บทที่ 1
สเตอรีโอเคมีและสเตอรีโอไอโซเมอร์

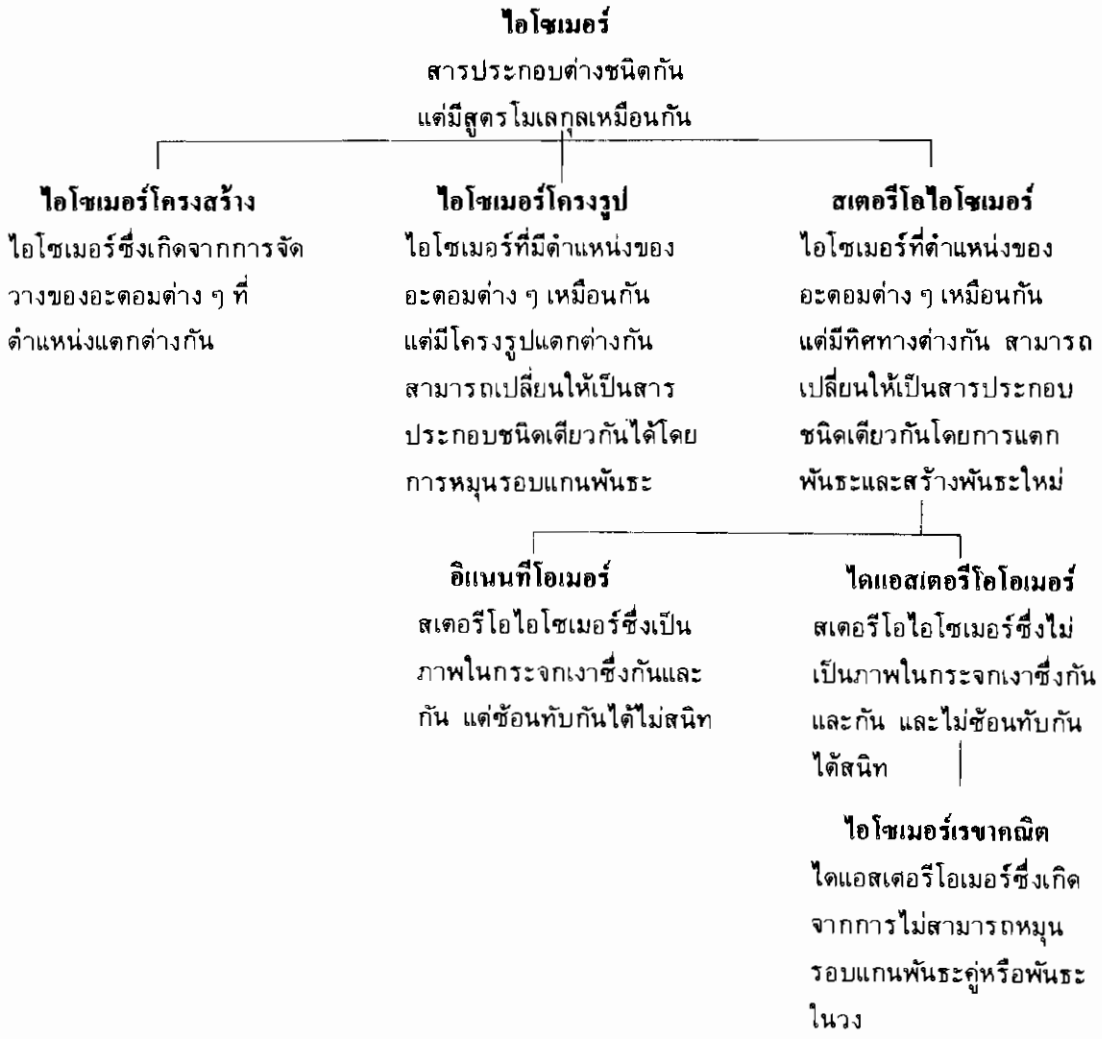
สารประกอบคู่ใดที่มีสูตรโมเลกุล (molecular formula) เหมือนกัน แต่มีโครงสร้างต่างกัน สารประกอบคู่นั้นต่างก็เรียกว่า เป็นไอโซเมอร์ (isomer) ซึ่งกันและกัน ไอโซเมอร์ที่รู้จักกันมาแล้วในกระบวนวิชาก่อน ๆ ได้แก่ ไอโซเมอร์โครงสร้าง (structural isomer) และไอโซเมอร์เรขาคณิต (geometric isomer) ในบทนี้จะได้กล่าวถึงไอโซเมอร์อีกชนิดหนึ่ง คือ สเตอรีโอไอโซเมอร์ การที่จะทราบว่าสารประกอบคู่ใดเป็นสเตอรีโอไอโซเมอร์ซึ่งกันและกันหรือไม่นั้น ต้องอาศัยความรู้ทางสเตอรีโอเคมี

สเตอรีโอเคมี (stereochemistry) คือ วิชาเคมีที่ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างสามมิติของโมเลกุล

สเตอรีโอไอโซเมอร์ (stereoisomer) คือ สารประกอบที่มีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน การเกาะตัวของอะตอมต่าง ๆ อยู่ในตำแหน่งที่เหมือนกัน แต่ทิศทางของบางอะตอมไม่เหมือนกัน สเตอรีโอไอโซเมอร์จำแนกได้สองชนิดคือ อิแนนทีโอเมอร์ (enantiomer) และไดแอสเตอรีโอเมอร์ (diastereomer) (ภาพ 1.1)

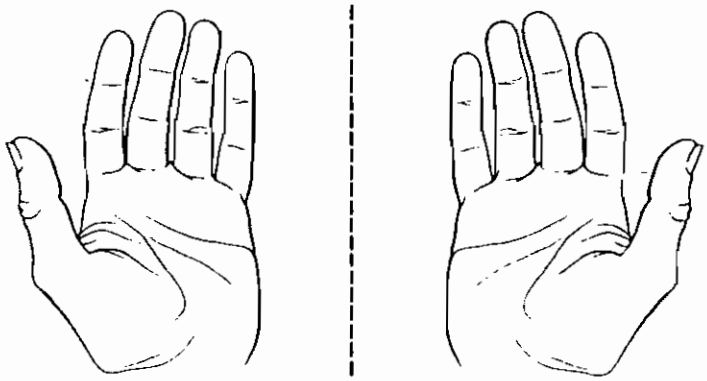
1.1 อิแนนทีโอเมอร์

อิแนนทีโอเมอร์คือ สเตอรีโอไอโซเมอร์ซึ่งมีโครงสร้างโมเลกุลเป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน สารประกอบคู่ใดที่เป็นอิแนนทีโอเมอร์ซึ่งกันและกันจะมีสมบัติเป็นไครัลโมเลกุล (chiral molecule) ไม่มีระนาบสมมาตร มีไครัลคาร์บอน (chiral carbon) และหมุนระนาบแสงโพลาไรส์ได้

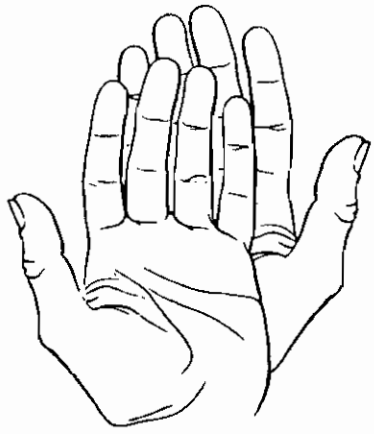


ภาพ 1.1 ไอโซเมอร์ชนิดต่าง ๆ

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



ภาพ 1.2 มือซ้ายและมือขวาต่างเป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน

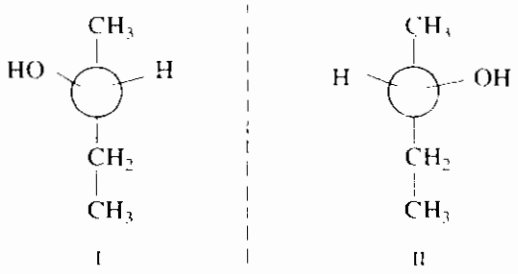


ภาพ 1.3 มือซ้ายและมือขวาไม่สามารถซ้อนทับกันได้สนิท

วัตถุหรือโมเลกุลที่ซ้อนทับกันได้สนิท (superimposable) กับภาพในกระจกเงา เรียกวัตถุหรือโมเลกุลนั้นว่าเป็น **เอไครัล (achiral)** ตัวอย่างเช่น ถุงเท้าเป็นเอไครัล ถุงมือเป็นไครัล

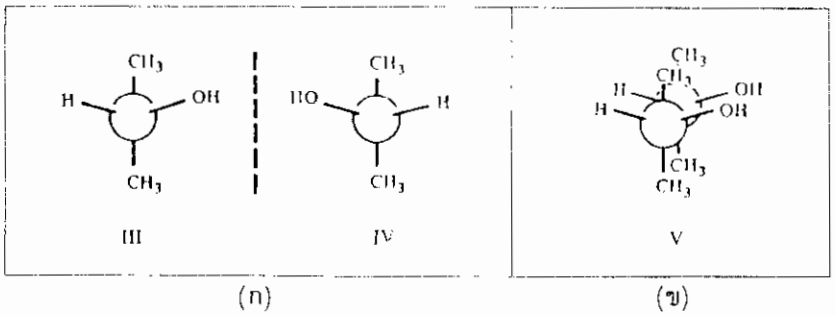
2–บิวทะนอล (2–butanol) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างเป็น $CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$ มีโครงสร้างได้สองแบบ คือ แบบ I และแบบ II ดังภาพ 1.4 ถ้าเอา 2–บิวทะนอลแบบ I วางไว้หน้ากระจกเงา ภาพในกระจกเงาจะเป็น 2–บิวทะนอลแบบ II หรือในทางกลับกัน ถ้าเอา 2–บิวทะนอลแบบ II วางไว้หน้ากระจกเงา ภาพในกระจกเงาจะเป็น 2–บิวทะนอลแบบ I ดังนั้น 2–บิวทะนอลแบบ I และแบบ II ต่างก็เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน นอกจากนี้แล้ว 2–บิวทะนอลทั้งสองแบบไม่สามารถซ้อนทับกันได้อีกด้วย ดังนั้น 2–บิวทะนอลแบบ I และแบบ II จึง

ไม่ใช่สารประกอบเดียวกัน แต่เป็นไอโซเมอร์กัน เนื่องจาก 2-บิวทะนอลแบบ I และแบบ II ไม่สามารถซ้อนทับกันได้สนิท โมเลกุลทั้งสองจึงเป็นอิแนนทีโอเมอร์ซึ่งกันและกัน



ภาพ 1.4 อิแนนทีโอเมอร์ I และ II ของ 2-บิวทะนอล

2-โพรพะนอล (2-propanol) มีสูตรโครงสร้างเป็น CH_3CHCH_3 ($CH_3CH(OH)CH_3$) ถ้าเอา 2-โพรพะนอลแบบ III วางไว้หน้ากระจกเงา ภาพในกระจกเงาจะเป็น 2-โพรพะนอลแบบ IV หรือถ้าเอา 2-โพรพะนอลแบบ IV วางไว้หน้ากระจกเงา ภาพในกระจกเงาจะเป็น 2-โพรพะนอลแบบ III ดังนั้น 2-โพรพะนอลแบบ III และแบบ IV ต่างก็เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน แต่ 2-โพรพะนอลทั้งสองแบบสามารถซ้อนทับกันได้สนิท ดังภาพ 1.5 ดังนั้น 2-โพรพะนอลแบบ III และแบบ IV จึงเป็นสารประกอบเดียวกัน แต่เป็นคนละโมเลกุลกัน

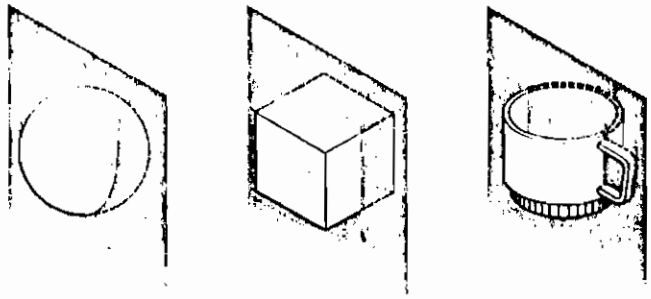


ภาพ 1.5 (ก) 2-โพรพะนอล (III) และภาพในกระจกเงา (IV)
(ข) โครงสร้าง III และ IV สามารถซ้อนทับกันได้

1.1.2 ระนาบสมมาตร นอกจากการซ้อนโมเลกุลทับภาพในกระจกเงาแล้ว การทดสอบว่าโมเลกุลเป็นไครัลหรือเอไครัลอีกวิธีหนึ่งคือ การใช้ระนาบสมมาตร

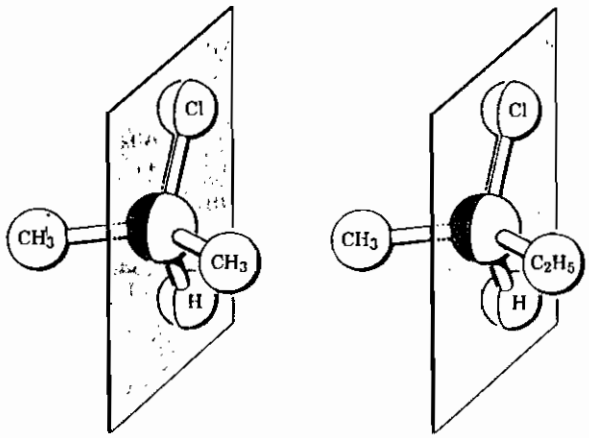
ระนาบสมมาตร (plane of symmetry) คือระนาบในจินตนาการที่สร้างขึ้นเพื่อแบ่งวัตถุหรือโมเลกุลออกเป็นสองส่วนให้เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน วัตถุหรือโมเลกุลใดมีระนาบสมมาตร วัตถุหรือโมเลกุลนั้นจะสามารถซ้อนทับกับภาพในกระจกเงาได้สนิทและวัตถุหรือ

โมเลกุลนั้นจะเป็นเอไครัล ในทางตรงกันข้าม ถ้าวัตถุหรือโมเลกุลใดไม่มีระนาบสมมาตร วัตถุหรือโมเลกุลนั้นจะไม่สามารถซ้อนทับกับภาพในกระจกเงาได้สนิท วัตถุหรือโมเลกุลนั้นจะเป็นไครัล ภาพ 1.5 แสดงวัตถุที่มีระนาบสมมาตร จึงสามารถซ้อนทับกับภาพในกระจกเงาได้สนิท วัตถุเหล่านี้จึงเป็นเอไครัล



ภาพ 1.6 วัตถุที่มีระนาบสมมาตร

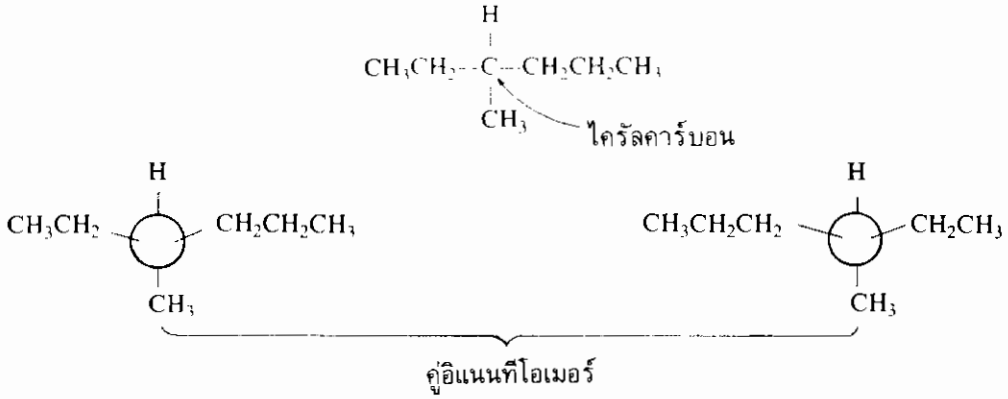
2–คลอโรโพรเพน (2–chloropropane) มีระนาบสมมาตรจึงเป็นเอไครัลโมเลกุล ส่วน 2–คลอโรบิวเทน (2–chlorobutane) ไม่มีระนาบสมมาตรจึงเป็นไครัลโมเลกุล ดังภาพ 1.7 (ก) และ (ข) ตามลำดับ



(ก) (ข)

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

1.1.3 ไครัลคาร์บอน ลักษณะที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งที่เป็นเครื่องชี้ว่าโมเลกุลเป็นไครัลโมเลกุลคือ คาร์บอนที่เป็น sp^3 มีอะตอมหรือหมู่อะตอมมาเกาะทั้งสี่หมู่ไม่เหมือนกันเลย ถ้าโมเลกุลใดมีอะตอมหรือหมู่อะตอมสี่หมู่ที่ไม่เหมือนกันเกาะอยู่กับคาร์บอนเดียวกัน โมเลกุลนั้นจะไม่มีระนาบสมมาตรและไม่สามารถซ้อนทับภาพในกระจกเงาได้สนิท โมเลกุลนั้นและโมเลกุลที่เป็นภาพในกระจกเงาต่างก็เป็นไครัลโมเลกุลและเป็นสเตอรีโอไอโซเมอร์ซึ่งกันและกัน มีชื่อเรียกร่วมกันว่า คู่อิแนนทีโอเมอร์ (a pair of enantiomers) คาร์บอนที่มีอะตอมหรือหมู่อะตอมทั้งสี่หมู่ไม่เหมือนกันมาเกาะ เรียกว่า ไครัลคาร์บอนหรือคาร์บอนอะตอมอสมมาตร (asymmetric carbon) ตัวอย่างเช่น 3–เมทิลเฮกเซน (3–methylhexane) มีไครัลคาร์บอน (ตามลูกศรชี้) เพราะมีหมู่อะตอมทั้งสี่ที่ไม่เหมือนกันมาเกาะ ซึ่งได้แก่ $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ และ $-CH_2CH_2CH_3$ ดังนั้น 3–เมทิลเฮกเซนจึงมีสองสเตอรีโอไอโซเมอร์ซึ่งเรียกว่า คู่อิแนนทีโอเมอร์



1.1.4 การหมุนระนาบแสงโพลาไรส์ คู่อิแนนทีโอเมอร์เป็นไอโซเมอร์ซึ่งกันและกัน มีสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีเหมือนกัน ดังตัวอย่างสมบัติทางกายภาพของ *R*– และ *S*–2–butanol ในตาราง 1.1 แต่คู่อิแนนทีโอเมอร์จะแสดงสมบัติต่อไปนี้แตกต่างกัน

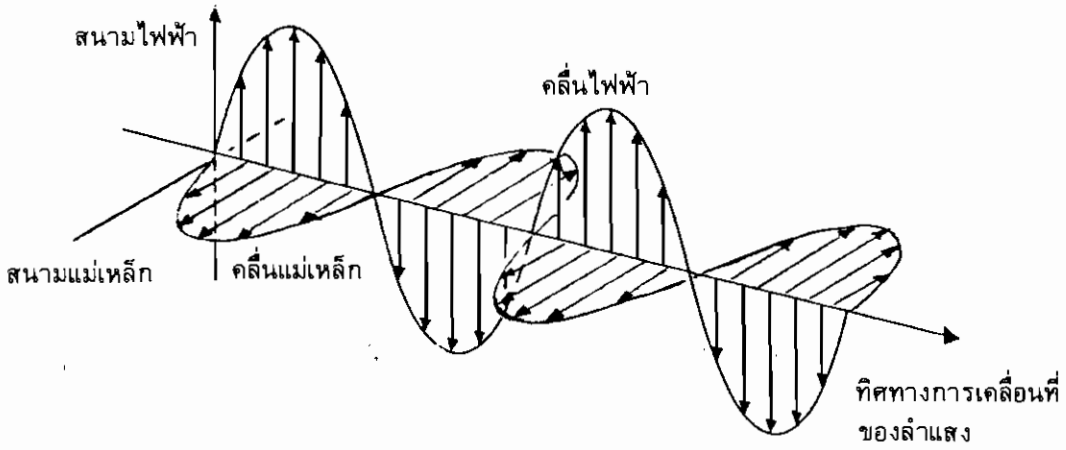
(1) ปฏิกิริยากับไครัลโมเลกุลอื่น

(2) ทิศทางการหมุนของระนาบแสงโพลาไรส์

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

สมบัติทางกายภาพ	*R*–2–Butanol	*S*–2–Butanol
จุดเดือด (1 บรรยากาศ)	99.5°	99.5°
ความหนาแน่น (20°/4°)	0.808	0.808
ดัชนีหักเหของแสง (20°)	1.397	1.397

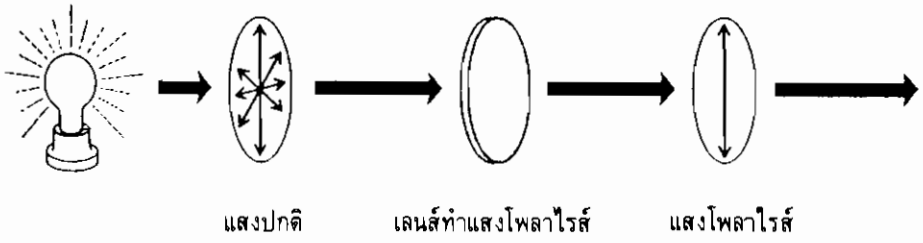
แสงประกอบด้วยคลื่นแม่เหล็กและคลื่นไฟฟ้า ระนาบการสั่นของคลื่นแม่เหล็กจะตั้งฉากกับระนาบการสั่นของคลื่นไฟฟ้า นอกจากนี้แล้วการสั่นของคลื่นแม่เหล็กหรือคลื่นไฟฟ้ายังมีทิศทางตั้งฉากกับทิศทางการเคลื่อนที่ของคลื่นแม่เหล็กหรือคลื่นไฟฟ้านั้นอีกด้วย ดังภาพ 1.8



ภาพ 1.8 การสั่นของคลื่นไฟฟ้าและคลื่นแม่เหล็กในแสง

ถ้าตาของเราสามารถมองเห็นระนาบการสั่นของคลื่นไฟฟ้าและคลื่นแม่เหล็กได้ เมื่อมองตามแนวของลำแสงที่ปลายข้างใดข้างหนึ่ง เราจะเห็นว่าการสั่นของคลื่นไฟฟ้ามีมากมายหลายระนาบ เป็นไปได้โดยรอบ และมีแนวตั้งฉากกับทิศทางที่คลื่นไฟฟ้าเคลื่อนที่ไป การสั่นของคลื่นแม่เหล็กเป็นไปเช่นเดียวกับคลื่นไฟฟ้า

ถ้าแสงส่องผ่านตัวทำแสงโพลาไรส์(polarizer) ตัวทำแสงโพลาไรส์จะให้แสงผ่านไปได้เพียงระนาบเดียวเท่านั้น ดังภาพ 1.9



ภาพ 1.9 การทำแสงโพลาไรส์

ถ้าแสงโพลาไรส์ (polarized light) ส่องผ่านสารละลายของอิแนนทีโอเมอร์เพียงไอโซเมอร์ไดไอโซเมอร์หนึ่ง สารละลายของอิแนนทีโอเมอร์นั้นจะหมุนระนาบแสงโพลาไรส์ไปทางขวาหรือทางซ้ายทางใดทางหนึ่ง ดังภาพ 1.10 สารประกอบที่สามารถหมุนระนาบแสงโพลาไรส์

ได้เรียกว่า สารกัมมันต์แสง (optically active compound) ดังนั้นบางครั้งจึงเรียกอิแนนทีโอเมอร์ว่า ไอโซเมอร์เชิงแสง (optical isomer)

โพลาริมิเตอร์ (polarimeter) คือเครื่องมือที่ใช้ทำแสงโพลาไรส์และใช้วัดการหมุนของระนาบแสงโพลาไรส์ ประกอบด้วย

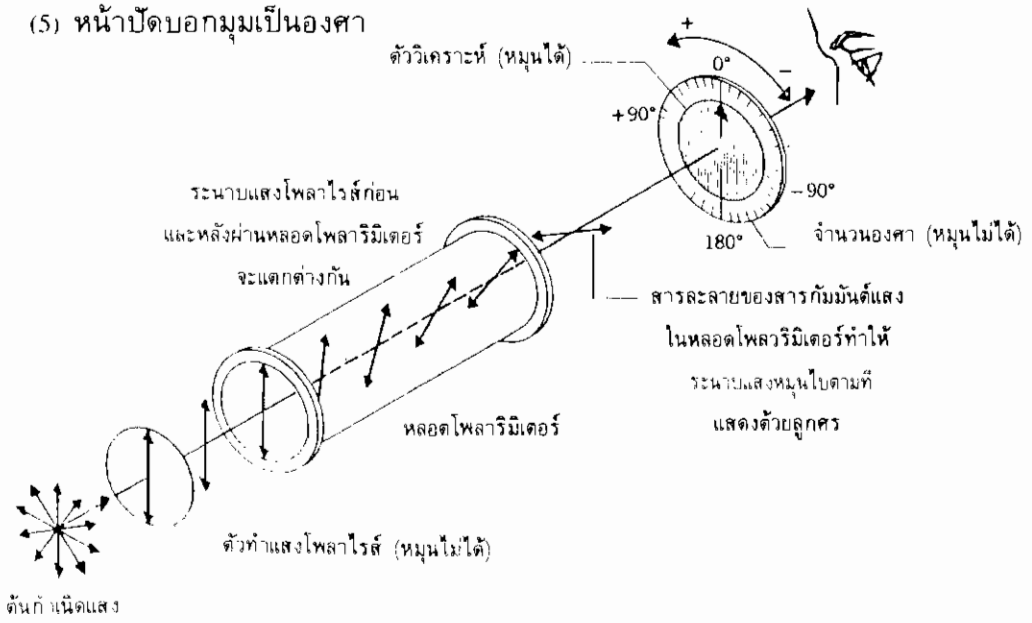
(1) ต้นกำเนิดแสง มักใช้หลอดแสงโซเดียม

(2) ตัวทำแสงโพลาไรส์ ทำจากผลึกของแคลไซต์ (calcite, $CaCO_3$) หรือทำจากเลนส์ทำแสงโพลาไรส์ (polarizing lens)

(3) หลอดโพลาริมิเตอร์ (polarimeter tube) ซึ่งเป็นที่บรรจุสารละลายของอิแนนทีโอเมอร์

(4) ตัววิเคราะห์ (analyzer)

(5) หน้าปัดบอกมุมเป็นองศา



ภาพ 1.10 การหมุนของระนาบแสงโพลาไรส์ในโพลาริมิเตอร์

ถ้าหากสารละลายของอิแนนทีโอเมอร์หมุนระนาบแสงโพลาไรส์ไปทางขวามือหรือตามเข็มนาฬิกา เราเรียกทิศทางการหมุนตามเข็มนาฬิกาว่า ทิศทางบวก (positive) และเขียนเครื่องหมาย + กำกับไว้หน้าตัวเลขที่แสดงจำนวนองศา เราเรียกอิแนนทีโอเมอร์ที่หมุนระนาบแสงโพลาไรส์ไปตามเข็มนาฬิกาว่า เป็นชนิดเด็กส์โตรโรเทเทอริ (dextrorotatory) หรือแบบ d ถ้าหากสารละลายอิแนนทีโอเมอร์หมุนระนาบแสงโพลาไรส์ไปทางซ้ายหรือทวนเข็มนาฬิกา เราเรียกทิศทางการหมุนทวนเข็มนาฬิกาว่า ทิศทางลบ (negative) และเขียนเครื่องหมาย − กำกับไว้หน้าตัวเลขที่แสดงจำนวนองศา เราเรียกอิแนนทีโอเมอร์ที่หมุนระนาบแสงโพลาไรส์ทวนเข็มนาฬิกาว่า เป็นชนิดลีโวโรเทเทอริ (levorotatory) หรือแบบ *l*

การหมุนระนาบแสงโพลาไรส์เป็นมุมเล็กหรือมุมใหญ่นั้น ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่อไปนี้

(1) โครงสร้างโมเลกุลของอิแนนทีโอเมอร์

(2) อุณหภูมิ

(3) ความยาวคลื่น

(4) จำนวนโมเลกุลตามทางที่แสงเดินผ่าน

ความยาวของคลื่นแสงที่นิยมใช้กันโดยทั่วไปคือ ความยาวคลื่นขนาด 5,893 Å ซึ่งเป็นแสงจากหลอดแสงโซเดียม เนื่องจากการหมุนระนาบแสงโพลาไรส์ขึ้นอยู่กับจำนวนโมเลกุลที่แสงโพลาไรส์เดินผ่านด้วย ดังนั้นถ้าใช้หลอดโพลาริมิเตอร์ขนาดยาว 20 เดซิเมตร แสงโพลาไรส์จะหมุนไปเป็นมุมที่เป็นสองเท่าของหลอดโพลาริมิเตอร์ขนาดยาว 10 เดซิเมตร หรือถ้าสารละลายในหลอดโพลาริมิเตอร์มีความเข้มข้นเป็นสองเท่า แสงโพลาไรส์ก็จะหมุนไปเป็นมุมสองเท่าด้วย เมื่อเป็นเช่นนี้ค่าของมุมที่อ่านได้จากการทดลองจึงยังนำไปใช้ไม่ได้ ต้องนำมาคำนวณให้เป็นค่ามาตรฐานเสียก่อน ค่าของมุมมาตรฐานที่คำนวณได้เรียกว่า ค่าการหมุนจำเพาะ (specific rotation)

ค่าการหมุนจำเพาะซึ่งมีสัญลักษณ์เป็น $[\alpha]$ คือ จำนวนองศาของมุมที่เปลี่ยนไปเมื่อแสงโพลาไรส์ผ่านสารละลายที่มีความเข้มข้น 1 กรัม/ลบ.ซม. ในหลอดโพลาริมิเตอร์ขนาดยาว 1 เดซิเมตร การคำนวณค่าการหมุนจำเพาะมีสูตร คือ

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

เมื่อ α คือ จำนวนองศาของมุมที่อ่านได้จากการทดลอง

c คือ ความเข้มข้นของสารละลาย มีหน่วยเป็น กรัม/ลบ.ซม.

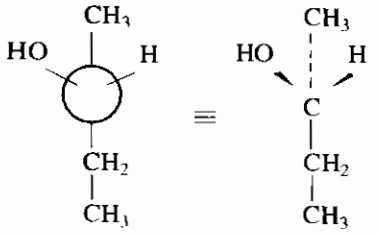
ℓ คือ ความยาวของหลอดโพลาริมิเตอร์ มีหน่วยเป็นเดซิเมตร

(10 เดซิเมตร = 1 เซนติเมตร)

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

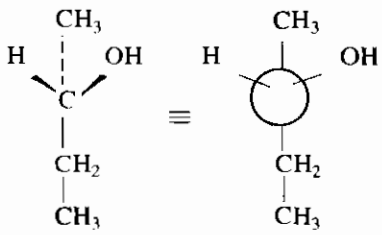
หมายความว่า ใช้แสงแถบ D จากหลอดแสงโซเดียมซึ่งมีความยาวคลื่น 5,893 Å อุณหภูมิดลอดการทดลองคือ 25° และสารละลายของสารกัมมันต์แสงมีความเข้มข้น 1 กรัม/ลบ.ซม. บรรจุในหลอดโพลาริมิเตอร์ขนาด 1 เดซิเมตร ทำให้มุมของระนาบแสงโพลาไรส์หมุนไป 3.12° ในทิศทางตามเข็มนาฬิกา

คู่อิแนนทีโอเมอร์แต่ละคู่จะหมุนแสงโพลาไรส์เป็นมุมเท่ากัน แต่มีทิศทางตรงกันข้าม เช่น คู่อิแนนทีโอเมอร์ของ 2–บิวทะนอล อิแนนทีโอเมอร์ตัวหนึ่งมีค่าการหมุนจำเพาะเท่ากับ $-13.52°$ อีกอิแนนทีโอเมอร์หนึ่งมีค่าการหมุนจำเพาะเท่ากับ $+13.52°$



(−)−2−Butanol

$[\alpha]_D^{25}$ $-13.52°$



(+)−2−Butanol

$[\alpha]_D^{25}$ $+13.52°$

(+)−2−บิวทะนอลที่ไม่มี (−)−2−บิวทะนอลผสมอยู่ด้วย จะมีค่าการหมุนจำเพาะเท่ากับ $+13.52°$ เรียกว่า เป็นสารบริสุทธิ์เชิงแสง (optically pure compound) แต่ถ้า (+)−2−butanol มี (−)−2−บิวทะนอลผสมอยู่ด้วย แต่มีจำนวนโมลน้อยกว่า จะมีค่าการหมุนจำเพาะน้อยกว่า $+13.52°$ แต่มากกว่าศูนย์องศา ค่าการหมุนจำเพาะจึงใช้หาความบริสุทธิ์เชิงแสง (optical purity) ได้ โดยใช้สูตรการคำนวณดังต่อไปนี้

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

ตัวอย่างเช่น (+)−2−บิวทะนอล มีค่าการหมุนจำเพาะเท่ากับ $+6.76°$ แสดงว่า (+)−2−บิวทะนอลมีความบริสุทธิ์เพียง 50% เท่านั้น ดังวิธีคำนวณต่อไปนี้

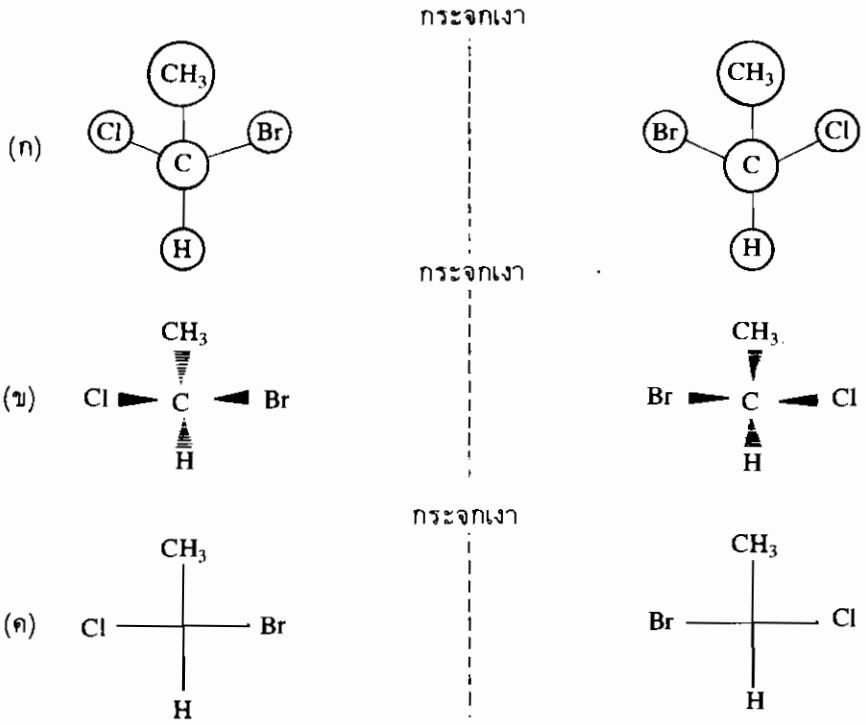
$$\text{ความบริสุทธิ์ของ (+)−2−บิวทะนอล} = \frac{+6.76}{+13.52} \times 100 = 50\%$$

หมายเหตุ การหาค่าความบริสุทธิ์เชิงแสงจะใช้หาความบริสุทธิ์ของอิแนนทีโอเมอร์ที่ผสมกับอีกไอโซเมอร์หนึ่งเท่านั้น

คู่อิแนนทีโอเมอร์ที่มีส่วนผสมของทั้งสองไอโซเมอร์อย่างละเท่า ๆ กันเรียกว่า สารผสมเรซีมิก (racemic mixture หรือ racemic modification) ใช้เครื่องหมาย (±) กำกับไว้ข้างหน้าชื่อ เช่น สารผสมเรซีมิกของ 2−บิวทะนอลคือ (±)−2−บิวทะนอล สารผสมเรซีมิกจะไม่หมุนระนาบแสงโพลาไรส์เพราะว่าต่างก็จะหักล้างการหมุนระนาบแสงโพลาไรส์ซึ่งกันและกัน ดังนั้นสารผสมเรซีมิกและสารประกอบเอไครัลต่างก็จัดอยู่ในสารประกอบประเภทสารไม่กัมมันต์แสง (optically inactive compound) เหมือนกัน แต่สาเหตุต่างกัน

1.1.5 โครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์ เท่าที่ผ่านมาโครงสร้างสามมิติของอิแนนทีโอเมอร์เขียนเป็นโครงสร้างแบบลูกกลมและก้านไม้ (ball-and-stick structure) ดังภาพ 1.1 (ก) หรือเป็นโครงสร้างภาพฉายสามมิติ (three-dimensional projection formula) ดังภาพ 1.11 (ข) ในหัวข้อนี้จะได้กล่าวถึงโครงสร้างสามมิติอีกแบบหนึ่งซึ่งคิดค้นโดย Emil Fischer ชาวเยอรมันในราวปี ค.ศ. 1900 ซึ่งเป็นปีที่เขาค้นพบสูตรโครงสร้างของน้ำตาล

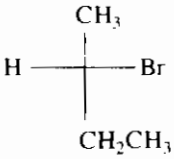
การเขียนโครงสร้างตามแบบของฟิสเชอร์ของโมเลกุลที่มีไครัลคาร์บอนหนึ่งอะตอมมีวิธีดังนี้คือ ให้เขียนรูปกากบาทก่อน จุดตัดของกากบาทคือไครัลคาร์บอน แล้วเขียนอะตอมหรือหมู่อะตอมทั้งสี่ที่เกาะกับไครัลคาร์บอนนั้นลงไปที่ปลายทั้งสี่ของเส้นกากบาท เส้นตามแนวนอนของรูปกากบาทหมายถึงพันธะที่ชี้ออกจากหน้ากระดาษหรือมีทิศทางชี้เข้าหาผู้อ่าน และเส้นตั้งฉากของรูปกากบาทหมายถึงพันธะที่ชี้ไปข้างหลังกระดาษหรือมีทิศทางชี้ออกจากผู้อ่าน โครงสร้างนี้เป็นภาพสองมิติ แต่มีความหมายเป็นสามมิติ มีชื่อเรียกว่า โครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์ (Fischer projection formula) ดังภาพ 1.1 (ค)



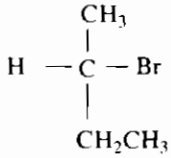
ภาพ 1.11 การเปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลแบบต่าง ๆ
(ก) โครงสร้างแบบลูกกลมและก้านไม้ (ข) โครงสร้างภาพฉายสามมิติ
(ค) โครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์

หมายเหตุ

(1) โครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์จะต้องเขียนเป็นรูปกากบาทเสมอ และไครัลคาร์บอนจะต้องเป็นจุดตัดของรูปกากบาทนั้น ถ้าเขียนโครงสร้างโมเลกุลผิดไปจากหลักเกณฑ์นี้จะถือว่าไม่ใช่โครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์ เช่น



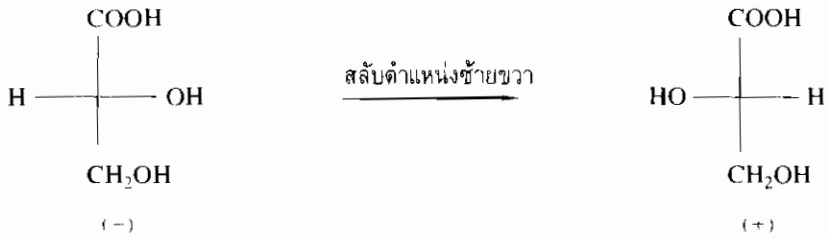
โครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์



ไม่ใช่โครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์

(2) โครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์จะใช้กับโมเลกุลที่มีไครัลคาร์บอนเท่านั้น

(3) ไม่ควรสลับตำแหน่งระหว่างหมู่อะตอมที่อยู่ข้างซ้ายกับข้างขวา หรือสลับตำแหน่งระหว่างหมู่อะตอมที่อยู่ข้างบนกับข้างล่าง เพราะจะทำให้กลายเป็นอิแนนทีโอเมอร์อีกไอโซเมอร์หนึ่งไป แต่ถ้าต้องการเขียนโครงสร้างของอีกอิแนนทีโอเมอร์หนึ่งก็ให้สลับตำแหน่งระหว่างหมู่อะตอมที่อยู่ข้างซ้ายกับข้างขวา ดังตัวอย่างต่อไปนี้

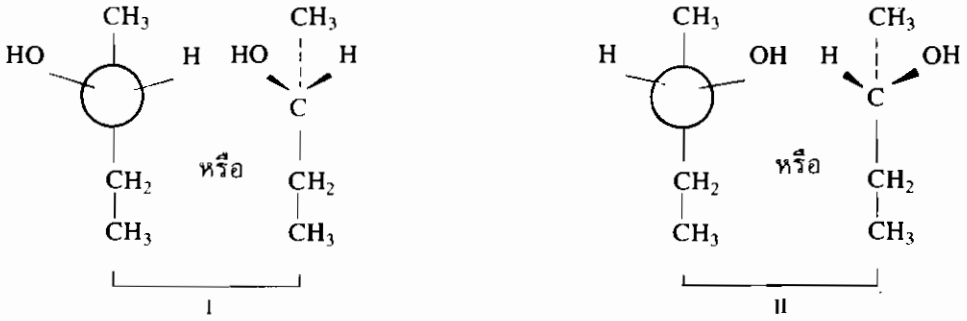


(−) (+)

(4) การหมุนโครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์ทั้งโมเลกุลเป็นมุม 180° (ไม่ใช่ 90°) จะได้อิแนนทีโอเมอร์ชนิดเดิม ดังตัวอย่างต่อไปนี้

( ) (−)

1.1.6 การเรียกชื่อในระบบ *R/S* ถ้าเราเรียกชื่ออิแนนทีโอเมอร์ทั้งสองของ $CH_3CHCH_2CH_3$ (OH) ในระบบ IUPAC อิแนนทีโอเมอร์ทั้งสองจะมีชื่อเดียวกันคือ 2–butanol แต่อิแนนทีโอเมอร์ทั้งสองไม่ใช่สารประกอบชนิดเดียวกัน จึงควรมีชื่อเฉพาะตัวไม่เหมือนกัน ในทางกลับกัน ถ้าสารประกอบชนิดหนึ่งมีชื่อในระบบ IUPAC ว่า 2–butanol เราอาจเขียนโครงสร้างโมเลกุลได้สองแบบ คือแบบ I และแบบ II ดังต่อไปนี้



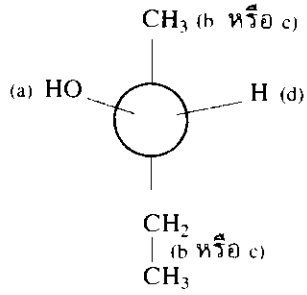
อนึ่ง ชื่อของสารประกอบใดก็ตามควรเป็นชื่อที่สื่อความหมายได้ชัดเจนซึ่งนักเคมีสามารถเขียนสูตรโครงสร้างได้เพียงแบบเดียวเท่านั้น ปัญหาการเรียกชื่อของอิแนนทีโอเมอร์ได้เป็นที่สนใจของนักเคมีสามท่านคือ ศาสตราจารย์ R. S. Cahn ชาวอังกฤษ ศาตราจารย์ C. K. Ingold ชาวอังกฤษ และศาสตราจารย์ V. Prelog ชาวสวิส นักเคมีทั้งสามได้สร้างระบบการเรียกชื่อสารประกอบอิแนนทีโอเมอร์เพิ่มเติมจ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

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

การกำหนด *R* หรือ *S* ต้องใช้กฎการจัดลำดับ (sequence rule) ซึ่งมีกฎเกณฑ์ดังต่อไปนี้

(1) อะตอมหรือหมู่อะตอมแต่ละหมู่ที่เกาะกับไครัลคาร์บอนจะมีลำดับจากก่อนไปหาหลัง (priority) ตามตัวอักษร คือ a, b, c และ d หมู่อะตอมที่มีลำดับแรกสุดคือกลุ่ม a ซึ่งมีอะตอมที่เกาะกับไครัลคาร์บอนและมีเลขอะตอม (atomic number) มากที่สุด หมู่อะตอมที่มีลำดับหลังสุดคือ กลุ่ม d ซึ่งมีอะตอมที่เกาะกับไครัลคาร์บอนและมีเลขอะตอมน้อยที่สุด อะตอมที่เกาะกับไครัลคาร์บอนและมีเลขอะตอมมากเป็นอันดับสองและอันดับสาม คือ กลุ่ม b และกลุ่ม c ตามลำดับ

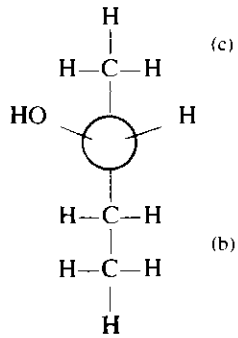
เราจะนำกฎเกณฑ์ข้อ (1) มาใช้กับอิแนนทีโอเมอร์แบบ I ของ 2–บิวทะนอล ดังต่อไปนี้



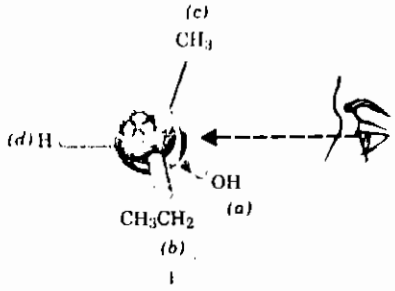
ในบรรดาอะตอมทั้งสี่ที่เกาะกับไครัลคาร์บอน ออกซิเจนมีเลขอะตอมมากที่สุด ดังนั้น ออกซิเจนจึงมีลำดับแรกสุดเป็นกลุ่ม a ไฮโดรเจนมีเลขอะตอมน้อยที่สุด จึงมีลำดับหลังสุด เป็นกลุ่ม d ส่วนหมู่เมทิลและหมู่เอทิลไม่สามารถจัดว่ากลุ่มใดมีลำดับก่อนกัน เพราะต่างก็มีคาร์บอนเกาะกับไครัลคาร์บอน

(2) ในกรณีที่ไม่สามารถตัดสินได้ว่ากลุ่มใดมีลำดับก่อนหรือหลัง เพราะอะตอมที่อยู่ติดกับไครัลคาร์บอนเป็นอะตอมชนิดเดียวกัน ให้เปรียบเทียบเลขอะตอมของอะตอมที่อยู่ถัดออกไปทีละอะตอมตามลำดับ จนกว่าอะตอมที่พิจารณาถัดมาจะมีเลขอะตอมต่างกัน

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

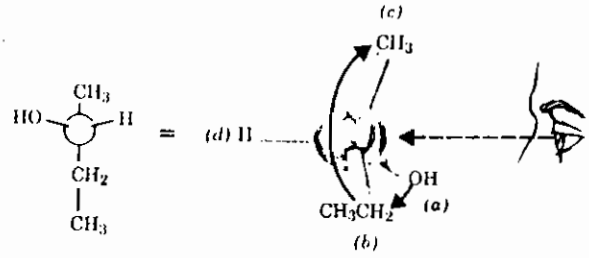


(3) หันโครงสร้างให้กลุ่มที่มีลำดับหลังสุดหรือกลุ่ม d อยู่ข้างหลังของโครงสร้าง



I

แล้วเขียนลูกศรโยงจากกลุ่ม a ไปกลุ่ม b และจากกลุ่ม b ไปกลุ่ม c ถ้าลูกศรมีทิศทางตามเข็มนาฬิกา อิแนนทีโอเมอร์นั้นเป็นแบบ *R* แต่ถ้ามีทิศทางทวนเข็มนาฬิกา อิแนนทีโอเมอร์นั้นเป็นแบบ *S*



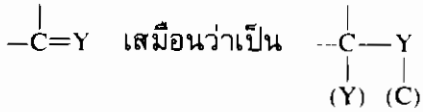
ลูกศรมีทิศทางตามเข็มนาฬิกา

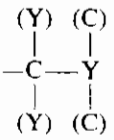
ตามกฎเกณฑ์ข้อ (3) อิแนนทีโอเมอร์แบบ I ของ 2–butanol จึงเป็น *R*–2–butanol

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

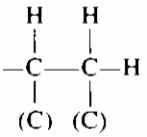
กฎเกณฑ์ทั้งสี่ข้อข้างต้นสามารถนำไปใช้กับสารประกอบที่มีพันธะเดี่ยวเท่านั้น สารประกอบที่มีพันธะคู่หรือพันธะสามต้องอาศัยกฎข้อ (5) เป็นเกณฑ์ตัดสิน

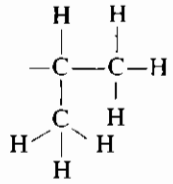
(5) ในกรณีที่มีหมู่อะตอมที่เกาะกับไครัลคาร์บอนเป็นหมู่ที่มีพันธะคู่หรือพันธะสาม ให้ถือเสมือนหนึ่งว่าอะตอมทั้งสองที่ขนาบทั้งสองข้างของพันธะคู่หรือพันธะสามนั้นต่างก็เกาะกับอะตอมที่อยู่ตรงข้ามเป็นสองอะตอมหรือสามอะตอมตามลำดับ เช่น



$-C\equiv Y$ เสมือนว่าเป็น 

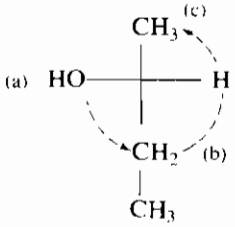
ดังนั้น หมู่ไวนิล (vinyl, $-CH=CH_2$) จึงมีลำดับก่อนหมู่ไอโซโพรพิล (isopropyl, $-CHCH_3$) เพราะ
CH_3

$-CH=CH_2$ เสมือนว่าเป็น 

ซึ่งมีลำดับก่อนหมู่ 

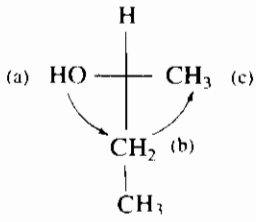
เนื่องจากชั้นที่สามถัดออกไปของหมู่ไวนิลประกอบด้วย C, H, H แต่ชั้นที่สามของหมู่ไอโซโพรพิลประกอบด้วย H, H, H (ชั้นแรกและชั้นสองของหมู่ไวนิลและหมู่ไอโซโพรพิลประกอบด้วยอะตอมที่เหมือนกันคือ C และ C, C, H ตามลำดับ)

ถ้าโครงสร้างโมเลกุลเป็นโครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์ ก็ใช้กฎการจัดลำดับดังกล่าวข้างต้นเช่นเดียวกัน ดังตัวอย่างของ 2-บิวทะนอล ถ้าเป็นโครงสร้างของ 2-บิวทะนอลแบบ I ซึ่งมีทิศทางทวนเข็มนาฬิกา จึงน่าจะเป็นอิแนนทีโอเมอร์แบบ *S* แต่เนื่องจาก H ซึ่งเป็นกลุ่ม d อยู่ข้างหน้า โครงแบบที่ถูกต้องของ 2-บิวทะนอลแบบ I จึงต้องเปลี่ยนเป็นแบบ *R* แต่ 2-บิวทะนอลแบบ II มี H ซึ่งเป็นกลุ่ม d อยู่ข้างหลังถูกต้องตามกฎการจัดลำดับ มีทิศทางทวนเข็มนาฬิกา จึงเป็นแบบ *S*



(R)

I

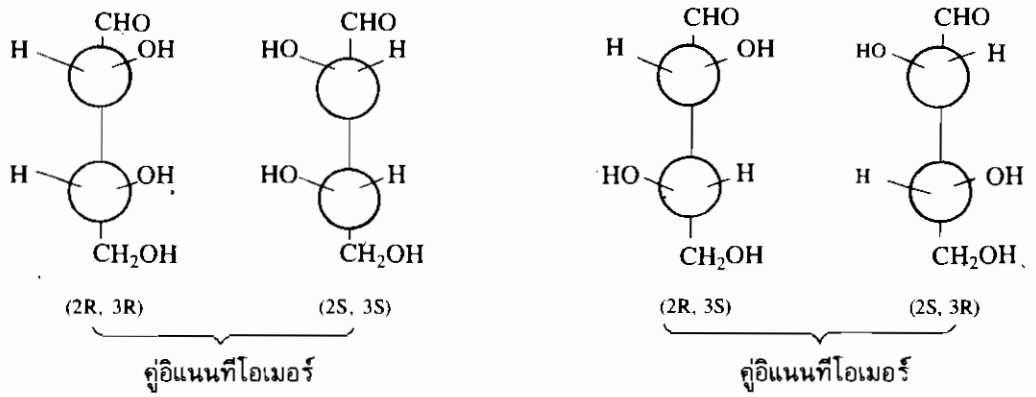


(S)

II

1.2 ไดแอสเตอรีโอเมอร์

เราได้ศึกษาไครัลโมเลกุลที่มีไครัลคาร์บอนอะตอมเดียวมาแล้ว ต่อไปเราจะได้ศึกษาโมเลกุลที่มีไครัลคาร์บอนมากกว่าหนึ่งอะตอม โมเลกุลที่มีไครัลคาร์บอนมากกว่าหนึ่งอะตอมจะมีจำนวนสเตอรีโอไอโซเมอร์มากขึ้น ขอให้ดู 2,3,4–trihydroxybutanol เป็นตัวอย่าง สารประกอบนี้มีสเตอรีโอไอโซเมอร์ได้สี่ไอโซเมอร์ ดังโครงสร้างต่อไปนี้



จงสังเกตว่าสเตอรีโอไอโซเมอร์ (2R, 3R) กับ (2S, 3S) ต่างก็เป็นอิแนนทีโอเมอร์คู่กัน และสเตอรีโอไอโซเมอร์ (2R, 3S) กับ (2S, 3R) ก็เป็นอิแนนทีโอเมอร์อีกคู่หนึ่ง แต่สเตอรีโอไอโซเมอร์ (2S, 3S) กับ (2R, 3S) ไม่เป็นคู่อิแนนทีโอเมอร์กัน สเตอรีโอไอโซเมอร์คู่ใดที่ไม่เป็นคู่อิแนนทีโอเมอร์กัน เรียกสเตอรีโอไอโซเมอร์คู่นั้นว่า ไดแอสเตอรีโอเมอร์ (diastereomer) หรือไดแอสเตอรีโอไอโซเมอร์ (diastereoisomer) ดังนั้นสเตอรีโอไอโซเมอร์ (2S, 3S) กับ (2R, 3S) จึงเป็นคู่ไดแอสเตอรีโอเมอร์กัน

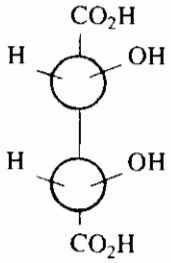
เราสามารถทราบจำนวนสเตอรีโอไอโซเมอร์ของโมเลกุลใด ๆ ที่มีไครัลคาร์บอนจำนวน n อะตอมได้ โดยที่จำนวนสเตอรีโอไอโซเมอร์จะมีมากที่สุดไม่เกิน 2^n ไอโซเมอร์ ดังนั้น 2,3,4–trihydroxybutanal มีไครัลคาร์บอนสองอะตอม จึงมีสเตอรีโอไอโซเมอร์ได้สี่ไอโซเมอร์

ดังได้กล่าวในหัวข้อ 1.1.4 แล้วว่า คู่อิแนนทีโอเมอร์กันจะมีสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีที่เหมือนกัน ยกเว้นปฏิกิริยากับไครัลโมเลกุลอื่น และยกเว้นทิศทางการหมุนระนาบแสงโพลาไรส์เท่านั้น แต่คู่ไดแอสเตอรีโอเมอร์มีสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีที่แตกต่างกัน เช่น มีจุดหลอมเหลว การละลาย อัตราการเกิดปฏิกิริยา ที่แตกต่างกัน

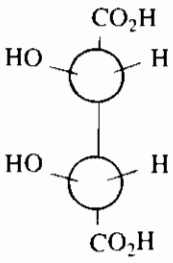
1.2.1 สารประกอบมีโซ เนื่องจากสารประกอบที่มีไครัลคาร์บอนจำนวน n อะตอม มีจำนวนสเตอรีโอไอโซเมอร์ได้อย่างมาก 2^n ไอโซเมอร์ แต่มีโมเลกุลบางชนิดมีจำนวนสเตอรีโอไอโซเมอร์ได้ไม่ถึง 2^n ไอโซเมอร์ เพราะโมเลกุลซึ่งมีไครัลคาร์บอนมากกว่าหนึ่งอะตอม

เหล่านี้มีระนาบสมมาตรในโมเลกุล จึงทำให้คู่อิแนนทีโอเมอร์ซึ่งเป็นภาพกระจกเงาซึ่งกันและกันสามารถซ้อนกันได้สนิท ในกรณีนี้เนื่องจากโมเลกุลทั้งสองสามารถซ้อนกันได้ โมเลกุลทั้งสองจึงเหมือนกันทุกประการและไม่เป็นสเตอรีโอไอโซเมอร์ซึ่งกันและกัน

จงพิจารณาโครงสร้าง V และ VI ซึ่งต่างก็มีไครัลคาร์บอนสองอะตอม ถ้ามองเพียงผิวเผินเราอาจจะทึกทักว่า V และ VI เป็นคู่อิแนนทีโอเมอร์กัน

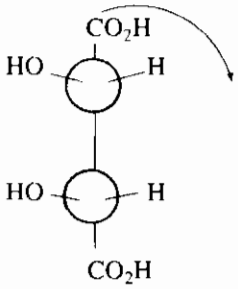


V



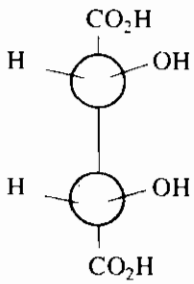
VI

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



VI

หมุน 180°

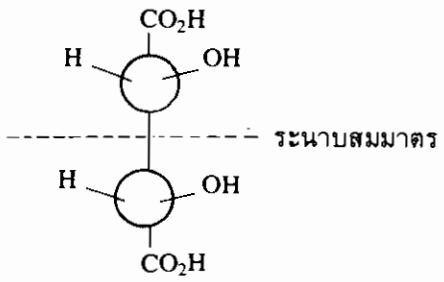


VI

ซึ่งซ้อนทับ V ได้สนิท

ทำไมภาพในกระจกเงาของโมเลกุลใดโมเลกุลหนึ่งซึ่งมีไครัลคาร์บอนสองอะตอมจึงซ้อนกันได้สนิท ? คำตอบก็คือ โมเลกุลดังกล่าวมีระนาบสมมาตรในโมเลกุล ครึ่งบนของโมเลกุลเป็นภาพในกระจกเงาของครึ่งล่างของโมเลกุลเดียวกัน เราอาจจะกล่าวได้ว่าครึ่งบนและครึ่งล่างของโมเลกุลเดียวกันหักล้างสภาพไครัลกันเอง จึงทำให้ทั้งโมเลกุลไม่เป็นไครัล และไม่ทำให้เกิดการหมุนระนาบแสงโพลาไรส์

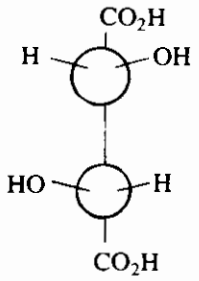
สเตอรีโอไอโซเมอร์ซึ่งมีไครัลคาร์บอนมากกว่าหนึ่งอะตอม และมีระนาบสมมาตรในโมเลกุล เรียกว่า สารประกอบมีโซ (meso compound) สารประกอบมีโซที่นำมาเป็นตัวอย่างนี้คือ กรดทาร์ทาริก (tartaric aicd)



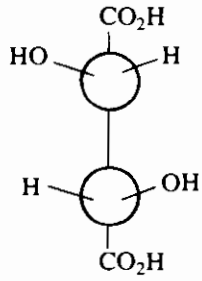
meso–Tartaric acid

$[\alpha] = 0$

โดยปกติแล้วสารประกอบที่มีไครัลคาร์บอนสองอะตอมมีสเตอรีโอไอโซเมอร์ได้มากที่สุดสี่ไอโซเมอร์ สำหรับกรดทาร์ทาริกนั้นเราได้กล่าวถึงไปแล้วสองสเตอรีโอไอโซเมอร์และทั้งสองสเตอรีโอไอโซเมอร์นั้นกลายเป็นไอโซเมอร์เดียวกัน คือ *meso*–tartaric acid คำถามต่อไปคือ สเตอรีโอไอโซเมอร์อีกสองไอโซเมอร์มีโครงสร้างเป็นอย่างไร ? สเตอรีโอไอโซเมอร์ทั้งสองมีระนาบสมมาตรในโมเลกุลหรือไม่ ? คำตอบก็คือ สเตอรีโอไอโซเมอร์ทั้งสองไม่มีระนาบสมมาตรในโมเลกุล ครึ่งบนของโมเลกุลไม่เป็นภาพในกระจกเงาของครึ่งล่างของโมเลกุลเดียวกัน โครงสร้างทั้งสองที่แสดงไว้ต่อไปนี้คือคู่อิแนนทีโอเมอร์ของกรดทาร์ทาริก โครงสร้างทั้งสองเป็นสารกัมมันต์แสงซึ่งสามารถหมุนระนาบแสงโพลาไรส์ไปเป็นมุมเท่ากัน แต่มีทิศทางตรงกันข้าม



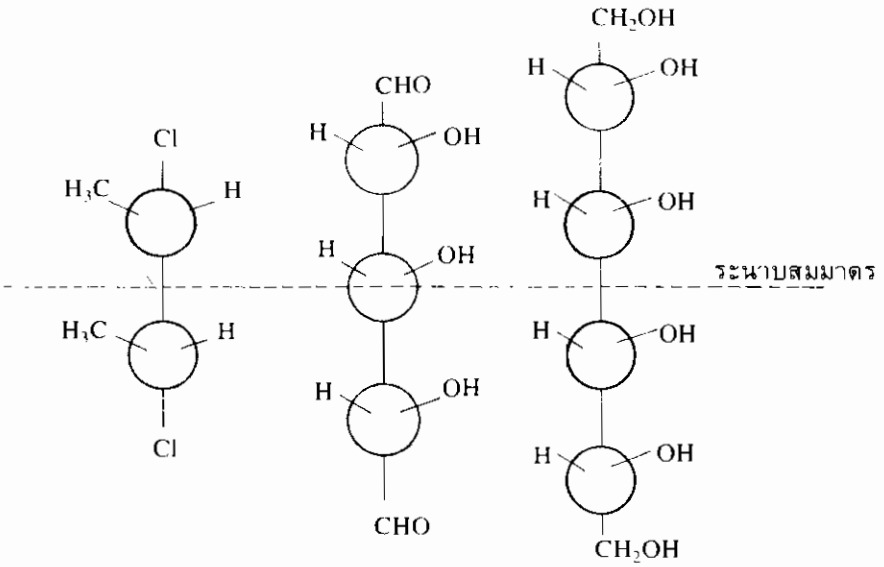
(2R, 3R)–(+)–Tartaric acid



(2*S*, 3*S*)–(–)–Tartaric acid

สรุปได้ว่า กรดทาร์ทาริกมีจำนวนสเตอรีโอไอโซเมอร์ได้เพียงสามไอโซเมอร์ แทนที่จะเป็นสี่ไอโซเมอร์ตามสูตร 2^n สเตอรีโอไอโซเมอร์ทั้งสามนี้ประกอบด้วยอิแนนทีโอเมอร์

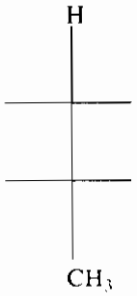
หนึ่งคู่และไดแอสเตอรีโอเมอร์แบบมีโซอีกหนึ่งไอโซเมอร์ ตัวอย่างสารประกอบมีโซของสารอินทรีย์อื่น ๆ บางชนิด ได้แก่



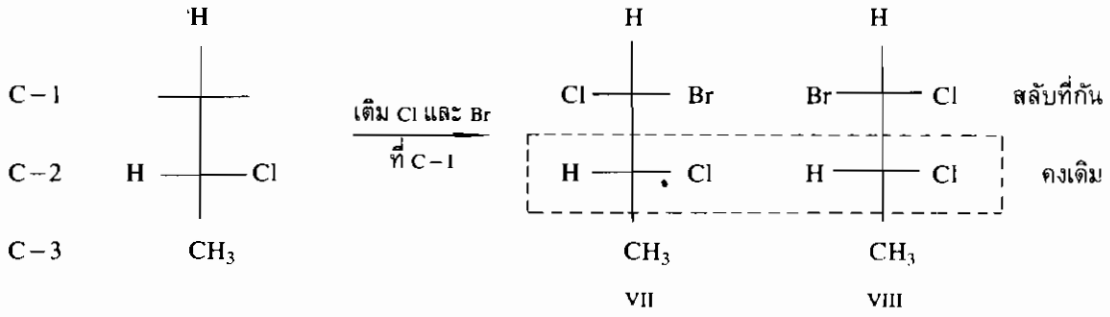
1.2.2 โครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์ที่มีไครัลคาร์บอนสองอะตอม การเขียนโครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์ของโมเลกุลที่มีไครัลคาร์บอนสองอะตอม มีขั้นตอนดังนี้

(1) วางโซ่หลักของโมเลกุลตามแนวตั้งและให้โซ่กิ่งหรือหมู่แทนที่อยู่ทางด้านขวาและด้านซ้ายตามแนวนอนซึ่งตัดกับแนวตั้งเป็นรูปกากบาท

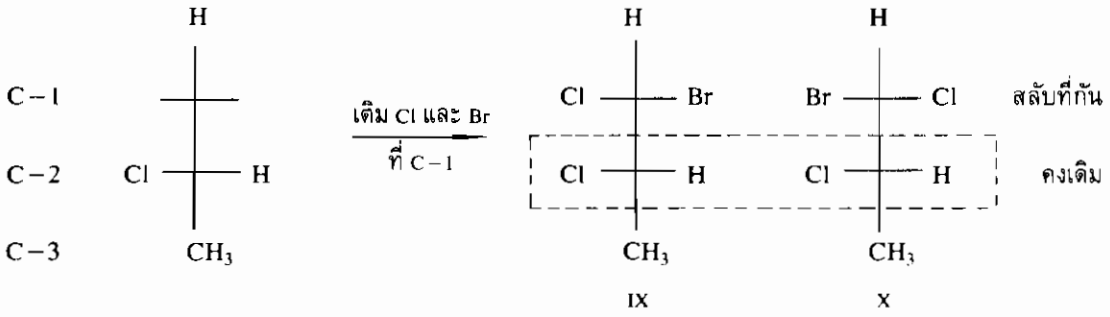
(2) เขียนอะตอมหรือหมู่อะตอมเพียงหมู่เดียวของแต่ละไครัลคาร์บอนไว้ที่ปลายบนและปลายล่างของเส้นตั้งรูปกากบาท ถ้าเป็นไปได้ควรเลือกหมู่อะตอมที่มีคาร์บอน เช่น หมู่แอลคิล และเป็นส่วนหนึ่งของโซ่หลักด้วย ดังตัวอย่างการเขียนโครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์ของ 1 – bromo - 1,2 – dichloropropane ต่อไปนี้



(3) เติมอะตอมหรือหมู่อะตอมอีกสองหมู่ที่เกาะกับไครัลคาร์บอนเดียวกันไว้ทางขวาและทางซ้ายของเส้นแนวนอน แล้วเขียนโครงสร้างแบบฟิสเชอร์อีกสองภาพซึ่งมีโครงสร้างเหมือนกันนี้ พร้อมทั้งเติมอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เหลืออีกสองหมู่ลงไปที่ปลายทั้งสองของแนวนอนที่เหลือในสองภาพหลังนี้ด้วย โดยให้อะตอมหรือหมู่อะตอมทั้งสองที่เติมครั้งหลังนี้ให้เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกันดังภาพต่อไปนี้ จงสังเกตว่าทิศทางของอะตอมที่ C–1 มีการสลับข้างกัน แต่ทิศทางที่ C–2 คงเดิม

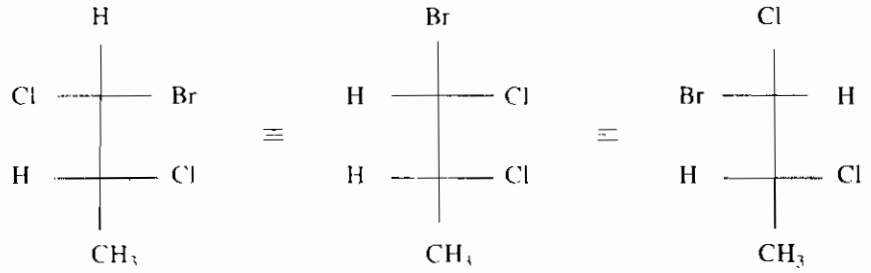


(4) เขียนโครงสร้างแบบฟิสเชอร์อีกสองภาพ โดยให้อะตอมหรือหมู่อะตอมที่อยู่คงเดิมในข้อ (3) คือ H กับ Cl ที่ C–2 มีการสลับที่กัน แล้วเติมอะตอมหรือหมู่อะตอมสองหมู่ที่เหลือที่ปลายทั้งสองของแนวนอนที่เหลือในโครงสร้างทั้งสองโดยให้เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน เพราะฉะนั้นจะได้โครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์อีกสองภาพ คือ IX และ X โดยที่ IX เป็นอิแนนทีโอเมอร์ของ VIII และ X เป็นอิแนนทีโอเมอร์ของ VII



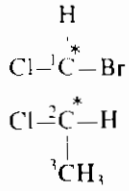
จงสังเกตว่าทิศทางที่ C–1 มีการเปลี่ยนแปลง แต่ทิศทางที่ C–2 เหมือนกันทั้งสองภาพ

ถ้าหากการเขียนโครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์ไม่เป็นขั้นตอนดังที่กล่าวมาแล้ว เราอาจจะได้โครงสร้างที่ซ้ำกันดังตัวอย่างต่อไปนี้

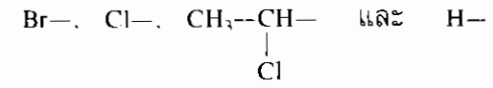


1.2.3 การเรียกชื่อสารประกอบที่มีไครัลคาร์บอนสองอะตอม เราจะยังคงใช้สัญลักษณ์ *R* กับ *S* เพื่อแสดงทิศทางของอะตอมในโมเลกุลซึ่งมีไครัลคาร์บอนสองอะตอมได้เช่นเดียวกัน คาร์บอนอะตอมใดที่เป็นไครัลคาร์บอนจะได้รับการระบุเป็นตัวเลขตามตำแหน่งของไครัลคาร์บอนนั้น พร้อมทั้งทิศทางของอะตอมทั้งหลายรอบไครัลคาร์บอนนั้นด้วย

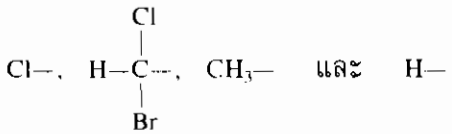
การที่เราจะทราบตำแหน่งและทิศทางที่ไครัลคาร์บอนเหล่านี้ได้จะต้องพิจารณาไครัลคาร์บอนทีละอะตอมไม่ปะปนกัน ในที่นี้จะใช้สารประกอบ 1-bromo-1,2-dichloropropane จากหัวข้อ 1.2.2 เป็นตัวอย่าง ดังนี้



อะตอมหรือหมู่อะตอมรอบไครัลคาร์บอน C-1 มีลำดับจากก่อนไปหาหลังดังนี้



ในทำนองเดียวกันอะตอมหรือหมู่อะตอมรอบไครัลคาร์บอน C-2 มีลำดับจาก่อนไปหาหลังดังนี้



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

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

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

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

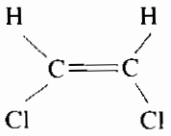
โครงสร้าง X : (1*R*, 2*S*) –1–bromo–1, 2–dichloropropane

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

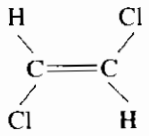
1.2.4 ไอโซเมอร์เรขาคณิต ไอโซเมอร์เรขาคณิต (geometric isomer) คือ ไดแอสเตอรีโอเมอร์ของพวกแอลคีนและสารประกอบที่เป็นวง เพราะพันธะคู่ในแอลคีนหรือพันธะเดี่ยวในสารประกอบที่เป็นวงไม่สามารถหมุนรอบแกนพันธะได้

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

จากโครงสร้าง XI คลอรีนทั้งสองอะตอมเกาะกับคาร์บอน–sp^2 ต่างอะตอมกัน คลอรีนทั้งสองอยู่ข้างเดียวกันของพันธะพาย และไฮโดรเจนทั้งสองอะตอมอยู่อีกข้างหนึ่งของพันธะพาย เนื่องจากพันธะพายหมุนรอบแกนไม่ได้ เราจึงไม่สามารถหมุนพันธะพายเพื่อเปลี่ยน XI เป็น XII ได้ ดังนั้น XI และ XII จึงไม่ใช่สารประกอบเดียวกัน XI และ XII มีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน มีการเกาะของอะตอมต่าง ๆ ที่ตำแหน่งเหมือนกัน แต่บางอะตอมมีทิศทางไม่เหมือนกัน ดังนั้น XI กับ XII จึงเป็นสเตอรีโอไอโซเมอร์ซึ่งกันและกัน เนื่องจาก XI กับ XII ไม่เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน ทั้งสองจึงเป็นไดแอสเตอรีโอเมอร์ซึ่งกันและกัน ไดแอสเตอรีโอเมอร์ซึ่งมีสาเหตุมาจากอุปสรรคการไม่หมุนของพันธะเรียกว่า ไอโซเมอร์เรขาคณิต ไอโซเมอร์เรขาคณิตจะมีสมบัติทางกายภาพ เช่น จุดหลอมเหลวและจุดเดือดต่างกัน



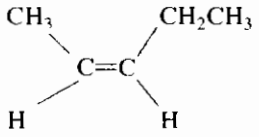
XI



XII

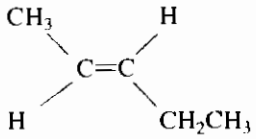
การที่แอลคีนจะมีไอโซเมอร์เรขาคณิตได้นั้น อะตอมหรือหมู่อะตอมทั้งสองที่เกาะอยู่กับคาร์บอน-sp^2 เดียวกัน ต้องเป็นอะตอมหรือหมู่อะตอมที่ไม่เหมือนกัน

ตัวอย่างแอลคีนที่มีไอโซเมอร์เรขาคณิต ได้แก่

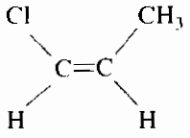


cis-2 Pentene

กับ

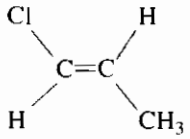


trans-2-Pentene



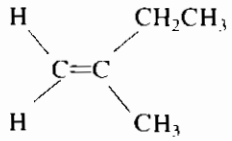
cis-1-Chloro-1-propene

กับ

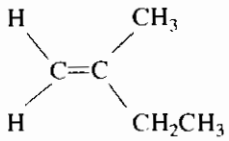


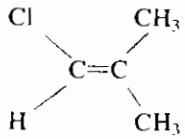
trans-1-Chloro-1-propene

ตัวอย่างแอลคีนที่ไม่มีไอโซเมอร์เรขาคณิต ได้แก่

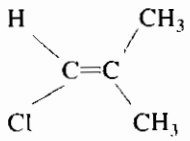


เหมือนกับ

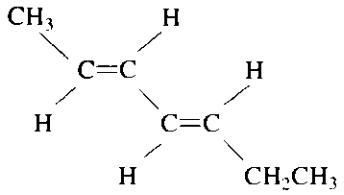




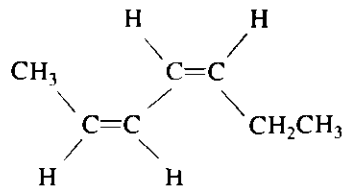
เหมือนกับ



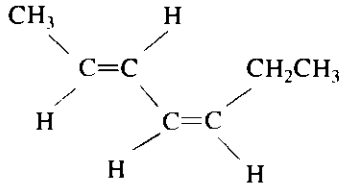
จำนวนไอโซเมอร์เรขาคณิตในแอลคีนมีสูตรในการคำนวณเช่นเดียวกับจำนวนไอโซเมอร์ของสารประกอบอิ่มตัว นั่นคือ จำนวนไอโซเมอร์เรขาคณิตจะเท่ากับ 2^n ไอโซเมอร์ เมื่อ n คือจำนวนพันธะคู่ในแอลคีน ตัวอย่างเช่น 2,4-heptadiene มีพันธะคู่สองคู่ จึงมีไอโซเมอร์เรขาคณิตได้สี่ไอโซเมอร์ดังต่อไปนี้



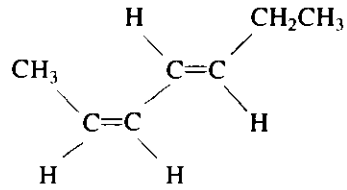
trans, trans – 2,4 – Heptadiene



cis, cis – 2, 4 – Heptadiene



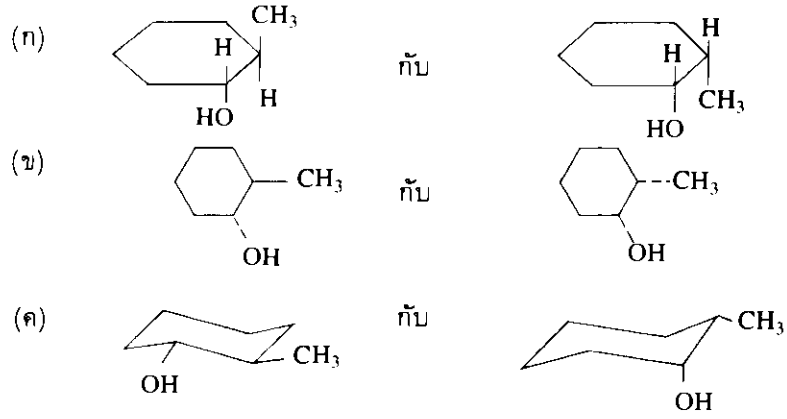
trans, cis – 2, 4 – Heptadiene



cis, trans – 2, 4 – Heptadiene

1.2.4.2 ไอโซเมอร์เรขาคณิตในสารประกอบที่เป็นวง เราได้ทราบมาแล้วว่า อะตอมหรือหมู่อะตอมที่เกาะกันด้วยพันธะคู่จะถูกตรึงไว้ไม่สามารถหมุนรอบพันธะได้อย่างอิสระ ด้วยเหตุนี้แอลคีนจึงมีไอโซเมอร์เรขาคณิต นอกจากพันธะคู่ในแอลคีนแล้ว พันธะเดี่ยวในสารประกอบที่เป็นวงก็ถูกตรึงไว้ไม่สามารถหมุนได้อย่างอิสระ สารประกอบที่เป็นวงจึงมีไอโซเมอร์เรขาคณิตได้เช่นเดียวกัน

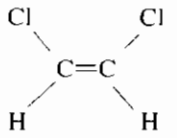
การเขียนโครงสร้างสามมิติของสารประกอบที่เป็นวงเพื่อแสดงไอโซเมอร์เรขาคณิต อาจเขียนโครงสร้างโดยมองจากด้านข้างในแนวระนาบโมเลกุลดังภาพ 1.12 (ก) หรือโดยมองจากด้านบนของโมเลกุลดังภาพ 1.12 (ข) หรือถ้าเป็นวงขนาดหกอะตอมก็เขียนวงเป็นโครงรูปเก้าอี้ก็ได้ ดังภาพ 1.12 (ค)



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

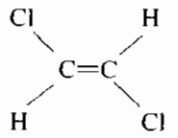
ถึงแม้ว่าทั้งแอลคีนและสารประกอบที่เป็นวงต่างก็มีไอโซเมอร์เรขาคณิตได้ แต่จะมีข้อแตกต่างอยู่ประการหนึ่งคือ ไอโซเมอร์เรขาคณิตของสารประกอบที่เป็นวงมีไดรัลคาร์บอน ส่วนไอโซเมอร์เรขาคณิตของแอลคีนไม่มีไดรัลคาร์บอน

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



cis – 1,2 – Dichloroethene

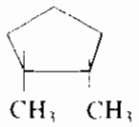
จุดเดือด 60°



trans – 1,2 – Dichloroethene

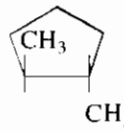
จุดเดือด 48°

สำหรับสารประกอบที่เป็นวงนั้น ถ้าอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เหมือนกันอยู่ข้างเดียวกันของระนาบโมเลกุล ให้ใช้คำว่า cis นำหน้าชื่อ แต่ถ้าอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เหมือนกันอยู่คนละระนาบของโมเลกุล ให้ใช้คำว่า trans นำหน้าชื่อ เช่น



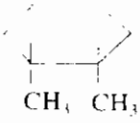
cis – 1,2 – Dimethylcyclopentane

จุดเดือด 99.5



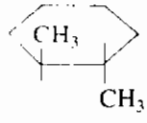
trans – 1,2 – Dimethylcyclopentane

จุดเดือด 91.8°



cis – 1,2 – Dimethylcyclohexane

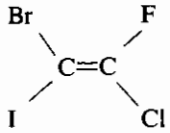
จุดเดือด 130°



trans – 1,2 – Dimethylcyclohexane

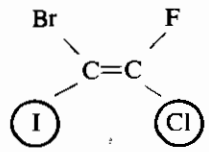
จุดเดือด 123.7°

1.2.4.4 การเรียกชื่อในระบบ E/Z ถ้าแอลคีนมีอะตอมหรือหมู่อะตอมทั้งสี่หมู่ที่เกาะกับ sp^2 – คาร์บอนไม่เหมือนกันเลย แอลคีนดังกล่าวจะมีไอโซเมอร์เรขาคณิตได้เช่นเดียวกัน แต่ไม่สามารถบอกได้ว่าเป็นไอโซเมอร์ชนิดซิสหรือแทรนส์ ดังตัวอย่างต่อไปนี้

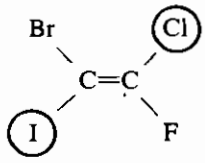


จะเห็นว่า Br อยู่ตรงข้ามกับ Cl และ I อยู่ข้างเดียวกันกับ Cl ในกรณีนี้เราไม่สามารถบอกได้ว่าเป็นซิสหรือแทรนส์ไอโซเมอร์ ระบบซิสกับแทรนส์จึงนำมาใช้กับตัวอย่างนี้ไม่ได้ ดังนั้นจึงมีระบบอีกระบบหนึ่งที่คิดขึ้นมาเพื่อเรียกชนิดของไอโซเมอร์เรขาคณิตที่ไม่สามารถใช้ระบบซิสกับแทรนส์ได้ ระบบนี้คือระบบ E กับ Z (อักษร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

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



(*Z*) – 1 – Bromo – 2 – chloro – 2 – fluoro – 1 – iodoethene



(*E*) – 1 – Bromo – 2 – chloro – 2 – fluoro – 1 – iodoethene

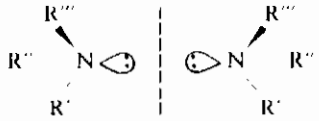
จากตัวอย่างข้างต้นจะเห็นได้ว่า I มีเลขอะตอมสูงกว่า Br I จึงมีลำดับก่อน Br ส่วน sp^2-คาร์บอนที่อยู่อีกข้างหนึ่งของพันธะคู่มี Cl และ F มาเกาะ Cl มีเลขอะตอมสูงกว่า F Cl จึงมีอันดับก่อน F เมื่อ I และ Cl มาเกาะอยู่ด้านข้างด้านเดียวกันของพันธะคู่ จึงเป็น Z-ไอโซเมอร์ และเมื่อ I และ Cl เกาะอยู่ตรงข้ามกัน จึงเป็น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

1.3 ไครัลอะตอมที่ไม่ใช่คาร์บอน

นอกจากคาร์บอนแล้ว ยังมีธาตุอื่นที่ทำให้โมเลกุลเป็นไครัลได้ เช่น ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ เป็นต้น

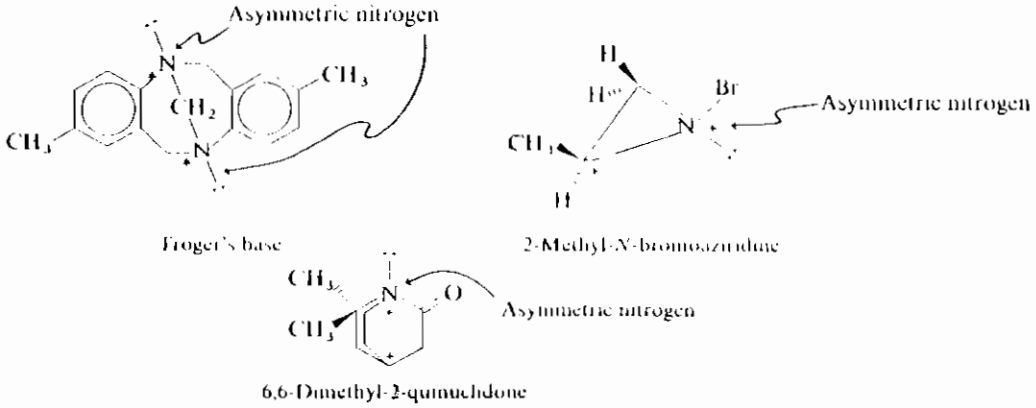
1.3.1 ไนโตรเจน อะมีน (amine) เป็นเบสของสารอินทรีย์ ถ้าหมู่แอลคิลทั้งสามหมู่ที่เกาะกับไนโตรเจนอะตอมในอะมีนแตกต่างกันหมด นั่นคือ $R' \neq R'' \neq R'''$ จะทำให้อะมีนเป็นไครัลโมเลกุล แต่เราไม่สามารถแยกอิแนนทีโอเมอร์ทั้งสองของอะมีนออกจากกันได้ เพราะโครงสร้างของอะมีนเป็นรูปพีระมิดซึ่งเปลี่ยนแปลงไปมาเป็นอีกอิแนนทีโอเมอร์ได้อย่างรวดเร็ว

กระจกเงา



อิแนนทีโอเมอร์ของสารประกอบไนโตรเจน
ที่ไม่สามารถแยกออกจากกันเป็นสารบริสุทธิ์

ถ้าหากหมู่แอลคิลที่เกาะกับไนโตรเจนอะตอมถูกตรึงไว้ อย่างเช่นในสารประกอบที่เป็นวง หรือไนโตรเจนอยู่ที่หัวสะพาน (bridgehead) จะทำให้โครงสร้างของอิแนนทีโอเมอร์อยู่ตัว ไม่เปลี่ยนแปลงเป็นอีกอิแนนทีโอเมอร์หนึ่ง ซึ่งสามารถทำการแยกออกจากกันเป็นไอโซเมอร์บริสุทธิ์ได้ เช่น



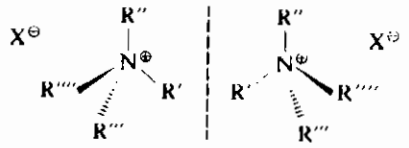
Troger's base

2-Methyl-*N*-bromoaziridine

6,6-Dimethyl-2-quinuclidone

ถ้าเป็นเกลืออัมโมเนียมจตุตถภูมิ (quarternary ammonium salt) อิแนนทีโอเมอร์ทั้งสองสามารถแยกออกจากกันเป็นอิแนนทีโอเมอร์บริสุทธิ์ได้ เพราะโครงสร้างอิแนนทีโอเมอร์เป็นแบบเททระฮีดรอน

กระจกเงา

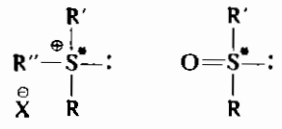


อิแนนทีโอเมอร์ของสารประกอบไนโตรเจน
ที่สามารถแยกออกจากกันเป็นสารบริสุทธิ์

1.3.2 **ฟอสเฟอรัส** ฟอสฟีน (phosphine) และสารประกอบอื่นที่มีฟอสเฟอรัสเป็นองค์ประกอบ มีโครงสร้างอยู่ตัว ไม่เปลี่ยนจากอิแนนทีโอเมอร์หนึ่งเป็นอีกอิแนนทีโอเมอร์หนึ่ง อิแนนทีโอเมอร์ทั้งสองที่ผสมกันสามารถแยกออกจากกันเป็นสารบริสุทธิ์ได้ ถึงแม้จะมีโครงสร้างรูปพีระมิดก็ตาม ซึ่งแตกต่างจากสารประกอบที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น

Phosphines (pyramidal) Phosphine oxides (tetrahedral)

1.3.3 **ซัลเฟอร์** พวกเกลือซัลโฟเนียม (sulfonium salt) และพวกซัลฟอกไซด์ (sulfoxide) สามารถแยกอิแนนทีโอเมอร์ทั้งสองออกจากกันได้ ถึงแม้ว่าโครงสร้างของสารประกอบซัลเฟอร์เหล่านี้จะมีโครงสร้างเป็นรูปพีระมิดก็ตาม สารประกอบซัลเฟอร์เหล่านี้สามารถคงรูปโครงสร้างไว้ได้ โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงจากอิแนนทีโอเมอร์หนึ่งไปเป็นอีกอิแนนทีโอเมอร์



(1) Sulfonium salt (pyramidal) (2) Sulfoxide (pyramidal)

คำถามบทที่ 1

1.1 จงอธิบายคำต่อไปนี้

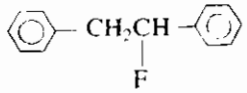
(1) สเตอรีโอไอโซเมอร์
(2) อิแนนทีโอเมอร์
(3) ไครัลโมเลกุล
(4) ระนาบสมมาตร
(5) ไครัลคาร์บอน
(6) สารกัมมันต์แสง
(7) เด็กส์โตรโรทะทอรี
(8) ลีโวโรทะทอรี
(9) ค่าการหมุนจำเพาะ
(10) สารผสมเรซีมิก
(11) ระบบ *R*
(12) ระบบ *S*
(13) ไดแอสเตอรีโอเมอร์
(14) สารประกอบมีโซ
(15) ไอโซเมอร์เรขาคณิต
(16) ระบบซิส
(17) ระบบแทรนส์

1.2 สารประกอบใดต่อไปนี้ที่เป็นไครัล

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

1.3 สารประกอบใดในข้อ 1.2 ที่มีระนาบสมมาตรในโมเลกุล

1.4 จงเขียนเครื่องหมายดอกจันทน์เหนือไครัลคาร์บอนของโมเลกุลต่อไปนี้ เฉพาะโมเลกุลที่มีไครัลคาร์บอน

(1) $CH_3CHBr(CH_3)$
(2) $CH_3CH_2CHBr(CH_3)$
(3) 

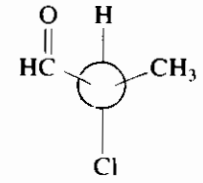
1.5 (*S*)–2–Iodobutane มีค่า $[\alpha]_D^{24}$ เท่ากับ +15.9°

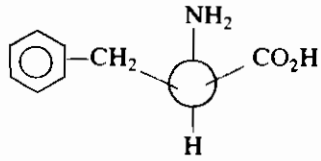
(1) จงหาจำนวนองศาของมุมที่วัดได้จากการทดลองที่อุณหภูมิ 24° ของสารผสมที่ประกอบด้วย (*R*)–2–iodobutane กับ (*S*)–2–iodobutane ที่มีจำนวนโมลเท่า ๆ กัน

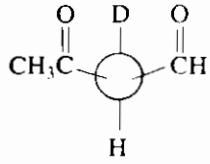
(2) จงหาจำนวนองศาของมุมที่วัดได้จากการทดลองที่อุณหภูมิ 24° ในหลอดโพลาริมิเตอร์ ขนาดยาว 1 เดซิเมตร ความเข้มข้น 1 กรัม/มล. ของสารผสมซึ่งประกอบด้วย (*R*)−2−iodobutane 25% และ (*S*)−2−iodobutane 75%

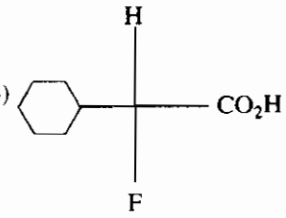
1.6 จงเขียนโครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์ของไดรัลโมเลกุลในข้อ 1.2

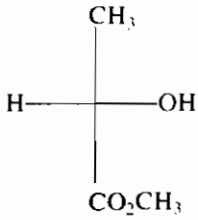
1.7 สารประกอบใดต่อไปนี้มีโครงแบบ R และสารประกอบใดมีโครงแบบ S

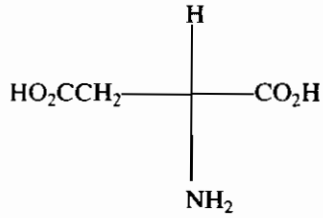
(1) 

(2) 

(3) 

(4) 

(5) 

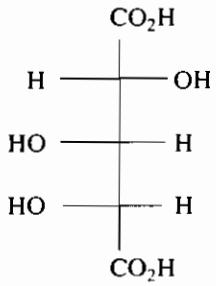
(6) 

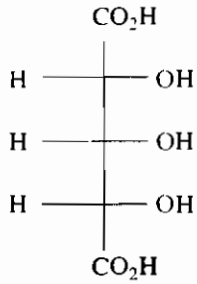
1.8 จากสารประกอบ ก, ข และ ค จงหา

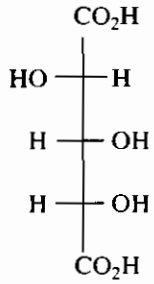
(1) คู่อิแนนทีโอเมอร์

(2) คู่ไดแอสเตอรีโอเมอร์

(3) สารประกอบมีโซ


(ก)


(ข)


(ค)

1.9 สารประกอบต่อไปนี้ มีสเตอรีโอไอโซเมอร์ได้อย่างมากที่สุดเป็นจำนวนเท่าใด

(1) 1,2 – dibromo – 1 – phenylpropane (2) 1,2 – dibromo – 2 – methylpropane

(3) 2,3,4,5 – tetrahydroxypentanal

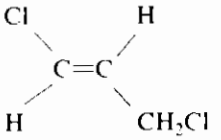
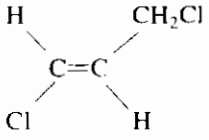
1.10 จงเขียนโครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์ของ $HO_2CCHClCHClCO_2H$ เพื่อแสดง

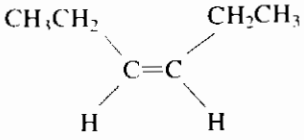
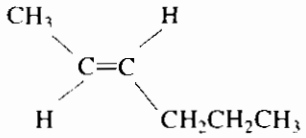
(1) คู่อิแนนทีโอเมอร์ (2) สารประกอบมีโซ

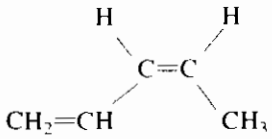
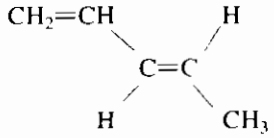
(3) คู่ไดแอสเตอรีโอเมอร์

1.11 จงระบุ R หรือ S ที่ไครัลคาร์บอนในข้อ 1.10

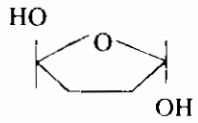
1.12 สารประกอบคู่ใดเป็นไอโซเมอร์เรขาคณิด คู่ใดเป็นไอโซเมอร์โครงสร้าง และคู่ใดเป็นสารประกอบเดียวกัน

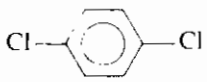
(1) 


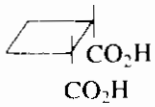
(2) 


(3) 


1.13 สารประกอบต่อไปนี้เป็นไอโซเมอร์เรขาคณิดหรือไม่ ถ้าเป็นไอโซเมอร์เรขาคณิตมีโครงแบบเป็นซิสหรือแทรนส์

(1) 

(2) 

(3) 

1.14 สารประกอบใดต่อไปนี้ที่มีไอโซเมอร์เรขาคณิต

(1) 1,2−diphenylethene

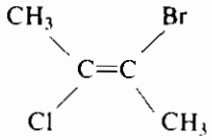
(2) 1−butene−3−yne, $CH_2{=}CHC{\equiv}CH$

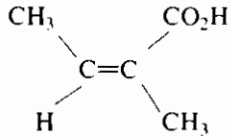
(3) 2−pentene−4−yne, $CH_3CH{=}CHC{\equiv}CH$

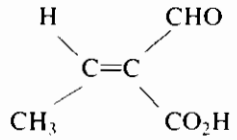
(4) 2,3−dimethyl−2−pentene

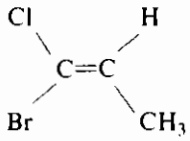
(5) ethyl−2−butenoate, $CH_3CH{=}CHCO_2CH_2CH_3$

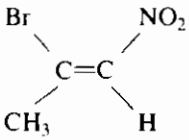
1.15 แอลคีนต่อไปนี้เป็นไอโซเมอร์เรขาคณิตแบบ E หรือ Z

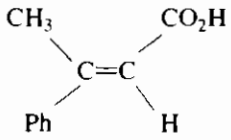
(1) 

(2) 

(3) 

(4) 

(5) 

(6) 

1.16 จงเขียนโครงสร้างที่เป็นคู่อิแนนทีโอเมอร์ของ

(1) 2−methyl−N−bromoaziridine

(2) ฟอสฟีน

(3) เกลือซัลโฟเนียม

☆☆☆☆☆☆☆☆