

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 Co^{3+} , Cr^{3+} , Pt^{2+} และ 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 กันหาดี

-3-

Reaction and Mechanism

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

ข้อมูลทาง kinetics ที่ได้ จะทำให้เรา

- เข้าใจ **โครงสร้างการจัดเรียง e^-** ของสารประกอบ รวมทั้ง **อันตรกิริยาของ e^-** เหล่านั้น

- สามารถนำความรู้ไปควบคุมปฏิกิริยา และ ออกแบบขั้นตอนของปฏิกิริยา เพื่อใช้ประโยชน์ในการสังเคราะห์ coordination compounds

ตัวอย่าง เช่น ในปฏิกิริยาที่ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลิแกนด์เฉพาะตัวของสารประกอบ และลิแกนด์นี้จะเปลี่ยนไปเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงลิแกนด์ที่เกิดพันธะกับอะตอมกลาง

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

-4-

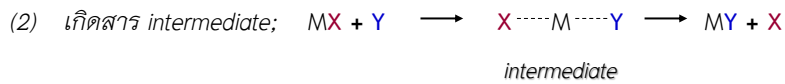
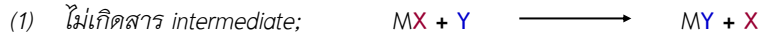
Reaction and Mechanism

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

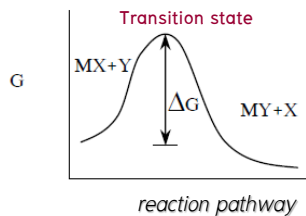
Y คือ entering ligand

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

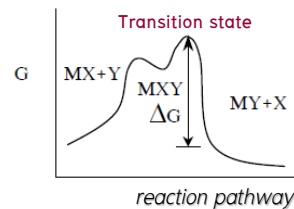
-5-

Reaction and Mechanism

การดำเนินไปของปฏิกิริยาทั้งสองแบบ \rightarrow พลังงานที่เกี่ยวข้องจะแตกต่างกัน ดังรูป



(ก) ไม่เกิดสาร intermediate



(ข) เกิดสาร intermediate

- ผลต่างของพลังงานของสารตั้งต้นกับพลังงานที่ transition state เรียกว่า activation energy, ΔG

- 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/ทิศทางในการเกิดปฏิกิริยา

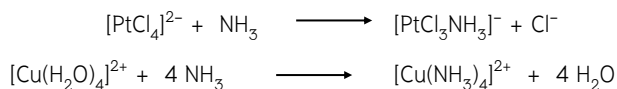
• ปฏิกิริยาที่สำคัญ ได้แก่

- 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

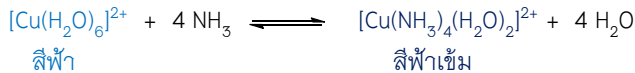
- Taube กำหนดว่า

สารประกอบซึ่งเกิดปฏิกิริยาโดยมี $t_{1/2} \leq 1$ นาที \rightarrow labile compound

สารประกอบซึ่งเกิดปฏิกิริยาโดยมี $t_{1/2} > 1$ นาที \rightarrow inert compound

- inert compound ไม่ได้หมายความว่า สารตั้งต้นแต่ละชนิดไม่เกิดปฏิกิริยากัน แต่หมายถึงระยะเวลาที่เข้าทำปฏิกิริยาจนเกิดผลิตภัณฑ์ อาจใช้เวลานานเป็นชั่วโมง เป็นวัน เป็นต้น

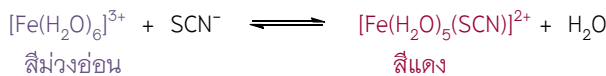
- ถ้าไอออนโลหะอยู่ในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ จะเกิดไอออนเชิงซ้อนมีสูตรทั่วไป $[M(H_2O)_6]^{n+}$ เมื่อเติม ligand ชนิดอื่นลงในสารละลายจะเกิดการแทนที่ ligand เดิม (H_2O) ดังตัวอย่าง



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

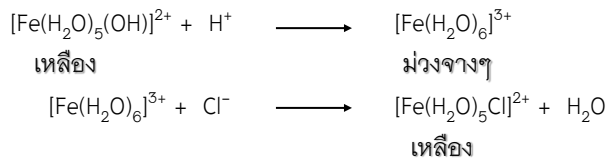
-11-

1. Substitution Reactions



- จากตัวอย่างที่กล่าวมา เป็นการแทนที่ H_2O ด้วย ligand ใหม่ คือ NH_3 และ SCN^- (ปฏิกิริยาเกิดอย่างรวดเร็ว สังเกตจากการเปลี่ยนสีของสารละลาย)

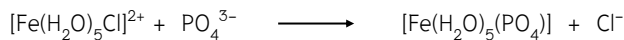
- สารประกอบ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ เมื่อนำมาละลายน้ำจะแตกตัวและอยู่ในรูปของ $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$ \rightarrow พบว่าสามารถถูกแทนที่ด้วย ligand ได้หลายชนิดอย่างต่อเนื่อง ดังนี้



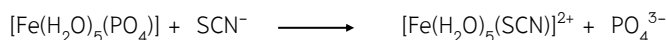
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-12-

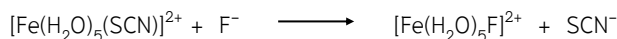
1. Substitution Reactions



ไม่มีสี



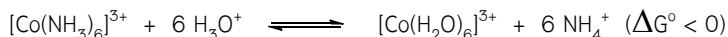
แดง



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)		

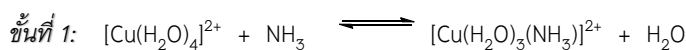
(ที่มา: Miessler and Tarr, 2004: 415)

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

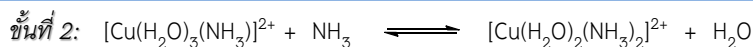


$$K_{f1} = \frac{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}]}{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}] [\text{NH}_3]}$$

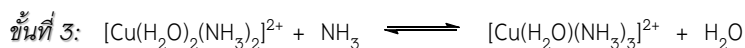
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลด่า กันทาดี

-15-

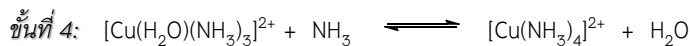
1. Substitution Reactions



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



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



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

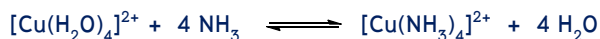
ค่า K_{f1} K_{f2} K_{f3} และ K_{f4} คือ formation constant ในแต่ละขั้นตอน

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลด่า 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_a)

- กลไกการแลกเปลี่ยนแบบแตกตัว (interchange dissociation: I_d)

- การศึกษาจลนศาสตร์โดยวิธีทาง kinetics มีประโยชน์ในการหา กลไกของปฏิกิริยา ต่อไปนี้จะกล่าวถึงความสัมพันธ์ของจลนศาสตร์กับกลไกของปฏิกิริยาการแทนที่แบบต่างๆ

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

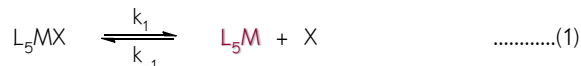
-19-

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

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

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

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

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-21-

1. Substitution Reactions

และจากสมการ (2) สามารถเขียนสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ดังนี้

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

แทนค่า $[L_5M]$ ลงในสมการ (4)

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

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-

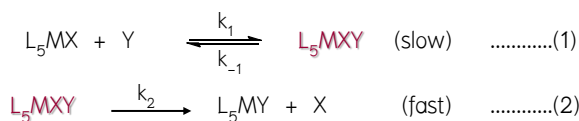
1. Substitution Reactions

(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 [L₅MX]

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 2nd order (หรือ 1st order เมื่อขึ้นกับ $[L_5MX]$ และ 1st order เมื่อขึ้นกับ [Y]) \rightarrow rate = $\frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [L_5MX] [Y]$

- ถ้า [Y] สูงมาก \rightarrow ปฏิกิริยาจะเป็น 1st order (1st 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))

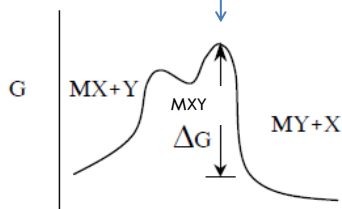
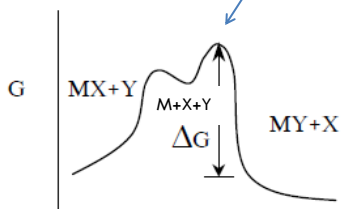
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-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^6 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** → 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 → k ต่ำ → เกิดช้า (inert)

ปฏิกิริยาที่ E_a ต่ำ → k สูง → เกิดเร็ว (labile)

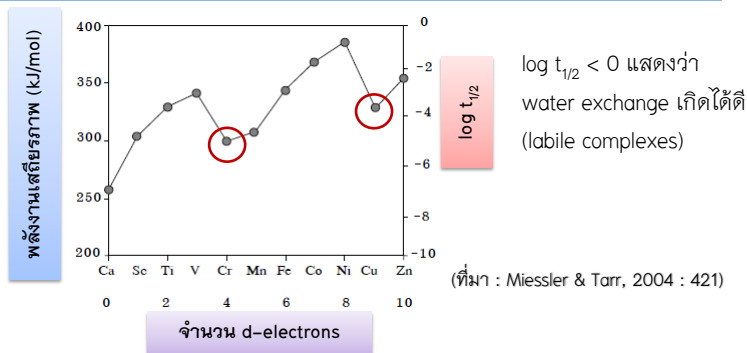
- ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา ($t_{1/2}$) ที่ได้จากการทดลองสามารถใช้ทำนาย rate ของปฏิกิริยาการแทนที่ได้เช่นกัน

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 → distort ไปจากโครงสร้าง octahedral เช่น แกน Z ยืดยาวออก → เกิดการแลกเปลี่ยน ligand H_2O ได้รวดเร็วในแนวแกน Z → 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)

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 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 ΔS^0 มีค่าเกือบคงที่และค่า E_a แปรตามค่า $\Delta H^0 \rightarrow$ เมื่อนำค่า $\ln k$ และ $\ln K$ (หรือ $\log k$ และ $\log K$) ไปเขียนกราฟจะได้กราฟเส้นตรง

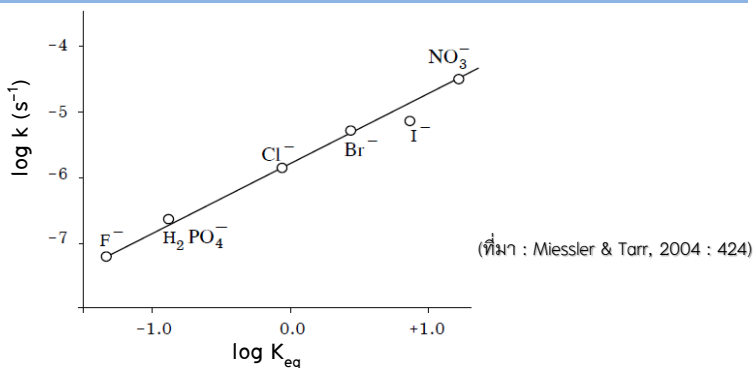
- ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยา hydrolysis ของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ เป็นดังสมการ,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} + \text{X}^-$

- 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 กันทาดี

-37-

1. Substitution Reactions



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

- Langford (1965) ยังกล่าวว่า X จะต้องเป็นลิแกนด์ที่แตกตัวได้อย่างสมบูรณ์ และโมเลกุลของ H_2O จะจับกับอะตอมกลางอย่างหลวมๆ ที่ transition state

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
 อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

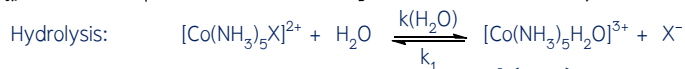
-38-

1. Substitution Reactions

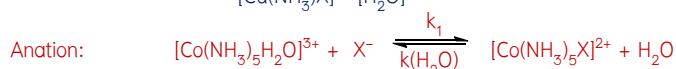
- ปฏิกิริยา hydrolysis \rightarrow ligand X ใน complex ถูกแทนที่ด้วย H_2O

- 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 1st order reaction (rate ขึ้นกับความเข้มข้นของ $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$)

ตัวอย่างของ ligand ที่ทำให้เกิด anation แบบ 1st order ดังแสดงในตาราง 2

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

Ligand X	k_1 (10^{-6} 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)

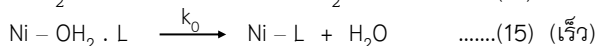
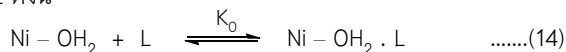
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2

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 H_2O ก่อนเล็กน้อยตามด้วยการเข้ามาของ L

- ดังนั้น rate จึงถูกกำหนดหรือขึ้นอยู่กับสมการที่ 14 มากกว่า และปฏิกิริยานี้ควรเกิดผ่าน I_d mechanism

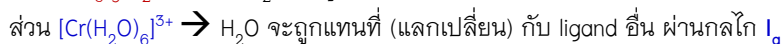
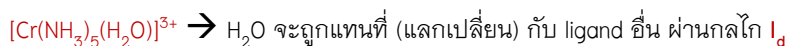
1. Substitution Reactions

\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 ($10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
NCS^-	4.2	180
NO_3^-	-	73
Cl^-	0.7	2.9
Br^-	3.7	1.0
I^-	-	0.08
CF_3COO^-	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 Ru^{2+} complexes เกิดผ่านกลไกแบบ I_d

- ปฏิกิริยาการแทนที่ของ Ru^{3+} complexes เกิดผ่านกลไกแบบ I_a

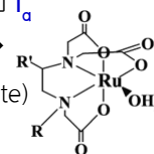
- ตัวอย่าง เช่น ปฏิกิริยาการแทนที่ของ $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^- \rightarrow$

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

- Ru^{2+} และ Ru^{3+} มีกลไกการแลกเปลี่ยนต่างกัน เนื่องจาก

(1) complex ทั้ง 2 ชนิดมีหมู่ free carboxylate (มาจาก EDTA) เกิด H-bonding กับ H_2O (solvent) \rightarrow และทำให้รูปร่างโมเลกุลบิดเบี้ยวไป \rightarrow เกิดช่องว่างให้ ligand มาเกิดพันธะ (association) ย่างขึ้น โดยเฉพาะใน Ru^{3+} complex $\rightarrow I_a$ mechanism

(2) Ru^{2+} complex \rightarrow เกิด H-bonding ได้เช่นกันแต่เนื่องจาก Ru^{2+} มีความหนาแน่น e^- มากกว่า จึงทำให้เกิดแรงผลักกับ e^- ของ H_2O (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

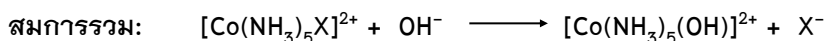
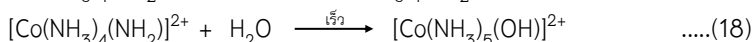
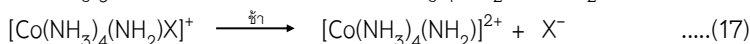
-44-

1. Substitution Reactions

➤ กลไกคู่เบส (The conjugate base mechanism)

- พบในปฏิกิริยอันดับ 2
- ต้องเป็น complex ที่ ligand สามารถให้ H⁺ ได้ และต้องทำในสภาวะเบส ตัวอย่าง เช่น ligand NH₃ → เมื่อให้ H⁺ ไปจะกลายเป็น NH₂⁻
NH₂ → เมื่อให้ H⁺ จะกลายเป็น NH⁻

- ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยน ligand เกิดตั้งสมการต่อไปนี้



** ทดลองในสภาวะเบส (OH⁻ เร่งให้เกิดกลไกนี้)

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-45-

1. Substitution Reactions

- พบว่า ligand ตำแหน่ง trans กับ ligand ที่เสีย H⁺ มักทำหน้าที่เป็น leaving group
- สมการ (16), OH⁻ รับ H⁺ จาก NH₃ กลายเป็น H₂O

สมการ (17), มีการสลายพันธะได้ intermediate ที่มี C.N. = 5 คือ [Co(NH₃)₄(NH₂)]²⁺ (พบว่าถ้าเปลี่ยน NH₃ เป็น RNH₂ → rxn เกิดเร็วขึ้น เนื่องจาก steric ของหมู่ R เร่งการหลุดของ leaving group)

สมการ (18), โมเลกุล H₂O จากสมการ (16) เข้าแทนที่ X⁻ พร้อมกับให้ H⁺ แก่ ligand ที่เสียโปรตอนได้ผลิตภัณฑ์ คือ [Co(NH₃)₅(OH)]²⁺

- การศึกษากลไกคู่เบสจะศึกษาใน 2 กรณี คือ

กรณีที่ 1 เมื่อ X⁻ อยู่ trans กับ ligand ที่ให้ H⁺

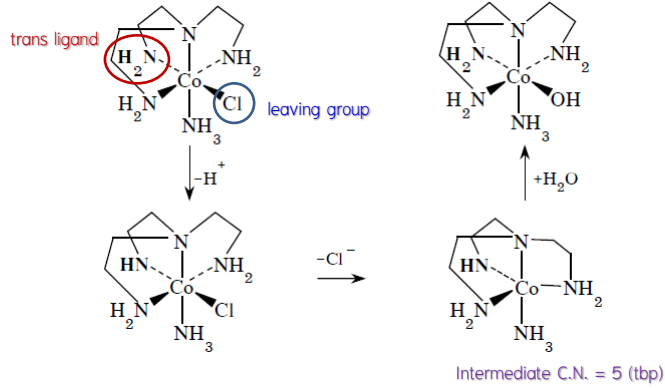
เกิดปฏิกิริยานี้รวดเร็วมาก จะได้ intermediate รูปร่าง trigonal bipyramid

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-46-

1. Substitution Reactions

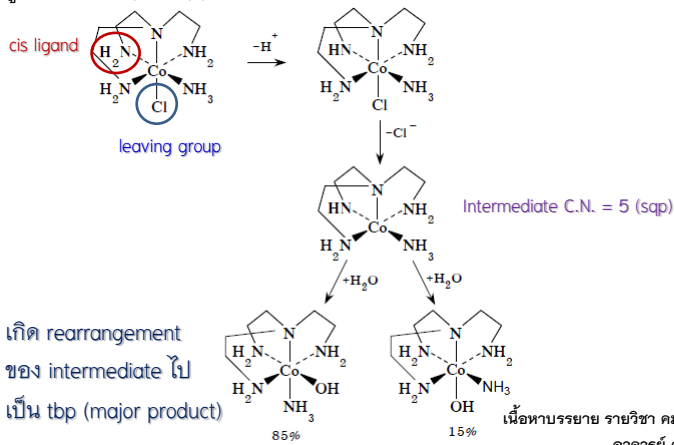
- ตัวอย่างได้แก่ ปฏิกิริยาของ $[\text{Co}(\text{tren})(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$
 (tren = $\beta\beta'\beta''$ - triaminotriethylamine มีสูตรเป็น $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$)



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

1. Substitution Reactions

กรณีที่ 2 เมื่อ X^- อยู่ cis กับ ligand ที่ให้ H^+
 ปฏิกิริยานี้เกิดช้ากว่ากรณีที่ 1 และ intermediate ที่เกิดขึ้นมี C.N. = 5 แต่มี
 รูปร่างเป็น square pyramid พบว่ากรณีที่ 1 เกิดเร็วกว่ากรณีที่ 2 ถึง 104 เท่า



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