทั้ง syn- และ anti - addition

1.7 การเกิดไฮโลไฮดริน (Halohydrin formation) ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.7

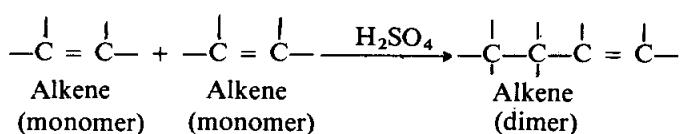


X_2 ได้แก่ Br_2 , Cl_2

กลไก : เกิดผ่านโนรโนเนียมไออ่อน

Markovnikov addition

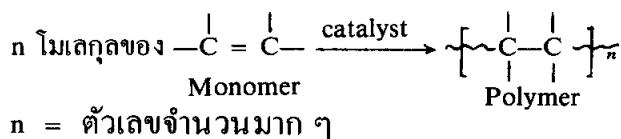
1.8 การรวมตัวเป็นสองเท่า (Dimerization) ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.8



กลไก : เกิดผ่านการ์โนบแกทไออ่อนที่เสถียรได้ดีกว่า

ปฏิกิริยา : ต้องควบคุมให้เกิดเฉพาะไดเมอร์เท่านั้น

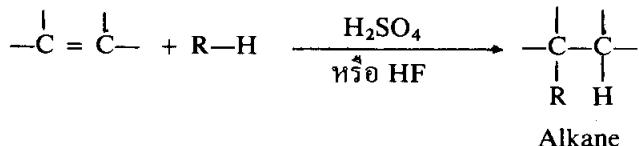
1.9 การเกิดโพลิเมอร์ (Polymerization) ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.9



กลไก : ถ้าใช้กรดหรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการเพิ่มแบบไฮอ่อนิก คือ กลไก
เกิดผ่านการโน้มแ豺ท์ไฮอ่อน

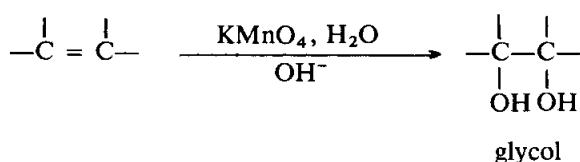
ถ้าใช้ความร้อนหรือแสงหรือนีโออร์ออกไซด์อยู่ด้วยจะเกิดการเพิ่มแบบฟรี-
แรคคัล คือ กลไกเกิดผ่านฟรีแรคคัล

1.10 การเพิ่มอัลเคนแก้อัลคีน (Alkylation of alkenes) ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.10



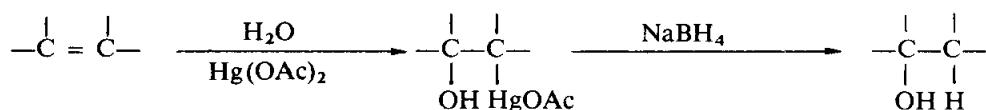
กลไก : การโน้มแ豺ท์ไฮอ่อนที่เกิดขึ้นจะเพิ่มเข้าไปในอัลคีนได้การโน้มแ豺ท์ไฮอ่อนขนาด
ใหญ่ขึ้น ซึ่งจะไปดึงไฮดรอเจนจากโนเมกุลของอัลเคน

1.11 การเพิ่มหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxylation) ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.11



สเตอเริโอเเคมี : syn - addition

1.12 Oxymercuration - demercuration (ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.12)



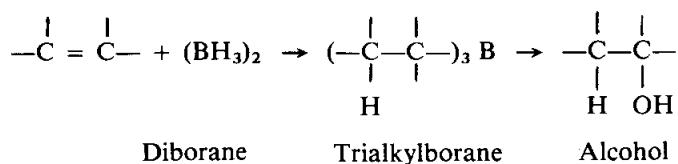
ปฏิกิริยา : ขั้นที่ 1 เรียกว่า oxymercuration

ขั้นที่ 2 เรียกว่า demercuration

Markovnikov addition

สเตอริโโยเคมี : anti - addition

1.13 Hydroboration - oxidation (ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.13)

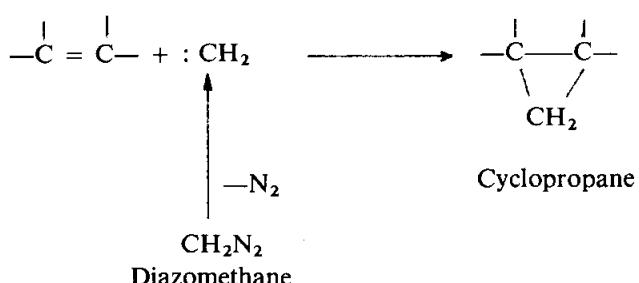


ปฏิกิริยา : ขั้นที่ 1 เรียกว่า hydroboration เป็น syn - addition และเป็น anti - Mar-

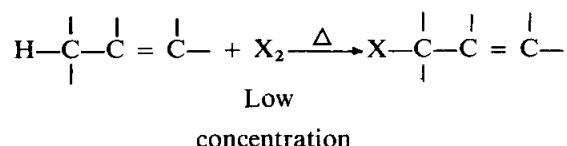
kovnikov addition

ขั้นที่ 2 เป็นขั้น oxidation

1.14 การเพิ่ม methylene ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.14



2. ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction) ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 2



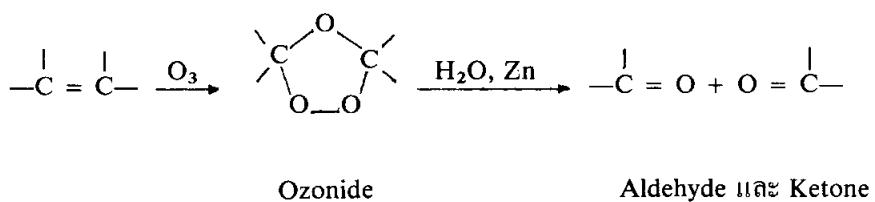
X_2 ได้แก่ Cl_2 , Br_2

หรือใช้ N - bromosuccinimide

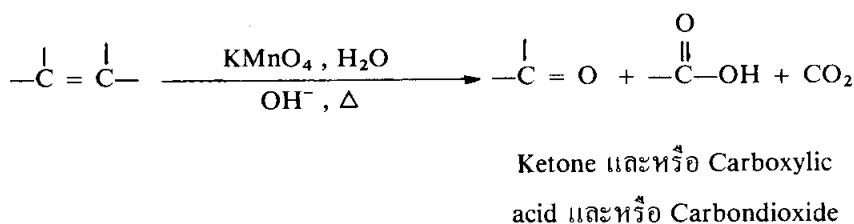
กลไก : free - radical substitution

เกิดผ่านอัลกิลเรดิกัด ซึ่งมีสัดยุทธภาพสูง

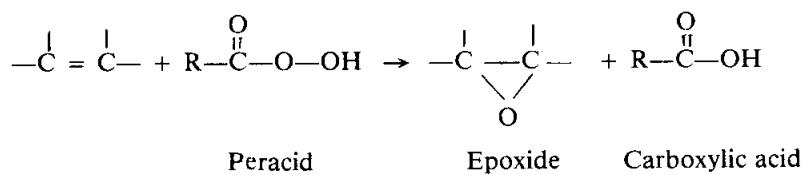
3. ปฏิกิริยาการแตกหัก (Cleavage reaction) ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 3.1-3.2
3.1 การแตกหักโดยโอโซน



3.2 แทกหักโดยการออกชี้ไดส์



4. ปฏิกริยาการเกิดอีปอกไซด์ ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 4



เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน

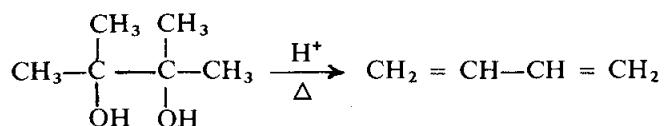
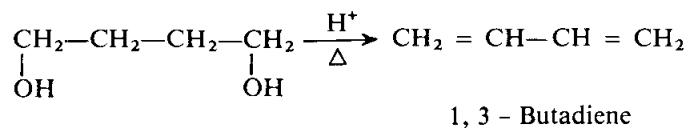
ได้อีกเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่ $C = C$ อีก 2 แห่งในโมเลกุล มีสูตรทั่วไป C_nH_{2n-2} แบ่งออกเป็น 3 ประเภทตามตำแหน่งของพันธะคู่

- (1) cumulated diene หรือ allenes มีพันธะคู่ทั้งสองอยู่ติดกัน $\text{---}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\text{---}$
 (2) conjugated diene มีพันธะคู่ทั้งสองอยู่สลับกับพันธะเดี่ยว $\text{---}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot}{\text{C}}\text{---}$
 (3) isolated diene พันธะคู่ทั้งสองแยกห่างกัน $\text{---}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{---}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}})_n\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot}{\text{C}}\text{---}$ $n \geq 1$

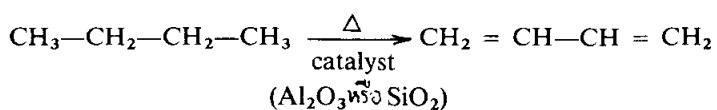
1, 3 - butadiene มีค่อนพอร์เมชัน 2 แบบคือ s - cis และ s - trans (ดูหัวข้อที่ 5.5)

8. การเตรียม 1, 3 – butadiene มีดังนี้

1. ขัดน้ำจากพอกไดออล (diols) (ดูหัวข้อที่ 5.6 ข้อที่ 1)

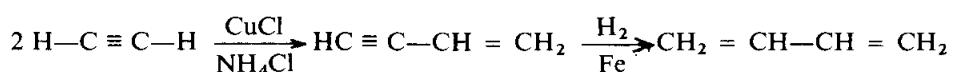


2. แยกสลายอัลเคนด้วยความร้อน (Pyrolysis หรือ cracking) (ดูหัวข้อที่ 5.6 ข้อที่ 2)



Alkane

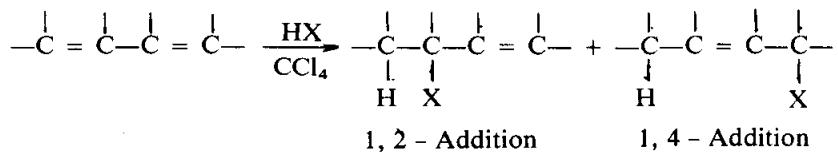
3. การรวมตัวเป็นสองเท่าของอะเซทิลีน (ดูหัวข้อที่ 5.6 ข้อที่ 3)



4. การเตรียมไดอีนอื่น ๆ (ดูหัวข้อที่ 5.6 ข้อที่ 4)

9. ปฏิกิริยาของไดอีนมีดังนี้

1. การเพิ่มไฮโดรเจนไฮไลด์ (ดูหัวข้อที่ 5.7 ข้อที่ 1)

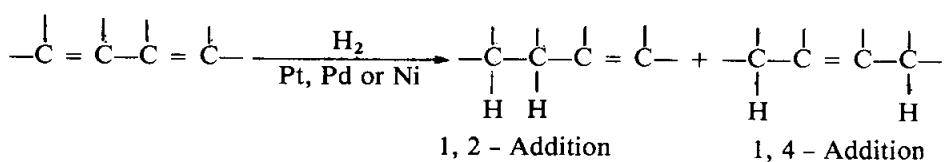


กลไก : เกิดผ่านอัลลิลแคทไออ่อน

ที่อุณหภูมิสูง เกิด 1, 4 - addition มาก

ที่อุณหภูมิต่ำ เกิด 1, 2 - addition มาก

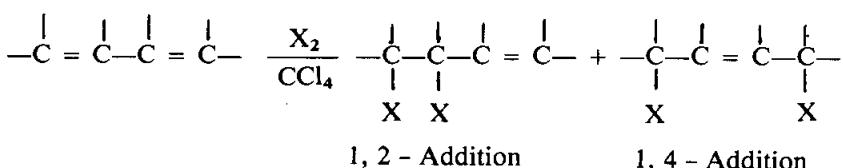
2. การเพิ่มไฮโดรเจน (ดูหัวข้อที่ 5.7 ข้อที่ 2)



กลไก : เกิด 1, 2 - addition และ 1, 4 - addition

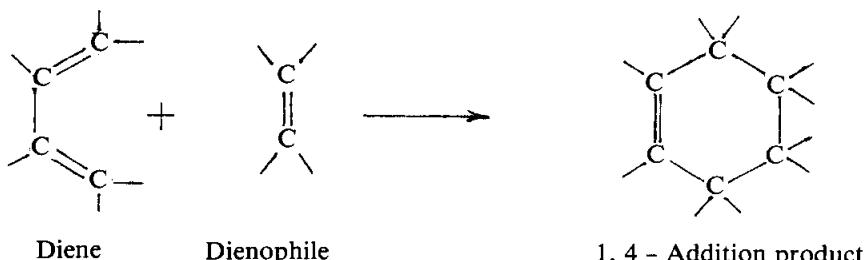
ปฏิกิริยา : ต้องใช้ไฮโดรเจน 1 โมเลกุล ต่อ ไดอีน 1 โมเลกุล ถ้าใช้ไฮโดรเจนมากเกิน พองจะได้อัลเคน

3. การเพิ่มไฮโลเจน (ดูหัวข้อที่ 5.7 ข้อที่ 3)



กลไก : เกิดผ่านอัลลิลแคทไออ่อน เกิด 1, 2 - addition และ 1, 4 - addition

4. ปฏิกิริยาเดลส์-อัลเดอร์ (Diels - Alder reaction) ดูหัวข้อที่ 5.7 ข้อที่ 4



ปฏิกิริยา : cycloaddition

กลไก : 1, 4 - addition

ไดอีน : ใช้ s - cis ไอโซเมอร์ของไดอีน

ไดอีโนไฟล์ : ใช้อัลคีน

10. สรุปปฏิกริยาของค้าร์โนเบทที่อาจจะเกิดขึ้นได้ก็อ

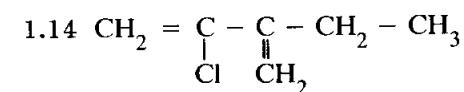
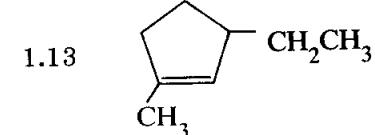
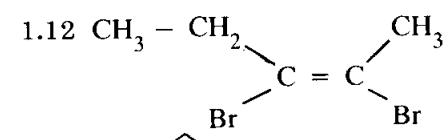
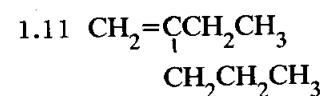
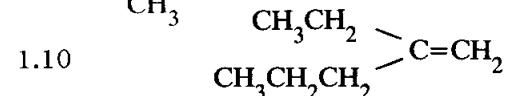
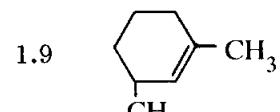
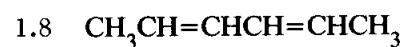
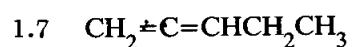
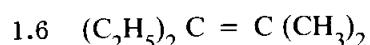
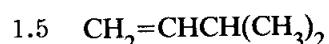
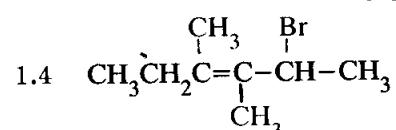
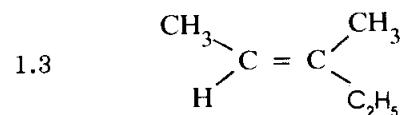
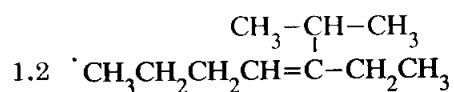
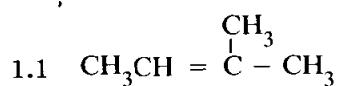
1. ถูกดึงไปต่อตอก 1 ตัว เกิดอัลคีน
2. เกิดปฏิกริยาการจัดตัวใหม่เพื่อให้ได้ค้าร์โนเบทที่สูงกว่า
3. รวมกับไออกอนที่มีประจุลบหรือบีสได้
4. เพิ่มเข้าไปในอัลคีนแล้วเกิดค้าร์โนเบทที่มีขนาดใหญ่ขึ้น
5. ดึงไฮไดรค์ไออกอนจากอัลเคน

ทั้งนี้ขึ้นกับโครงสร้างของโนเมกุล ชนิดของปฏิกริยาและตัวเข้าทำปฏิกริยา

รวมทั้งภาวะที่ใช้

แบบฝึกหัดทบทวนบทที่ 5

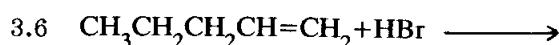
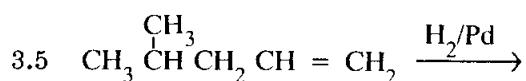
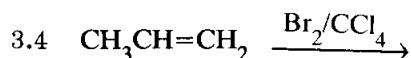
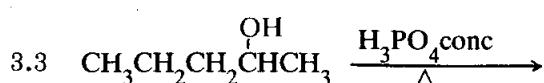
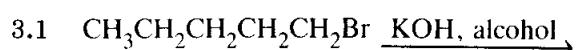
1. จงอ่านชื่อสารประกอบต่อไปนี้ตามระบบ IUPAC

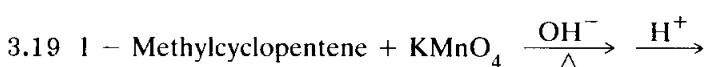
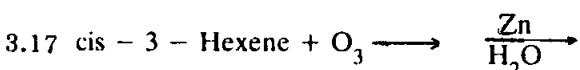
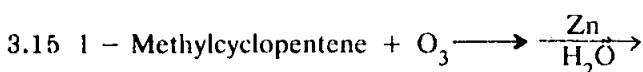
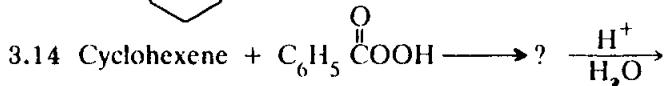
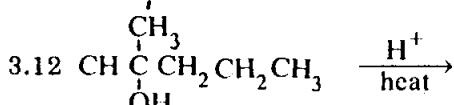
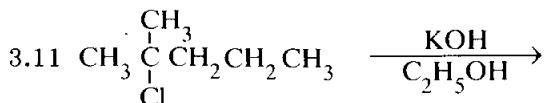
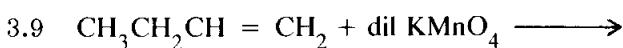
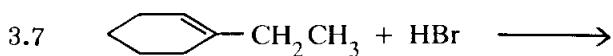


2. จงเขียนสูตรโครงสร้างของสารประกอบต่อไปนี้

- 2.1 3 – Ethyl – 3 – heptene
- 2.2 Cyclopentene
- 2.3 trans – 2 – Pentene
- 2.4 2 – Chloro – 1, 3 – butadiene
- 2.5 1, 3, 5, 7 – Cyclooctatetraene
- 2.6 cis – 1, 2 – Dibromocyclopentene
- 2.7 3 – Ethyl – 2 – methyl – 1 – hexene
- 2.8 3, 3 – Dimethylcyclobutene
- 2.9 4, 5 – Dichlorocyclopentene
- 2.10 trans – 2 – Hexene
- 2.11 4, 4 – Dimethyl – 7, 7 – dichloro – 1 – decene
- 2.12 3 – Ethyl – 2 – methylcyclohexene
- 2.13 3 – Ethyl – 2 – methyl – 1, 3 – butadiene
- 2.14 cis – 3, 4 – Dibromo – 2 – pentene
- 2.15 trans – 1, 6 – Dibromo – 3 – hexene

3. จงเขียนสมการเพื่อแสดงผลิตผลของปฏิกิริยาต่อไปนี้ ถ้าปฏิกิริยานี้ได้มีผลิตผลหลายตัวให้นอกด้วยว่าผลิตผลตัวใดมากกว่าน้อย





4. ຈົດສິນາຍພຽມທີ່ຢູ່ຄວ້ອຍໆ

4.1 ປັກືກິຣີຍາ E1

4.2 ປັກືກິຣີຍາ E2

4.3 Dehydration

4.4 Dehydrohalogenation

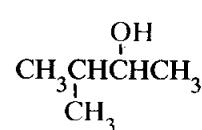
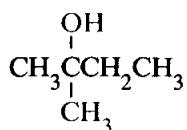
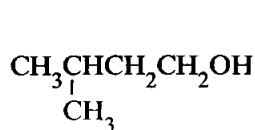
4.5 Conjugated diene

4.6 1, 2 - Hydride shift

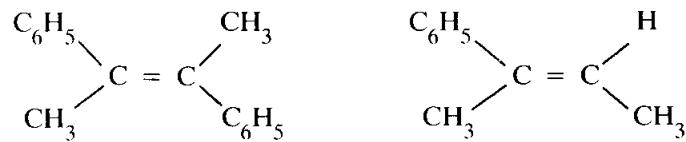
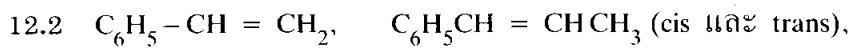
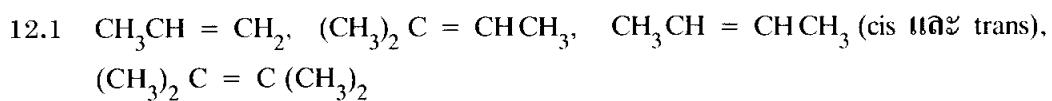
4.7 π - bond

4.8 1, 2 - Alkyl shift

5. จงเขียนสมการปฏิกิริยาของ 1 – methylcyclopentene ทำปฏิกิริยากับวัสดุเจนต์ต่อไปนี้
- | | |
|--|---|
| 5.1 cold H ₂ SO ₄ (conc) | 5.2 H ₂ /Ni, Δ , pressure |
| 5.3 H ₂ O/H ₃ O ⁺ | 5.4 HCl gas |
| 5.5 Br ₂ /CCl ₄ | 5.6 cold KMnO ₄ (aqueous) |
6. จงเขียนสมการปฏิกิริยาการสังเคราะห์ propene จากสารตั้งต้นต่อไปนี้
- | | |
|-----------------------|---------------------------|
| 6.1 Propyl chloride | 6.2 Propyl alcohol |
| 6.3 Isopropyl alcohol | 6.4 1, 2 – Dibromopropane |
7. จงเขียนปฏิกิริยาการสังเคราะห์ cyclopentene จากสารตั้งต้นต่อไปนี้
- | | |
|-----------------------|---------------------------------|
| 7.1 Bromocyclopentane | 7.2 1, 2 – Dichlorocyclopentane |
|-----------------------|---------------------------------|
8. จงอธิบายกฎของมาร์คคอกนิคอฟที่เกี่ยวข้องในกลไกของปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าด้วย อิเล็กโตรไฟฟ์ (Electrophilic addition)
9. จงเขียนปฏิกิริยาการสังเคราะห์อัลกีนต่อไปนี้จากอัลคิලเอไฮด์ตัวที่เหมาะสมและเบส
- | | |
|----------------------------|--------------------------------|
| 9.1 1 – Pentene | 9.2 3 – Methyl – 1 – butene |
| 9.3 1 – Methylcyclopentene | 9.4 2, 3 – Dimethyl-1 – butene |
10. จงหาว่าจะใช้อลกอฮอล์ตัวใดในการสังเคราะห์อัลกีนต่อไปนี้ที่เป็นผลิตผลส่วนใหญ่ ที่เกิดขึ้นโดยใช้ปฏิกิริยาการขัดน้ำ (dehydration)
- | | |
|-------------------------------|-----------------------------|
| 10.1 2 – Methylpropene | 10.2 Cyclohexene |
| 10.3 2, 3 – Dimethyl-2-butene | 10.4 1 – Methylcyclopentene |
11. จงเรียงลำดับอลกอฮอล์ต่อไปนี้ที่มีความง่ายต่อปฏิกิริยาการขัดน้ำโดยมีกรดเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา (acid-catalyzed dehydration) พร้อมทั้งอธิบายเหตุผลประกอบ



12. จงเปรียบเทียบเส้นธารภาพของอัลกีนแต่ละกลุ่มต่อไปนี้



12.3 1 – Butene, 2 – butene

12.4 2, 3 – Dimethyl – 1 – butene, 2, 3 – dimethyl – 2 – butene

12.5 2 – Methyl – 2 – pentene, 4 – methyl – 2 – pentene

12.6 1 – Methyl – 1 – cyclohexene, 3 – methyl – 1 – cyclohexene

12.7 trans – 3 – hexene, 1 – hexene, 2 – methyl – 2 – pentene,
cis – 2 – hexene, 2, 3 – dimethyl – 2 – butene

13. จงเขียนปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารประกอบต่อไปนี้ จากสารตั้งต้นที่กำหนดให้

13.1 Propene มาก propane

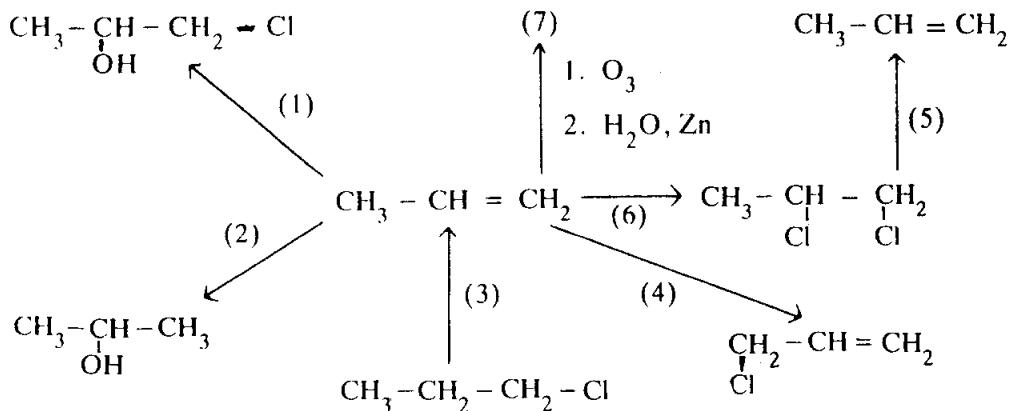
13.2 2 – Bromopropane มาก Propane

13.3 1 – Bromopropane มาก propane

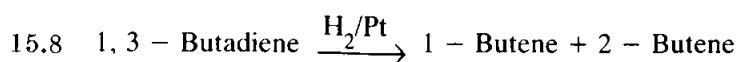
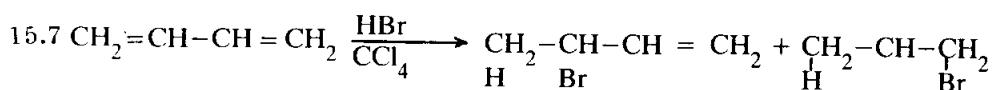
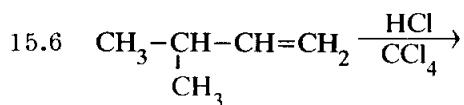
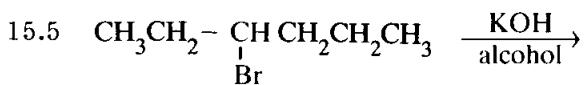
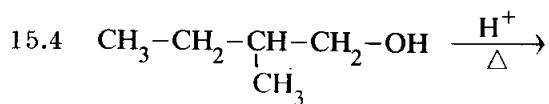
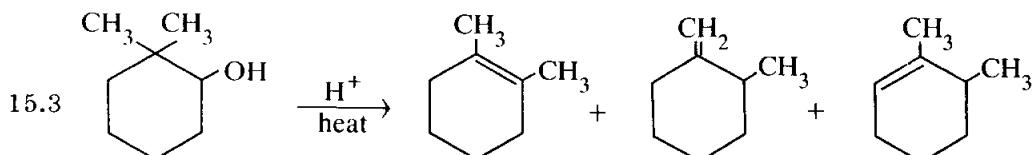
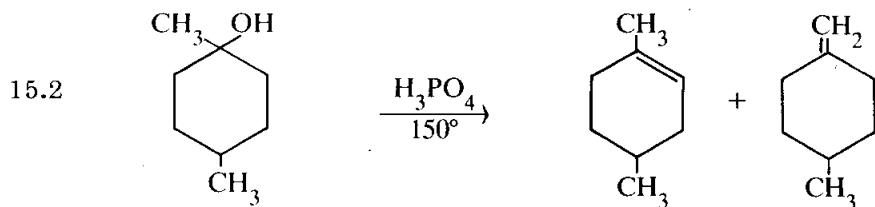
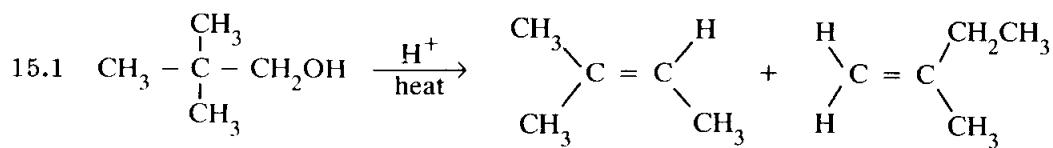
13.4 2 – Methylpropene มาก 2 – methylpropane

13.5 Cyclohexene มาก cyclohexane

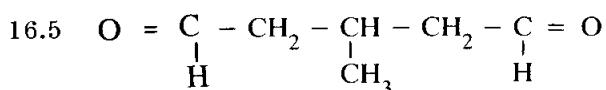
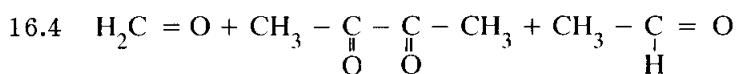
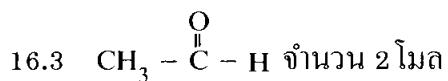
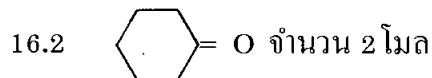
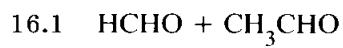
14. ในแผนผังปฏิกิริยาต่อไปนี้ จงเติมรีเอเจนต์หรือผลิตผล (1) – (7) ของปฏิกิริยา



15. ឧងតម្លៃនកតែក្រុក (mechanisms) ទាំងប្រវត្តិរិយាត់ខ្លួន



16. จงหาสูตรโครงสร้างของอัลกีนซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยา ozonolysis แล้วให้ผลิตผลต่อไปนี้



17. จงอธิบายพร้อมทั้งยกตัวอย่าง

17.1 Markovnikov's addition

17.2 Electrophilic addition reaction

17.3 Anti-Markovnikov addition

17.4 Syn-addition

17.5 Anti-addition

17.6 Ozonolysis

17.7 E1, E2