

# 1. Substitution Reactions

## ➤ Kinetic Chelate Effect

- Chelate compounds เกิดจาก polydentate ligands → stable กว่า complex ที่เกิดจาก monodentate ligand → rate of substitution ใน chelate compounds จะเกิดได้ช้ากว่า เนื่องจาก

1) ต้องใช้พลังงานเพิ่มขึ้นเพื่อทำให้ polydentate ligand หลุดออกไปอย่างสมบูรณ์

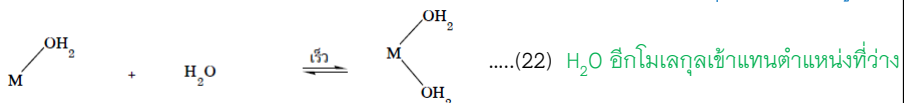
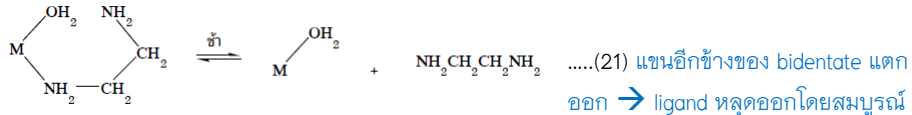
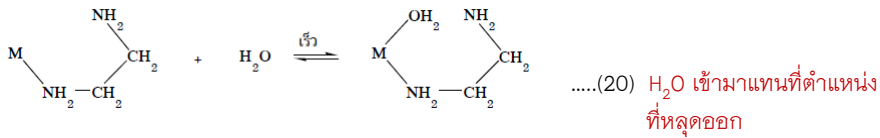
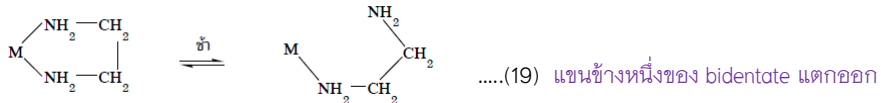
2) โอกาสของการหมุนหรือพลิกกลับของหมู่ที่จะแตกตัวออกจากอะตอมกลาง

- ตัวอย่างปฏิกิริยาการแทนที่ของสาร chelate ที่มี bidentate ligand → การแตกตัวจะเกิด 2 ขั้นตอน ดังสมการ

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-49-

# 1. Substitution Reactions



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-50-

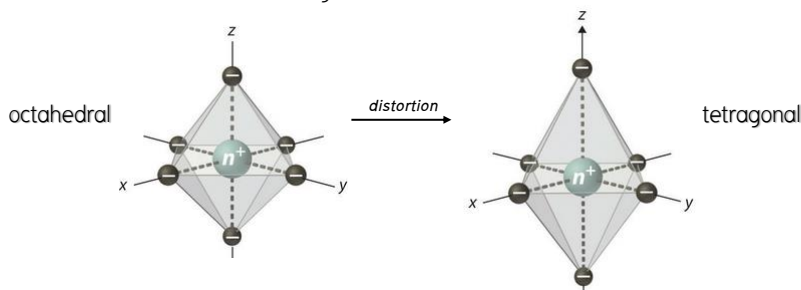
# 1. Substitution Reactions

- การแตกตัวตำแหน่งที่ 1 ในสมการ (19) คาดว่าจะเกิดได้ช้ากว่าการแตกตัวของ  $\text{NH}_3$  เพราะว่า  $\text{NH}_2$  ใน ligand en ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) จะต้องงอและหมุนออกไปจากอะตอมกลาง เพื่อให้  $\text{H}_2\text{O}$  เข้ามาแทนที่ได้
- การแตกตัวตำแหน่งที่ 2 ตามสมการ (21) จะเกิดได้ช้าเช่นกัน เนื่องจากการแตกตัวของ ligand en ที่อยู่ไม่ห่างจากอะตอมกลางนักก็มีโอกาสกลับไปสร้างพันธะกับอะตอมกลางได้อีก
- ส่วนปฏิกิริยาที่น้ำเข้าสร้างพันธะกับอะตอมกลางเกิดได้รวดเร็วทั้งในสมการที่ (20) และ (22)

# 1. Substitution Reactions

## □ ปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส (Substitution reaction of square planar complex)

- square planar complex ส่วนมากเกิดจากไอออนโลหะพวก  $d^4$ ,  $d^8$ ,  $d^9$
- ไอออนโลหะพวก  $d^4$  และ  $d^9$  มักเกิด weak bond ในแนวแกน z → โครงสร้างแบบ octahedral บิดเบี้ยวไปเป็น tetragonal และมีการศึกษากันมาก



# 1. Substitution Reactions

- ดังนั้นการศึกษาปฏิกิริยาการแทนที่ของ square planar complex จึงสนใจเฉพาะอะตอมกลางที่มีการจัดเรียง e<sup>-</sup> เป็น d<sup>8</sup> ได้แก่ Rh<sup>+</sup>, Ir<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup> และ Au<sup>3+</sup>

แต่นิยมศึกษาปฏิกิริยาการแทนที่ใน Pt<sup>2+</sup> มากที่สุด เนื่องจาก

- Pt<sup>2+</sup> มีเลขออกซิเดชันที่เสถียรมาก มีความเร็วของปฏิกิริยาปานกลาง

- complex ของ Pt<sup>2+</sup> เมื่อมี C.N. = 4 จะมีโครงสร้างเป็น square planar เสมอ

- ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการแทนที่ของ Pt<sup>2+</sup> จะมีโครงสร้างเหมือน Pt<sup>2+</sup> ที่เป็นสารตั้งต้น → retention of configuration

- rate of substitution มีค่าสูงและแตกต่างกันตามชนิดของ ligand ที่เข้ามาแทนที่และ leaving ligand

## 1) Kinetic and Stereochemistry of square-planar substitution

- ปฏิกิริยาการแทนที่ใน square planar complex อาจเขียนเป็นสูตรทั่วไปได้ดังนี้

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2

อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-53-

# 1. Substitution Reactions



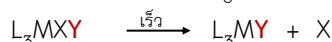
หา rate ของปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$\text{rate} = -\frac{d[L_3MX]}{dt} = k_1[L_3MX] + k_2[L_3MX][Y]$$

- จากกฎอัตราข้างต้น ประกอบไปด้วย 2 เทอมบวกกัน → ตัวทำละลายเข้ามามีส่วนร่วมในกลไกการเกิดปฏิกิริยา

- substitution จะเกิดได้ 2 pathways คู่ขนานกันและผ่านกลไกการรวมตัว ดังนี้

(a) *k*<sub>2</sub> pathway: เกิดผ่าน associative mechanism คือ



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

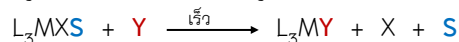
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2

อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-54-

# 1. Substitution Reactions

(b)  $k_1$  pathway: โมเลกุล solvent (s) เข้ามาเกิด association กับ complex เริ่มต้น



rate ขึ้นกับขั้นตอนแรกและเป็น 1<sup>st</sup> order (ขึ้นกับ  $[L_3MX]$  อย่างเดียว เนื่องจาก  $[S]$  มากจนถือเป็นค่าคงที่)  $\rightarrow$  rate =  $k_1[L_3MX]$

## 2) Experimental evidence in square-planar substitution

### ➤ การรวมตัว (Association)

- เป็นที่เชื่อว่า square-planar substitution จะเกิดผ่านกลไกการรวมตัว ซึ่งเกิดได้ 2 แบบ ดังนี้

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

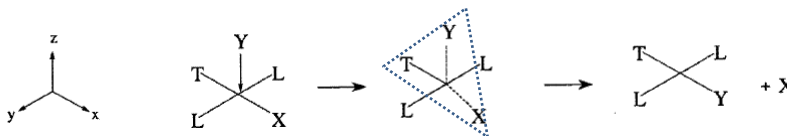
-55-

# 1. Substitution Reactions

(1) ligand Y เข้าแทนที่โดยตรงในสารเชิงซ้อน  $[PtL_2LX]$

**ลักษณะสำคัญ** - ligand Y เข้าในแนวแกน Z

- เกิด tbp intermediate (C.N. = 5)  $\rightarrow$  T, X, Y อยู่ในแนวสามเหลี่ยม
- เมื่อ X หลุดไป  $\rightarrow$  Y จะบิดไปอยู่ในแนว square planar  $\rightarrow$  product



(2) โมเลกุลตัวทำละลาย (s) เข้าแทนที่ในสารเชิงซ้อน  $[PtL_2LX]$  ก่อน ligand Y

**ลักษณะสำคัญ** ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนหลัก:

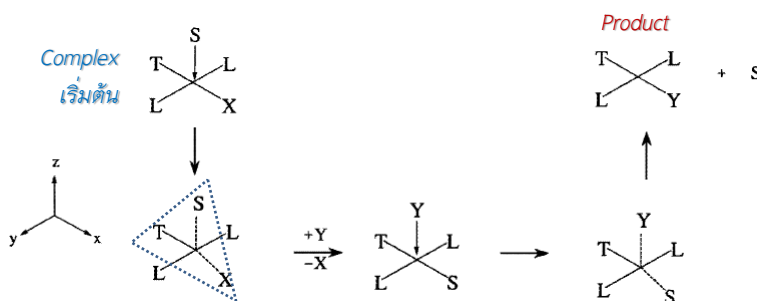
- polar solvent เช่น  $CH_3OH$  เข้าเกิดพันธะในแนวแกน Z
- เกิด tbp intermediate (C.N. = 5)  $\rightarrow$  T, X, S อยู่ในแนวสามเหลี่ยม

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

-56-

# 1. Substitution Reactions

- เมื่อ X หลุดไป  $\rightarrow$  S จะบิดไปอยู่ในแนว square planar
- ligand Y เข้าในแนวแกน Z
- โมเลกุล S สลายพันธะออก  $\rightarrow$  Y เข้าแทนที่  $\rightarrow$  product



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

-57-

# 1. Substitution Reactions

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

## ➤ Rate of substitution

rate จะช้าหรือเร็วขึ้นกับ factor สำคัญ 2 ชนิด ดังนี้

### • ธรรมชาติของ ligand ที่เข้าแทนที่ (Y)

-  $\text{Pt}^{2+}$  จัดเป็น soft Lewis acid  $\rightarrow$  ถ้า ligand ที่เข้ามาเป็น soft Lewis base  $\rightarrow$  rate สูง

- ตัวอย่างการศึกษา rate of nucleophilic substitution ใน square planar complex เช่น



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

ทำการทดลองในตัวทำละลายคือ  $\text{CH}_3\text{OH}$  ที่  $30^\circ \text{C}$  พบว่าเมื่อเปลี่ยน ligand Y เป็นชนิดต่างๆ สามารถเรียงลำดับ rate ตามชนิดของ ligand Y ได้ดังนี้

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

-58-

# 1. Substitution Reactions

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

- เนื่องจากมี 2 pathways  $\rightarrow$  การแข่งขันระหว่าง ligand Y กับ โมเลกุลตัวทำละลาย S (ในที่นี้คือ  $CH_3OH$ ) ในการเข้ามาเกิดพันธะโดยตรงกับอะตอมกลางใน complex  $\rightarrow$  อัตราส่วนระหว่าง  $k_2 [Y]$  กับ  $k_1 [CH_3OH]$  จะนำมาใช้บอก rate of nucleophilic substitution ดังนี้

$$\eta_{Pt} = \log [k_2 (Y) / k_1 (CH_3OH)]$$

เมื่อ  $\eta_{Pt}$  คือ reactivity constant for the entering ligand

ตัวอย่างผลการทดลองสำหรับ complex ของ  $[Pt(py)P(CH_2CH_3)_3]^{2+}$  ในระบบตัวทำละลายชนิดเดียว แต่เปลี่ยนชนิดของ entering ligand (Y) เป็นดังตาราง 4

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

-59-

# 1. Substitution Reactions

ตาราง 4 ค่า  $\eta_{Pt}$  ของ entering ligands ต่างๆ สำหรับ substitution ใน  $[Pt(py)P(CH_2CH_3)_3]^{2+}$

Ligand Y	$\eta_{Pt}$
$PPh_3$	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

(ที่มา : Miessler & Tarr, 2004 : 436)

ถ้า  $\eta_{Pt}$  มีค่ามาก  $\rightarrow$  rate การแทนที่เร็ว

$\eta_{Pt}$  มีค่าน้อย  $\rightarrow$  rate การแทนที่ช้า

\*\* จะเห็นว่าข้อมูลสอดคล้องกับลำดับของ rate ในหน้า 59

\*\* นอกจากนี้ เมื่อเปลี่ยนอะตอมกลางใน complex พบว่ามีผลให้ rate แตกต่างกันเช่นกัน แต่การเตรียม square planar complex อื่นที่ไม่ใช่ Pt(II) ทำได้ค่อนข้างยาก  $\rightarrow$  ข้อมูลยังน้อย

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

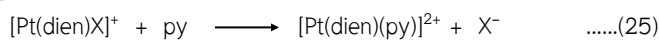
-60-

# 1. Substitution Reactions

## • ธรรมชาติของ ligand ที่หลุดออก (X)

- ชนิดของ leaving ligand มีผลต่อ rate เช่นเดียวกัน
- จากลำดับของ entering ligand ในหน้า 59 ถ้ากลับทิศทางจากกล่าวได้ว่าเป็นความสามารถในการสลายพันธะและหลุดออกจากอะตอมกลางของ ligand นั้น (เช่น  $\text{Cl}^-$  เป็น entering ligand ที่ไม่ดี  $\rightarrow$  เป็น leaving group ที่ดี)
- $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$  เป็น hard ligand  $\rightarrow$  สลายพันธะจากอะตอมกลางได้เร็ว
- ส่วน  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  เป็น soft ligand  $\rightarrow$  เกิด  $\pi$ -bond กับ อะตอมกลางได้อย่างแข็งแรง  $\rightarrow$  สลายยาก

ตัวอย่างดูได้จากการทดลองดังนี้



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

rate กรณี  $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$  จะเร็วกว่าประมาณ  $10^5$  เท่าเมื่อเทียบกับ  $\text{CN}^-$  หรือ  $\text{NO}_2^-$

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2

อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-61-

# 1. Substitution Reactions

ตาราง 5 เปรียบเทียบ rate constant ( $k_2$ ) สำหรับ leaving groups ต่างๆ

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

(ที่มา : Miessler & Tarr, 2004 : 437)

ligand-to-metal bonding  $\rightarrow$  weak  $\pi$ -bond  $\rightarrow$  good leaving group

$\uparrow$   
rate of substitution

metal-to-ligand bonding  $\rightarrow$  strong  $\pi$ -bond  $\rightarrow$  bad leaving group

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2

อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-62-

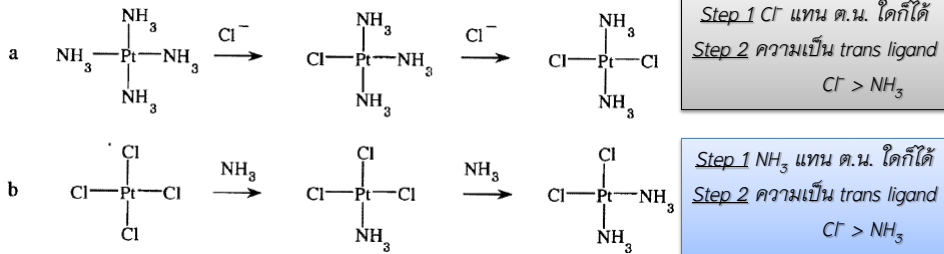
# 1. Substitution Reactions

## ➤ ผลของ trans ligand

- สำหรับ square-planar Pt(II) complexes เมื่อกำหนด X เป็น leaving group → ligand ที่เหลืออีก 3 พันธะจะมีทั้งตำแหน่งที่อยู่ cis และ trans กับ leaving group นั้น

- ชนิดของ trans ligand จะมีผลต่อความยาก-ง่ายในการสลายตัวและหลุดออกของ ligand ที่อยู่ตรงข้ามกับมัน → เกิด isomers ของ complex ที่เป็น product ของ rxn

ตัวอย่าง เช่น

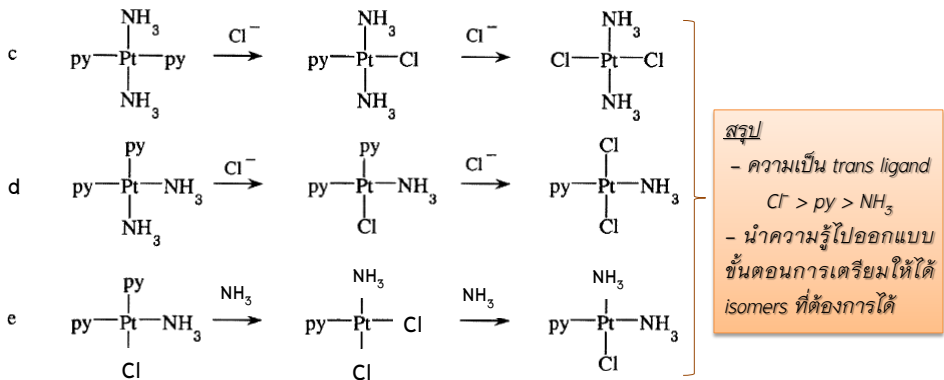


เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2

อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

-63-

# 1. Substitution Reactions



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2

อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

-64-



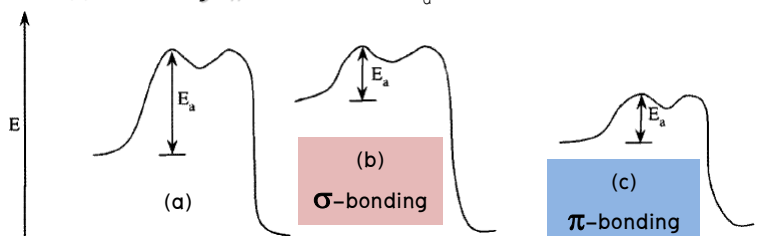
# 1. Substitution Reactions

จากการทดลองเตรียม complex ชนิดต่างๆ สามารถจัดลำดับอิทธิพลของ trans ligands ได้ตามลำดับดังนี้

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

- **Trans effect เกิดขึ้นได้เพราะเหตุใด**

(1)  **$\sigma$ -bonding effect** พิจารณาค่า  $E_0$  ของการเกิด intermediate C.N. = 5

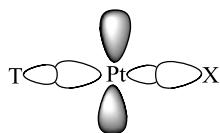


เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

-65-

# 1. Substitution Reactions

(1)  **$\sigma$ -bonding effect**



X = leaving ligand

T = ligand ที่อยู่ตำแหน่ง trans กับ X

พบว่า เนื่องจาก  $\text{Pt}^{2+}$  จะใช้  $p_x$  และ  $d_{x^2-y^2}$  ในการเกิด  $\sigma$ -bond

- เมื่อ ligand T เกิด  $\sigma$ -bond อย่างแข็งแรงกับ  $\text{Pt}^{2+}$  → พันธะของ Pt-X อ่อนลง (orbitals ซ้อนเหลื่อมกันได้น้อย) →  $E_0$  (รูป b) ต่ำลงเมื่อเทียบ  $E_0$  (รูป a)

ดังนั้นเมื่อพิจารณาเฉพาะ  $\sigma$ -bond effect ลำดับความสามารถในการเป็น trans ligand คือ

$\text{H}^- > \text{PR}_3 > \text{SCN}^- > \text{I}^- \sim \text{CH}_3^- \sim \text{CO} \sim \text{CN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3 > \text{OH}^-$

\*\* ยังไม่ได้คิดถึงผลของ  $\pi$ -bonding effect → CO, CN<sup>-</sup> จัดว่ามีควมแรงปานกลาง

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

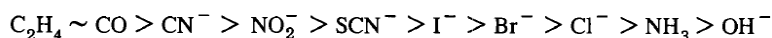
-66-

# 1. Substitution Reactions

## (2) $\pi$ -bonding effect

- ถ้า T เป็น  $\pi$ -donor ligand  $\rightarrow$   $Pt^{2+}$  จะใช้  $d_{xz}$  และ  $d_{yz}$  ในการเกิด  $\pi$ -bond อย่างแข็งแรงกับ ligand T  $\rightarrow$  ligand X จึงสลายออกจาก complex ง่าย  $\rightarrow$  rate เร็ว

เมื่อพิจารณาเฉพาะ  $\pi$ -donor ลำดับความสามารถในการเป็น trans ligand คือ



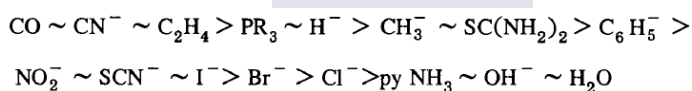
- ถ้า T เป็น  $\pi$ -acceptor ligand  $\rightarrow$   $e^-$  จะเคลื่อนย้ายจาก  $Pt^{2+}$  มายัง ligand orbitals  $\rightarrow$  เกิด  $\pi$ -back bonding อย่างแข็งแรงกับ  $Pt^2$  และแข็งแรงกว่า  $\sigma$ -bonding  $\rightarrow$   $E_o$  (รูป c) ต่ำลงเมื่อเทียบกับ  $E_o$  (รูป a และ b)

# 1. Substitution Reactions

เมื่อพิจารณาและนำข้อมูลมารวมกัน นำมาจัดลำดับความเป็น trans ligand ได้ดังนี้

$\pi$ -acceptor ligands

strong  $\sigma$ -bonding ligands



$\pi$ -donor, weak  $\sigma$ -bonding ligands

## 2. Oxidation-reduction Reactions

- ปฏิกิริยา redox ในสารประกอบเชิงซ้อน ยังคงเกี่ยวข้องกับการถ่ายโอน  $e^-$  ระหว่างผู้ให้ (reducer) และผู้รับ (oxidizer)

-  $e^-$  transfer เกิดขึ้นระหว่าง 2 complexes ซึ่งแบ่งออกตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

## 2. Oxidation–reduction Reactions

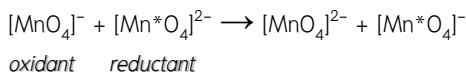
(1) **inner-sphere reaction** → 2 complexes เกิดการถ่ายโอน  $e^-$  ระหว่างกันผ่าน ligand ที่ทำหน้าที่เป็น bridging ligand

(2) **outer-sphere reaction** → 2 complexes เข้าใกล้กันแล้วเกิดการถ่ายโอน  $e^-$  โดยไม่มี bridging ligand

Rate of  $e^-$  transfer สามารถศึกษาได้หลายวิธี และพบว่าขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ธรรมชาติของ ligand, ระดับพลังงานของ 2 reactants ที่เหมาะสมกัน, solvation ของ 2 reactants เป็นต้น

### 2.1) Inner- and outer-sphere reactions

– ถ้า ligands ของทั้ง 2 reactants ยึดกันอย่างแข็งแรง และ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงใน coordination sphere ระหว่างเกิด  $e^-$  transfer → ปฏิกิริยาจะเกิดผ่าน **outer-sphere mechanism** ตัวอย่างเช่น



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2

อาจารย์ ดร. เพชรลดดา กันหาดี

-69-

## 2. Oxidation–reduction Reactions

**ตาราง 6** ตัวอย่าง outer-sphere  $e^-$  transfer reactions และค่า rate constants

oxidant	Reductants	
	$[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_3)]^{3+}$	$6.9 \times 10^2$	$1.1 \times 10^{-2}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{F})]^{2+}$	$1.8 \times 10^3$	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$	$3 \times 10^4$	$4 \times 10^{-2}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]^{2+}$		$3.4 \times 10^1$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	$5 \times 10^4$	3.0
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{Cl})]^{2+}$	$8 \times 10^5$	$2.6 \times 10^2$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{Br})]^{2+}$	$5 \times 10^6$	$1.6 \times 10^3$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{I})]^{2+}$		$6.7 \times 10^3$

– rate จะขึ้นอยู่กับความสามารถของ  $e^-$  ที่จะเอาชนะ potential barriers แล้วเคลื่อนย้ายจาก reductant ไปยัง oxidant ได้

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2

อาจารย์ ดร. เพชรลดดา กันหาดี

-70-

## 2. Oxidation–reduction Reactions

- complexes ที่มี  $\pi$ -donor หรือ  $\pi$ -acceptor ligands จะเกิด  $e^-$  transfer ได้ดี
- $\text{NH}_3 \rightarrow \sigma$ -donor ligand จะให้ rate ของ  $e^-$  transfer ต่ำกว่า
- ใน outer-sphere reaction  $\rightarrow$  ligand ใน coordination sphere ไม่เปลี่ยนแปลง  
แต่ความยาวพันธะจะมีการเปลี่ยนแปลง

- complex ที่อะตอมกลางมีเลขออกซิเดชันสูงกว่า  $\rightarrow$  ความยาวพันธะสั้นกว่า
- ความยาวพันธะจะเปลี่ยนแปลงมาก ถ้า  $e^-$  ที่ transfer มาจาก  $e_u$  orbital  
ตัวอย่างเช่น



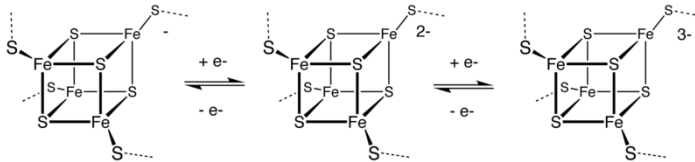
การจ่าย  $e^-$  ใน  $e_g$  ซึ่งเป็น anti-bonding orbital ออกไป จะทำให้ complex ที่เกิดขึ้นเสถียร  $\rightarrow$  ความยาวพันธะสั้นลง

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

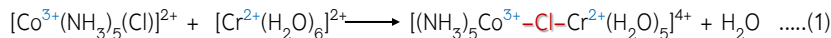
-71-

## 2. Oxidation–reduction Reactions

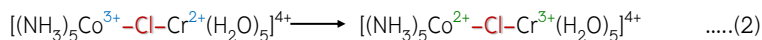
- ตัวอย่างของ  $e^-$  transfer ใน biomolecules ได้แก่ iron–sulfur proteins



- สำหรับ inner-sphere reactions, ligand หนึ่งจะทำหน้าที่เป็น bridging ligand เพื่อให้เกิด  $e^-$  transfer ระหว่าง 2 reactants  $\rightarrow$  กลไกมี 3 ขั้นตอน ดังตัวอย่างนี้



$\text{H}_2\text{O}$  ใน  $\text{Cr}^{2+}$  cpx หลุดออกและแทนที่ด้วย  $\text{Cl}^-$  ใน  $\text{Co}^{3+}$  cpx เพื่อเป็น bridging ligand

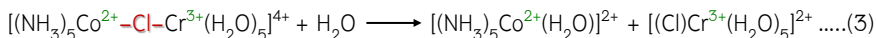


$e^-$  transfer ระหว่าง  $\text{Co}^{3+}$  และ  $\text{Cr}^{2+}$  ผ่าน  $\text{Cl}^-$  bridging ligand

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

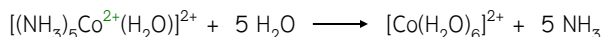
-72-

## 2. Oxidation–reduction Reactions



เกิดการแตกพันธะและแยกออกจากกันของ products

- นอกจากนี้ พบว่าจะเกิดปฏิกิริยาตามมาเนื่องจากธรรมชาติของ  $\text{Co(II)}$  ที่เป็น labile complex ดังสมการ



- จาก step ที่ 3 ข้างต้น, การแตกของ  $\text{Cl}^-$  bridging ligand ไปอยู่กับ  $\text{Cr}^{3+}$  สามารถพิสูจน์และศึกษาได้เนื่องจาก  $\text{Cr(III)}$  cpx เป็นพวก inert (อาจใช้ radioactive  $^{51}\text{Cr}$  แล้วติดตามปฏิกิริยา)

- มีการศึกษากับ inner-sphere mechanism เพื่อหาว่า ligand ใดเป็น bridging ligand ที่ดีที่สุด

- พบว่า overall rate of reaction ส่วนใหญ่จะขึ้นอยู่กับ **2 step แรก (substitution และ  $e^-$  transfer)**

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

-73-

## 2. Oxidation–reduction Reactions

- พิจารณา inner-sphere reaction ระหว่าง isonicotinamide complexes ชนิดต่างๆ กับ  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow$  rate constants แสดงดังตาราง 7

**ตาราง 7** rate constants ของปฏิกิริยา redox ระหว่าง isonicotinamide complexes (oxidants) ชนิดต่างๆ กับ  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (reductant)

oxidant	$k_2$ ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	} rate ใกล้เคียงกัน ( $e^-$ transfer มายัง $e_g$ orbital)
$[(\text{NH}_2\text{CO-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$	1.8	
$[(\text{NH}_2\text{CO-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	17.6	
$[(\text{NH}_2\text{CO-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	$5 \times 10^5$	

- จากตาราง จะเกิด  $e^-$  transfer จาก  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (reductant) ไปยัง oxidants โดยผ่าน bridging ligand (isonicotinamide,  $\text{NH}_2\text{CO-C}_5\text{H}_4\text{N}$ )

- rate ที่สูงมากเมื่อใช้ oxidant เป็น  $\text{Ru(III)}$  complex เนื่องจาก low-spin  $\text{Ru(III)}$

$t_{2g}^5$  มีที่ว่างรับ  $e^-$  ที่ transfer มาจาก  $\text{Cr(III)}$  complex  $\rightarrow$  เสถียร

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2  
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันหาดี

-74-

### 3. Reactions of coordinated ligands

- ปฏิกิริยาของ coordination compounds ส่วนใหญ่จะเป็น substitution ถัดมาคือ oxidation-reduction

- สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดบริเวณ ligands จะพบได้น้อย มักพบใน biomolecules โดยอยู่ในรูปสาร organometallics และต้องใช้ความรู้ทาง biochemistry มาอธิบาย → ในบทรนี้จะกล่าวถึงเพียงเล็กน้อย

- พบว่าเมื่อสารชีวโมเลกุลทำหน้าที่เป็น ligand (เข้า coordinate กับ metal เกิดเป็น complex) → ligand จะมีสมบัติเปลี่ยนไปโดยอาจทำให้ complex เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น (labile) หรือบางครั้งทำให้ปฏิกิริยาไม่เกิดขึ้นอีกต่อไป

ตัวอย่างของ reactions ของ coordinated ligands เช่น

#### 1) Hydrolysis of ester, amides, and peptides

- ในสิ่งมีชีวิต amino acid esters, amides, และ peptides สามารถเกิด hydrolysis ได้ในสภาวะเบส

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2

อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-75-

### 3. Reactions of coordinated ligands

- พบว่าเมื่อสารเหล่านี้เกิด complex กับ metal ions ต่างๆ เช่น Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Ca(II), Mg(II) → labile complexes → จะเกิด hydrolysis ได้เร็วขึ้นมาก

#### 2) Template reactions

- การเกิด complex formation แล้วทำให้การจัดเรียง ligands มี geometry ที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาที่ต้องการ → rate เร็วขึ้น หรือได้โครงสร้าง product ที่ต้องการ (เมื่อเปรียบเทียบกับตอนไม่มี metal ions)

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2

อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-76-