

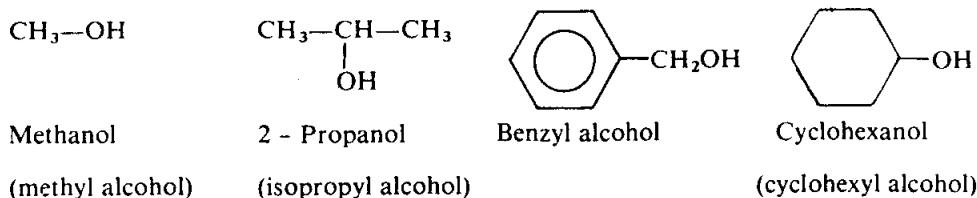
## บทที่ 9

### แอลกอฮอล์

จุดประสงค์ เมื่อศึกษาบทนี้จบแล้ว นักศึกษาควรจะสามารถ

1. จำแนกแอลกอฮอล์ชนิดต่าง ๆ ได้ รวมทั้งเรียงชื่อแอลกอฮอล์ได้ทุกรูปแบบ
2. อธิบายคุณสมบัติทางกายภาพของแอลกอฮอล์ เกี่ยวกับความมีข้าว การละลาย การเกิดพันธะไฮโดรเจนได้
3. บอกวิธีเตรียมแอลกอฮอล์ที่สำคัญในอุตสาหกรรมได้
4. แสดงปฏิกิริยาการเตรียมแอลกอฮอล์จากอัลกิโลไฮด์ อัลกิน กรินไฮร์ดเรอเจนต์ และจากปฏิกิริยาเรดักชันได้
5. ยกตัวอย่างปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ที่มีการแตกหักพันธะ O-H และการแตกหักพันธะ C-O ได้
6. อธิบายความเป็นกรรมของแอลกอฮอล์และเปรียบเทียบความเป็นกรรมของแอลกอฮอล์ กับสารประกอบอื่น ๆ ได้
7. อธิบายปฏิกิริยา esterification และเขียนกลไกของปฏิกิริยาได้
8. แสดงผลลัพธ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันแอลกอฮอล์ชนิดต่าง ๆ ได้
9. แสดงปฏิกิริยาระหว่าง แอลกอฮอล์กับไฮโดรเจนเอไอล์ และอธิบายกลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้
10. แสดงปฏิกิริยาการขัดน้ำออกจากแอลกอฮอล์ และอธิบายกลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้
11. ใช้ปฏิกิริยาเคนเนสตองความแตกต่างระหว่างแอลกอฮอล์ชนิดต่าง ๆ และระหว่าง แอลกอฮอล์กับสารประกอบอื่นได้
12. ใช้แอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารประกอบอื่น ๆ ได้ เช่น อัลกิน อัลกิโลไฮด์ อัลไคน์ เอสเทอร์ ฯลฯ

แอลกอฮอล์คือสารประกอบที่มีหมู่  $-OH$  ซึ่งเรียกว่าหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl) เป็นหมู่ฟังก์ชันนัล แอลกอฮอล์มีสูตรทั่วไป  $R-OH$  เมื่อ  $R$  เป็นไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่น ตัว เช่น หมู่อัลกิลทั้งชนิดโซ่อร์ โซ' เบนง หรือชนิดที่มีหมู่อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ไฮโลอัลกิล เช่น



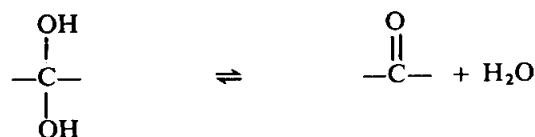
$R$  อาจจะเป็นไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิมดัวคือเป็นหมู่ alkenyl หรือ alkynyl เช่น



สำหรับไวนีแลกอฮอล์จะไม่เสถียร

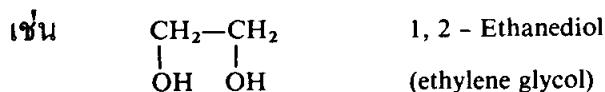
แอลกอฮอล์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 1 หมู่นี้เรียกว่าโมโนไฮดริกแอลกอฮอล์ (monohydric alcohol)

ถ้ามีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ในโมเลกุล 2 หมู่รึมากกว่าได้ไฮดริกแอลกอฮอล์ (dihydric alcohol) ถ้าหมู่ไฮดรอกซิล 2 หมู่อยู่ที่ carbon ตัวเดียวกันเรียกว่า gemdiol หรือ geminal diol ซึ่งไม่เสถียรจะเกิดการขัดนำออกได้เป็นอัลกีไฮด์หรือคิโตน



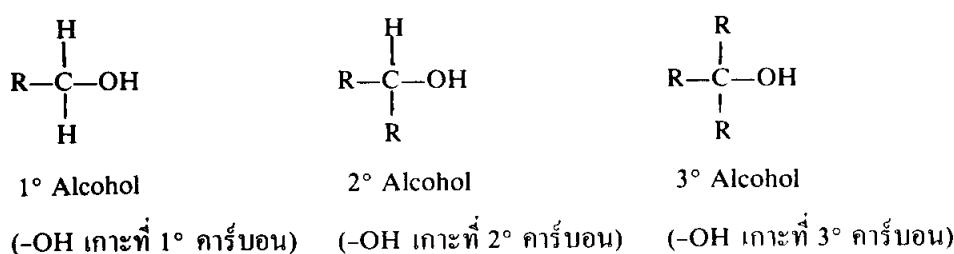
(gem - diol) Aldehyde หรือ  
ไม่เสถียร Ketone

ไดไฮดริกแอลกอฮอล์ที่หมู่ไฮดรอกซิล 2 หมู่ อยู่ที่ carbon อนัตติกันเรียกว่า vic - diol หรือ vicinal diol ซึ่งเป็น 1, 2 - diol บางทีก็เรียกว่า glycol



พวงที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 3 หมู่ เรียกว่าไตรไฮดริกแอลกอฮอล์ (trihydric alcohol)  
ตัวที่สำคัญที่สุดคือ glycerol มีสูตร  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$  หรือเรียก 1, 2, 3 - propanetriol

ในโนไฮดริกแอลกอฮอล์แบ่งออกเป็น 3 ชนิดตามชนิดของการ์บอนที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเกาะอยู่คือ 1°, 2° และ 3° แอลกอฮอล์

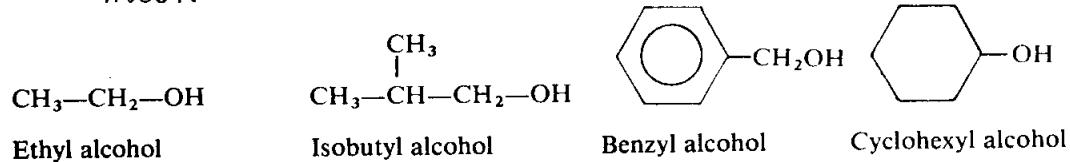


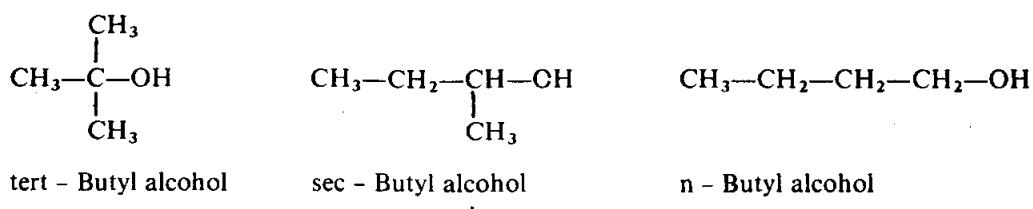
### 9.1 การเรียกชื่อ

การเรียกชื่อแอลกอฮอล์มี 3 ระบบ

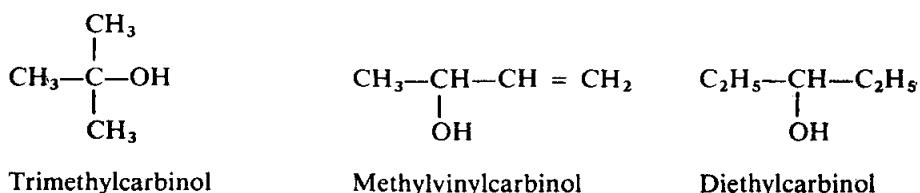
1. ระบบชื่อสามัญ มักจะใช้เรียกชื่อแอลกอฮอล์ที่มีจำนวน carbon ไม่มากนัก โดยเรียกชื่อหมู่อัลกิลก่อนแล้วลงท้ายด้วยคำว่าแอลกอฮอล์คือเรียกเป็น alkyl alcohol

ตัวอย่าง





2. ระบบชื่อนุพันธ์ เรียกเป็นชื่อนุพันธ์ของเมthanol โดยถือว่าไฮโดรเจนของเมthanolถูกแทนที่ด้วยหมู่อัลกิล โดยเรียกว่า alkylcarbinol หรือ alkylmethanol  
ตัวอย่าง



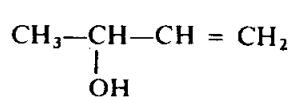
3. ระบบ IUPAC การเรียกชื่อระบบ IUPAC มีหลักเกณฑ์ดังนี้

1. เสือกไฮโดรคาร์บอนที่ยาวที่สุดที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเกาะอยู่เป็นโซ่อัลกิเรียกชื่อของไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากันนี้โดยตัดตัวลงท้าย e ออกและเติม -ol แทน เช่น alkanol, alkenol คำลงท้าย -ol จะแสดงว่าเป็นแอลกอฮอล์

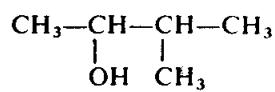
2. กำหนดตำแหน่งของคาร์บอนที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นตัวเลขน้อย ๆ ถ้ามีโซ่อัลกิลอยู่ด้วยให้ถือว่าหมู่ไฮดรอกซิลสำคัญกว่า หรือถ้ามีพันธะคู่หรือพันธะสามในไฮดรอเจนให้ถือตำแหน่งของหมู่ไฮดรอกซิลสำคัญกว่า เช่นกัน

3. การเขียนชื่อให้เขียนตัวเลขของหมู่ไฮดรอกซิลไว้ข้างหน้าชื่อไฮดัก แต่ถ้ามีพันธะไม่อิ่มตัวในโซ่อัลกิมักจะเขียนตัวเลขตำแหน่งของพันธะไม่อิ่มตัวไว้ข้างหน้าชื่อไฮดักและเขียนตัวเลขของหมู่ไฮดรอกซิลแรกไว้ข้างหน้าคำลงท้าย -ol

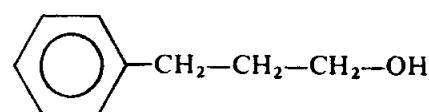
ตัวอย่าง



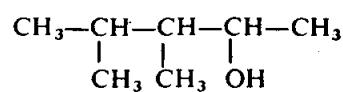
3 - Buten - 2 - ol



3 - Methyl - 2 - butanol



3 - Phenyl - 1 - propanol



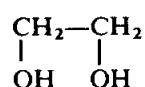
3, 4 - Dimethylpentan - 2 - ol

การเรียกชื่อไดไฮดริกแอลกอฮอล์และไตรไฮดริกแอลกอฮอล์มีการเรียกชื่อตามระบบชื่อนุพันธ์และระบบ IUPAC

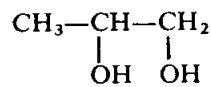
การเรียกชื่อพวกไดไฮดริกแอลกอฮอล์มีดังนี้

1. ระบบชื่อนุพันธ์ ถ้าหมู่ไฮดรอกซิลทั้ง 2 หมู่ อยู่ที่คาร์บอนตัดกันเรียกชื่อเป็น alkylene glycol

ตัวอย่าง



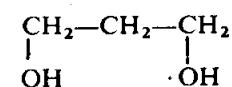
Ethylene glycol



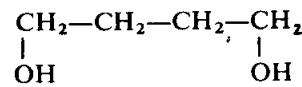
Propylene glycol

ถ้ามีหมู่ไฮดรอกซิล 2 หมู่ อยู่ห่างกันให้เรียกเป็น polymethylene glycol

ตัวอย่าง



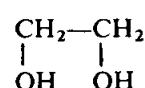
Trimethylene glycol



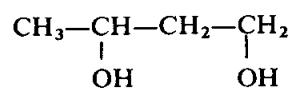
Tetramethylene glycol

2. ระบบ IUPAC เรียกชื่อไฮโดรคาร์บอนของโซ่หลักและลงท้ายด้วยคำว่า -diol

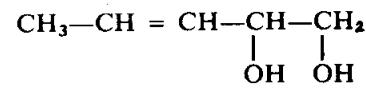
ตัวอย่าง



Ethanediol



1, 3 - Butanediol



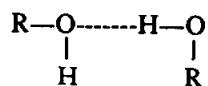
3 - Pentene - 1, 2 - diol

สำหรับไดไฮดริกแอลกอฮอล์นั้นการเรียกชื่อสารมีอยู่ด้วยเดียว คือ glycerol

$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \qquad | \\ \text{OH} \qquad \text{OH} \end{array}$  สำหรับตัวอื่น ๆ นั้นจะเรียกตามระบบ IUPAC โดยลงท้ายชื่อด้วยคำว่า -triol

## 9.2 คุณสมบัติทางกายภาพ

แอลกอฮอล์มีหมู่ไฮดรอกซิล ( $-\text{OH}$  หรือ  $-\overset{\delta-}{\text{O}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$ ) ซึ่งมีข้อ จึงทำให้ไม่เลกฤทธิ์ของแอลกอฮอล์มีความน้ำข้าว ความน้ำขวนน้ำผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพของแอลกอฮอล์ เช่น ขุ่ดเดือด ขุ่นหลอมเหลวและการละลายในตัวทำละลาย ทั้งนี้เพราะหมู่ไฮดรอกซิลมีไฮโดรเจนอะตอมเกาะกับออกไซเจนเกิดพันธะไฮโดรเจนได้



ตารางที่ 9.1  
ค่าคงตัวทางกายภาพของแอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์	จุดหลอมเหลว	จุดเดือด	ความหนาแน่น	การละลายในน้ำ
			ที่ 20° กรัม/ซม. <sup>3</sup>	กรัม/100 กรัมน้ำ
Methyl alcohol	-97	64.5	0.793	ละลายน้ำได้ดีมาก
Ethyl alcohol	-115	78.3	0.789	ละลายน้ำได้ดีมาก
n - Propyl alcohol	-126	97	0.804	ละลายน้ำได้ดีมาก
n - Butyl alcohol	-90	118	0.810	7.9
n - Pentyl alcohol	-78.5	138	0.817	2.3
n - Hexyl alcohol	-52	156.5	0.819	0.6
n - Heptyl alcohol	-34	176	0.822	0.2
Isopropyl alcohol	-86	82.5	0.789	ละลายน้ำได้ดีมาก
Isobutyl alcohol	-108	108	0.802	10
sec - Butyl alcohol	-114	99.5	0.806	12.5
tert - Butyl alcohol	25.5	83	0.789	ละลายน้ำได้ดีมาก
Cyclohexyl alcohol	24	161.5	0.962	3.6
Allyl alcohol	-129	97	0.855	ละลายน้ำได้ดีมาก
Benzyl alcohol	-15	205	1.046	4
Ethylene glycol	-16	197	1.113	ละลายน้ำได้ดีมาก
Glycerol	18	290	1.261	ละลายน้ำได้ดีมาก

แอลกอฮอล์ชนิดโซ่อุ่นจะมีจุดเดือดสูงขึ้นเมื่อจำนวนคาร์บอนเพิ่มขึ้น แอลกอฮอล์ที่มีโซ่อุ่นจะมีจุดเดือดต่ำกว่าของไอโซเมอร์ที่เป็นโซ่อุ่น เมื่อเทียบกับอัลเคนที่มีน้ำหนัก

โนเมเลกุลเท่ากันแลกอ้อด์จะมีน้ำหนักโนเมเลกุลสูงกว่าทั้งนี้ เพราะแลกอ้อด์สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโนเมเลกุลได้ (intermolecular hydrogen bonding)

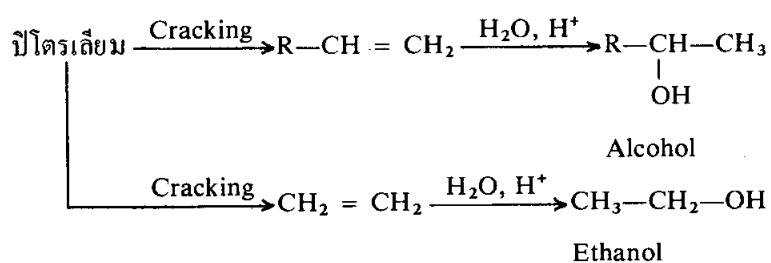
คุณสมบัติในการละลายของแลกอ้อด์ในตัวทำละลายก็เกี่ยวข้องกับพันธะไฮโดรเจน เช่นกัน เช่นแลกอ้อด์ที่มีจำนวนการ์บอนน้อย ๆ ละลายได้ดีในน้ำ เพราะโนเมเลกุลของแลกอ้อด์เองสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโนเมเลกุลของน้ำได้ ถ้ามีจำนวนการ์บอนมากขึ้น โนเมเลกุลจะมีคุณสมบัติของไฮดรคาร์บอนมากขึ้นและมากกว่าคุณสมบัติของหมู่ไฮดรอกซิล ต่างกันเมื่อมีจำนวนการ์บอนน้อย ๆ โนเมเลกุลจะมีคุณสมบัติของหมู่ไฮดรอกซิลมาก แลกอ้อด์ที่มีจำนวนการ์บอนมาก จะละลายได้ดีในตัวทำละลายไฮดราร์บอน แต่แลกอ้อด์ที่มีจำนวนการ์บอนมาก ๆ จะละลายได้ดีในตัวทำละลายไฮดราร์บอนได้ดีกว่า

แลกอ้อด์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลหลาย ๆ หมู่จะยังเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโนเมเลกุลได้มากจึงมีจุดเดือดค่อนข้างสูง และสามารถละลายในน้ำได้ดี เพราะเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้มาก

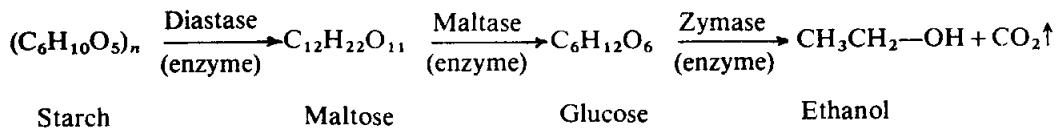
### 9.3 การเตรียม

#### 1. การเตรียมในอุตสาหกรรม

1.1 จากปฏิกิริยาการเพิ่มน้ำแก่อัลกิน อัลกินที่ได้มาจากการแครกคิง (cracking) ของปิโตรเลียม เมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกเข้าจางจะเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มน้ำเข้าไปในอัลกินซึ่งเป็น Markovnikov addition ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.2



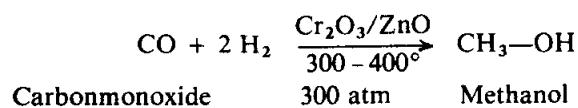
1.2 การหมักการโนไบเครต (Fermentation of carbohydrates) การหมักเป็นเหล้าตาลโดยใช้เชื้อสัตว์จะได้อ่อนลอ เป็นวิธีที่นิยมใช้ในการเตรียมเครื่องดื่มประเภทแอลกอ้อด์



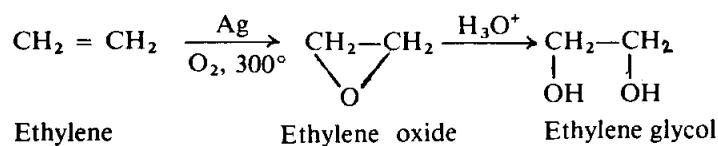
ในขบวนการหมักน้ำจะได้สารละลายที่มีเอทานอลประมาณไม่เกิน 12 - 15% ถ้าต้องการเตรียมแคร์อองดัมที่มีเปอร์เซ็นต์แอลกอฮอลล์สูงกว่านี้ต้องนำสารละลายที่หมักได้ไปกลั่น เช่น วีสกี้ (whiskey), รัม (rum), วอด卡 (wodka), จิน (gin) พากนี้มีเปอร์เซ็นต์แอลกอฮอลล์ประมาณ 40 - 60%

เอทานอลที่ใช้เป็นตัวทำละลายใช้ 95% เอทานอลในน้ำ เอทานอล 100% เรียกว่า absolute ethanol

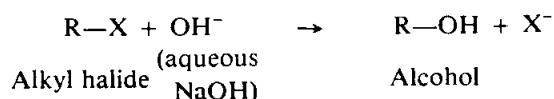
1.3 เตรียมเนธานอลจากการบันบนอนออกไซด์ (CO) โดยให้การบันบนอนออกไซด์ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่อุณหภูมิและความดันสูงโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา



#### 1.4 เตรียมเอ็ธิลีนไกลกอลจากเอ็ธิลีน ดังสมการ



2. เตรียมจากอัลกิเดไฮด์ โดยให้อัลกิเดไฮด์ทำปฏิกิริยากับสารละลายของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในน้ำ (aqueous NaOH) ไฮดรอกไซด์ไอออน ( $OH^-$ ) จะเข้าไปแทนที่ไฮโลเจน เป็นปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวเคลียไฟล์ ดูหัวข้อที่ 8.7 ข้อที่ 1



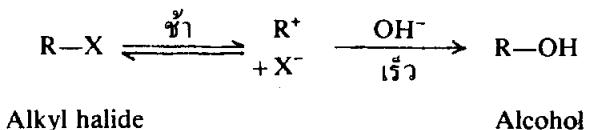
ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาไฮโดรคลิชิส ซึ่งอาจจะใช้น้ำแทนได้ กลไกของปฏิกิริยานี้เกิดขึ้น 2 แบบคือ แบบ  $S_N1$  และ  $S_N2$

1° อัลกิลไฮด์มักจะเกิดแบบ  $S_N2$

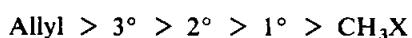
2° อัลกิลไฮด์มักจะเกิดแบบ  $S_N1$  และ  $S_N2$

3° อัลกิลไฮด์มักจะเกิดแบบ  $S_N1$

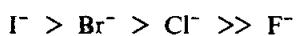
### $S_N1$



ลำดับความว่องไวของอัลกิลไฮด์



ลำดับ leaving group ที่ดี



อัตราการเกิดปฏิกิริยา =  $k_r [ \text{RX} ]$

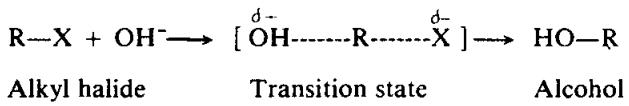
ปฏิกิริยาเกิดได้ดีในตัวทำละลายโพร์ติกนิดมีข้อเพื่อช่วยให้เกิดปฏิกิริยาขั้นที่ 1 ก็อแทกพันธะ  $\text{C}-\text{X}$

ผลิตผลที่ได้มักจะได้เป็นราชเมตหรือบางที่ก็อาจจะมีผลิตผลที่มีค่อนพิการซึ่งกลับกับสารตั้งต้นเกิดขึ้นด้วย

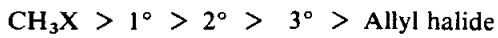
การที่เกิดอินเตอร์มิเดียตคาร์บอเนตหรืออน ดังนั้นจึงอาจจะมีปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เกิดขึ้นได้

อาจจะเกิดปฏิกิริยาการขัดออกโดยเฉพาะพวก 3° อัลกิลไฮด์ ดังตัวอย่างในหัวข้อที่ 8.7 ข้อที่ 1

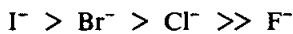
### $S_N2$



ลำดับความว่องไวของอัลกิลไฮด์



ลำดับ leaving group ที่ดี



$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = k_r [RX] [OH^-]$$

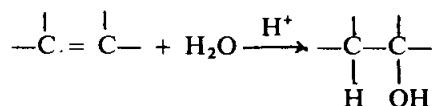
ปฏิกิริยาเกิดได้ดีในตัวทำละลายอะไหร่ดีกันมีข้อ

ผลิตผลที่ได้จะมีค่อนพิกุเรชันกลับกันสารตั้งต้น (inversion)

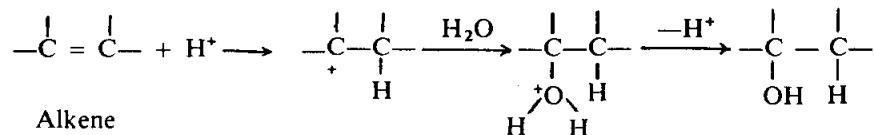
### 3. เตรียมจากอัลกีน

3.1 ปฏิกิริยาน้ำที่ใช้เป็นกรดฟูริกเป็นปฏิกิริยาที่เรียกว่า acid - catalyzed hydration ของอัลกีน ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.2

กรดที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคือกรดซัลฟูริกเจือจาง

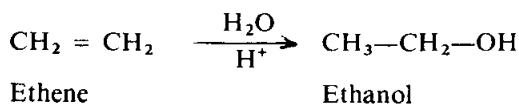
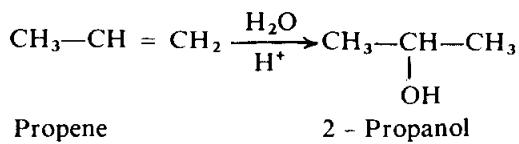


Alkene  
กลไกเกิดขึ้นดังนี้



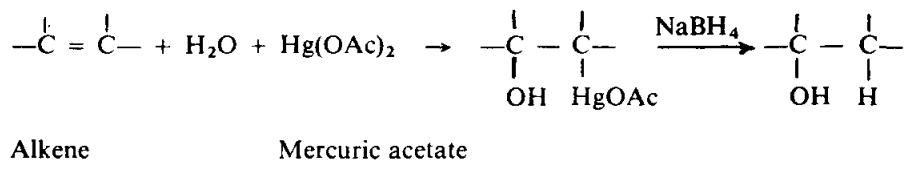
ปฏิกิริยาเป็น electrophilic - addition และเป็น Markovnikov addition

กลไกที่เกิดผ่านการโน้มเคนท์ไออกอนจึงอาจจะมีปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เกิดขึ้นได้ตัวอย่าง



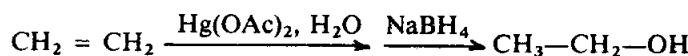
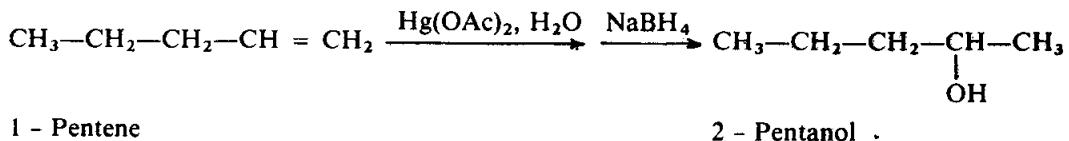
ปฏิกิริยาการเตรียมโดยวิธีนี้มักจะได้ 2° หรือ 3° แอลกอฮอล์ ยกเว้นถ้าเตรียมจากอีธิโน่ได้อีธานอลซึ่งเป็น 1° แอลกอฮอล์

3.2 ปฏิกิริยา Oxymercuration - demercuration ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.2



ปฏิกิริยาขั้นแรกเรียกว่า oxymercuration และขั้นที่ 2 เรียก demercuration ปฏิกิริยานี้เป็น Markovnikov addition ไม่มีปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เกิดขึ้น ปฏิกิริ yan เป็นแบบ anti-addition

ตัวอย่าง

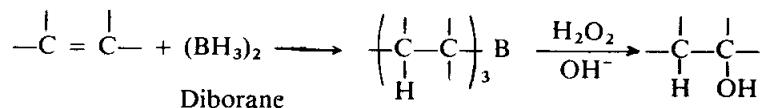


Ethene

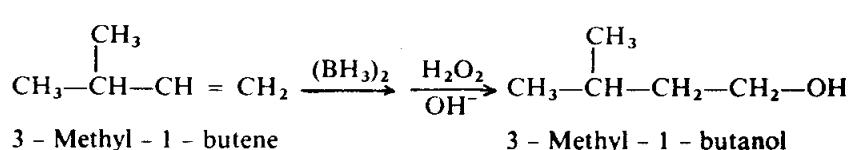
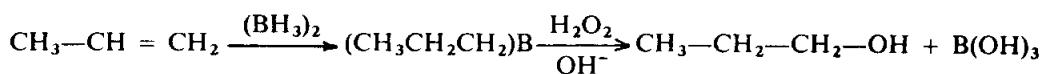
Ethanol

ปฏิกิริyan นี้มักจะได้ผลิตผลเป็น 2° หรือ 3° แอลกอฮอล์ ยกเว้นถ้าเตรียมจากอิธินจะได้อ่อนลดซึ่งเป็น 1° แอลกอฮอล์

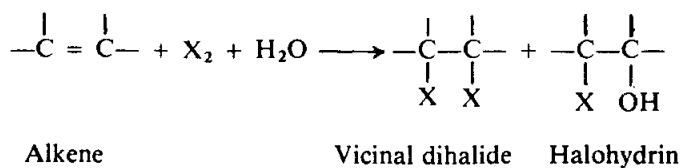
### 3.3 ปฏิกิริยา Hydroboration - oxidation ดูหัวข้อที่ 5.14 ข้อที่ 1.13



ปฏิกิริยาขั้นแรกเรียก hydroboration และขั้นที่ 2 เรียกออกไซเดชัน ปฏิกิริyan เป็น anti - Markovnikov addition ไม่มีปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เกิดขึ้น ปฏิกิริ yan เป็นแบบ syn - addition  
ตัวอย่าง

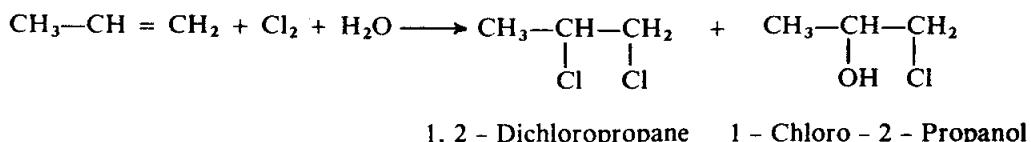


### 3.4 การเตรียมไฮดริโนจากอัลกีน ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.7



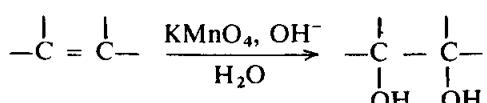
ปฏิกิริยาเป็น Markovnikov addition

ตัวอย่าง



### 3.5 การเตรียมไฮดริกแอลกออลจากอัลกีน

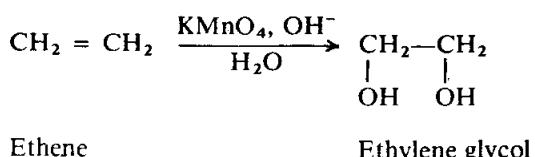
3.5.1 โดยเตรียมจากปฏิกิริยาของอัลกีนกับสารละลายโซเดียมแปรรูปเมงกานาเคนในด่างเจือจาง



ปฏิกิริยาเป็น syn - addition หรือเรียกว่า syn - hydroxylation

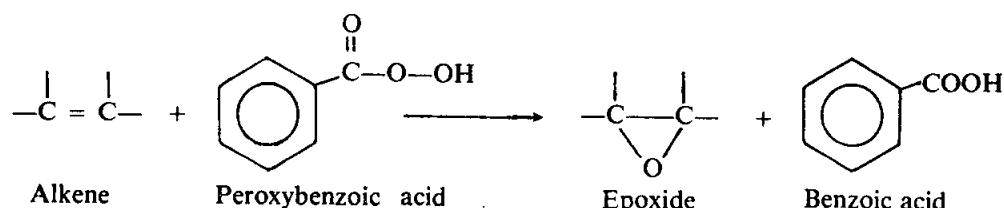
กลไกปฏิกิริยาดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.11

ตัวอย่าง

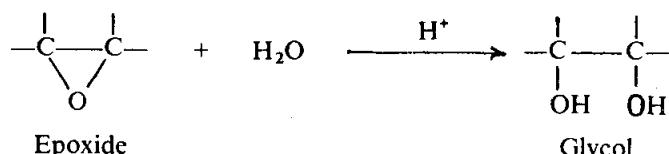


3.5.2 โดยการเตรียมอีปอกไซด์ (epoxides) ก่อน แล้วไฮโดรไลส์อีปอกไซด์ด้วยกรดจะได้ไกลคอล

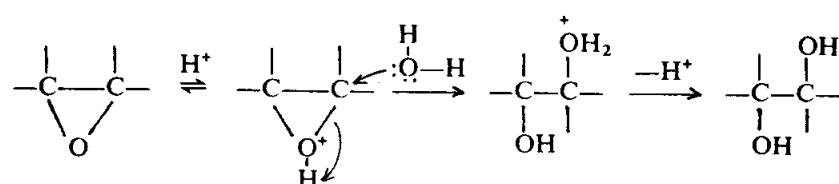
เตรียมอีปอกไซด์จากปฏิกิริยาของอัลกีนกับกรดเปอร์ออกซิ



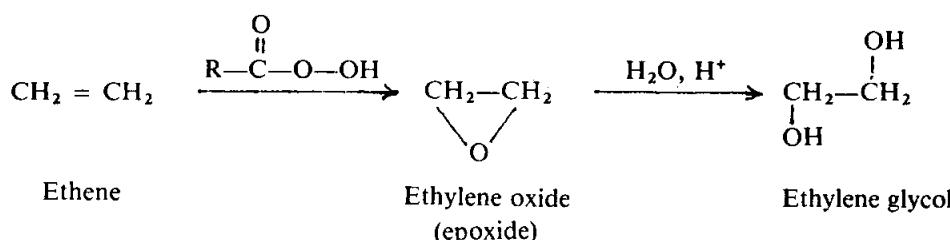
แล้วไฮโดรไอลส์อีปอกไซด์ด้วยกรดจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



กลไกปฏิกิริยาการไฮโดรไอลส์ด้วยกรดเกิดดังนี้



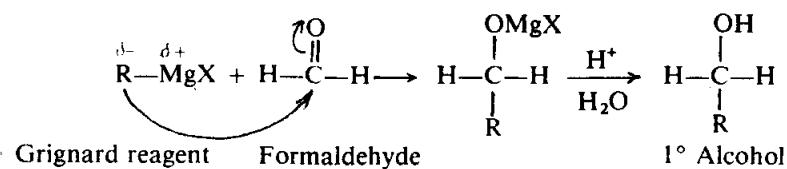
ปฏิกิริยานี้จึงเป็น anti-hydroxylation  
ตัวอย่าง



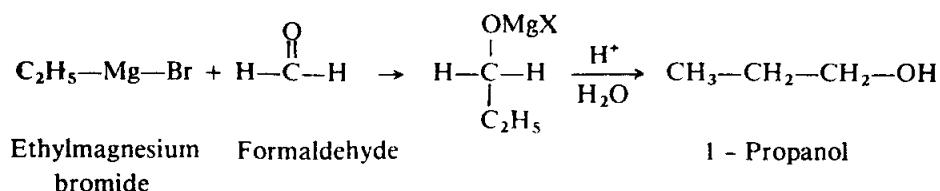
#### 4. เครื่องจากกรินยาาร์คีโอเจนต์

4.1 ปฏิกิริยาระหว่างกรินยาาร์คีโอเจนต์กับอัลดีไฮด์หรือคิโตน ปฏิกิริยานี้ใช้เตรียมได้ทั้ง 1°, 2° และ 3° และกอ肖ล์

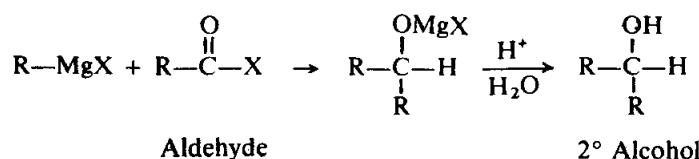
4.1.1 เตรียม 1° และกอ肖ล์จากปฏิกิริยาของกรินยาาร์คีโอเจนต์กับฟอร์มัลดีไฮด์ (formaldehyde) แล้วไฮโดรไอลส์ด้วยกรดแร่เงื่อนจาก



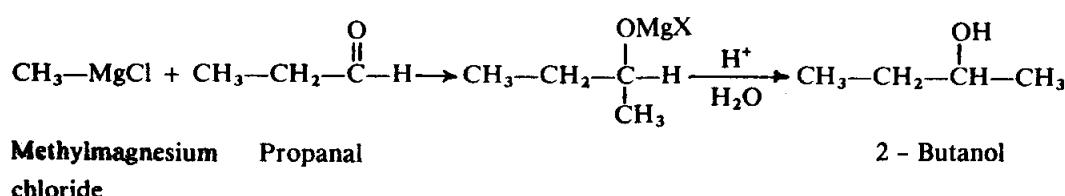
ตัวอย่าง



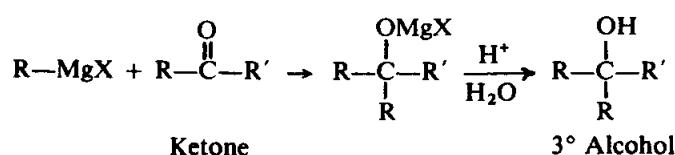
4.1.2 เตรียม  $2^\circ$  แอลกอฮอล์จากปฏิกิริยาของกรินยาาร์ด์รีเอเจนต์กับอัลเดไฮด์ที่ตัวอื่น ๆ ที่ไม่ใช่ฟอร์มัลเดไฮด์ แล้วไฮโคลไรส์ด้วยกรดเจือจาง



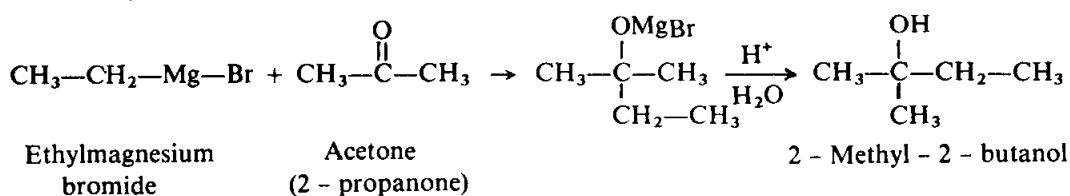
ตัวอย่าง



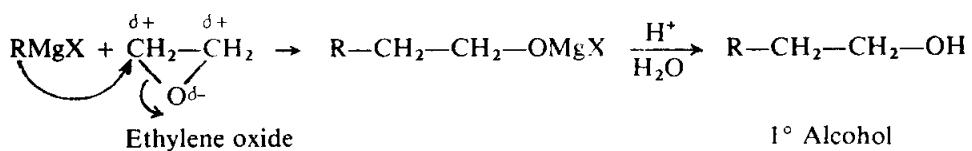
4.1.3 เตรียม  $3^\circ$  แอลกอฮอล์จากปฏิกิริยาของกรินยาาร์ด์รีเอเจนต์กับคิโตน แล้วไฮโคลไรส์ด้วยกรดเจือจาง



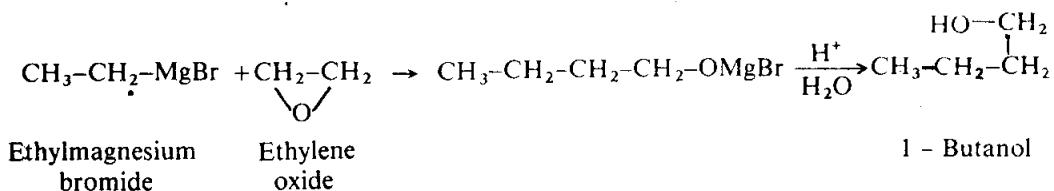
## ตัวอย่าง



4.2 ปฏิกิริยาระหว่างกรินยาர์ด์รีเอเจนต์กับเอธิลีนออกไซด์ เป็นวิธีเตรียม  $1^\circ$  แอลกอฮอล์ที่มีจำนวนการบันดาลเพิ่มขึ้นกว่าเดิม 2 ตัว จากปฏิกิริยาของกรินยาาร์ด์รีเอเจนต์กับเอธิลีน-ออกไซด์แล้วไฮโดรไอลส์ด้วยกรดเจือจาง

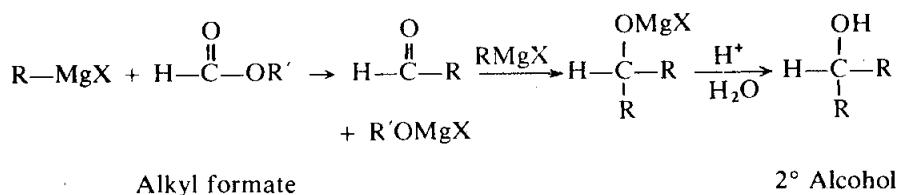


## ตัวอย่าง

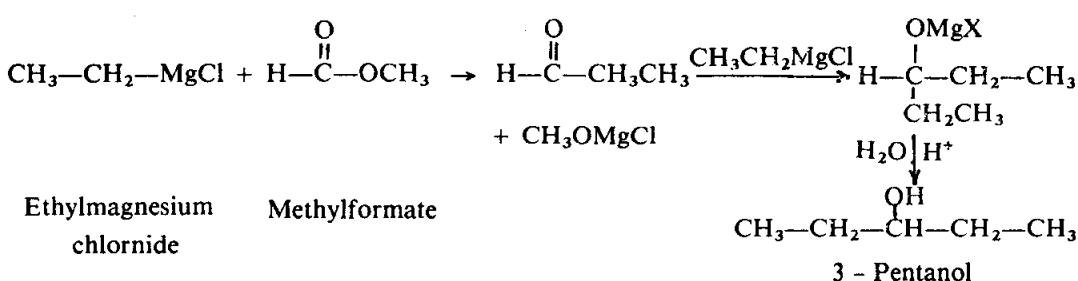


4.3 ปฏิกิริยาระหว่างกรินยาาร์ด์รีเอเจนต์กับเอสเทอร์ (ester)

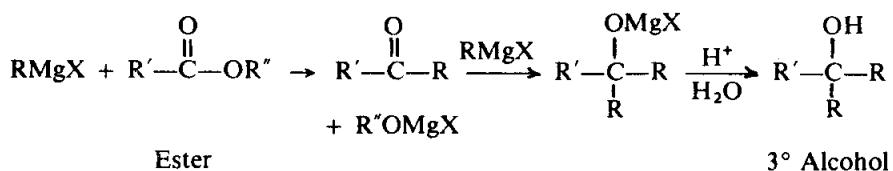
4.3.1 เตรียม  $2^\circ$  แอลกอฮอล์จากปฏิกิริยาของกรินยาาร์ด์รีเอเจนต์ 2 โมเลกุลกับเอสเทอร์ของกรดฟอร์มิกแล้วไฮโดรไอลส์ด้วยกรดเจือจาง



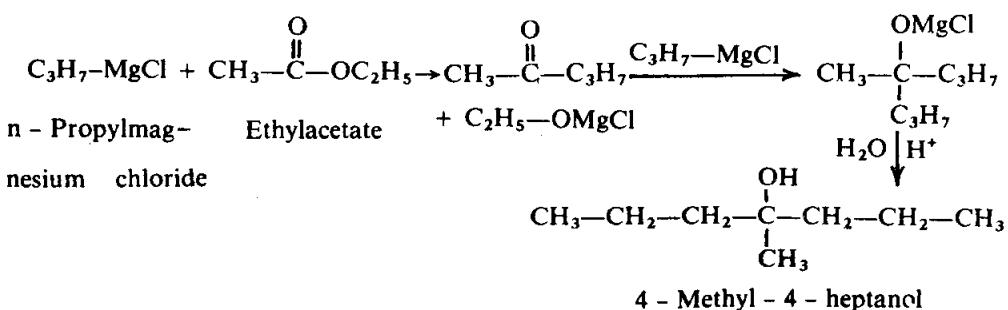
### ตัวอย่าง



4.3.2 เตรียม 3° แอลกอฮอล์จากปฏิกิริยาของกรินยาาร์ดีเอเจนต์ 2 โนมเลกุลกับ เอสเทอร์ของกรดคาร์บอนิกซิลิกอื่น ๆ ที่ไม่ใช่ของกรดฟอร์มิกแล้วไส้โดไรลส์ได้แอลกอฮอล์

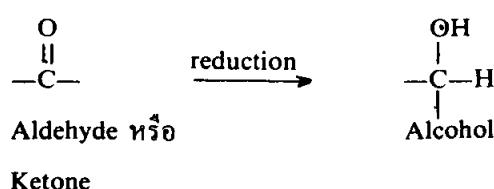


### ตัวอย่าง

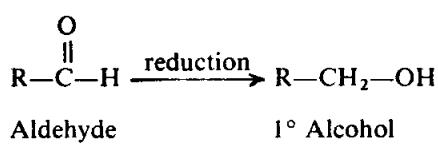


### 5. เตรียมจากปฏิกิริยาตัดหัก

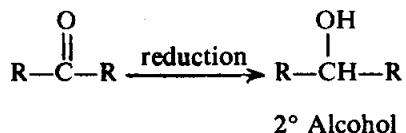
5.1 การรีดิวส์อัลเดไฮด์และคีโตน ตัวรีดิวส์ที่ใช้ได้แก่  $\text{H}_2 + \text{ตัวเร่ง}$ ,  $\text{LiAlH}_4$  (lithium aluminum hydride),  $\text{NaBH}_4$  (sodium borohydride)



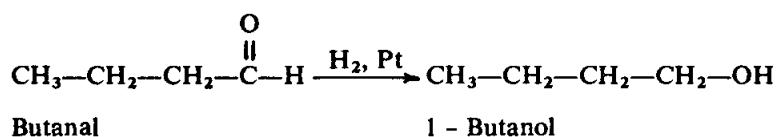
ผลิตไชด์ถูกรีดิวส์ได้ 1° และกอ肖ล์



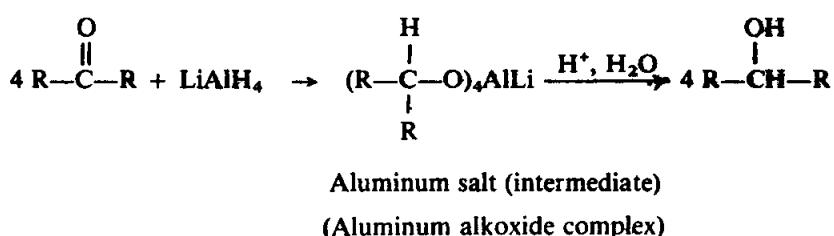
ส่วนค์ตอนถูกรีดิวส์ได้ 2° และกอ肖ล์



ตัวอย่าง

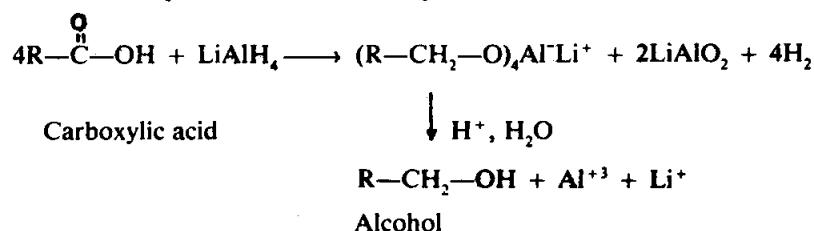


การรีดิวส์ด้วยไชไดร์ดของโลหะ เช่น  $\text{LiAlH}_4$  เกิดปฏิกิริยาดังนี้

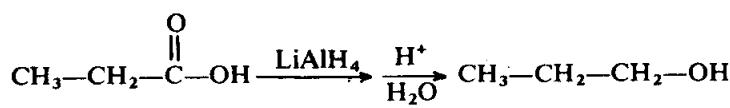


5.2 การรีดิวส์กรดcarboxylic acid นี่

สูตรทั่วไป  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$  ส่วนเอสเตอร์เป็นอนุพันธ์ของกรดcarboxylic acid มีสูตร  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OR}$   
กรดcarboxylic acid ถูกรีดิวส์ด้วยลิเทียมอัลูมิเนียมไชไดร์ดได้ 1° และกอ肖ล์



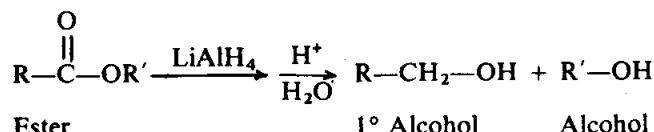
## ตัวอย่าง



Propanoic acid

1 - Propanol

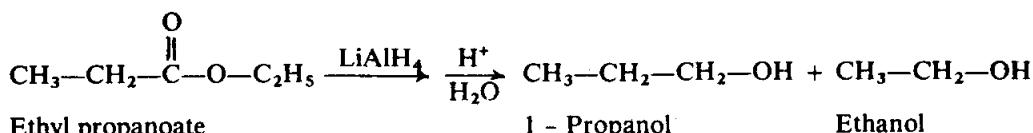
เอสเทอร์ถูกรีดิวส์ด้วยลิเทียมอัลミニัมไฮไดร์ได้แอลกอฮอล์ 2 โนเดกุล



Ester

1° Alcohol

Alcohol



Ethyl propanoate

1 - Propanol

Ethanol

การรีดิวส์เอสเทอร์อาจใช้ตัวรีดิวส์อื่น ๆ ได้ เช่น โลหะโซเดียมในแอลกอฮอล์ ไฮโดรเจนกับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นต้น

## 9.4 ปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ขึ้นเป็นประเภทใหญ่ ๆ 2 ประเภทคือ

ปฏิกิริยาที่มีการแตกหักพันธะ O-H ของแอลกอฮอล์ ได้แก่ปฏิกิริยาข้อที่ 1-3

ปฏิกิริยาที่มีการแตกหักพันธะ C-O ของแอลกอฮอล์ ได้แก่ปฏิกิริยาข้อที่ 4-6

1. ปฏิกิริยาที่แสดงความเป็นกรดของแอลกอฮอล์ แอลกอฮอล์เป็นกรดอ่อนชั่ง  $K_a$  ของแอลกอฮอล์ส่วนใหญ่มีค่าประมาณ  $10^{-18}$  นั่นคือมีความเป็นกรดน้อยกว่าน้ำ ( $K_a \approx 10^{-16}$ ) แต่มีความเป็นกรดมากกว่า terminal alkyne ( $K_a \approx 10^{-26}$ ) หรือแอมโมเนีย ( $K_a \approx 10^{-36}$ ) และเป็นกรดมากกว่าอัลเคน ( $K_a \approx 10^{-42}$ ) มาก

นั่นคือความเป็นกรดของ  $\text{H}_2\text{O} > \text{ROH} > \text{HC} \equiv \text{CH} > \text{NH}_3 > \text{H}$

ความเป็นเบสของ  $\text{R}^- > \text{NH}_2^- > \text{HC} \equiv \text{C}^- > \text{OR}^- > \text{OH}^-$

คุณสมบัติของแอลกอฮอล์คือ  $\text{OR}^-$  เรียกว่า แอลกอไชด์ไอโอน (alkoxide ion) จะมีความเป็นเบสมากกว่าไฮดรอกไซด์ไอโอน (hydroxide ion,  $\text{OH}^-$ ) แอลกอไชด์ไอโอนนี้มีประโยชน์มากในปฏิกิริยาที่ต้องการดึงเข้าทำปฏิกิริยาที่เป็นเบสมากกว่าไฮดรอกไซด์ไอโอน แต่ไม่แก่มากเท่าไอนีด์ไอโอน ( $\text{NH}_2^-$ ) เช่นใช้ไปแทนเชื่อมหรือโซเดียมแอลกอไชด์เป็น

## เบสในการสังเคราะห์สาร

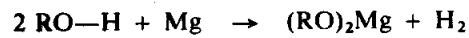
แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับโลหะอัลคาไลด์ (alkali metal) และอัลคาไลน์เออช (alkaline earth) จะได้โลหะแอลกอไชค์ด้วยกันก็ใช้ไดรเจน



Sodium alkoxide

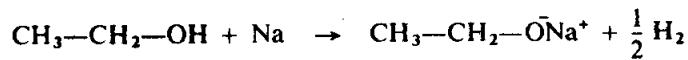


Potassium alkoxide



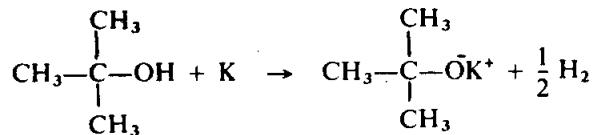
Magnesium alkoxide

### ตัวอย่าง



Ethanol

Sodium ethoxide

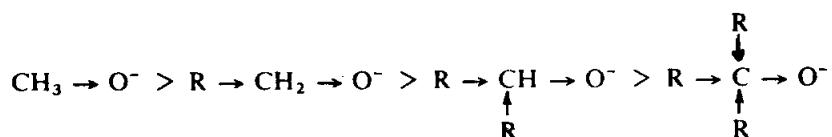


tert - Butyl alcohol

Potassium - tert - butoxide

(2 - methyl - 2 - propanol) (potassium - 2 - methyl - 2 - propoxide)

ความว่องไวของแอลกอฮอล์ต่อโลหะดังกล่าวขึ้นอยู่กับความเป็นกรดของแอลกอฮอล์ มีลำดับคือ  $CH_3OH > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$  แอลกอฮอล์ทั้งนี้ความเป็นกรดพิจารณาได้จากเสถียรภาพของแอลกอไชค์โดยอนซึ่งมีลำดับเสถียรภาพจากมากไปหาน้อยดังนี้

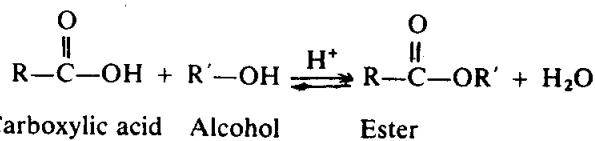


ลำดับความเป็นกรดของแอลกอฮอล์จากมากไปหาน้อยเป็นดังนี้

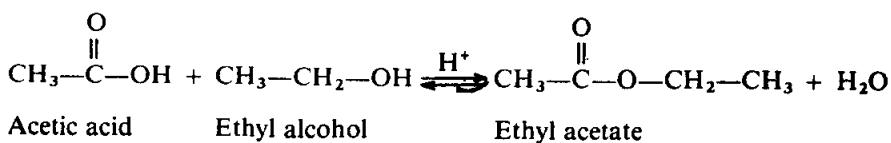


## 2. ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนเทอร์

2.1 แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับกรดคาร์บอชีลิกโดยมีกรดแก่ เช่น กรดซัลฟูริกเข้มข้นจะได้ออกซิเจนเทอร์ ปฏิกิริยานี้เรียกว่า esterification



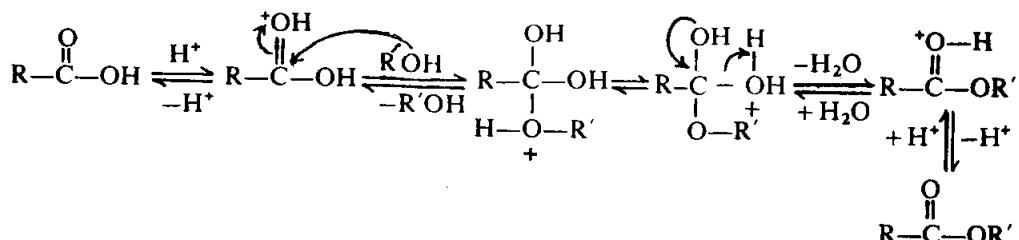
ตัวอย่าง



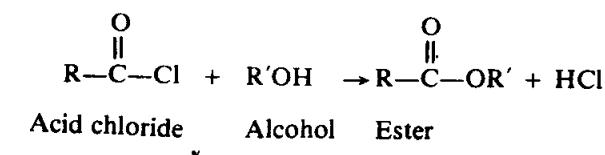
ลำดับความว่องไวของแอลกอฮอล์  $1^\circ > 2^\circ (> 3^\circ)$

ปฏิกิริยา esterification นี้เป็นปฏิกิริยาที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาถูกครหไปทางขวาเรียกว่า acid - catalyzed esterification of acid ส่วนปฏิกิริยาถูกครหกลับทางซ้ายเรียกว่า acid - catalyzed hydrolysis of ester

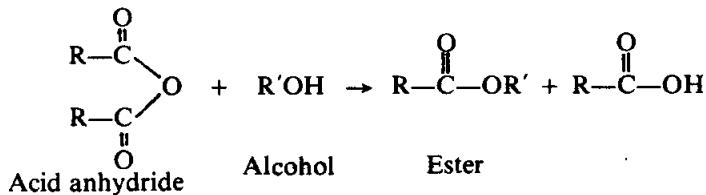
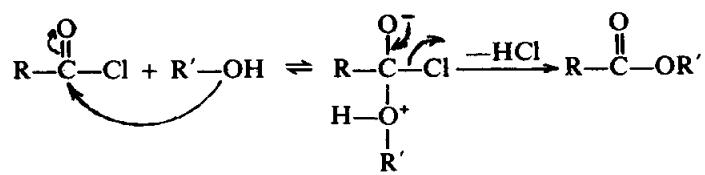
จะให้เกิดปฏิกิริยาไปทางไหนขึ้นอยู่กับภาวะที่ใช้กรด



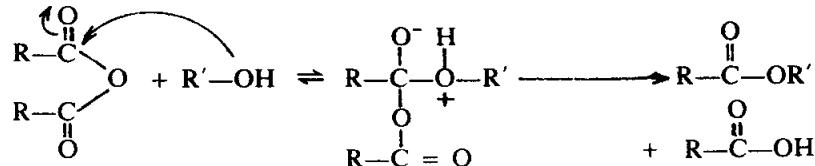
2.2 แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับแอซิดคลอไรด์ (acid chloride) หรือแอซิดแอนไฮไดรด์ (acid anhydride) โดยไม่ต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ออกซิเจนเทอร์



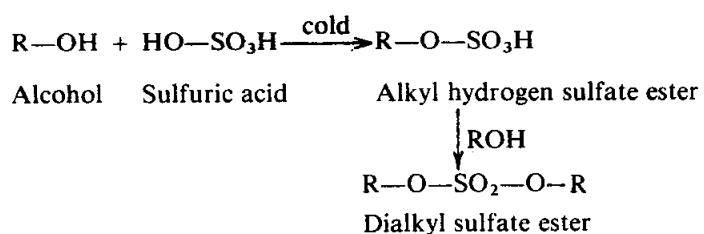
ปฏิกิริยาเกิดดังนี้



ปฏิกิริยาเกิดดังนี้



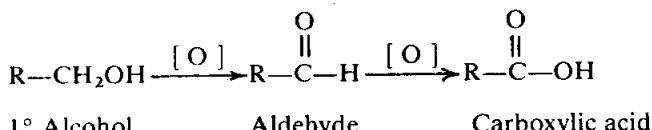
2.3 การเกิดชัลเฟตออสเทอร์ แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับกรดชัลฟูริกเข้มข้นที่เย็นจะได้ออสเทอร์ที่เรียกว่า alkyl hydrogen sulfate ซึ่งถ้าทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ที่มากเกินพอกจะได้ออสเทอร์ที่เรียกว่า dialkyl sulfate



ทำนองเดียวกันสามารถเกิดออสเทอร์ของกรดในตริกและกรดฟอฟอริกได้

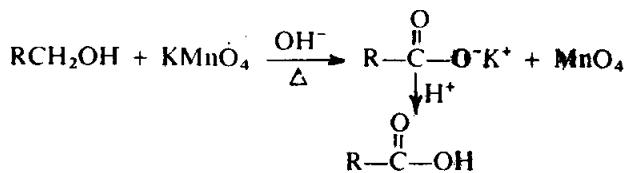
### 3. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

3.1 ถ้าออกซิเดส์ 1° แอลกอฮอล์จะได้อัลเดไฮด์ ซึ่งสามารถถูกออกซิเดส์ต่อได้เป็นกรดคาร์บอนิก



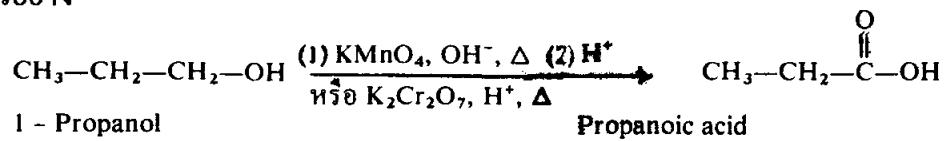
([O] หมายถึงออกซิเดส์)

ตัวออกซิไดส์ใช้  $\text{KMnO}_4$  ในสารละลายน้ำที่เป็นด่างก็สามารถที่จะออกซิไดส์  $1^\circ$  และออกซิไดส์ได้ เมื่อปฏิกริยาสั่นสุดลงกรองอาสารละลายน้ำให้เป็นกรดจะได้กรดคาร์บอนิก



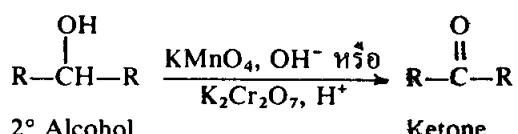
หรืออาจใช้  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ในสารละลายน้ำที่เป็นกรดเป็นตัวออกซิไดส์  $1^\circ$  และออกซิไดส์ เช่นกัน

ตัวอย่าง

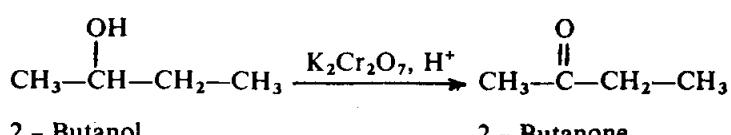


### 3.2 ถ้าออกซิไดส์ $2^\circ$ และออกซิไดส์จะได้คีโตน

ตัวออกซิไดส์ ใช้สารละลายน้ำ  $\text{KMnO}_4$  ในด่างหรือ  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ในกรด

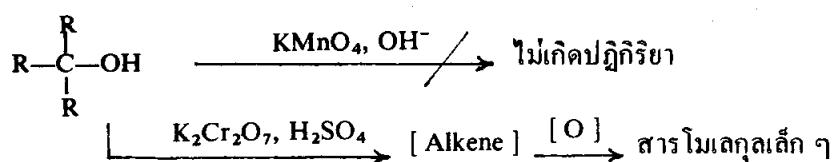


ตัวอย่าง



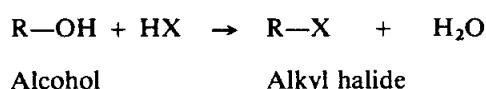
คีโตนไม่สามารถถูกออกซิไดส์ต่อได้ นอกเสียจากว่าใช้ภาวะที่รุนแรงมาก ๆ คีโตนจะแตกหักออกเป็นโมเลกุลเด็ก ๆ ได้

3.3  $3^\circ$  และออกซิไดส์ไม่สามารถถูกออกซิไดส์ภายในภาวะที่เป็นด่าง เช่นเดียวกับ  $1^\circ$  และ  $2^\circ$  และออกซิไดส์ได้ แต่ถ้าใช้ภาวะที่เป็นกรดอาจะเกิดการขัดนำออกได้อัลกินซึ่งถูกออกซิไดส์แล้วมีการแตกหักที่พันธะคู่ได้สารโมเลกุลเด็ก ๆ ดังนั้น  $3^\circ$  และออกซิไดส์ จึงถูกออกซิไดส์ได้ยากไม่เหมือนกับ  $1^\circ$  และ  $2^\circ$  และออกซิไดส์



4. ปฏิกิริยากับไฮโคลเจนไฮไอล์ด แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับไฮโคลเจนไฮไอล์ดจะได้อัลคิลไฮไอล์ด

ตัวเข้าทำปฏิกิริยาที่ใช้มีหลายชนิดซึ่งการเลือกใช้ขึ้นอยู่กับชนิดของแอลกอฮอล์ และชนิดของไฮไอล์ดที่ต้องการเพื่อให้ได้ผลดี เช่น  $\text{HX(gas)}$ ,  $\text{HX}$  เข้มข้น,  $\text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  เข้มข้น +  $\text{ZnCl}_2$  ฯลฯ



$\text{HX}$  ได้แก่  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$

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

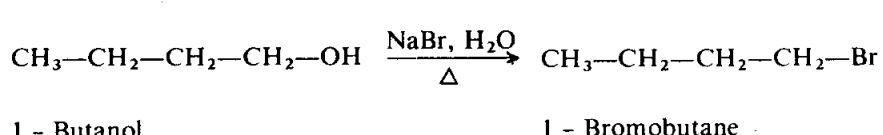
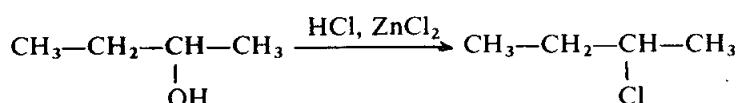
ความว่องไวของแอลกอฮอล์ชนิดต่าง ๆ มีลำดับดังนี้

Allyl, benzyl  $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$  alcohol

กลไกเกิดขึ้น 2 แบบก็อ แบบ  $S_N1$  และ  $S_N2$  พาก 1° แอลกอฮอล์และเมธานอลจะเกิดแบบ  $S_N2$  ส่วนพาก 2° และ 3° แอลกอฮอล์จะเกิดแบบ  $S_N1$

คูกลไกในหัวข้อที่ 8.6 ข้อที่ 4.1

ตัวอย่าง



5. ปฏิกิริยากับฟอสฟอรัสไฮไอล์ดและไฮโอนีลคลอไรด์

5.1 แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับฟอสฟอรัสไฮไอล์ด เช่น  $\text{PX}_3$ ,  $\text{PX}_5$  ซึ่ง X คือ Br, Cl หรืออาจใช้  $\text{P} + \text{I}_2$



Alkyliodide Orthophosphorus acid

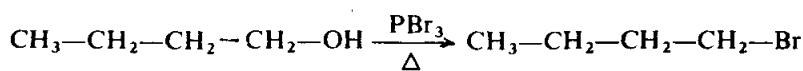


Phosphorus	Phosphorus
pentahalide	oxyhalide



Phosphorus	Orthophosphorus acid
trihalide	

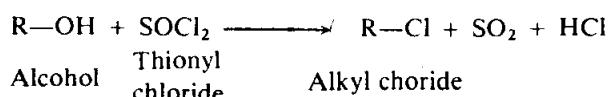
### ตัวอย่าง



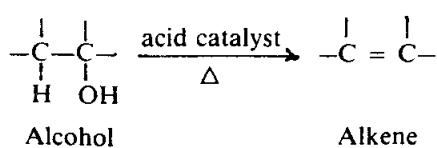
1 - Butanol

1 - Bromobutane

5.2 แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับโซโนลิกคลอไรด์ ( $SOCl_2$ ) จะได้อัลคลิคลอไรด์

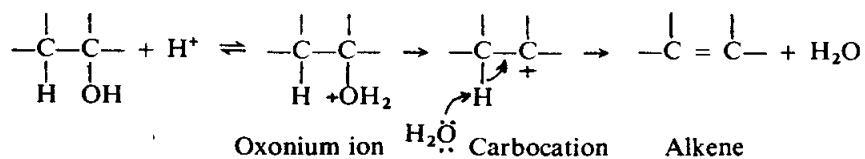


6. ปฏิกิริยาการขัดน้ำออกจากแอลกอฮอล์ ได้ก่อตัวมาแล้วว่า วิธีเตรียมอัลคีนจากแอลกอฮอล์ในหัวข้อที่ 5.3 ข้อที่ 2 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการขัดน้ำออกจากแอลกอฮอล์โดยใช้กรดซัลฟูริกหรือกรดฟอสฟอริกเข้มข้นและให้ความร้อน



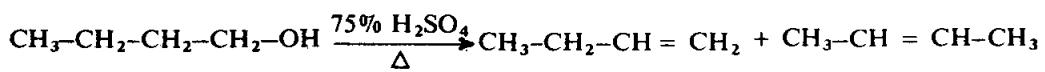
ลำดับความว่องไวของแอลกอฮอล์คือ  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$  แอลกอฮอล์

กลไกของปฏิกิริยาเกิดแบบ E1 เท่านั้น ไม่เกิดแบบ E2 กลไกแบบ E1 เกิดได้ดังนี้



การที่ปฏิกริยาเกิดผ่านคาร์บอเนตไฮดราต ดังนั้นอาจจะมีปฏิกริยาการจัดตัวใหม่ เกิดขึ้นทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะสูตรโครงสร้างของโมเลกุล และถ้ามีไฮดรอกซิลิก\_acid\_ และจากค่ารับอนของหมู่ไฮดรอกซิลมากกว่า 1 แห่ง จะทำให้ได้ผลิตผลเป็นของผสมมีผลที่ได้ไม่เท่ากัน ซึ่งขึ้นอยู่กับว่าไฮดรอกเซนตัวไหนถูกดึงออกง่ายกว่ากัน ดูรายละเอียดในหัวข้อที่ 5.3 ข้อที่ 2

### ตัวอย่าง



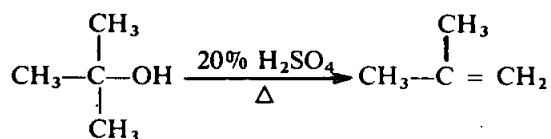
1 - Butanol

1 - Butene

2 - Butene

น้อย

มาก



2 - Methyl - 2 - propanol      2 - Methyl propene

### สรุปเนื้อหาสาระสำคัญ

1. แอลกอฮอล์มีสูตรทั่วไป  $\text{R}-\text{OH}$  หมู่  $-\text{OH}$  เรียกว่าหมู่ไฮดรอกซิล แอลกอฮอล์ที่มีหมู่  $-\text{OH}$  จำนวน 1 หมู่เรียกว่าโมโนไฮดริกแอลกอฮอล์ ถ้ามี 2 หมู่เรียกว่าไดไฮดริกแอลกอฮอล์ ถ้ามี 3 หมู่เรียกว่าไทรไฮดริกแอลกอฮอล์

โนโนไฮดริกแอลกอฮอล์แบ่งออกเป็น 3 ชนิด ตามชนิดของการบูนที่มีหมู่ไฮดรอกซิลภาวะอยู่คือ  $1^\circ$ ,  $2^\circ$  และ  $3^\circ$  แอลกอฮอล์

2. การเรียกชื่อแอลกอฮอล์มี 3 ระบบ

1. ระบบชื่อสามัญ โดยเรียกเป็น alkyl alcohol

2. ระบบชื่อนุพันธ์ ซึ่งเรียกเป็นอนุพันธ์ของเมธานอล โดยเรียกเป็น alkyl-carbinol หรือ alkylmethanol

3. ระบบ IUPAC

ดูหัวข้อที่ 9.1

การเรียกชื่อไดไฮดริกแอลกอฮอล์มี 2 ระบบ

### 1. ระบบชื่ออนุพันธ์

ถ้าหมู่ไครอกซิล 2 หมู่อยู่ที่ carbon บนตัวกันให้เรียกเป็น alkylene glycol และถ้าอยู่ที่ carbon ห่างกันเรียกเป็น polymethylene glycol

### 2. ระบบ IUPAC

3. ในสกุลของแอลกอฮอล์มีความนิ่วขึ้นเมื่อผลิตจากเดือด จุดหลอมเหลวและการละลายในตัวทำละลาย แอลกอฮอล์สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล และการที่แอลกอฮอล์ละลายได้ในน้ำเพรำสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกันน้ำได้ ดูหัวข้อที่ 9.2

### 4. การเตรียมแอลกอฮอล์

1. การเตรียมในอุตสาหกรรม ดูหัวข้อที่ 9.3 ข้อที่ 1.1-1.4

#### 2. เตรียมจากอัลกิลไฮเดรต

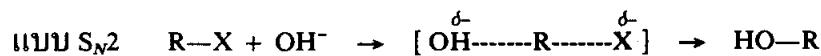


กลไกของปฏิกิริยาเกิดแบบ  $S_N1$  และ  $S_N2$

1° อัลกิลไฮเดรตมักจะเกิดแบบ  $S_N2$

2° อัลกิลไฮเดรตมักจะเกิดแบบ  $S_N1$  และ  $S_N2$

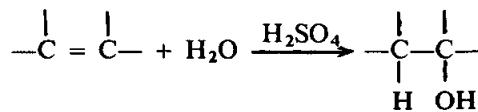
3° อัลกิลไฮเดรตมักจะเกิดแบบ  $S_N1$



รายละเอียดของกลไกทั้ง 2 แบบ ดูหัวข้อที่ 9.3 ข้อที่ 2

#### 3. เตรียมจากอัลกิล

##### 3.1 เพิ่มน้ำแก่อัลกิลโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

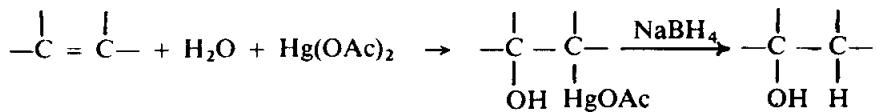


Alkene

Alcohol

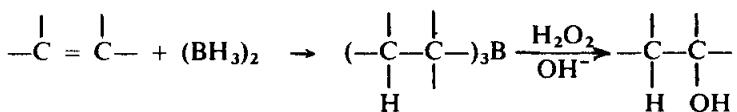
ปฏิกิริยาเป็น electrophilic addition และเป็น Markovnikov addition ก็ได้ก็  
ผ่านการโอบาเกทไออกอน ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.2 อาจจะมีปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เกิดขึ้น

### 3.2 ปฏิกิริยา Oxymercuration - demercuration



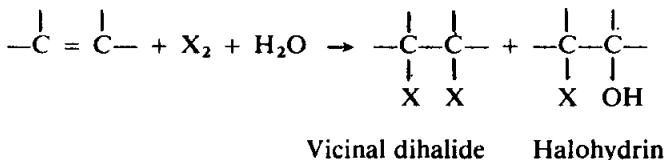
ปฏิกิริยานี้เป็นแบบ anti - addition และเป็น Markovnikov addition ไม่มีปฏิกิริยา  
การจัดตัวใหม่เกิดขึ้น ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.1 และหัวข้อที่ 9.3 ข้อที่ 3.2

### 3.3 ปฏิกิริยา Hydroboration - oxidation



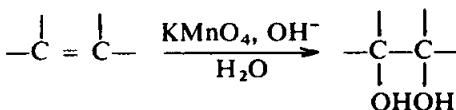
ปฏิกิริยาเป็นแบบ syn - addition และเป็น anti - Markovnikov addition ไม่มี  
ปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เกิดขึ้น ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.13 และหัวข้อที่ 9.3 ข้อที่ 3.3

### 3.4 การเตรียมไฮดรินจากอัลกีน

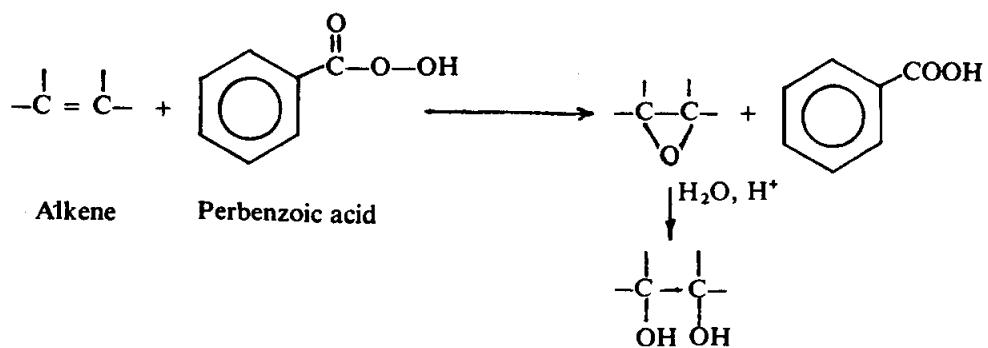


ปฏิกิริยาเป็น Markovnikov addition เกิดผ่านโนรโนเนียไมออกอน ดูหัวข้อที่  
5.4 ข้อที่ 1.7 และหัวข้อที่ 9.3 ข้อที่ 3.4

### 3.5 การเตรียมไฮดริกแอดอกอชอต



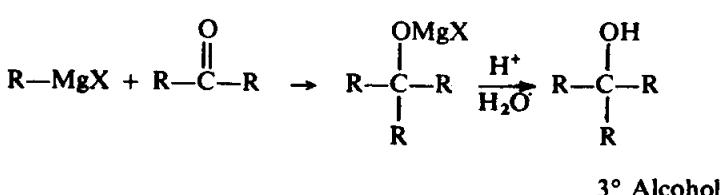
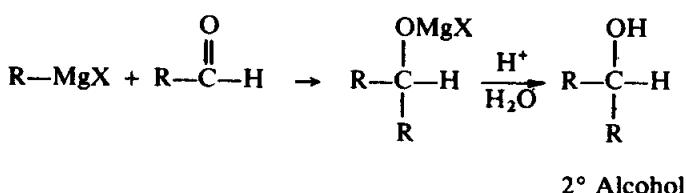
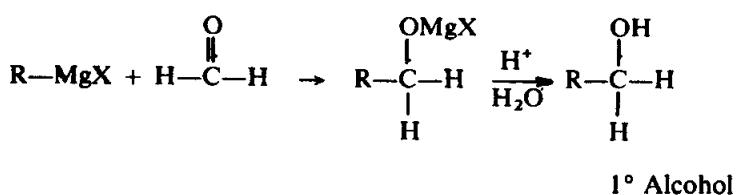
ปฏิกิริยาเป็น syn - addition ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 1.1 และหัวข้อที่ 9.3 ข้อที่ 3.5.1



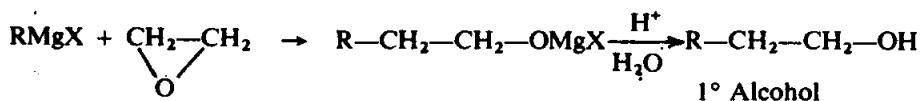
ดูกลไกในหัวข้อที่ 9.3 ข้อที่ 3.5.2

#### 4. เตรียมจากกรินยา๊ร์ต์เรอเจนต์

4.1 ปฏิกิริยาระหว่างกรินยา๊ร์ต์เรอเจนต์กับอัลดีไฮด์หรือกีโตน์ ดูหัวข้อที่ 9.3 ข้อที่ 4.1

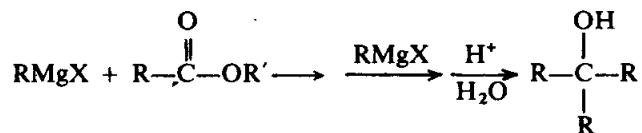
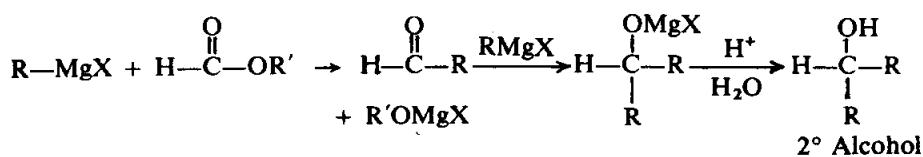


4.2 ปฏิกิริยาระหว่างกรินยา๊ร์ต์เรอเจนต์กับเอทิลีนออกไซด์ ดูหัวข้อที่ 9.3 ข้อที่ 4.2



ได้ 1° แอลกอฮอล์ที่จำนวนครึ่งหนึ่งขึ้น 2 ตัว

#### 4.3 ปฏิกิริยาระหว่างกรินยาเรต์รีเอเจนต์กับเอสเทอร์

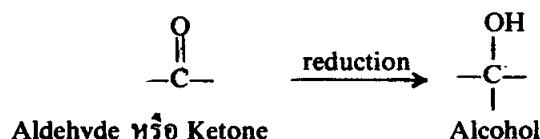


*3° Alcohol*

คุ้มหัวข้อที่ 9.3 ข้อที่ 4.3

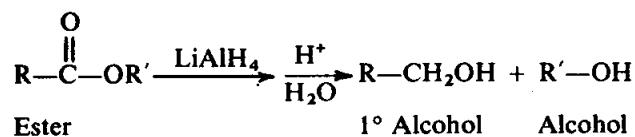
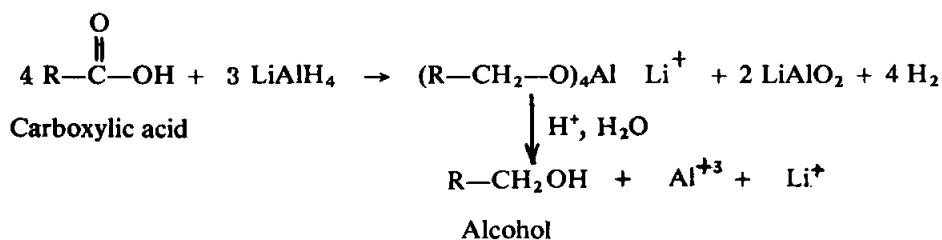
#### 5. เตรียมจากปฏิกิริยาเรต์ดักชัน

##### 5.1 การรีดิวส์อัลดีไฮด์และค์โตน



ตัวรีดิวส์ได้แก่  $\text{H}_2$  + ตัวเร่ง,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  คุ้มหัวข้อที่ 9.3 ข้อที่ 5.1

5.2 การรีดิวส์กรดคาร์บอนิกซัลิกและเอสเทอร์ คุ้มหัวข้อที่ 9.3 ข้อที่ 5.2



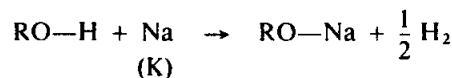
การรีดิวส์เอสเทอร์อาจใช้ตัวรีดิวส์อื่น ๆ ได้ เช่น โลหะโซเดียมในแอลกอฮอล์ ไออกเรนกับตัวเร่งปฏิกิริยา

5. ปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ จัดเป็นประเภทใหญ่ ๆ 2 ประเภทคือ ปฏิกิริยาที่มีการแตกหักพันธะ O—H ของแอลกอฮอล์ซึ่งได้แก่ปฏิกิริยาข้อที่ 1-3 และปฏิกิริยาที่มีการแตกหักพันธะ C—O ของแอลกอฮอล์ซึ่งได้แก่ปฏิกิริยาข้อที่ 4-6

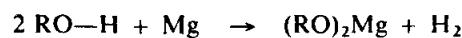
1. ปฏิกิริยาที่แสดงความเป็นกรดของแอลกอฮอล์

ความเป็นกรดของ  $\text{H}_2\text{O} > \text{ROH} > \text{HC} \equiv \text{CH} > \text{NH}_3 > \text{H}$

แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับโลหะอัลคาไลน์ เช่น โซเดียม แมกนีเซียม และแอลกอฮอล์ที่ใช้ร่วมกับโซเดียม แมกนีเซียม

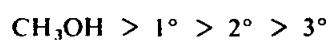


Sodium alkoxide



Magnesium alkoxide

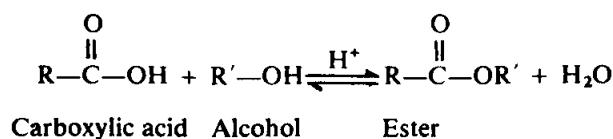
ความว่องไวของแอลกอฮอล์ในปฏิกิริยานี้ขึ้นอยู่กับความเป็นกรดของแอลกอฮอล์



ดูหัวข้อที่ 1

2. ปฏิกิริยาการเกิดเอสเทอร์

2.1 ปฏิกิริยา esterification



สำคัญความว่องไวของแอลกอฮอล์  $1^\circ > 2^\circ (> 3^\circ)$

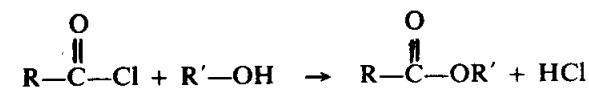
ปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นไปทางขวาเรียกว่า acid - catalyzed esterification of acid

ปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นด้วยน้ำทางซ้ายเรียกว่า acid - catalyzed hydrolysis of ester

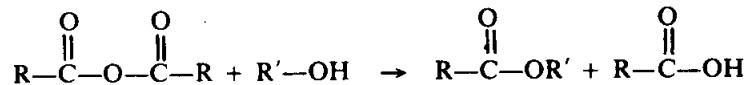
ดูกลไกหัวข้อที่ 9.4 ข้อที่ 2.1

2.2 แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับแอดซิดคลอไรด์หรือแอดซิดแอนไฮไดรด์โดย

ไม่ต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้อีสเทอร์



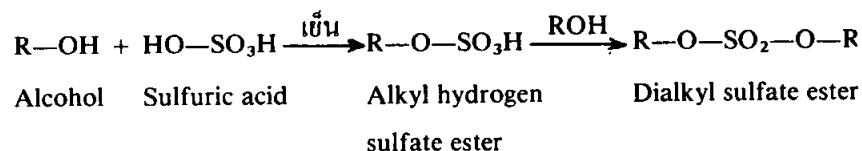
Acid chloride Alcohol Ester



Acid anhydride Alcohol Ester

คุณลักษณะของปฏิกิริยาในหัวข้อที่ 9.4 ข้อที่ 2.2

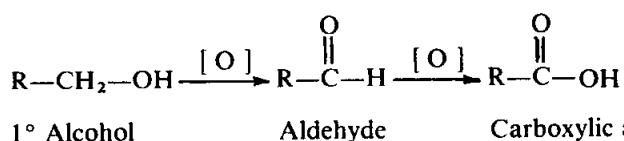
### 2.3 การเกิดชั้ลเฟตເອສເທອຣ໌



แอลกอฮอล์สามารถเกิดເອສເທອຣ໌ของกรดในตริกและกรดฟອສພອრິກໄດ້ເຊັ່ນກັນ

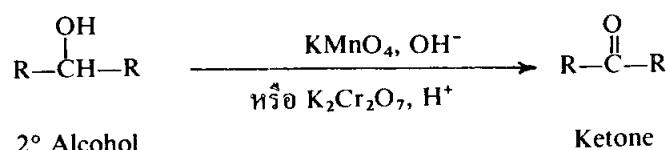
3. ปฏิกิริยาອອກຈີເດັ່ນ ດູ້ຫວ້າຂໍ້ອໍ 9.4 ข້ອທີ່ 3

3.1 1° แอลกอໂຫຼດຄູກອອກຈີໄດ້ສຳໄລ້ດີເຍຸດໜຶ່ງຈະຄູກອອກຈີໄດ້ສົ່ວໂລກໄປໄດ້ກຽດ  
ການອອກຈີລິກ

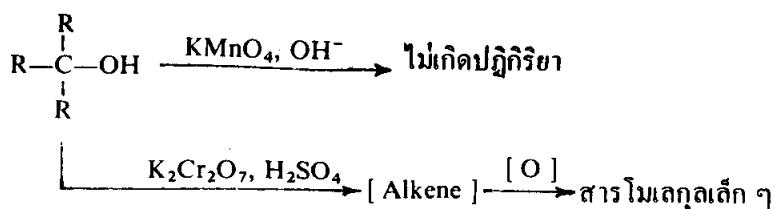


ຕົວອອກຈີໄດ້ສຳໄລ້ແກ່ສາրລະລາຍ  $\text{KMnO}_4$  ໃນດ້າງ ຂື່ອ  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ໃນກຽດ

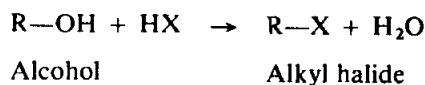
3.2 2° แอลກອຫອດຄູກອອກຈີໄດ້ສຳໄລ້ໂຕນ



3.3 3° แอลກອຫອດໄນ່ສາມາດຄູກອອກຈີໄດ້ສຳໄລ້ກາຍໃຫ້ກາວະທີ່ເປັນດ້າງເຫັນເດືອນ  
ກັນ 1° ແລະ 2° ແລກອຫອດດີ່ກໍາໃຫ້ກາວະທີ່ເປັນກຽດແຮງ ພ ອາຈະເກີດກາຮັດນໍາ  
ອອກໄດ້ອັດຄືນຈຶ່ງຈະຄູກອອກຈີໄດ້ສຳແລ້ວມີການແຕກຫັກທີ່ພັນະຫຼຸດໄດ້ສາຣ ໂມເລກຸລເລັກ



#### 4. ปฏิกิริยากับไฮโคลเจนไฮไอล์ด

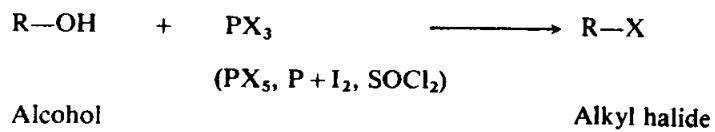


$\text{HX}$  ได้แก่  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  โดยมีลำดับความว่องไวดังนี้  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$   
ความว่องไวของแอลกอฮอล์

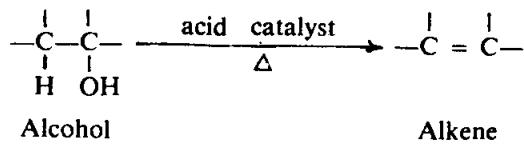
Allyl, benzyl  $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$  alcohol

กลไกเกิดขึ้น 2 แบบคือ  $S_N1$  และ  $S_N2$  ซึ่งพาก  $1^\circ$  แอลกอฮอล์และเมธanol  
จะเกิดแบบ  $S_N2$  ส่วนพาก  $2^\circ$  และ  $3^\circ$  แอลกอฮอล์จะเกิดแบบ  $S_N1$  ดูกลไกในหัวข้อ  
ที่ 8.6 ข้อที่ 4.1

#### 5. ปฏิกิริยากับฟอสฟอรัสไฮไอล์ดและไฮโอนีลคลอไรด์ ดูหัวข้อที่ 9.4 ข้อที่ 5



#### 6. ปฏิกิริยาการขัดน้ำออกจากแอลกอฮอล์

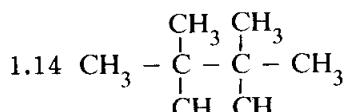
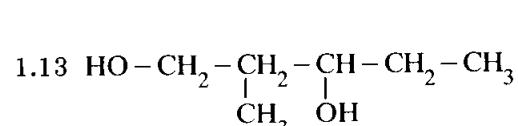
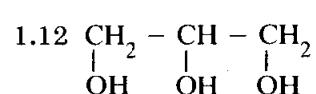
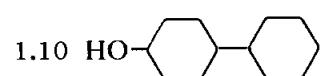
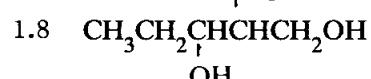
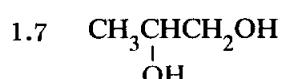
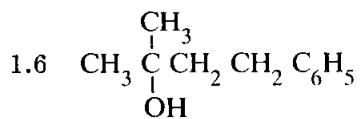
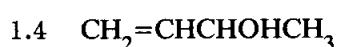
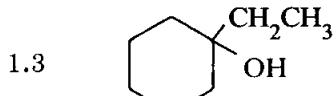
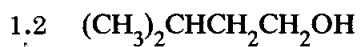


ลำดับความว่องไวของแอลกอฮอล์  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

กลไกของปฏิกิริยาเกิดแบบ  $E1$  แต่ไม่เกิดแบบ  $E2$  ดูกลไกจากหัวข้อที่ 5.3  
ข้อที่ 2 และหัวข้อที่ 9.4 ข้อที่ 6

## แบบฝึกหัดทบทวนบทที่ 9

1. จงอ่านชื่อสารประกอบต่อไปนี้ตามระบบที่เหมาะสม



2. จงเขียนสูตรโครงสร้างของสารประกอบต่อไปนี้

2.1 1 – Methylcyclopentanol

2.2 2 – Methylcyclopentanol

2.3 2, 5 – Dimethyl – 1 – hexanol

2.4 2, 5 – Diphenyl – 1 – pentanol

2.5 1, 4 – Diphenyl – 2 – pentanol

2.6 Diethylcarbinol

2.7 Isoheptyl alcohol

- 2.8 Cyclopentylcarbinol  
 2.9 2, 2, 4 – Trimethyl – 3 – pentanol  
 2.10 cis – 1, 3 – Cyclobutanediol  
 2.11 trans – 1, 4 – Cyclohexanediol  
 2.12 1 – Chloro – 2 – propanol  
 2.13 Methyl ethyl – tert – butylcarbinol  
 2.14 2, 3 – Dimethyl – 2 – butanol

3. ຈົນເຊີ່ຍນປັບປຸງການຕ່ອງໄປນີ້ໃຫ້ສມນູຮັນ

- 3.1  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{Na} \longrightarrow$   
 3.2  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$   
 3.3  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(CH}_3)=\text{CH}_2 + \text{HOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$   
 3.4  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\Delta]{\text{KMnO}_4}$   
 3.5  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array} + \text{HCl} \longrightarrow$   
 3.6  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{dry ether}} \begin{array}{c} \text{HCHO} \\ \boxed{\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{O}^+ \\ \boxed{\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$   
 3.8 Cyclohexanol + acetic anhydride  $\longrightarrow$   
 3.9 Benzyl alcohol +  $\text{KMnO}_4 \xrightarrow[\Delta]{\text{OH}}$   
 3.10 Isobutyl alcohol +  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \xrightarrow{\text{H}^+}$   
 3.11  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH} + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$

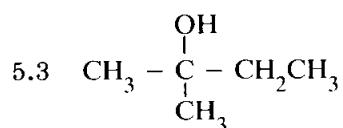
4. ຈົນເຮືອງດຳເນັດກາລະລາຍໃນນ້ຳຂອງແອລກອອຄົດຕ່ອງໄປນີ້ຈາກມາກໄປໜ້າຍ

- 4.1 n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , i- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$   
 4.2 n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$

5. จงเขียนปฏิกิริยาการเตรียมแอลกอฮอล์ต่อไปนี้จากอัลคีนตัวที่เหมาะสมโดยใช้ปฏิกิริยา oxymercuration – demercuration

5.1 tert – Butyl alcohol

5.2 Isopropyl alcohol



6. จงเปรียบเทียบจุดเดือดของสารประกอบต่อไปนี้

6.1 3 – Hexanol

6.2 n – Hexane

6.3 2 – Methyl – 2 – pentanol

6.4 n – Octyl alcohol

6.5 n – Hexyl alcohol

7. จงบอกวิธีทางเคมีที่ใช้ในการทดสอบความแตกต่างของสารประกอบในแต่ละคู่ต่อไปนี้

7.1 Ethyl alcohol และ ethyl chloride

7.2 Ethyl alcohol และ dimethyl ether

7.3 n – Butyl alcohol และ t – butyl alcohol

7.4 Cyclohexanol และ cyclohexane

7.5 Cyclohexanol และ phenol

7.6 1 Butanol และ 2 – butanol

7.7 1 – Pentanol และ 2, 3 – dimethyl – 2 – butanol

7.8 3 – Buten – 1 – ol และ 2 – buten – 1 – ol

8. จงเขียนปฏิกิริยาการเตรียม n – butyl alcohol จากสารตั้งต้นที่กำหนดให้

8.1 n – Butyl bromide

8.2 1 – Butene

8.3 n – Butyl hydrogen sulfate

8.4 n – Butyric acid

8.5 n – Butane

8.6 n – Butyraldehyde

8. จงเขียนผลิตผลของของปฏิกิริยาเมื่อ 1 – propanol ทำปฏิกิริยากับนีโอเจนต์ต่อไปนี้

8.1 โลหะโซเดียม

8.2 โลหะโซเดียม แล้วทำปฏิกิริยากับ 1 – bromobutane

8.3 Acetylchloride

8.4  $\text{KMnO}_4$  ด่าง, ร้อน

8.5 กรดซัลฟูริก 140°

8.6 conc aqueous HBr

8.7  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

8.8  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}^+$

9. จาก cyclohexanol จงเขียนปฏิกิริยาการเตรียมสารประกอบต่อไปนี้

9.1 Cyclohexanone

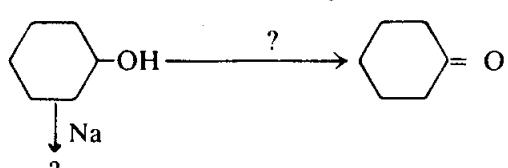
9.2 Bromocyclohexane

9.3 Cyclohexene

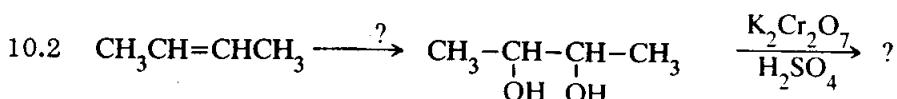
9.4 Cyclohexane

10. จงเติมสมการของปฏิกิริยาต่อไปนี้ให้สมบูรณ์ (ผลิตผลหรือรีเอเจนต์)

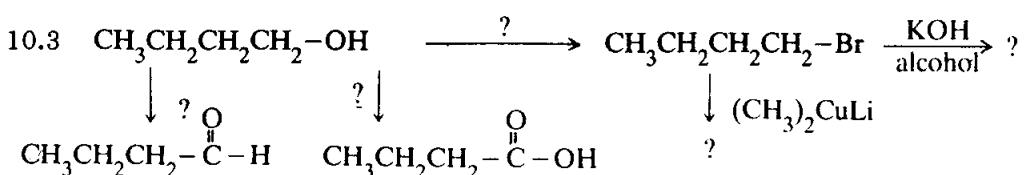
10.1



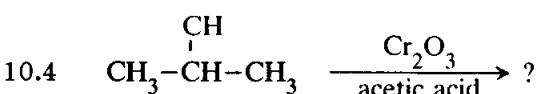
10.2



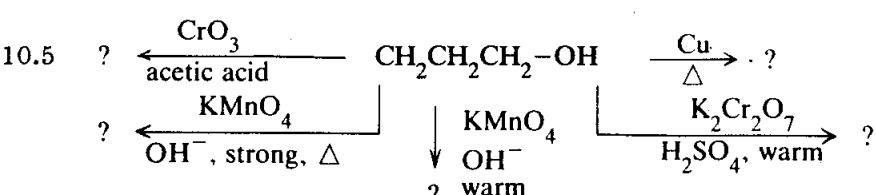
10.3

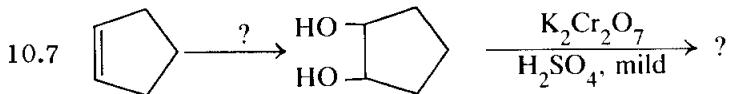
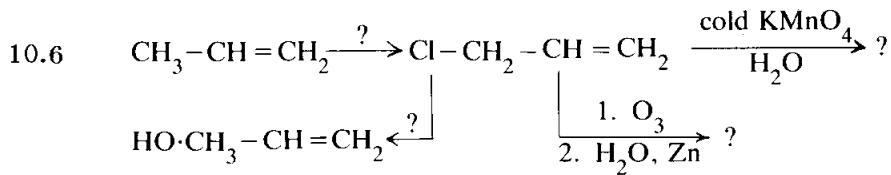


10.4

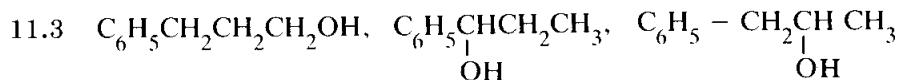
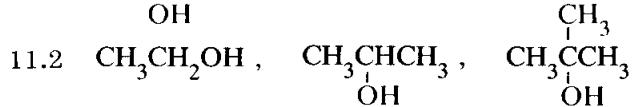
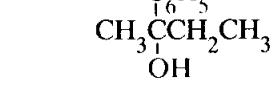
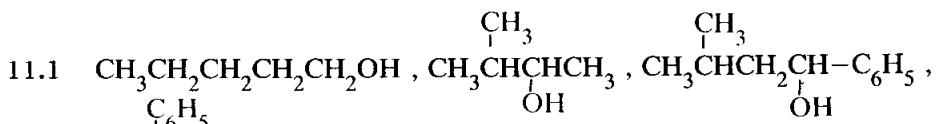


10.5

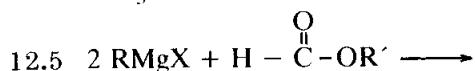
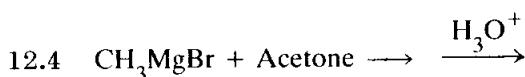
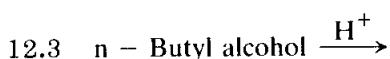
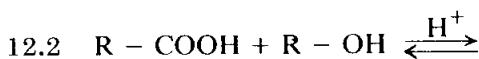
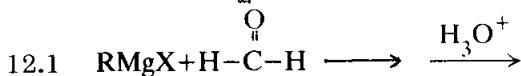




11. จงเปลี่ยนเพี้ยบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาการขัดน้ำ (dehydration) ของแอลกอฮอล์ ในแต่ละกลุ่มต่อไปนี้



12. จงเขียนกลไกของปฏิกิริยาต่อไปนี้



13. จงอธิบายพร้อมทั้งยกตัวอย่าง

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

13.2 Esterification

13.3 ความเป็นกรดของแอลกอฮอล์