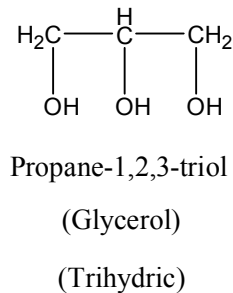
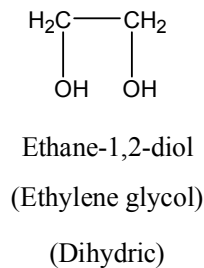
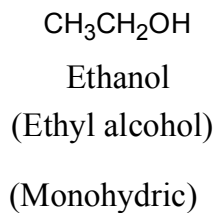


บทที่ 12

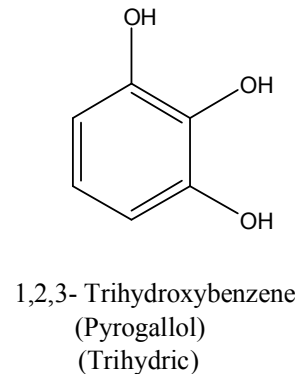
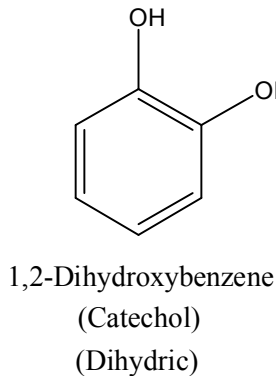
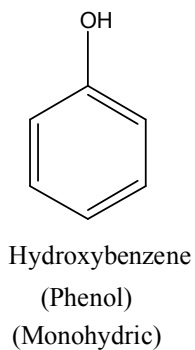
แอลกอฮอล์และฟีนอล (Alcohol and phenol)

แอลกอฮอล์ (Alcohol) และฟีนอล (phenol) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) หนึ่งหมู่หรือมากกว่าอยู่ในโมเลกุล โดยแอลกอฮอล์หมู่ไฮดรอกซิลต่ออยู่กับหมู่แอลคิล ส่วนฟีนอลมีหมู่ไฮดรอกซิลต่ออยู่กับวงอะโรมาติก มีสูตรทั่วไปเป็น ROH เมื่อ R หมู่แอลคิล ภายในโมเลกุลของแอลกอฮอล์อาจเป็นโซ่ตรงหรือวงแหวน หรืออาจมีพันธะคู่ก็ได้ ดังนั้นสารในกลุ่มนี้จึงสามารถแบ่งออกเป็น โมโน (mono-) ได (di-) และ ไตร (tri-) ไฮดริกแอลกอฮอล์หรือฟีนอล ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับจำนวนของหมู่ -OH ที่เกาะอยู่ในโมเลกุล

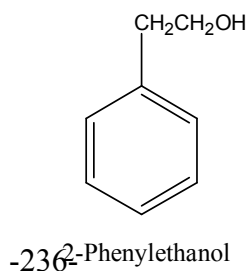
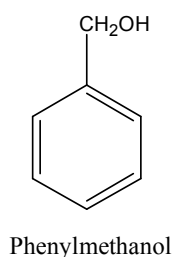
แอลกอฮอล์



ฟีนอล

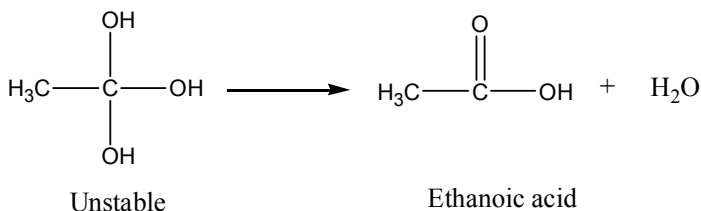
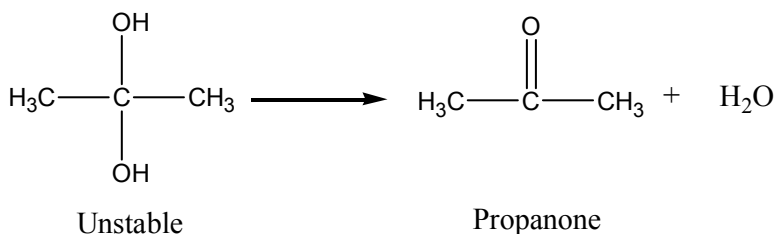
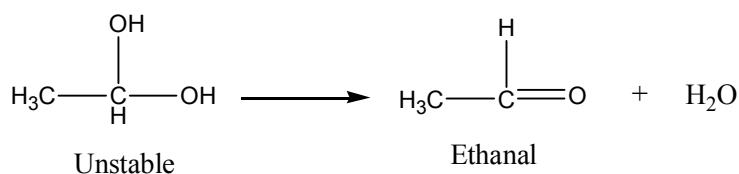


พึงสังเกตว่าสารประกอบอะโรมาติกที่หมู่ -OH ไม่เกาะกับวงเบนซีนโดยตรงจึงไม่ใช่ฟีนอล แต่เรียกว่าอะโรมาติกแอลกอฮอล์



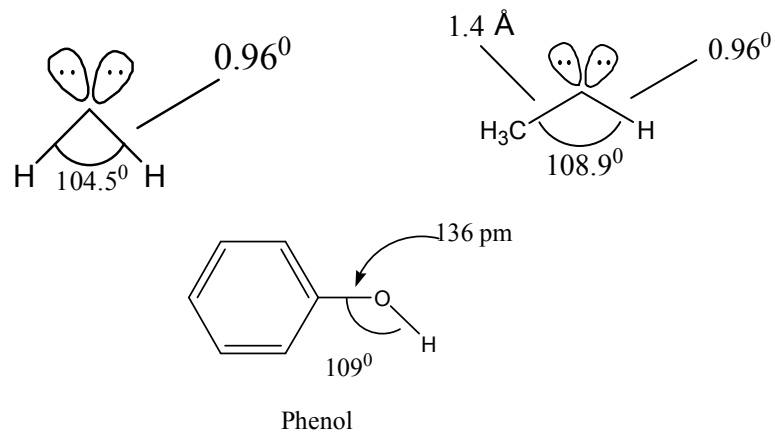
เมื่อมีหมู่ -OH ตั้งแต่ 4 หรือมากกว่านี้ขึ้นไปเรียกว่า Polyhydric alcohols หรือ Polyhydric phenols นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงที่หมู่แอลคิลจะมีผลต่อปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ และในบางครั้งอาจมีผลต่อชนิดของปฏิกิริยาอีกด้วย

แอลกอฮอล์ที่มีหมู่ -OH มากกว่าหนึ่งหมู่เกาะอยู่ที่คาร์บอนอะตอมเดียวกัน โมเลกุลจะไม่เสถียรภาพและจะสูญเสียน้ำเพื่อเปลี่ยนเป็นแอลดีไฮด์หรือคีโตนที่มีเสถียรภาพมากขึ้น



12.1 โครงสร้างและชนิดของแอลกอฮอล์

โครงสร้างของแอลกอฮอล์มาจากโครงสร้างทางโมเลกุลของน้ำซึ่งเกิดจากหมู่แอลคิล (R-) เข้าไปแทนที่อะตอมไฮโดรเจนของน้ำ 1 อะตอม ภาพที่ 12.1 เป็นการเปรียบเทียบโครงสร้างของน้ำกับเมทิลแอลกอฮอล์ จะเห็นว่าอะตอมออกซิเจนทั้งของน้ำและแอลกอฮอล์ใช้ไฮบริดออร์บิทัล sp^3 แต่มุมพันธะ C-O-H ในเมทานอล (108.9°) ใหญ่กว่ามุมพันธะ H-O-H ในโมเลกุลของน้ำ (104.5°) เพราะหมู่เมทิล (-CH₃) ใหญ่กว่าอะตอมไฮโดรเจน สำหรับความยาวพันธะ O-H ในโมเลกุลของน้ำเท่ากับในเมทานอล (0.96 Å) แต่ความยาวพันธะ C-O จะยาวกว่า (1.4 Å) ซึ่งมีผลมาจากรัศมีโคเวเลนต์ของอะตอมคาร์บอนที่มีมากกว่าอะตอมไฮโดรเจน (ประเสริฐ ศรีไพโรจน์, 2552 : 1)

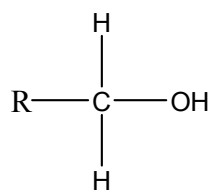


ภาพที่ 12.1 เปรียบเทียบโครงสร้างของน้ำ เมทิลแอลกอฮอล์และฟีนอล

โมโนไฮดริกแอลกอฮอล์สามารถแบ่งย่อยได้อีกเป็น 3 ชนิด คือ แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (Primary alcohol) แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (Secondary alcohol) และแอลกอฮอล์ตติยภูมิ (Tertiary alcohol) (Sharma, A.K., 2006 : 38.2)

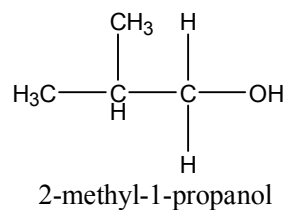
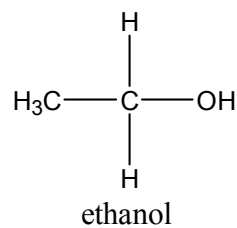
1. แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (Primary alcohol, 1°) เป็นแอลกอฮอล์ที่มีหมู่ $-OH$ เกิดพันธะกับอะตอมคาร์บอนปฐมภูมิ (primary carbon atom) ซึ่งเป็นอะตอมคาร์บอนที่เกิดพันธะกับคาร์บอนข้างเคียง 1 พันธะมีสูตรทั่วไปและตัวอย่างดังนี้

สูตรทั่วไป

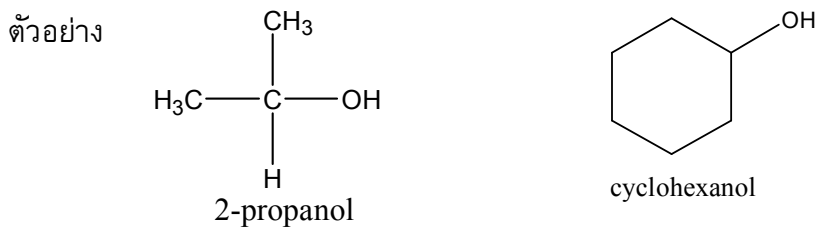


primary alcohol

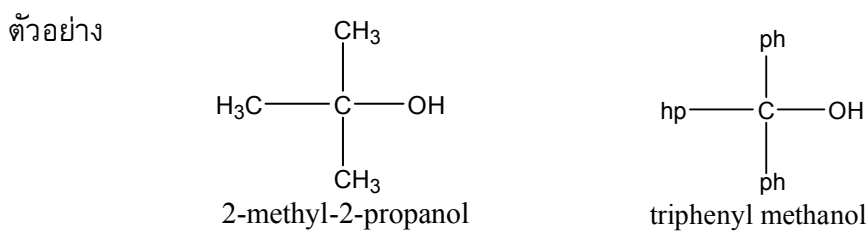
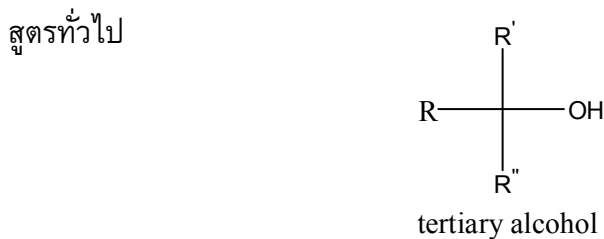
ตัวอย่าง



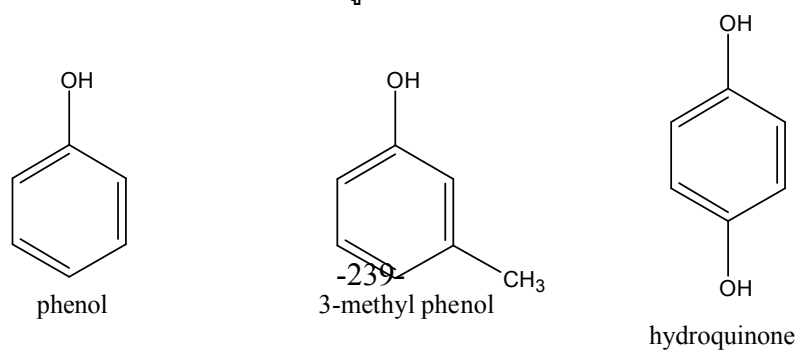
2. แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (Secondary alcohol, 2^o) เป็นแอลกอฮอล์ที่มีหมู่ -OH เกิดพันธะกับอะตอมคาร์บอนทุติยภูมิ (Secondary carbon atom) ซึ่งเป็นอะตอมคาร์บอนที่เกิดพันธะกับคาร์บอนข้างเคียง 2 พันธะมีสูตรทั่วไปและตัวอย่างดังนี้



3. แอลกอฮอล์ตติยภูมิ (Tertiary alcohol, 3^o) เป็นแอลกอฮอล์ที่มีหมู่ -OH เกิดพันธะกับอะตอมคาร์บอนตติยภูมิ (Tertiary carbon atom) ซึ่งเป็นอะตอมคาร์บอนที่เกิดพันธะกับคาร์บอนข้างเคียง 3 พันธะมีสูตรทั่วไปและตัวอย่างดังนี้



สารประกอบที่มีหมู่ -OH เกิดพันธะกับวงอะโรมาติก (เบนซีน) เรียกว่า ฟีนอล (Phenol) ซึ่งสมบัติหลายประการคล้ายกับแอลกอฮอล์ มีสูตรโครงสร้างและตัวอย่างดังนี้

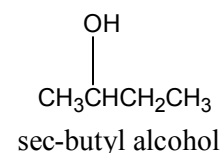
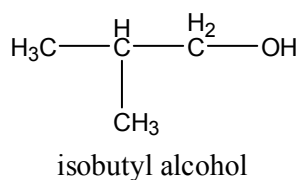
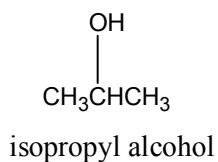
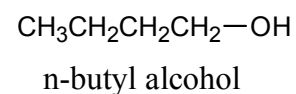
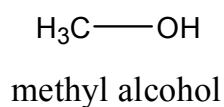
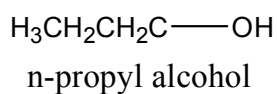


ปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกี่ยวข้องโดยตรงกับไฮโดรเจนของหมู่ $-OH$ ซึ่งส่งผลให้แอลกอฮอล์แต่ละชนิดแตกต่างกันโดยสิ้นเชิง โดยปกติแล้วแอลกอฮอล์แต่ละชนิดจะแตกต่างกันที่อัตราหรือกลไกการเกิดปฏิกิริยา (Rate หรือ Mechanism of reaction) ซึ่งเกี่ยวกับสมบัติทางโครงสร้างของแอลกอฮอล์เหล่านั้น แต่การมีหมู่แทนที่ที่แตกต่างกันก็ส่งผลให้แอลกอฮอล์แต่ละชนิดมีความแตกต่างกันได้ (Morrison, R.T. and Boyd, R.N., 2006 : 251)

12.2 การเรียกชื่อแอลกอฮอล์

การเรียกชื่อแอลกอฮอล์เหมือนกับการเรียกชื่อสารอินทรีย์ต่างๆ คือแบ่งการเรียกชื่อเป็น 2 ระบบ (Two principal systems) ได้แก่ ชื่อสามัญ (Common name) และชื่อ IUPAC แต่ละระบบมีหลักการเรียกแตกต่างกันดังนี้

1. ชื่อสามัญ นิยมเรียกชื่อแอลกอฮอล์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำ โดยเรียกตามชื่อของหมู่แอลคิล (R-) ลงท้ายด้วยคำว่า "alcohol" เช่น



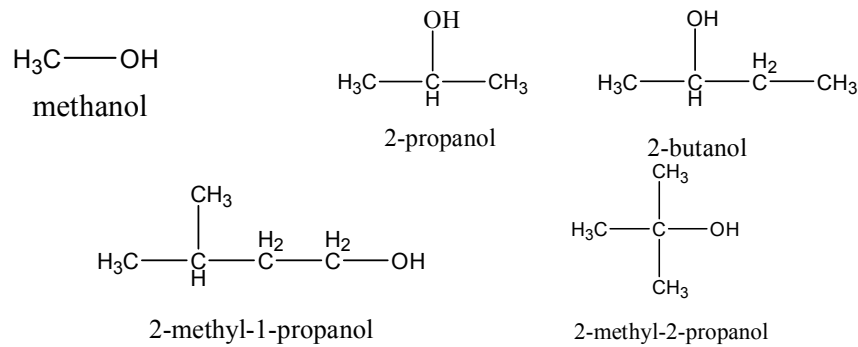
2. ชื่อ IUPAC ของแอลกอฮอล์จะเรียกลงท้ายด้วย $-ol$ มีหลักในการเรียกดังนี้

2.1 เลือกโซ่ที่มีอะตอมของคาร์บอนที่ยาวที่สุดให้เป็นโครงสร้างหลักหรือโซ่หลัก และมีหมู่ $-OH$ เกิดพันธะกับอะตอมคาร์บอน โดยให้เรียกโครงสร้างหลักนี้ตามจำนวนคาร์บอนอะตอมเช่นเดียวกับชื่อของแอลเคน แต่ตัด $-e$ ตัวสุดท้ายออกแล้วเติม $-ol$ แทนโครงสร้างหลักที่รู้จักกันดี เช่น Ethanol, Propanol, Butanol เป็นต้น

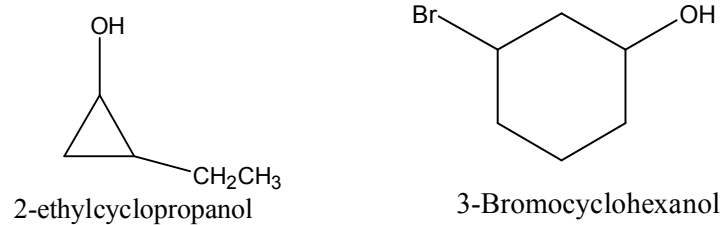
2.2 ระบุตำแหน่งอะตอมคาร์บอนในโซ่หลัก โดยให้ใช้อะตอมคาร์บอนที่เกาะกับหมู่ $-OH$ เป็นตำแหน่งที่น้อยที่สุด และการเรียกชื่อต้องระบุตำแหน่งของหมู่ $-OH$ ด้วย

2.3 บอกตำแหน่งของหมู่แทนที่อื่นๆ ด้วยตัวเลขและขีดคั่นระหว่างตำแหน่งกับชื่อของหมู่แทนที่ หากมีหมู่แทนที่เหมือนกันให้ใช้คำว่า di-, tri-, tetra... นำหน้าเพื่อบอกจำนวน เป็น 2, 3, 4... หมู่ ตามลำดับ

2.4 เรียกชื่อสารโดยให้เรียงหมู่อะตอมตามลำดับpriority การเรียกชื่อ IUPAC ของแอลกอฮอล์บางชนิดเป็นดังนี้

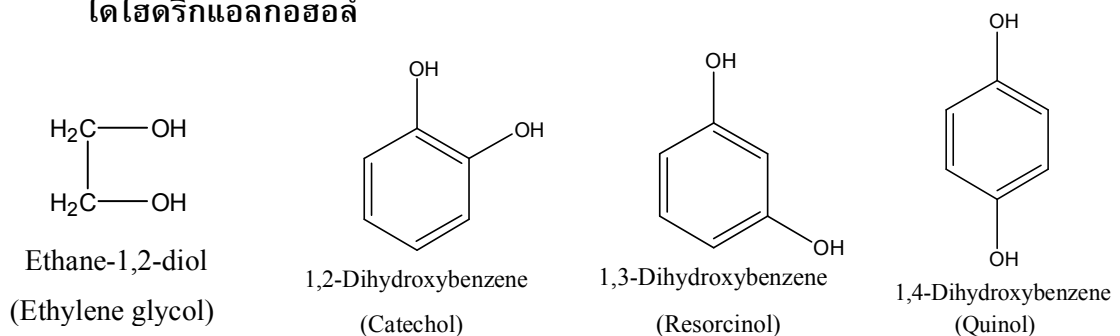


การเรียกชื่อไซคลิกแอลกอฮอล์นั้นให้ใช้คำว่า "cyclo" นำหน้าและให้หมู่ -OH เป็นตำแหน่งที่ 1 เสมอ เช่น

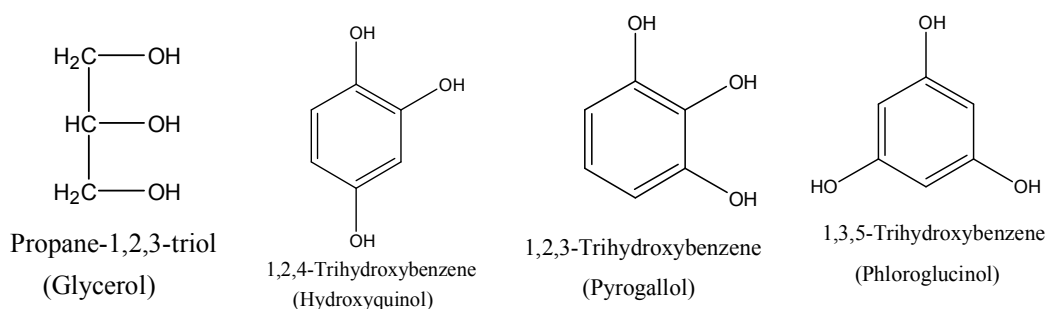


สำหรับไดไฮดริกแอลกอฮอล์ (Dihydric alcohol) มีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า แอลเคนไดออล (Alkanediols) และไตรไฮดริกแอลกอฮอล์ (Trihydric alcohol) ก็มีชื่อว่า แอลเคนไตรออล (Alkanetriols) ดังตัวอย่างไดไฮดริกแอลกอฮอล์และไตรไฮดริกแอลกอฮอล์ บางชนิด

ไดไฮดริกแอลกอฮอล์

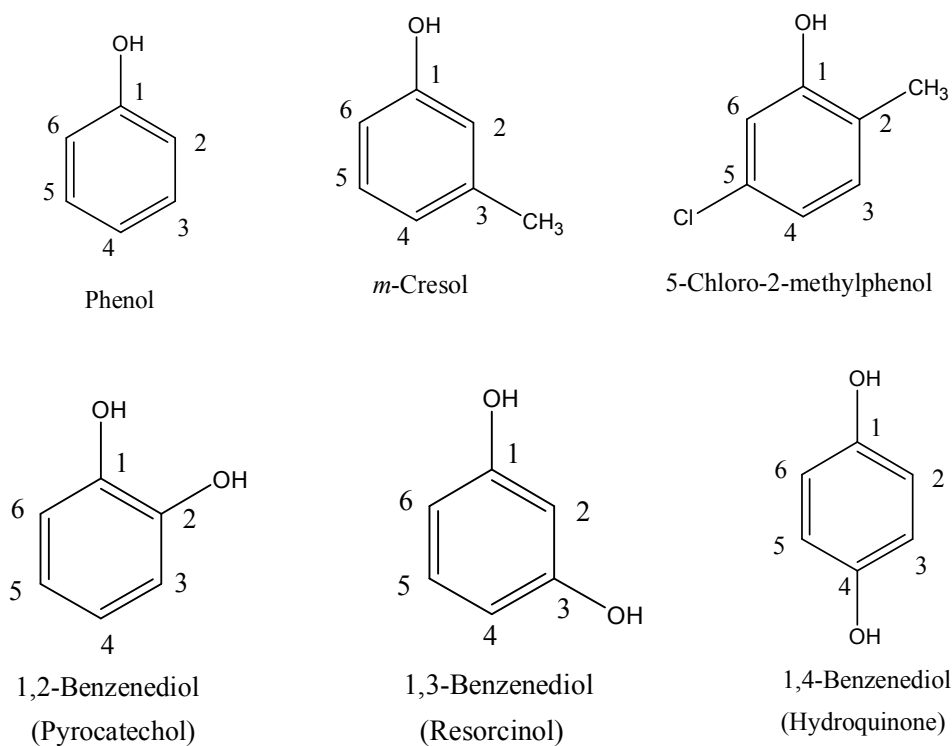


ไตรไฮดริกแอลกอฮอล์

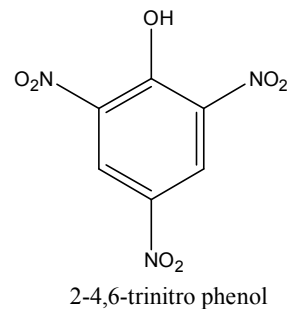
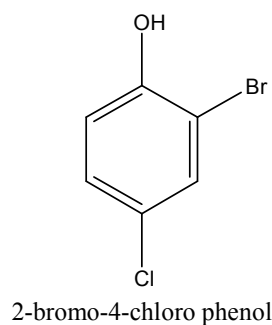


12.3 การเรียกชื่อฟีนอล

เนื่องจากโครงสร้างของฟีนอลเกี่ยวข้องกับวงเบนซีน ดังนั้นการเรียกชื่อสามัญของสารประกอบฟีนอลจะใช้คำว่า *ortho* (*o*-) *meta* (*m*-) และ *para* (*p*-) เพื่อบอกตำแหน่งระหว่างหมู่ -OH กับหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง 1 กับ 2, 1 กับ 3 และ 1 กับ 4 ตามลำดับ ถ้าเป็นชื่อ IUPAC จะใช้ตัวเลขที่น้อยที่สุดบอกตำแหน่งหมู่แทนที่เหล่านี้ เช่น

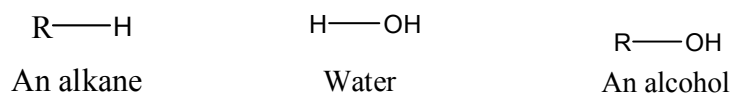


ถ้ามีหมู่แทนที่หลายหมู่การเรียกชื่อจะใช้ระบบ IUPAC โดยระบุตำแหน่งหมู่แทนที่ด้วยตัวเลขน้อยที่สุดและลงท้ายด้วยฟีนอล ถ้าหมู่แทนที่เหมือนกันให้ใช้คำว่า di-, tri-,... นำหน้าเมื่อมีจำนวน 2, 3,... หมู่ตามลำดับ

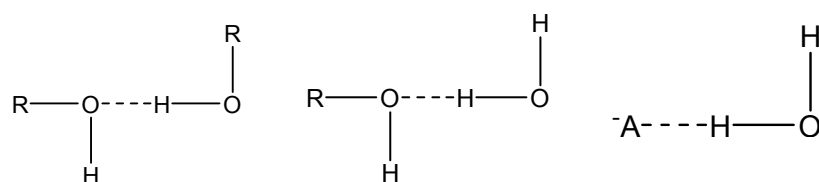


12.4 สมบัติทางกายภาพของแอลกอฮอล์และฟีนอล

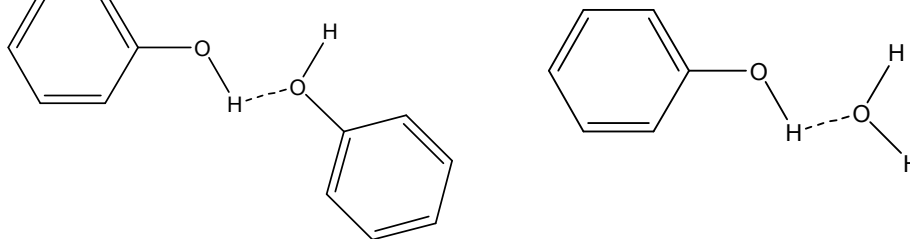
แอลกอฮอล์ส่วนใหญ่มีสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง มีสมบัติแตกต่างจากแอลเคนและแอลคีนที่มีมวลโมเลกุลหรือความยาวของโซ่เท่ากัน เมทานอลและเอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่ระเหยง่าย มีกลิ่นฉุน แอลกอฮอล์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น และมีโครงสร้างเป็นกิ่ง (Branched isomer) บางชนิดมีสถานะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง สมบัติทางกายภาพของแอลกอฮอล์จะมีความสัมพันธ์กับโครงสร้างของแอลเคนและน้ำ



โดยแอลกอฮอล์มีหมู่แอลคิล (R) คล้ายแอลเคน และมีหมู่ $-OH$ คล้ายกับน้ำ โดยหมู่ $-OH$ จะเป็นตัวแสดงสมบัติของแอลกอฮอล์ ส่วนหมู่แอลคิลจะขึ้นอยู่กับขนาดและรูปร่างที่จะส่งผลต่อสมบัติของแอลกอฮอล์ ซึ่งหมู่ $-OH$ จะมีขั้วและมีความสำคัญที่สุด โดยมีไฮโดรเจนที่เกิดพันธะกับออกซิเจนซึ่งเป็นธาตุที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง ส่งผลให้หมู่ $-OH$ ของแอลกอฮอล์เกิดพันธะไฮโดรเจนขึ้นระหว่างโมเลกุลของแอลกอฮอล์ด้วยกันเองหรือกับโมเลกุลที่ประกอบด้วยธาตุที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงอื่นๆ ทั้งโมเลกุลที่เป็นกลาง และไอออนลบ ดังนี้



ส่วนฟีนอลก็มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ในโมเลกุล ดังนั้นจึงเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของฟีนอลกับฟีนอลและระหว่างฟีนอลกับน้ำอีกด้วย



1. จุดเดือด ปัจจัยที่ส่งผลต่อจุดเดือดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนทั้งหลายคือ มวลโมเลกุลและรูปร่างของโมเลกุล นอกจากนี้ยังเกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะไฮโดรเจนและแรงแวนเดอร์วาลส์อีกด้วย สำหรับน้ำและแอลกอฮอล์จะมีจุดเดือดสูง เพราะน้ำและแอลกอฮอล์มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลสูงเนื่องจากเกิดพันธะไฮโดรเจน และมีแรงดึงดูดระหว่างขั้ว (Dipole-dipole attraction) เพราะเอทานอลมีโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment, μ) สูงถึง 1.70 D ในขณะที่โปรเพนไม่มีแรงดึงดูดเหล่านี้จึงมีจุดเดือดต่ำกว่าเอทานอลมาก

ตารางที่ 12.1 เปรียบเทียบจุดเดือดระหว่างโมเลกุลที่มีพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลที่ไม่มีพันธะไฮโดรเจน

ชื่อ	โครงสร้าง	มวลโมเลกุล	จุดเดือด ($^{\circ}\text{C}$)
Methane	CH_4	16	-162
Water	H_2O	18	100
Ethane	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	30	-89
Ethene	$\text{CH}_2\text{=CH}_2$	28	-102
Methanol	$\text{CH}_3\text{-OH}$	32	65
Propane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	-42
Propene	$\text{CH}_2\text{=CHCH}_3$	42	-48
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46	78
Cyclohexane		84	81
Cyclohexene		82	83
Cyclopentanol		86	141

(ที่มา : สมพงษ์ จันทรโพธิ์ศรี, 2552 : 254)

2. การละลาย น้ำและแอลกอฮอล์มีสมบัติคล้ายคลึงกันมาก เพราะต่างก็มี

หมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ ถ้าเป็นแอลกอฮอล์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำก็จะละลายน้ำได้ดี ถ้ามีมวลโมเลกุลสูงขึ้นการละลายจะลดลง การละลายน้ำของแอลกอฮอล์บางชนิดแสดงไว้ในตารางที่ 12.2

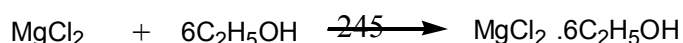
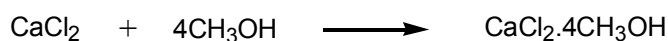
จากตารางที่ 12.2 ซึ่งแสดงค่าการละลายน้ำของแอลกอฮอล์บางชนิดนั้น จะเห็นว่าการละลายลดลง เมื่อหมู่แอลคิลมีขนาดใหญ่ขึ้น หมู่แอลคิลที่มีคาร์บอน 1, 2 หรือ 3 อะตอมละลายน้ำได้ดี แต่หมู่แอลคิลที่มีคาร์บอน 4 อะตอมขึ้นไปละลายได้เล็กน้อย เช่น *n*-butyl alcohol แต่บางชนิดละลายได้ดี เช่น *t*-butyl alcohol เพราะโมเลกุลมีรูปร่างกลม เป็นต้น สำหรับฟีนอลละลายได้ดีกว่าแอลกอฮอล์ต่างๆ ที่มีคาร์บอน 6 อะตอม เพราะโมเลกุลฟีนอลเป็นวงและเกิดพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงระหว่างหมู่ -OH ของฟีนอลกับโมเลกุลของน้ำ

ตารางที่ 12.2 การละลายน้ำของแอลกอฮอล์บางชนิดที่ 25 °C

แอลกอฮอล์	การละลายน้ำ (g/100 g ของน้ำ)
Methyl alcohol	ละลาย
Ethyl alcohol	ละลาย
<i>n</i> -propyl alcohol	ละลาย
<i>t</i> -butyl alcohol	ละลาย
isobutyl alcohol	10.0
<i>n</i> -butyl alcohol	9.1
<i>n</i> -pentyl alcohol	2.7
cyclohexyl alcohol	3.6
<i>n</i> -hexyl alcohol	0.6
phenol	9.3
hexane-1,6-diol	ละลาย

(ที่มา : ประเสริฐ ศรีไพโรจน์, 2552 : 11)

3. แอลกอฮอล์โมเลกุลเล็ก ๆ สามารถรวมตัวกับ CaCl_2 และ MgCl_2 กลายเป็นผลึกดั่งสมการ



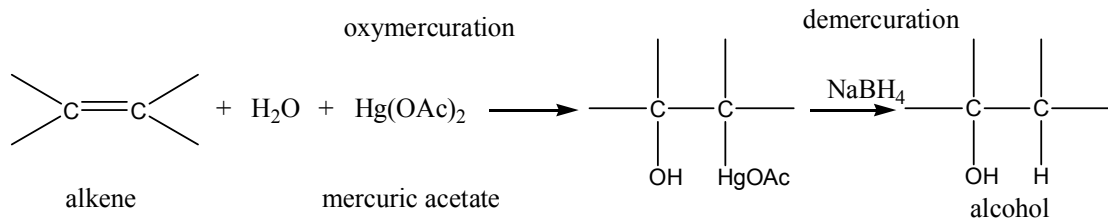
ด้วยเหตุผลดังกล่าวนี้จึงทำให้ไม่สามารถกำจัดน้ำออกจากแอลกอฮอล์ด้วย Anhydrous CaCl_2 และ MgCl_2 ได้

12.5 การเตรียมแอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์สามารถเตรียมได้จากสารอินทรีย์ต่างๆ หลายชนิด เช่น แอลคีน แอลคิลไฮไลด์และสารประกอบที่มีหมู่คาร์บอนิล เช่น แอลดีไฮด์ คีโตน เป็นต้น สามารถแยกอธิบายได้ดังนี้ (Verma, N.K., Khanna, S.K. and Kapila, B., 2002 : 590-593)

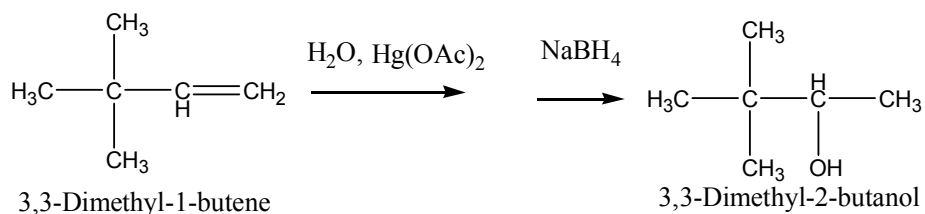
12.5.1 แอลคีน (Alkene) แอลคีนสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมแอลกอฮอล์ได้จากปฏิกิริยาต่างๆ ดังนี้

1) ปฏิกิริยาออกซิเมอคิวเรชัน-ดีเมอคิวเรชัน (Oxymercuration-demercuration) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากแอลคีนทำปฏิกิริยากับเมอคิวริกแอซิเตตในสภาวะที่มีน้ำจะเกิดเป็นสารประกอบไฮดรอกซีเมอคิวริกด้วยการรีดักชันได้ผลผลิตเป็นแอลกอฮอล์



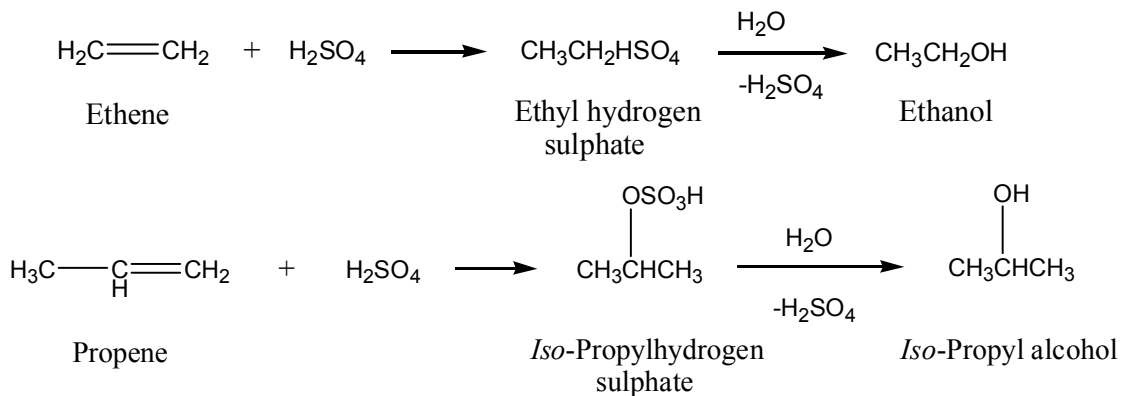
โดยขั้นที่แรกเป็นปฏิกิริยา Oxymercuration เกี่ยวข้องกับการเติมหมู่ $-\text{OH}$ และ $-\text{OAc}$ ให้กับพันธะคู่ของแอลคีน จากนั้นขั้นที่สองคือปฏิกิริยา Demercuration เป็นการแทนที่ $-\text{HgOAc}$ ด้วย $-\text{H}$ ปฏิกิริยา Oxymercuration-demercuration เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในสภาวะที่ไม่รุนแรงและได้ผลผลิตมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์

ตัวอย่าง

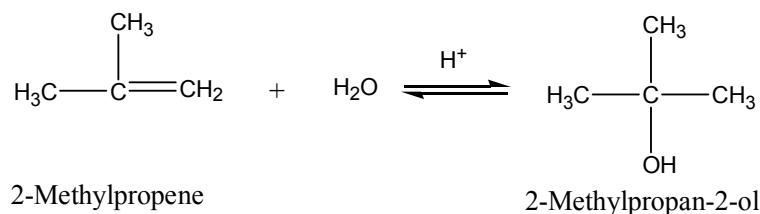


2) ปฏิกิริยาไฮเดรชันของแอลคีน (Hydration of alkene) เป็นปฏิกิริยาการเติมอะตอมไฮโดรเจนและหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) ที่คาร์บอนพันธะคู่ของแอลคีน เมื่อให้แอลคีนทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกจะได้แอลคิลไฮโดรเจนซัลเฟต (Alkyl hydrogen sulphate) จากนั้นทำ

การไฮโดรลิซิสด้วยน้ำร้อนได้ผลผลิตเป็นแอลกอฮอล์ วิธีนี้เป็นการเตรียมแอลกอฮอล์โดยทางอ้อม มีสมการทั่วไปดังนี้

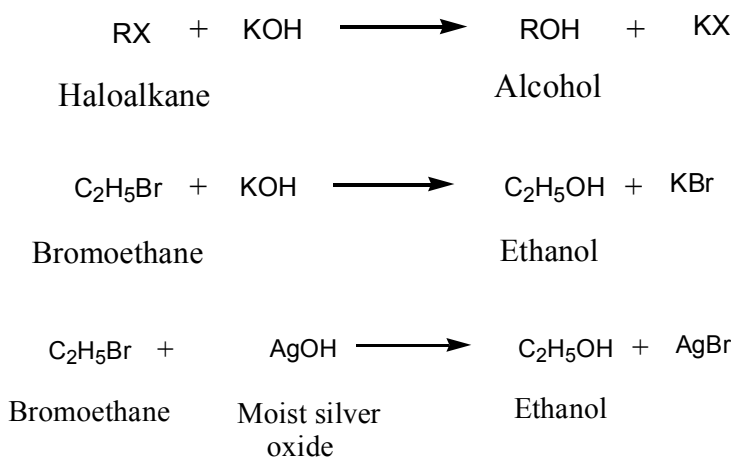


แอลคีนบางชนิดสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันได้โดยตรงในสภาวะที่มีกรดแร่เป็นตัวเร่งตั้งสมการ

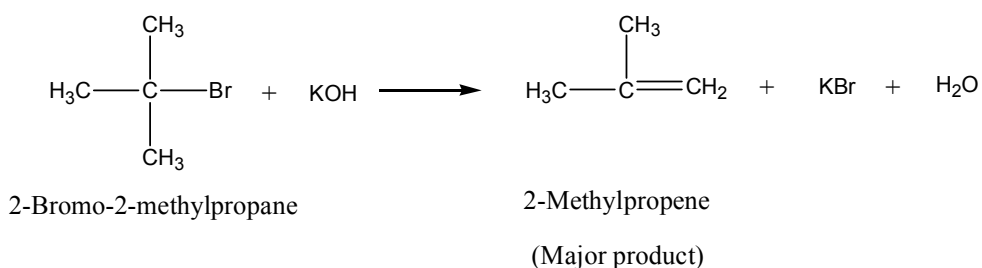


12.5.2 การไฮโดรลิซิสของแฮโลแอลเคน (By the hydrolysis of haloalkanes)

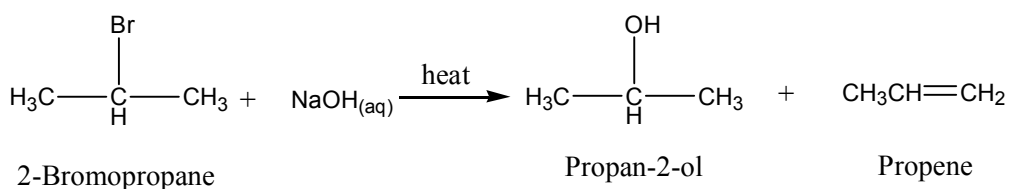
เมื่อให้ความร้อนกับปฏิกิริยาระหว่างแฮโลแอลเคนกับสารละลายแอลคาไลไฮดรอกไซด์ หรือ Moist silver oxide (AgOH) จะได้แอลกอฮอล์ ดังสมการ



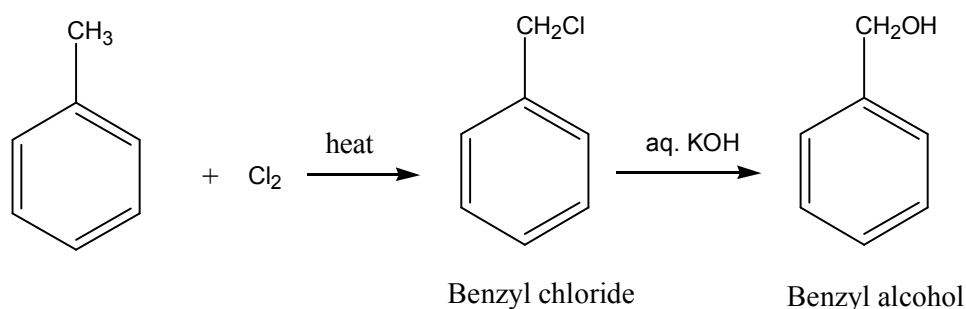
ปฏิกิริยานี้จะเกิดได้ดีกับแอลคิลแฮไลด์ปฐมภูมิ (Primary alkyl halides) ถ้าใช้แอลคิลแฮไลด์ตติยมภูมิ (Tertiary alkyl halides) จะได้ผลผลิตหลักเป็นแอลคีน แต่ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความสามารถในการขจัดไฮโดรแฮโลเจน (Dehydrohalogenation) ดังสมการ



ส่วนแอลคิลแฮไลด์ทุติยภูมิ (Secondary alkyl halides) จะให้ผลผลิตผสมระหว่างแอลกอฮอล์และแอลคีน ดังสมการ

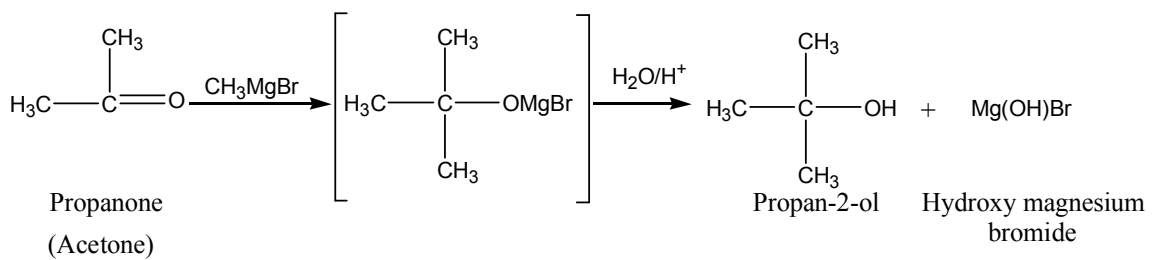
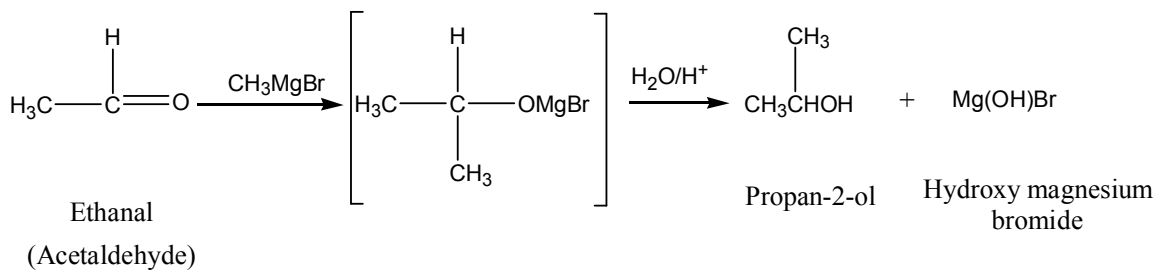
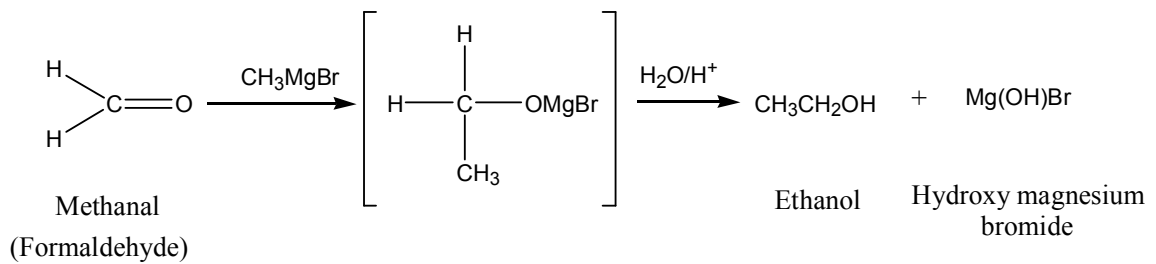


วิธีนี้ไม่ค่อยใช้ในการเตรียมแอลกอฮอล์ทั่วไป เพราะว่าแอลกอฮอล์เองก็ได้จากแอลกอฮอล์ แต่อย่างไรก็ตามวิธีจะนิยมใช้ในการเตรียมอะโรมาติกแอลกอฮอล์ (Aromatic alcohols) ดังสมการ



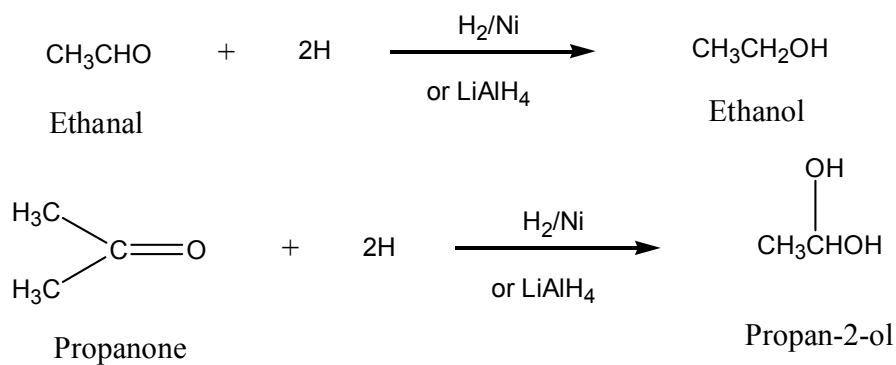
12.5.3 จากแอลดีไฮด์และคีโตน (From aldehyde and ketone)

1) ใช้กรีนยาร์ตรีเอเจนต์ (Using Grignard reagents) กรีนยาร์ตรีเอเจนต์ทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์หรือคีโตนผลผลิตที่สลายตัวด้วยกรดเจือจาง เช่น HCl หรือ H₂SO₄ ได้ผลผลิตสุดท้ายเป็นแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ ทุติยภูมิ หรือตติยภูมิ โดยถ้าใช้ฟอร์มัลดีไฮด์จะได้แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ ในขณะที่ใช้แอลดีไฮด์อื่นๆ จะได้แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ และถ้าใช้คีโตนจะได้แอลกอฮอล์ตติยภูมิ ดังสมการต่อไปนี้



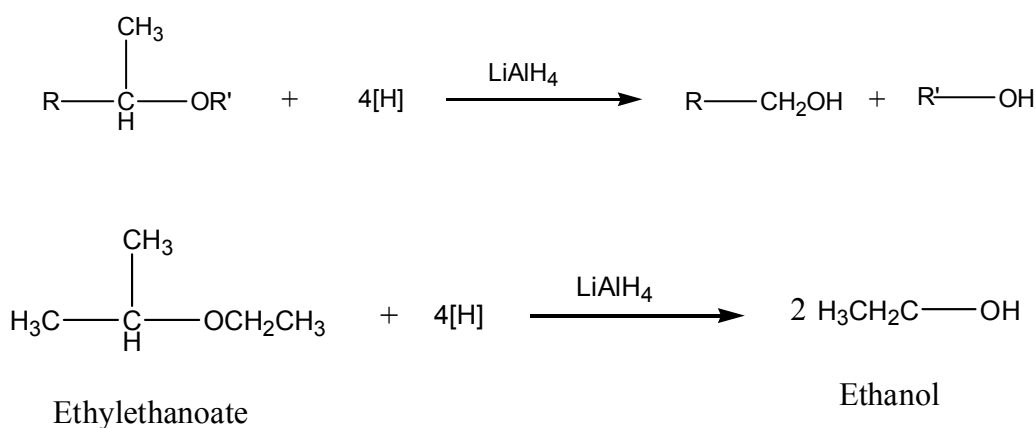
2) โดยการรีดักชัน (By reduction)

การรีดักชันของแอลดีไฮด์จะได้แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ และถ้าเป็นคีโตนจะได้แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ โดยรีดิวซิงเอเจนต์ที่ใช้คือ LiAlH_4 , NaBH_4 , $\text{Na/C}_2\text{H}_5\text{OH}$ หรือ H_2 และมี Ni , Pt หรือ Pd เป็นตัวเร่ง

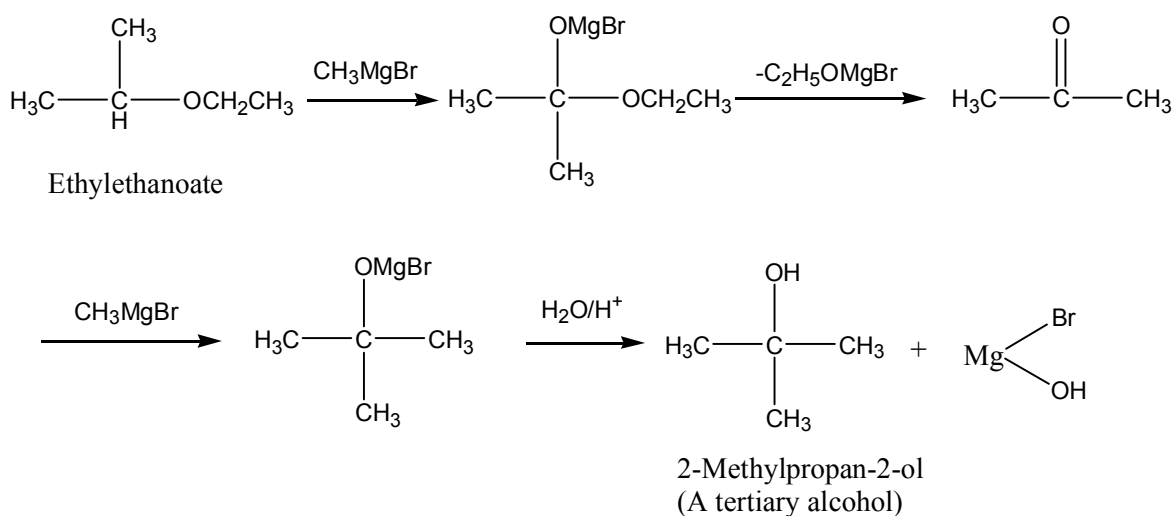


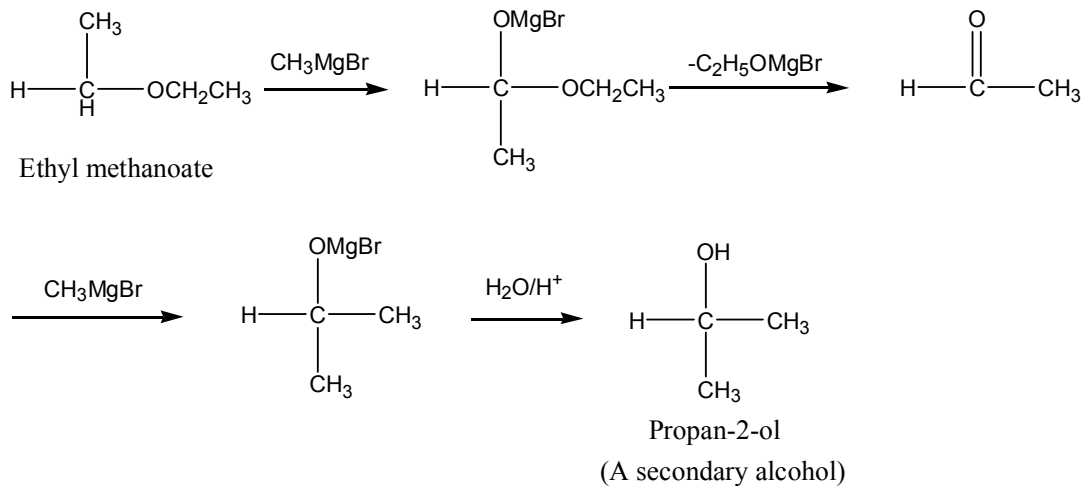
12.5.4 เอสเทอร์ (From esters)

1) โดยการรีดักชัน (By reduction) เอสเทอร์จะถูกรีดิวซ์ไปเป็นแอลกอฮอล์ปฐมภูมิโดยใช้รีดิวซิงเอเจนต์ เช่น LiAlH_4 หรือ $\text{Na/C}_2\text{H}_5\text{OH}$



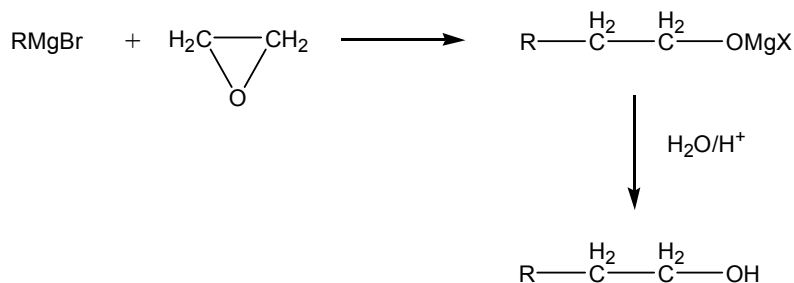
2) ใช้กรีนยาร์ดีเอเจนต์ (Using Grignard reagents) เอสเทอร์ทุกตัว (ยกเว้นกรดฟอร์มิก; Formic acid) เมื่อทำปฏิกิริยากับกรีนยาร์ดีเอเจนต์แล้วตามด้วยการไฮโดรไลซ์ด้วยกรด (Acidic hydrolysis) จะได้ผลผลิตเป็นแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ แต่ถ้าเป็นกรดฟอร์มิกจะได้ผลผลิตเป็นแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ ดังสมการ





12.5.5 เอทิลีนออกไซด์ (From ethylene oxide)

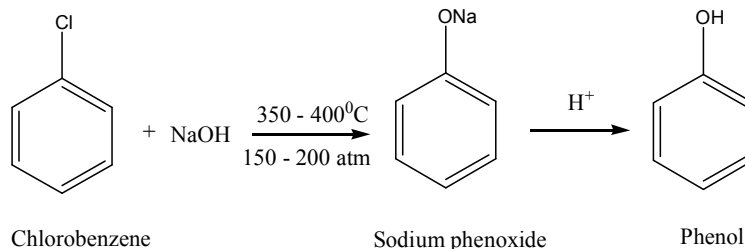
เอทิลีนออกไซด์ทำปฏิกิริยากับกรีนยาร์ตรีเอเจนต์ตามด้วยการไฮโดรไลซิสได้ผลผลิตที่มีคาร์บอนมากกว่าสารเริ่มต้นสองอะตอม ดังสมการ



12.6 การเตรียมฟีนอล

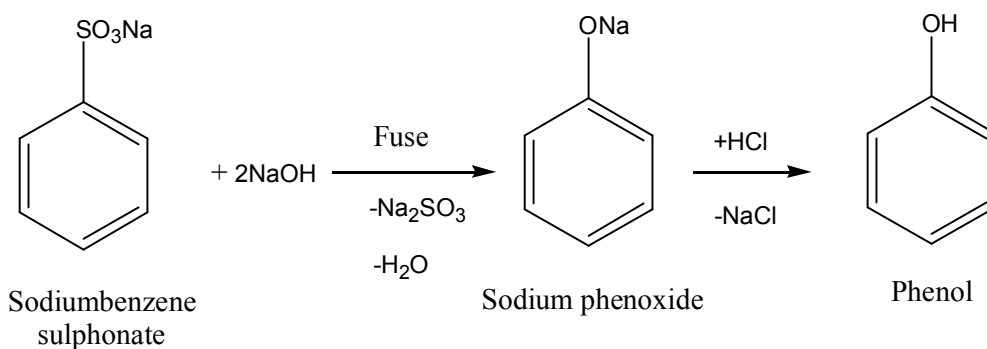
ปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมฟีนอลแตกต่างไปจากปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ ปฏิกิริยาการแยกสลายของแอลคิลแฮไลด์ด้วยน้ำให้แอลกอฮอล์ วิธีต่างๆ ในการเตรียมฟีนอลมีดังนี้

12.6.1 จากเอริลแฮไลด์ (From aryl halides; Dow's process) เอริลแฮไลด์สามารถเปลี่ยนไปเป็นฟีนอลได้ถ้าใช้สภาวะของปฏิกิริยาที่รุนแรง เช่น ที่อุณหภูมิและความดันสูง เอริลแฮไลด์จะถูกเปลี่ยนไปเป็นแอลกอฮอล์แอโรมาติกได้เมื่อมีแอลคาโลยอยู่ด้วย การเตรียมฟีนอลโดยวิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมทางอุตสาหกรรมจากคลอโรเบนซีน ดังสมการ



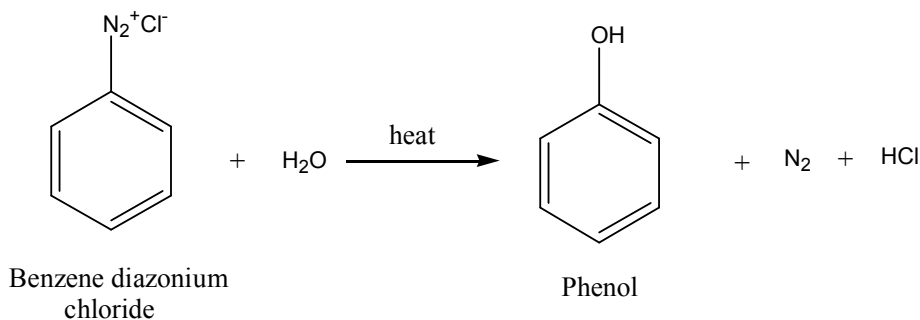
12.6.2 จากการรวมตัวของซัลโฟเนตกับแอลคาไล (Alkali fusion of sulphonates)

เกลือโซเดียมของกรดซัลโฟนิคสามารถเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวกับ NaOH ที่ 573 K จากนั้นปรับสภาพให้เป็นกรดจะได้ผลผลิตเป็นฟีนอล ดังสมการ



12.6.3 จากเกลือไดอะโซเนียม (From diazonium salts)

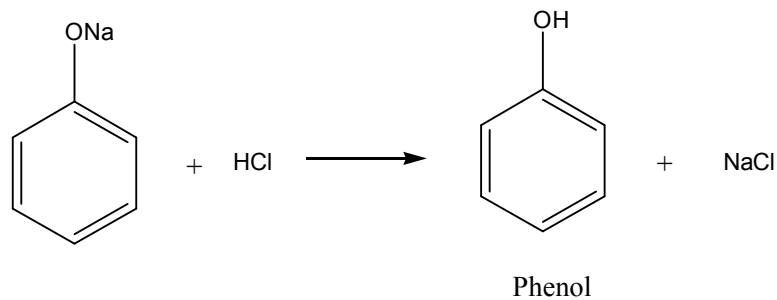
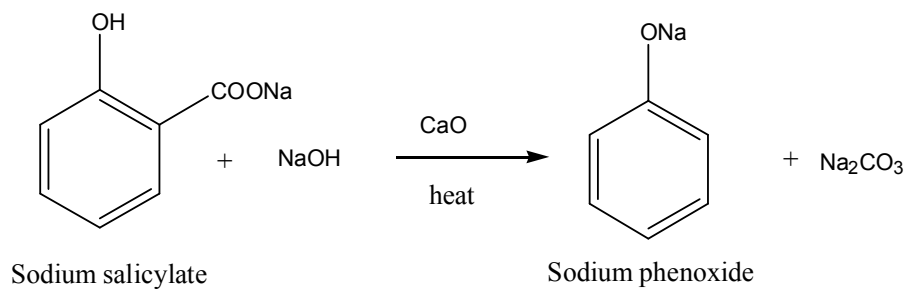
การเตรียมในห้องปฏิบัติการสามารถทำได้โดยการไฮโดลลิซิสเกลือไดอะโซเนียมด้วยน้ำหรือกรดเจือจาง ดังสมการ



12.6.4 จัดการบอออกซิเลตออกจากเกลือโซเดียมของกรดแอสติติก

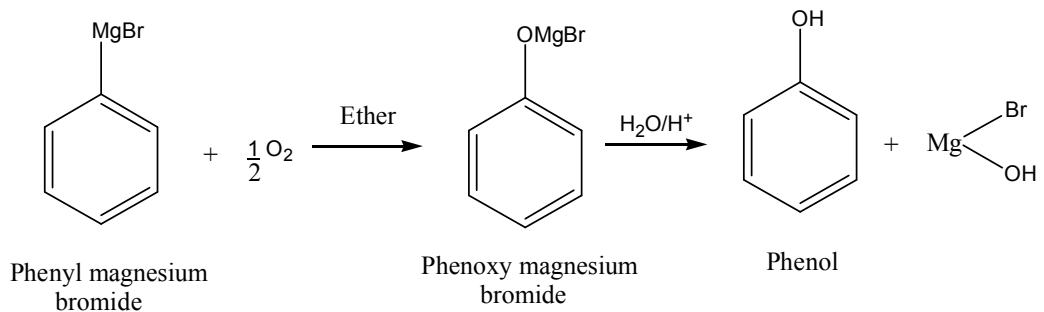
(By decarboxylation of sodium salt of salicylic acid)

ฟีนอลสามารถเตรียมได้จากการจัดการบอออกซิเลตของโซเดียมซาลิไซเลตด้วยโซดาไลม์ (ของผสมระหว่าง NaOH และ CaO) ดังสมการ



12.6.5 จากกรีนยาร์ดรีเอเจนต์ (From Grignard reagent)

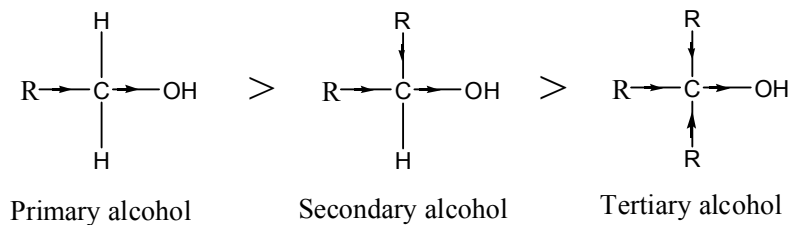
เมื่อผ่านออกซิเจนไปยังสารละลายของฟีนิลแมกนีเซียมโบรไมด์ในอีเทอร์ แล้วปรับสภาวะให้เป็นกรดจะได้ผลผลิตเป็นฟีนอล ดังสมการ



12.7 ปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์และฟีนอล

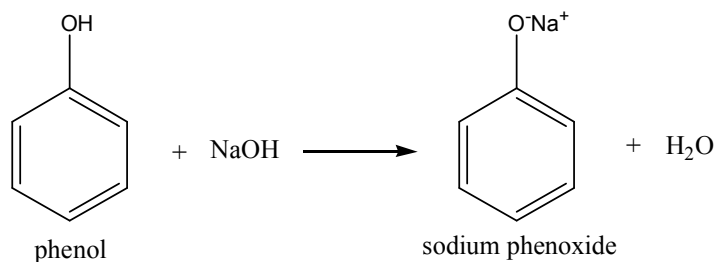
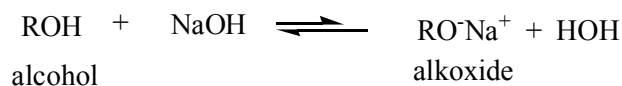
12.7.1 ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการแตกของพันธะ O-H $\left[\text{R}-\text{O}-\overset{|}{\text{H}} \right]$

1) ปฏิกิริยากับโลหะโซเดียม เนื่องจากทั้งแอลกอฮอล์และฟีนอลต่างก็มีหมู่ไฮดรอกซิล จึงทำให้คิดว่าทั้งแอลกอฮอล์และฟีนอลมีสมบัติเป็นเบส แต่จากการทดลองพบว่าทั้งคู่มีสมบัติเป็นกรดอย่างอ่อน การดึงไฮโดรเจนอะตอมออกจากโมเลกุลโดยการทำให้พันธะระหว่าง O-H สลายนั้น จึงเป็นอีกวิธีหนึ่งในการนำเอาหมู่อะตอมชนิดใหม่เข้าไปแทนที่ไฮโดรเจนอะตอมที่มีสภาพเป็นกรด (Verma, N.K., Khanna, S.K. and Kapila, B., 2002 : 602)



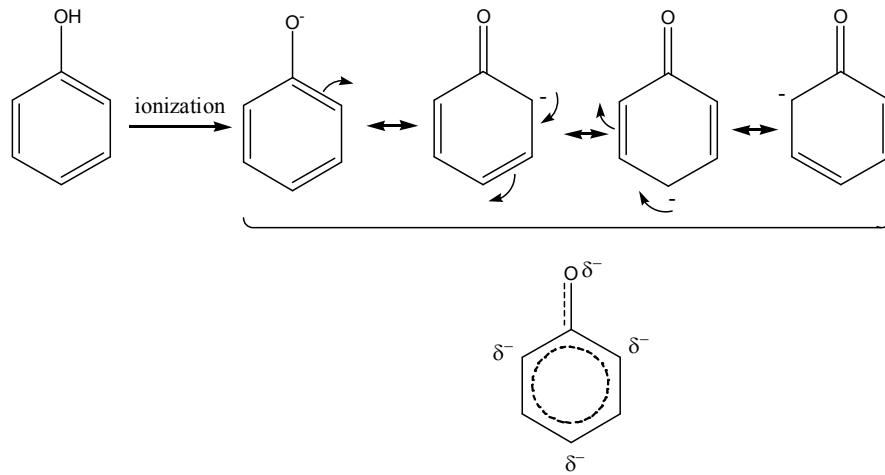
Acidic character decreases \rightarrow

แอลกอฮอล์เป็นกรดอ่อน เบสชนิดที่แรงเท่านั้นที่จะไปดึงเอาโปรตอนออกมาได้ โซเดียมไฮดรอกไซด์แม้จะเป็นเบส แต่ก็ไม่สามารถไปดึงเอาโปรตอนออกมาได้ ทั้งนี้เพราะไฮดรอกไซด์ไอออนเป็นเบสอ่อน สมดุลจะค่อนข้างไปทางซ้ายมือของสมการ จึงอาจสรุปได้ว่าไม่เกิดปฏิกิริยา แอลกอฮอล์มีความเป็นกรดน้อยกว่าน้ำ จึงสามารถทำปฏิกิริยาได้กับโลหะที่มีความว่องไว เช่น โซเดียมหรือโพแทสเซียมแล้วให้เกลืออัลคอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนเช่นเดียวกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับน้ำ ดังนี้

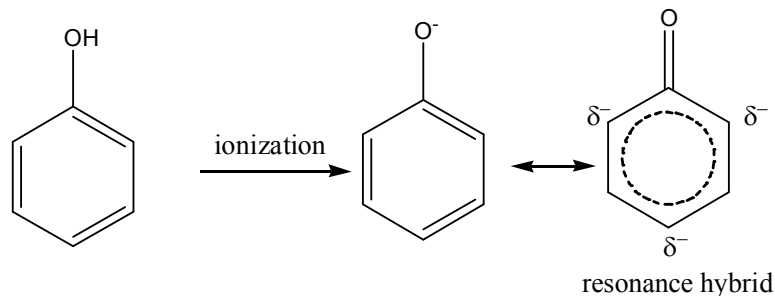
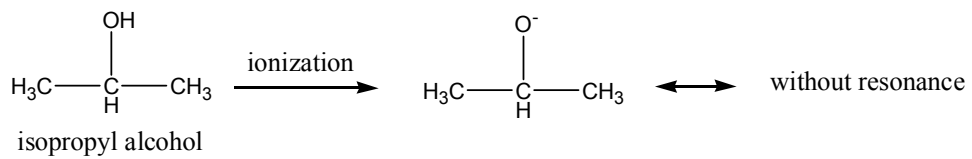


การที่ฟีนอลสามารถทำปฏิกิริยาได้ในสภาวะของปฏิกิริยาปานกลางนั้น เป็นเพราะว่าฟีนอลเป็นกรดมากกว่าแอลกอฮอล์แอลิฟาติก

ฟีนอลเมื่อเกิดเป็นฟีนอกไซด์ (Phenoxide ion) ประจุลบของไฮดรอกซิลออกซิเจนจะกระจายสู่วงเบนซีนโดยการเกิดเรโซแนนซ์ (Resonance) ทำให้ฟีนอกไซด์ไอออนมีความเสถียรมากกว่า ดังนี้



เมื่อเปรียบเทียบระหว่างแอลกอฮอล์กับฟีนอลจะเห็นว่า เมื่อแอลกอฮอล์แตกตัวเป็นไอออนจะให้ไอออนที่ไม่มีเรโซแนนซ์จึงไม่เสถียร เพราะไม่มีพันธะไพที่ จะทำให้เกิดเรโซแนนซ์ ส่วนฟีนอลเมื่อเกิดการแตกตัวเป็นไอออนจะเกิดเรโซแนนซ์ที่เสถียร ดังสมการ



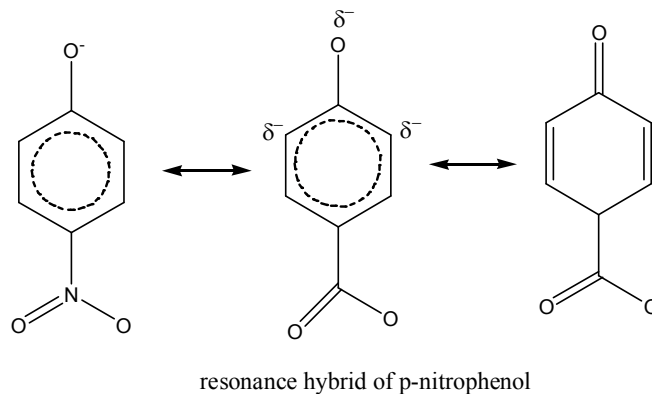
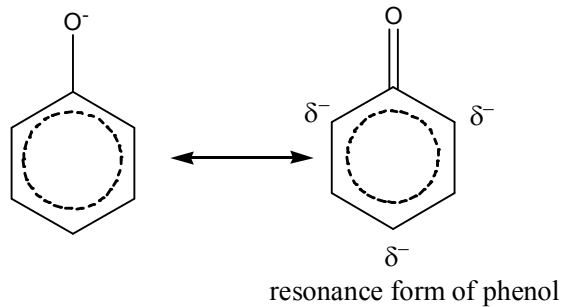
เหตุผลที่ฟีนอลเป็นกรดมากกว่าแอลกอฮอล์เนื่องมาจาก

1. ไอออนมีความเสถียรมากเท่าใด การเกิดเป็นไอออนยิ่งเกิดง่าย
2. ฟีนอกไซด์ไอออนมีความเสถียรมากกว่าอัลคอกไซด์เพราะมีเรโซแนนซ์

3. ฟีนอกไซด์ไอออนจึงพร้อมที่จะเกิดมากกว่าอัลคอกไซด์ไอออน

4. ฟีนอลจึงเป็นกรดมากกว่าแอลกอฮอล์

พาราไนโตรฟีนอลเป็นกรดมากกว่าฟีนอลด้วยเหตุผลเดียวกัน พาราไนโตรฟีนอกไซด์ไอออนมีโครงสร้างส่วนร่วมมากกว่าฟีนอกไซด์ไอออน จึงมีความเสถียรมากกว่า ดังนั้นพาราไนโตรฟีนอลจึงเป็นกรดมากกว่าฟีนอล



2) ทำปฏิกิริยากับโลหะไฮไดรด์ (Reaction with metal hydrides)

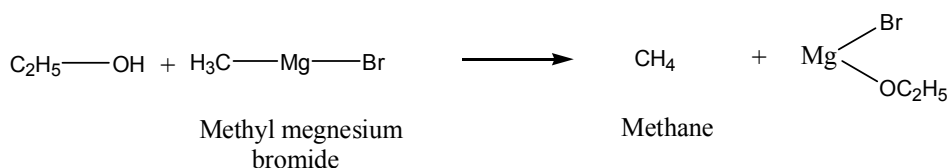
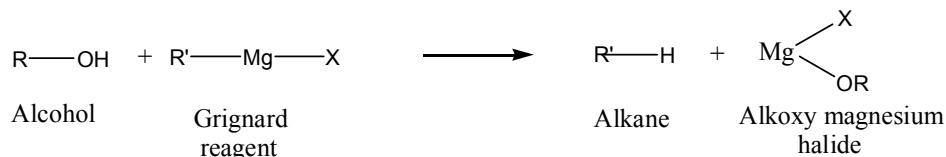
แอลกอฮอล์สามารถทำปฏิกิริยากับโลหะไฮไดรด์ได้ผลผลิตเป็นเกลือและแก๊สไฮโดรเจน
ดังสมการ



Methanol

3) ปฏิกริยากับกริณยารตรีเอเจนต์ (Reaction with Grignard' reagent)

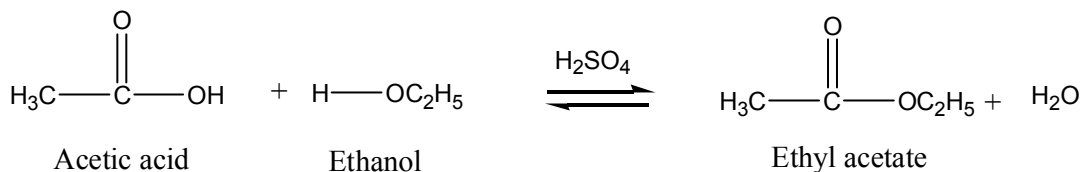
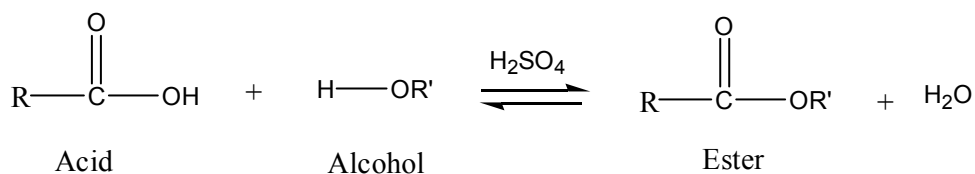
แอลกอฮอล์สามารถทำปฏิกริยากับกริณยารตรีเอเจนต์ได้ผลผลิตเป็นแอลเคน ดังสมการ



ปฏิกริยานี้ใช้ในการประมาณค่าของหมู่แอลกอฮอล์ (Alcoholic group) และปฏิกริยานี้มีชื่อเฉพาะว่า Zerewitnoff reaction

4) ปฏิกริยากับกรดโมโนคาร์บอกซิลิก (Reaction with monocarboxylic acids (Esterification))

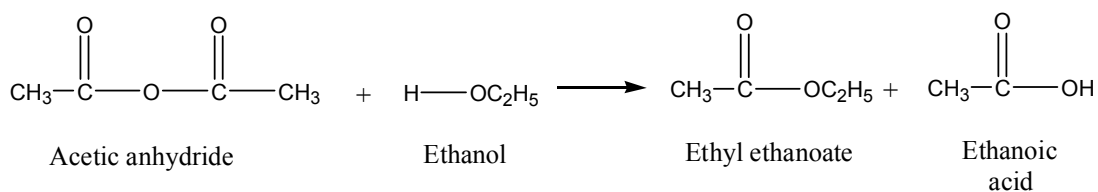
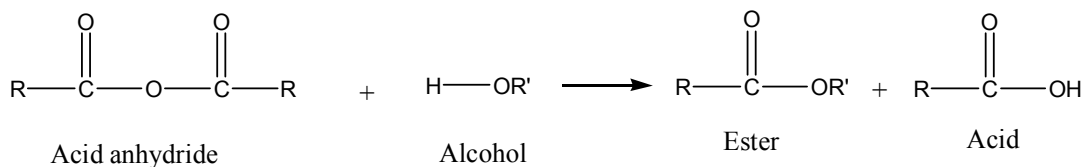
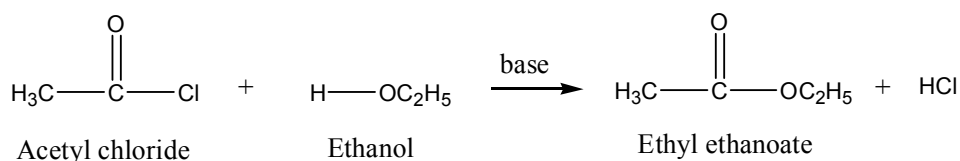
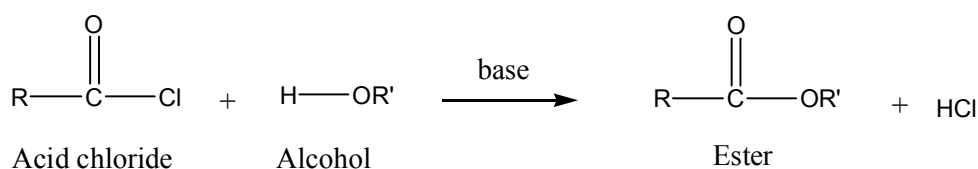
แอลกอฮอล์ทำปฏิกริยากับกรดโมโนคาร์บอกซิลิกในสภาวะที่มีกรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) เข้มข้นได้ผลผลิตเป็นเอสเทอร์ โดย H₂SO₄ ทำหน้าที่เติมโปรตอน (Protonating agent) และในขณะเดียวกันก็ทำหน้าที่ในการขจัดน้ำออกไป (Dehydrating agent) ด้วย ปฏิกริยานี้เป็นที่รู้จักกันทั่วไปว่า เอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) ดังสมการ



ปฏิกิริยานี้ผันกลับได้และสมดุลจะไปทางขวาเมื่อขจัดน้ำออกไป เนื่องจากในระหว่างเกิดเอสเทอร์ฟิเคชันนั้นโมเลกุลของน้ำเกิดจากการรวมตัวของหมู่ -OH ของกรดคาร์บอกซิลิก และ H ของแอลกอฮอล์

5) ปฏิกิริยากับแอซิดคลอไรด์หรือแอซิดแอนไฮไดรด์ (Reaction with acid chlorides or acid anhydrides; Acylation)

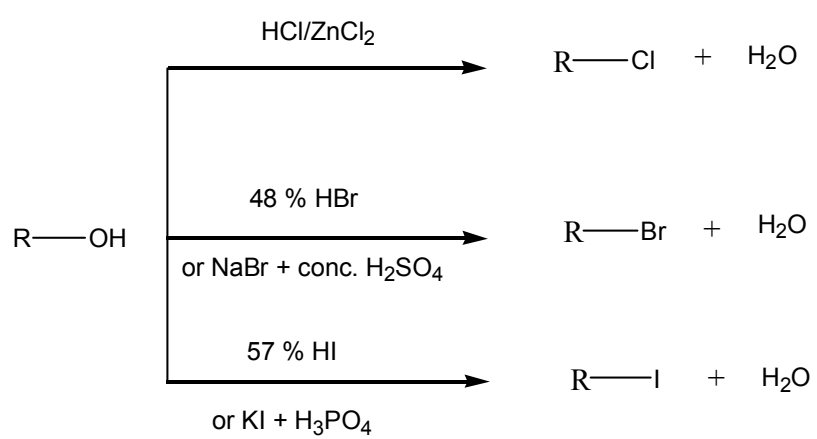
เมื่อนำแอซิดคลอไรด์ หรือแอซิดแอนไฮไดรด์มาทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ในสภาวะที่มีเบส เช่น ไพริดีน (Pyridine) หรือ ไดเมทิลอะนิลีน (Dimethylaniline) เป็นตัวเร่งจะได้ผลผลิตเป็นเอสเทอร์ เรียกปฏิกิริยานี้ว่า เอซิลเลชัน (Acylation) ดังสมการ



12.7.2 ปฏิกิริยาเกี่ยวข้องกับการแตกของพันธะ C-O $\left[\begin{array}{c} | \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ | \end{array} \right]$

ปฏิกิริยากับไฮโดรเจนแฮไลด์ (Reaction with hydrogen halides)

ไฮโดรเจนแฮไลด์สามารถทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เพื่อเกิดเป็นแอลคิลแฮไลด์ มีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องหลายชนิดดังนี้



อันดับความว่องไวของแอลกอฮอล์ต่อปฏิกิริยาเป็นดังนี้

Tertiary > Secondary > Primary

ส่วนอันดับความว่องไวของไฮโดรเจนแฮไลด์ต่อปฏิกิริยานี้คือ

HI > HBr > HCl

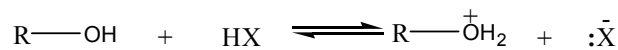
กลไกของปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับแฮโลเจนแอซิด (Mechanism of reaction of alcohols with halogen acids)

โดยแอลกอฮอล์ทุติยภูมิและตติยภูมิจะมีกลไกของปฏิกิริยาแบบ S_N1 ดังนี้

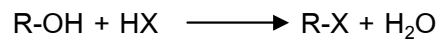
1. $\text{R}-\text{OH} + \text{HX} \rightleftharpoons \text{R}-\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2 + \text{:}\bar{\text{X}}^-$
2. $\text{R}-\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2 \rightleftharpoons \overset{+}{\text{R}} + \text{H}_2\text{O}$
3. $\overset{+}{\text{R}} + \text{:}\bar{\text{X}}^- \longrightarrow \text{R}-\text{X}$

ในขั้นที่ 1 จะเป็นการเติมโปรตอนให้กับแอลกอฮอล์ (Protonated alcohol) แล้วเกิดการแตกตัวให้คาร์โบแคตไอออน และน้ำในขั้นที่ 2 ต่อมาคาร์โบแคตไอออนรวมตัวกับแฮไลด์ไอออน ได้ผลผลิตเป็นแอลคิลแฮไลด์

แอลกอฮอล์ปฐมภูมิเกิดปฏิกิริยาผ่านกลไกแบบ S_N2

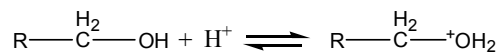


ปฏิกิริยากับไฮโดรเจนแฮไลด์

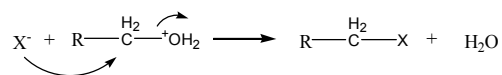


แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับ HI, HBr หรือ HCl ให้แอลคิลแฮไลด์ กลไกปฏิกิริยาเป็นขั้นตอนต่อเนื่อง ขั้นตอนแรกแอลกอฮอล์ถูกโปรโตเนเตด (Protonated) ไปเป็นออกโซเนียมไอออน ถ้าแอลกอฮอล์เป็นชนิดปฐมภูมิ ออกโซเนียมไอออนที่เกิดขึ้นจะถูกแทนที่ด้วยแฮไลด์ไอออนโดยปฏิกิริยา S_N2 ไปเป็นแอลคิลแฮไลด์ ดังนี้

1. โปรโตเนชันของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ



2. หมู่โปรโตเนเตดไฮดรอกซิลถูกแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์โดยปฏิกิริยา S_N2

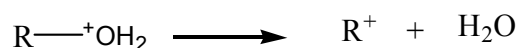


สำหรับแอลกอฮอล์ทุติยภูมิและตติยภูมิจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนแฮไลด์ให้แอลคิลแฮไลด์โดยผ่านกลไกปฏิกิริยา S_N1 ขั้นตอนแรกของปฏิกิริยาเป็นการโปรโตเนชันแอลกอฮอล์ ขั้นตอนที่สองโปรโตเนชันแอลกอฮอล์แตกตัวให้คาร์โบเนียมไอออนกับน้ำแล้วตามด้วยการเกิดปฏิกิริยากับแฮไลด์ไอออนให้แอลคิลแฮไลด์ (สมพงษ์ จันทรโพธิ์ศรี, 2552 : 275) ดังนี้

1. โปรโตเนชันของแอลกอฮอล์ทุติยภูมิและตติยภูมิ



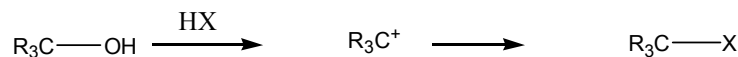
2. เกิดคาร์โบเนียมไอออน



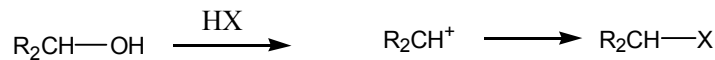
3. ปฏิกิริยาของคาร์โบเนียมไอออนกับแฮไลด์



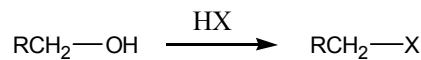
เนื่องจากคาร์โบเนียมไอออนไอออนตติยภูมิมีความเสถียรมากกว่าทุติยภูมิ ดังนั้นคาร์โบเนียมไอออนตติยภูมิจึงเกิดขึ้นได้เร็วกว่าคาร์โบเนียมไอออนทุติยภูมิ เมื่อมีกรดไฮโดรแฮลิกอยู่ด้วย แอลกอฮอล์ตติยภูมิจึงเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ ส่วนแอลกอฮอล์ปฐมภูมิเกิดปฏิกิริยา S_N1 ช้าที่สุด ดังนี้



แอลกอฮอล์ตติยภูมิ คาร์โบเนียมไอออนตติยภูมิ
ปฏิกิริยา S_N1 เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว



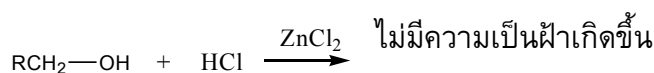
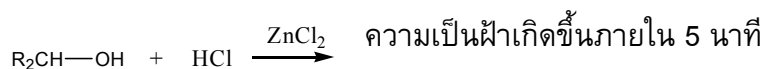
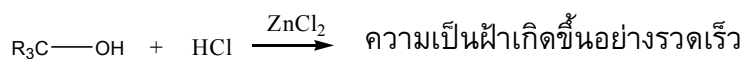
แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ คาร์โบเนียมไอออนทุติยภูมิ
ปฏิกิริยา S_N1 เกิดขึ้นเร็วปานกลาง



ปฏิกิริยา S_N2 เกิดขึ้นช้า

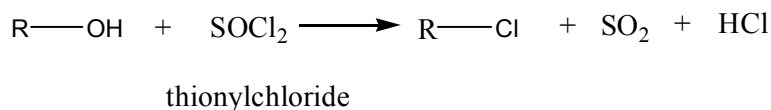
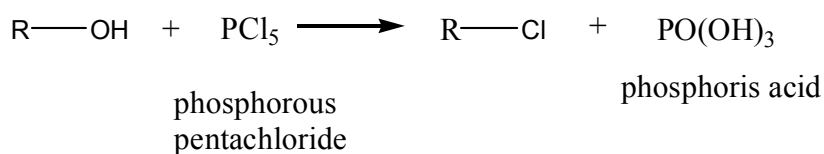
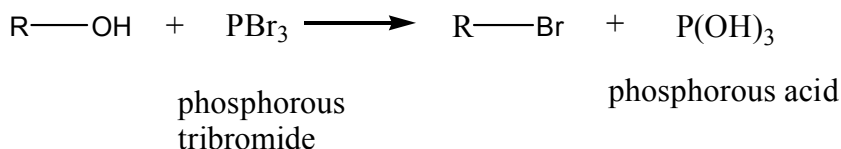
ความแตกต่างของอัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงใช้เป็นพื้นฐานในการแยกสารระหว่างแอลกอฮอล์ตติยภูมิ แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ และแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ ซึ่งเรียกปฏิกิริยานี้ว่าการทดสอบลูกัส (Lucas test)

ในการทดสอบลูกัส นำแอลกอฮอล์ผสมกับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นที่มีซิงค์คลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดขาดิเล็กตรอน จึงช่วยเพิ่มความเป็นกรดให้กับกรดไฮโดรคลอริก แอลกอฮอล์ทุติยภูมิเกิดทันทีที่อุณหภูมิห้อง แอลกอฮอล์ทุติยภูมิเกิดภายใน 5 นาที ส่วนแอลกอฮอล์ปฐมภูมิจะไม่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้อง (สังเกตจากฝ้าที่เกิดขึ้น)



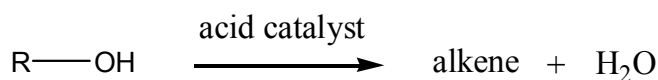
12.7.3 ปฏิกริยากับฟอสฟอรัสหรือซัลเฟอร์แฮไลด์

การเตรียมแอลคิลแฮไลด์จากแอลกอฮอล์ที่ให้ผลผลิตที่สูง คือการให้แอลกอฮอล์ทำปฏิกริยากับฟอสฟอรัสหรือซัลเฟอร์แฮไลด์ ดังปฏิกริยาต่อไปนี้



โดยปฏิกริยาจะไม่เกิดผ่านคาร์โบเนียมไอออน ดังนั้นแอลกอฮอล์ทุกชนิดจะเกิดปฏิกริยาอย่างรวดเร็วและผลผลิตที่ได้ไม่มีโอกาสเปลี่ยนเป็นอย่างอื่น

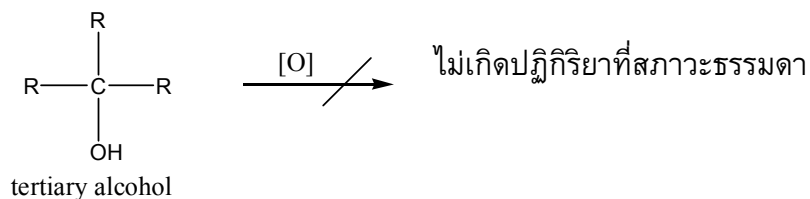
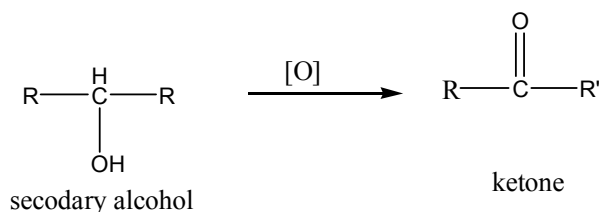
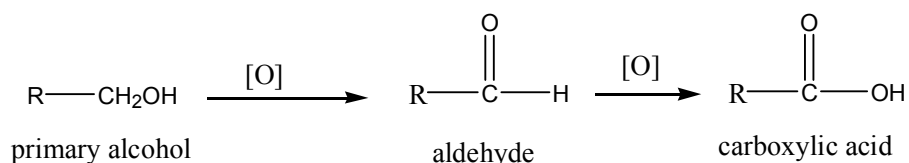
12.7.4 ปฏิกริยาขจัดน้ำออกจากโมเลกุล (Dehydration)



เมื่อนำเอาแอลกอฮอล์ไปทำให้ร้อนกับกรดซัลฟิวริกหรือกรดฟอสฟอริก แอลกอฮอล์จะถูกเปลี่ยนไปเป็นแอลคีน ปฏิกริยาผ่านคาร์โบเนียมไอออนและผลผลิตที่เกิดขึ้นเป็นไปตามกฎของเซย์เซฟฟ์

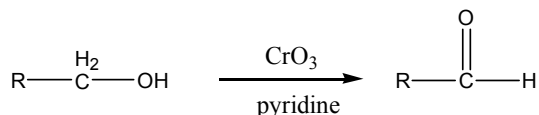
12.7.5 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญ ใช้ในการเตรียมสารประกอบคาร์บอนิล โดย [O] เป็นสัญลักษณ์แทนการออกซิเดชัน จะเห็นว่าแอลกอฮอล์ปฐมภูมิจะถูกออกซิไดซ์ไปเป็นแอลดีไฮด์หรือไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิก แอลกอฮอล์ทุติยภูมิถูกออกซิไดซ์เป็นคีโตน ส่วนแอลกอฮอล์ตติยภูมิไม่ถูกออกซิไดซ์ที่สภาวะธรรมดา



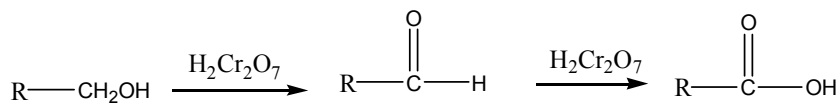
ตัวอย่างต่อไปนี้แสดงให้เห็นถึงชนิดของตัวออกซิไดซ์ (Oxidizing agents) ที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน

1. ออกซิเดชันแอลกอฮอล์ปฐมภูมิไปเป็นแอลดีไฮด์



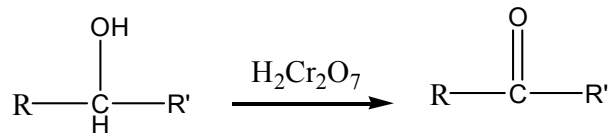
โครมิกแอนไฮไดรด์ (CrO₃) ละลายในพิริดีนเป็นตัวออกซิไดซ์ปานกลาง จะออกซิไดซ์แอลกอฮอล์ปฐมภูมิไปเป็นแอลดีไฮด์ โดยที่แอลดีไฮด์ที่เกิดขึ้นจะไม่ถูกออกซิไดซ์ต่อไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิก

2. ออกซิเดชันแอลกอฮอล์ปฐมภูมิไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิก



กรดโครมิก ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) เป็นตัวออกซิไดซ์อย่างแรง เตรียมได้จากการเติมกรดซัลฟิวริกลงไปในโซเดียมไดโครเมต กรดโครมิกจะออกซิไดซ์แอลกอฮอล์ปฐมภูมิไปเป็นแอลดีไฮด์ แล้วแอลดีไฮด์จะถูกออกซิไดซ์ต่อไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิก

3. ออกซิเดชันแอลกอฮอล์ทุติยภูมิไปเป็นคีโตน

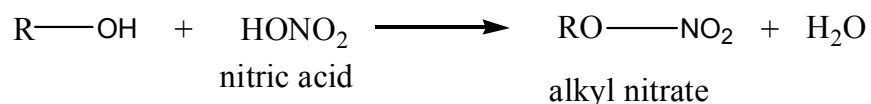


กรดโครมิกเปลี่ยนแอลกอฮอล์ทุติยภูมิไปเป็นคีโตนในเปอร์เซ็นต์ที่สูง ที่อุณหภูมิไม่เกิน 55°C และไม่เกิดผลผลิตข้างเคียง (By product)

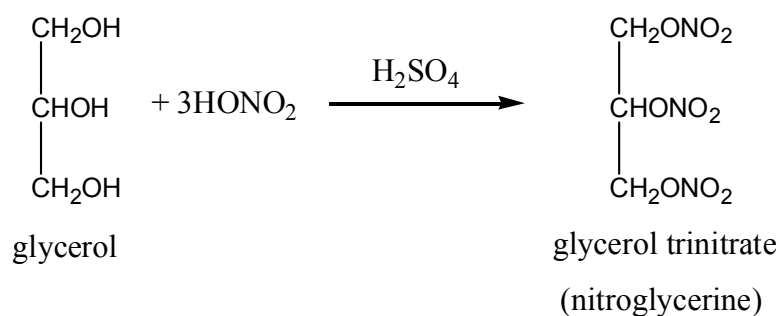
โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต KMnO_4 ใช้เป็นตัวออกซิไดซ์อย่างกว้างขวาง แต่เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงจึงอาจไปออกซิไดซ์หมู่ฟังก์ชันอื่นๆ ดังนั้นการออกซิไดซ์แอลกอฮอล์ไปเป็นคีโตนจึงนิยมใช้โครเมียมรีเอเจนต์

12.7.6 เอสเทอร์อินทรีย์

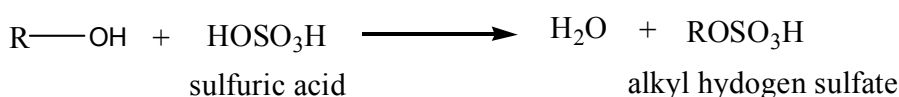
ปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับกรดอินทรีย์ ไฮโดรเจนอะตอมของของกรดจะถูกแทนที่โดยหมู่แอลคิลของแอลกอฮอล์ สารประกอบที่ได้เรียกเอสเทอร์อินทรีย์ ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์กับกรดไนตริกให้เอสเทอร์เป็นแอลคิลไนเตรต



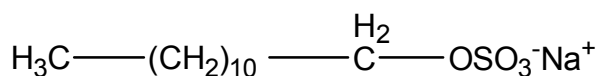
ปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์พอลิไฮดริก เช่น กลีเซอรอลกับกรดไนตริกจะให้กลีเซอรอลไนเตรต (ไนโตรกลีเซอริน)



เมื่อแอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกที่เป็นจะให้แอลคิลไฮโดรเจนซัลเฟต

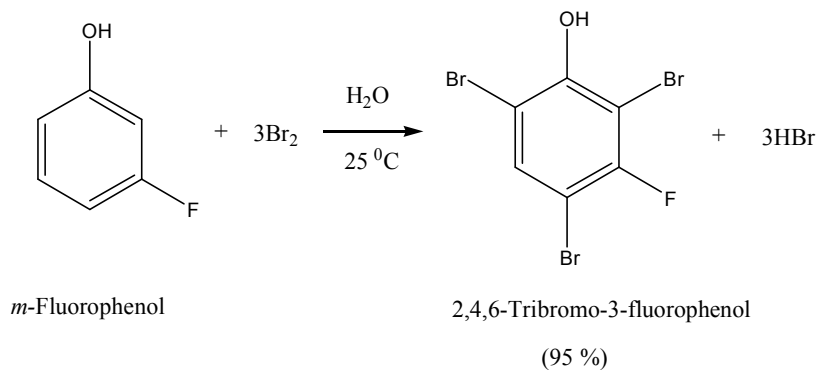


เกลือโซเดียมของแอลคิลไฮโดรเจนซัลเฟตที่มีมวลโมเลกุลสูง ใช้เป็นผลซักฟอก (Detergents) เช่น Sodium lauryl sulfate



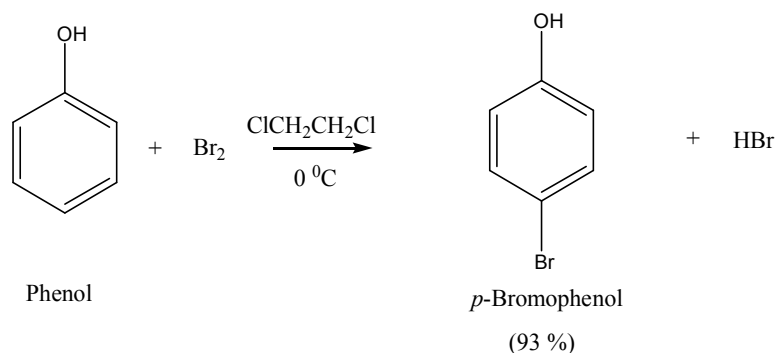
12.8 ปฏิกิริยาของฟีนอล

ในปฏิกิริยาฟีนอลจะมีสมบัติเป็นนิวคลีโอไฟล์ ส่วนรีเอเจนต์ที่จะเข้าทำปฏิกิริยาเป็นอิเล็กโตรไฟล์ ซึ่งไฮดรอกซิลออกซิเจนหรือวงแอมโรมาติกอาจเป็นตำแหน่งของปฏิกิริยานิวคลีโอฟิลิกในโมเลกุลของฟีนอล ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในวงเบนซีนเรียกว่า ปฏิกิริยาการแทนที่อิเล็กโตรไฟล์ในวงเบนซีน หมู่ไฮดรอกซิลเป็นหมู่ที่มีความสำคัญมากในการกระตุ้นให้เกิดการแทนที่ จึงทำให้ปฏิกิริยาการแทนที่อิเล็กโตรไฟล์ในวงเบนซีนเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วกว่าของเบนซีนแม้ภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรง เช่น ปฏิกิริยาโมโนโบรมิเนชันของฟีนอลจะได้ผลผลิตเกิดขึ้นในเปอร์เซ็นต์สูงที่อุณหภูมิต่อ ปราศจากตัวเร่งและในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว (1,2-Dichloroethane) ส่วนในตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำ จะยุ่งยากในการจำกัดโบรมิเนชันทำให้ทั้งสามตำแหน่งคือ ออร์โท หรือ พาราต่อหมู่ไฮดรอกซิลเกิดปฏิกิริยาการแทนที่อย่างรวดเร็ว ดังสมการ

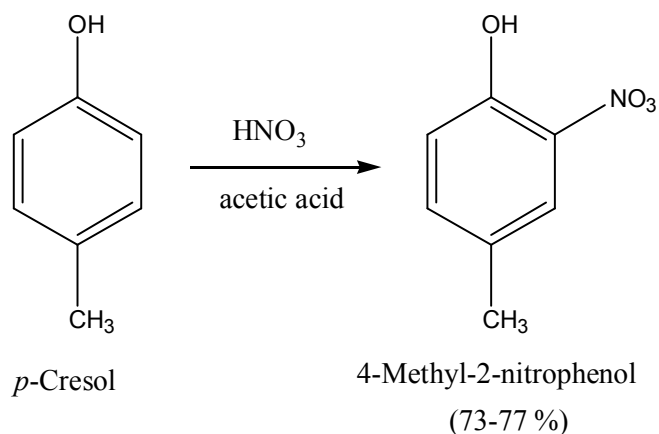


นอกจากนี้ยังมีปฏิกิริยาของฟีนอลที่สำคัญอีกดังต่อไปนี้

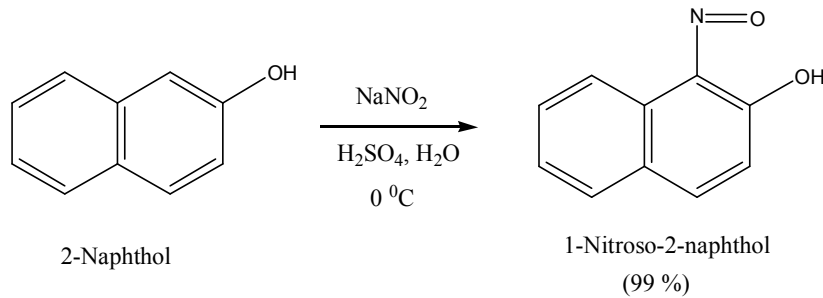
12.8.1 แฮโลจีเนชัน (Halogenation) ปฏิกิริยาโบรมิเนชันและคลอรีเนชันของฟีนอลเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในสภาวะที่ปราศจากตัวเร่ง โดยการแทนที่ครั้งแรกจะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งพารา กับหมู่ไฮดรอกซิล จากนั้นก็จะเกิดการแทนที่ที่ตำแหน่งออร์โท ดังนี้



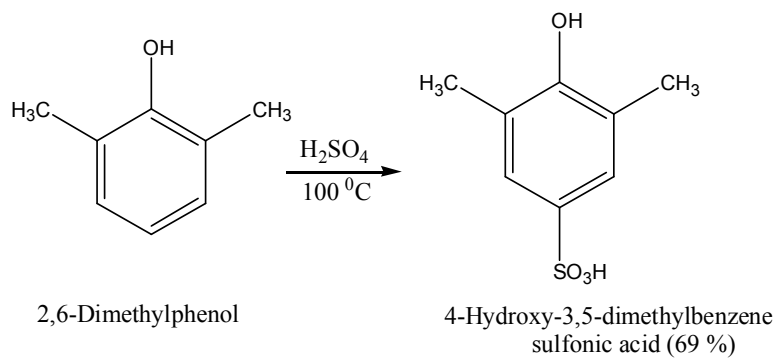
12.8.2 ไนเตรชัน (Nitration) ฟีนอลจะถูกเติมไนเตรตเมื่ออยู่ในสารละลายของกรดไนตริกที่อาจจะมีน้ำหรือกรดแอสติคอยู่ด้วย ซึ่งไม่จำเป็นต้องใช้ของผสมระหว่างกรดไนตริกและกรดซัลฟิวริก เนื่องจากฟีนอลมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง



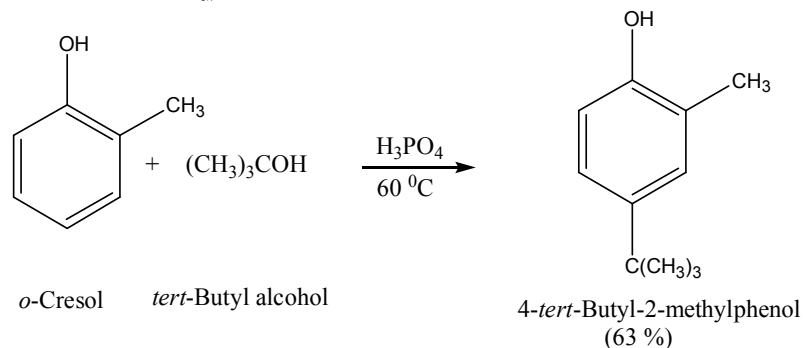
12.8.3 ไนโตรเซชัน (Nitrosation) ในสภาวะที่เป็นกรดของสารละลายโซเดียมไนไตรต์จะเกิดไนโตรซิลแคตไอออน (Nitrosyl cation, :N=O^+) ซึ่งเป็นอิเล็กโตรไฟล์ที่อ่อนแล้วเข้าทำปฏิกิริยากับวงแหวนที่ถูกกระตุ้นอย่างแรงของฟีนอลเกิดผลผลิตเป็นไนโตรโซฟีนอล



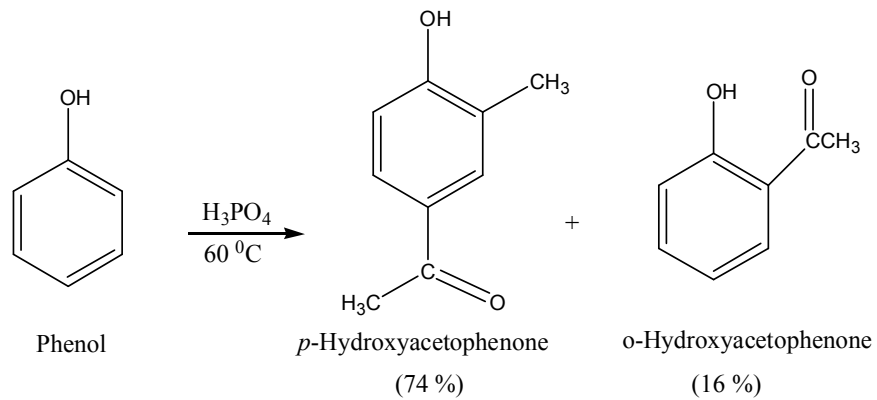
12.8.4 ซัลโฟเนชัน (Sulfonation) เมื่อให้ฟีนอลทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกโดยให้ความร้อนด้วยจะเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับวงแหวน



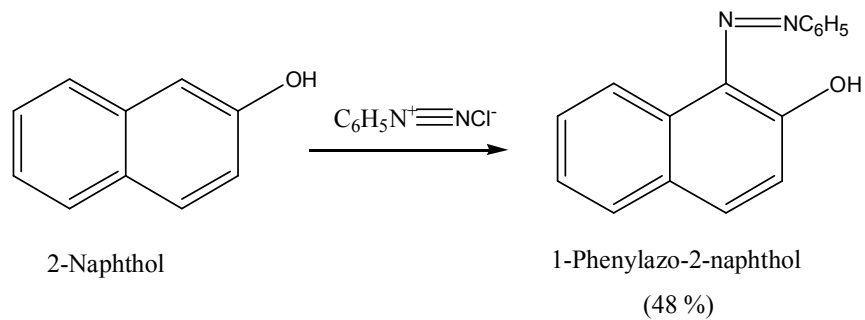
12.8.5 ฟรีเดล-คราฟต์ แอลคิลเลชัน (Friedel-Crafts alkylation) เมื่อแลกทอฮอลส์รวมกับกรดจะเป็นแหล่งของคาร์โบแคตไอออน และเมื่อคาร์โบแคตไอออนเข้าทำปฏิกิริยากับวงแหวนฟีนอลที่มีอิเล็กตรอนมากจึงเกิดปฏิกิริยาที่เรียกว่า alkylation



12.8.6 ฟรีเดล-คราฟต์ เอซิลเลชัน (Friedel-Crafts acylation) ในสภาวะที่มีอลูมิเนียมคลอไรด์ เอซิลคลอไรด์ และกรดคาร์บอกซิลิก จะทำให้วงแหวนแอโรมาติกของฟีนอลเกิดการเติมเอซิล



12.8.7 ปฏิกริยากับเกลือแอรินไดเอโซเนียม (Reaction with arenediazonium salts)
 การเติมฟีนอลลงไปในสารละลายของเกลือไดเอโซเนียมจะเกิดแอโรมาติกเอมีนแล้วต่อไปจะเกิดเป็นสารประกอบเอโซ (Carey, Francis A., 2003: 1004)



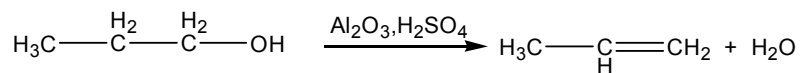
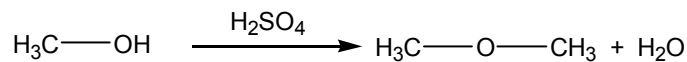
12.9 สรุป

แอลกอฮอล์ (Alcohol) และฟีนอล (Phenol) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) หนึ่งหมู่หรือมากกว่าอยู่ในโมเลกุล โดยแอลกอฮอล์หมู่ไฮดรอกซิลต่ออยู่กับหมู่แอลคิล ส่วนฟีนอลมีหมู่ไฮดรอกซิลต่ออยู่กับวงอะโรมาติก มีสูตรทั่วไปเป็น ROH เมื่อ R หมู่แอลคิล ภายในโมเลกุลของแอลกอฮอล์อาจเป็นโซ่ตรงหรือวงแหวน หรืออาจมีพันธะคู่ก็ได้

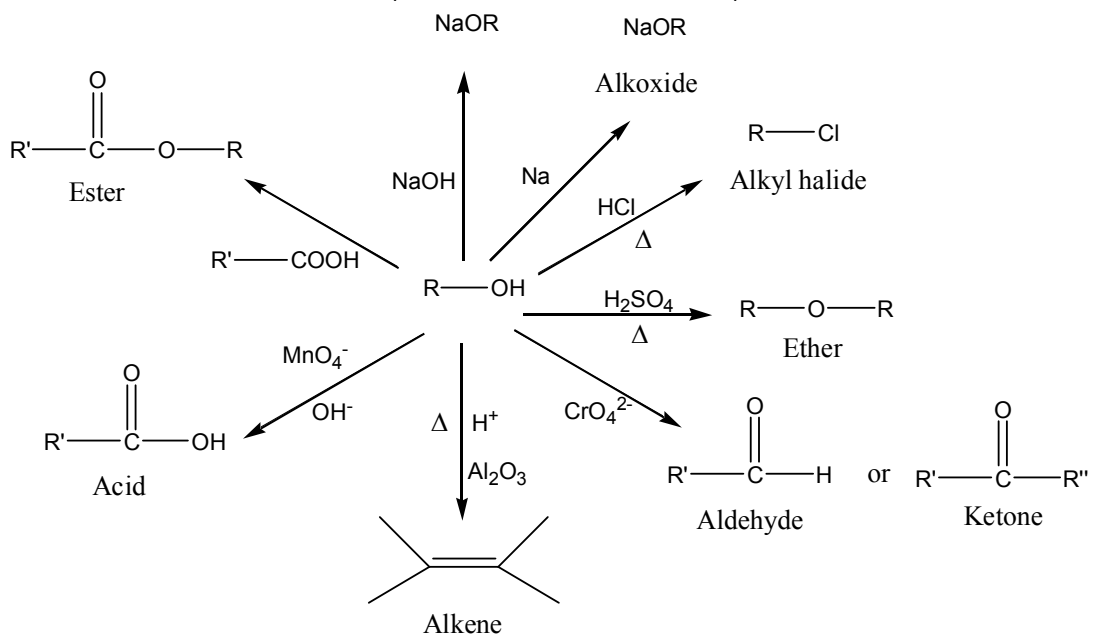
โมโนไฮดริกแอลกอฮอล์สามารถแบ่งย่อยได้อีกเป็น 3 ชนิด คือ แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (Primary alcohol) แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (Secondary alcohol) และแอลกอฮอล์ตติยภูมิ (Tertiary alcohol)

แอลกอฮอล์สามารถเตรียมได้จากสารอินทรีย์ต่างๆ หลายชนิด เช่น แอลคีน แอลคิลไฮไลต์และสารประกอบที่มีหมู่คาร์บอนิล ส่วนปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมฟีนอลแตกต่างไปจากปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์แอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์เกิดปฏิกิริยาเคมีได้มากมายหลายชนิด ซึ่งส่วนใหญ่จะเกี่ยวข้องกับการเสียโมเลกุลของน้ำ เช่น ปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก ปฏิกิริยากับแอมโมเนียที่มีกรดซัลฟิวริกและปฏิกิริยากับกรดคาร์บอกซิลิก



หรือเขียนเป็นสมการทั่วไปได้ดังนี้ (Birk, James P., 1994 : 992)



แบบฝึกหัดท้ายบท

- จงบอกสมบัติทางกายภาพของแอลกอฮอล์และฟีนอล
- จงเรียกชื่อสารประกอบต่อไปนี้
 - 2.1 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 - 2.2 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$
 - 2.3 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 - 2.4 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}-\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$
 - 2.5 $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$
 - 2.6 CH_3CHO
- จงเขียนสูตรโครงสร้างของสารต่อไปนี้
 - 3.1 3-Hexanol
 - 3.2 Phenol
 - 3.3 Propanol
 - 3.4 2-Butenol
 - 3.4 Ethanol
 - 3.6 2,2-Dimethyl-3-pentanol
- จงเติมปฏิกิริยาที่กำหนดต่อไปนี้ให้สมบูรณ์
 - 4.1 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\Delta}$
 - 4.2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Na} \longrightarrow$
 - 4.3 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{MnO}_4^- \xrightarrow{\text{OH}^-}$
- จงแสดงวิธีการสังเคราะห์ $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ จากสารเริ่มต้น $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- จงเขียนสมการเคมีแสดงให้เห็นถึงวิธีการเปลี่ยน Cyclohexanol ไปเป็น 1,2-Dibromocyclohexane
- จงบอกวิธีการทดสอบความแตกต่างระหว่าง Cyclohexane กับ Cyclohexanol
- จงระบุสารที่กำหนดให้ต่อไปนี้ว่า สารใดเป็นแอลกอฮอล์ปฐมภูมิทุติยภูมิและตติยภูมิ
 - 8.1 Methanol
 - 8.2 Ethanol
 - 8.3 1-Propanol
 - 8.4 2-Propanol
 - 8.5 2,4-Dimethyl-2-hexanol
 - 8.6 Cyclopentanol

เอกสารอ้างอิง

ประเสริฐ ศรีไพโรจน์ เคมีอินทรีย์พื้นฐาน เล่ม 2 พิมพ์ครั้งแรก หจก.เอ.ซี.ที การพิมพ์ กรุงเทพฯ 2552.

สมพงษ์ จันทรโพธิ์ศรี เคมีอินทรีย์ เล่ม 2 พิมพ์ครั้งแรก บริษัทวิทยพัฒน์ จำกัด กรุงเทพฯ 2552.

Birk, James P., **Chemistry**, Houghton Mifflin Company, Boston MA, U.S.A. 1994.

Carey, Francis A., **Organic Chemistry**, Fifth edition, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi, 2003.

Morrison, R.T. and Boyd, R.N., **Organic Chemistry**, Sixth Edition, Peason education, Inc., Saurabh Printers Pvt.Ltd. New Delhi, India, 2006.

Sharma, A.K., **Vishal's Kit Objective Chemistry**, Vishal Prakashan Mandir, 17 Edition, 2006.

Verma,N.K., Khanna,S.K. and Kapila, B., **Comprehensive Chemistry**, 12th , Laxmi Publications (P) Ltd., New Delhi, 2002.