

เคมีอินทรีย์ (Organic Chemistry)

ISOMER

ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์

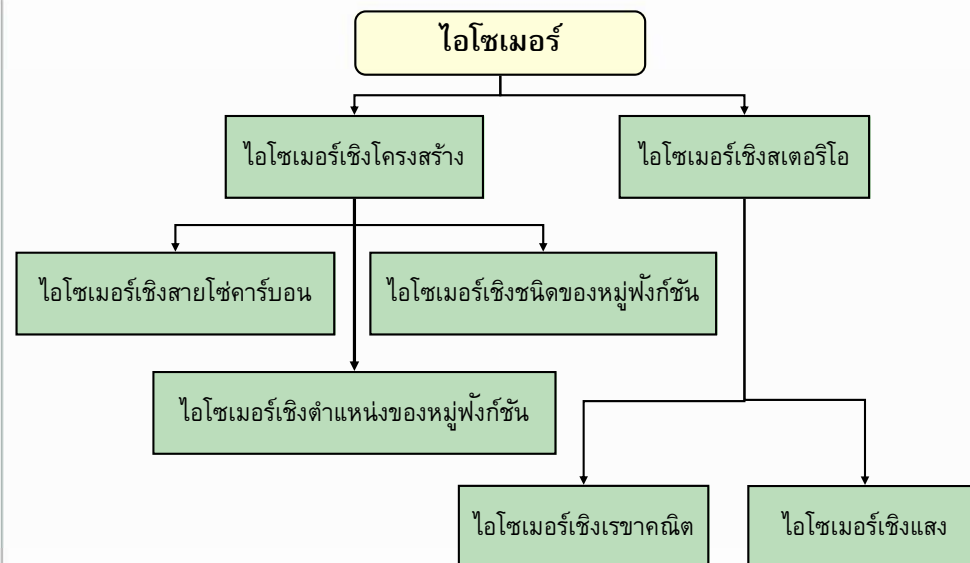
กรดและเบสในเคมีอินทรีย์

อ.ดร.อุทุมพร กันแก้ว

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

1

ไอโซเมอร์



2

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)

3

1. ไอโซเมอร์เชิงโครงสร้าง (Structural isomer)

1.1 ไอโซเมอร์เชิงสายโซ่คาร์บอน (skeleton isomer)

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

4

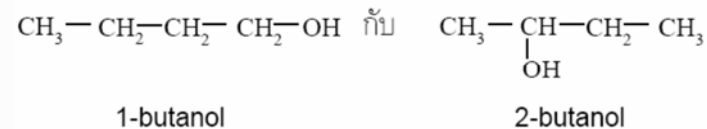
ไอโซเมอร์ชนิดโครงสร้างของ C₅H₁₂ และจุดเดือด

ไอโซเมอร์ของ C ₅ H ₁₂	ชื่อเรียกในระบบ		จุดเดือด (°C)
	IUPAC	สามัญ	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	pentane	n-pentane	36
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	2-methyl butane	iso-pentane	28
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-dimethyl propane	neopentane	9.5

5

1.2 ไอโซเมอร์เชิงตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชัน (positional isomer)

- ไอโซเมอร์ที่เกิดจากหมู่ฟังก์ชันนั้นมาเกาะกับอะตอมของคาร์บอนในโครงสร้างหลักที่ตำแหน่งต่างกัน
- เช่น C₄H₁₀O มี positional isomer ที่เป็นแอลกอฮอล์ 2 ไอโซเมอร์



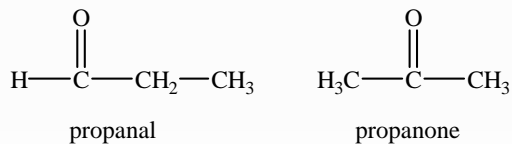
6

1.3 ไอโซเมอร์เชิงชนิดของหมู่ฟังก์ชัน (functional isomer)

- ไอโซเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันต่างกัน เป็นสารอินทรีย์ต่างชนิดกันที่มีสูตรโมเลกุลเหมือนกันแต่สูตรโครงสร้างต่างกัน
- ตัวอย่าง เช่น แอลกอฮอล์ กับ อีเทอร์ ที่มีสูตรโมเลกุล C₂H₆O เป็น functional isomer กัน



- แอลดีไฮด์ กับ คีโตน ที่มีสูตรโมเลกุล C₃H₆O เป็น functional isomer กัน

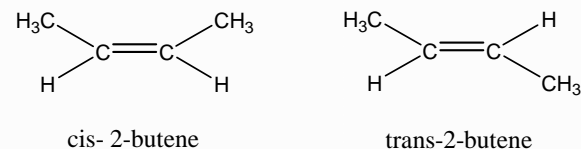


7

2. ไอโซเมอร์เชิงสเตอริ (Stereo isomer)

2.1 ไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิต (geometrical isomer)

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



8

2.2 ไอโซเมอร์เชิงแสง (optical isomer)

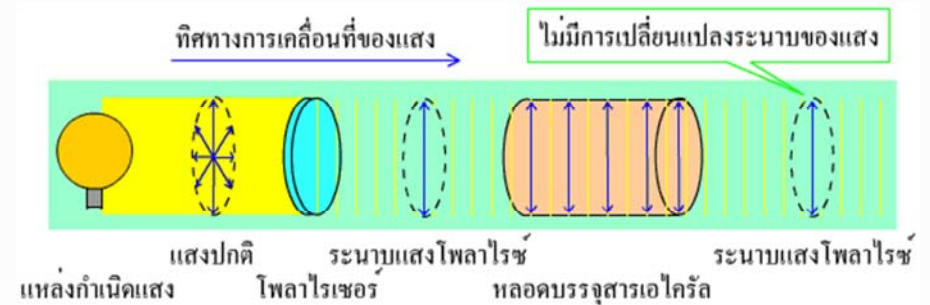
- เป็นไอโซเมอร์ที่มีความไวต่อการบิดระนาบแสงโพลาไรซ์ (polarized light) ทั้งนี้เนื่องจากความไม่สมมาตรหรืออสมมาตร (asymmetry) ในโมเลกุล
- ถ้า C อะตอมใดต่อกับอะตอมหรือหมู่อะตอมที่แตกต่างกันทั้ง 4 หมู่ เรียกว่า **คาร์บอนไครัล** (chiral carbon)
- ถ้า C อะตอมใดต่อกับอะตอมหรือหมู่อะตอมที่ไม่แตกต่างกันทั้ง 4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



9

โมเลกุลอะไครัล (Achiral molecule)

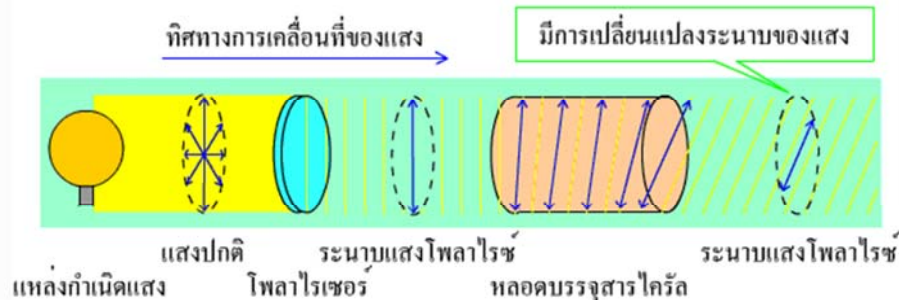
- เมื่อฉายแสงโพลาไรซ์ผ่านสารละลายของโมเลกุลอะไครัล **ระนาบของแสงโพลาไรซ์ (plane of polarized light) จะไม่มีการเปลี่ยนแปลง** เพราะโมเลกุลอะไครัลไม่ได้หมุนระนาบของแสงโพลาไรซ์
- โมเลกุลอะไครัลเป็นสารที่ไม่มีอันตรกิริยากับแสง (optically inactive)



10

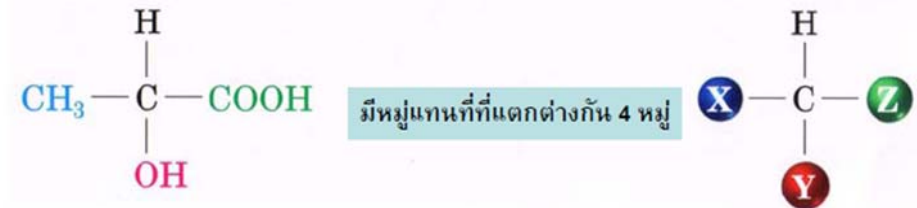
โมเลกุลไครัล (Chiral molecule)

- แต่เมื่อฉายแสงโพลาไรซ์ผ่านสารละลายของโมเลกุลไครัล **โมเลกุลเอไครัลจะมีการหมุนระนาบของแสงโพลาไรซ์** ซึ่งอาจจะหมุนระนาบของแสงตามเข็มนาฬิกาหรือทวนเข็มนาฬิกา
- โมเลกุลไครัลเป็นสารที่เกิดอันตรกิริยากับแสงได้ (optically active)

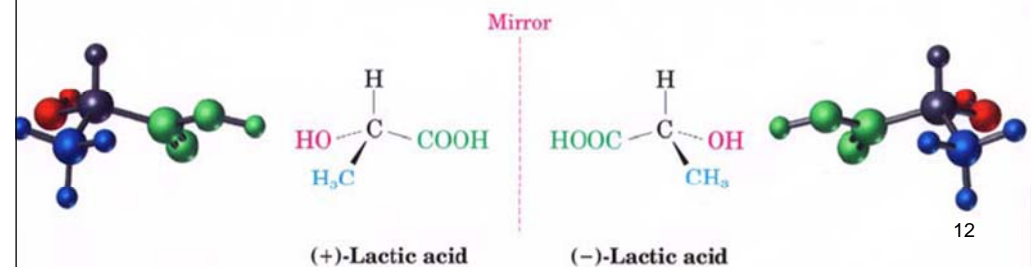


11

Enantiomer

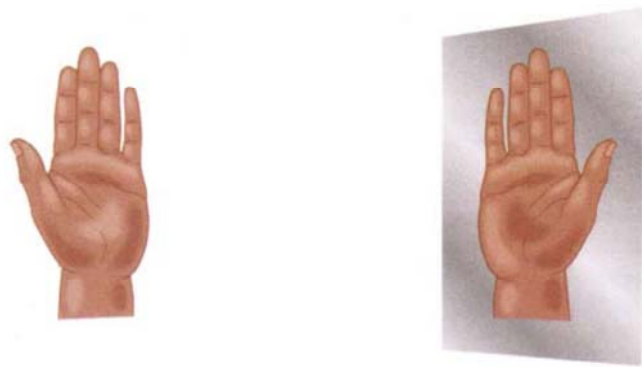


Lactic acid: a molecule of general formula CHXYZ



12

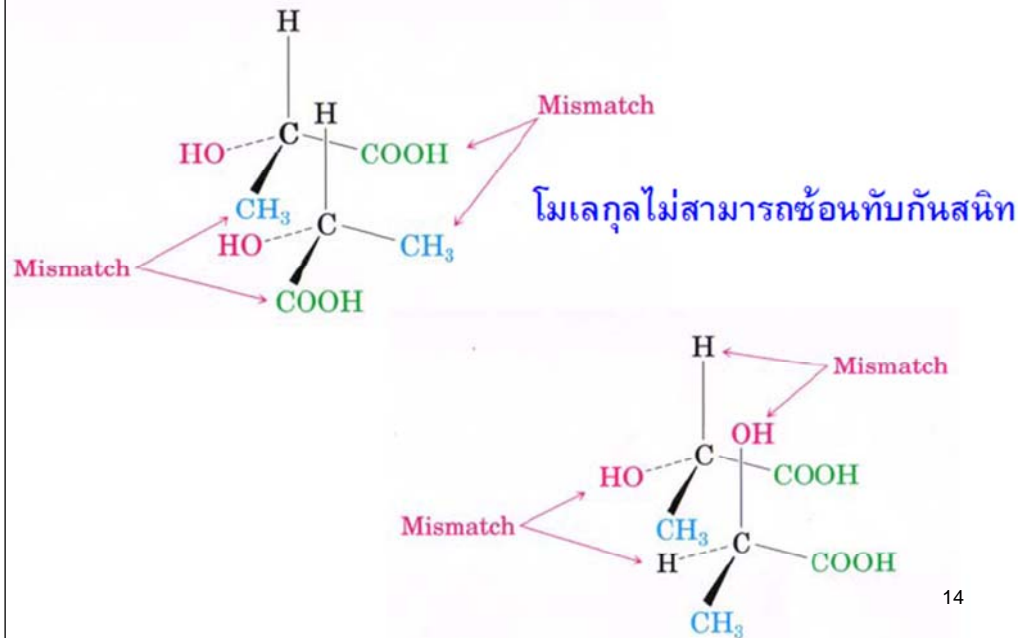
เป็นภาพในกระจกเงา แต่ซ้อนทับกันไม่สนิท



Left hand

Right hand

มีความสำคัญทางชีวเคมี : คาร์โบไฮเดรต โปรตีน กรดนิวคลีอิก สารประกอบอื่นๆ เช่น ยา



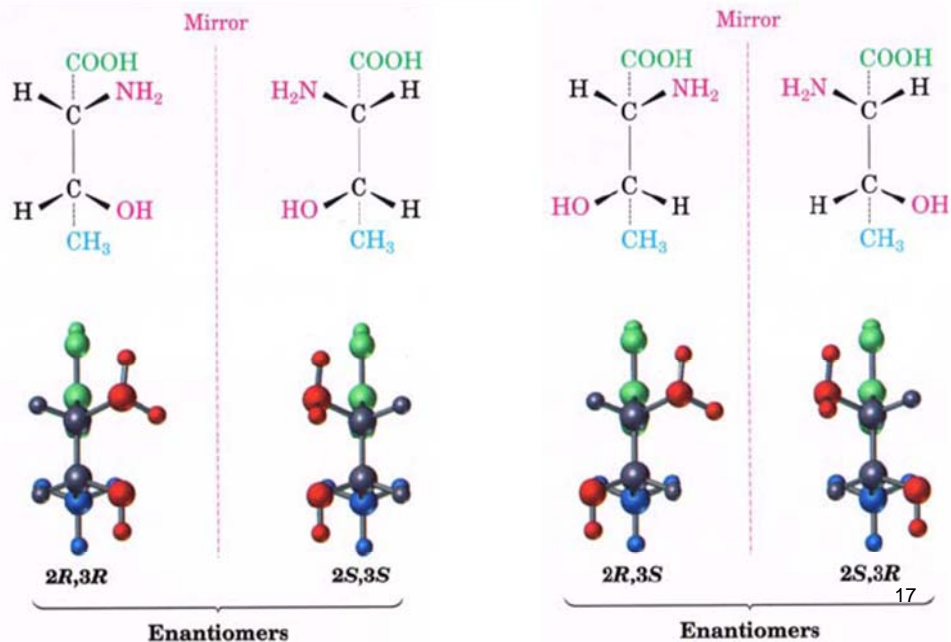
- Enantiomers are different compounds:
- Same boiling point, melting point, density
 - Same refractive index
 - Rotate plane polarized light in opposite directions (polarimetry)
 - Different interaction with other chiral molecules

Each enantiomer must have a unique name.

สารประกอบที่มีไครัลคาร์บอน มากกว่า 1 ตำแหน่ง

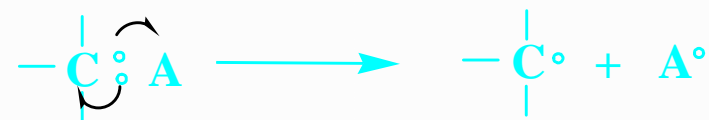
โมเลกุลของสารที่มีไครัลมากกว่า 1 ตำแหน่ง จะมี จำนวน สเตอริโอไอโซเมอร์ที่เพิ่มขึ้น โดยจำนวนไอโซเมอร์ที่มีได้มากที่สุดจะเท่ากับ 2^n โดย n คือ จำนวนอะตอมที่เป็นไครัล

Diastereomers



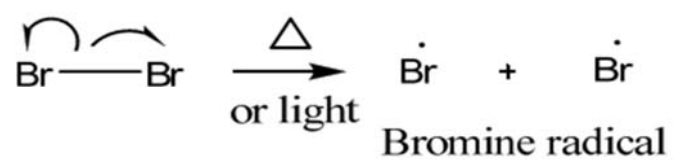
ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์

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



ตัวอย่างการสลายพันธะแบบ Homolytic Cleavage

การสลายพันธะของ Br₂

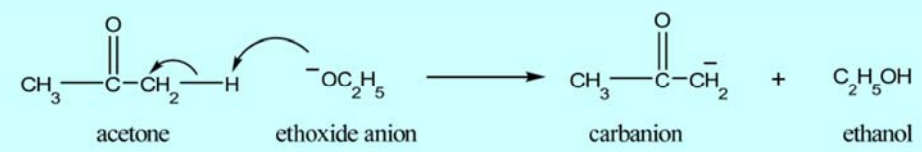
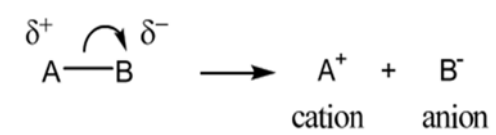


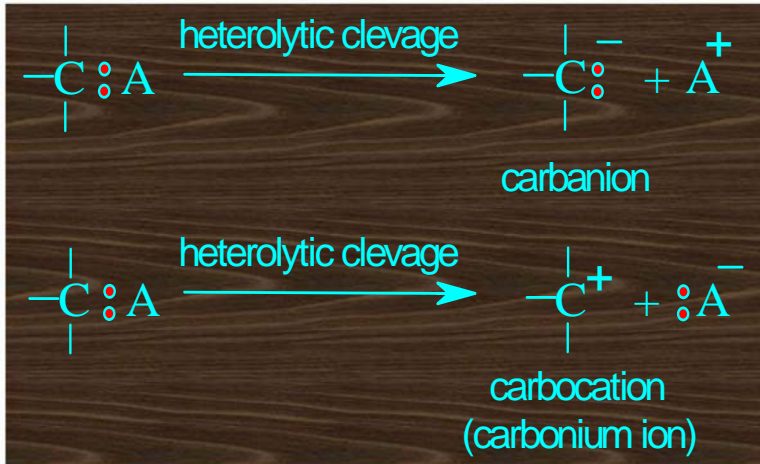
ซึ่งโบรมีนเรดิคัลสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อได้กับโมเลกุลอื่นๆ และสามารถเขียนลูกศรแสดงกลไกการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนดังรูป



ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงเรียกว่าปฏิกิริยาแบบเรดิคัล (radical reaction)

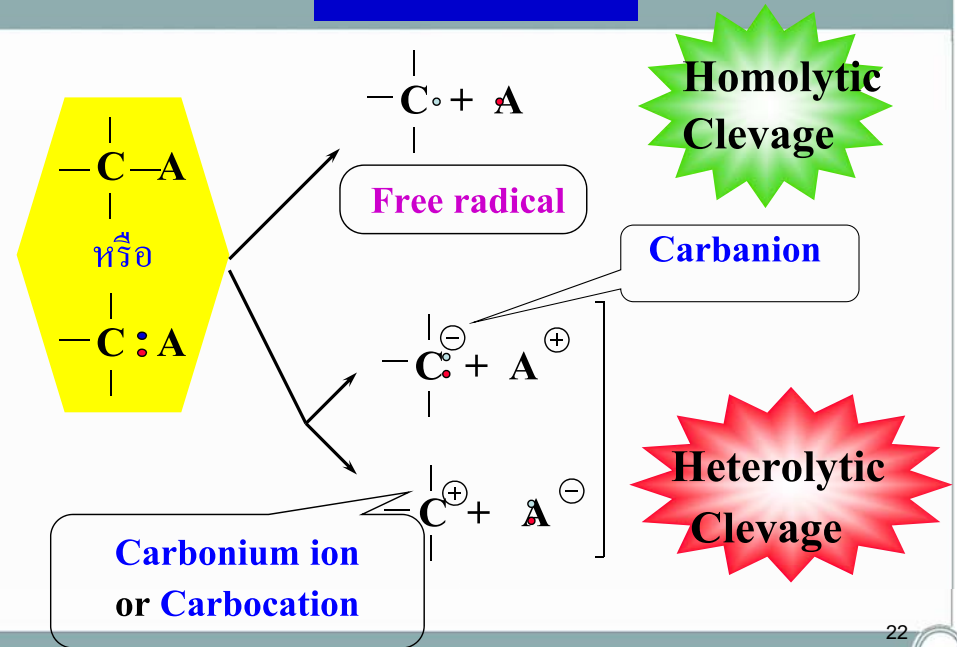
- ปฏิกิริยาที่มีการแตกพันธะแบบเฮเทอโรไลติก เรียกว่า ปฏิกิริยาแบบไอออนิก (ionic reaction)





21

Intermediate

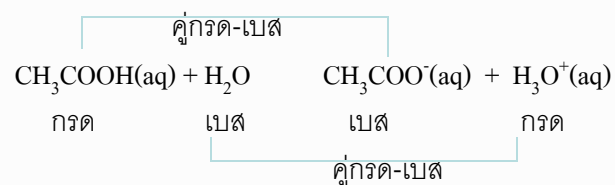


22

กรด และ เบส

ทฤษฎีของเบรินสเตดและลาวรี

กรด - สารที่ให้ H^+ แก่สารอื่น เบส - สารที่รับโปรตอนจากสารอื่น



ทฤษฎีของลิวอิส

กรด - สารที่รับคู่อิเล็กตรอน

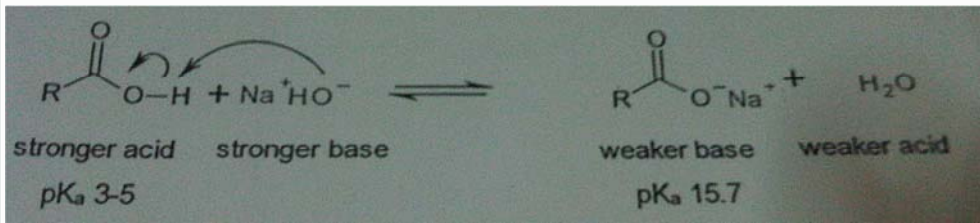
เบส - สารที่ให้คู่อิเล็กตรอน

23

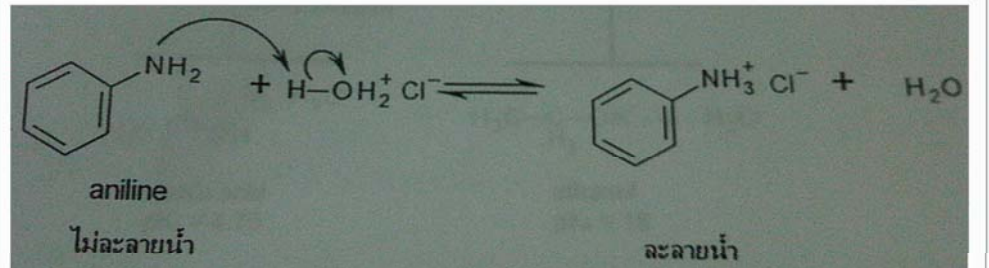
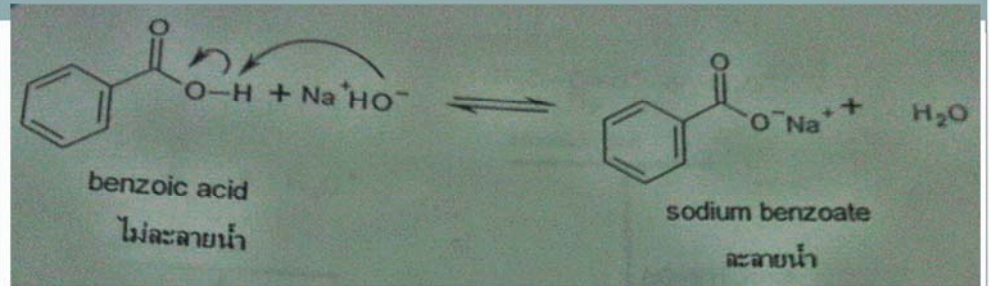
Acid	Conjugate base	pK_a
HClO_4	ClO_4^-	-10
HI	I^-	-10
$\text{R}-\overset{+}{\text{O}}\text{H}-\text{C}-\text{H}$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-10
H_2SO_4	HSO_4^-	-10
HBr	Br^-	-9
HCl	Cl^-	-7
$\text{R}-\overset{+}{\text{O}}\text{H}-\text{C}-\text{R}$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	-7
ArSO_3H	ArSO_3^-	-6.5
$\text{R}-\overset{+}{\text{O}}\text{H}-\text{C}-\text{OR}'$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$	-6
$\text{R}-\overset{+}{\text{O}}-\text{R}'$	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$	-3.5
$\text{R}-\overset{+}{\text{O}}-\text{H}$	$\text{R}-\text{O}-\text{H}$	-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
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	9

24

ปฏิกิริยาระหว่างกรดเบส มักดำเนินไปในทางที่ให้กรดอ่อนกว่า หรือเบสอ่อนกว่า ซึ่งมักอยู่ด้านเดียวกันของสมการ



25

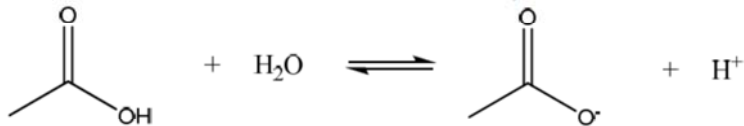


26

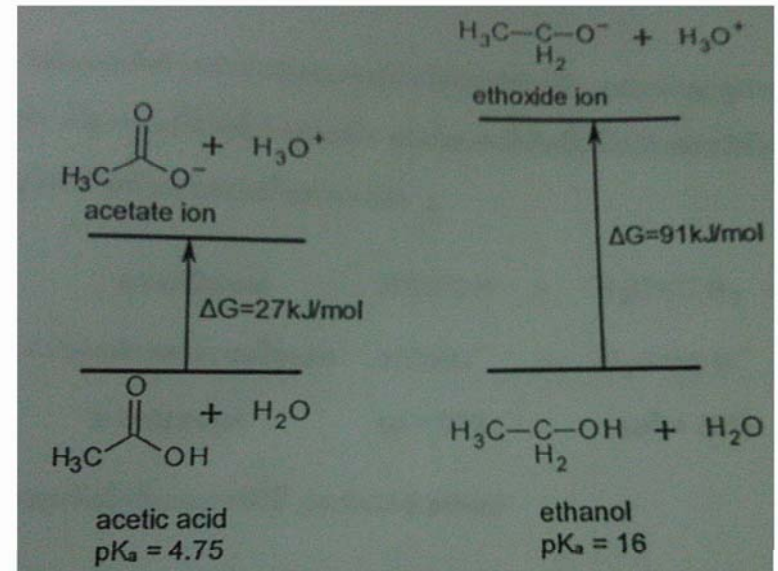
ความเป็นกรดของสารอินทรีย์

กรดคาร์บอกซิลิก

มีสมบัติเป็นกรดได้เหมือนกับกรดอินทรีย์อื่นๆ เช่น HCl HNO₃ เป็นต้น เนื่องจาก กรดคาร์บอกซิลิกสามารถแตกตัวให้ไฮโดรเนียมไอออนได้ แต่มีความแรงน้อยกว่า แต่เมื่อเทียบกับกลุ่มของสารประกอบอินทรีย์แล้ว กรดคาร์บอกซิลิกจะมีความแรงมากที่สุด

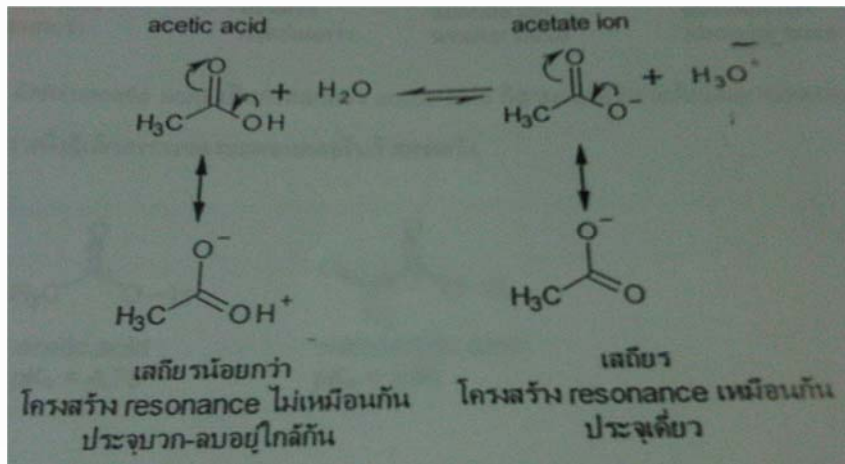


27

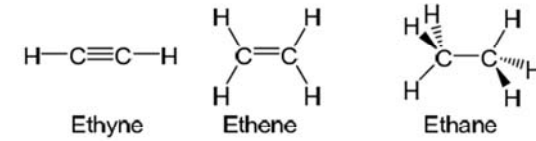


28

ผลของ resonance



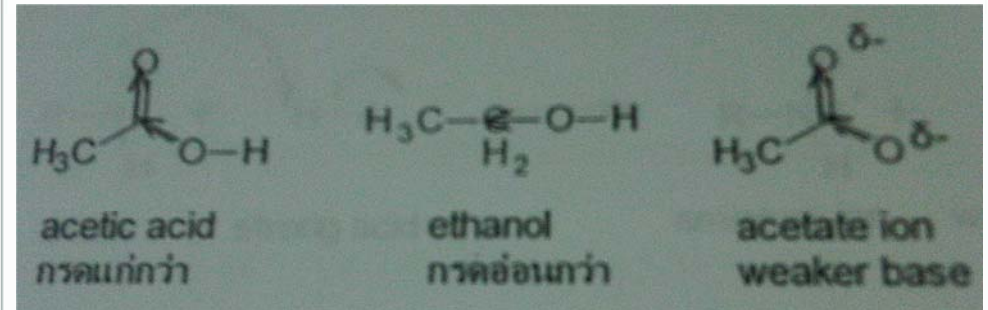
ผลของ hybridization



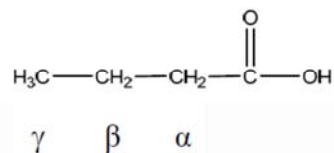
ความเป็นกรดดังกล่าวสามารถอธิบายได้โดย อิเล็กตรอนที่ 2s ซึ่งมีพลังงานต่ำกว่า 2p ออร์บิทัล ส่งผลให้อิเล็กตรอนที่ 2s ถูกดึงดูดจากนิวเคลียสได้มาก ดังนั้นหากมีเปอร์เซ็นต์ s ในไฮบริดออร์บิทัลมากก็จะทำให้อิเล็กตรอนระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจนเบาบางส่งผลให้โปรตอนหลุดได้ง่าย เมื่อคำนวณเปอร์เซ็นต์ของ s ออร์บิทัลในไฮบริดออร์บิทัลของ sp จะได้เปอร์เซ็นต์เท่ากับ 50% s character ของ sp² ได้เท่ากับ 33.3 s character และ sp³ มีเปอร์เซ็นต์ s character เท่ากับ 25% ดังนั้นจึงสรุปได้ว่ายังมีเปอร์เซ็นต์ s character มากจะมีความเป็นกรดที่แรง

ความเป็นกรด	HC≡CH	>	H ₂ C=CH ₂	>	H ₃ C-CH ₃
ความเสถียรของแอนไอออน	HC≡C ⁻	>	H ₂ C=CH ⁻	>	H ₃ C-CH ₂ ⁻
s-character	sp = 50%		sp ² = 33%		sp ³ = 25%

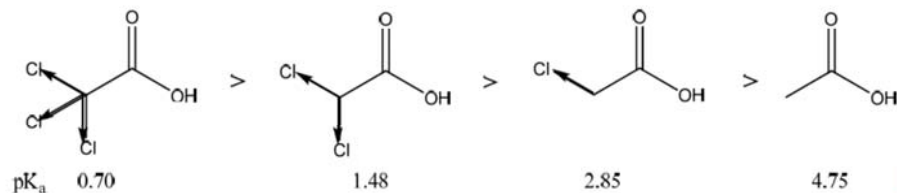
Inductive effect



ถ้ามีอะตอม หรือหมู่แทนที่ที่ส่วนใหญ่เป็นพวกขูดดึงอิเล็กตรอน (Withdrawing group) เกาะที่ตำแหน่ง α , β , γ จะทำให้กรดคาร์บอกซิลิกมีความแรงยิ่งขึ้น โดยถ้าหมู่ที่ขูดดึงอิเล็กตรอนเกาะที่ตำแหน่ง α จะมีความแรงมากกว่าตำแหน่ง β , γ ตามลำดับ และที่ตำแหน่งเดียวกันความแรงขึ้นอยู่กับจำนวนของหมู่แทนที่

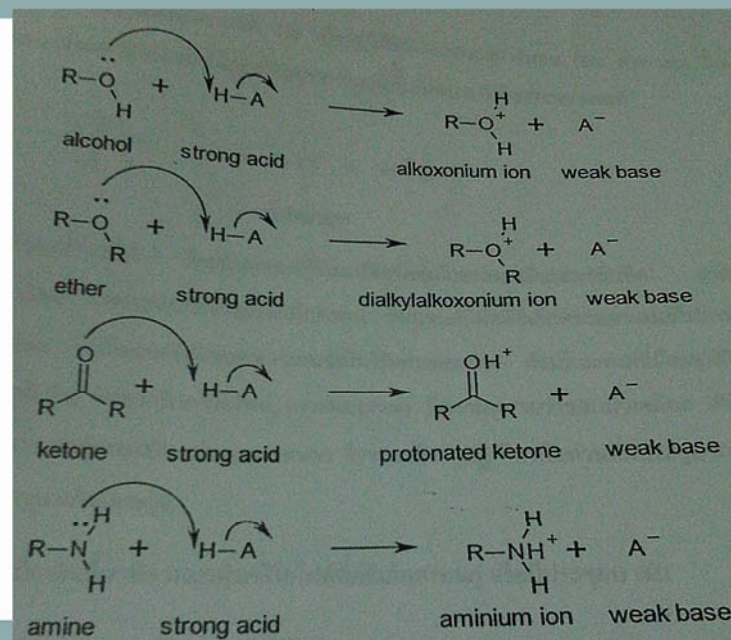


เช่น



33

ความเป็นเบสของสารอินทรีย์



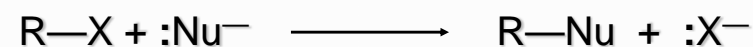
34

ประเภทของตัวเข้าทำปฏิกิริยา

- นิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile, Nu⁻)** คือ อะตอมหรือโมเลกุลที่สามารถให้อิเล็กตรอนหนึ่งคู่เพื่อใช้ในการสร้างพันธะ (เบสลิวิส = ชอบบวก อยากรให้อิเล็กตรอน) เช่น I⁻, OH⁻, OR⁻, CN⁻, H₂O, ROH, NH₃
- อิเล็กโตรไฟล์ (Electrophile, E⁺)** คือ อะตอมหรือโมเลกุลที่สามารถสร้างพันธะใหม่ โดยการรับอิเล็กตรอนหนึ่งคู่ (กรดลิวิส = ชอบลบ อยากรได้อิเล็กตรอน) เช่น H₃O⁺, BF₃, AlCl₃, >C=O
- เรดิคัลอิสระ (Free Radical)** คือ อะตอมหรือหมู่อะตอมที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว ($\bullet\text{CH}_3$)

35

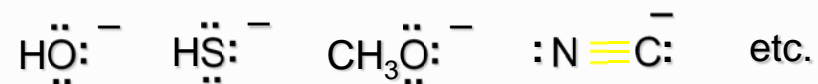
substitution by an anionic nucleophile



36

Nucleophiles

The nucleophiles described have been anions.



Not all nucleophiles are anions. Many are neutral.



All nucleophiles, however, are Lewis bases.

37

Nucleophiles

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



38

ความสามารถในการเป็นนิวคลีโอไฟล์ขึ้นอยู่กับแนวโน้มในการให้อิเลคตรอน

ในแถวเดียวกันในตารางธาตุ ธาตุที่มีค่า **EN** สูงจะมีแนวโน้มการเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่น้อยกว่าเช่นเดียวกับความเป็นเบส

อะตอมชนิดเดียวกันที่มีความหนาแน่นของอิเลคตรอนมากกว่าเป็น นิวคลีโอไฟล์ที่ดีกว่า

ในหมู่เดียวกันของตารางธาตุ ความเป็นนิวคลีโอไฟล์เพิ่มตาม **polarization** ซึ่งเพิ่มตามขนาดของอะตอม

39

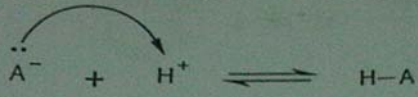
Nucleophilicity

•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 ₂ O, ROH	1
•very weak	RCO ₂ H	10 ⁻²

40

ความแตกต่างระหว่าง เบส และ นิวคลีโอไฟล์

เบสทำปฏิกิริยากับอะตอม H ซึ่งขาดอิเล็กตรอน



ส่วนนิวคลีโอไฟล์ทำปฏิกิริยากับอะตอม C ซึ่งขาดอิเล็กตรอน

