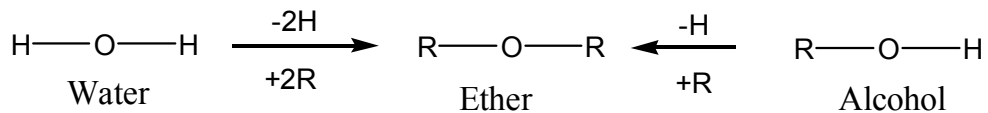


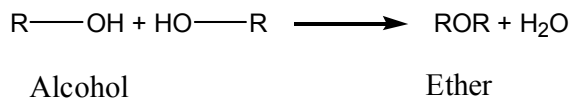
บทที่ 10

อีเทอร์ อีพอกไซด์ (Ethers or Alkoxyalkanes)

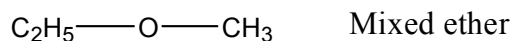
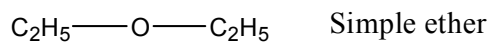
อีเทอร์ (Ethers หรือ Alkoxyalkanes) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีสูตรทั่วไปเป็น $C_nH_{2n+2}O$ ซึ่งเหมือนกับโมโนไฮดรอลิกแอลกอฮอล์ (Monohydric alcohol) และมีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น $R-O-R'$ เมื่อ R และ R' เป็นหมู่แทนที่แอลคิลหรือหมู่เอริล (วงเบนซีน) อีเทอร์มีความเกี่ยวข้องกับโมเลกุลของน้ำเช่นเดียวกับแอลกอฮอล์ หรือเรียกว่าเป็นอนุพันธ์ไดแอลคิลของน้ำ (Dialkyl derivative of water) หรือเป็นอนุพันธ์โมโนแอลคิลของแอลกอฮอล์ (Monoalkyl derivative of alcohol) ซึ่งแอลกอฮอล์เกิดจากหมู่แอลคิลไปแทนที่อะตอมไฮโดรเจนของน้ำหนึ่งอะตอม แต่อีเทอร์มีหมู่แอลคิลไปแทนที่อะตอมไฮโดรเจนของน้ำทั้งสองอะตอม



อีเทอร์ถือเป็นแอนไฮไดรด์ของแอลกอฮอล์ เพราะสามารถเตรียมได้จากการขจัดน้ำออกจากแอลกอฮอล์ 2 โมเลกุลที่มารวมตัวกันดังสมการ



หมู่แอลคิลทั้งสองนี้อาจเหมือนกันหรือต่างกันได้ แต่ถ้าเหมือนกันเรียกว่า อีเทอร์อย่างง่าย (Simple ethers) หรืออีเทอร์สมมาตร (Symmetrical ethers) ถ้าแตกต่างกันเรียกว่า อีเทอร์ผสม (Mixed ethers) หรืออีเทอร์ไม่สมมาตร (Unsymmetrical ethers) เช่น

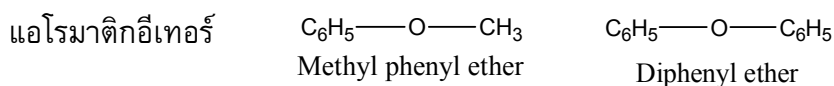
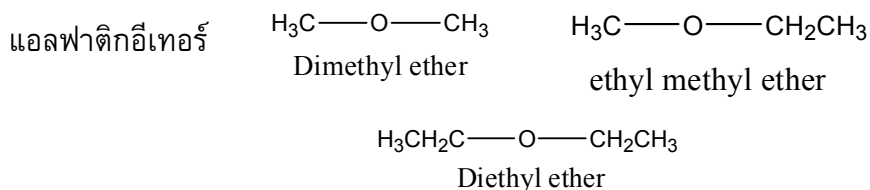


อีเทอร์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มคือ แอลิฟาติก และแอโรมาติกอีเทอร์ โดยในส่วนของแอลิฟาติกอีเทอร์นั้นหมู่ R และ R' เป็นหมู่แอลคิล ในขณะที่แอโรมาติกอีเทอร์ จะมีหมู่ R หรือ R' หนึ่งหมู่หรือทั้งสองหมู่เป็นหมู่เอริล อีเทอร์ที่มีหมู่หนึ่งเป็นแอลคิลและอีกหมู่หนึ่งเป็นเอริลเรียกว่า แอริลแอลคิลอีเทอร์หรือฟีนอลิกอีเทอร์ (Aryl alkyl ether หรือ Phenolic ether) แต่ทั้งสองหมู่เป็นเอริล เรียกว่า ไดเอริลอีเทอร์ (Diaryl ether)

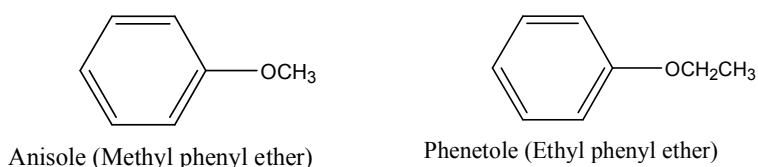
10.1 การเรียกชื่ออีเทอร์

การเรียกชื่ออีเทอร์อาจเรียกแบบชื่อสามัญและชื่อ IUPAC ใช้เรียกอีเทอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อน สำหรับการเรียกชื่อแต่ละวิธีมีดังต่อไปนี้

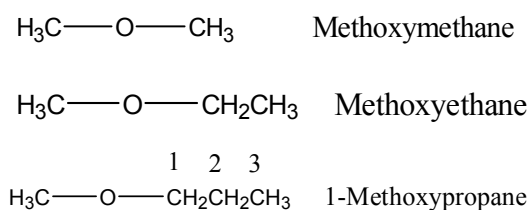
1. ชื่อสามัญ (Common system) การเรียกชื่อสามัญของอีเทอร์ให้เรียกหมู่แอลคิล 2 หมู่ที่เกาะกับอะตอมออกซิเจน ถ้าหมู่ที่ต่ออยู่กับอะตอมของออกซิเจนเป็นแอลคิลหรือหมู่แอริลทั้งสองหมู่ให้เรียกชื่อเรียงตามลำดับอักษร แล้วลงท้ายด้วยอีเทอร์ ถ้าเป็นอีเทอร์อย่างง่ายให้ใช้คำว่า di- นำหน้าหมู่แอลคิล ดังตัวอย่าง

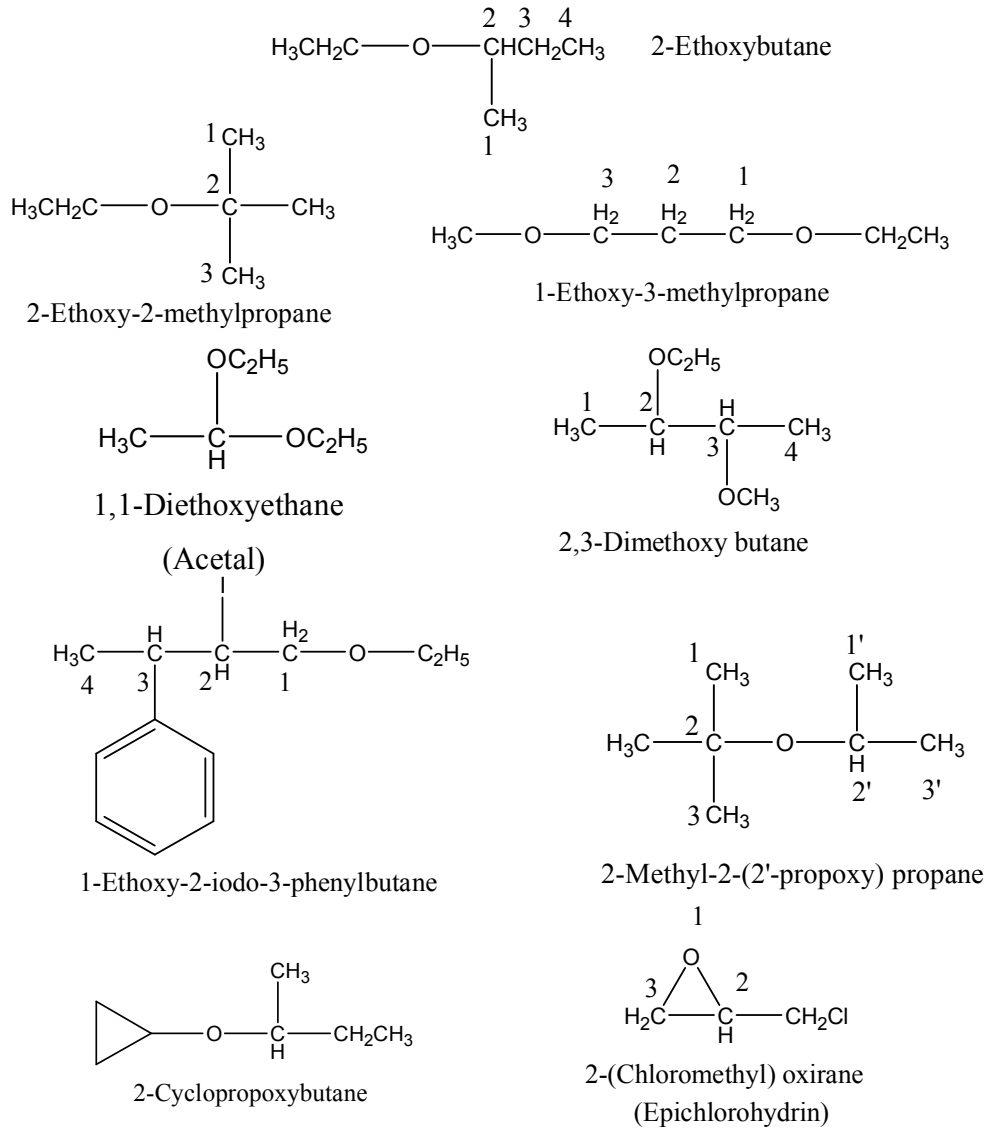


แอโรมาติกอีเทอร์บางชนิดจะมีชื่อเฉพาะ ดังตัวอย่าง



2. ระบบ IUPAC (IUPAC system) ชื่อ IUPAC ของอีเทอร์จะเรียกเป็นแอลคอกซีแอลเคน (Alkoxyalkanes) กำหนดให้หมู่แอลคิลที่มีขนาดใหญ่กว่าเป็นชื่อหลัก (Larger alkyl group forms the part of parent chain) เรียกหลังสุดตามชื่อของแอลเคน ส่วนหมู่แอลคิลขนาดเล็กให้เรียกก่อนในรูปของหมู่แอลคอกซี (Alkoxy radical) ดังตัวอย่าง

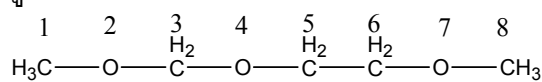




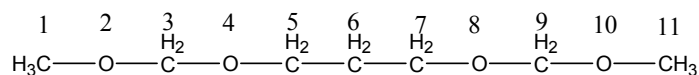
10.2 การเรียกชื่อไซคลิกอีเทอร์หรือ Long chain polyethers

การเรียกชื่ออีเทอร์โซ่ยาวและไซคลิกอีเทอร์มีหลักการดังนี้

10.2.1 อีเทอร์โซ่ยาว (Long chain polyethers) เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้เป็นอนุพันธ์ออกซิเจนของแอลเคน (Oxa derivative of alkanes) การเรียกชื่อจะนับทั้งจำนวนอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนที่อยู่ในโซ่หลัก เช่น

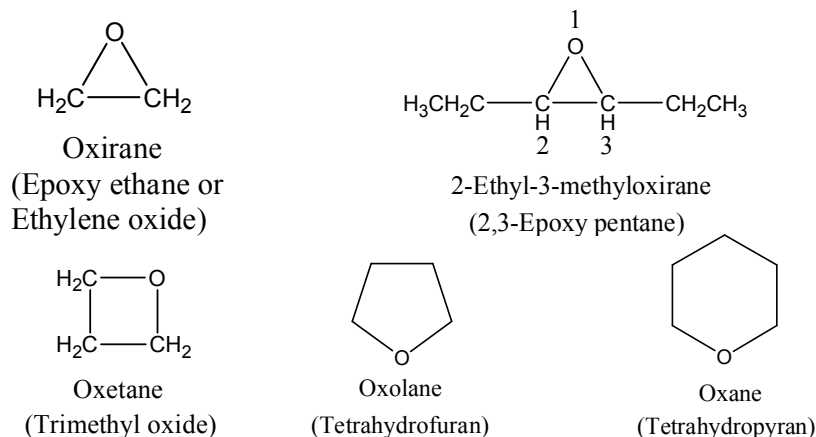


2,4,7-Trioxaoctane

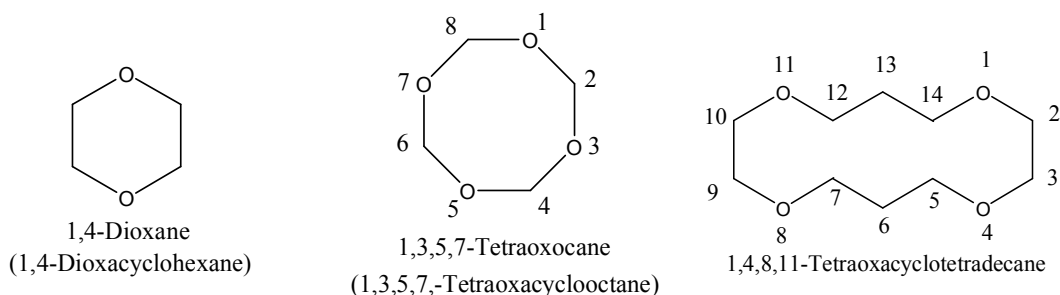


-218-
2,4,8,10-Tetraoxaundecane

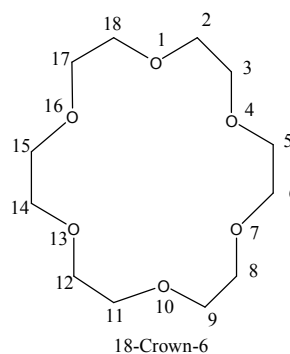
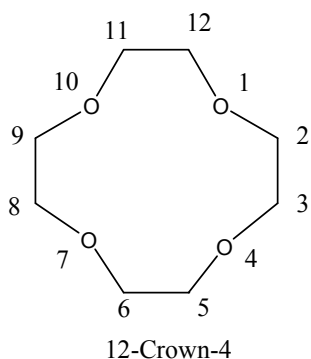
10.2.2 ไซคลิกอีเทอร์ (Cyclic ethers) สำหรับการเรียกชื่อ IUPAC ของไซคลิกอีเทอร์ เมื่อมีคาร์บอน 3 และ 4 อะตอม เรียกว่า Oxiranes และ Oxetanes ตามลำดับ แต่ถ้ามีออกซิเจนอยู่ภายในวงแหวนด้วยถือว่าเป็นเฮเทอโรไซคลิก (Heterocyclic compounds) การนับให้เริ่มจากตำแหน่งอะตอมของออกซิเจน (Seager, Spencer L. and Slabaugh, Michael R., 2000 : 432) เช่น



ส่วนโมเลกุลที่มีหมู่อีเทอร์หลายๆ หมู่ในวงแหวนเดียวกัน ให้นับจำนวนอะตอมของทั้งออกซิเจนและคาร์บอน แล้วเรียกชื่อให้สอดคล้องกับโมเลกุลนั้น เช่น



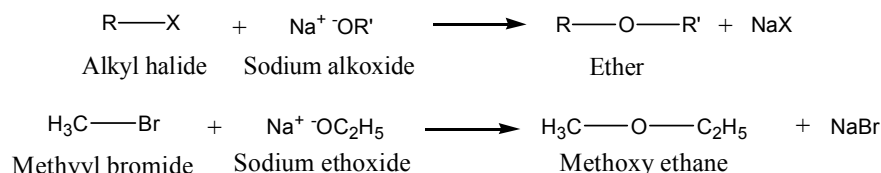
Crown ethers คือสารประกอบไซคลิกที่มีอีเทอร์ตั้งแต่ 4 อีเทอร์ในวงแหวนที่มีจำนวนอะตอมตั้งแต่ 12 หรือมากกว่าขึ้นไป ที่เรียกว่า Crown เพราะมีโครงสร้างคล้ายมงกุฏ ซึ่งการเรียกชื่อจะใช้คำว่า Crown โดยหน้าคำนี้เป็นจำนวนอะตอมทั้งหมด และตามหลังคำนี้ด้วยจำนวนอะตอมของออกซิเจน เช่น



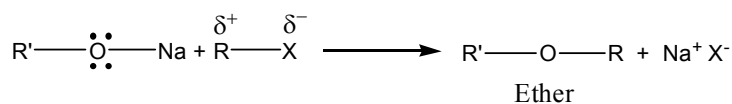
10.3 การเตรียมอีเทอร์

วิธีการเตรียมอีเทอร์ที่นิยมมี ดังต่อไปนี้คือ

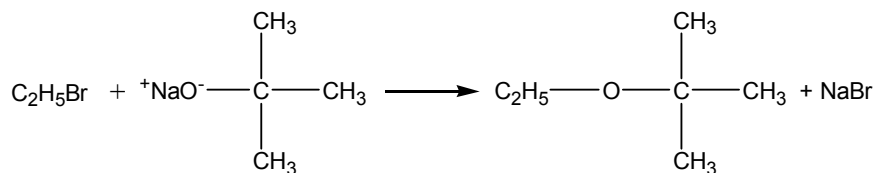
10.3.1 การเตรียมอีเทอร์แบบวิลเลียมสัน (Williamson's synthesis) เป็นวิธีการแทนที่ด้วย นิวคลีโอไฟล์ของแอลคิลแฮไลด์ โดยแฮโลเจนถูกแทนที่ด้วยหมู่แอลคอกซี วิธีนี้เตรียมได้โดยใช้แอลคิลแฮไลด์กับเกลือของไซเดียมหรือโพแทสเซียมของแอลกอฮอล์หรือฟีนอล ซึ่งสามารถใช้เตรียมได้ทั้งอีเทอร์สมมาตรและอสมมาตร



กลไกของปฏิกิริยาข้างต้นจะเป็นแบบ S_N2 ซึ่งนิวคลีโอไฟล์จะเข้าแทนที่แฮไลด์ไอออนจากแอลคิลแฮไลด์โดยแอลคอกไซด์ไอออน (สุนันทา วิบูลย์จันทร์, 2548 : 240) ดังสมการ

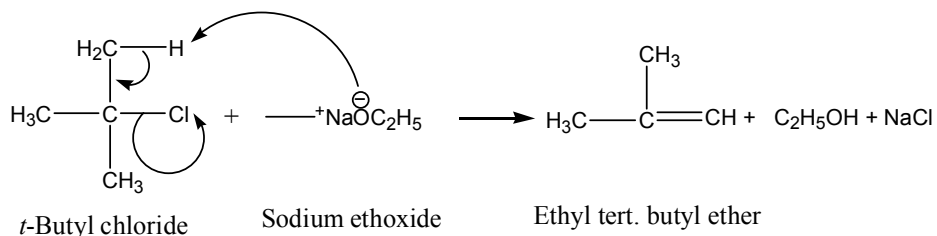


ข้อสังเกต สำหรับการเตรียมอีเทอร์อสมมาตรนั้น การเลือกสารเริ่มต้นมีความสำคัญมาก โดยแอลคิลแฮไลด์ปฐมภูมิเกิดปฏิกิริยาแบบ S_N2 ได้ดี ดังนั้นควรเลือกใช้แฮไลด์ปฐมภูมิ เพราะแฮไลด์ทุติยภูมิและตติยภูมิจะเกิดปฏิกิริยาการขจัดได้ดีในสภาวะที่มีเบสแก่ แล้วได้แอลคีนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก เช่น ถ้าต้องการเตรียม Ethyl tertiary butyl ether ควรจะใช้ Ethyl bromide และ Sodium tertiary butoxide เป็นสารตั้งต้น แต่ไม่ควรใช้ Sodium ethoxide และ *t*-Butyl chloride

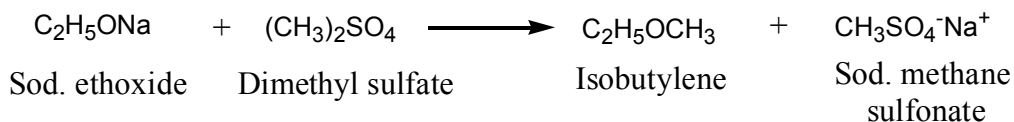


Ethyl bromide Sodium tert. butoxide Ethyl tert. butyl ether

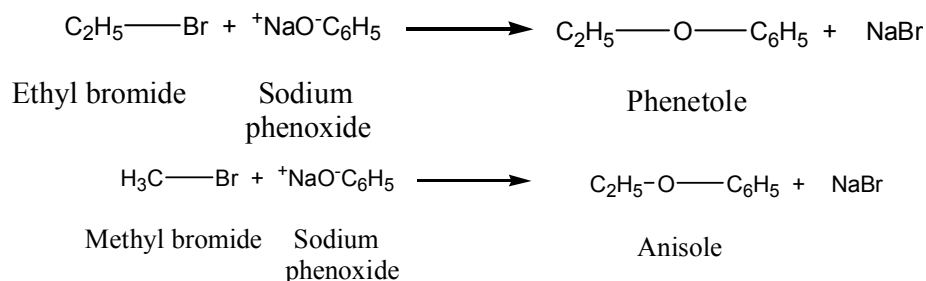
ถ้าใช้ *t*-Butyl chloride และ Sodium ethoxide เป็นสารตั้งต้น จะได้ผลผลิตหลักเป็น isobutylene และ ethanol ดังสมการ



นอกจากนี้การเตรียม Methyl alkyl หรือ Ethyl alkyl ethers สามารถที่จะใช้ di-Methyl sulfate หรือ di-Ethyl sulfate แทน Alkyl halide ก็ได้ ดังตัวอย่าง



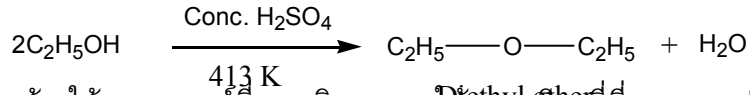
ในทำนองเดียวกัน Phenolic ethers ก็สามารเตรียมได้โดยใช้ Sodium phenoxide และ Alkyl halides ดังนี้



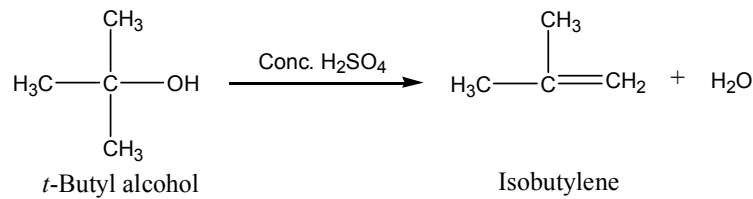
ส่วนแอริลแฮไลด์และไฮเดียมแอลคอกไซด์ที่ไม่สามารถใช้เตรียมฟีนอลิกอีเทอร์ เนื่องจากมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์น้อยมาก

10.3.2 ปฏิกิริยาการจัดหน้าออกจากแอลกอฮอล์ โดยจุดเด่นของปฏิกิริยามีดังนี้

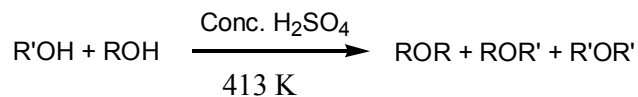
ก. ปฏิกิริยานี้จะต้องให้ความร้อนกับของผสมระหว่างแอลกอฮอล์ปฐมภูมิกับกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ที่ 413 K จะได้ผลผลิตเป็นอีเทอร์สมมาตร



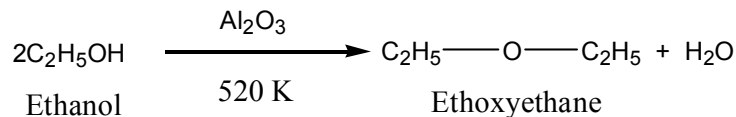
ปฏิกิริยานี้จะต้องใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไปและให้อุณหภูมิคงที่ที่ 413 K แต่ถ้าใช้แอลกอฮอล์ไม่มากเกินไปและอุณหภูมิสูงกว่านี้ แอลกอฮอล์จะเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำได้ผลผลิตเป็นแอลคีนดังสมการ



ปฏิกิริยานี้ไม่สามารถใช้เตรียมอีเทอร์สมมาตร เนื่องจากผลผลิตที่ได้เป็นของผสม ดังสมการ



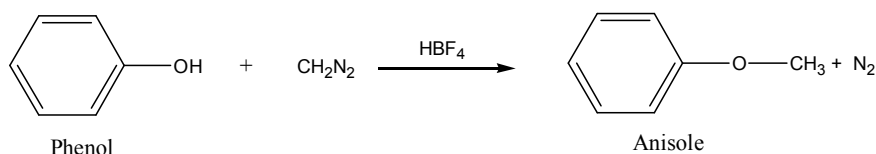
ข. ปฏิกิริยาการขจัดน้ำโดยมีตัวเร่ง โดยปฏิกิริยาการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์แล้วจะได้อีเทอร์ ด้วยการผ่านไอของแอลกอฮอล์ภายใต้ความดันและมีตัวเร่ง เช่น อะลูมินา หรือเรีย เป็นตัน



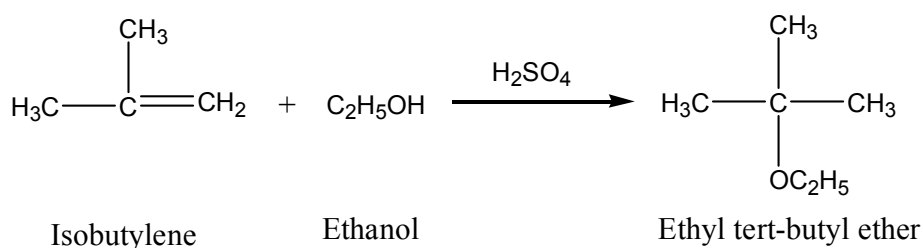
10.3.3 เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างไดเอโซมีเทน (Diazomethane) กับแอลกอฮอล์หรือฟีนอลในสภาวะที่มีกรดฟลูโอโบริก (Fluoboric acid, HBF_4) ซึ่งวิธีนี้ใช้สำหรับเตรียมเมทิลอีเทอร์เท่านั้น



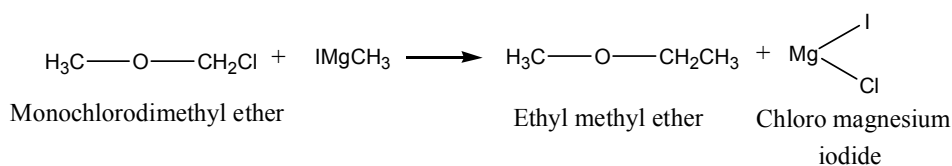
อะนิโซล (Anisole) สามารถเตรียมได้อย่างดีด้วยวิธีการนี้



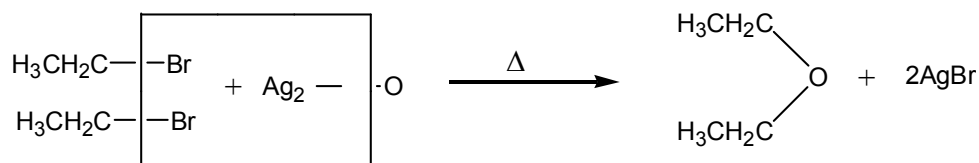
10.3.4 เตรียมจากแอลคีน อีเทอร์สามารถเตรียมได้โดยการเติมแอลกอฮอล์ให้กับแอลคีนในสภาวะที่มีกรด เช่น การเติมเอทานอลให้กับไอโซบิวทิลีนจะได้ *t*-Butyl ethyl ether



10.3.5 เตรียมจากกรีนยารีเอเจนต์ โดยการนำ α -halo ether มาทำปฏิกิริยากับกรีนยารีเอเจนต์จะได้อีเทอร์ที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนเพิ่มขึ้น



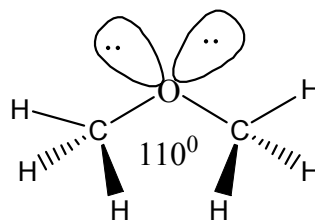
10.3.6 เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างแอลคิลแฮไลด์กับซิลเวอร์ออกไซด์ โดยอีเทอร์สามารถเตรียมได้โดยการให้ความร้อนกับของผสมระหว่างแอลคิลแฮไลด์กับซิลเวอร์ออกไซด์ (สุนันทา วิบูลจันทร์, 2548 : 243-244) ดังสมการ



10.4 สมบัติทางกายภาพของอีเทอร์

อีเทอร์ที่มีความสำคัญในทางการค้ามากที่สุดคือ ไดเอทิลอีเทอร์ หรือเรียกว่า เอทิลอีเทอร์ เรียกย่อๆ ว่า อีเทอร์ อีเทอร์เป็นตัวทำละลายที่ดีในปฏิกิริยาเคมีต่างๆ

ออกซิเจนซึ่งเป็นอะตอมกลางมีไฮบริดเป็น sp^3 โดยไฮบริดออร์บิทัลของออกซิเจน 2 ออร์บิทัลใช้สร้างพันธะซิกมากับหมู่แอลคิล และ sp^3 ของออกซิเจนอีก 2 เป็นคู่อิเล็กตรอนเดี่ยว คู่ของอิเล็กตรอน (ทั้งคู่อิเล็กตรอนเดี่ยวและคู่อิเล็กตรอนร่วมพันธะ) ที่อยู่รอบอะตอมของออกซิเจนชี้ไปยังมุมของเตตระเฮดรอน มุมพันธะรอบอะตอมออกซิเจนจะไม่เท่ากับ $109^\circ 28'$ การที่ค่าของมุมเบี่ยงเบนไป เนื่องจากแรงผลักระหว่างหมู่แอลคิล โดยหมู่แอลคิลที่มีขนาดใหญ่กว่าจะมีแรงผลักรมากกว่า ทำให้มุมยิ่งเบี่ยงเบนไปมากขึ้น เช่น มุมระหว่าง COC ในไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether) มีค่าเป็น 110°



รูปที่ 10.1 โครงสร้างของไดเมทิลอีเทอร์

สมบัติที่สำคัญของอีเทอร์มีดังต่อไปนี้

10.4.1 สมบัติทางกายภาพ ไดเมทิลอีเทอร์และเอทิลอีเทอร์เป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้อง ส่วนโมเลกุลที่มีขนาดเล็กอื่นๆ มีกลิ่น ไม่มีสี ระเหยได้

10.4.2 จุดเดือด โดยทั่วไปอีเทอร์มีจุดเดือดต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับแอลกอฮอล์ที่เป็นไอโซเมอร์กัน ทั้งนี้เพราะอีเทอร์ไม่สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนได้ ดังนั้นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลซึ่งเป็นแรงไดโพล-ไดโพลที่มีค่าน้อย แต่อย่างไรก็ตามจุดเดือดของอีเทอร์จะสอดคล้องกับแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลใกล้เคียงกัน ดังตารางที่ 10.1

ตารางที่ 10.1 จุดเดือดของอีเทอร์ แอลเคนและแอลกอฮอล์

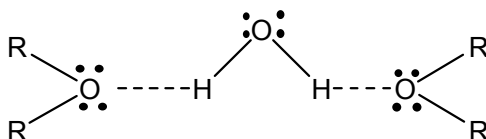
อีเทอร์	มวล	จุดเดือด (K)
CH_3OCH_3	46	249
$C_2H_5OC_2H_5$	74	308
$C_6H_5OCH_3$	108	428
แอลเคน	มวล	จุดเดือด (K)
$CH_3CH_2CH_3$	43	231
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	72	309
$C_6H_5-C_2H_5$	106	409
แอลกอฮอล์	มวล	จุดเดือด (K)
C_2H_5OH	46	351
$n-C_4H_9OH$	74	391

$C_6H_5CH_2OH$	108	478
----------------	-----	-----

(ที่มา : Verma, N.K., Khanna, S.K. and Kapila, B., 2002: 689)


ตารางที่ 10.1 และ 10.2 เปรียบเทียบจุดเดือดของอีเทอร์ แอลเคนและแอลกอฮอล์ จะเห็นว่าจุดเดือดของไดเมทิลอีเทอร์และไดเอทิลอีเทอร์ต่ำกว่าจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่มีมวลโมเลกุลใกล้เคียงกันมาก อันเป็นผลมาจากพันธะไฮโดรเจนของแอลกอฮอล์ โมเลกุลอีเทอร์ไม่มีหมู่ -OH จึงไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลข้างเคียงได้ ทำให้มีจุดเดือดต่ำ แม้ว่าอีเทอร์จะมีค่าโมเมนต์ขั้วคู่ค่อนข้างมาก แต่ส่งผลต่อจุดเดือดเพียงเล็กน้อย

10.4.3 การละลาย การละลายของอีเทอร์เมื่อเปรียบเทียบกับแอลกอฮอล์ที่สอดคล้องกัน เช่น ไดเมทิลอีเทอร์ และ เอทิลแอลกอฮอล์ ซึ่งต่างก็ละลายในน้ำ โดยความสามารถในการละลายของอีเทอร์ขึ้นอยู่กับความสามารถของโมเลกุลในการสร้างพันธะไฮโดรเจนกับน้ำ



แม้ว่าอีเทอร์ไม่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่แสดงที่แสดงขั้วเหมือนแอลกอฮอล์ แต่อีเทอร์เป็นสารที่มีขั้วมาก เพราะค่าโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ของอีเทอร์เป็นผลรวมของพันธะมีขั้ว C-O สองพันธะและอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวบนอะตอมออกซิเจนอีก 2 คู่ ส่งผลให้อีเทอร์มีโมเมนต์ขั้วคู่ค่อนข้างสูง ตารางที่ 10.2 เปรียบเทียบโมเมนต์ขั้วคู่ของไดเมทิลอีเทอร์ ไดเอทิลอีเทอร์ และ เตตระไฮโดรฟิวราน (THF) กับแอลเคนและแอลกอฮอล์ที่มีมวลโมเลกุลเท่ากันหรือใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 10.2 เปรียบเทียบจุดเดือด และโมเมนต์ขั้วคู่ของไดเมทิลอีเทอร์ ไดเอทิลอีเทอร์ และ เตตระไฮโดรฟิวราน (THF) กับแอลเคนและแอลกอฮอล์ที่มีมวลโมเลกุลใกล้เคียงกัน

สารประกอบ	สูตร	มวลโมเลกุล	จุดเดือด ($^{\circ}C$)	โมเมนต์ขั้วคู่ (D)
Water	H_2O	18	100	1.9
Ethanol	CH_3CH_2-OH	46	78	1.7
Dimethyl ether	CH_3-O-CH_3	46	-25	1.3
Propane	$CH_3CH_2CH_3$	44	-42	0.1
n-butanol	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	74	118	1.7
tetrahydrofuran		72	65	1.6
diethyl ether	$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$	74	35	1.2

pentane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	72	36	0.1
---------	---	----	----	-----

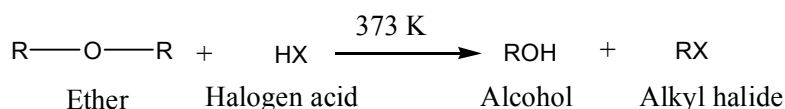
(ที่มา: ประเสริฐ ศรีไพโรจน์, 2552 : 80)

10.5 ปฏิกิริยาของอีเทอร์

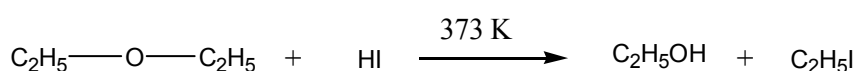
อีเทอร์จะเป็นสารประกอบที่เฉื่อย (Inert compounds) ต่อปฏิกิริยาหรือรีเอเจนต์ต่างๆ ทั้งนี้เนื่องจากอะตอมออกซิเจนมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว 2 คู่ ซึ่งจะไม่ทำปฏิกิริยากับแอลคาไล กรดแร่เจือจาง ฟอสฟอรัสเพนตะคลอไรด์ โลหะโซเดียม ภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรง ดังนั้นจึงเป็นเหตุผลที่ต้องเลือกอีเทอร์เป็นตัวทำละลาย แต่เมื่อใช้สภาวะที่จำเพาะอีเทอร์สามารถทำปฏิกิริยาเคมีได้ ดังต่อไปนี้

10.5.1 เกิดการแตกของพันธะ C-O โดยพันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจนในสารประกอบของอีเทอร์ซึ่งสามารถเกิดการแตกได้เมื่อใช้รีเอเจนต์ต่างๆ ดังต่อไปนี้

1) การแตกพันธะ C-O ด้วยกรดแฮโลเจน จะเกิดเป็นแอลคิลแฮไลด์และแอลกอฮอล์ (Morrison, Robert Thornton, 2006 : 278-279, ขวัญใจ กนกเมธากุล, 2553 : 182) ดังสมการสมการทั่วไป

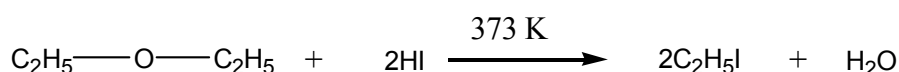


ตัวอย่าง

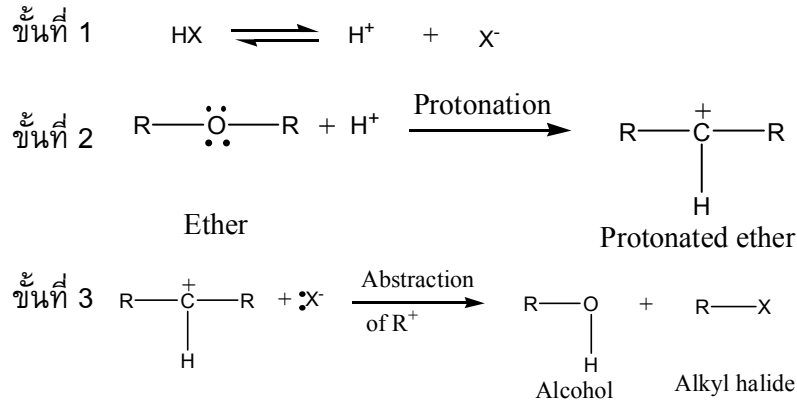


HI ทำปฏิกิริยากับอีเทอร์ได้เช่นเดียวกับ HBr ในสารละลาย I⁻ เป็นนิวคลีโอไฟล์ที่แรงกว่า Br⁻ และ I⁻ มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เร็วกว่า ดังนั้นถ้าจัดอันดับความไวต่อปฏิกิริยาการแตกอีเทอร์ของกรดไฮโดรแฮลิกจะเป็นดังนี้ HI > HBr >> HCl

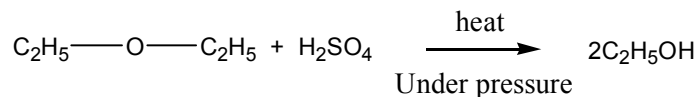
ถ้าใช้ HI มากเกินพอ แอลกอฮอล์ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาต่อไปกับกรดแฮโลเจนได้ผลผลิตเป็นแอลคิลแฮไลด์ ดังนี้



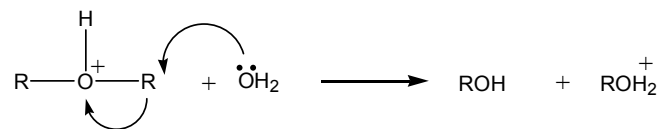
กลไกการแตกของอีเทอร์ด้วย HX เป็นแบบ SN₂ โดยเกี่ยวข้องกับการเติมโปรตอนให้กับอีเทอร์ด้วยกรด แล้วตามด้วยการเดมิทิวคลีโอไฟล์ของแฮไลด์ไอออนจะได้ผลผลิตเป็นแอลคิลแฮไลด์และแอลกอฮอล์ โดยมีขั้นตอนทั่วไปดังนี้



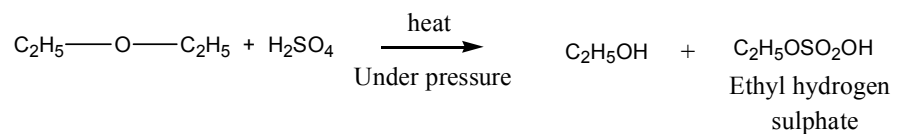
2) การแตกด้วยกรดซัลฟริก เมื่อให้ความร้อนกับอีเทอร์ที่มีกรดซัลฟริกเจือจางภายใต้ความดัน อีเทอร์จะถูกไฮโดรไลซ์ไปเป็นแอลกอฮอล์



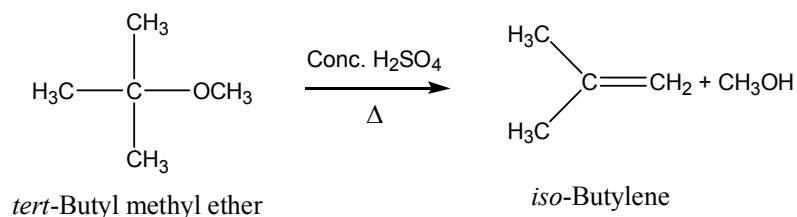
กลไกของปฏิกิริยาเชื่อว่าเป็นแบบ S_N2 (Finar, I.L., 2006: 198)



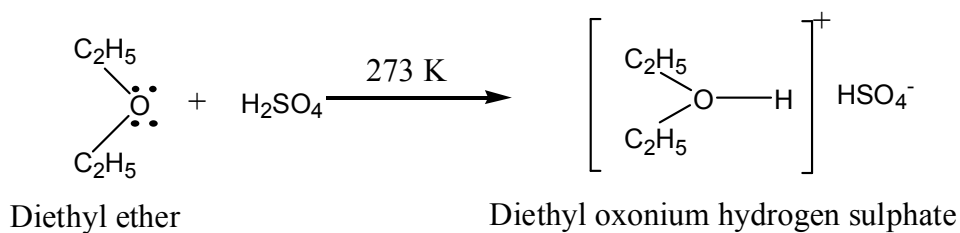
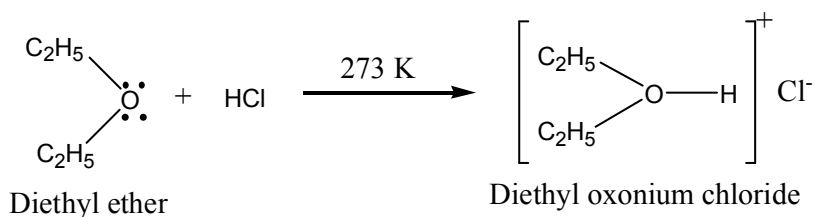
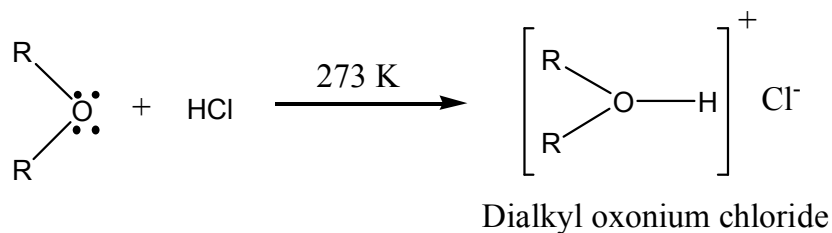
ถ้าใช้กรดซัลฟริกเข้มข้นจะได้ผลผลิตเป็นแอลกอฮอล์และเอทิลไฮโดรเจนซัลเฟต ดังนี้



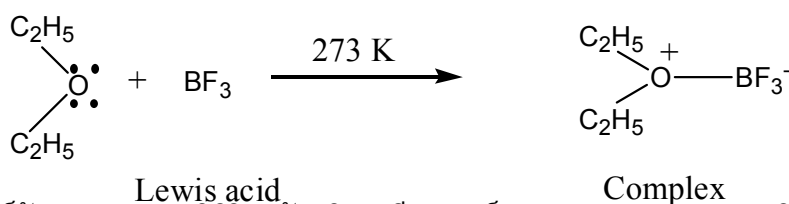
ถ้าใช้อีเทอร์ทุติยภูมิและตติยภูมิจะได้แอลคีน



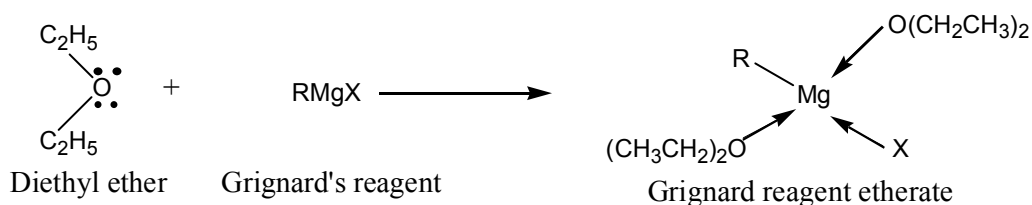
จะเห็นว่าเมื่อนำอีเทอร์มาทำปฏิกิริยากับกรดแรกที่เข้มข้นที่เย็น จะเกิดเป็นเกลือออกโซเนียม (Oxonium salt) แทนการแตกพันธะ C-O ดังนี้



3) ทำปฏิกิริยากับกรดลิวีส ซึ่งอีเทอร์สามารถทำปฏิกิริยาเกิดเชิงซ้อนกับกรดลิวีส ทั้งนี้เนื่องจากที่อะตอมออกซิเจนมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่ เพราะฉะนั้นอีเทอร์จึงทำหน้าที่เป็นลิวีสเบสซึ่งจะเกิดโคออดิเนตอย่างรวดเร็วแล้วเกิดเป็นสารเชิงซ้อนที่เรียกว่าอีเทอร์เรต (Etherates)

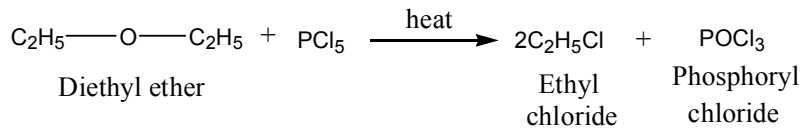


นอกจากนี้อีเทอร์ยังสามารถทำปฏิกิริยากับกรีนยาร์เอเจนต์ (Grignard's reagent) เกิดเป็นอีเทอร์เรต



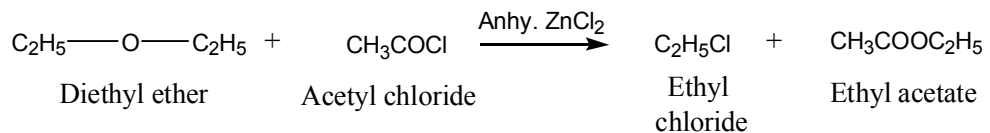
4) การแตกด้วย PCl_2

ในสภาวะที่เป็นฟอสฟอรัสเพนตะคลอไรด์ (Phosphorus pentachloride, PCl_5) จะไม่ทำปฏิกิริยากับอีเทอร์ แต่เมื่อให้ความร้อนฟอสฟอรัสเพนตะคลอไรด์ จะทำให้พันธะระหว่าง C-O แตกออกได้ผลผลิตเป็นแอลคิลคลอไรด์



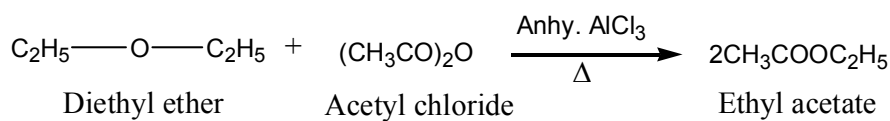
5) ทำปฏิกิริยากับแอซetylคลอไรด์ (CH_3COCl)

เมื่อให้ความร้อนกับอีเทอร์ที่มีแอซetylคลอไรด์และมีแอนไฮไดรด์ของ ZnCl_2 จะได้แอลคิลแฮไลด์และเอสเทอร์



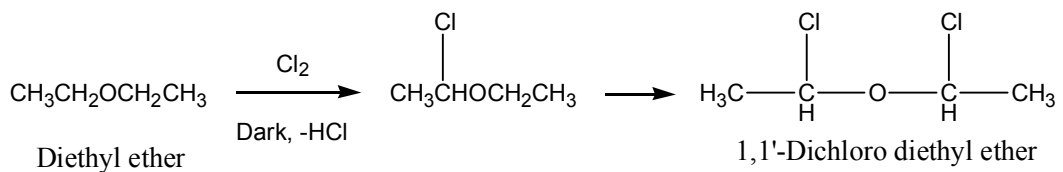
6) ทำปฏิกิริยากับแอซeticแอนไฮไดรด์ (Acetic anhydride)

เมื่ออีเทอร์ทำปฏิกิริยากับแอซeticแอนไฮไดรด์จะได้เอสเทอร์

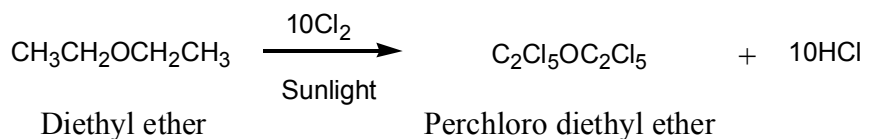


10.5.2 ปฏิกิริยาของหมู่แอลคิล โดยหมู่แอลคิลของอีเทอร์สามารถเข้าร่วมปฏิกิริยาดังนี้

1) ปฏิกิริยาแฮโลจีเนชัน (Halogenation) อีเทอร์จะทำปฏิกิริยาแทนที่กับคลอรีนหรือโบรมีน และปฏิกิริยาแฮโลจีเนชันจะเกิดต่อเนื่องหรือไม่ขึ้นอยู่กับสภาวะของปฏิกิริยา โดยในที่มีดเมื่อใช้ไดเอทิลอีเทอร์จะได้ผลผลิตเป็น 1,1'-Dichloro diethyl ether

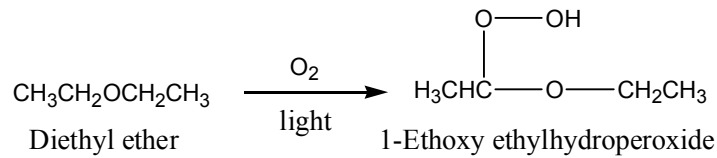


แต่ถ้าอยู่ในสภาวะที่มีแสงไฮโดรเจนทุกอะตอมของอีเทอร์จะถูกแทนที่ด้วยอะตอมของคลอรีน



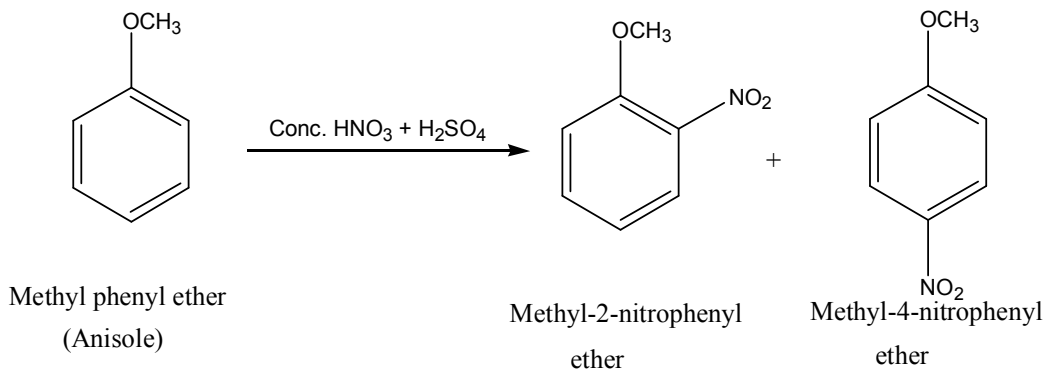
2) การเกิดเปอร์ออกไซด์

อีเทอร์ไม่ถูกกับอากาศและมีแสงสว่างจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ผลผลิตเป็นเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นสารประกอบที่ไม่เสถียรและจะเกิดการระเบิดได้เมื่อให้ความร้อน

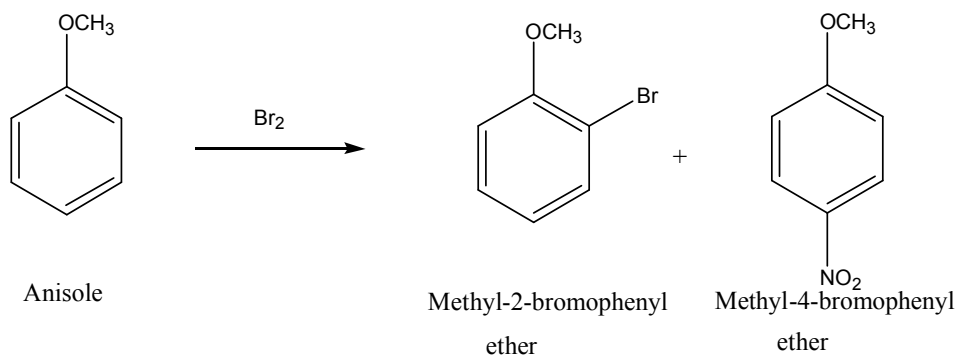


15.5.3 ปฏิกิริยาการแทนที่ที่วงแอโรมาติกของอีเทอร์

แอโรมาติกอีเทอร์จะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ในวงแหวนที่ตำแหน่ง *ortho*- และ *para*- ตัวอย่างเช่น เมื่อใช้ เมทิลฟีนิลอีเทอร์ (Methyl phenyl ether) จะได้สารประกอบทั้ง *ortho*- และ *para*-nitro เมื่อให้อีเทอร์ทำปฏิกิริยากับของผสมไนตริกและซัลฟูริกเข้มข้น



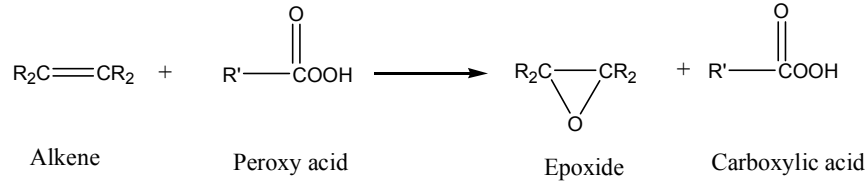
ในทำนองเดียวกันสำหรับปฏิกิริยาโบรมิเนชัน (Bromination) ของแอนิโซลจะได้ของผสมทั้ง *ortho*- และ *para*-bromo



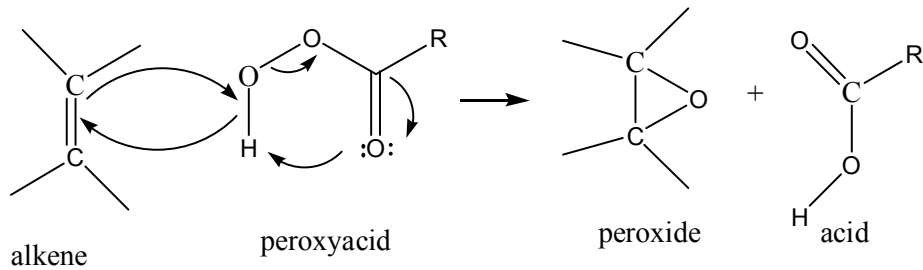
10.6 การเตรียมอีพอกไซด์

มีวิธีการเตรียมอีพอกไซด์ที่สำคัญ 2 วิธี คือ ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของแอลคีนและปฏิกิริยาการเกิดวงแหวนของวิซินาลเฮไลไฮดรีนโดยมีเบสเป็นตัวกระตุ้น

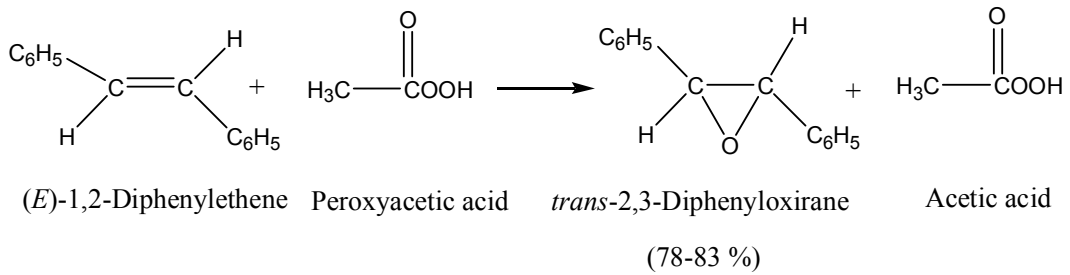
10.6.1 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของแอลคีนโดยทำปฏิกิริยากับกรดเปอร์ออกซี ซึ่งมีสมการทั่วไปดังนี้



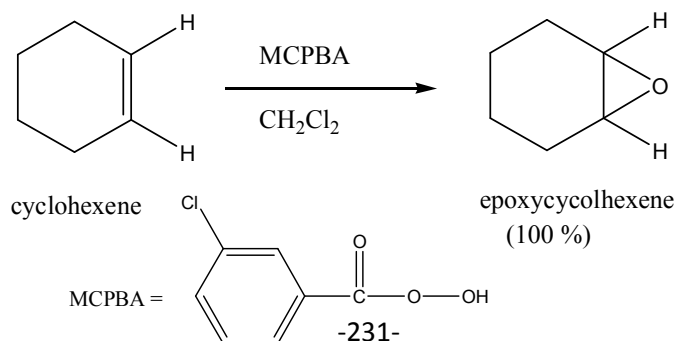
ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันมีเพียงขั้นตอนเดียว คือ การเติมออกซิเจนที่พันธะคู่ของแอลคีน



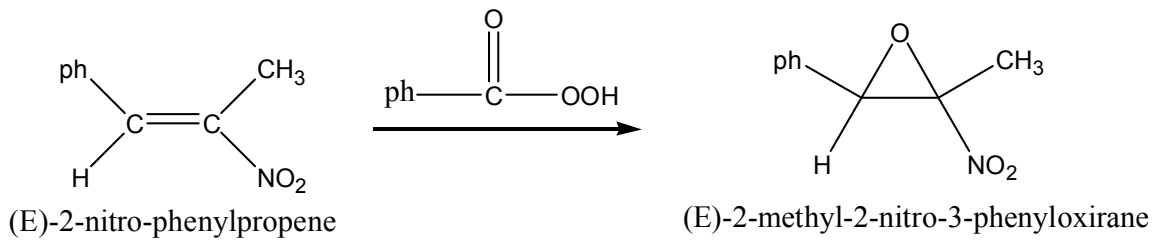
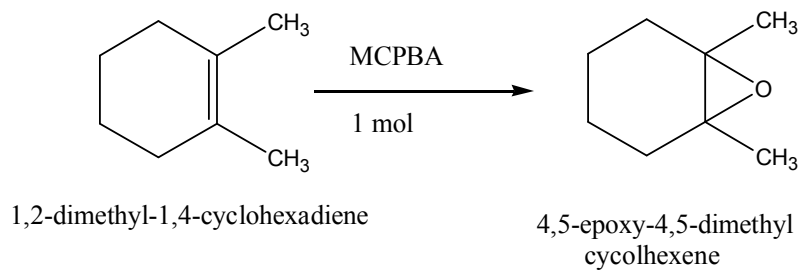
ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้ง่ายและได้ผลผลิตเปอร์เซ็นต์สูง ตัวอย่างเช่น



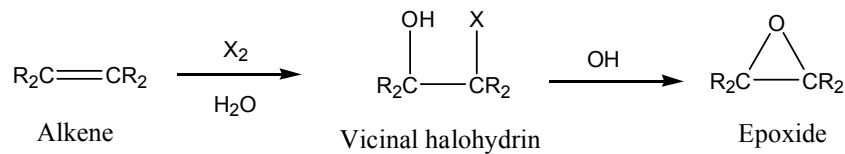
ถ้าต้องการเตรียมอีพอกไซด์ จะต้องใช้กรดเปอร์ออกซีอย่างเจือจางและละลายในตัวทำละลายที่ไม่แตกตัว เช่น CH_2Cl_2 เป็นต้น กรดเปอร์ออกซี ที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน คือ meta-chloro peroxybenzoic acid; MCPBA (ประเสริฐ ศรีไพโรจน์, 2552 : 88) ดังสมการ



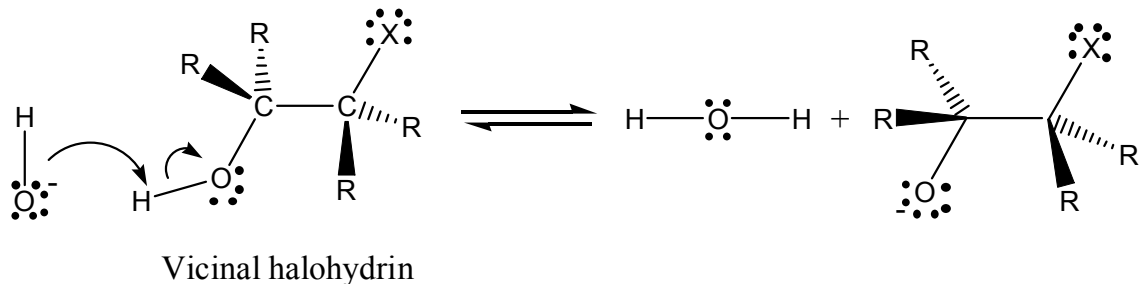
ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันด้วยกรดเปอร์ออกไซด์จะเกิดได้อย่างรวดเร็วตรงพันธะคู่ของแอลคีน เพราะมีอิเล็กตรอนอยู่มาก เช่น



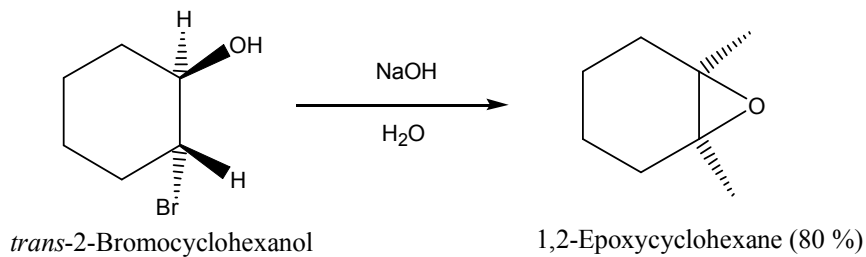
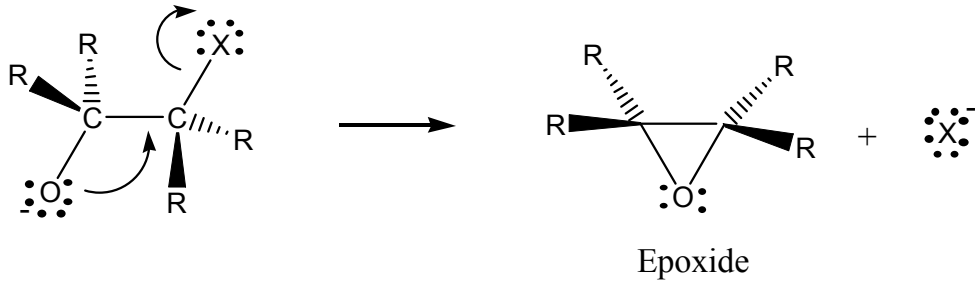
10.6.2 ปฏิกิริยาการเกิดวงแหวนของวิซิทาลแฮไลไฮดรินโดยมีเบสเป็นตัวกระตุ้น แฮไลไฮดรินสามารถเปลี่ยนไปเป็นอีพอกไซด์ได้เมื่อทำปฏิกิริยากับเบส



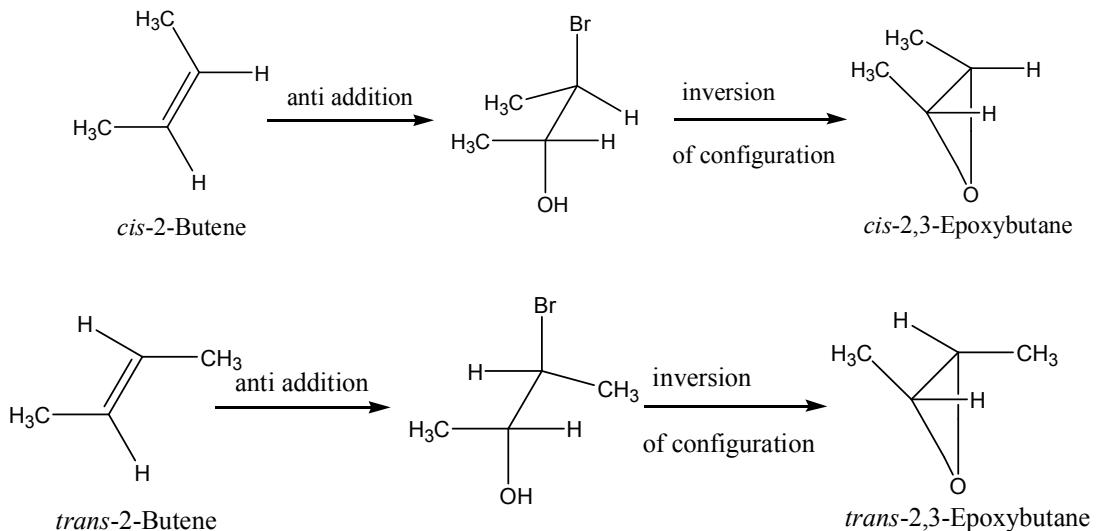
เมื่อทำปฏิกิริยากับเบสหมู่แอลกอฮอล์ของแฮไลไฮดรินจะเกิดสมดุลกับแอลคอกไซด์



จากการสังเคราะห์อีเทอร์ตามวิธีของวิลเลียมสัน (Williamson ether synthesis) ที่เกิดขึ้นภายในโมเลกุลเดียวกัน โดยออกซิเจนจะเข้าทำปฏิกิริยากับอะตอมของคาร์บอนที่มีหมู่จากไป (Leaving group) เกาะอยู่แล้วเกิดเป็นอีพอกไซด์



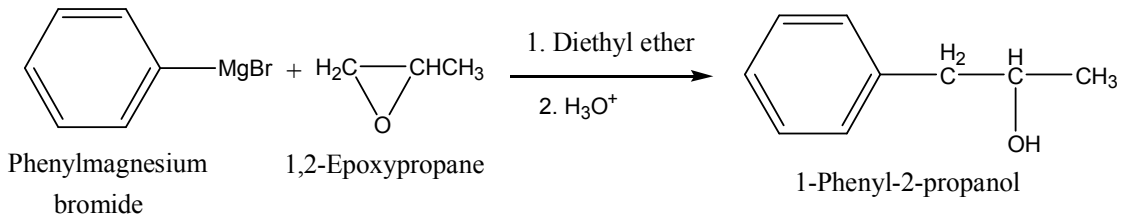
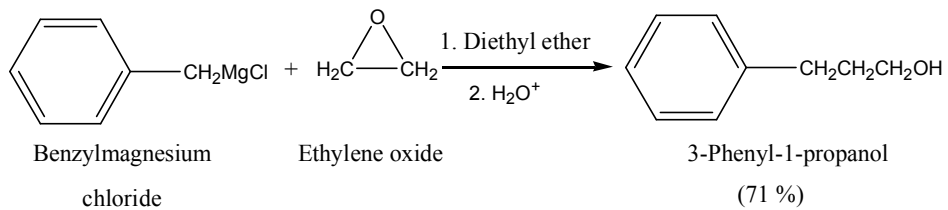
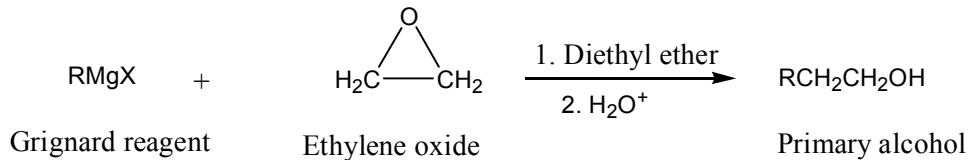
จะเห็นว่าหมู่ต่างๆ ที่เคยเป็น *cis* กัน พอเกิดเป็นอีพอกไซด์ก็ยังคงเป็น *cis* กันอยู่เช่นเดิม เนื่องจากการเกิดโบรมไฮไดรินเป็นแบบ *Anti* addition และปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ภายในโมเลกุลเดียวกันนั้นจะเกิดขึ้นที่อะตอมคาร์บอนที่มีไฮไลต์ซึ่งเป็นหมู่จากไปเกาะอยู่



10.7 ปฏิกิริยาของอีพอกไซด์

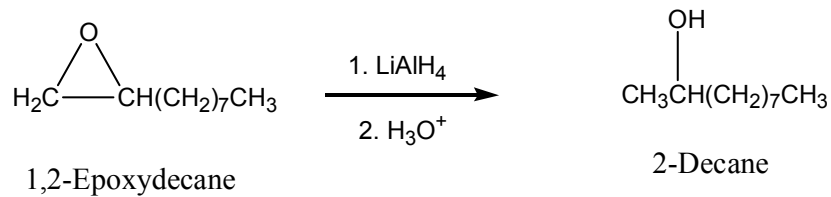
อีพอกไซด์ว่องไวต่อนิวคลีโอไฟล์รีเอเจนต์ (Nucleophilic reagent) มากกว่าอีเทอร์ (Simple ethers) เพราะมีแรงบิดในโมเลกุลสูง อีพอกไซด์ไม่เหมือนกับอีเทอร์ตรงที่สามารถทำปฏิกิริยาได้ทั้งในสารละลายที่เป็นกรดและเบส และอีพอกไซด์สามารถทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วกับนิวคลีโอไฟล์ แม้ในสถานะที่อีเทอร์ทั่วๆ ไปไม่เกิดปฏิกิริยา (Inert) โดยทั่วไปปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะทำให้วงแหวนเปิดออก

10.7.1 การเปิดวงอีพอกไซด์โดยใช้กรีนยาร์ตรีเอเจนต์ โดยให้กรีนยาร์ตรีเอเจนต์ทำปฏิกิริยากับเอทิลีนออกไซด์หรือออกซิเรน (Oxirane) จะได้ผลผลิตเป็นแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ



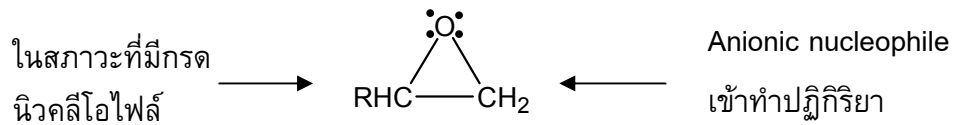
การแทนที่จะเกิดขึ้นที่อะตอมคาร์บอนที่มีหมู่แทนที่อยู่บ่อย

นอกจากนั้นอีพอกไซด์ยังสามารถถูกรีดิวซ์ด้วยลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ (LiAlH₄) ได้ ผลผลิตเป็นแอลกอฮอล์ ซึ่งไฮไดรด์จะถูกส่งผ่านไปยังคาร์บอนที่มีหมู่แทนที่อยู่บ่อย ดังสมการ

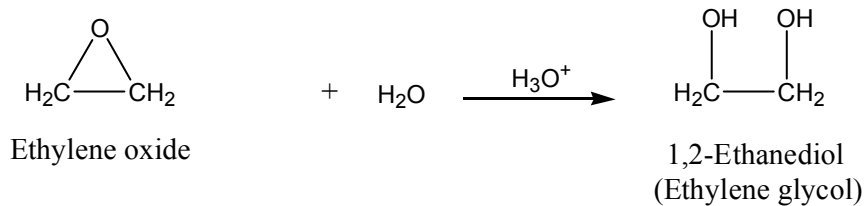
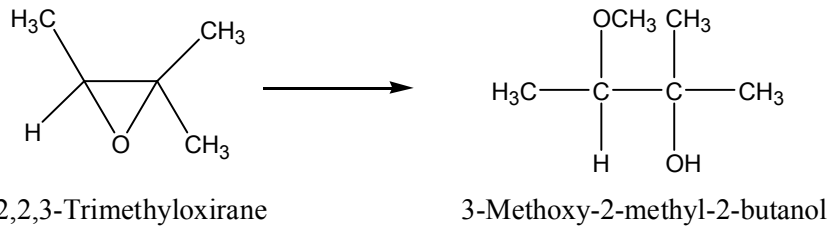


10.7.2 การเปิดวงด้วยนิวคลีโอไฟล์ นอกจากกรีนยาร์ตรีเอเจนต์จะเปิดวงได้แล้ว

การเปิดวงนั้นถ้าเป็นโมเลกุลอสมมาตร นิวคลีโอไฟล์ที่เป็นไอออนลบมีแนวโน้มที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับอะตอมของคาร์บอนที่เกาะกันน้อย ส่วนภายใต้สภาวะที่มีกรดเป็นตัวเร่ง นิวคลีโอไฟล์มีแนวโน้มที่จะเข้าทำปฏิกิริยาที่คาร์บอนมีหมู่แทนที่มากที่สุด

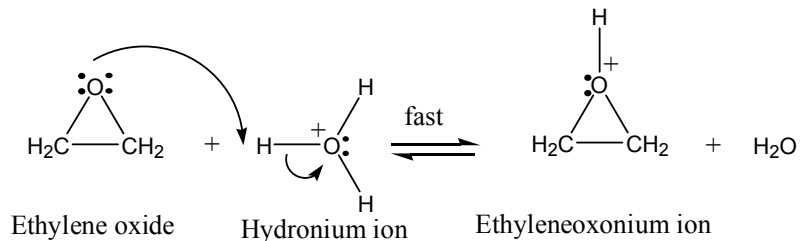


ตัวอย่างของอีพอกไซด์อสมมาตร

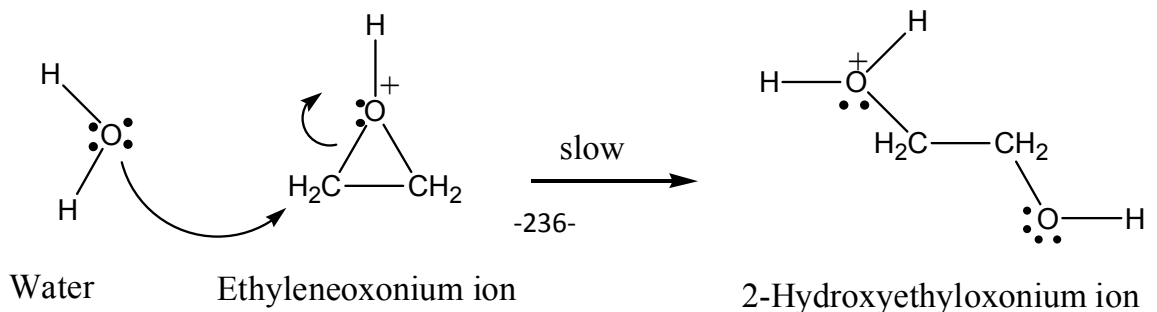


ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เอทิลีนไกลคอลนี้เป็นปฏิกิริยาการผลิตในระดับอุตสาหกรรม ซึ่งกลไกของปฏิกิริยาเป็นดังนี้

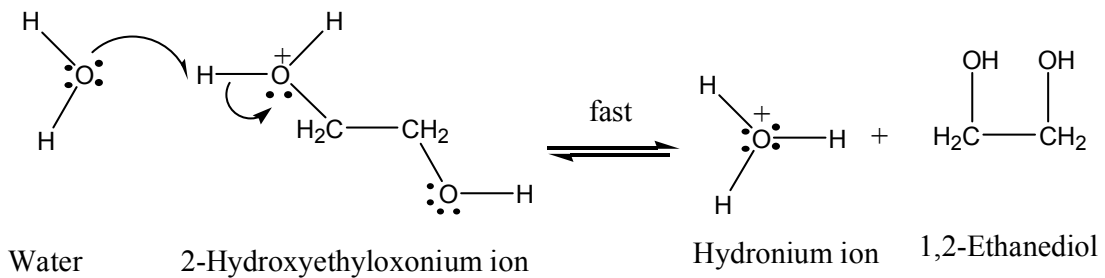
ขั้นที่ 1 ส่งผ่านโปรตอนไปยังอะตอมออกซิเจนของอีพอกไซด์เกิดเป็นออกโซเนียมไอออน



ขั้นที่ 2 นิวคลีโอไฟล์จะเข้าทำปฏิกิริยาที่อะตอมคาร์บอนของออกโซเนียมไอออน ทำให้พันธะ C-O แตกออก ซึ่งเป็นขั้นตอนการเปิดวงของอีพอกไซด์



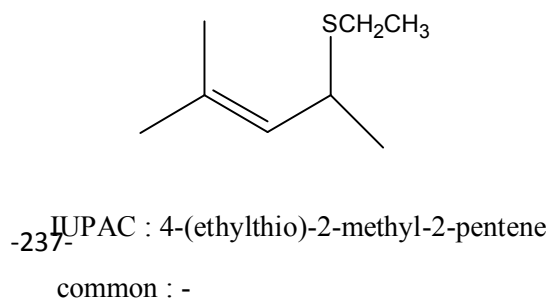
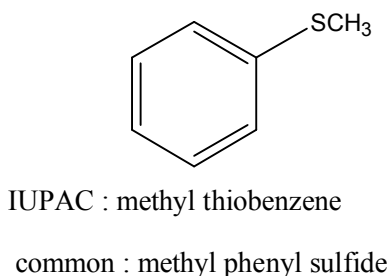
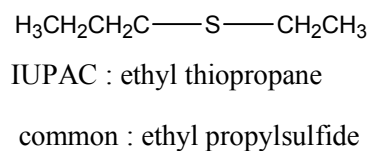
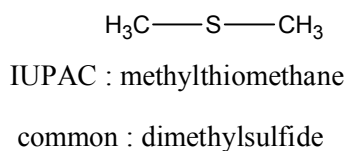
ขั้นที่ 3 โปรตอนถูกส่งไปยังโมเลกุลของน้ำและปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ตลอดจนปลดปล่อยกรดออกมาเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวเร่งต่อไป



10.8 ซัลไฟด์ (sulfides) หรือไทโออีเทอร์ (thioethers)

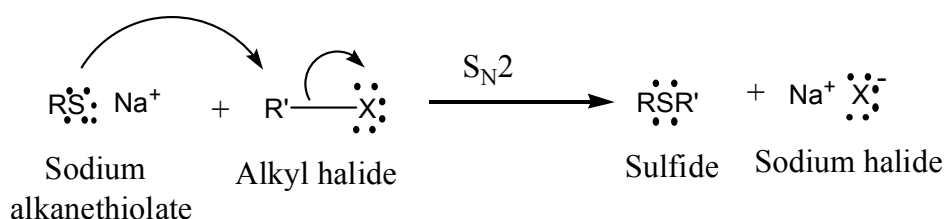
ซัลไฟด์ (Sulfides) หรือเรียกว่าไทโออีเทอร์ (Thioethers) เป็นสารอินทรีย์ที่มีอะตอมกำมะถันไปแทนที่อะตอมออกซิเจนในอีเทอร์ สูตรทั่วไปของซัลไฟด์ คือ R-S-R' หมู่ R และ R' อาจเหมือนกันหรือต่างกันและอาจเป็นหมู่แอลคิล หรือแอริลก็ได้

10.8.1 การเรียกชื่อของซัลไฟด์ การเรียกชื่อสามัญของซัลไฟด์คล้ายกับการเรียกชื่อสามัญของอีเทอร์ ซึ่งให้เรียกหมู่แอลคิลตามลำดับอักษรก่อนแล้วลงท้ายด้วย Sulfide แทนที่จะลงท้ายด้วย Ether ส่วนชื่อ IUPAC ให้เรียก "Alkylthio" แทนที่จะเรียก "Alkoxy" ตามแบบของอีเทอร์ แต่ลงท้ายด้วยแอลเคนเช่นเดียวกัน (ประเสริฐ ศรีไพโรจน์, 2552 : 93) ดังตัวอย่าง

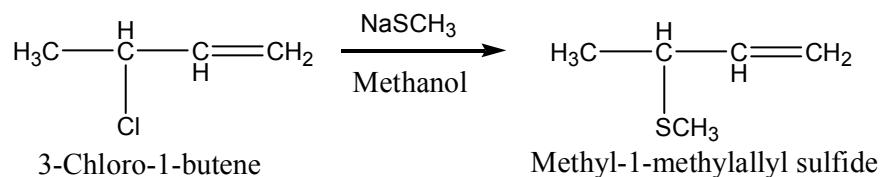


10.8.2 การเตรียมซัลไฟด์

ซัลไฟด์สามารถเตรียมได้จากการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophilic substitution reaction) โดยเมื่อนำแอลคิลแฮไลด์ปฐมภูมิหรือทุติยภูมิมาทำปฏิกิริยากับแอลเคนไทโอเลตไอออน (Alkanethiolate ion, RS^-) จะได้ผลผลิตเป็นซัลไฟด์



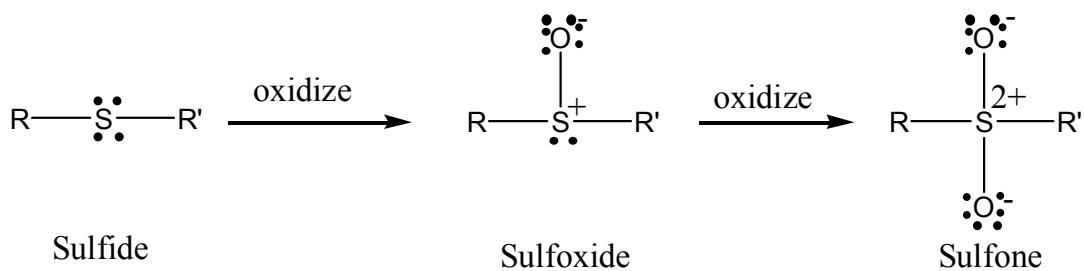
ตัวอย่าง



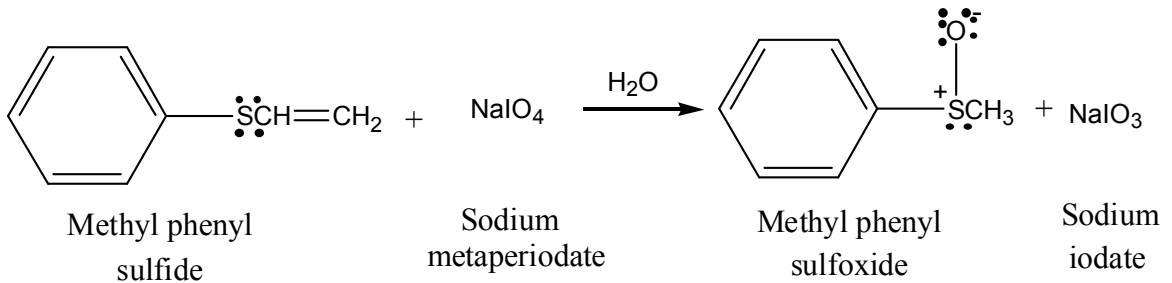
10.8.3 ปฏิกิริยาของซัลไฟด์ ปฏิกิริยาที่สำคัญของซัลไฟด์มีดังนี้

1) ปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลไฟด์

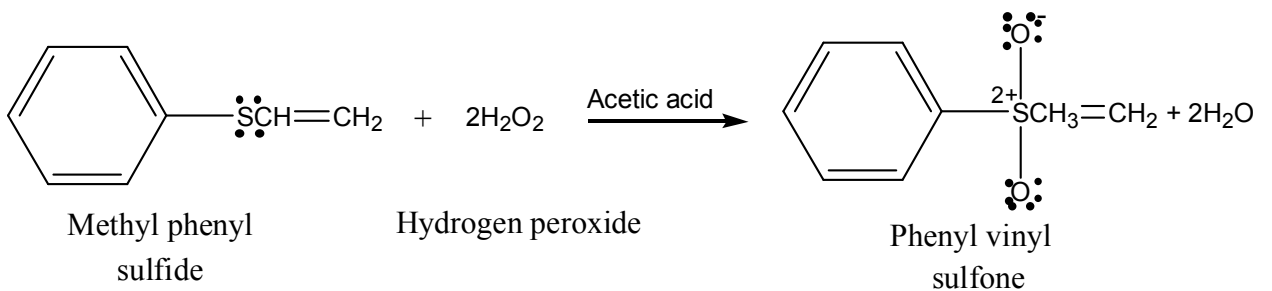
ซัลไฟด์แตกต่างจากอีเทอร์ เนื่องจากซัลไฟด์สามารถทำปฏิกิริยากับตัวออกซิไดส์ (Oxidizing agent) โดยซัลไฟด์ถูกออกซิไดส์ที่อะตอมกำมะถันได้ผลผลิตเป็นซัลฟอกไซด์ (Sulfoxides) และถ้าตัวออกซิไดส์แรงและมีปริมาณมากเกินไปจนกระบวนการจะเกิดต่อเนื่องได้เป็นซัลโฟน (Sulfones) ดังสมการ



เมื่อต้องการผลผลิตเพียงซัลฟอกไซด์ รีเอเจนต์ที่ใช้ได้ดี (Ideal reagent) คือ โซเดียมเมตาเปอร์ไอโอเตต (NaIO_4) ซึ่งรีเอเจนต์นี้จะออกซิไดส์ซัลไฟด์ไปเป็นซัลฟอกไซด์และได้ผลผลิตในเปอร์เซ็นต์สูง แต่ไม่มีแนวโน้มในการออกซิไดส์ซัลฟอกไซด์ไปเป็นซัลโฟน

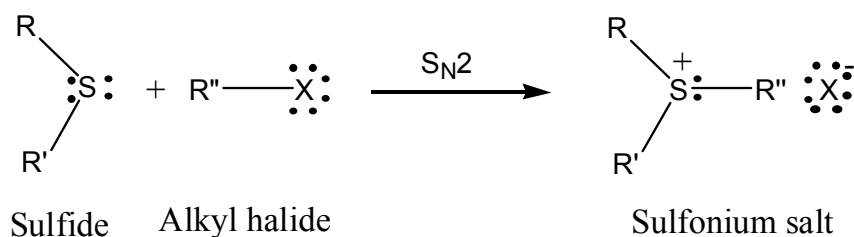


นอกจากนี้ยังสามารถใช้กรดเปอร์ออกซีในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน (CH_2Cl_2) เพื่อเปลี่ยนซัลไฟด์เป็นซัลฟอกไซด์ได้ด้วย

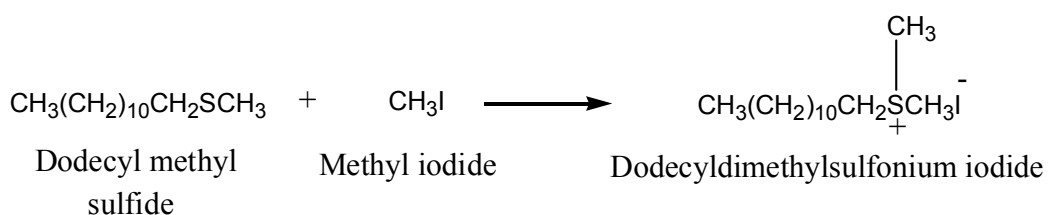


2) ปฏิกริยาแอลคิลเลชันของซัลไฟด์

กำมะถันเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่ดีกว่าออกซิเจนและซัลไฟด์สามารถทำปฏิกิริยากับแอลคิลแฮไลด์ ซึ่งเกิดได้ดีกว่าอีเทอร์และได้ผลผลิตที่เรียกว่า เกลือซัลโฟเนียม (Sulfonium salt) และมีความเสถียรมากอนุกรมของออกซิเจน (Oxygen analogs) ที่สอดคล้องกัน



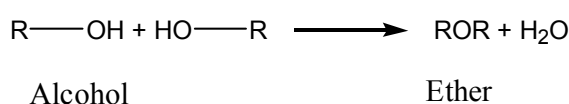
ตัวอย่าง



10.9 สรุป

อีเทอร์ (Ethers หรือ Alkoxyalkanes) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีสูตรทั่วไปเป็น $C_nH_{2n+2}O$ ซึ่งเหมือนกับโมโนไฮดริกแอลกอฮอล์ (Monohydric alcohol) และมีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น R-O-R' เมื่อ R และ R' เป็นหมู่แทนที่แอลคิลหรือหมู่เอริล (วงเบนซีน)

อีเทอร์ถือเป็นแอนไฮไดรต์ของแอลกอฮอล์ เพราะสามารถเตรียมได้จากการขจัดน้ำออกจากแอลกอฮอล์ 2 โมเลกุลที่มาวมตัวกันดังสมการ



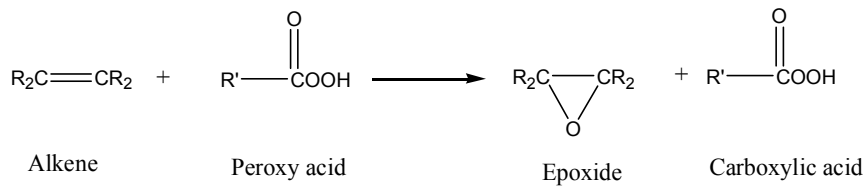
หมู่แอลคิลทั้งสองนี้อาจเหมือนกันหรือต่างกันได้ แต่ถ้าเหมือนกันเรียกว่า อีเทอร์อย่างง่าย (Simple ethers) หรืออีเทอร์สมมาตร (Symmetrical ethers) ถ้าแตกต่างกันเรียกว่า อีเทอร์ผสม (Mixed ethers) หรืออีเทอร์ไม่สมมาตร (Unsymmetrical ethers)

อีเทอร์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มคือ แอลิฟาติก และแอโรมาติกอีเทอร์ โดยในส่วนของแอลิฟาติกอีเทอร์นั้นหมู่ R และ R' เป็นหมู่แอลคิล ในขณะที่แอโรมาติกอีเทอร์ จะมีหมู่ R หรือ R' หนึ่งหมู่หรือทั้งสองหมู่เป็นหมู่เอริล

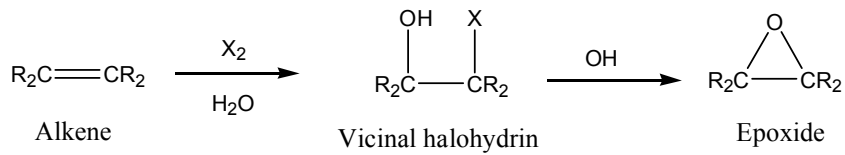
ปฏิกิริยาของอีเทอร์ที่สำคัญ เช่น 1) ปฏิกิริยาการแตกของพันธะ C-O โดยพันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจนในสารประกอบของอีเทอร์ซึ่งสามารถเกิดการแตกได้เมื่อใช้รีเอเจนต์ต่างๆ 2) ปฏิกิริยาของหมู่แอลคิล 3) ปฏิกิริยาการแทนที่ที่วงแอโรมาติกของอีเทอร์

การเตรียมอีพอกไซด์ที่สำคัญ 2 วิธี คือ ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของแอลคีนและปฏิกิริยาการเกิดวงแหวนของวิซินาลแฮโลไฮไดรินโดยมีเบสเป็นตัวกระตุ้น

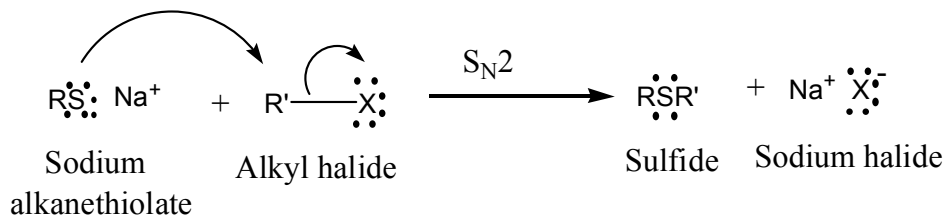
ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของแอลคีนโดยทำปฏิกิริยากับกรดเปอร์ออกซี มีสมการทั่วไปดังนี้



ปฏิกิริยาการเกิดวงแหวนของวิซินาลแฮไลด์ไฮดรินโดยมีเบสเป็นตัวกระตุ้น โดยแฮไลด์ไฮดรินสามารถเปลี่ยนไปเป็นอีพอกไซด์ได้เมื่อทำปฏิกิริยากับเบส



ซัลไฟด์สามารถเตรียมได้จากการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophilic substitution reaction) โดยเมื่อนำแอลคิลแฮไลด์ปฐมภูมิหรือทุติยภูมิมาทำปฏิกิริยากับแอลเคนไทโอเลตไอออน (Alkanethiolate ion, RS⁻) จะได้ผลผลิตเป็นซัลไฟด์



แบบฝึกหัดท้ายบท

- จงเรียกชื่อในระบบ IUPAC ของสารต่อไปนี้
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$
 - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCH}_3$
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
- จงเขียนสูตรทั่วไปของอีเทอร์
- จงเขียนสูตรโครงสร้างของสารที่กำหนดให้ต่อไปนี้
 - Anisole
 - Phenetole
 - Methyl tertiary butyl ether
 - Butyl ethyl ether
 - Methyl phenyl ether
 - Diisopropyl ether
 - 3-Ethoxyhexane
 - 1,2-Dimethoxycyclobutane
- จงอธิบายถึงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ชนิด Williamson's synthesis สำหรับอีเทอร์
- จงแสดงให้เห็นว่าไดเอทิลอีเทอร์ทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ต่อไปนี้ได้อย่างไร
 - PCl_5
 - H_2SO_4
 - HI
- จงอธิบายสมบัติต่างๆ ทางเคมีของอีเทอร์
- จงเรียงลำดับความสามารถในการละลายในน้ำของสารที่กำหนดให้ต่อไปนี้พร้อมให้เหตุผลประกอบ
$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$$

เอกสารอ้างอิง

- ขวัญใจ กนกเมธากุล. **เคมีอินทรีย์เบื้องต้น**. โครงการผลิตตำรา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น, 2553.
- ประเสริฐ ศรีไพโรจน์. **เคมีอินทรีย์พื้นฐาน เล่ม 2**, หจก.เอ.ซี.ที. การพิมพ์, กรุงเทพฯ, 2552.
- สุนันทา วิบูลย์จันทร์, **เคมีอินทรีย์**, พิมพ์ครั้งที่ 9, โครงการเอกสารวิชาการ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล, กรุงเทพฯ, 2548.
- Carey, Francis A., **Organic Chemistry**, Fifth edition, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi, 2003.
- Finar, I.L., **Organic Chemistry**. Sixth Edition, Volume 1, Pearson Education, Delhi India. 2006.
- Morrison, R.T. and Boyd, R.N., **Organic Chemistry**. Sixth Edition, Pearson Education, 2006.
- Seager, Spencer L. and Slabaugh, Michael R., **Chemistry for Today General, Organic and Biochemistry**, Fourth Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, CA, USA, 2000.
- Verma, N.K., Khanna, S.K. and Kapila, B., **Comprehensive Chemistry**, 12th, Laxmi Publications (P) Ltd., New Delhi, 2002.