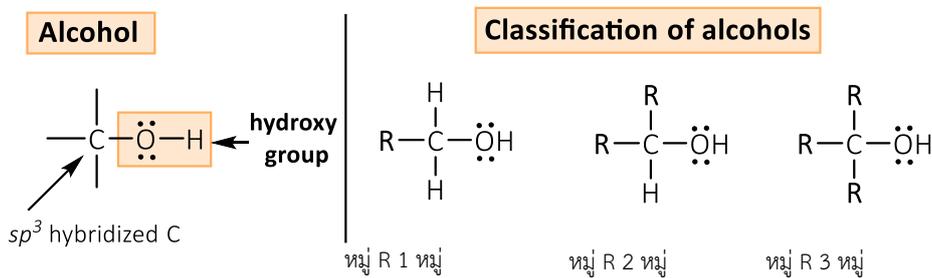


บทที่ 8

แอลกอฮอล์

8.1 บทนำ

แอลกอฮอล์ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group, OH) เชื่อมพันธะกับคาร์บอนประเภท sp^3 แอลกอฮอล์แบ่งเป็นสามประเภทตามหมู่แทนที่ (R group) ที่เชื่อมอยู่กับคาร์บอนที่ต่อกับหมู่ OH ดังแสดง



8.3 การเตรียมแอลกอฮอล์

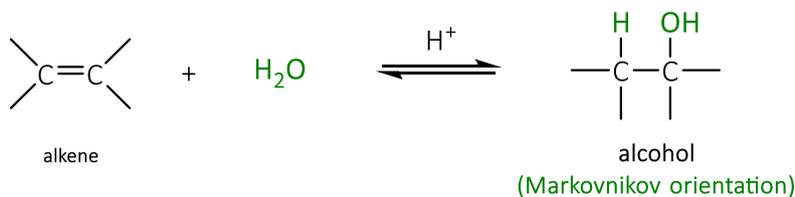
ปฏิกิริยาการเตรียมแอลกอฮอล์บางปฏิกิริยาได้กล่าวไปแล้วในบท ปฏิกิริยาของอัลคีน อัลคาย และอัลคิลเฮไลด์

8.3.1 ปฏิกิริยาไฮเดรชันโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

(Acid-catalyzed hydration)

ปฏิกิริยาไฮเดรชันเป็นการเติมน้ำเข้าไปที่พันธะไพนของอัลคีนโดยใช้กรดเป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาได้สารผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นผลิตภัณฑ์ของ Markovnikov รายละเอียดของปฏิกิริยานี้ได้กล่าวไว้แล้วในบทอัลคีน

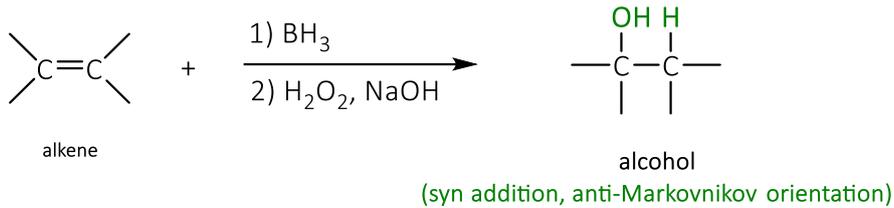
Acid-catalyzed hydration



8.3.2 ปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน-ออกซิเดชัน (Hydroboration-Oxidation)

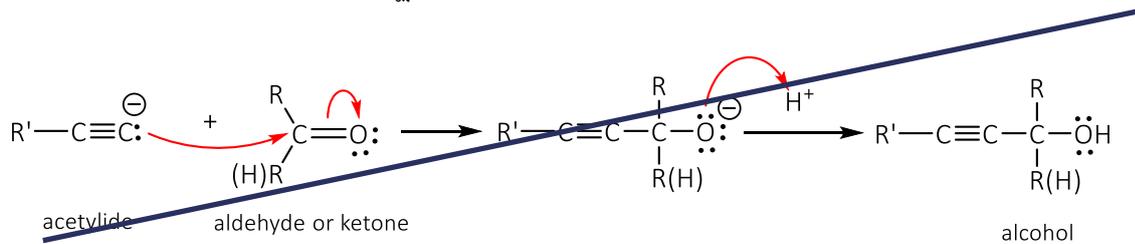
ปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน-ออกซิเดชัน ปฏิกิริยาสุทธิเป็นการเติมน้ำเข้าไปที่พันธะไพน์ของอัลคีน ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นแบบ anti-Markovnikov รายละเอียดของปฏิกิริยานี้ได้กล่าวไว้แล้วในบทอัลคีน

Hydroboration-Oxidation reaction



8.3.3 ~~ปฏิกิริยาการเติม acetylide ไอออน ลงในหมู่คาร์บอนิล~~

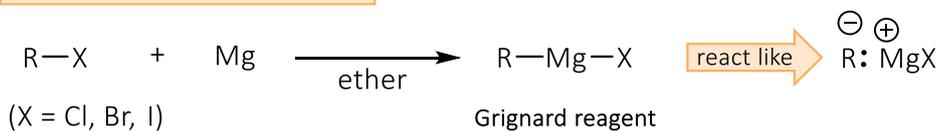
~~รายละเอียดของปฏิกิริยานี้ได้กล่าวไว้แล้วในบทอัลคาย~~



8.3.4 ปฏิกิริยาการเตรียมแอลกอฮอล์โดยใช้กริญญารีเอเจนต์ (Grignard Reagent for Alcohol synthesis)

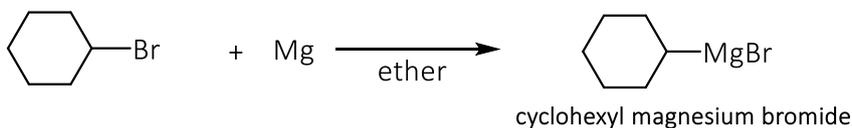
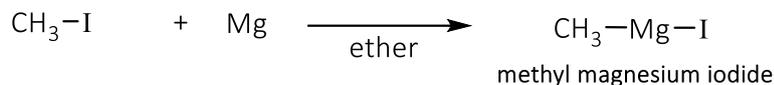
กริญญารีเอเจนต์ถูกเตรียมจากปฏิกิริยาระหว่างอัลคิลเฮไลด์และโลหะ Mg ในตัวทำละลายอีเธอร์ และต้องเตรียมภายใต้สภาวะที่ปราศจากน้ำดังแสดงในสมการ

Grignard reagent synthesis



ปฏิกิริยาเคมีที่แสดงด้านล่างต่อไปนี้จะเป็นปฏิกิริยาตัวอย่างแสดงการเตรียมกริญญารีเอเจนต์

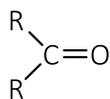
Examples



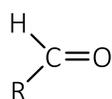
8.3.4.1 ปฏิกริยาการเติมกริณูญารีเอเจนต์ลงในอัลดีไฮด์และคีโตน

(Addition of Grignard reagent to aldehydes and ketones)

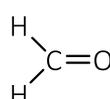
ปฏิกริยาของกริณูญารีเอเจนต์กับสารประกอบอัลดีไฮด์ คีโตน และ ฟออร์มาดีไฮด์ เพราะเมื่อทำปฏิกริยาแล้วสารผลิตภัณฑ์จะได้สารประกอบแอลกอฮอล์ต่างชนิดกัน



a ketone



an aldehyde



formaldehyde

Mechanism 8.2 | กลไกการเกิดปฏิกริยาทั่วไปของกริณูญารีเอเจนต์กับสารประกอบคาร์บอนิล

ภาพที่ 8.2 กลไกการเกิดปฏิกริยาทั่วไปของกริณูญารีเอเจนต์กับสารประกอบคาร์บอนิล

ปรับปรุงจาก: Wade, L. G. (2013). *Organic Chemistry*: Pearson Education, Inc.

8.3.4.1A ปฏิกริยาการเติมกริณูญารีเอเจนต์ลงในฟอร์มัลดีไฮด์เกิดเป็น primary แอลกอฮอล์

(Addition to Formaldehyde: Formation of Primary alcohols)

เมื่อเกิดปฏิกริยาการเติมกริณูญารีเอเจนต์กับฟอร์มัลดีไฮด์ ตามด้วยการ protonate อัลคอกไซด์ไอออน จะให้สารผลิตภัณฑ์เป็น primary แอลกอฮอล์

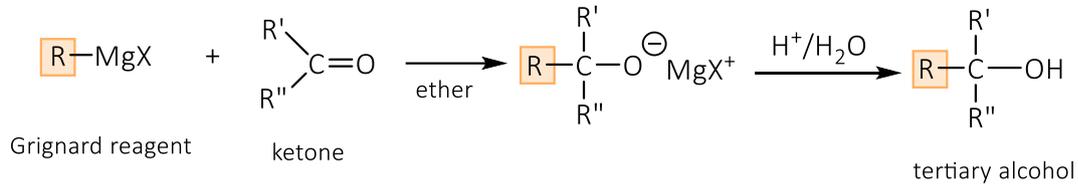
8.3.4.1B ปฏิกริยาการเติมกริณูญารีเอเจนต์ลงในอัลดีไฮด์เกิดเป็น secondary แอลกอฮอล์

(Addition to aldehyde: Formation of Secondary alcohols)

8.3.4.1C ปฏิกริยาการเติมกริณูญาริเอเจนต์ลงในคีโตนเกิดเป็น tertiary แอลกอฮอล์

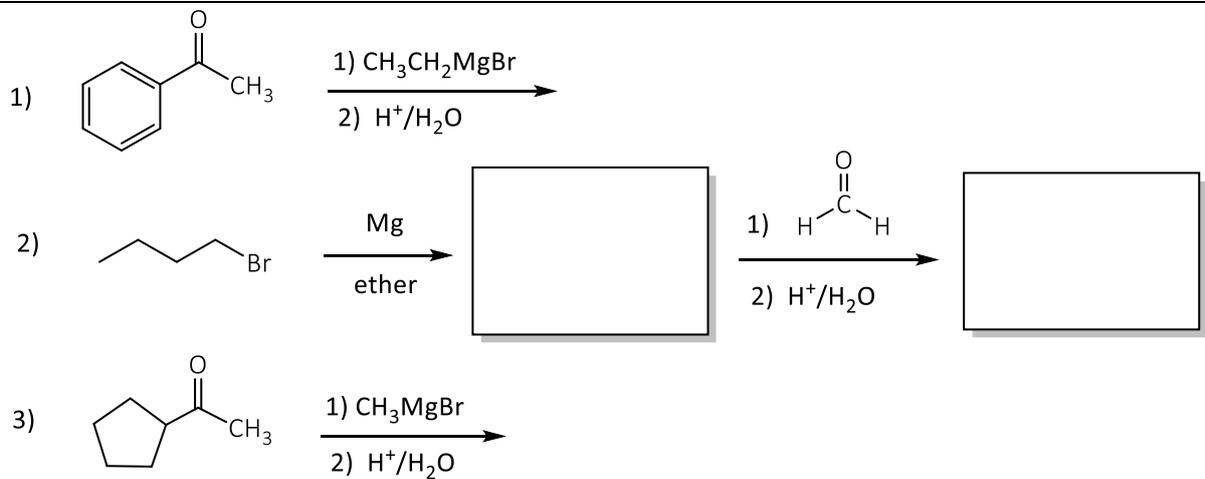
(Addition to ketones: Formation of tertiary alcohols)

Addition to Ketone



ตัวอย่างปฏิกริยาการเติมกริณูญาริเอเจนต์ลงในคีโตนเกิดเป็น tertiary แอลกอฮอล์

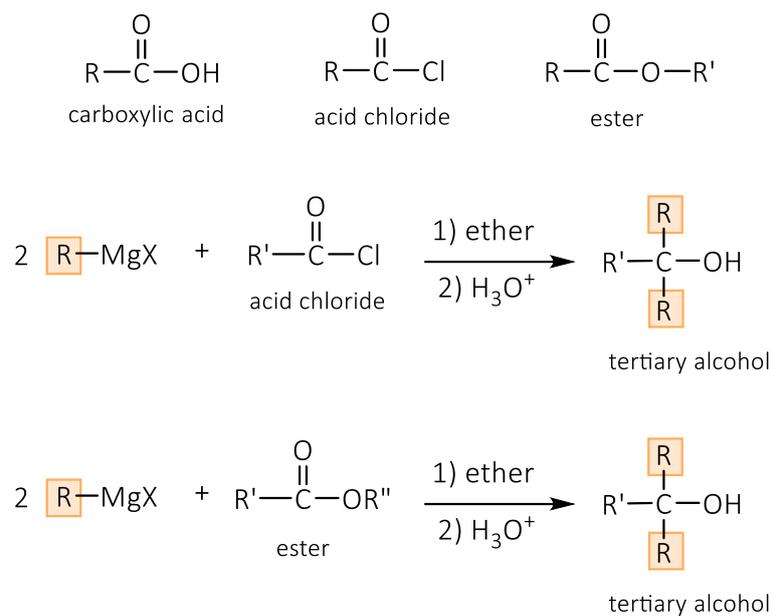
แบบฝึกหัดระหว่างเรียน | จงเติมสารที่ถูกต้องลงในช่องว่าง



8.3.4.2 ปฏิกริยาการเติมกริณูญาริเอเจนต์ลงในแอซิดคลอไรด์และเอสเทอร์

(Addition of Grignard reagent to acid chlorides and esters)

- ถ้าหมู่ -OH ของคาร์บอกซิลิกถูกแทนที่ด้วย Cl จะเรียกว่า แอซิดคลอไรด์
- แต่ถ้าถูกแทนที่ด้วยหมู่ OR จะเรียกว่าเอสเทอร์ โครงสร้างของสารทั้งสองแสดงด้านล่าง

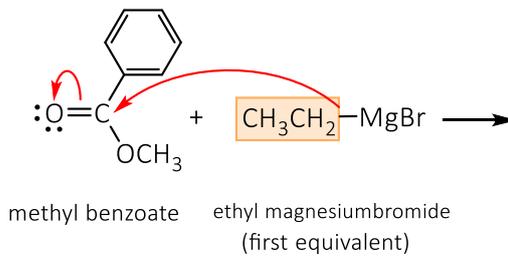


Mechanism 8.3 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเติมกริณูญาริเอเจนต์ลงในแอซิดคลอไรด์และเอสเทอร์

ภาพที่ 8.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเติมกริณูญาริเอเจนต์ลงในแอซิดคลอไรด์และเอสเทอร์

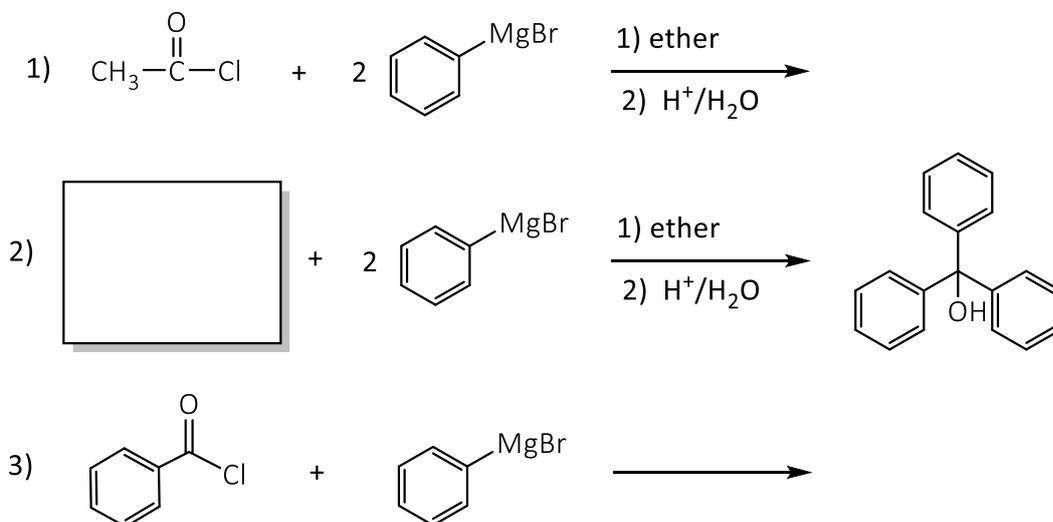
เพื่อให้เห็นภาพมากขึ้นลองพิจารณาตัวอย่างปฏิกิริยาการเติมกริณูญารีเอ-เจนต์ลงในเอสเทอร์ของปฏิกิริยาระหว่าง ethylmagnesium bromide กับ methyl benzoate

Mechanism 8.4 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ กับ methyl benzoate



ภาพที่ 8.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง ethylmagnesium bromide กับ methyl benzoate

แบบฝึกหัดระหว่างเรียน |

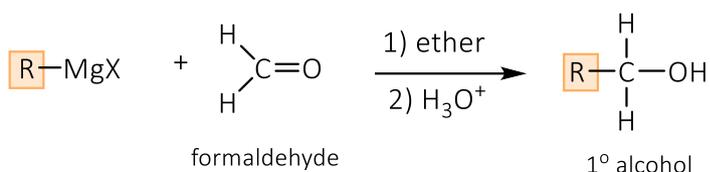


ปฏิกิริยาการเติมกริณญาริเอเจนต์ลงในสารประกอบของหมู่คาร์บอนิลซึ่งจะได้แอลกอฮอล์ต่างชนิดกัน สามารถสรุปปฏิกิริยาได้ดังแสดงในตารางที่ 8.1

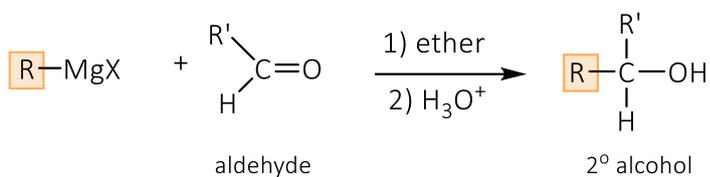
ตารางที่ 8.1 สรุปปฏิกิริยาการเติมกริณญาริเอเจนต์ลงในสารประกอบของหมู่คาร์บอนิล

SUMMARY | Addition of Grignard reagent to carbonyl group

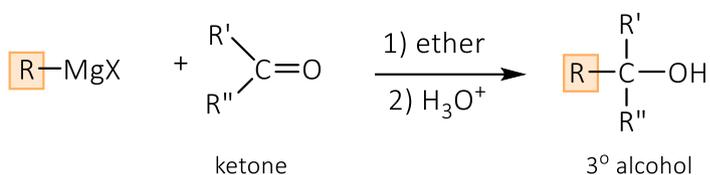
[1] ปฏิกิริยาการเติมกริณญาริเอเจนต์ลงในฟอร์มัลดีไฮด์



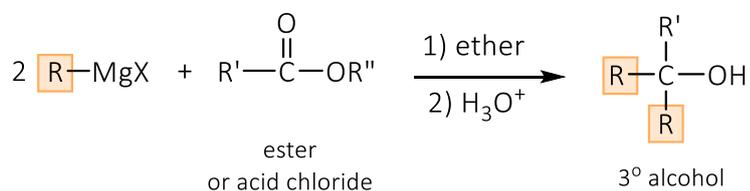
[2] ปฏิกิริยาการเติมกริณญาริเอเจนต์ลงในอัลดีไฮด์



[3] ปฏิกิริยาการเติมกริณญาริเอเจนต์ลงในคีโตน



[4] ปฏิกิริยาการเติมกริณญาริเอเจนต์ลงในแอซิดคลอไรด์และเอสเทอร์

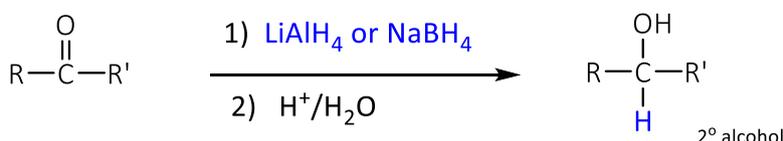
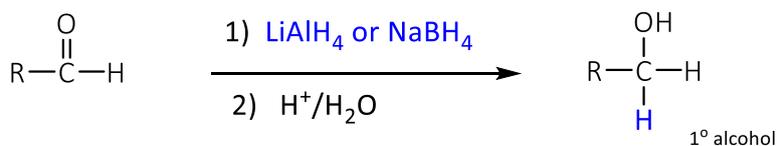


8.3.5 ปฏิกิริยารีดักชันของหมู่คาร์บอนิลเพื่อการสังเคราะห์ 1° และ 2° แอลกอฮอล์

(Reduction of carbonyl group: Synthesis of 1° and 2° alcohols)

- ไฮไดรด์รีเอเจนต์ (hydride reagents, H⁻) จะรีดิวซ์หมู่คาร์บอนิลไปเป็นแอลกอฮอล์ โดยที่ไม่มีการเพิ่มจำนวนคาร์บอนเข้าไป แต่จะเพิ่มไฮโดรเจนเข้าไปที่หมู่คาร์บอนิลแทน
- ไฮไดรด์รีเอเจนต์ที่นิยมใช้ในปฏิกิริยารีดักชันส่วนใหญ่มักใช้ โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodium borohydride, NaBH₄) และ ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ (Lithium aluminium hydride, LiAlH₄)

- ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงกว่าโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ด้วยเหตุนี้ NaBH₄ จะทำปฏิกิริยาได้ช้ากว่าจึงทำให้มี selectivity ที่ดีกว่า LiAlH₄



8.3.5A การใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์

(Use of Sodium borohydride)

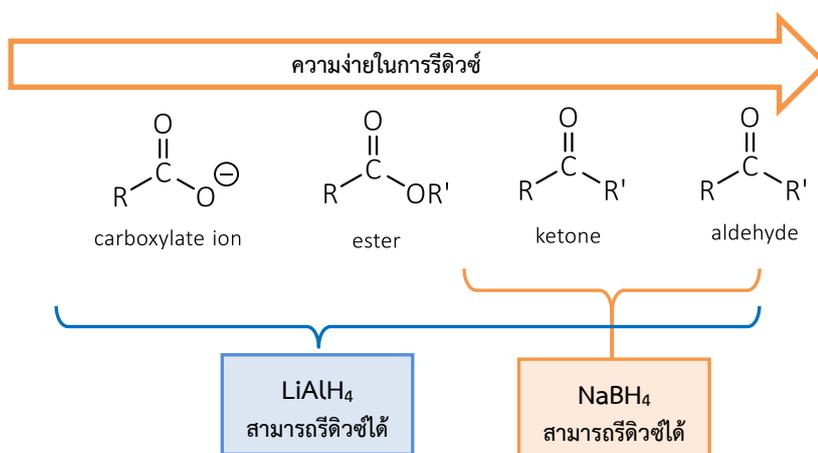
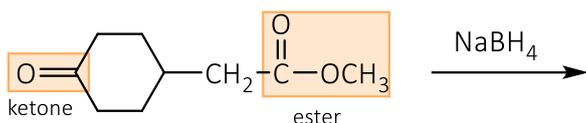
โซเดียมโบโรไฮไดรด์จะสามารถรีดิวซ์หมู่คาร์บอนิลในอัลดีไฮด์และคีโตน ได้สารผลิตภัณฑ์เป็น 1° และ 2° แอลกอฮอล์ตามลำดับ

Mechanism 8.5 | กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน cyclopentanone ไปเป็น cyclopentanol

ภาพที่ 8.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ cyclopentanone ไปเป็น cyclopentanol

- อย่างที่กล่าวไปข้างต้น NaBH_4 เป็นตัวรีดิวซ์ที่อ่อนกว่า LiAlH_4 จึงมักจะรีดิวซ์หมู่คาร์บอนิลที่มีความว่องไวมากๆ (อัลดีไฮด์และคีโตน) ได้ หรืออาจกล่าวได้ว่า NaBH_4 มีความจำเพาะเจาะจงในการรีดิวซ์อัลดีไฮด์และคีโตนได้ดี แต่จะไม่สามารถรีดิวซ์ กรดคาร์บอกซิลิกและเอสเทอร์ได้

Example



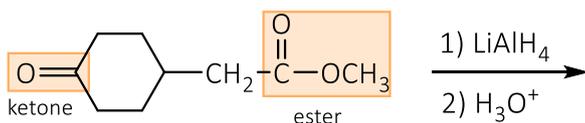
ภาพที่ 8.6 ความสามารถในการรีดิวซ์ของ LiAlH_4 และ NaBH_4

8.3.5B การใช้ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์

(Use of Lithium aluminium hydride)

ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ (LiAlH₄) สามารถรีดิวซ์ได้ทั้ง อัลดีไฮด์ คีโตน เอสเทอร์ และอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิกต่างๆ ดังแสดงในตัวอย่างปฏิกิริยาด้านล่าง

Example



สรุป

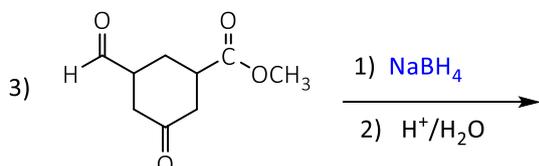
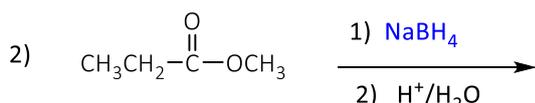
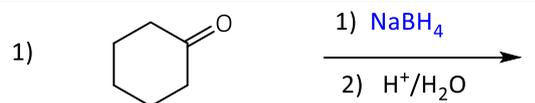
- ✓ NaBH₄ เป็นตัวรีดิวซ์ที่เหมาะสมในการรีดิวซ์ อัลดีไฮด์และคีโตน โดยที่ไม่กระทบต่อหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์และกรดคาร์บอกซิลิกในกรณีที่สารอัลดีไฮด์และคีโตนมีหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวอยู่
 - ✓ ส่วน LiAlH₄ สามารถรีดิวซ์ได้ทั้งหมดทั้ง อัลดีไฮด์ คีโตน เอสเทอร์และอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก
- สรุปปฏิกิริยาการรีดิวซ์ของ NaBH₄ และ LiAlH₄ แสดงในตารางที่ 10.2

ตารางที่ 8.2 สรุปปฏิกิริยาของ LiAlH₄ และ NaBH₄

		NaBH ₄	LiAlH ₄
อัลดีไฮด์	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$
คีโตน	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$	$\text{R}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{R}'$	$\text{R}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{R}'$
คาร์บอกซิเลท	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$	ไม่เกิดปฏิกิริยา	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$
เอสเทอร์	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$	ไม่เกิดปฏิกิริยา	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$

หมายเหตุ ผลิตภัณฑ์ที่แสดงคือผลิตภัณฑ์สุดท้ายหลังทำปฏิกิริยากับกรดหรือน้ำแล้ว

แบบฝึกหัดระหว่างเรียน |



8.4 ปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์มีหมู่ OH ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญในสารประกอบอินทรีย์ หมู่ OH สามารถเปลี่ยนเป็นอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันอื่นได้ ในหัวข้อนี้จะศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ที่สำคัญๆ รวมทั้งรีเอเจนต์ที่มักใช้ในการทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ตารางที่ 8.3 แสดงการสรุปชนิดของปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์

ตารางที่ 8.3 ชนิดของปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์

R—OH		type of reaction	Product
R—OH	dehydration	→	alkenes
R—OH	esterification	→	$\text{R—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—C—R'}$ esters
R—OH	oxidation	→	ketones, aldehydes and, carboxylic acids
R—OH	tosylation	→	R—OTs Tosylate ester (good leaving group)
R—OH	substitution	→	R—X halides
R—OH	reduction	→	R—H alkanes
R—OH	1) form alkoxide 2) R'—X	→	R—O—R' ether

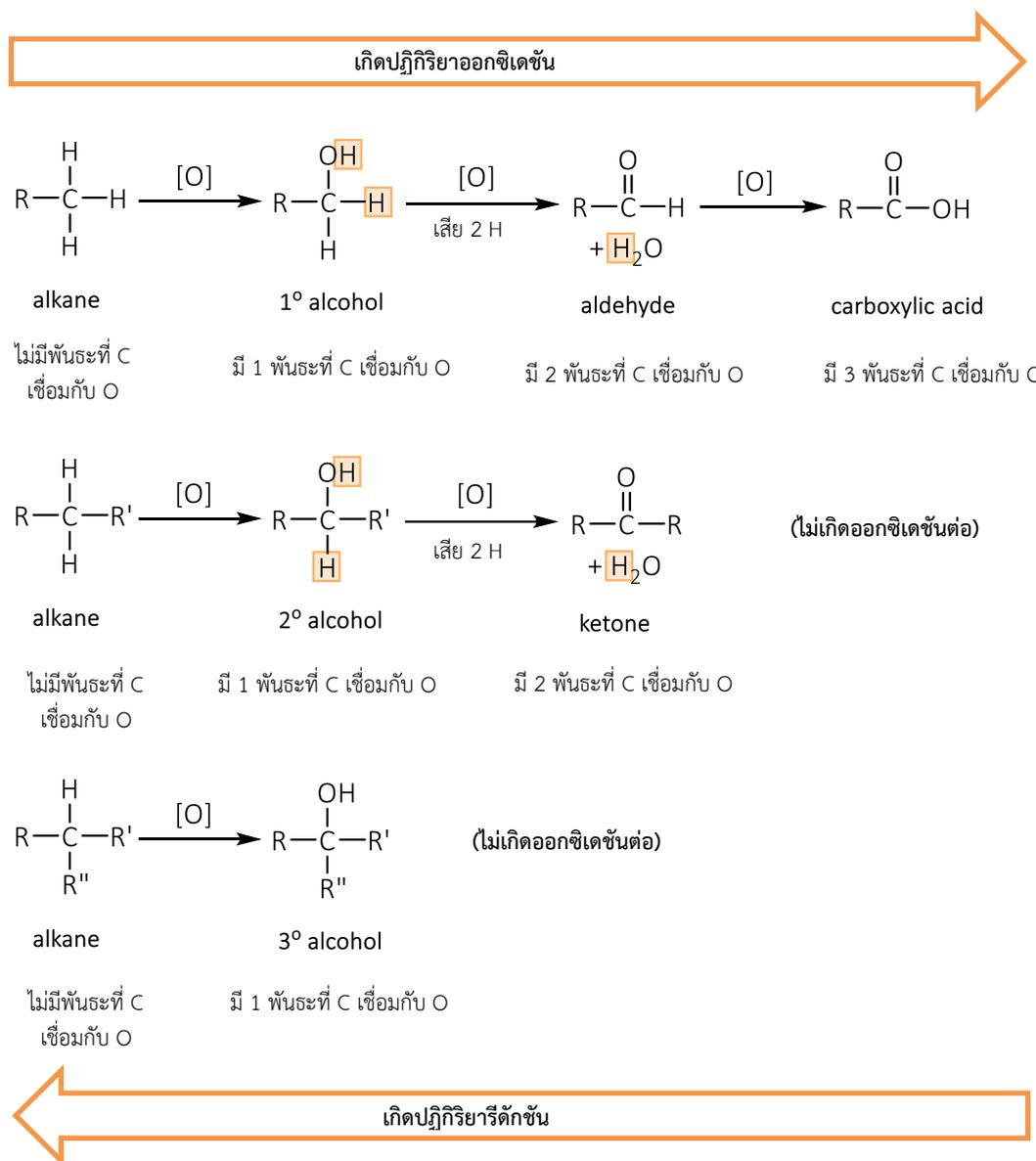
8.4.1 สถานะออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ (Oxidation states of alcohols)

Oxidation:

Reduction:

ในบางครั้งบางคราวบางปฏิกิริยาอาจสังเกตจำนวน H และ O ที่ลดหรือเพิ่มได้ลำบาก นักเคมีอินทรีย์อาจใช้วิธีง่ายๆ และรวดเร็วในการพิจารณาว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นออกซิเดชันหรือรีดักชัน โดยจะพิจารณาจากจำนวนพันธะ C—O รอบๆ คาร์บอนอะตอม

- ✓ ถ้ามีพันธะ C—O เพิ่มขึ้นหมายถึงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
- ✓ ถ้าหากพันธะ C—O รอบคาร์บอนอะตอมลดลงหมายถึงเกิดปฏิกิริยารีดักชัน



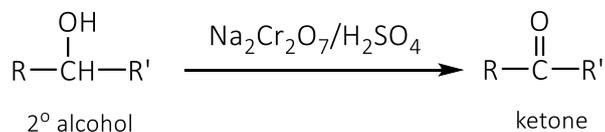
ภาพที่ 8.7 วิธีการพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน รีดักชันโดยพิจารณาจากพันธะ C—O รอบคาร์บอนอะตอม

ปรับปรุงจาก: Wade, L. G. (2013). *Organic Chemistry*: Pearson Education, Inc.

8.4.2 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ (Oxidation of alcohols)

8.4.2A ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ secondary แอลกอฮอล์ (Oxidation of secondary alcohols)

Secondary แอลกอฮอล์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไปเป็นคีโตนได้ง่าย โดยใช้ Chromic acid reagent ดังแสดงในปฏิกิริยาทั่วไป

General reaction*Oxidation of secondary alcohols***Example**

8.4.2B ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ primary แอลกอฮอล์ (Oxidation of primary alcohols)

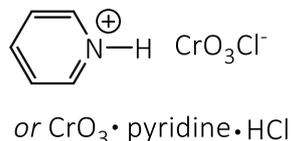
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ primary แอลกอฮอล์จะได้สารผลิตภัณฑ์แรกเป็นอัลดีไฮด์ก่อน แต่เนื่องจากอัลดีไฮด์ไม่เสถียรในสภาวะที่มีตัวออกซิไดส์อยู่ จึงมักจะถูกออกซิไดส์ต่อไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิก

ตัวออกซิไดส์ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ ที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของ secondary แอลกอฮอล์นั้น จัดว่าเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรง จะสามารถออกซิไดส์ primary แอลกอฮอล์จนเกิดเป็นกรดคาร์บอกซิลิกได้

Example

การที่จะออกซิไดซ์ primary แอลกอฮอล์ให้หยุดแค่อัลดีไฮด์ทำได้โดยใช้ ตัวออกซิไดซ์ที่อ่อนลง คือ **pyridinium chlorochromate (PCC)** ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง chromium trioxide pyridine และ HCl โครงสร้างของ PCC ดังแสดง

Pyridinium chlorochromate (PCC)

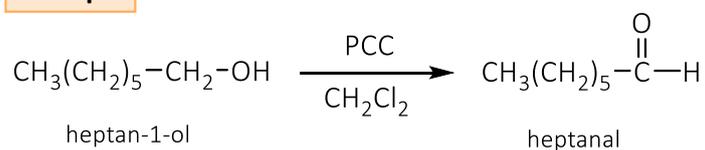


General reaction

Oxidation of primary alcohols

ตัวอย่างปฏิกิริยาออกซิเดชันของ primary แอลกอฮอล์ดังแสดง

Example

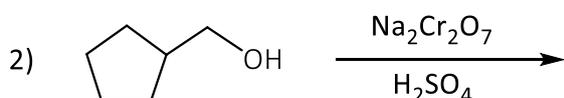
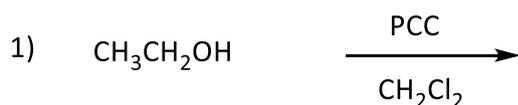


8.4.2C ความยากต่อการถูกออกซิไดซ์ของ tertiary แอลกอฮอล์

(Resistance of tertiary alcohols to oxidation)

เนื่องด้วย 3° คาร์บอนอะตอมของ tertiary แอลกอฮอล์ไม่มีไฮโดรเจนอะตอมเหลืออยู่ จึงยากต่อการเกิดออกซิเดชัน

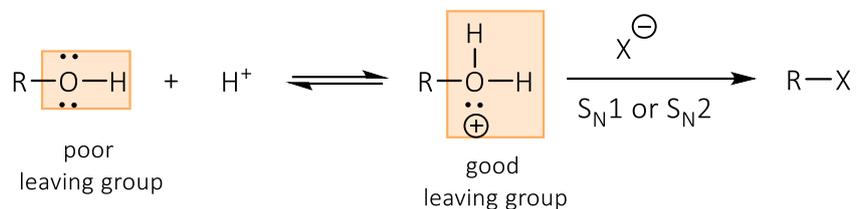
แบบฝึกหัดระหว่างเรียน



8.4.3 ปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์กับกรดไฮโดรฮาไลก

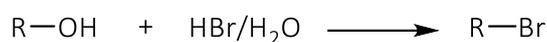
(Reactions of alcohols with hydrohalic acids, HX)

กรดไฮโดรฮาไลก คือ กรดของธาตุในหมู่ VIIA เช่น HCl, HBr, HI เป็นต้น



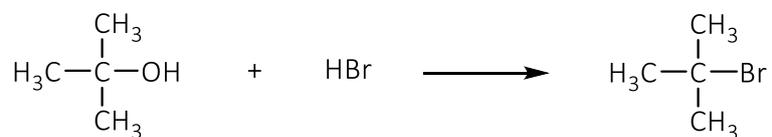
8.4.3A ปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์กับ HBr

เมื่อแอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับ HBr จะเปลี่ยนหมู่ OH ไปเป็น Br



ตัวอย่างของปฏิกิริยานี้จะอธิบายปฏิกิริยาระหว่าง *tert*-butyl alcohol (3° แอลกอฮอล์) กับ HBr ได้สารผลิตภัณฑ์เป็น *tert*-butyl bromide ดังแสดง

Example



Mechanism 8.8 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง 3° แอลกอฮอล์ กับ HBr ผ่านกลไกแบบ S_N1

Mechanism 8.8 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง 3° แอลกอฮอล์ กับ HBr ผ่านกลไกแบบ S_N1

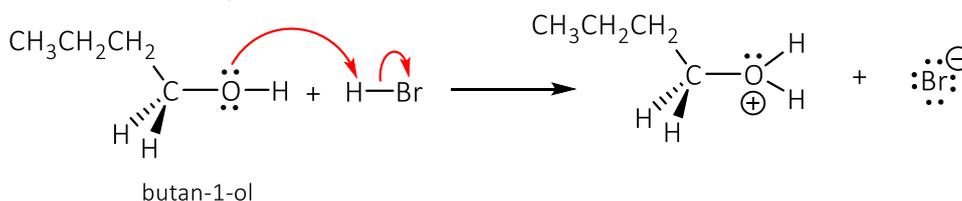
ภาพที่ 8.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง *tert*-butyl alcohol กับ HBr ผ่านกลไกแบบ S_N1

ปรับปรุงจาก: Wade, L. G. (2013). *Organic Chemistry*: Pearson Education, Inc.

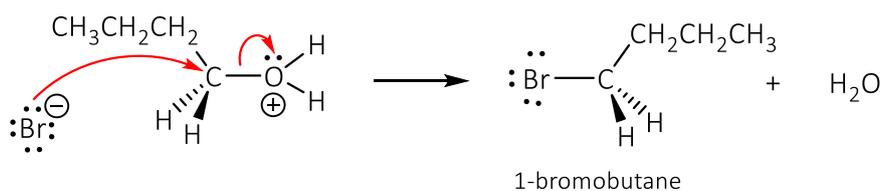
- ❑ หากใช้สารตั้งต้นเป็น 1° แอลกอฮอล์ เช่น butan-1-ol ทำปฏิกิริยากับ HBr การ protonation จะเปลี่ยนหมู่ OH เป็น leaving group ที่ดี แล้ว Br⁻ จะเข้ามาชนที่คาร์บอนอะตอมพร้อมไล่หมู่ OH₂⁺ ออกแบบ S_N2

Mechanism 8.9 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง 1° แอลกอฮอล์ กับ HBr ผ่านกลไกแบบ S_N2

Step [1] protonation ที่หมู่ OH เพื่อเปลี่ยนเป็น leaving group ที่ดี



Step [2] โบรไมด์เข้าแทนที่ leaving group เกิดเป็นอัลคิลโบรไมด์

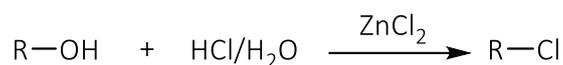


ภาพที่ 8.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาระหว่าง butan-1ol กับ HBr

ปรับปรุงจาก: Wade, L. G. (2013). *Organic Chemistry*: Pearson Education, Inc.

8.4.3B ปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์กับ HCl

ปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์กับ HCl จะเกิดปฏิกิริยาเหมือนกับในกรณีเมื่อทำปฏิกิริยากับ HBr เพียงแต่ในขั้นไล่ leaving group ออกนั้น Cl⁻ จะมีความเป็นนิวคลีโอไฟล์น้อยกว่าเนื่องจากขนาดไอออนที่เล็กกว่า Br⁻ และมีค่า EN สูงจึงให้อิเล็กตรอนได้ยาก ความเป็นนิวคลีโอไฟล์ของ Cl⁻ จึงน้อย ดังนั้นจึงมีการใส่ ZnCl₂ ซึ่งเป็นกรดของลิวอิสมีหน้าที่ช่วยให้ปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับ HCl เกิดได้ดียิ่งขึ้น



ในกรณีที่สารตั้งต้นเป็น secondary และ tertiary แอลกอฮอล์ จะเกิดผ่านกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ S_N1

Mechanism 8.10 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง 2°/3° แอลกอฮอล์ กับ HCl ผ่านกลไกแบบ S_N1

ภาพที่ 8.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง 2° แอลกอฮอล์ กับ HCl โดยมี ZnCl₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
 ปรับปรุงจาก: Wade, L. G. (2013). *Organic Chemistry*: Pearson Education, Inc.

Lucas Test เป็นการใช้รีเอเจนต์ของ Lucas ในการทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ทั้ง 3 ชนิด (1°, 2°, และ 3° แอลกอฮอล์) ซึ่งจะทำปฏิกิริยาในอัตราเร็วที่แตกต่างกัน โดย 3° แอลกอฮอล์ จะทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ของ Lucas ได้เร็วที่สุด รองลงมาคือ 2° แอลกอฮอล์ และช้าที่สุดคือ 1° แอลกอฮอล์ **รีเอเจนต์ของ Lucas** คือสารผสมระหว่าง ZnCl₂ และ HCl

การที่แอลกอฮอล์ทั้ง 3 ชนิดทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ของ Lucas ในอัตราเร็วที่แตกต่างกันนี้จึงสามารถใช้ในการระบุชนิดของแอลกอฮอล์ได้ ถ้าในกรณีที่ได้รับสารตัวอย่างที่เป็นแอลกอฮอล์ที่ไม่ทราบชนิด โดยเมื่อนำสารตัวอย่างมาใส่สารละลาย ZnCl₂ แล้วหยด HCl ลงไป ถ้าเกิดตะกอนสีขาวขุ่นแยกชั้นขึ้นทันที แสดงว่าสารตัวอย่างนั้นเป็น tertiary แอลกอฮอล์

Mechanism 8.11 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง 1° แอลกอฮอล์ กับ HCl ผ่านกลไกแบบ S_N2

ภาพที่ 8.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง 1° แอลกอฮอล์ กับ HCl โดยมี ZnCl₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
ปรับปรุงจาก: Wade, L. G. (2013). *Organic Chemistry*: Pearson Education, Inc.

8.4.3C ข้อจำกัดของการใช้ HX ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์

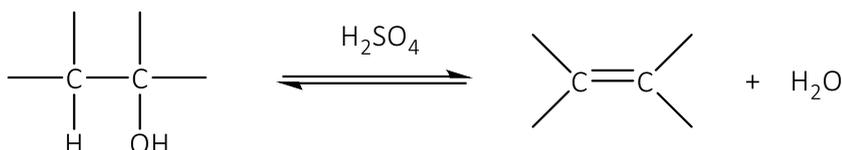
การใช้ HX ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์แม้ว่าจะดูเป็นปฏิกิริยาที่เรียบง่ายไม่ยุ่งยากในการสังเคราะห์สารในห้องปฏิบัติการ แต่ก็มีข้อจำกัดบางอย่างดังนี้

- [1] ให้ร้อยละผลได้ (% yield) ที่น้อยในกรณีของ *primary* และ *secondary* อัลคิลคลอไรด์ เนื่องจากอัตราเร็วของปฏิกิริยาของ *primary* และ *secondary* แอลกอฮอล์ช้ากว่า *tertiary* แอลกอฮอล์มากจึงอาจเกิดปฏิกิริยาแข่งขันและทำให้ได้ yield น้อย
- [2] อาจเกิดปฏิกิริยาการขจัดเป็นปฏิกิริยาแข่งขัน ในบางครั้งจะต้องใช้ความร้อนช่วยในการทำปฏิกิริยาของ HCl และ HBr ซึ่งอาจเกิดปฏิกิริยาการขจัดเกิดสารผลิตภัณฑ์เป็นอัลคีนแทนปฏิกิริยาแทนที่
- [3] อาจเกิดการ *rearrangement* ของคาร์โบแคทไอออน ในบางครั้งที่เกิดผ่าน S_N1 อาจเกิด *rearrangement* ของคาร์โบแคทไอออน (H-shift) ทำให้ตำแหน่งของคาร์โบแคทไอออนย้ายไปอยู่ตำแหน่งที่มีความเสถียรมากกว่า ซึ่งเมื่อ X⁻ เข้ามาชนเกิดปฏิกิริยาอาจไม่ได้สารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ
- [4] ไม่สามารถใช้วิธีการนี้ในการเตรียมอัลคิลไอโอไดด์ได้ แอลกอฮอล์หลายชนิดไม่ค่อยทำปฏิกิริยากับ HI เกิดเป็นอัลคิลไอโอไดด์ เพราะอัลคิลไอโอไดด์เป็นสารที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาจึงเตรียมด้วยวิธีนี้ได้ยาก

8.4.6 ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์ โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์ เป็นการขจัด H และ OH ออกจากโมเลกุลจะได้สารผลิตภัณฑ์เป็นอัลคีน ซึ่งรายละเอียดได้กล่าวไว้ใน บทที่ 7 อัลคีน

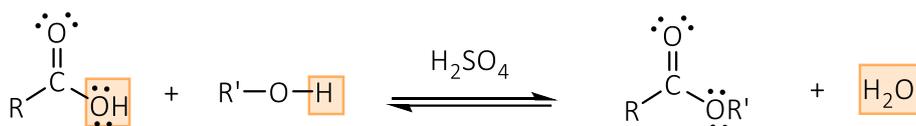
General reaction



8.4.7 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของแอลกอฮอล์

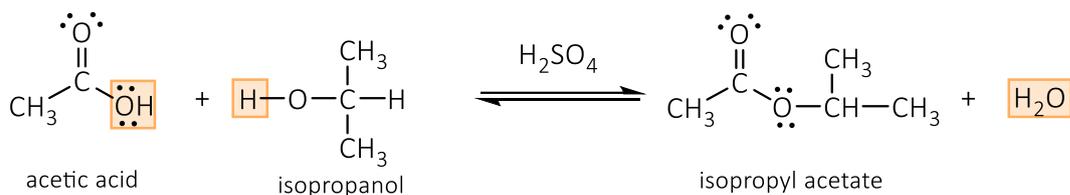
ปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกและแอลกอฮอล์โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในปฏิกิริยาที่แสดงด้านล่างนี้ เรียกว่า *Fischer Esterification* คือการที่หมู่ OH ของกรดคาร์บอกซิลิกถูกแทนที่ด้วย OR ของแอลกอฮอล์

Fischer esterification



ตัวอย่างปฏิกิริยาของปฏิกิริยานี้จะกล่าวถึงปฏิกิริยาระหว่าง isopropanol กับ กรดอะซิติก โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะเห็นว่าปฏิกิริยาอยู่ในสมดุลดังแสดง

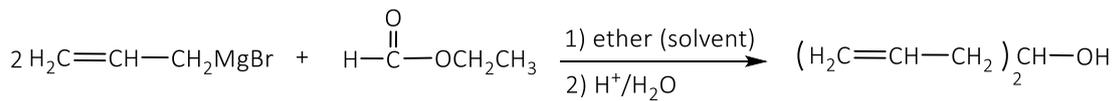
Example



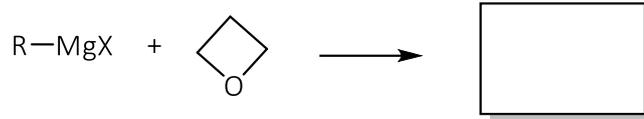
เนื่องจากปฏิกิริยา Fischer Esterification จะอยู่ในสมดุล ดังนั้นในห้องปฏิบัติการอาจใช้เทคนิคบางอย่างในการสังเคราะห์เอสเทอร์เพื่อให้ได้ yield สูง กล่าวคืออาจใช้ปริมาณของแอลกอฮอล์หรือกรดคาร์บอกซิลิกที่มากเกินไป หรืออาจใส่สารที่ช่วยดึงน้ำออกจากปฏิกิริยาเพื่อทำให้สมดุลเลื่อนไปทางขวามากขึ้น เพื่อให้ได้ yield สูงขึ้น สำหรับรายละเอียดกลไกการเกิดปฏิกิริยาและตัวอย่างอื่นๆ จะกล่าวถึงในบท carboxylic

แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 8

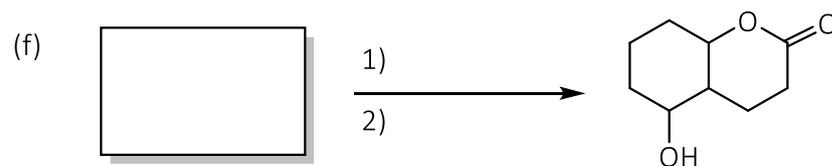
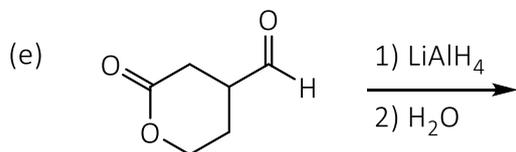
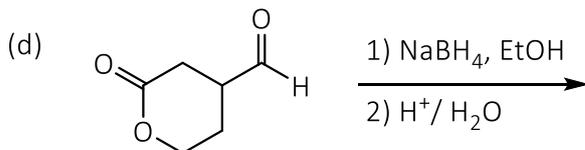
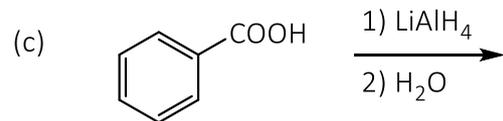
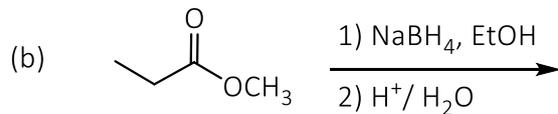
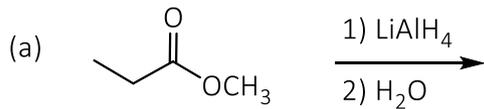
- 1) จงเขียนปฏิกิริยาการเตรียม แอลกอฮอล์มา 4 ปฏิกิริยา
- 2) จงแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาที่แสดงข้างล่างต่อไปนี้

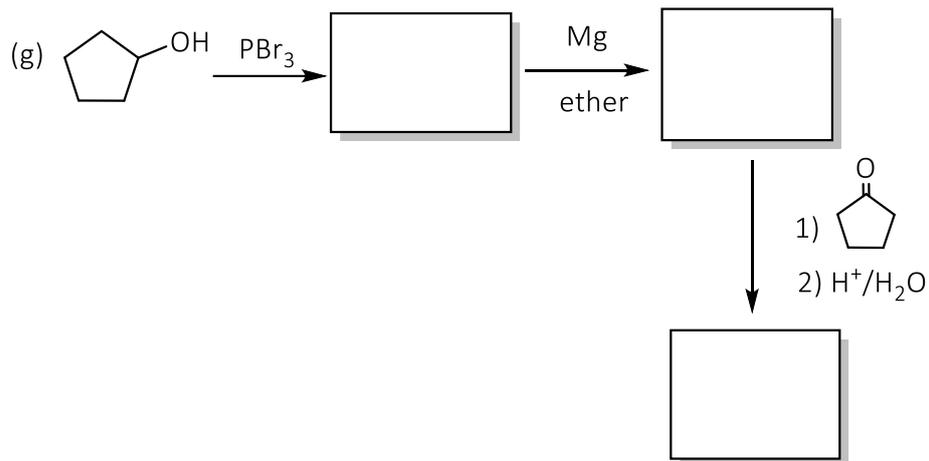


- 3) จงทำนายสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น และแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารผลิตภัณฑ์นั้น

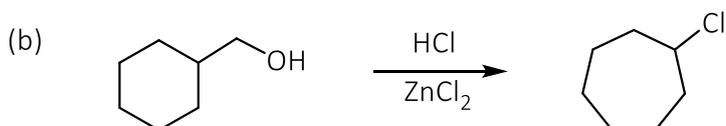
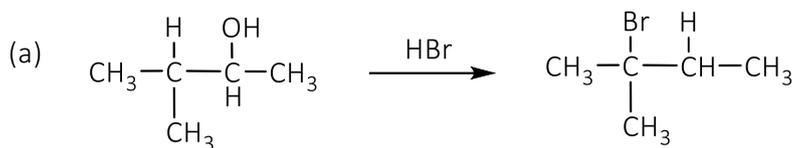


- 4) จงทำนายสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา รีดักชัน ของสารประกอบคาร์บอนิล (carbonyl)





5) พิจารณาปฏิกิริยาที่แสดงในแต่ละข้อ และเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในแต่ละข้อ



เอกสารอ้างอิง

Smith, J. (2010). *Organic Chemistry*: McGraw-Hill Education.

Solomons, T. W. G., & Fryhle, C. (2009). *Organic Chemistry*: John Wiley & Sons.

Wade, L. G. (2013). *Organic Chemistry*: Pearson Education, Inc.