

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

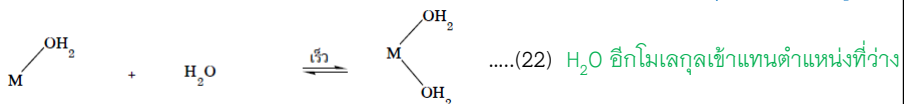
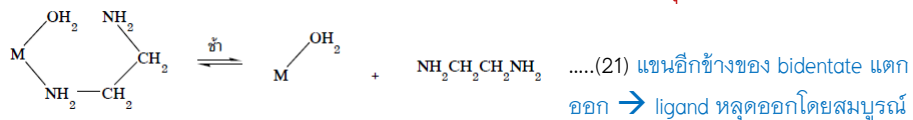
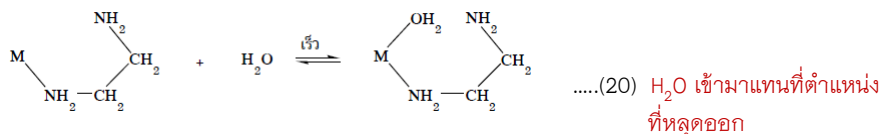
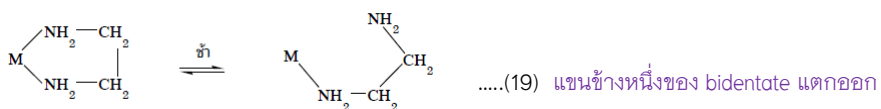
2) โอกาสของการหมุนหรือพลิกกลับของหมู่ที่จะแตกตัวออกจากอะตอมกลาง

- 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 NH_3 เพราะว่า NH_2 ใน ligand en ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) จะต้องงอและหมุนออกไปจากอะตอมกลาง เพื่อให้ H_2O เข้ามาแทนที่ได้

- การแตกตัวตำแหน่งที่ 2 ตามสมการ (21) จะเกิดได้ช้าเช่นกัน เนื่องจากการแตกตัวของ ligand en ที่อยู่ไม่ห่างจากอะตอมกลางนักก็มีโอกาสกลับไปสร้างพันธะกับอะตอมกลางได้อีก

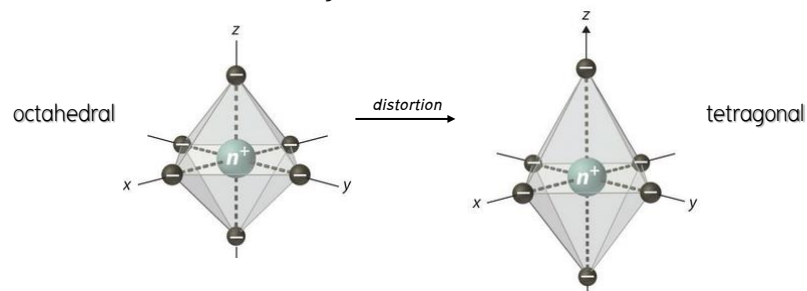
- ส่วนปฏิกิริยาที่น้ำเข้าสร้างพันธะกับอะตอมกลางเกิดได้รวดเร็วทั้งในสมการที่ (20) และ (22)

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^- เป็น d^8 ได้แก่ Rh^+ , Ir^+ , Ni^{2+} , Pt^{2+} และ Au^{3+}

แต่นิยมศึกษาปฏิกิริยาการแทนที่ใน Pt^{2+} มากที่สุด เนื่องจาก

- Pt^{2+} มีเลขออกซิเดชันที่เสถียรมาก มีความเร็วของปฏิกิริยาปานกลาง
- complex ของ Pt^{2+} เมื่อมี C.N. = 4 จะมีโครงสร้างเป็น square planar เสมอ
- ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการแทนที่ของ Pt^{2+} จะมีโครงสร้างเหมือน Pt^{2+} ที่เป็นสารตั้งต้น \rightarrow retention of configuration
- rate of substitution มีค่าสูงและแตกต่างกันตามชนิดของ ligand ที่เข้ามาแทนที่ และ leaving ligand

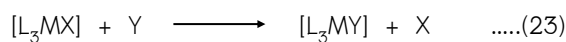
1) Kinetic and Stereochemistry of square-planar substitution

- ปฏิกิริยาการแทนที่ใน square planar complex อาจเขียนเป็นสูตรทั่วไปได้ดังนี้

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-53-

1. Substitution Reactions



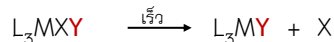
หา rate ของปฏิกิริยาได้ดังนี้

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

- จากกฎอัตราข้างต้น ประกอบไปด้วย 2 เทอมบวกกัน \rightarrow ตัวทำละลายเข้ามามีส่วนร่วมในกลไกการเกิดปฏิกิริยา

- substitution จะเกิดได้ 2 pathways คู่ขนานกันและผ่านกลไกการรวมตัว ดังนี้

(a) k_2 pathway: เกิดผ่าน associative mechanism คือ



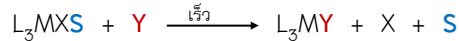
$$\text{rate} = k_2[L_3MX][Y]$$

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 1st 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 กันทาดี

-55-

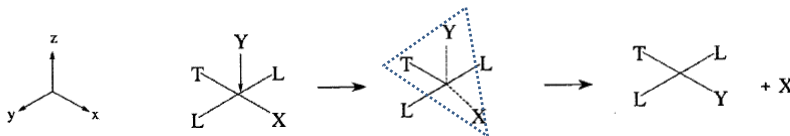
1. Substitution Reactions

(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

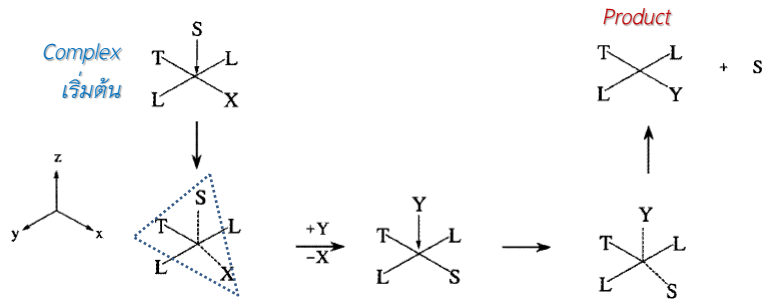
- เกิด tbp intermediate (C.N. = 5) \rightarrow T, X, S อยู่ในแนวสามเหลี่ยม

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-56-

1. Substitution Reactions

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



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรดา กันทาดี

-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)

- Pt^{2+} จัดเป็น soft Lewis acid → ถ้า ligand ที่เข้ามาเป็น soft Lewis base → 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 CH_3OH ที่ 30°C พบว่าเมื่อเปลี่ยน ligand Y เป็นชนิดต่างๆ สามารถเรียงลำดับ rate ตามชนิดของ ligand Y ได้ดังนี้

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรดา กันทาดี

-58-

1. Substitution Reactions

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

- เนื่องจากมี 2 pathways \rightarrow การแข่งขันระหว่าง ligand Y กับ โมเลกุลตัวทำละลาย S (ในที่นี้คือ CH_3OH) ในการเข้ามาเกิดพันธะโดยตรงกับอะตอมกลางใน complex \rightarrow อัตราส่วนระหว่าง $k_2 [\text{Y}]$ กับ $k_1 [\text{CH}_3\text{OH}]$ จะนำมาใช้บอก rate of nucleophilic substitution ดังนี้

$$\eta_{\text{Pt}} = \log [k_2 (\text{Y}) / k_1 (\text{CH}_3\text{OH})]$$

เมื่อ η_{Pt} คือ reactivity constant for the entering ligand

ตัวอย่างผลการทดลองสำหรับ complex ของ $[\text{Pt}(\text{py})\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^{2+}$ ในระบบตัวทำละลายชนิดเดียว แต่เปลี่ยนชนิดของ entering ligand (Y) เป็นดังตาราง 4

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-59-

1. Substitution Reactions

ตาราง 4 ค่า η_{Pt} ของ entering ligands ต่างๆ สำหรับ substitution ใน $[\text{Pt}(\text{py})\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^{2+}$

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

(ที่มา : Miessler & Tarr, 2004 : 436)

ถ้า η_{Pt} มีค่ามาก \rightarrow rate การแทนที่เร็ว

η_{Pt} มีค่าน้อย \rightarrow rate การแทนที่ช้า

**** จะเห็นว่าข้อมูลสอดคล้องกับลำดับของ rate ในหน้า 59**

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

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

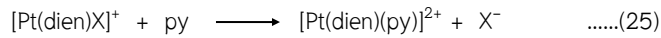
-60-

1. Substitution Reactions

• ธรรมชาติของ ligand ที่หลุดออก (X)

- ชนิดของ leaving ligand มีผลต่อ rate เช่นเดียวกัน
- จากลำดับของ entering ligand ในหน้า 59 ถ้ากลับทิศทางจากกล่าวได้ว่าเป็นความสามารถในการสลายพันธะและหลุดออกจากอะตอมกลางของ ligand นั้น (เช่น Cl^- เป็น entering ligand ที่ไม่ดี \rightarrow เป็น leaving group ที่ดี)
- Cl^- , NH_3 , NO_3^- เป็น hard ligand \rightarrow สลายพันธะจากอะตอมกลางได้เร็ว
- ส่วน CN^- , NO_2^- เป็น soft ligand \rightarrow เกิด π -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 CN^- หรือ 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

X^-	$k_2 \text{ (M}^{-1} \text{s}^{-1}\text{)}$
NO_3^-	very fast
Cl^-	5.3×10^{-5}
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}

(ที่มา : Miessler & Tarr, 2004 : 437)

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

↑
rate of substitution

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

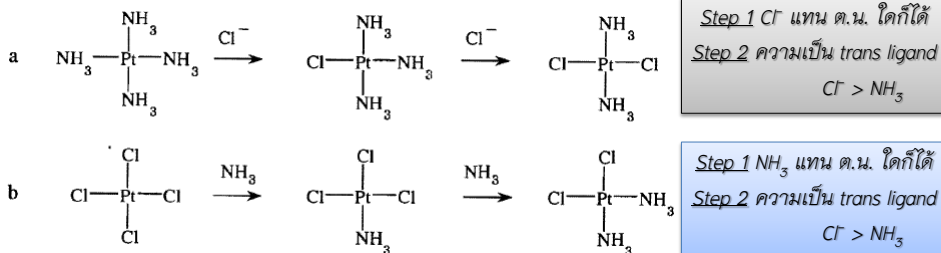
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-62-

1. Substitution Reactions

➤ ผลของ trans ligand

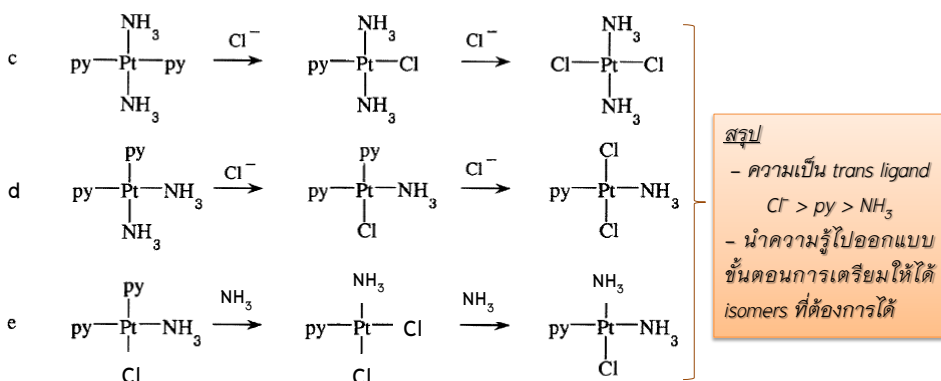
- สำหรับ square-planar Pt(II) complexes เมื่อกำหนด X เป็น leaving group → ligand ที่เหลืออีก 3 พันธะจะมีทั้งตำแหน่งที่อยู่ cis และ trans กับ leaving group นั้น
- ชนิดของ trans ligand จะมีผลต่อความยาก-ง่ายในการสลายตัวและหลุดออกของ ligand ที่อยู่ตรงข้ามกับมัน → เกิด isomers ของ complex ที่เป็น product ของ rxn ตัวอย่าง เช่น



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรดา กันทาดี

-63-

1. Substitution Reactions

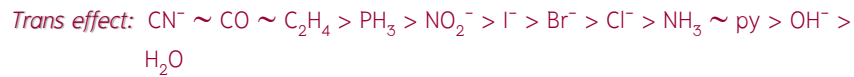


เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรดา กันทาดี

-64-

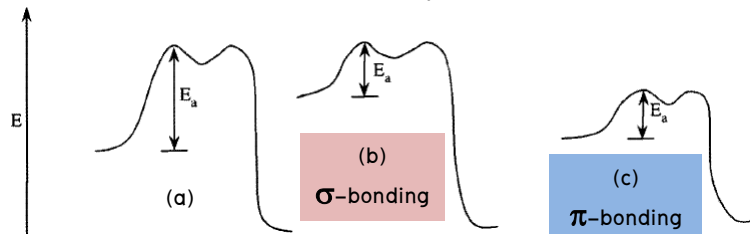
1. Substitution Reactions

จากการทดลองเตรียม complex ชนิดต่างๆ สามารถจัดลำดับอิทธิพลของ trans ligands ได้ตามลำดับดังนี้



- *Trans effect เกิดขึ้นได้เพราะเหตุใด*

(1) σ -bonding effect พิจารณาค่า E_0 ของการเกิด intermediate C.N. = 5

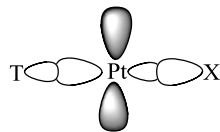


เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรดา กันทาดี

-65-

1. Substitution Reactions

(1) σ -bonding effect



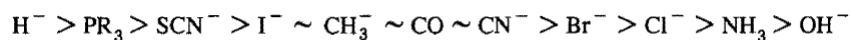
X = leaving ligand

T = ligand ที่อยู่ตำแหน่ง trans กับ X

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

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

ดังนั้นเมื่อพิจารณาเฉพาะ σ -bond effect ลำดับความสามารถในการเป็น trans ligand คือ



** ยังไม่ได้คิดผลของ π -bonding effect → CO, CN^- จัดว่ามีความแรงปานกลาง

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรดา กันทาดี

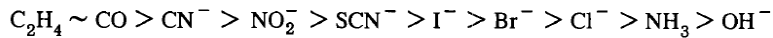
-66-

1. Substitution Reactions

(2) π -bonding effect

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

เมื่อพิจารณาเฉพาะ π -donor ลำดับความสามารถในการเป็น trans ligand คือ

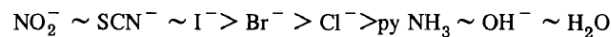
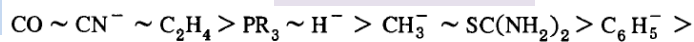


- ถ้า T เป็น π -acceptor ligand \rightarrow e^- จะเคลื่อนย้ายจาก Pt^{2+} มายัง ligand orbitals \rightarrow เกิด π -back bonding อย่างแข็งแรงกับ Pt^2 และแข็งแรงกว่า σ -bonding \rightarrow E_o (รูป c) ต่ำลงเมื่อเทียบกับ E_o (รูป a และ b)

1. Substitution Reactions

เมื่อพิจารณาและนำข้อมูลมารวมกัน นำมาจัดลำดับความเป็น trans ligand ได้ดังนี้

π -acceptor ligands



strong σ -bonding ligands

π -donor, weak σ -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

$$[\text{MnO}_4]^- + [\text{Mn}^*\text{O}_4]^{2-} \rightarrow [\text{MnO}_4]^{2-} + [\text{Mn}^*\text{O}_4]^-$$

oxidant reductant

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรดา กันทาดี

-69-

2. Oxidation–reduction Reactions

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

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

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

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรดา กันทาดี

-70-

2. Oxidation–reduction Reactions

- complexes ที่มี π -donor หรือ π -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



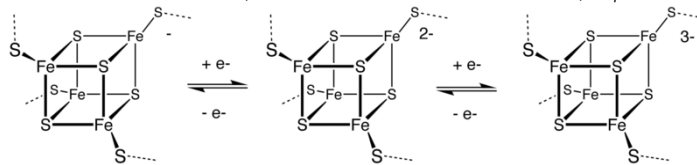
การจ่าย e^- ใน e_g ซึ่งเป็น anti-bonding orbital ออกไป จะทำให้ complex ที่เกิดขึ้นเสถียร \rightarrow ความยาวพันธะสั้นลง

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรดา กันทาดี

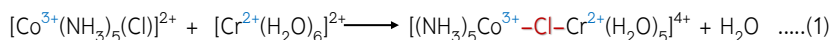
-71-

2. Oxidation–reduction Reactions

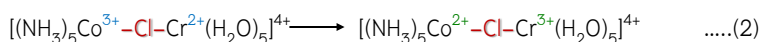
- ตัวอย่างของ e^- transfer ใน biomolecules ได้แก่ iron-sulfur proteins



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



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

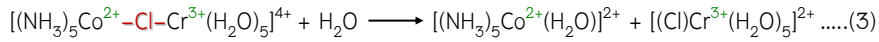


e^- transfer ระหว่าง Co^{3+} และ Cr^{2+} ผ่าน Cl^- bridging ligand

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรดา กันทาดี

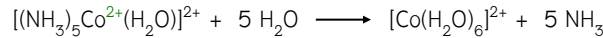
-72-

2. Oxidation–reduction Reactions



เกิดการแตกพันธะและแยกออกจากกันของ products

- นอกจากนี้ พบว่าจะเกิดปฏิกิริยาตามมาเนื่องจากธรรมชาติของ Co(II) ที่เป็น labile complex ดังสมการ



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

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

} rate ใกล้เคียงกัน (e^- transfer
มายัง e_g orbital)

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

- rate ที่สูงมากเมื่อใช้ oxidant เป็น Ru(III) complex เนื่องจาก low-spin Ru(III) t_{2g}^5 มีที่ว่างรับ e^- ที่ transfer มาจาก Cr(III) complex \rightarrow เสถียร

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-74-

3. Reactions of coordinated ligands

- ปฏิกิริยาของ coordination compounds ส่วนใหญ่จะเป็น substitution ถัดมาคือ oxidation-reduction

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

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

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-75-

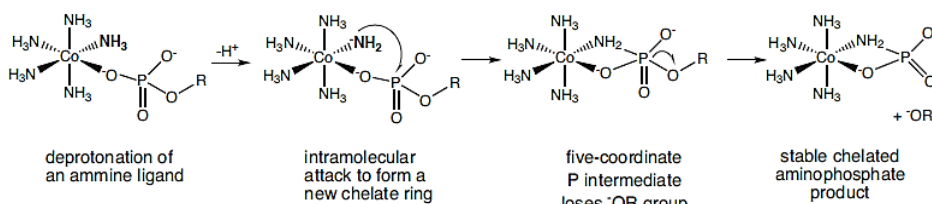
3. Reactions of coordinated ligands

ตัวอย่างของ reactions ของ coordinated ligands เช่น

1) Hydrolysis of ester, amides, and peptides

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

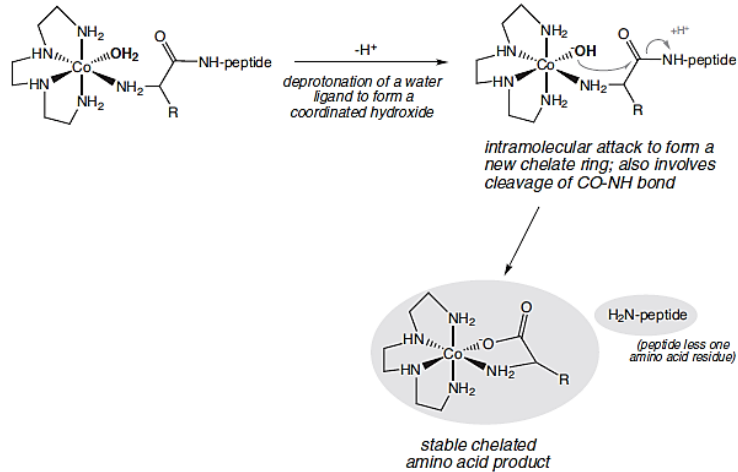
- พบว่าเมื่อสารเหล่านี้เกิด complex กับ metal ions ต่างๆ เช่น Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Ca(II), Mg(II) → labile complexes → จะเกิด hydrolysis ได้เร็วขึ้นมาก



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดา กันทาดี

-76-

3. Reactions of coordinated ligands



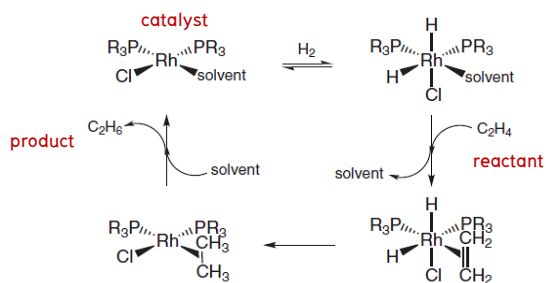
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดากันหาดี

-77-

3. Reactions of coordinated ligands

2) Template reactions

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



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อาจารย์ ดร. เพชรลดากันหาดี

-78-