

คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2 ปีการศึกษา 2-2564

ปฏิกิริยาและกลไกการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีอนินทรีย์
(Reactions and Mechanisms in Inorganic Chemistry)
-Part 2-

ผศ.ดร. เพชรลดา กันทาดี

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

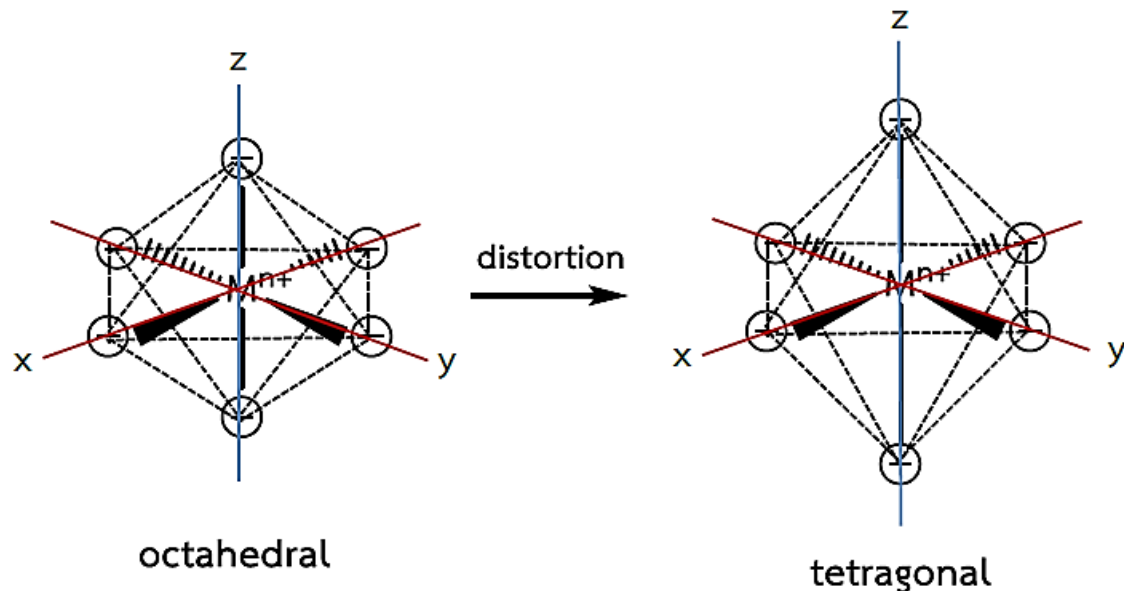
<http://www.chemistry.mju.ac.th>

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

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) เนื่องจากพันธะระหว่างโลหะ M^{n+} กับลิแกนด์ ในแนวแกน Z อ่อนลงและแขนพันธะยืดยาวขึ้น ดังรูป 2.8



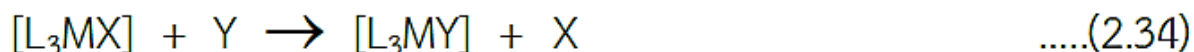
รูป 2.8 การบิดเบี้ยวของโครงสร้างทรงแปดหน้าไปเป็นเตตระโกนอล

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

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)

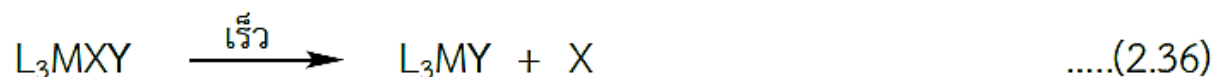
ปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส อาจเขียนเป็นสูตรทั่วไปได้ดังนี้



จากการศึกษาพบว่าปฏิกิริยาการแทนที่จะเกิดได้ 2 เส้นทาง (pathways) คู่ขนานกัน โดยผ่านกลไกการรวมตัวและการที่โมเลกุลตัวทำละลายเข้ามามีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

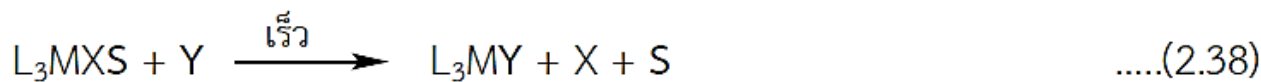
1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

1) k_1 *pathway* เกิดผ่านกลไกการรวมตัว (Association mechanism) ดังสมการ (2.35) โดยลิแกนด์ Y เข้ารวมกับสารประกอบเชิงซ้อน L_3MX เกิดเป็นอินเทอร์มีเดียต L_3MXY ที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน เป็น 5 จากนั้นเกิดการหลุดออกของลิแกนด์ X อย่างรวดเร็ว ได้ผลิตภัณฑ์คือ L_3MY ดังสมการ (2.36)



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

2) k_2 *pathway* โมเลกุลตัวทำละลาย (Solvent, S) เข้ามารวมตัวกับสารประกอบเชิงซ้อน L_3MX เกิดเป็นอินเทอร์มีเดียต L_3MXS ที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเป็น 5 ดังสมการ (2.37) จากนั้นลิแกนด์ Y จะเข้ามาแทนที่ลิแกนด์ X ซึ่งหลุดออกพร้อมกับโมเลกุล S อย่างรวดเร็ว ได้ผลิตภัณฑ์คือ L_3MY ดังสมการ (2.38)



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

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

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

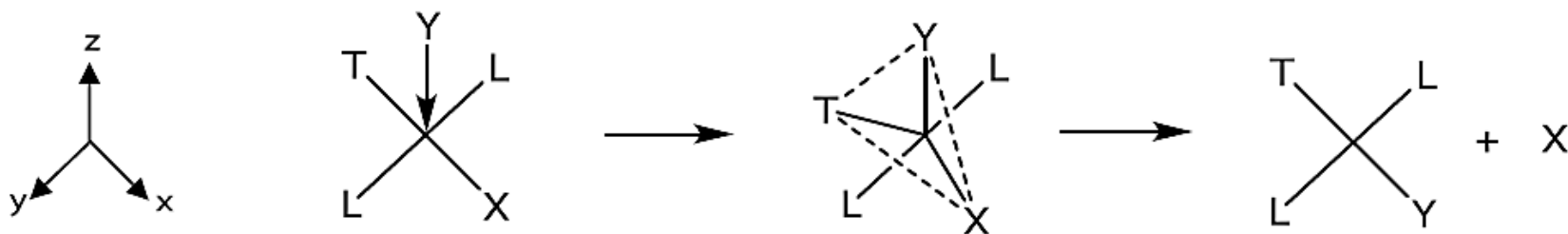
เมื่อรวม 2 เส้นทางเข้าด้วยกัน อัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสจึงเป็นดังนี้

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

1.2.2 สเตอริโอเคมีของปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบระนาบจัตุรัส (Stereochemistry of square-planar substitution)

จากการศึกษา คาดว่าปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสจะเกิดผ่านกลไกการรวมตัว (association (A) mechanism) ซึ่งเกิดปฏิกิริยาได้ 2 แบบ ดังรูป 2.9 (ก) และรูป 2.9 (ข)

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

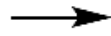
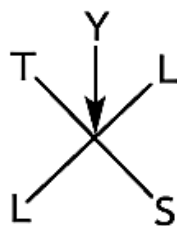
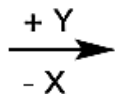
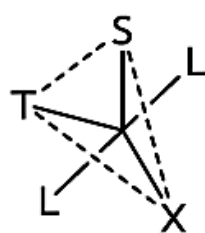
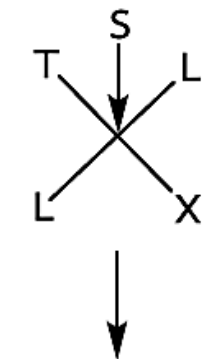


(ก) ลิแกนด์ Y เข้าแทนที่โดยตรงในสารประกอบเชิงซ้อน $[PtL_2TX]$

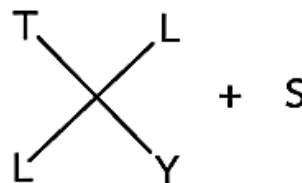
จากรูป (ก) ลิแกนด์ Y จะเข้ามาในแนวแกน z เกิดอินเทอร์มีเดียตที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเป็น 5 โครงสร้างเป็นพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม โดยลิแกนด์ T, X, Y วางตัวในแนวระนาบสามเหลี่ยม จากนั้นลิแกนด์ X หลุดออกไป พร้อมกับลิแกนด์ Y บิดมาอยู่ในแนวตรงข้ามกับลิแกนด์ T ทำให้โครงสร้างผลิตภัณฑ์เป็นระนาบจัตุรัสดั้งเดิม

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

สารประกอบเชิงซ้อนตั้งต้น



ผลิตภัณฑ์



รูป 2.9 กลไกทั้งสองแบบของปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส

(ข) โมเลกุลตัวทำละลาย (S) เข้าแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อน $[PtL_2TX]$ ก่อนลิแกนด์ Y

จากรูป (ข) โมเลกุลตัวทำละลายมีขั้ว เช่น เมทานอล (S) จะเข้ามาเกิดพันธะในแนวแกน z ได้ อินเทอร์มีเดียตที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเป็น 5 โครงสร้างเป็นพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยมซึ่งมีลิแกนด์ T, X, S วางตัวในแนวระนาบสามเหลี่ยม จากนั้นลิแกนด์ X หลุดออกไป พร้อมกับโมเลกุล S บิดมาอยู่ในแนวตรงข้ามกับลิแกนด์ T ทำให้โครงสร้างเป็นระนาบจัตุรัส

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ต่อมาลิแกนด์ Y จะเข้ามาในแนวแกน z เกิดอินเทอร์มิเดียตที่มี เลขโคออร์ดิเนชันเป็น 5 โครงสร้างเป็น พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยมอีกครั้ง โดยมีลิแกนด์ T, Y, S วางตัวในแนว ระนาบสามเหลี่ยม จากนั้นโมเลกุลตัวทำ ละลาย (S) หลุดออกไป พร้อมกับลิแกนด์ Y บิดมาอยู่ในแนวตรงข้าม กับลิแกนด์ T ทำให้โครงสร้างผลิตภัณฑ์ เป็นระนาบจัตุรัสดั้งเดิม

พบว่าการทดลองสามารถแยกอินเทอร์มิเดียตเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 5 ที่เสถียรออกมาได้ ตัวอย่างเช่น $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$

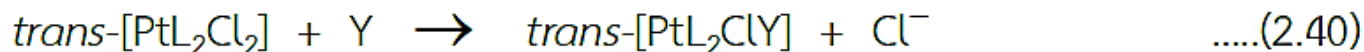
1.2.3 ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบระนาบจัตุรัส

อัตราเร็วจะขึ้นอยู่กับปัจจัยสำคัญ 2 ชนิด ดังนี้

1) ธรรมชาติของลิแกนด์ที่เข้ามาแทนที่ (Y)

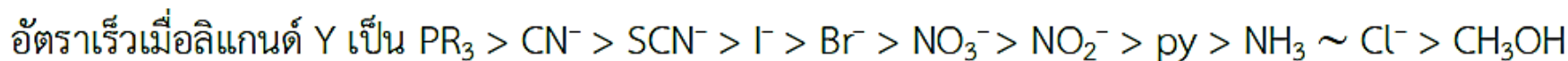
Pt^{2+} จัดเป็นกรดลิวอิสชนิดอ่อน (soft Lewis acid) ถ้าลิแกนด์ที่เข้ามาแทนที่เป็นเบสชนิดอ่อน (soft Lewis base) จะทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่สูง พิจารณาตัวอย่างการศึกษาอัตราเร็วของ ปฏิกิริยาการแทนที่ดังสมการ (2.40)

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา



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

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



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

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

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 (Y) เป็นดังตาราง 2.4

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ตาราง 2.4 ค่า η_{Pt} ของลิแกนด์ที่เข้ามา (entering ligand, Y) 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

ลิแกนด์ที่เข้ามาแทนที่ได้ดี



ลิแกนด์ที่เข้ามาแทนที่ได้ไม่ดี

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

ถ้า η_{Pt} มีค่ามาก แสดงว่าอัตราการแทนที่เร็ว และถ้า η_{Pt} มีค่าน้อย แสดงว่าอัตราการแทนที่ที่เกิดได้ช้า (โมเลกุลตัวทำละลายแย่งเข้าแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อนได้ดีกว่า) จากผลการทดลองในตาราง 2.4 จะเห็นว่าข้อมูลสอดคล้องกับลำดับของอัตราเร็วในการแทนที่สารประกอบ $\text{trans-}[\text{PtL}_2\text{Cl}_2]$ ข้างต้น

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

นอกจากนี้ เมื่อเปลี่ยนอะตอมกลางในสารประกอบเชิงซ้อน พบว่าส่งผลต่อแนวโน้มอัตราเร็วในลักษณะเดียวกัน แต่การเตรียมสารประกอบระนาบจัตุรัสชนิดอื่นที่อะตอมกลางไม่ใช่ Pt(II) ยังทำได้ค่อนข้างยาก ข้อมูลจึงยังมีน้อย

2) ธรรมชาติของลิแกนด์ที่หลุดออก (leaving ligand, X)

ชนิดของลิแกนด์ที่หลุดออกมีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่เช่นเดียวกัน จากลำดับของลิแกนด์ที่เข้ามาแทนที่ (entering ligand, Y) ที่กล่าวมา อาจกล่าวได้ว่าแนวโน้มของลิแกนด์ที่หลุดออกจะมีทิศทางตรงกันข้าม ดังนี้

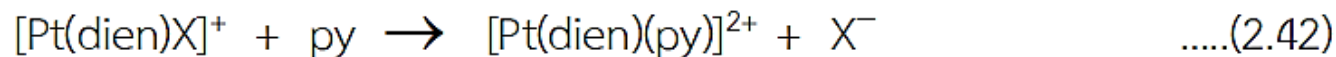
อัตราเร็วเมื่อลิแกนด์ Y เป็น $\text{PR}_3 > \text{CN}^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{py} > \text{NH}_3 \sim \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{OH}$

อัตราเร็วเมื่อลิแกนด์ 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 จะจัดเป็นลิแกนด์ที่หลุดออกได้ดี แต่เป็นลิแกนด์ที่เข้ามาแทนที่ได้ไม่ค่อยดี ตัวอย่างเช่น Cl^- , NH_3 , NO_3^- จัดเป็นเบสที่แรง (hard base) ตามนิยามของลิวอิส จึงเป็นลิแกนด์หมู่ที่หลุดออกได้ดี

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ส่วน CN^- , NO_2^- จัดเป็นเบสที่อ่อน (soft base) เกิดพันธะกับ Pt^{2+} ที่เป็นกรดลิวอิสชนิดอ่อน (soft acid) ได้อย่างแข็งแรง จึงเป็นลิแกนด์ที่เข้ามาแทนที่ได้ดี ตัวอย่างดังปฏิกิริยา



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

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

พบว่า กรณี X คือ H_2O อัตราเร็วจะสูงกว่าประมาณ 105 เท่าเมื่อเทียบกับ CN^- หรือ NO_2^- แสดงว่า H_2O เป็นลิแกนด์หมู่ที่หลุดออกได้ดี นอกจากนี้ อัตราเร็วของปฏิกิริยาสำหรับลิแกนด์ชนิดอื่น ๆ สรุปได้ดังตาราง 2.5

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ตาราง 2.5 ค่าคงที่อัตรา (rate constant, k_2) ของหมู่ที่หลุดออกชนิดต่าง ๆ

leaving ligand, X	k_1 ($M^{-1} s^{-1}$)
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}

ลิแกนด์ที่หลุดออกได้ดี



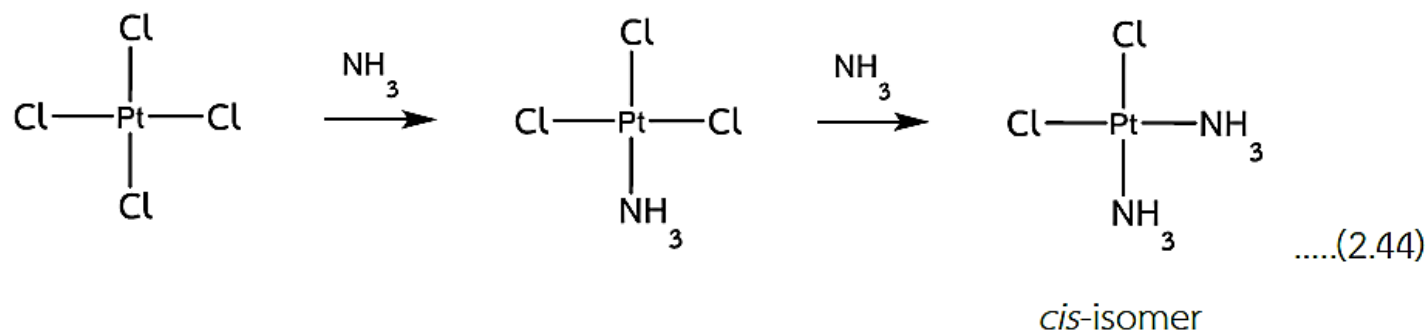
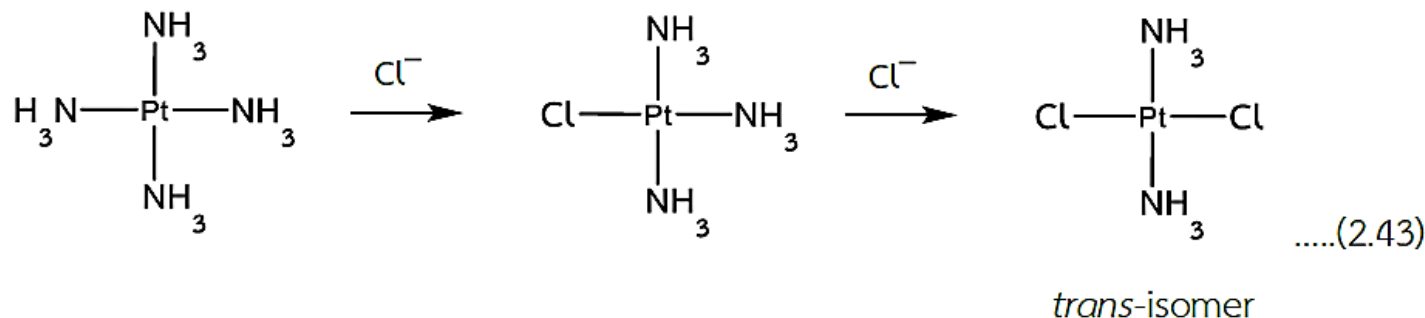
ลิแกนด์ที่หลุดออกได้ไม่ดี

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

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

3) ผลของลิแกนด์ทรานส์ (*trans* ligand)

สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสของ Pt^{2+} เมื่อกำหนด X เป็นหมู่ที่หลุดออก ลิแกนด์ที่เหลืออีก 3 พันธะจะมีทั้งตำแหน่งที่อยู่ด้านเดียวกัน (*cis*) และด้านตรงข้าม (*trans*) กับหมู่ที่หลุดออกนั้นพบว่า ชนิดของลิแกนด์ที่อยู่ตรงข้าม (*trans* ligand) จะมีผลต่อความยากหรือง่ายในการสลายตัวและหลุดออกของหมู่ X ตัวอย่างการศึกษาและเปรียบเทียบความแรงของลิแกนด์ทรานส์ แสดงดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

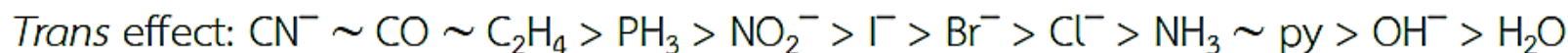


1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

จากปฏิกิริยา (2.43) และ (2.44) จะได้ว่า

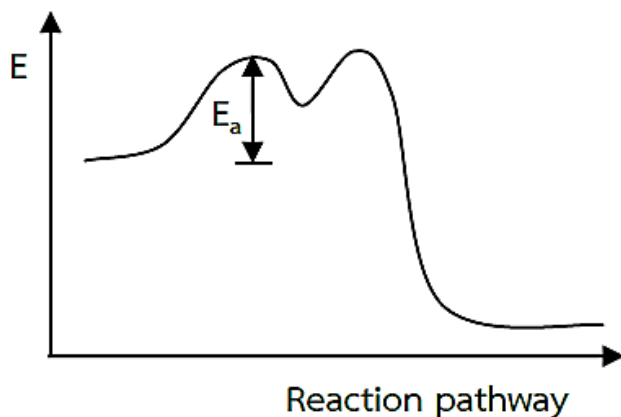
- ความแรงของลิแกนด์ทรานส์ $\text{Cl}^- > \text{NH}_3$
- ชนิดของสารประกอบเชิงซ้อนเริ่มต้น ผลของลิแกนด์ทรานส์ และชนิดของลิแกนด์ที่มาแทนที่มีผลต่อไอโซเมอร์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้
- สามารถนำลำดับความแรงของลิแกนด์ทรานส์ไปออกแบบขั้นตอนการเตรียมสาร ให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีไอโซเมอร์ตามต้องการ

จากผลการทดลองการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสชนิดต่าง ๆ สามารถจัดลำดับอิทธิพลความแรงของลิแกนด์ทรานส์ได้ตามลำดับดังนี้

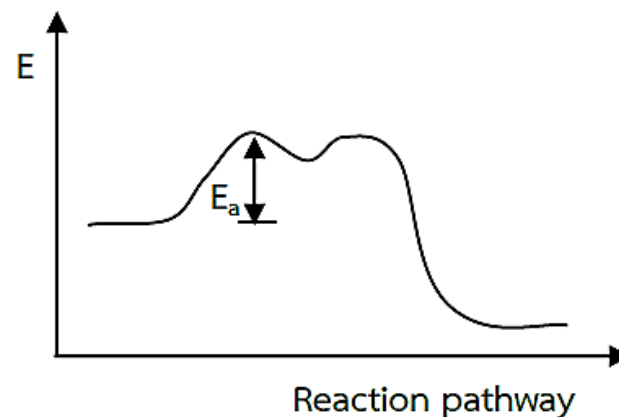


1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ผลของลิแกนด์ทรานส์ต่อปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบเชิงซ้อนจัตุรัสระนาบ ซึ่งเกิดผ่านกลไกแบบรวมตัว (association, A mechanism) โดยผ่านอินเทอร์มีเดียตที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 5 พบว่า พลังงานกระตุ้น (activation energy, E_a) จะแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของพันธะระหว่างโลหะอะตอมกลางและลิแกนด์ ดังรูป 2.10 และอธิบายได้ดังนี้



(ก) σ -bonding



(ข) π -bonding

รูป 2.10 พลังงานกระตุ้น (E_a) ตามชนิดของพันธะในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส

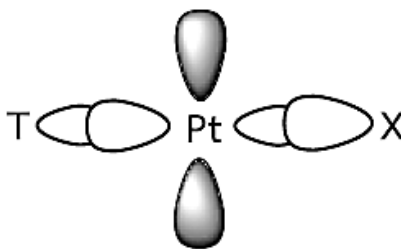
(ก) พันธะซิกมา (ข) พันธะพาย

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

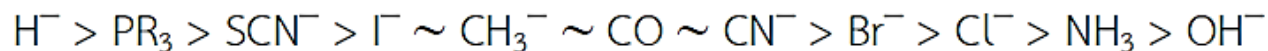
1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ก. ผลของพันธะซิกมา (σ -bonding)

กรณีเกิดพันธะซิกมา Pt^{2+} จะใช้ออร์บิทัล p_x และ $d_{x^2-y^2}$ ในการเกิดพันธะ ดังรูป 2.11 เมื่อลิแกนด์ทรานส์ (T) เกิดพันธะอย่างแข็งแรงกับ Pt^{2+} จะส่งผลให้พันธะ $\text{Pt}-\text{X}$ ที่อยู่ตรงข้ามอ่อนลง หมู่ที่หลุดออก (X) จึงหลุดง่ายและเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ได้เร็วขึ้น ใช้พลังงานกระตุ้น (E_a) ไม่สูงมากดังรูป 2.10(ก) ดังนั้นเมื่อพิจารณาเฉพาะผลของพันธะซิกมา ลำดับความสามารถในการเป็นลิแกนด์ทรานส์เป็นดังนี้



รูป 2.11 การซ้อนเหลื่อมเพื่อเกิดพันธะซิกมาของออร์บิทัลระหว่าง Pt^{2+} กับลิแกนด์ T และ X

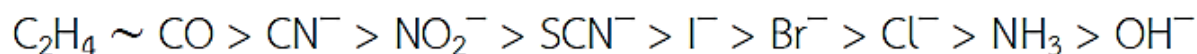


(หมายเหตุ ยังไม่ได้พิจารณาผลของการเกิดพันธะ π ลิแกนด์ CO และ CN^- จึงจัดว่ามีความแรงปานกลาง)

1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

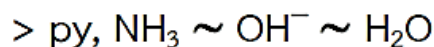
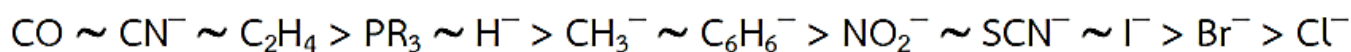
ข. ผลของพันธะพาย (π -bonding)

– ถ้าลิแกนด์ทรานส์ (T) เป็นลิแกนด์ชนิด π -donor ออร์บิทัลของ Pt^{2+} ที่ใช้ในการเกิดพันธะ ได้แก่ d_{xz} และ d_{yz} โดยจะเกิดพันธะพายอย่างแข็งแกร่งกับลิแกนด์ทรานส์ หมู่ที่หลุดออก (X) จึงสลายออกจากสารประกอบเชิงซ้อนได้ง่าย อัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่สูง และเมื่อพิจารณาเฉพาะผลของลิแกนด์ π -donor ลำดับความสามารถในการเป็นลิแกนด์ทรานส์ เป็นดังนี้



– ถ้าลิแกนด์ทรานส์เป็นลิแกนด์ชนิด π -acceptor เช่น CO, CN^- อิเล็กตรอนจาก Pt^{2+} จะเคลื่อนย้ายมายังออร์บิทัลของลิแกนด์ เรียกว่าพันธะพายแบบกลับ (π -back bonding) โดยมีความแข็งแกร่งมากกว่า σ -bonding ดังจะเห็นได้จากรูป 2.10 (ข) ซึ่งระดับพลังงานต่ำกว่า และใช้พลังงานกระตุ้น (E_a) น้อยกว่าเมื่อเทียบ 2.10 (ก)

เมื่อพิจารณาและนำข้อมูลแนวโน้มความแรงของลิแกนด์ทุกประเภท ได้แก่ σ -donor, σ -donor และ π -acceptor มารวมกัน จะได้ลำดับความสามารถในการเป็นลิแกนด์ทรานส์ ดังนี้



จากแนวโน้ม จะเห็นว่าลิแกนด์ชนิด π -acceptor จะเป็นลิแกนด์ทรานส์ได้ดีที่สุด **

2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-reduction) หรือเรียกว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox) ในสารประกอบเชิงซ้อน เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นผู้ให้ (Reducer) และสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นผู้รับ (Oxidizer) ซึ่งแบ่งออกตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

(1) **Outer-sphere reaction** โมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนเข้าใกล้กันแล้วเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนโดยไม่ใช้ลิแกนด์ที่ทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อม (Bridging ligand)

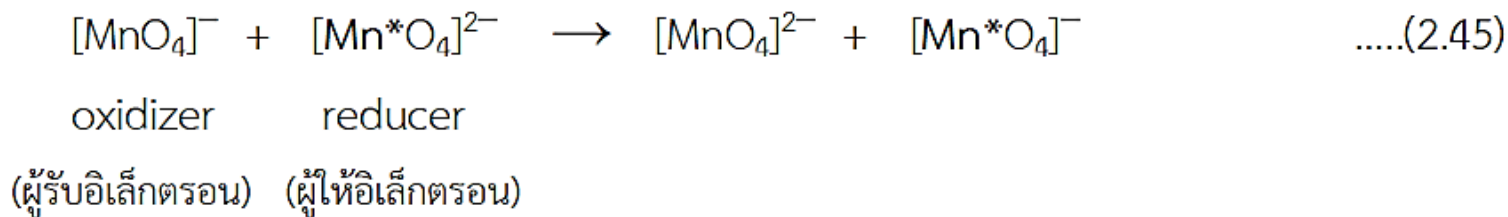
(2) **Inner-sphere reaction** สารประกอบเชิงซ้อนเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างกันผ่าน ลิแกนด์ที่ทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อม

อัตราเร็วของปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถศึกษาได้หลายวิธี และพบว่าขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ธรรมชาติของลิแกนด์ ระดับพลังงานของสารประกอบเชิงซ้อนตั้งต้นสองชนิดที่เหมาะสมกัน การถูกล้อมรอบ (Solvation) ของสารประกอบเชิงซ้อนตั้งต้นที่มาทำปฏิกิริยากัน เป็นต้น

2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

2.1 Outer-sphere reaction และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ถ้าพันธะระหว่างโลหะอะตอมกลางและลิแกนด์ยึดเหนี่ยวกันอย่างแข็งแรง และในระหว่างการส่งผ่านอิเล็กตรอนไม่มีการเปลี่ยนแปลงภายในวงโคออร์ดิเนชัน (Coordination sphere) ของสารประกอบเชิงซ้อนแต่ละชนิด ปฏิกิริยาจะเกิดผ่านกลไกที่เรียกว่า Outer-sphere mechanism ตัวอย่างดังปฏิกิริยา



การส่งผ่านอิเล็กตรอนในสมการ 2.45 ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของอะตอมกลาง แต่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของวงโคออร์ดิเนชัน โดยที่

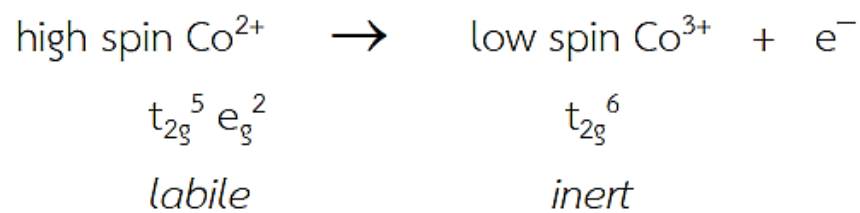
Mn^{7+} รับ 1 อิเล็กตรอน (เกิดปฏิกิริยารีดักชัน) เปลี่ยนเป็น Mn^{6+}

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

2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

จากการศึกษา สารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์ชนิด π -donor หรือ π -acceptor จะเกิดการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดี ดังนั้น กรณีของ NH_3 เป็นลิแกนด์ชนิด σ -donor จะให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาดำกว่า และพบว่ากลไกชนิดนี้ ถึงแม้ในวงโคออร์ดิเนชันจะไม่เปลี่ยนแปลง แต่ความยาวพันธะมีการเปลี่ยนแปลง โดยสารประกอบเชิงซ้อนที่อะตอมกลางมีเลขออกซิเดชันสูงกว่าจะมีความยาวพันธะสั้นกว่า

ความยาวพันธะจะเปลี่ยนแปลงมาก ถ้าอิเล็กตรอนที่ถูกถ่ายโอนมาจากออร์บิทัล e_g ตัวอย่างเช่น



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

ตัวอย่างปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันที่มีกลไกแบบ outer-sphere สรุปดังตาราง 2.6

2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ตาราง 2.6 ตัวอย่าง outer-sphere reactions และค่าคงที่อัตรา 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

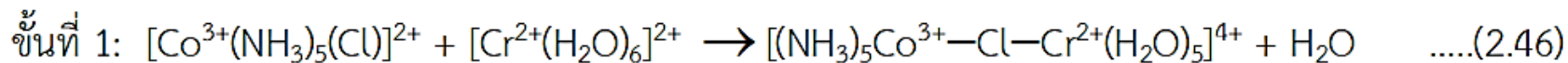
(ที่มา: J. P. Candlin, J. Halpern, D. L. Trimm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 1019.

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

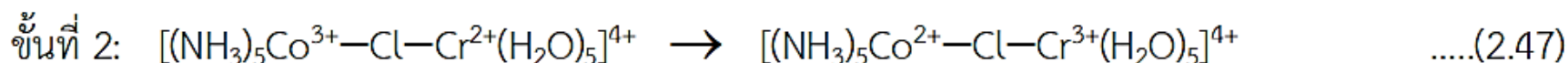
2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

2.2 Inner-sphere reaction และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

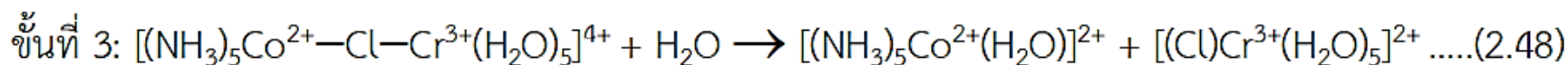
สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันที่เกิดผ่านกลไกแบบ inner-sphere นั้นลิแกนด์หนึ่งจะทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อม เพื่อให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนตั้งต้น โดยกลไกประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังตัวอย่างนี้



โมเลกุล H_2O ในสารประกอบ Cr^{2+} หลุดออกและแทนที่ด้วย Cl^- ในสารประกอบ Co^{3+} เพื่อทำหน้าที่เป็นลิแกนด์สะพานเชื่อม



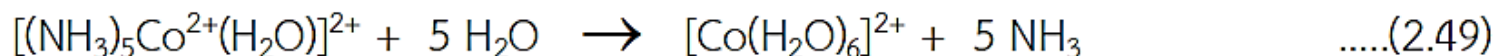
เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่าง Co^{3+} และ Cr^{2+} ผ่านลิแกนด์ Cl^- ซึ่งเป็นสะพานเชื่อม



เกิดการแตกพันธะและแยกออกจากกันของผลิตภัณฑ์ทั้งสองชนิด

2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

นอกจากนี้ พบว่าจะเกิดปฏิกิริยาตามมาเนื่องจากธรรมชาติของ Co^{2+} ที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนซึ่งว่องไวต่อปฏิกิริยา ดังสมการ



จากขั้นตอนที่ 3 ข้างต้น การแตกของ Cl^- ซึ่งเป็นลิแกนด์สะพานเชื่อม ไปอยู่กับ Cr^{3+} สามารถพิสูจน์และศึกษาได้ เนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนของ Cr^{3+} เป็นพวกเฉื่อยต่อปฏิกิริยา (อาจใช้ไอโซโทปของ ^{51}Cr แล้วติดตามปฏิกิริยา)

และจากการศึกษาทางเคมีจลนศาสตร์ อัตราเร็วรวมของปฏิกิริยา (Overall rate of reaction) ส่วนใหญ่จะขึ้นอยู่กับ 2 ขั้นตอนแรก ตัวอย่างพิจารณาการเกิด inner-sphere reaction ระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนไอโซนิโคตินาไมด์ (isonicotinamide) ชนิดต่าง ๆ กับ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ได้ค่าคงที่อัตรา ดังตาราง 2.7

2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ตาราง 2.7 ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างสารประกอบเชิงซ้อน 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

} อัตราเร็วใกล้เคียงกัน เนื่องจาก
อิเล็กตรอนถูกรับมายังออร์บิทัล e_g

จากตาราง 2.7 อิเล็กตรอนจะถูกถ่ายโอนจาก $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (ตัวรีดิวซ์) ไปยังตัวออกซิไดซ์ชนิดต่าง ๆ โดยผ่านลิแกนด์ที่เป็นสะพานเชื่อม bridging ligand คือ หมู่อิโซนิโคตินาไมด์ ($\text{NH}_2\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) พบว่าอัตราเร็วมีค่าสูงมาก ($k_2 = 5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) เมื่อใช้ตัวออกซิไดซ์เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของ Ru^{3+} เนื่องจากเป็นสารประกอบเชิงซ้อนสปินต่ำ มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น t_{2g}^5 จึงมีที่ว่างสามารถรับอิเล็กตรอนที่ส่งมาจาก $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความเสถียร

3. ปฏิกิริยาของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน (Reactions of coordinated ligands)

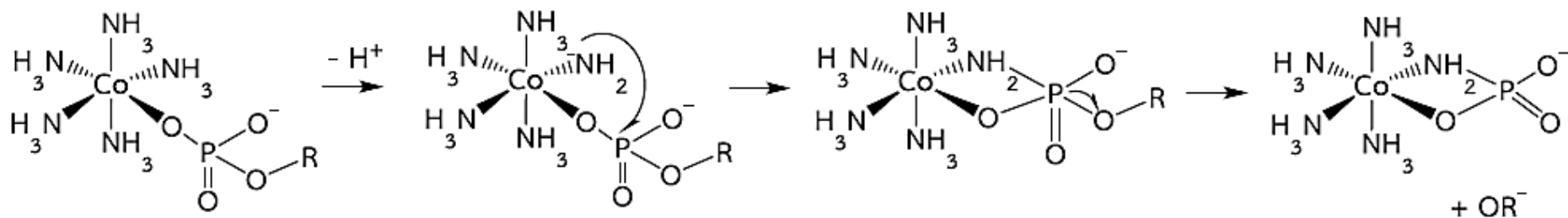
ปฏิกิริยาของสารประกอบโคออร์ดิเนชันส่วนใหญ่จะเป็นปฏิกิริยาการแทนที่ และปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดบริเวณลิแกนด์จะพบได้น้อย มักพบในสารชีวโมเลกุลโดยอยู่ในรูปสารประกอบออร์แกโนเมทัลลิก (Organometallics) และต้องใช้ความรู้ทางชีวเคมี (Biochemistry) มาอธิบาย ในบทนี้จึง จะกล่าวถึงเพียงเล็กน้อย

พบว่าเมื่อสารชีวโมเลกุลทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ โดยเข้าโคออร์ดิเนตกับโลหะอะตอมกลางเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ลิแกนด์นั้นจะมีสมบัติเปลี่ยนไป โดยอาจทำให้สารประกอบเชิงซ้อนเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น หรือบางครั้งทำให้ปฏิกิริยาไม่เกิดขึ้นอีกต่อไป ตัวอย่างปฏิกิริยาของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน เช่น

3. ปฏิกิริยาของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน (Reactions of coordinated ligands)

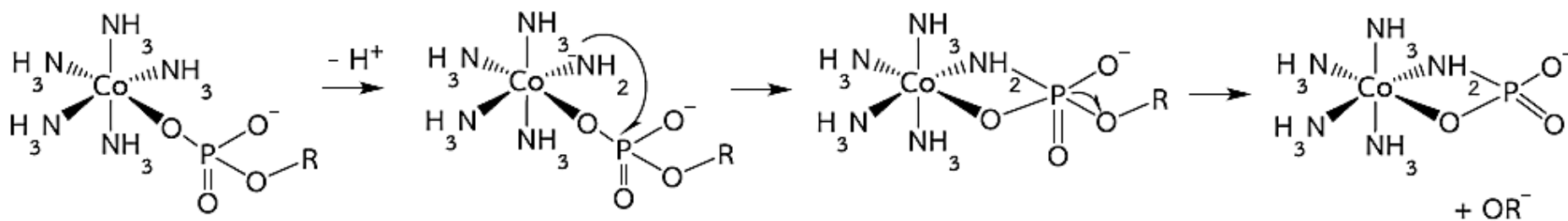
3.1 ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของเอสเทอร์ เอไมด์ และเปปไทด์ (Hydrolysis of ester, amides, and peptides)

ในสิ่งมีชีวิต กรดอะมิโน เอสเทอร์ เอไมด์ และเปปไทด์สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสได้ในสภาวะเบส และพบว่าเมื่อสารเหล่านี้ไปเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนโลหะต่าง ๆ เช่น Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} และ Mg^{2+} จะมีความว่องไวสูง (labile) และเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสได้เร็วขึ้นมาก ตัวอย่างปฏิกิริยาดังรูป 2.12 และ 2.13



รูป 2.12 ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสในสภาวะเบสของหมู่ลิแกนด์ฟอสเฟตในสารประกอบเชิงซ้อน

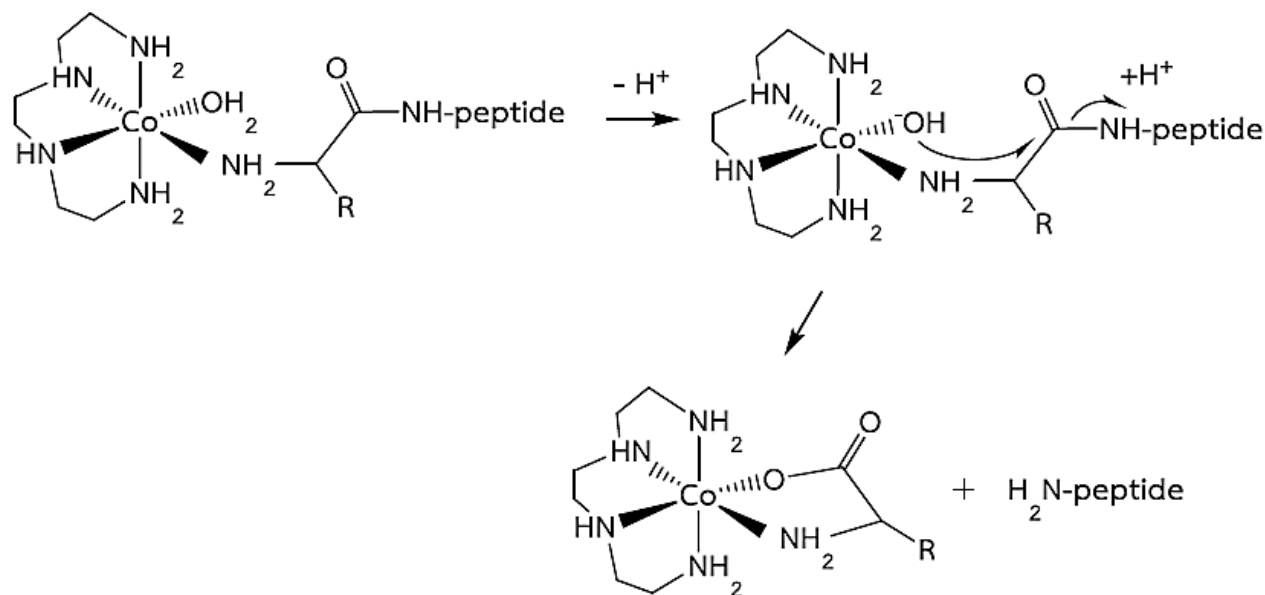
3. ปฏิกิริยาของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน (Reactions of coordinated ligands)



- จากรูป - เมื่อหมู่ฟอสเฟตทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน จะเกิดไฮโดรลิซิสในสภาวะเบสได้ง่ายขึ้น
- ลิแกนด์แอมมีน (ammine, NH_3) ถูกดึงโปรตอนออกในสภาวะเบส กลายเป็นหมู่เอไมด์ (NH_2^-)
 - หมู่เอไมด์เข้าเกิดพันธะสร้างวงคีเลต (chelate ring) กับหมู่ฟอสเฟต
 - เกิดการสลายและหลุดออกของหมู่อัลคอกไซด์ (OR^-) ร่วมกับสารประกอบเชิงซ้อนผลิตภัณฑ์ที่เสถียรขึ้น

กรณีหมู่เปปไทด์ก็สามารถเกิดไฮโดรลิซิสได้ง่ายขึ้นเมื่อเป็นลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน ดังปฏิกิริยาในรูป 2.13

3. ปฏิกิริยาของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน (Reactions of coordinated ligands)



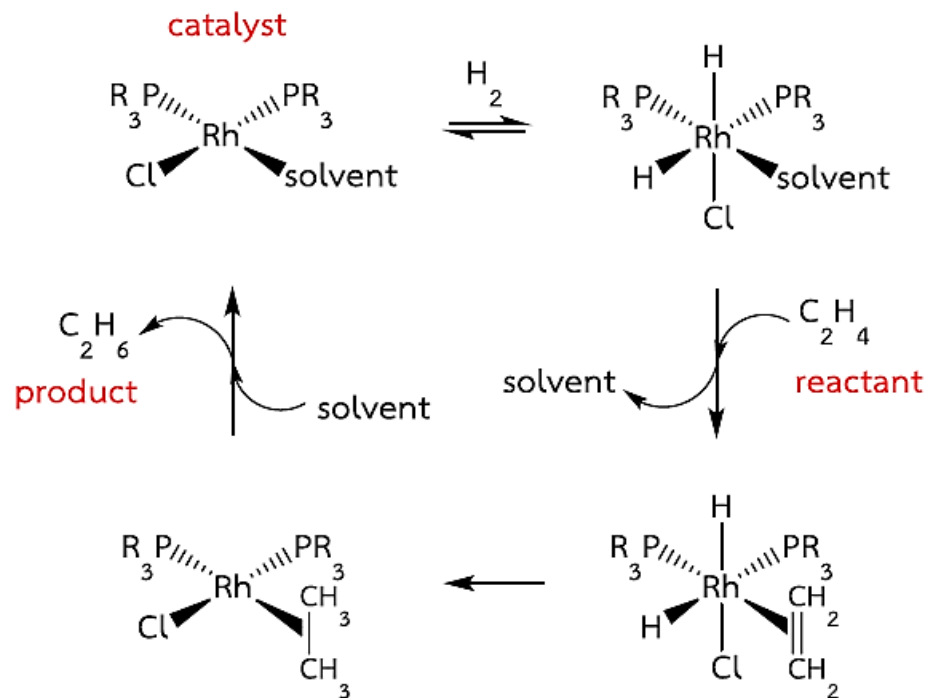
รูป 2.13 ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสในสถานะเบสของลิแกนด์เปปไทด์ในสารประกอบเชิงซ้อน

- ลิแกนด์ H₂O ถูกดึงโปรตอนออกในสถานะเบส กลายเป็นไฮดรอกไซด์ (OH⁻)
- หมู่ไฮดรอกไซด์เข้าเกิดพันธะตรงตำแหน่งคาร์บอนิลในหมู่เปปไทด์ข้างเคียง เกิดเป็นวงคีเลต
- เกิดการแตกออกของกรดอะมิโน 1 หมู่ออกจากเปปไทด์ตรงตำแหน่งพันธะ CO-NH
- หมู่เปปไทด์ที่มีกรดอะมิโนลดลง 1 หมู่นั้นหลุดเป็นอิสระ และได้สารประกอบเชิงซ้อนผลิตภัณฑ์ที่เสถียร

3. ปฏิกิริยาของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน (Reactions of coordinated ligands)

3.2 ปฏิกิริยาของเทมเพลต (Template reactions)

การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนแล้วทำให้การจัดเรียงลิแกนด์มีทิศทางที่เหมาะสมในการ เกิดปฏิกิริยาที่ต้องการ จะส่งผลให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาสูงขึ้น หรือได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างตามต้องการ ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่รู้จักกันดี คือ ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของสารประกอบอัลคีน (Hydrogenation of alkenes) โดยอาศัยสารประกอบเชิงซ้อนของโรเดียม (Rh) ทำหน้าที่เป็นเทมเพลตช่วยเร่งปฏิกิริยาให้เกิดเร็วขึ้น ดังรูป 2.14



รูป 2.14 การเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของสารประกอบอัลคีน (C_2H_4) โดยใช้เทมเพลตที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อน

3. ปฏิกิริยาของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน (Reactions of coordinated ligands)

จากกระบวนการดังรูป 2.14

- สารประกอบเชิงซ้อนของโรเดียมจะทำหน้าที่เป็นเทมเพลตให้โมเลกุล H_2 เข้าสร้างพันธะในตำแหน่งที่ว่าง
- เมื่อสารประกอบอัลคีนตั้งต้น (C_2H_4) เข้ามา จะเกิดการแทนที่ตำแหน่งลิแกนด์ที่เป็นโมเลกุลตัวทำละลาย
- ปฏิกิริยาการเติม H_2 เข้าไปในโมเลกุล C_2H_4 จึงเกิดได้ง่ายเนื่องจากอยู่ใกล้กัน
- เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบอัลเคน (C_3H_6) หลุดออกเป็นอิสระ และโมเลกุลตัวทำละลายเข้าแทนที่ตำแหน่งเช่นเดิม
- กระบวนการจะเกิดขึ้นเป็นวงจร (cycle) ต่อเนื่อง ตราบเท่าที่มีสารตั้งต้นและเทมเพลตไม่เสื่อมสภาพ จึงอาจกล่าวได้ว่าสารประกอบเชิงซ้อนโรเดียมทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เพราะสามารถนำกลับมาใช้ในการเกิดปฏิกิริยาใหม่ได้เสมอ