

01403221-59

เคมีอินทรีย์ : 01403221  
แอลคิล แฮไลด์ (Alkyl halides)

โครงการจัดตั้งภาควิชาเคมี  
คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

แอลคิลแฮไลด์ (alkyl halide หรือ haloalkane)

หรือสารประกอบแฮโลเจน หมายถึง สารอินทรีย์ที่มี  
แฮโลเจนเป็นองค์ประกอบ

สูตรทั่วไป  $R-X$

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

$CCl_4 \quad CH_3CH_2Br \quad CH_2Cl_2$

2

## ประโยชน์

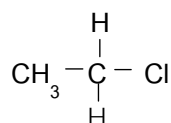
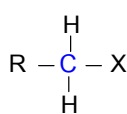
- ทางยา chloramphenical
- ยาฆ่าแมลง DDT
- Fumigation agent  $\text{CH}_3\text{Br}$
- สารให้ความเย็นในตู้เย็น Freon-12 CFC ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ )
- ตัวทำละลาย dichloromethane  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$

3

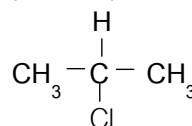
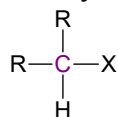
## ประเภทของแอลคิลแฮไลด์

แบ่งตามประเภทของคาร์บอนที่สร้างพันธะกับแฮไลเจน

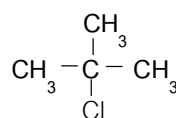
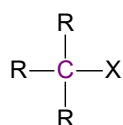
### 1. Primary alkyl halides ( $1^\circ\text{R-X}$ )



### 2. Secondary alkyl halides ( $2^\circ\text{R-X}$ )



### 3. Tertiary alkyl halides ( $3^\circ\text{R-X}$ )

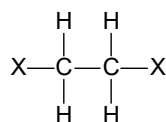


4

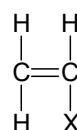
## แอลคิลแฮไลด์แบบอื่น

-Aryl halides      Ar-X

-Vicinal dihalides



-Vinyl halides



5

## การเรียกชื่อ

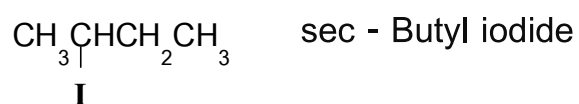
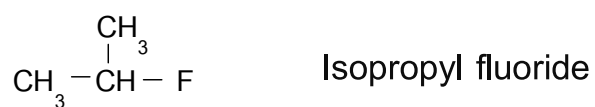
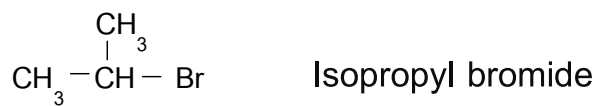
### 1. แบบสามัญ

นิยมเรียกโมเลกุลเล็กๆ โดยเรียกหมู่ alkyl ที่มาเกาะก่อน แล้วตามด้วย halogen

☞ เรียกชื่อหมู่นำหน้าแล้วตามด้วยชื่อ halogen เปลี่ยนท้ายเสียงเป็น -ide

$\text{CH}_3\text{I}$	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



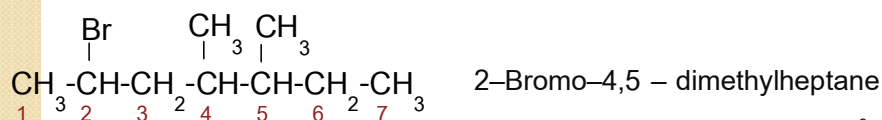
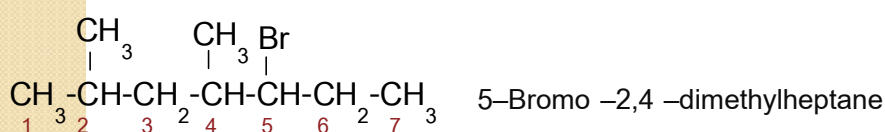
7

สารพวก chlorinated solvents มักจะเรียกชื่อแบบ  
สามัญ

$\text{CH}_3\text{Cl}$	Chloromethane	(Chloromethane)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Methylene chloride	(Dichloromethane)
$\text{CHCl}_3$	Chloroform	(Trichloromethane)
$\text{CCl}_4$	Carbontetrachloride	(Tetrachloromethane)

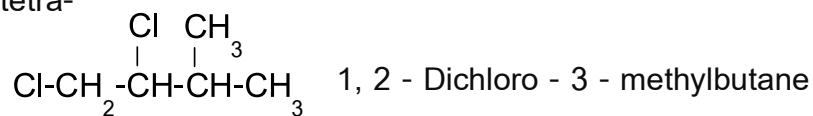
## แบบ IUPAC

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

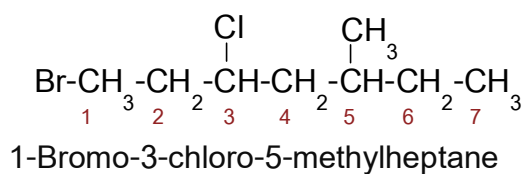


9

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

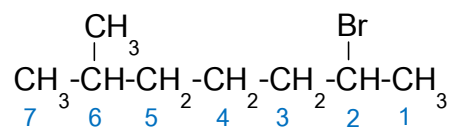


4. ถ้ามี halogen ต่างชนิดกันเกาะอยู่บนสายโซ่หลักให้อ่านตามตัวอักษร ไม่ว่าจะ เป็น หมู่ alkyl หรือ halogen



10

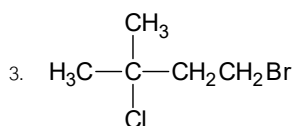
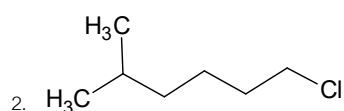
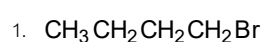
5. ถ้ามีอะตอมหรือหมู่อะตอมมาเกาะอยู่ปลายสายโซ่หลัก ทั้ง 2 ด้าน ตำแหน่งเดียวกันให้เริ่มนับจากปลายด้านที่มีลำดับอักษรมาก่อน



2 -Bromo - 6 - methylheptane

11

จงอ่านชื่อสารต่อไปนี้แบบ IUPAC



จงเขียนสูตรโมเลกุลของสารต่อไปนี้

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

12

### สมบัติทางกายภาพของ Alkyl halide

- มีมวลโมเลกุลของ halogen atom สูง ทำให้มีความหนาแน่นสูง
- มีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำ ยกเว้น พวก alkyl halide เช่น  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  จะหนักกว่าน้ำ
- เป็นสารมีขั้วแต่ไม่สูงมาก
- ไม่ละลายน้ำ

13

### ตารางแสดงความหนาแน่นของ alkyl halide บางตัว

โครงสร้าง	ชื่อ	ความหนาแน่น
$\text{CHCl}_3$	chloroform	1.49
$\text{CCl}_4$	carbon tetrachloride	1.59
$\text{CHBr}_3$	bromoform	2.90
$\text{CHI}_3$	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	$\mu$ (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

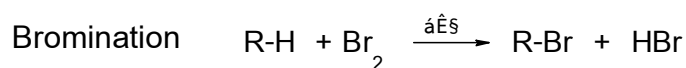
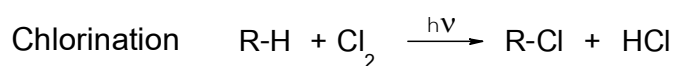
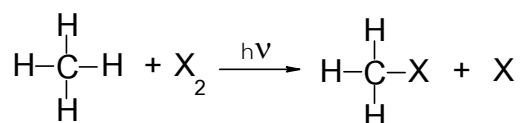
สารประกอบ	จุดเดือด (°C)	จุดหลอมเหลว (°C)
CH <sub>4</sub>	-161.5	-183
CH <sub>3</sub> Cl	-23.7	-97.9
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40.1	-96.7
CHCl <sub>3</sub>	61.3	-63.5
CCl <sub>4</sub>	76.0	-22.8
CH <sub>3</sub> Br	4.6	-93.0
CH <sub>3</sub> I	42.5	-66.1

18

## การเตรียม Alkyl halide

### 1. Halogenation of alkanes

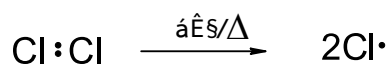
ใช้มากทางอุตสาหกรรม ใช้ alkane สารตั้งต้น  
ทำปฏิกิริยากับ halogen ที่มีแสง โดยผ่านตัวกลางที่  
เป็น free radical



19

### กลไกปฏิกิริยา Chlorination

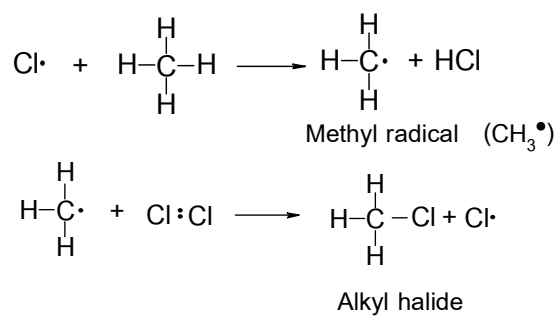
1. Initial step :  $\text{Cl}_2$  จะถูกกระตุ้นโดยแสงหรือความร้อน  
ได้เป็น  $\text{Cl}^\bullet$  (chloro radical) ซึ่งมีความไว  
ในการทำปฏิกิริยากับสารอื่น



20

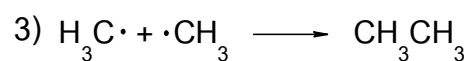
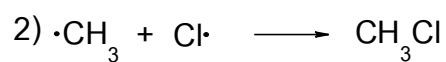
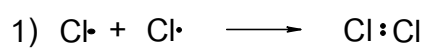
## 2. Propagation step

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



21

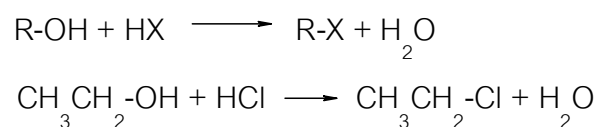
## 3. Termination step : การกำจัด free radical ให้หมดไป



22

## 2. Conversion of alcohols

เปลี่ยนโมเลกุลของ alcohol เป็น alkyl halide โดยทำปฏิกิริยากับ hydrogen halide (HX)

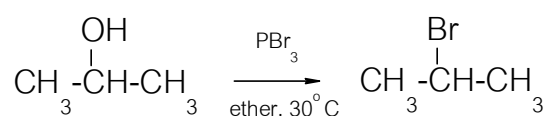
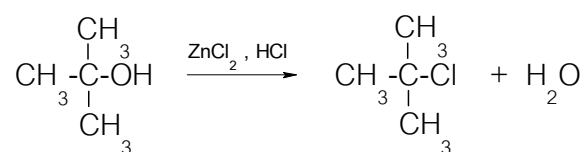


ใช้สาร  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$  หรือ  $\text{SOCl}_2$  แทน HX ก็ได้

- เกิดได้ดีเมื่อ Alcohols เป็น  $3^\circ$  ROH
- $1^\circ$ ,  $2^\circ$  ROH เกิดได้ช้า

23

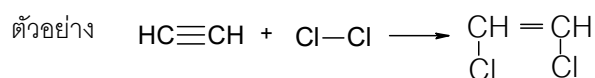
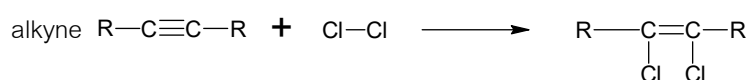
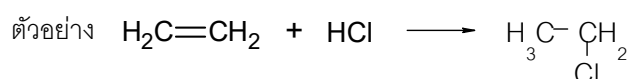
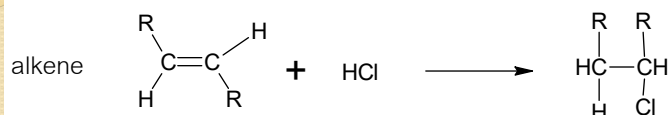
### ตัวอย่าง



24

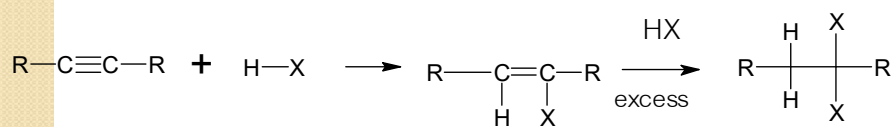
### 3. Conversion of alkenes and alkynes

เป็นการสังเคราะห์ alkyl halide ด้วยปฏิกิริยาการเติม  
สารตั้งต้นเป็น alkene หรือ alkyne + hydrogen halide

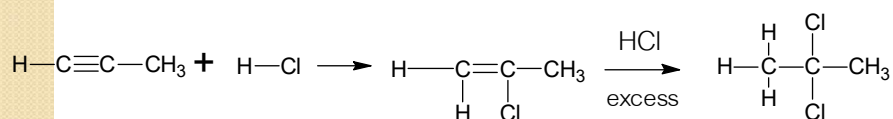


25

ใช้หลัก Markovnikov's rule คือ ไฮโดรเจนจะเข้าตรงพันธะคู่  
ที่มีไฮโดรเจนมากกว่า

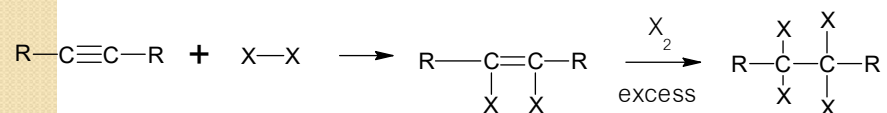


ตัวอย่าง

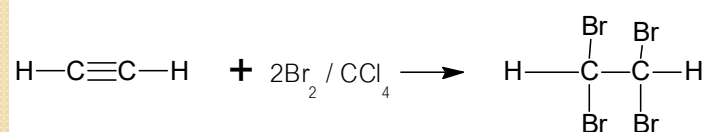


26

หรือ

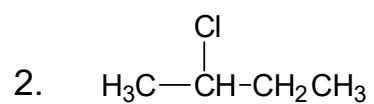
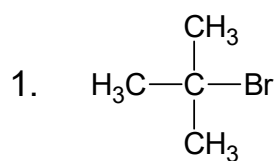


ตัวอย่าง



27

- จงแสดงการเตรียม alkyl halide ต่อไปนี้ ด้วยวิธีการที่เหมาะสม (มากกว่า 1 วิธี)



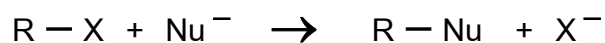
28

## ปฏิกิริยาของ alkyl halide

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

Nucleophile ใช้สัญลักษณ์  $\text{Nu}^-$

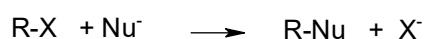
$\text{OH}^-$ ,  $\text{OR}^-$ ,  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{R}^-$  หรืออาจเป็น neutral โมเลกุล เช่น  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  โดยจะใช้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวสร้างพันธะ



## Nucleophilic Substitution reactions

ปฏิกิริยาการแทนที่มีกลไก 2 แบบ

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



## Elimination reactions

ปฏิกิริยาการขจัดออกมี 2 แบบ

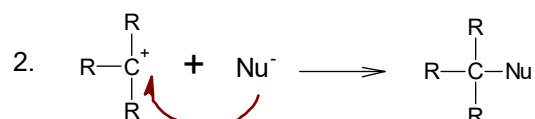
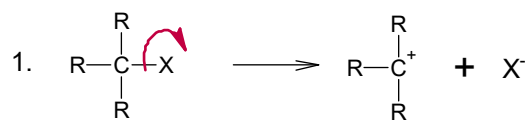
1. Elimination unimolecular ( $E_1$ )
2. Elimination bimolecular ( $E_2$ )

31

## Substitution nucleophilic unimolecular ( $S_N1$ )

เกิดได้ดีเมื่อเป็น  $3^\circ$  R-X โดยมีกลไก 2 ขั้น

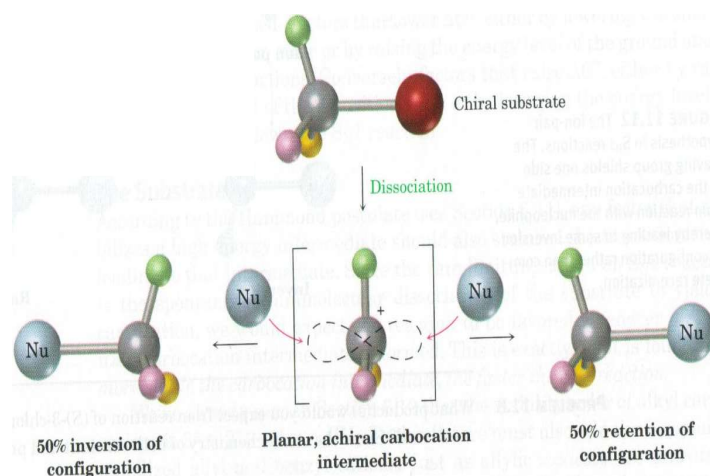
1. แตกพันธะระหว่าง C-X เกิด carbocation ( $C^+$ )
2.  $Nu^-$  สร้างพันธะกับ  $C^+$



อัตราการเกิดขึ้นกับ RX

32



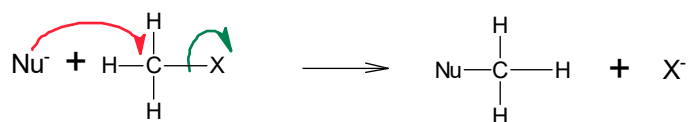
Stereochemistry of  $S_N1$ 

33

Substitution nucleophilic bimolecular ( $S_N2$ )

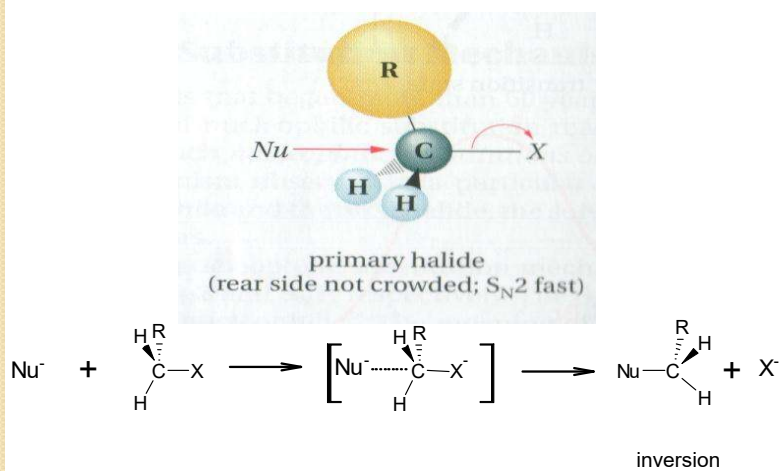
เกิดได้ดีเมื่อเป็น **primary alkyl halide**

กลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็น **ขั้นตอนเดียว** โดย Nu เข้าสร้างพันธะกับ C ด้านตรงข้ามกับ แฮไลด์



อัตราการผลิตขึ้นกับ RX และ Nu

34

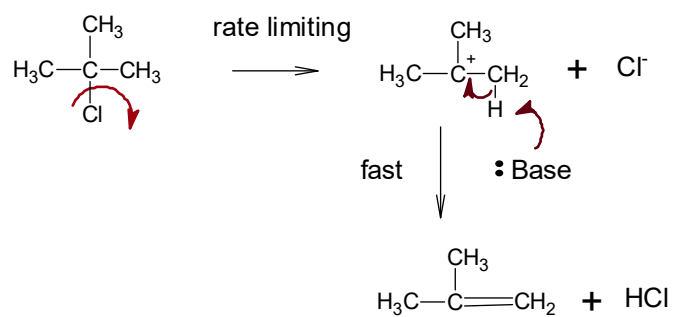
Stereochemistry of  $S_N2$ 

35

## Elimination 1 (E1)

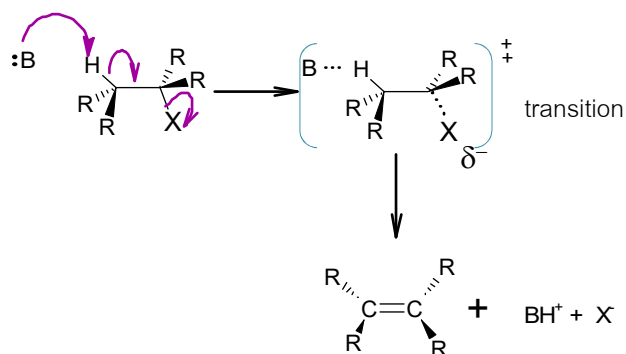
อัตราการเกิดขึ้นกับ

1. ชนิด RX
2. Base แก่ (จึงดึง  $\text{H}^+$  ได้ดี)



36

## Elimination 2 (E2)



### แอลคิลแฮไลด์ชนิด 3° R-X

- เกิดเฉพาะ S<sub>N</sub>1, E<sub>1</sub> หรือ E<sub>2</sub> ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ Nu<sup>-</sup> และ ตัวทำละลาย

- weak Nu<sup>-</sup> และ polar solvent จะเกิด E<sub>1</sub>
- strong Nu<sup>-</sup> และ solvent มีขั้วน้อยจะเกิด E<sub>2</sub>
- ถ้าเป็น CN<sup>-</sup> และ OH<sup>-</sup> (strong base) จะเกิดการกำจัดได้

แอลคีน

### แอลคิลแฮไลด์ชนิด 2° R-X

- เกิดได้ทั้ง S<sub>N</sub>1, S<sub>N</sub>2, E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> ขึ้นกับ RX, Nu, และตัวทำละลาย

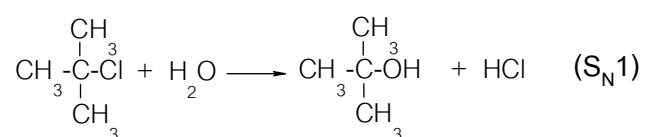
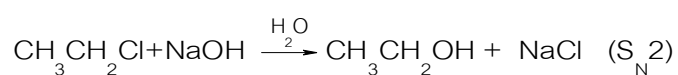
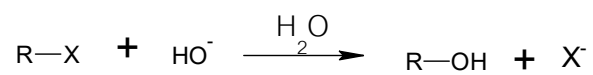
### แอลคิลแฮไลด์ชนิด 1° R-X

- เกิด S<sub>N</sub>2, E<sub>2</sub> แต่จะเกิด S<sub>N</sub>2 มากกว่า

38

## ปฏิกิริยา

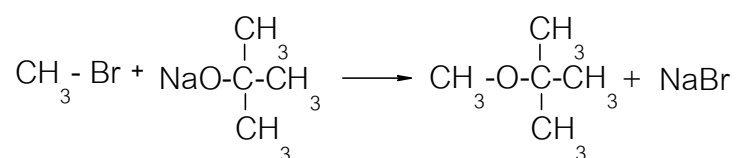
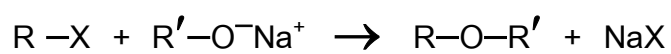
### 1. Hydrolysis



39

### 2. ปฏิกิริยากับ alkoxides

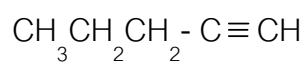
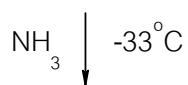
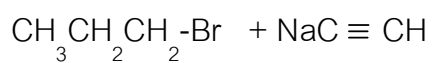
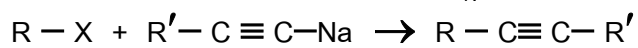
1° alkyl halide + sodium alkoxide จะเกิด ether (S<sub>N</sub>2)



40

### 3. ปฏิกริยากับ acetylide

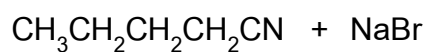
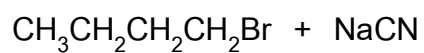
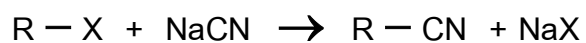
1° alkyl halide + acetylide (S<sub>N</sub>2)



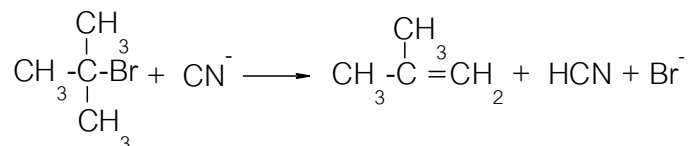
41

### 4. ปฏิกริยากับ cyanide (S<sub>N</sub>2)

CN<sup>-</sup> เป็น nucleophile ที่ดี



แต่

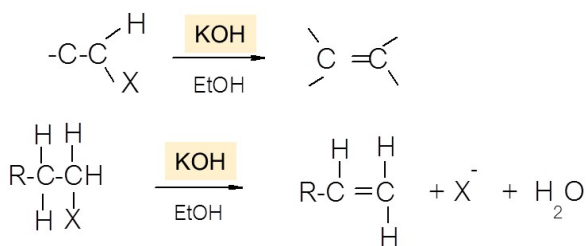


- เกิด elimination โดย strong base  $\text{CN}^-$  เกิด product alkene

43

## 5. Dehydrohalogenation

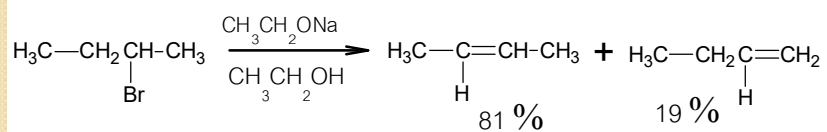
alkyl halide ทำปฏิกิริยากับเบสแก่เกิด alkene



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 <sub>2</sub> O                 | 2. CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ONa |
| 3. CH <sub>3</sub> C≡CNa                  | 4. NaCN                                |
| 5. KBr/CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH |  |