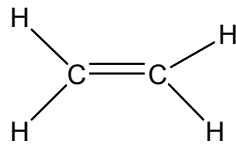


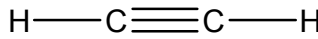
บทที่ 6

แอลคีน(Alkene)

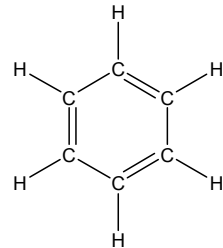
สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว (Unsaturated hydrocarbons) จะมีพันธะคู่ หรือพันธะสามอย่างน้อย 1 พันธะในโมเลกุลระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับคาร์บอน จึงทำให้สารประกอบกลุ่มนี้แบ่งย่อยออกได้อีกเป็น 3 กลุ่ม คือแอลคีน (Alkene) แอลไคน์ (Alkyne) และแอโรมาติก (Aromatic hydrocarbon) โดยภายในโมเลกุลของแอลคีนจะมีพันธะคู่ 1 พันธะหรือมากกว่า แอลไคน์จะมีพันธะสาม 1 พันธะหรือมากกว่า และแอโรมาติก จะมีพันธะคู่สามพันธะอยู่สลับกับพันธะเดี่ยวในวงแหวน 6 เหลี่ยม โมเลกุลของแอลคีนที่เล็กที่สุดคือ เอทิลีน (Ethylene) โมเลกุลที่เล็กที่สุดของแอลไคน์คืออะเซทิลีน (Acetylene) และเบนซีน (Benzene) คือโมเลกุลที่เล็กที่สุดของแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้



Ethylene

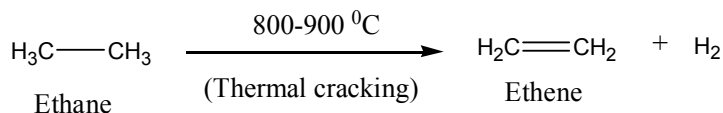


Acetylene



Benzene

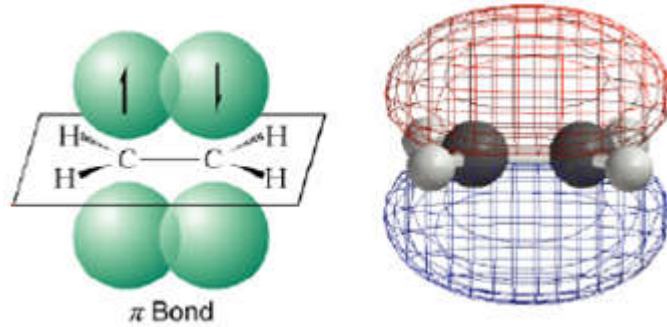
สารประกอบที่มีพันธะคู่ระหว่างคาร์บอน-คาร์บอนในโมเลกุลมีอยู่มากมายในธรรมชาติ โดยเฉพาะแอลคีนที่มีมวลโมเลกุลต่ำ เช่น เอทิลีนและโพรพีน มีความสำคัญอย่างมากในทางการค้า โดยในอุตสาหกรรมเคมีอินทรีย์มีการผลิตเอทิลีนมากกว่าสารเคมีอื่นๆ นอกจากแอลคีนจะเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติแล้วยังสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน (Thermal cracking) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ เช่น ปฏิกิริยาการแตกตัวของอีเทน



ประเทศในแถบยุโรป ญี่ปุ่น และประเทศอื่นๆ ที่มีแก๊สธรรมชาติอย่างจำกัด จะใช้ปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนนี้ในการผลิตเอทิลีน

สารประกอบของแอลคีนมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีสูงมาก ภายในพันธะคู่จะประกอบด้วยพันธะซิกมา (Sigma bond) และพันธะไพ (Pi bond) อย่างละ 1 พันธะ ที่เกิดจากคาร์บอนมาสร้างพันธะคู่ระหว่างกันและใช้ไฮบริดออร์บิทัลแบบ sp^2 พันธะซิกมาเกิดจาก

คาร์บอนแต่ละอะตอมใช้ไฮบริดออร์บิทัล sp^2 1 ออร์บิทัล เข้าซ้อนทับแบบหัวชนหัว (Head to head) ส่วนพันธะไพเกิดจากออร์บิทัล p ของคาร์บอนแต่ละอะตอมที่วางตัวในตำแหน่งที่ตั้งฉากกับออร์บิทัล sp^2 หนึ่งด้านข้างเข้าซ้อนทับกัน (Side to side) ดังภาพที่ 6.1



ภาพที่ 6.1 การเกิดพันธะซิกมาและพันธะไพในโมเลกุลของแอลคีน
(ที่มา: Solomons, T.W. Graham, 1996 : 24)

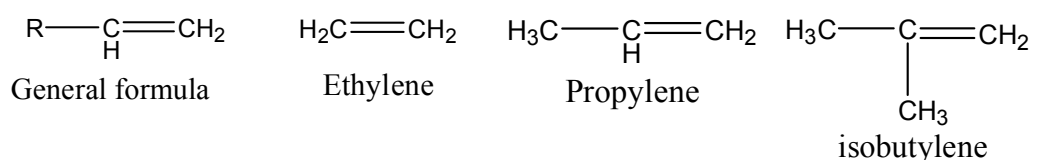
สำหรับไซโคลแอลคีนเป็นแอลคีนที่มีโครงสร้างเป็นวงภายในวงมีพันธะคู่อย่างน้อย 1 พันธะ มีสูตรทั่วไปเป็น C_nH_{2n-2} เช่น C_4H_6 , C_5H_8



6.1 การเรียกชื่อแอลคีน

แอลคีนมีสูตรทั่วไปเป็น C_nH_{2n} และ $n = 2, 3, 4, \dots$ เช่น C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 และมีไฮโดรเจนน้อยกว่าแอลเคนอยู่ 2 อะตอม เมื่อจำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากัน เนื่องจากแอลคีนเป็นไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวและเรียกว่า โอลิฟิน (Olefins) เป็นภาษาละตินซึ่งหมายถึงน้ำมัน การเรียกชื่อแอลคีนนิยมเรียกกัน 2 แบบคือ

1. การเรียกชื่อสามัญ (Common name) ถึงแม้ว่าการเรียกชื่อตามระบบ IUPAC จะเป็นที่ยอมรับกันทั่วไป แต่แอลคีนที่มีโมเลกุลเล็กจะนิยมเรียกชื่อสามัญ โดยเปลี่ยนคำลงท้ายชื่อสามัญของแอลเคนจาก -ane เป็น -ylene เมื่อมีอะตอมคาร์บอนเท่ากัน เช่น แอลเคนคาร์บอน 2 อะตอม (CH_3-CH_3) เรียกว่า Ethane เมื่อเป็นแอลคีน ($CH_2=CH_2$) เรียกว่า Ethylene เป็นต้น



2. การเรียกชื่อ IUPAC การเรียกชื่อแอลคีนจะเรียกโดยเติมคำลงท้ายเป็น -ene คล้ายคลึงกับกรณีของแอลเคน และระบุตำแหน่งของพันธะคู่ด้วยตัวเลขที่น้อยที่สุดไว้หน้าชื่อแอลคีนนั้นและมีขีดคั่นระหว่างตัวเลขกับชื่อ มีหลักในการเรียกดังนี้

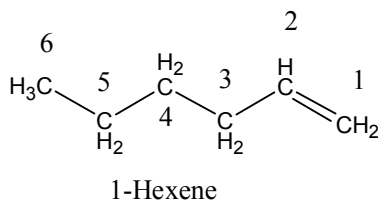
2.1 หาโซ่คาร์บอนที่ยาวที่สุดที่มีพันธะคู่อยู่ในโซ่คาร์บอนนั้นเป็นโซ่หลัก และเติมคำนำหน้าด้วยคำดังตารางที่ 6.1 เรียกชื่อตามจำนวนอะตอมคาร์บอนลงท้ายด้วย -ene เช่น

ตารางที่ 6.1 คำนำหน้าชื่อ IUPAC ของแอลคีนที่มีคาร์บอน 1-10 อะตอม

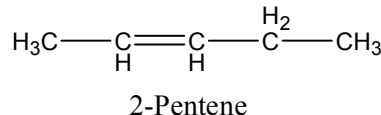
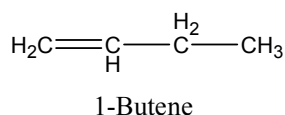
คำนำหน้า	จำนวนอะตอมคาร์บอน	คำนำหน้า	จำนวนอะตอมคาร์บอน
Meth-	1	Hex-	6
Eth-	2	Hept-	7
Prop-	3	Oct-	8
But-	4	Non-	9
Pent-	5	Dec-	10

(ที่มา: Bettelheim, Frederick A. et al, 2004:292)

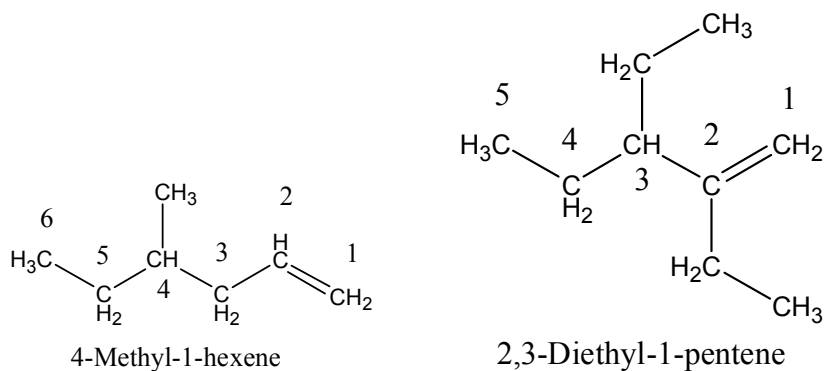
2.2 การกำหนดตำแหน่งอะตอมคาร์บอนให้นับจากปลายที่อยู่ใกล้กับพันธะคู่เป็นตำแหน่งที่ 1 ถ้าพันธะคู่อยู่ตรงกลางระหว่างปลายทั้งสอง ให้นับทางปลายที่อยู่ใกล้กับจุดที่แตกกิ่งครั้งแรกเป็นตำแหน่งที่ 1 เช่น



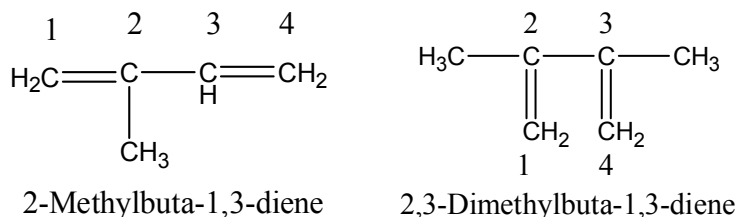
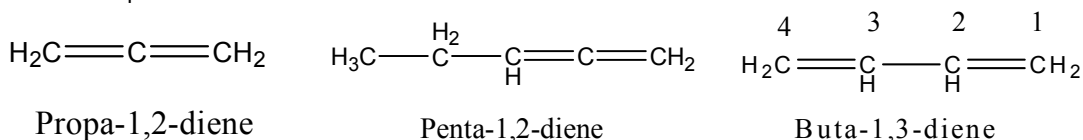
2.3 การเรียกชื่อแอลคีนโซ่ตรง จะต้องระบุตำแหน่งของพันธะคู่ของคาร์บอนตัวแรกหรือตัวที่มีตำแหน่งต่ำกว่า และถ้ามีหมู่ฟังก์ชันก็จะต้องให้หมู่ฟังก์ชันนั้นมีตำแหน่งต่ำสุด เช่น



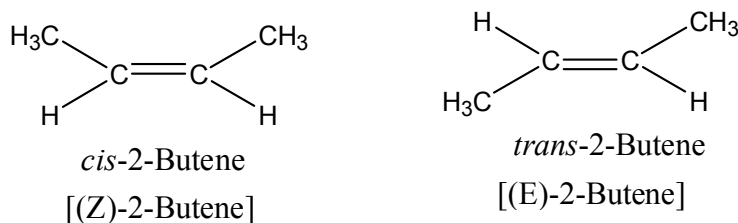
2.4 ถ้าแอลคีนมีโครงสร้างเป็นกิ่งหรือมีหมู่แอลคิลต้องบอกตำแหน่งของหมู่แอลคิลที่เกาะและตำแหน่งของพันธะคู่ในโซ่หลักโดยมีขีดคั่นระหว่างตัวเลขตำแหน่งกับชื่อ เช่น



2.5 ถ้าแอลคีนมีพันธะคู่มากกว่า 1 พันธะให้อ่านลงท้ายด้วย -diene, triene, tetraene,... เมื่อมีพันธะคู่ 2, 3, 4,... ตามลำดับ ซึ่งจะต้องบอกตำแหน่งของพันธะคู่เหล่านี้ด้วยตัวเลขที่น้อยที่สุด เช่น



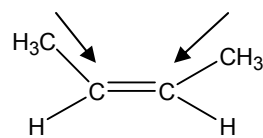
2.6 เนื่องจากพันธะไพไนโมเลกุลของแอลคีนหมุนไม่ได้ทำให้หมู่ที่ต่ออยู่กับคาร์บอนที่สร้างพันธะคู่ไม่สามารถหมุนได้อย่างอิสระ แอลคีนมีโครงสร้างเป็นจีโอเมตริกไอโซเมอร์ นั่นคือมีโครงสร้างเป็นแบบ *cis-* หรือ *trans-* ได้ เมื่อเรียกชื่อแอลคีนตามระบบ IUPAC จึงใช้คำนำหน้าเป็น *cis-* หรือ *trans-* เพื่อบอกลักษณะของโครงสร้าง เช่น



6.2 สมบัติทางกายภาพของแอลคีน

สมบัติทางกายภาพของแอลคีนส่วนใหญ่คล้ายคลึงกับแอลเคน เช่น จุดเดือดและความหนาแน่น (ประเสริฐ ศรีไพโรจน์, 2552: 134-136, Sharma, A.K., 2006: 36.9) ดังรายละเอียดต่อไปนี้

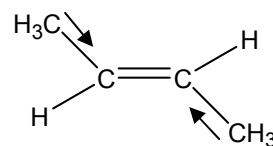
1. เอทิลีนเป็นแก๊สที่มีกลิ่นหอม ถ้าสูดดมมากๆ จะทำให้เกิดอาการชาหมดความรู้สึก (Anaesthesia)
2. โดยทั่วไป แอลคีนที่มีจำนวนอะตอม C_2-C_4 เป็นแก๊สที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น จาก C_5-C_{17} เป็นของเหลวไม่มีสี และจาก C_{18} ขึ้นไปเป็นของแข็ง
3. แอลคีนไม่ละลายในน้ำ เพราะไม่เกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำ แต่ละลายได้ในสารอินทรีย์ เช่น เบนซีน คลอโรฟอร์ม CCl_4 ปีโตรเลียม อีเทอร์ เป็นต้น
4. จุดหลอมเหลวและจุดเดือดของแอลคีนสูงกว่าของแอลเคน เพราะว่ามีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces) เนื่องจากการเกิดโพราไรซ์ได้ง่ายของพันธะไพ จึงส่งผลให้แอลคีนระเหยกลายเป็นไอน้ำน้อยกว่าแอลเคน แต่จุดเดือดของแอลคีนจะเพิ่มขึ้นตามคาร์บอนอะตอมหรือมวลโมเลกุล สำหรับแอลคีนที่มีคาร์บอนเท่ากันแอลคีนโครงสร้างเป็นกึ่ง มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลน้อยกว่า ระเหยง่ายจึงมีจุดเดือดต่ำกว่าแอลคีนที่เป็นโซ่ตรงหรือแตกกิ่งน้อยกว่า และแอลคีนที่มีโครงสร้างแบบซิส (cis-isomer) จะมีจุดเดือดสูงกว่าแบบทรานส์ (trans-isomer) เมื่อมีอะตอมคาร์บอนเท่ากัน จุดเดือดของแอลคีนที่มีคาร์บอน 2-10 อะตอม แสดงไว้ในตารางที่ 6.2 เช่น



cis-2-Butene

mp $-139^{\circ}C$, bp $4^{\circ}C$

$\mu=0.33$ D



trans-2-Butene

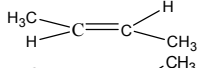
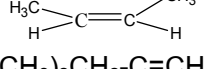
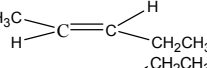
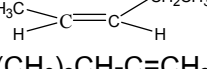
mp $-106^{\circ}C$, bp $1^{\circ}C$

$\mu=0$ D

เนื่องจากหมู่แอลคิลสามารถให้อิเล็กตรอนแก่พันธะคู่ได้ ทำให้หมู่แอลคิลมีประจุเป็นบวกเกิดขึ้นเล็กน้อย และเกิดประจุลบเล็กน้อยที่อะตอมคาร์บอนพันธะคู่ทำให้โมเลกุลแอลคีนมีขั้ว แอลคีนโครงสร้างแบบ *cis*- มีขั้วหรือมีค่าโมเมนต์ขั้วคู่มากกว่าแบบ *trans*- เพราะเกิดจากผลรวมของ 2 โมเมนต์ขั้วคู่ แต่แอลคีนที่มีโครงสร้างแบบ *trans*- มีโมเมนต์ขั้วคู่เป็นศูนย์เพราะเกิดการหักล้างกันของ 2 โมเมนต์ขั้วคู่ซึ่งมีทิศตรงข้ามกัน เช่น *cis*-2-butene มีโมเมนต์ขั้วคู่ 0.33 D ส่วน *trans*-2-Butene มีค่านี้เป็นศูนย์ ดังนั้น *trans*-2-Butene จะเสถียรมากกว่า *cis*-2-Butene และความร้อนจากไฮโดรจิเนชันของ *trans*-2-Butene จะต่ำกว่าของ *cis*-2-Butene

5. ความหนาแน่น แอลคีนมีความหนาแน่นประมาณ 0.6 หรือ 0.7 g/cm³ เช่นเดียวกับแอลเคน เมื่อแอลคีนมีคาร์บอนมากขึ้นจะมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นตามลำดับดังตารางที่ 6.2

ตารางที่ 6.2 สมบัติทางกายภาพของแอลคีนที่มีคาร์บอน 2-10 อะตอม

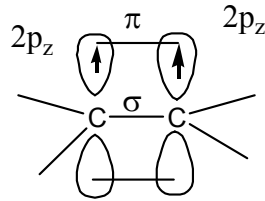
ชื่อ	โครงสร้าง	จุดหลอมเหลว (^o C)	จุดเดือด (^o C)	ความหนาแน่น (g/cm ³)
Ethene	CH ₂ =CH ₂	-169	-102	0.61
Propene (propylene)	CH ₃ CH=CH ₂	-185	-48	0.61
Isobutene	(CH ₃) ₂ C=CH ₂		-7	0.59
1-Butene	CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂		-6	0.63
<i>trans</i> -2-Butene		-130	1	0.60
<i>cis</i> -2-Butene		-106	4	0.62
3-Methyl-1-butene	(CH ₃) ₂ CH ₂ -C=CH ₂	-139	25	0.65
1-Pentene	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂		30	0.64
<i>trans</i> -2-Pentene		-138	36	0.65
<i>cis</i> -2-Pentene			37	0.66
2-Methyl-2-butene	(CH ₃) ₂ CH-C=CH ₂		39	0.66
1-Hexene	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH ₂		64	0.68
2,3-Dimethyl-2-butene	(CH ₃) ₂ C=C-(CH ₃) ₂	-138	73	0.71
1-Heptene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH ₂		93	0.70
1-Octene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH ₂		122	0.72
1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂		146	0.73
1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂		171	0.74

(ที่มา: Morrison, R.T. and Boyd, R.N., 2006: 321)

6.3 สมบัติทางเคมีของแอลคีน

แอลคีนว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงมาก เนื่องจากมีหมู่ >C=C< เกิดปฏิกิริยาได้หลากหลายชนิด โดยความว่องไวต่อปฏิกิริยาของแอลคีนสามารถอธิบายได้จากโครงสร้างของ >C=C< เพราะพันธะชนิดนี้ประกอบด้วย 1 พันธะซิกมา (σ) และ 1 พันธะไพ (π) โดยพันธะซิกมาเกิดจากการซ้อนทับในแนวหัวชนหัว (Axial overlapping) ของ sp² ออร์บิทัลของคาร์บอนทั้งสอง

อะตอม ส่วนพันธะไพเกิดจากการซ้อนทับกันทางด้านข้าง (Lateral overlapping) ของ $2p_z$ ที่ว่าง
 ขนานกันและบรรจุอิเล็กตรอนแบบครึ่ง (Half filled)



ซิกมาอิเล็กตรอนจะถูกยึดอย่างเหนียวแน่นระหว่างอะตอมของคาร์บอน แต่ไพอิเล็กตรอนจะเกิดการเคลื่อนที่หรือโพราไรซ์ได้ง่าย จึงสามารถที่จะถูกส่งไปยังสารอื่นได้ง่าย ทำให้สารที่ต้องการอิเล็กตรอน (Electrophiles) เข้าทำปฏิกิริยาที่พันธะไพได้อย่างรวดเร็ว นี่คือเหตุผลว่าทำไมแอลคีนจึงเกิดปฏิกิริยาการเติมอิเล็กโทรไฟล์ (Electrophilic addition reactions) ได้อย่างรวดเร็ว

ปฏิกิริยาของแอลคีน $R-C=CH_2$ แบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ

1. ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับหมู่แอลคิล (R) โดยตรงตำแหน่งของหมู่แอลคิล

จะเกิดปฏิกิริยาต่างๆ เช่น ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) เป็นต้น ในสถานะที่เหมาะสม

2. ปฏิกิริยาที่พันธะโอลีฟินิก (Olefinic bond, $>C=C<$) ซึ่งเป็นส่วนที่มีความว่องไวที่สุดในโมเลกุล ปฏิกิริยาที่สำคัญๆ ที่เกิด ณ ตำแหน่งนี้คือ ปฏิกิริยาการเติมอิเล็กโทรไฟล์ (Electrophile addition) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ปฏิกิริยาการเกิดโพลีเมอร์ (Polymerization reaction)

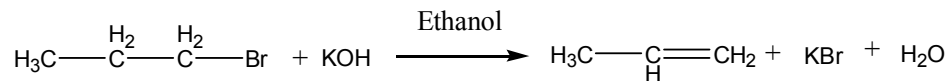
6.4 การเตรียมแอลคีน

แอลคีนเป็นไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว สามารถเตรียมได้หลากหลายวิธี เช่น การเตรียมจากปฏิกิริยาการขจัด (Elimination reaction) เช่น ปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนแฮไลด์ (Dehydrohalogenation) ออกจากแอลคิลแฮไลด์ (RX) ปฏิกิริยาการขจัดน้ำ (Dehydration) ออกจากแอลกอฮอล์ (ROH) ปฏิกิริยาการขจัดโบรมีนออกจากวิซินัลไดโบรไมด์ (Dehalogenation of vicinal dibromide) รวมทั้งปฏิกิริยาอื่นๆ ที่ทำให้เกิดพันธะคู่ในโมเลกุล เป็นต้น ดังรายละเอียดต่อไปนี้

6.4.1 ปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนแฮไลด์ (By dehydrohalogenation of alkyl

halides)

เมื่อผสม Alcoholic KOH กับแอลคิลแฮไลด์ (RX) จะเกิดปฏิกิริยาการขจัดอะตอมแฮโลเจนและไฮโดรเจนอย่างละ 1 อะตอม ของคาร์บอนอะตอมที่อยู่ใกล้กัน เกิดเป็นไฮโดรเจนแฮไลด์และแอลคีน เช่น การสังเคราะห์ Propylene จาก *n*-Propyl bromide ดังสมการ



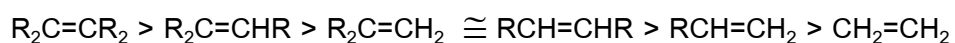
ลำดับความง่ายในการขจัดไฮโดรเจนแฮไลด์ออกจากแอลคิลแฮไลด์เป็นดังนี้

แอลคิลแฮไลด์ตติยภูมิ > แอลคิลแฮไลด์ทุติยภูมิ > แอลคิลแฮไลด์ปฐมภูมิ

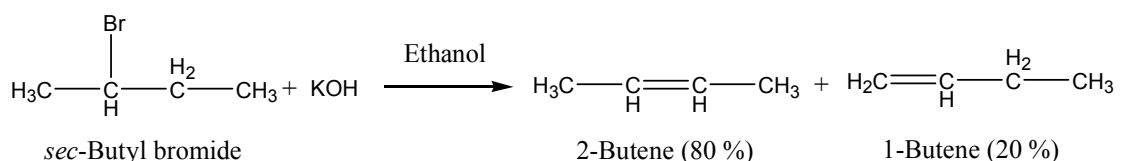
เมื่อมีอะตอมของแฮโลเจนแตกต่างกันในโมเลกุลของแอลคิลแฮไลด์ลำดับความว่องไวในการขจัดเป็นดังนี้

แอลคิลไอโอไดด์ > แอลคิลโบรไมด์ > แอลคิลคลอไรด์

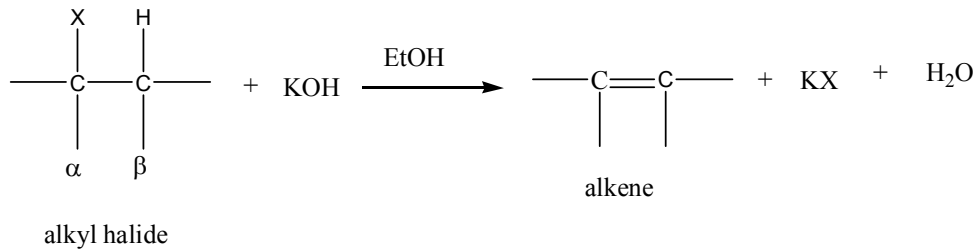
ซึ่งปฏิกิริยาการขจัดนี้จะสอดคล้องกับกฎของเซทเซฟ (Zaytseff's rule) ที่กล่าวว่า “ปฏิกิริยาการขจัดอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมออกจากสารตั้งต้น ผลผลิตหลักจะเป็นแอลคีนที่มีหมู่แอลคิลเกาะกับคาร์บอนพันธะคู่มากกว่า” เนื่องจากเป็นแอลคีนที่มีความเสถียรสูง สามารถเรียงลำดับความเสถียรของแอลคีนตามจำนวนหมู่แอลคิล (R-) ที่เกาะกับคาร์บอนพันธะคู่ (Sharma, A.K., 2006: 36.8-36.9) ดังนี้



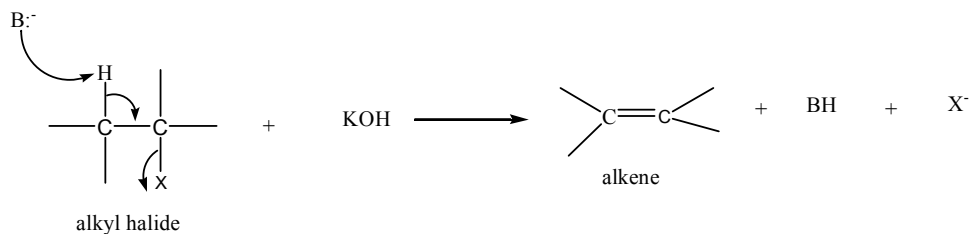
โดยลำดับของความเสถียรนี้จะเหมือนกับลำดับความเสถียรของแอลคีน นั่นคือ “แอลคีนที่มีความเสถียรมากกว่าจะเกิดขึ้นได้ง่ายกว่า” ตัวอย่างเช่น *sec*-Butyl bromide สามารถเกิดปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนแฮไลด์สองวิธีและได้แอลคีน 2 ไอโซเมอร์ ดังนี้



ปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนแฮไลด์ออกจากแอลคิลแฮไลด์ได้ผลผลิตเป็นแอลคีน เรียกว่ากระบวนการนี้ว่า β -Elimination สำหรับอะตอมคาร์บอนที่แฮโลเจนเกาะเรียกว่า α -Carbon ส่วนคาร์บอนที่อยู่ข้างเคียงเรียกว่า β -Carbon ปฏิกิริยานี้เกิดในสารละลาย KOH ที่ละลายในแอลกอฮอล์หรือสารละลายเบสแก่อื่นๆ ทำให้อะตอมแฮโลเจนและไฮโดรเจนที่ β -Carbon หลุดออก (ประเสริฐ ศรีไพโรจน์, 2552: 137) สมการทั่วไปดังนี้

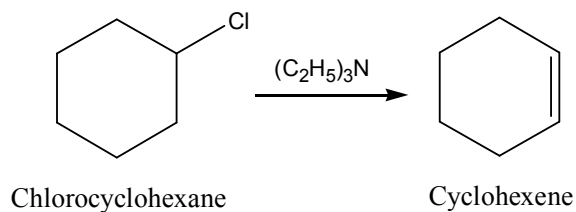


สำหรับปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนแฮไลด์มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ E_2 มากกว่า E_1 ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ E_2 นี้อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับทั้งความเข้มข้นของแอลคิลแฮไลด์ที่เป็นสารตั้งต้นและเบสนั้นมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นเพียงขั้นตอนเดียว โดยเบส (B^-) จะเข้ารับโปรตอนจากอะตอมคาร์บอน ขณะเดียวกันแฮโลเจนที่คาร์บอนถัดไปจะหลุดออกมา ดังสมการ

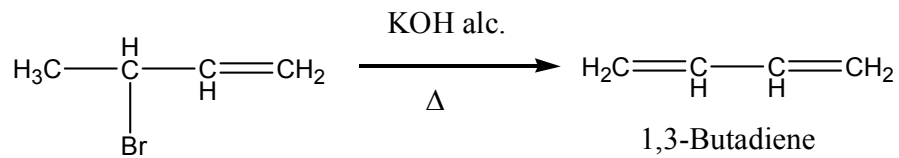


กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ E_2 เกิดได้ดีกับแอลคิลแฮไลด์ทั้ง 3 ชนิด แต่แอลคิลแฮไลด์ตติยภูมิ (3°-RX) จะมีความไวปฏิกิริยามากกว่าทุติยภูมิ (2°-RX) และปฐมภูมิ (1°-RX) ตามลำดับ

สำหรับปฏิกิริยาการขจัดนี้นอกจากจะใช้ KOH แล้วยังสามารถใช้ไตรเอทิลเอมีน (Triethyl amine; $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$) แทนได้ ดังสมการ

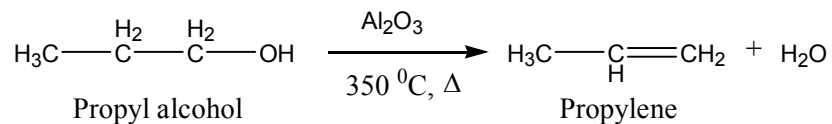
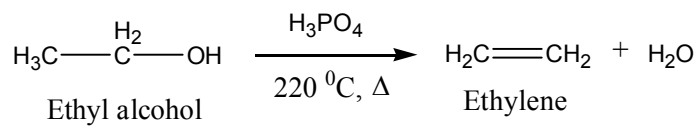
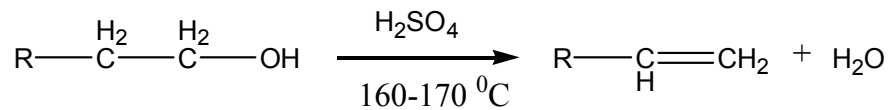


แอลคีนที่มีคอนจูเกทจะมีความเสถียรมากกว่าจึงพร้อมที่จะเกิดขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนแฮไลด์ได้ง่ายกว่า เช่น

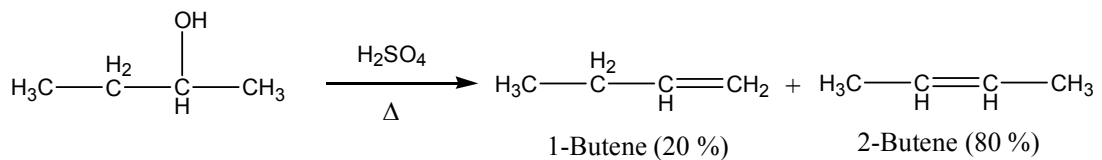


6.4.2 ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์ (By dehydration of alcohols)

การขจัดน้ำทำได้โดยการให้ความร้อนกับแอลกอฮอล์และมีสารตั้งน้ำ (Dehydrating agents) อยู่ด้วย เช่น Conc. H_2SO_4 , กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4), P_2O_5 , ThO_2 , ZnCl_2 , Al_2O_3 เป็นต้น ดังตัวอย่าง



ปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากแอลกอฮอล์ทุติยภูมิและแอลกอฮอล์ตติยภูมิที่ไม่สมมาตรจะได้ แอลคีนสองชนิดในปริมาณที่แตกต่างกัน เช่น

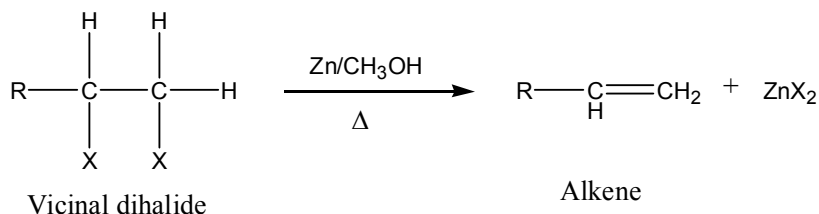


ผลผลิตที่ได้จะเป็นไปตามกฎของเซทเชฟแล้วและในปฏิกิริยามีกรดเป็นตัวเร่งจะทำให้กลไกเกิดผ่านคาร์โบเนียมไอออนที่เสถียร

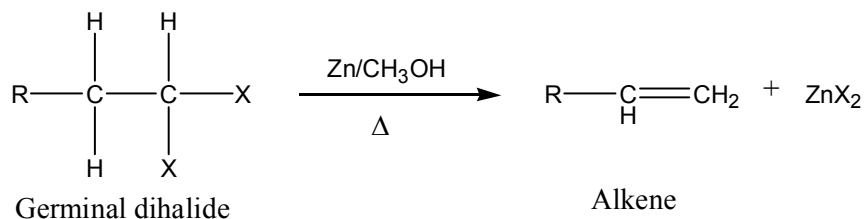
6.4.3 ปฏิกิริยาจัดแฮโลเจนของวิซึนาลหรือเจอมินาล ไดแฮโลแอลเคน

(By the dehalogenation of vicinal or germinal dihaloalkanes)

ปฏิกิริยานี้เป็นการเตรียมแอลคีนจากการให้ความร้อนไดแฮโลแอลเคน (Dihaloalkanes) โดยมีผงของโลหะสังกะสี (Zn) ในเมทานอล จะได้ผลผลิตเป็นแอลคีน

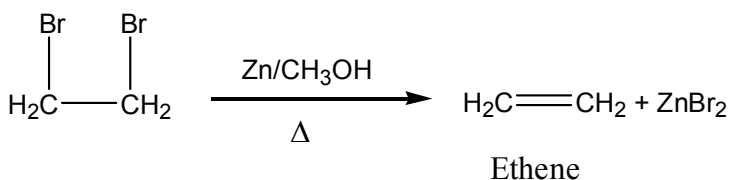
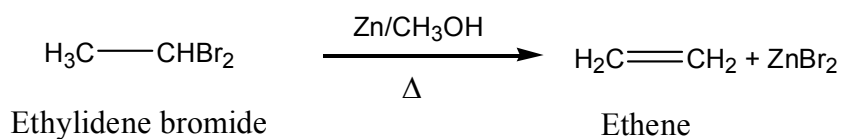


วิซึนาลเป็นสารอินทรีย์ที่มีแฮโลเจน 2 อะตอมเกาะกับอะตอมคาร์บอนที่อยู่ติดกัน

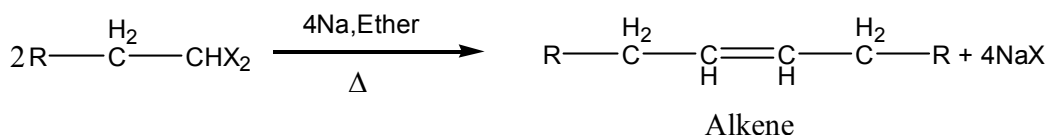


ส่วนเจอมินาลเป็นสารอินทรีย์ที่มีแฮโลเจนเกาะอยู่ที่คาร์บอนอะตอมเดียวกันและอยู่ปลายสุดของโมเลกุล

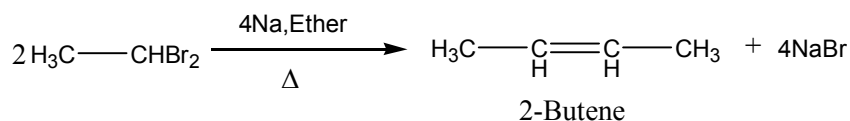
ตัวอย่างการเตรียมแอลคีนจากวิซึนาลและเจอมินาล ดังนี้



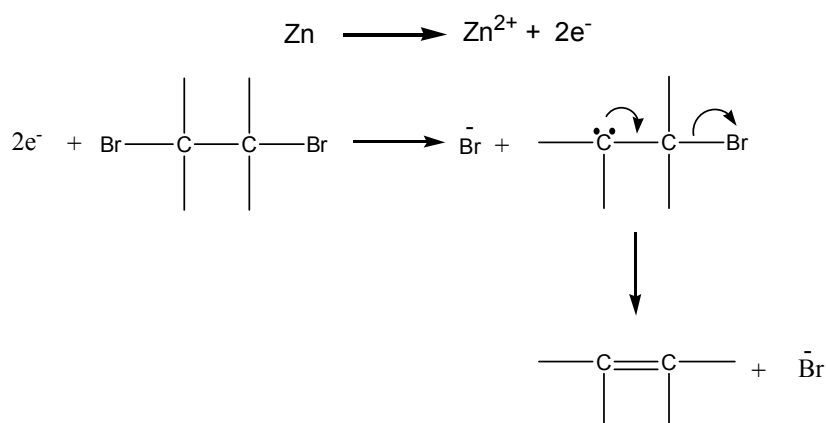
เมื่ออุ่นเจอมินาลไดแฮไลด์กับโลหะโซเดียมที่ละลายในอีเทอร์ จะได้แอลคีนที่มีเปอร์เซ็นต์สูง เช่น



ตัวอย่าง เมื่ออุ่นเอทิลีนไดโบรไมด์ (Ethylidene dibromide) ด้วยโซเดียมในอีเทอร์จะได้ 2-Butene ดังสมการ

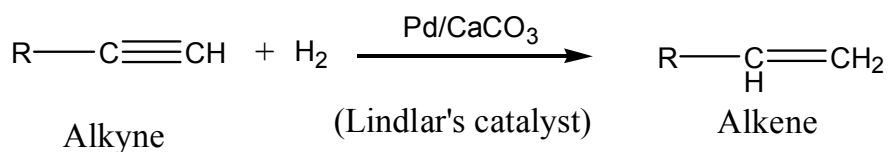


สำหรับกลไกของปฏิกิริยาเป็นดังนี้



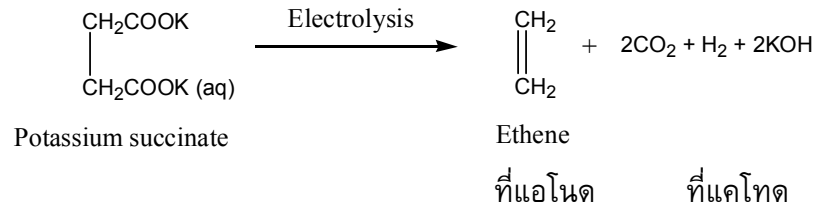
6.4.4 โดยการควบคุมการเติมไฮโดรเจนให้กับแอลไคน์ (By controlled hydrogenation of alkynes)

แอลไคน์เมื่ออยู่ภายใต้สภาวะของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนและมีตัวเร่งเป็น Lindlar's catalyst จะได้ผลผลิตเป็นแอลคีน (Lindlar's catalyst คือ Pd ที่ลดความว่องไวลงบ้างโดยการเติม CaCO_3 , BaSO_4 , Quinoline หรือ กำมะถัน เป็นต้น)



6.4.5 โดยการทำให้เล็กโทลลิซิสของสารละลายเกลือของกรดไดเบสิก (By

electrolysis of aqueous solution of a salt of a dibasic acid; Kolbe)

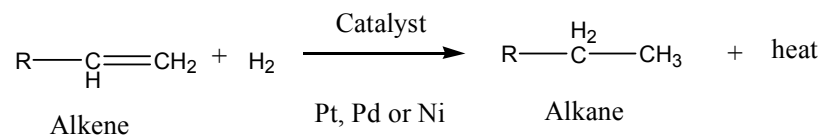


6.5 ปฏิกิริยาของแอลคีน (General reaction of alkenes)

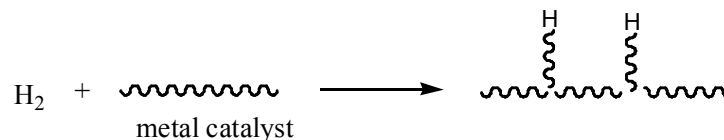
ปฏิกิริยาของแอลคีนส่วนใหญ่จะเกี่ยวข้องกับพันธะโอสีฟินิก ดังกล่าวแล้วในหัวข้อที่ 6.3 คือปฏิกิริยาการเติมอิเล็กโทรไฟล์ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ปฏิกิริยาการเกิดโพลิเมอร์ และอื่นๆ ในหัวข้อนี้จะทำให้รายละเอียดเกี่ยวกับปฏิกิริยาที่สำคัญทั่วไปของแอลคีน (Sharma, A.K., 2006: 36.9-36.17, Wilbraham, Antony C, et al., 2008 : 733-735) ดังต่อไปนี้

6.5.1 ปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction) แบ่งย่อยได้อีกดังนี้

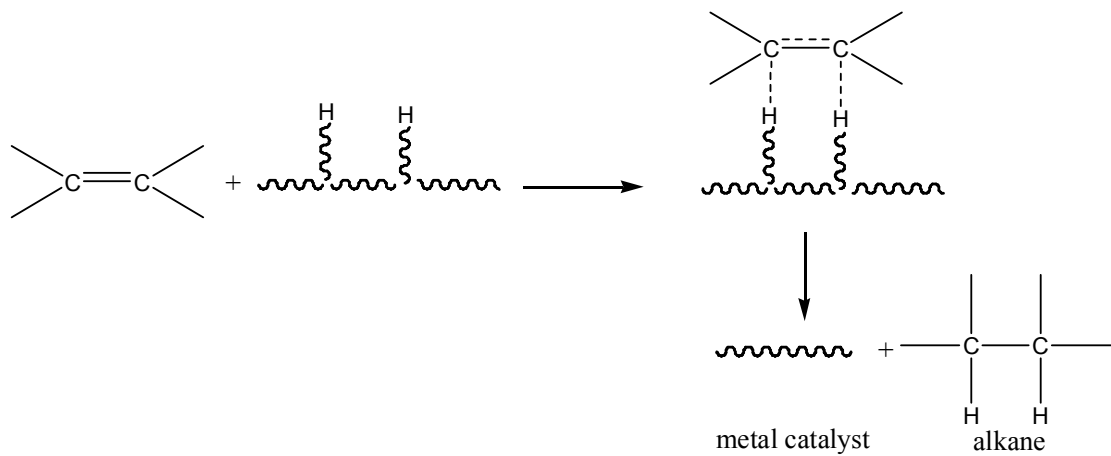
1) ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Addition of hydrogen) ดังสมการ



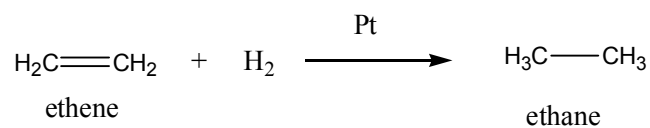
ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนให้กับแอลคีนจะเกิดขึ้นได้เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาและอยู่ภายใต้บรรยากาศของแก๊สออกซิเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพจะเป็นพวกผงโลหะ เช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม หรือนิกเกิลชั้นบนถ่านไม้เพื่อทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาและใช้อุณหภูมิสูงประมาณ 250-300 °C



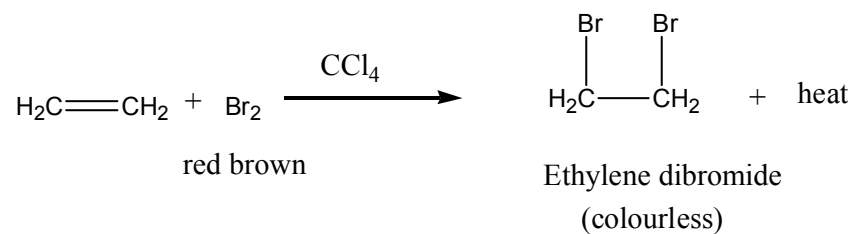
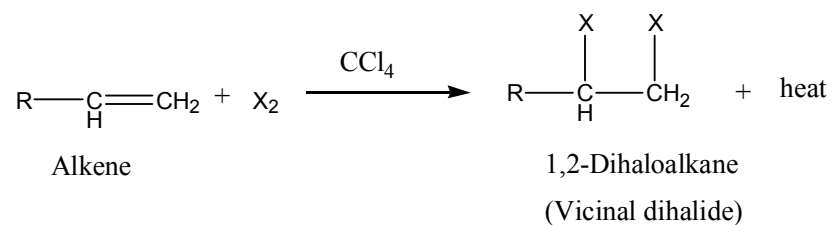
เมื่อผ่านแอลคีนเข้าไปในระบบนี้จะเกิดการเติมไฮโดรเจนให้กับแอลคีนที่พันธะไพแบบซิส (cis-addition) เกิดผลผลิตเป็นแอลเคนหลุดออกไปจากผิวของตัวเร่ง ดังนี้



ตัวอย่างเช่น

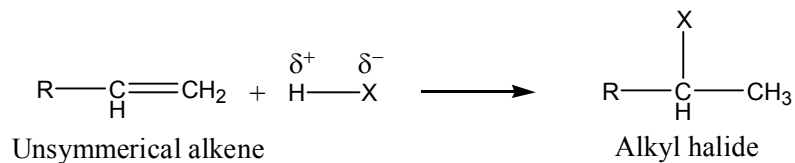


2) ปฏิกิริยาการเติมแฮโลเจน (Addition of halogen) แอลคีนจะทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วกับแฮโลเจนในตัวทำละลายที่เฉื่อย (Inert solvent) เช่น CS₂, CCl₄ และอื่นๆ ได้ผลผลิตเป็น Vicinal dihalides ที่อุณหภูมิต่ำ ดังสมการ

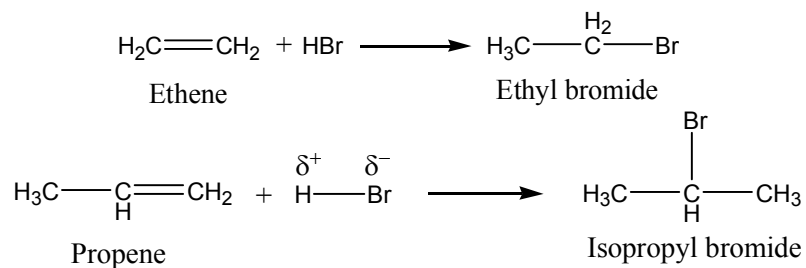


3) ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนแฮไลด์ (Addition of hydrogen halides)

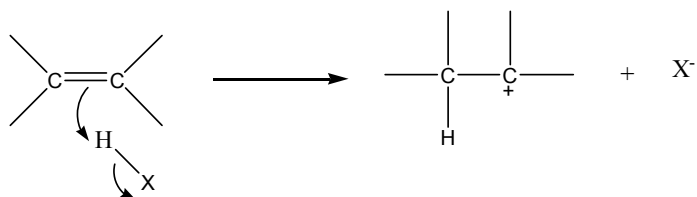
ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนแฮไลด์ของแอลคีนเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วให้ผลผลิตเป็นแอลคิลแฮไลด์ (Alkyl halides) ดังสมการ



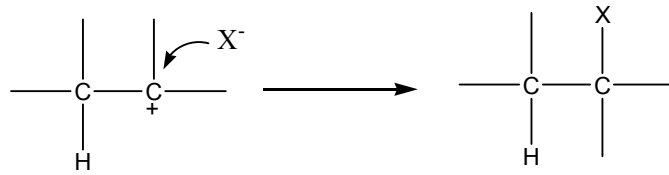
ตัวอย่างปฏิกิริยาการเติมนี้เป็นชนิดการเติมอิเล็กโทรไฟล์ โดยกลไกเกิดผ่านกระบวนการเกิดคาร์โบเนียมไอออนที่เสถียร (More stable carbonium ion) และการเติม HX ให้กับแอลคีนไม่สมมาตร (R-CH=CH₂) เป็นไปตามกฎของ กฎของมาร์คอฟนิคอฟ (Markownikoff's rule) ซึ่งตั้งขึ้นเมื่อปี ค.ศ. 1869 โดย วราดิเมียร์ มาร์คอฟนิคอฟ (Vladimir Markovnikov) นักเคมีชาวรัสเซียซึ่งกล่าวว่า "ส่วนที่เป็นลบจะถูกเติมที่อะตอมคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมไฮโดรเจนน้อยกว่า" ตัวอย่าง



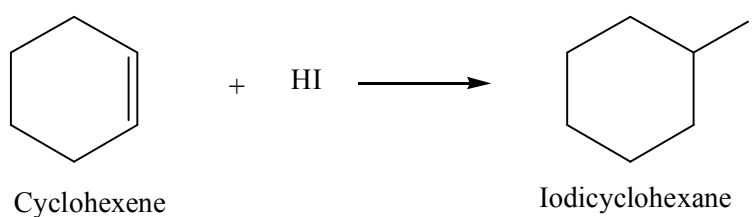
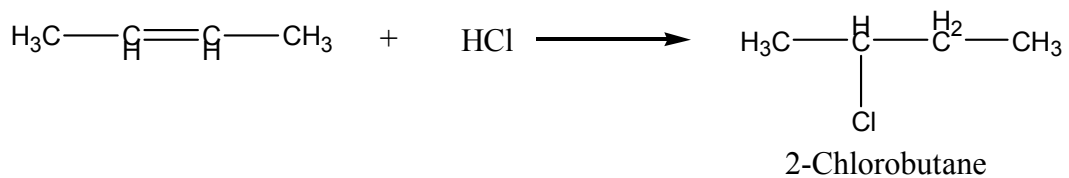
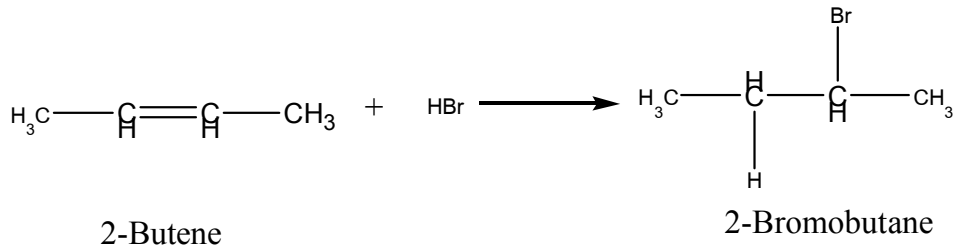
กลไกปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนแฮไลด์มีสองขั้นตอนต่อเนื่องกัน โดยขั้นตอนแรกเป็นการเกิดคาร์โบเนียมไอออนจากการเติมไฮโดรเจนไอออน (H⁺) ให้กับแอลคีน ดังนี้



โดยไพ-อิเล็กตรอนของแอลคีนเข้าทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนแฮไลด์ เกิดเป็นคาร์โบเนียมไอออนกับแฮไลด์ไอออน ขั้นที่สอง แฮไลด์ไอออนจะเข้าทำปฏิกิริยากับคาร์โบเนียมไอออนในทิศทางตรงกันข้ามกับไฮโดรเจนไอออนที่เข้าครั้งแรก ดังนี้



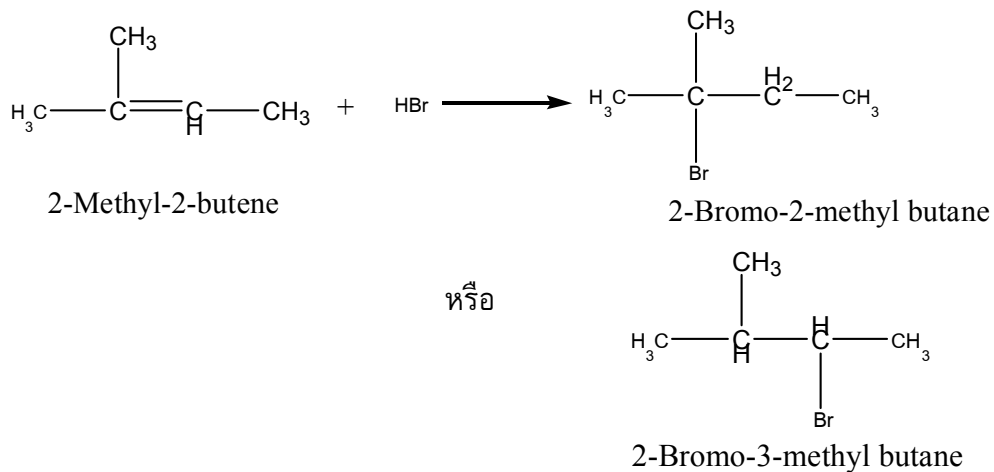
โดยแอลคีนสามารถทำปฏิกิริยากับ HCl, HBr หรือ HI ได้ผลผลิตเป็นแอลคิลแฮไลด์ เช่น



กรดแฮโลเจน (Halogens) มีความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของแอลคีนได้แตกต่างกัน โดยสามารถเรียงลำดับจากกรดที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากไปน้อยดังนี้

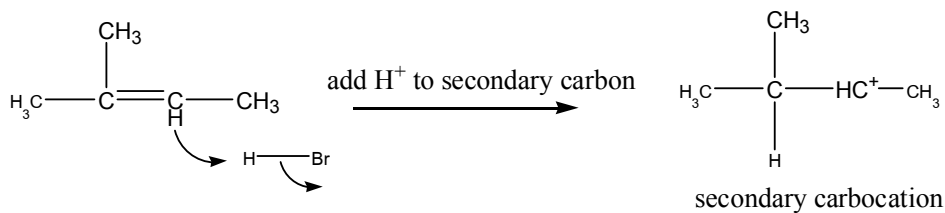


ส่วนกรด HF ไม่เกิดปฏิกิริยากับแอลคีน สำหรับการเติมไฮโดรเจนแฮไลด์ให้กับแอลคีนสมมาตรจะให้ผลผลิตเพียงชนิดเดียว แต่เติมไฮโดรเจนแฮไลด์ให้กับแอลคีนอสมมาตรจะให้ผลผลิตมากกว่าหนึ่งชนิด เช่นในกรณีปฏิกิริยาการเติม HBr กับ 2-Methyl-2-butene จะได้ผลผลิตเป็น 2-Bromo-2-methylbutane หรือ 2-Bromo-3-methylbutane (ประเสริฐ ศรีไพโรจน์, 2552: 143) ดังสมการ

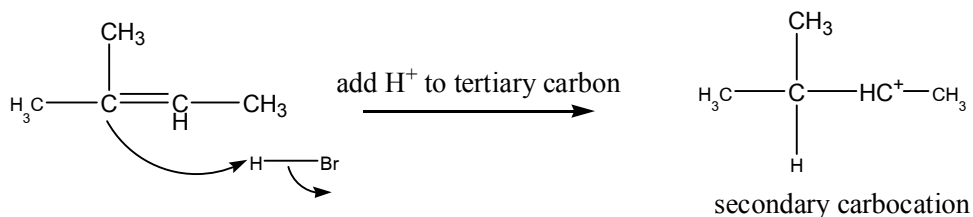


สำหรับกลไกปฏิกิริยาการเติมโปรตอนเป็นดังนี้

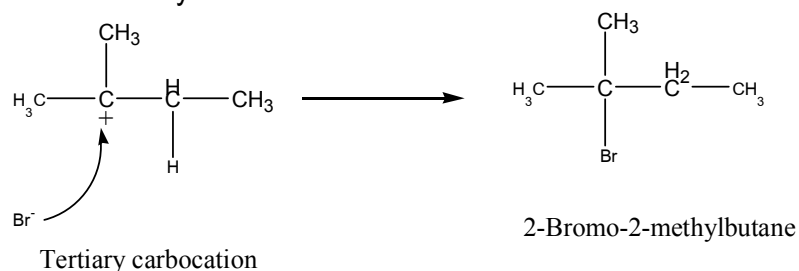
1) ถ้าการเติมโปรตอนเกิดที่คาร์บอนทุติยภูมิจะได้คาร์โบแคตไอออนทุติยภูมิ



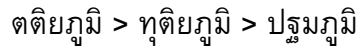
2) ถ้าเติมโปรตอนที่คาร์บอนตติยภูมิจะได้คาร์โบแคตไอออนทุติยภูมิ ดังสมการ



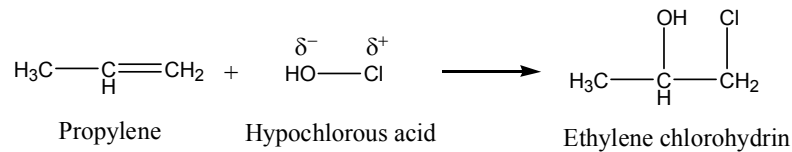
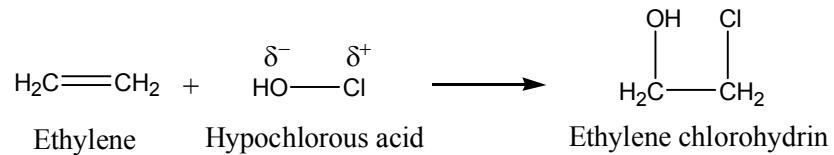
3) ถ้าเป็นคาร์โบแคตไอออนตติยภูมิมีเสถียรภาพมากกว่าคาร์โบแคตไอออนทุติยภูมิ ผลผลิตที่ได้จึงเกิดจากการรวมตัวกันระหว่าง Br^- กับคาร์โบแคตไอออนตติยภูมิได้ผลผลิตเป็น 2-Bromo-2-methylbutane ดังสมการ



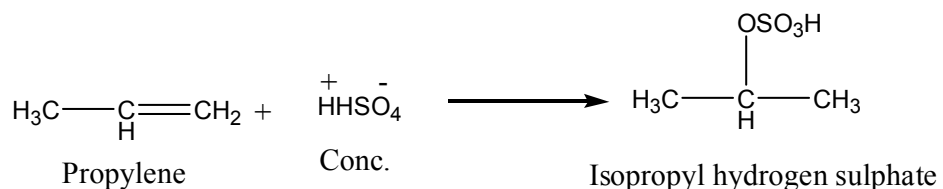
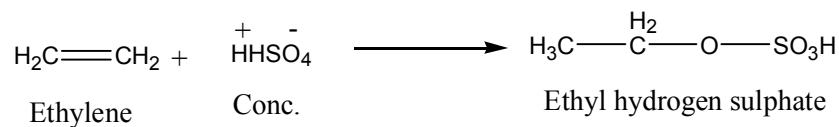
กฎเกณฑ์ในการพิจารณาว่าผลผลิตจากการเติมแอลคิลแฮไลด์ (HX) ให้กับแอลคีน อสมมาตรนั้นผลผลิตที่เกิดขึ้นต้องเป็นชนิดของอันดับที่สูงกว่า (Higher order) นั่นคือ ผลผลิตที่ได้จึงเป็นชนิด Higher order เพราะมีความเสถียรมากกว่า จึงสามารถเรียงลำดับโอกาสในการเกิดจากมากไปน้อยดังนี้



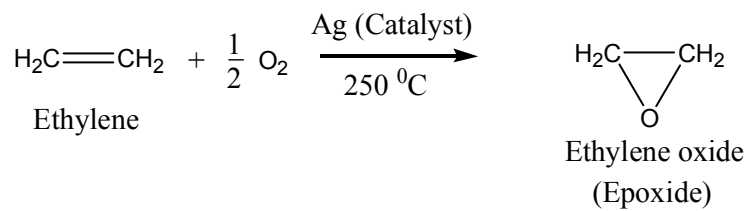
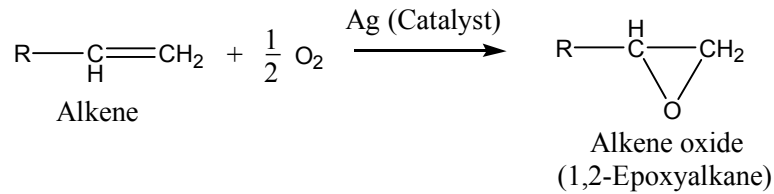
4) การเติมกรดไฮโปรฮาลัส (Addition of hypohalous acid) ปฏิกิริยาการเติมของ แอลคีนชนิดนี้จะได้ผลผลิตเป็น แฮโลไฮดริน (Halohydrins) ซึ่งในโมเลกุลของกรดไฮโปรฮาลัส จะมี -OH ที่มีประจุเป็นลบมากกว่าส่วนของแฮโลเจน ดังนี้



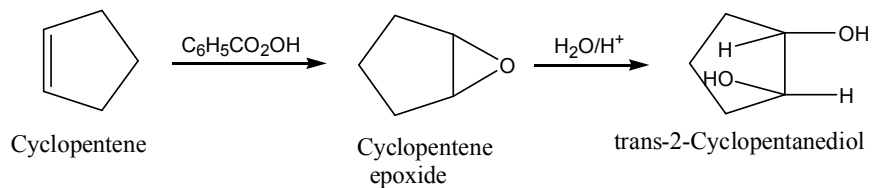
5) การเติมกรดซัลฟิวริก (Addition of sulphuric acid) เมื่อแอลคีนอยู่ในสภาวะที่เป็น และมีกรดซัลฟิวริกเข้มข้นอยู่ด้วย จะได้ผลผลิตเป็นแอลคิลไฮโดรเจนซัลเฟต (Alkyl hydrogen sulphates) ดังสมการ



6) การเติมออกซิเจน (Addition of oxygen) แอลคีนโมเลกุลเล็ก เมื่อทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในสภาวะที่มีตัวเร่ง จะได้ผลผลิตเป็นอีพอกไซด์ (Epoxides หรือ Oxiranes) ดังสมการ

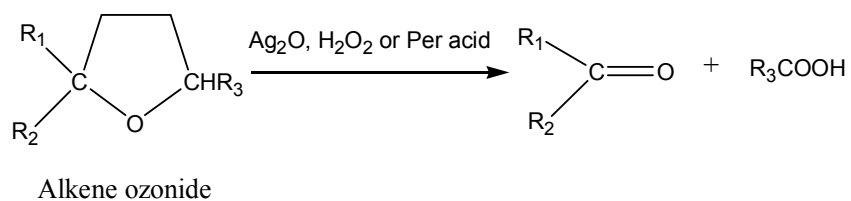


ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลคีนได้ผลผลิตเป็นอีพอกไซด์นี้เรียกว่า Epoxidation และเมื่ออีพอกไซด์ถูกไฮโดรไลซ์จะได้ผลผลิตเป็น *trans*-Vicinal diols ดังสมการ

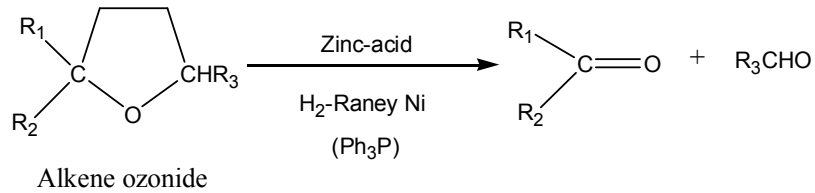


7) การเติมโอโซน (Addition of ozone) เมื่อผ่านโอโซนไปยังสารละลายของแอลคีนจะได้ผลผลิตเป็นโอโซนไนด์ (Ozonide) ซึ่งไม่เสถียรและจะถูกรีดิวซ์อย่างรวดเร็วด้วยตัวรีดิวซ์ที่มีความรุนแรงปานกลาง เช่น สังกะสี (Zn) หรือไดเมทิลซัลไฟด์ ((CH₃)₂S) ให้ผลผลิตเป็นแอลดีไฮด์ คีโตน และอื่นๆ ดังนี้

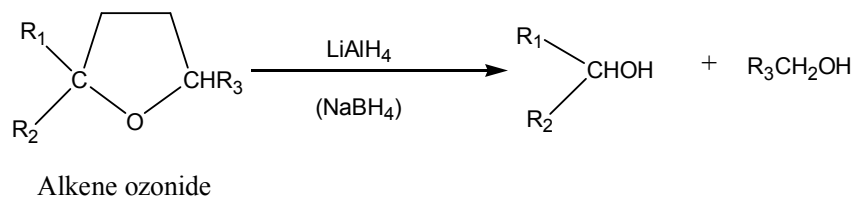
(1) เมื่อโอโซนไนด์ถูกออกซิไดซ์ด้วยออกไซด์ของโลหะเงิน (Silver oxide; Ag₂O), H₂O₂ หรือเปอร์แอซิด (Per acid) จะได้ผลผลิตเป็นกรดและหรือคีโตนเกิดขึ้น ดังสมการ



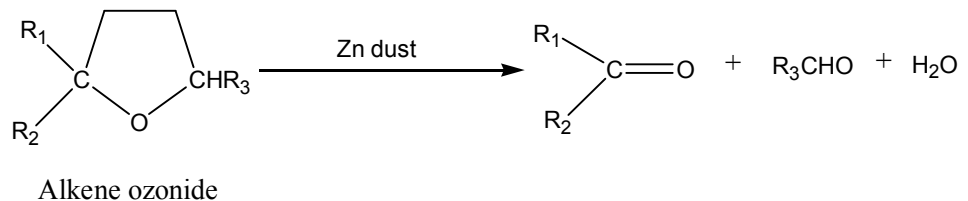
(2) การรีดักชันของโอโซนไนด์ด้วย Zinc-acid, H₂-Raney nickel, Triphenyl phosphine เป็นต้น จะได้ผลผลิตเป็นแอลดีไฮด์และหรือคีโตน



(3) เมื่อโอโซนไนด์ถูกรีดิวซ์ด้วย LiAlH₄ หรือ NaBH₄ จะได้ผลผลิตเป็นแอลกอฮอล์



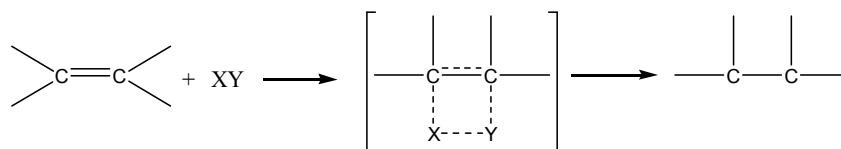
(4) เมื่ออุ่นโอโซนไนด์ด้วยน้ำร้อนที่มีผงของสังกะสีอยู่ด้วย จะได้ผลผลิตเป็นของผสมของแอลดีไฮด์และคีโตน



ปฏิกิริยาการเติมโอโซน (O₃) ซึ่งสามารถทำให้พันธะคู่ของแอลคีนแตกสลาย แล้วให้ผลผลิตเป็นคีโตนกับแอลดีไฮด์ เรียกกระบวนการนี้ว่า การแยกสลายด้วยโอโซน (Ozonolysis) ซึ่งปฏิกิริยามีความว่องไวในระดับปานกลาง ไม่ทำให้แอลดีไฮด์ถูกออกซิไดส์เป็นกรดคาร์บอกซิลิก ปฏิกิริยานี้มีประโยชน์อย่างยิ่งในการวิเคราะห์โครงสร้างและตรวจหาตำแหน่งของพันธะคู่ในสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างซับซ้อนได้

8) ปฏิกิริยาการเติมแบบเป็นวง (Cycloaddition reaction)

กลไกการเติมแบบเป็นวงเกิดขึ้นได้น้อยกว่าการเพิ่มแบบไอออนหรือแบบอนุมูลอิสระ ซึ่งกลไกของปฏิกิริยานี้เกิดผ่านสถานะทรานซิชันแบบวง (Cyclic transition state) จึงเรียกปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยาการเติมแบบเป็นวง มีสมการทั่วไปดังนี้

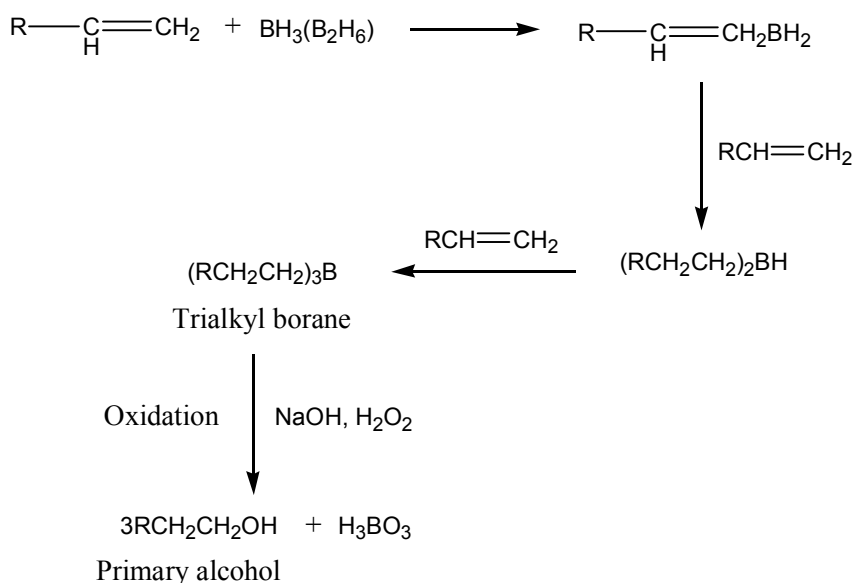


พันธะไพของพันธะคู่สลายแล้วเกิดพันธะซิกมาขึ้นมาแทนเช่นเดียวกับปฏิกิริยาการเติมชนิดอื่น ๆ การเข้าทำปฏิกิริยาของ XY เป็นการเติมแบบซีส แสดงว่าขณะเกิดสถานะทรานซิชันเป็นวง แสดงว่าหมู่อะตอมทั้งหมดเข้าหาโมเลกุลทางด้านเดียวกันซึ่งแตกต่างจากกลไกการเติมของปฏิกิริยาเชิงไอออนที่เป็นแบบทรานส์ ซึ่งปฏิกิริยาการเติมชนิดนี้ประกอบด้วยปฏิกิริยาต่างๆ คือ Hydroboration, Catalytic hydrogenation, ปฏิกิริยาการเติม Carbine และปฏิกิริยา Diels-Alder

(1) ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรโบเรน (Hydroboration

หรือ Hydroboration)

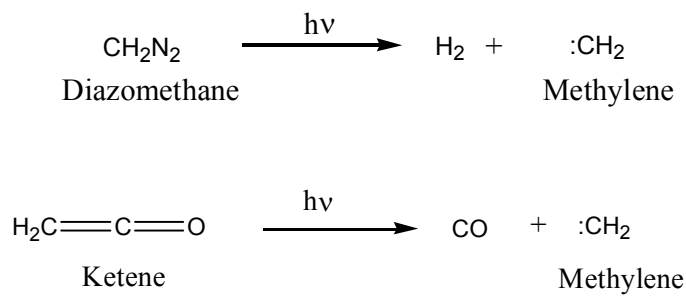
ไฮโดรโบเรน (B_2H_6) ทำปฏิกิริยากับแอลคีนในตัวทำละลายที่เหมาะสม เช่น Tetrahydrofuran จะได้ Trialkyl boranes และถ้าเกิดที่ปลายสุดของแอลคีนจะได้ แอลคีนโบเรนปฐมภูมิ (Primary alkyl boranes) ซึ่งจะถูกออกซิไดส์โดยแอลคาไล ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Alkaline hydrogen peroxide) ได้ผลผลิตเป็นแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (Primary alcohol) ดังสมการ



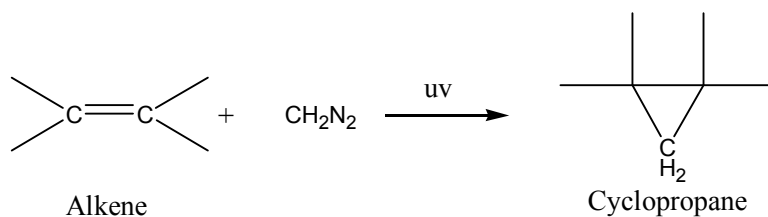
การเติมไดโบเรนเป็นการเติมชนิดซีส และเมื่อตามด้วยการออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) ได้ผลผลิตเป็นแอลกอฮอล์คล้ายคลึงกับการเติมน้ำให้กับแอลคีนคือได้ผลผลิตแอนติมาร์โควนิคอฟ

(2) การเติมคาร์บีน (Carbene addition)

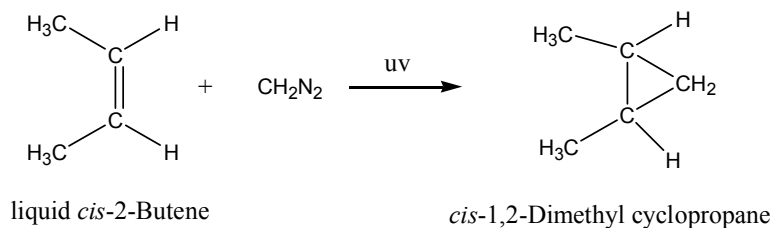
คาร์บีนมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีมาก ซึ่งคาร์บีนเป็นสารมัธยันตร์ในปฏิกิริยา (Reaction intermediate) โดยคาร์บีนตัวที่ง่ายที่สุดคือ เมทิลีน (Methylene; CH₂) ได้จากการสลายตัวของไดเอโซมีเทนหรือคีทีนภายใต้แสงอุลตราไวโอเลต

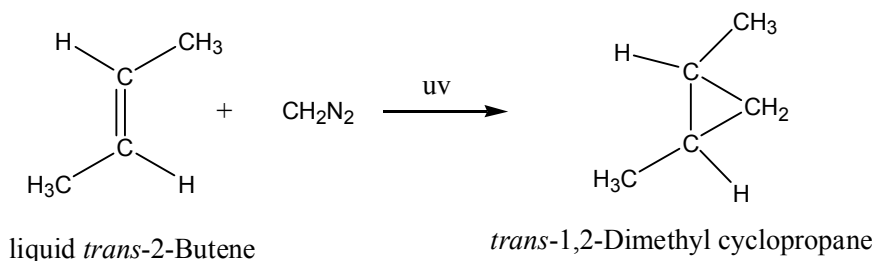


คาร์บอนอะตอมของเมทิลีนมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 6 การที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนไม่ครบแปดนี้จึงทำให้เมทิลีนหรือคาร์บีนมีความว่องไวต่อนิวคลีโอไฟล์กริเอเจนต์สูงมาก คาร์บีนเติมให้พันธะคู่ของแอลคีนโดยปฏิกิริยาการเติมเป็นวงนี้ผลผลิตที่ได้จะเป็นอนุพันธ์ของไซโคลโพรเพน การเติมคาร์บีนเข้าไปใน แอลคีนทำให้เกิดวงสามเหลี่ยม (Three-membered ring) นี้นับได้ว่าเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่น่าสนใจมาก เพราะการสังเคราะห์ในลักษณะนี้ด้วยวิธีอื่น ๆ เกิดได้ยาก

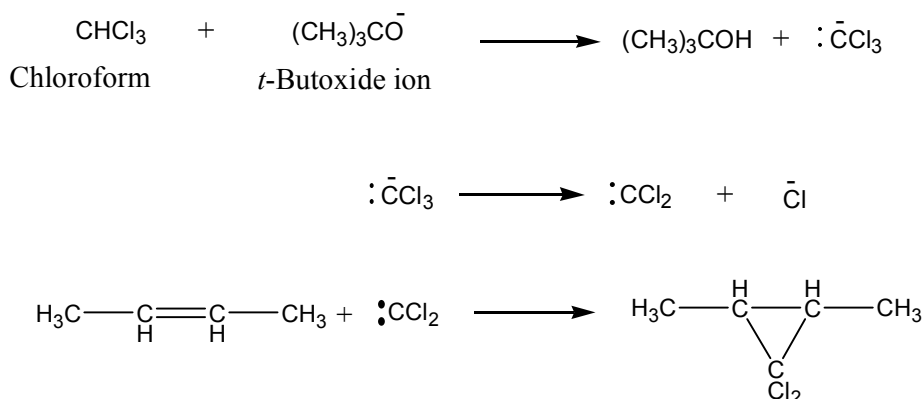


ตัวอย่างการเติมคาร์บีนให้กับแอลคีน ซึ่งเรียกว่า *cis* หรือ *syn*-addition ดังสมการ

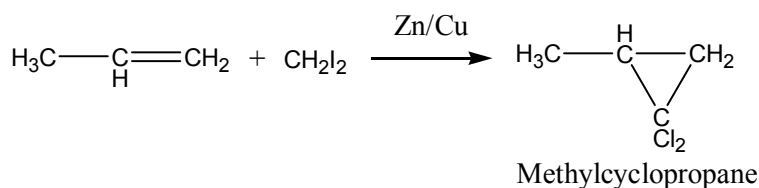




แอลคีนสามารถทำปฏิกิริยากับ CHCl_3 ในสภาวะที่มี Potassium *t*-butoxide ผลที่ได้จะเป็นการเติมไดคลอโรคาร์บีน ($:\text{CCl}_2$) ให้กับแอลคีน

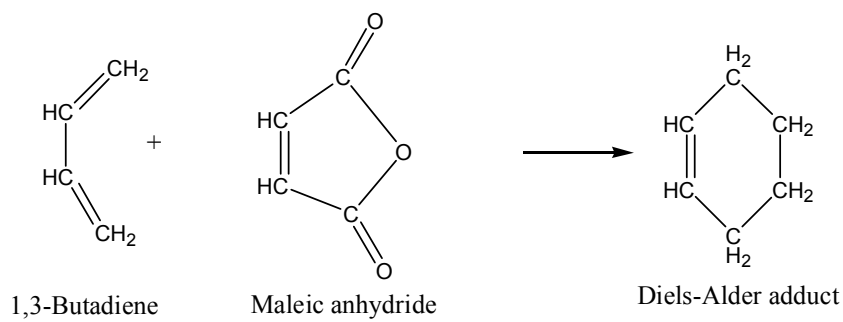
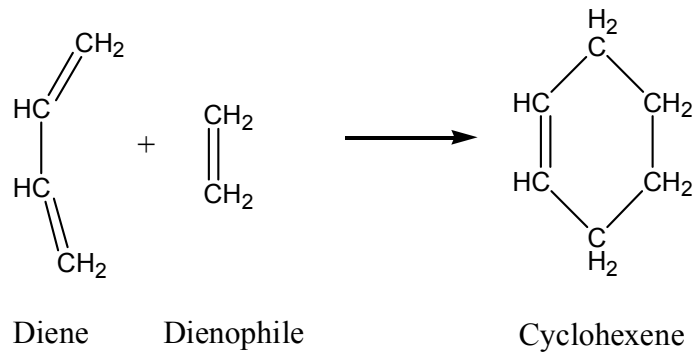


นอกจากนี้แอลคีนยังสามารถทำปฏิกิริยากับ CH_2I_2 ในสภาวะที่มี Zn-Cu ได้ผลผลิตเป็นไซโคลเพนเทน ดังสมการ

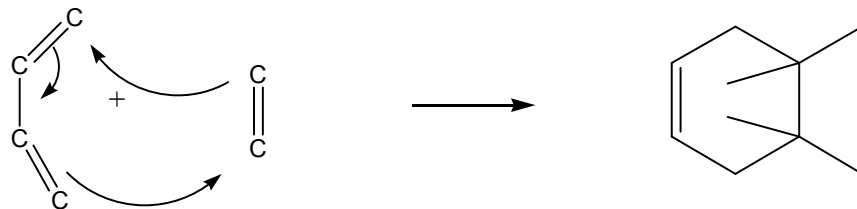


(3) ปฏิกิริยา Diels-Alder

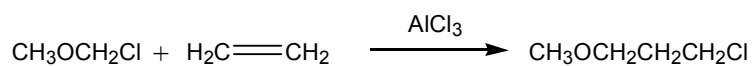
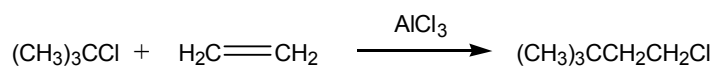
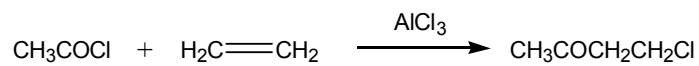
ปฏิกิริยา Diels-Alder เป็นปฏิกิริยาการเติมเป็นวงและเป็นปฏิกิริยาที่เป็นประโยชน์ในการสังเคราะห์วงแหวนหกเหลี่ยม (6-Membered ring) เชื่อมต่อกับโมเลกุลอื่นแบบซิส เช่น ใช้ในการสังเคราะห์ Steroids ชนิดต่างๆ ที่เกิดจากธรรมชาติ ปฏิกิริยา Diels-Alder เรียกตามชื่อนักเคมีผู้ค้นพบชาวเยอรมัน Otto Diels และ Kurt Alder ซึ่งทั้งคู่ได้รับรางวัลโนเบลร่วมกันในปี 1950 เป็นปฏิกิริยาการเติมของพันธะคู่สลับเดี่ยว (Conjugated diene) ให้กับแอลคีน ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ง่ายแม้ที่อุณหภูมิห้อง ทั้งนี้เพราะให้ 6-Membered ring เสถียร เช่น



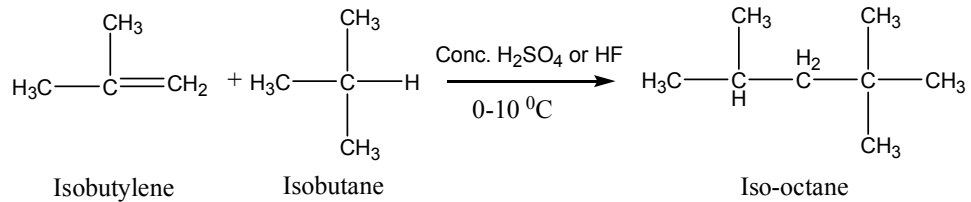
กลไกปฏิกิริยามีความซับซ้อนมาก แต่สามารถแสดงให้เห็นง่าย ๆ ดังนี้



9) แอลคีนถูกเติมด้วยแอซิดคลอไรด์ โดยแอลคีนสามารถเกิดปฏิกิริยารวมตัวกับแอซิดคลอไรด์หรือแอลคิลคลอไรด์หรือ α -Halogenated ethers เมื่อมีอะลูมิเนียมคลอไรด์อยู่ด้วย ดังสมการ

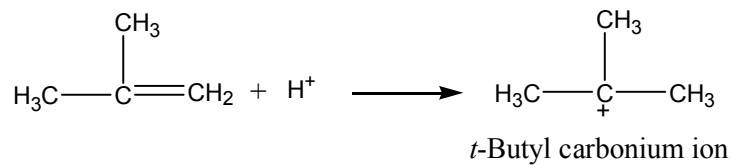


10) ปฏิกิริยาการเติมแอลเคน ซึ่ง Isobutylene สามารถทำปฏิกิริยากับ Isobutane ในสภาวะที่มีกรด (H^+) จะได้ผลผลิตเป็น Iso-octane ที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงเครื่องบิน ดังสมการ

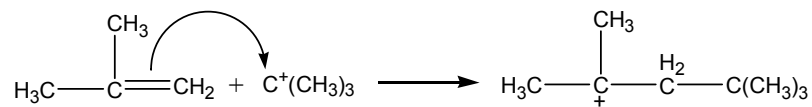


สำหรับกลไกของปฏิกิริยาเป็นดังนี้

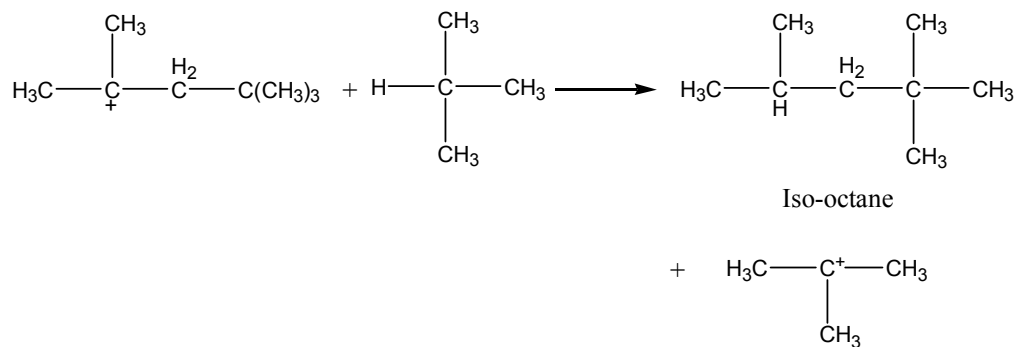
ขั้นที่ 1 เป็นขั้นการเกิดคาร์โบเนียมไอออนจาก Isobutylene



ขั้นที่ 2 เป็นการเติม t-Butyl carbonium ion ให้กับ Isobutylene



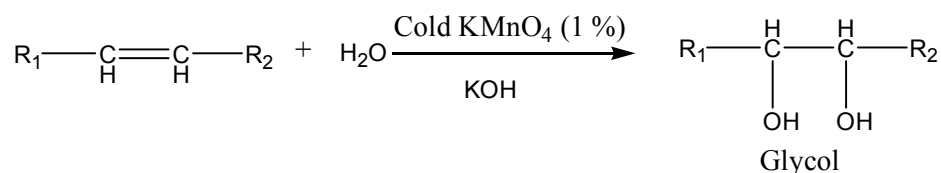
ขั้นที่ 3 เกิดการส่งผ่านไฮโดรด์ไอออนจาก Isobutylene ไปยังคาร์โบเนียมไอออนที่เกิดขึ้นในขั้นที่ 2



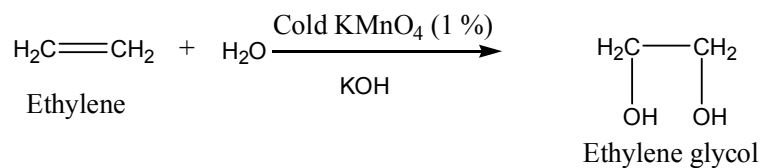
6.5.2 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลคีน (Oxidation of alkenes)

แอลคีนถูกออกซิไดส์อย่างรวดเร็ว ด้วยตัวออกซิไดส์หลายชนิด ผลผลิตที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันนี้ขึ้นอยู่กับธรรมชาติ ความแรงของตัวออกซิไดส์และสภาวะที่ใช้ทำปฏิกิริยา เช่น

1) ตัวออกซิไดส์ที่ไม่รุนแรง (Mild oxidizing agents) โดยใช้สภาวะที่เป็นสารละลายที่เจือจางของ KMnO_4 (Baeyer's reagent) แอลคีนจะถูกเติมหมู่ไฮดรอกซิลในตำแหน่งเดียวกัน (*cis*-Hydroxylated) ได้ผลผลิตเป็นสารประกอบไดไฮดรอกซี รู้เรียกว่า ไกลคอล (Glycols) ดังสมการ

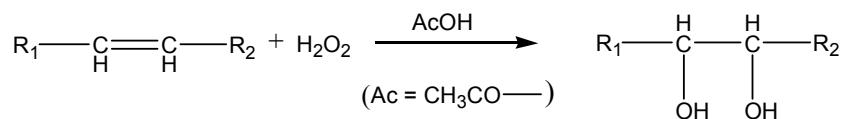


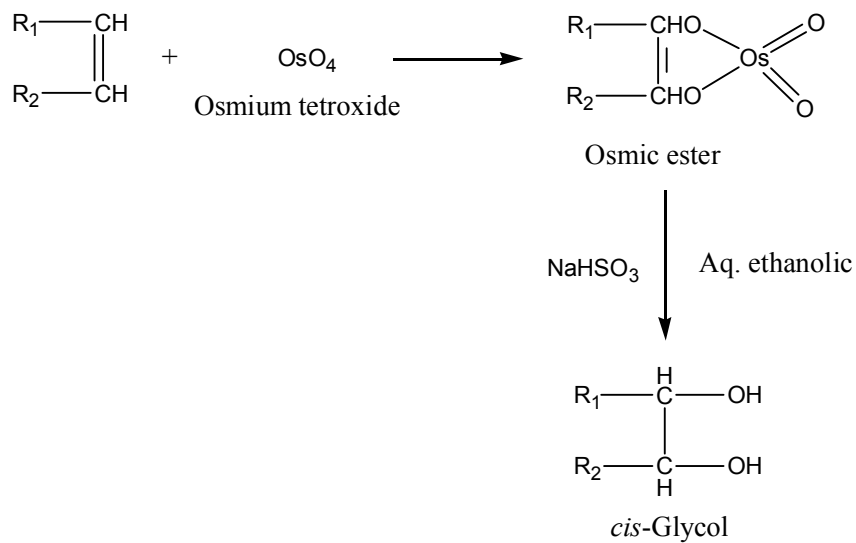
ตัวอย่างเช่น



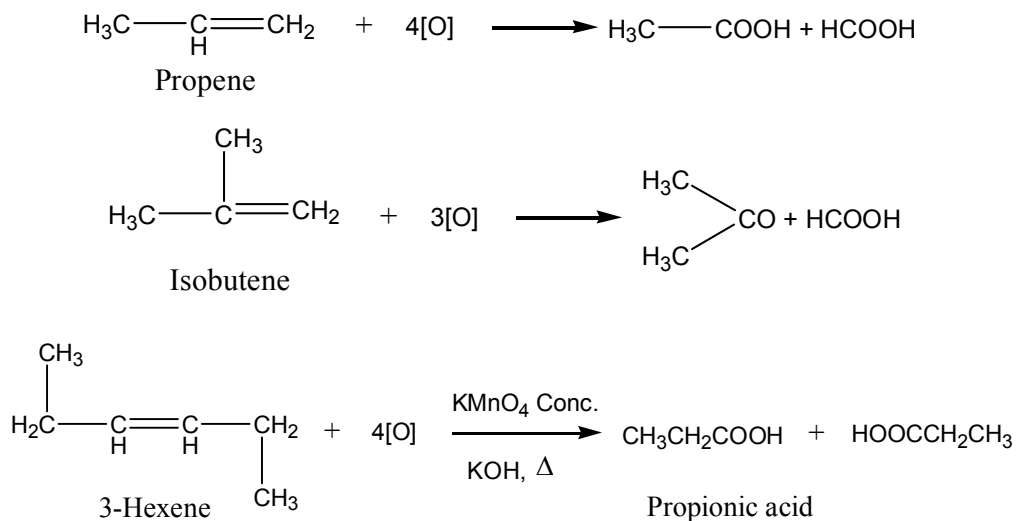
สีม่วงของสารละลาย KMnO_4 ค่อยๆ จางหายไป พร้อมกับการเกิดตะกอนสีน้ำตาลของ MnO_2 จึงใช้ประโยชน์จากปฏิกิริยานี้ในการทดสอบความไม่อิ่มตัวของสารประกอบอินทรีย์ ที่เรียกว่า Baeyer's test

นอกจากปฏิกิริยาข้างต้นแล้ว กรดโครมิกยังสามารถเปลี่ยนแอลคีนไปเป็นไกลคอลหรืออีพอกไซด์ นอกจากนั้นปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของแอลคีนยังเกิดขึ้นได้กับการใช้ H_2O_2 90 % ในกรด แอซิติกเข้มข้น หรือใช้ OsO_4 เป็นต้น ส่วน SeO_2 จะออกซิไดส์ Allylic H atom ไปเป็นหมู่ $-\text{OH}$ ในแอลคีน ดังสมการ



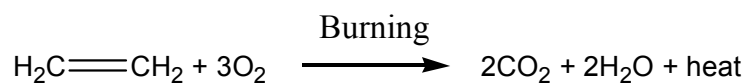


2) ตัวออกซิไดส์มีความรุนแรงในระดับปานกลาง เมื่อนำแอลคีนมาให้ความร้อน มีกรดเข้มข้น หรือแอลคาไล KMnO_4 พันธะคู่ของแอลคีนจะแตกออกให้ผลผลิตเป็นแอลดีไฮด์ คีโตน หรือกรด ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของแอลคีน สภาวะของปฏิกิริยานั้นๆ เช่น



ผลผลิตที่ได้จากการออกซิไดส์แอลคีนจะใช้บอกตำแหน่งของพันธะคู่ได้

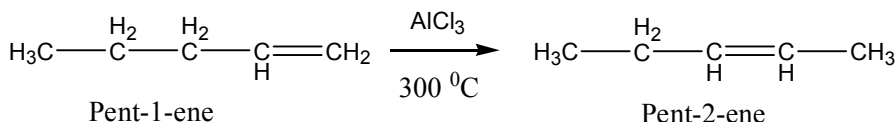
3) ตัวออกซิไดส์ที่แรง เมื่อนำแอลคีนมาเผาไหม้ในอากาศหรือใช้กรดไนตริกเข้มข้น (HNO_3) แอลคีนจะถูกออกซิไดส์ไปเป็น CO_2 และ H_2O ดังสมการ



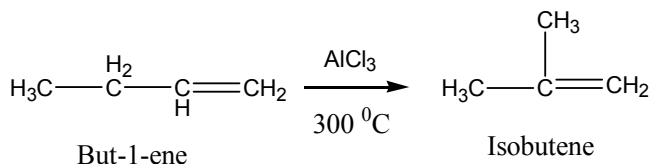
6.5.3 ปฏิกิริยาการเกิดไอโซเมอร์ (Isomerization)

แอลคีนจะเกิดไอโซเมอร์ไรเซชันเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง (500-700 °C) หรืออุณหภูมิต่ำ (200-300 °C) และมีแอนไฮดริส $AlCl_3$ ซึ่งไอโซเมอร์จะเกิดขึ้นดังนี้

1) การเปลี่ยนตำแหน่งของพันธะคู่ เช่น



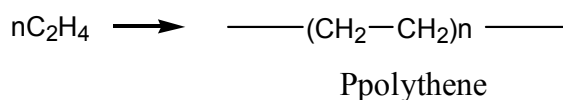
2) โดยการเคลื่อนย้ายหมู่เมทิล เช่น



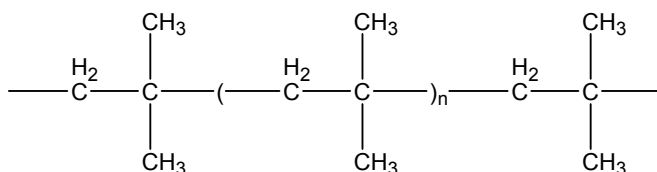
6.5.4 ปฏิกิริยาการเกิดโพลิเมอร์ (polymerization) กระบวนการที่โมเลกุลเล็ก

หลายๆ โมเลกุลมารวมตัวกันเกิดเป็นโมเลกุลใหญ่เพียงหนึ่งโมเลกุลโดยไม่มีการขจัดสิ่งใดๆ ออกไป เรียกกระบวนการนี้ว่าปฏิกิริยาการเกิดโพลิเมอร์ โมเลกุลเล็กๆ เรียกว่ามอนอเมอร์ (Monomer) ซึ่งปฏิกิริยาการเกิดโพลิเมอร์นี้เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (Reversible process)

แอลคีนมีแนวโน้มสูงที่จะเกิดโพลิเมอร์เมื่ออยู่ในสภาวะที่เหมาะสม เช่น การเกิดโพลิเมอร์ของ เอทิลีนที่ความดัน 1,000-1,200 บรรยากาศ อุณหภูมิ 200-400 °C และมีออกซิเจนปริมาณเล็กน้อยทำหน้าที่เป็นตัวเร่ง จะมีจำนวนโมเลกุล 70-700 โมเลกุลมารวมตัวกัน เพื่อเกิดเป็นโซ่ยาว ที่เรียกว่า Polythene หรือ Polyethylene

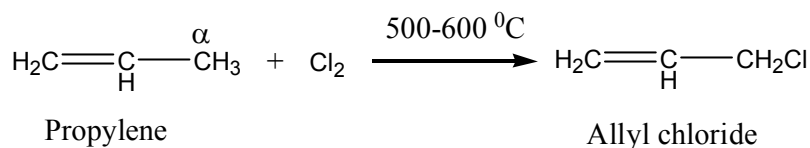


สำหรับ Iso-butylene ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) เกิดโพลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่ำ (40 °C) ในสภาวะที่มีตัวเร่ง คือ $AlCl_3$ หรือ BF_3 เกิดเป็น Polyisobutylene มีมวลโมเลกุลระหว่าง 70,000 ถึง 400,000 และมีโครงสร้างดังนี้



6.5.5 ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction หรือ Reaction of alkyl group)

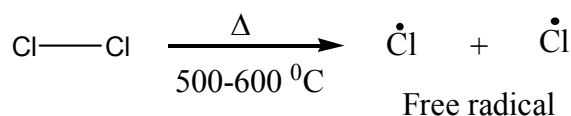
เนื่องจากโนโมเลกุลของแอลคีนมีหมู่แอลคิลเกาะอยู่ด้วย เมื่อให้แอลคีนทำปฏิกิริยากับคลอรีนที่อุณหภูมิสูง (ประมาณ 500-600 °C) α -Hydrogen atom ของหมู่แอลคิลจะถูกแทนที่ด้วยคลอรีน และภายใต้สภาวะนี้คลอรีนจะไม่เข้าไปเติมที่พันธะคู่ เช่น ถ้าใช้ Propylene จะได้ Allyl chloride ดังสมการ



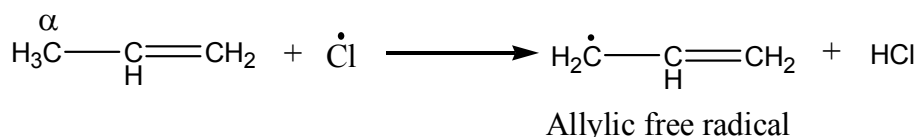
อะตอมคาร์บอนที่ต่อโดยตรงกับอะตอมคาร์บอนที่เกิดพันธะคู่ เรียกว่า α -Carbon หรือ Allylic carbon ส่วนไฮโดรเจนที่เกาะอยู่กับคาร์บอนอะตอมนี้เรียกว่า α -H-atom (Allylic H atom) ซึ่งจะถูกแทนที่ด้วยอะตอมของคลอรีน และเรียกปฏิกิริยาการแทนที่ชนิดนี้ว่า Allylic substitution

สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยา Allylic chlorination เป็นอนุมูลอิสระ (Free radical) ดังนี้

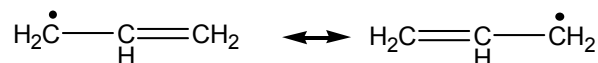
1) ขั้นเริ่มต้น



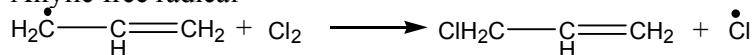
2) ขั้นขยาย



Allyl free radical มีความเสถียรเนื่องจากการเกิดเรโซแนนซ์ (Resonance stabilized)

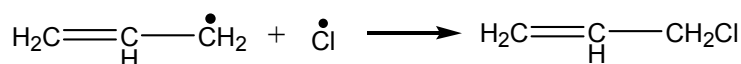
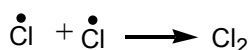


Allylic free radical

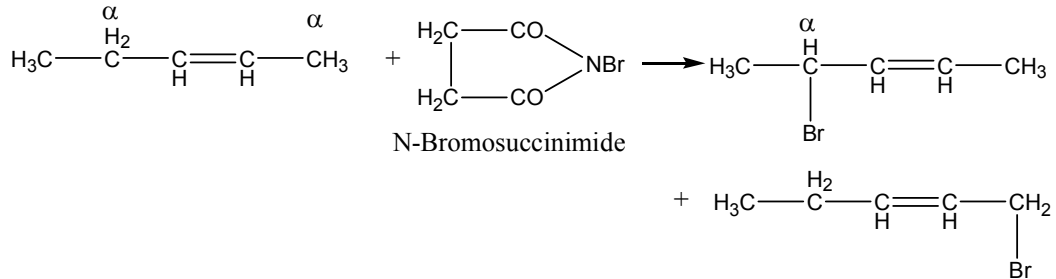


อนุมูลอิสระจะเข้าทำปฏิกิริยาแบบลูกโซ่ต่อไปเรื่อยๆ

3) ขั้นสิ้นสุด



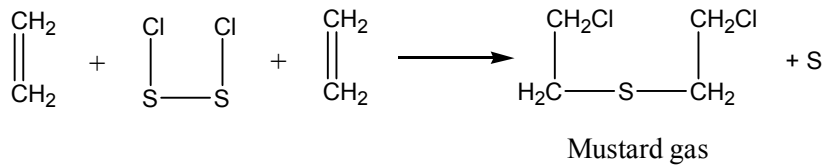
สำหรับปฏิกิริยาของ Allylic bromination สามารถทำได้โดยใช้ N-bromosuccinimide ปฏิกิริยานี้เรียกว่า Wohl-Ziegler reaction ดังสมการ



6.6 ประโยชน์ของแอลคีน

แอลคีนมีประโยชน์มากมาย ดังที่กล่าวไว้บ้างแล้วในตอนต้นของบท จึงสรุปได้ดังนี้

1. แอลคีนใช้สารทำให้สลบหรือใช้เป็นสารพิษ เช่น ผลิตแก๊ส Mustard



ใช้เป็นแก๊สพิษในสงครามโลกครั้งที่ 1

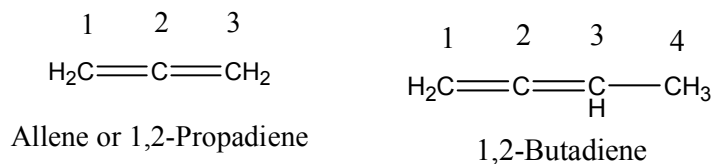
2. โพลีทีน (Polythene) ใช้ผลิตของดีกเล่น กระเป๋า ท่อ สายเคเบิล เป็นต้น
3. ไอโซบิวทิลีน (Isobutylene) ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิต 2,2,4-Trimethylpentane (isooctane) ที่เป็นเชื้อเพลิงออกเทนสูงใช้เป็นเชื้อเพลิงของเครื่องบิน

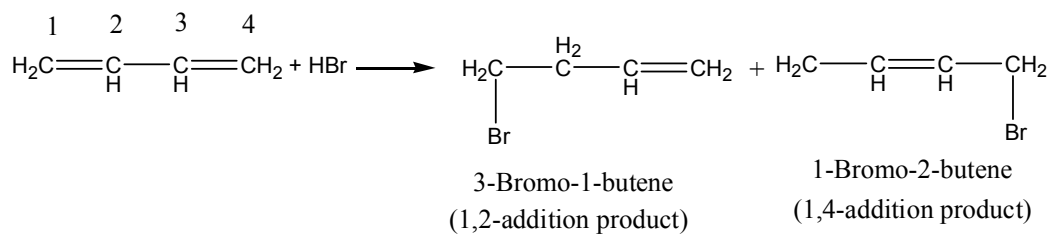
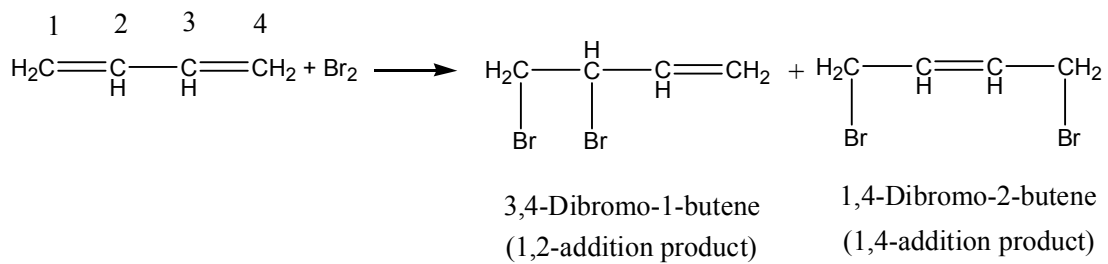
6.7 ไดอีน (Dienes หรือ Alkadienes)

สารพวกไดอีนจะมีพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอนกับคาร์บอน ($>\text{C}=\text{C}<$) 2 พันธะ มีสูตรทั่วไปเป็น $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ มีชื่อ IUPAC เป็น Alkadienes และเป็นไอโซเมอร์กับแอลคีน

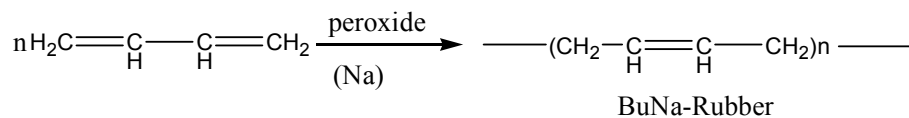
6.7.1 ชนิดของไดอีน (Type of alkadienes) ไดอีนเมื่อแบ่งตามตำแหน่งของพันธะคู่ $>\text{C}=\text{C}<$ ในโซ่ของคาร์บอน จะแบ่งย่อยได้ดังนี้

- 1) คิวมูลेटีฟไดอีน (Cumulative diene) ในโมเลกุลของไดอีนชนิดนี้จะม้พันธะคู่อยู่ติดกัน เช่น

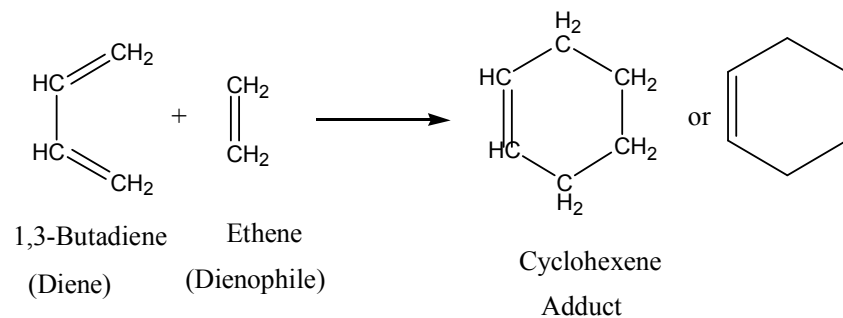




3) เมื่อเกิดโพลิเมอร์ในสภาวะที่มีเปอร์ออกไซด์อยู่ด้วยจะได้ผลผลิตเป็น polybutadiene (BuNa-Rubber) ดังสมการ



4) การสังเคราะห์ไดอีน (Diene synthesis หรือ Diel's Alder reaction) เป็นปฏิกิริยาไซโคลแอดดิชันแบบ (4+2) จะเกี่ยวข้องกับการเติมของคอนจูเกตไดอีน (หรือที่เรียกว่า Dienophile) เกิดเป็นวงแหวนหกเหลี่ยมที่เรียกว่า Adduct



6.8 สรุป

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว (Unsaturated hydrocarbons) ในกลุ่มแอลคีนนี้มีความสำคัญทั้งในด้านการเป็นแหล่งพลังงาน วัสดุสังเคราะห์ของ เครื่องอำนวยความสะดวกหลากหลายชนิดในชีวิตประจำวัน เช่น พลาสติก ท่อ ของเล่น และเชื้อเพลิงที่มีค่าออกเทนสูง เป็นต้น

สูตรทั่วไปของแอลคีนเป็น C_nH_{2n} และไซโคลแอลคีนเป็น C_nH_{2n-2} ซึ่งแอลคีนนั้นได้มาจากทั้งแหล่งทรัพยากรธรรมชาติ เช่น ปิโตรเลียมและนอกจากนี้ยังสามารถสังเคราะห์ขึ้นมาจากสารเริ่มต้นอื่นๆ ได้อีกด้วย

สมบัติทางกายภาพของแอลคีนส่วนใหญ่คล้ายคลึงกับแอลเคน เช่น จุดเดือดและความหนาแน่น แต่สมบัติทางกายภาพทั้งหลายจะมีค่าสูงกว่ากรณีของแอลเคน เพราะมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces) อันเนื่องจากการเกิดโพลาไรซ์ได้ง่ายของพันธะไพ จึงส่งผลให้แอลคีนระเหยกลายเป็นไอได้น้อยกว่าแอลเคน แต่จุดเดือดของแอลคีนจะเพิ่มขึ้นตามคาร์บอนอะตอมหรือมวลโมเลกุล สำหรับแอลคีนที่มีคาร์บอนเท่ากันแอลคีนที่มีโครงสร้างเป็นกิ่งจะมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลน้อยกว่า จึงระเหยได้ง่ายมีจุดเดือดต่ำกว่าแอลคีนที่เป็นโซ่ตรงหรือแตกกิ่งน้อยกว่า และแอลคีนที่มีโครงสร้างแบบซิส (cis-isomer) จะมีจุดเดือดสูงกว่าแบบทรานส์ (trans-isomer) เมื่อมีอะตอมคาร์บอนเท่ากัน

แอลคีนว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงมาก เนื่องจากมีหมู่ $>C=C<$ เกิดปฏิกิริยาได้หลากหลายชนิด แต่สามารถจัดเป็นกลุ่มใหญ่เป็น 2 กลุ่ม ตามลักษณะหรือตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยาภายในโมเลกุล ($R-C=CH_2$) คือ 1) ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับหมู่แอลคิล (R) โดยหมู่แอลคิลจะเกิดปฏิกิริยาต่างๆ เช่น ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) เป็นต้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา และ 2) ปฏิกิริยาที่พันธะโอลีฟินิก (Olefinic bond, $>C=C<$) ซึ่งเป็นส่วนที่มีความว่องไวที่สุดในโมเลกุล ปฏิกิริยาที่สำคัญๆ ที่เกิดขึ้น ตำแหน่งนี้คือ ปฏิกิริยาการเติมอิเล็กโทรไฟล์ (Electrophile addition) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ปฏิกิริยาการเกิดโพลิเมอร์ (Polymerization reaction) เป็นต้น

แบบฝึกหัดท้ายบท

1. เมื่อให้เอทิลีน (Ethylene) ทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ในแต่ละข้อต่อไปนี้ จะได้ผลผลิตเป็นอะไร

จงเขียนสมการเคมี

1.1 HCl

1.2 Baeyer's reagent

1.3 Br₂

1.4 HBr/peroxide

2. จงอธิบาย พร้อมยกตัวอย่างการเตรียมเอทิลีนจากปฏิกิริยาต่างๆ ดังต่อไปนี้

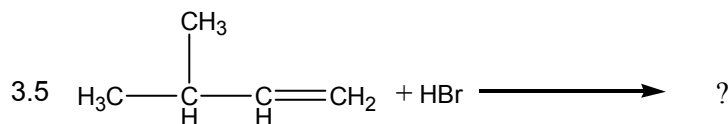
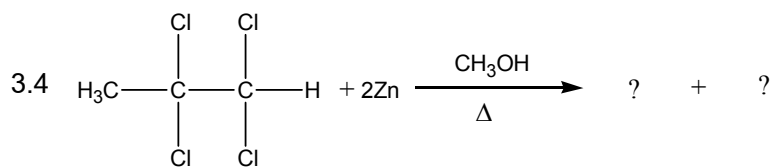
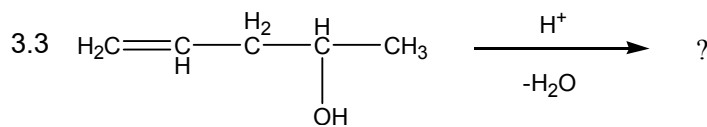
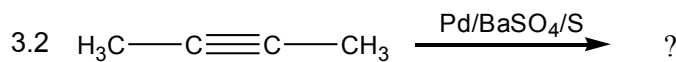
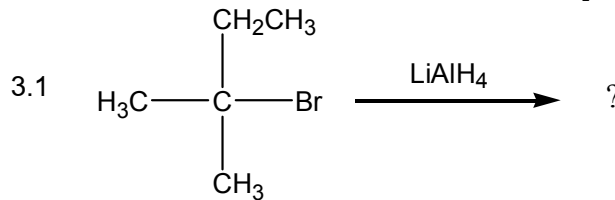
2.1 Dehydration

2.2 Electrolysis

2.3 Dehalogenation ของ Vicinal dihaloalkane

2.4 Hydrogenation ของแอลไคน์

3. จงเติมสารหรือรีเอเจนต์ที่หายไปเพื่อทำให้สมการเคมีถูกต้อง



4. จงบอกแหล่งกำเนิดของแอลคีนในธรรมชาติและประโยชน์ในด้านต่างๆ ของแอลคีน

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.

Morrison, R.T. and Boyd, R.N., **Organic Chemistry**. 6 Edition, Peason Education, 2006.

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

Solomons, T.W. Graham, **Fundamentals of Organic Chemistry**, 5th Edition, John Wiley & Sons, Texas, USA, 1996.

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

Wilbraham, Antony C., Staley, Dennis D., Matta Michael S., and Waterman, Edward L., **Prentice Hall Chemistry**, Pearson Education Inc., Boston, USA, 2008.