

ความเสถียรทางจลนศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ (Kinetic and Thermodynamic Stabilities)

เอกสารประกอบการสอน
รายวิชา คม 333 เคมีอินทรีย์ 2

อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี
ปีการศึกษา 2/2562

บทนำ

- สารประกอบอนินทรีย์แต่ละชนิดจะมีความเสถียรแตกต่างกัน
- การพิจารณาความเสถียรเบื้องต้น ดูจากการเกิดของสารประกอบนั้นว่าเกิดได้ดีหรือไม่ภายใต้สภาวะหนึ่ง ๆ สารนั้นว่องไวต่อแสง ความร้อน หรือว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากับสารบางชนิดหรือไม่ สามารถเก็บสารนั้นไว้ได้นานหรือไม่ เป็นต้น
- เสถียรภาพ หรือความเสถียร (Stability) ของสารประกอบอนินทรีย์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบเชิงซ้อน (Complex) หรือสารประกอบโคออร์ดิเนชัน (Coordination compound) สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ
 - ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic stability) และ
 - ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic stability)

บทนำ

- ความเสถียรทางจลนศาสตร์ จะพิจารณาจากความว่องไว (Reactivity) ในการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีอินทรีย์ โดยทั่วไปได้แก่ ปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ (Ligand substitution) ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox) เป็นต้น
- ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ จะนิยมพิจารณาจากค่าคงที่ของการเกิดของสารประกอบ (Formation constant, K_f)
- ความเสถียรทั้งสองประเภทไม่จำเป็นต้องสัมพันธ์กัน เช่น สารประกอบเชิงซ้อนที่มีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์อาจจะไม่เสถียรทางจลนศาสตร์
- ความรู้ที่ได้จากการศึกษาเสถียรภาพหรือความเสถียรของสาร จะนำไปสู่ความเข้าใจกลไกของการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีอินทรีย์ซึ่งจะกล่าวถึงในบทถัดไป

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

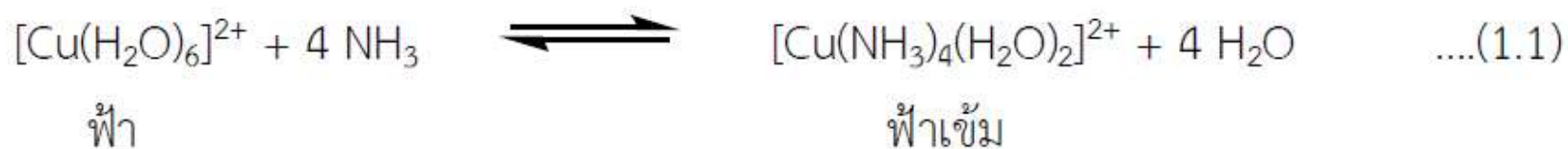
- ความเสถียรทางจลนศาสตร์ของสารประกอบเชิงซ้อน จะพิจารณาจาก อัตราเร็ว/ความว่องไว ในการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อน (มักเป็นปฏิกิริยาของไอออนเชิงซ้อนในสารละลาย) ได้แก่ ปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน ปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนหรือหมู่ฟังก์ชัน เป็นต้น
- ปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์มีการศึกษามากที่สุด เนื่องจากติดตามปฏิกิริยาได้ง่ายจากการเปลี่ยนสีของสารประกอบเชิงซ้อน ศึกษาและควบคุมตัวแปรได้หลากหลาย เช่น ชนิดและประจุของโลหะอะตอมกลาง ชนิดของลิแกนด์

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

- ความเสถียรทางจลนศาสตร์มีคำสำคัญที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ **Inert** (เฉื่อยต่อปฏิกิริยา) และ **Labile** (ว่องไวต่อปฏิกิริยา) โดยที่
 - สารประกอบเชิงซ้อนที่มีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาสูง จัดเป็นสาร **labile** (ว่องไว ไม่เสถียรทางจลนศาสตร์)
 - สารประกอบเชิงซ้อนที่มีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยต่ำ จัดเป็นสาร **inert** (เฉื่อย เสถียรทางจลนศาสตร์)
- เทาเบ (Taube) ได้อธิบายเกี่ยวกับ **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**

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

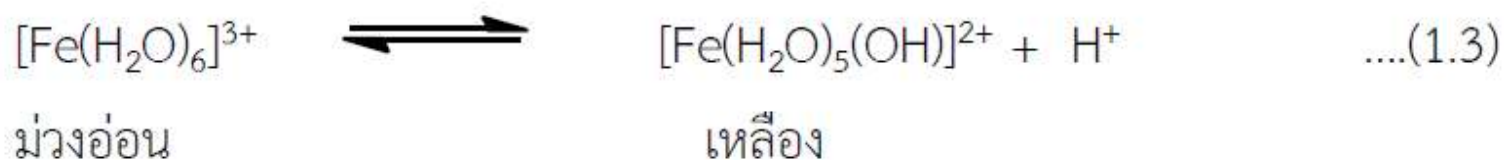
- ความสารที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา ไม่ได้หมายความว่าสารตั้งต้นแต่ละชนิดไม่เกิดปฏิกิริยากัน แต่หมายถึง ระยะเวลาที่เข้าทำปฏิกิริยาจนเกิดผลิตภัณฑ์อาจใช้เวลานานเป็นชั่วโมง เป็นวัน หรืออาจนานเป็นเดือน เป็นต้น
- พิจารณาตัวอย่างไอออนโลหะในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ จะเกิดไอออนเชิงซ้อนมีสูตรทั่วไปคือ $[M(H_2O)_6]^{n+}$ เมื่อเติมลิแกนด์ชนิดอื่นลงในสารละลายจะเกิดการแทนที่ลิแกนด์เดิม ดังปฏิกิริยาสมการ (1.1) และ (1.2)



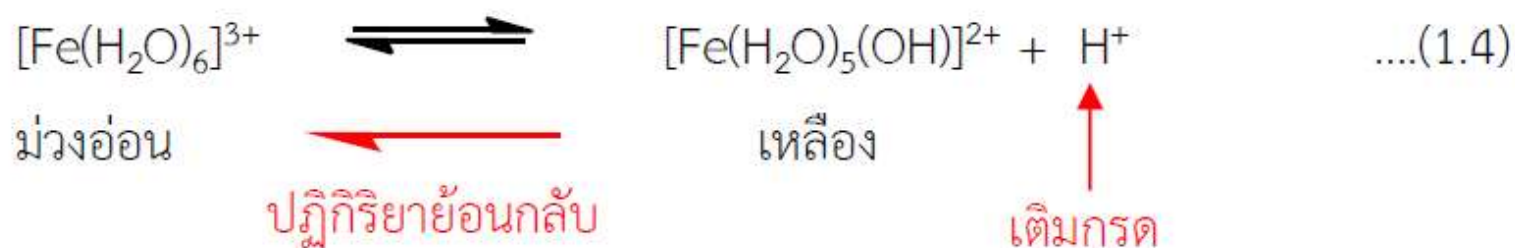
ปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นการแทนที่ H_2O ด้วยลิแกนด์ใหม่ คือ NH_3 และ SCN^- โดยปฏิกิริยาจะเกิดอย่างรวดเร็ว สังเกตจากการเปลี่ยนสีของสารละลาย

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

- นอกจากนี้ สารประกอบ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เมื่อนำมาละลายน้ำจะอยู่ในรูปของ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ มีสมบัติ เป็นกรดอะควา (Aqua acid) และแตกตัวให้ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ และ H^+ ดังสมการ (1.3)



โดยพบว่าเมื่อเติมกรด (H^+) จะทำให้ความเข้มข้นของ H^+ สูง และเกิดการรบกวนสมดุลตามหลักของ เลอชาเตอลิเย (Le Chatelier's Principle) ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับมาอยู่ในรูปของ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

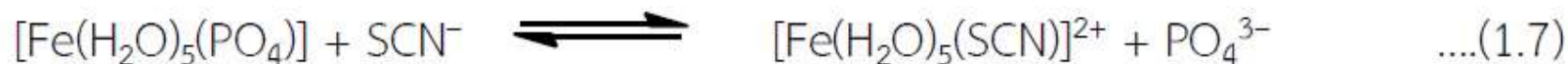
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ สามารถถูกแทนที่ด้วยลิแกนด์ได้หลายชนิดอย่างต่อเนื่อง หากลิแกนด์ใหม่มีความเข้มข้นสูงมากพอ ทำให้สมดุลของปฏิกิริยาไปข้างหน้า ดังสมการ (1.5) ถึง (1.8)



เหลือง



ใสไม่มีสี



แดง

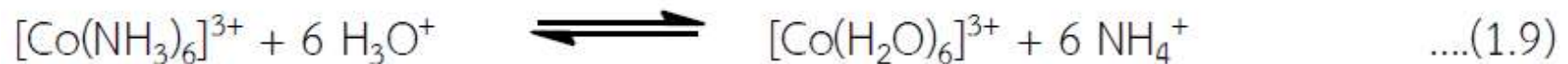


ใสไม่มีสี

สารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้เป็นสารประกอบกลุ่มว่องไว (**labile compounds**) จึงเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

- ตัวอย่างของสารประกอบหรือไอออนเชิงซ้อนที่เฉื่อย (inert compounds) เช่น $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ โดยสามารถสลายตัวได้ในสภาวะกรด แต่ใช้เวลาหลายวันที่อุณหภูมิห้อง ดังสมการ (1.9)



- พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า (Octahedral complex) ที่ธาตุทรานสิชันอะตอมกลางมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^3 และพวกสารประกอบเชิงซ้อนสปินต่ำ (Low-spin complex) ของ d^4 d^5 d^6 มักเกิดปฏิกิริยาช้า (inert)

d^7 d^9 d^{10} จัดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ว่องไว (labile)

d^8 มีความว่องไวปานกลาง

- สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนจัตุรัสระนาบ (Square-planar complex) ส่วนใหญ่มีแนวโน้มเป็นสาร labile ยกเว้น d^8 ที่สารประกอบเป็น inert

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

ตาราง 1.1 แนวโน้มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อน d^n

ชนิดของ สารประกอบเชิงซ้อน	เฉื่อย (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)

- จากกรณีทีกล่าวนำ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ซึ่งเป็น สารประกอบเชิงซ้อนสปินสูงของ Fe^{3+} (d^5) จะมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ ดังสมการ (1.5)
- ส่วน $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อนสปินต่ำของ Co^{3+} (d^6) มีสมบัติแม่เหล็กเป็นไดอะแมกเนติก (Diamagnetic) จึงเฉื่อยและใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ค่อนข้างนาน ดังสมการ (1.9) ซึ่งสอดคล้องกับข้อสรุปดังตาราง 1.1

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

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

ตามทฤษฎีพันธะวาเลนซ์ พันธะในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าจะเกิดได้ 2 ลักษณะและเรียกตามออร์บิทัล (orbital) ที่ใช้ในการเกิดพันธะ ดังนี้

- สารประกอบเชิงซ้อนออร์บิทัลชั้นนอก (Outer-orbital complex) เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่นำ d-orbital ชั้นนอก จำนวน 2 ออร์บิทัล มาใช้ในการเกิดไฮบริดเซชันแบบ sp^3d^2
- สารประกอบเชิงซ้อนออร์บิทัลชั้นใน (Inner-orbital complex) เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่นำ d-orbital ชั้นใน จำนวน 2 ออร์บิทัล มาใช้ในการเกิดไฮบริดเซชันแบบ d^2sp^3

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

ทฤษฎี VBT สามารถใช้ทำนายได้ว่าสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าชนิดใดเป็นสาร labile หรือ สาร inert ดังนี้

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

1) สารประกอบเชิงซ้อนออร์บิทัลชั้นนอก มักเป็น สาร labile

- ตัวอย่างเช่น สารประกอบเชิงซ้อนของ $\text{Cr}^{2+} (d^4)$, $\text{Mn}^{2+} (d^5)$, $\text{Fe}^{3+} (d^5)$, $\text{Fe}^{2+} (d^6)$, $\text{Co}^{2+} (d^7)$ และ $\text{Cu}^{2+} (d^9)$
- ปฏิกริยาการแทนที่ลิแกนด์เกิดได้อย่างรวดเร็ว เนื่องจากโลหะเกิดไฮบริดเซชันแบบ sp^3d^2 ซึ่งเป็นออร์บิทัลชั้นนอกที่ว่าง (s 1 ออร์บิทัล รวมกับ p 3 ออร์บิทัล และ d 2 ออร์บิทัล (e_g set))
 - ไฮบริดออร์บิทัลจำนวน 6 ออร์บิทัลนี้ จะรับคู่อิเล็กตรอนจากลิแกนด์ที่ล้อมรอบทั้ง 6 คู่ เพื่อมาเกิดพันธะ ส่วนอิเล็กตรอนของโลหะเองจะกระจายอยู่ใน d-orbital ชั้นใน ทำให้พันธะไม่แข็งแรงและเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ได้ง่าย

2) สารประกอบเชิงซ้อนออร์บิทัลชั้นใน พบได้ทั้ง สาร labile และ inert

- อิเล็กตรอนของโลหะจะบรรจุใน d-orbital ชั้นในเฉพาะ t_{2g} set (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) ส่วนออร์บิทัล e_g set ($d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2}) ชั้นในจะว่าง และนำมาใช้เกิดไฮบริดเซชันแบบ d^2sp^3 เพื่อรับคู่อิเล็กตรอนจากลิแกนด์ที่ล้อมรอบทั้ง 6 คู่
- การนำออร์บิทัลชั้นในมาใช้ในการเกิดไฮบริดออร์บิทัล ทำให้พันธะมีความแข็งแรงมากกว่ากรณีของสารประกอบเชิงซ้อนออร์บิทัลชั้นนอก

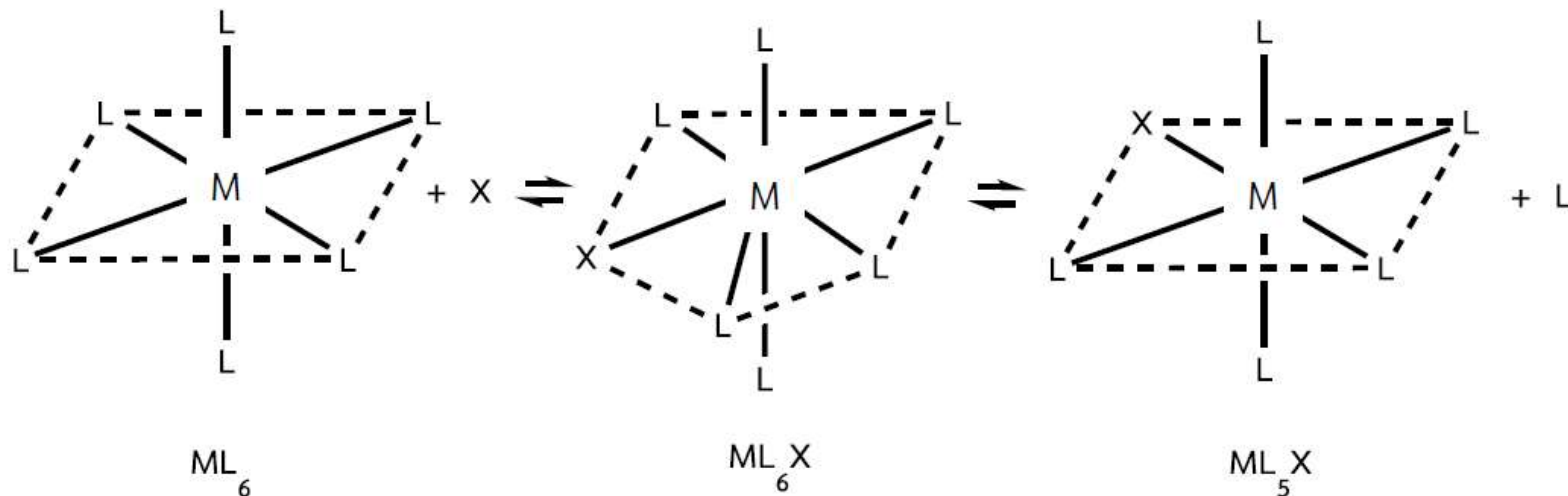
1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

2) สารประกอบเชิงซ้อนออร์บิทัลชั้นใน พบได้ทั้ง สาร labile และ inert (ต่อ)

ความว่องไว (labile) หรือเฉื่อย (inert) มีเกณฑ์พิจารณาดังนี้

2.1) สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าออร์บิทัลชั้นในที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (Inner-orbital labile octahedral complex)

ได้แก่สารประกอบเชิงซ้อนที่ไอออนโลหะจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^0 d^1 d^2 เนื่องจาก t_{2g} set อย่างน้อย 1 ออร์บิทัลไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (ดูตาราง 1.2) จึงสามารถรับคู่อิเล็กตรอนจากลิแกนด์อื่นที่เข้ามาและเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ได้ดี การแทนที่มักเกิดผ่านอินเทอร์มีเดียตที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 7 ดังรูป 1.1



รูป 1.1 การเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าชนิด labile

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

ตาราง 1.2 การกระจายอิเล็กตรอน d^n ของไอออนโลหะในออร์บิทัล t_{2g} 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⁺

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

2.2) สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าออร์บิทัลชั้นในที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา (Inner-orbital inert octahedral complex)

ได้แก่สารประกอบเชิงซ้อนที่ไอออนโลหะจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^3 d^4 d^5 และ d^6 เนื่องจากไม่มีออร์บิทัลใน t_{2g} set ว่าง (แต่ละออร์บิทัลมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่) จึงไม่สามารถรับคู่อิเล็กตรอนจากลิแกนด์อื่นเพื่อเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ได้จึงค่อนข้างเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยา

Complex	d ⁿ	การกระจายอิเล็กตรอนของไอออนโลหะ (↑ และ/หรือ ↓) และอิเล็กตรอนของลิแกนด์ (X)									Examples of central metal ions
		d					s	p			
		t _{2g}			e _g						
		xy	yz	xz	x ² -y ²	z ²			p _x	p _y	
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⁺

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

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

ทฤษฎีสถานะผลึก (CFT) สามารถใช้ทำนายว่าสารประกอบเชิงซ้อนชนิดใด labile หรือ inert ได้โดยพิจารณาจากกลไกการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ และค่าการสูญเสียพลังงานเสถียรภาพในสถานะผลึก (Loss of Crystal Field Stabilization Energy, CFSE) ของอินเทอร์มีเดียต (intermediate) เทียบกับสารตั้งต้น (reactant) ดังนี้

$$\text{Loss of CFSE} = \text{CFSE (intermediate)} - \text{CFSE (reactant)} \quad \dots(1.10)$$

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

$$\text{Loss of CFSE} = \text{CFSE (square pyramidal)} - \text{CFSE (octahedral)} \quad \dots(1.11)$$

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

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

$$\text{Loss of CFSE} = \text{CFSE (pentagonal bipyramidal)} - \text{CFSE (octahedral)} \quad \dots(1.12)$$

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

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

ตาราง 1.3 ค่าการสูญเสียพลังงานเสถียรภาพในสนามผลึก (Loss in CFSE) ในหน่วย Dq ของอินเทอร์มีเดียต เทียบกับสารตั้งต้น สำหรับกลไกของปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์แบบแตกตัวและแบบรวมตัว

Dissociation mechanism (กลไกแบบแตกตัว)						
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	10.14	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

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

Association mechanism (กลไกแบบรวมตัว)						
Octahedral (oct.) (C.N.=6) → 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	0.00 Dq	0.00 Dq	0 Dq	0.00 Dq	0.00 Dq
d ¹	4	5.28	0.00	4	5.28	0.00
d ²	8	10.56	0.00	8	10.56	0.00
d ³	12	17.74	-4.26	12	7.74	-4.26
d ⁴	16	13.02	-2.98	6	4.93	-2.07
d ⁵	20	18.30	-1.70	0	0.00	0.00
d ⁶	24	15.48	-8.52	4	5.28	0.00
d ⁷	18	12.66	-5.34	8	10.56	0.00
d ⁸	12	7.74	-4.26	12	7.74	-4.26
d ⁹	6	4.93	-1.07	6	4.93	-1.07
d ¹⁰	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

ข้อมูลในตารางสามารถนำมาอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานเสถียรภาพในสนามผลึก (Loss in CFSE) และความว่องไวของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าในการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ ได้ดังนี้

- สารประกอบเชิงซ้อนที่อินเทอร์มีเดียตมีค่า CFSE สูงขึ้นกว่าสารตั้งต้น ถือว่าไม่สูญเสียพลังงานเสถียรภาพในสนามผลึก (loss in CFSE = 0) และจัดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ว่องไว (labile)
- สารประกอบเชิงซ้อนที่อินเทอร์มีเดียตมีค่า CFSE ต่ำลงกว่าสารตั้งต้น ทำให้ค่าพลังงานเสถียรภาพในสนามผลึกติดลบ และจัดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา (inert)
- ค่าพลังงานเสถียรภาพในสนามผลึกยิ่งติดลบมาก ยิ่งมีแนวโน้มเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยามาก เนื่องจากจะทำให้เกิดอินเทอร์มีเดียตที่มีเสถียรภาพลดลงอย่างมาก

จากการทำนายความว่องไวของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าชนิดต่าง ๆ โดยใช้การคำนวณของ Basalo และ Pearson ตามทฤษฎี CFT เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับการใช้ทฤษฎี VBT และการรายงานของ Miessler และคณะ สรุปได้ดังตาราง 1.4

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

ตาราง 1.4 แนวโน้มความว่องไวของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า เปรียบเทียบระหว่างทฤษฎี VBT
ทฤษฎี CFT และข้อสรุปของ Miessler และคณะ

d ⁿ		แนวโน้มความว่องไวของสารประกอบ		
		ทฤษฎี VBT	ทฤษฎี CFT	Miessler และคณะ*
d ⁰ , d ¹ , d ²		- เป็นสารประกอบออร์บิทัลชั้นใน - อิเล็กตรอนของโลหะอยู่ใน t_{2g} set และมีออร์บิทัลว่างเหลืออยู่ - ว่องไวต่อปฏิกิริยา (labile)	- ไม่สูญเสียพลังงานเสถียรภาพในสนามผลึก - ว่องไวทั้งกลไกแบบรวมตัวและแตกตัว	- d¹, d² ว่องไว - ไม่ได้กล่าวถึง d⁰
d ³		- เป็นสารประกอบออร์บิทัลชั้นใน - อิเล็กตรอนของโลหะอยู่ใน t_{2g} set ทุกออร์บิทัล - เฉื่อยต่อปฏิกิริยา (inert)	- ค่าพลังงานเสถียรภาพในสนามผลึกติดลบ - เฉื่อยทั้งกลไกแบบรวมตัวและแตกตัว	เฉื่อยต่อปฏิกิริยา
d ⁴ , d ⁵ , d ⁶	สปินต่ำ	เฉื่อย (เหมือนกรณี d ³)	เฉื่อย (เหมือนกรณี d ³)	เฉื่อยต่อปฏิกิริยา
	สปินสูง	เป็นสารประกอบออร์บิทัลชั้นนอก พันธะจึงไม่แข็งแรงและเกิดปฏิกิริยาแทนที่ได้ง่าย (labile)	- d⁵, d⁶ ว่องไวทั้งสองกลไก - d⁴ ว่องไวถ้าเป็นกลไกแบบแตกตัว และเฉื่อยถ้าเป็นกลไกแบบรวมตัว ขึ้นกับค่าพลังงานเสถียรภาพในสนามผลึก	ว่องไวต่อปฏิกิริยา

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

ตาราง 1.4 แนวโน้มความว่องไวของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า เปรียบเทียบระหว่างทฤษฎี VBT
ทฤษฎี CFT และข้อสรุปของ Miessler และคณะ (ต่อ)

d^n	แนวโน้มความว่องไวของสารประกอบ		
	ทฤษฎี VBT	ทฤษฎี CFT	Miessler และคณะ*
d^7	ว่องไว (เหมือนกรณี d^4 , d^5 , d^6 สปินสูง)	- ส่วนใหญ่ว่องไว - ยกเว้นสารประกอบ d^7 สปินต่ำจะเฉื่อยต่อปฏิกิริยากัลไกแบบรวมตัว	ว่องไวต่อปฏิกิริยา
d^8	ไม่ได้กล่าวถึง	เฉื่อยทั้งกัลไกแบบรวมตัวและแบบแตกตัว	- ปานกลาง - เฉื่อยต่อปฏิกิริยาถ้าเป็นสารประกอบจัดรูสระนาบสปินต่ำ
d^9	ว่องไว (เหมือนกรณี d^4 , d^5 , d^6 สปินสูง)	- ว่องไวถ้าเป็นกัลไกแตกตัว - เฉื่อยถ้าเป็นกัลไกรวมตัว	ว่องไวต่อปฏิกิริยา
d^{10}	ไม่ได้กล่าวถึง	ว่องไวทั้งกัลไกแบบรวมตัวและแตกตัว	ว่องไวต่อปฏิกิริยา

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

1.3 ปัจจัยที่มีผลต่อความเสถียรทางจลนศาสตร์

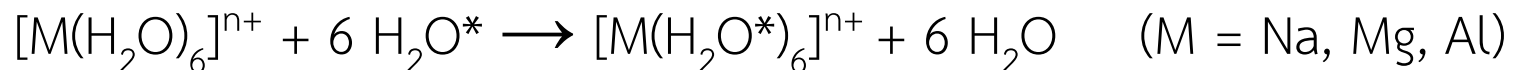
■ ประจุของไอออนอะตอมกลาง

อะตอมกลางที่มีประจุบวกสูง จะดึงดูดอิเล็กตรอนของลิแกนด์ได้แข็งแรง สารประกอบเชิงซ้อนจึงมีความเสถียรและเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ได้ยาก (inert)

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

ประจุของไอออนอะตอมกลาง +3 < +4 < +5 < +6

นอกจากนี้จากการวัดอัตราเร็วของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนน้ำ (Water exchange reaction) ดังต่อไปนี้



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

ประจุของไอออนอะตอมกลาง +1 < +2 < +3

1. ความเสถียรทางจลนศาสตร์ (Kinetic Stability)

■ รัศมีของไอออนอะตอมกลาง

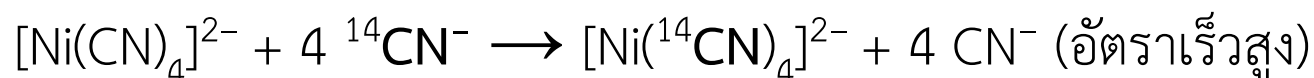
สารประกอบเชิงซ้อนที่ไอออนอะตอมกลางมีขนาดใหญ่ ยิ่งเกิดปฏิกิริยาได้ดี (labile)

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 พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 ทั้งโครงสร้างที่เป็นทรงสี่หน้า (tetrahedral) และจัตุรัสระนาบ (square planar) มีแนวโน้มการเกิดปฏิกิริยาว่องไวกว่า (labile) เมื่อเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนที่สอดคล้องกันแต่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน 4 จะมีที่ว่างรอบอะตอมกลางมาก ส่งผลให้ลิแกนด์ใหม่เข้ามาได้ง่าย เกิดเป็นสารอินเทอร์มีเดียตที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน 5 และเหนี่ยวนำให้เกิดการหลุดของลิแกนด์เดิม นั่นคือเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ผ่านกลไกแบบรวมตัว (association mechanism) ตัวอย่างเช่น



2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

- ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ของสารประกอบเชิงซ้อน จะพิจารณาจาก ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Formation constant, K_f) นั้น
- ปัจจัยที่มีผลต่อความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ เช่น อุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้น ชนิดของโลหะและลิแกนด์ เป็นต้น ซึ่งจะได้กล่าวถึงต่อไป
- การบอกความเสถียรจะมีคำสำคัญที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ **stable** (เสถียร) และ **unstable** (ไม่เสถียร) โดยมีเกณฑ์พิจารณาดังนี้

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีค่า K_f ต่ำ จัดเป็นสารที่ unstable (ไม่เสถียรทางอุณหพลศาสตร์)

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีค่า K_f สูง จัดเป็นสารที่ stable (เสถียรทางอุณหพลศาสตร์)

2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

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



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



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



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



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

2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

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 สารประกอบเชิงซ้อนนั้น เกิดขึ้นได้ง่ายเพียงใด แต่ไม่สามารถบอกได้ว่าสารนั้นจะว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาหรือไม่ โดยต้องศึกษาในแง่ของอัตราเร็วของปฏิกิริยาซึ่งเป็นการบอกความเสถียรทางจลนศาสตร์ (labile หรือ inert)

2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ความเสถียรทางจลนศาสตร์และทางอุณหพลศาสตร์ไม่จำเป็นต้องสัมพันธ์กัน เช่น สารประกอบเชิงซ้อนที่มีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ อาจไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (ไม่เสถียรทาง จลนศาสตร์) ดังตัวอย่างในตาราง 1.5

ตาราง 1.5 ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Formation constant, K_f) และอัตราเร็วของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ (Rate of ligand-exchange reaction) ของไอออนเชิงซ้อนบางชนิด

ไอออนเชิงซ้อน	K_f	อัตราเร็วของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนลิแกนด์	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)

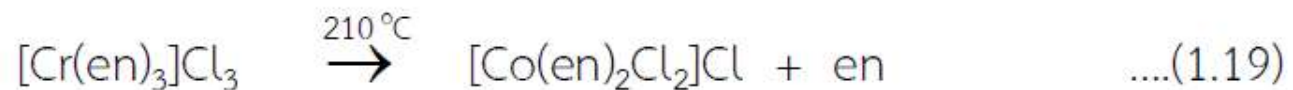
2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

2.1 ปัจจัยที่มีผลต่อความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์

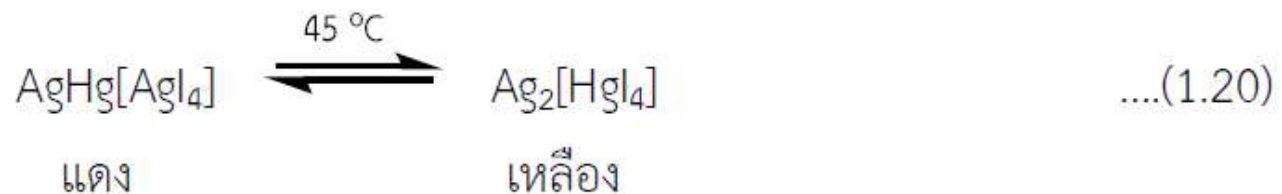
■ ปัจจัยทางสิ่งแวดล้อม (Environmental Factors) ได้แก่

1) ผลของอุณหภูมิ

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์สลายตัวง่าย (Volatile coordinating ligands) เช่น H_2O , NH_3 , ethylenediamine (en) เป็นต้น จะมีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ต่ำ (less stable) เนื่องจากลิแกนด์เหล่านี้จะสลายตัวได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อน



อุณหภูมิยังอาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในวงโคออร์ดิเนชัน (Coordination sphere) ของสารประกอบเชิงซ้อนได้ เช่น เกิดการแลกเปลี่ยนกันระหว่างไอออนภายในและภายนอกวงดังปฏิกิริยาโดยสังเกตจากสีของสารประกอบเชิงซ้อนที่เปลี่ยนไป

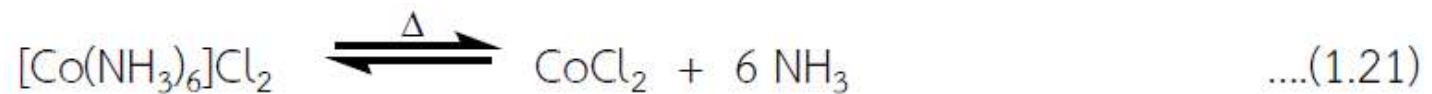


2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

■ ปัจจัยทางสิ่งแวดล้อม (Environmental Factors) ได้แก่

2) ผลของความดัน

ความดันมักมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงทิศทางการเกิดปฏิกิริยาที่มีสมดุล ตามหลักของเลอชาเตอลิเยร์ (Le Chatelier) ตัวอย่าง เช่น

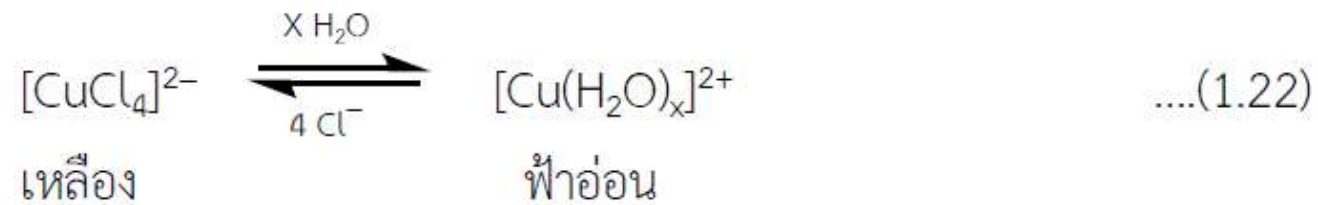


ผลของอุณหภูมิทำให้ NH_3 หลุดจากโครงสร้างกลายเป็นไอ อย่างไรก็ตาม หากเพิ่มความดันภายใต้บรรยากาศที่เป็น NH_3 จะทำให้เกิดสมดุลไปในทิศทางย้อนกลับได้

■ ปัจจัยของความเข้มข้น (Concentration Factors)

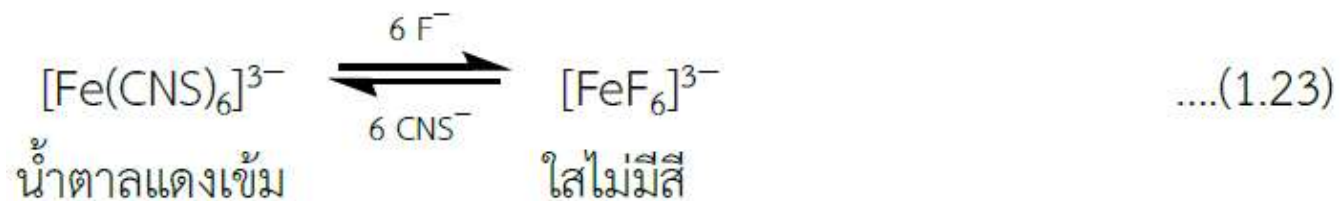
สารประกอบหลายชนิดที่มีความเสถียรในสถานะของแข็ง กลับไม่เสถียรเมื่อละลายน้ำ (เว้นแต่มีสารละลายของลิแกนด์อยู่ในความเข้มข้นสูง) เนื่องจากน้ำซึ่งเป็นตัวทำละลายที่มีปริมาณมากจะเข้าแทนที่ลิแกนด์เดิมได้ง่าย

2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)



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

นอกจากนี้ ผลของความเข้มข้นของลิแกนด์ต่างชนิดกันในสารละลาย ทำให้เกิดการแข่งขันระหว่างลิแกนด์ในการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ แล้วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่แตกต่างกัน ตัวอย่าง เช่น



ความเข้มข้นของ F^- มากเกินไป จะได้สารประกอบเชิงซ้อนของ $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ซึ่งไม่มีสี แต่ถ้าความเข้มข้นของ CNS^- มากเกินไป จะเกิดการแทนที่ของลิแกนด์ CNS^- และได้ $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$ ซึ่งมีสีน้ำตาลแดงเข้ม

2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

- ผลของไอออนโลหะอะตอมกลาง

- 1) ขนาดของไอออน (Cationic size)

ไอออนโลหะอะตอมกลางยังมีขนาดเล็ก จะเกิดพันธะกับลิแกนด์ได้อย่างแข็งแรง สารประกอบเชิงซ้อนจะมีความเสถียร

- 2) ประจุของไอออน (Ionic charge)

ไอออนโลหะอะตอมกลางที่มีขนาดใกล้เคียงกัน ไอออนที่มีประจุสูงกว่าจะดึงดูดอิเล็กตรอนของลิแกนด์และเกิดพันธะกับลิแกนด์ได้แข็งแรงกว่า สารประกอบเชิงซ้อนจะมีความเสถียรมากกว่า (ดูจากค่า Formation constant หรือ Stability constant, $\log \beta$) ตัวอย่างแสดงดังตาราง 1.6

2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

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

ไอออนเชิงซ้อน	ประจุของอะตอมกลาง	ขนาดของไอออน อะตอมกลาง (Å)	Stability constant (log β)	ความเสถียร
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$	+3	0.64	31.0	↑ เพิ่มขึ้น
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$	+2	0.76	8.3	
Co^{III} -complex	+3	0.63	higher	↑ เพิ่มขึ้น
Co^{II} -complex	+2	0.74	low	

3) ความหนาแน่นประจุ (Charge density)

ความหนาแน่นประจุ คำนวณได้จากอัตราส่วนระหว่างประจุต่อรัศมีไอออน ดังสมการ (1.24)

$$\text{Charge density } (\phi) = \frac{\text{charge}}{\text{ionic radius}} \quad \dots(1.24)$$

หากค่าความหนาแน่นประจุมาก แสดงว่าไอออนโลหะสามารถดึงดูดและเกิดพันธะกับลิแกนด์ได้ดี ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนนั้นมีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (stable)

2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

ตัวอย่าง เช่น สารประกอบเชิงซ้อนของ Fe^{3+} มักมีความเสถียรมากกว่าสารประกอบเชิงซ้อนของ Fe^{2+} ที่มีลิแกนด์ชนิดเดียวกัน เนื่องจาก $\phi_{\text{Fe(III)}} > \phi_{\text{Fe(II)}}$

$$\phi_{\text{Fe(III)}} = \frac{3}{0.64} = 4.69 \quad (\text{stability constant, } \beta_{\text{Fe(III)-complex}} = 10^{31})$$

$$\phi_{\text{Fe(II)}} = \frac{2}{0.76} = 2.63 \quad (\text{stability constant, } \beta_{\text{Fe(II)-complex}} = 10^6)$$

จากสมการ (1.24) สารประกอบเชิงซ้อนที่ไอออนอะตอมกลางมีประจุสูงและรัศมีไอออนขนาดเล็ก จะมีความเสถียรสูงสุด

■ ผลของลิแกนด์

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

2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

■ ผลของลิแกนด์

ผลของลิแกนด์ต่อความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อน มีดังนี้

1) ขนาดและประจุของลิแกนด์ (Size and charge of ligands)

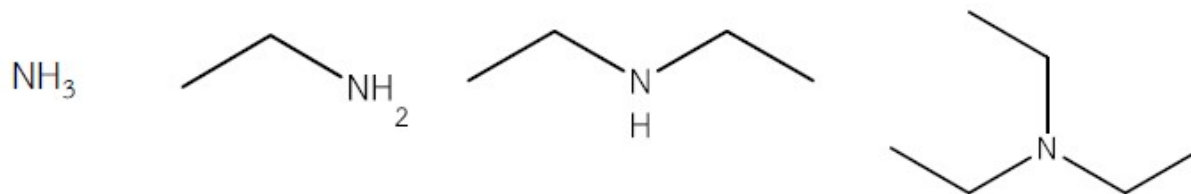
- กรณีลิแกนด์มีประจุ หากประจุมากและมีขนาดเล็ก จะทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรมาก

เช่น แนวโน้มความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนตามชนิดของลิแกนด์ $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

- กรณีลิแกนด์ไม่มีประจุ (เป็นกลาง) จะพิจารณาจากความมีขั้วของโมเลกุล ลิแกนด์ที่มีขั้วสูงจะเกิดพันธะกับไอออนอะตอมกลางอย่างแข็งแรง ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนมีความเสถียร

ตัวอย่างแนวโน้มความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนตามชนิดของลิแกนด์ที่ไม่มีประจุ เช่น

ammonia > ethylamine > diethylamine > triethylamine



2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

■ ผลของลิแกนด์

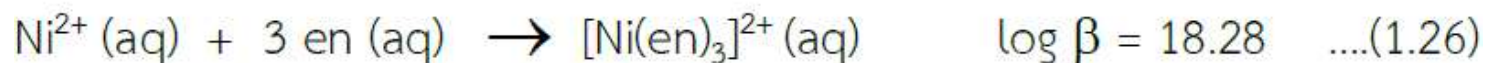
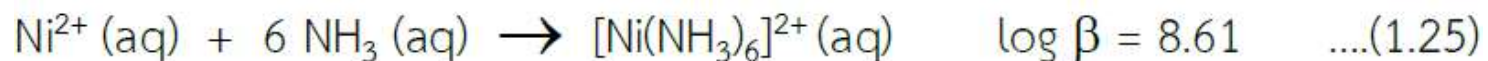
ลิแกนด์ชนิดโมนิเดนเตต (monodentate ligand) ยังมีข้อดีและมีขนาดเล็ก ยังมีความเสถียรมาก

2) ความเป็นเบสของลิแกนด์ (Basic character)

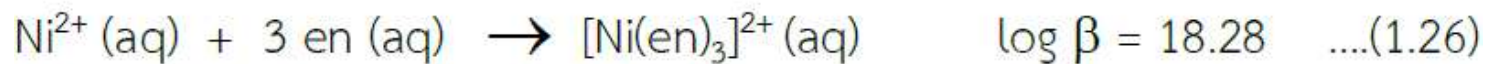
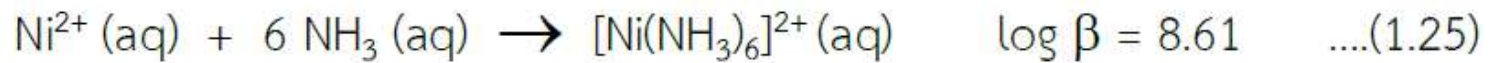
ลิแกนด์ที่เป็นเบสที่แรง (strong base ligand) ตามนิยามกรด-เบสของลิวอิส (Lewis) ตัวอย่างเช่น CN^- , F^- , NH_3 จะให้อิเล็กตรอนได้ดี (good electron donor) ในการเกิดพันธะที่เสถียรกับไอออนโลหะที่มีประจุบวกสูงและ/หรือมีขนาดเล็ก

3) ผลของคีเลต (Chelate effect)

พิจารณาปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)



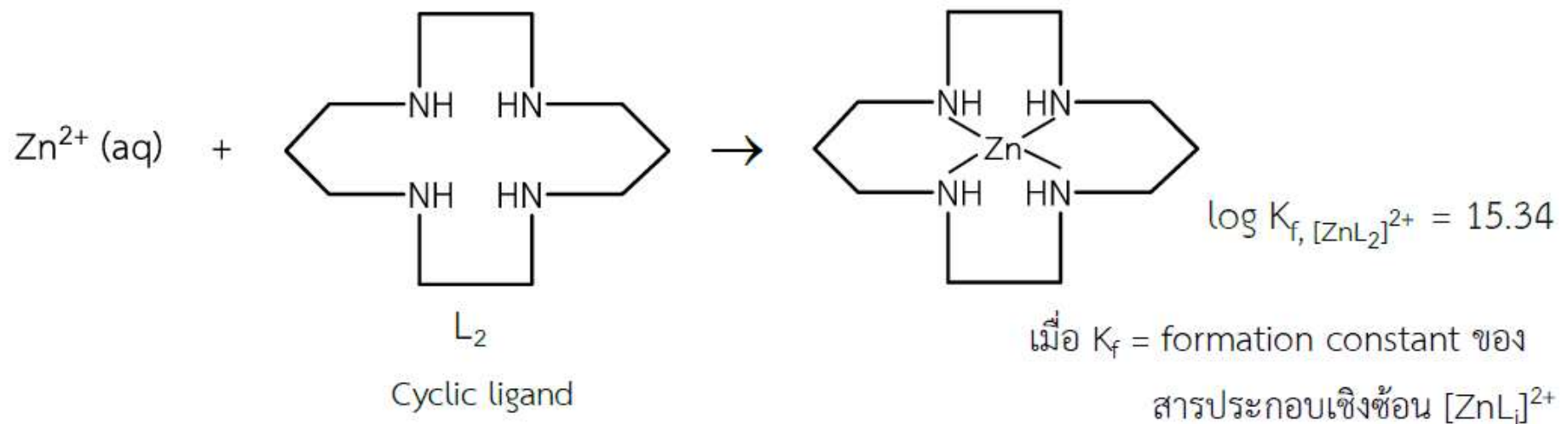
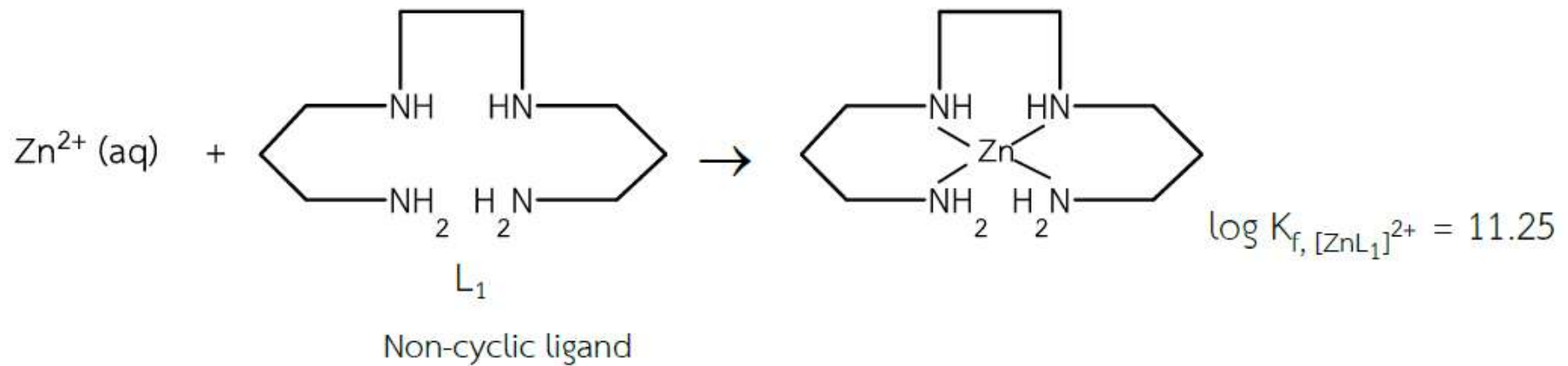
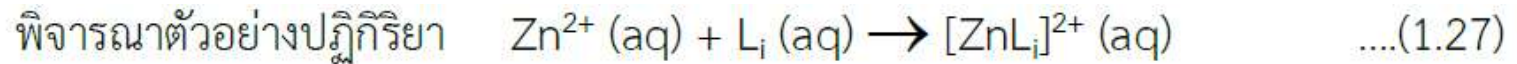
ค่าคงที่ความเสถียร (β) ของ $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ มากกว่า $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ เนื่องจาก en หรือ ethylene diamine เป็นลิแกนด์ชนิดไบเดนเทต (bidentate ligand) เกิดพันธะกับไอออนโลหะแบบคีเลต (หนึ่งโมเลกุล เกิดพันธะกับโลหะได้ 2 พันธะ) ซึ่งแข็งแรงกว่า NH_3 ซึ่งเป็นลิแกนด์ชนิดโมนิเดนเทต (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) กว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดจากลิแกนด์ที่โครงสร้างไม่เป็นวง (non-cyclic ligand)

2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

4) ผลของแมโครไซคลิก (Macrocyclic effect)



2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

5) ขนาดของวงคีเลต (Chelate ring size)

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงคีเลตใหญ่ขึ้น จะมีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์มากขึ้น

พิจารณาสารประกอบเชิงซ้อนของ Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} และ Cd^{2+} กับลิแกนด์ที่มีขนาดของวงคีเลตต่าง ๆ กัน ดังตาราง 1.7

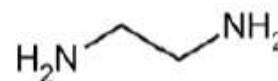
ตาราง 1.7 ผลของขนาดของวงคีเลตที่มีต่อค่าคงที่ความเสถียร ($\log \beta$) ของสารประกอบเชิงซ้อน

Metal complexes	No. of chelate rings	Values of stability constant ($\log \beta$)						
		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

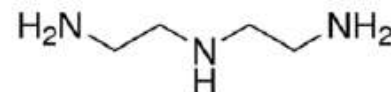
2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

โดยที่

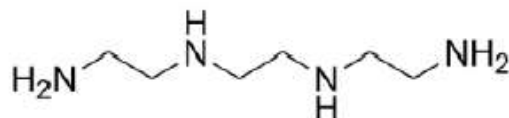
en = ethylene diamine, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$



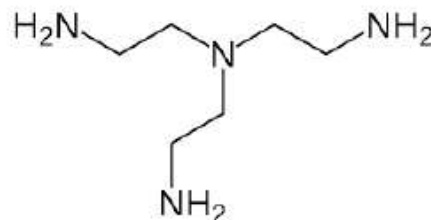
dien = diethylene triamine, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$



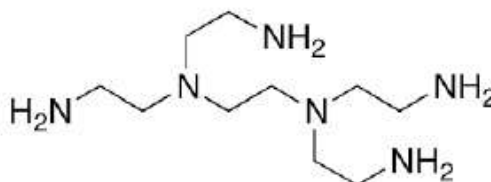
trien = triethylene tetramine, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$



tren = triamino triethylamine, $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$



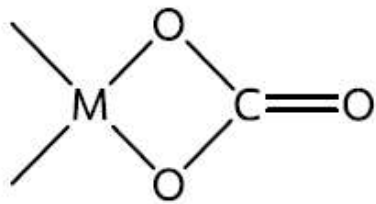
penten = *tetrakis* (aminoethyl) ethylene diamine, $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$



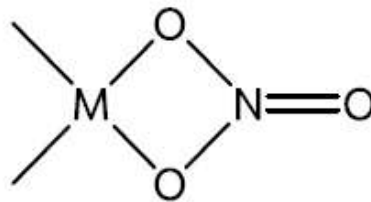
2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

ความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนยังขึ้นกับจำนวนอะตอมในวง (ring) ดังนี้

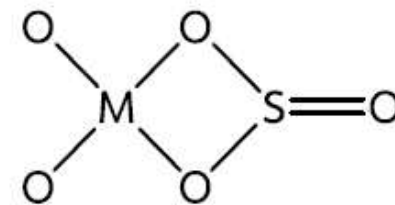
- 3-membered ring ไม่พบสารประกอบเชิงซ้อนประเภทนี้เนื่องจากไม่เสถียรอย่างมาก
- 4-membered ring สารประกอบเชิงซ้อนประเภทนี้หายาก พบได้เฉพาะในกลุ่มที่ลิแกนด์เป็นคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ไนเตรต (NO_3^-) และซัลเฟต (SO_4^{2-}) ที่จับแบบคีเลต ดังรูป 1.2



(ก)



(ข)



(ค)

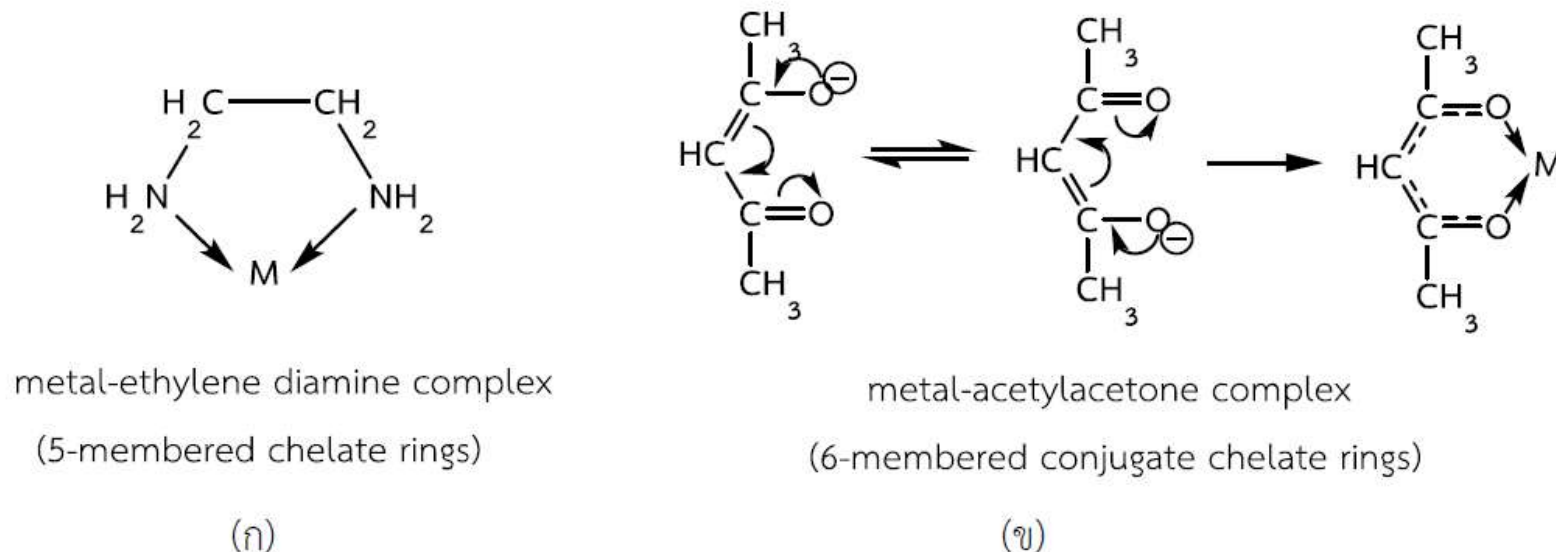
รูป 1.2 สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับลิแกนด์คีเลต (ก) คาร์บอเนต (ข) ไนเตรต และ (ค) ซัลเฟต

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

2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

5-membered ring จะเสถียรกว่า 6-membered ring เมื่ออะตอมใน ring เชื่อมกันด้วยพันธะเดี่ยว ดังรูป 1.3 (ก) ส่วน 6-membered ring จะเสถียรกว่า 5-membered ring เมื่ออะตอมใน ring เชื่อมกันด้วย พันธะคอนจูเกต (conjugate bond) ดังรูป 1.3 (ข)

ตัวอย่างเช่น metal-acetylacetonate complex จะเสถียรกว่า metal-ethylene diamine complex จะเห็นว่า metal-acetylacetonate complex มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron delocalization) ภายในวงแหวนคอนจูเกต (conjugated ring) ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนมีเสถียรภาพภายในโครงสร้าง

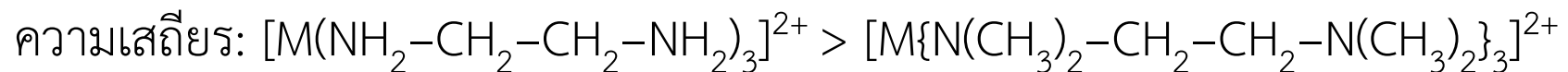


รูป 1.3 สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับลิแกนด์คีเลต (ก) 5-membered ring (ข) 6-membered ring

2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

6) ผลของความเกะกะ (steric effect)

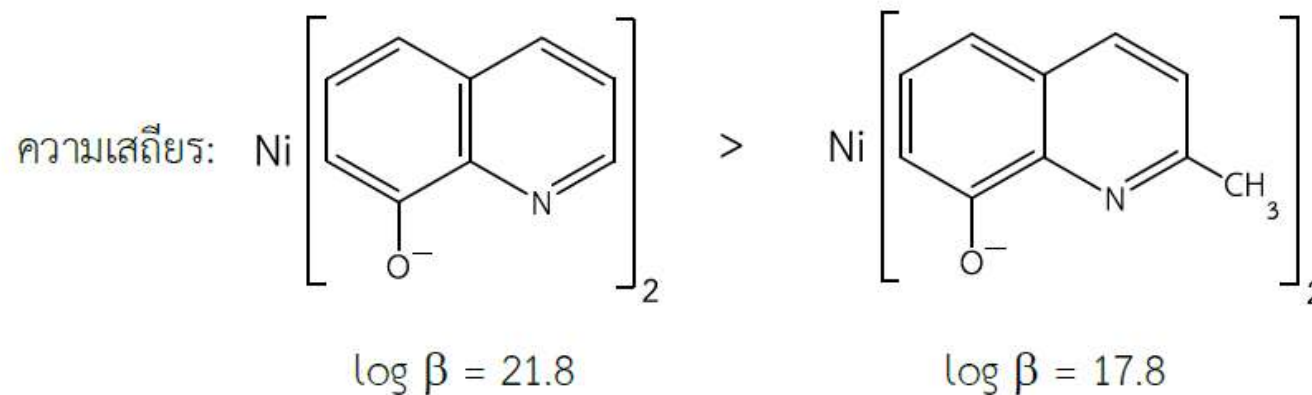
เมื่อลิแกนด์ที่มีหมู่ขนาดใหญ่ (bulky ligand) อยู่ใกล้กับอะตอมที่ให้คู่อิเล็กตรอนเพื่อเกิดพันธะกับโลหะ (donor atom) จะเกิดแรงผลักระหว่างคู่อิเล็กตรอนและทำให้พันธะระหว่างโลหะกับลิแกนด์ อ่อนลง แสดงถึงผลของความเกะกะ (steric effect หรือ steric hindrance) ส่งผลให้สารประกอบเชิงซ้อนไม่เสถียร ตัวอย่างเช่น สารประกอบเชิงซ้อนที่ลิแกนด์เป็น ethylenediamine, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ จะเสถียรกว่า สารประกอบเชิงซ้อนที่ลิแกนด์เป็น tetramethylethylene diamine, $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ซึ่งมีหมู่เมทิล (CH_3) เป็นหมู่ขนาดใหญ่



2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

6) ผลของความเกะกะ (steric effect)

นอกจากนี้ พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนของ Ni^{2+} กับ 8-hydroxy quinoline มีความเสถียร มากกว่าสารประกอบเชิงซ้อนของ Ni^{2+} กับ 2-methyl-8-hydroxy quinoline ดังรูป 1.4

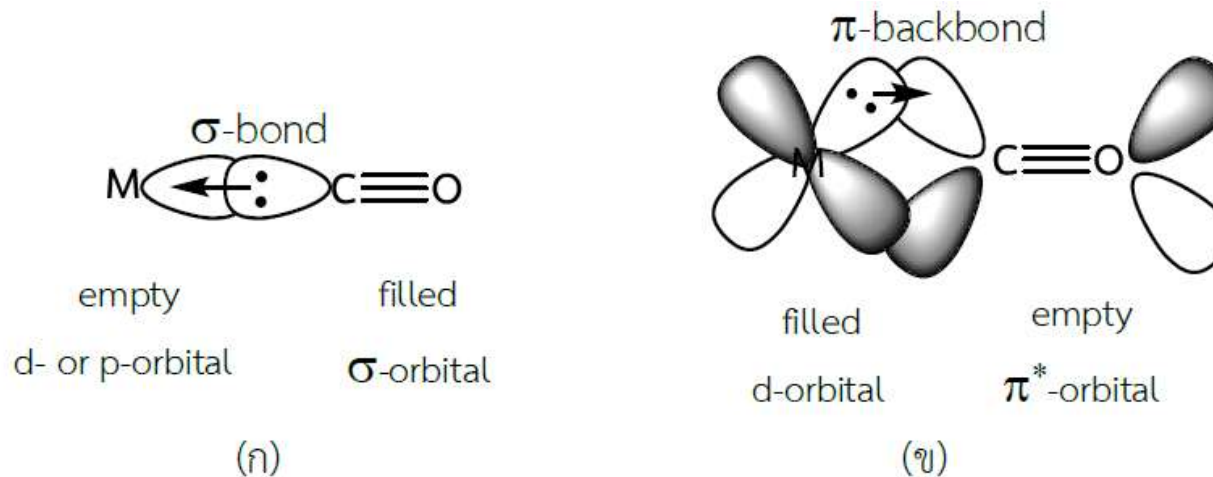


รูป 1.4 ค่าคงที่ความเสถียร ($\log \beta$) ของสารประกอบเชิงซ้อนของ Ni^{2+} กับลิแกนด์ 8-hydroxy และสารประกอบเชิงซ้อนของ Ni^{2+} กับ 2-methyl-8-hydroxy quinoline

2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

7) ผลของพันธะพายแบบกลับ (π -backbonding effect)

ลิแกนด์ที่สามารถเกิดพันธะพายแบบกลับ (π -back bonding) ซึ่งแข็งแรง สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจะมีความเสถียรมาก ตัวอย่างลิแกนด์กลุ่มนี้ได้แก่ CN, CO, NO₂, C₂H₄, R₃P, R₃As



รูป 1.5 การเกิดพันธะแบบ (ก) พันธะซิกมา และ (ข) พันธะพายแบบกลับของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะ (M) และลิแกนด์คาร์บอนิล (CO)

การเกิดพันธะระหว่างโลหะและลิแกนด์คาร์บอนิล (CO) อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากคาร์บอนจะถูกส่งให้กับโลหะเพื่อเกิดพันธะซิกมา (σ -bond) ทำให้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนด้านโลหะสูงขึ้น โลหะจึงลดความหนาแน่นของอิเล็กตรอน โดยส่งคู่อิเล็กตรอนในออร์บิทัล d กลับไปยังออร์บิทัลที่ว่างของคาร์บอนิล นั่นคือออร์บิทัล π^* เกิดเป็นพันธะพายแบบกลับ (π -backbond)

2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

การเกิดพันธะพายแบบกลับจะทำให้โลหะและลิแกนด์ยึดเหนี่ยวกันอย่างแข็งแรง สารประกอบเชิงซ้อนกลุ่มนี้จึงมีความเสถียรมาก

8) ปัจจัยอื่น ๆ (Miscellaneous factors)

นอกจากปัจจัยต่าง ๆ ดังที่กล่าวมา ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ของสารประกอบเชิงซ้อนอาจเกิดจากปัจจัยอื่น ๆ ได้แก่

- ชนิดของตัวทำละลายต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนบางชนิด

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

2. ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Stability)

8) ปัจจัยอื่น ๆ (Miscellaneous factors)

- ผลของความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของสารละลาย

พบว่า การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนจะเสถียรขึ้นเมื่อเตรียมในสถานะที่มีความเข้มข้นของกรดลดลง (pH สูงขึ้น) เนื่องจากในสถานะที่มีกรด ลิแกนด์จะรวมตัวกับ H^+ จากการแตกตัวของกรด และเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของโมเลกุลที่มีความเป็นเบสลิวิส (Lewis base) ลดลง จึงเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนโลหะได้ไม่ดี

เช่น สารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Fe^{3+} และ acetylacetonate ($\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$)
 ดังสมการ (1.28)



ในสภาวะที่มีกรด (pH ต่ำ) จะเกิดการรวมตัวระหว่าง H^+ และ ไอออน acetylacetonate กลายเป็น โมเลกุล acetylacetone ที่เป็นกลาง ดังสมการ (1.29) ทำให้เกิดปฏิกิริยาดังสมการ (1.28) ได้ไม่ดี