

คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2 ปีการศึกษา 2-2565

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

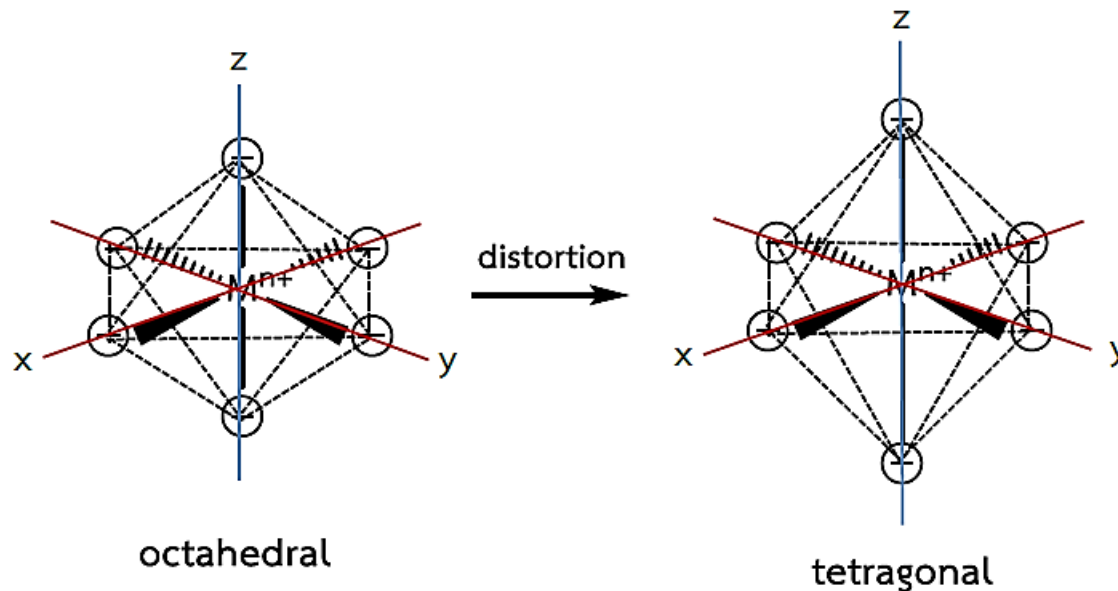
ผศ.ดร. เพชรลดา กันทาดี  
สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

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

# 1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

## 1.2 ปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส (Substitution Reactions in Square Planar Complexes)

- สารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสมักเกิดจากไอออนโลหะที่จัดเรียงอิเล็กตรอนวงนอกเป็น  $d^4$   $d^8$  และ  $d^9$
- นิยมศึกษาการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อนของ  $d^8$  มากที่สุด เพราะ  $d^4$  และ  $d^9$  อาจเกิดการบิดเบี้ยว (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  $Au^{3+}$  แต่นิยมศึกษาปฏิกิริยา

การแทนที่ใน  $Pt^{2+}$  มากที่สุด เนื่องจาก  $Pt^{2+}$  มีเลขออกซิเดชันที่เสถียรมาก มีความเร็วของปฏิกิริยาปานกลาง

- สารประกอบเชิงซ้อนของ  $Pt^{2+}$  เมื่อมี C.N. = 4 จะมีโครงสร้างเป็น square planar เสมอ และผลิตภัณฑ์ที่เกิด

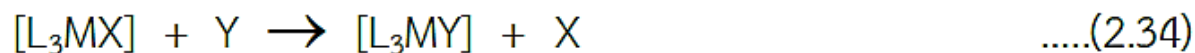
จากปฏิกิริยาการแทนที่ของ  $Pt^{2+}$  จะมีโครงสร้างเหมือน  $Pt^{2+}$  ที่เป็นสารตั้งต้น (Retention of configuration)

- นอกจากนี้ อัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่จะมีค่าสูงและแตกต่างกันตามชนิดของลิแกนด์ที่เข้ามาแทนที่ และลิแกนด์หมู่ที่หลุดออก

## 1.2.1 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบระนาบจัตุรัส

### (Kinetics of square-planar substitution)

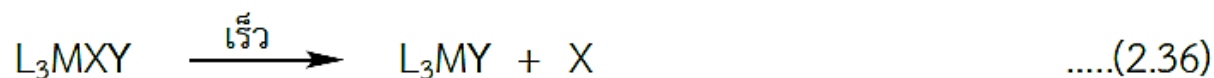
ปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส อาจเขียนเป็นสูตรทั่วไปได้ดังนี้



จากการศึกษาพบว่าปฏิกิริยาการแทนที่จะเกิดได้ 2 เส้นทาง (pathways) คู่ขนานกัน โดยผ่านกลไกการรวมตัวและการที่โมเลกุลตัวทำละลายเข้ามามีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

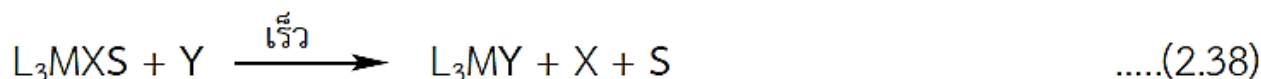
# 1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

1)  $k_1$  pathway เกิดผ่านกลไกการรวมตัว (Association mechanism) ดังสมการ (2.35) โดยลิแกนด์ Y เข้ารวมกับสารประกอบเชิงซ้อน  $L_3MX$  เกิดเป็นอินเทอร์มีเดียต  $L_3MXY$  ที่มี C.N. = 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  $L_3MXS$  ที่มี C.N. = 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

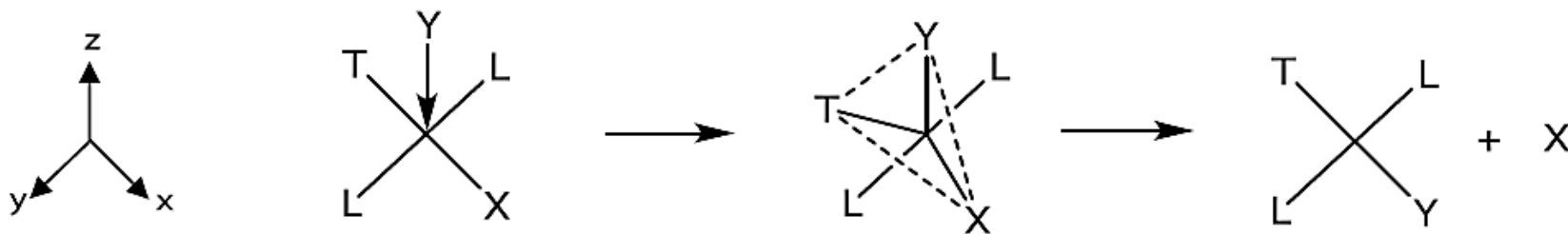
อัตราเร็วของปฏิกิริยาขึ้นกับขั้นตอนแรกและเป็นอันดับหนึ่ง (1<sup>st</sup> order) เนื่องจากตัวทำละลายมีปริมาณมาก นั่นคือ [S] มากจนถือเป็นค่าคงที่ ดังนั้น อัตราเร็วจึงขึ้นกับ  $[L_3MX]$  อย่างเดียว

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)

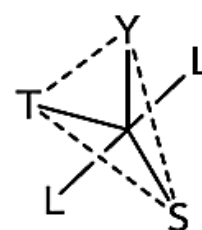
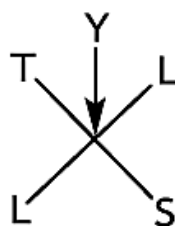
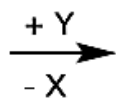
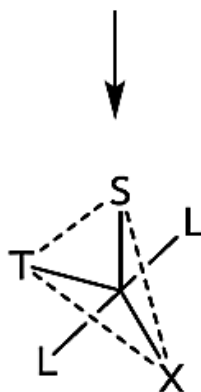
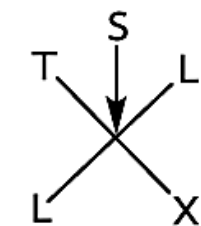
จากการศึกษา คาดว่าปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสจะเกิดผ่านกลไกการรวมตัว (association (A) mechanism) ซึ่งเกิดปฏิกิริยาได้ 2 แบบ ดังรูป 2.9 (ก) และรูป 2.9 (ข)



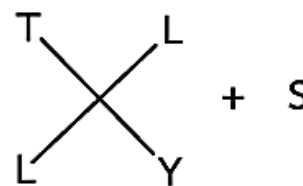
(ก) ลิแกนด์ Y เข้าแทนที่โดยตรงในสารประกอบเชิงซ้อน  $[PtL_2TX]$

# 1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

สารประกอบเชิงซ้อนตั้งต้น



ผลิตภัณฑ์



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

รูป 2.9 กลไกทั้งสองแบบของปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส

พบว่าการทดลองสามารถแยกอินเทอร์มีเดียตเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 5 ที่เสถียรออกมาได้ ตัวอย่างเช่น  $[Ni(CN)_5]^{3-}$ ,  $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$

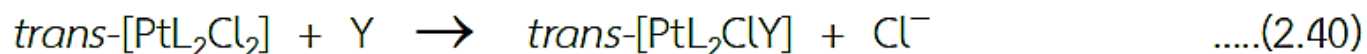
# 1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

## 1.2.3 ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบระนาบจัตุรัส

อัตราเร็วจะขึ้นอยู่กับปัจจัยสำคัญ 2 ชนิด ดังนี้

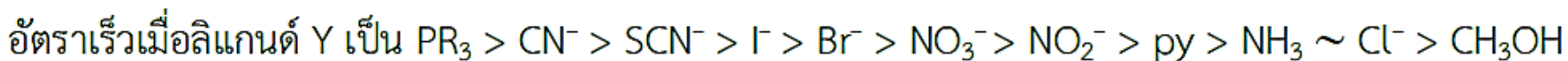
### 1) ธรรมชาติของลิแกนด์ที่เข้ามาแทนที่ (Y)

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



$$\text{Rate of square-planar reaction} = k_1 [PtL_2Cl_2] [Y] + k_2 [PtL_2Cl_2]$$

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



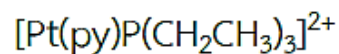
เนื่องจากมี 2 เส้นทางเกิดปฏิกิริยา จึงเกิดการแข่งกันระหว่างลิแกนด์ Y กับตัวทำละลาย S (ในที่นี้คือ  $CH_3OH$ ) ในการเข้ามาเกิดพันธะโดยตรงกับอะตอมกลางในสารประกอบเชิงซ้อน โดยอัตราส่วนระหว่าง  $k_1[Y]$  กับ  $k_2[CH_3OH]$  สามารถนำมาใช้บอกอัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่ ดังนี้

# 1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

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

เมื่อ  $\eta_{\text{Pt}}$  คือ reactivity constant

ตาราง 2.4 ค่า  $\eta_{\text{Pt}}$  ของลิแกนด์ที่เข้ามา (entering ligand, Y) ชนิดต่าง ๆ สำหรับปฏิกิริยาการแทนที่ใน



entering ligand, Y	$\eta_{\text{Pt}}$
$\text{PPh}_3$	8.93
$\text{SCN}^-$	5.75
$\text{I}^-$	5.46
$\text{Br}^-$	4.18
$\text{N}_3^-$	3.58
$\text{NO}_2^-$	3.22
$\text{NH}_3$	3.07
$\text{Cl}^-$	3.04

ลิแกนด์ที่เข้ามาแทนที่ได้ดี



$\eta_{\text{Pt}}$  มาก อัตราการแทนที่เร็ว  
 $\eta_{\text{Pt}}$  น้อย อัตราการแทนที่ช้า  
 (โมเลกุลตัวทำละลายแย่งเข้า  
 แทนที่ในสารประกอบเชิงซ้อน  
 ได้ดีกว่า)

ลิแกนด์ที่เข้ามาแทนที่ได้ไม่ดี



# 1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

นอกจากนี้ เมื่อเปลี่ยนอะตอมกลางในสารประกอบเชิงซ้อน จะส่งผลต่อแนวโน้มอัตราเร็วในลักษณะเดียวกัน แต่การเตรียมสารประกอบระนาบจัตุรัสชนิดอื่นที่อะตอมกลางไม่ใช่ Pt(II) ยังทำได้ค่อนข้างยาก ข้อมูลจึงยังมีน้อย

## 2) ธรรมชาติของลิแกนด์ที่หลุดออก (leaving ligand, X)

ชนิดของลิแกนด์ที่หลุดออกมีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่เช่นเดียวกัน จากลำดับของลิแกนด์ที่เข้ามาแทนที่ (entering ligand, Y) ที่กล่าวมา อาจกล่าวได้ว่าแนวโน้มของลิแกนด์ที่หลุดออกจะมีทิศทางตรงกันข้าม ดังนี้

อัตราเร็วเมื่อลิแกนด์ Y เป็น  $PR_3 > CN^- > SCN^- > I^- > Br^- > NO_3^- > NO_2^- > py > NH_3 \sim Cl^- > CH_3OH$

อัตราเร็วเมื่อลิแกนด์ X เป็น  $CH_3OH > NH_3 \sim Cl^- > py > NO_3^- > NO_2^- > Br^- > I^- > SCN^- > CN^- > PR_3$

จากแนวโน้มข้างต้น แสดงให้เห็นว่า สารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสที่อะตอมกลางเป็น  $Pt^{2+}$  หากลิแกนด์หมู่ใดเป็นหมู่ที่สลายพันธะและหลุดออกจากอะตอมกลางได้ง่าย จะจัดเป็นลิแกนด์ที่หลุดออกได้ดี แต่เป็นลิแกนด์ที่เข้ามาแทนที่ได้ไม่ค่อยดี ตัวอย่างเช่น  $Cl^-$ ,  $NH_3$ ,  $NO_3^-$  จัดเป็นเบสที่แรง (hard base) ตามนิยามของลิวิส จึงเป็นลิแกนด์หมู่ที่หลุดออกได้ดี

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

# 1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา



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

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  $\text{H}_2\text{O}$  อัตราเร็วจะสูงกว่าประมาณ 10<sup>5</sup> เท่าเมื่อเทียบกับ  $\text{CN}^-$  หรือ  $\text{NO}_2^-$  แสดงว่า  $\text{H}_2\text{O}$  เป็นลิแกนด์หมู่ที่หลุดออกได้ดี นอกจากนี้สำหรับลิแกนด์ชนิดอื่น ๆ สรุปได้ดังตาราง 2.5

ตาราง 2.5 ค่าคงที่อัตรา (rate constant,  $k_2$ ) ของหมู่ที่หลุดออกชนิดต่าง ๆ

leaving ligand, X	$k_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
$\text{NO}_3^-$	very fast
$\text{Cl}^-$	$5.3 \times 10^{-3}$
$\text{Br}^-$	$3.5 \times 10^{-3}$
$\text{I}^-$	$1.5 \times 10^{-3}$
$\text{N}_3^-$	$1.3 \times 10^{-4}$
$\text{SCN}^-$	$4.8 \times 10^{-5}$
$\text{NO}_2^-$	$3.8 \times 10^{-6}$
$\text{CN}^-$	$2.8 \times 10^{-6}$

ลิแกนด์ที่หลุดออกได้ดี



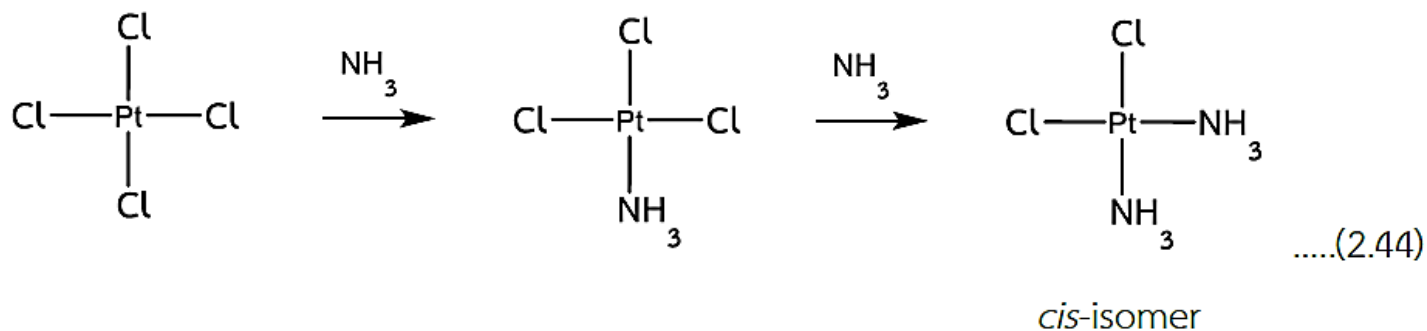
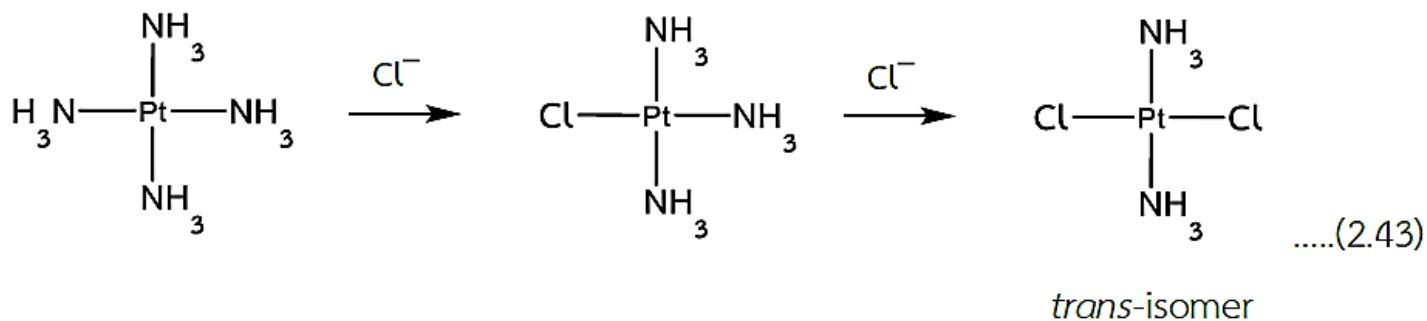
ลิแกนด์ที่หลุดออกได้ไม่ดี

# 1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

## 3) ผลของลิแกนด์ทรานส์ (*trans ligand*)

สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสของ  $Pt^{2+}$  เมื่อกำหนด X เป็นหมู่ที่หลุดออก ลิแกนด์ที่เหลืออีก 3 พันธะจะมีทั้งตำแหน่งที่อยู่ด้านเดียวกัน (*cis*) และด้านตรงข้าม (*trans*) กับหมู่ที่หลุดออกนั้น พบว่า *trans ligand* จะมีผลต่อความยากหรือง่ายในการสลายตัวและหลุดออกของหมู่ X

ตัวอย่างการศึกษาและเปรียบเทียบความแรงของลิแกนด์ทรานส์ แสดงดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



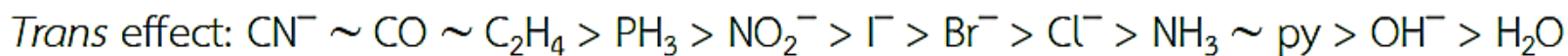
# 1. ปฏิิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

จะเห็นว่า - ความแรงของลิแกนด์ทรานส์  $\text{Cl}^- > \text{NH}_3$

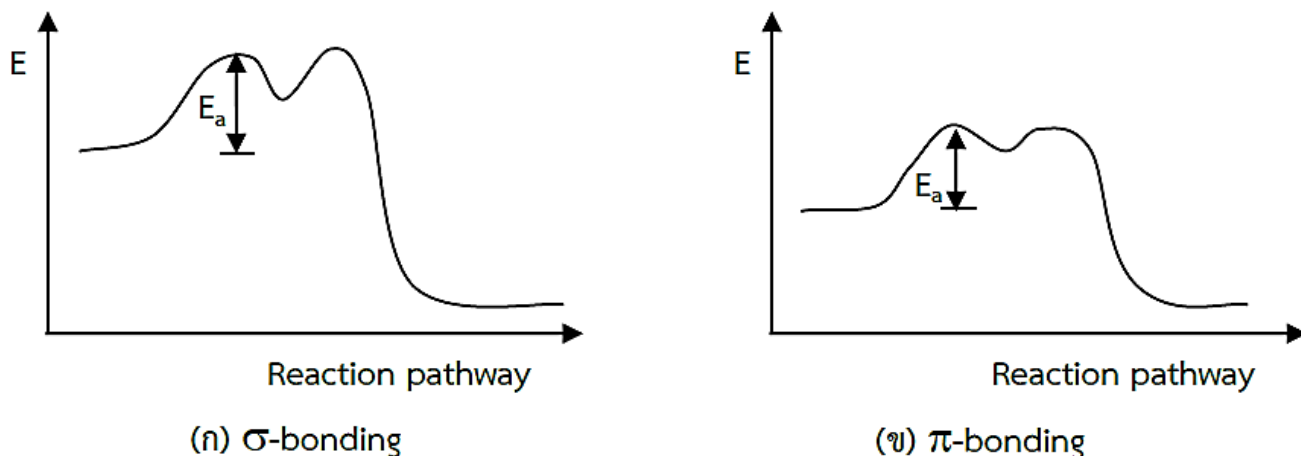
- ชนิดของสารประกอบเชิงซ้อนเริ่มต้น ผลของ *trans* ligand และชนิดของลิแกนด์ที่มาแทนที่ มีผลต่อไอโซเมอร์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้

- นำลำดับความแรงของ *trans* ligand ไปออกแบบขั้นตอนเตรียมสารให้ได้ไอโซเมอร์ตามต้องการ

จากผลการทดลองการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อน square planar ชนิดต่าง ๆ สามารถจัดลำดับอิทธิพลความแรงของลิแกนด์ทรานส์ได้ตามลำดับดังนี้



ผลของ *trans* ligand ต่อปฏิกิริยาการแทนที่ของซึ่งเกิดผ่านกลไกแบบรวมตัว (A mechanism) โดยผ่านอินเทอร์มีเดียตที่มี C.N.=5 พบว่า พลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) จะแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของพันธะระหว่างโลหะและลิแกนด์

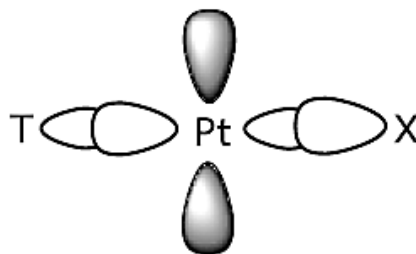


รูป 2.10 พลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) ตามชนิดของพันธะในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส

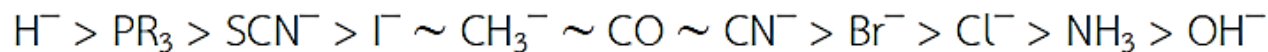
# 1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

## ก. ผลของพันธะซิกมา ( $\sigma$ -bonding)

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



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

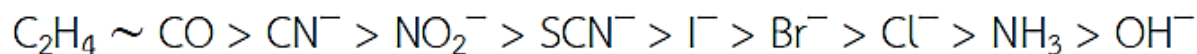


(หมายเหตุ ยังไม่ได้พิจารณาผลของการเกิดพันธะ  $\pi$  ลิแกนด์ CO และ  $CN^-$  จึงจัดว่ามีความแรงปานกลาง)

# 1. ปฏิกิริยาการแทนที่และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

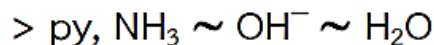
## ข. ผลของพันธะพาย ( $\pi$ -bonding)

ถ้าลิแกนด์ทรานส์ (T) เป็นลิแกนด์ชนิด  $\pi$ -donor ออร์บิทัลของ  $Pt^{2+}$  ที่ใช้ในการเกิดพันธะ ได้แก่  $d_{xz}$  และ  $d_{yz}$  โดยจะเกิดพันธะพายอย่างแข็งแรงกับลิแกนด์ทรานส์ หมู่ที่หลุดออก (X) จึงสลายออกจากสารประกอบเชิงซ้อนได้ง่าย อัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่สูง และเมื่อพิจารณาเฉพาะผลของลิแกนด์  $\pi$ -donor ลำดับความสามารถในการเป็นลิแกนด์ทรานส์ เป็นดังนี้



ถ้าลิแกนด์ทรานส์เป็นลิแกนด์ชนิด  $\pi$ -acceptor เช่น CO,  $CN^-$  อิเล็กตรอนจาก  $Pt^{2+}$  จะเคลื่อนย้ายมายังออร์บิทัลของลิแกนด์ เรียกว่าพันธะพายแบบกลับ ( $\pi$ -back bonding) โดยมีความแข็งแรงมากกว่า  $\sigma$ -bonding ดังจะเห็นได้จากรูป 2.10 (ข) ซึ่งระดับพลังงานต่ำกว่า และใช้พลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) น้อยกว่าเมื่อเทียบ 2.10 (ก)

เมื่อพิจารณาและนำข้อมูลแนวโน้มความแรงของลิแกนด์ทุกประเภท ได้แก่  $\sigma$ -donor,  $\pi$ -donor และ  $\pi$ -acceptor มารวมกัน จะได้ลำดับความสามารถในการเป็นลิแกนด์ทรานส์ ดังนี้



จากแนวโน้ม จะเห็นว่าลิแกนด์ชนิด  $\pi$ -acceptor จะเป็นลิแกนด์ทรานส์ได้ดีที่สุด \*\*

## 2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

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

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

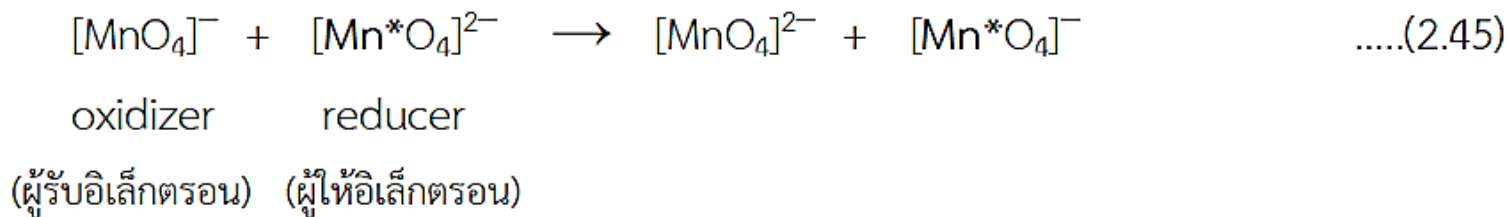
(2) **Inner-sphere reaction** สารประกอบเชิงซ้อนเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างกันผ่านลิแกนด์ที่ทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อม

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

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

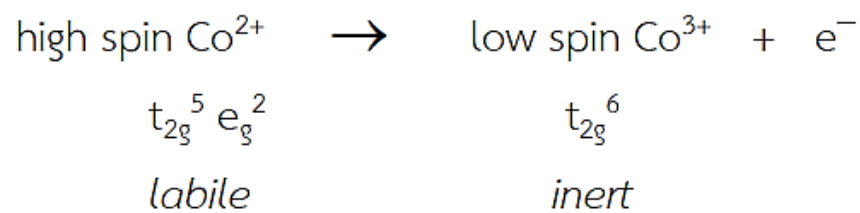
$\text{Mn}^{*6+}$  ให้ 1 อิเล็กตรอน (เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน) เปลี่ยนเป็น  $\text{Mn}^{*7+}$



## 2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

จากการศึกษา สารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์ชนิด  $\pi$ -donor หรือ  $\pi$ -acceptor จะเกิดการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดี ดังนั้น กรณีของ  $\text{NH}_3$  เป็นลิแกนด์ชนิด  $\sigma$ -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	
	$[Cr(bipy)_3]^{2+}$	$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$
$[Co(NH_3)_5(NH_3)]^{3+}$	$6.9 \times 10^2$	$1.1 \times 10^{-2}$
$[Co(NH_3)_5(F)]^{2+}$	$1.8 \times 10^3$	
$[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$	$3 \times 10^4$	$4 \times 10^{-2}$
$[Co(NH_3)_5(NO_3)]^{2+}$		$3.4 \times 10^1$
$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$	$5 \times 10^4$	3.0
$[Co(NH_3)_5(Cl)]^{2+}$	$8 \times 10^5$	$2.6 \times 10^2$
$[Co(NH_3)_5(Br)]^{2+}$	$5 \times 10^6$	$1.6 \times 10^3$
$[Co(NH_3)_5(I)]^{2+}$		$6.7 \times 10^3$

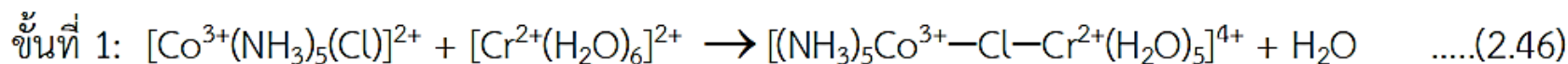
(ที่มา: J. P. Candlin, J. Halpern, D. L. Trimm, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 1019.

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

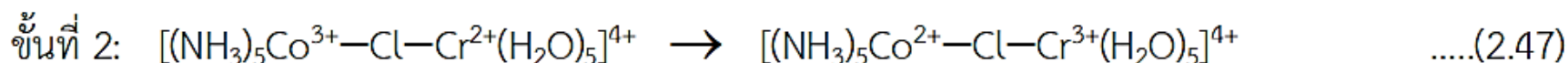
## 2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

### 2.2 Inner-sphere reaction และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

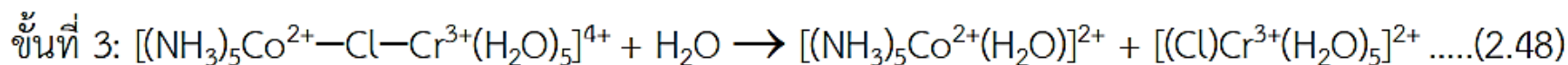
สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันที่เกิดผ่านกลไกแบบ inner-sphere นั้นลิแกนด์หนึ่งจะทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อม เพื่อให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนตั้งต้น โดยกลไกประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังตัวอย่างนี้



โมเลกุล  $\text{H}_2\text{O}$  ในสารประกอบ  $\text{Cr}^{2+}$  หลุดออกและแทนที่ด้วย  $\text{Cl}^-$  ในสารประกอบ  $\text{Co}^{3+}$  เพื่อทำหน้าที่เป็นลิแกนด์สะพานเชื่อม



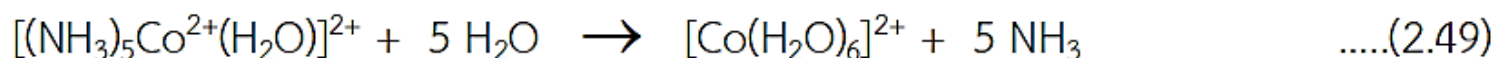
เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่าง  $\text{Co}^{3+}$  และ  $\text{Cr}^{2+}$  ผ่านลิแกนด์  $\text{Cl}^-$  ซึ่งเป็นสะพานเชื่อม



เกิดการแตกพันธะและแยกออกจากกันของผลิตภัณฑ์ทั้งสองชนิด

## 2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

นอกจากนี้ พบว่าจะเกิดปฏิกิริยาตามมาเนื่องจากธรรมชาติของ  $\text{Co}^{2+}$  ที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนซึ่งว่องไวต่อปฏิกิริยา ดังสมการ



จากขั้นตอนที่ 3 ข้างต้น การแตกของ  $\text{Cl}^-$  ซึ่งเป็นลิแกนด์สะพานเชื่อม ไปอยู่กับ  $\text{Cr}^{3+}$  สามารถพิสูจน์และศึกษาได้ เนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนของ  $\text{Cr}^{3+}$  เป็นพวกเฉื่อยต่อปฏิกิริยา (อาจใช้ไอโซโทปของ  $^{51}\text{Cr}$  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	$k_2$ ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
$[(\text{NH}_2\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$	1.8
$[(\text{NH}_2\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	17.6
$[(\text{NH}_2\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	$5 \times 10^5$

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  $\text{Ru}^{3+}$  เนื่องจากเป็นสารประกอบเชิงซ้อนสปินต่ำ มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $t_{2g}^5$  จึงมีที่ว่างสามารถรับอิเล็กตรอนที่ส่งมาจาก  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความเสถียร

### 3. ปฏิกิริยาของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน (Reactions of coordinated ligands)

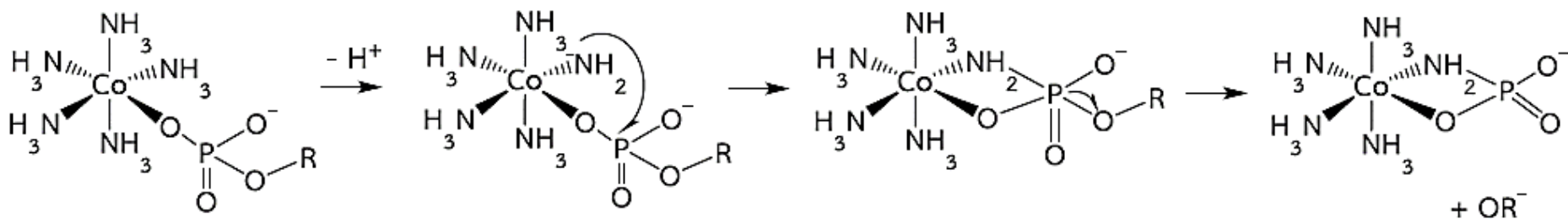
ปฏิกิริยาของสารประกอบโคออร์ดิเนชันส่วนใหญ่จะเป็นปฏิกิริยาการแทนที่ และปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดบริเวณลิแกนด์จะพบได้น้อย มักพบในสารชีวโมเลกุลโดยอยู่ในรูปสารประกอบออร์แกโนเมทัลลิก (Organometallics) และต้องใช้ความรู้ทางชีวเคมี (Biochemistry) มาอธิบาย ในบทนี้จึง จะกล่าวถึงเพียงเล็กน้อย

พบว่าเมื่อสารชีวโมเลกุลทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ โดยเข้าโคออร์ดิเนตกับโลหะอะตอมกลางเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ลิแกนด์นั้นจะมีสมบัติเปลี่ยนไป โดยอาจทำให้สารประกอบเชิงซ้อนเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น หรือบางครั้งทำให้ปฏิกิริยาไม่เกิดขึ้นอีกต่อไป ตัวอย่างปฏิกิริยาของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน เช่น

### 3. ปฏิกิริยาของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน (Reactions of coordinated ligands)

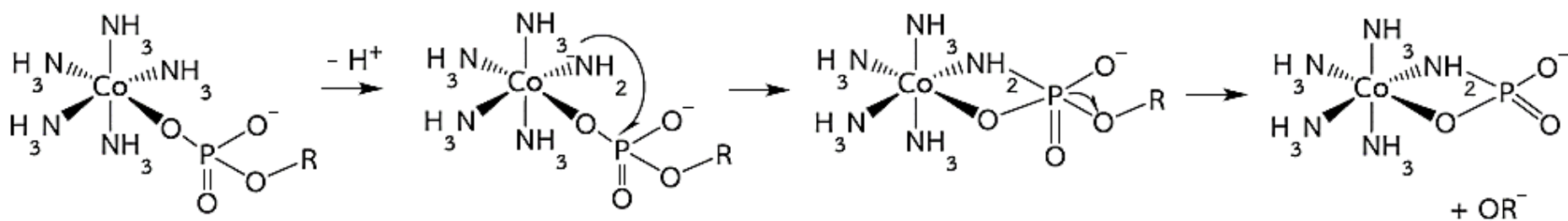
#### 3.1 ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของเอสเทอร์ เอไมด์ และเปปไทด์ (Hydrolysis of ester, amides, and peptides)

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



รูป 2.12 ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสในสภาวะเบสของหมู่ลิแกนด์ฟอสเฟตในสารประกอบเชิงซ้อน

### 3. ปฏิกิริยาของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน (Reactions of coordinated ligands)

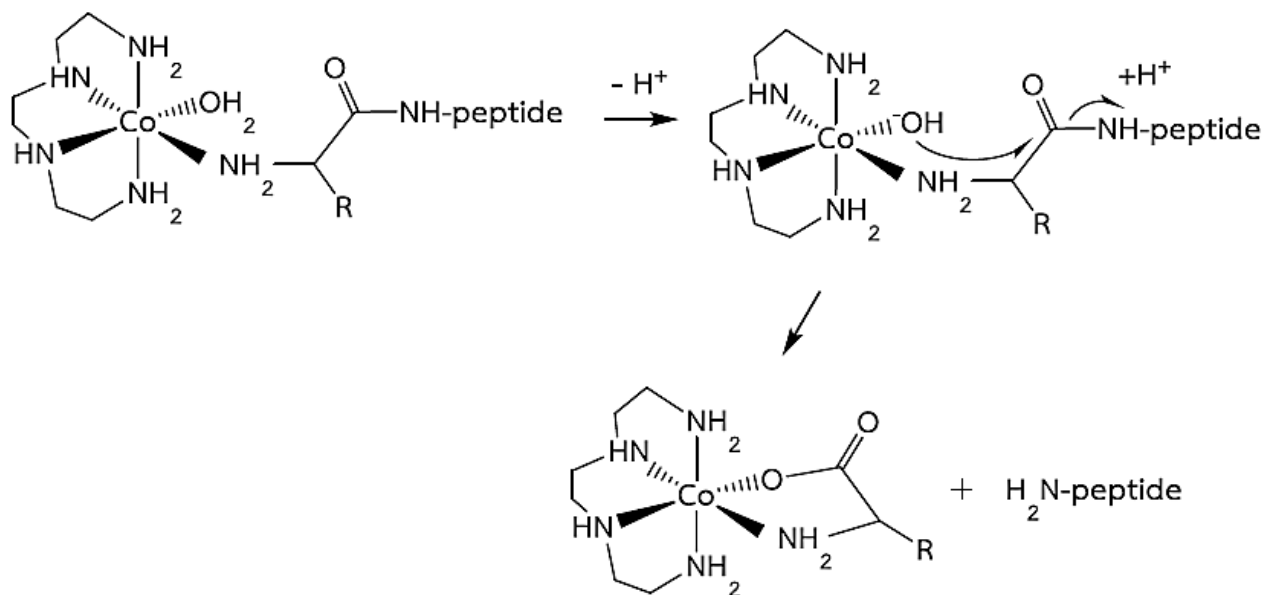


- จากรูป - เมื่อหมู่ฟอสเฟตทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน จะเกิดไฮโดรลิซิสในสภาวะเบสได้ง่ายขึ้น
- ลิแกนด์แอมมีน (ammine, NH<sub>3</sub>) ถูกดึงโปรตอนออกในสภาวะเบส กลายเป็นหมู่เอไมด์ (NH<sub>2</sub><sup>-</sup>)
  - หมู่เอไมด์เข้าเกิดพันธะสร้างวงคีเลต (chelate ring) กับหมู่ฟอสเฟต
  - เกิดการสลายและหลุดออกของหมู่อัลคอกไซด์ (OR<sup>-</sup>) ร่วมกับสารประกอบเชิงซ้อนผลิตภัณฑ์ที่เสถียรขึ้น

กรณีหมู่เปปไทด์ก็สามารถเกิดไฮโดรลิซิสได้ง่ายขึ้นเมื่อเป็นลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน ดังปฏิกิริยาในรูป 2.13



### 3. ปฏิกิริยาของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน (Reactions of coordinated ligands)



รูป 2.13 ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสในสถานะเบสของลิแกนด์เปปไทด์ในสารประกอบเชิงซ้อน

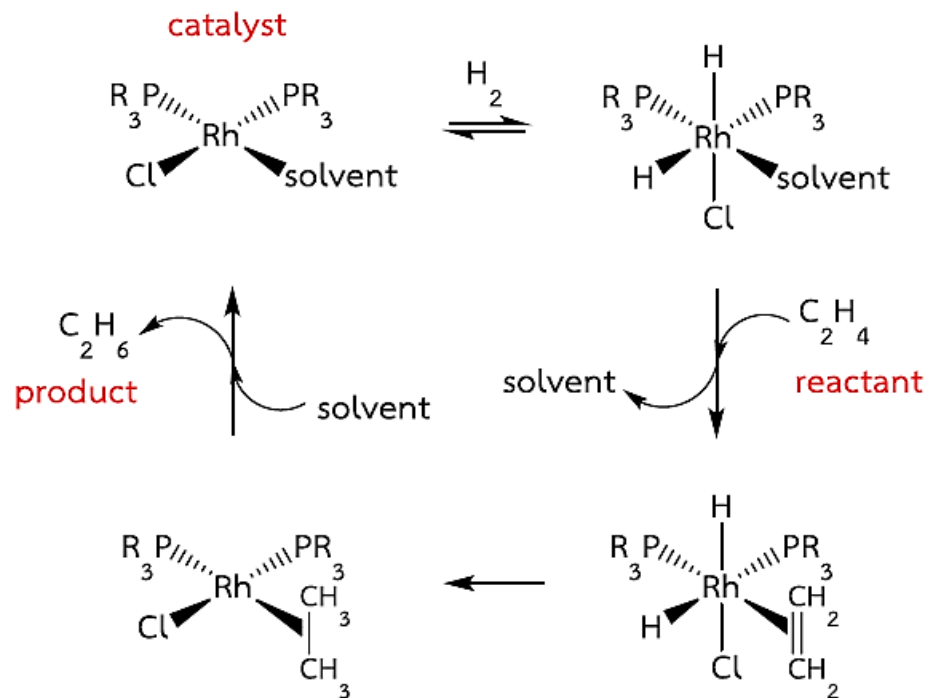
- ลิแกนด์  $H_2O$  ถูกดึงโปรตอนออกในสถานะเบส กลายเป็นไฮดรอกไซด์ ( $OH^-$ )
- หมู่ไฮดรอกไซด์เข้าเกิดพันธะตรงตำแหน่งคาร์บอนิลในหมู่เปปไทด์ข้างเคียง เกิดเป็นวงคีเลต
- เกิดการแตกออกของกรดอะมิโน 1 หมู่ออกจากเปปไทด์ตรงตำแหน่งพันธะ  $CO-NH$
- หมู่เปปไทด์ที่มีกรดอะมิโนลดลง 1 หมู่นั้นหลุดเป็นอิสระ และได้สารประกอบเชิงซ้อนผลิตภัณฑ์ที่เสถียร

# 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 トラบเท่าที่มีสารตั้งต้นและเทมเพลตไม่เสื่อมสภาพ จึงอาจกล่าวได้ว่าสารประกอบเชิงซ้อนโรเดียมทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เพราะสามารถนำกลับมาใช้ในการเกิดปฏิกิริยาใหม่ได้เสมอ