

บทที่ 2

ปฏิกิริยานอนทรีบ์และกลไกเบื้องต้น

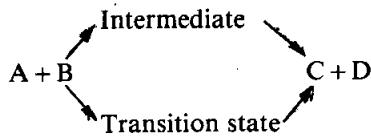
หัวประสงค์ เมื่อศึกษาหน้าจะได้ นักศึกษาควรจะสามารถ

1. อธิบายความหมายของคำว่า “สภาวะทรานส์ชันและอินเตอร์นิเต้ด” ได้
2. จำแนกชนิดของอินเตอร์นิเต้ดได้
3. จำแนกประเภทของปฏิกิริยาเคมีอินทรีบ์ได้
4. นำอากรุณภูมิ-เบนซามีระขุดตัวในการอธิบายความเป็นกรด-เบสของสารประกอบอินทรีบ์ได้
5. เขียนโครงสร้างทางเคมีของอนุพันธ์สารประกอบด่าง ๆ ได้
6. อธิบายความหมายของคำว่า “ไฮโภเมอร์ชิมและยกตัวอย่าง” ได้
7. จำแนกได้ว่าสารประกอบใดที่มีคุณสมบัติเป็นพวกระดับต่ำหรือไม่ใช่พวกระดับต่ำ
8. จำแนกประเภทของตัวเข้าห้ามปฏิกิริยาและประเภทของหัวทำละลายได้
9. เขียนแผนภาพของพัฒนาในปฏิกิริยาเคมีอินทรีบ์ได้
10. บอกขั้นตอนการทดลองพัฒนาได้ และอธิบายเกี่ยวกับผลลัพธ์ที่ได้
11. อธิบายความหมายของ Reductive effect และ Mesomeric effect ได้

ในการศึกษาปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์นั้น จะต้องคำนึงว่าในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้สารผลิตผล (products) ขึ้นมา นั้นจะมีขั้นตอนเป็นอย่างไรบ้าง ปฏิกิริยาจะเกิดผ่านสภาวะที่เรียกว่า สภาวะทราบสีชัน (transition state) หรือผ่านอินเตอร์เมดี้เอต (intermediate) หรือไม่อย่างไร จะต้องทราบประเภทของการแตกพันธะ (bond cleavage) ชนิดของสารที่จะเข้าทำปฏิกิริยา (reagent) ชนิดของตัวทำละลาย (solvents) ภาวะ (conditions) ที่ใช้ ๆ ฯลฯ เพื่อเป็นแนวทางในการนำไปสู่กลไกของปฏิกิริยา (reaction mechanisms) และประเภทของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

พันธะในสารประกอบอินทรีย์เป็นพันธะโคเวเลนท์ ปฏิกิริยาระหว่างโคเวเลนท์ ไม่เลกุลต่างจากปฏิกิริยาของไออ่อน เช่น เมื่อสารประกอบอินทรีย์ละลายในน้ำจะเกิดการแตกตัวเป็นไออ่อนแล้วจึงจะเกิดปฏิกิริยาขึ้น ส่วนในปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ สารประกอบอินทรีย์แทนจะไม่มีเลยที่แตกตัวเป็นไออ่อนหมดเมื่ออยู่ในตัวทำละลาย ได้แก่ วามาเลีย ว่าปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ ส่วนใหญ่จะสำกัญที่หมุนฟังก์ชันล์ การเลือกตัวทำละลายเป็นสิ่งสำคัญมากในเคมีอินทรีย์ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น อีเซอร์ แอลกอฮอล์ ฯลฯ ส่วนน้ำนั้นแทนจะไม่มีความสำคัญและแทนจะไม่ได้ใช้เป็นตัวทำละลายในเคมีอินทรีย์เลย

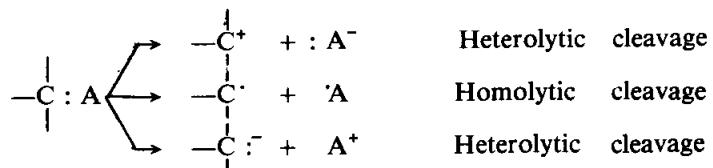
เมื่อใช้สารทำปฏิกิริยากันเพื่อทำให้เกิดเป็นสารผลิตผลในเคมีอินทรีย์นั้นจะเกิดขั้นตอนในปฏิกิริยาโดยผ่านสภาวะทราบสีชัน หรืออินเตอร์เมดี้เอต หรือทั้งสองอย่าง



2.1 อินเตอร์มิเดียตในเคมีอินทรี

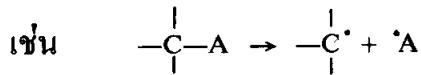
ในเคมีอินทรี มีอินเตอร์มิเดียตหลายชนิด เช่น แรดิกัล (radicals), คาร์บอนเนียมไอออน (carbonium ions) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า คาร์บอแคลท์ (carbocations), คาร์บันไนโอน (carbanions) และการบีน (carbenes) ซึ่งจัดว่าเป็นอินเตอร์มิเดียตที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (reactive intermediate)

สมมุติว่าถ้ามีการแตกพันธะของ C - A โดยที่ A เป็นอะตอมอนที่ไม่ใช้การบน ก็จะมีการแตกหักพันธะได้หลายแบบทั้งนี้ขึ้นอยู่กับภาวะและสารที่ใช้ เช่น

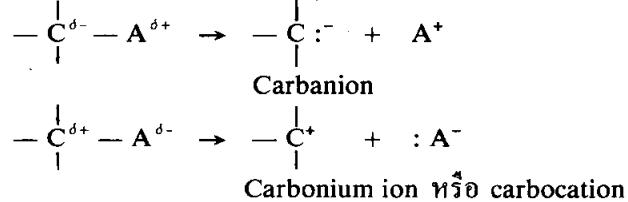


การแตกหักพันธะ (bond cleavage) มี 2 แบบ

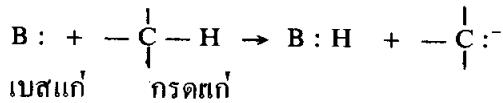
ก. การแตกหักพันธะแบบไฮโนลิติก (Homolytic cleavage) เป็นการแตกหักพันธะโดยมีการแบ่งอิเล็กตรอนคู่ที่ใช้ร่วมกันนั้นไปอยู่ที่อะตอมละตัว ผลที่ได้จะได้เป็นฟรีแรดิกัล (free radical) ซึ่งไม่มีข้อไฟฟ้า



ข. การแตกหักพันธะแบบไฮโนลิติก (Heterolytic cleavage) เป็นการแตกหักพันธะโดยที่อะตอมใดอะตอมหนึ่งเอาอิเล็กตรอนทั้งคู่ไป ทำให้อีกอะตอมหนึ่งขาดอิเล็กตรอน เช่น



จะเห็นว่าการแตกหักพันธะเป็นแบบไหนนั้นขึ้นอยู่กับความมีข้อของพันธะ นอกจากนั้นขึ้นอยู่กับสารที่ใช้ทำปฏิกิริยา เช่น



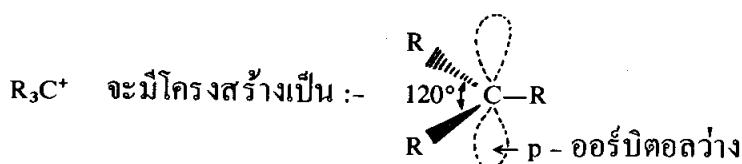
การที่จะเกิดอินเตอร์มิเดียตเป็นคาร์บอนเนียมไฮอ่อนหรือบางที่เรียกว่าคาร์บอนแแคท-ไฮอ่อน, ฟรีเแรคติกัล และคาร์บันไฮอ่อนนั้นจะสรุปภาวะที่ใช้ดังนี้

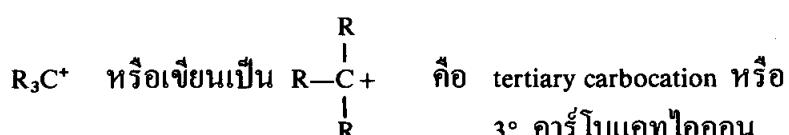
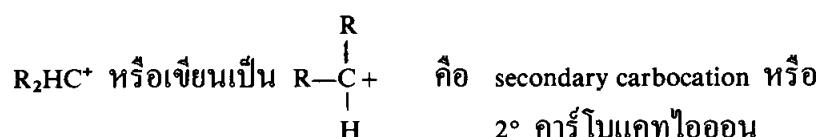
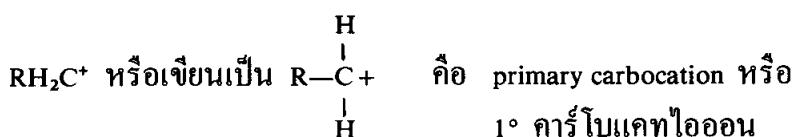
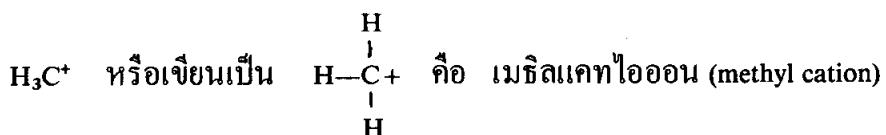
- | | |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. $-\overset{\cdot}{C}^+$ การบันเนียมไฮอ่อน
หรือการบันแแคทไฮอ่อน | เกิดขึ้นในตัวกลางที่เป็นกรด (acidic) หรือที่เป็นกลาง (neutral) |
| 2. $-\overset{\cdot}{C}\cdot$ ฟรีเแรคติกัล | เกิดขึ้นในตัวกลางที่เป็นกลางหรือในสภาพก้าช โดยมีแสง, ความร้อน หรือมีสารที่เป็นตัวช่วยผลิตเแรคติกัล เช่น พากเปอร์ออกไซด์ (peroxides) |
| 3. $-\overset{\cdot}{C}:^-$ คาร์บันไฮอ่อน | เกิดขึ้นในตัวกลางที่เป็นเบสมาก ๆ หรือตัวกลางที่เป็นกลางชนิดที่มีความมีขั้วสูง |

2.2 โครงสร้างของอินเตอร์มิเดียตชนิดว่องไวต่อปฏิกิริยา (Reactive intermediate) ที่สำคัญในเเคน์อินทรี

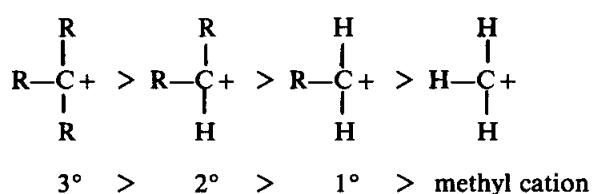
อินเตอร์มิเดียตชนิดว่องไวต่อปฏิกิริยาทั้งหลายจะมีสิ่งที่คล้ายคลึงกัน คือ ว่องไวต่อปฏิกิริยามากแต่ไม่ค่อยเสถียร จะอยู่ได้ไม่นานนัก โครงสร้างของแต่ละชนิดมีดังต่อไปนี้คือ

1. การบันเนียมไฮอ่อนหรือการบันแแคทไฮอ่อน (carbonium ions หรือ carbocations) การบันนอนอะตอนเป็นแบบ sp^2 - "ไบนิวไดซ์" คาร์บันแแคทไฮอ่อนมีโครงสร้างแบบราบ (planar) คาร์บันบันอะตอนนั้นมีอิเล็กตรอนเพียงหกอิเล็กตรอนเท่านั้น ดังนั้นใน p -օอร์บิตอลที่ไม่ถูกไบนิวไดซ์จึงว่างไม่มีอิเล็กตรอนอยู่เลย p -օอร์บิตอลที่ว่างนี้จะอยู่ในแนวตั้งจากกัน ระหว่างบันอะตอน เช่น





ลำดับเสถียรภาพ (stability) ของคาร์บอเนียมแคทไออ่อนเป็นดังนี้ :-

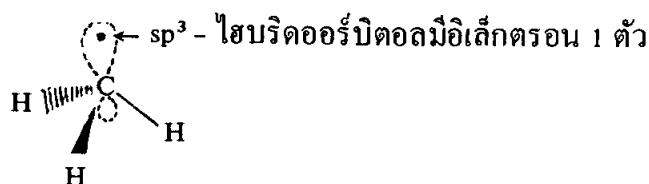


2. ฟรีรอดิกัล (Free radical) เมื่อคาร์บอนอะตอนเป็น sp^2 - ไฮบริดช์ ฟรีรอดิกัลจะมีโครงสร้างแบบราบ (planar) โดยที่ $2p$ - ออร์บิตอลที่ไม่ถูกไฮบริดช์จะมีอิเล็กตรอนอยู่ 1 ตัว และ p - ออร์บิตอลน้อยในแนวตั้งมากกับระนาบของอะตอนดังนี้

$\text{H}_3\text{C}\cdot$ เมธิล雷达จิคัล (methyl radical)



เมื่อการ์บอนอะตอมเป็น sp^3 - ไอบริไดซ์ ฟรี雷达จิคัลจะมีโครงสร้างคล้ายรูปพิระมิด (pyramidal)



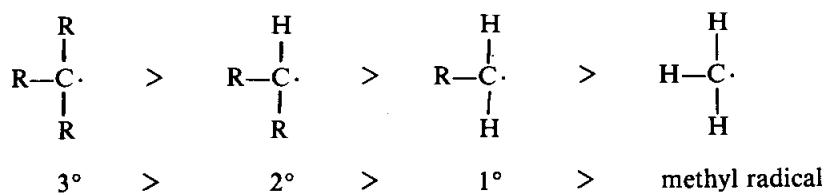
$\text{H}_3\text{C}\cdot$ หรือเขียนเป็น $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}\cdot \\ | \\ \text{H} \end{array}$ คือ เมธิล雷达จิคัล (methyl radical)

$\text{RH}_2\text{C}\cdot$ หรือเขียนเป็น $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{H}-\text{C}\cdot \\ | \\ \text{H} \end{array}$ คือ 1° 雷达จิคัล

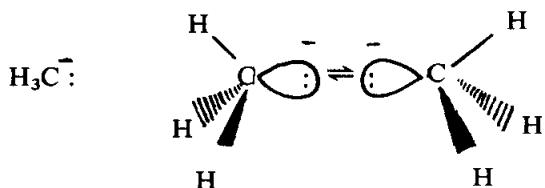
$\text{R}_2\text{HC}\cdot$ หรือเขียนเป็น $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R}-\text{C}\cdot \\ | \\ \text{H} \end{array}$ คือ 2° 雷达จิคัล

$\text{R}_3\text{C}\cdot$ หรือเขียนเป็น $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R}-\text{C}\cdot \\ | \\ \text{R} \end{array}$ คือ 3° 雷达จิคัล

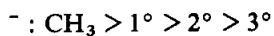
ลำดับเสถียรภาพของ雷达กัลเป็นดังนี้



3. การ์เบนไออกอน (carbanions) หรือบางที่ก็เรียกการ์บอนเอนไออกอน (carbon anions) การ์บอนเป็น sp^3 - ไฮบริเดช์ การ์เบนไออกอนจะมีโครงสร้างเป็นรูปคล้ายพิระมิด (pyramidal) จะมีการเปลี่ยนกลับ (inversion) อย่างรวดเร็วระหว่างโครงสร้างทั้งสองส่วนดังนี้ เช่น

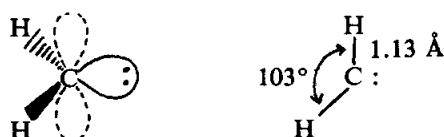


ลำดับเสถียรภาพของการ์เบนไออกอนเป็นดังนี้



4. การ์บีน (carbenes) เช่น : CH_2 เมธิลีน (methylene) บางที่ก็เรียกการ์บีน มี 2 ชนิด แล้วแต่จะถูกสร้างขึ้นแบบไหน

1. singlet methylene เป็น singlet carbene จะเกิดขึ้นเมื่อการ์บอนเป็น sp^2 - ไฮบริเดช์ อิเล็กตรอน 2 ตัวจะอยู่เป็นคู่และสပีนในทิศทางตรงกันข้าม

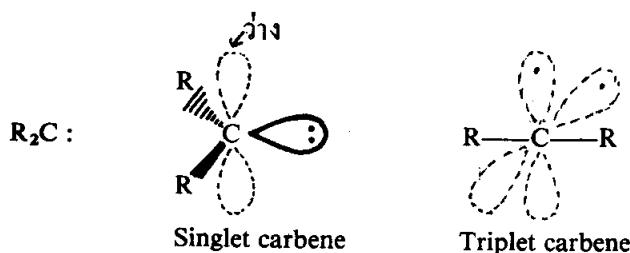


2. triplet methylene เป็น triplet carbene จะเกิดขึ้นเมื่อคาร์บอนเป็น sp - ไฮบริเดช์ อิเล็กตรอน 2 ตัว จะอยู่ที่ p - ออร์บิ托ลที่ไม่ถูกไฮบริเดช์อิร์บิโตลละ 1 ตัว



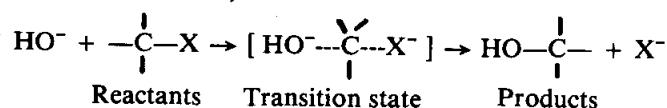
ลักษณะแบบนี้จะเหมือนฟรีเระดิคัล แต่จะให้ถูกต้องควรเรียกว่าเป็นไดเระดิคัล (diradical)

เห็นว่ามุนระบะว่างพันธะใน singlet carbene จะไม่เป็น 120° พอดีและใน triplet carbene ก็ไม่เป็น 180° พอดี ทั้งนี้เพรำมีแรงผลักกระหะว่างอิเล็กตรอนที่ใช้สร้างพันธะและ อิเล็กตรอนที่ไม่ใช้สร้างพันธะ ควรเป็นทั้งสองชนิดนี้จะแตกต่างกันในความว่องไวต่อ ปฏิกิริยา ตัวอย่างของการเป็น



2.3 สถานะทรานสิชัน (Transition state)

โครงสร้างของสถานะทรานสิชันจะเป็นโครงสร้างที่วัดโนภาพขั้นตอนที่มีการ สร้างพันธะ และ (หรือ) มีการแตกหักพันธะขึ้น ซึ่งเราไม่สามารถที่จะมองเห็นได้ จะ เป็นสถานะที่มีการกระจาย (disperse) ประจุมากกว่าอยู่กับที่ที่อะตอมใดอะตอมหนึ่ง เช่น ในปฏิกิริยาแทนที่ X (ไฮโลเจน) ด้วย HO^-



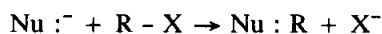
ที่สถานะทรานสิชัน หมู่ $-\text{OH}$ จะเริ่มสร้างพันธะใหม่กับคาร์บอนขณะที่พันธะ ระหว่างคาร์บอนกับ X จะเริ่มหักออก ที่จุดนี้พลังงานศักย์จะมีระดับสูงสุด การกระจาย ของประจุระหว่างหมู่อะตอมที่เข้าหากันและหมู่อะตอมที่จะหลุดออกไปนั้นจะเป็นอัตราส่วน 50 : 50 ที่สถานะทรานสิชันนี้จะมีความนิ่วแน่นอยกว่าสารตั้งต้นและสารผลิตผล และที่ สถานะทรานสิชันจะมีพลังงานสูงสุดและไม่เสถียร

2.4 ประเภทของปฏิกิริยาเคนอินทรี

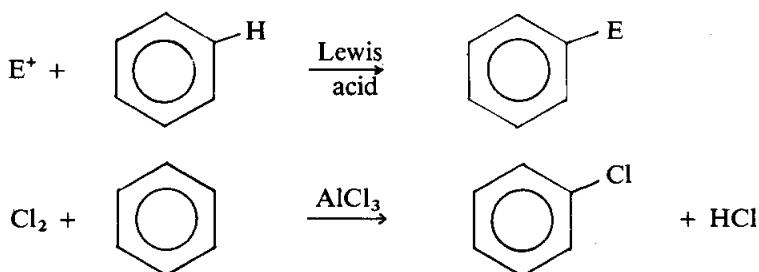
ในการแบ่งประเภทของปฏิกิริยานั้น พิจารณาจากการดูว่ามีอะไรเกิดขึ้นกับหมู่ฟังก์ชันต์ และจากกลักษณะชนิดของตัวเข้าไปทำปฏิกิริยา เช่น เป็นพวกนิวคลีโอไฟล์ หรือ อิเล็กโตรไฟล์ ฯลฯ ประเภทของปฏิกิริยาพวกใหญ่ ๆ มีดังนี้

1. ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction บางที่ใช้ displacement) เป็นปฏิกิริยา แทนที่อะตอมหรือหมู่อะตอมที่เกาะอยู่ที่carbon ด้วยอะตอมหรือหมู่อะตอมอื่น เช่น

ก. ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophilic substitution reaction)



ข. ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ (Electrophilic substitution reaction)

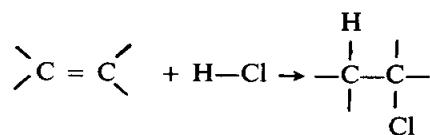
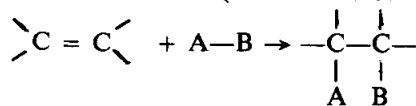


การเรียกชื่อของปฏิกิริยาสามารถเรียกตามชื่อของอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เข้าไปแทนที่ดังนี้

อะตอมหรือหมู่อะตอมที่เข้าแทนที่	ชื่อปฏิกิริยา
—Br	bromination
—Cl	chlorination
—X (halogen)	halogenation
—OH	hydroxylation (hydrolysis)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$ (หมู่ acyl-)	acylation
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ (หมู่ acetyl)	acetylation

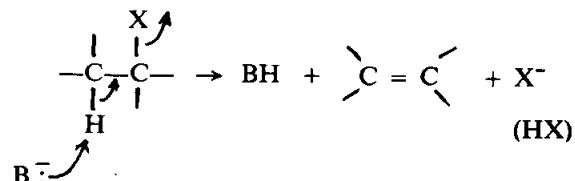
อะตอมหรือหมู่อะตอมที่เข้าแทนที่	ชื่อปฏิกิริยา
—R	alkylation
—NO ₂	nitration
—SO ₃ H	sulfonation

2. ปฏิกิริยาการเพิ่มเข้า (Addition reaction) เป็นปฏิกิริยาการเพิ่มอะตอมหรือหมู่อะตอมเข้าไปในสารประกอบที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated compounds)



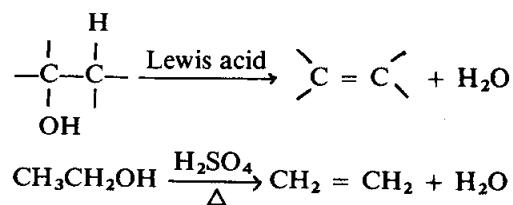
3. ปฏิกิริยาการขัดออก (Elimination reaction) เป็นปฏิกิริยาที่ตั้งต้นจากสารโมเลกุลใหญ่ มีการขับโมเลกุลธรรมชาติเด็ก ๆ (simple molecule) ออกมาน เช่น

ก. ปฏิกิริยาการขัดออกโดยนิวเคลียไฟล์



(HBr)

ข. ปฏิกิริยาการขัดออกโดยอิเล็กโตรไฟล์

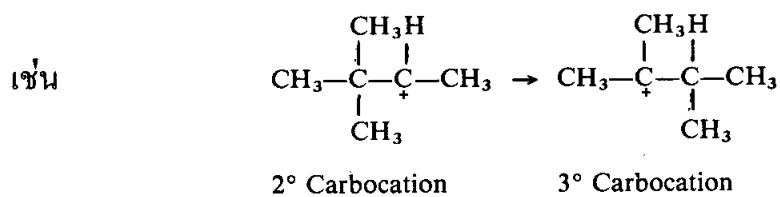


ปฏิกิริยานี้อาจจะเรียกชื่อได้ตามชนิดของโมเลกุลที่ถูกขับออกมา ดังนี้

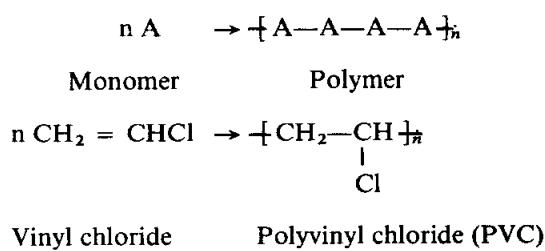
โมเลกุลที่ถูกขับออกมา	ชื่อปฏิกิริยา
H ₂ O	dehydration
NH ₃	deamination
HCl	dehydrochlorination
HX	dehydrohalogenation
CO ₂	decarboxylation

4. ปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ (Rearrangement) เป็นปฏิกิริยาที่โครงสร้างของโมเลกุลเปลี่ยนรูปร่างไปเป็นอีกโครงสร้างหนึ่งหรือมีการจัดโครงสร้างของโมเลกุลขึ้นใหม่

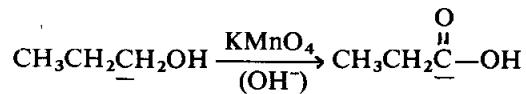
ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นเมื่อมีความร้อน แสง หรือตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) โดยที่ไม่ต้องใช้สารเคมีที่เป็นตัวทำให้เกิดปฏิกิริยา



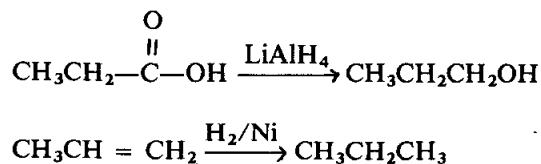
5. ปฏิกิริยาการเกิดโพลิเมอร์ (Polymerization) เป็นปฏิกิริยาที่สารชนิดหนึ่งที่เป็นโมโนเมอร์ (monomer) รวมตัวกันเองหลาย ๆ โมเลกุลเกิดเป็นโพลิเมอร์ (polymer) โดยใช้ความร้อน, แสง ปฏิกิริยาอาจจะเกิดผ่านฟรีแรคติล แคทไอออน หรือแอนไฮเดรต ให้กับสูตรเอมไฟริกัด (สูตรอย่างง่าย) เหมือนกันแต่หนักโมเลกุลสูงกว่า เช่น



6. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) เป็นปฏิกิริยาการที่ทำให้คาร์บอนมีออกซิเดชันสเตต (oxidation state) เพิ่มขึ้น โดยใช้สารที่เป็นตัวออกซิไดส์ได ๆ เช่น



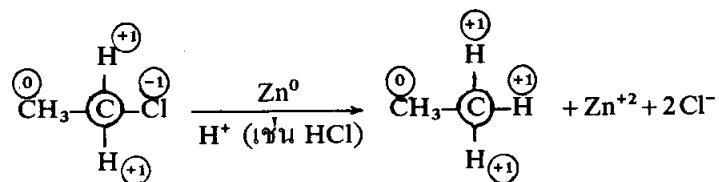
7. ปฏิกิริยาเรดักชัน (Reduction reaction) เป็นปฏิกิริยาการที่ทำให้คาร์บอนมีออกซิเดชันสเตตลดลง โดยการใช้สารที่เป็นตัวรีดิวส์ได ๆ เช่น



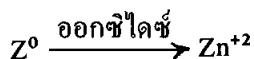
หลักในการหาออกซิเดชันสเตตของคาร์บอนในโมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์ เป็นขั้น ๆ ดังนี้

1. กำหนดคาร์บอนตัวที่ต้องการหาเลขออกซิเดชัน (oxidation number)
2. การให้เลขออกซิเดชันของอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เกะอยู่กับคาร์บอนตัวนั้น มีดังนี้
 - 2.1 ไฮโดรเจน (H) = +1 ยกเว้นไฮโดรเจนของไฮไดรด์ (Hydride) ซึ่ง H = -1
 - 2.2 ออกไซเจน (O) = -2 ยกเว้นในเบอร์ออกไซด์ เช่น H_2O_2 ซึ่ง O = -1
 - 2.3 เอโลเจน ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) = -1
 - 2.4 หมู่ไฮดรอกซิล (OH) = -1 (ได้มาจากการคำนวณ $\text{H} = +1, \text{O} = -2$ ดังนี้ $\text{OH} = -1$)
 - 2.5 หมู่อะตอมของคาร์บอนที่เกะอยู่กับคาร์บอนตัวนี้ = 0 (หรือที่เรียกว่า carbon – containing groups) เช่น CH_3-
3. (ผลรวมของเลขออกซิเดชันของอะตอมทุกอะตอมที่เกะอยู่กับคาร์บอนตัวนั้น) + เลขออกซิเดชันของคาร์บอนตัวนั้น = ประจุสุทธิ (net charge) ของโมเลกุล เช่น โมเลกุลที่เป็นกลาง (neutral) จะมีประจุสุทธิ = 0

เช่น ในปฏิกิริยา



จะเห็นว่า $\text{C} = -1 \xrightarrow{\text{รีดิวส์}} \text{C} = -3$



2.5 กรดและเบสในสารประกอบอินทรีย์

ในเคมีอินทรีย์กรดและเบสได้มีส่วนเกี่ยวข้องเป็นอย่างมาก นิยามของกรดและเบสมีหลายนิยามซึ่งทุกนิยามก็มีความถูกต้องและใช้อくในปัจจุบัน แต่การเลือกใช้นิยามไหนนั้นแล้วแต่จะเดือกใช้ให้เหมาะสม

นิยามของอาร์เรนเนียส (Arrhenius definition) กรดคือสารเมื่อละลายในน้ำแล้วแตกตัวให้ H^+ ส่วนเบสคือสารเมื่อละลายในน้ำแล้วแตกตัวให้ OH^-

นิยามของบรอนสเตด-เลารี (Brönsted – Lowry definition) กรดคือสารที่ให้ proton (proton donor) และเบสคือสารที่รับ proton (proton acceptor)

นิยามของลิวอีส (Lewis definition) กรดคือสารที่สามารถรับอิเล็กตรอนคู่ (electron – pair acceptor) เบสคือสารที่สามารถให้อิเล็กตรอนคู่ (electron – pair donor)

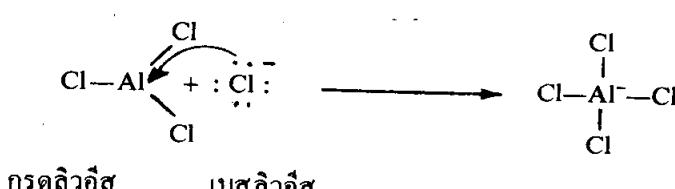
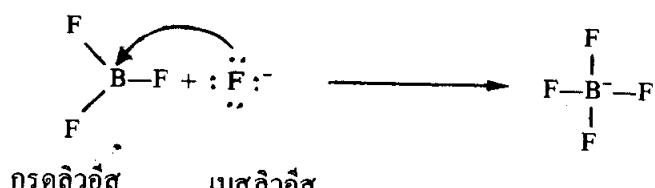
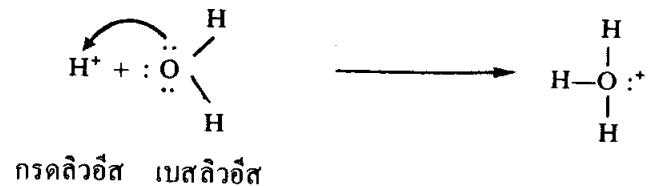
นิยามระบบตัวทำละลาย (The solvent system concept) กรดคือสารซึ่งให้อ่อนบวกแก่ตัวทำละลายได้ protonated solvent ion ซึ่งมีคุณสมบัติเฉพาะตัว เบสคือสารซึ่งให้อ่อนลุนแก่ตัวทำละลายแล้วได้ lyate ion ซึ่งมีคุณสมบัติเฉพาะตัว

กรดและเบสนักจะเกี่ยวทั้งในเคมีอินทรีย์และเคมีอินทรีย์ ซึ่งมักจะใช้ทฤษฎีกรด-เบสของลิวอีสหรือของบรอนสเตด-เลารี

กฤษฎีกรด – เบสของลิวอีส

จากนิยามของลิวอีส ที่ว่า กรดคือสารที่สามารถรับอิเล็กตรอนคู่ ส่วนเบสคือสารที่ให้อิเล็กตรอนคู่

ตัวอย่างของปฏิกิริยากรด-เบส

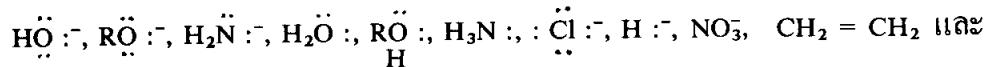


จะเห็นได้ว่าสารประกอบที่ขาดอิเล็กตรอนไม่ครบแปด เช่น BF_3 , AlCl_3 จะเป็นกรดลิวอีส ในขณะที่สารประกอบหรือไอออนที่มีอิเล็กตรอนคู่ที่ไม่ได้ใช้ในการสร้างพันธะจะเป็นเบสลิวอีส

กรดลิวอีส ได้แก่ พวกริข้าดอิเล็กตรอน (electron deficient) ซึ่งเป็นพวกริมีประจุบวกหรือพวกริเป็นกลาง ตัวอย่างมีดังนี้

H^+ , H_3O^+ , Na^+ , Ag^+ , M^{++} (metal cation ได ๆ), BF_3 , AlCl_3 , FeBr_3 , SO_3 , NO_2^+ , Br^+ , R^+ , $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ และพวกริข้าดอิเล็กตรอนทั้งหลาย

เบสลิวอีส ได้แก่ พวกที่มีอิเล็กตรอนมาก (electron - rich) ซึ่งอย่างน้อยจะต้องมี อิเล็กตรอนคู่โดยเดียว คู่ พวกนี้จะมีประจุลบหรือเป็นกลาง ดังตัวอย่าง



พวกที่มีประจุลบทั้งหลาย

กรดลิวอีสอาจจะเป็นโมเลกุล อะตอน หรือไออ่อนบวกที่มีอิอร์บิตอลว่างพอที่จะ รับอิเล็กตรอนคู่เมื่อทำปฏิกิริยา กับเบส สารที่มีสมบัติอย่างนี้เรียกว่า อิเล็กโตรไฟล์ [electrophile] คำนี้มาจากการรักษาตัวของสารที่เปลี่ยน “รักอิเล็กตรอน”] ส่วนเบสลิวอีสจะต้องมีอิเล็ก ตรอนคู่ที่จะให้กับนิวเคลียสอื่นได้ สารที่มีสมบัติอย่างนี้เรียกว่า นิวคลีโอไฟล์ [nucleophile] ซึ่งคำนี้มาจากการรักษาตัวของสารที่เปลี่ยน “รักนิวเคลียส”]

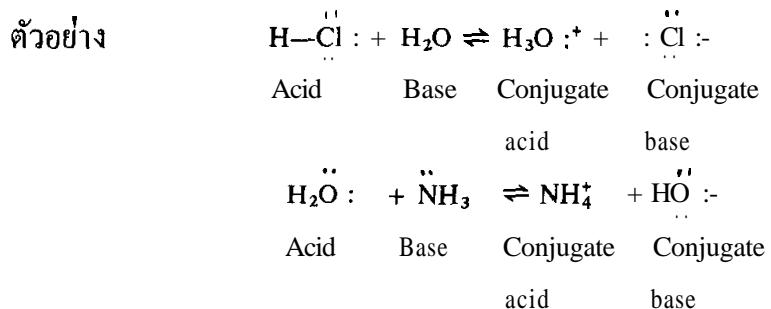
สิ่งที่น่าสนใจอย่างหนึ่งของระบบลิวอีสก็คือ สารอินทรีย์บางชนิด เช่น $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ (อีธีน) สามารถรับเด็กอิเล็กตรอนคู่ และสามารถให้อิเล็กตรอนคู่ได้ จึงคล้ายกับในระบบ บรอนสเตต-เลารีอย่างหนึ่งคือ สารประกอบแอนโฟเทอเริก (amphoteric compound) ซึ่ง เป็นสารที่มีคุณสมบัติที่อาจจะให้หรือรับโปรตอนได้ นั่นคือเป็นได้ทั้งกรดและเบส เช่น H_2O

จากตัวอย่างของกรดลิวอีสและเบสลิวอีสที่กล่าวมาแล้ว จะสังเกตได้ว่า กรดลิวอีส และเบสลิวอีสบางตัวไม่เป็นไปตามนิยามของบรอนสเตต-เลารี

อย่างไรก็ตามนิยามของลิวอีสเป็นที่นิยมใช้กว้างขวางในเคมีอินทรีย์ เนื่องจาก นิยามของลิวอีสไม่ได้ผูกไว้กับชนิดของตัวทำละลาย และไม่ได้จำกัดว่าจะต้องเป็นการ ปั่งถังสิ่งเดียวคือโปรตอนเท่านั้น

ทฤษฎีกรด-เบสของบรอนสเตต-เลารี

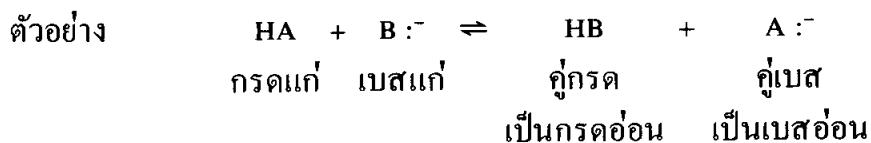
กรดบรอนสเตต-เลารีคือสารที่ให้โปรตอน ส่วนเบสนบรอนสเตต-เลารีคือสารที่ รับโปรตอน ปฏิกิริยาระหว่างกรดและเบสจะเป็นการเคลื่อนย้ายโปรตอนจากกรดไปยังเบส ในปฏิกิริยาดังกล่าวเมื่อกรดให้โปรตอนแก่เบสแล้วตัวกรดเองจะกลายเป็นเบสที่เรียกว่า คู่เบส (conjugate base) และเบสที่รับโปรตอนมานั้นก็จะกลายเป็นกรดที่เรียกว่า คู่กรด (conjugate acid) ปฏิกิริยาจะเกิดปฏิกิริยาขึ้นกลับได้ ดังนั้นปฏิกิริยาร่วมจะเป็นสภาวะสมดุล ของกรดและเบส 2 คู่



จากตัวอย่างจะเห็นว่า H_2O สามารถที่จะให้หรือรับโปรตอนก็ได้ น้ำจึงเป็นได้ทั้งกรดและเบส นั่นก็คือเป็นสารประกอบแอมฟอเทอริก
ตัวอย่างของกรดและคุณเบสมีดังนี้

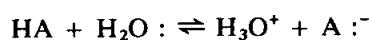
กรด	คุณเบส
H_2SO_4	HSO_4^-
H_2S	HS^-
HCN	CN^-
HCl	Cl^-
CH_3OH	CH_3O^-
CH_4	CH_3^-

ความแรงของกรดและเบสขึ้นอยู่กับความสามารถในการให้และรับโปรตอน
กรดแก่ หมายถึง กรดที่ให้โปรตอนได้มาก
กรดอ่อน หมายถึง กรดที่ให้โปรตอนได้น้อย
เบสแก่ หมายถึง เบสที่รับโปรตอนได้มาก
เบสอ่อน หมายถึง เบสที่รับโปรตอนได้น้อย
ถ้ากรดเป็นกรดแก่คุณเบสจะเป็นเบสอ่อน
ถ้ากรดเป็นกรดอ่อนคุณเบสจะเป็นเบสแก่
ถ้าเบสเป็นเบสแก่คุณกรดจะเป็นกรดอ่อน
ถ้าเบสเป็นเบสอ่อนคุณกรดจะเป็นกรดแก่



ค่าคงที่สมดุลของกรด ค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant) ของกรดคือ ค่าที่ใช้วัดความแรง (strength) ของกรด ถ้าต้องการเปรียบเทียบความแรงของกรดจะต้องใช้ตัวทำละลายหรือเบสตัวเดียวกัน

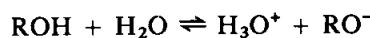
ตัวอย่าง ในปฏิกิริยาระหว่างกรด HA และน้ำจะมีสภาวะสมดุลดังนี้



จะมีค่าคงที่สมดุลคือ

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

ความเป็นกรดของแอลกอฮอล์ในน้ำเกิดเช่นกัน



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{RO}^-]}{[\text{ROH}]}$$

K_a เป็นค่าคงที่ใช้วัดความแรงของกรด ถ้า K_a มีค่ามาก ความแรงของกรดก็มาก นั่นคือเป็นกรดแก่ ถ้า K_a มีค่าน้อยกรดเป็นกรดอ่อน ถ้า K_a นี้ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวทำละลายที่กรดนั้นละลายอยู่ สามารถใช้ pK_a แสดงเป็นค่าคงที่ความเป็นกรด (acidity constant) ซึ่ง $pK_a = -\log_{10} K_a$ ดังนั้นถ้า pK_a มีค่าน้อยจะมีความเป็นกรดมาก ถ้า pK_a มีค่ามากก็จะมีความเป็นกรดน้อย

ตัวอย่างค่า pK_a ของสารประกอบอินทรีย์บางชนิด ดูจากตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1
 ค่าคงที่ความเป็นกรดของสารประกอบอินทรีย์บางชนิด

สารประกอบ	pK_a	สารประกอบ	pK_a
CH_3-CH_3	42	RNH_3^+	~ 10
	37	$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	7.2

<chem>Cc1ccccc1</chem>	35	RCOOH	4.5 ± 0.5
<chem>Cc1ccNcc1</chem>	27	<chem>CH3COOH</chem>	4.8
<chem>CC#C</chem>	25	<chem>HCOOH</chem>	3.7
<chem>CC(=O)C</chem>	20	<chem>ClCH2COOH</chem>	2.8
<chem>CC(C)(C)O</chem>	~ 18	<chem>Cl2CHCOOH</chem>	1.3
<chem>CCCO</chem>	17	<chem>Cl3CCOOH</chem>	0.9
<chem>CH3OH</chem>	16	<chem>CF3COOH</chem>	0
<chem>CH3NO2</chem>	10.2	<chem>CH3OH^+</chem>	-2

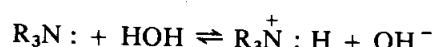
ความเป็นกรดของสารประกอบอินทรีย์ขึ้นอยู่กับแฟคเตอร์ต่าง ๆ ที่มีอิทธิพลอยู่ทั้งนี้แล้วแต่สารนั้นมีโครงสร้างเป็นอย่างไร

สารประกอบอินทรีย์ YH ความเป็นกรดขึ้นอยู่กับ

1. ความแข็งแรงของพันธะ Y-H
2. อิเล็กโตรเนกติกวิตีของ Y
3. แฟคเตอร์ต่าง ๆ ที่ทำให้ Y- มีเสถียรภาพเมื่อเปลี่ยนเที่ยบกับ YH

ค่าคงที่สมดุลของเบส คือค่าที่ใช้วัดความแรงของเบส

ตัวอย่าง เบส R_3N ในน้ำจะมีสภาวะสมดุล ดังนี้



$$K_b = \frac{[R_3NH^+] [OH^-]}{[R_3N]}$$

ใช้ค่า pK_b และคงที่ความเป็นเบส ซึ่ง $pK_b = -\log_{10} K_b$ ดังนั้น ถ้าค่า pK_b น้อย จะมีความเป็นเบสมาก คือเป็นเบสแก่

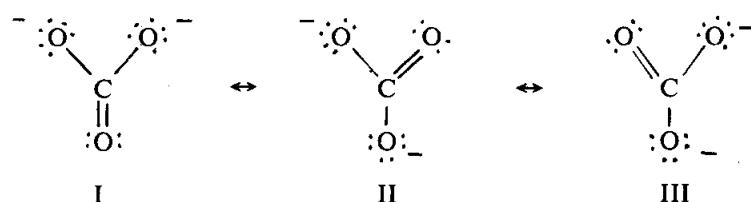
ความเป็นกรดและความเป็นเบสของสารประกอบอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ จะได้นำมากล่าวในบทเฉพาะเรื่องนั้น ๆ ต่อไป

2.6. โครงสร้างเรโซแนนซ์ (Resonance)

โครงสร้างเรโซแนนซ์ (resonance structure) คือ โครงสร้างอย่างน้อยตั้งแต่ 2 โครงสร้างขึ้นไปที่แตกต่างกันเฉพาะตำแหน่งของอิเล็กตรอนเท่านั้น ทั้งนี้เนื่องจากมีดีโลคัล-ไลเซชัน (delocalization) ของอิเล็กตรอน ซึ่งหมายถึงการที่อิเล็กตรอนไม่มอยู่ประจำที่ หรือมีการเคลื่อนที่ (บางที่เรียกว่ามีการดีโลคัลไลเซชันของพันธะ) นั้นคือโครงสร้างด่างกันในการจัดอิเล็กตรอนเท่านั้นแต่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งนิวเคลียสของอะตอมแต่อย่างใด

ตัวอย่าง

การ์บอนเนตไออกอน (CO_3^-) สามารถเขียนโครงสร้างเรโซแนนซ์ได้ 3 โครงสร้างดังนี้



ใช้เครื่องหมายลูกศร \leftrightarrow แสดงว่าเป็นเรโซแนนซ์

I, II และ III เป็นโครงสร้างเรโซแนนซ์ทั้งหมดของการ์บอนเนตไออกอน การ์บอนเนตไออกอนที่แท้จริงไม่ได้หมายถึงว่าเป็นเพียงโครงสร้างเรโซแนนซ์ใดโครงสร้างหนึ่งเท่านั้น แต่เป็นโครงสร้างลูกผสมหรือโครงสร้างไฮบริดของทั้งสามโครงสร้างเรโซแนนซ์



โครงสร้าง I, II และ III ต่างก็เป็นโครงสร้างที่เป็นส่วนร่วม (contribute) ในการ์บอนเนตไออกอนที่แท้จริง เรียกว่า contributing structure หรือ contributing form

สารประกอบอินทรีย์ เช่น แบนชีน C_6H_6 เป็นสารประกอบพากจะโรเมติกมีโครงสร้างเรโซแนนซ์สองโครงสร้างคือ $\text{C}_6\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ ซึ่งเขียนเรโซแนนซ์ไฮบริดได้เป็น C_6H_6 หรือ C_6H_6 โมเลกุลที่แท้จริง (actual molecule) ของแบนชีนเป็นไฮบริดของโครงสร้างเรโซแนนซ์ทั้งสองนั้น ไม่ใช่เป็นเพียงโครงสร้างใดโครงสร้างหนึ่งเท่านั้น

โนเลกุลไดหรือไออ่อนไดที่แสดงปรากฏการณ์เรโซแนนซ์ มีสิ่งที่ควรสังเกตดังต่อไปนี้

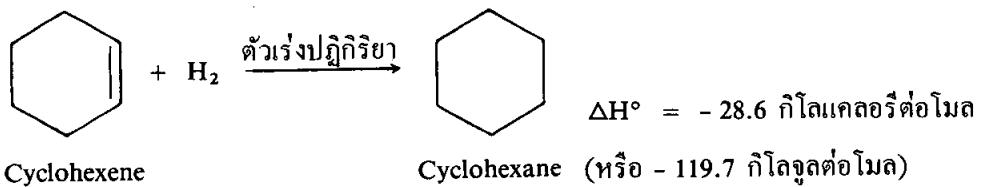
1. โครงสร้างเรโซแนนซ์ทุก ๆ โครงสร้างของโนเลกุลหรือไออ่อนนั้นจะแตกต่างกันเช่นการจัดอิเล็กตรอนเท่านั้น แต่ตำแหน่งของนิวเคลียสของอะตอมยังคงเดิมไม่เปลี่ยนแปลง
2. โครงสร้างเรโซแนนซ์ทุกโครงสร้างจะต้องมีจำนวนอิเล็กตรอนคู่เท่ากัน
3. เมื่อใดที่โครงสร้างที่เป็นส่วนร่วม (contributing structures) มีเสถียรภาพเท่ากันหรือใกล้เคียงกันมาก ซึ่งจะกล่าวได้ว่ามีพลังงาน (energy content) เท่ากันหรือใกล้เคียงกันมากแล้วเรโซแนนซ์จะมีความสำคัญมาก จะสำคัญกว่าพวกที่โครงสร้างที่เป็นส่วนร่วมทั้งหลายมีเสถียรภาพแตกต่างกัน
4. โครงสร้างที่เป็นส่วนร่วมในเรโซแนนซ์ไอบริดจะมีส่วนร่วมมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับเสถียรภาพของโครงสร้างนั้น ๆ ถ้ามีเสถียรภาพมากก็จะมีส่วนร่วมมาก
5. โนเลกุลหรือไออ่อนไดที่มีจำนวนโครงสร้างเรโซแนนซ์มาก ก็จะมีศักยภาพของดีโลคัลไซเซชัน (degree of delocalization) สูง ทำให้โนเลกุลหรือไออ่อนนั้นมีเสถียรภาพมาก
6. ทุก ๆ โครงสร้างที่เป็นส่วนร่วมจะต้องมีอะตอมของชาตุเป็นไปตามกฎเวลเนซ (valence rule) เช่น ออกซิเจน O เป็นไดเวลเนซ (divalence) คาร์บอน C เป็นเตตระเวลเนซ (tetravalence) ฯลฯ จำนวนอิเล็กตรอนในวงนอกสุดของแต่ละอะตอมมีเกินแปดไม่ได้
7. ทุก ๆ อะตอมของชาตุในโครงสร้างที่เป็นส่วนร่วมจะต้องอยู่ในระบบเดียวกันหมด คือ โนเลกุลจะต้องเป็นระบบ
8. พลังงานของโนเลกุลที่แท้จริงหรือของเรโซแนนซ์ไอบริดจะต่ำกว่าของโครงสร้างที่เป็นส่วนร่วมที่มีพลังงานต่ำสุด นั่นคือเรโซแนนซ์ไอบริดมีเสถียรภาพมากกว่าโครงสร้างที่เป็นส่วนร่วม การที่เรโซแนนซ์ไอบริดมีเสถียรภาพมากขึ้นนักล่าวได้ว่ามีพลังงานเรโซแนนซ์ (resonance energy) ถ้าโนเลกุลหรือไออ่อนไดที่โครงสร้างที่เป็นส่วนร่วม มีเสถียรภาพเท่ากันหรือใกล้เคียงกันมาก ก็จะยิ่งมีพลังงานเรโซแนนซ์มากขึ้น สารไดกีตามที่มีพลังงานเรโซแนนซ์อาจกล่าวได้ว่ามีเรโซแนนซ์สเตบิไลซ์ (resonance stabilized) ซึ่งหมายความว่าเสถียรเพราะเรโซแนนซ์

9. เครื่องหมายลูกศร โค้ง ↗ แสดงการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนคู่
 เครื่องหมายลูกศร โค้ง ↘ แสดงการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเดี่ยว

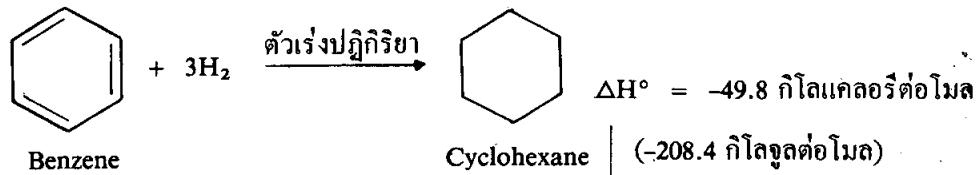
พลังงานเรโซแนนซ์

เสถียรภาพของโมเลกุลโดยทั่วไปด้วยจากความร้อนของปฏิกิริยาการสันดาป (heat of combustion) หรือความร้อนของปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจน (heat of hydrogenation) ตัวอย่าง

ไซโคลเอ็กซีน (cyclohexene) มี 1 พันธะคู่ จะมีความร้อนของปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจน 28.6 กิโลแคลอรี่ต่อมोล หรือ 119.7 กิโลจูลต่อมोล



ในที่นี้ไซโคลเอ็กซีนเป็นตัวอ้างถึง กรณี benzene C_6H_6 ซึ่งมีพันธะคู่ 3 พันธะที่ไม่ติดกันกรณี ΔH° เป็น 3 เท่าของไซโคลเอ็กซีน คือ $3 \times (-28.6) = -85.8$ กิโลแคลอรี่ต่อมोล (หรือ -359 กิโลจูลต่อมोล) เมื่อ benzene นั้นเป็น 1, 3, 5 - cyclohexatriene โดยสมมุติ แต่ว่าเมื่อหา ΔH° ของ benzeneจริง ๆ จากการทดลองจะเห็นว่า ΔH° มีค่าน้อยกว่าเมื่อเป็นแบบอัลกีน 36 กิโลแคลอรี่ต่อมोล (หรือ 150.6 กิโลจูลต่อมोล)



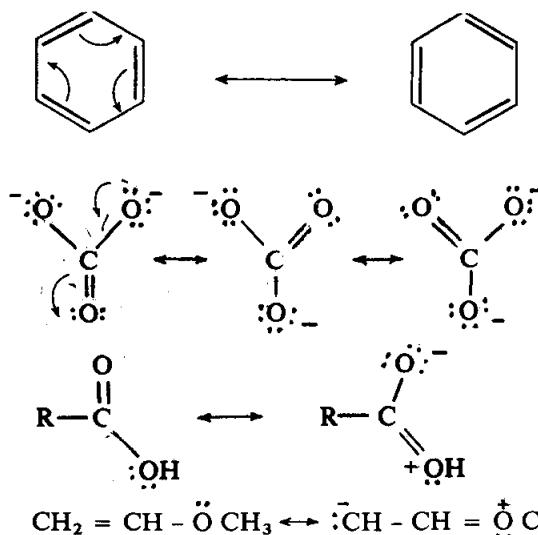
จะเห็นว่า benzeneจริง ๆ มีพลังงานน้อยกว่าเมื่อสมมุติว่า benzene นี้เป็น 1, 3, 5 - cyclohexatriene จำนวน 36 กิโลแคลอรี่ต่อมोล (150.6 กิโลจูลต่อมोล) แสดงว่า benzene มีเสถียรภาพมากกว่าที่คาดว่าจะเป็นจำนวน 36 กิโลแคลอรี่ต่อมोล (150.6 กิโลจูลต่อมोล) พลังงานจำนวนนี้เรียกว่าพลังงานเรโซแนนซ์หรือพลังงานดีโลคัลไไลเซชัน การที่เรียกได้ว่าเป็นพลังงานดีโลคัลไไลเซชัน เพราะบนชั้นนี้การดีโลคัลไไลซ์ของ π - อิเล็กตรอนทั่วโมเลกุล

ชนิดของโครงสร้างเรโซแนนซ์

โครงสร้างเรโซแนนซ์มี 2 ชนิดคือ

1. โครงสร้างเรโซแนนซ์ชนิดไอโซเวลนท์ (Isovalent resonance structures) เกิดจาก การดึงโลศัลไลซ์ของอิเล็กตรอนคู่เลี้ยวได้โครงสร้างเรโซแนนซ์ที่มีจำนวนพันธะเท่ากัน เรโซแนนซ์ชนิดนี้ส่วนใหญ่มักจะพบในโมเลกุลของสารชนิดไม่อ่อนตัว (unsaturated molecule)

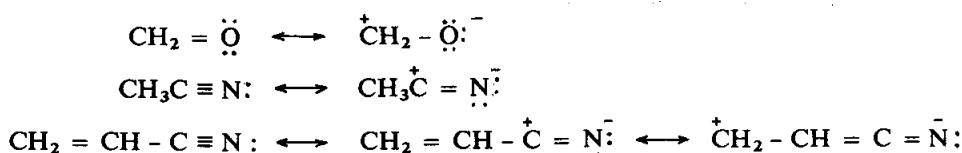
ตัวอย่าง



โครงสร้างเรโซแนนซ์ชนิดที่มีประจุบวกและประจุลบแยกกันอยู่ (charge separation) เรียกว่าโครงสร้างนี้ว่าเป็นชนิด dipolar

2. โครงสร้างเรโซแนนซ์ชนิดไฮเตอโรเวลนท์ (Heterovalent resonance structures) เมื่อออะตอนสองข้างพันธะมีอิเล็กโตรเนกตาติวิตติต่างกัน จะมีการดึงอิเล็กตรอนคู่โดยออะตอนที่มีอิเล็กโตรเนกตาติวิตติสูงกว่า

ตัวอย่าง

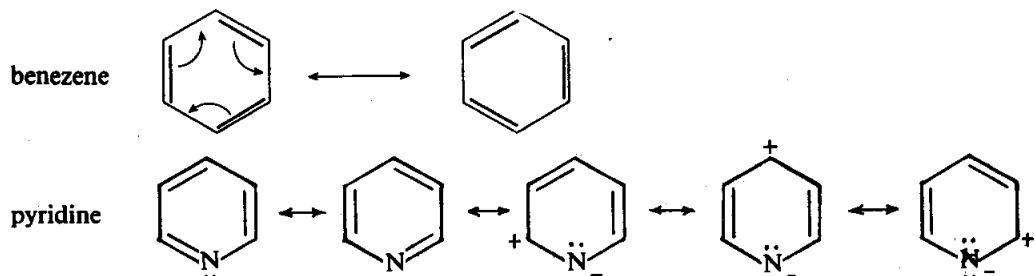


โครงสร้างทั้งสองชนิดนี้ ในกรณีที่มีไฮโดรเจโนะต่ำอยู่ในโนเบกุล จะสังเกตความแตกต่างได้ว่า ในเรโซแนซ์ชนิดไอโซเวเลนทั้นนั้น อิเล็กตรอนคู่ที่ไม่ได้ใช้สร้างพันธะจะมีการดีโลคัลไลซ์ ส่วนในชนิดไฮโดรเจโนะเวเลนที่ อิเล็กตรอนคู่ที่ไม่ได้ใช้สร้างพันธะจะอยู่ในระบบตั้งฉากกับ π - ออร์บิตอล จึงไม่ได้เข้ามาเกี่ยวข้องในการเกิดเรโซแนซ์แต่อย่างใด

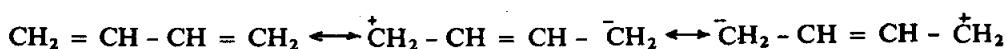
สารประกอบอินทรีย์ที่มีการดีโลคัลไลซ์ของอิเล็กตรอนหรือของพันธะ

1. พวกที่ประกอบด้วยพันธะไม่อิ่มตัว เช่น มีพันธะคู่ตั้งแต่ 2 พันธะขึ้นไป โดยที่พันธะคู่อยู่สลับกับพันธะเดี่ยว ซึ่งเรียกว่าอยู่ในระบบคอนจูเกต (conjugated system)

1.1 ในสารประกอบอะโรเมติก และสารประกอบไฮโดรไชคลิก ตัวอย่าง

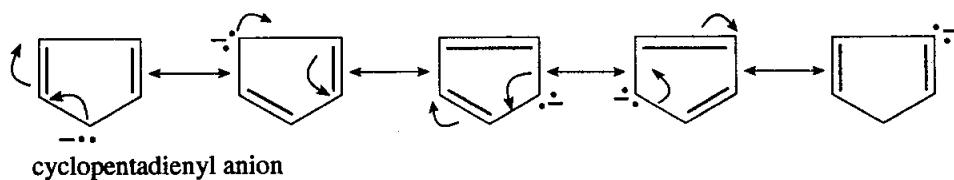


1.2 ในสารประกอบอะลิฟติก ตัวอย่าง



1, 3 - butadiene

1.3 ในพวกสารประกอบอะลิไชคลิก ตัวอย่าง



1.4 ในพวกที่มีระบบคอนจูเกตอันๆ ซึ่งไม่ใช่เฉพาะคาร์บอนกับคาร์บอน ตัวอย่าง $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \ddot{\text{O}} \longleftrightarrow \text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{\cdot+}{\text{C}}\text{H} - \ddot{\text{O}}^- \longleftrightarrow \overset{\cdot+}{\text{CH}_2} - \text{CH} = \text{CH} - \ddot{\text{O}}^-$

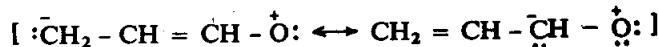
Acrolein I

II

III

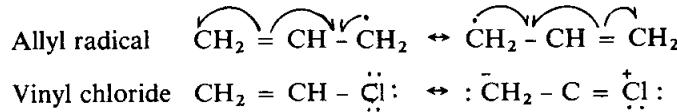
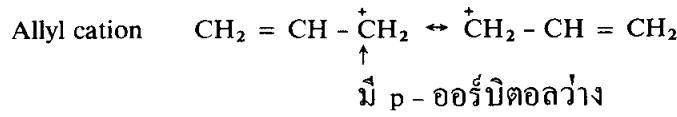
V

IV



IV และ V ไม่เสถียร เพราะประจุลบไม่ได้อยู่ที่อะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกตาดิวิตีสูง คือออกซิเจน จึงตัดทิ้งได้

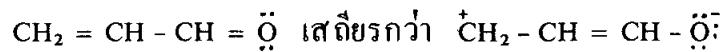
2. พากที่มีพันธะไม่อ่อนตัวอยู่เป็นระบบที่เรียกว่าระบบคอนจูกेटโดยที่อยู่สลับกับ p - ออร์บิ托ลดอกของอะตอมที่อยู่ติดไป (adjacent atom) ซึ่ง p - ออร์บิ托ลนี้อาจเป็น p - ออร์บิ托ลดอกที่ว่างหรือมีอิเล็กตรอนเดียว หรือมีอิเล็กตรอนคู่ที่ไม่ได้สร้างพันธะ ตัวอย่าง



การพิจารณาเปรียบเทียบส่วนประกอบของโครงสร้างที่เป็นส่วนร่วม (contributing structure)

1. โครงสร้างที่เป็นส่วนร่วมได้ที่ทุก ๆ อะตอมมีจำนวนอิเล็กตรอนในวงนอกสุด ครบแปดจะเสถียรกว่าที่มีอะตอมซึ่งมีจำนวนอิเล็กตรอนในวงนอกสุดไม่ครบแปด นั่นคือเมื่อมีจำนวนพันธะโโคเวเลนที่มากที่สุดจะเสถียรที่สุด

ตัวอย่าง



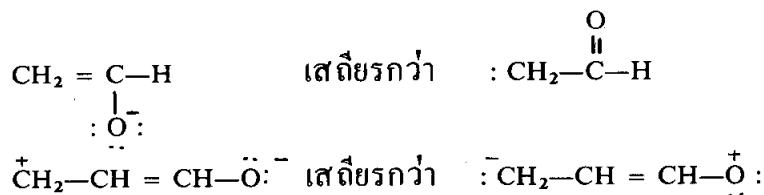
2. โครงสร้างที่เป็นส่วนร่วมที่มีประจุบวกและประจุลบแยกกันอยู่ (charge separation) ในโมเลกุล จะเสถียรน้อยกว่าไม่มีประจุ โดยถือหลักที่ว่าห้องสองของโครงสร้างนั้น จะต้องมีพันธะโโคเวเลนที่จำนวนเท่ากัน

ตัวอย่าง



3. โครงสร้างที่เป็นส่วนร่วม ถ้ามีประจุลบอยู่ที่อะตอมที่มีอิเล็กตรอนเนกตาดิวิตีสูงกว่าจะเสถียรมากกว่า ถ้ามีประจุลบอยู่ที่อะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกตาดิวิตีต่ำกว่า

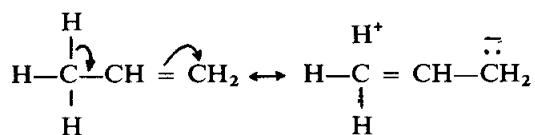
ตัวอย่าง



2.7 ไฮเปอร์คอนจูเกชัน (Hyperconjugation)

ไฮเปอร์คอนจูเกชันหรือบางที่เรียกว่า no - bond resonance เมื่อเกิดขึ้นจะมีการแตกหักของพันธะซิกมา C - H โดยที่คาร์บอนที่มีไฮโดรเจนอะตอมอยู่นั้นอยู่หนึ่งอะตอมนั้นจะแยกออกจากคาร์บอนที่มีพันธะคู่แล้วมีการดีโลคัลไลเซชันของพันธะซิกมาและ π - อิเล็กตรอน

ตัวอย่าง

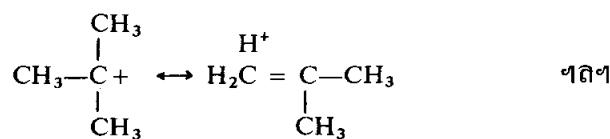


ไฮเปอร์คอนจูเกชันใช้อธิบายเสถียรภาพของอัลกีน เช่น อัลกีน I

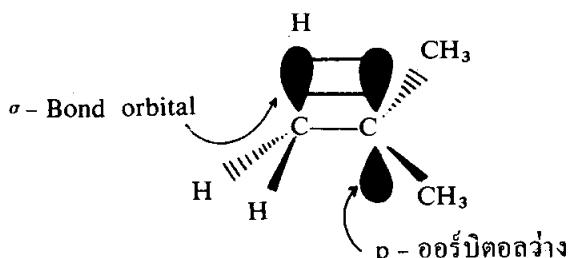
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C} = \text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ มี α - ไฮโดรเจนอะตอม 9 อะตอม (α - ไฮโดรเจนเป็นไฮโดรเจนที่เกาะที่คาร์บอนตัดจากคาร์บอนของพันธะคู่) อัลกีน II $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$ มีเพียง 5 อะตอม อัลกีน I จึงเสถียรกว่าอัลกีน II เพราะเกิดไฮเปอร์คอนจูเกชันได้มากกว่า จึงมีเรโซแนนซ์สเตรปป์ไลเซชันสูงกว่า

นอกจากนี้ยังใช้อธิบายเสถียรภาพของคาร์บอนแ的情ท์ไฮโอดรเจนจะแยกออกจากคาร์บอนที่ขาดอิเล็กตรอน จนมีการดีโลคัลไลเซชันของพันธะซิกมา กับ p - ออร์บิตอลของคาร์บอนที่ขาดอิเล็กตรอนนั้น

ตัวอย่าง



3° Carbocation



เกิดไ酉เปอร์คอนจุเกชันได้ทุก ๆ พันธะ C - H ของ CH_3- ที่เกี่ยวกับการ์บอนที่ขาดอิเล็กตรอน

เมื่อเทียบกับ 2° และ 1° การใบแกฟท์ไออ่อน จะเห็นได้ว่า 3° การใบแกฟท์ไออ่อนเสถียรกว่า

2.8 โทโทเมอริซึม (Tautomerism)

โทโทเมอร์ (tautomers) คือโครงสร้างไออกไซเมอร์สองโครงสร้างที่อยู่ในสภาวะสมดุลซึ่งกันและกัน โครงสร้างทั้งสองนี้จะมีความแตกต่างกันที่ตำแหน่งของอะตอม

ใช้เครื่องหมาย \rightleftharpoons หรือ \rightleftharpoons แสดงสภาวะสมดุล

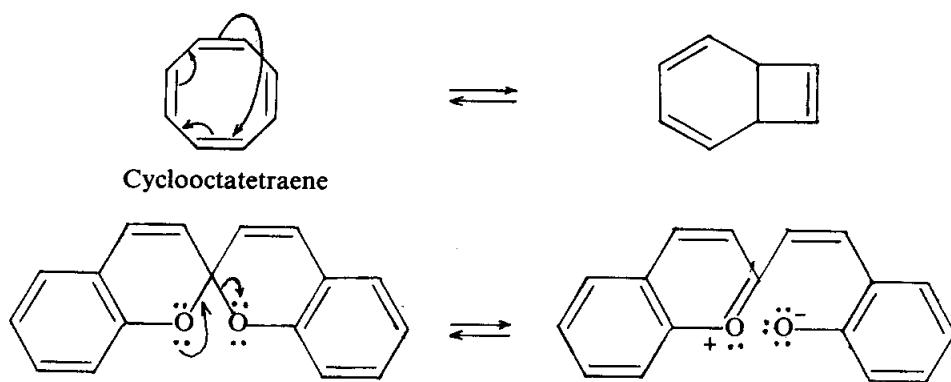
ส่วนใหญ่โทโทเมอร์จะมีพลังงานใกล้เคียงกันและจะมีการเปลี่ยนกลับไปกลับมาในสภาวะสมดุล โดยมีการเคลื่อนที่ (movement) ของอะตอม ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้เป็นปรากฏการณ์ที่เรียกว่า โทโทเมอริซึม (tautomerism) ซึ่งเมื่อเกิดขึ้นจะมีการแตกหักและการสร้างใหม่ของพันธะซิกما

โทโทเมอริซึมนี้ 2 ชนิด

1. เวลเนซ์โทโทเมอริซึม (valence tautomerism)

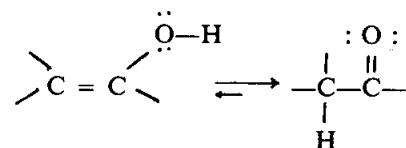
2. โปรตอนโทโทเมอริซึม (proton tautomerism)

1. เวลเนซ์โทโทเมอริซึม จะมีการแตกหักและการสร้างใหม่ของพันธะซิกมาในไม่เลกุลโดยไม่มีการสูญเสียอะตอมใด ๆ บางทีก็มีการย้ายที่ (shift) ของพันธะไฟด้วย



2. โปรดอนทอโทเมอริซึ่ม จะมีการเคลื่อนย้ายโปรดอน H^+ จากอะตอมหนึ่งไปยังอีกอะตอมหนึ่งในโมเลกุลเดียวกัน มีการแตกหักและการสร้างพันธะขึ้น โดยท่อโทเมอร์หนึ่งในสองท่อโทเมอร์นั้นจะมีโปรดอนเก้าอยู่กับเหเทอโรอะตอม ตัวอย่าง

คีโต-อีนอลทอโทเมอริซึ่ม (keto - enol tautomerism)

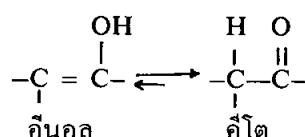


โครงสร้างอีนอล (Enol)

โครงสร้างคีโต (Keto) (เสถียรกว่า)

เสถียรภาพหรือพลังงานของท่อโทเมอร์แต่ละคู่สามารถคำนวณได้จากพลังงานพันธะในท่อโทเมอร์นั้น ๆ

ตัวอย่าง



พลังงานพันธะ $\text{C}-\text{O}$ - 86 กิโลแคลอรีต่้อมล $\text{C}=\text{O}$ - 179 กิโลแคลอรีต่้อมล

$\text{C}=\text{C}$ - 146 กิโลแคลอรีต่้อมล $\text{C}-\text{C}$ - 83 กิโลแคลอรีต่้อมล

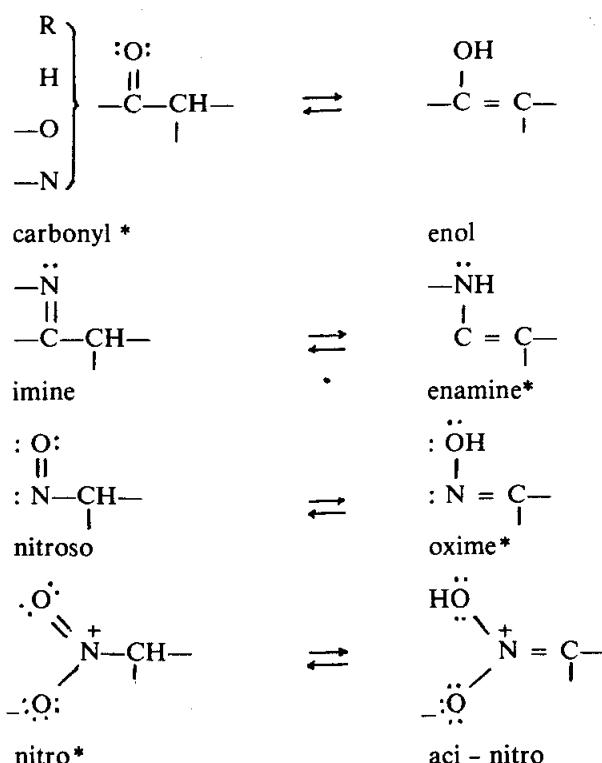
$\text{O}-\text{H}$ - 111 กิโลแคลอรีต่้อมล $\text{C}-\text{H}$ - 99 กิโลแคลอรีต่้อมล

รวม - 343 กิโลแคลอรีต่้อมล รวม - 361 กิโลแคลอรีต่้อมล

ดังนั้นโครงสร้างคีโตจึงเสถียรกว่าอีนอล

ตัวอย่างสารประกอบอนิทรีย์บางชนิดที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเมอริซีนได้
ดูจากตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2
แสดงตัวอย่างของปฏิกิริยาเมอริซีนของสารประกอบอนิทรีย์บางชนิด



เครื่องหมาย * แสดงกอトイเมอร์ที่เสถียรกว่า

2.9 อะโรเมติชิตี้ (Aromaticity)

สารประกอบที่มีคุณสมบัติเป็นอะโรเมติก หรือมีอะโรเมติชิตี้ คือสารประกอบที่มีโครงสร้างเป็นวงที่มีรูปร่างเบนزن环หรือไกล์เคียงแบบราวน มี π อิเล็กตรอนเป็นจำนวน $4n+2$ (ตามกฎของ Hückel) เมื่อ n คือตัวเลขใด ๆ เช่น 0, 1, 2, 3... ซึ่ง π -อิเล็กตรอนนี้

จะได้โลกล์ไลซ์เป็นวง แต่ละอะตอมในวงนั้นจะเป็น sp^2 - ไฮบริไดซ์ แต่ในบางกรณีก็จะเป็น sp - ไฮบริไดซ์

คุณสมบัติของสารประกอบที่มีอะโรเมติกชีตีมีดังนี้

1. มีเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาเคมีมากกว่าสารประกอบอะลีฟติกชนิดไม่อิมตัว จึงไม่ค่อยย่างไวต่อปฏิกิริยาเคมี

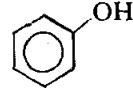
2. มีพลังงานเรโซแนนซ์หรือพลังงานค่าโลกล์ไลเซ็น ซึ่งวัดได้จากความร้อนของปฏิกิริยาการสันดาป หรือความร้อนของปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจน

3. ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพโดยใช้ nuclear magnetic resonance ฯลฯ ได้จากผลการทดลองที่แสดงคุณสมบัติที่มีอะโรเมติกชีตีมีดังต่อไปนี้

1. สารประกอบอะโรเมติกมักจะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ สำหรับปฏิกิริยาการเพิ่มจะเกิดยาก

2. ถูกออกซิไดซ์ได้ยากเมื่อเทียบกับพวกอะลีฟติก

3. ถูกรีดิวส์ได้ยากเมื่อเทียบกับพวกอะลีฟติก

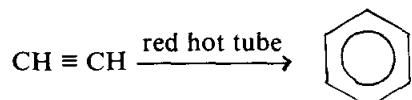
4. คุณสมบัติทางเคมีนั้นจะแตกต่างกับพวกอะลีฟติก เช่น R - OH กับ  มีคุณสมบัติทางเคมีแตกต่างกัน

5. สารประกอบหลายตัวสามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงชั้นชนิดที่มีการถ่ายเทประจุ (charge transfer complex)

6. แสดงคุณสมบัติในสเปกตรอสโคป เช่น NMR, UV, IR

7. มีพลังงานค่าโลกล์ไลเซ็น หรือพลังงานเรโซแนนซ์

8. เสถียรต่อความร้อน เช่น



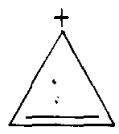
เสถียรต่อความร้อน

9. โครงสร้างไม่เกลุนมีรูปร่างແນนران

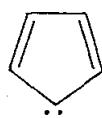
10. ความยาวพันธะจะมีค่าอยู่ระหว่างความยาวของพันธะเดี่ยวและพันธะคู่

สารประกอบใด ๆ ที่มีคุณสมบัติดังกล่าวจะเป็นสารประกอบที่มีอะโรเมติกชีตี ซึ่งอาจจะเป็นพวกที่มีวงบนชีนหรือไม่มีก็ได้

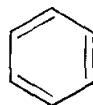
ตัวอย่างสารประกอบอนทรีย์ที่มีคุณสมบัติที่เรียกว่าอะโรเมติก ซึ่งนั้งพากที่มีวงบนชื่นและไม่มีวงบนชื่น รวมทั้งสารประกอบไฮดรอไซคลิก ดูจากรูปที่ 2.1



(2)
Cyclopropenyl
cation



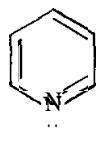
(6)
Cyclopentadienyl
anion



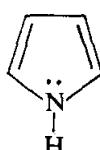
(6)
Benzene



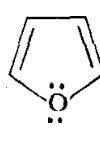
(6)
Cycloheptatrienyl
(หรือ tropylium) cation



(6)
Pyridine



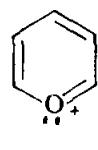
(6)
Pyrrole



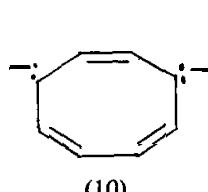
(6)
Furan



(6)
Thiophene



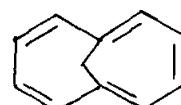
(6)
Pyrilium ion



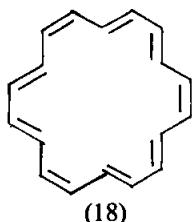
(10)
Cyclooctatrienyl
dianion



(10)
Cyclononatetraenyl
anion



(10)
Bicycloundecapentaene

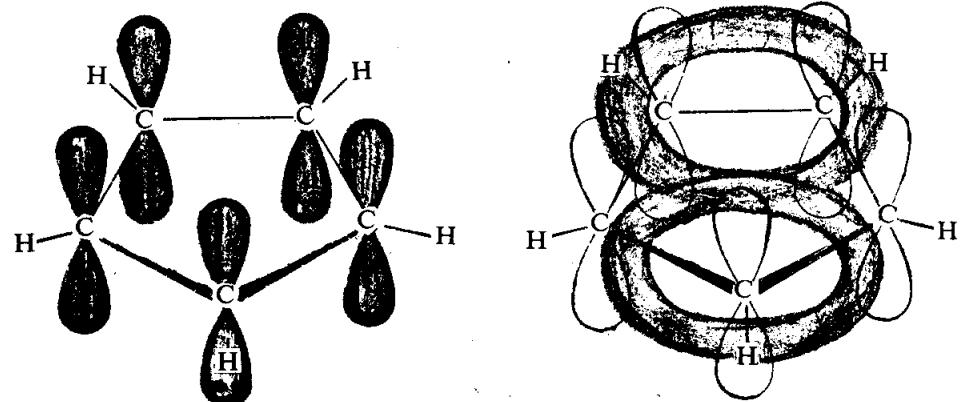
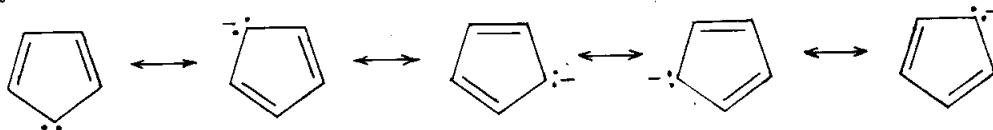


18 – Annulene

ตัวเลขในวงเล็บแสดงจำนวน π – อิเล็กตรอน
รูปที่ 2.1 แสดงโมเลกุลและไอออนที่มีจำนวน π อิเล็กตรอนเป็น $4n+2$ และมีอะโรเมติกซิตี้ได้ดังนี้

ตัวอย่าง

Cyclopentadienyl anion $C_5H_5^-$ เป็นพากօະລີໃຊກລິກໜຶ່ງນີໂຄຮສວ້າງເປັນ ກາວ່ຽນອົບທັງ 5 ອະຕອນເປັນ sp^2 – ໄຂັບຮີໄດ້ຈຳກັດກາເບົ້າແຫ່ລ້ອນຫຸ້ນຂອງ p – ອອກປົກຕອດ ໄດ້ທຸກອະຕອນ ແລະມີກາຣດີໂລກໍລາໄລ້ຈຳກັດກາເບົ້າແຫ່ລ້ອນຫຸ້ນຂອງ π ອີເລີກຕອນທີ່ສາມາດເຂົ້າຍໂຄຮສວ້າງເຮືອແນ້ນຈຶ່ງໄດ້ດັ່ງນີ້



รูปที่ 2.2 ແສດ p – ອອກປົກຕອດຂອງກາວ່ຽນທັງໝໍ້ອະຕອນຂອງ Cyclopentadienyl anion ແລະ ແສດກຸ່ມໝາຍອກອີເລີກຕອນຂອງພັນຮະໄພ

จะเห็นได้ว่ามีจำนวน π - อิเล็กตรอนทั้งหมด 6 อิเล็กตรอน นั้นคือเป็นไปตามกฎของ Hückel ที่ว่าด้วยอะโรเมติกซิตี้

2.10 ประเภทของตัวเข้าทำปฏิกิริยา

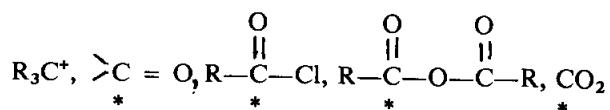
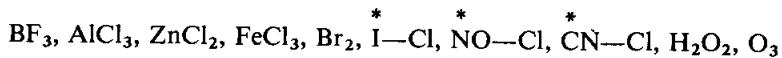
โดยปกติในปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ ถ้าต้องการเปลี่ยนสารตั้งต้นให้เป็นผลิตผลใด ๆ นั้น จะต้องมีตัวเข้าทำปฏิกิริยาซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในปฏิกิริyanั้นเพื่อให้ได้ชั้นผลิตผลที่ต้องการ

ประเภทของตัวเข้าทำปฏิกิริยา จำแนกเป็น

1. อิเล็กโตรไฟล์ (electrophile) คือโมเลกุลหรืออะตอมหรือไอออนบางที่มีอิอร์บิตอลว่างพอที่จะรับอิเล็กตรอนหนึ่งคู่เพื่อใช้ในการสร้างพันธะ ดังนั้นจึงเป็นตัวเข้าทำปฏิกิริยาชนิดที่รักอิเล็กตรอน (electron - loving reagent) อิเล็กโตรไฟล์มักจะใช้สัญลักษณ์ E^+ (electrophile มาจากภาษากรีก คำว่า electro แปลว่า อิเล็กตรอน phile แปลว่า รัก)

ตัวอย่างของอิเล็กโตรไฟล์

H^+ , H_3O^+ , NO_2^+ (จาก HNO_3), SO_3 (จาก H_2SO_4), $\overset{+}{NO}$ (จาก HNO_2), $PhN \equiv N$ หรือเขียนเป็น PhN_2^+



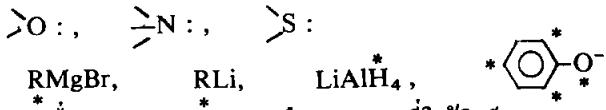
เครื่องหมาย * หมายถึงอะตอมที่รับอิเล็กตรอนหนึ่งคู่จากพวกที่ให้อิเล็กตรอน

อิเล็กโตรไฟล์ ก็คือกรดลิวอีสันนั่นเอง จะสังเกตได้ว่าบางตัวเท่านั้นที่มีประจุบวกไม่จำเป็นต้องมีทุกตัว

2. นิวเคลโอไฟล์ (nucleophile) คือโมเลกุลหรืออนุ่งอะตอมหรือไอออนลบที่สามารถให้อิเล็กตรอนหนึ่งคู่ให้กับนิวเคลียสอีน้ำหนึ่งชุดอิเล็กตรอนเพื่อใช้ในการสร้างพันธะ ดังนั้นจึงเป็นตัวเข้าทำปฏิกิริยาชนิดที่รักนิวเคลียส (nucleus - loving reagent) นิวเคลโอไฟล์มักจะใช้สัญลักษณ์ N^- (nucleophile มาจากภาษากรีก คำว่า nucleo แปลว่า นิวเคลียส phile แปลว่า รัก)

ตัวอย่างของนิวคลีโอไฟล์

H^- , H_2N^- , HO^- , RO^- , RS^- , RCOO^- , X^- (halide), HSO_3^- , CN^- , $\text{RC} \equiv \text{C}^-$,
 $-\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ (คือ diethyl malonate carbanion)



เครื่องหมาย * หมายถึงอะตอนที่ให้อิเล็กตรอนหนึ่งคู่แก่พวกรักษาด้วยอิเล็กตรอน

นิวคลีโอไฟล์ก็คือ เบสลิวีสันนั่นเอง สังเกตได้ว่าจะมีประจุลบหรือไม่มีก็ได้ นอกจากรากน้ำอาจจะขัดพวกรีแรคิดคัลเป็นตัวเข้าทำปฏิกิริยาอีกประเภทหนึ่ง ซึ่งฟรี-แรคิดคัล คืออะตอนหรือหมู่อะตอนที่มีอิเล็กตรอนเดียว และนิความว่องไวต่อปฏิกิริยามาก พร้อมที่จะให้หรือรับอิเล็กตรอนหนึ่งตัวเพื่อใช้ในการสร้างพันธะ ซึ่งฟรีแรคิดคัลนี้ถือว่า เป็นอินเตอร์เมดี้ชนิดว่องไวต่อปฏิกิริยา

ตัวอย่าง

R_3C^- , R_2HC^- , RH_2C^- , H_3C^- , Cl^- , Br^-

2.11 ประเภทของตัวทำละลาย (solvents)

ตัวทำละลายเป็นสิ่งสำคัญ และมีอิทธิพลเป็นอย่างมากต่อปฏิกิริยาเเคมีบางชนิด เช่น ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ในพวกลิฟิติก (nucleophilic aliphatic substitution) ฯลฯ

ถ้าพิจารณาจากลักษณะสูตร โครงสร้างของตัวทำละลาย จะแบ่งเป็น

1. ชนิดโพแทติก (protic) เป็นตัวทำละลายที่มีไฮโดรเจนอะตอนชนิดมีความเป็นกรด และสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนได้ เช่น น้ำ (H_2O), แอลกอฮอล์ (ROH), กรดcarboxิก (RCOOH) จะเห็นว่าตัวทำละลายชนิดนี้มักจะมีหมู่ $-\text{OH}$ ในโมเลกุล
2. ชนิดอะโพแทติก (aprotic) เป็นตัวทำละลายที่ไม่มีไฮโดรเจนอะตอนชนิดมีความเป็นกรดและไม่สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนได้ เช่น เบนซิน C_6H_6 , โซโลเอ็กเซน C_6H_{12} ,

คลอร์ฟอร์ม CHCl_3 , อะซิโตัน $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$, ไดเอทิลออกไซด์ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$,

แต่ถ้าพิจารณาจากคุณสมบัติทางกายภาพ คือพิจารณาจากค่าไดโอลโนเมนต์ หรือ จากค่าไดอิเล็กทริกคอนสแตนท์ (dielectric constant) จะแบ่งเป็น

1. ชนิดมีข้าว (polar) เป็นตัวทำละลายชนิดมีความมีข้าว ซึ่งความมีข้าวนั้นสังเกตได้จากค่าไดโอลามิเนนต์ (μ) และหรือค่าไดอิเล็กทริกคอนสแตนท์ (ϵ) ตัวทำละลายชนิดนี้มักจะมีค่า μ หรือค่า ϵ ก่อนข้างสูง ดูจากตารางที่ 2.3

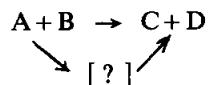
2. ชนิดไม่มีข้าว (non polar) เป็นตัวทำละลายชนิดไม่มีความมีข้าว จะสังเกตได้ว่ามี μ หรือค่า ϵ ก่อนข้างต่ำหรือเป็นศูนย์ ดูจากตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3
แสดงค่า ϵ และ μ ของตัวทำละลายบางชนิด

ชื่อของตัวทำละลาย	สูตรโครงสร้าง	ϵ	μ
ตัวทำละลายชนิดโพรติก ; น้ำ	H—OH	81	1.84
formic acid	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \end{matrix}$	58	1.82
methanol	CH ₃ —OH	32	2.87
ethanol	CH ₃ CH ₂ —OH	26	1.66
acetic acid	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \end{matrix}$	6	1.88
ตัวทำละลายชนิดอะโพรติก :			
cyclohexane		2	0
benzene		2	0
diethyl ether	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	4	1.15
chloroform	CHCl ₃	5	1.01
acetone	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{matrix}$	21	2.69
dimethyl sulfoxide	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3 \end{matrix}$	48	3.90

2.12 แผนภาพของพลังงาน (Energy diagrams)

ในปฏิกิริยาเคมีอินทรี^y เมื่อสารทำปฏิกิริยากันแล้วเกิดผลลัพธ์ขึ้นดังสมการ



จากสมการข้างต้นไม่ได้แสดงอะไรเลยว่าปฏิกิริยาเกิดผลลัพธ์ขึ้นนั้นเกิดได้อย่างไร การเกิดขึ้นได้อย่างไรนั้นหมายถึงกลไกของปฏิกิริยานั้นเอง กลไกของปฏิกิริยาหรือวิถีทางของการเกิดปฏิกิริยาจะแสดงถึงการแตกหักของพันธะเดิมหรือการสร้างพันธะขึ้นใหม่ ว่าเกิดขึ้นได้อย่างไร ซึ่งจะต้องอาศัยการอธิบายเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงสภาวะไอนริเดชัน โครงร่างคาร์บอน (carbon skeleton) หมู่ฟังก์ชันดัด สเตอริโโยเคน และพลังงานที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้นต้น

ได้ก่อถ่วงมาแล้วว่าเมื่อสารทำปฏิกิริยากันแล้วเกิดเป็นผลลัพธ์ขึ้นนั้น ในปฏิกิริยาเคมีอินทรีมักจะเกิดขั้นตอนในปฏิกิริยาที่เกิดผ่านสภาวะทรานส์ชันและหรืออินเตอร์มิเดียต ซึ่งอธิบายได้โดยอาศัยแผนภาพของพลังงาน โดยทั่ว ๆ ไปเมื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้น จะมีการเปลี่ยนแปลงของพลังงาน

ตัวอย่าง

สาร A และ B ทำปฏิกิริยากัน ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นชั้นเดียว (one - step reaction) จะเห็นว่าไม่มีการเกิดอินเตอร์มิเดียต แต่เกิดผ่านสภาวะทรานส์ชัน



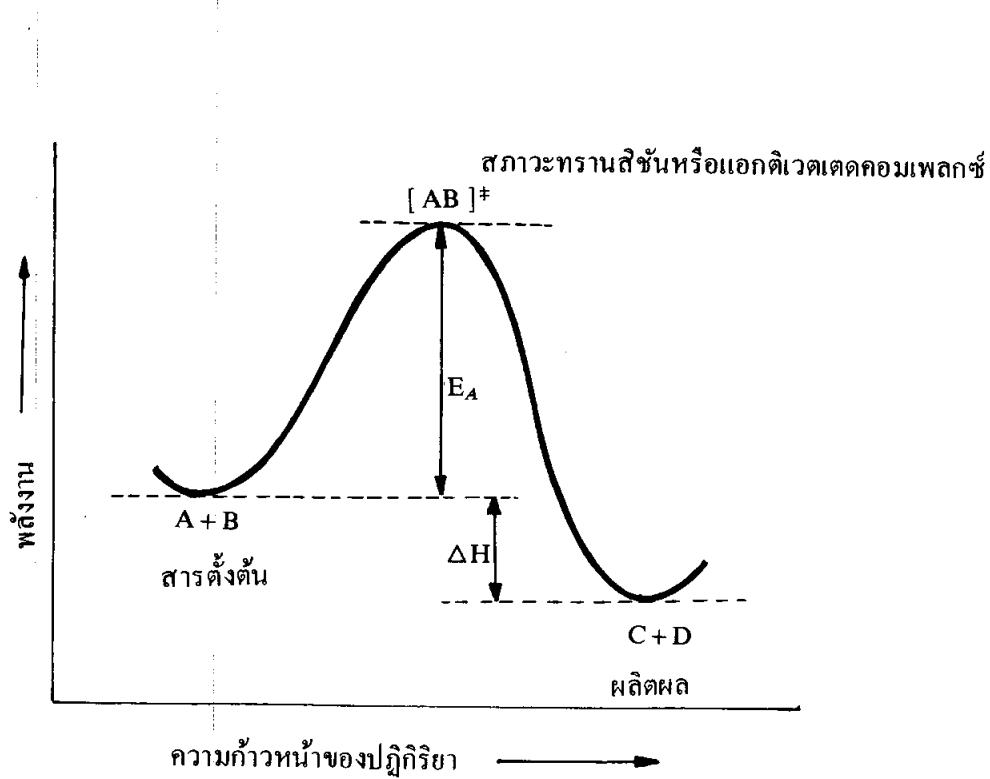
ขณะที่ A และ B อยู่ที่สภาวะทรานส์ชันหรือที่เรียกว่าแยกตัวตัดกับมเพลกซ์ (activated complex) ซึ่งอาจเขียนเป็น $[AB]^+$ เป็นสภาวะที่ไม่เสถียรและมีพลังงานสูงมาก ที่สภาวะทรานส์ชันนี้จะเป็นสภาวะที่สนดุกระหว่างสารตั้งต้นและผลิตผล

โครงสร้างของแยกตัวตัดกับมเพลกซ์หรือโครงสร้างที่สภาวะทรานส์ชันนี้เป็นโครงสร้างที่วัดมโนภาพขึ้นขณะที่มีการแตกพันธะเดิมและสร้างพันธะใหม่เพื่อเกิดเป็นโนมเลกุลของผลิตผล โครงสร้างนี้ไม่มีเกิดขึ้นจริงและไม่สามารถตรวจสอบได้

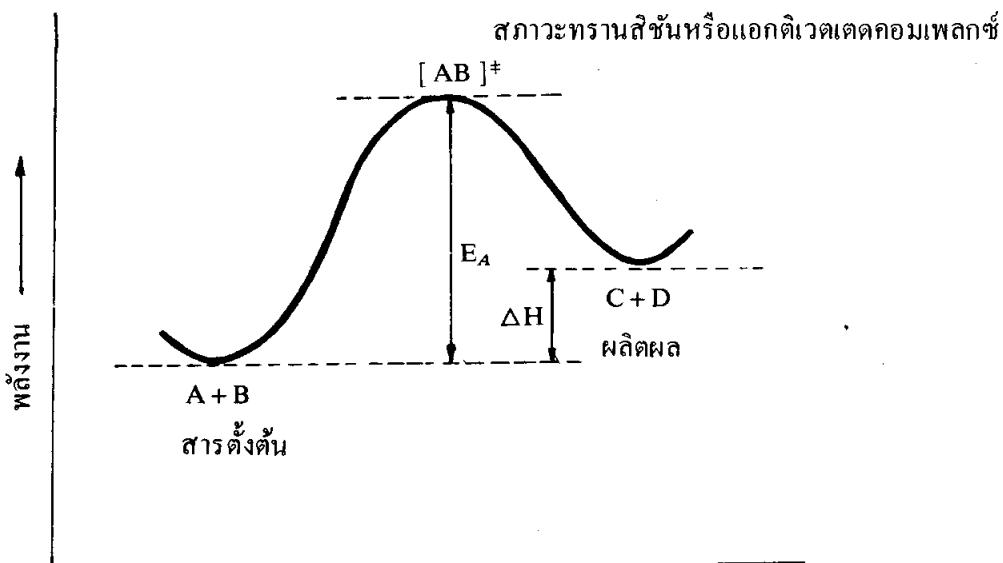
พลังงานกระตุ้น (activation energy) ใช้สัญลักษณ์ E_A ดูจากรูปที่ 2.3 จะเห็นว่า เป็นผลต่างของพลังงานของสารตั้งต้นและจุดพลังงานสูงสุดที่สภาวะทราบสิชัน

ΔH คือ เอนทัลปี (enthalpy) ของปฏิกิริยา

เมื่อเกิดผลิตผลขึ้น ถ้าพลังงานของผลิตผลต่ำกว่าพลังงานของสารตั้งต้น ปฏิกิริยา จะเป็นปฏิกิริยาขายความร้อน (exothermic reaction) นั่นคือ ΔH มีค่าเป็นลบ แต่ถ้าพลังงานของผลิตผลสูงกว่าพลังงานของสารตั้งต้น ปฏิกิริยาจะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic reaction) นั่นก็คือ ΔH มีค่าเป็นบวก



(ก) ปฏิกิริยาขายความร้อน ΔH มีค่าเป็นลบ



ความก้าวหน้าของปฏิกิริยา

(ก) ปฏิกิริยาดูดความร้อน ΔH มีค่าเป็นบวก

รูปที่ 2.3 แสดงแผนภาพพลังงานของปฏิกิริยาชนิดขั้นเดียว

(ก) ปฏิกิริยาดูดความร้อน (ข) ปฏิกิริยาปล่อยความร้อน

ในกรณีที่ A และ B ทำปฏิกิริยากันแล้วปฏิกิริยาเกิดขึ้นมากกว่าหนึ่งขั้น ซึ่งจะต้องเกิดผ่านอินเตอร์มิเดียต ดังสมการ

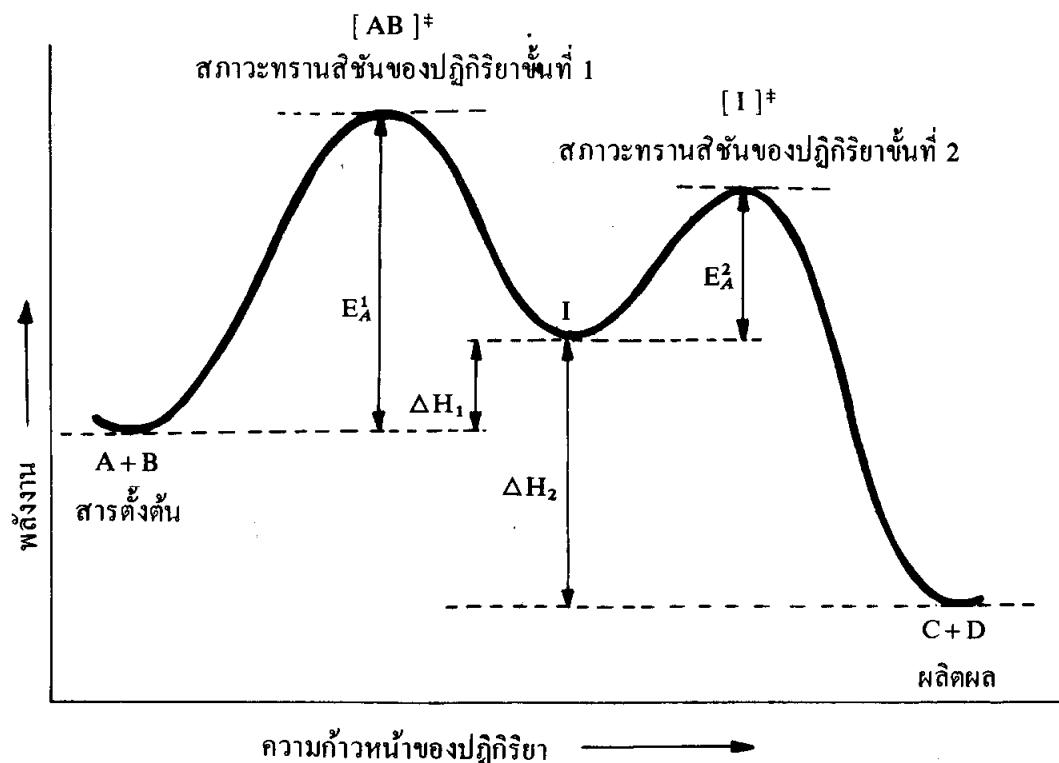


สารตั้งต้น ผลิตผล

ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้น 2 ขั้น เมื่อเขียนแผนภาพพลังงาน ปฏิกิริยาแต่ละขั้นจะเริ่มจากพลังงานต่ำสุดของสารตั้งต้นไปหาพลังงานต่ำสุดของอินเตอร์มิเดียต และจากพลังงานต่ำสุดของอินเตอร์มิเดียตไปหาพลังงานต่ำสุดของผลิตผล จะเห็นว่าในแต่ละขั้นนั้นจะผ่าน สภาวะทราบสีชันหรือแยกตัวเดดคอมเพลกซ์ซึ่งมีพลังงานสูงสุด ดังนั้นในปฏิกิริยาที่มีสองขั้นจะผ่านสองสภาวะทราบสีชัน และผ่านหนึ่งอินเตอร์มิเดียต ดังรูปที่ 2.4

ได้กล่าวมาแล้วว่าอินเตอร์มิเดียตส่วนใหญ่ไม่ค่อยเสถียร มักจะแยกออกจากปฏิกิริยาไม่ค่อยได้ (ตามทฤษฎี) แต่บางทีก็เสถียรพอที่จะแยกออกจากได้ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยา ซึ่งตรงกันข้ามกับแยกตัวเดดคอมเพลกซ์ซึ่งแยกออกไม่ได้เลย อิน-

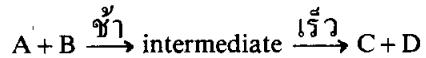
เตอร์นิเดียตที่เสถียรนักจะมีพลังงานต่ำ ส่วนที่ไม่เสถียรก็จะมีพลังงานสูง อย่างไรก็ตาม นักจะมีพลังงานสูงกว่าสารตั้งต้น จึงทำให้ขั้นตอนของปฏิกิริยาที่เกิดอินเตอร์นิเดียตเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงแผนภาพพลังงานของปฏิกิริยาขั้นที่เกิดขึ้นสองขั้น ปฏิกิริยาเกิดผ่านอินเตอร์นิเดียต (I)

จะสังเกตได้ว่าขั้นที่ปฏิกิริยาดำเนินไปนั้นจะมีหนึ่งขั้นที่เกิดก่อนข้างยาก คือมี E_A สูงกว่าของขั้นอื่น เช่นในที่นี้ $E_A^1 > E_A^2$ ตามตัวอย่างแผนภาพพลังงานตามรูปที่ 2.4 นี้ ปฏิกิริยาขั้นแรกเกิดขึ้นช้ากว่าปฏิกิริยาขั้นที่สอง โดยปกติอัตราการเกิดปฏิกิริยาขั้นอยู่กับปฏิกิริยาขั้นที่เกิดช้า นั่นก็คือปฏิกิริยาขั้นที่เกิดช้าเป็น ขั้นกำหนดอัตรา (rate - determining

step) ของปฏิกิริยา จะเห็นได้ว่าในปฏิกิริยานิดสองขั้นดังรูปที่ 2.4 เมื่อก่ออินเตอร์มิเดียตขึ้นแล้วจะเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตผลอย่างรวดเร็ว ซึ่งจะเขียนสมการแสดงได้ดังนี้



2.13 ขั้นกำหนดอัตรา (Rate - determining step)

ในปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นมีหลายขั้นและมีอินเตอร์มิเดียต (ซึ่งอาจจะมากกว่าหนึ่ง) เกิดขึ้นขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไปนั้น ปฏิกิริยาขั้นที่เกิดช้าที่สุดจะเป็นขั้นกำหนดอัตราของปฏิกิริยา

ตัวอย่าง



จะเห็นได้ว่าจากตัวอย่างในสมการ (1) อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับอัตราการเกิดอินเตอร์มิเดียต (I) และจากตัวอย่างสมการ (2) อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับอัตราในขั้นที่อินเตอร์มิเดียตจะเปลี่ยนไปเป็นผลิตผล

อย่างไรก็ตามการเกิดปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ใด ๆ นั้นขึ้นอยู่กับอัตราสัมพัทธ์ (relative rate) ของทุก ๆ ขั้นในการเกิดปฏิกิริยา แต่ก็เลือกขั้นที่สำคัญที่สุดเป็นขั้นกำหนดอัตรา

2.14 อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate)

ในปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์เมื่อสารทำปฏิกิริยากันในภาวะที่เหมาะสมแล้วเกิดผลิตผลขึ้นดังสมการ



อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยานั้น เช่น ชนิดของสารตั้งต้น ความเข้มข้น อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวทำละลาย ฯลฯ

2.14.1 ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First order หรือ 1st order reaction) เป็นปฏิกิริยาซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพียงชนิดเดียว เช่น



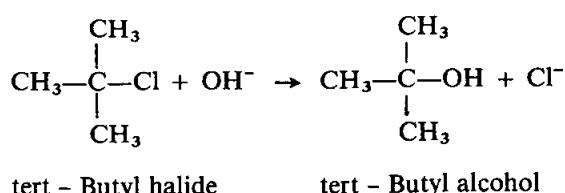
ถึงแม้ว่า A และ B ทำปฏิกิริยากันแล้วเกิดผลิตภัณฑ์นั้น ถ้าการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของ B ไม่มีผลต่อปฏิกิริยารวมเลย อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ A เพียงตัวเดียว นั่นคือ

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = k, [A]$$

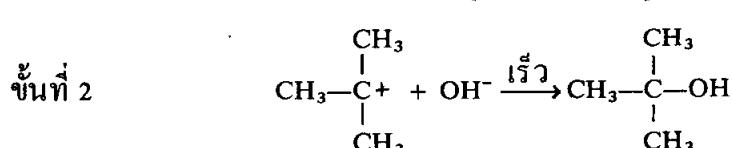
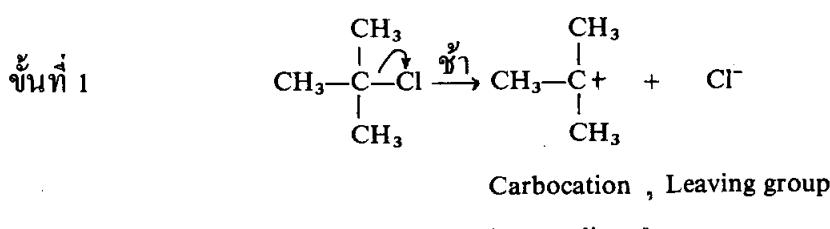
k, คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate constant)

จะเห็นได้ว่า B ไม่มีส่วนเกี่ยวข้องในขั้นกำหนดอัตราเลย

ตัวอย่าง ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งในเคมีอินทรีย์



กลไกของปฏิกิริยาเป็นดังนี้



จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาเกิดขั้น 2 ขั้น ในขั้นที่ 1 จะมีอนเตอร์มิเดียตเกิดขึ้น ซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ OH⁻ อย่างรวดเร็วในปฏิกิริยาขั้นที่ 2 ปฏิกิริยาขั้นที่ 1 จึงเป็นขั้นกำหนดอัตรา



นั่นคือ อัตราการเกิดปฏิกิริยา = $k_r [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$

2.14.2 ปฏิกิริยาอนดับสอง (Second order หรือ 2^{nd} order reaction) เป็นปฏิกิริยาซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารที่ทำปฏิกิริยากันทั้งสอง เช่น

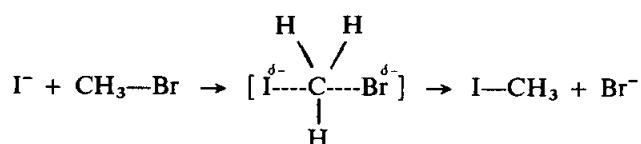


อัตราการเกิดปฏิกิริยา = $k_r [\text{X}] [\text{Y}]$

ตัวอย่างปฏิกิริยาอนดับสองในเคมีอินทรีย์



กลไกของปฏิกิริยาเป็นดังนี้



Transition state

หรือ

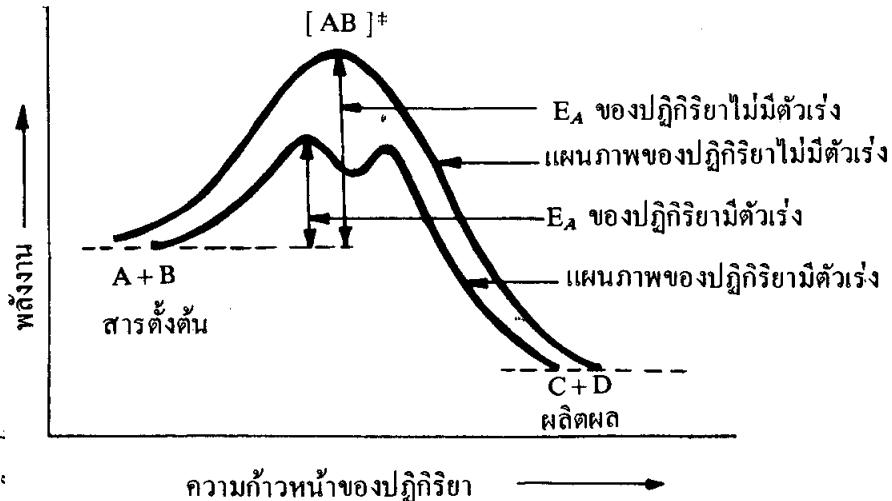
activated complex

จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาจะเป็นชนิดขึ้นเดียว โดยเกิดผ่านสภาวะทราบสัมชั้น หรือแยกตัวเดียวกัน

อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตัวตัวที่ทำปฏิกิริยากันทั้งสอง
นั่นคือ อัตราการเกิดปฏิกิริยา = $k_r [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{I}^-]$

2.14.3 ปฏิกิริยาชนิดมีตัวเร่ง (Catalytic reaction หรือ Catalysis) ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์หลายชนิดต้องใช้ตัวเร่ง (catalyst) เมื่อปฏิกิริยามีตัวเร่งจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น แต่ตัวเร่งเองไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอย่างถาวรในปฏิกิริยาแต่อย่างใด ซึ่งเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงจะได้ตัวเร่งกลับคืนมา

ตัวเรื่องจะทำให้พลังงานกระดับต้นมีค่าลดลง จากรูปที่ 2.5 จะแสดงให้เห็นว่าตัวเรื่องทำหน้าที่ให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้โดยที่ตัวเรื่องจะทำให้เกิดกลไกขึ้นใหม่ที่มีพลังงานกระดับต้นน้อยกว่ากลไกที่ไม่ได้ถูกเร่ง



รูปที่ 2.5 แสดงแผนภาพพลังงานของปฏิกิริยาชนิดมีตัวเร่ง และไม่มีตัวเร่ง

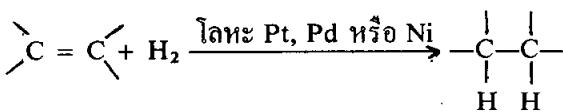
จะเห็นได้ว่าพลังงานกระดับต้นของปฏิกิริยาไม่มีตัวเร่งนี้ค่าสูงกว่าพลังงานกระดับต้นของปฏิกิริยานมีตัวเร่ง

ตัวอย่างของปฏิกิริยาชนิดมีตัวเร่ง

ก. ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยฟรีเอดิกัล



๖. ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนในอัลกีน



Alkene

Alkane

..... ฯลฯ

นอกจากตัวเร่งในตัวอย่างแล้ว ตัวเร่งในปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ส่วนใหญ่จะเป็นพลาสติกและเบส ตัวเร่งในปฏิกิริยาชีวเคมีส่วนใหญ่ได้แก่ พลาสติกไซซ์ม์ ฯลฯ

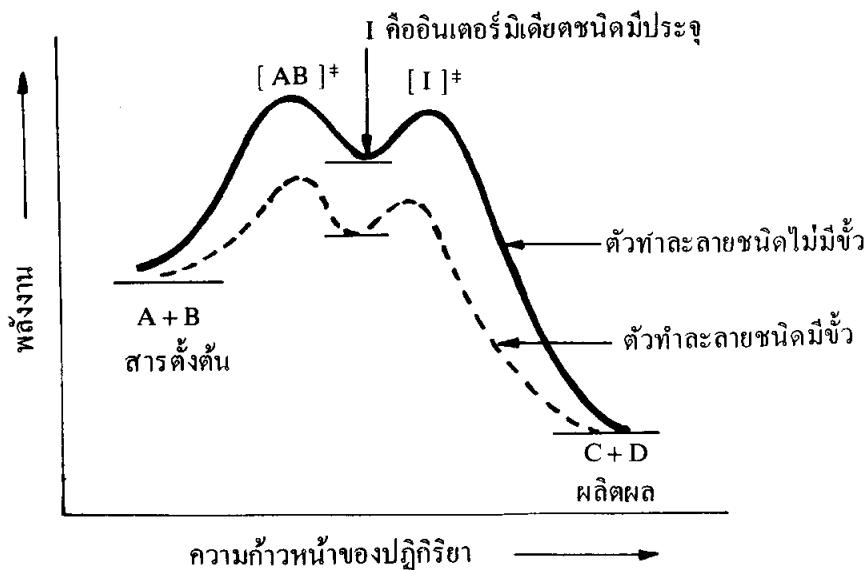
2.14.4 ผลของตัวทำละลาย (Solvent effects) ที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ในปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์มักจะต้องใช้ตัวทำละลายในการเกิดปฏิกิริยา ตัวทำละลายที่ใช้จะมีคุณสมบัติทางกายภาพและคุณสมบัติทางเคมีบางประการที่จะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาด้วยชนิดของตัวทำละลายได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 2.11 จะเห็นว่าตัวทำละลายในเคมีอินทรีย์นี้จำนวนมากนัยซึ่งอาจจะเป็นชนิดมีข้อห้ามชนิดไม่มีข้อห้ามโดยต้องมีความต้องการที่จะเข้ากันของตัวทำละลายที่ใช้ ปฏิกิริยา

เคมีอินทรีย์หลายชนิดที่สารตั้งต้นที่เป็นกลางถูกเปลี่ยนให้เป็นอ่อนเตอร์มิเดียมชนิดมีประจุ (charge intermediate) ซึ่งตัวทำละลายชนิดที่มีความมีข้อห้ามสูง (high polarity) จะมีผลในขั้นตอนนี้มาก ทั้งนี้เพราะโมเลกุลของตัวทำละลายชนิดมีข้อห้ามสามารถห้อมล้อม (solvate) อ่อนเตอร์มิเดียมที่มีประจุหรือที่สภาวะทราบสัมผัสร์ ทำให้พลังงานกระตุ้นต่ำลง

การที่ไอออนหรืออนุภาคของตัวถูกละลายถูกห้อมล้อมด้วยโมเลกุลของตัวทำละลายเรียกว่า ถูกโซลเวต (solvated) เนื่องจากเกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุของตัวถูกละลายและประจุของตัวทำละลาย การที่มีแรงดึงดูดนี้จึงได้พลังงานออกมาที่เรียกว่าพลังงานโซลเวชัน (solvation energy)

ตัวทำละลายที่มีค่าไดอิเล็กทริกคอนสแตนท์ (dielectric constant) สูงจะสามารถโซลเวตได้ดี

จากรูปที่ 2.6 แสดงการเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้ตัวทำละลายที่มีความมีข้อห้ามต่างกัน ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเร็วขึ้นเมื่อตัวทำละลายนั้นมีความมีข้อห้ามสูงขึ้น และในปฏิกิริยาในแผนภูมิเป็นปฏิกิริยาที่เกิดผ่านอ่อนเตอร์มิเดียมชนิดมีประจุ



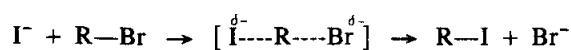
รูปที่ 2.6 แสดงแผนภาพพลังงานของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวทำละลายที่มีความมีข้าวแตกต่างกัน

2.14.5 ผลของหมู่อะตอนที่เกาอยู่ (substituent effect) สารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่อะตอนและหรือหมู่ฟังก์ชันลักษณะจำนวนหลายหมู่เกาอยู่ในตำแหน่งที่ทำให้เกิดความ隔碍 ในโอมเลกุลซึ่งจะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา เรียกได้ว่ามี steric effect

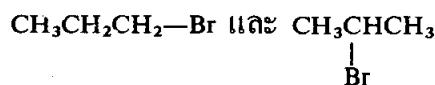
ตัวอย่าง ปฏิกิริยาที่มี steric effect มาเกี่ยวข้อง



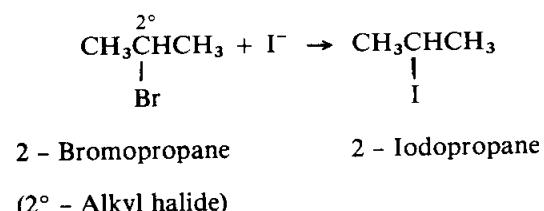
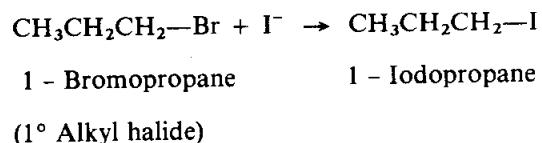
ในกรณีที่กลไกปฏิกิริยาเกิดผ่านแยกตัวเดดคอมเพลกซ์หรือสภาวะทราบสิชัน โดยไม่เกิดผ่านอินเตอร์มิเดียต จะเป็นดังนี้



ถ้าจะเปรียบเทียบเมื่อ $R-Br$ เป็น



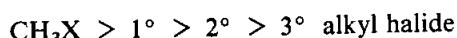
ปฏิกิริยาเป็นดังนี้



จากการทดลองพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของ 1 - bromopropane เร็วกว่า 2 - bromopropane ประมาณ 100 เท่า

หันเนื่องจากว่าการที่เกิดผ่านสภาวะทรานส์ชันน์ 2 - bromopropane มี steric effect จึงเกิดปฏิกิริยาที่มีกลไกแบบนี้ได้ยากกว่า ถ้าไม่เกิดอยู่มีจำนวนหนูอะตอมหลายหมู่เกะอยู่ที่คาร์บอนที่มีไฮโลเจนนั้นมากกลไกปฏิกิริยาที่ยังเกิดแบบนี้ยาก

ดังนั้นในปฏิกิริยาที่เกิดกลไกแบบนี้มือเทียบระหว่างอัลคลีไฮด์ชนิดต่าง ๆ โดยเรียงลำดับจากง่ายไปยากจะเป็นดังนี้



2.15 Inductive effect และ Mesomeric effect

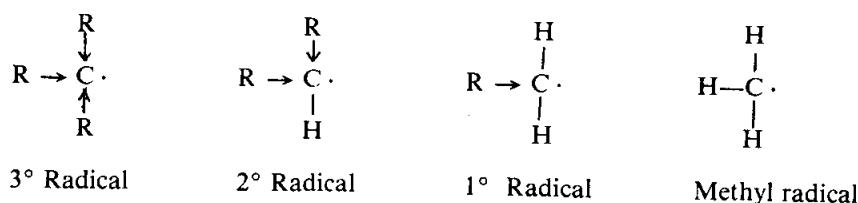
2.15.1 Inductive effect หรือ I - effect เป็นผลที่เกิดจากความแตกต่างของอิเล็กโตร-เนกานิวติ์ของอะตอมสองอะตอมที่ต่อ กันด้วยพันธะเดียวหรือพันธะซิกมา จะเกิดในหมู่อะตอมหรือสารประกอบชนิดอื่นด้วย มีการให้หรือดึงอิเล็กตรอนผ่านทางซิกมานั้นซึ่งมีทิศทางเข้าหาอะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกานิวติ์สูงกว่า โดยเปลี่ยนครื่องหมาย \rightarrow แสดง inductive effect โดยหัวลูกศรชี้ไปทางอะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกานิวติ์สูงกว่าหนึ่ง เช่น อัลคลีไฮด์ $\text{>}^{\ddagger}\text{C}-\text{X}$ ไฮโลเจนมีอิเล็กโตรเนกานิวติ์สูงกว่าหมู่อัลคลี ดังนั้นถ้าต้องการเปลี่ยนแสดง inductive effect เปลี่ยนได้เป็น $\text{>}^{\ddagger}\text{C}\rightarrow\text{X}$

อะตอนหรืออนุอะตอนที่ต่อ กับ การ์บอน ถ้าเป็นพวกร่มีอิเล็กโตรเนกติกว่า การ์บอน จะดึงอิเล็กตรอนจาก การ์บอน

แต่ที่น่าสังเกตก็คือ หมู่อัลกิล R - เมื่อเกากับ การ์บอนจะให้อิเล็กตรอนกับ การ์บอน ซึ่งพิจารณาจากหลักฐานยืนยันทั้งทางเคมีและทางกายภาพ

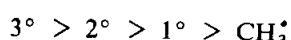
การที่หมู่อัลกิลสามารถให้อิเล็กตรอนแบบ inductive effect นี้ มีประโยชน์ในการนำไปใช้เชิงบวก เช่น ยารักษาโรคสัมพัทธ์ในพวกราเดคัล ควรโนเบก็ท์ ไออ่อน และการ์เบน ไออ่อน ได้ดังต่อไปนี้

1. เสถียรภาพสัมพัทธ์ของราเดคัล

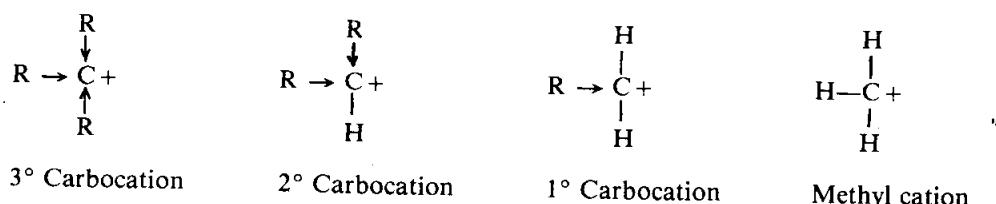


การ์บอนที่มีอิเล็กตรอนเดียวของราเดคัลจะเป็นการ์บอนที่ขาดอิเล็กตรอน หมู่อัลกิลที่เกาอยู่จะให้อิเล็กตรอนแก่การ์บอนนั้น จึงทำให้การ์บอนนั้นคลาย ๆ กับ มีอิเล็กตรอนครบแปด จะทำให้ราเดคัลเสถียรขึ้นเมื่อเทียบกับ เมธิลราเดคัล ดังนั้นถ้ามีหมู่อัลกิลเกาะอยู่หลายหมู่จะยิ่งเพิ่มเสถียรภาพของราเดคัลมากขึ้น

เปรียบเทียบเสถียรภาพของราเดคัลชนิด 1°, 2° และ 3° โดยเรียงลำดับจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้

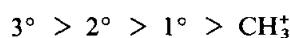


2. เสถียรภาพสัมพัทธ์ของการ์โนเบก็ท์ ไออ่อน



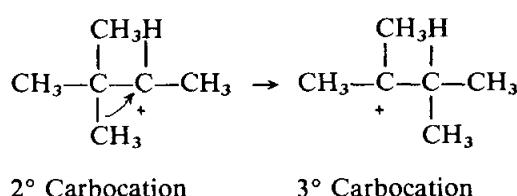
การ์บอนที่มีประจุบวกจะเป็นการ์บอนที่ขาดอิเล็กตรอน หมู่อัลกิลที่เกาะอยู่จะให้อิเล็กตรอนแก่การ์บอนนั้น ทำให้มีการกระจายของประจุมากขึ้น จึงทำให้การ์บอนแคลไออกอนเสถียรขึ้นเมื่อเทียบกับเมธิลแคลไออกอน ดังนั้นถ้ามีจำนวนหมู่อัลกิลที่มาเกาะอยู่เพิ่มขึ้น จะทำให้เสถียรภาพของการ์บอนแคลไออกอนมากขึ้น

ลำดับเสถียรภาพของการ์บอนแคลไออกอน เรียงจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้



การ์บอนแคลไออกอนมักจะต่างกันเรติคัลหรือการ์บэнไออกอนที่ว่าการ์บอนแคลไออกอนสามารถเกิดปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ (rearrangement) เพื่อให้ได้การ์บอนแคลไออกอนที่มีเสถียรภาพมากกว่า

ตัวอย่าง

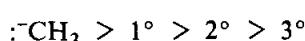


3. เสถียรภาพสันพัทธ์ของการ์บэнไออกอน



การ์บอนที่มีประจุลบจะเป็นการ์บอนที่มีอิเล็กตรอนมาก ดังนั้นเมื่อหมู่อัลกิลให้อิเล็กตรอนแก่การ์บอนนั้น ก็จะทำให้การ์บอนมีประจุลบมากขึ้น เสถียรภาพจะน้อยลง จนเห็นได้ว่ายิ่งมีจำนวนหมู่อัลกิลเกาะอยู่มากก็ยิ่งทำให้เสถียรภาพลดน้อยลงมาก

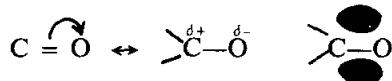
ลำดับเสถียรภาพของการ์บэнไออกอนเรียงจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้



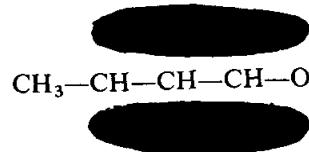
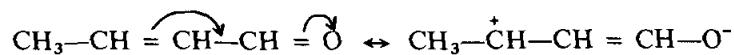
2.15.2 Mesomeric effect หรือ conjugative effect เป็นผลที่เกิดจากมีการค์โลคัลไลซ์ของ π - อิเล็กตรอน มักจะเกิดในสารประกอบชนิดไม่อิมตัว โดยเฉพาะพวกที่มีพันธะไม่อิมตัวอยู่เป็นระบบคอนjugate จะมีการค์โลคัลไลซ์ของอิเล็กตรอนของ π - ออร์บิตอล หรือของพันธะไฟ ใช้เครื่องหมาย ↽ แสดงทิศทางของการค์โลคัลไลซ์ของอิเล็กตรอน

ตัวอย่าง

หมู่คาร์บอนิล (C=O) สามารถเขียนแสดงการดีโลคัลไลซ์ของอิเล็กตรอนได้ดังนี้



ทำให้carbonบนมีประจุบวกเล็กน้อย และนิวเคลียไฟล์จะเข้าทำปฏิกิริยาที่carbonนั้น ถ้าหมู่คาร์บอนิลนี้ไปต่อ กับ $>\text{C} = \text{C}<$ แบบ conjugated system ก็จะเกิดการดีโลคัลไลซ์ของ π -อิเล็กตรอนผ่านต่อไปอีกดังนี้



การที่มีดีโลคัลไลเซชันของ π -อิเล็กตรอนนี้จะทำให้ไมเลกุลมีเสถียรภาพ ทั้งนี้ เพราะมีการเกิดเรโซแนนซ์ และโครงสร้างที่แท้จริงเป็นเรโซแนนซ์ไอบริด ดังได้กล่าวแล้วในหัวข้อที่ 2.6

อย่างไรก็ตามทั้ง inductive และ mesomeric effect นี้มักจะเกี่ยวข้องในสารประกอบอินทรีย์ และมีผลต่อกุณสมบัติและการเกิดปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก

สรุปเนื้อหาสาระสำคัญ

- ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์จะเกิดขึ้นตอนในปฏิกิริยาโดยผ่านสภาวะทราบสีชัน หรือผ่านอินเตอร์มิเดียต หรือทั้งสองอย่าง และสามารถเขียนแสดงโดยแผนภาพลังงาน
- การแตกหักพันธะนี้ 2 แบบ คือ

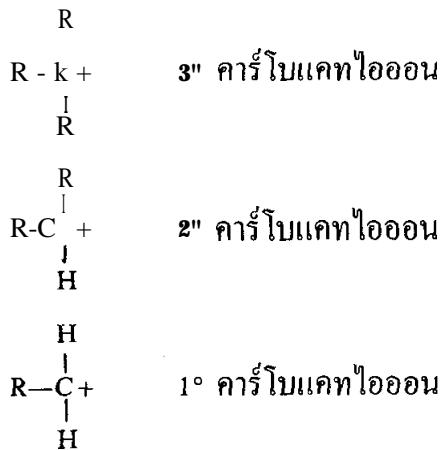
2.1 แบบโซโนลิติก เป็นการแตกหักพันธะโดยมีการแบ่งอิเล็กตรอนคู่ที่ใช้ร่วมกันนั้นไปอยู่ตอนละตัว ผลที่ได้จะเป็นฟรีแรดิคัล (free radical) ซึ่งไม่มีข้าวไฟฟ้า เช่น $\text{--}\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{A} \rightarrow \text{--}\overset{\bullet}{\text{C}}\cdot + \text{A}'$

2.2 แบบเยเทอโรลิติก เป็นการแตกหักพันธะโดยที่จะตอนใดจะตอนหนึ่ง เอาอิเล็กตรอนทั้งคู่ไป ทำให้อีกอะตอนหนึ่งขาดอิเล็กตรอน เช่น

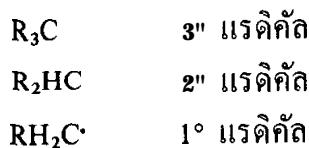
$$-\overset{\cdot}{C}-Y \rightarrow -\overset{\cdot}{C}^+ + Y^-$$

3. อินเตอร์มิเดียตชนิดว่องไวต่อปฏิกิริยาที่สำคัญมีดังนี้ (ดูหัวข้อที่ 2.2)

3.1 かる์บอนเนติฟไออกอน หรือ かる์บอนแอกท์ไออกอน เช่น



3.2 แรดิคัล เช่น



3.3 かる์บอนไออกอน เช่น : CH₃, : CH₂R, -: CHR₂, -: CR₃

3.4 かる์บีน มี 2 ชนิด ก็อสิงเก็ต carbene และ ทริเพ็ล carbene

4. ประเภทของปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์แบ่งเป็นพวกใหญ่ ๆ ดังนี้ (ดูหัวข้อที่ 2.4)

- 1. ปฏิกิริยาการแทนที่
- 2. ปฏิกิริยาการเพิ่มเข้า
- 3. ปฏิกิริยาการขัดออก
- 4. ปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่
- 5. ปฏิกิริยาการเกิดโพลิเมอร์
- 6. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน
- 7. ปฏิกิริยารีดักชัน

5. กรด-เบสของลิวอีส (คูหัวข้อที่ 2.5)

นิยามของลิวอีส กล่าวว่า กรดคือ สารที่สามารถรับอิเล็กตรอนคู่ ส่วนเบส ก็อสารที่ให้อิเล็กตรอนคู่

กรดลิวอีสจึงได้แก่ พากที่ขาดอิเล็กตรอน ซึ่งเป็นพากที่มีประจุบวกหรือพากที่เป็นกากาชenze H^+ , Ag^+ , $AlCl_3$, SO_4^{2-} , R^+ ฯลฯ

เบสลิวอีสจึงได้แก่ พากที่มีอิเล็กตรอนมาก พากนี้จึงมีประจุลบหรือเป็นกากาชenze HO^- , H_2O , Cl^- , H^- ฯลฯ

6. กรด-เบสของบรอนสเตต-เดาร์ (คูหัวข้อที่ 2.5)

กรดบรอนสเตต-เดาร์ คือ สารที่ให้ปรอตอน

เบสบรอนสเตต-เดาร์ คือ สารที่รับปรอตอน

ความแรงของกรดและเบสขึ้นอยู่กับความสามารถในการให้และรับปรอตอน กรดแก่ หมายถึง กรดที่ให้ปรอตอนได้มาก

กรดอ่อน หมายถึง กรดที่ให้ปรอตอนได้น้อย

เบสแก่ หมายถึง เบสที่รับปรอตอนได้มาก

เบสอ่อน หมายถึง เบสที่รับปรอตอนได้น้อย

7. ความเป็นกรดของสารประกอบอินทรีย์ขึ้นอยู่กับแฟคเตอร์ต่าง ๆ ที่มีอิทธิพลอยู่ ทั้งนี้แล้วแต่ว่าสารนั้นมีโครงสร้างเป็นอย่างไร

สารประกอบอินทรีย์ YH จะมีความเป็นกรดซึ่งขึ้นอยู่กับ

1. ความแข็งแรงของพันธะ Y—H

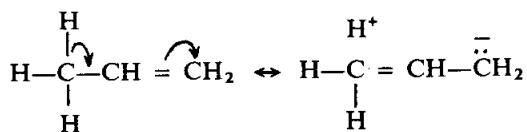
2. อิเล็กโตรเนกติกิตี้ของ Y

3. แฟคเตอร์ต่าง ๆ ที่ทำให้ Y^- มีเสถียรภาพเมื่อเปลี่ยนเที่ยบกับ YH

8. โครงสร้างเรโซแนนซ์ คือ โครงสร้างอย่างนี้อยู่ตั้งแต่ 2 โครงสร้างขึ้นไปที่แตกต่างกันเฉพาะตำแหน่งของอิเล็กตรอนเท่านั้น ทั้งนี้เนื่องจากมีดีโลคัลไลเซชันของอิเล็กตรอน จะเห็นว่าโครงสร้างต่างกันในการจัดอิเล็กตรอนเท่านั้นแต่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งนิวเคลียสของอะตอมแต่อย่างใด

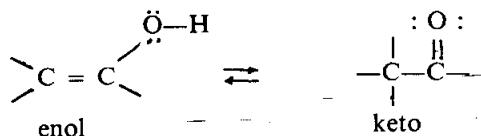
โครงสร้างแต่ละโครงสร้างของโซเดนซ์ เรียกว่าโครงสร้างที่เป็นส่วนร่วม (contributing structure) ไม่เลกุลที่แท้จริงจะเป็นเรโซเดนซ์ไฮบริด หรือโครงสร้างลูก พสมของโครงสร้างเรโซเดนซ์ทั้งหมด ดูหัวข้อที่ 2.6

9. สารประกอบอินทรีย์ที่มีการคิโลคัลไอลซ์ของอะลีกตรอนหรือของพันธะได้แก่
 1. พวกที่ประกอบด้วยพันธะไม่อิ่มตัว เช่นพันธะคู่ตั้งแต่ 2 พันธะขึ้นไปอยู่ สลับกับพันธะเดี่ยวในระบบที่เรียกวาระบบคอนจุเกต “ได้แก่” สารประกอบอะโรเมติก สารประกอบเยเทอโรไซคลิก สารประกอบอะลีฟิดิก สารประกอบอะลีไซคลิก ฯลฯ
 2. พวกที่พันธะไม่อิ่มตัวอยู่ในระบบคอนจุเกตกับ p - ออร์บิ托ลของอะตอน ที่อยู่ติดไป ซึ่ง p - ออร์บิ托ลนี้อาจจะเป็น p - ออร์บิ托ลที่ว่างหรือมีอิเล็กตรอนเดี่ยว หรือมีอิเล็กตรอนคู่ที่ไม่ได้ใช้สร้างพันธะ
10. ไฮเปอร์คอนจุเกชัน บางที่เรียกว่า no - bond resonance เมื่อเกิดขึ้นจะมีการแตกหัก ของพันธะซิกมา C - H โดยที่การบนที่มีไฮโดรเจนอะตอนอย่างน้อยหนึ่งอะตอน นั้นจะอยู่กับการบนที่มีพันธะคู่ และมีการคิโลคัลไอลซ์ของพันธะซิกมาและ π - อิเล็กตรอน เช่น



ไฮเปอร์คอนจุเกชันใช้อธิบายเสถียรภาพของอัลคีน ของการโนแนทไอออน ดูหัวข้อที่ 2.7

11. ทอโนเมอร์ คือโครงสร้างไอโซเมอร์สองโครงสร้างที่อยู่ในสภาวะสมดุลซึ่งกันและ กัน และโครงสร้างทั้งสองนี้จะมีความแตกต่างกันที่ตำแหน่งของอะตอน ใช้เครื่องหมาย \rightleftharpoons หรือ \rightleftharpoons แสดงภาวะสมดุล เช่น



ดูหัวข้อที่ 2.8

12. สารประกอบที่มีคุณสมบัติเป็นอะโรเมติก หรือมีอะโรเมติซิตี คือสารประกอบที่มีโครงสร้างเป็นวง มีรูปร่างแบนราบหรือใกล้เคียงแบนราบ มี π - อิเล็กตรอนเป็นจำนวน $4n+2$ (ตามกฎของ Hückel) ซึ่ง π - อิเล็กตรอนนี้จะดึงดูดไปที่ตัวทำปฏิกิริยา ดูหัวข้อที่ 2.9
13. ประเภทของตัวเข้าทำปฏิกิริยา จำแนกเป็น (ดูหัวข้อที่ 2.10)
1. อิเล็กโไฟล์ คือโมเลกุลหรืออะตอนหรือไอออนบวกที่มีอิอร์บิตอลว่างพองที่จะรับอิเล็กตรอนหนึ่งคู่เพื่อใช้ในการสร้างพันธะ จึงเป็นตัวเข้าทำปฏิกิริยานิดที่รักอิเล็กตรอน เช่น H_3O^+ , NO_2^+ , AlCl_3 , R_3C^+ ฯลฯ
 2. นิวคลีโอไฟล์ คือโมเลกุลหรือหมู่อะตอนหรือไอออนลบที่สามารถจะให้อิเล็กตรอนหนึ่งคู่ให้กับนิวเคลียสอื่นที่ขาดอิเล็กตรอนเพื่อใช้ในการสร้างพันธะ จึงเป็นตัวเข้าทำปฏิกิริยานิดที่รักนิวเคลียส เช่น H^- , HO^- , X^- , RMgBr ฯลฯ
14. ประเภทของตัวทำละลาย (ดูหัวข้อที่ 2.11)
- ถ้าพิจารณาจากลักษณะสูตร โครงสร้างของตัวทำละลายจะแบ่งเป็น
1. ชนิดโพรติก
 2. ชนิดอะโพรติก
- ถ้าพิจารณาจากคุณสมบัติทางกายภาพ คือ พิจารณาจากค่าไดโอลโนเมนต์ หรือจากค่าไดอิเล็กทริกคอนสแควร์ จะแบ่งเป็น
1. ชนิดมีช้า
 2. ชนิดไม่มีช้า
15. อัตราการเกิดปฏิกิริยา ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยา เช่น ชนิดของสาร ตั้งค่าน ความเข้มข้น อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวทำละลาย ฯลฯ
16. ปฏิกิริยาขั้นที่เกิดขึ้นเป็นขั้นกำหนดอัตรา ดูหัวข้อที่ 2.13
17. ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เป็นปฏิกิริยาซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารตั้งค่านเพียงชนิดเดียว ดูหัวข้อที่ 2.14.1

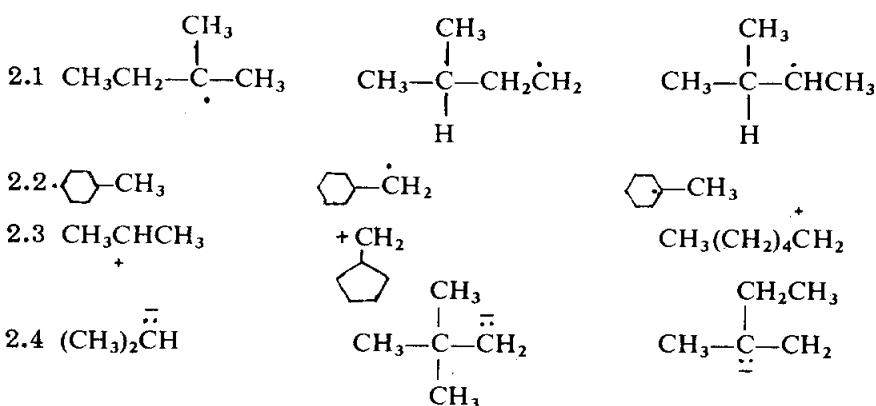
18. ปฏิกิริยาอันดับสอง เป็นปฏิกิริยาซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารที่ทำปฏิกิริยากันทั้งสอง ดูหัวข้อที่ 2.14.2
19. ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ชนิดที่ต้องใช้ตัวเร่ง ตัวเร่งจะทำให้เกิดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น แต่ตัวเร่งเองไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอย่างถาวรแต่อย่างใด เมื่อทำปฏิกิริยาสิ้นสุดลงจะได้ตัวเร่งกลับคืนมา ดูหัวข้อที่ 2.14.3
20. ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ชนิดที่ต้องใช้ตัวทำละลายในการเกิดปฏิกิริยา ตัวทำละลายที่ใช้จะมีคุณสมบัติทางกายภาพและคุณสมบัติทางเคมีบางประการที่จะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ดูหัวข้อที่ 2.14.4
21. สารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่อะตอนและหรือหมู่ฟังก์ชันนัลจำนวนหลายหมู่จะเกะกะอยู่ในตำแหน่งที่ทำให้เกิดความแกะกะจีนในโมเลกุลซึ่งจะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา เรียกว่ามี steric effect ดูหัวข้อที่ 2.14.5
22. Inductive effect เป็นผลที่เกิดจากความแตกต่างของอิเล็กโตรเนกติวิตีของอะตอนสองอะตอนที่ต่อกันด้วยพันธะเดี่ยวหรือพันธะชิกมา จะเกิดในหมู่อะตอนหรือสารประกอบชนิดอื่นตัว มีการให้หรือดึงอิเล็กtron ผ่านทางพันธะชิกมานั้นซึ่งมีทิศทางเข้าหาอะตอนที่มีอิเล็กโตรเนกติวิตีสูง เช่น $\text{C}\rightarrow\text{X}$ ดูหัวข้อที่ 2.15.1
23. Mesomeric effect เป็นผลที่เกิดจากมีการดีโลคัลไลซ์ของ π - อิเล็กtron บนมักจะเกิดในสารประกอบชนิดไม่อิมตัว โดยเฉพาะพวกที่มีพันธะไม่อิมคืออยู่เป็นระบบคอนจุกต จะมีการดีโลคัลไลซ์ของอิเล็กtron หรือของพันธะไฟ ดูหัวข้อที่ 2.15.2
24. แผนภาพพลังงานของปฏิกิริยา ดูหัวข้อที่ 2.12

แบบฝึกหัดทบทวนบทที่ 2

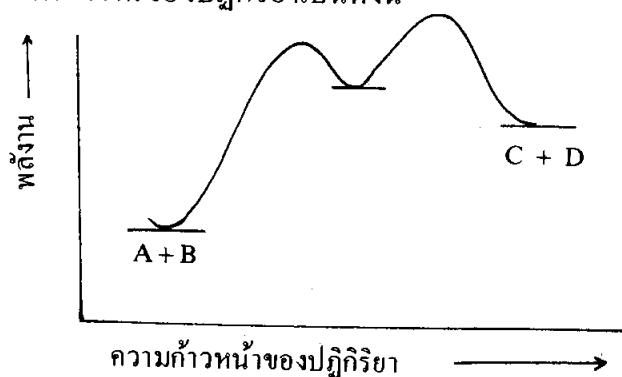
1. จงอธิบายความหมายต่อไปนี้

- | | |
|--------------------------|-----------------------|
| 1.1 อินเตอร์มิเดียต | 1.2 ไฮเปอร์คอนจูเกชัน |
| 1.3 แอกติเวตเตดคอมเพลกซ์ | 1.4 ทอโทเมอร์ |
| 1.5 Inductive effect | 1.6 เรโซแนซ์ |
| 1.7 Mesomeric effect | 1.8 อัลโรมेटิซิດี |
| 1.9 คาร์บิน | 1.10 steric effect |
| 1.11 คาร์บอนแทคทิโอดอน | 1.12 โซลัวชัน |

2. จงเปรียบเทียบเส้นรากฟันแต่ละข้อ ดังต่อไปนี้



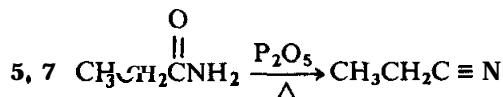
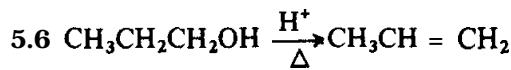
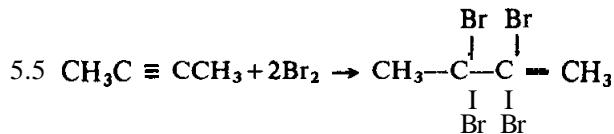
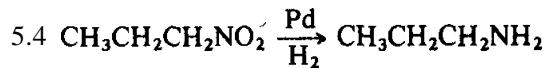
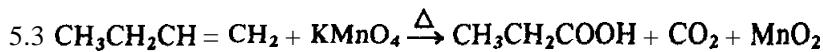
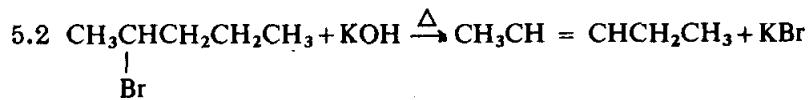
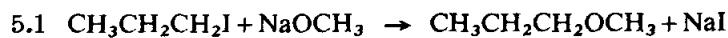
3. จงเขียนแผนภาพพลังงานของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นผ่านอินเตอร์มิเดียต และจงหาว่าปฏิกิริยานี้มีสภาวะทราบสีชัน
4. จากแผนภาพพลังงานของปฏิกิริยาเป็นดังนี้



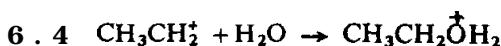
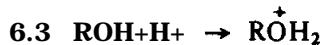
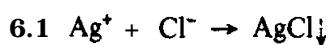
จงหาว่า

- 4.1 ปฏิกิริยาเป็นชนิดดูดความร้อนหรือชนิด cavity ความร้อน ?
- 4.2 ในปฏิกิริยานี้กี่สภาวะที่ทราบล่วงหน้า ?
- 4.3 มีกี่อินเตอร์มิเดียต ?
- 4.4 ในขั้นใดที่ต้องการพลังงานกระตุ้นสูงที่สุด ? (ในขั้นแรกหรือขั้นที่สอง)

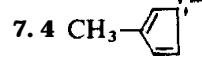
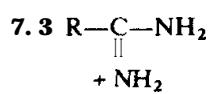
5. ปฏิกิริยาในแต่ละข้อต่อไปนี้เป็นปฏิกิริยาชนิดใด (ปฏิกิริยาแทนที่, ปฏิกิริยาเพิ่มเข้า, ปฏิกิริยาขัดออก, ปฏิกิริยาออกซิเดชัน, ปฏิกิริยารีดักชัน)



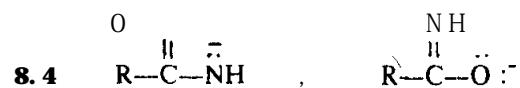
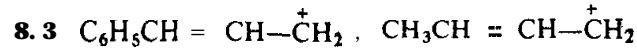
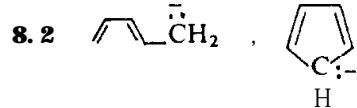
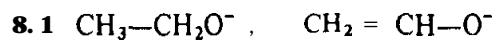
6. ในปฏิกิริยาแต่ละข้อต่อไปนี้ จงหาว่าตัวเข้าทำปฏิกิริยาตัวไหนที่เป็นกรดลิวอี้สและเบสลิวอี้ส



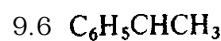
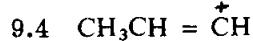
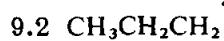
7. จงเขียนโครงสร้างเรโซเนนซ์ของไออ่อนและไมเลกูลต่อไปนี้



8. จงเปลี่ยนเทียบเสถียรภาพของไออ่อนแต่ละคู่ต่อไปนี้



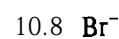
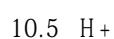
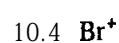
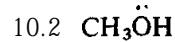
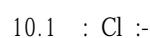
9. จงหาว่าในหัวข้อต่อไปนี้ จัดได้ว่าเป็นพากใจ (การโนಡาท์ไออ่อน, การแบนไออ่อน, แรดิคัล, คาร์บิน)



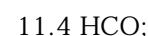
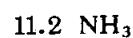
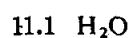
10. ในหัวข้อต่อไปนี้ จงหาว่าตัวใดเป็น

ก) อิเล็กโตรไฟล์

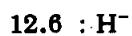
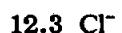
ข) นิวคลีโอไฟล์



11. ข้อใดบ้างที่มีคุณสมบัติเป็นแอนโฟเทอริก (amphoteric)



12. จงเขียนคู่กรด (conjugate acid) ของ



13. จงอธิบายพร้อมทั้งยกตัวอย่าง

13.1 Homolysis ของ covalent bond

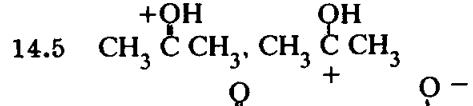
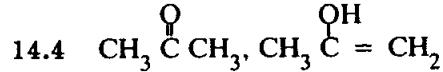
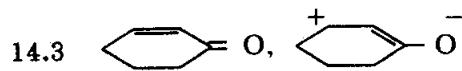
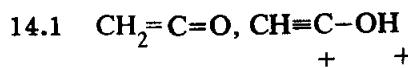
13.2 Heterolysis ของ covalent bond

13.3 Free radical

13.4 Carbocation

13.5 Carbanion

14. โครงสร้างแต่ละคู่ต่อไปนี้คือบ้างที่เป็นโครงสร้างเรโซแนนซ์ซึ่งกันและกัน



15. ปฏิกิริยาต่อไปนี้ปฏิกิริขิดีเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน

