เคมีอินทรีย์ (Organic Chemistry)

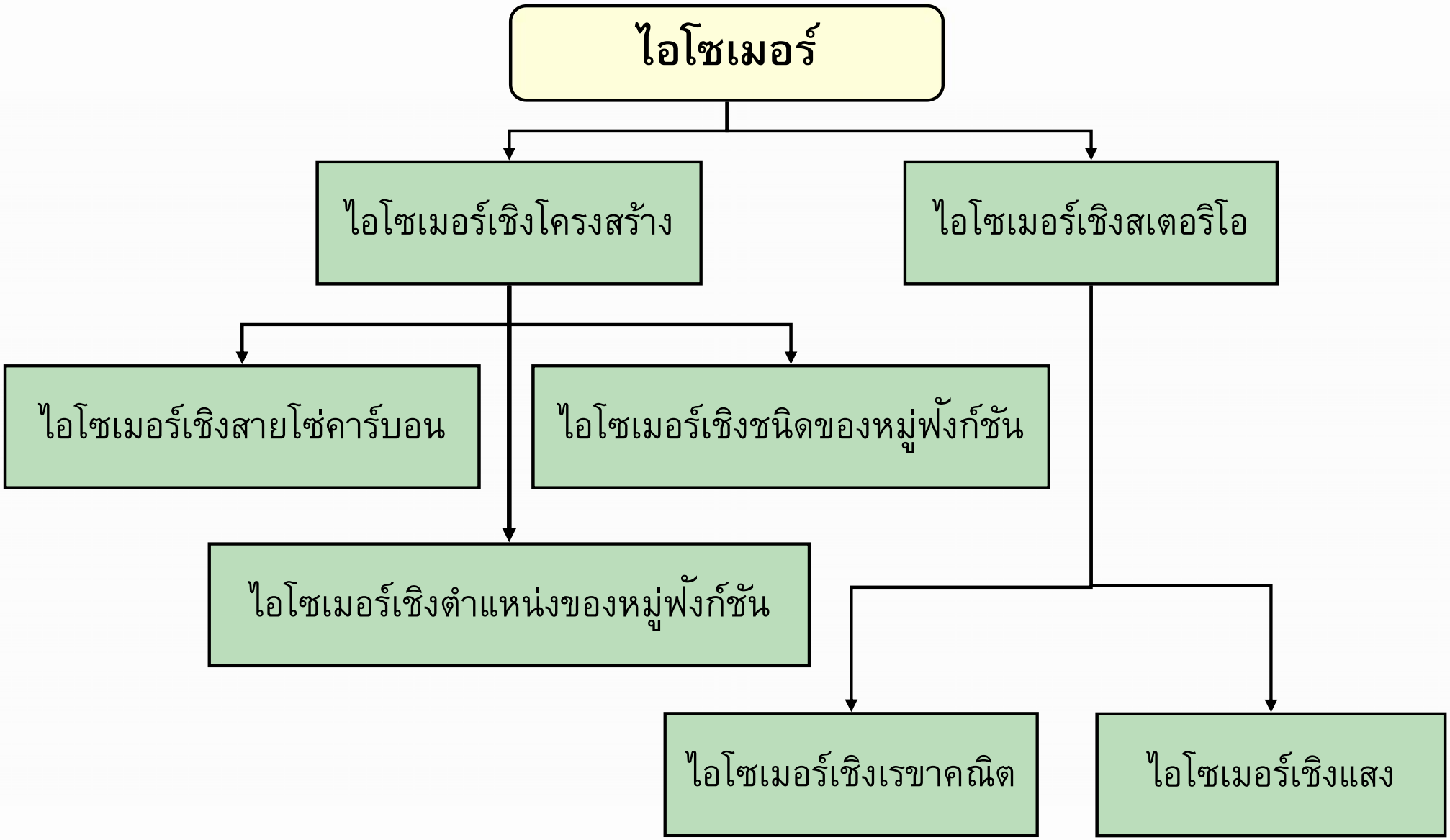
ISOMER

ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์

กรดและเบสในเคมีอินทรีย์

อ.ดร.อุทุมพร กันแก้ว

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้


ไอโซเมอร์
ไอโซเมอร์เชิงโครงสร้าง
ไอโซเมอร์เชิงสเตอริโอ
ไอโซเมอร์เชิงสายโซ่คาร์บอน
ไอโซเมอร์เชิงชนิดของหมู่ฟังก์ชัน
ไอโซเมอร์เชิงตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชัน
ไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิต
ไอโซเมอร์เชิงแสง

1. **ไอโซเมอร์เชิงโครงสร้าง (Structural isomer)** สารอินทรีย์ที่มีสูตรโมเลกุลเหมือนกันแต่มีสูตรโครงสร้างต่างกัน แบ่งได้เป็น

   1.1 ไอโซเมอร์เชิงสายโซ่คาร์บอน (skeleton isomer)

   1.2 ไอโซเมอร์เชิงตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชัน (positional isomer)

   1.3 ไอโซเมอร์เชิงชนิดของหมู่ฟังก์ชัน (functional isomer)

2. **ไอโซเมอร์เชิงสเตอริโอ (Stereo isomer)** เป็นไอโซเมอร์ที่มีโครงแบบ (configuration) ต่างกันคือมีการจัดเรียงอะตอมในที่ว่างต่างกัน (การจัดตำแหน่งของอะตอมใน 3 มิติแตกต่างกัน) แบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ

   2.1 ไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิต (geometrical isomer)

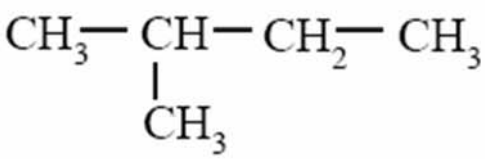
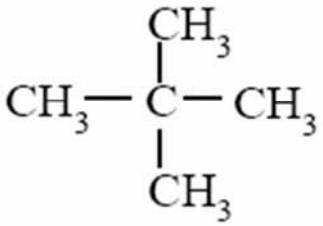
   2.2 ไอโซเมอร์เชิงแสง (optical isomer)

1. ไอโซเมอร์เชิงโครงสร้าง (Structural isomer)

1.1 ไอโซเมอร์เชิงสายโซ่คาร์บอน (skeleton isomer)

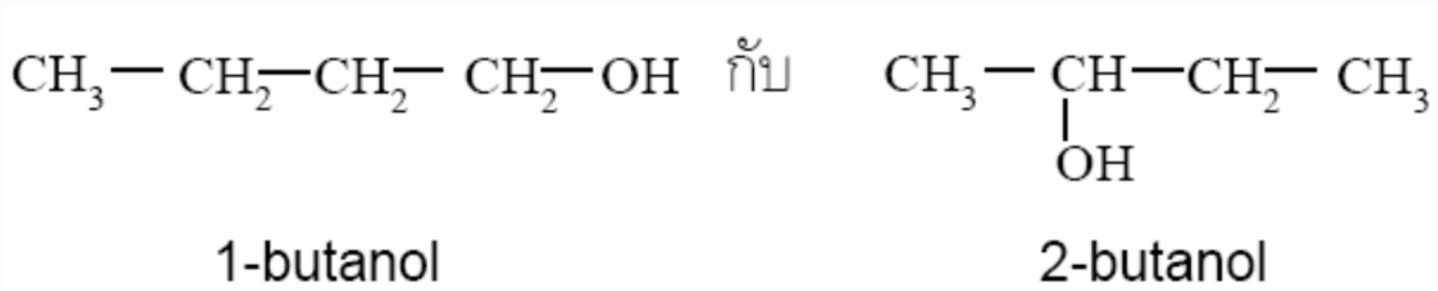
- ไอโซเมอร์ที่มีการจัดเรียงตัวของคาร์บอนในโครงสร้างหลักต่างกัน
- คาร์บอนอะตอมอาจต่อกันเป็นเส้นตรงหรือเป็นแบบกิ่งสาขา
- จำนวนไอโซเมอร์จะเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนคาร์บอนเพิ่มขึ้น เช่น
  - C_5H_{12} มี 3 ไอโซเมอร์ C_6H_{14} มี 5 ไอโซเมอร์
  - C_7H_{16} มี 9 ไอโซเมอร์ C_8H_{18} มี 18 ไอโซเมอร์
  - C_9H_{20} มี 35 ไอโซเมอร์ $C_{10}H_{22}$ มี 75 ไอโซเมอร์
- สารที่เป็นไอโซเมอร์เชิงโครงสร้างกันจะมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีต่างกัน

ไอโซเมอร์ชนิดโครงสร้างของ C_5H_{12} และจุดเดือด

ไอโซเมอร์ของ C_5H_{12}	ชื่อเรียกในระบบ		จุดเดือด (^0C)
	IUPAC	สามัญ	
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	pentane	n-pentane	36
	2-methyl butane	iso-pentane	28
	2,2-dimehtyl propane	neopentane	9.5

1.2 ไอโซเมอร์เชิงตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชัน (positional isomer)

- ไอโซเมอร์ที่เกิดจากหมู่ฟังก์ชันนัลมาเกาะกับอะตอมของคาร์บอนในโครงสร้างหลักที่ตำแหน่งต่างกัน
- เช่น $C_4H_{10}O$ มี positional isomer ที่เป็นแอลกอฮอล์ 2 ไอโซเมอร์

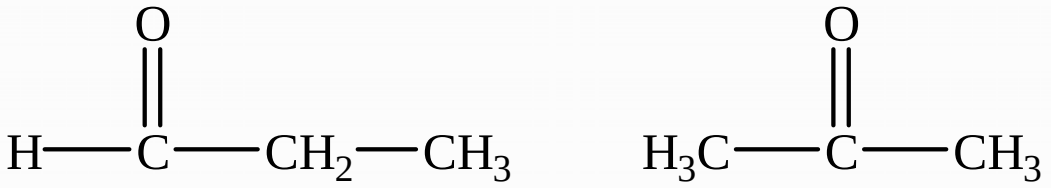


1-butanol 2-butanol

1.3 ไอโซเมอร์เชิงชนิดของหมู่ฟังก์ชัน (functional isomer)

- ไอโซเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันนัลต่างกัน เป็นสารอินทรีย์ต่างชนิดกันที่มีสูตรโมเลกุลเหมือนกันแต่สูตรโครงสร้างต่างกัน
- ตัวอย่าง เช่น แอลกอฮอล์ กับ อีเทอร์ ที่มีสูตรโมเลกุล C_2H_6O เป็น functional isomer กัน

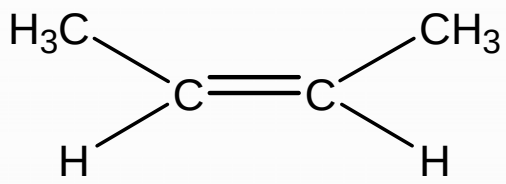
- แอลดีไฮด์ กับ คีโตน ที่มีสูตรโมเลกุล C_3H_6O เป็น functional isomer กัน



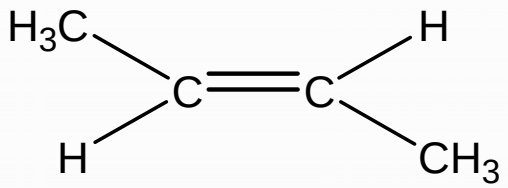
2. ไอโซเมอร์เชิงสเตอริ (Stereo isomer)

2.1 ไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิต (geometrical isomer)

- เป็นไอโซเมอร์ที่มีการจัดเรียงของหมู่แทนที่ในโครงสร้างที่เป็นวงหรือในพันธะคู่ต่างกัน
- เช่น ไอโซเมอร์แบบ ซิส-ทรานส์ (cis-trans isomer) ซึ่งเป็นการพิจารณาว่า H หรือหมู่ที่เหมือนกันอยู่ในระนาบเดียวกันหรือต่างระนาบกัน (ล่างและบนระนาบของพันธะคู่)



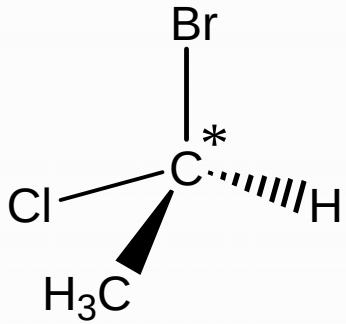
cis- 2-butene



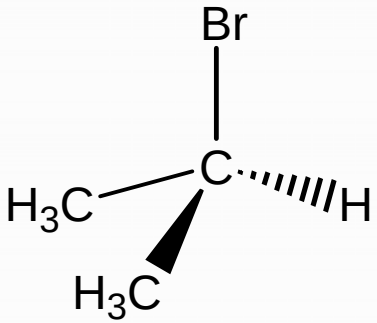
trans-2-butene

2.2 ไอโซเมอร์เชิงแสง (optical isomer)

- เป็นไอโซเมอร์ที่มีความไวต่อการบิดระนาบแสงโพลาไรซ์ (polarized light) ทั้งนี้เนื่องจากความไม่สมมาตรหรืออสมมาตร (asymmetry) ในโมเลกุล
- ถ้า C อะตอมใดต่อกับอะตอมหรือหมู่อะตอมที่แตกต่างกันทั้ง 4 หมู่ เรียกว่า **คาร์บอนไครัล** (chiral carbon)
- ถ้า C อะตอมใดต่อกับอะตอมหรือหมู่อะตอมที่ไม่แตกต่างกันทั้ง 4 หมู่ เรียกว่า **คาร์บอนอะไครัล** (achiral carbon)



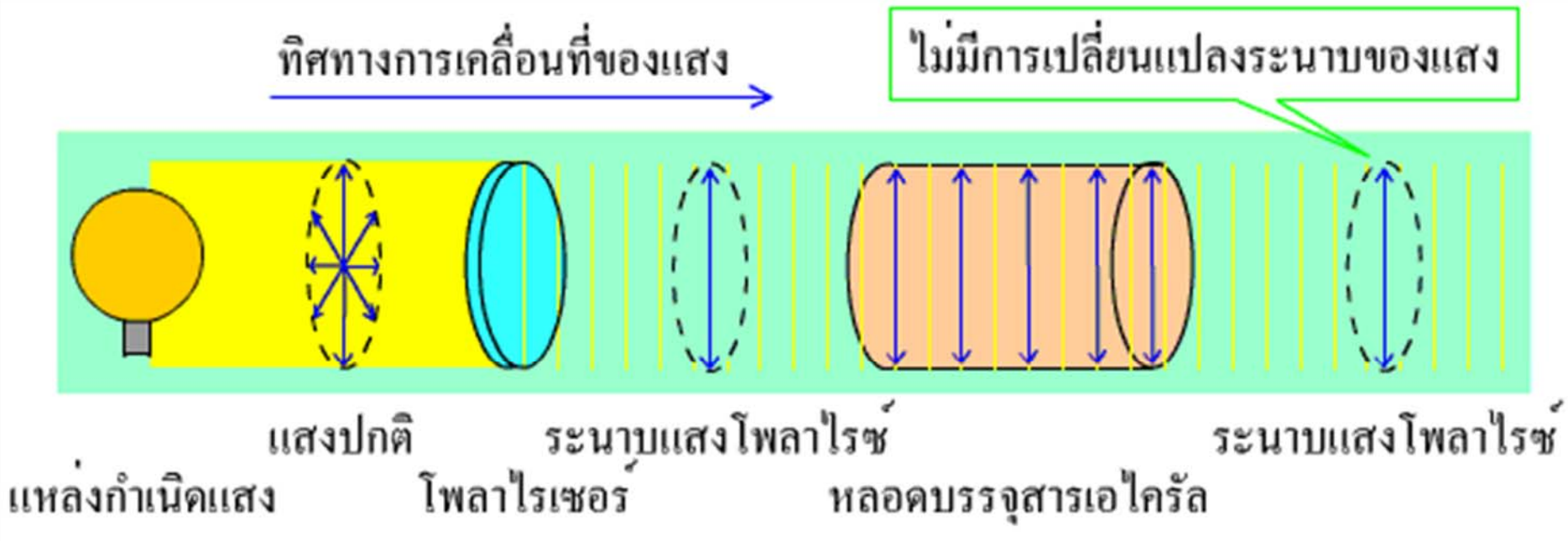
คาร์บอนไครัล



คาร์บอนอะไครัล

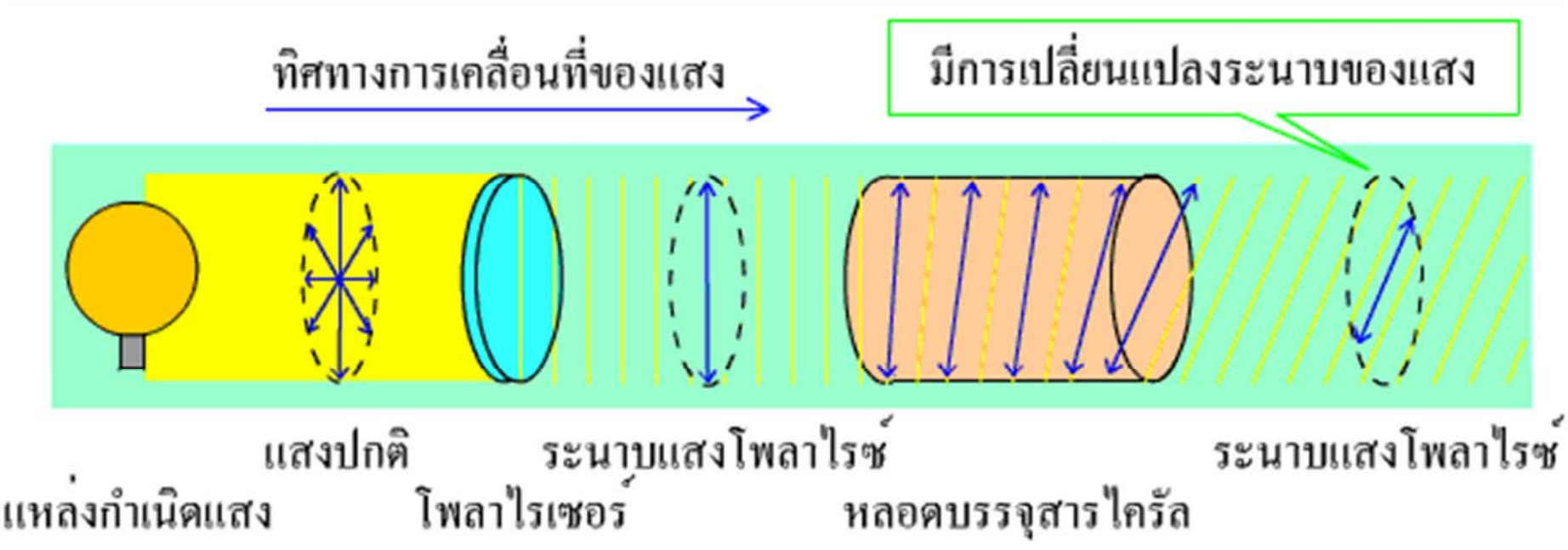
โมเลกุลอะไครัล (Achiral molecule)

- เมื่อฉายแสงโพลาไรซ์ผ่านสารละลายของโมเลกุลอะไครัล ระนาบของแสงโพลาไรซ์ (plane of polarized light) จะไม่มีการเปลี่ยนแปลง เพราะว่าโมเลกุลอะไครัลไม่ได้หมุนระนาบของแสงโพลาไรซ์
- โมเลกุลอะไครัลเป็นสารที่ไม่มีอันตรกิริยากับแสง (optically inactive)

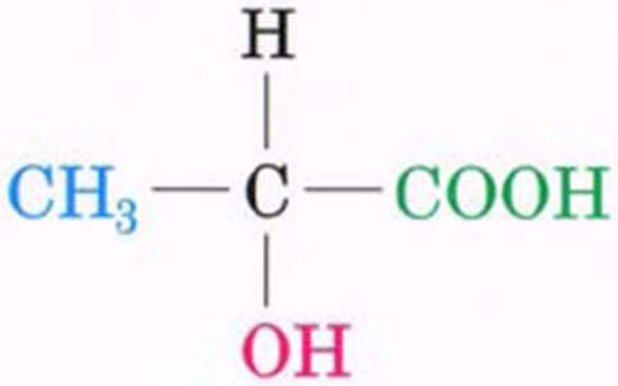


โมเลกุลไครัล (Chiral molecule)

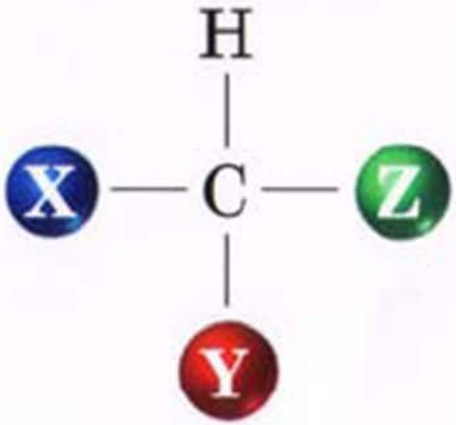
- แต่เมื่อฉายแสงโพลาไรซ์ผ่านสารละลายของโมเลกุลไครัล โมเลกุลเอไครัลจะมีการหมุนระนาบของแสงโพลาไรซ์ ซึ่งอาจจะหมุนระนาบของแสงตามเข็มนาฬิกาหรือทวนเข็มนาฬิกา
- โมเลกุลไครัลเป็นสารที่เกิดอันตรกิริยากับแสงได้ (optically active)



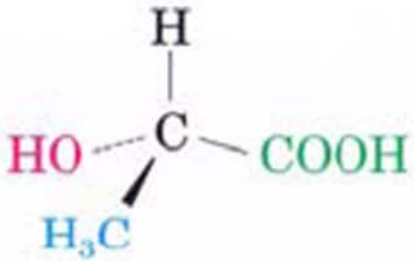
Enantiomer



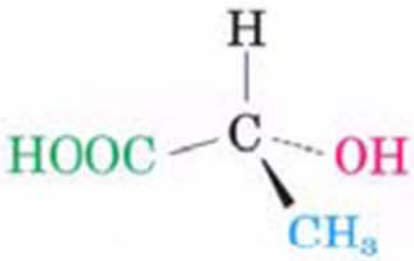
มีหมู่แทนที่ที่แตกต่างกัน 4 หมู่

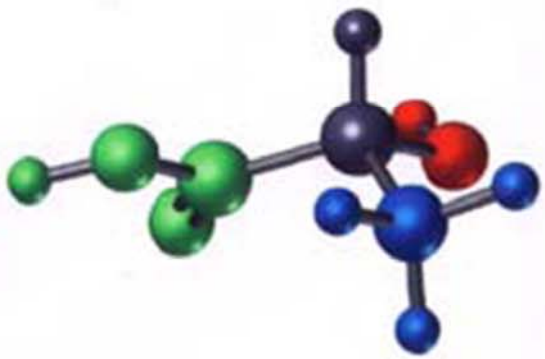


Lactic acid: a molecule of general formula CHXYZ



Mirror





(+)-Lactic acid

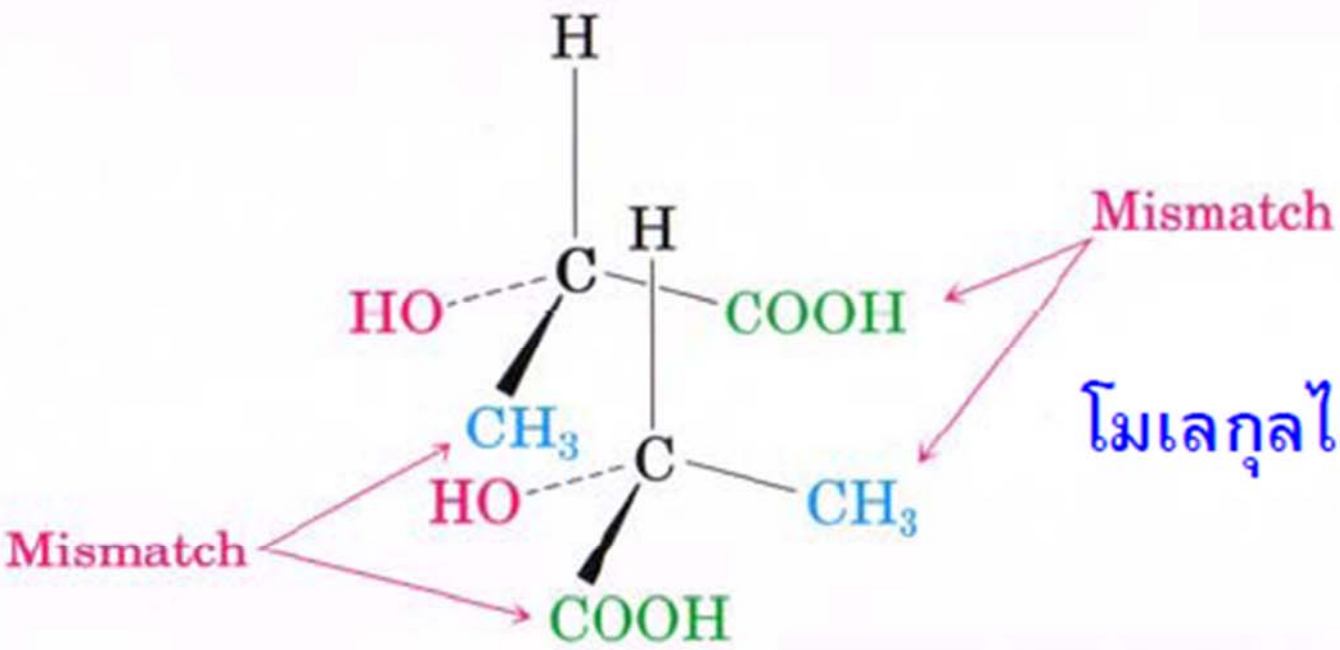
(−)-Lactic acid

เป็นภาพในกระจกเงา แต่ซ้อนทับกันไม่สนิท

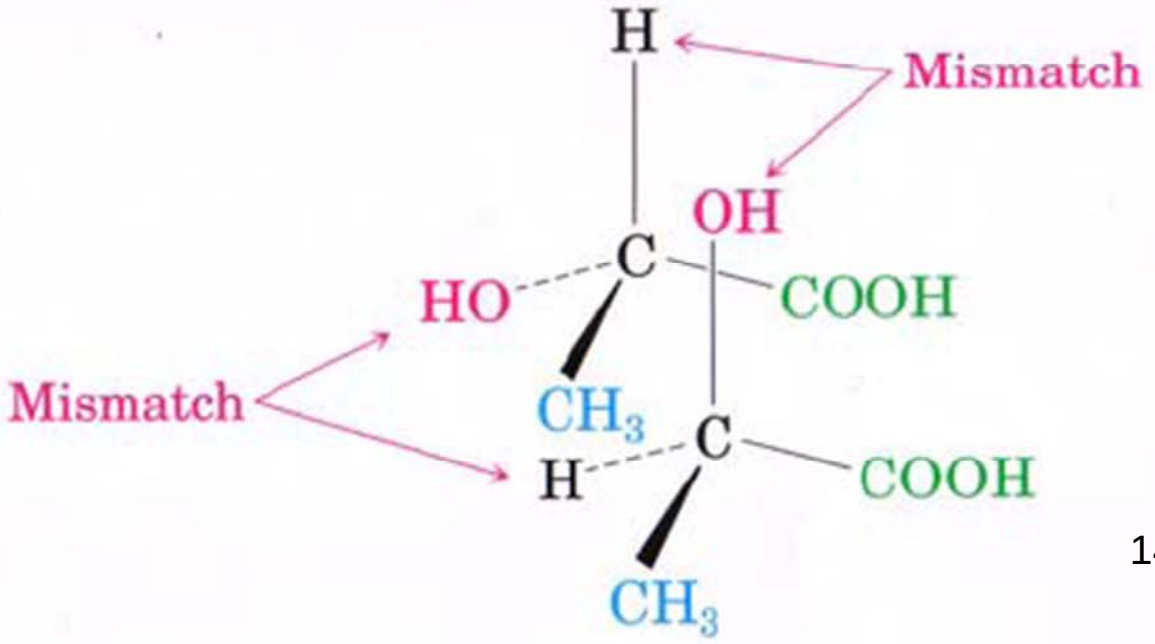
Left hand

Right hand

มีความสำคัญทางชีวเคมี : คาร์โบไฮเดรต โปรตีน กรดนิวคลีอิก สารประกอบอื่นๆ เช่น ยา



โมเลกุลไม่สามารถซ้อนทับกันสนิท



Enantiomers are different compounds:

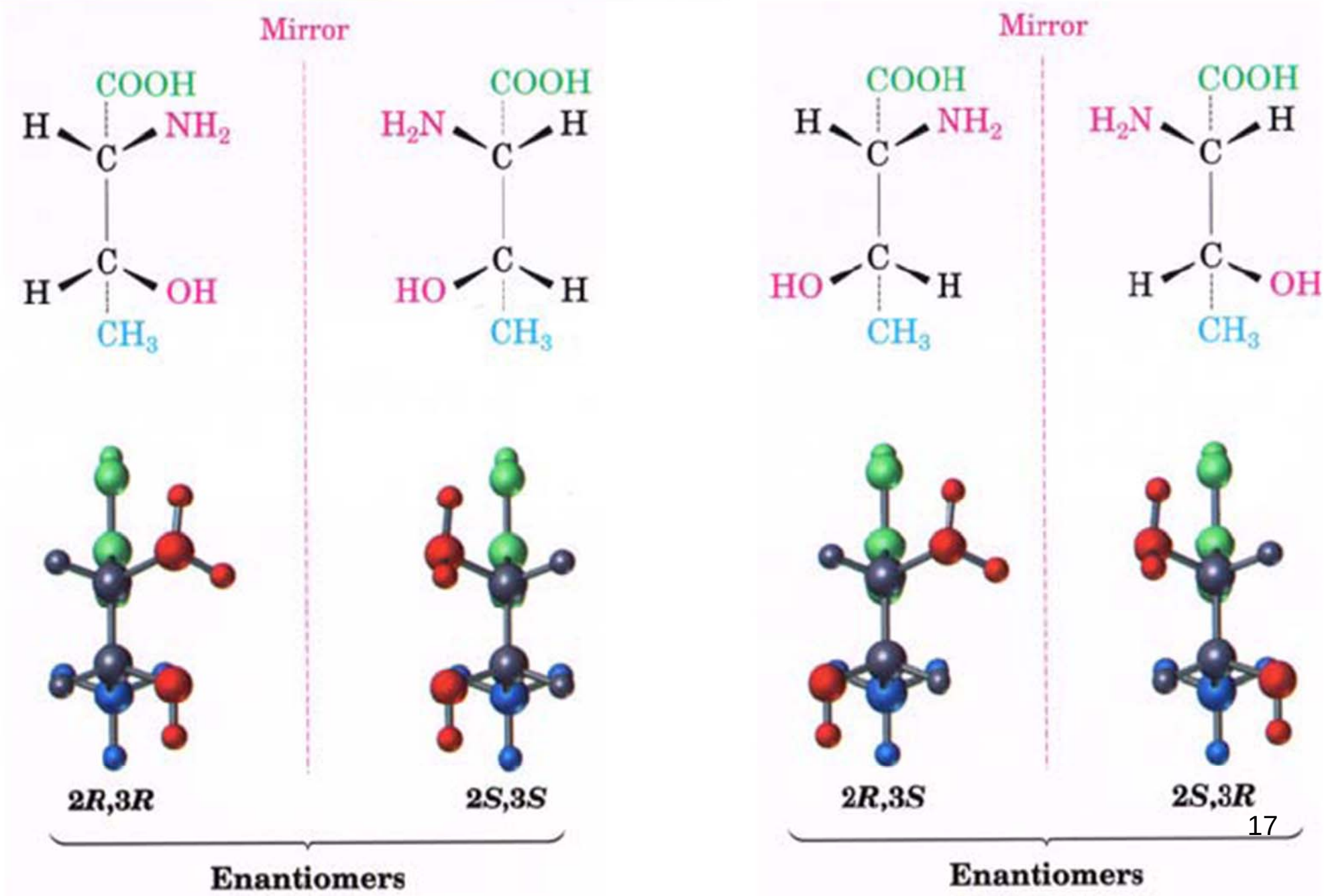
- Same boiling point, melting point, density
- Same refractive index
- Rotate plane polarized light in opposite directions (polarimetry)
- Different interaction with other chiral molecules

Each enantiomer must have a unique name.

สารประกอบที่มี ไครัลคาร์บอน มากกว่า 1 ตำแหน่ง

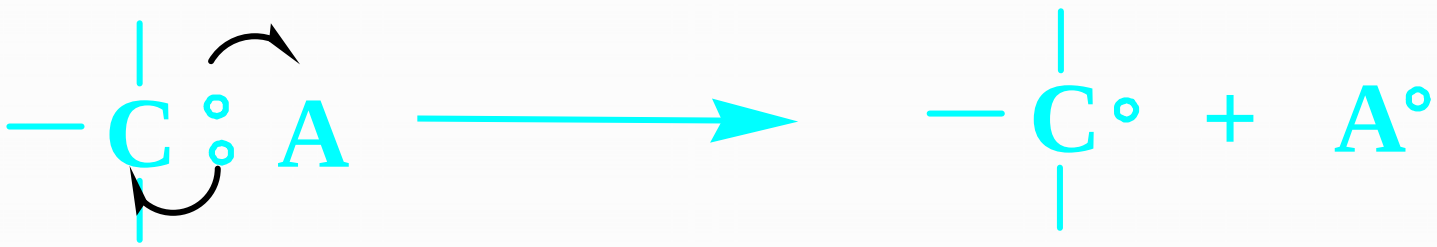
โมเลกุลของสารที่มีไครัลมากกว่า 1 ตำแหน่ง จะมี จำนวน สเตอริโอไอโซเมอร์ที่เพิ่มขึ้น โดยจำนวนไอโซเมอร์ที่มีได้มากที่สุด จะเท่ากับ 2^n โดย n คือ จำนวนอะตอมที่เป็นไครัล

Diastereomers



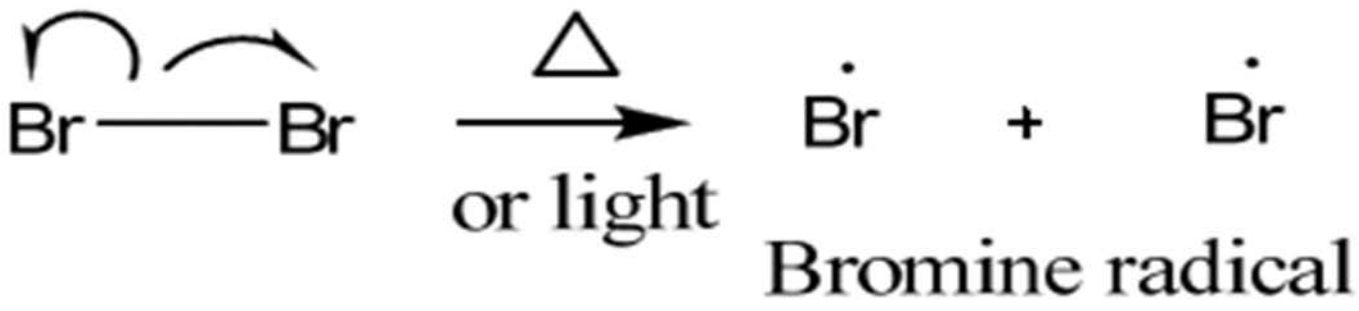
ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์

- ปฏิกิริยาที่มีการแตกพันธะแบบโฮโมไลติก เรียกว่า ปฏิกิริยาแบบอนุภาคหรืออนุมูลอิสระ (radical or free-radical reaction)

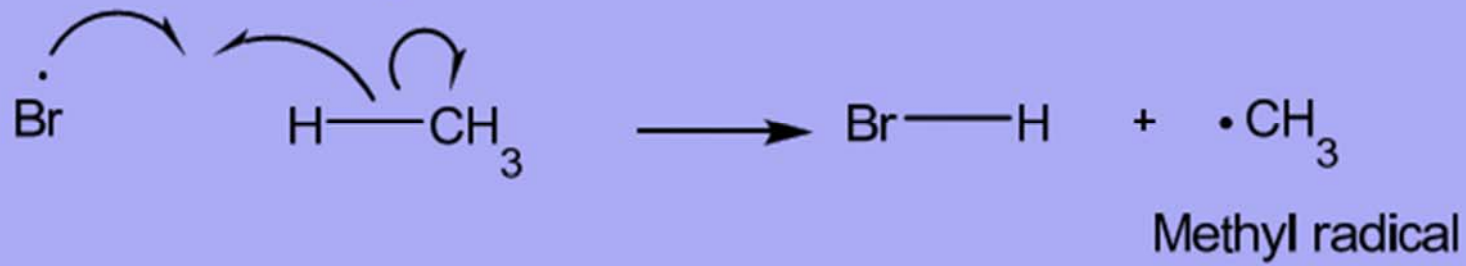


ตัวอย่างการสลายพันธะแบบ Homolytic Cleavage

การสลายพันธะของ Br_2



ซึ่งโบรมีนเรดิคัลสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อได้กับโมเลกุลอื่นๆ และสามารถเขียนลูกศรแสดงกลไกการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนดังรูป

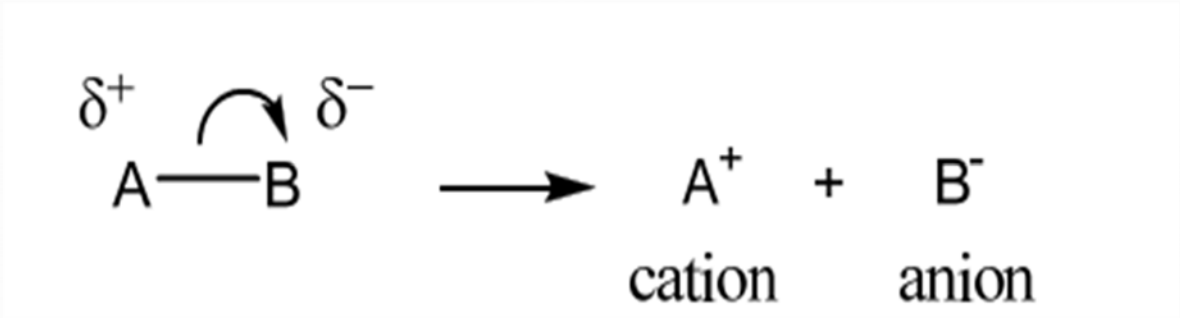


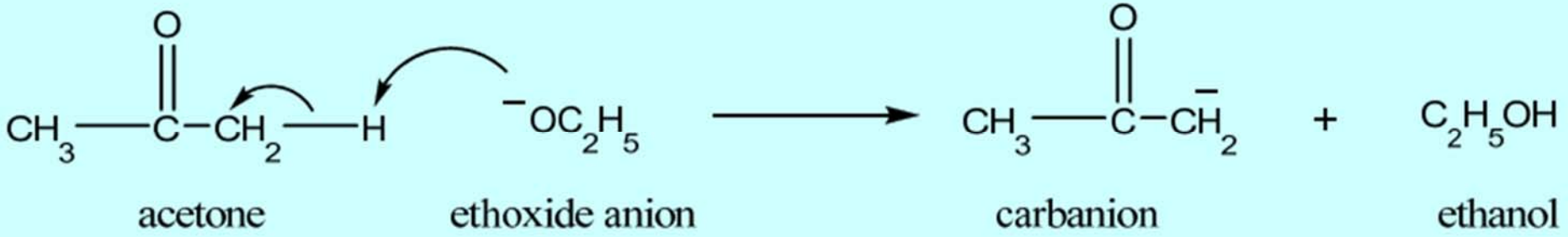
ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดดังแสดงเรียกว่าปฏิกิริยาแบบเรดิคัล (radical reaction)

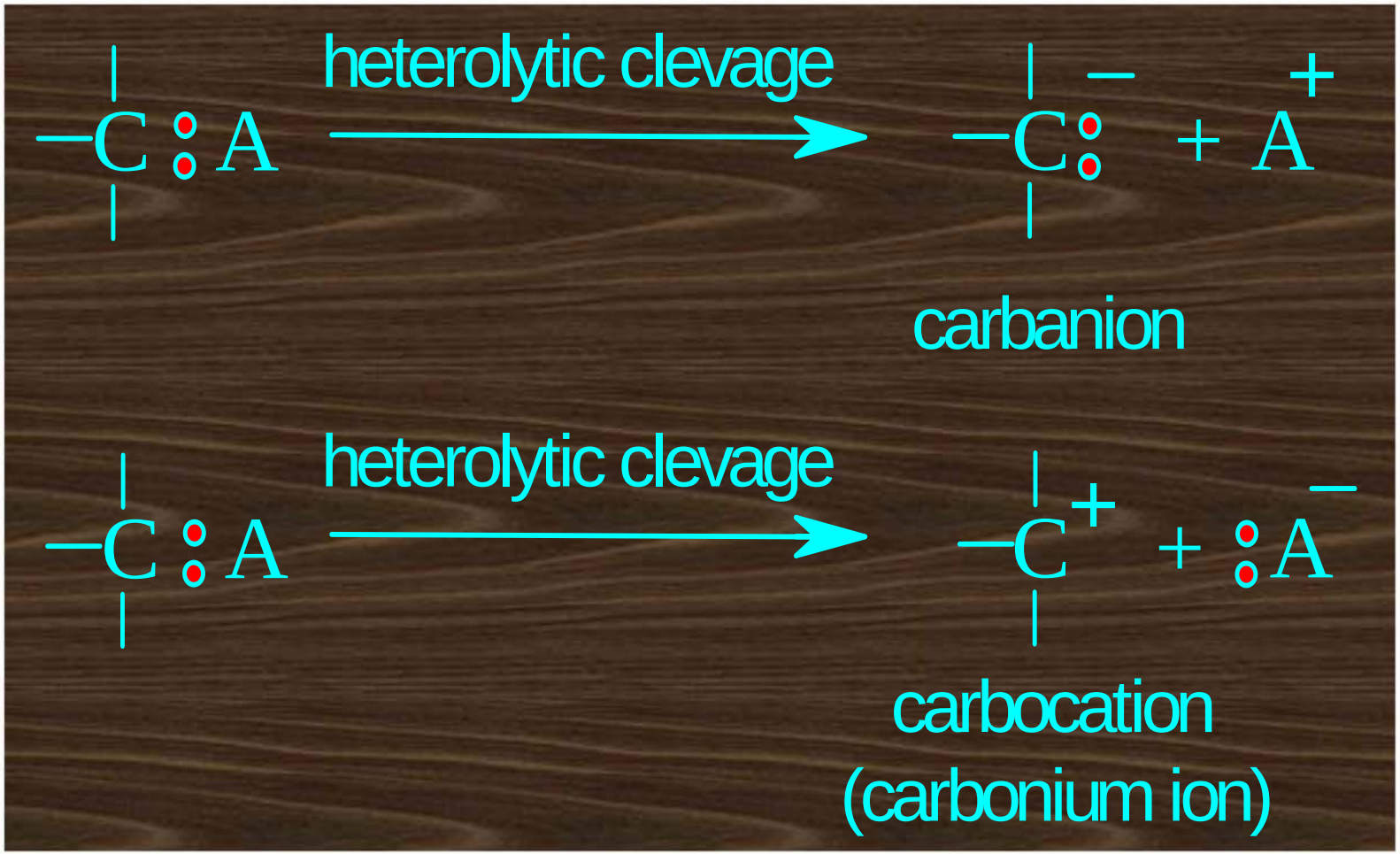
- ปฏิกิริยาที่มีการแตกพันธะแบบเฮเทอโรไลติก

เรียกว่า **ปฏิกิริยาแบบไอออนิก**

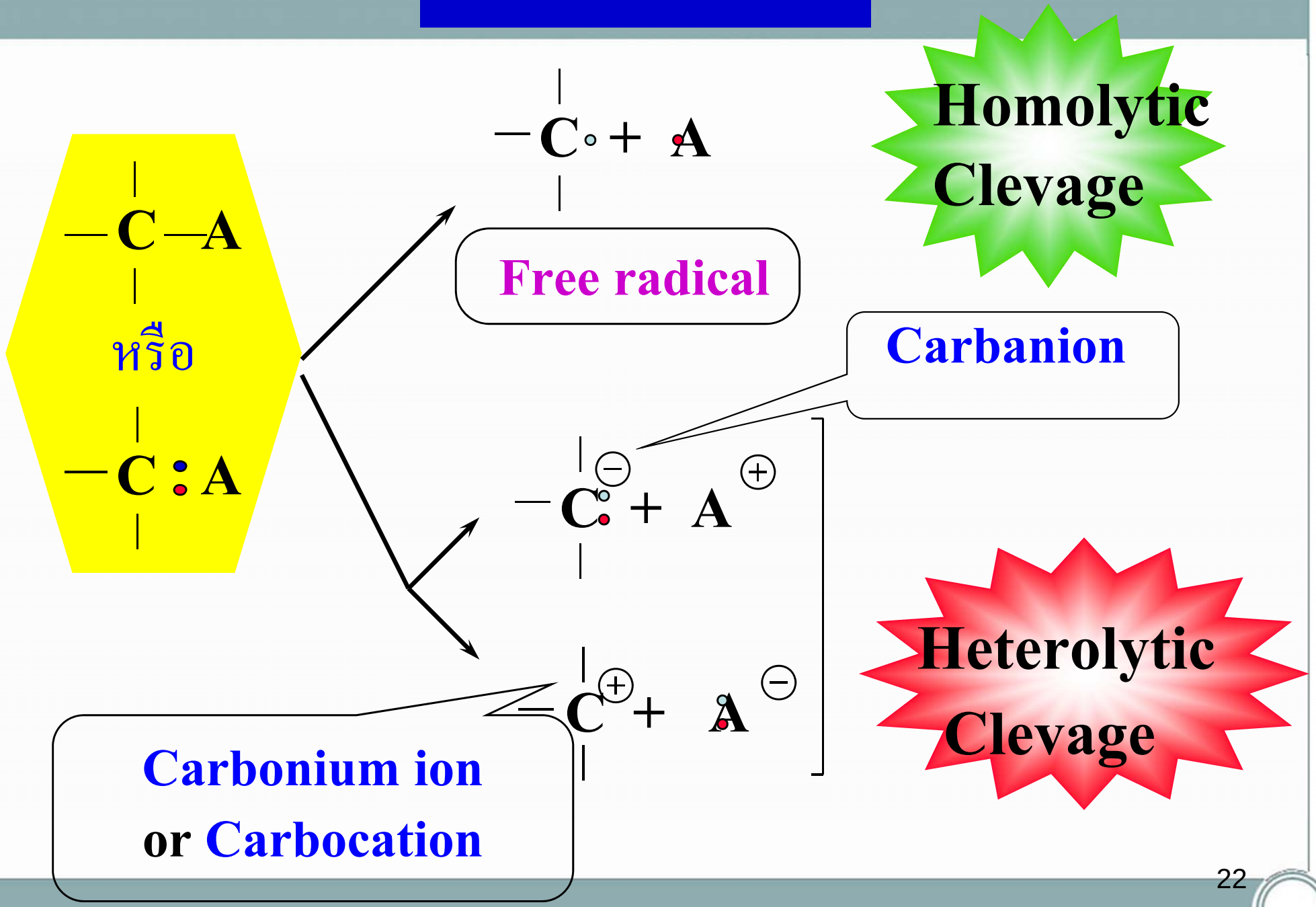
(ionic reaction)






heterolytic clevage
carbanion
heterolytic clevage
carbocation
(carbonium ion)

Intermediate



กรด และ เบส

ทฤษฎีของเบรินสเตดและลาวรี

กรด – สารที่ให้ H^+ แก่สารอื่น เบส – สารที่รับโปรตอนจากสารอื่น

คู่กรด-เบส

$CH_3COOH(aq) + H_2O \quad CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$

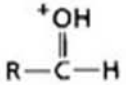
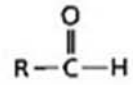
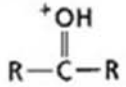
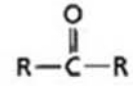
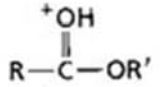
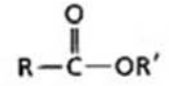
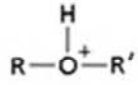
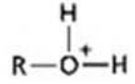
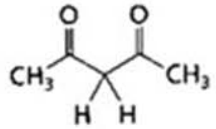
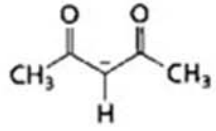
กรด เบส เบส กรด

คู่กรด-เบส

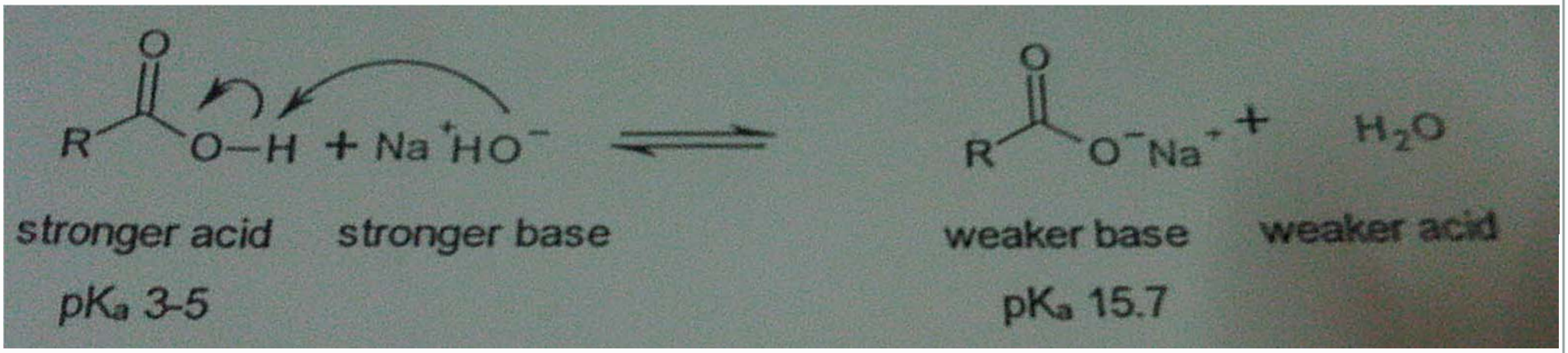
ทฤษฎีของลิวอิส

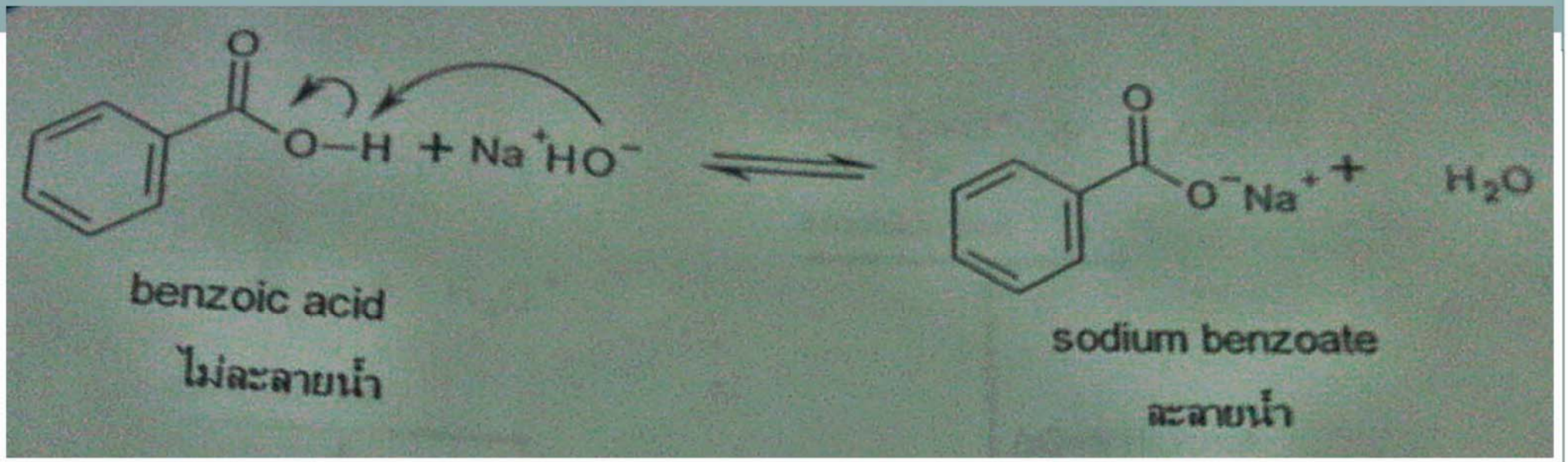
กรด – สารที่รับคู่อิเล็กตรอน

เบส - สารที่ให้คู่อิเล็กตรอน

Acid	Conjugate base	pK_a
$HClO_4$	ClO_4^-	−10
HI	I^-	−10
		−10
H_2SO_4	HSO_4^-	−10
HBr	Br^-	−9
HCl	Cl^-	−7
		−7
$ArSO_3H$	$ArSO_3^-$	−6.5
		−6
	$R-O-R'$	−3.5
	$R-O-H$	−2
H_3O^+	H_2O	−1.7
HNO_3	NO_3^-	−1.4
HSO_4^-	SO_4^{2-}	2
HF	F^-	3.1
$ArNH_3^+$	$ArNH_2$	4
RCOOH	$RCOO^-$	5
H_2CO_3	HCO_3^-	6.4
H_2S	HS^-	7
ArSH	ArS^-	7
		9

ปฏิกิริยาระหว่างกรดเบส มักดำเนินไปในทางที่ให้กรดอ่อนกว่า หรือเบสอ่อนกว่า ซึ่งมักอยู่ด้านเดียวกันของสมการ



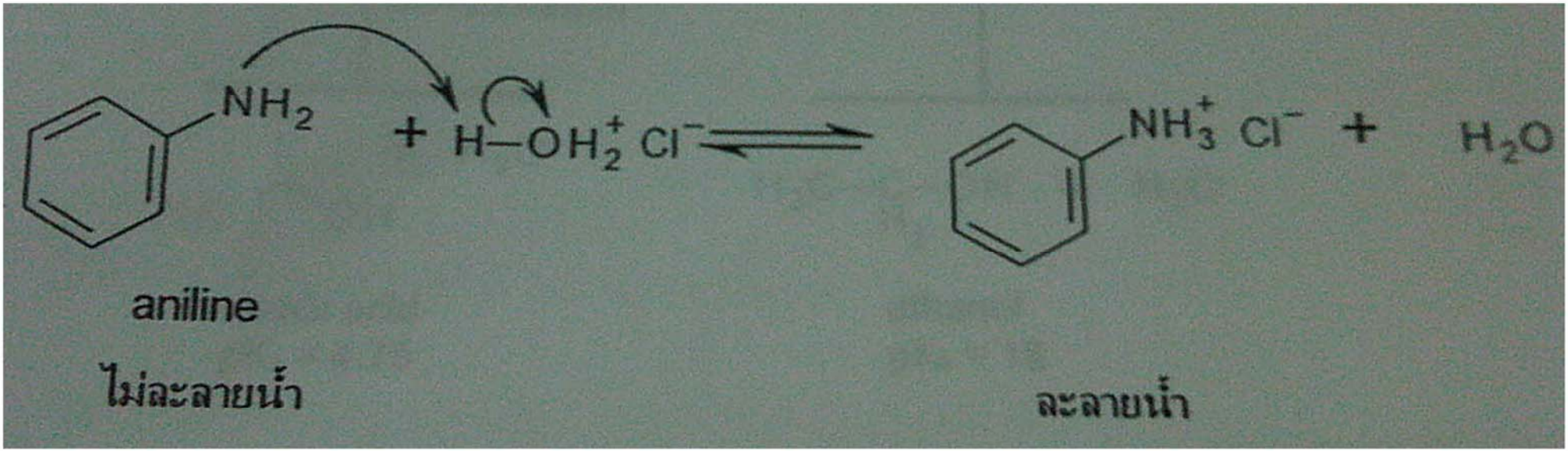


benzoic acid

ไม่ละลายน้ำ

sodium benzoate

ละลายน้ำ



aniline

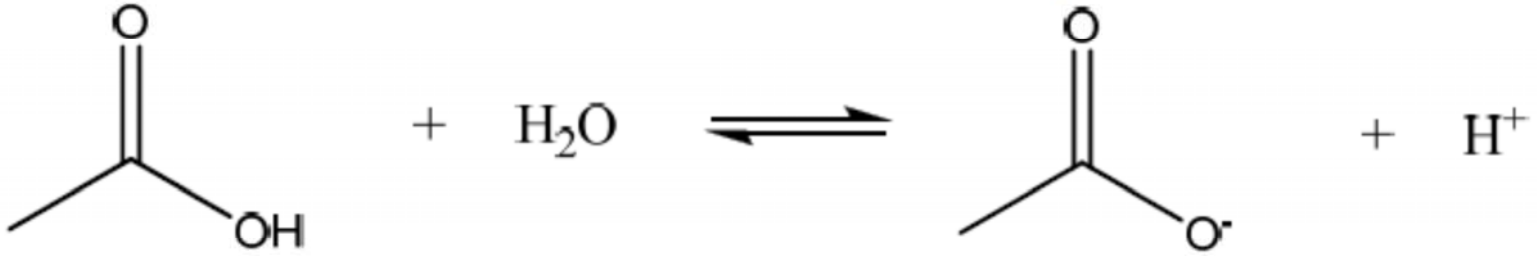
ไม่ละลายน้ำ

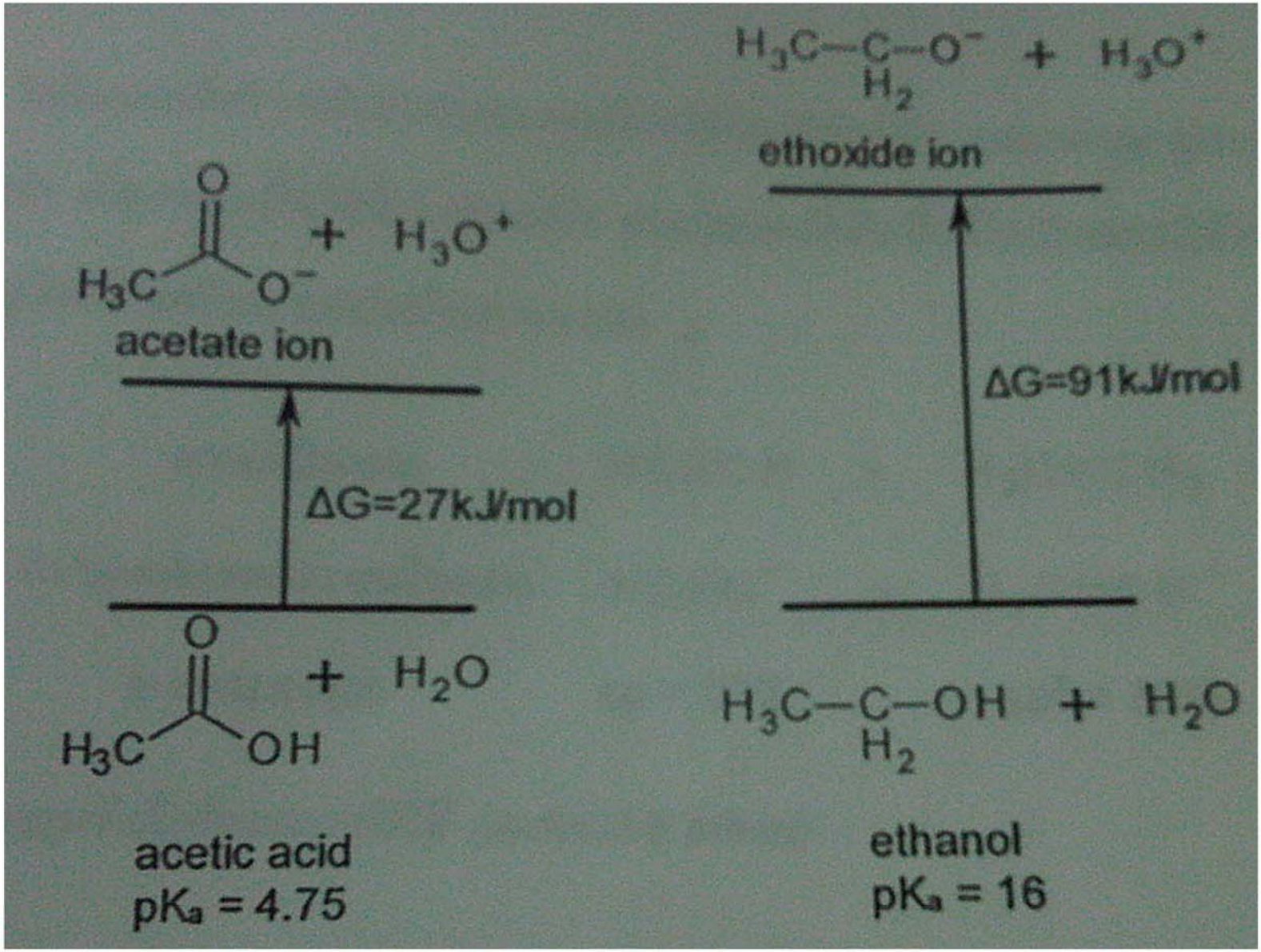
ละลายน้ำ

ความเป็นกรดของสารอินทรีย์

กรดคาร์บอกซิลิก

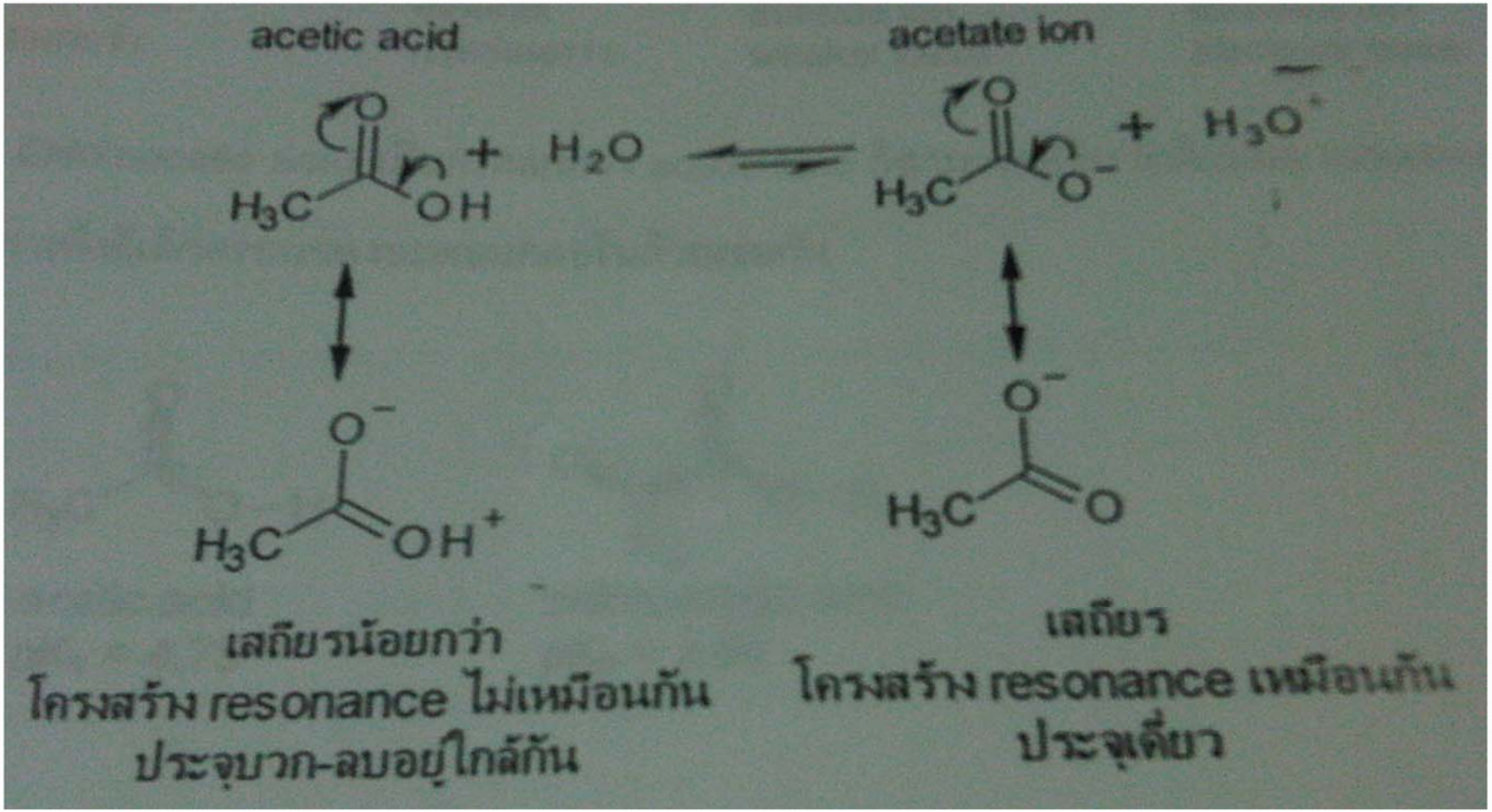
มีสมบัติเป็นกรดได้เหมือนกับกรดอนินทรีย์อื่นๆ เช่น HCl HNO_3 เป็นต้น เนื่องจาก กรดคาร์บอกซิลิกสามารถแตกตัวให้ไฮโดรเนียมไอออนได้ แต่มีความแรงน้อยกว่า แต่เมื่อเทียบกับกลุ่มของสารประกอบอินทรีย์แล้ว กรดคาร์บอกซิลิกจะมีความแรงมากที่สุด



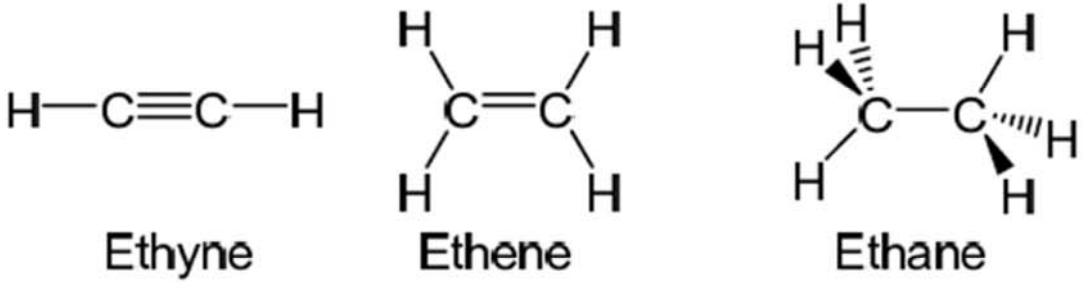

acetate ion
+ H_3O^+
ΔG=27kJ/mol
acetic acid
pK_a = 4.75
ethoxide ion
+ H_3O^+
ΔG=91kJ/mol
+ H_2O
ethanol
pK_a = 16

ปัจจัยที่มีผลต่อความแรงของกรด

ผลของ resonance



ผลของ hybridization

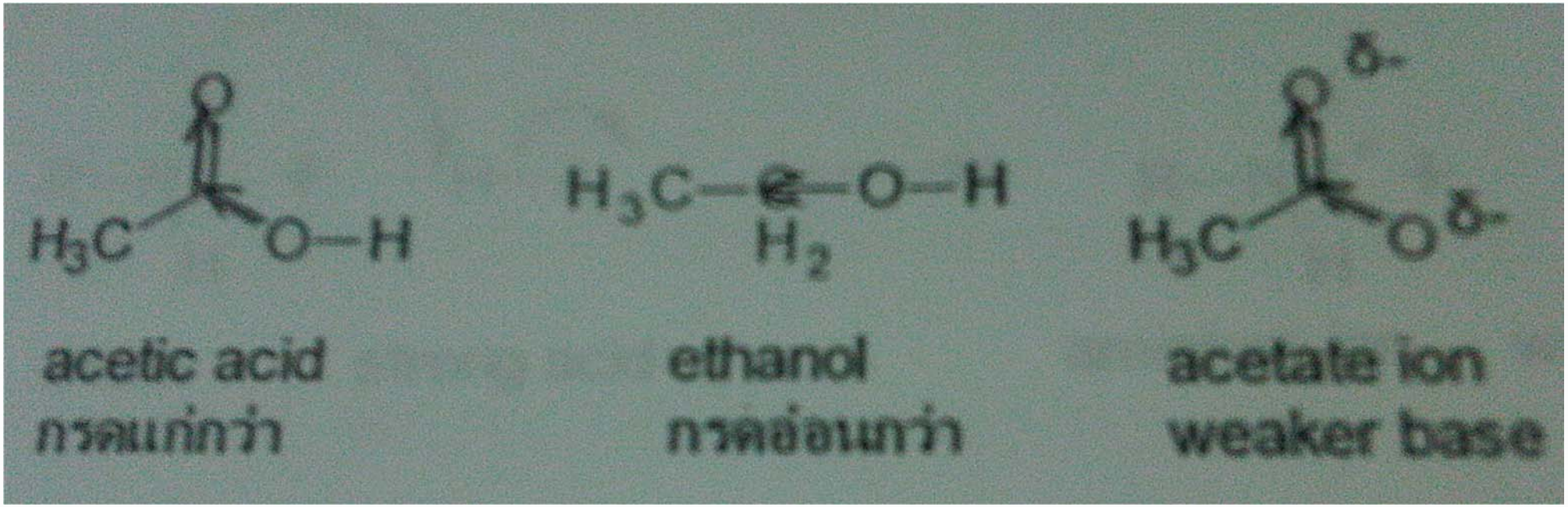


Ethyne Ethene Ethane

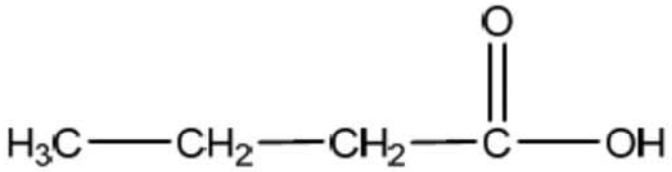
ความเป็นกรดดังกล่าวสามารถอธิบายได้โดย อิเล็กตรอนที่ 2s ซึ่งมีพลังงานต่ำกว่า 2p ออร์บิทัล ส่งผลให้อิเล็กตรอนที่ 2s ถูกดึงดูดจากนิวเคลียสได้มาก ดังนั้นหากมีเปอร์เซ็นต์ s ในไฮบริดออร์บิทัลมากก็จะทำให้อิเล็กตรอนระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจนเบาบางส่งผลให้โปรตอนหลุดได้ง่าย เมื่อคำนวณแปอร์เซ็นต์ของ s ออร์บิทัลในไฮบริดออร์บิทัลของ sp จะได้เปอร์เซ็นต์เท่ากับ 50% s character ของ sp^2 ได้เท่ากับ 33.3 s character และ sp^3 มีเปอร์เซ็นต์ s character เท่ากับ 25% ดังนั้นจึงสรุปได้ว่ายิ่งมีเปอร์เซ็นต์ s character มากจะมีความเป็นกรดที่แรง

ความเป็นกรด	$HC\equiv CH$	>	$H_2C=CH_2$	>	H_3C-CH_3
ความเสถียรของแอนไอออน	$HC\equiv C^-$	>	$H_2C=CH^-$	>	$H_3C-CH_2^-$
s-character	sp = 50%		sp^2 = 33%		sp^3 = 25%

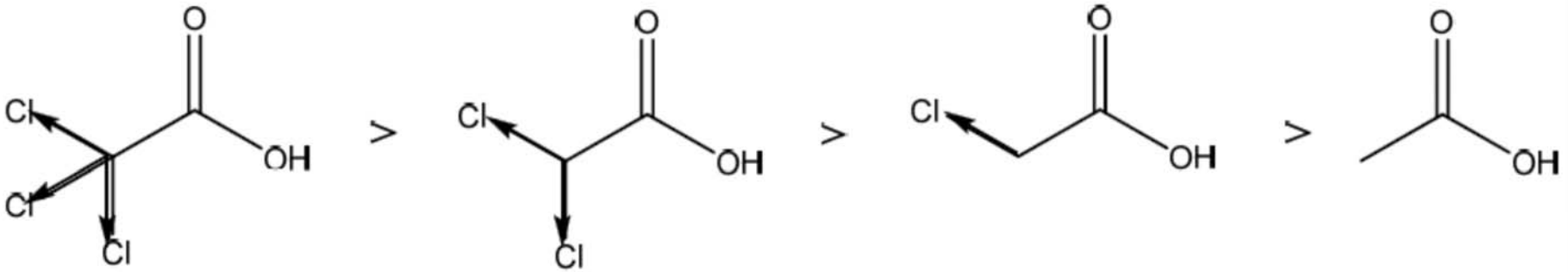
Inductive effect



ถ้ามีอะตอม หรือหมู่แทนที่ที่ส่วนใหญ่เป็นพวกชอบดึงอิเล็กตรอน (Withdrawing group) เกาะที่ตำแหน่ง α, β, γ จะทำให้กรดคาร์บอกซิลิกมีความแรงยิ่งขึ้น โดยถ้าหมู่ที่ชอบดึงอิเล็กตรอนเกาะที่ตำแหน่ง α จะมีความแรงมากกว่าตำแหน่ง β, γ ตามลำดับ และที่ตำแหน่งเดียวกันความแรงขึ้นอยู่กับจำนวนของหมู่แทนที่

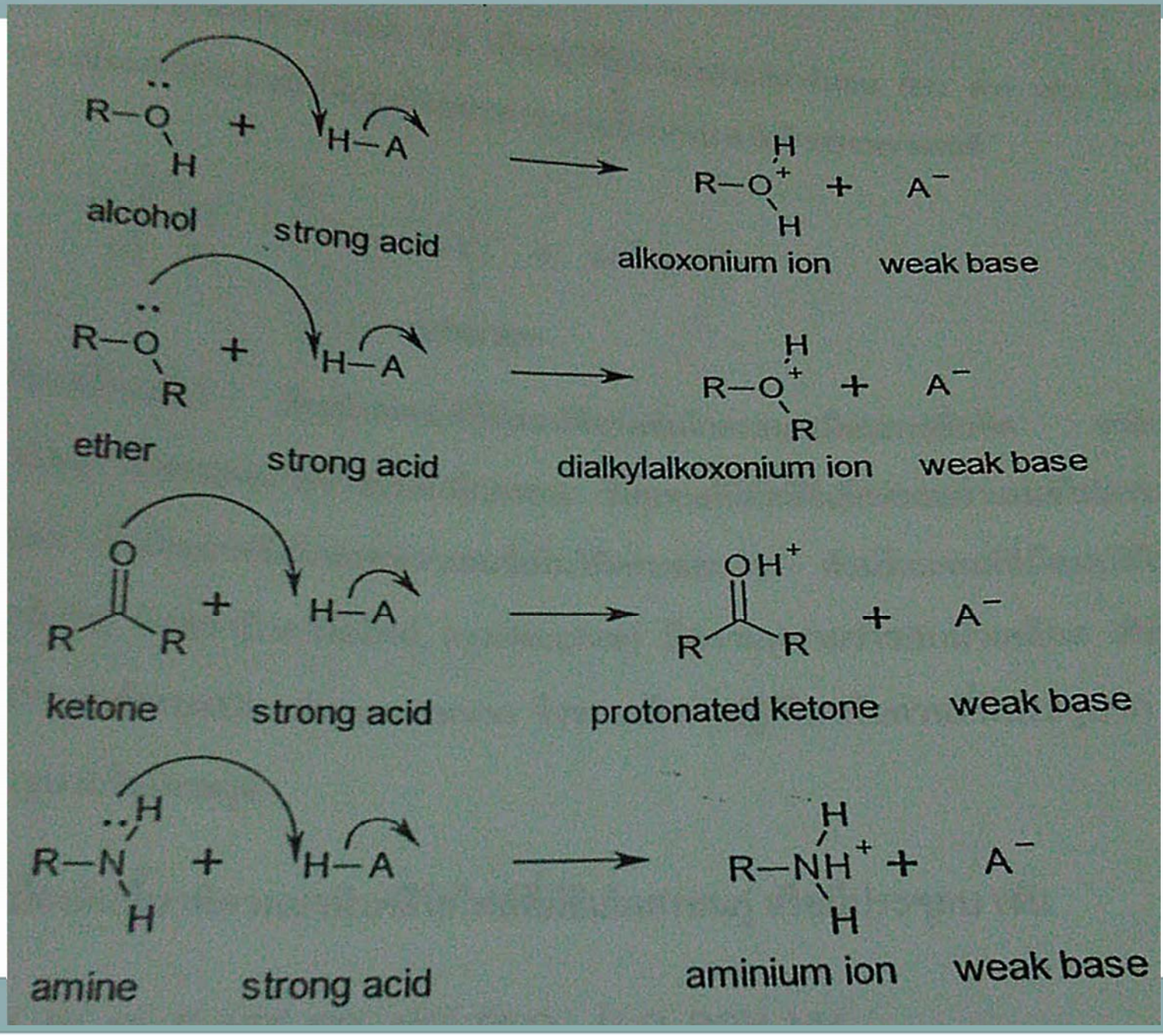


เช่น



pK_a 0.70 1.48 2.85 4.75

ความเป็นเบสของสารอินทรีย์



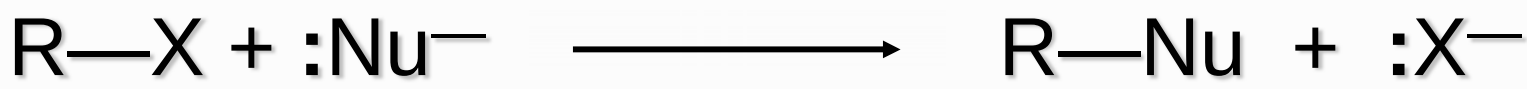
ประเภทของตัวเข้าทำปฏิกิริยา

1. **นิวคลีโอไฟล์** (Nucleophile, Nu^-) คือ อะตอมหรือโมเลกุลที่สามารถให้อิเล็กตรอนหนึ่งคู่เพื่อใช้ในการสร้างพันธะ (เบสลิวอิส = ชอบบวก อยากให้อิเล็กตรอน) เช่น I^-, OH^-, OR^-, CN^-, H_2O, ROH, NH_3

2. **อิเล็กโตรไฟล์** (Electrophile, E^+) คือ อะตอมหรือโมเลกุลที่สามารถสร้างพันธะใหม่ โดยการรับอิเล็กตรอนหนึ่งคู่ (กรดลิวอิส = ชอบลบ อยากได้อิเล็กตรอน) เช่น H_3O^+, BF_3, $AlCl_3$, >C=O

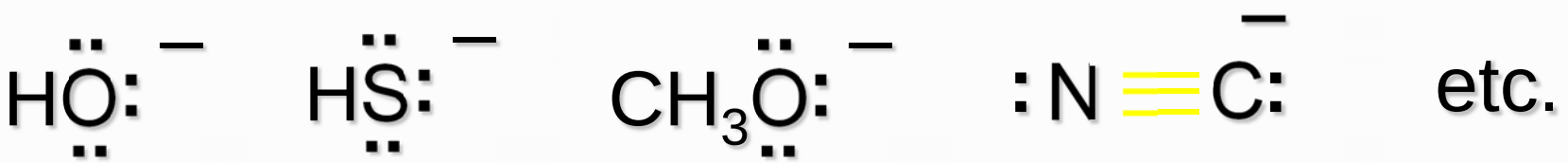
3. **เรดิคัลอิสระ** (Free Radical) คือ อะตอมหรือหมู่อะตอมที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว ($\bullet CH_3$)

substitution by an anionic nucleophile



Nucleophiles

The nucleophiles described have been anions.

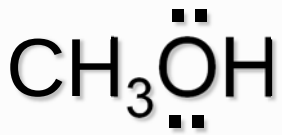


Not all nucleophiles are anions. Many are neutral.

All nucleophiles, however, are Lewis bases.

Nucleophiles

Many of the solvents in which nucleophilic substitutions are carried out are themselves nucleophiles.



for example

ความสามารถในการเป็นนิวคลีโอไฟล์ขึ้นอยู่กับแนวโน้มในการให้อิเลคตรอน

ในแถวเดียวกันในตารางธาตุ ธาตุที่มีค่า **EN** สูงจะมีแนงโน้มการเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่น้อยกว่าเช่นเดียวกับความเป็นเบส

อะตอมชนิดเดียวกันที่มีความหนาแน่นของอิเลคตรอนมากกว่าเป็น นิวคลีโอไฟล์ที่ดีกว่า

ในหมู่เดียวกันของตารางธาตุ ความเป็นนิวคลีโอไฟล์เพิ่มตาม **polarization** ซึ่งเพิ่มตามขนาดของอะตอม

Nucleophilicity

•Rank	Nucleophile	Relative rate
•strong	I^-, HS^-, RS^-	$>10^5$
•good	Br^-, HO^-,	10^4
•	RO^-, CN^-,	
•fair	NH_3, Cl^-, F^-, $^-$	10^3
•weak	H_2O, ROH	1
•very weak	RCO_2H	10^{-2}

ความแตกต่างระหว่าง เบส และ นิวคลีโอไฟล์