

Alkynes

อัลไคน์ และไซโคล อัลไคน์
(alkyne and cycloalkyne)

ethyne หรือ **acetylene**
เตรียมได้จากปฏิกิริยาของ
CaC₂ กับ H₂O

propyne
HC≡C-CH₃

allene
H₂C=C=CH₂

อัลไคน์เป็นสารที่มี C-sp ต่อกันทำให้เกิดพันธะสาม(triple bond) และอัลไคน์ที่เป็นไซ้เปิด มีสูตรโมเลกุลเท่ากับ C_nH_{2n-2}

วัตถุประสงค์
เพื่อให้ทราบสมบัติทางเคมีของอัลไคน์

1. Hydrogenation ปฏิกริยากับ H₂ / catalyst
2. Halogenation ปฏิกริยากับหมู่ฮาโลเจน (X₂)
3. Halohydrogenation ปฏิกริยากับกรด HX
4. ปฏิกริยากับน้ำโดยมี HgSO₄ / H₂SO₄ เป็นตัวเร่งปฏิกริยาให้สารประกอบ Ketone
5. ปฏิกริยาออกซิเดชันกับด่างทับทิม (Oxidation of alkyne with KMnO₄ / H₂O)
6. ปฏิกริยา Terminal alkyne

1-butyne CH₃CH₂C≡CH

2-pentyne CH₃C≡CCH₂CH₃

3-methyl-1-butyne CH₃CH(CH₃)C≡CH

3,8-dimethyl-1-cyclodecyne

การเรียกชื่อ

1. นับ C ที่ต่อเนื่องมากที่สุดที่ผ่านหมู่อัลไคน์
2. บอกตำแหน่งของหมู่อัลไคน์ทางลำดับเลขน้อย
3. บอกตำแหน่งของหมู่แทนที่เรียงตามตัวอักษร
4. อัลไคน์ที่เป็นวงให้ใช้คำว่า Cyclo หน้าชื่อและพันธะสามอยู่ที่ตำแหน่ง 1 และ 2 ไหนบหมู่อัลไคน์ในวงมีลำดับน้อย

Terminal alkyne มี C-sp อยู่ปลายไซ้

1-butyne CH₃CH₂C≡CH

2-butyne CH₃C≡CCH₃

3-methyl-1-pentyne CH₃CH(CH₂CH₃)C≡CH

4-methyl-2-pentyne CH₃C≡CCH(CH₃)CH₃

โครงสร้างของสารใดเป็น Terminal alkyne

http://www.champa.kku.ac.th/arayan/homepage/quiz/IUPACname_eneayne2.html

1

2

3

4

5

6

7

8

9

0

สมบัติทางเคมี (Chemical Properties)

อัลไคน์เกิดปฏิกิริยาเพิ่ม เหมือนกับอัลคีน แต่เนื่องจากเป็นพันธะสาม จึงสามารถเกิดปฏิกิริยากับตัวเข้าทำปฏิกิริยา (reagents) ได้จำนวน 2 โมล

สำหรับ Terminal alkyne (อัลไคน์ที่มีพันธะสามอยู่ปลายไซ้) H-atom ที่เกาะอยู่กับ C-atom สามารถทำปฏิกิริยากับโลหะหนัก เช่น AgNO₃ หรือ กับโลหะโซเดียม(Na)

Alkynes

1. Hydrogenation ปฏิกริยากับ H_2 / catalyst
Lindlar catalyst คือ H_2 / Pd- $CaCO_3$ / Quinoline
เกิดปฏิกริยาให้ผลผลิตหลักเป็นอัลคีน


$$CH_3C\equiv CCH_2CH_3 \xrightarrow[\text{Quinoline}]{H_2/Pd, CaCO_3} \begin{array}{c} H & H \\ | & | \\ C & = & C \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_2CH_3 \end{array}$$

1-pentyne cis-pent-2-ene
or
cis-2-pentene

*styrene มีสูตรโครงสร้างอย่างไร

$$HC\equiv C-C_6H_5 \xrightarrow[\text{Quinoline}]{H_2/Pd, CaCO_3} \text{styrene}$$

Health effects
Styrene is only weakly toxic, with an LD50 of 500-5000 mg/kg (rats).
<http://en.wikipedia.org/wiki/Styrene>



polystyrene

2. ปฏิกริยาเพิ่มฮาโลเจน (Halogenation, X_2)
เช่น Bromination อัลคไน์ 1 โมล เกิดปฏิกริยากับโบรมีน 2 โมล

$$CH_3C\equiv CCH(CH_3)CH_3 \xrightarrow{2 Br_2} \begin{array}{c} Br & Br & CH_3 \\ | & | & | \\ CH_3-C & -C & -CHCH_3 \\ | & | & \\ Br & Br & \end{array}$$

$$HC\equiv C-C_6H_5 \xrightarrow{2 Br_2} \boxed{}$$

3. ปฏิกริยาเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลด์ของอัลคไน์
(Addition Hydrogen halide, H-X เช่น HBr)
เกิดปฏิกริยาโดยให้ผลผลิตหลักที่ Br สร้างพันธะกับ C ด้านที่มี H น้อยกว่า ถ้าเท่ากันก็ได้ทั้งแบบผสม และ Br จะเกิดปฏิกริยาข้างเดียวกัน

$$CH_3C\equiv CCH_3 \xrightarrow{2 HBr} \begin{array}{c} Br \\ | \\ CH_3CH_2CCH_3 \\ | \\ Br \end{array}$$

$$HC\equiv CCH_3 \xrightarrow{2 HBr} \begin{array}{c} Br \\ | \\ CH_3CCH_3 \\ | \\ Br \end{array}$$

Br เข้าด้านเดียวกัน
Br เข้าด้านที่มี H น้อยกว่า

11

$$HC\equiv C-C_6H_5 \xrightarrow{2 HBr} \begin{array}{c} Br & Br \\ | & | \\ H_3C-C & -C_6H_5 \\ | & | \\ Br & Br \end{array} \quad \begin{array}{c} Br & Br \\ | & | \\ HCCH_2 & -C_6H_5 \\ | & | \\ Br & Br \end{array}$$

*ผลผลิตหลักคือรูปใด

12

4. ปฏิกริยากับน้ำโดยมี $HgSO_4$ / H_2SO_4 เป็นตัวเร่งปฏิกริยาให้สารประกอบ Ketone

1. H^+ สร้างพันธะกับ alkyne ให้ carbocation ที่เสถียรมากที่สุด (Protonation of alkyne)
2. Oxygen ของน้ำสร้างพันธะกับ carbocation ให้ oxonium ion

$$H-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow[HgSO_4, H_2SO_4]{H_2O} \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C & -C-CH_3 \\ | & || \\ H & O \end{array}$$

3. กำจัด H^+ เปลี่ยนเป็น enol (Deprotonation)
4. เกิดสมดุลเปลี่ยน enol เป็น ketone (Tautomerisation)

คลิกเริ่มวีdeo

Alkynes

13

$$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$$

2-methylpentan-3-one 4-methylpentan-2-one

OHสร้างพันธะกับCด้านที่มีHน้อยกว่า
ถ้าเท่ากันก็ได้ทั้งแบบผสม

14

5.ปฏิกิริยากับต่างทับทิมที่อุณหภูมิห้อง
(Oxidation of alkyne with $\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ (เย็น))

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O/เย็น}]{\text{KMnO}_4} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH} + \text{CO}_2$$

Terminal alkyne

$$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O/เย็น}]{\text{KMnO}_4} \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$$

diketone

Terminal alkyne ทำปฏิกิริยาฟอกสีต่างทับทิมที่อุณหภูมิห้อง C-atom ที่ปลายโซ่จะเปลี่ยนเป็น CO_2
C-atom ที่ 2 เปลี่ยนเป็นกรดคาร์บอกซิลิก อัลไคน์อื่นๆ ให้ diketone

15

ต้มอัลไคน์กับต่างทับทิมที่ร้อน
(Oxidation of alkyne with $\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ (ร้อน))

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O/ร้อน}]{\text{KMnO}_4} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH} + \text{CO}_2$$

Terminal alkyne

$$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O/ร้อน}]{\text{KMnO}_4} \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH} + \text{HOOCCH}_3$$

Terminal alkyne ทำปฏิกิริยาฟอกสีต่างทับทิมที่อุณหภูมิห้อง C-atom ที่ปลายโซ่จะเปลี่ยนเป็น CO_2
C-atom ที่ 2 เปลี่ยนเป็นกรดคาร์บอกซิลิก อัลไคน์อื่นๆ C-atom ทั้งสองให้ กรดคาร์บอกซิลิก

16

*alkyne X มีโครงสร้างอย่างไร

$$\text{alkyne X} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O/ร้อน}]{\text{KMnO}_4}$$

$$\text{HOOCCH}_2\text{COOH} \quad \text{Malonic acid}$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \quad \text{Benzoic acid}$$

$$+ \text{CO}_2 \quad \text{Carbondioxide}$$

17

6.ปฏิกิริยาความเป็นกรดของTerminal alkyne หรือ Terminal Carbon

$$\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{AgNO}_3} + \text{Ag}^-\text{C}\equiv\text{C}^-\text{Ag}^+$$

acetylene Silver acetylide

H-ที่ต่อกับ C-sp มีความเป็นกรดมากกว่า
H-ที่ต่อกับ C-sp², C-sp³
H-ของ C-sp เมื่อทำปฏิกิริยากับโลหะ Na หรือ AgNO₃ จะถูกแทนที่ด้วยโลหะ เป็นต้น

18

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{Na}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}^-\text{Na}^+ + \text{H}_2$$

มี H-atom ที่ C-sp หรือ Terminal Carbon

$$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3 \xrightarrow{\text{Na}} \text{ไม่เกิดปฏิกิริยา}$$

ไม่มี H-atom ที่ C-sp