



บทที่ 1

บทนำ

1.1 สารประกอบโคบอลต์เนชันและปฏิกิริยาของสารประกอบโคบอลต์เนชัน

สารประกอบโคบอลต์เนชันหรือสารประกอบเชิงซ้อนมีลักษณะเหมือนสารประกอบเคมีโดยทั่วไป แต่แตกต่างกันตรงที่ว่า องค์ประกอบที่ถือว่าเป็นส่วนของโคบอลต์เนชันอันอาจอยู่ในสภาพที่เป็นไอออนหรือโมเลกุลนั้น ต้องประกอบด้วยกลุ่มของธาตุซึ่งทำหน้าที่ต่างกัน อาจจัดแบ่งได้เป็นสองพวก พวกแรก ทำหน้าที่เป็นอะตอมแก่นกลาง ส่วนมากมักเป็นธาตุทรานซิชัน ซึ่งอาจอยู่ในสภาพที่มีประจุลบ, ศูนย์ หรือบวกได้ อะตอมแก่นกลางนี้ถูกล้อมรอบด้วยไอออนหรือสารประกอบอื่น ๆ ส่วนประกอบพวกหลังนี้ เรียกว่า ลิแกนด์ ทำหน้าที่ประสานกับอะตอมแก่นกลาง จำนวนของลิแกนด์ที่ล้อมรอบทั้งหมดเรียกว่า โคบอลต์เนชันัมเบอร์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการประสมระหว่างอะตอมแก่นกลางกับลิแกนด์เรียกว่า เป็นส่วนประกอบเนื่องจากการประสาน อาจมีประจุหรือเป็นกลางแล้วแต่กรณี บริเวณองค์ประกอบทั้งหมดนี้ถือว่าเป็นขอบเขตของการประสาน

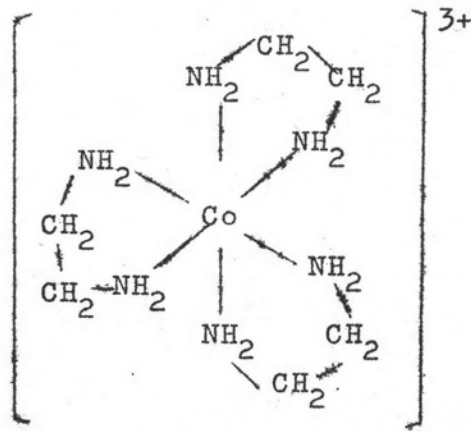
ตัวอย่าง เช่น สารประกอบเฮกซะแอมมีนโคบอลต์ (III) คลอไรด์

{ hexaamminecobalt(III) chloride; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ } ในที่นี้โคบอลต์ (III)

ทำหน้าที่เป็นโลหะแก่นกลาง มีออกซิเดชันัมเบอร์เท่ากับบวกสาม ลิแกนด์อินได้แก่ อัมโมเนียมีจำนวนทั้งหมดหกโมเลกุล ดังนั้น โคบอลต์เนชันัมเบอร์ของอะตอมแก่นกลางมีค่าเป็นหก มีผลทำให้ส่วนประกอบของการเข้าประสานมีประจุบวก ถือว่า ส่วนนี้มีสภาพเช่นเดียวกับไอออนบวกที่มีสองประจุบวก จึงอาจสร้างพันธะกับไอออนลบอื่น ซึ่งในที่นี้ได้แก่ ไอออนคลอไรด์สามไอออนด้วยกัน

เนื่องจากลิแกนด์บางประเภท เป็นสารประกอบที่ภายในหนึ่งโมเลกุลประกอบด้วยอะตอมที่สามารถให้คู่อิเล็กตรอนได้มากกว่าหนึ่งชนิด และอะตอมดังกล่าวอยู่ห่างกันเพียงพอที่จะเข้าประสานกับโลหะแก่นกลางได้ในเวลาเดียวกัน ลิแกนด์ประเภทนี้เรียกว่าเป็นโพลีเดนเตตหรือตัวกระทำคีเลต

ตัวอย่าง เช่น ทริสเอทธิลีนไดอะมีนโคบอลต์(III) { tris(ethylenediamine) cobalt(III) }



ลิแกนด์ในที่นี้คือ เอทิลีนไดอะมีน ซึ่งเป็นโพลีเคนเตทชนิดไบเคนเตท

ปฏิกิริยาของสารประกอบโคบอลต์เนชัน

เนื่องจากธรรมชาติของสารประกอบโคบอลต์เนชันบางส่วนมีลักษณะเช่นเดียวกับสารประกอบเคมีประเภทเกลือธรรมดา ดังนั้นไอออนที่เป็นองค์ประกอบของสารประเภทนี้จึงเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนธรรมดาได้ เช่น

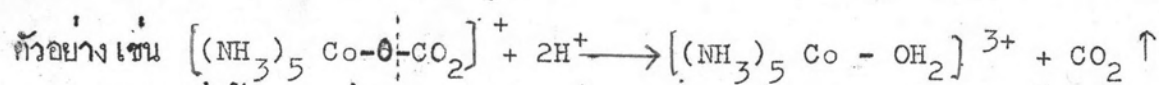


การที่สารประกอบโคบอลต์เนชันได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากลักษณะพิเศษที่ชวนให้ติดตามค้นคว้า เป็นต้นว่า การเกิดปฏิกิริยาซึ่งในที่นี้อาจพิจารณาออกเป็นปฏิกิริยาที่เกิดกับอะตอมแก่นกลางแบบหนึ่ง และปฏิกิริยาที่เกิดกับลิแกนด์อีกแบบหนึ่ง โดยจะกล่าวพอเป็นสังเขปตามลำดับดังต่อไปนี้

1.1.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชัน เป็นปฏิกิริยาที่มีผลทำให้ ออกซิเดชันนัมเบอร์ของโลหะแก่นกลางเปลี่ยนแปลง โดยที่ชนิดของลิแกนด์และจำนวนการเข้าประสานอาจเปลี่ยนหรือไม่เปลี่ยนได้

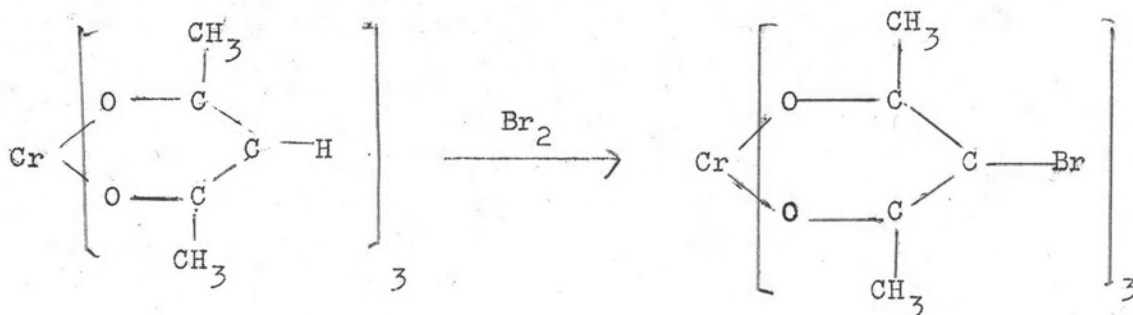
1.1.2 ปฏิกิริยาแทนที่ เป็นปฏิกิริยาที่รวมลักษณะพิเศษต่าง ๆ ของการเกิดปฏิกิริยาของลิแกนด์ไว้เป็นอย่างมาก ซึ่งบางครั้งการเปลี่ยนแปลงนี้อาจมีผลหรืออาจไม่มีผลกระทบต่อพันธะระหว่างโลหะแก่นกลางกับลิแกนด์ เป็นต้นว่า

ก. ปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงลิแกนด์โดยไม่มีการสลายพันธะของโลหะกับลิแกนด์



ผลิตภัณฑ์ที่ได้ดูเสมือนว่า เป็นการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ระหว่างไอออนคาร์บอนेटกับน้ำ แต่จากการใช้เทคนิคทางกัมมันตภาพรังสี ปรากฏว่า พันธะระหว่างโคบอลต์กับออกซิเจน (จากคาร์บอนेटไอออน) มิได้ถูกทำลายแต่อย่างใด

ปฏิกิริยาในทำนองเดียวกันนี้อาจเกิดได้กับลิแกนด์ที่เป็นสารประกอบอินทรีย์ ลักษณะของการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นแบบเดียวกับเมื่อสารอินทรีย์นั้น ๆ อยู่เป็นสารประกอบอิสระเช่น



ข. ปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงลิแกนด์หรือปฏิกิริยาแทนที่ลิแกนด์



ในที่นี้ M คือ โลหะแกนกลาง

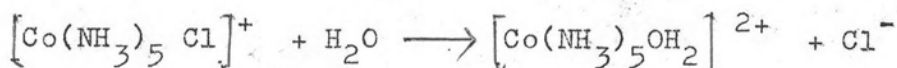
L คือ ลิแกนด์อื่นที่ไม่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

X คือ ลิแกนด์ส่วนที่จะถูกแทนที่

และ Y คือ สารประกอบหรือไอออนที่จะเข้าแทนที่

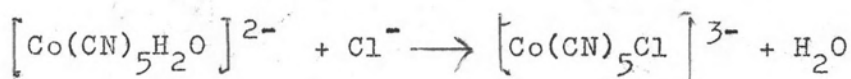
ถ้ากำหนดชนิดของ X และ Y ทำให้แบ่งปฏิกิริยาดังกล่าวต่อไปได้อีกดังนี้

(i) ถ้ากำหนดให้ Y เป็นน้ำ เรียกปฏิกิริยาแทนที่นี้ว่า ปฏิกิริยาอะควาชัน



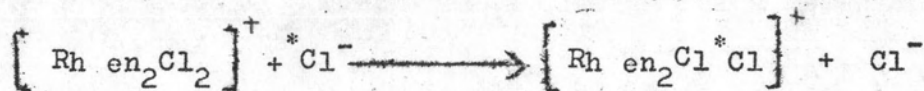
(ii) ถ้ากำหนดให้ Y เป็นไอออนลบ และ X เป็นน้ำ เรียกปฏิกิริยาการแทนที่นี้ว่า

ปฏิกิริยาอะเนชัน



(iii) ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทป หมายถึงปฏิกิริยาที่ X และ Y เป็นธาตุชนิด

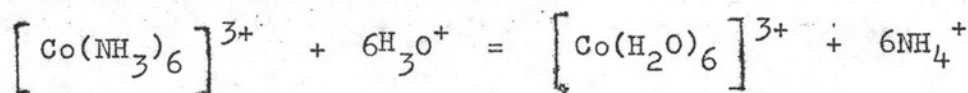
เดียวกันเช่น



1.2 จลนศาสตร์และกลไกในปฏิกิริยาแทนที่ของสารประกอบโคออดิเนชัน

ในการอธิบายเกี่ยวกับจลนศาสตร์และกลไกในการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบโคออดิเนชัน มีแนวทางแตกต่างไปจากสารประกอบโดยทั่วไป สำหรับปฏิกิริยาการถูกแทนที่ของลิแกนด์ทั้งหลายที่อยู่ภายในขอบเขตของการประสานนั้นจะเกิดได้เร็วหรือช้าขึ้นอยู่กับประจุ, ขนาดและธรรมชาติของลิแกนด์ ดังนั้น ลิแกนด์แต่ละชนิดจึงมีความสามารถในการถูกแทนที่ได้ในเวลาไม่เท่ากัน เรียกความสามารถชนิดนี้ว่า ประสิทธิภาพในความคล่องตัวและถือว่าสารประกอบโคออดิเนชันที่ลิแกนด์ถูกแทนที่ได้รวดเร็วเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ว่องไว ส่วนพวกที่เกิดช้าเรียกว่า สารประกอบเชิงซ้อนที่เฉื่อย ในการศึกษาเกี่ยวกับจลนศาสตร์นั้นจะพิจารณาถึงความรวดเร็วเพื่อเข้าสู่ภาวะสมดุลของแต่ละปฏิกิริยา ดังนั้น ความหมายดังกล่าวข้างต้นนี้จึงไม่ควรนำมาปะปนกับการกล่าวถึง เสถียรภาพทางแอ่ง เทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งเป็นการเพ่งเล็งเกี่ยวกับความเข้มข้นของสารในปฏิกิริยาที่ภาวะสมดุล

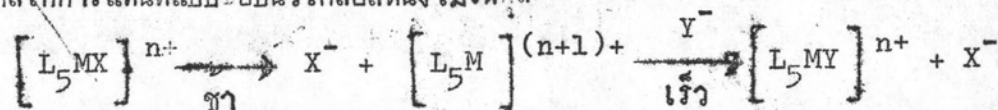
ตัวอย่างที่จะชี้ให้เห็นความแตกต่างของความหมายดังกล่าวข้างต้น ได้แก่ สารประกอบเฮกซะแอมมีนโคบอลต์ (III) อีออน ซึ่งอัมโมเนียจะถูกแทนที่ด้วยน้ำถ้าสารละลายมีสภาพเป็นกรด จึงถือว่า สารประกอบตัวนี้ไม่เสถียรภาพในแอ่งของเทอร์โมไดนามิกส์



แต่ปรากฏว่า สารประกอบดังกล่าว สามารถเก็บไว้ได้นานในสารละลายที่มีสภาพเป็นกรดโดยไม่เปลี่ยนแปลง ซึ่งในแง่ของจลนศาสตร์แล้วกล่าวว่าเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เฉื่อย

สำหรับกลไกของปฏิกิริยาแทนที่ของสารประกอบโคออดิเนชันมีหลักการ เหมือนสารประกอบเคมีอื่น ๆ โดยทั่วไป ในที่นี้จะมุ่งความสนใจกล่าวเฉพาะสารประกอบโคออดิเนชันชนิดถูกเหลี่ยมแปดหน้าพอเป็นสังเขป ดังต่อไปนี้

ก. กลไกการแทนที่แบบอะบิวิตาเลียสหนึ่งโมเลกุล

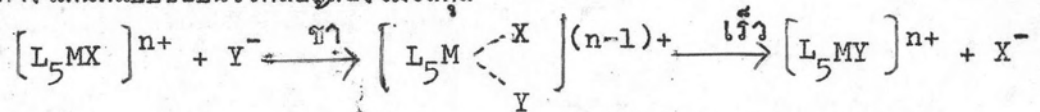


กลไกของปฏิกิริยาเกิดการแยกสลายในขั้นแรกและเกิดโคชา ถือว่าเป็นขั้นสำหรับ

หาอัตราการเกิดปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ในขั้นนี้จัดเป็นสารประกอบมัธยันต์ ที่มีจำนวนการประสานเหลือเพียงห้า
อันเนื่องมาจากการแยกสลายของลิแกนด์ที่ถูกแทนที่ กลไกขั้นต่อไปเป็นการเข้าประสานของสารที่เข้าแทนที่
ซึ่งเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังนั้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึง เป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร
ประกอบโคออดิเนชันอย่างเดียวกันนั้น จัดเป็นกลไกแบบ SN_1 เขียนแสดงกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้
ดังนี้

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = \frac{d[L_5MY]^{n+}}{dt} = k [L_5MX]^{n+} \quad (1)$$

ข. กลไกการแทนที่แบบขอมนิวเคลียสสองโมเลกุล



กลไกของปฏิกิริยาจะเกิดการรวมในขั้นแรกและเกิดได้ช้าถือเป็นขั้นสำหรับหาอัตรา
การเกิดปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ในขั้นนี้เป็นสารประกอบมัธยันต์ที่มีจำนวนการประสานเพิ่มเป็นเจ็ด กลไกขั้น
ต่อไปเป็นการแยกสลายของลิแกนด์ตัวที่ถูกแทนที่ซึ่ง เกิดอย่างรวดเร็ว ดังนั้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึง
เป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความเข้มข้นของสารประกอบโคออดิเนชันกับความเข้มข้นของลิแกนด์ (Y)
จัดเป็นกลไกแบบ SN_2 และเขียนกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = \frac{d[L_5MY]^{n+}}{dt} = k [L_5MX]^{n+} [Y^-] \quad (2)$$

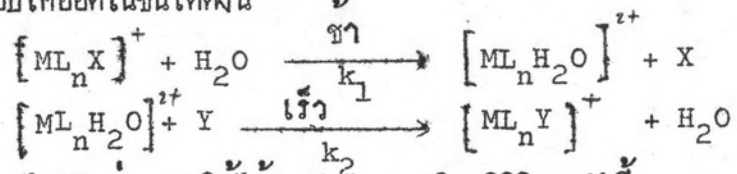
ในการพิจารณาความแตกต่างของกลไกทั้งสองดังกล่าว อาจสังเกตได้จากเวลา
ในการใช้สลายพันธะและสร้างพันธะ ถ้าการสลายพันธะเกิดก่อนการสร้างพันธะ (กลไกแบบ SN_1)
อัตราการเกิดปฏิกิริยาชนิดนี้มักแปรตามกำลังหนึ่งของความเข้มข้นของสารในปฏิกิริยา จัดว่าเป็นกลไก
เกณฑ์ที่หนึ่ง แต่ถ้การสร้างพันธะและการสลายพันธะเกิดขึ้นในขณะเดียวกัน (กลไกแบบ SN_2)
อัตราการเกิดปฏิกิริยาส่วนมากมักแปรตามกำลังสองของความเข้มข้นของสารในปฏิกิริยา เรียกกลไก
ประเภทนี้ว่า กลไกเกณฑ์ที่สอง เนื่องจากพฤติกรรมดังกล่าวของปฏิกิริยาต้องได้มาจากการทดลองและ
พบว่า นอกจากความเข้มข้นแล้ว กลไกอาจเปลี่ยนแปลงเนื่องจากสิ่งแวดลอมอื่น ๆ เป็นต้นว่า อุณหภูมิ
ดังนั้น จึงต้องกำหนดเงื่อนไขของการทดลองโดยให้ตัวประกอบอื่น ๆ ที่ไม่ได้อยู่ในความสนใจซึ่ง
แม้กระทั่งตามยังปรากฏว่า มีปฏิกิริยาที่มีพฤติกรรมเป็นกลไกเกณฑ์ที่หนึ่ง เข้ม ทั้งนี้เพราะว่า สารที่เข้า
ทำปฏิกิริยาสารหนึ่งอาจมีจำนวนมากเกินพอจนไม่อาจสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น

อันเนื่องจากการเข้าทำปฏิกิริยาของสารนั้น มีผลทำให้ดูเหมือนว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาแปรตามกำลังหนึ่งของความเข้มข้นของสารในปฏิกิริยาเพียงสารเดียว ส่วนมากสารที่เข้าทำปฏิกิริยาค่อยจำนวนมากเกินพอ นั้นมักเป็นตัวทำละลาย เช่น น้ำ เป็นต้น

กฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบ s_{N1} และ s_{N2} ซึ่งมีกลไกแสดงไว้ดังสมการที่ (1) และสมการที่ (2) ตามลำดับนั้น ในบางกรณีอาจมีกลไกที่ไม่เป็นแบบ s_{N1} หรือ s_{N2} แบบหนึ่งแบบใดโดยเฉพาะ แต่มีกลไกอื่นแบบหนึ่งที่ไม่สามารถแยกความแตกต่างระหว่างกลไกทั้งสองแบบได้โดยเด็ดขาด ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยาทั้งสองกล่าวถึงอิทธิพลของส่วนประกอบบางประการที่ทำให้กฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่สามารถบอกแบบของกลไกที่แท้จริงของปฏิกิริยาได้ อิทธิพลดังกล่าวนี้ ได้แก่

(1) การแทรกแซงของตัวทำละลาย

ปฏิกิริยาของสารประกอบโคออดิเนชันในสารละลายที่น้ำเป็นตัวทำละลายนั้น เนื่องจากโมเลกุลของน้ำมีคู่อิเล็กตรอนที่ว่าง มีผลให้ทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ และอาจเข้าแทนที่ลิแกนด์ในสารประกอบโคออดิเนชันได้ดังนี้



จากกลไกดังกล่าว ทำให้ได้กฎอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

$$\frac{d [ML_n Y]^+}{dt} = k_1 [ML_n X]^+ [H_2O]$$

ในกรณีนี้ น้ำเป็นตัวทำละลายที่มีความเข้มข้นมากเกินพอ กล่าวคือ ประมาณ 55.5 โมลต่อลิตร จึงไม่อาจสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงอันเนื่องจากการเข้าแทนที่ของน้ำได้ กฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงเป็นดังนี้

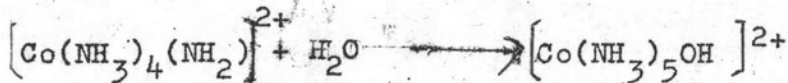
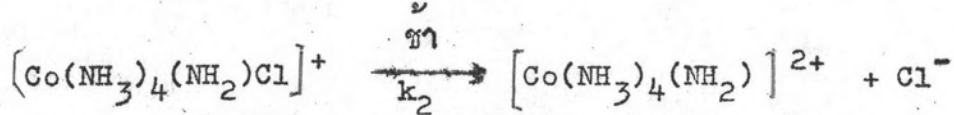
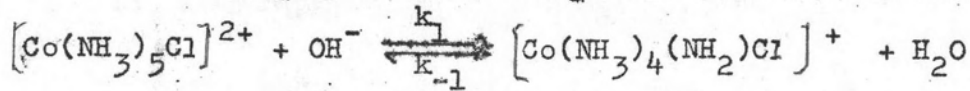
$$\frac{d [ML_n Y]^+}{dt} = k' [ML_n X]^+$$

$$\text{ซึ่ง } k' = k_1 [H_2O]$$

กฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้ไม่สามารถบอกได้ว่า ในกลไกของปฏิกิริยานั้นมีน้ำรวมอยู่ในขั้นที่ใช้สำหรับหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาค่อยหรือไม่ กลไกของปฏิกิริยาแทนที่โดยมีน้ำเป็นลิแกนด์เข้าแทนที่นั้น จึงอาจเป็นไปได้ทั้งแบบ s_{N1} และ s_{N2} การตัดสินใจว่าปฏิกิริยาจะเป็นกลไกแบบใดจำเป็นต้องใช้ข้อมูลที่ได้จากการทดลองอันมาประกอบด้วย

(2) การเกิดคอมเพลกซ์เบส

ในปฏิกิริยานี้ลิแกนด์ที่เข้าทำปฏิกิริยาแทนที่เป็นไฮดรอกไซด์ไอออน



ขั้นที่ช้าที่สุดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นขั้นที่ได้ออกจากการเกิดคอมเพลกซ์เบส ดังนั้นกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังนี้

$$\frac{d[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}]}{dt} = k_2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{Cl}]^+$$

ซึ่งถือว่าเป็นกลไกแบบ $\text{S}_{\text{N}}1$ แต่เนื่องจากความเข้มข้นของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{Cl}]^+$ มีค่าเท่ากับผลคูณของความเข้มข้นของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}]$ และ $[\text{OH}^-]$ ดังนั้นกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกต้องจึงควรเป็น

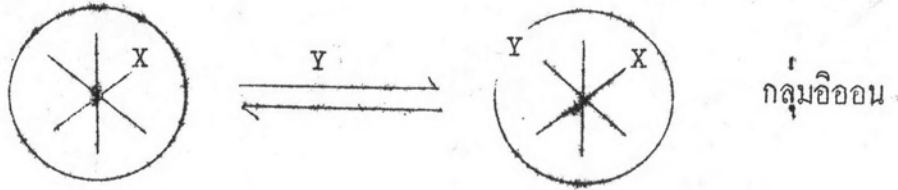
$$\frac{d[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}]}{dt} = k_1 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}] [\text{OH}^-]$$

ดังนั้นจึงไม่อาจจัดประเภทของปฏิกิริยานี้ได้โดยเด็ดขาด แต่อนุโลมเรียกว่า ปฏิกิริยาแทนที่แบบขอบนิวเคลียสหนึ่งโมเลกุลประสมคอมเพลกซ์เบส ($\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$)

(3) การเกิดจับคู่ระหว่างไอออน

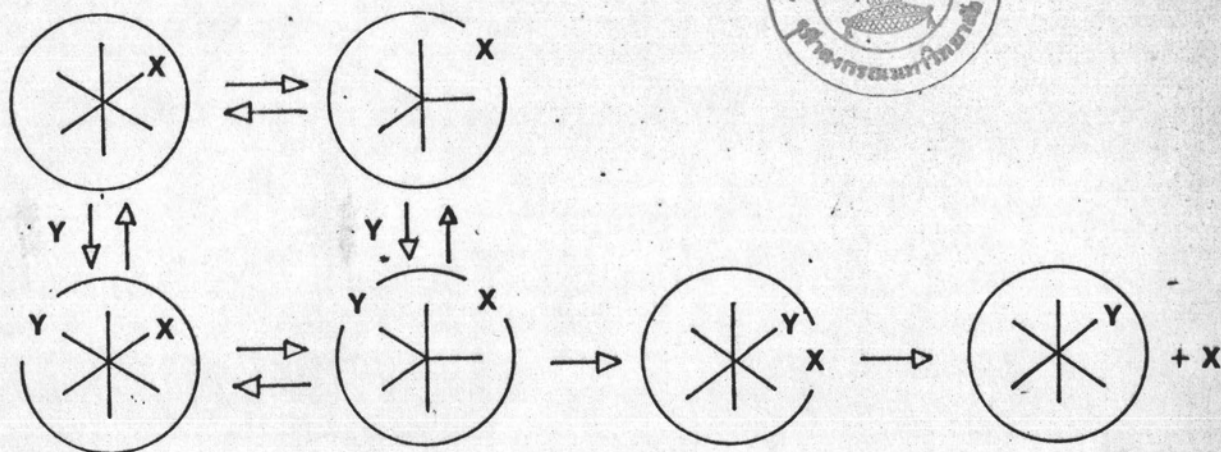
ในปฏิกิริยาแทนที่ของสารประกอบโคออดิเนชันชนิดลูกเหลี่ยมแปดหน้าในสารละลาย อาจเกิดการจับคู่ระหว่างไอออนที่มีประจุตรงข้าม อันมีผลกระทบกระเทือนต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าไอออนทั้งสองมีประจุสูงและตัวทำละลายมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่ำ ความสามารถในการจับคู่ระหว่างไอออนขึ้นกับประจุ, ขนาด, รูปร่างและสมมาตรของไอออนทั้งสอง ในการเกิดจับคู่ระหว่างไอออนในสารละลายนั้นสารประกอบโคออดิเนชันซึ่งเป็นไอออนบวกถูกล้อมรอบอยู่ภายในชั้นของตัวทำละลาย โดยมีไอออนซึ่งจะเข้าแทนที่จับคู่อยู่กับชั้นของตัวทำละลาย คู่ระหว่างไอออนซึ่งมีชั้นของตัวทำละลายเป็นองค์ประกอบนี้เรียกว่า กลุ่มไอออนตามแผนภาพวงกลมแสดงถึงชั้นของตัวทำละลายโดยมีไอออนล้อมรอบอยู่

เสถียรภาพ

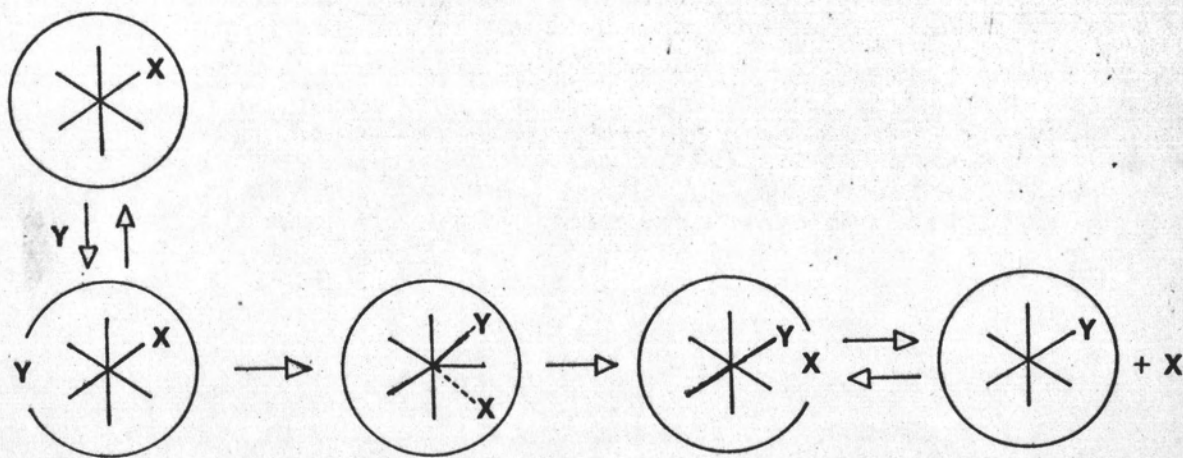


ดังนั้นปฏิกิริยาแทนที่ภายในกลุ่มอ็อนจึง เป็นการแลกเปลี่ยนที่ระหว่างลิแกนด์ในขอบเขตของการประสานซึ่ง อยู่ภายในชั้นของตัวทำละลายกับอ็อนลบบนชั้นของตัวทำละลาย อันเป็นลักษณะเฉพาะต่างไปจากปฏิกิริยาแทนที่ของ อ็อนเชิงซ้อนตามแบบธรรมดา

โดยทั่วไปการ เกิดจับคู่ระหว่างอ็อนซึ่ง เกิดควบคู่ไปกับปฏิกิริยาแทนที่ของสารประกอบโคออดิเนชัน เป็นปรากฏการณ์หนึ่งที่ทำให้มีอำนาจกฏอัตรากการ เกิดปฏิกิริยามากำหนดกลไกให้เด่นชัดว่าเป็น SN_1 หรือ SN_2 อย่างใดอย่างหนึ่ง เพียงอย่างเดียว กฏอัตรากการ เกิดปฏิกิริยาซึ่ง ได้จากข้อมูลทางจลนศาสตร์เพียงอย่างเดียว นั้นไม่อาจบอกความแตกต่างระหว่างกลไกทั้งสองแบบได้ สำหรับปฏิกิริยาแทนที่ด้วยอ็อนลบ ซึ่ง ดำเนินผ่านการ เกิดจับคู่ระหว่าง อ็อนนั้นมีพฤติกรรมที่แสดงลักษณะเฉพาะของ อัตรากการ เกิดปฏิกิริยาซึ่ง ดำเนินด้วยกลุ่มอ็อนโดยไม่จำกัดแบบของกลไก กล่าวคือ เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่เฉพาะของอัตรากการ เกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของอ็อนลบในสารละลาย ในระยะที่มีความเข้มข้นของอ็อนลบน้อย ค่าคงที่เฉพาะของอัตรากการ เกิดปฏิกิริยาเพิ่มตามความเข้มข้นของอ็อนลบ อันเป็นการแสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงภายในกลุ่มอ็อนโดยที่บนชั้นของตัวทำละลายมีอ็อนลบเข้าจับคู่เพิ่มขึ้น กลุ่มอ็อนที่ต่างกัน จึงกล่าวข้อมมีผลทำให้เกิดการลดความเป็นบวกของโลหะแก่กลางได้ไม่เท่ากัน ในการนี้เสถียรภาพของโลหะแก่กลางซึ่งลดน้อยลง เนื่องจากจำนวนของอ็อนลบที่เข้าจับคู่เพิ่มขึ้นข้อมมีผลกระทบกระเทือนถึงพันธะระหว่างโลหะและลิแกนด์ โดยที่ลิแกนด์หลุดออกจากขอบเขตของการประสานได้ง่าย ปฏิกิริยาจึง เกิดได้เร็วขึ้น ค่าคงที่เฉพาะของอัตรากการ เกิดปฏิกิริยาจึง เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของอ็อนลบ ต่อมาเมื่อความเข้มข้นของอ็อนลบเพิ่มมากขึ้นพอ มีสภาพเป็นกลุ่มอ็อนที่มีจำนวนอ็อนเข้าจับคู่มากที่สุด ซึ่งในสภาวะเช่นนั้น ถือว่า แรงผลักดันระหว่างอ็อนชนิดเดียวกันซึ่ง อยู่บนชั้นของตัวทำละลายรวมทั้งการที่อ็อนลบเหล่านี้ถูกล้อมรอบไว้ด้วยตัวทำละลายนั้น มีผลช่วยกีดกันมิให้อ็อนลบเข้าสู่ชั้นของตัวทำละลายเพิ่มมากขึ้นอีก จึงเป็นที่ปรากฏว่าค่าคงที่เฉพาะของอัตรากการ เกิดปฏิกิริยาซึ่งในระยะแรกมีค่าเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของอ็อนลบนั้นกลับกลายเป็น



รูปที่ 1.1 แผนภาพแสดงกลไกการแลกเปลี่ยนลิแกนด์แบบ S_N1IP ซึ่งดำเนินร่วมกับการเกิดจับคู่ระหว่างออร์บิทัล



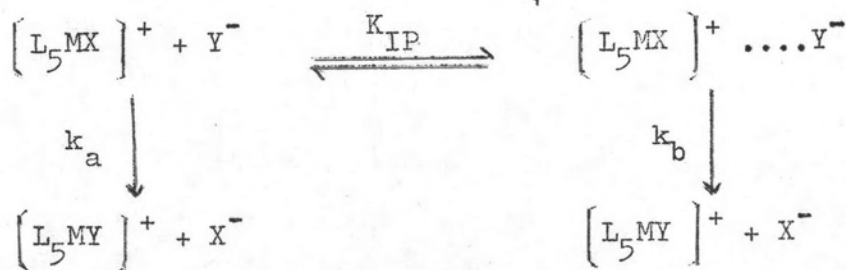
รูปที่ 1.2 แผนภาพแสดงกลไกการแลกเปลี่ยนลิแกนด์แบบ S_N2IP ซึ่งดำเนินผ่านการเกิดจับคู่ระหว่างออร์บิทัล

เป็นมีค่าคงที่ เรียกค่าในช่วงนี้ว่า ค่าจำกัดของค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

สำหรับกลไกของปฏิกิริยาแบบ S_N1 และ S_N2 ซึ่งดำเนินผ่านการเกิดจับคู่ระหว่างไอออนนั้น มีวิถีทางของการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน กล่าวคือ ปฏิกิริยาแบบ S_N1 ตามที่แสดงวิถีทางของการเกิดปฏิกิริยาไว้ดังรูปที่ 1.1 เป็นการแยกสลายให้สารประกอบมีขั้วที่มีจำนวนการเข้าประสานเป็นห้า โดยลิแกนด์ (X) หลุดไปอยู่บนชั้นของตัวทำละลายเป็นเวลานานพอที่ไอออนลบ (Y^-) เข้าสู่ชั้นของตัวทำละลาย จากนั้นจึงเข้าแทนที่ด้วยการเข้าไปภายในขอบเขตของการประสาน มีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาแทนที่แบบ S_N1 กลไกอีกวิถีทางหนึ่ง เป็นการจับคู่ระหว่างไอออนก่อนเกิดการแยกสลายเป็นสารประกอบมีขั้วที่มีจำนวนการเข้าประสานเป็นห้า จากนั้นจึงเป็นการเปลี่ยนที่ระหว่างลิแกนด์กับไอออนลบเกิดปฏิกิริยาแทนที่แบบ S_N2 ในที่สุด ส่วนปฏิกิริยาแบบ S_N2 นั้นเนื่องจากกลุ่มไอออนมีไอออนลบอยู่บนชั้นของตัวทำละลาย จึงง่ายต่อการเข้าประสานเกิดเป็นสารประกอบมีขั้วที่มีจำนวนการเข้าประสานเป็นเจ็ด ดังนั้นปฏิกิริยาแบบ S_N2 ในกรณีนี้กล่าวได้ว่าเป็นปฏิกิริยาการแทนที่ซึ่งเกิดจากกลุ่มไอออนแต่เพียงวิถีทางเดียว ดังแสดงกลไกในรูปที่ 1.2

ในการพิจารณาความแตกต่างของปฏิกิริยาแบบ S_N1 และ S_N2 สำหรับปฏิกิริยาแทนที่ซึ่งดำเนินผ่านการเกิดจับคู่ระหว่างไอออนนั้น M.N Hughes และ M.L Tobe (1) และ B. Bosnich et. al (2) เสนอหลักการในทางจลนะสำหรับปฏิกิริยาทั้งสองแบบดังนี้

(1) ปฏิกิริยาแบบ S_N1 ซึ่งดำเนินรวมกับการจับคู่ระหว่างไอออนแสดงปฏิกิริยาแทนที่ของสารประกอบโคออดิเนชันในสารละลายที่ภาวะสมดุลดังต่อไปนี้



กำหนดให้ k_a = ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากไอออนเชิงซ้อนมีหน่วยเป็นโมลต่อลิตรต่อวินาที

k_b = ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากไอออนคู่มิหน่วยเป็นโมลต่อลิตรต่อวินาที

k_2 = ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแทนที่แบบ S_N1 มีหน่วยเป็นโมลส์ต่อลิตร
ต่อวินาที

K_{IP} = ค่าคงที่เฉพาะของการเกิดจับคู่ระหว่าง อีออน มีหน่วยเป็นส่วนกลับของ โมลส์ต่อลิตร

$[a]$ = ความเข้มข้นของสารประกอบโคออดิเนชัน และความเข้มข้นของอีออนที่มีหน่วยเป็น
โมลส์ต่อลิตร

$[Y^-]$ = ความเข้มข้นของลิแกนด์เข้าแทนที่มีหน่วยเป็นโมลส์ต่อลิตร

และ $[L_5MX^+]$ = ความเข้มข้นของสารประกอบโคออดิเนชันที่มีหน่วยเป็นโมลส์ต่อลิตร

$$d \frac{[L_5MY^+]}{dt} = k_a [L_5MX^+] + k_b [\text{อีออนคู่}] \quad \text{---(1)}$$

ที่ภาวะสมดุล

$$K_{IP} = \frac{[\text{อีออนคู่}]}{[L_5MX^+][Y^-]}$$

$$a = [L_5MX^+] + [\text{อีออนคู่}]$$

$$a = [L_5MX^+] + K_{IP} [L_5MX^+][Y^-]$$

ดังนั้น $L_5MX = \frac{[a]}{1 + K_{IP} [Y^-]} \quad \text{--- (2)}$

และ

$$\text{อีออนคู่} = \frac{K_{IP} [a] [Y^-]}{1 + K_{IP} [Y^-]} \quad \text{--- (3)}$$

เมื่อแทนสมการ (2) และ (3) ลงในสมการที่ (1)

$$d \frac{[L_5MY^+]}{dt} = \frac{k_a [a]}{(1 + K_{IP} [Y^-])} + \frac{k_b K_{IP} [a] [Y^-]}{(1 + K_{IP} [Y^-])}$$

$$= a \frac{k_a + k_b K_{IP} [Y^-]}{1 + K_{IP} [Y^-]}$$

$$k_2 = \frac{k_a + k_b K_{IP} [Y^-]}{1 + K_{IP} [Y^-]} \quad \text{--- (4)}$$

สมการที่ (4) จัดใหม่ได้ดังนี้

$$k_2 = K_{IP}(k_b - k_2) [Y^-] + k_a \quad (5)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง k_2 และ $[Y^-]$ ย่อมได้กราฟเป็นเส้นตรงและได้ค่าจุดตัดบนแกนตั้งมีค่าเท่ากับ k_a
จากสมการที่ (4)

$$k_2 - k_a = \frac{k_a + k_b K_{IP} [Y^-]}{1 + K_{IP} [Y^-]} - k_a$$

$$k_2 - k_a = \frac{K_{IP} (k_b - k_a) [Y^-]}{1 + K_{IP} [Y^-]}$$

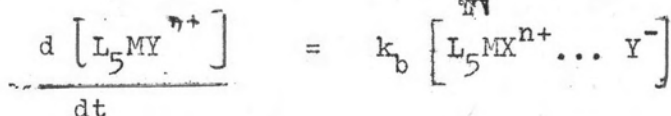
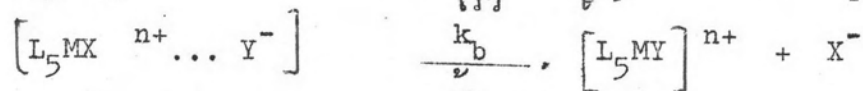
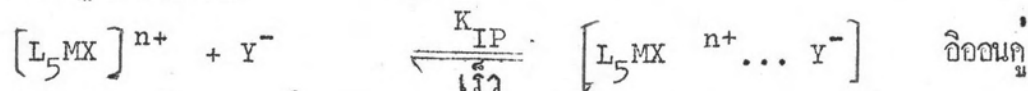
$$\frac{1}{k_2 - k_a} = \frac{1 + K_{IP} [Y^-]}{K_{IP} (k_b - k_a)}$$

$$\frac{1}{k_2 - k_a} = \frac{1}{K_{IP} (k_b - k_a)} + \frac{1}{k_b - k_a}$$

$$\frac{1}{k_2 - k_a} = \frac{1}{(k_b - k_a) K_{IP} [Y^-]} + \frac{1}{k_b - k_a} \quad (6)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{k_2 - k_a}$ และ $\frac{1}{[Y^-]}$ ย่อมได้เส้นตรงซึ่งมีค่าความชันเท่ากับ $\frac{1}{(k_b - k_a) K_{IP}}$
และค่าจุดตัดบนแกนตั้ง
นั่นคือ K_{IP} คือ $\frac{k_b - k_a}{\text{ค่าความชัน}}$

(2) สำหรับปฏิกิริยาแบบ S_N2 ซึ่งดำเนินผ่านการเกิดจับคู่ระหว่างออกอนแต่เพียงวิถีทางเดียว
แสดงได้ด้วยปฏิกิริยาต่อไปนี้



$$\frac{d L_5MY}{dt} = k_b K_{IP} [L_5MX^{n+}] [Y^-]$$

หรือ

$$k_2 = k_b K_{IP} [Y^-] \quad (7)$$

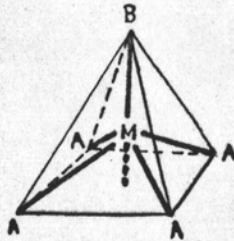
ในที่นี้ k_2 เป็นค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบ S_N2 (เมื่อความเข้มข้นของสารประกอบโคออดิเนชันมีค่าคงที่)

1.2.1 การเปลี่ยนแปลงในการจัดเรียงตัวของอะตอมสำหรับปฏิกิริยาแทนที่ของสารประกอบโคออดิเนชันชนิดลูกเหลี่ยมแปดหน้า

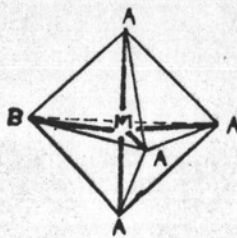
ปฏิกิริยาแทนที่ของสารประกอบโคออดิเนชันชนิดลูกเหลี่ยมแปดหน้าแบบที่มีไอโซเมอร์ เนื่องจากการจัดเรียงตัวของอะตอมแตกต่างกัน อาจให้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเหมือนหรือต่างจากสารตั้งต้น ทั้งนี้แล้วแต่วิถีทางในการดำเนินกลไกของแต่ละปฏิกิริยา ซึ่งอาจแบ่งประเภทตามผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนี้ ประเภทแรกให้ผลิตภัณฑ์ที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมคงไว้ซึ่งไอโซเมอร์แบบเดิม เพราะเกิดการเข้าแทนที่โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลง ประเภทสองให้ผลิตภัณฑ์ที่มีไอโซเมอร์เปลี่ยนไปจากเดิมโดยสิ้นเชิง ประเภทสามให้ผลิตภัณฑ์ที่มีไอโซเมอร์ผสมระหว่างไอโซเมอร์เดิมกับไอโซเมอร์ใหม่ในอัตราส่วนที่สัมพันธ์กัน

สำหรับสารประกอบโคออดิเนชันชนิดลูกเหลี่ยมแปดหน้าโดยทั่วไป เช่น MA_4BX การเกิดปฏิกิริยาแบบ S_N2 อาจดำเนินผ่านสารประกอบมัธยันต์ที่มีจำนวนการเข้าประสานเป็นห้าได้สองชนิด คือ ลูกบิรามิคฐานสี่เหลี่ยม ดังรูปที่ 1.3 และลูกบิรามิคฐานสามเหลี่ยมสองลูกประกบกัน สำหรับชนิดหลังนั้น ตำแหน่งของลิแกนด์ที่ไม่ถูกแทนที่ (B) อาจอยู่บนแนวระนาบของสามเหลี่ยมดังแสดงไว้ในรูป 1.4 หรืออยู่บนแนวตั้ง ดังรูป 1.5

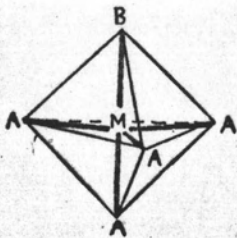
ตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาแทนที่แบบ S_N2 โดยเกิดสารประกอบมัธยันต์ทั้งสองชนิดสำหรับสารประกอบ MA_4BX ที่มีไอโซเมอร์เป็นซิสและทรานส์แสดงไว้ดังรูปที่ 1.6 จากปฏิกิริยาพบว่า เมื่อสารประกอบตั้งต้นมีไอโซเมอร์ไม่ว่าเป็นแบบซิสหรือทรานส์ ถ้าเกิดปฏิกิริยาแทนที่โดยผ่านสารประกอบมัธยันต์แบบบิรามิคฐานสี่เหลี่ยม [รูปที่ 1.6 แบบ (ก)] ผลิตภัณฑ์ที่ไต่ยังคงไอโซเมอร์เดิม ทั้งนี้เนื่องจาก Y เข้าแทนที่ X โดยไม่มีการเคลื่อนที่ของอะตอมอื่นภายในสารประกอบ ส่วนปฏิกิริยาซึ่งเกิดผ่านสารประกอบมัธยันต์แบบบิรามิคฐานสามเหลี่ยมสองลูกประกบกันนั้น ชนิดของไอโซเมอร์ของสารตั้งต้น (ซิสและทรานส์)



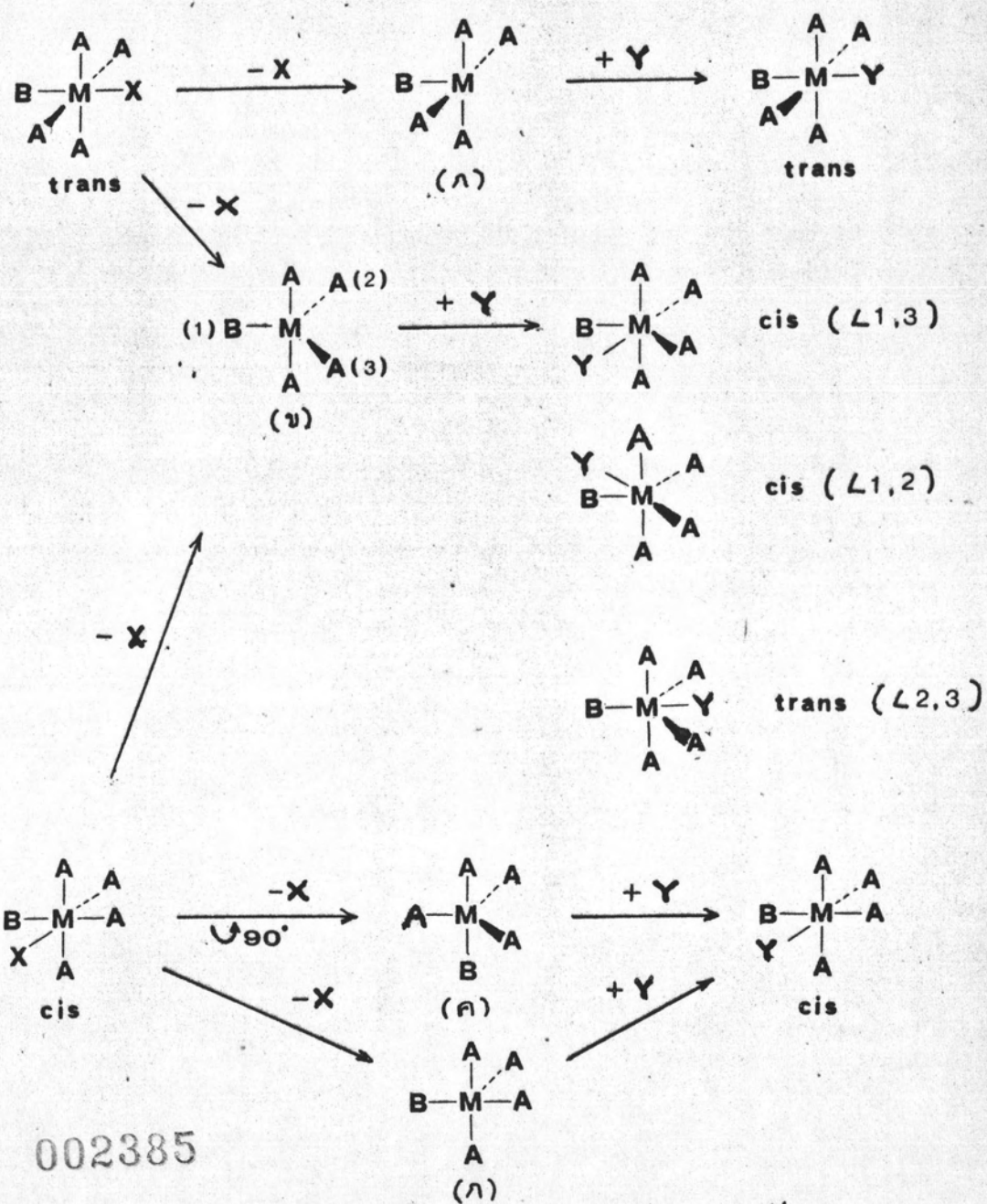
รูปที่ 1.3 ลูกปริมาตรฐานสี่เหลี่ยม



รูปที่ 1.4 ลูกปริมาตรฐานสามเหลี่ยมสองลูก
ประกบกัน แบบที่มี B อยู่บนแนวระนาบ



รูปที่ 1.5 ลูกปริมาตรฐานสามเหลี่ยมสองลูก
ประกบกันแบบที่มี B อยู่บนแนวตั้ง



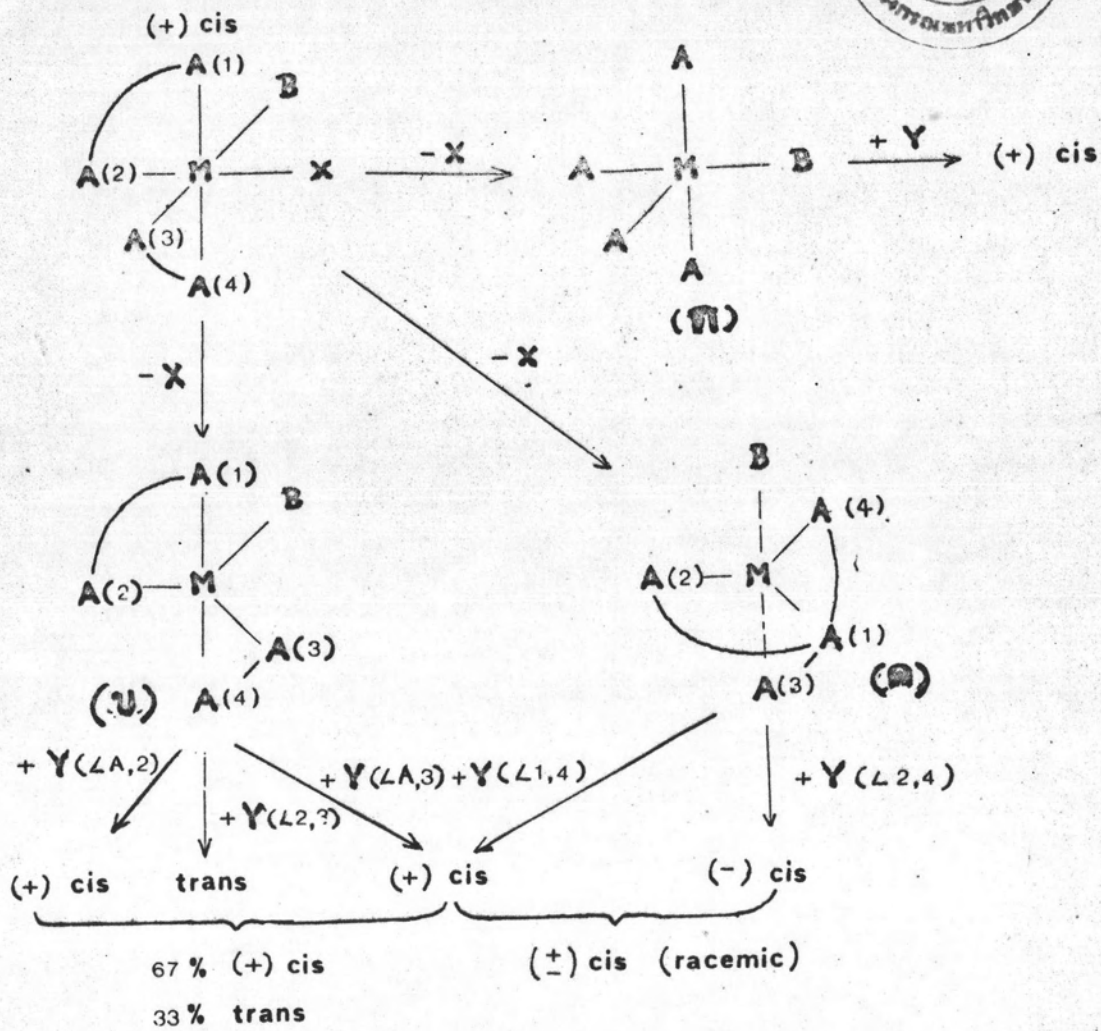
002385

รูปที่ 1.6 ปฏิกิริยาแบบ S_N1 สำหรับสารประกอบตั้งต้น MA_4BX ที่มีอันตรรูปแบบ cis- และ trans- ซึ่งเกิดผ่านสารประกอบมัธยันต์ ชนิดตลับปริมาตรสามเหลี่ยม (λ) และชนิดตลับปริมาตรสามเหลี่ยมสองลูกประกบกันแบบ (ν) และ (κ)

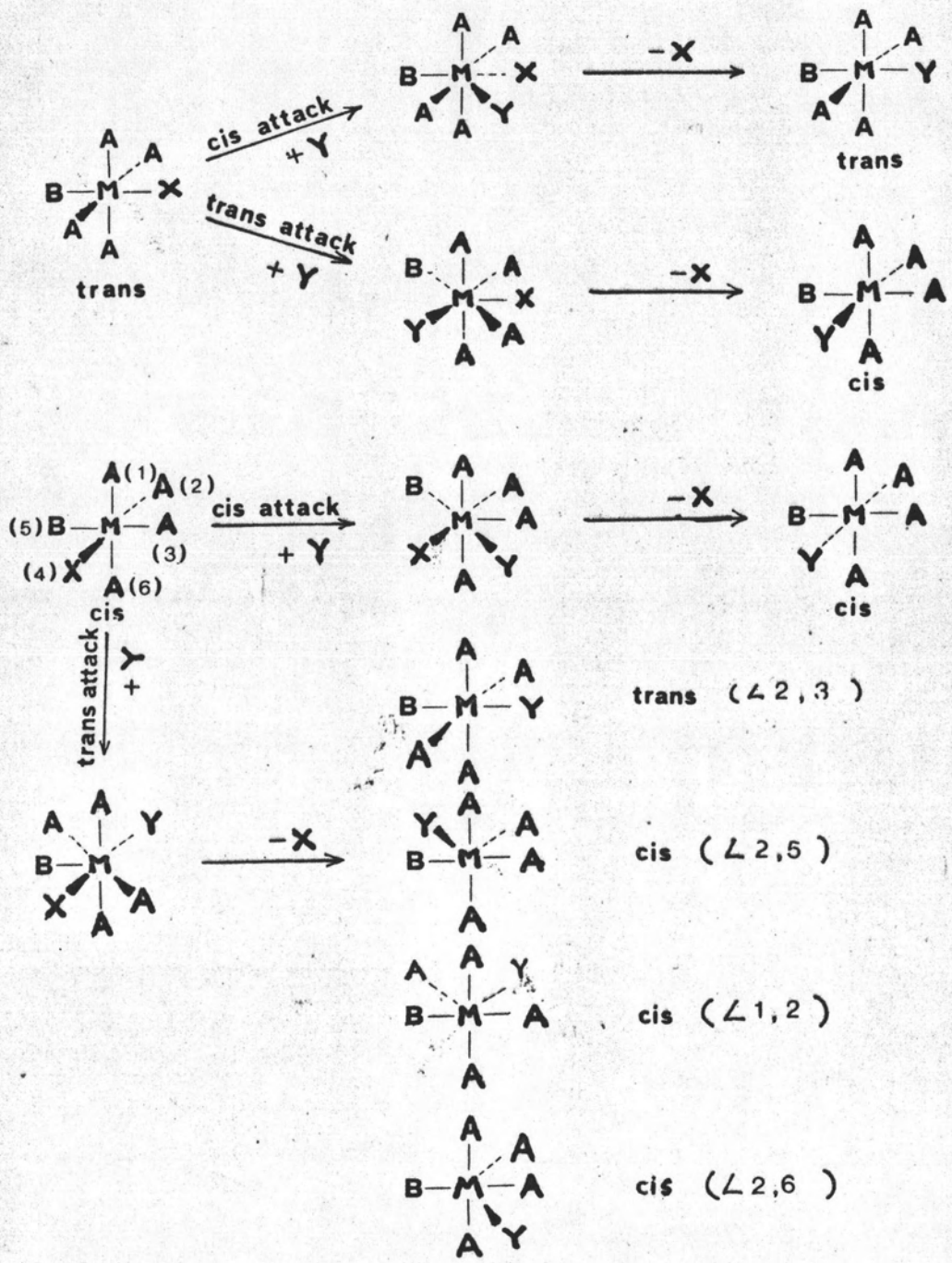
มีส่วนทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน ถ้าสารตั้งต้นมีไอโซเมอร์แบบทรานส์ ปฏิกิริยาคำเนินผ่านสารประกอบมีศูนย์กลางสามเหลี่ยมสองลูกประกบกันได้เพียงแบบเดียวเท่านั้น คือ แบบ 1.6(ข) เพราะการเกิดสารประกอบมีศูนย์กลางแบบ 1.6(ค) นั้น B ต้องเคลื่อนที่ไกลมากจึงเป็นไปได้ แต่ถ้าสารตั้งต้นมีไอโซเมอร์แบบซิสอาจเกิดสารประกอบมีศูนย์กลางแบบ 1.6(ข) และ 1.6(ค) ได้เท่ากัน โดยมี Y เข้าสู่สารประกอบมีศูนย์กลางในแนวระนาบของสามเหลี่ยม ซึ่งมีความเกะกะน้อยและง่ายต่อการจัดเรียงอะตอมให้ผลิตภัณฑ์เป็นลูกเหลี่ยมแปดหน้า การที่ Y เข้าแทนที่ในสารประกอบมีศูนย์กลางแบบ 1.6(ค) นั้น ให้ผลิตภัณฑ์เป็นซิสอย่างเดียว แต่ถ้าปฏิกิริยาคำเนินผ่านสารประกอบมีศูนย์กลางแบบ 1.6(ข) ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีไอโซเมอร์ผสมระหว่างซิสและทรานส์ นั่นคือ Y เข้าแทนที่ตำแหน่งระหว่าง 1,2 หรือ 1,3 ผลิตภัณฑ์เป็นซิส แต่ถ้า Y เข้าที่ตำแหน่งระหว่าง 2,3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นทรานส์ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดผ่านสารประกอบมีศูนย์กลางแบบปรัมาคฐานสามเหลี่ยมสองลูกประกบกันทั้งสองแบบอาจคิดเป็นร้อยละโดยประมาณดังนี้ สำหรับสารประกอบตั้งต้นที่มีไอโซเมอร์ทรานส์ได้ผลิตภัณฑ์ผสมระหว่างซิส 66% และทรานส์ 33.3% ส่วนสารตั้งต้นที่มีไอโซเมอร์เป็นซิสได้ผลิตภัณฑ์ผสมระหว่างซิส 83.3% และทรานส์ 16.6% หรืออาจกล่าวได้ว่า สารตั้งต้นที่มีไอโซเมอร์แบบซิสได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไอโซเมอร์ซิสมากกว่าสารประกอบตั้งต้นที่มีไอโซเมอร์แบบทรานส์

ในกรณีที่สารประกอบมีไอโซเมอร์แบบที่เรียกว่า ไอโซเมอร์บิกระนาบแสงขนาน เช่น (+)-cis-M(AA)₂BX วิธีทางการเกิดปฏิกิริยาแบบ S_N1 แสดงไว้ดังรูปที่ 1.7 สารประกอบซึ่งเกิดปฏิกิริยาแทนที่ผ่านสารประกอบมีศูนย์กลางแบบปรัมาคฐานสามเหลี่ยมให้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างแบบเดิม ส่วนสารประกอบซึ่งเกิดปฏิกิริยาผ่านสารประกอบมีศูนย์กลางแบบปรัมาคฐานสามเหลี่ยมสองลูกประกบกันให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไอโซเมอร์ผสม ซึ่งเกิดความสูญเสียความสามารถในการบิกระนาบแสงขนาน เนื่องจากได้ผลิตภัณฑ์ที่มีไอโซเมอร์แบบทรานส์ จากสารประกอบมีศูนย์กลางแบบ 1.7(ข) และ / หรือ เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่มีไอโซเมอร์ผสม จากสารประกอบมีศูนย์กลางแบบ 1.7(ค)

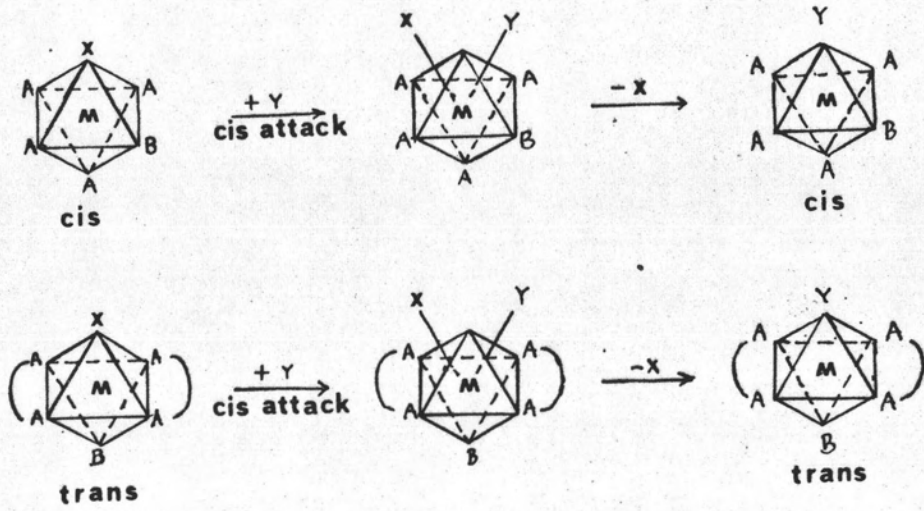
สำหรับปฏิกิริยาแทนที่แบบ S_N2 สารประกอบมีศูนย์กลางมีจำนวนการเข้าประสานเป็นเจ็ดเป็นสารประกอบชนิดลูกปรัมาคฐานห้าเหลี่ยมสองลูกประกบกัน ซึ่งวิธีทางการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบ MA₄BX ซึ่งมีไอโซเมอร์แบบซิสและทรานส์นั้น แสดงไว้ดังรูปที่ 1.8 วิธีทางการเกิดสารประกอบมีศูนย์กลางลูกปรัมาคฐานห้าเหลี่ยมสองลูกประกบกันนั้นเกิดได้สองแบบ แบบแรกสาร (Y) เข้าแทนที่ถัดจากสารที่ถูกแทนที่ (X) เรียกว่า Cis - attack ทำให้สารประกอบตั้งต้นที่มีไอโซเมอร์ทั้งสองแบบ (ซิสและทรานส์)



รูปที่ 1.7 ปฏิกิริยาแบบ SN_1 สำหรับสารประกอบตั้งต้น (+) cis- MA_4BX ซึ่งเกิดผ่านสารประกอบมัธยันต์ชนิดลูกปริมาตรฐานสี่เหลี่ยม (B) และชนิดลูกปริมาตรฐานสามเหลี่ยมสองรูปประกบกันแบบ (B) และ (C)



รูปที่ 1.8 การเปลี่ยนแปลงในการจัดเรียงตัวของอะตอม
 สำหรับปฏิกิริยาแบบ S_N2 ของสารประกอบตั้งต้น MA_4BX ที่มี
 อนุกรมรูปแบบ cis- และ trans- ผ่านสารประกอบมีอันดับแบบ
 จักรามิตฐานห้าเหลี่ยมสองคู่ประกอบกัน



รูปที่ 1.9 ปฏิกิริยาแบบ S_N2 สำหรับสารประกอบตั้งต้น $cis-[MA_4BX]$ และ $trans-[M(AA)_2BX]$ ซึ่งเกิดผ่านสารประกอบมัธยस्थชนิดรูปสี่เหลี่ยมแปดหน้าแบบรูปฉิม

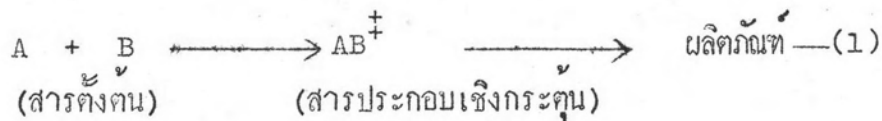
เกิดปฏิกิริยาแทนที่ซึ่งให้ผลิตภัณฑ์คงไอโซเมอร์เดิม ส่วนอีกวิถีทางหนึ่ง Y เข้าแทนที่ ณ ตำแหน่งตรงข้ามกับ X เรียกว่า trans - attack ในกรณีนี้สารตั้งต้นที่มีไอโซเมอร์เป็นซีรีส์ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีไอโซเมอร์ผสมซิสและทรานส์ ส่วนสารตั้งต้นที่มีไอโซเมอร์เป็นทรานส์ ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีไอโซเมอร์เป็นซิสเพียงอย่างเดียว

นอกจากนี้ในกรณีซึ่งผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาแบบ SN^2 ยังคงไอโซเมอร์แบบเดิมไว้นั้นอาจเกิดจากสารประกอบมีศูนย์กลางหนึ่งได้เช่นกัน นั่นคือ สารประกอบมีศูนย์กลางนิกลูกเหลี่ยมแปดหน้าแบบรูปโดม ซึ่งมีเจ็ดจำนวนการเข้าประสาน โดย Y อาจเข้าที่ตำแหน่งถัดจาก X (Cis - attack) หรือตำแหน่งตรงข้ามกับ X (trans - attack) ในการนี้ขณะที่ Y เข้าประสานโดยอยู่ ณ ตำแหน่งหนึ่งตำแหน่งใดบนหน้าสามเหลี่ยมคานหนิงของสารประกอบนิกลูกเหลี่ยมแปดหน้านั้น พันธะระหว่างโลหะแกนกลาง และ X อ่อนลง มีผลทำให้ X เคลื่อนที่ถอยห่างออกไปอยู่ตอนบนของหน้าสามเหลี่ยมอีกคานหนิงของสารประกอบนิกลูกเหลี่ยมแปดหน้า จากพฤติกรรมดังกล่าว ถ้า Y เข้าประสานในตำแหน่งถัดจาก X (Cis-attack) โดย X ถอยห่างจากตำแหน่งเดิมยอมทำให้เกิดรูปทรงใหม่ที่เหมาะสม แต่ถา Y เข้าประสานในตำแหน่งตรงข้ามกับ X (trans - attack) ย่อมไม่เกิดสารประกอบมีศูนย์กลางแบบสมมาตร เหมือนกรณีของ Cis - attack เนื่องจากจำเป็นต้องมีการเคลื่อนที่ของอะตอมมากกว่าที่เป็นไปได้ ดังนั้นวิถีทางแบบนี้จึงเกิดเฉพาะ Cis - attack ตัวอย่างของปฏิกิริยาแทนที่ของ Y ในสารประกอบ cis - MA_4BX และ trans - $M(AA)_2 BX$ แบบ Cis-attack ผ่านสารประกอบมีศูนย์กลางนิกลูกเหลี่ยมแปดหน้าแบบรูปโดม แสดงไว้ในรูปที่ 1.9 ซึ่งให้ผลิตภัณฑ์คงไอโซเมอร์เดิมทั้งสองปฏิกิริยา

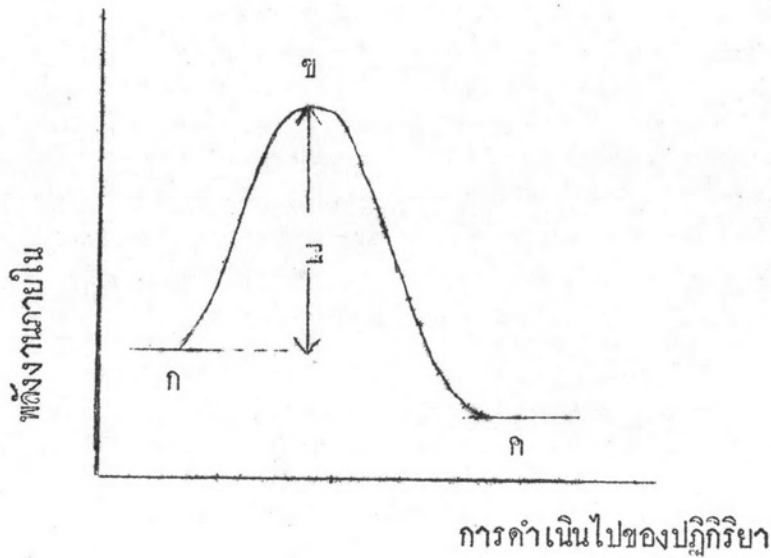
1.2.2 บทบาทของพลังงานกระตุ้นและอิทธิพลของตัวทำละลายที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

เคมี

ในทางจลนะปรากฏการณ์ที่สารเข้าทำปฏิกิริยากลายเป็นผลิตภัณฑ์นั้นต้องผ่านภาวะขณะเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานอันเป็นตำแหน่งที่มีพลังงานสูงสุด พลังงานที่ใช้ในการข้ามพลังงานสูงสุดหรือพลังงานที่กั้นกันดังกล่าวเรียกว่า พลังงานกระตุ้น อันเป็นพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนเป็นสารประกอบเชิงกระตุ้น



วิถีทางที่พลังงานในปฏิกิริยาแสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของสารโดยเพิ่มสูงสุดแล้วลดค่าลงเมื่อกลางเป็นผลิตภัณฑ์นั้น เรียกว่า การดำเนินไปของปฏิกิริยา ตัวอย่างแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานภายในของสารกับการดำเนินไปของปฏิกิริยา เป็นดังนี้



- ในที่นี้
- ก = ภาวะของพลังงานของสารก่อนเข้าทำปฏิกิริยา
 - ข = ภาวะของพลังงานขณะเกิดการเปลี่ยนแปลง
 - ค = ภาวะของพลังงานของผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา
 - E = ความแตกต่างของพลังงานระหว่างภาวะ ก และ ข (พลังงานกระตุ้น)

ในการพิจารณาอิทธิพลของสิ่งแวดล้อมที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยานั้น หลักการโดยทั่วไปเป็นการศึกษาเพื่อหาว่า สิ่งแวดล้อมมีผลต่อสารประกอบเชิงกระตุ้นอย่างไร ทั้งนี้เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของสารประกอบเชิงกระตุ้นมีผลทำให้ขนาดของพลังงานกระตุ้นเปลี่ยนแปลง ซึ่งกระทบกระเทือนต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นเอง

อิทธิพลของสิ่งแวดล้อม เช่น อุณหภูมิ เป็นตัวอย่างหนึ่งที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไปอย่างเห็นได้ชัด Arrhenius แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาและอุณหภูมิ ทำให้สามารถคำนวณหาพลังงานกระตุ้นที่โมเลกุลใช้ในการทำปฏิกิริยาได้โดยเปลี่ยนอุณหภูมิให้ต่างกันไป

$$k_2 = A \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \quad \text{-----} \quad (2)$$

ซึ่ง E = พลังงานกระตุ้น (กิโลแคลอรีต่อโมล)
 k_2 = ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)⁻¹
 T = อุณหภูมิ (°K)
 R = ค่าคงที่ของก๊าซ (gas constant)
 และ A = อารริเนียสแฟกเตอร์

จากสมการที่ (2)

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E}{RT}$$

นั่นคือ $\log_{10} k_2 = \log_{10} A - \frac{E}{2.303RT}$

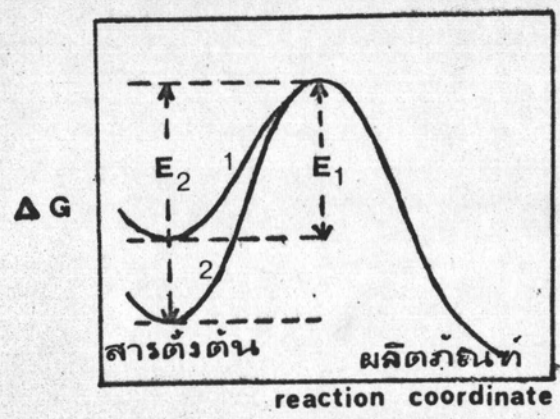
เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log_{10} k_2$ กับ $\frac{1}{T}$

$$\text{ค่าความชัน (Slope)} = - \frac{E}{2.303 R}$$

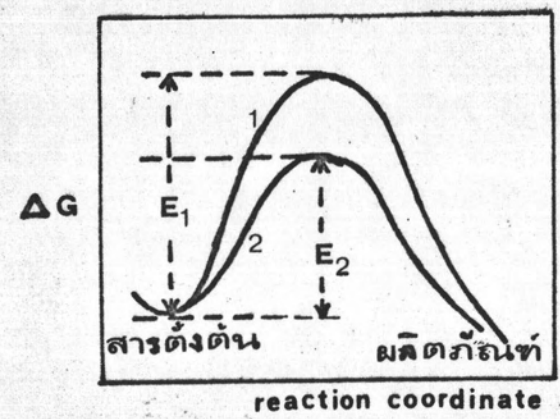
นั่นคือ $E = - \text{ค่าความชัน} \times 2.303R$

นอกจากอุณหภูมิมีส่วนในการเปลี่ยนแปลงขนาดของพลังงานกระตุ้นแล้วยังปรากฏว่าสิ่งแวดล้อมอื่น เป็นตัวที่กระทำละลายอาจมีส่วนรวมด้วยเป็นอย่างมาก เพื่อความเข้าใจในความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกระตุ้นกับบทบาทของตัวทำละลาย นั้น จำเป็นต้องกล่าวถึงปฏิกิริยาระหว่างตัวทำละลายและตัวถูกทำละลาย เรียกว่า ปฏิกิริยาไฮโดรเวชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่โมเลกุลของตัวทำละลายจำนวนหนึ่งเข้าล้อมรอบตัวถูกทำละลายด้วยแรงดึงดูดของประจุทางขั้ว ถ้าตัวทำละลายเป็นน้ำปฏิกิริยาไฮโดรเวชัน เรียกว่า ปฏิกิริยาไฮเดรชัน ถ้าเป็นอัลกอฮอล์ เรียกว่า อัลกอฮอล์ไฮเดรชัน ส่วนผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาไฮโดรเวชันเรียกว่า ไฮเดรต และอัลกอฮอล์ไฮเดรตตามลำดับ

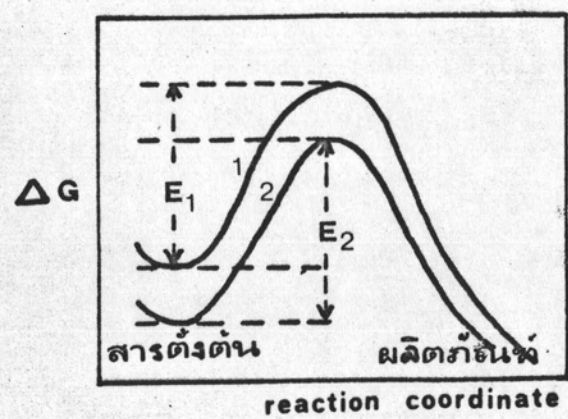
ลักษณะของการล้อมรอบโดยตัวทำละลายแบ่งออกเป็น 3 แบบ แบบที่หนึ่ง โมเลกุลของตัวทำละลายเข้าล้อมรอบสารตั้งต้นที่ภาวะเริ่มแรก มีผลทำให้สารตั้งต้นคงตัวกว่าเดิม พลังงานกระตุ้นเพิ่มขึ้น



รูปที่ 1.10 แสดงพลังงานกระตุ้น
ที่เปลี่ยนแปลงสำหรับปฏิกิริยาซึ่งสาร
ตั้งต้นที่สถานะเริ่มแรกไม่ถูกล้อมรอบ (E_1)
และถูกล้อมรอบ (E_2)



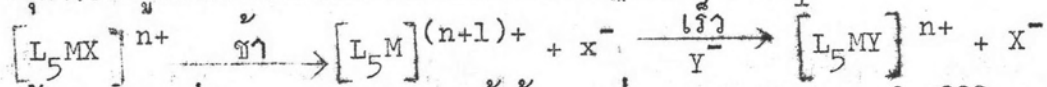
รูปที่ 1.11 แสดงพลังงานกระตุ้น
ที่เปลี่ยนแปลงสำหรับปฏิกิริยาซึ่งสารประกอบ
มัธยันต์ที่สถานะขณะเกิดการเปลี่ยนแปลงไม่
ถูกล้อมรอบ (E_1) และถูกล้อมรอบ (E_2)



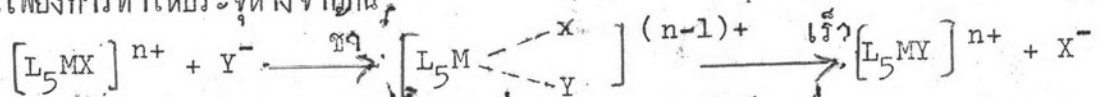
รูปที่ 1.12 แสดงพลังงานกระตุ้น
สำหรับปฏิกิริยาซึ่งสารตั้งต้นและสารประกอบ
มัธยันต์ไม่ถูกล้อมรอบ (E_1) และปฏิกิริยาซึ่ง
สารตั้งต้นและสารประกอบมัธยันต์ถูกล้อมรอบ
(E_2)

ปฏิกิริยาในกรณีนี้เกิดได้ยากกว่า ตามรูปที่ 1.2 (ก) ซึ่งแสดงลักษณะการเพิ่มขึ้นของพลังงานกระตุ้นสำหรับแบบที่สอง เกิดการล้อมรอบของตัวทำละลายที่ภาวะขณะเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงาน มีผลทำให้พลังงานกระตุ้นลดลง ดังแสดงไว้ในรูปที่ 1.2 (ข) ส่วนแบบที่สามนั้นแสดงไว้ในรูปที่ 1.2 (ค) เป็นลักษณะของการล้อมรอบโดยตัวทำละลายที่ทั้งสองภาวะ กรณีพลังงานกระตุ้นเปลี่ยนแปลงน้อยมาก อาจกล่าวได้ว่า การล้อมรอบโดยตัวทำละลายไม่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลง

จากหลักการข้างต้นอาจอธิบายถึงอิทธิพลของตัวทำละลายที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบ SN_1 และ SN_2 โดยพิจารณาความสัมพันธ์ของพลังงานกระตุ้นที่ภาวะขณะเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานกับความสามารถของตัวทำละลายในการเข้าล้อมรอบพอเป็นสังเขปดังนี้ ถ้าที่ภาวะขณะเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงาน ประจุทางชนิดถูกแยกจากกันเป็นอิสระตามลักษณะของปฏิกิริยาแบบ SN_1



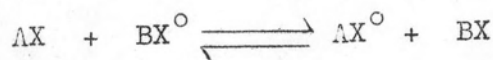
ในกรณีตัวทำละลายที่มีความสามารถในการเข้าล้อมรอบยอมสนับสนุนอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังกล่าว โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าตัวทำละลายเป็นสารที่มีขั้วสูง ความสามารถในการเข้าล้อมรอบที่ภาวะขณะเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานย่อมดีขึ้นตามลำดับ มีผลทำให้พลังงานกระตุ้นลดขนาดลง ปฏิกิริยาดังกล่าวจึงเกิดได้เร็วขึ้น แต่ในกรณีของปฏิกิริยาแบบ SN_2 ที่ภาวะขณะเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานเป็นเพียงการทำให้ประจุห่างจากกัน



สำหรับกรณีอิทธิพลของตัวทำละลายไม่ค่อยมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากความสามารถในการล้อมรอบที่ภาวะขณะเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานน้อยกว่ากรณีข้างต้นนั่นเอง

1.2.3 ทฤษฎีในทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปแบบเนื้อเดียว

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาระหว่าง AX และ BX° ที่ภาวะสมดุล



ในที่นี้ X° เป็นกัมมันตรังสีอะตอมของ X

กำหนดให้ k = ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา มีหน่วยเป็นโมลส์ต่อลิตรต่อวินาที

ที่เวลา t , ให้ $a = [AX] + [AX^{\circ}]$ โมลส์ต่อลิตร

$b = [BX] + [BX^{\circ}]$ "

$$\begin{array}{rcl}
 x & = & [AX^{\circ}] \\
 y & = & [BX^{\circ}] \\
 (a - x) & = & [AX] \\
 (b - y) & = & [BX]
 \end{array}
 \quad \begin{array}{l}
 \text{โมลส์ต่อลิตร} \\
 " \\
 " \\
 "
 \end{array}$$

และ $\left(\frac{dx}{dt}\right) =$ อัตราการเกิด AX° ซึ่งได้จากอัตราการเกิด AX° ในปฏิกิริยาไปข้างหน้า ลบด้วยอัตราการสลายของ AX° ในปฏิกิริยาผันกลับ

อัตราการเกิด AX° ในปฏิกิริยาไปข้างหน้าขึ้นกับความเข้มข้นของ AX และ BX° ในทำนองเดียวกัน อัตราการสลายของ AX° ในปฏิกิริยาผันกลับขึ้นกับความเข้มข้นของ AX° และ BX ,
 ดังนั้น

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{dx}{dt}\right) &= k \frac{y}{b} \frac{(a-x)}{a} - k \frac{x}{a} \frac{(b-y)}{b} \\
 &= \frac{k}{ab} (ay - bx) \quad \text{---(1)}
 \end{aligned}$$

ปฏิกิริยาเข้าสู่ภาวะสมดุลเมื่อเวลา t_{∞} ; กำหนดให้ความเข้มข้นที่สมดุลของ AX° และ BX° มีค่าเท่ากับ x_{∞} และ y_{∞} ตามลำดับ

$$\text{นั่นคือ } x = x_{\infty} \quad \text{และ} \quad y = y_{\infty}$$

เนื่องจาก อนุภาคมันตรังสีที่ใช้ในปฏิกิริยามีชีวิตครึ่งสั้นสูงมาก อาจถือได้ว่า ในเวลาตั้งแต่ $t=0$ ถึง $t = t_{\infty}$ ไม่มีการสลายตัวของอนุภาคมันตรังสีดังกล่าวนี้

$$\begin{aligned}
 \text{ดังนั้น} \quad x + y &= x_{\infty} + y_{\infty} \\
 y &= y_{\infty} + x_{\infty} - x \quad \text{---(2)}
 \end{aligned}$$

ที่ภาวะสมดุล, อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า เท่ากับ อัตราการเกิดปฏิกิริยาผันกลับซึ่งมีผลทำให้

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = 0$$

$$\text{จากสมการที่ (1), } \frac{k}{ab} ay_{\infty} - bx_{\infty} = 0$$

เนื่องจาก k เป็นค่าคงที่ไม่เท่ากับศูนย์

ดังนั้น

$$\frac{x_{\infty}}{a} = \frac{y_{\infty}}{b}$$

$$bx_{\infty} = ay_{\infty} \quad \text{----- (3)}$$

แทนค่า y จากสมการที่ (2) และ (3) ลงในสมการที่ (1)

$$\left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{k}{ab} (ax_{\infty} + bx_{\infty} - ax - bx)$$

$$\left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{k}{ab} (a+b) (x_{\infty} - x) \quad \text{----- (4)}$$

เมื่อรวมค่าคงที่ไว้ด้วยกัน และกำหนดให้ความเข้มข้นของสารที่เปลี่ยนแปลงมีค่า = $[C]$

$$\frac{dx}{dt} \propto [C] \quad (4)$$

สมการที่ (4) แสดงให้เห็นว่า ปฏิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปข้างต้นเป็นปฏิริยาอันดับที่หนึ่ง เนื่องด้วยอัตราการเกิดปฏิริยาแปรผันตามความเข้มข้นของสารยกกำลังหนึ่ง

$$\frac{dx}{(x_{\infty} - x)} = \frac{k}{ab} (a + b) \cdot dt \quad \text{----- (5)}$$

เมื่ออินทิเกรตสมการที่ (5) จากเวลา $t=0$ ถึง $t=t$ และ $x=0$ ถึง $x=x$

$$\int_{x=0}^{x=x} \frac{dx}{(x_{\infty} - x)} = \frac{k}{ab} (a + b) \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$-\ln(x_{\infty} - x) = \frac{k}{ab} (a + b) t + \text{ค่าคงที่อินทิเกรต. (6)}$$

เนื่องจากค่าคงที่อินทิเกรตมีค่าเท่ากับ $-\ln x_{\infty}$ ที่เวลา $t=0, x=0$

แทนค่าคงที่อินทิเกรตในสมการที่ (6) และจัดใหม่

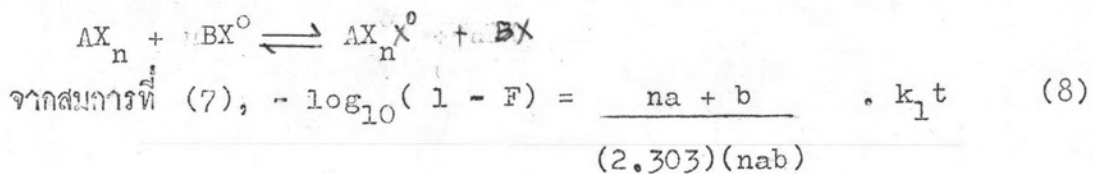
$$-kt = \frac{ab}{a+b} \ln \frac{(x_{\infty} - x)}{x_{\infty}}$$

$$-kt = \frac{ab}{a+b} \ln (1 - \frac{x}{x_{\infty}})$$

$$\begin{aligned} \text{กำหนดให้ } F &= \frac{X}{X_\infty} \\ -kt &= \frac{ab}{a+b} \ln(1-F) \end{aligned}$$

$$\text{หรือ } \log_{10}(1-F) = \frac{-(a+b)}{(2.303)(ab)} \cdot kt \quad (7)$$

จากสมการที่ (7) เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log_{10}(1-F)$ กับ t (นาที่) ย่อมได้ผ่านจุดกำเนิด สำหรับค่า F มีหน่วยเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้น เช่น จำนวนกรัมอะตอมของการแลกเปลี่ยน จำนวนนับก่อนที่ หรือเปอร์เซ็นต์ของการแลกเปลี่ยน เป็นต้น นอกจากนี้ถ้าปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปของสารประกอบโคออดิเนชันเป็นการแลกเปลี่ยนระหว่างไอโซโทปที่เข้าแทนที่และลิแกนด์ที่มีจำนวน n อะตอม



$$\text{หรือ } \frac{k_1}{na} = \frac{-b}{(na+b)t} \cdot 2.303 \log_{10}(1-F)$$

$$\text{กำหนดให้ } \frac{k_1}{na} = k_2$$

$$\text{ดังนั้น } k_2 = \frac{-b}{(na+b)t} \cdot 2.303 \log_{10}(1-F) \quad (9)$$

สมการที่ (9) แสดงให้เห็นว่า หน่วยของค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นส่วนกลับของเวลา

เวลาครึ่งชีวิต ($t_{1/2}$) ของการแลกเปลี่ยนเป็นเวลาที่ต้องการสำหรับครึ่งหนึ่งของเศษส่วนของอะตอมแลกเปลี่ยน นั่นคือ เมื่อ $F = \frac{1}{2}$

$$\text{จากสมการที่ (8) } -\log_{10} (1 - \frac{1}{2}) = \frac{(na + b)}{(2.303)(nab)} \cdot k_1 t_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693 (nab)}{k_1 (na + b)}$$

$$\text{หรือ } t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693 b}{k_2 (na + b)} \quad (10)$$

ค่า $t_{\frac{1}{2}}$ จากปฏิกิริยาสามารถนำไปคำนวณหาค่าเกณฑ์ที่แท้จริงของปฏิกิริยาไว้ โดยการกำหนดให้ เกณฑ์ของปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ N

จากกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งแสดงไว้ดังสมการที่ (4)

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) \propto [c]^N$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{k}{ab} \left(\frac{a+b}{ab}\right)^N (x_{\infty} - x)^N$$

$$\int_{x=0}^{x=x} \frac{1}{(x_{\infty} - x)^N} dx = \frac{k}{ab} \left(\frac{a+b}{ab}\right)^N \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$- \int_{x=0}^{x=x} \frac{1}{(x_{\infty} - x)^N} d(x_{\infty} - x) = \frac{k}{ab} \left(\frac{a+b}{ab}\right)^N \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\left[\frac{1}{(n-1)} \frac{1}{(x_{\infty} - x)^{N-1}} \right]_{x=0}^{x=x} = \frac{k}{ab} \left(\frac{a+b}{ab}\right)^N \left[t \right]_{t=0}^{t=t}$$

$$\frac{1}{x^{N-1}} - \frac{1}{(x_{\infty} - x)^{N-1}} = \frac{k}{ab} \left(\frac{a+b}{ab}\right)^N t (N-1)$$

ที่ $t = t_{1/2}$ เป็นเวลาที่ต้องการสำหรับครึ่งหนึ่งของ การเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ นั่นคือ $x_{\infty} - x = \frac{x_{\infty}}{2}$

$$\begin{aligned} \frac{1}{x_{\infty}^{N-1}} - \frac{2^{N-1}}{x_{\infty}^{N-1}} &= \frac{k}{ab} \left(\frac{a+b}{ab} \right)^{N-1} t_{1/2} \\ t_{1/2} &= \frac{(1 - 2^{N-1}) ab^N}{k(a+b)^{N-1}} \cdot \frac{1}{x_{\infty}^{N-1}} \end{aligned} \quad (11)$$

ปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ เมื่อทำการทดลองโดยให้ปฏิกิริยามีข้อมูล 2 ชุด คือ ค่า x_{∞} และ $t_{1/2}$, ค่า x'_{∞} และ $t'_{1/2}$ ตามลำดับ ค่า N สามารถหาได้เป็น

$$\begin{aligned} \frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} &= \left(\frac{x'_{\infty}}{x_{\infty}} \right)^{N-1} \\ \log \frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} &= (N-1) \log \left(\frac{x'_{\infty}}{x_{\infty}} \right) \\ N &= 1 + \frac{\log t'_{1/2} - \log t_{1/2}}{\log x_{\infty} - \log x'_{\infty}} \end{aligned} \quad (12)$$

จากสมการที่ (12) สามารถคำนวณหาค่าเกณฑ์ (N) สำหรับปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยน ไอโซโทปจากกราฟระหว่าง $\log_{10}(1 - F)$ กับเวลา (t) ซึ่งหา $t_{1/2}$ สำหรับแต่ละค่า x_{∞} ได้

1.3 ประวัติปฏิกิริยาแทนที่ลิแกนด์ในสารละลายของสารประกอบโคออดิเนชันชนิดลิกเทียมน
แยกหน้า

เริ่มตั้งแต่ พ.ศ. 2496 เป็นต้นมา การศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ของสารประกอบโคออดิเนชันชนิดลิกเทียมนแยกหน้าประเภทมี Co (III) เป็นโลหะแกนกลางได้รับความสนใจมาก เนื่องจากสารประกอบดังกล่าวมีวิธีเตรียมง่าย และจุดเด่นของปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์จากสารประกอบดังกล่าวให้ข้อมูลที่น่าสนใจ เช่น ปฏิกิริยาอะเควชัน, ปฏิกิริยาอะเนชัน, ไฮโดรไลซิสในสารละลายที่เป็นค่าง, ปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ด้วยออกซิเจน, ตัวทำละลายและปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทป นอกจากนี้สารประกอบดังกล่าวมีความสลับซับซ้อนเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงรูปทรงทางเรขาคณิตของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์มาเกี่ยวข้อง ดังนั้น การศึกษาเกี่ยวกับการจัดอะตอมภายในโมเลกุลของสารประกอบ ส่วนใหญ่กระทำควบคู่ไปกับการศึกษาทางจลนศาสตร์

ต่อมาในปี พ.ศ. 2505 Fred Basolo และ S.A. Johnson (3) ได้ค้นพบวิธีเตรียมสารประกอบโคออดิเนชันชนิดลิกเทียมนแยกหน้าประเภทมี Rh (III) และ Ir (III) เป็นโลหะแกนกลาง ปรากฏว่า สารประกอบดังกล่าวได้รับความสนใจมาจนถึงปัจจุบัน เนื่องจากการวิจัยทางจลนศาสตร์เกี่ยวกับปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ของสารประกอบเหล่านี้ยังได้ข้อมูลไม่เพียงพอ ทั้งยังพบว่า การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเมื่อเกิดปฏิกิริยาไม่ค่อยสลับซับซ้อนเหมือนดังที่ปรากฏในสารประกอบประเภทมี Co (III) เป็นโลหะแกนกลาง

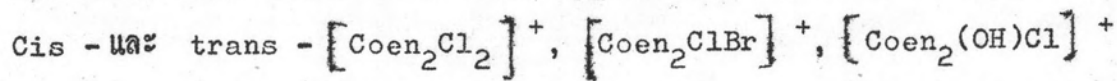
(ก) การศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารประกอบโคออดิเนชันชนิดลิกเทียมนแยกหน้า
ประเภทมี Co (III) เป็นโลหะแกนกลาง

เมื่อ พ.ศ. 2496 D.D Brown, C.K. Ingold และ R.S. Nyholm (4)

ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารประกอบ $\text{Cis} - [\text{Coen}_2\text{ACl}]^+$ ในสารละลายที่เป็นค่าง (A เป็นลิแกนด์ที่ไม่ถูกแทนที่) จากผลของการทดลองพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของ $\text{Cis} - [\text{Coen}_2\text{ACl}]^+$ และความเข้มข้นของค่าง ปฏิกิริยามีกลไกแบบ $\text{S}_{\text{N}}2$ โดยไอออนไฮดรอกไซด์เข้าแทนที่คลอไรด์ในสารประกอบโคออร์ดิเนชันโดยตรง



แต่ R. Pearson, P. Henry และ F. Basolo(5) ได้แย้งข้อเคลือบข้างต้นโดยกล่าวว่า ปฏิกิริยามีกลไกแบบ $\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$ คือเกิดเป็นคอมเพลกซ์เบสก่อน จากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาแบบ $\text{S}_{\text{N}}1$ เนื่องจากเกิดการแยกสลายคลอไรด์ที่ขึ้นสำหรับหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามในการที่ S.C Chan และ M.L. Tobe (4) ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ



และ $[\text{Coen}_2(\text{OH})\text{Br}]^+$ ในสารละลายที่เป็นค่างแล้ว ไม่อาจนำผลจากการทดลองมาสรุปว่า ปฏิกิริยามีกลไกแบบ $\text{S}_{\text{N}}2$ หรือ $\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$. เพียงแต่เสนอว่า ไม่ว่ากลไกเป็นแบบใดวิธีทางของการเกิดปฏิกิริยาเป็นการจัดตัวแบบสองโมเลกุลระหว่างไอออนไฮดรอกไซด์บนชั้นของตัวทำละลายกับไอออนคลอไรด์ในขอบเขตของการประสาน โดยไอออนไฮดรอกไซด์เข้าสู่ขอบเขตของการประสาน ขณะที่คลอไรด์หลุดจากขอบเขตของการประสานเข้าสู่ชั้นของตัวทำละลาย จนกระทั่งถึงปี พ.ศ. 2509

S.C Chan และ F. Leh(7) ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารประกอบ $\text{trans} - [\text{Co}(\text{AA})_2\text{Cl}_2]^+$ ในสารละลายที่เป็นค่าง ผลของการทดลองพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงตามขนาดลิแกนด์ (AA) ที่เพิ่มขึ้นดังนี้ เอทิลีนไดอะมีน(en), (\pm)- โป พิซีนไดอะมีน (pn) และ (\pm)- บิวทิลีนไดอะมีน (bn) ทั้งนี้เพราะว่าลิแกนด์ที่โครงสร้างใหญ่โตเพิ่มความเกะกะมากขึ้น ในการนี้ S.C. Chan et al. อธิบายว่า เนื่องจากปฏิกิริยามีกลไกแบบ $\text{S}_{\text{N}}2$ สารประกอบมีลิแกนด์ (AA) ซึ่งเพิ่มความเกะกะมากขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงลดลงตามลำดับ ส่วนปฏิกิริยาของสารประกอบบางประเภทถึงแม้ลิแกนด์ (AA) ที่โครงสร้างใหญ่โตเพิ่มความเกะกะที่เพิ่มมากขึ้นกลับทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น ซึ่งเรียงลิแกนด์ตามลำดับดังนี้ มีโซ - บิวทิลีนไดอะมีน (m-bn), เอ็น - เมทิลเอทิลีนไดอะมีน ($\text{N}-\text{CH}_3\text{en}$) และ เอ็น - เอทิลเอทิลีนไดอะมีน ($\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5\text{en}$)

ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาของสารประกอบคิงดาร์มีกลไกแบบ S_N^1 สารประกอบมีขั้วที่ เกิดในชั้นสำหรับ
หาอัตราการเกิดปฏิกิริยามีจำนวนสารเข้าประสานเป็นหาการเพิ่มความเคอะของลิแกนด์ (AA) จึงช่วย
ให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น

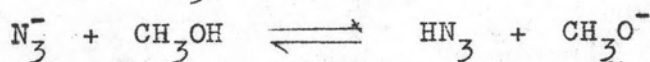
ข. การศึกษาปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยไอออนลบและตัวทำละลายในสารประกอบโคออดิเนชัน
ชนิดลูกเหล็กแมกเนตนาประเภทมี Co (III) เป็นโลหะแกนกลาง

เมื่อ พ.ศ. 2496 D. DBrown และ C.K. Ingold (8) ศึกษาปฏิกิริยา
การแทนที่ของสารประกอบ $Cis - [Coen_2Cl_2]^+$ ด้วยไอออนลบ (Cl^- , Br^- , SCN^- , NO_3^- ,
 CH_3O^- , N_3^- และ NO_2^-) ในเมทิลแอลกอฮอล์ และสรุปว่ากลไกของปฏิกิริยาเหล่านี้เป็นไปได้
2 แบบ คือ

(i) ไอออนลบประเภทที่มีความชอบนิวเคลียสต่ำ เช่น SCN^- , Cl^- , Br^-
และ NO_3^- เข้าแทนที่ Cl^- ในสารประกอบโคออดิเนชันด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งไม่ขึ้นต่อความ
เข้มข้นและธรรมชาติของไอออนลบเหล่านี้ นั่นคือ ปฏิกิริยามีกลไกแบบ S_N^1

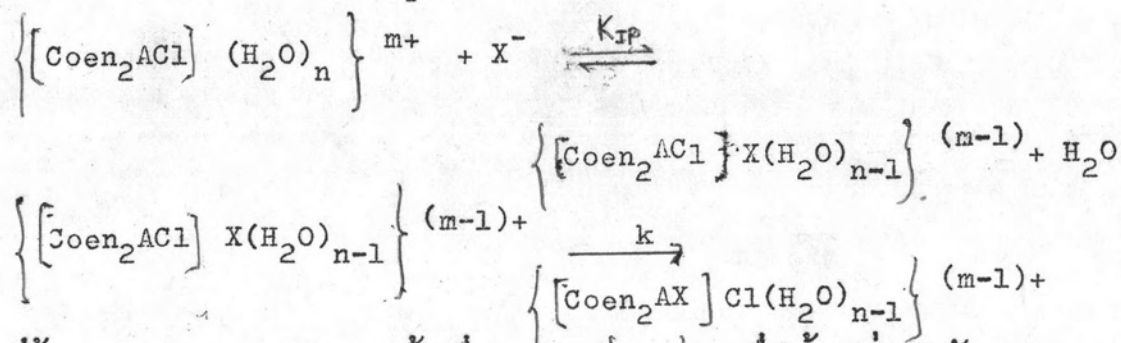
(ii) ไอออนลบประเภทที่มีความชอบนิวเคลียสสูง เช่น CH_3O^- , N_3^- และ NO_2^-
เข้าแทนที่ Cl^- ในคอมเพล็กซ์ ด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เร็วกว่าไอออนลบประเภทแรก และปฏิกิริยา
มีกลไกแบบ S_N2

ต่อมาในปี พ.ศ. 2500 R.G. Pearson, P.M. Henry และ F. Basolo (9) ได้ศึกษา
ปฏิกิริยาเหล่านี้เช่นกัน และค้นพบว่าสำหรับไอออนลบ N_3^- และ NO_2^- ซึ่งมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง
กว่าไอออนลบตัวอื่น และมีกลไกของปฏิกิริยาเป็นแบบ S_N2 นั้นไม่ถูกต้อง แท้จริงแล้วไอออนลบ
(N_3^- หรือ NO_2^-) เกิดปฏิกิริยากับเมทิลแอลกอฮอล์ให้ผลิตภัณฑ์เป็น CH_3O^- ซึ่งมีความสามารถในการ
ทำปฏิกิริยาเข้าแทนที่ได้ดีกว่า N_3^- และ NO_2^-



อย่างไรก็ตามในการป้องกันปฏิกิริยาแทนที่โดยเมทิลแอลกอฮอล์ด้วยการเพิ่มกรดจำนวนเล็กน้อยแล้ว
ทำให้สรุปได้ว่า NO_2^- มีปฏิกิริยาแบบ S_N^1 ส่วน N_3^- ให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างออกไป
คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของ N_3^- ต่อเมื่อให้ทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นต่ำ แต่เมื่อ
ความเข้มข้นของ N_3^- สูงขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยากลับมีค่าคงที่ขึ้นเป็นลักษณะเฉพาะของปฏิกิริยาการ
แทนที่แบบคาบเนินผ่านการเกิดจับคู่ระหว่างไอออน ดังนั้นจึงสรุปว่า ปฏิกิริยาของ N_3^- มีกลไกแบบ S_N^1 IP

ในปี พ.ศ. 2506 C.H. Langford และ M.L Tobe(10) ศึกษาปฏิกิริยาอะเควชันและปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในสารละลายที่เป็นค่างของสารประกอบ $\text{cis} [\text{Coen}_2\text{ACl}]^+$ และสรุปว่า ในปฏิกิริยากังกล่าวมีการ เกิดจับคู่ระหว่างไอออนต่างชนิดในลักษณะที่บนชั้นของตัวทำละลายประกอบด้วยตัวทำละลายและไอออนที่เข้าแทนที่ (x^-) จากนั้นจึง เกิดการ เปลี่ยนที่ระหว่าง x^- เข้าสู่ขอบเขตของการประสาน และคลอไรด์เข้าสู่ชั้นของตัวละลายดังนี้



ในที่นี้การ แสดงชื่อของตัวทำละลายใช้เครื่องหมาย $\{ \}$ เพื่อให้แตกต่างกับชั้นของการประสานซึ่งใช้เครื่องหมาย $[\]$ และ x อาจเป็นโมเลกุลของน้ำหรือไอออนไฮดรอกไซด์แล้วแต่ความเป็นกรดหรือค่างของสารละลายที่เกิดปฏิกิริยา

ต่อมาเมื่อปี 2507 M.L Tobe และ D.W.Watts (11) ศึกษาปฏิกิริยาของสารประกอบ cis- และ $\text{trans-} [\text{Coen}_2\text{Cl}_2]^+$ กับเตตระเอทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ในสารละลายไดเมทิลซัลโฟลออกไซด์ พบว่าปฏิกิริยามีกลไกแบบ SN_1 ซึ่งในการแข่งขันระหว่าง DMSO และ Cl^- เพื่อเข้าแทนที่นั้น DMSO ทำปฏิกิริยาด้วยอัตราเร็วกว่าและให้ผลิตภัณฑ์เป็น $\text{Coen}_2\text{DMSOCl}^{2+}$ ซึ่งมีปฏิกิริยาการแทนที่ด้วย Cl^- (anation) ดำเนินผ่านการเกิดจับคู่ระหว่างไอออนโดยเกิดเป็น $[\text{Coen}_2\text{DMSOCl}]^{2+} \dots 2\text{Cl}^-$ สำหรับการศึกษาวีถีทางของการเกิดไอออนคู่ในตัวทำละลายต่างชนิด เช่น อะซิโตนไดเมทิลฟอร์มาไมด์และซัลโฟลวานนั้น M.N. Hughes และ M.L.Tobe(12) ได้ใช้เทคนิคทางการทำไฟฟ้าของไอออนเพื่อศึกษาปฏิกิริยาอะเนชันของสารประกอบ $\text{trans-} [\text{Coen}_2\text{NO}_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ ด้วย Cl^- , Br^- , SCN^- และ NO_3^- และพบว่า ความแตกต่างของจำนวนไอออนลบที่เข้าจับคู่เกิดเฉพาะในตัวทำละลายอะซิโตนเท่านั้น สำหรับ SCN^- และ NO_3^- การเกิดจับคู่ของไอออนเป็นแบบ $[\text{Coen}_2\text{NO}_2\text{H}_2\text{O}]^{2+} \dots 2\text{SCN}^-$ ส่วน Cl^- และ Br^- เกิดการจับคู่ไอออนแบบ $[\text{Coen}_2\text{NO}_2\text{H}_2\text{O}]^{2+} \dots 2\text{Cl}^-$ ต่อเมื่อมีปริมาณไอออนลบน้อยแต่เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นการเกิดจับคู่ไอออนเปลี่ยนไปเป็นแบบ $[\text{Coen}_2\text{NO}_2\text{H}_2\text{O}]^{2+} \dots 3\text{Cl}^-$

ซึ่งถือว่ามีจำนวนอิออนลบเข้าจับคู่มากที่สุด มีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาตกที่

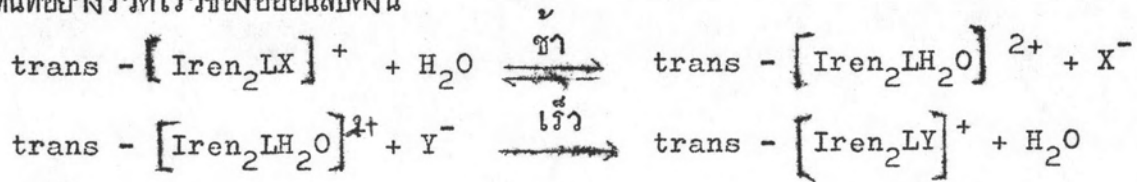
(ค) การศึกษาพฤติกรรมของการจัดเรียงตัวของอะตอมของสารประกอบโคออดิเนชัน
ชนิดลูกเหลี่ยมแปดหน้าประเภทที่ Co (III) เป็นโลหะแกนกลาง

การศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนไอโซเมอร์และปฏิกิริยาการเกิดไอโซเมอร์ผสม โดยกระทำควบคู่กับการศึกษาทางจลนะของปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ของสารประกอบนั้น ส่วนมากได้บันทึกข้อมูลของการเปลี่ยนแปลงในการจัดเรียงตัวของอะตอม เท่าที่พบจากการทดลองโดยไม่สามารถให้รายละเอียดเกี่ยวกับกลไกของปฏิกิริยา เนื่องจากขาดหลักฐานในการเกิดสารประกอบมัธยันต์ตัวเอง อย่างไรก็ตามในปี พ.ศ. 2508 B. Bosnich, S. J. Ingold และ M. L. Tobe (13) ได้ศึกษาปฏิกิริยาเหล่านี้โดยศึกษาปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปของสารประกอบ $(+) \text{Cis} - [\text{Coen}_2\text{Cl}_2]^+$ ในเมทิลอัลกอฮอล์ พบว่า ปฏิกิริยาค่าเนินผ่านการเกิดจับคู่ระหว่างอิออนและให้ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาชนิดที่มีการเปลี่ยนแปลงไอโซเมอร์และเกิดไอโซเมอร์ผสมด้วย จากผลิตภัณฑ์ที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมดังกล่าว ซึ่งผลของการทดลองสรุปได้ว่า ปฏิกิริยามีกลไกแบบ S_N1 IP มีสารประกอบมัธยันต์เป็นแบบปริมาตรฐานสามเหลี่ยมสองรูปประกบกัน โดยถูกล้อมรอบด้วยตัวทำละลายภายในชั้นของตัวทำละลาย และเกิดการจับคู่ระหว่างอิออนโดยมีอิออนล่อไว้ค้อยู่บนชั้นของตัวทำละลาย สารประกอบมัธยันต์นั้นไม่มีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา แต่สามารถควบคุมส่วนประกอบของผลิตภัณฑ์ และแสดงแบบของกลไกสำหรับปฏิกิริยาการแทนที่ นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาซึ่งเป็นไอโซเมอร์ผสม $(+) \text{Cis}$ และ $(-) \text{Cis}$ นั้นมีอัตราส่วนไม่เท่ากัน เนื่องมาจากสารประกอบมัธยันต์แบบปริมาตรฐานสามเหลี่ยมสองรูปประกบกันเข้าสู่ภาวะสมดุลกับสารตั้งต้นซึ่งเป็นไอโซเมอร์ $(+) \text{Cis}$ จึงเกิดผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ $(+) \text{Cis}$ - ปริมาณมากกว่า

(ง) การศึกษาปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ของสารประกอบโคออดิเนชันชนิดลูกเหลี่ยม
แปดหน้าประเภทที่ Ir (III) และ Rh (III) เป็นโลหะแกนกลาง

ในปี พ.ศ. 2512 Robert A. Bauer และ Fred Basolo (14) ศึกษาปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบ $\text{trans} - [\text{Iren}_2\text{X}_2]^+$ (เมื่อ $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ และ I^-) และ $\text{trans} - [\text{Iren}_2\text{LCl}]^+$ (เมื่อ $\text{L} = \text{NO}_2^-, \text{I}^-, \text{Br}^-$) ด้วย $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SCN}^-$ และ NO_3^- ในน้ำ พบว่า ปฏิกิริยามีกลไกแบบ S_N1 ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นต่อธรรมชาติและ

ความเข้มข้นของไอออนลบ เพราะน้ำเข้าแทนที่ที่ขึ้นสำหรับหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาก่อน จากนั้นจึงเกิด
การแทนที่อย่างรวดเร็วของไอออนลบดังนี้



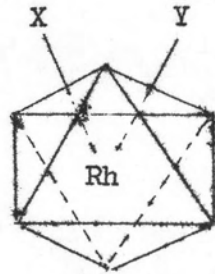
สำหรับปฏิกิริยาของสารประกอบ $\text{trans} - [\text{Iren}_2\text{Cl}_2]^+$ ในตัวทำละลายผสม J. Burgess, E.R. Gardner และ F.M. Mekhail (15) ได้ศึกษาปฏิกิริยาการแทนที่โดย Cl^- , Br^- และ NO_2^- ในน้ำ, น้ำ - ไดออกเซน และ น้ำ - เอทิลแอลกอฮอล์ พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงไม่มากปฏิกิริยาเกิดการเกิดจับคู่ระหว่างไอออนทุกกรณี แต่เมื่ออุณหภูมิสูงการจับคู่อิออนเกิดไตน้อยกว่า เนื่องจากการเพิ่มพลังตามความว่องไวของตัวทำละลาย

จนกระทั่งในปี 2513 K.W. Bowker, E.R. Gardner และ L. Burgess (16) ศึกษาปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทประหว่างคลอรีน - 36 กับลิแกนด์คลอไรด์ในสารประกอบ $\text{trans} - [\text{Iren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ในน้ำที่อุณหภูมิและความเข้มข้นคลอไรด์ต่างกัน พบว่า ปฏิกิริยาเกิดการเกิดจับคู่ระหว่างไอออน ต่อมา K.W. Bowker et. al (17) ได้ศึกษาเพิ่มเติมสำหรับสารประกอบ $\text{Cis} - [\text{Iren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $\text{trans} - [\text{Rhen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ และ $\text{Cis} - [\text{Rhtrien Cl}_2]\text{Cl}$ ในน้ำโดยศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของไอออนคลอไรด์, สารประกอบโคออดิเนชัน (ไอออนบวก) และไอออนไฮโดรเจน ที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนดังกล่าว พบว่า ปฏิกิริยาเหล่านี้ดำเนินผ่านการเกิดจับคู่ระหว่างไอออนทุกกรณี ส่วนความเข้มข้นของสารประกอบโคออดิเนชัน (ไอออนบวก) มีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉพาะเมื่อสารประกอบโคออดิเนชันมีความเข้มข้นต่ำเท่านั้น ทั้งนี้เพราะเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น ปฏิกิริยาดำเนินผ่านการเกิดจับคู่ระหว่างไอออน นอกจากนี้ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ และในสารละลายกรดเกลือมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่แตกต่างกัน นั่นคือ ความเข้มข้นของไอออนไฮโดรเจนไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทป ต่อมาในปี 2515 (18) ได้พบว่าปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนคลอรีน - 36 ของสารประกอบ $\text{trans} - [\text{Ir}(\text{trien})\text{Cl}_2]^+$, $\text{trans} - [\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ และ $\text{Cis} - [\text{Rhen}_2\text{Cl}_2]^+$ ในน้ำ มีการเกิดจับคู่ระหว่างไอออนทุกกรณี ส่วนความแตกต่างของความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาของไอออนคู่หนึ่ง ขึ้นอยู่กับธรรมชาติที่ต่างกันของโลหะแก๊นกลาง,

ลิแกนด์ (แอมีน) และไอโซเมอร์ของสารประกอบดังกล่าว

ในการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารประกอบ Cis - และ trans - $[\text{Rh}_2(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^+$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ โดย S.A. Johnson, F. Basolo และ R.G. Pearson (19) นั้น ผลของการทดลองพบว่าสารประกอบทั้งสองมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกือบเท่ากัน และมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ขึ้นกับความเป็นกรดหรือด่างของสารละลาย นอกจากนี้ยังพบว่า ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาไม่ปรากฏการเปลี่ยนแปลงไอโซเมอร์หรือมีผลิตภัณฑ์ที่เป็นไอโซเมอร์ผสม ซึ่งผลของการทดลองดังกล่าวตรงข้ามกับผลของการทดลองของสารประกอบ trans - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ และ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ อย่างสิ้นเชิง เป็นที่น่าสังเกตว่า สารประกอบ trans - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสสูงกว่า $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ถึง 10^3 เท่า และมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเป็นกรดหรือด่างของสารละลาย นอกจากนี้ยังพบปรากฏการณ์การเปลี่ยนแปลงไอโซเมอร์และการเกิดไอโซเมอร์ผสมอีกด้วย ผลของการทดลองเหล่านี้ชี้ให้เห็นว่า ปฏิกิริยาของสารประกอบ trans - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ และ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ มีกลไกเป็นแบบ $\text{S}_{\text{N}}1$ ซึ่งสารประกอบที่มีประจุสูงมีการแยกสลายที่ช้าสำหรับหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ช้ากว่า สารประกอบที่มีประจุต่ำกว่า มีผลให้สารประกอบทั้งสองมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน และให้ผลิตภัณฑ์ที่มีการเปลี่ยนแปลงไอโซเมอร์และไอโซเมอร์ผสมที่ส่งเสริมปฏิกิริยาที่มีกลไกแบบ $\text{S}_{\text{N}}1$ ส่วนพฤติกรรมที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเป็นกรดหรือด่างของสารละลายนั้นมีกลไกเป็นแบบ $\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$ ซึ่งสารประกอบในสารละลายที่มี pH สูงได้รับอิทธิพลจาก bond ทำให้คอนจูเกตเบสที่เกิดขึ้นมีความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาสูง มีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาในสารละลายที่มี pH ต่ำ

จากการเปรียบเทียบระหว่างปฏิกิริยาของสารประกอบโคบอลต์ในชั้นนิกตูลูกลีเทียมแปดหน้าประเภทเดียวกัน แต่มีโลหะแกนกลางเป็น Co(III) และ Rh(III) ดังกล่าวประกอบกับการที่สารประกอบของ Rh(III) มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่าสารประกอบของ Co(III) ทำให้ S.A. Johnson et. al. สรุปว่ากลไกในปฏิกิริยาของสารประกอบ Rh(III) มีความโน้มเอียงเป็นแบบ $\text{S}_{\text{N}}2$ มากกว่าแบบ $\text{S}_{\text{N}}1$ และได้เสนอแบบของสารประกอบนิกตูลูกลีเทียมแปดหน้าที่มีเจ็ดจำนวนการเข้าประสานเป็นแบบรูปลิแกนด์นิกตูลูกลีเทียมแปดหน้า โดยมี Rh เป็นโลหะแกนกลาง X และ Y เป็นตัวที่ถูกแทนที่และตัวที่เข้าแทนที่ตามลำดับ



1.4 วิธีและหลักการในการวิจัย

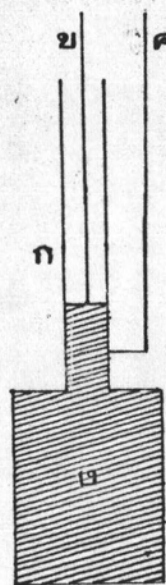
1.4.1 การสร้างวงจรควบคุมอุณหภูมิ

เครื่องมือควบคุมอุณหภูมิซึ่งใช้ไคโรสติเพียงพอนักันความไวต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนไปคือ Micro - set Thermoregulator ของ Precision Scientific Co., 3737 West Cortland Street, Chicago, Illinois 60647, U.S.A. การควบคุมอุณหภูมิห้องที่สามารถกระทำไคภายในช่วง ± 0.01 ซี.

เครื่องมือควบคุมอุณหภูมิดังกล่าวเป็นวัสดุทำด้วยแก้วบรรจุปรอทตั้งรูปที่ 2.1 (ก) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นปรอทขยายตัวขึ้นไปตามหลอดคะปิลลารีผ่านจุดที่ต่อกับลวดสัมผัสที่ยึดติดอยู่กับที่ การปรับอุณหภูมิตามต้องการกระทำไคโดยเลื่อนลวดสัมผัสที่เคลื่อนที่ไปยังตำแหน่งของอุณหภูมิซึ่งแมงมาตราส่วนไวเป็นองศาโดยประมาณ ปรอทขยายตัวสม่ำเสมออยู่ภายในช่วงของอุณหภูมิที่ควบคุมไวให้คงที่ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงเกินความต้องการปรอทขยายขึ้นไปตามหลอดคะปิลลารีสูงมากจนปรอทไม่ต่อกับลวดสัมผัสที่ยึดติดอยู่กับที่มีผลทำให้เครื่องมือควบคุมอุณหภูมิทำหน้าที่เป็นสวิตซ์เปิดวงจรไฟฟ้าเพื่อให้อุณหภูมิลดลง เมื่อปรอทลดลงมาจนถึงจุดที่ต่อกับลวดสัมผัสที่ยึดติดอยู่กับที่ เครื่องมือควบคุมอุณหภูมิทำหน้าที่เป็นสวิตซ์ปิดวงจรอีกครั้งหนึ่ง เป็นดังนี้เรื่อยไป เนื่องจากเครื่องมือควบคุมอุณหภูมิดังกล่าววัดอุณหภูมิไคไม่ละเอียดเพียงพอ จึงไม่เหมาะกับการวัดอุณหภูมิในการทดลอง อุณหภูมิคงที่สุคทำหตามต้องการจำเป็นต้องใช้เทอร์โมมิเตอร์ที่มีความละเอียดสูงช่วยในการอ่านอุณหภูมิ เพื่อช่วยในการปรับให้ไคอุณหภูมิคงที่สุคทำหตามต้องการ

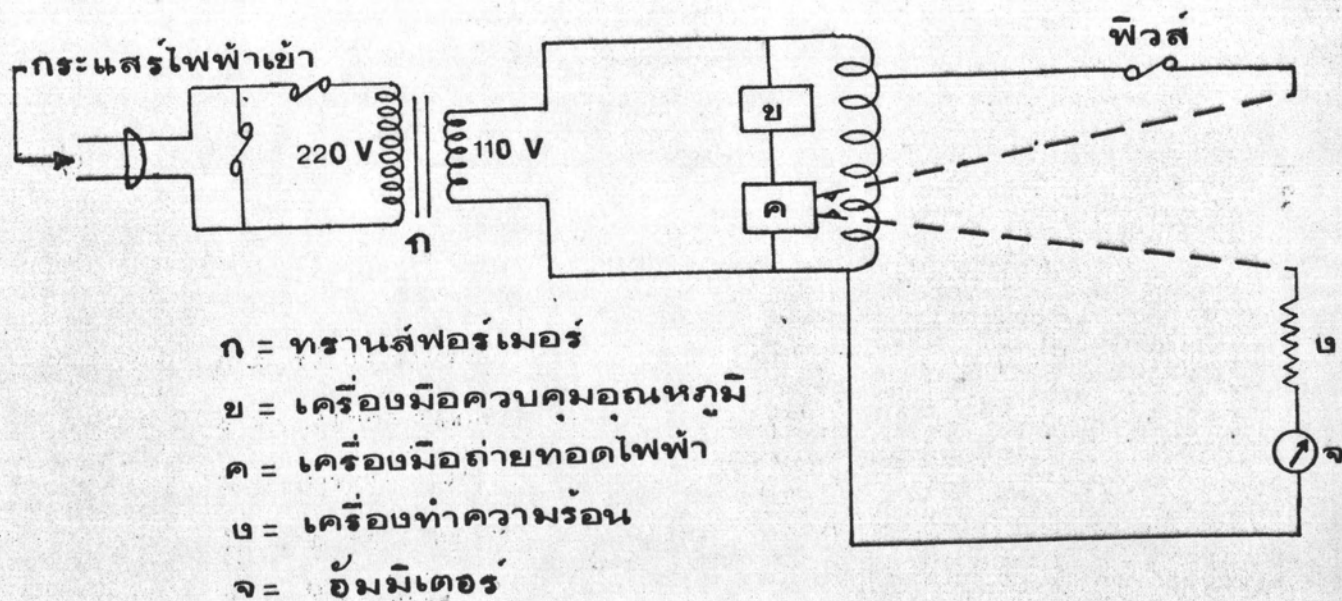


ต่อไปยังเครื่องมือถ่ายทอดไฟฟ้า



- ก หลอดตะปัดสาร
- ข ลวดสัมผัสสำหรับปรับอุณหภูมิ
- ค ลวดสัมผัสที่ยึดติดอยู่กับที่
- ง ทัพบรรจุปรอท

รูปที่ 1.13 เครื่องมือควบคุมอุณหภูมิ



- ก = ทรานส์ฟอเมอร์
- ข = เครื่องมือควบคุมอุณหภูมิ
- ค = เครื่องมือถ่ายทอดไฟฟ้า
- ง = เครื่องทำความร้อน
- จ = อัมมิเตอร์

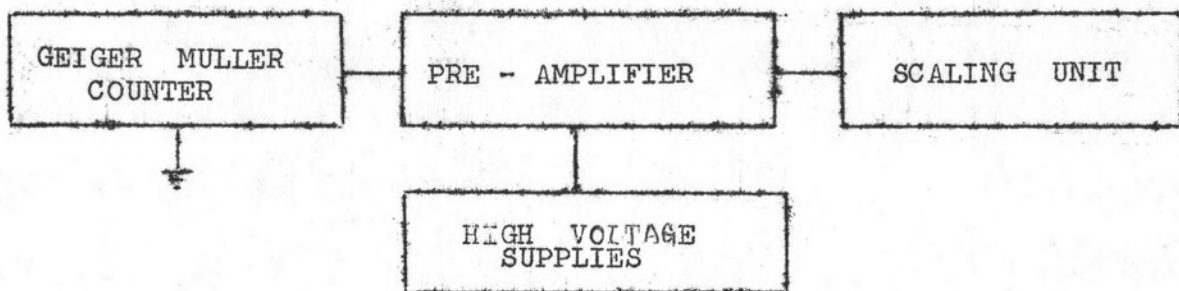
รูปที่ 1.14 วงจรควบคุมอุณหภูมิ

วงจรควบคุมอุณหภูมิแบบง่ายรูปที่ 2.1 (ข) แสดงการทำงานร่วมกันระหว่าง เครื่องมือควบคุมอุณหภูมิ, เครื่องมือถ่ายทอดไฟฟ้า และเครื่องให้ความร้อน ของหม้อบรรจุน้ำที่ต้องการควบคุมอุณหภูมิ เมื่อกระแสไฟฟ้าเข้าสู่วงจร หลอดไฟในเครื่องให้ความร้อนสว่าง แสดงการให้ความร้อนแก่น้ำเพื่อให้อุณหภูมิสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงเกินไป หลอดไฟในเครื่องให้ความร้อนดับ แสดงการควบคุมอุณหภูมิโดยอัตโนมัติภายในวงจร

1.4.2 เครื่องมือตรวจวัดสารละลายกัมมันตรังสีแบบไกเกอร์มูลเลอร์

เครื่องมือตรวจวัดกัมมันตภาพรังสีแบบไกเกอร์มูลเลอร์ เป็นเครื่องมือตรวจและวัดกัมมันตภาพรังสีที่ใช้สะดวกและให้ผลถูกต้อง สามารถใช้ตรวจวัดการแผ่รังสีของอนุภาคอัลฟา เบตา และแกมมา สำหรับงานที่ต้องการความถูกต้องมาก นิยมใช้วัดรังสีเบตาโดยเฉพาะอย่างยิ่งในการวัดกัมมันตรังสีจากอนุภาคเบตาในสารละลาย เนื่องจากสามารถลดปัญหาอันอาจก่อให้เกิดความคลาดเคลื่อนในการตรวจวัดกัมมันตภาพรังสี เช่น การดูดรังสี เนื่องจากรูปทรงเรขาคณิตและการสะท้อนกลับของรังสี ของสารกัมมันตรังสีเป็นต้น

เครื่องมือตรวจวัดกัมมันตภาพรังสีแบบไกเกอร์มูลเลอร์ อาศัยหลักการซึ่งคุณสมบัติของ อนุภาคของสาร กัมมันตรังสีสามารถทำให้อะตอมของก๊าซแตกตัวเป็นไอออนได้ ภายในเครื่องมือประกอบด้วยอิเล็กโทรมอดและบรรจุก๊าซซึ่งแตกตัวเป็นไอออนได้ง่าย ปกติเป็นก๊าซเฉื่อยที่มีความดันต่ำ เช่น อาร์กอน เมื่ออนุภาคของสารกัมมันตรังสีชนกับอะตอมของก๊าซเฉื่อย มีผลทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาและอะตอมของก๊าซเฉื่อยกลายเป็นไอออนบวก ภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าทำให้อิเล็กตรอนวิ่งกล่าวเคลื่อนที่ไปยังแอโนด เมื่ออิเล็กตรอนเพิ่มมากขึ้นจนเกิดเป็นกลุ่มของอิเล็กตรอนกระจายไปตามความยาวของแอโนด มีผลทำให้เกิดศักไฟฟ้าตก ที่แอโนด ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นสัญญาณซึ่งอาจวัดสัญญาณนี้ได้โดยการทำงานร่วมกับเครื่องมือไฟฟ้าในวงจรของการตรวจวัดกัมมันตภาพรังสี แผนภาพของการทำงานร่วมกันของ เครื่องมือไฟฟ้าและ เครื่องตรวจวัดกัมมันตภาพรังสีแสดงไว้ดังนี้

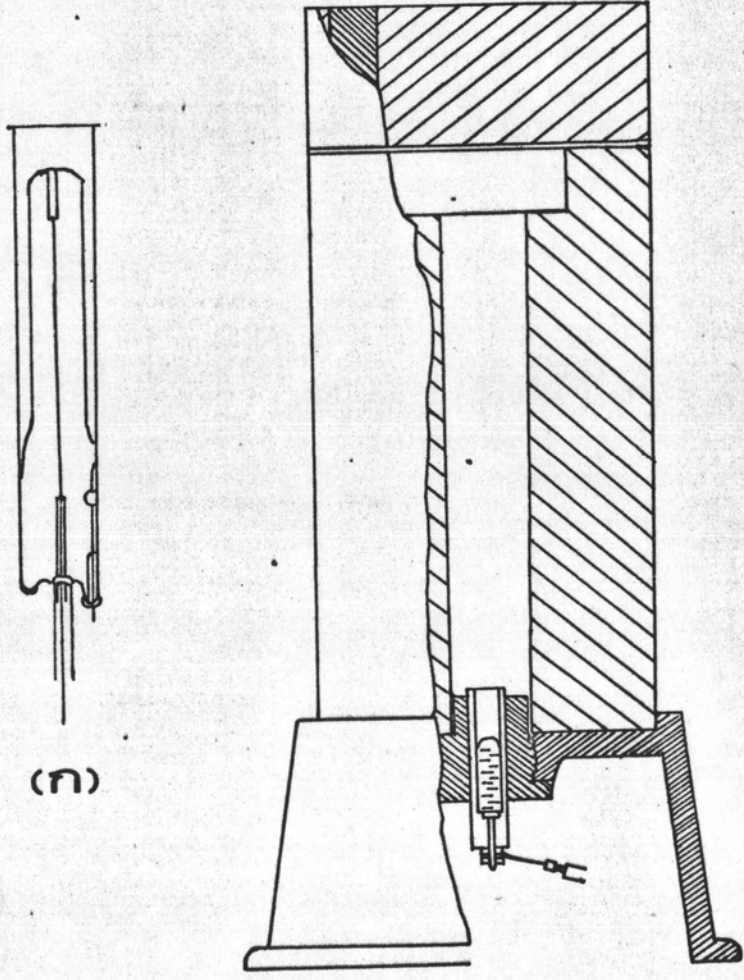


ในช่วง เวลานั้นอย่างมากขณะที่อิเล็กตรอนกระจายไปตามความยาวของแอนโนด อีออนบวกเคลื่อนที่ไปยังแคโทด อิเล็กตรอนจากแคโทดเกิดการเคลื่อนที่ไปยังอีออนบวกมีผลทำให้อีออนบวกเป็นกลาง ขณะเดียวกันอีออนบวกให้พลังงานแก่แคโทดทำให้อิเล็กตรอนหลุดจากแคโทด อิเล็กตรอนดังกล่าวก่อให้เกิดการนับกัมมันตภาพรังสีเพิ่มขึ้นกว่าความเป็นจริง การบรรจุสารเคมีเพื่อช่วยขจัดปัญหาหนีใช้สารที่มีโมเลกุลใหญ่และแตกตัวเป็นอีออนได้ยาก เช่น เอทิลอัลกอฮอล์หรือเฮโลเจน สารดังกล่าว เรียกว่า quenching agent สามารถทำให้อีออนบวกเกิดการแยกสลาย จึงลดพลังงานของอีออนบวกลง จนกระทั่งพลังงานที่ให้แก่แคโทดไม่เพียงพอที่อิเล็กตรอนหลุดออกจากแคโทดได้

แม้ว่าอิเล็กตรอนซึ่งกระจายไปตามความยาวของแอนโนดเกิดได้อย่างสมบูรณ์ภายในเวลาอันรวดเร็ว แต่เมื่ออนุภาคของสารกัมมันตรังสีผ่านเข้ามาอีก อิเล็กตรอนซึ่งเกิดใหม่นี้ไม่สามารถเคลื่อนที่ไปสู่แอนโนดได้ จนกว่าอีออนบวกเคลื่อนที่ไปสู่แคโทด ในช่วงเวลาดังกล่าว เครื่องมือตรวจวัดกัมมันตรังสีไม่สามารถทำหน้าที่วัดกัมมันตภาพรังสีได้ ช่วงเวลาดังกล่าวเรียกว่า ระยะเวลาที่เครื่องมือไม่ทำการนับ ซึ่งแตกต่างกันในแต่ละเครื่องมือตรวจวัดกัมมันตภาพรังสีดังกล่าว การแก้ความคลาดเคลื่อนกรณีนี้เป็น การแลกเปลี่ยนอัตรานับที่ได้จากการทดลอง โดยนำไปเทียบกับอัตรานับที่แท้จริง เช่น เกี่ยวกับการแก้ความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากกัมมันตภาพรังสีจากสิ่งแวดล้อม เมื่อนำไปลบออกจากอัตรานับที่ได้จากการทดลองสามารถนำไปสู่อัตรานับที่ถูกต้องยิ่งขึ้น

N. Veall พ.ศ. 2491 (3) ตรวจวัดกัมมันตรังสีเบตาของสารละลายกัมมันตรังสีโดยใช้หลอดไกเกอร์มูลเลอร์ ดังรูปที่ 2.2 (ก) ส่วนประกอบของหลอดไกเกอร์มูลเลอร์แบ่งเป็น ๒ ส่วน ส่วนซึ่งบรรจุสารละลายกัมมันตรังสีเป็นวัสดุที่ควายแฉวยบาง (20 - 30 มก./ซม²) ขนาด 10 มล. ส่วนกลางภายในครอบแก้วของหลอดประกอบควายแคโทดทำควายลวดเหล็กชดเป็นวงยาว ส่วนแอนโนดทำควายทั้งสเทนเป็นแกนอยู่ตรงกลาง ที่ว่างมีกาซอาร์กอนผสมกับเอทิลอัลกอฮอล์ อิเล็กโทรดทั้งสองต่อกับลวดสัมผัส ซึ่งยื่นพื้นฐานของหลอดไกเกอร์มูลเลอร์ เมื่อทำการวัดทุกครั้งต้องนำหลอดดังกล่าวใส่ในเครื่องมือรองรับซึ่ง เป็นตะกั่วหนารูปทรงกระบอก ตอนบนเป็นฝาเลื่อนเปิดได้ ภายในประกอบด้วยวงแหวนทองเหลืองและปรอทเพื่อใช้ติดต่อกับหลอดไกเกอร์มูลเลอร์ แสดงส่วนประกอบดังรูปที่ 2.2 (ข)

กลอริน - 36 (C1 - 36) เป็นสารกัมมันตรังสีที่ให้อนุภาคเบตาที่มีพลังงาน 0.714 MeV. ซึ่งง่ายต่อการตรวจวัดกัมมันตภาพรังสีจากเครื่องตรวจวัดแบบไกเกอร์มูลเลอร์ และเนื่องจากการมี



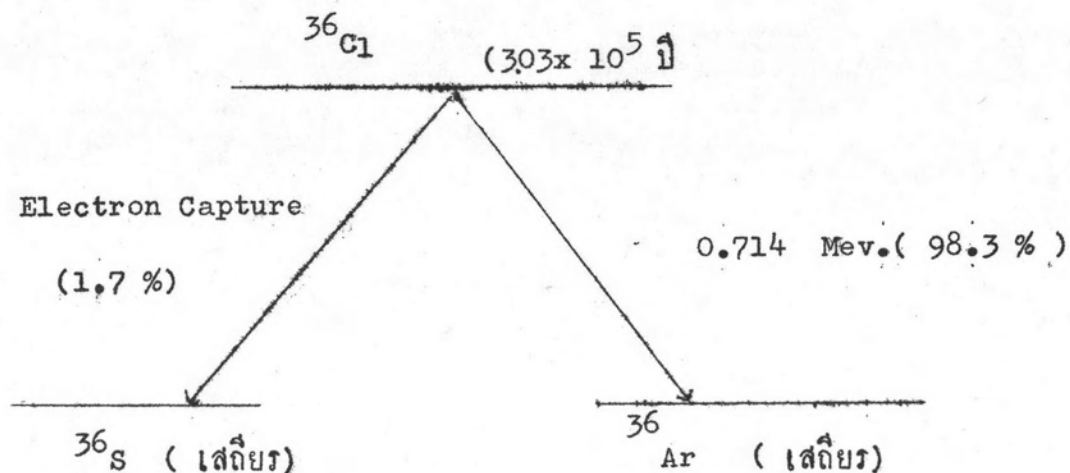
(ก)

(ข)

รูปที่ 1.15 (ก) หลอดไกเกอร์มูลเลอร์ (Geiger-Müller Tube)
 (ข) เครื่องมิดอรอรับ (Lead Castle)

ชีวิตครึ่งยาวมาก (3.03×10^5 ปี) ทำให้ไม่จำเป็นต้องมีการแก้ความคลาดเคลื่อนจากการสลายตัวของสารกัมมันตรังสีดังกล่าว นอกจากนี้ คลอรีน - 36 ในรูปของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก สามารถลดปัญหาของการตรวจวัดกัมมันตรังสีในคานารูปทรงเรขาคณิต เช่น การดูดรังสีและการสะท้อนกลับของสารกัมมันตรังสี

แผนผังแสดงการสลายของคลอรีน - 36



ในการทดลองตรวจวัดสารละลายกัมมันตรังสีจากคลอรีน - 36 ตลอดการวิจัยนี้ ได้ใช้หลอดไกเกอร์มุลเลอร์แบบเลขหมาย MX 124 เครื่องมือรองรับซึ่งเป็นตะกั่วรูปทรงกระบอกเป็นของ E.R.D. Engineering Co., Ltd. ประเทศอังกฤษ เครื่องตรวจวัดกัมมันตรังสีแบบไกเกอร์มุลเลอร์เป็นของบริษัท Baird - Atomic Inc., U.S.A. โดยมี Abacus G.M Scaler แบบเลขหมาย 123A และ timer แบบเลขหมาย 960R. อัตรานับที่ได้กระทำโดยให้จำนวนนับไม่ต่ำกว่า 10,000 counts คำนวณเพื่อลดความคลาดเคลื่อนเนื่องจากผลของการวัดกัมมันตรังสีในทางสถิติ ให้เหลือน้อยที่สุดเพียง $\pm 1\%$ และการแก้ความคลาดเคลื่อนอื่นกระทำเพียงความคลาดเคลื่อนจากกัมมันตรังสีของสิ่งแวดล้อม และระยะเวลาที่เครื่องมือไม่ทำการนับเท่านั้น

1.4.3 เครื่องมือการแลกเปลี่ยนไอออนแบบคอลัมน์

หลักการในการเกิดกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นการผ่านสารละลายลงในหลอดแก้วซึ่งบรรจุสารที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนที่เป็นองค์ประกอบกับไอออนอื่นในสารละลาย โดยทั่วไปสารที่ใช้สำหรับแลกเปลี่ยนไอออนดังกล่าวแบ่งเป็น ๒ ชนิด ขึ้นอยู่กับกลุ่มแสดงลักษณะเฉพาะของสาร

ถ้ากระบวนการแลกเปลี่ยนเป็นการแลกเปลี่ยนไอออนบวก สารสำหรับถูกแลกเปลี่ยนไอออนบวกนั้นเรียกว่า Cation - Exchanger ส่วนสารสำหรับถูกแลกเปลี่ยนไอออนลบเรียกว่า Anion - Exchanger

ในการเตรียมคอลัมน์เพื่อใช้สำหรับการแลกเปลี่ยนไอออนตลอดการวิจัยนี้ได้ใช้หลอดแก้วขนาด เส้นผ่าศูนย์กลาง 1 ซม. ยาว 50 ซม. บรรจุสารสำหรับถูกแลกเปลี่ยนไอออนลบ (Amberlite resin; IRA - 401) ในรูปคอลโรด์สูงประมาณ 30 ซม. การบรรจุต้องทำด้วยความระมัดระวังไม่ให้ ฟองอากาศแทรกอยู่ และระดับน้ำภายในหลอดแก้วต้องสูงกว่าคอลัมน์ของสารสำหรับถูกแลกเปลี่ยนไอออน เสมอ ในการทำให้สารสำหรับถูกแลกเปลี่ยนไอออนอยู่ในรูปคอลโรด์ตามเดิม ให้ใช้กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 1 โมลาร์ผ่านคอลัมน์ ในขณะที่สารละลายภายในคอลัมน์มีฤทธิ์เป็นกรด ซึ่งต้องเปลี่ยนให้ เป็นกลางก่อนนำไปใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนตามต้องการ สำหรับการแลกเปลี่ยนไอออนในการทดลอง นี้ใช้วิธีแทนที่สารละลายให้ออกจากคอลัมน์ด้วย กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ผ่านคอลัมน์จน สารละลายไม่มีสี จากนั้นทำการเตรียมคอลัมน์เพื่อใช้สำหรับการแลกเปลี่ยนครั้งต่อไปดังวิธีข้างต้น

1.4.4 การวิเคราะห์โดยรังสีอุลตราไวโอเลต

การวิเคราะห์หาค่าดัชนีหักเหที่อะตอมภายในโมเลกุลของสารสามารถถูก กลืนพลังงานจากแสงที่มีความถี่ในช่วงคลื่นของรังสีอุลตราไวโอเลต (200 - 380 m μ) ซึ่งผ่าน เข้าไปในโมเลกุลของสาร พลังงานที่อะตอมได้รับมีผลทำให้พลังงานอิเล็กตรอนิก เปลี่ยนแปลงโดย เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากระดับพลังงานต่ำไปยังระดับพลังงานสูง

ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน (E) ที่ใช้สำหรับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนกับความยาวคลื่น (λ) ของแสงที่อะตอมรับไว้แสดงได้ดังสมการของ Planck ดังนี้

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

เมื่อ h = Planck 's Constant (6.62x10⁻²⁷ erg/sec)

c = ความเร็วของแสง (3.00 x 10¹⁰ cm/sec)

λ = ความยาวคลื่น (ซม.)

E = พลังงานของการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (erg/mole)

สมการ (1) เมื่อเปลี่ยนหน่วยของ E ให้เป็น k.cal mole⁻¹ และ λ เป็น Angstroms ได้สมการใหม่ดังนี้

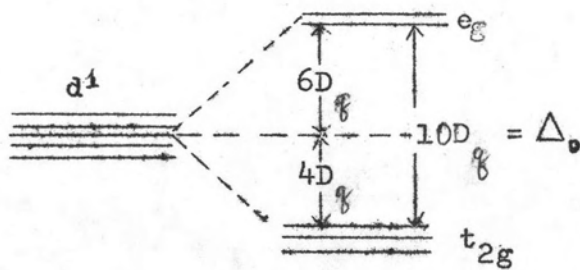
$$E = \frac{2.84 \times 10^5}{\lambda} \quad (2)$$

จากสมการ (2) แสดงให้เห็นว่า เมื่อพลังงานที่ใช้สำหรับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนมีค่าน้อย Absorption band จะปรากฏที่ความยาวคลื่นสูง เป็นต้น

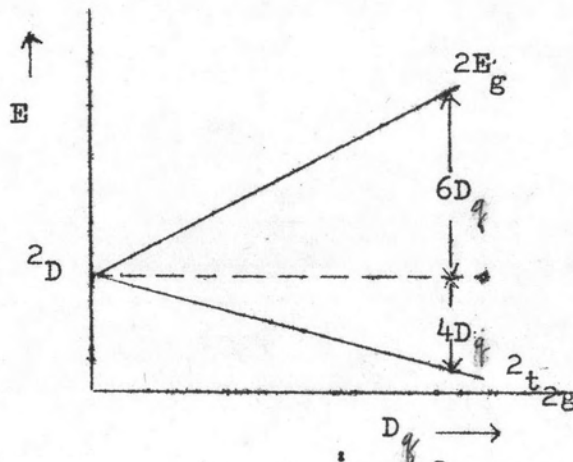
สำหรับสารประกอบโคออดิเนชันชนิดลูกเหลี่ยมแปดหน้า การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิเล็กโตรนิค มีได้ 2 แบบ แบบแรกเป็นการเคลื่อนที่ของ d-electrons ของโลหะแก่กลางจาก t_{2g} orbitals ซึ่งมีระดับพลังงานต่ำไปยัง e_g orbitals เรียกว่า d-d transition จากเทคนิคทางสเปคโตรสโคปี ปรากฏการณ์ดังกล่าวจะปรากฏเป็นแถบแสง เรียกว่า d-d spectra หรือ Crystal Field Spectra อีกแบบหนึ่งเป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างลิแกนด์ออร์บิทัลกับ d-orbitals ของโลหะแก่กลาง ในกรณีหลังนี้แถบแสงมีชื่อเรียกว่า

Charge Transfer Spectra

ถ้าสารประกอบโคออดิเนชันชนิดลูกเหลี่ยมแปดหน้า ประเภทโลหะแก่กลางมีอิเล็กตรอนหนึ่งตัวใน d-orbitals (d^1) การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิเล็กโตรนิคเป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจาก $e_g \leftarrow t_{2g}$ ดังแผนภาพแสดง CF Splitting สำหรับ d^1 ใต้งานี้



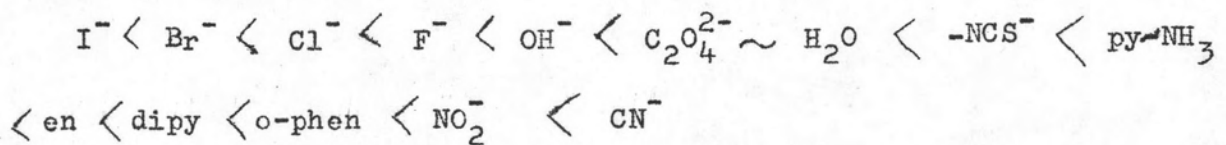
แผนภาพพลังงานที่แสดงได้อีกแบบหนึ่งด้วย Orgel diagram ดังนี้



แผนภาพของ Orgel แสดงการแบ่งแยก $2D$ (ground state) ไปเป็น $2t_{2g}$ และ $2E_g$ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิเล็กโตรนิกเป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจาก

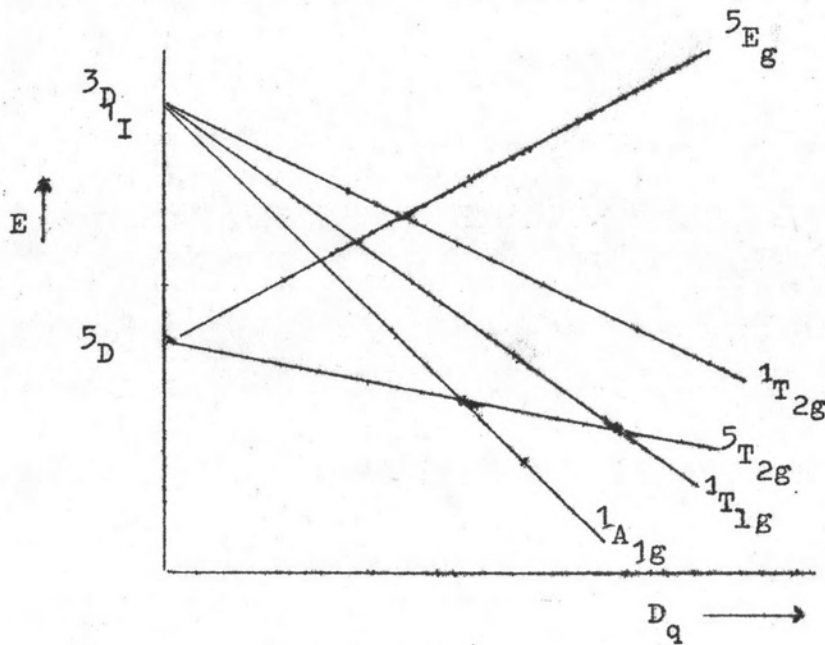


ในสารประกอบโคออดิเนชันชนิดลูกเหล็กแปดหน้าประเภที่โลหะแก๊นกลางมีอิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่งตัวใน d-orbitals เช่น d^6 มี Absorption Spectra ที่สลับซับซ้อน การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิเล็กโตรนิกในกรณีเช่นนี้จำเป็นต้องพิจารณารวมไปถึงความสามารถในการทำให้เกิดการแบ่งแยก d-orbital ของโลหะแก๊นกลางโดยลิแกนด์แต่ละชนิด ซึ่งเรียงลำดับลิแกนด์เป็นอนุกรมเรียกว่า Spectrochemical Series ดังนี้



ความสามารถที่แตกต่างกันของลิแกนด์จึงกล่าวมีผลทำให้สารประกอบโคออดิเนชันประเภที่หนึ่งมีโลหะแก๊นกลางชนิดเดียวกัน แต่มีลิแกนด์ต่างกันมีลักษณะเฉพาะของการดูดกลืนแสงได้ที่ยาวคลื่นหรือความถี่แตกต่างกันเป็นต้น

สำหรับสารประกอบโคออดิเนชันชนิดลูกเหล็กแปดหน้าประเภที่มีโลหะแก๊นกลางเป็น d^6 แผนผังของ Orgel ได้แสดงไว้ดังนี้



ในกรณีที่มีระดับพลังงานต่ำสุด คือ $5D$ ซึ่งเป็น quintet state (multiplicity=5) ส่วนระดับพลังงานสูงกว่า คือ $3D$ (Triplet state) และ $1I$ (Singlet state) ถ้าสารประกอบทั้งสามมีอิทธิพลเนื่องจากสนามของลิแกนด์ต่ำ เช่น I^- , Cl^- การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิเล็กทรอนิกส์เป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจาก $5E_g \leftarrow 5T_{2g}$ แต่ถ้าเป็นลิแกนด์ที่มีอิทธิพลเนื่องจากสนามของลิแกนด์สูง เช่น en การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิเล็กทรอนิกส์เป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจาก $1T_{1g} \leftarrow 1A_{1g}$ และ $1T_{2g} \leftarrow 1A_{1g}$ เป็นต้น