

บทที่ 1

สเตอริโอเคมีและสเตอริโอไอโซเมอร์

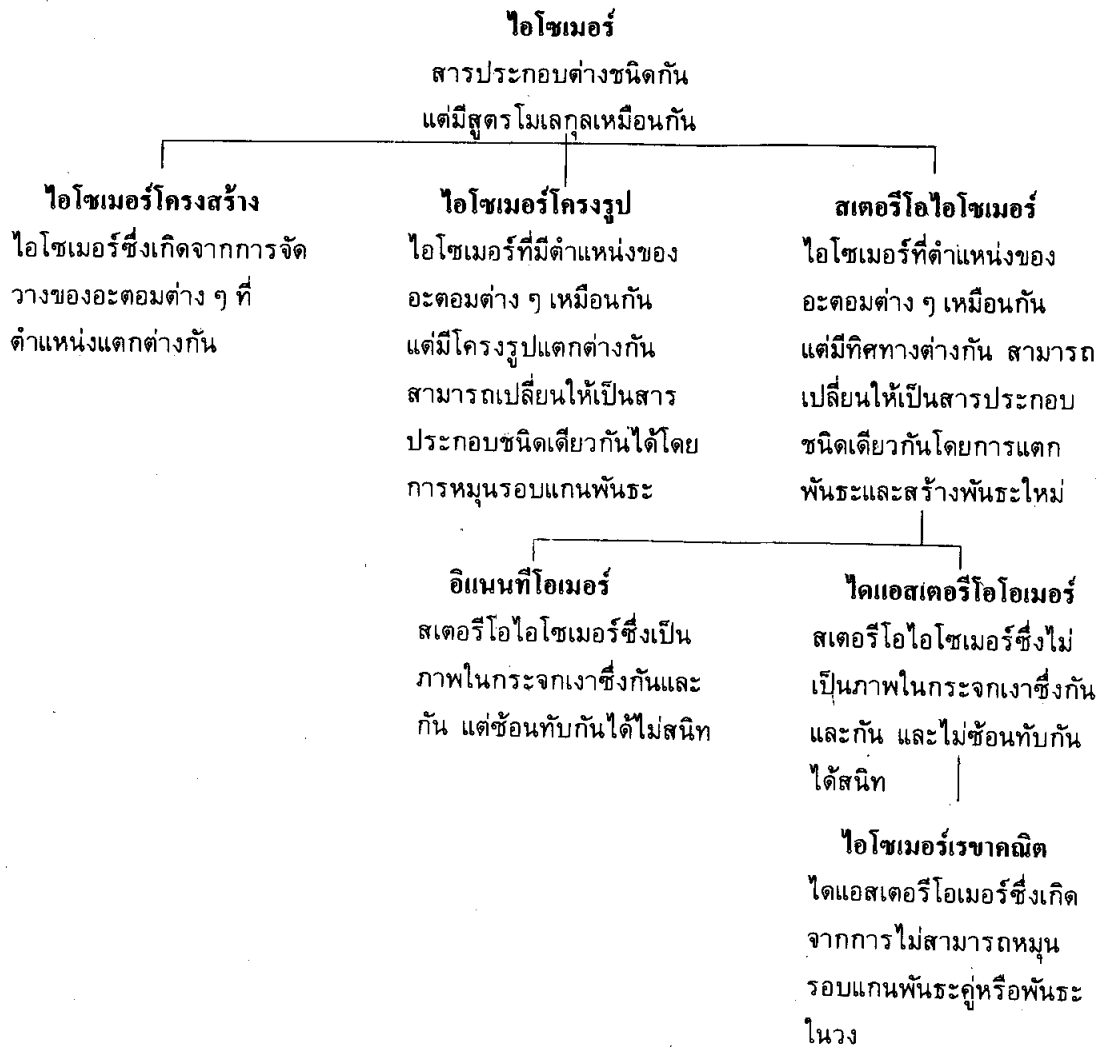
สารประกอบคู่ใดที่มีสูตรโมเลกุล (molecular formula) เหมือนกัน แต่มีโครงสร้างต่างกัน สารประกอบคู่หนึ่งต่างก็เรียกว่าเป็นไอโซเมอร์ (isomer) ซึ่งกันและกัน ไอโซเมอร์ที่รู้จักกันมาแล้วในกระบวนวิชาก่อน ๆ ได้แก่ ไอโซเมอร์โครงสร้าง (structural isomer) และไอโซเมอร์เรขาคณิต (geometric isomer) ในบทนี้จะได้กล่าวถึงไอโซเมอร์อีกชนิดหนึ่ง คือ สเตอริโอไอโซเมอร์ การที่จะทราบว่าสารประกอบคู่ใดเป็นสเตอริโอไอโซเมอร์ซึ่งกันและกันหรือไม่นั้น ต้องอาศัยความรู้ทางสเตอริโอเคมี

สเตอริโอเคมี (stereochemistry) คือ วิชาเคมีที่ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างสามมิติของโมเลกุล

สเตอริโอไอโซเมอร์ (stereoisomer) คือ สารประกอบที่มีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน การเกาะตัวของอะตอมต่าง ๆ อยู่ในตำแหน่งที่เหมือนกัน แต่ทิศทางของบางอะตอมไม่เหมือนกัน สเตอริโอไอโซเมอร์จำแนกได้สองชนิดคือ อีแนนทีโอเมอร์ (enantiomer) และไดแอสเตอริโอเมอร์ (diastereomer) (ภาพ 1.1)

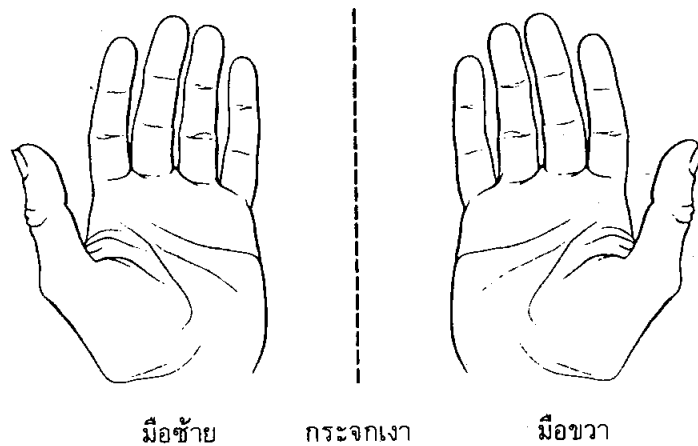
1.1 อีแนนทีโอเมอร์

อีแนนทีโอเมอร์คือ สเตอริโอไอโซเมอร์ซึ่งมีโครงสร้างโมเลกุลเป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน สารประกอบคู่ใดที่เป็นอีแนนทีโอเมอร์ซึ่งกันและกันจะมีสมบัติเป็นไครัลโมเลกุล (chiral molecule) ไม่มีระนาบสมมาตร มีไครัลคาร์บอน (chiral carbon) และหมุนระนาบแสงโพลาไรส์ได้

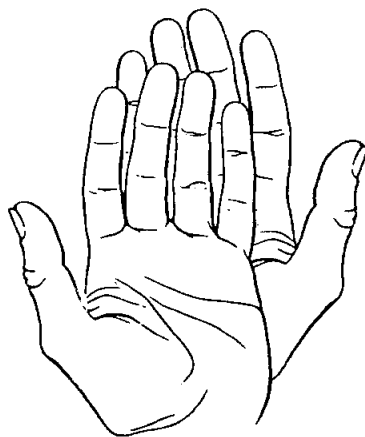


ภาพ 1.1 ไอโซเมอร์ชนิดต่าง ๆ

1.1.1 **ไครัลโมเลกุล** คำว่า "chiral" มาจากภาษากรีก "cheir" แปลว่า "มือ" วัตถุต่าง ๆ หรือสารอินทรีย์ที่เป็นไครัลแสดงว่ามีสมบัติอย่างหนึ่งเหมือนกับมือของเรา คือมือซ้ายและมือขวาต่างก็เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน (ภาพ 1.2) แต่ไม่สามารถซ้อนทับกันได้สนิท ดังภาพ 1.3 เราใช้คำว่าไครัลกับโมเลกุลที่เป็นอแนนทีโอเมอร์ซึ่งกันและกัน เพราะโมเลกุลที่เป็นคู่อแนนทีโอเมอร์กันจะเป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน และไม่สามารถซ้อนทับกันได้สนิทจุดเดียวกับมือซ้ายและมือขวาของเรา เราเรียกโมเลกุลที่ไม่สามารถซ้อนทับกับโมเลกุลที่เป็นภาพในกระจกเงาได้ว่า ไครัลโมเลกุล และเรียกสมบัติที่เป็นไครัลว่า **สภาพไครัล (chirality)**



ภาพ 1.2 มือซ้ายและมือขวาต่างเป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน



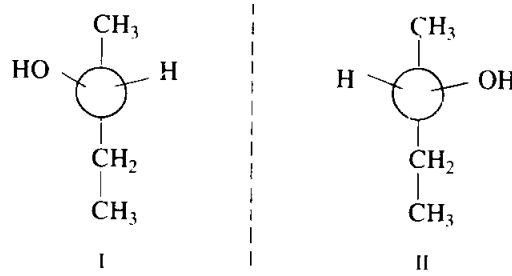
ภาพ 1.3 มือซ้ายและมือขวาไม่สามารถซ้อนทับกันได้สนิท

วัตถุหรือโมเลกุลที่ซ้อนทับกันได้สนิท (superimposable) กับภาพในกระจกเงา เรียกว่าวัตถุหรือโมเลกุลนั้นว่าเป็น เอไครัล (achiral) ตัวอย่างเช่น ถุงเท้าเป็นเอไครัล ถุงมือเป็นไครัล

2-บิวทานอล (2-butanol) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างเป็น $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ มีโครงสร้างได้สองแบบ

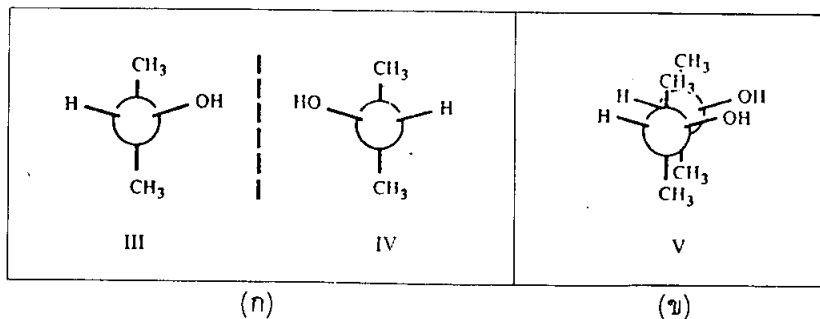
คือ แบบ I และแบบ II ดังภาพ 1.4 ถ้าเอา 2-บิวทานอลแบบ I วางไว้หน้ากระจกเงา ภาพในกระจกเงาจะเป็น 2-บิวทานอลแบบ II หรือในทางกลับกัน ถ้าเอา 2-บิวทานอลแบบ II วางไว้หน้ากระจกเงา ภาพในกระจกเงาจะเป็น 2-บิวทานอลแบบ I ดังนั้น 2-บิวทานอลแบบ I และแบบ II ต่างก็เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน นอกจากนี้แล้ว 2-บิวทานอลทั้งสองแบบไม่สามารถซ้อนทับกันได้อีกด้วย ดังนั้น 2-บิวทานอลแบบ I และแบบ II จึง

ไม่ใช่สารประกอบเดียวกัน แต่เป็นไอโซเมอร์กัน เนื่องจาก 2-บิวทานอลแบบ I และแบบ II ไม่สามารถซ้อนทับกันได้สนิท โมเลกุลทั้งสองจึงเป็นอีแนนทิโอเมอร์ซึ่งกันและกัน



ภาพ 1.4 อีแนนทิโอเมอร์ I และ II ของ 2-บิวทานอล

2-โพรพานอล (2-propanol) มีสูตรโครงสร้างเป็น $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ถ้าเอา 2-โพรพานอลแบบ III วางไว้หน้ากระจกเงา ภาพในกระจกเงาจะเป็น 2-โพรพานอลแบบ IV หรือถ้าเอา 2-โพรพานอลแบบ IV วางไว้หน้ากระจกเงา ภาพในกระจกเงาจะเป็น 2-โพรพานอลแบบ III ดังนั้น 2-โพรพานอลแบบ III และแบบ IV ต่างก็เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน แต่ 2-โพรพานอลทั้งสองแบบสามารถซ้อนทับกันได้สนิท ดังภาพ 1.5 ดังนั้น 2-โพรพานอลแบบ III และแบบ IV จึงเป็นสารประกอบเดียวกัน แต่เป็นคนละโมเลกุลกัน

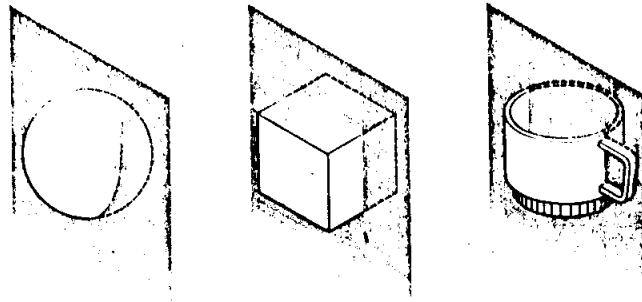


ภาพ 1.5 (ก) 2-โพรพานอล (III) และภาพในกระจกเงา (IV)
(ข) โครงสร้าง III และ IV สามารถซ้อนทับกันได้

1.1.2 ระนาบสมมาตร นอกจากการซ้อนโมเลกุลทับภาพในกระจกเงาแล้ว การทดสอบว่าโมเลกุลเป็นไครัลหรือเอไครัลอีกวิธีหนึ่งคือ การใช้ระนาบสมมาตร

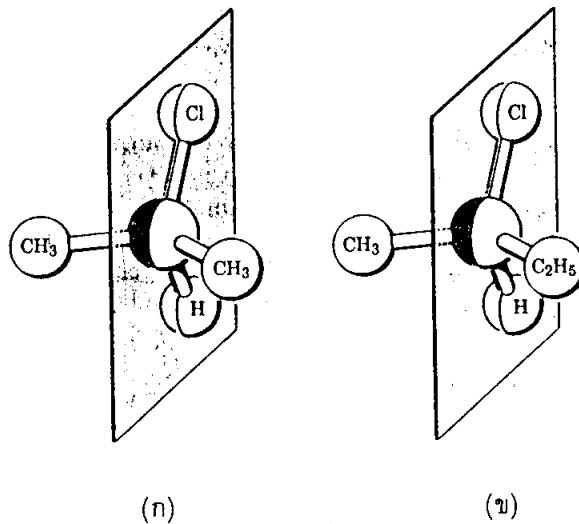
ระนาบสมมาตร (plane of symmetry) คือระนาบในจินตนาการที่สร้างขึ้นเพื่อแบ่งวัตถุหรือโมเลกุลออกเป็นสองส่วนให้เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน วัตถุหรือโมเลกุลใดมีระนาบสมมาตร วัตถุหรือโมเลกุลนั้นจะสามารถซ้อนทับกับภาพในกระจกเงาได้สนิทและวัตถุหรือ

โมเลกุลนั้นจะเป็นเอไครัล ในทางตรงกันข้าม ถ้าวัตถุหรือโมเลกุลใดไม่มีระนาบสมมาตร วัตถุหรือโมเลกุลนั้นจะไม่สามารถซ้อนทับกับภาพในกระจกเงาได้สนิท วัตถุหรือโมเลกุลนั้นจะเป็นไครัล ภาพ 1.6 แสดงวัตถุที่มีระนาบสมมาตร จึงสามารถซ้อนทับกับภาพในกระจกเงาได้สนิท วัตถุเหล่านี้จึงเป็นเอไครัล



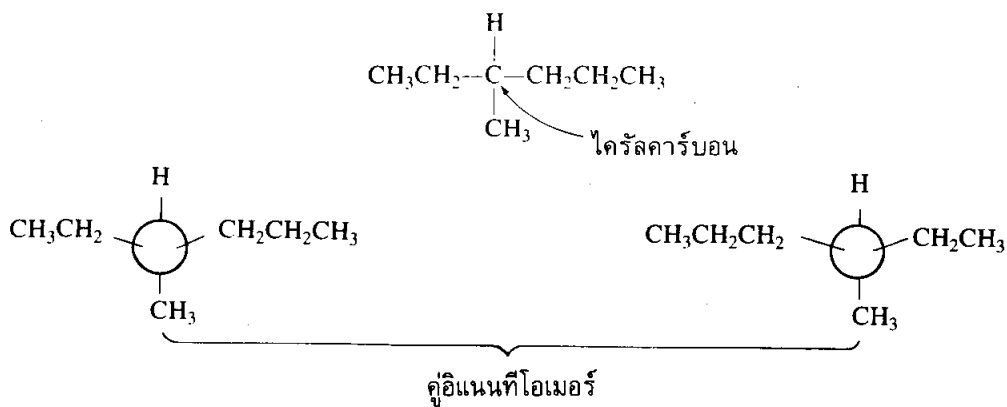
ภาพ 1.6 วัตถุที่มีระนาบสมมาตร

2-คลอโรโพรเพน (2-chloropropane) มีระนาบสมมาตรจึงเป็นเอไครัลโมเลกุล ส่วน 2-คลอโรบิวเทน (2-chlorobutane) ไม่มีระนาบสมมาตรจึงเป็นไครัลโมเลกุล ดังภาพ 1.7 (ก) และ (ข) ตามลำดับ



ภาพ 1.7 (ก) 2-คลอโรโพรเพน มีระนาบสมมาตร
(ข) 2-คลอโรบิวเทน ไม่มีระนาบสมมาตร

1.1.3 ไครัลคาร์บอน ลักษณะที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งที่เป็นเครื่องชี้ว่าโมเลกุลเป็นไครัล โมเลกุลคือ คาร์บอนที่เป็น sp^3 มีอะตอมหรือหมู่อะตอมมาเกาะทั้งสิ้นสี่หมู่ไม่เหมือนกันเลย ถ้า โมเลกุลใดมีอะตอมหรือหมู่อะตอมสี่หมู่ที่ไม่เหมือนกันเกาะอยู่กับคาร์บอนเดียวกัน โมเลกุลนั้น จะไม่มีระนาบสมมาตรและไม่สามารถซ้อนทับภาพในกระจกเงาได้สนิท โมเลกุลนั้นและโมเลกุล ที่เป็นภาพในกระจกเงาต่างก็เป็นไครัลโมเลกุลและเป็นสเตอริโอไอโซเมอร์ซึ่งกันและกัน มีชื่อ เรียกรวมกันว่า คู่อิแนนท์ไอเมอร์ (a pair of enantiomers) คาร์บอนที่มีอะตอมหรือหมู่อะตอม ทั้งสี่หมู่ไม่เหมือนกันมาเกาะ เรียกว่า ไครัลคาร์บอนหรือคาร์บอนอะตอมอสมมาตร (asymmetric carbon) ตัวอย่างเช่น 3-เมทิลเฮกเซน (3-methylhexane) มีไครัลคาร์บอน (ตามลูกศรชี้) เพราะมีหมู่อะตอมทั้งสิ้นสี่ที่ไม่เหมือนกันมาเกาะ ซึ่งได้แก่ $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ และ $-CH_2CH_2CH_3$ ดังนั้น 3-เมทิลเฮกเซนจึงมีสองสเตอริโอไอโซเมอร์ซึ่งเรียกว่า คู่อิแนนท์ไอเมอร์



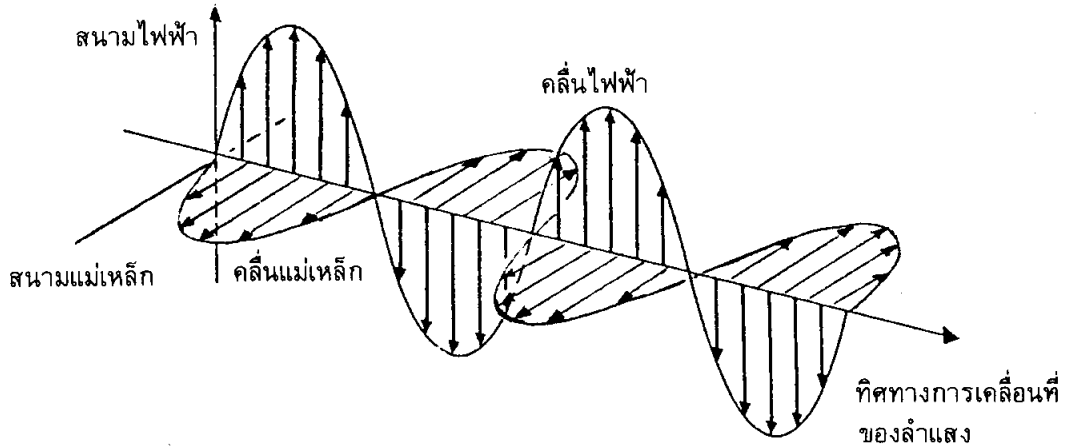
1.1.4 การหมุนระนาบแสงโพลาไรส์ คู่อิแนนท์ไอเมอร์เป็นไอโซเมอร์ซึ่งกันและกัน มี สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีเหมือนกัน ดังตัวอย่างสมบัติทางกายภาพของ *R*- และ *S*-2-butanol ในตาราง 1.1 แต่คู่อิแนนท์ไอเมอร์จะแสดงสมบัติต่อไปนี้แตกต่างกัน

- (1) ปฏิกริยากับไครัลโมเลกุลอื่น
- (2) ทิศทางการหมุนของระนาบแสงโพลาไรส์

ตาราง 1.1 สมบัติทางกายภาพของ *R*- และ *S*-2-butanol

สมบัติทางกายภาพ	<i>R</i> -2-Butanol	<i>S</i> -2-Butanol
จุดเดือด (1 บรรยากาศ)	99.5°	99.5°
ความหนาแน่น (20°C)	0.808	0.808
ดัชนีหักเหของแสง (20°)	1.397	1.397

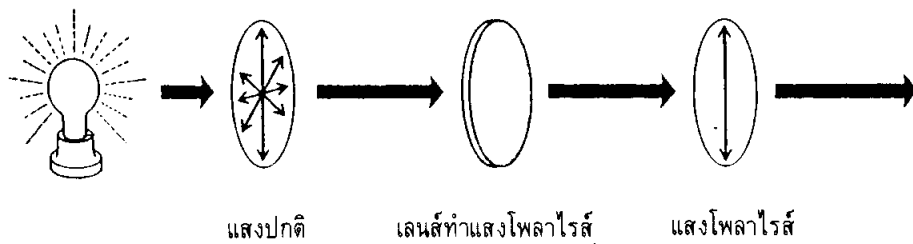
แสงประกอบด้วยคลื่นแม่เหล็กและคลื่นไฟฟ้า ระนาบการสั่นของคลื่นแม่เหล็กจะตั้งฉากกับระนาบการสั่นของคลื่นไฟฟ้า นอกจากนี้แล้วการสั่นของคลื่นแม่เหล็กหรือคลื่นไฟฟ้ายังมีทิศทางตั้งฉากกับทิศทางการเคลื่อนที่ของคลื่นแม่เหล็กหรือคลื่นไฟฟ้านั้นอีกด้วย ดังภาพ 1.8



ภาพ 1.8 การสั่นของคลื่นไฟฟ้าและคลื่นแม่เหล็กในแสง

ถ้าตาของเราสามารถมองเห็นระนาบการสั่นของคลื่นไฟฟ้าและคลื่นแม่เหล็กได้ เมื่อมองตามแนวของลำแสงที่ปลายข้างใดข้างหนึ่ง เราจะเห็นว่าการสั่นของคลื่นไฟฟ้ามีมากมายหลายระนาบ เป็นไปได้โดยรอบ และมีแนวตั้งฉากกับทิศทางที่คลื่นไฟฟ้าเคลื่อนที่ไป การสั่นของคลื่นแม่เหล็กเป็นไปเช่นเดียวกับคลื่นไฟฟ้า

ถ้าแสงส่องผ่านตัวทำแสงโพลาไรส์ (polarizer) ตัวทำแสงโพลาไรส์จะให้แสงผ่านไปได้เพียงระนาบเดียวเท่านั้น ดังภาพ 1.9



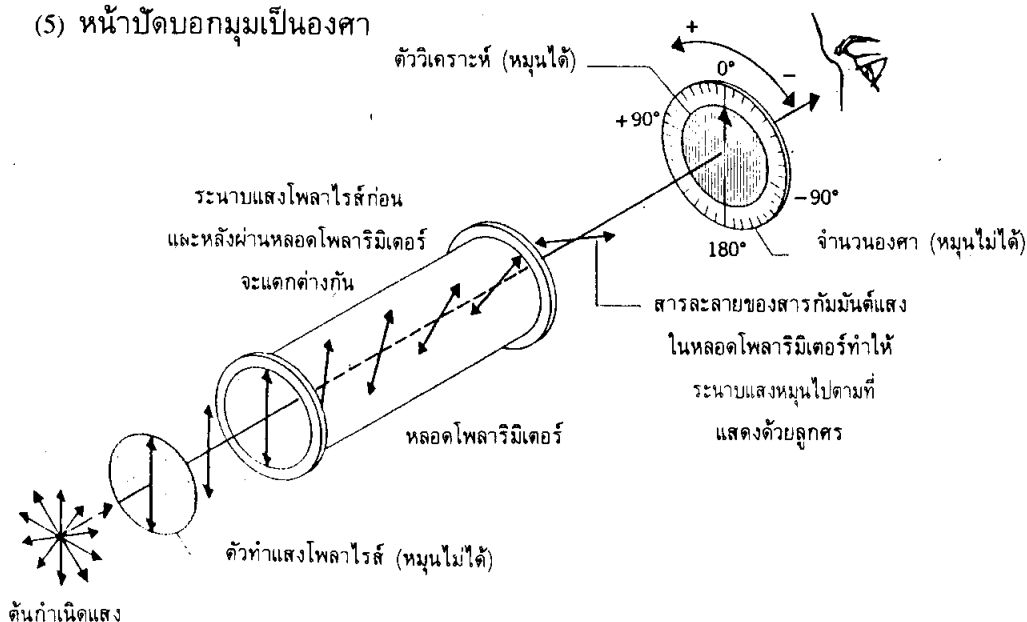
ภาพ 1.9 การทำแสงโพลาไรส์

ถ้าแสงโพลาไรส์ (polarized light) ส่องผ่านสารละลายของอินแนทีโอเมอร์เพียงไอโซเมอร์ใดไอโซเมอร์หนึ่ง สารละลายของอินแนทีโอเมอร์นั้นจะหมุนระนาบแสงโพลาไรส์ไปทางขวาหรือทางซ้ายทางใดทางหนึ่ง ดังภาพ 1.10 สารประกอบที่สามารถหมุนระนาบแสงโพลาไรส์

ได้เรียกว่า สารกัมมันต์แสง (optically active compound) ดังนั้นบางครั้งจึงเรียกอีกชื่อว่า ไอโซเมอร์ว่า ไอโซเมอร์เชิงแสง (optical isomer)

โพลาริมิเตอร์ (polarimeter) คือเครื่องมือที่ใช้ทำแสงโพลาไรส์และใช้วัดการหมุนของระนาบแสงโพลาไรส์ ประกอบด้วย

- (1) ต้นกำเนิดแสง มักใช้หลอดแสงโซเดียม
- (2) ตัวทำแสงโพลาไรส์ ทำจากผลึกของแคลไซต์ (calcite, CaCO_3) หรือทำจากเลนส์ทำแสงโพลาไรส์ (polarizing lens)
- (3) หลอดโพลาริมิเตอร์ (polarimeter tube) ซึ่งเป็นที่บรรจุสารละลายของอีแนนทีโอเมอร์
- (4) ตัววิเคราะห์ (analyzer)
- (5) หน้าปัดบอกมุมเป็นองศา



ภาพ 1.10 การหมุนของระนาบแสงโพลาไรส์ในโพลาริมิเตอร์

ถ้าหากสารละลายของอีแนนทีโอเมอร์หมุนระนาบแสงโพลาไรส์ไปทางขวามือหรือตามเข็มนาฬิกา เราเรียกทิศทางการหมุนตามเข็มนาฬิกาว่า ทิศทางบวก (positive) และเขียนเครื่องหมาย + กำกับไว้หน้าตัวเลขที่แสดงจำนวนองศา เราเรียกอีแนนทีโอเมอร์ที่หมุนระนาบแสงโพลาไรส์ไปตามเข็มนาฬิกาว่า เป็นชนิดเดกซ์โตรโรเทเทอร์ (dextrorotatory) หรือแบบ d ถ้าหากสารละลายอีแนนทีโอเมอร์หมุนระนาบแสงโพลาไรส์ไปทางซ้ายหรือทวนเข็มนาฬิกา เราเรียกทิศทางการหมุนทวนเข็มนาฬิกาว่า ทิศทางลบ (negative) และเขียนเครื่องหมาย กำกับไว้หน้าตัวเลขที่แสดงจำนวนองศา เราเรียกอีแนนทีโอเมอร์ที่หมุนระนาบแสงโพลาไรส์ทวนเข็มนาฬิกาว่า เป็นชนิดลิวโรเทเทอร์ (levorotatory) หรือแบบ l

การหมุนระนาบแสงโพลาไรซ์เป็นมุมเล็กหรือมุมใหญ่นั้น ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่อไปนี้

- (1) โครงสร้างโมเลกุลของอินทรีย์โอเมอร์
- (2) อุณหภูมิ
- (3) ความยาวคลื่น
- (4) จำนวนโมเลกุลตามทางที่แสงเดินทาง

ความยาวของคลื่นแสงที่นิยมใช้กันโดยทั่วไปคือ ความยาวคลื่นขนาด 5,893 Å ซึ่งเป็นแสงจากหลอดแสงโซเดียม เนื่องจากการหมุนระนาบแสงโพลาไรซ์ขึ้นอยู่กับจำนวนโมเลกุลที่แสงโพลาไรซ์เดินทางด้วย ดังนั้นถ้าใช้หลอดโพลาไรมิเตอร์ขนาดยาว 20 เดซิเมตร แสงโพลาไรซ์จะหมุนไปเป็นมุมที่เป็นสองเท่าของหลอดโพลาไรมิเตอร์ขนาดยาว 10 เดซิเมตร หรือถ้าสารละลายในหลอดโพลาไรมิเตอร์มีความเข้มข้นเป็นสองเท่า แสงโพลาไรซ์ก็จะหมุนไปเป็นมุมสองเท่าด้วย เมื่อเป็นเช่นนี้ค่าของมุมที่อ่านได้จากการทดลองจึงยังนำไปใช้ไม่ได้ ต้องนำมาคำนวณให้เป็นค่ามาตรฐานเสียก่อน ค่าของมุมมาตรฐานที่คำนวณได้เรียกว่า ค่าการหมุนจำเพาะ (specific rotation)

ค่าการหมุนจำเพาะซึ่งมีสัญลักษณ์เป็น $[\alpha]$ คือ จำนวนองศาของมุมที่เปลี่ยนไปเมื่อแสงโพลาไรซ์ผ่านสารละลายที่มีความเข้มข้น 1 กรัม/ลบ.ซม. ในหลอดโพลาไรมิเตอร์ขนาดยาว 1 เดซิเมตร การคำนวณค่าการหมุนจำเพาะมีสูตร คือ

$$[\alpha] = \frac{\alpha_{\text{จากการทดลอง}}}{c \times l}$$

เมื่อ α คือ จำนวนองศาของมุมที่อ่านได้จากการทดลอง

c คือ ความเข้มข้นของสารละลาย มีหน่วยเป็น กรัม/ลบ.ซม.

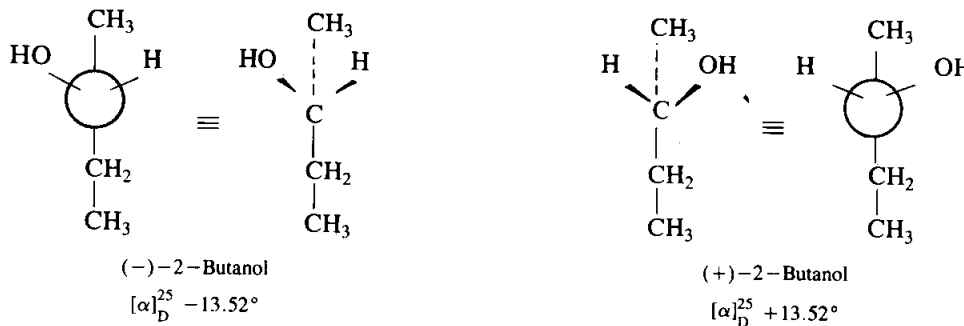
l คือ ความยาวของหลอดโพลาไรมิเตอร์ มีหน่วยเป็นเดซิเมตร

(10 เดซิเมตร = 1 เซนติเมตร)

เนื่องจากการหมุนจำเพาะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความยาวของคลื่นแสงด้วย ดังนั้นการบันทึกค่าการหมุนจำเพาะจึงต้องระบุอุณหภูมิและความยาวคลื่นแสงด้วย ตัวอย่างเช่น ค่าการหมุนจำเพาะมีค่าเป็น $[\alpha]_D^{25} + 3.12$

หมายความว่า ใช้แสงแถบ D จากหลอดแสงโซเดียมซึ่งมีความยาวคลื่น 5,893 Å อุณหภูมิตลอดการทดลองคือ 25° และสารละลายของสารกัมมันต์แสงมีความเข้มข้น 1 กรัม/ลบ.ซม. บรรจุในหลอดโพลาไรมิเตอร์ขนาด 1 เดซิเมตร ทำให้มุมของระนาบแสงโพลาไรซ์หมุนไป 3.12° ในทิศทางตามเข็มนาฬิกา

คู่อิแนนท์โอเมอร์แต่ละคู่จะหมุนแสงโพลาไรส์เป็นมุมเท่ากัน แต่มีทิศทางตรงกันข้าม เช่น คู่อิแนนท์โอเมอร์ของ 2-บิวทานอล อิแนนท์โอเมอร์ตัวหนึ่งมีค่าการหมุนจำเพาะเท่ากับ -13.52° อีกอิแนนท์โอเมอร์หนึ่งมีค่าการหมุนจำเพาะเท่ากับ $+13.52^\circ$



(+)-2-บิวทานอลที่ไม่มี (-)-2-บิวทานอลผสมอยู่ด้วย จะมีค่าการหมุนจำเพาะเท่ากับ $+13.52^\circ$ เรียกว่า เป็นสารบริสุทธิ์เชิงแสง (optically pure compound) แต่ถ้า (+)-2-butanol มี (-)-2-บิวทานอลผสมอยู่ด้วย แต่มีจำนวนโมลน้อยกว่า จะมีค่าการหมุนจำเพาะน้อยกว่า $+13.52^\circ$ แต่มากกว่าศูนย์องศา ค่าการหมุนจำเพาะจึงใช้หาความบริสุทธิ์เชิงแสง (optical purity) ได้ โดยใช้สูตรการคำนวณดังต่อไปนี้

$$\text{ความบริสุทธิ์เชิงแสง} = \frac{\text{ค่าการหมุนจำเพาะของสารกัมมันต์แสงผสม} \times 100}{\text{ค่าการหมุนจำเพาะของสารบริสุทธิ์เชิงแสง}}$$

ตัวอย่างเช่น (+)-2-บิวทานอล มีค่าการหมุนจำเพาะเท่ากับ $+6.76^\circ$ แสดงว่า (+)-2-บิวทานอลมีความบริสุทธิ์เพียง 50% เท่านั้น ดังวิธีคำนวณต่อไปนี้

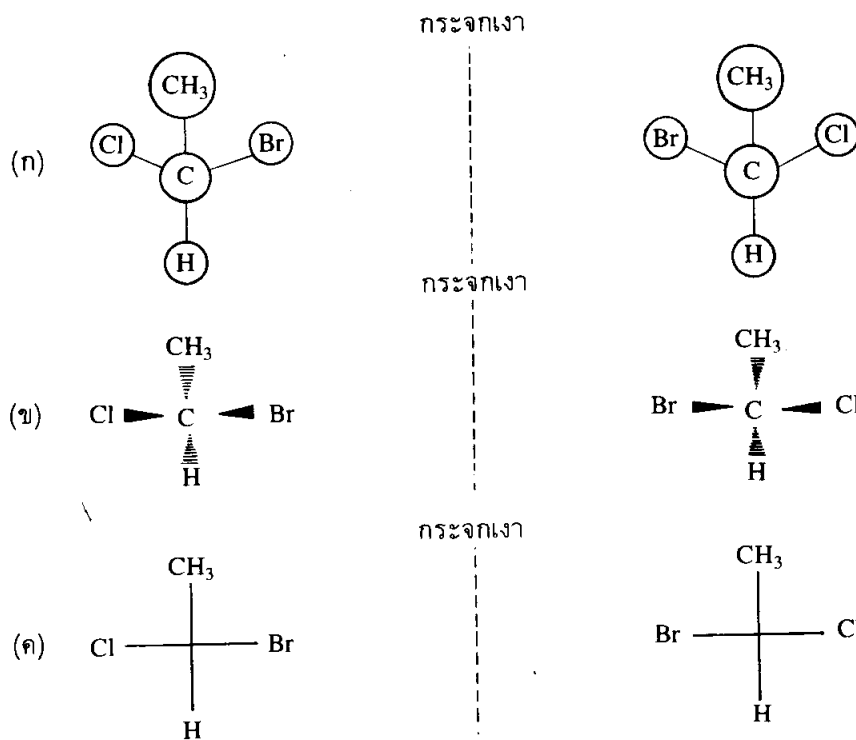
$$\text{ความบริสุทธิ์ของ (+)-2-บิวทานอล} = \frac{+6.76}{+13.52} \times 100 = 50\%$$

หมายเหตุ การหาค่าความบริสุทธิ์เชิงแสงจะใช้หาความบริสุทธิ์ของอิแนนท์โอเมอร์ที่ผสมกับอีกไอโซเมอร์หนึ่งเท่านั้น

คู่อิแนนท์โอเมอร์ที่มีส่วนผสมของทั้งสองไอโซเมอร์อย่างละเท่า ๆ กันเรียกว่า สารผสมเรซีมิก (racemic mixture หรือ racemic modification) ใช้เครื่องหมาย (\pm) กำกับไว้ข้างหน้าชื่อ เช่น สารผสมเรซีมิกของ 2-บิวทานอลคือ $(\pm)\text{-}2\text{-butohanol}$ สารผสมเรซีมิกจะไม่หมุนระนาบแสงโพลาไรส์เพราะว่าต่างก็หักล้างการหมุนระนาบแสงโพลาไรส์ซึ่งกันและกัน ดังนั้นสารผสมเรซีมิกและสารประกอบเอไครัลต่างก็จัดอยู่ในสารประกอบประเภทสารไม่กัมมันต์แสง (optically inactive compound) เหมือนกัน แต่สาเหตุต่างกัน

1.1.5 โครงสร้างภาพฉายแบบฟิชเชอร์ เท้าที่ผ่านมาโครงสร้างสามมิติของอินเทนทีโอเมอร์ เขียนเป็นโครงสร้างแบบลูกกลมและก้านไม้ (ball-and-stick structure) ดังภาพ 1.1 (ก) หรือ เป็นโครงสร้างภาพฉายสามมิติ (three-dimensional projection formula) ดังภาพ 1.11 (ข) ในหัวข้อนี้จะได้กล่าวถึงโครงสร้างสามมิติอีกแบบหนึ่งซึ่งคิดค้นโดย Emil Fischer ชาวเยอรมัน ในราวปี ค.ศ. 1900 ซึ่งเป็นปีที่เขาค้นพบสูตรโครงสร้างของน้ำตาล

การเขียนโครงสร้างตามแบบของฟิชเชอร์ของโมเลกุลที่มีไครัลคาร์บอนหนึ่งอะตอมมีวิธีดังนี้คือ ให้เขียนรูปกากบาทก่อน จุดตัดของกากบาทคือไครัลคาร์บอน แล้วเขียนอะตอมหรือหมู่อะตอมทั้งสี่ที่เกาะกับไครัลคาร์บอนนั้นลงไปทีละสายทั้งสี่ของเส้นกากบาท เส้นตามแนวนอนของรูปกากบาทหมายถึงพันธะที่ชี้ออกจากหน้ากระดาษหรือมีทิศทางที่เข้าหาผู้อ่าน และเส้นตั้งฉากของรูปกากบาทหมายถึงพันธะที่ชี้ไปข้างหลังกระดาษหรือมีทิศทางที่ออกจากผู้อ่าน โครงสร้างนี้เป็นภาพสองมิติ แต่มีความหมายเป็นสามมิติ มีชื่อเรียกว่า โครงสร้างภาพฉายแบบฟิชเชอร์ (Fischer projection formula) ดังภาพ 1.1 (ค)



ภาพ 1.11 การเปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลแบบต่าง ๆ

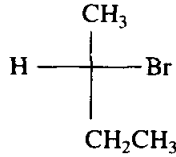
(ก) โครงสร้างแบบลูกกลมและก้านไม้

(ข) โครงสร้างภาพฉายสามมิติ

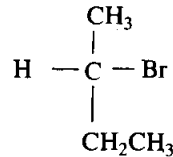
(ค) โครงสร้างภาพฉายแบบฟิชเชอร์

หมายเหตุ

(1) โครงสร้างภาพฉายแบบฟิชเชอร์จะต้องเขียนเป็นรูปกากบาทเสมอ และไครัลคาร์บอนจะต้องเป็นจุดตัดของรูปกากบาทนั้น ถ้าเขียนโครงสร้างโมเลกุลผิดไปจากหลักเกณฑ์นี้ จะถือว่าไม่ใช่โครงสร้างภาพฉายแบบฟิชเชอร์ เช่น



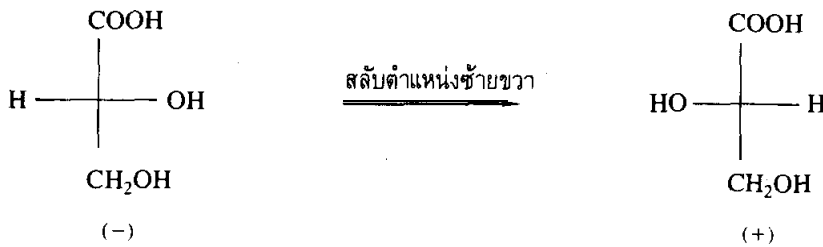
โครงสร้างภาพฉายแบบฟิชเชอร์



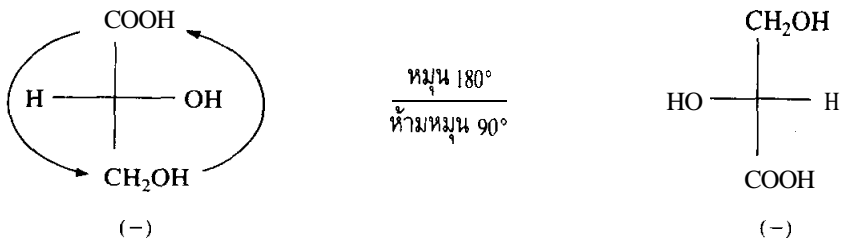
ไม่ใช่โครงสร้างภาพฉายแบบฟิชเชอร์

(2) โครงสร้างภาพฉายแบบฟิชเชอร์จะใช้กับโมเลกุลที่มีไครัลคาร์บอนเท่านั้น

(3) ไม่ควรสลับตำแหน่งระหว่างหมู่อะตอมที่อยู่ข้างซ้ายกับข้างขวา หรือสลับตำแหน่งระหว่างหมู่อะตอมที่อยู่ข้างบนกับข้างล่าง เพราะจะทำให้กลายเป็นอีแนนทิโอเมอร์อีกไอโซเมอร์หนึ่งไป แต่ถ้าต้องการเขียนโครงสร้างของอีแนนทิโอเมอร์หนึ่งก็ให้สลับตำแหน่งระหว่างหมู่อะตอมที่อยู่ข้างซ้ายกับข้างขวา ดังตัวอย่างต่อไปนี้

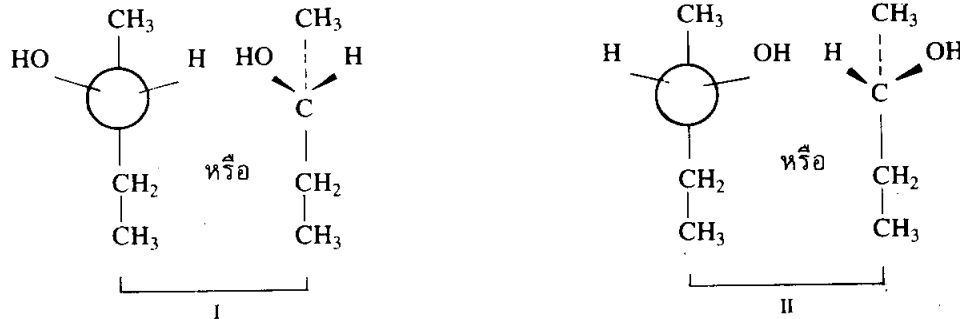


(4) การหมุนโครงสร้างภาพฉายแบบฟิชเชอร์ทั้งโมเลกุลเป็นมุม 180° (ไม่ใช่ 90°) จะได้อีแนนทิโอเมอร์ชนิดเดิม ดังตัวอย่างต่อไปนี้



1.1.6 การเรียกชื่อในระบบ R/S ถ้าเราเรียกชื่ออิแนนทีโอเมอร์ทั้งสองของ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$

ในระบบ IUPAC อิแนนทีโอเมอร์ทั้งสองจะมีชื่อเดียวกันคือ 2-butanol แต่อิแนนทีโอเมอร์ทั้งสองไม่ใช่สารประกอบชนิดเดียวกัน จึงควรมีชื่อเฉพาะตัวไม่เหมือนกัน ในทางกลับกัน ถ้าสารประกอบชนิดหนึ่งมีชื่อในระบบ IUPAC ว่า 2-butanol เราอาจเขียนโครงสร้างโมเลกุลได้สองแบบ คือแบบ I และแบบ II ดังต่อไปนี้



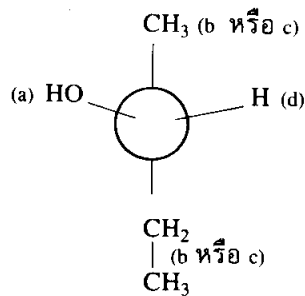
อนึ่ง ชื่อของสารประกอบใดก็ตามควรเป็นชื่อที่สื่อความหมายได้ชัดเจนซึ่งนักเคมีสามารถเขียนสูตรโครงสร้างได้เพียงแบบเดียวเท่านั้น ปัญหาการเรียกชื่อของอิแนนทีโอเมอร์ได้เป็นที่สนใจของนักเคมีสามท่านคือ ศาสตราจารย์ R. S. Cahn ชาวอังกฤษ ศาสตราจารย์ C. K. Ingold ชาวอังกฤษ และศาสตราจารย์ V. Prelog ชาวสวิส นักเคมีทั้งสามได้สร้างระบบการเรียกชื่อสารประกอบอิแนนทีโอเมอร์เพิ่มเติมจากระบบ IUPAC ระบบนี้เรียกว่าระบบ R/S หรือระบบ Cahn-Ingold-Prelog ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายจนกระทั่งปัจจุบันนี้

ในระบบ R/S อิแนนทีโอเมอร์แบบหนึ่งของ 2-butanol จะมีชื่อว่า R-2-butanol และอิแนนทีโอเมอร์อีกแบบหนึ่งมีชื่อว่า S-2-butanol (R และ S ย่อมาจากภาษาละตินว่า rectus และ sinister ซึ่งแปลว่า ขวาและซ้าย ตามลำดับ)

การกำหนด R หรือ S ต้องใช้กฎการจัดลำดับ (sequence rule) ซึ่งมีกฎเกณฑ์ดังต่อไปนี้

(1) อะตอมหรือหมู่อะตอมแต่ละหมู่ที่เกาะกับคาร์บอนจะมีลำดับจากก่อนไปหาหลัง (priority) ตามตัวอักษร คือ a, b, c และ d หมู่อะตอมที่มีลำดับแรกสุดคือกลุ่ม a ซึ่งมีอะตอมที่เกาะกับคาร์บอนและมีเลขอะตอม (atomic number) มากที่สุด หมู่อะตอมที่มีลำดับหลังสุดคือ กลุ่ม d ซึ่งมีอะตอมที่เกาะกับคาร์บอนและมีเลขอะตอมน้อยที่สุด อะตอมที่เกาะกับคาร์บอนและมีเลขอะตอมมากเป็นอันดับสองและอันดับสาม คือ กลุ่ม b และกลุ่ม c ตามลำดับ

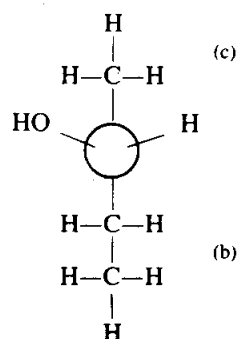
เราจะนำกฎเกณฑ์ข้อ (1) มาใช้กับอิแนนทีโอเมอร์แบบ I ของ 2-บิวเทนอล ดังต่อไปนี้



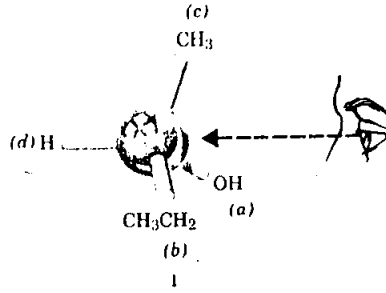
ในบรรดาอะตอมทั้งสี่ที่เกาะกับไครัลคาร์บอน ออกซิเจนมีเลขอะตอมมากที่สุด ดังนั้น ออกซิเจนจึงมีลำดับแรกสุดเป็นกลุ่ม a ไฮโดรเจนมีเลขอะตอมน้อยที่สุด จึงมีลำดับหลังสุดเป็นกลุ่ม d ส่วนหมู่เมทิลและหมู่เอทิลไม่สามารถจัดว่ากลุ่มใดมีลำดับก่อนกัน เพราะต่างก็มีคาร์บอนเกาะกับไครัลคาร์บอน

(2) ในกรณีที่ไม่สามารถตัดสินได้ว่ากลุ่มใดมีลำดับก่อนหรือหลัง เพราะอะตอมที่อยู่ติดกับไครัลคาร์บอนเป็นอะตอมชนิดเดียวกัน ให้เปรียบเทียบเลขอะตอมของอะตอมที่อยู่ถัดออกไปทีละอะตอมตามลำดับ จนกว่าอะตอมที่พิจารณาถัดมาจะมีเลขอะตอมต่างกัน

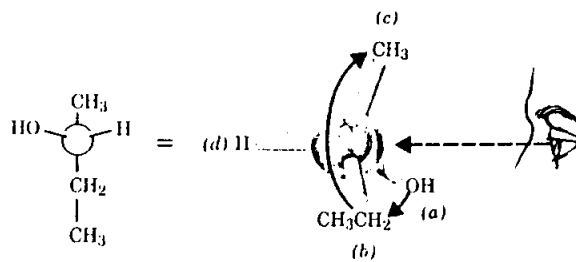
เราลองย้อนกลับไปพิจารณาหมู่เมทิลและหมู่เอทิลของอิแนนทีโอเมอร์แบบ I อีกครั้งหนึ่ง จะพบว่าคาร์บอนของหมู่เมทิลเกาะกับไฮโดรเจนสามอะตอม (H, H, H) ส่วนหมู่เอทิลนั้นคาร์บอนอะตอมเกาะกับคาร์บอนอีกหนึ่งอะตอมและไฮโดรเจนสองอะตอม (C, H, H) เนื่องจากคาร์บอนมีเลขอะตอมสูงกว่าไฮโดรเจน หมู่เอทิลจึงมีลำดับก่อนหมู่เมทิล ดังนั้นหมู่เอทิลจึงเป็นกลุ่ม b และหมู่เมทิลจึงเป็นกลุ่ม c



(3) หันโครงสร้างให้กลุ่มที่มีลำดับหลังสุดหรือกลุ่ม d อยู่ข้างหลังของโครงสร้าง



แล้วเขียนลูกศรโยงจากกลุ่ม a ไปกลุ่ม b และจากกลุ่ม b ไปกลุ่ม c ถ้าลูกศรมีทิศทางตามเข็มนาฬิกา อีแนนท์ไอเมอร์นั้นเป็นแบบ R แต่ถ้ามีทิศทางทวนเข็มนาฬิกา อีแนนท์ไอเมอร์นั้นเป็นแบบ S



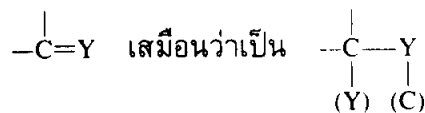
ลูกศรมีทิศทางตามเข็มนาฬิกา

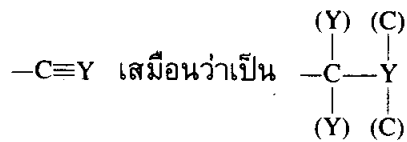
ตามกฎเกณฑ์ข้อ (3) อีแนนท์ไอเมอร์แบบ I ของ 2-butanol จึงเป็น R-2-butanol

(4) ถ้าเป็นธาตุเดียวกัน แต่เป็นไอโซโทปซึ่งกันและกัน ไอโซโทปที่มีมวลมากกว่าจะมีลำดับก่อน เช่น ดิวทีเรียม (deuterium) มีลำดับก่อนไฮโดรเจน เป็นต้น

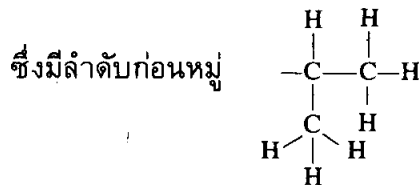
กฎเกณฑ์ทั้งสี่ข้อข้างต้นสามารถนำไปใช้กับสารประกอบที่มีพันธะเดี่ยวเท่านั้น สารประกอบที่มีพันธะคู่หรือพันธะสามต้องอาศัยกฎข้อ (5) เป็นเกณฑ์ตัดสิน

(5) ในกรณีที่มีหมู่อะตอมที่เกาะกับคาร์บอนเป็นหมู่ที่มีพันธะคู่หรือพันธะสาม ให้ถือเสมือนหนึ่งว่าอะตอมทั้งสองที่ขนาดทั้งสองข้างของพันธะคู่หรือพันธะสามนั้นต่างก็เกาะกับอะตอมที่อยู่ตรงข้ามเป็นสองอะตอมหรือสามอะตอมตามลำดับ เช่น



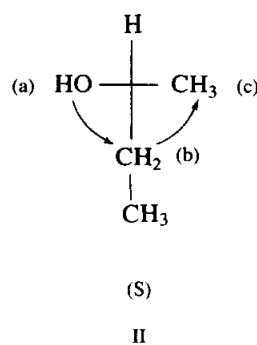
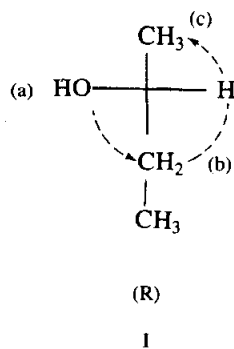


ดังนั้น หมู่ไวนิล (vinyl, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) จึงมีลำดับก่อนหมู่ไอโซโพรพิล (isopropyl, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) เพราะ



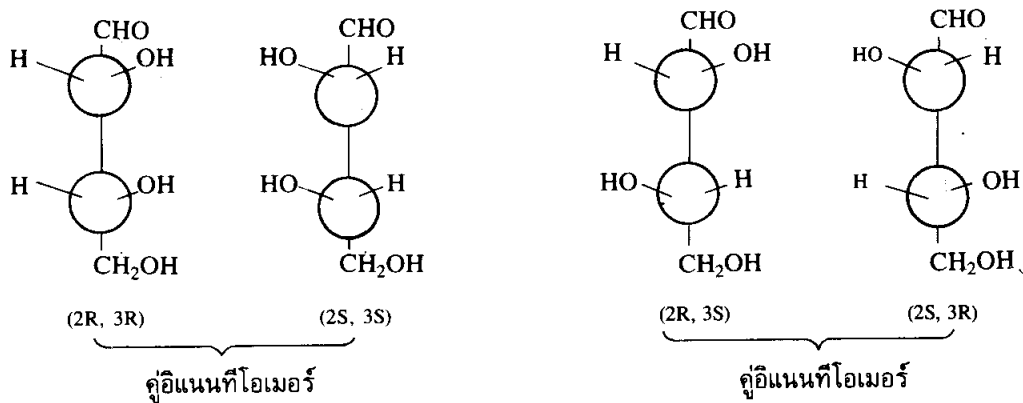
เนื่องจากชั้นที่สามถัดออกไปของหมู่ไวนิลประกอบด้วย C, H, H แต่ชั้นที่สามของหมู่ไอโซโพรพิลประกอบด้วย H, H, H (ชั้นแรกและชั้นสองของหมู่ไวนิลและหมู่ไอโซโพรพิลประกอบด้วยอะตอมที่เหมือนกันคือ C และ C, C, H ตามลำดับ)

ถ้าโครงสร้างโมเลกุลเป็นโครงสร้างภาพฉายแบบฟิชเชอร์ ก็ใช้กฎการจัดลำดับดังกล่าวข้างต้นเช่นเดียวกัน ดังตัวอย่างของ 2-บิวเทนอล ถ้าเป็นโครงสร้างของ 2-บิวเทนอลแบบ I ซึ่งมีทิศทางการหมุนนาฬิกา จึงน่าจะเป็นอิแนนท์ไอเมอร์แบบ S แต่เนื่องจาก H ซึ่งเป็นกลุ่ม d อยู่ข้างหน้า โครงแบบที่ถูกต้องของ 2-บิวเทนอลแบบ I จึงต้องเปลี่ยนเป็นแบบ R แต่ 2-บิวเทนอลแบบ II มี H ซึ่งเป็นกลุ่ม d อยู่ข้างหลังถูกต้องตามกฎการจัดลำดับ มีทิศทางการหมุนนาฬิกา จึงเป็นแบบ S



1.2 ไดแอสเตอริโอเมอร์

เราได้ศึกษาไครัลโมเลกุลที่มีไครัลคาร์บอนอะตอมเดียวมาแล้ว ต่อไปเราจะได้ศึกษาโมเลกุลที่มีไครัลคาร์บอนมากกว่าหนึ่งอะตอม โมเลกุลที่มีไครัลคาร์บอนมากกว่าหนึ่งอะตอมจะมีจำนวนสเตอริโอไอโซเมอร์มากขึ้น ขอให้ดู 2,3,4-trihydroxybutanol เป็นตัวอย่าง สารประกอบนี้มีสเตอริโอไอโซเมอร์ได้สี่ไอโซเมอร์ ดังโครงสร้างต่อไปนี้



จงสังเกตว่าสเตอริโอไอโซเมอร์ (2R, 3R) กับ (2S, 3S) ต่างก็เป็นอีนแนนท์ไอโซเมอร์คู่กัน และสเตอริโอไอโซเมอร์ (2R, 3S) กับ (2S, 3R) ก็เป็นอีนแนนท์ไอโซเมอร์อีกคู่หนึ่ง แต่สเตอริโอไอโซเมอร์ (2S, 3S) กับ (2R, 3S) ไม่เป็นคู่อแนนท์ไอโซเมอร์กัน สเตอริโอไอโซเมอร์คู่ใดที่ไม่เป็นคู่อแนนท์ไอโซเมอร์กัน เรียกสเตอริโอไอโซเมอร์คู่นั้นว่า ไดแอสเตอริโอเมอร์ (diastereomer) หรือไดแอสเตอริโอไอโซเมอร์ (diastereoisomer) ดังนั้นสเตอริโอไอโซเมอร์ (2S, 3S) กับ (2R, 3S) จึงเป็นคูไดแอสเตอริโอเมอร์กัน

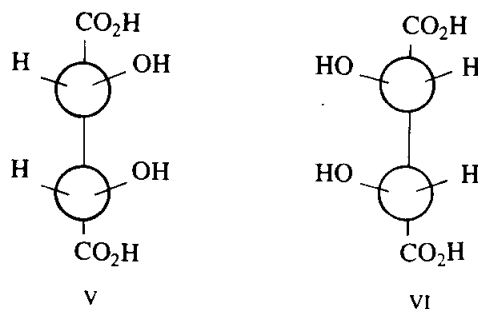
เราสามารถทราบจำนวนสเตอริโอไอโซเมอร์ของโมเลกุลใด ๆ ที่มีไครัลคาร์บอนจำนวน n อะตอมได้ โดยที่จำนวนสเตอริโอไอโซเมอร์จะมีมากที่สุดไม่เกิน 2^n ไอโซเมอร์ ดังนั้น 2,3,4-trihydroxybutanal มีไครัลคาร์บอนสองอะตอม จึงมีสเตอริโอไอโซเมอร์ได้สี่ไอโซเมอร์

ดังได้กล่าวในหัวข้อ 1.1.4 แล้วว่า คู่อแนนท์ไอโซเมอร์กันจะมีสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีที่เหมือนกัน ยกเว้นปฏิกิริยากับไครัลโมเลกุลอื่น และยกเว้นทิศทางการหมุนระนาบแสงโพลาไรส์เท่านั้น แต่คูไดแอสเตอริโอเมอร์มีสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีที่แตกต่างกัน เช่น มีจุดหลอมเหลว การละลาย อัตราการเกิดปฏิกิริยา ที่แตกต่างกัน

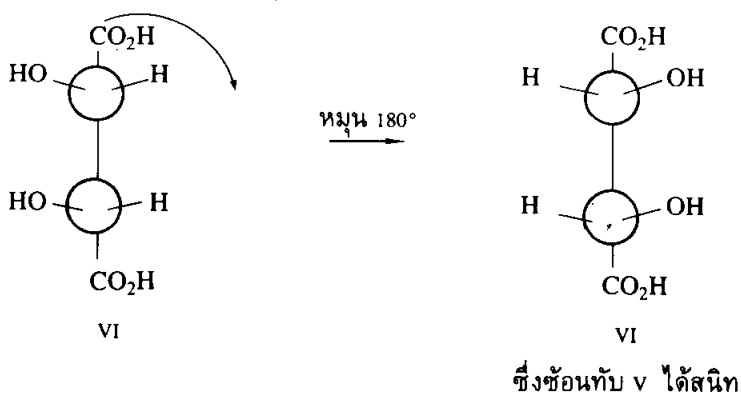
1.2.1 สารประกอบมีโซ เนื่องจากสารประกอบที่มีไครัลคาร์บอนจำนวน n อะตอม มีจำนวนสเตอริโอไอโซเมอร์ได้อย่างมาก 2^n ไอโซเมอร์ แต่มีโมเลกุลบางชนิดมีจำนวนสเตอริโอไอโซเมอร์ได้ไม่ถึง 2^n ไอโซเมอร์ เพราะโมเลกุลซึ่งมีไครัลคาร์บอนมากกว่าหนึ่งอะตอม

เหล่านี้มีระนาบสมมาตรในโมเลกุล จึงทำให้คู่อิแนนท์โอเมอร์ซึ่งเป็นภาพกระจกเงาซึ่งกันและกันสามารถซ้อนกันได้สนิท ในกรณีนี้เนื่องจากโมเลกุลทั้งสองสามารถซ้อนกันได้ โมเลกุลทั้งสองจึงเหมือนกันทุกประการและไม่เป็นสเตอริโอไอโซเมอร์ซึ่งกันและกัน

จงพิจารณาโครงสร้าง V และ VI ซึ่งต่างก็มีไครัลคาร์บอนสองอะตอม ถ้ามองเพียงผิวเผินเราอาจจะทึกทักว่า V และ VI เป็นคู่อิแนนท์โอเมอร์กัน

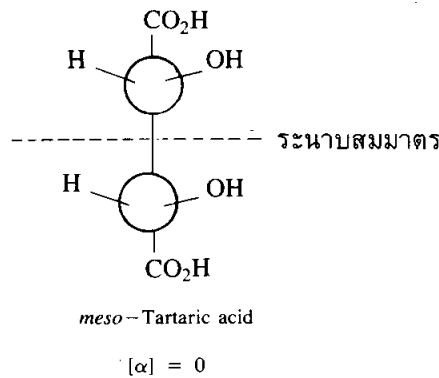


ถ้าเราหมุนเฉพาะโครงสร้าง VI ไปตามระนาบของแผ่นกระดาษเป็นมุม 180° VI จะเหมือน V ถึงแม้ว่า V และ VI เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกันก็จริง แต่ V และ VI สามารถซ้อนกันได้สนิท ดังนั้น V และ VI จึงเป็นสารประกอบเดียวกัน

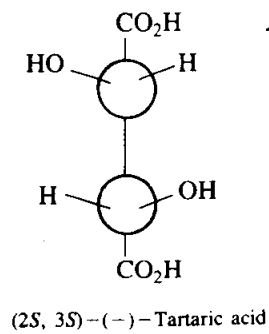
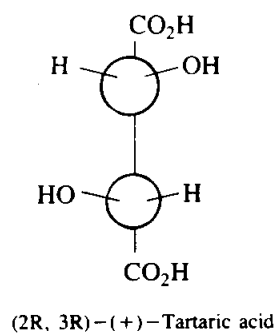


ทำไมภาพในกระจกเงาของโมเลกุลใดโมเลกุลหนึ่งซึ่งมีไครัลคาร์บอนสองอะตอมจึงซ้อนกันได้สนิท? คำตอบก็คือ โมเลกุลดังกล่าวมีระนาบสมมาตรในโมเลกุล ครึ่งบนของโมเลกุลเป็นภาพในกระจกเงาของครึ่งล่างของโมเลกุลเดียวกัน เราอาจจะกล่าวได้ว่าครึ่งบนและครึ่งล่างของโมเลกุลเดียวกันหักล้างสภาพไครัลกันเอง จึงทำให้ทั้งโมเลกุลไม่เป็นไครัล และไม่ทำให้เกิดการหมุนระนาบแสงโพลาไรส์

สเตอริโอไอโซเมอร์ซึ่งมีไครัลคาร์บอนมากกว่าหนึ่งอะตอม และมีระนาบสมมาตรในโมเลกุล เรียกว่า สารประกอบมีโซ (meso compound) สารประกอบมีโซที่นำมาเป็นตัวอย่างนี้คือ กรดทาร์ทาริก (tartaric acid)

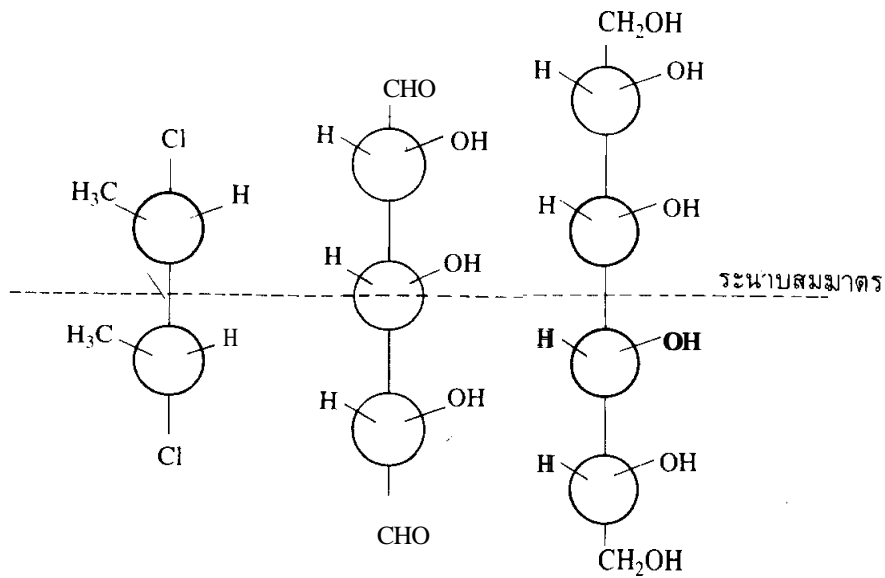


โดยปกติแล้วสารประกอบที่มีไครัลคาร์บอนสองอะตอมมีสเตอริโอไอโซเมอร์ได้มากกว่าที่สเตอริโอไอโซเมอร์ สำหรับกรดทาร์ทาริกนั้นเราได้กล่าวถึงไปแล้วสองสเตอริโอไอโซเมอร์และทั้งสองสเตอริโอไอโซเมอร์นั้นกลายเป็นไอโซเมอร์เดียวกัน คือ meso-tartaric acid คำถามต่อไปคือ สเตอริโอไอโซเมอร์อีกสองไอโซเมอร์มีโครงสร้างเป็นอย่างไร? สเตอริโอไอโซเมอร์ทั้งสองมีระนาบสมมาตรในโมเลกุลหรือไม่? คำตอบก็คือ สเตอริโอไอโซเมอร์ทั้งสองไม่มีระนาบสมมาตรในโมเลกุล ครึ่งบนของโมเลกุลไม่เป็นภาพในกระจกเงาของครึ่งล่างของโมเลกุลเดียวกัน โครงสร้างทั้งสองที่แสดงไว้ต่อไปนี้เป็นคู่อิแนนทิโอเมอร์ของกรดทาร์ทาริก โครงสร้างทั้งสองเป็นสารกัมมันต์แสงซึ่งสามารถหมุนระนาบแสงโพลาไรส์ไปเป็นมุมเท่ากัน แต่มีทิศทางตรงกันข้าม



สรุปได้ว่า กรดทาร์ทาริกมีจำนวนสเตอริโอไอโซเมอร์ได้เพียงสามไอโซเมอร์ แทนที่จะเป็นสี่ไอโซเมอร์ตามสูตร 2^n สเตอริโอไอโซเมอร์ทั้งสามนี้ประกอบด้วยอิแนนทิโอเมอร์

หนึ่งคู่และไดแอสเตอร์ไอเมอร์แบบมีโซอีกหนึ่งไอโซเมอร์ ตัวอย่างสารประกอบมีโซของสารอินทรีย์อื่น ๆ บางชนิด ได้แก่



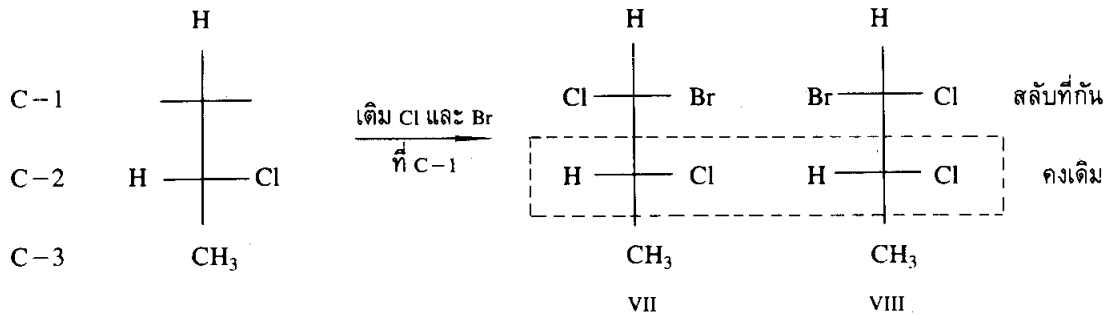
1.2.2 โครงสร้างภาพฉายแบบฟิชเชอร์ที่มีไครัลคาร์บอนสองอะตอม การเขียนโครงสร้างภาพฉายแบบฟิชเชอร์ของโมเลกุลที่มีไครัลคาร์บอนสองอะตอม มีขั้นตอนดังนี้

(1) วางโซ่หลักของโมเลกุลตามแนวตั้งและให้โซ่กิ่งหรือหมู่แทนที่อยู่ทางด้านขวาและด้านซ้ายตามแนวนอนซึ่งตัดกับแนวตั้งเป็นรูปกากบาท

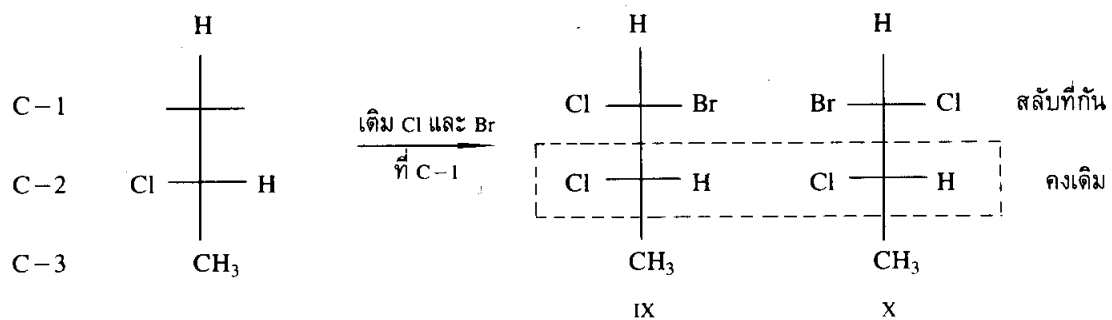
(2) เขียนอะตอมหรือหมู่อะตอมเพียงหมู่เดียวของแต่ละไครัลคาร์บอนไว้ที่ปลายบนและปลายล่างของเส้นตั้งรูปกากบาท ถ้าเป็นไปได้ควรเลือกหมู่อะตอมที่มีคาร์บอน เช่น หมู่แอลคิล และเป็นส่วนหนึ่งของโซ่หลักด้วย ดังตัวอย่างการเขียนโครงสร้างภาพฉายแบบฟิชเชอร์ของ 1-bromo-1,2-dichloropropane ต่อไปนี้



(3) เติมอะตอมหรือหมู่อะตอมอีกสองหมู่ที่เกาะกับไครัลคาร์บอนเดียวกันไว้ทางขวาและทางซ้ายของเส้นแนวนอน แล้วเขียนโครงสร้างแบบฟิชเชอร์อีกสองภาพซึ่งมีโครงสร้างเหมือนกันนี้ พร้อมทั้งเติมอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เหลืออีกสองหมู่ลงไปทีปลายทั้งสองของแนวนอนที่เหลือในสองภาพหลังนี้ด้วย โดยให้อะตอมหรือหมู่อะตอมทั้งสองที่เติมครั้งหลังนี้ให้เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกันดังภาพต่อไปนี้ จงสังเกตว่าทิศทางของอะตอมที่ C-1 มีการสลับข้างกันแต่ทิศทางที่ C-2 คงเดิม

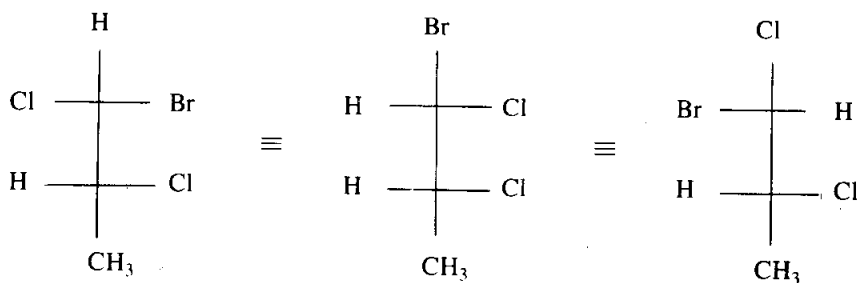


(4) เขียนโครงสร้างแบบฟิชเชอร์อีกสองภาพ โดยให้อะตอมหรือหมู่อะตอมที่อยู่คงเดิมในข้อ (3) คือ H กับ Cl ที่ C-2 มีการสลับที่กัน แล้วเติมอะตอมหรือหมู่อะตอมสองหมู่ที่เหลือที่ปลายทั้งสองของแนวนอนที่เหลือในโครงสร้างทั้งสองโดยให้เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน เพราะฉะนั้นจะได้โครงสร้างภาพฉายแบบฟิชเชอร์อีกสองภาพ คือ IX และ X โดยที่ IX เป็นอิแนนท์ไอเมอร์ของ VIII และ X เป็นอิแนนท์ไอเมอร์ของ VII



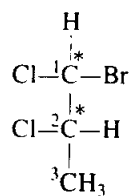
จงสังเกตว่าทิศทางที่ C-1 มีการเปลี่ยนแปลง แต่ทิศทางที่ C-2 เหมือนกันทั้งสองภาพ

ถ้าหากการเขียนโครงสร้างภาพฉายแบบฟิชเชอร์ไม่เป็นขั้นตอนดังที่กล่าวมาแล้ว เราอาจจะได้โครงสร้างที่ซ้ำกันดังตัวอย่างต่อไปนี้

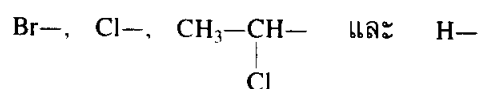


1.2.3 การเรียกชื่อสารประกอบที่มีไครัลคาร์บอนสองอะตอม เราจะยังคงใช้สัญลักษณ์ *R* กับ *S* เพื่อแสดงทิศทางของอะตอมในโมเลกุลซึ่งมีไครัลคาร์บอนสองอะตอมได้เช่นเดียวกัน คาร์บอนอะตอมใดที่เป็นไครัลคาร์บอนจะได้รับการระบุเป็นตัวเลขตามตำแหน่งของไครัลคาร์บอนนั้น พร้อมทั้งทิศทางของอะตอมทั้งหลายรอบไครัลคาร์บอนนั้นด้วย

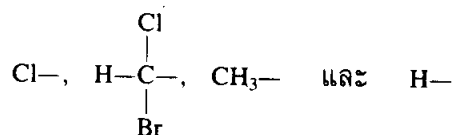
การที่เราจะทราบตำแหน่งและทิศทางที่ไครัลคาร์บอนเหล่านี้ได้จะต้องพิจารณาไครัลคาร์บอนทีละอะตอมไม่ปะปนกัน ในที่นี้จะใช้สารประกอบ 1-bromo-1,2-dichloropropane จากหัวข้อ 1.2.2 เป็นตัวอย่าง ดังนี้



อะตอมหรือหมู่อะตอมรอบไครัลคาร์บอน C-1 มีลำดับจากก่อนไปหาหลังดังนี้



ในทำนองเดียวกันอะตอมหรือหมู่อะตอมรอบไครัลคาร์บอน C-2 มีลำดับจากก่อนไปหาหลังดังนี้



ดังนั้น จากสเตอริโอไอโซเมอร์ทั้งสี่แบบ คือ VII, VIII, IX และ X ในหัวข้อ 1.2.2 ของสารประกอบ 1-bromo-1,2-dichloropropane มีชื่อเรียกอย่างสมบูรณ์แบบดังต่อไปนี้

โครงสร้าง VII : (1*S*, 2*R*) -1-bromo-1, 2-dichloropropane

โครงสร้าง VIII : (1*R*, 2*R*) -1-bromo-1, 2-dichloropropane

โครงสร้าง IX : (1*S*, 2*S*) -1-bromo-1, 2-dichloropropane

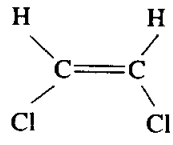
โครงสร้าง X : (1*R*, 2*S*) -1-bromo-1, 2-dichloropropane

เพื่อเป็นการตรวจสอบความถูกต้อง จะเห็นว่าโครงสร้าง VII และ X เป็นคู่อิแนนท์-ไอโซเมอร์กัน เพราะเป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน และมีทิศทางของหมู่อะตอมรอบไครัลคาร์บอนหรือมีโครงแบบ (configuration) ตรงข้ามกัน คือ (1*S*, 2*R*) กับ (1*R*, 2*S*) ในทำนองเดียวกัน VIII และ IX เป็นคู่อิแนนท์ไอโซเมอร์กัน เพราะเป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน และมีทิศทางของหมู่อะตอมรอบไครัลคาร์บอน หรือมีโครงแบบตรงข้ามกัน คือ (1*R*, 2*R*) กับ (1*S*, 2*S*)

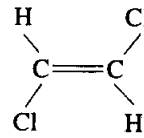
1.2.4 ไอโซเมอร์เรขาคณิต ไอโซเมอร์เรขาคณิต (geometric isomer) คือ ไดแอสเตอริโอเมอร์ของพวกแอลคีนและสารประกอบที่เป็นวง เพราะพันธะคู่ในแอลคีนหรือพันธะเดี่ยวในสารประกอบที่เป็นวงไม่สามารถหมุนรอบแกนพันธะได้

1.2.4.1 ไอโซเมอร์เรขาคณิตในแอลคีน อะตอมหรือหมู่อะตอมที่เกาะกันด้วยพันธะเดี่ยวสามารถหมุนรอบแกนได้ ทำให้เกิดโครงรูป (conformation) แบบต่าง ๆ แต่หมู่ต่าง ๆ ที่เกาะกันด้วยพันธะพายไม่สามารถหมุนรอบแกนพันธะพายได้ ถ้าหากต้องการหักพันธะพายเพื่อเปลี่ยนไอโซเมอร์หนึ่งให้เป็นอีกไอโซเมอร์หนึ่งต้องใช้พลังงานสูงถึง 68 กิโลแคลอรี/โมล ซึ่งมากเกินไปกว่าที่จะหาได้ที่อุณหภูมิห้อง เนื่องจากพันธะพายหมุนรอบแกนไม่ได้ หมู่ต่าง ๆ ที่เกาะกันด้วยพันธะพายจึงถูกตรึงให้อยู่กับที่ที่ไม่สามารถเปลี่ยนเป็นอีกไอโซเมอร์หนึ่งได้

จากโครงสร้าง XI คลอรีนทั้งสองอะตอมเกาะกับคาร์บอน- sp^2 ต่างอะตอมกัน คลอรีนทั้งสองอยู่ข้างเดียวกันของพันธะพาย และไฮโดรเจนทั้งสองอะตอมอยู่อีกข้างหนึ่งของพันธะพาย เนื่องจากพันธะพายหมุนรอบแกนไม่ได้ เราจึงไม่สามารถหมุนพันธะพายเพื่อเปลี่ยน XI เป็น XII ได้ ดังนั้น XI และ XII จึงไม่ใช่สารประกอบเดียวกัน XI และ XII มีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน มีการเกาะของอะตอมต่าง ๆ ที่ตำแหน่งเหมือนกัน แต่บางอะตอมมีทิศทางไม่เหมือนกัน ดังนั้น XI กับ XII จึงเป็นสเตอริโอไอโซเมอร์ซึ่งกันและกัน เนื่องจาก XI กับ XII ไม่เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน ทั้งสองจึงเป็นไดแอสเตอริโอเมอร์ซึ่งกันและกัน ไดแอสเตอริโอเมอร์ซึ่งมีสาเหตุมาจากอุปสรรคการไม่หมุนของพันธะเรียกว่า ไอโซเมอร์เรขาคณิต ไอโซเมอร์เรขาคณิตจะมีสมบัติทางกายภาพ เช่น จุดหลอมเหลวและจุดเดือดต่างกัน



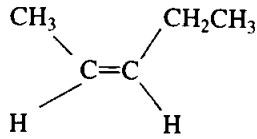
XI



XII

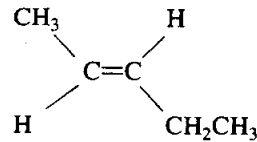
การที่แอลคีนจะมีไอโซเมอร์เรขาคณิตได้นั้น อะตอมหรือหมู่อะตอมทั้งสองที่เกาะอยู่กับคาร์บอน- sp^2 เดียวกัน ต้องเป็นอะตอมหรือหมู่อะตอมที่ไม่เหมือนกัน

ตัวอย่างแอลคีนที่มีไอโซเมอร์เรขาคณิต ได้แก่

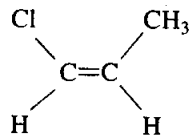


cis-2-Pentene

กับ

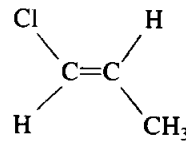


trans-2-Pentene



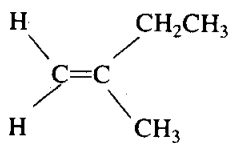
cis-1-Chloro-1-propene

กับ

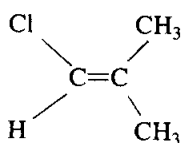
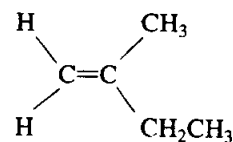


trans-1-Chloro-1-propene

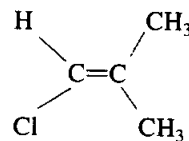
ตัวอย่างแอลคีนที่ไม่มีไอโซเมอร์เรขาคณิต ได้แก่



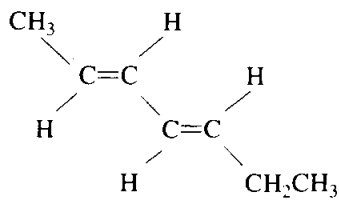
เหมือนกับ



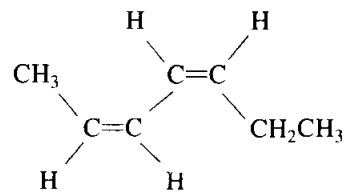
เหมือนกับ



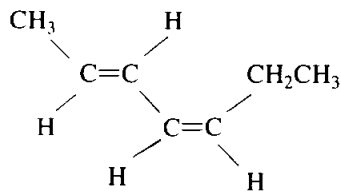
จำนวนไอโซเมอร์เรขาคณิตในแอลคีนมีสูตรในการคำนวณเช่นเดียวกับจำนวนไอโซเมอร์ของสารประกอบอิมิตัว นั่นคือ จำนวนไอโซเมอร์เรขาคณิตจะเท่ากับ 2^n ไอโซเมอร์เมื่อ n คือจำนวนพันธะคู่ในแอลคีน ตัวอย่างเช่น 2,4-heptadiene มีพันธะคู่สองคู่ จึงมีไอโซเมอร์เรขาคณิตได้สี่ไอโซเมอร์ดังต่อไปนี้



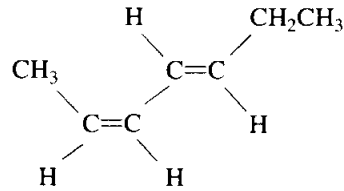
trans, trans-2,4-Heptadiene



cis, cis-2,4-Heptadiene



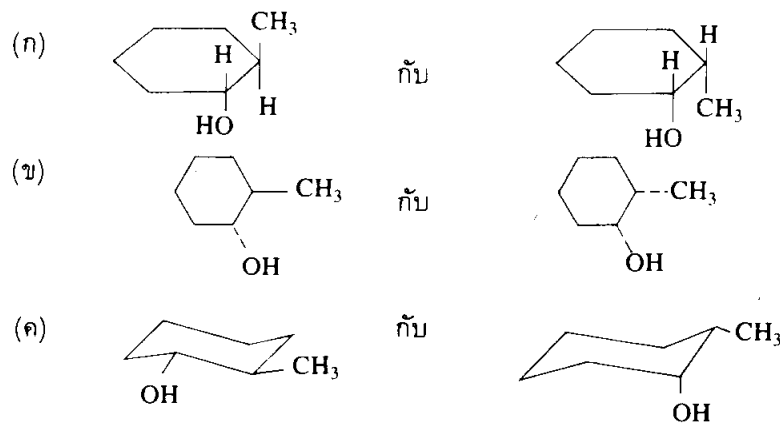
trans, cis-2,4-Heptadiene



cis, trans-2,4-Heptadiene

1.2.4.2 ไอโซเมอร์เรขาคณิตในสารประกอบที่เป็นวง เราได้ทราบมาแล้วว่า อะตอมหรือหมู่อะตอมที่เกาะกันด้วยพันธะคู่จะถูกตรึงไว้ไม่สามารถหมุนรอบพันธะได้อย่างอิสระ ด้วยเหตุนี้แอลคีนจึงมีไอโซเมอร์เรขาคณิต นอกจากพันธะคู่ในแอลคีนแล้ว พันธะเดี่ยวในสารประกอบที่เป็นวงก็ถูกตรึงไว้ไม่สามารถหมุนได้อย่างอิสระ สารประกอบที่เป็นวงจึงมีไอโซเมอร์เรขาคณิตได้เช่นเดียวกัน

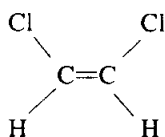
การเขียนโครงสร้างสามมิติของสารประกอบที่เป็นวงเพื่อแสดงไอโซเมอร์เรขาคณิต อาจเขียนโครงสร้างโดยมองจากด้านข้างในแนวระนาบโมเลกุลดังภาพ 1.12 (ก) หรือโดยมองจากด้านบนของโมเลกุลดังภาพ 1.12 (ข) หรือถ้าเป็นวงขนาดหกอะตอมก็เขียนวงเป็นโครงรูปเก้าอี้ก็ได้ ดังภาพ 1.12 (ค)



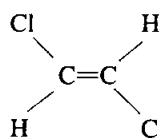
ภาพ 1.12 ไอโซเมอร์เรขาคณิต (ก) มองจากด้านข้าง (ข) มองจากด้านบน (ค) โครงรูปเก้าอี้

ถึงแม้ว่าทั้งแอลคีนและสารประกอบที่เป็นวงต่างก็มีไอโซเมอร์เรขาคณิตได้ แต่จะมีข้อแตกต่างอยู่ประการหนึ่งคือ ไอโซเมอร์เรขาคณิตของสารประกอบที่เป็นวงมีไครัลคาร์บอน ส่วนไอโซเมอร์เรขาคณิตของแอลคีนไม่มีไครัลคาร์บอน

1.2.4.3 การเรียกชื่อในระบบซิสกับแทรนส์ แอลคีนซึ่งมีอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เหมือนกันอยู่ด้านข้างด้านเดียวกันของพันธะคู่ ให้ใช้คำว่า cis นำหน้าชื่อ และแอลคีนซึ่งมีอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เหมือนกันอยู่ตรงข้ามกัน ให้ใช้คำว่า trans นำหน้าชื่อ (คำว่า cis กับ trans เป็นภาษาละติน แปลว่า ด้านข้างและตรงกันข้ามตามลำดับ) ตัวอย่างต่อไปนี้เป็นการใช้คำว่า cis กับ trans ประกอบการเรียกชื่อแอลคีนในระบบ IUPAC

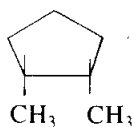


cis-1,2-Dichloroethene
จุดเดือด 60°

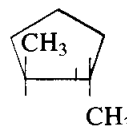


trans-1,2-Dichloroethene
จุดเดือด 48°

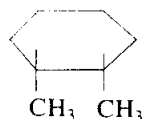
สำหรับสารประกอบที่เป็นวงนั้น ถ้าอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เหมือนกันอยู่ข้างเดียวกันของระนาบโมเลกุล ให้ใช้คำว่า cis นำหน้าชื่อ แต่ถ้าอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เหมือนกันอยู่คนละระนาบของโมเลกุล ให้ใช้คำว่า trans นำหน้าชื่อ เช่น



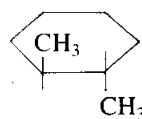
cis-1,2-Dimethylcyclopentane
จุดเดือด 99.5°



trans-1,2-Dimethylcyclopentane
จุดเดือด 91.8°

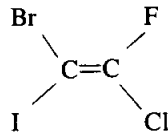


cis-1,2-Dimethylcyclohexane
จุดเดือด 130°



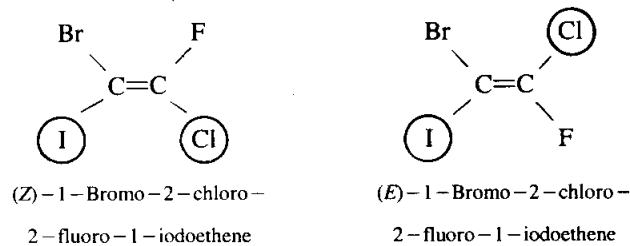
trans-1,2-Dimethylcyclohexane
จุดเดือด 123.7°

1.2.4.4 การเรียกชื่อในระบบ E/Z ถ้าแอลคีนมีอะตอมหรือหมู่อะตอมทั้งสองหมู่ที่เกาะกับ sp^2 -คาร์บอนไม่เหมือนกันเลย แอลคีนดังกล่าวจะมีไอโซเมอร์เรขาคณิตได้เช่นเดียวกัน แต่ไม่สามารถบอกได้ว่าเป็นไอโซเมอร์ชนิดซิสหรือแทรนส์ ดังตัวอย่างต่อไปนี้



จะเห็นว่า Br อยู่ตรงข้ามกับ Cl และ I อยู่ข้างเดียวกันกับ Cl ในกรณีนี้เราไม่สามารถบอกได้ว่าเป็นซิสหรือแทรนส์ไอโซเมอร์ ระบบซิสกับแทรนส์จึงนำมาใช้กับตัวอย่างนี้ไม่ได้ ดังนั้นจึงมีระบบอีกระบบหนึ่งที่คิดขึ้นมาเพื่อเรียกชนิดของไอโซเมอร์เรขาคณิตที่ไม่สามารถใช้ระบบซิสกับแทรนส์ได้ ระบบนี้คือระบบ E กับ Z (อักษร E กับ Z มาจากคำว่า entgegen และ zusammen เป็นภาษาเยอรมัน แปลว่า ตรงข้ามและด้วยกัน ตามลำดับ)

หลักการเรียกชื่อในระบบ E กับ Z ก็คือ ให้พิจารณา sp^2 -คาร์บอน ที่ละอะตอมว่า อะตอมหรือหมู่อะตอมที่เกาะอยู่นั้น อะตอมหรือหมู่อะตอมใดมีลำดับก่อนกันโดยอาศัยกฎการจัดลำดับดังที่ได้กล่าวมาแล้ว เมื่อทราบอะตอมหรือหมู่อะตอมที่มีลำดับก่อนของแต่ละ sp^2 -คาร์บอนครบทั้งสองอะตอมแล้ว ให้พิจารณาต่อไปว่า อะตอมหรือหมู่อะตอมที่มีลำดับก่อนทั้งสองหมู่นั้นอยู่ข้างเดียวกันหรืออยู่ตรงข้ามกัน ถ้าอะตอมหรือหมู่อะตอมที่มีลำดับก่อนอยู่ด้านข้างด้านเดียวกัน ให้ใช้อักษร Z นำหน้าชื่อ แต่ถ้าอะตอมหรือหมู่อะตอมที่มีลำดับก่อนอยู่ตรงกันข้าม ให้ใช้อักษร E นำหน้าชื่อ ตัวอย่างต่อไปนี้เป็นการใช้อักษร E กับ Z นำหน้าชื่อแอลคีนในระบบ IUPAC



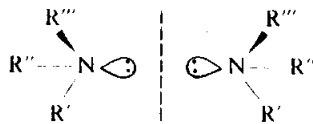
จากตัวอย่างข้างต้นจะเห็นได้ว่า I มีเลขอะตอมสูงกว่า Br I จึงมีลำดับก่อน Br ส่วน sp^2 -คาร์บอนที่อยู่อีกข้างหนึ่งของพันธะคู่มี Cl และ F มาเกาะ Cl มีเลขอะตอมสูงกว่า F Cl จึงมีอันดับก่อน F เมื่อ I และ Cl มาเกาะอยู่ด้านข้างด้านเดียวกันของพันธะคู่ จึงเป็น Z-ไอโซเมอร์ และเมื่อ I และ Cl เกาะอยู่ตรงข้ามกัน จึงเป็น E-ไอโซเมอร์

1.3 ไครัลอะตอมที่ไม่ใช่คาร์บอน

นอกจากคาร์บอนแล้ว ยังมีธาตุอื่นที่ทำให้โมเลกุลเป็นไครัลได้ เช่น ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ เป็นต้น

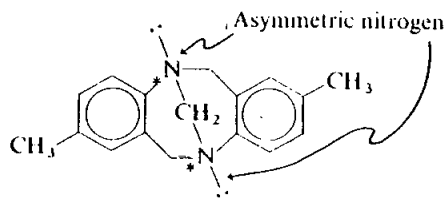
1.3.1 ไนโตรเจน อะมีน (amine) เป็นเบสของสารอินทรีย์ ถ้าหมู่แอลคิลทั้งสามหมู่ที่เกาะกับไนโตรเจนอะตอมในอะมีนแตกต่างกันหมด นั่นคือ $R' \neq R'' \neq R'''$ จะทำให้อะมีนเป็นไครัลโมเลกุล แต่เราไม่สามารถแยกอิแนนท์ไอเมอร์ทั้งสองของอะมีนออกจากกันได้ เพราะโครงสร้างของอะมีนเป็นรูปพีระมิดซึ่งเปลี่ยนแปลงไปมาเป็นอีกอิแนนท์ไอเมอร์ได้อย่างรวดเร็ว

กระจกเงา

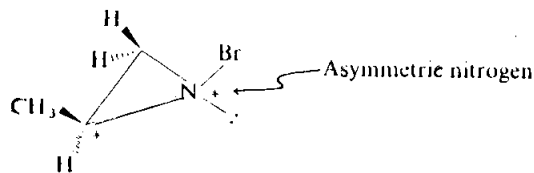


อิแนนท์ไอเมอร์ของสารประกอบไนโตรเจน
ที่ไม่สามารถแยกออกจากกันเป็นสารบริสุทธิ์

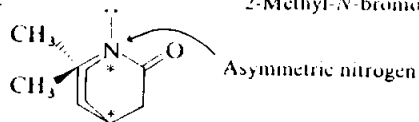
ถ้าหากหมู่แอลคิลที่เกาะกับไนโตรเจนอะตอมถูกตรึงไว้ อย่างเช่นในสารประกอบที่เป็นวง หรือไนโตรเจนอยู่ที่หัวสะพาน (bridgehead) จะทำให้โครงสร้างของอิแนนท์ไอเมอร์อยู่ตัว ไม่เปลี่ยนแปลงเป็นอีกอิแนนท์ไอเมอร์หนึ่ง ซึ่งสามารถทำการแยกออกจากกันเป็นไอโซเมอร์บริสุทธิ์ได้ เช่น



Tröger's base



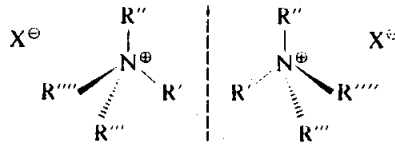
2-Methyl-N-bromoaziridine



6,6-Dimethyl-2-quinuchdone

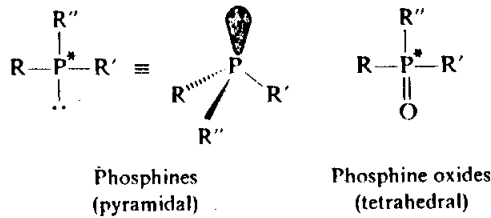
ถ้าเป็นเกลืออัมโมเนียมจตุตถภูมิ (quarternary ammonium salt) อิแนนท์ไอออน์ทั้งสองสามารถแยกออกจากกันเป็นอิแนนท์ไอออน์บริสุทธิ์ได้ เพราะโครงสร้างอิแนนท์ไอออน์เป็นแบบเตตระฮีดรอน

กระจกเงา

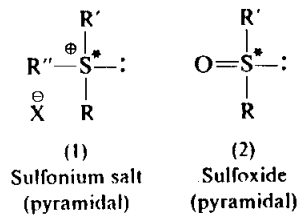


อิแนนท์ไอออน์ของสารประกอบไนโตรเจนที่สามารถแยกออกจากกันเป็นสารบริสุทธิ์

1.3.2 ฟอสเฟอรัส ฟอสฟีน (phosphine) และสารประกอบอื่นที่มีฟอสเฟอรัสเป็นองค์ประกอบ มีโครงสร้างอยู่ตัว ไม่เปลี่ยนจากอิแนนท์ไอออน์หนึ่งเป็นอีกอิแนนท์ไอออน์หนึ่ง อิแนนท์ไอออน์ทั้งสองที่ผสมกันสามารถแยกออกจากกันเป็นสารบริสุทธิ์ได้ ถึงแม้จะมีโครงสร้างรูปพีระมิดก็ตาม ซึ่งแตกต่างจากสารประกอบที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น



1.3.3 ซัลเฟอร์ พวกเกลือซัลโฟเนียม (sulfonium salt) และพวกซัลฟอกไซด์ (sulfoxide) สามารถแยกอิแนนท์ไอออน์ทั้งสองออกจากกันได้ ถึงแม้ว่าโครงสร้างของสารประกอบซัลเฟอร์เหล่านี้จะมีโครงสร้างเป็นรูปพีระมิดก็ตาม สารประกอบซัลเฟอร์เหล่านี้สามารถคงรูปโครงสร้างไว้ได้ โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงจากอิแนนท์ไอออน์หนึ่งไปเป็นอีกอิแนนท์ไอออน์



คำถามบทที่ 1

1.1 จงอธิบายคำต่อไปนี้

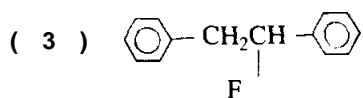
- | | |
|------------------------|---------------------|
| (1) สเตอริโอไอโซเมอร์ | (2) อินนันทิโอเมอร์ |
| (3) ไครัลโมเลกุล | (4) ระนาบสมมาตร |
| (5) ไครัลคาร์บอน | (6) สารกัมมันต์แสง |
| (7) เดกซ์โตรโรทาทอรี | (8) ลีโวโรทาทอรี |
| (9) ค่าการหมุนจำเพาะ | (10) สารผสมเรซีมิก |
| (11) ระบบ R | (12) ระบบ S |
| (13) ไดแอสเตอริโอเมอร์ | (14) สารประกอบมีโซ |
| (15) ไอโซเมอร์เรขาคณิต | (16) ระบบซีส |
| (17) ระบบแทรนส์ | |

1.2 สารประกอบใดต่อไปนี้เป็นไครัล

- | | |
|----------------------------------|--------------------------------|
| (1) 1 -chloropentane | (2) 2 -chloropentane |
| (3) 3 - chloropentane | (4) 1 -chloro-2 -methylpentane |
| (5) 2 -chloro -2 - methylpentane | (6) 3 -chloro-2 -methylpentane |
| (7) 4 -chloro -2 -methylpentane | (8) 1 -chloro -2 -bromobutane |

1.3 สารประกอบใดในข้อ 1.2 ที่มีระนาบสมมาตรในโมเลกุล

1.4 จงเขียนเครื่องหมายดอกจันหนึ่งเหนือไครัลคาร์บอนของโมเลกุลต่อไปนี้ เฉพาะโมเลกุลที่มีไครัลคาร์บอน



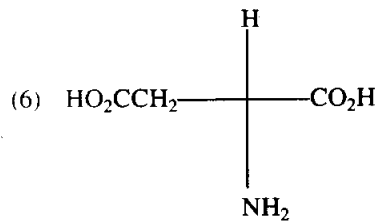
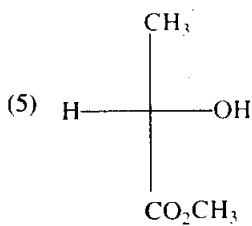
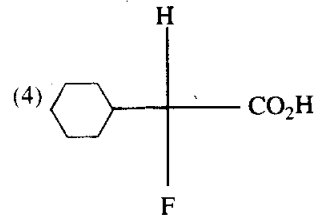
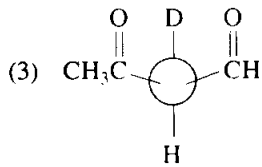
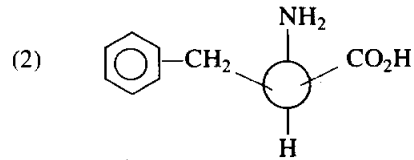
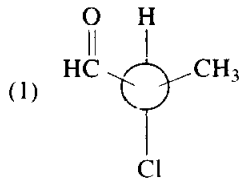
1.5 (S)-2-Iodobutane มีค่า $[\alpha]_D^{24}$ เท่ากับ $+15.9^\circ$

- (1) จงหาจำนวนองศาของมุมที่วัดได้จากการทดลองที่อุณหภูมิ 24° ของสารผสมที่ประกอบด้วย (R)-2-iodobutane กับ (S)-2-iodobutane ที่มีจำนวนโมลเท่า ๆ กัน

- (2) จงหาจำนวนองศาของมุมที่วัดได้จากการทดลองที่อุณหภูมิ 24° ในหลอดโพลาไรมิเตอร์ ขนาดยาว 1 เดซิเมตร ความเข้มข้น 1 กรัม/มล. ของสารผสมซึ่งประกอบด้วย (R)-2-iodobutane 25% และ (S)-2-iodobutane 75%

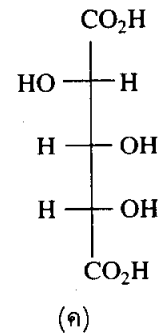
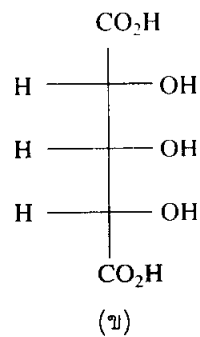
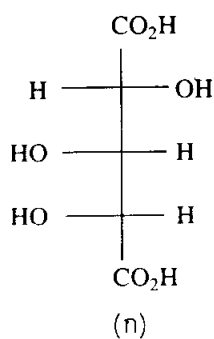
1.6 จงเขียนโครงสร้างภาพฉายแบบฟิชเชอร์ของไครัลโมเลกุลในข้อ 1.2

1.7 สารประกอบใดต่อไปนี้มีโครงสร้างแบบ R และสารประกอบใดมีโครงสร้างแบบ S



1.8 จากสารประกอบ ก, ข และ ค จงหา

- (1) คู่อแนนทีโอเมอร์
- (2) คู่ไดแอสเทอริโอเมอร์
- (3) สารประกอบมีโซ



1.9 สารประกอบต่อไปนี้ มีสเตอริโอไอโซเมอร์ได้อย่างมากที่สุดเป็นจำนวนเท่าใด

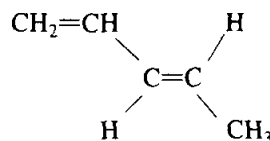
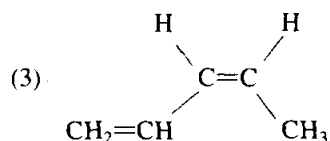
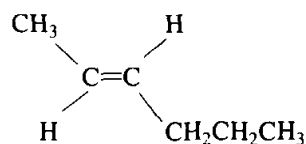
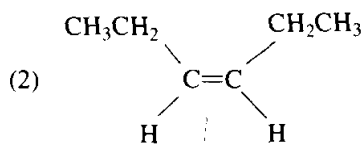
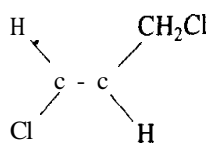
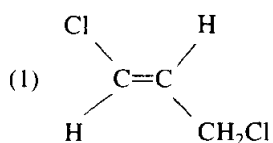
- (1) 1,2-dibromo-1-phenylpropane (2) 1,2-dibromo-2-methylpropane
 (3) 2,3,4,5-tetrahydroxypentanal

1.10 จงเขียนโครงสร้างภาพฉายแบบฟิชเชอร์ของ $\text{HO}_2\text{CCHClCHClCO}_2\text{H}$ เพื่อแสดง

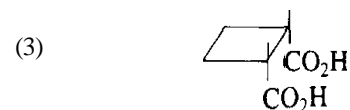
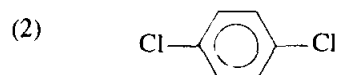
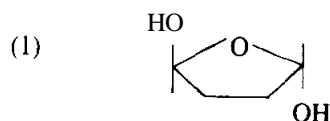
- (1) คู่เอ็นันทีโอเมอร์ (2) สารประกอบมีโซ
 (3) คู่ไดแอสเตอริโอเมอร์

1.11 จงระบุ R หรือ S ที่ไครัลคาร์บอนในข้อ 1.10

1.12 สารประกอบคู่ใดเป็นไอโซเมอร์เรขาคณิต คู่ใดเป็นไอโซเมอร์โครงสร้าง และคู่ใดเป็นสารประกอบเดียวกัน



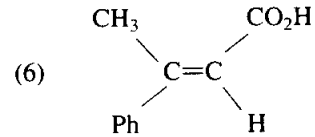
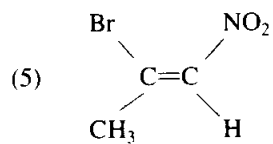
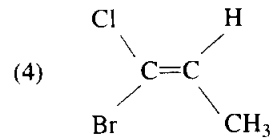
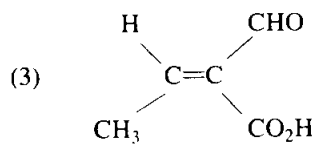
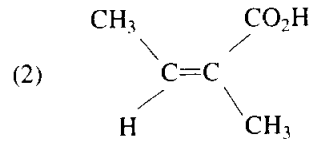
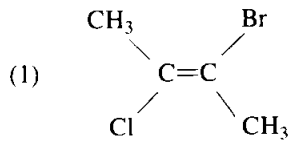
1.13 สารประกอบต่อไปนี้ เป็นไอโซเมอร์เรขาคณิตหรือไม่ ถ้าเป็นไอโซเมอร์เรขาคณิตมีโครงสร้างเป็นซิสหรือแทรนส์



1.14 สารประกอบใดต่อไปนี้มีไอโซเมอร์เรขาคณิต

- (1) 1,2-diphenylethene
- (2) 1-butene-3-yne, $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$
- (3) 2-pentene-4-yne, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{CH}$
- (4) 2,3-dimethyl-2-pentene
- (5) ethyl-2-butenoate, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

1.15 แอลคีนต่อไปนี้เป็นไอโซเมอร์เรขาคณิตแบบ E หรือ Z



1.16 จงเขียนโครงสร้างที่เป็นคู่อันทีโอเมอร์ของ

- (1) 2-methyl-N-bromoaziridine
- (2) ฟอสฟิน
- (3) เกลือซัลโฟเนียม
