

อัลคิลเฮไลด์



อ.ดร.ฐิติพรรณ นิมิตฺต

fppt.com

อัลคิลเฮไลด์

- อัลคิลเฮไลด์ (alkyl halide) เป็นสารอินทรีย์ที่มีอะตอมเฮโลเจนเป็นหมู่ฟังก์ชัน
- ใช้สัญลักษณ์แทนด้วย RX
- R คือหมู่อัลคิลมีสูตรทั่วไปคือ C_nH_{2n+1} และ X คือ เฮโลเจน เช่น ฟลูออรีน (F) คลอรีน (Cl) โบรมีน (Br) ไอโอดีน (I)
- อัลคิลเฮไลด์เกิดจากอะตอมเฮโลเจนเกิดพันธะกับอะตอมคาร์บอนที่มีไฮบริดออร์บิทัล sp^3



fppt.com

การนำไปใช้ประโยชน์

- ตัวทำละลายอินทรีย์เช่น คาร์บอนเตตระคลอไรด์ (carbon tetrachloride, CCl_4) และคลอโรฟอร์ม (chloroform, $CHCl_3$)
- ใช้เป็นยาฆ่าแมลงเช่น ไดคลอโรไดฟีนิลไตรคลอโรอีเทน (dichlorodiphenyltrichloroethane)
- เป็นสารตัวกลาง (intermediate) ที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์สารอินทรีย์อื่น ๆ



fppt.com

ชนิดของอัลคิลเฮไลด์

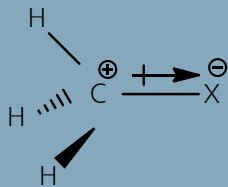
- เมทิลเฮไลด์ (methyl halide, CH_3X)
- อัลคิลเฮไลด์ปฐมภูมิ (primary alkyl halide, RCH_2X)
- อัลคิลเฮไลด์ทุติยภูมิ (secondary alkyl halide, R_2CHX)
- อัลคิลเฮไลด์ตติยภูมิ (tertiary alkyl halide, R_3CX)



fppt.com

โครงสร้างของอัลคิลเฮไลด์

- ประจุบวกอยู่บนอะตอมคาร์บอนและแสดงสมบัติเป็นอิเล็กโตรไฟล์ (electrophile) ซึ่งสารที่มีสมบัติเป็นนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile) สามารถเข้าทำปฏิกิริยาที่อะตอมคาร์บอนนี้ได้
- เมื่ออะตอมเฮโลเจนหลุดออกไปจะได้เฮไลด์ไอออนพร้อมคู่อิเล็กตรอนที่ใช้ในการเกิดพันธะ และหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ สามารถเข้ามาแทนที่ได้

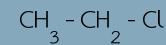


fppt.com

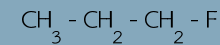
การเรียกชื่ออัลคิลเฮไลด์

- ชื่อสามัญ (common name)

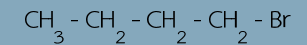
ชื่อสามัญนิยมใช้เรียกอัลคิลเฮไลด์ที่มีโมเลกุลเล็กและมีโครงสร้างไม่ซับซ้อน โดยเรียกชื่อหมู่อัลคิลก่อนแล้วลงท้ายด้วยเฮไลด์



ethyl chloride



n - propyl fluoride



n - butyl bromide



fppt.com

การเรียกชื่ออัลคิลเฮไลด์

- ชื่อ IUPAC (IUPAC name)

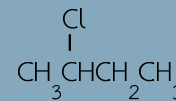
เริ่มด้วยชื่อเฮโลเจนอะตอมแล้วตามด้วยชื่อของโซ่คาร์บอนหลัก โดยการเรียกชื่อเฮโลเจนอะตอมว่าเฮโล (halo-) เช่น ฟลูออรีนเรียกฟลูออโร (fluoro-) คลอรีนเรียกคลอโร (chloro-) โบรมีนเรียกโบรม (bromo-) และไอโอดีนเรียกไอโอด (iodo-) เป็นต้น

โซ่คาร์บอนหลักนั้นเรียกชื่อตามจำนวนอะตอมคาร์บอนในโซ่หลัก นอกจากนี้ต้องระบุตำแหน่งของเฮโลเจนอะตอมที่เกาะกับอะตอมคาร์บอนด้วยตัวเลขที่น้อยที่สุด

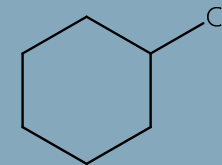


fppt.com

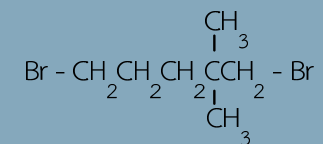
การเรียกชื่ออัลคิลเฮไลด์



2 - chlorobutane



chlorocyclohexane



1, 5 - dibromo - 2, 2 - dimethylpentane



fppt.com

สมบัติทางกายภาพของอัลคิลเฮไลด์

- อัลคิลเฮไลด์เป็นสารประกอบโคเวเลนต์ โมเลกุลมีขั้วเพียงเล็กน้อย อัลคิลเฮไลด์ไม่ละลายน้ำเพราะไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ แต่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์เช่น อีเทอร์ เบนซีน เฮกเซน
- อัลคิลเฮไลด์โมเลกุลที่มีมวลโมเลกุลน้อยจะมีสถานะเป็นแก๊ส เช่น เมทิลฟลูออไรด์ (CH_3F) และเมทิลคลอไรด์ (CH_3Cl) เป็นต้น เมื่อมีมวลโมเลกุลสูงขึ้นจุดเดือดจะเพิ่มขึ้นตามจำนวนอะตอมคาร์บอน
- สำหรับอัลคิลเฮไลด์ที่มีอะตอมคาร์บอนเท่ากันจุดเดือดจะเพิ่มขึ้นตามมวลอะตอมของเฮโลเจน
- ค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นตามจำนวนอะตอมคาร์บอนและมวลอะตอมของเฮโลเจน



fppt.com

การสังเคราะห์อัลคิลเฮไลด์

- ปฏิกริยาการเปลี่ยนแอลกอฮอล์ให้เป็นอัลคิลเฮไลด์
- ปฏิกริยาเฮโลจิเนชันอัลเคน
- ปฏิกริยาการเติมของอัลคีนและอัลไคน์



fppt.com

การสังเคราะห์อัลคิลเฮไลด์

- ปฏิกริยาการเปลี่ยนแอลกอฮอล์ให้เป็นอัลคิลเฮไลด์
 - ปฏิกริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับกรดไฮโดรเฮลิก (HX)
 - ปฏิกริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับฟอสฟอรัสเฮไลด์
 - ปฏิกริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับไทโอนิลคลอไรด์



fppt.com

ปฏิกิริยาของอัลคิลเฮไลด์

- ปฏิกิริยาของอัลคิลเฮไลด์ที่สำคัญคือ
 - ปฏิกริยาการแทนที่ (substitution reaction)
 - ปฏิกริยาการกำจัด (elimination reaction)

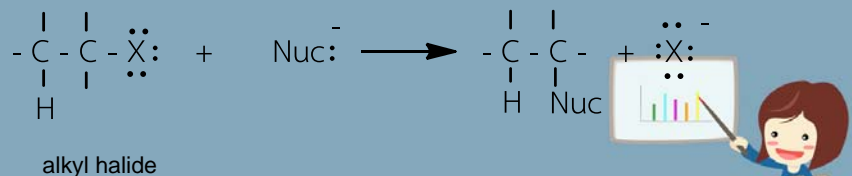


fppt.com

ปฏิกิริยาของอัลคิลเฮไลด์

- ปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution reaction)

ปฏิกิริยาที่อะตอมหรือกลุ่มอะตอมที่มีอิเล็กตรอนคู่ว่างอยู่ซึ่งเรียกว่า นิวคลีโอไฟล์ (nucleophile, Nuc⁻) เข้าไปแทนที่หมู่เฮไลด์ที่หลุดออกไป อาจเรียกปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile substitution) มีสมการทั่วไปดังนี้



fppt.com

ปฏิกิริยาของอัลคิลเฮไลด์

- ปฏิกิริยาการแทนที่มี 2 แบบ

ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์อันดับหนึ่ง (unimolecular nucleophilic substitution reaction, S_N1)

ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์อันดับสอง (bimolecular nucleophilic substitution reaction, S_N2)

โดยที่ S คือ Substitution, N คือ nucleophilic, 1 คือ unimolecular และ 2 คือ bimolecular

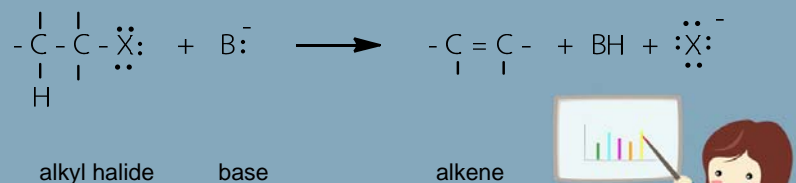


fppt.com

ปฏิกิริยาของอัลคิลเฮไลด์

- ปฏิกิริยาการกำจัด

ปฏิกิริยาที่เฮไลด์ไอออนและโปรตอน (H⁺) หรือ HX หลุดออกจากอัลคิลเฮไลด์ได้ผลผลิตเป็นอัลคีน หรือมีพันธะไพในผลผลิตที่เกิดขึ้นซึ่งปฏิกิริยาเกิดในสารละลายเบสมีสมการทั่วไปดังนี้



fppt.com

ปฏิกิริยาของอัลคิลเฮไลด์

- ปฏิกิริยาการกำจัด มี 2 แบบ

ปฏิกิริยาการกำจัดอันดับหนึ่ง (unimolecular elimination reaction, E₁)

ปฏิกิริยาการกำจัดอันดับสอง (bimolecular elimination reaction, E₂)

โดยที่ E คือ elimination, 1 คือ unimolecular และ 2 คือ bimolecular



fppt.com

ระดับความแรงของนิวคลีโอไฟล์

- นิวคลีโอไฟล์ที่มีความแรงมาก (strong nucleophiles)

OH^- (aqueous NaOH) OR^- (NaOR, sodium alkoxide) CN^- (NaCN sodium cyanide หรือ KCN potassium cyanide) I^- (KI, potassium iodide)

- นิวคลีโอไฟล์ที่มีความแรงปานกลาง (moderate nucleophiles)

Br^- , NH_3 , Cl^- , $\text{CH}_3\text{-CO-O}^-$

- นิวคลีโอไฟล์ที่มีความแรงน้อย (weak nucleophiles)

F^- , H_2O , CH_3OH



fppt.com

ปฏิกิริยาการแทนที่ของอัลคิลเฮไลด์

- ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์อันดับหนึ่ง ($\text{S}_{\text{N}}1$) มี 2 ขั้นตอนคือ

- อัลคิลเฮไลด์แตกตัวออกเป็นคาร์โบแคตไอออนก่อนในขั้นกำหนดอัตราของปฏิกิริยา

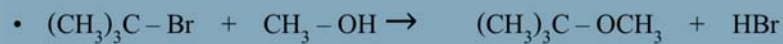
- คาร์โบแคตไอออนจึงรวมตัวกับนิวคลีโอไฟล์

- ผลผลิตของปฏิกิริยาการแทนที่แบบ $\text{S}_{\text{N}}1$ เป็นผลผลิตผสมที่มีโครงสร้างได้สองแบบ จึงเรียกผลผลิตนี้ว่าของผสมเรซิมิก (racemic mixture)



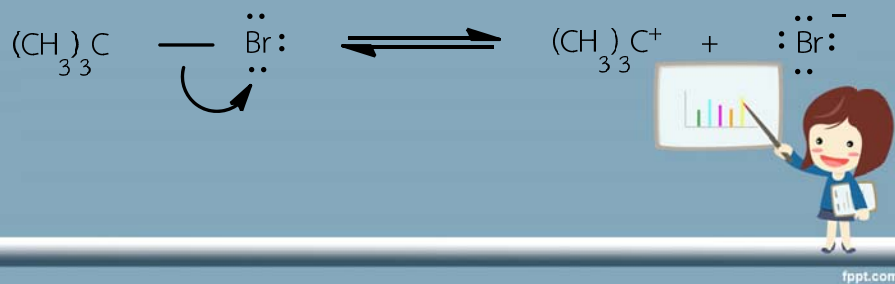
fppt.com

ตัวอย่างกลไกการแทนที่แบบ $\text{S}_{\text{N}}1$



tert-butyl bromide methanol methyl *tert*-butyl ether

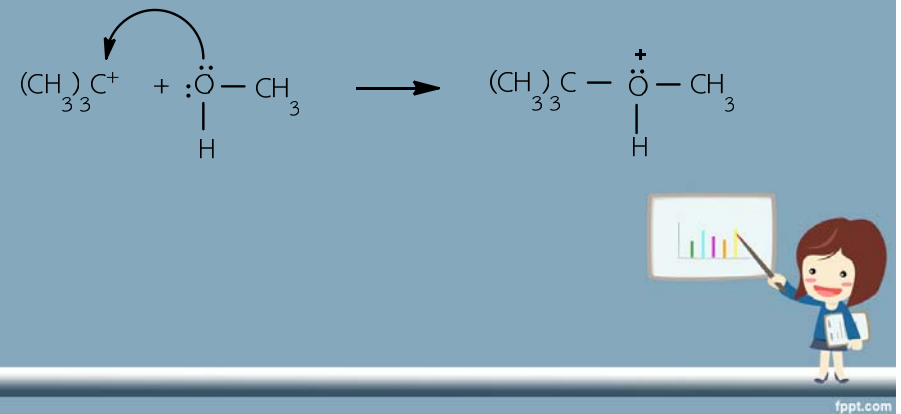
ขั้นที่ 1 การแตกตัวของอัลคิลเฮไลด์เกิดคาร์โบแคตไอออนปฏิกิริยาเกิดช้า เป็นขั้นกำหนดอัตราของปฏิกิริยา



fppt.com

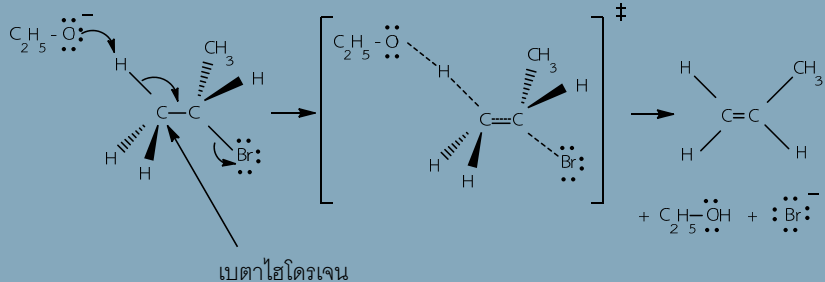
ตัวอย่างกลไกการแทนที่แบบ $\text{S}_{\text{N}}1$

ขั้นที่ 2 นิวคลีโอไฟล์เข้าสร้างพันธะที่คาร์โบแคตไอออน ขั้นตอนนี้เกิดอย่างรวดเร็ว



fppt.com

กลไกการกำจัดแบบ E₂



ขั้นตอนที่ 1 ethoxide ion (ทำหน้าที่เป็นเบส) จะดึงโปรตอนจากเบตาไฮโดรเจน

ขั้นตอนที่ 2 อิเล็กตรอนจากพันธะ C-H จะสร้างพันธะ

ขั้นตอนที่ 3 โบรมีนจะหลุดออกไปพร้อมกับคู่อิเล็กตรอน



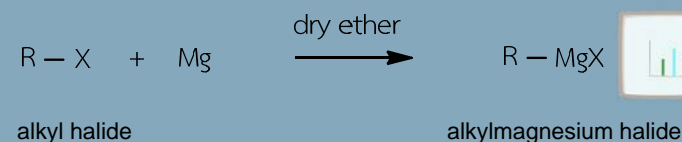
fppt.com

ปฏิกิริยาอื่น ๆ ของอัลคิลเฮไลด์

• ปฏิกิริยาการสังเคราะห์กรีนยาดรีเอเจนต์

- กรีนยาดรีเอเจนต์ (Grignard reagent) มีสูตรทั่วไปคือ R - MgX หรือ Ar-MgX เป็นสารประกอบออร์แกโนแมกนีเซียม (Organomagnesium compound)

- ในการเตรียมกรีนยาดรีเอเจนต์สามารถเตรียมจากปฏิกิริยาระหว่างอัลคิลเฮไลด์กับแมกนีเซียม ในอีเทอร์ที่ปราศจากน้ำดังสมการ



fppt.com

ปฏิกิริยาอื่น ๆ ของอัลคิลเฮไลด์

- กรีนยาดรีเอเจนต์เป็นสารที่ไวต่อปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์และสารประกอบอนินทรีย์หลายชนิด เป็นสารที่ค่อนข้างเสถียรสามารถเก็บรักษาภายใต้สภาวะที่ปราศจากน้ำ
- พันธะในกรีนยาดรีเอเจนต์ค่อนข้างมีขั้ว R⁻ - Mg⁺ - X⁻ ดังนั้นเมื่อกรีนยาดรีเอเจนต์เข้าทำปฏิกิริยากับสารใด ๆ R⁻ ซึ่งเป็นคาร์เบนไอออน จะทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ ดังตัวอย่าง

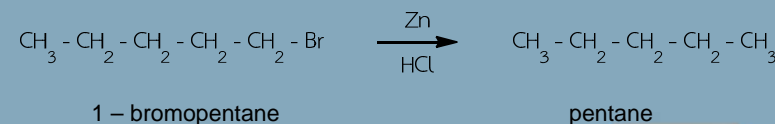


fppt.com

ปฏิกิริยาอื่น ๆ ของอัลคิลเฮไลด์

• ปฏิกิริยารีดักชัน

- อัลคิลเฮไลด์ทำปฏิกิริยารีดักชันกับ reducing agent เช่น ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ (LiAlH₄) โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH₄) หรือโลหะสังกะสีในกรดจะได้สารประกอบอัลเคน



fppt.com