

## บทที่ 7

### อีเทอร์ และไซคลิกอีเทอร์

#### สาระสำคัญ

อีเทอร์ (ether) เป็นสารประกอบที่มีพันธะซิกมา C-O เช่นเดียวกับแอลกอฮอล์ และฟีนอล สูตรทั่วไปเป็น  $R_1-O-R_2$  อะตอมออกซิเจนใช้ออร์บิทัลชนิด  $sp^3$  มุมพันธะประมาณ  $110^\circ$  อีเทอร์ไม่ค่อยว่องไวต่อปฏิกิริยา จัดเป็นตัวทำละลายชนิดไม่มีขั้วจึงละลายสารอินทรีย์ส่วนใหญ่ได้ คู่อิเล็กทรอนิกส์ของออกซิเจนทำให้อีเทอร์เป็นเบสอ่อน สภาพขั้วที่มีอยู่บ้างมาจากออกซิเจน จึงใช้ในปฏิกิริยาที่มีกริณารรีเอเจนต์ และ  $LiAlH_4$  การที่อีเทอร์ไม่มี H ที่มีสมบัติเป็นกรดทำให้สารเหล่านี้ไม่ทำปฏิกิริยากับอีเทอร์ ปฏิกิริยาอินทรีย์หลายๆ ชนิดจึงใช้อีเทอร์เป็นตัวทำละลาย

ไซคลิกอีเทอร์ (cyclic ether) เป็นสารประเภทอีเทอร์ที่โครงสร้างเป็นวง ส่วนใหญ่มีสมบัติคล้ายอีเทอร์ไซเปด ยกเว้นวงอีเทอร์ที่ความเครียดเชิงมุมสูง เช่น อีพอกไซด์ (epoxide) ซึ่งว่องไวต่อปฏิกิริยามาก เนื่องจากเป็นวงขนาด 3 อะตอม มุมภายในวงน้อยกว่ามุมเตตระฮีดรอนปกติมาก อีพอกไซด์จึงมีพลังงานสูงกว่าและว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าเมื่อเทียบกับอีเทอร์ทั่วไป

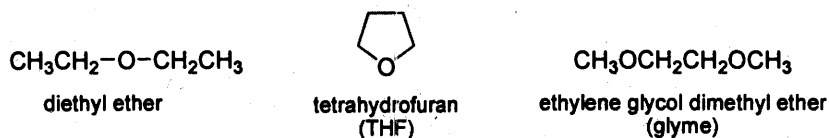
#### จุดประสงค์การเรียนรู้

เมื่อได้ศึกษาบทเรียนบทนี้แล้วนักศึกษาควรจะสามารถ

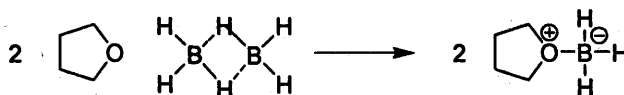
1. จำแนกประเภทของอีเทอร์ อธิบายลักษณะโครงสร้างของอีเทอร์ทั่วไป และอธิบายสมบัติทางกายภาพของสารประเภทอีเทอร์ได้
2. เรียกชื่อสารประเภทอีเทอร์ และเขียนสูตรโครงสร้างจากชื่อสารประกอบเหล่านี้ได้
3. เขียนปฏิกิริยาการเตรียม แสดงสารประกอบที่ใช้และผลปฏิกิริยาที่ได้
4. เขียนปฏิกิริยาที่แสดงสมบัติเคมีของอีเทอร์ ทำนายผลิตภัณฑ์รีเอเจนต์และ/หรือสภาวะของปฏิกิริยาได้
5. เขียนขั้นตอนที่จำเป็นในการเตรียมโมเลกุลเป้าหมายจากสารประกอบที่กำหนดให้ได้
6. นำปฏิกิริยาไปใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบอื่นได้

## บทนำ

อีเทอร์เป็นสารประกอบที่มีหมู่ไฮโดรคาร์บอน 2 หมู่สร้างพันธะกับออกซิเจน หมู่ฟังก์ชันของอีเทอร์มีออกซิเจนสร้างพันธะกับหมู่ไฮโดรคาร์บอน 2 หมู่ (C—O—C) ซึ่งอาจเป็นแอลคิล หรือ แอริล และอาจเหมือนกันหรือต่างกันก็ได้ อีเทอร์จึงมีทั้งชนิดสมมาตร (symmetrical) และไม่สมมาตร (unsymmetrical) อะตอมออกซิเจนในอีเทอร์ใช้ออร์บิทัลชนิด  $sp^3$  พันธะ C—O แดกหักยาก อีเทอร์จึงเป็นสารประกอบที่ไม่ค่อยไวต่อปฏิกิริยา โดยทั่วไปมักใช้เป็นตัวทำละลาย เช่น ไดเอทิลอีเทอร์, THF และ dimethoxyethane หรือ glyme

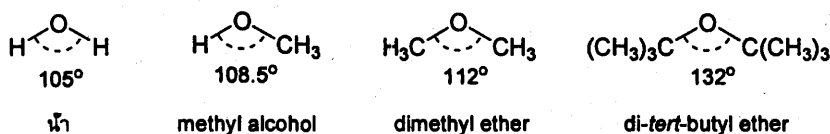


อีเทอร์เกิดสารเชิงซ้อนได้กับโมเลกุลที่มีออร์บิทัลที่ว่าง ทำให้น้ำโมเลกุลที่ไม่เสถียรบางชนิดมาใช้ได้ เช่น การใช้  $\text{BH}_3$  ในปฏิกิริยา hydroboration



## 7.1 โครงสร้างของอีเทอร์

เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำและแอลกอฮอล์ซึ่งมีออกซิเจนที่ใช้ออร์บิทัลชนิด  $sp^3$  เช่นกัน มุมพันธะ C—O—C ในอีเทอร์ใหญ่กว่า และเพิ่มขึ้นเมื่อหมู่แอลคิลมีขนาดใหญ่และเกาะกะมากขึ้น ส่วนความยาวพันธะ C—O ใกล้เคียงกับของแอลกอฮอล์ (~ 142 pm) และสั้นกว่าความยาวพันธะ C—C ในแอลเคน (~ 153 pm)

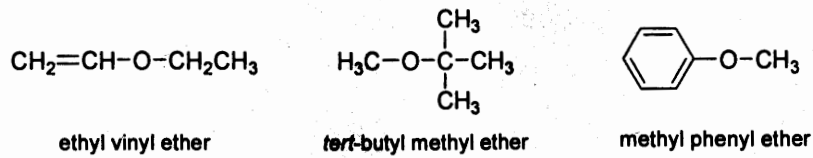


## 7.2 การเรียกชื่ออีเทอร์

### 7.2.1 ชื่อสามัญ

เป็นการเรียกชื่อตามประเภทสาร (functional class nomenclature) โดยเรียกหมู่ไฮโดรคาร์บอนทั้งสองที่สร้างพันธะกับออกซิเจนให้เรียงตามลำดับอักษร และตามด้วย ether เช่น

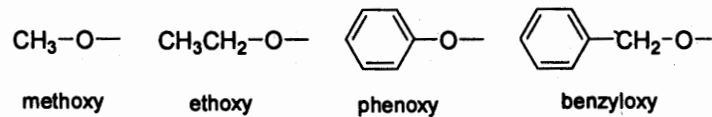




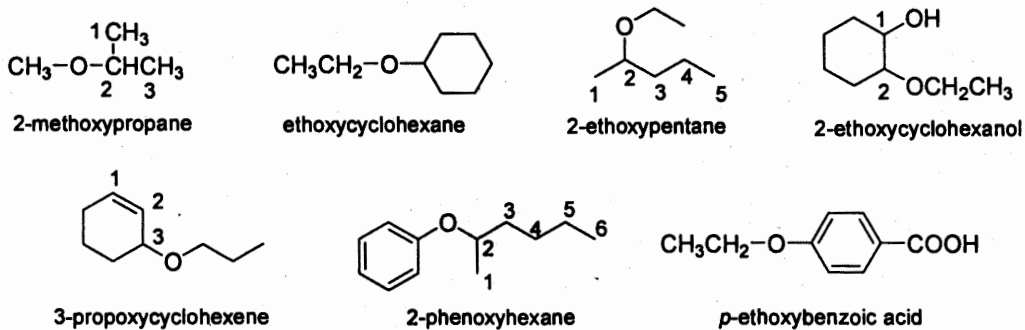
### 7.2.2 ชื่อตามระบบ

เรียกตามการแทนที่ไฮโดรเจนของโครงสร้างหลัก เป็นอนุพันธ์แอลคอกซี (alkoxy derivative) ของไฮโดรคาร์บอน มีหมู่แอลคอกซี (RO-) แทนที่ไฮโดรเจนของคาร์บอนในโซ่หลัก เรียกว่า alkoxyalkanes, alkoxyalkenes, alkoxyalkynes หรือ alkoxyarenes โดยวิธีดังนี้

- โซ่หลักมาจากหมู่ไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนต่อกันยาวที่สุด
- หมู่ไฮโดรคาร์บอนอีกหมู่หนึ่งที่เหลือและ O เป็นหมู่แทนที่ RO-
- เลขตำแหน่งของ RO- ให้เริ่มจากปลายโซ่หลักด้านที่ใกล้หมู่ RO-
- การเรียกหมู่ RO- เรียกตามหมู่ alkyl และเปลี่ยนคำลงท้าย -yl เป็น -oxy เช่น



### ตัวอย่าง



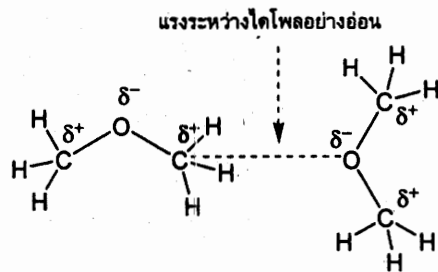
### 7.3 สมบัติทางกายภาพ

#### โครงสร้าง แรงระหว่างโมเลกุล และสมบัติทางกายภาพ

อีเทอร์มีอะตอมออกซิเจนที่ใช้ออร์บิทัลชนิด  $sp^3$  เช่นเดียวกับน้ำและแอลกอฮอล์ มุมพันธะจึงใกล้เคียงกัน เนื่องจากพันธะ C-O มีขั้ว โมเลกุลอีเทอร์จึงมีไดโพลโมเมนต์



เมื่อเปรียบเทียบกับแอลกอฮอล์ อีเทอร์ไม่เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล แรงระหว่างโมเลกุลของอีเทอร์เป็นแรงระหว่างไดโพลอย่างอ่อน จุดเดือดของอีเทอร์จึงต่ำกว่า แอลกอฮอล์ที่มีมวลโมเลกุลเท่ากัน และใกล้เคียงกับไฮโดรคาร์บอนที่โครงสร้างหรือมวลโมเลกุลพอกัน

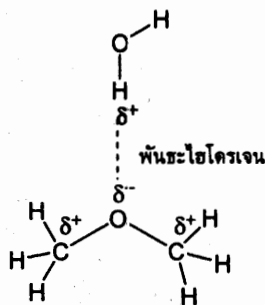


รูปที่ 7.1 แรงระหว่างไดโพลอย่างอ่อนในอีเทอร์

ตารางที่ 7.1 เปรียบเทียบจุดเดือดของแอลกอฮอล์ อีเทอร์ และแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลใกล้เคียงกัน

สารประกอบ	M.W.	bp (°C)	พันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH	74	117.7	เกิด
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	74	34.5	ไม่เกิด
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	72	36.1	ไม่เกิด

อีเทอร์เกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ จึงละลายน้ำดีกว่าไฮโดรคาร์บอน เมื่อคาร์บอนเพิ่มขึ้นการละลายน้ำจะลดลง ตัวละลายชนิดไม่มีขั้วละลายในอีเทอร์ดีกว่าแอลกอฮอล์ และการที่อีเทอร์มีสภาพขั้วเล็กน้อย ตัวละลายชนิดมีขั้วก็ละลายในอีเทอร์ได้ อีเทอร์ล้อมรอบไอออนบวกได้ดี แต่ล้อมรอบไอออนลบได้ไม่ดี

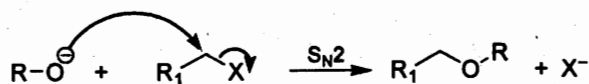


รูปที่ 7.2 การเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างอีเทอร์กับน้ำ

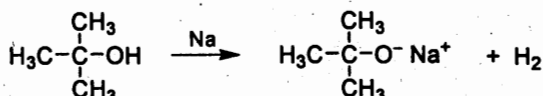
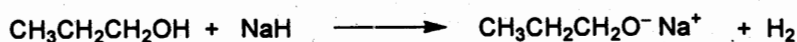


## 7.4.2 Williamson<sup>1</sup> ether synthesis

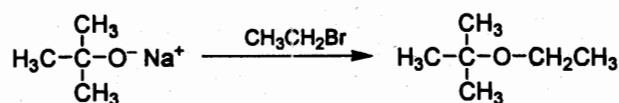
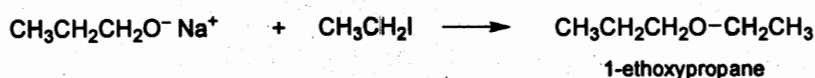
เป็นวิธีที่ใช้เตรียมได้ทั้งอีเทอร์ชนิดสมมาตรและไม่สมมาตร โดยปฏิกิริยาระหว่างนิวคลีโอไฟล์แอลคอกไซด์ (RO<sup>-</sup>) กับแอลคิลแฮไลด์ปฐมภูมิ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S<sub>N</sub>2



แอลคอกไซด์ (RO<sup>-</sup>) เตรียมจากปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับโลหะโซเดียมโพแทสเซียม หรือเบสแก่ เช่น โซเดียมไฮไดรด์ (NaH) หรือโพแทสเซียมไฮไดรด์ (KH)



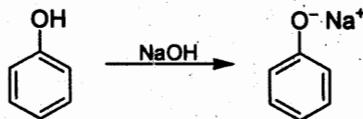
ตัวอย่างปฏิกิริยา



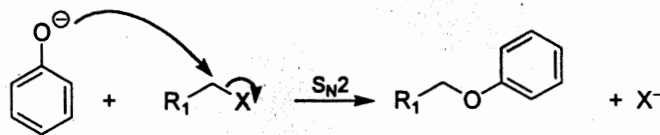
2-ethoxy-2-methylpropane

ปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>2 เกิดได้ดีถ้าเป็นเมทิลแฮไลด์ และแอลคิลแฮไลด์ปฐมภูมิ สำหรับแอลคิลแฮไลด์ทุติยภูมิจะมีการขจัดเกิดด้วย และชนิดแอลคิลแฮไลด์ตติยภูมิเกิดเฉพาะการขจัด

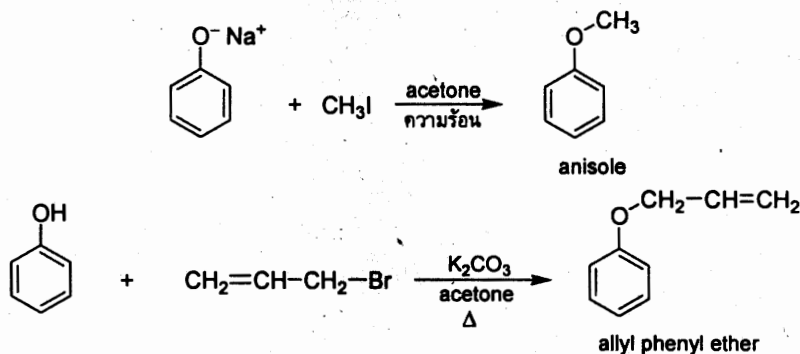
วิธีของวิลเลียมสันใช้เตรียมแอริลแอลคิลอีเทอร์ได้ โดยใช้ ฟีนอกไซด์ (ArO<sup>-</sup>) แทนแอลคอกไซด์ ฟีนอกไซด์เตรียมจากสารประเภทฟีนอลกับเบส เช่น NaOH



<sup>1</sup> Alexander William Williamson (ค.ศ. 1824-1904): Williamson ศึกษาเคมีที่มหาวิทยาลัย Giessen และได้รับปริญญาเอกในปี ค.ศ. 1846 ในปี ค.ศ. 1850 Williamson พบความเกี่ยวข้องทางโครงสร้างระหว่างอีเทอร์และแอลกอฮอล์ สามารถจำแนกสารอินทรีย์เป็นชนิดต่างๆ ตามโครงสร้าง ในปี ค.ศ. 1854 ได้อธิบายการเตรียมอีเทอร์จากแอลกอฮอล์โดยการเร่งด้วยกรดซัลฟิวริก เป็นการอธิบายการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งอย่างชัดเจนครั้งแรก Williamson เป็นที่รู้จักในปฏิกิริยา Williamson's synthesis ซึ่งเป็นการเตรียมอีเทอร์จากปฏิกิริยาระหว่างเกลือโซเดียมของแอลกอฮอล์กับแฮไลด์แอลเคน

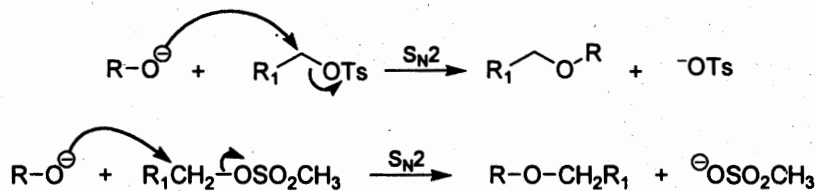


**ตัวอย่างปฏิกิริยา**

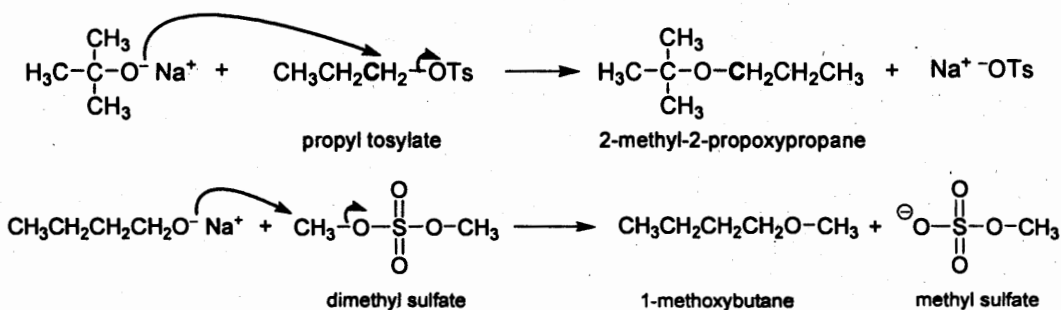


**7.4.3 เตรียมจากเอสเทอร์ของกรดซัลโฟนิก**

ปฏิกิริยานี้คล้ายวิธีของวิลเลียมสัน คือ ใช้เอสเทอร์ของกรดซัลโฟนิก เช่น *p*-toluenesulfonate (หรือ tosylate และ mesylate) แอลคิลซัลโฟเนต และไดแอลคิลซัลเฟต ซึ่งเตรียมจากแอลกอฮอล์เช่นกัน มาแทนแอลคิลแฮไลด์

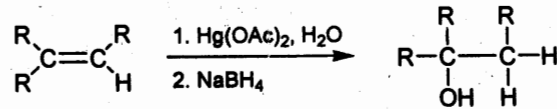


**ตัวอย่างปฏิกิริยา**

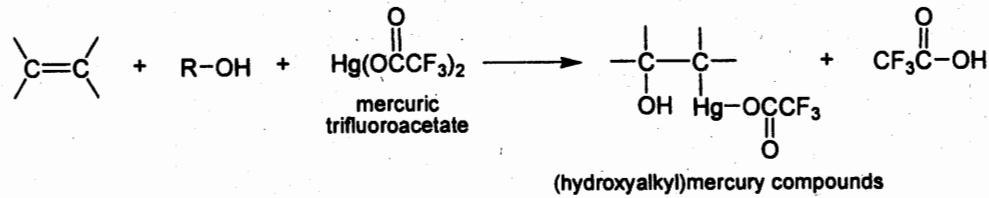


**7.4.4 เตรียมจากปฏิกิริยา alkoxymercuration-demercuration**

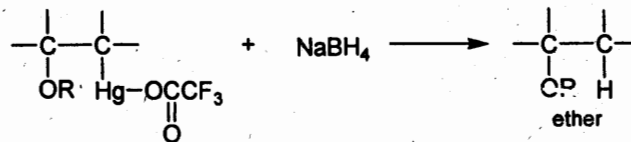
ปฏิกิริยานี้คล้าย oxymercuration-demercuration ของแอลคีนที่ได้แอลกอฮอล์ (หัวข้อ 3.7.7)



ขั้นแรก alkoxymercuration เป็นการเพิ่มเข้าที่พันธะคู่ของแอลคีน แอลกอฮอล์เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาแทนน้ำ มี mercuric trifluoroacetate  $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Hg}$  เป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วม

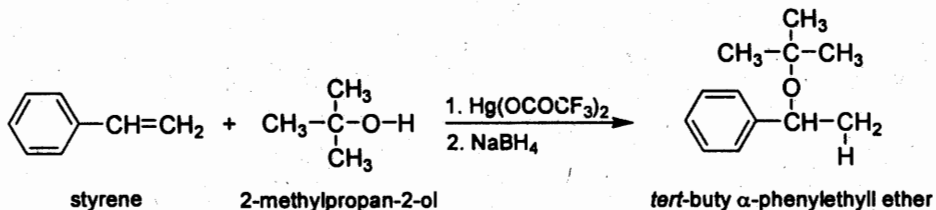
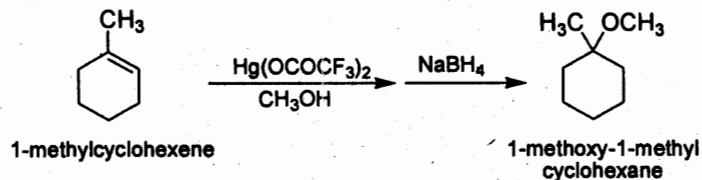


ขั้นที่ 2 demercuration เป็นปฏิกิริยารีดักชันโดย  $\text{NaBH}_4$  ได้อีเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์



ปฏิกิริยาโดยรวมคล้ายการเพิ่มแอลกอฮอล์เข้าที่พันธะคู่ของแอลคีนให้อีเทอร์ ผลปฏิกิริยาเป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิกอฟ

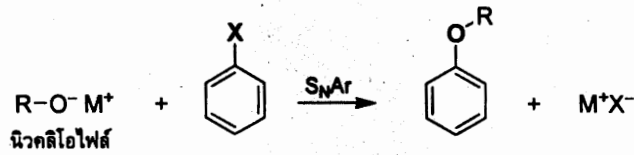
ตัวอย่างปฏิกิริยา



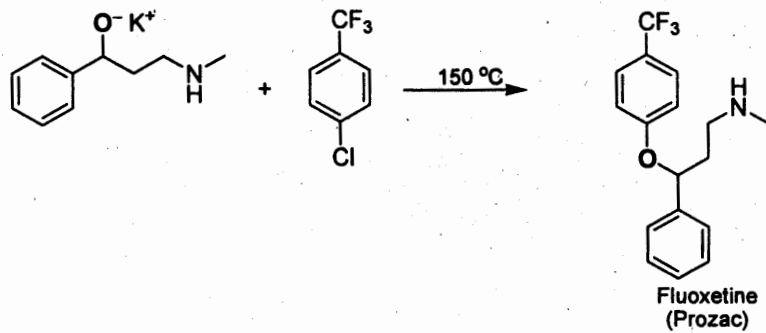
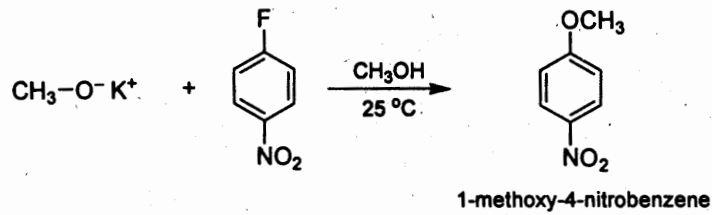
#### 7.4.5 โดยการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ที่วงแอโรแมติก

ปฏิกิริยานิวคลีโอไฟล์เป็นแอลคอกไซด์ ทำปฏิกิริยากับแอริลแฮไลด์ ปกติการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ที่วงแอโรแมติกเกิดยาก แต่ถ้ามีหมู่ดึงอิเล็กตรอนอยู่ที่วงเบนซินโดยเฉพาะตำแหน่งออร์โทและ/หรือพาราของแฮโลเจน ปฏิกิริยาเกิดได้โดยไม่ต้องใช้สภาวะรุนแรง (หัวข้อ 5.9.2.1)





ตัวอย่างปฏิกิริยา

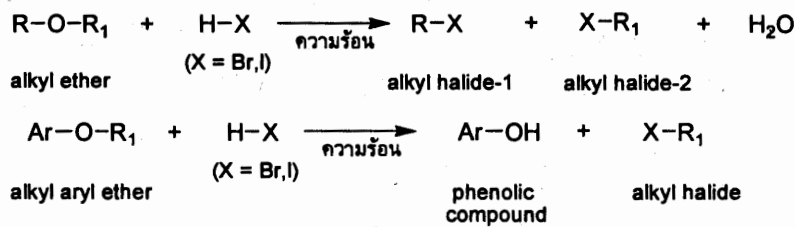


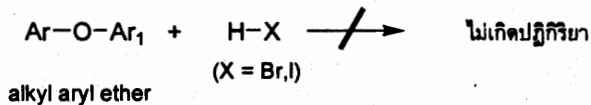
### 7.5 ปฏิกิริยาของอีเทอร์

อีเทอร์วงไว้น้อยกว่าแอลกอฮอล์มาก และถ้าไม่รวมแอลเคนกับฟลูออโรคาร์บอนแล้ว อีเทอร์เป็นสารที่ไวต่อปฏิกิริยาน้อยที่สุด อีเทอร์ไม่ทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์หลายชนิดจึงใช้เป็น ตัวทำละลายในปฏิกิริยาอินทรีย์ ปฏิกิริยาของอีเทอร์จึงมีไม่กี่ชนิด ได้แก่

#### 7.5.1 การสลายพันธะ C-O ด้วยกรดไฮโดรแฮลิก

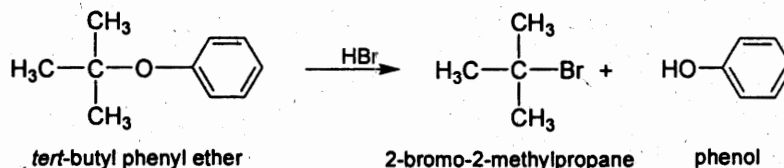
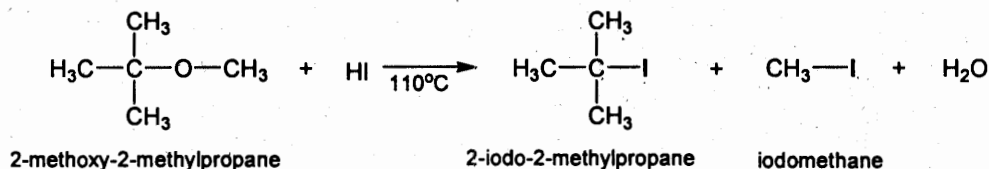
พันธะ C-O ของอีเทอร์แตกหักเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรแฮลิก เช่น HBr, HI ที่ อุณหภูมิสูง ให้สารประกอบแฮไลด์ ถ้าเป็นพันธะระหว่างคาร์บอนของวงวงแอมดิคและ O ไม่เกิดการแตกหัก





ออกซิเจนของอีเทอร์มีสมบัติเป็นเบส อีเทอร์จึงทำปฏิกิริยากับโปรตอนจากกรดแก่ การสลายพันธะ C-O ต้องใช้กรดแก่ซึ่งให้นิวคลีโอไฟล์ที่ดี เช่น HBr หรือ HI เข้มข้น ซึ่งให้นิวคลีโอไฟล์ Br<sup>-</sup> และ I<sup>-</sup> ที่ดีทั้งคู่ สำหรับ HCl ให้ผลน้อยกว่า เพราะ Cl<sup>-</sup> เป็นนิวคลีโอไฟล์ที่แรงน้อยกว่า

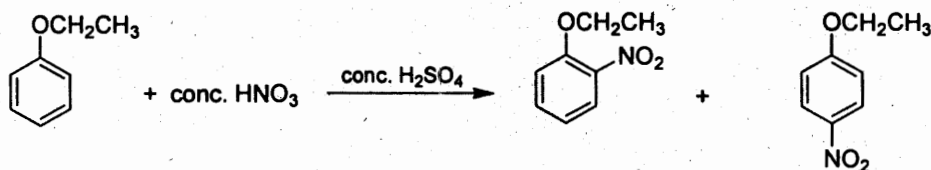
### ตัวอย่างปฏิกิริยา



### 7.5.2 การแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ที่วงเบนซินในแอโรแมติกอีเทอร์

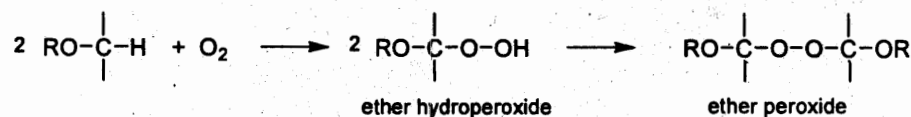
หมู่ RO- เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนที่แรงปานกลางแก่วงเบนซิน และเป็น *o,p*-director

### ตัวอย่างปฏิกิริยา

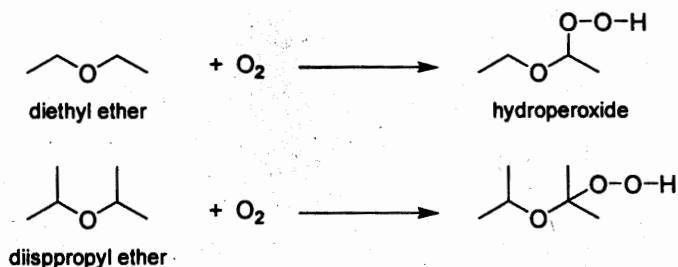


### 7.5.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

พันธะ C-H ซึ่งติดกับออกซิเจนของอีเทอร์ถูกออกซิไดส์ด้วยออกซิเจนในอากาศให้อีเทอร์ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (-O-O-H) และอีเทอร์เพอร์ออกไซด์ซึ่งสลายตัวอย่างรุนแรง และระเบิดได้



## ตัวอย่างปฏิกิริยา

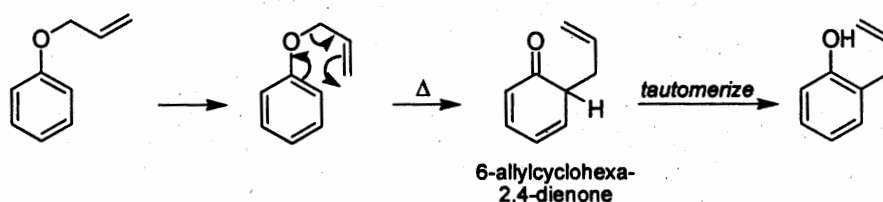


## 7.5.4 ปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่แบบ Claisen<sup>2</sup> (Claisen rearrangement)

เป็นการจัดตัวใหม่ของ allyl phenyl ether เป็นปฏิกิริยาเพอร์ไซคลิก (pericyclic reaction) มีการย้ายพันธะจากปลายด้านหนึ่งในระบบคอนจูเกตของไพออิเล็กทรอนิกส์อนไปยังอีกด้านหนึ่ง ให้ 6-allylcyclohexadienone ซึ่งเกิดโทโมเมโรไซให้ o-allylphenol



## กลไกปฏิกิริยา



## 7.6 ไซคลิกอีเทอร์

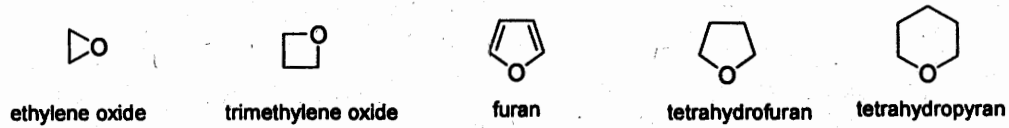
ไซคลิกอีเทอร์ (Cyclic ether) เป็นอีเทอร์ที่มีโครงสร้างเป็นวง มีออกซิเจนเป็นส่วนหนึ่งในวง จึงเป็นสารประกอบเฮเทอโรไซคลิก มี O เป็นเฮเทอโรอะตอม (บทที่ 11; สารประกอบเฮเทอโรไซคลิก)

<sup>2</sup> Rainer Ludwig Claisen (คศ.1851-1930): นักเคมีเยอรมันที่มีชื่อเสียงอีกท่านหนึ่ง ผลงานซึ่งเป็นที่รู้จักและมีชื่อของท่านได้แก่ Claisen isatin synthesis (1879), Claisen และ Claisen-Schmidt (1887 และ 1881) condensations, ปฏิกิริยา Claisen (1890) ซึ่งเป็นการสังเคราะห์ cinnamate จากแอโรแมติกแอลดีไฮด์กับเอสเทอร์, การจัดตัวใหม่ของ allyl phenyl ether หรือ Claisen rearrangement (1912), และออกแบบ Claisen flask เป็นต้น

### 7.6.1 การเรียกไซคลิกอีเทอร์ทั่วไป (หัวข้อ 11.2)

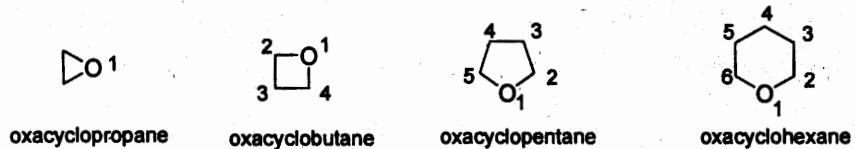
มีหลายวิธี พวกที่มีโครงสร้างง่าย ๆ บางชนิดมีชื่อเฉพาะซึ่งนิยมมากกว่าชื่อตามระบบ

#### 7.6.1.1 ชื่อสามัญ ได้แก่



#### 7.6.1.2 เรียกเป็นอนุพันธ์ของไซโคลแอลเคน

เขียนคำนำหน้า *oxa-* ไว้ข้างหน้าชื่อไซโคลแอลเคน แสดงการแทนด้วยออกซิเจนที่หมู่  $\text{CH}_2$  ของวงไฮโดรคาร์บอน



#### 7.6.1.3 เรียกตามระบบวงเฮเทอโรไซคลิก

เขียนคำนำหน้า *ox-* บอกรวมเฮเทอโรอะตอม และลงท้ายด้วยคำที่บอกขนาดวง หรือจำนวนอะตอมทั้งหมดที่มีในวง

ตารางที่ 7.3 ขนาดวง และคำลงท้าย (suffix) ที่บอกขนาดวง

ขนาดวง	3	4	5	6	7	8
คำลงท้ายสำหรับวงแบบอิมิตัว	-irane	-etane	-olane	-ane	-epane	-ocane

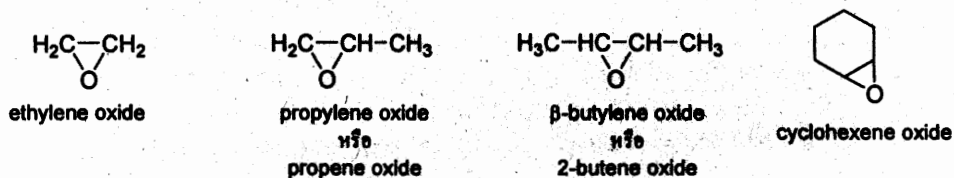
#### ตัวอย่าง



### 7.6.2 การเรียกอีพอกไซด์

#### 7.6.2.1 เรียกเป็นออกไซด์ของแอลคีน

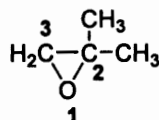
ชื่อสามัญ เรียกเป็น alkene oxide หรือ alkylene oxide เช่น



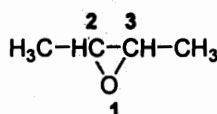
### 7.6.2.2 เรียกเป็นอนุพันธ์ของวงแหวน

อีพอกไซด์ที่โครงสร้างไม่ซับซ้อนเรียกเป็นอนุพันธ์ของวง *oxirane* หรือ วง *oxacyclopropane* มีโครงสร้างหลักเป็นวงแหวน

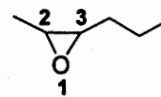
- O ตำแหน่งที่ 1
- นับวนไปทางด้านที่มีหมู่แทนที่ ให้หมู่แทนที่มีเลขตำแหน่งน้อยๆ
- เขียนชื่อหมู่แทนที่ตามลำดับอักษร และลงท้ายด้วยชื่อวง



2,2-dimethyloxirane  
หรือ  
2,2-dimethyloxacyclopropane



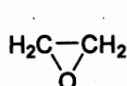
2,3-dimethyloxirane  
หรือ  
2,3-dimethyloxacyclopropane



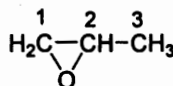
2-methyl-3-propyloxirane  
หรือ  
2-methyl-3-propyloxacyclopropane

### 7.6.2.3 เรียกเป็นอนุพันธ์อีพอกไซด์ ของแอลเคน

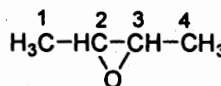
- เรียกเป็น *epoxyalkane*
- โซ่หลักเป็นไฮโดรคาร์บอน
- หมู่ *epoxy* เกาะที่โซ่หลักและมีเลขตำแหน่ง 2 ตัว ให้เริ่มนับจากปลายที่ใกล้หมู่ *epoxy*



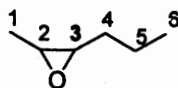
epoxyethane



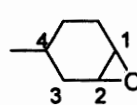
1,2-epoxypropane



2,3-epoxybutane



2,3-epoxyhexane

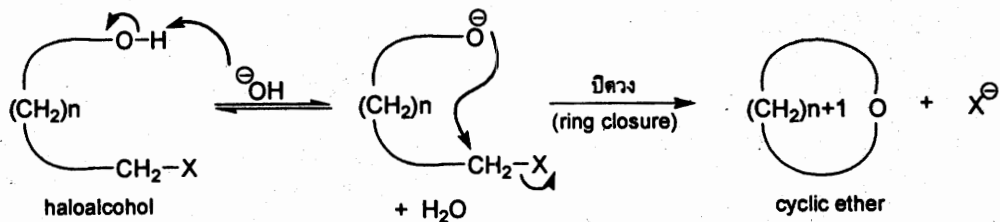


1,2-epoxy-4-methylcyclohexane

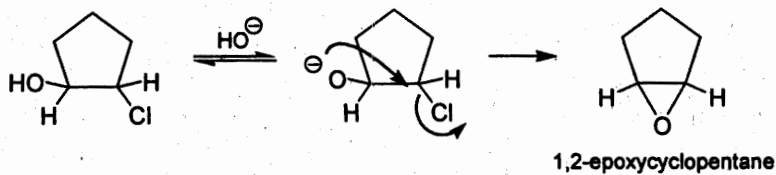
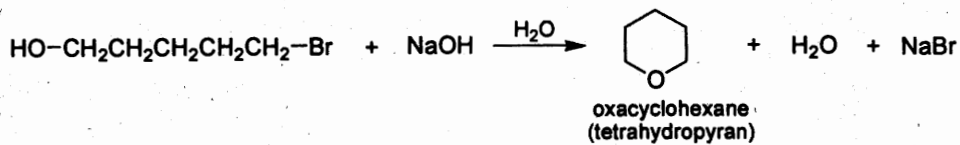
## 7.7 การเตรียมไซคลิกอีเทอร์และอีพอกไซด์

### 7.7.1 โดยปฏิกิริยาวิลเลียมสันภายในโมเลกุล

ใช้แฮโลแอลกอฮอล์ (haloalcohol) ทำปฏิกิริยากับ NaOH เปลี่ยนหมู่ -OH เป็นนิวคลีโอไฟล์แอลคอกไซด์ ซึ่งเข้าแทนแฮโลเจนภายในโมเลกุลแบบ  $S_N2$  ปฏิกิริยาเกิดได้เร็ว ใช้เตรียมไซคลิกอีเทอร์ได้แม้กระทั่งวงขนาดเล็กๆ เช่น oxirane

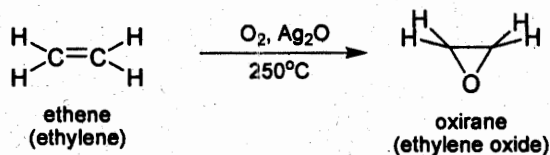


### ตัวอย่างปฏิกิริยา



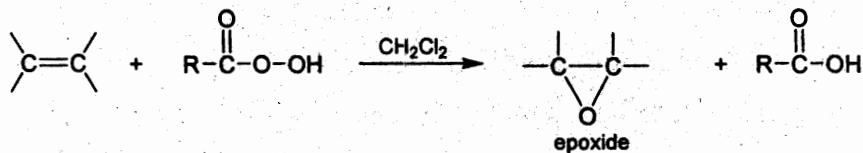
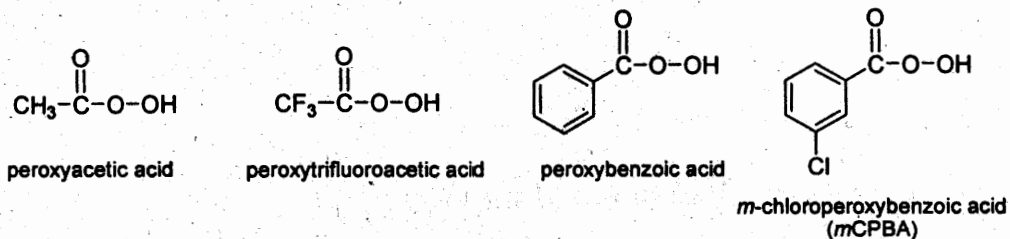
### 7.7.2 เตรียมเอทิลีนออกไซด์ในอุตสาหกรรม

โดยการออกซิไดส์เอทิลีน ด้วยออกซิเจนและตัวเร่ง

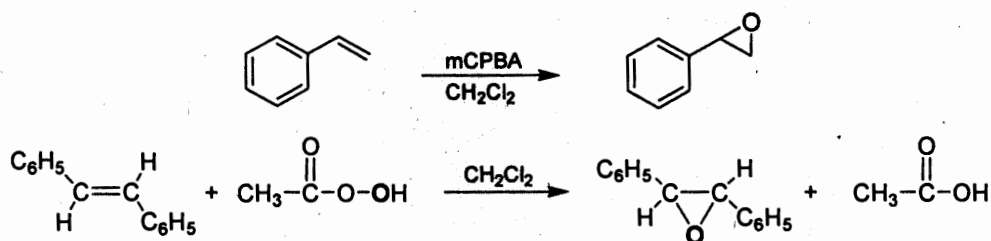


### 7.7.3 เตรียมอีพอกไซด์จากแอลคีนและกรดเพอร์ออกซี (หัวข้อ 3.7.9.2)

เป็นการออกซิไดส์พันธะคู่ของแอลคีนด้วยกรดเพอร์ออกซี เช่น *m*CPBA, peroxybenzoic acid และ peroxyacetic acid ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{OH}$ ), ให้อีพอกไซด์ (epoxides หรือ oxiranes)

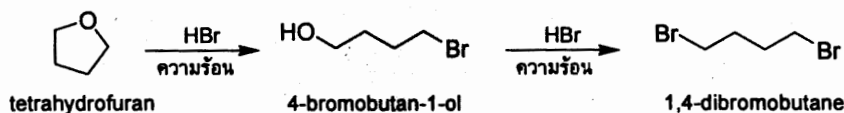


### ตัวอย่างปฏิกิริยา



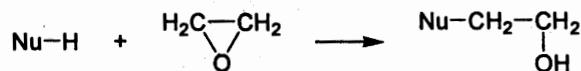
## 7.8 ปฏิกิริยาของไซคลิกอีเทอร์

โดยทั่วไปไซคลิกอีเทอร์ไม่ไวต่อปฏิกิริยา มีสมบัติคล้ายอีเทอร์ไซเปดและใช้เป็นตัวทำละลาย ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจึงเป็นการแตกหักพันธะ C-O ด้วย HBr และ HI เช่นกัน



## 7.9 ปฏิกิริยาของอีพอกไซด์

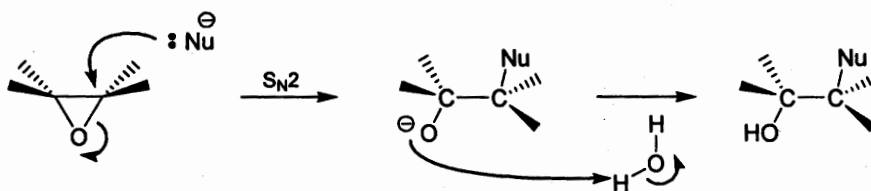
อีพอกไซด์ เป็นไซคลิกอีเทอร์ที่มีวงเล็ก ขนาด 3 อะตอม ความเครียดเชิงมุมสูง และไวต่อปฏิกิริยามากกว่าอีเทอร์ทั่วไป ปฏิกิริยาของอีพอกไซด์ทุกชนิดเป็นปฏิกิริยาที่คาร์บอนของวงกับนิวคลีโอไฟล์ ทำให้พันธะ C-O แตกหักและวงเปิด



บริเวณที่เกิดปฏิกิริยาขึ้นกับการแทนที่ในวง และ pH ของปฏิกิริยา ถ้าคาร์บอนทั้งสองของวงอีพอกไซด์มีการแทนที่ไม่เท่ากัน ปฏิกิริยากับนิวคลีโอไฟล์ที่แรงจะเกิดที่คาร์บอนที่มีการแทนที่น้อย แต่ถ้าปฏิกิริยามีกรดเป็นตัวเร่งนิวคลีโอไฟล์จะเข้าทำปฏิกิริยาที่คาร์บอนด้านที่มีการแทนที่มาก

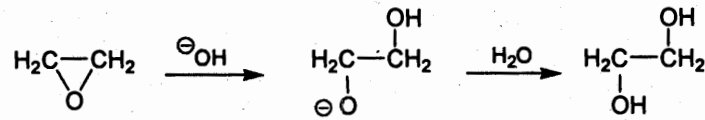
### 7.9.1 การเปิดวงด้วยนิวคลีโอไฟล์ที่แรง

นิวคลีโอไฟล์ที่แรง เช่น  $\text{HO}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{ArO}^-$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{N}\equiv\text{C}^-$  และ  $\text{HC}\equiv\text{C}^-$  สามารถเปิดวงอีพอกไซด์โดยปฏิกิริยาแบบ  $\text{S}_{\text{N}}2$  ผ่านกลไกปฏิกิริยาสองขั้น ดังนี้

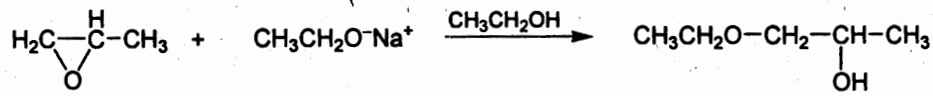


สำหรับอีพอกไซด์ชนิดไม่สมมาตร นิวคลีโอไฟล์จะเข้าทำปฏิกิริยาตรงคาร์บอนที่มีการแทนที่น้อยกว่า

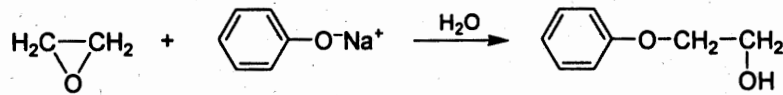
### 7.9.1.1 ปฏิกิริยากับสารละลายเบสในน้ำ



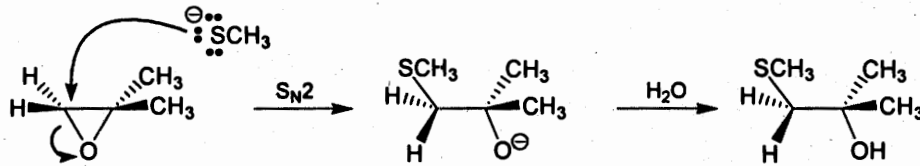
### 7.9.1.2 ปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์, ฟีนอกไซด์ และซัลไฟด์ไอออน



2-methyloxirane



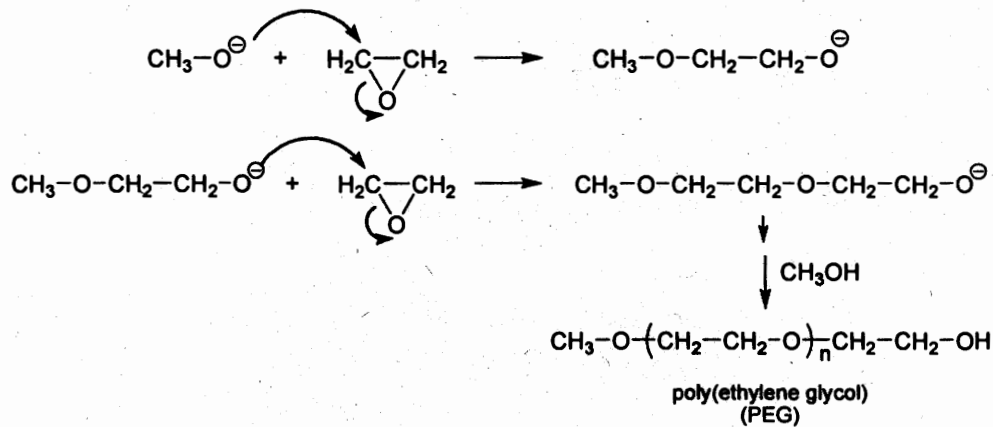
2-phenoxyethanol



2,2-dimethyloxirane

### 7.9.1.3 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเอเทอร์จากอีพอกไซด์

พอลิเอเทอร์ละลายน้ำได้มากเนื่องจากเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ ปฏิกิริยานี้เป็นการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออน (anionic polymerization) ระหว่างเอทิลีนออกไซด์ กับ  $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$  ในเมทานอล



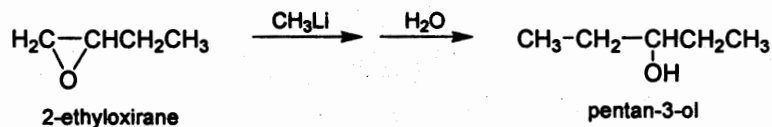
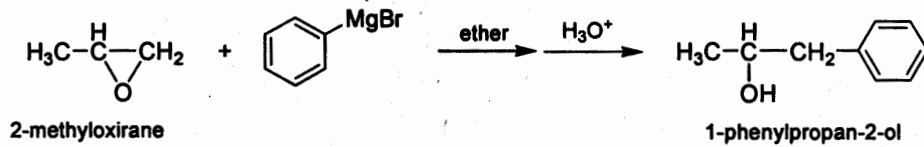


### 7.9.2 ปฏิกิริยาการเปิดวงด้วยนิวคลีโอไฟล์อื่น

เบสแก่อื่นๆ เปิดวงอีพอกไซด์โดยทำปฏิกิริยาตรงคาร์บอนที่มีหมู่แทนที่น้อยกว่าเช่นกัน

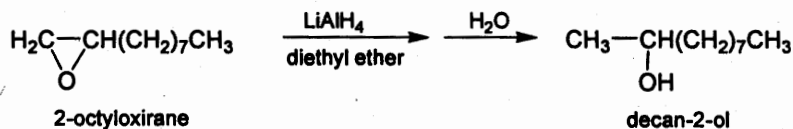
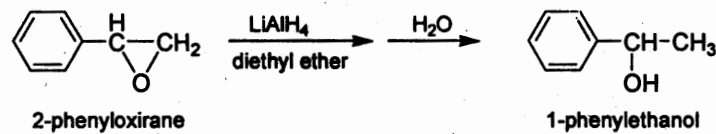
#### 7.9.2.1 ปฏิกิริยากับกรีนาร์รีเอเจนต์และออร์แกนอลิเทียม (หัวข้อ 6.5.5.2)

คาร์บอนของสารประกอบโลหะอินทรีย์เป็นนิวคลีโอไฟล์ เข้าทำปฏิกิริยาตรงคาร์บอนของวงที่มีการแทนที่น้อยกว่า ได้แอลกอฮอล์ ถ้าใช้เอทิลีนออกไซด์จะได้แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ



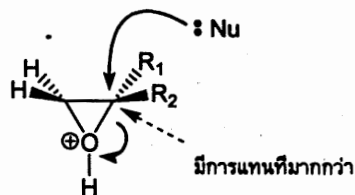
#### 7.9.2.2 ปฏิกิริยากับลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์

ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ (LiAlH<sub>4</sub>) ไม่ทำปฏิกิริยากับอีเทอร์ทั่วไป แต่เปิดวงอีพอกไซด์ได้โดยปฏิกิริยารีดักชัน มีไฮไดรด์ไอออน (H<sup>-</sup>) เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาที่คาร์บอนด้านที่มีการแทนที่น้อยกว่า ได้แอลกอฮอล์



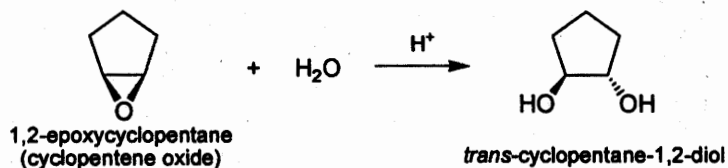
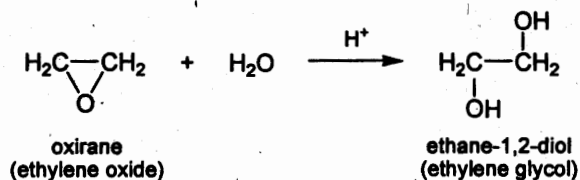
### 7.9.3 ปฏิกิริยาการเปิดวงที่มีการเป็นตัวเร่ง

ปฏิกิริยาเกิดผ่าน oxonium ion ซึ่งเป็น leaving group ที่ดี นิวคลีโอไฟล์ที่อ่อนจึงทำปฏิกิริยาที่คาร์บอนของอีพอกไซด์ทางด้านตรงข้าม ทำให้วงเปิดโดยไม่ต้องใช้ความร้อน ถ้าวงอีพอกไซด์ไม่สมมาตร นิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาที่คาร์บอนด้านที่มีการแทนที่มากกว่า

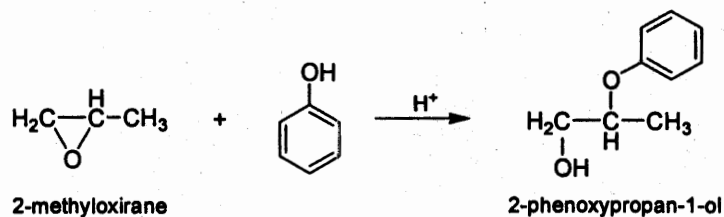
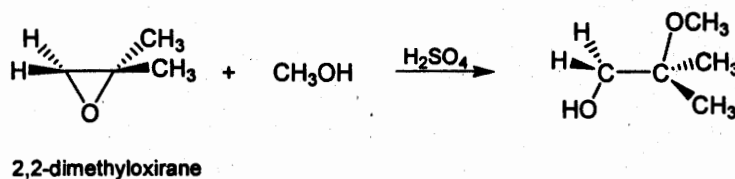


### 7.9.3.1 การเปิดวงด้วยน้ำ โดยมีกรดเป็นตัวเร่ง

อีพอกไซด์ทำปฏิกิริยากับน้ำ โดยมีกรดเป็นตัวเร่ง ได้ไกลคอล

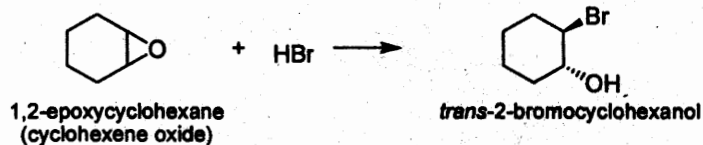
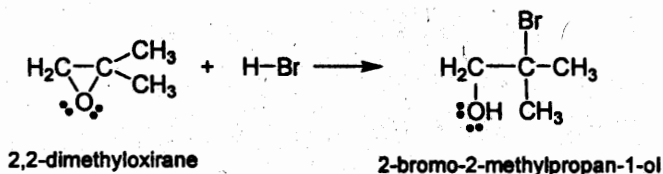


### 7.9.3.2 การเปิดวงด้วยแอลกอฮอล์หรือฟีนอล โดยมีกรดเป็นตัวเร่ง



### 7.9.4 ปฏิกิริยาการเปิดวงด้วยกรดไฮโดรแฮลิก

HCl, HBr และ HI เปิดวงอีพอกไซด์ได้ในวิธีการเดียวกัน ได้ผลเป็นแฮโลแอลกอฮอล์ (haloalcohol) ซึ่งมีหมู่ -OH และ แฮโลเจนอยู่ที่คาร์บอนสองอะตอมซึ่งติดกัน



## 7.10 สารประกอบอีเทอร์ที่น่าสนใจ

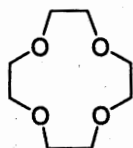
### 7.10.1 อีเทอร์มงกุฏ (Crown ethers)

อีเทอร์มงกุฏ เป็นสารประกอบพอลิอีเทอร์ชนิดวงขนาดใหญ่ (macrocyclic polyether) พบโดย Charles J. Pedersen<sup>3</sup> มีหน่วยย่อย  $-OCH_2CH_2-$  ในวงซึ่งมาจากเอทิลีนไกลคอล ( $HOCH_2CH_2OH$ ) มีออกซิเจนอย่างน้อย 4 อะตอมในวงที่มีขนาด 12 อะตอมขึ้นไป

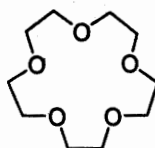
#### การเรียกชื่อ

เรียกตามลักษณะวงซึ่งคล้ายมงกุฏ มีชื่อหลักคือ crown นำหน้าด้วยตัวเลขที่บอกขนาดวง และลงท้ายด้วยจำนวนออกซิเจนในวง

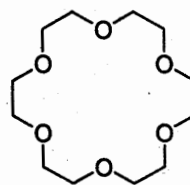
[อะตอมทั้งหมดในวง]-crown-[อะตอมออกซิเจน]



12-crown-4

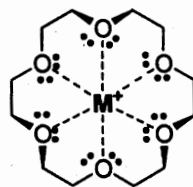
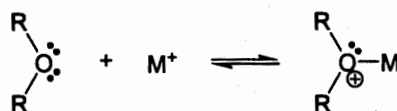


15-crown-5



18-crown-6

คู่อิเล็กตรอนของออกซิเจนทำให้อีเทอร์มีสมบัติเป็นเบสลิวอิส จึงเกิดแรงดึงดูดอย่างอ่อนกับไอออนของโลหะ ซึ่งในพอลิอีเทอร์บางชนิดจะเกิดไปพร้อมๆกันจึงแข็งแรงมาก



<sup>3</sup> **Charles J. Pedersen** (คศ. 1904-1989): นักเคมีสัญชาติอเมริกัน ได้เข้าทำงานที่บริษัท DuPont ตั้งแต่ปี 1927 จนเกษียณอายุ มีผลงานมากมายทั้งงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์และสิทธิบัตร ผลงานชิ้นหนึ่งที่จัดกันว่าดีเยี่ยมซึ่งนักวิจัยท่านอื่นนำไปขยายงานต่อ คือ "Macrocyclic Polyethers for Complexing Metals" [*J. Am. Chem. Soc.* 89, 7017 (1967)] ซึ่งเป็นการอธิบายการสังเคราะห์ macrocyclic polyether หรือ Crown ethers ซึ่งทำให้ Pedersen เป็นนักวิทยาศาสตร์คนแรกจากบริษัท Dupont ที่ได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมีในปี 1987 โดยได้รับร่วมกับ Donald J. Cram จาก UCLA และ Jean-Marie Lehn จากมหาวิทยาลัย Louis Pasteur, Strasbourg ประเทศฝรั่งเศส

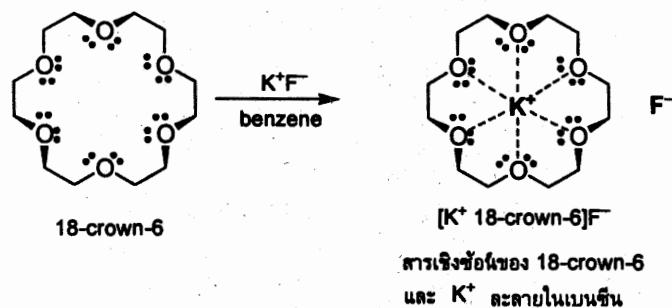
วงอีเทอร์มงกุฎมีออกซิเจนอยู่ในระยะห่างเท่ากันทำให้เกิดโครงรูปที่มีช่องตรงกลาง ซึ่งมีความหนาแน่นอิเล็กตรอนสูง สามารถจับแคตไอออนด้วยพันธะโคออร์ดิเนตโดยการให้อิเล็กตรอนจากออกซิเจน ขนาดช่องขึ้นกับขนาดวง อีเทอร์มงกุฎจึงมีสมรรถนะการเลือกเกิดสภาวะเชิงซ้อนตามขนาดของช่อง และขนาดไอออน

ตารางที่ 7.4 อีเทอร์มงกุฎและแคตไอออนที่เหมาะสม

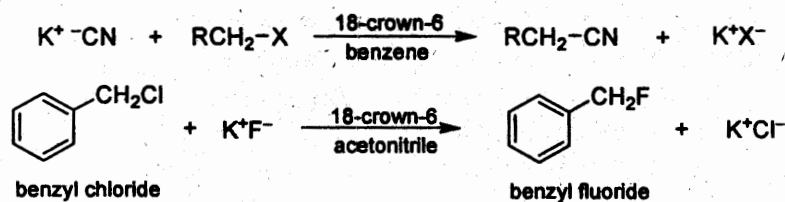
Crown Ether	ขนาดช่อง	แคตไอออนที่รวมตัวดีที่สุด	รัศมีไอออน
12-crown-4	1.2 - 1.4 Å	Li <sup>+</sup>	1.39 Å
15-crown-5	1.7 - 2.2 Å	Na <sup>+</sup>	1.94 Å
18-crown-6	2.6 - 3.2 Å	K <sup>+</sup>	2.66 Å

อีเทอร์มงกุฎใช้เป็นตัวทำละลายร่วมในปฏิกิริยาอินทรีย์ เนื่องจากในช่องมีขั้วมาก ขณะที่ภายนอกไม่ชอบน้ำ คล้ายไฮโดรคาร์บอน หรือเจนต์บางชนิดที่ละลายน้ำ เช่น KF, KCN, KMnO<sub>4</sub> และ CH<sub>3</sub>COOK จึงละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ด้วย

ตัวอย่าง เช่น K<sup>+</sup>F<sup>-</sup> ไม่ละลายในเบนซีน แต่ K<sup>+</sup> เกิดสารเชิงซ้อนกับ 18-crown-6 ซึ่งละลายในเบนซีนได้ โดยแคตไอออน K<sup>+</sup> ถูกจับอยู่ในช่อง และ F<sup>-</sup> อยู่ในเบนซีนเพื่อรักษาประจุให้เป็นกลาง การเกิดสารเชิงซ้อนทำให้ K<sup>+</sup>F<sup>-</sup> ละลายในเบนซีน แต่แอนไอออนเป็น "naked anion" ไม่ถูกล้อมรอบด้วยเบนซีน จึงไวต่อปฏิกิริยามาก



ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ และการออกซิไดส์ (ด้วย KMnO<sub>4</sub>) จึงเกิดในตัวทำละลายอินทรีย์ได้

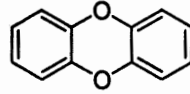


### 7.10.2 Dioxins

ไดออกซิน (1,4-dioxin) หรือ พาราไดออกซิน เป็นชื่อสามัญของ dibenzo-1,4-dioxane โครงสร้างประกอบด้วยวงเบนซีนสองวงเชื่อมผ่านออกซิเจนสองอะตอมของ 1,4-dioxane จึงจัดเป็นแอโรแมติกไดอีเทอร์ (aromatic diether)



1,4-dioxane

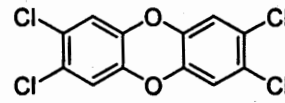
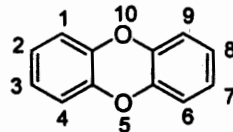


dibenzo-1,4-dioxane  
1,4-dioxin หรือ para-dioxin

สำหรับ 1,4-dioxane เป็นไซคลิกอีเทอร์ ขนาด 6 อะตอม มีออกซิเจน 2 อะตอมในวง ส่วนใหญ่ไดออกซินมี O อยู่ตำแหน่ง 1,4 จึงเรียก para- หรือ 1,4-dioxane ใช้เป็นตัวทำละลาย เอไพเรติกมีใช้ในปฏิกิริยาอินทรีย์

1,4-dioxin เป็นส่วนโครงสร้างในสารประกอบหลายชนิดโดยเฉพาะกลุ่ม polychlorinated dibenzodioxins เช่น 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD) ซึ่งมีพิษสูงมาก ไดออกซินจึงเป็นชื่อทั่วไปที่ใช้เรียกกลุ่มสารที่มีโครงสร้างเคมีของ polychlorinated dibenzo *para*-dioxins หรือ PCDDs

อะตอมคลอรีนในโครงสร้างของ PCDDs จะอยู่ที่ตำแหน่งต่างๆในโครงสร้าง 8 แห่งคือ 1-4 และ 6-9 พิษของ PCDDs ขึ้นกับจำนวนและตำแหน่งของคลอรีน โดยเฉพาะโครงสร้างที่มีคลอรีนที่ตำแหน่ง 2, 3, 7 และ 8 พิษจะสูงมาก

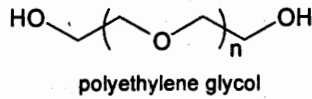


2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxine  
(TCDD)

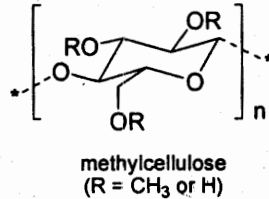
ไดออกซิน กระจายอยู่ทั่วไปในสิ่งแวดล้อม สลายตัวยาก จึงตกค้างในสิ่งแวดล้อมนาน และสามารถผ่านห่วงโซ่อาหารมายังคนได้

### 7.10.3 พอลิอีเทอร์ (Polyethers)

PEG (polyethyleneglycol) เป็นพอลิอีเทอร์ซึ่งเตรียมจากเอทิลีนออกไซด์ มีฤทธิ์เป็นยา ระบายอย่างอ่อน ใช้เป็นส่วนประกอบในครีมบำรุงผิว สารหล่อลื่น



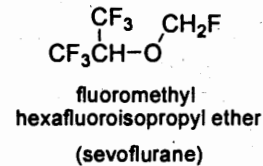
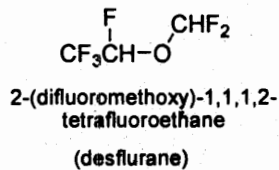
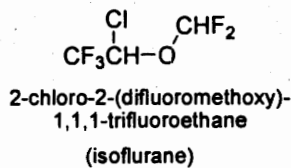
เมทิลเซลลูโลส เป็นเมทิลอีเทอร์ของเซลลูโลสซึ่งเป็นพอลิเมอร์ของกลูโคส ได้จากการเปลี่ยนหมู่ -OH ของเซลลูโลส เป็น -OCH<sub>3</sub> เมทิลเซลลูโลสมีหลายชนิดขึ้นกับระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซีในกลูโคส (Degree of Substitution; DS) ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยจำนวนหมู่ไฮดรอกซีที่ถูกแทนที่ต่อหน่วยกลูโคส ค่า DS มากที่สุดคือ 3 โดยทั่วไปอยู่ในช่วง 1.3-2.6



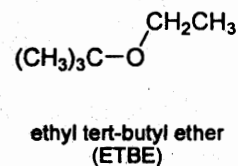
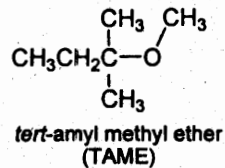
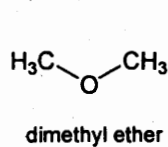
ประโยชน์ของเมทิลเซลลูโลสมีหลากหลาย ใช้เป็นตัวเพิ่มเนื้อสารในขนมพุดดิ้ง ยาสีฟัน ผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง ใช้ในทางการแพทย์และวิทยาศาสตร์ ใช้เป็นสารหล่อลื่น น้ำตาเทียมและน้ำลายเทียม ใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร ก่อสร้าง กระดาษและสิ่งทอ เป็นต้น

#### 7.10.4 สารอีเทอร์อื่น ๆ

ไดเอทิลอีเทอร์ (diethyl ether) เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ แต่ไวไฟ มีฤทธิ์เป็นยาสลบ สารประกอบแฮโลอีเทอร์ ซึ่งเป็นยาสลบประเภทสูดดม เป็นสารไม่ติดไฟ เช่น desflurane, isoflurane และ sevoflurane

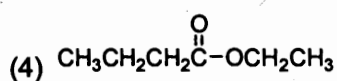
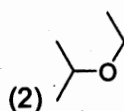
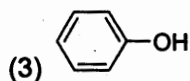
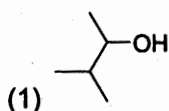


ไดเมทิลอีเทอร์ (dimethyl ether) เป็นสารขับเคลื่อนในกระป๋องสเปรย์ อีเทอร์บางชนิดเป็นสารเติมในน้ำมันเบนซินเพื่อเพิ่มอัตราการเผาไหม้ เช่น TAME และ ETBE

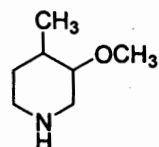


## แบบฝึกหัด บทที่ 7

1. สารประกอบใดคืออีเทอร์

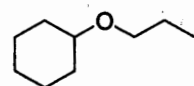


2. ออกซิเจนในอีเทอร์บิทัลชนิดใด



(1)  $sp$                       (2)  $sp^2$                       (3)  $sp^3$                       (4)  $p$

3. สารนี้มีชื่อตามข้อใด



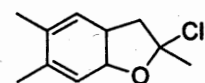
(1) hexyl propyl ether                      (2) propoxycyclohexane  
(3) 1-ethoxycyclohexane                      (4) cyclohexyl ethyl ether

4. หมู่ฟังก์ชันของสารต่อไปนี้ คือ



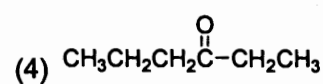
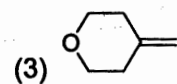
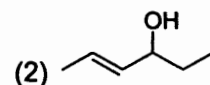
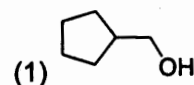
(1) alcohol                      (2) ester  
(3) aldehyde                      (4) ether

5. สารประกอบต่อไปนี้ มี H ที่อะตอม



(1) 14                      (2) 15                      (3) 16                      (4) 17

6. ข้อใดไม่ใช่ไอโซเมอร์ชนิดโครงสร้างของ cyclohexanol



7. สารใดต่อไปนี่ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำ แต่ไม่เกิดโมเลกุลชนิดเดียวกันเอง

- (1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
- (2)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
- (3)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$
- (4)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3$

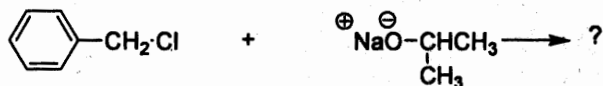
8. อีเทอร์มักใช้เป็นตัวทำละลายเนื่องจากเหตุใด

- (1) เป็นนิวคลีโอไฟล์ที่ดี
- (2) ละลายสารประกอบไอออนิกได้
- (3) โมเลกุลแตกหักได้เมื่อทำปฏิกิริยากับ conc. HX
- (4) ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี

9. การเตรียมอีเทอร์โดยปฏิกิริยาของวิลเลียมสัน เตรียมโดยใช้ \_\_\_\_\_ โดยเปลี่ยนให้เป็น \_\_\_\_\_ ซึ่งจะทำปฏิกิริยาต่อกับ \_\_\_\_\_

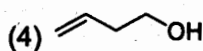
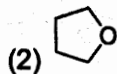
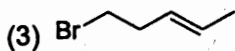
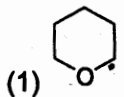
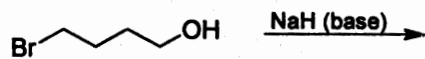
- (1) แอลดีไฮด์ แอลกอฮอล์ แอลคิแอลด์
- (2) แอลกอฮอล์ กรด เอสเทอร์
- (3) แอลกอฮอล์ แอลคอกไซด์ แอลคิแอลด์
- (4) แอลคิแอลด์ แอลคอกไซด์ แอลกอฮอล์แอลกอฮอล์

10. ปฏิกิริยาต่อไปนี้ได้สารใด



- (1) benzyl alcohol และ 2-chloropropane
- (2) benzyl isopropyl ether
- (3) toluene และ propane
- (4) benzyl isopropyl ketone

11. ผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยานี้คือสารใด



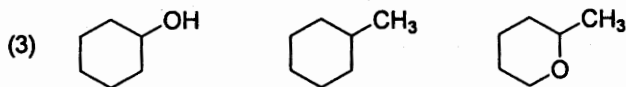
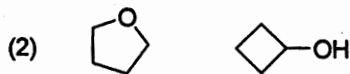


12. เมื่อ ethyl isopropyl ether เกิดปฏิกิริยาแตกหักโดย HI เข้มข้น ได้ผลิตภัณฑ์อะไรบ้าง

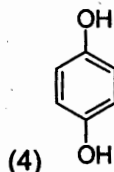
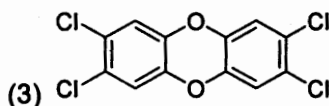
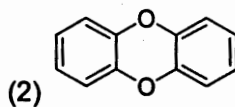
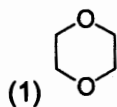
- (1) *tert*-butanol และ ethanol
- (2) 2-iodo-2-methylpropane และ ethanol
- (3) iodoethane และ isopropyl alcohol
- (4) iodoethane และ 2-methylpropane

13. ในสารแต่ละข้อต่อไปนี้ สารมีจุดเดือดต่ำที่สุด

- (1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$        $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



14. ข้อใดคือ 1,4-dioxane



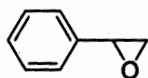
15. 2,3-dimethyloxacyclopropane อาจเรียกได้อีกแบบหนึ่ง คือ



2,3-dimethyloxacyclopropane

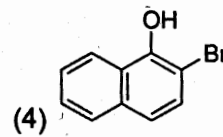
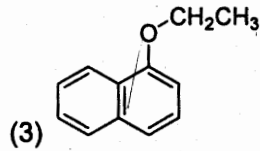
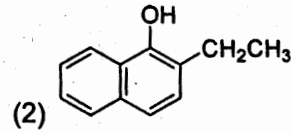
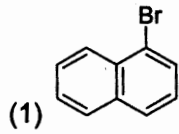
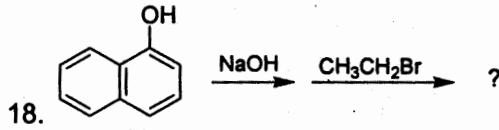
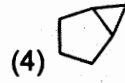
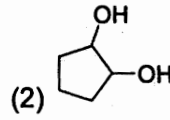
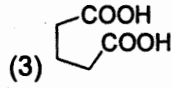
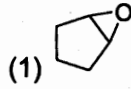
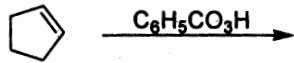
- (1) 2,3-epoxybutane
- (2) 2,2-dimethyloxirane
- (3) 2,3-dimethylcyclopropanone
- (4) 1,2-dimethylcyclopropane-1,2-diol

16. สารต่อไปนี้ คือ

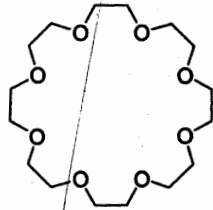


- (1) styrene oxide
- (2) 2-phenyloxirane
- (3) 1-phenyl-1,2-epoxyethane
- (4) ทั้ง 1, 2 และ 3

17. ผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยานี้คือข้อใด



19. ตัวเลือกใดตรงกับอีเทอร์มงกุฏ (crown ether) ต่อไปนี้



(1) 8-crown-16

(2) 8-crown-24

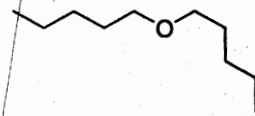
(3) 16-crown-8

(4) 24-crown-8

ข้อต่อไปนี้อย่างถูกต้องเลือก (1) ถ้าผิดเลือก (2)

20. Cyclohexane ความเครียดในวงมากกว่า epoxide

21. สารนี้เป็น symmetrical ether



22. ทุกอะตอมในสารต่อไปนี้อยู่ในออร์บิทัลแบบ  $sp^3$

