

บทที่ 11

อีเชอร์และอีป็อกไชต์

จุดประสงค์ เมื่อศึกษาหน้านี้จะได้รับ นักศึกษาควรจะสามารถ

1. เรียนรู้อีเชอร์และอีป็อกไชต์ได้ทุกรอบนับ
2. อธิบายคุณสมบัติทางกายภาพของอีเชอร์ และเปรียบเทียบกับเม็ดกล้องสอดส่องและฟันดูได้
3. แสดงปฏิกิริยาการเดรียมอีเชอร์ร้ากเม็ดกล้องสอดส่อง อัลกิคลอไคลด์ อัลกีน ฯลฯ ได้
4. แสดงปฏิกิริยาการเดรียมไซคลิกอีเชอร์และอีป็อกไชต์ได้
5. อธิบายปฏิกิริยา Williamson synthesis ในการสังเคราะห์อีเชอร์และไซคลิกอีเชอร์ พร้อมทั้งแสดงกลไกของปฏิกิริยาได้
6. แสดงผลิตผลของปฏิกิริยาการแตกหัก C-O-C linkage ในอีเชอร์ด้วยกรดหรือด้วยเบส และเขียนกลไกของปฏิกิริยาได้
7. แสดงปฏิกิริยาการเปิดวงอีป็อกไชต์โดยมีกรดหรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พร้อมทั้งเขียนกลไกของปฏิกิริยาได้
8. เตรียมเม็ดกล้องสอดส่องจากอีลิโนอกไชต์ได้

อีเทอร์ (Ethers) มีสูตรทั่วไป $R-O-R$ ถ้าหมู่อัลกิลทั้ง 2 หมู่เหมือนกันเรียกว่า simple ether หรือ symmetrical ether ถ้าต่างกันเรียกว่า mixed ether หรือ unsymmetrical ether อีเทอร์อาจจะมีสูตรเป็น $R-O-Ar$ หรือ $Ar-O-Ar$ ก็ได้ อย่างไรก็ตามอีเทอร์ทุกตัวจะมี $C-O-C$ linkage

11.1 การเรียกชื่ออีเทอร์

การเรียกชื่ออีเทอร์มี 2 ระบบคือ

1. ระบบชื่อสามัญ

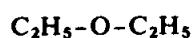
โดยการเรียกชื่อหมู่อัลกิลหรือเอริลทั้ง 2 ข้างของออกซิเจนแล้วลงท้ายคำว่า ether ถ้าเป็น symmetrical ether คือหมู่อัลกิลหรือเอริลทั้ง 2 หมู่เหมือนกัน นักจะเรียกเป็น alkyl ether หรือ aryl ether โดยไม่ต้องใส่คำนำหน้าว่า di-

ตัวอย่าง



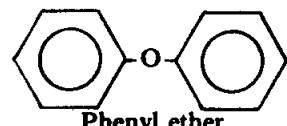
Methyl ether

(dimethyl ether)



Ethyl ether

(diethyl ether)

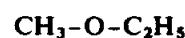


Phenyl ether

(diphenyl ether)

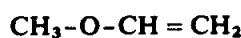
แต่ถ้าเป็น unsymmetrical ether จะต้องเรียกชื่อทั้ง 2 หมู่

ตัวอย่าง



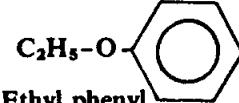
Methyl ethyl

ether



Methyl vinyl

ether



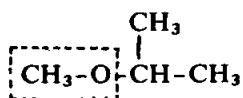
Ethyl phenyl

ether

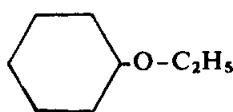
2. ระบบ IUPAC

ให้พิจารณาดูหมู่อัลกิลหรือเอธิลทั้ง 2 หมู่ที่จะถูกตั้งชื่อเป็นหมู่ที่มีการบอนน้ำออกซิเจน ให้หมู่ที่มีการบอนน้ำออกซิเจน ให้หมู่ที่มีการบอนน้ำออกซิเจนเรียกว่าหมู่ alkoxy หรือ aryloxy โดยเขียนไว้ข้างหน้าชื่อหลักกันนั้น

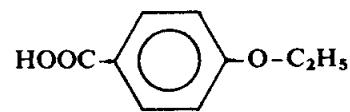
ตัวอย่าง



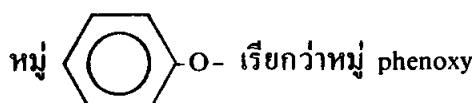
2-Methoxy propane



Ethoxy cyclohexane

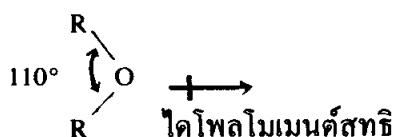


p-Ethoxy benzoic acid



11.2 คุณสมบัติทางกายภาพของอีเธอร์

ไม่เหลวของอีเธอร์มีความมีข้าวและมีค่าไฟโพลโนเมนต์สูงที่ไม่มากนัก บุนพันธะ C-O-C ที่ออกซิเจนประมาณ 110°



ความมีข้าวของอีเธอร์ซึ่งไม่มากนักนี้ไม่มีผลต่อจุดเดือดของอีเธอร์ อีเธอร์มีจุดเดือดพอ ๆ กับอัลเคนที่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน แต่มีจุดเดือดต่ำกว่าแอลกอฮอล์ที่เป็นไฮโดรเจนมาก ทั้งนี้เพราะไม่เหลวของอีเธอร์ไม่สามารถเกิดพันธะไฮdroเจนได้เหมือนกับของแอลกอฮอล์ เช่น 1-butanol มีจุดเดือด 117.7° , ethyl ether 34.5° , n-pentane 36.1°

อีเธอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ อาจละลายในน้ำได้บ้าง เช่น ethyl ether ละลายได้ 10 กรัมในน้ำ 100 กรัม ที่ 25° ทั้งนี้เพราะสามารถเกิดพันธะไฮdroเจนระหว่างอีเธอร์ และไฮdroเจนของน้ำได้

ตารางที่ 11.1

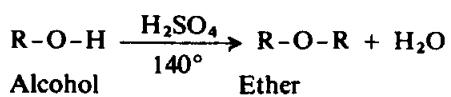
ชื่อ	จุดหลอมเหลว °C	จุดเดือด °C	ความหนาแน่น กรัม/ซม. ³
Methyl ether	-140	-24	0.661
Ethyl ether	-116	34.5	0.714
n-Propyl ether	-122	91	0.736
Tetrahydrofuran	-108	66	0.888
1, 4-Dioxane	11	101	1.034
Anisole	-37	154	0.994
Diphenyl ether	27	259	1.072

อีเซอร์เน็อยต์ตัวเข้าทำปฏิกิริยาหลายชนิด แต่มีคุณสมบัติเหมาะสมที่จะเป็นตัวทำละลาย ฉะนั้นอีเซอร์เจ็ปเป็นตัวทำละลายที่มีประโยชน์ในปฏิกิริยาจำนวนมาก เช่น ethyl ether ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่สำคัญมาก

11.3 การเตรียมอีเมล์

1. เตรียมจากแหล่งอื่นๆ

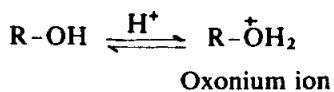
วิธีนี้เป็นวิธีเครื่องมือเชอร์ที่มีน้ำหนักไม่เลกุลต์ๆ ชนิด symmetrical ether เป็นปฏิกิริยาการดึงน้ำ ไม่เลกุลจากแอลกอฮอล์ 2 ไม่เลกุล โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



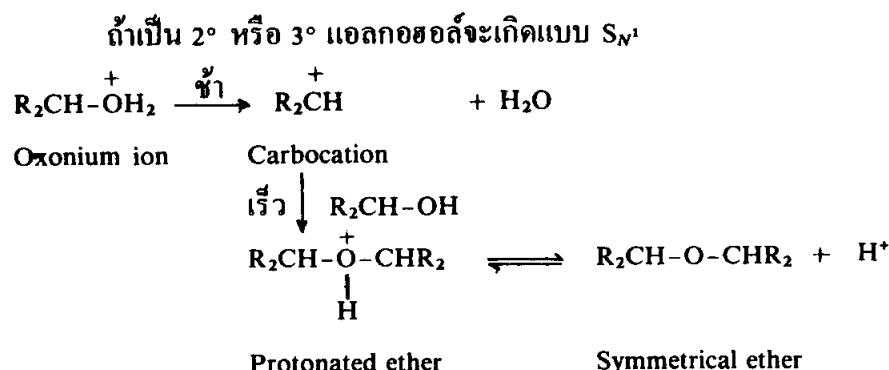
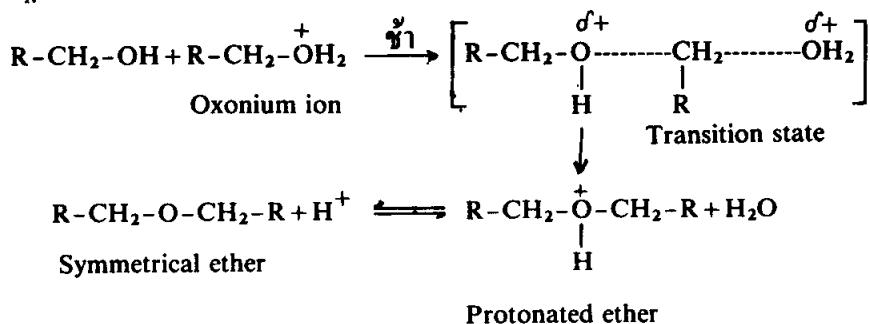
แหลกของลักษณะเป็น 1° และ 2° แหลกขององค์ส่วน 3° แหลกของลักษณะไม่ค่อยดี
 เพราะจะเกิดปฏิกิริยาขัดออกได้อัลกีน

กลไกขั้งปฎิกริยาเกิดได้ดังนี้

ขั้นแรก โปรตอนจากกรดเข้าจับที่ออกซิเจนของแอลกออลิคิวม์เกิด oxonium ion

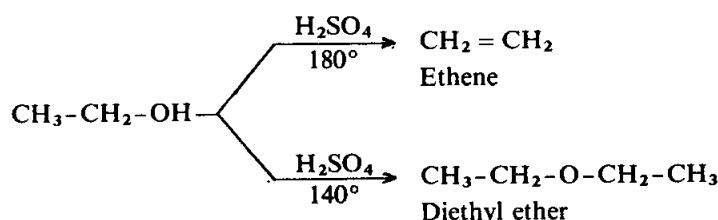


ถ้าเป็น 1° แอลกอฮอล์หรือเมธานอลจะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่คัวบินิวคลีโอไฟล์แบบ S_N^2 ดังนี้



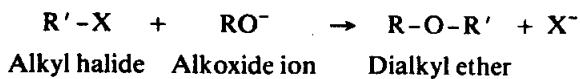
ปฏิกิริยาการเกิดอีเซอร์โดยปฏิกิริยา S_N^1 และ S_N^2 นี้อาจจะมีปฏิกิริยาการขัดโภคุลของน้ำออกจากโภคุลของแอลกอฮอล์ได้อัลกีนเกิดขึ้นด้วย ทั้งนี้ เพราะเป็นปฏิกิริยาที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะในพวก 3° แอลกอฮอล์มักจะเกิดอัลกีนได้ดีกว่า อย่างไรก็เด็ดขาด การเตรียมอีเซอร์ให้ได้ผลตีนั้นจะต้องควบคุมภาวะคือ อุณหภูมิที่ใช้ให้เหมาะสม ปฏิกิริยาการขัดออกมักจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า ส่วนปฏิกิริยาการเกิดอีเซอร์มักจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่า

ตัวอย่าง

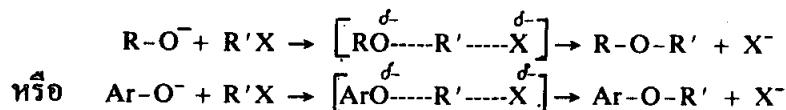
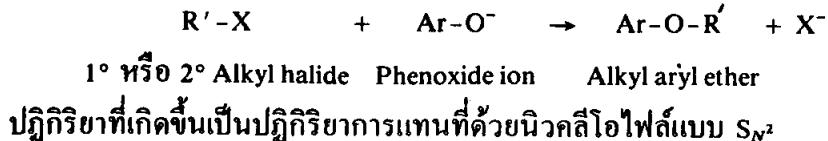


2. Williamson synthesis

เป็นปฏิกิริยาระหว่างอัลกิลไฮเดอไรด์กับแอลกอโกลไชด์ (alkoxide) หรือฟินอกไชด์ (phenoxyde) ไอออน วิธีนี้สามารถเตรียมได้ทั้ง symmetrical และ unsymmetrical ether

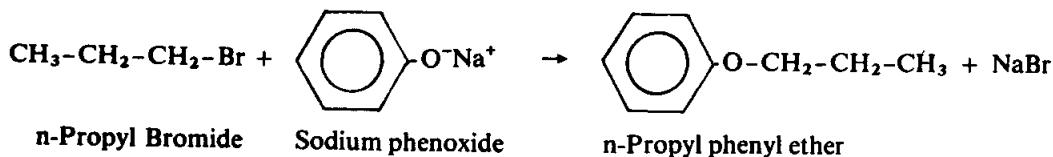


R และ R' อาจจะเหมือนกันหรือต่างกันก็ได้ อัลกิลไฮเดอไรด์ควรจะใช้เมチลไฮเดอไรด์, 1° หรือ 2° อัลกิลไฮเดอไรด์จะได้ผลดี ส่วนแอลกอโกลไชด์ไม่ค่อยใช้ เพราะไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวเคลียไฟล์

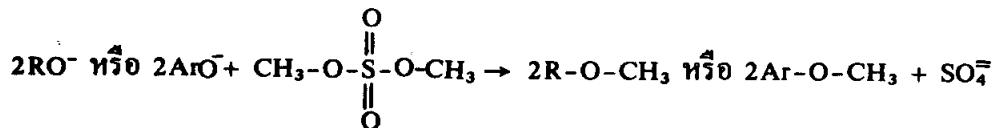


ดังนั้นจะต้องมีการจำกัดโครงสร้างของอัลกิลไฮเดอไรด์ เพราะแอลกอโกลไชด์หรือฟินอกไชด์ ไอออน เป็นนิวเคลียไฟล์ที่ดี และยังเป็นเบสที่แก่ด้วยจึงอาจจะทำให้เกิดปฏิกิริยาการขัดไท-ไฮ-ไฮเจนไฮเดอไรด์ออกแล้วได้อลกิล ซึ่งปฏิกิริยาการขัดออกเกิดในพาก 3° อัลกิลไฮเดอไรด์ได้ดีกว่า 2° และ 1° ตามลำดับ (ทั้งแบบ E₁ และ E₂) จะนั้นใน Williamson synthesis จึงใช้เมチลไฮเดอไรด์ 1° และ 2° อัลกิลไฮเดอไรด์เท่านั้น

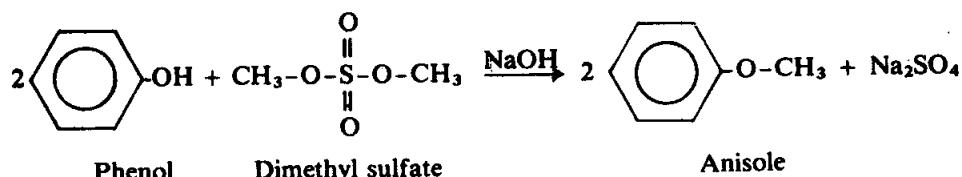
ตัวอย่าง



ในการเตรียม anisole หรือเมチลอะเซอร์ตัวอื่น ๆ นักจะใช้เมチลซัลเฟต, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ แทน เมธิลไฮเดอไรด์ ดังนี้

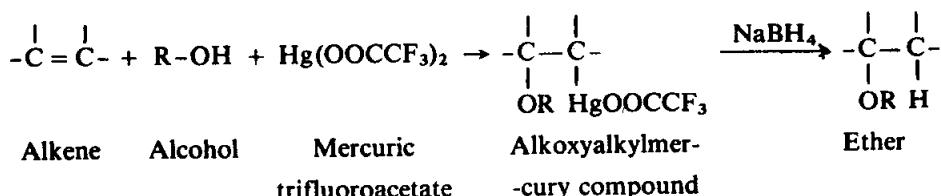


ตัวอย่าง



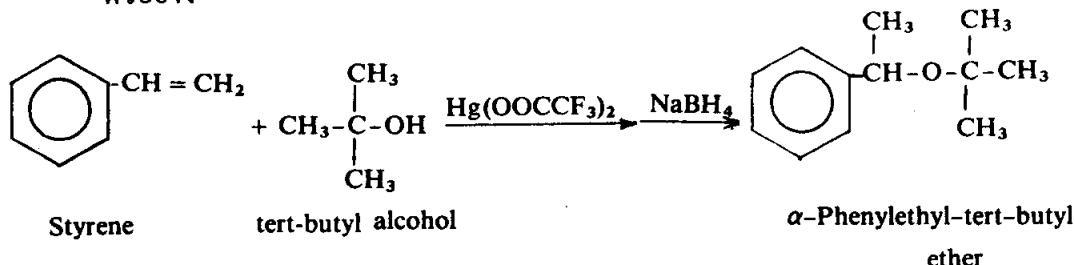
3. เครื่ยมจากปฏิกิริยา Alkoxymercuration-demercuration

อัลกีนทำปฏิกิริยากับเมอร์คิวริกไตรฟลูอโอดีออกไซด์ โดยมีแอลกอฮอล์อัญจានาไปได้สารประกอบ alkoxyalkylmercury ซึ่งเมอร์คิวร์สแล้วจะได้อีเซอร์



ปฏิกิริยาขั้นแรกเป็น alkoxymercuration และขั้นที่สองเป็น demercuration จะเห็นได้ว่าคล้ายคลึงกับปฏิกิริยาการเครื่ยมแอลกอฮอล์ (ดูหัวข้อที่ 9.3 ข้อที่ 3.2) เป็นปฏิกิริยาการเพิ่มแบบ Markovnikov addition

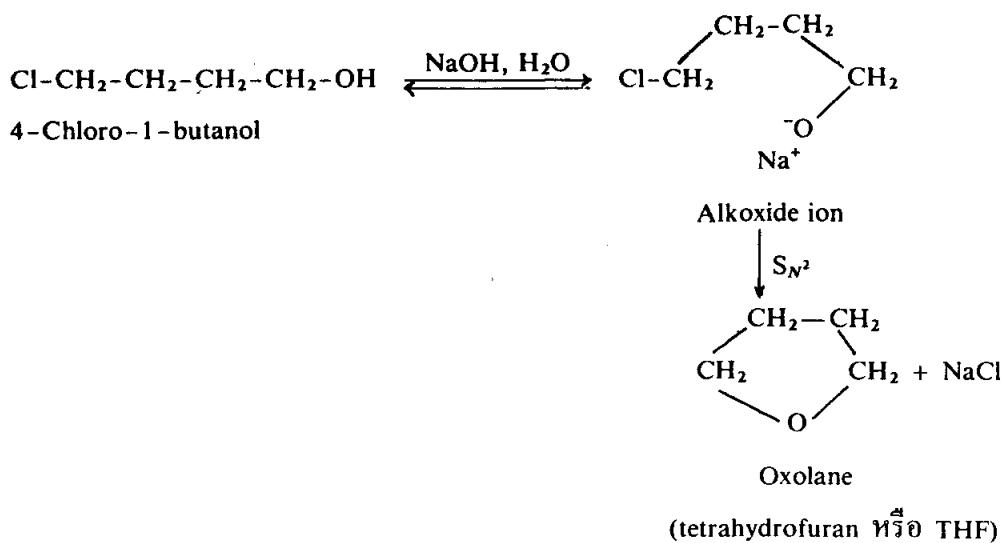
ตัวอย่าง



4. การเตรียมไชค็อกอีเซอร์

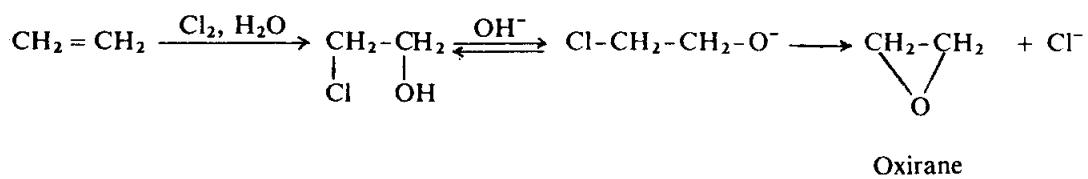
ใช้วิธี Williamson synthesis โดยให้เกิดปฏิกิริยาภายในโนเลกุลคือ ให้ไฮดรอกซีอัลกิດ-ไอลด์ทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้แอลกอไชค์ไอօอน ซึ่งจะเข้าไปแทนที่โซเดียมในโนเลกุลเดียวกันแบบ S_N^2

ตัวอย่าง



พวากอีปอกไซด์ $-\text{C}(\text{O})-\text{C}-$ ก็เตรียมได้จากวิธีนี้เช่นกัน เช่น ethylene oxide

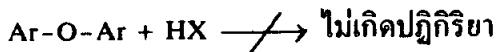
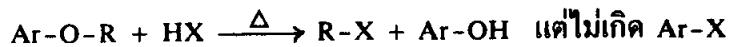
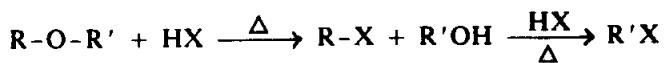
$\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$ เตรียมได้ดังนี้



11.4 ปฏิกิริยาของอีเทอร์

อีเทอร์เป็นสารประกอบที่ไม่ก่อข้อไว้ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา ทั้งนี้เพราะมี C-O-C linkage ที่ค่อนข้างเสถียร จะเสถียรต่อค่า OH⁻ เสถียรต่อสารออกซิไดส์และเรดิวส์ ปฏิกิริยาทางเคมีของอีเทอร์จึงไม่นักนัก

1. ปฏิกิริยาการแตกหักด้วยกรด (Cleavage by acids) กรดไฮโดรเจลิก (HX) เข้มข้นสามารถแตกหักอีเทอร์ได้โดยใช้ภาวะค่อนข้างแรง



ความว่องไวของ HX ในปฏิกิริยาการแตกหักอีเซอร์มีลำดับคือ $HI > HBr > HCl$ และนักจะใช้ HI และ HBr ที่อุณหภูมิสูง

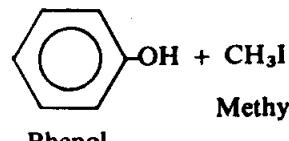
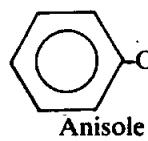
ในการผิวที่เป็น $Ar-O-R$ จะมีการแตกหักพันธะระหว่างอัลกิล-ออกซิเจน แต่จะไม่เกิดการแตกหักระหว่างเอธิล-ออกซิเจน

ตัวอย่าง



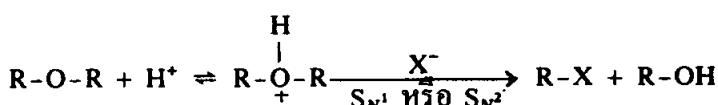
Ethyl ether

Ethyl bromide



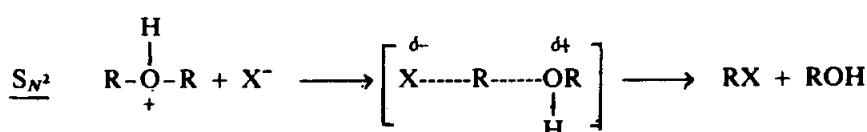
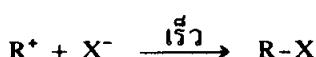
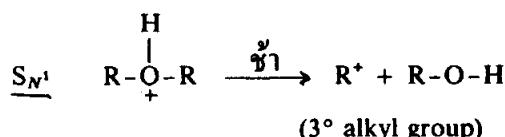
Methyl iodide

กลไกของปฏิกิริยาการแตกหักเกิดได้ดังนี้

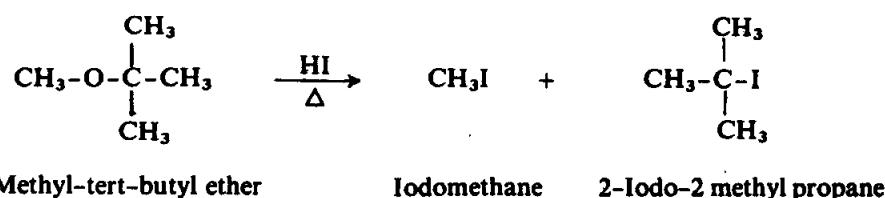


Protonated ether

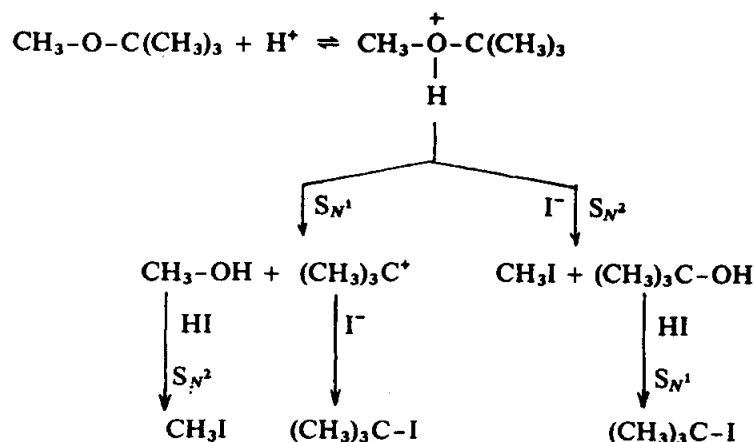
ในขั้นที่นิวเคลียไฟฟ์ (X^-) เข้าไปแทนที่นั้นเกิดปฏิกิริยาได้ 2 แบบคือ แบบ S_{N^1} และ S_{N^2} ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของอีเซอร์ เช่น หม้อลิกิลชนิด 1° จะเกิดแบบ S_{N^2} ส่วน 3° จะเกิดแบบ S_{N^1}



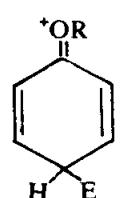
ตัวอย่าง



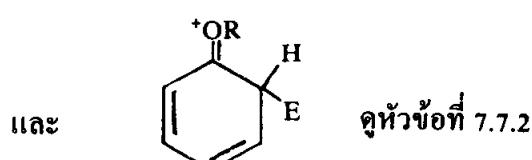
กลไกเกิดดังนี้



2. ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ในอะโรเมติกอีเซอร์ หน่วย -OR เป็น ortho, para director และเป็น activating group ที่แรงปานกลาง ซึ่งจะแรงกว่า -R แต่น้อยกว่า -OH ในปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ที่วงบันชีของอะโรเมติกอีเซอร์ที่ดำเนินการ ortho และ para จะได้อินเตอร์มิเดียตการ์บอนแแคทไออ้อนที่สามารถเขียนโครงสร้างเรขาคณิตได้หลายแบบ แต่จะมีโครงสร้างเรขาคณิตที่มีส่วนร่วมมาก เพราะมีเสถียรภาพสูงเป็นพิเศษคือ

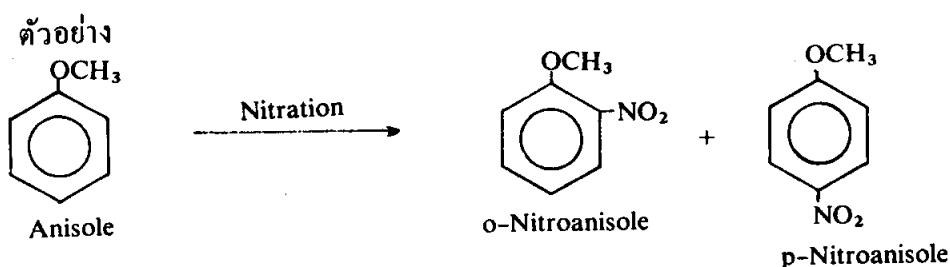


para

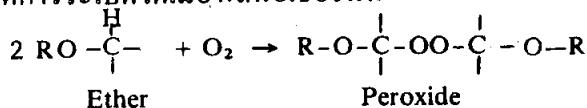


ortho

คุ้มครอง



3. ปฏิกิริยา autooxidation อะลิฟติกอีเธอร์ส่วนใหญ่เมื่อตั้งทิ้งไว้ในอากาศมักจะถูกออกซิได้ส่อข้างๆ ได้เปอร์ออกไซด์คือเกิด autooxidation ถึงแม้ว่ามีปริมาณน้อยแต่ก็สามารถทำให้เกิดการระเบิดได้เมื่อถูกน้ำ



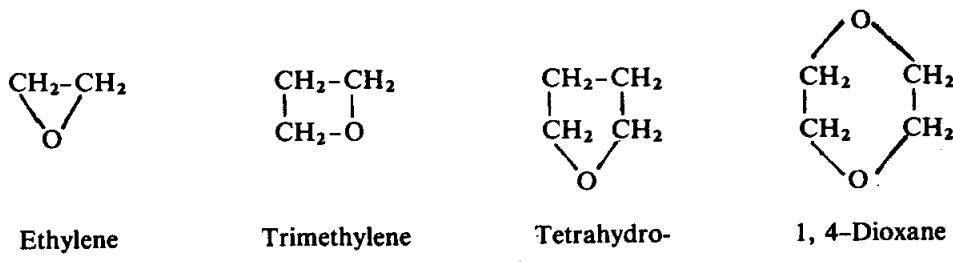
กลไกของปฏิกิริยาเกิดแบบพีเรเดคิด

การทดสอบว่ามีเปอร์ออกไซด์หรือไม่โดยเบื้ายอีเธอร์กับสารละลายน้ำ KI ถ้ามีเปอร์ออกไซด์ I^- จะถูกออกซิได้ด้วย I_2 ซึ่งมีสีน้ำเงินถึงสีน้ำตาล

วิธีกำจัดเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นทำได้โดยนำมายเขย่ากับสารละลายน้ำเฟอร์สเซลเฟต (ferrous sulfate) ซึ่งจะรีดิสเปอร์สเปอร์ออกไซด์

11.5 ไซคลิกอีเธอร์ (Cyclic ethers)

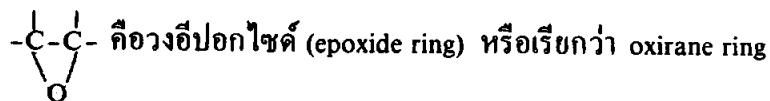
ไซคลิกอีเธอร์จะมีโครงสร้างเป็นวง เช่น



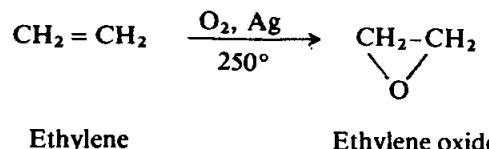
ไซคลิกอีเธอร์ส่วนใหญ่การเตรียมและคุณสมบัติคล้ายกับอีเธอร์ ยกเว้น ไซคลิกอีเธอร์ชนิดที่เรียกว่า อีปอกไซด์ (epoxides) ซึ่งแตกต่างออกไป เพราะพอกอีปอกไซด์นี้มีความว่องไวต่อปฏิกิริยากว่าอีเธอร์และไซคลิกอีเธอร์อื่น

11.6 อีปอกไซด์ (Epoxides)

อีปอกไซด์เป็นไซคลิกอีเซอร์ชนิดที่วงประกอบด้วย 3 อะตอนต์กัน (three membered ring)



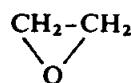
อีปอกไซด์ตัวที่สำคัญที่สุดได้แก่ ethylene oxide ซึ่งมีใช้เครื่องในอุตสาหกรรมโดยออกซิไดส์เอธิลีนโดยอาการและมีตัวเร่งปฏิกิริยา



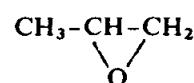
11.7 การเรียกชื่ออีปอกไซด์

การเรียกชื่ออีปอกไซด์มี 3 ระบบคือ

- ระบบชื่อสามัญ โดยเรียกเป็น alkylene oxide ซึ่งก็คือออกไซด์ของอัลกีนนั้นเอง ตัวอย่าง

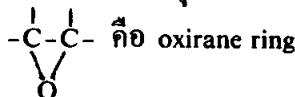


Ethylene oxide



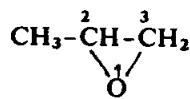
Propylene oxide

- ระบบชื่อนุพันธ์ โดยเรียกเป็นอนุพันธ์ของ oxirane

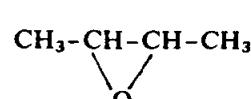


Oxirane เป็นสารประกอบเชิงไฮดรอไซคลิก จึงกำหนดคำแห่งให้ออกซิเจน (ซึ่งเป็นไฮดรออะตอน) เป็นตำแหน่งที่ 1 และวนบ้วนไปทางซ้ายหรือขวาแล้ว แต่ว่ามีหมู่อะตอนเกะอยู่ที่การบันดาลตัวได้

ตัวอย่าง



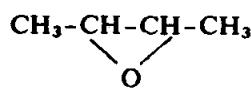
2-Methyloxirane



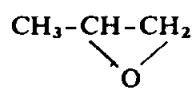
2, 3-Dimethyloxirane

3. ระบบ IUPAC โดยถือว่า epoxy (อีพ็อกไซด์) เกาะอยู่ที่โซ่อิเลคทรอน การเรียกชื่อจึงใช้คำว่า epoxy นำหน้าชื่อไฮโดรคาร์บอนโซ่หลักนั้น เช่น epoxyalkane โดยกำหนดตำแหน่งของคาร์บอนที่มี epoxy เกาะอยู่เป็นตัวเลขน้อย ๆ

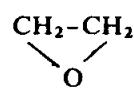
ตัวอย่าง



2, 3-Epoxybutane



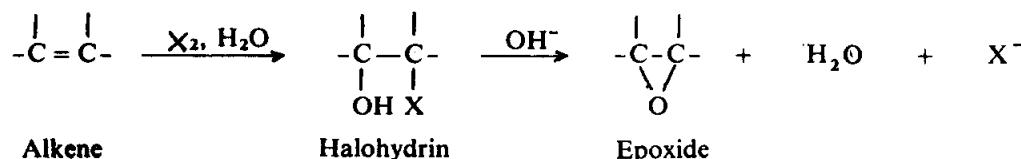
1, 2-Epoxypropane



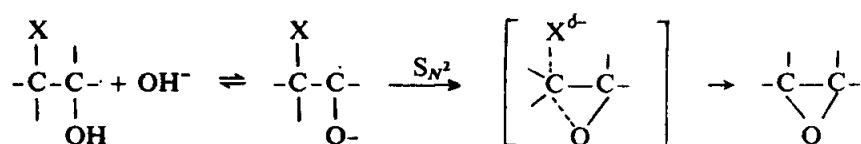
Epoxyethane

11.8 การเตรียมอีป็อกไซด์

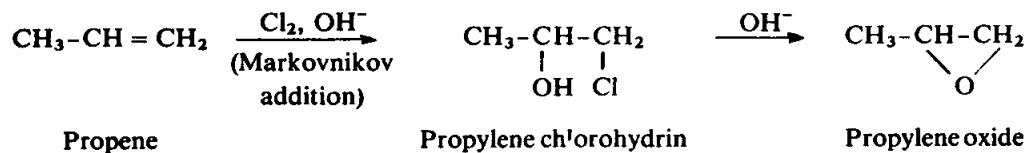
1. เตรียมจากไฮโลไฮดริน โดยให้ไฮโลไฮดรินทำปฏิกิริยากับสารละลายน้ำเดิมน้ำไฮดรอกไซด์



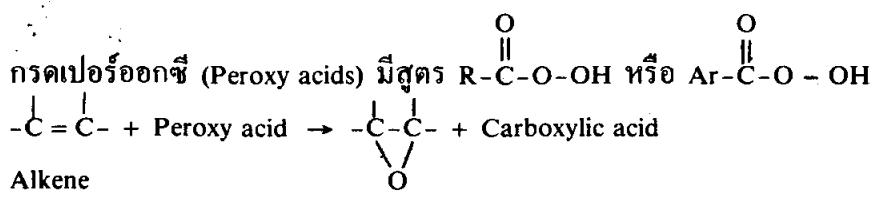
ปฏิกิริยาการเปลี่ยนไฮโลไฮดรินให้เป็นอีป็อกไซด์โดยใช้เบสนี่ดัดแปลงมาจาก Williamson synthesis เกิดปฏิกิริยาแบบ S_{N}^2 ภายใต้กรดและออกซิเจน



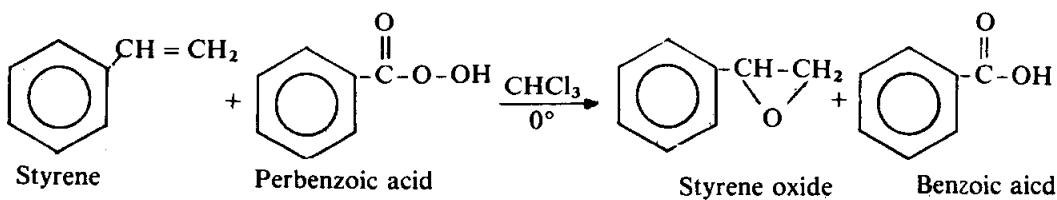
ตัวอย่าง



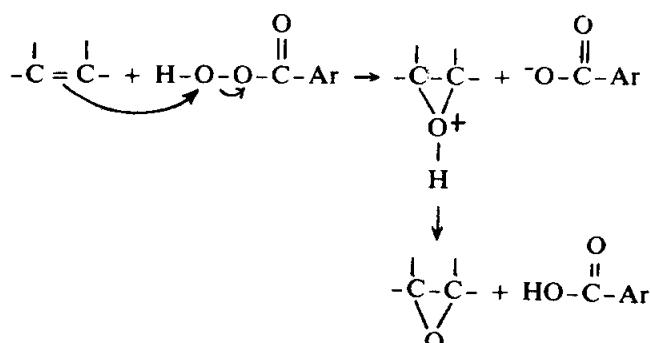
2. เครื่ยมจากปฏิกิริยาระหว่างอัลคีนกับกรดเปอร์ออกซี



ตัวอย่าง



กลไกของปฏิกิริยาเกิดได้ดังนี้



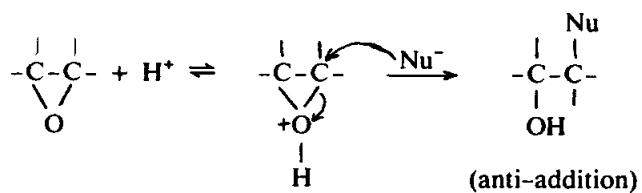
11.9 ปฏิกิริยาของอีปอกไซด์

วงอีปอกไซด์ประกอบด้วยคาร์บอน 2 อะตอม และออกซิเจน 1 อะตอม ต่อกันเป็นวงรูปสามเหลี่ยมที่มีมุมพันธะในวงประมาณ 60° ซึ่งน้อยกว่ามุมเดตรัศมีครองปกติ (109.5°) และน้อยกว่ามุมพันธะของแขนหั้งสองของออกซิเจนในอีเชอร์ (110°) ดังนั้นวงอีปอกไซด์จึงมี strain มาก เมื่อทำปฏิกิริยาจะเปิดพากอีปอกไซด์ซึ่งว่องไวต่อปฏิกิริยามาก

1. ปฏิกิริยาการเปิดวงอีปอกไซด์ (Ring-opening reaction)

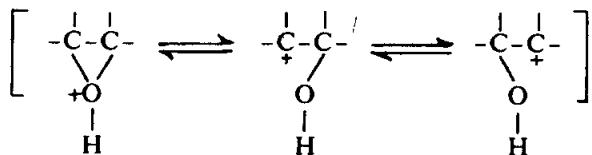
1.1 การเปิดวงอีปอกไซด์โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Acid-catalyzed opening)

โดยที่กรดจะให้ประตอนแก่ออกซิเจนของอีเชอร์ได้ออกไซเนียม ไอออนก่อนที่นิวเคลียไฟล์จะเข้าไปทำปฏิกิริยา

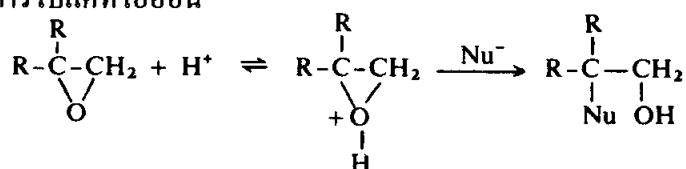


Oxonium ion

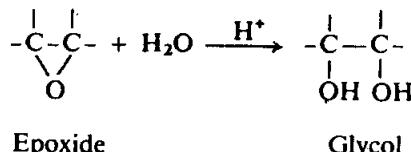
โครงสร้างเรโซเซนซ์ของออกไซเนียมไออ่อนเขียนได้ดังนี้



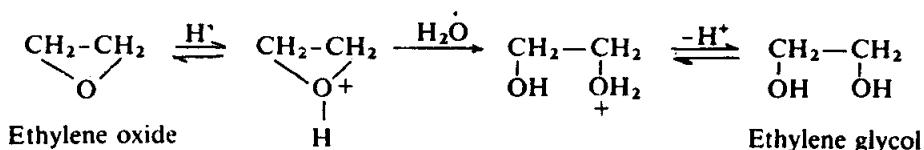
ดังนั้นนิวเคลียไฟล์จะเข้าที่คาร์บอนที่เป็น carbonyl carbon ที่เสถียรกว่า จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาการแตกหักนี้เป็นแบบ S_N^2 แต่ก็มีลักษณะของ S_N^1 อยู่บ้างคือ การบอนมีประจุบวกเล็กน้อยซึ่งเป็นการบอนแอกไซอ่อน



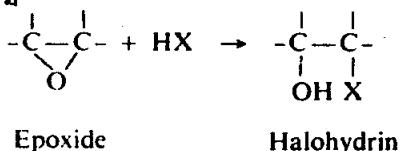
1.1.1 อีปอกไซด์ทำปฏิกิริยากับน้ำโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



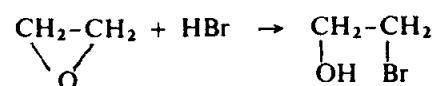
ตัวอย่าง



1.1.2 อีปอกไซด์ทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรเจนิก

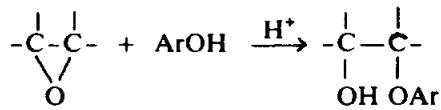
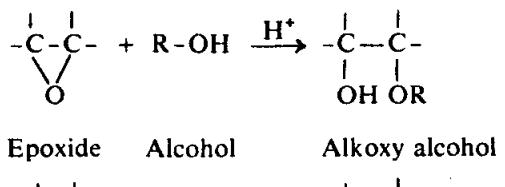


ตัวอย่าง



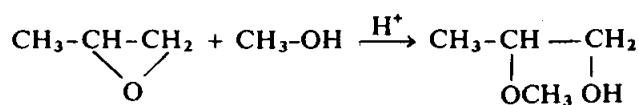
Ethylene oxide Ethylene bromohydrin

1.1.3 อีปอกไซด์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์หรือฟินอลโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

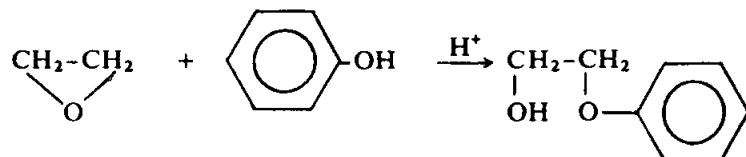


Epoxide Phenol Phenoxy alcohol

ตัวอย่าง



Propylene oxide Methanol 2-Methoxy-1-propanol



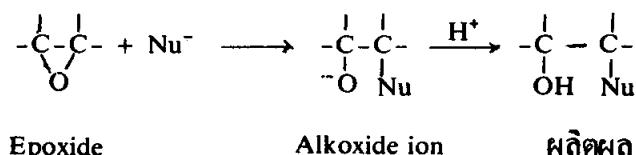
Ethylene oxide Phenol 2-Phenoxyethanol

1.2 การเปิดวงอีปอกไซด์โดยมีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Base-catalyzed opening)

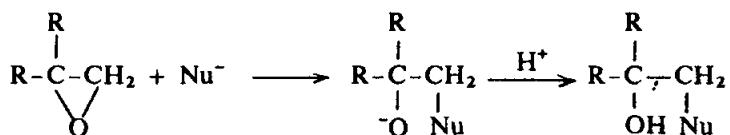
เบสที่ใช้จะใช้เบสที่ค่อนข้างแรงซึ่งจะเป็นนิวเคลียไฟล์ที่ดี เช่น RO^- , ArO^- , NH_3

เป็นต้น

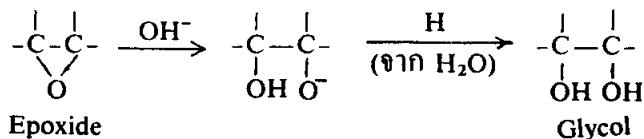
ปฏิกิริยาเกิดดังนี้



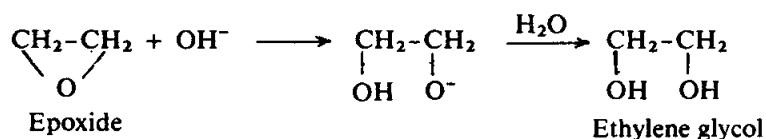
นิวคลีโอไฟล์จะเข้าไปทึ่งอีปอกไซด์ และจะเปิดออกได้เป็นแอลกออล ซึ่งจะรับโปรตอนแล้วเกิดเป็นสารผลิตผล นิวคลีโอไฟล์จะเข้าไปที่ carbonyl ที่มีความเกะกะน้อยที่สุด เช่น



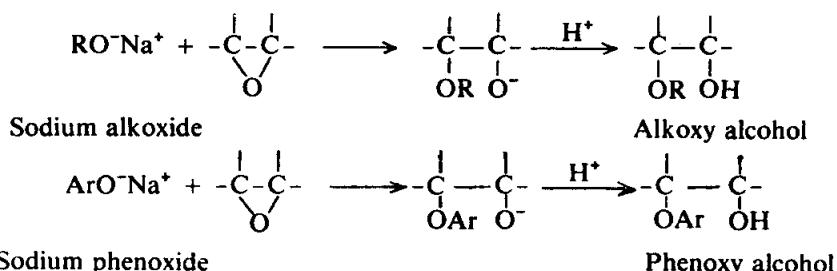
1.2.1 อีปอกไซด์ทำปฏิกิริยากับสารละลายของค่างในน้ำ



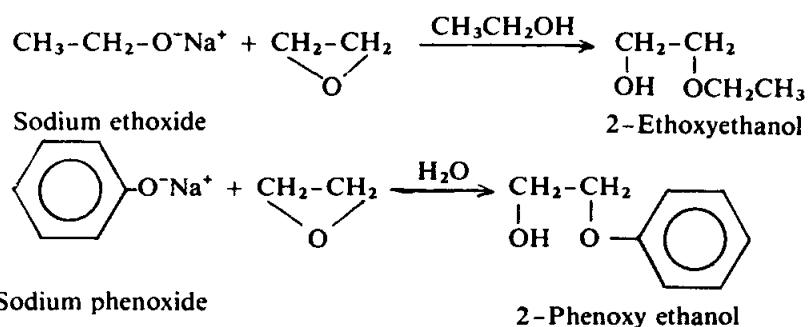
ตัวอย่าง



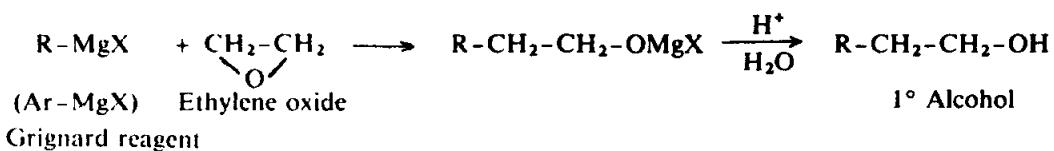
1.2.2 อีปอกไซด์ทำปฏิกิริยากับพวกรสและออกไซด์หรือพินออกไซด์



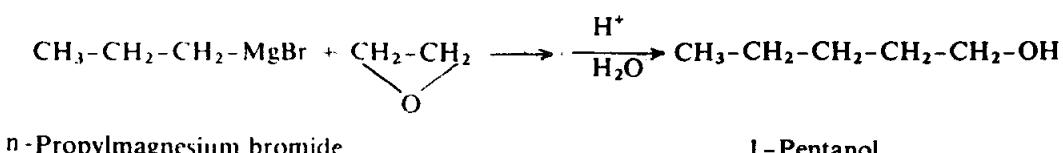
ตัวอย่าง



2. ปฏิกิริยากรินยาร์ด์-เอเจนต์ Ethylene oxide ทำปฏิกิริยากับกรินยาร์ด์-เอเจนต์แล้ว ไอโอดีโนไดออกซิล์ส์ด้วยกรดเจือจางจะได้ 1° แอลกอฮอล์ที่มีจำนวนการบันบนเพิ่มขึ้นกว่าเดิม 2 ตัว

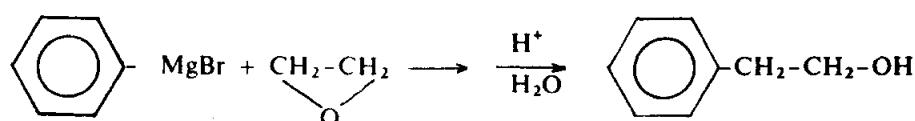


ตัวอย่าง



Phenylmagnesium bromide

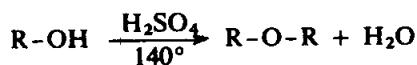
2 - Phenylethanol



สรุปเนื้อหาสาระสำคัญ

- อีเซอร์มีสูตรทั่วไป $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ หมู่อัลกิลทั้ง 2 หมู่อาจจะเหมือนหรือต่างกันก็ได้ หรืออาจเป็นหมู่เอธิลกิอ $\text{R}-\text{O}-\text{Ar}$, $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$
- การเรียกชื่อมี 2 ระบบคือ
 - ระบบสามัญ
 - ระบบ IUPAC
คุ้นหูกันที่ 11.1
- คุณสมบัติทางกายภาพของอีเซอร์ คุ้นหูกันที่ 11.2
- การเตรียมอีเซอร์
 - เตรียมจากแอลกอฮอล์ เป็นวิธีที่ใช้เตรียม symmetrical ether ที่มีน้ำหนักไม่เด่น

ค่า ๆ



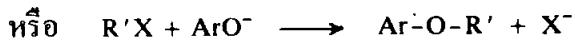
Alcohol Ether

กลไกของปฏิกิริยาเกิดแบบ S_N^1 และ S_N^2 ดูหัวข้อที่ 11.3 ข้อที่ 1

2. Williamson synthesis



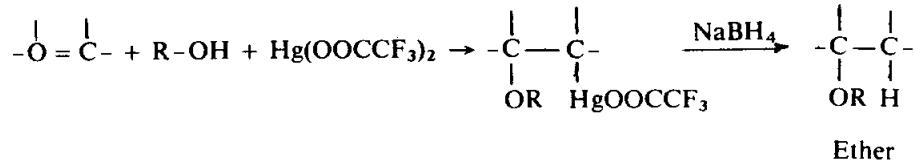
Alkoxide ion



Phenoxide ion

อัลกิลไฮเดรต์ที่ใช้มักจะใช้เมธิลไฮเดรต์ 1° หรือ 2° อัลกิลไฮเดรต์ กลไกเกิดแบบ S_N^2 ดูหัวข้อที่ 11.3 ข้อที่ 2

3. เตรียมจากปฏิกิริยา Alkoxymercuration-demercuration

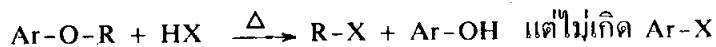
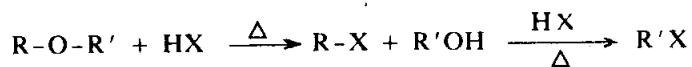


ดูหัวข้อที่ 11.3 ข้อที่ 3

4. การเตรียมไฮคลิกอีเซอร์บองค์วัว ดูหัวข้อที่ 11.3 ข้อที่ 4

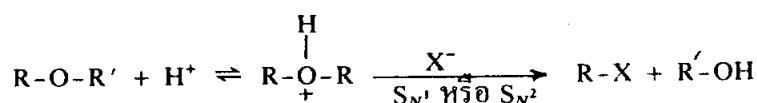
5. ปฏิกิริยาของอีเทอร์

1. ปฏิกิริยาการแตกหักด้วยกรด

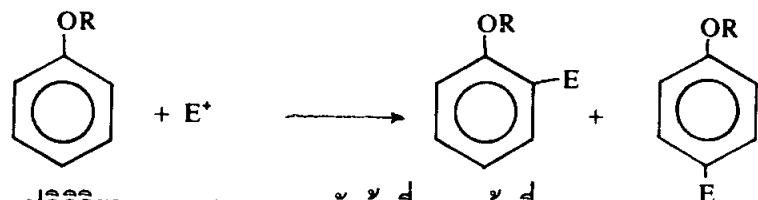


HX ได้แก่ HI, HBr

ดูกลไกของปฏิกิริยาในหัวข้อ 11.4 ข้อที่ 1



2. ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ในอะโรเมติกอีเชอร์
หน่วย OR เป็น ortho, para director และเป็น activating group



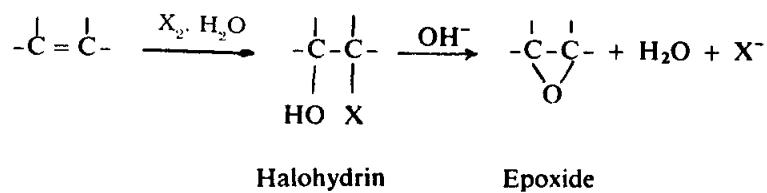
3. ปฏิกิริยา autooxidation ดูหัวข้อที่ 11.4 ข้อที่ 3

6. การเรียกชื่ออีปอกไชด์

1. ระบบชื่อสามัญ โดยเรียกเป็น alkylene oxide
 2. ระบบชื่อนุพันธ์ โดยเรียกเป็นอนุพันธ์ของ oxirane
 3. ระบบ IUPAC
- ดูหัวข้อที่ 11.7

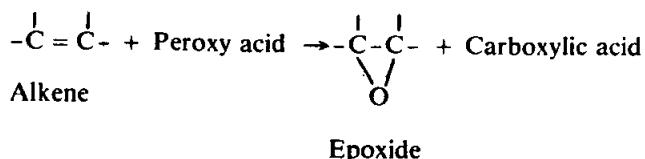
7. การเตรียมอีปอกไชด์

1. เตรียมจากไฮดริน



กลไกของปฏิกิริยาเกิดแบบ S_{N}^2 ภายในโมเลกุล ดูหัวข้อที่ 11.8 ข้อที่ 1

2. เตรียมจากปฏิกิริยาระหว่างอัลคีนกับกรดเปอร์ออกซี

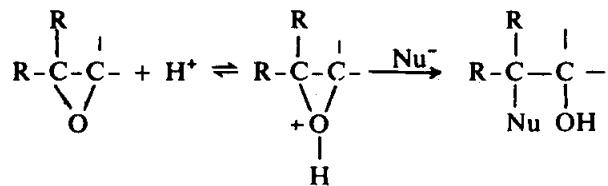
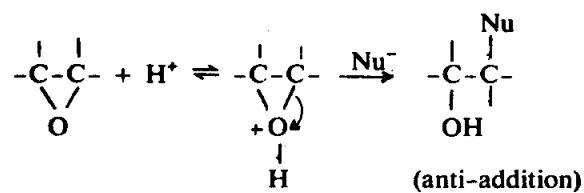


8. ปฏิกิริยาของอีปอกไชด์

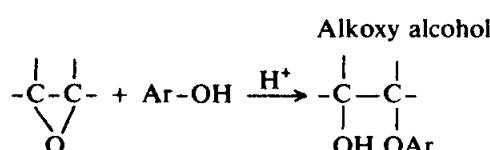
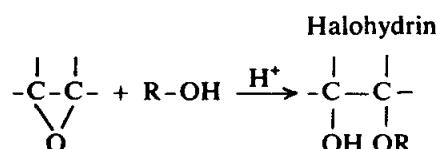
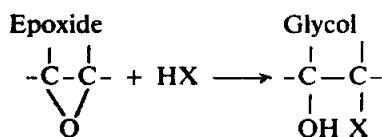
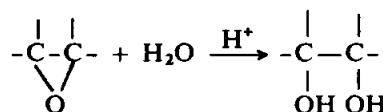
วงอีปอกไชด์มี strain มาก เมื่อทำปฏิกิริยาจะเปิด

1. ปฏิกิริยาการเปิดวงอีปอกไชด์

1.1 โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดูหัวข้อที่ 11.9 ข้อที่ 1.1



ตัวอย่าง

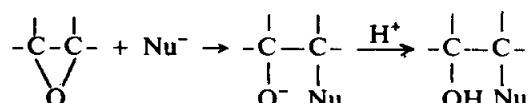


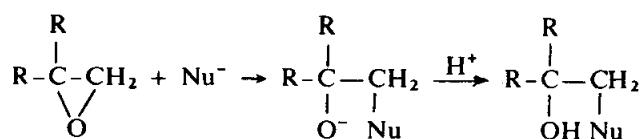
Phenoxy alcohol

Phenoxy alcohol

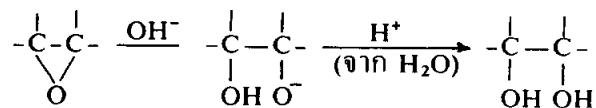
1.2 โดยมีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เบสที่ใช้จะใช้เป็นเบสค่อนข้างแรงซึ่งจะเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่ดี เช่น RO^- , ArO^- , NH_3 เป็นต้น

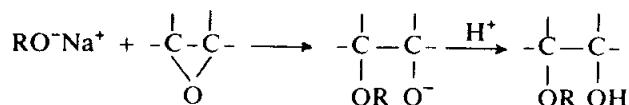




ตัวอย่าง



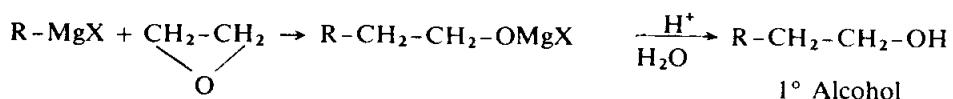
Glycol



หรืออาจใช้ $\text{ArO}^- \text{Na}^+$

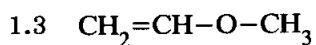
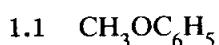
Alkoxy alcohol

2. ปฏิกิริยา กันกรินยา ร์ดี เอเจนต์

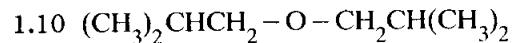
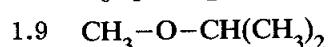
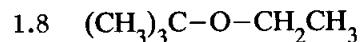
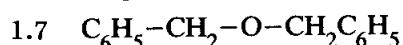
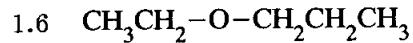
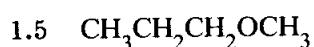
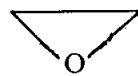


แบบฝึกหัดทบทวนบทที่ 11

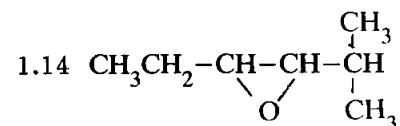
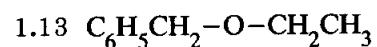
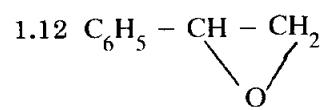
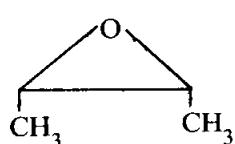
1. จงอ่านชื่อสารประกอบต่อไปนี้ตามระบบที่เหมาะสม



1.4



1.11



2. จงเขียนสูตรโครงสร้างของสารประกอบต่อไปนี้

2.1 Ethoxypropane

2.2 Tetrahydrofuran

2.3 Methyl isopropyl ether

2.4 Dipropyl ether

2.5 Butyl methyl ether

2.6 Benzyl ether

2.7 Ethyl allyl ether

2.8 Phenyl vinyl ether

2.9 Ethyl - p - nitrophenyl ether

2.10 Phenyl ether

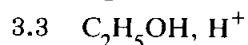
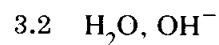
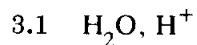
2.11 Benzyl ethyl ether

2.12 Ethylene oxide

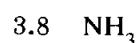
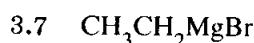
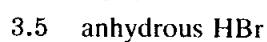
2.13 Cyclobutene oxide

2.14 1, 1 - Dimethoxycyclohexane

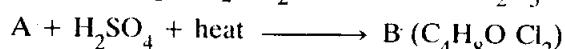
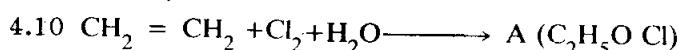
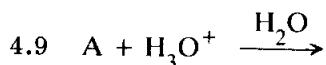
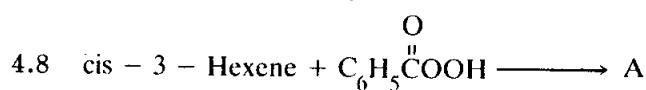
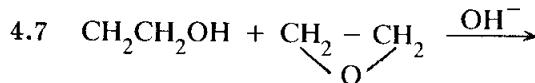
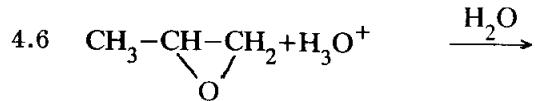
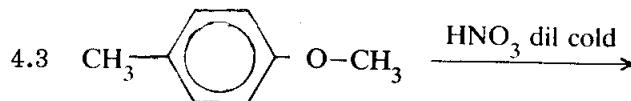
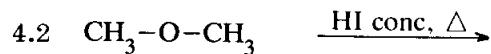
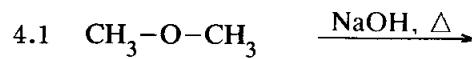
3. งดเขียนผลิตผลเมื่อ ethylene oxide ทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ต่อไปนี้



3.4 ผลิตผลของ 3.3 และ H^+ ,



4. งดเขียนปฏิกิริยาต่อไปนี้ให้สมบูรณ์



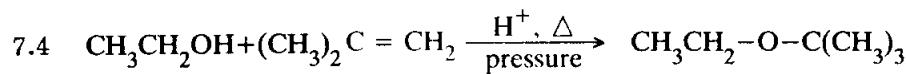
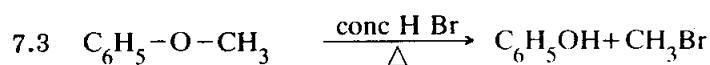
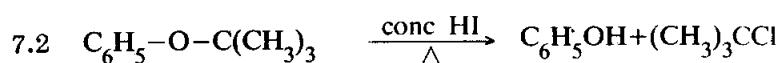
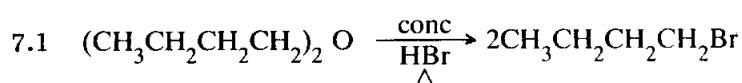
5. จงเขียนสมการการเตรียม methyl ethyl ether ชั้นไวริช Williamson synthesis โดยเตรียมจาก

- 5.1 methyl alcohol และ ethyl bromide
- 5.2 ethyl alcohol และ methyl bromide

6. จงเขียนปฏิกิริยาต่อไปนี้ (ถ้าไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นให้เขียนว่า ไม่เกิดปฏิกิริยา)

- 6.1 Potassium tert – butoxide + ethyl iodide
- 6.2 tert – Butyl iodide + potassium ethoxide
- 6.3 Ethyl alcohol + H_2SO_4 (140°)
- 6.4 di – n – Butyl ether + boiling aqueous NaOH
- 6.5 Methyl ethyl ether + excess HI (hot)
- 6.6 Dimethyl ether + Na
- 6.7 Diethyl ether + cold conc H_2SO_4

7. จงเขียนกลไก (mechanism ของปฏิกิริยาต่อไปนี้)



8. จาก phenol หรือแอลกอฮอล์ที่มีcarboxon 4 อะตอนหรือน้อยกว่า จงเขียนปฏิกิริยาการเตรียมสารประกอบต่อไปนี้

- | | |
|-----------------------------------|------------------------------|
| 8.1 Ethyl n – propyl ether | 8.2 n – Butyl phenyl ether |
| 8.3 Benzyl ethyl ether | 8.4 n – Butyl isobutyl ether |
| 8.5 n – Propyl tert – butyl ether | 8.6 Propyl ether |

9. จงเติมสมการของปฏิกิริยาต่อไปนี้ให้สมบูรณ์ (สารตั้งต้น หรือผลิตผล หรือรีเอเจนต์)

