

01403221-59

เคมีอินทรีย์ : 01403221
แอลคิล แฮไลด์ (Alkyl halides)

โครงการจัดตั้งภาควิชาเคมี
คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

แอลคิลแฮไลด์ (alkyl halide หรือ haloalkane)

หรือสารประกอบแฮโลเจน หมายถึง สารอินทรีย์ที่มี
แฮโลเจนเป็นองค์ประกอบ

สูตรทั่วไป $R-X$

$X = F \quad Br \quad Cl \quad I$

$CCl_4 \quad CH_3CH_2Br \quad CH_2Cl_2$

ประโยชน์

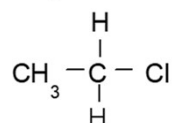
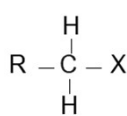
- ทางยา chloramphenicol
- ยาฆ่าแมลง DDT
- Fumigation agent CH_3Br
- สารให้ความเย็นในตู้เย็น Freon-12 CFC (CF_2Cl_2)
- ตัวทำละลาย dichloromethane $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$

3

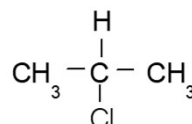
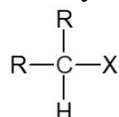
ประเภทของแอลคิลแฮไลด์

แบ่งตามประเภทของคาร์บอนที่สร้างพันธะกับแฮไลเจน

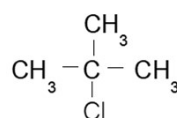
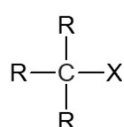
1. Primary alkyl halides (1°R-X)



2. Secondary alkyl halides (2°R-X)



3. Tertiary alkyl halides (3°R-X)

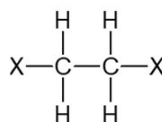


4

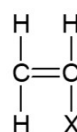
แอลคิลแฮไลด์แบบอื่น

-Aryl halides Ar-X

-Vicinal dihalides



-Vinyl halides



5

การเรียกชื่อ

1. แบบสามัญ

นิยมเรียกโมเลกุลเล็กๆ โดยเรียกหมู่ alkyl ที่มาเกาะก่อน แล้วตามด้วย halogen


☞ เรียกชื่อหมู่นำหน้าแล้วตามด้วยชื่อ halogen เปลี่ยนท้ายเสียงเป็น -ide

CH_3I	Methyl iodide
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	Ethyl bromide
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	Propyl bromide
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	Butyl bromide

6

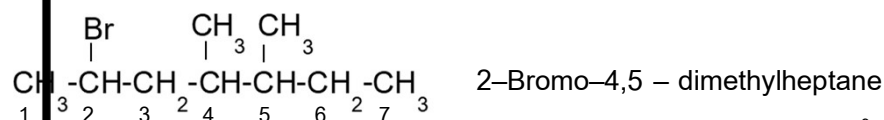
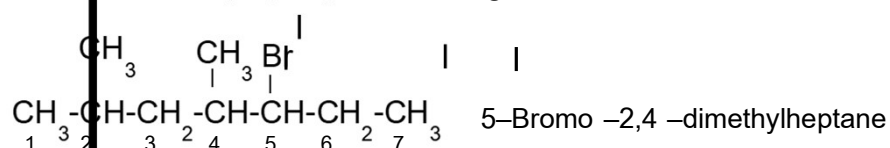
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{Br} \end{array}$	Isopropyl bromide
$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	Vinyl chloride
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{F} \end{array}$	Isopropyl fluoride
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{CHCH}_2 \text{CH}_3 \\ \\ \text{I} \end{array}$	sec - Butyl iodide

7

 สารพวก chlorinated solvents มักจะเรียกชื่อแบบ สามัญ		
CH_3Cl	Chloromethane	(Chloromethane)
CH_2Cl_2	Methylene chloride	(Dichloromethane)
CHCl_3	Chloroform	(Trichloromethane)
CCl_4	Carbontetrachloride	(Tetrachloromethane)

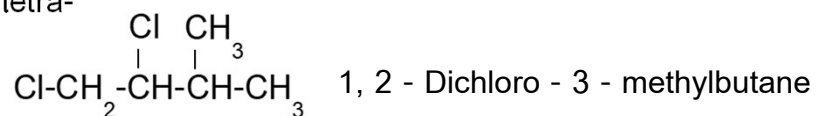
แบบ IUPAC

1. ให้เลือกโซ่ที่ยาวที่สุดเป็นโซ่หลัก (parent)---เรียกแบบ alkane
2. เขียนตำแหน่งของคาร์บอนอะตอมบนสายโซ่หลัก โดยเริ่มจากปลายด้านที่ใกล้กลุ่มที่มาเกาะมากที่สุด ซึ่งอาจเป็น alkyl group หรือ halogen

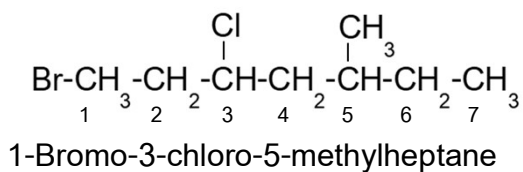


9

3. ถ้า halogen ชนิดเดียวกันเกาะอยู่บนโซ่หลักให้บอกตำแหน่งของแต่ละอะตอม และใช้คำนำหน้า di- , tri- , tetra-

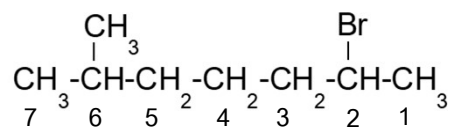


4. ถ้ามี halogen ต่างชนิดกันเกาะอยู่บนสายโซ่หลักให้อ่านตามตัวอักษร ไม่ว่าจะเป็กลุ่ม alkyl หรือ halogen



10

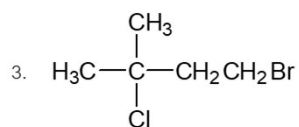
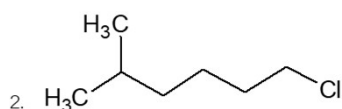
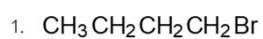
5. ถ้ามีอะตอมหรือหมู่อะตอมมาเกาะอยู่ปลายสายโซ่หลัก ทั้ง 2 ด้าน ตำแหน่งเดียวกันให้เริ่มนับจากปลายด้านที่มีลำดับอักษรมาก่อน



2 -Bromo - 6 - methylheptane

11

จงอ่านชื่อสารต่อไปนี้แบบ IUPAC



จงเขียนสูตรโมเลกุลของสารต่อไปนี้

- 2-Chloro-3,3-dimethylhexane
- 3,3-Dichloro-2-methylhexane
- 1,1-Dibromo-4-isopropylcyclohexane

12

สมบัติทางกายภาพของ Alkyl halide

- มีมวลโมเลกุลของ halogen atom สูง ทำให้มีความหนาแน่นสูง
- มีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำ ยกเว้น พวก alkyl halide เช่น CCl_4 , CHCl_3 จะหนักกว่าน้ำ
- เป็นสารมีขั้วแต่ไม่สูงมาก
- ไม่ละลายน้ำ

13

ตารางแสดงความหนาแน่นของ alkyl halide บางตัว

โครงสร้าง	ชื่อ	ความหนาแน่น
CHCl_3	chloroform	1.49
CCl_4	carbon tetrachloride	1.59
CHBr_3	bromoform	2.90
CHI_3	iodoform	4.10
alkanes (แอลคีน)	alkanes	0.75

14

ลักษณะโครงสร้างแอลคิลแฮไลด์

- พันธะ C-X เกิดจาก sp^3 - hybridization ของคาร์บอน กับ p orbital ของ halogen
- อิเล็กตรอนของพันธะ C-X เคลื่อนไปอยู่ทาง X มาก ทำให้คาร์บอนมีลักษณะเป็นขั้วบวก X มีลักษณะเป็นขั้วลบ $C^{\delta+} - X^{\delta-}$

15

สมบัติทางกายภาพ

ไดโพลโมเมนต์ของเมทิลแฮไลด์

สารประกอบแฮโลเจน	μ (D)
CH_3Cl	1.94
CH_3Br	1.79
CH_3I	1.64

16

สมบัติทางกายภาพ

จุดเดือด (boiling point)

สารประกอบแฮโลเจนที่น้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกับ alkane, alkyl halide จะมีจุดเดือดสูงกว่า เพราะ polar structure ทำให้ มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมากกว่า

- dipole-dipole interaction > van der Waals interaction

17

จุดเดือด และจุดหลอมเหลวของสารอินทรีย์บางชนิด

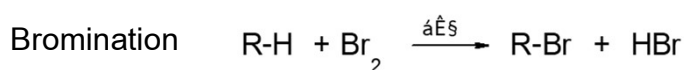
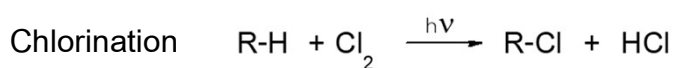
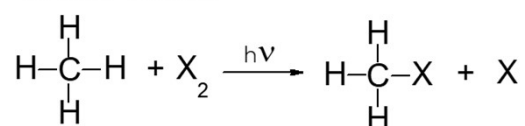
สารประกอบ	จุดเดือด (°C)	จุดหลอมเหลว (°C)
CH ₄	-161.5	-183
CH ₃ Cl	-23.7	-97.9
CH ₂ Cl ₂	40.1	-96.7
CHCl ₃	61.3	-63.5
CCl ₄	76.0	-22.8
CH ₃ Br	4.6	-93.0
CH ₃ I	42.5	-66.1

18

การเตรียม Alkyl halide

1. Halogenation of alkanes

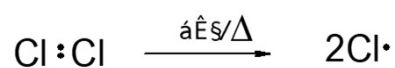
ใช้มากทางอุตสาหกรรม ใช้ alkane สารตั้งต้น
ทำปฏิกิริยากับ halogen ที่มีแสง โดยผ่านตัวกลางที่
เป็น *free radical*



19

กลไกปฏิกิริยา Chlorination

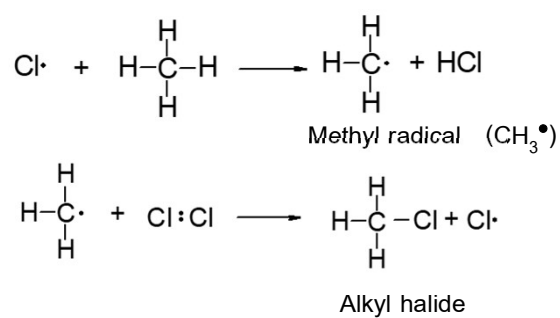
1. Initial step : Cl_2 จะถูกกระตุ้นโดยแสงหรือความร้อน
ได้เป็น Cl^\bullet (chloro radical) ซึ่งมีความไว
ในการทำปฏิกิริยากับสารอื่น



20

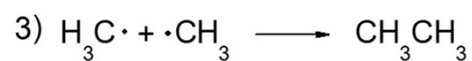
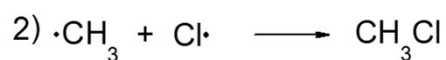
2. Propagation step

Cl• ทำปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอน เกิดเป็นโมเลกุล HCl และไฮโดรคาร์บอนอยู่ในรูปของ free radical ซึ่งจะ
ทำปฏิกิริยาต่อได้เป็น alkyl halide และ Cl•
เป็นปฏิกิริยาลูกโซ่



21

3. Termination step : การกำจัด free radical ให้หมดไป



22

2. Conversion of alcohols

เปลี่ยนโมเลกุลของ alcohol เป็น alkyl halide โดยทำปฏิกิริยากับ hydrogen halide (HX)

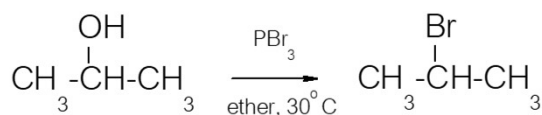
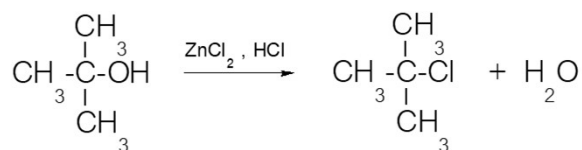


ใช้สาร PCl_3 , PBr_3 หรือ $SOCl_2$ แทน HX ก็ได้

- เกิดได้ดีเมื่อ Alcohols เป็น 3° ROH
- 1° , 2° ROH เกิดได้ช้า

23

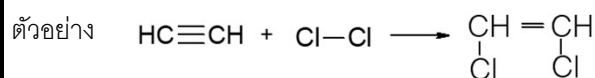
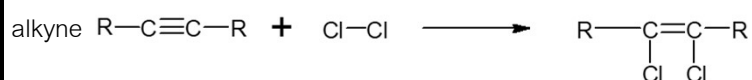
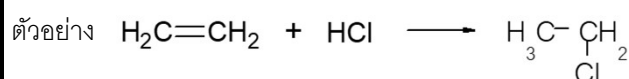
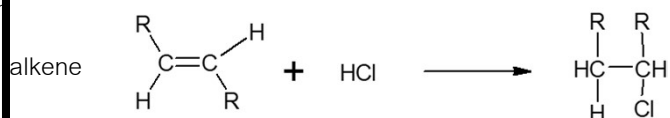
ตัวอย่าง



24

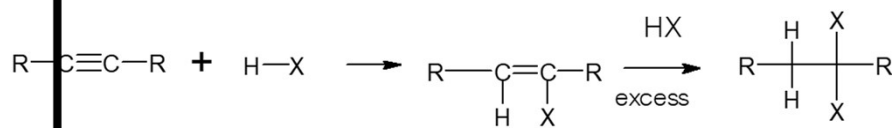
3. Conversion of alkenes and alkynes

เป็นการสังเคราะห์ alkyl halide ด้วยปฏิกิริยาการเติมสารตั้งต้นเป็น alkene หรือ alkyne + hydrogen halide

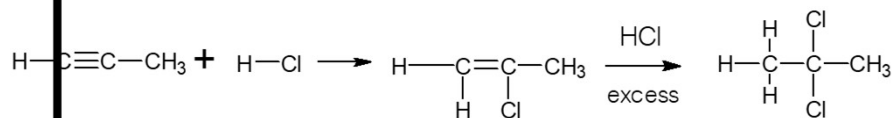


25

ใช้หลัก Markovnikov's rule คือ ไฮโดรเจนจะเข้าตรงพันธะคู่ที่มีไฮโดรเจนมากกว่า

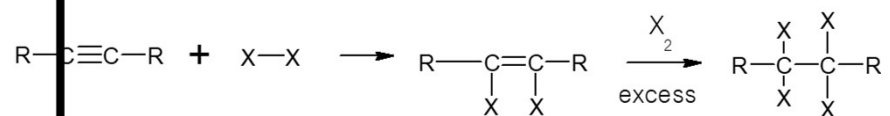


ตัวอย่าง

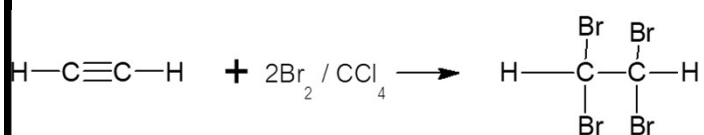


26

หรือ

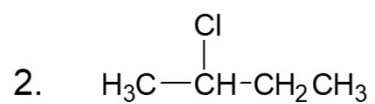
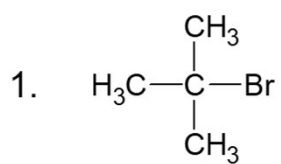


ตัวอย่าง



27

- จงแสดงการเตรียม alkyl halide ต่อไปนี้ ด้วยวิธีการที่เหมาะสม (มากกว่า 1 วิธี)



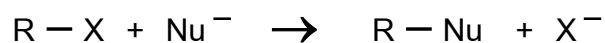
28

ปฏิกิริยาของ alkyl halide

- พันธะ C-X เป็นพันธะที่มีขั้ว (polar bond)
- halogen มีความสามารถในการดึงคู่อิเล็กตรอนมากกว่าคาร์บอน ทำให้เกิดขั้วบวกขึ้นบนอะตอมของคาร์บอน และขั้วลบที่ halogen
- คาร์บอนจึงสามารถรับอิเล็กตรอนจาก nucleophile ได้
- เกิดปฏิกิริยาแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ (nucleophilic substitution)
- นอกจากนี้ยังได้ด้วยเกิดปฏิกิริยาการขจัดออก (elimination)

Nucleophile ใช้สัญลักษณ์ Nu^-

OH^- , OR^- , RCOO^- , I^- , CN^- , R^- หรืออาจเป็น neutral โมเลกุล เช่น H_2O , CH_3OH , CH_3NH_2 โดยจะใช้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวสร้างพันธะ



Nucleophilic Substitution reactions

ปฏิกิริยาการแทนที่มีกลไก 2 แบบ

1. Substitution nucleophilic unimolecular (S_N1)
2. Substitution nucleophilic bimolecular (S_N2)



Elimination reactions

ปฏิกิริยาการขจัดออกมี 2 แบบ

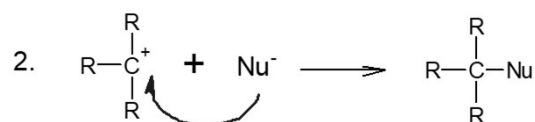
1. Elimination unimolecular (E_1)
2. Elimination bimolecular (E_2)

31

Substitution nucleophilic unimolecular (S_N1)

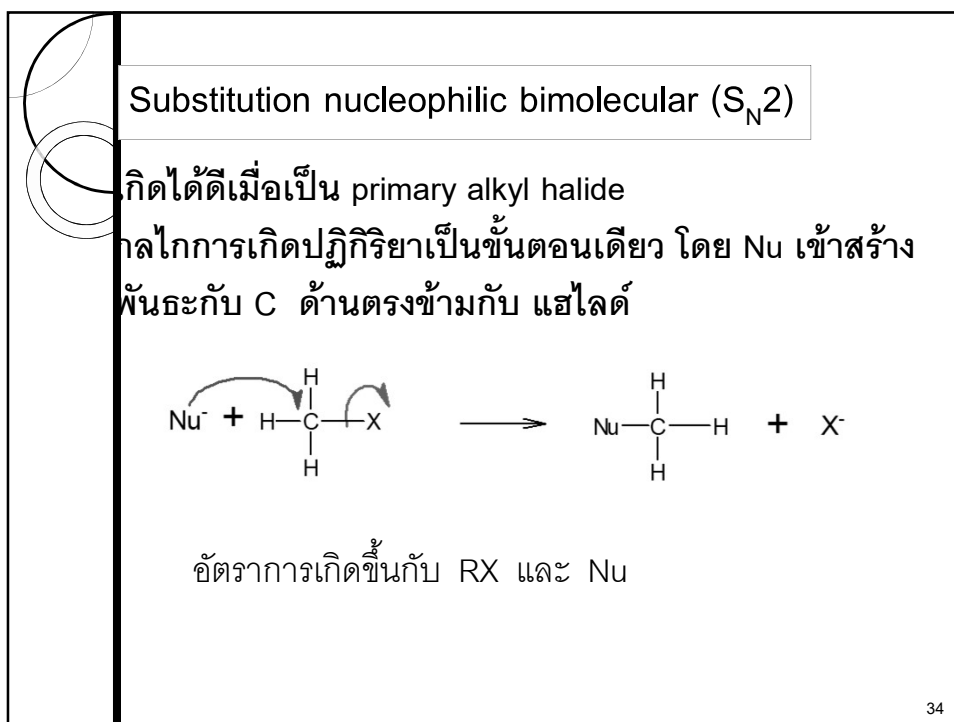
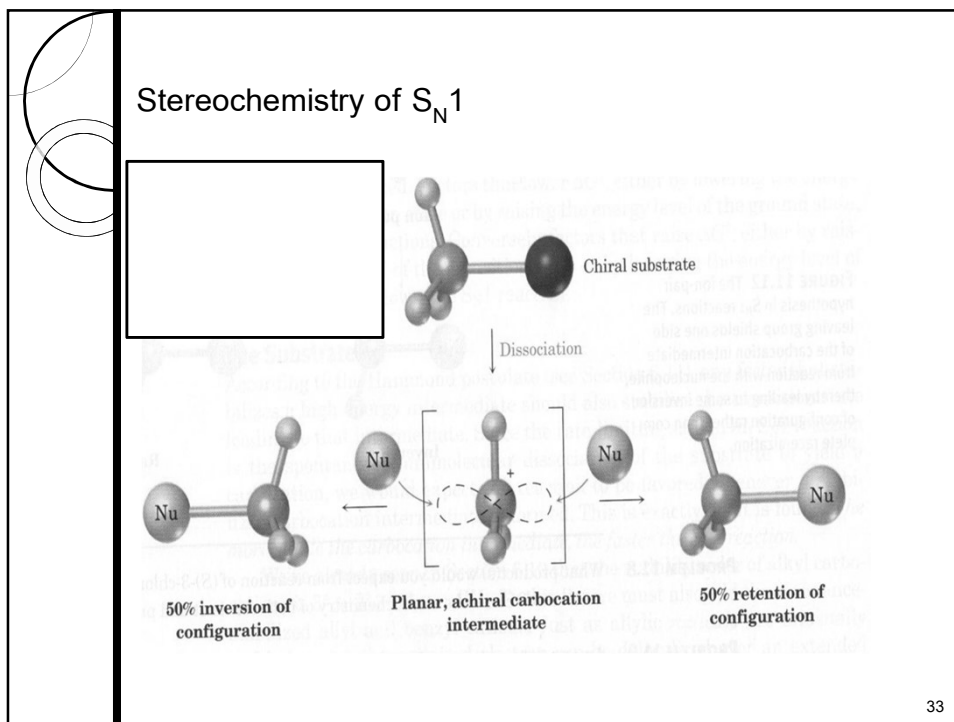
เกิดได้ดีเมื่อเป็น 3° R-X โดยมีกลไก 2 ขั้น

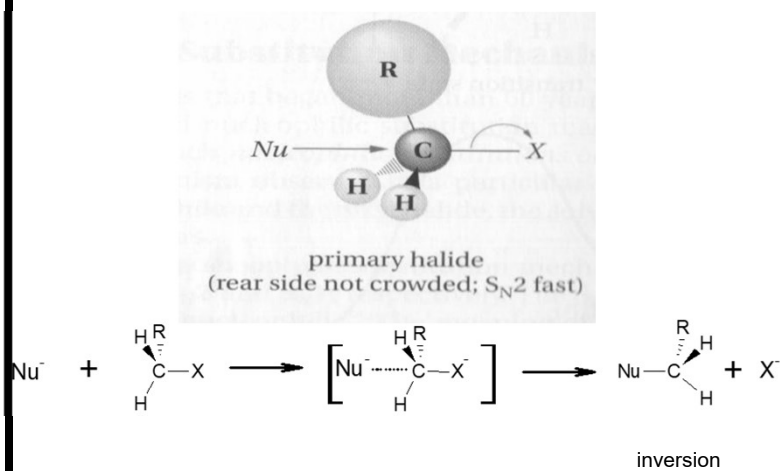
1. แตกพันธะระหว่าง C-X เกิด carbocation (C^+)
2. Nu^- สร้างพันธะกับ C^+



อัตราการเกิดขึ้นกับ RX

32



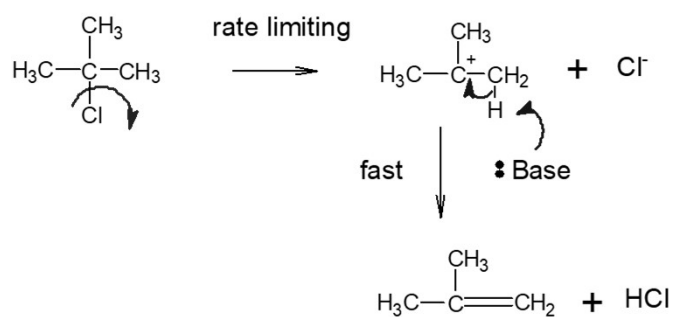
Stereochemistry of S_N2 

35

Elimination 1 (E1)

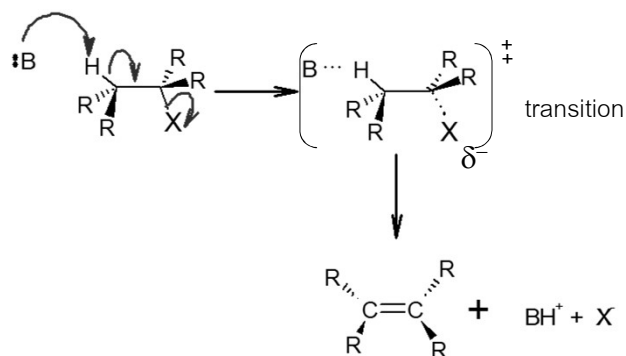
อัตราการเกิดขึ้นกับ

1. ชนิด RX
2. Base แก่ (จึงดึง H^+ ได้ดี)



36

Elimination 2 (E2)



37

แอลคิลแฮไลด์ชนิด 3° R-X

- เกิดเฉพาะ S_N1, E₁ หรือ E₂ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ Nu⁻ และ ตัวทำละลาย

- weak Nu⁻ และ polar solvent จะเกิด E₁

- strong Nu⁻ และ solvent มีขั้วน้อยจะเกิด E₂

- ถ้าเป็น CN⁻ และ OH⁻ (strong base) จะเกิดการกำจัดได้

แอลคีน

แอลคิลแฮไลด์ชนิด 2° R-X

- เกิดได้ทั้ง S_N1, S_N2, E₁, E₂ ขึ้นกับ RX, Nu, และตัวทำละลาย

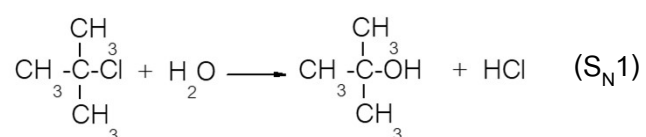
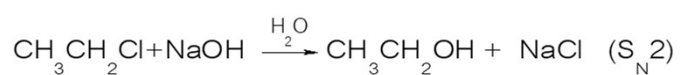
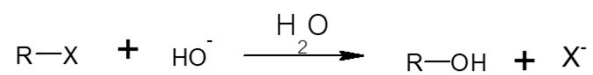
แอลคิลแฮไลด์ชนิด 1° R-X

- เกิด S_N2, E₂ แต่จะเกิด S_N2 มากกว่า

38

ปฏิกิริยา

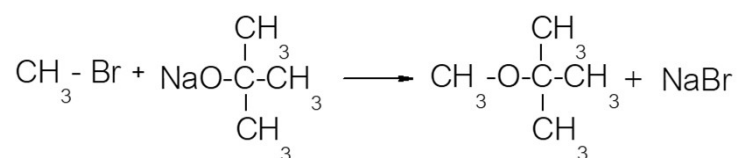
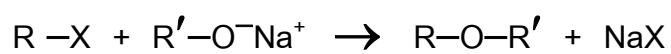
1. Hydrolysis



39

2. ปฏิกิริยากับ alkoxides

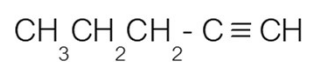
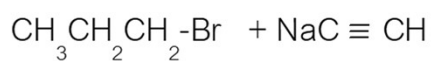
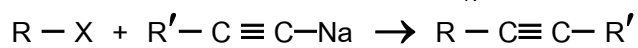
1° alkyl halide + sodium alkoxide จะเกิด ether (S_N2)



40

3. ปฏิกริยากับ acetylide \rightarrow

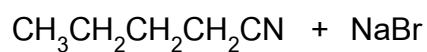
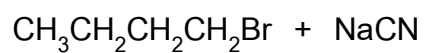
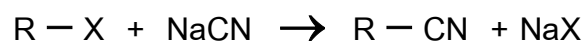
1° alkyl halide + acetylide (S_N2)



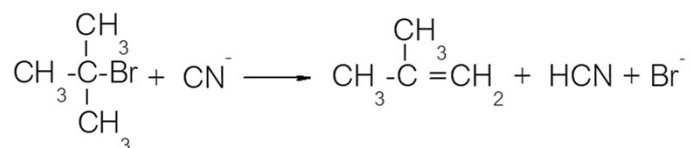
41

4. ปฏิกริยากับ cyanide (S_N2)

CN^- เป็น nucleophile ที่ดี



แต่

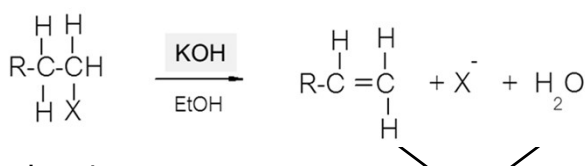
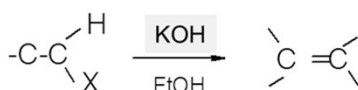


- เกิด elimination โดย strong base CN^- เกิด product alkene

43

5. Dehydrohalogenation

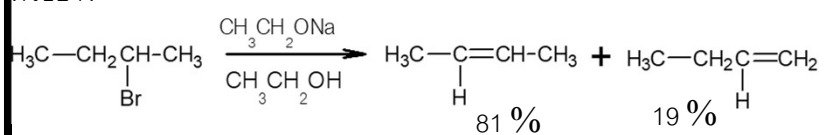
alkyl halide ทำปฏิกิริยากับเบสแก่เกิด alkene



Zaitsev's rule

tetra substituted alkene > tri > di > mono

ตัวอย่าง



6. ปฏิกริยาเตรียม Grignard reagent

แอลคิลแฮไลด์ทำปฏิกิริยากับโลหะแมกนีเซียมในอีเทอร์ไร้น้ำ
ได้ alkyl magnesium halide



จงแสดงสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาของ 1-bromopropane
เมื่อใช้รีเอเจนต์ต่อไปนี้

- | | |
|---|--|
| 1. NaOH, H ₂ O | 2. CH ₃ CH ₂ ONa |
| 3. CH ₃ C≡CNa | 4. NaCN |
| 5. KBr/CH ₃ CH ₂ OH | |