เค้าโครงเรื่อง

1. บทนำ
2. ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมในอัลคีน
   2.1 ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมในอัลคีนที่มีพันธะคู่ 1 พันธะ
   2.2 การใช้คำนำหน้าเพื่อแสดงจีโอเมตริกไอโซเมอร์ของอัลคีน
      2.2.1 ระบบซิสและทรานส์
      2.2.2 ระบบ E และ Z
   2.3 สมบัติทางกายภาพของซิสและทรานส์ไอโซเมอร์
      2.3.1 ไดโพลโมเมนต์
      2.3.2 จุดหลอมเหลว, จุดเดือด, ความหนาแน่นและดรรชนีหักเห
   2.4 ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมในอัลคีนที่มีพันธะคู่มากกว่า 1 พันธะ
   2.5 ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมในสารประกอบที่มีพันธะคู่ชนิดอื่น ๆ
   2.6 ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมในสารประกอบชนิดอื่น ๆ
3. ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมในสารประกอบไซคลิก
   3.1 ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมในสารประกอบโมโนไซคลิก
   3.2 การใช้คำนำหน้าสำหรับไซคลิกสเตอริโอไอโซเมอร์
   3.3 ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมในสารประกอบที่มีวงเชื่อมต่อกัน
   3.4 การใช้คำนำหน้าสำหรับสารประกอบที่มีวงเชื่อมต่อกัน
4. การเปลี่ยนกลับไปมาระหว่างซิสและทรานส์ไอโซเมอร์

สาระสำคัญ

1. การเกิดซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมในอัลคีนที่มีพันธะคู่ 1 หรือมากกว่า 1 พันธะ ในสารประกอบที่มีพันธะคู่ C = N หรือ N = N, และในสารประกอบไซคลิก

2. การเรียกชื่อจีโอเมตริกไอโซเมอร์ของอัลคีนตามระบบซิสและทรานส์ และตามระบบ E และ Z

3. การเรียกชื่อจีโอเมตริกไอโซเมอร์ของสารประกอบที่มีพันธะคู่ C = N หรือ N = N และของสารประกอบไซคลิก

4. สมบัติทางกายภาพของซิสและทรานส์ไอโซเมอร์ของอัลคีน

จุดประสงค์การเรียนรู้

หลังจากศึกษาบทที่ 3 แล้วนักศึกษาควรสามารถ

1. บอกความหมายของซิส-ทรานส์ไอโซเมอริซึม

2. ตัดสินว่าอัลคีนซึ่งประกอบขึ้นด้วยพันธะคู่ 1 หรือมากกว่า 1 พันธะชนิดใดสามารถแสดงซิส-ทรานส์ไอโซเมอริซึมและเป็นออปติกัลไอโซเมอร์

3. บอกว่าจีโอเมตริกไอโซเมอร์ใดของอัลคีนซึ่งประกอบขึ้นด้วยพันธะคู่ 1 หรือมากกว่า 1 พันธะเป็นซิสหรือทรานส์ไอโซเมอร์ หรือเป็น Z หรือ E ไอโซเมอร์

4. บอกความแตกต่างระหว่างสมบัติทางกายภาพของซิสและทรานส์ไอโซเมอร์ของอัลคีน

5. บอกจำนวนจีโอเมตริกไอโซเมอร์และสเตอริโอไอโซเมอร์ของอัลคีนซึ่งประกอบขึ้นด้วยพันธะคู่ 1 หรือมากกว่า 1 พันธะ

6. ตัดสินว่าสารประกอบ cumulene ชนิดใดสามารถแสดงซิส-ทรานส์ไอโซเมอริซึม

7. บอกว่าจีโอเมตริกไอโซเมอร์ของสารประกอบซึ่งประกอบขึ้นด้วยพันธะคู่ C = N หรือ N = N เป็นซิสหรือแอนติไอโซเมอร์

8. บอกการจัดตัวรอบพันธะคู่ในสารประกอบไซคลิกซึ่งมีวงขนาดต่างๆ กันว่าเป็นแบบซิสหรือทรานส์

9. ตัดสินว่าสารประกอบโมโนไซคลิกชนิดใดสามารถแสดงซิส-ทรานส์ไอโซเมอริซึมและเป็นออปติกัลไอโซเมอร์

10. บอกจำนวนจีโอเมตริกไอโซเมอร์และสเตอริโอไอโซเมอร์ของสารประกอบโมโนไซคลิก

11. บอกว่าจีโอเมตริกไอโซเมอร์ใดของสารประกอบโมโนไซคลิกเป็นซิสหรือทรานส์ไอโซเมอร์

12. ยกตัวอย่างสารประกอบที่มีวงเชื่อมต่อกันซึ่งสามารถแสดงซิส-ทรานส์ไอโซเมอริซึม

13. บอกความหมายของสเตอริโอมิวเตชันพร้อมยกตัวอย่างปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดสเตอริโอมิวเตชันของอัลคีน

ความนำ

ก่อนที่จะเรียนบทที่ 3 นักศึกษาควรอ่านเนื้อหาในบทที่ 2 และควรมีความรู้เกี่ยวกับสารประกอบที่มีพันธะคู่โดยเฉพาะอัลคีน และสารประกอบไซคลิกในแง่ของโครงสร้างและการเรียกชื่อสารประกอบเหล่านี้ตามระบบสามัญและระบบ IUPAC สำหรับเนื้อหาในบทที่ 3 จะช่วยให้นักศึกษาเข้าใจการเกิดจีโอเมตริกไอโซเมอริซึมในสารอินทรีย์ การเรียกชื่อเพื่อแสดงจีโอเมตริกไอโซเมอริซึมด้วยระบบซิสและทรานส์ และระบบ E และ Z ตลอดจนบทบาทของจีโอเมตริกไอโซเมอริซึมที่มีต่อสมบัติทางกายภาพของสารอินทรีย์บางชนิด

1. บทนำ

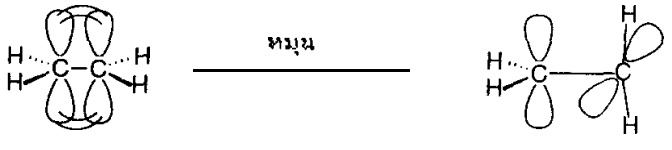
ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึม (cis-trans isomerism) หรือที่เรียกกันในบางครั้งว่าจีโอเมตริกไอโซเมอริซึม (geometric isomerism) คือปรากฏการณ์การเกิดไอโซเมอร์ซึ่งเป็นผลมาจากการจัดตัวที่แตกต่างกันของอะตอมหรือหมู่อะตอมรอบพันธะคู่หรือรอบโครงสร้างที่เป็นวง ดังนั้นซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมจะพบเฉพาะในอัลคีนและในสารประกอบไซคลิกเท่านั้น สารประกอบสองชนิดนี้จะไม่สามารถหมุนอย่างอิสระ เพราะพันธะคู่และโครงสร้างที่เป็นวงจะมีผลทำให้เกิดสภาพแข็งแกร่ง (rigidity) ขึ้นในโมเลกุล

ซิส–ทรานส์ไอโซเมอร์หรือจีโอเมตริกไอโซเมอร์จัดเป็นสเตอริโอไอโซเมอร์ตามคำจำกัดความที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 1 เนื่องจากซิส–ทรานส์ไอโซเมอร์ไม่สามารถเปลี่ยนกลับไปมาโดยการหมุนรอบพันธะคู่ ดังนั้นจึงจัดอยู่ในกลุ่มของคอนฟิกุเรชันนัลไอโซเมอร์ด้วย

2. ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมในอัลคีน

2.1 ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมในอัลคีนที่มีพันธะคู่ 1 พันธะ

จากการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบที่มีพันธะคู่ C = C อยู่ในโมเลกุลพบว่าคาร์บอนอะตอมทั้ง 2 อะตอมของพันธะคู่ C = C และอะตอมทั้ง 4 อะตอมที่เกาะอยู่กับพันธะคู่จะจัดตัวอยู่ในระนาบเดียวกัน และมีพันธะพายอยู่เหนือและใต้ระนาบ การหมุนรอบพันธะคู่จะทำให้พันธะพายแตกออก เพราะพีออร์บิทัลทั้ง 2 ออร์บิทัลไม่สามารถ overlap กันดังแสดงข้างล่างนี้ ส่วนพันธะซิกม่าจะไม่ได้รับผลกระทบจากการหมุนนี้

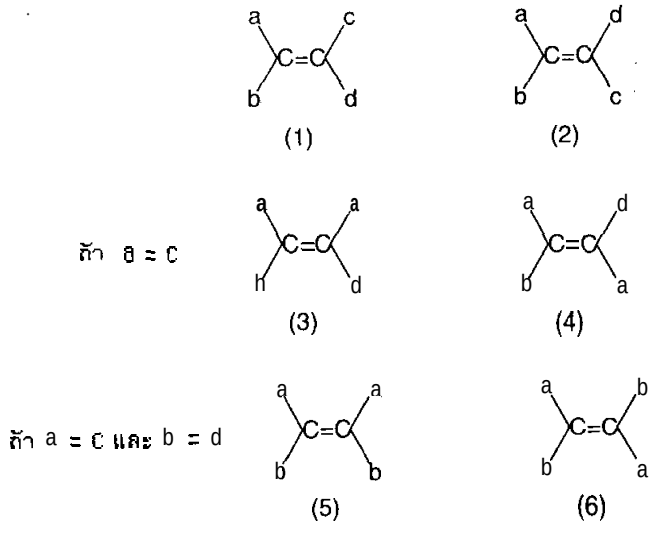


overlap ถูกทำลาย

พลังงานที่ใช้ในการทำให้พันธะพายแตกมีค่าเท่ากับ 68 กิโลแคลอรี่ต่อโมล ซึ่งพลังงานจำนวนนี้จะมีไม่เพียงพอที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้นการหมุนรอบพันธะคู่จะเกิดยากมากหรือไม่เกิดเลย ด้วยเหตุนี้อะตอมหรือหมู่อะตอมที่เกาะอยู่กับพันธะคู่จะมีการจัดตัวในตำแหน่งที่แน่นอนในอวกาศ ทำให้เกิดสเตอริโอไอโซเมอริซึมที่เรียกว่าซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมขึ้น

โดยปกติซิส–ทรานส์ไอโซเมอร์ของอัลคีนจะไม่แสดงออปติกัลแอคติวิตี (คือไม่หมุนแสงระนาบโพลาไรส์) เพราะระนาบของพันธะคู่จะเป็นระนาบสมมาตร ยกเว้นเมื่ออัลคีนประกอบขึ้นด้วยอะตอมชนิดอะซิมเมตริกหรือมีแหล่งที่ทำให้เกิดดิสซิมเมตรีขึ้นในโมเลกุลนอกเหนือจากพันธะคู่

อัลคีน abC=Ccd จะแสดงซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมเมื่อ $a \neq b$ และ $c \neq d$ เท่านั้น แม้ว่า a และ/หรือ b จะเหมือนกับ c และ/หรือ d ก็ตาม อัลคีนในกรณีนี้จะมีเพียง 2 ไอโซเมอร์ (คือ (1) คู่กับ (2), (3) คู่กับ (4) หรือ (5) คู่กับ (6)) ซึ่งแต่ละไอโซเมอร์จะซ้อนทับสนิทกับภาพกระจกเงาของมัน ยกเว้นถ้ามีหมู่อะตอม 1 หมู่ในจำนวน 4 หมู่ที่เกาะอยู่กับพันธะคู่ C=C มีศูนย์ไครัล ดังนั้นไอโซเมอร์ในแต่ละคู่ที่ได้กล่าวข้างต้นนี้เช่น (1) และ (2) จัดเป็นสเตอริโอไอโซเมอร์ที่เรียกว่าไดแอสเตอริโอไอโซเมอร์ (คือสเตอริโอไอโซเมอร์ที่ไม่เป็นภาพกระจกเงากัน)

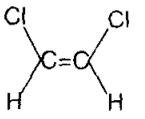


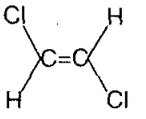
2.2 การใช้คำนำหน้าเพื่อแสดงจีโอเมตริกไอโซเมอร์ของอัลคีน

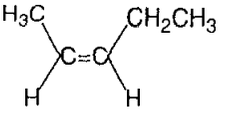
2.2.1 ระบบซิสและทรานส์

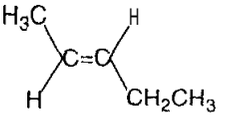
ตามที่ได้กล่าวข้างต้นหมู่อะตอมรอบพันธะคู่ของอัลคีนมีการจัดตัวที่แตกต่างกัน 2 อย่างในอวกาศ ดังนั้นจึงเป็นการสะดวกที่จะใช้คำนำหน้าชื่อของอัลคีนเพื่อแสดงการจัด

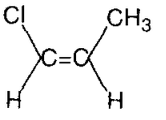
ตัวที่แตกต่างกันนี้ ในสมัยแรกได้เสนอให้ใช้คำนำหน้าว่าซิส (ซึ่งมาจากภาษาลาตินแปลว่าอยู่ด้วยกัน) และทรานส์ (ซึ่งมาจากภาษาลาตินแปลว่าอยู่ตรงกันข้าม) กับไอโซเมอร์ทั้งสองของอัลคีน โดยซิสไอโซเมอร์คือไอโซเมอร์ซึ่งมีหมู่อะตอมที่เหมือนกันหรือคล้ายคลึงกันเกาะอยู่ที่ด้านเดียวกันของพันธะคู่ ส่วนทรานส์ไอโซเมอร์คือไอโซเมอร์ที่มีหมู่อะตอมที่เหมือนกันหรือคล้ายคลึงกันเกาะอยู่ที่คนละด้านของพันธะคู่ ตัวอย่างเช่น

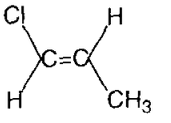

cis-1,2-dichloroethene


trans-1,2-dichloroethene

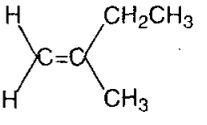
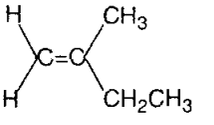

cis-2-pentene

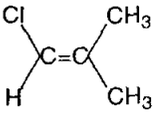
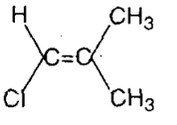

trans-2-pentene


cis-1-chloro-1-propene

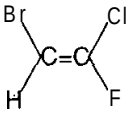

trans-1-chloro-1-propene

ไอโซเมอร์คู่ข้างบนนี้เรียกว่าจีโอเมตริกไอโซเมอร์หรือซิส–ทรานส์ไอโซเมอร์ เพราะมีหมู่อะตอมที่แตกต่างกันเกาะที่ปลายแต่ละข้างของพันธะ C=C สำหรับอัลคีนที่ไม่มีจีโอเมตริกไอโซเมอร์เช่น


เป็นสารประกอบตัวเดียวกับ



เป็นสารประกอบตัวเดียวกับ


อย่างไรก็ตามการใช้คำนำหน้าตามระบบซิสและทรานส์จะก่อให้เกิดความคลุมเครือเมื่ออัลคีนมีหมู่อะตอมที่แตกต่างกัน 3 หรือ 4 หมู่เกาะกับคาร์บอนอะตอมของพันธะคู่ C=C เช่น



ในกรณีนี้จะบอกไม่ได้ว่าเป็นซิสไอโซเมอร์หรือทรานส์ไอโซเมอร์เพราะไม่มีหมู่อะตอมที่เหมือนกันเกาะที่พันธะ C=C ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการคิดค้นการใช้คำนำหน้าว่า E และ Z ขึ้น อย่างไรก็ตามในทางปฏิบัติยังคงนิยมใช้ระบบซิสและทรานส์ในการเรียกชื่อจีโอเมตริก-ไอโซเมอร์ถ้าเป็นไปได้ โดยทั่วไประบบ E และ Z จะใช้เมื่อไม่สามารถเรียกชื่อสารประกอบด้วยระบบซิสและทรานส์เท่านั้น

2.2.2 ระบบ E และ Z

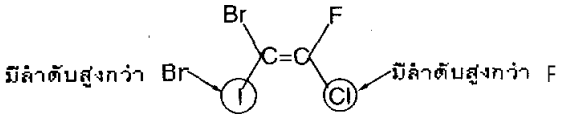
การใช้คำนำหน้าตามระบบ E และ Z สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้กับทุกกรณีและเป็นไปตามระบบ Cahn-Ingold-Prelog สำหรับขั้นตอนในการพิจารณาว่าเป็น E หรือ Z ไอโซ-เมอร์มีดังนี้

1. ให้เปรียบเทียบหมู่อะตอม 2 หมู่ที่เกาะอยู่กับคาร์บอนอะตอมเดียวกันของพันธะคู่ C=C

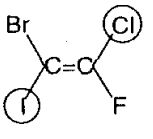
2. กำหนดลำดับก่อนหลังให้แก่หมู่อะตอมทั้ง 2 หมู่ ในข้อ 1 ตามกฎซีเควนซ์ซึ่งใช้กับ R และ S คอนฟิกุเรชันในบทที่ 2

3. ทำซ้ำข้อ 1 และ 2 กับหมู่อะตอม 2 หมู่ที่เกาะกับคาร์บอนอีกอะตอมหนึ่งของพันธะคู่ C=C

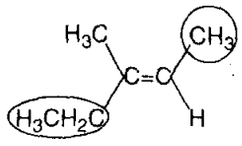
4. ไอโซเมอร์ที่มีหมู่อะตอมที่มีลำดับสูงที่สุดอยู่ด้านเดียวกันของพันธะคู่เรียกว่า Z ไอโซเมอร์ Z มาจากคำภาษาเยอรมันว่า zusammen แปลว่าอยู่ด้วยกัน ส่วนไอโซเมอร์ที่มีหมู่อะตอมที่มีลำดับสูงที่สุดอยู่ด้านตรงกันข้ามของพันธะคู่เรียกว่า E ไอโซเมอร์ E มาจากคำภาษาเยอรมันว่า entgegen แปลว่าตรงกันข้าม ตัวอย่างเช่น



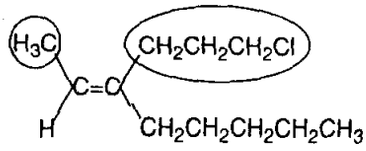
(Z)-1-bromo-2-chloro-2-fluoro-1-iodoethene



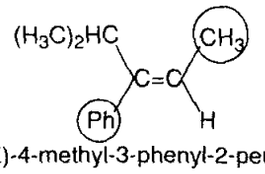
(E)-1-bromo-2-chloro-2-fluoro-1-iodoethene



(E)-3-methyl-2-pentene

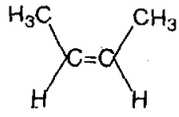


(Z)-6-chloro-3-pentyl-2-hexene



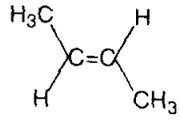
(E)-4-methyl-3-phenyl-2-pentene

โดยปกติไอโซเมอร์ส่วนใหญ่ที่จัดว่าเป็นซิสตามระบบเก่าจะเป็น Z ตามระบบใหม่ ในทำนองเดียวกันไอโซเมอร์ที่เคยจัดว่าเป็นทรานส์มักจะเป็น E ตัวอย่างเช่น



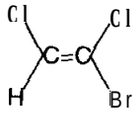
(Z)-2-butene
(cis-2-butene)

$CH_3 > H$



(E)-2-butene
(trans-2-butene)

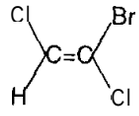
อย่างไรก็ตามไอโซเมอร์ของอัลคีนบางตัวจะไม่เป็นไปตามที่ได้กล่าวข้างบนนี้ ตัวอย่างเช่น



(E)-1-bromo-1,2-dichloroethene
(cis-1-bromo-1,2-dichloroethene)

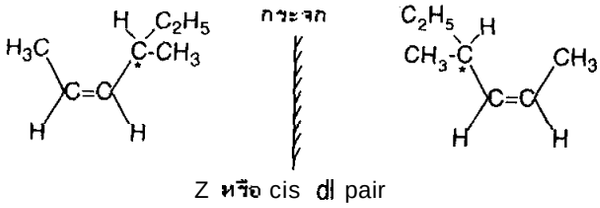
Cl > H

Br > Cl

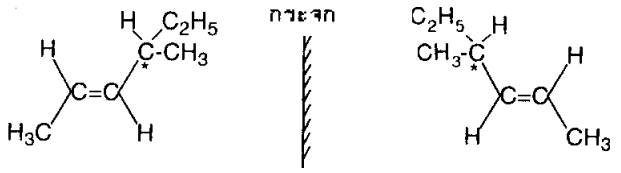


(Z)-1-bromo-1,2-dichloroethene
(trans.1 -bromo-1,2-dichloroethene)

ถ้าอัลคีนประกอบขึ้นด้วยพันธะคู่ 1 พันธะและคาร์บอนชนิดอะซิมเมตริก 1 อะตอม อัลคีนชนิดนี้จะมี 4 สเตอริโอไอโซเมอร์ได้แก่อิแนนติโอเมอร์ที่เป็นซิส 1 คู่และอิแนนติโอเมอร์ที่เป็นทรานส์ 1 คู่ ตัวอย่างเช่น



Z หรือ cis dl pair



E หรือ trans dl pair

2.3 สมบัติทางกายภาพของซิสและทรานส์ไอโซเมอร์

ซิสและทรานส์ไอโซเมอร์เป็นไดแอสเตอริโอเมอร์กัน ดังนั้นจึงมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีแตกต่างกัน ในที่นี้จะขอกล่าวถึงเฉพาะสมบัติทางกายภาพเท่านั้น

2.3.1 ไดโพลโมเมนต์

ในอัลคีนชนิด abC=Cab ซิสไอโซเมอร์จะมีค่าไดโพลโมเมนต์สูง ส่วนทรานส์-ไอโซเมอร์จะมีค่าไดโพลโมเมนต์เป็นศูนย์ เช่น cis-1, 2-dichloroethylene มีค่าไดโพลโมเมนต์ 1.89 D ขณะที่ค่าไดโพลโมเมนต์ของทรานส์ไอโซเมอร์เป็นศูนย์ สำหรับอัลคีนชนิด abC=Cbc ทรานส์ไอโซเมอร์จะมีค่าไดโพลโมเมนต์ไม่เป็นศูนย์แต่ยังคงมีค่าน้อยกว่าของซิสไอโซเมอร์ ค่าไดโพลโมเมนต์ที่แตกต่างกันระหว่างซิสและทรานส์ไอโซเมอร์นี้มีประโยชน์ในการใช้กำหนดคอนฟิกุเรชันของอัลคีน

ค่าไดโพลโมเมนต์ไม่สามารถทำนายได้ง่าย ๆ ถ้าอัลคีนมีหมู่อะตอมที่ซับซ้อนหลายหมู่มาเกาะกับพันธะคู่ เพราะการหมุนของหมู่อะตอมเหล่านี้รอบพันธะเดี่ยวที่เชื่อมระหว่างหมู่อะตอมกับพันธะ C = C จะทำให้สมมาตรของโมเลกุลเสียไป ด้วยเหตุนี้ diethyl maleate (μ = 2.54 D) จึงมีค่าไดโพลโมเมนต์สูงกว่าทรานส์ไอโซเมอร์ของมันคือ diethyl fumarate (μ = 2.38 D) เพียงเล็กน้อย และค่าไดโพลโมเมนต์ของ cis-2-butene-1, 4-diol, $HOCH_2CH{=}CHCH_2OH$, (μ = 2.48 D) จะใกล้เคียงกับทรานส์ไอโซเมอร์ของมัน (μ = 2.45 D)

ถ้าอัลคีนประกอบด้วยหมู่ให้อิเล็กตรอนและหมู่ดึงอิเล็กตรอนอย่างละ 1 หมู่ ในกรณีนี้ทรานส์ไอโซเมอร์จะมีค่าไดโพลโมเมนต์สูงกว่าซิสไอโซเมอร์ ตัวอย่างเช่น 1-chloro-1-propene, $ClCH{=}CHCH_3$, ซิสไอโซเมอร์ของสารประกอบชนิดนี้มีค่า μ = 1.71 D ส่วนทรานส์-ไอโซเมอร์มีค่า μ = 1.97 D

trans-cyclodecene มีค่าไดโพลโมเมนต์ 0–0.15 D ขณะที่ซิสไอโซเมอร์ของสารประกอบชนิดนี้มีค่าไดโพลโมเมนต์ = 0.44 D ใน cyclooctene ซิสไอโซเมอร์จะมีค่าไดโพล-โมเมนต์ 0.43 D แต่ทรานส์ไอโซเมอร์มีค่าไดโพลโมเมนต์ 0.82 D ซึ่งเป็นค่าที่สูงผิดปกติสาเหตุเนื่องจากความเครียดของโครงสร้าง

จีโอเมตริกไอโซเมอริซึมรอบพันธะ N = N จะแสดงความแตกต่างของไดโพล-โมเมนต์ในทำนองเดียวกัน เช่น cis-azobenzene มีค่า μ = 3.0 D ส่วนทรานส์ไอโซเมอร์มีค่า μ = 0

2.3.2 จุดหลอมเหลว, จุดเดือด, ความหนาแน่นและดรรชนีหักเห

โดยทั่วไปโมเลกุลของทรานส์ไอโซเมอร์จะมีสมมาตรสูงกว่าซิสไอโซเมอร์ ดังนั้นทรานส์ไอโซเมอร์จึงมีโครงสร้างของผลึกที่หนาแน่นกว่าซิสไอโซเมอร์ ด้วยเหตุนี้โดยปกติทรานส์ไอโซเมอร์จะมีจุดหลอมเหลวสูงกว่าซิสไอโซเมอร์ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 จุดหลอมเหลวของซิส–ทรานส์ไอโซเมอร์ของสารประกอบอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ

ซิสไอโซเมอร์	จุดหลอมเหลว ° ซ	ทรานส์ไอโซเมอร์	จุดหลอมเหลว ° ซ
maleic acid	130°	fumaric acid	300°
cis-cinnamic acid	68°	trans-cinnamicacid	133°
cis-crotonic acid	15°	trans-crotonicacid	72°
cis-dichloroethylene	–80.5°	trans-dichloroethylene	–50°
cis-stilbene	1°	trans-stilbene	125°
cis-2-butene	–139°	trans-2-butene	-106"

แม้ว่าซิสไอโซเมอร์มีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าทรานส์ไอโซเมอร์ แต่จะมีสภาพละลายได้สูงกว่า ตัวอย่างเช่นสภาพละลายได้ในน้ำที่อุณหภูมิ 25° ซ maleic acid 78.8 กรัม/100 มล., fumaric acid 0.7 กรัม/100 มล., cis-crotonic acid 40.0 กรัม/100 มล., trans-crotonic acid 8.3 กรัม/100 มล., cis-cinnamic acid 14.4 กรัม/100 มล. และ trans-cinnamic acid 0.1 กรัม/100 มล.

ตามที่ได้กล่าวข้างต้นนี้จะสังเกตเห็นว่าจุดหลอมเหลวและสภาพละลายได้ของสารประกอบจะสัมพันธ์โดยตรงกับคอนฟิกุเรชันซึ่งตรงกันข้ามกับจุดเดือด, ความหนาแน่นและดรรชนีหักเห เพราะสมบัติทางกายภาพ 3 ประเภทหลังนี้จะเป็นฟังก์ชันที่แปรผกผันกับปริมาตรของโมเลกุล กล่าวคือไอโซเมอร์ที่มีปริมาตรของโมเลกุลมากจะมีสมบัติทางกายภาพเหล่านี้ต่ำ

นอกจากนี้จุดเดือด, ความหนาแน่นและดรรชนีหักเหยังสามารถทำนายได้จากค่าไดโพลโมเมนต์ โดยปกติไอโซเมอร์ที่มีค่าไดโพลโมเมนต์สูงจะมีจุดเดือด, ความหนาแน่นและดรรชนีหักเหสูง แม้สมบัติทางกายภาพเหล่านี้จะไม่สัมพันธ์กับคอนฟิกุเรชันก็ตาม เช่นในกรณีของ 1, 2-dichloroethylene, 2-butene, diethyl butenedioate และ cyclodecene ซิสไอโซเมอร์ของสารประกอบเหล่านี้จะมีจุดเดือด, ความหนาแน่นและดรรชนีหักเหสูงกว่าทรานส์ไอโซเมอร์ ส่วนในกรณีของ 1-chloro-1-propene, crotonitrile และ cyclooctene ทรานส์ไอโซเมอร์จะมีค่าคงที่ทั้ง 3 ชนิดสูงกว่าซิสไอโซเมอร์ดังแสดงในตารางที่ 3.2

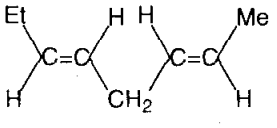
ตารางที่ 3.2 สมบัติทางกายภาพของอัลคีนและไซโคลอัลคีนบางชนิด

Compound	b.p., °C (760 mm.)	n_D^{20}	d_4^{20} g./ml.
CHCl=CHCl: cis	60.1	1.4486	1.2835
trans	48.4	1.4454	1.2565
CH_3CH=CHCl: trans	37.4	1.4054	0.935
cis	32.8	1.4055	0.9347
CHCl=CH_2,[a] μ = 1.27 D	113	1.5115	2.1048 (15°)
μ = 0.57 D	117	1.5829	2.2080 (15°)
CH_3CH=$CHCH_3$ cis	3.7	1.3931 (−25°)	0.6213
trans	0.9	1.3848 (−25°)	0.6044
CH_3CH=CHCN: trans	122	1.4216	0.8239
cis	108	1.4182	0.8244
EtO_2CCH=$CHCO_2Et$: cis	223	1.4415	1.067
trans	218	1.4411	1.052
Cycloöctene: trans	75 (78 mm.)	1.4741 (25°)	0.8456 (25°)
cis	74-75 (84 mm.)	1.4684 (25°)	0.8448 (25°)
Cyclodecene: cis	194-195 (740 mm.)	1.4858	0.8760
trans	194-195 (740 mm.)	1.4821	0.8674

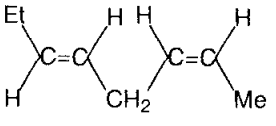
นอกจากนี้ซิสและทรานส์ไอโซเมอร์ยังแสดงความเป็นกรด (acid strength) แตกต่างกัน และแสดง x-ray และ electron diffraction ตลอดจนสเปคตรัมชนิดต่าง ๆ ซึ่งได้แก่อัลตราไวโอเลตสเปคตรัม, อินฟราเรดสเปคตรัม, รามันสเปคตรัม และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปคตรัมแตกต่างกัน (ดูรายละเอียดในตอนที่ 2)

2.4 ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมในอัลคีนที่มีพันธะคู่มากกว่า 1 พันธะ

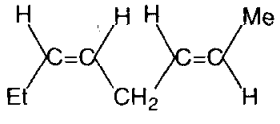
ในอัลคีนที่มีพันธะคู่มากกว่า 1 พันธะ ถ้า a ≠ b และ c ≠ d สำหรับพันธะคู่ (abC=Ccd) แต่ละพันธะ โดยทั่วไปแล้วโมเลกุลชนิดนี้จะมีจำนวนของจีโอเมตริกไอโซเมอร์สูงสุดเท่ากับ 2^n เมื่อ n คือจำนวนพันธะคู่ในโมเลกุล อย่างไรก็ตามจำนวนของจีโอเมตริกไอโซเมอร์อาจจะน้อยกว่า 2^n ถ้ามีหมู่อะตอมที่เหมือนกันเกาะที่พันธะคู่ ตัวอย่างเช่น 2, 5-octadiene ซึ่งเป็นไดอีนที่ไม่มีสมมาตรในโมเลกุลจะมีจำนวนของจีโอเมตริกไอโซเมอร์ทั้งหมด 4 ไอโซเมอร์ดังนี้



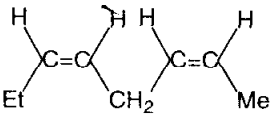
trans,trans-2,5-octadiene
หรือ E,E-2,5-octadiene



cis,trans-2,5-octadiene
หรือ Z,E-2,5-octadiene

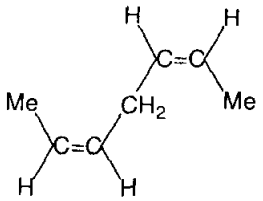


trans,cis-2,5-octadiene
หรือ E,Z-2,5-octadiene

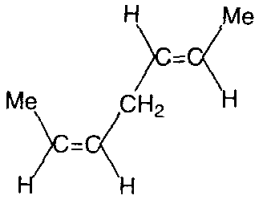


cis,cis-2,5-octadiene
หรือ Z,Z-2,5-octadiene

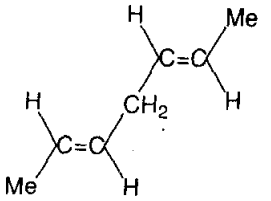
ส่วน 2, 5-heptadiene ซึ่งมีสมมาตรในโมเลกุลจะมีจำนวนไอโซเมอร์ทั้งหมดเพียง 3 ไอโซเมอร์ดังนี้



cis,cis-2,5-heptadiene
หรือ Z,Z-2,5-heptadiene



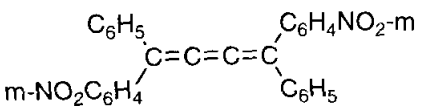
cis,trans-2,5-heptadiene
หรือ Z,E-2,5-heptadiene



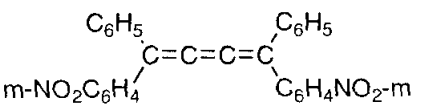
trans,trans-2,5-heptadiene
หรือ E,E-2,5-heptadiene

สำหรับอัลคีนที่มีพันธะคู่มากกว่า 1 พันธะการใช้คำนำหน้าซิสและทรานส์หรือ E และ Z เพื่อแสดงการจัดตัวของหมู่อะตอมรอบพันธะคู่จะใช้หลักการเช่นเดียวกับที่ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อที่ 2.2 โดยพิจารณาการจัดตัวของหมู่อะตอมที่พันธะคู่แต่ละพันธะแยกจากกัน และจะต้องระบุตำแหน่งของพันธะคู่กำกับด้วย

นอกจากนี้จีโอเมตริกไอโซเมอริซึมยังพบในสารประกอบ cumulene ซึ่งมีจำนวนของพันธะคู่เป็นจำนวนคี่ เช่น



ทรานส์ไอโซเมอร์



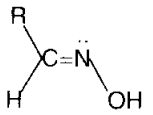
ซิสไอโซเมอร์

ไอโซเมอร์ทั้งสองนี้จะไม่เสถียร แต่จะเปลี่ยนกลับไปมาได้เมื่อนำไปทำให้ร้อนที่อุณหภูมิ 160°ซ ส่วน cumulene ซึ่งมีจำนวนของพันธะคู่เป็นจำนวนคู่จะแสดงออปติกัลไอโซเมอริซึมดังที่ได้กล่าวในหัวข้อ 21.1.1 ในบทที่ 2

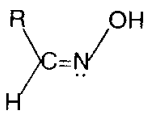
2.5 ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมในสารประกอบที่มีพันธะคู่ชนิดอื่น ๆ

สารประกอบที่มีพันธะคู่ C = N หรือ N = N จะแสดงซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมได้เช่นกัน แม้ว่าสารประกอบเหล่านี้จะมีหมู่อะตอมเพียง 2 หรือ 3 หมู่เกาะอยู่กับพันธะคู่ก็ตาม โดยปกติจะนิยมใช้คำนำหน้าว่า ซิน (syn) และแอนติ (anti) แทนคำนำหน้าว่าซิสและทรานส์ ตามลำดับในการเรียกชื่อจีโอเมตริกไอโซเมอร์ของสารประกอบอิมีน (imine), ออกซีม และสารประกอบที่มีพันธะ C = N ชนิดอื่น ๆ อย่างไรก็ตามการใช้คำนำหน้าตามระบบ E และ Z จะยังคงใช้กับสารประกอบกลุ่มนี้บ่อย ๆ

ในอัลดอกซีม (aldoxime) ซินไอโซเมอร์คือไอโซเมอร์ที่หมู่ไฮดรอกซิลอยู่ด้านเดียวกับไฮโดรเจนอะตอมที่เกาะอยู่กับพันธะ C = N เช่น

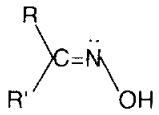


ซิน

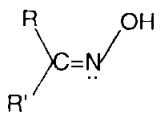


แอนติ

การใช้คำนำหน้าในคีทอกซีน (ketoxime) จำเป็นจะต้องระบุหมู่อะตอมที่เกาะอยู่กับคาร์บอนอะตอมของพันธะ C = N เทียบกับหมู่ –OH ดังนี้

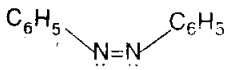


syn-R' หรือ anti-R

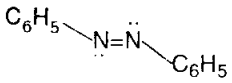


syn-R หรือ anti-R'

สำหรับสารประกอบเอโซ (azo compound) การใช้คำนำหน้าว่าซินและแอนติจะไม่ยุ่งยาก กล่าวคือถ้าหมู่อะตอมเกาะอยู่ด้านเดียวกันของพันธะคู่ N = N จะเรียกว่าซินเสมอโดยไม่ต้องคำนึงว่าหมู่อะตอมทั้งสองคือหมู่อะไร ตัวอย่างเช่น



ซิส หรือ ซิน

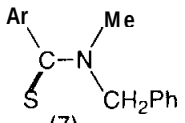


ทรานส์ หรือ แอนติ

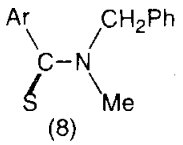
2.6 ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมในสารประกอบชนิดอื่น ๆ

สำหรับพันธะคู่ที่อยู่ในวงขนาดเล็กจะมีการจัดตัวของอะตอมหรือหมู่อะตอมรอบพันธะคู่เป็นซิสเสมอ เพราะโครงสร้างของโมเลกุลบังคับ จากการศึกษาพบว่าสารประกอบที่มีขนาดของวงตั้งแต่ cyclopropene ไปจนถึง cycloheptene จะมีพันธะคู่ในวงเป็นซิสเสมอ ส่วน cyclooctene จะมีขนาดของวงที่ใหญ่พอที่จะทำให้พันธะคู่จัดตัวแบบทรานส์ได้ สำหรับวงที่มีขนาดใหญ่กว่าวงขนาดสิบเหลี่ยมหรือสิบเอ็ดเหลี่ยมจะพบว่าทรานส์ไอโซเมอร์จะเสถียรกว่าซิสไอโซเมอร์

นอกจากนี้โมเลกุลที่มีการหมุนรอบพันธะเดี่ยวช้า ๆ จะทำให้เกิดซิสและทรานส์-ไอโซเมอร์ขึ้นได้ แม้ว่าจะไม่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุลก็ตาม ไอโซเมอร์ทั้งสองนี้สามารถแยกออกจากกันได้ ตัวอย่างเช่น N-methyl-N-benzylthiomesitylide (7) และ (8)

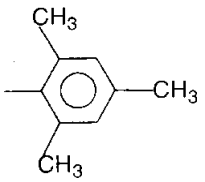


(7)



(8)

Ar =

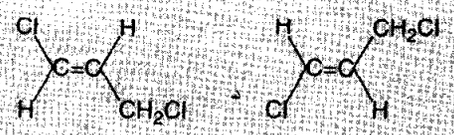


ไอโซเมอร์ (7) และ (8) จะเสถียรในสภาพที่เป็นผลึก แต่จะเปลี่ยนกลับไปมาในสารละลาย $CDCl_3$ โดยมีครึ่งชีวิต 25 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 50° ซ ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมในลักษณะเช่นนี้พบน้อยมาก อย่างไรก็ตามที่พบส่วนใหญ่จะอยู่ในกลุ่มของสารประกอบเอไมด์และไธโอเอไมด์ เพราะการเกิดเรโซแนนซ์ทำให้พันธะเดี่ยวในโมเลกุลเหล่านี้มีลักษณะของพันธะคู่ จึงทำให้การหมุนรอบพันธะดังกล่าวนี้เกิดได้ช้าลง ดังนี้

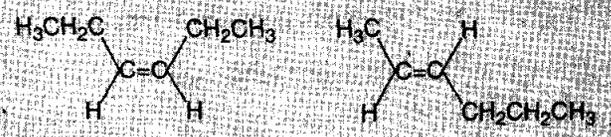
กิจกรรมการเรียนที่ 2

1. จงบอกว่าสารประกอบคู่ใดเป็นสตรัคเชอเรลไอโซเมอร์, จีโอเมตริกไอโซเมอร์ หรือเป็นสารประกอบตัวเดียวกัน

ก.



ข.



ค.

2. จีโอเมตริกไอโซเมอริซึมรอบพันธะสามจะเกิดขึ้นได้หรือไม่ เพราะเหตุใด

3. จงบอกว่าสารประกอบตัวใดที่สามารถแสดงจีโอเมตริกไอโซเมอริซึม

ก. 1, 2-diphenylethene

ข. 1-butene-3-yne, $CH_2{=}CHC{\equiv}CH$

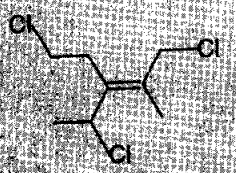
ค. 2-pentene-4-yne, $CH_3CH{=}CHC{\equiv}CH$

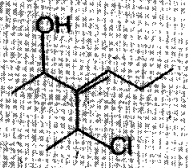
ง. 2, 3-dimethyl-2-pentene

จ. ethyl 2-butenoate, $CH_3CH{=}CHCO_2CH_2CH_3$

ฉ. 1, 5-hexadiene

4. จงเรียกชื่อสารประกอบต่อไปนี้ด้วยระบบซิสและทรานส์ และระบบ E และ Z

ก. 

ข. 

ค.

5. จงบอกสมบัติที่แตกต่างกันระหว่าง cis-3-hexene กับ trans-3-hexene

ก. จุดเดือด

ข. จุดหลอมเหลว

ค. ไดโพลโมเมนต์

ง. ดรรชนีหักเห

จ. การละลายในเอทานอล

ฉ. ความหนาแน่น

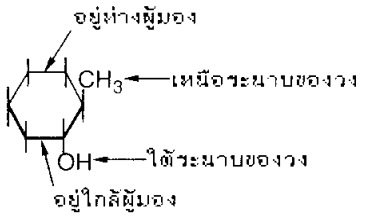
ช. อัตราเร็วของปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

ซ. ผลผลิตจากปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

3. ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมในสารประกอบไซคลิก

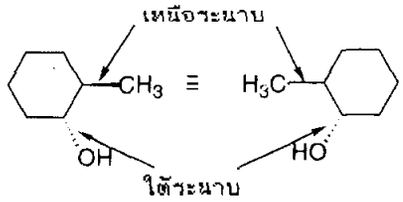
3.1 ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมในสารประกอบโมโนไซคลิก

โดยทั่วไปสารประกอบโมโนไซคลิกซึ่งวงประกอบขึ้นด้วยคาร์บอน 4 อะตอมหรือมากกว่า 4 อะตอมจะมีลักษณะไม่แบนราบ อย่างไรก็ตามในการเขียนโครงสร้างของสารประกอบโมโนไซคลิกในบทนี้จะสมมติว่าคาร์บอนอะตอมทั้งหมดที่ประกอบขึ้นเป็นวงจัดตัวอยู่ในระนาบเดียวกัน และให้แสดงส่วนของวงที่หันเข้าหาผู้มองด้วยเส้นทึบ สำหรับพันธะที่เชื่อมอะตอมหรือหมู่อะตอมอื่น ๆ ที่ไม่ใช่ส่วนของวงให้เขียนแทนด้วยเส้นแนวตั้ง โดยกำหนดให้หมู่อะตอมที่ติดอยู่กับส่วนบนของเส้นแนวตั้งเป็นหมู่ที่อยู่เหนือระนาบของวง และหมู่อะตอมที่ติดอยู่กับส่วนล่างของเส้นแนวตั้งเป็นหมู่ที่อยู่ใต้ระนาบของวงดังนี้

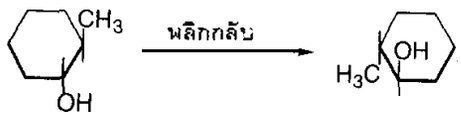


การเขียนโครงสร้างของสารประกอบโมโนไซคลิกตามวิธีที่ได้กล่าวข้างบนนี้ยังตกลงให้ละไฮโดรเจนอะตอมและพันธะของไฮโดรเจนไว้ดังนี้

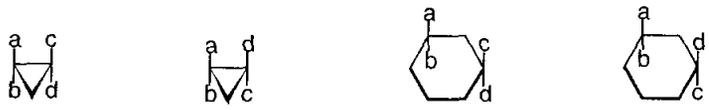
นอกจากนี้อาจเขียนโครงสร้างของสารประกอบโมโนไซคลิกโดยใช้เส้นประแทนหมู่อะตอมที่อยู่ใต้ระนาบของวง และใช้เส้นทึบแทนหมู่อะตอมที่อยู่เหนือระนาบของวงดังนี้



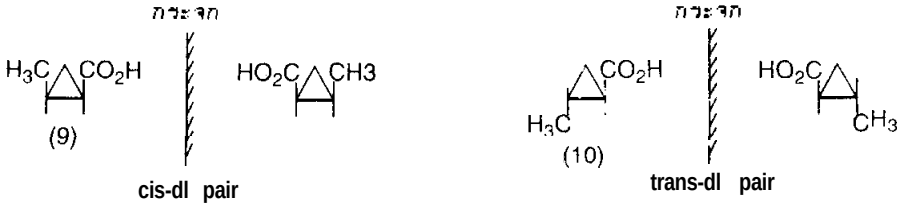
โมเลกุลของสารประกอบโมโนไซคลิกสามารถพลิกตัวกลับไปมาได้ดังนี้



ในสารประกอบโมโนไซคลิกอะตอมที่เชื่อมต่อในวงจะมีการหมุนรอบพันธะซิกม่าของวงอย่างไม่อิสระนัก การหมุนรอบพันธะซิกม่าของวงจำเป็นที่อะตอมหรือหมู่อะตอมที่เกาะติดอยู่จะต้องเคลื่อนผ่านศูนย์กลางของวง การเกิด Van der Waals repulsion จะป้องกันการหมุนนี้ไม่ให้เกิดขึ้น เว้นเสียแต่ในวงที่ประกอบขึ้นด้วยคาร์บอน 10 อะตอมหรือมากกว่า สำหรับสารประกอบอินทรีย์ขนาดของวงที่พบมากที่สุดคือวงขนาดห้าเหลี่ยมและวงขนาดหกเหลี่ยม จึงกล่าวได้ว่าสารประกอบโมโนไซคลิกจะไม่สามารถหมุนได้เช่นเดียวกับสารประกอบที่มีพันธะคู่ ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมจะเกิดขึ้นในสารประกอบโมโนไซคลิกเมื่อคาร์บอน 2 อะตอมในวงมีหมู่อะตอมที่แตกต่างกัน 2 หมู่มาเกาะอยู่กับแต่ละคาร์บอน อย่างไรก็ตามคาร์บอนทั้ง 2 อะตอมนี้ไม่จำเป็นต้องอยู่ติดกัน ตัวอย่างเช่น

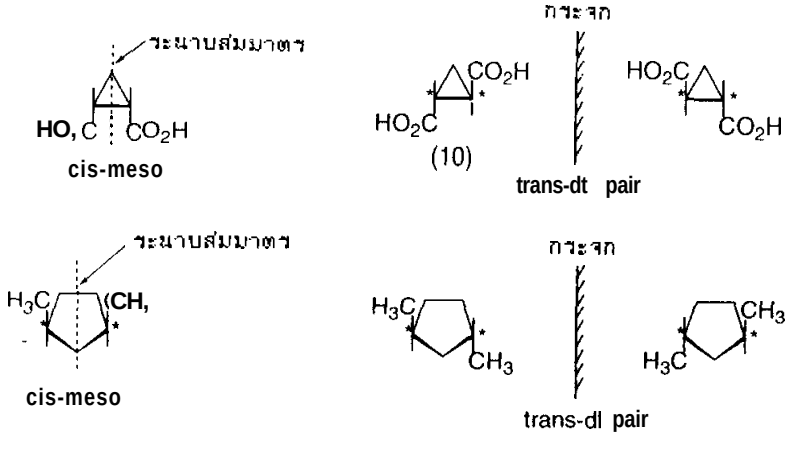


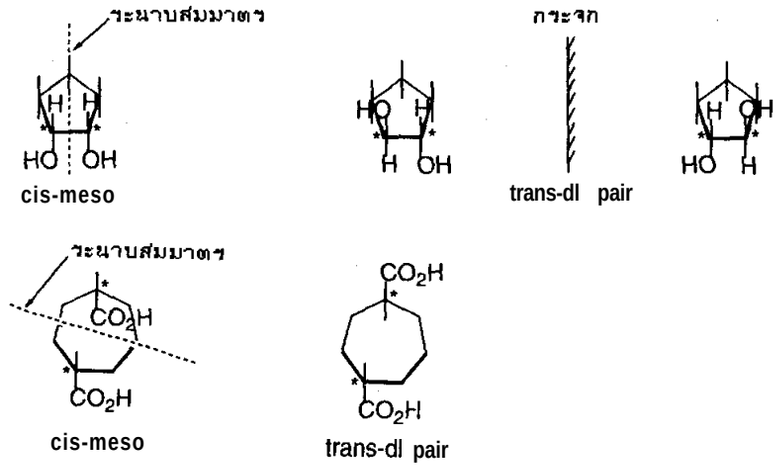
ในทำนองเดียวกับสารประกอบที่มีพันธะคู่ สารประกอบโมโนไซคลิกจะแสดงซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมเมื่อ a ≠ b และ c ≠ d แม้ว่า a = c และ b = d ก็ตาม สิ่งที่แตกต่างจากสารประกอบที่มีพันธะคู่คือในสารประกอบโมโนไซคลิกคาร์บอนที่มีหมู่อะตอมแตกต่างกันเกาะอยู่มักจะเป็นคาร์บอนชนิดไครัล ดังนั้นสารประกอบชนิดนี้จะต้องมีมากกว่า 2 ไอโซเมอร์ ในกรณีทั่ว ๆ ไปเมื่อ a ≠ b ≠ c ≠ d จะมีถึง 4 ไอโซเมอร์เพราะทั้งซิสไอโซเมอร์และทรานส์ไอโซเมอร์จะทับกับภาพกระจกเงาของมันไม่สนิท ตัวอย่างเช่น



เนื่องจากซิสและทรานส์ไอโซเมอร์ (9) และ (10) มีการจัดตัวของอะตอมในอวกาศแตกต่างกัน และไอโซเมอร์ทั้งสองไม่เป็นภาพกระจกเงาซึ่งกันและกันจึงเป็นสเตอริโอไอโซเมอร์ประเภทที่เรียกว่าไดแอสเตอริโอเมอร์ ดังนั้น (9) และ (10) จะมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีแตกต่างกัน ยังพบว่าการหมุนรอบพันธะเดี่ยวในโมเลกุลไม่สามารถเปลี่ยนไอโซเมอร์ (9) ไปเป็น (10) จึงไม่เป็นคอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์ (ดูรายละเอียดในบทที่ 4) แต่ไอโซเมอร์ทั้งสองเป็นคอนฟิกุเรชันนัลไอโซเมอร์กันเพราะสามารถเปลี่ยนกลับไปมาโดยการแตกหักของพันธะและสามารถแยกออกจากกันในสภาพบริสุทธิ์

สารประกอบโมโนไซคลิกที่มีหมู่อะตอม a = c และ b = d จะให้ซิสไอโซเมอร์ที่สามารถซ้อนทับสนิทกับภาพกระจกเงาของมัน ดังนั้นซิสไอโซเมอร์ในกรณีนี้จัดเป็นสารประกอบมีโซ ส่วนทรานส์ไอโซเมอร์จะประกอบด้วยอิแนนติโอเมอร์ 1 คู่ ตัวอย่างเช่น



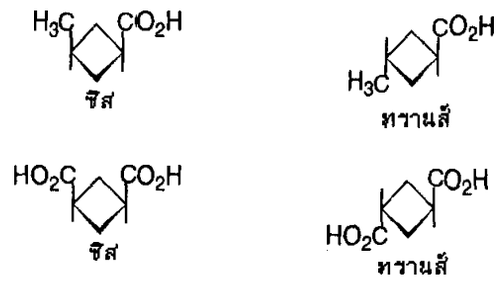


รูปที่ 3.1 สเตอริโอไอโซเมอร์ของสารประกอบโมโนไซคลิกที่มีขนาดของวงเป็นเลขคี่

จากตัวอย่างในรูปที่ 3.1 จะเห็นได้ว่าเฉพาะซิสไอโซเมอร์เท่านั้นที่มีระนาบสมมาตรในโมเลกุล ดังนั้นสารประกอบมีโซจะเป็นออปติกัลลีอินแอคตีฟหรือเป็นโมเลกุลชนิดอะไครัล แม้ว่าจะมีศูนย์ไครัล 2 ศูนย์อยู่ในโมเลกุลก็ตาม

การแสดงซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมและออปติกัลแอคติวิตีของสารประกอบโมโนไซคลิกตามเงื่อนไขที่ได้กล่าวข้างต้นนี้จะเป็นจริงเสมอสำหรับสารประกอบที่มีขนาดของวงเป็นเลขคี่ โดยไม่จำเป็นต้องคำนึงถึงตำแหน่งของหมู่อะตอมที่เกาะบนวงว่าจะเป็นแบบ 1,2 1,3 1,4 หรือเกาะที่ตำแหน่งใด ๆ บนวง และสารประกอบที่มีขนาดของวงเป็นเลขคู่เฉพาะที่มีคาร์บอนชนิดไครัลอยู่ในตำแหน่งต่าง ๆ ที่ไม่ใช่ตำแหน่งตรงกันข้ามของวง

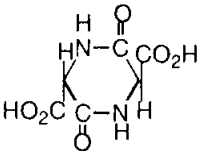
ส่วนสารประกอบโมโนไซคลิกที่มีขนาดของวงเป็นเลขคู่ และมีคาร์บอนชนิดไครัลอยู่ในตำแหน่งตรงกันข้ามของวงจะมีระนาบสมมาตรในโมเลกุล ดังนั้นสารประกอบโมโนไซคลิกชนิดนี้จะเป็นโมเลกุลชนิดอะไครัล แม้ว่าจะยังคงแสดงซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมก็ตาม ตัวอย่างเช่น



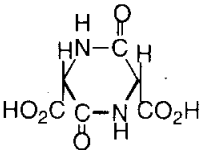
รูปที่ 3.2 ซิส–ทรานส์ไอโซเมอร์ของไซโคลบิวเทนที่มีหมู่แทนที่เกาะอยู่ที่ตำแหน่ง 1 และ 3

ไอโซเมอร์ที่แสดงในรูปที่ 3.1 เป็นทั้งจีโอเมตริกไอโซเมอร์และออปติกัลไอโซเมอร์ ซิสและทรานส์ไอโซเมอร์ในรูปที่ 3.1 จะเป็นไดแอสเตอริโอเมอร์ซึ่งกันและกัน และซิสไอโซเมอร์ในกรณีนี้เรียกว่าเป็นสารประกอบมีโซ การที่จะเรียกเช่นนี้ได้อย่างน้อยจะต้องมี 1 ไอโซเมอร์ในไอโซเมอร์ทั้งหมดที่เป็นออปติกัลลีแอคตีฟ ในที่นี้ได้แก่ทรานส์ไอโซเมอร์ที่เป็นออปติกัลลีแอคตีฟ ในทางตรงกันข้ามไอโซเมอร์ที่แสดงในรูปที่ 3.2 จะเป็นจีโอเมตริกไอโซเมอร์แต่ไม่เป็นออปติกัลไอโซเมอร์ โดยปกติซิสและทรานส์ไอโซเมอร์ในกรณีหลังนี้จะไม่เรียกว่าเป็นไดแอสเตอริโอเมอร์หรือสารประกอบมีโซ เพราะไม่มีไอโซเมอร์ใดเลยที่เป็นออปติกัลลีแอคตีฟ

สารประกอบโมโนไซคลิกบางตัวที่วงประกอบขึ้นด้วยคาร์บอน 6 อะตอมหรือมากกว่าจะมีศูนย์สมมาตรเป็นองค์ประกอบสมมาตรเพียงชนิดเดียว เช่น diketopiperazine



trans-meso
มีศูนย์สมมาตร

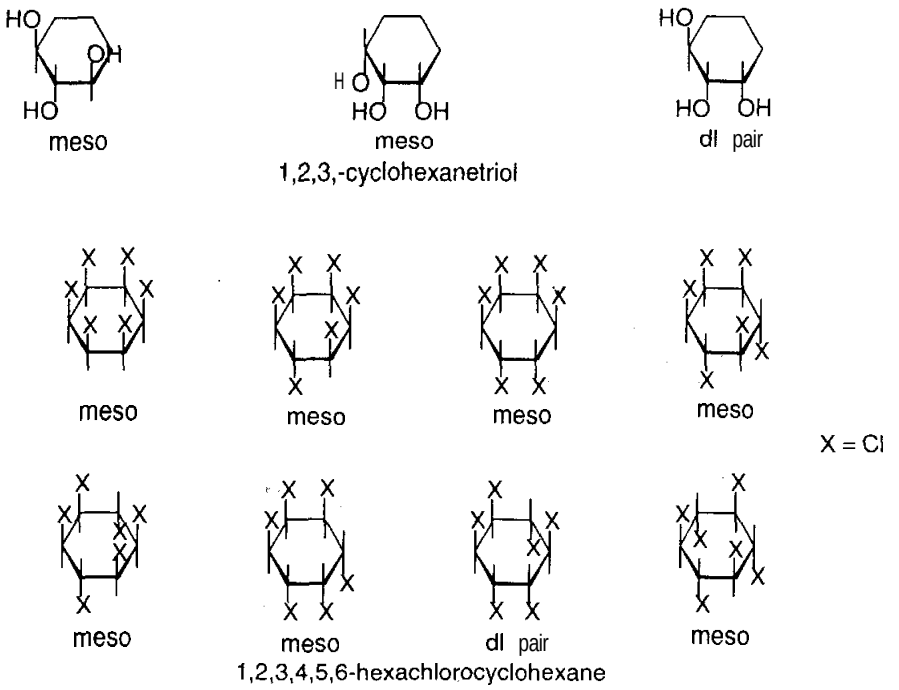


cis-dl pair
ไม่มีศูนย์สมมาตร

จากตัวอย่างข้างบนนี้ซิสไอโซเมอร์จะเป็นคู่ dl ส่วนทรานส์ไอโซเมอร์จะเป็นสารประกอบมีโซ

ถ้าสารประกอบโมโนไซคลิกมีวงที่ประกอบด้วยคาร์บอนที่มีหมู่อะตอมที่แตกต่างกัน 2 หมู่เกาะอยู่มากกว่า 2 อะตอมจะสามารถพิจารณาการเกิดออปติกัลไอโซเมอร์และ/หรือจีโอเมตริกไอโซเมอร์ได้ด้วยหลักการที่คล้ายคลึงกับที่ได้กล่าวข้างต้น อย่างไรก็ตามวิธีที่ดีที่สุดที่ใช้หาจำนวนสเตอริโอไอโซเมอร์ของสารประกอบชนิดนี้คือให้นับจำนวนของคาร์บอนอะตอมที่มีหมู่อะตอมที่แตกต่างกันเกาะอยู่ (n) โดยปกติคาร์บอนอะตอมดังกล่าวนี้จะเป็นอะซิมเมตริก แต่จะไม่เป็นเช่นนี้เสมอไปตัวอย่างเช่นสารประกอบโมโนไซคลิกในรูปที่ 3.2 เมื่อทราบค่าของ n จะสามารถคำนวณจำนวนสเตอริโอไอโซเมอร์ทั้งหมดจากกฎ 2^n จากนั้นให้วาดโครงสร้างของไอโซเมอร์ทั้งหมด และให้ตัดโครงสร้างที่ซ้อนทับกันได้สนิทออก สำหรับวิธีที่ง่ายที่สุดที่จะดูว่าโครงสร้างใดสามารถซ้อนทับสนิทกับภาพกระจกเงาของมันให้ดูว่าโครงสร้างนั้นมีระนาบสมมาตรในโมเลกุลหรือไม่ โดยทั่วไปโครงสร้างที่มีระนาบสมมาตรจะซ้อนทับสนิท

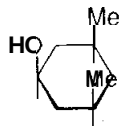
กับภาพกระจกเงาของมัน ถ้าใช้วิธีที่ได้กล่าวข้างต้นนี้มาพิจารณาจำนวนสเตอริโอไอโซเมอร์ทั้งหมดของ 1, 2, 3-cyclohexanetriol จะพบว่ามีสารประกอบมีโซ 2 ตัวและอิแนนติโอเมอร์คู่ dl 1 คู่ ส่วน 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane จะมีสารประกอบมีโซ 7 ตัวและคู่ dl 1 คู่ดังนี้



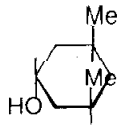
3.2 การใช้คำนำหน้าสำหรับไซคลิกสเตอริโอไอโซเมอร์

ไซคลิกสเตอริโอไอโซเมอร์ซึ่งประกอบขึ้นด้วยคาร์บอนเพียง 2 อะตอมที่มีหมู่อะตอมที่แตกต่างกันเกาะอยู่จะเรียกโดยใช้คำนำหน้าชื่อว่าซิสหรือทรานส์ โดยซิสไอโซเมอร์คือไอโซเมอร์ที่มีหมู่อะตอมที่เหมือนกันหรือคล้ายคลึงกันอยู่ด้านเดียวกันของระนาบของวง ส่วนทรานส์ไอโซเมอร์คือไอโซเมอร์ที่มีหมู่อะตอมที่เหมือนกันหรือคล้ายคลึงกันอยู่คนละด้านของระนาบของวง สำหรับการใช้คำนำหน้า E และ Z จะไม่ใช้กับสารประกอบไซคลิก

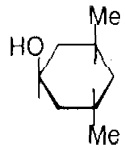
การใช้คำนำหน้าว่าซิสและทรานส์จะยุ่งยากมากขึ้นถ้าใช้กับสารประกอบไซคลิกซึ่งประกอบขึ้นด้วยคาร์บอนที่มีหมู่อะตอมที่แตกต่างกันเกาะอยู่มากกว่า 2 อะตอม ตัวอย่างเช่น การใช้คำนำหน้าว่า ซิส, ซิส สำหรับสาร (11) จะไม่คลุมเครือ แต่สำหรับสาร (12) อาจใช้คำนำหน้า ทรานส์, ทรานส์ หรือซิส, ทรานส์



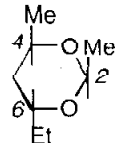
(11)



(12)



(13)

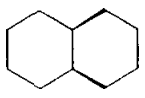


(14)

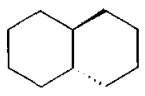
อย่างไรก็ตามสำหรับสารประกอบไซคลิกที่เป็นไครัล จะหลีกความคลุมเครือดังได้กล่าวข้างต้นนี้ได้โดยใช้ระบบ R และ S กำกับที่คาร์บอนชนิดอะซิมเมตริก แต่จะใช้ไม่ได้ถ้า C_1 ไม่เป็นอะซิมเมตริกเช่นในสาร (11) และ (12) ปัญหาดังกล่าวนี้อาจจะแก้ไขโดยการกำหนดหมู่อ้างอิงในการเรียกชื่อ หมู่อ้างอิงนี้เลือกมาจากหมู่อะตอมบนวงที่มีตัวเลขกำกับต่ำที่สุดและเป็นหมู่อะตอมที่ทำให้เกิดซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมได้ และให้ใช้อักษร r กำกับเพื่อแสดงถึงหมู่อ้างอิง ตามวิธีการเรียกชื่อใหม่นี้สาร (11) คือ c-3, c-5-dimethylcyclohexane-r-1-ol ส่วนสาร (12) คือ t-3, t-5-dimethylcyclohexane-r-1-ol โดยอักษร c และ t ที่ปรากฏแทนซิสและทรานส์ในการเรียกชื่อด้วยวิธีหลังนี้ ถ้ามีทิศทางที่จะเคลื่อนไปรอบวงได้ 2 ทางเหมือน ๆ กันให้เลือกทิศทางซึ่งให้ซิสนำหน้าหมู่อะตอมหมู่แรกที่อยู่ถัดจากหมู่อ้างอิง ตัวอย่างเช่นสาร (14) คือ r-2, c-4 -dimethyl-t-6-ethyl-1, 3-dioxane จะเห็นว่าระบบการเรียกชื่อนี้ชัดเจนมาก

3.3 ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมในสารประกอบที่มีวงเชื่อมต่อกัน (fused ring compound)

เมื่อวง 2 วงเชื่อมต่อเข้าด้วยกันผ่านอะตอมบนวงที่อยู่ติดกัน การเชื่อมวงอาจจะเป็นแบบซิสหรือทรานส์ ตัวอย่างเช่น cis- และ trans-decalin



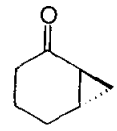
cis-decalin



trans-decalin

ถ้าวงที่เชื่อมต่อกันมีขนาดเล็กทรานส์คอนฟิกุเรชันจะเป็นไปไม่ได้เลย เพราะตรงรอยต่อ (junction) จะต้องเป็นซิสเท่านั้น รอยต่อแบบทรานส์ที่เล็กที่สุดที่สามารถเตรียมได้คือรอยต่อระหว่างวงขนาดสี่เหลี่ยมและวงขนาดห้าเหลี่ยม เช่นที่พบใน trans-bicyclo [3.2.0] heptane (15) สำหรับระบบ bicyclo [2.2.0] ซึ่งเป็นการเชื่อมต่อกันของวงขนาดสี่เหลี่ยม 2 วงจะเตรียมได้เฉพาะสารประกอบที่มีรอยต่อแบบซิสเท่านั้น สำหรับรอยต่อแบบทรานส์ที่เล็กที่สุดระหว่างวงขนาดหกเหลี่ยมและวงขนาดสามเหลี่ยมที่รู้จักกันคือที่พบในสาร (16) ซึ่งเป็น bicyclo [4.1.0]

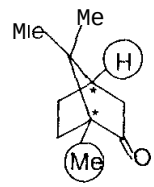
(15)



(16)

ถ้าเป็นรอยต่อระหว่างวงขนาดสามเหลี่ยมกับวงขนาดแปดเหลี่ยมพบว่าไอโซเมอร์ที่มีรอยต่อแบบทรานส์จะเสถียรกว่าไอโซเมอร์ที่มีรอยต่อแบบซิส

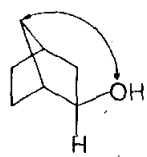
สำหรับวงที่เชื่อมเข้าด้วยกันโดยผ่านอะตอมที่ไม่ได้อยู่ติดกันเรียกว่า bridge สารประกอบชนิดนี้จะมีจำนวนสเตอริโอไอโซเมอร์น้อยกว่า 2^n เป็นผลมาจากโครงสร้างของสารประกอบ ตัวอย่างเช่น camphor (17) มีเพียง 2 ไอโซเมอร์คือคู่ dl แม้ว่าจะมีคาร์บอนชนิดอะซิมเมตริก 2 อะตอมก็ตาม อิแนนติโอเมอร์คู่ที่พบในกรณีนี้จะมีหมู่เมทิลและไฮโดรเจนอะตอมอยู่แบบซิส สำหรับอิแนนติโอเมอร์คู่ที่หมู่เมทิลและไฮโดรเจนอะตอมอยู่แบบทรานส์จะไม่พบเลยเพราะ bridge จะต้องเป็นแบบซิสเสมอ



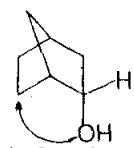
(17)

3.4 การใช้คำนำหน้าสำหรับสารประกอบที่มีวงเชื่อมต่อกัน

ในสารประกอบที่มีวงเชื่อมต่อกันถ้า bridge อันหนึ่งมีหมู่อะตอมเกาะอยู่ การเรียกชื่อไอโซเมอร์ที่เกิดขึ้นให้ถือหลักดังนี้คือถ้า bridge 2 อันที่ไม่มีหมู่อะตอมเกาะอยู่มีความยาวไม่เท่ากัน โดยทั่วไปจะใช้คำนำหน้าว่าเอ็นโด (endo) เมื่อหมู่อะตอมอยู่ใกล้กับ bridge ที่มีขนาดยาวกว่าเมื่อเทียบระหว่าง bridge 2 อันที่ไม่มีหมู่อะตอมเกาะอยู่ และใช้คำนำหน้าว่าเอ็กโซ (exo) เมื่อหมู่อะตอมอยู่ใกล้กับ bridge ที่มีขนาดสั้นกว่าเช่น

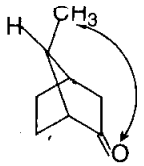


exo-2-norborneol

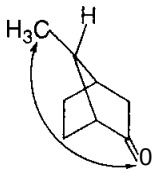


endo-2-norborneol

ถ้า bridge ทั้งสองที่ไม่มีหมู่อะตอมเกาะอยู่มีขนาดเท่ากัน หลักการใช้คำนำหน้าตามที่ได้กล่าวข้างต้นนี้จะใช้ไม่ได้ ในบางกรณีอาจใช้หมู่ฟังก์ชันบน bridge อันหนึ่งเป็นหลัก โดยกำหนดให้เอ็นโดไอโซเมอร์คือไอโซเมอร์ที่มีหมู่อะตอมอยู่ใกล้กับหมู่ฟังก์ชันที่ใช้เป็นหลักมากกว่า เช่น



endo-7-methyl-2-norcamphor

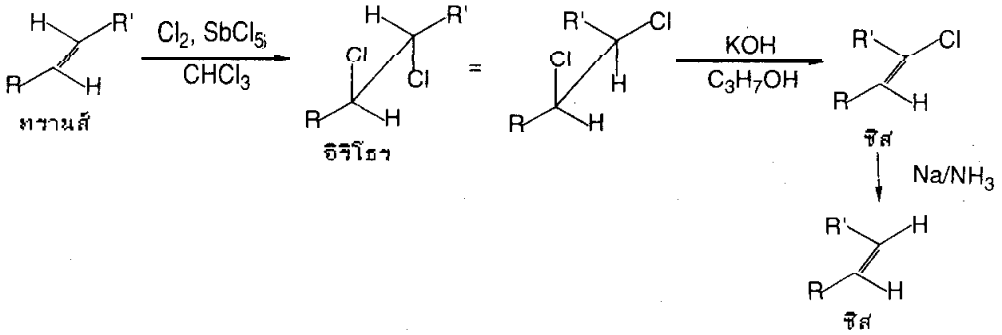


exo-7-methyl-2-norcamphor

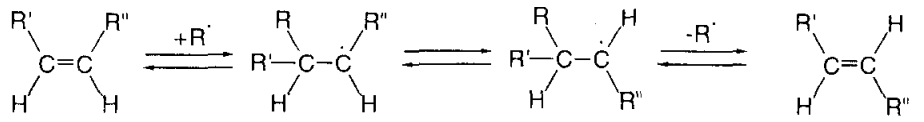
3.5 การเปลี่ยนกลับไปมาระหว่างซิสและทรานส์ไอโซเมอร์

ตามที่ได้กล่าวในตอนต้นของบทนี้ว่าซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมจะพบในอัลคีนและสารประกอบที่ประกอบด้วยพันธะ C=N หรือ N=N เพราะพันธะคู่ทำให้การหมุนรอบพันธะเกิดขึ้นไม่ได้ การเปลี่ยนกลับไปมาระหว่างซิสและทรานส์ไอโซเมอร์เรียกว่าสเตอริโอมิวเตชัน (stereomutation) กระบวนการนี้จะทำให้เกิดขึ้นได้ 2 วิธีดังนี้

1. โดยใช้ปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ เพื่อทำให้อัลคีนเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบชนิดอื่น ซึ่งสารประกอบที่เกิดขึ้นนี้สามารถเปลี่ยนกลับไปเป็นอัลคีนซึ่งเป็นคนละไอโซเมอร์กับอัลคีนตั้งต้น ตัวอย่างเช่นการเปลี่ยนทรานส์ไปเป็นซิสโอลิฟิน



2. โดยใช้ปฏิกิริยาผันกลับได้เพื่อเปลี่ยนสารประกอบที่มีพันธะคู่ไปเป็นสารประกอบที่มีพันธะเดี่ยว ซึ่งจะเกิดการหมุนรอบพันธะเดี่ยวที่เกิดขึ้นอย่างอิสระก่อนที่จะเปลี่ยนกลับไปเป็นอัลคีนในรูปสารผสมของไอโซเมอร์ทั้งสอง ปฏิกิริยาผันกลับชนิดนี้อาจทำให้เกิดขึ้นได้โดยใช้ความร้อนอย่างรุนแรง,โดยโฟโตลิซิส หรือโดยใช้แรดิคัลอิสระ (free radical) ที่เกิดจากไอโอดีน, ไธออล, สารประกอบซัลเฟอร์อื่น ๆ หรือไนโตรเจนเททรอกไซด์ (nitrogen tetroxide) วิธีหลังนี้โดยปกติจะเกิดขึ้นภายใต้สภาวะที่รุนแรงน้อยกว่า 2 วิธีแรก ตัวอย่างเช่น

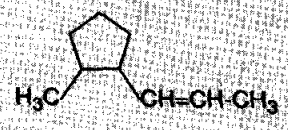


ซิสไอโซเมอร์ ทรานส์ไอโซเมอร์

ผลผลิตที่เกิดขึ้นจะเป็นสารผสมของไอโซเมอร์ทั้งสอง โดยปกติทรานส์ไอโซเมอร์ซึ่งเสถียรมากกว่าจะเป็นผลผลิตหลัก

กิจกรรมการเรียนที่ 3

1. จงอธิบายความหมายของสเตอริโอมิวเตชัน
2. สารประกอบตัวใดซึ่งสามารถแสดงออปติกัลแอคติวิตี
   ก. cis-1, 3-dibromocyclohexane
   ข. trans-1, 3-dibromocyclohexane
   ค. trans-1, 4-dibromocyclohexane
3. จงเขียนจีโอเมตริกไอโซเมอร์ทั้งหมดของสารประกอบต่อไปนี้



4. จงเขียนสตรัคเชอเรลไอโซเมอร์ของสารประกอบต่อไปนี้ สำหรับแต่ละสตรัคเชอเรลไอโซเมอร์ให้เขียนสเตอริโอไอโซเมอร์ที่เป็นไปได้ทั้งหมด พร้อมบอกด้วยว่าสเตอริโอไอโซเมอร์ใดเป็นคู่ของอีแนนติโอเมอร์และ/หรือสารประกอบมีโซ และให้บอกว่าสเตอริโอไอโซเมอร์ใดเป็นออปติกัลลีแอคตีฟหรือเป็นออปติกัลลีอินแอคตีฟ
   ก. dibromocyclobutane
   ข. dimethylcyclopentane
5. สารประกอบตัวใดที่สามารถแสดงจีโอเมตริกไอโซเมอริซึม ให้เขียนแสดงทั้งซิสและทรานส์ไอโซเมอร์
   ก. 3-ethyl-1, 1-dimethylcyclohexane
   ข. 1, 4-dimethylcyclohexane
   ค. 1-ethyl-3-methylcyclopentane
   ง. 1-cyclopropyl-2-methylcyclohexane

สรุป

1. ซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมหรือจีโอเมตริกไอโซเมอริซึมคือปรากฏการณ์การเกิดไอโซเมอร์ซึ่งเป็นผลมาจากการจัดตัวที่แตกต่างกันของอะตอมหรือหมู่อะตอมรอบพันธะคู่หรือรอบโครงสร้างที่เป็นวง

2. ซิสและทรานส์ไอโซเมอร์ของอัลคีนจัดเป็นไดแอสเตอริโอเมอร์กัน โดยปกติไอโซเมอร์ประเภทนี้จะเป็นออปติกัลลีอินแอคตีฟยกเว้นเมื่ออัลคีนประกอบขึ้นด้วยอะตอมชนิดอะซิมเมตริกหรือมีแหล่งที่ทำให้เกิดดิสซิมเมตรีขึ้นในโมเลกุลนอกเหนือจากพันธะคู่

3. อัลคีนซึ่งแสดงซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมจะต้องมีสูตรโครงสร้างเป็น $abC = Ccd$ เมื่อ $a \neq b$ และ $c \neq d$

4. ซิสไอโซเมอร์ของอัลคีนคือไอโซเมอร์ซึ่งมีหมู่อะตอมที่เหมือนกันหรือคล้ายคลึงกันเกาะอยู่ที่ด้านเดียวกันของพันธะคู่ ส่วนทรานส์ไอโซเมอร์ของอัลคีนคือไอโซเมอร์ที่มีหมู่อะตอมที่เหมือนกันหรือคล้ายคลึงกันเกาะอยู่ที่คนละด้านของพันธะคู่

5. Z ไอโซเมอร์คือไอโซเมอร์ที่มีหมู่อะตอมที่มีลำดับสูงที่สุด (ตามกฎซีเควนซ์) อยู่ด้านเดียวกันของพันธะคู่ ส่วน E ไอโซเมอร์คือไอโซเมอร์ที่มีหมู่อะตอมที่มีลำดับสูงที่สุด (ตามกฎซีเควนซ์) อยู่ด้านตรงกันข้ามของพันธะคู่

6. อัลคีนซึ่งประกอบขึ้นด้วยพันธะคู่ 1 พันธะและคาร์บอนชนิดอะซิมเมตริก 1 อะตอมจะมี 4 สเตอริโอไอโซเมอร์คืออิแนนติโอเมอร์ที่เป็นซิส 1 คู่และอิแนนติโอเมอร์ที่เป็นทรานส์ 1 คู่

7. โดยปกติซิสไอโซเมอร์ของอัลคีนจะมีค่าไดโพลโมเมนต์สูงกว่าทรานส์ไอโซเมอร์ยกเว้นในอัลคีนบางชนิด (ดูรายละเอียดในหัวข้อที่ 2.3.1)

8. ในอัลคีนซิสไอโซเมอร์มีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าทรานส์ไอโซเมอร์แต่มีสภาพละลายได้สูงกว่า สมบัติทางกายภาพทั้ง 2 ชนิดนี้จะสัมพันธ์โดยตรงกับคอนฟิกุเรชันซึ่งตรงกันข้ามกับจุดเดือด, ความหนาแน่นและดรรชนีหักเห สมบัติทางกายภาพ 3 ชนิดหลังนี้แปรผกผันกับปริมาตรของโมเลกุล อย่างไรก็ตามสามารถทำนายได้จากค่าไดโพลโมเมนต์ของโมเลกุลด้วย กล่าวคือไอโซเมอร์ที่มีค่าไดโพลโมเมนต์สูงจะมีจุดเดือด, ความหนาแน่นและดรรชนีหักเหสูง

9. อัลคีนที่มีพันธะคู่มากกว่า 1 พันธะจะมีจำนวนของจีโอเมตริกไอโซเมอร์ได้มากที่สุด 2^n เมื่อ n คือจำนวนพันธะคู่ในโมเลกุล แต่ถ้ามีหมู่อะตอมที่เหมือนกันเกาะที่พันธะคู่จำนวนของจีโอเมตริกไอโซเมอร์จะน้อยกว่า 2^n

10. ในอัลคีนที่มีพันธะคู่มากกว่า 1 พันธะการใช้คำนำหน้าซิสและทรานส์หรือ E และ

Z เพื่อแสดงการจัดตัวของหมู่อะตอมรอบพันธะคู่จะต้องพิจารณาจากพันธะคู่แต่ละพันธะแยกออกจากกันและต้องระบุตำแหน่งของพันธะคู่กำกับด้วย

11. สารประกอบ cumulene ซึ่งจำนวนของพันธะคู่เป็นจำนวนคี่จะแสดงซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมได้

12. สารประกอบซึ่งประกอบขึ้นด้วยพันธะคู่ C = N หรือ N = N จะแสดงซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมได้เช่นกัน ซิส–ทรานส์ไอโซเมอร์ของสารประกอบเหล่านี้นิยมใช้คำนำหน้าว่าซินและแอนติแทนคำนำหน้าว่าซิสและทรานส์ตามลำดับ

13. สารประกอบไซคลิกซึ่งมีวงขนาด 3–7 เหลี่ยมจะมีพันธะคู่ในวงเป็นแบบซิสเสมอ ส่วนสารประกอบที่มีวงขนาดตั้งแต่ 8 เหลี่ยมขึ้นไปจะมีพันธะคู่ในวงเป็นได้ทั้งแบบซิสและทรานส์ แต่แบบทรานส์จะเสถียรกว่า

14. สารประกอบเอไมด์และไธโอเอไมด์ซึ่งมีการหมุนรอบพันธะเดี่ยวช้า ๆ จะแสดงซิสและทรานส์ไอโซเมอริซึมได้

15. สารประกอบโมโนไซคลิกจะแสดงซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมเมื่อคาร์บอน 2 หรือมากกว่า 2 อะตอมในวงมีหมู่อะตอมที่แตกต่างกัน 2 หมู่มาเกาะอยู่กับแต่ละคาร์บอนอะตอม สารประกอบเหล่านี้จะมีจำนวนสเตอริโอไอโซเมอร์มากที่สุด = 2^n เมื่อ n คือคาร์บอน-อะตอมชนิดอะซิมเมตริก

16. สารประกอบโมโนไซคลิกซึ่งประกอบขึ้นด้วยคาร์บอนชนิดอะซิมเมตริก 2 อะตอมในวงจะเป็นทั้งจีโอเมตริกไอโซเมอร์และออปติกัลไอโซเมอร์เฉพาะเมื่อขนาดของวงเป็นเลขคี่โดยมีคาร์บอนชนิดอะซิมเมตริกอยู่ที่ตำแหน่งใด ๆ ในวงก็ได้ และเมื่อขนาดของวงเป็นเลขคู่โดยมีคาร์บอนชนิดอะซิมเมตริกอยู่ที่ตำแหน่งใด ๆ ในวงที่ไม่ใช่ตำแหน่งตรงกันข้ามของวง

17. จีโอเมตริกไอโซเมอร์ของสารประกอบไซคลิกนิยมแสดงโดยใช้คำนำหน้าว่าซิสและทรานส์ ในกรณีที่มีความคลุมเครือเกิดขึ้นอาจกำหนดหมู่อ้างอิง (r) ในการเรียกชื่อหรือจะเรียกชื่อด้วยระบบ R และ S (ดูรายละเอียดในหัวข้อที่ 3.2)

18. ซิสไอโซเมอร์ของสารประกอบไซคลิกคือไอโซเมอร์ที่มีหมู่อะตอมที่เหมือนกันหรือคล้ายคลึงกันอยู่ด้านเดียวกันของระนาบของวง ส่วนทรานส์ไอโซเมอร์ของสารประกอบไซคลิกคือไอโซเมอร์ที่มีหมู่อะตอมที่เหมือนกันหรือคล้ายคลึงกันอยู่คนละด้านของระนาบของวง

19. สารประกอบที่ประกอบขึ้นด้วยวง 2 วงเชื่อมต่อเข้าด้วยกันผ่านอะตอมบนวงที่อยู่ติดกันจะแสดงซิส–ทรานส์ไอโซเมอริซึมได้ขึ้นอยู่กับขนาดของวงที่เชื่อมต่อกัน

20. สารประกอบที่มีวงเชื่อมต่อกันด้วย bridge จะมีหมู่อะตอมตรง bridgehead อยู่แบบซิสเสมอ สารประกอบประเภทนี้จะมีจำนวนสเตอริโอไอโซเมอร์น้อยกว่า 2^n

21. การใช้คำนำหน้าเอ็นโดและเอ็กโซสำหรับสารประกอบที่มีวงเชื่อมต่อกันด้วย bridge ดูในหัวข้อที่ 3.4

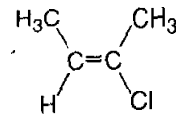
22. สเตอริโอมิวเตชันคือการเปลี่ยนกลับไปมาระหว่างซิสและทรานส์ไอโซเมอร์ กระบวนการนี้ทำให้เกิดขึ้นได้ 2 วิธีคือ

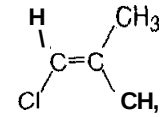
22.1 ใช้ปฏิกิริยาเคมีเพื่อเปลี่ยนไอโซเมอร์หนึ่งไปเป็นอีกไอโซเมอร์หนึ่ง

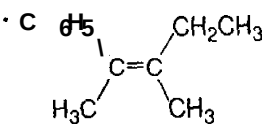
22.2 ใช้ปฏิกิริยาผันกลับเพื่อเปลี่ยนไอโซเมอร์หนึ่งไปเป็นสารผสมของไอโซเมอร์ทั้งสอง

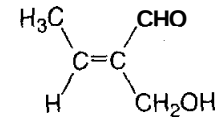
แบบฝึกหัดท้ายบท

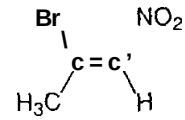
1. จงบอกว่าสารประกอบตัวใดมีโครงสร้างเป็น E หรือ Z หรือไม่เป็นทั้ง 2 แบบ

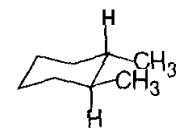
ก. 

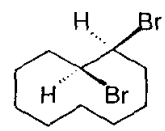
ข. 

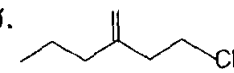
ค. 

ง. 

จ. 

a. 

ช. 

ซ. 

2. จงเขียนสูตรโครงสร้างของสารประกอบต่อไปนี้

ก. Z-2-bromo-2-pentene

ข. 3, 4-diethyl-2-methyl-cis-3-heptene

ค. 1, 4-dichloro-1 E, 3Z, 5E-heptatriene

ง. (3Z, 6E)-1, 3, 6-octatriene

จ. trans-3, 4-dimethylcyclobutene

ฉ. 3-methyl-trans-cyclooctene

3. จงเขียนจีโอเมตริกไอโซเมอร์ทั้งหมดของ 3-methyl-2, 4-hexadiene พร้อมเรียกชื่อไอโซเมอร์เหล่านั้นตามระบบซิสและทรานส์และระบบ E และ Z

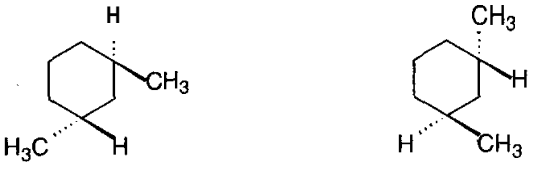
4. จงเขียนสเตอริโอไอโซเมอร์ทั้งหมดของสารประกอบต่อไปนี้ พร้อมกับบอกความสัมพันธ์ของไอโซเมอร์เหล่านี้ว่าเป็นจีโอเมตริกไอโซเมอร์หรือเป็นอิแนนติโอเมอร์กัน

$$CH_3\text{-}\underset{Cl}{CH}\text{-}CH{=}CH\text{-}Cl$$

5. จงบอกความสัมพันธ์ของไอโซเมอร์คู่ต่อไปนี้ว่าเป็นสารประกอบตัวเดียวกัน, สตรัคเชอเริลไอโซเมอร์, จีโอเมตริกไอโซเมอร์, อิแนนติโอเมอร์หรือไดแอสเตอริโอเมอร์กัน

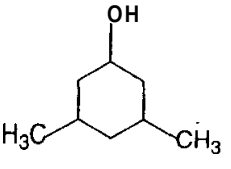
ก.

ข.



ค.

ง.

จ.

6. จงเขียนสเตอริโอไอโซเมอร์ทั้งหมดของ 3, 5-dimethyl-cyclohexanol และให้บอกว่าไอโซเมอร์ใดเป็นสารประกอบมีโซ และไอโซเมอร์ใดสามารถมีคู่อิแนนติโอเมอร์