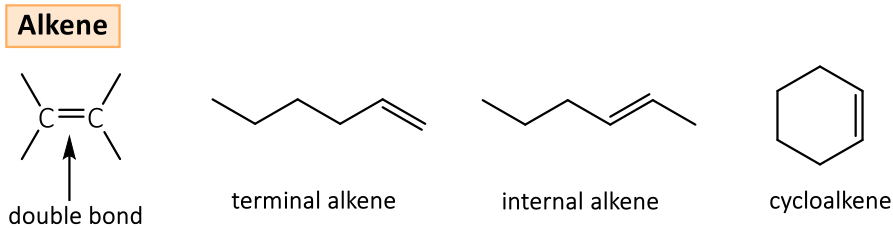


บทที่ 6

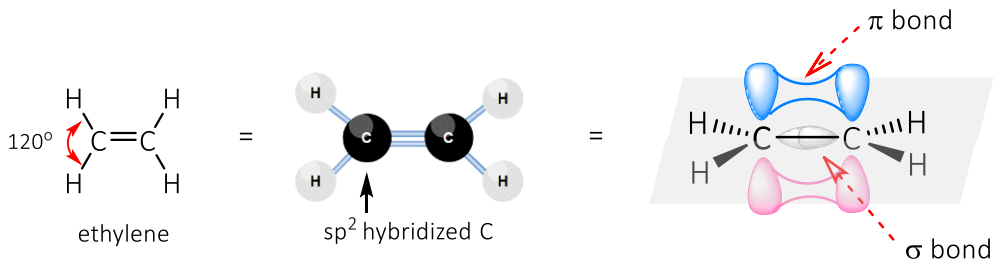
อัลคีน (alkene)

6.1 บทนำ

อัลคีน เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล



- ❑ พันธะคู่ของอัลคีนจะมี 1 พันธะซิกมา และ 1 พันธะไพน์
- ❑ คาร์บอนแต่ละอะตอมของพันธะคู่จะมีไฮบริดเซชันแบบ sp^2 และมีรูปร่างเป็นสามเหลี่ยมแบนราบ ที่คาร์บอนแต่ละอะตอมของอัลคีนจะมี p ออร์บิทัลตั้งฉากอยู่ซึ่งจะซ้อนเหลื่อมเป็นพันธะไพน์



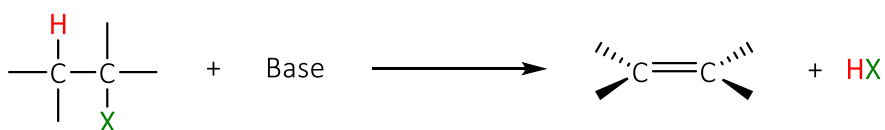
โดยทั่วไปในพันธะคู่ พันธะไพน์มักจะอ่อนแอกว่าพันธะซิกมาทำให้พันธะไพน์นี้สามารถแตกพันธะได้ง่าย ด้วยเหตุนี้เองพันธะคู่ของอัลคีนจึงเป็นตำแหน่งที่มักเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ที่สารประกอบอัลคีนไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้

6.2 การเตรียมอัลคีน

(Preparation of alkenes)

6.2.1 การเตรียมอัลคีนจากปฏิกิริยาการขจัดของอัลคิลเฮไลด์ (ผ่านกลไกแบบ E1 & E2) (Dehydrohalogenation)

General reaction

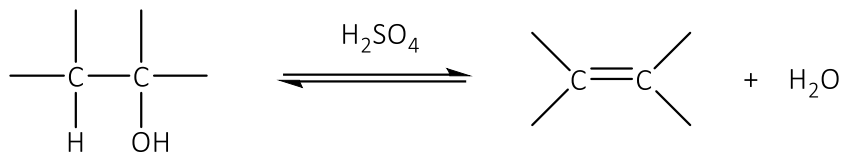


6.2.2 ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์ โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

(Acid-catalyzed dehydration of an alcohol)

- ปฏิกิริยาการขจัดน้ำหรือ dehydration ของแอลกอฮอล์ เป็นวิธีที่มักใช้ในการเตรียมอัลคีน
- ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์นี้มักใช้กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) และกรดฟอสฟอริกเข้มข้น (H_3PO_4) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- กลไกมักเกิดผ่านแบบ E1

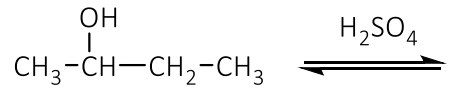
General reaction



Mechanism 6.1 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาทั่วไปของปฏิกิริยาการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์

ภาพที่ 6.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์ โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่างปฏิกิริยาการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์ (ลองทำนายผลิตภัณฑ์จากตัวอย่างนี้)

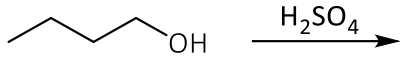
Example

Mechanism 6.2 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของ butan-2-ol

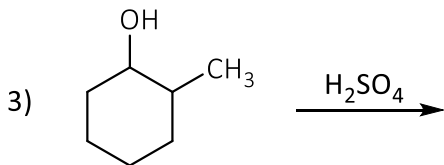
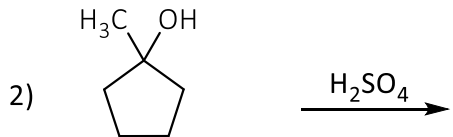
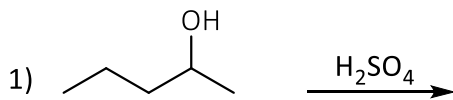
ภาพที่ 6.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของ butan-2-ol โดยใช้ H_2SO_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

แบบฝึกหัดระหว่างเรียน A

จงทำนายสารผลิตภัณฑ์และเขียนกลไกของปฏิกิริยาต่อไปนี้

**แบบฝึกหัดระหว่างเรียน B**

จงทำนายสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาต่อไปนี้



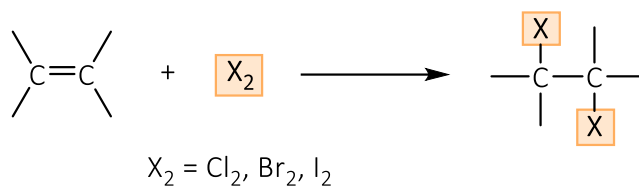
6.3 ปฏิกิริยาของอัลคีน

6.3.1 ปฏิกิริยาการเติมฮาโลเจนลงในอัลคีน

(Addition of halogens to alkenes)

ปฏิกิริยานี้เป็นการเติมธาตุในหมู่ฮาโลเจนลงในอัลคีน ฮาโลเจนที่นิยมใช้อาจเป็น Cl_2 Br_2 หรืออาจเป็น I_2 ในปฏิกิริยานี้ฮาโลเจนอะตอมจะเติมที่อัลคีนโดยจะเข้าทำปฏิกิริยาตรงข้ามกัน ซึ่งมีสมการทั่วไปและตัวอย่างปฏิกิริยาการเติมฮาโลเจนลงในอัลคีน

General reaction



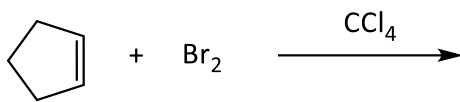
Mechanism 6.3 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเติม Br_2 ลงใน propene



- ในปฏิกิริยานี้ในการเติมหมู่ฮาโลเจนมักใช้ Cl_2 และ Br_2
- ตัวทำละลายที่ใช้ต้องเป็นตัวทำละลายที่ไม่ว่องไวต่อหมู่ฮาโลเจน อาทิ CH_2Cl_2 และ CCl_4 เป็นต้น
- ปฏิกิริยาการเติมฮาโลเจนนี้ยังนิยมใช้เพื่อทดสอบพันธะไพน์ของสารตัวอย่างได้ โดยการใช้การฟอกจางสีของโบรมีน กล่าวคือเมื่อหยดสารละลายโบรมีนที่มีสีส้มแดงลงในสารตัวอย่าง แล้วสีส้มแดงของโบรมีนนั้นหายไปเป็นสีใส ก็แสดงว่าอาจจะมีพันธะไพน์อยู่ในโมเลกุล

แบบฝึกหัดระหว่างเรียน

จงทำนายสารผลิตภัณฑ์และเขียนกลไกของปฏิกิริยาต่อไปนี้

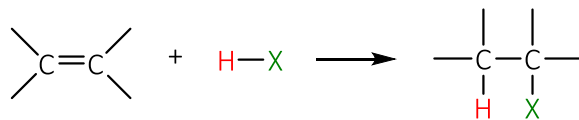


6.3.2 ปฏิกิริยาไฮโดรฮาโลจิเนชัน

(Hydrohalogenation reaction—Electrophilic addition of HX)

ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเฮไลด์ หรือ ไฮโดรฮาโลจิเนชัน เป็นปฏิกิริยาที่เติม ไฮโดรเจน และ ฮาโลเจนอะตอมเข้าไปที่พันธะคู่ของอัลคีน ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นอัลคิลเฮไลด์ซึ่งจะมีสมการทั่วไปคือ

General reaction



How to...

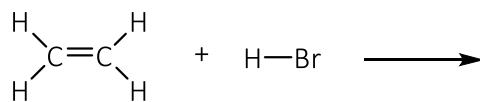
หลักในการเขียนและทำนายสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาการเติม

[1] ระบุพันธะไพน์ของอัลคีนและพันธะซิกมาของตัวเข้าทำปฏิกิริยา (HX)

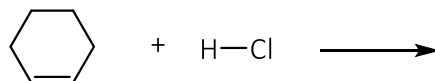
[2] เขียนสารตั้งต้นเติมไว้ฝั่งผลิตภัณฑ์ แต่ต้องไม่มีพันธะไพน์ จากนั้นสลายพันธะซิกมาของ HX และเชื่อมพันธะซิกมาของ H—C และ C—Br

ตัวอย่างปฏิกิริยาไฮโดรฮาโลจิเนชันดังแสดงด้านล่าง

Example

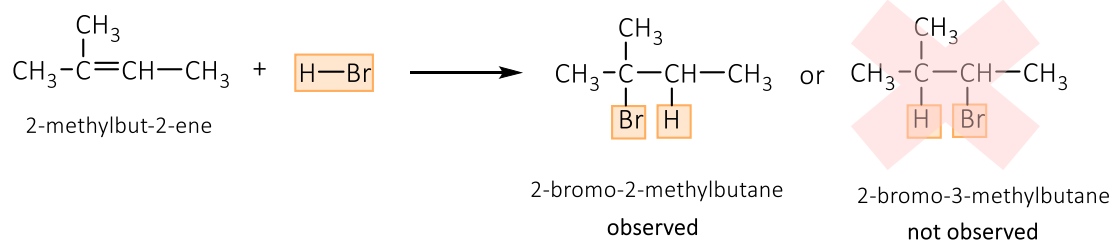


Example



6.3.2A การเติมแบบมาร์คอฟนิกอฟ

(Orientation of Addition: Markovnikov's rule)



ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเฮไลด์ลงในอัลคีนนี้อาจกล่าวได้ว่าเป็น regioselectivity เพราะมีการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์เพียงตัวเดียวจากโอกาสที่อาจเกิดสารผลิตภัณฑ์สองตัว ซึ่งการที่ H เลือกเข้าไปที่คาร์บอนที่มีจำนวนไฮโดรเจนมากกว่านี้จะเรียกว่าเป็นไปตามกฎของ Markovnikov

Markovnikov's Rule

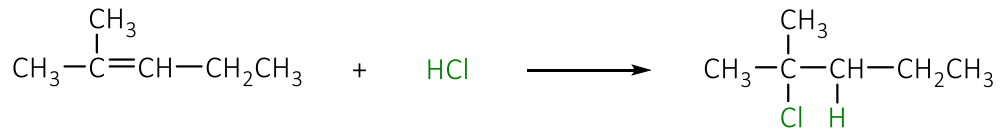
- ❑ “ในปฏิกิริยาการเติม HX เข้าไปที่อัลคีนที่ไม่สมมาตร (unsymmetrical alkene) H จะสร้างพันธะกับคาร์บอนฝั่งที่มีหมู่แทนที่น้อยกว่า หรืออาจกล่าวอีกนัยหนึ่งคือ H จะสร้างพันธะกับคาร์บอนฝั่งที่มี H มากกว่า”
- ❑ ปฏิกิริยาที่ให้สารผลิตภัณฑ์ตามกฎของ Markovnikov นี้จะเรียกสารผลิตภัณฑ์นั้นว่า ผลิตภัณฑ์ของ Markovnikov (Markovnikov's product)

Mechanism 6.4 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเติมแบบมาร์คอฟนิกอฟ

ภาพที่ 6.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเติมแบบมาร์คอฟนิกอฟของ 2-methylbut-2-ene

หากมีการเปลี่ยน HBr เป็น HCl และ HI สารผลิตภัณฑ์ที่ได้ก็ยังเป็นไปตามกฎของ Markovnikov เหมือนเดิมดังแสดงในตัวอย่างด้านล่างต่อไปนี้

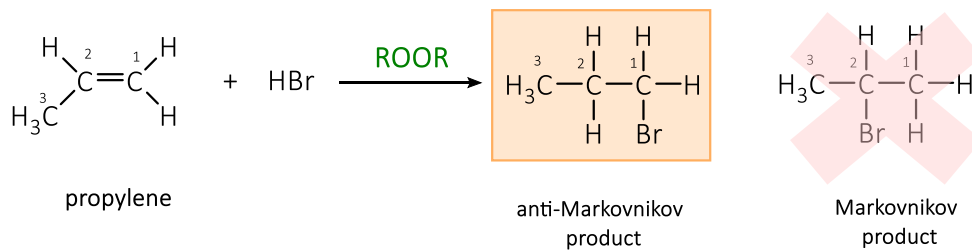
Examples



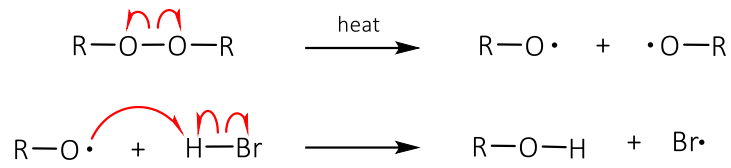
6.3.2B การเติมแบบแอนติมาร์คอฟนิกอฟ (Anti-Markovnikov addition)

เป็นปฏิกิริยาการเติม HX เข้าไปในอัลคีนโดยให้สารผลิตภัณฑ์ที่ H จะเข้าตรงกันข้ามกับในผลิตภัณฑ์ของ Markovnikov

ตัวอย่างปฏิกิริยา

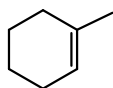
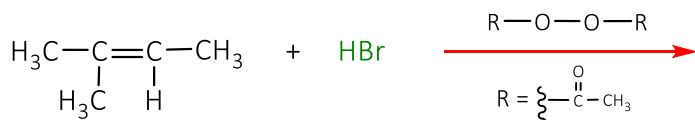


Mechanism 6.5 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเติมแบบแอนติมาร์คอฟนิกอฟของโพรพิลีน

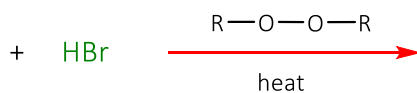
Initiation
Step [1] ชั้นเหนียวทำให้เกิดเป็น Br แรดิคัล

Propagation
ภาพที่ 6.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเติมแบบแอนติมาร์คอฟนิกอฟของ propylene และ HBr

 ปรับปรุงจาก: Wade, L. G. (2013). *Organic Chemistry*: Pearson Education, Inc, p. 334–335.

ตัวอย่างปฏิกิริยาการเติมแบบแอนติมาร์คอฟนิกอฟนี้แสดงดังตัวอย่างต่อไปนี้



1-methylcyclohex-1-ene



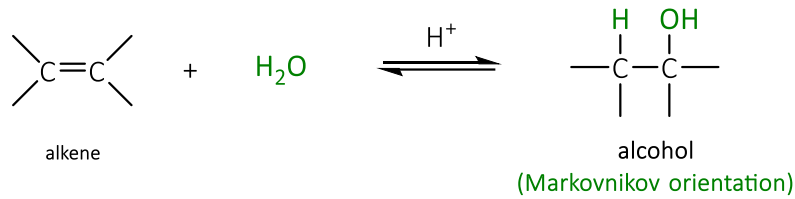
6.3.3 ปฏิกิริยาไฮเดชัน

(Hydration reaction)

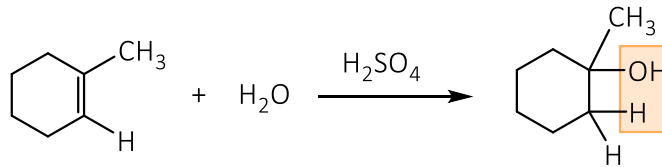
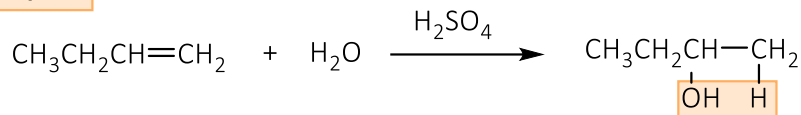
- ปฏิกิริยาไฮเดชัน คือ การที่อัลคีนทำปฏิกิริยาการเติมน้ำภายใต้สภาวะที่มีกรดเป็นตัวเร่ง
- ปฏิกิริยานี้จะสามารถผันกลับได้
- ปฏิกิริยาที่ผันกลับของปฏิกิริยาไฮเดชันจะเรียกว่า ปฏิกิริยาดีไฮเดชัน (dehydration) ซึ่งจะกล่าวในบทของแอลกอฮอล์

General reaction

Hydration of alkene



Examples



6.3.3A กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮเดชัน

Mechanism 6.6 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮเดชันของอัลคีน

Step [1] พันธะคู่ของอัลคีนถูกโปรโตเนต (Protonation) เกิดเป็นคาร์โบแคทไอออน

Mechanism 6.6 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮเดชันของอัลคีน

Step [2] น้ำจะทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ชนคาร์โบแคทไอออนเกิดเป็น แอลกอฮอล์ที่ถูกโปรตอน
(protonated alcohol)

Step [3] การขจัดโปรตอนออก ขั้นนี้น้ำจะมาช่วยดึงโปรตอนออก

ภาพที่ 6.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮเดชันของอัลคีน

ปรับปรุงจาก: Wade, L. G. (2013). *Organic Chemistry*: Pearson Education, Inc, p. 338

6.3.4 ปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน-ออกซิเดชัน**(Hydroboration—Oxidation reaction)**

แต่ถ้าหากอยากได้ผลิตภัณฑ์เป็นแบบแอนติมาร์คอฟนิกอฟ ปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน-ออกซิเดชันจะเป็นอีกทางเลือกหนึ่ง

ปฏิกิริยานี้มีสองขั้นตอนใหญ่ๆ

- 1) ไดโบเรน (B_2H_6) เติมเข้าไปในอัลคีน โดยอะตอมของโบรอนจะเข้าเติมที่คาร์บอนอะตอมด้านที่หมู่แทนที่น้อยกว่า
- 2) หลังจากนั้นจึงทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเปลี่ยนโบรอนให้เป็นหมู่ OH โดยสารออกซิไดซิงเอเจนต์ที่นิยมใช้คือ H_2O_2 ในเบส NaOH จนได้สารผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ที่หมู่ OH ถูกเติมแบบแอนติมาร์คอฟนิกอฟ ซึ่งมีสมการทั่วไปดังแสดง

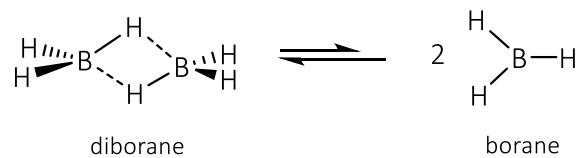
General reaction

ตัวอย่างปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน-ออกซิเดชันของ 2-methylbut-2-ene ซึ่งเป็นอัลคีนที่ไม่สมมาตรดังแสดง

Example

6.3.4A ไดโบเรน (B_2H_6)

สารไดโบเรนเป็นไดเมอร์ของโบเรน (BH_3) อยู่ในสถานะแก๊ส โมเลกุลของ BH_3 สร้างพันธะระหว่างกันแบบ three-center, four electron โดยมีโปรตอนอยู่ระหว่างสองโมเลกุล โครงสร้างดังแสดง



6.3.4B กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน-ออกซิเดชัน

Mechanism 6.7 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน-ออกซิเดชัน

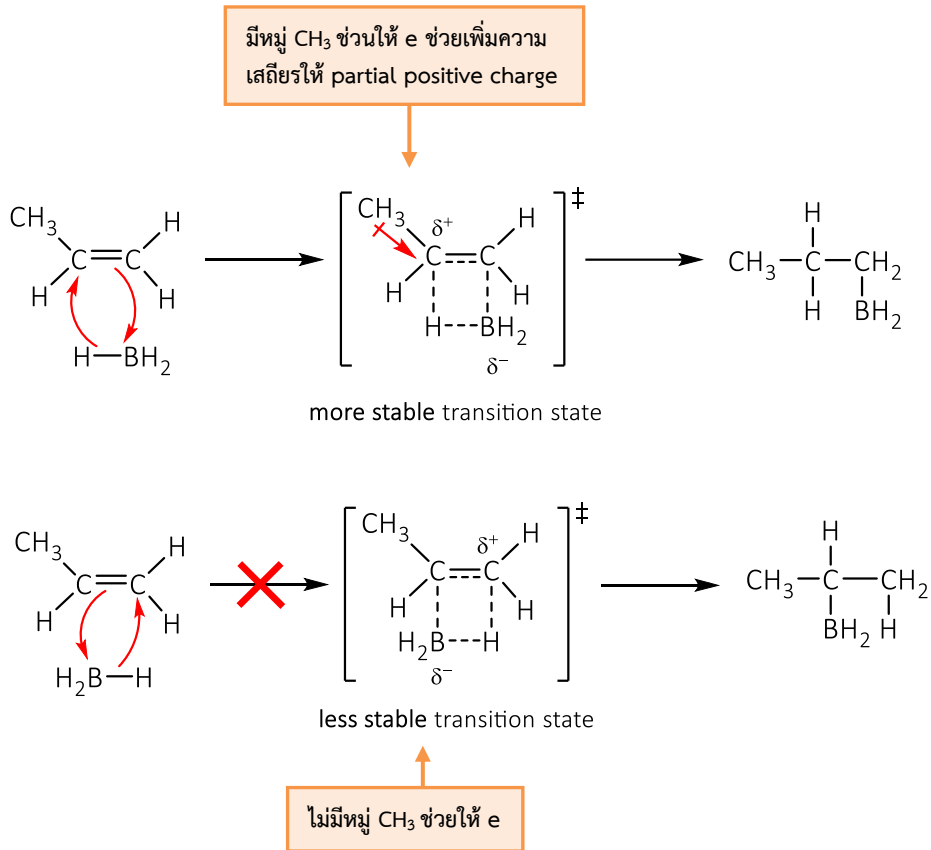
Step [1] การเติมโบรอน

Step [2] ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ภาพที่ 6.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน-ออกซิเดชัน ของสาร 2-methylbut-2-ene

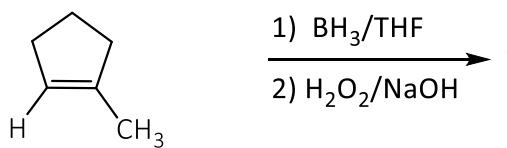
ปรับปรุงจาก: Wade, L. G. (2013). *Organic Chemistry*: Pearson Education, Inc, p. 345

โบรอนเข้าเติมที่คาร์บอนที่มีหมู่แทนที่น้อยกว่า และไฮโดรเจนจาก BH_3 เข้าเติมที่คาร์บอนที่มีหมู่แทนที่มากกว่าเพราะ...

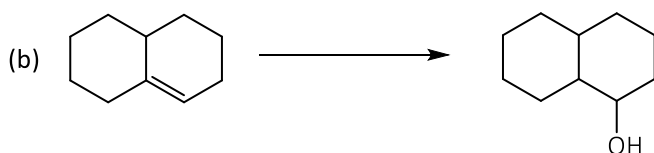
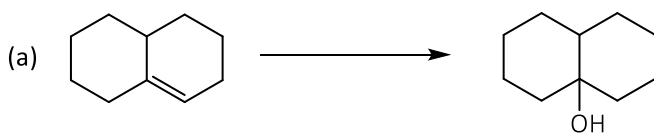


แบบฝึกหัดระหว่างเรียน

1) จงทำนายสารผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาที่แสดงด้านล่างนี้

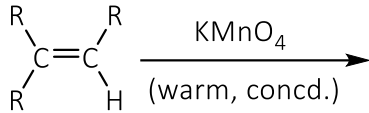


2) แสดงการเตรียมสารจากปฏิกิริยาต่อไปนี้



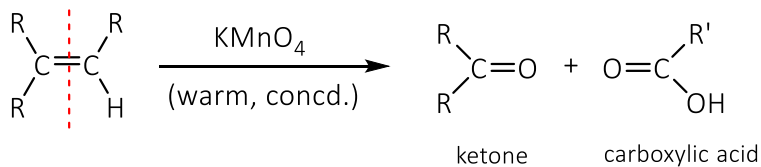
6.3.5 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของอัลคีน (Oxidative cleavage of Alkenes)

6.3.5A ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ต่างทับทิม (KMnO₄)

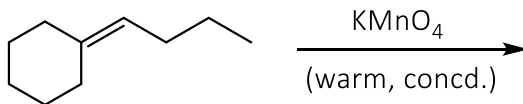


ในกรณีที่เกิดเป็นสารประกอบคาร์บอนิลแล้วอะตอมด้านหนึ่งที่ติดกับคาร์บอนเป็นไฮโดรเจน หรือเป็นสารประกอบอัลดีไฮด์ ไฮโดรเจนนั้นถูกออกซิไดซ์ต่อภายใต้สภาวะที่มีตัวออกซิไดส์ (oxidizing agent) ที่แรง กลายเป็นคาร์บอกซิลิกแอซิด (R'COOH)

Overall net reaction

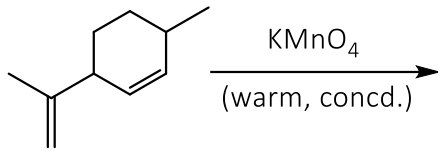


Example



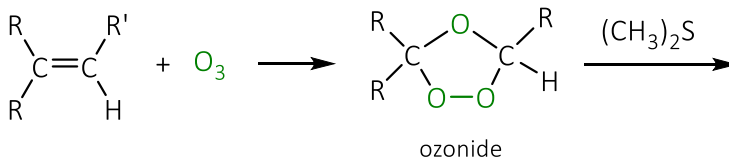
บางกรณีหากใช้สารตั้งต้นเป็นอัลคีนที่มีพันธะคู่อยู่ปลายสายไซโซ (terminal alkenes) คือมีหมู่ =CH₂ อยู่ปลาย เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ KMnO₄ แล้ว จะได้ formaldehyde ซึ่งสารนี้จะถูกออกซิไดส์ต่อกลายเป็น CO₂ และ น้ำ ดังแสดงในตัวอย่างปฏิกิริยาด้านล่าง

Overall net reaction



6.3.5B ปฏิกิริยาโอโซนไลซิส (Ozonolysis)

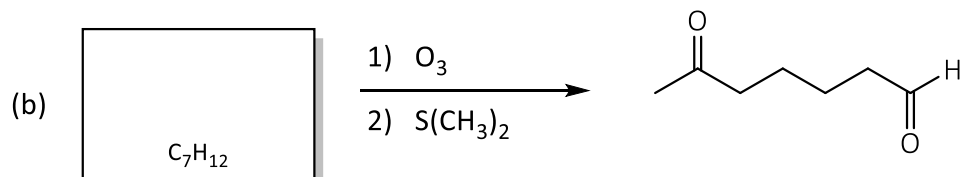
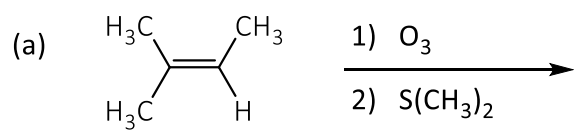
ปฏิกิริยาโอโซนไลซิสเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันอัลคีนเหมือนปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ต่าง
 ทับทิม โดยเมื่ออัลคีนทำปฏิกิริยากับ ozone (O_3) จะเกิดเป็นสารประกอบประเภท ozonide หลักจากนั้นเมื่อ
 ให้ทำปฏิกิริยาต่อกับ $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ พันธะคู่ของอัลคีนจะสลายตัวออกเป็นหมู่คาร์บอนิล พิจารณาสมการด้านล่าง
 ประกอบ



จากสมการเคมีด้านบน เมื่ออัลคีนถูกออกซิไดซ์ไปเป็นอัลดีไฮด์และคีโตนแล้ว เนื่องจากโอโซนเป็นตัวออกซิไดส์
 ที่ไม่แรงมากนักจึงทำให้อัลดีไฮด์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาไม่เกิด over oxidation ไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิก

Example

แบบฝึกหัดระหว่างเรียน



เอกสารอ้างอิง

Smith, J. (2010). *Organic Chemistry*: McGraw-Hill Education.

Solomons, T. W. G., & Fryhle, C. (2009). *Organic Chemistry*: John Wiley & Sons.

Wade, L. G. (2013). *Organic Chemistry*: Pearson Education, Inc.