ตอนที่ 1

สเตอริโอเคมี

(Stereochemistry)

บทที่ 1
ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับวิชาสเตอริโอเคมี

เค้าโครงเรื่อง

1. บทนำ
   - 1.1 สแตติกสเตอริโอเคมี
   - 1.2 ไดนามิกสเตอริโอเคมี
2. การจำแนกประเภทของไอโซเมอร์
   - 2.1 สตรัคเชอเริลไอโซเมอร์
     - 2.1.1 สเกเลทัลไอโซเมอร์
     - 2.1.2 โพซิชันนัลไอโซเมอร์
     - 2.1.3 ฟังก์ชันนัลไอโซเมอร์
   - 2.2 สเตอริโอไอโซเมอร์
     - 2.2.1 การแบ่งประเภทของสเตอริโอไอโซเมอร์ตามสมมาตรของโมเลกุล
       - 2.2.1.1 อิแนนติโอเมอร์
       - 2.2.1.2 ไดแอสเตอริโอเมอร์และจีโอเมตริกไอโซเมอร์
     - 2.2.2 การแบ่งประเภทของสเตอริโอไอโซเมอร์ตามขนาดของพลังงานขวางกั้น
       - 2.2.2.1 คอนฟิกุเรชันนัลไอโซเมอร์
       - 2.2.2.2 คอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์
3. แบบจำลองและ perspective drawing
   - 3.1 แบบจำลอง
     - 3.1.1 Skeletal model
     - 3.1.2 Space – filling model
   - 3.2 Perspective drawing
     - 3.2.1 ไฟลอิงเว็จโพรเจกชัน
     - 3.2.2 ฟิสเชอร์โพรเจกชัน
     - 3.2.3 นิวแมนโพรเจกชัน

3.2.4 ซอฮอร์สโพรเจกชัน

4. สมมาตรในสารประกอบอินทรีย์

4.1 องค์ประกอบสมมาตร

4.1.1 แกนสมมาตร

4.1.2 ระนาบสมมาตร

4.1.3 แกนหมุน–สะท้อนกลับ

4.1.4 ศูนย์สมมาตร

4.2 สมมาตรสะท้อนกลับ

4.3 Point group

4.3.1 Tetrahedral point group

4.3.2 Octahedral point group

4.3.3 Point group Kh

4.4 ไครัลลิตีและสมมาตรของโมเลกุล

4.4.1 โมเลกุลชนิดไครัล

4.4.1.1 Point group C_1

4.4.1.2 Point group C_n

4.4.1.2.1 Point group C_2

4.4.1.2.2 Point group C_3

4.4.1.3 Point group D_n

4.4.1.3.1 Point group D_2

4.4.2.3.2 Point group D_3

4.4.2 โมเลกุลชนิดอะไครัล

4.4.2.1 Point group C_s

4.4.2.2 Point group S_n

4.4.2.2.1 Point group S_2

4.4.2.3 Point group C_{nv}

4.4.2.3.1 Point group C_{2v}

4.4.2.3.2 Point group C_{3v}

4.4.2.3.3 Point group C_{xv}

4.4.2.4 Point group C_{nh}

4.4.2.4.1 Point group C

4.4.2.5 Point group D_{nd}

4.4.2.5.1 Point group D_{2d}

4.4.2.5.2 Point group D_{3d}

4.4.2.6 Point group D_{nh}

4.4.2.6.1 Point group D_{2h}

4.4.2.6.2 Point group D_{3h}

4.4.2.6.3 Point group D_{6h}

4.4.2.6.4 Point group $D_{\infty h}$

4.4.2.7 Point group Td

4.4.2.8 Point group Oh

สาระสำคัญ

1. ความหมายและประเภทของสเตอริโอเคมี

2. ประเภทของไอโซเมอร์ซึ่งได้แก่ สตรัคเชอเริลไอโซเมอร์ (สเกเลทัลไอโซเมอร์, โพซิชันนัลไอโซเมอร์และฟังก์ชันนัลไอโซเมอร์) และสเตอริโอไอโซเมอร์ (อิแนนติโอเมอร์, ไดแอสเตอริโอเมอร์, จีโอเมตริกไอโซเมอร์, คอนฟิกุเรชันนัลไอโซเมอร์และคอนฟอร์เมชัน-นัลไอโซเมอร์)

3. การใช้แบบจำลอง (skeletal model และ space–filling model) และ perspective drawing (ไฟลอิงเว็จโพรเจกชัน, ฟิสเชอร์โพรเจกชัน, นิวแมนโพรเจกชันและซอฮอร์สโพรเจกชัน) เพื่อแสดงโครงสร้างชนิดสามมิติของสารประกอบอินทรีย์

4. ชนิดขององค์ประกอบสมมาตร (แกนสมมาตร, ระนาบสมมาตร, แกนหมุน-สะท้อนกลับ และศูนย์สมมาตร) ในโมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์

5. การวิเคราะห์หาชนิดขององค์ประกอบสมมาตรในโมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์เพื่อช่วยในการจัด point group และเพื่อให้ทราบว่าสารประกอบอินทรีย์นั้น ๆ เป็นโมเลกุลชนิดไครัลหรือโมเลกุลชนิดอะไครัล

จุดประสงค์การเรียนรู้

หลังจากศึกษาบทที่ 1 แล้วนักศึกษาควรสามารถ

1. บอกความแตกต่างระหว่างสแตติกสเตอริโอเคมีและไดนามิกสเตอริโอเคมี
2. บอกว่าสารประกอบตัวใดเป็นไอโซเมอร์กัน
3. บอกประเภทของไอโซเมอร์ว่าเป็นสตรัคเชอเริลไอโซเมอร์หรือสเตอริโอ-

ไอโซเมอร์ ถ้าเป็นสตรัคเชอเริลไอโซเมอร์ควรสามารถระบุด้วยว่าเป็นสเกเลทัลไอโซเมอร์, โพซิชันนัลไอโซเมอร์หรือฟังก์ชันนัลไอโซเมอร์ แต่ถ้าเป็นสเตอริโอไอโซเมอร์ควรสามารถระบุด้วยว่าเป็นอิแนนติโอเมอร์, ไดแอสเตอริโอเมอร์หรือจีโอเมตริกไอโซเมอร์

4. บอกความแตกต่างระหว่างคอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์และคอนฟิกุเรชันนัล-ไอโซเมอร์

5. บอกความแตกต่างระหว่าง skeletal model และ space–filling model

6. วาดโครงสร้างของโมเลกุลที่เห็นจากแบบจำลองลงบนกระดาษโดยใช้ perspective drawing ทั้ง 4 แบบ ซึ่งได้แก่ ไฟลอิงเว็จโพรเจกชัน, ฟิสเชอร์โพรเจกชัน, นิวแมนโพรเจกชัน และซอฮอร์สโพรเจกชัน

7. เปลี่ยนโครงสร้างของโมเลกุลที่เขียนขึ้นโดยใช้ perspective drawing แบบใดแบบหนึ่งไปเป็นแบบที่เหลืออีก 3 แบบ

8. บอกชนิดขององค์ประกอบสมมาตรได้แก่ แกนสมมาตร, ระนาบสมมาตร, แกนหมุน–สะท้อนกลับและศูนย์สมมาตร

9. ยกตัวอย่างโมเลกุลซึ่งมีสมมาตรสะท้อนกลับ

10. บอกความแตกต่างระหว่างโมเลกุลซึ่งเป็นอะซิมเมตริก, ดิสซิมเมตริก และนอนดิสซิมเมตริก

11. บอกว่าโมเลกุลต่าง ๆ อยู่ใน point group ใด

12. พิจารณาว่าโมเลกุลเป็นไครัลหรือไม่

13. บอกความแตกต่างระหว่างโมเลกุลชนิดไครัลและโมเลกุลชนิดอะไครัลในแง่ขององค์ประกอบสมมาตรที่มีอยู่ในโมเลกุลและ point group

ความนำ

ก่อนที่จะเรียนบทที่ 1 นักศึกษาควรมีความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับการเรียกชื่อ (ชื่อสามัญและชื่อตามระบบ IUPAC) และการเขียนสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ สำหรับเนื้อหาของบทที่ 1 จะช่วยให้นักศึกษาบอกได้ว่าสารอินทรีย์ตัวใดเป็นไอโซเมอร์กันพร้อมระบุประเภทของไอโซเมอร์ที่พบ บอกประเภทของ perspective drawing ที่ใช้แสดงโครงสร้างชนิดสามมิติของสารอินทรีย์ นอกจากนี้ยังช่วยในการวิเคราะห์หาชนิดขององค์ประกอบสมมาตรในโมเลกุลและการจัดโมเลกุลตาม point group ข้อมูลเหล่านี้จะทำให้ทราบว่าโมเลกุลเป็นชนิดไครัลหรือชนิดอะไครัล

1. บทนำ

สเตอริโอเคมี (stereochemistry) คือเคมีในอวกาศ (คำว่า stereo มาจากคำภาษากรีกว่า stereos หมายถึงของแข็ง) คำจำกัดความนี้ถูกกำหนดขึ้นโดย van't Hoff และ LeBel ใน ค.ศ. 1874 เมื่อเขาทั้งสองได้เสนอสมมุติฐานเกี่ยวกับคาร์บอนอะตอมรูปเททระฮีดรอน (tetrahedral carbon atom) สเตอริโอเคมีมักรวมอยู่ในเคมีทุกสาขาเช่น เคมีอินทรีย์ เคมีอนินทรีย์ จนไม่สามารถแยกออกจากกันได้

ในหนังสือเล่มนี้จะกล่าวถึงเฉพาะสเตอริโอเคมีอินทรีย์ (organic stereochemistry) เท่านั้น นอกจากนี้จะจำกัดเฉพาะกับสารประกอบอินทรีย์ซึ่งมีขนาดเล็กไม่รวมพวกแมโคร-โมเลกุล (macromolecule)

สเตอริโอเคมีซึ่งศึกษากันในเคมีทุกสาขาแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ

1.1 สแตติกสเตอริโอเคมี (static stereochemistry) เกี่ยวข้องกับโครงสร้างของโมเลกุล กล่าวคือ จะกล่าวถึงตำแหน่งสัมพัทธ์ของอะตอมในอวกาศ บ่อยครั้งที่โมเลกุลมีลักษณะไม่แข็งแกร่ง (rigid) และมีรูปร่างเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิและชนิดของหมู่อะตอม การเปลี่ยนแปลงเหล่านี้โดยทั่วไปจะเกิดขึ้นจากการหมุนรอบพันธะเดี่ยว ซึ่งจะศึกษากันอย่างละเอียดในหัวข้อการวิเคราะห์คอนฟอร์เมชัน (conformation analysis) ในบทที่ 4

1.2 ไดนามิกสเตอริโอเคมี (dynamic stereochemistry) เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาของโมเลกุล การศึกษาไดนามิกสเตอริโอเคมีจะทำให้ทราบถึงกลไกของปฏิกิริยา (reaction mechanism) สเตอริโอเคมีของผลผลิต (product) รูปร่างของสถานะแทรนซิชัน (transition state) และอื่น ๆ

กิจกรรมการเรียนที่ 1

1. จงบอกความแตกต่างระหว่างสแตติกสเตอริโอเคมีกับไดนามิกสเตอริโอเคมี

2. การจำแนกประเภทของไอโซเมอร์

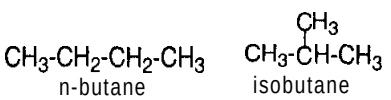
ไอโซเมอร์ (isomer) คือสารประกอบที่แตกต่างกัน แต่มีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน ไอโซเมอร์สามารถจำแนกออกเป็นประเภทต่าง ๆ ดังนี้

ไอโซเมอร์

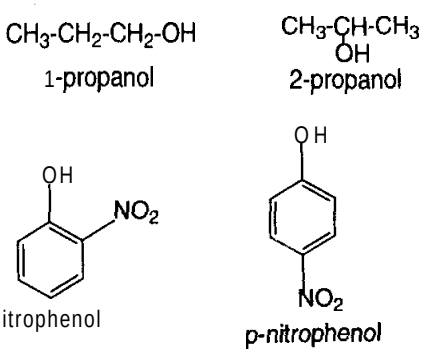
- สตรัคเชอเริลไอโซเมอร์ (คอนสติตยูชันนัลไอโซเมอร์)
  - สเกเลทัล-ไอโซเมอร์
  - โพซิชันนัล-ไอโซเมอร์
  - ฟังก์ชันนัล-ไอโซเมอร์
- สเตอริโอไอโซเมอร์
  - อิแนนติโอเมอร์
  - ไดแอสเตอริโอเมอร์
    - จีโอเมตริกไอโซเมอร์

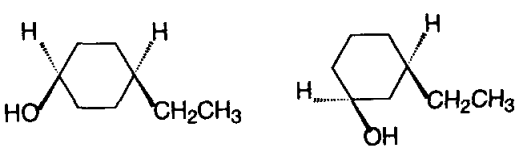
2.1 สตรัคเชอเริลไอโซเมอร์ (structural isomer) คือไอโซเมอร์ซึ่งแตกต่างกันตรงลำดับการเชื่อมต่อของอะตอมเข้าด้วยกัน ในบางครั้งจะเรียกว่าคอนสติตยูชันนัลไอโซเมอร์ (constitutional isomer) ไอโซเมอร์ชนิดนี้สามารถเปลี่ยนกลับไปมาเมื่อมีการแตกและการสร้างพันธะเท่านั้น สตรัคเชอเริลไอโซเมอร์ยังสามารถแบ่งย่อยเป็น

2.1.1 สเกเลทัลไอโซเมอร์ (skeletal isomer) คือไอโซเมอร์ซึ่งมีการจัดเรียงลำดับของคาร์บอนอะตอมแตกต่างกัน เช่น

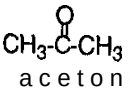


2.1.2 โพซิชันนัลไอโซเมอร์ (positional isomer) คือไอโซเมอร์ ซึ่งมีตำแหน่งของหมู่แทนที่แตกต่างกัน เช่น

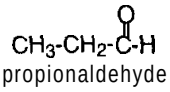




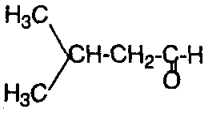
2.1.3 ฟังก์ชันนัลไอโซเมอร์ (functional isomer) คือไอโซเมอร์ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกันเช่น



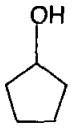
acetone (คีโตน)



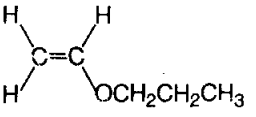
propionaldehyde (อัลดีไฮด์)



3-methylbutanal



cyclopentanol



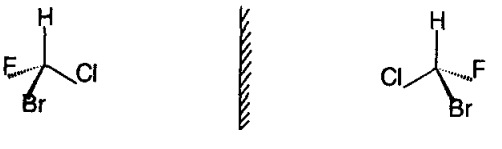
propylvinylether

2.2 สเตอริโอไอโซเมอร์ (stereoisomer) คือไอโซเมอร์ซึ่งมีลำดับการเชื่อมต่อของอะตอมเข้าด้วยกันเหมือนกัน แตกต่างกันตรงการจัดตัวของอะตอมเหล่านี้ในอวกาศ

การแบ่งประเภทของสเตอริโอไอโซเมอร์มี 2 วิธีดังนี้

2.2.1 การแบ่งประเภทของสเตอริโอไอโซเมอร์ตามสมมาตร (symmetry) ของโมเลกุล คือจะพิจารณาดูว่าโอโซเมอร์สัมพันธ์กันในลักษณะวัตถุกับภาพกระจกเงา (mirror image) หรือไม่ ตามวิธีนี้จะแบ่งสเตอริโอไอโซเมอร์ออกเป็น

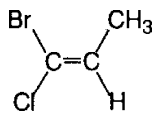
2.2.1.1 อิแนนติโอเมอร์ (enantiomer) คือสเตอริโอไอโซเมอร์ซึ่งเป็นภาพกระจกเงาซึ่งกันและกัน สเตอริโอไอโซเมอร์ชนิดนี้จะไม่สามารถซ้อนทับสนิท (nonsuperimposable) กับภาพกระจกเงาของมัน ตัวอย่างเช่น



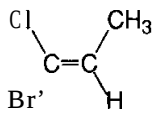
กระจก

2.2.1.2 ไดแอสเตอริโอเมอร์ (diastereomer) คือสเตอริโอไอโซเมอร์ซึ่งไม่เป็นภาพกระจกเงาซึ่งกันและกัน ตัวอย่างเช่น

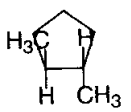
จีโอเมตริกไอโซเมอร์ (geometric isdomer) คือไดแอสเตอริโอเมอร์ซึ่งแตกต่างกันตรงการจัดตัวรอบวงหรือรอบพันธะคู่ในลักษณะแบบซิส (cis) หรือทรานส์ (trans) ในบางครั้งจึงเรียกไอโซเมอร์ชนิดนี้ว่า ซิส–ทรานส์ไอโซเมอร์ (cis–trans isomer) ตัวอย่างเช่น



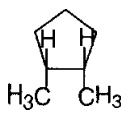
cis–1 –bromo–1 -chloropropene



trans-l-bromo-l-chloropropene



trans-1, 2–dimethylcyclopentane



cis–1, 2–dimethycyclopentane

2.2.2 การแบ่งประเภทของสเตอริโอไอโซเมอร์ตามขนาดของพลังงานขวางกั้น (energy barrier) มีดังนี้

2.2.2.1 คอนฟิกุเรชันนัลไอโซเมอร์ (configurational isomer) คือสเตอริโอไอโซเมอร์ซึ่งสามารถแยกออกมาได้อย่างน้อยที่สุดในช่วงเวลาสั้น ๆ พลังงานขวางกั้นในกรณีนี้จะมีค่าประมาณ 100 กิโลจูลต่อโมล ไอโซเมอร์ชนิดนี้สามารถเปลี่ยนกลับไปมาเมื่อมีการแตกและการสร้างพันธะเท่านั้น

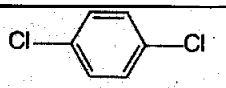
2.2.2.2 คอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์ (conformational isomer) คือสเตอริโอไอโซเมอร์ซึ่งสามารถสังเกตเห็นได้แต่ไม่สามารถแยกออกมา เพราะมีพลังงานขวางกั้นน้อยกว่า 60 กิโลจูลต่อโมล ไอโซเมอร์ชนิดนี้สามารถเปลี่ยนกลับไปมาโดยการหมุนอย่างอิสระรอบพันธะเดี่ยว (ดูรายละเอียดในบทที่ 4)

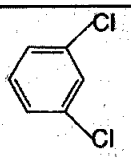
กิจกรรมการเรียนที่ 2

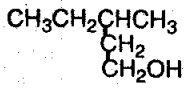
1. จงบอกว่าสารประกอบคู่ใดเป็นสารประกอบตัวเดียวกัน, เป็นไอโซเมอร์กัน หรือไม่เป็นไอโซเมอร์กัน

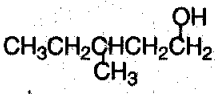
ก. $CH_3\overset{Cl}{C}HCHCl_2$ $\quad$ $Cl_2CH\overset{Cl}{C}HCH_3$

ข. $CH_3CH_2CH_2OH$ $\quad$ $CH_3CH_2CH_2\overset{O}{C}H$

ค. 



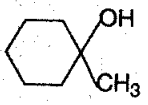
ง. 

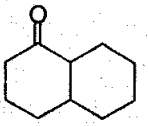


2. จงเขียนสเกเลทัลไอโซเมอร์ทั้งหมดของ C_5H_{12}

3. จงเขียนโพซิชันนัลไอโซเมอร์ของสารประกอบต่อไปนี้มาอย่างละ 1 ตัว

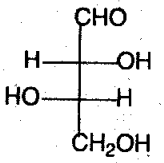
ก. $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_3$

ข. 

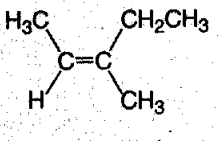
ค. 

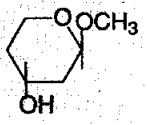
4. จงเขียนฟังก์ชันนัลไอโซเมอร์ของ $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$ มาเพียง 2 ตัว

5. จงวาดโครงสร้างที่เป็นอิแนนติโอเมอร์และไดแอสเตอริโอเมอร์ของสารประกอบต่อไปนี้มาอย่างละ 1 โครงสร้าง



6. จงเขียนจีโอเมตริกไอโซเมอร์ของสารประกอบต่อไปนี้

ก. 

ข. 

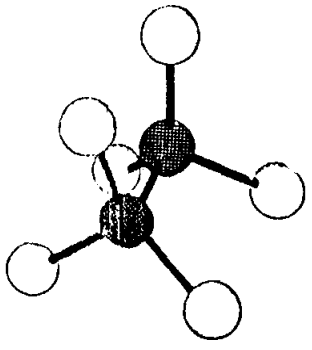
7. จงบอกความแตกต่างระหว่างคอนฟิกุเรชันนัลไอโซเมอร์กับคอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์

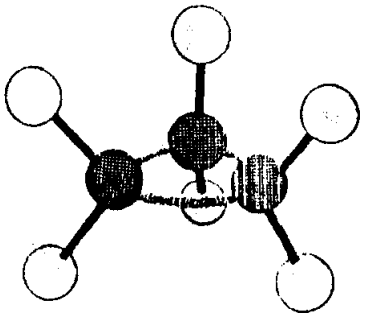
3. แบบจำลองและ perspective drawing

3.1 แบบจำลอง

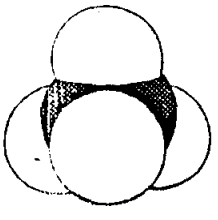
การศึกษาโครงสร้างของโมเลกุลมักจะทำให้เกิดความเข้าใจอย่างลึกซึ้งเกี่ยวกับสมบัติทางกายภาพและทางเคมี (physical and chemical properties) ของโมเลกุล เนื่องจากแต่ละโมเลกุลมีขนาดเล็กมาก ๆ จึงยากที่จะมองเห็นได้โดยตรง ทำให้มีผู้ประดิษฐ์แบบจำลอง (model) ขึ้นมาหลายชนิดเพื่อใช้แสดงโครงสร้างที่แท้จริงของโมเลกุล ในที่นี้จะขอกล่าวถึงแบบจำลองเพียง 2 ชนิด ซึ่งนิยมใช้กันมากได้แก่

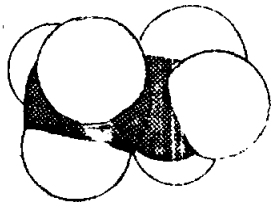
3.1.1 Skeletal model เป็นแบบจำลองซึ่งแสดงเพียงตำแหน่งของนิวเคลียสและพันธะที่เชื่อมต่อระหว่างนิวเคลียสในโมเลกุล





3.1.2 Space–filling model เป็นแบบจำลองซึ่งแสดงขนาดสัมพัทธ์ที่แท้จริงของอะตอมที่ประกอบกันขึ้นเป็นโมเลกุล





ทั้ง ๆ ที่แบบจำลองมีประโยชน์มากในการช่วยมองโครงสร้างของโมเลกุล แต่พบว่าแบบจำลองมักทำให้โครงสร้างที่ปรากฏกับสายตาผู้มองง่ายกว่าโครงสร้างที่เป็นจริงมาก ตัวอย่างเช่น แบบจำลองจะไม่สามารถแสดงความเครียด (strain) ที่มีอยู่ในโมเลกุลจริง ๆ โดยทั่วไปแบบจำลองจะมีลักษณะแข็งเกินไปกว่าที่จะทำให้งอเป็นมุมขนาดต่าง ๆ ตามที่ต้องการ และมีลักษณะหลวมเกินไปเมื่อต้องการทำการหมุนรอบพันธะเดี่ยว นอกจากนี้ยังไม่

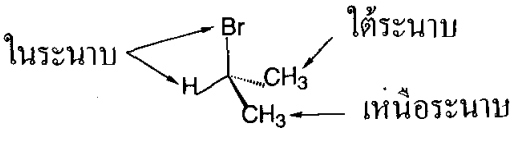
สามารถทนคว มเบียดเสียดของอะตอม ปัญหาอันหลังนี้มักจะพบเมื่อใช้ space-filling model อย่างไรก็ตามแบบจำลองเหล่านี้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับความสัมพันธ์ของอะตอมหรือหมู่อะตอมต่าง ๆ ในอวกาศได้มากกว่า perspective drawing

3.2 Perspective drawing

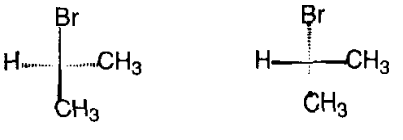
perspective drawing หมายถึงการเขียนภาพโมเลกุลให้ได้ส่วนสัดอย่างที่เห็นด้วยตา การเขียนภาพของโมเลกุลมักจะดีสำหรับจุดประสงค์บางอย่าง เช่นเมื่อการใช้แบบจำลองมีความยุ่งยากมากขึ้นหรือไม่สามารถใช้แบบจำลองได้เลย หรือการใช้แบบจำลองไม่มีความจำเป็น นักเคมีได้นำเอาสัญนิยม (convention) 4 ชนิด มาใช้เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างชนิดสามมิติ (three–dimensional structure) มาอยู่ในรูป perspective drawing สัญนิยมทั้ง 4 ชนิด ได้แก่

3.2.1 ไฟลอิงเว็จโพรเจกชัน (flying wedge projection)

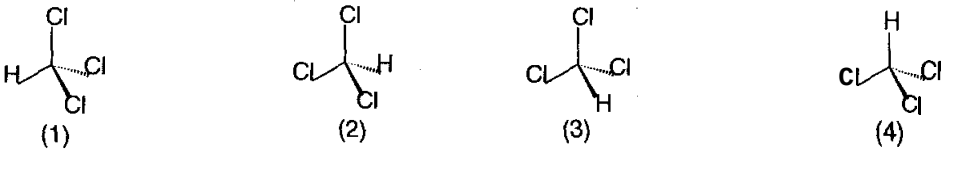
ไฟลอิงเว็จโพรเจกชันเป็นสัญนิยมซึ่งนิยมใช้กันมาก บางครั้งจะเรียกว่าโพรเจกชันชนิดสามมิติ (three–dimensional projection) ในการเขียนโครงสร้างของโมเลกุลโดยใช้ไฟลอิงเว็จโพรเจกชันจะกำหนดให้ใช้เส้นทึบแทนพันธะที่เชื่อมต่อกับหมู่อะตอมซึ่งอยู่ในระนาบของกระดาษ ใช้ลิ่ม (wedge) แทนพันธะที่เชื่อมต่อกับหมู่อะตอมซึ่งอยู่เหนือระนาบของกระดาษ และใช้เส้นประแทนพันธะซึ่งอยู่ใต้ระนาบของกระดาษ ตัวอย่างเช่น การเขียนโครงสร้างของ 2–bromopropane โดยใช้ไฟลอิงเว็จโพรเจกชัน ภาพซึ่งเขียนข้างล่างนี้เป็นเพียงลักษณะหนึ่งในหลายลักษณะของไฟลอิงเว็จโพรเจกชันซึ่งอาจเขียนได้



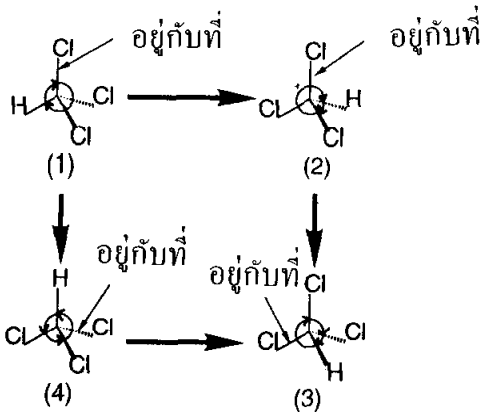
สำหรับไฟลอิงเว็จโพรเจกชันในลักษณะอื่น ๆ มีดังนี้



การใช้ไฟลอิงเว็จโพรเจกชันเขียนแสดงโครงสร้างของคลอโรฟอร์ม (chloroform) จะสามารถเขียนได้ 4 แบบดังนี้

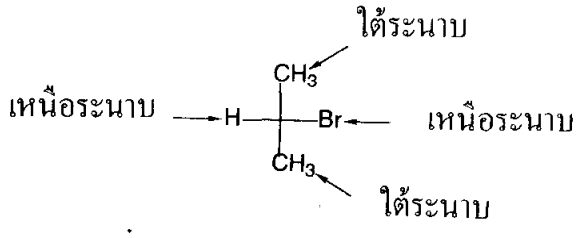


โครงสร้างทั้ง 4 แบบนี้ได้จากการมองโมเลกุลของ $CHCl_3$ ในมุมที่แตกต่างกัน อย่างไรก็ตามสามารถเปลี่ยนโครงสร้างเหล่านี้กลับไปมาได้โดยการหมุนรอบพันธะ 1 พันธะ ดังนี้



3.2.2 ฟิสเชอร์โพรเจกชัน (Fischer projection)

ฟิสเชอร์โพรเจกชันจะเขียนแสดงโครงสร้างของโมเลกุลด้วยเส้นกากบาท โดยกำหนดให้เส้นแนวนอนแทนพันธะซึ่งอยู่เหนือระนาบกระดาษ ส่วนเส้นแนวตั้งแทนพันธะซึ่งอยู่ใต้ระนาบของกระดาษดังนี้



ข้อกำหนดในการหมุนฟิสเชอร์โพรเจกชันมี 2 ข้อดังนี้

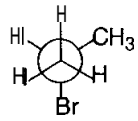
1. หมุนโพรเจกชันไป 180° ในระนาบของกระดาษ และ

2. หมุนโดยมีพันธะ 1 พันธะอยู่กับที่และหมุนพันธะที่เหลืออีก 3 พันธะไปทางด้านใดก็ได้ (รายละเอียดเพิ่มเติมเกี่ยวกับฟิสเชอร์โพรเจกชันมีอยู่ในหัวข้อที่ 10 บทที่ 2)

3.2.3 นิวแมนโพรเจกชัน (Newman projection)

นิวแมนโพรเจกชันในบางครั้งเรียกว่า end–on projection การเขียนโพรเจกชันชนิดนี้ได้จากการมองไปตามพันธะ C–C 1พันธะ ดังนั้นคาร์บอนทั้ง 2 อะตอมของพันธะ C–C ที่มองจะปรากฏให้เห็นในลักษณะซ้อนทับกันซึ่งเขียนแทนด้วยวงกลมดังแสดงข้างล่างนี้

พันธะที่เชื่อมต่อกับคาร์บอนอะตอมหน้าให้ลากมาตัดกันที่ศูนย์กลางของวงกลม ส่วนพันธะที่เชื่อมต่อกับคาร์บอนอะตอมหลังให้ลากมาสิ้นสุดที่ขอบของวงกลม ดังแสดงข้างล่างนี้



ในโพรเจกชันนี้หมู่อะตอมที่เกาะอยู่กับคาร์บอนอะตอมหน้าและหลังสามารถหมุนรอบพันธะ C–C อย่างอิสระ (รายละเอียดเกี่ยวกับนิวแมนโพรเจกชันมีอยู่ในหัวข้อที่ 1 บทที่ 4)

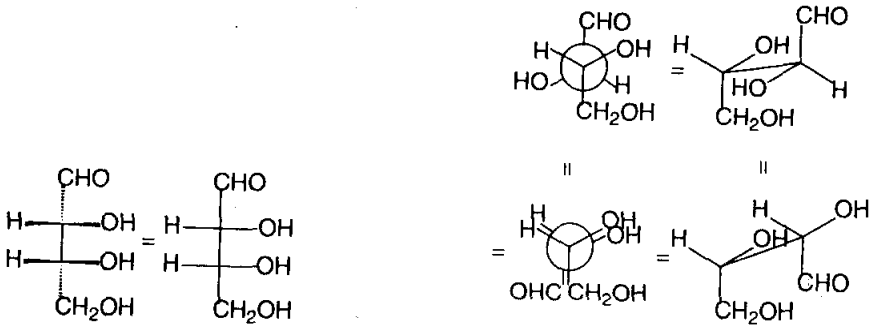
3.2.4 ซอฮอร์สโพรเจกชัน (sawhorse projection)

ซอฮอร์สโพรเจกชันเป็นโพรเจกชันซึ่งเขียนขึ้นตามลักษณะของโครงสร้างของโมเลกุลซึ่งปรากฏแก่สายตาผู้มอง เมื่อกำหนดให้ผู้มองมองจากตำแหน่งที่อยู่เหนือและค่อนไปทางขวาของโมเลกุล

โพรเจกชันทั้งสองแบบนี้สามารถเปลี่ยนกลับไปมาได้โดยการหมุนหมู่อะตอม 3 หมู่ซึ่งเกาะอยู่กับคาร์บอนอะตอมหน้าไปในทิศทางตามหรือทวนเข็มนาฬิกา ขณะที่หมู่อะตอม 3 หมู่ซึ่งเกาะอยู่กับคาร์บอนอะตอมหลังอยู่นิ่งกับที่หรือในลักษณะกลับกัน

ซอฮอร์สโพรเจกชันอาจเขียนได้อีกลักษณะหนึ่งดังแสดงข้างล่างนี้ เมื่อกำหนดให้พันธะที่เชื่อมต่อระหว่างคาร์บอนอะตอมหน้าและหลังอยู่ในระนาบกระดาษ เส้นหนักแทนพันธะซึ่งอยู่เหนือระนาบของกระดาษ และเส้นประแทนพันธะซึ่งอยู่ใต้ระนาบของกระดาษ

สัญนิยมทั้ง 4 ชนิดที่ได้กล่าวถึงข้างต้นนี้สามารถเปลี่ยนกลับไปมาได้ง่าย (ดูรายละเอียดเพิ่มเติมเกี่ยวกับเรื่องนี้ในหัวข้อที่ 10.3 บทที่ 2) ตัวอย่างเช่น



ไฟลอิงเว็จโพรเจกชัน ฟิสเชอร์โพรเจกชัน นิวแมนโพรเจกชัน ซอฮอร์สโพรเจกชัน

จากตัวอย่างข้างบนนี้จะเห็นได้ว่าไฟลอิงเว็จโพรเจกชันจะคล้ายคลึงกับฟิสเชอร์โพรเจกชันมาก ดังนั้นการเปลี่ยนระหว่างโพรเจกชันทั้งสองชนิดนี้สามารถทำได้โดยตรงเพราะหมู่อะตอมทั้งหมดยังคงอยู่ในตำแหน่งเดิม เพียงเปลี่ยนลักษณะของเส้นที่แสดงพันธะเท่านั้น

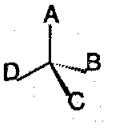
กิจกรรมการเรียนที่ 3

1. แบบจำลองชนิดใดที่เหมาะสำหรับใช้ตรวจสอบว่าอะตอม 2 อะตอมในโมเลกุลอยู่ชิดหรือห่างกันเพียงใด

2. แบบจำลองชนิดใดที่เหมาะสำหรับใช้แสดงมุมระหว่างพันธะ (bond angle) และความยาวพันธะ (bond length) ของโมเลกุล

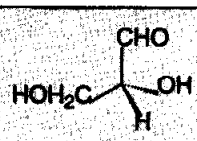
3. จงเขียนไฟลอิงเว็จโพรเจกชันของ($CH_3\underset{Cl}{C}HCH(CH_3)_2$)โดยมีหมู่ $-CH(CH_3)_2$ และหมู่ –Cl อยู่เหนือและใต้ระนาบของกระดาษ

4. จงเขียนโครงสร้างที่แตกต่างกันอีก 2 โครงสร้างของโมเลกุลต่อไปนี้ ซึ่งโครงสร้างเหล่านี้เกิดจากการหมุนรอบพันธะระหว่าง D กับคาร์บอนอะตอมที่ศูนย์กลางของโมเลกุล



5. จงเขียนฟิสเชอร์โพรเจกชันของ 1, 1–dichloroethane โดยมีคลอรีน 2 อะตอมอยู่ใต้ระนาบของกระดาษ

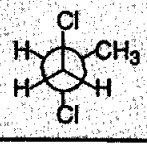
6. จงเปลี่ยนไฟลอิงเว็จโพรเจกชันข้างล่างนี้ไปเป็นฟิสเชอร์โพรเจกชันโดยมี H และ –OH อยู่เหนือระนาบของกระดาษ



7. จงเขียนนิวแมนโพรเจกชันของเอทานอล

8. จงเขียนซอฮอร์สโพรเจกชันของคลอโรอีเทน

9. จงเปลี่ยนนิวแมนโพรเจกชันข้างล่างนี้ไปเป็นซอฮอร์สโพรเจกชัน



4. สมมาตรในสารประกอบอินทรีย์

การจำแนกโมเลกุลตามสมบัติเชิงสมมาตร (symmetry property) จะช่วยให้เข้าใจและสามารถทำนายสมบัติทางสเตอริโอเคมี (stereochemical property) และพฤติกรรมของโมเลกุลได้ ในหัวข้อนี้จะแบ่งกล่าวเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกจะเกี่ยวข้องกับองค์ประกอบสมมาตร (symmetry element) ที่มีอยู่ภายในโมเลกุล องค์ประกอบสมมาตรของโมเลกุลคือองค์ประกอบเชิงเรขาคณิต (geometric element) ซึ่งสัมพันธ์กับการดำเนินการสมมาตร (symmetry operation) ซึ่งกำลังกระทำอยู่ องค์ประกอบสมมาตรซึ่งจะกล่าวถึงมี 3 ชนิดคือ จุด (point) แกน (axis) และระนาบ (plane) ส่วนการดำเนินการสมมาตรคือการเคลื่อนของโมเลกุลซึ่งจะนำโมเลกุลให้กลับคืนมาอยู่ในลักษณะเดิมทุกประการเมื่อเสร็จสิ้นการเคลื่อนที่นั้น หรืออาจกล่าวสั้น ๆ ว่าคือวิธีการแลกเปลี่ยนส่วนที่เหมือนกันของโมเลกุล ความสำคัญของการดำเนินการสมมาตรและองค์ประกอบสมมาตรคือการมีองค์ประกอบสมมาตรบางชนิดอยู่ภายในโมเลกุลจะทำให้โมเลกุลสูญเสียพฤติกรรมทางสเตอริโอเคมีที่สำคัญมาก ๆ ไปได้

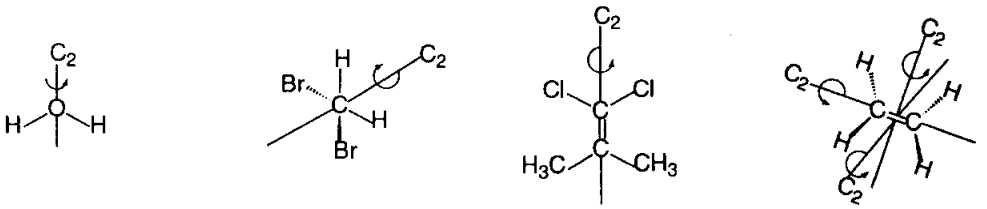
ส่วนที่สองของหัวข้อนี้จะเกี่ยวข้องกับการจำแนกประเภทของโครงสร้างของโมเลกุลในรูปของ point group โมเลกุลซึ่งมีกลุ่มขององค์ประกอบสมมาตรเหมือนกันจะถูกจัดอยู่ใน point group เดียวกัน point group จะบอกถึงสมมาตรทั้งหมดของโมเลกุล การจำแนกประเภทของ point group มีความสำคัญมากในวิชาเคมีทุกแขนง

4.1 องค์ประกอบสมมาตร

4.1.1 แกนสมมาตร (axis of symmetry) C_n

แกนสมมาตร C_n คือแกนซึ่งลากผ่านโมเลกุลในลักษณะที่การหมุนเป็นมุม $\frac{360}{n}$° รอบแกนนี้ทำให้ได้โมเลกุลซึ่งไม่แตกต่างจากโมเลกุลเริ่มต้น

โมเลกุลของน้ำมีแกนสมมาตร C_2 ดังแสดงในรูปที่ 1.1 (ก) การดำเนินการสมมาตรรอบแกน C_2 ประกอบด้วยการหมุนโมเลกุลรอบแกนนี้ไป 180° และเปรียบเทียบการจัดตัวใหม่ที่ได้กับโมเลกุลเริ่มต้น ในกรณีนี้ผลสุดท้ายที่ได้จากการดำเนินการสมมาตรคือการแลกเปลี่ยนระหว่างไฮโดรเจน 2 อะตอมในโมเลกุลของน้ำ เนื่องจากไฮโดรเจนทั้ง 2 อะตอมเหมือนกัน การจัดตัวใหม่จึงไม่แตกต่างไปจากตอนเริ่มต้น แต่ถ้าแทนที่ไฮโดรเจน 1 อะตอมด้วยดิวเทอเรียม D (ไอโซโทปของไฮโดรเจน) โมเลกุลที่ได้จะไม่มีแกน C_2 อีกต่อไป ตัวอย่างโมเลกุลที่มีแกนสมมาตร C_2 อื่น ๆ ดังแสดงในรูปที่ 1.1

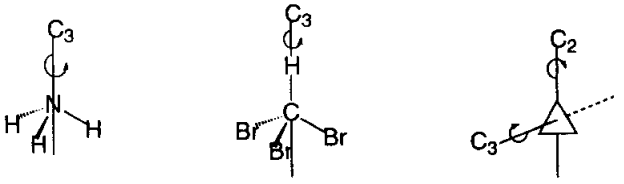


(ก) (ข) (ค) (ง)

รูปที่ 1.1 โมเลกุลที่มีแกนสมมาตร C_2 (ก) น้ำ (ข) ไดโบรโมมีเทน (ค) 1,-1–dichloro–2—methyl–1–propene (ง) เอทิลีน

เอทิลีน (รูปที่ 1.1 (ง)) มีแกนสมมาตร 3 แกนตั้งฉากซึ่งกันและกัน โดยมี 2 แกนอยู่ในระนาบของโมเลกุลและอีก 1 แกนตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุล

แอมโมเนีย NH_3 มีแกนสมมาตร C_3 ดังแสดงในรูปที่ 1.2 (ก) การหมุน 120° รอบแกนนี้ในทิศทางใดก็ตามจะให้โมเลกุลซึ่งมีการจัดตัวที่ไม่ต่างไปจากโมเลกุลเริ่มต้น



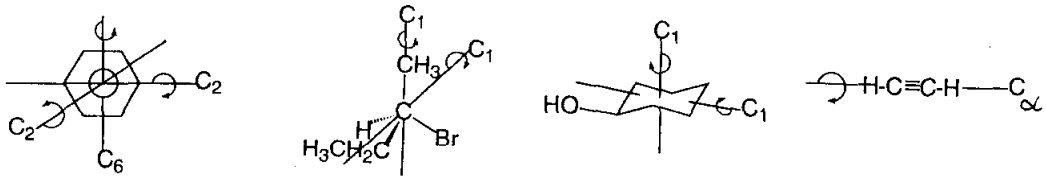
(ก) (ข) (ค)

รูปที่ 1.2 โมเลกุลที่มีแกนสมมาตร C_3 (ก) แอมโมเนีย (ข) โบรโมฟอร์ม (ค) ไซโคลโพรเพน

ไซโคลโพรเพน (รูปที่ 1.2 (ค)) มีแกนสมมาตร C_3 1 แกนและ C_2 3 แกนอยู่ในโมเลกุล แกน C_3 จะตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุลและลากผ่านจุดศูนย์กลางของโมเลกุล ส่วนแกน C_2 3 แกนจะอยู่ในระนาบของโมเลกุลเป็นแกนที่ลากแบ่งครึ่งด้าน 1 ด้านและมุม

1 มุมของไซโคลโพรเพน ในโมเลกุลนี้แกน C_3 มีลำดับสูงที่สุดจึงเรียกว่าเป็นแกนหลัก (principal axis)

เบนซีนเป็นอีกตัวหนึ่งที่น่าสนใจ เบนซีนมีแกน C_2 6 แกนอยู่ในระนาบของโมเลกุล ในรูปที่ 1.3 (ก) แสดงให้เห็นแกน C_2 เพียง 2 แกนอีก 4 แกนที่เหลือจะคล้ายคลึงกัน แกนที่ตั้งฉากกับแกน C_2 คือแกน C_6 การหมุน 60° รอบแกน C_6 จะให้การจัดตัวใหม่ซึ่งไม่แตกต่างไปจากเดิม แกน C_6 ในเบนซีนจัดเป็นแกนหลัก



(ก) (ข) (ค) (ง)

รูปที่ 1.3 โมเลกุลที่มีแกนสมมาตรอื่น ๆ (ก) แกน C_2 และ C_6 ในเบนซีน (ข) แกน C_1 ใน 2–bromobutane (ค) แกน C_1 ในไซโคลเฮกซานอล (ง) แกน C_α ในอะเซทิลีน

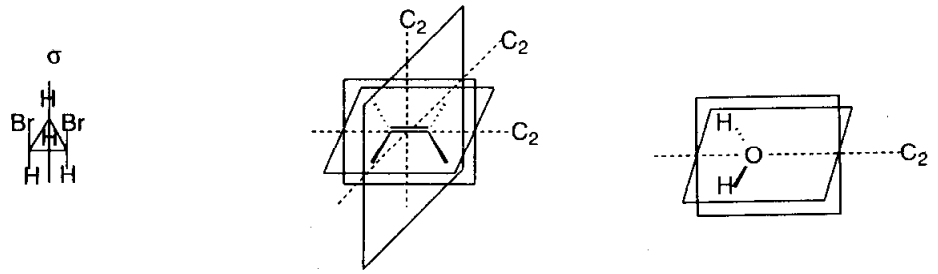
โมเลกุลทั้งหมดประกอบด้วยแกน C_1 จำนวนนับไม่ถ้วน การหมุนโมเลกุลไป 360° รอบแกนนี้ทำให้โมเลกุลไม่เปลี่ยนแปลง การดำเนินการใด ๆ ซึ่งทำให้โมเลกุลไม่เปลี่ยนแปลงเลยเรียกว่า identity operation รูปที่ 1.3 (ข) และ (ค) แสดงแกน C_1 ที่มีอยู่ในโมเลกุลของ 2–bromobutane และไซโคลเฮกซานอลตามลำดับ

สำหรับโมเลกุลทุกชนิดซึ่งมีสมมาตรเชิงแกน (axial symmetry) จะมีแกน C_α หมายความว่าการหมุนใด ๆ ก็ตามจะทำให้โมเลกุลมีลักษณะเหมือนเดิม ตัวอย่างของโมเลกุลซึ่งมี C_α คืออะเซทีลีน (รูปที่ 1.3 (ง))

4.1.2 ระนาบสมมาตร (plane of symmetry) σ

ระนาบสมมาตร σ คือระนาบกระจก (mirror plane) ซึ่งแบ่งครึ่งโมเลกุลออกเป็น 2 ส่วนที่สมมาตรกัน โดยส่วนทั้งสองนี้จะเป็นภาพกระจกเงากัน ระนาบสมมาตรมักถูกเรียกว่า ระนาบซิกม่า (σ plane)

cis– 1, 2 –dibromocyclopropane (รูปที่ 1.4 (ก)) เป็นตัวอย่างของโมเลกุลที่มีระนาบสมมาตรโดยไม่มีแกนสมมาตรอยู่ในโมเลกุล



(ก) (ข) (ค)

รูปที่ 1.4 โมเลกุลที่มีระนาบสมมาตร (ก) cis–1,2–dibromocyclopropane (ข) เอทิลีน (ค) น้ำ

โมเลกุลส่วนใหญ่จะมีทั้งระนาบสมมาตรและแกนสมมาตรอยู่ในโมเลกุล เช่นเอทิลีนนอกจากมีแกน C_2 3 แกนยังมีระนาบสมมาตร 3 ระนาบ ซึ่งแต่ละระนาบจะประกอบด้วยแกน C_2 ระนาบสมมาตรทั้งสามจะตัดกันตรงจุดกึ่งกลางของพันธะคู่ (ดูรูปที่ 1.4 (ข))

โมเลกุลของน้ำมีระนาบสมมาตร 2 ระนาบตั้งฉากกัน และระนาบทั้งสองนี้จะประกอบด้วยแกน C_2 (รูปที่ 1.4 (ค)) โมเลกุลซึ่งมีโครงสร้างแบนราบทั้งหมดเช่น น้ำและเอทิลีนต้องประกอบด้วยระนาบสมมาตรอย่างน้อย 1 ระนาบคือ ระนาบของโมเลกุล ส่วนโมเลกุลซึ่งมีโครงสร้างเป็นเส้นตรงทั้งหมดจะประกอบด้วยระนาบสมมาตรจำนวนนับไม่ถ้วน ซึ่งระนาบเหล่านี้จะประกอบด้วยแกน C_∞

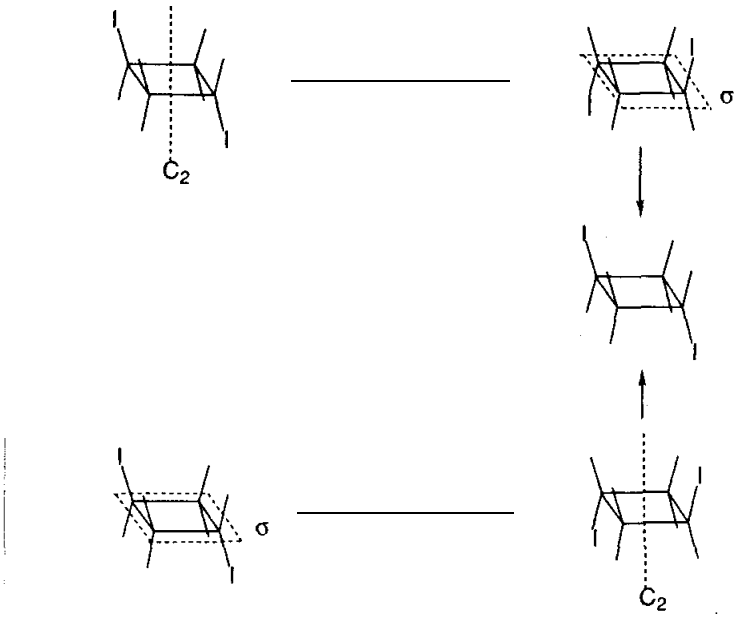
ในโมเลกุลซึ่งมีทั้งแกนหลักและระนาบสมมาตร 1 หรือมากกว่า 1 ระนาบ ระนาบสมมาตรซึ่งประกอบด้วยแกนหลักจะเขียนกำกับด้วย σ_v (หมายถึงระนาบในแนวตั้ง) ส่วนระนาบสมมาตรซึ่งตั้งฉากกับแกนหลักจะเขียนกำกับด้วย σ_h (หมายถึงระนาบในแนวนอน)

4.1.3 แกนหมุน–สะท้อนกลับ (rotation– reflection axis) S_n

แกนหมุน–สะท้อนกลับ S_n เป็นผลจากการรวมการดำเนินการสมมาตร 2 อย่างเข้าด้วยกันคือการหมุนรอบแกน C_n และการสะท้อนผ่านระนาบสมมาตรซึ่งตั้งฉากกับแกน C_n ดังนั้น

$$S_n = C_n \times \sigma_h = \sigma_h \times C_n$$

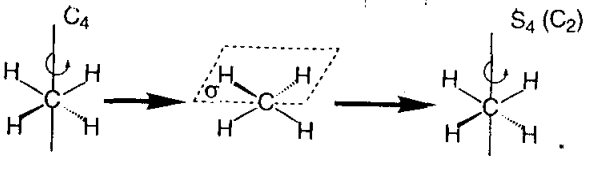
ข้อสังเกตลำดับการดำเนินการสมมาตรสามารถทำสลับกันได้ กล่าวคือ อาจทำการหมุนรอบแกน C_n ก่อนแล้วจึงทำการสะท้อนผ่าน σ หรืออาจทำในลักษณะที่กลับกัน เพราะทั้ง 2 วิธีจะให้การจัดตัวใหม่ซึ่งมีลักษณะเหมือนโมเลกุลเริ่มต้นดังแสดงในรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 แกนหมุน-สะท้อนกลับ S_2 ใน trans-1,3-diiodocyclobutane วิธีบนแสดงการหมุนตามด้วยการสะท้อน วิธีล่างแสดงการสะท้อนตามด้วยการหมุน

จากรูปที่ 1.5 วิธีบนแสดงการหมุนรอบแกน C_2 ตามด้วยการสะท้อนผ่านระนาบซึ่งตั้งฉากกับแกน C_2 (σ_h)จะได้การจัดตัวซึ่งเหมือนโมเลกุลเริ่มต้น ข้อสังเกตการจัดตัวมัธยันตร์ (intermediate arrangement) จะไม่เหมือนกับโครงสร้างเดิม การดำเนินการชนิดนี้ถูกเรียกว่าเป็น S_2 เพราะการหมุนเกิดรอบแกน C_2 วิธีล่างก็ให้ผลเหมือนวิธีบนแต่เริ่มด้วยการสะท้อนผ่าน σ แล้วตามด้วยการหมุนรอบแกน C_2

อีกตัวอย่างหนึ่งคือ มีเทน มีแกนหมุน-สะท้อนกลับ S_4 ดังแสดงข้างล่างนี้



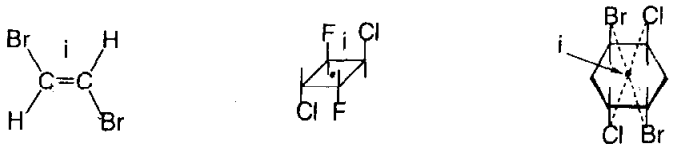
แกน S_4 เป็นแกนเดียวกับแกน C_2

จาก 2 ตัวอย่างข้างบนนี้จะเห็นได้ว่าแกนหมุน C_2, C_4 และระนาบ σ ไม่ใช่องค์ประกอบสมมาตรซึ่งมีอยู่ในโมเลกุล เพราะการดำเนินการผ่านองค์ประกอบเหล่านี้ในลักษณะแยกจากกัน จะให้การจัดตัวซึ่งแตกต่างจากโมเลกุลเดิม อย่างไรก็ตาม โมเลกุลซึ่งมีแกนสมมาตร C_n และระนาบสมมาตร σ_h อยู่ในโมเลกุล จำเป็นต้องมีแกนหมุน-สะท้อนกลับ S_n อย่างแน่นอน เช่นเบนซีนมีแกนสมมาตร C_6 ซึ่งตั้งฉากกับระนาบของวง σ_h จึงเรียกแกน C_6 ว่าเป็นแกน S_6 ด้วย

แกนหมุน–สะท้อนกลับในบางครั้งถูกเรียกว่า mirror axis หรือ improper axis หรือ alternating axis

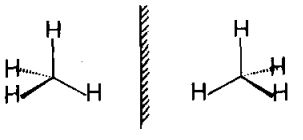
4.1.4 ศูนย์สมมาตร (center of symmetry) i

โมเลกุลมีศูนย์สมมาตรถ้ามีจุดภายในโมเลกุลซึ่งทำให้การสะท้อนของอะตอมทั้งหมดผ่านจุดนี้แล้วให้โมเลกุลที่มีลักษณะเหมือนโมเลกุลเริ่มต้น การดำเนินการนี้ถูกเรียกว่า อินเวอร์ชัน (inversion) i หรืออาจกล่าวได้อีกอย่างหนึ่งว่าถ้าลากเส้นจากศูนย์สมมาตรไปยังอะตอมหนึ่งเป็นระยะทาง x และลากเส้นอีกเส้นหนึ่งจากศูนย์สมมาตรไปในทิศทางตรงกันข้ามโดยให้ความยาวของเส้น = x จะต้องพบอีกอะตอมซึ่งเหมือนกัน ตัวอย่างโมเลกุลซึ่งมีศูนย์สมมาตรได้แก่



4.2 สมมาตรสะท้อนกลับ (reflection symmetry)

สมบัติพื้นฐานของโมเลกุลคือ ความสามารถที่จะซ้อนทับสนิท (superimpose) หรือไม่ซ้อนทับสนิทกับภาพกระจกเงาของมัน โมเลกุลซึ่งมีสมมาตรสะท้อนกลับจะต้องมีภาพกระจกเงาซึ่งสามารถซ้อนทับสนิทกับโมเลกุลเริ่มต้น ตัวอย่างเช่น มีเทนมีสมมาตรสะท้อนกลับดังแสดงข้างล่างนี้

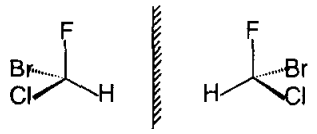


กระจก

โดยทั่วไปโมเลกุลซึ่งมีระนาบสมมาตรอยู่ภายในโมเลกุลจะมีสมมาตรสะท้อนกลับ

ส่วน bromochlorofluoromethane ดังแสดงในรูปที่ 1.6 ไม่มีสมมาตรสะท้อนกลับ โมเลกุลนี้และภาพกระจกเงาของมันจะแตกต่างกัน โมเลกุลซึ่งไม่ซ้อนทับสนิทกับภาพกระจกเงาของมันถูกเรียกว่าเป็นไครัล (chiral) คำว่า "ไครัล" มาจากภาษากรีก cheir แปลว่ามือ เพราะมีลักษณะเหมือนมือขวาและมือซ้ายซึ่งไม่สามารถซ้อนทับสนิท และพบว่าถ้าวางมือขวาไว้หน้ากระจก ภาพที่ปรากฏให้เห็นในกระจกจะเป็นภาพของมือซ้าย โมเลกุลชนิดไครัล (chiral molecule) มักถูกพูดว่ามีไครัลลิตี (chirality)

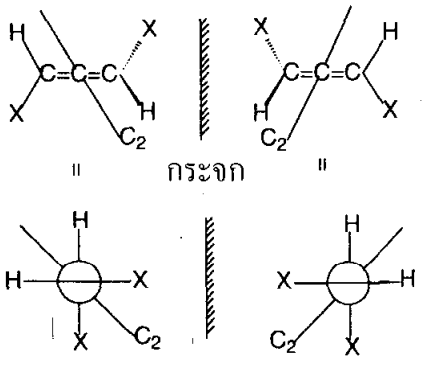
กระจก



รูปที่ 1.6 โมเลกุลของ **bromochlorofluoromethane**

bromochlorofluoromethane เป็นโมเลกุลชนิดไครัลซึ่งไม่มีองค์ประกอบสมมาตรใด ๆ อยู่ในโมเลกุล ดังนั้นโมเลกุลชนิดนี้จะถูกเรียกว่าเป็นอะซิมเมตริก (asymmetric)

อย่างไรก็ตามการไม่มีองค์ประกอบสมมาตรใด ๆ อยู่ในโมเลกุลไม่ใช่เงื่อนไขที่จำเป็นเพียงเงื่อนไขเดียวสำหรับไครัลลิตี เพราะโมเลกุลซึ่งมีแกน C_2 แต่ไม่มีระนาบสมมาตรอยู่ในโมเลกุลก็เป็นไครัลด้วย ตัวอย่างของโมเลกุลชนิดไครัลซึ่งมีแกน C_2 เช่นอัลลีนดังแสดงในรูปที่ 1.7 แกน C_2 ในตัวอย่างนี้จะสังเกตเห็นได้ง่ายขึ้นถ้ามองจากแบบจำลอง โมเลกุลชนิดไครัลซึ่งมีแกน C_n จะถูกเรียกว่าเป็นดิสซิมเมตริก (dissymmetric)



รูปที่ 1.7 แกน C_2 ในอัลลีนชนิดไครัล

โมเลกุลซึ่งไม่เป็นไครัลคือโมเลกุลที่มีสมมาตรสะท้อนกลับจะถูกเรียกว่าเป็นอะไครัล (achiral) หรือนอนดิสซิมเมตริก (nondissymmetric)

4.3 Point group

โมเลกุลสามารถถูกจัดออกเป็นกลุ่ม ๆ ตามองค์ประกอบสมมาตรที่มีอยู่ทั้งหมดภายในโมเลกุล กลุ่มของโมเลกุลทั้งหมดที่มีองค์ประกอบสมมาตรเหมือนกันเรียกว่า symmetry point group

ก่อนอื่นขอกล่าวถึงโมเลกุลที่มีสมมาตรสูง ๆ ซึ่งถูกจัดไว้ใน 3 กลุ่มพิเศษคือ

4.3.1 Tetrahedral point group (Td)

point group นี้จะพบในโมเลกุลซึ่งมีโครงสร้างเป็นรูปเททระฮีดรอนซึ่งมีหน้าทุกหน้าเหมือนกัน (regular tetrahedral) เช่น มีเทน, คาร์บอนเตตระคลอไรด์และโมเลกุลอื่น ๆ ซึ่งคล้ายคลึงกัน โมเลกุลซึ่งอยู่ในกลุ่ม Td จะมีแกน C_3 4 แกน, แกน C_2 3 แกนและระนาบสมมาตร σ 6 ระนาบ

4.3.2 Octahedral point group (Oh)

โมเลกุลในกลุ่มนี้ประกอบด้วยแกน C_4 3 แกน, แกน C_3 4 แกน, แกน C_2 6 แกน และ σ 9 ระนาบ ในเคมีอนินทรีย์ octahedral species เช่น SiF_6^- (รูปที่ 1.8 (ก)) จะพบบ่อยมาก ส่วนในเคมีอินทรีย์จะพบโมเลกุลรูปออคตะฮีดรอนน้อยมาก เช่น cubane (รูปที่ 1.8 (ข) จะละไฮโดรเจนที่เกาะติดกับคาร์บอนแต่ละตัวเพื่อให้เห็นได้ชัดเจนยิ่งขึ้น) ใน cubane แกน C_4 3 แกนจะอยู่ในแนวของแกน x, y และ z ซึ่งวาดไว้ในรูปที่ 1.8 (ข) ส่วนแกน C_3 4 แกนจะลากผ่าน C_1 และ C_7, C_2 และ C_8, C_3 และ C_6, C_4 และ C_5 ส่วนระนาบ σ ทั้ง 9 ระนาบจะผ่านระนาบ xy, yz, xz, $C_2C_3C_6C_8$, $C_1C_4C_5C_7$, $C_1C_2C_7C_8$, $C_3C_4C_5C_6$, $C_1C_3C_6C_7$ และ $C_2C_4C_5C_8$ การใช้แบบจำลองจะช่วยให้เห็นองค์ประกอบสมมาตรเหล่านี้ได้ชัดเจนยิ่งขึ้น

(ก) (ข)

รูปที่ 1.8 โมเลกุลที่อยู่ใน octahedral point group (ก) SiF_6^- (ข) cubane

4.3.3 Point group K_h

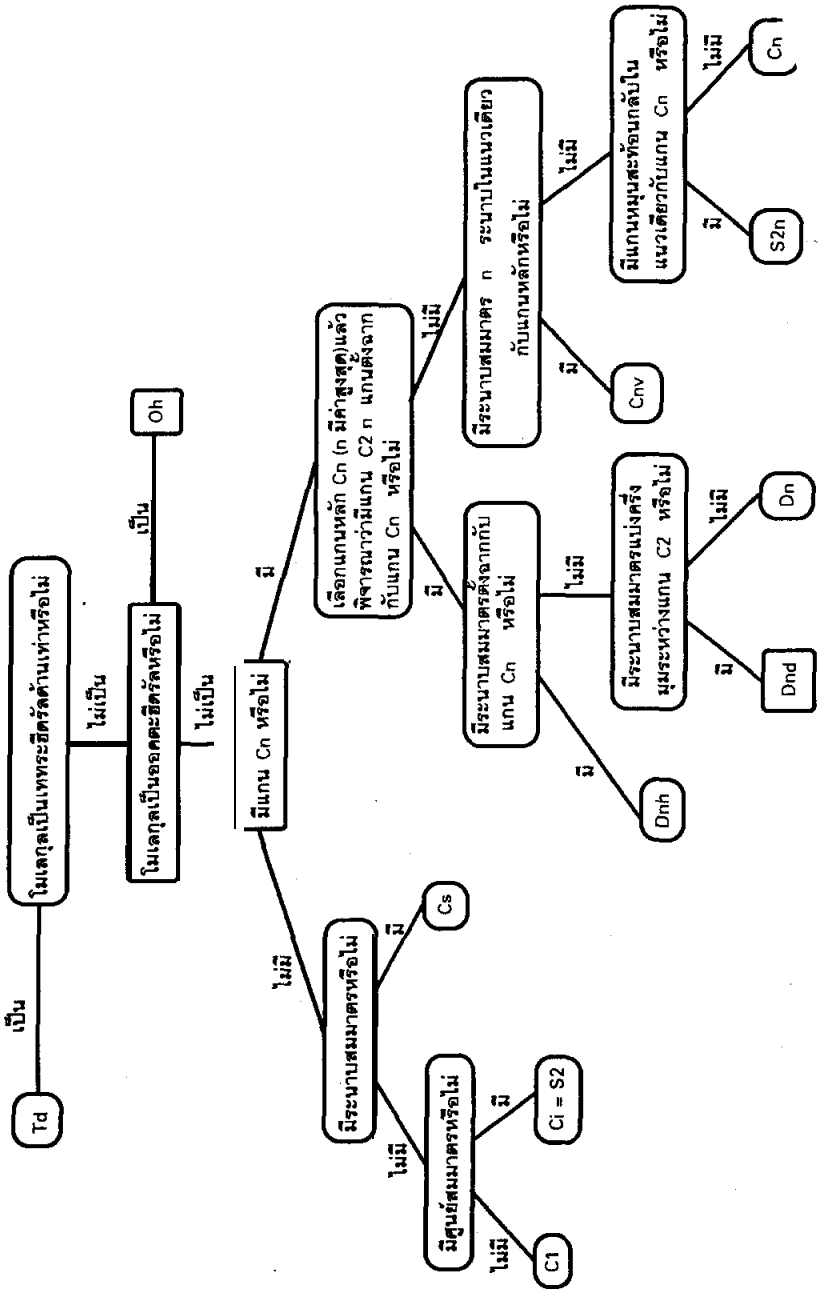
point group นี้จะพบในโมเลกุลซึ่งประกอบขึ้นด้วยองค์ประกอบสมมาตรทั้งหมด โดยทั่วไปโมเลกุลจะไม่มีสมมาตร K_h ในวิชาเคมี point group นี้จะใช้กับอะตอมซึ่งอยู่ตามลำพัง

ส่วน point group อื่น ๆ นอกเหนือจาก 3 กลุ่มที่ได้กล่าวข้างต้นนี้จะมีองค์ประกอบสมมาตรจำนวนน้อยลง

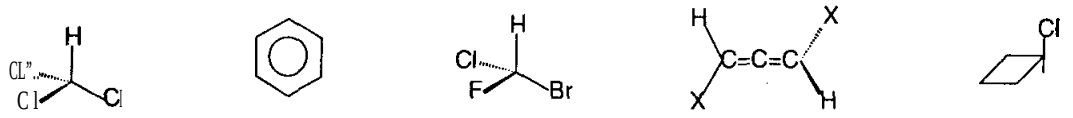
การกำหนดว่าโมเลกุลอยู่ใน point group ใดให้พิจารณาจากองค์ประกอบสมมาตรในโมเลกุลนั้น ๆ ตัวอย่างเช่น น้ำถูกจัดอยู่ในกลุ่มของโมเลกุลซึ่งประกอบขึ้นด้วย

แกนสมมาตร C_2 1 แกนและระนาบสมมาตร 2 ระนาบ สัญลักษณ์ซึ่งใช้แทนกลุ่มนี้คือ C_{2v} ซึ่ง C_2 บอกให้ทราบถึงแกนสมมาตรที่มีลำดับสูงที่สุดในโมเลกุลในที่นี้ n = 2 ส่วน v บอกให้ทราบว่ามีระนาบสมมาตรซึ่งประกอบด้วยแกนสมมาตรที่มีลำดับสูงที่สุด โมเลกุลซึ่งจัดอยู่ใน point group เดียวกันไม่จำเป็นจะต้องมีโครงสร้างที่ปรากฏให้เห็นเหมือนกัน เช่น CH_2Cl_2 ก็อยู่ใน point group C_{2v}

สำหรับวิธีที่ง่ายที่สุดในการกำหนด symmetry point group ของโมเลกุลคือให้ตอบคำถามซึ่งเกี่ยวข้องกับจำนวนและชนิดขององค์ประกอบสมมาตรซึ่งมีอยู่ในโมเลกุลดังแสดงในรูปที่ 1.9



รูปที่ 1.9 แผนภูมิสำหรับใช้กำหนด point group ของโมเลกุล



(ก) (ข) (ค) (ง) (จ)

รูปที่ 1.10 สารประกอบอินทรีย์ตัวง่าย ๆ

รูปที่ 1.10 แสดงสารประกอบอินทรีย์ตัวง่าย ๆ ซึ่งนำมาใช้สาธิตการกำหนด point group ตามแผนภูมิในรูปที่ 1.9 (ข้อแนะนำนักศึกษาควรสร้างแบบจำลองสำหรับแต่ละโมเลกุลประกอบการตอบคำถาม)

ในการกำหนด point group ของคลอโรฟอร์ม (รูปที่ 1.10 (ก)) ให้ตอบแต่ละคำถามในแผนภูมิรูปที่ 1.9 ดังนี้

1. โมเลกุลไม่เป็นเททระฮีดรอนซึ่งมีหน้าทุกหน้าเหมือนกันเพราะโมเลกุลซึ่งมีรูปร่างเช่นนี้จะต้องมีหมู่อะตอมหรืออะตอมทั้งสี่รอบคาร์บอนที่ศูนย์กลางเหมือนกัน

2. โมเลกุลไม่เป็นออคตะฮีดรอน

3. มีแกน C_3 เพียง 1 แกน คือแกนซึ่งลากผ่าน C และ H

4. ถึงจุดนี้ให้แยกไปตามแขนงซึ่งตอบว่า "มี" คลอโรฟอร์มไม่มีแกน C_2 3 แกนซึ่งตั้งฉากกับแกน C_3 ดังนั้นให้แยกไปตามแขนงซึ่งตอบว่า **"ไม่มี"**

5. คลอโรฟอร์มมีระนาบสมมาตร 3 ระนาบ แต่ละระนาบจะลากผ่าน C, H และ Cl อย่างละ 1 อะตอม เมื่อดูไปตามแขนงซึ่งตอบว่า "มี" คำตอบคือคลอโรฟอร์มอยู่ใน point group C_{3v}

โมเลกุลถัดไปคือ เบนซีน (รูปที่ 1.10 (ข)) เบนซีนไม่เป็นทั้งเททระฮีดรอนและออคตะฮีดรอน เบนซีนมีแกน C_6 1 แกน (เป็นแกนหลัก) และแกน C_2 6 แกนตั้งฉากกับแกนหลัก ต่อจากนี้ให้แยกไปตามแขนงซึ่งตอบว่า "มี" เบนซีนประกอบด้วยระนาบสมมาตรซึ่งตั้งฉากกับ C_6 1 ระนาบ (คือระนาบของโมเลกุล) ดังนั้นเบนซีนจึงอยู่ใน point group D_{6h}

สำหรับ CHClBrF (รูปที่ 1.10 (ค)) เมื่อมองจากรูปและแบบจำลองจะพบว่าโมเลกุลนี้ไม่มีแกน C_n, ระนาบสมมาตรและศูนย์สมมาตร ดังนั้นโมเลกุลนี้จึงอยู่ใน point group C_1 โมเลกุลทั้งหมดที่อยู่ในกลุ่ม C_1 เป็นไครัล เนื่องจากไม่มีองค์ประกอบสมมมาตรใด ๆ จึงเป็นอะซิมเมตริก

อย่างไรก็ตาม โมเลกุลชนิดไครัลไม่ทั้งหมดที่อยู่ในกลุ่ม C_1 ตัวอย่างเช่น

disubstituted allene (รูปที่ 1.10 (ง)) โมเลกุลนี้มีแกน C_2 1 แกนและไม่มีระนาบสมมาตร ไม่มีแกนหมุน-สะท้อนกลับ S_4 (ควรดูจากแบบจำลอง) ดังนั้นโมเลกุลนี้จึงจัดอยู่ใน point group C_2 โมเลกุลทั้งหมดใน point group C_2 เป็นไครัล

ตัวอย่างสุดท้ายคือ สารอนุพันธ์ของไซโคลบิวเทน (รูปที่ 1.10 (จ)) โมเลกุลนี้ไม่มีแกน C_n แต่มีระนาบสมมาตร 1 ระนาบจึงอยู่ใน point group C_s โมเลกุลในกลุ่ม C_s ไม่เป็นไครัล

4.4 ไครัลลิตีและสมมาตรของโมเลกุล

คำว่า "ไครัลลิตี" มีความหมายรวมถึงอะซิมเมตรี (ไม่มีองค์ประกอบสมมาตรใด ๆ เลย) และดิสซิมเมตรี (มีแกนสมมาตรเป็นองค์ประกอบสมมาตรเพียงอย่างเดียว)

วิธีพิจารณาว่าโมเลกุลเป็นไครัลหรือไม่มี 2 วิธีดังนี้

1. พิจารณาจากการซ้อนทับกับภาพกระจกเงา ถ้าโมเลกุลไม่สามารถซ้อนทับสนิทกับภาพกระจกเงาของมันแสดงว่าเป็นโมเลกุลชนิดไครัล ส่วนโมเลกุลชนิดอะไครัลจะมีลักษณะตรงกันข้าม หรืออาจกล่าวได้อีกอย่างหนึ่งว่าโมเลกุลชนิดไครัลจะไม่มีสมมาตรสะท้อนกลับ ส่วนโมเลกุลชนิดอะไครัลจะมีสมมาตรสะท้อนกลับ

2. พิจารณาจากองค์ประกอบสมมาตรซึ่งมีอยู่ภายในโมเลกุล

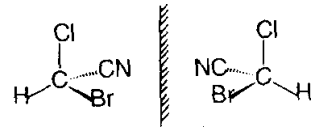
ตารางที่ 1.1 องค์ประกอบสมมาตรและ point group ของโมเลกุลชนิดไครัลและโมเลกุลชนิดอะไครัล

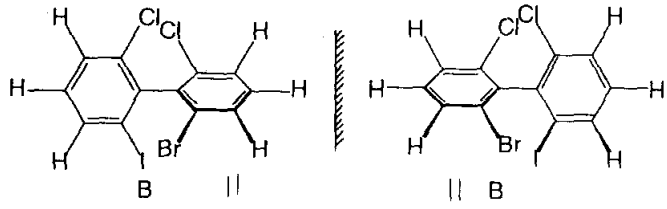
โมเลกุลชนิดไครัล		โมเลกุลชนิดอะไครัล	
องค์ประกอบสมมาตร	point group	องค์ประกอบสมมาตร	point group
1. ไม่มีองค์ประกอบสมมาตรใด ๆ เลย	C_1	1. มีเฉพาะ σ	C_s
		2. ไม่มี σ	S_n (เมื่อ n เป็นเลขคู่)
2. มีเฉพาะ C_n เมื่อ $n>1$	C_n และ D_n	3. มีทั้ง σ และ C_n	$C_{nv}, C_{nh}, D_{nd}, D_{nh}, T_d$ และ O_h

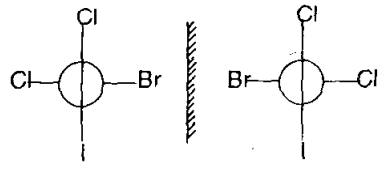
ตัวอย่างของโมเลกุลชนิดไครัลและชนิดอะไครัลเมื่อแบ่งตาม point group มีดังนี้

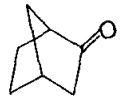
4.4.1 โมเลกุลชนิดไครัล

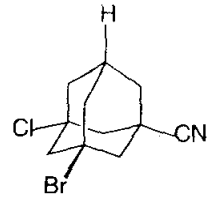
4.4.1.1 Point group C_1 ไม่มีองค์ประกอบสมมาตรใด ๆ เลย

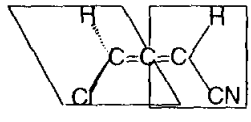


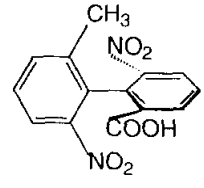






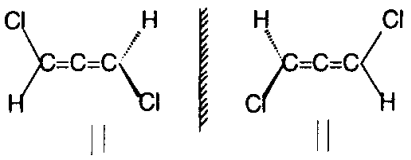


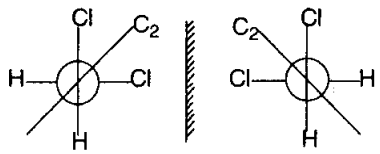


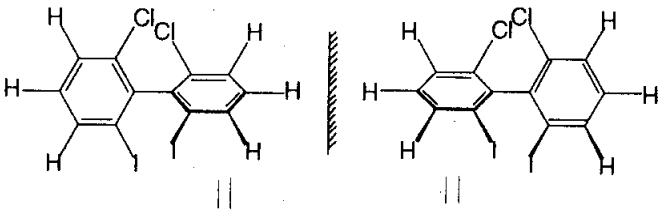


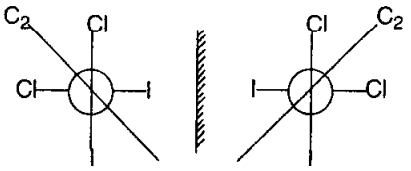
4.4.1.2 Point group C_n $(n > 1)$ ประกอบด้วย C_n เพียงอย่างเดียว

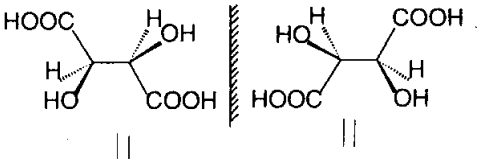
4.4.1.2.1 Point group C_2

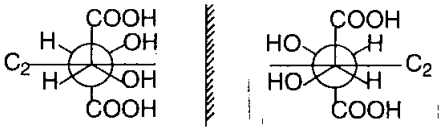


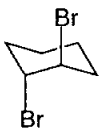


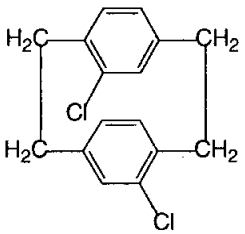


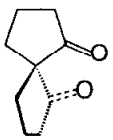


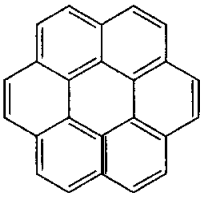




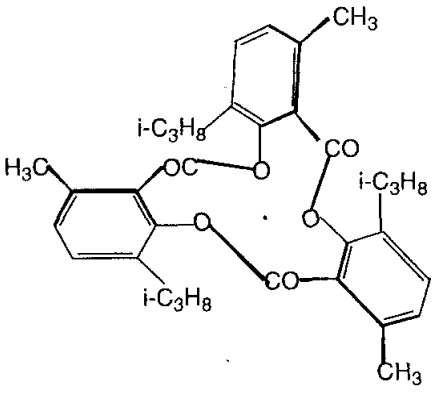






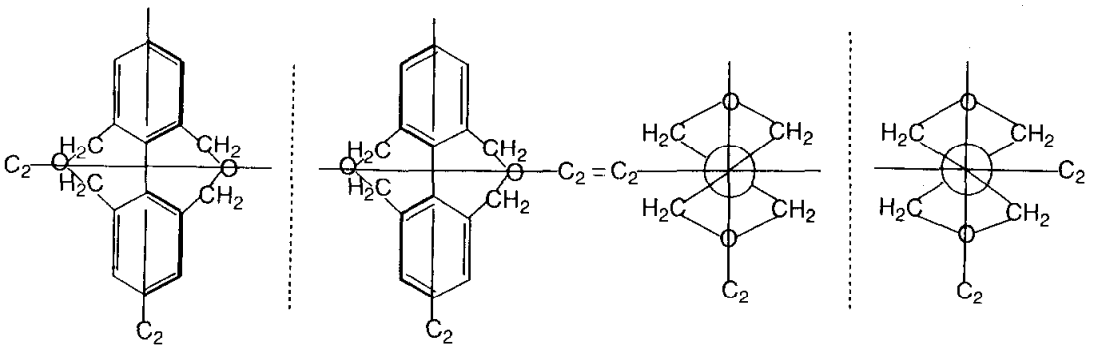


4.4.1.2.2 Point group C_3



4.4.1.3 Point group D_n ประกอบด้วย C_n + nC_2 โดยแกน C_2 อยู่ในลักษณะตั้งฉากกับแกน C_n ซึ่งเป็นแกนหลัก โมเลกุลซึ่งมีองค์ประกอบสมมาตรเหล่านี้ เรียกว่า มีสมมาตรไดฮีดรัล (dihedral symmetry)

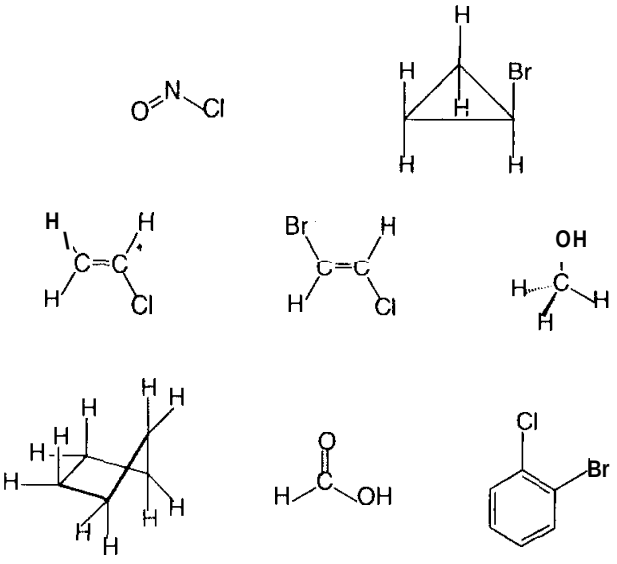
4.4.1.3.1 Point group D_2 ประกอบด้วยแกน C_2 1 แกนเป็นแกนหลัก และแกน C_2 อีก 2 แกนจะตั้งฉากกับแกนหลัก



4.4.1.3.2 Point group D_3 ประกอบด้วยแกน C_3 1 แกนเป็นแกนหลักและมีแกน C_2 3 แกนตั้งฉากกับแกนหลัก

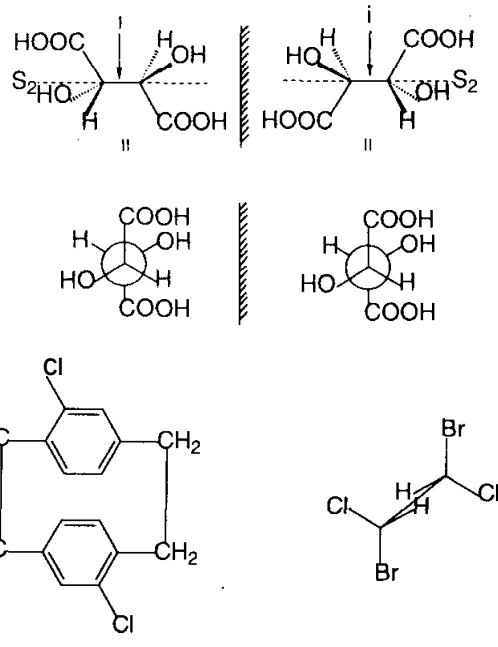
4.4.2 โมเลกุลชนิดอะไครัล

4.4.2.1 Point group C_s ประกอบด้วย σ เพียงอย่างเดียว

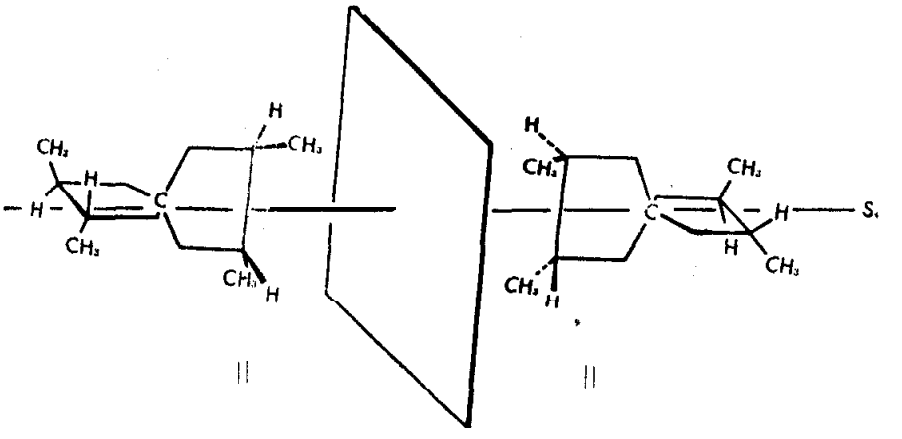


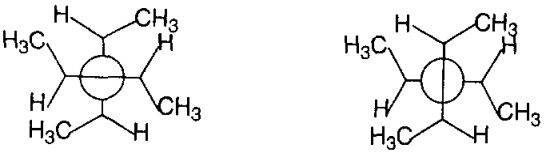
4.4.2.2 Point group S_n เมื่อ n คือลำดับของแกนหมุน–สะท้อนกลับ ถ้า n เป็นเลขคู่ โมเลกุลจะไม่มีระนาบสมมาตร ดังนั้นการมี σ จึงไม่ใช่เงื่อนไขที่จำเป็นสำหรับโมเลกุลชนิดอะไครัล

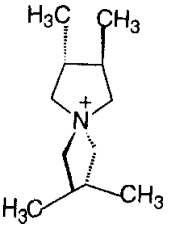
4.4.2.2.1 Point group S_2 = Ci (โมเลกุลซึ่งมีศูนย์สมมาตร)



4.4.2.2.2 Point group S_4

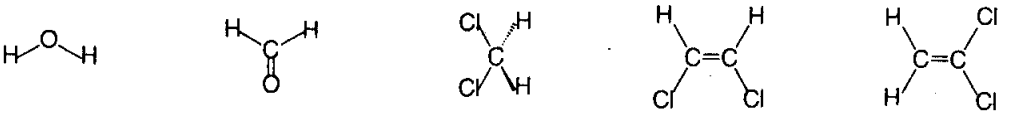




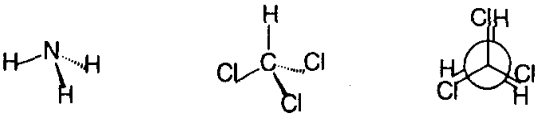


4.4.2.3 Point group C_{nv} ประกอบด้วย $C_n + n\sigma_v$ (σ_v คือระนาบซึ่งมี C_n ประกอบอยู่)

4.4.2.3.1 Point group C_{2v}



4.4.2.3.2 Point group C_{3v}

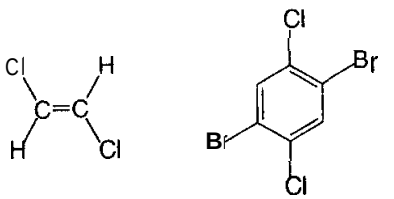


4.4.2.3.3 Point group $C_{\infty v}$

Cl-C-C-H C≡O N≡O H-Br

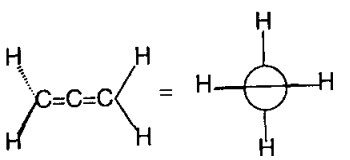
4.4.2.4 Point group C_{nh} ประกอบด้วย $C_n + n\ \sigma_h$(σ_h คือระนาบซึ่งตั้งฉากกับ c,)

4.4.2.4.1 Point group C_{2h}

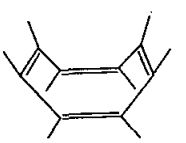


4.4.2.5 Point group D_{nd} (d = diagonal) ประกอบด้วย $C_n + nC_2 + n\ \sigma_v$ (แต่ไม่มี σ_h) โดย σ_v เป็นระนาบซึ่งแบ่งครึ่งมุมระหว่างแกน C_2

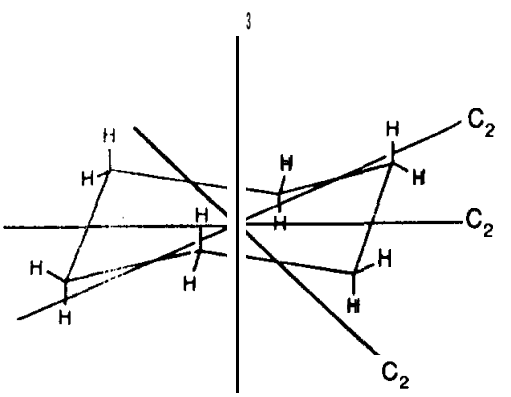
4.4.2.5.1 Point group D_{2d}



ในอัลลีนยังมีแกนหลัก C_2 1 แกนตั้งฉากกับหน้ากระดาษและผ่าน C 3 อะตอม และมี 2 σ ประกอบด้วย H–C–H



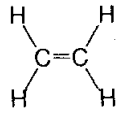
4.4.2.5.2 Point group D_{3d}

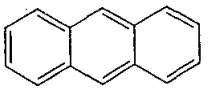


นอกจากนี้ยังมี 3 σ ตัดกันที่แกน C_3 และแบ่งครึ่งมุมระหว่างแกน C_2 และแต่ละระนาบจะประกอบด้วยไฮโดรเจน 4 อะตอม

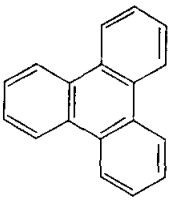
4.4.2.6 Point group D_{nh} ประกอบด้วย $C_n + nC_2 + n\ \sigma_v + \sigma_h$

4.4.2.6.1 Point group D_{2h}

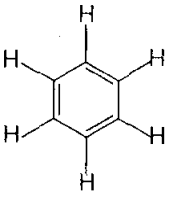




4.4.2.6.2 Point group D_{3h}



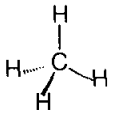
4.4.2.6.3 Point group D_{6h}

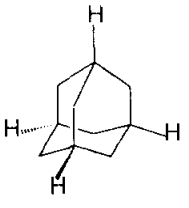


4.4.2.6.4 Point group $D_{\infty h}$

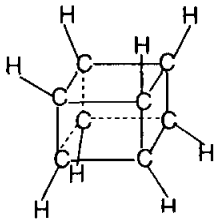
H-C ≡C-H O=C=O N≡N

4.4.2.7 Point group Td ประกอบด้วย $4C_3 + 3C_2 + 6\ \sigma$



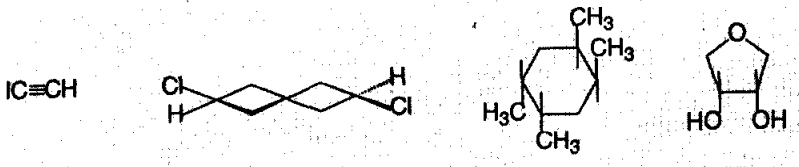


4.4.2.8 Point group O_h ประกอบด้วย $3C_4 + 4C_3 + 6C_2 + 9\sigma$

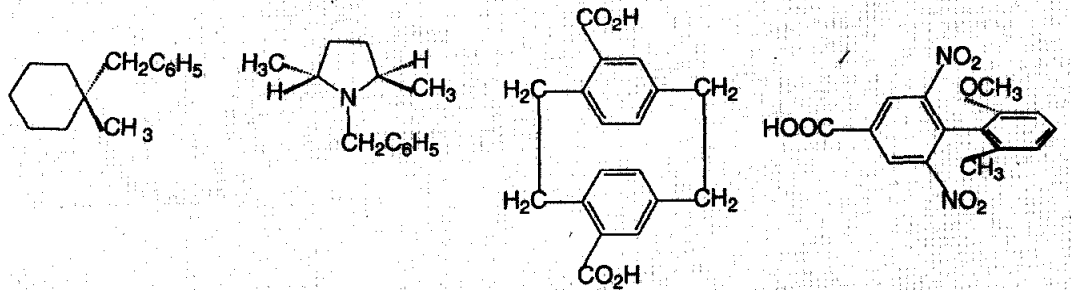


กิจกรรมการเรียนที่ 4

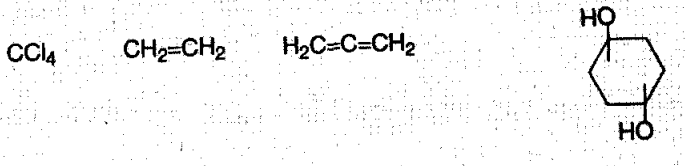
1. โมเลกุลใดมีแกนสมมาตรอยู่ในโมเลกุล พร้อมบอกชนิดของแกนสมมาตร



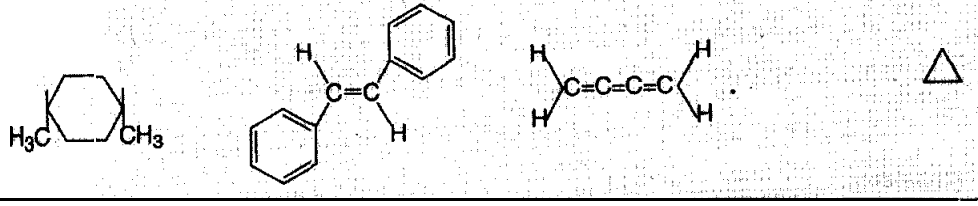
2. โมเลกุลใดมีระนาบสมมาตรอยู่ในโมเลกุล พร้อมบอกว่ามีกี่ระนาบสมมาตร



3. โมเลกุลใดมีแกนหมุน–สะท้อนกลับอยู่ในโมเลกุล



4. โมเลกุลใดมีศูนย์สมมาตรอยู่ในโมเลกุล



6. สารประกอบต่อไปนี้อยู่ใน point group อะไร

CH_3-C(=O)-CH_3 และ

สรุป

1. สเตอริโอเคมีคือ เคมีในอวกาศ สเตอริโอเคมีแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ สแตติกสเตอริโอเคมีและไดนามิกสเตอริโอเคมี สแตติกสเตอริโอเคมีเกี่ยวข้องกับโครงสร้างของโมเลกุล ส่วนไดนามิกสเตอริโอเคมีเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาของโมเลกุล

2. ไอโซเมอร์คือ สารประกอบที่แตกต่างกันแต่มีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน

3. การจำแนกประเภทของไอโซเมอร์มีดังนี้

- ไอโซเมอร์
  - สตรัคเชอเริลไอโซเมอร์ (หรือคอนสติตยูชันนัลไอโซเมอร์)
    - สเกเลทัล-ไอโซเมอร์
    - โพซิชันนัล-ไอโซเมอร์
    - ฟังก์ชันนัล-ไอโซเมอร์
  - สเตอริโอไอโซเมอร์
    - แบ่งตามพลังงานขวางกั้น
      - คอนฟอร์เมชันนัล-ไอโซเมอร์
      - คอนฟิกุเรชันนัล-ไอโซเมอร์
    - แบ่งตามสมมาตร
      - อิแนนติโอเมอร์
      - ไดแอสเตอริโอเมอร์
        - จีโอเมตริกไอโซเมอร์

4. สตรัคเชอเริลไอโซเมอร์หรือคอนสติตยูชันนัลไอโซเมอร์ คือไอโซเมอร์ซึ่งแตกต่างกันตรงลำดับการเชื่อมต่อของอะตอมเข้าด้วยกัน

5. สเกเลทัลไอโซเมอร์คือ สตรัคเชอเริลไอโซเมอร์ ซึ่งมีการจัดเรียงลำดับของคาร์บอนอะตอมแตกต่างกัน

6. โพซิชันนัลไอโซเมอร์คือ สตรัคเชอเริลไอโซเมอร์ ซึ่งมีตำแหน่งของหมู่แทนที่แตกต่างกัน

7. ฟังก์ชันนัลไอโซเมอร์คือ สตรัคเชอเริลไอโซเมอร์ ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกัน

8. สเตอริโอไอโซเมอร์คือ ไอโซเมอร์ซึ่งมีลำดับการเชื่อมต่อของอะตอมเข้าด้วยกันเหมือนกัน แตกต่างกันตรงการจัดตัวของอะตอมเหล่านี้ในอวกาศ

9. อิแนนติโอเมอร์คือ สเตอริโอไอโซเมอร์ ซึ่งเป็นภาพกระจกเงาซึ่งกันและกันและไม่สามารถซ้อนทับกันสนิท

10. ไดแอสเตอริโอเมอร์คือ สเตอริโอไอโซเมอร์ซึ่งไม่เป็นภาพกระจกเงาซึ่งกันและกัน

11. จีโอเมตริกไอโซเมอร์หรือซิส–ทรานส์ไอโซเมอร์คือ ไดแอสเตอริโอเมอร์ซึ่งแตกต่างกันตรงการจัดตัวรอบวงหรือรอบพันธะคู่ในลักษณะแบบซิสหรือทรานส์

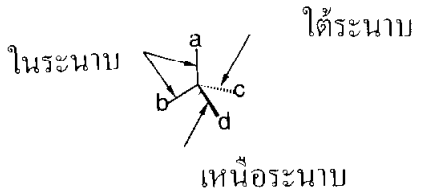
12. คอนฟิกุเรชันนัลไอโซเมอร์คือ สเตอริโอไอโซเมอร์ซึ่งสามารถแยกออกมาได้อย่างน้อยที่สุดในช่วงเวลาสั้น ๆ ไอโซเมอร์ชนิดนี้มีพลังงานขวางกั้นประมาณ 100 กิโลจูลต่อโมล และสามารถเปลี่ยนกลับไปมาเมื่อมีการแตกและการสร้างพันธะเท่านั้น

13. คอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์คือ สเตอริโอไอโซเมอร์ซึ่งไม่สามารถแยกออกมาได้ ไอโซเมอร์ชนิดนี้มีพลังงานขวางกั้นต่ำกว่า 60 กิโลจูลต่อโมล และสามารถเปลี่ยนกลับไปมาโดยการหมุนอย่างอิสระรอบพันธะเดี่ยว ดังนั้นจึงไม่ใช่สารประกอบที่แตกต่างกันและไม่ใช่ไอโซเมอร์ที่แท้จริง

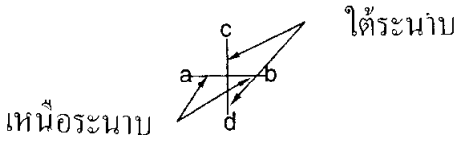
14. แบบจำลองซึ่งนิยมใช้กันมากคือ skeletal model และ space–filling model

15. perspective drawing ซึ่งใช้แสดงโครงสร้างของโมเลกุลมี 4 ชนิดคือ ไฟลอิงเว็จ-โพรเจกชัน, ฟิชเชอร์โพรเจกชัน, นิวแมนโพรเจกชัน และซอฮอร์สโพรเจกชัน

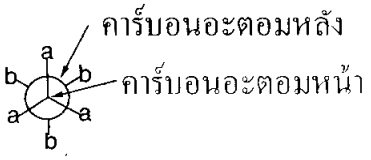
16. ไฟลอิงเว็จโพรเจกชัน



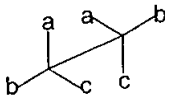
17. ฟิสเชอร์โพรเจกชัน



18. นิวแมนโพรเจกชัน



19. ซอฮอร์สโพรเจกชัน



20. โมเลกุลจะประกอบขึ้นด้วยองค์ประกอบสมมาตรเมื่อส่วนต่าง ๆ ของโมเลกุลสามารถแลกเปลี่ยนที่กันแล้วให้โมเลกุลซึ่งปรากฏในตอนสุดท้ายเหมือนโมเลกุลเริ่มต้น

21. การดำเนินการสมมาตรคือ วิธีการแลกเปลี่ยนส่วนที่เหมือนกันของโมเลกุล

22. แกนสมมาตร (C_n) คือ แกนซึ่งลากผ่านโมเลกุลในลักษณะที่การหมุนรอบแกนนี้ $\frac{360^\circ}{n}$ ทำให้ได้โมเลกุลซึ่งไม่แตกต่างจากโมเลกุลเริ่มต้น แกนหลักคือแกนสมมาตรซึ่งมีลำดับสูงที่สุดในโมเลกุล

23. ระนาบสมมาตร (σ) คือระนาบซึ่งแบ่งครึ่งโมเลกุลออกเป็น 2 ส่วนที่สมมาตรกัน โดยส่วนทั้งสองนี้จะเป็นภาพกระจกเงากัน ระนาบซึ่งตั้งฉากกับแกนหลักจะกำกับด้วย σ_h ส่วนระนาบซึ่งประกอบด้วยแกนหลักจะกำกับด้วย σ_v

24. แกนหมุน–สะท้อนกลับ (S_n) คือองค์ประกอบสมมาตร ซึ่งเป็นผลรวมของ C_n และ σ_h ดังนั้น $S_n = C_n \times \sigma_h = \sigma_h \times C_n$

25. ศูนย์สมมาตร (i) จะมีอยู่ในโมเลกุลซึ่งมีจุดภายในโมเลกุลที่ทำให้การสะท้อนของอะตอมทั้งหมดผ่านจุดนี้แล้วให้โมเลกุลที่มีลักษณะเหมือนโมเลกุลเริ่มต้น

26. โมเลกุลซึ่งสามารถซ้อนทับสนิทกับภาพกระจกเงาของมัน ถูกเรียกว่าเป็นอะไครัลหรือนอนดิสซิมเมตริก โมเลกุลชนิดนี้มีสมมาตรสะท้อนกลับ เงื่อนไขที่เพียงพอสำหรับสมมาตรสะท้อนกลับคือ โมเลกุลจะต้องประกอบขึ้นด้วยระนาบสมมาตร

27. โมเลกุลซึ่งไม่สามารถซ้อนทับสนิทกับภาพกระจกเงาถูกเรียกว่าเป็นไครัล โมเลกุลชนิดไครัลซึ่งไม่มีองค์ประกอบสมมาตรใด ๆ อยู่ในโมเลกุลเรียกว่าเป็นอะซิมเมตริก ส่วนโมเลกุลชนิดไครัลซึ่งประกอบขึ้นด้วยแกนสมมาตร C_n เพียงอย่างเดียวเรียกว่าเป็นดิสซิมเมตริก

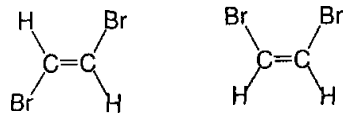
28. กลุ่มของโมเลกุลซึ่งประกอบขึ้นด้วยองค์ประกอบสมมาตรเหมือนกันเรียกว่า symmetry point group

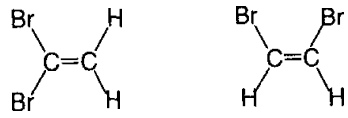
29. แผนภูมิในรูปที่ 1.9 ใช้ในการกำหนด point group ของโมเลกุล

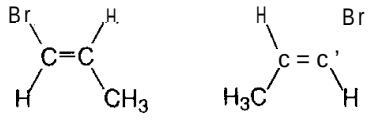
30. วิธีพิจารณาว่าโมเลกุลเป็นไครัลหรือไม่มี 2 วิธีคือ 1. พิจารณาจากการซ้อนทับกับภาพกระจกเงา และ 2. พิจารณาจากองค์ประกอบสมมาตรซึ่งมีอยู่ในโมเลกุล (ดูตารางที่ 1.1)

แบบฝึกหัดท้ายบท

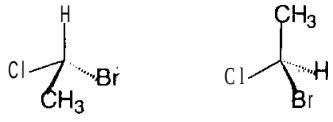
1. จงระบุว่าสารประกอบคู่ต่อไปนี้เป็นสารประกอบตัวเดียวกัน, เป็นสตรัคเชอเริลไอโซเมอร์ หรือเป็นสเตอริโอไอโซเมอร์ ในกรณีที่สารประกอบเป็นสตรัคเชอเริลไอโซเมอร์ ให้ระบุด้วยว่าเป็นสเกเลทัลไอโซเมอร์, เป็นโพซิชันนัลไอโซเมอร์ หรือเป็นฟังก์ชันนัลไอโซเมอร์ แต่ถ้าสารประกอบเป็นสเตอริโอไอโซเมอร์ ให้ระบุด้วยว่าเป็นอิแนนติโอเมอร์, เป็นไดแอสเตอริโอเมอร์หรือเป็นจีโอเมตริกไอโซเมอร์

ก. 

ข. 

ค. 

ง.

จ. 

ฉ. $CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$ $\qquad$ $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2OCH_3$

ช. $CH_3\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3$ $\qquad$ $CH_3\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}CH_2CH_2CH_3$

ซ.

2. จงเขียนฟิสเชอร์โพรเจกชัน ของสารประกอบต่อไปนี้

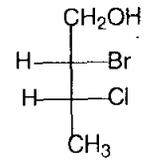
ก. 1, 2–propanediol

ข. 2–bromo–1–butanol

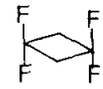
ค. 1, 2–dibromobutane

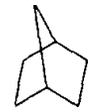
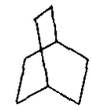
ง. glyceraldehyde, $(HO\text{-}CH_2\text{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}}H\text{-}CHO)$

3. จงเปลี่ยนฟิสเชอร์โพรเจกชันต่อไปนี้ไปเป็นไฟลอิงเว็จโพรเจกชัน, นิวแมน-โพรเจกชันและซอฮอร์สโพรเจกชัน



4. จงบอกว่าสารประกอบต่อไปนี้อยู่ใน point group ใด พร้อมบอกองค์ประกอบสมมาตรที่พบในโมเลกุลเหล่านี้

ก. 

ข. 

ค.