

2) สเตอริโอเคมีของกลไกการรวมตัว (A mechanism)

ปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าพบกลไกแบบรวมตัว (A mechanism) ได้น้อย ส่วนมากจะเกิดผ่านกลไกการแลกเปลี่ยนแบบรวมตัว (I_a mechanism) มากกว่า และอาจพบกลไกแบบ I_d ขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบเชิงซ้อน

ตัวอย่างปฏิกิริยาการแทนที่ผ่านกลไกการแลกเปลี่ยน (I_d หรือ I_a) ได้แก่

ก. สารประกอบเชิงซ้อนของ Cr^{3+}

$[Cr(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ พบว่า H_2O จะแลกเปลี่ยนกับลิแกนด์อื่นผ่านกลไก I_d แต่สำหรับ $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ จะเกิดผ่านกลไก I_a และจากการทดลอง เมื่อชนิดของลิแกนด์ที่มาแทนที่ (Y) เปลี่ยนไป จะส่งผลให้ค่าคงที่อัตรา (k) แตกต่างกันไปมาก แสดงดังตาราง 2.2

ตาราง 2.2 rate constant (k) ของปฏิกิริยาแทนที่ของสารประกอบเชิงซ้อน 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)

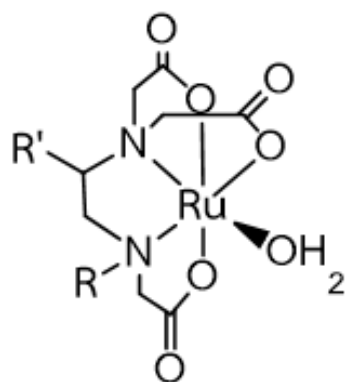
ข. สารประกอบเชิงซ้อนของ Ru^{2+} และ Ru^{3+}

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

ตัวอย่าง เช่น ปฏิกิริยาการแทนที่ของ $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ ซึ่งเป็น Ru^{3+} พบว่าจะเกิดการรวมตัว (association) ระหว่างสารประกอบและลิแกนด์ที่เข้ามา ณ สภาวะทรานซิชัน 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 กลไกจึงเป็นการแลกเปลี่ยนแบบรวมตัว (I_a)

- สารประกอบของ Ru^{2+} สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้เช่นกัน แต่เนื่องจาก Ru^{2+} มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนมากกว่า Ru^{3+} จึงเกิดแรงผลักกับคู่อิเล็กตรอนของลิแกนด์ H_2O ส่งผลให้เกิดการแตก (dissociation) ของพันธะ $\text{Ru}^{2+}\text{-OH}_2$ ได้ง่าย ก่อนเกิดการแลกเปลี่ยนกับลิแกนด์ที่เข้ามา กลไกจึงเป็นการแลกเปลี่ยนแบบแตกตัว (I_d)



รูป 2.4 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$

3) กลไกคู่เบส (The conjugate base mechanism) และสเตอริโอเคมีของกลไก

กลไกคู่เบสมีลักษณะแตกต่างจากปฏิกิริยาการแทนที่โดยทั่วไป ดังนี้

- ปฏิกิริยารวมดูเหมือนเกิดการแทนที่แบบรวมนั่น แต่จริงๆ แล้วขั้นตอนของปฏิกิริยาเกิด

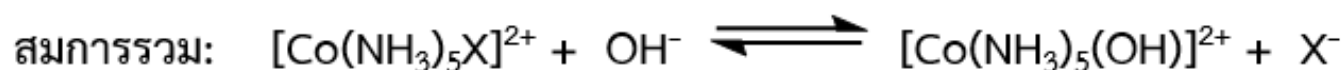
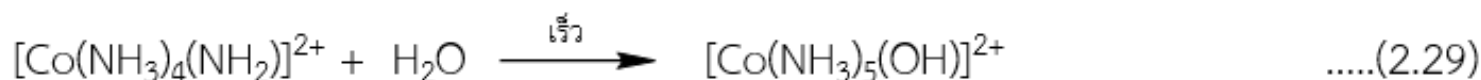
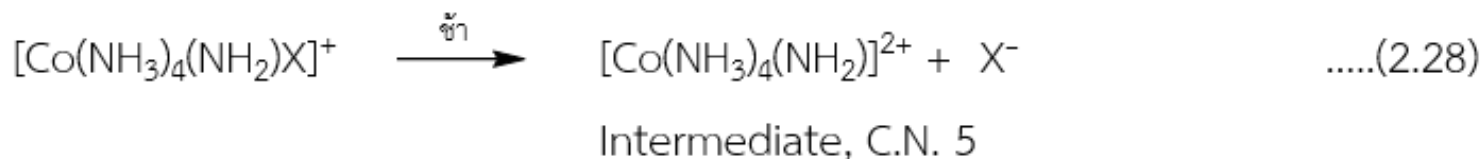
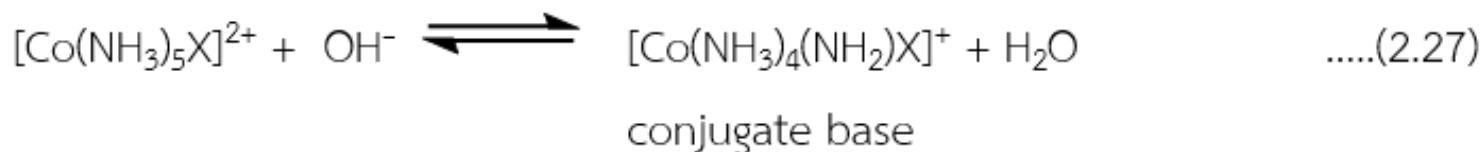
แบบแตกตัว

- เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง (second order reaction)

- เกิดในสภาวะเบสและต้องมีลิแกนด์ที่สามารถให้โปรตอน (H^+) ได้ เช่น NH_3 หรือ NH_2

เมื่อให้โปรตอนแล้วจะกลายเป็น NH_2^- และ NH^- ตามลำดับ

พิจารณาตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกิดผ่านกลไกคู่เบส ประกอบด้วยขั้นตอนดังสมการ



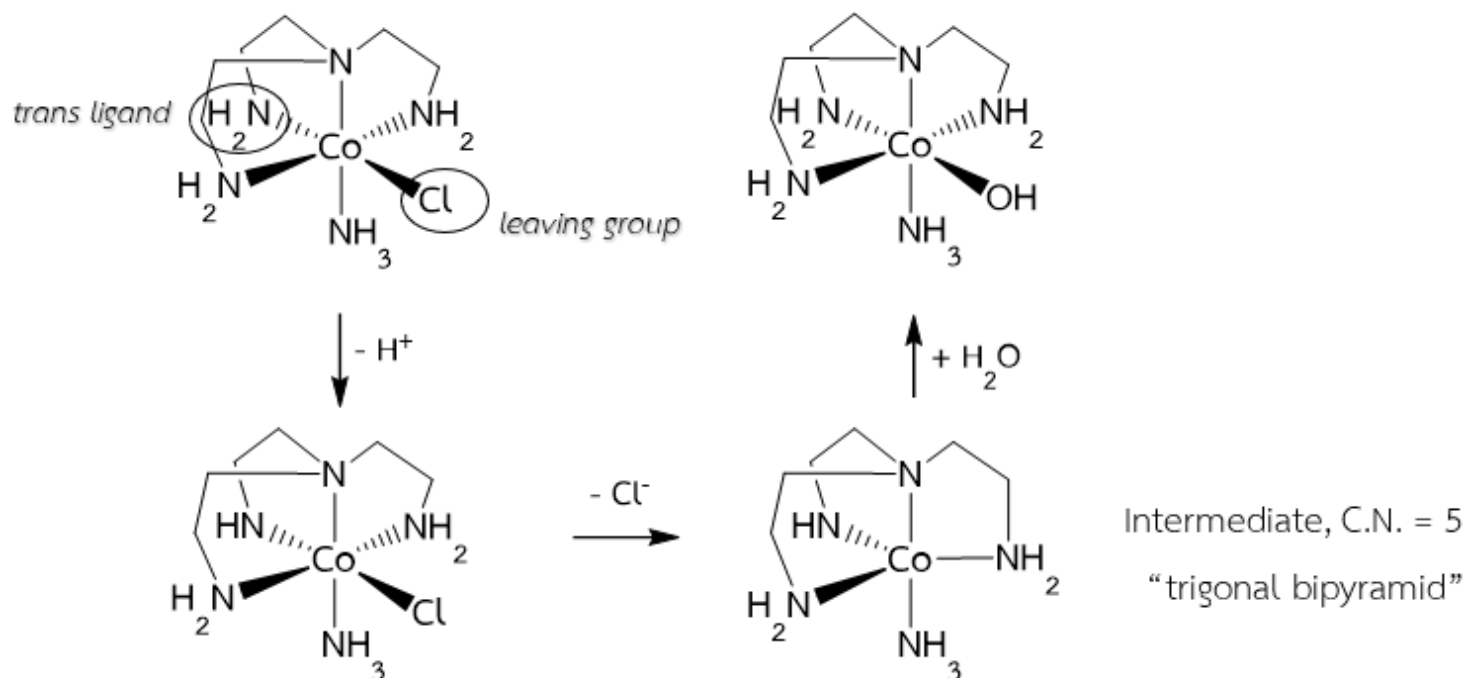
พบว่าลิแกนด์ในตำแหน่งตรงข้ามหรือทรานส์ (trans-) กับลิแกนด์ที่ให้ H^+ มักทำหน้าที่เป็นหมู่ที่หลุดออก (leaving group, X) จากสมการ (2.27) ในสภาวะเบส หมู่ OH^- จะดึง H^+ จากลิแกนด์ NH_3 หมู่หนึ่ง และกลายเป็น H_2O จากนั้นเกิดการสลายพันธะและหลุดออกของหมู่ X ได้อินเทอร์มีเดียตที่มี C.N. = 5 คือ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)]^{2+}$ ดังสมการ (2.28) (พบว่าถ้าเปลี่ยนลิแกนด์ NH_3 เป็น R-NH_2 ปฏิกิริยาจะเกิดเร็วขึ้นเนื่องจากผลของความเกะกะ (steric) ของหมู่ R รบกวนการหลุดของ leaving group ที่อยู่ตรงข้ามได้ดีขึ้น)

โมเลกุล H_2O จากสมการ (2.27) จะเข้าแทนที่ X^- พร้อมกับให้ H^+ แก่ลิแกนด์ที่เสียโปรตอนได้ผลิตภัณฑ์ คือ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$ ดังสมการ (2.29)

จากการศึกษาพบว่าโครงสร้างของอินเทอร์มีเดียตที่มี C.N. เท่ากับ 5 เป็นได้ทั้งพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramid, tbp) หรือเกิดร่วมกับพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (square pyramid) ขึ้นอยู่กับกรณีดังต่อไปนี้ (ที่มา : Miessler & Tarr, 2004 : 427)

ก. ลิแกนด์ที่ให้โปรตอนอยู่ตำแหน่งทรานส์ (trans) กับหมู่ที่หลุดออก

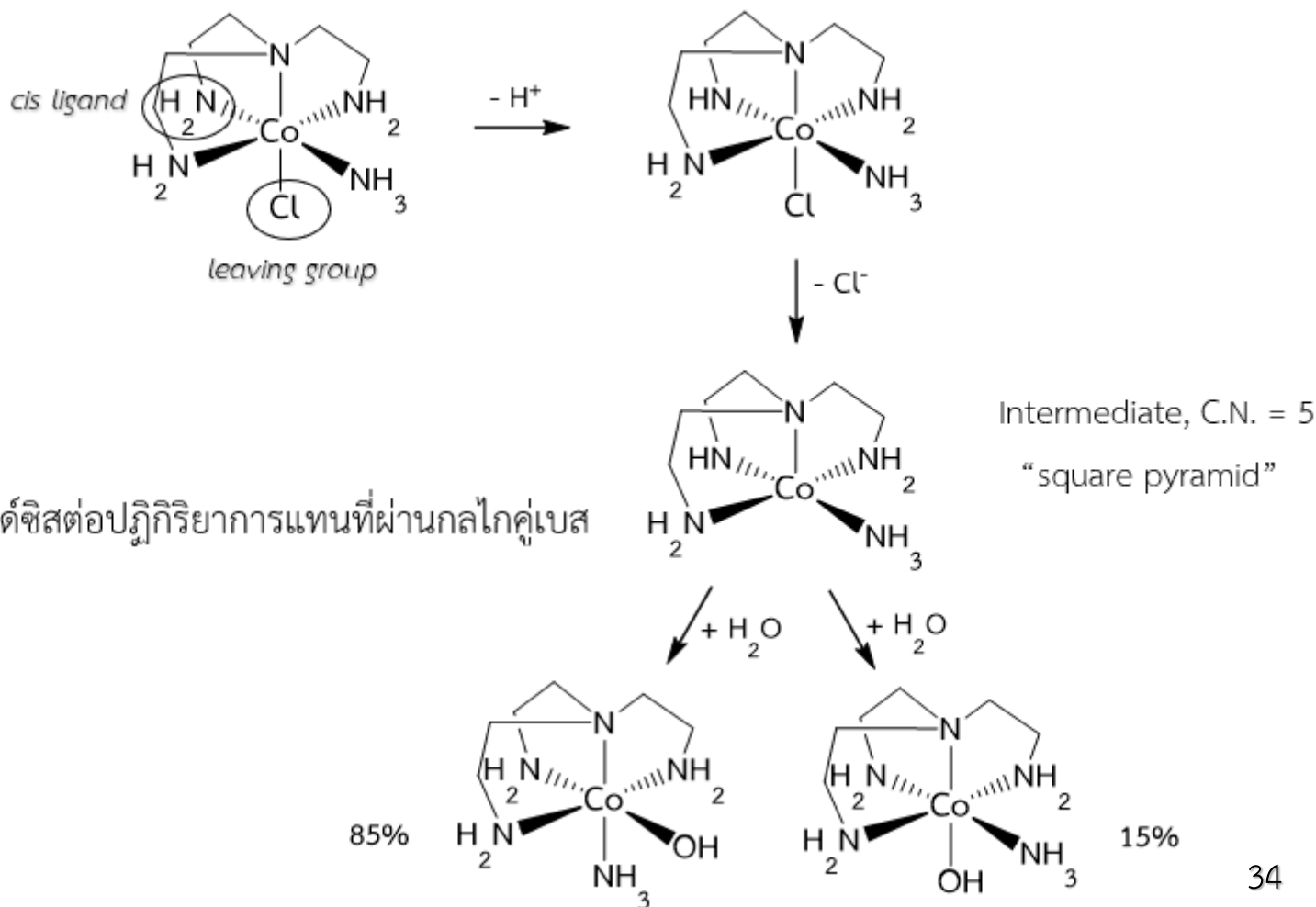
ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นรวดเร็วมากและได้อินเทอร์มีเดียตรูปร่างเป็นพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยมเท่านั้น ตัวอย่างได้แก่ ปฏิกิริยาของ $[\text{Co}(\text{tren})(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ (เมื่อ tren = $\beta\beta'\beta''$ -triaminotriethylamine มีสูตรเป็น $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$)



รูป 2.5 อิทธิพลของลิแกนด์ทรานส์ต่อปฏิกิริยาการแทนที่ผ่านกลไกคู่เบส

ข. ลิแกนด์ที่ให้โปรตอนอยู่ตำแหน่งซิส (cis) กับหมู่ที่หลุดออก

ปฏิกิริยานี้เกิดช้ากว่ากรณีแรก (ผลการทดลองพบว่าช้ากว่าถึง 104 เท่า) และอินเทอร์มีเดียตที่เกิดขึ้นมีรูปร่างเป็นพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม จากนั้นบางส่วนจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่เป็นพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยมและให้ผลิตภัณฑ์หลัก (major product) ของปฏิกิริยา ดังรูป 2.6



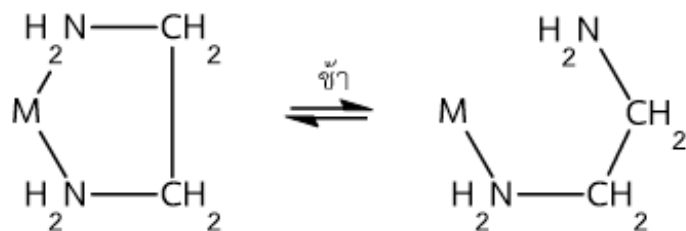
รูป 2.6 อิทธิพลของลิแกนด์ซิสต่อปฏิกิริยาการแทนที่ผ่านกลไกคู่เบส

4) ผลของลิแกนด์คีเลตต่อการเกิดปฏิกิริยา (Kinetic chelate effect)

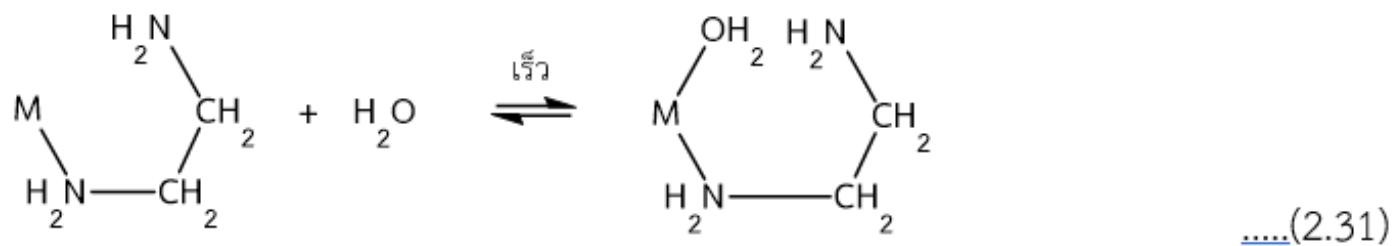
สารประกอบคีเลต (chelate compound) ซึ่งเกิดจากลิแกนด์กลุ่มพอลิเดนเตต (polydentate ligand) จะมีความเสถียรกว่าสารประกอบที่เกิดจากลิแกนด์ชนิดโมนิเดนเตต (monodentate ligand) เนื่องจากลิแกนด์กลุ่มพอลิเดนเตตจะเกิดพันธะกับอะตอมกลางมากกว่า 1 พันธะ ส่งผลให้ต้องใช้พลังงานเพิ่มขึ้นเพื่อให้ลิแกนด์หลุดเป็นอิสระ นอกจากนี้ยังมีโอกาสของการหมุนหรือพลิกกลับของลิแกนด์ที่ยังแตกพันธะออกไปไม่สมบูรณ์ ส่งผลให้ปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ในสารประกอบคีเลตเกิดได้ช้า

ตัวอย่างปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบคีเลตที่มีลิแกนด์ชนิดไบเดนเตต (bidentate ligand) เช่น เอทิลีนไดเอมีน (ethylene diamine, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) การแตกตัวจะเกิด 2 ขั้น ดังสมการ

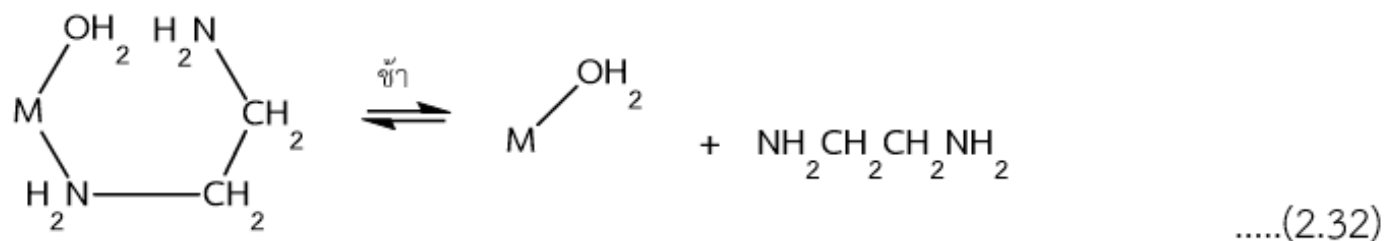
ขั้นที่ 1 แขนข้างหนึ่งของลิแกนด์ไบเดนเตตแตกออก:



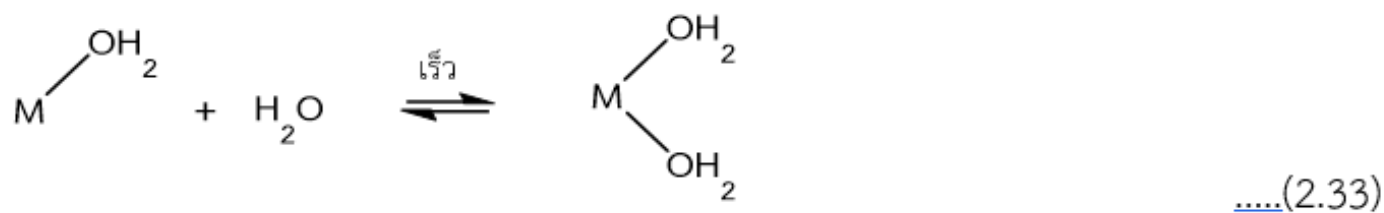
H_2O เข้ามาแทนที่ตำแหน่งที่หลุดออก:



ขั้นที่ 2 แขนอีกข้างของลิแกนด์ไบเดนเทตแตกออก หลุดออกเป็นโมเลกุลอิสระ:



H_2O อีกโมเลกุลเข้ามาแทนตำแหน่งที่ว่าง:

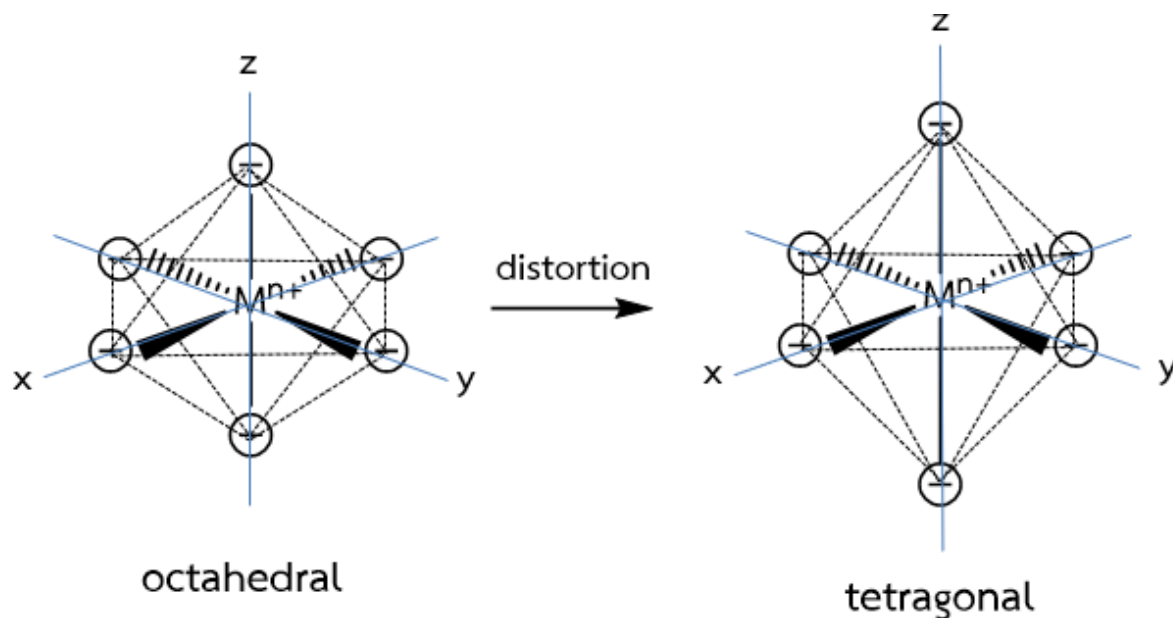


อัตราเร็วในการแตกตัวตำแหน่งที่ 1 ในสมการ (2.30) จะช้ากว่าการแตกตัวในกรณีของลิแกนด์แอมโมเนีย (NH_3) ซึ่งเป็นโมโนเดนเทต เนื่องจากแขนที่เหลือของลิแกนด์ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ จะต้องบิดออกห่างจากอะตอมกลาง เพื่อให้ H_2O เข้ามาแทนที่ในตำแหน่งที่แตกออกไปได้ จากนั้นการแตกตัวตำแหน่งที่ 2 ตามสมการ (2.32) จะเกิดได้ช้าเช่นกัน เนื่องจากลิแกนด์ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ก็มีโอกาสดำเนินการกลับป้อนพันธะกับอะตอมกลางได้อีก

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

1.2 ปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส (Substitution Reactions in Square Planar Complexes)

สารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสมักเกิดจากไอออนโลหะที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนวงนอกเป็น d^4 , d^8 และ d^9 แต่นิยมศึกษาการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อนของ d^8 มากที่สุด เนื่องจากพบว่าโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนโลหะพวก d^4 และ d^9 อาจเกิดจากการบิดเบี้ยว (distortion) ของโครงสร้างทรงแปดหน้าไปเป็นเตตระโกนอล (tetragonal) เนื่องจากพันธะในแนวแกน Z อ่อนลงและแขนพันธะยืดยาวขึ้น ดังรูป 2.7



รูป 2.7 การบิดเบี้ยวของโครงสร้างทรงแปดหน้าไปเป็นเตตระโกนอล

สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนโลหะที่เป็น d^8 เช่น Rh^+ , Ir^+ , Ni^{2+} , Pt^{2+} และ Au^{3+} แต่นิยมศึกษาปฏิกิริยาการแทนที่ใน Pt^{2+} มากที่สุด เนื่องจาก Pt^{2+} มีเลขออกซิเดชันที่เสถียรมาก มีความเร็วของปฏิกิริยาปานกลาง สารประกอบเชิงซ้อนของ Pt^{2+} เมื่อมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 จะมีโครงสร้างเป็นระนาบจัตุรัส (square planar) เสมอ และผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการแทนที่ของ Pt^{2+} จะมีโครงสร้างเหมือน Pt^{2+} ที่เป็นสารตั้งต้น (retention of configuration) นอกจากนี้ อัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่จะมีค่าสูงและแตกต่างกันตามชนิดของลิแกนด์ที่เข้ามาแทนที่ และลิแกนด์หมู่ที่หลุดออก (leaving ligand)

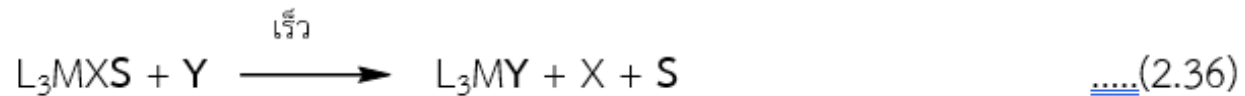
1.2.1 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบระนาบจัตุรัส (Kinetics of square-planar substitution)

ปฏิกิริยาการแทนที่ในสารเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส อาจเขียนเป็นสูตรทั่วไปได้ดังนี้



จากการศึกษาพบว่าปฏิกิริยาการแทนที่จะเกิดได้ 2 เส้นทาง (pathways) คู่ขนานกัน โดยผ่านกลไกการรวมตัวและการที่โมเลกุลตัวทำละลายเข้ามามีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

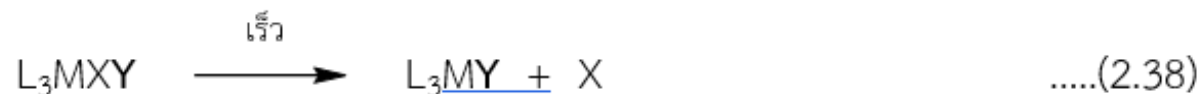
1) k_1 pathway โมเลกุลตัวทำละลาย (solvent, S) เข้ามารวมตัวกับ complex เริ่มต้น



$$\text{Rate} = k_1 [L_3MX]$$

rate ขึ้นกับขั้นตอนแรกและเป็นอันดับหนึ่ง (1st order) เนื่องจากตัวทำละลายมีปริมาณมาก นั่นคือ [S] มากจนถือเป็นค่าคงที่ ดังนั้น อัตราเร็วจึงขึ้นกับ $[L_3MX]$ อย่างเดียว

2) k_2 pathway เกิดผ่านกลไกการรวมตัว (association mechanism) ดังสมการ



$$\text{Rate} = k_2 [L_3MX][Y]$$

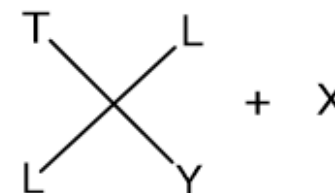
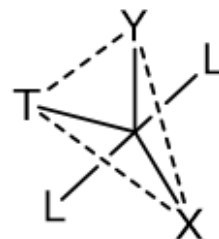
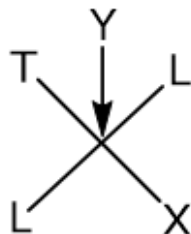
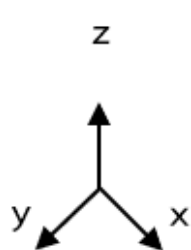
เมื่อรวม 2 pathways เข้าด้วยกัน อัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่ในสารเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส
จึงเป็นดังนี้

$$\text{Rate of square-planar substitution} = - \frac{d[L_3MX]}{dt} = k_1 [L_3MX] + k_2 [L_3MX][Y] \dots (2.39)$$

1.2.2 สเตอริโอเคมีของปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบระนาบจัตุรัส (Stereochemistry of square-planar substitution)

จากการศึกษา คาดว่าปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสจะเกิดผ่านกลไก
การรวมตัว (association (A) mechanism) ซึ่งเกิดได้ 2 แบบ ดังนี้

(1) ลิแกนด์ Y เข้าแทนที่โดยตรงในสารเชิงซ้อน $[PtL_2TX]$



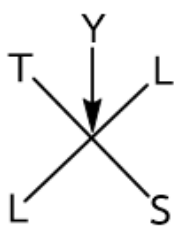
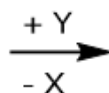
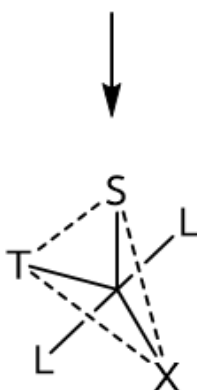
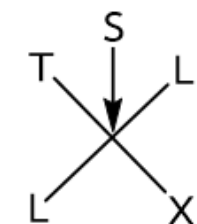
ลิแกนด์ Y เข้าในแนวแกน Z

- เกิดอินเทอร์มีเดียต C.N. = 5
- T, X, Y อยู่ในแนวสามเหลี่ยม
- โครงสร้างเป็นพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม

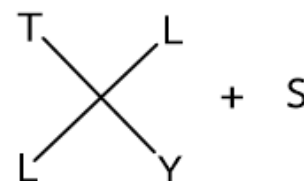
- ลิแกนด์ X หลุดออกไป
- Y บิดมาอยู่ในแนวตรงข้ามกับ T
- โครงสร้างเป็นระนาบจัตุรัสดั้งเดิม

(2) โมเลกุลตัวทำละลาย (S) เข้าแทนที่ในสารเชิงซ้อน $[PtL_2TX]$ ก่อนลิแกนด์ Y

สารเชิงซ้อนตั้งต้น



ผลิตภัณฑ์



- ตัวทำละลาย S หลุดออก
 - Y บิดมาแทนที่ตำแหน่ง
- ในแนวระนาบจัตุรัส



- ตัวทำละลายมีขั้ว เช่น เมทานอล (S) เข้าเกิดพันธะในแนวแกน Z
- เกิดอินเทอร์มีเดียต C.N. = 5
- T, X, S อยู่ในแนวสามเหลี่ยม
- โครงสร้างเป็นพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม

- ลิแกนด์ X หลุดออกไป
- S บิดมาอยู่ในแนวตรงข้ามกับ T
- โครงสร้างเป็นระนาบจัตุรัส

- ลิแกนด์ Y เข้าในแนวแกน Z
- เกิดอินเทอร์มีเดียต C.N. = 5
- T, Y, S อยู่ในแนวสามเหลี่ยม
- โครงสร้างเป็นพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม

รูป 2.8 กลไกทั้งสองแบบของปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส

พบว่าในการทดลองสามารถแยกอินเทอร์มิเดียต C.N. เท่ากับ 5 ที่เสถียรออกมาได้ ตัวอย่างเช่น $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$

1.2.3 ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบระนาบจัตุรัส

อัตราเร็วจะขึ้นอยู่กับปัจจัยสำคัญ 2 ชนิด ดังนี้

1) ธรรมชาติของลิแกนด์ที่เข้าแทนที่ (Y)

Pt^{2+} จัดเป็นกรดลิวอิสชนิดอ่อน (soft Lewis acid) ถ้าลิแกนด์ที่เข้ามาแทนที่เป็นเบสชนิดอ่อน (soft Lewis base) จะทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่สูง พิจารณาตัวอย่างการศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่ดังสมการ



$$\text{Rate of square-planar reaction} = k_1 [\text{PtL}_2\text{Cl}_2] + k_2 [\text{PtL}_2\text{Cl}_2] [\text{Y}]$$

ทำการทดลองในตัวทำละลายคือเมทานอล (CH_3OH) ที่ 30 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อเปลี่ยนลิแกนด์ Y เป็นชนิดต่าง ๆ สามารถเรียงลำดับอัตราเร็วตามชนิดของลิแกนด์ Y ได้ดังนี้

rate เมื่อลิแกนด์ Y เป็น $\text{PR}_3 > \text{CN}^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{py} > \text{NH}_3 \sim \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{OH}$

เนื่องจากมี 2 pathways จึงเกิดการแข่งขันระหว่างลิแกนด์ Y กับโมเลกุลตัวทำละลาย S (ในที่นี้คือ CH_3OH) ในการเข้ามาเกิดพันธะโดยตรงกับอะตอมกลางในสารเชิงซ้อน โดยอัตราส่วนระหว่าง $k_2[\text{Y}]$ กับ $k_1[\text{CH}_3\text{OH}]$ สามารถนำมาใช้บอกอัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่ ดังนี้

$$\eta_{\text{Pt}} = \log \left[\frac{k_2(\text{Y})}{k_1(\text{CH}_3\text{OH})} \right] \quad \dots(2.41)$$

เมื่อ η_{Pt} คือ reactivity constant

ตัวอย่าง เช่น การศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่ $[\text{Pt}(\text{py})\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^{2+}$ ในระบบตัวทำละลายชนิดเดียว แต่เปลี่ยนชนิดของลิแกนด์ที่เข้ามา (entering ligand, Y) เป็นดังตาราง 2.3

ตาราง 2.3 ค่า η_{Pt} ของ entering ligands ชนิดต่าง ๆ สำหรับปฏิกิริยาการแทนที่ใน $[\text{Pt}(\text{py})\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^{2+}$

entering ligand, Y	η_{Pt}
PPh_3	8.93
SCN^-	5.75
I^-	5.46
Br^-	4.18
N_3^-	3.58
NO_2^-	3.22
NH_3	3.07
Cl^-	3.04

good entering ligand



bad entering ligand

(ที่มา : Miessler and Tarr, Inorganic Chemistry, 3rd edition, 2004: 436)

ถ้า η_{Pt} มีค่ามาก แสดงว่าอัตราการแทนที่เร็ว และถ้า η_{Pt} มีค่าน้อย แสดงว่าอัตราการแทนที่
เกิดได้ช้า (โมเลกุลตัวทำละลายแย่งเข้าแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อนได้ดีกว่า) จากผลการทดลองในตาราง
2.3 จะเห็นว่าข้อมูลสอดคล้องกับลำดับของอัตราเร็วในการแทนที่สารประกอบ $\text{trans-}[\text{PtL}_2\text{Cl}_2]$ ข้างต้น

นอกจากนี้ เมื่อเปลี่ยนอะตอมกลางในสารประกอบเชิงซ้อน พบว่าส่งผลต่อแนวโน้มอัตราเร็วในลักษณะเดียวกัน แต่การเตรียมสารประกอบระนาบจัตุรัสชนิดอื่นที่อะตอมกลางไม่ใช่ Pt(II) ยังทำได้ค่อนข้างยาก ข้อมูลจึงยังมีน้อย

2) ธรรมชาติของลิแกนด์ที่หลุดออก (leaving ligand, X)

ชนิดของลิแกนด์ที่หลุดออก (leaving ligand, X) มีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่เช่นเดียวกัน จากลำดับของลิแกนด์ที่เข้ามาแทนที่ (entering ligand, Y) ที่กล่าวมา (หน้า 37) อาจกล่าวได้ว่าแนวโน้มของ leaving ligand (X) จะมีทิศทางตรงกันข้าม ดังนี้

rate เมื่อลิแกนด์ Y เป็น $\text{PR}_3 > \text{CN}^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{py} > \text{NH}_3 \sim \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{OH}$

rate เมื่อลิแกนด์ X เป็น $\text{CH}_3\text{OH} > \text{NH}_3 \sim \text{Cl}^- > \text{py} > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^- > \text{CN}^- > \text{PR}_3$

จากแนวโน้มข้างต้น แสดงให้เห็นว่า สารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสที่อะตอมกลางเป็น Pt^{2+} หากลิแกนด์หมู่ใดเป็นหมู่ที่สลายพันธะและหลุดออกจากอะตอมกลางได้ง่าย จะจัดเป็น leaving ligand ที่ดี แต่เป็น entering ligand ที่ไม่ค่อยดี ตัวอย่างเช่น Cl^- , NH_3 , NO_3^- จัดเป็น hard base จึงเป็นลิแกนด์หมู่ที่หลุดออกได้ดี ส่วน CN^- , NO_2^- จัดเป็น soft base เกิดพันธะกับ Pt^{2+} ที่เป็น soft acid ได้อย่างแข็งแรง จึงเป็นลิแกนด์ที่เข้ามาแทนที่ได้ดี ตัวอย่างดูได้จากการทดลองดังปฏิกิริยา



$$\text{Rate of substitution} = k_1 [Pt(dien)X]^+ + k_2 ([Pt(dien)X]^+) [py]$$

เมื่อ dien = diethylene triamine, $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$

พบว่า กรณี $X = H_2O$ อัตราเร็วจะสูงกว่าประมาณ 105 เท่าเมื่อเทียบกับ CN^- หรือ NO_2^- แสดงว่า H_2O เป็น leaving ligand ที่ดี นอกจากนี้ อัตราเร็วของปฏิกิริยาสำหรับลิแกนด์ชนิดอื่น ๆ สรุปได้ดังตาราง 2.4

ตาราง 2.4 ค่าคงที่อัตรา (rate constant, k_2) ของ leaving groups ชนิดต่าง ๆ

leaving ligand, X	k_2 ($M^{-1}s^{-1}$)
NO_3^-	very fast
Cl^-	5.3×10^{-3}
Br^-	3.5×10^{-3}
I^-	1.5×10^{-3}
N_3^-	1.3×10^{-4}
SCN^-	4.8×10^{-5}
NO_2^-	3.8×10^{-6}
CN^-	2.8×10^{-6}

good leaving ligand

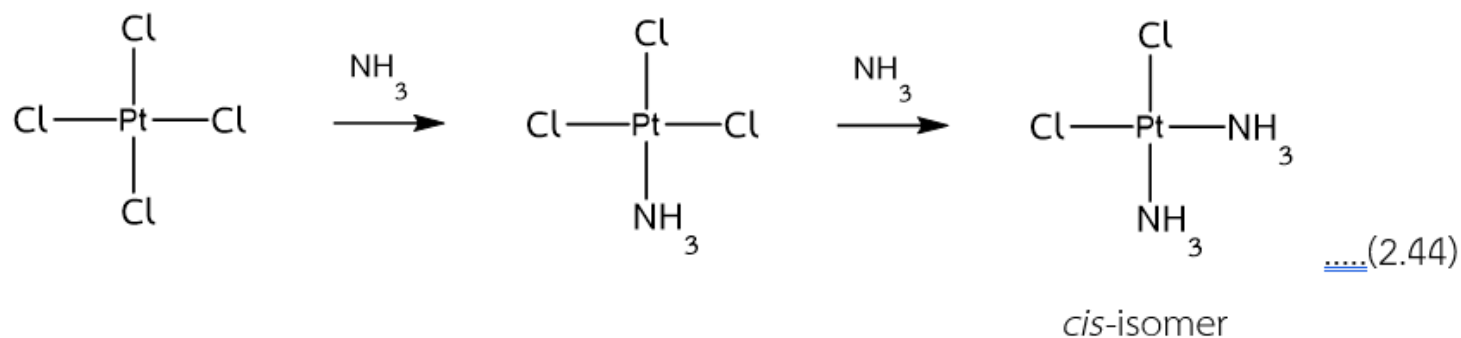
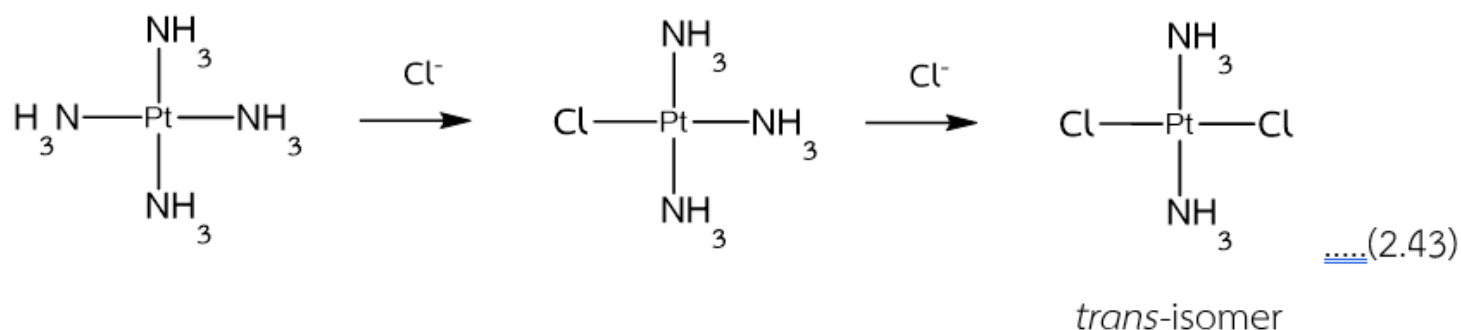


bad leaving ligand

(ที่มา : Miessler and Tarr, Inorganic Chemistry, 3rd edition, 2004: 437)

3) ผลของลิแกนด์ทรานส์ (*trans* ligand)

สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสของ Pt^{2+} เมื่อกำหนด X เป็นหมู่ที่หลุดออก (leaving group) ลิแกนด์ที่เหลืออีก 3 พันธะจะมีทั้งตำแหน่งที่อยู่ด้านเดียวกัน (*cis*) และด้านตรงข้าม (*trans*) กับ leaving group นั้น พบว่า ชนิดของลิแกนด์ที่อยู่ตรงข้าม (*trans* ligand) จะมีผลต่อความยากหรือง่ายในการสลายตัวและหลุดออกของ leaving group ตัวอย่างการศึกษาและเปรียบเทียบความแรงของ *trans* ligand แสดงดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



จากปฏิกิริยา 2.43 และ 2.44 จะได้ว่า

- ความแรงของ trans ligand $\text{Cl}^- > \text{NH}_3$
- ชนิดของสารประกอบเชิงซ้อนเริ่มต้น ผลของ *trans* ligand และชนิดของลิแกนด์ที่มา

แทนที่ มีผลต่อไอโซเมอร์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้

- สามารถนำความรู้ที่ได้ไปออกแบบขั้นตอนการเตรียมสาร ให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีไอโซเมอร์

ตามต้องการ

จากผลการทดลองการเตรียมสารเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสชนิดต่าง ๆ สามารถจัดลำดับอิทธิพล

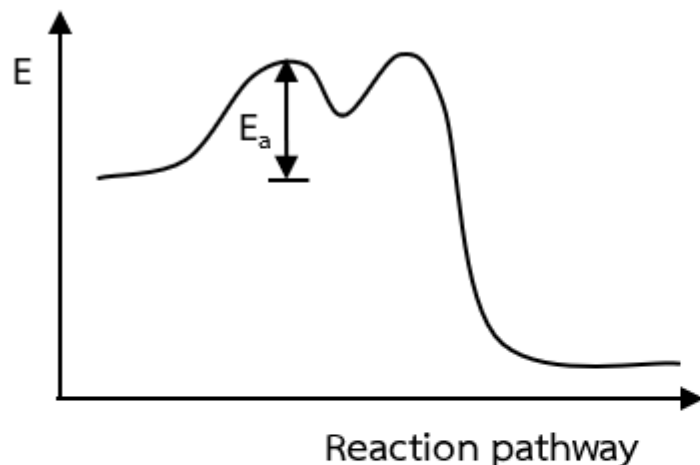
ความแรงของ *trans* ligands ได้ตามลำดับดังนี้

Trans effect: $\text{CN}^- \sim \text{CO} \sim \text{C}_2\text{H}_4 > \text{PH}_3 > \text{NO}_2^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3 \sim \text{py} > \text{OH}^- > \text{H}_2\text{O}$

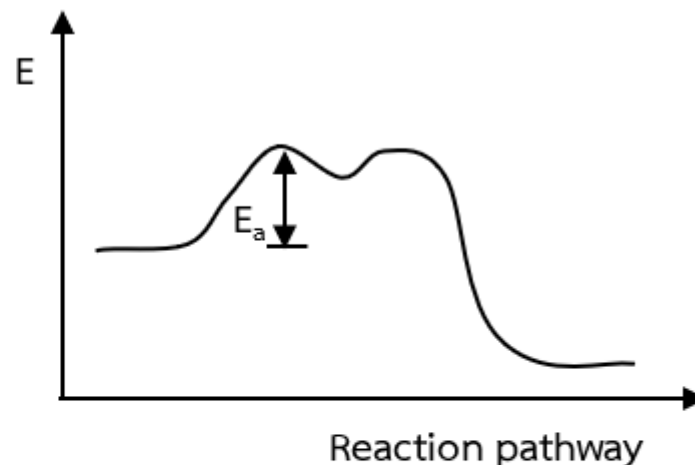
ผลของลิแกนด์ทรานส์ต่อปฏิกิริยาการแทนที่ สามารถอธิบายได้ด้วยปัจจัยต่าง ๆ ต่อไปนี้

ก. σ -bonding effect

ปฏิกิริยาการแทนที่ของสารเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส (square planar complexes) มักเกิดผ่านกลไกแบบรวมตัว (association, A mechanism) โดยผ่านอินเทอร์มีเดียตที่มี C.N. เท่ากับ 5 พบว่าพลังงานกระตุ้น (activation energy, E_a) จะแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของพันธะระหว่างโลหะอะตอมกลางและลิแกนด์ ดังรูป 2.9



(ก) σ -bonding



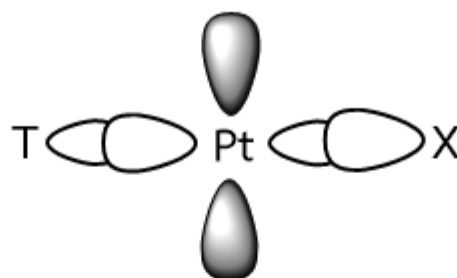
(ข) π -bonding

รูป 2.9 พลังงานกระตุ้น (E_a) ตามชนิดของพันธะในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส

(ก) พันธะซิกมา (ข) พันธะพาย

(ดัดแปลงจาก: Miessler, Fischer and Tarr, Inorganic Chemistry, 5th edition, 2014: 461)

กรณีเกิดพันธะซิกมา (σ -bonding) Pt^{2+} จะใช้ออร์บิทัล p_x และ $d_{x^2-y^2}$ ในการเกิดพันธะ ดังรูป 2.10 เมื่อ *trans* ligand (T) เกิดพันธะอย่างแข็งแรงกับ Pt^{2+} จะส่งผลให้พันธะ $\text{Pt}-\text{X}$ ที่อยู่ตรงข้ามอ่อนลง หมู่ leaving ligand (X) จึงหลุดออกง่ายและเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ได้เร็วขึ้น ใช้พลังงานกระตุ้น (E_a) ไม่สูงมาก (ดูรูป 2.9 (ก)) ดังนั้นเมื่อพิจารณาเฉพาะผลของพันธะซิกมา (σ -bond effect) ลำดับความสามารถในการเป็น *trans* ligand เป็นดังนี้



รูป 2.10 การซ้อนเหลื่อมเพื่อเกิดพันธะซิกมาของออร์บิทัลระหว่าง Pt^{2+} ลิแกนด์ T และ X



(หมายเหตุ ยังไม่ได้พิจารณาผลของ π -bonding effect ลิแกนด์ CO และ CN^- จึงจัดว่ามีความแรงปานกลาง)

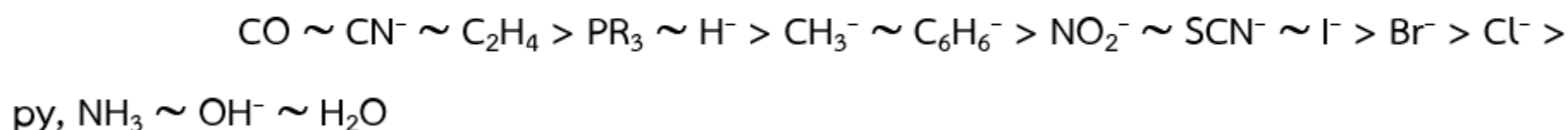
ข. π -bonding effect

- ถ้าลิแกนด์ T เป็นลิแกนด์ชนิด π -donor ออร์บิทัลของ Pt^{2+} ที่ใช้ในการเกิดพันธะ ได้แก่ d_{xz} และ d_{yz} โดยจะเกิดพันธะพายอย่างแข็งแรงกับ *trans* ligand (T) หมู่ leaving ligand (X) จึงสลายออกจากสารประกอบเชิงซ้อนได้ง่าย อัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่สูง และเมื่อพิจารณาเฉพาะผลของลิแกนด์ π -donor ลำดับความสามารถในการเป็น *trans* ligand เป็นดังนี้



- ถ้าลิแกนด์ T เป็นลิแกนด์ชนิด π -acceptor เช่น CO, CN^- อิเล็กตรอนจาก Pt^{2+} จะเคลื่อนย้ายมายังออร์บิทัลของลิแกนด์ เรียกว่าพันธะพายแบบกลับ (π -back bonding) โดยมีความแข็งแรงมากกว่า σ -bonding ดังจะเห็นได้จากรูป 2.9 (ข) ซึ่งระดับพลังงานต่ำกว่า และใช้พลังงานกระตุ้น (E_a) น้อยกว่าเมื่อเทียบ 2.9 (ก)

เมื่อพิจารณาและนำข้อมูลแนวโน้มความแรงของลิแกนด์ทุกประเภท ได้แก่ σ -donor, π -donor และ π -acceptor มารวมกัน จะได้ลำดับความสามารถในการเป็น *trans* ligand ดังนี้



จากแนวโน้ม จะเห็นว่าลิแกนด์ชนิด π -acceptor จะเป็น *trans* ligand ได้ดีที่สุด

2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (oxidation-reduction) หรือเรียกว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox) ในสารประกอบเชิงซ้อน เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นผู้ให้ (reducer) และสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นผู้รับ (oxidizer) ซึ่งแบ่งออกตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

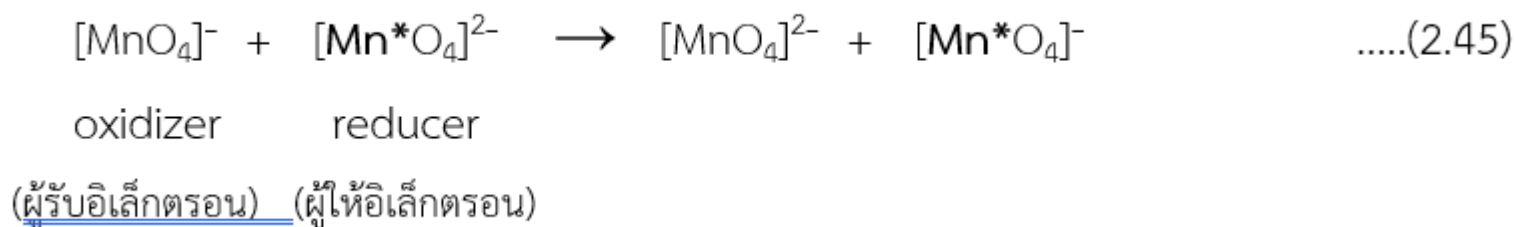
(1) outer-sphere reaction โมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนเข้าใกล้กันแล้วเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนโดยไม่ใช้ลิแกนด์ที่ทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อม (bridging ligand)

(2) inner-sphere reaction สารประกอบเชิงซ้อนเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างกันผ่าน bridging ligand

อัตราเร็วของปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถศึกษาได้หลายวิธี และพบว่าขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ธรรมชาติของลิแกนด์ ระดับพลังงานของสารเชิงซ้อนตั้งต้นสองชนิดที่เหมาะสมกัน การถูกล้อมรอบ (solvation) ของสารเชิงซ้อนตั้งต้นที่มาทำปฏิกิริยากัน เป็นต้น

2.1 outer-sphere reaction และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ถ้าพันธะระหว่างโลหะอะตอมกลางและลิแกนด์ยึดเหนี่ยวกันอย่างแข็งแรง และในระหว่างการส่งผ่านอิเล็กตรอน (electron transfer) ไม่มีการเปลี่ยนแปลงภายในวงโคออร์ดิเนชัน (coordination sphere) ของสารเชิงซ้อนแต่ละชนิด ปฏิกิริยาจะเกิดผ่านกลไกที่เรียกว่า outer-sphere mechanism ตัวอย่างดังปฏิกิริยา



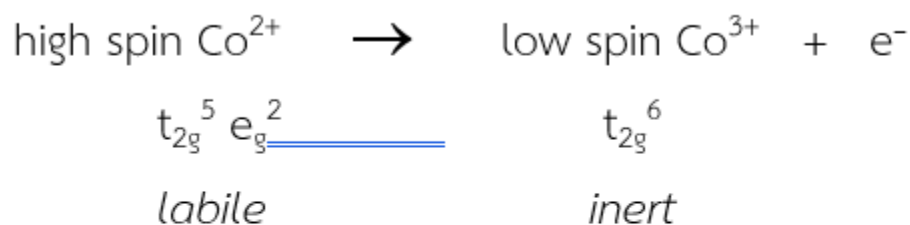
การส่งผ่านอิเล็กตรอนในสมการ 2.45 ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของอะตอมกลาง แต่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของ coordination sphere โดยที่

Mn^{7+} รับ 1 อิเล็กตรอน (เกิดปฏิกิริยา reduction) เปลี่ยนเป็น Mn^{6+}

Mn^{*6+} ให้ 1 อิเล็กตรอน (เกิดปฏิกิริยา oxidation) เปลี่ยนเป็น Mn^{*7+}

จากการศึกษา สารเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์ชนิด π -donor หรือ π -acceptor จะเกิดการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดี ดังนั้น กรณีของ NH_3 เป็นลิแกนด์ชนิด σ -donor จะให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาดำกว่า และพบว่ากลไกแบบ outer-sphere ถึงแม้ใน coordination sphere จะไม่เปลี่ยนแปลง แต่ความยาวพันธะมีการเปลี่ยนแปลง โดยสารเชิงซ้อนที่อะตอมกลางมีเลขออกซิเดชันสูงกว่าจะมีความยาวพันธะสั้นกว่า

ความยาวพันธะจะเปลี่ยนแปลงมาก ถ้าอิเล็กตรอนที่ถูกถ่ายโอน มาจาก e_g orbital ตัวอย่างเช่น



การให้อิเล็กตรอนใน e_g ซึ่งเป็นออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงออกไป จะทำให้สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเสถียร มีความยาวพันธะสั้นลง เนื่องจากอิเล็กตรอนทั้งหมดมาอยู่ใน t_{2g} ซึ่งมีพลังงานต่ำ

ตัวอย่างปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันที่มีกลไกแบบ outer-sphere สรุปดังตาราง 2.5

ตาราง 2.5 ตัวอย่าง outer-sphere reactions และค่าคงที่อัตรา (rate constants) ในหน่วย $M^{-1}s^{-1}$ ที่ 25 °C

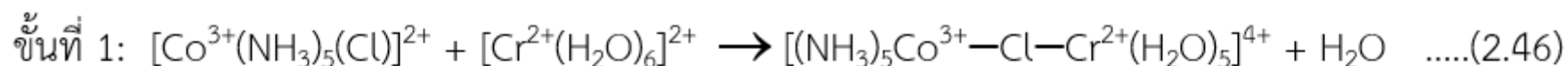
Oxidizer	Reducer	
	$[Cr(bipy)_3]^{2+}$	$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$
$[Co(NH_3)_5(NH_3)]^{3+}$	6.9×10^2	1.1×10^{-2}
$[Co(NH_3)_5(F)]^{2+}$	1.8×10^3	
$[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$	3×10^4	4×10^{-2}
$[Co(NH_3)_5(NO_3)]^{2+}$		3.4×10^1
$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$	5×10^4	3.0
$[Co(NH_3)_5(Cl)]^{2+}$	8×10^5	2.6×10^2
$[Co(NH_3)_5(Br)]^{2+}$	5×10^6	1.6×10^3
$[Co(NH_3)_5(I)]^{2+}$		6.7×10^3

(ที่มา: J. P. Candlin, J. Halpern, D. L. Trimm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1019.

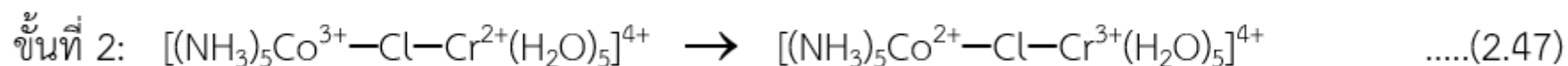
J. F. Endicott, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1686.)

2.2 inner-sphere reaction และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

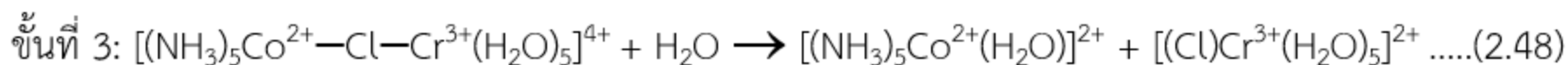
สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันที่เกิดผ่านกลไกแบบ inner-sphere นั้นลิแกนด์หนึ่งจะทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อม (bridging ligand) เพื่อให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสารเชิงซ้อนตั้งต้น โดยกลไกประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังตัวอย่างนี้



H_2O ใน Cr^{2+} complex หลุดออกและแทนที่ด้วย Cl^- ใน Co^{3+} complex เพื่อเป็น bridging ligand

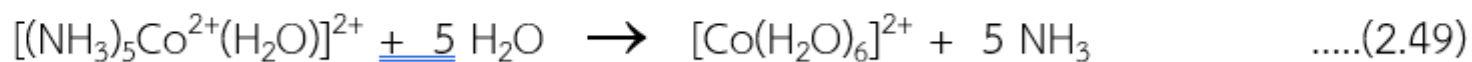


เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่าง Co^{3+} และ Cr^{2+} ผ่าน Cl^- bridging ligand



เกิดการแตกพันธะและแยกออกจากกันของผลิตภัณฑ์ทั้งสองชนิด

นอกจากนี้ พบว่าจะเกิดปฏิกิริยาตามมาเนื่องจากธรรมชาติของ Co^{2+} ที่เป็นสารเชิงซ้อน labile ดังสมการ



จากขั้นตอนที่ 3 ข้างต้น การแตกของ Cl^- ที่เป็น bridging ligand ไปอยู่กับ Cr^{3+} สามารถพิสูจน์และศึกษาได้เนื่องจากสารเชิงซ้อนของ Cr^{3+} เป็นพวก inert (อาจใช้ไอโซโทปของ ^{51}Cr แล้วติดตามปฏิกิริยา)

และจากการศึกษาทางเคมีจลนศาสตร์ อัตราเร็วรวมของปฏิกิริยา (overall rate of reaction) ส่วนใหญ่จะขึ้นอยู่กับ 2 ขั้นตอนแรก ตัวอย่างพิจารณาการเกิด inner-sphere reaction ระหว่างสารประกอบเชิงซ้อน isonicotinamide ชนิดต่าง ๆ กับ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ได้ค่าคงที่อัตรา แสดงดังตาราง 2.6

ตาราง 2.6 rate constants ของปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างสารเชิงซ้อน isonicotinamide (oxidizer) ชนิดต่าง ๆ กับ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (reducer)

Oxidizer	$k_2 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
$[(\text{NH}_2\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$	1.8
$[(\text{NH}_2\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	17.6
$[(\text{NH}_2\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	5×10^5

} Rate ใกล้เคียงกัน เนื่องจากอิเล็กตรอนถูกรับมายัง e_π

(ที่มา: H. Taube, Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution, Academic Press, New York, 1970, pp. 64–66.)

จากตาราง 2.6 อิเล็กตรอนจะถูกถ่ายโอนจาก $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (reducer) ไปยัง oxidizer ชนิดต่าง ๆ โดยผ่าน bridging ligand คือ หมู่ isonicotinamide, $\text{NH}_2\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) พบว่า rate มีค่าสูงมาก ($k_2 = 5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) เมื่อใช้ oxidizer เป็น สารเชิงซ้อนของ Ru^{3+} เนื่องจากเป็นชนิดสปินต่ำ (low-spin Ru^{3+} complex) การจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น t_{2g}^5 จึงมีที่ว่างสามารถรับอิเล็กตรอนที่ส่งมาจาก $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความเสถียร

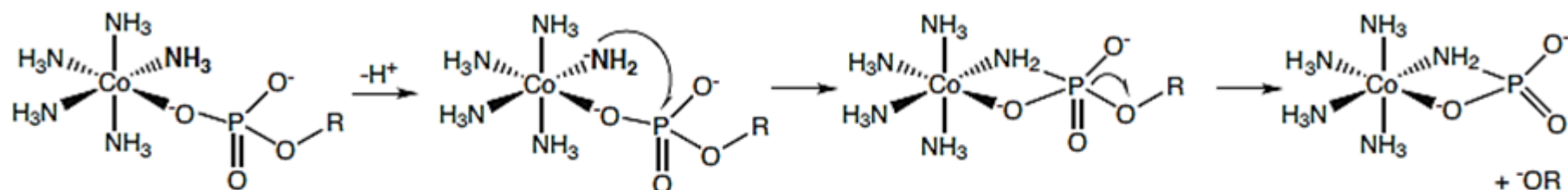
3. ปฏิกิริยาของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน (Reactions of coordinated ligands)

ปฏิกิริยาของสารประกอบโคออร์ดิเนชันส่วนใหญ่จะเป็นปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution) และถัดมาคือปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (oxidation-reduction) สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดบริเวณลิแกนด์จะพบได้น้อย มักพบในสารชีวโมเลกุลโดยอยู่ในรูปสารประกอบออร์แกโนเมทัลลิก (organometallics) และต้องใช้ความรู้ทางชีวเคมี (biochemistry) มาอธิบาย ในบทนี้จึงจะกล่าวถึงเพียงเล็กน้อย

พบว่าเมื่อสารชีวโมเลกุลทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ โดยเข้าโคออร์ดิเนตกับโลหะอะตอมกลางเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ลิแกนด์นั้นจะมีสมบัติเปลี่ยนไป โดยอาจทำให้สารเชิงซ้อนเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น (labile) หรือบางครั้งทำให้ปฏิกิริยาไม่เกิดขึ้นอีกต่อไป ตัวอย่างปฏิกิริยาของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน เช่น

3.1 ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของเอสเทอร์ เอไมด์ และเปปไทด์ (Hydrolysis of ester, amides, and peptides)

ในสิ่งมีชีวิต กรดอะมิโน เอสเทอร์ เอไมด์ และเปปไทด์สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสได้ในสภาวะเบส และพบว่าเมื่อสารเหล่านี้ไปเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนโลหะต่าง ๆ เช่น Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} และ Mg^{2+} จะมีความว่องไวสูง (labile complexes) และเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสได้เร็วขึ้นมาก ตัวอย่างปฏิกิริยาดังรูป 2.11 และ 2.12



ลิแกนด์ ammine (NH_3) ถูก
ดึงโปรตอนออกในสภาวะเบส
กลายเป็นลิแกนด์ NH_2^-

ลิแกนด์ NH_2^- เข้า attack
ลิแกนด์หมู่ฟอสเฟต
ข้างเคียง เกิดเป็นวงคีเลต

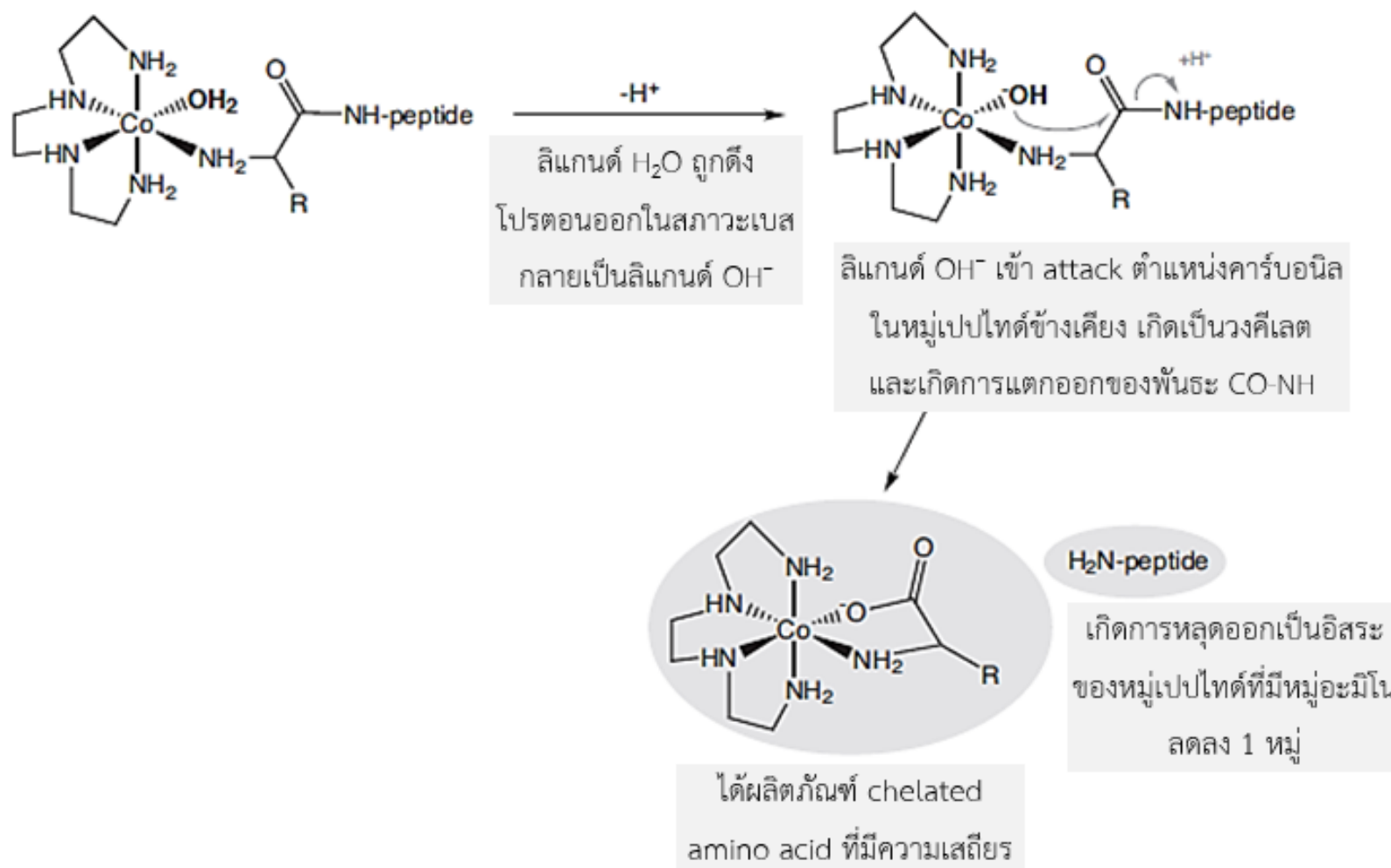
เกิดการกำจัดหมู่อัลคอกไซด์
(OR^-) ออกเป็นไอออนอิสระ

ได้ผลิตภัณฑ์ chelated
aminophosphate ที่มี
ความเสถียร

รูป 2.11 ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสในสภาวะเบสของหมู่ลิแกนด์ฟอสเฟตในสารประกอบเชิงซ้อน

จากรูป 2.11 เมื่อหมู่ฟอสเฟตทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ในสารเชิงซ้อน จะเกิดไฮโดรลิซิสในสภาวะเบสได้ง่ายขึ้น โดยหมู่ NH_2^- ข้างเคียงจะเข้าเกิดพันธะสร้างวงคีเลต (chelate ring) กับหมู่ฟอสเฟต ส่งผลให้เกิดการสลายและหลุดออกของหมู่อัลคอกไซด์ (OR^-) ร่วมกับสารเชิงซ้อนผลิตภัณฑ์ที่มีความเสถียรขึ้น

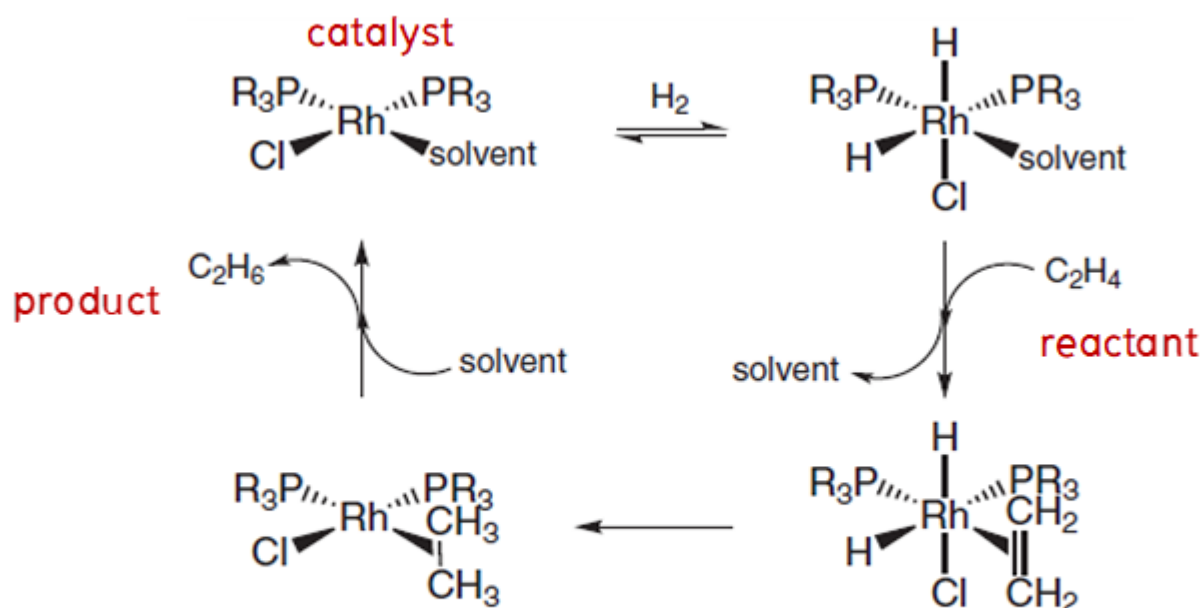
กรณีหมู่เปปไทด์ก็สามารถเกิดไฮโดรลิซิสได้ง่ายขึ้นเมื่อทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน ดังปฏิกิริยาในรูป 2.12 โดยมีการแตกออกของกรดอะมิโน 1 หมู่ออกจากเปปไทด์เนื่องจากไปเกิดพันธะและสร้างวงคีเลตกับลิแกนด์ข้างเคียง ส่งผลให้หมู่เปปไทด์ที่มีกรดอะมิโนลดลง 1 หมู่นั้น หลุดออกเป็นอิสระ



รูป 2.12 ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสในสภาวะเบสของลิแกนด์เปปไทด์ในสารประกอบเชิงซ้อน

3.2 ปฏิกิริยาของเทมเพลต (Template reactions)

การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนแล้วทำให้การจัดเรียงลิแกนด์มีทิศทางที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาที่ต้องการ จะส่งผลให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาสูงขึ้น หรือได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างตามต้องการ ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่รู้จักกันดี คือ ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของสารประกอบอัลคีน (hydrogenation of alkenes) โดยอาศัยสารประกอบเชิงซ้อนของ Ru ทำหน้าที่เป็นเทมเพลตช่วยเร่งปฏิกิริยาให้เกิดเร็วขึ้น ดังรูป 2.13



รูป 2.13 การเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของสารประกอบอัลคีน (C_2H_4) โดยใช้เทมเพลตที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อน

จากกระบวนการดังรูป 2.13 สารประกอบเชิงซ้อนของ Ru จะทำหน้าที่เป็นเทมเพลตให้โมเลกุล H_2 เข้าสร้างพันธะในตำแหน่งที่ว่าง จากนั้นเมื่อสารประกอบอัลคีนตั้งต้น (C_2H_4) เข้ามา จะเกิดการแทนที่ตำแหน่งลิแกนด์ที่เป็นโมเลกุลตัวทำละลาย ปฏิกริยาการเติม H_2 เข้าไปในโมเลกุล C_2H_4 จึงเกิดได้ง่ายเนื่องจากอยู่ใกล้กัน เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบอัลเคน (C_3H_6) หลุดออกเป็นอิสระ และโมเลกุลตัวทำละลายเข้าแทนที่ตำแหน่งเช่นเดิม กระบวนการจะเกิดขึ้นเป็นวงจร (cycle) ต่อเนื่อง トラบเท่าที่มีสารตั้งต้นและเทมเพลตไม่เสื่อมสภาพ จึงอาจกล่าวได้ว่าสารประกอบเชิงซ้อน Ru ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เพราะสามารถนำกลับมาใช้ในการเกิดปฏิกิริยาใหม่ได้เสมอ