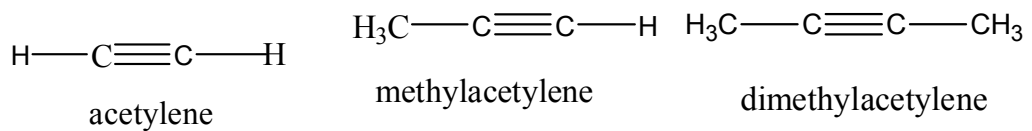


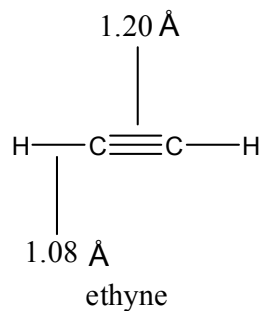
บทที่ 7

แอลไคน์ (Alkyne)

แอลไคน์ (Alkyne) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวที่มีพันธะสาม (Triple bond) ระหว่างอะตอมคาร์บอนกับคาร์บอนอย่างน้อย 1 พันธะ เมื่อมีพันธะสาม 1 พันธะ มีสูตรทั่วไปเป็น C_nH_{2n-2} และ $n = 2, 3, 4, \dots$ มีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น $R-C\equiv C-H$ มีชื่อ IUPAC ว่า แอลไคน์ (Alkynes)



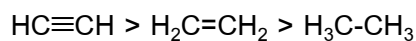
ไฮบริดออร์บิทัลของคาร์บอนเป็น sp และพันธะสาม (Triple bond) เกิดจากพันธะไพ 2 พันธะ (2π) และ 1 พันธะซิกมา โดยความยาวของพันธะ $C\equiv C$ เป็น 1.20 \AA พันธะ $\equiv C-H$ ยาวเท่ากับ 1.08 \AA ส่วนพลังงานพันธะของ $C\equiv C$ เป็น $195 \text{ kcal mole}^{-1}$ และพันธะ $\equiv C-H$ (หรือ Acidic hydrogen) มีพลังงานเท่ากับ $121 \text{ kcal mole}^{-1}$ โมเลกุลเล็กที่สุดมีคาร์บอน 2 อะตอม คือ อะเซทิลีน (Acetylene; C_2H_2) จึงเรียกแอลไคน์ลงท้ายด้วยอะเซทิลีนก็ได้ เพราะแอลไคน์โมเลกุลใหญ่เป็นอนุพันธ์ของอะเซทิลีนนี้



โมเลกุลของอะเซทิลีนประกอบด้วย 3σ และ 2π มีรูปร่างโมเลกุลเป็นเส้นตรง มุมระหว่าง $C-C-H$ ทาง 180° และส่วนที่อยู่ปลายสุดของแอลไคน์ทั้งหมดต่างมีสมบัติเป็นกรด (Acidic in nature) โดยความเป็นกรดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเรียงลำดับจากกรดแก่ไปหากรดอ่อนได้ดังนี้



ตัวอย่างเช่น

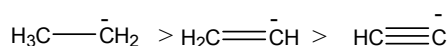


และเมื่อเปรียบเทียบกับสารอื่นๆ จะมีลำดับความแรงของกรดและเบสดังนี้

ลำดับของความเป็นกรด (Acidity order)



ลำดับของความเป็นเบส (Basicity order)



7.1 การเรียกชื่อแอลไคน์

การเรียกชื่อแอลไคน์สามารถเรียกได้ 2 แบบเช่นเดียวกับแอลเคนและแอลคีน คือ ชื่อสามัญและชื่อ IUPAC

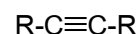
7.1.1 การเรียกชื่อสามัญ ชื่อสามัญของแอลไคน์เรียกเป็นอนุพันธ์ของแอเซทิลีนโดยเรียกหมู่แอลคิลที่แทนที่ไฮโดรเจนก่อนแล้วลงท้ายด้วยแอเซทิลีน ในกรณีที่มีหมู่แอลคิล 2 หมู่เหมือนกันให้ใช้คำว่า di- นำหน้าหมู่แอลคิลนั้น ถ้าไม่เหมือนกันให้เรียกทีละหมู่ตามลำดับอักษร



Acetylene

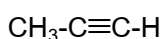


Alkylacetylene

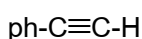


Dialkylacetylene

ตัวอย่าง



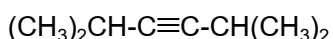
Methylacetylene



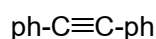
Phenylacetylene



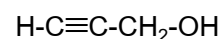
Ethylmethylacetylene



Diisopropylacetylene



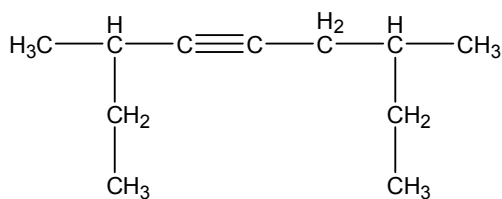
Diphenylacetylene



Hydroxymethylacetylene

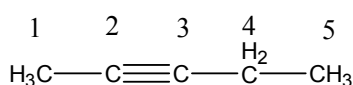
7.1.2 การเรียกชื่อ IUPAC การเรียกชื่อแอลไคน์ตามระบบ IUPAC จะคล้ายคลึงกับการเรียกชื่อแอลคีน (ประเสริฐ ศรีไพโรจน์, 2552: 191-193) ซึ่งมีหลักเกณฑ์ดังนี้

1) หาโซ่คาร์บอนที่มีพันธะสามที่ยาวที่สุดเป็นโซ่หลัก อ่านโซ่หลักนี้ตามจำนวนอะตอมคาร์บอน ลงท้ายด้วย -yne เช่น

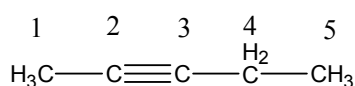


Octyne

2) การกำหนดตำแหน่งอะตอมคาร์บอนให้นับจากปลายที่อยู่ใกล้พันธะสามมากที่สุดเป็นตำแหน่งที่ 1 เพื่อให้ตำแหน่งพันธะสามเป็นตัวเลขที่น้อยที่สุด เช่น

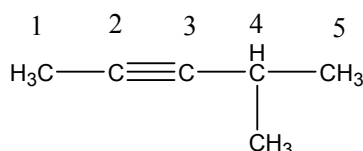


3) การเรียกชื่อแอลไคน์โซ่ตรงไม่แตกกิ่ง ให้ใช้ตัวเลขบอกตำแหน่งพันธะสามและขีดคั่นระหว่างตัวเลขบอกตำแหน่งกับชื่อ เช่น



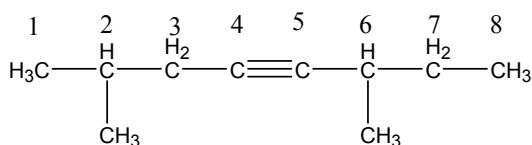
2-Pentyne

4) ถ้าแอลไคน์มีโครงสร้างเป็นกิ่งต้องอ่านหมู่แอลคิลที่แตกกิ่งก่อนโดยใช้ตัวเลขบอกตำแหน่งด้วย เช่น



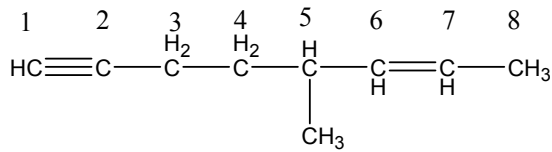
4-Methyl-2-pentyne

5. ในกรณีพันธะสามอยู่ตรงกลางโมเลกุลพอดี การกำหนดตำแหน่งอะตอมคาร์บอนให้นับจากปลายที่อยู่ใกล้พันธะคู่หรือพันธะสามมากที่สุดเป็นตำแหน่งที่ 1 และให้อ่านแอลไคน์เป็นชื่อลงท้ายพร้อมบอกตำแหน่งของพันธะด้วย เช่น



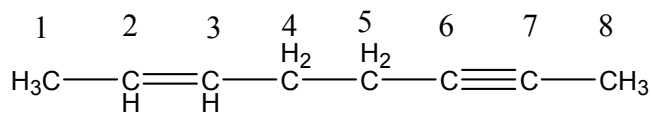
2,6-Dimethyl-4-octyne

6) ถ้ามีพันธะคู่และพันธะสามในโมเลกุล (Alkenyne) การกำหนดตำแหน่งอะตอมคาร์บอนให้นับจากปลายที่อยู่ใกล้พันธะคู่หรือพันธะสามมากที่สุดเป็นตำแหน่งที่ 1 และให้อ่านแอลไคน์เป็นชื่อลงท้ายพร้อมบอกตำแหน่งของพันธะด้วย เช่น



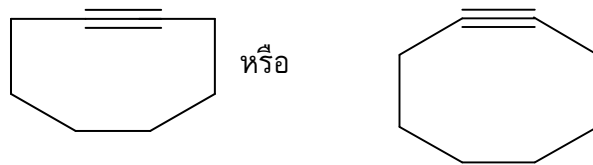
5-Methyl-6-octen-1-yne

ในกรณีที่พันธะคู่และพันธะสามอยู่ห่างจากปลายโมเลกุลเท่ากันให้กำหนดตำแหน่งพันธะคู่เป็นตัวเลขน้อยที่สุด เช่น



2-Octen-6-yne

ส่วนการเรียกชื่อไซโคลแอลไคน์จะเรียกตามจำนวนอะตอมคาร์บอนและลงท้ายด้วย -yne เช่นเดียวกันและมีคำว่าไซโคล (cyclo) นำหน้าเพื่อบอกให้ทราบว่าโครงสร้างเป็นวง



Cyclooctyne

7.2 สมบัติทางกายภาพของแอลไคน์

แอลไคน์มีสมบัติที่สำคัญดังนี้

7.2.1 แอลไคน์ที่มีคาร์บอน $\text{C}_2 - \text{C}_4$ เป็นแก๊ส $\text{C}_5 - \text{C}_{13}$ เป็นของเหลว และจำนวนคาร์บอนมากกว่านี้จะเป็นของแข็ง

7.2.2 แอลไคน์ทุกตัวต่างก็ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น แต่การที่แอสเซทิลีนมีกลิ่นกระเทียม เนื่องจากมีสารปนเปื้อน

7.2.3 ละลายในน้ำได้น้อย แต่ละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น แอลกอฮอล์ แอซีโตน อีเทอร์ เป็นต้น

7.2.4 อะเซทิลีนเปลี่ยนไปเป็นของเหลวที่ -84°C และแอสเซทิลีนเหลวระเหิดได้ ดังนั้น การขนส่งต้องเป็นไปตามกฎหมาย จะต้องเก็บและขนส่งในสารละลายแอซีโตน ที่ 10 atm จะดูดซับในรูปของวัสดุบางชนิด เช่น แอสเบสตอส จึงต้องเก็บในถังเหล็ก

7.2.5 สมบัติทางกายภาพของแอลไคโนอื่น ๆ อีก เช่น จุดเดือด จุดหลอมเหลวและความหนาแน่นคล้ายคลึงกันมากกับแอลคีนที่มีอะตอมคาร์บอนเท่ากัน ดังแสดงในตารางที่ 7.1

ตารางที่ 7.1 สมบัติทางกายภาพของแอลไคโนบางชนิด

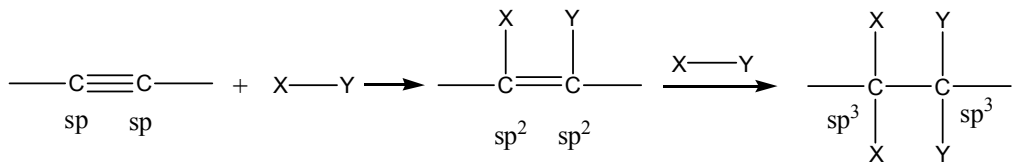
| ชื่อ | โครงสร้าง | จุดหลอมเหลว | จุดเดือด | ความหนาแน่น |
|-----------------------|--|-------------|----------|-------------|
| Ethyne (acetylene) | H-C≡C-H | -81 | -48 | 0.62 |
| Propyne | H-C≡C-CH ₃ | -101 | -23 | 0.67 |
| 1-Butyne | H-C≡C-CH ₂ -CH ₃ | -126 | 8 | 0.67 |
| 2-Butyne | H-C-C≡C-CH ₃ | -32 | 27 | 0.69 |
| 1-Pentyne | H-C≡C-(CH ₂) ₂ -CH ₃ | -90 | 40 | 0.70 |
| 2-Pentyne | H-C-C≡C-CH ₂ -CH ₃ | -101 | 55 | 0.71 |
| 3-Methyl-1-butyne | H-C≡C-C(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃ | | 28 | 0.67 |
| 1-Hexyne | H-C≡C-C(CH ₂) ₃ -CH ₃ | -132 | 71 | 0.72 |
| 2-Hexyne | H-C-C≡C-(CH ₂) ₃ -CH ₃ | -90 | 84 | 0.73 |
| 3-Hexyne | CH ₃ -CH ₂ -C≡C-CH ₂ -CH ₃ | -101 | 82 | 0.73 |
| 3,3-Dimethyl-1-butyne | H-C≡C-C(CH ₃) ₂ -CH ₃ | -81 | 38 | 0.67 |
| 1-Heptyne | H-C≡C-(CH ₂) ₄ -CH ₃ | -81 | 100 | 0.73 |
| 1-Octyne | H-C≡C-(CH ₂) ₅ -CH ₃ | -79 | 125 | 0.75 |
| 1-Nonyne | H-C≡C-(CH ₂) ₆ -CH ₃ | -50 | 151 | 0.76 |
| 1-Decyne | H-C≡C-(CH ₂) ₇ -CH ₃ | -36 | 174 | 0.77 |

(ที่มา: Morrison, R.T. and Boyd, R.N., 2006: 464)

7.3 สมบัติทางเคมีของแอลไคโน (Chemical properties)

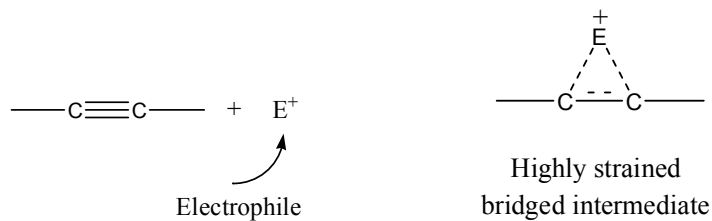
สมบัติของแอลไคโนมีดังต่อไปนี้

7.3.1 การมี π Electrons ในโมเลกุล ซึ่งการที่แอลไคโนมีพันธะสามทำให้โมเลกุลไม่เสถียร ว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าแอลคีน สามารถเกิดผลผลิตจากการเติมของอะตอมหรือกลุ่มอะตอมที่สามารถสร้างพันธะ 1 พันธะ ได้ 2 ถึง 4 อะตอมหรือหมู่ โดยพันธะสามเกิดจากการซ้อนทับระหว่าง sp ไฮบริดออร์บิทัลของอะตอมคาร์บอน ทำให้โมเลกุลมีโครงสร้างเป็นเส้นตรง เมื่อมีการเติมโมโนเวเลนต์ (Monovalent) 2 อะตอม ทำให้พันธะสามโดย sp ไฮบริดออร์บิทัลของคาร์บอนเปลี่ยนเป็น sp² ไฮบริดออร์บิทัล และเมื่อมีการเติมเข้าไปอีก 2 อะตอม ไฮบริดออร์บิทัลของคาร์บอนจะเปลี่ยนจาก sp² ไฮบริดออร์บิทัลเป็น sp³ ไฮบริดออร์บิทัล

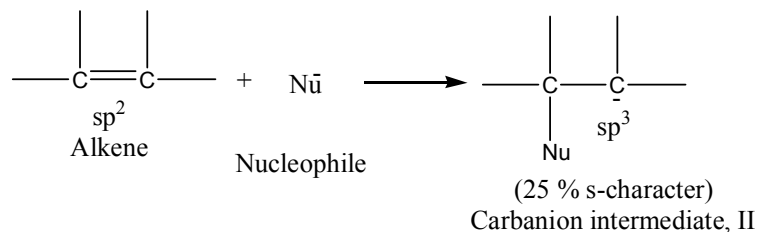
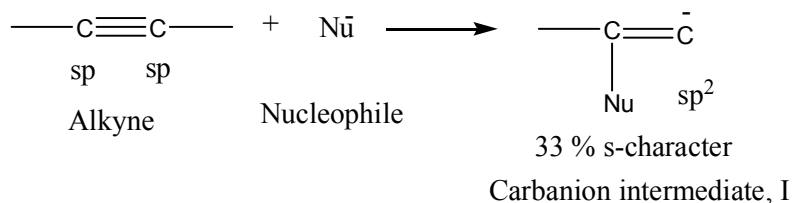


ปฏิกิริยาการเติมของแอลไคน์แตกต่างจากแอลคีน 2 ประการใหญ่ คือ

ก. พันธะ $\text{---C}\equiv\text{C---}$ ว่องไวต่อปฏิกิริยาการเติมอิเล็กโทรไฟล์น้อยกว่า >C=C< เนื่องจาก π -electron ในพันธะสามไม่สะดวกพอที่จะเข้ารวมกับอิเล็กโทรไฟล์ เพราะค่าของสภาพประจุไฟฟ้าลบของ sp ไฮบริดออร์บิทัลเพิ่มขึ้น ทำให้แรงดึงดูดเพิ่มขึ้น นอกจากนี้สะพานของไอออนบวกของสารมัธยันตร์ที่เกิดจากการรวมตัวของอิเล็กโทรไฟล์ไม่เสถียร เนื่องจากความเครียดทางโครงสร้าง



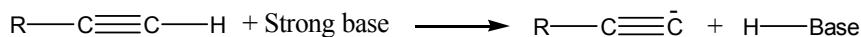
ข. แอลไคน์ทำปฏิกิริยาการเติมนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile; electron rich species) เช่น การเติม ไฮโดรเจนไซยาไนด์ แอลกอฮอล์ น้ำ กรดคาร์บอกซิลิก เป็นต้น จะเติมที่พันธะสามแล้วเกิดความเสถียรมากกว่าของแอลคีน



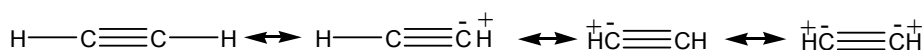
สารมัธยันตร์ I จะเสถียรมากกว่าสารมัธยันตร์ II เพราะประจุลบของไฮบริดออร์บิทัล sp^2 มีความเสถียรมากกว่า เนื่องจากมีเปอร์เซ็นต์ s มากกว่า

7.3.2 ความเป็นกรดของไฮโดรเจนอะตอม (Presence of acidic hydrogen atoms)

ไฮโดรเจนอะตอมหรืออะตอมที่อยู่ติดกับอะตอมคาร์บอนของพันธะสามจะมีความเป็นกรดและสามารถถูกเคลื่อนย้ายออกไปด้วยเบสแก่ ดังนั้นแอเซทิลีน หรือ 1-Alkyne มีสมบัติเป็นกรดอ่อน



ความเป็นกรดของแอเซทิลีนหรือ 1-Alkyne สามารถอธิบายได้จากสมบัติของเรโซแนนซ์



เมื่อแอลไคน์มีสมบัติดังกล่าวนี้จึงส่งผลให้แอลไคน์สามารถเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ดังรายละเอียดในหัวข้อที่ 7.5

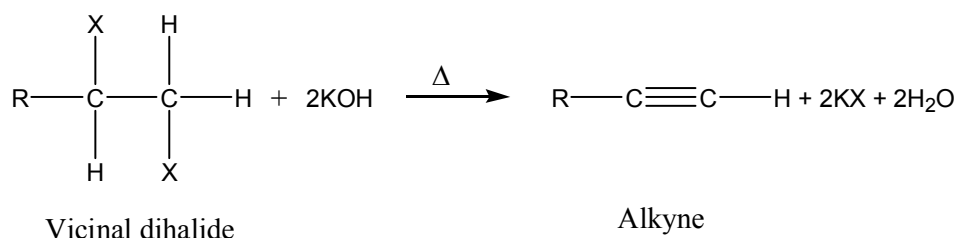
7.4 การเตรียมแอลไคน์

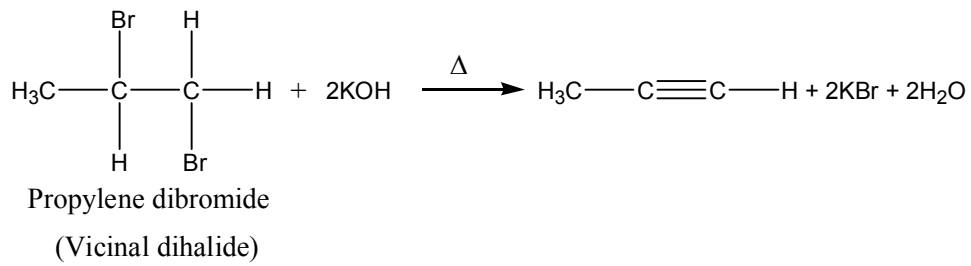
โดยทั่วไปแล้วมีวิธีการเตรียมที่สำคัญ 2 วิธีใหญ่ๆ ดังนี้ (Sharma, A.K., 2006 : 36.18-36.19)

1. การเตรียมโดยการทำให้เกิดพันธะสามจากการขจัดอะตอมออกจากคาร์บอนทั้งสองที่อยู่ติดกัน

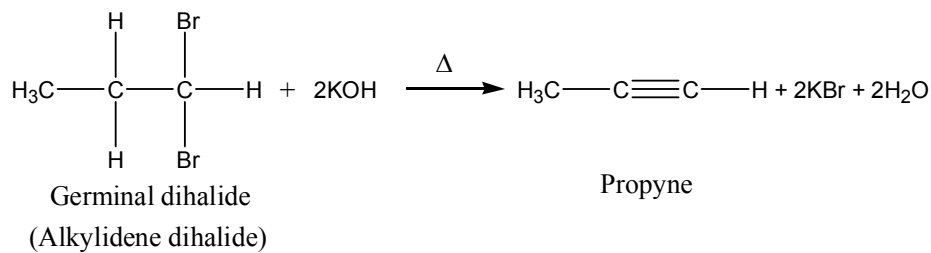
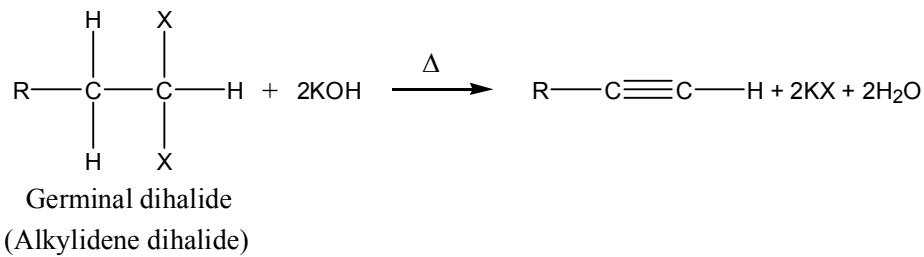
2. การเกิดแอลไคน์ที่มีคาร์บอนในโมเลกุลมากกว่าเดิมจากแอลไคน์ที่มีโมเลกุลเล็ก สำหรับรายละเอียดของปฏิกิริยามีดังต่อไปนี้

7.4.1 ปฏิกิริยาดีไฮโดรแฮโลจิเนชันของไดแฮโลแอลเคน (By dehydrohalogenation of dihaloalkanes) โดยการขจัดไดแฮไลด์ที่แฮโลเจนสองอะตอมเกาะที่คาร์บอนติดกัน (Vicinal dihalides) หรือเกาะที่คาร์บอนอะตอมเดียวกัน (Geminal dihalides) เมื่ออุ่นกับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในแอลกอฮอล์ จะเกิดการขจัดไฮโดรเจน 2 อะตอมจากคาร์บอนที่อยู่ติดกันเกิดผลผลิตเป็นแอลไคน์ ดังสมการ



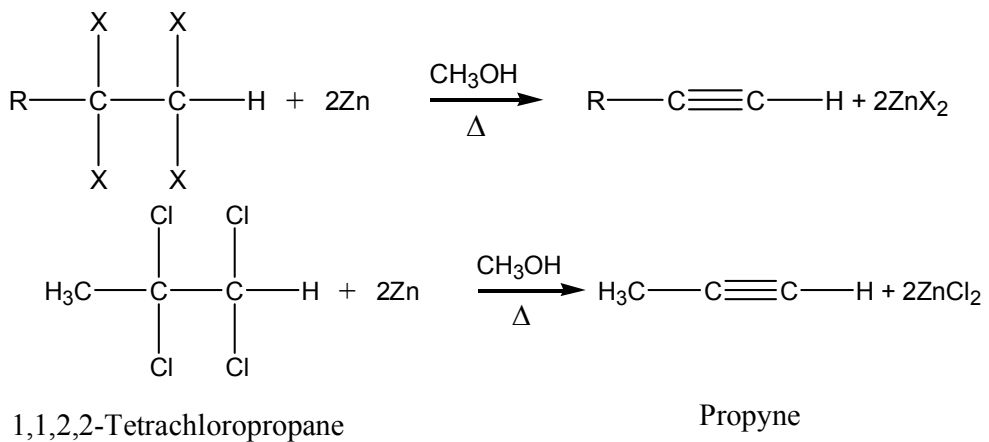


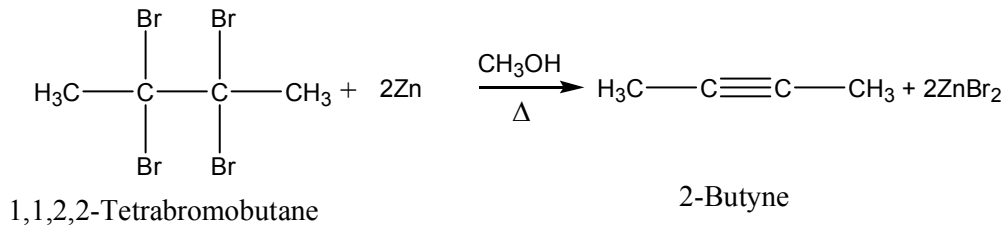
วิธีการนี้ใช้สำหรับเปลี่ยนแอลคีนไปเป็นแอลไคน์



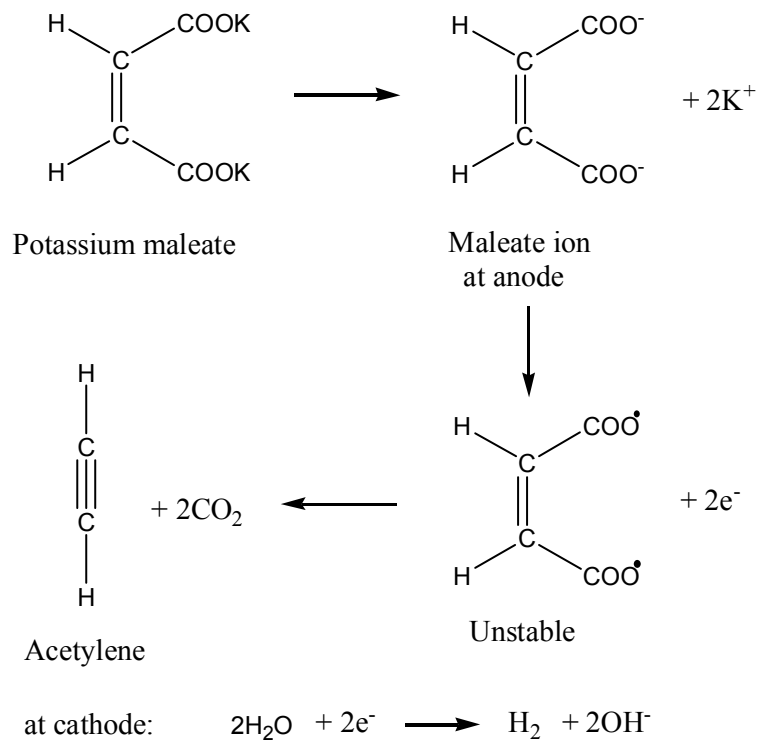
7.4.2 ปฏิกิริยาดีไฮโดรแฮโลจิเนชันของเตตระแฮโลแอลเคน (By dehalogenation of tetrahaloalkanes)

โลหะที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยา เช่น แมกเนเซียม สังกะสี เป็นต้น สามารถเกิดปฏิกิริยาขจัดอะตอมแฮโลเจนที่คาร์บอนอะตอมติดกันได้ผลผลิตเป็นแอลไคน์ ดังสมการ

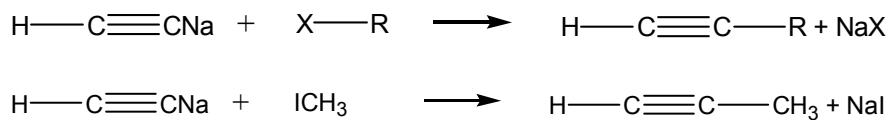




7.4.3 ปฏิกิริยาอิเล็กโทรลิซิสเกลือของกรดไดคาร์บอกซิลิกไม่อิ่มตัว (By the electrolysis of salt of unsaturated dicarboxylic acid series) เมื่อนำเกลือโซเดียมหรือโพแทสเซียมของกรดมาเลือกเข้มข้นมาทำอิเล็กโทรลิซิสจะได้ผลผลิตเป็นแอลไคน์ ดังสมการ



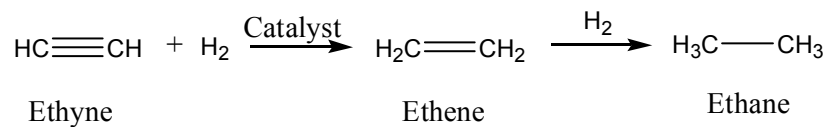
7.4.4 โดยการทำปฏิกิริยาระหว่างแอลคิลแฮไลด์กับโซเดียมแอลคไนด์ (By the action of alkyl halides on sodium alkynides)



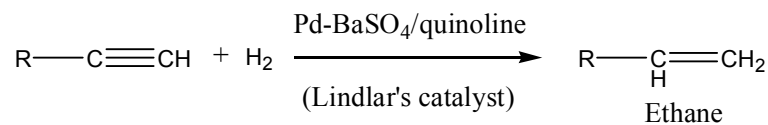
7.5 ปฏิกิริยาของแอลไคน์

ปฏิกิริยาที่สำคัญของแอลไคน์มีดังต่อไปนี้ (Finar, I.L., 2006 : 134-139, Sharma, A.K., 2006 : 36.20-36.23)

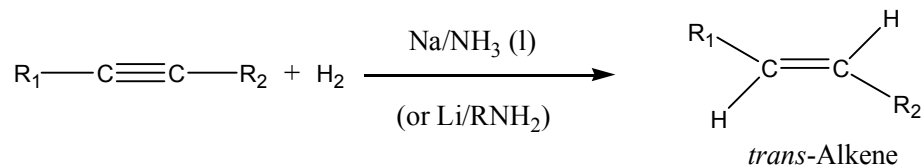
7.5.1 ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Addition of hydrogen) แอลไคน์ถูกเติมไฮโดรเจนในสภาวะที่มีตัวเร่ง เช่น Pt, Pd หรือ Ni ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเป็น 2 ขั้นตอน



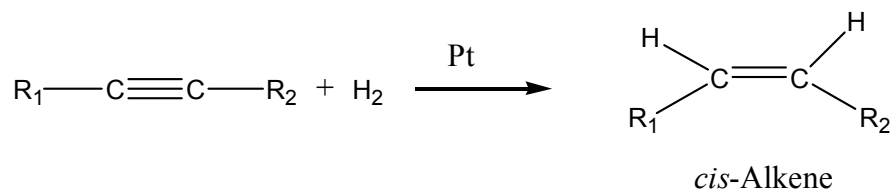
ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation reaction) นี้สามารถจะทำให้หยุดลงแอลคีนได้โดยการควบคุมปริมาณแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งที่เรียกว่า Adam's Platinum-Platinum oxide หรือ Pd ใน BaSO₄ ทำให้เกิดความว่องไวลดลงด้วยการเติมควิโนลีน (Quinoline) หรือ เลดแอซิเตต (Lead acetate) เป็นต้น

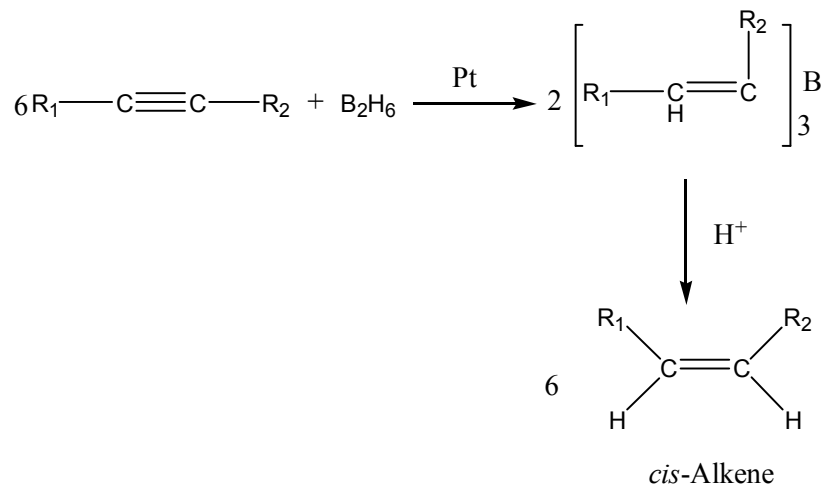


ซึ่งแอลคีนที่ได้จะเป็น *cis*- หรือ *trans*- ขึ้นอยู่กับรีเอเจนต์ที่เลือกใช้ เช่น ถ้าใช้โซเดียมในแอมโมเนียเหลว หรือลิเทียมในแอลิฟาติกเอมีนจะได้ *trans*-Alkene



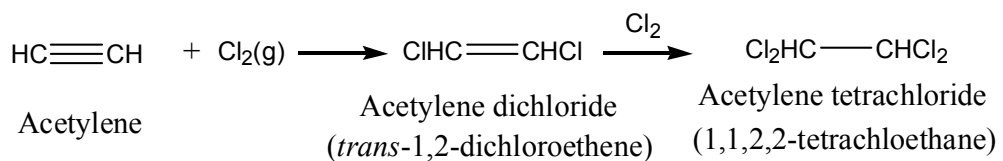
ถ้าใช้ H₂/Pt หรือถ้ารีดิวซ์ด้วยไดบอเรนจะได้ *cis*-Alkene



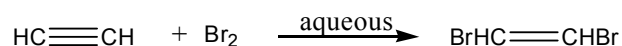


7.5.2 การเติมอิเล็กโตรไฟล์ (Electrophilic addition) ปฏิกิริยานี้ยังสามารถแบ่งย่อยได้อีกดังนี้

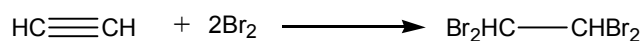
1) การเติมแฮโลเจน (Addition of halogens) สามารถเติมโมเลกุลของธาตุแฮโลเจนได้ 1 หรือ 2 โมเลกุล ทำให้ได้ผลผลิตเป็น di- หรือ tetrahalides โดยเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงและโลหะแฮไลด์ เช่น



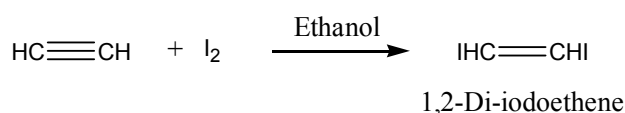
แอสทิลีนสามารถทำปฏิกิริยากับสารละลายโบรมีนเจือจางได้ผลผลิตเป็น Acetylene dibromide



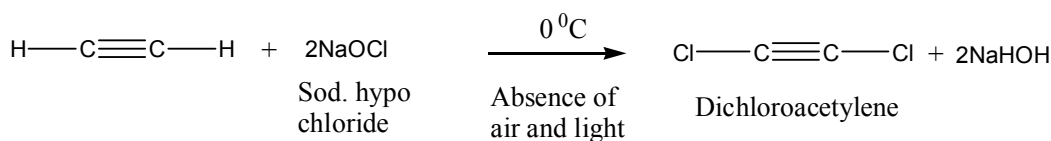
นอกจากนี้แอสทิลีนยังทำปฏิกิริยากับโบรมีนเหลวโดยไม่ต้องใช้ตัวทำละลาย จะได้ผลผลิตเป็นเตตระโบรมไนด์ (Tetrabromide)



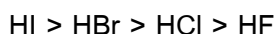
แอสทิลีนทำปฏิกิริยากับไอโอดีนโดยตรงได้ยาก แต่ถ้าใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายจะได้ผลผลิตเป็น Acetylene di-iodide



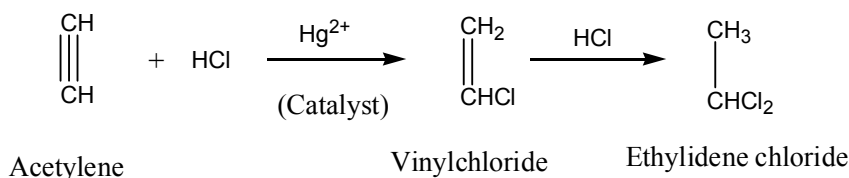
ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมแอเซทิลีนยังสามารถเกิดปฏิกิริยาแทนที่กับแฮโลเจนได้ด้วย



2) การเติมกรดแฮโลเจน (Addition of halogen acids) โดยมีลำดับความว่องไวของกรดแฮโลเจนเป็นดังนี้

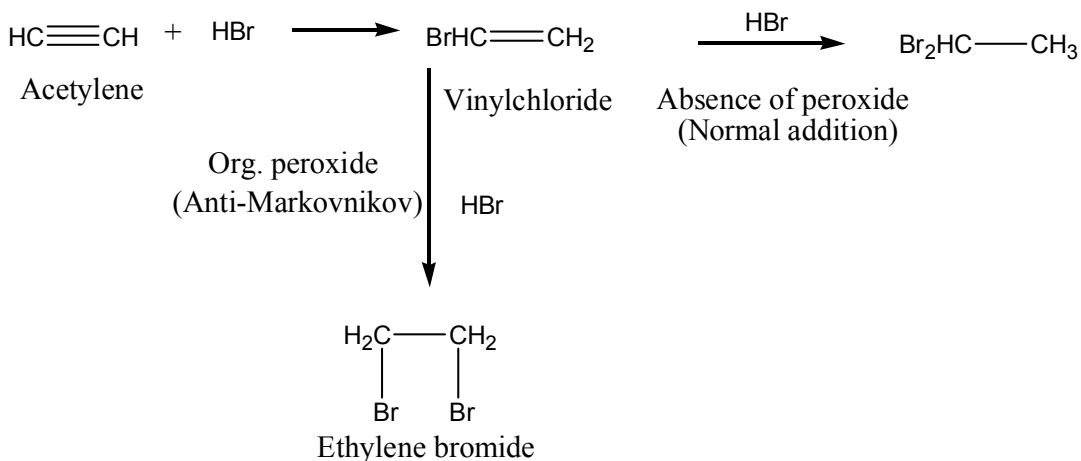


ซึ่ง HF จะเติมให้กับแอเซทิลีนได้ต้องอาศัยความดัน ปฏิกิริยาการเติมนี้จะเกิดในที่มืด แต่ก็สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เมื่อมีตัวเร่ง เช่น แสงสว่าง หรือโลหะแฮไลด์ ดังสมการ

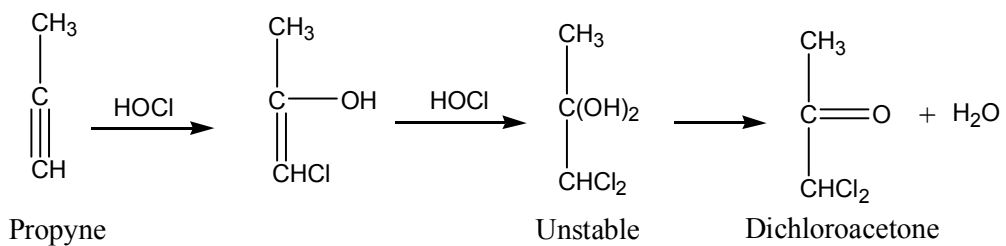
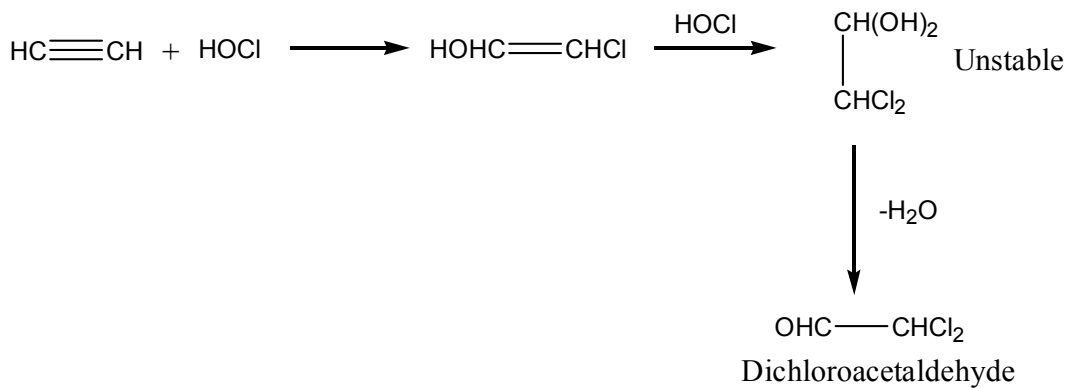


ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของไวนิลคลอไรด์ (Vinyl chloride) จะได้พลาสติก PVC

สำหรับสารพวกเพอร์ออกไซด์ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนโบรไมด์ให้กับแอเซทิลีนได้ผลผลิตเป็นแอลคีน ดังสมการ

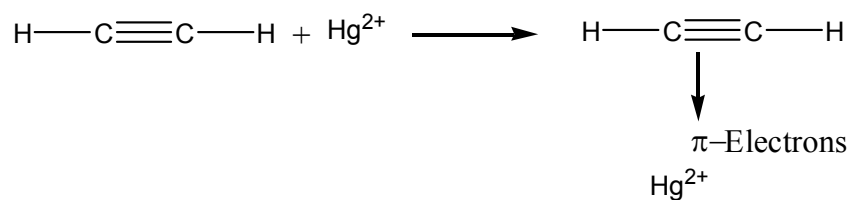


3) การเติมกรดไฮโปแฮลัส (Addition of hypohalous acid) กรดกลุ่มนี้สามารถเกิดปฏิกิริยาการเติมให้กับแอเซทิลีน ได้ผลผลิตเป็นไดแฮโลอัลดีไฮด์ (Dihaloaldehyde) หรือไดแฮโลคีโตน (Dihaloketone) ซึ่งสอดคล้องกับกฎการเติม หรือกฎของมาร์โควนิกอฟ (Markownikoff's rule)



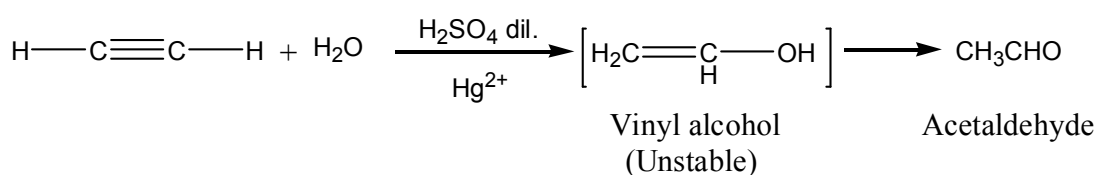
7.5.3 ปฏิกิริยาการเติมนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophilic addition reaction)

ปฏิกิริยานี้กลุ่มของประจุลบ (Nucleophile) จะเข้าไปเติมที่พันธะ $-\text{C}\equiv\text{C}-$ โดยมีไอออนบวกของโลหะเป็นตัวเร่ง จะเกิดเชิงซ้อนกับพันธะสาม ซึ่งเชิงซ้อนนี้เกิดจากการให้อิเล็กตรอนของพันธะสามแก่โลหะ ดังสมการ

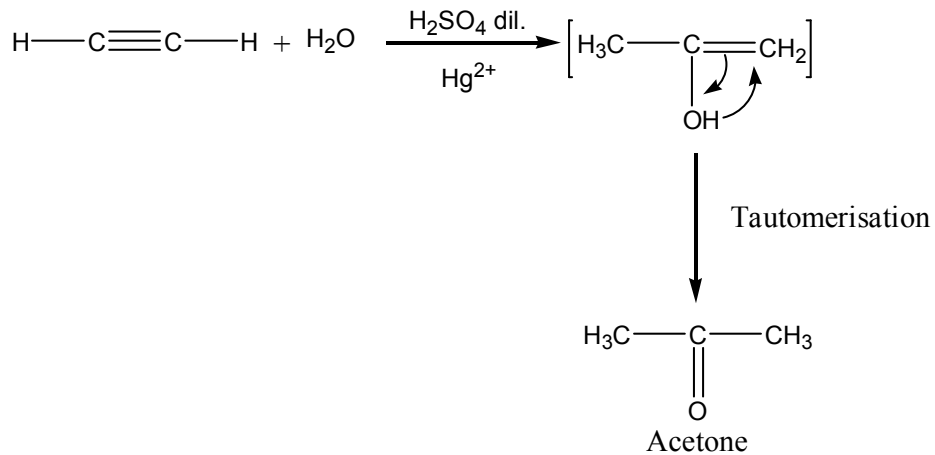


การให้อิเล็กตรอนจะทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่พันธะสามลดลง ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการที่นิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยานั้นเอง อาจแบ่งย่อยได้อีกดังนี้

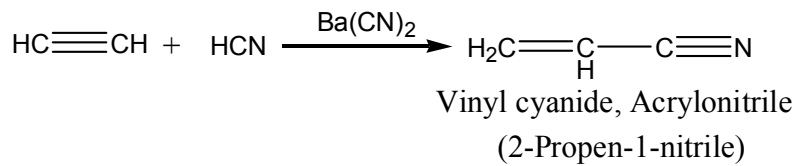
1) การเติมน้ำ (Addition of water, Hydration) เมื่อผ่านแอเซทิลีนไปยังกรดซัลฟูริกเจือจาง ที่ 60°C ในสภาวะที่มีเมอร์คิวริกซัลเฟต 1 เปอร์เซ็นต์เป็นตัวเร่ง เมื่อเติมน้ำ 1 โมเลกุล จะได้ Acetaldehyde (Verma, N.K., Khanna, S.K. and Kapila, B., 2002 : 706)



เมื่อใช้ Propyne จะได้คีโตน ดังสมการ

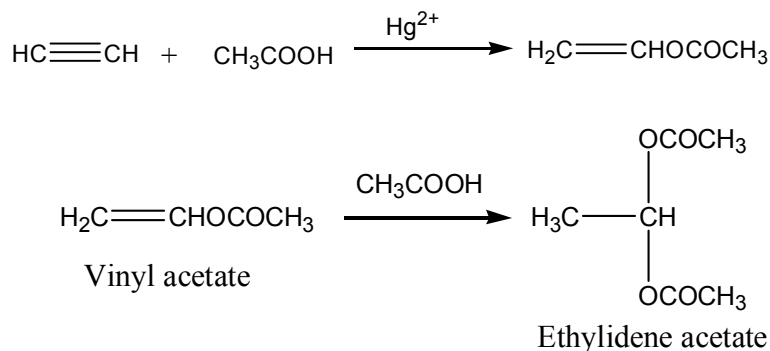


2) การเติมไฮโดรเจนไซยาไนด์ (Addition of hydrogen cyanide) เมื่อเติม HCN ให้กับแอเซทิลีนในสภาวะที่มี $\text{Ba}(\text{CN})_2$ เป็นตัวเร่งจะได้ผลผลิตเป็น Vinyl cyanide หรือ Acrylonitrile ดังสมการ

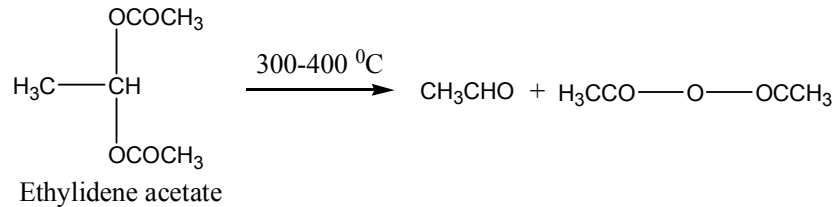


Acrylonitrile เกิดโพลีเมอร์เซชัน ได้เส้นใยออร์ลอน (Orlon, Polyacrylonitrile) นอกจากนี้ยังมีประโยชน์ในการสังเคราะห์ยางโดยการทำปฏิกิริยาระหว่าง Vinyl cyanide กับ Butadiene

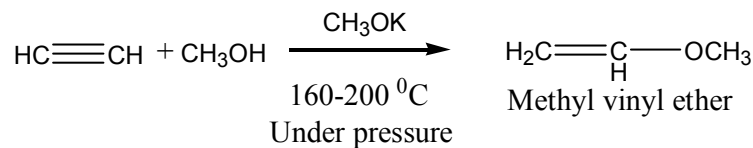
3) การเติมกรดแอซติก (Addition of acetic acid) เมื่อผ่านแอเซทิลีนไปยังกรดแอซติกที่อุ่นโดยมีไอออนของปรอทเป็นตัวเร่งผลผลิตตัวแรกที่เกิดขึ้นคือ Vinyl acetate จากนั้นจะเปลี่ยนต่อไปเป็น Ethylidene acetate



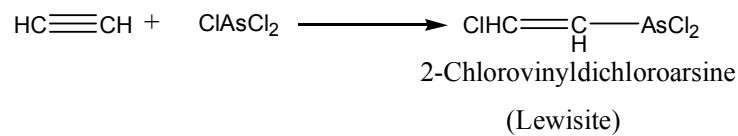
ไวนิลแอซิเตต (Vinyl acetate) เป็นของเหลว มีประโยชน์ในอุตสาหกรรมพลาสติก ส่วน เอทิลิดีน แอซิเตต (Ethylidene acetate) เป็นของเหลว เมื่อให้ความร้อนที่ 300-400 °C จะได้แอซิดิกแอลไฮโดรต์และแอเซตาลดีไฮด์ (Acetaldehyde)



4) การเติมแอลกอฮอล์ (Addition of alcohols) เมื่อผ่านแอเซทิลีนไปยังเมทานอลที่ 160-220 °C และมี CH₃OK ปริมาณเล็กน้อย ภายใต้ความดัน จะได้ผลผลิตเป็นเมทิลไวนิลอีเทอร์ (Methyl vinyl ether)

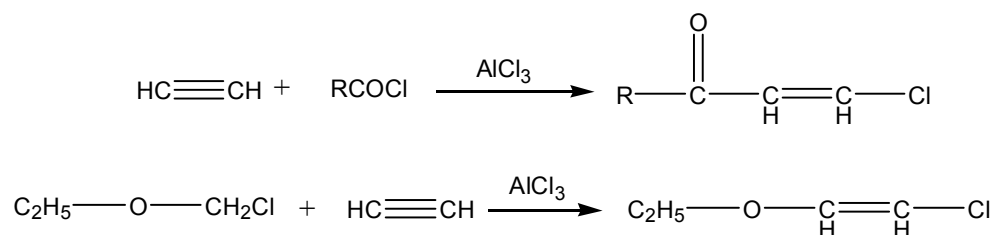


5) การเติมอาซีนิกไทรคลอไรด์ (Addition of arsenic trichloride, AsCl₃) เมื่อผสมแอเซทิลีนกับอาซีนิกไทรคลอไรด์ที่มี AlCl₃ หรือ HgCl₂ จะได้ 2-Chlorovinyl dichloroarsine หรือที่เรียกว่า Lewisite ดังสมการ



Lewisite เป็นแก๊สพิษที่รุนแรงเคยนำไปใช้ในสงครามโลกครั้งที่สอง โดยมีความรุนแรงกว่าแก๊สมัสตาร์ดถึง 4 เท่า จะทำให้ผู้ได้รับสารพิษนี้ตายทันที

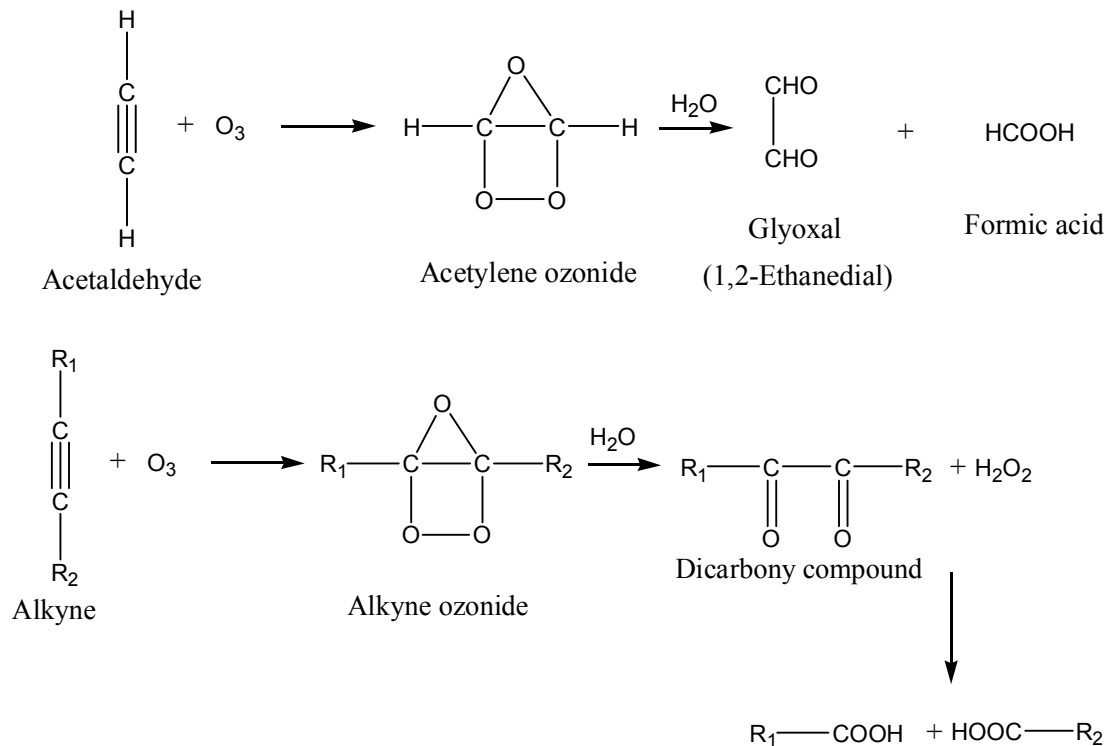
6) การเติม Acyl chloride, bromo และ chloromethyl ethers ให้กับแอเซทิลีนในสภาวะที่มี AlCl₃ จะได้ผลผลิตเป็นโอลีฟิน



7.5.4 การเติมโอโซน และการแยกสลายด้วยโอโซน (Addition of ozone and ozonolysis)

แอลคีนและแอลไคน์อื่นๆ สามารถเกิดโอโซนไนด์ (Ozonide) กับโอโซนได้

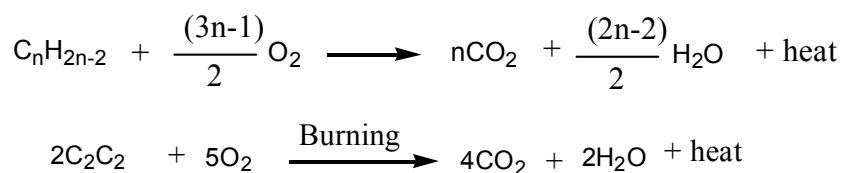
โดยสารประกอบเหล่านี้จะสลายตัวด้วยน้ำเกิดเป็นไดคีโตน (Diketone) จากนั้นจะถูกออกซิไดส์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้กรด (Carey, Francis A., 2003 : 381) ดังสมการ



การวิเคราะห์กรดแอซิดิกที่เกิดขึ้นจะทำให้สามารถบอกตำแหน่งของพันธะสามในโมเลกุลแอลไคน์ได้

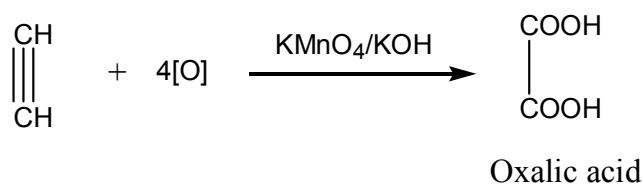
7.5.5 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) ยังแบ่งย่อยได้อีกดังนี้

1) ปฏิกิริยาการเผาไหม้ (Combustion) เมื่อเผาแอลไคน์กับอากาศหรือออกซิเจนจะได้ CO_2 และน้ำ

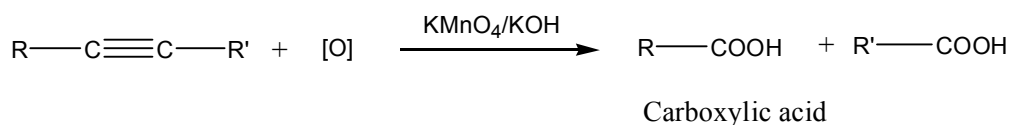


การเผาไหม้แอซิติลีนมีประโยชน์ในการตัดแต่งพวกโลหะ เบลวไฟที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า Oxy-acetylene มีอุณหภูมิของเปลวไฟประมาณ 2,800-3,000 °C

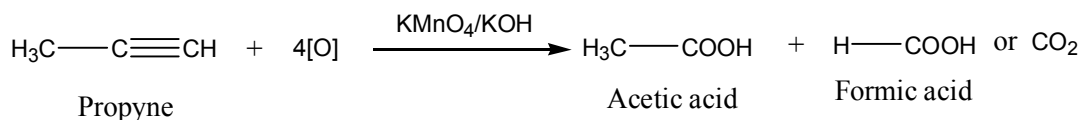
2) ปฏิกริยาออกซิเดชันด้วยเปอร์แมงกาเนต (Permanganate oxidation) เมื่อแอลไคน์ทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตจะได้ผลผลิตเป็นกรดออกซาลิก (Oxalic acid)



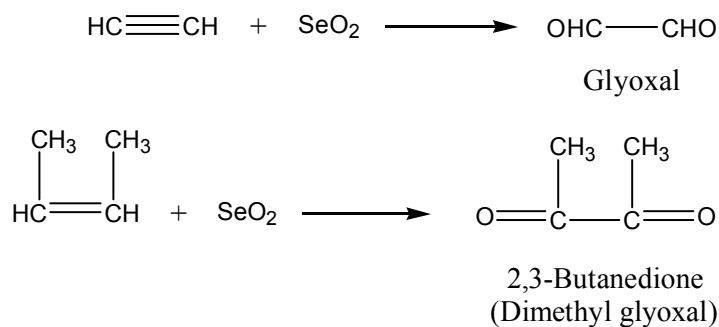
แอลไคน์อื่นๆ เมื่อทำปฏิกิริยากับเปอร์แมงกาเนตพันธะสามจะแตกออกให้ผลผลิตเป็นกรดคาร์บอกซิลิกที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนลดลง



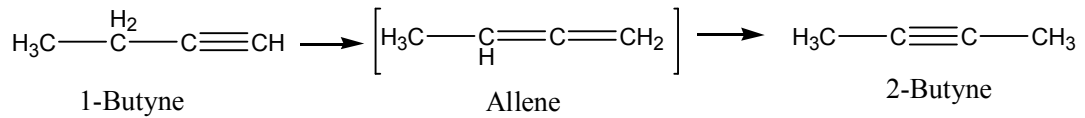
ตัวอย่างเช่น



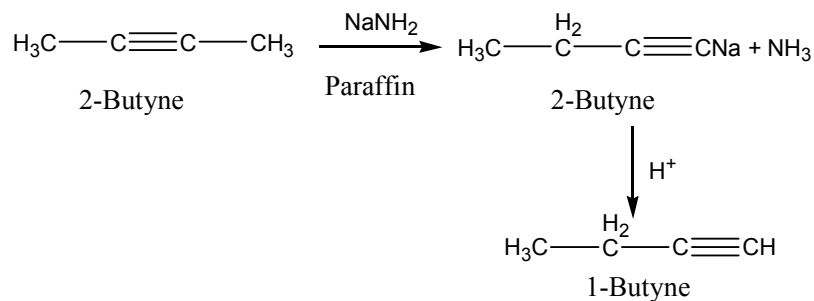
3) ปฏิกริยาออกซิเดชันด้วยซีลีเนียมไดออกไซด์ (SeO₂) เมื่อออกซิไดส์แอลไคน์จะได้สารประกอบไดคาร์บอนิล (Dicarbonyl compounds)



7.5.6 ปฏิกริยาการเกิดไอโซเมอร์ (Isomerisation) โดย 1-Alkyne ถูกเปลี่ยนไปเป็น 2-Alkyne (ไอโซเมอร์) เมื่อนำแอลไคน์มาอุ่นใน KOH ที่ละลายในแอลกอฮอล์



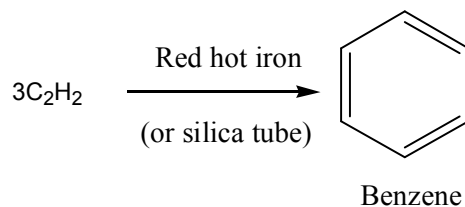
เมื่อแอลไคน์ถูกให้ความร้อนพร้อมกับโซดาไมด์ (Sodamide) ในตัวทำละลายที่เฉื่อย เช่น พาราฟฟิน พันธะสามจะย้าย (Shift) ไปสู่ส่วนปลายของโซ่คาร์บอน ดังนั้นถ้าเริ่มด้วย 1-Butyne จะได้เกลือไอโซเดียมของ 1-Butyne



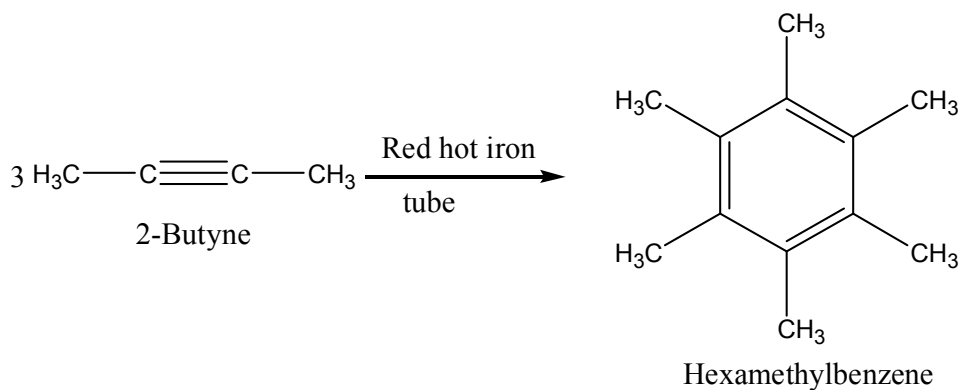
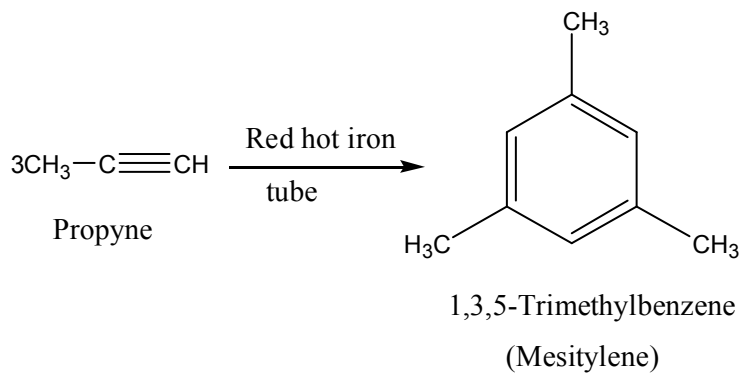
7.5.7 การเกิดโพลิเมอร์ (Polymerisation)

แอลไคน์จะเกิดเป็นโพลิเมอร์ได้ทั้งแบบเส้นตรงและแบบกิ่ง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับแอลไคน์เริ่มต้น สภาวะที่ใช้สังเคราะห์ อุณหภูมิ หรือตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

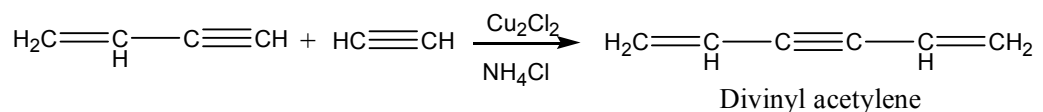
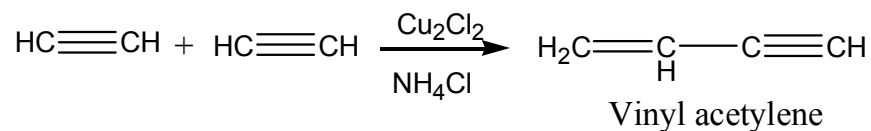
1) Cyclic polymerization เมื่อผ่านแอลไคน์เข้าไปในหลอดที่กำลังร้อนแดง แอลไคน์จะเกิดโพลิเมอร์สไปเป็นแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน



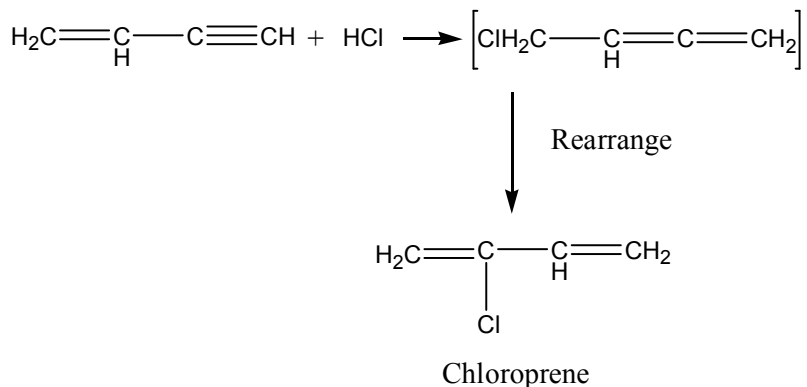
ถ้าเริ่มด้วย Propyne จะได้ 1,3,5-Trimethylbenzene และถ้าใช้ 2-Butyne จะได้ Hexamethylbenzene ดังสมการ



2) Linear polymerization เมื่อแอเซทีลีนถูกปล่อยผ่านลงในสารละลายของคิวพรัสคลอไรด์ (Cuprous chloride; Cu_2Cl_2) ในแอมโมเนียมคลอไรด์ จะได้ผลผลิตเป็นไวนิลแอเซทีลีน (Vinyl acetylene, dimer) และไดไวนิลแอเซทีลีน (Divinylacetylene, trimer)



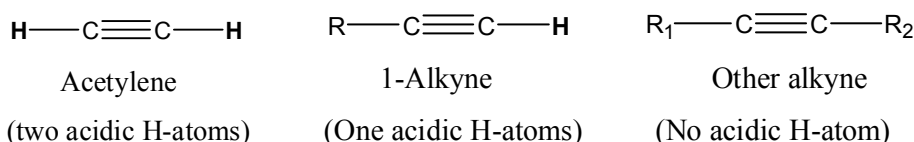
ไวนิลแอเซทีลีนซึ่งเป็นไดเมอร์ของแอเซทีลีนเป็นสารประกอบที่มีความสำคัญมาก โดยเมื่อผ่านไวนิลแอเซทีลีนลงไปในการดไฮโดรคลอริกเข้มข้นที่มีคิวพรัสคลอไรด์และแอมโมเนียมคลอไรด์อยู่ด้วยจะได้ผลผลิตเป็นคลอโรพรีน (Chloroprene) ดังสมการ



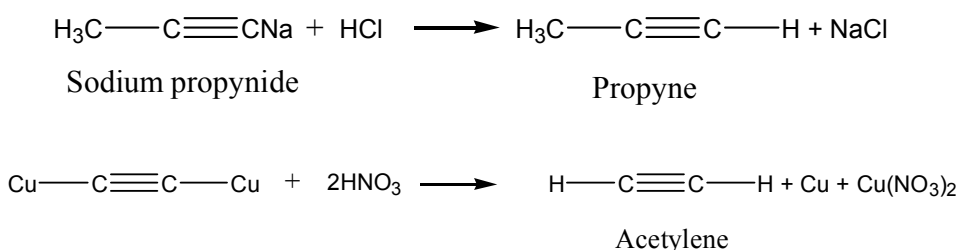
สารคลอโรพรีนนี้สามารถเกิดโพลิเมอร์ต่อไปได้อย่างที่เรียกว่านีโอพรีน (Neoprene)

7.5.8 การเกิดอนุพันธ์ของโลหะ (Formation of metallic derivatives; Alkynides)

ตามที่กล่าวมาแล้วว่าไฮโดรเจนที่ต่ออยู่กับคาร์บอนที่สร้างพันธะสามมีสมบัติเป็นกรด ดังนั้นไฮโดรเจนอะตอมนี้สามารถที่จะถูกแทนที่ด้วยโลหะเกิดเป็นอนุพันธ์ของโลหะที่เรียกว่า แอเซทิลไนด์ (Acetylide หรือ Alkynides) จัดอยู่ในกลุ่มของสารประกอบโลหะอินทรีย์ (Organometallic compounds) โดยแอเซทิลไนด์ไฮโดรเจนที่เป็นกรด 2 อะตอม จะต่ออยู่ที่ปลายด้านละ 1 อะตอม

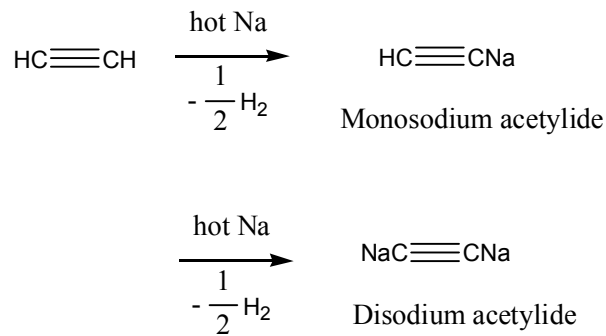


แอลคไนด์เป็นสารไอออนิก โดยทั่วไปเมื่อแห้งจะเกิดการระเบิดได้ ซึ่งสลายตัวกลับคืนสู่อัลคไนด์เดิมได้อย่างง่ายดาย เมื่อเติมกรด

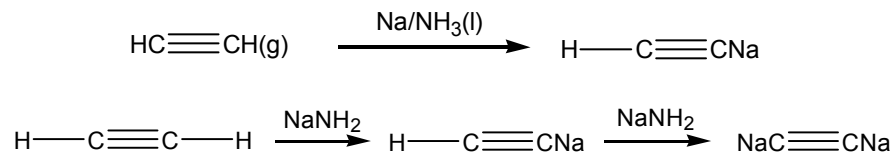


ปฏิกิริยาที่สำคัญของการเกิดอนุพันธ์ของโลหะที่ควรรู้จักในระดับนี้มี 2 ชนิดดังนี้

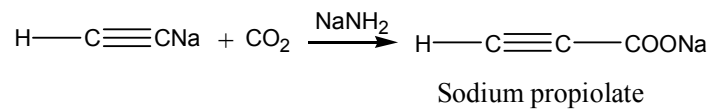
1) การเกิดโซเดียมแอเซทิลไนด์ (Formation of sodium acetylides) โดยเมื่อผ่านแอเซทิลไนด์ไปยังโซเดียมที่ร้อนจะเกิดทั้งสารประกอบมอนอโซเดียมและไดโซเดียม ดังนี้



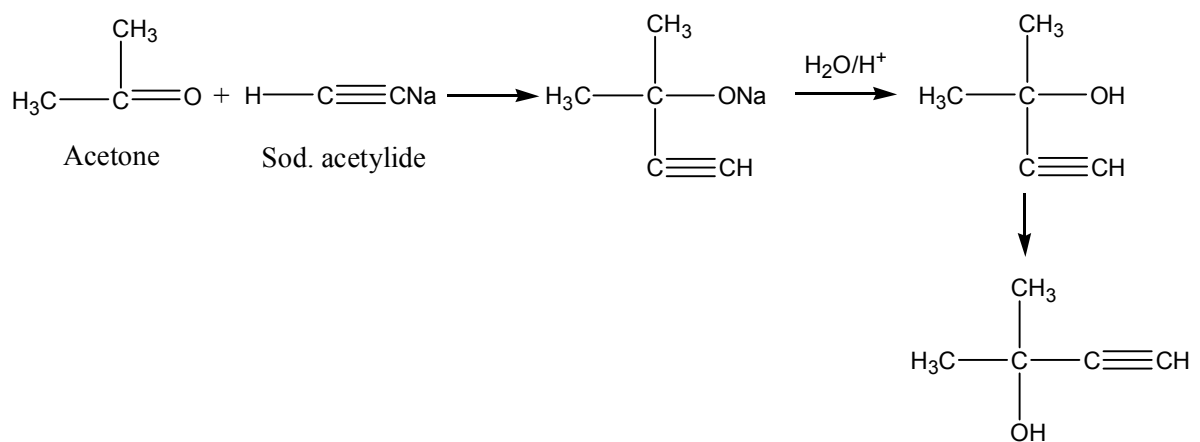
แอะเซทิลีนที่อยู่ในรูปของมอนอไซเตียมแอะเซทิลด์จะมีปริมาณมากกว่า ทั้งมอนอและไดไซเตียมแอะเซทิลด์ถือว่าเป็นสารประกอบของโลหะอินทรีย์ (Organometallic compounds) นอกจากนี้แอะเซทิลีนยังสามารถทำปฏิกิริยากับไซเตียมในแอมโมเนียเหลวหรือไซเตียมเอไมด์ได้ผลผลิตเป็นเกลือไซเตียม ดังสมการ



มอนอไซเตียมแอะเซทิลีนจะดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เกิดเป็นเกลือไซเตียมของกรดโพรไพออลิก (Propiolic acid)

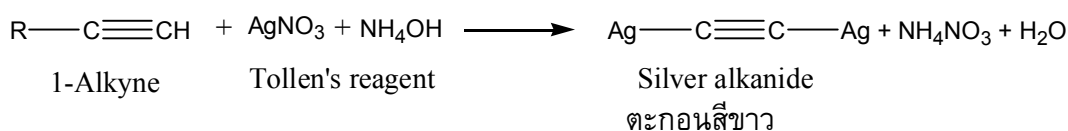
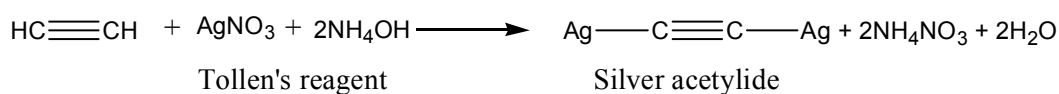
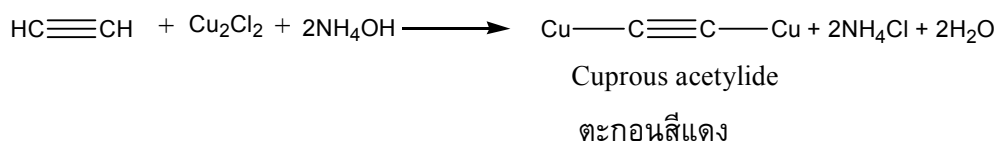


แอะเซทิลด์ของโลหะแอลคาไลสามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบคาร์บอนิลจะได้แอะเซทิลนิกแอลกอฮอล์ (Acetylenic alcohols) ดังสมการ



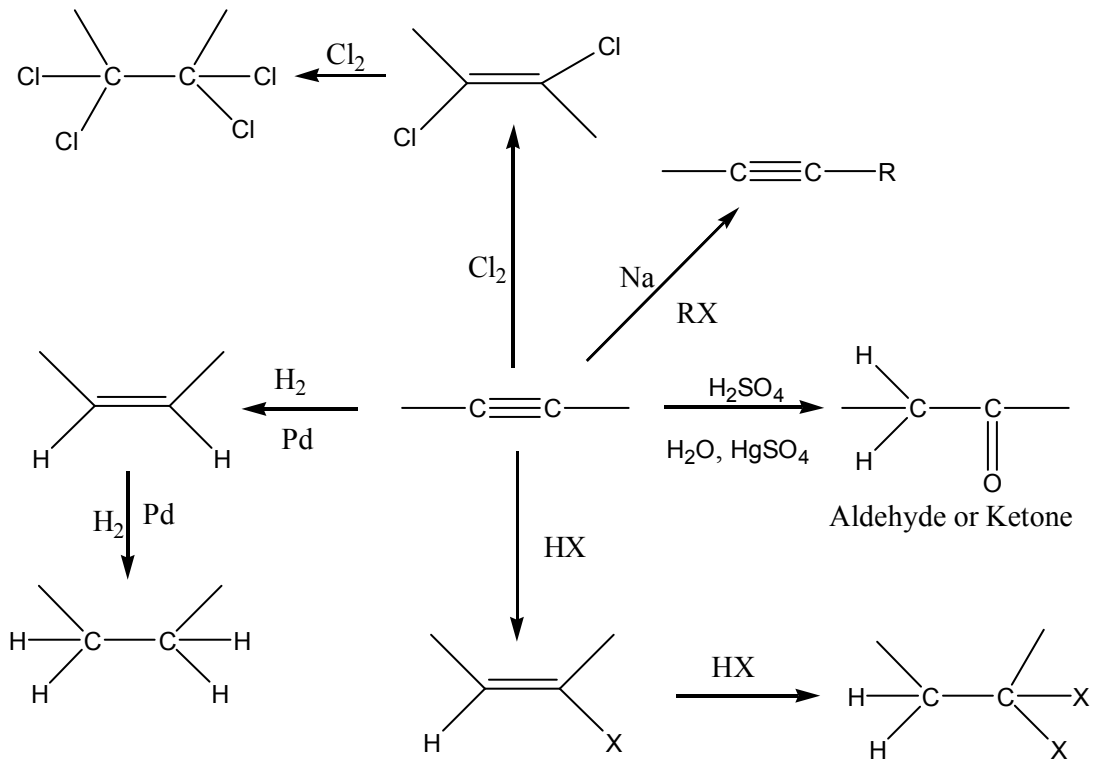
2) ปฏิกริยาการเกิดทองแดงและเงินแอเซทไนด์ (Formation of copper and silver acetylides)

เมื่อแอเซทิลีนหรือ 1-Alkyne ถูกผ่านเข้าไปในคิวพรัสคลอไรด์หรือเงินไนเตรตในแอมโมเนียจะได้ตะกอนสีแดงของคิวพรัสแอเซทไนด์ (Cu_2C_2) หรือคิวพรัสแอลคไนด์ (Cuprous alkynide) ดังสมการ



ปฏิกิริยาเหล่านี้บอกความแตกต่างระหว่าง 1-Alkynes กับ 2-Alkynes เนื่องจาก 2-Alkynes ไม่ทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์เหล่านี้ เพราะขาดไฮโดรเจนอะตอมที่เป็นกรด (Acidic H-atoms) แอเซทิลีนและ 1-Alkynes ทำปฏิกิริยากับ Grignard's reagents จะได้แอลเคนและได้ Grignard's reagents ตัวใหม่ ซึ่ง Grignard's reagents นี้จะใช้ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์อื่นๆต่อไป

สรุปชนิดของปฏิกิริยาของแอลไคน์



(ที่มา: Birk, James P., 1994: 991)

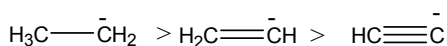
7.6 สรุป

แอลไคน์ (Alkyne) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวมีพันธะสาม (Triple bond) ระหว่างอะตอมคาร์บอนกับคาร์บอนอย่างน้อย 1 พันธะ เมื่อมีพันธะสาม 1 พันธะ มีสูตรทั่วไปเป็น C_nH_{2n-2} และ $n=2, 3, 4...$ สูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น $R-C\equiv C-H$ ชื่อ IUPAC ว่า แอลไคน์ (Alkynes) ลำดับของความเป็นกรด (Acidity order) และความเป็นเบส (Basicity order) ของแอลไคน์ เมื่อเปรียบเทียบกับสารอื่นๆ เป็นดังนี้

ลำดับของความเป็นกรด



ลำดับของความเป็นเบส

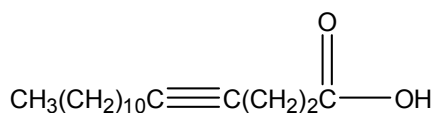


การเตรียมแอลไคน์ที่สำคัญ 2 วิธีใหญ่ๆ คือ

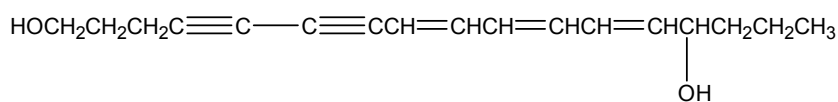
1. การเตรียมโดยการทำให้เกิดพันธะสามจากการจัดอะตอมออกจากคาร์บอนทั้งสองที่อยู่ติดกัน

2. การเกิดแอลไคน์ที่มีคาร์บอนในโมเลกุลมากกว่าเดิมจากแอลไคน์ที่มีโมเลกุลเล็ก

นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ธรรมชาติที่มีพันธะสามระหว่างอะตอมคาร์บอน-คาร์บอนในโมเลกุลมีเป็นจำนวนมาก เช่น กรดทาร์ริริก (Tariric acid) จากพืช Guatemalan plant และ Cicutoxin เป็นสารพิษที่สกัดด้วยน้ำจาก Hemlock



Tariric acid



Cicutoxin

ส่วนไดอะเซทีลีน (Diacyetylene; $HC\equiv C-C\equiv CH$) เป็นแอลไคน์ที่มีอยู่ในชั้นบรรยากาศของดาว Pluto, Neptune และ Uranus

สำหรับปฏิกิริยาของแอลไคน์ที่สำคัญขึ้นอยู่กับแอเซทิลีนิกไฮโดรเจน (Acetylenic hydrogen, $H-C\equiv C-$) ซึ่งเป็นไฮโดรเจนของแอลไคน์ที่มีพันธะสามอยู่ปลายโมเลกุลหรือเรียกว่า Terminal alkyne หรือ Terminal acetylene ถ้าพันธะสามไม่อยู่ที่ปลายโมเลกุล เรียกแอลไคน์นี้ว่า Internal alkyne หรือ Internal acetylene จะไม่มีแอเซทิลีนิกไฮโดรเจน

แบบฝึกหัดท้ายบท

1. จงบอกแหล่งของแอลโคไนด์ในธรรมชาติ และยกตัวอย่างของแอลโคไนด์ที่สำคัญต่อวงการอุตสาหกรรม
2. จงบอกสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของแอลโคไนด์
3. เมื่อแอเซทิลีนทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ที่กำหนดให้ต่อไปนี้ จะได้ผลผลิตอะไรและให้เขียนสมการเคมี
 - 3.1 HCN
 - 3.2 Sulphur
 - 3.3 N₂
 - 3.4 NH₃
4. เมื่อให้ 1-Butene-3-yne 1 โมล ทำปฏิกิริยากับ Methyl magnesium bromide ที่มากเกินไปพอจะได้แก๊สมีเทนกี่ลิตรที่ STP
5. ทำไมแอลโคไนด์จึงทำปฏิกิริยาการเติมนิวคลีโอไฟล์ในสภาวะที่มีโลหะหนักได้ จงอธิบายและเขียนสมการเคมีประกอบด้วย
6. จงเรียงลำดับความสามารถในการเป็นกรดจากมากไปน้อยของ Ethene, Ethane, Acetylene และ Propyne
7. จงเรียงลำดับความว่องไวต่อปฏิกิริยาจากมากไปน้อยของ Acetylene, Ethylene, Ethane และ Methane
8. จงบอกจำนวนของพันธะไพ พันธะซิกมา และ Acidic hydrogen ในโมเลกุลของแอเซทิลีน
9. เมื่อผ่านแก๊สแอเซทิลีนลงในสารละลายของกรดซัลฟิวริกเจือจางและมี HgSO₄ อยู่ด้วยจะได้ผลผลิตเป็นอะไร
10. เมื่อให้แอเซทิลีนทำปฏิกิริยากับ Arsenic trichloride จะได้ผลผลิตเป็นอะไร

เอกสารอ้างอิง

ประเสริฐ ศรีไพโรจน์ เคมีอินทรีย์พื้นฐาน เล่ม 1, พิมพ์ครั้งแรก ห้างหุ้นส่วนจำกัด เอ.ซี.ที.

การพิมพ์ กรุงเทพฯ, 2552.

Bettelheim, Frederick A., Brown, William H. and March. Jerry. **Introduction to General Organic, and Biochemistry**. Seventh Edition, Thomson Brooks/Cole, 2004.

Birk, James P., **Chemistry**, Arizona State University, Houghton Mifflin Company, 1994.

Carey, Francis A., **Organic Chemistry**, Fifth edition, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi, 2003.

Finar, I.L., **Organic Chemistry**, Volume 1, Sixth Edition, Pearson Education, New Delhi, India, 2006.

Morrison, R.T. and Boyd, R.N., **Organic Chemistry**. Sixth Edition, Peason Education, 2006.

Sharma, A.K., **Vishal's Kit Objective Chemistry**, Vishal Prakashan Mandir, 17 Edition, 2006.

Verma,N.K., Khanna,S.K. and Kapila, B., **Comprehensive Chemistry**, 12th, Laxmi Publications (P) Ltd., New Delhi, 2002.