

บทที่ 3

ไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว: แอลคีน, แอลไคน์ และไดอีน (Unsaturated Hydrocarbons: Alkenes, Alkynes and Dienes)

สาระสำคัญ

ลักษณะโครงสร้างและการเรียกชื่อ สารประกอบไม่อิ่มตัวจากธรรมชาติ ไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิต เสถียรภาพของแอลคีนและไซโคลแอลคีน สมบัติทางกายภาพ การเตรียมแอลคีน ไดอีนส์ แอลไคน์ และปฏิกิริยาของสารประกอบเหล่านี้

จุดประสงค์การเรียนรู้

เมื่อได้ศึกษาบทเรียนบทนี้แล้วนักศึกษาควรจะสามารถ

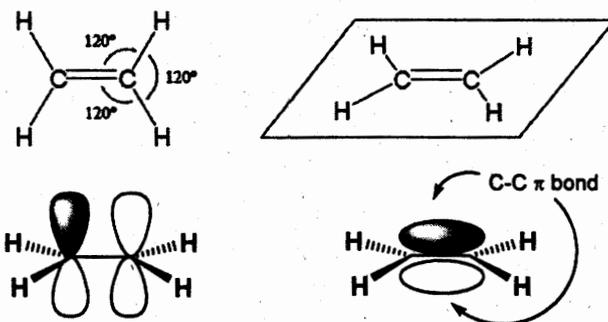
1. อธิบายโครงสร้างแอลคีน แอลไคน์ ไฮบริดเซชัน พันธะ มุมพันธะ แสดงรูปทรงและอธิบายความเกี่ยวข้องได้
2. ระบุปัจจัยที่มีต่อเสถียรภาพของแอลคีน และเปรียบเทียบเสถียรภาพโครงสร้างแต่ละแบบได้
3. อธิบายปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพของแอลคีน และเปรียบเทียบได้
4. อ่านชื่อแอลคีน ไซโคลแอลคีน ไดอีนส์ แอลไคน์ และเขียนสูตรโครงสร้างจากชื่อสารประกอบได้
5. ระบุชนิดของแอลไคน์ได้ว่าเป็น terminal alkyne หรือ internal alkyne
6. เขียนปฏิกิริยาการเตรียมแอลคีน ไซโคลแอลคีน ไดอีนส์และแอลไคน์ได้
7. วางแผนการสังเคราะห์และเขียนปฏิกิริยาการเตรียมได้
8. แสดงผลิตภัณฑ์รีเอเจนต์และ/หรือสภาวะของปฏิกิริยาที่เกิดกับสารประกอบในบทนี้ได้
9. บอกความหมายของ acetylide ion, tautomerism และ keto-enol tautomerism
10. นำปฏิกิริยาไปใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบประเภทอื่นได้

บทนำ

ไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว เป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน ตั้งแต่ 1 พันธะขึ้นไป ได้แก่ พันธะคู่ $C=C$ หรือพันธะสาม $C\equiv C$ ซึ่งยังเกิดการเติมไฮโดรเจนต่อไปอีกได้ แอลคีนหรือโอลิฟิน (olefins) เป็นไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ $C=C$ ส่วนแอลไคน์เป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะสาม $C\equiv C$ ทั้งแอลคีนและแอลไคน์มีปฏิกิริยาหลายชนิดคล้ายกัน เช่น ปฏิกิริยาการเติมและออกซิเดชัน แต่บางปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาเฉพาะตัว

3.1 โครงสร้างและพันธะของแอลคีนและแอลไคน์

แอลคีน เป็นสารประกอบที่พบมากในธรรมชาติ ถ้ามีพันธะคู่ 1 แห่ง สูตรโมเลกุลเป็น C_nH_{2n} พันธะคู่มีผลต่อรูปทรงโมเลกุล เป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาเคมี พันธะคู่อาจอยู่ภายในโซ่หรือริมปลายโซ่ หรือภายในวง คาร์บอนที่สร้างพันธะคู่ใช้ออร์บิทัลชนิด sp^2 ในพันธะคู่ $C=C$ แต่ละอันมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 2 คู่ ที่เหลืออีกสองพันธะก็สร้างกับอะตอมอื่น เช่น เอทิลีน (ethylene) ซึ่งเป็นแอลคีนที่มีโครงสร้างง่ายที่สุด



รูปที่ 3.1 รูปทรงของเอทิลีน และการเหลื่อมซ้อนของออร์บิทัล p ในพันธะคู่ของเอทิลีน

พันธะไพแข็งแรงน้อยกว่าพันธะซิกมา จึงแตกหักง่าย แอลคีนจึงเกิดปฏิกิริยาหลายชนิดที่ไม่เกิดกับแอลเคน นอกจากนี้พันธะไพเป็นสิ่งขวางกั้นการหมุนของพันธะ ถ้ามีการหมุนต้องใช้พลังงาน และทำให้พันธะไพแตกหัก หมูแทนที่ที่คาร์บอนทั้งสองข้างจึงถูกตรึงอยู่กับที่ แอลคีนจึงอาจมีไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิตเมื่อหมูแทนที่ของคาร์บอนแต่ละอะตอมต่างกัน เมื่อเทียบกับแอลเคนที่มีคาร์บอนเท่ากัน (C_nH_{2n+2}) แอลคีนเป็นสารประกอบไม่อิ่มตัวเนื่องจากมีไฮโดรเจน

น้อยกว่าจำนวนสูงสุดที่ควรมีต่อคาร์บอนอะตอม ระดับความไม่อิ่มตัวดูได้จากค่าดัชนีการขาดไฮโดรเจน ซึ่งคำนวณหาได้จากสูตรต่อไปนี้

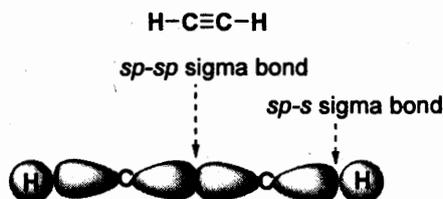
$$I = C + 1 - \frac{M}{2} + \frac{T}{2}$$

- เมื่อ I = ดัชนีการขาดไฮโดรเจน (Index of hydrogen deficiency)
 C = จำนวนอะตอมของคาร์บอน
 M = จำนวนอะตอมชนิด monovalent (เช่น H และ X)
 T = จำนวนอะตอมชนิด trivalent (เช่น N และ P)

สำหรับ O และ S เป็น divalent atom ไม่นำมาคำนวณ

แอลไคน์ เป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะสาม $C \equiv C$ แอลไคน์โซ่เปิดและมีพันธะสาม 1 แห่ง มีสูตรโมเลกุล C_nH_{2n-2} ; อะเซทิลีน (acetylene) เป็นแอลไคน์โมเลกุลเล็กที่สุด แอลไคน์อื่นๆแบ่งได้ตามตำแหน่งของพันธะสาม เป็นชนิดที่มีพันธะสามภายในโซ่ ($R-C \equiv C-R$) และพันธะสามที่ปลายโซ่ ($R-C \equiv C-H$) ทั้งอะเซทิลีนและแอลไคน์ที่มีพันธะสามปลายโซ่ต่างจากแอลคีนและแอลเคน เนื่องจากมีโปรตอนที่มีสมบัติเป็นกรด

คาร์บอนของพันธะสาม $C \equiv C$ ใช้ออร์บิทัลชนิด sp สร้างพันธะซิกมาระหว่างกัน (ซึ่งเป็น 1 ใน 3 พันธะ ของพันธะสาม) ออร์บิทัล sp อีก 1 ออร์บิทัลจะเชื่อมชอนกับอะตอมอื่นข้างๆ ทำให้ทั้งสี่อะตอมของแอลไคน์ คือ $H-C \equiv C-C$ และ $C-C \equiv C-C$ มีรูปทรงเส้นตรง ไม่มีโครงสร้างที่เกิดจากการหมุนพันธะเดี่ยว ณ บริเวณนี้



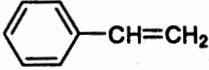
รูปที่ 3.2 การเชื่อมชอนของออร์บิทัล sp ของคาร์บอนจากอะเซทิลีน ให้พันธะซิกมาในพันธะสาม

3.2 การเรียกชื่อแอลคีนและแอลไคน์

3.2.1 การเรียกแอลคีนและไซโคลแอลคีน

แอลคีนหลายชนิดและหมู่อะตอมจากแอลคีนมีชื่อสามัญซึ่งนิยมใช้จนได้รับการยอมรับ เช่น ตัวอย่างในตารางที่ 3.1

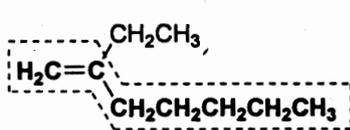
ตารางที่ 3.1 ชื่อสามัญของแอลคีนและหมู่ alkenyl บางชนิด ที่ได้รับการยอมรับในระบบ IUPAC

| โครงสร้าง | ชื่อตามระบบ | ชื่อสามัญ |
|---|------------------------|----------------|
| $H_2C=CH_2$ | Ethene | Ethylene |
| $H_2C=CHCH_3$ | Propene | Propylene |
| $\begin{array}{c} CH_3C=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 2-Methylpropene | Isobutylene |
| $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_2C=C-CH=CH_2 \end{array}$ | 2-Methylbuta-1,3-diene | Isoprene |
|  | Ethenylbenzene | Styrene |
| $H_2C=$ | | หมู่ methylene |
| $H_2C=CH-$ | หมู่ Ethenyl | หมู่ vinyl |
| $H_2C=CHCH_2-$ | หมู่ 2-Propenyl | หมู่ allyl |

3.2.1.1 การเรียกแอลคีนตามระบบ IUPAC มีขั้นตอน ดังนี้

1) หาโซ่หลัก เรียกชื่อโซ่หลัก และเติมคำลงท้าย

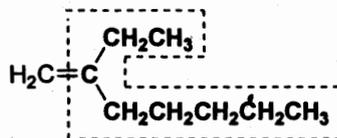
- โซ่หลักเป็นโซ่ที่มีคาร์บอนเกาะต่อกันยาวที่สุดและมีพันธะคู่ คาร์บอนทั้งสองของพันธะคู่ต้องอยู่ในโซ่หลัก
- อ่านชื่อโซ่หลักตาม alkane เปลี่ยนคำลงท้าย -ane เป็น -ene



7 C → heptane → heptene



คาร์บอนทั้งสองของพันธะคู่อยู่ในโซ่หลัก



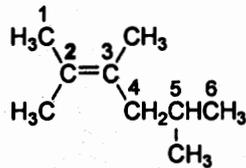
6 C



คาร์บอนของพันธะคู่อยู่ในโซ่หลักไม่ครบทั้งหมด

2) กำหนดเลขตำแหน่งในโซ่หลัก

- เริ่มจากปลายด้านที่ใกล้พันธะคู่มากกว่า ถ้านับได้เท่ากัน ให้เริ่มจากด้านที่หมู่แทนที่หมู่แรกอยู่ตำแหน่งที่มีตัวเลขน้อยกว่า
- ตำแหน่งของพันธะคู่เป็นเลขตัวแรกที่ถูกกำหนดในพันธะ C=C

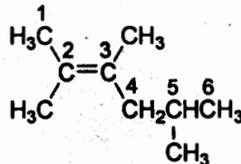


โซ่หลักมี 6 C

6 C → hexane → hexene

ตำแหน่งพันธะคู่ คือ C-2 ไม่ใช่ C-3

3) เรียกชื่อหมู่แทนที่และระบุตำแหน่ง ในโซ่หลัก



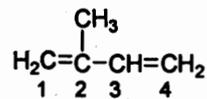
หมู่แทนที่ที่ C-2; C-3 และ C-5 เป็นหมู่ methyl ทั้งสามหมู่

4) เขียนชื่อเต็มของสารประกอบต่อกันเป็นคำเดียว ดังนี้

- ชื่อหลักลงท้ายด้วย *-ene*
- ใส่เลขตำแหน่งพันธะคู่ไว้หน้าคำลงท้าย หรืออักษรที่บอกลักษณะพันธะคู่¹ (หรือหน้าชื่อหลัก)

| | |
|-----------------|--|
| ชื่อหลัก | Hexene |
| ตำแหน่งพันธะคู่ | 2 |
| ชื่อโซ่หลัก | Hex-2-ene หรือ 2-Hexene |
| ชื่อสารประกอบ | 2,3,5-Trimethylhex-2-ene (หรือ 2,3,5-Trimethyl-2-hexene) |

- ถ้ามีมากกว่า 1 พันธะ ต้องเขียนให้ครบทั้งตำแหน่งที่อยู่และจำนวนที่มี



2-Methylbuta-1,3-diene

หรือ

2-Methyl-1,3-butadiene

- แอลคีนที่มีไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิต ต้องระบุชนิดไอโซเมอร์

¹ จาก IUPAC, Commission on Nomenclature of Organic Chemistry: ก่อนปี คศ 1993 เลขตำแหน่งหมู่ฟังก์ชันให้ใส่ไว้หน้าชื่อหลัก เช่น 2-Hexene ต่อมาตาม IUPAC Recommendation ปี 1993 และ 2004 ให้ใส่เลขตำแหน่งหน้าอักษรลงท้ายที่แสดงลักษณะหมู่ฟังก์ชันนั้นๆ

3.2.1.2 การเรียกไซโคลแอลคีน

1) หาไซหลัก เรียกชื่อไซหลัก และเติมคำลงท้าย

- อ่านชื่อหลักตามจำนวนคาร์บอนในวงตาม alkane
- เติมคำนำหน้า *cyclo-* และเปลี่ยนคำลงท้ายจาก *-ane* เป็น *-ene*
- ถ้ามีพันธะคู่ 1 แห่ง ไม่ต้องระบุเลขตำแหน่งพันธะคู่
- ถ้าพันธะคู่มีมากกว่า 1 พันธะ ให้ระบุเลขตำแหน่งและจำนวนที่มี



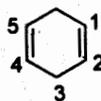
Cyclohexene



Cycloheptene

2) กำหนดเลขตำแหน่งในไซหลัก

- C1 และ C2 ต้องเป็นคาร์บอนของพันธะคู่ที่เรียงต่อกันมา
- เลขตำแหน่งของพันธะคู่เป็นเลขตัวแรกที่ถูกกำหนดในพันธะ C=C

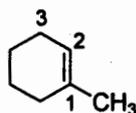


Cyclohexa-1,4-diene

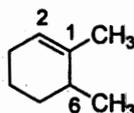
หรือ

1,4-Cyclohexadiene

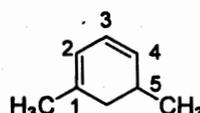
- หมู่แทนที่หมู่แรกต้องอยู่ในตำแหน่งที่มีตัวเลขต่ำสุด



1-Methylcyclohexene



1,6-Dimethylcyclohexene

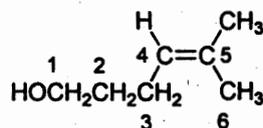


1,5-Dimethylcyclohexa-1,3-diene

หรือ

1,5-Dimethyl-1,3-cyclohexadiene

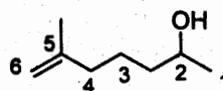
- ถ้ามีทั้งพันธะคู่และหมู่ฟังก์ชันอื่น ให้ดูลำดับความสำคัญของหมู่ฟังก์ชัน เช่น $-OH$ สำคัญมากกว่าพันธะคู่ จึงถูกนับก่อน และแฮโลเจนสำคัญน้อยกว่าพันธะคู่ให้นับตามหลังพันธะคู่



5-Methylhex-4-en-1-ol

หรือ

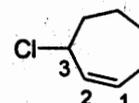
5-Methyl-4-hexen-1-ol



6-Methylhept-6-en-2-ol

หรือ

6-Methyl-6-hepten-2-ol

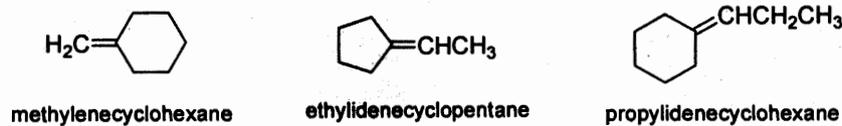


3-Chlorocycloheptene

ไม่ใช่

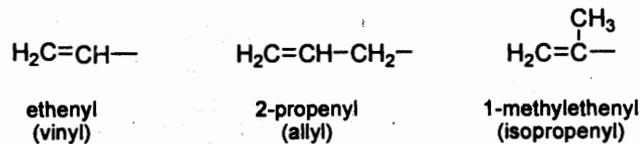
1-Chloro-2-cycloheptene

— ถ้าพันธะคู่อยู่ระหว่างคาร์บอนของวงและคาร์บอนนอกวง เรียกเป็นอนุพันธ์ของ cycloalkane โดยเรียกเป็น alkylidenecycloalkane เช่น



3.2.1.3 การเรียกชื่อหมู่ไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่

เรียกตาม alkene โดยเปลี่ยนอักษรลงท้ายจาก -e เป็น -yl เรียกเป็นหมู่ *alkenyl*

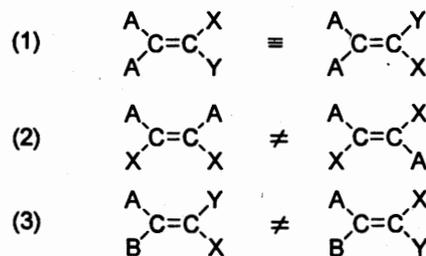


3.2.2 ไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิตในแอลคีน

3.2.2.1 ไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิต เป็นสเตอริโอไอโซเมอร์ที่เกิดจากการหมุนพันธะใน โครงสร้างมีข้อจำกัด (restricted rotation) เช่น พันธะคู่ และพันธะในวงแหวน ทำให้การจัดตัวของอะตอมหรือหมู่อะตอมใน 3 มิติที่คาร์บอนของพันธะคู่หรือที่คาร์บอนของวงแหวนต่างกัน



พันธะไพ ทำให้การหมุนรอบแนวแกนพันธะเกิดยาก หมู่แทนที่ที่คาร์บอนทั้งสองข้างจึง ถูกตรึงอยู่กับที่ การจัดอะตอมในที่ว่างของแอลคีนที่มีหมู่แทนที่ที่พันธะคู่อาจต่างกัน โดยเกิดไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิตได้ เช่น แบบที่ 2 และ 3

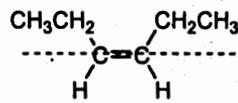


ตัวอย่างที่ 1 คาร์บอนอะตอมข้างของพันธะคู่มีหมู่แทนที่เหมือนกัน (คือ A) ดังนั้น ทั้งคู่เป็นสารเดียวกัน

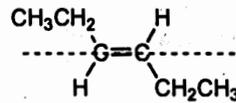
ตัวอย่างที่ 2 และ 3 หมู่แทนที่ของคาร์บอนแต่ละด้านของพันธะคู่ต่างกัน จึงมีไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิต และแต่ละตัวไม่เป็นภาพเงาในกระจกซึ่งกันและกัน

3.2.2.2 การเรียกไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิตของแอลคีน

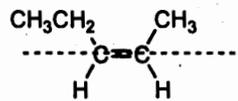
- 1) ระบบซิส/ทรานส์ (*cis/trans*)²: ใช้เรียกแอลคีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่ ที่เหมือนหรือคล้ายกันที่คาร์บอนแต่ละข้างของพันธะคู่ ถ้าหมู่แทนที่ทั้งสองอยู่ด้านเดียวกันของพันธะคู่เรียกเป็น *cis*- และตรงข้ามกันเรียกเป็น *trans*- เช่น



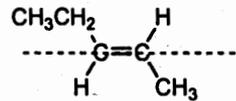
cis-3-hexene



trans-3-hexene



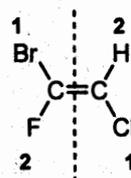
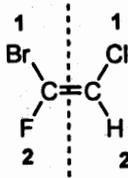
cis-2-pentene



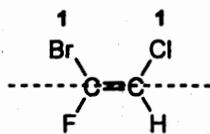
trans-2-pentene

- 2) ระบบ *E/Z*³: เมื่อมีหมู่แทนที่มากกว่า 2 หมู่ การใช้ระบบซิส/ทรานส์ไม่ชัดเจน ไม่สามารถระบุการจัดตัวในที่ว่างได้ จึงใช้ระบบที่มีข้อกำหนดมากกว่าดังนี้

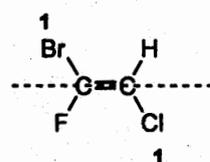
- จัดลำดับตามความสำคัญของอะตอมหรือหมู่อะตอม ที่คาร์บอนแต่ละด้านของพันธะคู่โดยใช้กฎการจัดลำดับ ซึ่งดูตามเลขอะตอม



- ดูตามแนวแกนพันธะคู่ ถ้าหมู่ที่มีความสำคัญมากกว่าอยู่ด้านเดียวกัน มีการจัดตัวแบบ *Z* ถ้าอยู่ตรงข้ามกัน การจัดตัวเป็นแบบ *E*



Z configuration



E configuration

² *cis* และ *trans* มาจากภาษา ละติน หมายถึง "ด้านข้าง" และ "ตรงข้าม" ตามลำดับ

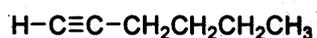
³ *E* และ *Z* มาจากภาษาเยอรมัน *entgegen* และ *zusammen* ซึ่งหมายถึง "ตรงข้าม" และ "ด้วยกัน" ตามลำดับ

3.2.3 การเรียกแอลไคน์

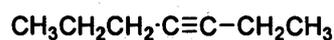
3.2.3.1 ชื่อสามัญ และชื่ออนุพันธ์

Acetylene เป็นชื่อสามัญของ $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ซึ่งนิยมเรียกกัน สำหรับแอลไคน์อื่นเรียกเป็นอนุพันธ์ของอะเซทีลีน ตามการแทนที่ H ดังนี้

- เรียกชื่อหมู่แทนที่และต่อท้ายด้วย acetylene โดยเขียนต่อกันเป็นคำเดียว



n-butylacetylene



n-propylethylacetylene

3.2.3.2 การเรียกชื่อแอลไคน์ตามระบบ IUPAC

- หาโซ่หลัก เรียกชื่อโซ่หลัก และเปลี่ยนคำลงท้าย

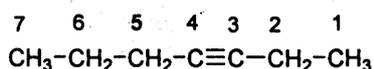
- โซ่หลัก มีคาร์บอนต่อกันยาวที่สุดและมีพันธะสามภายในโซ่

- อ่านชื่อโซ่หลักตาม alkane เปลี่ยนคำลงท้าย *-ane* เป็น *-yne*

- กำหนดเลขตำแหน่งในโซ่หลัก เริ่มจากปลายด้านที่ใกล้พันธะสามมากกว่า

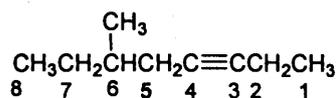
- เป็นเลขตัวแรกที่ถูกระบุใน $\text{C}\equiv\text{C}$

- เลขตำแหน่งของพันธะสาม อยู่หน้าอักษร *-yne* หรือหน้าชื่อหลัก



hept-3-yne หรือ 3-heptyne

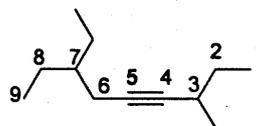
- เรียกชื่อหมู่แทนที่และระบุตำแหน่ง โดยเรียงลำดับตามอักษร



6-methyloct-3-yne

หรือ

6-methyl-3-octyne

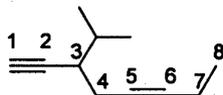


7-ethyl-3-methylnon-4-yne

หรือ

7-ethyl-3-methyl-4-nonyne

- ถ้ามีมากกว่า 1 พันธะ ต้องเขียนให้ครบทั้งตำแหน่งและจำนวนที่มี



3-isopropylocta-1,5-diyne

หรือ

3-isopropyl-1,5-octadiyne

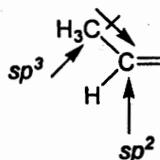
แอลโคไน์ที่มีคาร์บอน 1-4 อะตอม เป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้อง แอลโคไน์ไม่มีขั้ว แต่มีขั้วมากกว่าแอลเคนและแอลคีนที่โครงสร้างคล้ายกัน จุดเดือดจึงสูงกว่าเล็กน้อย แอลโคไน์ไม่ละลายน้ำ ละลายในตัวทำละลายไม่มีขั้ว และความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำ

ตารางที่ 3.2 เปรียบเทียบค่าคงที่ทางกายภาพระหว่าง hexane, 1-hexene และ 1-hexyne

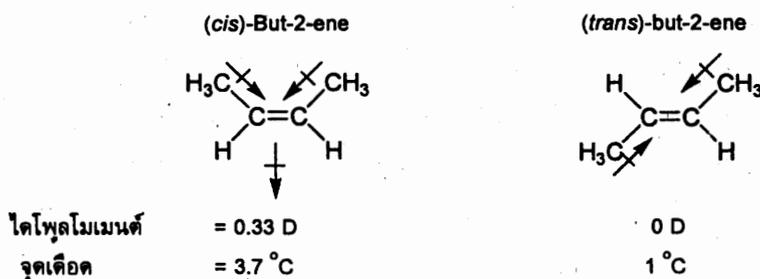
| ค่าคงที่ทางกายภาพ | Hexane $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ | 1-Hexene $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 1-Hexyne $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
|-------------------|---|---|--|
| จุดเดือด | 68.7 °C | 63.4 °C | 71 °C |
| ความหนาแน่น | 0.660 g/mL | 0.673 g/mL | 0.73 g/mL |
| การละลายน้ำ | ไม่ละลายน้ำ | ไม่ละลายน้ำ | ไม่ละลายน้ำ |
| จุดหลอมเหลว | -95.3 °C | -139.8 °C | -131 °C |
| ไดโพลโมเมนต์ | 0.085 D | 0.46 D | |

ไดโพลโมเมนต์ของแอลคีน

แอลคีนมีไดโพลโมเมนต์มากกว่าแอลเคนที่คล้ายกัน เนื่องจากอิเล็กตรอนในออร์บิทัลชนิด sp^2 อยู่ใกล้นิวเคลียสมากกว่า คาร์บอนชนิด sp^2 จึงดึงดูดอิเล็กตรอนดีกว่า ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในพันธะ $\text{C}sp^2-\text{C}sp^3$ จึงมาทางคาร์บอนชนิด sp^2 หมู่อัลคิลจึงให้อิเล็กตรอนแก่คาร์บอนของพันธะคู่



แอลคีนที่มีสูตรโมเลกุล C_4H_8 เช่น but-1-ene, cis-but-2-ene และ 2-methylpropene มีไดโพลโมเมนต์ระหว่าง 0.3-0.5 D ส่วน trans-but-2-ene ไม่มีไดโพลโมเมนต์



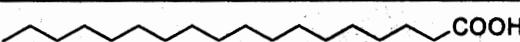
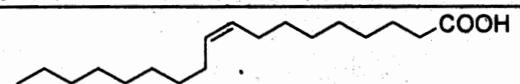
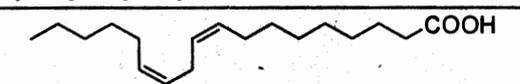
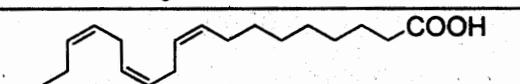
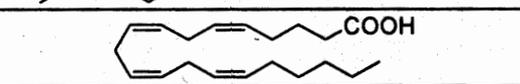
จุดเดือดและจุดหลอมเหลวของแอลคีนเพิ่มตามมวลโมเลกุลเช่นเดียวกับแอลเคน และจุดเดือดขึ้นกับขนาดโมเลกุลเช่นกัน ซิส-แอลคีนมีไดโพลโมเมนต์มากกว่าและมีขั้วมากกว่าทรานส์-แอลคีน ทำให้จุดเดือดสูงกว่า สำหรับจุดหลอมเหลวนั้นทรานส์-แอลคีนจัดตัวได้แน่นกว่า จึงมีจุดหลอมเหลวสูงกว่าแบบซิส (cis)

ตารางที่ 3.3 จุดเดือดและจุดหลอมเหลวของแอลคีนบางชนิด

| โครงสร้าง | จุดหลอมเหลว (°C) | จุดเดือด (°C) |
|---|------------------|---------------|
| $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | -169 | -103.7 |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ | -185 | -47.6 |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ | -184 | -6.1 |
| <i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ | -139 | 3.7 |
| <i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ | -106 | +0.9 |

ตัวอย่างเช่น พันธะคู่ทุกแห่งในกรดไขมันธรรมชาติชนิดไม่อิ่มตัว เป็นแบบ Z หรือ *cis* ทำให้โมเลกุลหงิกงอและจัดตัวในรูปผลึกไม่แน่น ยังมีพันธะคู่แบบ Z เพิ่มขึ้นจุดหลอมเหลวก็ยิ่งลดลง

ตารางที่ 3.4 ผลของพันธะคู่แบบ Z ที่มีต่อจุดหลอมเหลวของกรดไขมันบางชนิด

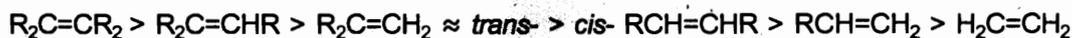
| ชื่อ | โครงสร้าง | พันธะคู่ | จุดหลอมเหลว (°C) |
|--------------------------------------|--|----------|------------------|
| Stearic acid (C_{18}) |  | ไม่มี | 69 |
| Oleic acid (C_{18}) |  | 1 | 4 |
| Linoleic acid (C_{18}) |  | 2 | -5 |
| Linolenic acid (C_{18}) |  | 3 | -11 |
| Arachidonic acid (C_{20}) |  | 4 | -50 |

3.4 เสถียรภาพของแอลคีนและแอลโคईน

ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับเสถียรภาพของแอลคีน

- จำนวนหมู่แอลคิลที่พันธะคู่ การแทนที่ที่คาร์บอนของพันธะคู่ เพิ่มเสถียรภาพของแอลคีน การแทนที่มากขึ้นยังมีเสถียรภาพเพิ่มขึ้น

- สเตอริโอเคมี ไอโซเมอร์แบบซิสมีเสถียรภาพน้อยกว่าทรานส์ เป็นเพราะ steric strain เป็นความเครียดที่มาจากแรงผลักรวมของหมู่แอลคิลที่อยู่ใกล้กัน โดยรวมแล้วเสถียรภาพสัมพัทธ์ของแอลคีน เป็นดังนี้

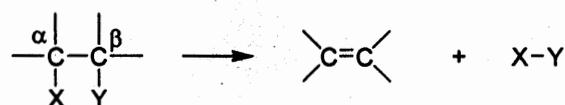


เสถียรภาพของแอลคีนเช่นเดียวกับแอลคิน แอลคีนที่มีพันธะสามภายในโซ่มีเสถียรภาพสูงกว่าพวกที่มีพันธะสามปลายโซ่ ซึ่งอธิบายด้วยไฮเพอร์คอนจูเกชันเช่นกัน

3.5 การเตรียมแอลคีน

การเตรียมโดยปฏิกิริยาการขจัด

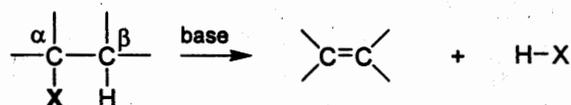
ลักษณะทั่วไป:



การขจัดเป็นแบบ 1,2-elimination หรือ β -elimination อะตอมหรือหมู่อะตอมที่ถูกขจัดออกอยู่ที่อะตอมคาร์บอนซึ่งติดกัน

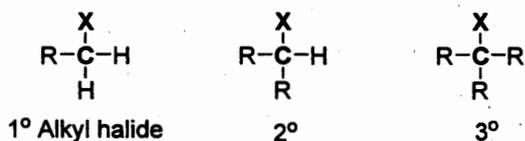
3.5.1 เตรียมจากแอลคิลแฮไลด์โดยปฏิกิริยาขจัด HX

เป็นการขจัด H และ X (แฮโลเจน) ซึ่งอยู่ที่คาร์บอนซึ่งติดกันของแอลคิลแฮไลด์ โดยให้ความร้อนแอลคิลแฮไลด์กับเบสแก่



แอลคิลแฮไลด์ โดยทั่วไปมี 3 ชนิด คือ

- แอลคิลแฮไลด์ปฐมภูมิ (1° หรือ primary alkyl halides)
- แอลคิลแฮไลด์ทุติยภูมิ (2° หรือ secondary alkyl halides)
- แอลคิลแฮไลด์ตติยภูมิ (3° หรือ tertiary alkyl halides)



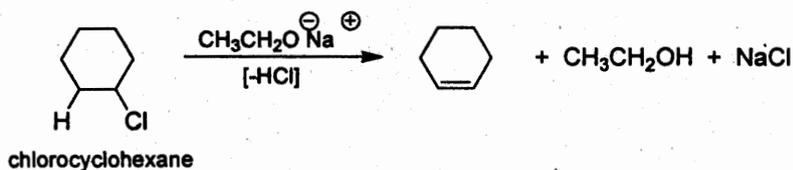
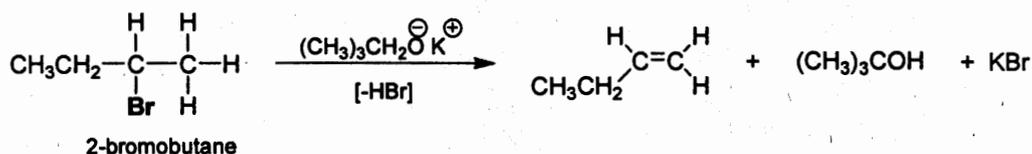
เบสแก่ ได้แก่

- KOH ใน C_2H_5OH หรือ alcoholic KOH
- Sodium หรือ potassium ethoxide หรือ methoxide (เช่น $C_2H_5O^-Na^+$, $CH_3O^-Na^+$ และ $C_2H_5O^-K^+$) ใน C_2H_5OH หรือ CH_3OH
- potassium *tert*-butoxide ($(CH_3)_3CO^-K^+$) ใน *tert*-butyl alcohol หรือ DMSO

Leaving group: สำหรับพวกแฮไลด์นั้นเรียงตามลำดับจากหลุดง่ายไปยาก ดังนี้



ตัวอย่างปฏิกิริยา



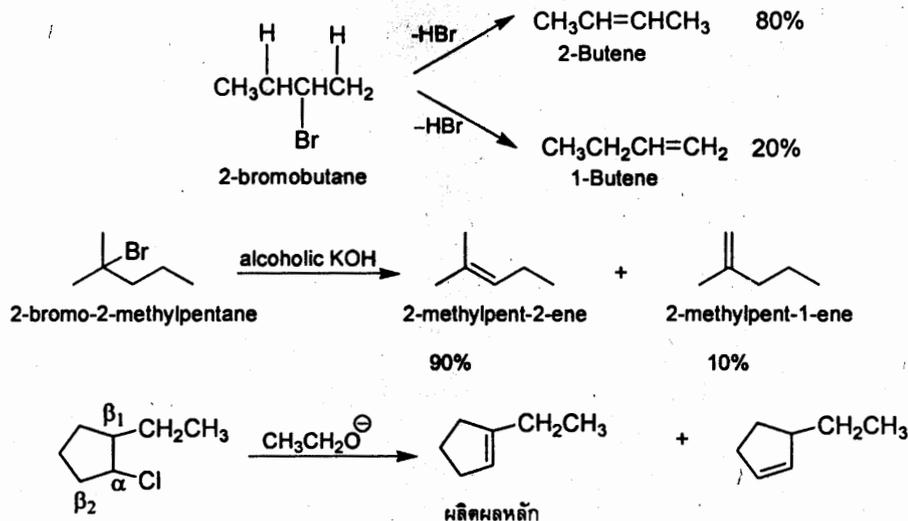
การหาสูตรโครงสร้างผลิตภัณฑ์

- หาอะตอมของแฮโลเจนในสูตรโครงสร้าง จะได้คาร์บอนตำแหน่ง α
- ดูคาร์บอนตำแหน่ง β ทุกแห่งที่มี H
- นำ X และ H ออกไปจากคาร์บอนตำแหน่ง α และ β จะได้พันธะคู่บริเวณนั้น

กฎของ Zaitsev⁴

ในกรณีที่มี β -H มากกว่า 1 ชนิด ปฏิกิริยาจะเลือกเกิดเฉพาะที่ (*regioselective*) ให้แอลคีนซึ่งเสถียรมากกว่าเป็นผลิตภัณฑ์หลัก ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นไปตามกฎของ Zaitsev ซึ่งสรุปได้ว่า แอลคีนซึ่งเกิดขึ้นมากที่สุดมาจากการดึง H ออกจากคาร์บอนตำแหน่งบีตาที่มี H น้อยที่สุด

⁴ Alexander M. Zaitsev (คศ.1841-1910); ศาสตราจารย์ทางเคมีอินทรีย์ชาวรัสเซียจาก Karzan State University งานวิจัยส่วนใหญ่ที่ทำเกี่ยวกับ organozinc กฎที่ทำนายผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการจัดได้เสนอขึ้นในปี คศ. 1875



กลไกปฏิกิริยาการจัด

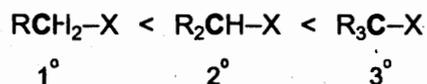
กลไกปฏิกิริยาการจัดเกิดได้ 2 แบบคือ ปฏิกิริยาแบบ E2 และ E1 ซึ่งต่างกันที่จังหวะของการสลายพันธะและการสร้างพันธะ

3.5.1.1 กลไกปฏิกิริยาการจัด HX แบบ E2 ลักษณะทั่วไปมีดังนี้

- อัตราปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของแอลคิลแฮไลด์ และเบส

$$\text{อัตราปฏิกิริยา} = k [\text{แอลคิลแฮไลด์}] [\text{เบส}]$$

- ลักษณะของแอลคิลแฮไลด์ และความว่องไวของแอลคิลแฮไลด์



- อัตราการการจัด ขึ้นกับชนิดแฮโลเจน ตามความแข็งแรงของพันธะ C-X

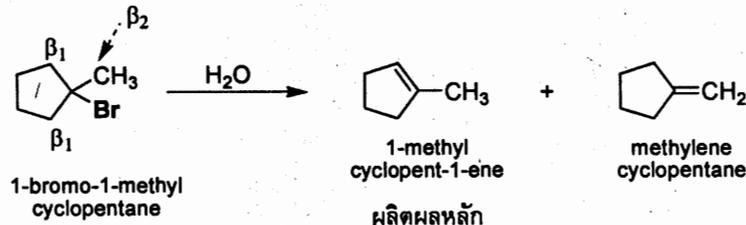


Alkyl fluoride
อัตราปฏิกิริยาช้าที่สุด
พันธะแข็งแรงมากที่สุด

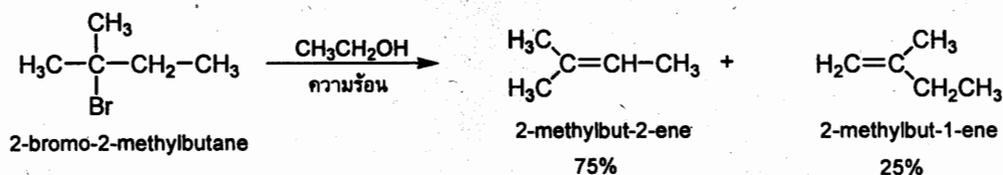
Alkyl iodide
อัตราปฏิกิริยาเร็วที่สุด
พันธะแข็งแรงน้อยที่สุด

- การสลายพันธะและการสร้างพันธะเกิดไปด้วยกันในขั้นเดียว (concerted reaction)
- ที่สภาวะแทนซิชั่นของปฏิกิริยาแบบ E2 มีอะตอมจากแอลคิลแฮไลด์ 4 อะตอมจัดตัวอยู่ร่วมระนาบกัน โดยพันธะ C-H และ C-X อยู่ร่วมระนาบแบบตรงข้าม

- อัตราการจัด ขึ้นกับชนิดของ leaving group (แฮโลเจน) และความแข็งแรงของพันธะระหว่าง C-X เช่นเดียวกับ E2
- ตัวทำละลายมีขั้วชนิดโพรติกเร่งอัตราปฏิกิริยา โดยช่วยล้อมรอบคาร์โบแคตไอออนที่เกิดขึ้น ทำให้เสถียรภาพสูงขึ้น
- ปฏิกิริยาแบบ E1 ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไปตามกฎของ Zaitsev เช่นกัน



ตัวอย่างปฏิกิริยา

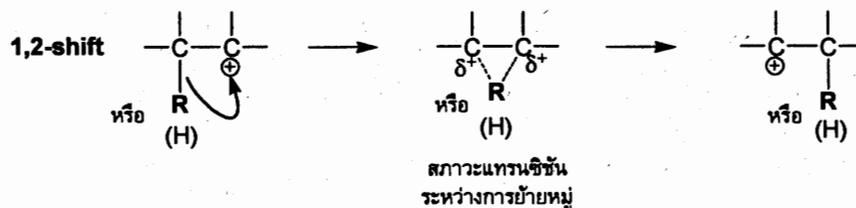


การจัดตัวใหม่ของคาร์โบแคตไอออน (Carbocation Rearrangement)

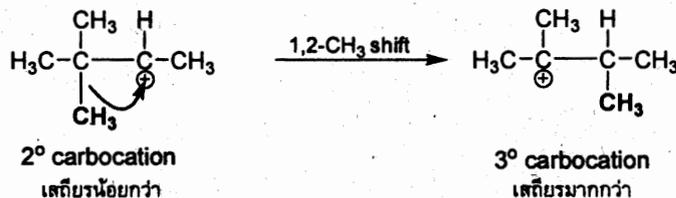
ปฏิกิริยาที่เกิดผ่านอินเตอร์มีเดียตคาร์โบแคตไอออน อาจเกิดสิ่งต่อไปนี้ขึ้นได้

1. คาร์โบแคตไอออนถ่ายโอนโปรตอนตำแหน่งบีตาให้เบส (เกิดการขจัด)
2. คาร์โบแคตไอออนรวมตัวกับนิวคลีโอไฟล์ (เกิดการแทนที่)
3. คาร์โบแคตไอออนจัดตัวใหม่ให้เสถียรกว่าเดิมและทำปฏิกิริยาต่อในแบบ 1 หรือ 2

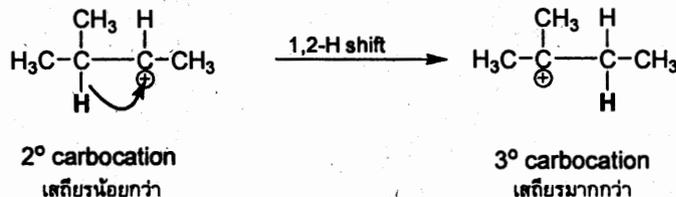
การจัดตัวใหม่ของคาร์โบแคตไอออน เป็นการเปลี่ยนคาร์โบแคตไอออนที่มีเสถียรภาพน้อยให้มีเสถียรภาพสูงขึ้น โดยย้ายหมู่แอลคิลหรือไฮโดรเจนพร้อมคู่อิเล็กตรอนจากคาร์บอนที่อยู่ติดกัน มายังคาร์บอนที่มีประจุบวก มี 2 แบบคือ 1,2-alkyl shift และ 1,2-hydride shift



1,2-alkyl shift

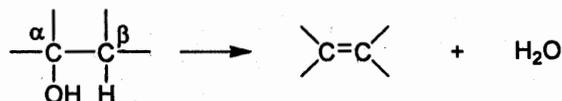


1,2-hydride shift



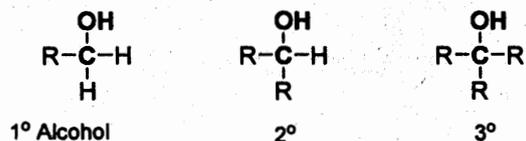
3.5.2 เตรียมจากแอลกอฮอล์โดยปฏิกิริยาขจัดน้ำ (Dehydration of Alcohols)

เป็นการขจัด OH และ H จากคาร์บอนที่อยู่ติดกัน โดยมีกรด H_2SO_4 หรือ H_3PO_4 เป็นตัวเร่ง

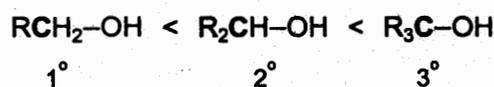


แอลกอฮอล์ โดยทั่วไปมี 3 ชนิด คือ

- แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (1° หรือ primary alcohols)
- แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (2° หรือ secondary alcohols)
- แอลกอฮอล์ตติยภูมิ (3° หรือ tertiary alcohols)

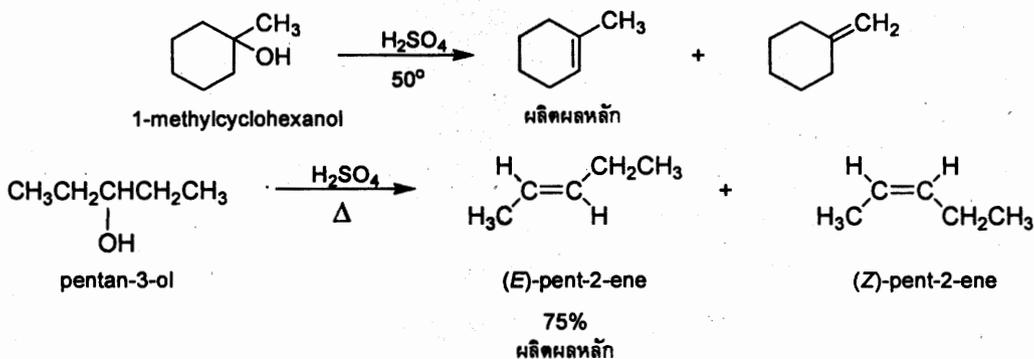


ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์เป็นดังนี้



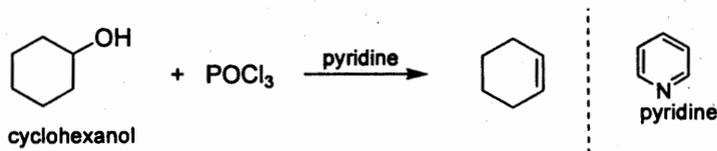
ถ้ามี β -H มากกว่า 1 แห่ง ผลผลิตหลักจะเป็นไปตามกฎของ Zaitsev ให้แอลคีนที่มีเสถียรภาพมากกว่า และถ้าผลผลิตที่มีสเตอริโอไอโซเมอร์จะเลือกให้สเตอริโอไอโซเมอร์ที่เสถียรกว่าเช่นกันด้วย

ตัวอย่างปฏิกิริยา



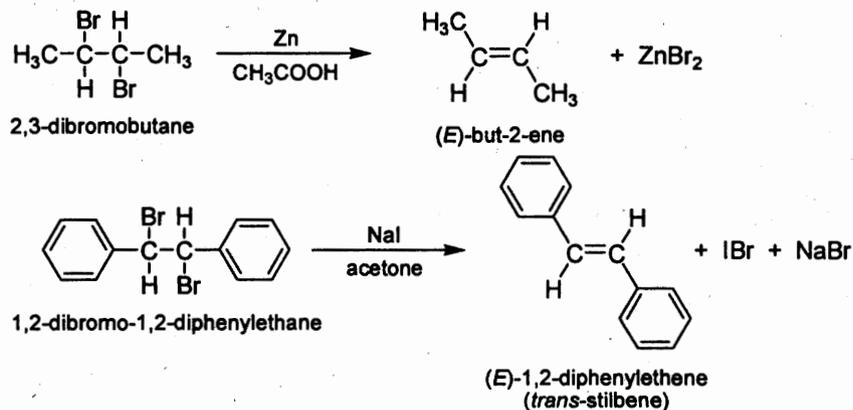
3.5.3 เตรียมจากแอลกอฮอล์โดยปฏิกิริยาขจัดน้ำด้วย POCl₃

เนื่องจากสารอินทรีย์หลายชนิดสลายตัวในกรดแก่ได้ง่าย จึงใช้ POCl₃ (phosphorus oxychloride) ในการขจัดน้ำ



3.5.4 ปฏิกิริยาขจัดแฮโลเจนจาก vicinal dibromide

เป็นการขจัดแฮโลเจน เช่น โบรมีน จาก vicinal dibromide ซึ่งมีอะตอม Br อยู่ที่คาร์บอนสองอะตอมที่ติดกัน โดยใช้ NaI ในแอซีโตน (acetone) หรือ Zn ในกรด CH₃COOH



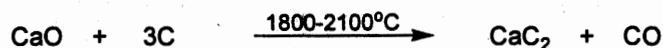
การเตรียมแอลคีนในอุตสาหกรรม ได้แก่ การแยกสลายแอลเคนจากปิโตรเลียมด้วยความร้อนซึ่งได้สารผสมหลายชนิด และการขจัดไฮโดรเจนจากแอลเคนด้วยความร้อนและตัวเร่ง

ปฏิกิริยาทั้งสองไม่เหมาะกับการเตรียมในห้องปฏิบัติการ การเตรียมวิธีอื่นในห้องปฏิบัติการให้ดูจากปฏิกิริยาเคมีของสารอื่นด้วย เช่น ปฏิกิริยาของแอลโคไลน์

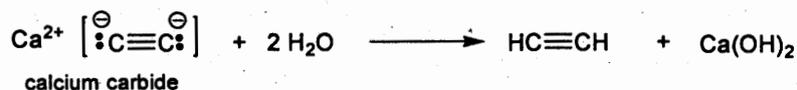
3.6 การเตรียมแอลโคไลน์

3.6.1 การเตรียมอะเซทิลีน

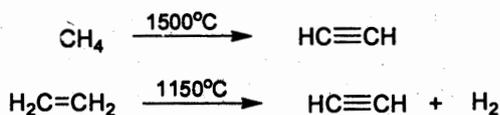
(1) เตรียมจากปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมคาร์ไบด์ (CaC_2 ; calcium carbide) กับน้ำ แคลเซียมคาร์ไบด์ได้จากการเผาถ่านโค้ก กับแคลเซียมออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงในเตาเผาไฟฟ้า



คาร์ไบด์ไอออนเป็นเบสแก่ ทำปฏิกิริยากับน้ำให้อะเซทิลีน



(2) การเตรียมในอุตสาหกรรม เตรียมได้จากแก๊สธรรมชาติและไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันดิบจากการแยกสลายด้วยความร้อนสูงมาก

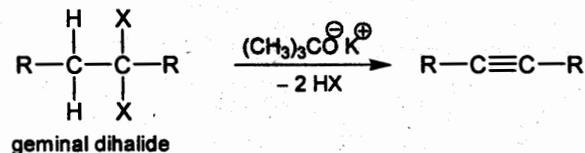
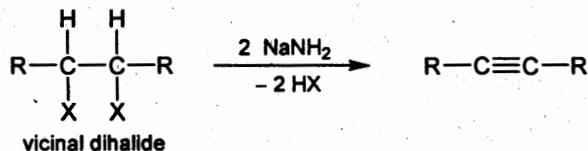


การเตรียมแอลโคไลน์อื่น

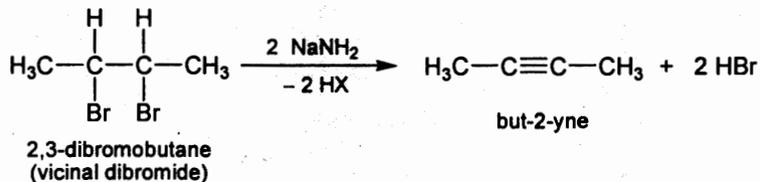
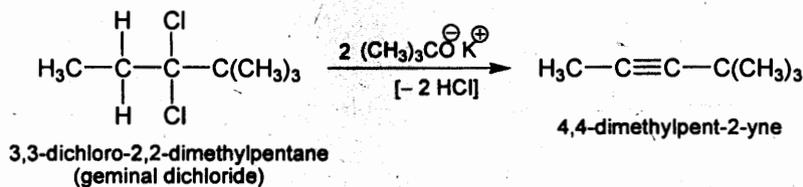
3.6.2 เตรียมจากสารประกอบไดแฮไลด์โดยการขจัด HX

โดยใช้ vicinal dihalide หรือ geminal dihalide ทำปฏิกิริยากับเบสแก่ เช่น NaNH_2 หรือ potassium *tert*-butoxide ใน DMSO

- Vicinal (หรือ 1,2-) dihalides มี X 2 อะตอมอยู่ที่คาร์บอนที่อยู่ติดกัน
- Geminal (หรือ 1,1-) dihalides มี X 2 อะตอมอยู่ที่คาร์บอนอะตอมเดียวกัน



ตัวอย่างปฏิกิริยา

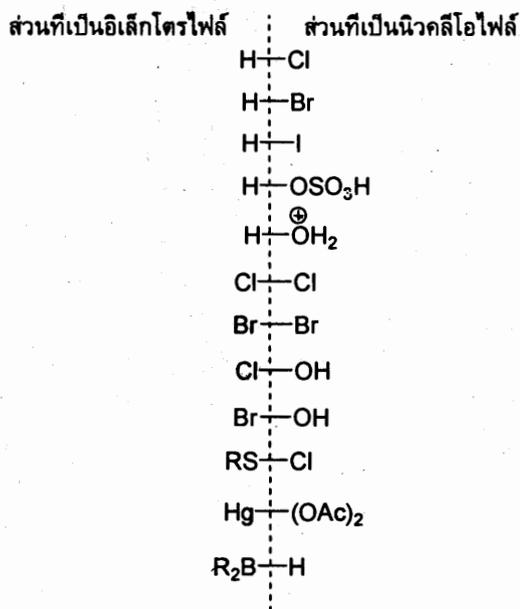


3.6.3 การเตรียมแอลคไนด์ที่มีพันธะสามปลายโซ่และภายในโซ่

เตรียมจาก 1° แอลคิลแฮไลด์ โดยให้ทำปฏิกิริยากับ acetylide anion หรือ alkynyl anion (หัวข้อ 3.8.1.2 ปฏิกิริยาของ acetylide anion หรือ alkynyl anions)

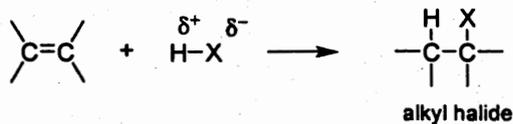
3.7 ปฏิกิริยาของแอลคีน

ปฏิกิริยาของแอลคีนได้แก่ปฏิกิริยาการเติมเข้าที่พันธะคู่ และปฏิกิริยาออกซิเดชัน แอลคีนมีสมบัติเป็นนิวคลีโอไฟล์ทำปฏิกิริยากับกับรีเอเจนต์ที่ชอบอิเล็กตรอน หรืออิเล็กโตรไฟล์ เช่น โปรตอน (H^+) กรดลิวอิส ไอออนบวกของโลหะซึ่งมีออร์บิทัลว่างที่รับอิเล็กตรอนได้ และโมเลกุลเป็นกลางที่มีสภาพขั้วให้อินเตอร์มีเดียตที่มีประจุได้ เช่น

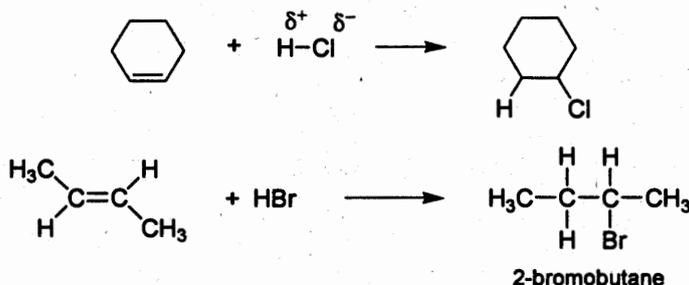


3.7.1 ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนแฮไลด์

เป็นการเติมอิเล็กโตรไฟล์เข้าที่พันธะคู่ HX (เมื่อ X = Cl, Br และ I) ได้แอลคิลแฮไลด์

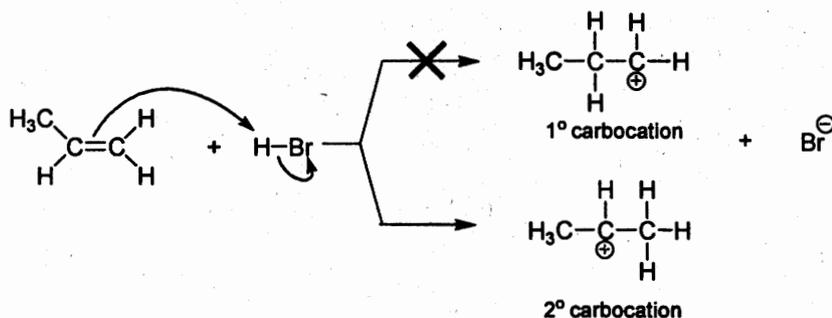


ตัวอย่างปฏิกิริยา



กฎของ Markovnikov⁵

เมื่อแอลคีนชนิดไม่สมมาตรทำปฏิกิริยากับ HX ผลผลิตที่เกิดขึ้นจะมี H เข้าที่คาร์บอนของพันธะคู่ด้านที่มีการแทนที่น้อยกว่า-หรือคาร์บอนด้านที่มีไฮโดรเจนมากกว่า เนื่องจากปฏิกิริยาต้องเกิดผ่านคาร์โบแคตไอออนที่เสถียร

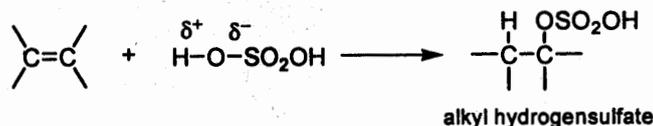


เมื่อรีเอเจนต์ชนิดไม่สมมาตร ทำปฏิกิริยาที่พันธะคู่ของแอลคีนชนิดไม่สมมาตร อะตอมที่มีสภาพไฟฟ้าลบน้อยกว่า จะเข้าที่คาร์บอนด้านที่มีการแทนที่น้อยกว่า

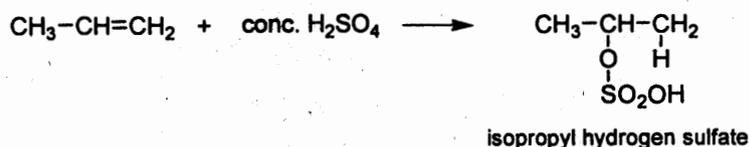
⁵ *Vladmir Vassilyevich Markovnikov* (คศ.1838-1904): ศาสตราจารย์ทางเคมีอินทรีย์ชาวรัสเซีย เป็นที่รู้จักในเรื่องกฎที่เกี่ยวกับปฏิกิริยาการเติมที่พันธะคู่ของแอลคีน มาร์คอฟนิกอฟเสนอกฎนี้ในปี คศ.1869 เป็นการอธิบายจากปฏิกิริยาการเติม hydrogen halide เป็นนัยว่า ไฮโดรเจนจะเข้าไปที่คาร์บอนของพันธะคู่ที่มีไฮโดรเจนน้อยกว่า

3.7.2 ปฏิกิริยาการเติมกรด H₂SO₄

เป็นการเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นและเย็น เข้าที่พันธะคู่ ได้ alkyl hydrogen sulfate ซึ่งละลายได้ในกรดเป็นผลิตภัณฑ์

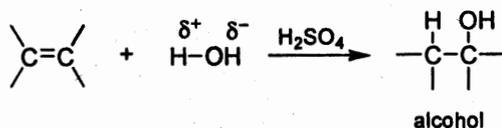


ตัวอย่างปฏิกิริยา

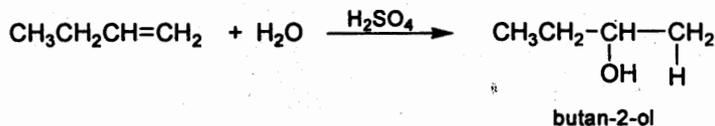


3.7.3 ปฏิกิริยาเพิ่มน้ำโดยมีกรดเป็นตัวเร่ง (Hydration)

การเพิ่มน้ำที่พันธะคู่ของแอลคีนให้แอลกอฮอล์ ปฏิกิริยานี้มีกรด เช่น H₂SO₄ ช่วยให้ปฏิกิริยาการเติมเกิดได้ ผลที่ได้ที่เป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิกอฟ

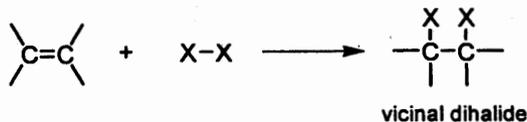


ตัวอย่างปฏิกิริยา

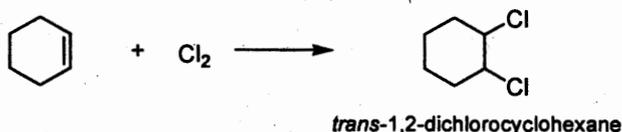
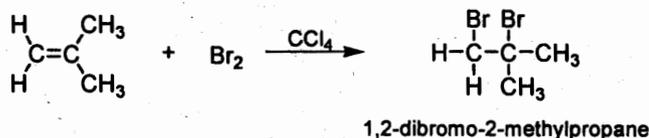


3.7.4 ปฏิกิริยาการเติมแฮโลเจน (Addition of Halogen)

ปฏิกิริยาการเติมแฮโลเจน (Cl₂ และ Br₂) เข้าที่พันธะคู่ของแอลคีนไม่ต้องใช้ตัวเร่ง ได้ vicinal dihalide ซึ่งใช้เตรียมแอลคไนด์ ปฏิกิริยาเกิดในตัวทำละลาย เช่น CH₂Cl₂, CHCl₃ และ CCl₄ สำหรับ I₂ ปฏิกิริยาเกิดช้า ส่วน F₂ ว่องไวต่อปฏิกิริยามากไป



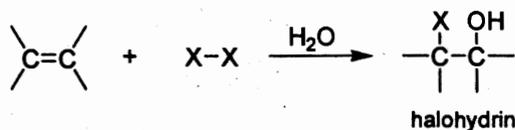
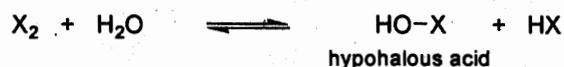
ตัวอย่างปฏิกิริยา



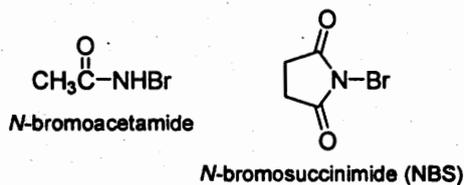
3.7.5 ปฏิกิริยาการเกิดแฮไลไฮดริน (Halohydrin formation)

เป็นการเพิ่ม X และ OH เข้าที่พันธะคู่ โดยใช้ Cl₂ หรือ Br₂ ใน H₂O เปรียบเสมือนการเติมกรดไฮโปแฮลัส (hypohalous acid, HOX) เข้าที่พันธะคู่ ให้แฮไลไฮดริน หรือ halo alcohol

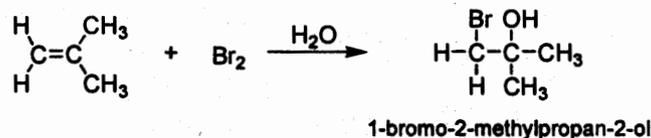
ปฏิกิริยานี้เป็นการเติมอิเล็กโตรไฟล์ X⁺ เข้าที่พันธะคู่ โดยอิเล็กโตรไฟล์ X⁺ เข้าที่คาร์บอนที่มีการแทนที่น้อย (หรือมี H มากกว่า) และนิวคลีโอไฟล์ (H₂O) เข้าที่คาร์บอนด้านที่มีการแทนที่มากกว่า

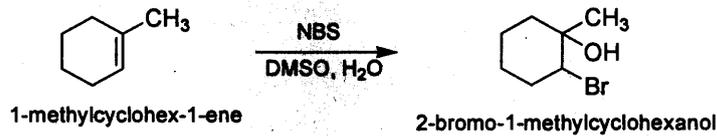


ปฏิกิริยาที่ให้ bromohydrin อาจใช้ N-bromoacetamide ในน้ำ หรือ N-bromosuccinimide (NBS) ใน DMSO/H₂O ซึ่งจะสลายตัวให้ Br₂ และทำปฏิกิริยาต่อแบบเดียวกัน



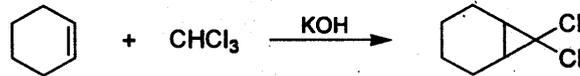
ตัวอย่างปฏิกิริยา





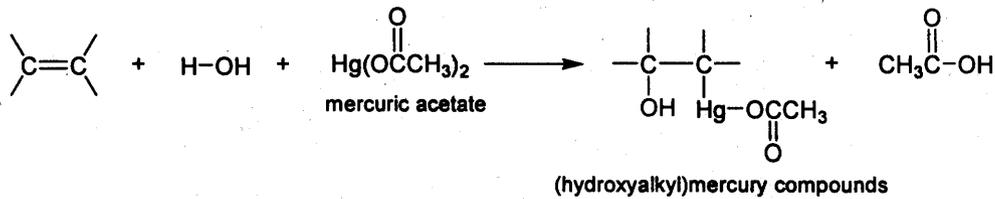
3.7.6 ปฏิกริยาการเพิ่มคาร์บอนเข้าที่พันธะคู่

คาร์บอนเป็นอินเตอร์มีเดียตที่ไม่มีประจุ (หัวข้อ 1.13.3.4) มีอิเล็กตรอนวงนอกสุด 6 และมีคู่อิเล็กตรอนที่ไม่ได้ใช้ร่วมกับอะตอมอื่น จึงมีสมบัติทั้ง อิเล็กโตรไฟล์และนิวคลีโอไฟล์ เข้าทำปฏิกิริยาเพิ่มเข้าที่พันธะคู่ของแอลคีนได้



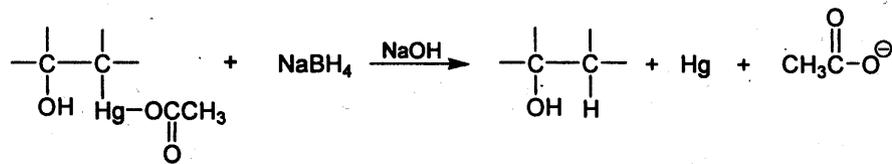
3.7.7 ปฏิกริยา Oxymercuration-demercuration

ปฏิกิริยานี้คล้ายการเพิ่มน้ำที่ผลิตผลเป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิคอฟ และไม่มีการจัดตัวใหม่ของคาร์โบแคตไอออน ปฏิกริยามีสองขั้น ขั้นแรกเรียก oxymercuration แอลคีนทำปฏิกิริยากับ $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ หรือ $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Hg}$ (mercuric acetate) และ H_2O ใน THF ได้สารที่มีหมู่ OH และหมู่ acetoxymercury ($-\text{HgOAc}$) ที่คาร์บอนแต่ละด้านของพันธะคู่

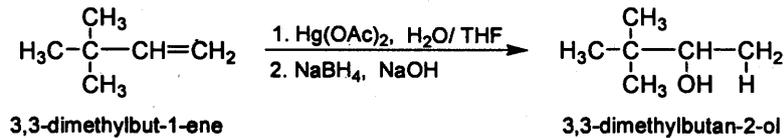


ขั้นที่ 2 Demercuration

เป็นปฏิกิริยารีดักชันหมู่ $-\text{HgOAc}$ ด้วย NaBH_4 ได้แอลกอฮอล์เป็นผลิตผล



ตัวอย่างปฏิกิริยา

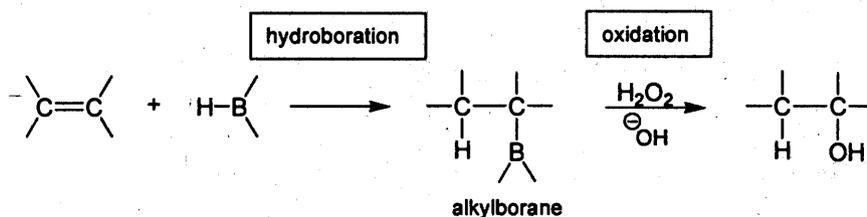


3.7.8 ปฏิกริยา Hydroboration-Oxidation

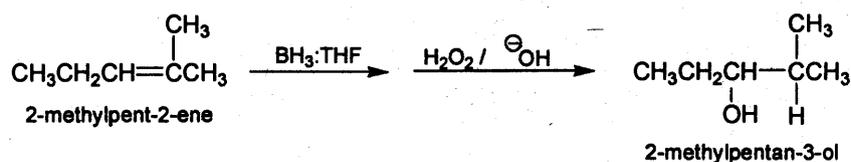
ปฏิกริยาเกิดง่าย คล้ายการเพิ่มน้ำเข้าที่พันธะคู่โดยอ้อม โดยไม่เป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิกอฟ

ขั้นแรก เรียก hydroboration เป็นการเพิ่ม BH_3 (borane) เข้าที่พันธะไพของแอลคีน ให้แอลคิลโบเรน (alkylborane)

ขั้นที่สอง เป็นปฏิกริยาออกซิเดชันและไฮโดรไลซิสด้วย H_2O_2 ใน $NaOH$ ให้แอลกอฮอล์



ตัวอย่างปฏิกริยา

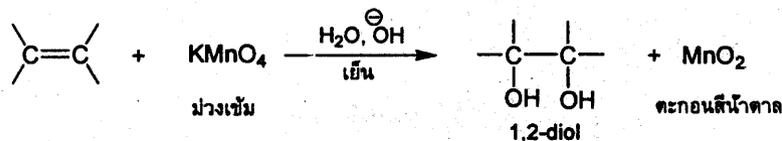


3.7.9 ปฏิกริยาออกซิเดชันและปฏิกริยารีดักชัน

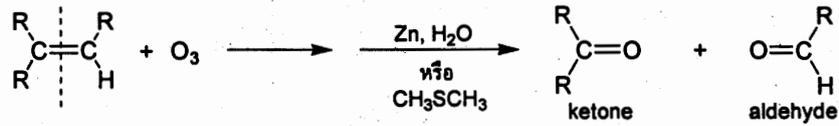
เป็นปฏิกริยาที่อะตอมมีการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชัน ในปฏิกริยาออกซิเดชันความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่คาร์บอนจะน้อยลง เนื่องจากคาร์บอนสร้างพันธะกับอะตอมที่สภาพไฟฟ้าลบสูงกว่า เช่น O, N และ X หรือมีการสลายพันธะระหว่างคาร์บอนกับอะตอมที่สภาพไฟฟ้าลบต่ำกว่า (C-H)

3.7.9.1 ปฏิกริยา Hydroxylation

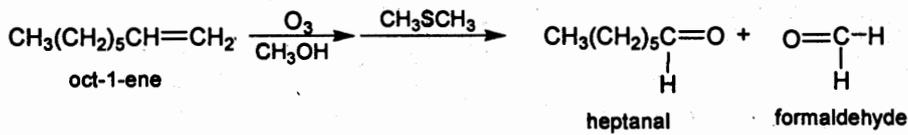
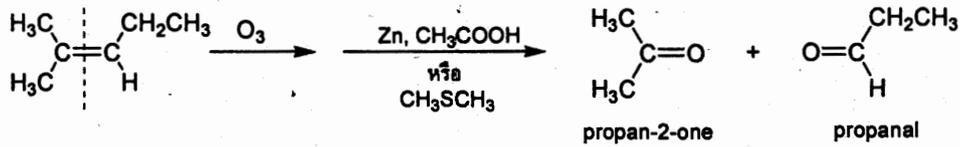
เป็นการออกซิไดส์ที่พันธะคู่ของแอลคีน ด้วยสารละลายของ $KMnO_4$ ($pH > 8$) ที่เย็น มีการฟอกจางสีเกิดขึ้นจึงใช้ทดสอบพันธะไม่อิ่มตัว เช่น พันธะคู่และพันธะสามได้



ผลิตภัณฑ์จากการสลายตัวของโอโซนขึ้นกับโครงสร้างของแอลคีนและปฏิกิริยาที่ใช้ ซึ่งสามารถใช้หาสูตรโครงสร้างของแอลคีนได้จากการนำผลปฏิกิริยามาประกอบเข้าด้วยกัน จะนำไปสู่โครงสร้างของแอลคีนที่เป็นสารตั้งต้น



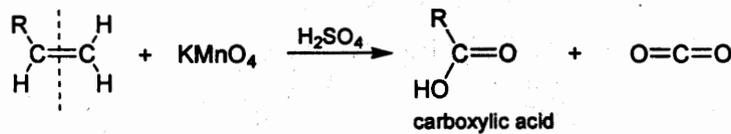
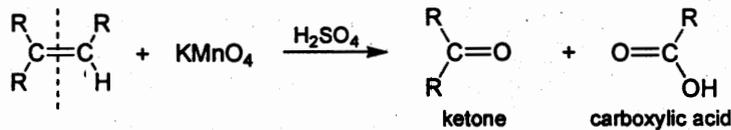
ตัวอย่างปฏิกิริยา



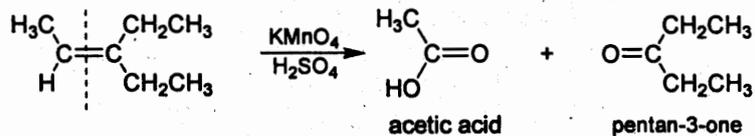
3.7.9.4 ปฏิกิริยาการแตกหักพันธะคู่ด้วยสารละลาย KMnO₄

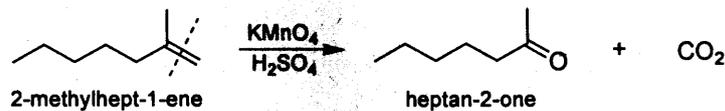
เป็นปฏิกิริยาการแตกหักพันธะคู่ด้วยสารละลาย KMnO₄ ในกรด H₂SO₄ หรือในด่าง เข้มข้นร้อน ผลที่ได้ขึ้นกับการแทนที่ที่คาร์บอนทั้งสองข้างของพันธะคู่

- คาร์บอนของพันธะคู่ที่ไม่มีการแทนที่ (=CH₂) ถูกออกซิไดส์เป็น CO₂
- คาร์บอนของพันธะคู่ที่มีการแทนที่ 1 หมู่ ถูกออกซิไดส์เป็นกรดคาร์บอกซิลิก
- คาร์บอนของพันธะคู่ที่มีการแทนที่ 2 หมู่ ถูกเปลี่ยนเป็นคีโตน



ตัวอย่างปฏิกิริยา

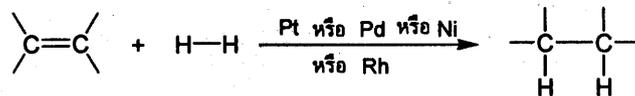




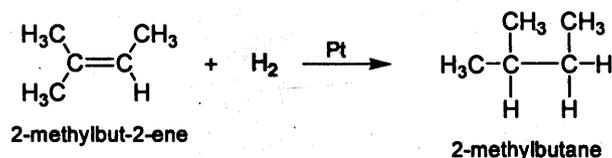
3.7.10 ปฏิกิริยารีดักชัน

ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation of Alkenes)

คาร์บอนของพันธะคู่ถูกรีดิวซ์ ให้แอลเคนที่การเกาะต่อกันของคาร์บอนเป็นแบบเติม ปฏิกิริยานี้ใช้ตัวเร่ง เช่น Pt หรือ PtO₂, Pd, Ni หรือ Rh เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิห้องได้ง่าย

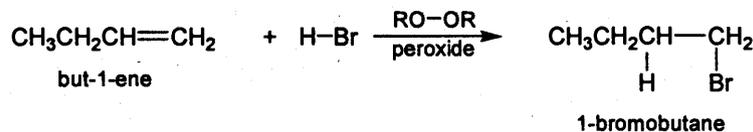


ตัวอย่างปฏิกิริยา



3.7.11 ปฏิกิริยาการเติม HBr ที่เกิดผ่านอนุพลอิสระ

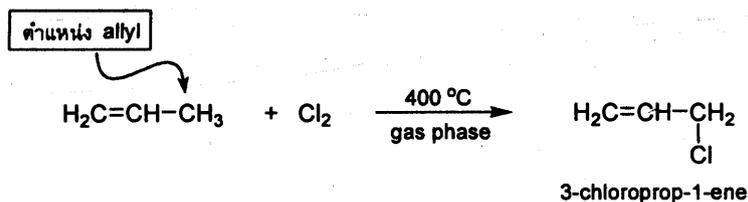
เป็นการเติม HBr โดยมีเพอร์ออกไซด์เป็นตัวเร่ง ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่เป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิกอฟ ปฏิกิริยาเกิดผ่านอินเตอร์มีเดียตที่เป็นอนุพลอิสระ

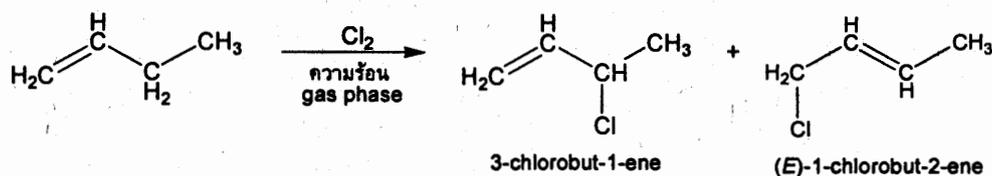


3.7.12 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอนุพลอิสระ (Allylic Substitution Reaction)

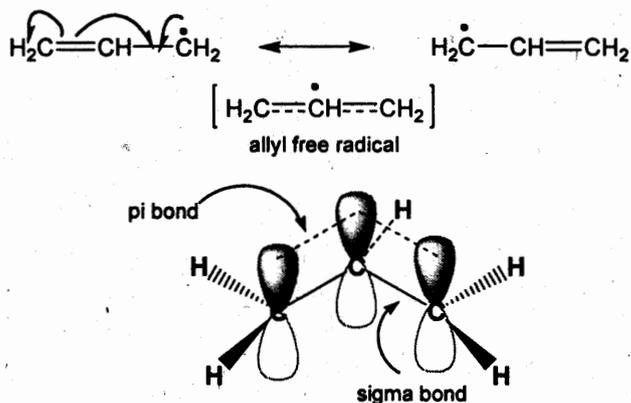
เป็นการแทนที่ด้วยแฮโลเจน เช่น Cl₂ หรือ Br₂ ที่ตำแหน่งแอลลิล (allyl หรือ allylic) ปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิสูงและใช้แฮโลเจนน้อย

ตัวอย่างปฏิกิริยา

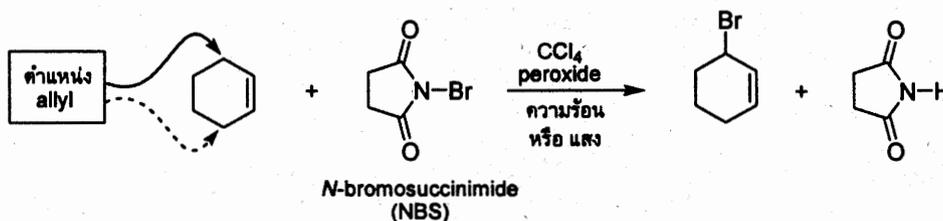




คาร์บอนตำแหน่งแอลลิล อยู่ติดกับคาร์บอนของพันธะคู่ ไวต่อปฏิกิริยามากเนื่องจากปฏิกิริยาเกิดผ่านอนุมูลอิสระแอลลิลซึ่งมีเสถียรภาพสูงเพราะเรโซแนนซ์ มีการเหลื่อมซ้อนของออร์บิทัล *p* จากคาร์บอนของพันธะคู่และคาร์บอนที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนไปในออร์บิทัลทั้งสามได้

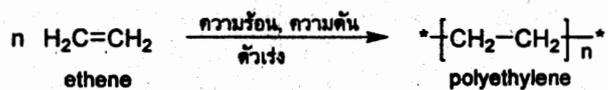


รีเอเจนต์อีกชนิดหนึ่งที่ใช้ คือ *N*-bromosuccinimide (NBS) ใน CCl_4 เป็นการแทนที่เข้าที่ตำแหน่งแอลลิล เช่นกัน



3.7.13 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization of Alkenes; บทที่ 14)

แอลคีนเกิดพอลิเมอร์แบบเพิ่มเข้า เชื่อมแอลคีนจำนวนมากเข้าด้วยกัน โดยมีตัวเร่งได้โมเลกุลขนาดใหญ่ โมเลกุลแรกเริ่มหรือ *มอนอเมอร์* (monomer) รวมกันเป็นโซ่ขนาดยาวมาก ซึ่งใช้ *n* แทนจำนวนหน่วยย่อยที่เหมือนกันที่เข้ามารวมเป็นพอลิเมอร์ (บทที่ 14)



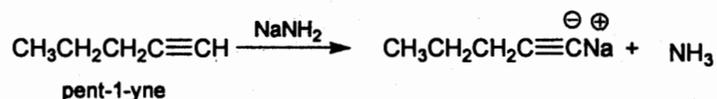
3.8 ปฏิกิริยาของแอลไคน์

บริเวณที่เกิดปฏิกิริยาของแอลไคน์ได้แก่ พันธะ C-H ของแอลไคน์ที่มีพันธะสามอยู่ปลายโซ่ และปฏิกิริยาที่พันธะสาม $C\equiv C$

3.8.1 ปฏิกิริยาของ Terminal alkynes

3.8.1.1 ปฏิกิริยาที่แสดงสมบัติเป็นกรด

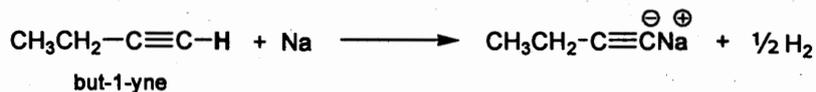
(1) ปฏิกิริยากับเบส ปฏิกิริยากับเบสแก่ เช่น NaNH_2 และ NaH ได้เกลืออะเซทไนด์ (acetylide salt)



(2) ปฏิกิริยากับโลหะโซเดียม ให้แก๊ส H_2 และโซเดียมอะเซทไนด์

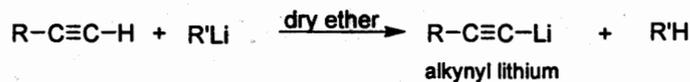
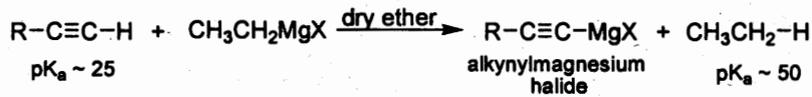


ตัวอย่างปฏิกิริยา



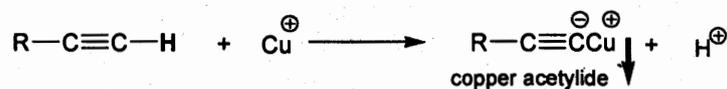
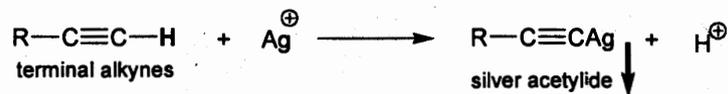
(3) ปฏิกิริยากับกรีนาร์รีเอเจนต์ และออร์แกนอลิเทียม

- เป็นการแลกเปลี่ยนระหว่างโลหะ กับโปรตอนของ terminal alkyne
- หมู่ R จากสารประกอบโลหะอินทรีย์เป็นเบส ดึงโปรตอนจากแอลไคน์ที่มีพันธะสามปลายโซ่
- ปฏิกิริยานี้ใช้เตรียม alkynylmagnesium halide และ alkynyllithium

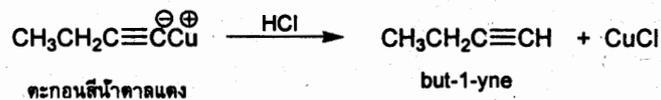


(4) ปฏิกิริยาการเกิดเกลืออะเซทไนด์ของโลหะหนัก

- ใช้สารละลายของ AgNO_3 , CuNO_3 หรือ CuCl ในแอมโมเนียหรือแอลกอฮอล์
- ให้ตะกอนของ silver acetylides หรือ copper acetylide
- ใช้ทดสอบแอลไคน์ที่มีพันธะสามปลายโซ่

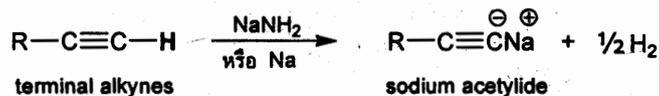
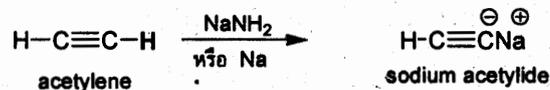


- เมื่อกรองตะกอนแยกออก และให้ทำปฏิกิริยากับกรดจะได้แอลไคน์เดิมกลับคืน

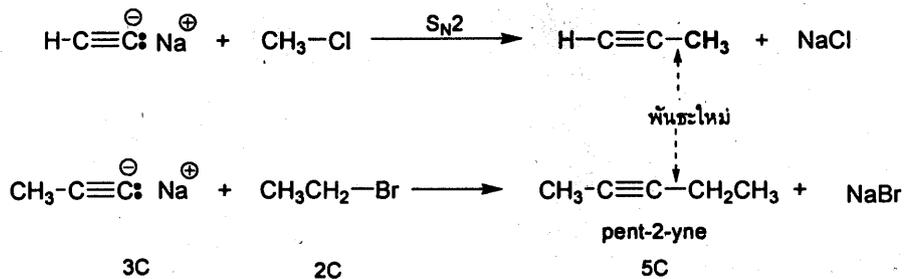


3.8.1.2 ปฏิกิริยาของอะเซทไนด์ไอออน (Acetylide ions) หรือ alkynyl anions

อะเซทไนด์ไอออน มีสมบัติเป็นนิวคลีโอไฟล์ทำปฏิกิริยาได้กับอิเล็กโตรไฟล์ และมีการสร้างพันธะ C-C เช่น ปฏิกิริยากับแอลคิลแฮไลด์ ซึ่งเป็นการแทนที่แฮโลเจนใน CH_3X และแอลคิลแฮไลด์ปฐมภูมิ ได้แอลไคน์ที่มีโมเลกุลใหญ่ขึ้น

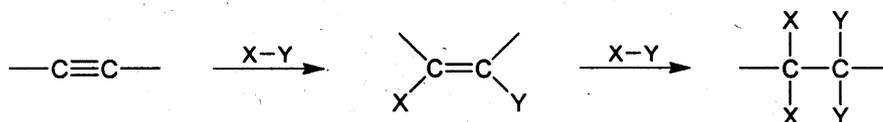


ปฏิกิริยาของ acetylide ion กับ CH_3X หรือ 1° alkyl halides



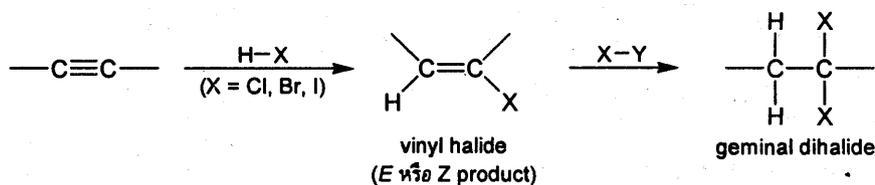
3.8.2 ปฏิกิริยาการเติม

ส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยาการเติมด้วยอิเล็กโตรไฟล์ที่พันธะสาม เกิดช้ากว่าแอลคีน ผลผลิตจากแอลคีนที่มีพันธะสามปลายโซ่ส่วนใหญ่เป็นแบบมาร์คอฟนิกอฟ ปฏิกิริยาขั้นแรกเกิดผ่านอินเตอร์มีเดียตไวน์ลคาร์โบแคตไอออน (vinyl carbocation) ซึ่งประจุบวกอยู่ที่คาร์บอนของพันธะคู่ และมีเสถียรภาพต่ำกว่าคาร์โบแคตไอออนทั่วไป

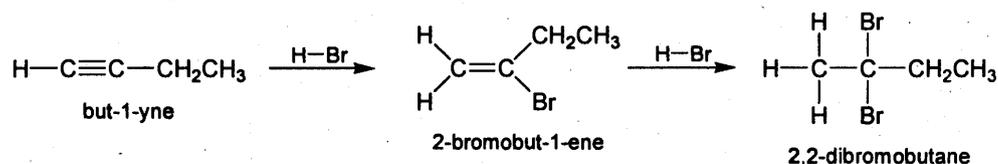


3.8.2.1 ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนแฮไลด์

ปฏิกิริยาล้ากกับแอลคีน ผลปฏิกิริยาเป็นแบบมาร์คอฟนิกอฟ ใช้ HX (X = Cl, Br หรือ I) ได้ geminal dihalide

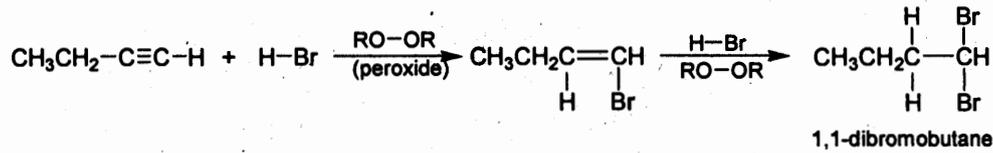


ตัวอย่างปฏิกิริยา



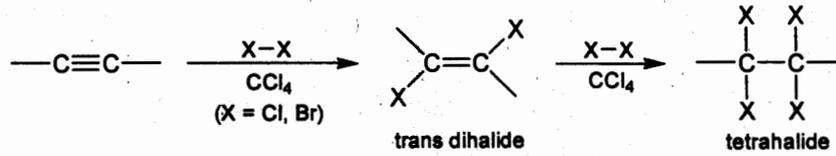
3.8.2.2 ปฏิกิริยาการเติม HBr ที่เกิดผ่านอนุมูลอิสระ

แอลคีนอาจเกิดปฏิกิริยาการเติม HBr ผ่านอนุมูลอิสระได้ ผลปฏิกิริยาไม่เป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิกอฟเช่นกัน

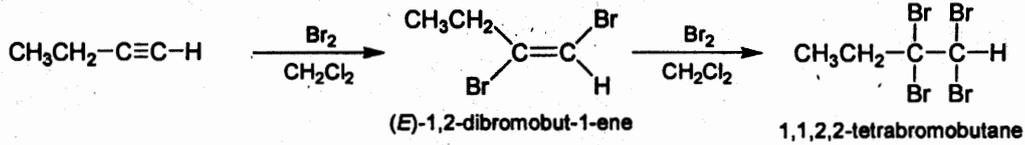


3.8.2.3 ปฏิกิริยาการเติมแฮโลเจน

เกิดผ่าน vinyl dihalide เมื่อทำปฏิกิริยาต่อกับ X₂ โมลที่สองให้ tetrahalide

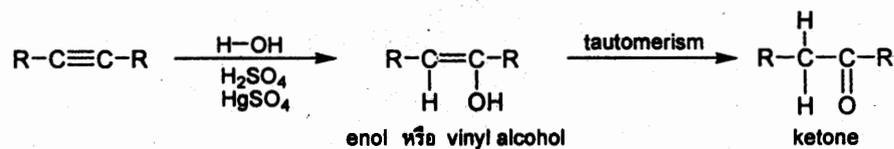


ตัวอย่างปฏิกิริยา

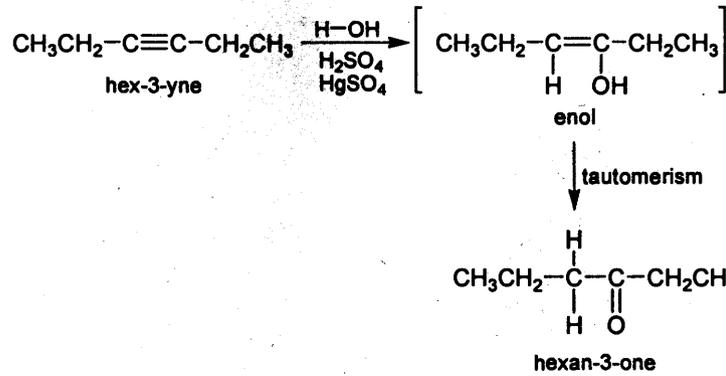


3.8.2.4 ปฏิกิริยาการเพิ่มน้ำ

- คล้ายปฏิกิริยาการเพิ่มน้ำที่พันธะคู่ของแอลคีน
- มีกรด H₂SO₄ และ HgSO₄ เป็นตัวเร่ง
- เป็นการเติมแบบมาร์คอฟนิกอฟ เกิดผ่านไวนิลคาร์โบแคตไอออน
- ได้ vinyl alcohol ซึ่งเกิด tautomerism ให้คีโตน ยกเว้นอะเซทิลีนซึ่งให้ acetaldehyde
- แอลคไนด์ที่มีพันธะสามอยู่ปลายโซ่ได้ methyl ketone
- แอลคไนด์ชนิดสมมาตร ที่พันธะสามอยู่ภายใน มีหมู่แอลคิลทั้งสองด้านของพันธะสามเหมือนกันจะให้คีโตนชนิดเดียว ถ้าไม่สมมาตรได้เป็นสารผสม

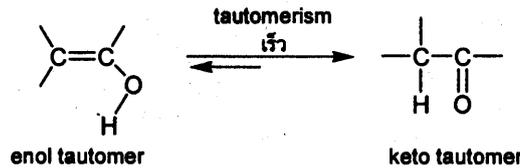


ตัวอย่างปฏิกิริยา



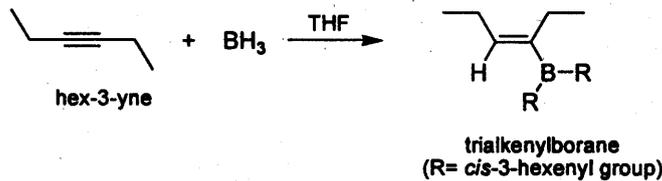
Keto-enol Tautomerism:

เป็นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นระหว่างโทเมอร์แบบ *keto* ซึ่งมีหมู่คาร์บอนิล (C=O) และแบบ *enol* (C=C-OH) ที่อยู่สมดุลกัน เกิดได้ทั้งในกรดและเบส มีการย้ายตำแหน่งของโปรตอน (H) ระหว่าง C กับ O และการสลับตำแหน่งของพันธะเดี่ยว/พันธะคู่ที่อยู่ติดกัน โดยส่วนใหญ่สมดุลมาทางด้าน *keto*

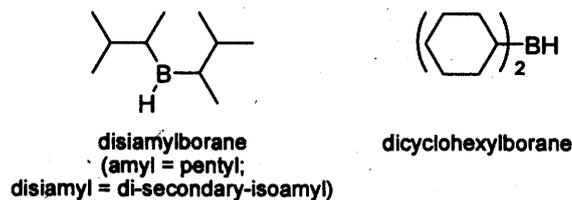


3.8.2.5 ปฏิกิริยา Hydroboration

แอลไคน์ที่มีพันธะสามภายในโซ่ทำปฏิกิริยากับ BH_3 ให้แอลคีนิลโบเรน (alkenylborane) ที่มีพันธะคู่แบบซิส เช่น



ส่วนแอลไคน์ที่มีพันธะสามอยู่ปลายโซ่เกิดปฏิกิริยากับ BH_3 เร็วมาก จึงใช้ไดแอลคิลโบเรนที่มีหมู่แอลคิลขนาดใหญ่ เช่น sia_2BH หรือ dicyclohexylborane แทน BH_3

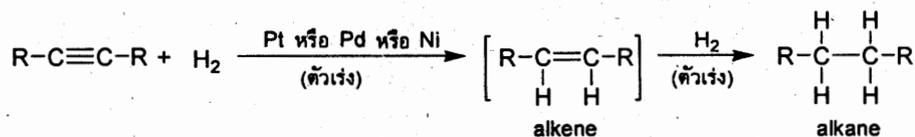


3.8.3 ปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชัน

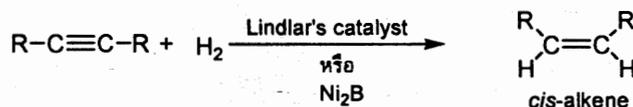
3.8.3.1 ปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction of alkynes)

(1) ปฏิกิริยากับไฮโดรเจนและตัวเร่ง (Catalytic hydrogenation of alkynes)

ปฏิกิริยาที่ให้แอลเคน เป็นการเติมไฮโดรเจนอย่างสมบูรณ์ที่พันธะไพทั้งสอง เปลี่ยนแอลไคน์เป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว ใช้ H_2 โดยมีโลหะทรานซิชัน เช่น Pd, Pt, Rh หรือ Ni เป็นตัวเร่ง



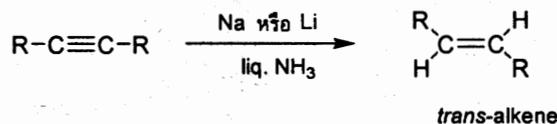
ปฏิกิริยาที่ให้ซิส-แอลคีน เป็นการเติม H_2 บางส่วน มี Lindlar's catalyst หรือ P-2 catalyst เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาหยุดที่แอลคีนและให้สเตอริโอไอโซเมอร์เฉพาะแบบซิส



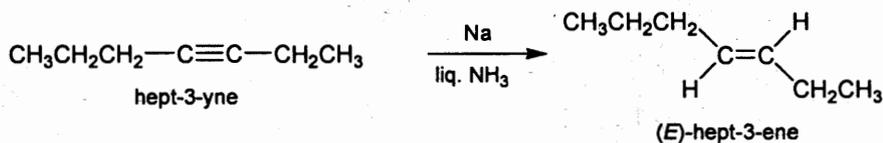
(2) การรีดิวส์แอลไคน์โดยใช้โลหะในแอมโมเนียเหลว

(Metal-ammonia reduction of alkynes)

ปฏิกิริยานี้ให้ทรานส์-แอลคีน โดยรีดิวส์ด้วย Na หรือ Li ในแอมโมเนียเหลว (liquid NH_3)



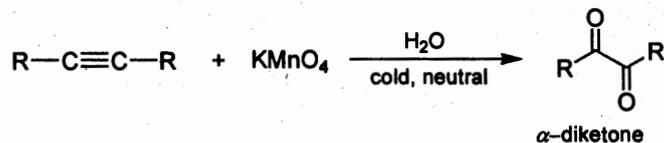
ตัวอย่างปฏิกิริยา



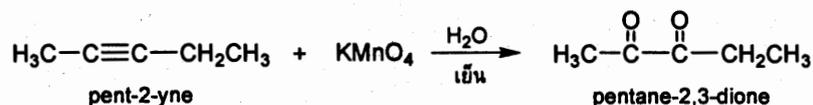
3.8.2.7 ปฏิกิริยาการออกซิไดส์แอลไคน์

แอลไคน์ถูกออกซิไดส์ด้วย $KMnO_4$ และเกิดปฏิกิริยา ozonolysis ได้เช่นเดียวกับแอลคีน

(1) ปฏิกิริยากับสารละลายเจือจางของ $KMnO_4$ ที่เป็นกลาง แอลไคน์ถูกออกซิไดส์ให้ 1,2-diketone

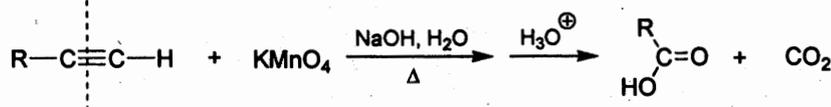
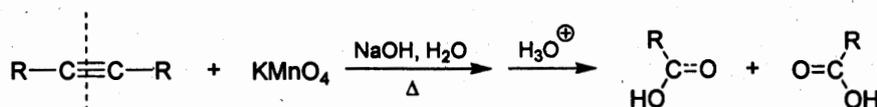


ตัวอย่างปฏิกิริยา

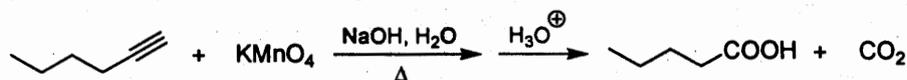
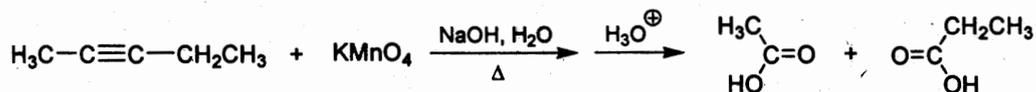


(2) ปฏิกิริยากับสารละลายที่ร้อนของ $KMnO_4$ ในเบส ทำให้พันธะสามแตกหัก ดังนี้

- แอลไคน์ที่มีพันธะสามภายในถูกออกซิไดส์ให้กรดคาร์บอกซิลิก 2 โมเลกุล
- แอลไคน์ที่มีพันธะสามปลายโซ่ถูกออกซิไดส์ให้กรดคาร์บอกซิลิกและ CO_2

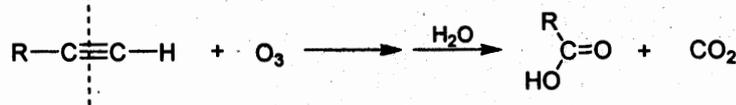
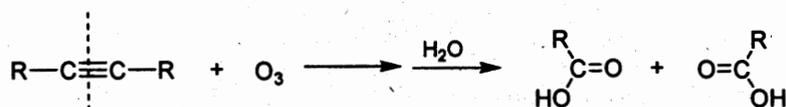


ตัวอย่างปฏิกิริยา

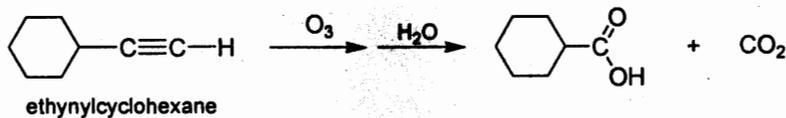


(3) ปฏิกิริยาการแตกหักด้วยโอโซน (ozonolysis)

- ใช้ O_3 และตามด้วยปฏิกิริยากับ H_2O
- Internal alkynes ให้กรดคาร์บอกซิลิก 2 โมเลกุล
- Terminal alkynes ให้กรดคาร์บอกซิลิกและ CO_2



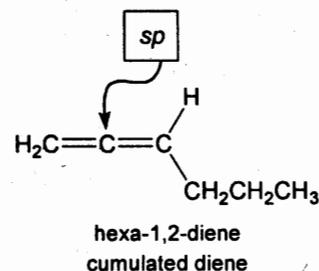
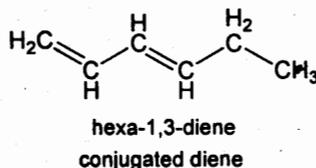
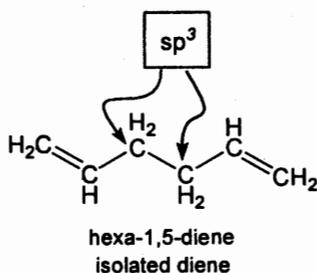
ตัวอย่างปฏิกิริยา



3.9 ไดอินส์ (Dienes)

แอลคีนที่มีพันธะคู่ 2 พันธะเรียก ไดอินส์ (dienes) มีสูตรโมเลกุลเช่นเดียวกับแอลคีนที่มีพันธะสาม 1 พันธะ คือ C_nH_{2n-2} ไดอินส์แบ่งออกตามลักษณะพันธะคู่ทั้งสองพันธะ ได้ดังนี้

1. Isolated double bonds พันธะคู่อยู่แยกห่างจากกันโดยมีคาร์บอนชนิด sp^3 คั่นตั้งแต่ 1 อะตอม หรือมีพันธะเดี่ยวคั่นตั้งแต่ 2 พันธะขึ้นไป
2. Conjugated double bonds พันธะคู่เชื่อมต่อกันโดยสลับกับพันธะเดี่ยว อะตอมของคาร์บอนในช่วงที่มีการสลับกันนี้เป็นชนิด sp^2
3. Cumulated double bonds พันธะคู่ 2 พันธะอยู่ติดกัน กรณีนี้คาร์บอนอะตอมกลางเป็นคาร์บอนชนิด sp



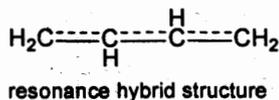
รูปที่ 3.3 ตัวอย่างโครงสร้างของ isolated diene, conjugated diene และ cumulated diene

ไดอินส์เหล่านี้มีเสถียรภาพไม่เท่ากัน cumulated diene มีเสถียรภาพต่ำสุด ต่ำกว่า isolated diene และ conjugated diene

3.9.1 Conjugated Diene

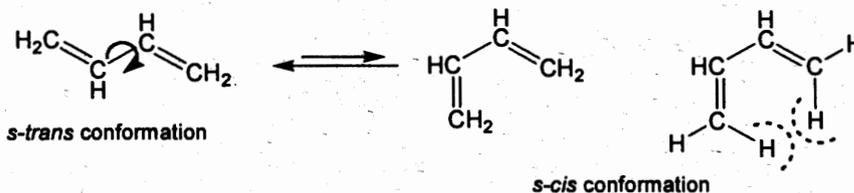
ระบบคอนจูเกต (conjugated system) ในที่นี้หมายถึงระบบของไพออิเล็กทรอนิกส์ซึ่งประกอบด้วยออร์บิทัล $2p$ ที่อยู่ติดกันและขนานกันตั้งแต่ 3 ออร์บิทัลขึ้นไป ทำให้เกิดออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่มีการเคลื่อนไพออิเล็กทรอนิกส์ได้ทั่วทุกอะตอมที่มีออร์บิทัล p เช่น 1,3-Butadiene เป็น conjugated diene มีพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยว คาร์บอนทั้งสิ้นเป็นชนิด sp^2 ซึ่งมีออร์บิทัล p 4 ออร์บิทัลอยู่ติดกันในแนวขนานกันและเหลื่อมซ้อนกันทางด้านข้าง ทำให้อิเล็กตรอนในพันธะไพทั้ง

สองไม่อยู่เฉพาะที่ (delocalized π -electrons) 1,3-butadiene จึงอยู่ในระบบคอนจูเกต และมีโครงสร้างเรโซแนนซ์



โครงสร้างของ 1,3-Butadiene

โครงสร้างที่สภาวะพื้นของ 1,3-butadiene มี 2 แบบ คือ แบบ *s-trans* และ *s-cis*



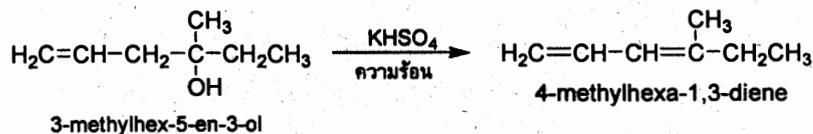
โครงสร้างแบบ *s-trans* ซึ่งพันธะคู่อยู่ด้านตรงข้ามของพันธะเดี่ยวมีเสถียรภาพสูงกว่า เนื่องจากในแบบ *s-cis* พันธะคู่ทั้งสองอยู่ด้านเดียวกันจึงเกิดแรงผลักรวมจากกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนที่มาจาก H อย่างไรก็ดีปฏิกิริยาบางชนิดเกิดเฉพาะโครงสร้างแบบ *s-cis* เช่น ปฏิกิริยา Diels-Alder

3.9.2 การเตรียม conjugated dienes

1,3-butadiene มีสถานะเป็นแก๊สที่ความดันบรรยากาศ ใช้ทำเรซิน ยางสังเคราะห์และพลาสติก การเตรียมในอุตสาหกรรมทำจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมบิวเทน หรือบิวทีนโดยการขจัดไฮโดรเจนด้วยความร้อน

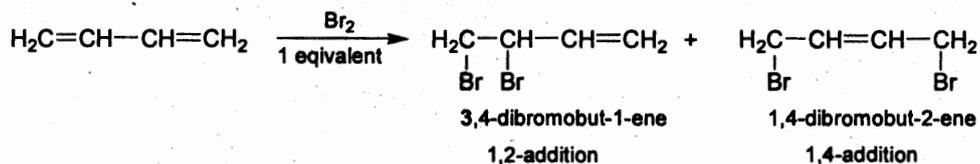


การเตรียม conjugated diene ในห้องปฏิบัติการใช้ปฏิกิริยาขจัดน้ำจากแอลกอฮอล์หรือขจัด HX จากแอลคิลแฮไลด์ไม่อิ่มตัว ดังนี้



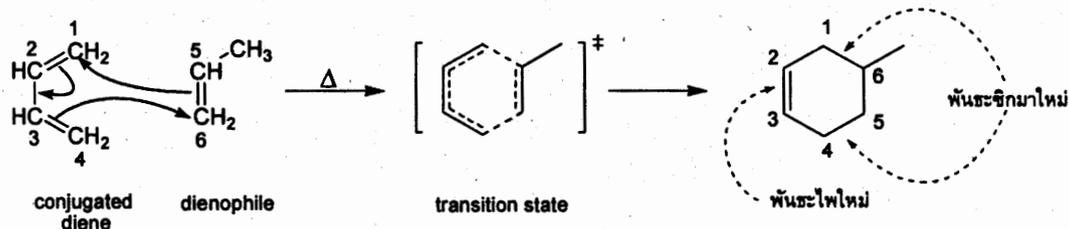
3.9.3.2 ปฏิริยาการเติมแฮโลเจน

เมื่อทำปฏิริยากับ X_2 1 สมมูลย์ จะเกิดปฏิริยาการเติมขึ้น 2 ทางให้ผลปฏิริยาทั้งแบบ 1,2 และแบบ 1,4 เช่นเดียวกัน



3.9.3.3 ปฏิริยา Diels-Alder⁶

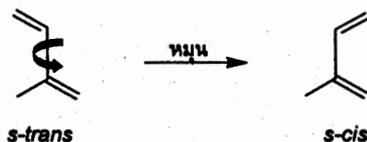
เป็นปฏิริยา cycloaddition reaction ซึ่งเป็นการรวมตัวของสาร 2 ชนิด โดยการเติม dienophile เข้าที่พันธะไพของ conjugated dienes ปฏิริยาเกิดง่ายและเป็นปฏิริยาคายความร้อน ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีโครงสร้างเป็นวงแหวนไม่อิ่มตัวที่เสถียร



ปฏิริยานี้เป็น [4+2] cycloaddition reaction จำนวนของไพอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้อง มี 6 อิเล็กตรอน มาจากไดอีนส์ 4 อิเล็กตรอน (2 พันธะไพ) และ dienophile 2 อิเล็กตรอน (1 พันธะไพ) เกิดปฏิริยาการเติมให้วงแหวน 6 อะตอม ที่มีพันธะไพใหม่ 1 พันธะ และพันธะซิกมาใหม่ 2 พันธะ

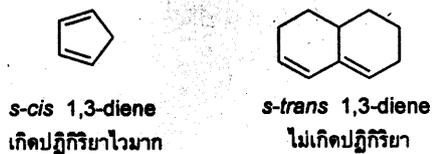
ข้อกำหนดในปฏิริยา Diels-Alder

1. Conjugated diene: ต้องมีโครงรูปแบบ *s-cis* ถ้าเป็น *s-trans* ต้องเปลี่ยนให้ *s-cis* ก่อน



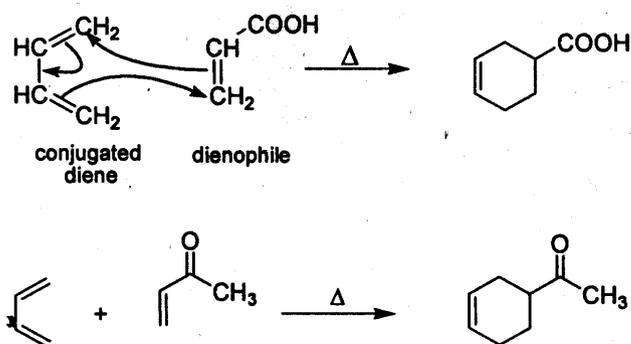
⁶ ปฏิริยานี้ได้ชื่อตามนักเคมีเยอรมัน 2 ท่านซึ่งมีงานวิจัยเกี่ยวกับปฏิริยานี้ด้วยกัน คือ **Otto Paul Hermann Diels** (คศ.1876-1954) และ **Kurt Alder** (คศ.1902-1958) ซึ่งเป็นศิษย์และผู้ร่วมงานวิจัย ได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมีร่วมกันในปี คศ.1950 จากการค้นพบปฏิริยานี้

ไดอีนส์ในวงแหวนที่ถูกตรึงอยู่ในรูป *s-trans* ไม่เกิดปฏิกิริยานี้ แต่ถ้าอยู่ในรูป *s-cis* จะไวต่อปฏิกิริยามาก



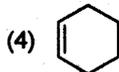
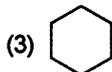
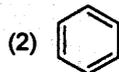
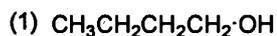
2. Dienophile: ถ้ามีหมู่แทนที่ชนิดดึงอิเล็กตรอนช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็ว

ตัวอย่างปฏิกิริยา



แบบฝึกหัด บทที่ 3

1. สารประกอบต่อไปนี้ตัวใดเป็นสารประกอบไม่อิ่มตัว (unsaturated compound)



2. หมู่ฟังก์ชันในข้อใดต่อไปนี้มีพันธะไพ

(1) alkyne

(2) alkene

(3) aldehyde

(4) alcohol

3. สารประกอบ $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ มีวงแหวน 2 วง และพันธะคู่ 1 พันธะ จะมีไฮโดรเจนทั้งหมดกี่อะตอม

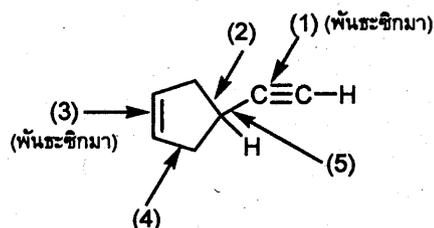
(1) 6

(2) 12

(3) 8

(4) ไม่มีคำตอบที่ถูกต้อง

โครงสร้างและตัวเลือกสำหรับข้อ 4-6

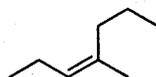


4. พันธะใดที่เป็นการเชื่อมข้อระหว่างออร์บิทัลผสม sp^2-sp^3

5. พันธะใดที่เป็นการเชื่อมข้อระหว่างออร์บิทัลผสม sp^3-sp

6. พันธะใดที่เป็นการเชื่อมข้อระหว่างออร์บิทัลผสม sp^2-sp^3

7. จากโครงสร้างแบบเส้นของแอลคีนต่อไปนี้ เติมคำตอบของแต่ละข้อให้ถูกต้อง



(1) สูตรโมเลกุล คือ _____

(2) โซ่หลักมีคาร์บอน _____ อะตอม

(3) มีโซ่กิ่งหรือไม่ (มี, ไม่มี)

(4) ชื่อตามระบบ IUPAC คือ _____

(5) จำนวนคาร์บอนอะตอมที่ใช้ออร์บิทัลแบบ sp^2 และแบบ sp^3 คือ _____ และ _____

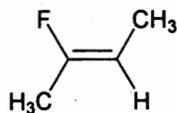
ตามลำดับ

8. แอลคีนใดบ้างที่มีไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิต

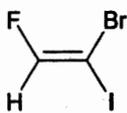


คำตอบ _____

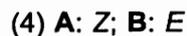
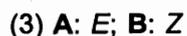
9. สเตอริโอเคมี (E หรือ Z) ของโครงสร้างต่อไปนี้เป็นแบบใด



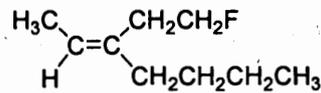
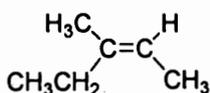
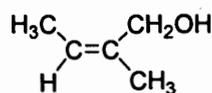
A



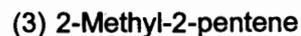
B



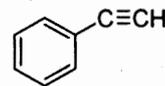
10. แอลคีนต่อไปนี้ที่มีไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิตเป็นแบบ E หรือ Z



11. แอลคีนต่อไปนี้ตัวใดมีเสถียรภาพมากที่สุด



12. จำนวนพันธะซิกมาและพันธะไพของสารทางขวา เป็นเท่าใด

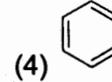
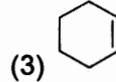
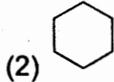
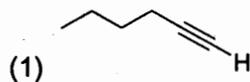


13. สารประกอบใดที่แสดงสมบัติทางเคมีต่อไปนี้ครบทุกข้อ

– ฟอกจางสีของโบรมีนในที่ไม่มีแสง

– ไม่มีปฏิกิริยากับสารละลาย AgNO_3 ในแอมโมเนีย

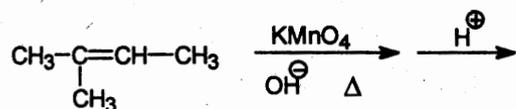
– ละลายในกรด H_2SO_4 เข้มข้น



14. ตัวเลือกใดจากข้อ 13 ที่แสดงสมบัติทางเคมีต่อไปนี้

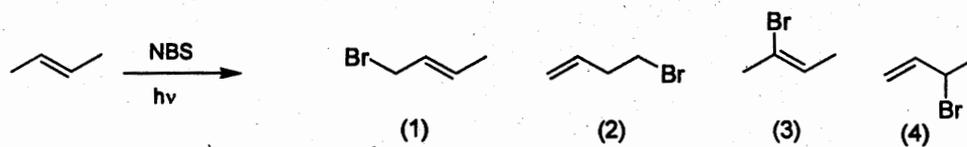
- เกิดตะกอนสีน้ำตาลเมื่อทำปฏิกิริยากับสารละลาย KMnO_4 เจือจาง
- ให้ตะกอนสีขาวเมื่อทำปฏิกิริยากับสารละลาย AgNO_3 ในแอมโมเนีย
- ละลายในกรด H_2SO_4 เข้มข้น

15. ปฏิกิริยาต่อไปนี้ได้สารใด

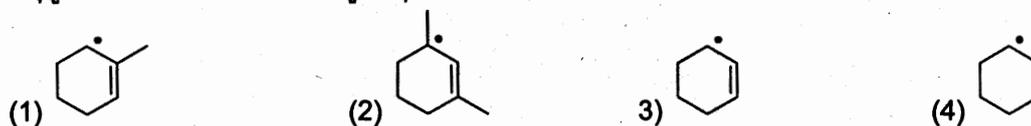


- (1) Ketone + Carboxylic acid (2) Ketone + Aldehyde
 (3) Ketone + Ketone (4) Carboxylic acid + Carboxylic acid

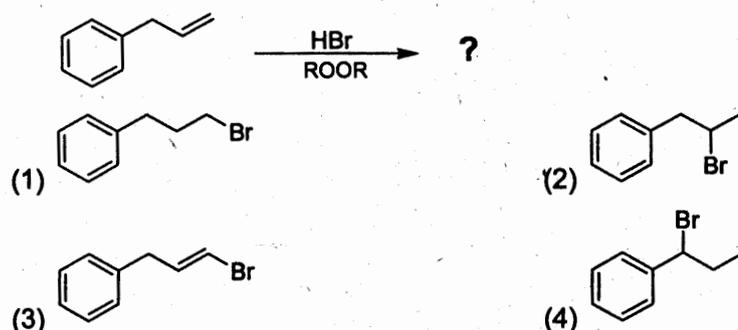
16. ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่ได้จากปฏิกิริยาต่อไปนี้คือข้อใด



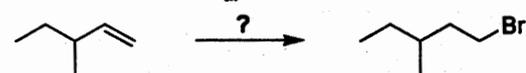
17. อนุมูลอิสระใดที่มีเสถียรภาพสูงที่สุด



18. ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาต่อไปนี้คือข้อใด

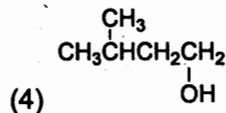
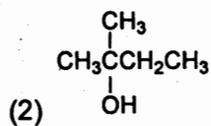
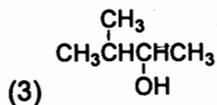
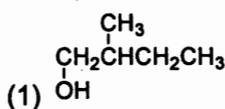
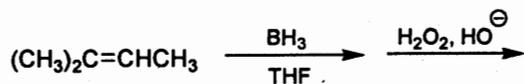


19. ใช้รีเอเจนต์ใดในปฏิกิริยาต่อไปนี้

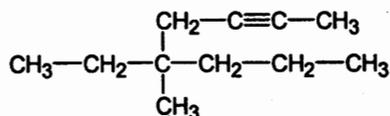


- (1) HBr (2) HBr, peroxide
 (3) Br_2 , แสง (4) NBS, peroxide

20. ผลผลิตจากปฏิกิริยานี้คือสารในข้อใด



21. สารนี้มีคาร์บอนในโซ่หลักกี่อะตอม



(1) 5

(2) 6

(3) 7

(4) 8

22. ชื่อตามระบบ IUPAC ของสารในข้อ 21 คือ

(1) 3-Methyl-3-butynylhexane

(2) 4-Ethyl-4-methyloct-6-yne

(3) 5-Methyl-5-propylhex-2-yne

(4) 5-Ethyl-5-methyloct-2-yne

23. 2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexyne มีคาร์บอนทั้งหมดกี่อะตอม

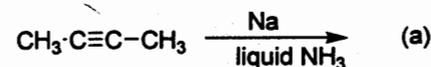
(1) 6

(2) 8

(3) 10

(4) 12

24. (a) คือสารประเภทใด



(1) แอลเคน

(2) แอลคีน

(3) ไดอีน

(4) แอลคิลแฮไลด์

25. ถ้าสาร (a) จากข้อ 24 ทำปฏิกิริยากับ HBr จะได้สารประเภทใด

(1) แอลเคน

(2) แอลคีน

(3) ไดอีน

(4) แอลคิลแฮไลด์

26. ข้อความที่เกี่ยวกับอะเซทิลีน (acetylene) ข้อใดต่อไปนี้ที่จริง

1. มีพันธะไพ 2 พันธะ และพันธะซิกมา 3 พันธะ

H-C≡C-H 2. มุมพันธะ C-C-H เป็น 180°

3. ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ C เป็นชนิด sp³

(1) ถูกเฉพาะข้อ 1

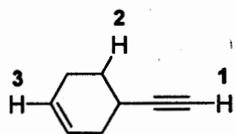
(2) ข้อ 1 และ 2 ถูก

(3) ข้อ 1 และ 3 ถูก

(4) ข้อ 2 และ 3 ถูก

(5) ถูกทั้ง 1, 2 และ 3

27. เรียงลำดับสภาพกรดของไฮโดรเจนต่อไปนี้จากมากไปน้อย



(1) 1, 2, 3

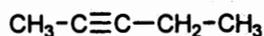
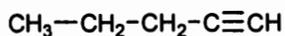
(2) 2, 3, 1

(3) 3, 1, 2

(4) 2, 1, 3

(5) 3, 2, 1

28. เรือเจนต์ใดใช้บอกความแตกต่างระหว่างคู่สารต่อไปนี้ได้



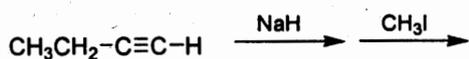
(1) Br_2 ใน CCl_4

(2) KMnO_4

(3) H_2SO_4

(4) โลหะโซเดียม

29. ปฏิกริยาต่อไปนี้ได้สารใด



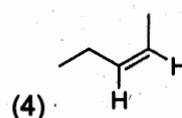
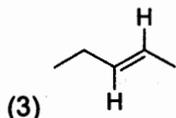
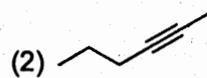
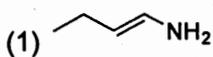
(1) 1-pentyne

(2) 2-pentyne

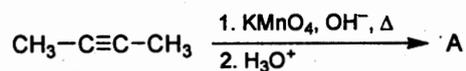
(3) 1-butyne

(4) 2-pentene

30. เมื่อผลิตผลจากข้อ 29 ทำปฏิกริยากับ Na หรือ Li ในแอมโมเนียเหลวจะได้....

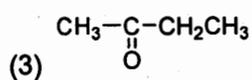


31. A คือสารใด



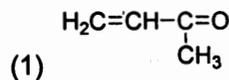
(1) CH_3COOH

(2) $\text{CH}_3\text{CH=CHCH}_3$

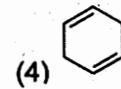
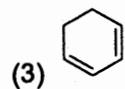


(4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

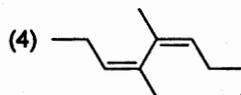
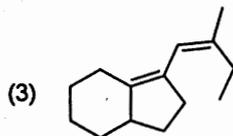
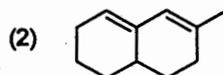
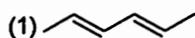
32. โครงสร้างใดเป็น conjugated diene



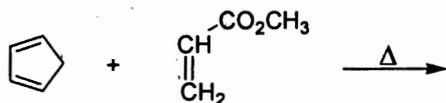
(2) $\text{H}_3\text{C-CH=C=CH-CH}_3$



33. ไดอินส์ใดต่อไปนี้ที่ไม่สามารถเปลี่ยนให้แบบ s-cis ได้



34. ปฏิกิริยาต่อไปนี้เป็น.....



- (1) ปฏิกิริยา Diels-Alder
- (2) ปฏิกิริยาการแตกหักพันธะคู่
- (3) การจัดตัวใหม่
- (4) ปฏิกิริยาเพิ่มเข้าที่เป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิกอฟ

35. ตัวเลือกใดถูก



(2) butadiene มีพันธะไพ่มากกว่า 1-butyne

