

01403221-65

# แอลไคน์ (Alkynes)

โครงการจัดตั้งภาควิชาเคมี  
คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

1

1

## Alkynes

- ไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวที่มีพันธะสาม
- สูตรทั่วไป :  $C_nH_{2n-2}$  เมื่อ  $n \geq 2$
- สารตัวแรก คือ  $C_2H_2$
- อะตอม C ที่สร้างพันธะสาม มีออร์บิทัลลูกผสม sp
- ประเภทของ Alkyne
  - Terminal alkyne: พันธะสามอยู่ปลายสายโซ่ ( $RC\equiv CH$ )
    - Terminal hydrogen มีชื่อเรียกอีกอย่างว่า acidic hydrogen พร้อมทำปฏิกิริยากับ Lewis base (หรือ nucleophile)
    - Internal alkyne: พันธะสามอยู่ตำแหน่งใดๆ ที่ไม่ใช่ปลายสายโซ่

2

2

## การเรียกชื่อ (Nomenclature)

- ชื่อสามัญ  
 $HC\equiv CH$  หรือ  $C_2H_2$  เรียก acetylene
- ชื่อ IUPAC  
ใช้หลักการเดียวกับ alkene โดยนับโซ่หลักที่มีพันธะสามให้ลงท้าย "yne"
- แบบฝึกหัด จงบอกชื่อโครงสร้างของสารต่อไปนี้  
 $HC\equiv CCCI(CH_3)_2$   
 $(CH_3)_2CH(CH_3)CHC\equiv CH$   
 $CH_3CH_2CH_2C\equiv CCH_3$   
 $CH_3C\equiv CCH_3$

3

3

## สมบัติทางกายภาพ

- $C_2-C_4$  มีสถานะเป็นแก๊ส
- ความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำ
- เป็น non-polar จึงไม่ละลายน้ำ
- เมื่อมวลโมเลกุลสูงขึ้นจุดเดือดจะเพิ่มขึ้น
- จุดเดือดของ alkyne > alkane > alkene

4

4

## การเตรียม Alkyne

### 1. Dehydrohalogenation of alkyl dihalides

- Internal alkyne
- terminal alkyne

### 2. Preparation of alkynide anion

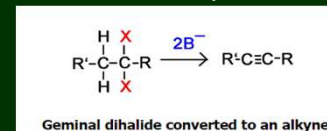
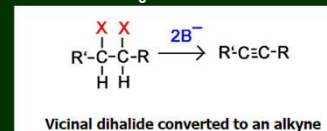
5

## การเตรียม Alkyne

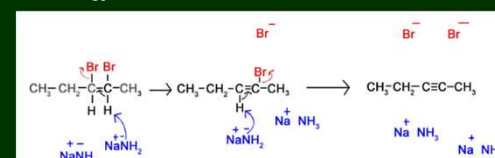
### 1. Dehydrohalogenation of alkyl dihalides

#### Internal alkyne

- alkyl dihalide ทำปฏิกิริยากับเบส  $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3(\text{l})$
- X ต้องไม่อยู่ปลายโซ่ และมี H ต่อกับ C ที่ต่อกับ X (หรือติดกับ X)



- กลไกปฏิกิริยา



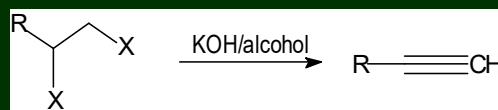
6

## การเตรียม Alkyne

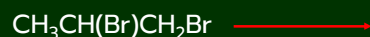
### 1. Dehydrohalogenation of alkyl dihalides

#### terminal alkyne

- alkyl dihalide ทำปฏิกิริยากับเบส  $\text{KOH}/\text{alcohol}$
- $\text{KOH}$  เป็นเบสแก่ที่มีความแรงน้อยกว่า  $\text{NaNH}_2$
- ต้องมี X อยู่ปลายสายโซ่



- แบบฝึกหัด จากสารตั้งต้นที่กำหนด จงหา reagent ที่เหมาะสมในการเตรียม alkyne และเขียนโครงสร้างผลิตภัณฑ์



7

## การเตรียม Alkyne

### 2. Preparation of alkynide anion

- Alkynide anion ( $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ ) เป็น strong nucleophile สามารถนำไปทำปฏิกิริยากับ alkyl halide ได้ alkyne สายที่ยาวขึ้น
- การเตรียม alkynide anion มีหลายวิธีด้วยกัน โดยจะต้องมีสารตั้งต้นเป็น terminal alkyne ( $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ) หรือ acetylene ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ )
- H ที่ต่อกับ  $\text{C}\equiv\text{C}$  เรียก acetylenic proton หรือ acidic proton สามารถถูกดึงด้วย Lewis base (หรือ nucleophile)

8

## การเตรียม Alkyne

### 2. Preparation of alkynide anion

#### 2.1 เตรียมจาก โลหะ sodium หรือเบส sodium amide (NaNH<sub>2</sub>)



#### 2.2 เตรียมจาก Grignard reagent



#### 2.3 ปฏิกิริยากับ AgNO<sub>3</sub> ใน NH<sub>3</sub>



9

9

## การเตรียม Alkyne

### 2. Preparation of alkynide anion

#### 2.4 ปฏิกิริยากับ copper (I) chloride ในสารละลาย NH<sub>3</sub>



- ข้อควรระวัง: alkynide anion ในรูปเกลือโลหะหนักในสถานะที่แห้งสามารถระเบิดได้

10

10

## การเตรียม Alkyne

### 2. Preparation of alkynide anion

- ตัวอย่างการนำ alkynide anion ไปเตรียม alkene



- แบบฝึกหัด เขียนโครงสร้างของ acetylide anion และ alkyl halide ที่ใช้ในการเตรียม 2-methyl-3-hexyne

11

11

## ปฏิกิริยาของ Alkyne

### 1. Addition reaction

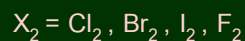
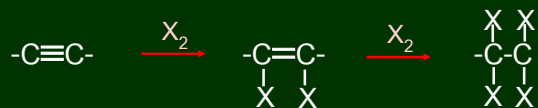
- 1.1 halogenation of alkynes
- 1.2 hydrogenation of alkynes
- 1.3 addition of unsymmetrical reagent
- 1.4 hydration

12

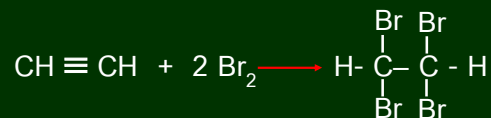
12

## ปฏิกิริยาของ Alkyne

### 1.1 halogenation of alkynes



- ตัวอย่าง



13

13

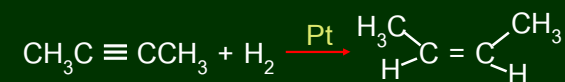
## ปฏิกิริยาของ Alkyne

### 1.2 hydrogenation of alkynes



- ในกรณีที่ผลิตผลเป็น alkene จะได้ cis-product ถ้าต้องการ trans-product ให้ใช้ Na/NH<sub>3</sub>(l) แทน

- ตัวอย่าง



14

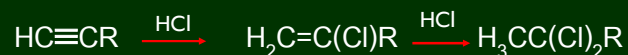
14

## ปฏิกิริยาของ Alkyne

### 1.3 addition of unsymmetrical reagent (YZ)

- Reagent (YZ) มักเป็นกรด จึงอาจเขียนสูตรทั่วไป HZ แทน
- ตัวอย่างของ HZ เช่น HBr, HI, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- การเติม HZ ลงในพันธะสาม หรือพันธะคู่ เป็นไปตาม Markovnikov's rule

- ตัวอย่าง



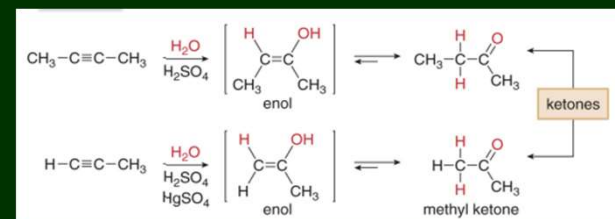
15

15

## ปฏิกิริยาของ Alkyne

### 1.4 Hydration

- Internal alkyne ใช้ตัวเร่ง H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Terminal alkyne ใช้ตัวเร่ง HgSO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- การเติมน้ำ เป็นไปตาม Markovnikov's rule ได้ผลิตผล คือ enol
- enol เกิด keto-enol tautomerism ต่อไปได้ ketone/aldehyde
- ตัวอย่าง



16

16

## การตรวจสอบ

1. ละลายในตัวทำละลายไม่มีขั้ว
2. ฟอกสี  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  ในที่มืดและที่สว่าง
3. ฟอกสี  $\text{KMnO}_4$  ที่เป็นกลางและเย็บ
4.  $\text{RC}\equiv\text{CH}$  ทำปฏิกิริยากับ  $\text{Ag}^+$  หรือ  $\text{Cu}^{2+}$  ใน  $\text{NH}_3$  เกิดตะกอนสีขาว silver acetylide หรือ copper acetylide ซึ่งเมื่อละลายด้วยกรดไนตริก ตะกอนจะกลายเป็น alkyne