

ปฏิกิริยาและกลไกการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีอนินทรีย์
(*Reactions and Mechanisms in Inorganic Chemistry*)

เอกสารประกอบการสอน
รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2

ผศ.ดร.เพชรดา กันทาดี
ปีการศึกษา 2/2563

บทนำ

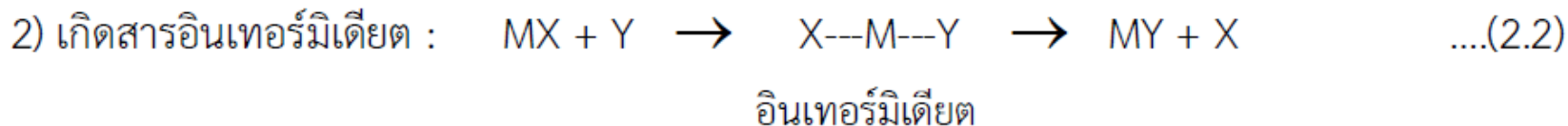
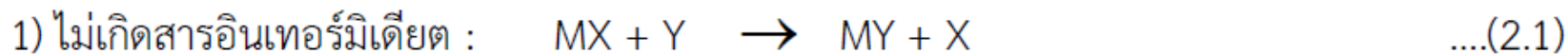
- ปฏิกิริยาและกลไกการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีอินทรีย์ ต้องอาศัยการทดลองและศึกษาทางจลนศาสตร์เคมี (Chemical kinetics)
- ข้อมูลทางจลนศาสตร์ที่ได้ จะทำให้เราเข้าใจโครงสร้างการจัดเรียงอิเล็กตรอนของสารประกอบ รวมทั้งอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนเหล่านั้น และสามารถนำความรู้ไปควบคุมปฏิกิริยาและออกแบบขั้นตอนของปฏิกิริยา เพื่อใช้ประโยชน์ในการสังเคราะห์สารประกอบโคออร์ดิเนชัน
- ตัวอย่างเช่น ในปฏิกิริยาที่ได้ผลิตภัณฑ์ซึ่งมีสีเฉพาะตัวของสารประกอบ สีเหล่านี้จะเปลี่ยนไปเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงลิแกนด์ที่เกิดพันธะกับอะตอมกลาง

บทนำ

- อัลเฟรด เวอร์เนอร์ (Alfred Werner) นักเคมีชาวสวิสเซอร์แลนด์ ได้ศึกษาสารประกอบของ Co^{3+} Cr^{3+} Pt^{2+} และ Pt^{4+} เนื่องจากเป็นสาร inert เกิดปฏิกิริยาช้าในสภาวะสารละลาย จึงสามารถศึกษาและติดตามในแง่ของโครงสร้างของสาร โครงผลึกของสาร และสมบัติอื่น ๆ ได้ง่ายกว่าสารซึ่งว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (labile)
- การศึกษาคุณสมบัติของสารประกอบเชิงซ้อนที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา (inert) อาจใช้เทคนิค นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) ยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโคปี (UV-Vis spectroscopy) และ โพลาริเมตรี (Polarimetry)
- ในขณะที่การศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน labile ต้องอาศัยวิธีการที่ใช้เวลาในการศึกษาน้อย ๆ เช่น การทำให้สมดุลของปฏิกิริยาถูกรบกวนด้วยความดันหรืออุณหภูมิอย่างฉับพลัน แล้วดูผลการเข้าสู่สมดุลใหม่ เป็นต้น

บทนำ

- โดยทั่วไปปฏิกิริยาเคมีเกิดจากสารตั้งต้น (reactants) ที่มีพลังงานต่ำ เปลี่ยนโครงสร้างของสารเป็นสารที่มีพลังงานสูงขึ้น สถานะนี้เรียกว่า **สถานะทรานซิชัน** (transition state) จากนั้นจะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นผลิตภัณฑ์ (products) ที่มีพลังงานต่ำลง
- พิจารณาปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเชิงซ้อน MX และลิแกนด์ Y อาจเกิดได้ 2 ลักษณะ ดังสมการ (2.1) และ (2.2)



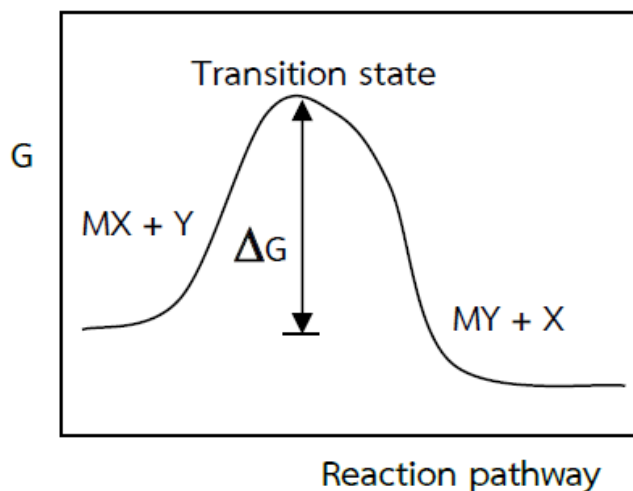
กำหนดให้ X คือ ลิแกนด์ที่หลุดออก (leaving ligand)

Y คือ ลิแกนด์ที่เข้ามาเกิดพันธะ (entering ligand)

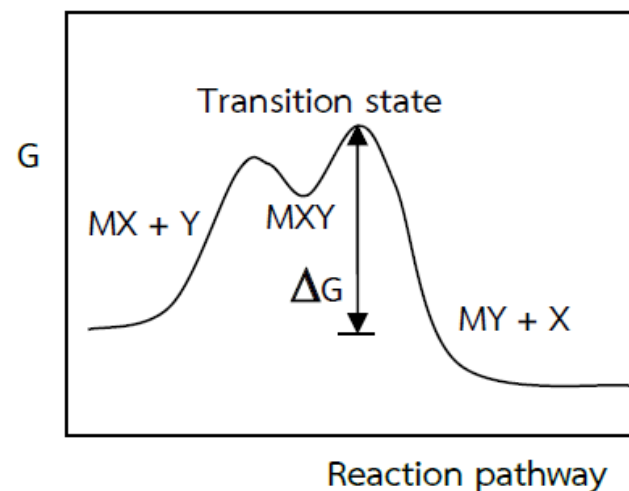
X---M---Y เรียกว่า สารอินเทอร์มีเดียต (intermediate) เป็นสถานะที่ลิแกนด์ X กำลังหลุดจากโครงสร้าง ในขณะที่ลิแกนด์ Y กำลังสร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลาง

บทนำ

- การดำเนินไปของปฏิกิริยาทั้งสองแบบ พลังงานที่เกี่ยวข้องจะแตกต่างกัน ดังรูป 2.1 พิจารณาปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเชิงซ้อน MX และลิแกนด์ Y อาจเกิดได้ 2 ลักษณะ ดังสมการ (2.1) และ (2.2)



(ก) ไม่เกิดสารอินเทอร์มีเดียต

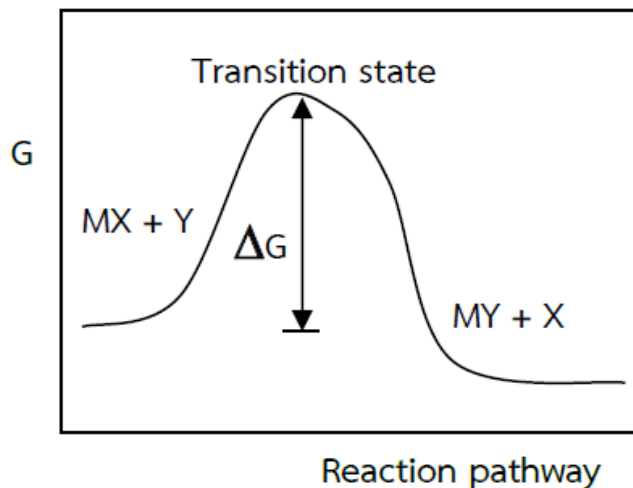


(ข) เกิดสารอินเทอร์มีเดียต

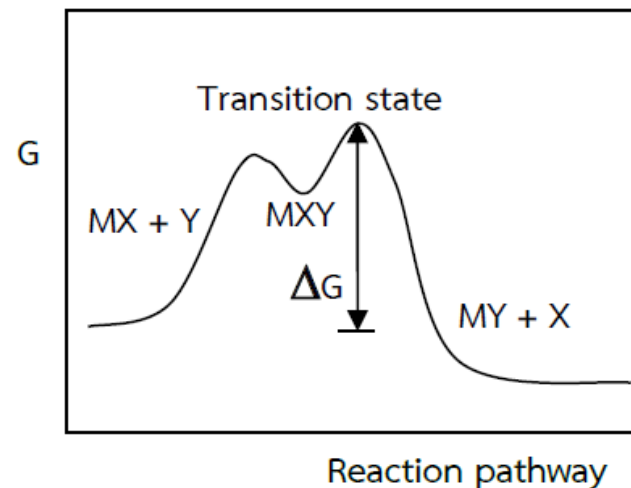
รูป 2.1 แผนภาพการเปลี่ยนแปลงพลังงานของปฏิกิริยาแบบ (ก) ไม่เกิดสารอินเทอร์มีเดียต และ (ข) เกิดสารอินเทอร์มีเดียต

(ที่มา: Miessler, Fischer and Tarr, Inorganic Chemistry, 5th edition, 2014: 441)

บทนำ



(ก) ไม่เกิดสารอินเทอร์มีเดียต



(ข) เกิดสารอินเทอร์มีเดียต

- ผลต่างของพลังงานของสารตั้งต้นกับพลังงานที่สถานะทรานซิชัน เรียกว่า พลังงานกระตุ้น (Activation energy, ΔG) โดยรูป ข ที่สถานะทรานซิชันจะเกิดอินเทอร์มีเดียต MXY และหาค่า ΔG ได้จากผลต่างของพลังงานของสารตั้งต้นกับพลังงานที่สถานะทรานซิชันสูงสุด

บทนำ

- ในการศึกษาทางจลนศาสตร์ (Kinetics) อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะแปรผันตรงกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น ถ้าในปฏิกิริยามีอินเทอร์มีเดียตเกิดขึ้น จะถือว่าสารอินเทอร์มีเดียตนั้นเป็นสารตั้งต้นของผลิตภัณฑ์ด้วย
- อย่างไรก็ตาม จากการทดลอง ความเข้มข้นของอินเทอร์มีเดียตมีน้อยมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ รวมทั้งอินเทอร์มีเดียตจะไม่ปรากฏในปฏิกิริยารวม ดังนั้นในการคำนวณหาอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะทำโดยกำหนดสถานะที่ความเข้มข้นของอินเทอร์มีเดียตคงที่ (จะกล่าวถึงในรายละเอียดต่อไป)
- ปฏิกิริยาในทางเคมีอินทรีย์ โดยเฉพาะในสารประกอบเชิงซ้อนจะมีส่วนที่แตกต่างไปจากปฏิกิริยาทั่วไป เนื่องจาก
 - โครงสร้างที่ค่อนข้างซับซ้อน มีเลขโคออร์ดิเนชันที่หลากหลาย
 - มีโอกาสเกิดการจัดเรียงโครงสร้างใหม่ (rearrangement) ได้ง่าย และ
 - ชนิดของกลไกและทิศทางการเกิดปฏิกิริยาเกิดจากหลายปัจจัยร่วมกัน

บทนำ

ในบทนี้จะกล่าวถึงปฏิกิริยาที่สำคัญในทางเคมีอินทรีย์ ได้แก่

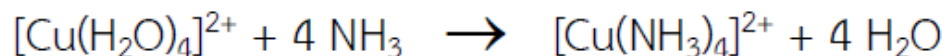
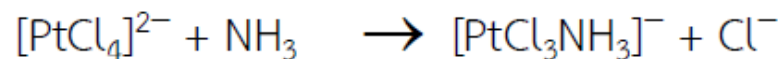
- ปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ที่เกิดพันธะกับโลหะอะตอมกลาง
- ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน
- ปฏิกิริยาของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

1.1 ปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า

(Substitution Reactions in Octahedral Complexes)

- เป็นปฏิกิริยาที่พบบ่อยที่สุดของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน
- เกิดจากลิแกนด์ชนิดใหม่เข้าแทนที่ลิแกนด์เดิมของอะตอมกลาง เกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่ที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน (C.N.) และเลขออกซิเดชันของอะตอมกลางไม่เปลี่ยนแปลง
- การแทนที่ของลิแกนด์อาจเกิดขึ้นเพียงลิแกนด์เดียวหรือหลายลิแกนด์ก็ได้ ตัวอย่าง เช่น



1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

1.1.1 กลไกของปฏิกิริยาการแทนที่ (Mechanisms of Substitution Reaction)

Langford และ Gray ได้เสนอกลไกสำหรับปฏิกิริยาการแทนที่ว่ามี 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)

การศึกษากฎอัตราโดยวิธีทางจลนศาสตร์มีประโยชน์ในการหากลไกของปฏิกิริยา ต่อไปนี้จะกล่าวถึงความสัมพันธ์ของกฎอัตรากับกลไกของปฏิกิริยาการแทนที่แบบต่าง ๆ

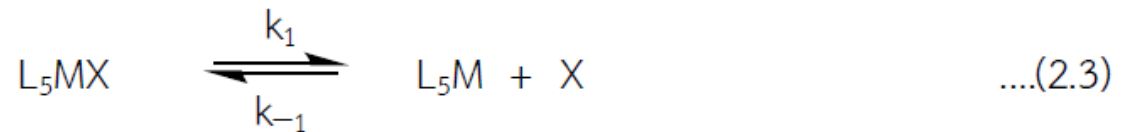
1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

1) กลไกการแตกตัว (Dissociation mechanism: D)

กลไกการแตกตัวในปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนย่อย คือ

- ลิแกนด์เดิม (X) สลายพันธะจากอะตอมกลาง เกิดอินเทอร์มีเดียตที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน (C.N.) ลดลง ดังสมการ (2.3)

- จากนั้นลิแกนด์ใหม่ (Y) เข้ามาแทนที่ (เกิดพันธะกับอะตอมกลาง) ดังสมการ (2.4)



กำหนดให้ k_1 คือ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไปข้างหน้า

k_{-1} คือ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาย้อนกลับ

k_2 คือ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

จากสมมติฐานสถานะคงตัว (Steady state hypothesis) ถือว่าความเข้มข้นของอินเทอร์มีเดียตมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ รวมทั้งอินเทอร์มีเดียตไม่ปรากฏในผลิตภัณฑ์

ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่า อัตราการเปลี่ยนความเข้มข้นของอินเทอร์มีเดียต (L_5M) ของปฏิกิริยา มีค่าเท่ากับศูนย์ และสามารถเขียนอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ดังสมการ (2.5) และได้ผลลัพธ์ดังสมการ (2.6)

$$\frac{d [L_5M]}{dt} = k_1[L_5MX] - k_{-1} [L_5M][X] - k_2[L_5M][Y] = 0 \quad \dots(2.5)$$

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

$$\text{จะได้ว่า} \quad [L_5M] = \frac{k_1 [L_5MX]}{k_{-1}[X] + k_2[Y]} \quad \dots(2.6)$$

และจากสมการ (2.4) สามารถหาอัตราเร็วของการเกิดผลิตภัณฑ์ L_5MY ได้ดังนี้

$$\frac{d [L_5MY]}{dt} = k_2 [L_5M][Y] \quad \dots(2.7)$$

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

แทนค่า $[L_5M]$ จากสมการ (2.6) ลงในสมการ (2.7)

$$\frac{d [L_5MY]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [L_5MX][Y]}{k_{-1}[X] + k_2[Y]} \quad \dots(2.8)$$

นั่นคือ สามารถหาอัตราการเกิด L_5MY ได้เมื่อทราบความเข้มข้นของ L_5MX ลิแกนด์ X และ ลิแกนด์ Y

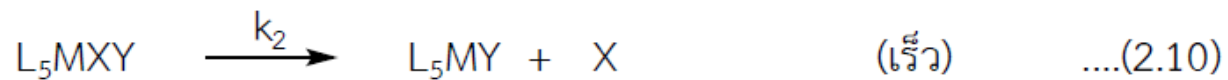
อย่างไรก็ตาม ถ้าข้อมูลจากการทดลองพบว่า แทบไม่สามารถวัดความเข้มข้นของอินเทอร์ มิเดียต L_5M ได้เลย แสดงว่ากลไกมักไม่เกิดแบบแตกตัว (D mechanism) แต่น่าจะเกิดแบบกลไกการแลกเปลี่ยน (I mechanism) มากกว่า

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

2) กลไกการรวมตัว (Association mechanism: A)

กลไกการรวมตัวในปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนย่อยเช่นเดียวกับกลไกการแตกตัว แต่มีความแตกต่างกันคือ

- ลิแกนด์ใหม่ (Y) จะเข้ามาเกิดพันธะก่อน ได้สารอินเทอร์มีเดียตที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเพิ่มขึ้น ขั้นตอนนี้ปฏิกิริยาจะเกิดช้า จึงเป็นขั้นกำหนดอัตรา (Rate determining step)
- จากนั้นลิแกนด์เดิม (X) จะสลายพันธะจากอะตอมกลางอย่างรวดเร็ว เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการ (2.9) และ (2.10)



1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

และจากสมมติฐานสถานะคงตัว สามารถหาอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ดังสมการ (2.11)

$$\frac{d [L_5MY]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [L_5MX][Y]}{k_{-1} + k_2} = k [L_5MX][Y] \quad \dots(2.11)$$

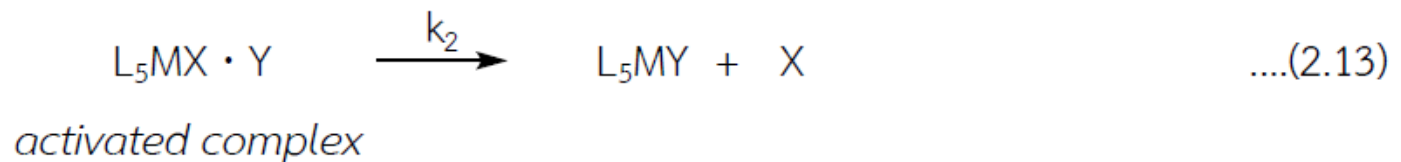
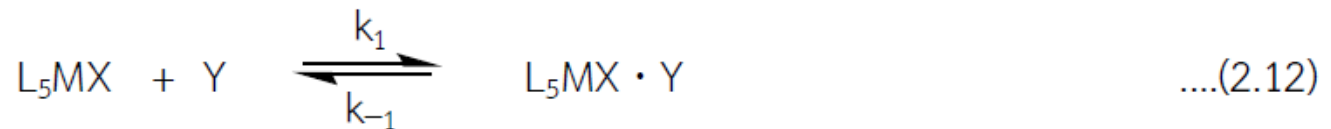
$$\text{เมื่อ } k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$$

ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 (Second order reaction) หรือเป็นอันดับ 1 เมื่อขึ้นกับ [Y] และ [L₅MX]

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

3) กลไกการแลกเปลี่ยน (Interchange mechanism: I)

- ปฏิกิริยาการแทนที่ที่เกิดผ่านกลไกนี้ เกิดจากลิแกนด์ที่เข้าแทนที่ (Y) เกิดไอออนคู่ (Ion pair) กับสารประกอบเชิงซ้อนที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเป็น 6 (สมการ (2.12))
- ขณะเดียวกันก็เกิดการสลายพันธะของลิแกนด์ X ได้ผลิตภัณฑ์ดังสมการ (2.13)
- อาจกล่าวได้ว่า การสร้างพันธะและการสลายพันธะเกิดขึ้น พร้อมกัน



สำหรับไอออนคู่ $L_5MX \cdot Y$ ไม่สามารถอธิบายได้ว่ามีเลขโคออร์ดิเนชันเพิ่มขึ้น และไม่สามารถตรวจสอบได้ (non-detectable) อาจเรียกสารนี้ว่า แอคติเวตเตดคอมเพล็กซ์ (Activated complex)

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ถ้า $k_2 \ll k_{-1}$ แสดงว่าปฏิกิริยาผันกลับของสมการ (2.12) เกิดอย่างรวดเร็วจนทำให้เป็นอิสระจากสมการ (2.13) ดังนั้นค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (K_1) จะขึ้นกับสมการ (2.12) โดยที่ $K_1 = k_1 / k_{-1}$

จากสมมติฐานสถานะคงตัว สามารถหาอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$\frac{d [L_5MX \cdot Y]}{dt} = k_1 [L_5MX][Y] - k_{-1} [L_5MX \cdot Y] - k_2 [L_5MX \cdot Y] = 0 \quad \dots(2.14)$$

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

$$[L_5MX \cdot Y] = \frac{k_1 [L_5MX][Y]}{k_{-1} + k_2} \quad \dots(2.15)$$

และจากสมการ (2.13) อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ L_5MY หาได้โดย

$$\frac{d [L_5MY]}{dt} = k_2 [L_5MX \cdot Y] \quad \dots(2.16)$$

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

แทนค่า $[L_5MX \cdot Y]$ จากสมการ (2.15) ลงในสมการ (2.16) และกำหนดให้ $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$

$$\begin{aligned}
 \frac{d [L_5MY]}{dt} &= \frac{k_2 k_1 [L_5MX][Y]}{k_{-1} + k_2} \\
 &= \frac{k_2 K_1 k_{-1} [L_5MX][Y]}{k_{-1} + k_2} \quad (\text{เมื่อ } k_1 = K_1 k_{-1}) \\
 &= \frac{k_2 K_1 \frac{k_1}{k_{-1}} [L_5MX][Y]}{\frac{k_1}{k_{-1}} + \frac{k_2}{k_{-1}}} \\
 &= \frac{k_2 K_1 [L_5MX][Y]}{1 + \frac{k_2}{k_{-1}}} \\
 &\approx k_2 K_1 [L_5MX][Y] \quad (\text{เมื่อ } k_2 \ll k_{-1}) \quad \dots(2.17)
 \end{aligned}$$

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

- กลไกการแลกเปลี่ยน ยังแบ่งออกเป็น I_d (Dissociative interchange) และ I_a (Associative interchange)
- ความแตกต่างของสองกลไกนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะการเกิดพันธะในขั้นตอนการเกิดไอออนคู่ของ $L_5MX \cdot Y$ ดังสมการ (2.12) โดยที่
 - ถ้าการเกิดพันธะกับลิแกนด์ที่เข้ามา (Y) ชัดเจนกว่าการแตกของลิแกนด์เดิม (X) จัดเป็นแบบ I_a
 - ถ้าการแตกของลิแกนด์เดิม (X) ชัดเจนกว่าการเกิดพันธะกับลิแกนด์ที่เข้ามา (Y) จัดเป็นแบบ I_d

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

1.1.2 สเตอริโอเคมีของปฏิกิริยาการแทนที่ (Stereochemistry of Substitution Reaction)

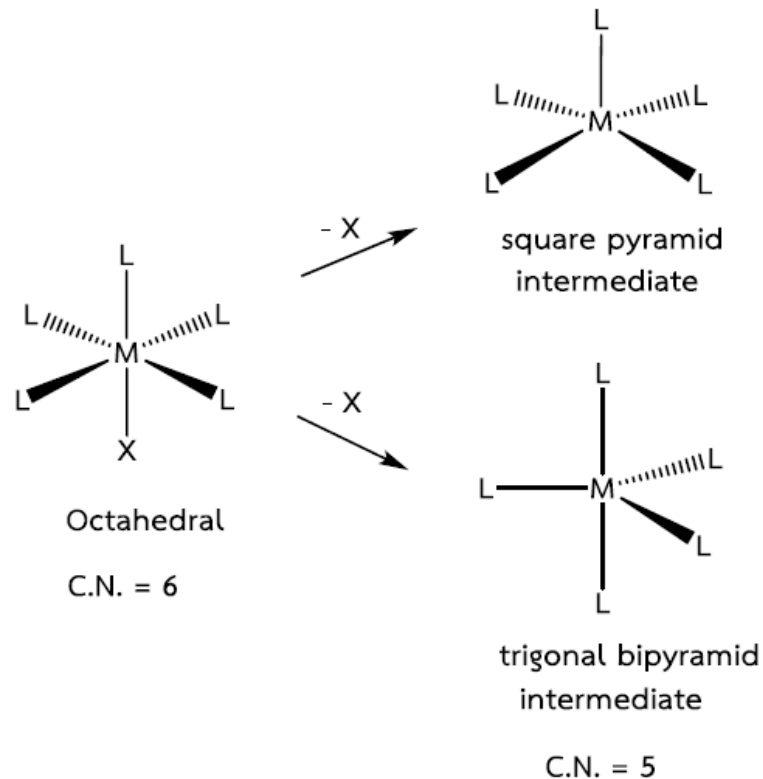
หลักฐานการทดลองที่บอกถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า สามารถพิจารณาในแง่ของสเตอริโอเคมี ดังนี้

1) สเตอริโอเคมีของกลไกการแตกตัว (*D mechanism*)

สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันสูง ปฏิกิริยาการแทนที่ส่วนใหญ่จะเกิดกลไกแบบแตกตัว นั่นคือลิแกนด์หนึ่งตัวหลุดออกไปก่อน ทำให้โครงสร้างมีเลขโคออร์ดิเนชัน (C.N.) ลดลงเป็น 5 จากนั้นลิแกนด์ใหม่เข้าแทนที่ในตำแหน่งที่ว่าง ได้สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าชนิดใหม่เป็นผลิตภัณฑ์

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

อินเทอร์มีเดียตที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 5 มีโครงสร้างที่เป็นไปได้สองแบบ คือ พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (Square pyramid) และพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (Trigonal bipyramid) (ดูรูป 2.2) การพิจารณาว่าอินเทอร์มีเดียตที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มโครงสร้างเป็นแบบใด อาจอาศัยทฤษฎีสถานะลิแกนด์ (Ligand field theory, LFT) ในการทำนาย



รูป 2.2 โครงสร้างที่เป็นไปได้ของอินเทอร์มีเดียต (C.N. = 5) ที่ได้จากกลไกการแตกตัว

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

จากทฤษฎีสนามลิแกนด์, ค่า Ligand field activation energy (LFAE) คำนวณได้จาก

$$\text{LFAE} = \text{LFSE (transition state)} - \text{LFSE (octahedral complex)} \dots(2.18)$$

เมื่อ LFAE คือ พลังงานกระตุ้นที่สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าใช้เพื่อเกิดกลไกการแตกของลิแกนด์ เปลี่ยนเป็นอินเทอร์มีเดียตที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเป็น 5 (พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม หรือ พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม) ที่สภาวะทรานสิชัน

โดยที่ ค่า LFAE สูง จะพบในสารประกอบเชิงซ้อนที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา (inert)

ค่า LFAE ต่ำ จะพบในสารประกอบเชิงซ้อนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (labile)

จากการรวบรวมผลการศึกษาในสารประกอบเชิงซ้อนชนิดต่าง ๆ พบว่า ค่า LFAE ที่คำนวณได้เมื่ออินเทอร์มีเดียตเป็นพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม จะมีค่าต่ำกว่ากรณีเป็นพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม แสดงว่าสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าใช้พลังงานกระตุ้นน้อย ในการแตกของลิแกนด์เกิดเป็นอินเทอร์มีเดียตโครงสร้างพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม

นั่นคือ ผลการคำนวณค่า LFAE สนับสนุนปฏิกิริยาการแทนที่แบบกลไกการแตกตัว (dissociative mechanism) ที่ได้อินเทอร์มีเดียตมีโครงสร้างเป็น **พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (square pyramid)**

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

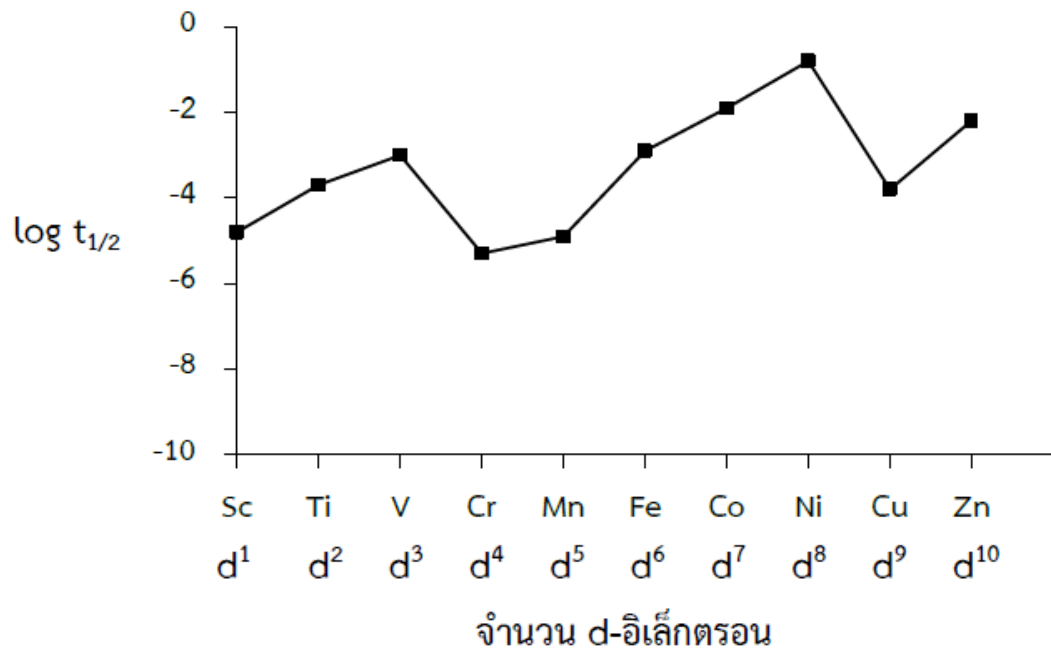
นอกจากนี้ อัตราการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ก็ยังขึ้นอยู่กับค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ตามสมการ (2.19) ของ Arrhenius;

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \text{หรือ} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \dots(2.19)$$

ปฏิกิริยาที่ค่าพลังงานกระตุ้นสูง จะมีค่าคงที่อัตรา (k) ต่ำ ปฏิกิริยาเกิดช้า ส่วนปฏิกิริยาที่มีค่าพลังงานกระตุ้นต่ำจะมีค่าคงที่อัตราสูง ปฏิกิริยาเกิดเร็ว

ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา ($t_{1/2}$) ที่ได้จากการทดลอง สามารถใช้ทำนายอัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่ได้เช่นกัน พิจารณาตัวอย่างปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อน $[M(H_2O)_6]^{2+}$ สำหรับไอออนโลหะชนิดต่าง ๆ มี $t_{1/2}$ เป็นดังรูป 2.3

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา



ถ้าค่า $\log t_{1/2}$ น้อยกว่า 0 (ติดลบ) แสดงว่าปฏิกิริยาการแทนที่น้ำเกิดได้เร็ว นั่นคือ สารประกอบเชิงซ้อนในรูป 2.3 ทั้งหมดจัดเป็นสารที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา

รูป 2.3 ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อน $[M(H_2O)_6]^{2+}$

(ดัดแปลงจาก: Miessler and Tarr, Inorganic Chemistry, 3rd edition, 2004: 421)

นอกจากนี้ จะเห็นว่าสารประกอบเชิงซ้อนของ Cr^{2+} (d⁴) และ Cu^{2+} (d⁹) มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าไอออนกลุ่มอื่น (ค่า $\log t_{1/2}$ ลดลงมาก) เนื่องจากเกิดปรากฏการณ์จาห์น-เทลเลอร์ (Jahn-Teller effect) ทำให้มีโครงสร้างบิดเบี้ยว (distort) ไปจากโครงสร้างทรงแปดหน้า โดยแกน z จะยืดออก ส่งผลให้พันธะระหว่างโลหะและลิแกนด์อ่อนลง จึงเกิดการแทนที่ลิแกนด์น้ำในแนวแกนนี้ได้ง่ายขึ้น

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ชนิดของอะตอมกลาง มีผลต่อค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาเช่นกัน

พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่มีอะตอมกลางต่างชนิดกันจะมีค่า $t_{1/2}$ แตกต่างกันไป โดย

โลหะอัลคาไลซึ่งมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +1 จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามาก ($t_{1/2} \leq 10^{-9}$ วินาที)

อะตอมกลางที่มีเลขออกซิเดชันสูงสารประกอบเชิงซ้อนจะเสถียรขึ้นและมีความว่องไวลดลง (เช่น Be^{2+} มี $t_{1/2}$ ประมาณ 0.01 วินาที แต่ Cr^{3+} มี $t_{1/2}$ ประมาณ 40 ชั่วโมง จัดเป็นสารที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา เป็นต้น)

สำหรับปฏิกิริยาการแทนที่ อะตอมกลางที่มีเลขออกซิเดชันสูงกว่า อัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่จะต่ำ เนื่องจากอะตอมกลางดึงดูดลิแกนด์เดิมได้ดีและหลุดยากมากขึ้น ตัวอย่างเช่น

อัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่: $[\text{AlF}_6]^{3-} > [\text{SiF}_6]^{2-} > [\text{PF}_6]^- > \text{SF}_6$

เลขออกซิเดชันของอะตอมกลาง: +3 +4 +5 +6

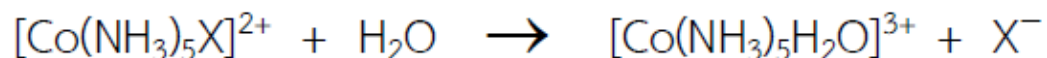
นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาในแง่ของรัศมีไอออน ถ้าไอออนของอะตอมกลางมีขนาดเล็ก อัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่จะต่ำ เนื่องจากลิแกนด์เดิมอยู่ใกล้และดึงดูดอะตอมกลางไว้ได้ดี (ถูกแทนที่ได้ยาก)

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

รัศมีไอออน (ionic radii) ของ M^{2+} (pm): 112 99 66

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

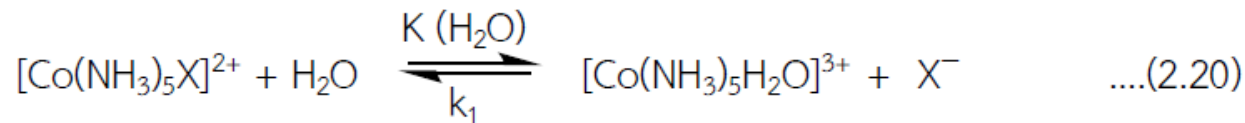
ปฏิกิริยาหนึ่งที่สนับสนุนกลไกการแทนที่แบบแตกตัว (D mechanism) ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า ได้แก่ **ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (Hydrolysis)** หรือปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยน้ำ ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ดังสมการ



เมื่อทำการทดลองที่ 25 °C โดยเปลี่ยนชนิดของลิแกนด์ที่หลุดออก (Leaving ligand, X) พบว่ามีผลต่อค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) และค่าคงที่อัตรา (k) ของปฏิกิริยานี้อย่างมาก แสดงว่าขั้นตอนการแตกตัวของ leaving ligand เป็นตัวกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา

นอกจากนี้ยังสามารถถูกแทนที่ด้วยไฮดรอกไซด์อื่น ๆ ที่มีในระบบ จึงถือเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับกับปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส เรียกว่า **ปฏิกิริยาอะเนชัน (Anation)** และมีค่าคงที่สมดุล (Equilibrium constant) ดังสมการ

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา



$$\text{Rate of hydrolysis} = k(\text{H}_2\text{O}) [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+} [\text{H}_2\text{O}] \quad \dots(2.21)$$

$$\text{Rate of anation} = k_1 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} [\text{X}^-] \quad \dots(2.22)$$

เมื่อ $k(\text{H}_2\text{O})$ = ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

k_1 = ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอะเนชัน

จากสมการ (2.22) จะเห็นว่า ถ้าความเข้มข้นของไอออนลบ (X^-) มากจนถือว่าคงที่ อัตราเร็วของปฏิกิริยาอะเนชันจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ เพียงอย่างเดียว และจัดเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

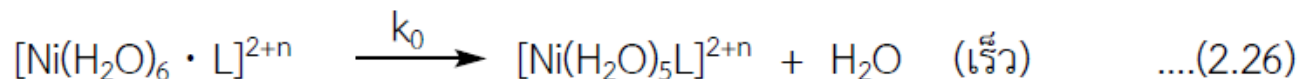
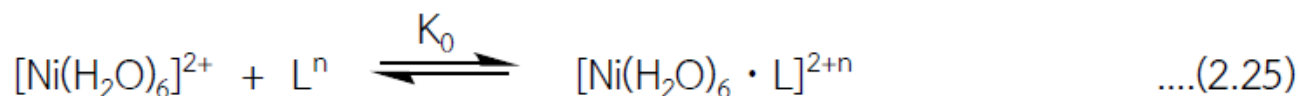
ตัวอย่างของไอออนที่เกิดปฏิกิริยาอะเนชันแบบอันดับ 1 และค่าคงที่อัตรา (k) ของปฏิกิริยาแสดงดังตาราง 2.1

ตาราง 2.1 ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอะเนชันของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ ที่ 45°C

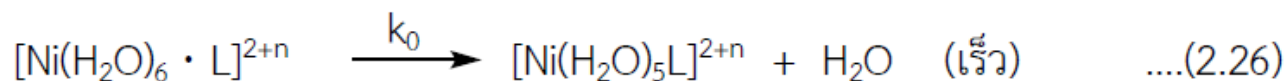
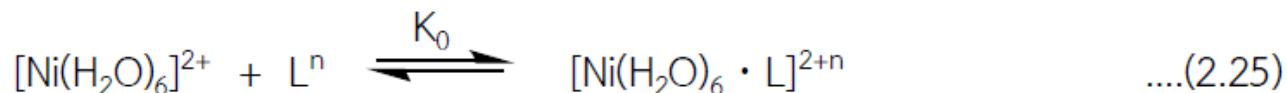
Ligand X	$k_1 (10^{-6} \text{ s}^{-1})$
H_2O	100
N_3^-	100
SO_4^{2-}	24
Cl^-	21
NCS^-	16

(ดัดแปลงจาก: Miessler and Tarr, Inorganic Chemistry, 3rd edition, 2004: 424)

กลไกของการแทนที่สำหรับปฏิกิริยาอะเนชันจะขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบเชิงซ้อน เช่น ปฏิกิริยาอะเนชันของ $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ด้วยลิแกนด์ L พบว่าจะเกิด ion pair ของ complex กับ L ดังนี้



1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา



ปฏิกิริยานี้จัดเป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 และมีค่าคงที่อัตราเท่ากับ $k_0 K_0$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) และจากผลการทดลองดังตาราง 2.2 พบว่าปฏิกิริยาจากสมการ (2.26) เกิดเร็ว และ k_0 ไม่แตกต่างกันมากแม้ชนิดลิแกนด์ L จะเปลี่ยนไป แสดงว่า ion pair $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{L}]^{2+n}$ จะมีการแตกออกของ H_2O ก่อนเล็กน้อย ตามด้วยการเข้ามาของ L ขนาดของลิแกนด์ L จึงไม่มีผลต่ออัตราการแทนที่ ดังนั้นปฏิกิริยาควรเกิดผ่านกลไกแบบ I_d และอัตราเร็วขึ้นอยู่กับสมการ (2.25) มากกว่า

ตาราง 2.2 ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอะเนชันของ $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ โดยลิแกนด์ต่าง ๆ

Ligand L	k_0 (10^4s^{-1})
$\text{CH}_3\text{PO}_4^{2-}$	0.7
CH_3COO^-	3
NCS^-	0.6
F^-	0.8
HF	2
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	2

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

2) สเตอริโอเคมีของกลไกการรวมตัว (A mechanism)

ปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าพบกลไกแบบรวมตัวได้น้อย ส่วนมากจะเกิดผ่านกลไกการแลกเปลี่ยนแบบรวมตัว (I_a) มากกว่ากลไกแบบรวมตัว และอาจพบกลไกการแลกเปลี่ยนแบบแตกตัว (I_d) ขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบเชิงซ้อน

ตัวอย่างปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าผ่านกลไกการแลกเปลี่ยนแบบรวมตัว (I_a) หรือกลไกการแลกเปลี่ยนแบบแตกตัว (I_d) ได้แก่

ก. สารประกอบเชิงซ้อนของโครเมียม (Cr^{3+})

$[Cr(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ พบว่า H_2O จะแลกเปลี่ยนกับลิแกนด์อื่นผ่านกลไก I_d เนื่องจากการทดลองค่าคงที่อัตรา (k) ไม่ต่างกันมากเมื่อชนิดของลิแกนด์ที่มาแทนที่ (Y) เปลี่ยนไป แต่สำหรับ $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ จะเกิดผ่านกลไก I_a โดยเมื่อชนิดของลิแกนด์ที่มาแทนที่เปลี่ยนไป จะส่งผลให้ค่าคงที่อัตราแตกต่างกันมาก แสดงดังตาราง 2.3

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ตาราง 2.3 ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาแทนที่ของสารประกอบเชิงซ้อน Cr^{3+} โดยลิแกนด์ต่างๆ

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 and Tarr, Inorganic Chemistry, 3rd edition, 2004: 425)

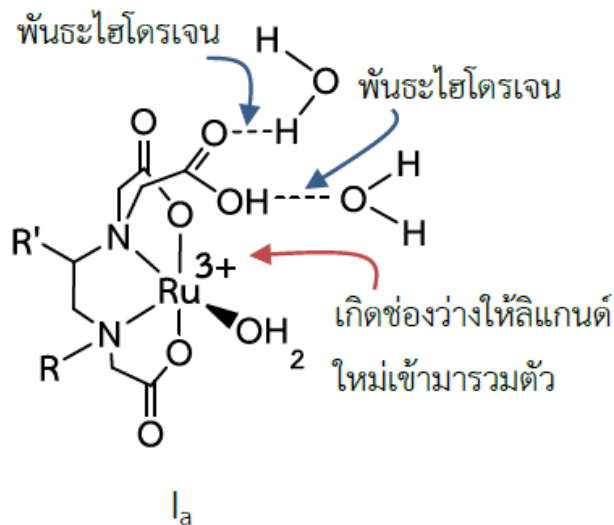
ข. สารประกอบเชิงซ้อนของรูทีเนียม (Ru^{2+} และ Ru^{3+})

ปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบเชิงซ้อน Ru^{2+} จะเกิดผ่านกลไกแบบ I_d ส่วนสารประกอบเชิงซ้อนของ Ru^{3+} จะเกิดผ่านกลไกแบบ I_a

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ตัวอย่าง เช่น ปฏิกิริยาการแทนที่ของ $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ ซึ่งเป็น Ru^{3+} พบว่าจะเกิดการรวมตัวระหว่างสารประกอบและลิแกนด์ที่เข้ามา ณ สถานะทรานซิชัน ก่อนเกิดการแลกเปลี่ยนและแทนที่ H_2O ในสารประกอบ จัดเป็นกลไกแบบ I_a ในขณะที่ $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ ซึ่งเป็น Ru^{2+} จะเกิดกลไกการแลกเปลี่ยนที่ต่างออกไปคือ I_d โดยสามารถอธิบายได้ดังนี้

- จากโครงสร้าง สารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองชนิดมีหมู่คาร์บอกซิเลทอิสระ (มาจากลิแกนด์ EDTA) สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำซึ่งเป็นตัวทำละลาย จึงทำให้รูปร่างบิดเบี้ยวไปและเกิดช่องว่างให้ลิแกนด์ใหม่เข้ามารวมตัวเพื่อเกิดพันธะกับอะตอมกลาง (Ru^{3+}) ได้ง่ายขึ้น กลไกปฏิกิริยาการแทนที่ของ $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ จึงเป็นการแลกเปลี่ยนแบบรวมตัว (I_a)

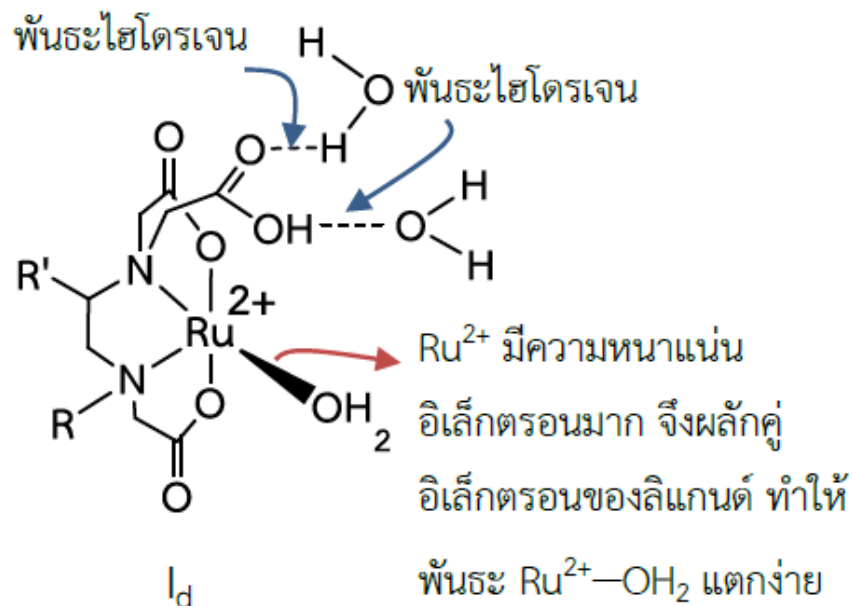


(ก) $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

- สารประกอบของ Ru^{2+} สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำซึ่งเป็นตัวทำละลายได้เช่นกัน

แต่เนื่องจาก Ru^{2+} มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนมากกว่า Ru^{3+} จึงเกิดแรงผลักรับคู่อิเล็กตรอนของลิแกนด์ H_2O ส่งผลให้เกิดการแตกของพันธะ $\text{Ru}^{2+}-\text{OH}_2$ ได้ง่าย ก่อนเกิดการแลกเปลี่ยนกับลิแกนด์ที่เข้ามา กลไกปฏิกิริยาการแทนที่ของ $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ จึงเป็นการแลกเปลี่ยนแบบแตกตัว (I_d)



รูป 2.4 การเกิดพันธะไฮโดรเจนและความหนาแน่นประจุของไอออนอะตอมกลางต่อกลไกปฏิกิริยาการแทนที่

ในสารประกอบเชิงซ้อน (ก) $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ และ (ข) $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$

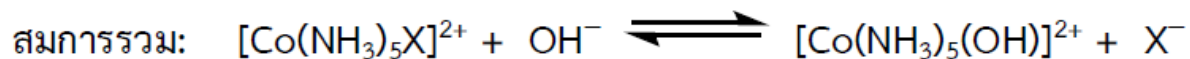
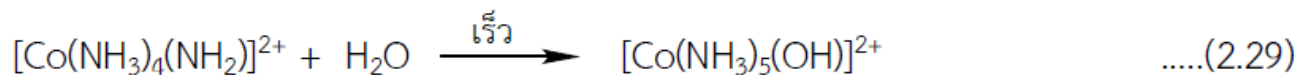
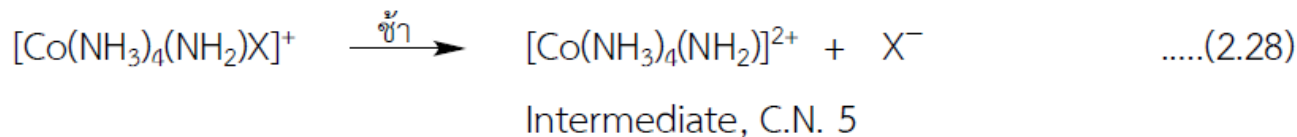
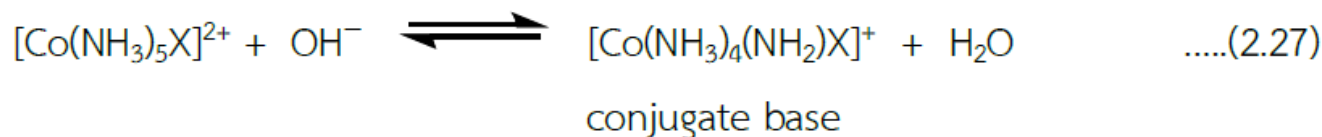
1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

3) กลไกคู่เบส (The conjugate base mechanism) และสเตอริโอเคมีของกลไก

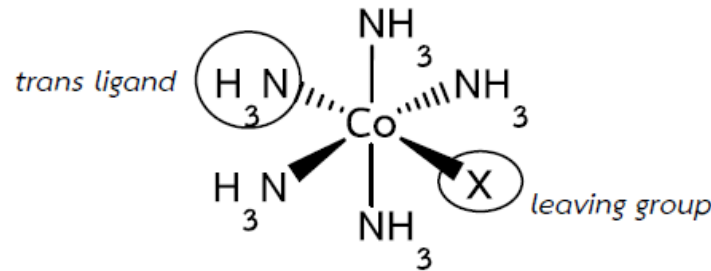
กลไกคู่เบสมีลักษณะแตกต่างจากปฏิกิริยาการแทนที่โดยทั่วไป ดังนี้

- ปฏิกิริยารวมดูเหมือนเกิดการแทนที่แบบรวมตัว แต่จริง ๆ แล้วขั้นตอนของปฏิกิริยาเกิดแบบแตกตัว และเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง (second-order reaction)
- เกิดในสภาวะเบสและต้องมีลิแกนด์ที่สามารถให้โปรตอน (H^+) ได้ เช่น NH_3 หรือ NH_2 เมื่อให้โปรตอนแล้วจะกลายเป็น NH_2^- และ NH^- ตามลำดับ

ตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกิดผ่านกลไกคู่เบส ประกอบด้วยขั้นตอนดังสมการ (2.27) – (2.29)



1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา



รูป 2.5 ลิแกนด์ในตำแหน่งตรงข้ามหรือทรานส์ (trans ligand) กับลิแกนด์หมู่ที่หลุดออก(leaving group, X)

พบว่าลิแกนด์ในตำแหน่งตรงข้ามหรือทรานส์ (trans-) กับลิแกนด์ที่ให้ H^+ มักทำหน้าที่เป็นหมู่ที่หลุดออก (หมู่ X) ดังรูป 2.5 จากสมการ (2.27) ในสภาวะเบส หมู่ OH^- จะดึง H^+ จากลิแกนด์ NH_3 หนึ่ง ในตำแหน่งทรานส์ และกลายเป็น H_2O จากนั้นเกิดการสลายพันธะและหลุดออกของหมู่ X ได้อินเทอร์มีเดียตที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน (C.N.) เป็น 5 คือ $[Co(NH_3)_4(NH_2)]^{2+}$ ดังสมการ (2.28) (พบว่าถ้าเปลี่ยนลิแกนด์ NH_3 เป็น $R-NH_2$ ปฏิกิริยาจะเกิดเร็วขึ้น เนื่องจากผลของความเกะกะ (steric) ของหมู่ R เร่งการหลุดของ leaving group ที่อยู่ตรงข้ามได้ดีขึ้น)

โมเลกุล H_2O จากสมการ (2.27) จะเข้าแทนที่ X^- พร้อมกับให้ H^+ แก่ลิแกนด์ที่เสียโปรตอน ได้ผลิตภัณฑ์ คือ $[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$ ดังสมการ (2.29)

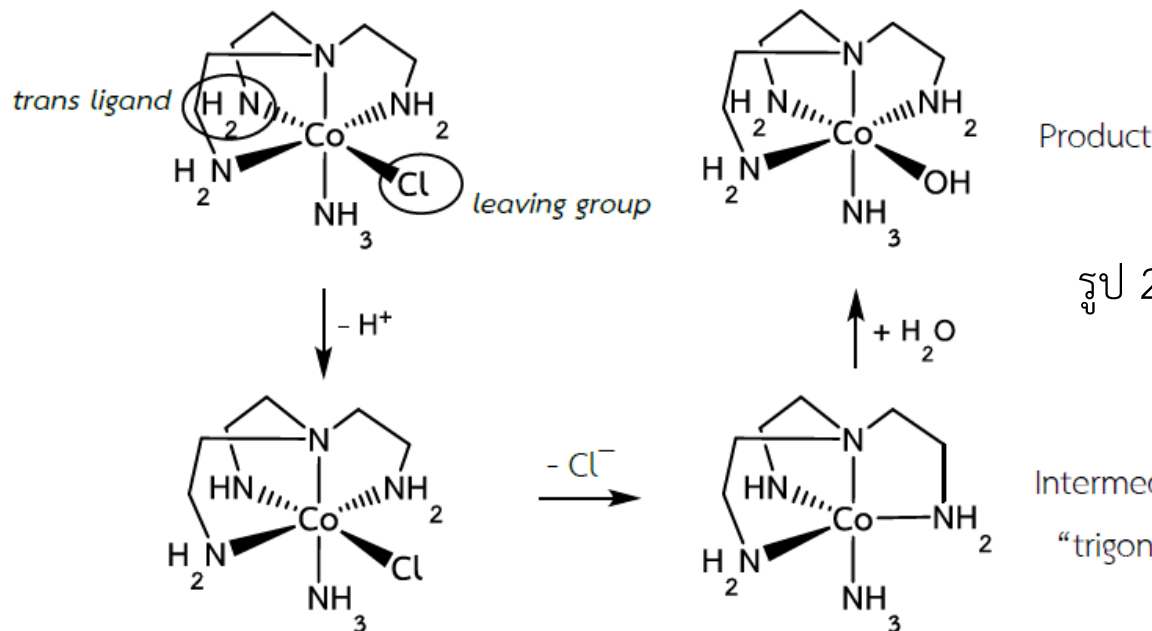
1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

จากการศึกษาพบว่าโครงสร้างของอินเทอร์มีเดียตที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 5 เป็นได้ทั้งพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramid, tbp) หรือเกิดร่วมกับพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (square pyramid) ขึ้นอยู่กับกรณีดังต่อไปนี้ (ที่มา : Miessler & Tarr, 2004 : 427)

ก. ลิแกนด์ที่ให้โปรตอนอยู่ตำแหน่งทรานส์ (trans) กับหมู่ที่หลุดออก

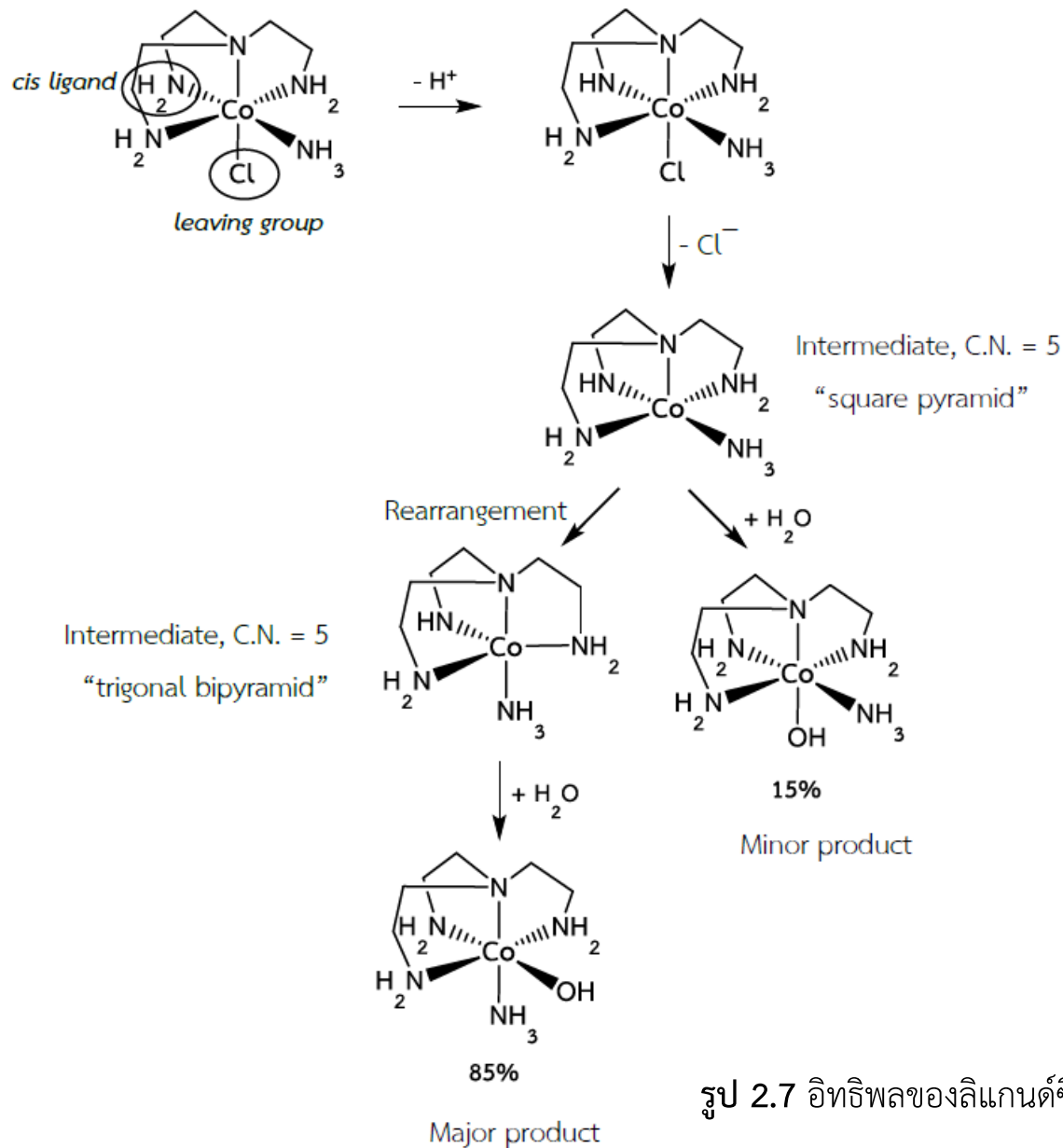
จะได้อินเทอร์มีเดียตรูปร่างเป็นพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยมเท่านั้น ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นรวดเร็วมาก และได้ผลิตภัณฑ์เพียงชนิดเดียว ตัวอย่างได้แก่ ปฏิกิริยาของ $[\text{Co}(\text{tren})(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ ดังรูป 2.6

(เมื่อ tren = $\beta \beta' \beta''$ -triaminotriethylamine มีสูตรเป็น $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$)



รูป 2.6 อิทธิพลของลิแกนด์ทรานส์ต่อ
ปฏิกิริยาการแทนที่ผ่านกลไกคู่เบส

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา



ข. ลิแกนด์ที่ให้โปรตอนอยู่ตำแหน่งซิส (cis) กับหมู่ที่หลุดออก

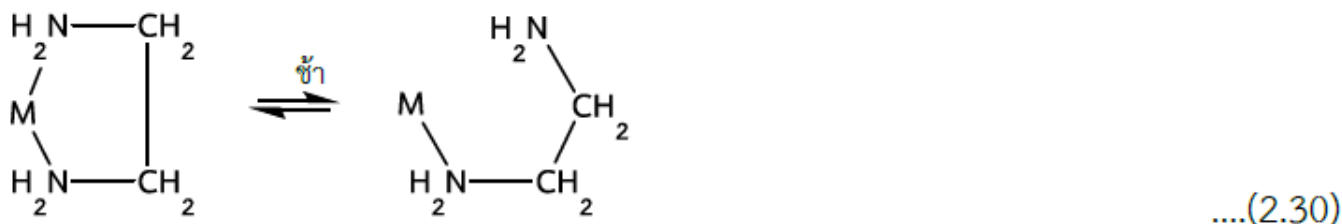
อินเทอร์มีเดียตที่เกิดขึ้นมีรูปร่างเป็นพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม และบางส่วนจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ (rearrangement) เป็นพีระมิดฐานสามเหลี่ยม ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สองชนิดที่เป็นไอโซเมอร์กัน โดยผลิตภัณฑ์หลัก (major product) ลิแกนด์ใหม่ (OH^-) จะอยู่ในตำแหน่งตรงข้ามกับลิแกนด์ในตำแหน่งซิส เกิดจากอินเทอร์มีเดียตที่เป็นพีระมิดฐานสามเหลี่ยม ดังรูป 2.7 ปฏิกิริยานี้เกิดช้ากว่ากรณีแรก (ผลการทดลองพบว่าช้ากว่าถึง 104 เท่า)

รูป 2.7 อิทธิพลของลิแกนด์ซิสต่อปฏิกิริยาการแทนที่ผ่านกลไกคู่เบส

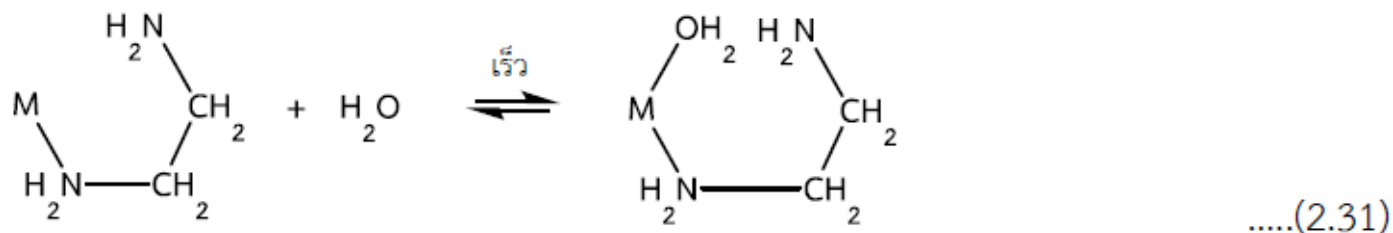
1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ตัวอย่างปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบคีเลตที่มีลิแกนด์ชนิดไบเดนเทต (bidentate ligand) เช่น เอทิลีนไดเอมีน (ethylenediamine, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) การแตกตัวจะเกิด 2 ขั้น ดังสมการ

ขั้นที่ 1 แขนข้างหนึ่งของลิแกนด์ไบเดนเทตแตกออก:



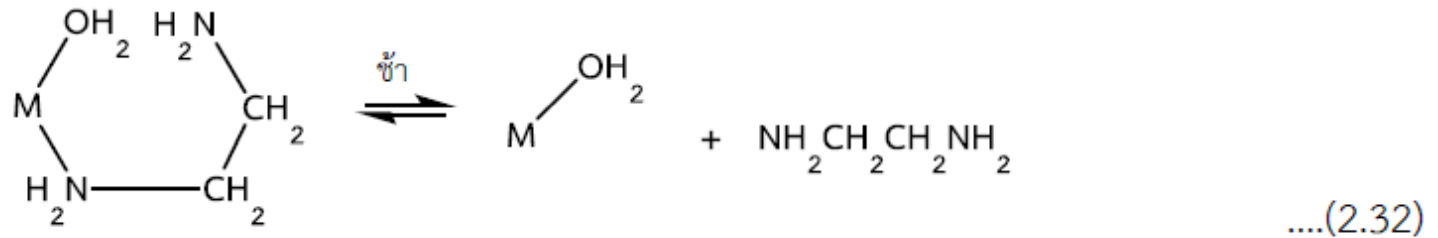
H_2O เข้ามาแทนที่ตำแหน่งที่หลุดออก:



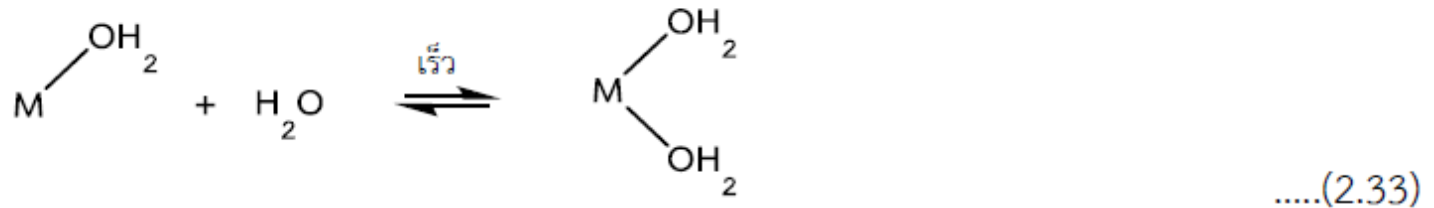
อัตราเร็วในการแตกตัวของแขนพันธะ $\text{M}-\text{NH}_2$ ด้านหนึ่งในสมการ (2.30) จะช้ากว่าการแตกตัวในกรณีของลิแกนด์แอมโมเนีย (NH_3) ซึ่งเป็นโมโนเดนเทต เนื่องจากแขนที่เหลือของลิแกนด์ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ จะต้องบิดออกห่างจากอะตอมกลาง เพื่อให้ H_2O เข้ามาแทนที่ในตำแหน่งที่แตกออกไปได้

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ขั้นที่ 2 แขนอีกข้างของลิแกนด์ไบเดนเตตแตกออก หลุดออกเป็นโมเลกุลอิสระ:



H_2O อีกโมเลกุลเข้ามาแทนตำแหน่งที่ว่าง:



จากนั้นการแตกตัวของแขนพันธะ M-NH_2 อีกด้านหนึ่งตามสมการ (2.32) จะเกิดได้ซ้ำเช่นกัน เนื่องจากลิแกนด์ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ก็มีโอกาสกลับไปสร้างพันธะกับอะตอมกลางได้อีก

ส่วนปฏิกิริยาที่น้ำ (H_2O) เข้าสร้างพันธะกับอะตอมกลางเกิดได้รวดเร็วเนื่องจากเข้าตรงตำแหน่งที่ว่าง (ดูสมการที่ (2.31) และ (2.33))