

บทที่ 8

สารประกอบเฮไลด์

จุดประสงค์ เมื่อศึกษาบทนี้จบแล้ว นักศึกษาควรจะสามารถ

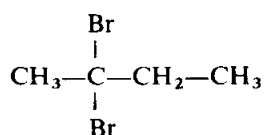
1. จำแนกชนิดของอัลคิลเฮไลด์ได้
2. เรียกชื่อสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ และเอริลเฮไลด์ได้ทุกระบบ
3. เปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ และเอริลเฮไลด์ได้
4. แสดงสมการการเตรียมอัลคิลเฮไลด์จากอัลเคน อัลคิลเบนซีน อัลกิน อัลไคน์ แอลกอฮอล์ และโดยวิธีการแลกเปลี่ยนเฮไลด์ได้
5. แสดงกลไกปฏิกิริยาที่เกิดแบบ S_N1 และ S_N2 พร้อมทั้งยกตัวอย่างได้
6. แสดงกลไกปฏิกิริยาที่เกิดแบบ S_N1 ชนิดที่มีปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เกิดขึ้น พร้อมทั้งยกตัวอย่างได้
7. อธิบายปฏิกิริยา diazotization และนำเอาปฏิกิริยานี้ไปเตรียมสารประกอบต่าง ๆ ได้
8. แสดงกลไกของปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ในสารประกอบเอริลเฮไลด์ ได้ทั้งวิธีการเกิดแบบ bimolecular displacement และแบบ elimination addition ได้
9. เปรียบเทียบกลไกปฏิกิริยาแบบ S_N1 , S_N2 และการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ในสารประกอบอะโรมาติกแบบ bimolecular displacement ได้
10. แสดงวิธีเตรียมกรีนยาร์ตรีเอเจนต์ และนำเอากรีนยาร์ตรีเอเจนต์ไปเตรียมสารประกอบชนิดต่าง ๆ ได้ เช่น แอลกอฮอล์ทั้ง 3 ชนิด กรดคาร์บอกซิลิก ฯลฯ
11. บอกประโยชน์ของสารประกอบเฮไลด์ได้

8.1 อัลคิลเฮไลด์ (Alkyl halides)

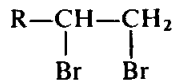
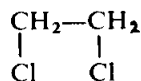
อัลคิลเฮไลด์เป็นสารประกอบพวกที่มีเฮโลเจน 1 อะตอมเกาะอยู่กับไฮโดรคาร์บอน ดังนั้นอัลคิลเฮไลด์จึงเป็นอนุพันธ์โมโนเฮโลเจน (monohalogen derivative) ของไฮโดรคาร์บอน มีสูตรทั่วไป $R-X$, X คือเฮโลเจนอะตอมซึ่งได้แก่ Cl, Br, I, (F) เช่น CH_3CH_2Br (bromoethane หรือ ethyl bromide)

ถ้ามีเฮโลเจน 2 อะตอมเกาะอยู่ในโมเลกุลเรียกว่า อนุพันธ์ไดเฮโลเจน (dihalogen derivative) ของไฮโดรคาร์บอน หรือ อาจจะเรียกว่าไดเฮไลด์ (dihalide) ซึ่งแบ่งเป็นพวกย่อย ๆ ตามลักษณะที่เฮโลเจนทั้งสองเกาะอยู่

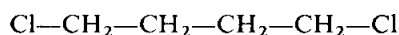
1. Geminal dihalide หรือ gem - dihalide คือพวกที่มีเฮโลเจน 2 อะตอมเกาะอยู่ที่คาร์บอนอะตอมเดียวกัน เช่น



2. Vicinal dihalide หรือ vic - dihalide คือพวกที่มีเฮโลเจน 2 อะตอมเกาะอยู่ที่คาร์บอนอะตอมที่อยู่ติดกัน เช่น



3. α, ω - dihalide คือพวกที่มีเฮโลเจน 2 อะตอม ซึ่งแต่ละอะตอมเกาะอยู่ที่ปลายสุดทั้งสองของโซ่หลัก เช่น

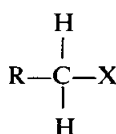


4. พวกที่มีเฮโลเจน 2 อะตอมเกาะอยู่ในตำแหน่งนอกเหนือจากทั้ง 3 แบบดังกล่าวข้างต้น

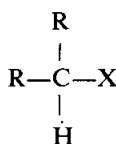
สารประกอบเฮไลด์ที่มีเฮโลเจน 3 อะตอมเกาะอยู่ในโมเลกุลเรียกว่าอนุพันธ์ไตรเฮโลเจน (trihalogen derivative) ของไฮโดรคาร์บอน ถ้ามีเฮโลเจนมากกว่า 3 อะตอมเรียกว่าอนุพันธ์โพลีเฮโลเจน (polyhalogen derivative) ของไฮโดรคาร์บอน

อัลคิลเฮไลด์แบ่งออกเป็น 3 พวกตามชนิดของคาร์บอนที่มีเฮโลเจนอะตอมเกาะอยู่ดังนี้

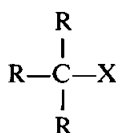
1. 1° อัลคิลเฮไลด์ (Primary alkyl halide) คืออัลคิลเฮไลด์ที่มีเฮโลเจนอะตอมเกาะอยู่กับ 1° คาร์บอน



2. 2° อัลคิลเฮไลด์ (Secondary alkyl halide) คืออัลคิลเฮไลด์ที่มีเฮโลเจนอะตอมเกาะอยู่กับ 2° คาร์บอน



3. 3° อัลคิลเฮไลด์ (Tertiary alkyl halide) คืออัลคิลเฮไลด์ที่มีเฮโลเจนอะตอมเกาะอยู่กับ 3° คาร์บอน

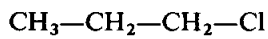


คาร์บอนในอัลคิลเฮไลด์เป็น sp^3 - ไฮบริไดซ์คาร์บอนอะตอม พันธะ C-X เป็นพันธะโคเวเลนต์และเป็นพันธะชนิดมีขั้วทั้งนี้เพราะเฮโลเจนมีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกว่าคาร์บอน

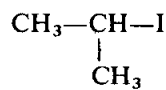
8.2 การเรียกชื่ออัลคิลเฮไลด์

1. ระบบชื่อสามัญ เรียกเป็น alkyl halide

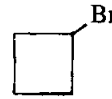
ตัวอย่าง



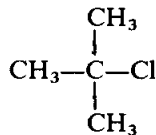
n - Propyl chloride



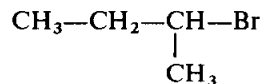
Isopropyl iodide



Cyclobutyl bromide



tert - Butyl chloride

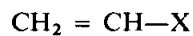


sec - Butyl bromide



n - Butyl chloride

สารประกอบเฮไลด์ชนิดไม่อิ่มตัวบางตัวมีชื่อสามัญ ตัวอย่างที่สำคัญคือ



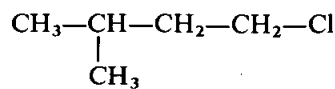
Vinyl halide



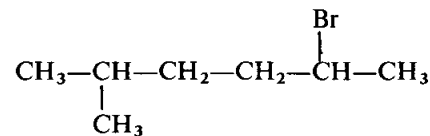
Allyl halide

2. ระบบ IUPAC เลือกโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่ยาวที่สุดที่มีเฮโลเจนอะตอมเกาะอยู่เป็นโซ่หลัก เรียกเป็น haloalkane กำหนดตำแหน่งของคาร์บอนในโซ่หลักโดยให้คาร์บอนที่มีเฮโลเจนอะตอมเกาะอยู่มีตำแหน่งตัวเลขน้อย ๆ และถ้ามีโซ่แขนงให้ถือตำแหน่งของเฮโลเจนสำคัญกว่า

ตัวอย่าง



1 - Chloro - 3 - methylbutane



2 - Bromo - 5 - methylhexane

8.3 การเรียกชื่อสารประกอบพวกที่มีเฮโลเจน 2 อะตอม

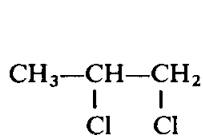
สารประกอบพวกที่มีเฮโลเจน 2 อะตอม หรือ dihalogen compound มีการเรียกชื่อ 2 ระบบเช่นกัน

1. ระบบชื่อสามัญ พวก vicinal - dihalide ที่มีคาร์บอนไม่มากนักเรียกเป็น alkylene dihalide

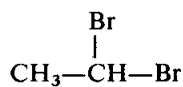
พวก geminal - dihalide เรียกเป็น alkylidene dihalide

ส่วนพวก α, ω - dihalide เรียกเป็น polymethylene dihalide

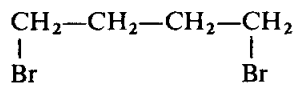
ตัวอย่าง



Propylene dichloride



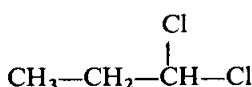
Ethylidene dibromide



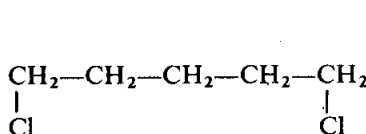
Tetramethylene dibromide

2. ระบบ IUPAC เรียกเป็น dihaloalkane โดยให้ตำแหน่งของเฮโลเจนเป็นตัวเลขน้อย ๆ

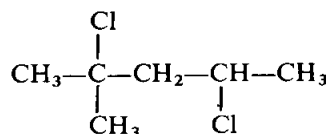
ตัวอย่าง



1, 1 - Dichloropropane



1, 5 - Dichloropentane



2, 4 - Dichloro - 2 - methylpentane

8.4 การเรียกชื่อสารประกอบพวกที่มีเฮโลเจนมากกว่า 2 อะตอมขึ้นไป

สารประกอบพวกนี้มักจะเรียกชื่อตามระบบ IUPAC แต่อย่างไรก็ดีบางตัวก็เรียกแบบชื่อสามัญ

1. ระบบชื่อสามัญ เรียกชื่อบางตัวเท่านั้น

ตัวอย่าง



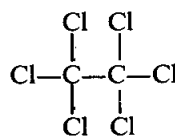
Chloroform



Bromoform



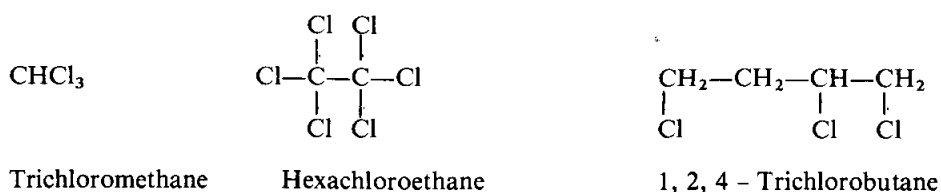
Iodoform



Perchloroethane

2. ระบบ IUPAC เรียกเป็น polyhaloalkane โดยกำหนดตำแหน่งของเฮโลเจนเป็นตัวเลขน้อย ๆ

ตัวอย่าง



8.5 คุณสมบัติทางกายภาพของอัลคิลเฮไลด์

อัลคิลเฮไลด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลไม่มากนักจะมีสถานะเป็นก๊าซที่อุณหภูมิห้อง การที่มีเฮโลเจนอยู่ในโมเลกุลทำให้อัลคิลเฮไลด์มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเมื่อเทียบกับอัลเคนที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากัน ดังนั้นจุดเดือดของพวกอัลคิลเฮไลด์จึงค่อนข้างสูง อัลคิลเฮไลด์ที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากัน แต่ชนิดของเฮโลเจนต่างกันนั้นจุดเดือดสูงขึ้นเมื่อน้ำหนักอะตอมของเฮโลเจนมากขึ้น ดูตารางที่ 8.1

อัลคิลเฮไลด์ไม่ละลายในน้ำเพราะไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้แต่ก็สามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ อัลคิลเฮไลด์ไม่ละลายในกรดซัลฟูริกเข้มข้นและไม่ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกเข้มข้นซึ่งเหมือนกับพวกอัลเคน

อัลคิลคลอไรด์มีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำ แต่อัลคิลไอโอดีด์และอัลคิลโบรไมด์มีความหนาแน่นมากกว่าน้ำ พวกโพลีคลอไรด์จะมีความหนาแน่นมากกว่าน้ำเช่นกัน

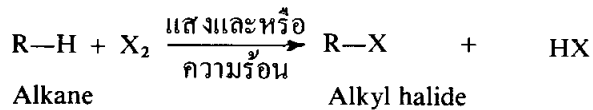
ตารางที่ 8.1

ค่าคงที่ทางกายภาพของอัลคิลเฮไลด์บางตัว

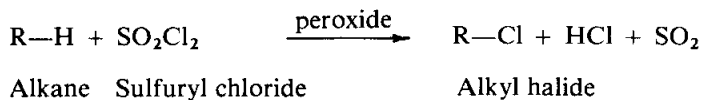
สูตรโครงสร้าง จุดเดือด°C	คลอไรด์		โบรไมด์		ไอโอดีด์	
	จุดเดือด	ความหนาแน่น	จุดเดือด	ความหนาแน่น	จุดเดือด	ความหนาแน่น
CH_3-X	-24	0.920	5	1.732	42	2.279
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{X}$	13	0.910	38	1.430	72	1.933
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{X}$	46	0.890	71	1.353	102	1.747
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{X}$	37	0.860	60	1.310	89	1.702
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{X}$	78	0.884	102	1.275	130	1.617
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-\text{X}$	108	0.883	130	1.223	157	1.517
CH_2X_2	40	1.336	99	2.490	180	3.325

8.6 การเตรียมอัลคิลเฮไลด์

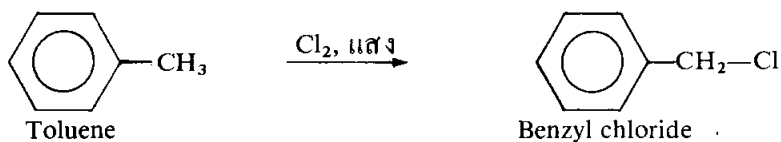
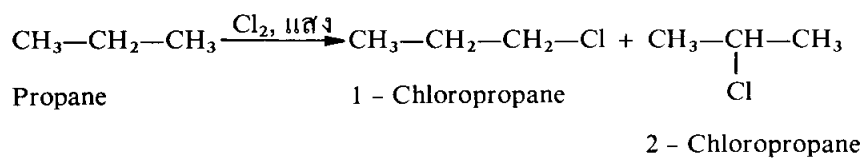
1. เตรียมจากอัลเคนและอัลคิลเบนซีน จากปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยเฮโลเจนในอัลเคน (ดูหัวข้อที่ 4.9.1 ข้อที่ 3 และข้อที่ 5) และในอัลคิลเบนซีน (ดูหัวข้อที่ 7.9.2)



กลไกเกิดแบบฟรีแรดิคัล ดูหัวข้อที่ 4.9.1 ข้อที่ 3

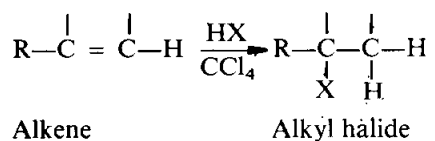


ตัวอย่าง



2. เตรียมจากอัลคีน

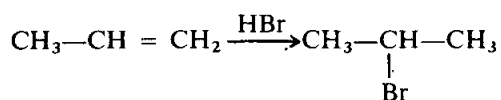
2.1 ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลด์แก่อัลคีน ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.1



HX ได้แก่ HCl, HBr, HI

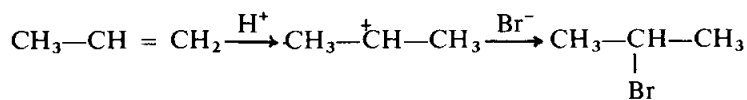
ปฏิกิริยาเป็น electrophilic addition กลไกเกิดผ่านคาร์โบแคทไอออนที่เสถียรได้ดีกว่า และเป็นปฏิกิริยาการเพิ่มที่เป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิคอฟ การที่เกิดผ่านคาร์โบแคทไอออน ฉะนั้นจึงอาจจะเกิดปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เพื่อให้ได้คาร์โบแคทไอออนที่เสถียรกว่า

ตัวอย่าง

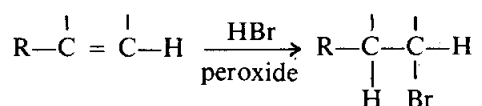


Propene 2 - Bromopropane

โดยปฏิกิริยาเกิดดังนี้



2.2 ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนโบรไมด์แก่อัลคีนโดยมีเปอร์ออกไซด์อยู่ด้วย



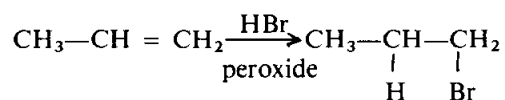
Alkene

Alkyl bromide

ปฏิกิริยาเป็น anti - Markovnikov addition กลไกเกิดผ่านฟรีเรดิคัล ดูหัวข้อที่ 5.4

ข้อที่ 1.4

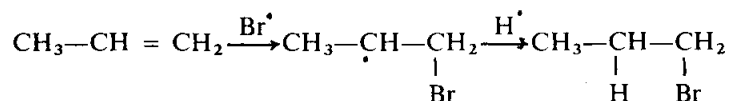
ตัวอย่าง



Propene

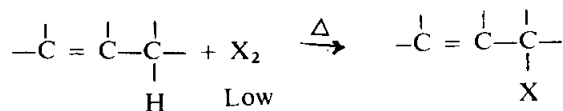
1 - Bromopropane

โดยปฏิกิริยาเกิดดังนี้



2.3 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยเฮโลเจนในอัลคีน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลลิลเฮไลด์ ดูหัวข้อที่

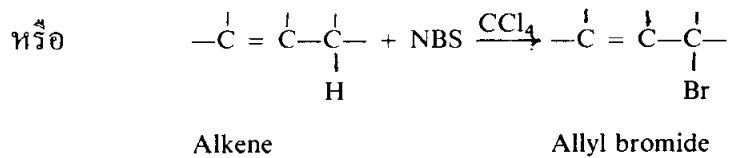
5.4 ข้อที่ 2



Alkene

Allyl halide

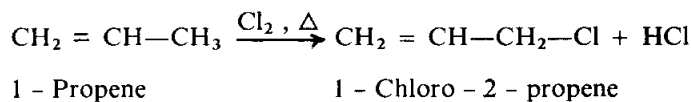
X₂ ได้แก่ Cl₂, Br₂



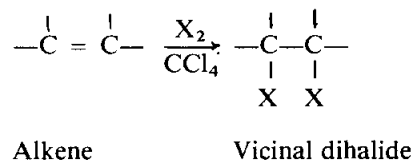
NBS คือ N - bromosuccinimide

ปฏิกิริยาเกิดผ่านอัลลิลแรดิคัลซึ่งมีเสถียรภาพสูง

ตัวอย่าง



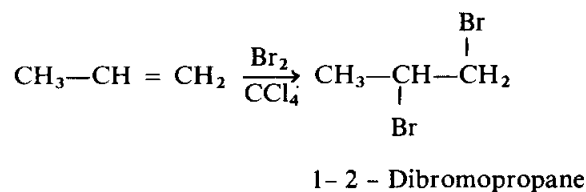
2.4 ปฏิกิริยาการเพิ่มเฮโลเจนแก่อัลคีน ได้ผลิตผลเป็น vicinal dihalide ดูหัวข้อที่ 5.4
หัวข้อที่ 1.6



X₂ ได้แก่ Br₂, Cl₂

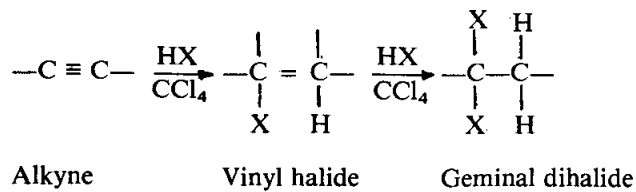
เป็นปฏิกิริยาการเพิ่มแบบไอออนิก กลไกเกิดผ่านเฮโลเนียมไอออนเช่น โบรโม-
เนียมไอออนและปฏิกิริยาเป็นแบบ anti - addition

ตัวอย่าง



3. เตรียมจากอัลไคน์

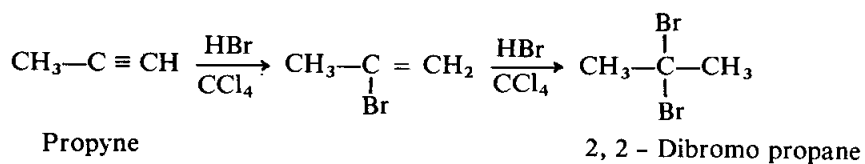
3.1 ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลด์ 2 โมเลกุลแก่อัลไคน์ ได้ผลิตผลเป็น geminal
dihalide ดูหัวข้อที่ 6.5 ข้อที่ 3.3



HX ได้แก่ HCl, HBr และ HI

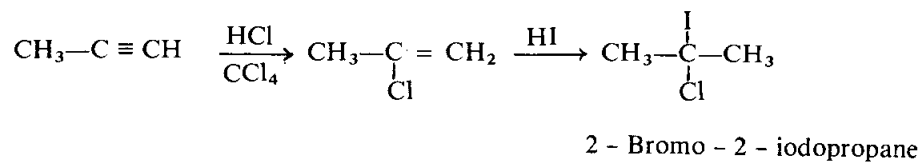
ปฏิกิริยาเป็น electrophilic addition และเป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิกอฟ

ตัวอย่าง

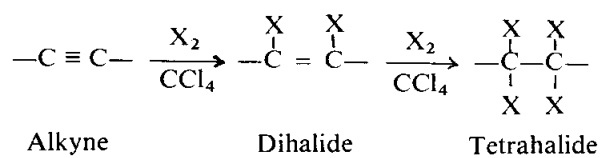


หรืออาจใช้ไฮโดรเจนเฮไลด์ 2 โมเลกุลที่ไม่เหมือนกัน

ตัวอย่าง

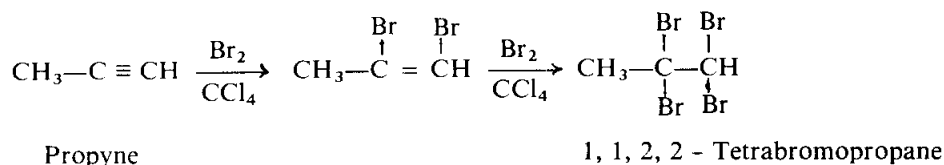


3.2 ปฏิกิริยาการเพิ่มเฮโลเจน 2 โมเลกุลแก่อัลไคน์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเตตระเฮไลด์ ดูหัวข้อที่ 6.5 ข้อที่ 3.2



X₂ ได้แก่ Cl₂, Br₂

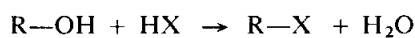
ตัวอย่าง



4. เตรียมจากแอลกอฮอล์

4.1 ปฏิกริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับไฮโดรเจนเฮไลด์ ไฮโดรเจนเฮไลด์ที่ใช้ อาจจะใช้ก๊าซไฮโดรเจนที่ปราศจากน้ำ หรือกรดไฮโดรเจนเฮไลด์เข้มข้น หรือโซเดียมโบรไมด์กับกรดซัลฟูริก หรือกรดไฮโดรคลอริกโดยมีสังกะสีคลอไรด์อยู่ด้วย ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของแอลกอฮอล์และชนิดของเฮไลด์ที่ต้องการ

สมการทั่วไปเป็นดังนี้

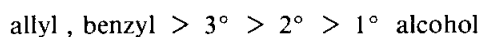


Alcohol Alkyl halide

HX ได้แก่ HCl, HBr, HI

ความว่องไวของ HX มีลำดับดังนี้ $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

ความว่องไวของแอลกอฮอล์ชนิดต่าง ๆ มีลำดับดังนี้

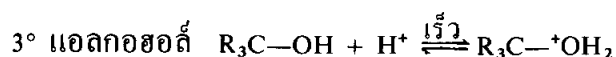
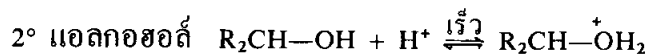


ปฏิกริยานี้เป็นปฏิกริยาแทนที่หมู่ $-\text{OH}$ ด้วยนิวคลีโอไฟล์คือ X^- กลไกของปฏิกริยา มี 2 แบบ คือ $\text{S}_{\text{N}}1$ และ $\text{S}_{\text{N}}2$ ถ้าเป็น 1° แอลกอฮอล์มักจะเกิดแบบ $\text{S}_{\text{N}}2$ ส่วน 2° หรือ 3° แอลกอฮอล์มักจะเกิดแบบ $\text{S}_{\text{N}}1$

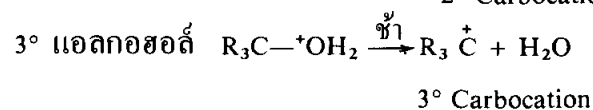
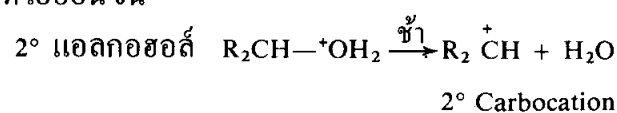
แบบ $\text{S}_{\text{N}}1$ หมายถึง Substitution nucleophilic unimolecular คือปฏิกริยาแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ที่เป็นปฏิกริยาอันดับหนึ่งซึ่งอัตราการเกิดปฏิกริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารเพียงตัวเดียว กลไกที่เกิดขึ้นนั้นในขั้นแรกจะมีการเกิดอินเตอร์มีเดียตคาร์โบแคทไอออน ดังนั้นแอลกอฮอล์ที่จะเกิดปฏิกริยาแบบนี้จะต้องเป็นแอลกอฮอล์ที่สามารถเกิดคาร์โบแคท-

ไอออนที่ค่อนข้างเสถียรเช่น 3° และ 2° แอลกอฮอล์ ขั้นตอนมานิวคลีโอไฟล์จะเข้าไปที่คาร์โบแคทไอออนเกิดเป็นผลิตภัณฑ์

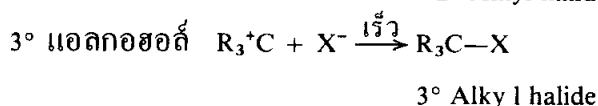
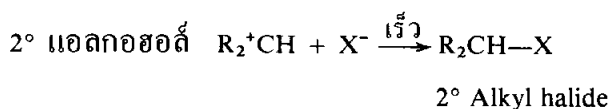
ขั้นที่ 1 มีการให้โปรตอน (จากกรด) แก่แอลกอฮอล์เกิดเป็น protonated alcohol หรือที่เรียกว่าออกโซเนียมไอออน (oxonium ion)



ขั้นที่ 2 โมเลกุลของน้ำเป็น leaving group หลุดออกมาจากออกโซเนียมไอออนเกิดคาร์โบแคทไอออนขึ้น

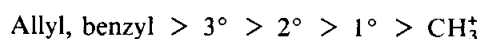


ขั้นที่ 3 นิวคลีโอไฟล์จะเข้าไปที่คาร์โบแคทไอออน

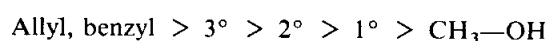


อัตราการเกิดปฏิกิริยา = $k_r [R-OH]$

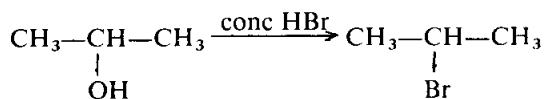
ลำดับเสถียรภาพของคาร์โบแคทไอออนจากมากไปหาน้อย



ลำดับความว่องไวของแอลกอฮอล์ในการเกิดปฏิกิริยาแบบ S_N1

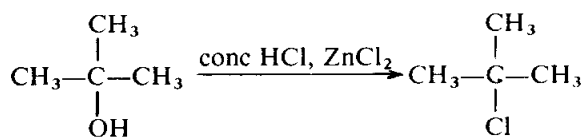


ตัวอย่าง



Isopropyl alcohol

Isopropyl bromide

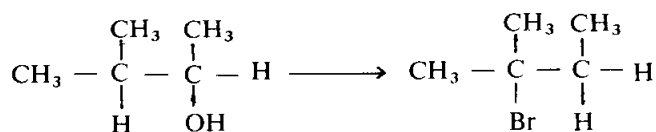


tert - Butyl alcohol

tert - Butyl chloride

ปฏิกิริยาเกิดผ่านคาร์โบแคทไอออน ดังนั้นอาจเกิดปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เพื่อให้ได้คาร์โบแคทไอออนที่เสถียรได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะสูตรโครงสร้างของโมเลกุลนั้น

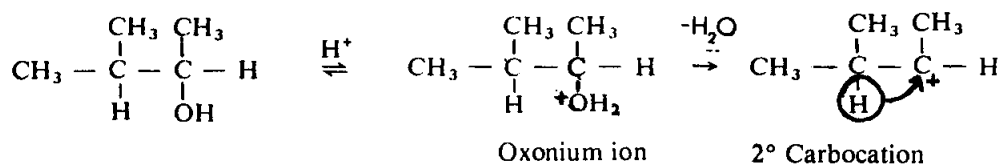
ตัวอย่าง



3 - Methyl - 2 - butanol

2 - Bromo - 2 - methylbutane

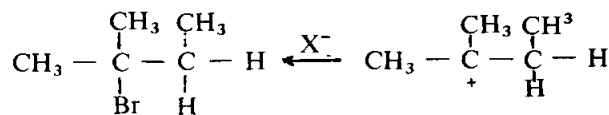
กลไกเกิดขึ้นดังนี้



Oxonium ion

2° Carbocation

rearrangement
(1, 2 - hydride shift) ↓

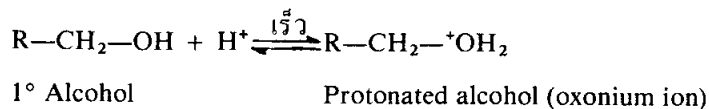


3° Carbocation ซึ่งเสถียรกว่า

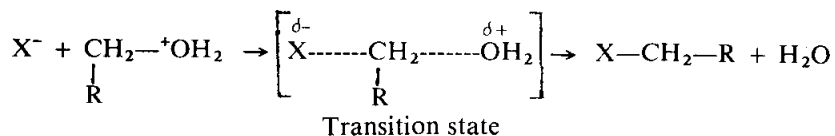
แบบ S_N2 หมายถึง Substitution nucleophilic bimolecular คือปฏิกิริยาแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ที่เป็นปฏิกิริยาอันดับสองซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารสองตัว ไม่มีการเกิดอินเตอร์มีเดียตแต่ก็มีสถานะทรานสิชัน แอลกอฮอล์ที่เกิดปฏิกิริยา S_N2 ได้แก่ 1° แอลกอฮอล์และเมทานอล

กลไกเกิดขึ้นดังนี้

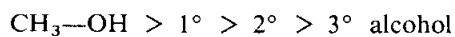
ขั้นที่ 1 เกิด protonated alcohol



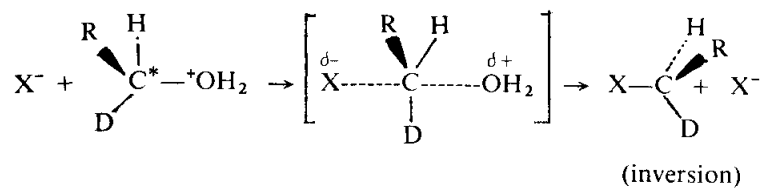
ขั้นที่ 2 นิวคลีโอไฟล์จะเข้าไปแทนที่ ที่สถานะทรานสิชันจะเกิดการแตกหักพันธะเดิมและสร้างพันธะใหม่ในขณะเดียวกัน



ความว่องไวของแอลกอฮอล์



ไม่มีปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เกิดขึ้น มีสเตอริโอเคมีเข้ามาเกี่ยวข้อง ตัวอย่าง

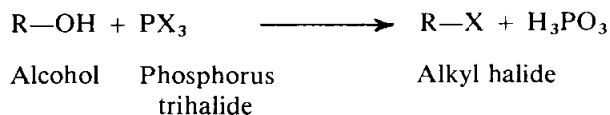


D คือ deuterium

การใช้ D แทน H 1 อะตอมเพื่อให้คาร์บอนของหมู่ -OH เป็นไครัลคาร์บอนอะตอม ซึ่งง่ายในการศึกษาคอนฟิกูเรชัน

อัลคิลเฮไลด์ที่ได้มีคอนฟิกูเรชันกลับ (inversion) กับสารตั้งต้น

4.2 ปฏิกริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับฟอสฟอรัสเฮไลด์หรือกับไทโอนีลคลอไรด์



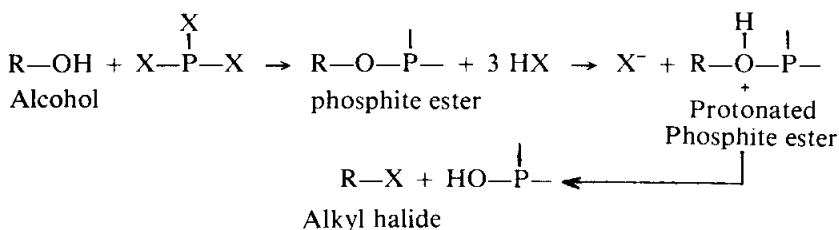
PX₃ ได้แก่ PBr₃, PCl₃ หรืออาจจะใช้ P + I₂



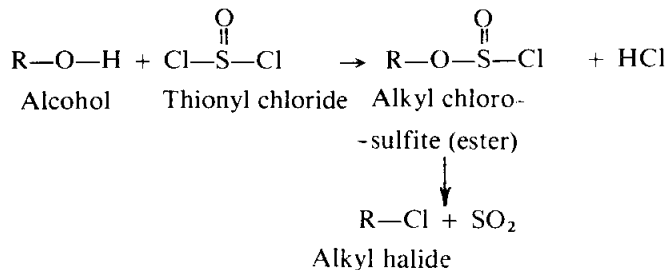
ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นไม่เหมือนปฏิกริยาของแอลกอฮอล์กับไฮโดรเจนเฮไลด์

ปฏิกริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับฟอสฟอรัสไตรเฮไลด์ไม่เกิดคาร์โบแคทไอออน

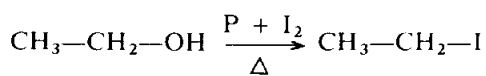
และไม่เกิดปฏิกริยาการจัดตัวใหม่ แต่จะเกิดปฏิกริยาดังนี้



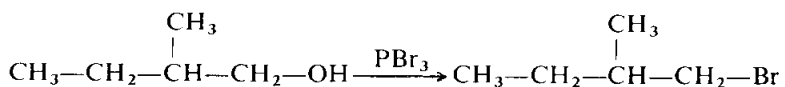
ปฏิกริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับไทโอนีลคลอไรด์เกิดดังนี้



ตัวอย่าง

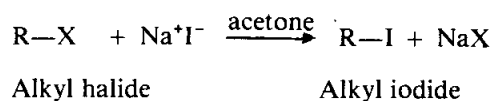


Ethyl alcohol Ethyl iodide



2-Methyl-1-butanol 2-Methyl-1-bromobutane

5. เตรียมจากปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเฮไลด์ (Halide exchange) พวกอัลคิลไอโอไดด์ ส่วนใหญ่เตรียมจากอัลคิลโบรไมด์หรืออัลคิลคลอไรด์ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไอโอไดด์ในอะซิโตน (acetone) จากปฏิกิริยาจะมีโซเดียมโบรไมด์ หรือคลอไรด์เกิดขึ้นซึ่งไม่ละลายในตัวทำละลายจะเป็นตะกอนที่กรองออกได้



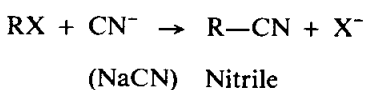
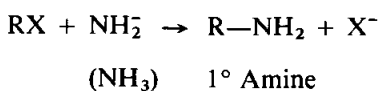
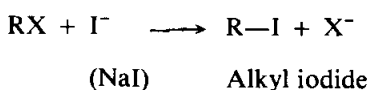
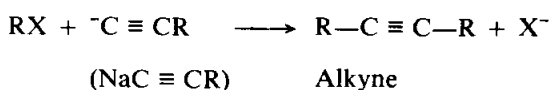
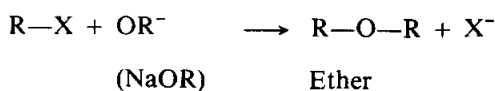
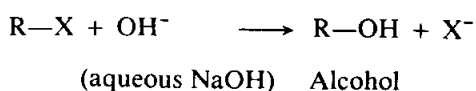
(X = Cl, Br)

8.7 ปฏิกิริยาของอัลคิลเฮไลด์

1. ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophilic substitution)



ตัวอย่างของนิวคลีโอไฟล์ต่าง ๆ มีดังนี้

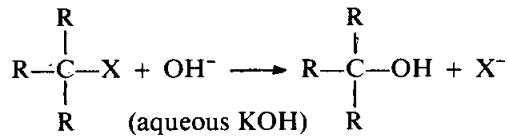


ฯลฯ

กลไกของปฏิกิริยาเกิดขึ้น 2 แบบ คือแบบ S_N1 และ S_N2

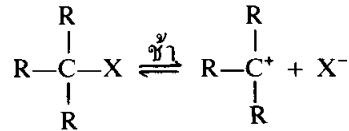
แบบ S_N1 เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง กลไกที่เกิดขึ้นจะมีการเกิดอินเตอร์มีเดียตคาร์โบแคทไอออน

ตัวอย่างเช่น

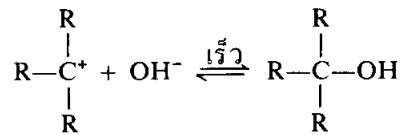


กลไกแบบ S_N1 เกิดดังนี้

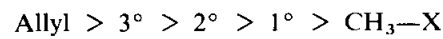
ขั้นที่ 1 เกิดการแตกพันธะ C-X ได้คาร์โบแคทไอออน และ X⁻ (leaving group)



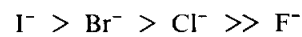
ขั้นที่ 2 เป็นปฏิกิริยาระหว่างคาร์โบแคทไอออนกับนิวคลีโอไฟล์



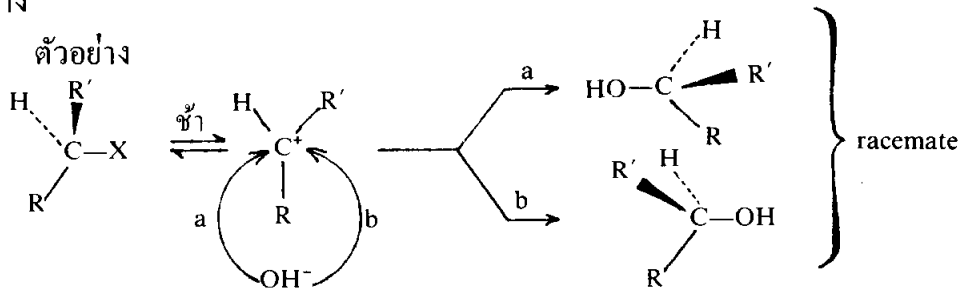
ความว่องไวของอัลคิลเฮไลด์ขึ้นอยู่กับเสถียรภาพของคาร์โบแคทไอออน มีลำดับความว่องไวดังนี้



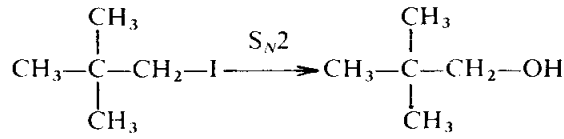
ลำดับ leaving group ที่ดี



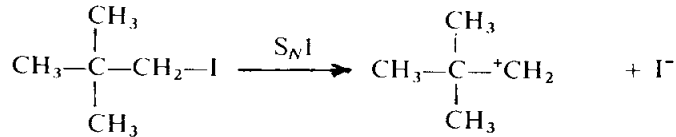
อัตราการเกิดปฏิกิริยา = k_r [R-X] คือเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ปฏิกิริยาเกิดได้ดีในตัวทำละลายโปรติกชนิดมีขั้วเพื่อช่วยให้เกิดปฏิกิริยาขั้นที่ 1 คือแตกพันธะ C-X ผลผลิตที่ได้จะได้เป็นราซีเมตแต่ก็อาจจะมีผลผลิตที่มีคอนฟิกูเรชันกลับกับสารตั้งต้นเกิดขึ้นบ้าง



การที่ปฏิกิริยาเกิดผ่านคาร์โบแคทไอออนดังนั้นจึงอาจเกิดปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เพื่อให้ได้คาร์โบแคทไอออนที่เสถียรกว่า และอาจเกิดปฏิกิริยาขจัดออกด้วยตัวอย่าง



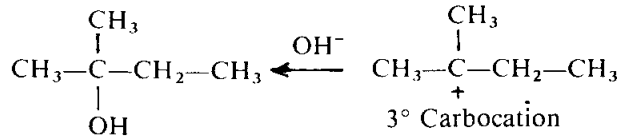
2, 2 - Dimethyl - 1 - iodopropane 2, 2 - Dimethyl - 1 - propanol



2, 2 - Dimethyl - 1 - iodopropane

1° Carbocation

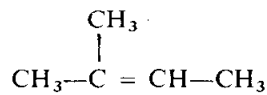
↓ 1, 2 - methyl shift



2 - Methyl - 2 - butanol

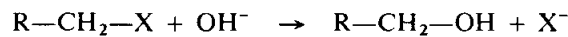
3° Carbocation

↓ -H⁺

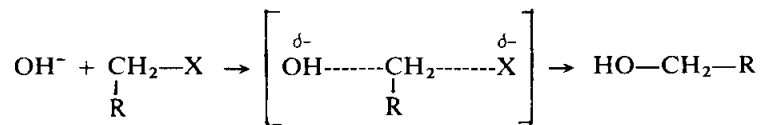


2 - Methyl - 2 - butene

แบบ S_N2 เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง ไม่มีอินเตอร์มีเดียแต่มีสภาวะทรานสิชัน

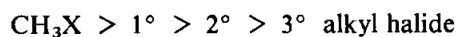


กลไกเกิดผ่านสภาวะทรานสิชันดังนี้

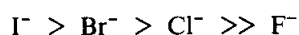


Transition state

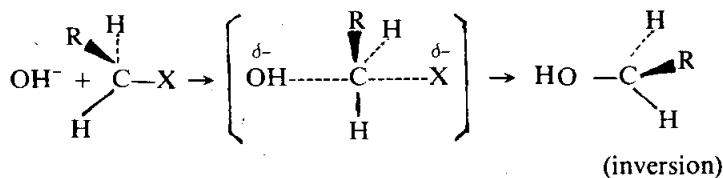
ความว่องไวของอัลคิลเฮไลด์ซึ่งขึ้นอยู่กับความกะกะของหมู่อะตอมมีลำดับความว่องไวดังนี้



ลำดับ leaving group ที่ดี

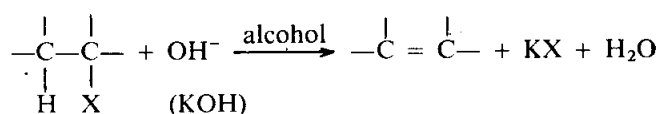


อัตราการเกิดปฏิกิริยา $k_r = [\text{R-X}][\text{OH}^-]$ คือเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง ปฏิกิริยาเกิดได้ดีในตัวทำละลายอะโพติกชนิดมีขั้ว ผลผลิตที่ได้จะมีคอนฟิกูเรชันกลับกับสารตั้งต้น



2. ปฏิกิริยาการขจัดออก

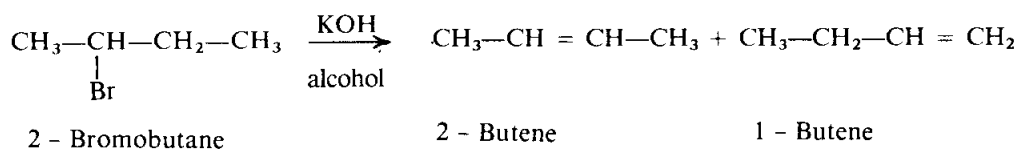
2.1 ปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนเฮไลด์ออกจากอัลคิลเฮไลด์



Alkyl halide

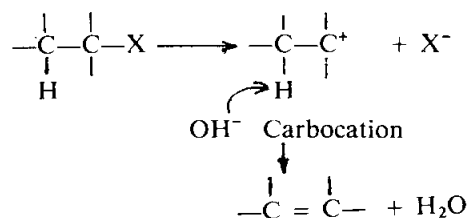
Alkene

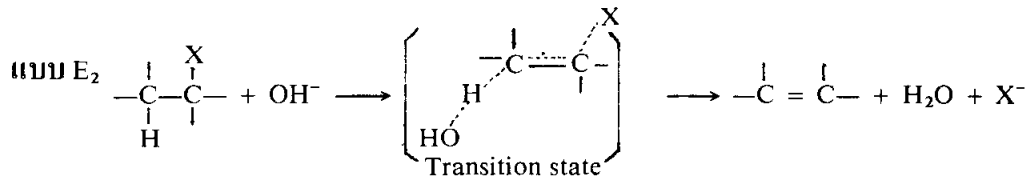
ตัวอย่าง



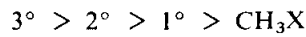
กลไกมี 2 แบบ คือ E1 และ E2 ดูรายละเอียดหัวข้อที่ 5.3 ข้อที่ 1

แบบ E1





ความว่องไวของอัลคิลเฮไลด์ของปฏิกิริยา E1 และ E2 เหมือนกันคือ

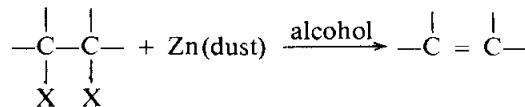


leaving group ที่ดี : $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

ในปฏิกิริยา E1 อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นอัลคิลเฮไลด์ ปฏิกิริยาเกิดผ่านคาร์โบแคทไอออนดังนั้นอาจจะเกิดปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ ปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่อาจจะเกิดขึ้นได้คือ S_N1

ในปฏิกิริยา E2 อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของอัลคิลเฮไลด์และนิวคลีโอไฟล์ ไม่มีอินเตอร์มีเดียตแต่ก็มีสภาวะทรานสิชัน ไม่มีปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เกิดขึ้น ปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่อาจจะเกิดขึ้นได้คือ S_N2

2.2 ปฏิกิริยาการจัดเฮโลเจนจากไดเฮไลด์ เป็นปฏิกิริยาระหว่าง vicinal dihalide กับสังกะสีในแอลกอฮอล์ ดูหัวข้อที่ 5.3 ข้อที่ 3

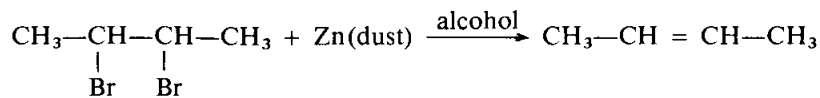


Vicinal dihalide

Alkene

กลไกปฏิกิริยาเกิดแบบ E2 และเป็น anti - elimination

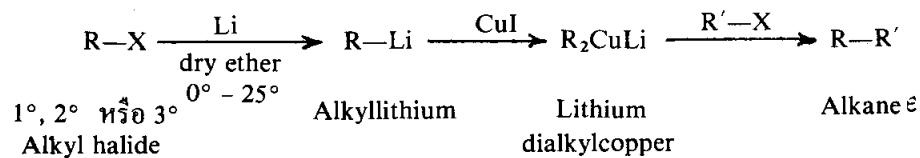
ตัวอย่าง



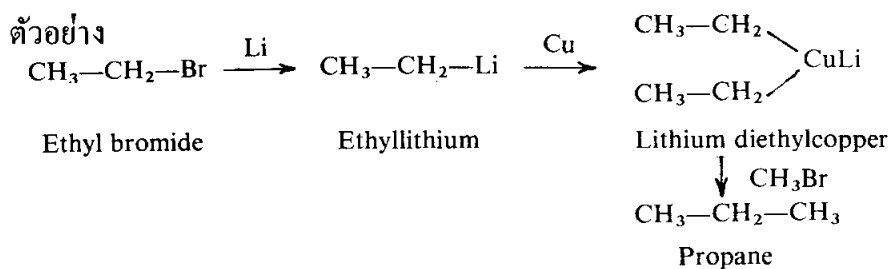
2, 3 - Dibromobutane

2 - Butene

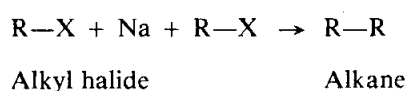
3. ปฏิกิริยา coupling ได้กล่าวแล้วในปฏิกิริยาการเตรียมอัลเคนจากอัลคิลเฮไลด์ ดูหัวข้อที่ 4.8.1 ข้อที่ 1.4.2.1



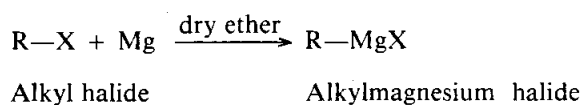
จะได้ผลดีเมื่อ R' X เป็น 1° อัลคิลเฮไลด์หรือเมทิลเฮไลด์



4. ปฏิกริยาเวทซ์ (Wurtz reaction) ดูหัวข้อที่ 4.8.1 ข้อที่ 1.3

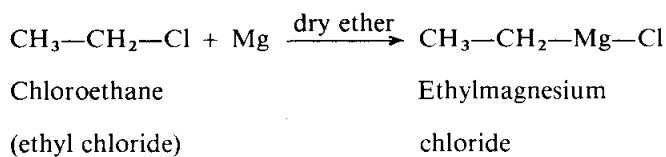


5. ปฏิกริยาการเกิดกรินยาร์ดรีเอเจนต์ (Grignard reagent) เป็นปฏิกริยาระหว่างอัลคิลเฮไลด์กับแมกนีเซียมในอีเธอร์ที่ปราศจากน้ำ

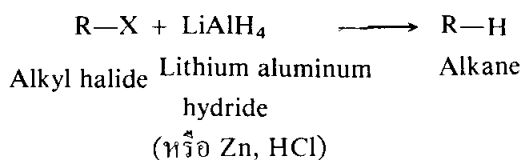


กรินยาร์ดรีเอเจนต์มีสูตร R—MgX หรือ Ar—MgX เป็นสารประกอบออร์กาโนแมกนีเซียม (Organomagnesium compound) เป็นสารที่ค่อนข้างเสถียรสามารถเก็บรักษาได้ในช่วงเวลานึงภายใต้ภาวะที่ปราศจากน้ำ เป็นสารที่ไวต่อปฏิกริยากับสารประกอบอินทรีย์และสารประกอบอนินทรีย์หลายชนิด พันธะในกรินยาร์ดรีเอเจนต์ค่อนข้างมีขั้ว $\overset{\ominus}{\text{R}}\text{—}\overset{\oplus}{\text{Mg}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{X}}$ ดังนั้นเมื่อกรินยาร์ดรีเอเจนต์เข้าทำปฏิกริยากับสารใด ๆ R⁻ ซึ่งเป็นคาร์เบนไอออนทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์

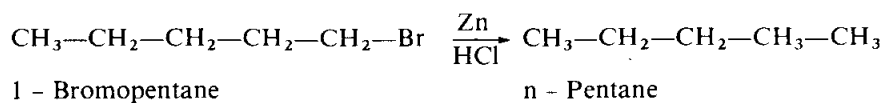
ตัวอย่าง



6. ปฏิกริยารีดักชัน เมื่อรีดิวส์อัลคิลเฮไลด์ด้วยลิเทียมอลูมิเนียมไฮไดรด์ (LiAlH₄) หรือโลหะสังกะสีในกรดจะได้แอลเคน



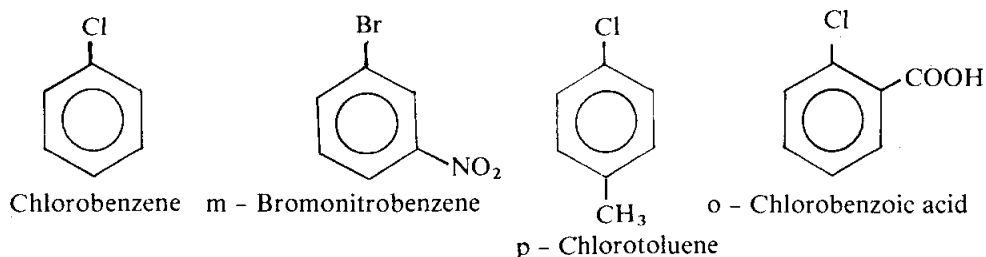
ตัวอย่าง

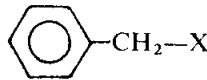


8.8 เอริลเฮไลด์ (Aryl halide)

เอริลเฮไลด์เป็นสารประกอบพวกอะโรมาติกเฮไลด์ซึ่งมีเฮโลเจนอะตอมเกาะอยู่ที่วงอะโรมาติก มีสูตรทั่วไป Ar-X Ar-ได้แก่หมู่ฟีนีลหรือหมู่ฟีนีลที่มีหมู่อะตอมอื่นเกาะอยู่ (substituted phenyl) หรือหมู่เอริลอื่น ๆ

ตัวอย่าง



สำหรับ benzyl halide  เป็นอะลิฟติกเฮไลด์เพราะเฮโลเจนไม่ได้เกาะอยู่ที่วงเบนซีน

เอริลเฮไลด์แตกต่างกับอัลคิลเฮไลด์ทั้งการเตรียมและคุณสมบัติ เมื่อเปรียบเทียบกับอัลคิลเฮไลด์ พวกเอริลเฮไลด์ไม่ค่อยว่องไวต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ ซึ่งพวกเอริลเฮไลด์จะต้องใช้ตัวเข้าทำปฏิกิริยาที่เป็นเบสแก่มาก ๆ หรือที่อุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตามถ้ามีหมู่อะตอมอื่นเกาะอยู่ก็อาจจะเพิ่มความว่องไวของเอริลเฮไลด์ได้ ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ของสารประกอบอะโรมาติก (nucleophilic aromatic substitution) จะมีกลไกเกิดขึ้น 2 แบบคือ แบบ bimolecular displacement และแบบ elimination-addition ซึ่งจะได้กล่าวต่อไปในปฏิกิริยาของเอริลเฮไลด์

ไวนิลเฮไลด์ $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{X}$ ก็ไม่ค่อยว่องไวต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ เช่นเดียวกับเอริลเฮไลด์

8.9 คุณสมบัติทางกายภาพของเอริลเฮไลด์

เอริลเฮไลด์และไวนิลเฮไลด์ไม่ละลายในน้ำและมักจะมีน้ำหนักแน่นมากกว่าน้ำ

ตารางที่ 8.2

ค่าคงตัวทางกายภาพของเอริลเฮไลด์และไวนิลเฮไลด์

สารประกอบ	จุดเดือด °C	จุดหลอมเหลว °C	ความหนาแน่น ที่ 20°, กรัม/ซม. ³
Fluorobenzene	85	-45	1.024
Chlorobenzene	132	-45	1.106
Bromobenzene	156	-31	1.499
Iodobenzene	189	-31	1.832
o - Chlorotoluene	159	-34	1.082
m - Chlorotoluene	162	-48	1.073
p - Chlorotoluene	162	8	1.070
Vinyl Chloride	-160	-14	0.912
Vinyl bromide	-138	16	1.493

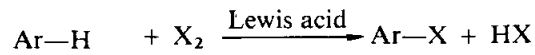
เอริลเฮไลด์ที่มีไอโซเมอร์จะเห็นได้ว่า p - ไอโซเมอร์จะมีจุดหลอมเหลวสูงที่สุด ทั้งนี้เพราะเรียงตัวกันแน่นในโครงผลึก

8.10 การเตรียมเอริลเฮไลด์

เตรียมจากปฏิกิริยาต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

1. ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ (Electrophilic aromatic substitution) เป็นปฏิกิ-

ปฏิกิริยาการแทนที่ไฮโดรเจนในวงเบนซีนของสารประกอบอะโรมาติกด้วยเฮโลเจน



Aromatic compound

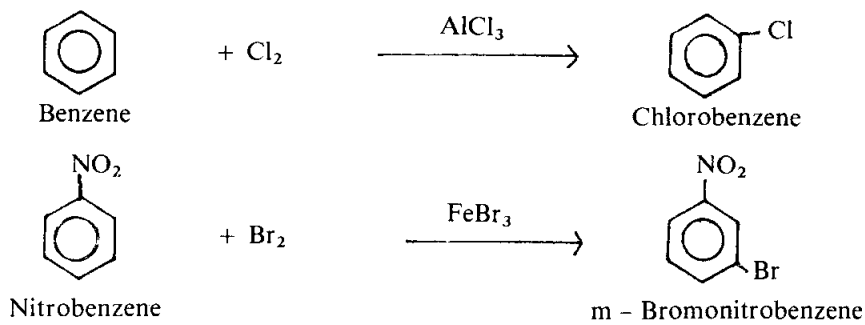
Aryl halide

X₂ คือ Cl₂, Br₂

กรดลิวอิส ได้แก่ FeX₃, AlX₃

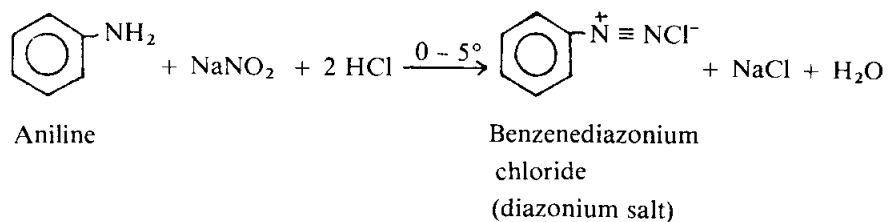
กลไกของปฏิกิริยาคูหั่วข้อที่ 7.6 ข้อที่ 1.1

ตัวอย่าง



2. เตรียมจากเกลือไดอะโซเนียม (Diazonium salt) เกลือไดอะโซเนียมเตรียมได้จากปฏิกิริยาของอะโรมาติกอะมีน (Aromatic amine, Ar-NH₂) กับกรดไนตริก (HNO₂) ที่อุณหภูมิ 0 - 5° กรดไนตริกนี้ใช้โซเดียมไนไตรท์ทำปฏิกิริยากับกรดแรม (เช่น HCl, H₂SO₄)

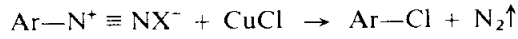
ตัวอย่าง



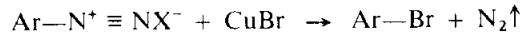
ปฏิกิริยานี้เรียกว่า diazotization เกลือไดอะโซเนียมอาจจะเขียนสูตรเป็น Ar-N₂X⁻

หรือ $\text{Ar}-\text{N}^+ \equiv \text{NX}^-$ หมายความว่าถึงเกลือไดอะโซเนียมโดยทั่วไป

2.1 ปฏิกริยาแซนด์เมเยอร์ (Sandmeyer reaction) เป็นปฏิกิริยาระหว่างเกลือไดอะโซเนียมที่เตรียมขึ้นใหม่ ๆ กับคิวปรัสคลอไรด์หรือคิวปรัสโบรไมด์ที่อุณหภูมิห้อง จะได้เอริล-เฮไลด์และก๊าซไนโตรเจน

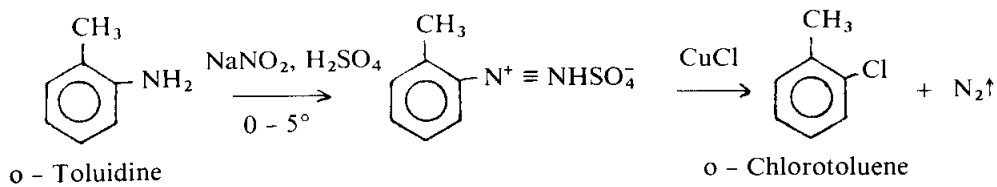


Diazonium salt Aryl chloride



Diazonium salt Aryl bromide

ตัวอย่าง

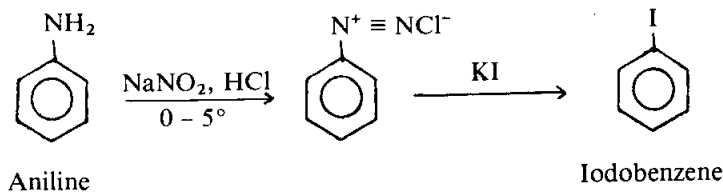


2.2 ปฏิกริยาการเตรียมเอริลไอโอไดด์ โดยให้เกลือไดอะโซเนียมทำปฏิกิริยากับโปแตสเซียมไอโอไดด์



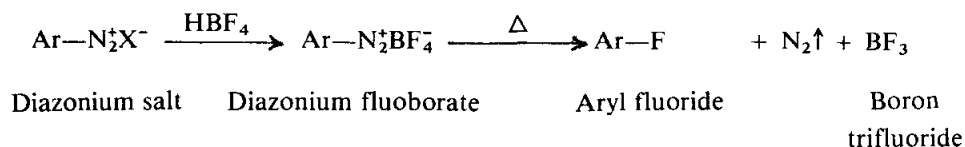
Diazonium salt Aryl iodide

ตัวอย่าง

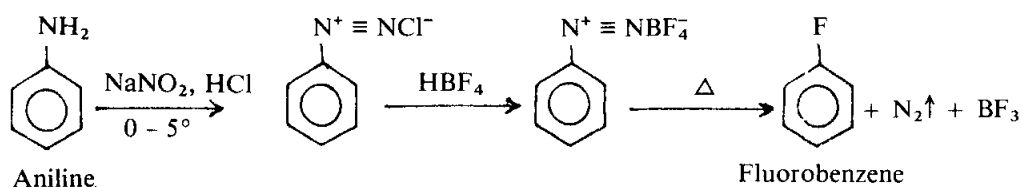


2.3 ปฏิกริยาการเตรียมเอริลฟลูออไรด์ โดยให้เกลือไดอะโซเนียมทำปฏิกิริยากับกรดฟลูออโบริก (HBF_4) จะได้ไดอะโซเนียมฟลูออโบเรต ($\text{ArN}_2^+\text{BF}_4^-$) ซึ่งสามารถรอกออกได้ง่าย แล้วทำให้แห้งได้ จึงเป็นเกลือไดอะโซเนียมที่ค่อนข้างเสถียร ไดอะโซเนียมฟลูออ-

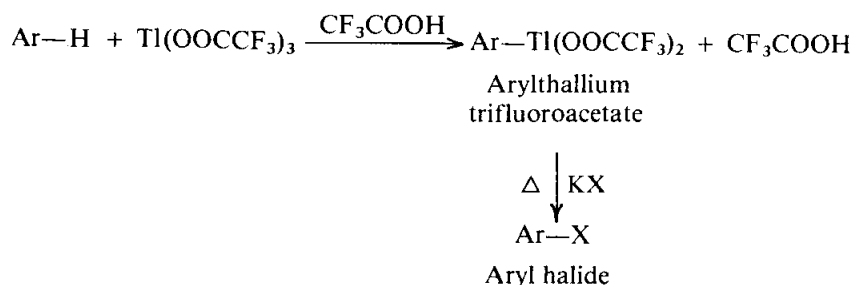
บอแรตที่แห่งนี้เมื่อให้ความร้อนจะสลายตัวได้เอริลฟลูออไรด์ โบรอนไตรฟลูออไรด์และ
ก๊าซไนโตรเจน



ตัวอย่าง

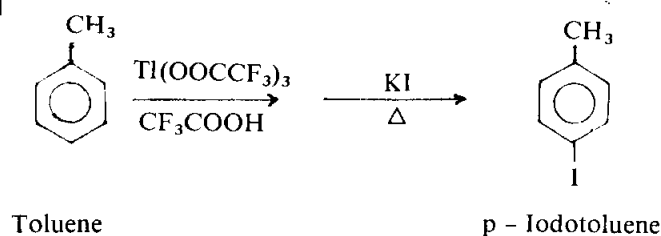


3. เตรียมจากสารประกอบพวกเอริลแฮลเลียม (Arylthallium compounds) ขั้นแรกเตรียม
สารประกอบเอริลแฮลเลียมโดยให้สารประกอบอะโรมาติกทำปฏิกิริยากับ thallium trifluoro-
acetate ใน trifluoroacetic acid แล้วให้สารประกอบเอริลแฮลเลียมทำปฏิกิริยากับโปแตสเซียม-
เฮไลด์โดยการให้ความร้อนจะได้เอริลเฮไลด์



X ได้แก่ F, Br, I ซึ่งในการเตรียม Ar-F จะต้องใส่ BF₃ ลงไปด้วย

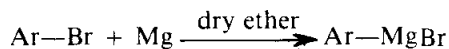
ตัวอย่าง



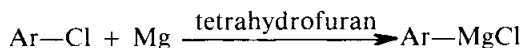
8.11 ปฏิกริยาของเอริลเฮไลด์

1. สามารถเกิดสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิก (Organometallic compound)

1.1 เกิดกรินยาร์ดรีเอเจนต์ เอริลเฮไลด์ทำปฏิกิริยากับโลหะแมกนีเซียมในอีเธอร์ที่ปราศจากน้ำ จะได้กรินยาร์ดรีเอเจนต์

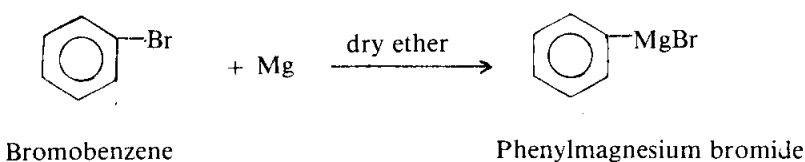


Aryl bromide Arylmagnesium bromide

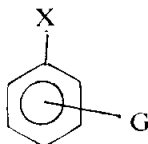


Aryl chloride Arylmagnesium chloride

ตัวอย่าง



ในกรณีที่วงเบนซีนของเอริลเฮไลด์มีหมู่อะตอมต่าง ๆ เกาะอยู่ด้วยจะมีข้อจำกัดในการเกิดกรินยาร์ดรีเอเจนต์ดังนี้



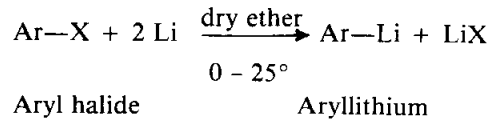
ถ้า G คือ $-\text{R}$, $-\text{OR}$, $-\text{Ar}$, $-\text{Cl}$ เอริลเฮไลด์นั้นสามารถเกิดกรินยาร์ดรีเอเจนต์ได้

ถ้า G คือ $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ จะเห็นได้ว่าไฮโดรเจนอะตอมเกาะอยู่กับออกซิเจนหรือไนโตรเจนจึงเป็นไฮโดรเจนที่มีความเป็นกรดและสามารถทำให้กรินยาร์ดรีเอเจนต์สลายตัว

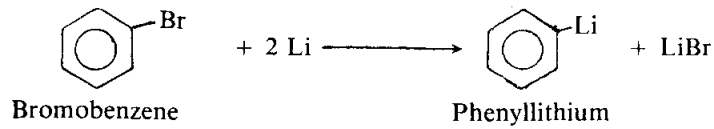
ถ้า G คือ $-\text{COOR}$, $-\text{C} \equiv \text{N}$ กรินยาร์ดรีเอเจนต์ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าที่หมู่อะตอมเหล่านี้

ถ้า G คือ $-\text{NO}_2$ หมู่ไนโตรนี้จะออกซิไดส์กรินยาร์ดรีเอเจนต์

1.2 เกิดเอริลลิเทียม (Aryllithium) เอริลไฮไลด์ทำปฏิกิริยากับโลหะลิเทียมในอีเธอร์ปราศจากน้ำจะได้เอริลลิเทียม

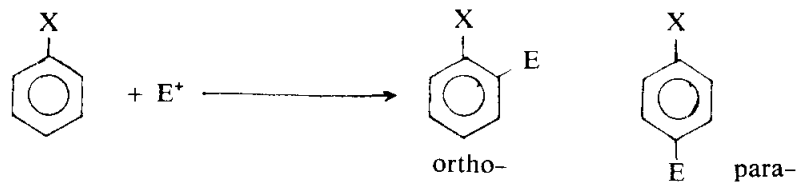


ตัวอย่าง

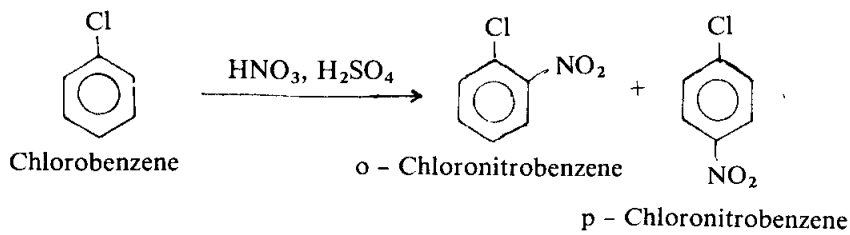


2. ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ (Electrophilic aromatic substitution) ไฮโดรเจนเป็น ortho, para director และเป็น deactivating group ดังกล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 7.7.3

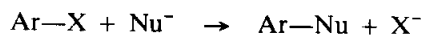
เอริลไฮไลด์สามารถเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ไฮโดรเจนของวงเบนซีนด้วยอิเล็กโตรไฟล์ได้ดังสมการ



E ได้แก่ -NO₂, -X, -SO₃H, -R



3. ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophilic aromatic substitution) เป็นปฏิกิริยาการแทนที่ไฮโดรเจนของเอริลไฮไลด์ด้วยนิวคลีโอไฟล์

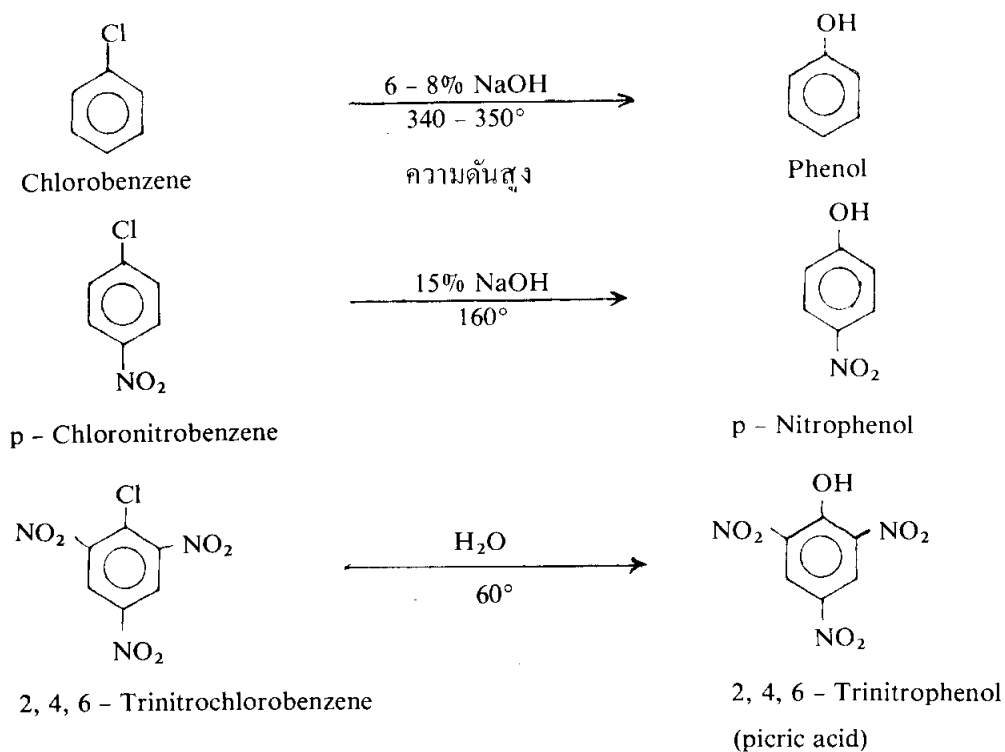


ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ 2 แบบคือ แบบ bimolecular displacement และแบบ elimination-addition ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของนิวคลีโอไฟล์ที่ใช้

3.1 แบบ Bimolecular displacement เมื่อเปรียบเทียบกับอัลคิลเฮไลด์แล้วเอริลเฮไลด์มีความว่องไวต่อตัวเข้าทำปฏิกิริยานิวคลีโอไฟล์เช่น OH^- , OR^- , NH_3 , CN^- ฯลฯ น้อยกว่าอัลคิลเฮไลด์

เอริลเฮไลด์ที่วงเบนซีนมีหมู่อะตอมที่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่ที่ตำแหน่ง ortho หรือ para กับเฮโลเจน เช่น หมู่ $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$ ฯลฯ จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาค่ขึ้นและไม่ต้องใช้ภาวะที่แรง

ตัวอย่าง



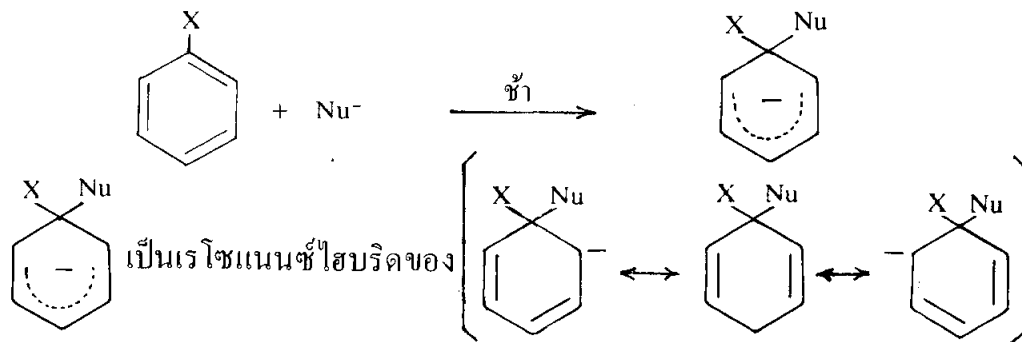
นั่นคือหมู่อะตอมที่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่ที่ตำแหน่ง ortho และ para กับเฮโลเจนจะทำให้ห้วงเบนซีนของเอริลเฮไลด์มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์มากขึ้น

ถ้าหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่ที่ตำแหน่ง meta กับไฮโดรเจนจะมีผลต่อความว่องไว น้อยกว่าที่ ortho และ para

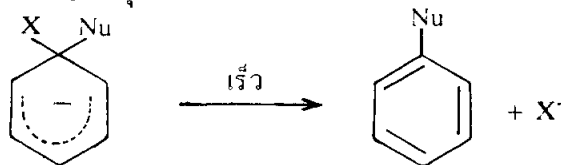
ในทางตรงข้ามถ้ามีหมู่ะตอมที่ให้อิเล็กตรอนเช่น $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{R}$ ฯลฯ เกาะอยู่ที่ตำแหน่ง ortho และ para กับไฮโดรเจนจะทำให้วงเบนซีนของเอริลไฮไลด์มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ลดลง

กลไกของปฏิกิริยาแบบ bimolecular displacement เกิดขึ้นดังนี้

ขั้นที่ 1 เกิดคาร์เบนไอออน



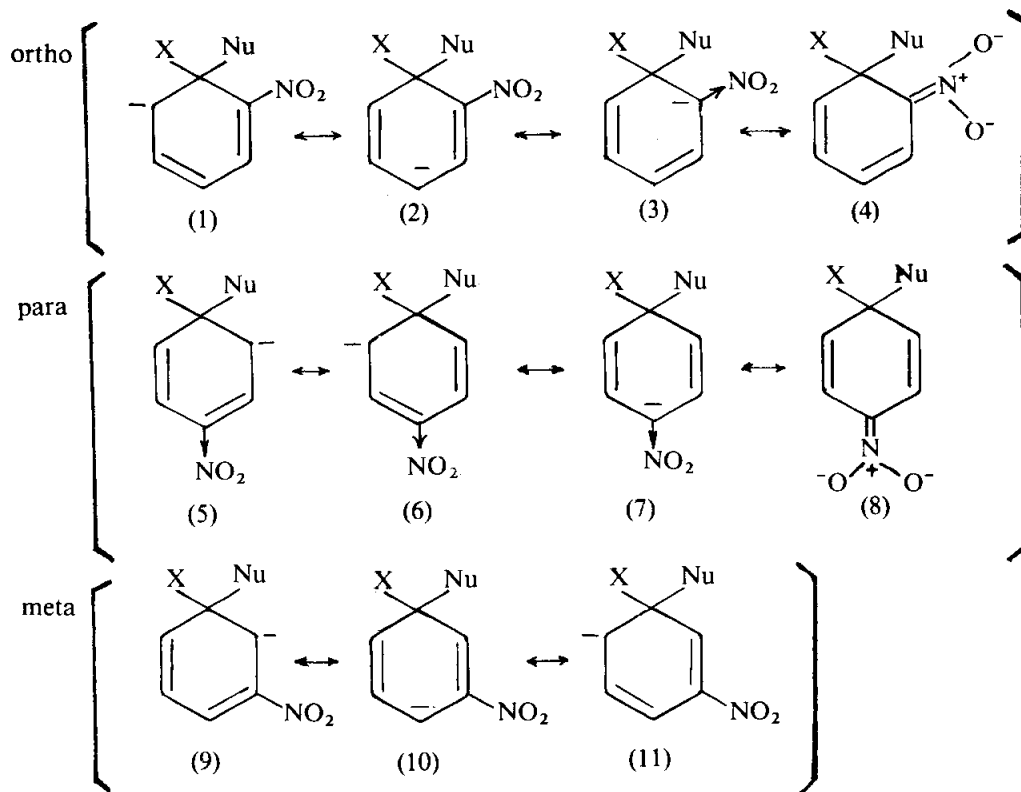
ขั้นที่ 2 leaving group หลุดออกมา



ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับสองคืออัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของเอริลไฮไลด์และนิวคลีโอไฟล์

ถ้ามีหมู่ะตอมที่ให้อิเล็กตรอนเกาะอยู่ที่วงเบนซีนจะทำให้กลุ่มหมอก π - อิเล็กตรอนของวงเบนซีนมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น จึงทำให้นิวคลีโอไฟล์เข้าไปเกาะที่วงเบนซีนได้ยาก แต่ถ้ามีหมู่ะตอมที่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่จะทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของวงเบนซีนลดลงจึงทำให้นิวคลีโอไฟล์เข้าไปเกาะที่วงเบนซีนได้ง่ายขึ้น

การที่หมู่ะตอมที่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่ที่ตำแหน่ง ortho และ para จะมีผลมากกว่าที่ตำแหน่ง meta เพราะอินเตอร์มีเดียตคาร์เบนไอออนเมื่อมีหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่ที่ตำแหน่ง ortho และ para นั้น มีโครงสร้างเรโซแนนซ์ที่เป็นโครงสร้างส่วนร่วมในเรโซแนนซ์ไฮบริดเสถียรกว่าของ meta ดังนี้

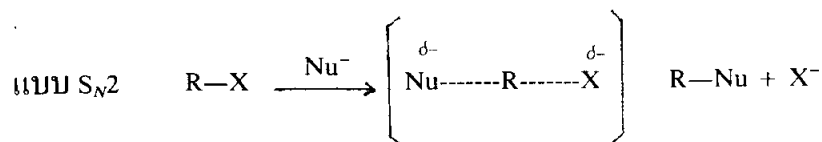
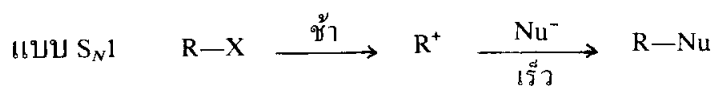


(3) และ (7) มีเสถียรภาพสูงเป็นพิเศษจึงเป็นโครงสร้างที่มีส่วนร่วมมากในเรโซแนนซ์ไฮบริด ทำให้เรโซแนนซ์ไฮบริดของ ortho และ para เสถียรกว่าของ meta

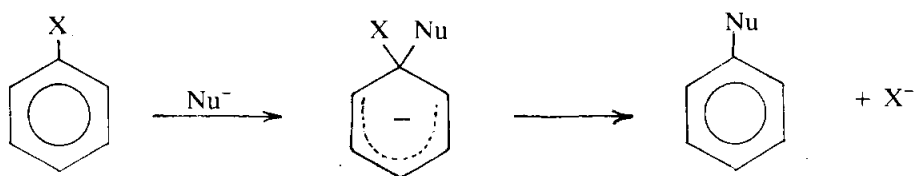
การที่ (3) และ (7) มีเสถียรภาพสูงเพราะประจุลบอยู่ที่คาร์บอนที่มีหมู่อะตอมที่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่ และยังเกิดโครงสร้างเรโซแนนซ์ (4) และ (8) ซึ่งมีการกระจายของประจุลบได้มากจึงเสถียรได้มากเช่นกัน

เมื่อเปรียบเทียบกลไกของปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ในพวอะลิเฟติกเฮไลด์และอะโรมาติกเฮไลด์เป็นดังนี้

ในอะลิเฟติกเฮไลด์คือ อัลคิลเฮไลด์กลไกจะเกิดแบบ S_N1 และ S_N2



แบบ Bimolecular displacement ของอะโรเมติกเฮไลด์

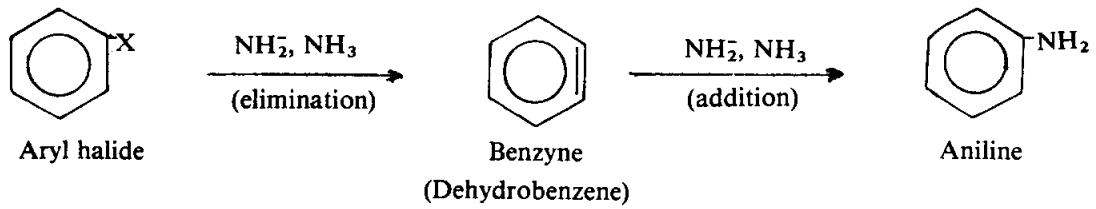


สรุปข้อเปรียบเทียบได้ดังนี้

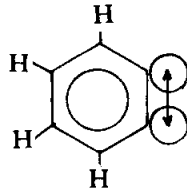
S_N1	S_N2	Nucleophilic aromatic substitution (bimolecular displacement)
1. leaving group X^- จะหลุดออกไปก่อนที่นิวคลีโอไฟล์ Nu^- จะเข้ามาเกาะ	X^- จะหลุดออกในขณะที่ Nu^- กำลังจะเข้ามาเกาะ	X^- จะหลุดออกหลังจากที่ Nu^- เข้ามาเกาะแล้ว
2. จะมีประจุบวกเกิดขึ้นที่คาร์บอน	ไม่มีประจุใด ๆ เกิดขึ้น	จะมีประจุลบเกิดขึ้น
3. จะเกิดได้ดีเมื่อมีหมู่อะตอมที่ให้อิเล็กตรอนเกาะอยู่	ไม่มีผลใด ๆ ถึงแม้ว่าจะมีหมู่อะตอมที่ให้อิเล็กตรอน	จะเกิดได้ดีเมื่อมีหมู่อะตอมที่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่

3.2 แบบ Elimination - addition ได้กล่าวมาแล้วว่าเอริลเฮไลด์ที่มีหมู่อะตอมที่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่จะทำให้วงเบนซีนมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ดีขึ้น ดังนั้นเอริลเฮไลด์ที่ไม่มีหมู่อะตอมใด ๆ เกาะอยู่หรือมีหมู่อะตอมที่ให้อิเล็กตรอนเกาะอยู่จึงต้องใช้เบสแก่มาก ๆ หรือใช้ภาวะที่แรงเช่นที่อุณหภูมิและความดันสูง ๆ

ดังนั้นเมื่อใช้เบสแก่มาก ๆ เช่น NH_2^- (amide ion) ก็สามารถเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ขึ้นได้ ซึ่งกลไกของปฏิกิริยาไม่เหมือนของ bimolecular displacement แต่จะเกิดผ่านอินเตออร์มีเดียตเบนไชน์ (benzyne) ปฏิกิริยาขั้นใหญ่ ๆ มี 2 ขั้น คือขั้นที่เกิดปฏิกิริยาการขจัดออกแล้วได้เบนไชน์และขั้นที่เกิดปฏิกิริยาการเพิ่มเข้า เช่น อัลคิลเฮไลด์ทำปฏิกิริยากับเอไมด์ไอออนในแอมโมเนียเหลว



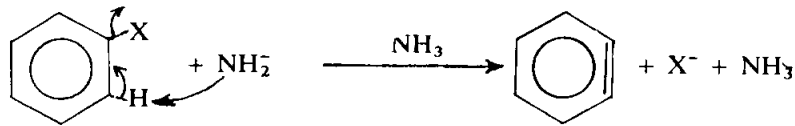
โครงสร้างของเบนไชน์เป็นดังนี้



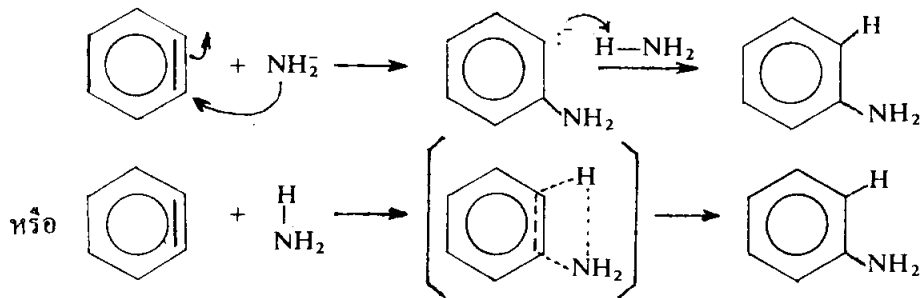
มีการเข้าเหลื่อมซ้อนของ sp^2 - ออร์บิทัลเกิดพันธะไพของวงแหวนของกลุ่มหมอก π - อิเล็กตรอนของวงเบนซีน

กลไกของปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้

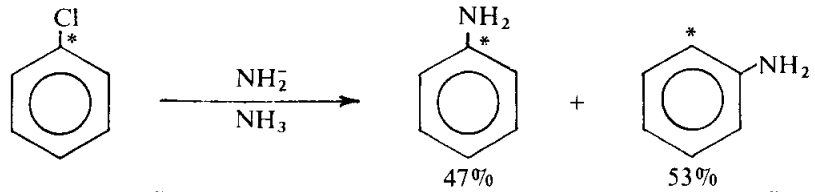
ขั้นแรก จะเกิดปฏิกิริยาการขจัดออก



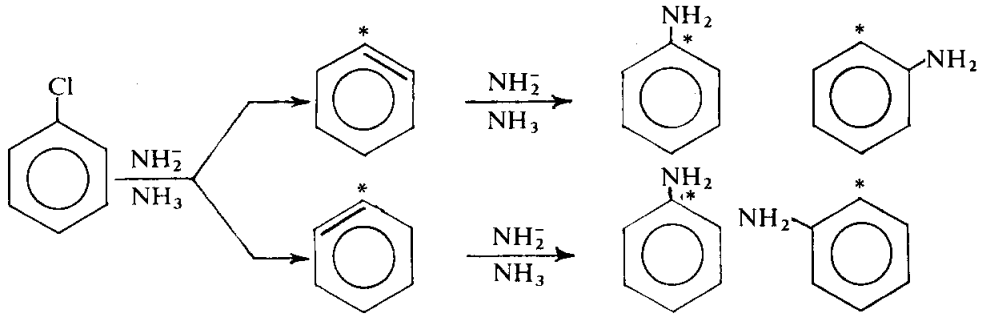
ขั้นต่อมา เบนไชน์ซึ่งเป็นอินเตอร์มีเดียตที่ว่องไวต่อปฏิกิริยามากจะทำปฏิกิริยากับเบสหรือตัวทำละลายต่อไป เป็นปฏิกิริยาเพิ่มเข้าที่พันธะไพของเบนไชน์โดยเกิดดังนี้



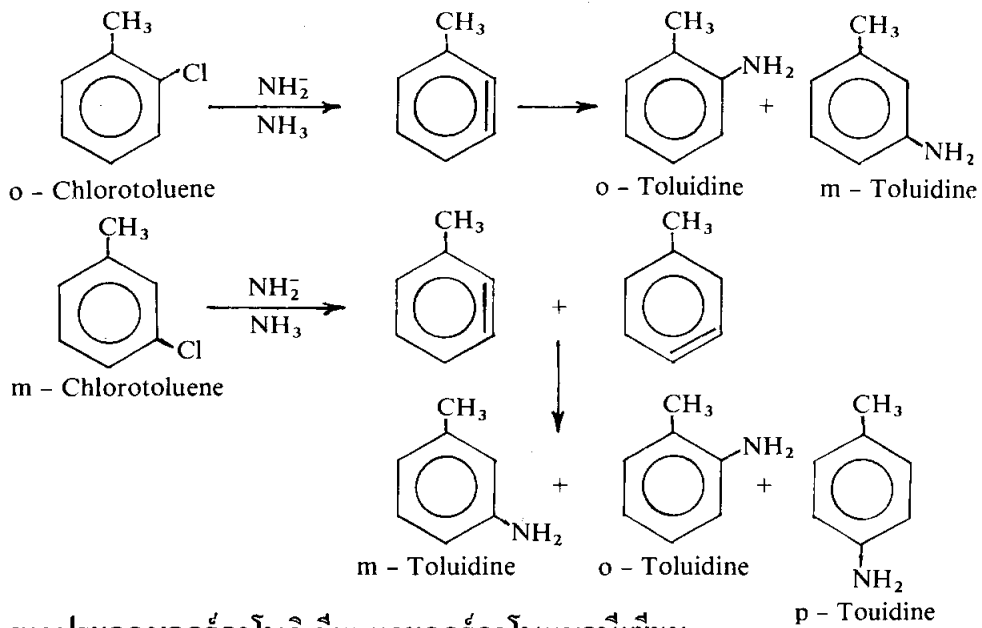
ถ้าทำเครื่องหมายไว้โดยให้คาร์บอนที่มีไฮโดรเจนอะตอมเกาะอยู่เป็น ^{14}C คือคาร์บอนที่มีเครื่องหมายดอกจัน



การที่เกิดเบนซีนขึ้นทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของผสมดังกล่าว เกิดได้ดังนี้

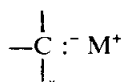


ตัวอย่าง



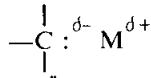
8.12 สารประกอบออร์กาโนลิเทียมและออร์กาโนแมกนีเซียม

สารประกอบอินทรีย์ที่มีพันธะคาร์บอน-โลหะเรียกว่าสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิก (organometallic compounds) พันธะคาร์บอน-โลหะมีลักษณะที่เป็นไอออนิกจนถึงโคเวเลนต์ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับว่าโลหะเป็นอะไร



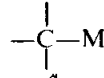
M คือ Na⁺, K⁺

ก่อนข้างไอออนิก



M คือ Mg, Li

กลาง ๆ ระหว่างไอออนิก
และโคเวเลนต์



M คือ Pb, Sn, Hg, Th


โคเวเลนต์

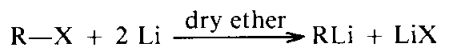
พันธะ C—M ยิ่งเป็นไอออนิกมากก็จะยิ่งว่องไวต่อปฏิกิริยามาก เช่นถ้าโลหะนั้นเป็นโซเดียมหรือโปแตสเซียมจะว่องไวมากซึ่งเมื่อถูกน้ำจะทำปฏิกิริยารุนแรงและลุกเป็นไฟเมื่อถูกกับอากาศ แต่ถ้าโลหะเป็นพวกตะกั่ว พรอท จะไม่ค่อยว่องไว สำหรับพวกลิเทียมหรือแมกนีเซียมนี้สำคัญที่สุดมักจะใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ สารทั้งสองนี้จะเสถียรในตัวทำละลายอีเธอร์แต่พันธะ C—M ก็ยังคงมีคุณสมบัติเป็นไอออนิกอยู่ ดังนั้นคาร์บอนอะตอมที่ต่อกับลิเทียมหรือแมกนีเซียมจะเป็นเบสที่แรงและเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่ดี

8.12.1 สารประกอบออร์กาโนลิเทียม มีสูตร R—Li หรือ Ar—Li

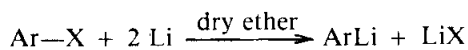


เตรียมได้จากปฏิกิริยาของอัลคิลเฮไลด์หรือเอริลเฮไลด์ทำปฏิกิริยากับโลหะลิเทียมในตัวทำละลายอีเธอร์ที่ปราศจากน้ำ

อีเธอร์ที่ใช้ส่วนใหญ่จะใช้ไดเอธิลอีเธอร์ (diethyl ether C₂H₅—O—C₂H₅) หรือใช้ tetrahydrofuran (THF) ซึ่งเป็นไซคลิกอีเธอร์มีสูตรเป็น  สมการทั่วไปเป็นดังนี้



Alkyl halide Alkyl lithium

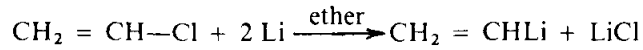


Aryl halide Aryl lithium

ลำดับความว่องไวของเฮไลด์จากมากไปหาน้อยเป็นดังนี้ RI > RBr > RCl

สำหรับพวกฟลูออไรด์ไม่ค่อยนิยมใช้

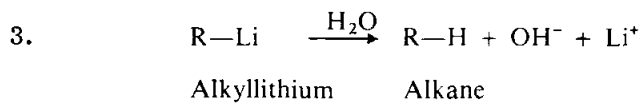
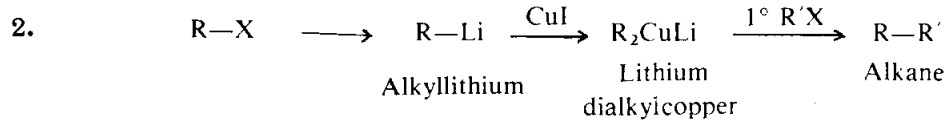
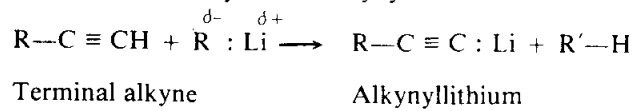
ไวน์ลคลอไรด์ก็สามารถเกิดเป็นไวน์ลลิเทียมได้



การที่ต้องใช้อีเทอร์ที่ปราศจากน้ำทั้งนี้เพราะเพื่อป้องกันมิให้อัลคิลลิเทียมหรือเอริลลิเทียมที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับน้ำ

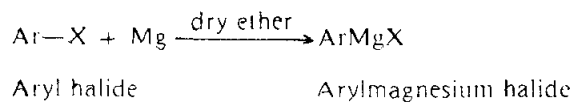
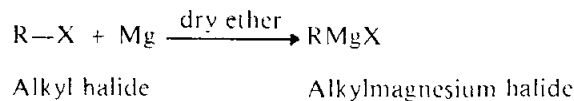
ประโยชน์ของสารประกอบออร์กาโนลิเทียมในการสังเคราะห์สารต่าง ๆ เช่น

1. ทำปฏิกิริยากับ Terminal alkynes ได้ alkynyllithium

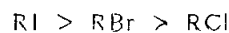


8.12.2 สารประกอบออร์กาโนแมกนีเซียม คือกรีนยาร์ดรีเอเจนต์ (Grignard reagent) นั้นเอง มีสูตร RMgX หรือ $\text{R} : \overset{\delta-}{\text{Mg}} \overset{\delta+}{\text{X}}$

เตรียมได้จากปฏิกิริยาของอัลคิลเฮไลด์หรือเอริลเฮไลด์ทำปฏิกิริยากับโลหะแมกนีเซียมในอีเทอร์ที่ปราศจากน้ำ



ลำดับความว่องไวของเฮไลด์เป็นดังนี้

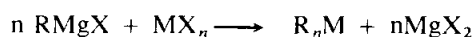


สำหรับพวกฟลูออไรด์นี้เตรียมได้ยาก ส่วนเอริลเฮไลด์นั้นเตรียมจากเอริลโบรไมด์หรือเอริลไอโอไดด์ได้ง่าย เอริลคลอไรด์เกิดช้า

กรีนยาร์ดีรีเอเจนต์เมื่อเตรียมขึ้นจะแยกออกยาก จึงมักจะให้ทำปฏิกิริยาต่อไปกับสารอื่นในตัวทำละลายอีเธอร์นั้น

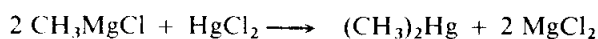
ปฏิกิริยาของกรีนยาร์ดีรีเอเจนต์ที่มีประโยชน์ในการสังเคราะห์สารต่าง ๆ ดังนี้

1. ใช้เตรียมสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกตัวอื่น ๆ เช่น

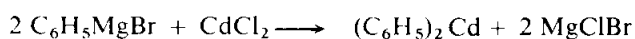


เมื่อ M มี electropositive น้อยกว่า Mg

ตัวอย่าง

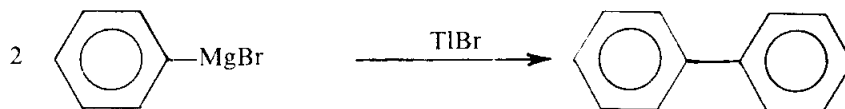


Dimethylmercury



Diphenylcadmium

2. เอริลกรีนยาร์ดีรีเอเจนต์ทำปฏิกิริยากับเฮลเลียมโบรไมด์จะเกิดปฏิกิริยา coupling

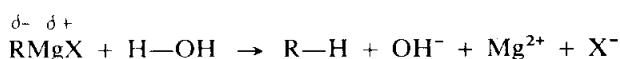


Phenylmagnesium

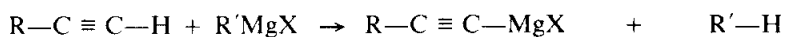
Biphenyl

bromide

3. ทำปฏิกิริยากับสารประกอบที่มีไฮโดรเจนที่มีความเป็นกรดมากกว่าไฮโดรเจนของไฮโดรคาร์บอน เช่น น้ำ แอลกอฮอล์



4. ทำปฏิกิริยากับ terminal alkyne ได้ alkynylmagnesium halide



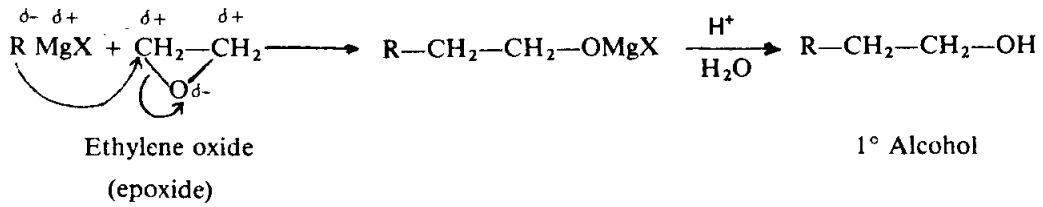
Terminal alkyne

Alkynylmagnesium halide

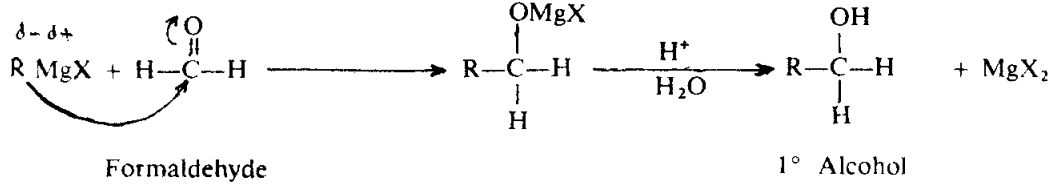
Alkane

5. ใช้เตรียมแอลกอฮอล์

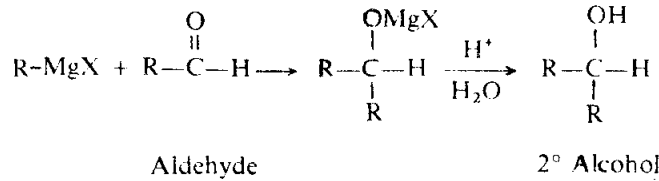
5.1 เตรียม 1° แอลกอฮอล์ที่มีจำนวนคาร์บอนเพิ่มขึ้นกว่าเดิม 2 ตัว



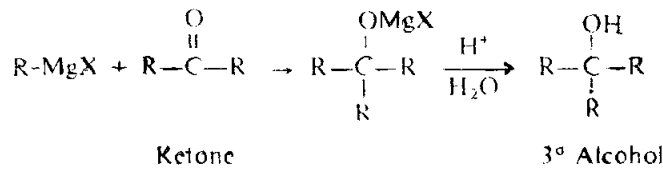
5.2 เตรียม 1° แอลกอฮอล์จากฟอร์มัลดีไฮด์ซึ่งเป็นสารประกอบคาร์บอนิล (carbonyl compounds)



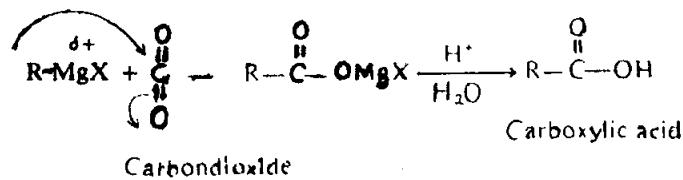
5.3 เตรียม 2° แอลกอฮอล์โดยทำปฏิกิริยากับอัลดีไฮด์ตัวอื่น ๆ ที่ไม่ใช่ฟอร์มัลดีไฮด์



5.4 เตรียม 3° แอลกอฮอล์โดยทำปฏิกิริยากับคีโตน



6. เตรียมกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acids)



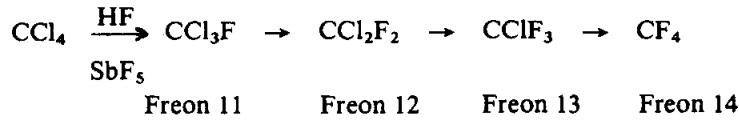
นอกจากนี้ยังมีปฏิกิริยาอื่น ๆ อีกซึ่งจะได้ศึกษาในเรื่องนั้น ๆ ต่อไป

8.13 ประโยชน์ของสารประกอบเฮไลด์

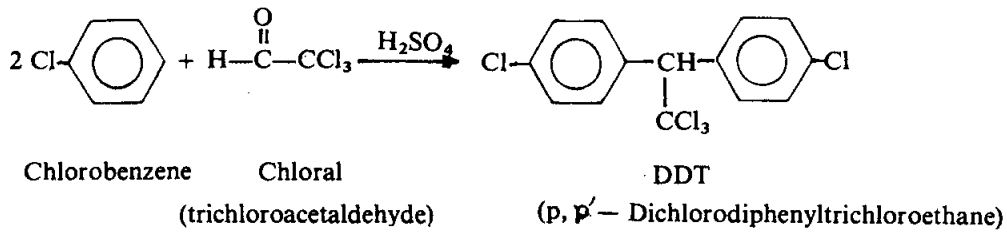
เฮไลด์ของสารประกอบอินทรีย์หลายชนิดที่ใช้ประโยชน์ได้มากดังนี้

1. ใช้เป็นตัวทำละลาย เช่น CHCl_3 , CCl_4 , CH_2Cl_2

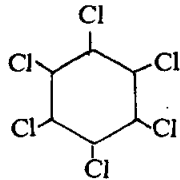
2. ฟรีออน (freons) เป็นชื่อของของผสมของฟลูออโรคโลโรมีเทน ใช้เป็นสารที่ให้ความเย็นในตู้เย็นแทนแอมโมเนียเหลว



3. ยาฆ่าแมลง (insecticides) เช่น DDT ซึ่งย่อมาจากชื่อว่า dichlorodiphenyltrichloroethane ซึ่งเตรียมได้จาก



ยาฆ่าแมลงอื่น ๆ เช่น



Lindane หรือ benzenehexachloride
เรียกชื่อว่า BHC

นอกจากนี้ยังมี Aldrin, Dieldrin ฯลฯ

4. ยาสลบ (anaesthetic) เช่น CHCl_3

5. พลาสติก เช่น polyvinyl chloride
 ฯลฯ

สรุปเนื้อหาสาระสำคัญ

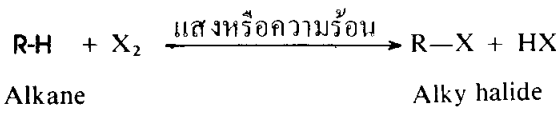
1. อัลคิลเฮไลด์มีสูตรทั่วไป $R-X$ X ได้แก่ Cl, Br, I(F)
 ถ้ามีเฮโลเจน 2 อะตอมเกาะอยู่ในโมเลกุลเรียกว่าอนุพันธ์ไดเฮโลเจน
 ถ้ามีเฮโลเจน 3 อะตอมเกาะอยู่ในโมเลกุลเรียกว่าอนุพันธ์ไตรเฮโลเจน
 ถ้ามีเฮโลเจนมากกว่า 3 อะตอมเกาะอยู่ในโมเลกุลเรียกอนุพันธ์โพลีเฮโลเจน
 อัลคิลเฮไลด์แบ่งตามชนิดของคาร์บอนที่มีเฮโลเจนเกาะอยู่เป็น 3 ชนิดคือ
 1° , 2° และ 3° อัลคิลเฮไลด์

Vicinal dihalide คือพวกที่มีเฮโลเจน 2 อะตอมเกาะอยู่ที่คาร์บอนอะตอมที่อยู่ติดกัน

Geminal dihalide คือพวกที่มีเฮโลเจน 2 อะตอมเกาะอยู่ที่คาร์บอนอะตอมเดียวกัน

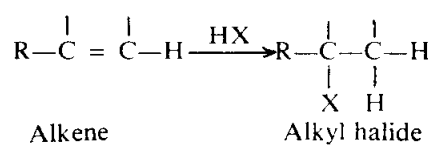
2. การเรียกชื่ออัลคิลเฮไลด์มี 2 ระบบ
 1. ระบบชื่อสามัญเรียกเป็น alkyl halide
 2. ระบบ IUPAC เรียกเป็น haloalkane โดยให้ตำแหน่งของเฮโลเจนเป็นตัวเลขน้อย ๆ และสำคัญกว่าตำแหน่งของโซ่แขนง
 นอกจากนี้การเรียกชื่ออนุพันธ์ไดเฮโลเจนและอนุพันธ์โพลีเฮโลเจนก็มีทั้งระบบสามัญและระบบ IUPAC ดูหัวข้อที่ 8.2

3. การเตรียมอัลคิลเฮไลด์
 1. เตรียมจากอัลเคนและอัลคิลเบนซีน โดยปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยเฮโลเจน



X_2 ได้แก่ Br_2 , Cl_2
 กลไกเกิดแบบฟรีแรดิคัล ดูหัวข้อที่ 4.9.1 ข้อที่ 3

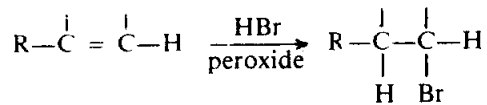
2. เตรียมจากอัลคีน
 - 2.1 โดยการเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลด์แก่อัลคีน



HX ได้แก่ HCl, HBr, HI

ปฏิกิริยาเป็น electrophilic - addition และเป็น Markovnikov addition กลไกเกิดผ่านคาร์โบแคทไอออน อาจจะมีปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เกิดขึ้น ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.1

2.2 โดยการเพิ่มไฮโดรเจนโบรไมด์แก่อัลคีน โดยมีเปอร์ออกไซด์อยู่ด้วย

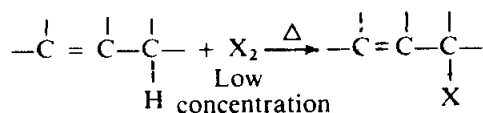


Alkene

Alkyl bromide

ปฏิกิริยาเป็น anti - Markovnikov addition กลไกเกิดผ่านฟรีเรดิคัล ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.4

2.3 โดยการแทนที่ไฮโดรเจนในอัลคีนได้อัลลิลเฮไลด์

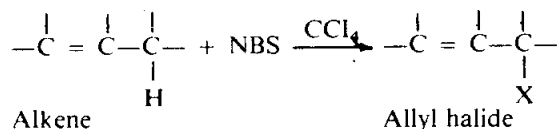


Alkene

Allyl halide

X₂ ได้แก่ Cl₂, Br₂

หรือใช้ N - Bromosuccinimide (NBS)

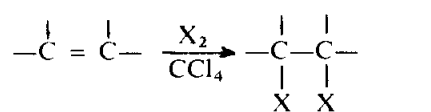


Alkene

Allyl halide

ปฏิกิริยาเกิดผ่านอัลลิลเรดิคัลซึ่งมีเสถียรภาพสูง ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 2

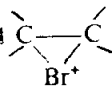
2.4 โดยการเพิ่มไฮโดรเจนแก่อัลคีนได้ vicinal dihalide



Alkene

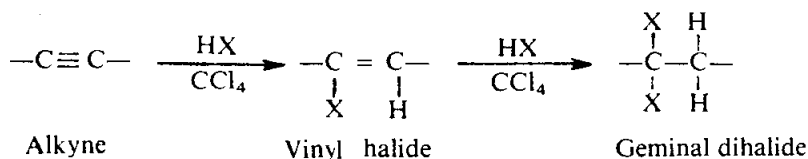
Vicinal dihalide

X₂ ได้แก่ Br₂, Cl₂

ปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มแบบไอออนิก เป็น anti - addition โดยกลไกเกิดผ่านเฮโลเนียมไอออนเช่นโบรโมเนียมไอออน  ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.6

3. เตรียมจากอัลไคน์

3.1 โดยการเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลด์เข้าไป 2 โมเลกุลได้ geminal dihalide

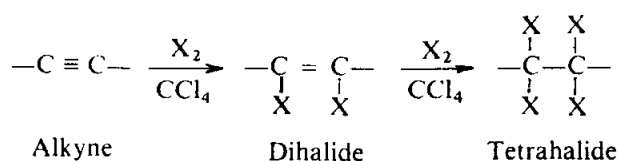


HX ได้แก่ HCl, HBr, HI

ปฏิกิริยาเป็น electrophilic - addition และเป็น Markovnikov addition

ไฮโดรเจนเฮไลด์ทั้ง 2 โมเลกุลอาจจะไม่เหมือนกันก็ได้

3.2 โดยการเพิ่มเฮโลเจนเข้าไป 2 โมเลกุล ได้เตตระเฮไลด์

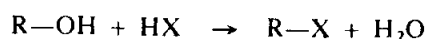


X₂ ได้แก่ Cl₂, Br₂

ดูหัวข้อที่ 6.5 ข้อที่ 3.2

4. เตรียมจากแอลกอฮอล์

4.1 แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเฮไลด์

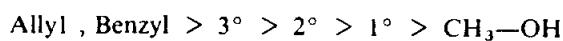


Alcohol

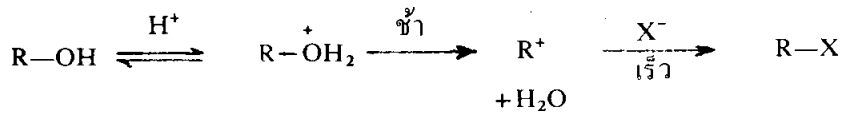
Alkyl halide

กลไกมี 2 แบบคือ แบบ S_N1 และ S_N2 ดูหัวข้อที่ 8.6 ข้อที่ 4.1

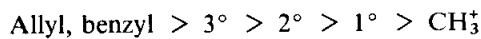
S_N1 เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง กลไกเกิดผ่านคาร์โบแคทไอออน ลำดับความว่องไวของแอลกอฮอล์ในปฏิกิริยาแบบ S_N1 เป็นดังนี้



ดังนั้น 2° และ 3° แอลกอฮอล์จึงเกิดแบบ S_N1 กลไกมีดังนี้

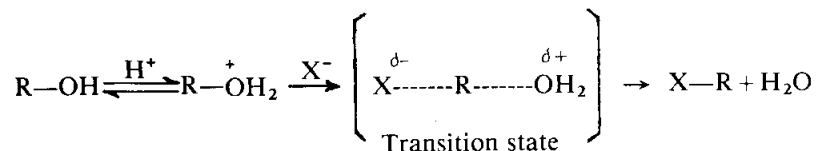


ลำดับเสถียรภาพของคาร์โบแคทไอออนมีดังนี้

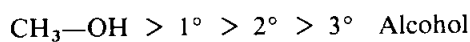


อาจจะมีปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เกิดขึ้นทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะสูตรโครงสร้างของโมเลกุล

S_N2 เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง ไม่มีอินเตอร์มีเดียแต่ก็มีสภาวะทรานสิชัน แอลกอฮอล์ที่เกิดแบบ S_N1 ได้ดีได้แก่ 1° แอลกอฮอล์ รวมทั้งเมธานอลด้วย กลไกเกิดดังนี้



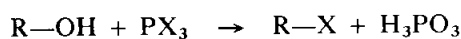
ลำดับความไวของแอลกอฮอล์ในปฏิกิริยาแบบ S_N2 เป็นดังนี้



ไม่มีปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เกิดขึ้น

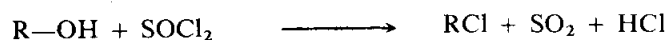
อัลคิลเฮไลด์ที่ได้มีคอนฟิเกชันกลับกับสารตั้งต้น

4.2 แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับฟอสฟอรัสเฮไลด์หรือไทโอนิลคลอไรด์ (thionyl chloride, $SOCl_2$)



Alcohol Alkyl halide

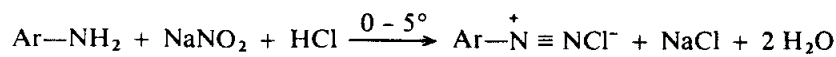
PX_3 ได้แก่ PBr_3, PCl_3 หรือใช้ $P + I_2$



Alcohol Thionyl chloride Alkyl halide

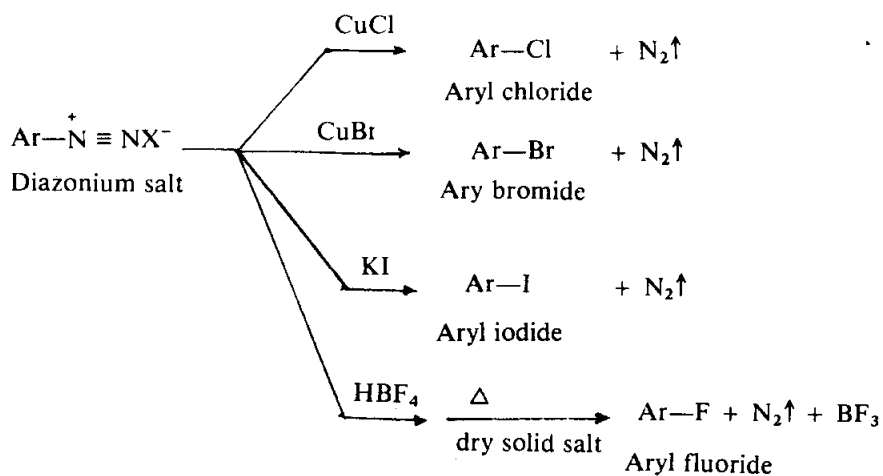
กลไกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไม่เหมือนปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์กับไฮโดรเจนเฮไลด์ ดูหัวข้อที่ 8.6 ข้อที่ 4.2

5. เตรียมจากปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเฮไลด์ วิธีนี้ใช้เตรียมอัลคิลไอโอไดด์ ดูหัวข้อที่ 8.6 ข้อที่ 5



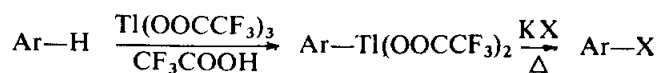
Aromatic amine หรือ H₂SO₄ Diazonium salt

เกลือไดอะโซเนียมอาจจะเขียนสูตรเป็น Ar-N₂X⁻ หรือ Ar-N⁺≡NX⁻ หมายถึงเกลือไดอะโซเนียมโดยทั่วไป



ดูหัวข้อที่ 8.10 ข้อที่ 2

3. เตรียมจากสารประกอบพวกเฮริลลิเทียม



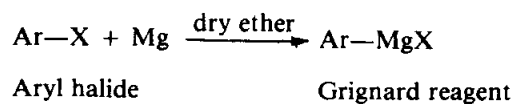
Aromatic compound Arylthallium trifluoroacetate Aryl halide

X ได้แก่ F, Br, I ดูหัวข้อที่ 8.10 ข้อที่ 3

7. ปฏิกริยาของเฮริลไฮไลด์

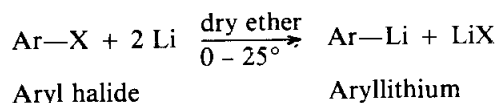
1. เกิดสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิก

1.1 เกิดกรีนยาร์ดรีเอเจนต์

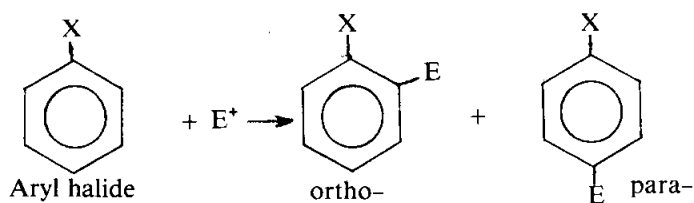


ถ้ามีหมู่อะตอมอื่นเกาะอยู่ที่วงเบนซีนด้วยจะมีข้อจำกัดในการเกิดกรีนยาร์ด-รีเอเจนต์ ดูหัวข้อที่ 8.11 ข้อที่ 1.1

1.2 เกิดเอริลลิเทียม

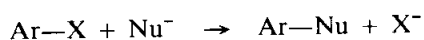


2. ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์



E^+ ได้แก่ $-\text{NO}_2$, $-\text{X}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{R}$

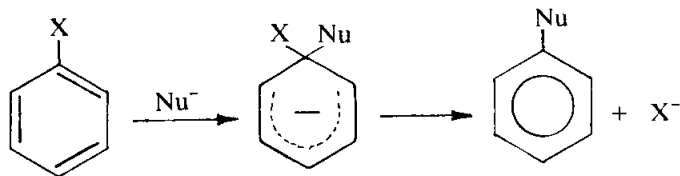
3. ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์



ปฏิกิริยามี 2 แบบ

3.1 Bimolecular displacement

กลไกเกิดดังนี้



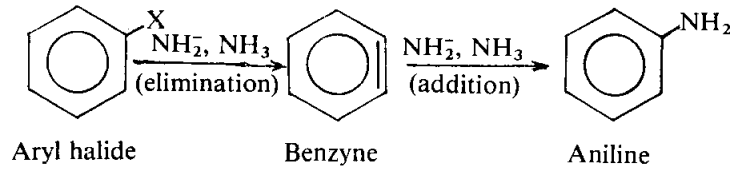
ดูหัวข้อที่ 8.11 ข้อที่ 3.1

ถ้ามีหมู่อะตอมที่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่ที่วงเบนซีนที่ตำแหน่ง ortho และ para กับเฮโลเจน จะทำให้เอริลไฮไลด์มีความไวต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์มากขึ้น แต่ถ้าเกาะที่ตำแหน่ง meta จะมีผลน้อยกว่า

แต่ถ้ามีหมู่อะตอมที่ให้อิเล็กตรอนเกาะอยู่จะทำให้วงเบนซีนของเอริลไฮไลด์มีความไวต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ลดลง

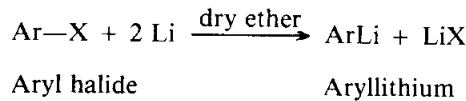
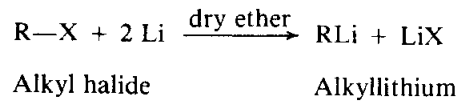
3.2 Elimination - addition

กรณีทีเอริลเฮไลด์ที่ไม่มีหมู่อะตอมใด ๆ เกาะอยู่หรือมีหมู่ที่ให้อิเล็กทรอนิกส์อน เกาะอยู่จะต้องใช้เบสแก่่มาก ๆ หรือใช้ภาวะที่แรง กลไกจะเกิดผ่านอินเตอร์มีเดียต ที่เรียกว่าเบนไซม์ (benzyne) ปฏิกริยาเกิดขึ้น 2 ขั้นตอนคือ ขั้นแรกเกิดปฏิกริยาการขจัด ออกได้เบนไซม์ และขั้นที่ 2 เกิดปฏิกริยาการเพิ่มเข้า



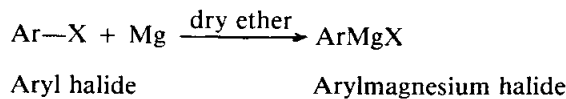
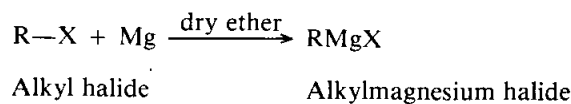
ดูกลไกในหัวข้อที่ 8.11 ข้อที่ 3.2

8. สารประกอบออร์กาโนลิเทียม RLi หรือ ArLi เตรียมได้จากปฏิกริยาของอัลคิลเฮไลด์ หรือเอริลเฮไลด์ทำปฏิกริยากับโลหะลิเทียมในตัวทำละลายอีเธอร์ที่ปราศจากน้ำ



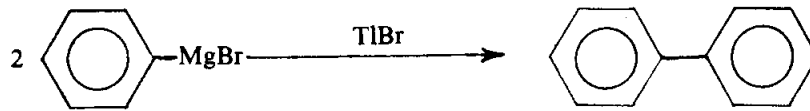
สารประกอบออร์กาโนลิเทียมมีประโยชน์ในการสังเคราะห์สารต่าง ๆ เช่น alkynyl lithium, อัลเคน ดูหัวข้อที่ 8.12.1

9. สารประกอบออร์กาโนแมกนีเซียมคือกรีนยาร์ด์รีเอเจนต์ RMgX หรือ ArMgX เตรียมได้จากปฏิกริยาของอัลคิลเฮไลด์หรือเอริลเฮไลด์ทำปฏิกริยากับแมกนีเซียมในอีเธอร์ที่ปราศจากน้ำ

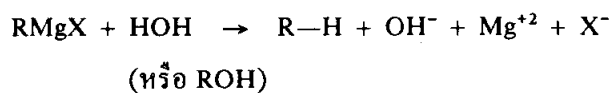


กรีนยาร์ดรีเอเจนต์มีประโยชน์ในการสังเคราะห์สารต่าง ๆ (ดูรายละเอียดข้อที่ 8.12.2) ดังนี้

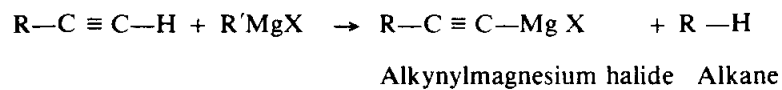
1. ใช้เตรียมสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกตัวอื่น ๆ
2. ใช้เตรียม biphenyl



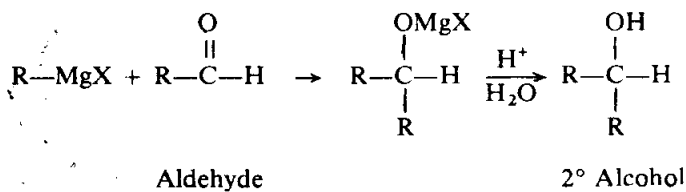
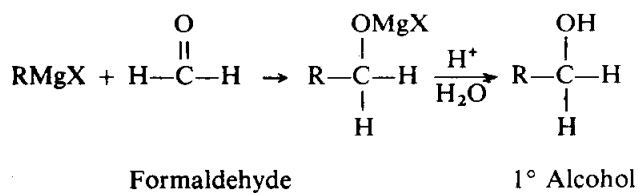
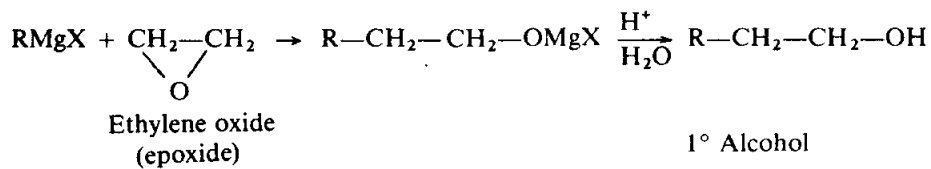
3. ใช้เตรียมอัลเคน

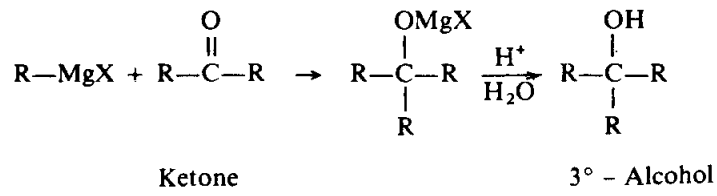


4. ทำปฏิกิริยากับ terminal alkyne

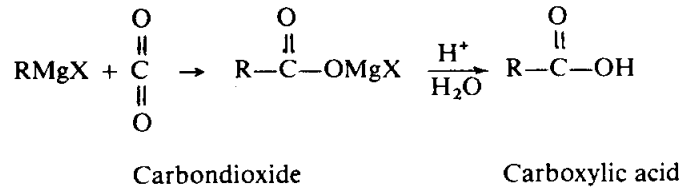


5. ใช้เตรียมแอลกอฮอล์ทั้ง 1°, 2° และ 3° แอลกอฮอล์





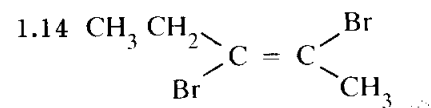
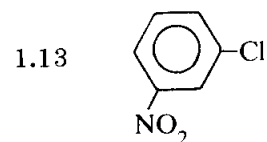
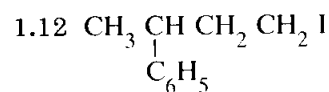
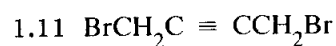
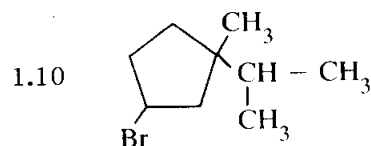
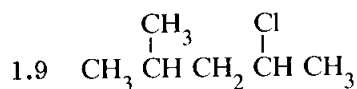
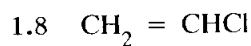
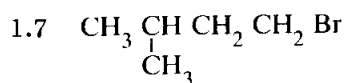
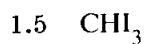
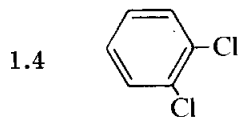
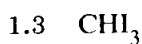
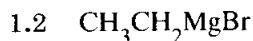
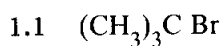
6. เตรียมกรดคาร์บอกซิลิก



10. ประโยชน์ของสารประกอบไฮไลต์ ดูหัวข้อที่ 8.13

แบบฝึกหัดทบทวนบทที่ 8

1. จงอ่านชื่อสารประกอบต่อไปนี้ตามระบบที่เหมาะสม



2. จงเขียนสูตรโครงสร้างของสารประกอบต่อไปนี้

2.1 1, 3, 5 - Tribromocyclohexane

2.2 o - Iodotoluene

2.3 1, 2 - Dibromobutane

2.4 3 - Chloropentane

2.5 DDT

2.6 1 - Chloro - 2 - methylpropane

2.7 3 - Chlorocyclopentene

2.8 p - Dichlorobenzene

2.9 Benzenediazonium chloride

2.10 Phenylmagnesium chloride

2.11 o - Chlorophenol

2.12 Vinyl bromide

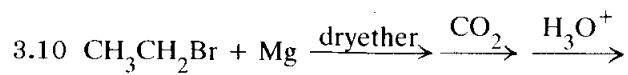
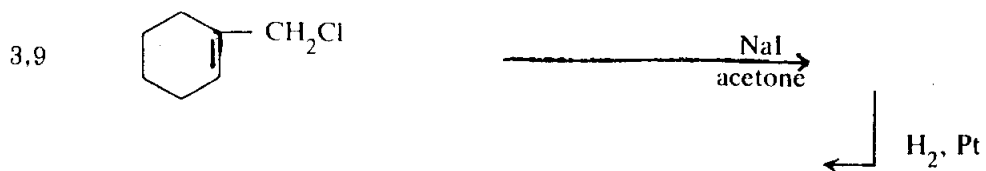
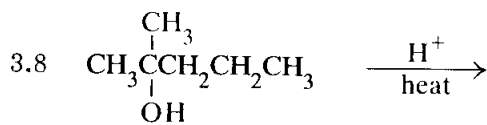
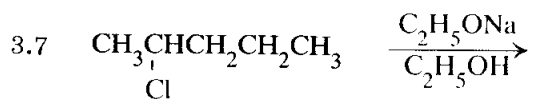
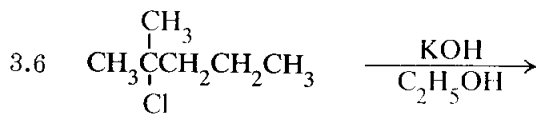
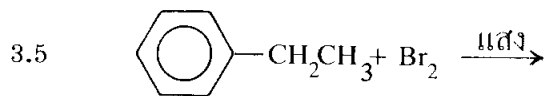
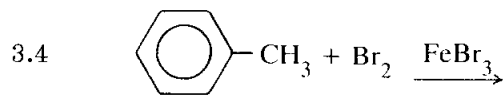
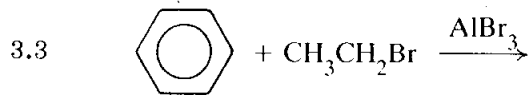
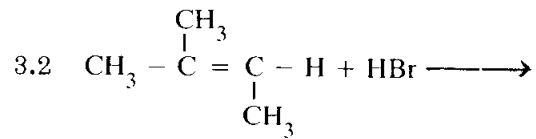
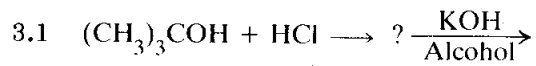
2.13 Allyl chloride

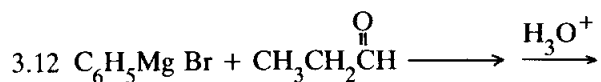
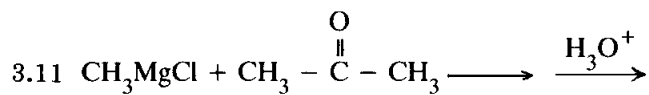
2.14 Benzyl chloride

2.15 Ethyl magnesium bromide

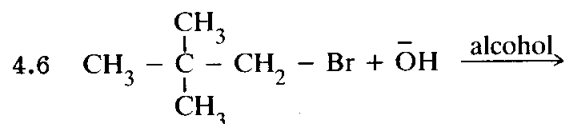
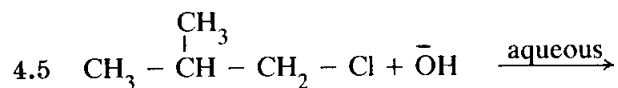
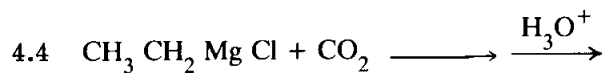
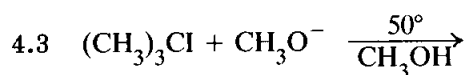
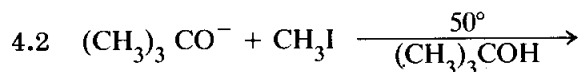
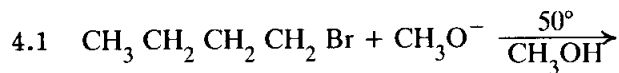
2.16 1 - Bromo - 1 - methylcyclohexane

3. จงเขียนปฏิกิริยาต่อไปนี้ให้สมบูรณ์

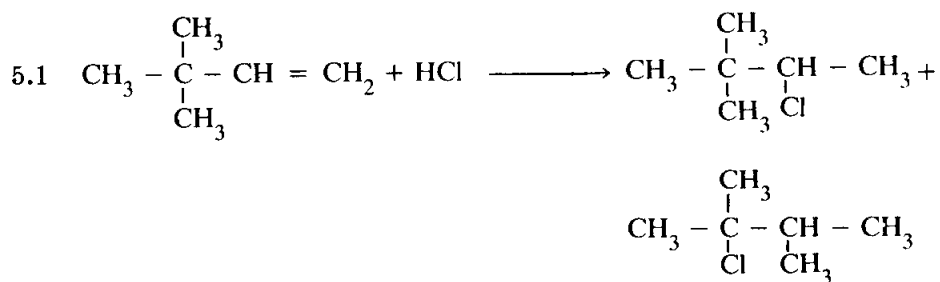


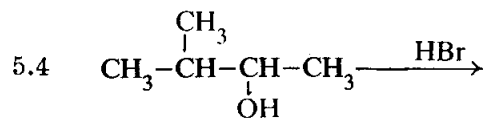
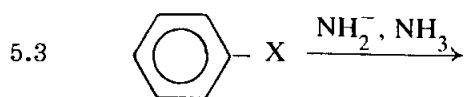
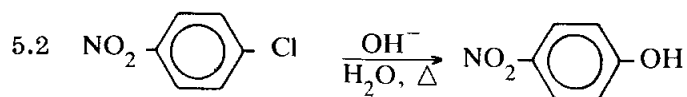


4. จงเขียนผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาต่อไปนี้ พร้อมทั้งแสดงกลไกของปฏิกิริยา



5. จงเขียนกลไกของปฏิกิริยาต่อไปนี้





6. จงเขียนผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา เมื่อ (1) bromoethane และ (2) 2-bromo-2-methylbutane ทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ต่อไปนี้ (ถ้าไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นให้เขียนว่าไม่เกิดปฏิกิริยา)

6.1 HCN/ether

6.2 KOH/alcohol

6.3 NaOCH₃/CH₃OH

6.4 NaC≡CH

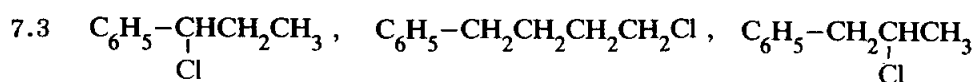
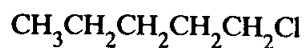
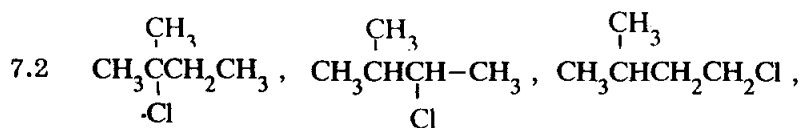
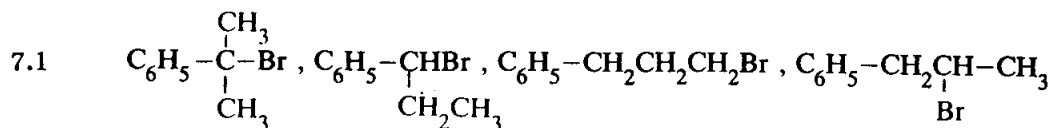
6.5 Mg/dry ether

6.6 C₆H₆, AlCl₃

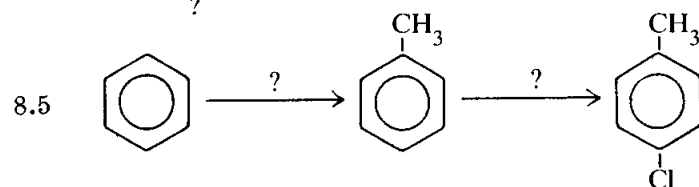
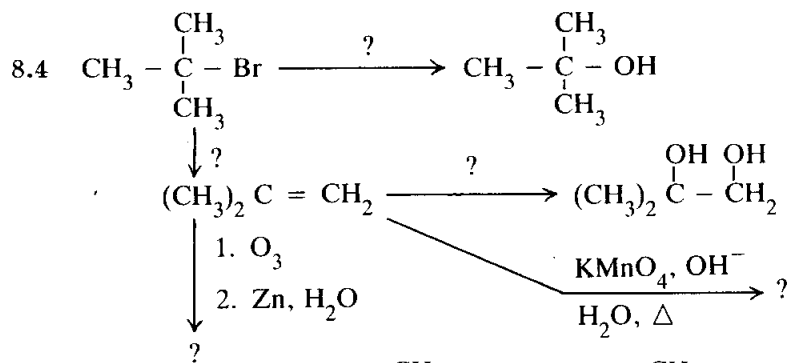
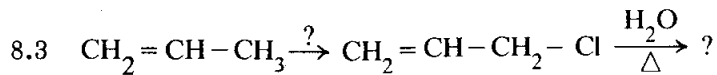
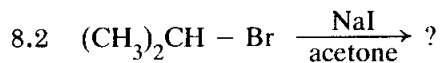
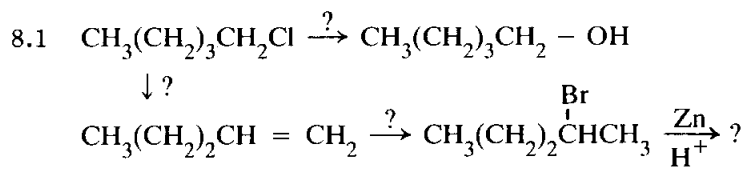
6.7 NaI in acetone

6.8 Br₂/Fe

7. จงเปรียบเทียบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดออกแบบ E1 และ E2 ของสารประกอบแต่ละกลุ่มต่อไปนี้



8. จงเติมปฏิกิริยานี้ให้สมบูรณ์ (สารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์หรือรีเอเจนต์)



9. จงอธิบายพร้อมทั้งยกตัวอย่าง

9.1 Diazonium salt

9.2 $\text{S}_{\text{N}}1$, $\text{S}_{\text{N}}2$

9.3 Nucleophilic aromatic substitution

9.4 Grignard reagent