

## บทที่ 5

### แอลกิลไฮල์ด และแอริลไฮල์ด

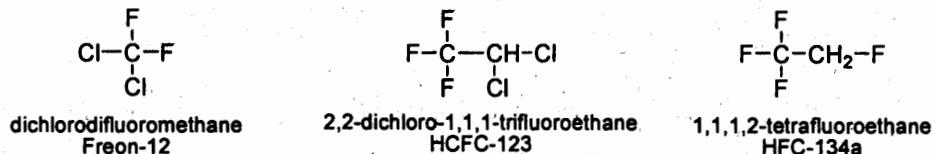
#### สารสำคัญ

การศึกษาเคมีของสารประกอบไฮโลเจน การเรียกชื่อ สมบัติทางกายภาพ การเดรียม สมบัติทางเคมีและปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง ด้วยอย่างสารประกอบในธรรมชาติ ในอุตสาหกรรม และสารทางการเกษตร

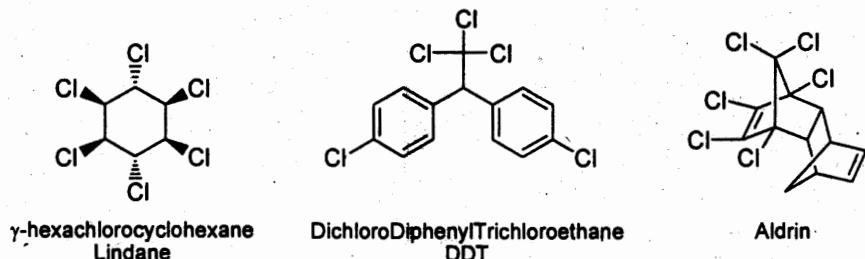
สารประกอบไฮโลเจนมีหมุนไฮโลเจนซึ่งเป็นอะตอนที่มีค่าสภาพไฟฟ้าลบสูงสร้างพันธะเดี่ยวกับคาร์บอน พันธะ C-X จึงเป็นพันธะชนิดมีข้าว แอลกิลไฮโลเจนที่มีไฮโลเจน 1 อะตอน แบ่งตามชนิดของคาร์บอนที่ไฮโลเจนสร้างพันธะด้วยเป็น ชนิดปฐมภูมิ ( $1^\circ$ ) ทุติยภูมิ ( $2^\circ$ ) และตติยภูมิ ( $3^\circ$ ) แอลกิลไฮโลเจนเป็นสารประกอบที่ถูกเปลี่ยนให้มีฟังก์ชันชนิดอื่นได้รวดเร็ว ปฏิกิริยาทั่วไปที่เกิดกับแอลกิลไฮโลเจนคือการแทนที่ด้วยนิวคลิโอไฟล์และปฏิกิริยาการขัด

สำหรับแอริลไฮโลเจนเป็นสารประกอบที่ไฮโลเจนสร้างพันธะโดยตรงกับวงแorroเมดิก หรือcarbonของวงเบนซินซึ่งใช้ออร์บิทัลชนิด  $sp^2$  แอริลไฮโลเจนอาจเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลิโอไฟล์ที่ไฮโลเจน ถ้ามีหมุนอะตอนชนิดดึงอิเล็กตรอนที่แรง เช่น หมู่ไนโตร แต่ถ้าไม่มีหมุนดึงอิเล็กตรอนที่แรงอยู่ด้วยต้องใช้นิวคลิโอไฟล์ที่แรงโดยกลไกปฏิกิริยาที่ต่างออกไป

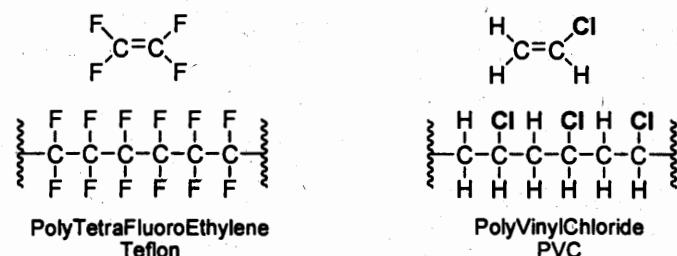
## จดจำสังเคราะห์การเรียนรู้



สารกำจัดแมลง เช่น DDT, lindane, chlordane



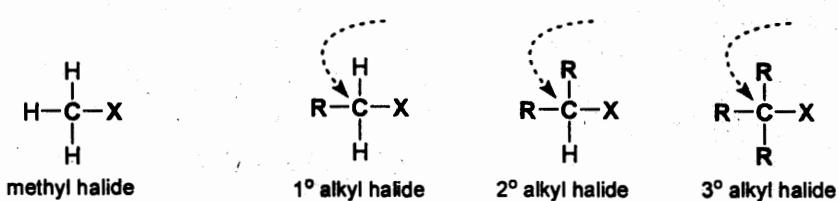
พอลิเมอร์ได้แก่ PTFE หรือเทฟลอน (Teflon) ซึ่งมาจาก tetrafluoroethylene และ PVC ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ของไวนิลคลอไรด์



นอกจากนี้สารประกอบและไฮดราตีฟิล์มสารอินทรีย์อื่นๆ ผ่านสารประกอบโลหะอินทรีย์ ซึ่งเป็นตัวกลางสำคัญในการสัมเคราะห์สารหลายประเภท

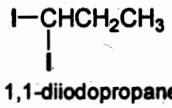
### 5.1 แอลกิลไฮยาลิด (Alkyl halides)

แอลกิลไฮยาลิด หมายถึงสารอินทรีย์ที่มีอะตอมของไฮโลเจนสร้างพันธะกับคาร์บอน ชนิด  $sp^3$  จัดเป็นแอลกิลไฮยาลิด มีสูตรทั่วไปเป็น  $RX$  เมื่อ  $X$  คือ ไฮโลเจน ได้แก่ F, Cl, Br หรือ I ซึ่งแบ่งเป็นชนิดปฐมภูมิ ( $1^\circ$ ) ทุติยภูมิ ( $2^\circ$ ) และตติยภูมิ ( $3^\circ$ ) ตามระดับการแทนที่ที่ carbons บนซึ่งสร้างพันธะกับไฮโลเจน

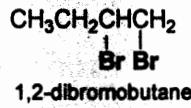


สารประกอนแซไฮเดทที่มีไฮโลเจน 2 อัตโนม ได้แก่ *geminal dihalides* ซึ่งมีไฮโลเจนสองอะตอมอยู่ที่คาร์บอนอะตอมเดียวกัน; *vicinal dihalide* แซโลเจนสองอะตอมอยู่ที่คาร์บอนอะตอมที่ติดกัน และ  $\alpha,\omega$ -dihalide แซโลเจนหั้งสองอยู่ที่ปลายโซ่อังเชิงหั้งสองด้าน

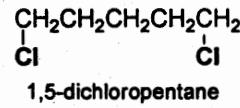
geminal dihalide



vicinal dihalide

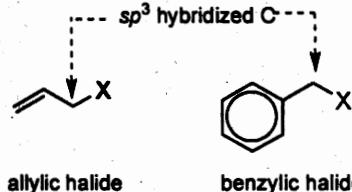
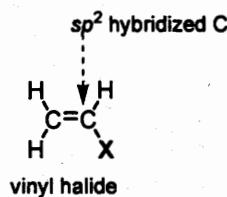


$\alpha,\omega$ -dihalide



มีสารประกอนแซไฮเดทที่สำคัญอีก 3 ชนิด ที่มีไฮโลเจนอยู่ใกล้พันธะไฟ แต่ไม่ใช่แอลกิลแซไฮเดท (*aryl halide*) ได้แก่

- ไวนิลแซไฮเดท (*vinylic halide*) หรือ *alkenyl halide* มีไฮโลเจนสร้างพันธะกับคาร์บอนของพันธะคู่
- เบนซิลแซไฮเดท (*benzylic halide*) แซโลเจนสร้างพันธะกับคาร์บอนชนิด  $sp^3$  ซึ่งอยู่ติดดิจวนเบนซีน
- แอลลิลแซไฮเดท (*allylic halide*) แซโลเจนสร้างพันธะกับคาร์บอนชนิด  $sp^3$  ซึ่งอยู่ติดกับคาร์บอนของพันธะคู่

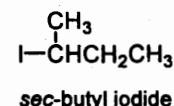
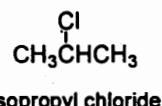
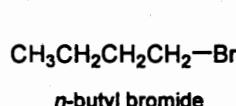
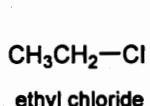


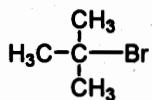
## 5.2 การเรียกชื่อ

ตามระบบ IUPAC อาจเรียกตามการแทนที่อะตอมไฮdroเจนของโครงสร้างหลัก (*substitutive nomenclature*) หรือเรียกชื่อตามประเภทสาร (*functional-class nomenclature*)

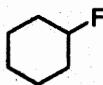
### 5.2.1 ชื่อสามัญ

เป็นการเรียกตามประเภทสาร เรียกเป็น *alkyl halide* ใช้กับโมเลกุลง่ายๆ โดยเรียกหน่วยแอลกิล และตามด้วย *fluoride*, *chloride*, *bromide* หรือ *iodide* แล้วแต่ชนิดของแซโลเจน





tert-butyl bromide



cyclohexyl fluoride

vinyl chloride  
(chloroethene)allyl bromide  
(3-bromopropene)

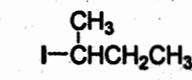
### 5.2.2 ชื่อตามระบบ (Substitutive nomenclature)

เรียกเป็น ไฮโลเจน (haloalkane) โครงสร้างหลักเป็นอะลีกนี อะตอมไฮโลเจนเป็นหมู่แทนที่ไฮdroเจนที่การบอนในโซ่หลักคล้ายกับหมู่แอลกิล และไม่ได้มีความสำคัญเหนือหมู่แอลกิลแต่อย่างใด โดยเรียกเป็นหมู่ กันoro, chloro, bromo หรือ iodo

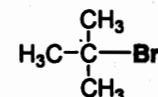
- เลือกโซ่หลักที่มีการบอนต่อ กันยาวที่สุด
- เริ่มกำหนดเลขตำแหน่งจากด้านที่ใกล้หมู่แทนที่มากที่สุด จะเป็นหมู่แอลกิล หรือ ไฮโลเจนก็ได้



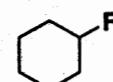
2-iodopropane



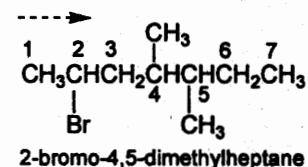
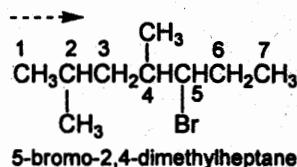
2-iodobutane



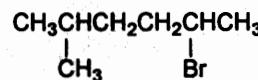
2-bromo-2-methylpropane



fluorocyclohexane

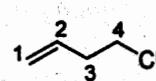


- ถ้าหมู่แอลกิลและไฮโลเจนได้เลขตำแหน่งเดียวกัน ให้กำหนดเรียงตามอักษร

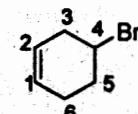


2-bromo-5-methylhexane   
ไม่ใช่ 2-methyl-5-bromohexane

- ถ้ามีพันธะคู่ในโซ่หลัก (เป็น haloalkenes) พันธะคู่สำคัญมากกว่าให้นับก่อน (เลขตำแหน่งของพันธะคู่น้อยกว่า)



4-chlorobut-1-ene



4-bromocyclohexene

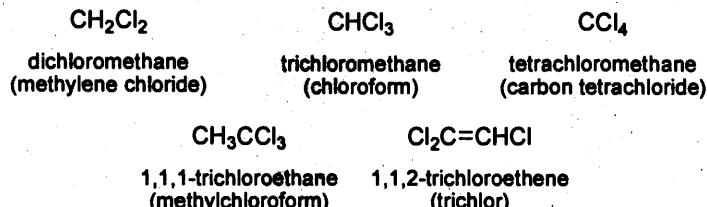
- เขียนชื่อ-ตำแหน่งของไฮโลเจนและโซ่กึ่งไว้หน้าชื่อโซ่หลัก ให้เรียงตามอักษร

### 5.2.3 พอลิไฮโลแอลเคน และการเรียกชื่อ

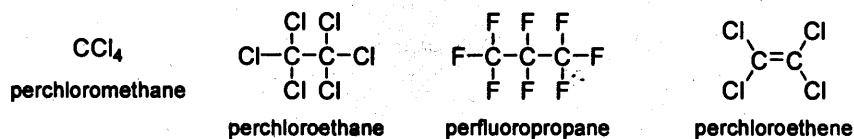
พอลิไฮโลแอลเคน (Polyhaloalkanes) หลายชนิดเป็นดัวทำละลายอินทรีย์สำคัญ โดยทั่วไปใช้ชื่อสามัญหรือชื่อเฉพาะ เช่น

$\text{CH}_2\text{X}_2$  เรียก methylene halide       $\text{CHX}_3$  เรียก haloform

$\text{CX}_4$  เรียก carbon tetrahalide



สารประกอบที่ไฮโดรเจนทุกอะตอมของไฮโดรคาร์บอนถูกแทนด้วยไฮโลเจน มีชื่อสามัญ เป็น perhaloalkane หรือ perhaloalkene เช่น



### 5.3 สมบัติทางภาพของไฮโลเจน

สารกลุ่มนี้ไม่เกิดพันธะไฮโดรเจน ค่าไดโพลโมเมนต์ของไฮโลเจนต่ำกว่าของประจุบวกส่วน ระยะระหว่างประจุทั้งสอง และสภาพการเกิดข้า (polarizability) ของคู่ อิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะของไฮโลเจน

ตารางที่ 5.1 เปรียบเทียบสภาพไฟฟ้าลบของไฮโลเจน ความยาวพันธะ C-X และไดโพลโมเมนต์ของ  $\text{CH}_3\text{-X}$

สูตรโครงสร้าง	สภาพไฟฟ้าลบ	ความยาวพันธะ (pm)	ไดโพลโมเมนต์ (D)
$\text{CH}_3\text{-F}$	4.0	139	1.55
$\text{CH}_3\text{-Cl}$	3.0	175	1.57
$\text{CH}_3\text{-Br}$	2.5	193	1.51
$\text{CH}_3\text{-I}$	2.5	214	1.62

### 5.3.1 สถานะ จุดหลอมเหลว จุดเดือด และผลของโครงสร้างที่มีต่อจุดเดือด

แอลกิลไฮด์ หรืออะโลแอลเคนที่น้ำหนักโมเลกุลไม่มากมีสถานะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้องไม่มีสี มีกลิ่นหอม ถ้าเป็น  $\text{CH}_3\text{X}$  จะมีเฉพาะเมทิลไออกไซด์ที่เป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยายการ เมื่อน้ำหนักโมเลกุลมากขึ้นเป็นของเหลว โดยทั่วไปจุดเดือดพอยู่ กับแอลเคนที่น้ำหนักโมเลกุลใกล้กัน หรือสูงกว่าแอลเคนที่มีการบอนเท่ากัน

$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{CH}_3\overset{\text{Br}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{H}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_3$
bromomethane	bromoethane	ethane
MW 95	MW 109	MW 30
bp. 3.7°C	bp. 38.4°C	bp. -89°C
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	hexane
1-fluoropentane		MW 86.2
MW 90.1		bp. 69°C
bp. 63°C		

จุดเดือดของสารประกอบที่มีฟลูออรินจะใกล้แอลเคนที่น้ำหนักโมเลกุลและโครงสร้างแบบเดียวกัน แต่สารประกอบฟลูอโรมีคาร์บอนซึ่งมีเฉพาะ F และ C มีจุดเดือดต่ำมากเมื่อเทียบกับไฮโดรคาร์บอนที่โครงสร้างคล้ายกัน หรือน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน ทั้งนี้ เพราะฟลูออรินมีสภาพการเกิดข้าวต่ำ ทำให้แรงระหว่างโมเลกุลต่ำ ตัวอย่างเช่น perfluoroethane ( $\text{C}_2\text{F}_6$ ) กับ decane ( $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ) ซึ่งน้ำหนักโมเลกุลใกล้กัน หรือ perfluoropentane ( $\text{C}_5\text{F}_{12}$ ) กับเพนเทน ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) ซึ่งมีการบอนเท่ากัน

$\begin{array}{c} \text{F} & \text{F} \\   &   \\ \text{F}-\text{C} & -\text{C}-\text{F} \\   &   \\ \text{F} & \text{F} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
perfluoroethane	decane
MW 138	MW 144
bp. -79°C	bp. 174°C
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
perfluoropentane	pentane
MW 288	MW 72
bp. 28-30 °C	bp. 36.1°C

### แรงระหว่างโมเลกุลในแอลกิลไฮด์

แรงระหว่างโมเลกุลของแอลกิลไฮด์ มี 2 ชนิด คือ แรงกดนดอน (London force หรือ dispersion force) และแรงระหว่างไดโพล

## 1. แรงคลอนดอน

โดยทั่วไปอะตอมที่มีคุณสมบัติทางเคมีต่างๆ เช่น ความต้านทานต่อการสกัดกร่อน ความต้านทานต่อการละลายในน้ำ และความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ล้วนเป็นตัวแปรที่สำคัญในการกำหนดค่าแรงคลอนดอนของสารต่างๆ สำหรับสารที่มีโครงสร้างคล้ายกัน เช่น ไนโตรเจน ออกซิเจน และฟลูอิเด แรงคลอนดอนจะลดลงเมื่อเพิ่มจำนวนอะตอมที่มีคุณสมบัติทางเคมีต่างๆ ในอะตอมนั้น เช่น ไนโตรเจนจะมีค่าแรงคลอนดอนต่ำกว่าออกซิเจนและฟลูอิเด

จุดเดือดเพิ่มขึ้นตามจำนวนอะตอมด้วย เช่น  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (-24 °C),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (39.8 °C),  $\text{CHCl}_3$  (61.2 °C) และโดยเฉพาะ  $\text{CCl}_4$  (76.7 °C) ซึ่งค่าได้มาเม้นต์เป็นศูนย์แต่จุดเดือดสูงสุดเนื่องจาก  $\text{CCl}_4$  เกิดแรงคลอนดอนได้ดี เพราะมี Cl 4 อะตอม และสภาพการเกิดขึ้นของ Cl ดีกว่า H

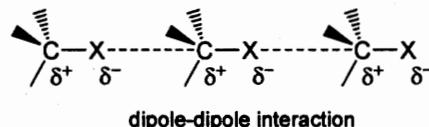
แต่สำหรับสารประกอบฟลูอิเดไม่เป็นตามนั้น เพราะ F มีสภาพการเกิดขึ้นยาก แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลจึงอ่อน เช่น  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$  (-35 °C),  $\text{CH}_3\text{CHF}_2$  (-25 °C),  $\text{CH}_3\text{CF}_3$  (-47 °C) และ  $\text{CF}_3\text{CF}_3$  (-75 °C)

แรงคลอนดอนขึ้นกับขนาดโมเลกุล โมเลกุลขนาดใหญ่และพื้นที่ผิวมากเกิดแรงดึงดูดระหว่างกันได้ดี จึงมีจุดเดือดสูง พื้นที่ผิวโมเลกุลและค่าได้มาเม้นต์ขึ้นกับชนิดของอะตอมด้วย เมื่อพิจารณาค่ามีแนวเดียวของลักษณะของอะตอม พื้นที่ผิวโมเลกุลของอะตอมฟลูอิเดจะสูงกว่าอะตอมของไฮโดรเจนและออกซิเจน แต่อะตอมฟลูอิเดมีแรงดึงดูดต่ำกว่าอะตอมของไฮโดรเจนและออกซิเจน ทำให้จุดเดือดสูงกว่า เช่น *n*-butane มีจุดเดือด 0 °C, ขณะที่ *n*-butyl fluoride 33 °C

อะตอมอะโลเจนอื่นๆ ขนาดใหญ่กว่า F ทำให้พื้นที่ผิวโมเลกุลเพิ่มขึ้น จุดเดือดจึงสูงด้วย นอกจากนี้สารที่มีไอโซเมอร์ชนิดโครงสร้าง ไอโซเมอร์ที่มีใช้กิ่งมีขานาดโมเลกุลเล็กกว่า พื้นที่ผิวของโมเลกุลน้อยกว่า แรงระหว่างโมเลกุลจึงอ่อนกว่าและมีจุดเดือดต่ำกว่า

## 2. แรงระหว่างไดโพล

เกิดจากสภาพข้าวในพันธะ C-X โดย X มีสภาพข้าวลบเล็กน้อย ( $\delta^-$ ) และ C มีสภาพข้าวบวกเล็กน้อย ( $\delta^+$ ) ซึ่งมีผลกับจุดหลอมเหลวเช่นกันด้วยแต่น้อยกว่า สำหรับส่วนที่เหลือของโมเลกุลเป็น C และ H จึงไม่มีพันธะไนโตรเจนระหว่างโมเลกุล



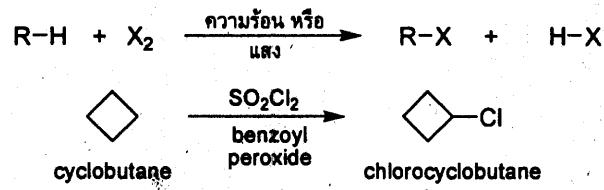
### 5.3.2 การละลายและความหนาแน่น

แอลกิลไฮยาลีดไม่ละลายน้ำ ละลายได้ดีในดั่วทำละลายอินทรีย์ ความหนาแน่นของ แอลกิลไฮยาลีดเกี่ยวข้องกับแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลและคล้ายจุดเดือด คือ แอลกิลฟลูออไรด์มี ความหนาแน่นน้อยที่สุด และแอลกิลไอโอดีดมากที่สุด และโดยทั่วไปแอลกิลไฮยาลีดมีความหนาแน่นมากกว่าแอลเคนที่น้ำหนักโมเลกุลพอๆ กัน แอลกิลฟลูออไรด์และคลอร์อิโอดีดที่มีไฮโลเจน อะตอมเดียวมีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำ แต่บอร์ไมด์และไอโอดีดมากกว่าน้ำ แต่ถ้ามีไฮโลเจน สองอะตอมขึ้นไป ทุกชนิดมีความหนาแน่นมากกว่าน้ำ

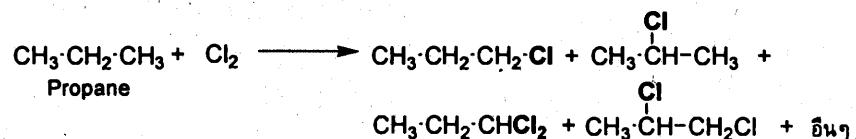
### 5.4 การเตรียมแอลกิลไฮยาลีด

#### 5.4.1 เตรียมจากแอลเคน

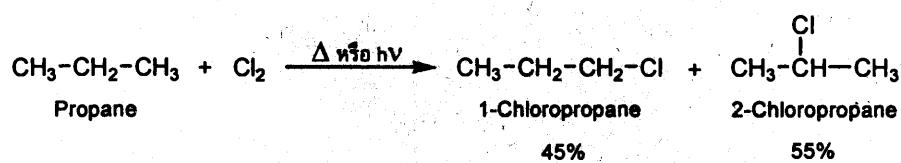
เป็นการแทนที่ H ในแอลเคน หรือหมู่แอลกิลของแอลกิลเบนเซน์ ด้วยไฮโลเจน ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) หรือด้วย  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$

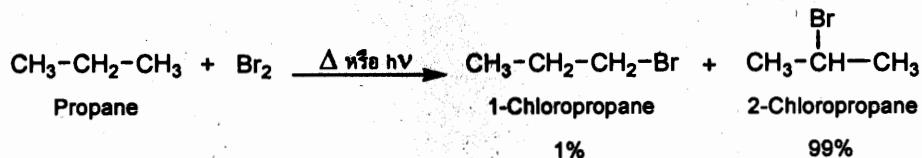


ปฏิกิริยาเกิดผ่านอนุមูลอิสระ แอลเคน เช่น  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  และไฮคลอโรเทน มีอะตอมของ H แบบเดียว ผลิตผลที่ได้จากการแทนที่ด้วยไฮโลเจน 1 แห่งจะมีชนิดเดียว ถ้ามี H หลายแบบจะได้ผลิตผลเป็นสารผสม และอาจเกิดการแทนที่มากกว่า 1 แห่ง ด้วย



การแทนที่ด้วย  $\text{Cl}_2$  เป็นแบบไม่เฉพาะเจาะจง แต่  $\text{Br}_2$  มีสมรรถนะในการเลือกดีกว่า ผลิตผลส่วนใหญ่ได้จากอินเดอร์มีเดียตที่มีเสถียรภาพมากที่สุด (เสถียรภาพของอนุมูลอิสระ เป็น  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{methyl}$ ) ทั้งนี้ผลิตผลที่ได้ขึ้นกับเสถียรภาพของอินเดอร์มีเดียด จำนวนของ H ที่เสนอเหมือนกัน และความไวในการทำปฏิกิริยาของ X ด้วย





เมื่อพิจารณาจำนวนของ H แต่ละชนิด และผลการทดลองจากปฏิกิริยาการแทนที่ ความ  
ว่องไวของ การแทนที่ด้วย Cl และ Br ที่ H ชนิดต่างๆ ในโมเลกุล จึงเปรียบเทียบได้ตามตาราง

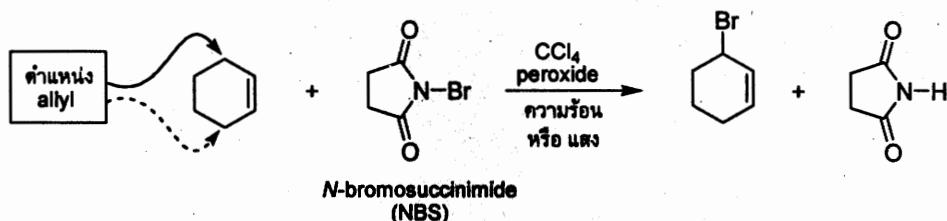
### 5.2

ตารางที่ 5.2 เปรียบเทียบอัตราสัมพัทธ์ของปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยคลอรีน และ  
ไบร์มีนที่ H ชนิดปฐมภูมิ, ทุติยภูมิ และตติยภูมิ

อัตราสัมพัทธ์ (Relative rate)	$\text{R}_3\text{C-H}$ (ตติยภูมิ)	$\text{R}_2\text{CH}_2$ (ทุติยภูมิ)	$\text{RCH}_3$ (ปฐมภูมิ)
การแทนที่ด้วย Cl	5.2	3.9	1
การแทนที่ด้วย Br	1640	52	1

### 5.4.2 เตรียมจากแอลคีนโดยการแทนที่ที่ตำแหน่งแอลลิล

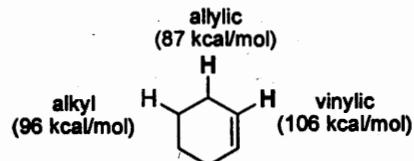
เป็นการแทนที่ไฮโดรเจนที่ติดกับคาร์บอนของพันธะคู่ของแอลคีน หรือตำแหน่งแอลลิล (allylic position) ปฏิกิริยาเกิดผ่านอนุมูลอิสระแอลลิลซึ่งมีเสถียรภาพสูง



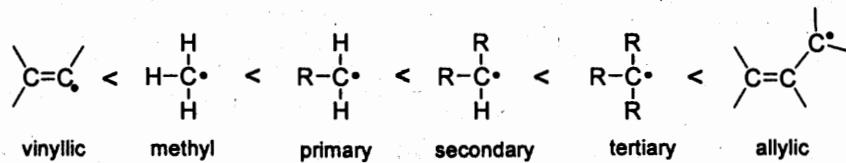
จากตัวอย่างนี้จะเห็นว่ามีพันธะ C-H 3 ประเภท ซึ่งมีความแข็งแรงต่างกัน คือ

- พันธะ C-H ที่ carbons ชนิดทุติยภูมิ (96 kcal/mol)
- พันธะ C-H ที่ carbons ตำแหน่งแอลลิล (57 kcal/mol)
- พันธะ C-H ที่ carbons ตำแหน่งไวนิล (106 kcal/mol)

อนุมูลอิสระแอลลิลเสถียรกว่าอนุมูลแอลคิลทั่วไปประมาณ 9 kcal/mol

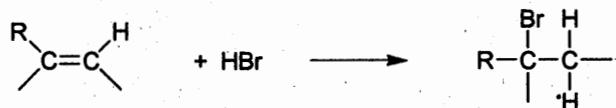


เมื่อจัดอนุมูลอิสระชนิดต่างๆ ไว้ด้วยกัน เสถียรภาพสัมพัทธ์ของอนุมูลอิสระเป็นดังนี้

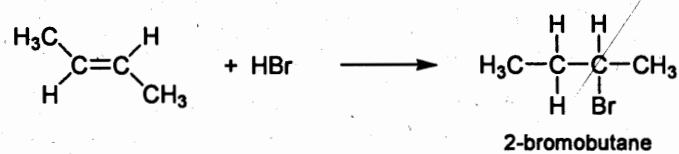


### 5.4.3 เตรียมจากแอลคีนด้วยปฏิกิริยาการเติม

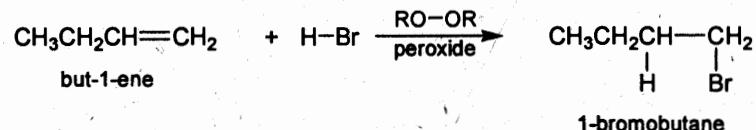
#### 5.4.3.1 ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนไนโตรเจน



- เป็นการเติม  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  และ  $\text{I}$ ) เข้าที่พันธะคู่
- ปฏิกิริยาเกิดผ่านการโนเบตต์ไอออน
- ได้ผลิตผลที่เป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิคอฟ
- การโนเบตต์ไอออนอาจจัดตัวใหม่ให้มีเสถียรภาพมากขึ้น โครงโซ่อาร์บอนของผลิตผลที่ได้จึงอาจไม่เหมือนแอลคีนเริ่มต้น

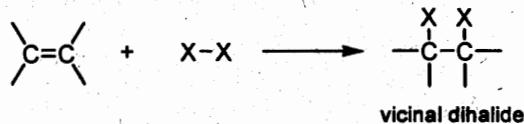


#### 5.4.3.2 ปฏิกิริยาการเติม $\text{HBr}$ ที่เกิดผ่านอนุมูลอิสระ



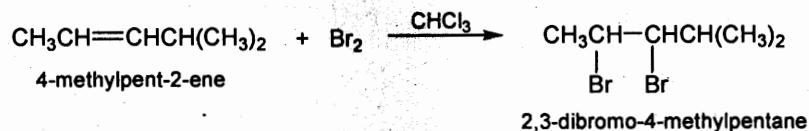
- ปฏิกิริยาเกิดผ่านอนุมูลอิสระ
- ผลิตผลที่ได้ไม่เป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิคอฟ

#### 5.4.3.3 ปฏิกิริยาการเติมไฮโลเจน



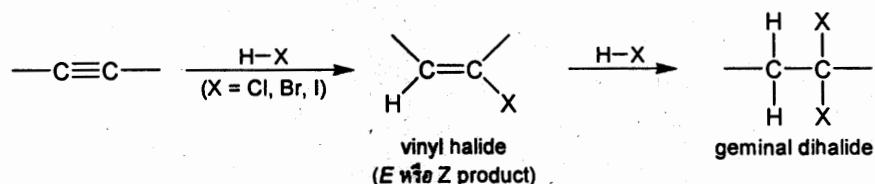
- ใช้  $\text{Cl}_2$  และ  $\text{Br}_2$  ในตัวทำละลาย เช่น  $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CHCl}_3$  และ  $\text{CCl}_4$

— ได้ vicinal dihalide

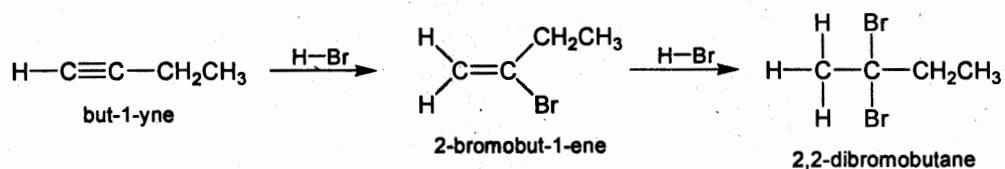


#### 5.4.4 เตรียมจากแอลไคน์ด้วยปฏิกิริยาการเติม

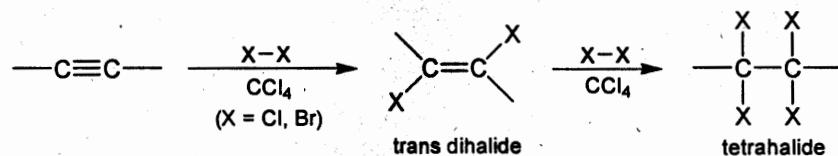
##### 5.4.4.1 ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนไฮดロเจล์



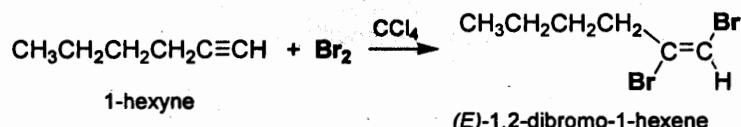
- เป็นการเติมไฮโดรเจนไฮดロเจล์ หรือ  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  หรือ  $\text{I}$ ) ปฏิกิริยาคล้ายแอลคีน
- ได้ geminal dihalide
- ผลปฏิกิริยาเป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิคوف

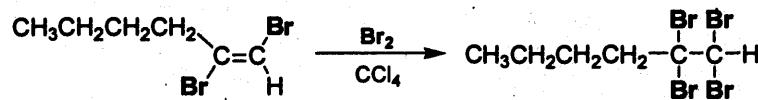


##### 5.4.4.2 ปฏิกิริยาการเติมและโคลเจน



- เป็นการเติมและโคลเจน ( $\text{Cl}_2$  หรือ  $\text{Br}_2$ ) ที่พันะสาม
- ขั้นแรกได้ vinyl dihalide เมื่อทำปฏิกิริยาต่อให้ tetrahalide

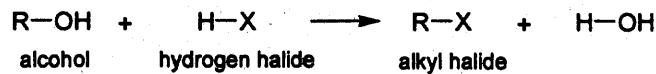




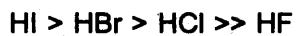
1,1,2,2-tetrabromohexane

### 5.4.5 เตรียมจากแอลกอฮอล์ โดยปฏิกิริยาการแทนที่

#### 5.4.5.1 ปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับไฮโดรเจนชาลิด



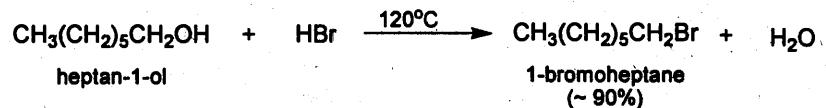
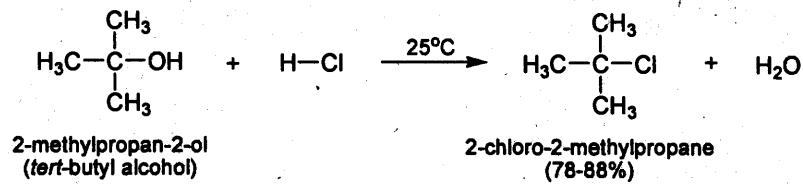
– ความว่องไวของไฮโดรเจนชาลิดเป็นไปตามสภาพกรด



ไม่เหมาะสมที่จะใช้เตรียมแอลกอฮอล์

– ความว่องไวของแอลกอฮอล์:  $\text{R}_3\text{C-OH} > \text{R}_2\text{CH-OH} > \text{RCH}_2\text{-OH}$

–  $3^\circ$  และกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับ HCl ได้เร็วที่สุดมากที่สุด และให้ปริมาณสูง ส่วนชนิด  $2^\circ$  และ  $1^\circ$  ทำปฏิกิริยาช้าลงมากให้ทำปฏิกิริยากับ HBr หรือ NaBr และกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ที่อ่อนหักมีสูง



– ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นการแทนที่  $-\text{OH}$  ด้วยนิวเคลียไฟล์  $\text{X}^-$  เกิดปฏิกิริยาได้ 2 แบบ คือ แบบ  $\text{S}_{\text{N}}1$  และ  $\text{S}_{\text{N}}2$

#### ปฏิกิริยาระหว่าง $3^\circ$ แอลกอฮอล์กับไฮโดรเจนชาลิด: ปฏิกิริยาแบบ $\text{S}_{\text{N}}1$

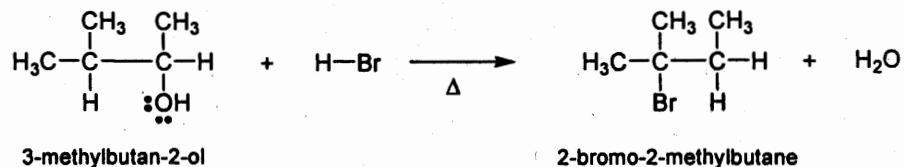
ปฏิกิริยาแบบ  $\text{S}_{\text{N}}1$  (Substitution-nucleophilic-unimolecular) เป็นการแทนที่ด้วยนิวเคลียไฟล์ มีลักษณะทั่วไป ดังนี้

- เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง อัตราปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารชนิดเดียว
- กลไกปฏิกิริยามากกว่า 1 ขั้น

- เกิดผ่านการใบแอดไอออกอนที่เสถียร
- การใบแอดไอออกอนอาจจัดตัวใหม่ให้เสถียรมากกว่าเดิมได้
- จากนั้นนิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาที่การใบแอดไอออกอน และให้ผลิตผล

โดยทั่วไปแอลกอฮอล์ดิยูมิเกิดปฏิกิริยาแบบ  $S_N1$  เพราะเกิด  $3^\circ$  การใบแอดไอออกอน ซึ่งมีเสถียรภาพสูง เชื่อว่าแอลกอฮอล์ทุกมิเกิดผ่าน  $2^\circ$  การใบแอดไอออกอน เช่นกัน

การใบแอดไอออกอนที่เกิดขึ้น อาจจัดตัวใหม่ให้มีเสถียรภาพสูงขึ้น ทำให้ได้แอลกิล ไฮโลร์ที่โครงโซ่อต่างจากเดิม เช่น ปฏิกิริยาระหว่าง 3-methylbutan-2-ol กับ HX ดังนี้



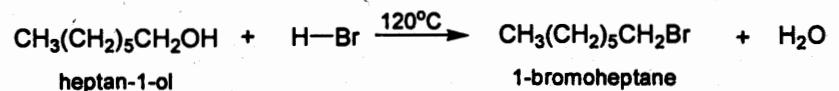
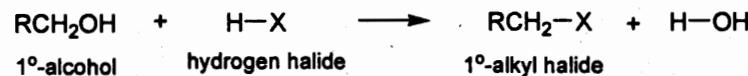
ปฏิกิริยาที่ให้การใบแอดไอออกอนที่เสถียรจะเกิดได้เร็ว ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา จึงเป็นไปตามชนิดของการใบแอดไอออกอนที่เกิดขึ้นจากแอลกอฮอล์แต่ละชนิด คือ



ปฏิกิริยาของเมทิลแอลกอฮอล์ และ  $1^\circ$  แอลกอฮอล์ กับไฮโดรเจนไฮโลร์:

ปฏิกิริยาแบบ  $S_N2$  (Substitution-nucleophilic-bimolecular)

เมทิลการใบแอดไอออกอน และ  $1^\circ$  การใบแอดไอออกอน เป็นอนเตอร์มีเดียตที่มีพลังงานสูง จึงเกิดยาก เมทิลแอลกอฮอล์ และแอลกอฮอล์ปฐมภูมิจึงทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไฮโลร์ซ้ำ ด้วยกลไกปฏิกิริยาที่ต่างออกไป

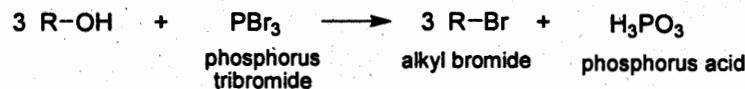
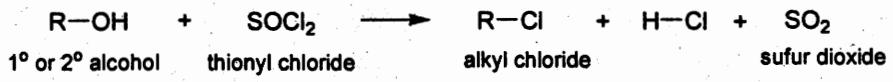


ปฏิกิริยาแบบ  $S_N2$  มีลักษณะทั่วไป ดังนี้

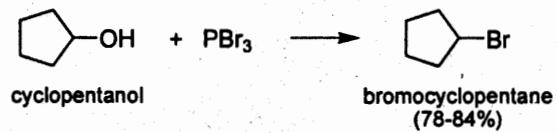
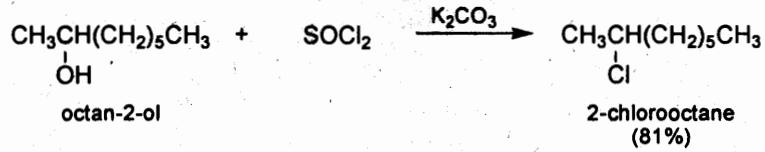
- เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง อัตราปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารสองชนิด
- กลไกปฏิกิริยามี 2 ขั้น
- $\text{Nu}^-$  เข้าทำปฏิกิริยาร่วมกับที่ leaving group หลุดออก

- ไม่เกิดอินเตอร์มีเดียต-ไม่จัดตัวใหม่
- มีการเปลี่ยนแปลงทางสเตอโริโอะเคมี

#### 5.4.5.2 การเตรียมแอลกิลแซลิดจากแอลกอฮอล์โดยวิธีอื่น



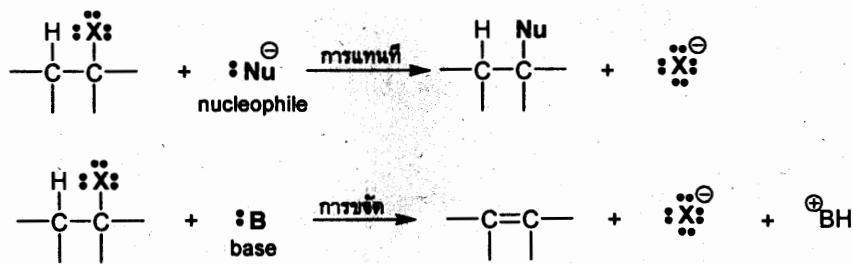
- รีเอเจนต์ได้แก่  $\text{SOCl}_2$  หรือ  $\text{PBr}_3$  หรือ  $\text{I}_2/\text{P}$
- เหมาะกับการเตรียม 1° หรือ 2° แอลกิลแซลิดจาก 1° หรือ 2° แอลกอฮอล์
- ไม่เกิดผ่านการใบแคดไออ่อน-ไม่จัดตัวใหม่
- ได้แอลกิลแซลิดที่มีโครงสร้างแบบเดิม เป็นการเปลี่ยนเฉพาะชนิดหมู่ฟังก์ชันเป็น X



#### 5.5 ปฏิกิริยาของแอลกิลแซลิด

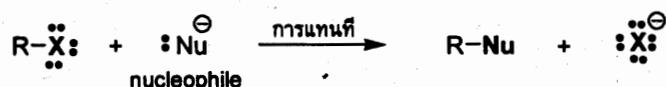
พันธะระหว่าง C-X เป็นพันธะมิข้า เกิดจากการเหลื่อมชั้นระหว่างออร์บิทัล  $sp^3$  ของ carbonyl และ p-ออร์บิทัลของแซลิดเจน พันธะ C-X จึงยาวขึ้นและแข็งแรงน้อยลงเมื่อน้ำหนักอะตอมของ X เพิ่มขึ้น (ตาราง 5.1)

แอลกิลแซลิดใช้เตรียมสารประเภทอื่นได้หลายชนิด ปฏิกิริยาเคมีสำคัญที่ของแอลกิลแซลิดคือ การแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ และการขัด แซลิดเจนเป็น leaving group ที่ดี ถ้ามีหมู่อะตอมเข้ามาแทน จะเป็นปฏิกิริยาแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ แต่ถ้ามีการเสียอะตอมอื่นตามแซลิดออกไประ (เช่น  $\text{H}^+$ ) ก็เป็นปฏิกิริยาการขัด ดังนั้นสำหรับแอลกิลแซลิดแล้วปฏิกิริยาการแทนที่และการขัดจึงมักไปด้วยกัน เนื่องจากนิวคลีโอไฟล์ส่วนใหญ่เป็นเบสด้วย การเกิดปฏิกิริยาแบบใดจึงขึ้นกับสมการของปฏิกิริยาและชนิดของแอลกิลแซลิด



### 5.5.1 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวเคลียไฟล์

เป็นปฏิกิริยาที่นิวเคลียไฟล์ เข้าแทนนิวเคลียไฟล์อีกชนิดหนึ่งที่คาร์บอนชนิด  $sp^3$  ใน การแทนที่ นิวเคลียไฟล์เป็นตัวให้อิเล็กตรอน และแอลกิลแอ๊ลเดอร์จะรับอิเล็กตรอน พันธะ C-X แตกหักให้และออกอ่อนชื่นเป็น leaving group ปฏิกิริยาเกิด 2 แบบ คือ  $S_N2$  และ  $S_N1$



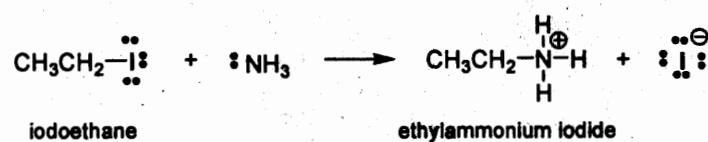
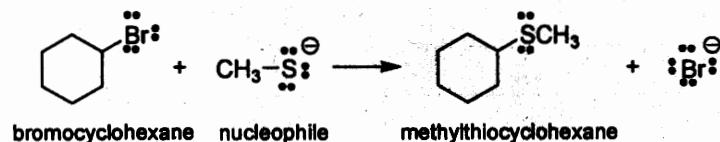
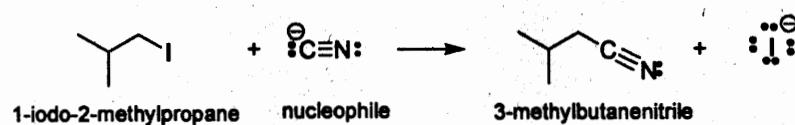
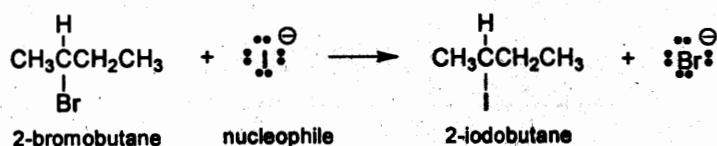
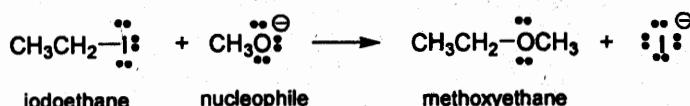
ตารางที่ 5.3 ตัวอย่างปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวเคลียไฟล์

$\text{R-X} + \text{Nucleophile}$	ผลิตผล	ประเภทสาร
$\text{R-X} + \text{I}^-$	$\text{R-I}$ หรือ $\text{R-F}$	Alkyl iodide
$\text{R-X} + \text{OH}^-$	$\text{R-OH}$	Alcohol
$\text{R-X} + \text{OR}'^-$	$\text{R-OR}'$	Ether
$\text{R-X} + \text{SH}^-$	$\text{R-SH}$	Thiol
$\text{R-X} + \text{SR}'^-$	$\text{R-SR}'$	Thioether
$\text{R-X} + \text{NH}_3^-$	$\text{R-NH}_2$	Amine
$\text{R-X} + \text{N}_3^-$	$\text{R-N}_3$	Azide
$\text{R-X} + \text{C}\equiv\text{C-R}'^-$	$\text{R-C}\equiv\text{C-R}'$	Alkyne
$\text{R-X} + \text{C}\equiv\text{N}^-$	$\text{R-C}\equiv\text{N}$	Nitrile
$\text{R-X} + \text{R}'\text{COO}^-$	$\text{R}'\text{COOR}$	Ester
$\text{R-X} + \text{H}^-$	$\text{R-H}$	Alkane
$\text{R-X} + :\text{P}(\text{Ph})_3^-$	$(\text{R-PPh}_3)^+ \text{X}^-$	Phosphonium salt

อัตราปฏิกิริยาขึ้นกับกันส่วนต่างๆ ดังนี้

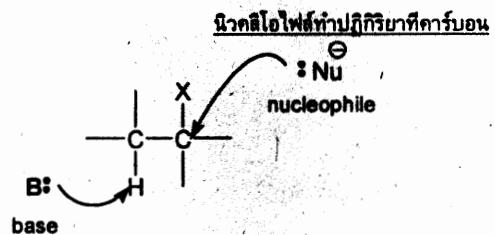
- R หรือ หมู่แอลกิล ซึ่งมีการบอนชันิด  $sp^3$  สร้างพันธะกับ X
- leaving group การแยกคือ X
- นิวคลีโอไฟล์ ( $:Nu^-$ ) มีคุณสมบัติอนโนดเดี่ยวหรือพันธะไฟ อาจมีหรือไม่มีประจุลบ ก็ได้ เช่นแทน X

ตัวอย่างปฏิกิริยา ขอให้สังเกตว่าในตัวอย่างไม่มีแอลกิลแซลิดติดอยู่



### 5.5.1.1 นิวคลีโอไฟล์

นิวคลีโอไฟล์และเบส มีลักษณะคล้ายกัน คือมีอิเล็กตรอนคู่หรือพันธะไฟที่ใช้ทำปฏิกิริยา แต่ต่างกันที่นัยของ การเข้าทำปฏิกิริยา เป็นสารตัวยนิยามเบสของเบรินสเตด-ลาร์วี เป็นตัวรับและทำปฏิกิริยากับอิเล็กโตรไฟล์ หรืออะตอนที่ขาดอิเล็กตรอน-ปากติเป็นการบ่อน นิวคลีโอไฟล์จะเป็นแบบสั้นๆ



เมต้าทำปฏิกิริยาที่ไปรดอน

นิวเคลียไฟล์ เป็นแบบสกิวอิส ที่เป็นกลางหรือมีประจุลบ แบบแรกเป็นนิวเคลียไฟล์ที่แรง และนิวเคลียไฟล์อิสจะจะทำปฏิกิริยาเร็ว

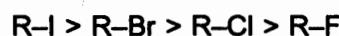
ตารางที่ 5.4 เปรียบเทียบสภาพนิวเคลียไฟล์บางชนิด

ประสึกวิภาค	นิวเคลียไฟล์
ดี	$\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ $\text{CH}_3\text{S}^-$ , $\text{RS}^-$ $\text{HO}^-$ , $\text{CH}_3\text{O}^-$ , $\text{RO}^-$ $\text{C}\equiv\text{N}$ , $\text{N}_3^-$
ปานกลาง	$\text{Cl}^-$ , $\text{F}^-$ $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{RCOO}^-$ $\text{CH}_3\text{SH}$ , $\text{RSH}$ , $\text{R}_2\text{S}$ $\text{NH}_3$ , $\text{RNH}_2$ , $\text{R}_2\text{NH}$ , $\text{R}_3\text{N}$
ไม่ดี	$\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{OH}$ , $\text{ROH}$ $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{RCOOH}$

#### 5.5.1.2 Leaving group

Leaving group เป็นอะดอมหรือหมู่อะดอมที่ถูกแทนที่ อาจเป็นแอนิโอดอนหรือโมเลกุล เป็นกลาง leaving group ที่จะหลุดง่าย รับคู่อิเล็กตรอนได้ดี และเป็นแบบส่อ่อน หรือคุณสมบัติของ กรดแก่ เช่น  $\text{H}_2\text{O}$  เป็น leaving group ที่ดีกว่า  $\text{OH}$  เพราะ  $\text{H}_2\text{O}$  เป็นเบสที่อ่อนกว่า

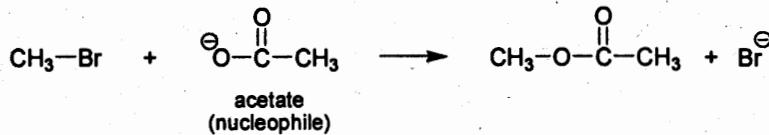
สำหรับแอลกิลไฮเดรต แอลกิลฟลูออไรด์ ปฎิกริยาน้อยที่สุด และแอลกิโลไฮಡร์ว่องไว คือปฏิกิริยามากที่สุด



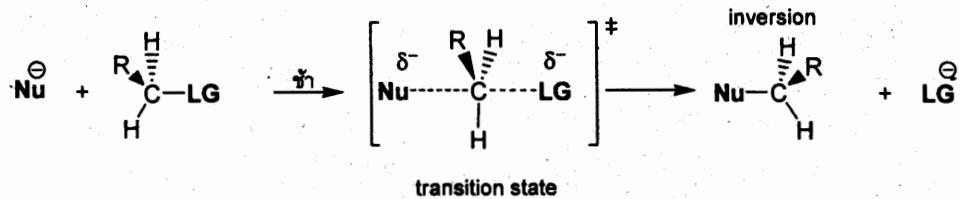
#### 5.5.1.3 ปฏิกิริยาการแทนที่แบบ $\text{S}_{\text{N}}2$ (หัวข้อ 5.4.5.1)

##### ลักษณะทั่วไป

### 1) ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเดียว



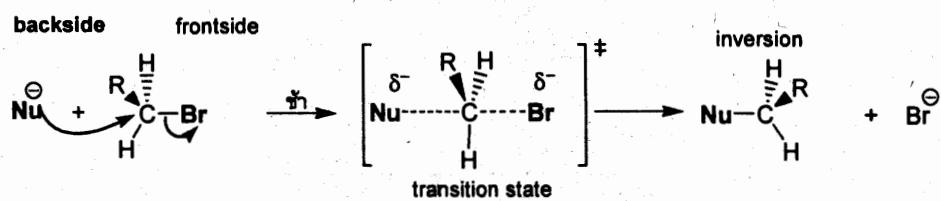
### 2) Leaving group $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ (เบสอ่อนที่สุดเป็น leaving group ดีที่สุด)



### 3) เกิดได้ดีในดัวทำละลายเอไพรติกมีข้าว

สเตอโริโเคมีของปฏิกิริยา  $\text{S}_{\text{N}}2$

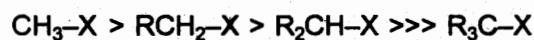
นิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาด้านหลัง (backside attack) ตรงข้ามพันธะของ leaving group ทั้งนิวคลีโอไฟล์และ leaving group ห้ามมุม  $180^\circ$  การจัดอะตอมในที่ว่างของผลิตผลที่ได้กลับกับสารตั้งต้น (inversion of configuration)



ผลของความแอดดิโนสารตั้งต้น (Steric effects of the substrate)

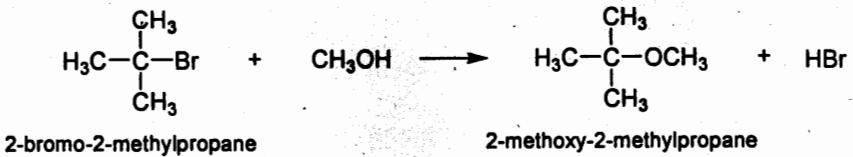
หมู่อะตอมขนาดใหญ่บดบังการเข้าทำปฏิกิริยาของนิวคลีโอไฟล์ที่การบอนชีนมี leaving group เมื่อหมู่ R เพิ่มขึ้นทำให้อัตราปฏิกิริยาแบบ  $\text{S}_{\text{N}}2$  ลดลง

เมทิลแซลิด และ  $1^\circ$  ออคติลแซลิดเกิดปฏิกิริยาแบบ  $\text{S}_{\text{N}}2$  ง่าย และคลีแซลิดทุกชนิดเกิดช้า ส่วน ออคติลแซลิดที่มีขนาดใหญ่ไม่เกิดแบบ  $\text{S}_{\text{N}}2$  ความแอดดิโนของหมู่ R ทำให้นิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาทางด้านหลังยากขึ้น อัตราปฏิกิริยาแบบ  $\text{S}_{\text{N}}2$  จึงช้าลง



#### 5.5.1.4 ปฏิกิริยาการแทนที่แบบ $\text{S}_{\text{N}}1$

ปฏิกิริยาการแทนที่ออคติลแซลิดแบบ  $\text{S}_{\text{N}}1$  ลักษณะทั่วไปคล้ายหัวข้อ 5.4.5.1

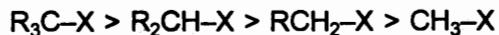


- เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง อัตราปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารชนิดเดียว
  - ปฏิกิริยาเกิด 2 ขั้น
  - ขั้นแรก leaving group หลุดออก ให้การใบแอดไอออกอน ซึ่งอาจจัดตัวใหม่ได้
  - Leaving group:  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$   
ความว่องไวของแอลกิลไฮโลริด  $\text{R-I} > \text{R-Br} > \text{R-Cl} > \text{R-F}$
  - นิวเคลโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาที่การใบแอดไอออกอน และให้ผลิตผล
- ผลจากโครงสร้างของสารตั้งต้น

ปฏิกิริยาแบบ  $\text{S}_{\text{N}}1$  ขึ้นกับเสถียรภาพของสารใบแอดไอออกอน ปฏิกิริยาที่ให้การใบแอดไอออกอนที่เสถียรจะเกิดได้เร็ว



เมื่อเปรียบเทียบเฉพาะ  $1^\circ$ ,  $2^\circ$  และ  $3^\circ$  แอลกิลไฮโลริด ความว่องไวปฏิกิริยาจะตรงข้าม กับปฏิกิริยาแบบ  $\text{S}_{\text{N}}2$  กล่าวคือ

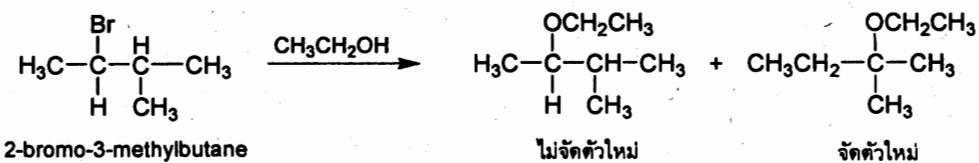


ผลของตัวทำละลาย

ตัวทำละลายมีข้าว โดยเฉพาะตัวทำละลายโพร์ติกมีข้าวช่วยให้ห้องการใบแอดไอออกอน และ leaving group เสถียร จะเร่งความวิงปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาที่มีการจัดตัวใหม่

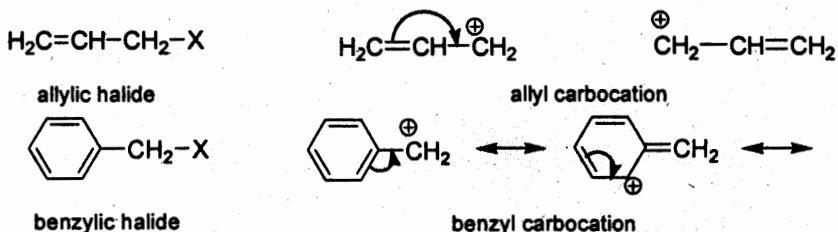
การใบแอดไอออกอนในปฏิกิริยา  $\text{S}_{\text{N}}1$  อาจจัดตัวใหม่ให้การใบแอดไอออกอนที่เสถียรมากขึ้น เช่น



ผลิตผลทั้งสองชนิดมาจากปฏิกิริยาโดยแอดไออ่อนเดียวกัน แบบแรกนิวคลีโอไฟล์สเข้าทำปฏิกิริยาก่อนการจัดตัวใหม่ แบบที่สองมาจากปฏิกิริยาโดยแอดไออ่อนที่จัดตัวใหม่แล้ว

### ปฏิกิริยาของ allylic halide และ benzylic halide

แอลกิลแซไอล์ด และเบนซิลแซไอล์ด เกิดการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์สได้ดีทั้งแบบ  $S_N2$  และ  $S_N1$  เนื่องจากบริเวณที่เกิดปฏิกิริยามีความแออัดไม่มากจึงเกิดปฏิกิริยา  $S_N2$  ไดเร็ว และทั้งคู่ให้การโดยแอดไออ่อนที่เสถียรถ้าเป็นปฏิกิริยาแบบ  $S_N1$

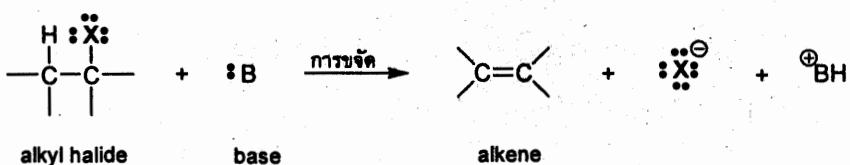


สำหรับแอลกิลแซไอล์ด ไวนิลแซไอล์ด และ alkynyl halide ซึ่งแซโลเจนสร้างพันธะกับคาร์บอนชนิด  $sp^2$  และ  $sp$  ไม่เกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์สทั้ง  $S_N2$  และ  $S_N1$

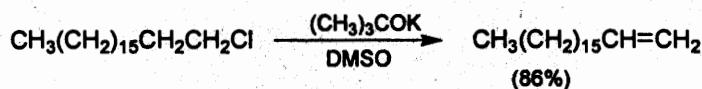
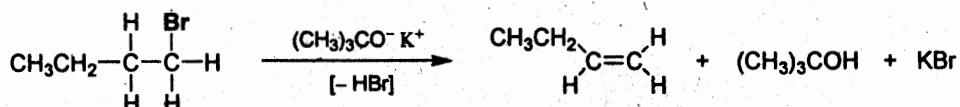


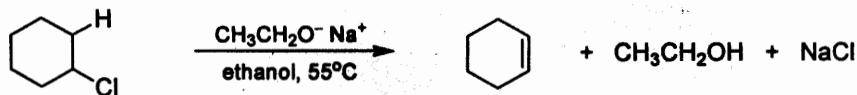
### 5.5.2 ปฏิกิริยาการจัดของแอลกิลแซไอล์ด

แอลกิลแซไอล์ดเกิดปฏิกิริยาการจัดไฮโตรเจนแซไอล์ด ( $\text{HX}$ ) จากสารเริ่มต้น ด้วยเบสและเกิดพันธะไฟ เป็นปฏิกิริยาที่ใช้เครื่ยมแอลกิโน ปฏิกิริยา มี 2 แบบ คือ แบบ E1 และ E2



#### ตัวอย่างปฏิกิริยา



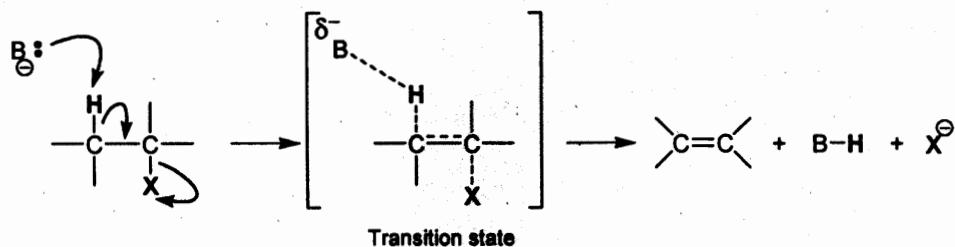


เบสในปฏิกิริยาการขัดได้แก่

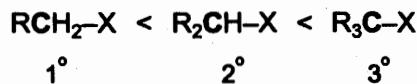
- KOH ใน  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (alcoholic KOH)
- Sodium/potassium ethoxide หรือ methoxide (เช่น  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-\text{Na}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$  หรือ  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-\text{K}^+$ ) ใน  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  หรือ  $\text{CH}_3\text{OH}$
- potassium tert-butoxide ( $\text{CH}_3)_3\text{CO}^-\text{K}^+$ ) ใน tert-butyl alcohol หรือ DMSO
- เบสที่เป็นนิวเคลียไฟล์ต่ออน เช่น DBN และ DBU

#### 5.5.2.1 ปฏิกิริยาการขัดแบบ E2 ลักษณะของปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเดียว การถ่ายพันธะและการสร้างพันธะเกิดไปด้วยกันในขั้นเดียว



- เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง: อัตราปฏิกิริยา =  $k [\text{แอลกิลแซล์ต}] [\text{เบส}]$
- ความว่องไวของแอลกิลแซล์ต



- อัตราการขัดขึ้นกับชนิดของ leaving group ความแรงของเบส และดัชนีทำละลาย
- Leaving group:  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- >> \text{F}^-$
- ความแรงของเบสมากขึ้น อัตราปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น
- ดัชนีทำละลายเอไพริดิกมีช้ำช่วยเร่งปฏิกิริยา

#### 5.5.2.2 ปฏิกิริยาแบบ E1

- ปฏิกิริยาเกิดผ่านการใบแยกไอออน
- เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง: อัตราปฏิกิริยา =  $k [\text{แอลกิลแซล์ต}]$
- อัตราปฏิกิริยาขึ้นกับ:

1. เสถียรภาพของการบีบแ逼ต่ออ่อน

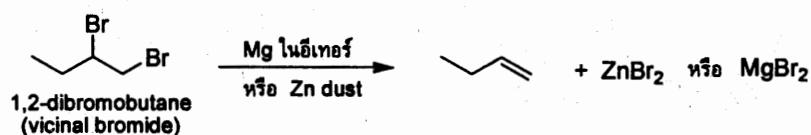


2. ชนิดของ leaving group และความแข็งแรงของพันธะ C-X

3. ตัวทำละลาย (ตัวทำละลายไฟฟ์ทิกมีข้าเร่งอัตราปฏิกิริยา)

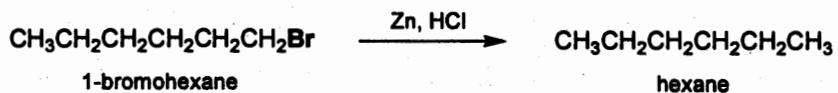
### 5.5.3 ปฏิกิริยาการจัดแซโลเจนจาก vicinal dihalide

เป็นการจัดแซโลเจน (X) จากสารประกอบชั้งมีแซโลเจนอยู่ที่การบอนส่องอะคอมที่ตัดกัน ให้พันธะคู่ เนื่องจาก vicinal dihalide ได้จากแอลกีนโดยการเติมแซโลเจนเข้าที่พันธะคู่ปฏิกิริยานั้นมีความเกี่ยวข้องระหว่างโครงสร้างที่มาจากการปฏิกิริยาหั้งสอง



### 5.5.4 ปฏิกิริยาเรตักชัน

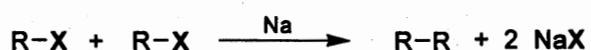
แอลกิลแซลิดถูกปรุงด้วย  $\text{LiAlH}_4$  หรือโลหะ  $\text{Zn}$  หรือ  $\text{Sn}$  กับกรด ได้แอลเคน



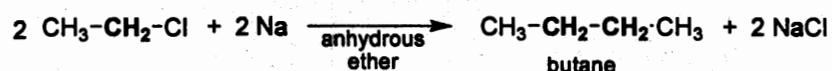
### 5.5.5 ปฏิกิริยาการต่อเชื่อม (Coupling reaction)

เป็นกลุ่มปฏิกิริยาในสาขา organometallic chemistry มีตัวเร่งซึ่งเป็นโลหะอยู่ด้วย ให้สารที่มีอนุมูลไออการ์บอนจากสารประกอบแซลิดมาต่อ กันเป็นโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น และมีโครงสร้างตามกำหนด

#### 5.5.5.1 ปฏิกิริยา Wurtz (หัวข้อ 2.7.2.2)



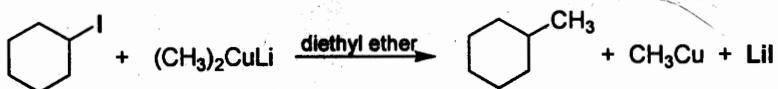
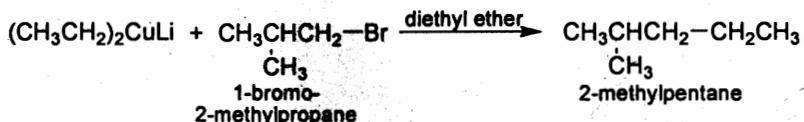
ตัวอย่างปฏิกิริยา



#### 5.5.5.2 ปฏิกิริยา Corey-Posner-Whiteside-House (หัวข้อ 2.7.2.2)

เป็นปฏิกิริยาของแอลกิลแซลิด กับกิตแมนรีเอเจนต์ (Gilman reagent;  $\text{R}_2\text{CuLi}$ ) หรือ lithium dialkylcuprates ใช้เตรียมแอลเคนโมเลกุลขนาดใหญ่หรือซับซ้อน

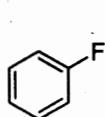
## ด้วยย่างปฏิกิริยา



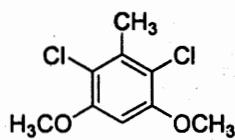
## 5.6 แอโรลแล็ปแลร์

แอโรลแล็ปแลร์ เป็นสารประกอบที่อะคอมแซโลเจนสร้างพันธะซิกม่ากับการบอนของวงแอลโรมติก โดยเฉพาะวงเบนเซน ซึ่งใช้ออร์บิทัลชนิด  $sp^2$

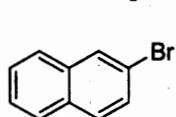
- สูตรทั่วไป  $\text{Ar}-X$
- $\text{Ar} = \text{Aryl}$  เช่น phenyl, substituted phenyl และหมู่แอโรลอื่นๆ



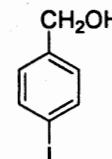
fluorobenzene



2,6-dichloro-3,5-dimethoxytoluene



2-bromonaphthalene

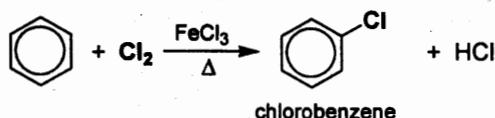


p-iodobenzyl alcohol

## 5.7 การเตรียมแอโรลแล็ปแลร์

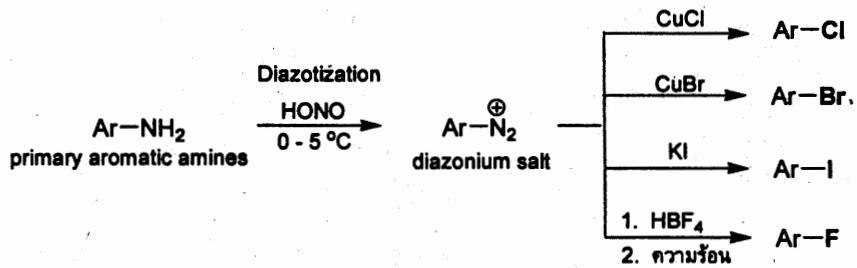
### 5.7.1 เตรียมจากปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยยาโลเจน (Halogenation of arenes)

เป็นการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ทั่วไปและโดยใช้ยาโลเจน  $\text{Cl}_2$  หรือ  $\text{Br}_2$  มีกรดลิวอส เช่น  $\text{Fe}$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$  เป็นตัวเร่ง



### 5.7.2 เตรียมจากเกลือไดอะโซเนียม (Preparation from Aryl Diazonium Salts)

เกลือไดอะโซเนียม เตรียมจากปฏิกิริยา diazotization ซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่างแอโรลอะมีนปฐมภูมิ (primary arylamines) กับกรดไนตรัส ( $\text{HNO}_2$ ) ที่อุณหภูมิ  $0-5^\circ\text{C}$  ได้เกลือไดอะโซเนียมที่เสถียร และไม่สลายตัวในสารละลายที่ใช้เตรียม

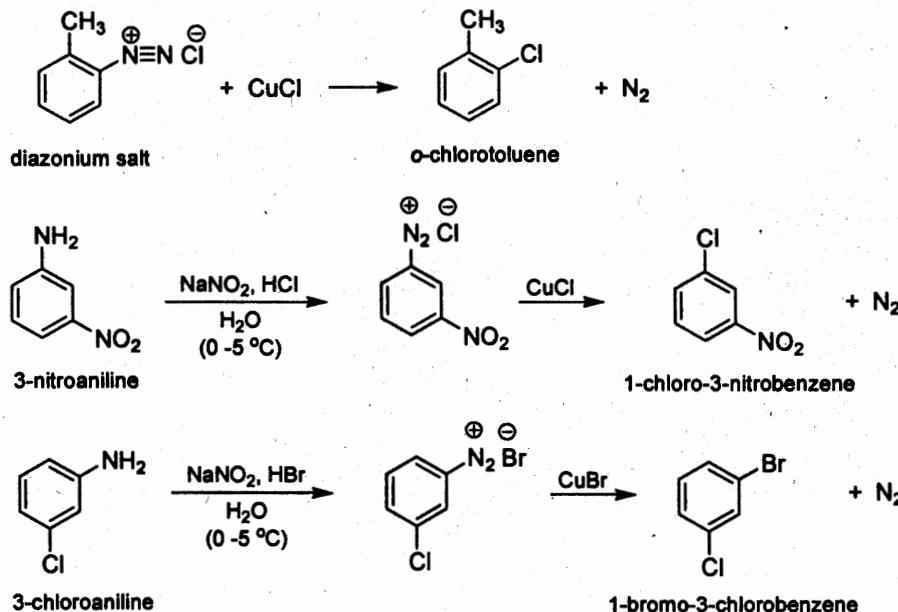


- รีเอเจนต์คือ  $\text{NaNO}_2$  และ aq.  $\text{HCl}$  หรือ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ซึ่งทำปฏิกิริยาให้กรด  $\text{HNO}_2$

#### 5.7.2.1 ปฏิกิริยา Sandmeyer<sup>1</sup>

- เกลือไดอะโซเนียม ทำปฏิกิริยากับ  $\text{CuCl}$  หรือ  $\text{CuBr}$
- หมุ่ไดอะโซเนียม ถูกแทนที่โดย  $\text{Cl}$  หรือ  $\text{Br}$
- ใช้เตรียม aryl bromide หรือ aryl chloride

#### ตัวอย่างปฏิกิริยา

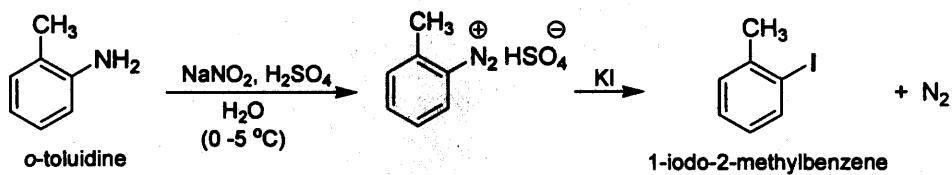


#### 5.7.2.2 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วย I

- เกลือไดอะโซเนียม ทำปฏิกิริยากับ  $\text{KI}$

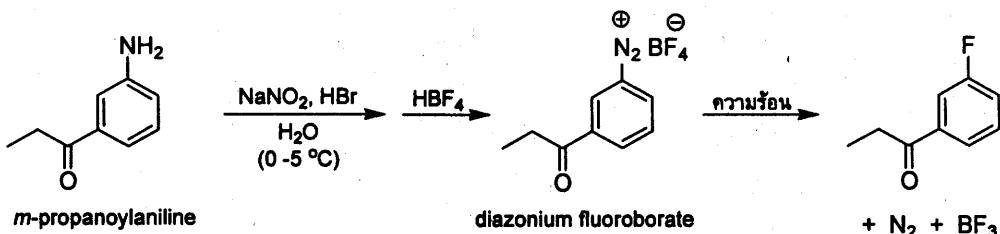
<sup>1</sup> พนในปีคศ. 1884 โดย Traugott Sandmeyer (คศ. 1854-1922) นักเคมีสวิส ใช้เตรียมแยอวิลและต์จากเกลือแอกวิคไดอะโซเนียม

— ใช้เตรียม aryl iodide



5.7.2.3 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วย F (Schiemann reaction)

- เกลือไนโตรเจนีม ทำปฏิกิริยากับกรดฟลูออร์บอริก (fluoroboric acid;  $\text{HBF}_4$ )
- แอนไออ่อนเปลี่ยนเป็นตะกอนของเกลือไนโตรเจนฟลูออร์บอริก (diazonium fluoroborate) เมื่อยังคงอุณหภูมิและให้ความร้อนจะถ่ายตัวให้ออกฟลูออร์



## 5.8 สมบัติทางกายภาพของออริลแซลิคิล

สมบัติทางกายภาพคล้ายออริลแซลิคิล ไม่ละลายน้ำเนื่องจากสภาพขั้วค่า ไม่เกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำ และความหนาแน่นมากกว่าน้ำ



สำหรับจุดเดือดส่วนใหญ่ขึ้นกับค่าไดโพลโมเมนต์ เช่น dichlorobenzene พาราไอโซเมอร์ มีจุดเดือดต่ำสุด เพราะไดโพลโมเมนต์หักล้างเป็นศูนย์ เมتاไอโซเมอร์มีไดโพลโมเมนต์เล็กน้อย และออร์โทไอโซเมอร์มีไดโพลโมเมนต์มากสุด จุดเดือดจึงสูงสุด ส่วนจุดหลอมเหลวแม่ไอโซเมอร์ ชนิดพารามีจุดเดือดต่ำสุด แต่จุดหลอมเหลวจะสูงกว่าเมื่อเทียบกับชนิดออร์โทและเมตา ทั้งนี้ เพราะไอโซเมอร์ชนิดพาราจัดตัวในรูปผลึกดีกว่า

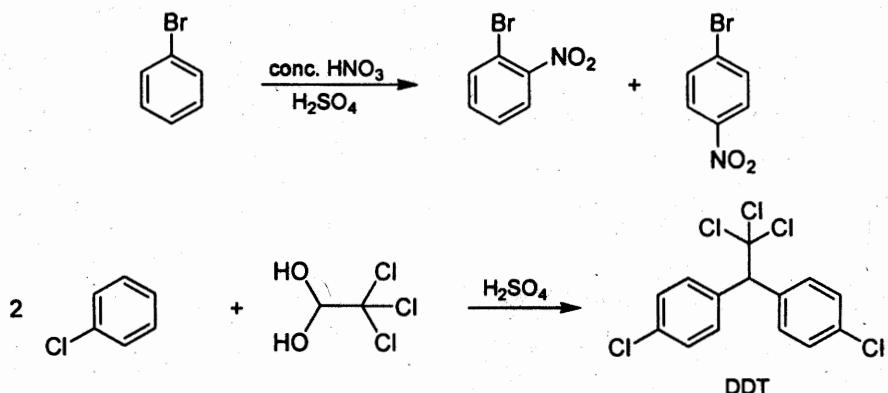
จุดเดือด ( $^\circ\text{C}$ )	170	181
จุดหลอมเหลว ( $^\circ\text{C}$ )	53.5	-17
		173
		-25

## 5.9 ปฏิกิริยาของแอเรลไฮด์

แอเรลไฮด์ ค่างจากนอลไฟติกไฮด์ซึ่งถูกแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์และเกิดปฏิกิริยาการจัดอย่างรวดเร็ว แอเรลไฮด์เกิดปฏิกิริยาเหล่านี้หากยกเว้นในสภาวะที่แรงหรือมีหมุนแทนที่ชนิดเดียวกับอนออกไซน์ ปฏิกิริยาของแอเรลไฮด์ได้แก่ การแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ที่วงศ์ออโรเมติก การเกิดสารประกอบโลหะอินทรีย์ และการแทนที่ที่วงศ์ออโรเมติกด้วยนิวคลีโอไฟล์

### 5.9.1 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์

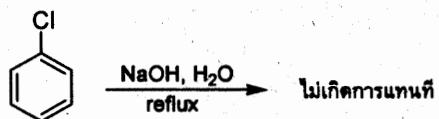
ไฮโลเจน (X) เป็นหมู่แทนที่ชนิด *ortho*, *para*-director แต่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน ทำให้วงบนชีนไวต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์น้อยลง



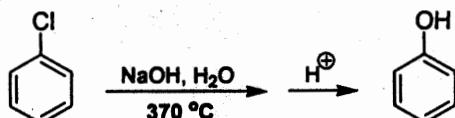
### 5.9.2 แอเรลไฮด์ และการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ที่วงศ์ออโรเมติก

(Aryl Halides and Nucleophilic Aromatic Substitution)

เนื่องจากไฮโลเจนของแอเรลไฮด์สร้างพันธะซิกมา กับคาร์บอนชนิด  $sp^2$  พันธะ C-X ของแอเรลไฮด์จึงสั้นกว่าและแข็งแรงกว่าพันธะ C-X ของแอลกิลไฮด์ แอเรลไฮด์จึงไวต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์น้อยกว่ามาก แต่ปฏิกิริยาอาจเกิดได้ถ้าใช้แอเรลไฮด์ที่วงศ์ไวนามากขึ้น หรือใช้สภาวะรุนแรง หรือใช้นิวคลีโอไฟล์ที่ไวต่อปฏิกิริยามากๆ เช่น



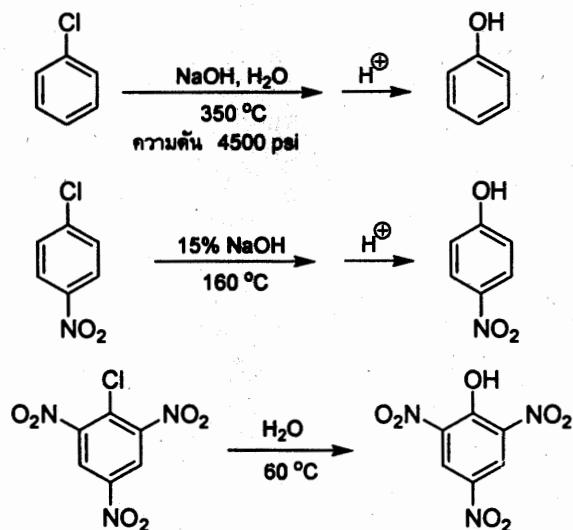
ต้องใช้สภาวะที่แรงปฏิกิริยาจึงเกิดได้ตั้งนี้



### 5.9.2.1 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ที่วงศ์ออโรเมติก

(Nucleophilic Aromatic Substitution:  $S_NAr$ )

ถ้ามีหมู่ดึงอิเล็กตรอน เช่น  $-N_2^+$ ,  $-NO_2$ ,  $-CF_3$ ,  $-COR$ ,  $-CHO$ ,  $-C\equiv N$ ,  $-COOH$  และ  $-SO_3H$  ที่วงเบนซินโดยเฉพาะที่ตำแหน่งออร์ทิค และ/หรือพาราของเออลิเจน ปฏิกิริยาจะเกิดง่ายขึ้น



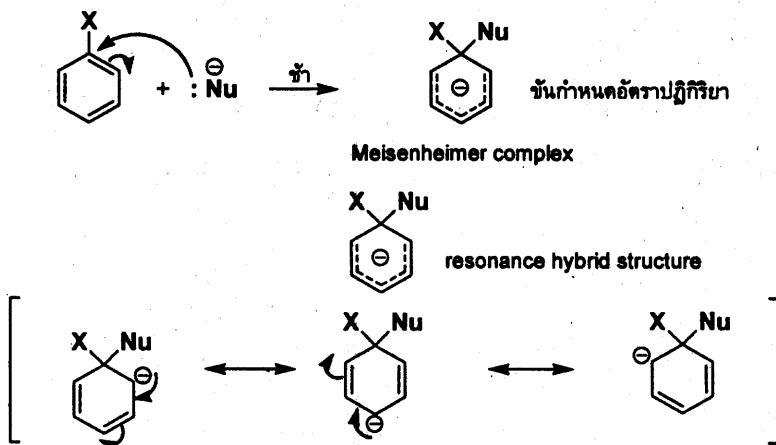
หมู่ดึงอิเล็กตรอนทำให้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนในวงเบนซินลดลง นิวคลีโอไฟล์จึงเข้าทำปฏิกิริยาเร็วขึ้น และเบนซินที่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอนอยู่ตำแหน่งเมتاเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าพากที่ไม่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอน แต่ขากว่าพากที่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอนตำแหน่งออร์ทิคและพารา

ตารางที่ 5.5 เปรียบเทียบอัตราปฏิกิริยาของยาอิสระไอล์ทที่ไม่มีและมีหมู่ดึงอิเล็กตรอน เมื่อทำปฏิกิริยากับ  $CH_3ONa$  ใน  $CH_3OH$  ( $50^\circ C$ )

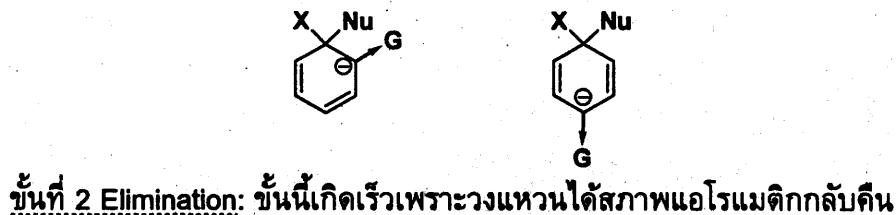
	<chem>Clc1ccccc1</chem>	<chem>Clc1cc([N+](=O)[O-])cc1</chem>	<chem>Clc1cc([N+](=O)[O-])c([N+](=O)[O-])cc1</chem>	<chem>O=[N+]([O-])c1cc([N+](=O)[O-])c([N+](=O)[O-])cc1</chem>
อัตราสัมพันธ์	1.0	$7.0 \times 10^{10}$	$2.4 \times 10^{15}$	เร็วนัดไม่ได้

## กลไกปฏิกิริยา $S_NAr$ เป็นแบบ Addition-Elimination มี 2 ขั้น ดังนี้

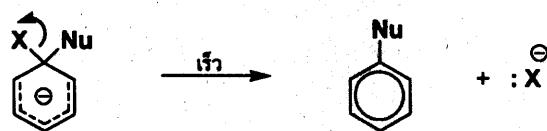
ขั้นที่ 1. Addition: นิวเคลโอไฟล์ทำปฏิกิริยาที่แอลิลแซลิด เกิดคาร์บันไฮอ่อน เรียกว่า Meisenheimer intermediate<sup>2</sup> ซึ่งมีเสถียรภาพเพราะเรื้อรัง



จะเห็นว่าตำแหน่งออร์โทและพารา มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนสูง หมุนตัวอยู่ในตำแหน่งดังกล่าวจึงช่วยการกระจายอิเล็กตรอน ทำให้เสถียรภาพอินเตอร์มีเดียตเพิ่ม ปฏิกิริยา  $S_NAr$  จึงเกิดเร็วขึ้น



ขั้นที่ 2. Elimination: ขั้นนี้เกิดเร็วเพราะวงแหวนได้สภาพแปรແມดิกกลับคืน



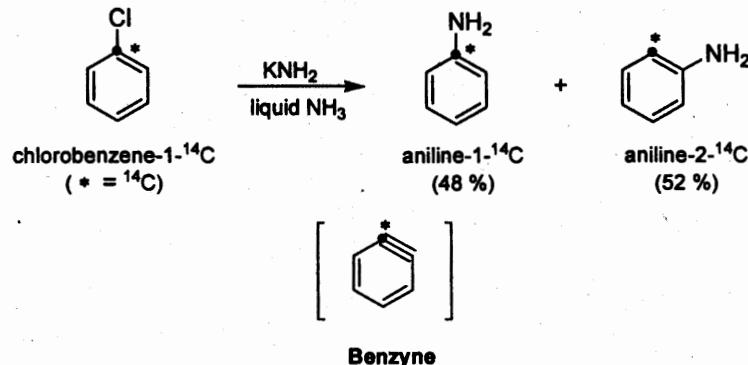
5.9.2.2 ปฏิกิริยาแบบ Elimination-Addition: ปฏิกิริยาเกิดผ่าน Benzyne

แอลิลแซลิดที่ไม่มีหมุนตัวอยู่ในตำแหน่งออร์โทและพารา เกิดปฏิกิริยาได้เมื่อใช้เบสแก่มาก ขั้นแรกเป็นการขัด H-X ได้อินเตอร์มีเดียต บีนไชน์ (benzyne) เมื่อเกิดปฏิกิริยา

<sup>2</sup> ได้ชื่อตาม Jacob Meisenheimer (ค.ศ. 1876-1934) นักเคมีเยอรมันซึ่งมีผลงานสำคัญ คือการเสนอโครงสร้างอินเตอร์มีเดียต Meisenheimer complex

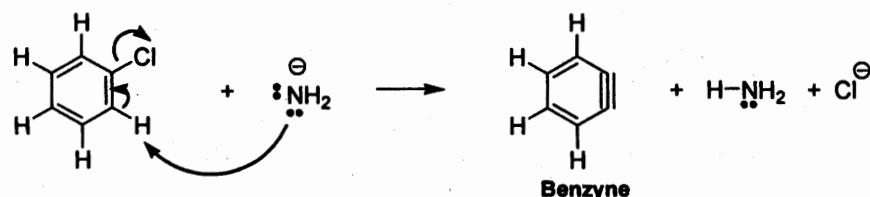
กับคุ้งรดของเบส หรือกับนิวเคลียไฟล์ในขั้นต่อมา ได้สภาพแปรเมดิกกลับคืนและได้ผลิตผลซึ่งมีนิวเคลียไฟล์เข้าแทน X หรือ อثرที่การบอนซึ่งดีดกัน

ปฏิกิริยาแบบ Elimination-Addition และโครงสร้างของเบนไชน์ มีพื้นฐานจากผลการทดลอง โดยเฉพาะจากสมมติฐานในปฏิกิริยาการแทนที่ chlorobenzene-1-<sup>14</sup>C ที่ได้ผลิตผลสองชนิดในปริมาณพอๆ กัน

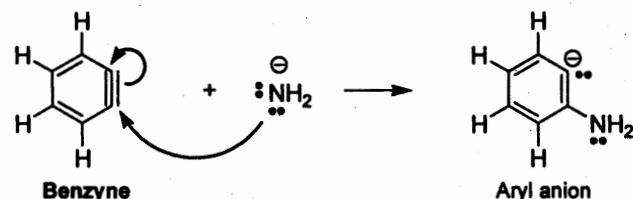


### กลไกปฏิกิริยา

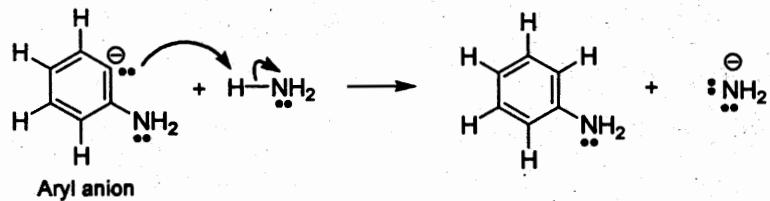
ขั้นที่ 1. Elimination: อะไมด์ไออ่อน ( $\text{NH}_2^-$ ) เป็นเบสแก่ ทำปฏิกิริยาขัด HX ให้เบนไชน์ซึ่งไม่เสถียร



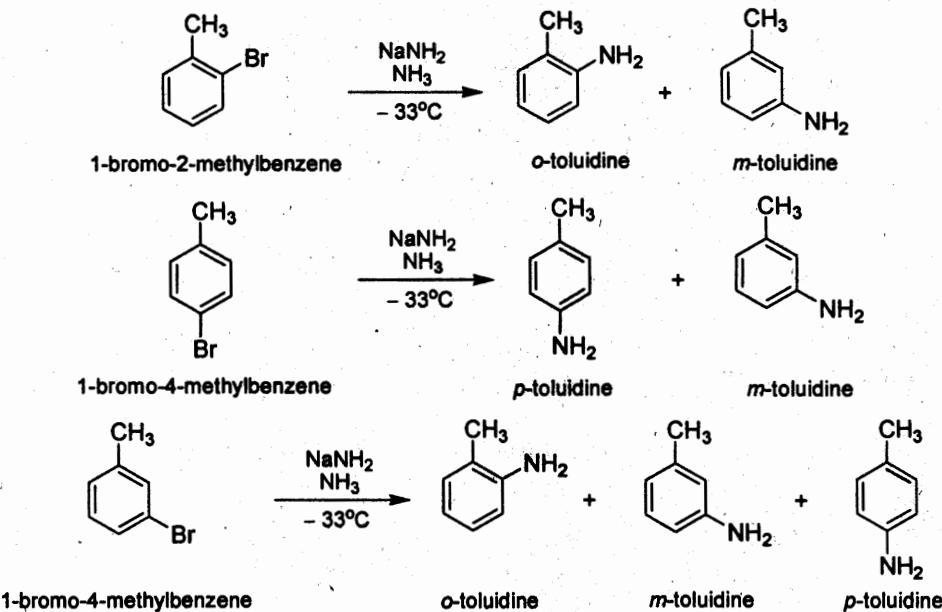
ขั้นที่ 2. (a) Addition:  $\text{NH}_2^-$  เป็นนิวเคลียไฟล์ เข้าเดินที่carbonบนด้านหนึ่งของพันธะสาม ให้การแบบไออ่อน



ขั้นที่ 2. (b) Addition: การแบบไออ่อนดึงโปรตอนจากแอมโมเนียม ได้สภาพแปรเมดิกกลับคืน



### ตัวอย่างปฏิกิริยา



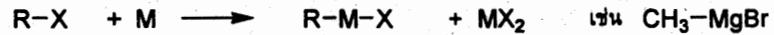
## 5.10 สารประกอบโลหะอินทรีย์ (Organometallic Compounds)

สารประกอบโลหะอินทรีย์เป็นสารประกอบที่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับโลหะ (M)  
โลหะอาจเป็นชนิด monovalent (เช่น Na, Li) หรือ divalent (เช่น Mg, Cd)

### monovalent metal



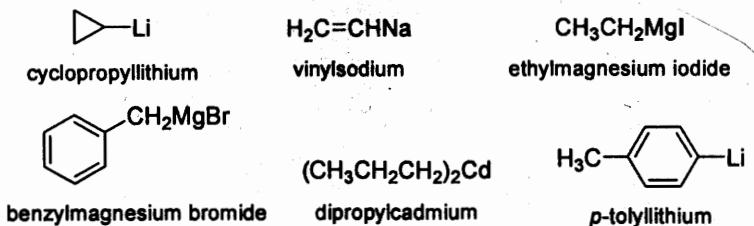
### divalent metal



(เมื่อ R = หมู่ alkyl, aryl, allyl, benzyl หรือ alkenyl)

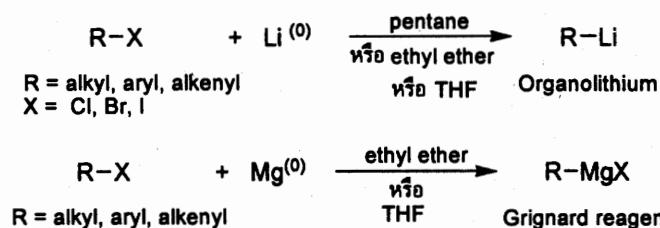
### 5.10.1 การเรียกชื่อสารประกอบโลหะอินทรี

โดยทั่วไปเรียกเป็นโลหะซึ่งถูกแทนที่ ชื่อหลักเป็นโลหะ ขึ้นดันด้วยหมู่ไฮโดรคาร์บอน และลงท้ายด้วยโลหะ เป็น alkylmetal, arylmetal หรือ alkylmetal halide, arylmetal halide เช่น



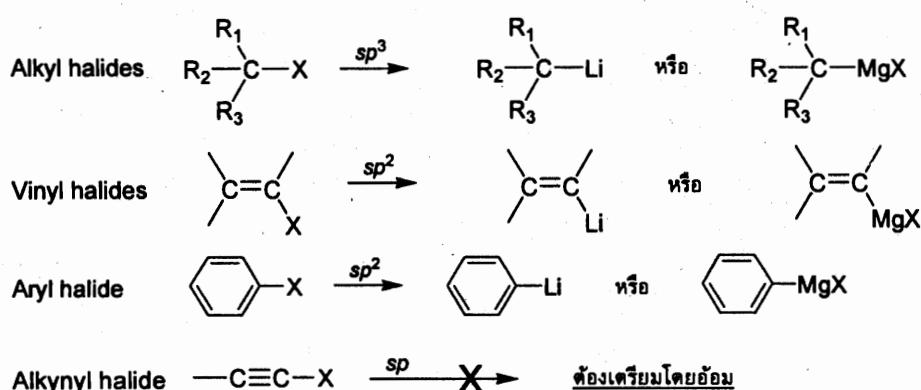
### 5.10.2 การเตรียมออร์แกโนลิเทียม และกรีญาร์เรอเจนต์

สารประกอบไฮยาลิด์ส่วนใหญ่ใช้เตรียมกรีญาร์เรอเจนต์และออร์แกโนลิเทียมได้โดยตรง ในด้านกำลังลายที่แห้ง ซึ่งไม่ทำปฏิกิริยากับโลหะและสารประกอบโลหะอินทรีที่เกิดขึ้น เช่น เพน เกน และสารประเทอเรอร์ ได้แก่ ethyl ether, THF และ 1,4-dioxane.



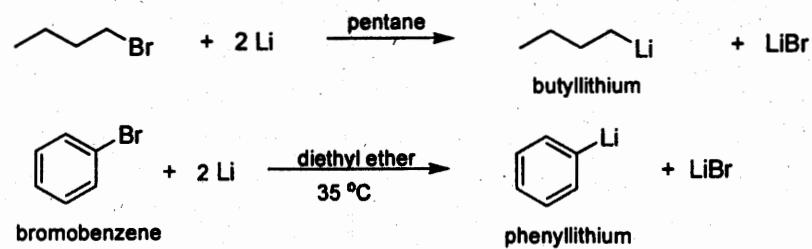
ปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบไฮยาลิด์กับโลหะเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน ควรบันถูกรีดิวส์และโลหะถูกออกซิไดส์ ความไวปฏิกิริยาของสารประกอบไฮยาลิด์ เป็นดังนี้

แอลกิลไฮยาลิด์ > แพริลไฮยาลิด์ และ I > Br > Cl >> F

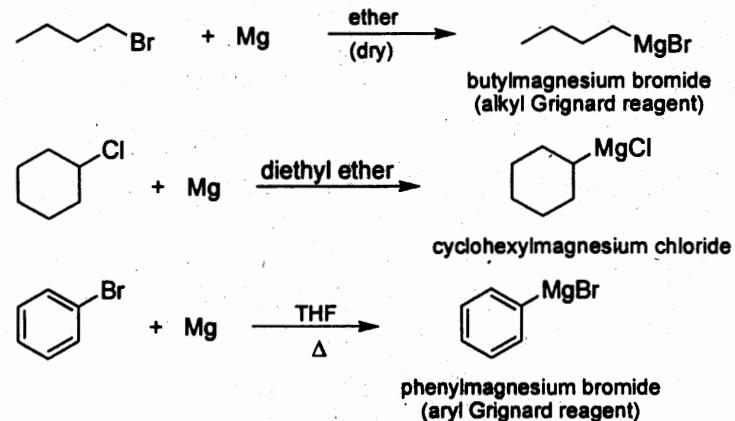


## ตัวอย่างปฏิกิริยา

### การเตรียมออร์แกโนลิเทียม



### การเตรียมกรีญาร์เรอเจนต์



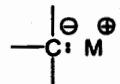
หมู่อะตอนที่มีผลต่อสารประกอบโลหะอินทรีย์

หมู่อะตอนที่ทำให้กรีญาร์เรอเจนต์ลายด้วยได้แก่

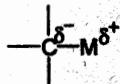
- หมู่อะตอนที่มีไฮโดรเจนที่เป็นกรด ได้แก่  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$
- หมู่อะตอนที่มีพันธุ์ระหว่าง C กับอะตอนที่มีสภาพไฟฟ้าลบสูง ได้แก่  $\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$
- หมู่อะตอนที่ออกซิได้สารประกอบโลหะอินทรีย์ เช่น หมู่  $-\text{NO}_2$

### 5.10.3 ปฏิกิริยาของออร์แกโนลิเทียม และกรีญาร์เรอเจนต์

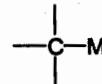
ความว่องไวปฏิกิริยาของสารประกอบโลหะอินทรีย์ขึ้นกับความแตกต่างของสภาพไฟฟ้าลบระหว่าง C กับ M ที่พันธะมีข้าว ( $\text{C}^{\delta-}-\text{M}^{\delta+}$ ) เพราะโลหะมีอิเล็กโตรเนกติกดีน้อยกว่า ยิงพันธะ C-M มีขั้นมากสารประกอบโลหะอินทรีย์ก็ไวปฏิกิริยามากขึ้น



$M = Na, K$   
(ionic)



$M = Li, Mg$   
(polar covalent)

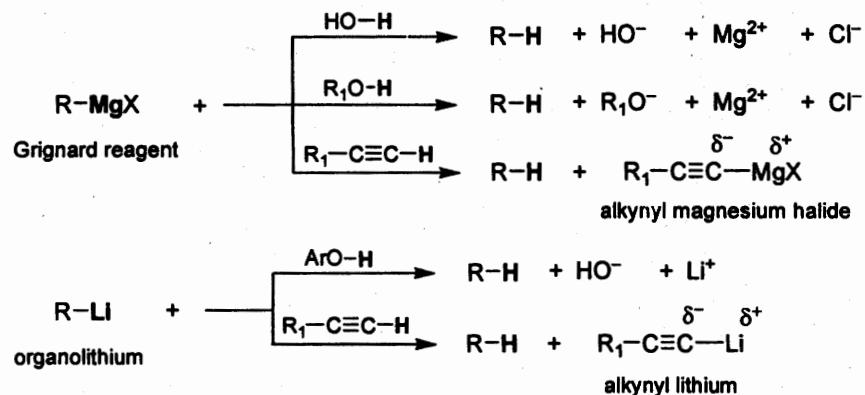


$M = Pb, Sn, Hg$   
(covalent)

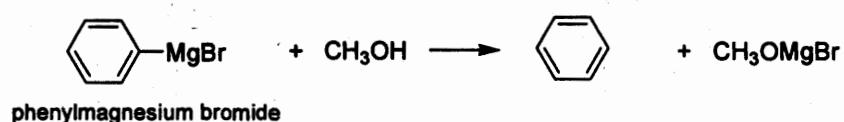
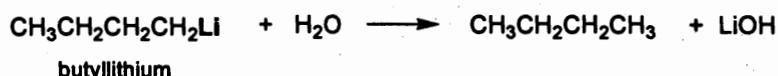
เมื่อสารเหล่านี้ทำปฏิกิริยา ส่วนของ C ซึ่งมีประจุลบหรือมีสภาพข้าวลบ เป็นนิวคลีโอไฟล์ และเป็นบริเวณสำคัญที่เกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลอื่น สารประกอบโลหะอินทรีย์จึงเป็นสารที่ใช้สร้างพันธะ C-C ซึ่งมีประโยชน์ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ชนิดต่างๆ

#### 5.10.3.1 ปฏิกิริยากับสารประกอบที่มีไฮดรอยเด Jenที่เป็นกรด

เป็นปฏิกิริยารด-เบส กรีญารีเอเจนต์และออร์แกโนโลหะเทียม เป็นเบสแก่ ทำปฏิกิริยากับโปรตอนที่เป็นกรด และสารประกอบที่มีไฮดรอยเด Jenสร้างพันธะกับอะตอมที่มีสภาพไฟฟ้าลบสูง เช่น O, N หรือ S ได้ไฮดรอยด์การนอน



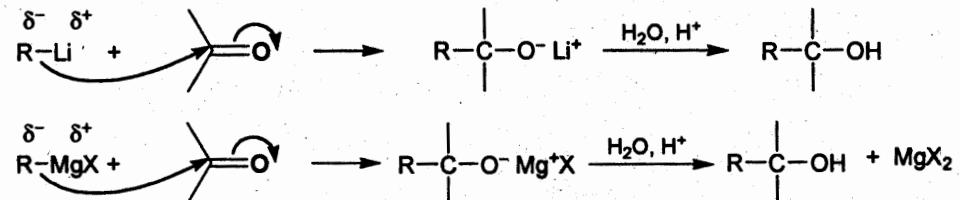
#### ตัวอย่างปฏิกิริยา



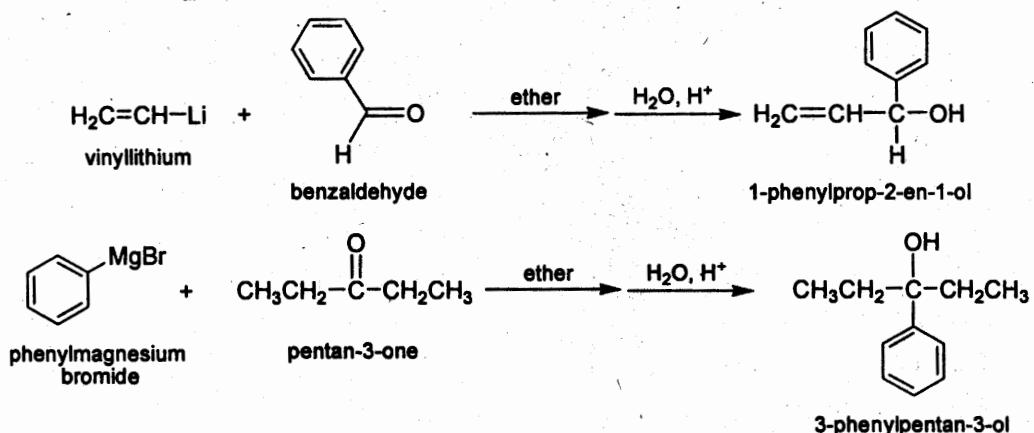
### 5.10.3.2 ปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์ หรือคิโทน: ใช้เตรียมแอลกอฮอล์

ทั้ง  $\text{RMgX}$  และ  $\text{RLi}$  ทำปฏิกิริยา กับ แอลดีไฮด์ หรือคิโทน ให้ผลิตผลเป็นแอลกอฮอล์ทั้งคู่ แต่ออกซิแกโนลิเทียมมีความว่องไวมากกว่า

- ปฏิกิริยา กับ พอร์มาลดีไฮด์ ได้แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ
- ปฏิกิริยา กับ แอลดีไฮด์อื่น ได้แอลกอฮอล์ทุติดิภูมิ
- ปฏิกิริยา กับ คิโทน ได้แอลกอฮอล์ติดิภูมิ

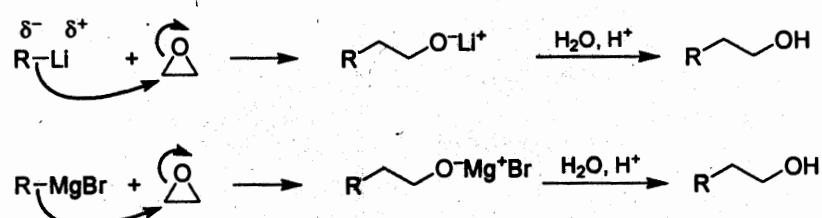


#### ตัวอย่างปฏิกิริยา

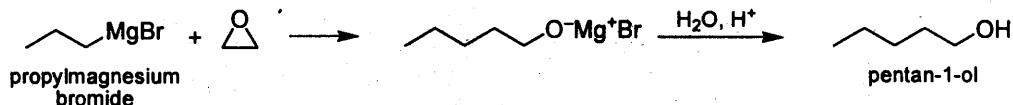


### 5.10.3.3 ปฏิกิริยา กับ oxiranes หรืออีพอกไซด์ (epoxides)

$\text{RMgX}$  หรือ  $\text{RLi}$  ทำปฏิกิริยา กับ oxirane ให้แอลกอฮอล์ปฐมภูมิที่ใช้ carcinogen มากเพิ่มขึ้น 2 เท่าตอน

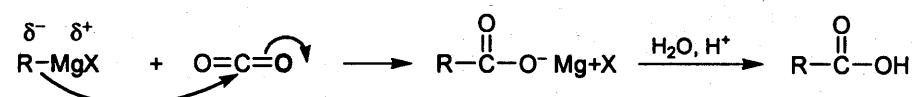
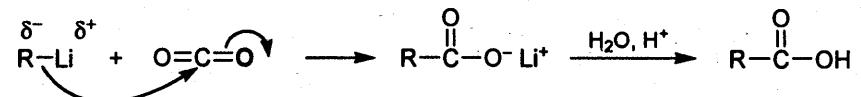


ตัวอย่างปฏิกิริยา

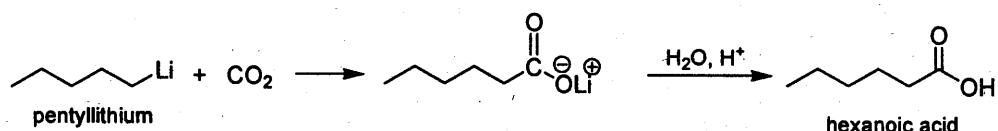
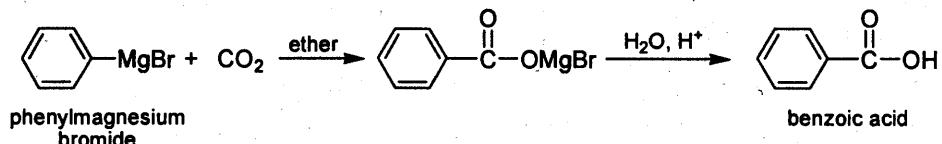


**5.10.3.4 ปฏิกิริยากับการบันไดออกไซด์: ใช้เดรียมการดีบาร์บอซิลิก**

ปฏิกิริยานี้  $\text{RMgX}$  หรือ  $\text{RLi}$  ทำปฏิกิริยากับน้ำแข็งแห้ง (dry ice) ให้การดีบาร์บอซิลิก

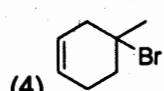
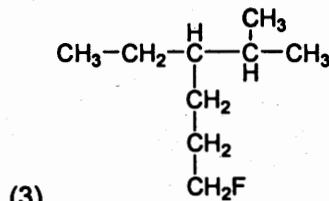
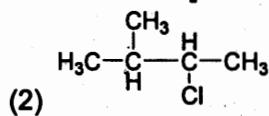
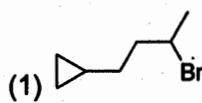


ตัวอย่างปฏิกิริยา

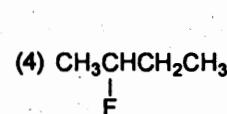
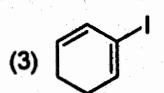
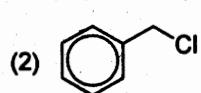
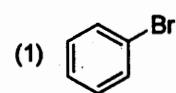


## แบบฝึกหัด บทที่ 5

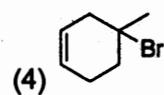
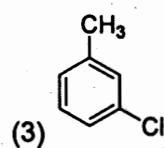
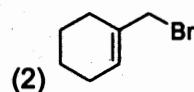
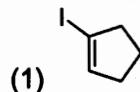
1. จากสูตรโครงสร้างต่อไปนี้ สารใดเป็นแอลคลิแดล์ดิติยูนิ



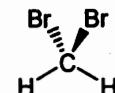
2. ข้อใดเป็นอะริลแดล์ดิต (aryl halide)



3. จากสูตรโครงสร้างต่อไปนี้ สารใดเป็นแอลคลิแดล์ดิติก (allylic halide)



4. ทิศทางไดโพลโมเมนต์ของไมเลกุลต่อไปนี้เป็นแบบใด



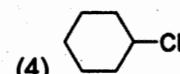
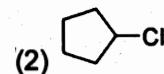
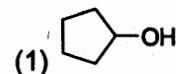
(1) ←→

(2) + →

(3) ↑

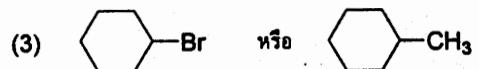
(4) ↓

5. สารใดคละลายน้ำได้น้อยที่สุด



6. คุณสมบัติของสารต่อไปนี้ด้วยกันมีจุดเดือดสูงกว่า

- (1)  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$  หรือ  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$



7. สารใดคือ isobutyl chloride

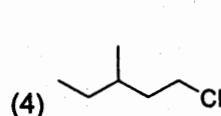
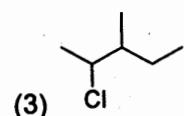
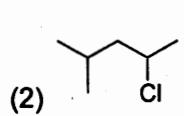
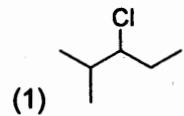
- (1)  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$

- (2)  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$

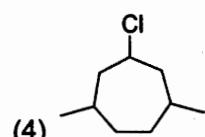
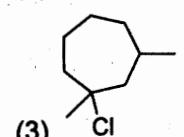
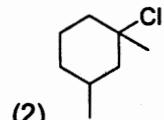
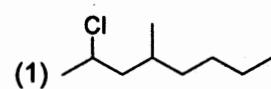
- (3)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$

- (4)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

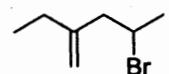
8.  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  ตรงกับข้อใด



9. 1-chloro-1,3-dimethylcycloheptane คือโครงสร้างใด



10. ชื่อ IUPAC ของสารต่อไปนี้คือข้อใด



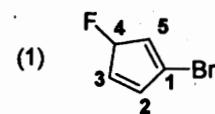
- (1) 2-bromo-4-ethyl-1-pentene

- (2) 2-bromo-4-methylenehexane

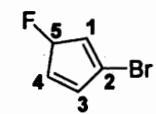
- (3) 4-bromo-2-ethyl-1-pentene

- (4) 2-bromo-4-ethyl-4-pentene

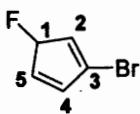
11. การกำหนดตำแหน่งในข้อใดถูก



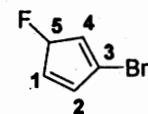
(2)



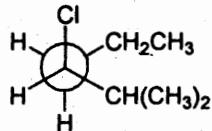
(3)



(4)



12. สารประกอบต่อไปนี้คือสารใด

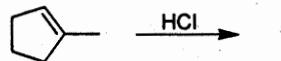


- (1) 4-chloroheptane      (2) 3-chloro-2-methylhexane  
 (3) 1-chloro-1-isopropylbutane      (4) 1-chloro-1-isopropyl-2-ethylethane

13. ปฏิกิริยาใดต่อไปนี้ที่ให้ 1-bromopropane

- (1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4}$   
 (2)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{NaBr}}$   
 (3)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \xrightarrow{\text{peroxide}}$   
 (4)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \xrightarrow{\text{ไม่มี peroxide}}$

14. โครงสร้างใดเป็นผลิตผลหลักของปฏิกิริยาต่อไปนี้

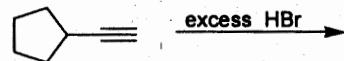


- (1)   
 (2)   
 (3)   
 (4)

15. ปฏิกิริยาใดได้ผลิตผลไม่เป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิคอฟ

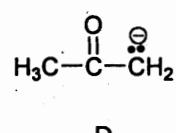
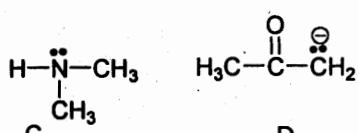
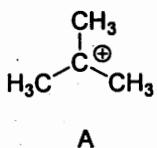
- (1)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{HCl} + \text{ROOR} \quad (2) \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} + \text{ROOR}$   
 (3)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{HBr} + \text{ROOR} \quad (4) \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 + \text{ROOR}$

16. ปฏิกิริยาต่อไปนี้ได้สารใด



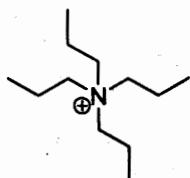
- (1)   
 (2)   
 (3)   
 (4)

17. ข้อใดเป็นนิวคลิโอไฟล์



- (1) AB      (2) CD      (3) BCD      (4) ABCD

18. เมื่อพิจารณาโมเลกุลต่อไปนี้ อะตอนของไนโตรเจนทำหน้าที่ใด

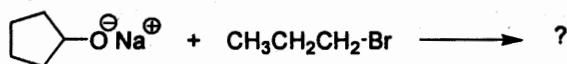


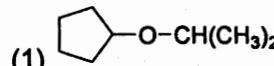
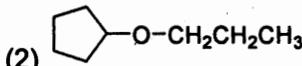
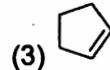
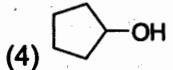
- (1) อิเล็กโทรไฟล์      (2) นิวคลิโอไฟล์  
 (3) กรด      (4) เบส      (5) ไม่ใช่ทั้ง 1, 2, 3 และ 4

19. ในปฏิกิริยาการแทนที่ของแอลกิลไฮเดรต leaving group ที่ดีที่สุดคือตัวเลือกใด

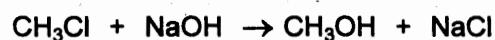
- (1)  $\text{Cl}^-$       (2)  $\text{Br}^-$       (3)  $\text{I}^-$       (4)  $\text{F}^-$

20. ปฏิกิริยาต่อไปนี้ได้สารใด



- (1)       (2)   
 (3)       (4) 

21. ปฏิกิริยาต่อไปนี้น่าจะเป็นปฏิกิริยาแบบใด

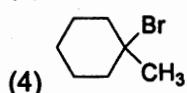
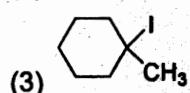
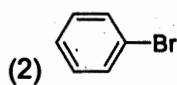
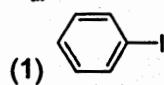


- (1)  $\text{S}_{\text{N}}1$       (2)  $\text{S}_{\text{N}}2$       (3) ไม่ใช่ทั้ง  $\text{S}_{\text{N}}1$  และ  $\text{S}_{\text{N}}2$

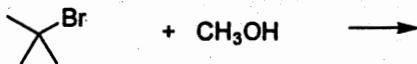
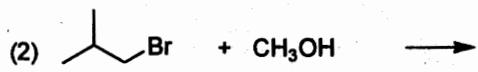
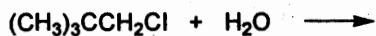
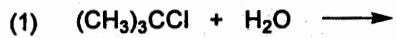
22. แอลกิลไฮเดรตข้อใดที่เกิดปฏิกิริยาแบบ  $\text{S}_{\text{N}}2$  ได้เร็วที่สุด

- (1) 2-Bromohexane      (2) 2-Bromo-2-methylhexane  
 (3) 1-Bromo-3-methylhexane      (4) 3-Bromohexane

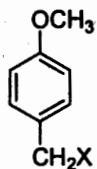
23. ปฏิกิริยาแบบ  $\text{S}_{\text{N}}1$  เกิดในสารใดเร็วที่สุด



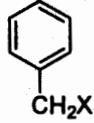
24. ในปฏิกิริยาแบบ  $S_N1$  แต่ละคู่ต่อไปนี้ ปฏิกิริยาใดเกิดได้เร็วกว่า



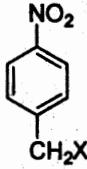
25. ความว่องไวต่อปฏิกิริยาแบบ  $S_N1$  ของสารประกอบ 3 ชนิดเป็นดังนี้



(A)



(B)



(C)

(1) A > B > C

(2) B > C > A

(3) C > A > B

(4) A > C > B

26. Dehydrohalogenation เป็นปฏิกิริยาที่มีการขจัดไฮโลเจนและ \_\_\_\_\_ ให้ผลิตผลที่มีพันธะคู่เกิดขึ้น

(1) H<sub>2</sub>O

(2) ไฮโลเจนอิกอะตอนหนึ่ง

(3) hydrogen

(4) hydronium ion

27. สารใดเกิดปฏิกิริยาแบบ E1 ได้เร็วที่สุด

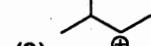
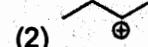
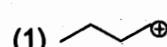
(1) 1-chloropentane

(2) 2-chloropentane

(3) 2-chloro-2-methylbutane

(4) 2,2-dimethyl-1-chloropropane

28. ควรใบแคตไอออนในข้อใดเสียรูมากรีที่สุด



29. เปสแก่ .....

(1) ใช้เฉพาะปฏิกิริยา E1

(2) ใช้เฉพาะปฏิกิริยา E2

(3) ใช้ทั้ง E1 และ E2

(4) ไม่ใช้ทั้งกับ E1 และ E2

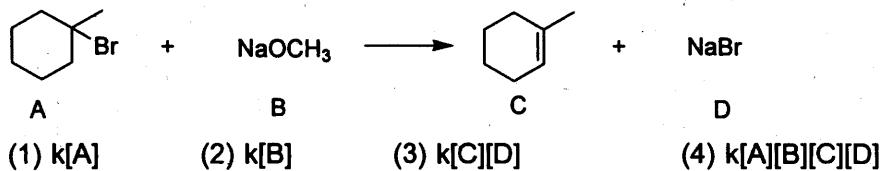
30. ข้อความใดที่ไม่ใช้ลักษณะปฏิกิริยาแบบ E2

- (1) อัตราปฏิกิริยา =  $k$  [แอลกิลไฮල์ด] [เบส]
- (2) ความไวปฏิกิริยาของแอลกิลไฮල์ด: ปฐมภูมิ > ทุติยภูมิ > ตติยภูมิ
- (3) อัตราปฏิกิริยาขึ้นกับ leaving group
- (4) ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเดียว

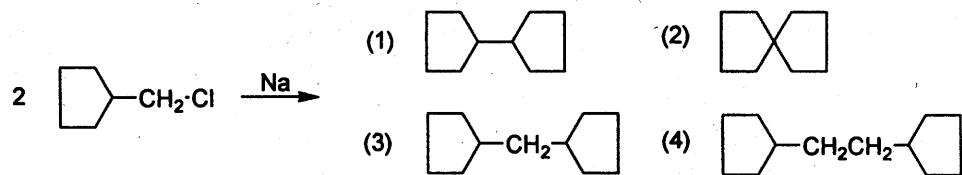
31. ข้อความใดที่ไม่ใช้ลักษณะปฏิกิริยาแบบ E1

- (1) อัตราปฏิกิริยา =  $k$  [แอลกิลไฮiliate] [เบส]
- (2) ความไวปฏิกิริยาของแอลกิลไฮiliate: ปฐมภูมิ < ทุติยภูมิ < ตติยภูมิ
- (3) อัตราปฏิกิริยาขึ้นกับ leaving group
- (4) ปฏิกิริยาเกิดผ่านคาร์บอเนตไอออน

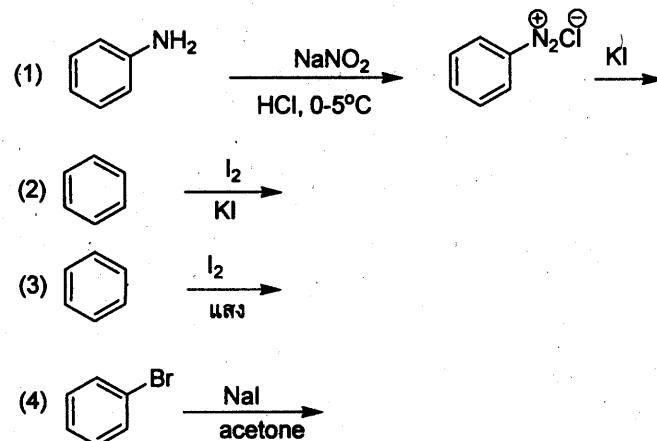
32. อัตราปฏิกิริยาต่อไปนี้คือข้อใด



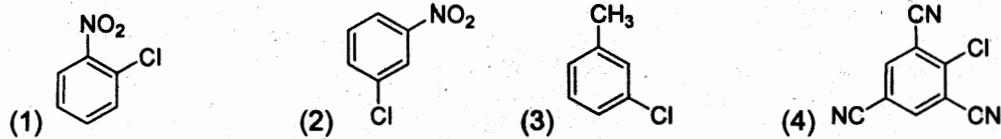
33. ปฏิกิริยาต่อไปนี้ให้สารได้



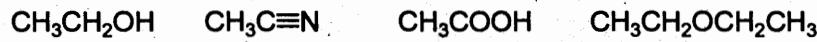
34. Iodobenzene เตรียมโดยวิธีใด



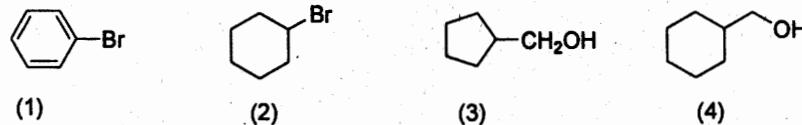
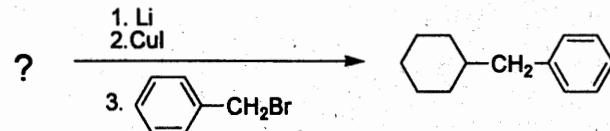
35. สารใดเกิดปฏิกิริยา  $S_NAr$  ได้เร็วที่สุด



36. ตัวทำละลายได้ที่ช่วยปฏิกิริยาแบบ  $S_N1$  และตัวใดที่ช่วยปฏิกิริยาแบบ  $S_N2$



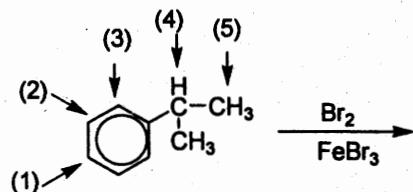
37. สารตั้งต้นในปฏิกิริยาต่อไปนี้คือข้อใด



38. ปฏิกิริยาข้อ 37 คือ....

- (1) Wurtz reaction
- (2) Corey-House-Posner-Whiteside reaction
- (3) Gilman reaction
- (4) Sandmeyer reaction

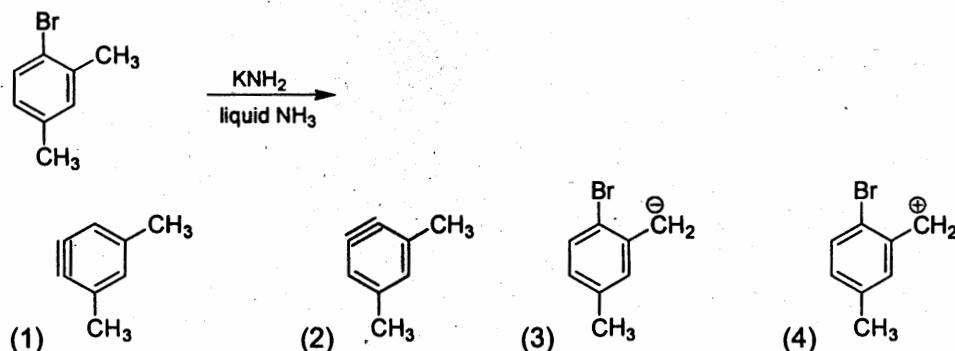
39. การแทนที่ไฮดروเจนในปฏิกิริยาต่อไปนี้จะให้ผลิตผลที่ไดมากที่สุด



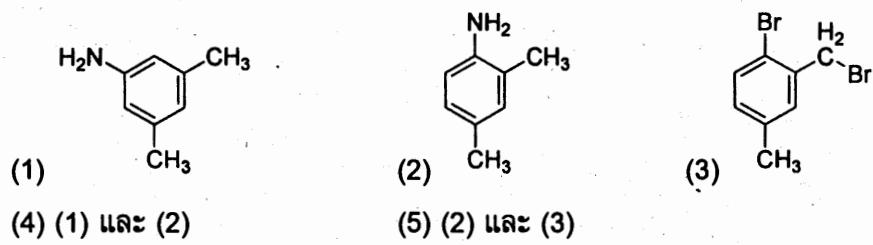
40. ความแข็งแรงของพันธะระหว่างคาร์บอนกับไฮโลเจนในแอโรลิฟไอล์ดเป็นอย่างไร

- (1) แข็งแรงน้อยกว่าในแอลกิลไอล์ด
- (2) เป็นพันธะมีชาร์จบวกของไฮโลเจนเป็น  $\delta^+$
- (3) แข็งแรงมากกว่าแอลกิลไอล์ด
- (4) ไม่มีผลกับอัตราปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวเคลียไฟฟ์

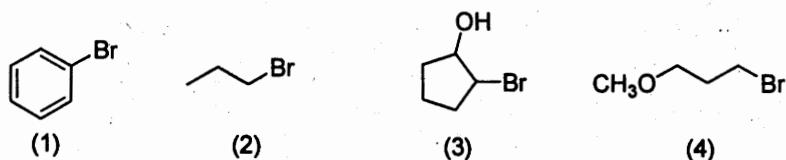
41. โครงสร้างที่เป็นอนเตอร์มีเดียตสำคัญของปฏิกิริยาต่อไปนี้คือข้อใด



42. ผลิตผลของปฏิกิริยาจากข้อ 41 เป็นสารใด



43. สารใดไม่เหมาะสมที่จะใช้เตรียมกรีฑาร์เรอเจนต์



44. ตัวเลือกใดไม่ใช้สารประกอบโลหะอินทรีย์

- (1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{BH}_2$
- (2)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Li}$
- (3)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Zn}$
- (4)  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CNa}$

45. ข้อใดที่แสดงถึงสภาพข้าวในสารประกอบโลหะอินทรีย์

- (1)  $\text{R}-\text{M}$
- (2)  $\overset{\delta^-}{\text{R}}-\overset{\delta^+}{\text{M}}$
- (3)  $\overset{\delta^+}{\text{R}}-\overset{\delta^-}{\text{M}}$
- (4)  $\overset{\delta^+}{\text{R}}-\overset{\delta^+}{\text{M}}$