

## บทที่ 6 อัลไคน์

จุดประสงค์ เมื่อศึกษาบทนี้จบแล้ว นักศึกษาควรจะสามารถ

1. เรียกชื่อสารประกอบอัลไคน์ได้ทุกระบบ
2. อธิบายคุณสมบัติทางกายภาพของอัลไคน์ได้
3. แสดงปฏิกิริยาการเตรียมอัลไคน์ต่าง ๆ โดยวิธีการขจัดออกหรือวิธีการแทนที่ได้
4. อธิบายความเป็นกรดของอัลไคน์ และเปรียบเทียบความเป็นกรดกับสารประกอบอื่นได้
5. เขียนสมการปฏิกิริยาการแทนที่ของเทอร์มินัลอัลไคน์ได้
6. ยกตัวอย่างปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าของอัลไคน์ได้
7. นำเอาปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าของอัลไคน์มาใช้เตรียมสารประกอบต่าง ๆ ได้ เช่น อัลเคน อัลคิลไฮไดรด์ อัลคิลไฮด์ คีโตน ฯลฯ
8. เปรียบเทียบปฏิกิริยาที่เหมือนกันและต่างกันระหว่างสารประกอบพวกอัลเคน อัลคีน และอัลไคน์ได้

อัลไคน์เป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะสาม  $C \equiv C$  อยู่ในโมเลกุล จึงเป็นสารประกอบชนิดไม่อิ่มตัว หมู่ฟังก์ชันนัลของอัลไคน์คือ  $-C \equiv C-$

อัลไคน์ที่มีพันธะสาม  $C \equiv C$  ในโมเลกุล 1 แห่ง มีสูตรทั่วไป  $C_nH_{2n-2}$  เมื่อเปรียบเทียบระหว่างอัลเคน อัลคีนและอัลไคน์ที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากัน จะเห็นได้ว่าอัลเคนมีไฮโดรเจนมากกว่าอัลคีน 2 อะตอม และอัลคีนมีไฮโดรเจนมากกว่าอัลไคน์ 2 อะตอม (สูตรทั่วไปของอัลเคน  $C_nH_{2n+2}$  และอัลคีน  $C_nH_{2n}$ )

อัลไคน์ตัวแรกของอนุกรมอัลไคน์ได้แก่อะเซทิลีน (acetylene) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่าอีไธน์ (ethyne) มีสูตรโครงสร้างเป็น  $H-C \equiv C-H$

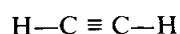
คาร์บอนของพันธะสาม  $C \equiv C$  เป็น  $sp$  - ไฮบริไดซ์คาร์บอนอะตอม พันธะสามประกอบด้วยพันธะซิกมา 1 พันธะ และพันธะไพ 2 พันธะ ดูรายละเอียดการสร้างโมเลกุลของอีไธน์ในหัวข้อที่ 1.7.3.1

## 6.1 การเรียกชื่อ

การเรียกชื่ออัลไคน์มี 3 ระบบ

### 1. ระบบชื่อสามัญ

อัลไคน์ที่เรียกชื่อระบบนี้มีตัวเดียวคือ

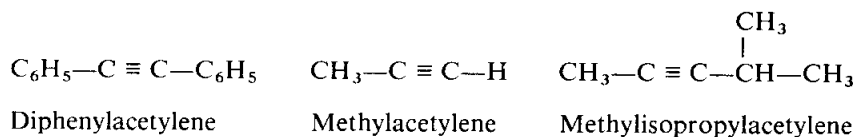


Acetylene

## 2. ระบบชื่ออนุพันธ์

เรียกชื่อเป็นอนุพันธ์ของอะเซทิลีน การเรียกชื่อระบบนี้จึงเรียกว่าระบบอะเซทิลีน (acetylene system) โดยถือว่าไฮโดรเจนของอะเซทิลีนถูกแทนที่ด้วยหมู่อัลคิล ดังนั้นจึงเรียกชื่อเป็น alkylacetylene

ตัวอย่าง



3. ระบบ IUPAC การเรียกชื่ออัลไคน์ตามระบบ IUPAC มีหลักเกณฑ์ดังต่อไปนี้

1. เลือกโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่ยาวที่สุดที่มีพันธะสาม  $\text{C}\equiv\text{C}$  อยู่ด้วยเป็นโซ่หลัก
2. อ่านชื่อหลักเหมือนพวกอัลเคนที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากันในโซ่หลักนั้น แต่เปลี่ยนคำลงท้าย -ane ของอัลเคนเป็น -yne ของอัลไคน์

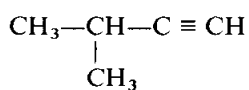
3. กำหนดตำแหน่งคาร์บอนในโซ่หลักโดยให้คาร์บอนของพันธะสามอยู่ปลายทางด้านตัวเลขตำแหน่งน้อย ๆ

4. ถ้ามีโซ่แขนงหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่กับโซ่หลัก ในการกำหนดตำแหน่งให้ถือว่าพันธะสามสำคัญกว่า

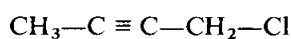
5. ในกรณีที่โซ่หลักมีทั้งพันธะคู่และพันธะสาม ให้กำหนดตำแหน่งพันธะไม่อิ่มตัวเป็นตัวเลขน้อย ๆ แต่ถ้านับตำแหน่งดูแล้วปรากฏว่าตำแหน่งของพันธะคู่ และพันธะสามจากปลายโซ่หลักเท่ากัน ให้ถือว่าพันธะคู่สำคัญกว่าพันธะสาม

6. การอ่านชื่อโซ่หลักที่มีพันธะคู่และพันธะสามให้ใช้คำลงท้ายเป็น -eyne โดยจะต้องเขียนตัวเลขตำแหน่งของพันธะคู่ พันธะสามหรือโซ่แขนงกำกับไว้ด้วย

ตัวอย่าง



3 - Methyl - 1 - butyne



1 - Chloro - 2 - butyne



3, 4 - Dimethyl - 4 - hexen-1-yne

1 - Penten - 4-yne

(ไม่ใช่ 4 - Penten - 1 - yne)

7. อัลไคน์พวกที่มีพันธะสามมากกว่า 1 พันธะ ให้ใช้คำว่า di, tri, tetra ฯลฯ แสดงจำนวนพันธะสามในอัลไคน์นั้น ๆ เช่น ถ้ามีพันธะสามอยู่ 2 พันธะเรียกเป็น alkadiyne ถ้ามี 3 พันธะ เรียกเป็น alkatriyne

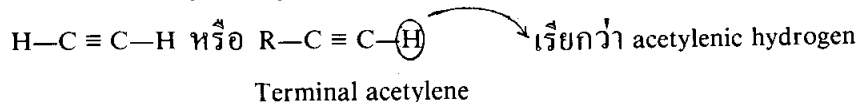
ตัวอย่าง



1, 5 - Hexadiyne

1, 3 - Butadiyne

8. อะเซทิลีนหรือพวกอัลไคน์ที่มีสูตรโครงสร้างเป็น  $\text{R}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$  ซึ่งเหมือนกับว่าอะเซทิลีนที่ไฮโดรเจน 1 อะตอมถูกแทนที่ด้วยหมู่อัลกิลหนึ่งหมู่ อัลไคน์ที่มีโครงสร้างเช่นนี้เรียกว่า terminal acetylene หรือ terminal alkyne ไฮโดรเจนที่เกาะอยู่กับคาร์บอนของพันธะสามเรียกว่า acetylenic hydrogen



แอนไอออนที่เกิดขึ้นเมื่อมีการดึง acetylenic hydrogen ออกไปเรียกว่า alkynide ion หรือ acetylide ion หรือ alkynyl anion คือ  $\text{R}-\text{C} \equiv \text{C} :^-$

## 6.2 คุณสมบัติทางกายภาพของอัลไคน์

อัลไคน์เป็นสารประกอบชนิดไม่มีขั้ว คุณสมบัติทางกายภาพของอัลไคน์จะคล้ายกับของอัลเคนและอัลคีนที่มีโครงสร้างเหมือนกัน อัลไคน์ไม่ละลายในน้ำแต่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดไม่มีขั้ว อัลไคน์ที่มีจำนวนคาร์บอนน้อย ๆ จะมีสถานะเป็นก๊าซซึ่งมีจุดเดือดสูงกว่าของอัลคีนที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากัน พวก terminal alkyne จะมีจุดเดือดต่ำกว่าอัลไคน์ที่เป็นไอโซเมอร์ ดูจากตารางที่ 6.1 ซึ่งแสดงคุณสมบัติทางกายภาพของอัลไคน์บางตัว จะเห็นได้ว่าค่าจุดเดือดขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลของอัลไคน์เช่นกัน

ตารางที่ 6.1  
ค่าคงตัวกายภาพของอัลไคน์บางตัว

ชื่ออัลไคน์	สูตรโครงสร้าง	จุดหลอมเหลว °C	จุดเดือด °C	ความหนาแน่น ที่ 20° กรัม/ซม. <sup>3</sup>
Ethyne (acetylene)	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	-82 <sup>1*</sup>	-84 <sup>2*</sup>	0.618
Propyne	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	-103	-23	0.617
1 - Butyne	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	-122	8	0.668
2 - Butyne	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-32	27	0.694
1 - Pentyne	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	-90	39	0.695
2 - Pentyne	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-101	56	0.713
1 - Hexyne	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	-132	71	0.720
2 - Hexyne	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-88	84	0.731
3 - Hexyne	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-105	81	0.726
1 - Heptyne	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-\text{C}\equiv\text{CH}$	-81	100	0.733
1 - Octyne	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{C}\equiv\text{CH}$	-80	125	0.748
1 - Nonyne	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6-\text{C}\equiv\text{CH}$	-65	161	0.763
1 - Decyne	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{C}\equiv\text{CH}$	-44	174	0.770

1\* ลดความดัน 2\* อุณหภูมิที่เกิดการระเหิด (sublimation temperature)

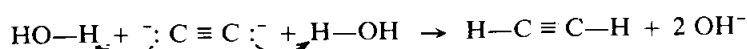
### 6.3 การเตรียมอัลไคน์

#### 1. การเตรียมอะเซทิลีน

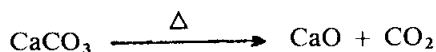
1.1 อะเซทิลีนเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมคาร์ไบด์ (calcium carbide) กับน้ำ



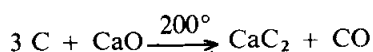
คาร์ไบด์ไอออน (carbide ion) ของแคลเซียมคาร์ไบด์เป็นไดคาร์เบนไอออน (dicarbanion) ซึ่งสามารถดึงโปรตอนจากน้ำ



แคลเซียมคาร์ไบด์เตรียมได้จาก

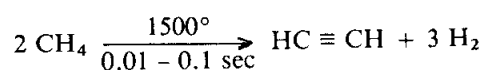


Lime stone



Coke

1.2 ในอุตสาหกรรม อะเซทิลีนเตรียมจากมีเทนซึ่งได้จากก๊าซธรรมชาติ โดยวิธีการให้ความร้อนสูง ๆ ในระยะเวลาที่สั้นมาก ๆ (ประมาณ 0.01-0.1 วินาที)



อะเซทิลีนมีสถานะเป็นก๊าซ สามารถละลายได้ในอะซิโตน การบรรจุอะเซทิลีนในถังก๊าซจึงต้องใส่อะซิโตนลงไป ก๊าซอะเซทิลีนสามารถละลายได้ในน้ำที่อุณหภูมิ 25° และความดัน 1 บรรยากาศ ความเข้มข้นของอะเซทิลีนในน้ำเป็น 0.05 โมลาร์ (0.13 กรัม อะเซทิลีนละลายในน้ำ 100 ซม.<sup>3</sup>)

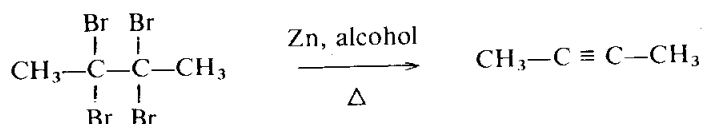
อะเซทิลีนเป็นสารตัวสำคัญที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ เช่น ใช้เตรียมอัลคีนและไดอินตัวที่ใช้สังเคราะห์โพลีเมอร์ต่าง ๆ เช่น พลาสติก ยางเทียม ฯลฯ

## 2. การเตรียมอัลคีนจากปฏิกิริยาการขจัดออก (Elimination reaction)

2.1 ปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนเฮไลด์ออกจากไดเฮไลด์ (Dehydrohalogenation of dihalides) เป็นปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนเฮไลด์จำนวน 2 โมเลกุลออกจากไดเฮไลด์ชนิด geminal dihalide ซึ่งมีเฮโลเจน 2 อะตอมเกาะอยู่ที่คาร์บอนตัวเดียวกัน หรือชนิด vicinal dihalide ซึ่งมีเฮโลเจน 2 อะตอมเกาะอยู่ที่คาร์บอนที่อยู่ติดกัน



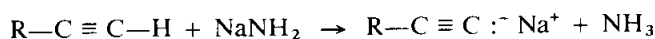
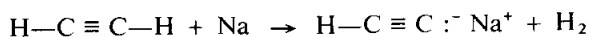
ตัวอย่าง



2, 2, 3, 3 - Tetrabromobutane

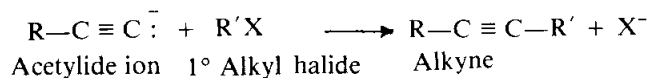
2 - Butyne

3. เตรียมจากปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction) พวกร terminal alkyne ทำปฏิกิริยากับโซเดียมหรือโซดาไมด์จะได้โซเดียมอะเซทไนด์ (sodium acetylide)



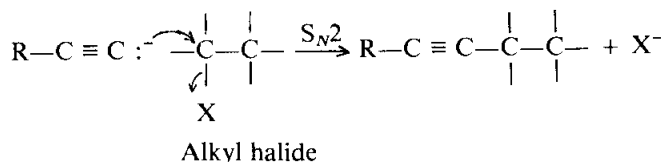
Terminal alkyne    Sodamide    Sodium acetylide

เมื่อโซเดียมอะเซทไนด์ทำปฏิกิริยากับอัลคิลเฮไลด์ อะเซทไนด์ไอออน ซึ่งเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่ดีจะเข้าไปแทนที่เฮโลเจนของอัลคิลเฮไลด์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S<sub>N</sub>2 (ดูรายละเอียด S<sub>N</sub>2 จากหัวข้อที่ 8.6 ข้อที่ 4.1)

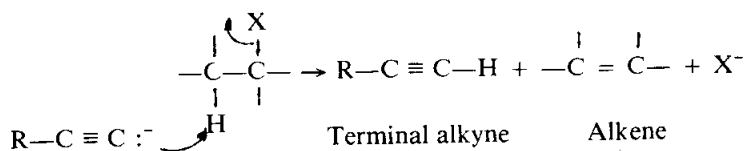


อัลคิลที่เกิดขึ้นใหม่นี้จะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น สำหรับอัลคิลเฮไลด์ที่ใช้จะต้องใช้ 1° อัลคิลเฮไลด์จึงจะได้ผลดี

ปฏิกิริยาการแทนที่ที่เกิดขึ้นมีกลไกแบบ S<sub>N</sub>2 ดังนี้

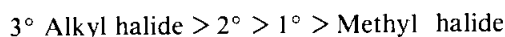


เนื่องด้วยอะเซทไนด์ไอออนเป็นเบสแก่ ดังนั้นจึงสามารถเกิดปฏิกิริยาขจัดออกได้ โดยที่เบสนี้จะดึงโปรตอนที่ β - คาร์บอน ซึ่งกลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบ E2

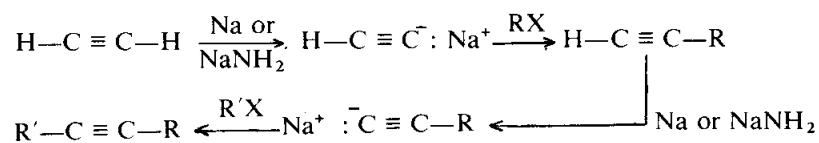




ในปฏิกิริยาการขจัดออกของพวกอัลคิลเฮไลด์ เมื่อลำดับความว่องไวของอัลคิลเฮไลด์ในการเกิดปฏิกิริยาจากมากไปหาน้อย จะเป็นดังนี้



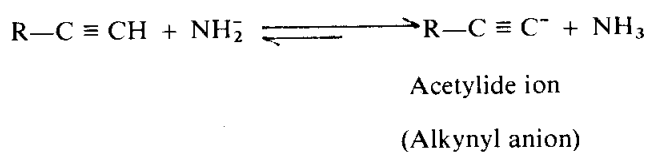
ในเมื่ออะเซทิลไนด์ไอออนสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาขจัดออกได้เช่นนี้ ฉะนั้นถ้าต้องการให้ปฏิกิริยาการแทนที่ได้ผลดีจึงควรเลือกใช้  $1^\circ$  อัลคิลเฮไลด์หรือเมทิลเฮไลด์  
ตัวอย่าง



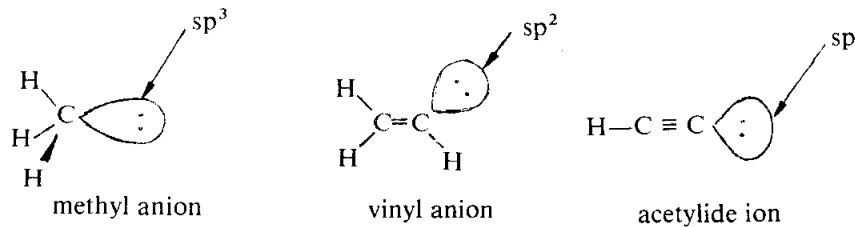
RX และ R'X เป็น  $1^\circ$  อัลคิลเฮไลด์หรือเมทิลเฮไลด์

#### 6.4 ความเป็นกรดของอัลไคน์ (Acidity of Alkyne)

ไฮโดรเจนของ terminal alkyne มีความเป็นกรด อะเซทิลไนด์มีค่า  $pK_a \approx 25$  ซึ่งมีความเป็นกรदन้อยกว่าน้ำ ( $pK_a$  15.7) หรือแอลกอฮอล์ ( $pK_a$  16 - 19) แต่อย่างไรก็ตามก็มีความเป็นกรดมากกว่าแอมโมเนีย ( $pK_a$  35) ดังนั้นเอไมด์ไอออน (amide ion) ในแอมโมเนียเหลวกับอัลไคน์ จะเกิดคาร์เบนไอออนคืออะเซทิลไนด์ไอออนได้

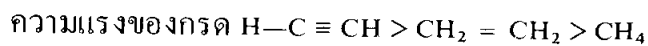
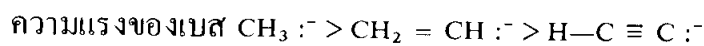


พวกอัลคีนเช่น เอทิลีน ( $pK_a$  44) และพวกอัลเคนเช่น มีเทน ( $pK_a$  50) แทบจะไม่เกิดปฏิกิริยานี้ได้ จากค่า  $pK_a$  นี้สามารถเปรียบเทียบเสถียรภาพของคาร์เบนไอออนทั้งสามนี้ได้คือ ระหว่าง  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^-$ ,  $\text{CH}_2 = \text{CH}^-$ ,  $\text{CH}_3^-$  จะเป็นดังนี้  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^- > \text{CH}_2 = \text{CH}^- > \text{CH}_3^-$  ซึ่งความแตกต่างของเสถียรภาพอธิบายโดยอาศัยการพิจารณาลักษณะของออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่



จะเห็นได้ว่าเมทิลแอนไอออนมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวใน  $sp^3$  - ออร์บิทัล ( $\frac{1}{4} s$  และ  $\frac{3}{4} p$ ) ไวนิลแอนไอออนมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวใน  $sp^2$  - ออร์บิทัล ( $\frac{1}{3} s$  และ  $\frac{2}{3} p$ ) ส่วนอะเซทิลไนด์ไอออนมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่ใน  $sp$  - ออร์บิทัล ( $\frac{1}{2} s$  และ  $\frac{1}{2} p$ )

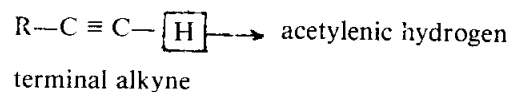
อิเล็กตรอนใน  $s$  - ออร์บิทัลจะอยู่ใกล้นิวเคลียสมากกว่า  $p$  - ออร์บิทัล  $s$  - อิเล็กตรอนจะมีพลังงานต่ำกว่า  $p$  - อิเล็กตรอนและเสถียรมากกว่า  $p$  - อิเล็กตรอน ดังนั้นในไฮบริดออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่นั้นถ้ายังมี  $s$  - ออร์บิทัลอยู่มากจะทำให้อิเล็กตรอนคู่ นั้นมีความเป็นเบสน้อย (ไม่ยอมรับโปรตอน) เมื่อเปรียบเทียบความแรงของเบสและของกรดจะเป็นดังนี้



ดังนั้น terminal alkyne จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาที่แสดงความเป็นกรดได้หลายปฏิกิริยา

## 6.5 ปฏิกิริยาของอัลไคน์

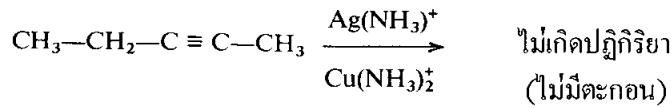
### 1. ปฏิกิริยาแสดงความเป็นกรดของ Terminal alkyne



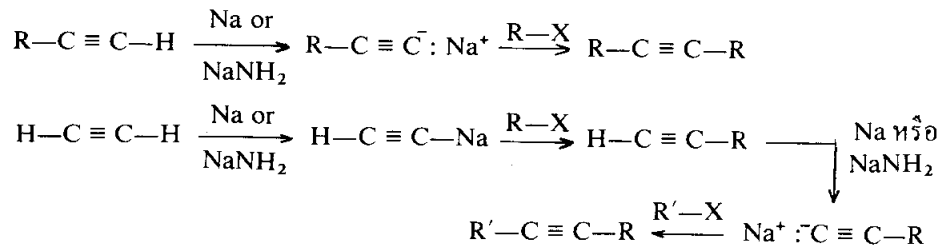
อะเซทิลนิกไฮโดรเจนของ terminal alkyne มีความเป็นกรดมากกว่าไฮโดรเจนของอัลเคนและของอัลคีน

1.1 พวก terminal alkyne สามารถทำปฏิกิริยากับโลหะโซเดียมเกิดก๊าซไฮโดรเจนและโซเดียมอะเซทิลไนด์ซึ่งเป็นเกลือ เช่น





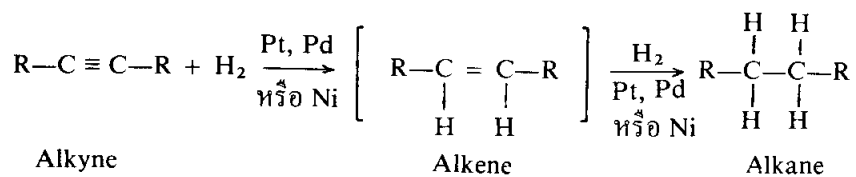
2. ปฏิกิริยาการแทนที่ของ terminal alkyne ได้กล่าวมาแล้วในวิธีเตรียมอัลไคน์ในหัวข้อที่ 6.3 ข้อที่ 3 ซึ่งเป็นวิธีเตรียมอัลไคน์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นจาก terminal alkyne โดยที่เกลือของ terminal alkyne ทำปฏิกิริยากับ 1° อัลคิลเฮไลด์ จะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S<sub>N</sub>2 เช่น



3. ปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าของอัลไคน์ ปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าที่พันธะสาม C ≡ C ของอัลไคน์ จะเกิดในลักษณะเดียวกับในปฏิกิริยาของอัลคีน

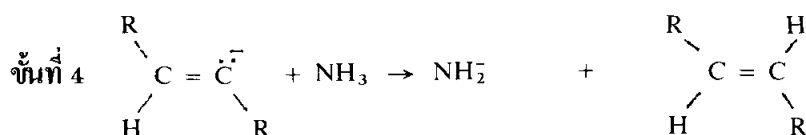
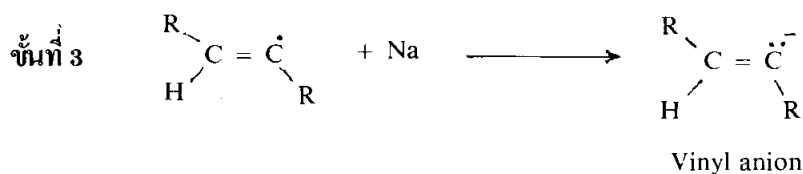
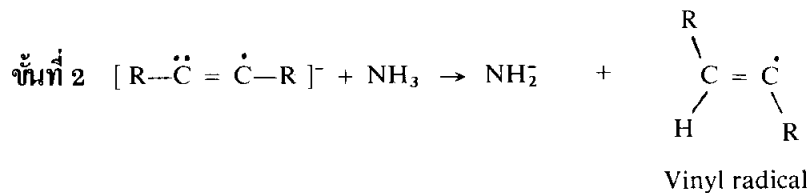
3.1 ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจน (Hydrogenation)

3.1.1 ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนเข้าไปในอัลไคน์นี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหมือนกับในอัลคีน คือโลหะแพลตินัม พาลาเดียม หรือนิกเกิล จะใช้ไฮโดรเจน 2 โมเลกุลเกิดอัลเคนดังสมการ



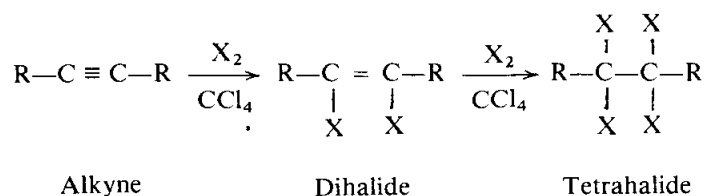
ปฏิกิริยานี้เกิดแบบ syn - addition ซึ่งอธิบายได้เช่นเดียวกับปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนในอัลคีน โดยมีโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังได้กล่าวแล้วในปฏิกิริยาของอัลคีนหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.5





ในขั้นที่ 3 อาจเกิดชิสได้ แต่จะเป็นทรานส์ได้ดีกว่า เพราะไม่มี steric strain (non-bonded interaction)

3.2 ปฏิกริยาการเพิ่มเฮโลเจน (Halogenation) เป็นปฏิกริยาการเพิ่มเฮโลเจนแก่อัลไคน์ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเตตระเฮไลด์ กลไกปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเหมือนกับอัลคีนดังได้กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.6 ต่างกันที่ว่ามีการเพิ่มเฮโลเจนเข้าไป 2 โมเลกุล ดังสมการ

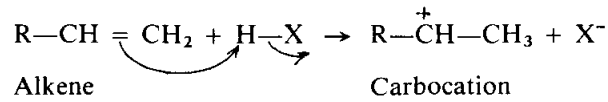
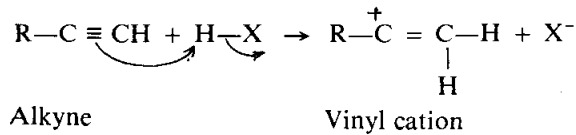


$X_2$  คือ  $Cl_2, Br_2$

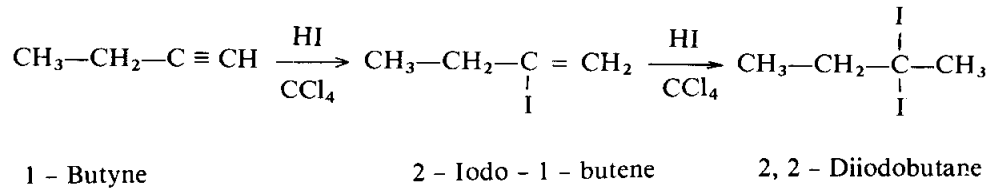
ในกรณีที่เป็นกรเพิ่มโบรมีนนั้น ในขั้นที่เกิดไดเฮไลด์นั้นไดเฮไลด์ที่ได้จะเป็นทรานส์ไอโซเมอร์เป็นส่วนใหญ่ เพราะปฏิกริยาเกิดแบบ anti-addition โดยเกิดผ่านอินเตอร์มีเดียตคือโบรมเนียมไอออน

ตัวอย่าง



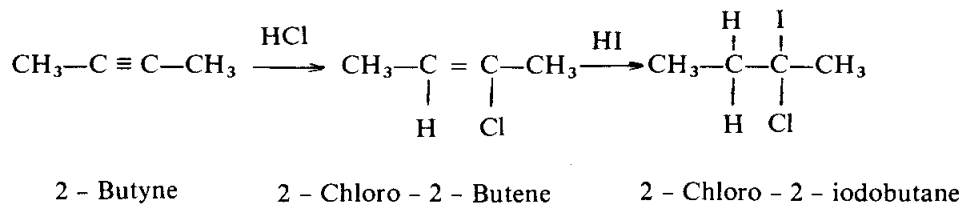


ตัวอย่าง



อาจจะใช้ไฮโดรเจนเฮไลด์ที่ไม่เหมือนกันในแต่ละขั้นได้

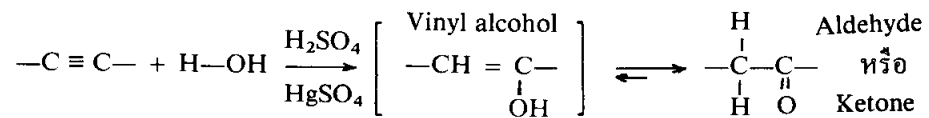
ตัวอย่าง



3.4 ปฏิกริยาการเพิ่มน้ำ (Hydration) ปฏิกริยาการเพิ่มน้ำของอัลไคน์จะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกริยาที่แรงขึ้นคือใช้กรดซัลฟูริกและเมอคิวริกซัลเฟต ซึ่งในอัลคีนใช้กรดซัลฟูริกอย่างเดียว

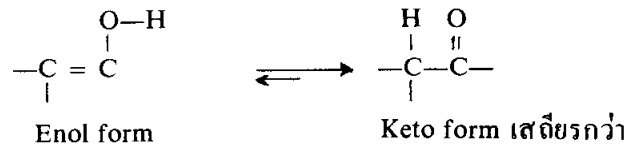
เป็นปฏิกริยาเพิ่มน้ำเพียง 1 โมเลกุลเท่านั้นได้พวกไวน์แอลกอฮอล์ที่ไม่ค่อยเสถียรและโครงสร้างเป็นแบบ enol form ซึ่งเกิดทอโทเมโรเซชัน (tautomerization ดูหัวข้อที่ 2.8) เป็น keto form ดังนั้นผลิตภัณฑ์จะได้เป็นอัลดีไฮด์หรือคีโตน

สมการทั่วไปเป็นดังนี้



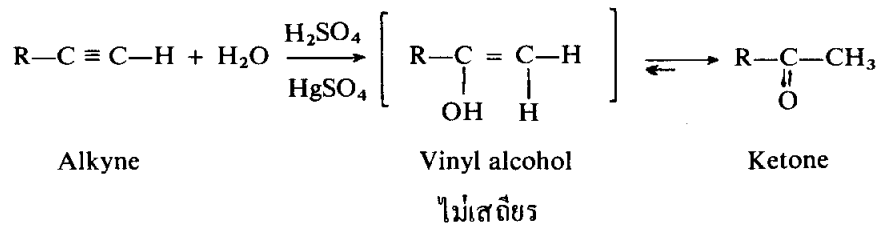


ไวนิลแอลกอฮอล์ที่ได้จากปฏิกิริยาขั้นแรกนั้นไม่เสถียรจะเกิดทอโรโทเมโรเซชัน โดยมีการย้ายที่ของโปรตอน  $H^+$  จากหมู่ไฮดรอกซิล ( $-OH$ ) ไปที่คาร์บอนของพันธะคู่ที่อยู่ติดกันนั้น ซึ่งมักจะเกิดขึ้นเมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

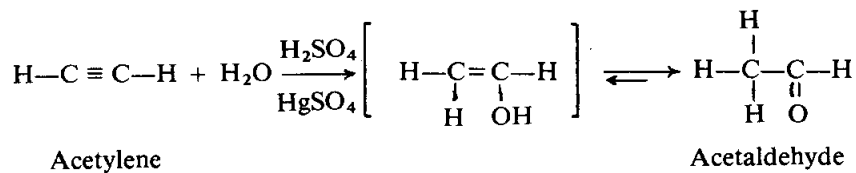


เรียกว่า keto - enol tautomerization

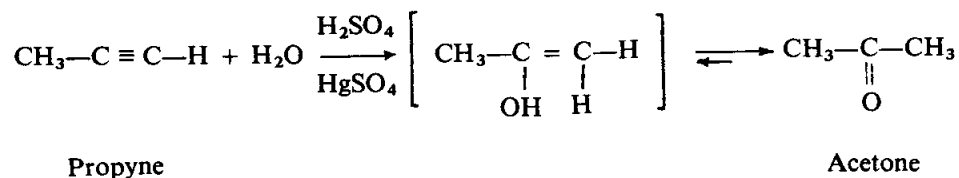
ปฏิกิริยาการเพิ่มน้ำในอัลไคน์เป็นปฏิกิริยา electrophilic addition และไปตามกฎของมาร์คอฟนิกอฟเช่นกัน



ถ้าเริ่มต้นจากอะเซทิลีนจะได้ผลิตผลเป็น acetaldehyde ซึ่งเป็นวิธีเตรียม acetaldehyde ในอุตสาหกรรม

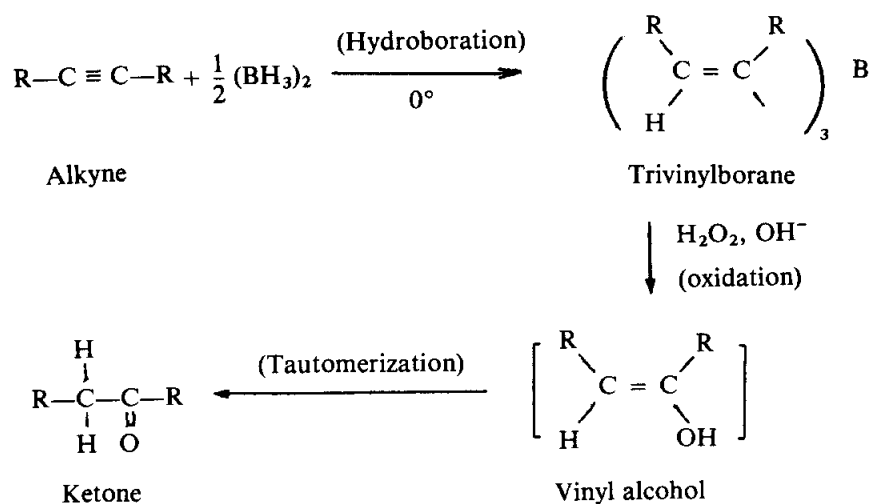


ถ้าใช้อัลไคน์ที่สูงกว่านี้คือ ที่มีคาร์บอนตั้งแต่ 3 อะตอมขึ้นไป ผลิตผลที่ได้จะเป็น คีโตน ดังนั้นวิธีนี้จึงเป็นวิธีเตรียมคีโตนจากอัลไคน์ที่ได้ผลดี ตัวอย่าง

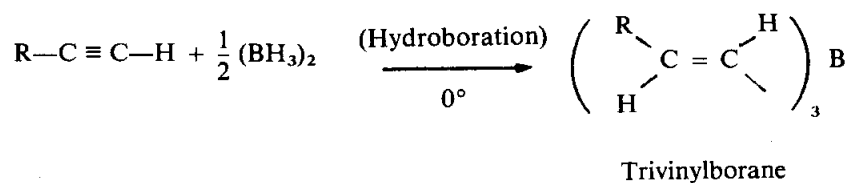


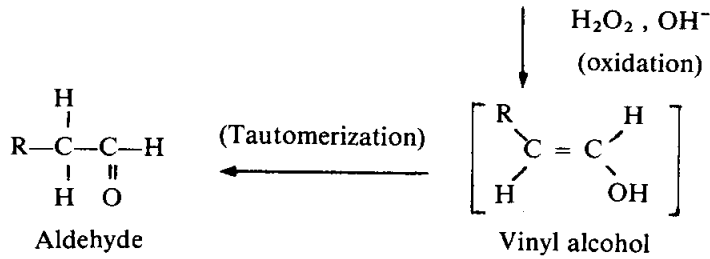
### 3.5 ปฏิกิริยา Hydroboration

3.5.1 อัลไคน์ทำปฏิกิริยากับไดโบเรน (BH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ที่ 0° จะได้ไตรอัลคีนีลโบรอน (trialkynyl boron) หรือที่เรียกว่าไตรไวนีลโบรอน (trivinylborane) ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยาต่อไปกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะถูกออกซิไดส์ได้ไวนีล-แอลกอฮอล์ซึ่งเกิดโทเมอร์ไรเซชันได้เป็นอัลดีไฮด์หรือคีโตน เช่น เริ่มต้นจากอัลไคน์ที่ไม่ใช่ Terminal alkyne จะได้คีโตนดังสมการ



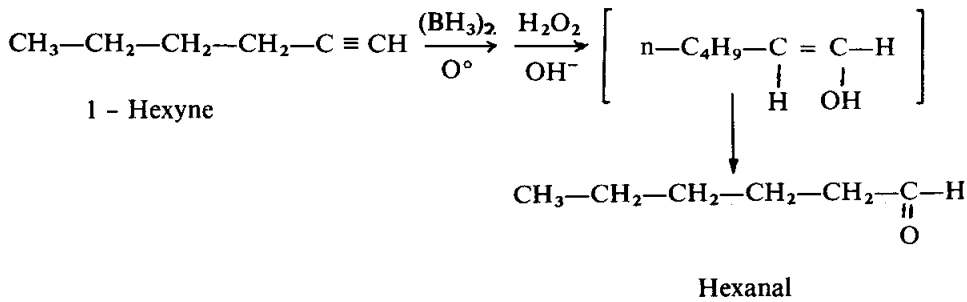
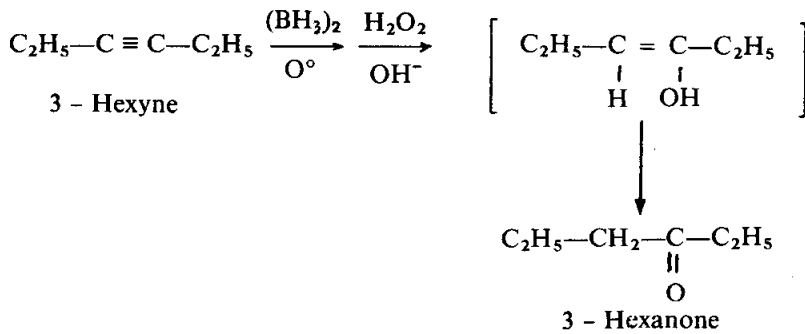
ถ้าเริ่มต้นจาก terminal alkyne จะได้อัลดีไฮด์ ดังสมการ





ปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชันในขั้นแรกนั้นจะเป็น syn - addition และเป็น anti - Markovnikov addition ซึ่งเหมือนกับของอัลคีนดังกล่าวแล้วในหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.13

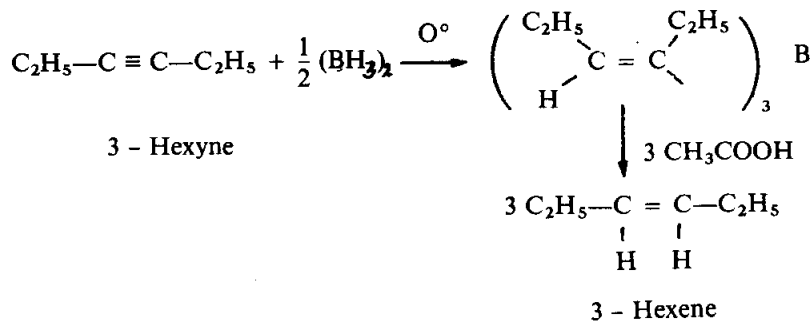
ตัวอย่าง



ดังนั้น ปฏิกิริยานี้จึงเป็นวิธีเตรียมอัลดีไฮด์และคีโตนจากอัลไคน์

3.5.2 ถ้าใช้อัลไคน์ทำปฏิกิริยากับไดบอเรนจะได้ไตรไวน์ลบอเรน ซึ่งถ้าทำปฏิกิริยาต่อไปกับกรดคาร์บอกซิลิก จะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่โบรอนด้วยไฮโดรเจนของกรดนั้นได้อัลคีน

ตัวอย่าง



ดังนั้นปฏิกิริยานี้จึงเป็นวิธีเตรียมอัลคีนจากอัลไคน์ได้

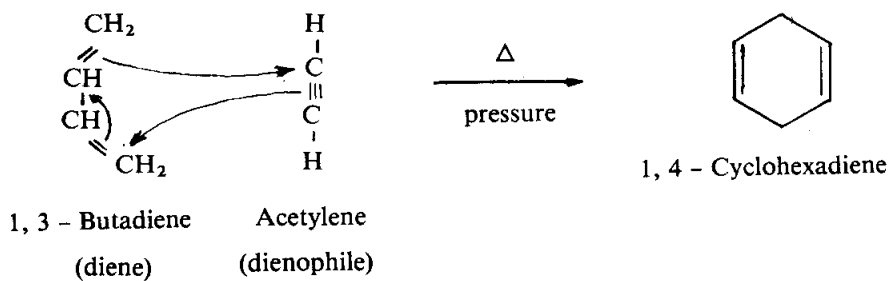
3.8 ปฏิกิริยาดiels-อัลเดอร์ (Diels - Alder reaction) เป็นปฏิกิริยาระหว่างไดอีนและไดอีนไฟล์ เรียกว่า cycloaddition reaction และเกิดปฏิกิริยาแบบ 1, 4 - addition

ปฏิกิริยาดiels-อัลเดอร์ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 5.7 ข้อที่ 4 และหัวข้อที่ 4.8.2

ข้อที่ 4.1

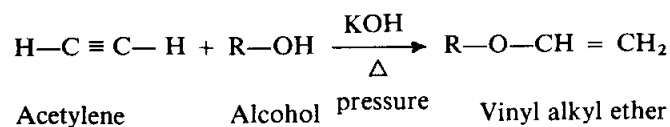
ในที่นี้อัลไคน์ทำหน้าที่เป็นไดอีนไฟล์

ตัวอย่าง



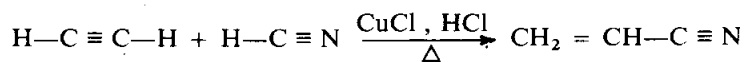
3.7 ปฏิกิริยาการเพิ่มแอลกอฮอล์เข้าในโมเลกุล อัลไคน์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โดยมีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูงจะได้พวกอีเธอร์

ตัวอย่าง



ไวน์ลือเซอร์ที่เกิดขึ้นนี้ว่องไวต่อปฏิกิริยาการเกิดโพลีเมอร์เป็นอย่างมาก

3.8 ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนไซยาไนด์ อัลไคน์ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไซยาไนด์ โดยมีไฮโดรเจนคลอไรด์และคิวปรัสคลอไรด์อยู่ด้วยจะได้พวกไวน์ลไซยาไนด์ ตัวอย่าง



Acetylene

Hydrogen

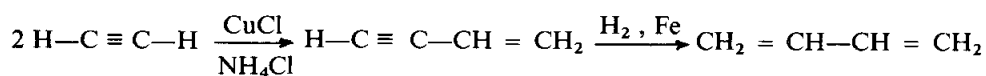
Acrylonitrile

cyanide

(vinyl cyanide)

acrylonitrile นี้ใช้ในการเตรียม orlon ดังกล่าวแล้วในหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.9

3.9 ปฏิกิริยาการรวมตัวเป็นสองเท่าของอะเซทิลีน (Dimerization of acetylene) เมื่อผ่านก๊าซอะเซทิลีนลงไปนในสารละลายของคิวปรัสคลอไรด์และแอมโมเนียมคลอไรด์จะได้ไวน์ลอะเซทิลีน ซึ่งเลือกใช้ตัวเร่งที่เหมาะสมในการเพิ่มไฮโดรเจนเข้าไปในโมเลกุลจะได้ 1, 3 - butadiene ดูหัวข้อที่ 5.6 ข้อที่ 3



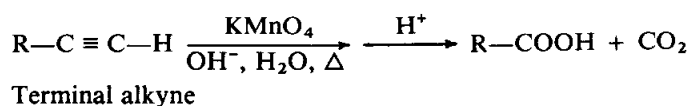
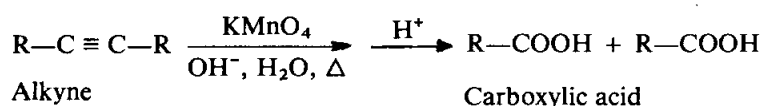
Acetylene

1 - Buten - 3 - yne

1, 3 - Butadiene

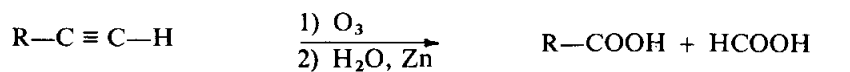
#### 4. ปฏิกิริยาการแตกหัก (Cleavage reaction)

4.1 อัลไคน์ทำปฏิกิริยากับสารละลายโปแตสเซียมเปอร์แมงกานेटในด่างจะถูกออกซิไดส์และเกิดการแตกหักพันธะ  $\text{C}\equiv\text{C}$  ได้กรดคาร์บอกซิลิกสองโมเลกุล และถ้าเป็น terminal alkyne จะได้กรดคาร์บอกซิลิก 1 โมเลกุลและคาร์บอนไดออกไซด์หนึ่งโมเลกุล ดังสมการ



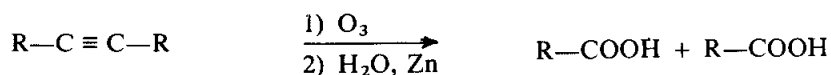
จะเห็นได้ว่าเกิดปฏิกิริยาได้เช่นเดียวกับอัลคีนเพียงแต่ผลิตภัณฑ์ได้อาจจะต่างกัน (ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 3.2)

4.2 อัลไคน์สามารถเกิดปฏิกิริยาแตกหักด้วยโอโซน (ozonolysis) ได้เช่นเดียวกับอัลคีน (ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 3.1) โดยที่จะมีการแตกหักที่พันธะสาม  $C \equiv C$  ได้กรดคาร์บอกซิลิก 2 โมเลกุล ซึ่งถ้าเป็น terminal alkyne จะได้กรดคาร์บอกซิลิก 1 โมเลกุลและกรดฟอร์มิก (formic acid) 1 โมเลกุล ดังสมการ



Terminal alkyne

Carboxylic acid    Formic acid



Alkyne

Carboxylic acid

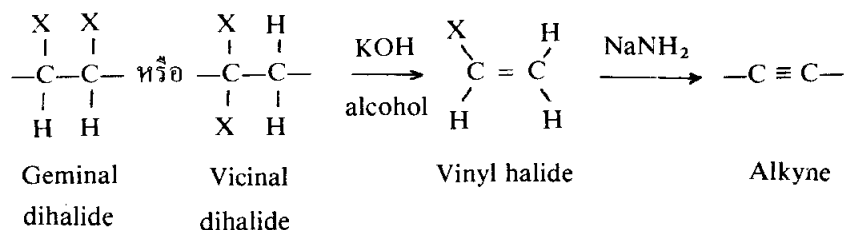
เมื่อเปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ที่ได้ระหว่างปฏิกิริยาของอัลไคน์และอัลคีนจะเห็นได้ว่าแตกต่างกัน ปฏิกิริยานี้ อัลคีนจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลดีไฮด์หรือคีโตน แต่อัลไคน์จะได้กรดคาร์บอกซิลิก

## สรุปเนื้อหาสาระสำคัญ

1. อัลไคน์เป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะสาม  $C \equiv C$  อยู่ในโมเลกุล หมู่ฟังก์ชันหลักของอัลไคน์คือ  $-C \equiv C-$  ถ้ามีพันธะสาม  $C \equiv C$  หนึ่งแห่งจะมีสูตรทั่วไป  $C_nH_{2n-2}$  คาร์บอนของพันธะสาม  $C \equiv C$  เป็น  $sp$  - ไฮบริไดซ์คาร์บอนอะตอม
2. การเรียกชื่ออัลไคน์มี 3 ระบบ (ดูหัวข้อที่ 6.1)
  1. ระบบชื่อสามัญ เรียกอัลไคน์ตัวเดียวเท่านั้นคือ acetylene
  2. ระบบชื่ออนุพันธ์ เรียกเป็น alkylacetylene คือเรียกอนุพันธ์ของอะเซทิลีน
  3. ระบบ IUPAC ชื่อหลักเรียกเหมือนอัลเคนที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากัน แต่เปลี่ยนคำลงท้ายจาก -ane เป็น -yne
4. Terminal alkyne เป็นอัลไคน์ที่สูตรโครงสร้างนั้นมีพันธะสาม  $C \equiv C$  อยู่ปลายโซ่หลัก คือมีสูตรโครงสร้าง  $R-C \equiv C-H$  หรือ  $H-C \equiv C-H$  พวก terminal alkyne นี้ อาจเรียกว่า terminal acetylene ก็ได้  
 $R-C \equiv C^-$ : เรียกว่า alkynide ion หรือ acetylide ion หรือ alkynyl anion
5. คุณสมบัติทางกายภาพของอัลไคน์จะคล้ายกับของอัลเคนและอัลกินที่มีโครงสร้างเหมือนกัน อัลไคน์ไม่ละลายในน้ำแต่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดไม่มีขั้ว อัลไคน์ที่มีจำนวนคาร์บอนต่ำ ๆ จะมีสถานะเป็นก๊าซ พวก terminal alkyne จะมีจุดเดือดต่ำกว่าอัลไคน์ที่เป็นไอโซเมอร์ ค่าจุดเดือดของอัลไคน์เพิ่มขึ้นเมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น
6. อะเซทิลีนมีสถานะเป็นก๊าซ ละลายได้ในอะซิโตน ละลายได้ในน้ำ ใช้เป็นตัวตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ การเตรียมอะเซทิลีนมี 2 วิธีคือ
  1.  $CaC_2 + H_2O \rightarrow HC \equiv CH + Ca(OH)_2$
  2. เตรียมในอุตสาหกรรม  $2 CH_4 \xrightarrow[0.01 - 0.1 \text{ sec}]{1500^\circ} H-C \equiv C-H + 3 H_2$
7. การเตรียมอัลไคน์อื่น ๆ

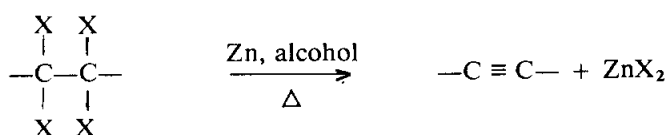
1. จากปฏิกิริยาการขจัดออก (Elimination reaction)

1.1 ขจัดไฮโดรเจนเฮไลด์จากไดไฮไลด์ (ดูหัวข้อที่ 6.3 ข้อที่ 2.1)

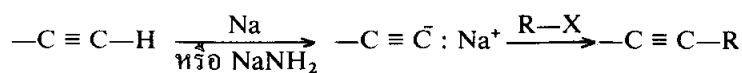


ในขั้นที่ 2 จะต้องใช้เบสแรงเพราะการขจัดไฮโดรเจนเฮไลด์จากไวนิลเฮไลด์ยาก

1.2 ขจัดเฮไลเจนจากเตตระเฮไลด์ (ดูหัวข้อที่ 6.3 ข้อที่ 2.2)



2. จากปฏิกิริยาของไซเดียมอะเซทิลไลด์กับอัลคิลเฮไลด์ โดยที่ไซเดียมอะเซทิลไลด์เตรียมจากปฏิกิริยาของ terminal alkyne กับไซเดียมหรือโซดาไมด์ ปฏิกิริยาได้อัลไคน์ที่โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้น



Terminal alkyne

Alkyne

อัลคิลเฮไลด์ที่ใช้ต้องเป็น 1° อัลคิลเฮไลด์เท่านั้น ปฏิกิริยาเป็นแบบ S<sub>N</sub>2

ไม่ควรใช้ 2° หรือ 3° อัลคิลเฮไลด์เพราะอะเซทิลไลด์ไอออนเป็นเบสแก่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาขจัดไฮโดรเจนเฮไลด์ออกจากอัลคิลเฮไลด์แบบ E2 ได้ (ดูหัวข้อที่ 6.3 ข้อที่ 3)

8. ไฮโดรเจนของ terminal alkyne มีความเป็นกรด เมื่อเปรียบเทียบกับอัลเคนและอัลคีนจะเป็นดังนี้

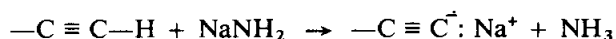
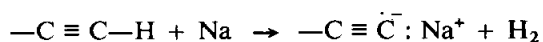
ความแรงของกรด  $-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H} > -\overset{|}{\text{C}} = \overset{|}{\text{C}}-\text{H} > -\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$  ดูรายละเอียดในหัวข้อที่ 6.4



## 9. ปฏิกิริยาของอัลไคน์

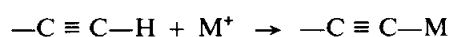
### 1. ปฏิกิริยาแสดงความเป็นกรดของ terminal alkyne

#### 1.1 ทำปฏิกิริยากับโลหะอัลคาไล (alkali metal) (ดูหัวข้อที่ 1.1-1.2)



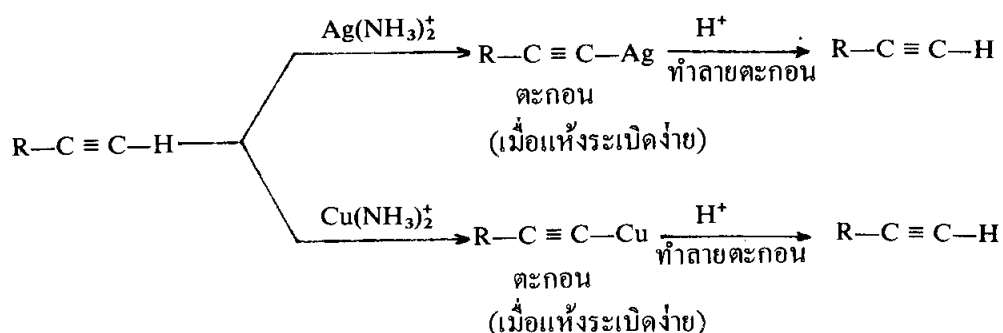
Sodamide      Sodium acetylide

#### 1.2 ทำปฏิกิริยากับโลหะหนัก (ดูหัวข้อที่ 6.5 ข้อ 1.3)



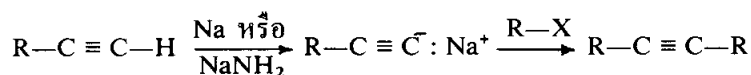
M<sup>+</sup> ได้แก่ Ag<sup>+</sup> จาก Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>

Cu<sup>+</sup> จาก Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>



ปฏิกิริยานี้ใช้ทดสอบได้ว่าอัลไคน์นั้นเป็น terminal alkyne หรือไม่

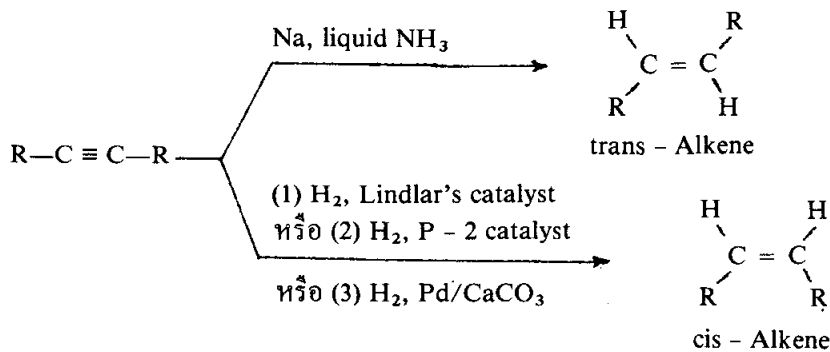
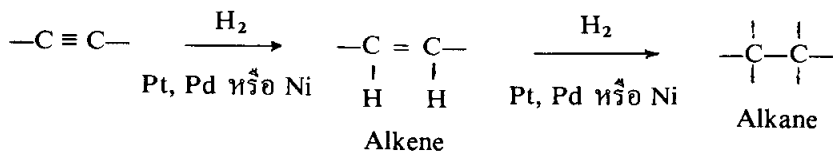
2. ปฏิกิริยาการแทนที่ของ terminal alkyne โดยที่เกลือของ terminal alkyne ทำปฏิกิริยากับ 1° อัลคิลเฮไลด์จะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S<sub>N</sub>2 ได้อัลไคน์ที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้น



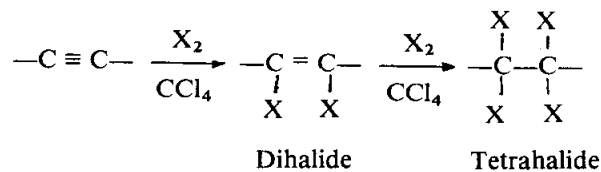
### 3. ปฏิกิริยาการเพิ่มเข้า

#### 3.1 การเพิ่มไฮโดรเจน (ดูหัวข้อที่ 6.5 ข้อที่ 3.1)

จะได้ผลิตภัณฑ์อย่างไรขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา



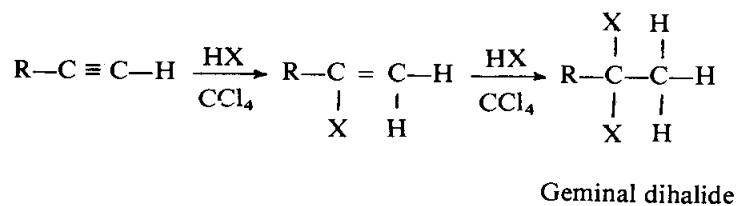
### 3.2 การเพิ่มเฮโลเจน (ดูหัวข้อที่ 6.5 ข้อที่ 3.2)



X<sub>2</sub> ได้แก่ Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>

ปฏิกิริยาส่วนใหญ่เป็น anti - addition

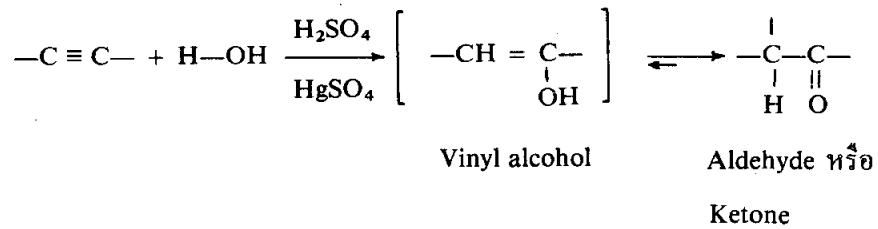
### 3.3 การเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลด์ (ดูหัวข้อที่ 6.5 ข้อที่ 3.3)



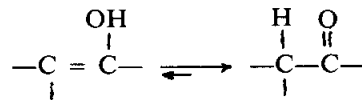
HX ได้แก่ HCl, HBr, HI

เป็น Markovnikov addition

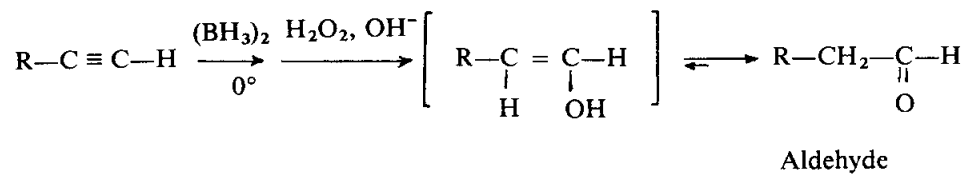
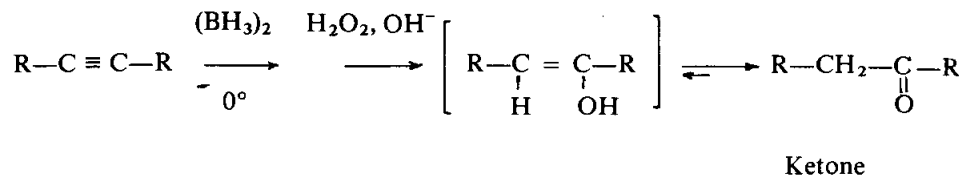
### 3.4 การเพิ่มน้ำ (ดูหัวข้อที่ 6.5 ข้อที่ 3.4)



ถ้าใช้อะเซทิลีนจะได้อัลดีไฮด์  
 แต่ถ้าใช้อัลไคน์อื่น ๆ จะได้คีโตน  
 ในปฏิกิริยามีการเกิด keto - enol tautomerization

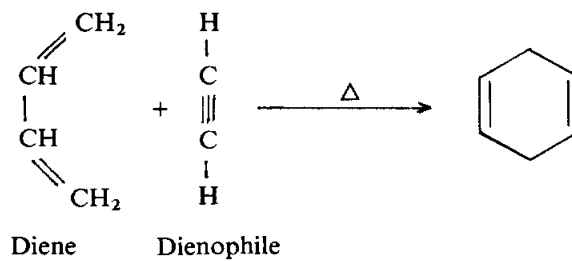


### 3.5 Hydroboration (ดูหัวข้อที่ 6.5 ข้อที่ 3.5)

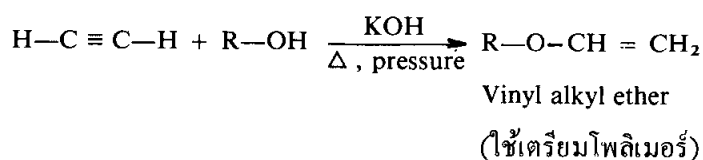


ปฏิกิริยาขั้นสุดท้ายเป็น keto - enol tautomerization

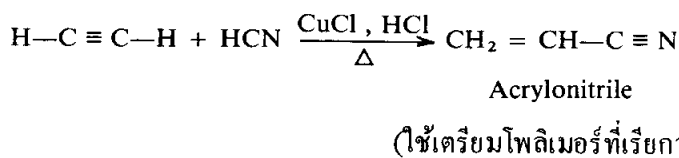
### 3.6 ปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ (ดูหัวข้อที่ 6.5 ข้อที่ 3.6)



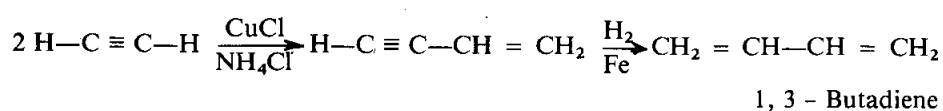
3.7 การเพิ่มแอลกอฮอล์ (ดูหัวข้อที่ 6.5 ข้อที่ 3.7)



3.8 การเพิ่มไฮโดรเจนไซยาไนด์ (ดูหัวข้อที่ 6.5 ข้อที่ 3.8)

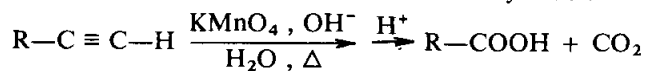
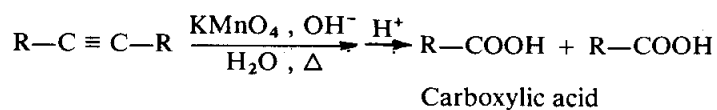


3.9 การรวมตัวเป็นสองเท่าของอะเซทิลีน (ดูหัวข้อที่ 6.5 ข้อที่ 3.9)

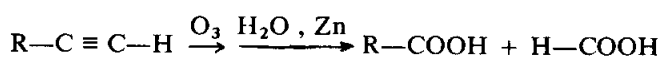
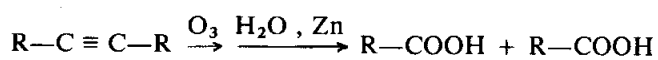


4. ปฏิกิริยาการแตกหัก (ดูหัวข้อที่ 6.5 ข้อที่ 4.1-4.2)

4.1 ใช้โปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนต

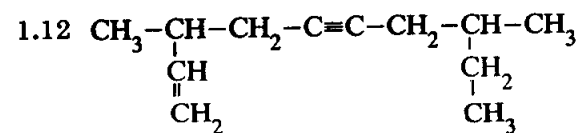
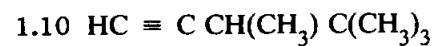
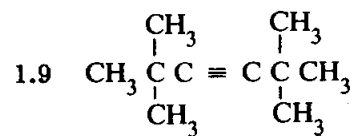
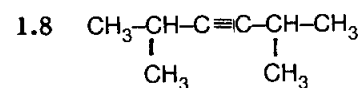
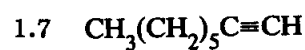
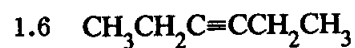
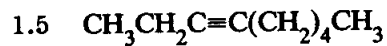
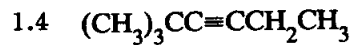
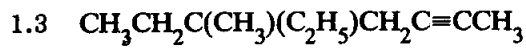
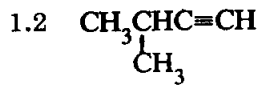
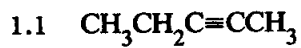


4.2 ใช้โอโซน



## แบบฝึกหัดทบทวนบทที่ 6

1. จงอ่านชื่อสารประกอบต่อไปนี้ตามระบบที่เหมาะสม



2. จงเขียนสูตรโครงสร้างของสารประกอบต่อไปนี้

2.1 4 - Octyne

2.2 3, 3 - Dimethyl - 1 - butyne

2.3 Methylpropylacetylene

2.4 methylbutylacetylene

2.5 d - tert - Butylacetylene

2.6 2, 4 - Octadiyne

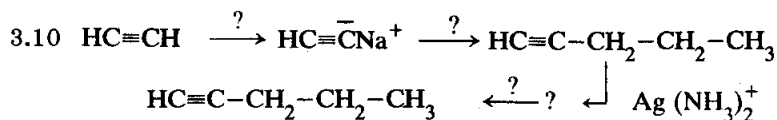
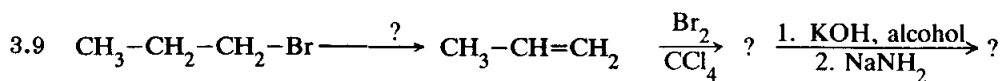
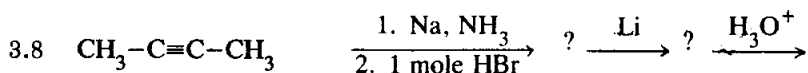
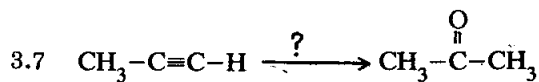
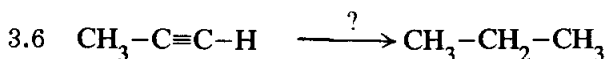
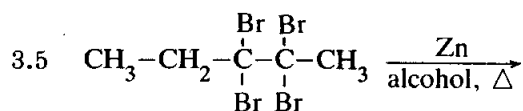
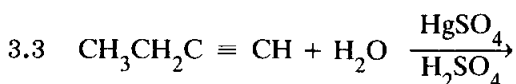
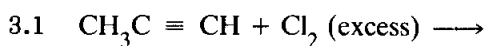
2.7 Cyclodecyne

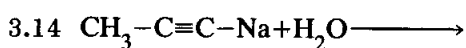
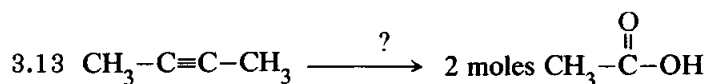
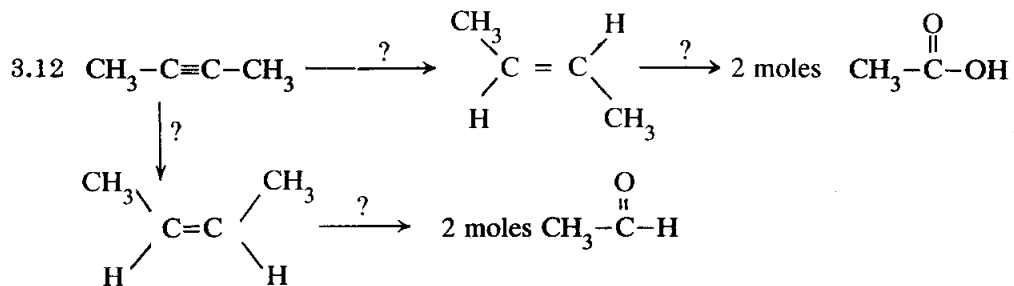
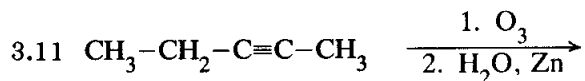
2.8 2 - Heptyne

2.9 2 - Methyl - 5 - isopropyl - 3 - octyne

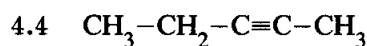
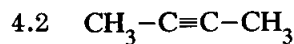
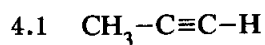
2.10 2, 2, 5, 5 - Tetramethyl - 3 - hexyne

3. จงเขียนสมการต่อไปนี้ให้สมบูรณ์ (ผลิตภัณฑ์ หรือ สารตั้งต้นหรือรีเอเจนต์)





4. เริ่มต้นจาก calcium carbide หรือ methane จงเตรียมสารประกอบต่อไปนี้ (ใช้รีเอเจนต์อะไรก็ได้ที่จำเป็น)



5. จงเขียนปฏิกิริยาการเตรียมสารประกอบต่อไปนี้จากสารประกอบตั้งต้นที่กำหนดให้

5.1 Vinyl bromide จาก acetylene

5.2 Propyne จาก propyl alcohol

5.3 3 - Hexyne จาก ethyl bromide

6. จงเขียนปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเมื่อ 1 - pentyne ทำปฏิกิริยากับ

6.1  $\text{Br}_2$  1 โมเลกุล

6.2  $\text{HCl}$  1 โมเลกุล

6.3  $\text{HCl}$  2 โมเลกุล

6.4  $\text{HCl}$  1 โมเลกุลและมีเปอร์ออกไซด์

6.5  $\text{H}_2\text{O, H}^+, \text{Hg}^{++}$

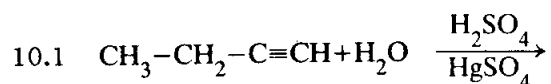
6.6  $\text{NaNH}_2/\text{lig NH}_3$





- (1) จงหาสูตรโครงสร้างของ A, B และ C
- (2) จะมีสูตรโครงสร้างที่เป็นไปได้ของ B และ C หรือไม่ ถ้ามีให้เขียนด้วย
- (3) ถ้าแตกหัก B โดยออกซิไดส์ด้วย  $\text{KMnO}_4$  ในด่างร้อน แล้วทำสารละลายให้เป็นกรด จะได้กรดอะซิติก (acetic acid) และ  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  จงหาสูตรโครงสร้างของ B
- (4) ถ้าแตกหัก C ด้วยปฏิกิริยา ozonolysis จะได้  $\text{OH CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  จงหาสูตรโครงสร้างของ C

10. จงเขียนกลไกของปฏิกิริยาต่อไปนี้



10.2 1, 3 - Butadiene + Acetylene

