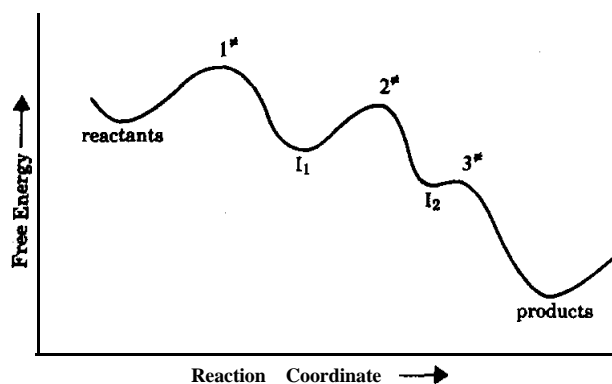


บทที่ 13 อินเทอร์มีเดียตที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา

ถ้าปฏิกิริยาใดมีมากกว่า 1 ขั้นตอนแล้ว ปฏิกิริยานั้นจะต้องมีอินเทอร์มีเดียตอย่างน้อย 1 ชนิด การที่เรียกอินเทอร์มีเดียตได้ว่า “อินเทอร์มีเดียตที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา” (reactive intermediate) นั้น มีความหมายในแง่ของความว่องไวต่อปฏิกิริยา หรือความไม่เสถียรของอินเทอร์มีเดียตนั้น

โมเลกุลที่จะเป็นอินเทอร์มีเดียตที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาได้นั้นจะต้องมีเสถียรภาพขั้นต่ำหนึ่ง กล่าวคืออินเทอร์มีเดียตจะต้องมีพลังงานสัมพัทธ์ขั้นต่ำสุด (relative energy minimum) หรือเรียกว่า “บ่อพลังงานศักย์” (potential energy well) ในแผนภูมิพลังงานศักย์ของปฏิกิริยา ฉะนั้น transition state จึงไม่ใช่อินเทอร์มีเดียต แต่เป็นโครงสร้างที่เกิดขึ้นเพียงแวบเดียว โดยอยู่ตรงตำแหน่งที่มีพลังงานสัมพัทธ์สูงสุด (ดูรูปที่ 13.1)



รูปที่ 13.1 ปฏิกิริยาที่มี 3 ขั้นตอน และมี 2 อินเทอร์มีเดียต

หมายเหตุ 1^* หมายถึง transition state ขั้นตอนที่ 1
 I_1 หมายถึงอินเทอร์มีเดียตชนิดที่ 1 ฯลฯ


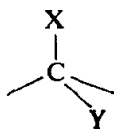
เราจะพบได้บ่อย ๆ ว่า การแยกความแตกต่างระหว่างอินเทอร์มีเดียตจาก transition state (เช่น I_2 จาก 3^* ตามรูปที่ 13.1) นั้นทำได้ยากมาก คือถ้าหากความแตกต่างไม่ได้ ฉะนั้นจึงเท่ากับไม่มีความหมายในการพิจารณากลไก แต่ก็ยังมีนักเคมีบางคนเชื่อว่า ความแตกต่างดังกล่าวยังอาจบ่งบอกได้

อินเทอร์มีเดียตที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (ซึ่งเกิดจากสารตั้งต้น) จะมีช่วงของการคงอยู่สั้นมาก และจะเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ต่อไป ฉะนั้นกลไกของปฏิกิริยาจะเป็นเรื่องของการเกิดและการทำลายอินเทอร์มีเดียตเหล่านั้นนั่นเอง การได้หลักฐานเกี่ยวกับอินเทอร์มีเดียต จึงเป็นจุดสำคัญในการศึกษากลไก

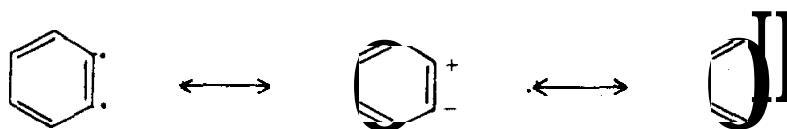
13.1 ประเภทของอินเทอร์มีเดียตที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา

อินเทอร์มีเดียตที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาที่พบบ่อยในเคมีอินทรีย์ มีดังนี้ในตารางที่ 13.1

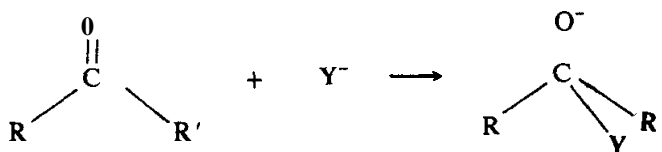
ตารางที่ 13.1 ประเภทของอินเทอร์มีเดียตที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา

Reactive intermediate	General structure
Carbocations	$\text{—}\overset{\text{+}}{\text{C}}$
Carbanions	$\text{—}\overset{\text{-}}{\text{C}}$
Free radicals	$\text{—}\overset{\cdot}{\text{C}}$
Carbenes	$\text{—}\overset{\text{:}}{\text{C}}$
Benzynes	
Tetrahedral intermediates	

อินเทอร์มีเดียตเหล่านี้ ส่วนมากเรารู้จักกันเป็นอย่างดีแล้ว จึงไม่ขอก้าวในรายละเอียดทั่ว ๆ ไป สำหรับ benzyne นั้น เราอาจพิจารณาได้อีกแห่งหนึ่งว่าเป็น biradical หรือ zwitterion หรือเป็นวงที่มีความเครียดสูงมาก



ส่วน tetrahedral intermediates นั้น เรามักพบในปฏิกิริยาที่เริ่มต้นด้วยการ addition ของ หมู่ $C = X$ ซึ่งส่วนมากจะเป็นหมู่คาร์บอนิล คือ เป็น $C = O$



$R' = \text{Alkyl, OH, OAlkyl, NH}_2, \text{ etc}$

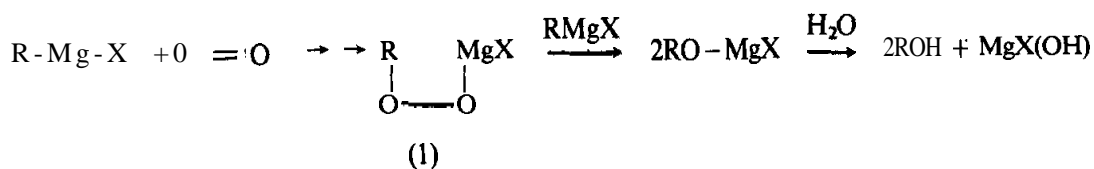
$Y^- = \text{OH}^-, \text{OR}^-, \text{ROH}, \text{ etc}$

นอกจากนี้ยังมีอินเทอร์มีเดียตอื่น ๆ อีก เช่น โมเลกุลที่เป็นกลาง, valence tautomers, radical ions ฯลฯ

13.2 การแยกอินเทอร์มีเดียต

หลักฐานที่ดีที่สุดซึ่งแสดงว่ามีอินเทอร์มีเดียตเกิดขึ้นจริงในปฏิกิริยาได้แก่การแยกอินเทอร์มีเดียตนั้นออกมาและวิเคราะห์ให้ทราบว่าเป็นสารใด วิธีนี้ใช้ได้กับอินเทอร์มีเดียตที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยามากนัก เทคนิคที่ใช้มีหลายประการ เช่น ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ หรือควบคุมสภาวะต่าง ๆ เพื่อไม่ให้อินเทอร์มีเดียตที่เกิดขึ้นดำเนินไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ตามที่เกิดโดยปรกติ ตัวอย่างเช่น Grignard reagents จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้สารผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ จากการลองเขียนกลไกที่เป็นไปได้ของปฏิกิริยา

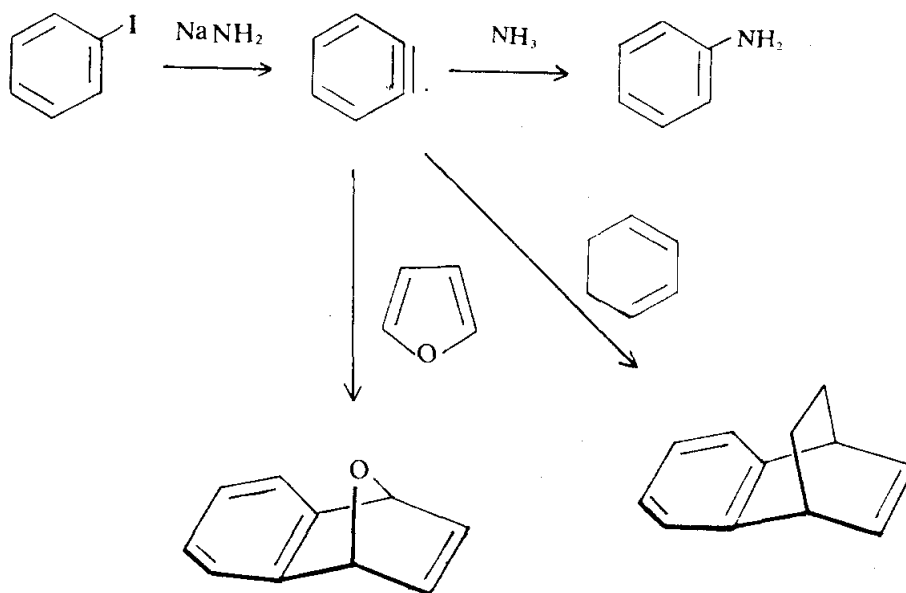
เราอาจเขียนให้มีอินเทอร์มีเดียตเป็นเปอร์ออกไซด์ (1) ปรากฏว่าเราสามารถแยกอินเทอร์มีเดียตนี้ออกมาได้โดยผ่านออกซิเจนลงไปใน Grignard reagents ที่อุณหภูมิ -70°C .



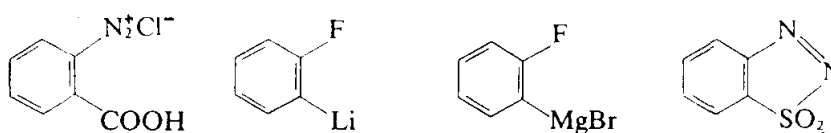
อย่างไรก็ตามอินเทอร์มีเดียตส่วนใหญ่มักมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาและไม่สามารถแยกออกมาได้ เราจึงต้องอาศัยหลักฐานด้านอื่นว่ามีอินเทอร์มีเดียตเกิดขึ้นจริง เช่น ใช้วิธีดักจับ (trapping) ใช้ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคทางสเปกโตรสโคปี หรือจากการศึกษาโคเนตริกซ์ของปฏิกิริยา เป็นต้น และจะขอลำถึงในรายละเอียดต่อไป

13.3 การดักจับอินเทอร์มีเดียต

ในบางครั้งการศึกษาสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ถึงแม้ว่าจะได้กระทำอย่างระมัดระวังภายใต้สภาวะของการทดลองที่ควบคุมแล้วก็ยังไม่สามารถจะได้หลักฐานยืนยันว่ามีอินเทอร์มีเดียตเป็นเช่นใด เมื่อเป็นเช่นนี้ก็ต้องเปลี่ยนวิธีการศึกษาสารผลิตภัณฑ์เป็นวิธีอื่น วิธีการที่นิยมใช้กันมากที่สุดได้แก่การ “ดักจับ” (trapping) อินเทอร์มีเดียตที่เกิดขึ้นโดยการเติมโมเลกุลบางชนิดลงไปเพื่อให้ทำปฏิกิริยากับอินเทอร์มีเดียตที่เกิดขึ้น และได้สารชนิดใหม่ ซึ่งเมื่อศึกษาจนทราบว่าเป็นสารใดแล้ว จะทำให้ทราบว่าอินเทอร์มีเดียตที่ทำปฏิกิริยากับสารที่เติมลงไปนั้น ควรมีโครงสร้างเป็นเช่นไร ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาระหว่าง iodobenzene กับ sodium amide จะได้อินเทอร์มีเดียตคือ benzyne อินเทอร์มีเดียตนี้ว่องไวต่อปฏิกิริยามาก ไม่สามารถแยกออกมาได้ แต่เมื่อเติมไดอินเข้าไป “ดักจับ” benzyne ที่เกิดขึ้นปรากฏว่านอกจากจะได้สารผลิตภัณฑ์ปรกติของปฏิกิริยาระหว่าง iodobenzene และ sodium amide คือ aniline แล้ว ยังได้ Diels-Alder adduct เกิดขึ้นด้วย



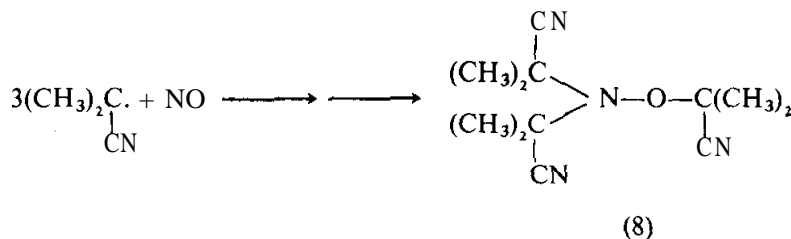
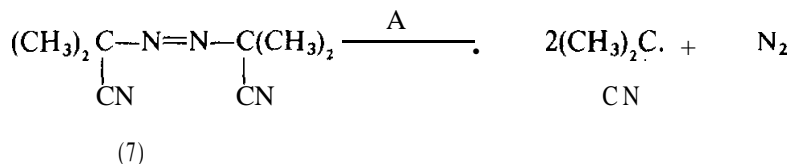
นอกจากเราเตรียม benzyne โดยวิธีที่กล่าวมาข้างต้นแล้ว ยังเตรียมได้อีกหลายวิธี เช่น โดยการ pyrolysis สารต่าง ๆ ดังต่อไปนี้



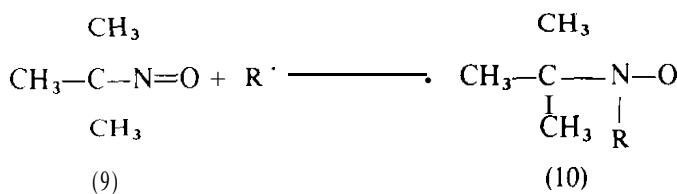
จากการทดลองดักจับอินเทอร์มีเดียตที่ได้จากการ pyrolysis สารข้างต้นนี้ ด้วยได้อินชนิดเดียวกับที่ใช้มาแล้วข้างต้น ปรากฏว่าได้ adduct ชนิดเดียวกัน แสดงว่าอินเทอร์มีเดียตที่เกิดขึ้นเป็น benzyne เช่นเดียวกับกรณีแรก

ถ้าอินเทอร์มีเดียตเป็นคาร์โบแคตไอออนจะถูกดักจับ (trap) ได้ง่ายโดยนิวคลีโอไฟล์ ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยา addition ของโบรมีนเข้าเอธิลีนโดยไม่มี radical initiator จะเกิดผ่านอินเทอร์มีเดียตเป็นคาร์โบแคตไอออนดังแสดง หลักฐานที่แสดงว่าปฏิกิริยานี้มีอินเทอร์มีเดียตเป็นคาร์โบแคตไอออน ได้แก่การเติมคลอไรด์ไอออน (Cl⁻) และไน

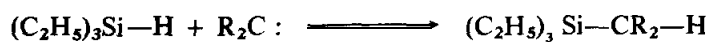
เราอาจดักจับฟรีแรดิคัลโดยการเติมสารที่ทำปฏิกิริยากับแรดิคัลได้ง่ายลงไปในส่วนผสมของปฏิกิริยา เช่นเติมโบรมีนหรือนไตริกออกไซด์ลงไป เช่น เมื่อให้ความร้อนแก่ azoisobutyronitrile (7) ซึ่งอยู่ในสารละลายโดยมีไนตริกออกไซด์อยู่ด้วย จะเกิดสารอนุพันธ์ของ hydroxylamine คือ (8) เข้าใจว่าเกิดจากการ addition ของ 2-cyano-2-propyl radical จำนวน 3 แรดิคัลเข้าในโมเลกุลของไนตริกออกไซด์ แต่วิธีนี้มีข้อจำกัดอยู่ ก็คือ บางครั้งเราแยก adduct ออกมาจากส่วนผสมของปฏิกิริยาได้ยาก



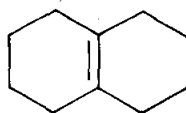
อีกวิธีหนึ่งที่หลีกเลี่ยงการแยกสารผลิตภัณฑ์ออกมาจากส่วนผสมของปฏิกิริยา ได้แก่เทคนิคของ spin trapping วิธีนี้ทำได้โดยเติมสารที่ทำปฏิกิริยากับแรดิคัลลงไปในส่วนผสมที่ทำปฏิกิริยา แล้วได้แรดิคัลที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาน้อยลง ตัวอย่างเช่น เราเติม 2-methyl-2-nitrosopropane (9) ลงไป สารนี้จะทำปฏิกิริยากับแรดิคัลซึ่งเป็นอินเทอร์มีเดียตที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ($\text{R} \cdot$) และได้ nitroxide radical (10) ซึ่งเสถียรมากกว่า ทำให้เราสามารถใช้อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (electron spin resonance (e.s.r.) spectroscopy) จาก hyperfine structure ที่ได้ เราจะได้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของ $\text{R} \cdot$



คาร์บอนเป็นอินเทอร์มีเดียตที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยามาก คาร์บอนสามารถทำปฏิกิริยาแทรกเข้าไป (insertion reaction) ระหว่างพันธะ Si—H ได้ ฉะนั้น เราจึงใช้สารพวก silane เป็นสารดักจับคาร์บอน เช่น ใช้ triethylsilane

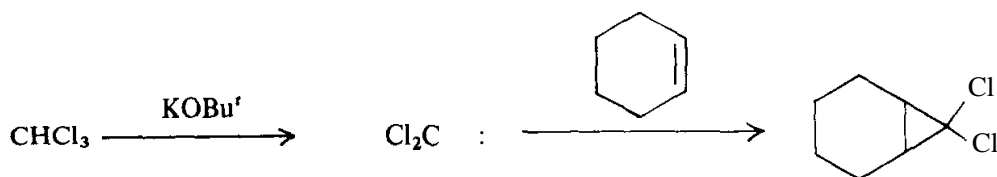


ข้อจำกัดก็คือ triethylsilane ไม่เสถียรในสารละลายที่เป็นเบส เพราะจะถูกไฮโดรไลส์เป็น triethylsilinol $(C_2H_5)_3SiOH$ และไฮโดรเจน ฉะนั้นการดักจับคาร์บอนในสารละลายที่เป็นเบสควรใช้วิธีที่คาร์บอนสามารถแสดงปฏิกิริยาที่เป็น tetravalent กล่าวคือ เกิดปฏิกิริยา addition เข้าที่พันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอน ทำให้ได้สารอนุพันธ์ของ cyclopropane สารดักจับที่มีพันธะคู่ที่ใช้กันบ่อยได้แก่ styrene, cyclohexene และ octahydronaphthalene (11)

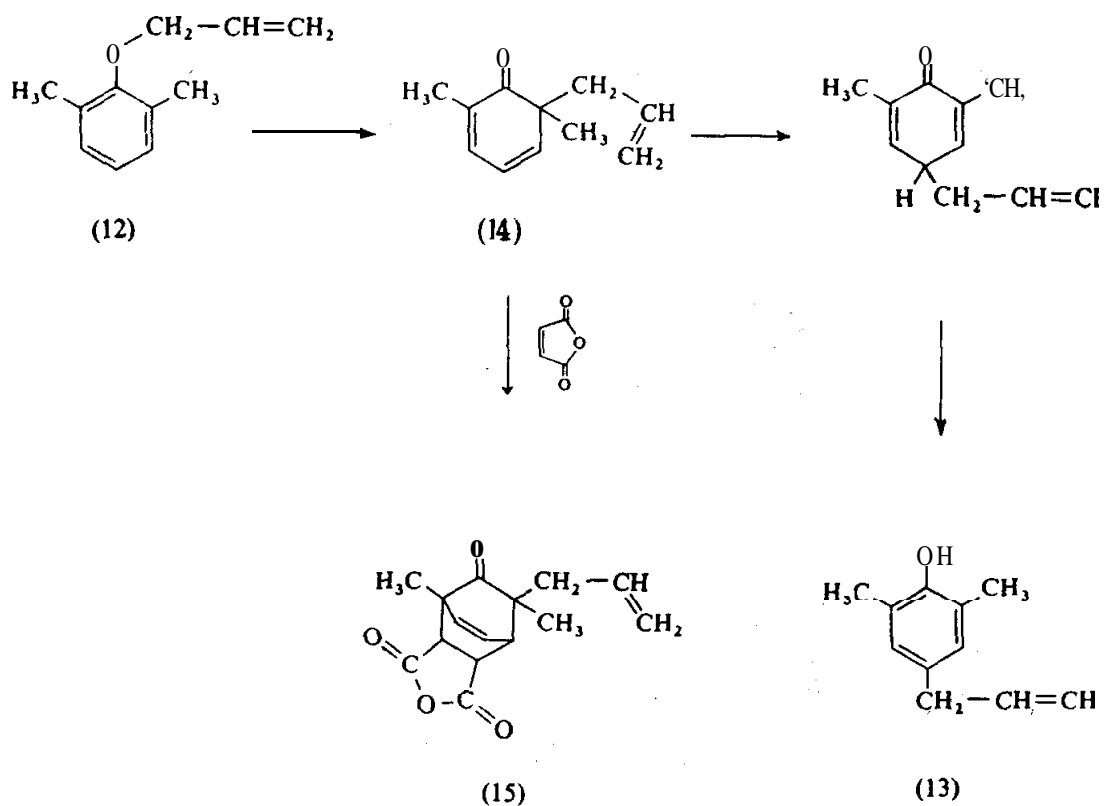


(11)

ตัวอย่างของการดักจับคาร์บอนโดยวิธีนี้ มีดังนี้

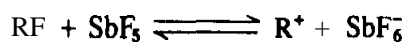


ในการศึกษากลไกของปฏิกิริยา *para* Claisen rearrangement พบว่า เมื่อใช้เทคนิคการกำหนดตำแหน่งด้วยไอโซโทป หมู่อัลคิลจะยังคงเกาะอยู่กับโมเลกุล ไม่ได้หลุดออกไป ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาของสาร (12) ไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ (13) เข้าใจว่ามีอินเทอร์มีเดียตเป็น (14) เมื่อเติม dienophile ที่เหมาะสมลงไป (ในที่นี้ คือ maleic anhydride) อินเทอร์มีเดียต (14) จะทำปฏิกิริยา Diels-Alder ได้ adduct (15) ซึ่งเป็นการยืนยันว่าควรมีอินเทอร์มีเดียตดังกล่าวเกิดขึ้นจริง



13.4 การศึกษาอินเทอร์มีเดียตโดยใช้เทคนิคทางสเปกโตรสโคปี

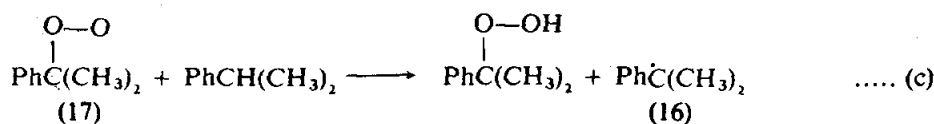
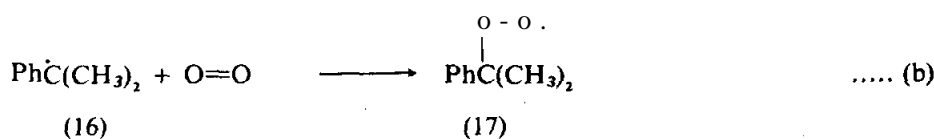
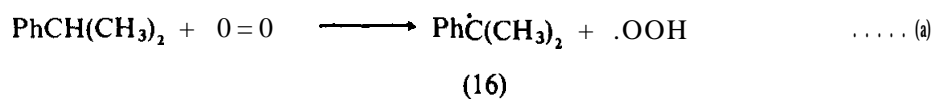
ในการศึกษาอินเทอร์มีเดียตนั้น การใช้สเปกโตรสโคปีก็เป็นเทคนิคหนึ่งที่มีประโยชน์มาก โดยเฉพาะในการตรวจสอบว่ามีอินเทอร์มีเดียตเกิดขึ้นในปฏิกิริยาหรือไม่ เมื่อละลาย aliphatic fluoride ใน antimony pentafluoride จะเกิดปฏิกิริยาผันกลับ (reversible reaction) โดยเกิดมีคาร์โบแคตไอออนในปริมาณมากพอที่จะตรวจสอบโดยเอ็นเอ็มอาร์สเปกโตรสโคปี



สเปกตรัมของคาร์โบแคตไอออนจะเกิดที่ downfield กว่า aliphatic halides เพราะโปรตอนจะถูกบัง (shielded) น้อยกว่า ตัวอย่างเช่น *tert*-butyl cation จะแสดง singlet ที่ δ 4.35 p.p.m. isopropyl cation แสดง doublet ที่ δ 5.03 p.p.m. และ septet ที่ δ 13.5 p.p.m. (ตรงกับโปรตอนของ CH₃ และ C—H ตามลำดับ) นอกจากนี้การทดลองโดยใช้เทคนิคนี้ยังช่วยยืนยันว่าคาร์โบแคตไอออนมีเสถียรภาพมากน้อยต่างกันดังนี้ 3° > 2° > 1° คาร์โบแคตไอออน และการใช้เทคนิคนี้ยังทำให้ทราบถึงการจัดตัวใหม่ (rearrangement) ของคาร์โบแคตไอออนที่เกิดขึ้นด้วย เช่น เมื่อนำ butyl fluorides ทุกตัว (คือ 1-butyl, 2-butyl, isobutyl และ *tert*-butyl) ละลายใน antimony pentafluoride จะเกิดการจัดตัวใหม่ได้ *tert*-butyl cation เพียงชนิดเดียว

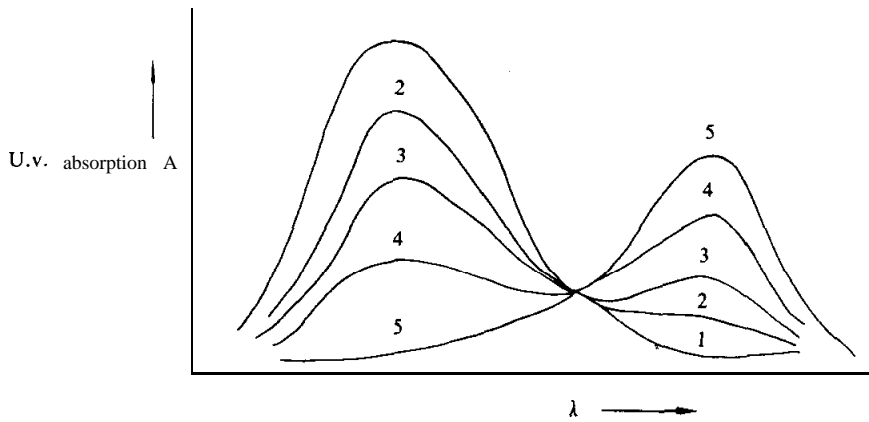
เนื่องจากแรดิคัลส่วนใหญ่เป็นอินเทอร์มีเดียตที่ว่องไวต่อปฏิกิริยามาก ฉะนั้นเรามักจะมีอินเทอร์มีเดียตชนิดนี้ในความเข้มข้นที่ต่ำ ส่วนมากจะไม่เกิน 10⁻⁸ M แต่เราสามารถใช้อีเอสอาร์สเปกโตรสโคปี ตรวจสอบว่ามีแรดิคัลเกิดขึ้น เทคนิคนี้สามารถตรวจสอบแรดิคัลที่มีความเข้มข้นต่ำถึง 10⁻⁹ M แต่ถ้าความเข้มข้นมีต่ำกว่านี้มาก วิธีนี้ก็อาจจะใช้ไม่ได้

ตัวอย่างได้แก่การศึกษา autooxidation ของไฮโดรคาร์บอนโดยออกซิเจนจากอากาศ เข้าใจว่าเป็นปฏิกิริยาแรดิคัลแบบลูกโซ่ (radical chain reaction) ได้ hydroperoxide ตัวอย่างที่ยกมานี้เป็นกรณีของ isopropylbenzene (cumene)



เมื่อให้ปฏิกิริยาข้างต้นนี้เกิดในเครื่องอีเอสอาร์สเปกโตรมิเตอร์ ปรากฏว่าได้สเปกตรัมเป็นสัญญาณเส้นเดี่ยว ซึ่งตรงกับแรดิคัล (17) แสดงว่าปฏิกิริยานี้มีกลไกเป็นแบบแรดิคัล นอกจากนี้ยังชี้แนะอีกว่า ปฏิกิริยา (b) เกิดขึ้นได้เร็วกว่าปฏิกิริยา (c) เพราะถ้าไม่เกิดเร็วกว่าหรือเกิดช้ากว่าปฏิกิริยา (c) แล้ว ควรจะมี (16) มากพอที่จะให้สเปกตรัม (ซึ่ง

จะเป็นสเปกตรัมที่มีความสลับซับซ้อน) แต่ความเป็นจริงเราไม่ได้สเปกตรัมในกรณีหลังนี้ ในบางครั้งอินเทอร์มีเดียตที่เกิดขึ้นอาจเป็นโมเลกุลที่เสถียรพอสมควร เราอาจทราบว่ามีอินเทอร์มีเดียตดังกล่าวเกิดขึ้น โดยการศึกษาไคเนติกส์ ถ้าอัตราเร็วเริ่มแรกของการหายไปของสารตั้งต้นมีค่าสูงกว่าอัตราเร็วของการเกิดสารผลิตภัณฑ์ เราอาจศึกษาปฏิกิริยาโดยใช้อัตราไวโอเลตสเปกโตรสโคปี ว่ามีอินเทอร์มีเดียตที่เสถียรนี้เกิดขึ้นหรือไม่ ซึ่งทำได้โดยดูการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป ตัวอย่างเช่น สมมุติว่าสาร X (ซึ่งมีสเปกตรัม 1 ในรูป 13.2) เกิดปฏิกิริยาไปเป็นสาร Y (ซึ่งมีสเปกตรัม 5) และสมมุติว่าไม่มี species อื่นที่ให้อินเทอร์มีเดียตอยู่ด้วย ถ้า X และ Y มีสเปกตรัมที่แตกต่างกันมากพอแล้ว เส้นสเปกตรัมของสารทั้งสองจะตัดกันที่จุด ๆ หนึ่งหรือมากกว่า 1 จุด ที่จุดดังกล่าวนี้ (ซึ่งเรียกกันว่า "isobestic point") สาร X และ Y จะมี

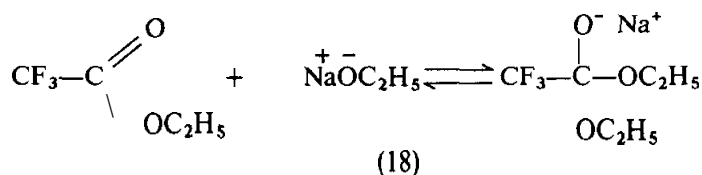


รูปที่ 13.2 แสดง Isobestic point. เส้นสเปกตรัมที่ 1 เป็นของสารตั้งต้น X และเส้นที่ 2-4 เป็นเส้นที่เกิดจากส่วนผสมของ X : Y เป็น 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75 ตามลำดับ ส่วนเส้นสเปกตรัมที่ 5 เป็นของสารผลิตภัณฑ์ Y

absorptivity เท่ากัน นั่นคือที่ความยาวคลื่นค่านี้ absorbance ของสารละลายจะเท่ากันเสมอตลอดปฏิกิริยา ฉะนั้น ในช่วงเวลาระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาเราจะได้อินเทอร์มีเดียตที่เสถียรนี้เท่ากับ 2, 3 และ 4 ด้วย โดยที่เส้นของสเปกตรัมทั้งหมดจะผ่าน isobestic point ถ้าได้สเปกตรัมดังแสดงในตัวอย่างข้างต้นนี้ จะเป็นหลักฐานที่แสดงว่าในปฏิกิริยานี้ไม่มีอินเทอร์มีเดียตที่เสถียร หรือมีช่วงเวลาอยู่นาน (long-life) เกิด

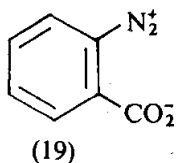
ขึ้น ส่วนสเปกตรัมที่ไม่แสดง isobestic point เช่นนี้ อาจจะมีอินเทอร์มีเดียตที่มีสมบัติดังกล่าวเกิดขึ้น

การดักจับอินเทอร์มีเดียตประเภท tetrahedral intermediates นั้น ทำได้ยาก ส่วนใหญ่ก็ต้องอาศัยปฏิกิริยาอื่น และข้อมูลทางด้านอื่น เราอาจให้อินฟราเรดสเปกโตรสโคปีช่วยยืนยันว่าเกิดอินเทอร์มีเดียตดังกล่าวได้ เช่น เมื่อให้ ethyl trifluoroacetate ทำปฏิกิริยากับ sodium ethoxide ใน di-*n*-butyl ether และดูอินฟราเรดสเปกตรัมของส่วนผสม พบว่า



แบนด์การยืดของหมู่คาร์บอนิล (carbonyl stretching band) จะมีความเข้มลดลง แสดงว่าเอสเทอร์น่าจะอยู่ในสมดุลกับ tetrahedral intermediate (18)

ในบางกรณีเราอาจใช้แมสสเปกโตรเมตรี (mass spectrometry) ในการยืนยันได้ทางหนึ่งว่ามีอินเทอร์มีเดียตเกิดขึ้น ตัวอย่างเช่น เมื่อนำ (19) มาทำโฟโตลิซิส นอกจาก



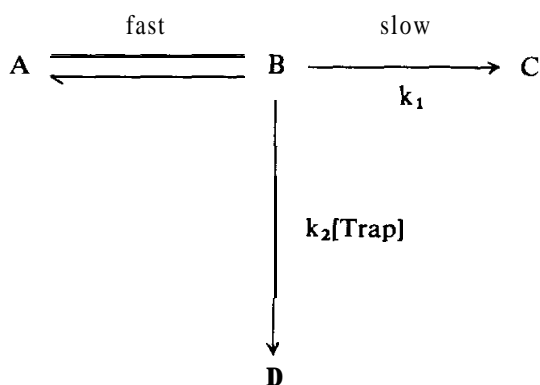
จะดักจับ benzyne ที่เกิดขึ้นด้วยสารดักจับดังกล่าวมาแล้ว ยังพบว่ามียักษ์ที่ m/e 76 เกิดขึ้นในแมสสเปกตรัม ซึ่งตรงกับมวลของ benzyne

13.5 หลักฐานทางไคนेटิกส์สำหรับอินเทอร์มีเดียตที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา

หลักฐานประการแรกที่แสดงว่ามีอินเทอร์มีเดียตได้มาจากการเปรียบเทียบปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometry) ของปฏิกิริยาและจากกฎของอัตราเร็วที่หาได้ ปฏิกิริยาที่เป็นชนิด concerted จะต้องแสดงความสัมพันธ์กัน (correlation) ระหว่าง order ทางไคนेटิกส์ที่หาได้จากกฎของอัตราเร็ว กับปริมาณสารสัมพันธ์ของสมการที่ดุลแล้ว

(balanced equation) ถ้าไม่มีความสัมพันธ์กันดังกล่าวก็แสดงว่าปฏิกริยานั้นจะไม่ใช่เป็นชนิด concerted และจะต้องมีอินเทอร์มีเดียตอย่างน้อย 1 ชนิด นอกเหนือไปจากที่กล่าวนี้ เราจะต้องเสนอกฎที่มีหลายขั้นตอนที่เป็นไปตามข้อมูลจากกฎของอัตราเร็วที่หาได้

มีวิธีการที่ใช้โคเนติกส์หลายวิธีด้วยกันในการตรวจสอบว่ามีอินเทอร์มีเดียตอยู่หรือไม่ ตัวอย่างเช่นการเติม “สารดักจับ” ที่จำเพาะสำหรับอินเทอร์มีเดียตหนึ่งลงไป ซึ่งอาจจะเปลี่ยนโคเนติกส์ของปฏิกริยาด้วย ถ้าการเติมสารดักจับไม่ไปทำให้โคเนติกส์เปลี่ยนแปลง แสดงว่าปฏิกริยาของการดักจับเกิดขึ้นหลังขั้นที่ใช้หาอัตราเร็วของปฏิกริยา แต่ถ้าสารดักจับแข่งกับเส้นทางปรกติของปฏิกริยาในขั้นที่ใช้หาอัตราเร็วของปฏิกริยา จะพบว่าอัตราเร็วของปฏิกริยาจะเพิ่มขึ้น ในกรณีหลังนี้ (ซึ่งเป็นกรณีที่เราได้ข้อมูลเกี่ยวกับสารผลิตภัณฑ์และโคเนติกส์) เราอาจตรวจสอบดูเพื่อความถูกต้องตรงกันได้อีก จาก



ถ้าเพิ่มสารดักจับลงไปมากพอที่จะให้อัตราเร็วเพิ่มขึ้น เช่น เพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า ก็จะทำให้ได้ adduct ที่เกิดจากการดักจับเป็น 50% ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้

$$\begin{array}{l}
 \text{ถ้า} \quad \text{k}_2[\text{Trap}] = \text{k}_1 \\
 \text{จะได้ว่า} \quad [\text{D}] = [\text{C}]
 \end{array}$$

ประการสุดท้าย เราอาจได้ข้อมูลเกี่ยวกับธรรมชาติของอินเทอร์มีเดียตจาก selectivity ที่อินเทอร์มีเดียตนั้นแสดงออกมา การเติมสารดักจับตัวหนึ่งลงไป จะเกิดปฏิกริยาไปในเส้นทางเส้นทางหนึ่ง และเมื่อใช้สารดักจับตัวอื่น ก็อาจจะมีเส้นทางของปฏิกริยา

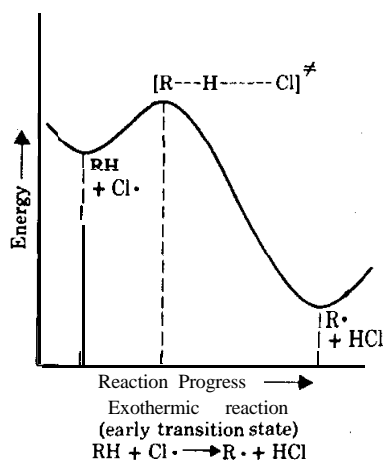
แตกต่างกันไปก็ได้ ถ้าอินเทอร์มีเดียตใดแสดงอัตราเร็วของปฏิกิริยาแตกต่างกันไปได้มาก เมื่อทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นต่าง ๆ กัน อินเทอร์มีเดียตนั้นจะมี selectivity สูง selectivity ดังกล่าวนี้เกี่ยวข้องกับเสถียรภาพของอินเทอร์มีเดียต กล่าวคือ อินเทอร์มีเดียตมีช่วงเวลาที่จะคงอยู่ได้นานพอที่จะเลือกทำปฏิกิริยาไปในเส้นทางใด กรณีนี้ตรงกับช่วงที่เว้าลึก ลงมากของเส้นแสดงพลังงานในแผนภาพของพลังงานศักย์ อินเทอร์มีเดียตที่มีเสถียรภาพ น้อยกว่าจะทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นต่าง ๆ ได้ต่างกันไม่มากนัก และมี selectivity ต่ำ และ ช่วงที่เว้าลงของเส้นแสดงพลังงานจะค่อนข้างตื้น และมีพลังงานกระตุ้นต่ำ

เมื่อเปรียบเทียบความว่องไวต่อปฏิกิริยาของไฮโดรเจนอะตอมที่มีต่อปฏิกิริยา การดึงไฮโดรเจนออก (hydrogen abstraction) พบว่าโบรมีนอะตอมจะมีความว่องไวต่อ ปฏิกิริยาน้อยกว่าคลอรีนอะตอม แต่จะมี selectivity สูงกว่า ข้อมูลนี้ได้จากความแตกต่าง ในพลังงานของปฏิกิริยาที่ใช้ไฮโดรเจนต่างกัน ปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนจากหมู่แอลคิลโดย ใช้โบรมีน จะเป็นปฏิกิริยาประเภทคายความร้อน แต่ถ้าใช้คลอรีนจะเป็นปฏิกิริยาประเภท คายความร้อน ฉะนั้น ธรรมชาติของหมู่แอลคิลจะมีผลต่อ transition state ในกรณีปฏิกิริยา ของโบรมีนมากกว่าในกรณีปฏิกิริยาของคลอรีน (ดูรูปที่ 13.3)

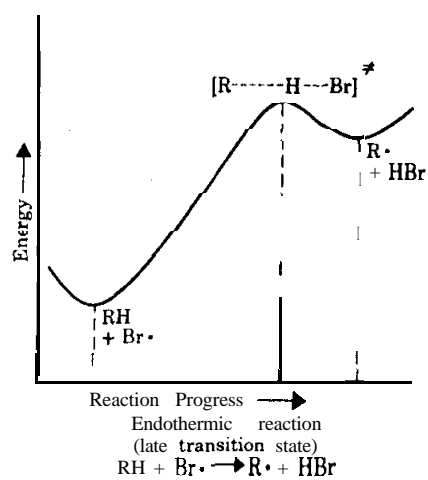
หลักการที่เป็นประโยชน์ที่แสดงความสัมพันธ์ของความคิดรวบยอดเกี่ยวกับ ความว่องไวต่อปฏิกิริยากับ selectivity ได้แก่ Hammond's postulate ซึ่งได้กล่าวไว้ว่า

“ปฏิกิริยาประเภทคายความร้อนจะมี transition state ตอนเริ่มแรก (early) คล้าย คลึงกับสารตั้งต้น ส่วนปฏิกิริยาประเภทดูดความร้อนจะมี transition state ตอนท้าย (late) คล้าย คลึงกับสารผลิตภัณฑ์”

ในปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนโดยคลอรีน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาประเภทคายความร้อน นั้น transition state จะมีลักษณะของการเป็นอัลคิลแรดิคัลอยู่น้อย ฉะนั้น ความแตกต่าง ระหว่างหมู่แอลคิลจึงมีค่าน้อยที่สุด และคลอรีนจะไม่ค่อยมี selectivity มากนัก ในทาง ตรงกันข้าม ปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนโดยโบรมีนซึ่งเป็นปฏิกิริยาประเภทดูดความร้อน จะมีลักษณะของอัลคิลแรดิคัลอยู่มาก ฉะนั้น เสถียรภาพของ transition state จึงเป็นสิ่ง บ่งชี้ถึงเสถียรภาพของอัลคิลแรดิคัล และทำให้ทราบว่าโบรมีนดึงไฮโดรเจนโดยมี selectivity สูงกว่าคลอรีน



(ก)

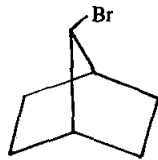


(ข)

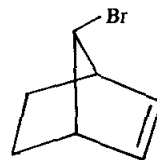
รูปที่ 13.3 ปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออกจากอัลคิลเฮไลด์โดย (ก) คลอรีน (ข) โบรมีน

แบบฝึกหัดที่ 13

1. โบรมีนทำปฏิกิริยากับเอซิลีนในสภาวะที่เป็นสารละลาย ได้ 1, 2-dibromoethane ปรากฏว่าเมื่อมี NaCl (ที่ละลายอยู่ในสารละลาย) อยู่ด้วย จะได้ 1-bromo-2-chloroethane ด้วย จงอธิบายผลที่เกิดขึ้น
2. จงให้เหตุผลว่า เหตุใดเมื่อนำสาร (1) และ (2) มาทำ acetolysis จะได้ค่าคงที่ของอัตราเร็วแตกต่างกันเป็น $1 : 10^4$

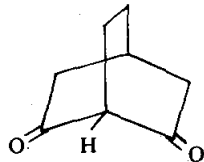


(1)

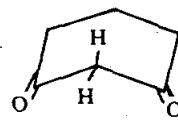


(2)

3. โดยปรกติแล้ว โปรตอนที่อยู่ระหว่างหมู่คาร์บอนิลของ β -diketone จะมีความเป็นกรด (acidic) ปรากฏว่าสาร (1) มีความเป็นกรदन้อยกว่าสาร (2) มาก จงอธิบายว่า สาเหตุที่สำคัญเป็นเพราะเหตุใด

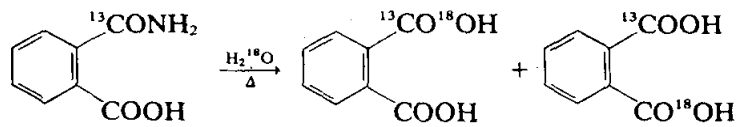


(1)

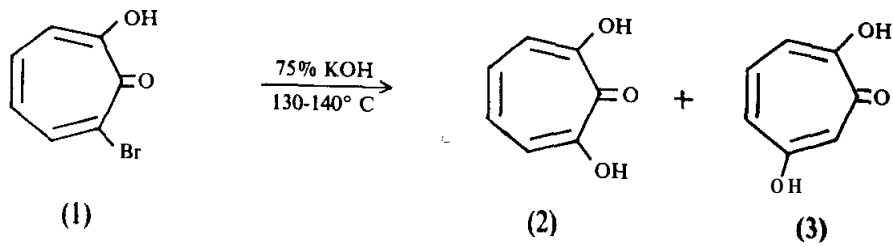


(2)

4. เมื่อทำปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส [^{13}C] o-phthalamic acid ในน้ำที่มี ^{18}O อยู่ในโมเลกุล จะได้ phthalic acid ซึ่งมี ^{18}O อยู่ที่หมู่คาร์บอนิลทั้งสองแห่งพอ ๆ กันดังสมการ จงอธิบายว่าเหตุใดผลการทดลองจึงเป็นเช่นนี้



5. เมื่อนำสาร (1) มาทำไฮโดรลิซิสด้วย 75% KOH ที่ 130–140° ซ. จะได้สารผลิตภัณฑ์ (2) และ (3) จงให้เหตุผลว่าเหตุใดจึงได้สารผลิตภัณฑ์ดังกล่าว



6. จงเขียนกลไกของปฏิกิริยาต่อไปนี้

