

ความเสถียรทางจลนศาสตร์และอุณหพลศาสตร์

Kinetic and Thermodynamic Stabilities

บทนำ

สารประกอบอนินทรีย์แต่ละชนิดจะมีความเสถียรแตกต่างกัน การพิจารณาความเสถียรเบื้องต้นอาจดูจากการเกิดของสารประกอบนั้นว่าเกิดได้ดีหรือไม่ภายใต้สภาวะหนึ่ง ๆ สารนั้นว่องไวต่อแสง ความร้อน หรือ ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากับสารบางชนิดหรือไม่ สามารถเก็บสารนั้นไว้ได้นานหรือไม่ เป็นต้น เสถียรภาพ หรือ ความเสถียร (stability) ของสารประกอบอนินทรีย์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบเชิงซ้อน (complex) หรือ สารประกอบโคออร์ดิเนชัน (coordination compound) สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (kinetic stability) และ ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic stability)

ความเสถียรทางจลนศาสตร์จะพิจารณาจากความว่องไว (reactivity) ในการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีอนินทรีย์ โดยทั่วไปได้แก่ ปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ (ligand substitution) ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox) เป็นต้น ในขณะที่ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์จะนิยมพิจารณาจากค่าคงที่ของการเกิด (formation constant, K_f) ของสารประกอบนั้น ความเสถียรทั้งสองประเภทไม่จำเป็นต้องสัมพันธ์กัน เช่น สารเชิงซ้อนที่มีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์อาจจะไม่เสถียรทางจลนศาสตร์ ความรู้ที่ได้จากการศึกษาเสถียรภาพหรือความเสถียรของสาร จะนำไปสู่ความเข้าใจกลไกของการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีอนินทรีย์ซึ่งจะกล่าวถึงในบทถัดไป

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

ในการบอกความเสถียรทางจลนศาสตร์ของสารประกอบเชิงซ้อน จะพิจารณาจากอัตราเร็ว/ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อน (มักเป็นปฏิกิริยาของไอออนเชิงซ้อนในสารละลาย) ได้แก่ ปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน ปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนหรือหมู่ฟังก์ชัน เป็นต้น โดยปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์มีการศึกษากันมากที่สุด ความเสถียรทางจลนศาสตร์มีคำสำคัญที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ **inert** (เฉื่อยต่อปฏิกิริยา) และ **labile** (ว่องไวต่อปฏิกิริยา) โดยที่

สารเชิงซ้อนที่มีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาสูง จัดเป็นสาร **labile** (ว่องไว, ไม่เสถียรทางจลนศาสตร์)
สารเชิงซ้อนที่มีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยต่ำ จัดเป็นสาร **inert** (เฉื่อย, เสถียรทางจลนศาสตร์)

เทาบ (Taube) ยังได้อธิบายเกี่ยวกับ **ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา** (reaction half-life, $t_{1/2}$) ซึ่งเป็นระยะเวลาที่ใช้ในการหายไปจำนวนครึ่งหนึ่งของสารเริ่มต้นในปฏิกิริยา และนำมาใช้เป็นหลักเกณฑ์พิจารณาความเสถียรทางจลนศาสตร์ของสารได้อีกวิธีหนึ่ง ดังนี้

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา ($t_{1/2}$) ไม่เกิน 1 นาที จัดเป็นสารที่ labile

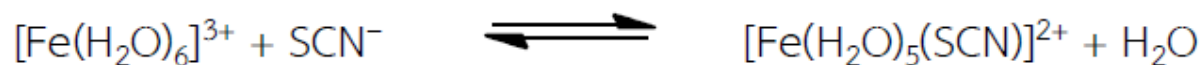
สารประกอบเชิงซ้อนที่มีครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา ($t_{1/2}$) นานกว่า 1 นาที จัดเป็นสารที่ inert

สารที่ inert ไม่ได้หมายความว่าสารตั้งต้นแต่ละชนิดไม่เกิดปฏิกิริยากัน แต่หมายถึงระยะเวลาที่เข้าทำปฏิกิริยาจนเกิดผลิตภัณฑ์อาจใช้เวลานานเป็นชั่วโมง เป็นวัน หรืออาจนานเป็นเดือน เป็นต้น พิจารณาตัวอย่างไอออนโลหะในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ จะเกิดไอออนเชิงซ้อนมีสูตรทั่วไปคือ $[M(H_2O)_6]^{n+}$ เมื่อเติมลิแกนด์ชนิดอื่นลงในสารละลายจะเกิดการแทนที่ลิแกนด์เดิม ดังปฏิกิริยา



สีฟ้า

สีฟ้าเข้ม

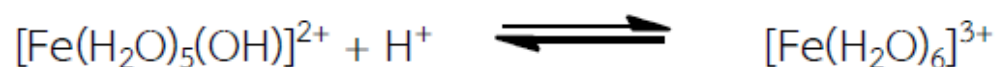


สีม่วงอ่อน

สีแดง

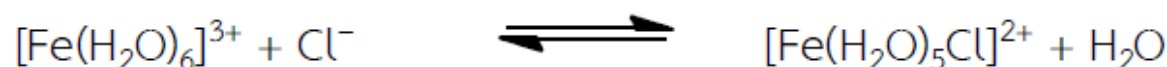
ปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นการแทนที่น้ำด้วยลิแกนด์ใหม่ คือ NH_3 และ SCN^- โดยปฏิกิริยาจะเกิดอย่างรวดเร็ว สังเกตจากการเปลี่ยนสีของสารละลาย

นอกจากนี้ สารประกอบ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ เมื่อนำมาละลายน้ำจะแตกตัวและอยู่ในรูปของ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ โดยพบว่าสามารถถูกแทนที่ด้วยลิแกนด์ได้หลายชนิดอย่างต่อเนื่อง ดังนี้

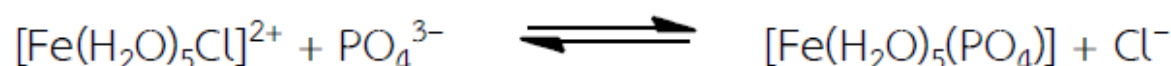


เหลือง

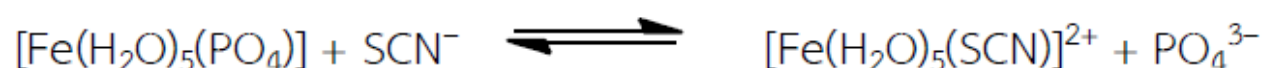
ม่วงจางๆ



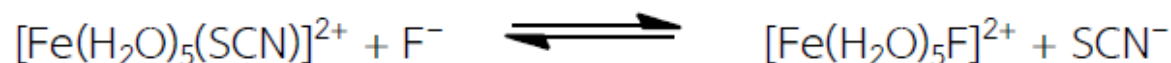
เหลือง



ไม่มีสี



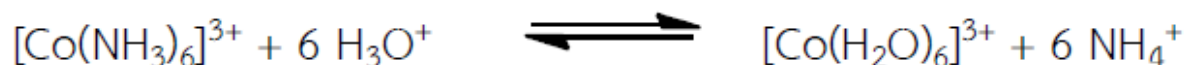
แดง



ไม่มีสี

ปฏิกิริยาข้างต้นเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเช่นกัน แสดงว่าสารเชิงซ้อนเหล่านี้เป็นสารประกอบกลุ่ม labile (labile compounds)

ตัวอย่างของสารประกอบหรือไอออนเชิงซ้อนที่ inert (inert compounds) เช่น $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ โดยสามารถสลายตัวได้ในสภาวะกรดแต่ใช้เวลาหลายวันที่อุณหภูมิห้อง



และจากการรวบรวมข้อมูลผลการทดลอง พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า (octahedral complex) ที่ธาตุทรานสิชันอะตอมกลางมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^3 และพวกสารเชิงซ้อนสปินต่ำ (low-spin complex) ของ d^4 d^5 d^6 มักเกิดปฏิกิริยาช้า (inert) ส่วน d^7 d^9 d^{10} จัดเป็นสารเชิงซ้อนที่ว่องไว (labile) ในขณะที่ d^8 มีความว่องไวปานกลาง สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนจัตุรัสระนาบ (square-planar complex) ส่วนใหญ่มีแนวโน้มเป็นสาร labile ยกเว้น d^8 ที่สารประกอบเป็น inert สรุปดังตาราง 1.1

ตาราง 1.1 แนวโน้มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อน d^n

ชนิดของสารเชิงซ้อน	ช้า (inert)	ปานกลาง (moderate)	ว่องไว (labile)
ทรงแปดหน้า	d^3 d^4 d^5 d^6 (สปินต่ำ)	d^8	d^1 d^2 d^4 d^5 d^6 (สปินสูง) d^7 d^9 d^{10}
จัตุรัสระนาบ	d^8 (สปินต่ำ)		

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

1.1 การอธิบายความว่องไว (lability) ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าโดยใช้ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์ (Valence Bond Theory, VBT)

ตามทฤษฎีพันธะวาเลนซ์ (VBT) พันธะในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าจะเกิดได้ 2 ลักษณะและเรียกตามออร์บิทัล (orbital) ที่ใช้ในการเกิดพันธะ ดังนี้

- outer-orbital complex เป็นสารเชิงซ้อนที่นำ d-orbital ชั้นนอกจำนวน 2 orbitals มาใช้ในการเกิดไฮบริดเซชันแบบ sp^3d^2
- inner-orbital complex เป็นสารเชิงซ้อนที่นำ d-orbital ชั้นในจำนวน 2 orbitals มาใช้ในการเกิดไฮบริดเซชันแบบ d^2sp^3

(หมายเหตุ d-orbitals ทั้ง 2 orbitals ที่ใช้ในการเกิดไฮบริดเซชัน คือ e_g set ซึ่งได้แก่ $d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2} เท่านั้น)

ทฤษฎี VBT สามารถใช้ทำนายได้ว่าสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าชนิดใด labile หรือ inert ดังนี้

1) outer-orbital complex (sp^3d^2 hybridization) มักเป็น labile complex ตัวอย่างเช่น สารเชิงซ้อนของ Mn^{2+} (d^5), Fe^{2+} (d^6), Fe^{3+} (d^5), Co^{2+} (d^7), Ni^{2+} (d^8), Cu^{2+} (d^9) และ Cr^{2+} (d^4) ปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์เกิดได้อย่างรวดเร็ว เนื่องจากพันธะที่เกิดจากไฮบริดเซชันแบบ sp^3d^2 อ่อนกว่าแบบ d^2sp^3

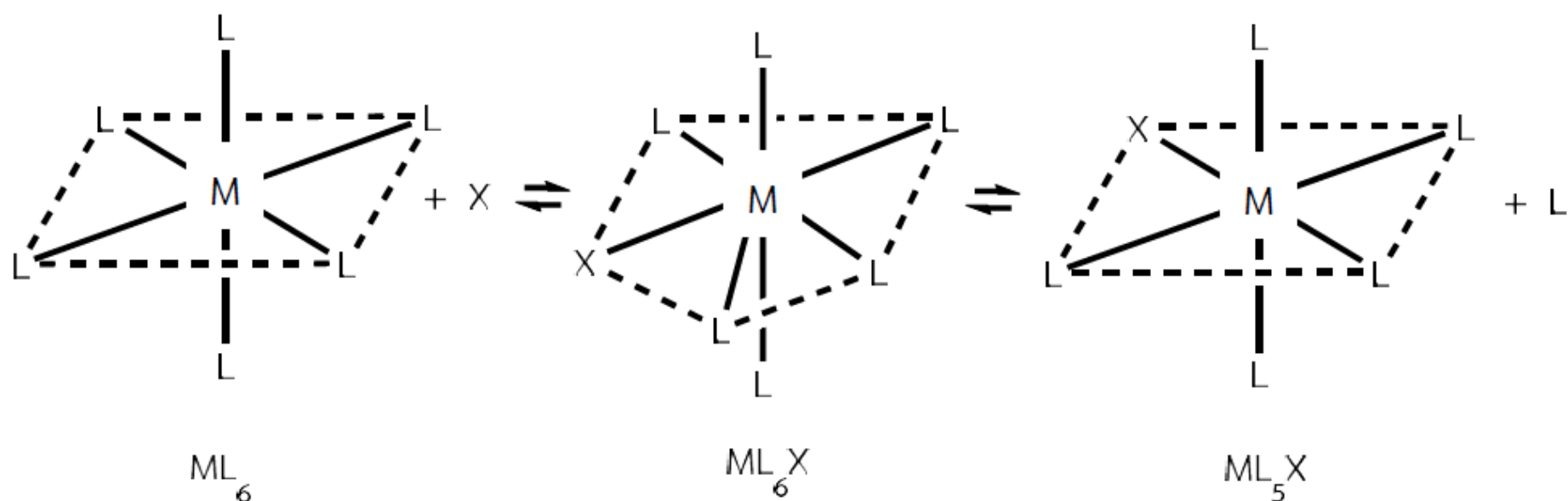
2) inner-orbital complex (d^2sp^3 hybridization) พบได้ทั้ง labile และ inert complex โดยไฮบริดออร์บิทัลแบบ d^2sp^3 ทั้ง 6 orbitals จะรับคู่อิเล็กตรอนจากลิแกนด์ที่ล้อมรอบทั้ง 6 คู่ (บรรจุเต็ม) ดังนั้น อิเล็กตรอนของโลหะเองจึงต้องถูกบรรจุในออร์บิทัล t_{2g} set (ได้แก่ d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) และมีเกณฑ์พิจารณาความเป็น labile หรือ inert ได้ดังนี้

ตาราง 1.2 การกระจายอิเล็กตรอน d^n ของไอออนโลหะใน t_{2g} orbitals และของลิแกนด์สำหรับ
inner-orbital octahedral complexes

Complex	d ⁿ	การกระจายอิเล็กตรอนของไอออนโลหะ (↑ และ/หรือ ↓) และอิเล็กตรอนของลิแกนด์ (X)									Examples of central metal ions
		d					s	p			
		t _{2g}			e _g			p _x	p _y	p _z	
		xy	yz	xz	x ² -y ²	z ²					
Inner-orbital labile octahedral complexes	d ⁰				X X	X X	X X	X X	X X	X X	Sc ³⁺ , Y ³⁺ , Te ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Nb ⁵⁺ , Ta ⁵⁺ , Mo ⁶⁺ , W ⁶⁺
	d ¹	↑			X X	X X	X X	X X	X X	X X	Ti ³⁺ , V ⁴⁺ , Mo ⁶⁺ , W ⁵⁺ , Re ⁶⁺
	d ²	↑	↑		X X	X X	X X	X X	X X	X X	Ti ²⁺ , V ³⁺ , Nb ³⁺ , Ta ³⁺ , W ⁴⁺ , Re ⁵⁺ , Ru ⁶⁺
Inner-orbital inert octahedral complexes	d ³	↑	↑	↑	X X	X X	X X	X X	X X	X X	V ²⁺ , Cr ³⁺ , Mo ³⁺ , W ³⁺ , Mn ⁴⁺ , Re ⁴⁺
	d ⁴	↑↓	↑	↑	X X	X X	X X	X X	X X	X X	[Cr(CN) ₆] ⁴⁻ , [Mn(CN) ₆] ³⁻ , Re ³⁺ , Ru ⁴⁺ , Os ⁴⁺
	d ⁵	↑↓	↑	↑↓	X X	X X	X X	X X	X X	X X	[Mn(CN) ₆] ⁴⁻ , Re ²⁺ , [Fe(CN) ₆] ³⁻ , Ru ³⁺ , Os ³⁺ , Ir ⁴⁺
	d ⁶	↑↓	↑↓	↑↓	X X	X X	X X	X X	X X	X X	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ , Ru ²⁺ , Os ²⁺ , Co ³⁺

2.1) inner-orbital labile octahedral complex

ได้แก่สารเชิงซ้อนที่ไอออนโลหะจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^0 d^1 d^2 เนื่องจากออร์บิทัลใน t_{2g} set อย่างน้อย 1 ออร์บิทัลไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (ดูตาราง 1.2) จึงสามารถรับคู่อิเล็กตรอนจากลิแกนด์อื่นที่เข้ามาและเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ได้ดี โดยการแทนที่มักเกิดผ่านอินเทอร์มีเดียตที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 7 ดังรูป 1.1



รูป 1.1 การเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าชนิด labile

2.2) inner-orbital *inert* octahedral complex

ได้แก่สารเชิงซ้อนที่ไอออนโลหะจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^3 d^4 d^5 และ d^6 เนื่องจากไม่มีออร์บิทัลใน t_{2g} set ว่างเลย (แต่ละออร์บิทัลมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่) จึงไม่สามารถรับคู่อิเล็กตรอนจากลิแกนด์อื่นเพื่อเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ได้ (ดูตาราง 1.2) และค่อนข้างเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยา

1.2 การอธิบายความว่องไว (lability) ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าโดยใช้ทฤษฎีสนามผลึก (Crystal Field Theory, CFT)

ทฤษฎีสนามผลึก (CFT) สามารถใช้ทำนายว่าสารเชิงซ้อนชนิดใด labile หรือ inert ได้โดยพิจารณาจากกลไกการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ และค่าการสูญเสียพลังงานเสถียรภาพในสนามผลึก (Loss of Crystal Field Stabilization Energy, CFSE) ของอินเทอร์มีเดียตเทียบกับสารตั้งต้น ดังนี้

$$\text{Loss of CFSE} = \text{CFSE (intermediate)} - \text{CFSE (reactant)} \quad \dots(1.1)$$

- ถ้าเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ผ่านกลไกแบบแตกตัว (dissociation mechanism) หรือ S_N1 การแตกตัวของลิแกนด์เดิมจะทำให้เกิดอินเทอร์มีเดียตเลขโคออร์ดิเนชัน (C.N.) เท่ากับ 5 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (square pyramidal) และมีสมมาตรลดลงจากทรงแปดหน้า (octahedral, C.N.=6)

$$\text{Loss of CFSE} = \text{CFSE (sq. py.)} - \text{CFSE (oct.)} \quad \dots(1.2)$$

- ถ้าเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ผ่านกลไกแบบรวมตัว (association mechanism) หรือ S_N2 การเข้ามารวมตัวของลิแกนด์ใหม่จะทำให้เกิดอินเทอร์มีเดียตเลขโคออร์ดิเนชัน (C.N.) เท่ากับ 7 โครงสร้างเป็นพีระมิดคู่ฐานห้าเหลี่ยม (pentagonal bipyramidal) ซึ่งมีสมมาตรลดลงจากทรงแปดหน้าเช่นกัน

$$\text{Loss of CFSE} = \text{CFSE (pent. bipy.)} - \text{CFSE (oct.)} \quad \dots(1.3)$$

จากการศึกษาทางด้านกลไกการเกิดปฏิกิริยา Basalo และ Pearson ได้คำนวณค่าการเปลี่ยนแปลง CFSE หรือค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ของปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อนสปินสูง (high-spin complex) และสารประกอบเชิงซ้อนสปินต่ำ (low-spin complex) สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบแตกตัวและแบบรวมตัว แสดงดังตาราง 1.3 และ 1.4 ตามลำดับ

ตาราง 1.3 ค่าการสูญเสียพลังงานเสถียรภาพในสนามผลึก (Loss in CFSE) ในหน่วย Dq ของอินเทอร์มีเดียตเทียบกับสารตั้งต้น สำหรับกลไกของปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์แบบแตกตัว (dissociation)

Dissociation mechanism						
Octahedral (oct.) (C.N.=6) $\rightarrow$ square pyramidal (sq. py.) (C.N.=5)						
d ⁿ	strong ligand fields (low-spin complexes)			weak ligand fields (high-spin complexes)		
	Oct. (C.N.=6)	Sq. py. (C.N.=5)	Loss in CFSE	Oct. (C.N.=6)	Sq. py. (C.N.=5)	Loss in CFSE
d ⁰	0 Dq	0.00 Dq	0.00 Dq	0 Dq	0.00 Dq	0 Dq
d ¹	4	4.57	0.00	4	4.57	0
d ²	8	9.14	0.00	8	9.14	0
d ³	12	10.00	-2.00	12	10.00	-2
d ⁴	16	14.57	-1.43	6	9.14	0
d ⁵	20	19.14	-0.86	0	0.00	0
d ⁶	24	20.00	-4.00	4	4.57	0
d ⁷	18	19.14	0.00	8	0.14	0
d ⁸	12	10.00	-2.00	12	10.00	-2
d ⁹	6	9.14	0.00	6	9.14	0
d ¹⁰	0	0.00	0.00	0	0.00	0

โดยข้อมูลที่ได้สามารถนำมาทำนายความว่องไวของสารเชิงซ้อนทรงแปดหน้าชนิดต่าง ๆ สรุปได้ดังนี้

- สารเชิงซ้อนที่อินเทอร์มีเดียตมีค่า CFSE สูงขึ้นกว่าสารตั้งต้น ถือว่าไม่สูญเสียพลังงานเสถียรภาพ

ในสนามผลึก ($\text{loss in CFSE} = 0$) และจัดเป็นสารเชิงซ้อนที่ว่องไว (labile)

- สารเชิงซ้อนที่อินเทอร์มีเดียตมีค่า CFSE ต่ำลงกว่าสารตั้งต้น ทำให้ค่า loss in CFSE ติดลบ และ

จัดเป็นสารเชิงซ้อนที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา (inert)

- สารเชิงซ้อนที่ไอออนโลหะจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^0, d^1, d^2 จัดเป็นชนิด labile ทั้งสองกลไก

- inner-orbital complex ตามทฤษฎี VBT จัดเป็น low-spin complex ตามทฤษฎี CFT และ

ให้ผลสอดคล้องกันคือ d^3, d^4, d^5, d^6 สปินต่ำ จัดเป็นสารเชิงซ้อนชนิด inert ทั้งสองกลไก (ค่า loss in CFSE ติดลบ)

- ค่า loss in CFSE ยิ่งติดลบมาก ยิ่ง inert มาก
- ลำดับความว่องไว (order of lability) เรียงจากน้อยไปหามาก คือ $d^6 < d^3 < d^4 < d^5$
- d^5 high-spin complex จัดเป็นสารเชิงซ้อน labile ในขณะที่ d^5 low-spin complex เป็น inert
- สารเชิงซ้อนที่ไอออนโลหะจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^7 ส่วนใหญ่ labile ยกเว้น d^7 low-spin complex ที่เกิดปฏิกิริยาการแทนที่ผ่านกลไกแบบรวมตัว (association)
 - สารเชิงซ้อนที่ไอออนโลหะจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^8 ค่อนข้าง inert ทั้งสองกลไก
 - สารเชิงซ้อนที่ไอออนโลหะจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^9 จะมีความว่องไว (labile) ถ้าเกิดปฏิกิริยาผ่านกลไกแบบแตกตัว (dissociation) และค่อนข้างเฉื่อยต่อปฏิกิริยา (inert) ถ้าเกิดปฏิกิริยาผ่านกลไกแบบรวมตัว (association)
 - สารเชิงซ้อนที่ไอออนโลหะจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^{10} จะมีความว่องไว (labile) ทั้งสองกลไก

ตาราง 1.4 ค่าการสูญเสียพลังงานเสถียรภาพในสนามผลึก (Loss in CFSE) ในหน่วย Dq ของอินเทอร์มีเดียตเทียบกับสารตั้งต้น สำหรับกลไกของปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์แบบรวมตัว (association)

Association mechanism						
Octahedral (oct.) (C.N.=6) $\rightarrow$ pentagonal bipyramidal (pent. bipy.) (C.N.=7)						
d^n	strong ligand fields (low-spin complexes)			weak ligand fields (high-spin complexes)		
	Oct. (C.N.=6)	Pent. bipy. (C.N.=7)	Loss in CFSE	Oct. (C.N.=6)	Pent. bipy. (C.N.=7)	Loss in CFSE
d^0	0 Dq	<u>0.00 Dq</u>	0.00 Dq	0 Dq	<u>0.00 Dq</u>	0.00 Dq
d^1	4	5.28	0.00	4	4.57	0.00
d^2	8	10.56	0.00	8	9.14	0.00
d^3	12	17.74	-4.26	12	10.00	-4.26
d^4	16	13.02	-2.98	6	9.14	-2.07
d^5	20	18.30	-1.70	0	0.00	0.00
d^6	24	15.48	-8.52	4	4.57	0.00
d^7	18	12.66	-5.34	8	0.14	0.00
d^8	12	7.74	-4.26	12	10.00	-4.26
d^9	6	4.93	-1.07	6	9.14	-1.07
d^{10}	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00

(ที่มา: G. Raj, Advanced Inorganic Chemistry-II, 12th edition, 2010: 56)

การคำนวณของ Basalo และ Pearson และผลที่ได้จากตาราง 1.3 และ 1.4 พบว่ามีความสอดคล้องกับข้อสรุปในตาราง 1.1 ที่กล่าวมา

1.3 ปัจจัยที่มีผลต่อความเสถียรทางจลนศาสตร์

- ประจุของไอออนอะตอมกลาง

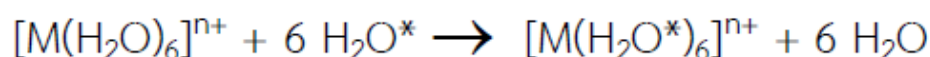
อะตอมกลางที่มีประจุสูง พันธะในสารประกอบเชิงซ้อนจะมีความแข็งแรง จึงเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ได้ยาก (inert)

ตัวอย่างเช่น ลำดับความว่องไวของปฏิกิริยา $[AlF_6]^{3-} > [SiF_6]^{2-} > [PF_6]^- > [SF_6]$

เนื่องจากประจุของไอออนอะตอมกลาง $+3 < +4 < +5 < +6$

นอกจากนี้จากการวัดอัตราเร็วของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนน้ำ (water exchange reaction)

ดังต่อไปนี้



พบว่าอัตราเร็วของ $[Na(H_2O)_6]^+ > [Mg(H_2O)_6]^{2+} > [Al(H_2O)_6]^{3+}$

ประจุของไอออนอะตอมกลาง $+1 < +2 < +3$

- รัศมีของไอออนอะตอมกลาง

สารประกอบเชิงซ้อนที่ไอออนอะตอมกลางมีขนาดใหญ่ ยิ่งเกิดปฏิกิริยาได้ดี (labile)

ตัวอย่างเช่น ลำดับความว่องไวของปฏิกิริยา $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

โดยที่ขนาดไอออนอะตอมกลาง (Å) 0.65 < 0.99 < 1.13

- โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน

โดยทั่วไป พบว่าสารเชิงซ้อนที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 ทั้งโครงสร้างที่เป็นทรงสี่หน้า (tetrahedral) และจัตุรัสระนาบ (square planar) มีแนวโน้มการเกิดปฏิกิริยาว่องไวกว่า (labile) เมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนที่สอดคล้องกันแต่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6

ตัวอย่างเช่น $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} + 4 \text{}^{14}\text{CN}^- \rightarrow [\text{Ni}(\text{}^{14}\text{CN})_4]^{2-} + 4 \text{CN}^-$ (อัตราเร็วสูง)

2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ของสารประกอบเชิงซ้อน จะพิจารณาจาก ค่าคงที่ของการเกิด (formation constant, K_f) ของสารประกอบเชิงซ้อนนั้น การบอกความเสถียรจะมีคำสำคัญที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ **stable** (เสถียร) และ **unstable** (ไม่เสถียร) โดยมีเกณฑ์พิจารณาดังนี้

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีค่า K_f ต่ำ จัดเป็นสารที่ **unstable** (ไม่เสถียรทางอุณหพลศาสตร์)

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีค่า K_f สูง จัดเป็นสารที่ **stable** (เสถียรทางอุณหพลศาสตร์)

ตัวอย่างการหาค่า K_f ของ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ในตัวทำละลายน้ำ จะประกอบด้วย 4 ขั้นตอน คือ



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



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



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



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

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

ดังนั้น ค่าคงที่รวม (total formation constant, K_{ft}) จะหาได้จากปฏิกิริยารวมดังนี้



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

ค่า K_f บอกได้เพียงความเสถียรของสาร (stable หรือ unstable) นั่นคือ สารประกอบเชิงซ้อนนั้นเกิดขึ้นได้ง่ายเพียงใด แต่ไม่สามารถบอกได้ว่าสารนั้นจะว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาหรือไม่ โดยต้องศึกษาในแง่ของอัตราเร็วของปฏิกิริยาซึ่งเป็นการบอกความเสถียรทางจลนศาสตร์ (labile หรือ inert) อีกครั้งหนึ่ง

ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ความเสถียรทั้งสองประเภทไม่จำเป็นต้องสัมพันธ์กัน เช่น สารเชิงซ้อนที่มีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์อาจว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (ไม่เสถียรทางจลนศาสตร์) ดังตัวอย่างในตารางที่ 1.5

ตาราง 1.5 ค่าคงที่ของการเกิด (formation constant, K_f) และอัตราเร็วของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ (rate of ligand-exchange reaction) ของไอออนเชิงซ้อนบางชนิด

ไอออนเชิงซ้อน	K_f	Rate of ligand-exchange reaction	ความเสถียร
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	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
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	$\sim 10^{40}$	$t_{1/2} = 1$ นาที	stable/ labile

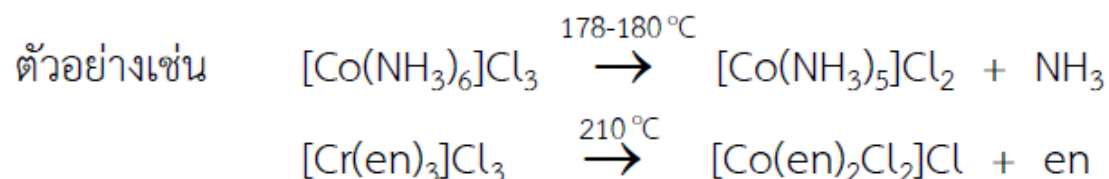
(ที่มา: Douglas, Daniel & Alexander, Concepts and Models of Inorganic Chemistry, 3rd ed., 1994: 487)

2.1 ปัจจัยที่มีผลต่อความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์

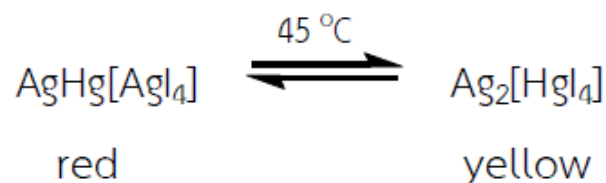
■ ปัจจัยทางสิ่งแวดล้อม (Environmental Factors) ได้แก่

1) ผลของอุณหภูมิ

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์สลายตัวง่าย (volatile coordinating ligands) เช่น H_2O , NH_3 , ethylene diamine (en) เป็นต้น จะมีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ต่ำ (less stable) เนื่องจากลิแกนด์เหล่านี้จะสลายตัวได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อน

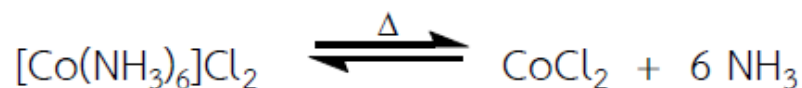


อุณหภูมิยังอาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในวงโคออร์ดิเนชัน (coordination sphere) ของสารประกอบเชิงซ้อนได้ เช่น เกิดการแลกเปลี่ยนกันระหว่างไอออนภายในและภายนอกวงโคออร์ดิเนชัน ดังปฏิกิริยา โดยสังเกตจากสีของสารเชิงซ้อนที่เปลี่ยนไป



2) ผลของความดัน

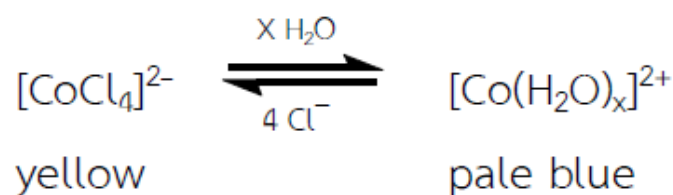
ความดันมักมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงทิศทางการเกิดปฏิกิริยาที่มีสมดุล ตามหลักของเลอชาเตอลิเยร์ (Le Chatelier) ตัวอย่าง เช่น



ผลของอุณหภูมิทำให้ NH_3 หลุดจากโครงสร้างกลายเป็นไอ อย่างไรก็ตาม หากเพิ่มความดันภายใต้บรรยากาศที่เป็น NH_3 จะทำให้เกิดสมดุลไปในทิศทางย้อนกลับได้

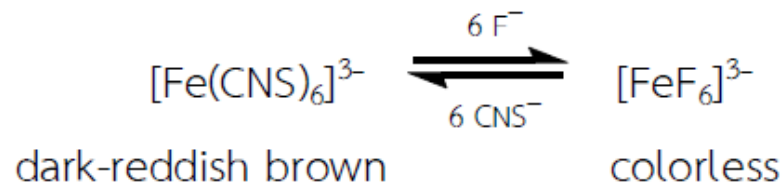
■ ปัจจัยของความเข้มข้น (Concentration Factors)

สารประกอบหลายชนิดที่มีความเสถียรในสถานะของแข็ง กลับไม่เสถียรเมื่อละลายน้ำ (เว้นแต่มีสารละลายของลิแกนด์อยู่ในความเข้มข้นสูง) เนื่องจากน้ำซึ่งเป็นตัวทำละลายที่มีปริมาณมากจะเข้าแทนที่ลิแกนด์เดิมได้ง่าย



จากสมดุลของปฏิกิริยา เมื่อ $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ละลายน้ำ ลิแกนด์ H_2O เข้าแทนที่ได้ง่าย เกิดเป็น $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ แต่ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของลิแกนด์ Cl^- โดยการเติม HCl หรือ LiCl ก็จะได้ $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ซึ่งมีสีเหลืองกลับมา

นอกจากนี้ ผลของความเข้มข้นของลิแกนด์ต่างชนิดกันในสารละลาย ทำให้เกิดการแข่งขันระหว่างลิแกนด์ในการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ แล้วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่แตกต่างกัน ตัวอย่าง เช่น



ความเข้มข้นของ F^- มากเกินไป จะได้สารเชิงซ้อนของ $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ซึ่งไม่มีสี

แต่ถ้าความเข้มข้นของ SCN^- มากเกินไป จะเกิดการแทนที่ของลิแกนด์ SCN^- และได้สารเชิงซ้อนของ $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$ ซึ่งมีสีน้ำตาลแดงเข้ม

■ ผลของไอออนโลหะอะตอมกลาง

1) ขนาดของไอออน (cationic size)

ไอออนยิ่งมีขนาดเล็ก จะเกิดพันธะกับลิแกนด์ได้อย่างแข็งแรง สารเชิงซ้อนจะมีความเสถียร

2) ประจุของไอออน (ionic charge)

ไอออนที่มีขนาดเท่ากันหรือใกล้เคียงกัน ไอออนที่มีประจุสูงกว่าจะดึงดูดอิเล็กตรอนของลิแกนด์และเกิดพันธะกับลิแกนด์ได้แข็งแรงกว่า สารเชิงซ้อนจะมีความเสถียรมากกว่า (ดูจากค่า formation constant หรือ stability constant, $\log \beta$) ตัวอย่างแสดงดังตาราง 1.6

ตาราง 1.6 ผลของประจุไอออนต่อความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนของ Fe^{2+} , Fe^{3+} และ Co^{2+} , Co^{3+}

ไอออนเชิงซ้อน	ประจุของอะตอมกลาง	ขนาดของไอออน อะตอมกลาง (Å)	Stability constant ($\log \beta$)	ความเสถียร
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$	+3	ใกล้เคียงกัน	31.0	↑ เพิ่มขึ้น
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$	+2		8.3	
$\text{Co}^{\text{III}}\text{-complex}$	+3	ใกล้เคียงกัน	higher	↑ เพิ่มขึ้น
$\text{Co}^{\text{II}}\text{-complex}$	+2		low	

3) ความหนาแน่นประจุ (charge density)

ความหนาแน่นประจุกำนวณได้จากอัตราส่วนระหว่างประจุต่อรัศมีไอออน ดังสมการ

$$\text{Charge density } (\phi) = \frac{\text{charge}}{\text{ionic radius}} \quad \dots(1.9)$$

หากค่า charge density มาก แสดงว่าไอออนโลหะสามารถดึงดูดและเกิดพันธะกับลิแกนด์ได้ดี ทำให้สารเชิงซ้อนนั้นมีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (stable) ตัวอย่าง เช่น สารเชิงซ้อนของ Fe^{3+} มักมีความเสถียรมากกว่าสารเชิงซ้อนของ Fe^{2+} ที่มีลิแกนด์ชนิดเดียวกัน เนื่องจาก $\phi_{\text{Fe(III)}} > \phi_{\text{Fe(II)}}$

$$\phi_{\text{Fe(III)}} = \frac{3}{0.67} = 4.48 \quad (\text{stability constant, } \beta_{\text{Fe(III)-complex}} = 10^{31})$$

$$\phi_{\text{Fe(II)}} = \frac{2}{0.67} = 2.99 \quad (\text{stability constant, } \beta_{\text{Fe(II)-complex}} = 10^6)$$

จากสมการ 1.9 สารประกอบเชิงซ้อนที่ไอออนอะตอมกลางมีประจุสูงและรัศมีไอออนขนาดเล็ก จะมีความเสถียรสูงสุด

■ ผลของลิแกนด์

ลิแกนด์ที่นิยมใช้ในการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อน มักมีอะตอมที่ให้คู่อิเล็กตรอน (donor atom) ที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity, E.N.) สูง เช่น C, N, O, S, halogens โดยผลของลิแกนด์ต่อความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อน มีดังนี้

1) ขนาดและประจุของลิแกนด์ (size and charge of ligands)

- กรณีลิแกนด์มีประจุ หากประจุมากและมีขนาดเล็ก จะทำให้เกิดสารเชิงซ้อนที่เสถียรมาก

ตัวอย่างเช่น แนวโน้มความเสถียรของสารเชิงซ้อนตามชนิดของลิแกนด์ $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

- กรณีลิแกนด์ไม่มีประจุ (เป็นกลาง) จะพิจารณาจากควมมีขั้วของโมเลกุล ลิแกนด์ที่มีขั้วสูง จะเกิดพันธะกับไอออนอะตอมกลางอย่างแข็งแรง ทำให้สารเชิงซ้อนมีความเสถียร

ตัวอย่างแนวโน้มความเสถียรของสารเชิงซ้อนตามชนิดของลิแกนด์ที่ไม่มีประจุ เป็นดังนี้

amine > ethylamine > diethylamine > triethylamine

ลิแกนด์ชนิดโมนอดেন্ট (monodentate ligand) ยิ่งมีขั้วมากและมีขนาดเล็ก ยิ่งมีความเสถียรมาก

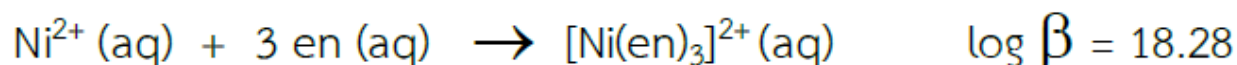
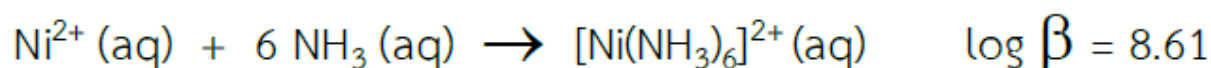
2) ความเป็นเบสของลิแกนด์ (basic character)

ลิแกนด์ที่เป็นเบสที่แรง (strong base ligand) ตามนิยามกรด-เบสของลิวอิส (Lewis)

ตัวอย่างเช่น CN^- , F^- , NH_3 จะให้คู่อิเล็กตรอนได้ดี (good electron donor) ในการเกิดพันธะที่เสถียรกับไอออนโลหะที่มีประจุบวกสูงและ/หรือมีขนาดเล็ก

3) ผลของคีเลต (chelate effect)

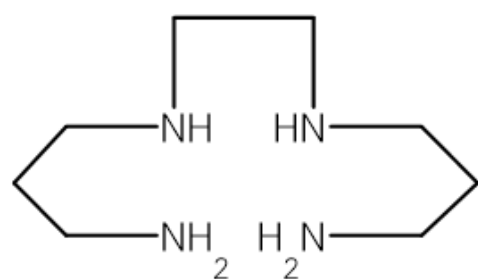
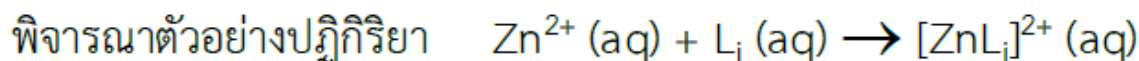
พิจารณาปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



Stability constant ของ $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ มากกว่า $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ เนื่องจาก en หรือ ethylene diamine เป็นลิแกนด์ชนิดไบเดนเทต (bidentate ligand) เกิดพันธะกับไอออนโลหะแบบคีเลต (หนึ่งโมเลกุลเกิดพันธะกับโลหะได้ 2 พันธะ) ซึ่งแข็งแรงกว่า NH_3 ซึ่งเป็นลิแกนด์ชนิดมอนอดเดนเทต (หนึ่งโมเลกุลเกิดพันธะกับโลหะได้ 1 พันธะ) จึงทำให้สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ มีความเสถียรมากกว่า $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

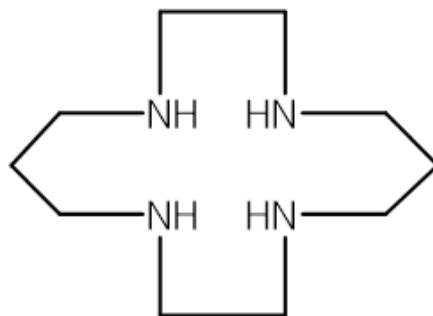
4) ผลของแมโครไซคลิก (macrocyclic effect)

สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดจากลิแกนด์พอลิเดนเทตที่โครงสร้างเป็นวงปิด (cyclic polydentate ligand) จะมีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic stable) กว่าสารเชิงซ้อนที่เกิดจากลิแกนด์ที่โครงสร้างไม่เป็นวง (non-cyclic ligand)



L_1

non-cyclic ligand



L_2

cyclic ligand

ligand	L_1	L_2
log K	11.25	15.34

เมื่อ K = formation constant ของ
สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{ZnL}_i]^{2+}$

5) ขนาดของวงคีเลต (chelate ring size)

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงคีเลตใหญ่ขึ้น จะมีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์มากขึ้น

พิจารณาสารประกอบเชิงซ้อนของ Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} และ Cd^{2+} ที่มีลิ

แกนด์คีเลตขนาดต่าง ๆ กัน ดังตาราง 1.7

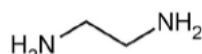
ตาราง 1.7 ผลของขนาดของวงคีเลตที่มีต่อค่า stability constant ($\log \beta$) ของสารประกอบเชิงซ้อน

Metal complexes	No. of chelate rings	Values of stability constant ($\log \beta$ values)						
		Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
M(NH ₃) ₄	0	-	-	5.31	7.79	12.59	9.06	6.92
M(en) ₂	2	4.90	7.70	10.90	14.50	20.20	11.20	10.30
M(trien)	3	4.90	7.80	11.00	14.10	20.50	12.10	10.00
M(tren)	3	5.80	8.80	12.80	14.00	18.80	14.60	12.30
M(dien) ₂	4	7.00	10.40	14.10	18.90	21.30	14.40	13.80
M(penten)	5	9.40	11.20	15.80	19.30	22.40	16.20	16.20

(ที่มา: G. Raj, Advanced Inorganic Chemistry-II, 12th edition, 2010: 65)

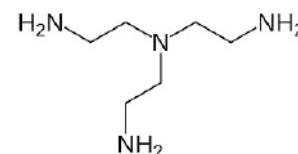
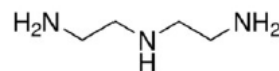
โดยที่

en = ethylene diamine, NH₂CH₂CH₂NH₂

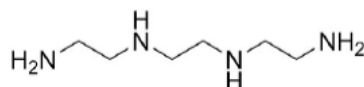


tren = triamino triethylamine, (NH₂CH₂CH₂)₃N

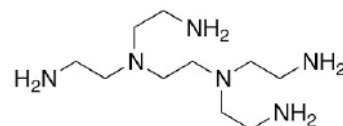
dien = diethylene triamine, NH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂



trien = triethylene tetramine, NH₂(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH₂



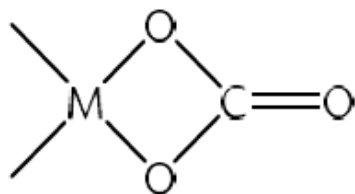
penten = tetrakis (aminoethyl) ethylene diamine, [NH₂CH₂CH₂)₂NCH₂CH₂N(CH₂CH₂NH₂)₂



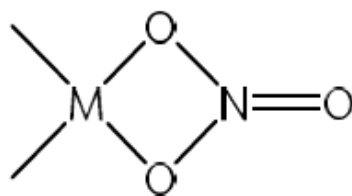
ความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนยังขึ้นกับจำนวนอะตอมในวง (ring) ดังนี้

- 3-membered ring พบไม่พบสารเชิงซ้อนประเภทนี้เนื่องจากไม่เสถียรอย่างมาก
- 4-membered ring สารเชิงซ้อนประเภทนี้หายาก พบได้เฉพาะในกลุ่มที่ลิแกนด์เป็น

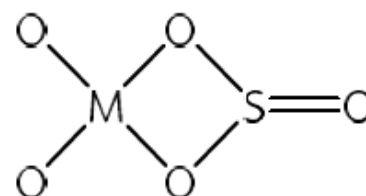
คาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ไนเตรต (NO_3^-) และซัลเฟต (SO_4^{2-}) ที่จับแบบคีเลต



(ก)



(ข)



(ค)

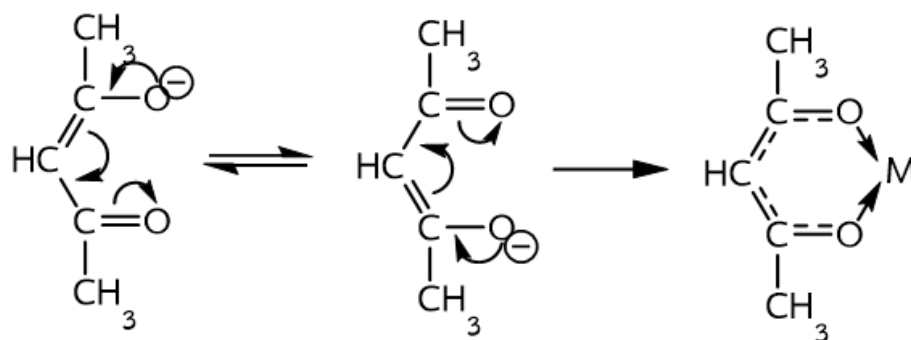
รูป 1.2 สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับลิแกนด์คีเลต (ก) คาร์บอเนต (ข) ไนเตรต และ (ค) ซัลเฟต

- 5-membered ring และ 6-membered ring สารคีเลตประเภทนี้เสถียรที่สุด พบได้บ่อย

โดย 5-membered ring จะเสถียรกว่า 6-membered ring เมื่ออะตอมใน ring เชื่อมกันด้วยพันธะเดี่ยว

ส่วน 6-membered ring จะเสถียรกว่า 5-membered ring เมื่ออะตอมใน ring เชื่อมกันด้วยพันธะคอนจูเกต (conjugate bond)

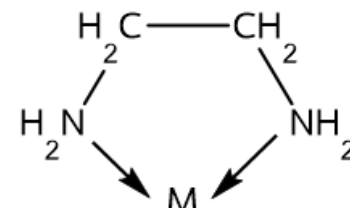
ตัวอย่างเช่น metal-acetylaceton complex จะเสถียรกว่า metal-ethylene diamine complex



metal-acetylaceton complex

(6-membered conjugate chelate rings)

(ก)



metal-ethylene diamine complex

(5-membered chelate rings)

(ข)

รูป 1.3 สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับลิแกนด์คีเลต (ก) 6-membered ring (ข) 5-membered ring

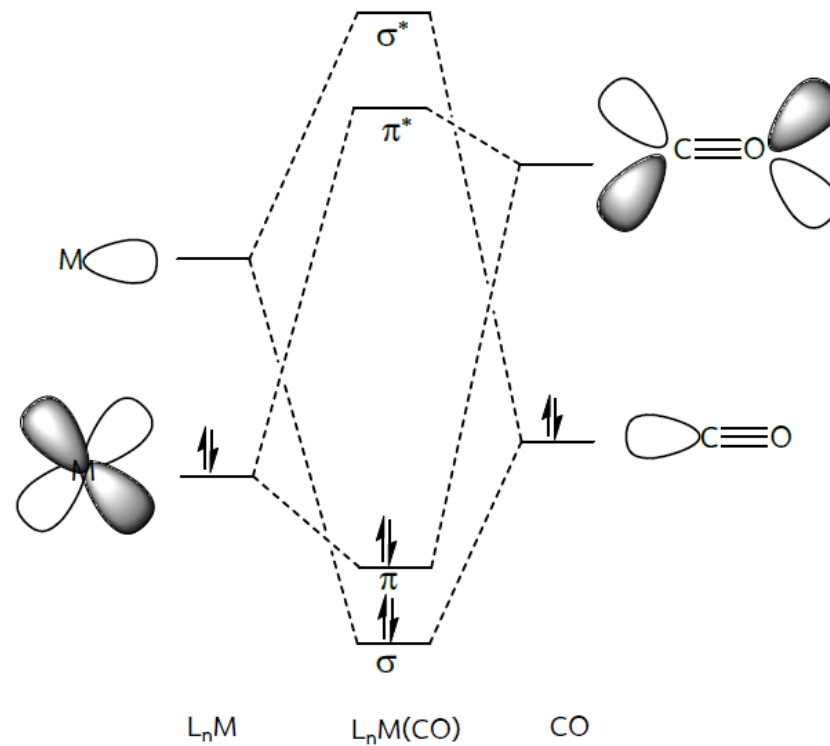
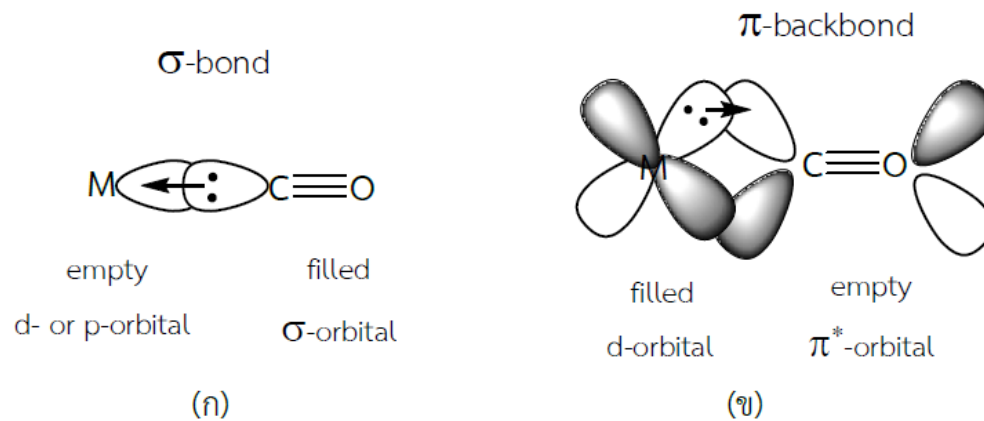
จะเห็นว่า metal-acetylaceton complex มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron delocalization) ภายในวงแหวนคอนจูเกต (conjugated ring) ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนมีเสถียรภาพภายในโครงสร้าง

6) ผลของความเกะกะ (steric effect)

เมื่อลิแกนด์ที่มีหมู่ขนาดใหญ่ (bulky group) อยู่ใกล้กับอะตอมที่ให้คู่อิเล็กตรอนเพื่อเกิดพันธะกับโลหะ (donor atom) จะเกิดแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนและทำให้พันธะระหว่างโลหะ-ลิแกนด์อ่อนลง แสดงถึงผลของความเกะกะ (steric effect หรือ steric hindrance) ส่งผลให้สารเชิงซ้อนไม่เสถียร ตัวอย่างเช่น complex ที่ลิแกนด์เป็น ethylene diamine, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ จะเสถียรมากกว่า complex ที่ลิแกนด์เป็น tetramethylethylenediamine, $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ซึ่งมีหมู่เมทิล (CH_3) เป็น bulky group

7) ผลของพันธะพายแบบกลับ (π -backbonding effect)

ligand ที่สามารถเกิดพันธะพายแบบกลับ (π -back bonding) ซึ่งแข็งแรง สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจะมีความเสถียรมาก ตัวอย่างลิแกนด์กลุ่มนี้ ได้แก่ CN , CO , NO_2 , C_2H_4 , R_3P , R_3As เป็นต้น



รูป 1.4 การเกิดพันธะแบบ (ก) พันธะซิกมา และ (ข) พันธะพายแบบกลับ และระดับพลังงานของออร์บิทัล
ในสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะ (M) และลิแกนด์คาร์บอนิล (CO)

การเกิดพันธะระหว่างโลหะและลิแกนด์คาร์บอนิล (CO) อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากคาร์บอนจะถูกส่งให้กับโลหะเพื่อเกิดพันธะซิกมา (σ -bond) ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density) ทางด้านโลหะสูงขึ้น โลหะจึงลดความหนาแน่นของอิเล็กตรอนโดยส่งคู่อิเล็กตรอนใน d-orbital กลับไปยังออร์บิทัลที่ว่างของลิแกนด์คาร์บอนิล นั่นคือ π^* -orbital เกิดเป็นพันธะพายแบบกลับ (π -backbond) การเกิดพันธะลักษณะนี้จะทำให้โลหะและลิแกนด์ยึดเหนี่ยวกันอย่างแข็งแรง สารประกอบเชิงซ้อนกลุ่มนี้จึงมีความเสถียรมาก

8) ปัจจัยอื่น ๆ (Miscellaneous factors)

นอกจากปัจจัยต่าง ๆ ดังที่กล่าวมา ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ของสารประกอบเชิงซ้อนอาจเกิดจากปัจจัยอื่น ๆ ได้แก่

- ชนิดของตัวทำละลายต่อการเกิดสารเชิงซ้อนบางชนิด

ตัวอย่างเช่น การสังเคราะห์ $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ต้องเตรียมในตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำ (non-aqueous solvent) เช่น แอลกอฮอล์ เนื่องจากในตัวทำละลายน้ำจะเกิดการแทนที่ลิแกนด์ที่เป็นน้ำเข้าไปได้ง่ายในสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้

- ผลของความกรด-ด่าง (pH) ของสารละลาย

พบว่า การเกิดสารเชิงซ้อนจะเสถียรขึ้นเมื่อเตรียมในสถานะที่มีความเข้มข้นของกรดลดลง

(pH สูงขึ้น)

ความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนจะถูกนำมาพิจารณาอยู่เสมอ เพื่ออธิบายหรือทำนายกลไกของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ทางเคมีอนินทรีย์ ได้แก่ ปฏิกิริยาการแทนที่ของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า ปฏิกิริยาการแทนที่ของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อนจัตุรัสระนาบ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน และปฏิกิริยาของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน ดังจะกล่าวถึงในบทต่อไป