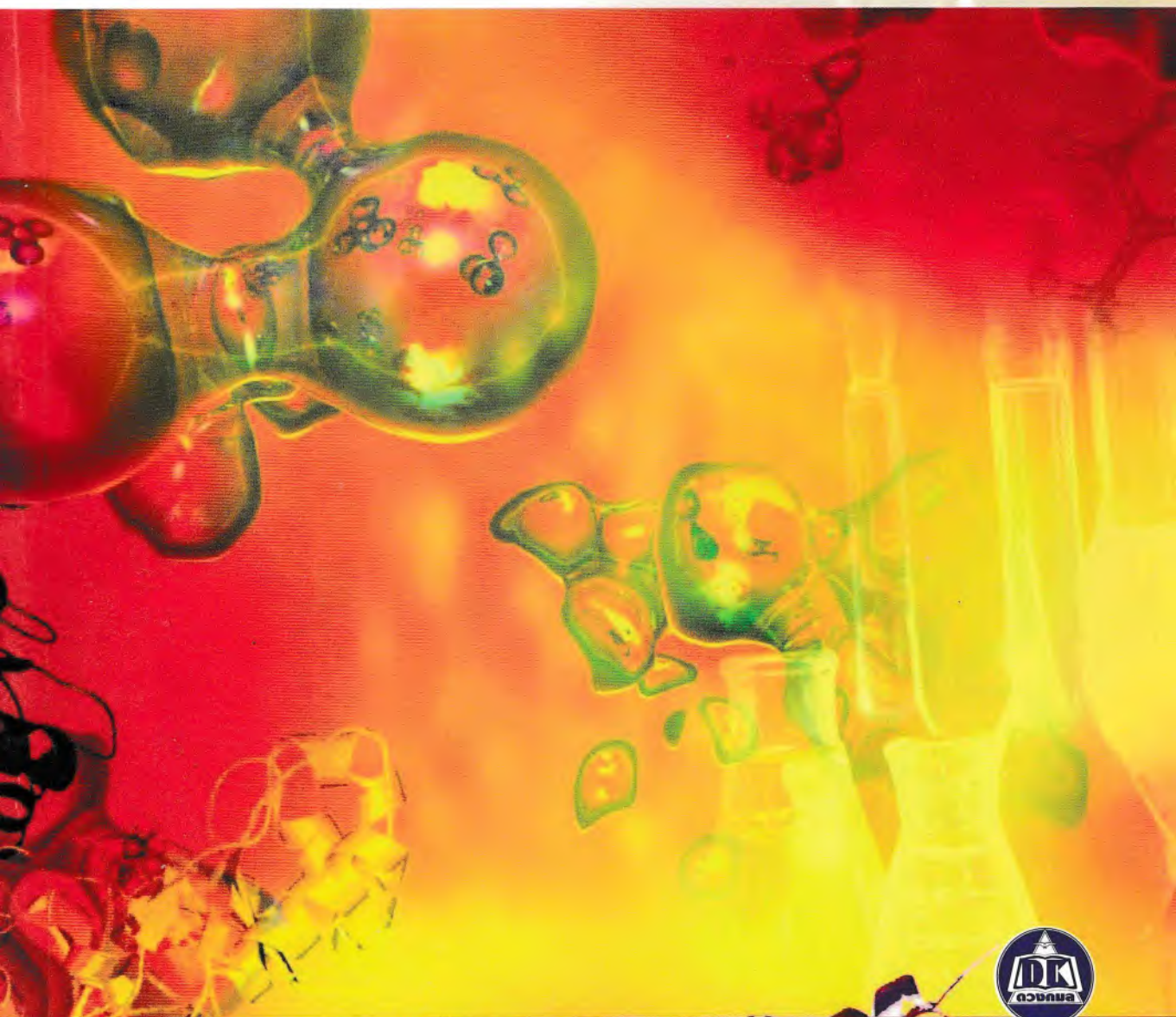


เคมีอินทรีย์ขั้นต้น 1

รองศาสตราจารย์ ดร.วิลาศ พุ่มพิมล



คู่มือการเรียนการสอนวิชาเคมีอินทรีย์เบื้องต้น

ดอกรังพิมลซึ้ง
ฟ้าเสนอหนังสือดี มีคุณค่า

เคมีอินทรีย์ขั้นต้น 1

รองศาสตราจารย์ ดร. วิลาศ พุ่มพิมล

กศ.บ. (เคมี)

คม. (การศึกษาวิทยาศาสตร์-เคมี)

ปร.ด. (อินทรีย์เคมี)

คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยราชภัฏลำปาง

คำนำสำนักพิมพ์

หนังสือเคมีอินทรีย์ขั้นต้น 1 เป็นหนังสือใช้ประกอบการเรียน การสอนระดับอนุปริญญา และปริญญาตรี ในสถาบันต่างๆ สามารถนำไปเป็นคู่มือประกอบการเรียน การสอน รายละเอียดปลีกย่อย อ่านง่าย เข้าใจง่าย เนื้อหาครอบคลุมอธิบายรายละเอียดได้เข้าใจเป็นอย่างดี สะดวกแก่การอ่าน และทำความเข้าใจ เหมาะสำหรับผู้เรียนและผู้สอน เพื่อจะได้นำไปใช้ประโยชน์แก่ตนเอง และนำไปเผยแพร่ให้ผู้ที่ยังไม่รู้ให้ได้ชัดเจนยิ่งขึ้น

สถาบันการศึกษาต่างๆ ยังเหมาะนำไปให้นักเรียน นักศึกษา ค้นคว้า และเหมาะกับห้องสมุด สำหรับใช้อ้างอิงได้

ด้วยความปรารถนาดี
สำนักพิมพ์ดวงกมลพับลิชชิง

คำนำ

เคมีอินทรีย์เป็นสาขาที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาสารประกอบของคาร์บอน หรือที่เรียกว่า สารประกอบอินทรีย์ การศึกษาสารประกอบอินทรีย์มีประเด็นที่สำคัญ คือ คุณสมบัติทางกายภาพ คุณสมบัติทางเคมี การพิสูจน์โครงสร้างทางเคมี ตลอดจนการศึกษาค้นคว้าเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ เป็นต้น ผลดังกล่าวทำให้เกิดวิทยาการใหม่ๆ ที่เกี่ยวข้องกับเคมีอินทรีย์หลายแขนง การเรียนวิชาเคมีอินทรีย์ต้องอาศัยความเข้าใจทั้งเนื้อหาและผลการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบอินทรีย์ที่มาจากการทดลอง เพราะทั้ง 2 สิ่งนี้จะทำให้ผู้เรียนได้ประจักษ์ว่า หลักการ ทฤษฎี หรือกฎเกณฑ์ต่างๆ ของเคมีอินทรีย์ เป็นสิ่งที่ถูกต้องและได้มาจากกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ ผู้เรียนเมื่อสามารถทำให้ตนเองเกิดผลสัมฤทธิ์แล้ว จะต้องนำความรู้ที่ได้ถ่ายทอดไปยังสิ่งต่างๆ ที่อยู่รอบตัว เป็นต้นว่า การอธิบายการเปลี่ยนแปลง ปฏิกิริยาการ และ ปัญหาที่เกี่ยวข้องกับเคมีอินทรีย์ได้ นอกจากนี้วิชาเคมีอินทรีย์ยังจะเป็นพื้นฐานเบื้องต้น ในการศึกษารายวิชาอื่นที่เกี่ยวข้องได้โดยตรง เช่น เคมีของผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ เคมีพอลิเมอร์ เคมีของสารประกอบโลหะอินทรีย์ และ สเตอริโอเคมี ในอินทรีย์เคมี เป็นต้น มากไปกว่านั้นยังนำไปใช้ในการศึกษาวิชาเคมีอินทรีย์ขั้นสูงในระดับปริญญาโท-เอก ด้วย สำหรับตำราเคมีอินทรีย์เล่มนี้มีเนื้อหาครอบคลุมเกี่ยวกับไฮบริดเซชันของคาร์บอน สเตอริโอเคมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และอนุพันธ์ของไฮโดรคาร์บอนทุกชนิด ทั้งนี้ นักศึกษาระดับปริญญาตรีสาขาวิทยาศาสตร์ทุกสาขา สามารถนำไปใช้ในการศึกษาอ้างอิงได้ เนื้อตำราแบ่งออกเป็น 19 บท ทั้งนี้รายละเอียดข้อมูล ภาพ โครงสร้าง ตารางต่างๆ ผู้เขียนได้เรียบเรียงมาจากตำราภาษาต่างประเทศ ซึ่งได้แสดงให้เห็นในบรรณานุกรมท้ายเล่มแล้ว ท้ายที่สุดนี้ หวังเป็นอย่างยิ่งว่าตำราเล่มนี้จะเกิดประโยชน์ต่อท่านไม่มากนักน้อย ความดีของหนังสือเล่มนี้ ขอมอบให้ บิดา มารดา ครูอาจารย์ที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาให้

วิลาศ พุ่มพิมล

คำนำ	(3)
สารบัญรูป	(12)
สารบัญตาราง	(15)
บทที่ 1 บทนำ	1
เคมีอินทรีย์เกิดขึ้นได้อย่างไร	1
เบอร์ซีเรียส เวอเลอร์ และทฤษฎีพลังชีวิต	1
ทฤษฎีโครงสร้าง	2
ทฤษฎีอิเล็กตรอนในโครงสร้างและการเกิดปฏิกิริยา	2
ผลกระทบของเคมีอินทรีย์	3
พันธะในโมเลกุลของสารอินทรีย์	4
- โครงสร้างอะตอม	4
- โครงสร้างทางอิเล็กตรอน	5
- จำนวนอิเล็กตรอนในชั้นพลังงาน	7
- หลักการของฮัพเพ	7
- การสร้างพันธะกับกฎฮุคแปด	8
โครงสร้างเรโซแนนซ์	12
กฎของเรโซแนนซ์	13
สูตรเคมี	15
กรดและเบส	17
บทสรุป	22
คำถามท้ายบท	23
บทที่ 2 โครงสร้างและคุณสมบัติโมเลกุลสารอินทรีย์	27
สมบัติของคลิ่นอิเล็กตรอนในออร์บิทัล	27
sp^3 -ไฮบริไดเซชันและการเกิดพันธะในมีเทน	33
sp^3 -ไฮบริไดเซชันและการเกิดพันธะในอีเทน	34
sp^2 -ไฮบริไดเซชันและการเกิดพันธะในเอทิลีน	35
sp -ไฮบริไดเซชันและการเกิดพันธะในอะเซทิลีน	37
การเขียนภาพสามมิติของโมเลกุล	38

การหมุนของพันธะ	39
ความแข็งแรงของพันธะคู่	39
ไอโซเมอริซึม	40
ขั้วของพันธะและโมเลกุล	42
แรงดึงดูดและแรงผลักระหว่างโมเลกุล	44
บทสรุป	48
คำถามท้ายบท	49
บทที่ 3 แอลเคน	53
การจำแนกชนิดของไฮโดรคาร์บอน	53
สมบัติทางกายภาพของแอลเคน	53
การใช้และแหล่งของแอลเคน	56
การเรียกชื่อแอลเคน	58
โครงสร้างและโครงรูปของแอลเคน	63
ความร้อนของการสันดาป	71
โครงรูปของไซโคลเฮกเซน	74
วงหลอมติดกัน	80
ปฏิกิริยาของแอลเคน	81
บทสรุป	83
คำถามท้ายบท	84
บทที่ 4 แอลเคน 2	87
ปฏิกิริยาคลอรีเนชันของมีเทน	87
อุณหภูมิวัด	90
ปฏิกิริยาไฮโดจิเนชันของแอลเคนที่มีจำนวนคาร์บอนมาก	96
สารมัธยันตร์ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา	99
บทสรุป	104
คำถามท้ายบท	105
บทที่ 5 แอลคิลเฮไลด์ : ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์และการกำจัดออก	107
การเรียกชื่อแอลคิลเฮไลด์	108
การใช้ประโยชน์แอลคิลเฮไลด์	109
โครงสร้างของแอลคิลเฮไลด์	111
สมบัติทางกายภาพของสารประกอบเฮไลด์	112
การเตรียมแอลคิลเฮไลด์	114

ปฏิกิริยาของแอลคิลแฮไลด์ : ปฏิกิริยาการแทนที่และการกำจัดออก	115
ปฏิกิริยาอันดับสองของการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ : กลไกแบบ S_N2	116
- สเตอริโอเคมีของปฏิกิริยาแบบ S_N2	118
- การเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน โดยใช้กลไกแบบ S_N2	119
- ผลของโครงสร้างต่อการเกิดกลไกแบบ S_N2	121
- ความแรงของนิวคลีโอไฟล์ในกลไกแบบ S_N2	122
- ความเกาะบนนิวคลีโอไฟล์	124
- ผลของหมู่ผละออก	124
ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง การแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ : กลไกแบบ S_N1	126
เปรียบเทียบกลไกแบบ S_N1 และ S_N2	132
ปฏิกิริยาการกำจัดออก	133
ปฏิกิริยาการกำจัดออกกับการแทนที่	139
ปฏิกิริยาอื่นๆ ของแอลคิลแฮไลด์	140
บทสรุป	143
คำถามท้ายบท	144
บทที่ 6 แอลคีน : โครงสร้างและการสังเคราะห์	149
ออร์บิทัลในพันธะคู่ของแอลคีน	149
การเรียกชื่อแอลคีน	151
แอลคีนทางการค้า	153
เสถียรภาพของแอลคีน	154
สมบัติทางกายภาพของแอลคีน	161
การสังเคราะห์แอลคีน	163
บทสรุป	171
คำถามท้ายบท	171
บทที่ 7 ปฏิกิริยาของแอลคีน	175
ปฏิกิริยาของพันธะคู่ระหว่างคาร์บอน	175
ปฏิกิริยาการเติมอิเล็กโตรไฟล์ของแอลคีน	177
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลคีน	195
ไดเมอไรเซชันและพอลิเมอไรเซชันของแอลคีน	202
บทสรุป	204
คำถามท้ายบท	205

บทที่ 8	สเตอริโอเคมี	211
	ความเป็นไครเรลลิตี	211
	กัมมันตภาพทางแสง	217
	การแยกเอแนนทิโอเมอร์ด้วยระบบสิ่งมีชีวิต	221
	ของผสมเรซีมิก	222
	ความบริสุทธิ์เชิงแสงและความเป็นเอแนนทิโอเมอร์ที่มากพอ	223
	ความเป็นไครเรลของสารระบบที่มีโครงรูป	224
	สารประกอบไครเรลที่ไม่มีไครเรลคาร์บอน	224
	ภาพฉายฟิชเชอร์	226
	ไคเอสเตอริโอไอโซเมอร์	230
	บทสรุป	233
	คำถามท้ายบท	234
บทที่ 9	สเตอริโอเคมี 2	239
	โมเลกุลที่มีไครเรลคาร์บอนมากกว่า 2 ขึ้นไป	239
	คุณสมบัติทางกายภาพของเอแนนทิโอเมอร์ และไคเอสเตอริโอไอโซเมอร์	240
	การแยกเอแนนทิโอเมอร์	242
	ประโยชน์ของโครงสร้างสมมาตรและสัมพัทธ์	246
	ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสารกัมมันตภาพทางแสง	249
	สเตอริโอเคมีของปฏิกิริยาไคเอสเตอริโอไอโซเมอร์	255
	อิริโทรและทรีโอ ของไคเอสเตอริโอไอโซเมอร์	258
	บทสรุป	259
	คำถามท้ายบท	260
บทที่ 10	แอลกอฮอล์ 1 : โครงสร้าง และ การสังเคราะห์	263
	แอลกอฮอล์ : อนุพันธ์สารอินทรีย์ของน้ำ	263
	การจำแนกประเภทของแอลกอฮอล์	264
	การเรียกชื่อแอลกอฮอล์และฟีนอล	265
	สมบัติทางกายภาพของแอลกอฮอล์	269
	แอลกอฮอล์ทางการค้า	272
	ความเป็นกรดของแอลกอฮอล์	275
	การสังเคราะห์แอลกอฮอล์	277
	บทสรุป	291
	คำถามท้ายบท	292

บทที่ 11 แอลกอฮอล์ 2 : ปฏิกริยา	297
ปฏิกริยาออกซิเดชันและรีดักชันของแอลกอฮอล์	297
ปฏิกริยาการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลของแอลกอฮอล์	304
ปฏิกริยาการแทนที่ : บทบาทความเป็นนิวคลีโอไฟล์ของแอลกอฮอล์	316
บทสรุป	321
คำถามท้ายบท	322
บทที่ 12 อีเทอร์และอีพอกไซด์	327
คุณสมบัติของอีเทอร์	327
การเรียกชื่ออีเทอร์	331
การสังเคราะห์อีเทอร์	335
การสังเคราะห์อีพอกไซด์	339
ปฏิกริยาของอีเทอร์	342
ปฏิกริยาของอีพอกไซด์	344
บทสรุป	348
คำถามท้ายบท	349
บทที่ 13 แอลไคน์	351
การเรียกชื่อแอลไคน์	351
โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของแอลไคน์	353
ความเป็นกรดของแอลไคน์	354
สมบัติทางกายภาพของแอลไคน์	356
การใช้ประโยชน์จากแอลไคน์	357
การสังเคราะห์แอลไคน์	359
ปฏิกริยาของแอลไคน์	363
บทสรุป	373
คำถามท้ายบท	373
บทที่ 14 สารประกอบอะโรแมติก	377
ความว่องไวในการเกิดปฏิกริยาของเบนซีน	377
โครงสร้างของเบนซีนตามแนวคิดของเคอูล์	378
รูปร่างของเบนซีน	379
การเกิดเรโซแนนซ์ของพันธะในเบนซีน	379
เสถียรภาพของเบนซีน	379

โครงสร้างไฮบริดออร์บิทัลของวงเบนซีน	381
ไฟโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลของเบนซีน	382
แอโรเมติก แอนติแอโรเมติก และ นอนแอโรเมติก	383
แอโรเมติกไอออน	386
สารประกอบเฮเทอโรไซคลิกแอโรเมติก	391
พอลิโนเวลีเยอร์ แอโรเมติกไฮโดรคาร์บอน	393
การเรียกชื่อเบนซีนและอนุพันธ์	395
สมบัติทางกายภาพของเบนซีนและอนุพันธ์	398
บทสรุป	400
คำถามท้ายบท	401
บทที่ 15 ปฏิกริยาของเบนซีนและอนุพันธ์	405
ปฏิกริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์	405
ผลของหมู่แทนที่ในปฏิกริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์	411
ปฏิกริยาฟรีแรด-คราฟต์ : การแทนที่โดยคาร์โบแคตไอออน	423
ปฏิกริยาอื่นของเบนซีนและอนุพันธ์	431
บทสรุป	443
คำถามท้ายบท	444
บทที่ 16 คีโตนและแอลดีไฮด์	449
โครงสร้างของหมู่คาร์บอนิล	449
การเรียกชื่อคีโตนและแอลดีไฮด์	450
คุณสมบัติทางกายภาพของคีโตนและแอลดีไฮด์	453
คุณสมบัติความเป็นกรด-เบสของคีโตนและแอลดีไฮด์	456
คีโท-อินอล เทาโทเมอริซึม	458
ปฏิกริยาไฮเดรชันของคีโตนและแอลดีไฮด์	460
การใช้แอลดีไฮด์และคีโตนในโรงงานอุตสาหกรรม	461
ปฏิกริยาของแอลดีไฮด์และคีโตน	462
การสังเคราะห์คีโตนและแอลดีไฮด์	479
บทสรุป	488
คำถามท้ายบท	488
บทที่ 17 กรดคาร์บอกซิลิก	493
การเรียกชื่อกรดคาร์บอกซิลิก	493
สมบัติทางกายภาพ	499

ความเป็นกรด	500
เกลือของกรดคาร์บอกซิลิก	504
การสังเคราะห์กรดคาร์บอกซิลิก	507
ปฏิกิริยาของกรดคาร์บอกซิลิก	511
บทสรุป	520
คำถามท้ายบท	521
บทที่ 18 อนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก I : กรดแอไซด์ และ แอนไฮดรายด์	525
โครงสร้างและการเรียกชื่อ	525
คุณสมบัติทางกายภาพของอนุพันธ์คาร์บอกซิลิก	532
การแทนที่หมู่เอซิดด้วยนิวคลีโอไฟล์	534
การสังเคราะห์และปฏิกิริยา	537
บทสรุป	545
คำถามท้ายบท	546
บทที่ 19 อนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก II : การสังเคราะห์ ปฏิกิริยาของเอสเทอร์ เอไมด์ และ ไนไตร์	549
การสังเคราะห์เอสเทอร์	549
ปฏิกิริยาของเอสเทอร์	553
การสังเคราะห์เอไมด์	557
ปฏิกิริยาของเอไมด์	559
ฤทธิ์ทางชีวภาพของบีตา-แลกแทม	562
การสังเคราะห์ไนไตร์	563
ปฏิกิริยาของไนไตร์	564
อนุพันธ์อื่นๆ ของกรดคาร์บอกซิลิก	567
บทสรุป	570
คำถามท้ายบท	571

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส	5
1.2 การเกิดโนดเมื่อชั้นระดับพลังงานมากขึ้น	6
1.3 อิเล็กตรอนใน p -ออร์บิทัล	6
1.4 ธาตุบางส่วนของตารางธาตุ	7
1.5 ค่าสภาพไฟฟ้าลบ	11
2.1 การเปรียบเทียบคลื่นแบบง่ายๆ กับอิเล็กตรอนในออร์บิทัล	28
2.2 ฟังก์ชันคลื่นและความหนาแน่นอิเล็กตรอนใน $1s$ -ออร์บิทัล	28
2.3 การเกิดโนดของการสั่นแบบฮาร์มอนิก	29
2.4 ฟังก์ชันคลื่นของ $2p$ -ออร์บิทัล	29
2.5 การสร้างพันธะใน โมเลคิวลาร์ออร์บิทัล	30
2.6 พันธะซิกมา (σ) ในโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล	30
2.7 การดำเนินการสร้างพันธะซิกมา (σ) ในโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล	31
2.8 การดำเนินการสร้างพันธะซิกมาใน โมเลคิวลาร์ออร์บิทัลของไฮโดรเจน	31
2.9 การสร้างและการดำเนินการพันธะซิกมาของ p -ออร์บิทัล	31
2.10 การสร้างพันธะซิกมาของ s -ออร์บิทัลกับ p -ออร์บิทัล	32
2.11 การสร้างและการดำเนินการพันธะไพ	32
2.12 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของคาร์บอนและการเกิด sp^3 -ไฮบริไดเซชัน	33
2.13 การเกิดพันธะซิกมาใน โมเลกุลของมีเทน	34
2.14 การเกิดพันธะใน โมเลกุลของอีเทน	34
2.15 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของคาร์บอนและการเกิด ไฮบริไดเซชันแบบ sp^2	35
2.16 การผสมกันของออร์บิทัลใน sp^2 -ไฮบริไดเซชัน	36
2.17 การเกิดพันธะซิกมาและพันธะไพใน โมเลกุลของเอทิลีน	36
2.18 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของคาร์บอนและการเกิดไฮบริไดเซชันแบบ sp	37
2.19 การเกิดไฮบริไดเซชันแบบ sp	37
2.20 การเกิดพันธะซิกมาและพันธะไพใน โมเลกุลของอะเซทิลีน	38
2.21 การเกิดโครงรูปของอีเทน	39
2.22 การแตกพันธะคู่และหมุนพันธะซิกมา	39
2.23 การจำแนกหมวดหมู่ของไอโซเมอร์	41
2.24 โมเมนต์ขั้วคู่ของสารประกอบบางโมเลกุล	43
2.25 โมเมนต์ขั้วคู่ของสารประกอบบางโมเลกุลที่คล้ายกัน	43
2.26 การดึงดูดกันด้วยโมเมนต์ขั้วคู่	45

2.27	การเกิดพันธะไฮโดรเจน	45
2.28	การละลายน้ำของเกลือแกง	46
2.29	ตัวถูกละลายที่มีขั้วในตัวทำละลายไม่มีขั้ว	46
2.30	ตัวถูกละลายที่ไม่มีขั้วในตัวทำละลายไม่มีขั้ว	47
2.31	ตัวถูกละลายที่ไม่มีขั้วในตัวทำละลายมีขั้ว	47
3.1	การเปรียบเทียบจุดเดือดของแอลเคนโซ่กึ่งกับโซ่ตรง	54
3.2	การเปรียบเทียบจุดหลอมเหลวที่มีจำนวนคาร์บอนคู่และคี่	56
3.3	โครงสร้างของอีเทน	64
3.4	พลังงานในแต่ละโครงสร้างของอีเทน	65
3.5	พลังงานในแต่ละโครงสร้างของโพรเพน	66
3.6	โครงสร้างของบิวเทน	66
3.7	พลังงานในแต่ละโครงสร้างของบิวเทน	67
3.8	โครงสร้างแบบซิกแซกที่เสถียร	68
3.9	พลังงานในแต่ละโครงสร้างของเพนเทน	68
3.10	ความเครียดภายในวงไซโคลบิวเทน	71
3.11	ความเครียดภายในวงไซโคลโพรเพน	73
3.12	ความเครียดภายในวงไซโคลโพรเพน	73
3.13	ความเครียดภายในวงไซโคลเพนเทน	74
3.14	โครงสร้างของไซโคลเฮกเซนแบบเก้าอี้	74
3.15	โครงสร้างของไซโคลเฮกเซนแบบเรือ	75
3.16	พลังงานของแต่ละโครงสร้างในไซโคลเฮกเซน	75
4.1	ออร์บิทัลของเมทิลเรดิคัลและเมทิลแคตไอออน	98
4.2	ค่าพลังงานของสารมัธยันตร์	99
4.3	โครงสร้างของเมทิลคาร์โบแคตไอออน	100
4.4	โครงสร้างของคาร์โบแคตไอออน	100
4.5	โครงสร้างของคาร์โบแคตไอออนที่ไม่อิ่มตัว	101
4.6	โครงสร้างและออร์บิทัลของซิงเกิลต์และทริปเลตคาร์บิน	103
5.1	พลังงานการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเมทิลไอโอไดด์กับไฮดรอกไซด์	117
5.2	การเข้าชนด้านหลังของนิวคลีโอไฟล์เกิดการกลับของรูปทรงสี่หน้า	118
5.3	การเข้าชนของไฮดรอกไซด์ไอออนของแอลคิลแฮไลด์ 2 ชนิด	122
5.4	ไดอะแกรมแสดงพลังงานของกลไกแบบ S_N1 และ S_N2	127
5.5	การดึงโปรตอนและการเกิดพันธะไพ	134
5.6	ไดอะแกรมพลังงานของกลไกแบบ E1	135
5.7	การจัดวางออร์บิทัลในกลไกแบบ E2 ที่สถานะแทรนซิชัน	136
5.8	เปรียบเทียบการเกิดแรงผลักของการวางตัวทั้ง 2 โครงรูป	137

6.1	ความยาว มุมพันธะ และพันธะซิกมา	149
6.2	การเกิดพันธะไพในเอทิลีน	150
6.3	การขัดขวางของไฮอิเล็กตรอนในการเปลี่ยนไฮโซเมอร์	150
6.4	พลังงานของการเกิดไฮโดรจีนชันของแอลคีน	154
6.5	เสถียรภาพสัมพัทธ์ของแอลคีนเมื่อเทียบกับเอทิลีน	158
6.6	พลังงานปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของแอลกอฮอล์	169
7.1	อิเล็กตรอนในพันธะไพกระจายออกห่างนิวเคลียสคาร์บอน	176
8.1	วัตถุที่เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน	212
8.2	หลักการการทำงานของแสงโพลาไรส์	218
8.3	หลักการการทำงานของโพลาไรมิเตอร์	219
8.4	การทำงานของฮอร์โมนอิพิเนพรีน	221
8.5	การเกิดไฮโดรจีนชันของบิวทาโนน	222
8.6	โครงสร้างของแอลคีน	226
8.7	ภาพฉายพีชเชอร์ของกรดแล็กติก	227
9.1	การแยกเอแนนทิโอเมอร์ด้วยไครเรลโครมาโทกราฟี	246
9.2	การรีดิวิซ์ 2-เมทิลไซโคลเพนทาโนน	255
10.1	ปฏิกิริยาการพ่นน้ำและแก๊ส	272
12.1	บทบาทการเป็นตัวทำละลายของอีเทอร์	331
13.1	การหลอมนซ็อนของ sp -ไฮบริดออร์บิทัล	353
13.2	การเกิดพันธะไพของอะเซทิลีน	354
14.1	พลังงานความร้อนของปฏิกิริยาไฮโดรจีนชัน	380
14.2	พันธะซิกมาของเบนซีน	381
14.3	$2p$ -ออร์บิทัลและการหลอมนซ็อนในโมเลกุลเบนซีน	382
14.4	ไพโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลและพลังงานของเบนซีน	382
15.1	ไดอะแกรมพลังงานของปฏิกิริยาโบรมิเนชันเบนซีน	408
15.2	ปฏิกิริยาในเทอร์ชันของทอลูอิน	413
15.3	เปรียบเทียบพลังงานการเกิดปฏิกิริยาของเบนซีนและไนโตรเบนซีน	418
15.4	เปรียบเทียบพลังงานการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเบนซีนกับคลอโรเบนซีน	421
15.5	เสถียรภาพการเกิดกลไกแบบ S_N2 ที่สถานะแทรนซิชันของเบนซิลิกเฮไลด์	441
17.1	การดูดกลืนพลังงานการแตกตัวของกรดคาร์บอกซิลิก	502
17.2	แสดงการเคลื่อนที่ประจุลบบนคาร์บอกซิเลตแอนไอออน	503
18.1	เปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลของไนไทร์และแอลไคโน	530
18.2	จุดเดือดของอนุพันธ์กรดคาร์บอกซิลิก	533
18.3	ไดอะแกรมแสดงพลังงานของกลไกแบบ S_N2	535
18.4	ไดอะแกรมแสดงพลังงานของกลไกการแทนที่หมู่เอซิล	536

ตารางที่	หน้า
1.1 การใช้หลักการของอับเบอจัดเรียงอิเล็กตรอนโดยเริ่มจากออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานต่ำสุด	7
1.2 สูตรโครงสร้างแบบลิวอิสและสูตรโครงสร้างแบบควมแน่นของ สารประกอบ	15
1.3 สูตรโครงสร้างแบบลิวอิสและสูตรโครงสร้างแบบควมแน่น ของสารประกอบที่มีพันธะคู่และพันธะสาม	16
1.4 สูตรโครงสร้างแบบควมแน่น และ แบบเส้น-มุม ของสารประกอบ	16
1.5 ค่า K° และ pK° ของสารอินทรีย์และสารอินทรีย์บางตัว	20
2.1 โมเมนต์ขั้วคู่ของพันธะโคเวเลนต์บางพันธะ	42
3.1 การจำแนกไฮโดรคาร์บอนตามชนิดของพันธะ	53
3.2 สมบัติทางกายภาพของแอลเคนไซ้ตรง	55
3.3 ส่วนต่างๆ ที่ได้จากการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม	57
3.4 การเรียกชื่อแอลเคนไซ้ตรง	59
3.5 โครงสร้างและสูตรโมเลกุลของนอร์มอล-แอลเคน 10 ตัวแรก	68
3.6 สมบัติทางกายภาพของไซโคลแอลเคนบางตัว	69
3.7 ความร้อนของการสันดาปต่อโมลของไซโคลแอลเคน	72
3.8 ความแตกต่างกันของพลังงานเมื่อหมู่เกาะที่ตำแหน่งแอกเซียลหรือ อีควาโทเรียลของไซโคลเฮกเซน	79
4.1 อัตราส่วนสมดุลของสารประกอบ 2 สาร ที่มีความแตกต่างกันของพลังงานอิสระ	91
4.2 ค่าพลังงานพันธะของการแตกแบบฮอโมลิติก	94
5.1 การเปรียบเทียบค่าโมเมนต์ขั้วคู่ของเมทิลเฮไลด์	111
5.2 ค่าไดโพลโมเมนต์ขั้วคู่ของสารประกอบเฮไลด์	112
5.3 ค่ารัศมีแวนเดอร์วาลส์ของเฮโลเจนในแอลคิลเฮไลด์	112
5.4 มวลโมเลกุล จุดเดือด และความหนาแน่นของแอลคิลเฮไลด์	113
5.5 ผลของหมู่แทนที่ต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ S_N2	121
5.6 ลำดับความเป็นนิวคลีโอไฟล์เมื่อใช้น้ำและแอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย	123
5.7 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและอัตราการเกิดไอออนในเซชันของนิวคลีอิกมิกคลอไรด์ ในตัวทำละลายต่างๆ	129
6.1 ค่าความร้อนของการเกิดไฮโดรจิเนชัน	157
6.2 สมบัติทางกายภาพของแอลคีนหลักบางตัว	162
8.1 สมบัติทางกายภาพของสเตอริโอไอโซเมอร์	217

10.1	สมบัติทางกายภาพของแอลกอฮอล์	270
10.2	แสดงการละลายน้ำของแอลกอฮอล์	271
10.3	ค่าคงที่การแตกตัวของแอลกอฮอล์	276
12.1	จุดเดือดของอีเทอร์ แอลเคน และ แอลกอฮอล์ ที่มีมวลโมเลกุลใกล้เคียงกัน	329
12.2	สมบัติทางกายภาพของอีเทอร์	330
13.1	สมบัติทางกายภาพของแอลไคน์	357
14.1	สมบัติทางกายภาพของเบนซีนและอนุพันธ์	399
15.1	การจำแนกหมู่แทนที่ของเบนซีนและความแรงเมื่อเทียบกับไฮโดรเจน	424
16.1	ชื่อสามัญของแอลดีไฮด์	452
16.2	สมบัติทางกายภาพของคีโตนและแอลดีไฮด์ที่สำคัญ	455
17.1	สมบัติทางกายภาพของกรดคาร์บอกซิลิก	496
17.2	สมบัติทางกายภาพของกรดไดคาร์บอกซิลิก	498
17.3	ค่าความเป็นกรด	501
17.4	ค่า K_a และ pK_a ของกรดที่มีหมู่ให้อิเล็กตรอน	504
18.1	จุดเดือดและจุดหลอมเหลวของเอไมด์และสารอื่นที่มีมวลโมเลกุลใกล้เคียงกัน	534
18.2	การละลายน้ำของอนุพันธ์คาร์บอกซิลิก	534

รากฐานของวิทยาศาสตร์แท้จริงแล้วเกิดขึ้นโดยความอยากรู้อยากเห็นของมนุษย์และเป็นที่น่าประหลาดว่าบรรพบุรุษของมนุษย์เมื่อหลายพันปีก่อนสามารถนำไฟมาใช้ได้อย่างไร สีและกลิ่นของธรรมชาติที่เกิดขึ้นทั่วไปเป็นสัญญาณของการส่งข่าวสารว่ามีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น หากเอาผ้ามาผูกตาไว้ก็สามารถรู้ได้ว่าป่าสนและชายฝั่งทะเลไปทางไหน คำถามที่ตามมาคือไฟเกิดขึ้นได้อย่างไร อะไรเป็นสาเหตุที่ทำให้ป่าสนมีความหอม ทำไมใบไม้สีเขียวร่วงหล่นเป็นสีแดง ส้ม และสีทอง จากข้อสังเกตข้างต้นที่กล่าวมาล้วนเป็นสิ่งที่น่าค้นคว้าหาคำตอบทั้งสิ้น

เคมีอินทรีย์เกิดขึ้นได้อย่างไร

ในระยะแรกๆ ยังขาดเครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่ใช้ในการค้นคว้าทางด้านวิทยาศาสตร์ แต่ก็ยังมีความพยายามที่จะศึกษาสารและการเปลี่ยนแปลงบ้างแล้ว ขณะนั้นการศึกษาดังกล่าวเกิดขึ้นอย่างช้าๆ จนกระทั่งปลายศตวรรษที่ 18 ลาวัวซิเย (Lavoisier) นักวิทยาศาสตร์ชาวฝรั่งเศส ได้แสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบทางเคมีสามารถพิจารณาจากปริมาณน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ และอื่นๆ เมื่อนำสารมาเผาในอากาศ ผลการศึกษาของลาวัวซิเยทำให้เกิดความก้าวหน้าทางเคมีออกเป็น 2 สาขา คือ เคมีอินทรีย์ ซึ่งเกี่ยวข้องกับการอธิบายว่าสิ่งมีชีวิตสามารถสร้างสารออกมาได้ และการศึกษาสารที่ไม่ได้มาจากสิ่งมีชีวิตคือ เคมีอนินทรีย์ จากการวิเคราะห์การสันดาปของลาวัวซิเยพบว่า อนุพันธ์ของสารประกอบจากธรรมชาติจะประกอบด้วยธาตุคาร์บอน จึงเป็นที่มาของการให้คำจำกัดความของเคมีอินทรีย์ก็คือการศึกษาเกี่ยวกับสารประกอบของคาร์บอนนั่นเอง และในปัจจุบันก็ยังคงใช้ความหมายนี้

เบอร์ซีเรียส เวอเลอร์ และทฤษฎีพลังชีวิต

ช่วงต่อของศตวรรษที่ 18 และ 19 เบอร์ซีเรียส (Berzelius) เป็นผู้ที่สร้างคุณูปการอย่างมากมายในแง่ของการเป็นผู้นำทางด้านการค้นคว้าทางยา จึงทำให้เกิดแขนงความรู้ทางเคมีอย่างกว้างขวางและในปี ค.ศ. 1807 เบอร์ซีเรียส ได้บัญญัติคำศัพท์ที่ใช้ศึกษาทางด้านเคมีผลิตภัณฑ์จากธรรมชาติ เบอร์ซีเรียสซึ่งเหมือนกับทุกคนในขณะนั้นที่รู้จักว่า ในสิ่งมีชีวิตจะมีพลังชีวิตอยู่ภายในตัวซึ่งจะหมดไปหากสิ่งมีชีวิตนั้นตายลงแล้ว และสารประกอบเคมีที่มาจากธรรมชาติจะแตกต่างไปจากสารประกอบอนินทรีย์ ซึ่งในขณะที่สารอนินทรีย์สามารถสังเคราะห์ขึ้นได้ในห้องปฏิบัติการ แต่สารอินทรีย์ไม่สามารถกระทำได้ และไม่ได้มาจากสารอนินทรีย์

ในปี ค.ศ. 1823 เวอเลอร์ (Wöhler) เพิ่งสำเร็จการศึกษาทางด้านแพทยศาสตร์จากประเทศเยอรมนี และมาศึกษาต่อกับเบอร์ซีเรียสที่สต็อกโฮล์ม (Stockholm) 1 ปีต่อมา เบอร์ซีเรียสได้มอบหมายให้สอนวิชา

เรโซแนนซ์ (resonance) ในครั้งนี้นักเคมีได้ทราบถึงหลักการของการเกิดพันธะ ซึ่งพัฒนามาเป็นคำตอบที่ว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างไร โดยนักเคมีอินทรีย์ 2 ท่าน คือ โรบินสัน (Robinson) และ อินโกลด์ (Ingold)

โรบินสันได้สนใจเคมีที่เกี่ยวกับผลิตภัณฑ์ธรรมชาติและเป็นผู้เชี่ยวชาญมาก สามารถนำเอาทฤษฎีโครงสร้างของลิวอิสมาประยุกต์เข้าสู่การอธิบายการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่เกิดขึ้นว่าจะต้องมีการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนซึ่งทำให้เกิดความเข้าใจตรงกันตั้งแต่นั้นมา แต่อย่างไรก็ตามการศึกษาค้นคว้าที่ช่วยเสริมให้เกิดข้อยืนยันก็คือ โรบินสันได้พยายามวิเคราะห์ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์โดยพิจารณาที่อิเล็กตรอนและทำความเข้าใจว่าจะต่อจะเคลื่อนที่ไปด้วยขณะเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากมีอิเล็กตรอนอยู่บนตัวมันนั่นเอง อินโกลด์ได้นำวิธีการทางเคมีฟิสิกัลมาศึกษาปฏิกิริยาทางเคมีอินทรีย์ยังทำให้เกิดความเข้าใจในสิ่งที่เกิดขึ้นว่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นไปเป็นสารผลิตภัณฑ์จะต้องมี **กลไก (mechanism)** ในการเกิดปฏิกิริยาภายใต้เงื่อนไขของปฏิกิริยาที่กำหนดไว้

จากความเข้าใจเกี่ยวกับกลไกพื้นฐานของการเกิดปฏิกิริยาทำให้มองเห็นภาพชัดของสาร **สารมัธยันตร์ (intermediate)** ว่าเป็นอย่างไร แม้กระทั่งการนำมาอธิบายในระบบของสิ่งมีชีวิตและใช้อธิบายเพื่อตอบคำถามต่างๆ ได้อย่างมากมาย

ผลกระทบของเคมีอินทรีย์

สารประกอบอินทรีย์ได้เป็นที่รู้จักและถูกนำมาใช้ประโยชน์นานแล้วจวบจนถึงปัจจุบันได้มีการผลิตและนำสารเหล่านั้นมาผสมในเครื่องสำอางประเภทแอลกอฮอล์หรือได้น้ำส้มสายชูจากไวน์ ชาวจีนสมัยก่อนมีการนำพืชสมุนไพรมาใช้รักษาโรค โดยเฉพาะยาชื่อ มาฮวง (Ma Huang) สกัดมาจากพืชชาดังกล่าว มีสรรพคุณในการกระตุ้น การเพิ่มความดันโลหิต ซึ่งยานี้ในปัจจุบันพบว่ามีส่วนอีเฟดรีน (ephedrine) อย่างไรก็ดีตามยังมียาอีกมากที่มาจากธรรมชาติและสามารถสังเคราะห์ได้แล้วในปัจจุบัน

ก่อนพุทธกาลประมาณ 2500 ปี ที่ประเทศอินเดียมีการใช้คราม (indigo) ในการย้อมผ้า นอกจากนี้พบว่าชาวเฟนิเซียน (ตั้งอยู่ที่ประเทศซีเรียปัจจุบัน) ได้มีการนำสีย้อมสีม่วง (Tyrian purple) ซึ่งสกัดมาจากหอยแห่งทะเลเมดิเตอร์เรเนียน ซึ่งเป็นสีม่วงที่สวยงามมากจนเป็นที่ยอมรับกันในราชสำนักต่างๆ และปี ค.ศ. 1856 วิลเลียม เฮนรี เพอร์คิน (William Henry Perkin) ขณะนั้นยังเป็นนักศึกษา อายุ 18 ปี ได้ค้นพบวิธีการเตรียม สีย้อมม่วงเข้มโดยบังเอิญซึ่งเรียกว่า มัววิน (Mauveine) การค้นพบของเพอร์คินนี้ทำให้เป็นรากฐานของการสังเคราะห์สีย้อมในปัจจุบันซึ่งเป็นการเชื่อมโยงระหว่างงานวิจัยทางด้านเคมีและโรงงานผู้ผลิตในเวลาต่อมา

สำหรับการผลิตเส้นใยสังเคราะห์ได้เริ่มขึ้นในปี ค.ศ. 1928 โดยบริษัท ลัวร์ (Lured) และศาสตราจารย์ คาร์โรเทอร์ (Carothers) จากมหาวิทยาลัยฮาร์วาร์ด 2-3 ปีต่อมา คาร์โรเทอร์และผู้ร่วมงานได้ผลิตไนลอนซึ่งเป็นเส้นใยสังเคราะห์ตัวแรกและนีโอพรีน (neoprene) ออกมาแทนยางจากธรรมชาติ การประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์เส้นใยเทียมทั้ง 2 ชนิดนี้ มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงในเชิงเศรษฐกิจอย่างมาก

ความเจริญเติบโตของเคมีอินทรีย์ในช่วงศตวรรษนี้เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากมีสารตั้งต้นสำหรับการผลิตที่ราคาถูก เช่น ปิโตรเลียมและแก๊สธรรมชาติซึ่งนำมาสังเคราะห์โมเลกุลสารที่มีขนาดใหญ่

ขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าการพัฒนาด้านเคมีปิโตรเลียมทำให้เกิดความสะดวกสบายแก่ชีวิตความเป็นอยู่ยิ่งขึ้น เพราะผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น ยา พลาสติก เส้นใยสังเคราะห์ ฟิล์ม และยาง ล้วนเกิดจากการนำสารอินทรีย์ที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเลียมทั้งสิ้น ความพยายามของนักวิทยาศาสตร์ในโรงงานอุตสาหกรรมไม่ได้หยุดแต่เพียงเท่านั้น แต่ยังมีการเสาะแสวงหาแหล่งธาตุคาร์บอน ซึ่งก็คือคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ในการเตรียมสารอินทรีย์และสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้อีกด้วย

การพัฒนากระบวนการผลิตดำเนินต่อไปอย่างไม่หยุดยั้งได้มีการนำสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นมาใช้อย่างรวดเร็วที่เรียกว่า **ตัวเร่งปฏิกิริยา** (catalyst) นอกจากนี้ยังได้พัฒนาทางด้านชีวเคมีโดยนำเอนไซม์มาใช้ประโยชน์ในเชิงการแพทย์ เช่น การรักษาโรคที่เกิดขึ้นในระบบเซลล์และกระบวนการเมแทบอลิซึม เป็นต้น

จากผลกระทบของเคมีอินทรีย์ที่กล่าวมาข้างต้นจะพบว่า ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน เคมีอินทรีย์ได้รับการพัฒนาและเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่อง ผลการเปลี่ยนแปลงยังประโยชน์ต่อมนุษย์ในทุกๆ ด้านเป็นอย่างมาก อย่างไรก็ตามผลแห่งความเจริญเกิดขึ้นมากเท่าใด ความเสื่อมโทรมเนื่องจากผลของการใช้สารอินทรีย์ก็เกิดขึ้นเป็นเงาตามตัว ซึ่งนักวิทยาศาสตร์ที่เกี่ยวข้องจะได้หาทางแก้ไขต่อไป

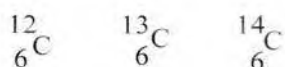
พันธะในโมเลกุลของสารอินทรีย์

หากจะต้องเข้าใจถึงสมบัติปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์แล้วจะต้องเริ่มที่โครงสร้างก่อน เพราะสารประกอบเหล่านั้นเกิดจากการที่อะตอมต่างๆ มารวมกัน ถึงแม้ว่าในวิชาเคมีทั่วไปจะกล่าวถึงบ้างแล้ว แต่ในบทนี้จะแตกต่างกันในบางมุมมอง เนื่องจากแนวคิดที่จะนำเสนอต่อไปนี้ จะเน้นถึงรายละเอียดเกี่ยวกับอะตอม และโครงสร้างโมเลกุลของสารอินทรีย์ ซึ่งจะเป็นพื้นฐานของความเข้าใจในเคมีอินทรีย์ขั้นสูงต่อไป

1. โครงสร้างอะตอม

อะตอมประกอบด้วยโปรตอน นิวตรอน และอิเล็กตรอน จะพบประจุบวกของโปรตอนและอนุภาคที่ไม่มีประจุคือ นิวตรอนรวมอยู่ในนิวเคลียสของอะตอม ส่วนอิเล็กตรอนซึ่งมีประจุลบและมีจำนวนเท่ากับโปรตอนจะโคจรรอบๆ นิวเคลียส ทั้งโปรตอนและนิวตรอนจะมีมวลเป็น 1,800 เท่าของอิเล็กตรอน ดังนั้นมวลอะตอมส่วนใหญ่จะเป็นมวลของนิวเคลียสนั่นเอง สำหรับอิเล็กตรอนจะมีบทบาทในส่วนของการสร้างพันธะและการเกิดปฏิกิริยา

ธาตุแต่ละธาตุจะแตกต่างกันที่จำนวนโปรตอน แต่ถ้าธาตุชนิดเดียวกันมีโปรตอนเท่ากันแต่จำนวนนิวตรอนแตกต่างกันเราเรียกว่า **ไอโซโทป** (isotope) ตัวอย่างเช่น ไอโซโทปของธาตุคาร์บอน



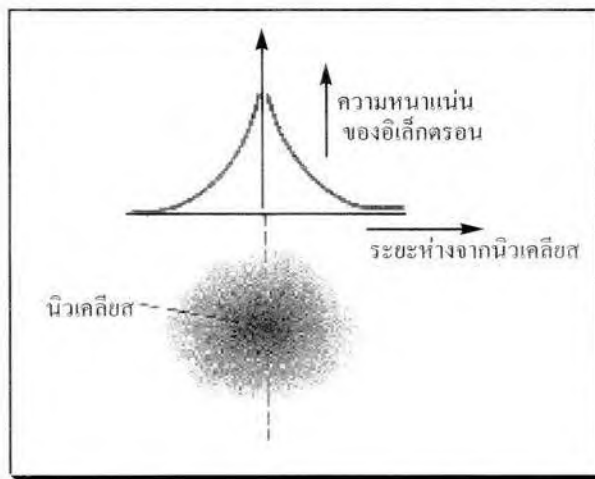
จากไอโซโทปทั้งสามมีนิวตรอนเท่ากับ 6, 7 และ 8 ตามลำดับสำหรับคาร์บอนไอโซโทป C-14 เป็นธาตุกัมมันตรังสีมีครึ่งชีวิต 5,730 ปี ซึ่งอาศัยธาตุนี้ในการคำนวณหาอายุของอินทรีย์วัตถุที่ย้อนขึ้นไปได้ถึง 50,000 ปี

2. โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์

สมบัติทางเคมีของธาตุพิจารณาจาก จำนวนโปรตอนและอิเล็กตรอนรอบๆ นิวเคลียส เพราะการสร้างพันธะของอิเล็กตรอนผลก็คือ การเกิดโครงสร้างโมเลกุลนั่นเอง เนื่องจากอิเล็กตรอนมีขนาดเล็กมากและเบาจึงแสดงสมบัติเป็นได้ทั้งอนุภาคและคลื่น อย่างไรก็ตามพบว่าอิเล็กตรอนในอะตอมหรือโมเลกุลจะแสดงสมบัติความเป็นคลื่นมากกว่าอนุภาค

อิเล็กตรอนของอะตอมในออร์บิทัล (orbital) นั้น ซึ่งจากหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก (Heisenberg uncertainty principle) กล่าวว่าอิเล็กตรอนจะไม่อยู่ประจำที่ขึ้นอยู่กับการพบความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ณ ที่ใดในออร์บิทัล โดยทั่วไปแล้วในแต่ละออร์บิทัลจะมีการกระจายของอิเล็กตรอนไม่เท่ากันและหมายถึงพลังงานของอิเล็กตรอนในออร์บิทัลจะไม่เท่ากันด้วย ถ้าคิดง่ายๆ ว่าอิเล็กตรอนเป็นคลื่นและความหนาแน่นของมันคือส่วนที่เป็นแอมพลิจูดของคลื่นแล้ว ในบทต่อไปเราจะใช้สัญลักษณ์คลื่นนี้ทำความเข้าใจเกี่ยวกับการสร้างพันธะของสารประกอบอินทรีย์ต่อไป

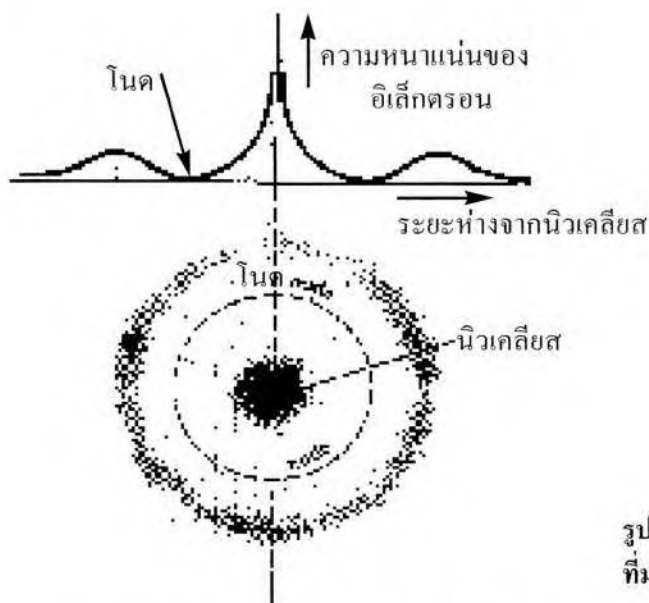
ออร์บิทัลของธาตุหรือของอะตอมเราเรียกว่า **อะตอมมิกออร์บิทัล** ธาตุที่อยู่ 2 แถวแรกของตารางธาตุจะมีอิเล็กตรอนประจำอยู่ที่ชั้น $n=1$ และ $n=2$ สำหรับอิเล็กตรอนชั้นแรก ($n=1$) จะประกอบด้วย $1s$ ออร์บิทัลและออร์บิทัลนี้จะมีรูปร่างเป็นทรงกลมที่สมมาตร (spherically symmetrical) ถ้านึกถึงฝ้ายเมล็ดฝ้ายตรงกลางเปรียบเสมือนนิวเคลียสและใยฝ้ายคืออิเล็กตรอนที่อยู่รอบๆ นิวเคลียสนั่นเอง มีข้อสังเกตว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะค่อยๆ ลดลงเมื่ออยู่ห่างจากนิวเคลียส ดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส

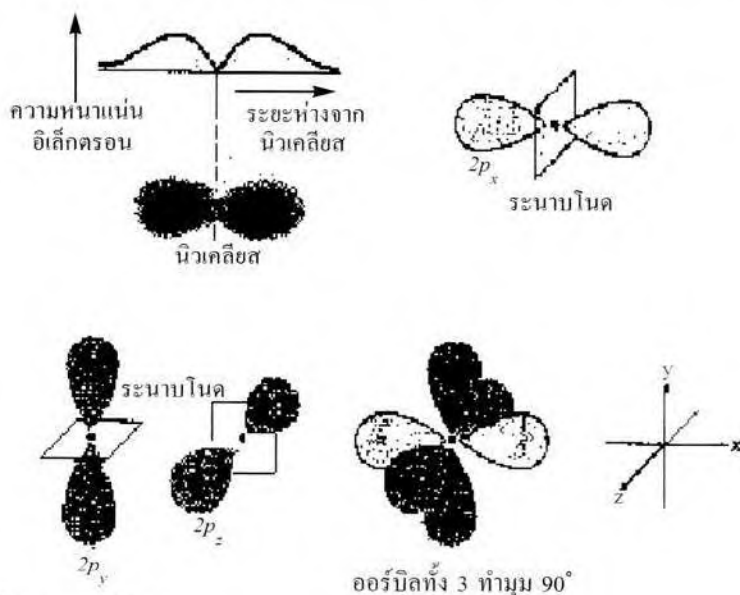
ที่มา (Wade, 1987, p.3)

สำหรับอิเล็กตรอนในชั้นที่ $n=2$ ประกอบด้วยออร์บิทัลที่แตกต่างกันคือ $2s$ และ $2p$ ซึ่ง $2s$ ออร์บิทัลจะมีลักษณะเป็นทรงกลมเหมือนกับ $1s$ อย่างไรก็ตามออร์บิทัล $2s$ จะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อยกว่า $1s$ ออร์บิทัล ถ้าจะกล่าวในแง่ของพลังงานอิเล็กตรอนในออร์บิทัล $2s$ จะสูงกว่า $1s$ เนื่องจากอยู่ห่างนิวเคลียสมากกว่าและจะปรากฏบริเวณที่ไม่มีอิเล็กตรอนในออร์บิทัล $2s$ ด้วยเรียกบริเวณนั้นว่า โหนด (node) ดังแสดงในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 การเกิดโนดเมื่อชั้นระดับพลังงานมากขึ้น
ที่มา (Wade, 1987, p.4)

นอกจากนี้พบว่าออร์บิทัล $2p$ ในชั้นที่ $n=2$ ประกอบด้วยอะตอมมิกออร์บิทัล 3 ออร์บิทัล คือ $2p_x$, $2p_y$ และ $2p_z$ ดังรูปที่ 1.3 และแต่ละออร์บิทัลจะมีทิศทางที่ชี้ไปยังแกน x , y และ z ตามลำดับ ออร์บิทัล $2p$ จะมีพลังงานสูงกว่า $2s$ เล็กน้อยเนื่องจากอยู่ห่างนิวเคลียสมากกว่า ออร์บิทัล p จะประกอบด้วย 2 โลบ (lobe) ทั้งซ้ายและขวาโดยตรงกลางไม่มีอิเล็กตรอน ซึ่งเรียกว่า ระนาบโนด (nodal plane) อะตอมมิกออร์บิทัลทั้ง 3 ถึงแม้จะมีทิศทางแตกต่างกัน แต่ก็มีพลังงานเท่ากัน เรียกออร์บิทัลลักษณะนี้ว่า ดีเจเนอเรต ออร์บิทัล (degenerate orbital) ธาตุที่มีความสำคัญมากและเป็นองค์ประกอบในสารอินทรีย์ ก็คือธาตุที่มีอิเล็กตรอน 2 ชั้นระดับพลังงานหรือแถวที่ 2 ของตารางธาตุ ส่วนธาตุอื่นๆ จะไม่ขอกล่าว ในที่นี้



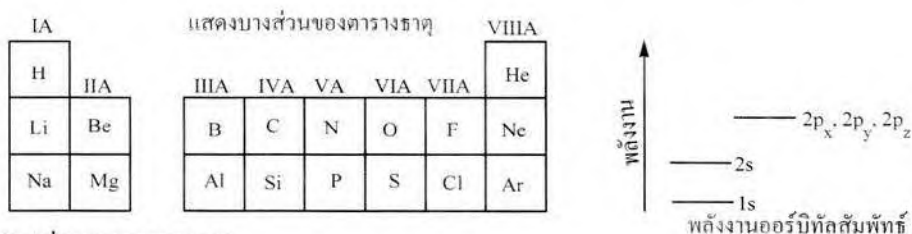
รูปที่ 1.3 อิเล็กตรอนใน p -ออร์บิทัล
ที่มา (Wade, 1987, p.4)

3. จำนวนอิเล็กตรอนในชั้นพลังงาน

จากหลักการกีดกันของเพาลี (Pauli exclusion principle) กล่าวว่าแต่ละออร์บิทัลจะมีอิเล็กตรอนอยู่ 2 อิเล็กตรอน ดังนั้นในออร์บิทัล $1s$ ก็จะมีอิเล็กตรอน 2 อิเล็กตรอน และ $2s$ และ $2p$ รวมแล้วมีอิเล็กตรอนถึง 8 อิเล็กตรอน การที่อะตอมจะสร้างพันธะจะต้องทำให้อิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้นนอกสุด (valence electron) คล้ายหรือเหมือนกับแก๊สเฉื่อย (He, Ne, และ Ar) ซึ่งส่วนใหญ่จะประกอบด้วย 8 อิเล็กตรอน และสอดคล้องกับกฎแปด (octet rule) ที่ว่าธาตุในแถวที่ 2 มักจะทำให้อิเล็กตรอนชั้นนอกสุดครบแปดเพื่อจะได้สารประกอบที่เสถียรนั่นเอง

4. หลักการของออฟเบา

ในเยอรมันเรียกออฟเบา (Aufbau) ว่าเป็นผู้สร้างหรือผู้สะสม (building up) และถ้าตามหลักการของออฟเบาก็คือ เรามีวิธีการจัดเรียงอิเล็กตรอนอย่างไรที่สถานะพื้น ซึ่งทำโดยเริ่มจากออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำสุดก่อน (lowest energy orbital) แล้วเลื่อนไปสู่ออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงสุด (highest energy orbital) ถ้าพิจารณาจากรูปที่ 1.4 และ ตารางที่ 1.1 จะแสดงการใช้หลักการของออฟเบาจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุ 2 แถวแรก



รูปที่ 1.4 ธาตุบางส่วนของตารางธาตุ
ที่มา (Wade, 1987, p.5)

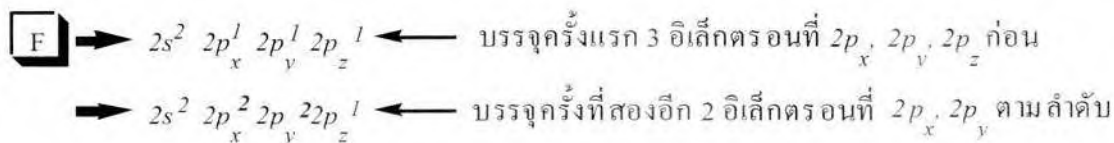
ตารางที่ 1.1 การใช้หลักการของออฟเบาจัดเรียงอิเล็กตรอนโดยเริ่มจากออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานต่ำสุด

ธาตุ	การจัดเรียงอิเล็กตรอน	อิเล็กตรอนวงนอกสุด
H	$1s^1$	1
He	$1s^2$	2
Li	$1s^2 2s^1$	1
Be	$1s^2 2s^2$	2
B	$1s^2 2s^2 2p_x^1$	3
C	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$	4
N	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$	5
O	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$	6
F	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$	7
Ne	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$	8

ที่มา (Wade, 1987, p.6)

จะเห็นว่าชั้นพลังงานที่ $n=2$ มีอิเล็กตรอนรวมกันแล้วก็คือเลขที่หมู่ (group) ในตารางธาตุ และเป็นอิเล็กตรอนวงนอกสุดของธาตุนั้นเอง ธาตุฮีเลียมมีอิเล็กตรอนวงนอกสุด 2 และนีออนเท่ากับ 8 ซึ่งเป็นการบรรจุอิเล็กตรอนในชั้นแรก ($n=1$) และ ชั้นที่สอง ($n=2$) ตามลำดับ

เป็นที่สังเกตว่าธาตุคาร์บอนมีอิเล็กตรอนวงนอกที่ออร์บิทัล $2p_x$ และ $2p_y$ จะบรรจุไม่เป็นคู่ จึงไม่เป็นไปตามหลักการของเพาลีที่ว่าอิเล็กตรอนจะอยู่กันเป็นคู่ๆ ในออร์บิทัลเดียวกัน อย่างไรก็ตามถ้าพิจารณาตามกฎของฮุนด์ (Hund rule) แล้วถ้ามีจำนวน 2 หรือ 3 ออร์บิทัลที่พลังงานเท่ากัน อิเล็กตรอนจะกระจายไปอยู่ในออร์บิทัลเหล่านั้นเดี่ยวๆ แทนที่จะอยู่เป็นคู่ เช่น ธาตุคาร์บอนและไนโตรเจน ส่วนธาตุออกซิเจน ฟลูออรีน และนีออน ที่มีอิเล็กตรอนวงนอกมากกว่า 3 อิเล็กตรอนขึ้นไป การบรรจุอิเล็กตรอนก็จะเริ่มที่ละหนึ่งในออร์บิทัล $2p_x$, $2p_y$ และ $2p_z$ ก่อน จากนั้นอิเล็กตรอนที่เหลือให้กลับมาบรรจุที่ $2p_x$ ตามด้วย $2p_y$ และ $2p_z$ เป็นรอบที่สองตามลำดับ ตัวอย่างเช่น การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุฟลูออรีน



5. การสร้างพันธะกับกฎชุดแปด

ในปี ค.ศ. 1915 ลิวิสได้เสนอทฤษฎีใหม่ๆ ไว้หลายทฤษฎี ซึ่งการอธิบายว่าจะต้องมีการสร้างพันธะแล้วเกิดเป็นโมเลกุลของสารประกอบได้อย่างไร และหนึ่งในหลายทฤษฎีเหล่านั้นเสนอว่า อะตอมจะนำอิเล็กตรอนวงนอกสุดมาใช้ร่วมกัน และเมื่อนับจำนวนอิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะและที่เหลือแล้วจะมีจำนวนเท่ากับอิเล็กตรอนวงนอกของแก๊สสมมติ เช่น He, Ne หรือ Ar ซึ่งแนวคิดนี้ได้กลายเป็นกฎชุดแปดในเวลาต่อมา

5.1 พันธะไอออนิก อะตอมมีการให้อิเล็กตรอนแก่อะตอมอื่น เช่น ลิเทียมให้อิเล็กตรอน 1 อิเล็กตรอนแก่ฟลูออรีนทำให้มีอิเล็กตรอนวงนอกเหมือนกับฮีเลียม ในขณะที่ฟลูออรีนรับอิเล็กตรอนมาจากลิเทียม 1 ตัว ทำให้มีอิเล็กตรอนวงนอกสุดเหมือนกับนีออน ดังนั้นผลจากการให้และรับอิเล็กตรอนนี้ทำให้เกิดประจุบวกที่ลิเทียมและประจุลบที่ฟลูออรีนดังแสดง



การดึงดูดด้วยแรงไฟฟ้าสถิตหรือประจุที่ตรงข้ามกันนี้เรียกว่าพันธะไอออนิก โดยทั่วไปแล้ว โครงร่างหลักส่วนใหญ่จะยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงพันธะไอออนิกมากกว่าจะอยู่เป็นโมเลกุลแบบเดี่ยวๆ และ ไม่พบว่าสารอินทรีย์ต่างๆ ไปยึดเหนี่ยวพันธะด้วยแรงไอออนิกเลย

5.2 พันธะโคเวเลนต์ สารอินทรีย์ส่วนใหญ่ยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ตัวอย่างเช่น การเกิดโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งจะนำอิเล็กตรอนของตัวมันเองมาใช้ร่วมกันทำให้อิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะเท่ากับเวเลนซ์อิเล็กตรอนของฮีเลียม



พันธะโคเวเลนต์เป็นแรงดึงดูดที่สำคัญมากในเคมีอินทรีย์ ซึ่งจะได้ศึกษารายละเอียดในบทต่อไป

5.3 โครงสร้างของลิวอิส การแสดงการเกิดพันธะโคเวเลนต์ทำได้โดยการเขียนสูตรโครงสร้างแบบลิวอิส (Lewis structure) เช่น ใช้ $\text{H}:\text{H}$ แทนโมเลกุลของ H_2 นอกจากนี้จะใช้จุดแทนเวเลนซ์อิเล็กตรอน และเส้น (—) แทนอิเล็กตรอน 1 คู่ ดังแสดง

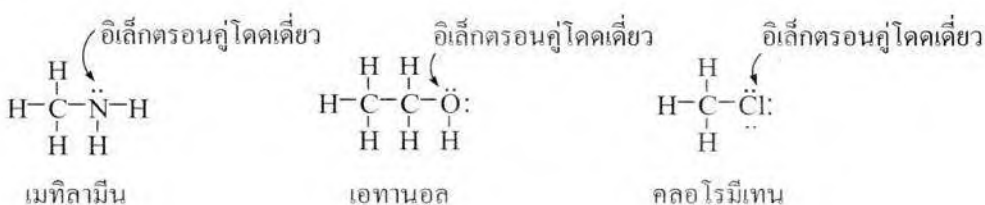


ธาตุคาร์บอนมีเวเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัว และนำมาใช้ร่วมกับไฮโดรเจน 4 อะตอม ดังนั้นอิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะทั้งหมดจึงเท่ากับ 8 ซึ่งเป็นไปตามกฎชุดแปด เมื่อพิจารณาสูตรโมเลกุลของอีเทนคือ C_2H_6 สูตรโครงสร้างแบบลิวอิสของมันจะแสดงข้างล่าง

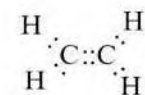


จะเห็นว่าจำนวนอิเล็กตรอนที่ปรากฏขณะนี้เป็น 14 อิเล็กตรอน ซึ่งล้อมรอบธาตุคาร์บอนอยู่ 8 อิเล็กตรอน และไฮโดรเจนแต่ละตัว 2 อิเล็กตรอน ดังนั้นโครงสร้างที่เป็นไปได้ของอีเทนจะมีเพียงโครงสร้างเดียว และจากโครงสร้างของอีเทนนี้เองแสดงให้เห็นถึงลักษณะที่สำคัญของคาร์บอนที่สร้างพันธะระหว่างกันได้อย่างแข็งแรง

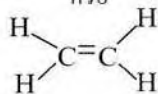
ถ้าพิจารณาโครงสร้างโมเลกุลต่างๆ บางโครงสร้างจะมีอิเล็กตรอนที่ไม่ได้สร้างพันธะ (non-bonding electron) เรียกอิเล็กตรอนที่ไม่ได้สร้างพันธะและอยู่กันเป็นคู่ๆ ว่า อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electron) ดังกล่าวนี้นี้จะทำให้อะตอมมีอิเล็กตรอนวงนอกครบแปด ตัวอย่างเช่น ธาตุออกซิเจน ไนโตรเจน และแฮโลเจน (F, Cl, Br, I) มักจะมีอิเล็กตรอนลักษณะนี้แล้วทำให้สารประกอบเหล่านั้นเสถียร ในเชิงปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเหล่านี้จะมีส่วนช่วยให้เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบนั้นได้ ตัวอย่างหน้าถัดไปแสดงอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของสารต่างๆ



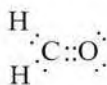
5.4 พหุพันธะ ในการเขียนสัญลักษณ์จุดหรือเส้นแทนอิเล็กตรอน 1 คู่ นั้นเรียกพันธะโคเวเลนต์แบบนี้ว่า **พันธะเดี่ยว** (single bond) ขณะที่อะตอมมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 2 คู่ หรือ 3 คู่ ก็จะเรียกว่า **พันธะคู่** (double bond) และ **พันธะสาม** (triple bond) ตามลำดับ เช่น โมเลกุลของเอทิลีน (C_2H_4) ซึ่งมีเพียงทางเดียวเท่านั้นที่จะเขียนสูตรโครงสร้างแบบลิวอิส คือการนำเอาอะตอมของคาร์บอน 2 อะตอม มาใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 2 คู่ จึงจะทำให้ครบกฎชุดแปดดังกล่าว



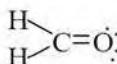
หรือ



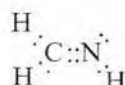
เอทิลีน



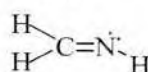
หรือ



ฟอร์มัลดีไฮด์



หรือ

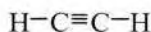


อิมิน

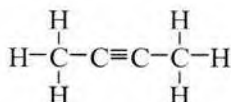
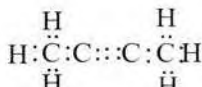
สำหรับแก๊สอะเซทิลีน (C_2H_2) เป็นตัวอย่างของสารอินทรีย์ที่มีพันธะสามในโมเลกุล ดังนั้นสูตรโครงสร้างแบบลิวอิสจึงเขียนโดยการนำคาร์บอนมาใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 3 คู่ จึงจะครบกฎชุดแปด และใช้เส้นสามเส้นแทนพันธะสามดังแสดง



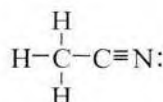
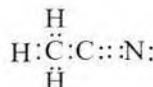
หรือ



อะเซทิลีน



ไดเมทิลอะเซทิลีน



แอซีโทไนไตร์

ข้อสังเกตจากการเขียนสูตรโครงสร้างของลิวอิสพบว่าคาร์บอนจะมีการสร้างพันธะ 4 พันธะ ไนโตรเจน 3 พันธะ และออกซิเจน 2 พันธะ ส่วนไฮโดรเจนและแฮโลเจน มักจะสร้างเพียง 1 พันธะ ดังสัญลักษณ์ข้างล่าง



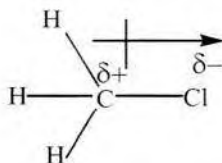
5.5 สภาพไฟฟ้าลบและขั้วพันธะ พันธะที่เกิดจากการที่อะตอมของธาตุเหมือนกันมาใช้อิเล็กตรอนร่วมกันเรียกว่า **พันธะไม่มีขั้ว** (nonpolar bond) แต่ถ้าเป็นอะตอมต่างชนิดกันมาสร้างพันธะ และพันธะที่เกิดขึ้นจะเรียกว่า **พันธะมีขั้ว** (polar bond) การที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากอะตอมดังกล่าวมีค่าสภาพไฟฟ้าลบแตกต่างกัน ซึ่งค่าสภาพไฟฟ้าลบของธาตุที่พบในสารอินทรีย์ส่วนใหญ่แสดงไว้ในรูปที่ 1.5

H 2.2						
Li 1.0	Be 1.6	B 1.8	C 2.5	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
						Br 3.0
						I 2.7

รูปที่ 1.5 ค่าสภาพไฟฟ้าลบ

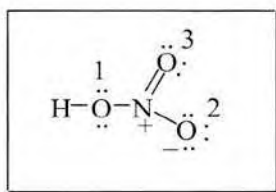
ที่มา (Wade, 1987, p.10)

สมมติว่าธาตุคาร์บอนมาสร้างพันธะกับธาตุคลอรีนซึ่งมีค่าสภาพไฟฟ้าลบสูงกว่า คลอรีนจะดึงอิเล็กตรอนก่อนไปทางตัวมันเราจะใส่สัญลักษณ์ δ^+ (partial positive charge) ที่คาร์บอนและ δ^- (partial negative charge) ที่คลอรีน นอกจากนี้จะใส่ลูกศรให้หันหัวไปทางด้านที่อะตอมค่าสภาพไฟฟ้าลบสูงกว่า ความมีขั้วของพันธะวัดออกมาเป็นค่าโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment, μ)



ถ้ามองย้อนกลับไปที่ค่าสภาพไฟฟ้าลบ ดังรูป 1.5 ค่านี้จะเป็นตัวบอกความมีขั้วของพันธะและทิศทางโมเมนต์ขั้วคู่ นั้นหมายถึงการบอกความมีขั้วของพันธะโคเวเลนต์ด้วย

5.6 ประจุฟอร์มัล จากโครงสร้างของลิวอิสมักมีอะตอมที่เกาะอยู่กับประจุบวกและประจุลบ ถ้าโมเลกุลนั้นเป็นกลางผลรวมของประจุบวกก็ต้องเท่ากับศูนย์ ตัวอย่างเช่น โมเลกุลของกรดไนตริก



จากโครงสร้างจะเห็นว่าออกซิเจนทั้ง 3 อะตอม มีลักษณะแตกต่างกันคือ ออกซิเจน 1 สร้างพันธะอยู่กับไฮโดรเจนและไนโตรเจน ส่วนออกซิเจน 2 พันธะเดียวอยู่กับไนโตรเจนและติดประจุลบอยู่ด้วย และสุดท้ายออกซิเจน 3 สร้างพันธะคู่อยู่กับไนโตรเจน พบว่าโครงสร้างของกรดไนตริกที่เห็นอยู่ขณะนี้เป็นที่ยอมรับและเราเรียกประจุบวกและลบในโครงสร้างว่า **ประจุฟอร์มัล**

การคำนวณประจุฟอร์มัลทำได้โดยการนับจำนวนอิเล็กตรอน (electron count) ของแต่ละอะตอมในสูตรโครงสร้างลิวอิสแล้วเปรียบเทียบกับอิเล็กตรอนของอะตอมขณะเป็นกลาง จำนวนอิเล็กตรอนนับ = $1/2$ (จำนวนอิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะ) + (จำนวนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว) เพื่อความเข้าใจง่ายขึ้นเราลองพิจารณาจากโครงสร้างข้างล่าง



จากผลการนับจำนวนอิเล็กตรอนพบว่า ออกซิเจนหมายเลข 1 มีค่าเท่ากับ 6 ซึ่งเท่ากับเวเลนซ์อิเล็กตรอนปกติของธาตุออกซิเจน ดังนั้นจึงไม่มีประจุฟอร์มัล ส่วนออกซิเจนหมายเลข 2 มีค่าเท่ากับ 7 ซึ่งมากกว่าเวเลนซ์อิเล็กตรอนปกติของธาตุออกซิเจนอยู่ 1 ดังนั้นจึงมีประจุฟอร์มัลเป็น -1 ในทำนองเดียวกันออกซิเจนหมายเลข 3 มีค่าเท่ากับ 6 ซึ่งเท่ากับเวเลนซ์อิเล็กตรอนปกติของธาตุออกซิเจน ดังนั้นจึงไม่มีประจุฟอร์มัล และไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ 4 ซึ่งน้อยกว่าเวเลนซ์อิเล็กตรอนปกติของธาตุไนโตรเจนอยู่ 1 ดังนั้นจึงมีประจุฟอร์มัลเป็น $+1$ จากที่กล่าวมาอาจใช้สูตรการคำนวณได้ดังนี้

$$\text{ประจุฟอร์มัล} = (\text{เลขที่หมู่ในตารางธาตุ}) - (\text{จำนวนพันธะที่สร้างขึ้น}) - (\text{จำนวนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว})$$

ตัวอย่างเช่น ออกซิเจนหมายเลข 1 อยู่หมู่ที่ VIA (6A) และสร้างพันธะเดียวกับไฮโดรเจนทางซ้าย 1 พันธะและกับไนโตรเจนทางขวาอีก 1 พันธะ รวมเป็น 2 พันธะ นอกจากนี้ออกซิเจนยังมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเท่ากับ 4 อิเล็กตรอน แทนค่าในสูตรจะได้

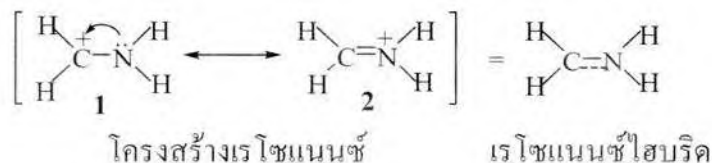
$$\begin{aligned}\text{ประจุฟอร์มัล} &= (6) - (2) - (4) \\ &= 0\end{aligned}$$

ซึ่งมีค่าตรงกับวิธีการคิดข้างบน จากเรื่องประจุฟอร์มัลที่กล่าวมาจะเห็นว่าเป็นสิ่งสำคัญมากและต้องอาศัยโครงสร้างของลิวอิสประกอบการพิจารณาด้วย

6. โครงสร้างเรโซแนนซ์

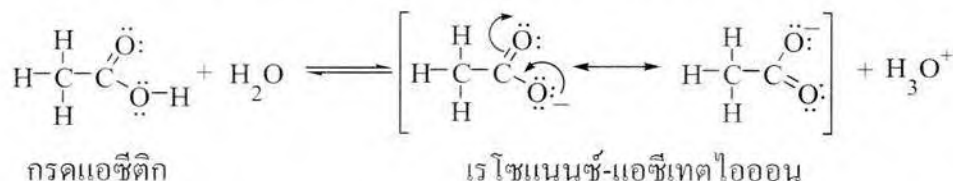
กรณีสารประกอบที่มีการเขียนสูตร โครงสร้างแบบลิวอิสได้มากกว่า 2 โครงสร้างขึ้นไปโดยโครงสร้างนั้นยังมีตำแหน่งของธาตุเหมือนกันแต่แตกต่างกันที่อิเล็กตรอนบนอะตอม เรียกสูตรโครงสร้างที่ต่างกันว่า โครงสร้างเรโซแนนซ์ (resonance structure) และโครงสร้างรวมหรือที่แท้จริงของหลายๆ โครงสร้างนั้น

เรียกว่า เรโซแนนซ์ไฮบริด (resonance hybrid) เพื่อให้เกิดความเข้าใจมากขึ้น สมมติถ้าเรามี $[H_2CNH_2]^+$ ก็สามารถเขียนสูตรโครงสร้างได้ดังนี้

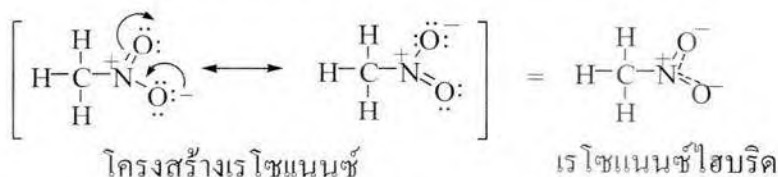


จากโครงสร้างจะพบว่า อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของไนโตรเจนจะเคลื่อน (moved) ไปที่ธาตุคาร์บอนประจุบวกเกิดเป็นพันธะคู่และธาตุคาร์บอนมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนครบกฎหุดแปด (โครงสร้าง 1) ส่วนโครงสร้าง 2 ทั้งอะตอมของคาร์บอนและไนโตรเจนมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนครบ 8 นอกจากนี้ยังเห็นอีกว่าประจุบวกจะเคลื่อนที่หรือมีการกระจายอยู่บนอะตอมธาตุทั้งสอง ทำให้ไอออนนี้เสถียรมากขึ้น จึงเรียกเหตุการณ์ลักษณะนี้ว่า การมีเสถียรภาพด้วยเรโซแนนซ์ (resonance-stabilized)

กรดแอซิดิกเมื่อมีการสูญเสียโปรตอนจะได้คาร์บอกซิเลตไอออน ซึ่งประจุลบจะไม่ประจำที่ (delocalized) โดยจะเคลื่อนไปที่อะตอมของออกซิเจนทั้งสองอย่างละครึ่ง นอกจากนี้ยังพบว่าพันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจนไม่ใช่พันธะเดี่ยวหรือพันธะคู่อย่างเต็มที่ แต่เป็นพันธะหนึ่งครึ่ง (1.5) ดังแสดง



กรณีสารประกอบที่ไม่มีประจุก็สามารถเกิดเรโซแนนซ์ได้ เช่น ไนโตรมีเทน (CH_3NO_2) ซึ่งสามารถเขียนโครงสร้างแบบลิวอิสได้ อย่างไรก็ตามประจุฟอร์มัล +1 ก็อยู่บนอะตอมของไนโตรเจน และประจุลบจะมีการกระจายไปบนอะตอมของออกซิเจนดังโครงสร้างข้างล่าง



จากตัวอย่างที่เสนอข้างบนเป็นโครงสร้างเรโซแนนซ์ที่มีประจุบวก ประจุลบ หรือประจุบวกและลบในโมเลกุลเดียวกัน ดังนั้น เพื่อให้เกิดความเข้าใจมากขึ้นจึงขอเสนอกฎของเรโซแนนซ์ไว้ดังนี้

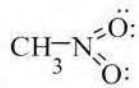
7. กฎของเรโซแนนซ์

7.1 ตำแหน่งอะตอม ของแต่ละโครงสร้างต้องเป็นตำแหน่งเดียวกันโดยที่อิเล็กตรอนจะกระจายไปตามโครงสร้างเรโซแนนซ์นั้น เช่น



จากสูตรโครงสร้างทั้ง 2 จะเห็นว่าอะตอมอยู่ตำแหน่งที่แตกต่างกันและเป็นสารคนละชนิดกัน จึงไม่เป็นโครงสร้างเรโซแนนซ์ซึ่งกันและกัน

7.2 สูตรโครงสร้างลิวอิส ต้องเป็นสูตรโครงสร้างแบบลิวอิสที่ถูกต้อง และธาตุในโครงสร้างอยู่แถวที่ 2 ของตารางธาตุ ทั้งนี้ต้องมีการใช้อิเล็กตรอนไม่เกิน 8



จากโครงสร้างพบว่าไนโตรเจนมีเวเลนซ์อิเล็กตรอน 10 อิเล็กตรอน จึงไม่ใช่สูตรโครงสร้างเรโซแนนซ์ที่ถูกต้อง

7.3 โครงสร้างเรโซแนนซ์ที่เสถียร ถ้ามีโครงสร้างเรโซแนนซ์ที่เหมือนกันและอะตอมเป็นไปตามกฎชุดแปดโครงสร้างที่เสถียรจะต้องไม่มีประจุบวกและลบหรือถ้ามีก็น้อยที่สุดดังแสดง



จะเห็นว่าโครงสร้างซ้ายมือจะเสถียรกว่าโครงสร้างขวามือเพราะไม่มีประจุชนิดตรงกันข้ามอยู่ด้วยกัน

7.4 ประจุบนโครงสร้างเรโซแนนซ์ ระหว่างโครงสร้างเรโซแนนซ์อะตอมมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเป็นไปตามกฎชุดแปดโครงสร้างที่เสถียรที่สุดคือ โครงสร้างที่ประจุลบอยู่บนอะตอมที่มีค่าสภาพไฟฟ้าลบสูงกว่าโครงสร้างซ้ายมือข้างล่างประจุลบอยู่บนออกซิเจน



7.5 จำนวนอิเล็กตรอน โครงสร้างเรโซแนนซ์จะต้องมีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากันและประจุสุทธิเท่ากันด้วยเมื่อนับจำนวนอิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะและอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของโครงสร้างซ้ายมือเท่ากับ 24 และประจุสุทธิเท่ากับ 0 ส่วนโครงสร้างขวามือมีจำนวนอิเล็กตรอนรวม 26 อิเล็กตรอน และประจุสุทธิคือ -2 ดังนั้นโครงสร้างทั้งสองไม่ใช่โครงสร้างเรโซแนนซ์ซึ่งกันและกัน ดังแสดง



7.6 จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว โครงสร้างเรโซแนนซ์ต้องมีจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวเท่ากันซึ่งเมื่อพิจารณาจากโครงสร้างทางซ้ายมืออิเล็กตรอนเดี่ยวไม่เท่ากับโครงสร้างทางขวา ดังนั้นทั้ง 2 โครงสร้างจึงไม่ใช่โครงสร้างเรโซแนนซ์กัน



8. สูตรเคมี

หมายถึงกลุ่มสัญลักษณ์ของธาตุในสารประกอบว่ามีอยู่เท่าใดและมีการจัดเรียงตัวในโมเลกุลเป็นอย่างไร ซึ่งอาจแบ่งออกเป็น 2 พวกใหญ่ๆ คือ สูตรโมเลกุล และสูตรโครงสร้าง สำหรับสูตรโครงสร้างอาจแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ สูตรโครงสร้างแบบลิวอิสและสูตรโครงสร้างแบบควบแน่น (condensed structural formulas) มักเห็นอยู่เสมอว่าโครงสร้างของลิวอิสมีการใช้เครื่องหมาย แดช (dash) หรือ จุด (dot) แทนพันธะ อิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะ และอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว ส่วนสูตรโครงสร้างแบบควบแน่นเป็นการนำสูตรแบบลิวอิสมาเขียนรวบเอาเฉพาะอะตอมมารวมกัน หรือบางครั้งอาจแสดงพันธะด้วยเส้นและอิเล็กตรอนด้วยจุด ดังแสดงในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 สูตรโครงสร้างแบบลิวอิสและสูตรโครงสร้างแบบควบแน่นของสารประกอบ

สารประกอบ	โครงสร้างแบบลิวอิส	โครงสร้างแบบควบแน่น
อีเทน	<pre> H H H-C-C-H H H </pre>	CH_3CH_3
ไอโซบิวเทน	<pre> H H H H-C-C-C-H H H </pre>	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$
นอร์มอลเฮกเซน	<pre> H H H H H H H-C-C-C-C-C-C-H H H H H H H </pre>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
ไดเอทิลอีเทอร์	<pre> H H H H H-C-C-Ö-C-C-H H H H H </pre>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ หรือ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$
เอทิลแอลกอฮอล์	<pre> H H H H-C-C-Ö-H H H H </pre>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์	<pre> H H H H-C-C-C-H H H </pre>	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$
ไดเมทิลลามีน	<pre> H H H-C-N-C-H H H </pre>	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

ที่มา (Wade, 1987, p.17)

นอกจากนี้โครงสร้างแบบลิวอิสและแบบควบแน่นในสารอินทรีย์ที่มีพันธะคู่และพันธะสามแสดงให้เห็นดังตารางที่ 1.3

ตารางที่ 1.3 สูตรโครงสร้างแบบลิวอิส และสูตรโครงสร้างแบบควมแน่นของสารประกอบที่มีพันธะคู่และพันธะสาม

สารประกอบ	โครงสร้างแบบลิวอิส	โครงสร้างแบบควมแน่น
2-บิวทีน	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCHCH}_3 \\ \text{หรือ} \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{array}$
แอซีโทไนไทร์	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CN} \text{ หรือ } \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$
แอซีทัลดีไฮด์	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{O} \\ & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CHO} \text{ หรือ } \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{H}$
แอซีโตน	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{O} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \text{ หรือ } \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3$
กรดแอซีติก	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{O} \\ & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{COOH} \text{ หรือ } \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{OH}$

ที่มา (Wade, 1987, p.18)

ยังมีสูตรโครงสร้างอีกชนิดหนึ่งที่แสดง เส้นและมุมของโครงสร้าง (line-angle formula) หรือบางครั้งอาจเรียกว่า **stick figure** สูตรชนิดนี้นิยมใช้กับสารประกอบไซคลิก หรือแอลิไซคลิกก็ได้ ที่ปลายเส้นตรงและจุดเชื่อมต่อจะหมายถึงธาตุคาร์บอน 4 พันธะ ซึ่งจะไม่มีไฮโดรเจนเกาะอยู่ ส่วนอะตอมอื่นๆ เช่น ไนโตรเจน ออกซิเจน และ แฮโลเจน จะเขียนแสดงอยู่ในโครงสร้างเพื่อความเข้าใจให้พิจารณาจากตารางที่ 1.4

ตารางที่ 1.4 สูตรโครงสร้างแบบควมแน่น และ แบบเส้น-มุม ของสารประกอบ

สารประกอบ	โครงสร้างแบบควมแน่น	โครงสร้างแบบเส้น-มุม
นอร์มอลเฮกเซน	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	
2-เฮกเซน	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
3-เฮกซานอล	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
ไซโคลเฮกเซน	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} & & \text{CH} \\ & & \\ \text{H}_2\text{C} & & \text{CH} \\ & & \\ \text{H}_2 & & \text{H}_2 \end{array}$	
2-เมทิลไซโคลเฮกซานอล	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} & & \text{CHOH} \\ & & \\ \text{H}_2\text{C} & & \text{CHCH}_3 \\ & & \\ \text{H}_2 & & \text{H}_2 \end{array}$	
ไพรีดีน	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C}-\text{N}=\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	

ที่มา (Wade, 1987, p.19)

จากสูตรโครงสร้างที่กล่าวมาจำเป็นต้องทราบสูตรโมเลกุล (molecular formula) ก่อน ซึ่งสูตรนี้จะทำให้ทราบจำนวนอะตอมของธาตุต่างๆ ในโมเลกุล เช่น โมเลกุลของ 1-บิวทานอล มีสูตรคือ $C_4H_{10}O$ หรือมีโครงสร้างเป็น $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ ในการหาสูตรโมเลกุลจะกระทำเป็น 2 ขั้นตอน คือ 1. การคำนวณจากสูตรอย่างง่าย (calculation of the empirical formula) 2. คำนวณจากน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight) ซึ่งทำได้หลายวิธีโดยนักเคมีฟิสิกส์ หรืออาจจะหาจากเครื่องมือที่เรียกว่าแมสสเปกโตรเมตรี (mass spectrometry) ซึ่งจะให้ค่าน้ำหนักโมเลกุลที่ถูกต้อง (accurate molecular weight) วิธีการหาน้ำหนักโมเลกุลโดยละเอียดจะไม่บอกกล่าวในที่นี้

9. กรดและเบส

การนำแนวคิดเกี่ยวกับกรดและเบสมาใช้อธิบายในเคมีอินทรีย์เป็นสิ่งที่มีจำเป็นอย่างมาก เช่น หลักการถ่ายโอนโปรตอน ความเป็นกรด ความเป็นเบส ตามทฤษฎีกรด-เบส โดยเฉพาะของลิวอิสซึ่งถูกนำมาใช้กันมากในการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์ โดยทั่วไปอาจจะทราบว่าซัลฟิวริกเป็นกรด หรือไฮโดรเจนไซโครกไฮด์เป็นเบส ถ้าถามว่า BF_3 เป็นกรดหรือเบส แม้กระทั่ง $CH_2=CH_2$ ทำหน้าที่อย่างไรในปฏิกิริยาสามารถให้หรือรับโปรตอน ในหัวข้อต่อไปจะได้ให้รายละเอียดเพื่อตอบข้อสงสัยข้างต้น โดยจะกล่าวถึงประเด็นที่แตกต่างในความหมายของกรด-เบส 3 ประการ

9.1 ทฤษฎีกรดเบสของอาร์เรเนียส สารประกอบที่มีสมบัติเป็นกรดดูง่าย ๆ คือมีรสเปรี้ยว ในภาษาละติน *acidus* แปลว่าเปรี้ยว และ *acetum* แปลว่าน้ำส้ม ซึ่งพัฒนามาเป็นคำที่ทันสมัยในชื่อของกรด (acid) และแอซีติก (acetic) ตามลำดับ ส่วนสารที่เป็นด่างหรือเบส (base) สามารถสะเทินกรดได้ เช่น พวกน้ำปูนและเถ้าไม้ เป็นต้น

ทฤษฎีของอาร์เรเนียสได้พัฒนาขึ้นมาในตอนปลายศตวรรษที่ 19 และช่วยทำให้เกิดความเข้าใจเกี่ยวกับสมบัติของกรดและเบสได้ดีขึ้น ซึ่งกรดคือสารที่แตกตัวในน้ำได้ไฮโดรเนียมไอออน (H_3O^+) ถ้าเป็นกรดแก่ เช่น H_2SO_4 จะแตกตัวในน้ำได้มากกว่ากรดอ่อน เช่น พวกรกรดแอซีติก (CH_3COOH) ดังแสดงจากสมการข้างล่าง (สังเกตเครื่องหมายลูกศร)



กรดซัลฟิวริก



กรดแอซีติก

ในขณะที่อาร์เรเนียสได้กล่าวว่าเบสคือ สารที่ละลายน้ำแล้วให้ไฮดรอกไซด์ ไอออน (OH^-) ตัวอย่างเช่น $NaOH$ เป็นเบสแก่ และ $Mg(OH)_2$ เป็นเบสอ่อนแตกตัวไม่ได้ 100 % ดังแสดง



นอกจากนี้ความเป็นกรดและเบสของสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย จะวัดจากปริมาณความเข้มข้นของ H_3O^+ ซึ่งค่านี้จะสัมพันธ์กับปริมาณความเข้มข้นของ OH^- ด้วย ดังสูตรข้างล่าง

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \quad (\text{ที่ } 24^\circ\text{C})$$

และในสภาพสารละลายที่เป็นกลางความเข้มข้นของ H_3O^+ จะเท่ากับ OH^-

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-7}$$

การพิจารณาความเป็นกรดและเบสของสารละลายจะกำหนด โดยใช้ปริมาณที่มากพอของ H_3O^+ และ OH^- ดังนี้

$$\text{ความเป็นกรด} : [\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M. และ } [\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ M.}$$

$$\text{ความเป็นเบส} : [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M. และ } [\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ M.}$$

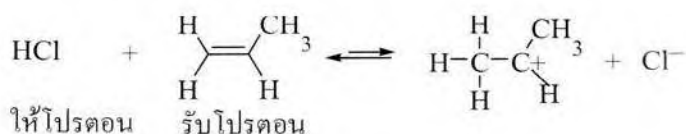
หรือเมื่อนำความเข้มข้นของ H_3O^+ และ OH^- มาใส่ค่าลอการิทึม (negative logarithm) ฐาน 10 จะได้สูตร $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ ซึ่งแปลความหมายได้ว่า ถ้าสารละลายมี $\text{pH}=7$ จะมีฤทธิ์เป็นกลางมากกว่า 7 เป็นเบส และน้อยกว่า 7 จะมีฤทธิ์เป็นกรด เป็นต้น อย่างไรก็ตามทฤษฎีของอาร์เรเนียสไม่สามารถอธิบายสารประกอบบางตัวได้ เช่น ทำไมแอมโมเนียจึงสะเทิน (neutralization) กรดได้ทั้งๆ ที่ไม่มีไฮดรอกไซด์อยู่ในโมเลกุล ดังนั้นจึงมีคำอธิบายอื่นๆ ซึ่งสามารถครอบคลุมแอมโมเนีย ตลอดจนกรดและเบสอินทรีย์อีกหลายตัว

9.2 ทฤษฎีกรดเบสของเบรินสเตดและลาวรี ในปี ค.ศ. 1923 เบรินสเตดและลาวรี ได้ให้นิยามของกรดและเบส โดยพิจารณาจากการให้และรับโปรตอนไว้ดังนี้

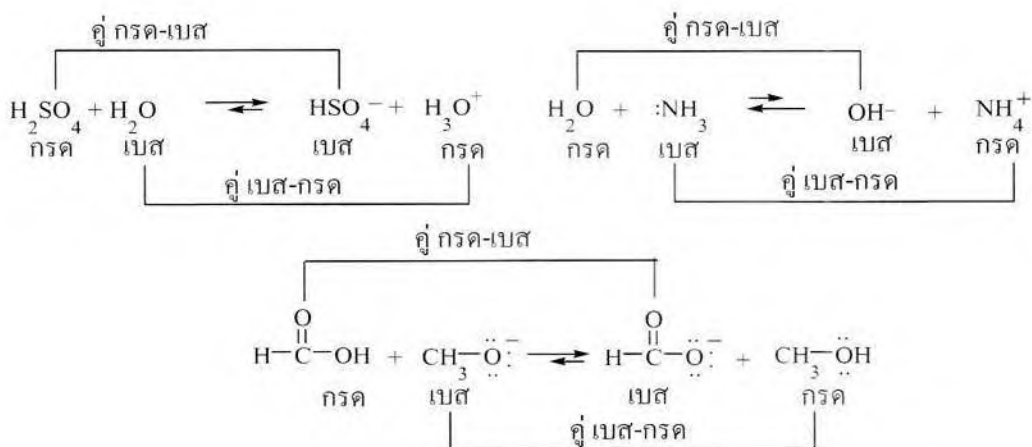
กรด หมายถึงสารใดๆ ก็ตามที่สามารถให้โปรตอน (*An acid is any species that can donate a proton*)

เบส หมายถึงสารใดๆ ที่สามารถรับโปรตอนจากสารอื่นได้ (*A base is any species that can accept a proton*)

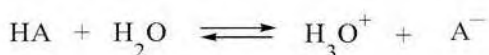
จากทฤษฎีของเบรินสเตดและลาวรีจะเห็นว่าทฤษฎีของอาร์เรเนียสมีข้อจำกัด เพราะสารที่ทำหน้าที่เป็นกรดและเบสไม่จำเป็นต้องมี H_3O^+ และ OH^- ตามลำดับ ตัวอย่างต่อไปนี้ต้องการเปรียบเทียบของทั้ง 2 ทฤษฎี ซึ่งจะเห็นว่าเบรินสเตดและลาวรีจะใช้ได้กว้างขวางกว่ามาก



เมื่อเบสรับโปรตอนไว้ ก็สามารถให้โปรตอนกลับคืนไปได้ หรือแม้กระทั่งกรดที่ให้โปรตอน จะสามารถรับโปรตอนที่ให้ไปกลับมาอีกได้ จะเห็นว่าทั้งกรดและเบสจะทำหน้าสลับกันได้ มีข้อสังเกตว่าหากเบสกลายเป็นกรด กรดนั้นจะมีโปรตอนมากกว่าเบสอยู่ 1 โปรตอน และกรดกลายเป็นเบส เบสนั้นจะมีโปรตอนน้อยกว่ากรดอยู่ 1 โปรตอน ซึ่งเราเรียกสารเป็นคู่ๆ นี้ว่า คู่กรด-เบส (conjugate acid-base) ดังแสดง



9.3 ความแรงของกรด พิจารณาตามทฤษฎีของอาร์เรเนียส เมื่อมีการแตกตัวของกรด (HA) ในน้ำ ดังสมการ



สามารถเขียนค่าคงที่สมดุลของสมการนี้ได้ โดยเอาความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์หารด้วยความเข้มข้นของสารตั้งต้น HA และไม่นำนํ้ามาเขียนด้วยเพราะนํ้าเป็นตัวทำละลายและความเข้มข้นเกือบคงที่ ดังนั้นจึงได้สมการแทนค่าคงที่การแตกตัวของกรด (acid dissociation constant, K_a) ดังนี้

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

สำหรับกรดที่มีความแรงมากก็จะแตกตัวได้มากและให้ค่า K_a สูง กรดแก่จะแตกตัวเกือบสมบูรณ์ให้ค่า K_a มากกว่า 1 ค่า กรดอินทรีย์เกือบทุกตัวเป็นกรดอ่อนจะมีค่า K_a น้อยกว่า 10^{-4} นอกจากนี้สารประกอบอินทรีย์อีกหลายตัวที่เป็นกรดอ่อนมาก เช่น มีเทน และอีเทน และให้ค่า K_a น้อยกว่า 10^{-40}

ตารางที่ 1.5 ค่า K_a และ pK_a ของสารอินทรีย์และสารอินทรีย์บางตัว

กรด	ค่า K_a	pK_a
กรดแก่ เช่น HCl , H_2SO_4 , อื่นๆ	>1	<0
$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	6.8×10^{-4}	3.17
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$	1.7×10^{-4}	3.76
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$	1.8×10^{-5}	4.74
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + ^-\text{C}\equiv\text{N}:$	6.0×10^{-10}	9.22
$\text{CH}_3-\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3-\text{O}^-$	3.1×10^{-16}	15.5
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	1.8×10^{-16}	15.7
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + ^-\text{CH}_3$	$<10^{-40}$	>40

ที่มา (Wade, 1987, p.24)

จากตารางที่ 1.5 จะเห็นว่าค่า K_a เป็นเลขยกกำลังอาจทำให้ดูยาก จึงทำให้เป็นเลขจำนวนเต็ม โดยใส่ค่าลอการิทึมดังนี้ $pK_a = -\log_{10} K_a$ สมมติว่า $K_a = 10^{-40}$ ดังนั้นค่า $pK_a = -\log 10^{-40}$ ซึ่งเท่ากับ 40 มีข้อสังเกตว่า กรดแก่จะมีค่า pK_a ใกล้ศูนย์ ส่วนกรดอ่อนอินทรีย์ซึ่งจะมีค่ามากกว่า 4 นอกจากนี้ถ้าค่า pK_a ลดลงค่า K_a ก็จะเพิ่มขึ้น

9.4 ความแรงของเบส มีความสัมพันธ์ระหว่างความแรงของกรดและคู่เบสของมัน ดังนี้ ถ้ากรดแก่ (HA) และมีคู่เบสเป็น A^- คู่เบสนี้จะต้องเป็นเบสอ่อน ในทางกลับกันถ้าเป็นกรดอ่อน คู่เบสของมันก็จะเป็เบสแ่ดังแสดง



การวัดความแรงของเบสทำได้เช่นเดียวกับกรด โดยอาศัยค่าคงที่การแตกตัวของเบส (base-dissociation constant, K_b) ในปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำ และใส่ค่าลอการิทึมให้กับค่า K_b ก็จะเป็นค่า pK_b ดังแสดงข้างล่าง

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad pK_b = -\log_{10} K_b$$

เมื่อนำค่า K_a และ K_b มาคูณกันจะทำให้ทราบถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นกรดและความเป็นเบสของกลุ่มเบสของมัน

$$\begin{aligned}(K_a)(K_b) &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \\ &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \\ &= 1.0 \times 10^{-14}\end{aligned}$$

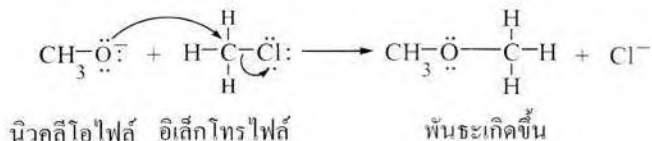
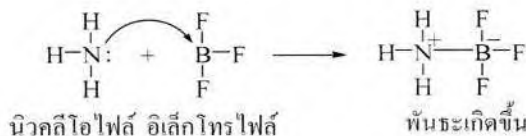
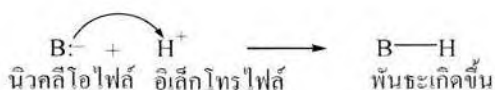
เมื่อใส่ค่าลอการิทึมทั้ง 2 ข้าง จะได้ความสัมพันธ์ที่ว่า

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = -\log 10^{-14} = 14$$

9.5 กรด-เบส ตามทฤษฎีลิวอิส ลิวอิสเสนอความคิดว่าในปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์บางครั้งไม่จำเป็นต้องมีการเคลื่อนที่ของโปรตอน เพราะเบสใดๆ สามารถใช้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของมันสร้างพันธะกับอะตอมหรือกลุ่มอะตอมที่ขาดแคลนอิเล็กตรอนได้ ในทำนองเดียวกันการสร้างและการแตกพันธะก็เป็นเรื่องของอิเล็กตรอนเสียส่วนใหญ่ จากปฏิกิริยาข้างล่างมีการเคลื่อนที่ของโปรตอนในขณะเดียวกันมีการแตกพันธะและการสร้างพันธะเกิดขึ้นด้วย ซึ่งกระบวนการดังกล่าวนี้อิเล็กตรอนมีส่วนร่วมในการเปลี่ยนแปลง



ทฤษฎีลิวอิสกล่าวว่า เบสเป็นพวกที่มีอิเล็กตรอนไม่ได้สร้างพันธะ (nonbonding electron) และสามารถให้อิเล็กตรอนดังกล่าวไปเพื่อสร้างพันธะกับอะตอมอื่น ในทางตรงกันข้ามลิวอิสได้เสนออีกว่า กรดเป็นพวกที่สามารถรับอิเล็กตรอนคู่แล้วเกิดเป็นพันธะใหม่ขึ้นได้ การให้อิเล็กตรอนของเบสเรียกว่า **พวกที่ชอบนิวเคลียส** (lover of nucleus) หรือ **นิวคลีโอไฟล์** (nucleophile) เพราะอิเล็กตรอนจะเข้าไปที่ออร์บิทัลว่างของนิวเคลียส และการรับอิเล็กตรอนคู่ของกรดจะเรียกว่า **พวกชอบอิเล็กตรอน** (lover of electron) หรือ **อิเล็กโตรไฟล์** (electrophile) จากปฏิกิริยาข้างล่างแสดงการเปลี่ยนแปลงที่อาศัยแนวคิดเกี่ยวกับกรดเบสของลิวอิสซึ่งอธิบายหน้าที่ของกรดเบสได้ดีกว่าของเบรินสเตด-ลาวรี จากสมการหน้าถัดไปนิวคลีโอไฟล์ (B^-) จะให้อิเล็กตรอนแก่อิเล็กโตรไฟล์ (H^+) และการเขียนลูกศรทำโดยหัวลูกศรแทนการส่งอิเล็กตรอนคู่ของ CH_3O^- เข้าชนหรือปะทะ (attack) อิเล็กโตรไฟล์ (CH_3Cl) และลูกศรอีกด้านหนึ่งแสดงพันธะที่แตกออกไป ด้านหางลูกศรจะแตะตรงตำแหน่งพันธะที่แตกออกและหัวลูกศรนำอิเล็กตรอนส่งให้กับธาตุคลอรีน ดังแสดง



ในทางเคมีอินทรีย์นั้นคำว่ากรดและเบสมักจะเกี่ยวข้องกับการให้และรับโปรตอนตามทฤษฎีกรดเบสของเบรินสเตดและลาวรี ส่วนกรดและเบสในปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะแล้วจะใช้คำว่า นิวคลีโอไฟล์ แสดงว่ามีการให้อิเล็กตรอน และคำว่า อิเล็กโตรไฟล์ เมื่อเกิดการรับอิเล็กตรอน

สรุป

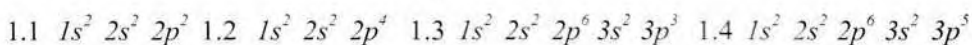
ความเจริญก้าวหน้าของเคมีอินทรีย์ เกิดจากความพยายามของนักวิทยาศาสตร์ที่ใช้ทักษะกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ ในการค้นคว้าหาความรู้เพิ่มขึ้นมาอย่างมากมาย จากจุดเริ่มต้นแนวคิดที่ว่า สิ่งมีชีวิตสามารถสร้างสารเคมีออกมาได้ ผู้คิดคือ ลาวัวซิเย ต่อมาเบอร์ซีเรียสและฮูเลอร์ได้พิสูจน์ให้เห็นว่า สารอินทรีย์ไม่ได้สร้างมาจากสิ่งมีชีวิตเท่านั้น แต่ยังสามารถสังเคราะห์ขึ้นได้ เช่น การนำแอมโมเนียมไซยาเนตมาเผาจะได้ยูเรีย ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ ปฏิกิริยาดังกล่าวนี้นี้ทำให้ได้รู้จักคำว่า ไโอโซเมอร์ ในส่วนของโครงสร้างสารประกอบต่างๆ ถูกค้นคว้าศึกษาโดย เคคูเล คูเปอร์ และ บัทเลอร์ฟ โดยเฉพาะโครงสร้างของเบนซีน ลิวอิสและพอลิงได้สร้างความกระจ่างเกี่ยวกับอนุภาคอิเล็กตรอนซึ่งมีบทบาทสำคัญในการเกิดปฏิกิริยา การเปลี่ยนแปลงทางเคมีเพื่อเกิดเป็นสารประกอบได้มีการอธิบายด้วยกลไกการเกิดปฏิกิริยา ได้อย่างชัดเจน ความรู้ทางเคมีอินทรีย์ที่พัฒนาขึ้นได้เจริญก้าวหน้าอย่างไม่มีที่สิ้นสุดและสร้างคุณูปการแก่มวลมนุษยชาติมากมาย อย่างไรก็ตามผลแห่งความเจริญย่อมกระทบต่อชีวิตความเป็นอยู่ของมนุษย์ในทุกๆ ด้าน ทั้งนี้อาจเป็นทั้งด้านบวกและลบ

อะตอมประกอบด้วยอนุภาคพื้นฐาน คือ โปรตอน นิวตรอน และ อิเล็กตรอน ภายในนิวเคลียสมีนิวตรอนและโปรตอนอยู่ด้วยกัน ส่วนอิเล็กตรอนจะโคจรรอบๆ โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนไม่แน่นอน เพราะไม่อยู่ประจำที่ ซึ่งเรียกว่า ออร์บิทัล ความหนาแน่นและพลังงานของอิเล็กตรอนในออร์บิทัลแต่ละชนิดไม่เท่ากัน ออร์บิทัลที่พบ ได้แก่ s, p, d และ f ออร์บิทัล อิเล็กตรอนจะประจำอยู่ตามชั้นพลังงานและมีการจัดเรียงลำดับตามกฎของฮอฟบาและฮุนด์ อะตอมจะเสถียรได้ต้องปรับตัวเองให้มีอิเล็กตรอนวงนอกเท่ากับแปด (กฎชุดแปด) โดยการสร้างพันธะโคเวเลนต์ ไอออนิก โลหะ และโคออร์เนตโคเวเลนต์ สำหรับธาตุคาร์บอนมีการสร้างพันธะได้หลายรูปแบบ เช่น พันธะเดี่ยว คู่ และสาม ทั้งนี้สามารถแสดงได้ด้วยสูตรโครงสร้างของลิวอิสทั้งแบบจุดและแบบเส้น การระบุวาสูตรโครงสร้างใดถูกต้องหรือมีการวางตำแหน่ง

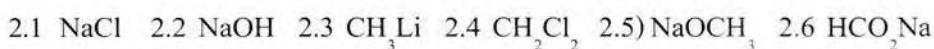
ของอะตอมในโมเลกุลเป็นไปอย่างใดจะต้องใช้วิธีการหาประจุฟอร์มัล โครงสร้างของสารประกอบใดๆ สามารถเขียนได้หลายแบบ เรียกว่า โครงสร้างเรโซแนนซ์ และโครงสร้างดังกล่าวจะมีสูตรร่วมกันคือ เรโซแนนซ์ไฮบริด ในการเขียนสูตรโครงสร้างเรโซแนนซ์มีกฎกำหนดไว้อย่างชัดเจน เพื่อให้สะดวกต่อการตีความหมายสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์นักวิทยาศาสตร์จึงกำหนดสูตรโครงสร้างแบบลิวอิส แบบควมแน่น และแบบเส้น-มุม ไว้ นอกจากนี้ยังมีอีกมากมายหลายแบบซึ่งขึ้นอยู่กับว่าจะใช้สื่อสารทางใด ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์มีการเปลี่ยนแปลงโปรตอน และสภาวะกรด-เบสเกิดขึ้นด้วย ดังนั้นจึงขึ้นอยู่กับ การอธิบายด้วยกลไกและทฤษฎีกรดเบสของอาร์เรเนียส เบรินสเตดและลาวรี และลิวอิส การระบุค่าความแรงของกรด-เบส จะใช้ค่า pK_a และ pK_b เบสหรือกรดที่เกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะและเข้าชนคาร์บอนจะเรียกว่า อิเล็กโทรไฟล์ และนิวคลีโอไฟล์

คำถามท้ายบท

1. การจัดเรียงอิเล็กตรอนข้างล่างนี้เป็นของธาตุใด



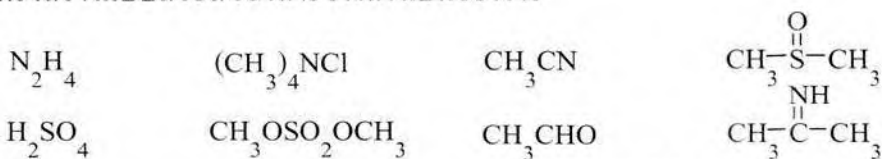
2. สารต่อไปนี้สารใดเป็นไอออนิก โคเวเลนต์ หรือเป็นทั้งไอออนิกและโคเวเลนต์



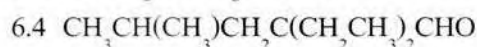
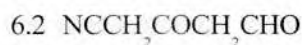
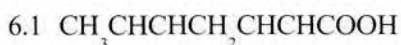
3. สารประกอบ PCl_3 และ PCl_5 เป็นสารที่เสถียรจงเขียนสูตรโครงสร้างแบบลิวอิส

4. NCI_3 เป็นสารที่เป็นที่รู้จักแต่ก็มีความพยายามที่จะสังเคราะห์ NCI_5 ขึ้นมาก็ล้มเหลว จงเขียนสูตรโครงสร้างแบบลิวอิสแล้วเปรียบเทียบกัน

5. สูตรโครงสร้างแบบลิวอิสของสารข้างล่างเป็นอย่างไร

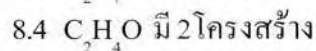
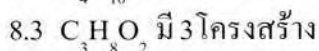
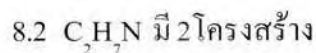
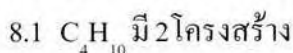


6. จงเขียนสูตรแบบลิวอิสรวมทั้งแสดงอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวมาให้เห็นด้วย

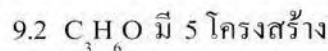
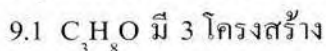


7. จากข้อ 6 จงเขียนสูตรโครงสร้างแบบเส้น-มุม

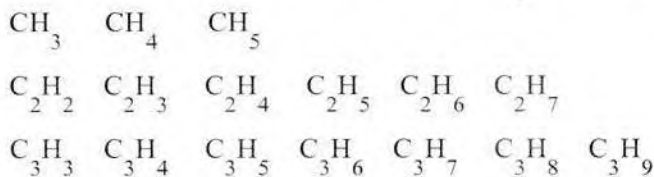
8. สูตรโครงสร้างแบบลิวอิสต่อไปนี้เป็นอย่างไ



9. จงเขียนสูตรโครงสร้างแบบเส้นและแบบควมแน่นของ



10. สารที่กำหนดให้ต่อไปนี้ป็นสารใดป็นสารที่เสถียรบ้างจงเขียนสูตรโครงสร้างมาให้ดู



เมื่อเขียนสูตรโครงสร้างที่เสถียรแล้วเลือกสารนั้นมาสรุปว่าแต่ละกลุ่มควรมีคาร์บอนและไฮโดรเจนเท่าใด

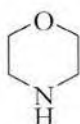
11. สูตรโครงสร้างแบบลิวอิสและอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของสารต่อไปนี้ป็นอย่างไร



ไพรีดิน



ไพโรลิดีน



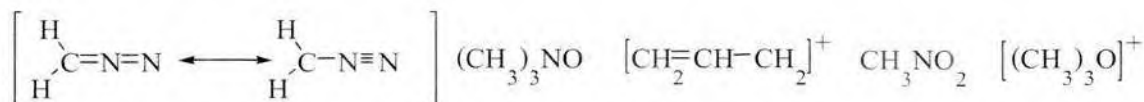
มอร์โฟลีน



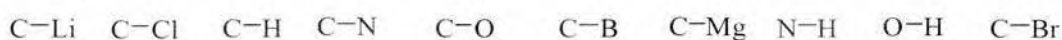
กรดอะมิโนบีตาทริก

12. สูตรโมเลกุลของแต่ละโครงสร้างในข้อ 11 ป็นอย่างไร

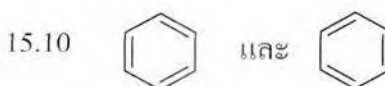
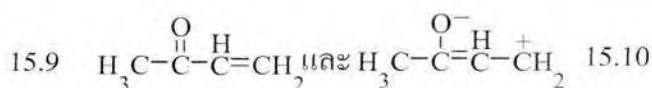
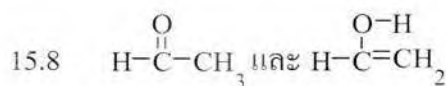
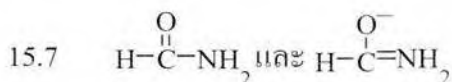
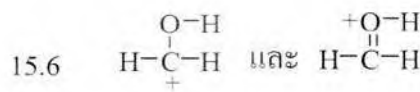
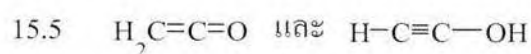
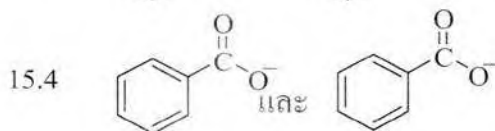
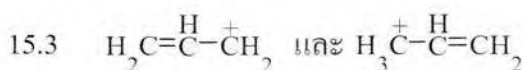
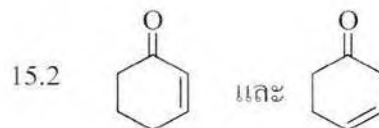
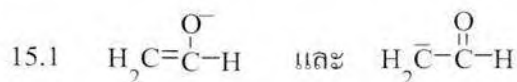
13. กำหนดสารประกอบข้างล่างมาให้จงเขียนสูตรโครงสร้างแบบลิวอิสและคำนวณประจุฟอร์มัลของทุกธาตุยกเว้นไฮโดรเจน



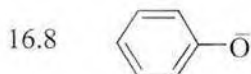
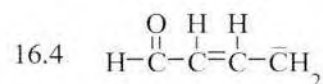
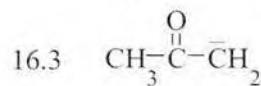
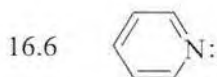
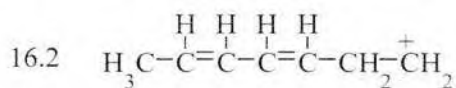
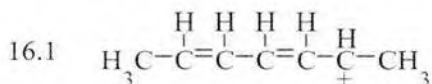
14. โมเมนต์ขั้วคู่และขั้วพันธะของข้างล่างป็นอย่างไร (ใช้ค่าสภาพไฟฟ้าลบบประกอบการคิด)



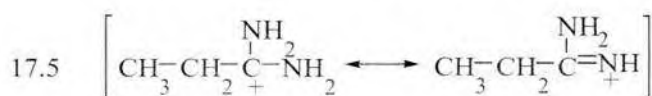
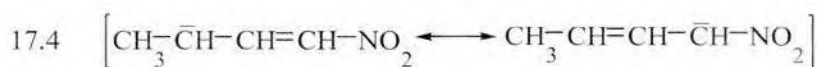
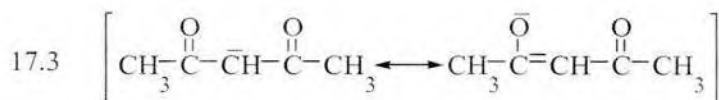
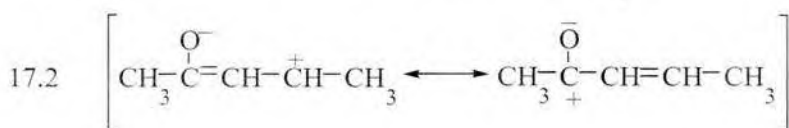
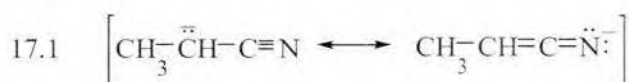
15. จงบอกว่าโครงสร้างคู่ใดป็นเรโซแนนซ์และคู่ใดไม่ใช่



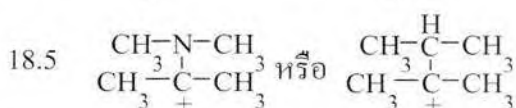
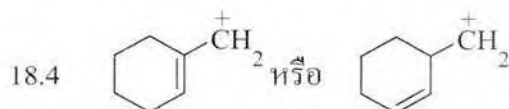
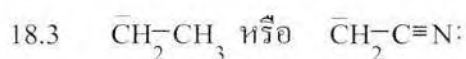
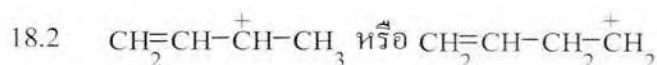
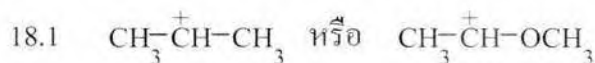
16. จงเขียนโครงสร้างเรโซแนนซ์ที่เป็นไปได้ทั้งหมดของสารข้างล่างนี้



17. ให้พิจารณาโครงสร้างเรโซแนนซ์แต่ละคู่ต่อไปนี้ว่าโครงสร้างใดเสถียรกว่าอีกโครงสร้างหนึ่ง พร้อมระบุเหตุผลและใส่โครงสร้างที่หายไปด้วย



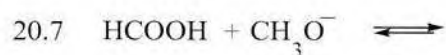
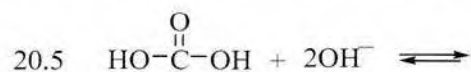
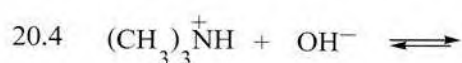
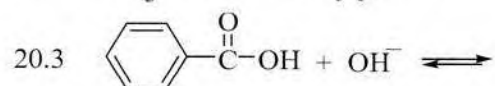
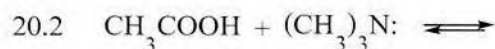
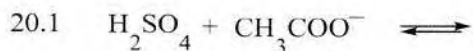
18. คู่ไอออนบวกข้างล่างนี้ไอออนใดเสถียรกว่า บอกเหตุผลประกอบการอธิบายด้วย



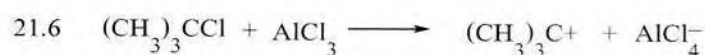
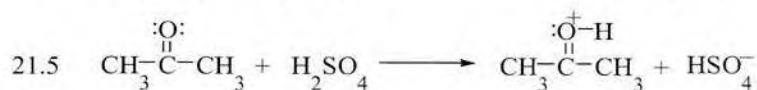
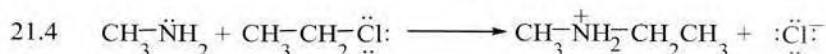
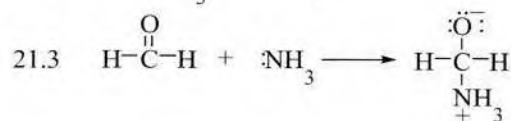
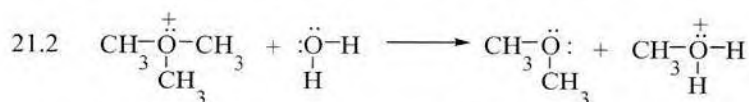
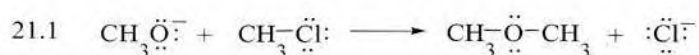
19. จงเรียงลำดับความเป็นเบสจากน้อยไปหามากพร้อมบอกเหตุผลประกอบ



20. จงเขียนสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของกรดเบสต่อไปนี้



21. จงเขียนคำว่่าอิเล็กโทรไฟล์หรือกรดของลิวอิสและนิวคลีโอไฟล์ หรือเบสของลิวอิส ได้สารตั้งต้นข้างล่าง นอกจากนี้ให้ใช้ลูกศรเขียนการเคลื่อนที่ของคู่อิเล็กตรอนมาให้อด้วย



โครงสร้างและคุณสมบัติโมเลกุลสารอินทรีย์

ในบทที่ 1 เราพบมาแล้วว่าการรวมตัวกันเป็นโมเลกุลของสารประกอบนั้นธาตุจะทำตัวเองให้มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเหมือนกับแก๊สสมมติ นอกจากนี้ยังได้ทราบเกี่ยวกับการเขียนสูตรโครงสร้างแบบลิวอิส การใช้กฎชุดแปดในการทำนายชนิดของพันธะโคเวเลนต์ว่าเป็นพันธะเดี่ยว พันธะคู่ หรือพันธะสาม และการเขียนสูตรโครงสร้างแบบไคจะเสถียรนั้น สามารถพิจารณาจากโครงสร้างเรโซแนนซ์ ซึ่งบทนี้จะเพิ่มเติมรายละเอียดเกี่ยวกับรูปร่างและโมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์

โครงสร้างโมเลกุลสารประกอบพิจารณาได้จากความแตกต่างระหว่างอะตอมมิกออร์บิทัลกับโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล ซึ่งจะเป็นสิ่งหนึ่งที่ใช้ในการทำนายรูปร่างและคุณสมบัติของโมเลกุลนั้นได้ โมเลคิวลาร์ออร์บิทัลจะสัมพันธ์กับคลื่นของอิเล็กตรอน (wave nature of electron) ดังนั้นจะเริ่มพิจารณาจากคุณสมบัติของคลื่นและการกระทำต่อกันของคลื่นก่อน

สมบัติของคลื่นอิเล็กตรอนในออร์บิทัล

1. แบบจำลองอะตอมที่เป็นจริง

ค.ศ. 1191 รัทเทอร์ฟอร์ด (Rutherford) แสดงให้เห็นว่าอะตอมประกอบด้วยประจุบวกในนิวเคลียสและมีอิเล็กตรอนอยู่รอบๆ ซึ่งก็คือ การจินตนาการแบบจำลองอะตอมที่คล้ายกับระบบสุริยะ (solar system) อย่างไรก็ตาม แนวคิดนี้ขัดแย้งกับความเป็นจริงหลายอย่างที่เกี่ยวกับอะตอม ถ้าหากนำอะตอมของไฮโดรเจนมาเปรียบเทียบกับระบบสุริยะจะเห็นความแตกต่าง ดังหัวข้อต่อไปนี้

1.1 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ในอะตอมของไฮโดรเจนจะพบสูงสุดบริเวณนิวเคลียส และจะค่อยลดลงเมื่อระยะทางห่างจากนิวเคลียส ในขณะที่ระบบสุริยะนั้นอิเล็กตรอนจะโคจรรอบนิวเคลียสเท่านั้น

1.2 อะตอมของไฮโดรเจน เป็นทรงกลมแต่ของระบบสุริยะเป็นวงรี

1.3 โมเมนตัมเชิงมุม ของอิเล็กตรอนตามสัจพจน์ของโบร์คือ $L = nh/2$

1.4 การโคจรของอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนที่โคจรรอบๆ นิวเคลียสจะแผ่พลังงานรังสีออกมา และตกลงมาเข้าใกล้นิวเคลียส ซึ่งของไฮโดรเจนจะเป็นอย่างนั้น

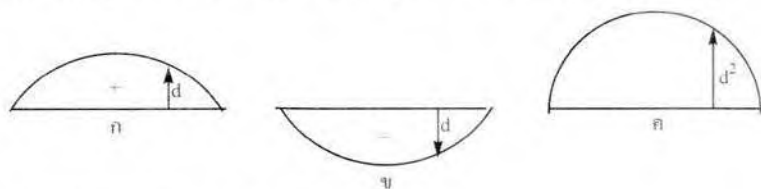
ต่อมาในปี 1923 บรอกโกร์ (Broglie) เสนอว่าการอธิบายสมบัติของอิเล็กตรอนในอะตอมให้ชัดเจนนั้นจะต้องอธิบายในแง่ของฟังก์ชันคลื่นมากกว่าอนุภาค

2. คลื่นในแนวตั้งและอนุภาค

โดยทั่วไปแบ่งคลื่นออกเป็น 2 ชนิด คือ คลื่นนิ่ง (standing wave) และ คลื่นเคลื่อนที่ (traveling

wave) สำหรับคลื่นนิ่ง หมายถึง คลื่นที่เกิดจากการสั่นอยู่ภายในวัตถุที่อยู่กับที่ เช่น การสั่นของสายกีตาร์ เมื่อถูกดีด การเดินทางของลำอากาศในท่อลม และคลื่นเสียงที่เกิดขึ้นภายในออร์แกนขณะเป่า ส่วนคลื่นเคลื่อนที่นั้นหมายถึง คลื่นที่สามารถเดินทางจากจุดกำเนิด เช่น คลื่นน้ำที่กระจายออกไป และคลื่นเสียงขณะเกิดฟ้าร้อง เป็นต้น ดังนั้นถ้าพิจารณาแล้วอิเล็กตรอนในออร์บิทัลจะคล้ายกับคลื่นนิ่ง

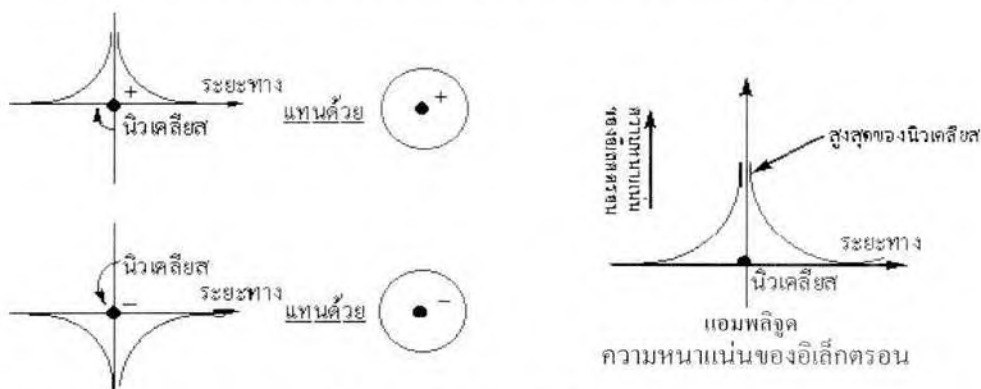
อาจทำความเข้าใจอย่างง่ายๆ เกี่ยวกับออร์บิทัลดังนี้ ถ้าเราดึงสายกีตาร์ขึ้นมาก็จะแทนด้วยรูป ก และเมื่อปล่อยสายลงไปก็จะแทนด้วยรูป ข จากรูปทั้งสองพบว่าทั้งเวลาและระยะทางของทั้ง 2 จะเท่ากัน และถ้าหากเขียนรวมทั้งสองรูปเข้าด้วยกัน ก็จะได้ดังรูป ก ซึ่งก็คือแอมพลิจูด (amplitude) ของคลื่นนั่นเอง



รูปที่ 2.1 การเปรียบเทียบคลื่นแบบง่ายกับอิเล็กตรอนในออร์บิทัล

ที่มา (Wade, 1987, p.38)

ดังนั้น $1s$ -ออร์บิทัลจึงคล้ายกับสายกีตาร์และถ้าเป็นฟังก์ชันคลื่น $1s$ -ออร์บิทัลจะเป็นแบบ 3 มิติ จะแทนสัญลักษณ์ของคลื่นด้วยเครื่องหมายบวกและลบ ส่วนแอมพลิจูดของคลื่นหรือความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะมีค่าเท่ากับกำลังสองของฟังก์ชันคลื่นซึ่งมักจะมีค่าเป็นบวกเสมอ ต้องระลึกอยู่เสมอว่าเครื่องหมายบวกและลบไม่ใช่ประจุ แต่เป็นสัญลักษณ์ที่แทนการเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันคลื่นเท่านั้น ซึ่ง $1s$ -ออร์บิทัลจึงมีรูปร่างเป็นทรงกลมที่สมมาตร (spherically symmetrical) และแทนด้วยสัญลักษณ์วงกลม โดยมีนิวเคลียสอยู่ตรงกลาง ส่วนสัญลักษณ์บวกและลบแทนฟังก์ชันคลื่นดังรูปที่ 2.2

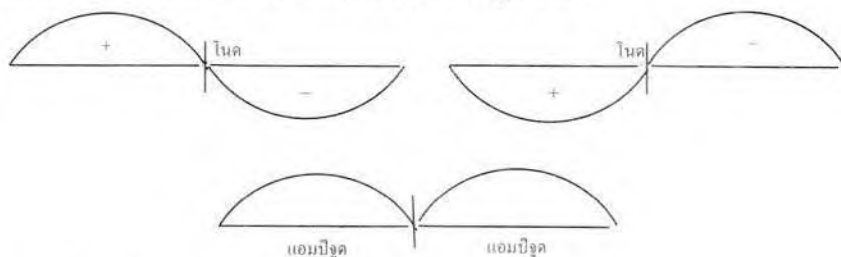


รูปที่ 2.2 ฟังก์ชันคลื่นและความหนาแน่นอิเล็กตรอนใน $1s$ -ออร์บิทัล

ที่มา (Wade, 1987, p.39)

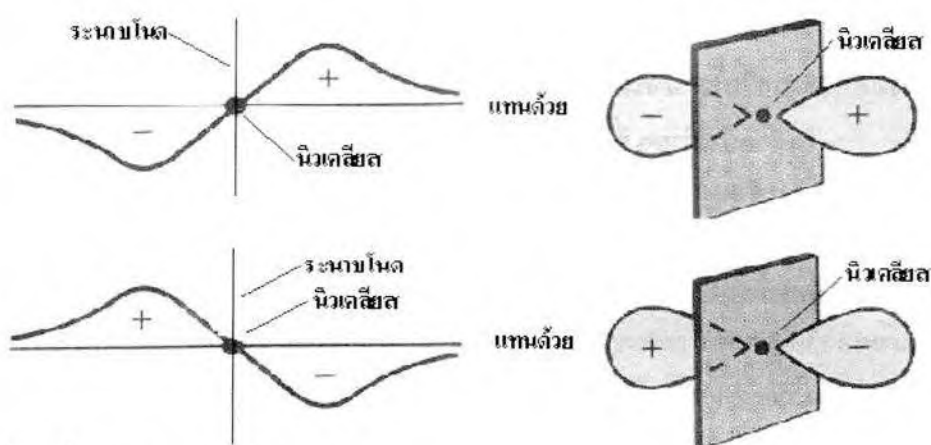
ถ้าใช้นิ้วจับตรงกลางสายกีตาร์แล้วดึงตำแหน่งที่นิ้วจับ ก็จะไม่มีการสั่นหรือเป็นศูนย์ซึ่งเรียกจุดนี้ว่า โหนด (node) การสั่นของสายกีตาร์อาจเกิดขึ้นได้สองทิศทางตรงข้ามกัน อาจกล่าวว่าเป็นฟังก์ชันคลื่นคนละครั้งที่เกิดขึ้นนี้อยู่คนละเฟสกัน (รูปที่ 2.3) ตัวอย่างที่กล่าวมาก็คือการสั่นแบบฮาร์โมนิกของสายกีตาร์นั่นเอง การสั่นนี้เปรียบได้กับ $2p$ -ออร์บิทัลซึ่งประกอบด้วย 2 โลบ แยกห่างกันด้วยโหนดและอยู่

กันคนละเฟสโดยใช้สัญลักษณ์ บวกและลบดังที่กล่าวแล้ว พบความจริงอีกว่า โลบทั้งสองแสดงบทบาทในการสร้างพันธะของสารประกอบอินทรีย์อย่างมากดังแสดงรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.3 การเกิดโหนดของการซ้อนแบบฮาร์มอนิก

ที่มา (Wade, 1987, p.39)



รูปที่ 2.4 ฟังก์ชันคลื่นของ 2p-ออร์บิทัล

ที่มา (Wade, 1987, p.39)

3. การผสมในแนวเส้นตรงของอะตอมมิกออร์บิทัล

ทราบแล้วว่า การรวมกันของคลื่นในแนวเส้นตรงตามหลักคณิตศาสตร์สามารถเกิดขึ้นได้อย่างไรก็ตามจะนำหลักการนี้ไปใช้กับเคมีอินทรีย์ สิ่งที่สำคัญของสมบัติคลื่นอิเล็กตรอนในอะตอมมิกออร์บิทัลก็คือการรวมกันแล้วให้คลื่นในแนวตั้งซึ่งเรียกว่า การรวมกันในแนวเส้นตรงของอะตอมมิกออร์บิทัล (linear combination of atomic orbital, LCAO) โดยมีหลักการอยู่ว่าออร์บิทัลสามารถจะรวมตัวเข้าด้วยกันและให้ออร์บิทัลใหม่และจำนวนออร์บิทัลที่เกิดขึ้นจะเท่ากับออร์บิทัลตั้งต้น การรวมกันของออร์บิทัลที่มาจากอะตอมต่างกันจะเกิดเป็นโมเลกุลาร์ออร์บิทัล (molecular orbital) ซึ่งประกอบด้วยส่วนที่สร้างพันธะ (bonding) และด้านการสร้างพันธะ (antibonding) แต่ถ้าเป็นออร์บิทัลจากอะตอมเดียวกันมาผสมกันก็จะได้อะตอมมิกไฮบริดออร์บิทัล (atomic hybrid orbital)

4. โมเลกุลาร์ออร์บิทัล

เสถียรภาพของพันธะ โคเวเลนต์เกิดจากการมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจำนวนมากบริเวณพันธะที่เกิดขึ้น และใกล้ชิดกับนิวเคลียสทั้งสอง ตลอดจนพลังงานรวมทั้งหมดลดต่ำลง นอกจากนี้ยังพบว่าอิเล็กตรอนจะกำบังป้องกันประจุบวกของนิวเคลียสเอาไว้ได้จึงแสดง



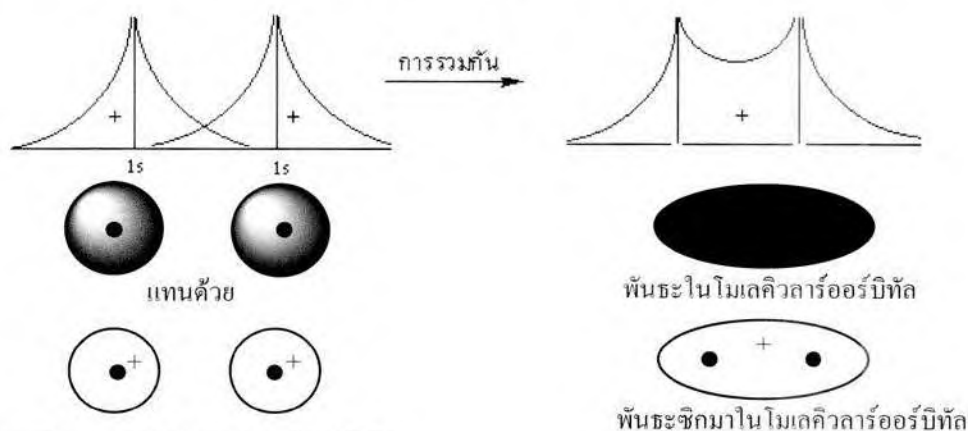
รูปที่ 2.5 การสร้างพันธะในโมเลกุลาร์ออร์บิทัล

ที่มา (Wade, 1987, p.40)

ในส่วนของระยะห่างระหว่างนิวเคลียสที่เหมาะสมนั้น อะตอมทั้งสองจะต้องรักษาสมดุลของแรงดึงดูดและแรงผลักระหว่างกัน และจะต้องมีพลังงานของอิเล็กตรอนที่สร้างพันธะที่ต่ำด้วย ซึ่งจะทำให้พันธะแข็งแรงที่สุด ซึ่งเรียกว่า **ความยาวพันธะ** (bond length)

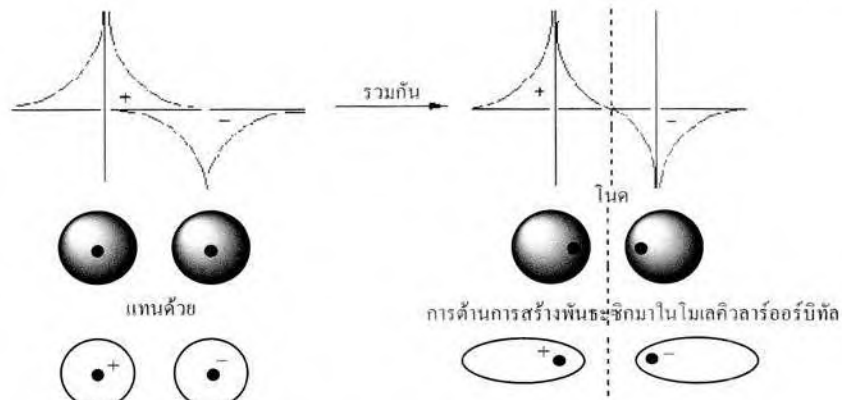
5. โมเลกุลของไฮโดรเจน

ไฮโดรเจนเป็นตัวอย่างง่ายๆ ที่แสดงให้เห็นถึงการสร้างพันธะในโมเลกุล โดยนำอะตอมของมันที่มี $1s$ -ออร์บิทัลมาเหลื่อมซ้อนกัน (overlapping) ถ้าพิจารณารูปที่ 2.6 จะเห็นว่าไฮโดรเจนจะนำฟังก์ชันคลื่นมากระทำต่อกันแบบอินเฟส (in phase) โดยหันด้านที่มีสัญลักษณ์บวกที่เหมือนกัน ซึ่งคือการเพิ่มความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากขึ้นตรงพันธะที่สร้างนั่นเอง (bonding molecular orbital, MO) จะเห็นว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะกระจายอยู่ตามแนวแกนของทั้งสองนิวเคลียส และเรียกพันธะแบบนี้ว่า **พันธะซิกมา** (sigma bond, σ) ซึ่งเป็นพันธะที่คล้ายทรงกระบอกที่สมมาตร (cylindrically symmetrical bond) และพบทั่วไปในสารอินทรีย์แม้กระทั่งในพันธะคู่หรือพันธะสาม

รูปที่ 2.6 พันธะซิกมา (σ) ในโมเลกุลาร์ออร์บิทัล

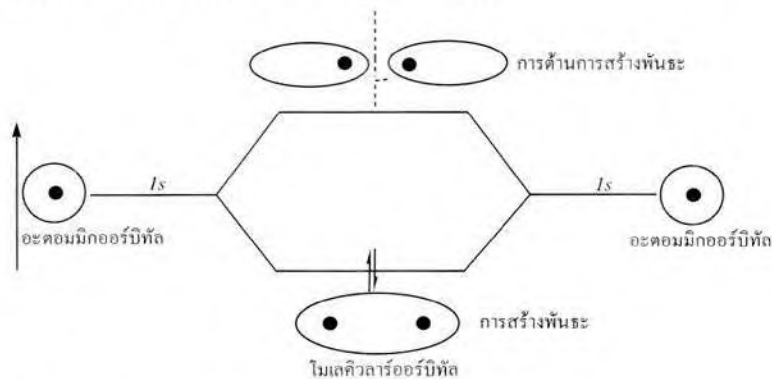
ที่มา (Wade, 1987, p.41)

ในทางตรงกันข้ามการกระทำกันของ $1s$ -ออร์บิทัลเป็นแบบคนละเฟส (out of phase) ก็จะทำให้เกิดการต้านการสร้างพันธะซิกมาขึ้น (sigma antibonding, σ^*) โดยสัญลักษณ์ของฟังก์ชันคลื่นจะเป็นบวกกับลบซึ่งตรงข้ามกัน $1s$ -ออร์บิทัลจึงไม่สามารถเหลื่อมซ้อนกันได้ และจะเกิดโนดขึ้นระหว่างอะตอมของไฮโดรเจนทั้งสองซึ่งก็คือการไม่เกิดพันธะซิกมานั่นเอง ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 การดำเนินการสร้างพันธะซิกมา (σ) ในโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล
ที่มา (Wade, 1987, p.41)

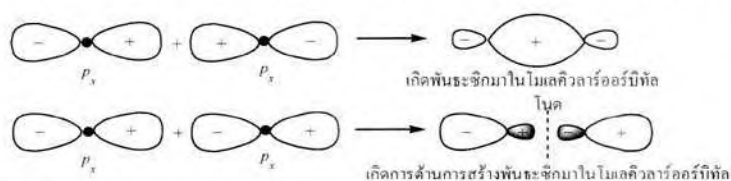
ในรูปที่ 2.8 จะแสดงถึงพลังงานที่มีค่าสูงหากเกิดการกระทำกันของ $1s$ -ออร์บิทัลแบบคนละเฟสกัน แล้วเกิดเป็นการดำเนินการสร้างพันธะซิกมา ส่วนถ้าเป็นการกระทำกันแบบอินเฟสของ $1s$ -ออร์บิทัล จะได้พันธะซิกมาและพลังงานจะต่ำ และยังพบอีกว่าการสปินของอิเล็กตรอนคู่ในโมเลกุลของไฮโดรเจนจะอยู่ในส่วนล่างของไดอะแกรมอันเป็นส่วนที่เกิดพันธะซิกมา



รูปที่ 2.8 การดำเนินการสร้างพันธะซิกมาในโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลของไฮโดรเจน
ที่มา (Wade, 1987, p.42)

6. การเกิดพันธะซิกมาใน p -ออร์บิทัล

สำหรับการสร้างพันธะซิกมาสามารถเกิดขึ้นได้กับ p -ออร์บิทัล โดยการนำออร์บิทัลมาเหลื่อมซ้อนกันในแนวแกนของนิวเคลียส ซึ่งผลคือมีทั้งการสร้างพันธะและดำเนินการสร้างพันธะ ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 การสร้างและการดำเนินการสร้างพันธะซิกมาของ p -ออร์บิทัล
ที่มา (Wade, 1987, p.42)

จากรูปที่ 2.9 ด้านบน p -ออร์บิทัลจะหันเอาเครื่องหมายที่เหมือนกันเข้าหากัน ทำให้เกิดพันธะซิกมาขึ้น ส่วนรูปร่างเครื่องหมายแตกต่างกันจึงทำให้ไม่เกิดการเหลื่อมซ้อนและเกิดโนดขึ้น ดังรูปส่วนล่าง นอกจากนี้การเหลื่อมซ้อนยังเกิดได้ใน s -ออร์บิทัลกับ p -ออร์บิทัล ตามแนวแกนของนิวเคลียสได้พันธะซิกมาดังแสดง

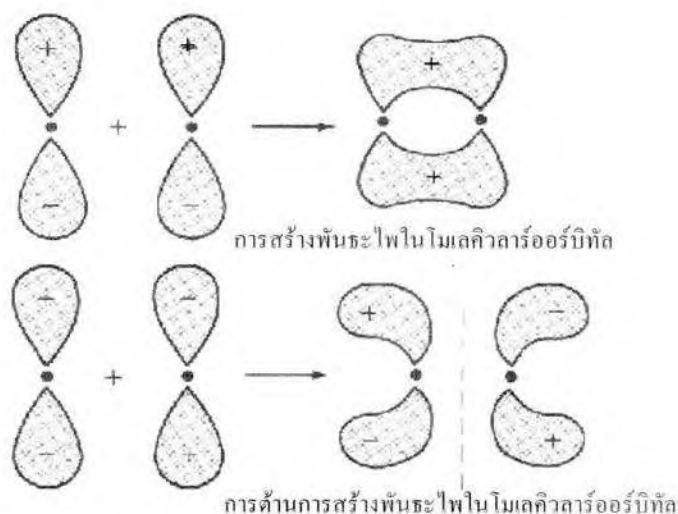


รูปที่ 2.10 การสร้างพันธะซิกมาของ s -ออร์บิทัลกับ p -ออร์บิทัล

ที่มา (Wade, 1987, p.43)

7. การเกิดพันธะไพ (π)

พันธะไพเกิดจากการเหลื่อมซ้อนกันระหว่าง p -ออร์บิทัลในแนวตั้งฉากกับเส้นที่ลากผ่านแนวแกนของนิวเคลียส หรือการเหลื่อมซ้อนกันในด้านข้าง (side by side) ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนระหว่างพันธะจะเกิดเป็นโลบสองก้อนอยู่ทั้งด้านบนและล่าง การเหลื่อมซ้อนกันแบบนี้จะมีประสิทธิภาพน้อยกว่าในแนวอนหรือแนวแกนของนิวเคลียส จึงทำให้พันธะไพไม่แข็งแรงเมื่อเทียบกับพันธะซิกมาดังรูปที่ 2.11 แต่อย่างไรก็ตามถ้าหาก p -ออร์บิทัลหันสัญลักษณ์ของฟังก์ชันคลื่นที่แตกต่างกันเข้าหากันก็จะเกิดการต้านการสร้างพันธะไพขึ้นดังรูป



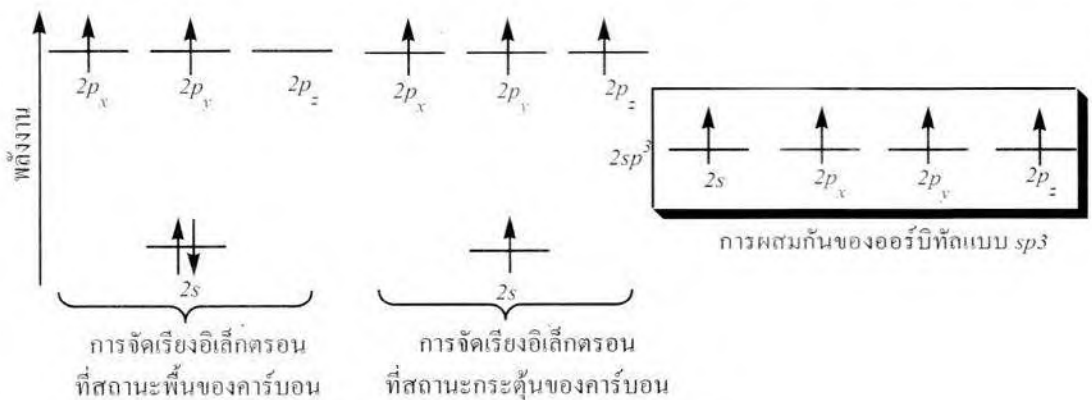
รูปที่ 2.11 การสร้างและการต้านพันธะไพ

ที่มา (Wade, 1987, p.43)

จะเห็นว่าการเกิดพันธะซิกมาและพันธะไพมีความแตกต่างกัน ทั้งนี้พันธะทั้งสองเป็นแรงยึดเหนี่ยวที่สำคัญในสารประกอบอินทรีย์ การรวมกันของออร์บิทัล (hybrid orbital) แต่ละอะตอมจะส่งผลให้เกิดเป็นรูปร่างโมเลกุลแบบต่างๆ ได้ซึ่งจะได้กล่าวถึงในหัวข้อต่อไป

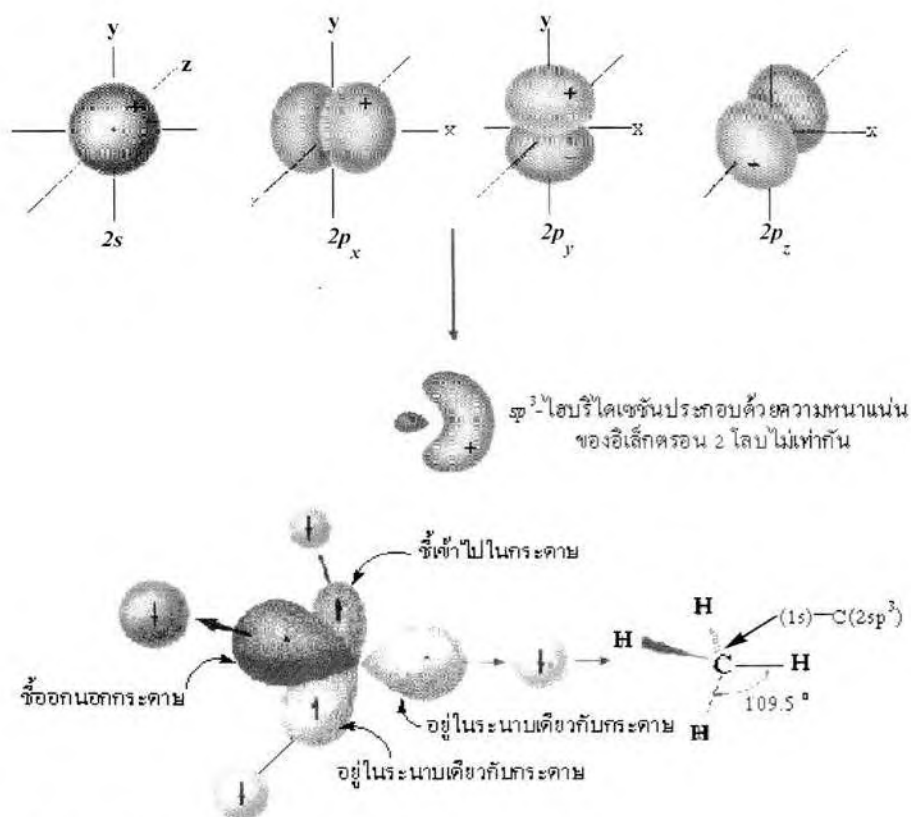
sp^3 -ไฮบริไดเซชันและการเกิดพันธะในมีเทน

การเกิดเป็นโมเลกุลของสารอินทรีย์โดยอาศัยโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลมาอธิบายยังไม่เป็นที่แพร่หลาย ในขณะนั้น เนื่องจากทฤษฎีที่ยังคงเน้นการเกิดพันธะด้วยทฤษฎีโคเวเลนต์มากกว่า โมเลคิวลาร์ออร์บิทัล ต่อมา ได้มีทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (valence bond theory) เข้ามามีบทบาทสำคัญมากกว่าครึ่งศตวรรษ โดยพอลลิ่ง ได้พัฒนาแนวคิดนี้ระหว่างปี ค.ศ. 1930 (Carey, 1992, p.33) และเสนอการอธิบายในแง่ของการผสมกันของออร์บิทัล (orbital hybridization) และเรามาจะคุ้นกับแนวคิดนี้มากกว่าทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ เมื่อพิจารณาการจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุคาร์บอนที่สถานะพื้น ดังรูปที่ 2.12 ดูเหมือนว่าอิเล็กตรอน 2 อิเล็กตรอน ที่ชั้น $2p$ -ออร์บิทัลสามารถสร้างพันธะกับไฮโดรเจนได้ 2 พันธะเท่านั้น และจะได้ CH_2 แทนที่จะได้คาร์บอน 4 พันธะ หรือมีเทน (CH_4)



รูปที่ 2.12 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของคาร์บอนและการเกิด sp^3 -ไฮบริไดเซชัน
ที่มา (Carey, 1992, p.33)

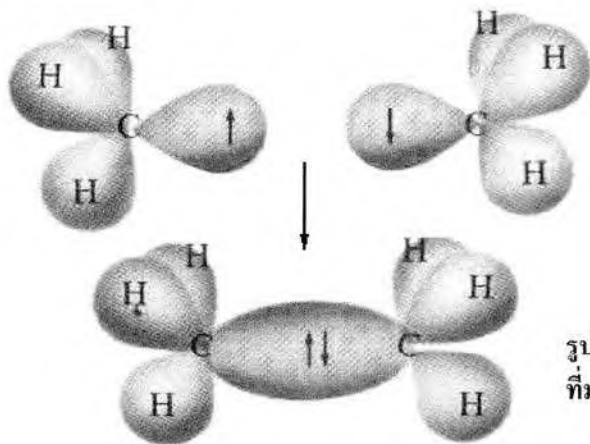
จากรูปจะเห็นว่าอิเล็กตรอน 1 อิเล็กตรอนของชั้น $2s$ เลื่อนระดับ (promotion) ไปที่ชั้น $2p_z$ ที่สถานะกระตุ้น จากนั้นเกิดการผสมกัน (hybridization) ของ $2s$, $2p_x$, $2p_y$ และ $2p_z$ ได้ไฮบริดออร์บิทัลแบบ sp^3 ออร์บิทัลทั้ง 4 จะมีพลังงานเท่ากัน โดยมีลักษณะแบบ s (s -character) อยู่ 25 % และ p (p -character) 75 % นอกจากนี้ยังพบว่าใน sp^3 ไฮบริดออร์บิทัลจะประกอบด้วยlobesที่มีขนาดไม่เท่ากันอยู่ 2 lobes ซึ่งจะทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนบนละข้างของนิวเคลียสไม่เท่ากัน พันธะระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจนจะเกิดขึ้นตรงlobesใหญ่ ซึ่งประกอบด้วย 3 lobesย่อยกับ $1s$ -ออร์บิทัลของไฮโดรเจน 3 อะตอม เกิดเป็นพันธะซิกมา 3 พันธะ และ $1s$ -ออร์บิทัลของไฮโดรเจนอีก 1 อะตอม ก็จะสร้างพันธะซิกมาตามแนวแกนของทั้ง 2 นิวเคลียสอีก 1 พันธะ จึงทำให้ดูเหมือนว่าพันธะซิกมาเกิดขึ้น 2 ชนิด พันธะซิกมาทั้ง 4 จะชี้ไปที่มุมของรูปทรงสี่หน้า (tetrahedral) โดยมีคาร์บอนเป็นศูนย์กลาง ตอนนั้นพอลลิ่งไม่ได้ตั้งใจคิดว่า จะเกิดการเลื่อนของอิเล็กตรอน (promotion) การผสมกันของออร์บิทัล (hybridization) และการเกิดพันธะซิกมา (s -bond formation) ในคราวเดียวกัน และพบอีกว่าอิเล็กตรอนจะมีการจัดตัวเองให้เกิดโครงสร้างที่เสถียรที่สุด และการไฮบริไดเซชันแบบ sp^3 จะทำให้คาร์บอนสร้างพันธะซิกมา 4 พันธะได้มากกว่า 2 พันธะ พันธะซิกมาที่เกิดขึ้นมีความแข็งแรงมากกว่าพันธะซิกมาที่ไม่ได้เกิดผ่านการไฮบริไดเซชัน



รูปที่ 2.13 การเกิดพันธะซิกมาในโมเลกุลของมีเทน
ที่มา (Carey, 1992, p.34)

1. sp^3 -ไฮบริไดเซชันและการเกิดพันธะในอีเทน

sp^3 -ไฮบริไดเซชันของคาร์บอนสามารถเกิดพันธะซิกมาได้กับคาร์บอนด้วยกัน จากรูปที่ 2.14 หมู่เมทิล (CH_3)₂ หมู่สร้างพันธะซิกมาด้วยกัน โดยจะนำโลบใน sp^3 ไฮบริไดเซชันของแต่ละหมู่เมทิลมาเชื่อมซ้อนทับกับ $1s$ -ออร์บิทัลของไฮโดรเจน 6 อะตอม จากนั้นคาร์บอนแต่ละอะตอมจะนำโลบที่เหลือมาเชื่อมซ้อนทับกันเกิดเป็นพันธะซิกมาระหว่างกันขึ้น พันธะซิกมาที่เกิดขึ้นนี้เป็นแบบที่ 3 หลังจากได้กล่าวถึง 2 แบบแรกในมีเทน

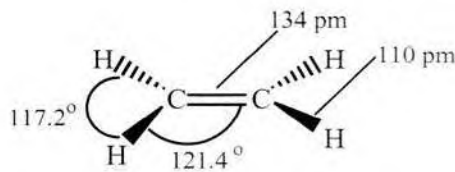


รูปที่ 2.14 การเกิดพันธะในโมเลกุลของอีเทน
ที่มา (Carey, 1992, p.35)

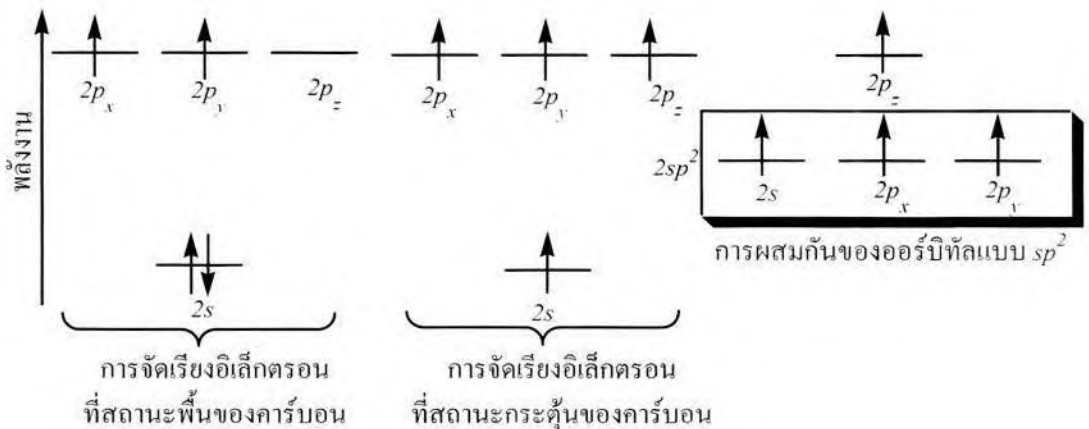
การแสดงการเกิดพันธะโดยใช้หลักการผสมกันของออร์บิทัล (orbital hybridization model) ไม่เพียงแต่จะจำกัดที่พันธะเดี่ยวเท่านั้น แต่ยังอธิบายการเกิดพันธะคู่และพันธะสามในสารประกอบอื่นได้ ซึ่งจะกล่าวถึงในหัวข้อต่อไป

sp^2 -ไฮบริดเซชันและการเกิดพันธะในเอทิลีน

เอทิลีนมีรูปร่างโมเลกุลเป็นสามเหลี่ยมแบนราบ (trigonal planar geometry) อะตอมทั้ง 4 ของไฮโดรเจนสร้างพันธะซิกมากับคาร์บอน 2 อะตอม ส่วนพันธะระหว่างคาร์บอนด้วยกันเป็นพันธะคู่และมีมุมพันธะไม่เท่ากันดังแสดง

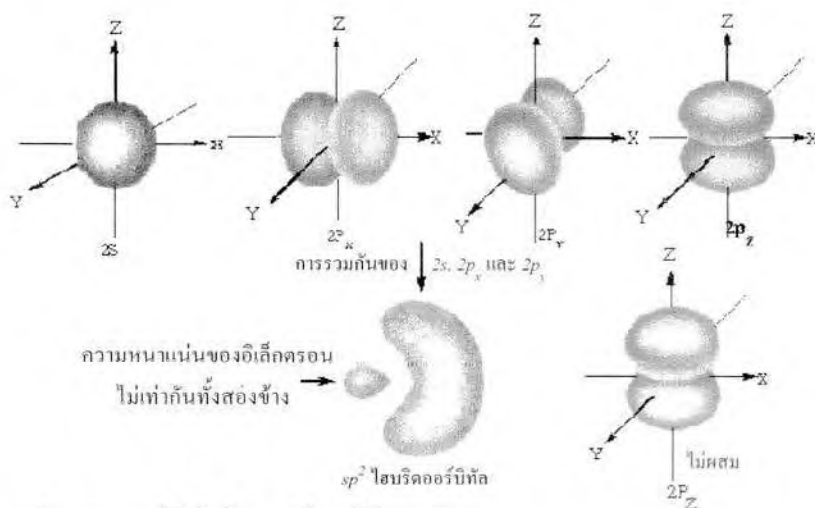


เมื่อเปรียบเทียบกับมีเทนจะเห็นว่าคาร์บอนของเอทิลีนสร้างพันธะคู่ได้ แสดงว่าน่าจะมีการผสมกันของออร์บิทัลที่แตกต่างไปจากคาร์บอนของมีเทนซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้ ก่อนอื่นต้องมาดูการจัดเรียงอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้นก่อน



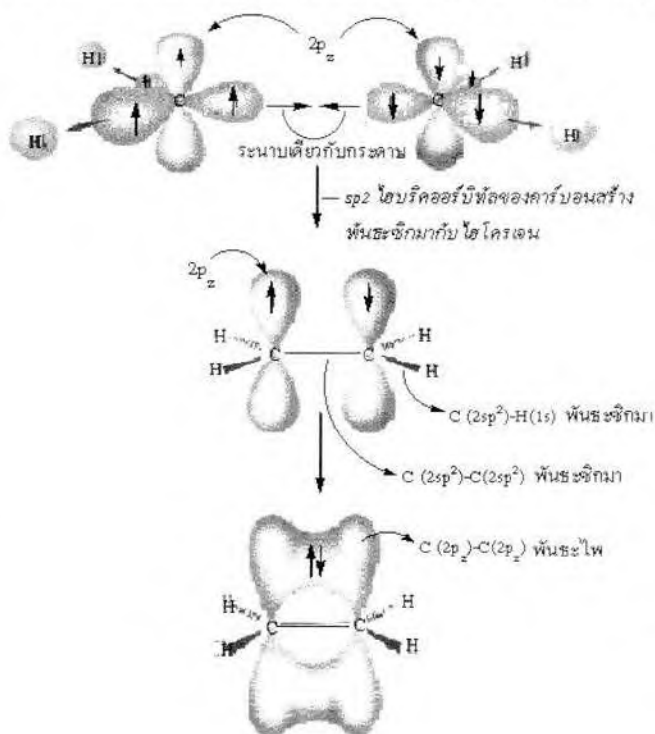
รูปที่ 2.15 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของคาร์บอนและการเกิดไฮบริดเซชันแบบ sp^2
ที่มา (Carey, 1992, p.36)

ในทำนองเดียวกันกับ sp^3 -ไฮบริดเซชัน อิเล็กตรอนที่ $2s$ ออร์บิทัลจะเลื่อนไปอยู่ในชั้น $2p_z$ ของสถานะกระตุ้นและเกิดรวมกันของ $2s$, $2p_x$, $2p_y$ ดังแสดงในกรอบดังนั้นจึงเรียกว่า sp^2 -ไฮบริดเซชัน sp^2 -ไฮบริดออร์บิทัลทั้ง 3 โลบจะอยู่ในระนาบเดียวกันและมีมุมระหว่างกัน 120° ส่วน $2p_z$ ที่ไม่ได้ผสม (unhybridized) จะอยู่ในแนวตั้งฉากกับระนาบของ sp^2 -ไฮบริดออร์บิทัล ส่วนลักษณะ s จะมีค่า 33.3% และลักษณะ p เท่ากับ 2 ใน 3 ดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 การผสมกันของออร์บิทัลใน sp^2 ไฮบริไดเซชัน
ทีมา (Carey, 1992, p.36)

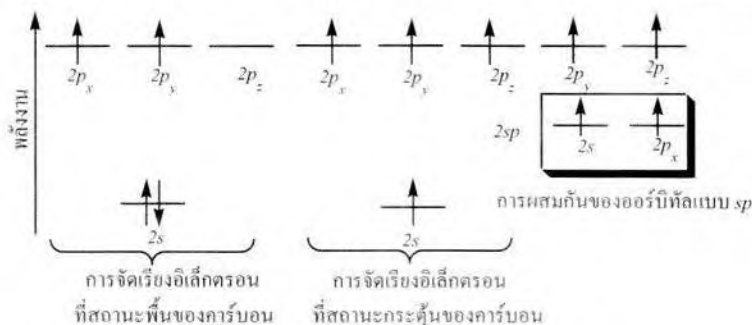
คาร์บอนทั้ง 2 ในโมเลกุลของเอทิลีนจะนำ sp^2 -ไฮบริดออร์บิทัลมาเหลื่อมซ้อนกันตามแนวแกนของนิวเคลียส (internuclear axis) เกิดเป็นพันธะซิกมา ส่วน sp^2 ของคาร์บอนอีกทั้ง 4 โลบ จะเหลื่อมซ้อนกับ $1s$ -ออร์บิทัลของไฮโดรเจน 4 อะตอมเกิดเป็นพันธะซิกมาอีก 4 พันธะ ในส่วนของ $2p_z$ -ออร์บิทัลซึ่งตั้งฉากอยู่กับระนาบของพันธะซิกมา ก็จะเหลื่อมซ้อนทางด้านข้าง (side by side) ซึ่งกันและกันให้พันธะไพ (pi-bond, p) ดังนั้นพันธะคู่ของเอทิลีนจะประกอบด้วยพันธะซิกมาและพันธะไพอย่างละ 1 พันธะนั้นเอง อิเล็กตรอนในพันธะไพจะเรียกว่า **ไพอิเล็กตรอน (p-electron)** และมีโอกาสที่จะพบไพอิเล็กตรอนมากที่สุดคือบริเวณเหนือและใต้ระนาบของโมเลกุลซึ่งแสดงไว้ในรูปข้างล่าง



รูปที่ 2.17 การเกิดพันธะซิกมาและพันธะไพในโมเลกุลของเอทิลีน
ทีมา (Carey, 1992, p.37)

sp-ไฮบริไดเซชันและเกิดพันธะในอะเซทิลีน

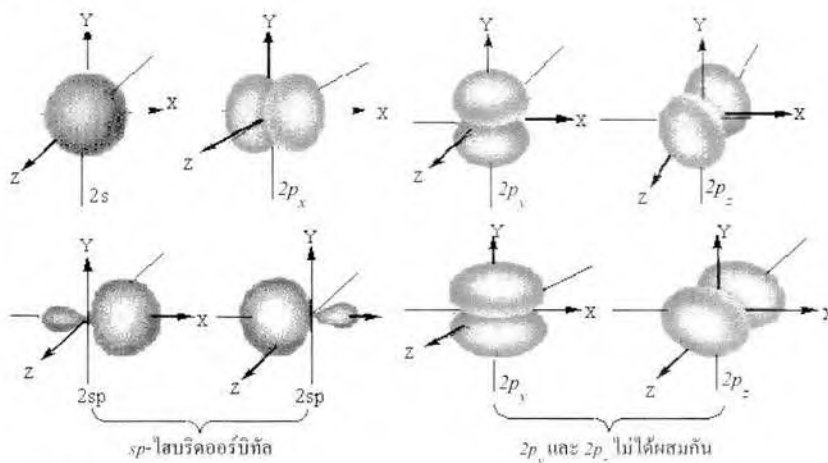
ยังมีไฮบริไดเซชันอีกประเภทหนึ่งคือ sp -ไฮบริไดเซชัน ตัวอย่างใน โมเลกุลของอะเซทิลีน จะมีคาร์บอน 2 อะตอม ที่สร้างพันธะสามระหว่างกันซึ่งเป็นแบบหนึ่งหลังจากที่ทราบการสร้างพันธะของคาร์บอนแบบพันธะเดี่ยวและพันธะคู่มาแล้ว ถ้าพิจารณาจากโครงสร้างของมุมระหว่างพันธะ $C-C-H$ มีค่าเท่ากับ 180° อย่างไรก็ตามถ้าพิจารณาการจัดเรียงอิเล็กตรอนของคาร์บอนจากรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของคาร์บอนและการเกิดไฮบริไดเซชันแบบ sp

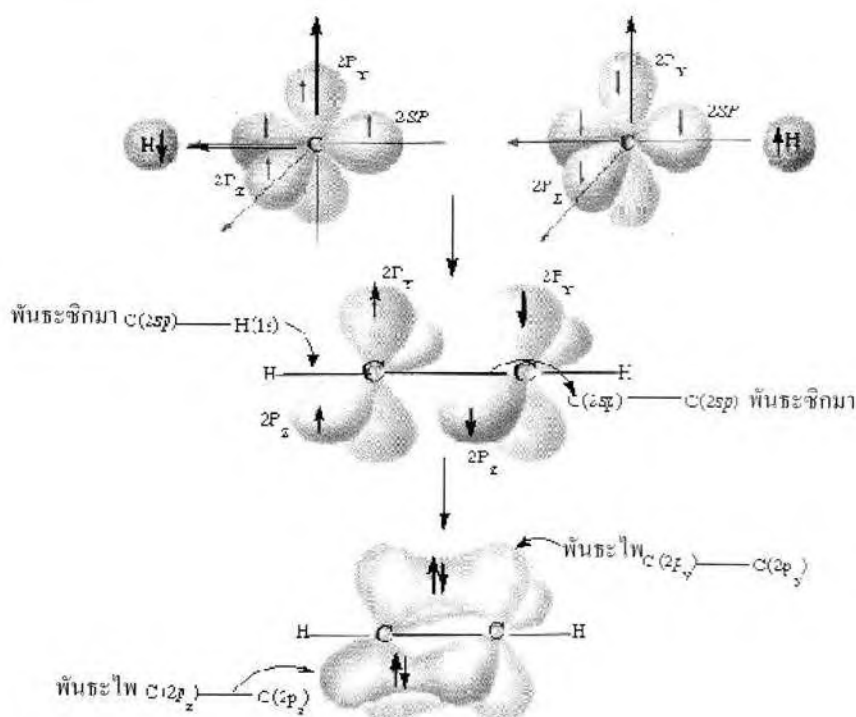
ที่มา (Carey, 1992, p.38)

อิเล็กตรอนที่ชั้น $2s$ ของสถานะพื้นจะเลื่อนไปอยู่ที่ชั้น $2p_z$ ที่สถานะกระตุ้นจากนั้นมีการรวมกันของออร์บิทัล $2s$ และ $2p_x$ จึงได้ sp -ไฮบริดออร์บิทัลซึ่งมีลักษณะของ s และ p อย่างละ 50% นอกจากนี้ยังพบที่มีความแตกต่างกันของความหนาแน่นอิเล็กตรอนเนื่องจากโลบของทั้ง 2 มีขนาดไม่เท่ากันและมีรูปร่างเป็นเส้นตรง (linear) เมื่อ sp -ไฮบริดออร์บิทัลของคาร์บอน 2 อะตอมมาเหลื่อมซ้อนกันจะได้พันธะเดี่ยวของ ($C-C$) และทางด้านโลบเล็ก 2 โลบจะเหลื่อมซ้อนกับ $2s$ -ออร์บิทัลของไฮโดรเจน ถ้าเราพิจารณาจากรูปที่ 2.19 จะเห็นว่าออร์บิทัลที่ไม่ได้รับการผสม 2 ออร์บิทัลคือ $2p_y$ และ $2p_z$ ซึ่งจะเกิดการเหลื่อมซ้อนทางด้านข้างและเกิดพันธะไพ 2 พันธะคือ ($C_{2p_z}-C_{2p_z}$) และ ($C_{2p_y}-C_{2p_y}$) ตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.19 การเกิดไฮบริไดเซชันแบบ sp

ที่มา (Carey, 1992, p.39)



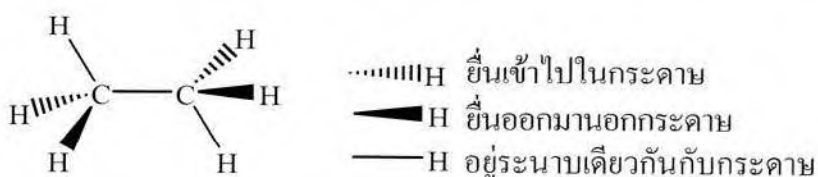
รูปที่ 2.20 การเกิดพันธะซิกมาและพันธะไพในโมเลกุลของอะเซทิลีน
ที่มา (Carey, 1992, p.39)

การเขียนภาพสามมิติของโมเลกุล

ในการแสดงภาพสามมิติของโมเลกุลลงบนกระดาษที่มีเพียง 2 มิติ ทำได้ยาก เช่น กรณีของออร์บิทัล $2p_z$ ที่จะต้องชี้ออกมานอกกระดาษ หรือรูปทรงสี่หน้า อย่างไรก็ตามนักเคมีจึงกำหนดสัญลักษณ์การเขียนภาพสามมิติโดยใช้เครื่องหมายดังนี้

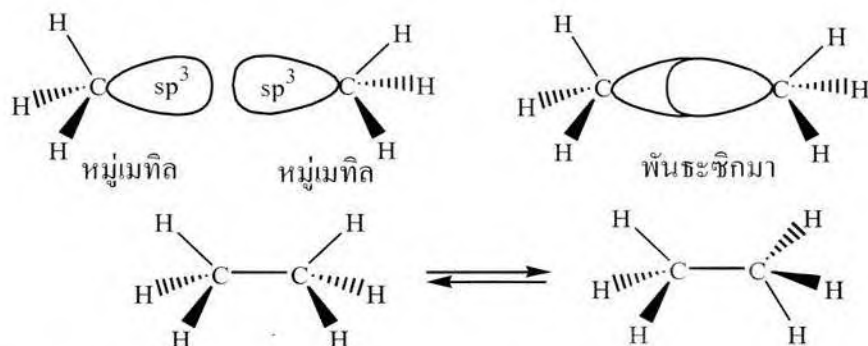
- ||||| (dashed line) แทนพันธะที่จะตอมหรือกลุ่มอะตอมยื่นเข้าไปในกระดาษ
- ▴ (wedge shaped) แทนพันธะที่จะตอมหรือกลุ่มอะตอมยื่นออกมานอกกระดาษ
- (straight line) แทนพันธะที่จะตอมหรือกลุ่มอะตอมอยู่ระนาบเดียวกับกระดาษ

โมเลกุลของ C_2H_6 ซึ่งประกอบด้วยเททระฮีดรัล 2 รูปต่อกัน คาร์บอนแต่ละตัวมีไฮบริไดเซชันเป็นแบบ sp^3 ประกอบด้วยพันธะซิกมา 4 พันธะ มุมระหว่างพันธะมีค่าเป็น 109.5° ดังแสดง



การหมุนของพันธะ

จากสูตรโครงสร้างแบบลิวอิสของอีเทน ($\text{CH}_3\text{—CH}_3$) คาร์บอนทั้งสองอะตอมเป็น sp^3 ไฮบริไดเซชัน และรูปร่างโมเลกุลเป็นทรงแปดหน้า ซึ่งคล้ายกับเรขาคณิตไฮโดรเจนของมีเทน 2 อะตอมออกไปแล้วนำมาต่อกันดังแสดง

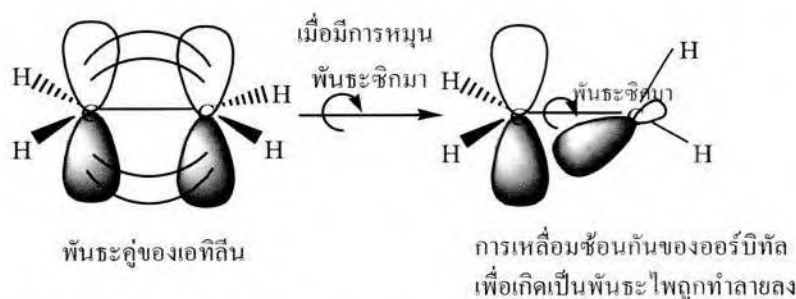


รูปที่ 2.21 การเกิดโครงรูปของอีเทน
ที่มา (Wade, 1987, p.53)

ในทางปฏิบัติสามารถเขียนสูตรโครงสร้างของมีเทนได้หลายรูปแบบ เพราะถ้าบิดหมู่เมทิลหนึ่งก็จะเกิดโครงสร้างเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากพันธะซิกมาหรือพันธะเดี่ยวสามารถหมุนได้อย่างอิสระนั่นเอง การที่มีเทนสามารถเขียนสูตรโครงสร้างได้มากเช่นนี้เรียกว่า **โครงรูป** (conformation) และแต่ละโครงสร้างก็คือแต่ละโครงรูป (conformer) นั่นเอง การหมุนของพันธะซิกมาได้เช่นนี้จะไม่ทำให้การเลื่อมซ้อนกันของ sp^3 -ไฮบริดออร์บิทัลถูกทำลายลงแต่อย่างใด

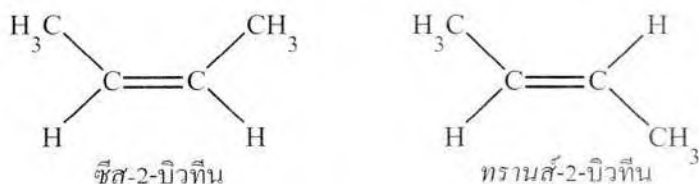
ความแข็งเกร็งของพันธะคู่

พันธะทั้งหมดไม่สามารถหมุนได้อย่างอิสระ เช่น ในโมเลกุลของเอทิลีน พันธะคู่ระหว่างหมู่เมทิลีน (CH_2) ซึ่งมีพันธะซิกมา 1 พันธะ และพันธะไพอีก 1 พันธะ จะไม่สามารถหมุนได้ แต่ถ้าหากพันธะซิกมาจะหมุน ก็ต่อเมื่อออร์บิทัลที่เลื่อมซ้อนกันเพื่อเป็นพันธะไพแตกออกก่อน ดังนั้นอาจกล่าวโดยทั่วไปว่าเฉพาะพันธะเดี่ยวเท่านั้นที่สามารถหมุนได้ แต่พันธะคู่หรือพันธะสามไม่สามารถเป็นอย่างนั้นได้ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากไพอิเล็กตรอนจะขัดขวาง (restricted) การหมุน ดังแสดง

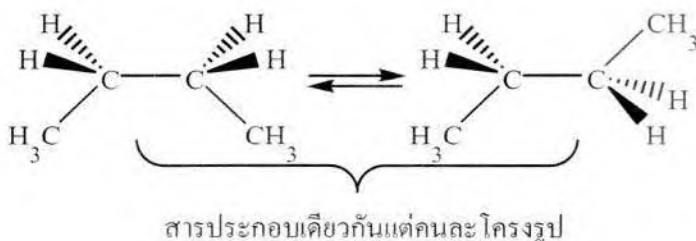


รูปที่ 2.22 การแตกพันธะคู่และหมุนพันธะซิกมา
ที่มา (Wade, 1987, p.53)

สารประกอบ 2-บิวทีนที่มีหมู่เมทิลอยู่ข้างเดียวกันของพันธะคู่ จะมีสมบัติทางกายภาพแตกต่างจาก 2-บิวทีน ที่มีหมู่เมทิลอยู่คนละข้างกันของพันธะคู่ซึ่งเรียกว่า ซิส-2-บิวทีน (*cis*-2-butene) และ ทรานส์-2-บิวทีน (*trans*-2-butene) ตามลำดับ

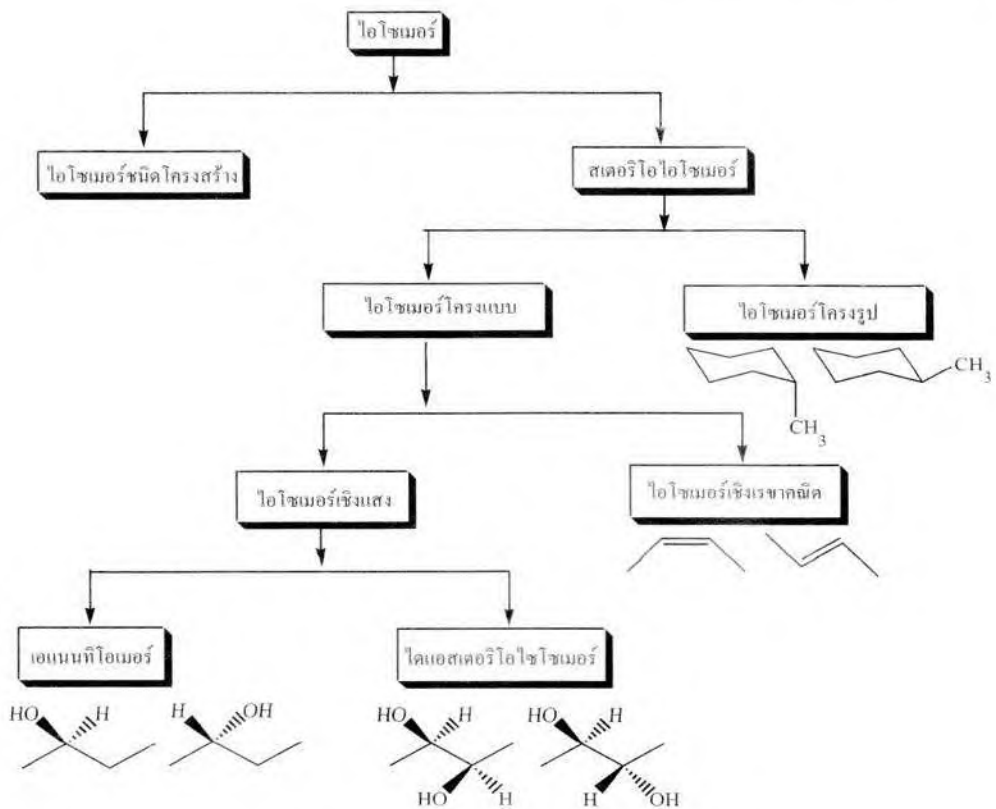


จากโครงสร้างทั้ง 2 ถ้าพันธะคู่กลายเป็นพันธะเดี่ยวจะไม่สามารถแยกได้เลยว่า โครงสร้างใดเป็นซิสหรือทรานส์เนื่องจากสามารถเกิดโครงรูปกลับไปมาที่รวดเร็วมากดังแสดง



ไอโซเมอริซึม

ไอโซเมอริซึม หมายถึง ปรากฏการณ์ที่สารประกอบมีสูตรโมเลกุลเหมือนกันแต่สูตรโครงสร้างแตกต่างกัน ซึ่งความแตกต่างกันนี้มีหลายประการ เช่น การจัดเรียงตัวของอะตอมหรือหมู่อะตอมในที่ว่างแบบสามมิติแตกต่างกัน (stereochemistry) การมีหมู่ฟังก์ชันที่ต่างกัน ตลอดจนโครงของโมเลกุล (skeleton) เป็นต้น เพื่อให้เข้าใจมากขึ้นลองพิจารณาจากรูปที่ 2.23 จากโครงสร้างการจำแนกหมวดหมู่ของไอโซเมอร์จะเห็นว่าแบ่งออกเป็น 2 พวกใหญ่ๆ สำหรับไอโซเมอร์ชนิดโครงสร้าง (structural isomer หรือ constitutional isomer) เช่น ไอโซเมอร์หมู่ฟังก์ชัน (functional group isomer) คือการที่สารประกอบมีสูตรโมเลกุลเหมือนกันแต่แตกต่างกันที่หมู่ฟังก์ชัน เช่น $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ อาจเขียนได้เป็น $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ หรือ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—OH}$ ซึ่งเป็นสารคนละชนิดกัน นอกจากนี้ยังมี ไอโซเมอร์ตำแหน่ง (position isomer) เป็นสารชนิดเดียวกันแต่มีตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันบนโซ่หลักแตกต่างกัน เช่น $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(Cl)—CH}_3$ กับ $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH(Cl)—CH}_2\text{—CH}_3$ และไอโซเมอร์โครงร่าง (skeleton isomer) ยกตัวอย่าง เช่น สารไฮโดรคาร์บอนพวกในพวกแอลเคน (C_5H_{12}) ที่มีโซ่หลักแตกต่างกัน เช่น $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ กับ $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—CH}_3$



รูปที่ 2.23 การจำแนกหมวดหมู่ของไอโซเมอร์
ที่มา (Fox & Whitesell, 1997, p.224)

ส่วนสเตอริโอไอโซเมอร์ (stereoisomer) หมายถึงสารที่มีสูตรโมเลกุลเหมือนกันแต่มีการจัดเรียงอะตอมหรือหมู่อะตอมในที่ว่างแบบสามมิติแตกต่างกัน แบ่งออกเป็น 2 พวก คือ ไอโซเมอร์โครงรูป (conformational isomer) และ ไอโซเมอร์โครงแบบ (configurational isomer) สำหรับไอโซเมอร์โครงรูปนั้นเป็นการเปลี่ยนแปลงโดยการหมุนของพันธะซิกมาแล้วเกิดเป็นโครงรูปมากขึ้น พลังงานที่ใช้ไม่มากถึงกับทำให้พันธะแตกออก ในขั้นตอนนี้ได้แสดงสาร เมทิลไซโคลเฮกเซนไว้ดังรูปข้างบน ซึ่งจะเห็นว่าหมู่เมทิลที่ชี้ขึ้นและลงเกิดจากการหมุนของพันธะซิกมานั่นเอง ส่วนไอโซเมอร์โครงแบบจะต้องมีการแตกหักพันธะและสร้างขึ้นมาเนื่องจากได้รับพลังงาน ซึ่งผลของการแตกหักพันธะนี้จะได้อิโซเมอร์ที่มีความแตกต่างกันในเรื่องของการจัดวางตำแหน่งของอะตอมหรือหมู่อะตอม ซึ่งยังแบ่งออกเป็น ไอโซเมอร์เชิงแสง (optical isomer) และ ไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิต (geometrical isomer) สารประกอบที่มีพหุพันธะ เช่น พวกแอลคีนหรืออนุพันธ์ที่ไม่สามารถหมุนพันธะคู่ได้ ดังนั้นหมู่ต่างๆ ที่ล้อมรอบพันธะคู่จะมีการวางตัวแตกต่างกันออกไป จึงเกิดเป็นไอโซเมอร์ขึ้นซึ่งเรียกว่า ไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิตก็ได้ ซึ่งมีระบบการเรียกชื่อเป็น ซีส์ กับ ทรานส์ หรือ E กับ Z กรณีสารที่คาร์บอนเป็น sp^3 -ไฮบริไดเซชันและมีหมู่ทั้ง 4 ล้อมรอบแตกต่างกันเรียกว่า ไครัลคาร์บอน นั้นจะสามารถบิเคราะห์ของแสงโพลาไรซ์ได้จึงเรียกว่า ไอโซเมอร์เชิงแสง (optical isomer) แบ่งออกเป็นเอนแนนทิโอเมอร์ (enantiomer) และไดแอสเตอริโอไอโซเมอร์ (diastereoisomer) ตามลำดับ รายละเอียดของทุกไอโซเมอร์พร้อมตัวอย่างจะได้กล่าวถึงโดยละเอียดในบทต่อไป

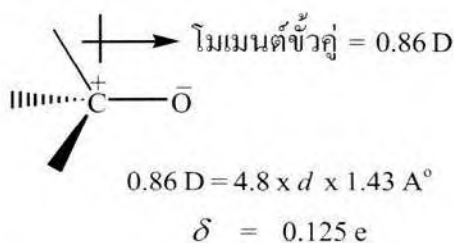
ชั่วของพันธะและโมเลกุล

ในบทที่ 2 ได้กล่าวถึงชั่วของพันธะโคเวเลนต์ไปแล้วว่าเกิดจากการที่อะตอมมีความแตกต่างกันของค่าสภาพไฟฟ้าลบและได้ทราบเกี่ยวกับรูปร่างโมเลกุลต่อไปจะพิจารณาชั่วของโมเลกุล

1. โมเมนต์ชั่วคู่ของพันธะ

หมายถึงผลคูณระหว่างขนาดของประจุกับระยะทางของพันธะเคมี เช่น โมเลกุลของกรดไฮโดรคลอริก จะมีลักษณะการแยกกันของประจุซึ่งให้สัญลักษณ์ δ^- ไว้ทางด้านธาตุคลอรีนที่มีค่าสภาพไฟฟ้าลบมากกว่า และ δ^+ ไว้ทางด้านธาตุไฮโดรเจนที่มีค่าสภาพไฟฟ้าลบน้อยกว่า ส่วนระยะทางของพันธะวัดจากความยาวระหว่างนิวเคลียสของอะตอมระหว่างพันธะนั้น มีหน่วยเป็น อังสตรอม ($\text{\AA}$) โมเมนต์ชั่วคู่เป็นปริมาณเวกเตอร์ ในกรณีโมเลกุลที่มีหลายอะตอมผลรวมของโมเมนต์ชั่วคู่คำนวณได้จากการรวมเวกเตอร์ของโมเมนต์ชั่วคู่ของแต่ละพันธะ

ความมีชั่วของพันธะจะวัดจากค่าโมเมนต์ชั่วคู่ซึ่งมีหน่วยเป็น เดอร์บาย (derbye, D) แทนสัญลักษณ์ μ คือโมเมนต์ชั่วคู่ของพันธะ ซึ่งมีค่าเท่ากับ $\mu = 4.8 \times \delta \times d$ สัญลักษณ์ δ คือ จำนวนประจุที่แยกกัน (charge separation) ระหว่าง 2 อะตอม และ d คือความยาวพันธะมีหน่วยเป็นอังสตรอม ($\text{\AA}$) ถ้าพันธะใดมีค่าโมเมนต์ชั่วคู่มาก แสดงว่าพันธะนั้นมีขั้วมากและค่านี้วัดได้จากการทดลองและสามารถนำไปใช้คำนวณหาความยาวพันธะและประจุที่แยกกันได้ ตัวอย่างการคำนวณหาค่า δ ของพันธะ C-O ซึ่งมีความยาว $1.43 \text{ \AA}$ และค่า μ เท่ากับ 0.86 D



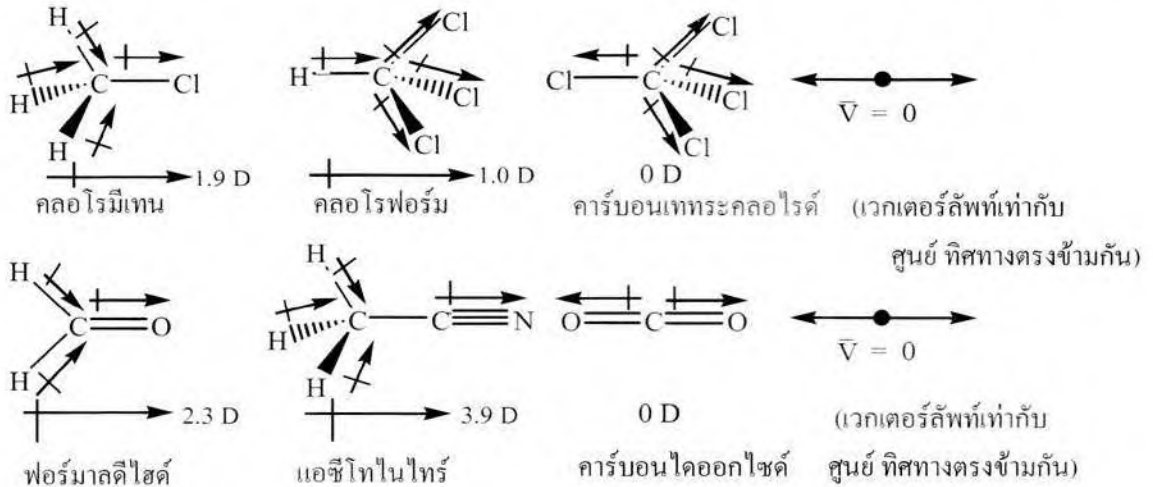
ตารางที่ 2.1 โมเมนต์ชั่วคู่ของพันธะโคเวเลนต์บางพันธะ

พันธะ	ค่าโมเมนต์ชั่วคู่	พันธะ	ค่าโมเมนต์ชั่วคู่
$\text{C} \xrightarrow{+} \text{N}$	0.22	$\text{H} \xrightarrow{+} \text{C}$	0.3
$\text{C} \xrightarrow{+} \text{O}$	0.86	$\text{H} \xrightarrow{+} \text{N}$	1.31
$\text{C} \xrightarrow{+} \text{F}$	1.51	$\text{H} \xrightarrow{+} \text{O}$	1.53
$\text{C} \xrightarrow{+} \text{Cl}$	1.56	$\text{C} \xrightarrow{+} \text{O}$	2.4
$\text{C} \xrightarrow{+} \text{Br}$	1.48	$\text{C} \xrightarrow{+} \text{N}$	3.6
$\text{C} \xrightarrow{+} \text{I}$	1.29		

ค่าโมเมนต์ขั้วคู่ของสารประกอบอินทรีย์มีค่าตั้งแต่ ศูนย์ ถึง 3.6 D เครื่องหมายลูกศรที่อยู่เหนือพันธะแสดงทิศทางของโมเมนต์ขั้วคู่ ประจุบวกที่ท้ายลูกศรแสดงอะตอมที่มีค่าสภาพไฟฟ้าลบที่ต่ำกว่า

2. โมเมนต์ขั้วคู่ของโมเลกุล

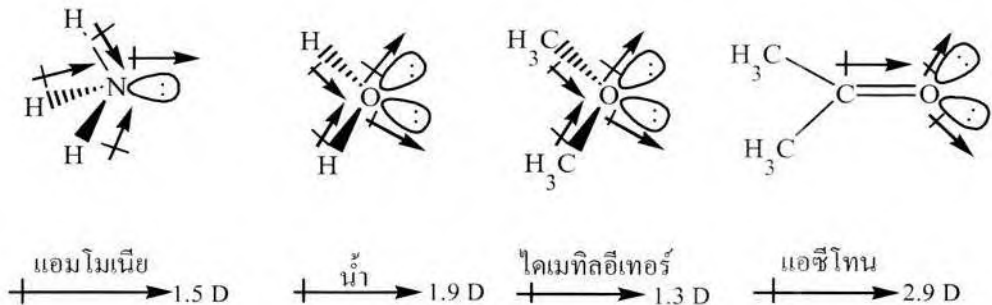
หมายถึงค่าโมเมนต์ขั้วคู่รวมทั้งโมเลกุลซึ่งเป็นตัวชี้ว่า โมเลกุลใดๆ มีขั้วมากน้อยอย่างไร ค่าโมเมนต์ขั้วคู่เท่ากับเวกเตอร์รวมของแต่ละพันธะโดยชี้ไปทางขั้วลบของธาตุที่มีสภาพไฟฟ้าลบสูงกว่า



รูปที่ 2.24 โมเมนต์ขั้วคู่ของสารประกอบบางโมเลกุล
ที่มา (Wade, 1987, p.57)

จะเห็นว่ากรณีคาร์บอนเตตระคลอไรด์มีค่าเวกเตอร์ลัพธ์เท่ากับ 0 จึงไม่แสดงค่าโมเมนต์ขั้วคู่ของโมเลกุล ดังนั้น โมเลกุลของสารนี้จึงไม่มีขั้วซึ่งคล้ายกับของคาร์บอนไดออกไซด์ดังแสดงข้างบน

กรณีโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว เช่น น้ำหรือแอมโมเนียจะมีค่าโมเมนต์ขั้วคู่ที่มากกว่าการใช้ผลรวมเวกเตอร์เป็นตัวทำนาย ดังนั้นจึงต้องอธิบายความมีขั้วของโมเลกุลโดยมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวมาเกี่ยวข้องด้วย โดยอิเล็กตรอนคู่จะขึ้นกับประจุที่แยกกันและประจุบวกบนนิวเคลียสที่สมดุลกัน



รูปที่ 2.25 โมเมนต์ขั้วคู่ของสารประกอบบางโมเลกุลที่คล้ายกัน
ที่มา (Wade, 1987, p.57)