

## บทที่ 4 คอนฟอร์เมชัน

### เค้าโครงเรื่อง

1. คอนฟอร์เมชันของสารประกอบโซ่เปิด
  - 1.1 คอนฟอร์เมชันของอีเทน
  - 1.2 คอนฟอร์เมชันของโพรเพน
  - 1.3 คอนฟอร์เมชันของ n-butane
  - 1.4 คอนฟอร์เมชันของอัลเคนโซ่ตรงอื่น ๆ
  - 1.5 คอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์
  - 1.6 ปัจจัยที่มีผลต่อความเสถียรของคอนฟอร์เมชัน
  - 1.7 การพิจารณา preferred conformation ของสารประกอบโซ่เปิด
    - 1.7.1 สารประกอบโซ่เปิดชนิดอิมตัว
    - 1.7.2 สารประกอบโซ่เปิดชนิดไม่อิมตัว

ชนิดไม่คอนจูเกต

1.7.2.1 preferred conformation ที่เกิดจากการหมุนรอบพันธะเดี่ยว

ชนิดคอนจูเกต

1.7.2.2 preferred conformation ที่เกิดจากการหมุนรอบพันธะเดี่ยว

1.7.2.2.1 ไดอิน, อัลดีไฮด์และคีโตนชนิดคอนจูเกต

1.7.2.2.2 เอสเทอร์, กรดคาร์บอกซิลิก, เอไมด์และไฮโอ-

เอไมด์

1.7.2.2.3 ไบฟีนิล

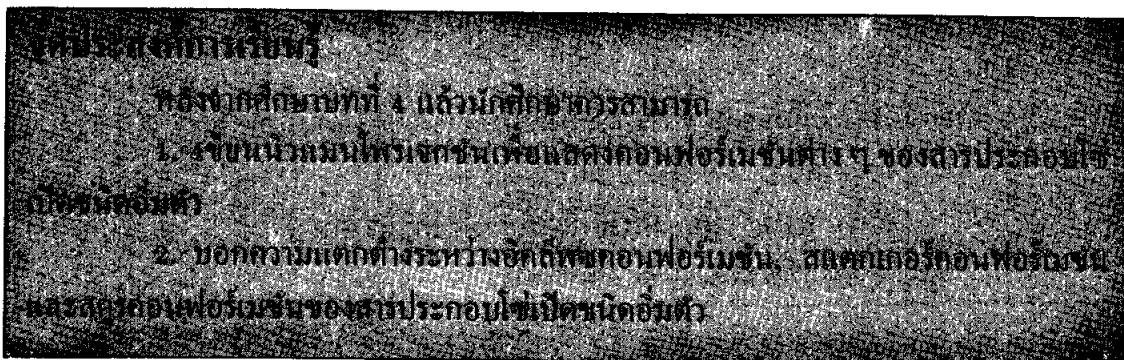
1.8 การคำนวณ torsional energy ของสารประกอบโซ่เปิดเมื่อมีการหมุนรอบพันธะเดี่ยว C-C

2. คอนฟอร์เมชันของสารประกอบไซคลิก
  - 2.1 ความเสถียรของไซโคลอัลเคน : ring strain
    - 2.1.1 ความร้อนของการเผาไหม้ของไซโคลอัลเคน
  - 2.2 คอนฟอร์เมชันของไซโคลโพรเพน

- 2.3 คอนฟอร์เมชันของไซโคลบิวเทน
- 2.4 คอนฟอร์เมชันของไซโคลเพนเทน
- 2.5 คอนฟอร์เมชันของไซโคลเฮกเซน
  - 2.5.1 chair และ boat conformation ของไซโคลเฮกเซน
  - 2.5.2 ตำแหน่ง axial และ equatorial ของไซโคลเฮกเซน
  - 2.5.3 การเขียน chair conformation
  - 2.5.4 คอนฟอร์เมชันของไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่
  - 2.5.5 คอนฟอร์เมชันของไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่
  - 2.5.6 คอนฟอร์เมชันของสารอนุพันธ์ของไซโคลเฮกเซน
- 2.6 คอนฟอร์เมชันของไซโคลเฮกซีน
- 2.7 คอนฟอร์เมชันของสารประกอบเฮเทอโรไซคลิก
- 2.8 คอนฟอร์เมชันของสารประกอบโมโนไซคลิกที่มีขนาดใหญ่กว่าไซโคล-  
เฮกเซน
- 2.9 คอนฟอร์เมชันของสารประกอบโพลีไซคลิก
  - 2.9.1 Fused rings
  - 2.9.2 Bridged rings

### สาระสำคัญ

1. คอนฟอร์เมชันของสารประกอบไซโคลโพรเพน ไซโคลบิวเทน ไซโคลเพนเทน ไซโคลเฮกเซน ไซโคลเฮกซีน และสารประกอบโพลีไซคลิก
2. ปัจจัยที่มีผลต่อความเสถียรของคอนฟอร์เมชัน
3. การพิจารณา preferred conformation ของสารประกอบไซโคลโพรเพน ไซโคลบิวเทน ไซโคลเพนเทน ไซโคลเฮกเซน ไซโคลเฮกซีน และสารประกอบไซโคลโพรเพน ไซโคลบิวเทน ไซโคลเพนเทน ไซโคลเฮกเซน ไซโคลเฮกซีน และสารประกอบโพลีไซคลิก



3. ตัดสินว่าคอนฟอร์เมชันใดของสารประกอบไซโคลเฮกซันเปิดชนิดอิมิตัวและชนิดไม้อิมิตัวเป็น preferred conformation
4. บอกความแตกต่างระหว่างแอนติคอนฟอร์เมชันกับไกสคอนฟอร์เมชันของ n-butane
5. ใช้สัญลักษณ์ sc, sp, ac และ ap เพื่อแสดงคอนฟอร์เมชันต่าง ๆ ของ n-butane ได้ถูกต้อง
6. บอกความแตกต่างระหว่างคอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์กับคอนฟิกูเรชันนัลไอโซเมอร์
7. บอกความแตกต่างระหว่างคอนฟอร์เมชันนัลอีแนนทิโอเมอร์กับคอนฟอร์เมชันนัลไดแอสเตอริโอเมอร์
8. ตัดสินว่าไอโซเมอร์ใดเป็นคอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์หรือคอนฟิกูเรชันนัลไอโซเมอร์
9. บอกปัจจัยที่ทำให้คอนฟอร์เมชันของสารประกอบไซโคลเฮกซันเปิดมีความเสถียรไม่เท่ากัน
10. บอกความแตกต่างระหว่าง angle strain, torsional strain และ steric strain
11. บอกความหมายของโรตาเมอร์และอะโทรปีไอโซเมอร์พร้อมยกตัวอย่างประกอบ
12. บอกความหมายของ ring strain และคำนวณปริมาณของ ring strain ในไซโคลอัลเคนตัวง่าย ๆ
13. เขียนคอนฟอร์เมชันต่าง ๆ ของสารประกอบไซคลิกที่มีขนาดของวงตั้งแต่ 3-6 เหลี่ยม
14. อธิบายการเกิดซูโดโรเตชันของไซโคลเพนเทน
15. เขียนแสดง axial และ equatorial bond ทั้งหมดใน chair conformation ของไซโคลเฮกเซนได้ถูกต้อง
16. อธิบายการเกิด flagpole interaction, ring inversion และ 1, 3-diaxial interaction ในไซโคลเฮกเซน
17. ตัดสินว่า chair conformation ใดของไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่แทนที่เกาะอยู่กับวงเป็นคอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุด
18. อธิบายเกี่ยวกับคอนฟอร์เมชันของไซโคลเฮกซาโนน, ไซโคลเฮกซีน, สารประกอบเฮเทอโรไซคลิกที่มีวงขนาดหกเหลี่ยม, ไซโคลเฮพเทน, ไซโคลออกเทน, decalin, สเตียร์รอยด์, perhydrophenanthrene, norbornane, camphor และ adamantane

### ความนำ

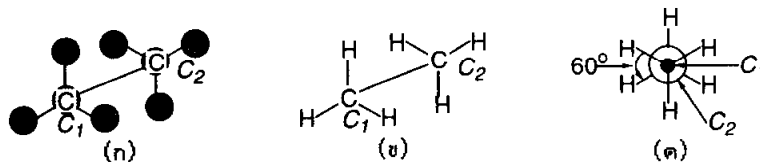
ก่อนที่จะเรียนบทที่ 4 นักศึกษาควรอ่านเนื้อหาในบทที่ 2 และ 3 ก่อน สำหรับเนื้อหาในบทที่ 4 จะช่วยให้นักศึกษาเข้าใจการเกิดคอนฟอร์เมชันในสารอินทรีย์ประเภทต่างๆ (เช่น สารประกอบไซโคลเฮกเซน สารประกอบเฮกซะโรไซคลิก และสารประกอบโพลีไซคลิก) ปัจจัยที่มีผลต่อความเสถียรของคอนฟอร์เมชัน และการพิจารณาว่าคอนฟอร์เมชันใดเป็น preferred conformation

# 1. คอนฟอร์เมชันของสารประกอบโซ่เปิด

ในสารประกอบโซ่เปิดหมู่อะตอมซึ่งเชื่อมต่อกันด้วยพันธะเดี่ยว C-C สามารถหมุนรอบพันธะเดี่ยว C-C อย่างอิสระ ยกเว้นในสารประกอบโซ่เปิดบางตัวการหมุนรอบพันธะเดี่ยว C-C อาจถูกขัดขวางโดยแฟกเตอร์บางอย่างซึ่งจะกล่าวถึงต่อไป การหมุนรอบพันธะเดี่ยวในสารประกอบโซ่เปิดทำให้เกิดโครงสร้างต่าง ๆ กันซึ่งเรียกว่า คอนฟอร์เมชัน คอนฟอร์เมชันแต่ละอันจะไม่สามารถแยกออกจากกันเพราะโมเลกุลจะมีการหมุนอย่างต่อเนื่องตลอดเวลา

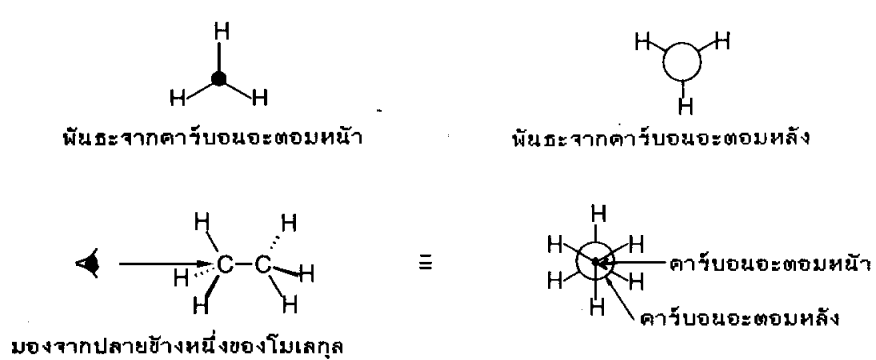
วิธีเขียนแสดงโครงสร้างชนิดสามมิติของสารประกอบบนกระดาษเพื่อแสดงคอนฟอร์เมชันมี 2 วิธีคือใช้ซอซอร์สโพรเจกชันและนิวแมนโพรเจกชัน ซึ่งวิธีหลังนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้กันมาก สำหรับซอซอร์สโพรเจกชันจะคล้ายคลึงกับ ball-and-stick structure ดังแสดงในรูปที่ 4.1

4.1

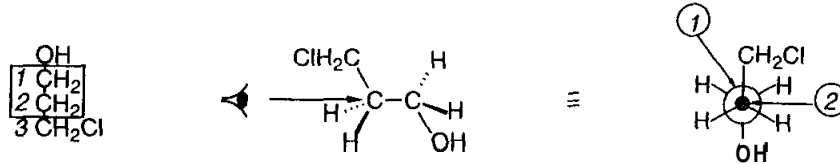


รูปที่ 4.1 วิธีเขียนแสดงคอนฟอร์เมชันของอีเทน (ก) ball-and-stick structure (ข) ซอซอร์สโพรเจกชัน (ค) นิวแมนโพรเจกชัน

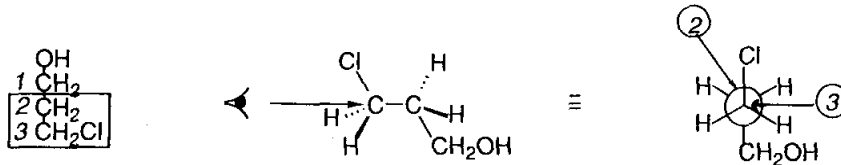
วิธีเขียนนิวแมนโพรเจกชันให้มองตรงไปตามพันธะที่เชื่อมคาร์บอน 2 อะตอมในโมเลกุล ซึ่งจะให้เห็นว่าคาร์บอนทั้ง 2 อะตอมนั้นซ้อนทับกันสนิท สำหรับคาร์บอนอะตอมตัวหน้าให้เขียนแทนด้วยเส้นตรง 3 เส้น (ซึ่งจะแทนพันธะที่เหลืออีก 3 พันธะที่เกาะกับคาร์บอนอะตอมนี้) ที่ลากมาพบกันที่จุดเดียวกัน โดยแต่ละเส้นจะอยู่ห่างกันทำมุม  $120^\circ$  ส่วนคาร์บอนอะตอมหลังให้เขียนแทนด้วยวงกลมที่มีเส้นตรง 3 เส้นชี้ออกจากวงกลม และเส้นทั้ง 3 เส้นนี้จะอยู่ห่างกันเส้นละ  $120^\circ$  เช่นเดียวกันดังแสดงข้างล่างนี้



เนื่องจากนิวแมนโพรเจกชันจะแสดงให้เห็นเพียง 2 คาร์บอนอะตอมใน 1 โพรเจกชัน ดังนั้นการเขียนนิวแมนโพรเจกชันเพื่อแทนโครงสร้างชนิดสามมิติของโมเลกุลที่ประกอบขึ้นด้วยคาร์บอนมากกว่า 2 อะตอมจะต้องเขียนนิวแมนโพรเจกชันมากกว่า 1 โพรเจกชันสำหรับ 1 โมเลกุล ตัวอย่างเช่นนิวแมนโพรเจกชันของ 3-chloro-1-propanol เมื่อมองตรงไปตามคาร์บอนอะตอมตำแหน่งที่ 1 และ 2 จะเป็นดังนี้

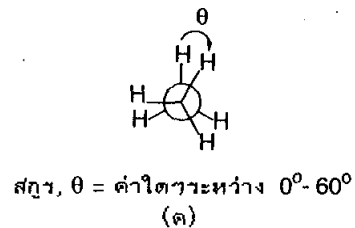
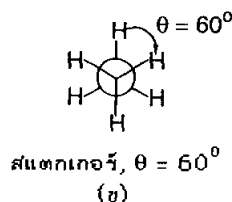
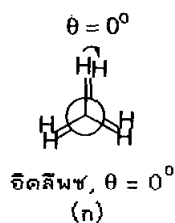
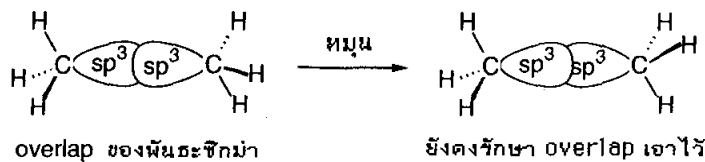


สำหรับนิวแมนโพรเจกชันที่เขียนขึ้นเมื่อมองตรงไปตามคาร์บอนอะตอมตำแหน่งที่ 2 และ 3 จะเป็นดังนี้



### 1.1 คอนฟอร์เมชันของอีเทน

อีเทนเป็นโมเลกุลที่ง่ายที่สุดที่ใช้ศึกษาการหมุนรอบพันธะเดี่ยว อีเทนมีสูตรโมเลกุล  $C_2H_6$  โมเลกุลของอีเทนประกอบขึ้นด้วยหมู่เมทิล 2 หมู่ซึ่งเชื่อมต่อกันโดยใช้  $sp^3$  ไฮบริดออร์บิทัลมา overlap ทำให้เกิดพันธะซิกม่าขึ้นดังแสดงข้างล่างนี้ หมู่เมทิลทั้ง 2 หมู่จะไม่หยุดนิ่งกับที่ แต่จะมีการหมุนรอบพันธะซิกม่าที่เชื่อมต่อระหว่างคาร์บอน 2 อะตอมอย่างอิสระ ทำให้เกิดคอนฟอร์เมชันจำนวนมากมาย คอนฟอร์เมชันบางตัวของอีเทนดังแสดงในรูปที่ 4.2

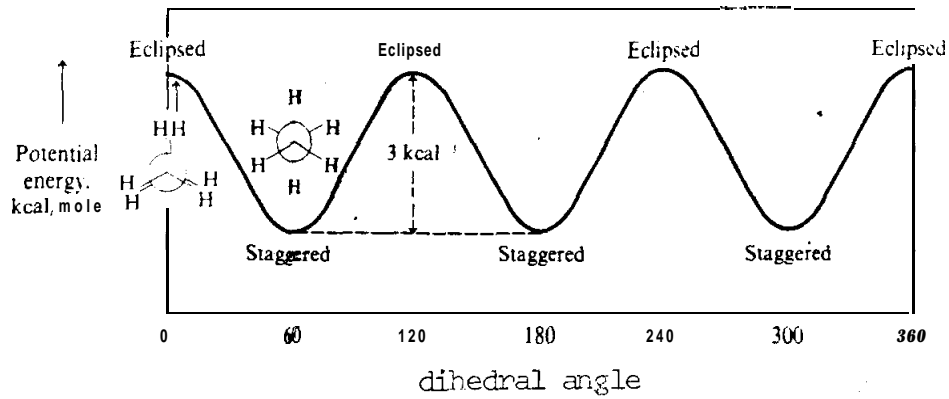


**รูปที่ 4.2** คอนฟอร์เมชันบางตัวของอีเทน (ก) อีคลิพซคอนฟอร์เมชันมี  $\theta = 0^\circ$  (ข) สแตกเกอร์คอนฟอร์เมชันมี  $\theta = 60^\circ$  (ค) สกรูคอนฟอร์เมชัน  $\theta =$  ค่าใดๆ ระหว่าง  $0^\circ$  และ  $60^\circ$

ความแตกต่างของคอนฟอร์เมชันเหล่านี้สามารถบอกโดยระนาบค่าของมุมไดฮีดรัล,  $\theta$  (dihedral angle) หรือในบางครั้งเรียกว่า torsional angle กำกับ มุมไดฮีดรัลเป็นมุมระหว่างพันธะ C-H บนคาร์บอนอะตอมหน้ากับพันธะ C-H บนคาร์บอนอะตอมหลังในนิวแมนโพรเจกชัน สำหรับอีเทนคอนฟอร์เมชันที่มี  $\theta = 0^\circ$  เรียกว่าอีคลิพซคอนฟอร์เมชัน (eclipsed conformation) คอนฟอร์เมชันนี้จะมีไฮโดรเจนอะตอมบนคาร์บอนอะตอมหน้าและไฮโดรเจนอะตอมบนคาร์บอนอะตอมหลังซ้อนทับกัน จึงกล่าวได้ว่าเป็นคอนฟอร์เมชันที่อะตอมหรือหมู่อะตอมอยู่ใกล้กันที่สุด แต่เพื่อให้เกิดความเข้าใจมากขึ้นการเขียนอีคลิพซคอนฟอร์เมชันโดยใช้ นิวแมนโพรเจกชันมักจะเขียนในลักษณะที่อะตอมบนคาร์บอนอะตอมหน้าและอะตอมบนคาร์บอนอะตอมหลังจะไม่ซ้อนทับกันสนิท ส่วนคอนฟอร์เมชันที่มี  $\theta = 60^\circ$  เรียกว่าสแตกเกอร์คอนฟอร์เมชัน (staggered conformation) ในคอนฟอร์เมชันนี้ไฮโดรเจนอะตอมบนคาร์บอนอะตอมหน้าและไฮโดรเจนอะตอมบนคาร์บอนอะตอมหลังจะอยู่ในลักษณะเหลื่อมกัน โดยมีมุมไดฮีดรัล  $= 60^\circ$  ดังนั้นคอนฟอร์เมชันนี้จะมีอะตอมหรือหมู่อะตอมอยู่ใกล้กันมากที่สุด สำหรับคอนฟอร์เมชันอื่นๆ ที่อยู่ระหว่าง 2 คอนฟอร์เมชันที่กล่าวข้างต้นนี้จะเรียกว่า สกรูคอนฟอร์เมชัน (skew conformation)

ที่อุณหภูมิห้องโมเลกุลของอีเทนจะหมุนรอบพันธะเดี่ยว C-C อย่างอิสระ ทำให้เกิดการเปลี่ยนกลับไปมาของคอนฟอร์เมชันต่างๆ อย่างรวดเร็ว เนื่องจากคอนฟอร์เมชันเหล่านี้มีพลังงานไม่เท่ากัน ดังนั้นโอกาสที่จะพบแต่ละคอนฟอร์เมชันจะไม่เท่ากัน โดยทั่วไปโมเลกุลของสารประกอบชอบที่จะอยู่ในคอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุดซึ่งเรียกว่า preferred conformation สำหรับอีเทนคอนฟอร์เมชันที่มีพลังงานต่ำที่สุด (หรือมีความเสถียรมากที่สุด) คือสแตกเกอร์คอนฟอร์เมชัน เพราะคอนฟอร์เมชันนี้มีหมอกอิเล็กตรอน (electron cloud) ในพันธะ C-H อยู่ห่างกันมากที่สุด ในอีคลิพซคอนฟอร์เมชันหมอกอิเล็กตรอนในพันธะ C-H จะอยู่ใกล้กันมากที่สุด ด้วยเหตุนี้อีคลิพซคอนฟอร์เมชันจึงมีพลังงานสูงกว่า (หรือมีความเสถียรน้อยกว่า) สแตกเกอร์คอนฟอร์เมชันประมาณ 3 กิโลแคลอรีต่อโมล (หรือ 12 กิโลจูลต่อโมล) จึงกล่าวได้ว่าการหมุนจากสแตกเกอร์คอนฟอร์เมชันไปเป็นอีคลิพซคอนฟอร์เมชันจะมีพลังงานขวางกั้น 3 กิโลแคลอรี ที่อุณหภูมิห้องโมเลกุลส่วนใหญ่จะมีพลังงานจลน์ (kinetic energy) ซึ่งได้จากการชนกันระหว่างโมเลกุลหรือพลังงานความร้อน (thermal energy) จากสิ่งแวดล้อม ซึ่งมีค่ามากกว่าพลังงานขวางกั้นดังกล่าวข้างต้นนี้ ดังนั้นคอนฟอร์เมชันของอีเทนจะเปลี่ยนกลับไปมาอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้องจนไม่สามารถจะแยกแต่ละคอนฟอร์เมชันออกจากกัน

เนื่องจากสแตกเกอร์คอนฟอร์เมชันมีความเสถียรมากกว่าอีคลิพซคอนฟอร์เมชัน ดังนั้นโดยปกติโมเลกุลของอีเทนส่วนใหญ่จะอยู่ในสแตกเกอร์คอนฟอร์เมชัน



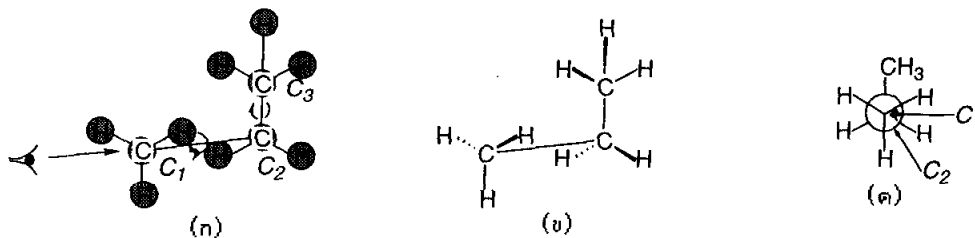
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานศักย์ (potential energy) เมื่อมีการหมุนรอบพันธะ C-C ในอีเทน

จากรูป 4.3 จะเห็นว่าคอนฟอร์เมชันที่มีมุมไดฮีดรัล =  $0^\circ$ ,  $120^\circ$  และ  $240^\circ$  จะมีพลังงานสูงสุดเพราะไฮโดรเจนอะตอมซ้อนทับกัน ส่วนคอนฟอร์เมชันที่มีมุมไดฮีดรัล =  $60^\circ$ ,  $180^\circ$  และ  $300^\circ$  จะมีพลังงานต่ำสุดเพราะไฮโดรเจนอะตอมเหลื่อมกันมากที่สุด

ขณะที่โมเลกุลของอีเทนหมุนเข้าใกล้อีคลิพซคอนฟอร์เมชัน พลังงานศักย์จะเพิ่มขึ้นและจะมีความต้านทานต่อการหมุนหรือการบิดเกิดขึ้นซึ่งเรียกว่า torsional strain ส่วนพลังงาน 3 กิโลแคลอรีต่อโมลที่ใช้ในการเปลี่ยนจากสแตกเกอร์คอนฟอร์เมชันไปเป็นอีคลิพซคอนฟอร์เมชันเรียกว่า torsional energy

### 1.2 คอนฟอร์เมชันของโพรเพน

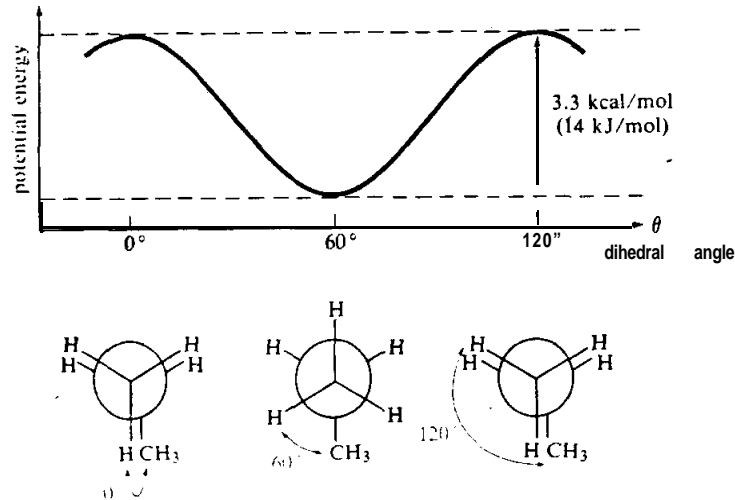
โพรเพนมีสูตรโมเลกุล  $C_3H_8$  จึงมีโครงสร้างเป็น  $CH_3-CH_2-CH_3$  เพียงอย่างเดียว โมเลกุลของโพรเพนจะมีการหมุนรอบพันธะเดี่ยว C-C ทั้ง 2 พันธะอย่างอิสระ สำหรับคอนฟอร์เมชันที่เกิดจากการหมุนรอบพันธะเดี่ยว C-C 1 พันธะดังแสดงในรูปที่ 4.4





รูปที่ 4.4 โมเลกุลของโพรเพน (ก) การหมุนอย่างอิสระรอบพันธะ C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> และ C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>  
 (ข) ซอฮ์สโพรเจกชันของโครงสร้าง (ก) (ค) นิวแมนโพรเจกชันเมื่อมองไปตามพันธะ C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>

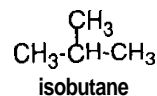
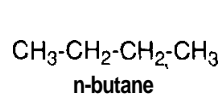
จากรูปที่ 4.5 พลังงานศักย์หรือ torsional energy ของอิลิปซคอนฟอร์มเมชันจะมีค่าประมาณ 3.3 กิโลแคลอรีต่อโมล (หรือ 14 กิโลจูลต่อโมล) ซึ่งจะมากกว่า torsional energy ของอีเทนเพียง 0.3 กิโลแคลอรีต่อโมล (1.3 กิโลจูลต่อโมล) จะเห็นได้ว่า torsional strain ซึ่งเกิดขึ้นจากการซ้อนทับกันของพันธะ C-H กับพันธะ C-CH<sub>3</sub> จะมีค่าเพียง 0.3 กิโลแคลอรีมากกว่าความเครียดซึ่งเกิดจากการซ้อนทับกันของพันธะ C-H 2 พันธะ



รูปที่ 4.5 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานศักย์เมื่อมีการหมุนรอบพันธะ C-C 1 พันธะในโพรเพน

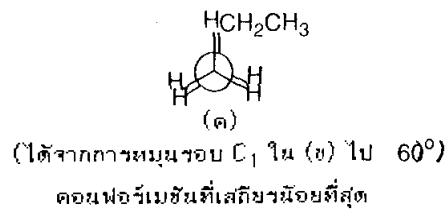
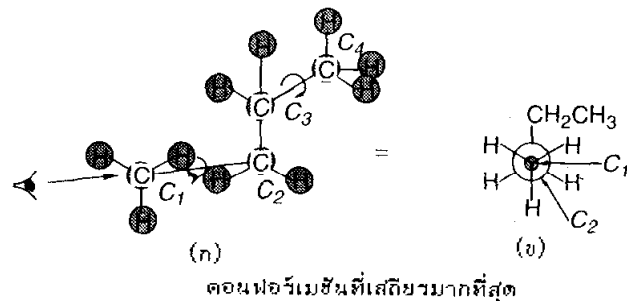
### 1.3 คอนฟอร์เมชันของ n-butane

บิวเทนมีสูตรโมเลกุล C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> จึงมีโครงสร้างที่เป็นไปได้ 2 โครงสร้างคือโครงสร้างที่เป็นโซ่ตรงของ n-butane และโครงสร้างที่เป็นโซ่แขนงของ isobutane โครงสร้างทั้ง 2 นี้เป็นไอโซเมอร์ชนิดโครงสร้างกัน

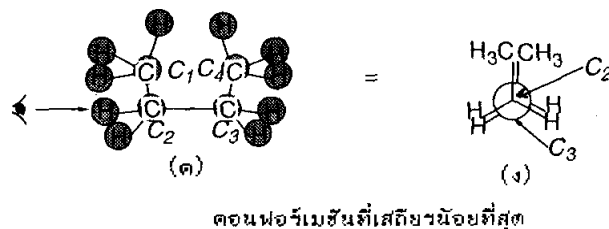
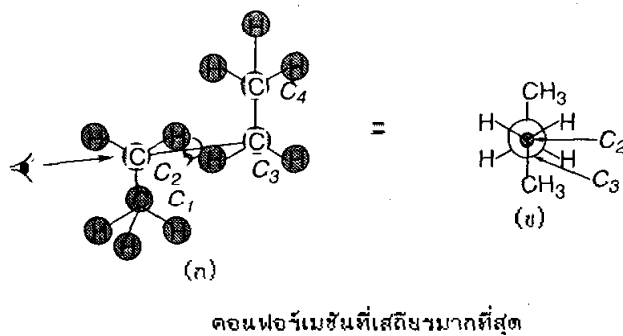


แม้ n-butane จะเป็นอัลเคนโซ่ตรง แต่จริง ๆ แล้วโซ่ของคาร์บอนอะตอมจะไม่เป็นเส้นตรงทีเดียว เพราะมุมระหว่างคาร์บอนอะตอมจะมีค่าประมาณ 109.5° โมเลกุลของ n-butane

จะมีการหมุนรอบพันธะเดี่ยว C-C ทั้ง 3 พันธะอย่างอิสระ ทำให้เกิดคอนฟอร์เมชันต่าง ๆ กัน มากมายดังแสดงในรูปที่ 4.6 และ 4.7



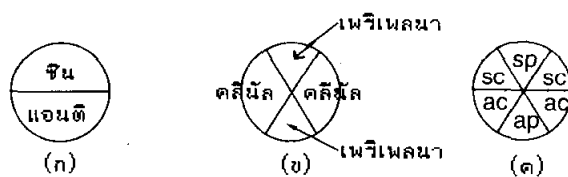
รูปที่ 4.6 คอนฟอร์เมชันที่เสถียรมากที่สุด ((ก) และ (ข)) และคอนฟอร์เมชันที่เสถียรน้อยที่สุด (ค) ซึ่งเกิดจากการหมุนรอบพันธะ  $C_1-C_2$  (หรือพันธะ  $C_3-C_4$ ) ของ n-butane คอนฟอร์เมชันที่เสถียรน้อยที่สุดในรูป 4.6 เป็นผลมาจากการเกิด torsional strain ซึ่งมีขนาดเท่ากับที่พบในโพรเพนดังที่ได้กล่าวในหัวข้อที่ 1.2 ข้อสังเกตจากรูปที่ 4.6 จะเห็นได้ว่าการหมุนรอบพันธะ  $C_1-C_2$  หรือพันธะ  $C_3-C_4$  จะให้คอนฟอร์เมชันที่เหมือนกัน



**รูปที่ 4.7** คอนฟอร์เมชันที่เสถียรมากที่สุด ((ก) และ (ข)) และคอนฟอร์เมชันที่เสถียรน้อยที่สุด ((ค) และ (ง)) ซึ่งเกิดจากการหมุนรอบพันธะ C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> ของ n-butane

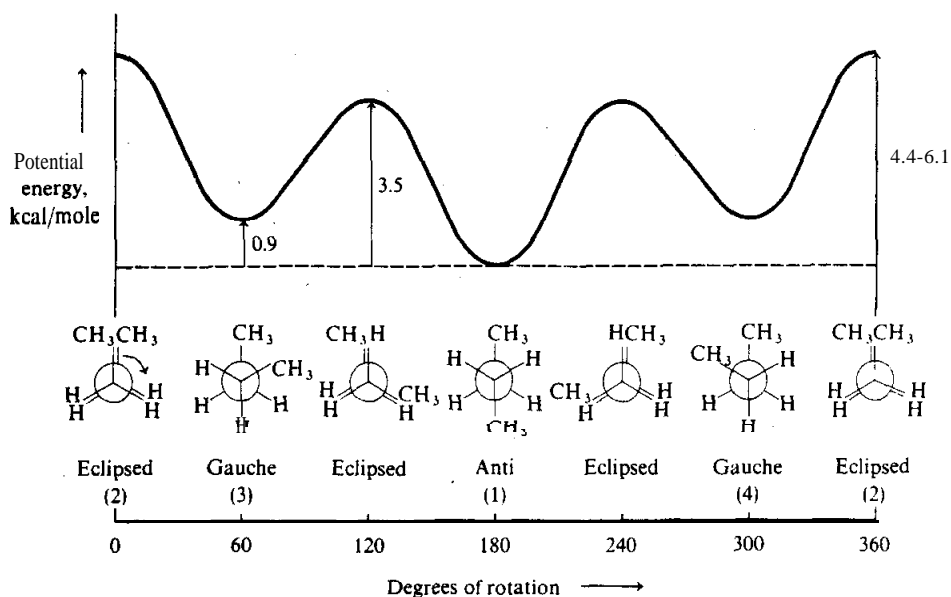
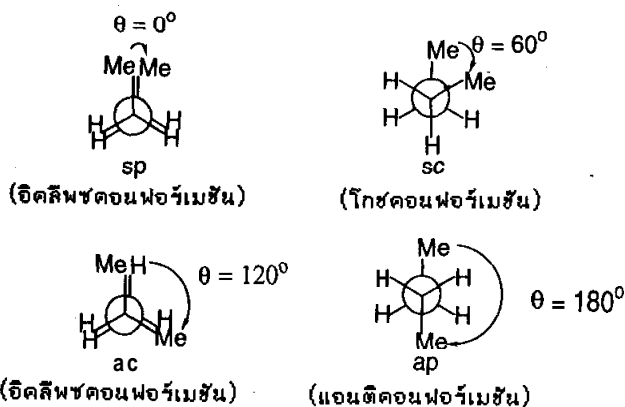
จากนิวแมนโพรเจกชันในรูปที่ 4.7 จะสังเกตเห็นว่ามีมุมไดฮีดรัล ( $\theta$ ) ถูกกำหนดให้เป็นมุมระหว่างหมู่เมทิล 2 หมู่ที่เกาะอยู่ที่ปลายทั้ง 2 ข้างของโมเลกุล คอนฟอร์เมชันที่มีหมู่เมทิลอยู่ตรงกันข้าม ( $\theta=180^\circ$ ) เรียกว่าแอนติคอนฟอร์เมชัน (anti conformation) เป็นสแตกเกอร์คอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุด นอกจากนั้น n-butane ยังมีสแตกเกอร์คอนฟอร์เมชันที่เป็นไปได้อีก 2 คอนฟอร์เมชันซึ่งเรียกว่าโกชคอนฟอร์เมชัน (gauche conformation) คอนฟอร์เมชันนี้จะเสถียรน้อยกว่าแอนติคอนฟอร์เมชัน เพราะหมู่เมทิล 2 หมู่อยู่ห่างกันเพียง  $60^\circ$  โกชคอนฟอร์เมชันทั้งสองมีความเสถียรเท่ากัน ส่วนคอนฟอร์เมชันที่เสถียรน้อยที่สุดจะมีหมู่เมทิล 2 หมู่ซ้อนทับกัน ( $\theta=0^\circ$ ) เรียกว่าอีคลิพซคอนฟอร์เมชัน ซึ่งแตกต่างจากอีคลิพซคอนฟอร์เมชันที่มีมุมไดฮีดรัล =  $120^\circ$

เนื่องจาก n-butane มีคอนฟอร์เมชันมากมายจึงอาจทำให้เกิดความสับสนขึ้นได้ ดังนั้นจึงนิยมใช้สัญลักษณ์กำกับคอนฟอร์เมชันเหล่านั้น ในการใช้สัญลักษณ์จะต้องกำหนดหมู่อ้างอิงขึ้นก่อน แล้วจึงพิจารณาการจัดตัวของหมู่อ้างอิงทั้ง 2 หมู่ดูว่าอยู่ส่วนใดของวงกลม ซึ่งในที่นี้จะใช้แทนมุมไดฮีดรัลระหว่างหมู่อ้างอิงทั้ง 2 หมู่ซึ่งจะมีค่าตั้งแต่  $0^\circ-360^\circ$  เพื่อความสะดวกจะแบ่งช่วงการหมุนนี้ออกเป็น 6 ส่วน ขั้นตอนการแบ่งวงกลมออกเป็น 6 ส่วนทำได้ง่าย ๆ ก็ขั้นแรกให้แบ่งวงกลมออกเป็น 2 ส่วนได้แก่ ซิน (หมายความว่าอยู่ด้านเดียวกัน) และแอนติ (หมายความว่าอยู่ตรงกันข้าม) ดังแสดงในรูปที่ 4.8 (ก) ขั้นที่สองให้แบ่งวงกลมออกเป็น 4 ส่วนได้แก่เพริเพลนา (periplanar) (หมายความว่าอยู่เกือบเป็นแนวราบ) 2 ส่วนและคลิเนล (clinal) (หมายความว่าอยู่เฉียง ๆ กัน) 2 ส่วนดังแสดงในรูปที่ 4.8 (ข) เมื่อรวมการแบ่ง 2 ครั้งเข้าด้วยกันจะเห็นได้ว่าวงกลมจะถูกแบ่งเป็น 6 ส่วนคือซินเพริเพลนา (synperiplanar) ซึ่งใช้อักษรย่อว่า sp 1 ส่วน ซินคลิเนล (synclinal) ใช้อักษรย่อว่า sc 2 ส่วน แอนติเพริเพลนา (anti-periplanar) ใช้อักษรย่อว่า ap 1 ส่วน และแอนติคลิเนล (anticlinal) ใช้อักษรย่อว่า ac 2 ส่วนดังแสดงในรูปที่ 4.8 (ค)



**รูปที่ 4.8** การใช้สัญลักษณ์กำกับคอนฟอร์เมชันต่าง ๆ ของ n-butane

สำหรับ n-butane ถ้ากำหนดหมู่เมทิลที่ปลายทั้ง 2 ข้างของโมเลกุลเป็นหมู่อ้างอิง คอนฟอร์เมชันที่เกิดจากการหมุนรอบพันธะ C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> จะมีสัญลักษณ์กำกับดังนี้



รูปที่ 4.9 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานศักย์เมื่อมีการหมุนรอบพันธะ C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> ใน n-butane

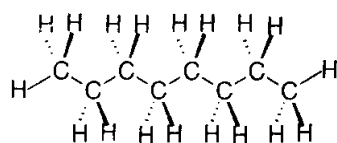
จากรูปที่ 4.9 แอนติคอนฟอร์เมชันจะมีพลังงานต่ำที่สุดเพราะหมู่เมทิลอยู่ห่างกันมากที่สุด ส่วนโกชคอนฟอร์เมชันจะมีพลังงานสูงกว่า (หรือเสถียรน้อยกว่า) แอนติคอนฟอร์เมชัน 0.9 กิโลแคลอรีต่อโมล (3.8 กิโลจูลต่อโมล) เพราะในโกชคอนฟอร์เมชันระยะที่หมู่เมทิลทั้ง 2 อยู่ห่างกันจะน้อยกว่าผลบวกของรัศมีแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals radii) ทำให้เกิดการผลักกันของแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals force) ซึ่งเป็นผลทำให้คอนฟอร์เมชันนี้มีพลังงานสูงขึ้น หรืออาจกล่าวได้ว่ามี steric repulsion หรือ steric hindrance ระหว่างหมู่เมทิลทั้ง

สอง และโมเลกุลจะเสถียรน้อยลงเพราะ steric strain นี้ สเตกเกอร์คอนฟอร์เมชันทั้งสองนี้จะไม่ มี torsional strain ส่วนคอนฟอร์เมชันที่เสถียรน้อยที่สุดจะมีพลังงานสูงกว่าแอนติคอนฟอร์-  
 เมชัน 4.4–6.1 กิโลแคลอรีต่อโมล (18.4–25.5 กิโลจูลต่อโมล) ในคอนฟอร์เมชันนี้หมู่เมทิล  
 2 หมู่ที่ซ้อนทับกันจะเกิด steric repulsion อย่างแรง ส่วนไฮโดรเจนอะตอมที่ซ้อนทับกันจะ  
 เกิด torsional strain แพกเตอร์ทั้งสองนี้ทำให้คอนฟอร์เมชันมีพลังงานสูงที่สุด

แม้พลังงานขวางกันใน n-butane จะมีค่าสูงถึง 6.0 กิโลแคลอรี พลังงานจำนวนนี้ยัง  
 มีค่าต่ำกว่าพลังงานจลน์ที่เกิดจากการชนกันระหว่างโมเลกุลที่อุณหภูมิห้อง ด้วยเหตุนี้ n-butane  
 จะเกิดการหมุนรอบพันธะเดี่ยว C-C อย่างรวดเร็วจนไม่สามารถแยกคอนฟอร์เมชันที่เกิดขึ้น  
 ออกจากกัน

#### 1.4 คอนฟอร์เมชันของอัลเคนโซ่ตรงอื่น ๆ

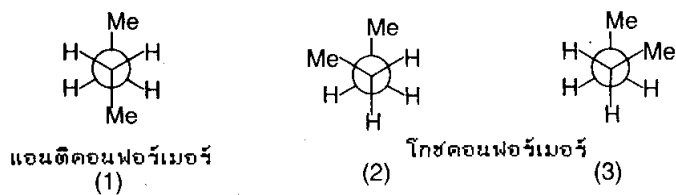
อัลเคนโซ่ตรงอื่น ๆ จะคล้ายคลึงกับบิวเทนคือชอบที่จะอยู่ในแอนติคอนฟอร์-  
 เมชันและโกชคอนฟอร์เมชันขณะที่มีการหมุนรอบพันธะ C-C คอนฟอร์เมชันที่มีพลังงานต่ำ  
 ที่สุดสำหรับอัลเคนชนิดนี้คือคอนฟอร์เมชันที่มีพันธะ C-C ทั้งหมดอยู่ในแอนติคอนฟอร์-  
 เมชัน คอนฟอร์เมชันนี้มีผลทำให้โซ่อัลเคนมีรูปร่างคดเคี้ยว (zigzag) ดังแสดงข้างล่างนี้ ที่  
 อุณหภูมิห้องพันธะ C-C จะเกิดการหมุนทำให้โมเลกุลจำนวนมากประกอบด้วยโกชคอนฟอร์-  
 เมชัน โกชคอนฟอร์เมชันเหล่านี้จะทำให้โครงสร้างที่คดเคี้ยวมีลักษณะหงิกงอมากขึ้น



#### 1.5 คอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์

จากรูปที่ 4.9 สเตกเกอร์คอนฟอร์เมชันทั้งหมดของ n-butane จะอยู่ตรงส่วนล่าง  
 ของเส้นกราฟซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำ คอนฟอร์เมชันที่แตกต่างกันและมีพลังงานต่ำ  
 เรียกว่า คอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์หรือเรียกสั้น ๆ ว่าคอนฟอร์เมอร์ (conformer) คอนฟอร์-  
 เมชันนัลไอโซเมอร์จะแตกต่างกันเพียงการจัดตัวของอะตอมในอวกาศ ดังนั้นจึงจัดเป็นสเตอ-  
 ริโอไอโซเมอร์ด้วย ดังนั้นคอนฟอร์เมอร์บางคู่อาจเป็นภาพกระจกเงาซึ่งกันและกัน

ในกรณีของ n-butane จะมี 3 คอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์คือ 1 แอนติคอนฟอร์-  
 เมอร์และ 2 โกชคอนฟอร์เมอร์



โกซคอนฟอร์เมอร์ (2) และ (3) จะเป็นภาพกระจกเงาซึ่งกันและกัน ดังนั้นจึงเรียกว่าเป็นคอนฟอร์เมอร์เมชันนัลแอนติโอเมอร์ (conformational enantiomer) ส่วนคอนฟอร์เมอร์ (1) และ (2) หรือ (1) และ (3) ไม่เป็นภาพกระจกเงาซึ่งกันและกันจึงเรียกว่าคอนฟอร์เมอร์เมชันนัล-ไดแอสเตอริโอเมอร์ (conformational diastereomer)

ตามที่กล่าวในหัวข้อที่ 1.3 โมเลกุลของ n-butane จะมีการหมุนรอบพันธะเดี่ยว C-C อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้นการเปลี่ยนกลับไปมา (interconversion) ของคอนฟอร์เมอร์ทั้งสามจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตามสมดุล (equilibrium) ที่เกิดขึ้นจะค่อนข้างไปทางแอนติคอนฟอร์เมอร์ซึ่งเสถียรกว่า ดังนั้นจึงมีจำนวนแอนติคอนฟอร์เมอร์มากกว่า ส่วนโกซคอนฟอร์เมอร์ซึ่งเป็นภาพกระจกเงาซึ่งกันและกันจะมีความเสถียรเท่ากันและมีจำนวนเท่ากัน แต่เนื่องจากการเปลี่ยนกลับไปมาของคอนฟอร์เมอร์เกิดอย่างรวดเร็ว ทำให้ไม่สามารถแยกคอนฟอร์เมอร์เหล่านี้ออกจากกัน

การเปลี่ยนกลับไปมาของคอนฟอร์เมอร์เมชันนัลไอโซเมอร์เกิดจากการหมุนรอบพันธะเดี่ยว ซึ่งในกรณีส่วนใหญ่จะมีพลังงานขวางกั้นต่อการหมุนต่ำมาก ดังนั้นจึงเกิดการเปลี่ยนกลับไปมาอย่างง่ายดายและรวดเร็วซึ่งเป็นลักษณะพิเศษของคอนฟอร์เมอร์เมชันนัลไอโซเมอร์เกือบทุกชุด ลักษณะนี้จะแตกต่างจากสเตอริโอไอโซเมอร์อื่น ๆ

สเตอริโอไอโซเมอร์อีกชนิดหนึ่งคือคอนฟิกูเรชันนัลไอโซเมอร์ (configurational isomer) หรืออินเวอร์ชันนัลไอโซเมอร์ (inversional isomer) คือ ไอโซเมอร์ที่แตกต่างกันตรงการจัดตัวรอบศูนย์ไครัล การจะเปลี่ยนคอนฟิกูเรชันนัลไอโซเมอร์กลับไปมาจะต้องเกี่ยวข้องกับการแตกหักของพันธะโควาเลนต์ ซึ่งจะต้องใช้พลังงาน 50 กิโลแคลอรีต่อโมลหรือมากกว่า ดังนั้นการเปลี่ยนกลับไปมาในกรณีนี้จะเกิดยากมาก

ความสามารถในการเปลี่ยนกลับไปมาของสเตอริโอไอโซเมอร์มีความสำคัญมากในทางปฏิบัติ เพราะจะเป็นตัวกำหนดว่าจะสามารถแยกไอโซเมอร์ออกจากกันได้หรือไม่

สเตอริโอไอโซเมอร์ชนิดที่เปลี่ยนกลับไปมาได้ยากจะแยกออกได้ด้วยวิธีพิเศษที่เรียกว่าเรโซลูชัน (ดูในบทที่ 2 หัวข้อที่ 13.3) และสามารถวัดออปติคัลแอกทิวิตีของแต่ละไอโซเมอร์ที่แยกออกมาได้ ส่วนสเตอริโอไอโซเมอร์ชนิดที่เปลี่ยนกลับไปมาได้ง่ายจะแยก

ออกจากกันไม่ได้ จึงวัดออปติคัลแอกติวิตีของแต่ละไอโซเมอร์ไม่ได้ ในกรณีนี้โมเลกุลชนิดไครัลจะอยู่ในรูปราชิมิกโมดิไฟเคชันที่แยกออกจากกันไม่ได้

โดยทั่วไปการพิจารณาไอโซเมอร์ว่าเป็นคอนฟิเจอร์ชันนัลไอโซเมอร์หรือคอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์มี 2 ขั้นตอนดังนี้

**ขั้นตอนที่ 1** ทดสอบดูว่าโครงสร้างที่เป็นไอโซเมอร์กันซ้อนทับกันสนิทหรือไม่

**ขั้นตอนที่ 2** ทดสอบดูว่าไอโซเมอร์เหล่านั้นสามารถเปลี่ยนกลับไปมาหรือไม่

ในการทดสอบทั้ง 2 ขั้นตอนนี้ควรใช้แบบจำลองช่วย โดยสร้างแบบจำลองของโมเลกุลทั้งสองแล้วดูว่าซ้อนทับกันสนิทหรือไม่ถ้าไม่หมุนรอบพันธะเดี่ยวเลย ถ้าไม่ซ้อนทับกันสนิทแสดงว่าเป็นไอโซเมอร์กัน ขั้นต่อไปให้หมุนแบบจำลองทั้งสองรอบพันธะเดี่ยวทุกวิถีทางที่เป็นไปได้ แล้วดูว่าซ้อนทับกันสนิทหรือไม่ ถ้าพบที่ไม่สามารถซ้อนทับกันสนิทแสดงว่าไอโซเมอร์ทั้งสองไม่สามารถเปลี่ยนกลับไปมาโดยการหมุนรอบพันธะเดี่ยวจึงเป็นคอนฟิเจอร์ชันนัลไอโซเมอร์ แต่ถ้าไอโซเมอร์ทั้งสองซ้อนทับกันสนิทภายหลังการหมุนรอบพันธะเดี่ยวแสดงว่าไอโซเมอร์ทั้งสองสามารถเปลี่ยนกลับไปมาได้จึงเป็นคอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์ เนื้อหาเกี่ยวกับสเตอริโอเคมีส่วนใหญ่ในหนังสือเล่มนี้จะเกี่ยวข้องกับคอนฟิเจอร์ชันนัลไอโซเมอร์

อย่างไรก็ตามพลังงานขวางกั้นต่อการหมุนรอบพันธะเดี่ยวอาจจะมีค่าสูงหรือต่ำขึ้นอยู่กับขนาดและชนิดของหมู่อะตอมที่เกาะอยู่รอบพันธะที่จะหมุน ด้วยเหตุนี้คอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์บางชนิดสามารถแยกออกได้ง่ายเช่นอะโทรปไอโซเมอร์ซึ่งจะกล่าวถึงในหัวข้อต่อไป คอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์ชนิดอื่น ๆ จะสามารถแยกออกจากกันได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้องเท่านั้น

### 1.6 ปัจจัยที่มีผลต่อความเสถียรของคอนฟอร์เมชัน

ปัจจัยที่เป็นตัวกำหนดความเสถียรของคอนฟอร์เมชันมีดังนี้

1. angle strain เป็นความเครียดที่เกิดขึ้นเมื่อมุมระหว่างพันธะ (bond angle) มีขนาดเบี่ยงเบนไปจากค่าปกติคือ  $109.5^\circ$  ซึ่งได้แก่มุมของ tetrahedral ที่เกิดจากการ์บอนชนิด  $sp^3$ -hybridized ซึ่งจะกล่าวถึงในหัวข้อที่ 2

2. torsional strain เป็นความเครียดที่เกิดขึ้นจากการผลัดกันของหมอกออิเล็กทรอนิกส์ในพันธะ C-H 2 พันธะ เมื่อพันธะทั้ง 2 พันธะอยู่ในลักษณะซ้อนทับกันหรืออยู่ใกล้กัน torsional strain จะพบเมื่อการหมุนรอบพันธะเดี่ยวทำให้เกิดการจัดตัวที่เบี่ยงเบนไปจากสแตกเกอร์คอนฟอร์เมชัน

3. steric strain หรือ Van der Waals strain เป็นความเครียดที่เกิดขึ้นจากการที่อะตอมหรือหมู่อะตอมที่ไม่ได้เชื่อมต่อกันด้วยพันธะถูกนำเข้ามาอยู่ใกล้กันในระยะที่น้อยกว่าผล

บวกของรัศมีแวนเดอร์วาลส์ของอะตอมหรือหมู่อะตอมเหล่านี้ ซึ่งมีผลทำให้อะตอมหรือหมู่  
อะตอมเกิดการผลักซึ่งกันและกัน ในกรณีที่ระยะห่างระหว่างอะตอมหรือหมู่อะตอมมีค่าเท่ากับ  
ผลบวกของรัศมีแวนเดอร์วาลส์ของมัน จะเกิดการดึงดูดซึ่งกันและกัน อย่างไรก็ตามอันตรกิริยา  
ระหว่างหมู่อะตอมจะเป็นในรูปการผลักหรือการดึงดูด ซึ่งอาจทำให้คอนฟอร์เมชันเสถียร  
มากขึ้นหรือเสถียรน้อยลง จะขึ้นอยู่กับขนาด สภาพมีขั้ว และระยะห่างของหมู่อะตอม

โดยปกติหมู่อะตอมที่ไม่ได้เชื่อมต่อกันด้วยพันธะมักจัดตัวในลักษณะที่ทำให้เกิด  
dipole-dipole repulsion น้อยที่สุดหรือทำให้เกิด dipole-dipole attraction มากที่สุด dipole-dipole  
attraction ที่พบได้แก่การเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล

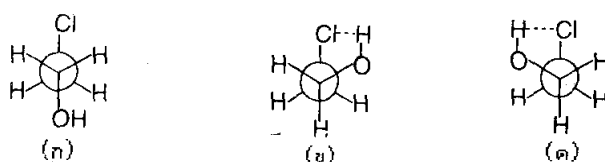
ในการพิจารณาว่าคอนฟอร์เมชันใดเสถียรที่สุดจะต้องคำนึงถึงปัจจัยทั้งหมดที่ได้  
กล่าวข้างต้นนี้ประกอบกัน

## 1.7 การพิจารณา preferred conformation ของสารประกอบไซโคลเพนเทน

### 1.7.1 สารประกอบไซโคลเพนเทนชนิดอิ่มตัว

n-butane ชอบที่จะอยู่ในแอนติเพริเพลนาคอนฟอร์เมชันมากที่สุดเพราะเป็นคอน-  
ฟอร์เมชันที่ปราศจาก torsional strain และ steric strain (ดูรายละเอียดได้ในหัวข้อที่ 1.3)

นอกจาก torsional strain และ steric strain ซึ่งเป็นอันตรกิริยาที่เกิดผ่านอวกาศที่แปร  
เปลี่ยนไปกับมุมไดฮีดรัลแล้ว ยังมีอันตรกิริยาที่เกิดผ่านอวกาศอื่น ๆ ซึ่งมีความสำคัญต่อ  
ความเสถียรของคอนฟอร์เมชันของสารประกอบไซโคลเพนเทน หนึ่งในอันตรกิริยาเหล่านี้คือพันธะ  
ไฮโดรเจนภายในโมเลกุล (intramolecular hydrogen bonding) การเกิดพันธะไฮโดรเจนที่ทำให้เกิด  
วงขนาดห้าเหลี่ยมหรือหกเหลี่ยมมักชอบที่จะเกิด ตัวอย่างเช่น 2-chloroethanol มี 3 สแตก-  
เกอร์คอนฟอร์เมชันดังแสดงในรูปที่ 4.10



สแตกเกอร์คอนฟอร์เมชันของ 2-chloroethanol

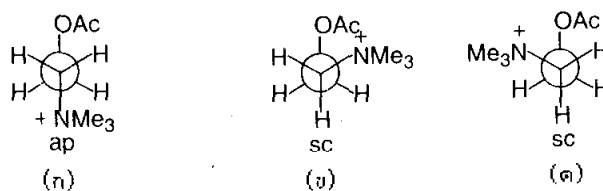
รูปที่ 4.10 สแตกเกอร์คอนฟอร์เมชันของ 2-chloroethanol (ก) แอนติเพริเพลนาคอนฟอร์เมชัน (ข) และ (ค) ซินคลีนัลคอนฟอร์เมชัน ซึ่งถูกทำให้เสถียรโดยการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล

ในสถานะที่เป็นสารละลายและสถานะแก๊ส 2-chloroethanol จะอยู่ในซินคลีนัลคอนฟอร์เมชัน (รูปที่ 4.10 (ข) และ (ค)) เป็นส่วนใหญ่ แสดงว่าการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลจะมีผลต่อความเสถียรของคอนฟอร์เมชันมากกว่าการลด steric hindrance ใน



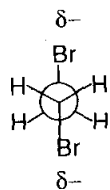
แอนติเพริเพลนาคอนฟอร์เมอร์ชัน (รูปที่ 4.10 (ก)) เพราะการเกิดพันธะไฮโดรเจนจะลดพลังงานของซินคลีแนลคอนฟอร์เมอร์ชันประมาณ 10 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งมีผลทำให้ซินคลีแนลคอนฟอร์เมอร์ชันมีพลังงานต่ำกว่าแอนติเพริเพลนาคอนฟอร์เมอร์ชันประมาณ 4 กิโลจูลต่อโมล ฟลูออรีนซึ่งมีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกว่าคลอรีนจะเกิดพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงกว่าที่พบในคลอรีน ดังนั้น 2-fluoroethanol จึงชอบที่จะอยู่ในซินคลีแนลคอนฟอร์เมอร์ชันมากกว่าแอนติเพริเพลนาคอนฟอร์เมอร์ชันประมาณ 8 กิโลจูลต่อโมล

การดึงดูดเชิงไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic attraction) ก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ทำให้ซินคลีแนลคอนฟอร์เมอร์ชันชอบที่จะเกิดมากกว่าแอนติเพริเพลนาคอนฟอร์เมอร์ชันในโมเลกุลที่มี steric hindrance บางโมเลกุลเช่น acetylcholine,  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  ในสารละลายจะอยู่ในรูปซินคลีแนลคอนฟอร์เมอร์ชันเป็นส่วนใหญ่ เพราะเกิดการดึงดูดเชิงไฟฟ้าสถิตย์ระหว่างไนโตรเจนอะตอมที่มีประจุบวกกับออกซิเจนอะตอมของหมู่อะเซทิลที่มีประจุลบเล็กน้อย ในกรณีนี้ยังพบว่า การดึงดูดเชิงไฟฟ้าสถิตย์จะแรงมากจนทำให้มุมไดฮีดรัลของซินคลีแนลคอนฟอร์เมอร์ชันจะเข้าใกล้  $0^\circ$  มากกว่า  $60^\circ$  ดังแสดงในรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 สแตกเกอร์คอนฟอร์เมอร์ชันของ acetylcholine (ก) แอนติเพริเพลนาคอนฟอร์เมอร์ชัน (ข) และ (ค) ซินคลีแนลคอนฟอร์เมอร์ชันซึ่งถูกทำให้เสถียรโดยการดึงดูดเชิงไฟฟ้าสถิตย์

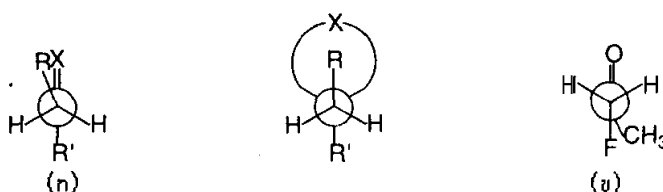
สำหรับ 1, 2-dibromoethane ซึ่งประกอบด้วยพันธะ C-Br 2 พันธะซึ่งพันธะทั้ง 2 พันธะนี้จะมีโพลาไรเซชัน (polarisation) ดังนี้  $\delta^+\delta^-$  ดังนั้นเมื่อโบรมีน 2 อะตอมอยู่ใกล้กันจะผลักกันเพราะมีประจุลบเหมือนกัน ในกรณีนี้คอนฟอร์เมอร์ชันที่เสถียรที่สุดคือแอนติเพริเพลนาคอนฟอร์เมอร์ชันดังแสดงข้างล่างนี้



## 1.7.2 สารประกอบโซ่เปิดชนิดไม่อิ่มตัว

### 1.7.2.1 preferred conformation ที่เกิดจากการหมุนรอบพันธะเดี่ยว ชนิดไม่คอนจูเกต (unconjugated single bond)

สารประกอบที่ประกอบขึ้นด้วยพันธะเดี่ยวชนิดไม่คอนจูเกตได้แก่สารประกอบที่มีสูตรโครงสร้างเป็น  $R_3C-C=X$  เมื่อ  $X=O, -N,$  หรือ  $C<$  สารประกอบชนิดนี้เกือบทั้งหมดจะมีพลังงานขวางกั้นต่อการหมุนต่ำกว่าพลังงานขวางกั้นต่อการหมุนรอบพันธะเดี่ยว  $C-C$  ในสารประกอบโซ่เปิดชนิดอิ่มตัว กล่าวคือพลังงานขวางกั้นในสารประกอบ  $R_3C-C=X$  จะมีค่าอยู่ในช่วง 3–8 กิโลจูลต่อโมล ดังนั้น preferred conformation ของสารประกอบชนิดนี้เกือบทั้งหมดจะมีพันธะคู่อยู่ในลักษณะที่ซ้อนทับกับหมู่อะตอมที่เกาะติดอยู่กับคาร์บอนอะตอมหน้าดังแสดงในรูปที่ 4.12 (ก) ลักษณะดังกล่าวนี้บางครั้งจะเรียกกันว่า preferred eclipsing ของพันธะคู่



รูปที่ 4.12 preferred conformation ของสารประกอบโซ่เปิดชนิดไม่อิ่มตัวที่เกิดจากการหมุนรอบพันธะเดี่ยวชนิดไม่คอนจูเกต

ส่วน  $FCH_2COCH_3$  (รูปที่ 4.12 (ข)) ชอบที่จะอยู่ในแอนติเพริเพลนาคอนฟอร์เมชัน เพราะผลของ dipole-dipole repulsion

สำหรับเหตุผลที่ใช้อธิบาย preferred conformation ในรูปที่ 4.12 (ก) ยังไม่ชัดเจน แต่อาจจะเกี่ยวข้องกับอันตรกิริยาระหว่างซิกมาอิเล็กตรอน ( $\sigma$  electron) ในพันธะ  $R-C$  กับพายอิเล็กตรอนในพันธะ  $O=X$  ที่เรียกกันว่า ไฮเพอร์คอนจูเกชัน (hyperconjugation) อย่างไรก็ตาม เหตุผลดังกล่าวนี้ยังเป็นที่ถกเถียงกันอยู่

### 1.7.2.2 preferred conformation ที่เกิดจากการหมุนรอบพันธะเดี่ยว ชนิดคอนจูเกต (conjugated single bond)

พันธะเดี่ยวชนิดคอนจูเกตหมายถึงพันธะเดี่ยวที่มีพันธะคู่หรือพันธะสามขนาบอยู่ทั้งสองข้างเช่นใน  $Y=C-C=X$  หรือหมายถึงพันธะเดี่ยวที่อยู่ระหว่างเฮทเทอโรอะตอมที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดกับพันธะคู่เช่นใน  $X-C=Y$  ทั้ง 2 กรณีนี้พันธะเดี่ยวจะมี  $\pi$ -character เพราะพันธะพายทั้ง 2 พันธะใน  $Y=C-C=X$  หรืออิเล็กตรอนคู่โดดกับพันธะพายใน  $X-C=Y$  เกิด overlap กันได้

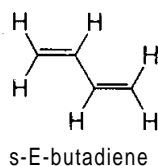
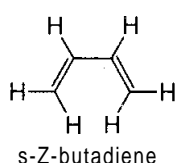
การไม่ประจําที่ของอิเล็กตรอน (electron delocalization) จะลดพลังงานของโมเลกุลลง ดังนั้นคอนฟอร์เมชันที่ชอบเกิดควรเป็นคอนฟอร์เมชันที่ทำให้เกิดการไม่ประจําที่ของอิเล็กตรอนมากที่สุด ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อพันธะพายทั้ง 2 พันธะอยู่ในระนาบเดียวกันหรือเมื่ออิเล็กตรอนคู่โดดของเฮเทอโรอะตอมอยู่ในระนาบเดียวกับพันธะพาย คอนฟอร์เมชันที่มีลักษณะดังกล่าวนี้คาดว่าจะมีพลังงานขวางกั้นต่อการหมุนรอบพันธะเดี่ยวมากกว่าพลังงานขวางกั้นที่พบในพันธะเดี่ยวธรรมดา

### 1.7.2.2.1 ไดอีน, อัลดีไฮด์และคีโตนชนิดคอนจูเกต

(dienes, conjugated aldehydes and ketones)

ระบบ  $>C=C-C=X$  ของไดอีน, อัลดีไฮด์และคีโตนชนิดคอนจูเกตจะมีการไม่ประจําที่ของอิเล็กตรอนน้อย อย่างไรก็ตามสำหรับคอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุดคือมีระบบ  $>C=C-C=X$  อยู่ในระนาบเดียวกัน

บิวทาไดอีน (butadiene) จะอยู่ได้ 2 รูปแบบที่เรียกว่า s-cis หรือ s-Z ฟอรัม และ s-trans หรือ s-E ฟอรัมดังแสดงข้างล่างนี้



สัญลักษณ์ s หมายถึงพันธะเดี่ยวที่อยู่ในระบบ  $Y=C-C=X$  หรือ  $X-C=Y$  พันธะเดี่ยวนี้จะใช้เป็นหลักในการพิจารณาการจัดตัวของพันธะคู่หรือหมู่อะตอมที่เกาะที่ปลายทั้งสองข้างว่ามีการจัดตัวแบบซิสหรือทรานส์

สำหรับบิวทาไดอีน s-E คอนฟอร์เมอร์จะมีพลังงานต่ำกว่า s-Z คอนฟอร์เมอร์ประมาณ 10 กิโลจูลต่อโมล เพราะ s-E คอนฟอร์เมอร์มี steric hindrance น้อยกว่า ดังนั้น s-E คอนฟอร์เมอร์ชอบที่จะเกิดมากกว่า พลังงานขวางกั้นต่อการหมุนเพื่อเปลี่ยนคอนฟอร์เมอร์ทั้งสองของบิวทาไดอีนจะมีค่าประมาณ 18 กิโลจูลต่อโมลซึ่งมากกว่าพลังงานขวางกั้นในบิวเทน พลังงานขวางกั้นที่เพิ่มขึ้นนี้เป็นผลมาจากระดับพลังงานที่สถานะพื้น (ground state) ของบิวทาไดอีนลดลงเนื่องจากคอนจูเกชัน

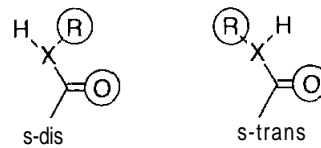
โพรพีนัล (propenal หรือ acrolein),  $CH_2=CHCHO$ , จะมีคอนฟอร์เมชันคล้ายคลึงกับบิวทาไดอีนคือ s-E คอนฟอร์เมชันจะเสถียรกว่า s-Z คอนฟอร์เมชัน 8.7 กิโลจูลต่อโมลและมีพลังงานขวางกั้นต่อการหมุน 21 กิโลจูลต่อโมล ถ้ามีหมู่เมทิลมาเกาะตรงตำแหน่งแอลฟา เช่นใน 2-methylpropenal จะเพิ่มพลังงานขวางกั้นต่อการหมุนเป็น 23 กิโลจูลต่อโมล เพราะมี

steric hindrance เพิ่มขึ้น ส่วนเบนซาลดีไฮด์,  $C_6H_5CHO$ , จะมีพลังงานขวางกั้นต่อการหมุนรอบพันธะเดี่ยว C-C เป็น 20 กิโลจูลต่อโมล

### 1.7.2.2.2 เอสเทอร์, กรดคาร์บอกซิลิก, เอไมด์และ

#### ไซโอเอไมด์

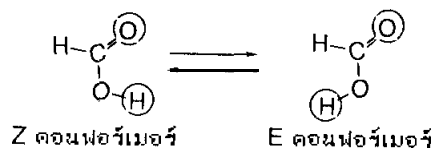
โมเลกุลของสารประกอบเอสเทอร์, กรดคาร์บอกซิลิก, เอไมด์และไซโอเอไมด์จะประกอบด้วยเฮเทอโรอะตอม O, N หรือ S อยู่ในลักษณะคอนจูเกตกับพันธะพายของหมู่คาร์บอนิลหรือหมู่ไซโอคาร์บอนิล ( $>C=S$ ) ดังนั้นทั้งโมเลกุลจะอยู่ในระนาบเดียวกัน สำหรับสารประกอบตัวง่าย ๆ จะมี 2 คอนฟอร์เมอร์คือ s-cis หรือ s-z คอนฟอร์เมอร์ และ s-trans หรือ s-E คอนฟอร์เมอร์ดังแสดงข้างล่างนี้



ในสารประกอบเหล่านี้ preferred conformation จะขึ้นกับผลรวมของ steric effect กับผลรวมเชิงอิเล็กทรอนิกส์ (electronic effect) ส่วนพลังงานขวางกั้นต่อการหมุนจะขึ้นกับขอบเขตของการเกิดคอนจูเกตเป็นส่วนใหญ่ แต่ steric effect ของหมู่ที่มีขนาดใหญ่ก็มีผลต่อพลังงานขวางกั้นนี้เช่นกัน

เอสเทอร์และกรดคาร์บอกซิลิกจะมีการไม่ประจำที่ของอิเล็กตรอนน้อยที่สุด จะเห็นว่าพลังงานขวางกั้นต่อการหมุนรอบพันธะ C-OR จะมีค่าต่ำด้วยคือประมาณ 40-50 กิโลจูลต่อโมล

กรดฟอร์มิกมักจะอยู่ใน z คอนฟอร์เมอร์ซึ่งเสถียรกว่า E คอนฟอร์เมอร์ 8 กิโลจูลต่อโมล การจัดตัวของ z คอนฟอร์เมอร์จะคล้ายคลึงกับในคีโตนและอัลดีไฮด์คือหมู่คาร์บอนิลจะอยู่ในลักษณะซ้อนทับกับไฮโดรเจนอะตอมที่เกาะบนออกซิเจนอะตอม



เมื่อแทนโปรตอนที่เป็นกรด (acidic proton) ของกรดฟอร์มิกด้วยหมู่เอทิลจะได้เอทิลฟอร์มเมต (ethyl formate) ซึ่ง z คอนฟอร์เมอร์ยังคงเสถียรกว่า E คอนฟอร์เมอร์ประมาณ 11 กิโลจูลต่อโมล และมีพลังงานขวางกั้นต่อการหมุนประมาณ 40 กิโลจูลต่อโมล ส่วนฟอร์-

เมตที่มีหมู่อะตอมขนาดใหญ่เกาะอยู่เช่นหมู่ t-butyl จะชอบที่จะอยู่ใน E คอนฟอร์เมอร์มากกว่า อย่างไรก็ตาม preferred conformation ของสารประกอบชนิดนี้ยังขึ้นกับสภาพมีขั้วของตัวทำละลายด้วย เช่นในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วจะพบใน z คอนฟอร์เมอร์เป็นส่วนใหญ่

เอทานอยด์ (ethanoate) และอะลิฟาติกเอสเทอร์ (RCOOR') ตัวอื่น ๆ ชอบที่จะอยู่ใน z คอนฟอร์เมอร์มากกว่า เพราะ steric hindrance ระหว่างหมู่ R และ R' จะเพิ่มขึ้นใน E คอนฟอร์เมอร์เมื่อหมู่อะตอมที่เกาะติดกับคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิลมีขนาดใหญ่ขึ้น

ในเอไมด์ (RCONR'R'') การเกิดคอนจูเกชันจะมีมากขึ้น สังเกตได้จากค่าพลังงานขวางกั้นต่อการหมุนในเอไมด์จะสูงกว่าในเอสเทอร์และกรดคาร์บอกซิลิก กล่าวคือจะมีค่าประมาณ 60-90 กิโลจูลต่อโมล พลังงานจำนวนนี้จะมีค่าอยู่ระหว่างค่าพลังงานขวางกั้นที่ใช้ในการเปลี่ยนคอนฟอร์เมชันและคอนฟิเจอร์ชัน ดังนั้นเพื่อไม่ให้เกิดความสับสนจึงมีการตั้งชื่อใหม่สำหรับโครงสร้างที่เกิดจากการหมุนรอบพันธะเดี่ยวที่มีลักษณะกึ่งพันธะคู่ (partial double bond) นี้ว่าโรตาเมอร์ (rotamer) ซึ่งย่อมาจากโรเตชันนัลไอโซเมอร์ (rotational isomer) การหมุนรอบพันธะ C-N ของเอไมด์จะให้โรตาเมอร์ที่เสถียร 2 ตัวดังนี้



ถ้าเอไมด์มีหมู่อะตอมที่มีขนาดใหญ่เกาะที่ไนโตรเจนพลังงานขวางกั้นต่อการหมุนจะลดลงเนื่องจาก steric effect

ในเอไมด์ผลเชิงอิเล็กตรอนิกส์ก็มีความสำคัญ กล่าวคือหมู่อะตอมที่ลดความหนาแน่นของพายอิเล็กตรอนในพันธะ C-N หรือลดการเกิดคอนจูเกชัน จะทำให้พลังงานขวางกั้นต่อการหมุนลดลงด้วย เช่นเมื่อหมู่ R เป็นหมู่ไวโนลหรือหมู่ฟีนิลซึ่งสามารถคอนจูเกตกับหมู่คาร์บอนิล ในกรณีของหมู่ฟีนิลอาจมี steric effect เข้าไปเกี่ยวข้องด้วย

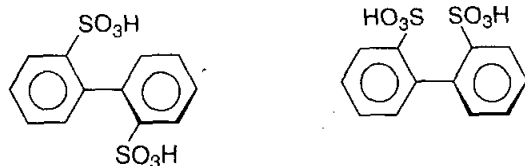
ถ้าหมู่ R' และ R'' สามารถเพิ่มความหนาแน่นของอิเล็กตรอนบนไนโตรเจนอะตอมจะมีผลทำให้เกิดคอนจูเกชันมากขึ้น ดังนั้นจะเพิ่มพลังงานขวางกั้นต่อการหมุนด้วย

โดยทั่วไปการหมุนรอบพันธะ C-N ในไฮโอเอไมด์ (RCSNR') จะมีพลังงานขวางกั้นสูงกว่าในเอไมด์ประมาณ 10 กิโลจูลต่อโมล ส่วนอีนามีน (enamine), >C=C-NR<sub>2</sub>, จะมีพลังงานขวางกั้นน้อยกว่าเอไมด์ประมาณ 10-15 กิโลจูลต่อโมล อย่างไรก็ตามเอไมด์, ไฮโอเอไมด์และอีนามีนจะแสดง restricted rotation

### 1.7.2.2.3 ไบฟีนิล

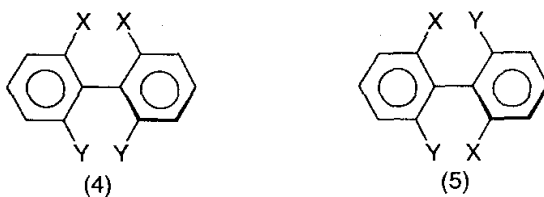
แม้ว่าไบฟีนิลที่มีวงเบนซีน 2 วงอยู่ในระนาบเดียวกันจะเกิดคอนจูเกชันได้ดีที่สุด

แต่พบว่าในสารละลายคอนฟอร์เมชันที่ชอบที่จะเกิดมากที่สุดจะมีวงเบนซีน 2 วงไม่อยู่ในระนาบเดียวกันแต่จะทำมุมไดฮีดรัลกันประมาณ  $20^\circ$  เพราะเกิด steric repulsion ระหว่างไฮโดรเจนอะตอมที่ตำแหน่งออร์โท ในไบฟีนิลพลังงานขวางกั้นต่อการหมุนรอบพันธะเดี่ยว C-C ที่เชื่อมระหว่างวงและมุมไดฮีดรัลระหว่างวงจะมีค่าเพิ่มขึ้นถ้ามีหมู่อะตอมที่มีขนาดใหญ่เกาะที่ตำแหน่งออร์โท ตัวอย่างเช่นพลังงานขวางกั้นต่อการหมุนใน biphenyl-2, 2'-disulphonic acid จะมีค่ามากกว่า 100 กิโลจูลต่อโมล ดังนั้นกรดชนิดนี้จะสามารถแยกออกเป็น 2 อีแนนติโอเมอร์ที่บริสุทธิ์ดังแสดงข้างล่างนี้



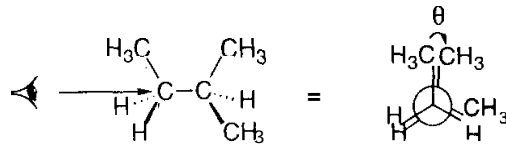
พลังงานขวางกั้นต่อการหมุนในไบฟีนิลจะได้รับอิทธิพลจาก steric effect ของหมู่แทนที่มาก เช่นถ้าตำแหน่งออร์โทมีหมู่เมทอกซีเกาะอยู่ พลังงานขวางกั้นต่อการหมุนในกรณีนี้จะลดลงไปเป็น 57.4 กิโลจูลต่อโมล แต่ถ้าตำแหน่งออร์โทของไบฟีนิลมีหมู่อะตอมมาเกาะทั้ง 4 ตำแหน่งจะมี steric hindrance มากที่สุด ดังนั้นพลังงานขวางกั้นต่อการหมุนจะมีค่าสูงสุดซึ่งอาจจะมีค่าสูงถึง 140 กิโลจูลต่อโมล

ในไบฟีนิลการเปลี่ยนกลับไปมาระหว่างอีแนนติโอเมอร์ (4) และ (5) ดังแสดงข้างล่างนี้จะไม่มี การแตกหักของพันธะตามคำจำกัดความที่เคยได้กล่าวข้างต้น (4) และ (5) จึงน่าจะเป็นคอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์ แต่เนื่องจากอีแนนติโอเมอร์ (4) และ (5) สามารถแยกออกจากกันในสภาพบริสุทธิ์และจากค่าพลังงานขวางกั้นต่อการหมุนซึ่งค่อนข้างจะสูง จึงน่าจะเป็นคอนฟิกูเรชันนัลไอโซเมอร์ เพื่อหลีกเลี่ยงความสับสนดังกล่าวนี้จึงมีการตั้งชื่อใหม่ว่าอะโทรปีไอโซเมอร์ อะโทรปีไอโซเมอร์คือไอโซเมอร์ซึ่งสามารถแยกออกจากกันแต่สามารถเปลี่ยนกลับไปมาโดยการหมุนรอบพันธะเดี่ยว คำจำกัดความนี้ใช้ได้กับสารประกอบทุกชนิดที่มี restricted rotation รอบพันธะเดี่ยว

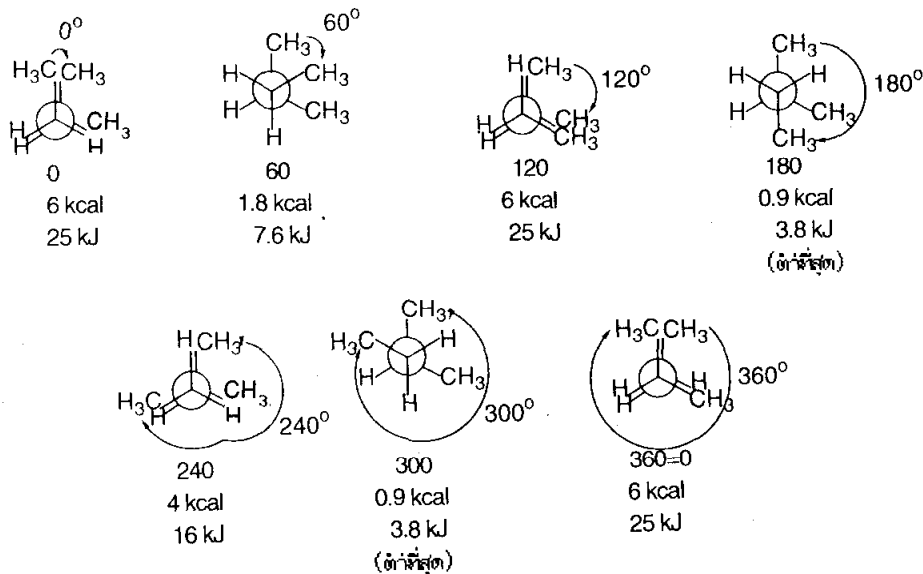


## 1.8 การคำนวณ torsional energy ของสารประกอบโซ่เปิดเมื่อมีการหมุนรอบพันธะเดี่ยว C-C

ตัวอย่างการคำนวณ torsional energy ของ 2-methylbutane,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ , เมื่อมีการหมุนรอบพันธะ  $\text{C}_2-\text{C}_3$  ในขั้นแรกให้เขียนนิวแมนโพรเจกชันของสารประกอบนี้โดยมองตรงไปตามพันธะ  $\text{C}_2-\text{C}_3$  ดังนี้

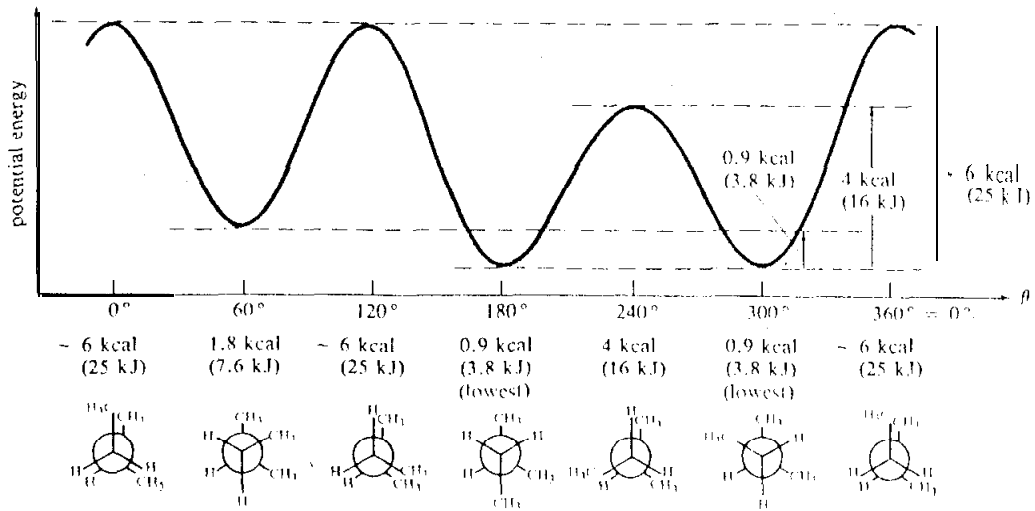


นิวแมนโพรเจกชันนี้จะคล้ายคลึงกับของ n-butane ยกเว้นมีหมู่เมทิลเพิ่มขึ้นอีก 1 หมู่ ถ้าทำการหมุนรอบพันธะ  $\text{C}_2-\text{C}_3$  จะเกิดอิลลิปซิคอนฟอร์เมชันและสแตกเกอร์คอนฟอร์เมชันที่มีมุมไดฮีดรัลต่าง ๆ กันดังนี้

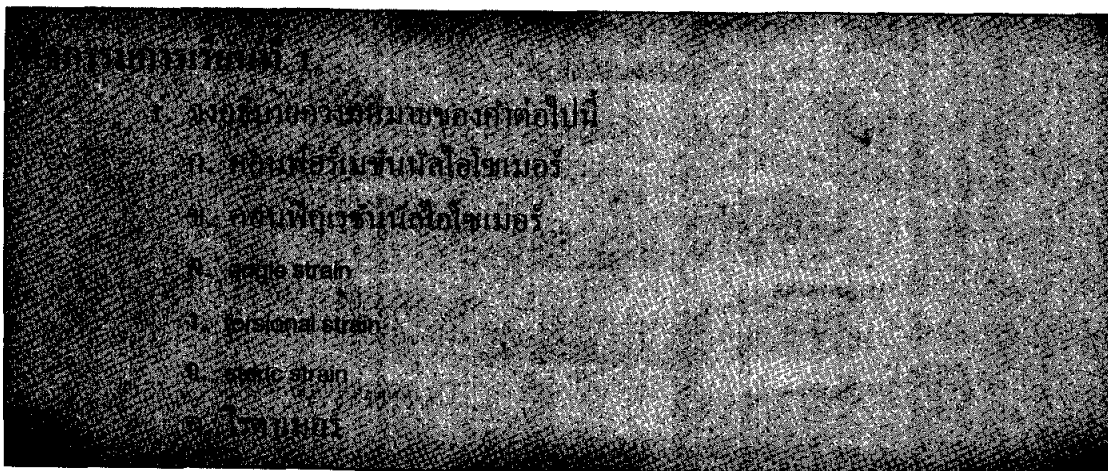


ในการคำนวณพลังงานของคอนฟอร์เมชันเหล่านี้จะต้องพิจารณาอันตรกิริยาที่เกิดขึ้น เช่นคอนฟอร์เมชันที่มี  $\theta=0^\circ$  และ  $120^\circ$  จะมีหมู่เมทิล 2 หมู่ซ้อนทับกันสนิทซึ่งจะคล้ายคลึงกับอิลลิปซิคอนฟอร์เมชันของ n-butane ที่มี  $\theta=0^\circ$  ดังนั้นจึงคาดว่าพลังงานของคอนฟอร์เมชันทั้งสองนี้จะมีค่าประมาณ 6 กิโลแคลอรีมากกว่าคอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุด คอนฟอร์เมชันที่มี  $\theta=240^\circ$  จะมีหมู่เมทิล และไฮโดรเจนอะตอมซ้อนทับกัน 3 คู่ ดังนั้นควรมีพลังงานสัมพัทธ์ประมาณ  $3 + (3 \times 0.3) = 4$  กิโลแคลอรี (หรือประมาณ  $12 + (3 \times 1.3) = 16$  กิโลจูล)

คอนฟอร์เมชันที่มี  $\theta=60^\circ$  จะมีอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นจากหมู่เมทิล 2 คู่ในลักษณะของโกชคอนฟอร์เมชัน ค่าพลังงานสัมพัทธ์จะเป็น  $2 \times 0.9$  กิโลแคลอรี = 1.8 กิโลแคลอรี (หรือ  $2 \times 3.8$  กิโลจูล = 7.6 กิโลจูล) ส่วนคอนฟอร์เมชันที่มี  $\theta=180^\circ$  และ  $300^\circ$  จะมีพลังงานสัมพัทธ์ต่ำที่สุดเพราะมีหมู่เมทิล 1 คู่อยู่ในลักษณะโกชคอนฟอร์เมชันก็มีค่าประมาณ 0.9 กิโลแคลอรี (3.8 กิโลจูล) การคำนวณนี้จะเปรียบเทียบกับคอนฟอร์เมชันซึ่งสมมติว่าไม่มีอันตรกิริยาของหมู่เมทิลที่อยู่ในลักษณะโกชคอนฟอร์เมชัน (หรือมี  $\theta=60^\circ$ ) รูปที่ 4.13 แสดงกราฟของ torsional energy ของ 2-methyl-butane เมื่อมีการหมุนรอบพันธะ C-C อันกลางตามที่กำหนดไว้ข้างต้น



รูปที่ 4.13 กราฟของ torsional energy ของ 2-methyl butane เมื่อมีการหมุนรอบพันธะ C-C อันกลาง





2. จงใช้แบบจำลองสร้างคอนฟอร์เมชันต่าง ๆ ของอีเทนและ n-butane และให้เปรียบเทียบระยะห่างระหว่างไฮโดรเจนแต่ละคู่ในโกซและแอนติคอนฟอร์เมชันของ n-butane การเปรียบเทียบนี้จะช่วยอธิบายได้หรือไม่ว่าทำไมโกซคอนฟอร์เมชันจึงมีพลังงานสูงกว่าแอนติคอนฟอร์เมชัน นอกจากนี้ให้เปรียบเทียบกับระยะห่างระหว่างไฮโดรเจนแต่ละคู่ในอีคลิพซคอนฟอร์เมชันของอีเทน

3. จงเขียนนิวแมนโพรเจกชันเพื่อแสดงแอนติและโกซคอนฟอร์เมชันของสารประกอบต่อไปนี้

ก. 1-bromo-2-chloroethane

ข. 3-hydroxypropanoic acid

4. จงเขียนไฟลิ่งเอจโพรเจกชันเพื่อแสดงคอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุดของ 3-methylhexane

5. จงเขียนนิวแมนโพรเจกชันและซอร์สโพรเจกชันเพื่อแสดงคอนฟอร์เมชันที่เสถียรมากที่สุดและคอนฟอร์เมชันที่เสถียรน้อยที่สุดของเพนเทนเมื่อทำการหมุนรอบพันธะ C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>

6. อีคลิพซคอนฟอร์เมชันของอีเทนมี torsional energy ประมาณ 3.0 กิโลแคลอรีต่อโมล (12 กิโลจูลต่อโมล) มากกว่าสแตกเกอร์คอนฟอร์เมชัน

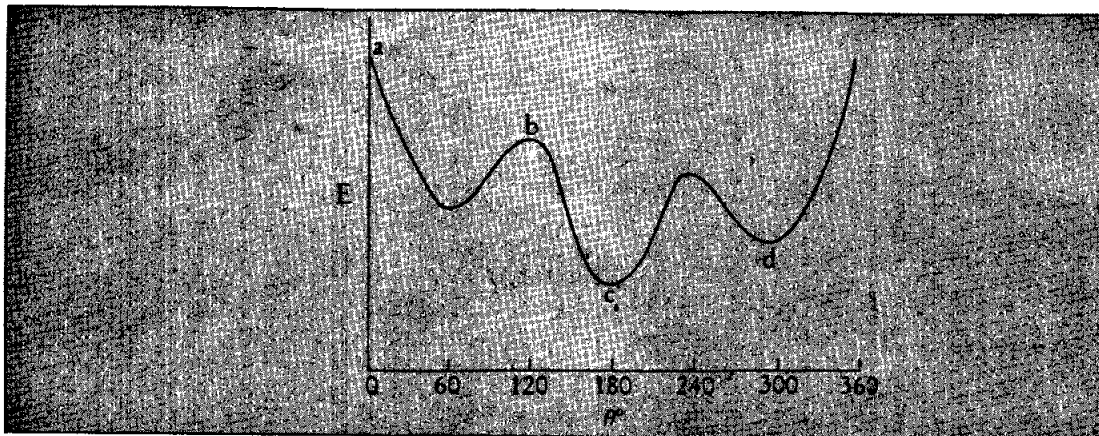
ก. จงทำนาย torsional energy ซึ่งเกิดขึ้นจากการอีคลิพซพันธะ C-H 2 พันธะที่อยู่ติดกัน

อีคลิพซคอนฟอร์เมชันของพันธะระหว่าง C<sub>1</sub> และ C<sub>2</sub> ในโพรเพนมี torsional energy 3.3 กิโลแคลอรีต่อโมล (14 กิโลจูลต่อโมล) มากกว่าสแตกเกอร์คอนฟอร์เมชัน

ข. จงทำนาย torsional energy ซึ่งเกิดขึ้นจากการอีคลิพซพันธะ C-H กับพันธะ C-CH<sub>3</sub>

ก. จงทำนาย torsional energy ของอีคลิพซคอนฟอร์เมชันรอบพันธะ C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ใน 2-methylpropane และใน 2,2-dimethylpropane

7. จากพลังงานของคอนฟอร์เมชันต่าง ๆ ซึ่งเกิดจากการหมุนรอบพันธะ C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> ของ R-2-iodobutane ดังแสดงในรูปข้างล่างนี้ ถ้าสมมติว่าพลังงานของคอนฟอร์เมชันถูกกำหนดว่าเกิดจาก steric effect เพียงอย่างเดียว (จากรัศมีแวนเดอร์วาลส์ขนาดของ  $>CH_3>H$ ) จงเขียนนิวแมนโพรเจกชันของคอนฟอร์เมชันซึ่งตรงกับตำแหน่ง a-d ในรูปข้างล่างนี้



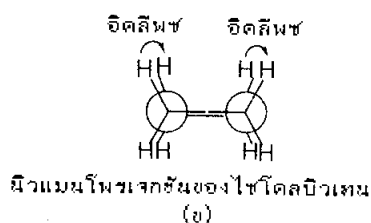
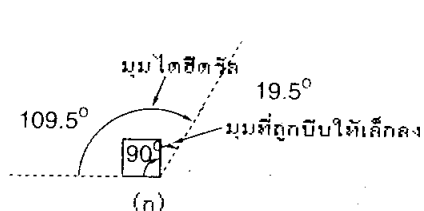
## 2. คอนฟอร์เมชันของสารประกอบไซคลิก

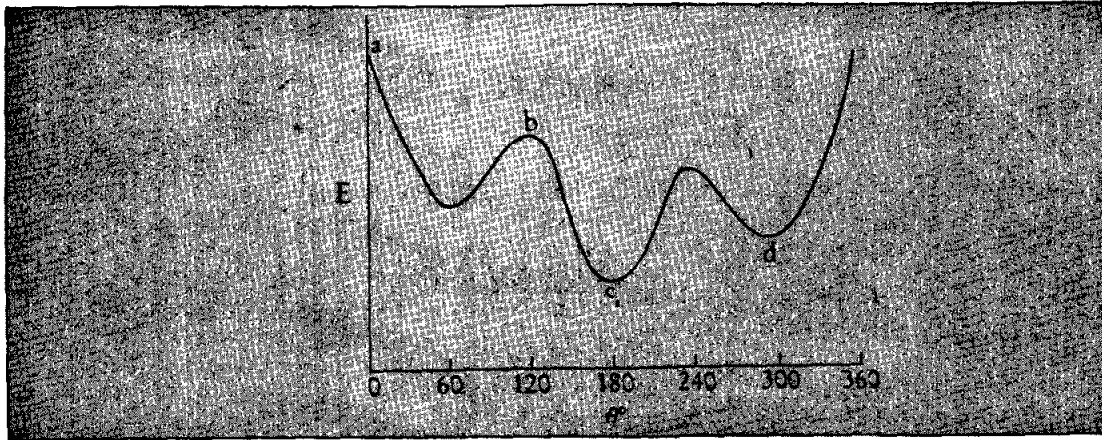
### 2.1 ความเสถียรของไซโคลอัลเคน : ring strain

การศึกษาความเสถียรและคอนฟอร์เมชันของไซโคลอัลเคนอย่างละเอียดจะช่วยให้ทราบถึงสมบัติบางอย่างของสารประกอบชนิดนี้ แม้ไซโคลอัลเคนที่พบในธรรมชาติและที่สังเคราะห์ขึ้นจะมีขนาดของวงต่างๆ กันมากมาย แต่ไซโคลอัลเคนที่มีวงประกอบขึ้นด้วยคาร์บอน 5 และ 6 อะตอมจะพบมากที่สุด

Adolf von Baeyer ได้พยายามอธิบายความเสถียรสัมพัทธ์ของโมเลกุลที่มีลักษณะเป็นวงเป็นครั้งแรกในปลายศตวรรษที่ 19 งานชิ้นนี้ทำให้เขาได้รับรางวัลโนเบลใน ค.ศ. 1905 Baeyer ได้ให้เหตุผลว่าคาร์บอนอะตอมในอัลเคนไซเปิดมีมุมระหว่างพันธะ  $109.5^\circ$  ในปัจจุบันเป็นที่ทราบกันแล้วว่าค่ามุมระหว่างพันธะนี้เป็นมุมของโครงสร้างที่เป็นเทระฮีดรัลของคาร์บอนชนิด  $sp^3$ -hybridized

ไซโคลอัลเคนที่มีมุมระหว่างพันธะต่างไปจาก  $109.5^\circ$  พันธะ C-C ของวงจะไม่สามารถเกิด overlap ได้ดี ไซโคลอัลเคนเหล่านี้จะมี angle strain หรือในบางครั้งเรียกว่า Baeyer strain ตัวอย่างเช่นโครงสร้างที่แบนราบของไซโคลบิวเทน (cyclobutane) มีมุมระหว่างพันธะ  $90^\circ$  คาดว่าโมเลกุลนี้จะมี angle strain สูงมากเพราะมุมระหว่างพันธะถูกบีบให้มีขนาดเล็กกว่า  $109.5^\circ$  ดังแสดงในรูปที่ 4.14 (ก)





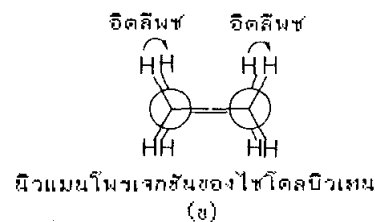
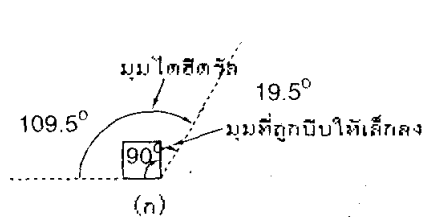
## 2. คอนฟอร์เมชันของสารประกอบไซคลิก

### 2.1 ความเสถียรของไซโคลอัลเคน : ring strain

การศึกษาความเสถียรและคอนฟอร์เมชันของไซโคลอัลเคนอย่างละเอียดจะช่วยให้ทราบถึงสมบัติบางอย่างของสารประกอบชนิดนี้ แม้ไซโคลอัลเคนที่พบในธรรมชาติและที่สังเคราะห์ขึ้นจะมีขนาดของวงต่าง ๆ กันมากมาย แต่ไซโคลอัลเคนที่มีวงประกอบขึ้นด้วยคาร์บอน 5 และ 6 อะตอมจะพบมากที่สุด

Adolf von Baeyer ได้พยายามอธิบายความเสถียรสัมพัทธ์ของโมเลกุลที่มีลักษณะเป็นวงเป็นครั้งแรกในปลายศตวรรษที่ 19 งานชิ้นนี้ทำให้เขาได้รับรางวัลโนเบลใน ค.ศ. 1905 Baeyer ได้ให้เหตุผลว่าคาร์บอนอะตอมในอัลเคนไซโคลเปิดมีมุมระหว่างพันธะ  $109.5^\circ$  ในปัจจุบันเป็นที่ทราบกันแล้วว่าค่ามุมระหว่างพันธะนี้เป็นมุมของโครงสร้างที่เป็นเทระฮีดรัลของคาร์บอนชนิด  $sp^3$ -hybridized

ไซโคลอัลเคนที่มีมุมระหว่างพันธะต่างไปจาก  $109.5^\circ$  พันธะ C-C ของวงจะไม่สามารถเกิด overlap ได้ดี ไซโคลอัลเคนเหล่านี้จะมี angle strain หรือในบางครั้งเรียกว่า Baeyer strain ตัวอย่างเช่นโครงสร้างที่แบนราบของไซโคลบิวเทน (cyclobutane) มีมุมระหว่างพันธะ  $90^\circ$  คาดว่าโมเลกุลนี้จะมี angle strain สูงมากเพราะมุมระหว่างพันธะถูกบีบให้มีขนาดเล็กกว่า  $109.5^\circ$  ดังแสดงในรูปที่ 4.14 (ก)



**รูปที่ 4.14** ring strain ของไซโคลบิวเทนที่แบนราบเป็นผลมาจาก angle strain และ torsional strain (ก) angle strain เกิดขึ้นจากการบีบมุมระหว่างพันธะให้เล็กกว่า  $109.5^\circ$  (ข) torsional strain เกิดจากการอวกัฒของพันธะ C-H

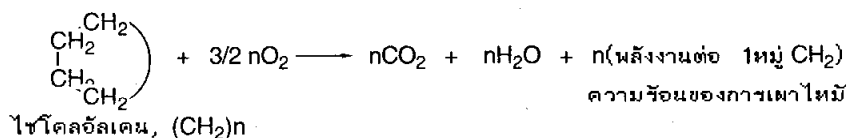
นิวแมนโพรเจกชันในรูปที่ 4.14 (ข) แสดงให้เห็นพันธะของไซโคลบิวเทนอยู่ในลักษณะที่ซ้อนทับกันซึ่งคล้ายคลึงกับอวกัฒของคอนฟอร์เมชันที่มี  $\theta=0^\circ$  ของบิวเทน ด้วยเหตุนี้ก็จะเกิด torsional strain ขึ้น ความเครียดทั้งหมดที่เกิดจาก angle strain และ torsional strain ในสารประกอบไซคลิกถูกเรียกว่า ring strain ซึ่ง ring strain จะมีค่ามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับขนาดของวงเป็นสำคัญ

ก่อนที่จะกล่าวถึง ring strain ในไซโคลอัลเคนชนิดต่าง ๆ จำเป็นที่จะต้องทราบว่า จะวัด ring strain ได้อย่างไร ในทางทฤษฎีให้วัดพลังงานทั้งหมดของสารประกอบไซคลิก จากนั้นนำพลังงานทั้งหมดของสารอ้างอิงซึ่งไม่มีความเครียดไปหักออก ค่าพลังงานที่แตกต่างกันนี้เป็นพลังงานที่เกิดจาก ring strain ในสารประกอบไซคลิก โดยทั่วไปการวัดพลังงานทั้งหมดดังที่ได้กล่าวนี้จะวัดในรูปความร้อนของการเผาไหม้ (heat of combustion)

### 2.1.1 ความร้อนของการเผาไหม้ของไซโคลอัลเคน

ความร้อนของการเผาไหม้คือปริมาณของพลังงานที่ถูกปล่อยออกมาเมื่อเผาสารประกอบกับออกซิเจนจำนวนมากเกินพอในภาชนะปิดที่เรียกว่า บอมแคลอริมิเตอร์ (bomb calorimeter) ถ้าสารประกอบมีพลังงานที่เกิดจาก ring strain พลังงานจำนวนนี้จะถูกปล่อยออกมาในการเผาไหม้ โดยปกติความร้อนของการเผาไหม้จะวัดได้จากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในเครื่องอ่างน้ำ (water bath) ที่อยู่รอบ ๆ บอม

ปฏิกิริยาทั่วไปของไซโคลอัลเคนซึ่งมีสูตรโมเลกุล  $(CH_2)_n$  ในบอมแคลอริมิเตอร์มีดังนี้



ถ้าเปรียบเทียบความร้อนของการเผาไหม้ของไซโคลเฮกเซนกับของไซโคลโพรเพน จะพบว่าความร้อนของการเผาไหม้ของไซโคลเฮกเซนเกือบเป็นสองเท่าของความร้อนของการเผาไหม้ของไซโคลโพรเพน เพราะไซโคลเฮกเซนประกอบขึ้นด้วยจำนวนหมู่  $CH_2$  ต่อโมลเป็นสองเท่าของไซโคลโพรเพน ดังนั้นในการเปรียบเทียบความเสถียรสัมพัทธ์ของไซโคลอัลเคนให้นำพลังงานทั้งหมดที่ถูกปล่อยออกมาในบอมแคลอริมิเตอร์หารด้วยจำนวนหมู่เมทิลีน  $(-CH_2-)$  ผลที่ได้จะเป็นพลังงานต่อ 1 หมู่เมทิลีน การเปรียบเทียบค่าของพลังงานนี้จะทำให้ทราบปริมาณของ ring strain ต่อ 1 หมู่เมทิลีนในไซโคลอัลเคน

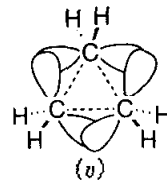
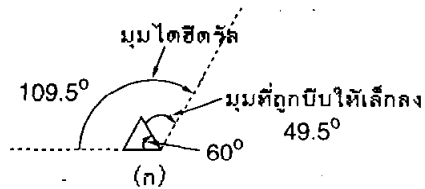
ตารางที่ 4.1 ring strain และความร้อนของการเผาไหม้ในหน่วยกิโลแคลอรีต่อโมล และกิโลจูลต่อโมลของไซโคลอัลเคนต่างๆ (ค่าความร้อนของการเผาไหม้ที่ใช้อ้างอิงคือ 157.4 กิโลแคลอรี (659 กิโลจูล) ต่อโมลต่อ 1 หมู่เมทิลีนเป็นค่าที่ได้มาจากอัลเคนโซ่ยาวซึ่งถือว่าปราศจากความเครียด)

ขนาดของวงไซโคลอัลเคน		ความร้อนของการเผาไหม้ต่อ 1 หมู่ CH, ต่อ 1 หมู่ CH,	ring strain	ring strain	
		(กิโลแคลอรี)	(กิโลแคลอรี)	(กิโลแคลอรี)	(กิโลจูล)
3	ไซโคลโพรเพน	166.6	9.2	27.6	(115)
4	ไซโคลบิวเทน	164.0	6.6	26.4	(110)
5	ไซโคลเพนเทน	158.7	1.3	6.5	(27)
6	ไซโคลเฮกเซน	157.4	0.0	0.0	(0.0)
7	ไซโคลเฮพเทน	158.3	0.9	6.3	(26)
8	ไซโคลออกเทน	158.6	1.2	9.6	(40)
อ้างอิง	อัลเคนโซ่ยาว	157.4	0.0	0.0	(0.0)

จากตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าไซโคลโพรเพนและไซโคลบิวเทนมีปริมาณของ ring strain มาก ไซโคลเพนเทน, ไซโคลเฮกเซนและไซโคลออกเทนมีปริมาณของ ring strain น้อยมาก ส่วนไซโคลเฮกเซนไม่มี ring strain เลย

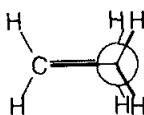
## 2.2 คอนฟอร์เมชันของไซโคลโพรเพน

ข้อมูลในตารางที่ 4.1 แสดงว่าไซโคลโพรเพนมีค่า ring strain ต่อ 1 หมู่เมทิลีนสูงที่สุด จากการศึกษพบว่า มีปัจจัย 2 อย่างที่ทำให้ไซโคลโพรเพนมี ring strain มาก ปัจจัยอันแรกคือ angle strain ซึ่งเกิดขึ้นจากการบีบมุมระหว่างพันธะจากมุมของเททระฮีดรัล  $109.5^\circ$  ไปเป็นมุม  $60^\circ$  ของไซโคลโพรเพน ซึ่งทำให้มุมระหว่างพันธะลดลง  $49.5^\circ$  ( $109.5^\circ - 60^\circ$ ) โดยทั่วไป overlap ของออร์บิทัลชนิด  $sp^3$  ( $sp^3$  orbital) ของคาร์บอนอะตอมเพื่อให้เกิดพันธะ C-C จะเกิดขึ้นน้อยลงเมื่อมุมระหว่างพันธะต่างไปจากมุมของเททระฮีดรัล ในไซโคลโพรเพนออร์บิทัลชนิด  $sp^3$  ของคาร์บอนอะตอมไม่สามารถ overlap กันในแนวเส้นตรงแต่จะ overlap ในลักษณะที่ทำให้เกิดพันธะที่มีลักษณะงอ (bent bond) ดังแสดงในรูปที่ 4.15



**รูปที่ 4.15** โครงสร้างของไซโคลโพรเพน (ก) มุมระหว่างพันธะในไซโคลโพรเพน ถูกบีบให้เหลือ  $60^\circ$  จากค่าปกติ  $109.5^\circ$  (ข) angle strain ที่เกิดอย่างรุนแรงนี้ทำให้ออร์บิทัลชนิด  $sp^3$  ไม่สามารถ overlap ในแนวเส้นตรง จึงทำให้เกิดพันธะที่มีลักษณะงอขึ้น

torsional strain เป็นปัจจัยอันดับ 2 ที่ทำให้ ring strain ในไซโคลโพรเพนมีค่ามาก จากรูปร่างของไซโคลโพรเพนซึ่งเป็นสามเหลี่ยมด้านเท่าที่แบนราบทำให้พันธะทั้งหมดอยู่ในลักษณะอคลิกซ์กัน นิวแมนโพรเจกชันที่เขียนขึ้นจากการมองไปตามแนวของพันธะ C-C 1 พันธะ (ดูรูปที่ 4.16) แสดงให้เห็นว่าคอนฟอร์เมชันของไซโคลโพรเพนจะคล้ายคลึงกับอคลิกซ์คอนฟอร์เมชันของ n-butane เมื่อ  $\theta = 0^\circ$  ในไซโคลโพรเพนระยะที่ไฮโดรเจนอคลิกซ์กันจะอยู่ห่างกันมากกว่าที่พบในอีเทน เพราะมุมระหว่างพันธะ C-C-C มีขนาดเล็ก ดังนั้นจะมี torsional strain น้อยกว่าในอีเทน แม้ torsional strain ในไซโคลโพรเพนจะมีค่าไม่มากเท่า angle strain แต่ก็มีส่วนช่วยทำให้ ring strain ทั้งหมดมีค่ามาก



**รูปที่ 4.16** นิวแมนโพรเจกชันของไซโคลโพรเพนแสดงพันธะในลักษณะอคลิกซ์กัน

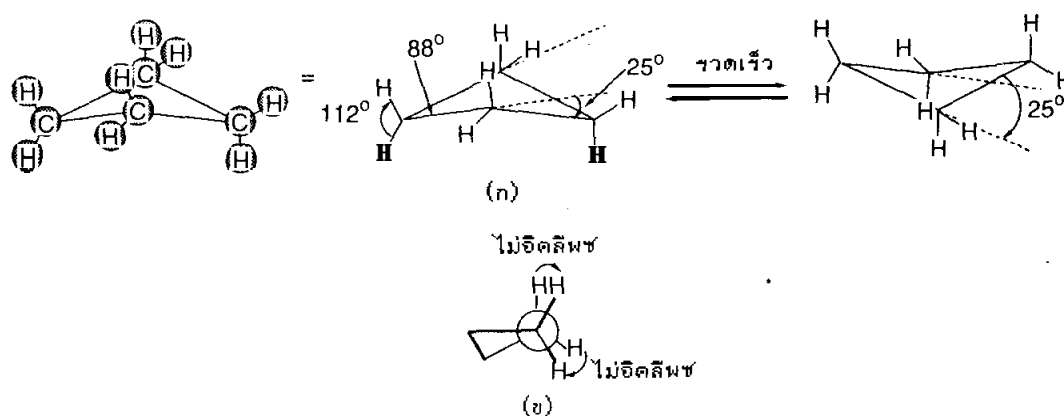
โมเลกุลของไซโคลโพรเพนมีลักษณะแข็งแรงแรง เนื่องจากมีโครงสร้างเป็นสามเหลี่ยมที่แบนราบ ดังนั้นไซโคลโพรเพนจึงมีโครงสร้างเพียงชนิดเดียว

โดยทั่วไปไซโคลโพรเพนจะว่องไวในการทำปฏิกิริยามากกว่าไซโคลอัลเคนตัวอื่น ๆ ปฏิกิริยาที่ทำให้วงของไซโคลโพรเพนเปิดออกจะปล่อยพลังงานที่เกิดจาก ring strain ออกมา 27.6 กิโลแคลอรี (115 กิโลจูล) พลังงานจำนวนนี้จะมีค่าเพียงพอที่จะเป็นแรงผลักดัน (driving force) ให้เกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ

### 2.3 คอนฟอร์เมชันของไซโคลบิวเทน

ring strain ในไซโคลบิวเทนจะมีค่าใกล้เคียงกับในไซโคลโพรเพน ถ้าไซโคลบิวเทนมีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมจตุรัสที่แบนราบมุมระหว่างพันธะจะเท่ากับ  $90^\circ$  ในกรณีนี้มุมระหว่างพันธะถูกบีบให้เล็กลงไปเพียง  $19.5^\circ$  ( $109.5^\circ - 90^\circ$ ) (ดูในรูปที่ 4.14 (ก)) ดังนั้นไซโคลบิวเทน

น่าจะจะมี ring strain น้อยกว่าไซโคลโพรเพนมาก แต่รูปร่างของไซโคลบิวเทนที่ได้กล่าวข้างต้นนี้ ทำให้พันธะทั้งหมดในโมเลกุลอึดอัดกัน (ดูในรูปที่ 4.14 (ข)) ในทำนองเดียวกับที่พบในไซโคลโพรเพน เนื่องจากจำนวนพันธะ C-H ที่อึดอัดกันในไซโคลบิวเทนมีมากกว่าในไซโคลโพรเพน 2 พันธะและระยะที่ไฮโดรเจนอะตอมอึดอัดกันในไซโคลบิวเทนจะอยู่ใกล้กันมากกว่าในไซโคลโพรเพน ดังนั้น torsional strain ในไซโคลบิวเทนจึงมีมากกว่าในไซโคลโพรเพน ด้วยเหตุผลดังกล่าวนี้ไซโคลบิวเทนจึงมี ring strain ใกล้เคียงกับที่พบในไซโคลโพรเพน อย่างไรก็ตาม เพื่อที่จะลด torsional strain ที่เกิดขึ้นในไซโคลบิวเทน โมเลกุลของไซโคลบิวเทนจึงมีลักษณะไม่แบนราบแต่จะมีมุมเมทิลีน 1 มุมของวงจะทำมุม  $25^\circ$  กับระนาบที่ตัดผ่านคาร์บอนอีก 3 อะตอมของวงดังแสดงในรูปที่ 4.17 โครงสร้างของไซโคลบิวเทนนี้จะมีลักษณะคล้ายผีเสื้อหรือซองจดหมายรูปงอ (bent envelope) โดยมีมุมระหว่างพันธะเท่ากับ  $88^\circ$  มุมระหว่างพันธะที่ลดลงนี้จะทำให้ angle strain เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม torsional strain ที่ลดลงจะสามารถชดเชย angle strain ที่เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยนี้ได้

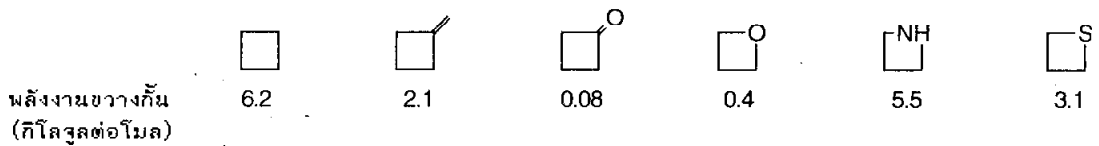


รูปที่ 4.17 คอนฟอร์เมชันของไซโคลบิวเทน (ก) การเปลี่ยนกลับไปมาของคอนฟอร์เมชันที่มีลักษณะคล้ายผีเสื้อ (ข) นิวแมนโพรเจกชันเมื่อมองผ่านพันธะ C-C 1 พันธะ

รูปที่ 4.17 (ก) แสดงให้เห็นว่าไซโคลบิวเทนมีคอนฟอร์เมชันที่มีลักษณะคล้ายผีเสื้อ 2 คอนฟอร์เมชัน คอนฟอร์เมชันทั้งสองนี้มีพลังงานเท่ากันและสามารถเปลี่ยนกลับไปมาอย่างรวดเร็วโดยการเกิดอินเวอร์ชัน ซึ่งเป็นการเปลี่ยนกลับไปมาของคอนฟอร์เมชันโดยมีการเปลี่ยนค่ามุมระหว่างพันธะ ไซโคลบิวเทนเป็นสารประกอบไซคลิกเพียงชนิดเดียวที่มีการเปลี่ยนคอนฟอร์เมชันเกิดผ่านอินเวอร์ชันเพียง 1 ขั้นตอน สารประกอบไซคลิกชนิดอื่นๆ ทั้งหมดจะมีการเปลี่ยนคอนฟอร์เมชันผ่านหลายขั้นตอนซึ่งมักจะรวมถึงการเกิดอินเวอร์ชันและซูโดโรเตชัน (pseudorotation) พลังงานขวางกั้นของการเกิดอินเวอร์ชันในไซโคลบิวเทนมี

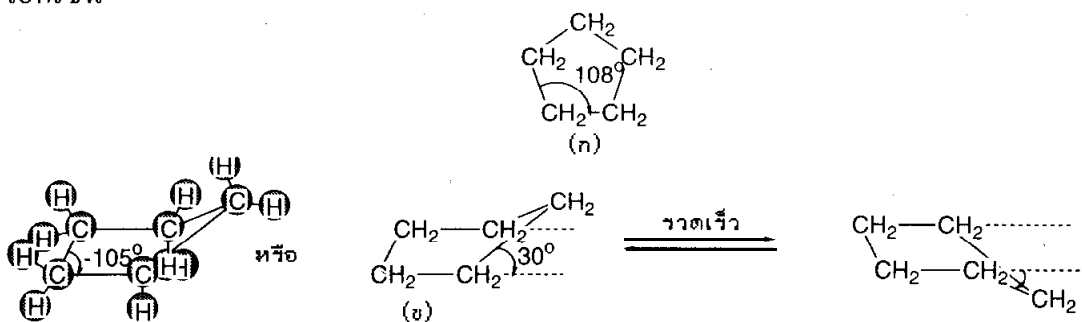
ค่าเท่ากับ 6.2 กิโลจูลต่อโมลและสถานะแทรนซิชันของการเกิดอินเวอร์ชันคือวงสี่เหลี่ยมที่แบนราบ

การแทนที่หมู่เมทิลในวงจะทำให้พลังงานขวางกั้นต่ออินเวอร์ชันเปลี่ยนไป กล่าวคือหมู่แทนที่ที่ทำให้มุมระหว่างพันธะใหญ่ขึ้นจะมีผลทำให้วงมีลักษณะแบนราบมากขึ้น ในกรณีนี้พลังงานขวางกั้นจะลดลง ตัวอย่างเช่น

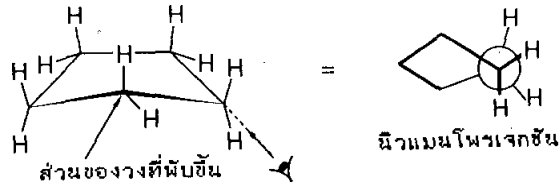


### 2.4 กอนฟอร์เมชันของไซโคลเพนเทน

ถ้าไซโคลเพนเทนมีรูปร่างเป็นห้าเหลี่ยมด้านเท่าที่แบนราบจะมีมุมระหว่างพันธะเท่ากับ  $108^\circ$  ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับมุมของเตตระฮีดรัล ( $109.5^\circ$ ) มาก ดังนั้นโมเลกุลของไซโคลเพนเทนควรจะไม่มี angle strain เลย อย่างไรก็ตามโครงสร้างที่แบนราบนี้จะทำให้พันธะทั้งหมดในโมเลกุลอึดพิชกัน เพื่อลด torsional strain ที่เกิดขึ้นนี้ไซโคลเพนเทนจึงมีโครงสร้างซึ่งเรียกว่า puckered conformation โดยมีมุมระหว่างพันธะเท่ากับ  $105^\circ$  (ดูรูปที่ 4.18) ใน puckered conformation คาร์บอนอะตอมของวง 1 หรือ 2 อะตอมจะอยู่นอกระนาบที่ตัดผ่านคาร์บอนอะตอมที่เหลือในวง การบิดรอบพันธะ C-C เพียงเล็กน้อยจะทำให้คาร์บอนอะตอมที่เคยอยู่นอกระนาบเคลื่อนมาอยู่ในระนาบและทำให้คาร์บอนอะตอมที่เคยอยู่ในระนาบเคลื่อนออกมาอยู่นอกระนาบ หรืออาจกล่าวได้ว่าหมู่เมทิลทั้ง 5 หมู่ในวงสามารถเคลื่อนที่ออกนอกระนาบสลับกันไปตลอดเวลา ดังนั้นโครงสร้างของ puckered conformation จะไม่หยุดนิ่งแต่จะมีการเปลี่ยนแปลงจากคอนฟอร์เมชันหนึ่งไปเป็นอีกคอนฟอร์เมชันหนึ่งอย่างสม่ำเสมอ torsional strain ที่ลดลงใน puckered conformation นี้จะมีค่ามากกว่าค่าของ angle strain ที่เพิ่มขึ้น ดังนั้น ring strain ใน puckered conformation จึงต่ำกว่าในคอนฟอร์เมชันที่มีโครงสร้างแบนราบ เนื่องจากไซโคลเพนเทนมี torsional และ angle strain น้อยจึงมีความเสถียรใกล้เคียงกับไซโคลเฮกเซน



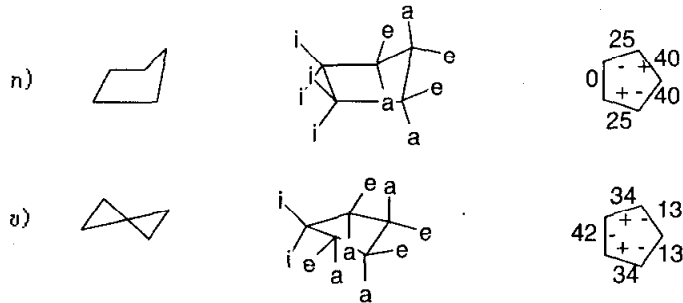




(ค)

**รูปที่ 4.18** โครงสร้างของไซโคลเพนเทน (ก) โครงสร้างที่แบนราบ (ไฮโดรเจนทั้งหมดอยู่ในลักษณะอีควีฟิซ) (ข) การเปลี่ยนกลับไปมาของ pucker conformation (ไฮโดรเจนอยู่ในลักษณะสแตกเกอร์) (ค) นิวแมนไพโรเจกชันเมื่อมองผ่านพันธะ C-C 1 พันธะของ pucker conformation

pucker conformation ของไซโคลเพนเทนที่มีพลังงานต่ำมี 2 คอนฟอร์เมชันคือ envelope conformation และ half-chair (หรือ twist boat) conformation ดังแสดงในรูปที่ 4.19 ไฮโดรเจนอะตอมที่เกาะอยู่รอบวงจะถูกกำกับด้วยอักษร a และ e เพื่อแสดงอะตอมที่อยู่ในตำแหน่ง axial และ equatorial ตามลำดับ ส่วนอักษร i แสดงอะตอมในตำแหน่ง isoclinal ได้แก่ตำแหน่งซึ่งมีไฮโดรเจนอยู่เหนือและใต้ระนาบของวงในระยะห่างเท่า ๆ กัน



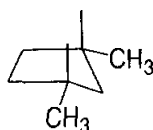
**รูปที่ 4.19** คอนฟอร์เมชันของไซโคลเพนเทน (ก) envelope conformation (ข) half-chair conformation

ทั้ง envelope และ half-chair conformation สามารถเปลี่ยนกลับไปมาอย่างง่ายดายโดยการเกิดซูโรเตชัน ซึ่งเป็นการเปลี่ยนคอนฟอร์เมชันที่มีการเปลี่ยนเฉพาะ torsional angle เท่านั้น มุมระหว่างพันธะจะไม่เปลี่ยน คอนฟอร์เมชันแต่ละอันของไซโคลเพนเทนจะมีความเครียดคงที่และซูโรเตชันที่เกิดจะมีลักษณะการเคลื่อนที่คล้ายคลึงรอบวงโดยหมู่เมทิลีนจะมีการเคลื่อนที่ในลักษณะดังที่ได้กล่าวข้างต้นนี้ การเปลี่ยนกลับไปมาระหว่าง envelope และ half-chair conformation ไม่จำเป็นจะต้องเกิดผ่านวงห้าเหลี่ยมที่แบนราบในระหว่างการเปลี่ยนกลับไปมาจะเกิด envelope และ half-chair conformation ที่มีพลังงานเท่ากันอย่างละ 10 คอน-

ฟอร์เมชันทำให้ไม่สามารถบอกความแตกต่างของแต่ละคอนฟอร์เมชัน ดังนั้นการวิเคราะห์คอนฟอร์เมชัน (conformational analysis) ของไซโคลเพนเทนจึงทำได้ยาก

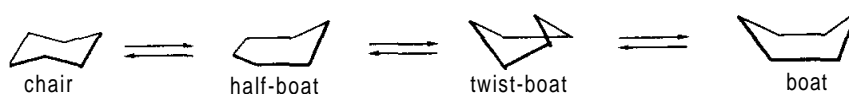
ถ้าแทนที่หมู่เมทิลีนด้วยหมู่อะตอมที่เหมาะสมอาจทำให้พลังงานของคอนฟอร์เมชันต่างๆ ไม่เท่ากันอีกต่อไป เช่นการแทนที่หมู่เมทิลีน 1 หมู่ด้วยเฮเทอโรอะตอมเช่น O หรือ NH จะทำให้โมเลกุลชอบที่จะอยู่ใน half-chair conformation มากกว่า เพราะคอนฟอร์เมชันนี้จะทำให้ไฮโดรเจนอะตอม 2 คู่ที่เคยอิดีฟกกันไม่อิดีฟกกันอีกต่อไป ในกรณีของ tetrahydrofuran,  $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ , half-chair conformation จะมีความเสถียรมากกว่า envelope conformation 13 กิโลจูลต่อโมล

ไซโคลเพนเทนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่จะแสดง preferred conformation ปรากฏให้เห็น เช่น cis-1, 3-dimethylcyclopentane จะมีความเสถียรมากกว่าทรานส์ไอโซเมอร์ 2 กิโลจูลต่อโมล และคอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุดของ 1, 3-dimethylcyclopentane ก็คือ envelope conformation ที่มีหมู่เมทิล 2 หมู่อยู่ในตำแหน่ง equatorial ดังนี้



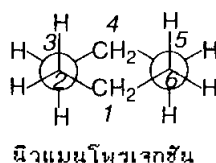
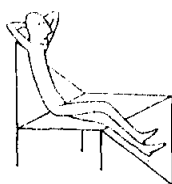
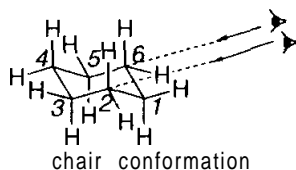
## 2.5 คอนฟอร์เมชันของไซโคลเฮกเซน

ข้อมูลที่ได้จากการเผาไหม้แสดงว่าไซโคลเฮกเซนไม่มี ring strain เลย ซึ่งยืนยันว่าโครงสร้างของไซโคลเฮกเซนต้องมีมุมระหว่างพันธะใกล้เคียงกับมุมของ tetrahedron มาก เพื่อให้ไม่มี angle strain และต้องไม่เกิดอิดีฟกของพันธะในโมเลกุลกล่าวคือไม่มี torsional strain ด้วย ถ้าไซโคลเฮกเซนเป็นหกเหลี่ยมด้านเท่าที่แบนราบจะมีมุมระหว่างพันธะเท่ากับ  $120^\circ$  ไม่ใช่  $109.5^\circ$  ซึ่งหมายความว่าน่าจะมี angle strain บ้าง และวงที่แบนราบจะทำให้เกิด torsional strain จากการอิดีฟกของพันธะทั้งหมด ดังนั้นไซโคลเฮกเซนจะต้องเป็นวงหกเหลี่ยมที่ไม่แบนราบอย่างแน่นอน แต่น่าจะมีโครงสร้างเป็น puckered conformation ซึ่งทำให้มุมระหว่างพันธะเท่ากับ  $109.5^\circ$  และการจัดตัวของพันธะทั้งหมดมีลักษณะเป็นสแตกเกอร์คอนฟอร์เมชัน อย่างไรก็ตาม puckered conformation ของไซโคลเฮกเซนมีรูปร่างหลายอย่างดังนี้



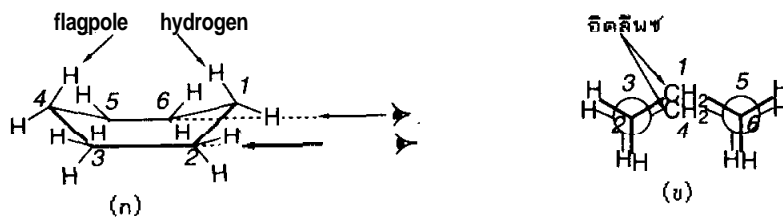
### 2.5.1 chair และ boat conformation ของไซโคลเฮกเซน

คอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุดของไซโคลเฮกเซนคือ chair conformation ในคอนฟอร์เมชันนี้มีมุมระหว่างพันธะ C-C ทั้งหมดจะเท่ากับ  $109.5^\circ$  นิวแมนโพรเจกชันที่เขียนขึ้นจากการมองตรงไปตามพันธะ C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> และ C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> แสดงให้เห็นว่าพันธะทั้งหมดจัดตัวในลักษณะสแตกเกอร์คอนฟอร์เมชันดังแสดงในรูปที่ 4.20 ดังนั้นคอนฟอร์เมชันนี้จะปราศจาก angle และ torsional strain และเป็นคอนฟอร์เมชันที่มีพลังงานต่ำที่สุดจึงจัดเป็นคอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์หรือคอนฟอร์เมอร์



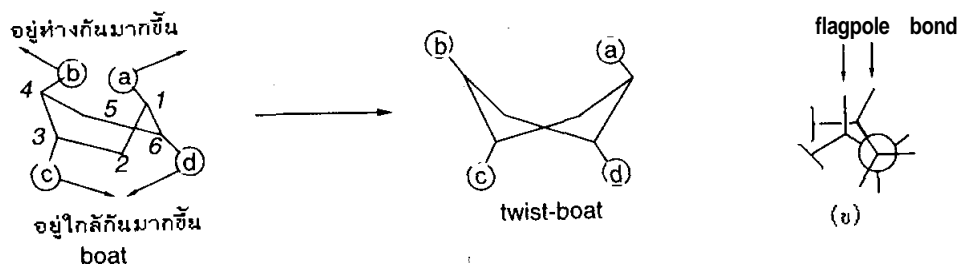
รูปที่ 4.20 chair conformation ของไซโคลเฮกเซน

ถ้าบิดปลายด้านหนึ่งของ chair conformation ให้ขี้นจะได้คอนฟอร์เมชันที่มีรูปร่างต่างออกไปเรียกว่า boat conformation ซึ่งมีรูปร่างคล้ายเรือ (รูปที่ 4.21 (ก)) การเปลี่ยนคอนฟอร์เมชันนี้จะเกี่ยวข้องกับการหมุนรอบพันธะเดี่ยว C-C ของวงและมีผลทำให้ตำแหน่งของไฮโดรเจนอะตอมเปลี่ยนไปด้วย boat conformation จะมีมุมระหว่างพันธะเท่ากับ  $109.5^\circ$  จึงปราศจาก angle strain อย่างไรก็ตาม boat conformation จะมี torsional strain เพราะพันธะทั้งหมดจะซ้อนทับกันในลักษณะอีคลิพซคอนฟอร์เมชัน (รูปที่ 4.21 (ข)) การจัดตัวในลักษณะนี้ยังมีผลทำให้ไฮโดรเจน 2 อะตอมที่ตำแหน่ง C<sub>1</sub> และ C<sub>4</sub> ของ boat conformation อยู่ห่างกันเพียง  $1.83 \text{ \AA}$  ระยะห่างนี้จะสั้นกว่าผลรวมของรัศมีแวนเดอร์วาลส์ ( $2.5 \text{ \AA}$ ) ดังนั้นไฮโดรเจนอะตอมเหล่านี้จะอยู่ใกล้กันมากพอที่จะเกิด Van der Waals repulsion ที่เรียกว่า flagpole interaction ส่วนไฮโดรเจนทั้ง 2 อะตอมนี้เรียกว่า flagpole hydrogen ปัจจัยทั้งสองที่ได้กล่าวข้างต้นนี้มีผลทำให้ boat conformation มีความเสถียรน้อยกว่า (หรือมีพลังงานสูงกว่า) chair conformation  $7.1$  กิโลแคลอรีต่อโมล เนื่องจาก boat conformation มีพลังงานสูงจึงไม่จัดว่าเป็นคอนฟอร์เมอร์ แต่จะเป็นเพียงสถานะแทรนซิชันระหว่าง 2 chair conformation



รูปที่ 4.21 boat conformation ของไซโคลเฮกเซน (ก) boat conformation ที่สมมาตร (ข) นิวแมนโพรเจกชันเมื่อมองผ่านพันธะ C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> และ C<sub>6</sub>-C<sub>5</sub>

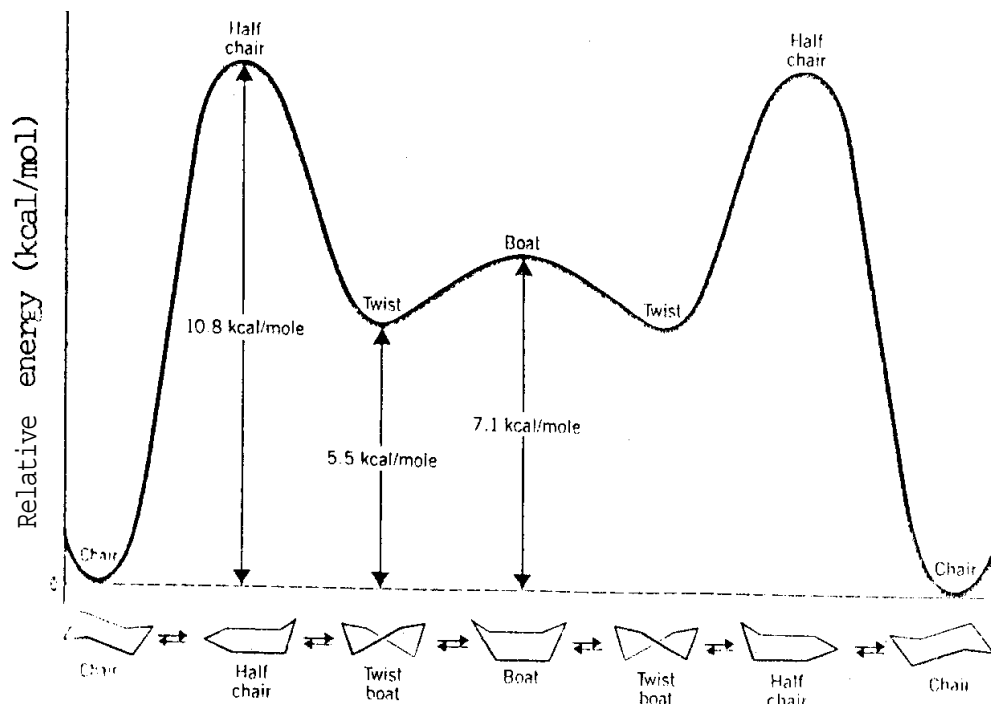
โครงสร้างของ boat conformation สามารถบิดได้ง่ายจากรูปที่ 4.22 (ก) ถ้าบิดตำแหน่ง C<sub>3</sub> และ C<sub>6</sub> ของ boat conformation ลงใต้ระนาบของวงและบิดตำแหน่ง C<sub>2</sub> และ C<sub>5</sub> ขึ้นเหนือระนาบของวง H<sub>a</sub> และ H<sub>b</sub> ซึ่งเป็น flagpole hydrogen จะเคลื่อนห่างออกจากกัน ขณะที่ H<sub>c</sub> และ H<sub>d</sub> จะเคลื่อนเข้าใกล้กัน เมื่อระยะห่างระหว่าง H<sub>a</sub> และ H<sub>b</sub> เท่ากับระยะห่าง H<sub>c</sub> และ H<sub>d</sub> ให้หยุดบิดโมเลกุล คอนฟอร์เมชันใหม่ที่ได้จากการบิดนี้เรียกว่า twist boat conformation ในคอนฟอร์เมชันนี้ flagpole interaction จะลดลงและ torsional strain ที่เกิดจากการอวกลิฟของพันธะที่ตำแหน่ง C<sub>2</sub> และ C<sub>3</sub> และที่ตำแหน่ง C<sub>5</sub> และ C<sub>6</sub> จะลดลงด้วยดังในรูปที่ 4.22 (ข)



รูปที่ 4.22 twist boat conformation ของไซโคลเฮกเซน (ก) การเปลี่ยน boat conformation ไปเป็น twist boat conformation (ข) นิวแมนโพรเจกชันเมื่อมองจากพันธะ C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> หรือ C<sub>6</sub>-C<sub>5</sub>

แม้ว่า twist boat conformation จะมีพลังงานต่ำกว่า boat conformation แต่ยังคงมีพลังงานสูงกว่า chair conformation ประมาณ 5.5 กิโลแคลอรีต่อโมล ด้วยเหตุนี้ไซโคลเฮกเซนมัก จะอยู่ในรูป twist boat conformation มากกว่า boat conformation twist boat conformation จัดเป็น คอนฟอร์เมอร์ด้วยพลังงานขวางกันระหว่าง twist boat conformation 2 ตัวที่เป็นอีแนนติโอเมอร์กัน จะมีค่าเท่ากับ 1.6 กิโลแคลอรี การเปลี่ยนระหว่าง twist boat conformation จะเกิดผ่าน boat conformation

ระหว่าง chair conformation และ twist boat conformation จะมีพลังงานขวางกั้นสูงที่สุดคือ 10.8 กิโลแคลอรีต่อโมล การเปลี่ยนระหว่าง 2 คอนฟอร์เมชันนี้จะเกิดผ่านสถานะทรานซิชันที่เรียกว่า half-chair conformation คอนฟอร์เมชันนี้เกิดจากการบิดปลายข้างหนึ่งของ chair conformation ให้มาอยู่ในระนาบของวง half-chair conformation จะมีทั้ง torsional strain และ angle strain จัดเป็นคอนฟอร์เมชันที่ไม่เสถียรที่สุด ดังนั้น half-chair conformation จึงมีความสำคัญน้อยมาก พบว่าที่อุณหภูมิห้องอัตราส่วนของ half-chair conformation ต่อ chair conformation ประมาณ  $1 : 10^8$



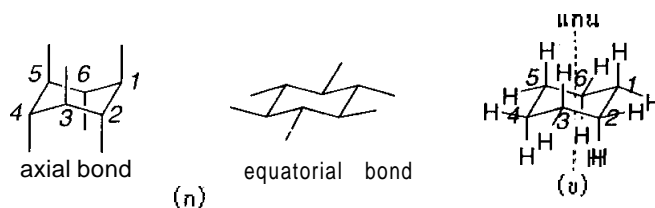
รูปที่ 4.23 พลังงานสัมพัทธ์ของคอนฟอร์เมชันต่างๆ ของไซโคลเฮกเซน

เนื่องจาก chair conformation มีโครงสร้างที่แข็งแรง การเปลี่ยน chair conformation ไปเป็น twist boat conformation ในขั้นแรกจะมีพลังงานขวางกั้นสูงที่สุด การเปลี่ยนคอนฟอร์เมชันในขั้นตอนนี้จะเกิดผ่านอินเวอร์ชัน ส่วนการเปลี่ยน twist boat conformation ไปเป็น boat conformation จะมีพลังงานขวางกั้นต่ำและจะเกิดผ่านซูโดโรเตชัน ในการเปลี่ยนกลับไปมาระหว่างคอนฟอร์เมชันต่างๆ ของไซโคลเฮกเซนจะมี chair และ boat conformation เกิดขึ้นอย่างละหลายคอนฟอร์เมชัน แต่ไม่สามารถบอกความแตกต่างของคอนฟอร์เมชันเหล่านี้เลยสำหรับ twist boat conformation ที่เกิดขึ้นจะมีเพียง 2 อีแนนติโอเมอร์ซึ่งสามารถบอกความ

แตกต่างกันได้ อย่างไรก็ตามพลังงานขวากันระหว่าง chair, boat และ twist boat conformation จะมีค่าต่ำจนทำให้ไม่สามารถแยกคอนฟอร์เมชันเหล่านี้ออกจากกันที่อุณหภูมิห้อง เพราะที่อุณหภูมิห้องพลังงานความร้อนของโมเลกุลจะมีค่ามากพอที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนกลับไปมาระหว่างคอนฟอร์เมชันเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วกล่าวคือประมาณ 1 ล้านครั้งต่อ 1 วินาที อย่างไรก็ตามในช่วงหนึ่งๆ จะพบว่า 99% ของโมเลกุลของไซโคลเฮกเซนจะอยู่ใน chair conformation

### 2.5.2 ตำแหน่ง axial และ equatorial ของไซโคลเฮกเซน

ถ้ามอง chair conformation ของไซโคลเฮกเซนอย่างระมัดระวังจะเห็นว่าพันธะ C-H ที่แตกต่างกัน 2 ชนิด ถ้ากำหนดให้ระนาบของวงคือระนาบสมมติที่ตัดผ่านโมเลกุลในลักษณะที่ทำให้คาร์บอนอะตอมของวงอยู่ห่างจากระนาบเป็นระยะเท่าๆ กัน พันธะ C-H 6 พันธะที่อยู่เหนือและใต้ระนาบของวงในลักษณะตั้งฉากกับระนาบของวงหรืออยู่ในแนวที่ขนานกับแกนของวงจะเรียกว่า axial bond และไฮโดรเจนอะตอมที่เกาะที่พันธะเหล่านี้เรียกว่า axial hydrogen ส่วนพันธะ C-H ที่เหลืออีก 6 พันธะจะอยู่เหนือและใต้ระนาบของวงในลักษณะที่ขนานกับระนาบของวงเรียกว่า equatorial bond และเรียกไฮโดรเจนอะตอมที่เกาะที่ equatorial bond ว่า equatorial hydrogen ดังแสดงในรูปที่ 4.24

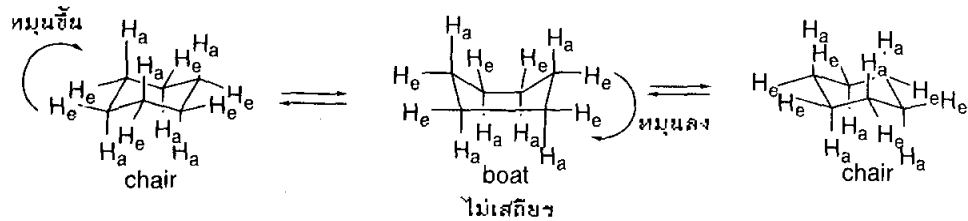


รูปที่ 4.24 axial และ equatorial bond ในไซโคลเฮกเซน

แต่แต่ละคาร์บอนอะตอมในไซโคลเฮกเซนจะต่อกับไฮโดรเจน 2 อะตอมในลักษณะที่มีไฮโดรเจนอะตอมหนึ่งชี้ขึ้นและอีกอะตอมหนึ่งชี้ลง ถ้าใช้ตัวเลขกำกับที่คาร์บอนอะตอมดังในรูปที่ 4.24 (ข) จะเห็นได้ว่า  $C_1$  มี axial bond ชี้ขึ้นและมี equatorial bond ชี้ลง ส่วน  $C_2$  มี equatorial bond ชี้ขึ้นและมี axial bond ชี้ลง การจัดตัวของ axial และ equatorial bond จะอยู่ในลักษณะสลับกันเช่นนี้ตลอดทั้งวง หรืออาจกล่าวได้ว่าคาร์บอนอะตอมที่เป็นเลขคี่ทั้งหมดจะมี axial bond ชี้ขึ้นและมี equatorial bond ชี้ลงเหมือน  $C_1$  สำหรับคาร์บอนอะตอมที่เป็นเลขคู่ทั้งหมดจะมี equatorial bond ชี้ขึ้นและมี axial bond ชี้ลงเหมือน  $C_2$

ที่อุณหภูมิห้องไซโคลเฮกเซนจะเกิดการเปลี่ยนกลับไปมาระหว่าง 2 chair conformation ที่เหมือนกันอย่างรวดเร็ว กระบวนการนี้บางทีเรียกว่า ring inversion หรือ ring flip สิ่งสำคัญ

ที่ควรสังเกตคือเมื่อเกิด ring inversion axial bond ทั้งหมดจะเปลี่ยนไปเป็น equatorial bond และในทางกลับกัน equatorial bond ทั้งหมดจะเปลี่ยนไปเป็น axial bond ดังแสดงในรูปที่ 4.25

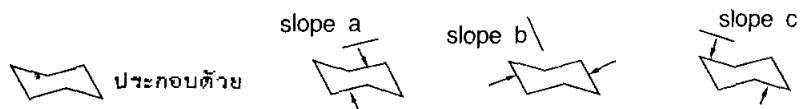


รูปที่ 4.25 การเปลี่ยนกลับไปมาระหว่าง axial กับ equatorial bond ในไซโคลเฮกเซนเมื่อเกิด ring flip

### 2.5.3 การเขียน chair conformation

การเขียนรูปของคอนฟอร์เมชันของไซโคลเฮกเซนไม่ยุ่งยากนัก แต่จะต้องมีกฎเกณฑ์ที่แน่นอนเพื่อแสดงตำแหน่งที่ถูกต้องของหมู่อะตอมบนวง

ในการเขียนโครงร่างของ chair conformation จะใช้เส้นตรงที่มีความลาดต่างกัน 3 ค่า คือ a, b และ c ดังแสดงในรูปที่ 4.26 โดยให้เขียนด้านที่ขนานกันและอยู่ตรงกันข้ามกันของวงด้วยเส้นตรงที่มีความลาดเท่ากัน



รูปที่ 4.26 การเขียนโครงร่างของ chair conformation โดยใช้เส้นตรงที่มีความลาดต่างกัน 3 ค่า

ต่อจากนั้นให้เติม axial และ equatorial bond ลงไปในโครงของ chair conformation โดยเขียน axial bond ทั้งหมดในแนวตั้งตรงและขนานกันดังแสดงในรูปที่ 4.24 (ก) เมื่อจุดยอด (vertex) ของ chair conformation อยู่ในลักษณะชี้ขึ้น axial bond จะชี้ขึ้นด้วย และถ้าจุดยอดชี้ลง axial bond จะชี้ลงด้วย ตัวอย่างเช่นจุดยอดที่ C<sub>1</sub> อยู่ในลักษณะชี้ขึ้น axial bond ที่ C<sub>1</sub> จะชี้ขึ้นด้วย ส่วนจุดยอดที่ C<sub>2</sub> ชี้ลง axial bond ที่ C<sub>2</sub> จะชี้ลงด้วย

ส่วน equatorial bond จะเขียนได้ยากกว่า เนื่องจากจุดยอดที่แต่ละคาร์บอนอะตอมเกิดขึ้นจากเส้นตรงที่มีความลาดแตกต่างกัน 2 เส้นลากมาตัดกัน การเขียน equatorial bond ที่แต่ละคาร์บอนอะตอมให้ใช้เส้นตรงที่มีความลาดแตกต่างไปจากเส้นตรง 2 เส้นที่ทำให้เกิด

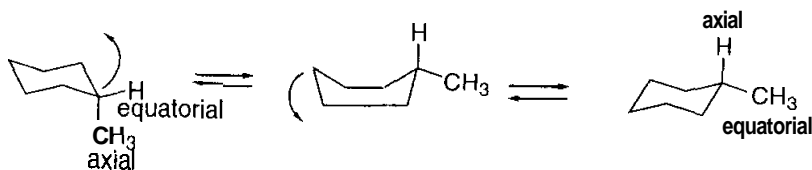
จุดยอดนั้น ตัวอย่างเช่นจากรูปที่ 4.27 จุดยอดที่ C<sub>1</sub> เกิดขึ้นจากเส้นตรงที่มีความลาด b และ c ลากมาตัดกัน equatorial bond ที่ C<sub>1</sub> ควรเขียนขึ้นด้วยเส้นตรงที่มีความลาด a ส่วนจุดยอดที่ C<sub>2</sub> เกิดขึ้นจากเส้นตรงที่มีความลาด a และ b ลากมาตัดกัน equatorial bond ที่ C<sub>2</sub> ควรเขียนขึ้นด้วยเส้นตรงที่มีความลาด c รูปที่ 4.27 แสดง equatorial bond ทั้งหมดของไซโคลเฮกเซน ข้อสังเกต ถ้าเขียน equatorial bond ได้ถูกต้องจะเห็นเป็นรูปอักษร W และ M เกิดขึ้น



รูปที่ 4.27 การเขียน equatorial bond ของไซโคลเฮกเซน

#### 2.5.4 คอนฟอร์เมชันของไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่ (monosubstituted cyclohexane)

ตามที่ได้กล่าวในหัวข้อ 2.5.2 ไซโคลเฮกเซนมี 2 chair conformation ที่คล้ายคลึงกัน เพราะมีเฉพาะไฮโดรเจนอะตอมที่เกาะอยู่รอบวง ถ้าแทนที่ไฮโดรเจน 1 อะตอมของไซโคลเฮกเซนด้วยหมู่อะตอมอื่นเช่นหมู่เมทิลจะทำให้เกิด 2 chair conformation ที่แตกต่างกัน คือ คอนฟอร์เมชันหนึ่งจะมีหมู่เมทิลอยู่ในตำแหน่ง axial และอีกคอนฟอร์เมชันหนึ่งจะมีหมู่เมทิลอยู่ในตำแหน่ง equatorial ดังแสดงในรูปที่ 4.28 chair conformation ทั้งสองนี้จะอยู่ในสมดุลเพราะสามารถเปลี่ยนกลับไปมาอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้องโดยผ่าน boat conformation ซึ่งไม่เสถียร (ดูในรูปที่ 4.25)

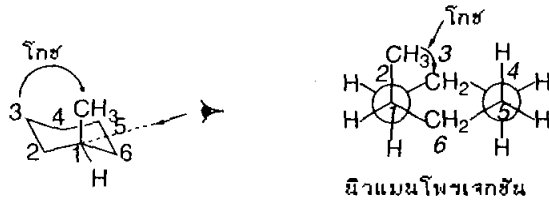


รูปที่ 4.28 การเปลี่ยนกลับไปมาระหว่าง 2 chair conformation ของเมทิลไซโคลเฮกเซนผ่าน boat conformation

สำหรับเมทิลไซโคลเฮกเซนการเปลี่ยนกลับไปมาระหว่าง 2 chair conformation ที่อุณหภูมิห้อง chair conformation ที่มีพลังงานต่ำกว่าชอบที่จะเกิดมากกว่า จากการศึกษาอย่างละเอียดพบว่า chair conformation ที่มีหมู่เมทิลอยู่ในตำแหน่ง equatorial เป็นคอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุด กล่าวคือมีพลังงานต่ำกว่าคอนฟอร์เมชันที่มีหมู่เมทิลอยู่ในตำแหน่ง axial ประ-

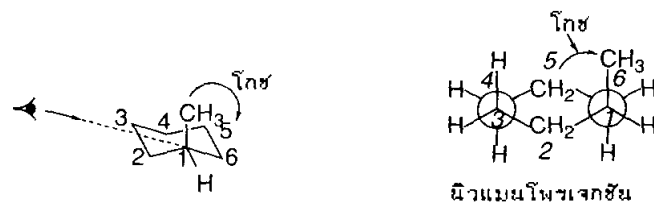


มาถน 1.7 กิโลแคลอรีต่อโมล (7.1 กิโลจูลต่อโมล) ดังนั้นที่สมดุลจึงพบว่าประมาณ 95% ของ โมเลกุลจะมีหมู่เมทิลอยู่ในตำแหน่ง equatorial อย่างไรก็ตาม chair conformation ทั้งสองนี้ยังคง มีพลังงานต่ำกว่า boat conformation พลังงานที่แตกต่างกัน 1.7 กิโลแคลอรีระหว่างการมีหมู่ เมทิลอยู่ในตำแหน่ง axial และ equatorial สามารถอธิบายได้ง่ายขึ้นจากแบบจำลองและนิว- แมนไพโรเจกชันของคอนฟอร์เมชันทั้งสองนี้



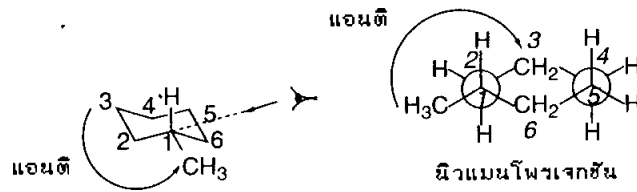
รูปที่ 4.29 นิวแมนไพโรเจกชันของเมทิลไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่เมทิลอยู่ในตำแหน่ง axial เมื่อมองผ่านพันธะ  $C_1-C_2$  และ  $C_5-C_4$

จากรูปที่ 4.29 หมู่เมทิลที่  $C_1$  จะอยู่ในตำแหน่ง axial ถ้าเขียนนิวแมนไพโรเจกชันขึ้น จากการมองตรงไปตามพันธะ  $C_1-C_2$  และพันธะ  $C_5-C_4$  จะเห็นว่าหมู่เมทิลทำมุม  $60^\circ$  กับพันธะ  $C_2-C_3$  ดังนั้นการขัดตัวของหมู่เมทิลและ  $C_3$  จะมีลักษณะเหมือนโกชคอนฟอร์เมชันของ n-butane เป็นที่ทราบกันแล้วว่าอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นในโกชคอนฟอร์เมชันของ n-butane ทำให้พลังงาน เพิ่มขึ้น 0.9 กิโลแคลอรีต่อโมล (3.8 กิโลจูลต่อโมล) เมื่อเทียบกับแอนติคอนฟอร์เมชัน



รูปที่ 4.30 นิวแมนไพโรเจกชันของเมทิลไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่เมทิลอยู่ในตำแหน่ง axial เมื่อมองผ่านพันธะ  $C_1-C_6$  และ  $C_3-C_4$

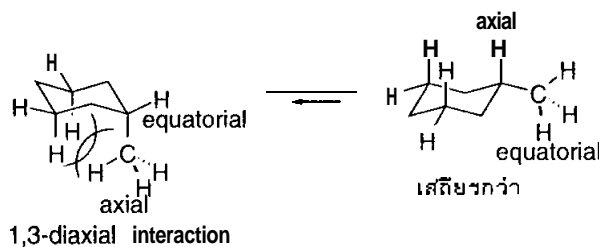
ถ้าเขียนนิวแมนไพโรเจกชันขึ้นใหม่จากการมองตรงไปตามพันธะ  $C_1-C_6$  และพันธะ  $C_3-C_4$  ดังแสดงในรูปที่ 4.30 จะพบว่าหมู่เมทิลที่ตำแหน่ง axial และ  $C_5$  จะจัดตัวในลักษณะโกช ชิ่งกันและกัน



รูปที่ 4.31 นิวแมนโพรเจกชันของเมทิลไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่เมทิลอยู่ในตำแหน่ง equatorial เมื่อมองผ่านพันธะ C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> และ C<sub>5</sub>-C<sub>4</sub>

สำหรับนิวแมนโพรเจกชันของไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่เมทิลอยู่ในตำแหน่ง equatorial (รูปที่ 4.31) จะมีหมู่เมทิลอยู่ในลักษณะแอนติกับ C<sub>3</sub> และ C<sub>5</sub>

ตามที่ได้กล่าวข้างต้นนี้เมทิลไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่เมทิลอยู่ในตำแหน่ง axial จะมีอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นจากการจัดตัวของหมู่เมทิลกับ C<sub>3</sub> และหมู่เมทิลกับ C<sub>5</sub> ซึ่งจะจัดตัวในลักษณะโกซ อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นในแต่ละกรณีนี้มีผลทำให้พลังงานเพิ่มขึ้น 0.9 กิโลแคลอรีต่อโมล (3.8 กิโลจูลต่อโมล) ดังนั้นคอนฟอร์เมชันที่มีหมู่เมทิลอยู่ในตำแหน่ง axial คาดว่าจะมีพลังงานสูงกว่า 1.8 กิโลแคลอรีต่อโมล (7.6 กิโลจูลต่อโมล) ค่านี้ใกล้เคียงกับที่ได้จากการทดลองคือ 1.7 กิโลแคลอรีต่อโมล (7.1 กิโลจูลต่อโมล) ส่วนคอนฟอร์เมชันที่มีหมู่เมทิลอยู่ในตำแหน่ง equatorial จะไม่มีอันตรกิริยาที่เกิดจากการจัดตัวในลักษณะโกซ

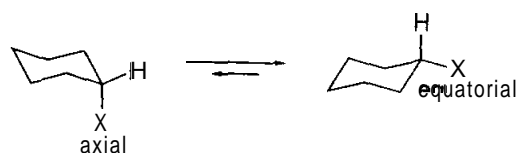


รูปที่ 4.32 การเกิด 1, 3-diaxial interaction ในเมทิลไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่เมทิลอยู่ในตำแหน่ง axial

รูปที่ 4.32 แสดงให้เห็นว่าหมู่เมทิลที่อยู่ในตำแหน่ง axial และ axial hydrogen 2 อะตอมที่ตำแหน่ง C<sub>3</sub> และ C<sub>5</sub> (ซึ่งได้แก่ axial bond ทั้ง 3 พันธะบนด้านเดียวกันของโมเลกุล) จะอยู่ใกล้กันมากพอที่จะทำให้เกิด Van der Waals repulsion ที่เรียกว่า 1, 3-diaxial interaction การที่เรียกเช่นนี้เพราะหมู่อะตอมที่เกิดอันตรกิริยากันอยู่ในตำแหน่ง C<sub>1</sub> และ C<sub>3</sub> เมื่อกำหนดให้หมู่เมทิลอยู่ที่ตำแหน่ง C<sub>1</sub> 1, 3-diaxial interaction นี้จะไม่พบในคอนฟอร์เมชันที่มีหมู่เมทิลอยู่ในตำแหน่ง equatorial

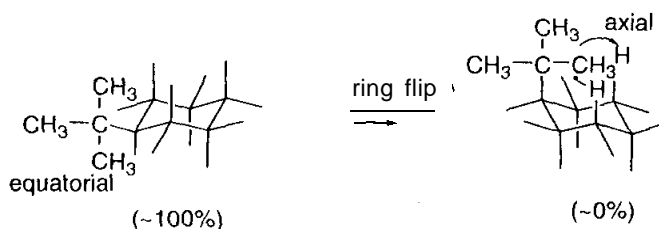
โดยทั่วไปหมู่อะตอมที่มีขนาดใหญ่จะทำให้พลังงานที่แตกต่างระหว่างการมีหมู่  
อะตอมนี้อยู่ในตำแหน่ง axial และ equatorial มีค่ามากขึ้นด้วย เพราะ 1, 3-diaxial interaction ใน  
รูปที่ 4.32 จะแรงมากขึ้นสำหรับหมู่อะตอมที่มีขนาดใหญ่ ตารางที่ 4.2 แสดงพลังงานที่แตก-  
ต่างกันระหว่างการมีหมู่แทนที่อยู่ในตำแหน่ง axial และ equatorial สำหรับหมู่อัลคิลและหมู่  
ฟังก์ชันต่าง ๆ กัน ในทุกกรณีพลังงานของคอนฟอร์เมชันที่มีหมู่แทนที่อยู่ในตำแหน่ง axial  
จะมีค่ามากกว่าคอนฟอร์เมชันที่มีหมู่แทนที่อยู่ในตำแหน่ง equatorial

ตารางที่ 4.2 พลังงานที่แตกต่างกันระหว่าง axial และ equatorial conformation ของ  
ไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่



X	E(axial)-E(equatorial)	
	(kcal/mol)	(kJ/mol)
-F	0.2	0.8
-CN	0.2	0.8
-Cl	0.5	2.1
-Br	0.6	2.5
-OH	1.0	4.1
-COOH	1.4	5.9
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.8	7.5
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.1	8.8
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5.4	23

จากตารางที่ 4.2 คอนฟอร์เมชันของ tert-butylcyclohexane ที่มีหมู่ tert-butyl ซึ่งเป็น  
หมู่อะตอมที่มีขนาดใหญ่มากอยู่ในตำแหน่ง equatorial จะมีความเสถียรมากกว่า (หรือมีพลัง-  
งานต่ำกว่า) คอนฟอร์เมชันที่มีหมู่ tert-butyl อยู่ในตำแหน่ง axial ประมาณ 5-6 กิโลแคลอรี  
ดังนั้นที่อุณหภูมิห้องจึงพบว่า 100% ของโมเลกุลของ tert-butylcyclohexane จะมีหมู่ tert-butyl  
อยู่ในตำแหน่ง equatorial ดังแสดงในรูปที่ 4.33



**รูปที่ 4.33** การเกิด 1, 3-diaxial interaction ของหมู่ tert-butyl ในตำแหน่ง axial เป็นสาเหตุที่ทำให้คอนฟอร์เมชันที่มีหมู่ tert-butyl อยู่ในตำแหน่ง equatorial มีความเสถียรมาก

โดยทั่วไปจะพบว่า chair conformation จะมีความเสถียรมากกว่า twist boat conformation และ chair conformation ที่เสถียรที่สุดจะมีหมู่อะตอมที่มีขนาดใหญ่ที่สุดอยู่ในตำแหน่ง equatorial อย่างไรก็ตามสารประกอบไซโคลเฮกเซนบางตัวจะไม่เป็นไปตามที่ได้กล่าวไว้

### 2.5.5 คอนฟอร์เมชันของไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่ (disubstituted cyclohexane)

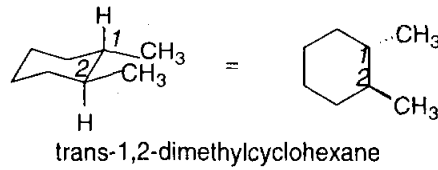
ไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่เกาะอยู่ที่ตำแหน่งเดียวกันของวงเช่น 1,1-dimethylcyclohexane จะมี 2 chair conformation โดยแต่ละคอนฟอร์เมชันจะมีหมู่เมทิล 1 หมู่อยู่ในตำแหน่ง axial และอีก 1 หมู่อยู่ในตำแหน่ง equatorial ดังแสดงข้างล่างนี้ คอนฟอร์เมชันทั้งสองนี้จะมีพลังงานเท่ากัน



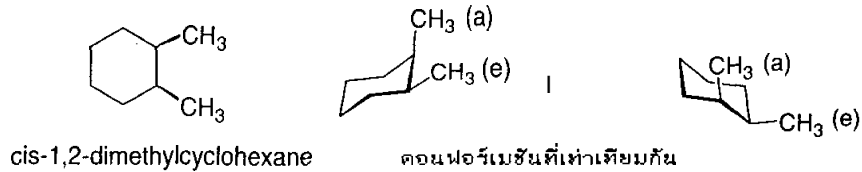
ส่วนไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่เกาะอยู่ที่ตำแหน่งต่างกันในวงจะสามารถแสดงซิส-ทรานส์ไอโซเมอร์ซึ่งได้กล่าวไว้ในบทที่ 3 หัวข้อที่ 3.1 เนื่องจากไซโคลเฮกเซนมีโครงสร้างที่ไม่แบนราบ ในที่นี้จะขอกล่าวถึงการวิเคราะห์คอนฟอร์เมชันของสารประกอบชนิดนี้

ไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่เกาะอยู่ที่ตำแหน่งต่างกันในวงจะมีไอโซเมอร์ชนิดโครงสร้าง 3 ไอโซเมอร์คือไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่ที่ตำแหน่ง 1, 2; 1, 3 และ 1, 4 ไอโซเมอร์ชนิดโครงสร้างแต่ละไอโซเมอร์จะมี 2 จีโอเมตริกไอโซเมอร์ซึ่งได้แก่ซิสและทรานส์ไอโซเมอร์ นอกจากนี้แต่ละจีโอเมตริกไอโซเมอร์ยังสามารถอยู่ใน 2 chair conformation ดังนั้น dimethylcyclohexane จะมีทั้งหมด 12 chair conformation ที่เป็นไปได้

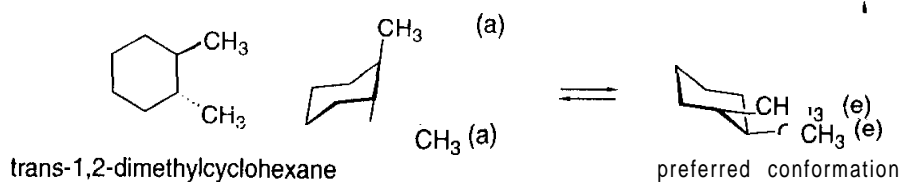
การเขียนซิสและทรานส์ไอโซเมอร์ของไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่ในรูปของ chair conformation อาจทำให้สับสนได้ ดังนั้นจึงควรจำไว้เสมอว่าที่แต่ละคาร์บอนอะตอมของวงจะมีพันธะอีก 2 พันธะที่สามารถจับกับหมู่อะตอมอื่นๆ โดยพันธะหนึ่งจะอยู่ในลักษณะชี้ขึ้น ขณะที่อีกพันธะจะชี้ลงเสมอ สำหรับ 1,2-dimethylcyclohexane ถ้าเขียนให้หมู่เมทิลที่ C<sub>1</sub> ชี้ลงและหมู่เมทิลที่ C<sub>2</sub> ชี้ขึ้นดังแสดงข้างล่างนี้ โครงสร้างที่เขียนขึ้นจะแทนทรานส์ไอโซเมอร์



ส่วนการเขียนซิสไอโซเมอร์หมู่เมทิลทั้ง 2 หมู่จะต้องชี้ขึ้นหรือชี้ลงทั้งคู่ดังนี้



ใน chair conformation ทั้งสองของ cis-1, 2-dimethylcyclohexane จะมีหมู่เมทิล 1 หมู่อยู่ในตำแหน่ง axial และอีก 1 หมู่อยู่ในตำแหน่ง equatorial ดังนั้นคอนฟอร์เมชันทั้งสองนี้จึงมีความเสถียรเท่ากันเพราะมี 1, 3-diaxial interaction ซึ่งเกิดจากหมู่เมทิลที่อยู่ในตำแหน่ง axial กับไฮโดรเจน 2 อะตอมที่อยู่ในตำแหน่ง axial ที่ C<sub>3</sub> และ C<sub>5</sub> เหมือนกัน

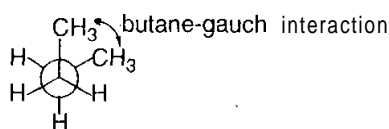


trans-1, 2-dimethylcyclohexane จะมีคอนฟอร์เมชันหนึ่งที่มีหมู่เมทิลทั้ง 2 หมู่อยู่ในตำแหน่ง axial และอีกคอนฟอร์เมชันหนึ่งที่มีหมู่เมทิลทั้ง 2 หมู่อยู่ในตำแหน่ง equatorial พบว่าคอนฟอร์เมชันอันหลังนี้มีความเสถียรมากกว่าคอนฟอร์เมชันอันแรกเพราะไม่มี 1, 3-diaxial interaction

ถ้ามองจากโครงสร้างของไซโคลเฮกเซนที่แบนราบจะเห็นว่าซิสไอโซเมอร์จะมีหมู่เมทิล 2 หมู่อยู่ใกล้กันมากกว่าทรานส์ไอโซเมอร์ แต่จากแบบจำลองของโมเลกุลจริงจะสังเกตเห็นว่าระยะห่างระหว่างหมู่เมทิล 2 หมู่ในคอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุดของทรานส์ไอโซเมอร์จะเท่ากับระยะห่างระหว่างหมู่เมทิล 2 หมู่ในคอนฟอร์เมชันใด ๆ ของซิสไอโซเมอร์ ดังนั้นความเสถียรที่ต่างกันระหว่างซิสและทรานส์ไอโซเมอร์ไม่ใช่เกิดจากการผลักกันของหมู่เมทิล แต่เกิดจาก 1, 3-diaxial interaction เป็นสำคัญ

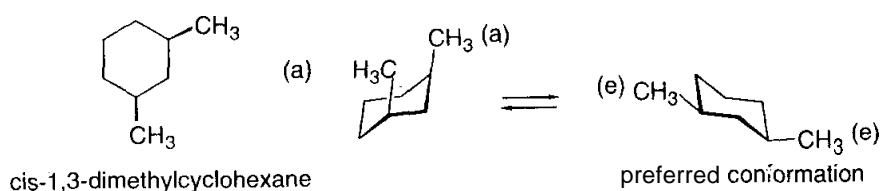
ใน cis-1, 2-dimethylcyclohexane ซึ่งมีหมู่เมทิล 1 หมู่อยู่ในตำแหน่ง axial แสดงว่าจะต้องเกิด 1, 3-diaxial interaction ระหว่างหมู่เมทิลกับไฮโดรเจนอะตอมขึ้น 2 ครั้ง (หรือกล่าวได้

ว่าเกิด butane-gauche interaction ระหว่างหมู่เมทิลกับคาร์บอนอะตอมของวง 2 ครั้ง) นอกจากนี้ยังเกิด butane-gauche interaction ระหว่างหมู่เมทิล 2 หมู่ 1 ครั้ง การเกิด 1, 3-diaxial interaction ระหว่างหมู่เมทิลกับไฮโดรเจนอะตอมหรือการเกิด butane-gauche interaction แต่ครั้งละครั้งจะทำให้พลังงานเพิ่มขึ้น 0.9 กิโลแคลอรี ดังนั้น cis-1, 2-dimethylcyclohexane จะมีค่า Van der Waals strain ที่ได้จากการคำนวณเท่ากับ 2.7 กิโลแคลอรี ในคอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุดของทรานส์ไอโซเมอร์จะไม่เกิด 1, 3-diaxial interaction ระหว่างหมู่เมทิลกับไฮโดรเจนอะตอม แต่เกิด butane-gauche interaction ระหว่างหมู่เมทิล 2 หมู่ 1 ครั้ง ดังนั้นจะมีค่า Van der Waals strain เท่ากับ 0.9 กิโลแคลอรีต่อโมเลกุล จากการคำนวณสรุปได้ว่าทรานส์ไอโซเมอร์จะเสถียรกว่าซิสไอโซเมอร์เท่ากับ 1.8 กิโลแคลอรีต่อโมล ซึ่งค่านี้จะใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลองคือ 1.87 กิโลแคลอรีต่อโมล สิ่งสำคัญที่ควรจำคือซิสและทรานส์ butane-gauche interaction คืออันตรกิริยาที่เกิดจากคอนฟอร์เมชันดังแสดงข้างล่างนี้

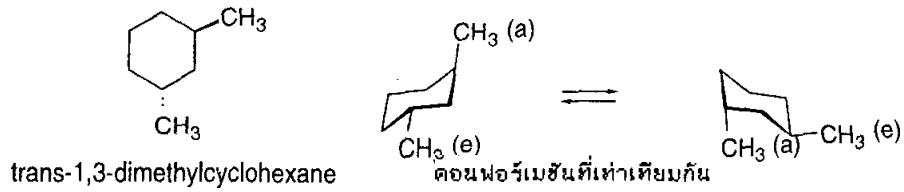


ซิสและทรานส์ไอโซเมอร์ไม่สามารถเปลี่ยนกลับไปมาได้ และจะไม่มีสมดุระหว่างไอโซเมอร์ทั้งสอง

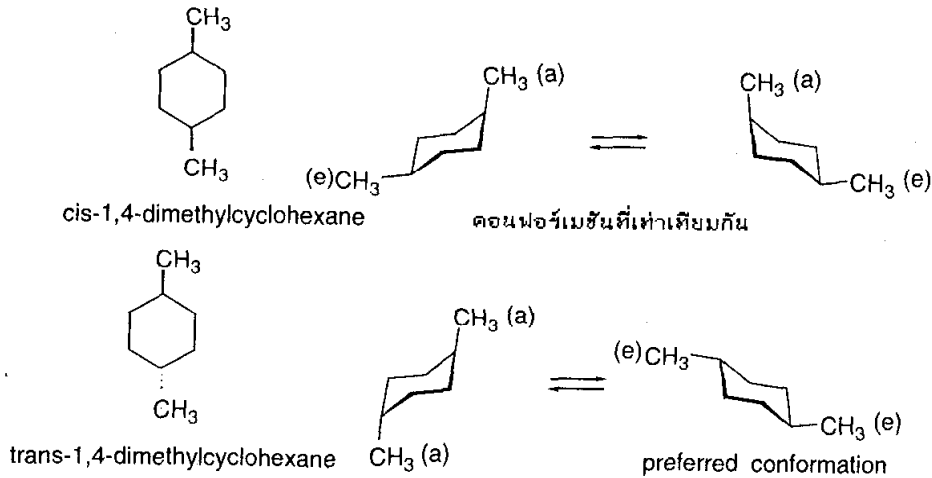
cis-1, 3-dimethylcyclohexane มี 2 chair conformation ซึ่งมีความเสถียรไม่เท่ากัน คอนฟอร์เมชันที่มีความเสถียรมากกว่าคือคอนฟอร์เมชันที่มีหมู่เมทิล 2 หมู่อยู่ในตำแหน่ง equatorial คอนฟอร์เมชันนี้สามารถเปลี่ยนไปเป็นคอนฟอร์เมชันที่มีหมู่เมทิล 2 หมู่อยู่ในตำแหน่ง axial โดยการเกิด ring flip คอนฟอร์เมชันหลังนี้จะเกิด 1, 3-diaxial interaction อย่างแรงระหว่างหมู่เมทิล 2 หมู่ดังแสดงข้างล่างนี้



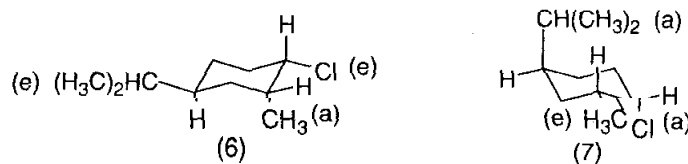
ส่วน chair conformation ทั้งสองของ trans-1, 3-dimethylcyclohexane จะมีความเสถียรเท่ากัน เพราะในคอนฟอร์เมชันทั้งสองนี้จะมีหมู่เมทิล 1 หมู่อยู่ในตำแหน่ง axial และอีก 1 หมู่อยู่ในตำแหน่ง equatorial



การวิเคราะห์คอนฟอร์เมชันของ 1, 4-dimethylcyclohexane ตามวิธีที่ได้กล่าวข้างต้น จะให้ผลออกมาคล้ายคลึงกับกรณีของ 1, 2-dimethylcyclohexane ดังนี้



ถ้าไซโคลเฮกเซนมีหมู่แทนที่ขนาดต่างๆ กันเกาะอยู่ การพิจารณาว่าคอนฟอร์เมชันใดเสถียรกว่าจะยุ่งยากขึ้น ในกรณีเช่นนี้ให้ใช้พลังงานที่แตกต่างกันระหว่างการมีหมู่อะตอมอยู่ในตำแหน่ง axial และ equatorial ในตารางที่ 4.2 มาประกอบการพิจารณา ตัวอย่างข้างล่างนี้แสดงการทำนายว่าคอนฟอร์เมชันใดเสถียรกว่ากันโดยใช้ค่าพลังงานจากตารางที่ 4.2 มาพิจารณา



$\Delta G = 1.7$  กิโลแคลอรีต่อโมล (สำหรับ axial CH<sub>3</sub>)

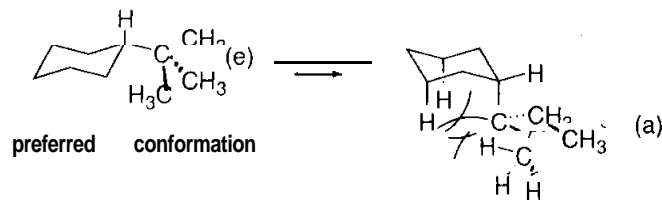
$\Delta G = 2.1$  กิโลแคลอรีต่อโมล (สำหรับ axial (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-) + 0.5 กิโลแคลอรีต่อโมล (สำหรับ axial Cl) = 2.6 กิโลแคลอรีต่อโมล (10.9 กิโลจูลต่อโมล)

จากค่า  $\Delta G$  สรุปได้ว่าคอนฟอร์เมชัน (6) จะเสถียรกว่าคอนฟอร์เมชัน (7) 0.9 (=2.6-1.7) กิโลแคลอรีต่อโมล (3.8 กิโลจูลต่อโมล)

การคำนวณเช่นนี้ไม่ถูกต้องทั้งหมด แต่สามารถใช้ทำนาย preferred conformation ได้ดี ค่าพลังงานในตารางที่ 4.2 จะรวม 1,3-diaxial interaction และ torsional strain เข้าไว้ด้วย ปัจจัยทั้งสองนี้จะแทนพลังงานทั้งหมดที่ใช้ในการเปลี่ยนหมู่อะตอมจากตำแหน่ง equatorial ไปเป็น axial ในตัวอย่างข้างบนนี้ได้คำนวณเฉพาะพลังงานของหมู่อะตอมที่อยู่ในตำแหน่ง axial เท่านั้น โดยถือว่าหมู่อะตอมที่อยู่ในตำแหน่ง equatorial มีพลังงานสัมพัทธ์เป็นศูนย์ นอกจากนี้ยังไม่รวมผลของ 1, 2-gauche interaction ระหว่างหมู่เมทิลและหมู่กลอรีในการคำนวณนี้

อาจกล่าวได้ว่าโดยทั่วไปถ้าหมู่แทนที่ทั้งหมดไม่สามารถอยู่ในตำแหน่ง equatorial คอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุดมักจะมีหมู่อะตอมที่มีขนาดใหญ่ที่สุดอยู่ในตำแหน่ง equatorial และมีหมู่อะตอมที่มีขนาดเล็กที่สุดอยู่ในตำแหน่ง axial

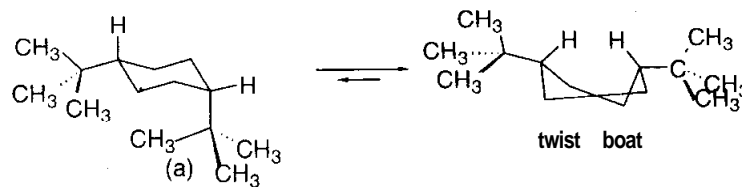
หมู่อะตอมที่มีขนาดใหญ่มากๆ เช่นหมู่ t-butyl หมู่อะตอมชนิดนี้มักทำให้เกิด steric hindrance อย่างแรงถ้าอยู่ในตำแหน่ง axial ของวงไซโคลเฮกเซน ดังนั้นคอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุดจะต้องมีหมู่ t-butyl อยู่ในตำแหน่ง equatorial เสมอโดยไม่จำเป็นต้องคำนึงถึงการจัดตัวของหมู่อะตอมอื่นๆ ในวงดังแสดงในรูปที่ 4.34



เกิด steric interaction อย่างแรง

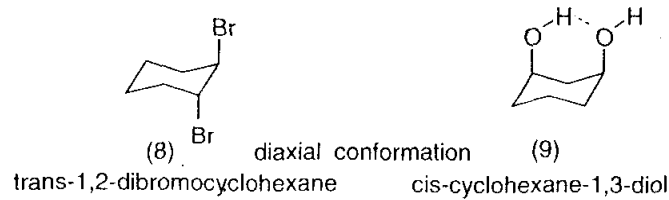
**รูปที่ 4.34** คอนฟอร์เมชันของ tert-butylcyclohexane

ถ้าหมู่ t-butyl 2 หมู่เกาะอยู่กับวง หมู่อะตอมทั้ง 2 หมู่นี้จะทำให้เกิด steric hindrance น้อยที่สุดถ้าอยู่ในตำแหน่ง equatorial แต่ถ้าหมู่ t-butyl ทั้ง 2 หมู่ไม่สามารถอยู่ในตำแหน่ง equatorial ของ chair conformation ในกรณีนี้จะถูกบีบไปอยู่ในรูป twist boat conformation ตัวอย่าง เช่น cis-1, 4-di-t-butylcyclohexane จะเสถียรที่สุดในรูป twist boat conformation ดังนี้

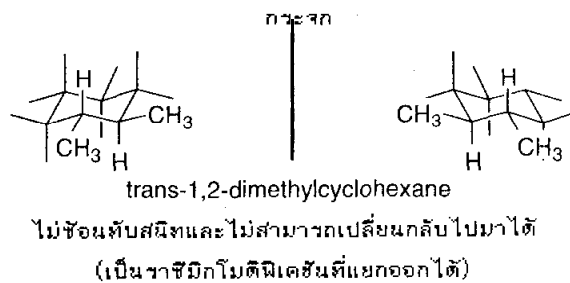




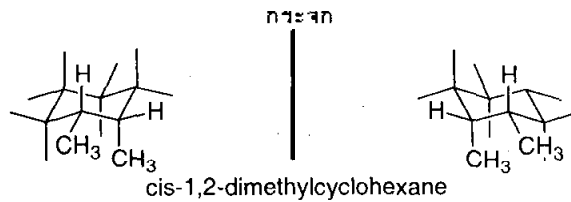
นอกจาก 1, 3-diaxial interaction และ torsional strain แล้วยังพบว่ายังมีปัจจัยอื่นอีกที่มีผลต่อความเสถียรของสารอนุพันธ์ของไซโคลเฮกเซน ตัวอย่างเช่นใน trans-1, 2-dibromocyclohexane diaxial conformation (8) มีความเสถียรมากกว่า diequatorial conformation เพราะใน diaxial conformation โบรมีนอะตอมซึ่งมีประจุค่อนข้างเป็นลบจะอยู่ห่างกันมากที่สุด ส่วน cis-cyclohexane-1, 3-diol การเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลจะทำให้โมเลกุลมีความเสถียรมากขึ้นด้วยเหตุนี้ diaxial conformation (9) ซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ในตำแหน่งที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนจึงมีความเสถียรมากกว่า diequatorial conformation



ถ้าหันมาพิจารณาถึงไครลิตีของไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่เช่น trans-1, 2-dimethylcyclohexane จะเห็นว่าคอนฟอร์เมชันที่เสถียร (ได้แก่ diequatorial conformation) กับภาพกระจกเงาของมันไม่สามารถซ้อนทับสนิท ดังนั้นจึงเป็นอแนนติโอเมอร์กัน ถ้าบิด chair conformation ให้เปลี่ยนไปเป็นอีกคอนฟอร์เมชันหนึ่งที่ตั้งตรงกันข้าม คอนฟอร์เมชันที่ได้หลังจากการบิดนี้จะไม่เป็นภาพกระจกเงากับคอนฟอร์เมชันเดิม แต่จะเป็น diaxial conformation จึงกล่าวได้ว่าอแนนติโอเมอร์คู่นี้ไม่สามารถเปลี่ยนกลับไปมาโดยการหมุนรอบพันธะ C-C ของวงจึงจัดเป็นคอนฟิเจอร์ชันนัลอแนนติโอเมอร์ ดังนั้นจะสามารถแยกอแนนติโอเมอร์คู่นี้ออกจากกัน และแต่ละอแนนติโอเมอร์จะเป็นออปติคัลแอคทีฟ



สำหรับ cis-1, 2-dimethylcyclohexane และภาพกระจกเงาของมันไม่ซ้อนทับสนิทจึงจัดเป็นอแนนติโอเมอร์กัน ในทางตรงกันข้ามกับทรานส์ไอโซเมอร์ที่ได้กล่าวข้างต้น ซิสไอโซเมอร์และภาพกระจกเงาของมันสามารถเปลี่ยนกลับไปมาเมื่อบิดวง ดังนั้นจึงจัดเป็นคอนฟอร์เมชันนัลอแนนติโอเมอร์ ซึ่งไม่สามารถแยกออกจากกันและไม่สามารถวัดออปติคัลแอคทีวิตีได้เพราะเกิดการเปลี่ยนกลับไปมาอย่างรวดเร็วยกเว้นที่อุณหภูมิต่ำมาก ๆ



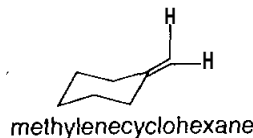
ไม่ชอบทับสนิทแต่สามารถเปลี่ยนกลับไปมาได้  
(เป็นราชิมิกโรติมิเดชันที่แยกออกไม่ได้)

สรุปได้ว่าซิสและทรานส์ไอโซเมอร์ของ 1, 2-dimethylcyclohexane เป็นคอนฟิกรูชันนัลไดแอสเทอริโอเมอร์กัน ซิสไอโซเมอร์จะอยู่ในรูปของคอนฟอร์เมชันนัลอีแนนติโอเมอร์ 1 คู่ ส่วนทรานส์ไอโซเมอร์จะอยู่ในรูปของคอนฟิกรูชันนัลอีแนนติโอเมอร์ 1 คู่ นอกจากนี้แต่ละคอนฟิกรูชันนัลอีแนนติโอเมอร์ของทรานส์ไอโซเมอร์ยังอยู่ในรูปของคอนฟอร์เมชันนัลไดแอสเทอริโอเมอร์คือ diaxial และ diequatorial conformation

เนื่องจาก chair conformation สามารถเปลี่ยนกลับไปมาอย่างง่ายดาย ดังนั้นเพื่อความสะดวกในการทำนายคอนฟิกรูชันนัลไดแอสเทอริโอเมอร์ของสารอนุพันธ์ของไซโคลเฮกเซน จึงควรพิจารณาจากโครงสร้างที่แบนราบ อย่างไรก็ตามในกรณีที่ต้องการศึกษาโครงสร้างที่แท้จริงหรือความเสถียรของโมเลกุลให้พิจารณาจากแบบจำลองและโครงสร้างในรูป chair conformation ดังที่ได้กล่าวในตอนต้น ๆ ของหัวข้อนี้

### 2.5.6 คอนฟอร์เมชันของสารอนุพันธ์ของไซโคลเฮกเซน

วงไซโคลเฮกเซนซึ่งประกอบขึ้นด้วยคาร์บอนอะตอมชนิด  $sp^2$  1 อะตอมยังคงมีรูปร่างเป็น chair conformation ดังนี้



อย่างไรก็ตามโครงสร้างของไซโคลเฮกเซนและไซโคลเฮกซาโนนยังมีความแตกต่างกันบางอย่างเช่นไซโคลเฮกซาโนนมี 1, 3-diaxial interaction ซึ่งเกิดจากไฮโดรเจนอะตอมเพียง 1 คู่เพราะคาร์บอนอะตอมชนิด  $sp^2$  มีผลทำให้ axial bond หายไป 1 พันธะ ดังนั้น steric strain ในไซโคลเฮกซาโนนจะมีน้อยกว่าในไซโคลเฮกเซนดังแสดงข้างล่างนี้

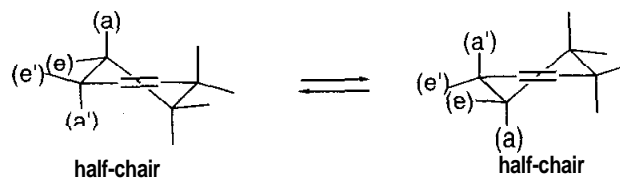


นอกจากนี้พันธะคู่ที่อยู่นอกวงยังทำให้เกิด allylic strain หรือ A<sup>1,3</sup> strain ก็คือความเครียดซึ่งเกิดขึ้นจากอันตรกิริยาระหว่างพันธะคู่ในไซโคลเฮกซาโนนกับหมู่อะตอมที่อยู่ในตำแหน่ง equatorial ของคาร์บอนอะตอมที่อยู่ถัดจากหมู่คาร์บอนิลเนื่องจากพันธะคู่และหมู่อะตอมดังกล่าวข้างต้นนี้อยู่ในลักษณะอวกาศที่ชนกัน allylic strain จะมีค่ามากพอที่จะทำให้สมดุลเคลื่อนไปทาง axial conformation ตัวอย่างเช่น

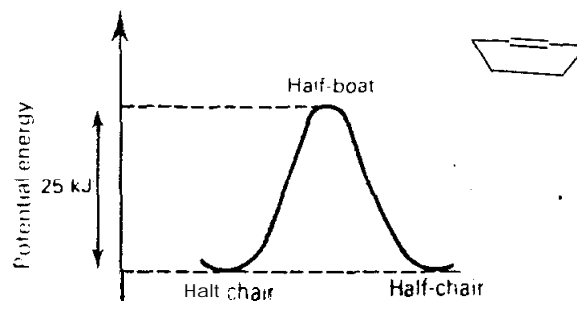


## 2.6 คอนฟอร์เมชันของไซโคลเฮกซีน

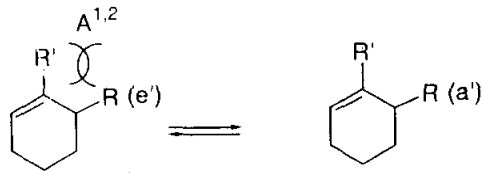
พันธะคู่ในไซโคลเฮกซีนทำให้รูปร่างของวงเปลี่ยนไปดังนั้นคอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุดของไซโคลเฮกซีนคือ half-chair conformation ดังแสดงข้างล่างนี้ ความแตกต่างระหว่าง axial กับ equatorial bond ที่เกาะอยู่กับคาร์บอนอะตอมชนิดโฮมออลีลิก (homoallylic carbon atom) จะมีมากกว่าที่เกาะอยู่กับคาร์บอนอะตอมชนิดออลีลิก (allylic carbon atom) ด้วยเหตุนี้จึงเรียก axial และ equatorial bond ที่เกาะอยู่กับคาร์บอนอะตอมชนิดออลีลิกว่า pseudo-axial (a') และ pseudo-equatorial (e') bond ตามลำดับ



ไซโคลเฮกซีนจะเกิดอินเวอร์ชันของวงได้ง่ายผ่าน half-boat conformation ดังแสดงข้างล่างนี้



โครงสร้างของไซโคลเฮกซีนพบมากในสารประกอบอินทรีย์ พันธะคู่ในไซโคลเฮกซีนยังทำให้เกิด steric effect ขึ้นตัวอย่างเช่น



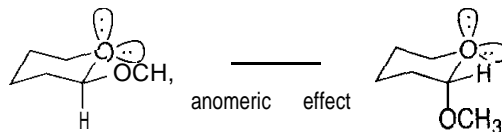
ในกรณีข้างบนนี้คอนฟอร์เมชันที่มีหมู่ R อยู่ในตำแหน่ง pseudoaxial จะมีความเสถียรมากกว่าคอนฟอร์เมชันที่มีหมู่ R อยู่ในตำแหน่ง pseudoequatorial เพราะมุมระหว่าง pseudoaxial bond ทำกับระนาบของพันธะคู่มีขนาดใหญ่กว่ามุมระหว่าง pseudoequatorial bond ทำกับระนาบของพันธะคู่ ดังนั้นอันตรกิริยาระหว่างหมู่ R และ R' จะลดลง

### 2.7 คอนฟอร์เมชันของสารประกอบเฮทเทอโรไซคลิก

สารประกอบเฮทเทอโรไซคลิกที่มีวงขนาดหกเหลี่ยมจะมีโครงสร้างเหมือนไซโคลเฮกเซน ตัวอย่างเช่น

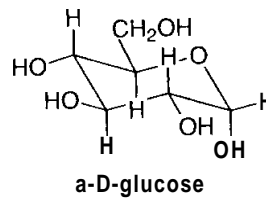
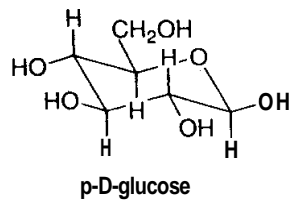


สารประกอบเฮทเทอโรไซคลิกที่มีเฮทเทอโรอะตอมเป็นออกซิเจนมีบทบาทสำคัญมากในชีวเคมีเพราะเป็นโครงสร้างหลักของน้ำตาลชนิดต่าง ๆ ใน ค.ศ. 1929 Haworth ได้เสนอคำว่า “คอนฟอร์เมชัน” ขึ้นมาเพื่อบรรยายถึงโครงสร้างของน้ำตาล



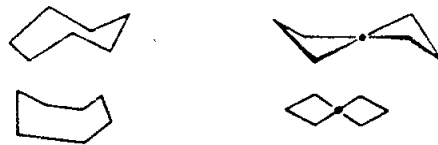
จากตัวอย่างข้างบนนี้หมู่  $-OCH_3$  ชอบที่จะอยู่ในตำแหน่ง axial มากกว่า เพราะไม่เกิด dipolar interaction ระหว่างออกซิเจนของหมู่  $-OCH_3$  กับออกซิเจนของวง อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ถูกเรียกว่า anomeric effect

อย่างไรก็ตามน้ำตาลกลูโคสซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของแป้งและเซลลูโลสจะมีเบต้าไอโซเมอร์ ( $\beta$  isomer) เสถียรกว่าแอลฟาไอโซเมอร์ ( $\alpha$  isomer) เพราะเบต้าไอโซเมอร์มีหมู่แทนที่อยู่ในตำแหน่ง equatorial 5 หมู่ ส่วนแอลฟาไอโซเมอร์มีหมู่แทนที่อยู่ในตำแหน่ง equatorial 4 หมู่และอีก 1 หมู่อยู่ในตำแหน่ง axial ดังแสดงข้างล่างนี้

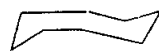


## 2.8 คอนฟอร์เมชันของสารประกอบโมโนไซคลิกที่มีขนาดใหญ่กว่าไซโคลเฮกเซน

ไซโคลเฮกเซน ( $C_6H_{12}$ ) มีโครงสร้างไม่แบนราบ คอนฟอร์เมชันของไซโคลเฮกเซนแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ คือ chair และ boat conformation ในแต่ละกลุ่มมีโครงสร้างที่มีสมมาตรสูง 2 โครงสร้างคือ classical และ twist form กลุ่มของ chair conformation จะมีพลังงานต่ำกว่า boat conformation ประมาณ 30 กิโลจูลต่อโมล กลุ่มทั้งสองสามารถเปลี่ยนกลับไปมาโดยการเกิดอินเวอร์ชัน สำหรับการเปลี่ยนของคอนฟอร์เมชันในแต่ละกลุ่มเกิดขึ้นจากซูโดโรเตชัน รูปร่างของไซโคลเฮกเซนทั้ง 4 แบบมีดังนี้



คอนฟอร์เมชันของไซโคลออกเทนที่มีสมมาตรสูงมีไม่ต่ำกว่า 7 แบบ คอนฟอร์เมชันเหล่านี้สามารถเปลี่ยนกลับไปมาโดยการเกิดอินเวอร์ชัน, ซูโดโรเตชันหรือผลรวมของอินเวอร์ชันและซูโดโรเตชัน คอนฟอร์เมชันทั้งหมดของไซโคลออกเทนจะมีทั้ง angle และ torsional strain ซึ่งมีค่าค่อนข้างมาก อย่างไรก็ตามคอนฟอร์เมชันที่มีความเสถียรมากที่สุดคือ boat-chair conformation



boat-chair conformation

ไซโคลออกเทนเป็นวงขนาดเล็กที่สุดที่เกิด transannular interaction ได้

## 2.9 คอนฟอร์เมชันของสารประกอบโพลีไซคลิก (polycyclic compounds)

สารประกอบโพลีไซคลิกคือสารประกอบที่มีวงมากกว่า 1 วงอยู่ในโมเลกุลเดียวกัน สารประกอบชนิดนี้จะพบมากในสารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ (naturally-occurring compound) สารประกอบโพลีไซคลิกสามารถแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มย่อยๆ ดังนี้

1. สารประกอบที่ประกอบขึ้นด้วยวงตั้งแต่ 2 วงขึ้นไป โดยวงเหล่านี้เชื่อมต่อเข้าด้วยกันผ่านพันธะเดี่ยวหรืออะตอม

2. สารประกอบที่มีวง 2 วงเชื่อมต่อเข้าด้วยกันผ่านอะตอมเดียวกัน เรียกสารประกอบในกลุ่มนี้ว่า spiro compound

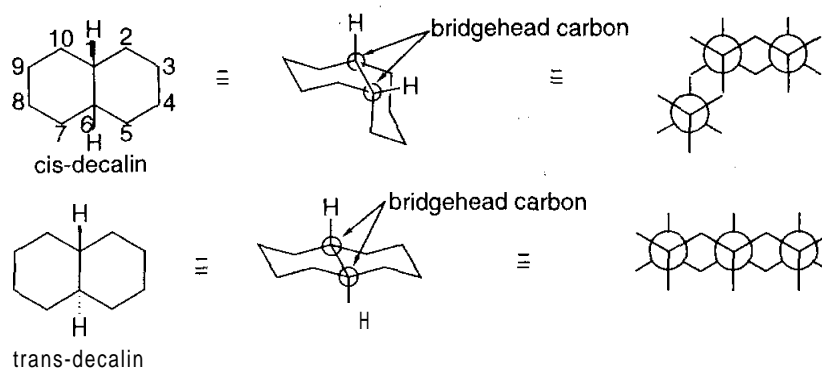
3. สารประกอบที่มีวง 2 หรือมากกว่า 2 วงเชื่อมต่อเข้าด้วยกันผ่านอะตอมที่อยู่ติดกัน เรียกสารประกอบในกลุ่มนี้ว่า fused ring

4. สารประกอบที่มีวง 2 หรือมากกว่า 2 วงขึ้นไปเชื่อมต่อเข้าด้วยกันผ่านอะตอมที่ไม่อยู่ติดกัน เรียกสารประกอบในกลุ่มนี้ว่า bridged ring

ในที่นี้จะกล่าวถึงคอนฟอร์เมชันของสารประกอบในกลุ่มที่ 3 และ 4 เท่านั้น

### 2.9.1 Fused rings

สารประกอบในกลุ่ม fused ring ที่สำคัญที่สุดคือ bicyclo [4.4.0] decane ซึ่งมีชื่อสามัญว่า decalin (เป็นชื่อสั้น ๆ สำหรับ decahydronaphthalene) สารประกอบชนิดนี้ประกอบขึ้นด้วยวงไซโคลเฮกเซน 2 วงเชื่อมต่อกัน โดยวงทั้ง 2 วงอยู่ในรูป chair conformation decalin มี 2 จีโอเมตริกไอโซเมอร์คือ cis- และ trans-decalin ดังแสดงในรูปที่ 4.35 cis-decalin มีวง 2 วงเชื่อมต่อกันโดยใช้พันธะ 2 พันธะที่อยู่ชิดกัน ขณะที่ใน trans-decalin การเชื่อมต่อกันของวง 2 วงจะใช้พันธะ 2 พันธะที่อยู่ทรานส์กัน



รูปที่ 4.35 โครงสร้างของ cis- และ trans-decalin

ในการเขียน cis-decalin ให้พิจารณาจากวงทางซ้ายมือเป็นหลัก จะเห็นว่าพันธะที่ต่อเข้ากับวงทางขวามือเป็นพันธะที่ชี้ลงทั้งคู่ ดังนั้นพันธะทั้ง 2 พันธะนี้อยู่ในลักษณะชิดกันใน trans-decalin พันธะที่ต่อเข้ากับวงทางขวามือจะมีพันธะหนึ่งชี้ขึ้นและอีกพันธะหนึ่งชี้ลงในลักษณะทรานส์กัน

ถ้าพิจารณาจากแบบจำลองจะเห็นว่า cis-decalin มี butane-gauche interaction มากกว่า trans-decalin 3 ครั้ง ดังนั้น cis-decalin จึงมีความเสถียรน้อยกว่า trans-decalin 11 กิโลจูลต่อ

โมล นอกจากนี้ยังเห็นได้ชัดเจนว่า cis- และ trans-decalin เป็นไดแอสเตอร์ไอเมอร์กันเพราะไม่สามารถเปลี่ยนกลับไปมาโดยการหมุนรอบพันธะ

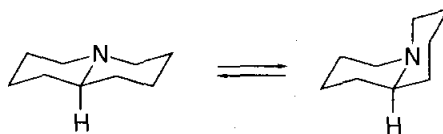
cis-decalin สามารถอยู่ในสมดุลระหว่าง 2 อีแนนติโอเมอร์ดังแสดงในรูปที่ 4.36 ซึ่งอีแนนติโอเมอร์ทั้งสองสามารถเปลี่ยนกลับไปมาอย่างง่ายดายโดยการบิดวง โดยมีพลังงานขวางกั้นของกระบวนการนี้เท่ากับ 54 กิโลจูลต่อโมล เมื่อเทียบกับพลังงานขวางกั้นในกรณีของไซโคลเฮกเซนซึ่งเท่ากับ 43 กิโลจูลต่อโมลจะเห็นว่าพลังงานขวางกั้นในการบิดวงของ cis-decalin มีค่าค่อนข้างต่ำ สาเหตุอาจเนื่องมาจากการเพิ่มพลังงานที่สถานะพื้นของ cis-decalin ซึ่งเกิดจาก butane-gauche interaction ที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.36 การเปลี่ยนกลับไปมาระหว่าง 2 chair conformation ของ cis-decalin

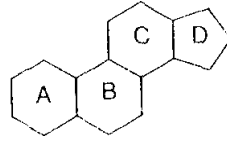
สำหรับ trans-decalin จะมีโครงสร้างที่แข็งแรง การเปลี่ยนกลับไปมาระหว่าง chair conformation ของ trans-decalin จะต้องเกิดผ่านสถานะแทรนซิชันซึ่งมีพันธะ 2 พันธะที่ต่อกับวงอันที่ 2 อยู่ในตำแหน่ง axial ทั้งคู่ซึ่งไม่สามารถเกิดขึ้นได้ อย่างไรก็ตามแต่ละ chair conformation ของ trans-decalin ยังสามารถเปลี่ยนไปเป็น boat conformation แต่ boat conformation ที่เกิดไม่สามารถเปลี่ยนกลับไปเป็น chair conformation ตามเดิม ในความเป็นจริง boat-chair และ boat-boat conformation ของ trans-decalin จะมีจำนวนน้อยมาก

ถ้ามีเฮทเทอโรอะตอมในวงของ decalin อาจทำให้พลังงานขวางกั้นต่อการเปลี่ยนกลับไปมาระหว่าง cis- กับ trans-decalin ลดลงมาก ตัวอย่างเช่นถ้ามีไนโตรเจนอะตอมอยู่ในตำแหน่ง bridgehead ดังในรูปที่ 4.37 จะไม่สามารถแยกซิสและทรานส์ไอโซเมอร์ออกจากกัน การเปลี่ยนกลับไปมาอย่างรวดเร็วระหว่างซิสกับทรานส์ไอโซเมอร์ในกรณีนี้เป็นผลมาจากการเกิดอินเวอร์ชันของคอนฟิกูเรชันตรงไนโตรเจนซึ่งเกิดขึ้นได้ง่ายดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องเกิดผ่านสถานะแทรนซิชันที่มีพันธะ 2 พันธะที่ต่อกับวงอันที่ 2 อยู่ในตำแหน่ง axial ทั้งคู่

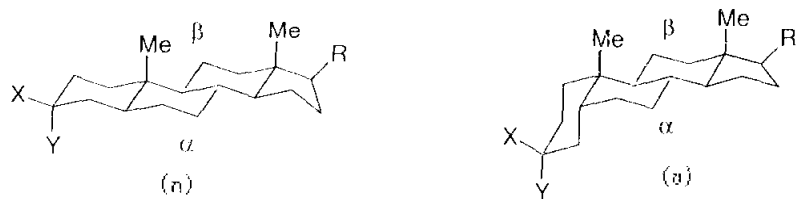


รูปที่ 4.37 การเปลี่ยนกลับไปมาระหว่างซิสกับทรานส์ไอโซเมอร์ของ azadecalin

สารประกอบ fused ring ที่พบบ่อยในสารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติคือสเตียรอยด์ (steroid) ซึ่งมีโครงสร้างประกอบขึ้นด้วยวงไซโคลเฮกเซน 3 วงและวงไซโคลเพนเทน 1 วงดังแสดงข้างล่างนี้

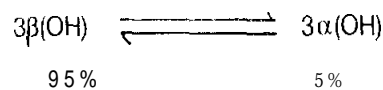


สเตียรอยด์สามารถจัดอยู่ใน 1 ใน 2 กลุ่มของสารประกอบที่มีวง A และ B เหมือน decalin กลุ่ม cholestane (รูปที่ 4.38 (ก)) มีโครงสร้างของวง A และ B เหมือน trans-decalin ส่วนกลุ่ม coprostanane (รูปที่ 4.38 (ข)) มีโครงสร้างของวง A และ B เหมือน cis-decalin ในสารประกอบทั้ง 2 กลุ่มนี้จะมีรอยต่อระหว่างวง BC และวง CD เป็นแบบทรานส์



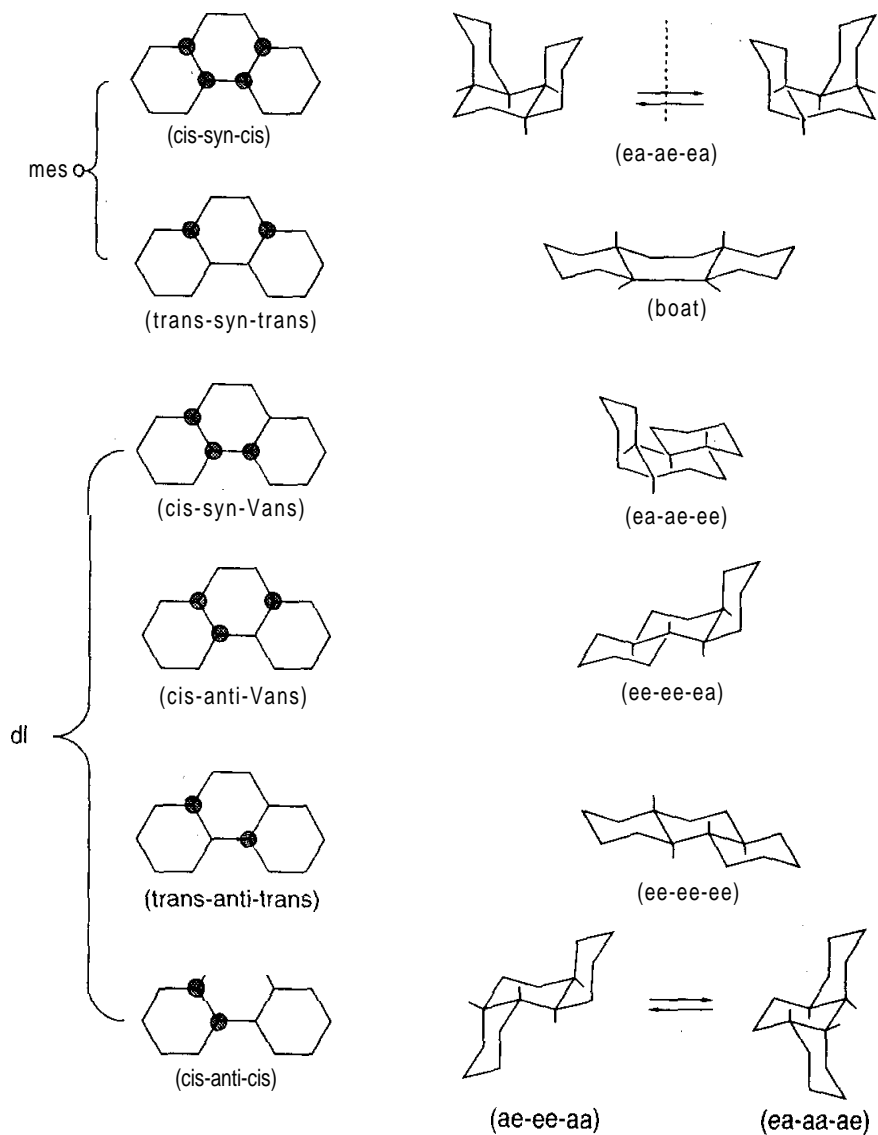
รูปที่ 4.38 คอนฟิกูเรชันสัมบูรณ์ของสเตียรอยด์ (ก) กลุ่ม cholestane ของสเตียรอยด์ (ข) กลุ่ม coprostanane ของสเตียรอยด์

สารประกอบทั้ง 2 กลุ่มนี้มีโครงสร้างที่แข็งแรง แม้จะสามารถอยู่ในรูป boat conformation กลุ่ม coprostanane ก็ไม่สามารถแลกเปลี่ยนตำแหน่ง axial และ equatorial โดยการบิดวง สเตียรอยด์เป็นสารประกอบไครัล โดยปกติสเตียรอยด์ที่พบในธรรมชาติจะมีเพียง 1 ไอโซเมอร์จากหลาย ๆ ไอโซเมอร์ที่เป็นไปได้ รูปที่ 4.38 แสดงถึงคอนฟิกูเรชันสัมบูรณ์ของสเตียรอยด์ โดยทั่วไปเมื่อกล่าวถึงสเตียรอยด์มักกำหนดให้ด้านหนึ่งของวงเป็นแอลฟา ( $\alpha$ ) และอีกด้านหนึ่งเป็นเบต้า ( $\beta$ ) ดังนั้นจึงมักเรียกตำแหน่งที่หมู่อะตอมเกาะอยู่ก็บวงโดยระบุด้านกำกับด้วยเสมอเช่นตำแหน่ง 3- $\beta$ -equatorial สเตียรอยด์มักมีหมู่อะตอมเกาะอยู่ที่ตำแหน่ง  $C_3$  จึงทำนายได้ว่าหมู่อะตอมในตำแหน่ง 3- $\beta$ -equatorial ชอบที่จะเกิดมากกว่าที่ตำแหน่ง 3- $\alpha$ -axial ถ้า X หรือ Y ในรูป 4.38 คือหมู่ -OH สมดุลระหว่าง 3 $\alpha$  และ 3 $\beta$  form จะเป็นดังนี้





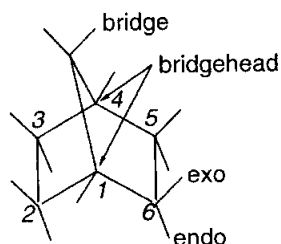
perhydrophenanthrene เป็นสารประกอบ fused ring ซึ่งปรากฏในรูปของคู่ di 4 คู่และมีไอโซฟอร์ม 2 คู่ดังแสดงข้างล่างนี้



คำนำหน้าซิสและทรานส์ในตัวอย่างข้างบนนี้แสดงถึงสเตอริโอเคมีของการเชื่อมต่อวงที่อยู่ปลายทั้งสองข้างกับวงตรงกลาง ส่วนคำว่าซินและแอนติแสดงถึงการจัดตัวของวงที่อยู่ปลายทั้งสองข้างของโมเลกุล จุดทึบในโครงสร้างเหล่านี้แสดงถึงไฮโดรเจนอะตอมที่อยู่ด้านหน้าของหน้ากระดาษขณะที่ตำแหน่งที่ไม่มีจุดทึบแสดงว่ามีไฮโดรเจนอะตอมอยู่ด้านหลังของหน้ากระดาษ

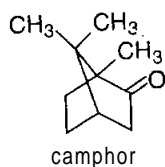
### 2.9.2 Bridged rings

norbornane เป็นสารประกอบ bridged ring ซึ่งเป็นที่รู้จักกันดีโครงสร้างของ norbornane พบมากในสารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติโดยเฉพาะในกลุ่มของ monoterpene วงไซโคลเฮกเซนใน norbornane จัดตัวในรูป boat conformation เพราะมี methylene bridge (-CH<sub>2</sub>-) ยึดอยู่ระหว่างคาร์บอนอะตอมตำแหน่งที่ 1 และ 4 ดังนี้

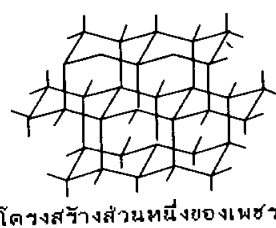
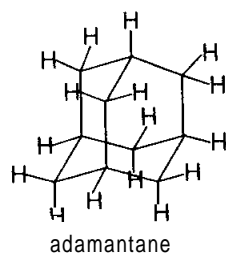


จากโครงสร้างของ norbornane จะเห็นได้ว่าหมู่อะตอมที่เกาะอยู่รอบพันธะ C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> และพันธะ C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> จะซ้อนทับกันสนิท ดังนั้นวงไซโคลเฮกเซนมักบิดตัวไปอยู่ในรูป twist boat conformation

camphor ซึ่งเป็นสารที่มีกลิ่นฉุนของต้น camphor มีโครงสร้างหลักเหมือน norbornane ดังนี้



adamantane ดังแสดงข้างล่างนี้เป็นสารประกอบไตรไซคลิกซึ่งประกอบขึ้นด้วยวงไซโคลเฮกเซนในรูป chair conformation 3 วง เมื่อต่อโครงสร้างของ adamantane ซึ่งเป็นสามมิติออกไปจะได้โครงสร้างของเพชร ความแข็งแรงของเพชรเป็นผลมาจากผลึกของเพชรเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ๆ ซึ่งภายในโมเลกุลจะยึดเหนี่ยวด้วยพันธะโควาเลนต์ที่แข็งแรงหลายล้านพันธะ



## กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 2

1. จงสร้างแบบจำลอง chair conformation ของไซโคลเฮกเซนพร้อมกำหนดว่าไฮโดรเจนอะตอมใดเป็น axial หรือ equatorial hydrogen จากนั้นให้ทำเครื่องหมายที่ปลายของพันธะ C-H 1 พันธะแล้วเปลี่ยนคอนฟอร์เมชันไปเป็น chair conformation อีกรูปหนึ่งพร้อมสังเกตว่าพันธะ C-H ที่ทำเครื่องหมายนั้นเปลี่ยนจากตำแหน่ง axial ไปเป็นตำแหน่ง equatorial หรือเปลี่ยนจากตำแหน่ง equatorial ไปเป็นตำแหน่ง axial หรือไม่เมื่อเปลี่ยนระหว่าง 2 chair conformation

2. ความร้อนของการเผาไหม้ของ cis-1, 2-dimethylcyclopropane จะมีค่ามากกว่าทรานส์ไอโซเมอร์ จงบอกว่าไอโซเมอร์ใดจะเสถียรกว่ากันพร้อมเขียนนิวแมนโพรเจกชันเพื่ออธิบายความแตกต่างในความเสถียรของไอโซเมอร์ทั้งสอง

3. trans-1, 2-dimethylcyclobutane จะเสถียรกว่า cis-1, 2-dimethylcyclobutane แต่ cis-1, 3-dimethylcyclobutane จะเสถียรกว่า trans-1, 3-dimethylcyclobutane จงอธิบายข้อมูลข้างบนนี้โดยการเขียนนิวแมนโพรเจกชันหรือโครงสร้างประกอบ

4. จงเขียน chair conformation ของ 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexamethylcyclohexane เมื่อหมู่เมทิลทั้งหมดอยู่ในตำแหน่ง

ก. axial

ข. equatorial

5. จงเขียนนิวแมนโพรเจกชันเมื่อมองตามพันธะ C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ของ methylcyclohexane เมื่อหมู่เมทิลอยู่ในตำแหน่ง equatorial พร้อมแสดงให้เห็นว่าหมู่เมทิลอยู่แอนติกับ C<sub>5</sub>

6. จงเขียน chair conformation 2 คอนฟอร์เมชันของสารประกอบต่อไปนี้ พร้อมเขียนกำกับว่าคอนฟอร์เมชันใดเสถียรกว่ากัน

ก. trans-1-ethyl-2-methylcyclohexane

ข. cis-1-ethyl-4-isopropylcyclohexane

7. จงสร้างแบบจำลองของ cis-decalin โดยมีวงทั้ง 2 อยู่ในรูป chair conformation หลังจากนั้นให้เปลี่ยน chair conformation ของวงทั้งสองไปอยู่ในรูป chair conformation ใหม่ พร้อมวาดคอนฟอร์เมชันทั้งสองที่เห็นจากแบบจำลอง

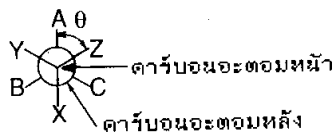


cis-decalin

๒. จงหาจำนวนและชื่อของโมเลกุลของสารที่มีสูตรโมเลกุล  $C_4H_8$  ดังนี้  
 ก. 1,3-dimethylcyclohexane  
 ข. 1,4-dimethylcyclohexane  
 ค. มีจำนวนไดเมอร์คือ 1, 3-axial, methylcyclohexane และ 1,3-equatorial, methylcyclohexane  
 ง. ค่ามุมไดฮีดรัล  $\theta$  ที่มากที่สุด =  $0^\circ$  เมื่อแก๊สของสารนั้นอยู่ในสถานะของเหลวที่อุณหภูมิห้อง  
 จ. อยู่ในคอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุด ของทั้งโมเลกุลและแก๊สที่อุณหภูมิห้อง  
 ฉ. ครบถ้วนข้อ ก-ง. ถูกทุกข้อ

### สรุป

1. คอนฟอร์เมชันคือโครงสร้างที่แตกต่างกันของโมเลกุลซึ่งเกิดขึ้นจากการหมุนรอบพันธะเดี่ยวอย่างอิสระ โครงสร้างเหล่านี้จะไม่สามารถแยกออกจากกันเพราะโมเลกุลจะมีการหมุนอย่างต่อเนื่องตลอดเวลา
2. โพรเจกชันที่ใช้เขียนแสดงคอนฟอร์เมชันของโมเลกุลมี 2 ชนิดคือซอฮอร์ส-โพรเจกชันและนิวแมนโพรเจกชัน แต่นิวแมนโพรเจกชันจะนิยมใช้กันมากกว่าซอฮอร์สโพรเจกชัน
3. วิธีเขียนนิวแมนโพรเจกชันให้มองตรงไปตามพันธะที่เชื่อมคาร์บอน 2 อะตอมในโมเลกุล ซึ่งจะทำให้มองเห็นว่าคาร์บอนทั้ง 2 อะตอมนั้นซ้อนทับกันสนิทดังนี้



4. มุมไดฮีดรัล ( $\theta$ ) หรือ torsional angle คือมุมที่พันธะบนคาร์บอนอะตอมหน้าทำกับพันธะบนคาร์บอนอะตอมหลังของนิวแมนโพรเจกชันดังแสดงในข้อที่ 3
5. อคติพชคอนฟอร์เมชันคือคอนฟอร์เมชันที่อะตอมหรือหมู่อะตอมอยู่ใกล้กันที่สุด (หรืออยู่ซ้อนทับกัน) คอนฟอร์เมชันชนิดนี้จะมีมุมไดฮีดรัล =  $0^\circ$
6. สเตกเกอร์คอนฟอร์เมชันคือคอนฟอร์เมชันที่อะตอมหรือหมู่อะตอมอยู่ห่างกันที่สุด คอนฟอร์เมชันชนิดนี้จะมีมุมไดฮีดรัล =  $60^\circ$
7. สกรูคอนฟอร์เมชันคือคอนฟอร์เมชันซึ่งอยู่ระหว่างอคติพชคอนฟอร์เมชันกับสเตกเกอร์คอนฟอร์เมชัน คอนฟอร์เมชันชนิดนี้จะมีค่ามุมไดฮีดรัลอยู่ระหว่าง  $0^\circ - 60^\circ$
8. preferred conformation คือคอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุด

9. ใน n-butane สเตกเกอร์คอนฟอร์เมชันที่มีหมู่เมทิล 2 หมู่อยู่ตรงกันข้ามถูกเรียกว่าแอนติคอนฟอร์เมชัน คอนฟอร์เมชันนี้จะมีคามเสถียรมากที่สุด ส่วนสเตกเกอร์คอนฟอร์เมชันที่มีหมู่เมทิล 2 หมู่อยู่ห่างกันเพียง  $60^\circ$  ถูกเรียกว่าไกลคอนฟอร์เมชัน ไกลคอนฟอร์เมชันจะมีความเสถียรน้อยกว่าแอนติคอนฟอร์เมชัน

10. ในการใช้สัญลักษณ์ sc, sp, ac และ ap เพื่อแสดงคอนฟอร์เมชันต่าง ๆ ของ n-butane จำเป็นต้องกำหนดหมู่อ้างอิงขึ้น (ดูรายละเอียดในหัวข้อที่ 1.3)

11. คอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์หรือคอนฟอร์เมอร์คือไอโซเมอร์ที่แตกต่างกันเนื่องจากการหมุนรอบพันธะเดี่ยวอย่างอิสระ ไอโซเมอร์เหล่านี้จะต้องมีพลังงานศักย์ต่ำ โดยทั่วไปคอนฟอร์เมอร์จัดเป็นสเตอริโอไอโซเมอร์ด้วย

12. คอนฟอร์เมชันนัลอแนนไดโอเมอร์คือคอนฟอร์เมอร์ซึ่งเป็นภาพกระจกเงาซึ่งกันและกัน ส่วนคอนฟอร์เมชันนัลไดแอสเตอริโอเมอร์คือคอนฟอร์เมอร์ซึ่งไม่เป็นภาพกระจกเงาซึ่งกันและกัน

13. คอนฟิเจอร์ชันนัลไอโซเมอร์หรืออินเวอร์ชันนัลไอโซเมอร์คือไอโซเมอร์ที่แตกต่างกันตรงการจัดตัวรอบศูนย์ไครัล คอนฟิเจอร์ชันนัลไอโซเมอร์จะเปลี่ยนกลับไปมาได้เมื่อมีการแตกหักของพันธะโควาเลนต์เท่านั้น

14. การพิจารณาว่าไอโซเมอร์เป็นคอนฟิเจอร์ชันนัลไอโซเมอร์หรือคอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์มี 2 ขั้นตอนดังนี้

1. ทดสอบดูว่าโครงสร้างที่สงสัยซ้อนทับกันสนิทหรือไม่ ถ้าไม่ซ้อนทับกันสนิทแสดงว่าเป็นไอโซเมอร์กัน

2. ทดสอบดูว่าไอโซเมอร์เหล่านั้นสามารถเปลี่ยนกลับไปมาโดยการหมุนรอบพันธะเดี่ยวหรือไม่ ถ้าภายหลังการหมุนรอบพันธะเดี่ยวไอโซเมอร์ไม่สามารถซ้อนทับกันสนิทแสดงว่าเป็นคอนฟิเจอร์ชันนัลไอโซเมอร์ แต่ถ้าไอโซเมอร์สามารถซ้อนทับกันสนิทแสดงว่าเป็นคอนฟอร์เมชันนัลไอโซเมอร์

15. ปัจจัยที่เป็นตัวกำหนดคามเสถียรของคอนฟอร์เมชันของสารประกอบไซโซเปิด ได้แก่ angle strain, torsional strain และ steric strain

16. angle strain คือความเครียดที่เกิดขึ้นเมื่อมุมระหว่างพันธะมีขนาดเบี่ยงเบนไปจาก  $109.5^\circ$

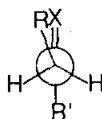
17. torsional strain คือความเครียดที่เกิดขึ้นจากการผลัดกันของหมอกอเล็กตรอนในพันธะ C-H 2 พันธะซึ่งอยู่ในลักษณะซ้อนทับกันหรืออยู่ใกล้กัน

18. steric strain หรือ Van der Waals strain คือความเครียดที่เกิดขึ้นจากการที่อะตอมหรือหมู่อะตอมที่ไม่ได้เชื่อมต่อกันด้วยพันธะถูกนำเข้ามาอยู่ใกล้กันในระยะที่น้อยกว่าผล

หากของรัสมิแวนเดอร์วาลส์ของอะตอมหรือหมู่อะตอมเหล่านั้น ทำให้เกิดการผลักซึ่งกันและกัน แต่ถ้าระยะห่างระหว่างอะตอมหรือหมู่อะตอมมีค่าเท่ากับผลบวกของรัสมิแวนเดอร์วาลส์ของมันจะเกิดการดึงดูดซึ่งกันและกัน

19. ในสารประกอบไซโคลเฮกซันเปิดชนิดอิมิตัวปัจจัยอื่น ๆ ซึ่งอาจมีผลต่อความเสถียรของคอนฟอร์เมชันได้แก่การเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล, การดึงดูดเชิงไฟฟ้าสถิตย์และ *dipole-dipole repulsion*

20. preferred conformation ของสารประกอบ  $R_3C-C^*X$  เมื่อ  $X = O, -N, C <$  ส่วนใหญ่จะมีพันธะคู่อยู่ในลักษณะที่ซ้อนทับกับหมู่อะตอมที่เกาะติดอยู่กับคาร์บอนอะตอมหน้า ดังนี้



21. preferred conformation ของสารประกอบ  $Y=C=C^*X$  และ  $X=C^*Y$  ก็คอนฟอร์เมชันที่มีพันธะพาย 2 พันธะอยู่ในระนาบเดียวกัน และคอนฟอร์เมชันที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดของเฮเทอโรอะตอมอยู่ในระนาบเดียวกับพันธะพายตามลำดับ

22. สารประกอบ  $Y=C=C^*X$  และ  $X=C^*Y$  จะอยู่ได้ใน s-cis หรือ s-Z และ s-trans หรือ s-E คอนฟอร์เมอร์ ส่วนคอนฟอร์เมอร์ใดจะเสถียรกว่าขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง

23. โรตาเมอร์หรือโรเตชันนัลไอโซเมอร์คือไอโซเมอร์ซึ่งเกิดจากการหมุนรอบพันธะเดี่ยวที่มีลักษณะกึ่งพันธะคู่

24. preferred conformation ของสารประกอบไบฟีนิลจะม้วนเบนซีน 2 วงไม่อยู่ในระนาบเดียวกันแต่จะทำมุมไดฮีดรัลกัน ซึ่งค่าของมุมไดฮีดรัลจะขึ้นอยู่กับขนาดของหมู่แทนที่ซึ่งเกาะอยู่ที่ตำแหน่งออร์โท

25. อะโทรปไอโซเมอร์คือไอโซเมอร์ซึ่งสามารถแยกออกจากกันแต่สามารถเปลี่ยนกลับไปมาโดยการหมุนรอบพันธะเดี่ยว คำว่าอะโทรปไอโซเมอร์จะใช้ได้เฉพาะกับสารประกอบที่มี restricted rotation รอบพันธะเดี่ยว

26. angle strain ในสารประกอบไซคลิกบางครั้งถูกเรียกว่า Baeyer strain

27. ring strain คือความเครียดในสารประกอบไซคลิกซึ่งเกิดขึ้นจาก angle strain และ torsional strain ring strain จะมีค่ามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับขนาดของวงเป็นสำคัญ

28. ความร้อนของการเผาไหม้คือปริมาณของพลังงานที่ถูกปล่อยออกมาเมื่อเผาสารประกอบกับออกซิเจนจำนวนมากเกินพอในภาชนะปิดที่เรียกว่าบอมแคลอรีมิเตอร์

29. ปริมาณของ ring strain ในไซโคลอัลเคนสามารถคำนวณได้จากค่าความแตกต่างระหว่างความร้อนของการเผาไหม้ของไซโคลอัลเคนกับความร้อนของการเผาไหม้ของสารอ้างอิงซึ่งปราศจากความเครียด

30. คอนฟอร์เมชันของไซโคลโพรเพนมีโครงสร้างเป็นสามเหลี่ยมด้านเท่าที่แบนราบเพียง 1 โครงสร้าง โดยที่พันธะ C-C ของวงไซโคลโพรเพนจะมีลักษณะงอ ส่วน ring strain ในไซโคลโพรเพนซึ่งมีค่าสูงเกิดจาก angle strain และ torsional strain

31. คอนฟอร์เมชันของไซโคลบิวเทนมีโครงสร้างเป็นรูปสี่เหลี่ยมหรือของจตุรภาคโดยมีมุมระหว่างพันธะเท่ากับ  $88^\circ$  โครงสร้างในลักษณะเช่นนี้จะลด torsional strain แต่จะเพิ่ม angle strain เพียงเล็กน้อย อย่างไรก็ตาม ring strain ในไซโคลบิวเทนจะมีค่าใกล้เคียงกับไซโคลโพรเพน คอนฟอร์เมชันรูปสี่เหลี่ยมของไซโคลบิวเทน 2 คอนฟอร์เมชันสามารถเปลี่ยนกลับไปมาได้โดยการเกิดอินเวอร์ชันเพียง 1 ขั้นตอน

32. ไซโคลเพนเทนมี 2 คอนฟอร์เมชันคือ envelope conformation และ half-chair (หรือ twist boat) conformation โครงสร้างของทั้ง 2 คอนฟอร์เมชันนี้จะลด torsional strain ลงมาก แต่จะทำให้มี angle strain เพิ่มขึ้นเล็กน้อย อย่างไรก็ตาม ring strain ของไซโคลเพนเทนจะใกล้เคียงกับของไซโคลเฮกเซน ส่วนคอนฟอร์เมชันทั้งสองของไซโคลเพนเทนซึ่งมีพลังงานเท่ากันสามารถเปลี่ยนกลับไปมาได้โดยการเกิดซูโรเตชัน ซูโรเตชันที่เกิดขึ้นมีลักษณะการเคลื่อนที่คล้ายคลื่นรอบวงโดยมีหมู่เมทิลีนของวงสลับกันเคลื่อนออกมานอกระนาบของวง

33. ซูโรโรเตชันคือการเปลี่ยนกลับไปมาของคอนฟอร์เมชันโดยมีการเปลี่ยนเฉพาะ torsional angle เท่านั้น มุมระหว่างพันธะจะไม่เปลี่ยน

34. ไซโคลเฮกเซนมี 4 คอนฟอร์เมชันคือ chair conformation, boat conformation, twist boat conformation และ half-chair conformation chair conformation เป็นคอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุดเพราะไม่มีทั้ง angle strain และ torsional strain boat conformation ไม่มี angle strain แต่มี torsional strain และ flagpole interaction twist boat conformation มี flagpole interaction และ torsional strain น้อยกว่า 1 boat conformation จึงเสถียรกว่า boat conformation half-chair conformation เป็นคอนฟอร์เมชันที่ไม่เสถียรที่สุดเพราะมีทั้ง angle strain และ torsional strain

35. การเปลี่ยนจาก chair conformation ไปเป็น twist boat conformation จะเกิดผ่านอินเวอร์ชัน ส่วนการเปลี่ยนจาก twist boat conformation ไปเป็น boat conformation จะเกิดผ่านซูโรโรเตชัน

36. flagpole interaction คือ Van der Waals repulsion ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างไฮโดรเจน 2 อะตอมที่ตำแหน่ง C<sub>1</sub> และ C<sub>4</sub> ของ boat conformation ของไซโคลเฮกเซน ไฮโดรเจน 2 อะตอมนี้อยู่ห่างกันน้อยกว่าผลรวมของรัศมีแวนเดอร์วาลส์

37. flagpole hydrogen คือไฮโดรเจนอะตอมที่ตำแหน่ง C<sub>1</sub> และ C<sub>4</sub> ของ boat conformation ของไซโคลเฮกเซน

38. ใน chair conformation ของไซโคลเฮกเซน axial hydrogen คือไฮโดรเจนอะตอมซึ่งเกาะอยู่ที่พันธะที่อยู่เหนือและใต้ระนาบของวงในลักษณะตั้งฉากกับระนาบของวง ส่วน equatorial hydrogen คือไฮโดรเจนอะตอมซึ่งเกาะอยู่ที่พันธะที่อยู่เหนือและใต้ระนาบของวงในลักษณะขนานกับระนาบของวง

39. ring inversion หรือ ring flip คือการเปลี่ยนกลับไปมาระหว่าง 2 chair conformation ที่เหมือนกันของไซโคลเฮกเซน เมื่อเกิด ring inversion axial bond ทั้งหมดจะเปลี่ยนไปเป็น equatorial bond และในทางกลับกัน equatorial bond ทั้งหมดจะเปลี่ยนไปเป็น axial bond

40. 1, 3-diaxial interaction คือ Van der Waals repulsion ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างหมู่อะตอมที่เกาะอยู่กับ axial bond ในตำแหน่ง C<sub>1</sub> และ C<sub>3</sub> ของ chair conformation ของไซโคลเฮกเซน

41. คอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุดของไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่คือ chair conformation ที่มีหมู่แทนที่อยู่ในตำแหน่ง equatorial

42. ไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่เกาะอยู่ที่ตำแหน่งต่างกันในวงจะมีจีโอเมตริกไอโซเมอร์ 2 ไอโซเมอร์ นอกจากนี้แต่ละจีโอเมตริกไอโซเมอร์จะสามารถอยู่ใน 2 chair conformation

43. คอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุดของ trans-1, 2-; cis-1, 3- และ trans-1, 4-dimethylcyclohexane คือคอนฟอร์เมชันที่มีหมู่เมทิล 2 หมู่อยู่ในตำแหน่ง equatorial ส่วนคอนฟอร์เมชันทั้งสี่ของ cis-1, 2-; trans-1, 3- และ cis-1, 4-dimethylcyclohexane จะมีความเสถียรเท่ากันเพราะแต่ละคอนฟอร์เมชันจะมีหมู่เมทิล 1 หมู่อยู่ในตำแหน่ง axial และหมู่เมทิลอีก 1 หมู่อยู่ในตำแหน่ง equatorial

44. ในไซโคลเฮกเซนที่มีหมู่แทนที่หลายหมู่เกาะอยู่ทั่ว ถ้าหมู่แทนที่ทั้งหมดไม่สามารถอยู่ในตำแหน่ง equatorial คอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุดในกรณีนี้คือคอนฟอร์เมชันที่มีหมู่อะตอมที่มีขนาดใหญ่ที่สุดอยู่ในตำแหน่ง equatorial และมีหมู่อะตอมที่มีขนาดเล็กที่สุดอยู่ในตำแหน่ง axial ถ้ามีหมู่ t-butyl อยู่ในโมเลกุลหมู่อะตอมชนิดนี้ชอบที่จะอยู่ในตำแหน่ง equatorial เสมอ

45. ซิสและทรานส์ไอโซเมอร์ของ 1, 2-dimethylcyclohexane เป็นคอนฟิเจอร์ชันนัลไดแอสเตอร์ไอเมอร์กัน ซิสไอโซเมอร์จะอยู่ในรูปของคอนฟอร์เมชันนัลอีแนนติโอเมอร์ 1 คู่ ส่วนทรานส์ไอโซเมอร์จะอยู่ในรูปของคอนฟิเจอร์ชันนัลอีแนนติโอเมอร์ 1 คู่ นอกจากนี้แต่ละคอนฟิเจอร์ชันนัลอีแนนติโอเมอร์ของทรานส์ไอโซเมอร์ยังอยู่ในรูปของคอนฟอร์เมชันนัลไดแอสเตอร์ไอเมอร์คือ diaxial และ diequatorial conformation



46. chair conformation ของไซโคลเฮกซาโนนจะเสถียรกว่า chair conformation ของไซโคลเฮกเซนเพราะมี steric strain น้อยกว่า

47. allylic strain หรือ A<sup>1,3</sup> strain คือความเครียดซึ่งเกิดขึ้นจากอันตรกิริยาระหว่างพันธะคู่ในไซโคลเฮกซาโนนกับหมู่อะตอมที่อยู่ในตำแหน่ง equatorial ของคาร์บอนอะตอมที่อยู่ถัดจากหมู่คาร์บอนิล เนื่องจากพันธะคู่และหมู่อะตอมดังกล่าวข้างต้นนี้อยู่ในลักษณะอวกาศเดียวกัน

48. คอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุดของไซโคลเฮกเซนคือ half-chair conformation

49. สารประกอบเฮทเทอโรไซคลิกที่มีวงขนาดหกเหลี่ยมจะมีโครงสร้างเหมือนไซโคลเฮกเซน

50. คอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุดของไซโคลเฮพเทนและไซโคลออกเทนคือ chair conformation และ boat chair conformation ตามลำดับ

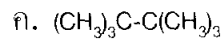
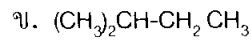
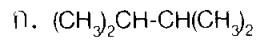
51. สารประกอบในกลุ่ม spiro compound คือสารประกอบที่มีวง 2 วงเชื่อมต่อเข้าด้วยกันผ่านอะตอมเดียวกัน

52. สารประกอบในกลุ่ม fused ring คือสารประกอบที่มีวง 2 หรือมากกว่า 2 วงเชื่อมต่อเข้าด้วยกันผ่านอะตอมที่อยู่ติดกัน สารประกอบในกลุ่มนี้ซึ่งมีคอนฟอร์เมชันที่น่าสนใจคือ decalin, สเตียรอยด์ และ perhydrophenanthrene

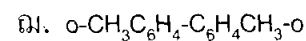
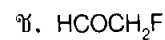
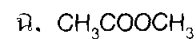
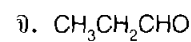
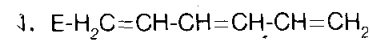
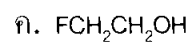
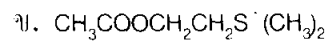
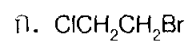
53. สารประกอบในกลุ่ม bridged ring คือสารประกอบที่มีวง 2 หรือมากกว่า 2 วงขึ้นไปเชื่อมต่อเข้าด้วยกันผ่านอะตอมที่ไม่อยู่ติดกัน สารประกอบในกลุ่มนี้ซึ่งมีคอนฟอร์เมชันที่น่าสนใจคือ norbornane, camphor และ adamantane

## แบบฝึกหัดท้ายบท

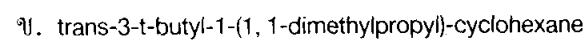
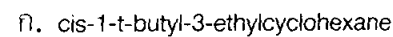
1. จงเขียนกราฟแสดงพลังงานของคอนฟอร์เมชันต่างๆ ซึ่งเกิดจากการหมุนรอบพันธะที่ปรากฏในสารประกอบต่อไปนี้



2. จงเขียน preferred conformation ของสารประกอบต่อไปนี้ พร้อมให้เหตุผลสั้นๆ เพื่ออธิบายคอนฟอร์เมชันที่เขียนขึ้น

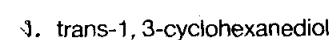
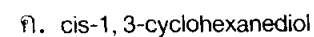
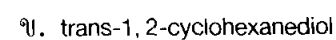
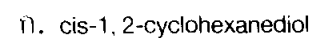


3. จงเขียน chair conformation ที่เสถียรที่สุดของ



4. จงเขียนจำนวนสเตอริโอไอโซเมอร์ทั้งหมดของ 1,3-dichlorocyclohexane ในรูป chair conformation พร้อมบอกด้วยว่าคอนฟอร์เมชันใดเป็นไครัลและคอนฟอร์เมชันใดสามารถเปลี่ยนกลับไปมาได้โดย ring flip

5. สารประกอบตัวใดสามารถ resolve ได้ และสารประกอบตัวใดไม่สามารถ resolve นอกจากนั้นให้บอกด้วยว่าสารประกอบตัวใดเป็นสารประกอบมีโซ



จ. cis-1,4-cyclohexanediol

ฉ. trans-1,4-cyclohexanediol

6. จงบอกว่าสารประกอบตัวใดในข้อ 5 สามารถอยู่ในรูป

ก. คอนฟอร์มเมอร์เดี่ยว ๆ

ข. คู่ของคอนฟอร์มเมอร์เมชันนัลอีแนนติโอเมอร์

ค. คู่ของคอนฟอร์มเมอร์เมชันนัลไดแอสเตอร์โอเมอร์

ง. คู่ของคอนฟอร์เมอร์เมชันนัลอีแนนติโอเมอร์ ซึ่งแต่ละอีแนนติโอเมอร์จะอยู่ในรูปคอนฟอร์มเมอร์เดี่ยว ๆ ได้

จ. คู่ของคอนฟอร์เมอร์เมชันนัลอีแนนติโอเมอร์ ซึ่งแต่ละอีแนนติโอเมอร์จะอยู่เป็นคู่ของคอนฟอร์มเมอร์เมชันนัลไดแอสเตอร์โอเมอร์

ฉ. ไม่ใช่ข้อ ก-จ