

ปฏิกิริยาและกลไกการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีอนินทรีย์
Reactions and Mechanisms in Inorganic Chemistry

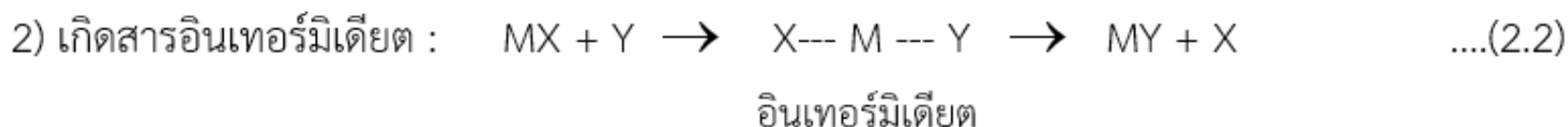
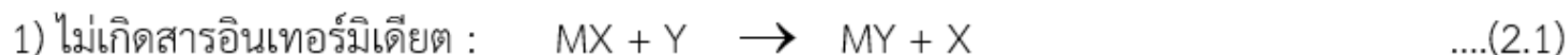
บทนำ

ปฏิกิริยาและกลไกการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีอนินทรีย์ ต้องอาศัยการทดลองและศึกษาทางจลนศาสตร์เคมี (chemical kinetics) ข้อมูลทางจลนศาสตร์ที่ได้ จะทำให้เราเข้าใจโครงสร้างการจัดเรียงอิเล็กตรอนของสารประกอบ รวมทั้งอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนเหล่านั้น และสามารถนำความรู้ไปควบคุมปฏิกิริยาและออกแบบขั้นตอนของปฏิกิริยา เพื่อใช้ประโยชน์ในการสังเคราะห์สารประกอบโคออร์ดิเนชัน ตัวอย่างเช่น ในปฏิกิริยาที่ได้ผลิตภัณฑ์ซึ่งมีสีเฉพาะตัวของสารประกอบ สีเหล่านี้จะเปลี่ยนไปเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงลิแกนด์ที่เกิดพันธะกับอะตอมกลาง

อัลเฟรด เวอร์เนอร์ (Alfred Werner) นักเคมีชาวสวิตเซอร์แลนด์ ได้ศึกษาสารประกอบของ Co^{3+} Cr^{3+} Pt^{2+} และ Pt^{4+} เนื่องจากเป็นสาร inert เกิดปฏิกิริยาช้าในสถานะสารละลาย จึงสามารถศึกษาและติดตามในแง่ของโครงสร้างของสาร โครงผลึก และสมบัติอื่นๆ ได้ง่ายกว่าสาร labile ซึ่งว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา การศึกษาคุณสมบัติของสารเชิงซ้อน inert อาจใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) ยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-Vis spectroscopy) และ โพลาไรเมตรี (polarimetry) ในขณะที่การศึกษาสารเชิงซ้อน labile ต้องอาศัยวิธีการที่ใช้เวลาในการศึกษาน้อยๆ เช่น การทำให้สมดุลของปฏิกิริยาถูกรบกวนด้วยความดันหรืออุณหภูมิอย่างฉับพลันแล้วดูผลการเข้าสู่สมดุลใหม่ เป็นต้น

โดยทั่วไปปฏิกิริยาเคมีเกิดจากสารตั้งต้น (reactants) ที่มีพลังงานต่ำ เปลี่ยนโครงสร้างของสารเป็นสารที่มีพลังงานสูงขึ้น สถานะนี้เรียกว่า **สถานะแทรนซิชัน** (transition state) จากนั้นจะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นผลิตภัณฑ์ (products) ที่มีพลังงานต่ำลง

พิจารณาปฏิกิริยาระหว่างสารเชิงซ้อน MX และลิแกนด์ Y อาจเกิดได้ 2 ลักษณะ ดังสมการ (2.1) และ (2.2)

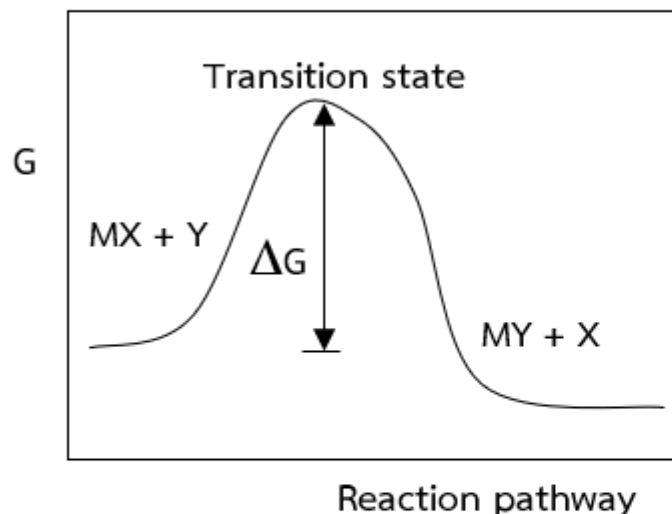


กำหนดให้ X คือ ลิแกนด์ที่หลุดออก (leaving ligand)

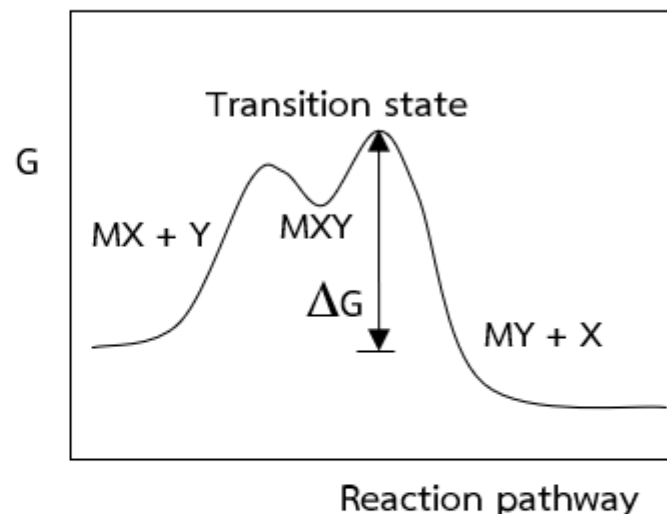
Y คือ ลิแกนด์ที่เข้ามาเกิดพันธะ (entering ligand)

$X \cdots M \cdots Y$ เรียกว่า สารอินเทอร์มีเดียต (intermediate) เป็นสภาวะที่ลิแกนด์ X กำลังหลุดจากโครงสร้าง ในขณะที่ลิแกนด์ Y กำลังสร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลาง

การดำเนินไปของปฏิกิริยาทั้งสองแบบ พลังงานที่เกี่ยวข้องจะแตกต่างกัน ดังรูป 2.1



(ก) ไม่เกิดสารอินเทอร์มีเดียต



(ข) เกิดสารอินเทอร์มีเดียต

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

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

ผลต่างของพลังงานของสารตั้งต้นกับพลังงานที่สถานะแทรนซิชัน เรียกว่า พลังงานกระตุ้น (activation energy, ΔG) โดยรูป ข ที่สถานะแทรนซิชันจะเกิดอินเทอร์มีเดียต MXY และหาค่า ΔG ได้จากผลต่างของพลังงานของสารตั้งต้นกับพลังงานที่สถานะแทรนซิชันสูงสุด

ในการศึกษาทางจลนศาสตร์ (kinetics) อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะแปรผันตรงกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น ถ้าในปฏิกิริยามีอินเทอร์มีเดียตเกิดขึ้น จะถือว่าสารอินเทอร์มีเดียตนั้นเป็นสารตั้งต้นของผลิตภัณฑ์ด้วย อย่างไรก็ตาม จากการทดลอง ความเข้มข้นของอินเทอร์มีเดียตมีน้อยมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ รวมทั้งอินเทอร์มีเดียตจะไม่ปรากฏในปฏิกิริยารวม ดังนั้นในการคำนวณหาอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะทำโดยกำหนดสภาวะที่ความเข้มข้นของอินเทอร์มีเดียตคงที่ (จะกล่าวถึงในรายละเอียดต่อไป)

ปฏิกิริยาในทางเคมีอินทรีย์ โดยเฉพาะในสารประกอบเชิงซ้อนจะมีส่วนที่แตกต่างไปจากปฏิกิริยาทั่วไป เนื่องจาก

- โครงสร้างที่ค่อนข้างซับซ้อน
- มีโอกาสเกิดการจัดเรียงโครงสร้างใหม่ (rearrangement) ได้ง่าย และ
- มีหลายปัจจัยร่วมกันที่มีอิทธิพลกำหนดกลไกและทิศทางการเกิดปฏิกิริยา

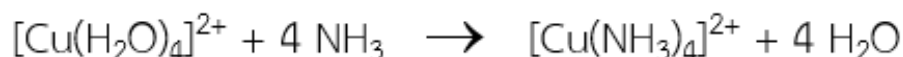
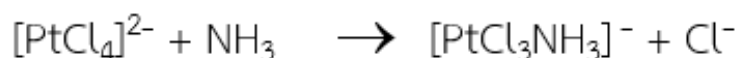
ในบทนี้จะกล่าวถึงปฏิกิริยาที่สำคัญในทางเคมีอินทรีย์ ได้แก่ ปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ที่เกิดพันธะกับโลหะอะตอมกลาง ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน และปฏิกิริยาของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

1.1 ปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า (Substitution Reactions in Octahedral Complexes)

ปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า เป็นปฏิกิริยาที่พบบ่อยที่สุดของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน เกิดจากลิแกนด์ชนิดใหม่เข้าแทนที่ลิแกนด์เดิมของอะตอมกลาง เกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่ที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน (C.N.) และเลขออกซิเดชันของอะตอมกลางไม่เปลี่ยนแปลง

การแทนที่ของลิแกนด์อาจเกิดขึ้นเพียงลิแกนด์เดียวหรือหลายลิแกนด์ก็ได้ ตัวอย่าง เช่น



1.1.1 กลไกของปฏิกิริยาการแทนที่ (Mechanisms of Substitution Reaction)

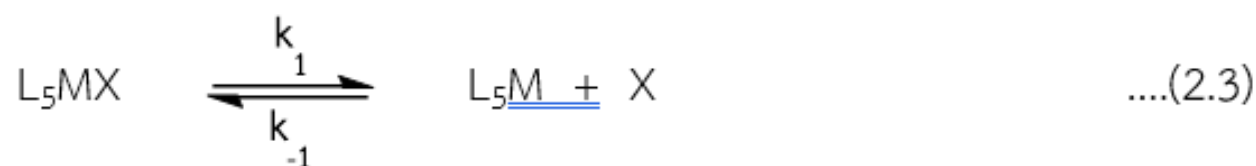
Langford และ Gray ได้เสนอกลไกสำหรับปฏิกิริยาการแทนที่ว่ามี 3 แบบ คือ

- 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)

การศึกษากฎอัตราโดยวิธีทาง kinetics มีประโยชน์ในการหากลไกของปฏิกิริยา ต่อไปนี้จะกล่าวถึงความสัมพันธ์ของกฎอัตรากับกลไกของปฏิกิริยาการแทนที่แบบต่างๆ

1) กลไกการแตกตัว (dissociation mechanism: D)

กลไกการแตกตัวในปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบเชิงซ้อนตรงแปดหน้า ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนย่อย คือ ลิแกนด์เดิม (X) สลายพันธะจากอะตอมกลางเกิดอินเทอร์มีเดียตที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน (C.N.) ลดลง จากนั้นลิแกนด์ใหม่ (Y) เข้ามาแทนที่ (เกิดพันธะกับอะตอมกลาง)



กำหนดให้ k_1 คือ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไปข้างหน้า

k_{-1} คือ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาย้อนกลับ

k_2 คือ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา

จากสมมติฐานสถานะคงตัว (steady state hypothesis) ถือว่าความเข้มข้นของอินเทอร์มีเดียตมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ รวมทั้งอินเทอร์มีเดียตไม่ปรากฏในผลิตภัณฑ์ ดังนั้น อาจกล่าวได้ว่า อัตราการเปลี่ยนความเข้มข้นของอินเทอร์มีเดียต (L_5M) ของปฏิกิริยา มีค่าเท่ากับศูนย์ และสามารถเขียนอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ดังนี้

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

$$k_1[L_5MX] = \underline{\underline{[L_5M] (k_1[X] + k_2[Y])}}$$

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

และจากสมการ (2.4) สามารถหาอัตราเร็วของการเกิดผลิตภัณฑ์ L_5MY ได้ดังนี้

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

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 แทบไม่สามารถวัดความเข้มข้นของอินเทอร์มีเดียต L_5M ได้เลย แสดงว่ากลไกมักไม่เกิดแบบแตกตัว (D mechanism) แต่น่าจะเกิดแบบกลไกการแลกเปลี่ยน (I mechanism) มากกว่า

2) กลไกการรวมตัว (association mechanism: A)

กลไกการรวมตัวในปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนย่อยเช่นเดียวกับกลไกการแตกตัว แต่มีความแตกต่างกัน คือลิแกนด์ใหม่ (Y) จะเข้ามาเกิดพันธะก่อน ได้สารอินเทอร์มีเดียตที่มี C.N. เพิ่มขึ้น ขั้นตอนนี้ปฏิกิริยาจะเกิดช้า จึงเป็น**ขั้นกำหนดอัตรา (rate determining step)** จากนั้นลิแกนด์เดิม (X) จะสลายพันธะจากอะตอมกลางอย่างรวดเร็ว เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการ (2.9) และ (2.10)



และจาก steady state hypothesis สามารถหาอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ดังนี้

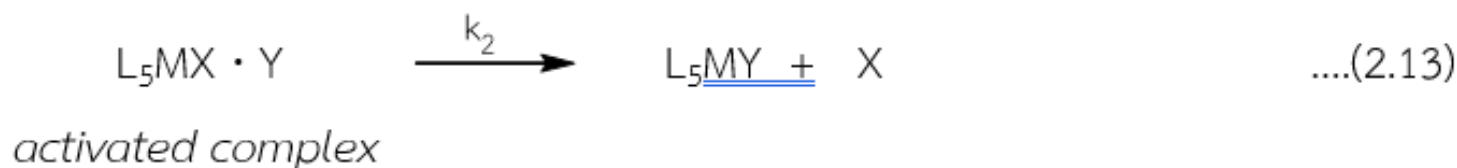
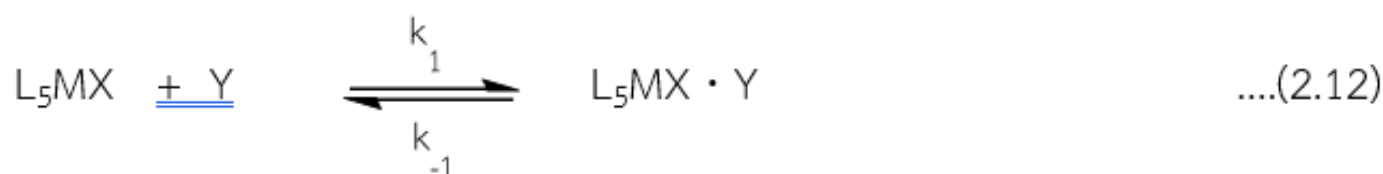
$$\frac{d[L_5MY]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [L_5MX][Y]}{k_{-1} + k_2} = k [L_5MX][Y] \quad \dots(2.11)$$

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

ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 (second order reaction) หรือเป็นอันดับเป็น 1 เมื่อ
ขึ้นกับ [Y] และ [L₅MX]

3) กลไกการแลกเปลี่ยน (interchange mechanism: I)

ปฏิกิริยาการแทนที่ที่เกิดผ่านกลไกนี้ เกิดจากลิแกนด์ที่เข้าแทนที่ (Y) เกิดไอออนคู่ (ion pair) กับสารประกอบเชิงซ้อนที่มี C.N. เป็น 6 (สมการ (2.12)) ขณะเดียวกันก็เกิดการสลายพันธะของลิแกนด์ X ได้ผลิตภัณฑ์ดังสมการ (2.13) อาจกล่าวได้ว่า การสร้างพันธะและการสลายพันธะเกิดขึ้นพร้อมกัน



สำหรับไอออนคู่ $\text{L}_5\text{MX} \cdot \text{Y}$ ไม่สามารถอธิบายได้ว่ามี C.N. เพิ่มขึ้น และไม่สามารถตรวจสอบได้ (non-detectable) อาจเรียกสารนี้ว่า แอคติเวตเตดคอมเพล็กซ์ (activated complex)

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

จาก steady state hypothesis สามารถหาอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ดังนี้

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

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

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

แทนค่า $[L_5MX \cdot Y]$ จากสมการ (2.15) ลงในสมการ (2.16)

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

(เมื่อ $k_2 \ll k_1$ และ $K_1 = k_1 / k_1$)

กลไกการแลกเปลี่ยน ยังแบ่งออกเป็น I_d (**dissociative interchange**) และ I_a (**associative interchange**) ความแตกต่างของสองกลไกนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะการเกิดพันธะในขั้นตอนการเกิดไอออนคู่ของ $L_5MX \cdot Y$ ดังสมการ (2.12) โดยที่

- ถ้าพันธะกับลิแกนด์ที่เข้ามา (Y) ชัดเจนกว่าการแตกของลิแกนด์เดิม (X) จัดเป็นแบบ I_a
- ถ้าการแตกของลิแกนด์เดิม (X) ชัดเจนกว่าพันธะกับลิแกนด์ที่เข้ามา (Y) จัดเป็นแบบ I_d

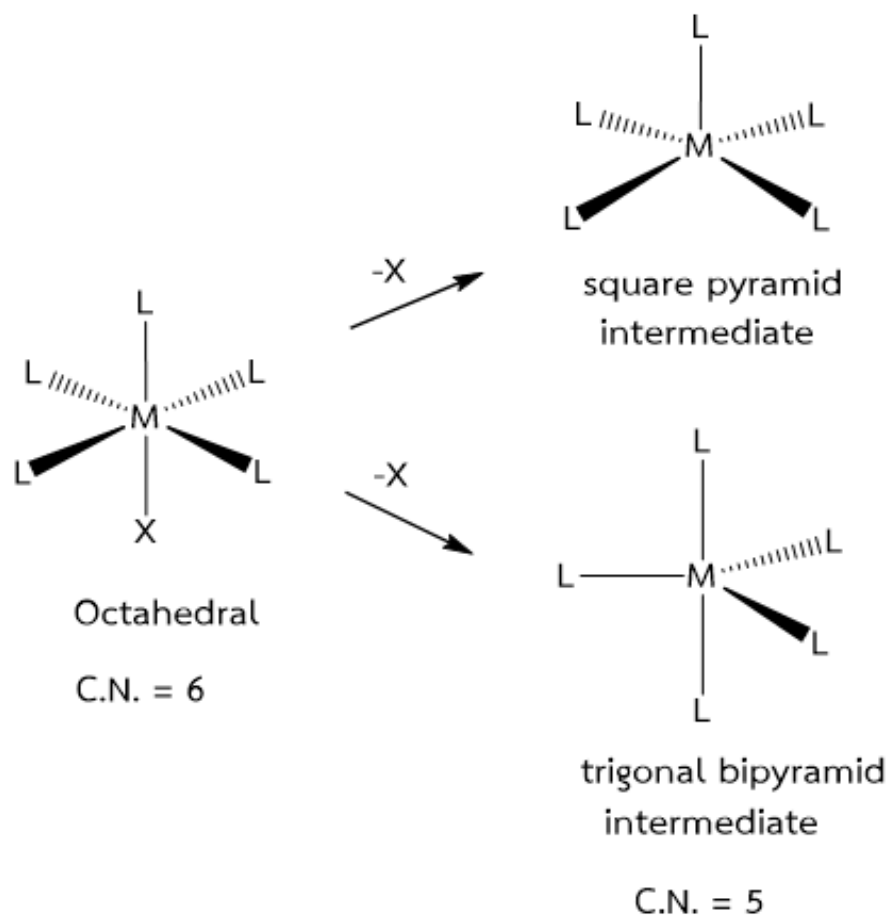
1.1.2 สเตอริโอเคมีของปฏิกิริยาการแทนที่ (Stereochemistry of Substitution Reaction)

หลักการทดลองที่บอกถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า สามารถพิจารณาในแง่ของสเตอริโอเคมี ดังนี้

1) สเตอริโอเคมีของกลไกการแตกตัว (*D mechanism*)

สำหรับ octahedral complexes ซึ่งมี C.N. สูง เชื่อว่าปฏิกิริยาการแทนที่ส่วนใหญ่จะเกิด กลไกแบบแตกตัว นั่นคือลิแกนด์หนึ่งตัวหลุดออกไปก่อน ทำให้โครงสร้างมีเลขโคออร์ดิเนชัน (C.N.) ลดลงเป็น 5 จากนั้นลิแกนด์ใหม่เข้าแทนที่ในตำแหน่งที่ว่าง ได้ octahedral complex ชนิดใหม่เป็นผลิตภัณฑ์

อินเทอร์มีเดียตที่มี C.N. 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

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

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

เมื่อ LFAE คือ พลังงานกระตุ้น ที่ octahedral complex ใช้เพื่อเกิดกลไกการแตกของลิแกนด์เปลี่ยนไปเป็น square pyramid หรือ trigonal bipyramid intermediate (C.N. = 5) ที่สภาวะทรานสิชัน (transition state)

โดยที่ ค่า LFAE สูง จะพบในสารเชิงซ้อนที่ inert (เฉื่อยต่อปฏิกิริยา)

ค่า LFAE ต่ำ จะพบในสารเชิงซ้อนที่ labile (ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา)

จากการรวบรวมผลการศึกษาในสารเชิงซ้อนชนิดต่างๆ พบว่า

- ค่า LFAE ที่คำนวณได้เมื่ออินเทอร์มีเดียต เป็น square pyramid จะมีค่าใกล้เคียงหรือต่ำกว่ากรณีเป็น trigonal bipyramid
- ค่า LFAE เมื่ออินเทอร์มีเดียตเป็น square pyramid สอดคล้องกับผลการทดลอง ในตาราง 1.1 (บทที่ 1 หน้า 7) นั่นคือสารเชิงซ้อนตรงแปดหน้าที่จะต่อมกลางเป็น d^3 d^8 และ d^4 - d^6 (สปินต่ำ) จัดเป็นสาร inert

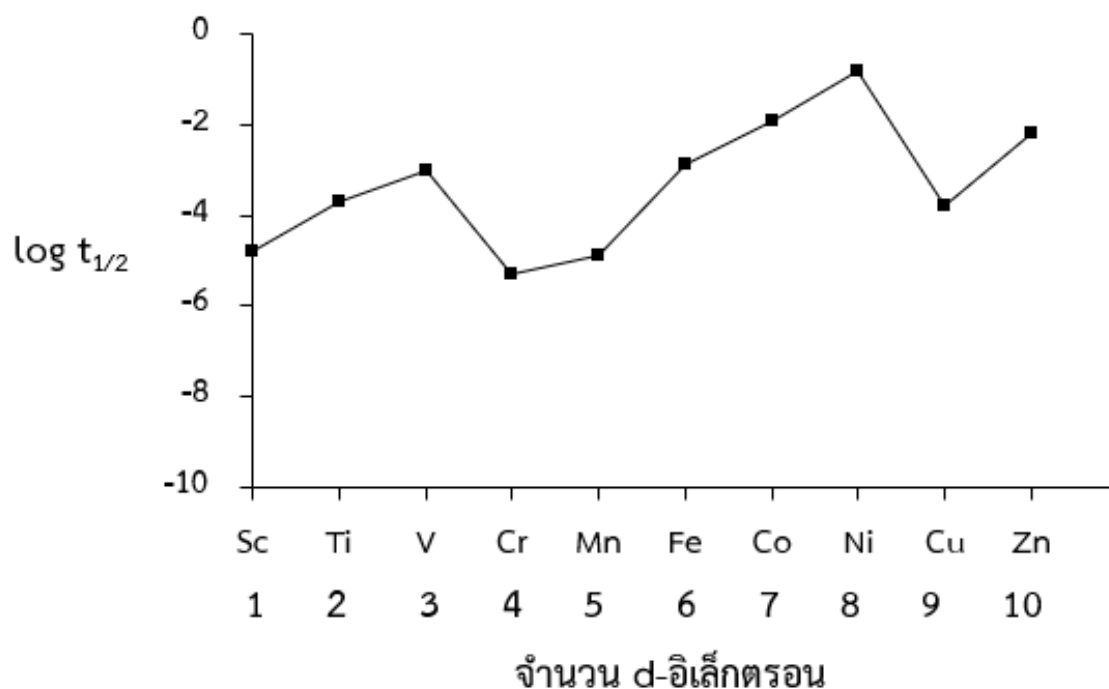
นั่นคือ ผลการคำนวณค่า LFAE สนับสนุนปฏิกิริยาการแทนที่แบบกลไกการแตกตัว (dissociative mechanism) ที่ได้อินเทอร์มีเดียตมีโครงสร้างเป็น พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (square pyramid)

นอกจากนี้ อัตราการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ยังขึ้นอยู่กับค่าพลังงานกระตุ้น E_a ตามสมการของ Arrhenius;

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

ปฏิกิริยาที่ E_a สูง จะมีค่าคงที่อัตรา (k) ต่ำ ปฏิกิริยาเกิดช้า (inert) ส่วนปฏิกิริยาที่มี E_a ต่ำ จะมีค่าคงที่อัตรา (k) สูง ปฏิกิริยาเกิดเร็ว (labile)

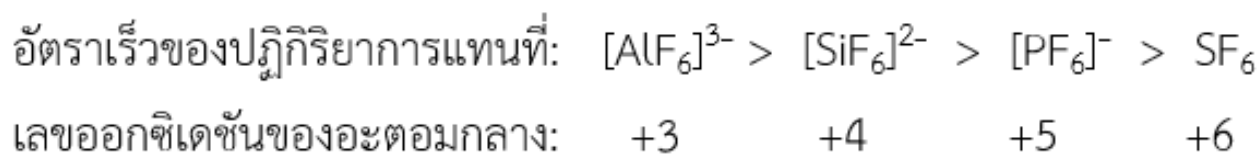
ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา ($t_{1/2}$) ที่ได้จากการทดลอง สามารถใช้ทำนายอัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่ได้เช่นกัน พิจารณาตัวอย่างในปฏิกิริยาการแทนที่น้ำในสารเชิงซ้อน $[M(H_2O)_6]^{2+}$ สำหรับไอออนโลหะชนิดต่างๆ มี $t_{1/2}$ เป็นดังรูป 2.3



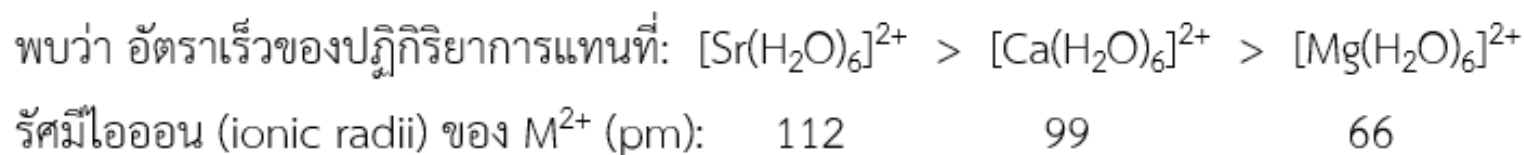
รูป 2.3 ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาการแทนที่น้ำในสารประกอบเชิงซ้อน $[M(H_2O)_6]^{2+}$
(ดัดแปลงจาก: Miessler and Tarr, Inorganic Chemistry, 3rd edition, 2004: 421)

ถ้าค่า $\log t_{1/2}$ น้อยกว่า 0 (ติดลบ) แสดงว่าปฏิกิริยาการแทนที่น้ำเกิดได้เร็ว นั่นคือสารประกอบเชิงซ้อนในรูป 2.3 จัดเป็นสาร labile ทั้งหมด อย่างไรก็ตาม จะเห็นว่าสารเชิงซ้อนของ $\text{Cr}^{2+} (\text{d}^4)$ ชนิดสปินสูง (high-spin) และ $\text{Cu}^{2+} (\text{d}^9)$ มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าไอออนกลุ่มอื่น (ค่า $\log t_{1/2}$ ลดลงมาก) เนื่องจากเกิดปรากฏการณ์จาห์น/เทลเลอร์ (Jahn-Teller effect) ทำให้มีโครงสร้างบิดเบี้ยว (distort) ไปจากโครงสร้างทรงแปดหน้า โดยแกน Z จะยืดออก ส่งผลให้พันธะระหว่างโลหะและลิแกนด์อ่อนลง จึงเกิดการแลกเปลี่ยนลิแกนด์น้ำในแนวแกนนี้ได้ง่ายขึ้น

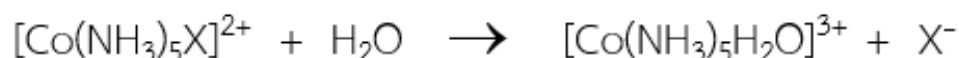
ชนิดของอะตอมกลาง มีผลต่อค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาเช่นกัน พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่มีอะตอมกลางต่างชนิดกันจะมีค่า $t_{1/2}$ แตกต่างกันไป โดยโลหะอัลคาไลซึ่งมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +1 จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามาก ($t_{1/2} \leq 10^{-9}$ วินาที) ในขณะที่อะตอมกลางที่มีเลขออกซิเดชันสูง สารประกอบเชิงซ้อนจะเสถียรขึ้นและมีความว่องไวลดลง (เช่น Be^{2+} และ V^{2+} มี $t_{1/2} > 0.01$ วินาที, Cr^{3+} มี $t_{1/2}$ ประมาณ 40 ชั่วโมง จัดเป็น inert complex เป็นต้น) สำหรับปฏิกิริยาการแทนที่ อะตอมกลางที่มีเลขออกซิเดชันสูงกว่า อัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่จะลดลง เนื่องจากอะตอมกลางดึงดูดลิแกนด์ได้ดีและหลุดยากมากขึ้น ตัวอย่างเช่น



นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาในแง่ของรัศมีไอออน ก็ให้ผลที่สอดคล้องกันคือ ไอออนที่มีขนาดเล็ก อัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่จะต่ำ เนื่องจากลิแกนด์เข้าใกล้และดึงดูดได้ดี (ถูกแทนที่ได้ยาก)

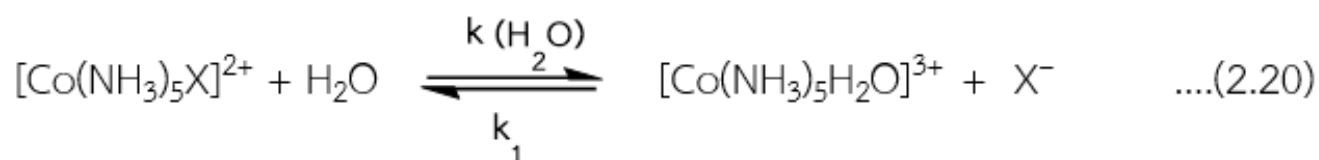


ปฏิกิริยาหนึ่งที่สนับสนุนกลไกการแทนที่แบบแตกตัว (D mechanism) ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า ได้แก่ **ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (hydrolysis)** หรือปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยน้ำ ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยา hydrolysis ของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ดังสมการ



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

นอกจากนี้ น้ำสามารถถูกแทนที่ด้วยไอออนลบอื่นๆ ที่มีในระบบ จึงถือเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับกับปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส เรียกว่า **ปฏิกิริยาอะเนชัน (anation)** และมีค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant) ดังสมการ



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

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

$$K_1 = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} [\text{X}^-]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+} [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{k(\text{H}_2\text{O})}{k_1} \quad \dots(2.23)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+} [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} [\text{X}^-]} = \frac{k_1}{k(\text{H}_2\text{O})} \quad \dots(2.24)$$

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

k_1 = ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอะเนชัน

K_1 และ K_2 = ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสและอะเนชัน ตามลำดับ

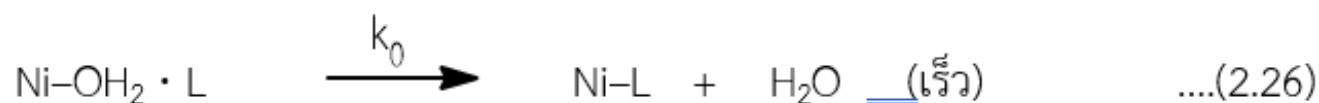
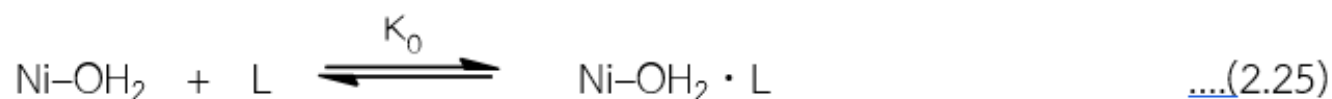
จากสมการ 2.22 จะเห็นว่า ถ้าความเข้มข้นของไอออนลบ (X^-) มากจนถือว่าคงที่ อัตราเร็วของปฏิกิริยา anation จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ เพียงอย่างเดียว และจัดเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 (first order reaction) ตัวอย่างของไอออนที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาอะเนชันแบบอันดับ 1 และค่าคงที่อัตรา (k) ของปฏิกิริยาแสดงดังตาราง 2.1

ตาราง 2.1 ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอะเนชันของ $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ ที่ $45^\circ C$

Ligand X	$k_1 (10^{-6} s^{-1})$
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



ปฏิกิริยานี้จัดเป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 และมีค่าคงที่อัตรารวมเท่ากับ $K_0 \cdot k_0 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ และจากผลการทดลองพบว่าปฏิกิริยา 2.26 เกิดเร็ว และ k_0 ไม่แตกต่างกันมากแม้ชนิดของลิแกนด์ L จะเปลี่ยนไป แสดงว่า ion pair ($\text{Ni}-\text{OH}_2 \cdot \text{L}$) มีการแตกออกของ H_2O ก่อนเล็กน้อย ตามด้วยการเข้ามาของ L ดังนั้นปฏิกิริยานี้ควรเกิดผ่านกลไกแบบ I_d (**dissociative interchange mechanism**) และอัตราเร็วขึ้นอยู่กับสมการ 2.25 มากกว่า