

## บทที่ 11 การศึกษาทางด้านไคเนติกส์

เท่าที่ผ่านมา หลักฐานประกอบการศึกษากลไกส่วนใหญ่ได้มาจากการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงส่วนประกอบต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา ในบางกรณี การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้อาจทำให้ผลผลิตของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเปลี่ยนแปลงไป หรือ สารผลิตภัณฑ์ผสมที่เกิดขึ้นมีส่วนแตกต่างกันไป แต่เรามักจะให้ผลของการเปลี่ยนแปลงนี้เป็นไปในเชิงปริมาณ (quantitative) โดยการวัดอัตราเร็วของปฏิกิริยา (คือไคเนติกส์)

### 11.1 เทคนิคในการทดลอง

อัตราเร็วของปฏิกิริยา หมายถึงอัตราเร็วของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น เมื่อเทียบกับสารผลิตภัณฑ์หรือสารตั้งต้น ตามสมการสมมุติดังต่อไปนี้



$$\text{อัตราเร็ว (Rate)} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{2}\frac{d[D]}{dt}$$

ฉะนั้น การที่จะวัดอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ จะต้องทราบความเข้มข้นของสารอย่างน้อย 1 ชนิดในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน ซึ่งมีวิธีการขึ้นพื้นฐานอยู่ 2 วิธี ที่จะได้ข้อมูลนี้คือโดยการนำส่วนผสมของปฏิกิริยา (reaction mixture) ปริมาณเท่า ๆ กันออกมาตรวจดูในช่วงเวลาต่าง ๆ ที่กำหนดไว้ หรือโดยการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของส่วนผสมของปฏิกิริยาในช่วงเวลาต่าง ๆ ซึ่งการวิเคราะห์นี้จะทำให้สามารถทราบความเข้มข้นของสารในส่วนผสมของปฏิกิริยาในขณะนั้น ๆ ได้ วิธีแรกได้แก่การวิเคราะห์ด้วยโครมาโตกราฟีชนิดแก๊ส (gas chromatography) การไตเตรต (titration) ทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ที่ใช้วิเคราะห์เฉพาะ หรือวิธีอื่นที่เป็นการทำลายสารในส่วนผสมของปฏิกิริยา ส่วนวิธีที่สอง เป็นการตรวจสอบส่วนผสมของปฏิกิริยา เพื่อคุณสมบัติหรือสมบัติทางกายภาพอื่น ๆ (เช่น ถ้าเป็นปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับแก๊สให้วัดปริมาตรหรือความดัน ถ้าเป็นสารละลายให้วัดสภาพการนำไฟฟ้า (conductivity) เป็นต้น) วิธีหลังนี้มีข้อได้เปรียบคือ ไม่

ต้องรบกวนปฏิกิริยา ฉะนั้นสามารถที่จะวัดครั้งก็ได้ หรือแม้แต่ทำการวัดผลอยู่ตลอดเวลาที่ทำได้

อัตราเร็วของปฏิกิริยามีช่วงของเวลามากน้อยแตกต่างกันได้มาก ช่วงที่ยาวอาจเป็นสัปดาห์หรือเป็นเดือนก็มี ปฏิกิริยาที่มีอัตราเร็วขนาด 1 นาที เราอาจวัดได้โดยไมยาก คือเพียงแต่ให้สามารถผสมสารเข้าด้วยกันด้วยเวลาที่รวดเร็ว และบันทึกผลที่ได้ด้วยเครื่องมือที่มีเครื่องบันทึกทำการบันทึกข้อมูล (เช่นสเปกตรัม) ได้อย่างรวดเร็ว โดยการใช้เครื่องมือชนิดพิเศษและมีออสซิลโลสโคป เราสามารถใช้เทคนิคของ stopped flow, temperature jump และ flash photolysis ติดตามปฏิกิริยาซึ่งเกิดขึ้นด้วยอัตราเร็วสูง เช่นอยู่ในช่วงของมิลลิวินาที ( $10^{-3}$  วินาที) หรือแม้แต่อยู่ในช่วงของไมโครวินาที ( $10^{-6}$  วินาที) ปัจจุบันนี้ยังมีเทคนิคของ switched laser ซึ่งทำให้เกิด light pulse ในช่วงเวลาที่สั้นมาก ทำให้สามารถติดตามปฏิกิริยาที่มีอัตราเร็วในช่วงนาโนวินาที (nanosecond,  $10^{-9}$  วินาที) หรือแม้แต่อยู่ในช่วงของพิโควินาที (picosecond,  $10^{-12}$  วินาที)

## 11.2 Kinetic order ของปฏิกิริยา

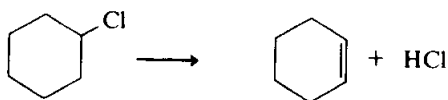
เมื่อเราหาอัตราเร็วของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะต่าง ๆ ที่กำหนดไว้ได้แล้ว จากนั้นจึงทำการเปลี่ยนค่าส่วนประกอบต่าง ๆ เพื่อดูว่ามีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาอย่างไรหรือไม่ ส่วนประกอบแรกที่มีกนิยเปลี่ยนค่าไปเรื่อย ๆ ได้แก่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นแต่ละชนิด โดยทั่วไปแล้วอัตราเร็วของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น เพราะถ้ายังมีโมเลกุลของสารตั้งต้นน้อยเท่าใด โอกาสที่สารตั้งต้นจะเกิดการชนกันเพื่อให้เกิดปฏิกิริยากลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ก็ยังมีน้อยลงด้วย สำหรับปฏิกิริยาที่มีสาร A, B และ C เกี่ยวข้องกัน จะเขียนอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$\text{อัตราเร็ว} = k[A]^a[B]^b[C]^c$$

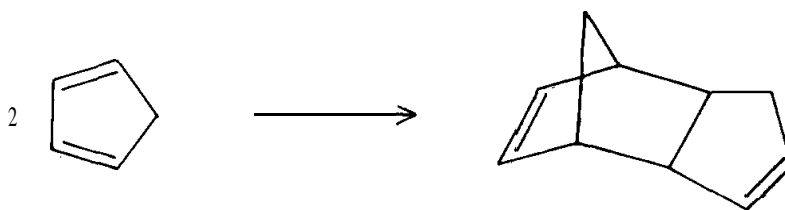
ในที่นี้ k เรียกว่า ค่าคงที่ของอัตราเร็ว (rate constant, ค่า k นี้ ความจริงไม่ใช่ค่าคงที่ที่แท้จริง เพราะเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ ตัวทำละลาย หรือสภาวะเฉพาะอื่น ๆ) ปฏิกิริยาใดที่เป็นไปตามสมการโคเนตลิสข้างต้นนี้ เรียกว่ามี order เป็น a ในสาร A มี order เป็น b ในสาร B มี order เป็น c ในสาร C และมี order เป็น (a+b+c) ในสารทุกชนิดรวมกัน เลขยกกำลัง a, b และ c มักมีค่าเป็น 0, 1 หรือ 2 แต่ไม่จำเป็นจะต้องตรงกับตัวเลขสัมประสิทธิ์ ในสมการ (ของปฏิกิริยา) ที่ดุลแล้ว และอาจไม่เป็นเลขจำนวนเต็มก็ได้

เพื่อให้เข้าใจ order ของปฏิกิริยา จะขอยกตัวอย่างดังนี้ สำหรับปฏิกิริยาชั้นย่อย

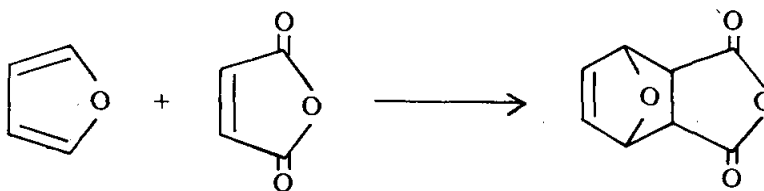
(elementary reaction) นั้น ถ้าเป็น  $A \rightarrow \text{Products}$  ปฏิกิริยาจะเป็น first-order และเป็น first-order ในสาร A (เมื่อเทียบกับสาร A) ตัวอย่างเช่น



สำหรับปฏิกิริยา  $A + A \rightarrow \text{Products}$  ปฏิกิริยานี้จะเป็น second-order และเป็น second-order ในสาร A ตัวอย่างเช่น



ส่วนปฏิกิริยา  $A + B \rightarrow \text{Products}$  นั้น ปฏิกิริยาจะเป็น second-order แต่เป็น first-order ในสาร A และ first-order ในสาร B ดังตัวอย่างต่อไปนี้



### 11.3 Integrated rate laws

เนื่องจากข้อมูลเกี่ยวกับอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่เราได้ มักเป็นค่าความเข้มข้นและเวลา ฉะนั้น ถ้าเราทำให้สมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาอยู่ในรูปของ integration ก็จะมีประโยชน์เพิ่มขึ้น สำหรับกรณีทั่ว ๆ ไปของโคเนติกส์ชนิด zero-, first-, และ second-order จะมีกฎของอัตราเร็ว (rate law) และกฎของอัตราเร็วที่อินทิเกรตแล้ว (integrated rate law) ดังนี้

Zero-order :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_0$$
$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = - \int_0^t k_0 dt$$
$$[A] = [A]_0 - k_0 t$$

First-order :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$
$$\ln \left( \frac{[A]_0}{[A]} \right) = k_1 t$$

หรือ  $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$

หรือ  $\log[A] = \frac{-k_1 t}{2.303} + \log[A]_0$

Second-order :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2$$
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_2 t$$

สมการเหล่านี้แสดงให้เห็นถึงฟังก์ชันอื่น ๆ ของความเข้มข้น ซึ่งแปรผันอย่างเส้นตรง (linear) กับเวลา และเป็นวิธีที่ใช้หา order ของโคเนติกส์ ถ้าความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับเวลา ปฏิกิริยานั้นจะต้องเป็น zero-order ในสารตั้งต้นนั้น ถ้าพลอต (plot) ลอการิทึมธรรมชาติ (natural logarithm) ของความเข้มข้น หรือส่วน

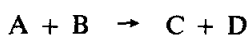
กลับของความเข้มข้นกับเวลาแล้วได้กราฟเส้นตรง ปฏิกิริยาจะเป็น first-order หรือ second-order ตามลำดับ (เมื่อเทียบกับสารตั้งต้น) ค่าความชัน (slope) ของเส้นกราฟของแต่ละกรณี จะเป็นค่าคงที่ของอัตราเร็ว

นอกจากกฎของอัตราเร็วทั้งสามดังกล่าวข้างต้นแล้ว ยังมีสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่ใช้กันอยู่เสมอ และขึ้นอยู่กับ first-order ของสารตั้งต้น 2 ชนิด กฎของอัตราเร็วนี้ไม่สามารถทำ integration ได้โดยตรง ยกเว้นกรณีที่มีข้อมูลเพิ่มเติมซึ่งเกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์ของสารทั้งสอง ในสมการ

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B]$$

ในกรณีเช่นนี้ มีวิธีการมาตรฐานที่ใช้อยู่ คือ

วิธีที่ 1 การปรับความเข้มข้น เช่น [A] ให้เป็นสัดส่วนกับ [B] ตลอดเวลาที่เกิดปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น ถ้าปฏิกิริยาเป็นดังนี้



เมื่อเริ่มต้นปฏิกิริยา ให้ใช้ A และ B มีความเข้มข้นเท่ากัน จากนั้นให้รักษาความเข้มข้นของสารทั้งสองชนิดให้เท่ากันจนตลอดเวลาที่เกิดปฏิกิริยา ฉะนั้นกฎของอัตราเร็วจะมีความง่ายลงจนเป็นสมการอัตราเร็วชนิด second-order

กล่าวคือ ถ้า [A] = [B] ตลอดเวลา

ฉะนั้น 
$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2 \quad (\text{second-order})$$

วิธีที่ 2 การใช้สารตั้งต้นชนิดหนึ่งให้มีปริมาณมากเกินไป เพื่อให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นชนิดนี้คงที่ตลอดปฏิกิริยา ฉะนั้นกฎของอัตราเร็วจึงมีลักษณะเป็น first-order โดยมีค่าคงที่ของอัตราเร็วเป็น pseudo-first-order

ถ้าให้ [B]<sub>0</sub> มีค่าคงที่ตลอดปฏิกิริยา (คือใช้ปริมาณมากเกินไป)

ฉะนั้น 
$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (\text{pseudo-first-order})$$

ในที่นี้ 
$$k_1 = k_2[B]_0$$

วิธีที่ 2 นี้ ในทางปฏิบัติทำได้ง่าย และสามารถใช้กับกรณีที่มีสารตั้งต้นมากกว่า 2 ชนิดที่เกี่ยวข้องในสมการอัตราเร็ว โดยการใช้สารตั้งต้นทุกชนิดในปริมาณมาก

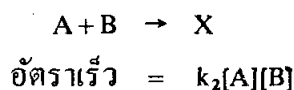
เกินพอ ยกเว้นเพียงชนิดเดียว ส่วนวิธีแรกนั้นทำได้ค่อนข้างยาก

#### 11.4 การตีความหมายในแง่กลไก

เมื่อได้ทราบความหมายทางคณิตศาสตร์ของกฎของอัตราเร็วและวิธีการหา order ของโคเนตคัสแล้ว สิ่งสำคัญในขั้นต่อไปก็คือ ข้อมูลเหล่านี้จะนำไปใช้ในการพิจารณา กลไกได้อย่างไร เราอาจสรุปเป็นหลักเกณฑ์ได้ 2 ประการคือ

1) โคนตคัสของปฏิกิริยา จะเหมือนกับขั้นย่อย (elementary step) ที่ช้าที่สุดในกลไกของปฏิกิริยา (เรียกขั้นที่ช้าที่สุดในกลไกนี้ว่า ขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา (rate-determining step) หลักเกณฑ์ข้อนี้มีเหตุผลที่ดี เพราะโดยปรกติแล้วปฏิกิริยาจะมีกลไกที่ประกอบด้วยหลายขั้นตอน และจะไม่ดำเนินไปเร็วกว่าขั้นตอนที่ช้าที่สุดในกลไก ถ้าขั้นแรกมีความช้า ขั้นถัดไปซึ่งเร็วจะต้องรอขั้นแรกให้ผลิตสารที่ต้องใช้เสียก่อน ถ้าขั้นหลัง ๆ ของกลไกเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา ขั้นต้น ๆ ซึ่งมีอัตราเร็วสูงกว่าจะมีหน้าที่เพียงสร้างสารตัวกลาง (ซึ่งอาจเกิดกลับไปกลับมาได้) จนกว่าขั้นหลัง ๆ ที่ช้ากว่าจะค่อย ๆ ใช้สารตัวกลางดังกล่าวไปเรื่อย ๆ ในบางครั้งขั้นตอนต่าง ๆ ของปฏิกิริยา จะมีความช้ามากกว่า 1 ขั้นตอน ซึ่งจะเป็นผลทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยามีความสลับซับซ้อนกว่าปรกติ แต่อย่างไรก็ดี ส่วนใหญ่แล้วปฏิกิริยารวมจะดำเนินไปด้วยอัตราเร็วเท่ากับอัตราเร็วของขั้นที่ช้าที่สุดในกลไก ฉะนั้น ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาใดจะมีกลไกหลายขั้นตอน แต่จะแสดงโคเนตคัสของกลไกขั้นย่อยเพียงขั้นเดียวเท่านั้น ความจริงข้อนี้จะเป็นการจำกัดข้อมูลในการศึกษากลไกเพราะกฎของอัตราเร็วให้ข้อมูลเพียงขั้นที่ใช้หาอัตราเร็วของปฏิกิริยาเท่านั้น จึงต้องใช้วิธีอื่น ๆ อีกในการหาข้อมูลเกี่ยวกับขั้นอื่น ๆ นอกจากขั้นที่ใช้หาอัตราเร็วของปฏิกิริยาดังกล่าว จะเห็นได้ว่าจำเป็นต้องแบ่งกลไกของปฏิกิริยาออกเป็นขั้นย่อยหลายขั้นด้วยกัน

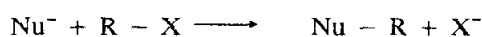
2) order ของโคเนตคัสของขั้นย่อยใดขั้นหนึ่ง จะเท่ากับจำนวนโมเลกุลของขั้นนั้นๆ เช่น ปฏิกิริยาระหว่าง  $A + B$  ไปเป็นอินเทอร์มีเดียต  $X$  จะต้องเป็น second-order โดยเป็น first-order ในทั้ง  $A$  และ  $B$  เนื่องจากปฏิกิริยาขั้นนี้เป็นขั้นย่อย ปฏิกิริยาจะดำเนินไปโดยการชนกันตามธรรมชาติระหว่าง  $A$  และ  $B$  และมีความถี่ของการชนกัน (ซึ่งถือว่าเป็นอัตราเร็วของปฏิกิริยา) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของ  $A$  และ  $B$  คือ



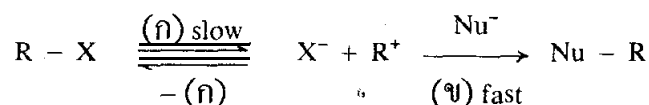
หลักเกณฑ์นี้ ยังมีการทำให้ง่ายลงอีก จากหลักเกณฑ์ทั้งสองข้อนี้ เราสามารถตรวจสอบกลไกที่ตั้งขึ้น โดยกำหนดหรือสมมุติว่า ขั้นตอนควรเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็ว และลองหา (derive) กฎของอัตราเร็ว เพื่อเปรียบเทียบกับกฎของอัตราเร็วที่หาได้จากการทดลอง

ตัวอย่างของการใช้โคเนติกส์ในการบอกความแตกต่างระหว่างกลไกที่อาจเป็นไปได้ 2 กลไก เช่น ปฏิกิริยา nucleophilic substitution ของอัลคิลเฮไลด์ เราเขียนกลไกที่อาจเป็นไปได้ ได้ 2 แบบด้วยกัน คือ

แบบที่ 1 เป็น  $S_N2$



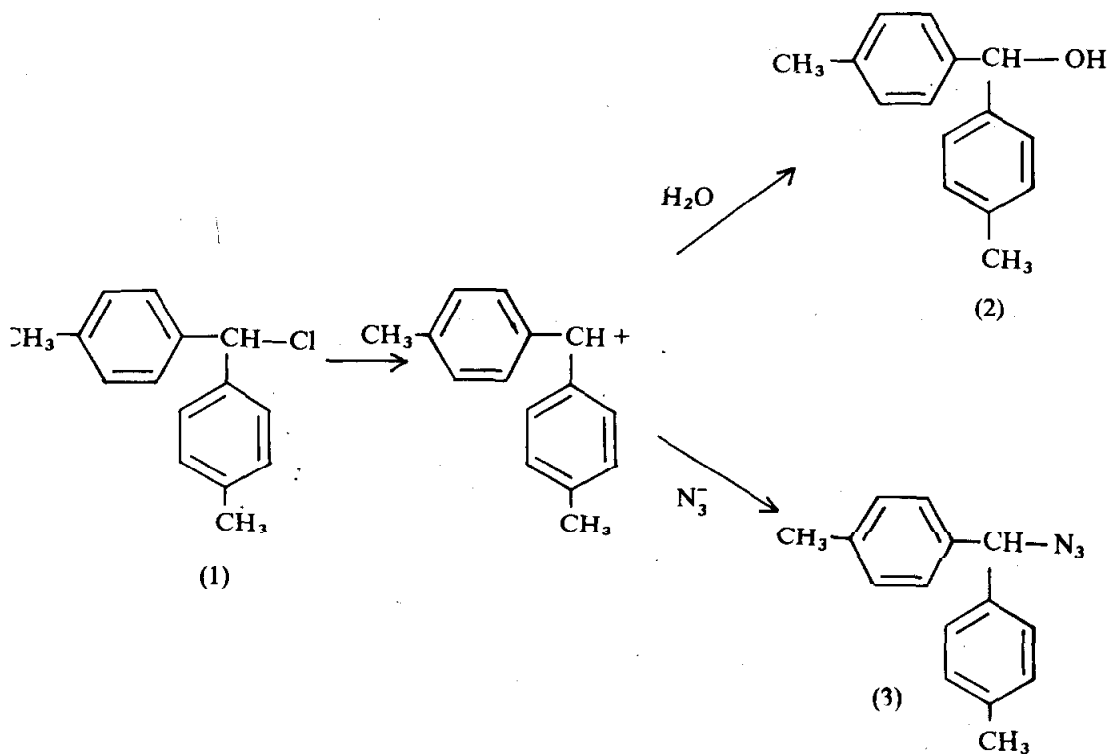
แบบที่ 2 เป็น  $S_N1$



กลไกแบบที่ 1 ควรมีโคเนติกส์เป็น second-order โดยเป็น first order ของแต่ละส่วนประกอบ (คือ  $\text{Nu}^-$  และ  $\text{R} - \text{X}$ ) ส่วนกลไกแบบที่ 2 นั้น มีความสลับซับซ้อนโดยประกอบด้วย 2 ขั้นย่อยด้วยกัน ถ้าขั้นตอนแรก (คือ (ก)) เป็นขั้นตอนที่เกิดช้า ส่วนขั้นตอนที่ 2 (คือ (ข)) เป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นเร็ว เมื่อเทียบกับการผันกลับ (reverse) ของ (ก) (คือ - (ก)) ซึ่งอาจไม่เป็นจริงเสมอไป เมื่อเป็นเช่นนั้น อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับขั้นตอน (ก) เพียงขั้นตอนเดียว เพราะเมื่อเกิด  $\text{R}^+$  ขึ้นเมื่อใด ก็จะทำปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็วกับนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile, คือ  $\text{Nu}^-$ ) ได้  $\text{Nu} - \text{R}$  ฉะนั้นโคเนติกส์จึงเป็น first-order เมื่อเทียบกับอัลคิลเฮไลด์  $\text{R} - \text{X}$  และเป็น zero-order เมื่อเทียบกับนิวคลีโอไฟล์ (กล่าวคือไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของนิวคลีโอไฟล์) ปฏิกิริยาแบบที่ 2 เป็นตัวอย่างของปฏิกิริยาที่มีขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา เพราะโคเนติกส์ขึ้นอยู่กับปฏิกิริยา (ก) ปฏิกิริยาที่มีขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยาเช่นนี้ เราจะได้ข้อมูลเกี่ยวกับโคเนติกส์ของปฏิกิริยาที่ไม่ใช่ขั้นกำหนดอัตราเร็ว (ยกเว้นว่าจะต้องศึกษาระบบของปฏิกิริยาอื่น) ในปฏิกิริยาแบบที่ 2 นี้ อัตราเร็วของขั้น (ข) อาจเพิ่มหรือลดลงได้มากโดยไม่เปลี่ยนอัตราเร็วของทั้งปฏิกิริยา (overall rate) ของการทำลาย  $\text{R} - \text{X}$

ฉะนั้น เราจึงทดลองหาได้ว่าปฏิกิริยา nucleophilic substitution นี้ควรมีกลไกเป็นแบบ  $S_N2$  (เป็น bimolecular reaction) หรือ  $S_N1$  (เป็น unimolecular reaction) เราสามารถ

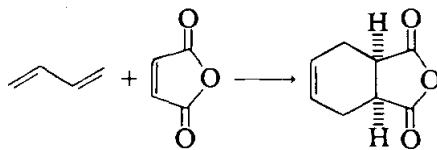
ทำการทดสอบกลไกตามแบบที่ 2 ได้ต่อไปอีกหลายทางด้วยกัน ถ้าปฏิกิริยา - (ก) เกิดขึ้นช้ามาก เราจะได้โคเนตริกส์ของปฏิกิริยาเป็น first-order แต่ถ้าปฏิกิริยา - (ก) มีอัตราเร็วใกล้เคียงกับปฏิกิริยา (จ) อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะลดลงเร็วกว่าที่ทำนายได้จากสมการอัตราเร็ว (rate equation) ชนิด first-order เพราะว่าเมื่อมีความเข้มข้นของไฮไลต์ไอออน ( $X^-$ ) เพิ่มขึ้น จะเกิดกลับไปเป็นอัลคิลไฮไลต์ R-X ใหม่ตามปฏิกิริยา - (ก) เราจะพบได้อีกประการหนึ่งว่า เมื่อเติมไฮไลต์ไอออนลงไปเมื่อเริ่มทำปฏิกิริยา จะทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาลดลง ทั้งนี้เป็นเพราะเกิด common ion (หรือ mass law) effect แผนผังแสดงปฏิกิริยาตามแบบที่ 2 ยังชี้แนะว่า ถ้าเราใช้นิวคลีโอไฟล์มากกว่า 1 ชนิด ผสมในปฏิกิริยา (แทนที่จะเป็นชนิดเดียวดังที่กล่าวมา) เราควรจะได้ส่วนผสมของสารผลิตภัณฑ์ แต่อัตราเร็วของปฏิกิริยาไม่ควรเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ตัวอย่างของปฏิกิริยาทำนองนี้ได้แก่ ปฏิกิริยา





ระหว่าง sodium azide ( $\text{NaN}_3$ ) กับ *p, p'*-dimethylbenzhydryl chloride (1) ใน aqueous acetone อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก แต่จะได้สารผลิตภัณฑ์เป็นส่วนผสมระหว่างแอลกอฮอล์ (2) และ azide (3) อัตราส่วนความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ azide และแอลกอฮอล์ (คือ (3) : (2)) จะเพิ่มขึ้นอย่างเป็น linear เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ azide ion เนื่องจากความเข้มข้นของน้ำไม่เพิ่มขึ้น ฉะนั้น การแข่งขันกันระหว่างปฏิกิริยาที่ทำให้ได้สาร (2) และสาร (3) จึงอยู่ที่ความเข้มข้นของ azide ion ถ้า azide ion มีความเข้มข้นสูงขึ้น ก็จะได้สารผลิตภัณฑ์ (3) มากขึ้น

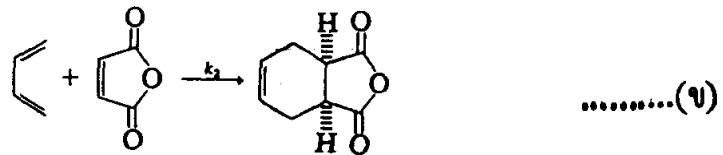
เรามาศึกษาตัวอย่างเฉพาะอีก 1 ตัวอย่าง คือปฏิกิริยา Diels-Alder โดยจะลองหากฎของอัตราเร็วที่คาดคะเนไว้ สำหรับกลไกที่อาจเป็นไปได้บางกลไก



เราทราบแล้วว่าปฏิกิริยา Diels-Alder เป็น 4+2 cycloaddition ชนิด concerted แต่สำหรับ acyclic diene เราต้องเพิ่มอีก 1 ชั้นเข้าไปในกลไก กล่าวคือ 1, 3-butadiene นั้น สามารถอยู่เป็น *cis* หรือ *trans* isomer แต่ปฏิกิริยา cycloaddition จะเกิดได้ก็ต่อเมื่อ diene อยู่ในรูป *cis* ฉะนั้นกลไกที่ง่ายที่สุดจะประกอบด้วย 2 ขั้นตอนด้วยกัน คือ ขั้นแรกเป็น isomerization แบบโมเลกุลเดี่ยว (unimolecular) ของ *trans* ไปเป็น *cis* diene ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่กลับไปกลับมาได้ (reversible) ขั้นที่สองเป็น cycloaddition ของ *cis* diene เข้าที่ dienophile ซึ่งเป็นแบบสองโมเลกุล (bimolecular) ตามสมการ (ก) และ (ข) ตามลำดับ



(1)                      (2)



(2)                      (3)                      (4)

การเริ่มต้นจากสารตั้งต้นไปเป็นสารผลิตภัณฑ์นั้น  $k_1$  หรือ  $k_2$  ค่าใดค่าหนึ่ง อาจเป็นค่าที่กำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา ทั้งสองโอกาสที่จะเป็นไปได้นี้ แต่ละโอกาสที่เป็นไปได้จะให้กฎของอัตราเร็วที่ต่างกันดังนี้

สมมติว่าขั้นที่หนึ่งเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็ว

ถ้าการ isomerization ซึ่งเกิดขึ้นในขั้นที่หนึ่ง (สมการ (ก)) เป็นขั้นที่เกิดขั้นช้า อัตราเร็วของทั้งปฏิกิริยาจะเป็นอัตราเร็วของขั้นที่หนึ่ง กล่าวคือ เมื่อ *cis* diene เกิดขึ้นเมื่อใด ก็จะทำปฏิกิริยากับ dienophile อย่างรวดเร็วทันทีที่เกิดขึ้นมา ฉะนั้นการเกิด (2) ขึ้นมาจึงใช้หาอัตราเร็วของทั้งปฏิกิริยา คือ

$$\text{อัตราเร็ว} = k_1[1] \quad \dots\dots\dots(\text{a}) \quad (\text{first-order})$$

สมมติว่าขั้นที่สองเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็ว

ถ้าปฏิกิริยา cycloaddition เป็นขั้นที่เกิดขั้นช้า อัตราเร็วของทั้งปฏิกิริยาจะเป็นอัตราเร็วของขั้นที่สอง (สมการ (ข)) โดยสาร (2) จะค่อย ๆ หหมดไป เนื่องจากทำ

ปฏิกิริยากับสาร (3) กฎของอัตราเร็วจึงเป็น second-order ดังนี้

$$\text{อัตราเร็ว} = k_2[2][3] \quad \dots\dots\dots (b) \text{ (second-order)}$$

กฎของอัตราเร็วนี้ เกี่ยวข้องกับความเข้มข้นของอินเทอร์มีเดียต (2) มากกว่าที่จะเป็นความเข้มข้นของสาร (1) แต่เราสามารถเชื่อมโยงความเข้มข้นของสารทั้งสองได้เพราะสารทั้งสองนี้อยู่ในสมดุล (equilibrium) ซึ่งมีความสัมพันธ์กันตามค่าคงที่ของสมดุล (K) กล่าวคือ ที่สมดุลจะได้

$$\begin{aligned} k_1[1] &= k_{-1}[2] \\ K &= \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[2]}{[1]} \\ [2] &= \frac{k_1[1]}{k_{-1}} \end{aligned}$$

แทนค่า [2] ใน (b) จะได้

$$\begin{aligned} \text{อัตราเร็ว} &= \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [1][3] \\ \text{อัตราเร็ว} &= k_2' [1][3] \quad \dots\dots\dots (c) \end{aligned}$$

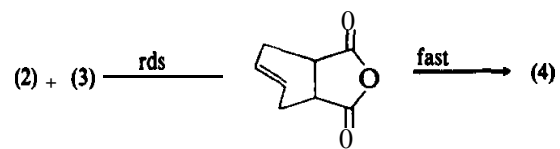
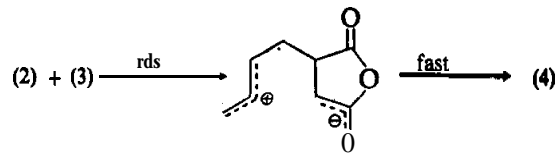
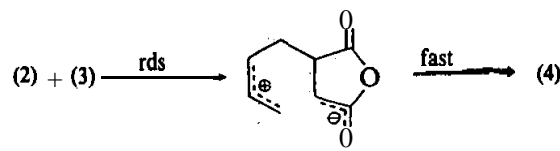
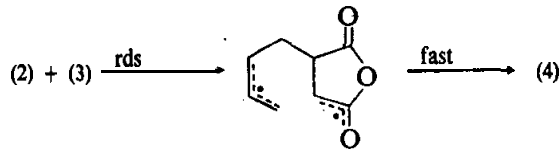
$$\text{ในที่นี้ } k_2' = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

ฉะนั้น ปฏิกิริยาจะยังคงเป็น second-order อยู่ โดยเป็น first-order ทั้งในสาร (1) และสาร (3) แต่ค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่หาได้ (คือ  $k_2'$ ) มีค่ารวมของลักษณะค่าคงที่ของปฏิกิริยาทั้ง 3 ค่าเข้าไว้ในตัว ถ้าเราหาค่าคงที่ของสมดุล (K) ได้ต่างหากอย่างอิสระ โดยไม่มีสาร (3) อยู่ด้วย เราก็จะหาค่าคงที่ของอัตราเร็วสัมบูรณ์ (absolute rate constant,  $k_2$ ) ได้

จากข้างต้นจะเห็นได้ว่า ปฏิกิริยา Diels-Alder อาจแสดงไคนेटิกส์เป็น first-order หรือ second-order ขึ้นอยู่กับว่าขั้นใดเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา ซึ่งเราจะต้องทำการทดลองหาค้นต่อไป

**หมายเหตุ** จากผลการทดลองพบว่า กฎของอัตราเร็วสำหรับปฏิกิริยา Diels-Alder ระหว่าง 1, 3-butadiene กับ maleic anhydride เป็น second-order โดยเป็น first-order ในสารตั้งต้น

แต่ละชนิด ในกลไกที่เสนอไว้ จึงมีขั้นที่ 2 (สมการ (ข)) ตรงกับผลการทดลอง คือเป็น  
 ขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา ถึงตรงนี้ควรจะได้กล่าวไว้ว่า ยังมีกลไกอื่น ๆ ที่เป็น  
 ไปได้ (ซึ่งยังคงแสดง second-order) อีก เช่น

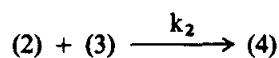
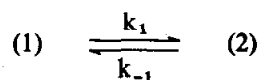


การทำไคนेटิกส์ได้ว่าเป็น second-order แสดงว่าตรงกับขั้นที่สอง ซึ่งเป็น  
 ขั้นกำหนดอัตราเร็ว และเป็นกลไกชนิด concerted ไม่ใช่ขั้นที่ 1 แต่ข้อมูลที่มีอยู่ก็ยังไม่  
 ทำให้ทราบว่าอินเทอร์มีเดียตเป็นอย่างไรแน่ ในการหาหลักฐานเกี่ยวกับอินเทอร์มีเดียต  
 เช่นนี้ ทำได้โดยการศึกษาสารผลิตภัณฑ์และไคนेटิกส์ จะกล่าวถึงต่อไปภายหลัง

### 11.5 Stead-state assumption

ถึงแม้ว่าการเขียนกฎของอัตราเร็วสำหรับขั้นตอนย่อยของปฏิกิริยาหนึ่งปฏิกิริยานั้นทำได้ง่ายโดยพิจารณาจำนวนโมเลกุลของสารที่เกี่ยวข้องในขั้นนั้น ๆ ก็ตาม แต่เราก็มักพบเสมอว่า อัตราเร็วที่ต้องการทราบนั้นเกี่ยวข้องกับความเข้มข้นของอินเทอร์มีเดียตบางตัว ซึ่งเราไม่ทราบความเข้มข้นดังกล่าวนี้ ความเข้มข้นของอินเทอร์มีเดียตควรจะให้อยู่หรือเปลี่ยนให้อยู่ในเทอมของความเข้มข้นของสารตั้งต้น เพราะเราจะทราบความเข้มข้นเริ่มแรกของสารตั้งต้น และเรามักติดตามปฏิกิริยาโดยดูที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น เราอาจแก้ปัญหานี้ได้โดยใช้ steady-state assumption ซึ่งมีใจความว่า “อินเทอร์มีเดียตใดที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาซึ่งเกี่ยวข้องในกลไก อินเทอร์มีเดียตนั้นจะเข้าสู่สภาวะที่มีความเข้มข้นต่ำและมีค่าคงที่สม่ำเสมออย่างรวดเร็ว” กรณีนี้ความเข้มข้นของอินเทอร์มีเดียตจะต่ำเมื่อเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ในระยะเวลาอันสั้นอัตราการเกิดและการถูกทำลายของอินเทอร์มีเดียตจะมีค่าเท่า ๆ กัน เกิดเป็น “steady state” (steady-state assumption ไม่ได้บอกว่าความเข้มข้นของอินเทอร์มีเดียตไม่เปลี่ยนแปลงในระหว่างปฏิกิริยา แต่ในขณะที่ใดขณะหนึ่งอัตราเร็วของการเกิดและการทำลายของอินเทอร์มีเดียต เราถือว่ามีค่าเท่ากัน)

เราจะลองย้อนกลับไปพิจารณาสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยา Diels-Alder อีกครั้งหนึ่ง โดยจะใช้ steady-state assumption สำหรับ *cis*-butadiene (2) ซึ่งจะถือว่าเป็นอินเทอร์มีเดียตที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา



steady-state assumption :  $\frac{d[2]}{dt} = 0$

ฉะนั้น  $k_1[1] - k_{-1}[2] - k_2[2][3] = 0$

$$[2] = \frac{k_1[1]}{k_{-1} + k_2[3]}$$

จาก อัตราเร็ว =  $k_2[2][3]$

แทนค่า[2] จะได้อัตราเร็ว =  $\frac{k_1 k_2 [1][3]}{k_{-1} + k_2 [3]}$

กฎของอัตราเร็วข้างต้นนี้ เป็นกฎที่เป็นกรณีทั่ว ๆ ไปอย่างมาก และไม่เป็นกฎที่ใช้หาว่าขั้นใดเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา ฉะนั้น ถ้าขั้น (ก) และ (ข) มีอัตราเร็วใกล้เคียงกัน กฎนี้ก็จะกลายเป็นกฎของอัตราเร็วของกรณีดังกล่าว เราสามารถหากฎของอัตราเร็ว 2 กฎ เหมือนกับที่เคยหามาแล้ว ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับข้อสมมุติเกี่ยวกับอัตราเร็วสัมพัทธ์ของปฏิกิริยา ถ้าขั้นที่หนึ่ง (ขั้น (ก)) เป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา (กล่าวคืออินเทอร์มีเดียต (2) จะทำปฏิกิริยากับสาร (3) อย่างรวดเร็วทันทีที่เกิดขึ้น) ฉะนั้นขั้นที่สอง (ขั้น (ข)) จะมีเกิดขึ้นเร็วกว่าการผันกลับของขั้นที่หนึ่งเราอาจเขียนได้ดังนี้

$$k_2[2][3] \gg k_{-1}[2] \quad \text{หรือ} \quad k_2[3] \gg k_{-1}$$

ฉะนั้น  $(k_{-1} + k_2[3]) \approx k_2[3]$   
 นั่นคือ อัตราเร็ว =  $k_1[1]$

ในทางตรงกันข้าม ถ้าขั้นที่สองเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา สมดุลระหว่างสาร (1) และสาร (2) จะเกิดขึ้น และขั้นที่สองก็จะมี ความช้ากว่าการผันกลับของขั้นที่หนึ่ง กล่าวคือ

$$k_2[2][3] \ll k_{-1}[2] \quad \text{หรือ} \quad k_2[3] \ll k_{-1}$$

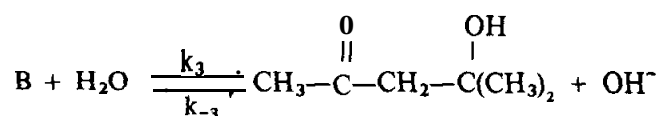
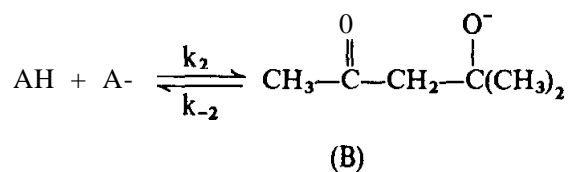
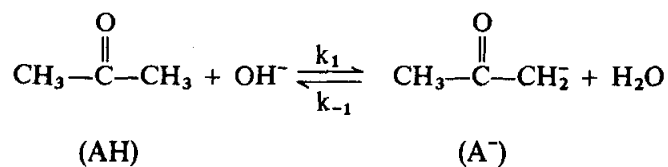
ฉะนั้น  $(k_{-1} + k_2[3]) \approx k_{-1}$   
 นั่นคือ อัตราเร็ว =  $\left(\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}\right) [1][3]$

กฎของอัตราเร็วทั้งสองกฎนี้ เหมือนกับกฎทั้งสองซึ่งหามาก่อนหน้านี้แล้ว โดยการพิจารณาสมดุลระหว่างสาร (1) และสาร (2) โดยทั่วไปแล้ว การใช้วิธี steady-state เช่นนี้จะมีประโยชน์มาก เพราะสามารถประยุกต์ได้หลายกรณี

### 11.6 ไคเนติกส์ที่สลับซับซ้อนมากขึ้น

ถึงแม้ว่า เราจะได้กล่าวมาแล้วว่า ไคเนติกส์ชนิด zero-, first- และ second-order จะคลุมไคเนติกส์ของสารอินทรีย์เป็นส่วนใหญ่ แต่บางครั้งเราก็อาจพบกฎของอัตราเร็วที่สลับซับซ้อนมากกว่านี้ ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาลูกลูโซฟรีแรดิคัล (free radical) มักจะแสดง order เป็น  $1\frac{1}{2}$  โดยขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ initiator บางครั้งปฏิกิริยาที่มีกรดหรือเบสเป็นคะตะลิสต์อาจมี order สูงกว่า 2 เช่น เป็น first-order ในแต่ละสารตั้งต้น (ซึ่งมีอยู่ 2 สาร) และในคะตะลิสต์ด้วย ลองพิจารณา aldol condensation ของอะซีโตน

โดยมีเบสเป็นคะตะลิสต์ โดยได้เสนอกกลไกไว้ดังต่อไปนี้ และมีขั้นที่สองเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา



อัตราเร็ว =  $k_2[\text{AH}][\text{A}^-]$  (ขั้นที่สองเป็น rds)

ถ้าใช้ steady-state assumption สำหรับ A<sup>-</sup> จะได้ดังนี้

$$\frac{d[\text{A}^-]}{dt} = k_1[\text{AH}][\text{OH}^-] - k_{-1}[\text{A}^-] - k_2[\text{AH}][\text{A}^-] = 0$$

ฉะนั้น  $[\text{A}^-] = \frac{k_1[\text{AH}][\text{OH}^-]}{k_{-1} + k_2[\text{AH}]}$

ถ้าสมมุติว่าขั้นที่สองเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา จะได้ว่า

$$k_2[\text{AH}] \ll k_{-1}$$

ฉะนั้น  $[\text{A}^-] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{AH}][\text{OH}^-]$

นั่นคือ อัตราเร็ว =  $\left(\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}\right) [\text{AH}]^2 [\text{OH}^-]$  (เป็น third-order ของทั้งปฏิกิริยา)

\*ปฏิกิริยาประเภทนี้ ความเข้มข้นของน้ำ [H<sub>2</sub>O] ถือว่ามีค่าคงที่ และปรกติจะรวมอยู่ในค่าคงที่ของอัตราเร็ว (ซึ่งในกรณีนี้คือ k<sub>-1</sub>)

## แบบฝึกหัดที่ 11

- ไฮโดรลิซิสของ alkyl halides มักใช้ไฮดรอกไซด์ไอออน (OH<sup>-</sup>) เป็นคะตะลิสต์ ปรากฏว่า อัตราเร็วของไฮโดรลิซิสของ *tert*-butyl chloride ใน aqueous ethanol เกือบจะไม่มี การเปลี่ยนแปลงประการใดเมื่อเติม KOH ลงไป จงให้เหตุผลว่าเหตุใดจึงเป็นเช่นนั้น
- ปฏิกิริยา chlorination ของอะซีโตนโดยมีกรดเป็นคะตะลิสต์ เมื่อใช้คลอรีนในตอน เริ่มแรกของปฏิกิริยาด้วยความเข้มข้นสูง ปฏิกิริยาจะเป็นชนิด zero order ในคลอรีน แต่จะเป็น first order ในคลอรีนเมื่อความเข้มข้นของคลอรีนต่ำลง จงอธิบายผลการ ทดลองนี้
- กลไกของปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส dimethylene chlorohydrin เป็นแบบ S<sub>N</sub>2

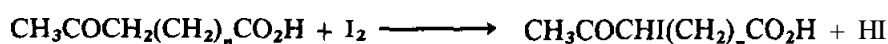


เมื่อทำการหาอัตราเร็วของปฏิกิริยาด้วยการติดตามการเกิดคลอไรด์ไอออน โดยนำ chlorohydrins Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH มาทำการศึกษา พบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาขึ้น อยู่อย่างมากกับค่าของ n ดังนี้

n =	2	3	4	5
10 <sup>5</sup> k/min	1.82	7.79	1710	70

เมื่อ n = 4 และ 5 พบว่ามี tetrahydrofuran และ tetrahydropyran เกิดขึ้นเป็น สารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยานี้ จงอธิบายผลที่ได้

- Keto acids จะถูก iodinate ได้อย่างค่อนข้างง่ายด้วย I<sub>2</sub> และกลไกของปฏิกิริยาเข้าใจว่า เป็นเช่นเดียวกับกรณีของอะซีโตน



เมื่อทำการหาอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่ไม่ใช้คะตะลิสต์ เมื่อเปลี่ยนค่า n ไป จะ ได้ผลดังนี้



(ก) Iodination แอนไอออนของ keto acids

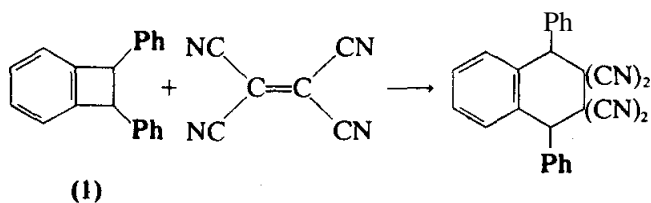
n =	1	2	3	4	10
$10^8 k/sec$	29.8	179	72	3.4	3.2

(ข) Iodination ethyl ester ของ keto acids

n =	1	2
$10^8 k/sec$	0.20	0.32

จงอธิบายว่าผลการทดลองที่ได้นี้ เหตุใดจึงเป็นเช่นนั้น

5.



ปฏิกิริยาข้างต้นนี้ อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของ tetracyanoethylene แต่จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสาร (1) เท่านั้น ปฏิกิริยานี้มีอินเทอร์มีเดียตเป็นอะไร และขั้นตอนใดเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็ว