ตอนที่ 3

การหากลไกของปฏิกิริยา

(DETERMINATION OF REACTION MECHANISMS)

บทที่ 9 การเสนอกลไกที่สมเหตุสมผล

นักเคมีหลายคนมีความเห็นตรงกันว่า การศึกษากลไก (mechanism) ของปฏิกิริยาเป็นหัวใจของวิชาเคมี การศึกษาในที่นี้เป็นการหาการเปลี่ยนแปลงที่เป็นลักษณะเฉพาะและปฏิสัมพันธ์ (interaction) ที่เกิดขึ้น เมื่อโมเลกุลทำปฏิกิริยาเคมีต่อกัน การศึกษากลไกของปฏิกิริยามีประโยชน์หลายประการด้วยกัน เช่น ในการสังเคราะห์สาร ถ้าเราทราบว่ากลไกของปฏิกิริยาเป็นเช่นไร เราจะสามารถจัดสภาวะของปฏิกิริยาให้เหมาะสมเพื่อให้ได้ผลผลิต (yield) สูงสุด ในด้านการศึกษาวิชาเคมี นักศึกษาและนักวิจัยจะสามารถนำความรู้เกี่ยวกับกลไกของปฏิกิริยาไปเปรียบเทียบและประยุกต์ใช้กับปฏิกิริยาต่าง ๆ อีกมากมายหลายปฏิกิริยา การศึกษากลไกของปฏิกิริยาจะดีกว่าการศึกษาโดยการจำปฏิกิริยาต่าง ๆ ซึ่งต้องจำปฏิกิริยาเคมีเป็นจำนวนมากมายนับไม่ถ้วน ถึงแม้ว่าจะจำปฏิกิริยาเคมีไม่ได้ แต่ถ้าเข้าใจกลไกก็อาจจะเขียนปฏิกิริยาโดยอาศัยความรู้จากกลไกของปฏิกิริยานั้น ๆ ได้ นอกจากนี้ การศึกษากลไกของปฏิกิริยายังอาจนำไปสู่ความรู้ใหม่ ๆ ทางเคมีได้มาก

ในการศึกษากลไกของปฏิกิริยานั้น เราไม่สามารถทำได้โดยง่าย เพราะการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่เกิดขึ้นมักจะเป็นไปอย่างรวดเร็วมาก เช่น อยู่ในช่วง 10^{-12} - 10^{-14} วินาที ฉะนั้น ในการศึกษาว่าปฏิกิริยาใดมีกลไกเป็นอย่างไรนั้น มักจะได้ข้อมูลมาจากทางอ้อม นักเคมีจึงต้องพยายามออกแบบการทดลองให้เหมาะสมเพื่อให้ได้ข้อมูลมาพิสูจน์หรือสนับสนุนว่าปฏิกิริยาที่ศึกษานั้นมีกลไกเป็นอย่างไร บางครั้งนักเคมีได้เสนอกลไกของปฏิกิริยาไว้อย่างผิดพลาด จึงมีบ่อยครั้งทีเดียวที่ต้องมีการทบทวนแก้ไขกลไกที่เสนอไว้แต่เดิม ฉะนั้น ในการทดลองหากลไกของปฏิกิริยาเคมีจึงเป็นสิ่งที่ต้องใช้ความระมัดระวัง และความรอบรู้เป็นอย่างดี

ขั้นตอนรวมทั้งวิธีการต่าง ๆ ในการศึกษากลไกของปฏิกิริยามีดังนี้คือ (1) การเสนอกลไกที่สมเหตุสมผล (2) การศึกษาสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น (3) การศึกษาทางด้านไคเนติกส์ (4) พลังงานของปฏิกิริยา (5) อินเทอร์มีเดียตที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ในบทนี้จะขอกล่าวถึงขั้นตอนแรกคือ การเสนอกลไกที่สมเหตุสมผล

ปฏิกิริยาเคมีของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่มักมีกลไกที่อาจเป็นไปได้หลายประการด้วยกัน ขั้นตอนที่สำคัญขั้นแรกได้แก่การตัดสินใจว่ากลไกของปฏิกิริยาใดปฏิกิริยาหนึ่งน่าจะเป็นไปได้และสมควรที่จะพิจารณาและทำการทดสอบต่อไปหรือไม่ ขอให้พิจารณาตัวอย่างปฏิกิริยาการแทนที่ต่อไปนี้คือ

$$CH_3I + OH^- \longrightarrow CH_3OH + I^-$$

กลไกของปฏิกิริยาที่อาจเป็นไปได้มีหลายประการ ประการแรกอาจเริ่มด้วยการสลายตัวของโมเลกุลของสารตั้งต้น (starting material) ไปเป็นอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ แล้วอะตอมเหล่านี้จึงรวมกันใหม่ได้โมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ (product) ดังนี้

$$CH_3I + OH^- \longrightarrow C + 4H + O + I + e^- \longrightarrow CH_3OH + I^-$$

ซึ่งกลไกแบบนี้เมื่อใช้เพียงพื้นความรู้เบื้องต้นทางเคมีพิจารณาก็จะเห็นได้ว่าโอกาสที่จะเป็นไปได้นั้นมีน้อยมาก

กลไกของปฏิกิริยาที่สมเหตุสมผล (reasonable) แบบหนึ่ง ได้แก่การแทนที่อย่างง่ายของหมู่ไอโอไดด์ ด้วยหมู่ไฮดรอกไซด์ ดังนี้

$$CH_3 - I + OH^- \longrightarrow CH_3 - OH + I^-$$

กลไกข้างต้นนี้มีเหตุผลดีกว่าแบบแรกมาก เพราะว่าพันธะ C—H ทั้ง 3 พันธะ ในสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์จะอยู่คงที่ ไม่เกิดการแตกหักหรือเกิดขึ้นใหม่ แต่อย่างไรก็ตามกลไกของปฏิกิริยาที่เสนออย่างง่าย ๆ นี้ ก็ยังมีข้อที่กำกวมอยู่ การที่จะทำความเข้าใจกลไกของปฏิกิริยานี้ เราต้องตั้งคำถามว่า เมื่อใด? ที่ไหน? และทำไม? กล่าวคือ ถามว่าไอโอไดด์ไอออน (I^-) หลุดออกจากโมเลกุลของ CH_3I เมื่อใด คือ ก่อน หรือ หลัง หรือขณะที่ ไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) เข้าชน CH_3I หมู่ไฮดรอกไซด์เข้าเกาะตรงไหนของคาร์บอน เมื่อเปรียบเทียบกับตำแหน่งเดิมของหมู่ไอโอไดด์ และประการสุดท้ายคือ ทำไมปฏิกิริยานี้จึงเกิดขึ้น และทำไมจึงเกิดขึ้นในลักษณะเฉพาะตามกลไกที่เสนอไว้ คำถามเหล่านี้จะทำให้ได้แนวความคิดว่าในการศึกษากลไกของปฏิกิริยานั้นจะต้องใช้ข้อมูลอย่างใด

บ้างและมีความลึกซึ้งมากน้อยเพียงใด โดยความเป็นจริงแล้ว ยังมีกลไกของปฏิกิริยาที่มีเหตุผลดีอีกหลายแบบด้วยกัน สำหรับปฏิกิริยาการแทนที่อย่างง่ายนี้ งานที่สำคัญที่เราจะต้องทำก็คือ หาให้ได้ว่ากลไกใดเป็นกลไกที่ถูกต้อง

ถึงแม้ว่าการที่จะตัดสินใจว่ากลไกใดเป็นกลไกที่สมเหตุสมผลหรือไม่นั้นขึ้นอยู่กับประสบการณ์และความสามารถพิเศษเฉพาะตัว แต่เราอาจวางแนวทางกว้าง ๆ ไว้สำหรับการพิจารณาว่ากลไกของปฏิกิริยาใดเป็นกลไกที่สมเหตุสมผล คือมีโอกาสเป็นไปได้มาก ดังนี้

1) **กลไกของปฏิกิริยาควรจะมีความง่าย แต่ก็สามารถอธิบายความจริงที่มีอยู่ได้ทั้งหมด**

โดยปรกติแล้ว กลไกที่ง่าย ๆ มักจะมีวิธีทดลองเพื่อทดสอบว่ากลไกที่เสนอนั้นถูกต้องหรือไม่ เมื่อได้หลักฐานว่ากลไกนั้นอาจเป็นไปได้ ขั้นต่อไปก็จะต้องศึกษาทดลองในรายละเอียดว่าเป็นกลไกที่ถูกต้อง ถ้าไม่เป็นจริงก็อาจจะต้องเริ่มต้นใหม่

2) **ในกลไกที่ประกอบด้วยหลายขั้นตอน** (multistep mechanism) **แต่ละขั้นตอนอาจเป็นแบบ** unimolecular **หรือ** bimolecular

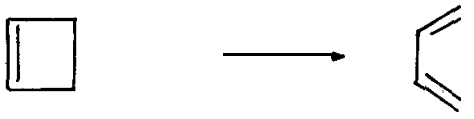
ปฏิกิริยาทุกปฏิกิริยาอาจแบ่งอย่างคร่าว ๆ ได้เป็น 2 ประเภท คือ

(ก) concerted reactions เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยที่กลไกมีเพียงขั้นตอนเดียว เช่น ปฏิกิริยา cycloaddition

(ข) stepwise (หรือ nonconcerted) reactions เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยที่กลไกมีหลายขั้นตอน ในที่นี้จะขอเน้นปฏิกิริยาประเภทหลังนี้ รวมทั้งอินเทอร์มีเดียตที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (reactive intermediates) ที่เกิดขึ้นด้วย

เมื่อกล่าวถึงกลไกที่ประกอบด้วยหลายขั้นตอน เรามักพิจารณาให้แต่ละขั้นตอนมีความง่ายมากที่สุดเท่าที่จะทำได้ แต่ละขั้นตอนอาจเป็น unimolecular หรือ bimolecular ก็ได้

ปฏิกิริยา unimolecular เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงหรือจัดตัวใหม่ของพันธะในโมเลกุล โดยอาจเกิดการแตกหักหรือไม่เกิดการแตกหักเป็นส่วนย่อยก็ได้ พลังงานที่ต้องใช้ในกระบวนการนี้จะได้มาจากการชนกันกับโมเลกุลอื่น (เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ความร้อน) หรือโดยการจับ (capture) โฟตอนไว้ (เป็นปฏิกิริยาโฟโตเคมี) ตัวอย่างปฏิกิริยา unimolecular (ที่เป็นแบบ elementary) ที่เกิดขึ้นชนิดใช้ความร้อนมีดังนี้



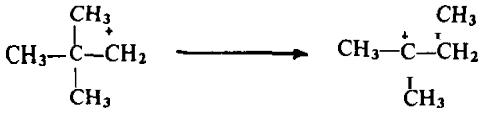
(1)

$CH_3COOCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_4$ (2)

$t\text{-}BuCl \longrightarrow t\text{-}Bu^+ + Cl^-$ (3)

$PhN_2^+ \longrightarrow Ph^+ + N_2$ (4)

(a) (b)

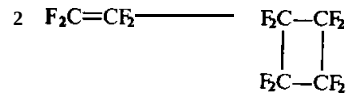


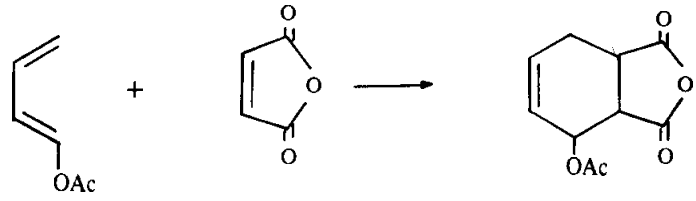
(5)

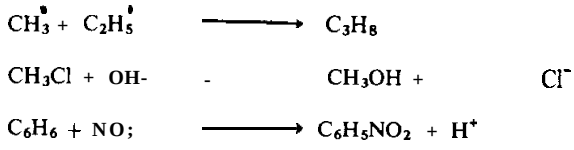
(c) (d)

จากตัวอย่างข้างต้นนี้ ปฏิกิริยา (1) และ (2) เท่านั้นที่เป็นปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ในตัว สำหรับปฏิกิริยา (3) นั้น *tert*-butyl cation ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาต่อไปอีก ส่วนปฏิกิริยา (4) และ (5) จะต้องมีปฏิกิริยาอื่นก่อนเพื่อให้ได้ไอออน (a) และ (c) ตามลำดับ และไอออน (b) และ (d) ที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาต่อไป

ส่วนปฏิกิริยา bimolecular เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุล 2 โมเลกุลชนกันอย่างเหมาะสม โมเลกุลทั้งสองนี้ อาจเป็นโมเลกุลของสารชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันก็ได้ การเกิดปฏิกิริยาเช่นนี้จะมีพันธะโคเวเลนต์ใหม่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของโมเลกุลหนึ่งกับอีกอะตอมในอีกโมเลกุลหนึ่ง นอกจากนี้พันธะอื่นอาจมีการแตกหักหรือเกิดขึ้นใหม่ด้วย ตัวอย่างปฏิกิริยาประเภทนี้มีดังนี้







สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง 3 โมเลกุล (termolecular reaction) หรือมากกว่านี้จะเกิดขึ้นได้ยากกว่ากรณี 1 หรือ 2 โมเลกุลมาก เพราะการที่โมเลกุลมากกว่า 2 โมเลกุล จะเข้าชนพร้อม ๆ กันเพื่อเกิดปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นได้ยาก เช่น ในสภาวะแกสที่ความดัน 1 บรรยากาศ การชนกันของ 2 โมเลกุลจะเกิดขึ้นมากกว่าการชนกันของ 3 โมเลกุลประมาณ 1,000 เท่า

3) แต่ละขั้นตอนควรเป็นไปได้ในแง่ของพลังงาน

จากการใช้ข้อมูลเกี่ยวกับพลังงานพันธะ (bond energy) และข้อมูลทางเทอร์โม-ไดนามิกส์อื่น ๆ จะช่วยในการพิจารณาว่ากลไกใดน่าจะเป็นไปได้มากกว่าอีกกลไกหนึ่ง โครงสร้างของสารส่วนที่ปรากฏทั้งในสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์ อาจจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ตลอดเส้นทางของกลไก (แต่อาจจะมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นก็ได้) การแตกหักของพันธะในขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่ง มักจะได้รับการชดเชยโดยการเกิดพันธะใหม่ขึ้นมา

ตัวอย่างเช่น เมื่อนำอัลเคนมาทำปฏิกิริยา chlorination โดยใช้คลอรีนโมเลกุล

จะเกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วมาก และเข้าใจว่าปฏิกิริยาเป็นแบบ radical chain reaction โดยมีปฏิกิริยา (6) และ (7) เป็น propagation steps ค่า ΔH ที่ให้ไว้เป็นค่าเมื่อ R = CH_3

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\cdot}$$

$$R{-}H + Cl^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + HCl \qquad AH = +2 \text{ kJ/mol} \quad (6)$$

$$R^{\cdot} + Cl{-}Cl \rightarrow R{-}Cl + Cl^{\cdot} \qquad AH = -106 \text{ kJ/mol} \quad (7)$$

เราอาจเสนอกลไกอื่นที่เป็นแบบ radical chain reaction เช่นกัน เช่น ปฏิกิริยาต่อไปนี้ (8 - 9)

$$R{-}H + Cl^{\cdot} \rightarrow R{-}Cl + H^{\cdot} \qquad AH = +85 \text{ kJ/mol} \quad (8)$$

$$H^{\cdot} + Cl{-}Cl \rightarrow H{-}Cl + Cl^{\cdot} \qquad AH = -189 \text{ kJ/mol} \quad (9)$$

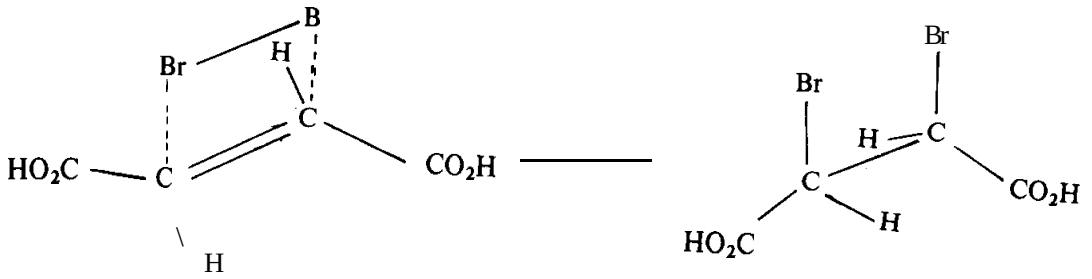
แต่จากปฏิกิริยา (8) จะเห็นว่าเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนอย่างมาก และต้องมีพลังงานกระตุ้น (activation energy) สูงมาก (คือจะต้องไม่น้อยกว่า 85 kJ/mol) และถ้าเราคำนวณหาอัตราเร็วของการเกิด chloroalkane (R—Cl) ที่ได้จากปฏิกิริยา (8) จะพบว่าปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นช้ามาก คือประมาณ 10^{-12} โมลต่อลิตร ต่อวินาที หรือกล่าวได้อีกอย่างหนึ่งว่า half-life ของปฏิกิริยานี้จะใช้เวลาถึงประมาณ 3,000 ปี แต่ในความเป็นจริงแล้ว ปฏิกิริยาระหว่างอัลเคนกับคลอรีนเมื่อมีแสงเป็นคะตะลิสต์จะเกิดขึ้นเร็วมาก (เป็นเศษส่วนของวินาที) ฉะนั้นกลไกที่เสนอแบบหลัง (ปฏิกิริยา 8–9) นั้นจึงเป็นไปไม่ได้

4) แต่ละขั้นตอนควรสมเหตุสมผลในแง่ของเคมี

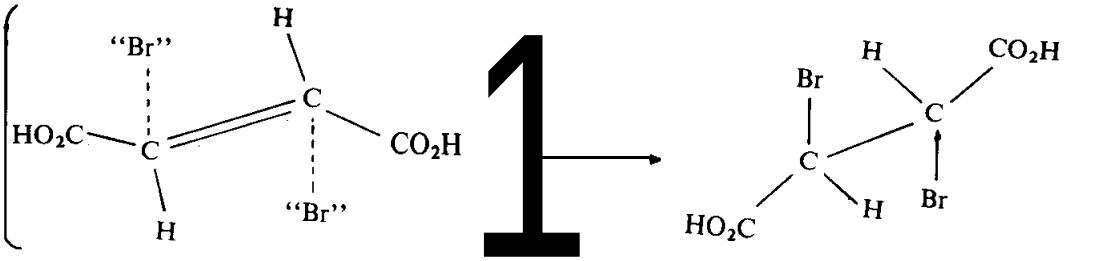
แนวทางในการพิจารณาข้อสุดท้ายนี้ต้องใช้ประสบการณ์และความสามารถเฉพาะตัวมาก ตามหลักการแล้วแนวทางในการพิจารณามักจะอาศัยการเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาเคมีที่คล้ายคลึงกัน ซึ่งเรามีความรู้อยู่แล้ว โดยทั่วไปกลไกที่เสนอขึ้นมาควรอยู่ในแนวเดียวกับปฏิกิริยาที่คล้ายคลึงกันและเป็นที่ทราบกันอยู่แล้ว ซึ่งถ้าเป็นดังกรณีหลังนี้ จะต้องมีข้อมูลมากกว่าปรกติในการพิสูจน์ว่า มีกลไกเป็นไปตามที่เสนอไว้จริง และมักจะต้องใช้เวลามากกว่าปรกติด้วย

ถ้าเราเสนออินเทอร์มีเดียตขึ้นมา จะต้องไม่เป็นในทางที่ขัดกับ valence rules เช่น ธาตุในหมู่ที่ 1 ในตารางธาตุจะใช้ออร์บิตัล 2s และ 2p เท่านั้นในการก่อพันธะ ทิศทาง

การเคลื่อนไหวของอะตอมที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาควรจะต้องเป็นไปตามเส้นทางที่น่าจะเป็นไปได้ ตัวอย่างเช่น โบรมีนจะเข้ารวมกับพันธะคู่ C—C ในลักษณะ *trans* จะไม่เกิดปฏิกิริยาที่มีกลไกแบบ concerted four-center molecular ดังสมการ (10) ซึ่งเป็น *cis* addition การเกิดปฏิกิริยาแบบ *trans* addition นั้น โบรมีน 2 อะตอมอาจจะเข้าทางด้านตรงข้ามของพันธะคู่ ดังสมการ (11) ตรงข้ามกับกรณีที่โบรมีนโมเลกุลที่ยังไม่เกิดการแตกตัวเข้าที่พันธะคู่ด้านหนึ่งในสมการ (10) นอกจากนี้อาจมีกลไกที่เป็นไปได้แบบอื่น ๆ อีก ซึ่งจะต้องทำการหาต่อไป



(10)



(11)

สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง fumaric acid กับโบรมีน

ปฏิกิริยา condensation ระหว่าง benzaldehyde กับ acetophenone โดยมีเบสเป็นคะตะลิสต์ ในครั้งแรกได้มีการเสนอกลไกที่น่าจะเป็นไปได้สำหรับการเกิดแอลกอฮอล์ไว้

2 แบบ ดังต่อไปนี้ (หมายเหตุ แอลกอฮอล์ (g) เป็นอินเทอร์มีเดียตของปฏิกิริยา condensation นี้ โดยจะเกิดการสูญเสียโมเลกุลของน้ำต่อไป ได้ PhCOCH=CHPh)

แบบที่ 1

$$PhCOCH_2{-}H + C_2H_5O^- \rightarrow PhCOCH_2^- + C_2H_5OH$$

(e)

$$PhCOCH; + PhCHO \rightarrow PhCOCH_2\underset{\displaystyle O^-}{\underset{|}{C}}HPh \xrightarrow{C_2H_5OH} PhCOCH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HPh$$

(f) (g)

แบบที่ 2

$$PhCHO + C_2H_5O^- \rightleftharpoons Ph{-}\underset{\displaystyle O^-}{\underset{|}{C}}H{-}OC_2H_5$$

(h)

$$PhCOCH_2....\underset{\displaystyle O^-}{\underset{|}{C}}HPh \rightarrow C_2H_5OH + PhCOCH_2\underset{\displaystyle O^-}{\underset{|}{C}}HPh \xrightarrow{C_2H_5OH} PhCOCH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HPh$$

$$H.....OC_2H_5$$

(i) (f) (g)

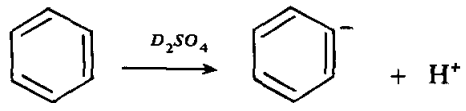
ในกลไกแบบที่ 1 ethoxide ion ดึงโปรตอน 1 ตัว จากโมเลกุลของ acetophenone ได้แอนไอออน (e) ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยากับ benzaldehyde (โดยการก่อพันธะกับคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิล) ได้ (f) จากนั้น (f) จะได้โปรตอน 1 ตัวจากเอธานอลโมเลกุล ได้แอลกอฮอล์ (g) และ ethoxide ion จะเห็นว่ากระบวนการเหล่านี้เป็นการเคลื่อนที่ของอะตอมและการเกิดการแตกหักของพันธะในปฏิกิริยาขั้นย่อย (elementary reaction) ซึ่งเป็นเช่นเดียวกับกระบวนการของปฏิกิริยาที่เป็นที่ทราบกันดีแล้วทุกขั้นตอน ส่วนกลไกแบบที่ 2 นั้น ขั้นแรก ethoxide ion เข้ารวมตัวกับโมเลกุลของ benzaldehyde ได้ (h) เป็นขั้นตอนที่เป็นไปได้ แต่หลังจากขั้นนี้ เราจะเห็นว่าการที่อินเทอร์มีเดียต (h) จะเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของ acetophenone โดยกระบวนการที่พบตามปรกตินั้นเป็นไปได้ยาก เนื่องจากการที่จะเกิดเป็น (f) ได้จะต้องมีพันธะ C—C ใหม่เกิดขึ้น ฉะนั้นจะต้องมีการเสนอกลไกขึ้นมา เช่น ให้เป็น transition state (i) แต่การเกิดเป็น four-center transition state เช่นนี้ เป็นที่ทราบกันว่าเกิดขึ้นได้ยาก และต้องใช้พลังงานกระตุ้นสูง จะเห็นว่ากลไกแบบที่ 1 นั้น มีความเป็นไปได้มากกว่าแบบที่ 2

เท่าที่กล่าวมาแล้ว เป็นเพียงการหากลไกของปฏิกิริยาโดยการพิจารณาเท่านั้น คือเป็นเรื่องของการที่จะตั้งสมมุติฐานที่มีเหตุผลเหมาะสมสำหรับการทดสอบโดยการทดลอง และการกำหนดว่าคำถามชนิดใดที่ต้องการคำตอบโดยการทดลอง การทดสอบโดยการทดลองเฉพาะแต่ละอย่างนั้น จะเปลี่ยนแปลงไปได้แตกต่างกันมาก ขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยาที่ศึกษา ในการหาว่ากลไกของปฏิกิริยาเป็นเช่นไรนั้นจะต้องศึกษาสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นอย่างระมัดระวัง ศึกษา stereochemistry ที่เกี่ยวข้อง รวมทั้งการศึกษาทางด้านไคเนติกส์ (kinetics) สำหรับการศึกษาสารผลิตภัณฑ์และการศึกษาทางด้านไคเนติกส์นั้น จะมีเทคนิคและวิธีการมากมายเพื่อให้ได้ข้อมูลที่เป็นหลักฐานของกลไกที่เสนอไว้ เทคนิคในการหากลไกมีหลายเทคนิคที่เป็นวิธีการมาตรฐานที่ใช้กันทั่วไป แต่บางครั้งต้องออกแบบวิธีทดสอบที่จำเพาะเจาะจง สำหรับปฏิกิริยานั้น ๆ เท่านั้นจึงจะได้ข้อมูลที่ดีมาสนับสนุนกลไกที่เสนอไว้ ในบทต่อ ๆ ไป จะกล่าวถึงวิธีการมาตรฐานทั่วไปที่ใช้ในการศึกษาสารผลิตภัณฑ์ ศึกษาด้านไคเนติกส์ และเทคนิคด้านอื่น ๆ เพื่อให้ทราบว่าเราจะหาข้อมูลมายืนยันกลไก และการใช้ข้อมูลที่ได้เพื่อเสนอกลไกที่ถูกต้องได้อย่างไร

แบบฝึกหัดที่ 9

ปฏิกิริยาต่อไปนี้เป็นขั้นย่อยที่แสดงกลไกของปฏิกิริยา (elementary mechanistic step) ที่สมเหตุสมผลหรือไม่

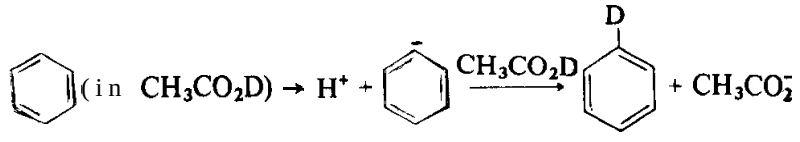
(1) $CH_4 + Cl^{\cdot} \rightarrow CH_3Cl + H^{\cdot}$

(2) 

$+ H^+$

(3) $CH_4 + Cl^{\cdot} \xrightarrow{gas\ phase} CH_4^+ + Cl^-\ (\rightarrow CH_3^{\cdot} + HCl)$

ปฏิกิริยาต่อไปนี้มีความสมเหตุสมผลตามที่ท่านได้ศึกษามาหรือไม่ (แต่ละกระบวนการที่เขียนแสดงด้วยลูกศร เป็นขั้นย่อยแต่ละขั้นของปฏิกิริยา)

(1) 

(2) $(CH_3)_3N^+—CH_2—CH_2—H \xrightarrow{heat} (CH_3)_3N—CH_2—CH_2—H \rightarrow (CH_3)_3N + CH_2 =$ (

$+ OH^-$ $+ {}^{\cdot}OH$ $+ H_2O$

ปฏิกิริยา fluorination ของอัลเคนเกิดขึ้นในที่มืด แม้ในอุณหภูมิที่ต่ำถึง -80° ซ. เข้าใจว่ากลไกของปฏิกิริยาเป็นแบบ free radical แต่เนื่องจากปฏิกิริยา $F_2 \rightleftharpoons 2F^{\cdot}$ เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน มี $\Delta H = +158$ kJ/mol ซึ่งหากเกิดปฏิกิริยาเช่นนี้จริง ที่อุณหภูมิดังกล่าวจะมีแรดิคัลเกิดขึ้นน้อยมาก ฉะนั้น แรดิคัลที่เกิดขึ้นจึงน่าจะมาจากปฏิกิริยาอื่น ปฏิกิริยาที่อาจเป็นไปได้ควรเป็นเช่นไร