

# Kinetic and Thermodynamic Stabilities

## Reactions and Mechanisms in Inorganic Chemistry

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

Stabilities

### Stabilities

- *Stability of coordination compounds* มี 2 ประเภท คือ

(1) **Thermodynamic stability** → พิจารณาจากค่า formation constant,  $K_f$   
ของปฏิกิริยา

$K_f$  มาก, สารนั้นเสถียร (stable)

$K_f$  น้อย, สารนั้นไม่เสถียร (unstable)

(2) **Kinetic stability** → กำหนดด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพื่อเข้าสู่สมดุล

ถ้า  $\text{rate} \leq 1$  นาที, สารนั้น labile

ถ้า  $\text{rate} > 1$  นาที สารนั้น inert

- เสถียรภาพทั้ง 2 แบบนี้ไม่จำเป็นต้องสัมพันธ์กัน  
เช่น สารที่ stable ไม่จำเป็นต้อง inert เสมอไป เป็นต้น

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-2-

## Stabilities

- Werner ได้ศึกษาสารประกอบของ  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  และ  $\text{Pt}^{4+}$  เนื่องจากเป็น inert compounds เกิดปฏิกิริยาช้าในสารละลาย จึงสามารถศึกษาโครงสร้างของสารโคออร์ดิเนชันและอื่นๆ ได้ง่ายกว่า labile compounds
- การศึกษาคุณสมบัติของสารประกอบ inert compounds อาจใช้เทคนิค NMR, UV-Vis spectroscopy และ polarimetry
- การศึกษา labile compounds ต้องใช้วิธีการที่ใช้เวลาในการศึกษาน้อยๆ เช่น การทำให้ระบบสมดุลถูกรบกวนด้วยความดันหรืออุณหภูมิอย่างฉับพลันแล้วดูผลการเข้าสู่สมดุลใหม่

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-3-

## Reaction and Mechanism

ปฏิกิริยาและกลไกการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีอนินทรีย์ ต้องอาศัย **การทดลอง** และ **ศึกษาทาง kinetics**

ข้อมูลทาง kinetics ที่ได้ จะทำให้เรา

- เข้าใจ **โครงสร้างการจัดเรียง  $e^-$**  ของสารประกอบ รวมทั้ง **อันตรกิริยาของ  $e^-$**  เหล่านี้

- สามารถนำความรู้ไปควบคุมปฏิกิริยา และ ออกแบบขั้นตอนของปฏิกิริยา เพื่อใช้ประโยชน์ในการสังเคราะห์ coordination compounds

ตัวอย่าง เช่น ในปฏิกิริยาที่ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลิแกนด์เฉพาะตัวของสารประกอบ และลิแกนด์นี้จะเปลี่ยนไปเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงลิแกนด์ที่เกิดพันธะกับอะตอมกลาง

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-4-

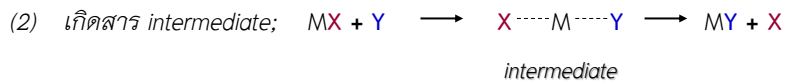
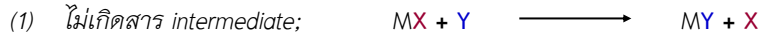
## Reaction and Mechanism

โดยทั่วไปปฏิกิริยาเคมีเกิดจาก

1) สารตั้งต้น (reactants) ที่มีพลังงานต่ำ เปลี่ยนโครงสร้างของสารเป็น สารที่มีพลังงานสูงขึ้น สถานะนี้เรียกว่า สถานะแทรนซิชัน (transition state)

2) จากนั้นเปลี่ยนโครงสร้างเป็นผลิตภัณฑ์ (products) ที่มีพลังงานต่ำ

ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาของ  $MX$  ทำปฏิกิริยากับ  $Y$  ดังสมการ



กำหนดให้  $X$  คือ leaving ligand

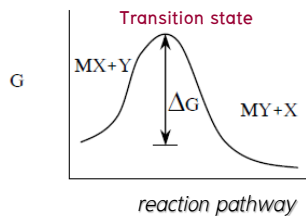
$Y$  คือ entering ligand

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

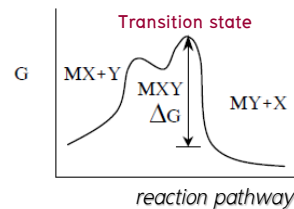
-5-

## Reaction and Mechanism

การดำเนินไปของปฏิกิริยาทั้งสองแบบ  $\rightarrow$  พลังงานที่เกี่ยวข้องจะแตกต่างกัน ดังรูป



(ก) ไม่เกิดสาร intermediate



(ข) เกิดสาร intermediate

- ผลต่างของพลังงานของสารตั้งต้นกับพลังงานที่ transition state เรียกว่า activation energy,  $\Delta G$

- รูป (ข) ที่ transition state จะเกิด intermediate  $MXY \rightarrow \Delta G =$  ผลต่างของพลังงานของสารตั้งต้นกับพลังงานที่สถานะแทรนซิชันสูงสุด

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-6-

## Reaction and Mechanism

- การศึกษาทาง kinetic  $\rightarrow$  อัตราเร็วของปฏิกิริยา  $\propto$  ความเข้มข้นของสารตั้งต้น

- ถ้าในปฏิกิริยามี intermediate เกิดขึ้น จะถือว่าสาร intermediate นั้นเป็นสารตั้งต้นของผลิตภัณฑ์ด้วย

- แต่จากการทดลองความเข้มข้นของ intermediate มีน้อยมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์  $\rightarrow$  ไม่สามารถหาความเข้มข้นของ intermediate ได้ รวมทั้ง intermediate จะไม่ปรากฏในปฏิกิริยารวม

ดังนั้นเพื่อให้การคำนวณหาอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะทำโดย กำหนดสถานะที่ความเข้มข้นคงที่ (\*\*จะกล่าวถึงรายละเอียดต่อไป)

## Reaction and Mechanism

• ปฏิกิริยาในทางเคมีอนินทรีย์ โดยเฉพาะในสารประกอบเชิงซ้อนจะมีส่วนที่แตกต่างไปจากปฏิกิริยาทั่วไป เนื่องจาก

- โครงสร้างที่ค่อนข้างซับซ้อน
- มีโอกาสในการเกิด rearrangement ได้ง่าย
- มีหลายปัจจัยที่มีอิทธิพลกำหนด กลไก/ทิศทางการเกิดปฏิกิริยา

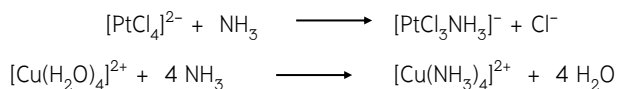
• ปฏิกิริยาที่สำคัญ ได้แก่

- ปฏิกิริยาการแทนที่ที่โลหะอะตอมกลาง
- ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน และ
- ปฏิกิริยาของลิแกนด์

# 1. Substitution Reactions

## 1. ปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution reactions)

- เป็นปฏิกิริยาที่พบบ่อยที่สุดของ coordination cpds
- เกิดจาก ligand ชนิดใหม่ไปแทนที่ ligand เดิมของอะตอมกลาง
- เกิด coordination cpds ชนิดใหม่ที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน (C.N.) และเลขออกซิเดชันของอะตอมกลางไม่เปลี่ยนแปลง
- การแทนที่ของลิแกนด์อาจเกิดขึ้นเพียงลิแกนด์เดียวหรือหลายลิแกนด์ก็ได้ ตัวอย่าง เช่น



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-9-

# 1. Substitution Reactions

การศึกษาปฏิกิริยาการแทนที่ จะเกี่ยวข้องกับหัวข้อต่างๆ ดังต่อไปนี้

## 1.1) Labile and Inert compounds

- labile และ inert เป็นเทอมเฉพาะที่ใช้ในการศึกษาทาง kinetic (หา rate of reaction)
- เทาเบ (Taube) ได้ศึกษา ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา (reaction half-life:  $t_{1/2}$ ) ชนิดต่างๆ โดย

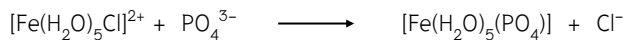
**ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา = เวลาที่ใช้ในการหายไปจำนวนครึ่งหนึ่งของสารเริ่มต้นในปฏิกิริยา**

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

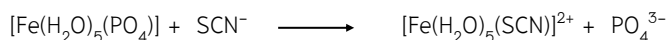
-10-



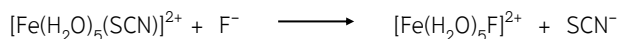
# 1. Substitution Reactions



ไม่มีสี



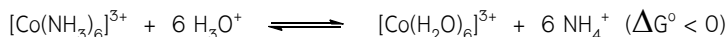
แดง



ไม่มีสี

ปฏิกิริยาข้างต้นเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว แสดงว่าสารเชิงซ้อนเหล่านี้เป็น **labile compounds**

- ตัวอย่างของ **inert compound** เช่น  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ซึ่งสามารถสลายตัวได้ในสภาวะกรดแต่ใช้เวลาหลายวันที่อุณหภูมิห้อง



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-13-

# 1. Substitution Reactions

และจากการรวบรวมข้อมูลผลการทดลอง สรุปได้ว่า

- octahedral complex ที่เกิดปฏิกิริยาช้า (inert) → อะตอมกลางมักมีการจัดเรียง  $e^-$  เป็น  $d^3$  และพวก low-spin  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$

-  $d^7$ ,  $d^9$ ,  $d^{10}$  → labile ในขณะที่  $d^8$  → ปานกลาง

- ส่วน  $d^8$  ที่เกิด square-planar complex → มัก inert

- สำหรับการจัดเรียง  $e^-$  แบบอื่นๆ ที่เหลือ → มีแนวโน้มเป็น labile

slow reactions (inert)	intermediate	fast reactions (labile)
$d^3$ , low-spin $d^4$ , $d^5$ , $d^6$	$d^8$	$d^1$ , $d^2$ , high-spin $d^4$ , $d^5$ , $d^6$ $d^7$ , $d^9$ , $d^{10}$
$d^8$ (square planar)		

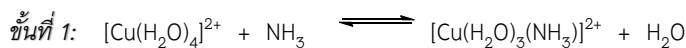
(ที่มา: Miessler and Tarr, 2004: 415)

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-14-

## 1. Substitution Reactions

- การศึกษาทาง thermodynamics ของ coordination cpds จะบอกความเสถียรของสารจากการหาค่า **formation constant,  $K_f$** 
  - สารใดมีค่า  $K_f$  สูง  $\rightarrow$  เสถียร (stable)
  - สารใดมีค่า  $K_f$  ต่ำ  $\rightarrow$  ไม่เสถียร (unstable)
- ตัวอย่างการหาค่า  $K_f$  ของ  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ใน aqueous solution จะประกอบด้วย 4 ขั้นตอน ดังนี้

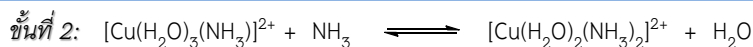


$$K_{f1} = \frac{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}]}{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}] [\text{NH}_3]}$$

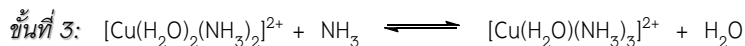
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-15-

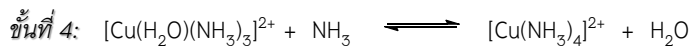
## 1. Substitution Reactions



$$K_{f2} = \frac{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}]}{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}] [\text{NH}_3]}$$



$$K_{f3} = \frac{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}]}{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}] [\text{NH}_3]}$$



$$K_{f4} = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}] [\text{NH}_3]}$$

ค่า  $K_{f1}$   $K_{f2}$   $K_{f3}$  และ  $K_{f4}$  คือ formation constant ในแต่ละขั้นตอน

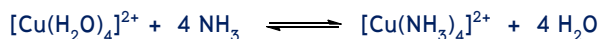
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-16-



# 1. Substitution Reactions

การหาค่า formation constant รวม ( $K_f$ ) ซึ่งหาได้จากปฏิกิริยารวมดังนี้



$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} [\text{NH}_3]^4} = K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot K_{f3} \cdot K_{f4}$$

- ค่า  $K_f$  บอกเพียงความเสถียรของสาร แต่ไม่ได้เป็นตัวกำหนดระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (ต้องดู rate of reaction ด้วย จึงจะบอกได้ว่า labile หรือ inert)
- ตัวอย่าง เช่น พิจารณาข้อมูลจากตารางดังต่อไปนี้

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

-17-

# 1. Substitution Reactions

ตาราง 1 ค่า formation constant ( $K_f$ ) และอัตราเร็วในการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ของไอออนเชิงซ้อนบางชนิด

(Thermodynamic stability)      (Kinetic stability)

Complex ion	$K_f$	Rate of ligand-exchange reaction	Stability
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$10^{30}$	เร็วมาก	stable/ labile
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$10^{42}$	เร็วมาก	stable/ labile
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$10^{44}$	ช้ามาก	stable/ inert
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$10^{37}$	ช้ามาก	stable/ inert
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	$\sim 10^{40}$	$t_{1/2} = 1 \text{ min}$	stable/ labile

ที่มา : (Douglas, Daniel & Alexander, 1994 : 487)

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

-18-

# 1. Substitution Reactions

## 1.2) Mechanisms of substitution reaction

Langford and Gray → เสนอกลไกสำหรับปฏิกิริยาการแทนที่ว่ามี 3 แบบ คือ

(1) กลไกการแตกตัว (dissociation mechanism: D)

(2) กลไกการรวมตัว (association mechanism: A)

(3) กลไกการแลกเปลี่ยน (interchange mechanism: I) → แบ่งย่อยเป็น

- กลไกการแลกเปลี่ยนแบบรวมตัว (interchange association: I<sub>a</sub>)

- กลไกการแลกเปลี่ยนแบบแตกตัว (interchange dissociation: I<sub>d</sub>)

- การศึกษาจลนศาสตร์โดยวิธีทาง kinetics มีประโยชน์ในการหา กลไกของปฏิกิริยา ต่อไปนี้จะกล่าวถึงความสัมพันธ์ของจลนศาสตร์กับกลไกของปฏิกิริยาการแทนที่แบบต่างๆ

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

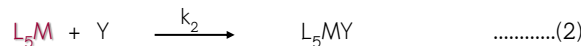
-19-

# 1. Substitution Reactions

## (1) กลไกการแตกตัว (dissociation mechanism: D)

ในปฏิกิริยาการแทนที่โดยกลไกนี้ จะประกอบด้วย 2 ขั้นตอนย่อย คือ - ligand เดิม (X) สลายพันธะจากอะตอมกลาง → เกิด intermediate ที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน (C.N.) ลดลง

- ligand ใหม่ (Y) เข้ามาแทนที่ (เกิดพันธะกับอะตอมกลาง)



กำหนดให้  $k_1$  คือ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไปข้างหน้า

$k_{-1}$  คือ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาย้อนกลับ

$k_2$  คือ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-20-

## 1. Substitution Reactions

จาก steady state hypothesis → ถือว่า ความเข้มข้นของ intermediate มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ รวมทั้ง intermediate ไม่ปรากฏในผลิตภัณฑ์

ดังนั้น อาจกล่าวได้ว่า อัตราการเปลี่ยนความเข้มข้นของ intermediate ของปฏิกิริยามีค่าเท่ากับศูนย์ และสามารถเขียนอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$\frac{d[L_5M]}{dt} = k_1 [L_5MX] - k_{-1} [L_5M][X] - k_2 [L_5M][Y] = 0 \quad \dots\dots(3)$$

$$k_1 [L_5MX] = [L_5M] (k_{-1} [X] + k_2 [Y])$$

$$\text{จะได้ว่า } [L_5M] = \frac{k_1 [L_5MX]}{k_{-1} [X] + k_2 [Y]}$$

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-21-

## 1. Substitution Reactions

และจากสมการ (2) สามารถเขียนสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$\frac{d[L_5MY]}{dt} = k_2 [L_5M] [Y] \quad \dots\dots(4)$$

แทนค่า  $[L_5M]$  ลงในสมการ (4)

$$\frac{d[L_5MY]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [L_5MX] [Y]}{k_{-1} [X] + k_2 [Y]} \quad \dots\dots(5)$$

นั่นคือ สามารถหาอัตราการเกิด  $L_5MY$  ได้ เมื่อทราบ  $[L_5MX]$ ,  $[X]$ , และ  $[Y]$

\*\* ถ้าข้อมูลจากการทดลองพบว่า แทบไม่สามารถวัดความเข้มข้นของ intermediate ( $L_5M$ ) ได้เลย แสดงว่า กลไกมักไม่เกิดแบบแตกตัว (D mechanism) แต่ น่าจะเกิดแบบกลไกการแลกเปลี่ยน (I mechanism) มากกว่า

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-22-

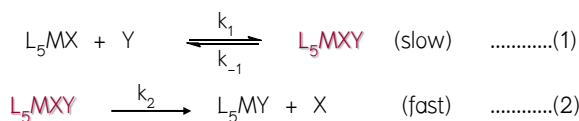
# 1. Substitution Reactions

## (2) กลไกการรวมตัว (association mechanism: A)

ปฏิกิริยาการแทนที่จะเกิด 2 ขั้นตอนเหมือนกลไกการแตกตัว แต่มีความแตกต่างกัน คือ

- ligand ใหม่ (Y) จะเข้ามาเกิดพันธะก่อน ได้สาร intermediate ที่มี C.N. เพิ่มขึ้น ขั้นนี้ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้น  $\rightarrow$  **rate determining step**

- ligand เดิม (X) จะสลายพันธะจากอะตอมกลางอย่างรวดเร็ว เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการ



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี -23-

# 1. Substitution Reactions

และจาก steady state hypothesis  $\rightarrow$  สามารถหาอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ดังสมการ

$$\frac{d[L_5MY]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [L_5MX] [Y]}{k_{-1} + k_2} = k [L_5MX] [Y] \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$\text{เมื่อ } k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$$

ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 (second order reaction) หรือ เป็นอันดับเป็น 1 เมื่อขึ้นกับ [Y] หรือ [L<sub>5</sub>MX]

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี -24-

## 1. Substitution Reactions

### (3) กลไกการแลกเปลี่ยน (interchange mechanism: I)

- ปฏิกิริยาการแทนที่ที่เกิดผ่านกลไกนี้เกิดจากลิแกนด์ที่เข้าแทนที่ (Y) เกิดไอออนคู่ (ion pair) กับสารประกอบเชิงซ้อนที่มี C.N. = 6 (สมการ (9)) ขณะเดียวกันก็เกิดการสลายพันธะของลิแกนด์ X ได้ผลิตภัณฑ์ดังสมการ (10)

- อาจกล่าวได้ว่า การสร้างพันธะและการสลายพันธะเกิดขึ้นพร้อมกัน



activated complex

สำหรับ ion pair  $L_5MX \cdot Y$  ไม่สามารถอธิบายได้ว่ามี C.N. เพิ่มขึ้น และไม่สามารถตรวจสอบได้ อาจเรียกสารนี้ว่า **activated complex**

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-25-

## 1. Substitution Reactions

เมื่อ  $k_2 \ll k_{-1}$  แสดงว่าปฏิกิริยาผันกลับของสมการ (9) เกิดอย่างรวดเร็วจนทำให้เป็นอิสระจากสมการ (10) ดังนั้น จึงค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาจะขึ้นกับสมการ (9) เป็นหลัก  $\rightarrow K_1$  โดยที่  $K_1 = k_1 / k_{-1}$

จาก steady state hypothesis สามารถหาอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$\frac{d[L_5MX \cdot Y]}{dt} = k_1 [L_5MX][Y] - k_{-1} [L_5MX \cdot Y] - k_2 [L_5MX \cdot Y] = 0 \quad \text{.....(11)}$$

$$\text{จะได้ว่า } k_1 [L_5MX][Y] = [L_5MX \cdot Y] (k_{-1} + k_2)$$

$$[L_5MX \cdot Y] = \frac{k_1 [L_5MX][Y]}{k_{-1} + k_2}$$

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-26-

## 1. Substitution Reactions

และจากสมการ (10) สามารถเขียนสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$\frac{d[L_5MY]}{dt} = k_2 [L_5MX \cdot Y] \quad \dots\dots(12)$$

แทนค่า  $[L_5MX \cdot Y]$  ลงในสมการ (12)

$$\frac{d[L_5MY]}{dt} = \frac{k_2 K_1 k_{-1} [L_5MX] [Y]}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_2 K_1 [L_5MX] [Y]}{1 + (k_2 / k_{-1})} \cong k_2 K_1 [L_5MX] [Y] \quad \dots\dots(13)$$

(เมื่อ  $K_1 = k_1 / k_{-1}$  และ  $k_2 / k_{-1}$  สามารถตัดทิ้งได้ ( $k_2 \ll k_{-1}$ ) )

$K_1$  หาได้จากการทดลอง เมื่อปฏิกิริยาตามสมการ (9) เข้าสู่สมดุล

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

-27-

## 1. Substitution Reactions

Interchange mechanism ยังแบ่งออกเป็น  $I_d$  (dissociative interchange) และ  $I_a$  (associative interchange)

- ความแตกต่างของสองกลไกนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะการเกิดพันธะในปฏิกิริยาขั้นตอนแรก (การเกิด ion pair ของ  $L_5MX \cdot Y$  (กลับไปดูสมการ (9))

**ถ้า bonding กับ ligand ที่เข้ามา (Y) ชัดเจนกว่าการแตกของ ligand เดิม (X)  $\rightarrow I_d$**   
**ถ้าการแตกของ ligand เดิม (X) ชัดเจนกว่าการ bonding กับ ligand ที่เข้ามา (Y)  $\rightarrow I_a$**

- สำหรับ interchange mechanism  $\rightarrow$  rate law เป็นดังสมการ (13)

$$\text{rate} = \frac{k_2 k_1 [L_5MX] [Y]}{k_{-1}} \quad (\text{เมื่อ } K_1 = k_1 / k_{-1})$$

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

-28-

# 1. Substitution Reactions

- ถ้า [Y] ต่ำมาก  $\rightarrow$  ปฏิกิริยาจะเป็น 2<sup>nd</sup> order (หรือ 1<sup>st</sup> order เมื่อขึ้นกับ  $[L_5MX]$  และ 1<sup>st</sup> order เมื่อขึ้นกับ [Y])  $\rightarrow$  rate =  $\frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [L_5MX] [Y]$

- ถ้า [Y] สูงมาก  $\rightarrow$  ปฏิกิริยาจะเป็น 1<sup>st</sup> order (1<sup>st</sup> order เมื่อขึ้นกับ  $[L_5MX]$  และ zero order เมื่อขึ้นกับ [Y])  $\rightarrow$  rate ขึ้นกับ  $[L_5MX]$  เท่านั้น

$$\text{rate} = \frac{k_2 k'}{k_{-1}} [L_5MX] \quad (k' = k_1 [Y])$$

(\*\*โดยปกติในการทดลอง มักให้  $[Y] \gg [L_5MX]$  ดังนั้นการเกิด activated complex จะมีผลต่อการลดลงของ  $[L_5MX]$  ในขณะที่แทบไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลง [Y]  $\rightarrow$  ถือว่า [Y] เป็นค่าคงที่ (ไปรวมกับค่า  $k_1$  ได้) )

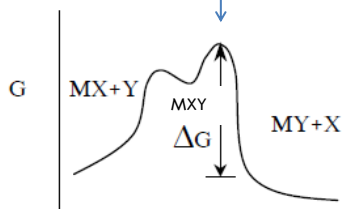
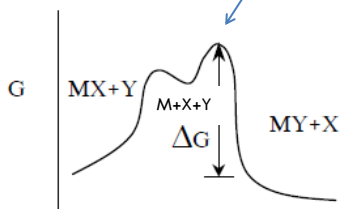
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-29-

# 1. Substitution Reactions

- สรุป classification of substitution mechanisms for octahedral compounds

Mechanism	Dissociative 5-coordinate txn state for octahedral reactant		Associative 7-coordinate txn state for octahedral reactant
Dissociation	D	$I_d$	
Association		$I_a$	A



-30-

# 1. Substitution Reactions

## 1.3) Experimental evidence in octahedral substitution

หลักฐานการทดลองที่บ่งชี้กลไกการเกิดปฏิกิริยาแทนที่ใน octahedral complexes มีดังนี้

### > การแตกตัว (Dissociation)

- สำหรับ octahedral complexes ซึ่งมี C.N. สูง  $\rightarrow$  เชื่อว่าปฏิกิริยาการแทนที่ส่วนใหญ่จะเกิดกลไกแบบแตกตัว นั่นคือ

ligand 1 ตัวหลุดออกไปก่อน  $\rightarrow$  C.N. ลดลงเป็น 5 ได้ intermediate ที่มีรูปร่าง square pyramid  $\rightarrow$  ligand ใหม่เข้าแทนที่ในตำแหน่งที่ว่าง  $\rightarrow$  ได้ octahedral complex ชนิดใหม่เป็นผลิตภัณฑ์

- การพิจารณาว่า intermediate ที่มี C.N. 5 มีแนวโน้มนโครงสร้างเป็น square pyramid หรือ trigonal bipyramid อาจอาศัย ligand field theory (LFT) ดังนี้

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-31-

# 1. Substitution Reactions

จากทฤษฎี LFT, ค่า Ligand field activation energy (LFAE) คำนวณได้จาก

$$\text{LFAE} = \text{LFSE}(\text{transition state}) - \text{LFSE}(\text{octahedral complex})$$

- LFAE เป็น พลังงานกระตุ้น ที่ octahedral complex ใช้เพื่อเกิด ligand dissociation เปลี่ยนไปเป็น square pyramid หรือ trigonal bipyramid intermediate (C.N. = 5) ที่ transition state โดยที่ LFAE สูง  $\rightarrow$  inert, LFAE ต่ำ  $\rightarrow$  labile

- พบว่า

(1) ค่า LFAE ที่คำนวณได้เมื่อ intermediate เป็น square pyramid จะมีค่าใกล้เคียงหรือต่ำกว่ากรณีเป็น trigonal bipyramid

(2) ค่า LFAE เมื่อ intermediate เป็น square pyramid สอดคล้องกับผลการทดลอง (ดู slide 12) ที่ว่า  $d^3, d^8$  complexes  $\rightarrow$  inert

$d^4-d^8$  strong-field (low-spin) complexes  $\rightarrow$  inert

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-32-



# 1. Substitution Reactions

- นั่นคือ ผลการคำนวณ LFAE สันนิษฐานปฏิกิริยาการแทนที่แบบ **dissociative mechanism** และได้ intermediate มีโครงสร้าง **square pyramid** ที่ transition state

- นอกจากนี้ **rate of rxn**  $\rightarrow$  จะขึ้นกับ (activation energy,  $E_a$ )

ตามสมการ Arrhenius,

$$k = Ae^{-E_a/RT} \rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

ปฏิกิริยาที่  $E_a$  สูง  $\rightarrow$  k ต่ำ  $\rightarrow$  เกิดช้า (inert)

ปฏิกิริยาที่  $E_a$  ต่ำ  $\rightarrow$  k สูง  $\rightarrow$  เกิดเร็ว (labile)

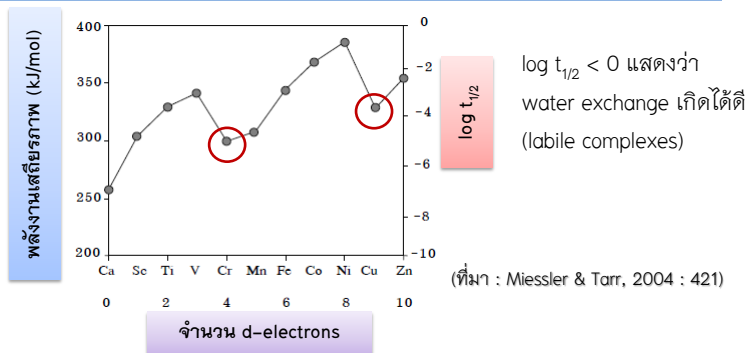
- ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา ( $t_{1/2}$ ) ที่ได้จากการทดลองสามารถใช้ทำนาย rate ของปฏิกิริยาการแทนที่ได้เช่นกัน

Water exchange ของ  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  สำหรับ metal ion ต่างๆ มี  $t_{1/2}$  เป็นดังนี้

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-33-

# 1. Substitution Reactions



- จะเห็นว่า  $Cr^{2+}$  ( $d^4$ ) high-spin และ  $Cu^{2+}$  ( $d^9$ ) มักเกิดปรากฏการณ์ Jahn-Teller  $\rightarrow$  distort ไปจากโครงสร้าง octahedral เช่น แกน Z ยืดออก  $\rightarrow$  เกิดการแลกเปลี่ยน ligand  $H_2O$  ได้รวดเร็วในแนวแกน Z  $\rightarrow$  labile สูง

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-34-

## 1. Substitution Reactions

- **ชนิดของอะตอมกลาง** มีผลต่อ  $t_{1/2}$  ของปฏิกิริยาเช่นกัน

complex ที่มีอะตอมกลางต่างชนิดกัน  $\rightarrow t_{1/2}$  จะแตกต่างกัน เช่น

*alkali metals* ออกซิเดชัน +1  $\rightarrow t_{1/2}$  น้อยมาก ( $\leq 10^{-9}$  s)

$\text{Be}^{2+}$  และ  $\text{V}^{2+} \rightarrow t_{1/2} > 0.01$  s

$\text{Al}^{3+} \rightarrow t_{1/2} \sim 0.01$  s

$\text{Cr}^{3+} \rightarrow t_{1/2} \sim 40$  h  $\rightarrow$  inert complex

- นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นที่ใช้ทำนายอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้อีก เช่น

1) *oxidation number* ของอะตอมกลาง พบว่าออกซิเดชันสูง  $\rightarrow$  rate ต่ำ

ตัวอย่างเช่น rate ของปฏิกิริยาการแทนที่ของ  $[\text{AlF}_6]^{3-} > [\text{SiF}_6]^{2-} > [\text{PF}_6]^- > \text{SF}_6$   
 oxidation no. +3 +4 +5 +6

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
 อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

-35-

## 1. Substitution Reactions

2) *รัศมีไอออน* อะตอมกลางที่ ionic radius น้อย  $\rightarrow$  rate ต่ำ

พบว่า rate กรณีของ  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{2+} > [\text{Ca}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{2+} > [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{2+}$

ionic radii  $\text{M}^{2+}$  (pm) 112 99 66

- ถ้าอะตอมกลางกับลิแกนด์ดึงดูดกันได้ดี  $\rightarrow$  leaving ligand หลุดยาก  $\rightarrow$  rate of substitution ต่ำ

### ➤ *Linear free energy relationships (LFER)*

- ผลทาง kinetics สัมพันธ์กับ thermodynamics ในลักษณะเชิงเส้น

ตัวอย่างเช่น ความยาวพันธะระหว่างลิแกนด์กับอะตอมกลาง (thermodynamics) ใช้สำหรับหาอัตราเร็วการแตกตัวของลิแกนด์ (kinetics)

- การคำนวณค่าคงที่อัตรา (k) และ ค่าคงที่สมดุล (K) ของปฏิกิริยา ต่างขึ้นกับอุณหภูมิ (T) ดังสมการ

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
 อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

-36-

# 1. Substitution Reactions

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{และ} \quad \ln K = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

“kinetic” “thermodynamic”

เมื่อ  $\Delta S^0 = \text{entropy}$  และ  $\Delta H^0 = \text{enthalpy of reaction}$

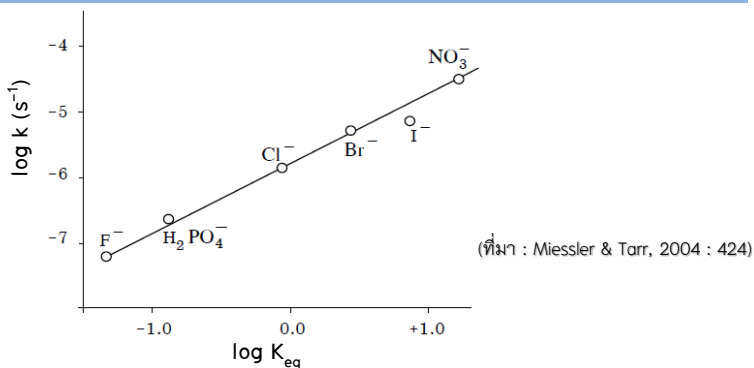
- จากสมการ ถ้า A และ  $\Delta S^0$  มีค่าเกือบคงที่และค่า  $E_a$  แปรตามค่า  $\Delta H^0 \rightarrow$  เมื่อนำค่า  $\ln k$  และ  $\ln K$  (หรือ  $\log k$  และ  $\log K$ ) ไปเขียนกราฟจะได้กราฟเส้นตรง

- ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยา hydrolysis ของ  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  เป็นดังสมการ,  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} + \text{X}^-$

- เมื่อทำการทดลองที่ 25° C โดยเปลี่ยนชนิดของ leaving ligand (X) แล้ว plot กราฟระหว่างค่า  $\log k$  กับ  $\log K$  จะได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงดังรูป

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
 อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี -37-

# 1. Substitution Reactions



- จะเห็นว่าชนิดของ leaving ligand (X) มีผลต่อ  $E_a$  และ rate  $\rightarrow$  สันนิษฐานกลไกแบบ dissociative mechanism

- Langford (1965) ยังกล่าวว่า X จะต้องเป็นลิแกนด์ที่แตกตัวได้อย่างสมบูรณ์ และโมเลกุลของ  $\text{H}_2\text{O}$  จะจับกับอะตอมกลางอย่างหลวมๆ ที่ transition state

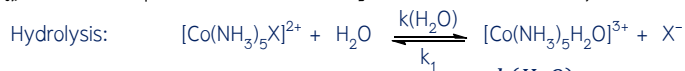
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
 อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี -38-

# 1. Substitution Reactions

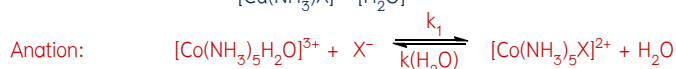
- ปฏิกิริยา hydrolysis  $\rightarrow$  ligand X ใน complex ถูกแทนที่ด้วย  $H_2O$

- ปฏิกิริยาย้อนกลับของ hydrolysis คือ ปฏิกิริยาอะเนชัน (anation)  $\rightarrow$

ปฏิกิริยาที่โมเลกุลของน้ำใน complex ถูกแทนที่ด้วย anion อื่นๆ ดังสมการ



$$K_1 = \frac{[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} [X]^-}{[Co(NH_3)_5X]^{2+} [H_2O]} = \frac{k(H_2O)}{k_1}$$



$$K_2 = \frac{k_1}{k(H_2O)}$$

เมื่อ  $k(H_2O)$  = rate constant of hydrolysis

$k_1$  = rate constant of anation

$K_1$  และ  $K_2$  = equilibrium constant of hydrolysis และ anation ตามลำดับ

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2

อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-39-

# 1. Substitution Reactions

- ในปฏิกิริยา anation ของ  $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$  ด้วยลิแกนด์  $X^-$

ถ้า  $[X^-]$  มาก  $\rightarrow$  1<sup>st</sup> order reaction (rate ขึ้นกับความเข้มข้นของ  $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ )

ตัวอย่างของ ligand ที่ทำให้เกิด anation แบบ 1<sup>st</sup> order ดังแสดงในตาราง 2

ตาราง 2 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา anation ของ  $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$  ที่ 45° C

Ligand X	$k_1$ ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ )	$k_1 / k(H_2O)$
$H_2O$	100	1.0
$N_3^-$	100	1.0
$SO_4^{2-}$	24	0.24
$Cl^-$	21	0.21
$NCS^-$	16	0.16

(ที่มา : Miessler & Tarr, 2004 : 424)

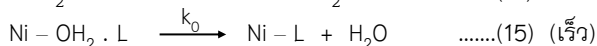
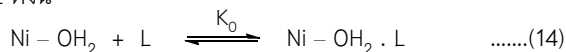
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2

อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-40-

# 1. Substitution Reactions

- ชนิดของ complex มีผลต่อชนิดกลไกการเกิด anation ด้วย
- กรณีปฏิกิริยา anation ของ  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ด้วยลิแกนด์ L  $\rightarrow$  จะเกิด ion pair ของ complex กับ L ดังนี้



ปฏิกิริยานี้จัดเป็นปฏิกิริยาอันดับ 2  $\rightarrow$  rate constant รวม =  $K_0 \cdot k_0$  ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )

- ผลการทดลองพบว่าปฏิกิริยาจากสมการที่ 15 เกิดเร็ว และ  $k_0$  ไม่แตกต่างกันมากแม้ชนิดของ ligand L จะเปลี่ยนไป  $\rightarrow$  แสดงว่า ion pair มีการแตกออกของ  $\text{H}_2\text{O}$  ก่อนเล็กน้อยตามด้วยการเข้ามาของ L

- ดังนั้น rate จึงถูกกำหนดหรือขึ้นอยู่กับสมการที่ 14 มากกว่า และปฏิกิริยานี้ควรเกิดผ่าน  $I_d$  mechanism

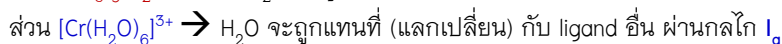
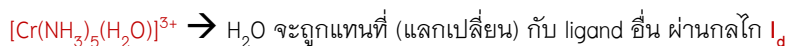
# 1. Substitution Reactions

## $\rightarrow$ กลไกการรวมตัว (Associative mechanisms)

- ปฏิกิริยาการแทนที่ใน octahedral complexes  $\rightarrow$  พบกลไกแบบรวมตัว (A mechanism) ได้น้อย ส่วนมากจะเกิดผ่านกลไกการแลกเปลี่ยนแบบรวมตัว ( $I_a$  mechanism) มากกว่า

- ตัวอย่างปฏิกิริยาการแทนที่ผ่านกลไกแบบ  $I_d$  หรือ  $I_a$  ได้แก่

### 1) Cr(III) complexes



จากการทดลอง พบว่าเมื่อ ligand ที่มาแทนที่เปลี่ยนไป  $\rightarrow$  rate constant (k) จะแตกต่างกันมาก แสดงดังตาราง 3

# 1. Substitution Reactions

ตาราง 3 rate constant (k) ของปฏิกิริยาแทนที่ของ Cr(III) complexes โดย ligand ต่างๆ

Ligand Y	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ k ( $10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ k ( $10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
$\text{NCS}^-$	4.2	180
$\text{NO}_3^-$	-	73
$\text{Cl}^-$	0.7	2.9
$\text{Br}^-$	3.7	1.0
$\text{I}^-$	-	0.08
$\text{CF}_3\text{COO}^-$	1.4	-

(ที่มา : Miessler & Tarr, 2004 : 425)

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

-43-

# 1. Substitution Reactions

## 2) Ru(II), Ru(III) complexes

- ปฏิกิริยาการแทนที่ของ  $\text{Ru}^{2+}$  complexes เกิดผ่านกลไกแบบ  $I_d$

- ปฏิกิริยาการแทนที่ของ  $\text{Ru}^{3+}$  complexes เกิดผ่านกลไกแบบ  $I_a$

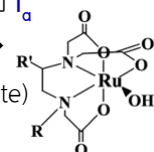
- ตัวอย่าง เช่น ปฏิกิริยาการแทนที่ของ  $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^- \rightarrow$

entropies of activation เป็นลบ (เกิดการรวมตัว (association) ที่ transition state)

-  $\text{Ru}^{2+}$  และ  $\text{Ru}^{3+}$  มีกลไกการแลกเปลี่ยนต่างกัน เนื่องจาก

(1) complex ทั้ง 2 ชนิดมีหมู่ free carboxylate (มาจาก EDTA) เกิด H-bonding กับ  $\text{H}_2\text{O}$  (solvent)  $\rightarrow$  และทำให้รูปร่างโมเลกุลบิดเบี้ยวไป  $\rightarrow$  เกิดช่องว่างให้ ligand มาเกิดพันธะ (association) ย่างขึ้น โดยเฉพาะใน  $\text{Ru}^{3+}$  complex  $\rightarrow I_a$  mechanism

(2)  $\text{Ru}^{2+}$  complex  $\rightarrow$  เกิด H-bonding ได้เช่นกันแต่เนื่องจาก  $\text{Ru}^{2+}$  มีความหนาแน่น  $e^-$  มากกว่า จึงทำให้เกิดแรงผลักกับ  $e^-$  ของ  $\text{H}_2\text{O}$  (ligand)  $\rightarrow$  เกิด dissociation ของ  $\text{Ru}-\text{OH}_2$  ได้ง่าย  $\rightarrow I_d$  mechanism



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

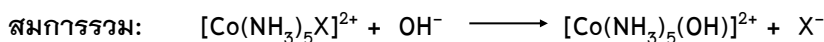
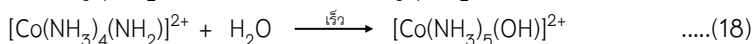
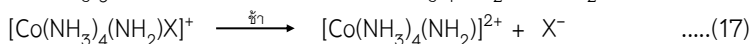
-44-

# 1. Substitution Reactions

## ➤ กลไกคู่เบส (The conjugate base mechanism)

- พบในปฏิกิริยาคัดอันดับ 2
- ต้องเป็น complex ที่ ligand สามารถให้ H<sup>+</sup> ได้ และต้องทำในสภาวะเบส ตัวอย่าง เช่น ligand NH<sub>3</sub> → เมื่อให้ H<sup>+</sup> ไปจะกลายเป็น NH<sub>2</sub><sup>-</sup>  
NH<sub>2</sub> → เมื่อให้ H<sup>+</sup> จะกลายเป็น NH<sup>-</sup>

- ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยน ligand เกิดตั้งสมการต่อไปนี้



\*\* ทดลองในสภาวะเบส (OH<sup>-</sup> เร่งให้เกิดกลไกนี้)

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-45-

# 1. Substitution Reactions

- พบว่า ligand ตำแหน่ง trans กับ ligand ที่เสีย H<sup>+</sup> มักทำหน้าที่เป็น leaving group
- สมการ (16), OH<sup>-</sup> รับ H<sup>+</sup> จาก NH<sub>3</sub> กลายเป็น H<sub>2</sub>O

สมการ (17), มีการสลายพันธะได้ intermediate ที่มี C.N. = 5 คือ [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> (พบว่าถ้าเปลี่ยน NH<sub>3</sub> เป็น RNH<sub>2</sub> → rxn เกิดเร็วขึ้น เนื่องจาก steric ของหมู่ R เร่งการหลุดของ leaving group)

สมการ (18), โมเลกุล H<sub>2</sub>O จากสมการ (16) เข้าแทนที่ X<sup>-</sup> พร้อมกับให้ H<sup>+</sup> แก่ ligand ที่เสียโปรตอนได้ผลิตภัณฑ์ คือ [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(OH)]<sup>2+</sup>

- การศึกษากลไกคู่เบสจะศึกษาใน 2 กรณี คือ

**กรณีที่ 1** เมื่อ X<sup>-</sup> อยู่ trans กับ ligand ที่ให้ H<sup>+</sup>

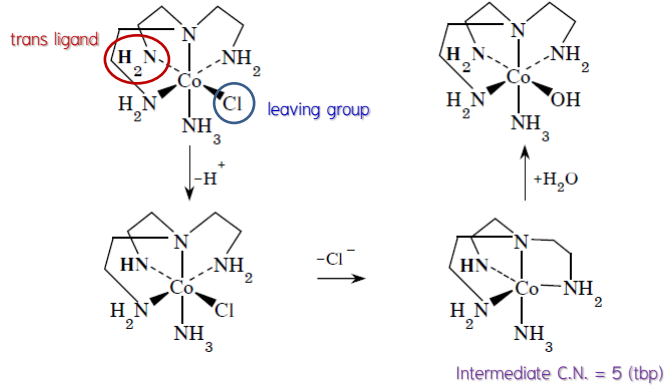
เกิดปฏิกิริยานี้รวดเร็วมาก จะได้ intermediate รูปร่าง trigonal bipyramid

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-46-

# 1. Substitution Reactions

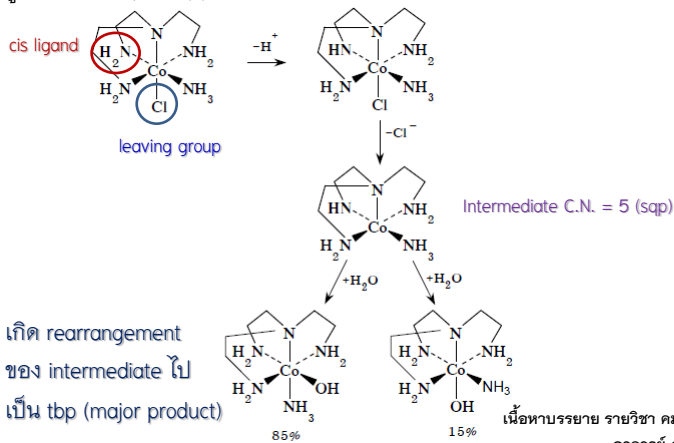
- ตัวอย่างได้แก่ ปฏิกิริยาของ  $[\text{Co}(\text{tren})(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$   
 (tren =  $\beta\beta'\beta''$ - triaminotriethylamine มีสูตรเป็น  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ )



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
 อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี -47-

# 1. Substitution Reactions

**กรณีที่ 2** เมื่อ  $\text{X}^-$  อยู่ cis กับ ligand ที่ให้  $\text{H}^+$   
 ปฏิกิริยานี้เกิดช้ากว่ากรณีที่ 1 และ intermediate ที่เกิดขึ้นมี C.N. = 5 แต่มีรูปร่างเป็น square pyramid พบว่ากรณีที่ 1 เกิดเร็วกว่ากรณีที่ 2 ถึง 104 เท่า



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
 อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี -48-