

เคมีของสารประกอบโลหะอินทรีย์ของโลหะทรานซิชัน
TRANSITION METAL ORGANOMETALLIC CHEMISTRY

เรียบเรียงโดย

รองศาสตราจารย์ ดร. จตุพร วิทยาคุณ

สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

* ผลงาน โครงการ นวัตกรรม นวัตกรรม ประจำปี 2549

คำนำ

เคมีของสารประกอบโลหะอินทรีย์ของโลหะแทรนซิชันเล่มนี้ เรียบเรียงขึ้นเพื่อใช้เป็นส่วนหนึ่งในการบรรยายวิชาเคมีของสารประกอบโลหะอินทรีย์ ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี เนื่องจากผู้เรียบเรียงเห็นว่าหนังสือภาษาไทยในแขนงวิชานี้ยังมีจำกัด จึงได้คิดที่จะเผยแพร่หนังสือนี้ โดยหวังว่าจะเป็นประโยชน์แก่นักศึกษาและผู้สนใจ โดยอาจใช้เป็นส่วนเสริมในการศึกษาวิชาเคมีอินทรีย์ เคมีของสารประกอบโลหะอินทรีย์ เคมีอินทรีย์ หรือสาขาอื่นที่เกี่ยวข้อง เพื่อเป็นพื้นฐานในการศึกษาระดับที่สูงขึ้น การศึกษาจากหนังสือเล่มนี้อาจยังไม่เพียงพอ ควรศึกษาจากตำราต่างประเทศและบทความวิจัยควบคู่กันไป ด้วย หากมีข้อผิดพลาดประการใดจากหนังสือเล่มนี้ ผู้เรียบเรียงขออภัยไว้ ณ ที่นี้

จตุพร วิทยาคณ

กันยายน 2549

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทที่ 1 บทนำและประวัติของการศึกษาสารประกอบโลหะอินทรีย์	1
บทที่ 2 พันธะระหว่างโลหะกับลิแกนด์ และ กฎ 18 อิเล็กตรอน	7
2.1 ออร์บิทัล d ของโลหะทรานซิชัน และการเกิดพันธะกับลิแกนด์	7
2.2 ลิแกนด์อินทรีย์และการเรียกชื่อ	8
2.3 กฎ 18 อิเล็กตรอน	9
2.4 ตัวอย่างการนับอิเล็กตรอน	10
2.5 การนับอิเล็กตรอนของโลหะที่มีลิแกนด์แบบเชื่อมและมีพันธะระหว่างโลหะ	14
2.6 จุดอ่อนของกฎ 18 อิเล็กตรอน	15
บทที่ 3 ลิแกนด์คาร์บอนิล และสารประกอบคาร์บอนิล	19
3.1 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลและลักษณะการเกิดพันธะของลิแกนด์คาร์บอนิล	19
3.2 สารประกอบเชิงซ้อนคาร์บอนิล	21
3.3 สารประกอบไบนารีคาร์บอนิล	24
3.3.1 สารประกอบโมโนนิวเคลียร์	24
3.3.2 สารประกอบไบนิวเคลียร์	25
3.3.3 สารประกอบพอลินิวเคลียร์	25
3.4 การสังเคราะห์สารประกอบไบนารีคาร์บอนิล	28
บทที่ 4 สารประกอบโลหะอินทรีย์ที่มีลิแกนด์อินทรีย์ไพเชิงเส้น	31
4.1 ลิแกนด์อัลคีนิลในการเกิดเป็นสารเชิงซ้อนไพ	31
4.1.1 พันธะระหว่างโลหะกับลิแกนด์อัลคีนิล	31
4.1.2 การสังเคราะห์สารประกอบที่มีลิแกนด์อัลคีนิล (สารประกอบโอลิฟิน)	34
4.2 ลิแกนด์อัลไคนิล	35
4.2.1 ลักษณะการเกิดพันธะของอัลไคนิลกับโลหะ	35
4.2.2 การสังเคราะห์สารประกอบที่มีลิแกนด์อัลไคนิล	38
4.2.3 การเกิดโอลิโกเมอไรเซชันของอัลไคนิล	39
4.3 ลิแกนด์อัลลิล	40
4.3.1 ลักษณะพันธะระหว่างโลหะกับลิแกนด์อัลลิล	40
4.3.2 การสังเคราะห์สารประกอบอัลลิล	42
4.3.3 ปฏิกิริยาของสารประกอบอัลลิล	44
4.4 ลิแกนด์แบบไดอิน	46

เรื่อง	หน้า
4.4.1 พันธะระหว่างโลหะกับลิแกนด์ไดอีนิล	46
4.4.2 การสังเคราะห์สารประกอบที่มีลิแกนด์ 1,3-บิวตะไดอีนิล	48
4.4.3 ลิแกนด์เพนตะไดอีนิล	49
บทที่ 5 สารประกอบโลหะอินทรีย์ที่มีลิแกนด์อินทรีย์ไฮโดรคาร์บอน	51
5.1 ลิแกนด์ไซโคลโพรพีนิล (Cyclopropenyl)	51
5.2 ลิแกนด์ไซโคลบิวตะไดอีนิล (Cyclobutadienyl)	53
5.3 ลิแกนด์ไซโคลเพนตะไดอีนิล (Cyclopentadienyl)	55
5.3.1 ลักษณะการเกิดพันธะของไซโคลเพนตะไดอีนิล	55
5.3.2 เมทัลโลซีน (Metallocene)	56
5.3.3 สมบัติของสารเชิงซ้อนไซโคลเพนตะไดอีนิล	62
5.4 ลิแกนด์แอรีน	64
5.4.1 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของแอรีน	64
5.4.2 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของสารประกอบแซนวิชไดแอรีน	65
5.4.3 การสังเคราะห์สารประกอบแอรีน	68
บทที่ 6 ลิแกนด์ร่วมอื่น ๆ ในสารประกอบโลหะอินทรีย์	69
6.1 ลิแกนด์ฟอสฟิน	69
6.2 ลิแกนด์ไฮไดรด์และไดไฮโดรเจน	71
6.3 ลิแกนด์ที่คล้ายลิแกนด์คาร์บอนิล	72
บทที่ 7 การวิเคราะห์ลักษณะสารประกอบโลหะอินทรีย์	77
7.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุที่เป็นผลึกเดี่ยว	78
7.2 เทคนิคสเปกโทรสโกปีของรังสีอินฟราเรด	80
7.2.1 การวิเคราะห์จำนวนพีคของสารประกอบที่มีลิแกนด์คาร์บอนิล	81
7.2.2 การวิเคราะห์ตำแหน่งของพีคอินฟราเรด	84
7.3 เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์	85
7.3.1 ^{13}C NMR	85
7.3.2 ^1H NMR	87
7.3.3 ^{31}P NMR	90
7.3.4 ไดนามิก NMR และฟลักชันนัลลิตี	91
บทที่ 8 ปฏิกิริยาของสารประกอบโลหะอินทรีย์	93
8.1 ปฏิกิริยาที่มีการเพิ่มหรือลดลงของจำนวนลิแกนด์	93
8.1.1 ปฏิกิริยาการเติมของลิแกนด์	93
8.1.2 ปฏิกิริยาการหลุดออกของลิแกนด์	95

เรื่อง	หน้า
8.1.3 ปฏิริยาการเติมแบบออกซิเดตีฟ	97
8.1.4 ปฏิริยาการกำจัดแบบบริดักตีฟ	99
8.2 ปฏิริยาที่มีการเปลี่ยนแปลงในลิแกนด์	100
8.2.1 ปฏิริยาการแทรก	100
8.2.2 ปฏิริยาการกำจัด	105
บทที่ 9 การเร่งปฏิริยาของสารประกอบโลหะอินทรีย์	107
9.1 บทนำ	107
9.2 การเติมไฮโดรเจนในอัลคีน	108
9.3 ปฏิริยาไฮโดรฟอร์มิเลชัน หรือ ปฏิริยาออกโซ	112
9.4 การผลิตกรดแอซีติก	114
9.5 กระบวนการเว็กเกอร์ของสารประกอบอัลคีน	116
9.6 ปฏิริยาพอลิเมอไรเซชันของอัลคีน	118
9.7 ปฏิริยาออกเตอร์-แก๊สซิฟท์	120
9.8 ปฏิริยาการคัปเปิล	122
บรรณานุกรม	125
ดัชนี	127

บทที่ 1

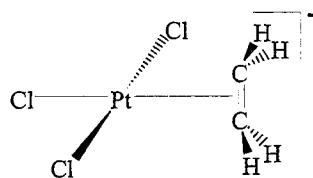
บทนำและประวัติของการศึกษาศาสตร์ประกอบโลหะอินทรีย์

เคมีของโลหะอินทรีย์คือเคมีของสารประกอบที่มีพันธะระหว่างโลหะกับคาร์บอน (M-C bond) เป็นสาขาที่มีการศึกษาอย่างมากในรอบหลายสิบปีที่ผ่านมา เป็นสาขาที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบหลากหลายชนิด เช่น สารประกอบที่มีพันธะระหว่างโลหะกับคาร์บอนเป็นพันธะซิกมา (σ bond) และพันธะไพ (π bond) สารประกอบคลัสเตอร์ทั้งที่มีและที่ไม่มีพันธะระหว่างอะตอมโลหะ รวมทั้งโมเลกุลหลายชนิดที่ถือว่าเป็นโมเลกุลที่แปลกสำหรับเคมีอินทรีย์ ปฏิกิริยาของสารประกอบโลหะอินทรีย์ในหลายกรณีจะเหมือนกับปฏิกิริยาที่พบในเคมีอินทรีย์ และมีอีกหลายกรณีที่ปฏิกิริยาแตกต่างกันอย่างสิ้นเชิง นอกจากธรรมชาติที่น่าสนใจของสารประกอบโลหะอินทรีย์แล้ว สารประกอบโลหะอินทรีย์หลายตัวยังมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจึงได้รับความสนใจในเชิงอุตสาหกรรมด้วย

สารประกอบโลหะอินทรีย์ อาจเกิดจากโลหะที่อยู่ในธาตุหมู่หลัก หรือโลหะทรานซิชัน แต่ในหนังสือเล่มนี้จะเน้นเพียงสารประกอบโลหะอินทรีย์ที่มีโลหะทรานซิชันเป็นองค์ประกอบ เนื่องจากมีความหลากหลายในเชิงประยุกต์ และมีการศึกษากันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน และจะกล่าวถึงสารประกอบของธาตุหมู่หลักเฉพาะตัวที่โดดเด่นและมีความสำคัญเท่านั้น

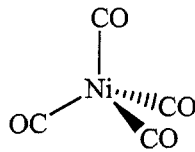
เนื่องจากสารประกอบโลหะอินทรีย์เป็นสารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดหนึ่งที่มีลิแกนด์เป็นหมู่อินทรีย์ ดังนั้นจึงมีความคล้ายคลึงกันทางด้านโครงสร้าง และลักษณะการเกิดพันธะ แต่มีสารประกอบหลายตัวที่มีความแตกต่าง เช่น สารประกอบแซนวิช หรือสารประกอบคลัสเตอร์ ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดในภายหลัง

สารประกอบโลหะอินทรีย์ของโลหะทรานซิชันตัวแรกที่มีการรายงานไว้ คือสารประกอบของไซส์ (Zeise's compound) ซึ่ง W. C. Zeise ได้สังเคราะห์ขึ้นในปี ค. ศ. 1827 โดยการรีฟลักซ์ของผสมระหว่าง PtCl_4 และ PtCl_2 ในเอทานอล ตามด้วยการเติมสารละลายเกลือ KCl เกิดเป็นสารสีเหลืองที่มีหมู่เอทิลีน ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) เป็นองค์ประกอบ ดังโครงสร้างในรูปที่ 1.1 โครงสร้างดังกล่าวไม่เป็นที่ยอมรับในขณะนั้น จนกระทั่งได้รับการยืนยัน ในปี ค. ศ. 1868 และการยืนยันโครงสร้างดังกล่าวอีกครั้งประมาณ 100 ปีต่อมา ซึ่งสารประกอบดังกล่าวเป็นแอนไอออน มีลิแกนด์ 4 ตัว ล้อมรอบ Pt ด้วยโครงสร้างแบบสี่เหลี่ยมแบนราบ และมีหมู่เอทิลีนตั้งฉากกับระนาบสี่เหลี่ยม มีสูตรเคมีเป็น $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$



รูปที่ 1.1 โครงสร้างสารประกอบของไซส์

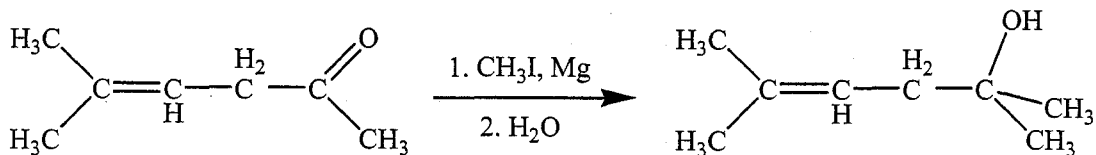
ลิแกนด์ที่พบบ่อยในสารประกอบโลหะทรานซิชันคือคาร์บอนมอนอกไซด์ หรือคาร์บอนิล (CO) ในปี ค. ศ. 1868 M. P. Schützenberger ได้เตรียม $[Pt(CO)Cl_2]$ ซึ่งถือว่าเป็นสารประกอบโลหะทรานซิชันตัวแรกที่มีคาร์บอนิลเป็นลิแกนด์ ในปี ค. ศ. 1890 L. Mond ได้รายงานเกี่ยวกับสารประกอบนิกเกิลเตตระคาร์บอนิล (Nickel tetracarbonyl) ซึ่งมีสูตรคือ $Ni(CO)_4$ และโครงสร้างแสดงในรูปที่ 1.2 เป็นสารประกอบไบนารีคาร์บอนิล (Binary carbonyl complex) ดูรายละเอียดต่อไปในหัวข้อที่ 3.2)



รูปที่ 1.2 โครงสร้างของสารประกอบ $Ni(CO)_4$

$Ni(CO)_4$ มีความสำคัญในเชิงการค้าเพราะใช้ในกระบวนการทำบริสุทธิ์โลหะนิกเกิล ที่เรียกว่ากระบวนการมอนด์ (Mond Process) ซึ่งใช้การผ่านแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลงไปในแร่ที่มีนิกเกิลที่อุณหภูมิประมาณ $70^\circ C$ ทำให้เกิด $Ni(CO)_4$ ซึ่งอยู่ในสถานะแก๊ส แล้วจึงนำแก๊สที่ได้มาสลายตัวด้วยความร้อนที่ $200^\circ C$ ให้ผลิตภัณฑ์เป็นโลหะนิกเกิลบริสุทธิ์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่นำกลับไปใช้ได้อีกในขั้นตอนแรกของกระบวนการ โดยเขาเป็นผู้ก่อตั้งบริษัท Imperial Chemical Industries หรือ ICI ในประเทศอังกฤษ หลังจากนั้นมีการค้นพบสารประกอบโลหะทรานซิชันที่มีคาร์บอนิลเป็นลิแกนด์อีกมากมาย

ในปี ค. ศ. 1899 P. Barbier ใช้โลหะ Mg ร่วมกับสารประกอบอัลคิลไฮไดรด์ ในปฏิกิริยาการเพิ่มหมู่อัลคิล โดยมีลิแกนด์เป็นสารตั้งต้น ดังสมการ



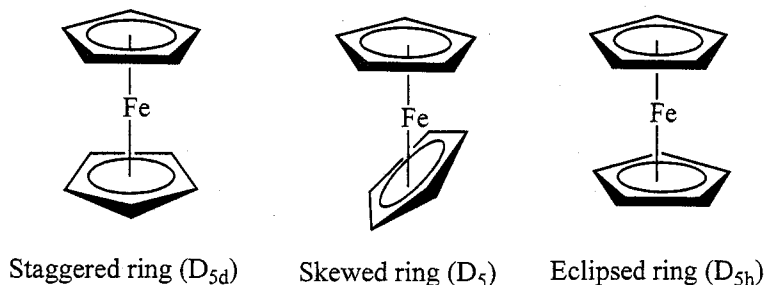
ผู้ที่ศึกษารายละเอียดปฏิกิริยาดังกล่าวเพิ่มเติม เป็นลูกศิษย์ของ Barbier คือ V. Grignard ซึ่งได้รางวัลโนเบลในสาขาเคมีในปี 1912 จากการศึกษาสารประกอบโลหะทรานซิชันที่มีสูตรทั่วไปเป็น $RMgX$ โดย R คือหมู่อัลคิล Mg คือโลหะแมกนีเซียม และ X คือฮาโลเจน เป็นที่รู้จักกันทั่วไปว่า รีเอเจนต์กรีนยาร์ด (Grignard reagent) ใช้ในปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายหมู่อัลคิล

สารประกอบโลหะทรานซิชันตัวแรกที่มีพันธะซิกมาระหว่างโลหะแทรนซิชันและลิแกนด์อินทรีย์ คือ $(CH_3)_3Pt$ ซึ่งผู้ที่ค้นพบคือ W. J. Pope ในปี ค. ศ. 1909

ค.ศ. 1938 O. Roelen ค้นพบกระบวนการออกโซ (Oxo Process) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่าไฮโดรฟอร์มิเลชัน (Hydroformylation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาของซินแก๊ส (Syngas คือแก๊สผสมระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน) ที่ให้ผลิตภัณฑ์คือนอร์มัลบิวทิรัลดีไฮด์ (*n*-butyraldehyde)

กระบวนการออกซิเจนเป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งแบบเอกพันธ์ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไดโคบอลต์ออกไซด์คาร์บอนิล ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) ปฏิกิริยานี้ยังใช้กันอยู่ในปัจจุบัน

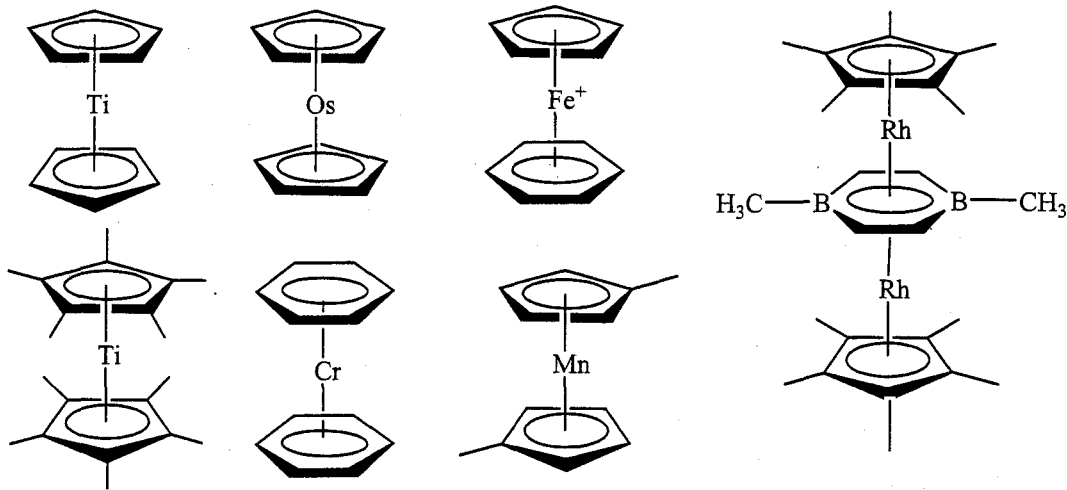
ในปี ค. ศ. 1951 P. Paulson และ S. A. Miller ได้ค้นพบสารประกอบซึ่งถือว่าเป็นสารประกอบแซนวิชตัวแรก คือ เฟอร์โรซีน (Ferrocene) ที่เป็นสารประกอบของเหล็กและไซโคลเพนตะไดอีนิล (Cyclopentadienyl) มีสูตรคือ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ จากปฏิกิริยาระหว่างรีเอเจนต์กรีนยา $\text{cyclo-C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ กับสารประกอบ FeCl_3 โดยตัวทำละลายคือ ไดเอทิลอีเธอร์ เฟอร์โรซีนเป็นสารประกอบที่มีเสถียรภาพในอากาศและระเหิดได้เมื่อได้รับความร้อนโดยไม่เกิดการสลายตัว โครงสร้างผลึกของเฟอร์โรซีนมีหลายแบบ ดังรูปที่ 1.3 การจัดเรียงตัวที่ต่างกัน จะทำให้โมเลกุลมีสมมาตรต่างกัน การวิเคราะห์ลักษณะเฟอร์โรซีนในสถานะของแข็งด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ในช่วงแรกสรุปว่า ตำแหน่งของอะตอมคาร์บอนในวงแหวนทั้งสอง จะอยู่ในตำแหน่งที่สลับกัน หรือเป็นการจัดเรียงตัวแบบสแตกเกอร์ (Staggered) มีสมมาตรเป็น D_{5d} ในภายหลังมีการพบโครงสร้างในของแข็งอีกหลายแบบ เช่น ที่อุณหภูมิ 98 เคลวิน จะมีโครงสร้างแบบที่ตำแหน่งอะตอมคาร์บอนไม่ตรงกันเลย (Skew rings) ซึ่งสมมาตรจะเหลือเพียง D_5 แต่ถ้าเป็นสถานะแก๊ส ตำแหน่งของอะตอมคาร์บอนในวงแหวนทั้งสอง จะอยู่ในตำแหน่งที่ตรงกัน หรือเป็นการจัดเรียงตัวแบบอีคลิพส์ (Eclipsed) และมีสมมาตรเป็น D_{5h}



รูปที่ 1.3 โมเลกุลเฟอร์โรซีนในสถานะของแข็ง และในสถานะแก๊ส

หลังการค้นพบเฟอร์โรซีน มีการสังเคราะห์สารประกอบแซนวิชอื่น ๆ อีกหลายชนิด โดยเปลี่ยนหมู่ที่อยู่ในสารประกอบ เช่น เปลี่ยนชนิดของโลหะ เปลี่ยนขนาดของวงแหวน หรือการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันบนวงแหวนไซโคลเพนตะไดอีนิล หรือเปลี่ยนอะตอมคาร์บอนเป็นอะตอมชนิดอื่น เช่น โบรอน รวมทั้งการสร้างสารประกอบแซนวิชที่มีมากกว่า 1 ชั้น ดังตัวอย่างในรูปที่ 1.4

ในปี ค. ศ. 1959 J. Smidt และ W. Hafner ได้เตรียมสารประกอบ $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{PdCl}]_2$ ซึ่งถือว่าเป็นการเริ่มต้นการศึกษาเกี่ยวกับสารเชิงซ้อนแบบไพอัลลิลของโลหะทรานซิชัน (π -allyl transition-metal complexes)



รูปที่ 1.4 ตัวอย่างของสารประกอบแซนวิชลักษณะอื่น ๆ

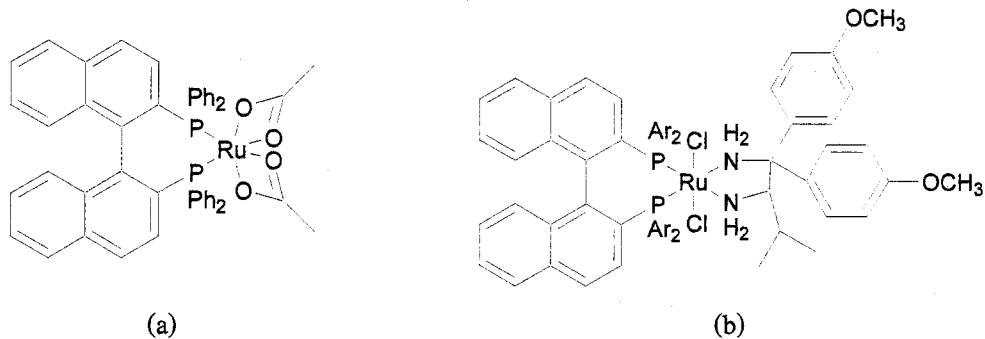
การศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนโลหะอินทรีย์ มักเกี่ยวข้องกับการประยุกต์ด้านการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งนำไปสู่การประยุกต์ในระดับอุตสาหกรรม ใน ค.ศ. 1965 มีการค้นพบสารเชิงซ้อนของโรเดียม ซึ่งมีสูตรโมเลกุลคือ $RhCl(PPh_3)_3$ สำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) สารเชิงซ้อนนี้เป็นที่รู้จักกันในชื่อ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิลกินสัน (Wilkinson catalyst) ตามชื่อของผู้ค้นพบคือ เซอร์ เจฟเฟอรี วิลกินสัน (Sir Geoffrey Wilkinson) ซึ่งได้รับรางวัลโนเบลในปี ค.ศ. 1973 ร่วมกับ เอิร์นส ออตโต ฟิชเชอร์ (Ernst Otto Fischer) โดยทั้งสองต่างเป็นผู้ที่ได้ศึกษาสารประกอบโลหะอินทรีย์ที่เรียกว่าสารประกอบแซนวิช (Sandwich compounds) แม้ว่าสารประกอบ $RhCl(PPh_3)_3$ ไม่มีพันธะ Rh-C แต่ในระหว่างปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน จะมีการสร้างพันธะ ระหว่าง Rh กับสารตั้งต้นที่เป็นโมเลกุลอัลคีน (รายละเอียด ดู ในบทที่ 9 หัวข้อ 9.2)

ค.ศ. 1971 มีการค้นพบกระบวนการมอนแซนโต (Monsanto Process) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่ประกอบด้วยโรเดียมคือ $[Rh_2(CO)_2]^-$ ในการผลิตกรดแอสติกจากคาร์บอนมอนอกไซด์ และเมทานอล (CH_3OH) (รายละเอียด ดู ในบทที่ 9 หัวข้อ 9.4)

ในปีค.ศ. 1981 R. Hoffmann และ K. Fukui ได้รับรางวัลโนเบลในสาขาเคมี ในการใช้ทฤษฎี Semiempirical MO-concept ในการเปรียบเทียบโครงสร้างและความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของโมเลกุลอินทรีย์ โมเลกุลอินทรีย์ และโลหะอินทรีย์ โดยใช้หลักการที่เรียกว่าการอุปมาแบบไอโซโลบัล (Isolobal analogies)

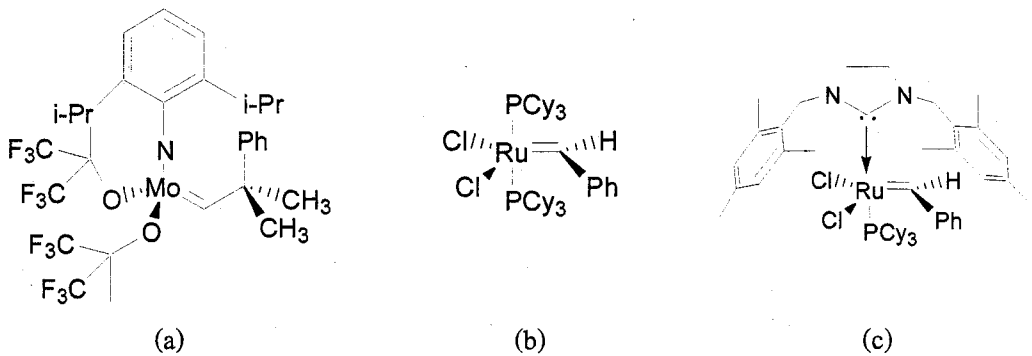
ในปี ค.ศ. 2001 มีการให้รางวัลโนเบลแก่ผู้ที่ศึกษาการสังเคราะห์สารอินทรีย์แบบไม่สมมาตรโดยใช้การเร่งปฏิกิริยา (Catalytic asymmetric synthesis) ครั้งหนึ่งของรางวัลได้ให้กับ William S. Knowles และ Ryoji Noyori สำหรับการศึกษาวิจัยปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนที่ใช้ตัวเร่งให้ได้สารประกอบไครัล (Chirally catalysed hydrogenation reactions) ตัวอย่างโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาของ Noyori ที่มีลิแกนด์คือ BINAP แสดงไว้ในรูปที่ 1.4 ส่วนรางวัลอีกครั้งหนึ่งเป็นของ K. Barry Sharpless สำหรับการศึกษาศาสตร์ปฏิกิริยา

ออกซิเดชันที่ใช้ตัวเร่งให้ได้สารประกอบไครัล (Chirally catalysed oxidation reaction) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบไทเทเนียม เตตระไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium tetraisopropoxide)



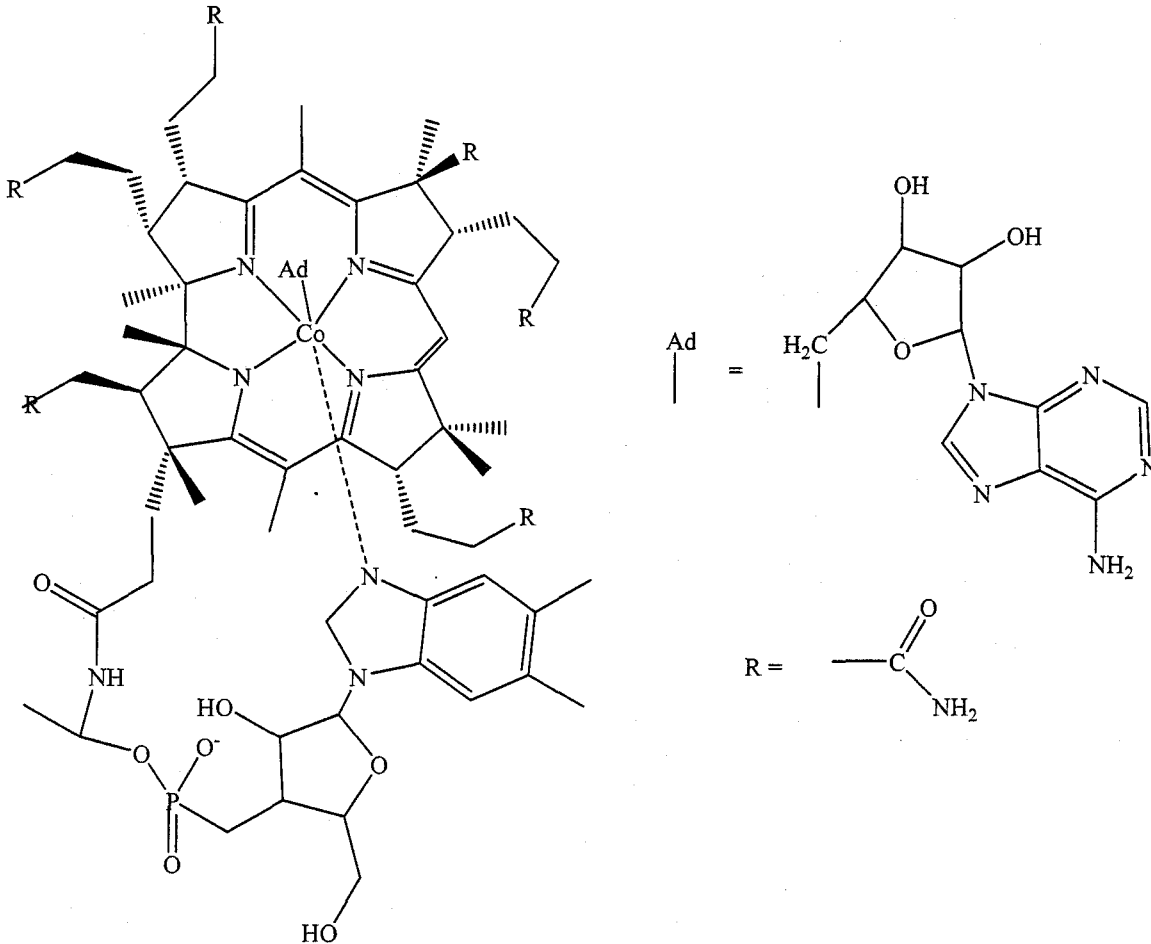
รูปที่ 1.4 (a) และ (b) คือตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารอินทรีย์แบบ ไม่สมมาตร ที่คิดค้น โดย Noyori

Yves Chauvin, Robert H. Grubbs และ Richard R. Schrock ได้รับรางวัลโนเบลร่วมกันในปี ค. ศ. 2005 สำหรับการศึกษาวิธีการเมตาธีซิสซึ่งเป็นการเปลี่ยนตำแหน่งของหมู่แอลคิล ในการสังเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารประกอบโลหะอินทรีย์ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาหลายตัวที่มีการผลิตในเชิงการค้าแล้ว ดังตัวอย่างในรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้าสำหรับวิธีการเมตาธีซิส โดยผู้คิดค้นสารประกอบ (a) คือ Schrock ผู้คิดค้นสารประกอบ (b) (c) คือ Grubbs

สารประกอบโลหะอินทรีย์ในธรรมชาติที่รู้จักกันมานานแล้ว คือโคเอนไซม์ของวิตามิน B₁₂ ซึ่งมีอยู่ประมาณ 2 – 5 มิลลิกรัมในร่างกายมนุษย์ เป็นสารที่มีความเสถียรในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ และไม่ถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนในอากาศ เป็นสารประกอบของโคบอลต์ ที่มีพันธะระหว่างโคบอลต์กับคาร์บอนของหมู่อะดีโนซิล (Adenocyl ย่อเป็น Ad) เป็นพันธะซิกมา ซึ่งมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.6 โคเอนไซม์ของวิตามิน B₁₂ สามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอเรส (Isomerase reaction) ทำให้เกิดการเปลี่ยนตำแหน่งของหมู่แอลคิลแบบ 1,2 ดังสมการต่อไปนี้



รูปที่ 1.6 โคเอนไซม์วิตามิน B₁₂

สารประกอบโคบอลต์อินทรีย์อาจจำแนกออกเป็นหลายชนิด ขึ้นกับชนิดของลิแกนด์ รายละเอียดในบทต่อ ๆ ไป จะเป็นยกตัวอย่างสารประกอบบางชนิดตามชนิดของลิแกนด์ โดยแบ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนคาร์บอนิล สารประกอบเชิงซ้อนของลิแกนด์ที่มีคล้ายคลึงลิแกนด์คาร์บอนิล สารประกอบเชิงซ้อนไฮโดรด์ และสารประกอบเชิงซ้อนของไดไฮโดรเจน และสารประกอบเชิงซ้อนลิแกนด์อินทรีย์ที่มีอิเล็กตรอนไพหลังจากนั้นจะกล่าวถึงสารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์อินทรีย์ที่มีพันธะระหว่างโลหะเป็นพันธะเดี่ยว (M-C) พันธะคู่ (M=C) และพันธะสาม (M≡C) และสุดท้ายจะกล่าวถึงการวิเคราะห์ลักษณะของสารประกอบโคบอลต์อินทรีย์

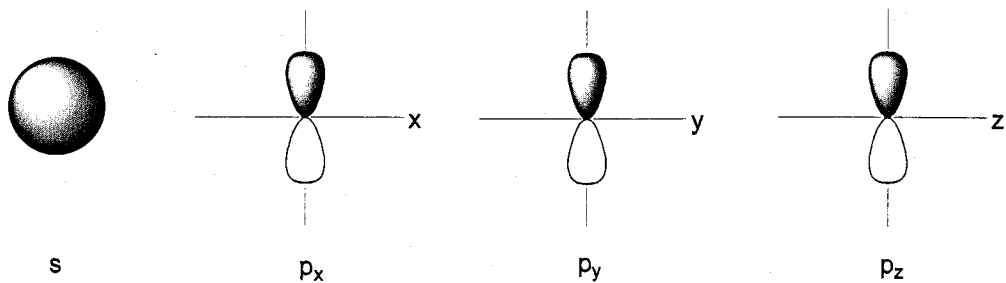
นอกจากนี้จะกล่าวถึงลิแกนด์บางตัวที่พบบ่อยร่วมกับลิแกนด์อินทรีย์ จากนั้นจะกล่าวถึงปฏิกิริยาของสารประกอบโคบอลต์อินทรีย์ กลไกและจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา รวมทั้งการประยุกต์ในการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์

บทที่ 2

พันธะระหว่างโลหะกับลิแกนด์ และกฎ 18 อิเล็กตรอน

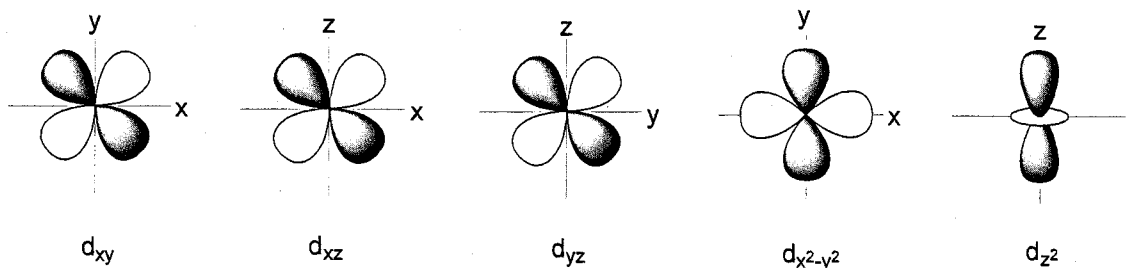
2.1 ออร์บิทัล d ของโลหะแทรนสิชัน และการเกิดพันธะกับลิแกนด์

โลหะแทรนสิชันคือธาตุที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ในออร์บิทัล d ไม่เต็ม โดยทั่วไปอิเล็กตรอนชั้นนอกสุด (Valence electron) ของโลหะแทรนสิชันจะบรรจุอยู่ในออร์บิทัล $(n-1)d$, ns และ np เมื่อ n คือเลขควอนตัมหลัก ออร์บิทัล s และ p มีลักษณะความหนาแน่นของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอน ดังแสดงในรูปที่ 2.1 โดยออร์บิทัล s มีลักษณะเป็นทรงกลม โดยจุดศูนย์กลางของทรงกลมคือนิวเคลียสของอะตอม ส่วนออร์บิทัล p มีลักษณะคล้ายค้อนยกน้ำหนัก (Dumbbell) โดยมีทิศทางของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนอยู่บนแกน x สำหรับ p_x อยู่บนแกน y สำหรับ p_y และอยู่บนแกน z สำหรับ p_z ตามลำดับ



รูปที่ 2.1 ลักษณะความหนาแน่นของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนของออร์บิทัล s , p_x , p_y , p_z

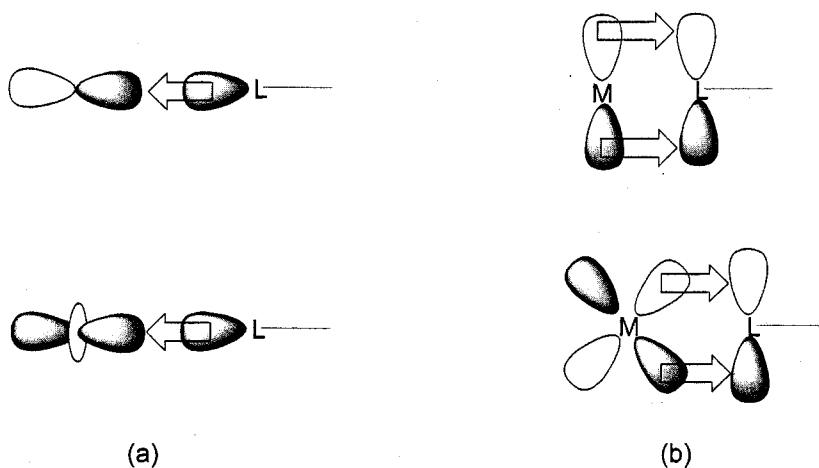
ส่วนลักษณะความหนาแน่นของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนของออร์บิทัล d แสดงไว้ในรูปที่ 2.2 จะเห็นว่า มีลักษณะความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่แตกต่างกัน จัดเป็น 2 กลุ่ม ได้แก่ ออร์บิทัลที่มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนระหว่างแกน ได้แก่ ออร์บิทัล d_{xy} , d_{xz} และ d_{yz} ส่วนอีกกลุ่มหนึ่งคือออร์บิทัลที่มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนอยู่บนแกน ได้แก่ $d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2}



รูปที่ 2.2 ลักษณะความหนาแน่นของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนของออร์บิทัล d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2}

ลักษณะการบรรจุอิเล็กตรอนในออร์บิทัล s, p และ d จะเป็นตัวกำหนดลักษณะการเกิดพันธะระหว่างโลหะและลิแกนด์ ไม่ว่าจะเป็นการรับหรือการให้อิเล็กตรอน ออร์บิทัล s, p และ d สามารถรวมกันหรือ เกิดไฮบริไดเซชัน (Hybridization) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนระดับพลังงานและสมมาตรของออร์บิทัลเชิงอะตอมระหว่างการเกิดพันธะ เพื่อเกิดเป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่มีพลังงานต่ำลง ออร์บิทัลที่เกิดขึ้นใหม่เรียกว่าเป็นออร์บิทัลไฮบริด (Hybrid orbitals)

การเกิดพันธะระหว่างโลหะกลางกับลิแกนด์มี 2 แบบ ซึ่งแบบแรกเรียกว่าการให้อิเล็กตรอนแบบซิกมา (sigma donation) จากลิแกนด์สู่โลหะ ดังรูปที่ 2.3 (a) เป็นการให้อิเล็กตรอนคู่จากออร์บิทัลของลิแกนด์ซึ่งอาจเป็นอิเล็กตรอนจากออร์บิทัล s, p หรือจากออร์บิทัลเชิงอะตอมที่เป็นแอนติบอนดิงหรืออนบอนดิง (ใช้สัญลักษณ์ σ^*) แก่ออร์บิทัลที่ว่างอยู่ของโลหะ ซึ่งมักจะเป็นออร์บิทัล s, p หรือ d_{z^2} พันธะที่เกิดขึ้นเป็นพันธะโคเวเลนต์แบบโคออร์ดิเนต (Coordinate covalent) เนื่องจากการให้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างโลหะกลางกับลิแกนด์ แต่อิเล็กตรอนที่เพื่อเกิดพันธะมาจากลิแกนด์เท่านั้น พันธะแบบที่ 2 เรียกว่าพันธะย้อน (Back bonding) เนื่องจากลิแกนด์มีออร์บิทัลที่ว่างอยู่ เช่น ออร์บิทัล p_x, p_y, p_z หรือ d_{yz} หรือออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่เป็นแอนติบอนดิง คือ π^* ดังรูปที่ 2.3 (b) ออร์บิทัลที่ว่างดังกล่าวสามารถรับอิเล็กตรอนจากออร์บิทัลของโลหะที่มีอิเล็กตรอนอยู่ ที่มีระดับพลังงานและสมมาตรใกล้เคียงกันได้ เช่น ออร์บิทัล p_x, p_y หรือ d_{xz}



รูปที่ 2.3 (a) การให้อิเล็กตรอนแบบซิกมาจากออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนของลิแกนด์ ไปยังออร์บิทัล p หรือ d ที่ว่าง (b) พันธะย้อนจากออร์บิทัล p หรือ d ของโลหะที่มีอิเล็กตรอน ไปยังออร์บิทัลที่ว่างของลิแกนด์

2.2 ลิแกนด์อินทรีย์และการเรียกชื่อ

ลิแกนด์อินทรีย์ที่พบในสารประกอบโลหะอินทรีย์มีหลายชนิด มีทั้งที่เป็นโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ เอทิลีน และโมเลกุลขนาดใหญ่ เช่น สารประกอบกอบแอโรมาติก ดังตัวอย่างในตารางที่ 2.1 อิเล็กตรอนที่ลิแกนด์เหล่านี้ให้แก่โลหะกลางของสารประกอบเชิงซ้อน เป็นอิเล็กตรอนไพ ซึ่งในบทต่อไปจะนำเสนอรายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างและลักษณะการเกิดพันธะของลิแกนด์บางตัวกับโลหะกลาง

ตารางที่ 2.1 โครงสร้างลิแกนด์อินทรีย์บางตัว ชื่อภาษาไทยและภาษาอังกฤษ

โครงสร้างของลิแกนด์	ชื่อภาษาไทย	ชื่อภาษาอังกฤษ สูตรโมเลกุล ตัวย่อ
$:C\equiv O:$	คาร์บอนิล	Carbonyl
$H_2C=CH_2$	เอทิลีน	Ethylene
$H_2C\equiv CH_2$	อะเซทิลีน	Acetylene
	ไพอัลลิล	π -Allyl
$-CR_3$	อัลคิล	Alkyl
	เอซิล	Acyl
$=C$	คาร์บีน หรือ อัลคิลิดีน	Carbene หรือ Alkylidene
$\equiv C-$	คาร์ไบน์ หรือ อัลคิลิไดน์	Carbyne หรือ Alkylidyne
	ไซโคลโพรพินิล	Cyclopropenyl หรือ cyclo-C ₃ H ₃
	ไซโคลบิวตะไดอิน	Cyclobutadiene หรือ cyclo-C ₄ H ₄
	ไซโคลเพนตะไดอินิล	Cyclopentadiene หรือ cyclo-C ₅ H ₅ หรือ Cp
	เบนซีน	Benzene หรือ C ₆ H ₆
	1,5-ไซโคลออกตะไดอิน	1,5-Cyclooctadiene หรือ 1,5-COD

ลิแกนด์อินทรีย์หลายตัวสามารถเกิดพันธะกับโลหะได้หลายแบบ หรืออาจเกิดพันธะได้โดยใช้ อะตอมต่างชนิดในลิแกนด์ ดังนั้นจึงใช้การใช้อักษรกรีกเพื่อคือตัวเอตา (η) ตามด้วยตัวเลขที่เป็นตัวยก เพื่อ แสดงจำนวนอะตอมในลิแกนด์ที่เกิดพันธะกับโลหะ เรียกว่าแฮปโต (Hapto) แปลว่าจับให้แน่น ถ้าตัวเลขที่ เป็นตัวยกมีค่าเป็น 1, 2, 3, 4, จะเรียกว่าเป็น โมโนแฮปโต ไดแฮปโต ไตรแฮปโต เตตระแฮปโต เป็นต้น

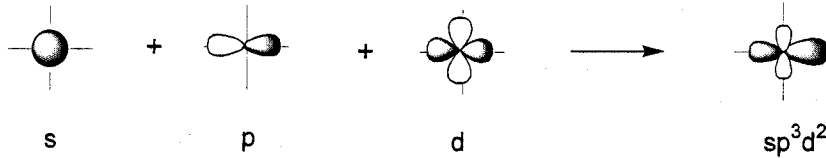
2.3 กฎ 18 อิเล็กตรอน

การนับจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกของธาตุหมู่หลักจะเป็นไปตามกฎออกเตต กล่าวคือจำนวนสูงสุด ของอิเล็กตรอนวงนอก มีค่าเท่ากับ 8 เนื่องจากการเติมอิเล็กตรอนในออร์บิทัล s และ p ทำให้บรรจุ อิเล็กตรอนสูงสุดได้ 8 ตัว กล่าวคือ บรรจุลงในออร์บิทัล s ได้สูงสุด 2 อิเล็กตรอน และ บรรจุในออร์บิทัล p ได้สูงสุด 6 อิเล็กตรอน ส่วนการนับอิเล็กตรอนของโลหะทรานซิชันที่เป็นอะตอมกลางในสารประกอบโลหะ อินทรีย์จะเท่ากับ 18 เนื่องจากการเติมอิเล็กตรอนในทั้งออร์บิทัล s, p และ d ทำให้บรรจุอิเล็กตรอน สูงสุดได้เป็น 18 อิเล็กตรอน เรียกว่า กฎ 18 อิเล็กตรอน จำนวนอิเล็กตรอนตามกฎนี้จะเป็นผลรวมของ

จำนวนอิเล็กตรอนวงนอกของอะตอมกลางและจำนวนอิเล็กตรอนที่โลหะกลางได้รับจากลิแกนด์ อย่างไรก็ตามกฎนี้อาจมีข้อยกเว้นได้ ขึ้นกับชนิดของลิแกนด์ เช่นในสารประกอบโลหะอินทรีย์ที่มีลิแกนด์ที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน π ที่ดี

ถ้าสารประกอบโลหะอินทรีย์มีโครงสร้างเป็นแบบออกตะฮีดรัล เราอาจกล่าวได้ว่า โลหะกลางเกิดไฮบริดเซชันแบบ sp^3d^2 โดยมีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลทั้งหมด 6 ออร์บิทัล โดยมีลักษณะการรวมกันดังรูปที่

2.4



รูปที่ 2.4 การเกิดไฮบริดเซชันแบบ sp^3d^2 ของโลหะแทรนสิชัน

2.4 ตัวอย่างการนับอิเล็กตรอน

ตัวอย่างที่ 2.1 ให้นับอิเล็กตรอนของโลหะกลางใน $Cr(CO)_6$

วิธีคิด เนื่องจากโครเมียมมีอิเล็กตรอนวงนอกเท่ากับ 6 และลิแกนด์คาร์บอนิลแต่ละตัวให้อิเล็กตรอนแก่โครเมียมได้ 2 ตัว ดังนั้นการนับอิเล็กตรอนรวมแสดงได้ดังนี้

Cr		6	อิเล็กตรอน
6(CO)	6 x 2 =	12	อิเล็กตรอน
	รวมทั้งสิ้น =	18	อิเล็กตรอน

ดังนั้นจึงจัดว่า $Cr(CO)_6$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มี 18 อิเล็กตรอน สารนี้เป็นสารที่มีความเสถียรในเชิงความร้อน สามารถระเหิดได้โดยไม่มีการสลายตัว แต่สารประกอบที่มีอิเล็กตรอนไม่ครบ 18 มักจะมีความเสถียรต่ำ เช่น $Cr(CO)_5$ มี 16 อิเล็กตรอน และ $Cr(CO)_7$ มี 20 อิเล็กตรอน ซึ่งสารประกอบทั้งสองต่างเป็นสารที่ไม่เสถียร และพบได้เพียงในช่วงเวลาสั้น ๆ ในทำนองเดียวกัน ไอออนบวก $[Cr(CO)_6]^+$ ที่มี 17 อิเล็กตรอน และ ไอออนลบ $[Cr(CO)_6]^-$ ที่มี 19 อิเล็กตรอน ต่างมีเสถียรภาพต่ำกว่า $Cr(CO)_6$ ที่เป็นกลางและมี 18 อิเล็กตรอน

ตัวอย่างที่ 2.2 ให้นับอิเล็กตรอนของโลหะกลางใน $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2Cl$

วิธีคิด การนับอิเล็กตรอนในสารประกอบนี้ ทำได้ 2 แบบ เรียกว่าแบบไอออนิกหรืออาจเรียกว่าแบบให้อิเล็กตรอนคู่ และ แบบโคเวเลนต์หรืออาจเรียกว่าแบบลิแกนด์เป็นกลาง โดยวิธีการคิดทั้งสองแบบนี้ไม่เกี่ยวข้องกับสมบัติด้านพันธะระหว่างโลหะกลางกับลิแกนด์ และจำนวนอิเล็กตรอนที่นับได้จะมีค่าเท่ากัน

แบบที่ 1 การนับอิเล็กตรอนแบบไอออนิกหรืออาจเรียกว่าแบบให้อิเล็กตรอนคู่ การนับแบบนี้จะพิจารณาว่าลิแกนด์ให้อิเล็กตรอนคู่แก่โลหะ ในการนับอิเล็กตรอนรวมต้องพิจารณาประจุของลิแกนด์และเลขออกซิเดชันสเตตของโลหะ วิธีการนี้จะพิจารณาลิแกนด์ เพนตะแฮปโตไซโคลเพนตะไดอินิล เป็น $C_5H_5^-$ ให้อิเล็กตรอนจำนวน 3 คู่ แก่โลหะกลาง จึงเป็นลิแกนด์ผู้ให้ 6 อิเล็กตรอน ส่วน CO เป็นลิแกนด์ที่เป็นกลาง และเป็นผู้ให้ 2 อิเล็กตรอน และ Cl^- เป็นผู้ให้ 2 อิเล็กตรอน ในการคิดแบบนี้จะทำให้เหล็กในสารประกอบ $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2Cl$ มีเลขออกซิเดชันสเตตเป็น 2 กล่าวคือ เป็น Fe(II) ซึ่งมีจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกเท่ากับ 6 ดังนั้นการนับอิเล็กตรอนรวมของโลหะกลาง แสดงได้ดังนี้

Fe(II)		6	อิเล็กตรอน
$\eta^5-C_5H_5^-$		6	อิเล็กตรอน
2(CO)	2 x 2 =	4	อิเล็กตรอน
Cl^-		2	อิเล็กตรอน
	รวมทั้งสิ้น	18	อิเล็กตรอน

แบบที่ 2 การนับอิเล็กตรอนแบบโคเวเลนต์หรืออาจเรียกว่าแบบลิแกนด์เป็นกลาง การนับแบบนี้จะใช้จำนวนอิเล็กตรอนที่โลหะได้รับจากลิแกนด์ โดยถือว่าลิแกนด์ไม่มีประจุ แม้ว่าโดยความเป็นจริงแล้วลิแกนด์จะมีประจุก็ตาม ในกรณีเช่นนี้ ลิแกนด์จะให้อิเล็กตรอนที่เท่ากับจำนวนประจุลบ ถ้ามันกลายเป็นไอออนอิสระ ตัวอย่างคือ

- Cl เป็นลิแกนด์ผู้ให้ 1 อิเล็กตรอน เนื่องจากประจุบนไอออนอิสระ (Cl^-) เท่ากับ -1
- O เป็นลิแกนด์ผู้ให้ 2 อิเล็กตรอน เนื่องจากประจุบนไอออนอิสระ (O^{2-}) เท่ากับ -2
- N เป็นลิแกนด์ผู้ให้ 3 อิเล็กตรอน เนื่องจากประจุบนไอออนอิสระ (N^{3-}) เท่ากับ -3

ในการนับอิเล็กตรอนแบบที่ 2 นี้ ไม่จำเป็นต้องหาค่าออกซิเดชันสเตตของโลหะ และจำนวนอิเล็กตรอนจากโลหะจะเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนของอะตอมที่ไม่มีประจุ

ในกรณีของ $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2Cl$ อะตอมเหล็กที่ไม่มีประจุ มีจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกเป็น 8 การนับอิเล็กตรอนรวมของโลหะกลางในแบบที่ 2 แสดงได้ดังนี้

Fe		8	อิเล็กตรอน
$\eta^5-C_5H_5$		5	อิเล็กตรอน
2(CO)	2 x 2 =	4	อิเล็กตรอน
Cl		1	อิเล็กตรอน
	รวมทั้งสิ้น	18	อิเล็กตรอน

สำหรับสารประกอบโลหะอินทรีย์หลายชนิดมีประจุ เช่น $[Mn(CO)_6]^-$ หรือ $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]^-$ ในการนับอิเล็กตรอน ต้องนำประจุมาคิดด้วย

นอกจากนี้การมีพันธะระหว่างอะตอมโลหะต้องนำมาคิดด้วย ถ้าเป็นพันธะเดี่ยวให้ถือว่ามีเพียง 1 อิเล็กตรอนต่ออะตอมโลหะ ถ้าเป็นพันธะคู่ให้ถือว่ามี 2 อิเล็กตรอนต่ออะตอมโลหะ และถ้าเป็นพันธะสามให้ถือว่ามี 3 อิเล็กตรอนต่ออะตอมโลหะ เป็นต้น

ตารางที่ 2.2 แสดงจำนวนอิเล็กตรอนของลิแกนด์บางตัว โดยการนับในแบบไอออนิก และแบบโคเวเลนต์ ส่วนตารางที่ 2.3 แสดงตัวอย่างการนับอิเล็กตรอนของสารประกอบบางตัวโดยการนับทั้ง 2 แบบ

ตารางที่ 2.2 แสดงจำนวนอิเล็กตรอนของลิแกนด์บางตัว โดยการนับในแบบไอออนิกและแบบโคเวเลนต์

ลิแกนด์	แบบไอออนิก	แบบโคเวเลนต์
H	2 (H^-)	1
Cl, Br, I	2 (X^-)	1
OH, OR	2 (OH^- or OR^-)	1
CN	2 (CN^-)	1
CH_3 , CR_3	2 (CH_3^- , CR_3^-)	1
NO (bent M—N—O)	2 (NO^-)	1
NO (linear M—N—O)	2 (NO^+)	3
CO, PR_3	2	2
NH_3 , H_2O	2	2
=CRR' (carbene)	2	2
$H_2C=CH_2$ (ethylene)	2	2
CNR	2	2
=O, =S	4 (O^{2-} , S^{2-})	2
$\eta^3-C_3H_5$ (π -allyl)	4 ($C_3H_5^-$)	3
$\equiv CR$	3	3
$\equiv N$	6 (N^{3-})	3
Ethylenediammine (en)	4 (2 อิเล็กตรอนต่อไนโตรเจน)	4
Bipyridine (bipy)	4 (2 อิเล็กตรอนต่อไนโตรเจน)	4
Butadiene	4	4
$\eta^5-C_5H_5$ (cyclopentadienyl)	6 ($C_5H_5^-$)	5
$\eta^6-C_6H_6$ (benzene)	6	6
$\eta^7-C_7H_7$ (cycloheptatrienyl)	6 ($C_7H_7^+$)	7

ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างการนับอิเล็กตรอน

สารประกอบ	แบบที่ 1		แบบที่ 2	
	อะตอม, ลิแกนด์	จำนวน อิเล็กตรอน	อะตอม, ลิแกนด์	จำนวน อิเล็กตรอน
ClMn(CO) ₅	Mn(I)	6	Mn	7
	Cl ⁻	2	Cl	1
	5 CO	10	5 CO	10
		18		18
(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ Fe	Fe(II)	6	Fe	8
	2(η ⁵ -C ₅ H ₅ ⁻)	12	2(η ⁵ -C ₅ H ₅)	10
		18		18
[Re(CO) ₅ (PF ₃) ⁺	Re(I)	6	Re	7
	5 CO	10	5 CO	10
	PF ₃	2	PF ₃	2
	ประจุบวก	*	ประจุบวก	-1
	18		18	
Ir(CO)(Cl)(PPh ₃)	Ir(I)	8	Ir	9
	CO	2	CO	2
	Cl ⁻	2	Cl	1
	2 PPh ₃	4	2 PPh ₃	4
	16		16	
Ir(CO)(Cl) ₃ (PPh ₃) ₂	Ir(III)	6	Ir	9
	CO	2	CO	2
	3 Cl ⁻	6	3 Cl	3
	2 PPh ₃	4	2 PPh ₃	4
	18		18	

* ประจุใช้ในการหาค่าออกซิเดชันสเตตของ Re

ตัวอย่างที่ 2.3 ให้นับอิเล็กตรอนของโลหะแมงกานีสแต่ละตัวในสารประกอบ $(CO)_5Mn-Mn(CO)_5$

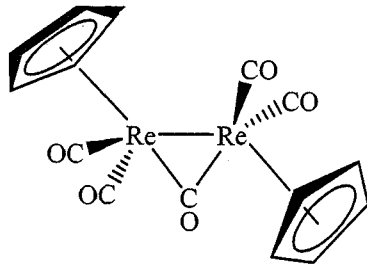
วิธีคิด เนื่องจาก CO เป็นลิแกนด์ที่ไม่มีประจุ จึงใช้การนับแบบโคกก็ได้ ดังนี้

Mn	7	อิเล็กตรอน
5 (CO)	10	อิเล็กตรอน
พันธะ Mn-Mn	1	อิเล็กตรอน
รวม	18	อิเล็กตรอน

2.5 การนับอิเล็กตรอนของโลหะที่มีลิแกนด์แบบเชื่อมและมีพันธะระหว่างโลหะ

การนับอิเล็กตรอนของสารประกอบโลหะอินทรีย์ที่มีลิแกนด์แบบเชื่อม เช่น ลิแกนด์คาร์บอนิลที่เชื่อมระหว่างโลหะ 2 ตัว จะถือว่าโลหะแต่ละตัวได้รับอิเล็กตรอนเพียง 1 ตัวเท่านั้นจากลิแกนด์คาร์บอนิล ส่วนพันธะโลหะที่เป็นพันธะเดี่ยว จะใช้หลักการนับแบบโคเวเลนต์ โดยถือว่าโลหะแต่ละตัวมีอิเล็กตรอนเพียง 1 ตัว ถ้ามีลิแกนด์ชนิดอื่นอยู่ด้วย ให้ใช้วิธีการนับแบบโคเวเลนต์ เช่นเดียวกัน

ตัวอย่างที่ 2.4 ให้นับอิเล็กตรอนของสารประกอบที่มีลิแกนด์คาร์บอนิลแบบเชื่อม $Re_2Cp_2(CO)_5$ ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของ $Re_2Cp_2(CO)_5$

วิธีคิด การนับอิเล็กตรอนของสารประกอบดังกล่าว แสดงได้ดังนี้

Re	7	อิเล็กตรอน
$\eta^5-C_5H_5$	5	อิเล็กตรอน
2CO (แบบเทอร์มินัล)	4	อิเล็กตรอน
$\frac{1}{2}(\mu_2-CO)$	1	อิเล็กตรอน
พันธะ Re-Re	1	อิเล็กตรอน
รวม	18	อิเล็กตรอน

การนับจำนวนอิเล็กตรอนอิเล็กตรอนของโลหะกลางมีประโยชน์ในการทำนายปฏิกิริยาเคมี เช่น สารประกอบที่มี 18 อิเล็กตรอน จะไม่มีการรับอิเล็กตรอนเพิ่ม ถ้าไม่มีการกำจัดลิแกนด์หรือการจัดเรียงตัว

ของลิแกนด์ใหม่ให้มีตำแหน่งที่ว่างเพื่อรับอิเล็กตรอนเพิ่ม สารประกอบที่มีอิเล็กตรอนมากกว่า 18 มักเป็นสารมีขั้วที่เสถียร และมีช่วงอายุสั้น

ตัวอย่างการทำนายปฏิกิริยา เช่น ใน เฟอร์โรซีน (FeCp_2) เป็นสารประกอบที่เสถียร และอะตอมกลางคือเหล็กมี 18 อิเล็กตรอน และลิแกนด์ไซโคลเพนตาไดอินจับกับเหล็กอย่างแข็งแรง จึงทำนายได้ว่าจะไม่เกิดปฏิกิริยาการแทนที่ สารประกอบนี้อาจเกิดปฏิกิริยาที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอน เช่น กระบวนการโปรโตเนชัน (Protonation) ซึ่งเป็นการเติมโปรตอน (H^+) ลงในสารประกอบ เนื่องจากโปรตอนไม่มีอิเล็กตรอน ดังนั้นปฏิกิริยาน่าจะเกิดขึ้นได้ ในทางตรงกันข้าม เราไม่สามารถเติมลิแกนด์ไฮไดรด์ (H^-) ซึ่งเป็นผู้ให้อิเล็กตรอนคู่ ลงในสารประกอบเฟอร์โรซีนได้ เพราะจะทำให้เหล็กมีอิเล็กตรอนเพิ่มเป็น 18 ตัว

2.6 จุดอ่อนของกฎ 18 อิเล็กตรอน

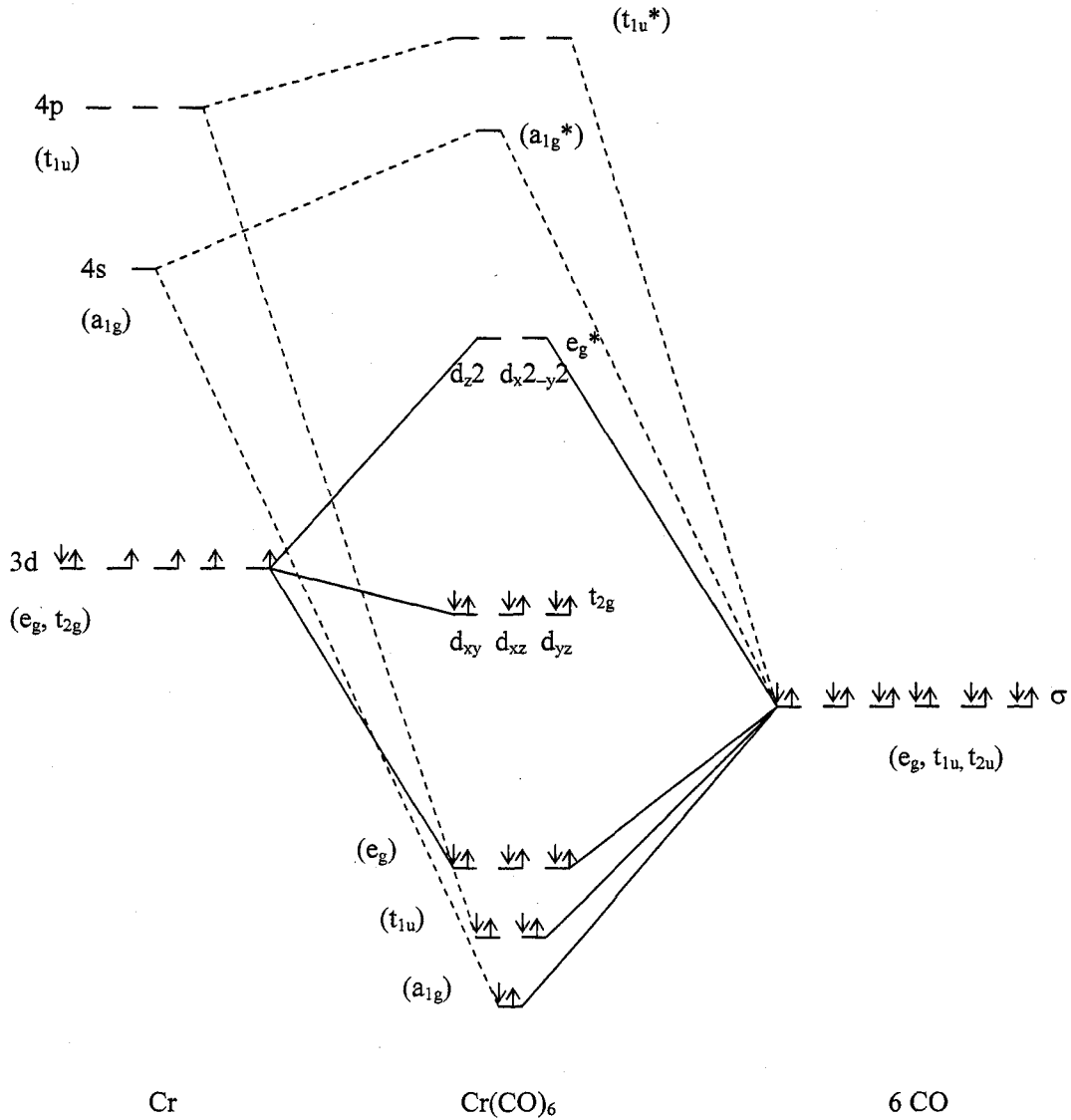
แม้ว่ากฎ 18 อิเล็กตรอน จะใช้อธิบายสมบัติบางประการของสารประกอบเชิงซ้อน แต่ก็มียุคอ่อน เช่น กฎนี้ไม่แบ่งแยกชนิดของลิแกนด์ว่าเป็นตัวให้อิเล็กตรอนแบบซิกมา หรืออิเล็กตรอนแบบไพ และเมื่อพิจารณาชนิดของลิแกนด์แล้วไม่สามารถบอกได้ว่าสารประกอบชนิดใดมีจำนวนอิเล็กตรอนรวมเป็นไปตามกฎหรือสารประกอบใดมีอิเล็กตรอนต่างจากกฎได้

ตัวอย่างสารที่มีจำนวนอิเล็กตรอนรวมเป็นไปตามกฎ 18 อิเล็กตรอน คือ สารประกอบ $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ซึ่ง Cr มีจำนวนอิเล็กตรอนชั้นนอกเท่ากับ 6 อิเล็กตรอน และจำนวนอิเล็กตรอนจากลิแกนด์ CO รวมเท่ากับ 12 อิเล็กตรอน จะเห็นว่าลิแกนด์ CO เป็นผู้ให้อิเล็กตรอนแบบซิกมาได้ดี และเป็นผู้รับอิเล็กตรอนแบบไพได้ด้วย แต่อย่างไรก็ตาม ยังไม่สามารถอธิบายได้ว่าเหตุใดจึงเป็นไปตามกฎเมื่อพิจารณาจากชนิดของลิแกนด์

การพิจารณาความเสถียรของสารประกอบ $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ทำได้โดยการพิจารณาการบรรจุอิเล็กตรอนลงในออร์บิทัลของโมเลกุล ดังรูปที่ 2.6 สมมาตรของออร์บิทัล 3d ของอะตอมกลาง Cr ได้แก่ e_g (ออร์บิทัล $d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2}) และ t_{2g} (ออร์บิทัล d_{xy} , d_{xz} และ d_{yz}) สมมาตรของออร์บิทัล 4s คือ a_{1g} และสมมาตรของออร์บิทัล 4p คือ t_{1u} ส่วนสมมาตรของลิแกนด์คาร์บอนิลทั้งหมดคือ e_g , t_{1u} และ a_{1g} เนื่องจาก ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลเกิดจากการซ้อนทับกันของออร์บิทัลเชิงอะตอมซึ่งมีสมมาตรเหมือนกัน ดังนั้นออร์บิทัลเชิงโมเลกุลจึงประกอบด้วยออร์บิทัลที่เป็นบอนดิง ได้แก่ e_g , t_{1u} และ a_{1g} และออร์บิทัลที่เป็นแอนติบอนดิง ได้แก่ e_g^* , t_{1u}^* และ a_{1g}^* ส่วนออร์บิทัล t_{2g} ของ Cr เป็นนอนบอนดิง (Nonbonding) เนื่องจากสมมาตรไม่เหมือนกับออร์บิทัลของลิแกนด์คาร์บอนิล

การเกิดพันธะระหว่าง Cr กับลิแกนด์คาร์บอนิลทำให้ออร์บิทัลที่เป็นนอนบอนดิง ของโคบอลต์ คือ ออร์บิทัล t_{2g} มีพลังงานต่ำลง เมื่อเกิดเป็นสารประกอบแล้วอิเล็กตรอนทั้งหมดทั้งจากโลหะและลิแกนด์จะอยู่ในออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานต่ำกว่าระดับพลังงานของโลหะที่ไม่มี ลิแกนด์ ส่วนออร์บิทัลที่ไม่มีอิเล็กตรอนที่มีพลังงานต่ำที่สุด (Lowest Unoccupied Molecular Orbital หรือชื่อย่อคือ LUMO) คือ ออร์บิทัลที่เป็น e_g จะมีพลังงานสูงกว่าพลังงานของโลหะที่ไม่มีลิแกนด์ และช่องว่างพลังงานระหว่าง t_{2g} และ e_g มีค่ามาก ถ้าจะทำให้สารประกอบนี้มีอิเล็กตรอนมากกว่ากฎ 18 อิเล็กตรอน จะต้องใส่อิเล็กตรอนลงไป ในออร์บิทัล e_g ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าพลังงานของออร์บิทัล d ของอะตอมโลหะ เป็นการลดอันดับของพันธะ

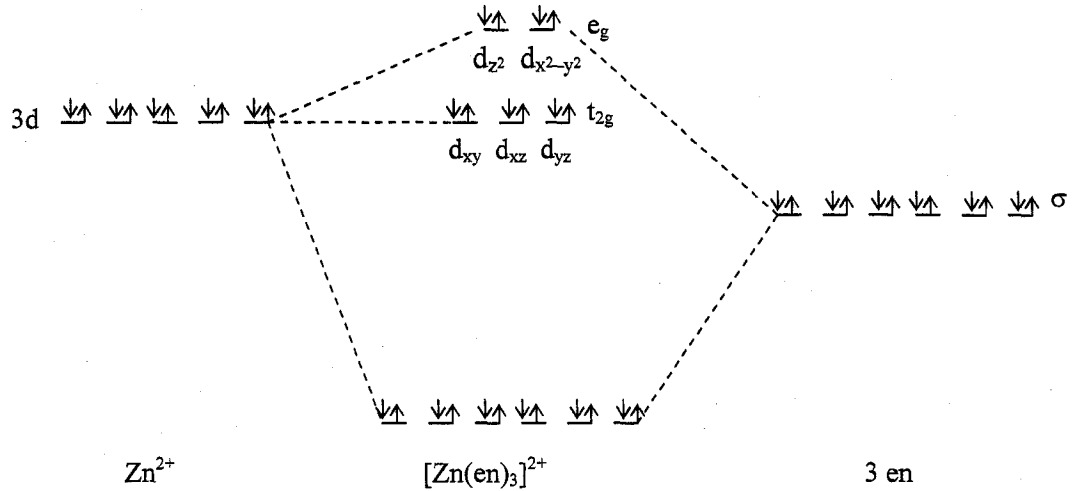
และลดเสถียรภาพของสารประกอบ ดังนั้นจึงเกิดขึ้นได้ยาก ในทำนองเดียวกัน ถ้าจะทำให้สารประกอบนี้มีอิเล็กตรอนน้อยกว่ากฎ 18 อิเล็กตรอน ก็เกิดขึ้นได้ยากเพราะจะต้องดึงอิเล็กตรอนออกจากออร์บิทัล t_{2g} ซึ่งเป็นการลดอันดับของพันธะและลดเสถียรภาพของสารประกอบเช่นเดียวกัน



รูปที่ 2.6 ระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ $\text{Cr}(\text{CO})_6$

ตัวอย่างของสารประกอบที่มีอิเล็กตรอนมากกว่า 18 อิเล็กตรอน คือไอออน $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$ ซึ่งมี 22 อิเล็กตรอน กล่าวคือ Zn^{2+} มี 10 อิเล็กตรอน และลิแกนด์ en แต่ละตัวให้ 4 อิเล็กตรอน โดยลิแกนด์ en เป็นผู้ให้อิเล็กตรอนแบบซิกมาแต่ไม่ตีเท่ากับลิแกนด์คาร์บอนิล เมื่อพิจารณาพิจารณาการบรรจุอิเล็กตรอนลงในออร์บิทัลของโมเลกุล ดังในรูปที่ 2.7 จะเห็นว่าออร์บิทัล e_g เป็นแอนติบอนดิงเพียงเล็กน้อยและมีพลังงานสูงกว่าออร์บิทัล t_{2g} เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังนั้นการเพิ่มอิเล็กตรอนลงในออร์บิทัลนี้จะไม่ทำให้พลังงานของสารประกอบสูงขึ้นมากนัก ดังนั้น ไอออน $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$ จึงมีความเสถียรพอสมควร นอกจากนี้ การที่ออร์บิทัล t_{2g} เป็นนีออนบอนดิง มีพลังงานจึงไม่ต่างจากพลังงานของออร์บิทัล d ของโลหะ ดังนั้นการดึงอิเล็กตรอนจาก

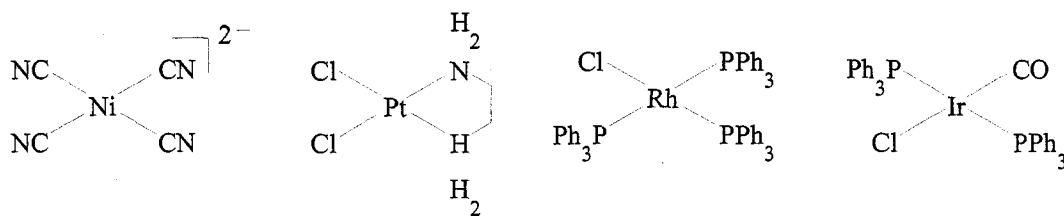
ออร์บิทัลนี้จะไม่ทำให้เสถียรภาพของสารลดลง ดังนั้นจึงอาจเป็นไปได้ที่สังกะสีจะเกิดสารประกอบที่มีอิเล็กตรอนน้อยกว่า 18 ตัวด้วย



รูปที่ 2.7 ระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของไอออน $[Zn(en)_3]^{2+}$

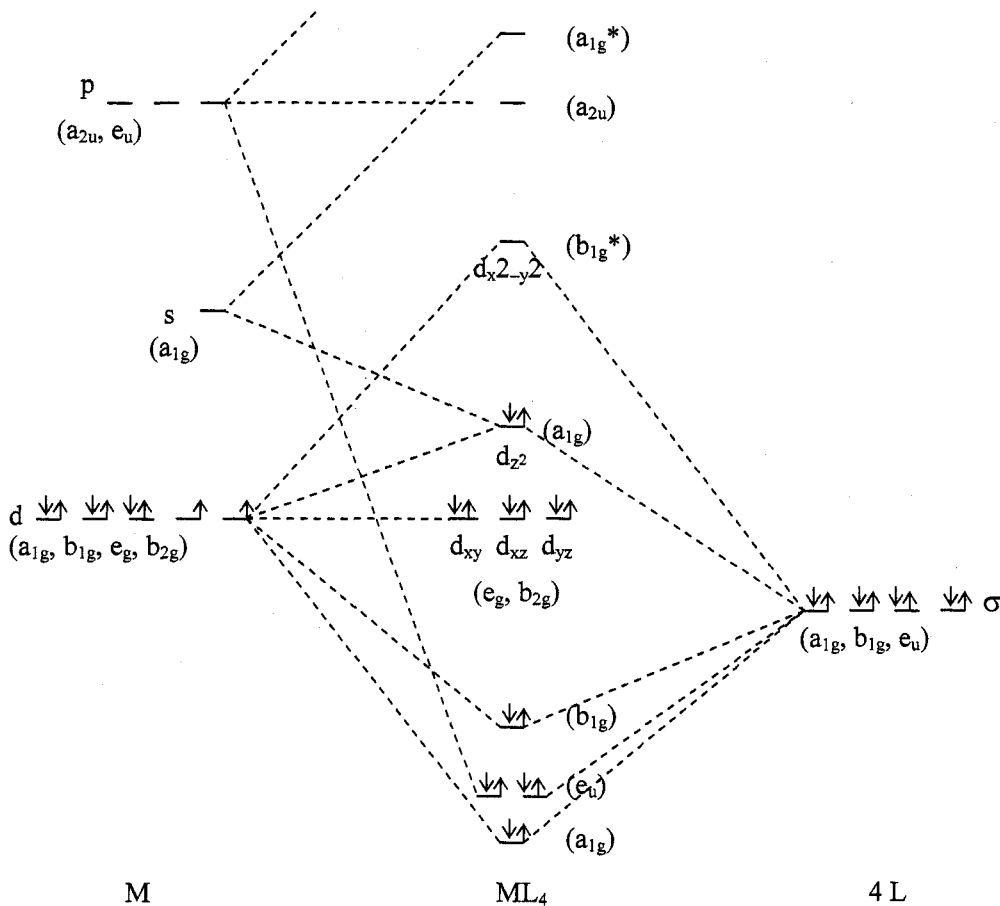
ตัวอย่างของสารประกอบที่มีอิเล็กตรอนน้อยกว่า 18 อิเล็กตรอน คือไอออนเชิงซ้อน TiF_6^{2-} ซึ่งมีอิเล็กตรอนรวมเพียง 12 อิเล็กตรอน เนื่องจาก Ti^{2+} ไม่มีอิเล็กตรอนในออร์บิทัล d เลย ดังนั้นอิเล็กตรอนทั้งหมดของ ไอออนเชิงซ้อนมาจากลิแกนด์ทั้ง 6 ตัว ส่วนไอออน F^- เป็นลิแกนด์ผู้ให้อิเล็กตรอนแบบไพ และลดเสถียรภาพของออร์บิทัล t_{2g} กล่าวคือทำให้พลังงานสูงขึ้น เนื่องจากฟลูออรีนมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง จึงดึงอิเล็กตรอนไว้กับตัวได้มากกว่า

ตัวอย่างที่พบเห็นได้บ่อยสำหรับสารประกอบเชิงซ้อนที่มีอิเล็กตรอนน้อยกว่า 18 ตัว ได้แก่ สารประกอบที่มีสูตรเป็น ML_4 มีโครงสร้างเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบ โดยลิแกนด์ L อาจเป็นผู้ให้อิเล็กตรอนแบบซิกมาหรือผู้รับอิเล็กตรอนแบบไพก็ได้ โดยจำนวนอิเล็กตรอนที่ทำให้มีเสถียรภาพมากที่สุดคือ 16 อิเล็กตรอน โดยเฉพาะโลหะที่เป็น d^0 เช่น ไอออน Ni^{2+} ในสารประกอบ $[Ni(CN)_4]$ ไอออน Pd^{2+} ไอออน Pt^{2+} ในสารประกอบ $[PtCl_2(en)]$ หรือ ไอออน Rh^+ ในสารประกอบ $[RhCl(PPh_3)_3]$ ที่มีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า สารประกอบเชิงซ้อนของวิลกินสัน (Wilkinson's complex) และไอออน Ir^+ ในสารประกอบ $[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ ซึ่งโครงสร้างของสารประกอบเหล่านี้แสดงไว้ในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ตัวอย่างของสารประกอบที่มีรูปร่างเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบ

เมื่อพิจารณาพลังงานของสารประกอบเชิงซ้อนแบบสี่เหลี่ยมแบนราบดังรูปที่ 2.9 โดยสมมติว่า ลิแกนด์อยู่บนแกน x และ y เนื่องจากแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนของโลหะและอิเล็กตรอนของลิแกนด์ทำให้เกิดการแยกระดับพลังงานของออร์บิทัล d โดยออร์บิทัล d_{xy} , d_{xz} และ d_{yz} มีพลังงานเท่ากันและจัดว่าเป็น นีออนบอนดิง เนื่องจากมีสมมาตรเป็น e_g และ b_{2g} ซึ่งแตกต่างจากลิแกนด์ ส่วนออร์บิทัล d_z^2 จัดว่าเป็นแอนติบอนดิงมากขึ้นเนื่องจากมีกลุ่มหมอกออร์บิทัลอยู่ในส่วนที่เป็นวงแหวนซึ่งอยู่ในระนาบ x, y แต่ก็ยังถือว่า น้อย จึงสามารถรับอิเล็กตรอนไว้ได้ แต่ออร์บิทัล $d_{x^2-y^2}$ จะมีพลังงานสูงที่สุดเนื่องจากอิเล็กตรอนของโลหะ และอิเล็กตรอนของลิแกนด์ต่างก็อยู่บนแกน x และ y ทำให้มีแรงผลักระหว่างกันมากที่สุด การรับ อิเล็กตรอนเข้ามาในออร์บิทัล $d_{x^2-y^2}$ จึงเป็นการลดเสถียรภาพของสารประกอบมากที่สุด จึงมักไม่เกิดขึ้น



รูปที่ 2.9 พลังงานของสารประกอบเชิงซ้อนแบบสี่เหลี่ยมแบนราบ

กล่าวโดยสรุปเกี่ยวกับข้อยกเว้นของกฎ 18 อิเล็กตรอน คือ 1) พิจารณาระดับพลังงานของโมเลกุล กล่าวคือ ถ้าออร์บิทัล e_g เป็นแอนติบอนดิงแบบอ่อน คือมีพลังงานไม่สูงนัก ทำให้สารประกอบมีอิเล็กตรอนมากกว่า 18 ตัว ได้ 2) ต้องพิจารณาระดับพลังงานของออร์บิทัล t_{2g} ที่เป็นนีออนบอนดิง ถ้าระดับพลังงานไม่ต่างจากออร์บิทัล d ของโลหะ ทำให้สารประกอบมีอิเล็กตรอนน้อยกว่า 18 ตัว ได้ และ 3) ถ้าอิเล็กตรอนมาจากลิแกนด์เท่านั้น และบรรจุลงได้ในออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำกว่าออร์บิทัล d ของโลหะ ทำให้สารประกอบมีอิเล็กตรอนน้อยกว่า 18 ตัว ได้

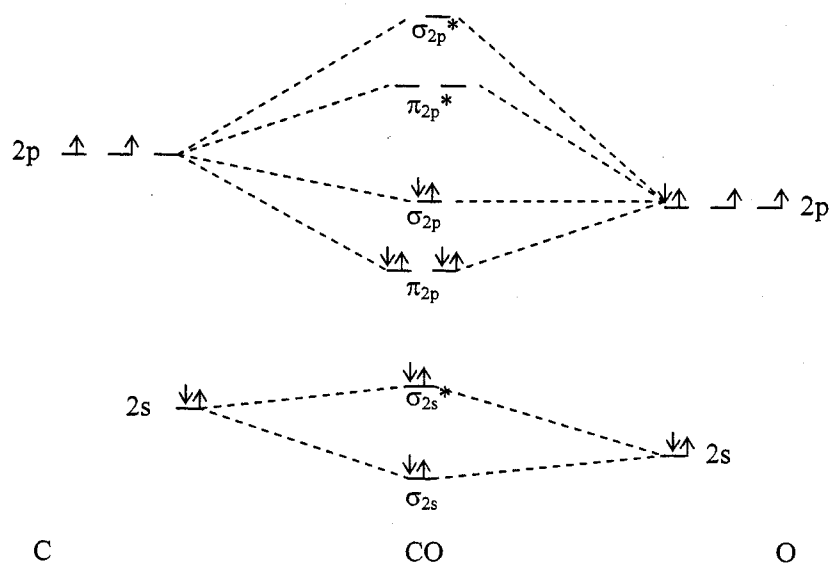
บทที่ 3

ลิแกนด์คาร์บอนิล และสารประกอบคาร์บอนิล

3.1 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลและลักษณะการเกิดพันธะของลิแกนด์คาร์บอนิล

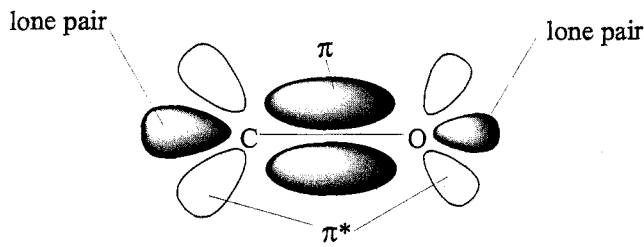
ลิแกนด์ของสารประกอบโลหะอินทรีย์ที่พบบ่อยที่สุดตัวหนึ่งคือลิแกนด์คาร์บอนิล (CO) เนื่องจากลิแกนด์คาร์บอนิลสามารถถูกแทนที่ด้วยลิแกนด์อื่น ๆ หลากหลายชนิด ทำให้สารประกอบคาร์บอนิลเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบตัวอื่น นอกจากนี้คาร์บอนิลเป็นลิแกนด์ที่ช่วยรักษาเสถียรภาพของสารประกอบโลหะอินทรีย์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือปฏิกิริยาการสลายตัวจากความร้อน เพื่อให้เข้าใจลักษณะการเกิดพันธะระหว่างโลหะกับลิแกนด์คาร์บอนิล ต้องพิจารณาออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของคาร์บอนิล ซึ่งแสดงในรูปที่ 3.1 เนื่องจากออกซิเจนเป็นอะตอมที่มีสภาพขั้วไฟฟ้าลบ หรือมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกว่าคาร์บอน ดังนั้นระดับพลังงานของออกซิเจนจึงต่ำกว่าของคาร์บอน พันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจนเป็นพันธะสามซึ่งเกิดจากออร์บิทัล p ซึ่งประกอบด้วยพันธะซิกมา 1 พันธะ และ พันธะไพ 2 พันธะ จะเห็นว่าอิเล็กตรอนที่ใช้สร้างพันธะทั้งที่อยู่ในออร์บิทัล π_{2p} และ σ_{2p} จะอยู่ใกล้ออกซิเจนมากกว่าส่วนออร์บิทัลที่เป็นแอนติบอนดิง คือ π_{2p}^* จะอยู่ใกล้คาร์บอนมากกว่า

การรวมกันของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล $2s$ จากคาร์บอนและออกซิเจนนั้น เนื่องจากมีอิเล็กตรอนอยู่เต็มทั้งในออร์บิทัลที่เป็นบอนดิง (σ_{2s}) และแอนติบอนดิง (σ_{2s}^*) ทำให้อันดับของพันธะเป็นศูนย์ จึงไม่ถือว่าเกิดพันธะ ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าอิเล็กตรอนจากออร์บิทัล $2s$ ทั้งจากออกซิเจนและคาร์บอนเป็นอิเล็กตรอนนอนบอนดิง (Nonbonding electron) หรืออิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว



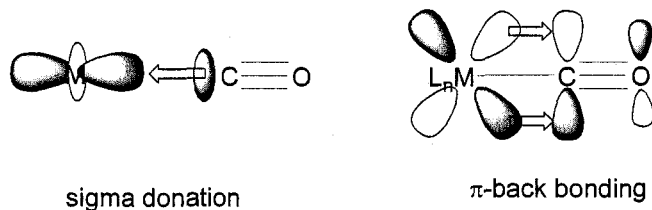
รูปที่ 3.1 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของคาร์บอนมอนอกไซด์

รูปร่างของออร์บิทัลของลิแกนด์คาร์บอนิล แสดงไว้ในรูปที่ 3.2 อีเล็กตรอน σ_{2p} แทนด้วยเส้นตรงที่เชื่อมระหว่างคาร์บอนและออกซิเจนซึ่งอาจถือว่าเป็นพันธะซิกมา (σ bond) ส่วนกลุ่มหมอกอีเล็กตรอนสี่เทาที่อยู่ด้านบนและด้านล่างของเส้นแทนอีเล็กตรอน π นอกจากนี้ยังแสดงออร์บิทัลที่เป็นแอนติบอนดิง π^* และนอนบอนดิง คือ σ_{2s} บนออกซิเจน และ σ_{2s}^* บนคาร์บอน ซึ่งต่างถือว่าเป็นอีเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว โดยอีเล็กตรอนที่อยู่ในออร์บิทัล σ_{2s}^* เป็นคู่อีเล็กตรอนที่จะให้แก่โลหะกลางในสารประกอบโลหะอินทรีย์ เนื่องจากมีพลังงานใกล้เคียงกับพลังงานของออร์บิทัลของโลหะมากกว่า เกิดเป็นพันธะซิกมา M-CO โดยออร์บิทัลของโลหะที่รับอีเล็กตรอนเป็นออร์บิทัลที่ว่างอยู่



รูปที่ 3.2 รูปร่างของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของคาร์บอนมอนอกไซด์

ออร์บิทัลที่ว่าง คือ ออร์บิทัล π_{2p}^* จำนวน 2 ออร์บิทัลและมีทิศทางที่ตั้งฉากกัน มีลักษณะคล้ายคัมเบล สามารถรับอีเล็กตรอนที่เป็นอีเล็กตรอน π กลับมาได้ จากอะตอมโลหะกลางในสารประกอบโลหะอินทรีย์ เรียกลักษณะพันธะแบบนี้ว่าพันธะย้อน (Back-bonding) ดังรูปที่ 3.3 โดยจะเรียกลิแกนด์ CO ว่าเป็นกรดแบบไพ (π acid) หรือตัวรับอีเล็กตรอนแบบไพ (π acceptor) การเกิดพันธะย้อนจะเกิดขึ้นได้ดียิ่งขึ้นเมื่อโลหะกลางมีอีเล็กตรอนมากและมีเลอออกซิเดชันสเตตต่ำ อย่างไรก็ตาม การนับอีเล็กตรอนของ CO ในกฎ 18 อีเล็กตรอน ซึ่งจะกล่าวในตอนต่อไป จะนับเพียงอีเล็กตรอนที่เกิดพันธะ σ เท่านั้น แม้ว่า จะเกิดพันธะย้อนก็ตาม



รูปที่ 3.3 การให้อีเล็กตรอนจาก CO แก่โลหะ และเกิดพันธะย้อน

ลิแกนด์คาร์บอนิลเกิดพันธะได้กับโลหะได้หลายแบบ ได้แก่แบบเทอร์มินัล (Terminal) หรือแบบเชื่อม (Bridging) ก็ได้ โดยแบบเชื่อมคือการเกิดพันธะกับโลหะ 2 หรือ 3 อะตอม ก็ได้ สัญลักษณ์ที่ใช้แทนลิแกนด์เชื่อมคืออักษรกรีก ตัวมิว (μ) ตามด้วยตัวเลขที่เป็นตัวห้อยซึ่งแสดงจำนวนอะตอมโลหะที่เชื่อม ดังตารางที่ 3.1 ลิแกนด์อื่น ๆ ที่มีลักษณะการเกิดพันธะคล้ายคลึงกับ CO เช่น ไอออนไซยาไนด์ (CN^-) หรือไอโซไซยาไนด์ (:CNR) หรือคาร์บีน (:C(X)(Y))

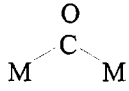
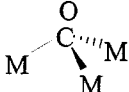
ตารางที่ 3.1 จำนวนอะตอมโลหะที่เกิดพันธะกับลิแกนด์คาร์บอนิล และการเขียนสูตรแทนการเชื่อม

จำนวนอะตอมโลหะที่เกิดพันธะ	สูตร
1	μ_1 -CO มักเขียนเพียง CO
2	μ_2 -CO
3	μ_3 -CO

3.2 สารประกอบเชิงซ้อนคาร์บอนิล

คาร์บอนิล (CO) เป็นลิแกนด์ที่พบบ่อยที่สุดในสารประกอบเชิงซ้อน โดยอาจพบในสารประกอบที่มีคาร์บอนิลเป็นลิแกนด์เท่านั้น เรียกว่าสารประกอบไบนารีคาร์บอนิล (binary carbonyls) เช่น นิกเกิลคาร์บอนิล ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) ทังสเตนคาร์บอนิล ($\text{W}(\text{CO})_6$) หรือไดโอรอนคาร์บอนิล ($\text{Fe}_2(\text{CO})_9$) ลิแกนด์คาร์บอนิลสามารถเกิดพันธะกับอะตอมโลหะได้หลายแบบ ที่พบบ่อยมี 3 แบบ ดังแสดงในตารางที่ 3.2 ได้แก่แบบเทอร์มินัล (Terminal carbonyl หรือ M-CO) เป็นแบบที่ลิแกนด์คาร์บอนิลจับกับอะตอมโลหะเพียงอะตอมเดียว แบบที่ 2 คือ แบบลิแกนด์เชื่อมสองโลหะแบบสมมาตร (Symmetric bridging carbonyl หรือแทนด้วยสัญลักษณ์ μ_2 -CO) แบบสุดท้ายคือแบบลิแกนด์เชื่อมสามโลหะแบบสมมาตร (Symmetric face bridging carbonyl หรือแทนด้วยสัญลักษณ์ μ_3 -CO)

ตารางที่ 3.2 การเกิดพันธะของลิแกนด์คาร์บอนิลในสารเชิงซ้อนที่ไม่มีประจุ และช่วงความถี่ของการสั่น

ชนิดของ CO	ช่วงความถี่ของการสั่น (cm^{-1})
CO อิสระ	2143
แบบเทอร์มินัล (M-CO)	1850 – 2120
ลิแกนด์เชื่อมสองโลหะแบบสมมาตร (μ_2 -CO)	1700 – 1860
	
ลิแกนด์เชื่อมสามโลหะแบบสมมาตร (μ_3 -CO)	1600 – 1700
	

การจำแนกชนิดของลิแกนด์คาร์บอนิลทำได้โดยวัดสเปกตรัมการสั่นของสารประกอบ เทคนิคที่ใช้ทั่วไปคืออินฟราเรดสเปกโทรสโกปี โดยความถี่ของการสั่นของลิแกนด์คาร์บอนิลที่จับกับอะตอมโลหะจะลดลงไปตามจำนวนโลหะที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 3.2 ซึ่งเป็นลักษณะการเกิดพันธะของลิแกนด์คาร์บอนิล ในสารเชิงซ้อนที่ไม่มีประจุ

ตัวอย่างสารประกอบที่มีลิแกนด์เป็นแบบเทอร์มินัลเท่านั้นอยู่ในตารางที่ 3.3 จะเห็นว่าถ้าอะตอมกลางมีประจุเป็นลบ จะมีค่าความถี่ของการสั่นน้อย และจะเพิ่มมากขึ้นถ้าความเป็นประจุลบของโลหะกลางน้อยลง ยิ่งไปกว่านั้น หากอะตอมกลางเป็นประจุบวก ค่าความถี่ของการสั่นจะเพิ่มมากขึ้นจนอาจมากกว่าความถี่ของการสั่นของคาร์บอนมอนอกไซด์อิสระ

ลักษณะพันธะระหว่างอะตอมโลหะและลิแกนด์คาร์บอนิล เราต้องพิจารณาลักษณะออร์บิทัลของลิแกนด์คาร์บอนิล โดยขอกกล่าวโดยสรุปอีกครั้ง ดังนี้ อิเล็กตรอนคู่โคดเดี่ยวที่อยู่บนคาร์บอน มีพลังงานใกล้เคียงกับพลังงานของออร์บิทัล d ของโลหะ จึงเป็นออร์บิทัลที่ให้อิเล็กตรอนแก่โลหะ โดยการให้เป็นแบบซิกมา ส่วนอิเล็กตรอนคู่โคดเดี่ยวบนออกซิเจนมีพลังงานสูงกว่า และเนื่องจากออกซิเจนมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง ทำให้อิเล็กตรอนคู่ดังกล่าวมีขนาดเล็กและอยู่ใกล้อะตอมออกซิเจน ดังนั้นอิเล็กตรอนคู่ที่อยู่บนออกซิเจนจึงไม่ใช่คู่อิเล็กตรอนที่ให้แก่โลหะ นอกจากนี้คาร์บอนิลยังมีออร์บิทัลที่เป็นแอนติบอนดิงที่ว่างอยู่ คือออร์บิทัล $2\pi^*$ จำนวน 2 ออร์บิทัลมีลิแกนด์คาร์บอนิลให้อิเล็กตรอนซิกมาแก่โลหะ โลหะสามารถให้อิเล็กตรอนที่อยู่ในออร์บิทัล d กลับมาได้โดยอิเล็กตรอนจะกลับมาอยู่ในออร์บิทัล $2\pi^*$ เรียกว่าเป็นพันธะย้อน การรับอิเล็กตรอนเข้ามาในออร์บิทัลที่เป็นแอนติบอนดิงจะมีผลทำให้ลำดับของพันธะลดลง และพันธะ C-O อ่อนลง

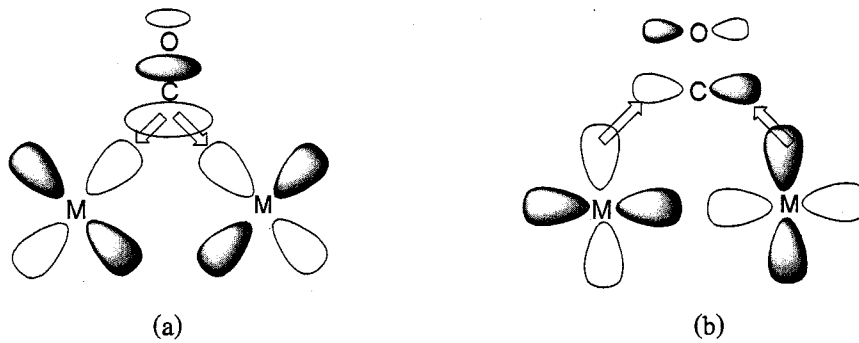
ตารางที่ 3.3 ความถี่การสั่นของพันธะ C-O ในสารประกอบที่มีลิแกนด์เป็นแบบเทอร์มินัลเท่านั้น

Complex	$\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$
$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	1748
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1859
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2000
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2100
$[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$	2240

เมื่อพิจารณาข้อมูลในตารางที่ 3.3 จะเห็นว่าแอนไอออนเชิงซ้อน $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ มีโลหะกลางที่มีขนาดเล็กที่สุด กล่าวคือมีประจุบวกในนิวเคลียสน้อยที่สุด ทำให้ความสามารถในการดึงคู่อิเล็กตรอนไม่ดี และมีศักยภาพในการเกิดพันธะย้อน ซึ่งก็คือการให้อิเล็กตรอนกลับไปยังออร์บิทัลที่เป็นแอนติบอนดิง (π^*) ของคาร์บอนิลได้ดีที่สุด นอกจากนี้ ไอออนเชิงซ้อนยังมีไทเทเนียมที่มีประจุฟอร์มัลเป็นลบ ซึ่งยิ่งเพิ่มความสามารถในการให้เกิดพันธะย้อน ทำให้ความแข็งแรงของพันธะ C-O น้อยลงมากที่สุด จึงมีความถี่ของการสั่นของพันธะน้อยที่สุด ส่วนไอออนเชิงซ้อน $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ มีไอออนเหล็กที่มีประจุฟอร์มัลเป็นบวก จึงดึงคู่อิเล็กตรอนไว้ได้ดี และเกิดพันธะย้อนได้น้อยหรือไม่เกิดเลย จึงไม่มีผลในการลดความแข็งแรงของพันธะ C-O นอกจากนี้ จะเห็นว่าความถี่การสั่นของ พันธะ C-O ในไอออนเชิงซ้อน $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ มีค่ามากกว่าความถี่การสั่นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงว่า พันธะ C-O แข็งแรงขึ้น และไม่มีการรับอิเล็กตรอนไปจากอะตอมโลหะกลางเลย การให้อิเล็กตรอนซิกมาที่เป็นอิเล็กตรอนคู่โคดเดี่ยวบนคาร์บอน

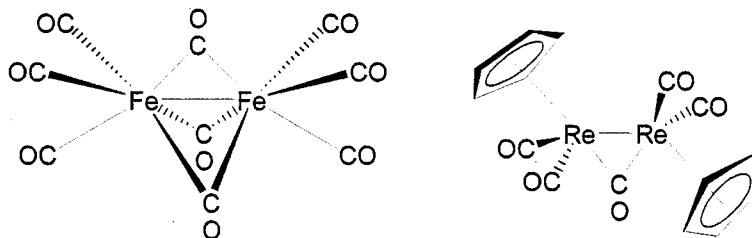
แก่โลหะกลาง ทำให้ความเป็นขั้วบวกบนอะตอมคาร์บอนลดลง ทำให้มีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันอย่างเท่าเทียมกันมากขึ้นระหว่างคาร์บอนและออกซิเจน

สำหรับลิแกนด์คาร์บอนิลที่เป็นลิแกนด์เชื่อมสองโลหะแบบสมมาตร ลักษณะการเกิดพันธะกับโลหะจะมีลักษณะที่คล้ายคลึงกับแบบเทอร์มินัล กล่าวคือมีการใช้อิเล็กตรอนซิกมา แต่จะมีข้อแตกต่างคือการซ้อนทับกันของออร์บิทัลเกิดจากออร์บิทัลซิกมาของคาร์บอนกับออร์บิทัลของโลหะ 2 อะตอมที่อยู่ติดกันและมีเครื่องหมายของออร์บิทัลเหมือนกัน และการเกิดพันธะย้อนจะเป็นการใช้อิเล็กตรอนจากออร์บิทัลของโลหะทั้งสองตัว โดยออร์บิทัลต้องมีทิศทางที่เหมาะสมสำหรับการเกิดพันธะ ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 การเกิดพันธะระหว่างโลหะกับลิแกนด์คาร์บอนิลแบบที่เชื่อมสองโลหะสองอะตอมเข้าด้วยกัน แบบสมมาตร (a) แสดงการใช้อิเล็กตรอนซิกมา และ (b) การเกิดพันธะย้อน

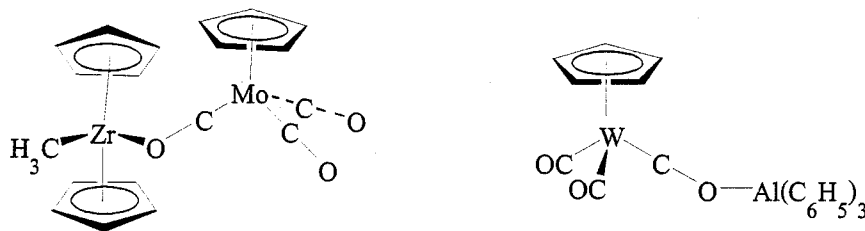
สารประกอบบางชนิดอาจมีลิแกนด์คาร์บอนิลที่เกิดพันธะกับโลหะได้มากกว่า 1 แบบ ดังตัวอย่างในรูปที่ 3.5 ตัวอย่างแรกคือ สารประกอบไดไอรอนคาร์บอนิล ($\text{Fe}_2(\text{CO})_9$) ซึ่งมีคาร์บอนิลแบบเทอร์มินัลจำนวน 6 ตัว มีความถี่ของการสั่นเท่ากับ 2082 และ 2019 cm^{-1} และมีลิแกนด์แบบเชื่อมสองโลหะแบบสมมาตร จำนวน 3 ตัว มีความถี่ของการสั่นเท่ากับ 1829 cm^{-1} ตัวอย่างที่สองคือสารประกอบ $\text{Re}_2(\text{Cp})_2(\text{CO})_5$ มีลิแกนด์คาร์บอนิลแบบเทอร์มินัล 2 ตัวบนอะตอมรีเนียมแต่ละตัว และมีลิแกนด์คาร์บอนิลแบบเชื่อมจำนวน 1 ตัว



รูปที่ 3.5 โครงสร้างของสารประกอบ $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ และ $\text{Re}_2(\text{Cp})_2(\text{CO})_5$

สำหรับการนับอิเล็กตรอนของโลหะที่มีลิแกนด์แบบเชื่อม จะถือว่าโลหะแต่ละตัวได้รับอิเล็กตรอนเพียง 1 ตัวจากลิแกนด์คาร์บอนิลแบบเชื่อม ตัวอย่างการนับอิเล็กตรอนของสารประกอบที่มีลิแกนด์คาร์บอนิลแบบเชื่อม ในสารประกอบ $\text{Re}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_5$ แสดงไว้ในตัวอย่างที่ 3.4 บทที่ 3.4

นอกจากการเกิดพันธะกับโลหะโดยการให้อิเล็กตรอนคู่ที่อยู่บนอะตอมคาร์บอน ลิแกนด์คาร์บอนิลสามารถเกิดพันธะกับโลหะได้โดยการให้อิเล็กตรอนคู่โคordinateที่อยู่บนอะตอมออกซิเจน ลิแกนด์คาร์บอนิลที่เกิดพันธะแบบนี้เรียกว่า ไอโซคาร์บอนิล (Isocarbonyl) โดยอะตอมโลหะที่มารับอิเล็กตรอนจะเป็นเบสแบบลิวอิส เช่น AlCl_3 ผลที่เกิดขึ้นคือจะได้พันธะ C-O-M ที่มีลักษณะเป็นมุมงอ และความถี่ของการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-O จะเลื่อนออกไปประมาณ $100 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ตัวอย่างสารประกอบที่มีลิแกนด์ไอโซคาร์บอนิล แสดงไว้ในรูปที่ 3.6



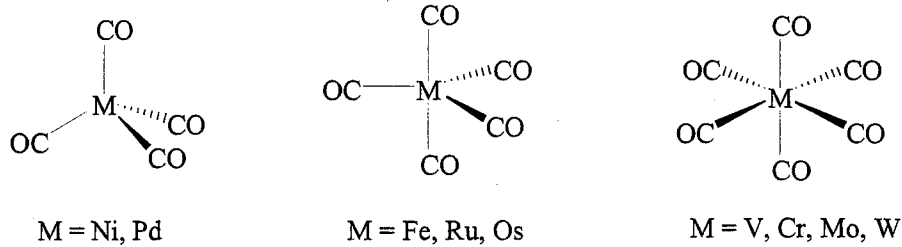
รูปที่ 3.6 ตัวอย่างสารประกอบที่มีลิแกนด์ไอโซคาร์บอนิล

3.3 สารประกอบไบนารีคาร์บอนิล

สารประกอบไบนารีคาร์บอนิล(Binary Carbonyl Complexes) คือสารประกอบที่มีเพียงอะตอมโลหะและลิแกนด์คาร์บอนิลเพียงชนิดเดียวเท่านั้น สารประกอบไบนารีคาร์บอนิลหลายชนิดมีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นไปตามกฎ 18 อิเล็กตรอน แต่ก็มีหลายชนิดที่ไม่เป็นไปตามกฎ ตัวอย่างเช่นสารประกอบ $\text{V}(\text{CO})_6$ ที่มีเพียง 17 อิเล็กตรอน อย่างไรก็ตามสารประกอบนี้จะถูกรีดิวซ์ให้กลายเป็นไอออน $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ ซึ่งมี 18 อิเล็กตรอนได้ง่าย โครงสร้างอีกแบบที่น่าจะเป็นไปได้ คือ $(\text{CO})_6\text{V}-\text{V}(\text{CO})_6$ แต่การเกิดพันธะ V-V เป็นไปได้ยาก เนื่องจากอะตอมวาเลนซ์มีขนาดเล็ก

สารประกอบไบนารีคาร์บอนิลแบ่งออกได้เป็น 3 ชนิด ตามจำนวนอะตอมของโลหะ ได้แก่ สารประกอบโมนิวเคลียร์ (Mononuclear complex) สารประกอบไดนิวเคลียร์ (Binuclear complex) และสารประกอบพอลินิวเคลียร์ (Polynuclear complex) รายละเอียดและตัวอย่างของสารประกอบแต่ละชนิด มีดังนี้

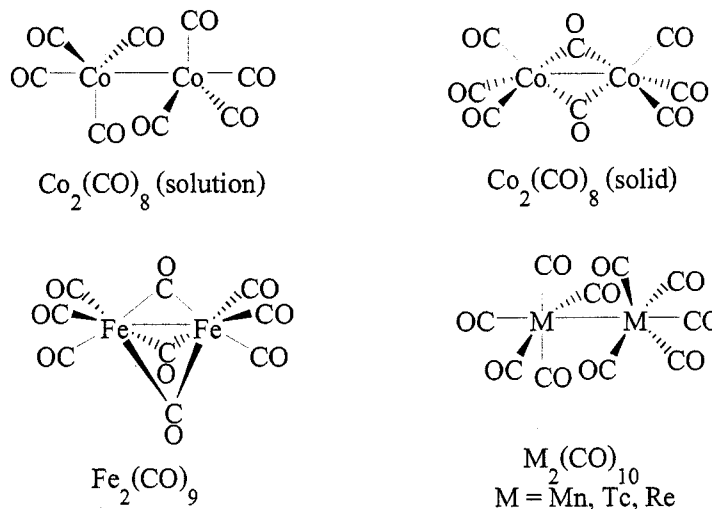
3.3.1 สารประกอบโมนิวเคลียร์ มีสูตรอย่างง่ายเป็น $[\text{M}(\text{CO})_x]$ โดยค่า x เป็นเลขจำนวนเต็มใด ๆ ขึ้นกับชนิดของโลหะ ดังแสดงในรูปที่ 3.7 ตัวอย่างเช่น สารประกอบ $[\text{M}(\text{CO})_4]$ เมื่อ M คือ Ni และ Pd สารประกอบนี้มีโครงสร้างเป็นเตตระฮีดรัล สารประกอบ $[\text{M}(\text{CO})_5]$ เมื่อ M คือ Fe , Ru และ Os สารประกอบนี้มีโครงสร้างเป็นพีรามิดคู่ฐานสามเหลี่ยม และสารประกอบ $[\text{M}(\text{CO})_6]$ เมื่อ M คือ V , Cr Mo และ W



รูปที่ 3.7 โครงสร้างของสารประกอบไบนารีคาร์บอนิลแบบโมนิวเคลียร์

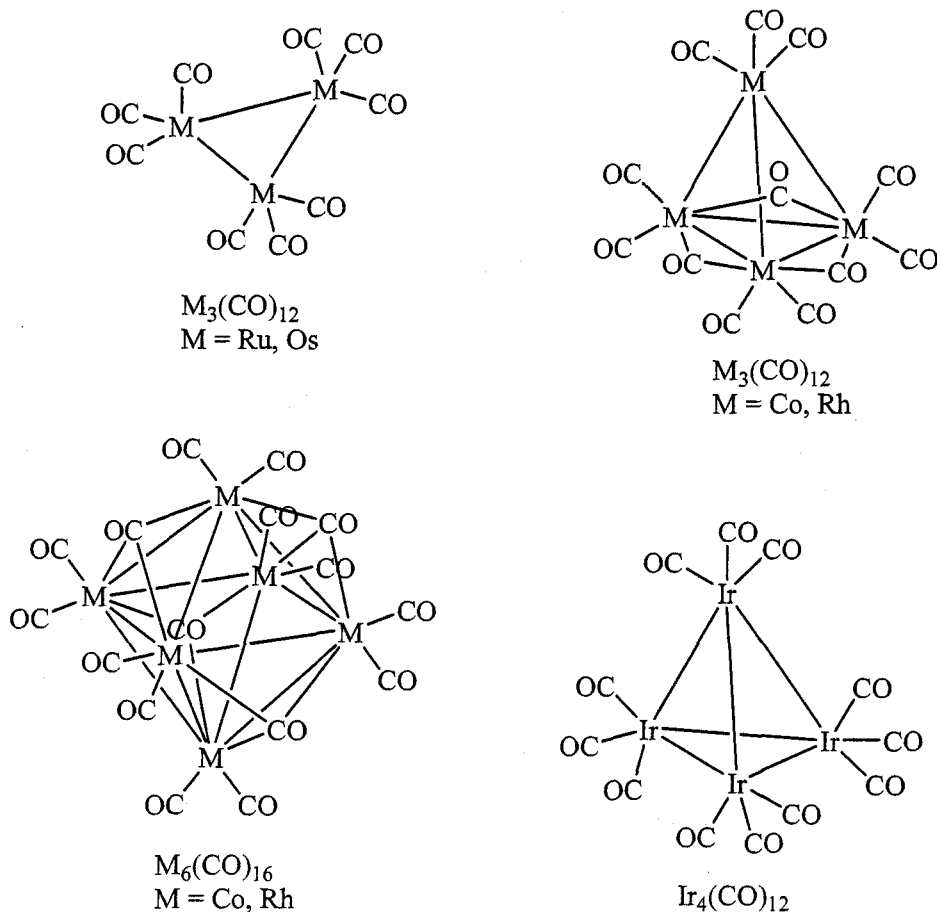
3.3.2 สารประกอบไบนิวเคลียร์ มีสูตรอย่างง่ายเป็น $[M_2(CO)_x]$ สารประกอบชนิดนี้มีพันธะ M-M ซึ่งอาจมีความเสถียรได้ด้วยตัวเอง หรืออาจมีลิแกนด์คาร์บอนิลแบบเชื่อมอย่างน้อย 1 ตัว มาช่วยเพิ่มความเสถียร รูปที่ 3.8 แสดงตัวอย่างโครงสร้างที่มีพันธะ M-M ทั้งแบบที่มีและไม่มีลิแกนด์คาร์บอนิลแบบเชื่อม

ตัวอย่างสารประกอบที่ไม่มีลิแกนด์แบบเชื่อม ได้แก่ $[Co_2(CO)_8]$ ที่อยู่ในรูปสารละลาย แต่ละอะตอมของโคบอลต์มีลิแกนด์คาร์บอนิลแบบเทอร์มินัลจับอยู่ 4 ตัว และ $[M_2(CO)_{10}]$ โดย M ได้แก่ Mn, Tc และ Re แต่ละอะตอมของโลหะมีลิแกนด์คาร์บอนิลแบบเทอร์มินัลจับอยู่ 5 ตัว ตัวอย่างสารประกอบที่มีพันธะ M-M และมีลิแกนด์คาร์บอนิลแบบเชื่อม ได้แก่ $[Co_2(CO)_8]$ ที่อยู่ในรูปของแข็งซึ่งมีลิแกนด์เชื่อม 2 ตัว อีกตัวอย่างหนึ่งคือ $[Fe_2(CO)_9]$ ซึ่งมีลิแกนด์เชื่อม 3 ตัวและมีลิแกนด์แบบเทอร์มินัล 3 ตัว จับอยู่บนโลหะแต่ละตัว



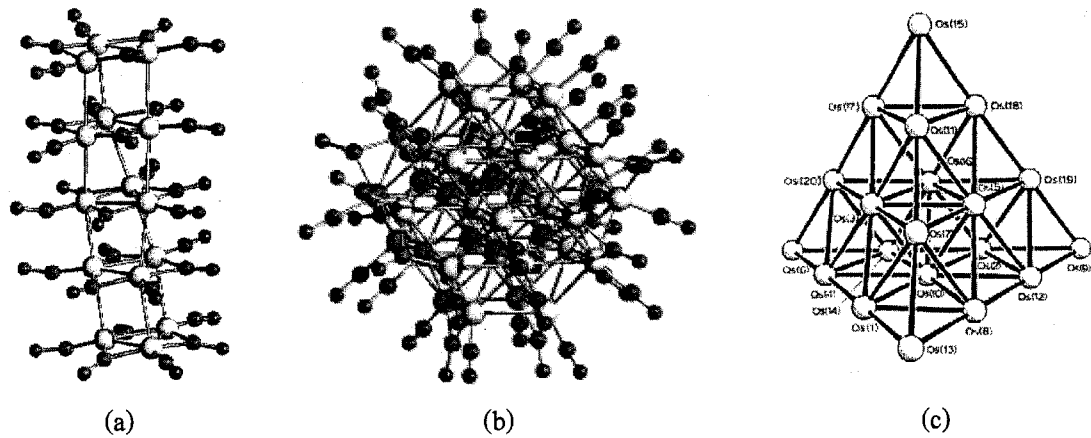
รูปที่ 3.8 โครงสร้างของสารประกอบไบนารีคาร์บอนิลแบบไดนิวเคลียร์

3.3.3 สารประกอบพอลินิวเคลียร์ มีสูตรอย่างง่ายเป็น $[M_x(CO)_y]$ โดย x มีค่าตั้งแต่ 3 ขึ้นไป สารประกอบชนิดนี้มีพันธะ M-M อย่างน้อย 3 พันธะ และอาจมีหรือไม่มีลิแกนด์คาร์บอนิลแบบเชื่อมก็ได้ ขึ้นกับชนิดของโลหะ ตัวอย่างของสารประกอบชนิดนี้แสดงไว้ในรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 โครงสร้างของสารประกอบไบนารีคาร์บอนิลแบบโพลีนิวเคลียร์

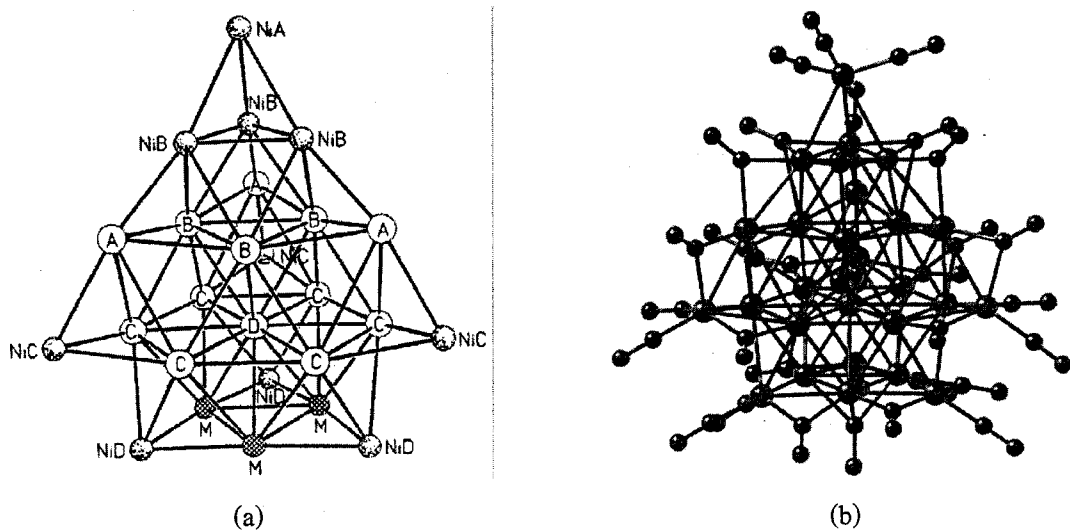
สารประกอบ $[M_3(CO)_{12}]$ ที่มี M เป็น โลหะ Ru และ Os จะไม่มีลิแกนด์แบบเชื่อม แต่เมื่อ M คือ Fe จะมีลิแกนด์เชื่อม 1 ตัว ในทำนองเดียวกัน สำหรับสารประกอบ $[M_4(CO)_{12}]$ ถ้า M คือ Ir จะไม่มีลิแกนด์แบบเชื่อม แต่เมื่อ M คือ Co และ Rh จะมีลิแกนด์เชื่อม 3 ตัวที่ฐานของรูปเตตระฮีดรัล M_4 โครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นได้แก่ $[M_6(CO)_{16}]$ โดย M คือ Co และ Rh ที่มีโครงสร้างของ M_6 เป็นแบบปิรามิดคู่ฐานสี่เหลี่ยม สารประกอบพอลีนิวเคลียร์อาจเป็นไอออนก็ได้ เช่น $[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$ ที่มีโครงสร้างของ Ni_6 เป็นแบบแอนไทปริซึม สารประกอบพอลีนิวเคลียร์ที่มีขนาดใหญ่ เช่น รูปที่ 3.10 แสดงแอนไอออน $[Pt_3(CO)_3(\mu_2-CO)_3]_n^{2-}$ ($n=2,3,4,5$) แอนไอออน $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$ นอกจากนี้แอนไอออน $[Os_{40}(CO)_{40}]^{2-}$ ที่มีโครงโลหะดังรูปที่ 3.10 c มีการจัดเรียงตัวของอะตอมโลหะแบบชิดแน่นที่สุด



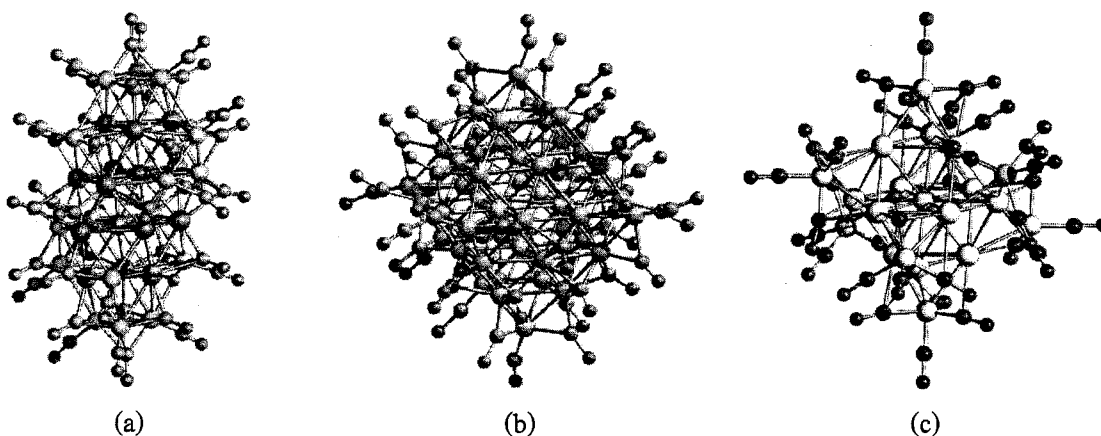
รูปที่ 3.10 ตัวอย่างสารประกอบโพลินิวเคลียร์คาร์บอนิลแบบโพลีนิวเคลียร์ที่มีจำนวนโลหะจำนวนมาก
 (a) $[Pt_3(CO)_3(\mu_2-CO)_3]_n^2$ ($n=2,3,4,5$) (b) $[Pt_{38}(CO)_{44}]^2$ (c) โครงสร้างโลหะของแอนไอออน $[Os_{40}(CO)_{40}]^2$

นอกจากสารประกอบที่มีโลหะเพียงชนิดเดียว สารประกอบพอลินิวเคลียร์อาจประกอบด้วยโลหะมากกว่า 1 ชนิด ตัวอย่างเช่น $[Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]^4$ ดังรูปที่ 3.11 ซึ่งประกอบด้วยอะตอมแพลตาเดียมและนิกเกิลที่มีการจัดเรียงตัวแบบอะตอมโลหะแบบชิดแน่นที่สุด

รูปที่ 3.12 แสดงแอนไอออน $[Ni_{16}Pd_{16}(CO)_{40}]^4$ แอนไอออน $[Ni_{38}Pt_6(CO)_{48}H_{6-n}]^{n-}$ ($n=4,5$) ซึ่งต่างก็มีโครงสร้างที่มีการจัดเรียงตัวแบบชิดแน่นคล้ายในโลหะและแอนไอออน $[Ag_{13}Fe_8(CO)_{32}]^4$ ที่มีโครงสร้างของ Ag_{13} คิวโบออกตะฮีดรัล (Cuboctahedral) ที่มีหมู่ $Fe(CO)_4$ มาจับอยู่เสมือนว่าเป็นตัวให้ 4 อิเล็กตรอนแก่อะตอมเงินแต่ละตัว



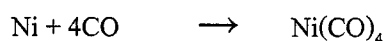
รูปที่ 3.11 โครงสร้างของแอนไอออน $[Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]^4$ โดยภาพ (a) แสดงเฉพาะโครงโลหะ และ (b) แสดงโลหะและลิแกนด์คาร์บอนิล (สีโครงโลหะ สีเขียวคือนิกเกิลและสีแดงคือแพลตาเดียม)



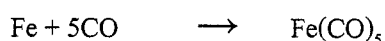
รูปที่ 3.12 (a) แอนไอออน $[Ni_{16}Pd_{16}(CO)_{40}]^{4-}$ (อะตอมสีน้ำเงิน คือแพลตาเดียมและสีเขียวคือนิกเกิล)
 (b) แอนไอออน $[Ni_{38}Pt_6(CO)_{48}H_{6-n}]^{n-}$ ($n=4,5$) (อะตอมสีเหลืองคือแพลทินัมและสีเขียวคือนิกเกิล)
 และ (c) $[Ag_{13}Fe_8(CO)_{32}]^{4-}$ (อะตอมสีขาวคือซิลเวอร์และสีฟ้าคือเหล็ก)

3.4 การสังเคราะห์สารประกอบไบนารีคาร์บอนิล

การสังเคราะห์สารประกอบไบนารีคาร์บอนิลอาจทำได้หลายแบบ วิธีการแรกคือการทำปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างโลหะกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวอย่างเช่น สารประกอบ $[Ni(CO)_4]$ ที่ใช้ในกระบวนการผลิตโลหะนิกเกิล ซึ่งเรียกว่ากระบวนการมอนด์ (Mond Process) ซึ่งมีขั้นตอนโดยย่อคือให้นิกเกิลที่อาออยู่ร่วมกับโลหะอื่น ๆ ในแร่จากธรรมชาติ ทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ทำให้เกิดเป็น $[Ni(CO)_4]$ ซึ่งเป็นสารที่ระเหยได้ แยกแก๊ส $[Ni(CO)_4]$ ที่เกิดขึ้น จากนั้นทำให้แก๊ส $[Ni(CO)_4]$ เกิดการสลายตัวเพื่อให้ได้นิกเกิลบริสุทธิ์ และนำแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้กลับไปใช้ในกระบวนการ สารประกอบ $[Ni(CO)_4]$ เป็นสารที่มีพิษ กล่าวคือเป็นสารก่อมะเร็ง ดังนั้นต้องใช้ความระมัดระวังถ้าต้องใช้สารนี้ การสังเคราะห์ $[Ni(CO)_4]$ ในห้องปฏิบัติการทำได้โดยการทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะนิกเกิลในบรรยากาศของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิไม่สูงนัก และความดัน 1 บรรยากาศ ดังสมการ

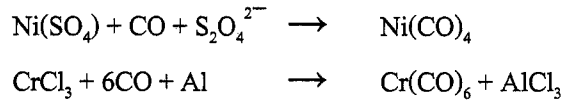


การสังเคราะห์ $Fe(CO)_5$ ทำได้โดยให้เหล็กทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ความดัน 1 บาร์ อุณหภูมิ $500^\circ C$ ดังสมการข้างล่าง นอกจากนี้เหล็กบริสุทธิ์ที่ไม่มีออกไซด์เคลือบอยู่บนผิวหน้า ก็สามารถทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ



วิธีการสังเคราะห์อีกวิธีหนึ่ง เรียกว่ารีดักทีฟคาร์บอนิลเลชัน (Reductive carbonylation) เป็นการทำปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบโลหะกับตัวรีดิวซ์ในบรรยากาศของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวอย่างเช่น

การสังเคราะห์ Ni(CO)_4 จาก $\text{Ni(SO}_4\text{)}$ กับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และ $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ และการสังเคราะห์ Cr(CO)_6 จาก CrCl_3 ซึ่งใช้อะลูมิเนียมเป็นตัวรีดิวซ์



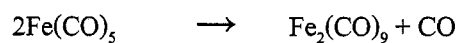
หรือการสังเคราะห์ $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ทำได้โดยการนำ Re_2O_7 มาทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยคาร์บอนมอนอกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ด้วยดังนี้



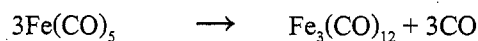
การสังเคราะห์แอนไอออน $[\text{Pd}_{13}\text{Ni}_{13}(\text{CO})_{34}]^{4-}$ ทำได้โดยการทำปฏิกิริยาระหว่าง $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ กับเกลือของแพลลาเดียม เช่น Pd(OAc)_2 หรือ $\text{Pd(MeCN)}_4(\text{BF}_4)_2$ ในตัวทำละลาย DMSO ดังสมการข้างล่าง ในปฏิกิริยานี้แพลลาเดียมจะมีเลขออกซิเดชันน้อยลง หลังจากนั้นต้องใส่ไอออนบวกคือ $[\text{PPh}_4]^+$ ลงไปเพื่อตกตะกอน



การสังเคราะห์สารประกอบไบนิวเคลียร์ อาจทำได้โดยการนำสารประกอบมอนิวเคลียร์มาทำปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัล ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเมื่อได้รับรังสี เช่น เมื่อนำสารประกอบ พอลินิวเคลียร์ Fe(CO)_5 มาฉายรังสี จะทำให้เกิดสารประกอบไบนิวเคลียร์ $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ และมีการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1 โมล ดังสมการ



การสังเคราะห์สารประกอบพอลินิวเคลียร์อาจทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาเชิงความร้อน โดยการให้ความร้อนแก่สารประกอบมอนิวเคลียร์ ทำให้เกิดการจับตัวกันเป็นโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้นและมีการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวอย่างเช่นการสังเคราะห์ $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ จากการให้ความร้อนแก่ Fe(CO)_5 ดังสมการ



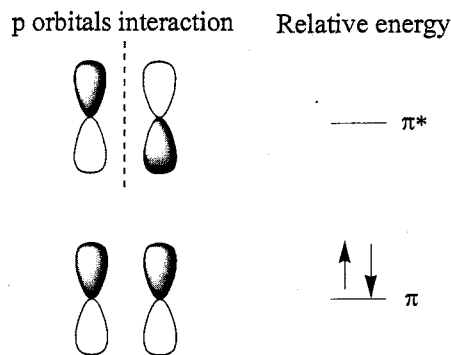
บทที่ 4

สารประกอบโลหะอินทรีย์ที่มีลิแกนด์อินทรีย์ไฮเชิงเส้น

4.1 ลิแกนด์อัลคีนีลในการเกิดเป็นสารเชิงซ้อนไพ

4.1.1 พันธะระหว่างโลหะกับลิแกนด์อัลคีนีล

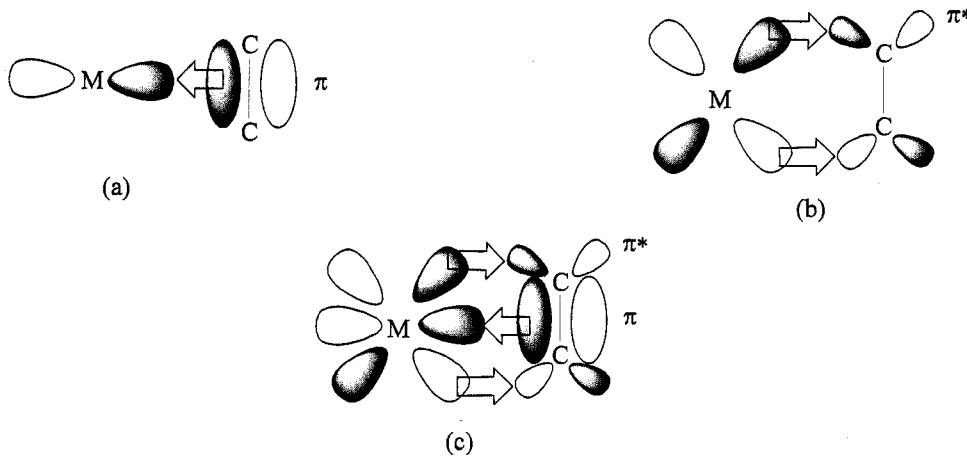
เอทิลีน ($H_2C=CH_2$) หรือเมื่อเป็นลิแกนด์ เรียกว่า อัลคีนีล (Alkenyl) มีพันธะไพที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างออร์บิทัล p ของคาร์บอน 2 อะตอม ทำให้เกิดออร์บิทัล 2 แบบ คือ แบบไพบอนดิง (π) และแบบไพแอนติบอนดิง (π^*) ดังรูปที่ 4.1 ออร์บิทัลแบบไพบอนดิงเกิดจากการซ้อนเหลื่อมกันของออร์บิทัล p จากคาร์บอนทั้งสองอะตอมและมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม คู่อิเล็กตรอนดังกล่าวเป็นคู่ที่ให้กับออร์บิทัลที่ว่างของโลหะกลางเพื่อเกิดพันธะซิกมา เรียกว่าเกิดสารเชิงซ้อนแบบไพ (π complex) เนื่องจากพันธะที่เกิดขึ้นเนื่องจากการให้อิเล็กตรอนไพ และออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงกว่าคือออร์บิทัลแบบไพแอนติบอนดิงซึ่งว่างอยู่ ออร์บิทัลนี้จะเป็นออร์บิทัลที่รับอิเล็กตรอนกลับจากโลหะกลาง เส้นประแสดงให้เห็นระนาบของ โหนด (nodal plane) บนออร์บิทัลที่เป็นแอนติบอนดิง



รูปที่ 4.1 อันตรกิริยาระหว่างออร์บิทัล p ของเอทิลีนและระดับพลังงานสัมพัทธ์

การเกิดพันธะระหว่างลิแกนด์อัลคีนีลกับโลหะแทรนซิชัน ในรูปที่ 4.2 เป็นตัวอย่างที่ง่ายที่สุดของการเกิดสารเชิงซ้อนแบบไพของโลหะ (Metal π -complex) ลักษณะการเกิดพันธะจะคล้ายกับในกรณีของลิแกนด์คาร์บอนิล คือมีการให้อิเล็กตรอนแบบซิกมาและมีพันธะย้อนแบบไพ โดยในกรณีลิแกนด์อัลคีนีล มีการให้อิเล็กตรอนไพจากทางด้านข้างของลิแกนด์ไปยังออร์บิทัลที่ว่างของโลหะกลาง และมีพันธะย้อนที่เกิดจากการให้อิเล็กตรอนกลับจากออร์บิทัลของโลหะกลางไปยังออร์บิทัลแอนติบอนดิง ซึ่งก็คือ π^* ของลิแกนด์ หลักการของพันธะเช่นนี้ เป็นแนวคิดของนักวิทยาศาสตร์ 3 ท่าน คือ เดวาร์ (Dewar) แช็ตต์ (Chatt) และ ดันแคนสัน (Duncanson) จึงเรียกว่า Dewar – Chatt – Duncanson Model การเกิดพันธะเช่นนี้ ลดความแข็งแรงของพันธะคู่และทำให้ความยาวพันธะ $C=C$ สั้นลง เมื่อเทียบกับความยาวพันธะในแก๊สเอทิลีน ตัวอย่างเช่นในสารประกอบของไซส์ (ดูรูปที่ 1.1 ในบทที่ 1) ซึ่งมีระยะห่างของพันธะ $C-C$ เท่ากับ 1.375 Å

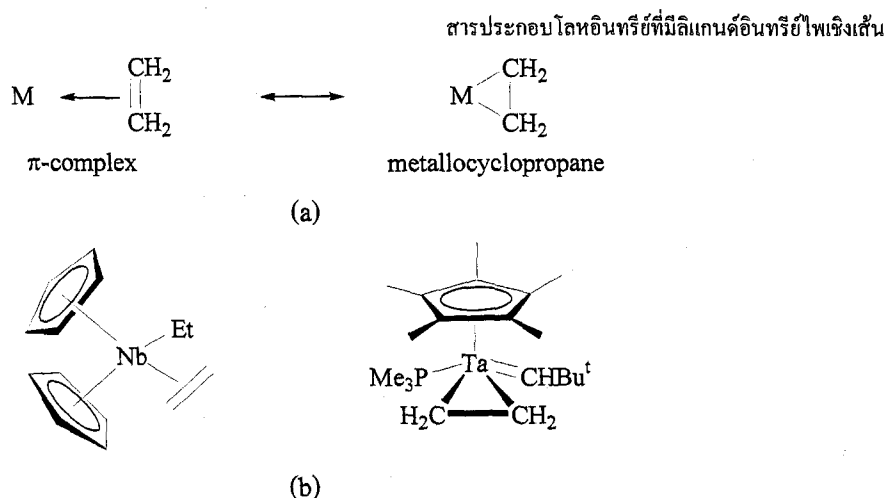
ซึ่งยาวกว่าในแก๊สเอทิลีน ซึ่งมีค่า 1.335 Å นอกจากนี้ยังเกิดการลดขนาดของมุมพันธะรอบอะตอมของคาร์บอน จาก 120° ซึ่งเป็นไฮบริไดเซชันแบบ sp^2 เปลี่ยนเป็นมุมที่ใกล้เคียงกับมุมของคาร์บอนที่เป็น sp^3



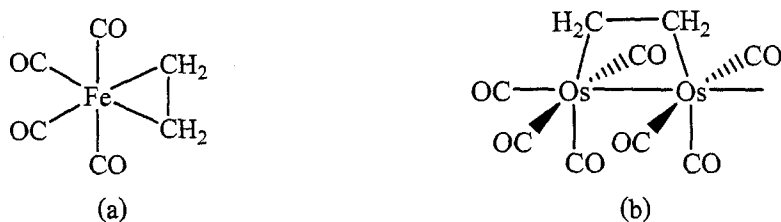
รูปที่ 4.2 (a) การให้อิเล็กตรอนแบบซิกมาจากออร์บิทัล π ของลิแกนด์อัลคีนัลไปยังออร์บิทัล p หรือ d ที่ว่างของโลหะ (b) พันธะย้อนจากออร์บิทัล d ที่มีอิเล็กตรอนของโลหะไปยังออร์บิทัลที่ว่างของลิแกนด์อัลคีนัล (c) ภาพรวมของพันธะทั้งหมด

การเกิดพันธะย้อนขึ้นกับอัลคีนและชนิดของโลหะ ในการเกิดพันธะของโลหะแทรนซิชันธาตุที่อยู่ต้นแถวของตารางธาตุ (Early transition metals) ซึ่งเป็นโลหะที่มีค่าออกซิเดชันสเตตต่ำ เช่น ไทเทเนียม และแวนเดียม โลหะเหล่านี้จะมีอิเล็กตรอน d ที่มีพลังงานสูง ดังนั้นการเกิดพันธะย้อนซึ่งเป็นการซ้อนทับกันระหว่างอิเล็กตรอน d และออร์บิทัล π^* ของอัลคีนัล จึงเกิดขึ้นได้ดีมาก ทำให้ความยาวของพันธะ C=C สั้นลงมากจนเหลือเท่า ๆ กับ ความยาวของพันธะ C-C ที่เป็นพันธะเดี่ยว เปลี่ยนรูปแบบของการเกิดพันธะกลายเป็นการเกิดพันธะระหว่างโลหะกับคาร์บอน 2 อะตอม เกิดเป็นวงแหวนสามเหลี่ยมระหว่างโลหะและคาร์บอน ดังรูปที่ 4.3 a ทำให้เลขออกซิเดชันของโลหะเพิ่มขึ้น ซึ่งก็คือการเกิดออกซิเดชัน รูปแบบการเกิดพันธะแบบนี้เรียกว่า เมทัลโลไซโคลโพรเพน (metallocyclopropane) ตัวอย่างสารประกอบที่มีลักษณะการเกิดพันธะเช่นนี้คือ สารประกอบเชิงซ้อนของ Nb และ Ta ดังรูปที่ 4.3 b ที่ความยาวพันธะของ C=C เพิ่มขึ้นจนมีค่าใกล้เคียงกับพันธะเดี่ยว โดยในสารประกอบ $NbCp_2Et(C_2H_4)$ มีความยาวพันธะ C-C ในหมู่อัลคีนเท่ากับ 1.406 Å ส่วนในสารประกอบ $Ta Cp^*(CHBu)(PMe_3)$ มีความยาวพันธะ C-C ในหมู่อัลคีนเท่ากับ 1.477 Å

ในโลหะที่มีเลขออกซิเดชันเป็นศูนย์ เช่น $Fe(CO)_4$ จะมีการเกิดพันธะย้อนจากโลหะได้ดีขึ้น เมื่อเกิดพันธะกับอัลคีน คือเกิดเป็น $(CO)_4Fe(CH_2CH_2)$ ดังรูปที่ 4.4 a ซึ่งเป็นเมทัลโลไซโคลโพรเพน ทำให้มีความยาวพันธะ C-C ยาวเท่ากับ 1.46 ± 0.06 Å ซึ่งการเกิดพันธะเช่นนี้จะเกิดได้ดีมากขึ้นกับโลหะแทรนซิชันที่หนักขึ้น เนื่องจากเลขออกซิเดชันสเตตที่มีค่าสูงของโลหะเหล่านี้มีความเสถียรมากขึ้นเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่น สารประกอบ $(CO)_4Os(CH_2CH_2)$ ที่มีความยาวพันธะ C-C เท่ากับ 1.49 Å



รูปที่ 4.3 (a) การเปลี่ยนแปลงของสารประกอบเชิงซ้อนไพ ไปเป็นเมทัลโลไซโคลโพรเพนของโลหะทรานสิชันที่อยู่ต้นแถวของตารางธาตุ (b) ตัวอย่างเมทัลโลไซโคลโพรเพน



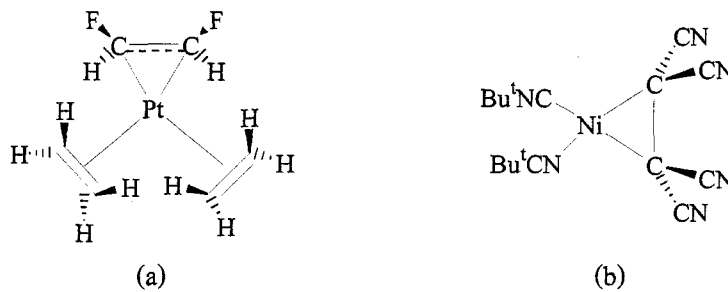
รูปที่ 4.4 (a) $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$ (b) $\text{Os}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CO})_8$

นอกจากนี้อัลคีนีลอาจเกิดพันธะกับโลหะ 2 อะตอมในสารประกอบเชิงซ้อนไดนิวเคลียร์ เรียกว่า ไดเมทัลโลไซโคลบิวเทน (Dimetallocyclobutane) เช่น ใน $\text{Os}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CO})_8$ รูปที่ 4.4 b ซึ่งเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง $\text{Na}_2[\text{Os}_2(\text{CO})_8]$ กับ $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$ ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran ย่อว่า THF) ที่อุณหภูมิ 0°C คาร์บอนอะตอมทั้งสองใน $\text{Os}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CO})_8$ เกิดพันธะกับโลหะต่างอะตอมกันและถือว่าพันธะระหว่างโลหะกับคาร์บอนแต่ละคู่เป็นพันธะซิกมา มีความยาวพันธะ C-C เท่ากับ 1.523 \AA ซึ่งทั้งความยาวพันธะและมุมพันธะของลิแกนด์อัลคีนีลจะใกล้เคียงกับอีเทนมาก ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ความยาวพันธะและมุมพันธะของอีเทน เอทิลีน เทียบกับสารประกอบที่มีลิแกนด์อัลคีนีล

สารประกอบ	ความยาวพันธะ C-C (Å)	มุมพันธะ H-C-H ($^\circ$)	มุมพันธะ C-C-H ($^\circ$)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	1.335	116.6	121.7
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	1.532	107.4	111.5
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)]$	1.375	114.9	121.1
$\text{Os}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CO})_8$	1.523	107.6	111.9

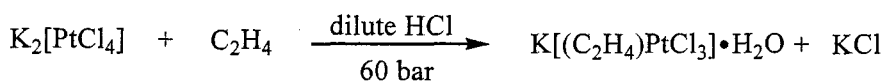
นอกจากจะขึ้นกับชนิดของโลหะแล้ว การเกิดพันธะยังขึ้นอยู่กับความความสามารถในการรับอิเล็กตรอนของออร์บิทัล ซึ่งจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับหมู่แทนที่ที่จับอยู่บนอะตอมคาร์บอน เช่น ถ้าหมู่แทนที่เป็น F หรือ CN ซึ่งเป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนได้ดี จะดึงอิเล็กตรอนไปจากคาร์บอนได้มาก และทำให้เกิดพันธะย้อนจากโลหะไปยังคาร์บอนได้ดีขึ้น ทำให้เปลี่ยนไฮบริดไอเซชันของคาร์บอนจาก sp^2 ไปใกล้เคียงกับแบบ sp^3 กรณีเช่นนี้ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนเกิดเป็นโครงสร้างเมทัลโลไซโคลโพรเพน ทำให้ระยะ M-C มีค่าน้อยกว่าการเกิดสารเชิงซ้อนแบบไพ ระยะ C-C ยาวกว่าในอัลคีน ตัวอย่างเช่น ในสารประกอบ $Pt(CH_2CH_2)_2(CF_2CF_2)$ ดังรูปที่ 4.5 a มีระยะ Pt-CF₂ เท่ากับ 1.97 Å ซึ่งสั้นกว่าระยะ Pt-CH₂ ที่มีค่าเท่ากับ 2.25 Å ส่วนระยะทางระหว่าง พันธะ C-C ใน CH₂=CH₂ เท่ากับ 1.36 Å แต่ระยะทางใน CF₂=CF₂ ยืดออกเป็น 1.44 Å อีกตัวอย่างคือ ในสารประกอบ $(Bu^tCN)_2Ni((CN)_2C=C(CN)_2)$ ใน รูปที่ 4.5 b ที่มีระยะทางของพันธะ C-C ใน $(CN)_2C=C(CN)_2$ เท่ากับ 1.48 Å



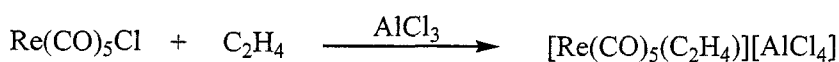
รูปที่ 4.5 (a) โครงสร้างสารประกอบ $Pt(CH_2CH_2)_2(CF_2CF_2)$ และ (b) $(Bu^tCN)_2Ni((CN)_2C=C(CN)_2)$

4.1.2 การสังเคราะห์สารประกอบที่มีลิแกนด์อัลคีน (สารประกอบโอเลฟิน)

การสังเคราะห์สารประกอบโอเลฟินอาจทำได้โดยการแทนที่ลิแกนด์เฮไลด์ด้วยอัลคีน เช่นปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารประกอบของไซส์ ซึ่งอาจทำได้โดยการต้มสารประกอบ $PtCl_4$ ในเอทานอล โดยมีกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง เอทิลีนจะเข้าแทนที่ลิแกนด์คลอโร ดังนี้



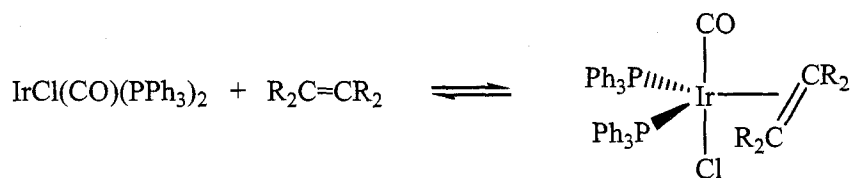
อีกตัวอย่างหนึ่งคือ การใช้ $AlCl_3$ เป็นตัวช่วยให้เกิดการแทนที่ลิแกนด์คลอโรได้ง่ายขึ้นในการสังเคราะห์ เนื่องจาก $AlCl_3$ สามารถรับลิแกนด์คลอโร กลายเป็นแอนไอออน $[AlCl_4]^-$ ได้ ดังตัวอย่างในการสังเคราะห์ $[Re(CO)_5(C_2H_4)][AlCl_4]$



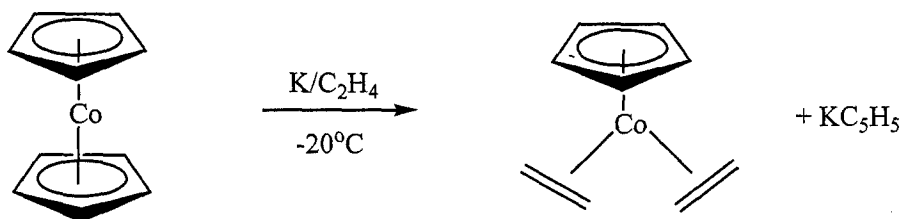
การใช้ AgBF_4 เป็นตัวช่วยในการตกตะกอนซิลเวอร์เฮไลด์ และปล่อยให้ $[\text{BF}_4]^-$ ทำหน้าที่เป็นแอนไอออน ตัวอย่างคือการสังเคราะห์สารประกอบโคออร์ดิเนชัน $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)][\text{AlCl}_4]$ ที่มีการตกตะกอนของ AgI



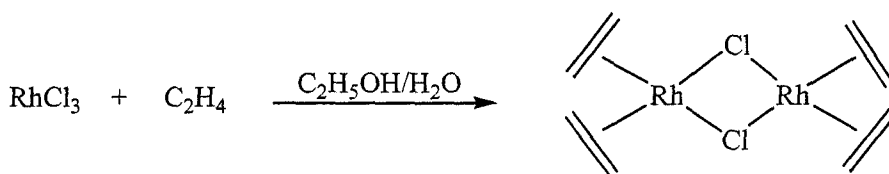
ถ้าสารประกอบโลหะอินทรีย์ยังมีอิเล็กตรอนไม่ครบ 18 อาจเติมเอทิลีนลงไปได้โดยไม่ต้องกำจัดลิแกนด์อื่นออก ดังตัวอย่างต่อไปนี้ ซึ่งเป็นการใช้สารตั้งต้น $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ที่โลหะกลาง Ir มีอิเล็กตรอนวงนอกเท่ากับ 16 อิเล็กตรอน และเมื่อเติมเอทิลีนแล้ว จะมีอิเล็กตรอนเพิ่มเป็น 18



นอกจากนี้ยังมีการสังเคราะห์โดยใช้เกลือของโลหะ ทำปฏิกิริยากับเอทิลีน โดยมีสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ ตัวอย่างเช่น การใช้โปแตสเซียม ในการรีดิวซ์เมทัลโลซีนและทำให้ลิแกนด์ไซโคลเพนตะไดอินหลุดออกไปดังสมการข้างล่าง ซึ่งสารประกอบ $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ เป็นรีเอเจนต์ที่ประโยชน์มากในการสังเคราะห์สารประกอบแซนวิช เพราะใช้เป็นตัวพาหน่วยครึ่งแซนวิช CpCo เนื่องจากลิแกนด์เอทิลีนถูกแทนที่ได้ง่าย



หรือปฏิกิริยาของ RhCl_3 กับเอทิลีน ในสารละลายผสมระหว่างน้ำและเอทิลแอลกอฮอล์ ซึ่งเอทิลีนทำหน้าที่เป็นทั้งลิแกนด์ตัวใหม่และเป็นตัวรีดิวซ์ด้วย



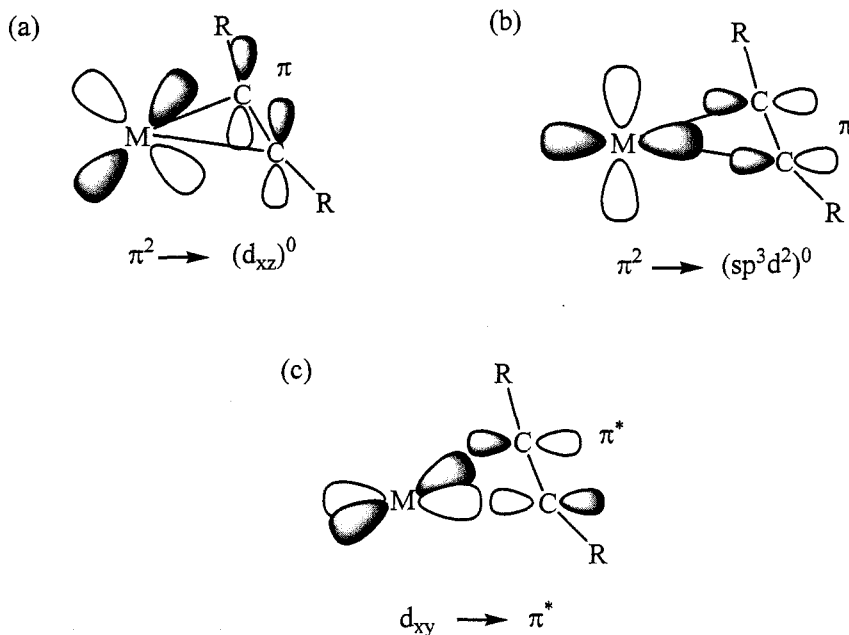
4.2 ลิแกนด์อัลไคน์

4.2.1 ลักษณะการเกิดพันธะของอัลไคน์กับโลหะ

อะเซทิลีน ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) หรือ อัลไคน์ ($\text{RC}\equiv\text{CR}$) ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีพันธะสามระหว่างคาร์บอน 2 อะตอม สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะทรานซิชันได้เช่นเดียวกับอัลคีน เมื่อเป็นลิแกนด์เรียกว่าอัลไคน์ (Alkynyl) โดยมีลักษณะการเกิดพันธะที่เหมือนกัน สิ่งที่แตกต่างคือพันธะ $\text{C}\equiv\text{C}$ มีพลังงาน

สูงกว่า และว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าพันธะ C=C นอกจากนี้ยังมีสิ่งที่แตกต่างกันอีก คือ อัลไคนิลเป็นตัวรับอิเล็กตรอนไฟที่ดีกว่าอัลคีนิล และเนื่องจากอัลไคนิลมีอิเล็กตรอนไฟ 2 คู่ที่ตั้งฉากกัน ดังนั้นจึงเป็นลิแกนด์ที่ให้อิเล็กตรอน 2 ตัว หรือ 4 ตัวก็ได้ อย่างไรก็ตาม หากเกิดเป็นส่วนหนึ่งของคลัสเตอร์ของโลหะ มักจะสูญเสียพันธะสามที่มีพลังงานสูง และสุดท้ายคืออัลไคนิลมักเกิดปฏิกิริยาการแทรก (Insertion) และเกิดปฏิกิริยาไซโคลไตรเมอร์ไรเซชัน (Cyclotrimerization) เกิดเป็นแอรีน ($-C_6H_5$)

รูปที่ 4.6 แสดงอันตรกิริยาระหว่างออร์บิทัลของโลหะกับออร์บิทัลของลิแกนด์อัลไคนิล **รูปที่ 4.6 a** คือพันธะหลักในการเกิดสารประกอบ เป็นลักษณะการให้อิเล็กตรอนจากพันธะไพของลิแกนด์อัลไคนิลไปยังออร์บิทัล d ที่ว่างอยู่ของโลหะกลาง (ในรูปคือออร์บิทัล d_{xz}) ส่วน **รูปที่ 4.6 b** เป็นการเกิดพันธะซิกมา โดยการให้อิเล็กตรอนไฟจากอัลไคนิลไปยังออร์บิทัล sp^3d^2 ที่เกิดจากการไฮบริไดซ์ที่ว่างอยู่ และ **รูปที่ 4.6 c** เป็นการเกิดพันธะย้อน โดยเป็นการให้อิเล็กตรอนกลับจากออร์บิทัลของโลหะ (ในรูปคือ d_{xy})

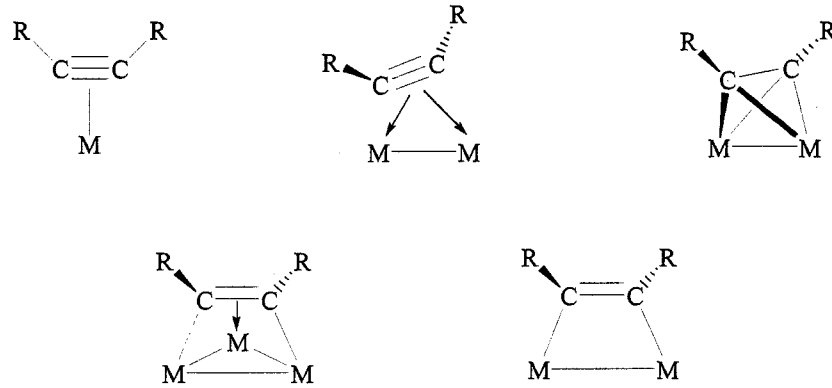


รูปที่ 4.6 อันตรกิริยาระหว่างออร์บิทัลของโลหะและอัลไคน์

เนื่องจากข้อจำกัดจากทิศทางของออร์บิทัล การเกิดพันธะทุกแบบอาจเกิดพร้อมกันไม่ได้ แต่ถ้าเป็นสารประกอบที่มีโลหะอะตอม 2 ตัว จะสามารถเกิดพันธะได้มากขึ้นโดยอาจเกิดพันธะซิกมากับโลหะตัวแรก และเกิดพันธะไพกับโลหะตัวที่สอง หรือในกรณีที่สารประกอบที่มีโลหะอะตอมเดียวที่มีลิแกนด์อัลไคน์ ถ้ามีอิเล็กตรอนของโลหะกลางยังไม่ครบ 18 ก็อาจทำให้เกิดการให้อิเล็กตรอนเพิ่มจากอิเล็กตรอนไฟอีกคู่หนึ่งที่ตั้งฉากกัน ทำให้อัลไคน์เป็นผู้ให้ 4 อิเล็กตรอน

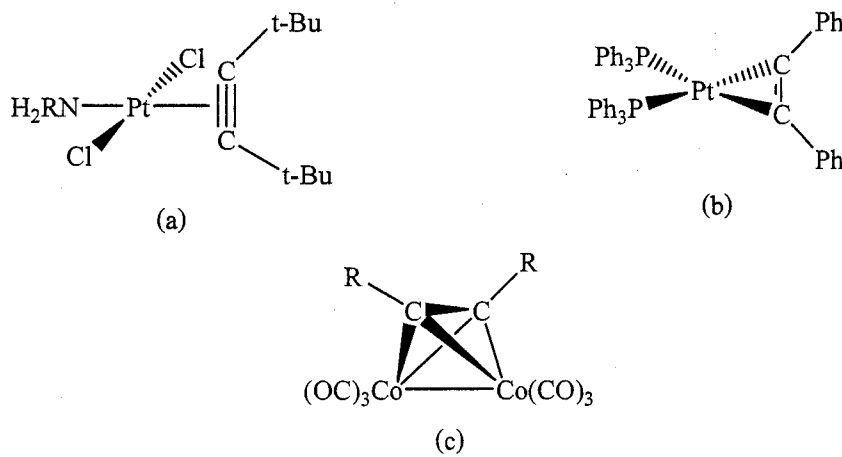
รูปที่ 4.7 แสดงให้เห็นว่าอัลไคน์เกิดพันธะกับโลหะได้หลายแบบ ทั้งที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะอะตอมเดียวแบบโมโนนิวเคลียร์หรือสารเชิงซ้อนแบบไพ หรือ กับโลหะ 2 อะตอมแบบไดนิวเคลียร์ และกับโลหะ 3 อะตอมแบบพอลินิวเคลียร์ เมื่อเกิดพันธะกับโลหะแล้วจะเกิดพันธะย้อนได้

เช่นเดียวกัน ผลทำให้มุมพันธะ R-C-C ลดลงอย่างชัดเจน จาก 180 องศา ในลิแกนด์อิสระ เหลือเพียงประมาณ 140 – 160 องศา ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้จะมากกว่าในกรณีของอัลคีน



รูปที่ 4.7 ลักษณะการเกิดพันธะระหว่างอัลไคน์กับโลหะ

รูปที่ 4.8 แสดงตัวอย่างของสารประกอบที่มีลิแกนด์อัลไคนิด การจัดเรียงตัวของลิแกนด์จะอยู่ในทิศทางที่ทำให้เกิดพันธะย้อนได้มากที่สุด ตัวอย่างแรกคือการเกิดเชิงซ้อนแบบไพ ที่มีแนวพันธะ C≡C ตั้งฉากกับระนาบของลิแกนด์ตัวอื่น ๆ ใน $\text{PtCl}_2(\text{Bu}'\text{C}\equiv\text{CBu}')(\text{p-tol})\text{NH}_2$ ในรูปที่ 4.8 a กรณีนี้โลหะแพลทินัมมีออกซิเดชันสเตตเป็น +2 ทำให้การเกิดพันธะย้อนมีน้อย การจัดเรียงตัวให้ตั้งฉากกับลิแกนด์อื่น ๆ เป็นการลดความเคาะในโครงสร้างจากหมู่บิวทิล (-t-Bu) ความยาวพันธะ C≡C มีค่าเท่ากับ 1.24 Å และมุมพันธะ R-C-C มีค่าเท่ากับ 163 องศา



รูปที่ 4.8 ตัวอย่างของสารประกอบที่มีลิแกนด์อัลไคนิด (a) $\text{PtCl}_2(\text{Bu}'\text{C}\equiv\text{CBu}')(\text{p-tol})\text{NH}_2$

(b) $\text{Pt}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)_2$ และ (c) $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{RC}\equiv\text{CR})$

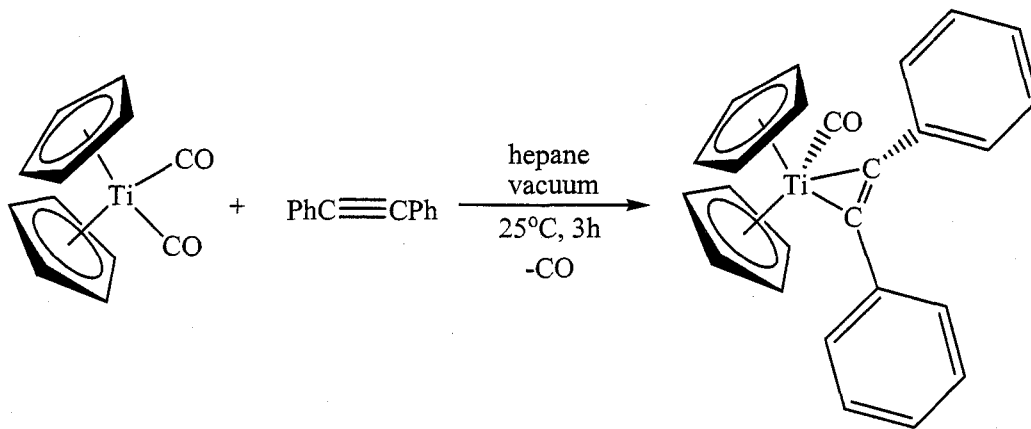
ตัวอย่างที่สองคือการเกิดพันธะของอัลไคนิดในระนาบเดียวกับลิแกนด์อื่น ในสารประกอบ $\text{Pt}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)_2$ ในรูปที่ 4.8 b เรียกว่าเป็นสารประกอบเมทัลโลไซโคลโพรพีน (Metallocyclopropene)

เนื่องจากอัลไคน์จับกับตำแหน่งโคออร์ดิเนชัน 2 ตำแหน่ง ของแพลทินัม กล่าวคืออะตอมคาร์บอนทั้งสองตัวเกิดพันธะกับแพลทินัม ในกรณีนี้โลหะกลางแพลทินัมมีออกซิเดชันสเตตเป็นศูนย์ ทำให้การเกิดพันธะย้อนได้มากขึ้น ทำให้เกิดการยืดออกของพันธะ C≡C ทำให้ความยาวพันธะเหลือเท่ากับ 1.32 Å ใกล้เคียงกับความยาวของพันธะคู่และมุมพันธะ R-C-C มีค่าเท่ากับ 140 องศา ในกรณีของสารเชิงซ้อนไดนิวเคลียร์ เช่น $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{RC}\equiv\text{CR})$ ในรูปที่ 4.8 c พันธะ C≡C ยังยืดออกมากขึ้น จากประมาณ 1.20 Å ในสารประกอบ $\text{RC}\equiv\text{CR}$ เป็น 1.35 – 1.37 Å โดยโครงสร้างของ Co_2C_2 มีรูปร่างเป็นแบบเตตระฮีดรัล

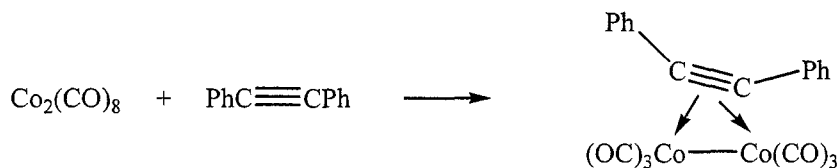
ถ้าลิแกนด์มีเฮไลด์เป็นหมู่แทนที่ กล่าวคือมีสูตรเป็น $\text{XC}\equiv\text{CX}$ เสถียรภาพของสารประกอบอัลไคนิลจะเพิ่มขึ้น เมื่อเฮไลด์มีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนมากขึ้น กล่าวคือมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงขึ้น

4.2.2 การสังเคราะห์สารประกอบที่มีลิแกนด์อัลไคนิล

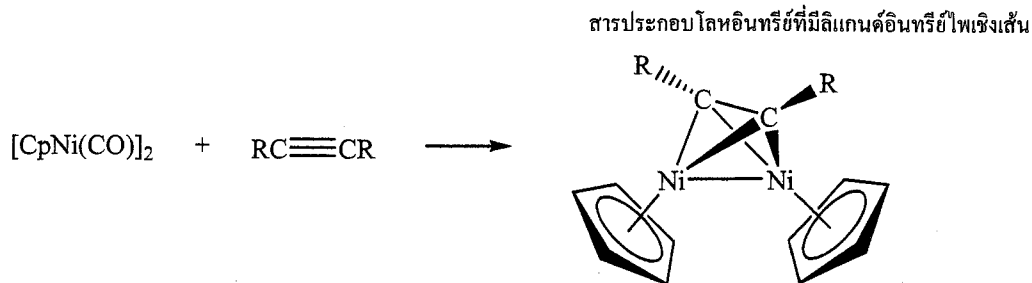
การสังเคราะห์สารประกอบอัลไคนิล ทำได้โดยการเติมอัลไคน์ลงบนอะตอมโลหะกลาง โดยอาจเป็นการแทนที่หรือเป็นการเพิ่มจำนวนลิแกนด์ ตัวอย่างแรกของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ คือการเติมอัลไคนิลลงบนไทเทเนียม ซึ่งมีการหลุดออกของลิแกนด์คาร์บอนิลด้วย



การสังเคราะห์สารประกอบที่มีอัลไคน์เชื่อมอะตอมโลหะ 2 อะตอม ทำได้โดยการทำปฏิกิริยาระหว่างอัลไคน์กับสารประกอบตั้งต้นที่มีอะตอมโลหะ 2 ตัวอยู่แล้ว โดยมักมีการกำจัดลิแกนด์คาร์บอนิลออก เช่นเดียวกัน ดังตัวอย่างการสังเคราะห์สารประกอบของโคบอลต์ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ซึ่งเป็นสารประกอบไบนารีคาร์บอนิลแบบไดนิวเคลียร์ โดยอัลไคนิลให้อิเล็กตรอนไปกับ Co ทั้งสองอะตอม และมีการกำจัดลิแกนด์คาร์บอนิลออกจาก Co แต่ละตัว และสารผลิตภัณฑ์ยังคงเป็นสารประกอบไดนิวเคลียร์

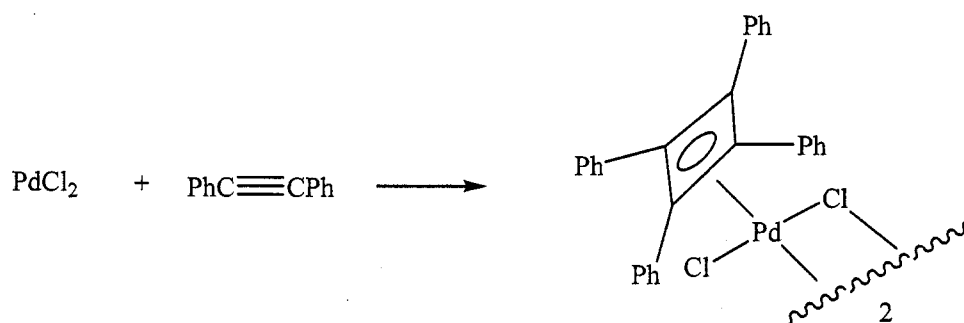


ส่วนการสังเคราะห์สารประกอบแบบไดนิวเคลียร์ของนิกเกิล ใช้สารตั้งต้นคือ $[\text{CpNi}(\text{CO})]_2$ ทำปฏิกิริยากับอัลไคน์ ในกรณีนี้มีการกำจัดลิแกนด์คาร์บอนิลและสารผลิตภัณฑ์มีลิแกนด์อัลไคนิลเชื่อมกับโลหะทั้งสองอะตอม

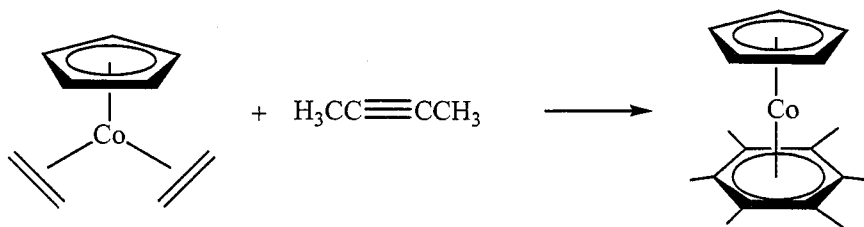


4.2.3 การเกิดโอลิโกเมอร์ไซเซเนสของอัลไคน์

การทำปฏิกิริยาระหว่างอัลไคน์กับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ มักทำให้ลิแกนด์อินทรีย์เกิดการจับกันเป็นโมเลกุลวงแหวน เรียกว่าเกิดปฏิกิริยาโอลิโกเมอร์ไซเซเนส (Oligomerization) ซึ่งเหมือนกับปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไซเซเนสแต่ต่างกันตรงที่สารผลิตภัณฑ์เป็นโมเลกุลที่สั้นกว่ามาก โดยส่วนใหญ่จะใช้มอนอเมอร์ในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่า 10 หน่วย ตัวอย่างการเกิดโอลิโกเมอร์ไซเซเนสของอัลไคน์ ได้แก่ การเกิดไดเมอร์ไซเซเนส ไตรเมอร์ไซเซเนส หรือเตตระเมอร์ไซเซเนส โดยหลายกรณีมักเกิดเป็นสารประกอบที่เป็นวงแหวน ตัวอย่างแรกคือการเกิดไดเมอร์ไซเซเนสของ $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ เมื่อทำปฏิกิริยากับ PdCl_2 โดยมีการเชื่อมโลหะกลางแพลลาเดียมโดยลิแกนด์คลอโรแบบเชื่อม

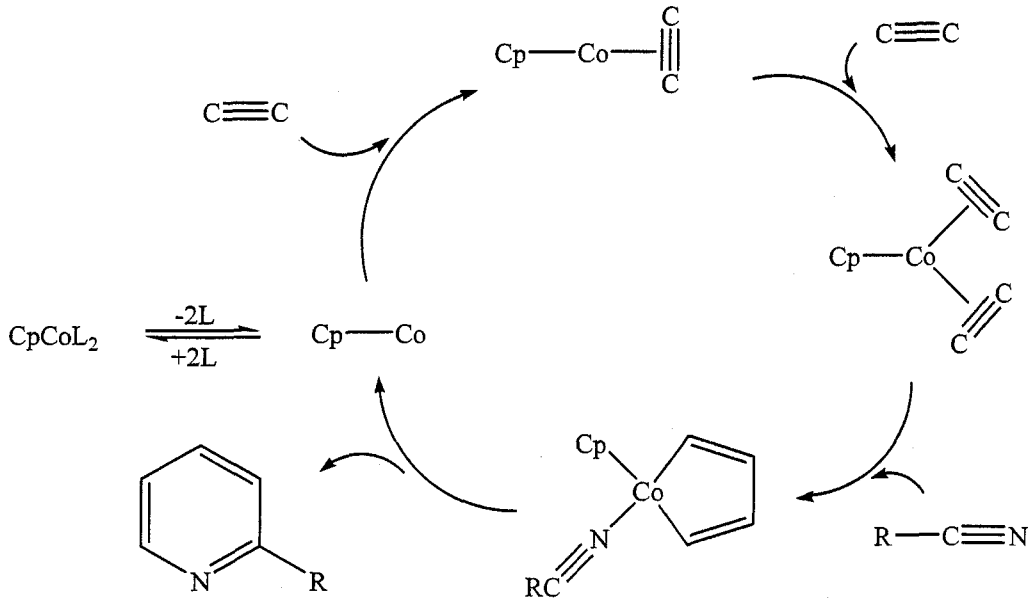


สารประกอบ $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ เป็นตัวพาหน่วยครึ่งแซนวิช CpCo เมื่อทำปฏิกิริยากับ $\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$ ทำให้เกิดไตรเมอร์ไซเซเนส โดยอะตอมกลางคือ โคบอลต์มีอิเล็กตรอนวงนอกถึง 20 อิเล็กตรอน



สารประกอบ $\text{CpCo}(\text{COD})$ มีลักษณะการเกิดปฏิกิริยากับอัลไคน์คล้ายข้างต้น สารประกอบดังกล่าวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโคโคโรเมอร์ไซเซเนสของอัลไคน์และไนไตรล์ ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นไพริดีนที่มีหมู่อัลคิลเกาะอยู่ โดยมีวัฏจักรของปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 4.9 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริงคือ CpCo เกิดจากการกำจัดลิแกนด์ L_2 เช่น COD ออกด้วยความร้อน ซึ่งโคบอลต์มีอิเล็กตรอนวงนอกเพียง 14 อิเล็กตรอน หลังจากนั้น CpCo เกิดปฏิกิริยาการเติมอัลไคน์ทีละตัวตามลำดับ หลังจากนั้นจึงเกิดเป็นวงแหวนที่มีโคบอลต์อยู่ที่มุมหนึ่งหรือไซโคลเมทัลโลเพนตะไดเอิน (Cyclometallopentadiene) ทำให้จำนวนอิเล็กตรอน

ของโคบอลต์ลดลง ทำให้สามารถรับไนไตรต์เพิ่มเข้าเป็นลิแกนด์ได้อีกตัวหนึ่ง หลังจากนั้นจะเกิดการเคลื่อนย้ายของไนไตรต์เข้าร่วมกับไดอินเกิดเป็นอัลคิลไพริดีน พร้อมกับการได้ตัวเร่งปฏิกิริยา CpCo กลับคืนมา



รูปที่ 4.9 วัฏจักรการเร่งปฏิกิริยาโคไตรเมอไรเซชันของไคน์อัลที่มี CpCoL₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

4.3 ลิแกนด์อัลลิล

4.3.1 ลักษณะพันธะระหว่างโลหะกับลิแกนด์อัลลิล

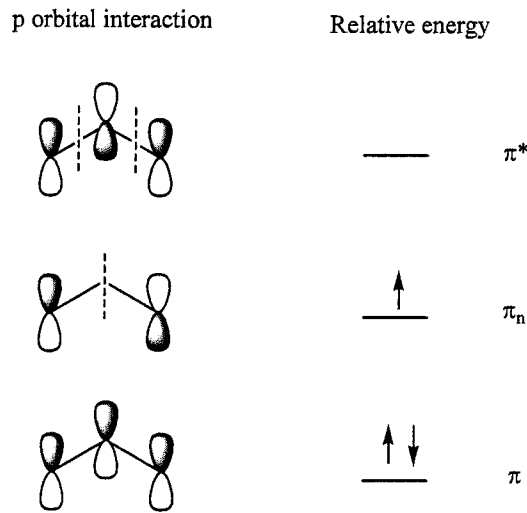
หมู่อัลลิล (C₃H₅) ประกอบด้วยคาร์บอน 3 อะตอม และเป็นระบบไพ สามารถเกิดพันธะกับโลหะได้หลายแบบดังแสดงในรูปที่ 4.10 โดยแบบแรกเป็นแบบหมู่อัลลิลทั่วไป เป็นผู้ให้อิเล็กตรอน 2 ตัว (ถ้านับแบบไอออนิก) แบบที่สองเป็นไตรแฮปโต (η^3 -) และสองแบบสุดท้ายเกิดเรโซแนนซ์กัน



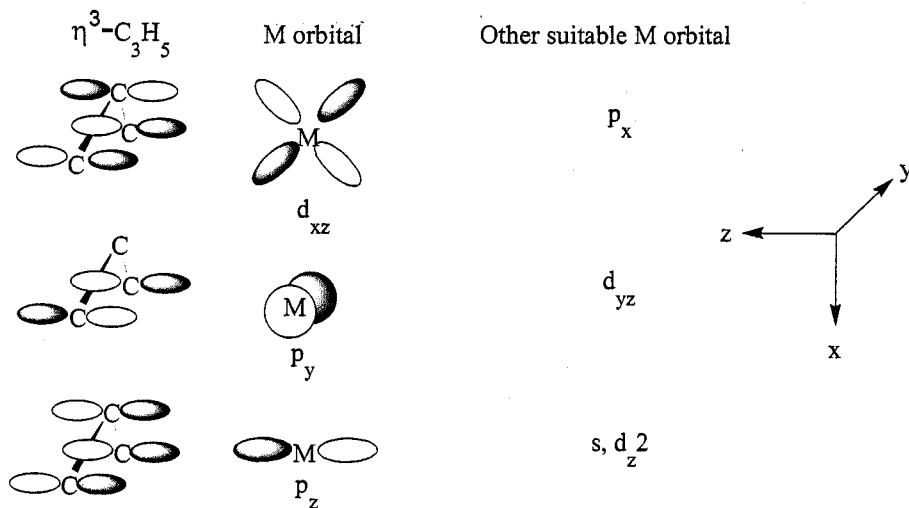
รูปที่ 4.10 ลักษณะการเกิดพันธะระหว่างอัลลิลกับโลหะ

ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะการเกิดพันธะแบบไตรแฮปโต ในการนับอิเล็กตรอนแบบโคเวเลนต์จะถือว่าเป็นอนุต คือมีอิเล็กตรอนเดี่ยว ($\hat{\cdot}$) โมเลกุลจะประกอบด้วยออร์บิทัล p จากอะตอมคาร์บอนแต่ละตัว รูปร่างของออร์บิทัลที่เหมาะสมกับการเกิดพันธะแสดงไว้ในรูปที่ 4.11 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่มีพลังงานต่ำที่สุด คือ π เป็นออร์บิทัลบอนดิงมีเฟสของออร์บิทัลที่อยู่ในทิศทางที่เสริมกันและมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม ส่วนระดับพลังงานที่สูงขึ้นคือ π^* เป็นนอนบอนดิงซึ่งมีระนาบของโหนดคือเส้นแบ่งครึ่งโมเลกุลโดย

ผ่านอะตอมคาร์บอนที่อยู่ตรงกลาง ในกรณีนี้ คาร์บอนอะตอมกลางอาจทำหน้าที่เป็นตัวให้หรือตัวรับอิเล็กตรอนก็ได้ โดยทั่วไป มุม C-C-C ภายในลิแกนด์จะมีค่าใกล้เคียง 120° ซึ่งเป็นลักษณะของการเกิดไฮบริดเซชันแบบ sp^2 และออร์บิทัลสุดท้ายคือออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานสูงสุดและเป็นแอนติบอนดิง คือออร์บิทัล π^* ซึ่งมีระนาบของโหนด เป็นสอง ซึ่งจะเห็นว่าถ้าจำนวนโหนดมีมากขึ้น ระดับพลังงานจะสูงขึ้น



รูปที่ 4.11 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของลิแกนด์อัลลิล



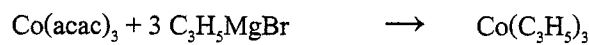
รูปที่ 4.12 ลักษณะสมมาตรของออร์บิทัลของลิแกนด์อัลลิลกับออร์บิทัลของโลหะกลาง

ออร์บิทัลของโลหะกลางหลายอัน มีสมมาตรที่เหมาะสมในการเกิดอันตรกิริยากับลิแกนด์อัลลิล ดังแสดงในรูปที่ 4.12 ลิแกนด์อัลลิลมักจะจับกับโลหะในลักษณะที่เป็นไตรแฮปโต (η^3) คือใช้คาร์บอนทั้ง 3 อะตอมในการเกิดพันธะกับโลหะกลาง โดยใช้ออร์บิทัลไพที่มีอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ไปมาได้ (Delocalized π orbitals) นอกจากนี้ยังสามารถเกิดพันธะแบบโมโนแฮปโต (η^1) ได้ โดยใช้คาร์บอนตัวแรกเกิดพันธะกับ

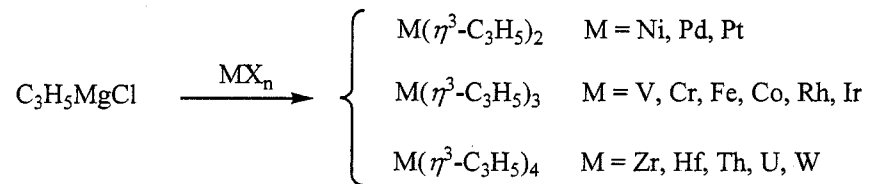
โลหะ การเปลี่ยนแปลงระหว่างโมโนแฮปโตและไตรแฮปโตมักเกิดจากการเพิ่มหรือลดลิแกนด์ร่วม ซึ่งทำให้การจำนวนอิเล็กตรอนเป็นไปตามกฎ 18 อิเล็กตรอน

4.3.2 การสังเคราะห์สารประกอบอัลลิล

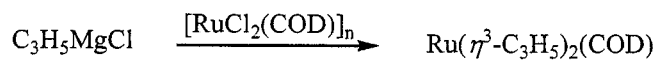
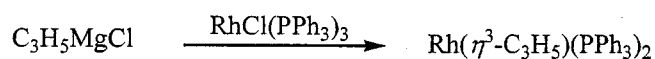
การสังเคราะห์สารประกอบอัลลิลทำได้หลายแบบ วิธีแรกเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างเกลือของโลหะแทรนซิชันกับสารประกอบโลหะอินทรีย์ของธาตุหมู่หลักซึ่งมีสูตรเป็น C_3H_5MgBr ซึ่งเรียกว่าปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนโลหะ (Transmetalation) เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงโลหะที่จับอยู่กับลิแกนด์อัลลิล ตัวอย่างปฏิกิริยาคือการสังเคราะห์สารประกอบไบนารีอัลลิล (Binary allyl) ของโคบอลต์จาก $Co(acac)_3$ ซึ่งสารผลิตภัณฑ์ $Co(C_3H_5)_3$ สลายตัวเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า $-55^\circ C$



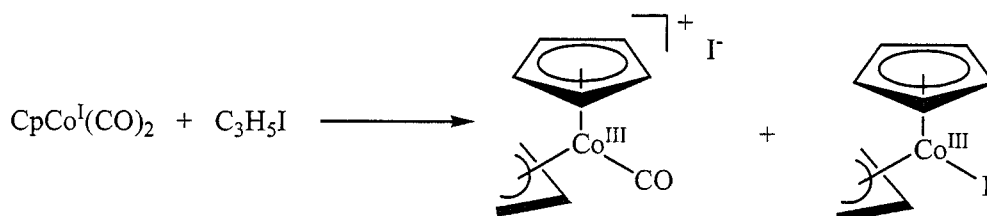
ถ้าสารตั้งต้นเป็นเกลือของเฮไลด์ที่มีสูตรคือ MX_n ทำปฏิกิริยากับ C_3H_5MgCl จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไบนารีอัลลิล โดยจำนวนลิแกนด์อัลลิลจะขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ ดังสมการต่อไปนี้



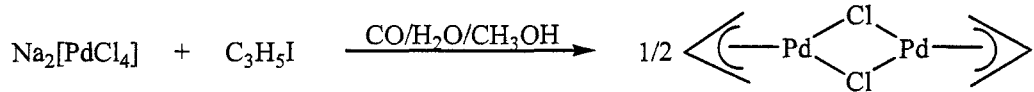
การใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชันทำปฏิกิริยากับ C_3H_5MgCl จะได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีทั้งลิแกนด์อัลลิลและลิแกนด์อื่น ดังตัวอย่างการเตรียมสารประกอบของโรเดียมและรูทีเนียม ดังนี้



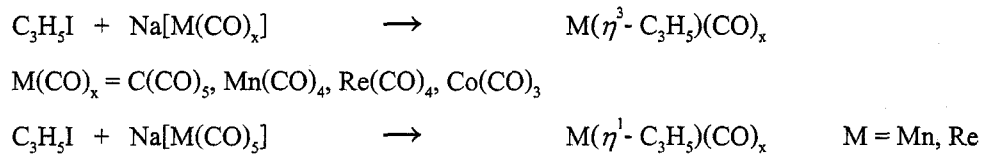
การสังเคราะห์สารประกอบอัลลิล อาจทำได้โดยการทำปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบคาร์บอนิลกับอัลลิลเฮไลด์ (C_3H_5X) เช่นการสังเคราะห์สารประกอบของโคบอลต์ที่มีลิแกนด์อัลลิล



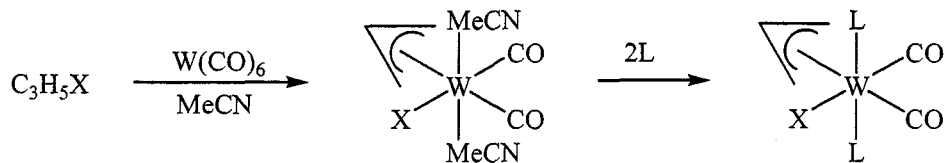
ปฏิกิริยาระหว่างเกลือโซเดียมของแพลลาเดียมเตตระคลอไรด์ ($\text{Na}[\text{PdCl}_4]$) กับอัลลิลเฮไลด์ในบรรยากาศของคาร์บอนมอนอกไซด์ และตัวทำละลายน้ำและเมทานอล จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมอร์ของแพลลาเดียมที่มีลิแกนด์คลอไรด์เป็นลิแกนด์เชื่อม ดังนี้



ปฏิกิริยาของอัลลิลเฮไลด์กับแอนไอออนของสารประกอบคาร์บอนิลที่โลหะกลางที่มีอิเล็กตรอนวงนอกยังไม่ครบ 18 ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเติม โดยอาจเกิดเป็นสารประกอบไบทรานส์ไพโด หรือ โมโนแฮปโต ดังนี้



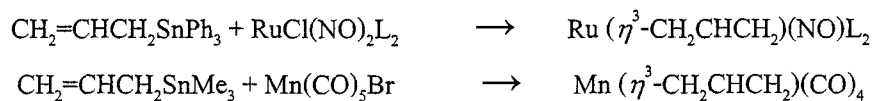
ส่วนปฏิกิริยาของอัลลิลเฮไลด์กับ $\text{W}(\text{CO})_6$ ในตัวทำละลายอะซีโตนไนไตรล์ จะเกิดปฏิกิริยาการเติมแบบออกซิเดทีฟ ลิแกนด์อัลลิลเฮไลด์จะแตกตัว แล้วหมู่อัลลิลและเฮไลด์เข้าจับกับโลหะกลาง และอะซีโตนไนไตรล์ซึ่งทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ได้ด้วย เข้าจับกับโลหะอีก 2 ตำแหน่ง ทำให้มีการกำจัดลิแกนด์คาร์บอนิลออกไป 4 ตัว เมื่อเติมลิแกนด์ชนิดอื่นเข้าไป ลิแกนด์ตัวใหม่จะทำเข้าไปแทนที่ซีโตนไนไตรล์



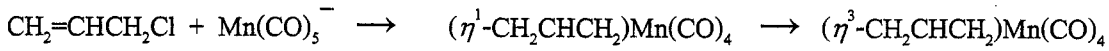
การสังเคราะห์สารประกอบของโมลลิบดีนัมจากอัลลีน เกิดจากการเคลื่อนย้ายตำแหน่งของลิแกนด์ไฮไดร้ออกจากโพรพีน ดังนี้ (ลิแกนด์ dpe คือ $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$)



การสังเคราะห์สารประกอบอัลลิลของแมงกานีส ทำได้โดยการให้หมู่นิวคลีโอไฟล์เข้าจับกับโลหะ โดยทำการรีฟลักซ์สารละลาย



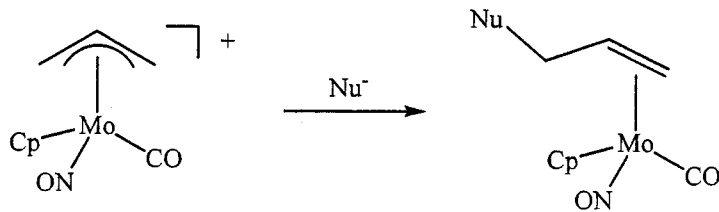
สารประกอบของแมงกานีสตัวเดียวกันนี้ อาจเตรียมได้โดยการใช้สารประกอบอัลลิลซึ่งเป็นหมู่ นิวคลีโอไฟล์ เข้าจับที่อะตอมโลหะแมงกานีส โดยเกิดเป็นอัลลิลแบบโมโนแฮปโตก่อน เมื่อให้ความร้อน ด้วยการรีฟลักซ์จะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่กลายเป็นอัลลิลแบบไตรแฮปโต



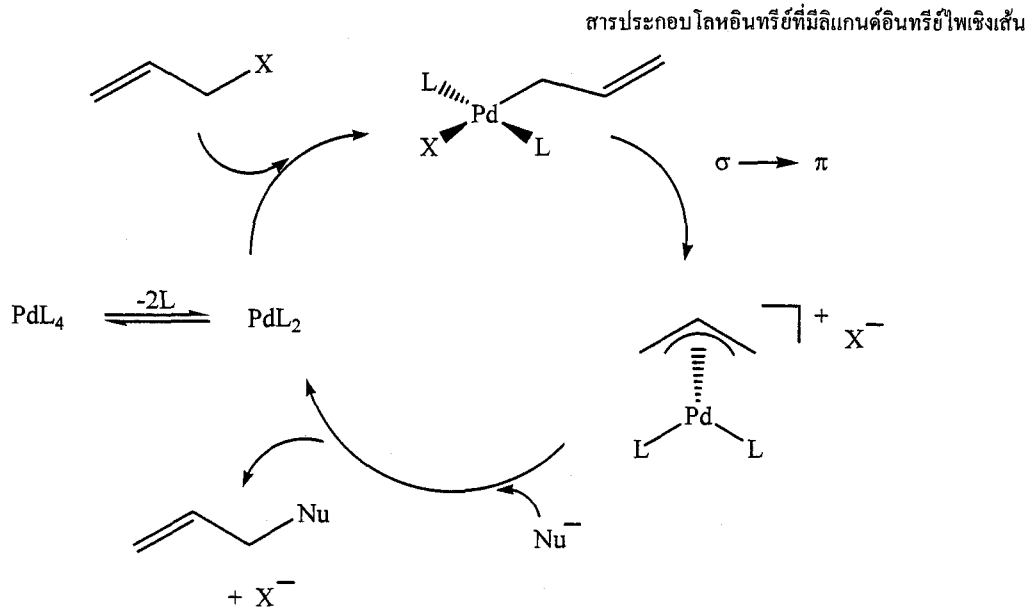
สารประกอบอัลลิลมักจะเป็นสารมัธยंत्रในปฏิกิริยาหลายอย่าง เนื่องจากสามารถเปลี่ยนการจับกับโลหะกลับไปกลับมาได้ระหว่างแบบไตรแฮปโต และแบบโมโนแฮปโต

4.3.3. ปฏิกิริยาของสารประกอบอัลลิล

ตัวอย่างปฏิกิริยาของอัลลิล ได้แก่ปฏิกิริยาของสารประกอบโมลิบดีนัมกับนิวคลีโอไฟล์ ซึ่งเป็นหมู่ที่เข้าจับกับด้านที่มีขั้วเป็นบวกของอัลลิล ดังสมการ

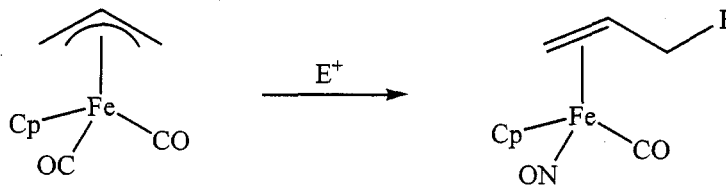


สารประกอบแพลลาเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแทนที่ โดยเปลี่ยนจากหมู่ไฮไลด์ที่จับอยู่กับอัลลิลไปเป็นหมู่นิวคลีโอไฟล์ ดังแสดงในวัฏจักรการเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 4.13 โดยตัวเร่งปฏิกิริยา คือ PdL₂ ที่ได้จากการกำจัดลิแกนด์ 2 ตัวจาก PdL₄ ขั้นตอนแรกของวัฏจักรคือปฏิกิริยาการเติมแบบออกซิเดทีฟของอัลลิลไฮไลด์ไปยัง PdL₂ กล่าวคือมีการแตกตัวของไฮไลด์ออกจากอัลลิล แล้วต่างเข้าจับบนแพลลาเดียม โดยอัลลิลจับแบบโมโนแฮปโต ขั้นตอนต่อไปถือว่าเป็นขั้นตอนที่เกิดสารมัธยंत्रซึ่งมีการจัดเรียงตัวใหม่ของอัลลิลกลายเป็นไตรแฮปโต กล่าวคือเปลี่ยนจากอัลลิลที่ตัวให้อิเล็กตรอนแบบซิกมาเป็นตัวให้อิเล็กตรอนแบบไพพร้อมกันนั้นลิแกนด์ไฮไลด์หลุดออกจากโลหะไปเป็นเพียงแอนไอออน หลังจากนั้นหมู่นิวคลีโอไฟล์จะเข้าจับบนอัลลิลและหลุดออกจากแพลลาเดียม

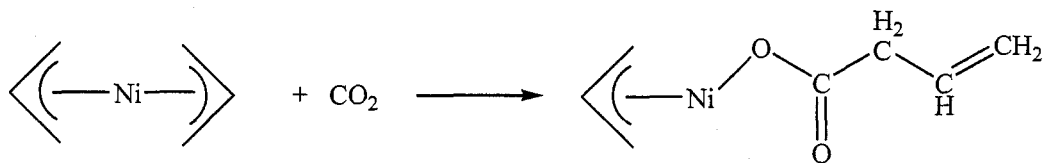


รูปที่ 4.13 วัฏจักรการเร่งปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบอัลลิลเฮไลด์ด้วยนิวคลีโอไฟล์

นอกจากนี้อัลลิล สามารถเกิดปฏิกิริยากับอิเล็กโตรไฟล์ ดังตัวอย่างในสารประกอบของเหล็ก ดังนี้



ในสารประกอบของนิกเกิลอาจเกิดปฏิกิริยาการแทรกได้ โดยโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์เข้าแทรกในอัลลิล ดังนี้

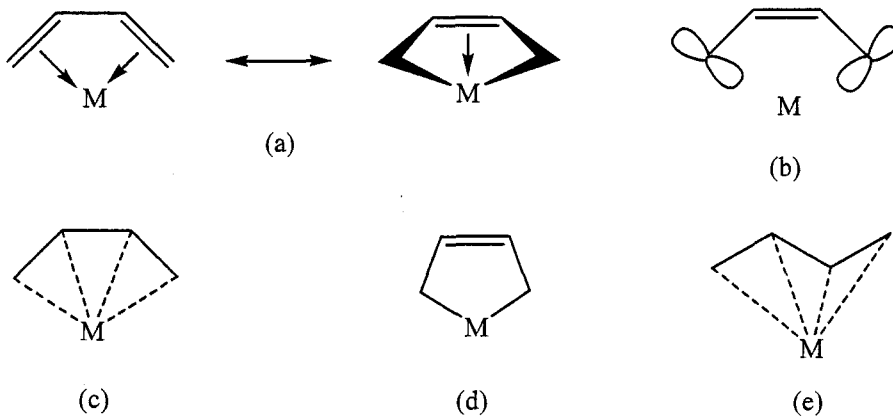


4.4 ลิแกนด์แบบไดอีน

4.4.1 พันธะระหว่างโลหะกับลิแกนด์ไดอีนิล

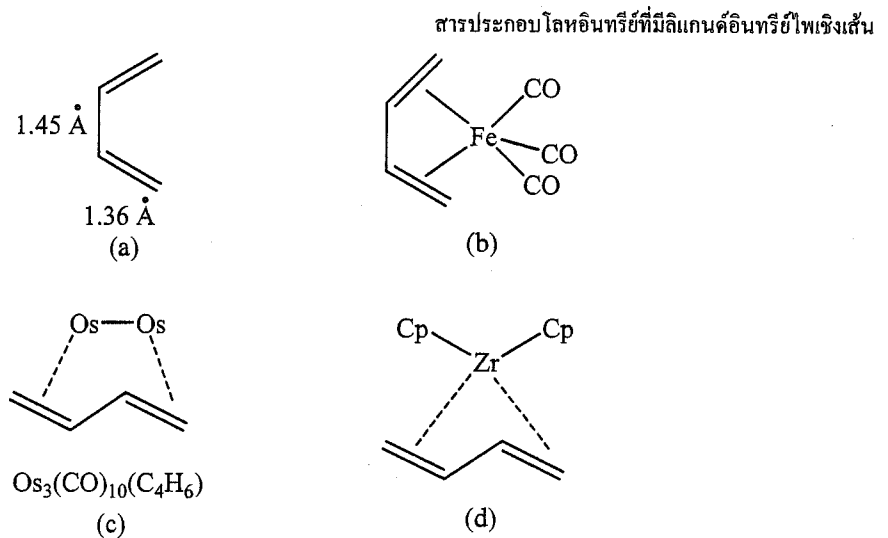
สารประกอบไดอีน (Diene) ถ้าเป็นลิแกนด์จะเรียกว่าไดอีนิล (Dienyl ligand) ถ้าเทียบกับลิแกนด์ที่เป็นโมโนโอเลฟินหรือเอทิลีนซึ่งมีพันธะคู่เพียงพันธะเดียว ลิแกนด์ไดอีนิล จะมีออร์บิทัล π^* ที่มีพลังงานต่ำกว่า เป็นผลให้เป็นตัวรับอิเล็กตรอนไพหรือเกิดพันธะย้อนได้ดีกว่า ตัวอย่าง คือสารประกอบ 1,3-บิวตะไดอีน ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) อาจจะมีโครงสร้างเป็นแบบซิส (*cis*-) คือ พันธะคู่ทั้งสองอยู่ทางเดียวกัน หรือแบบทรานส์ (*trans*-) พันธะคู่ทั้งสอง อยู่ตรงกันข้าม ส่วนใหญ่การเกิดพันธะของ 1,3-บิวตะไดอีนกับโลหะใน

สารประกอบโลหะอินทรีย์ มักจะมีโครงสร้างเป็นแบบซีส การเกิดพันธะอาจใช้อิเล็กตรอนไฟทั้งสองคู่ (2π) ซึ่งเป็นการให้อิเล็กตรอน 4 ตัว ดังรูปที่ 4.14 (a) เมื่อการเกิดพันธะย้อนมีมากขึ้น โครงสร้างอาจเปลี่ยนไปเป็นลักษณะแบบเมทัลโลไซโคลโพรพีน ซึ่งเป็นการให้อิเล็กตรอนแบบซิกมา 2 คู่และแบบไพ 2 คู่ ($2\sigma 1\pi$) เป็นการให้อิเล็กตรอน 4 ตัวเช่นกัน ซึ่งลักษณะการเกิดพันธะแบบนี้เป็นแบบที่พบทั่วไป ส่วนรูปที่ 4.14 (b) แสดงให้เห็นออร์บิทัลที่เป็นแอนติบอนดิงของ 1,3-บิวตะไดอิน แสดงลักษณะการเกิดพันธะย้อนจากโลหะ ลักษณะการให้อิเล็กตรอน อาจแสดงด้วยรูปที่ 4.14 (c) ซึ่งเป็นการให้อิเล็กตรอนแบบเตตระแฮปโต (η^4 -) นอกจากนี้ไดอินิลอาจเป็นตัวให้อิเล็กตรอนแบบ 2 อิเล็กตรอน เนื่องจากไม่มีการให้อิเล็กตรอนแบบไพ ดังรูปที่ 4.14 (d) และลักษณะการเกิดพันธะแบบสุดท้ายซึ่งพบน้อยกว่าคือลิแกนด์ไดอินิลที่มีโครงสร้างแบบทรานส์ ซึ่งเป็นการเกิดพันธะแบบเตตระแฮปโตเช่นกัน และเป็นลิแกนด์ที่ให้อิเล็กตรอน 4 ตัว

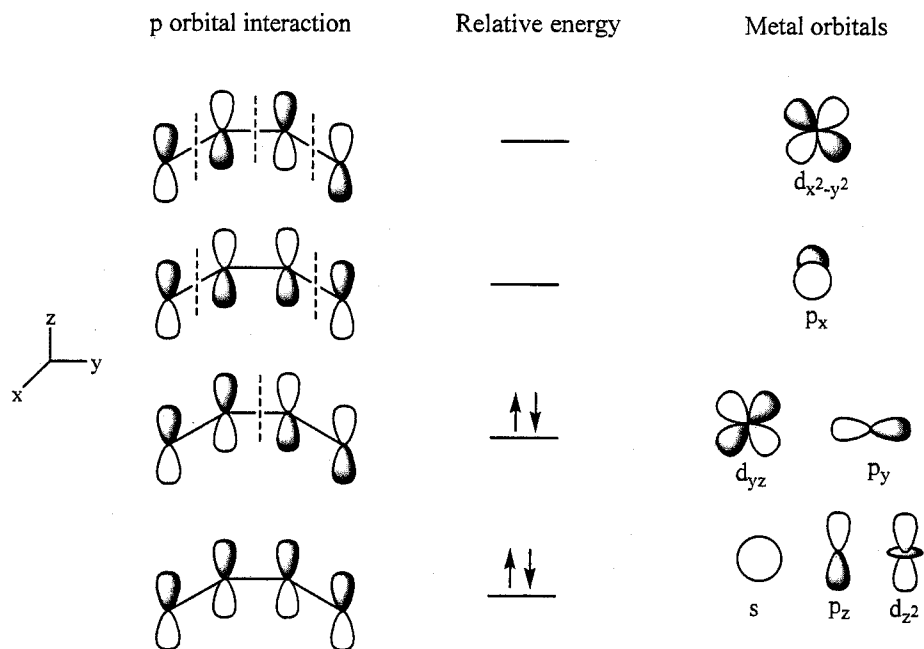


รูปที่ 4.14 (a) ลักษณะการเกิดพันธะระหว่าง 1,3-บิวตะไดอิน กับโลหะแบบ 2π และแบบ $2\sigma 1\pi$
 (b) การเกิดพันธะย้อนไปยังออร์บิทัลที่เป็นแอนติบอนดิง (c) ลักษณะการเกิดพันธะแบบ 2σ

รูปที่ 4.15 (a) และ (b) เปรียบเทียบพันธะ C-C ใน 1,3-บิวตะไดอิน ที่เป็นโมเลกุลอิสระและมีคอนฟอร์เมชันแบบซีส ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.36 Å และ 1.45 Å สำหรับพันธะเดี่ยวและพันธะคู่ตามลำดับ แต่เมื่อกลายเป็นลิแกนด์ 1,3-บิวตะไดอินิลแบบเตตระแฮปโต เช่นในสารประกอบ $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)$ พันธะ C-C ทั้งหมดมีความยาวเท่ากันทั้งหมดคือเท่ากับ 1.46 Å ส่วนระยะทางระหว่างเหล็กและคาร์บอนมี 2 ค่า คือ Fe-C₂ และ Fe-C₃ มีค่าเท่ากัน และสั้นกว่า ระยะ Fe-C₁ และ Fe-C₄ ซึ่งเท่ากัน ส่วนรูปที่ 4.15 (c) และ (d) เป็นตัวอย่างลักษณะการเกิดพันธะของ 1,3-บิวตะไดอินิล ที่มีคอนฟอร์เมชันแบบทรานส์ โดยอาจเกิดพันธะกับโลหะ 2 อะตอม ในกรณีของ $\text{Os}_2(\text{CO})_{10}(\text{C}_4\text{H}_6)$ หรือเกิดพันธะกับโลหะเพียงอะตอมเดียว ในกรณีของ $\text{ZrCp}_2(\text{C}_4\text{H}_6)$ ซึ่งทั้งสองกรณีเป็นการให้อิเล็กตรอนไฟทั้งสองตำแหน่ง ซึ่งในสารประกอบ $\text{ZrCp}_2(\text{C}_4\text{H}_6)$ จะมีการเปลี่ยนแปลงกลับไปกลับมาระหว่างลิแกนด์ 1,3-บิวตะไดอินิล แบบซีสและแบบทรานส์



รูปที่ 4.15 (a) ความยาวพันธะ C-C ใน 1,3-บิวตะไดอีน (b) การเกิดพันธะของบิวตะไดอีนิลแบบซีสกับเหล็ก (c) (d)การเกิดพันธะของบิวตะไดอีนิลแบบทรานส์กับโลหะ สองและหนึ่งอะตอม ตามลำดับ



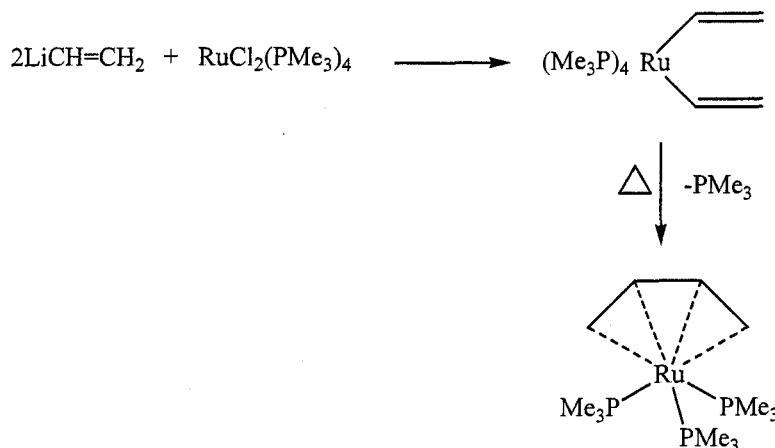
รูปที่ 4.16 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ สารประกอบ 1,3-บิวตะไดอีน

ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ 1,3-บิวตะไดอีนแบบซีส มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 4.16 แสดงให้เห็นว่า ลักษณะของออร์บิทัลและโหนด เหมือนกับลิแกนด์แบบเชิงเส้นอื่นที่เป็นระบบไพ โดยออร์บิทัล p จะมีอันตรกิริยาต่อกันได้ทั้งหมด 4 แบบ โดยออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำสุดคือออร์บิทัลที่มีการรวมกันแบบเสริม ไม่มีโหนด และออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอน (HOMO) มีอิเล็กตรอน 2 ตัว ซึ่งลักษณะออร์บิทัลเหมาะกับการซ้อนทับออร์บิทัลของโลหะ จากนั้นระดับพลังงานจะสูงขึ้นพร้อมกับการเพิ่มขึ้นของจำนวนโหนด ซึ่งแสดงโดยเส้นประ จะเห็นว่าออร์บิทัลที่ว่างและมีพลังงานต่ำสุด (LUMO) มีจำนวนโหนด 2

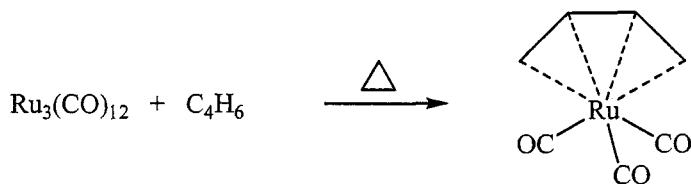
โหนด นอกจากนี้รูปที่ 4.16 ยังแสดงออร์บิทัลของโลหะที่เหมาะสมกับการซ้อนเหลื่อมกับออร์บิทัลของลิแกนด์ 1,3-บิวตะไดอินิล

4.4.2 การสังเคราะห์สารประกอบที่มีลิแกนด์ 1,3-บิวตะไดอินิล

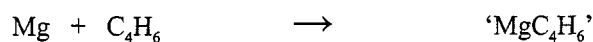
การสังเคราะห์สารประกอบของรูทีเนียม $\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_6)$ มี 2 ขั้นตอน เริ่มจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง $\text{LiCH}=\text{CH}_2$ กับสารประกอบ $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ เมื่อให้ความร้อนเกิดได้เมอไรเซชันของอัลคิล

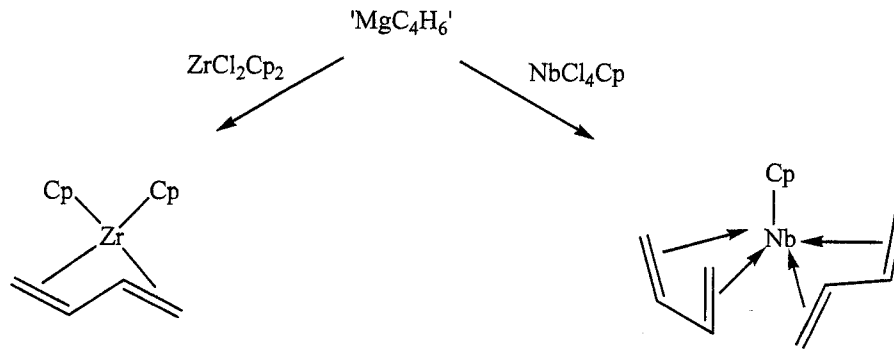


สารประกอบที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกัน แต่เปลี่ยนจากหมู่ PMe_3 ไปเป็นคาร์บอนิล ทำได้โดยใช้สารประกอบไบนารีคาร์บอนิล $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ทำปฏิกิริยาโดยตรงกับ 1,3-บิวตะไดอินิล ดังสมการต่อไปนี้



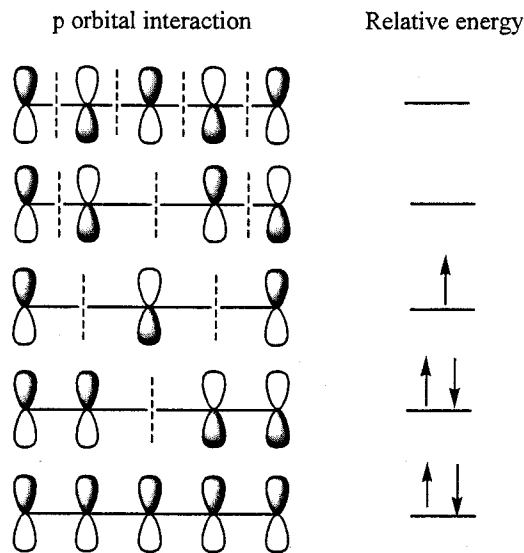
เมื่อทำการรีดิวซ์สารประกอบ 1,3-บิวตะไดอินิล ด้วยโลหะแมกนีเซียม จะได้สารมัธยันตร์ MgC_4H_6 ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาต่อกับสารประกอบ NbCl_4Cp เกิดเป็น $\text{Nb}(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Cp}$ ที่มีโครงสร้างของ 1,3-บิวตะไดอินิลเป็นทั้งแบบซิสและทรานส์อยู่ด้วยกัน และเมื่อให้ MgC_4H_6 ทำปฏิกิริยากับ ZrCl_2Cp_2 จะได้ $\text{ZrCp}_2(\text{trans-C}_4\text{H}_6)$ ที่มีลิแกนด์ 1,3-บิวตะไดอินิลแบบทรานส์





4.4.3 ลิแกนด์เพนตะไดอินิล

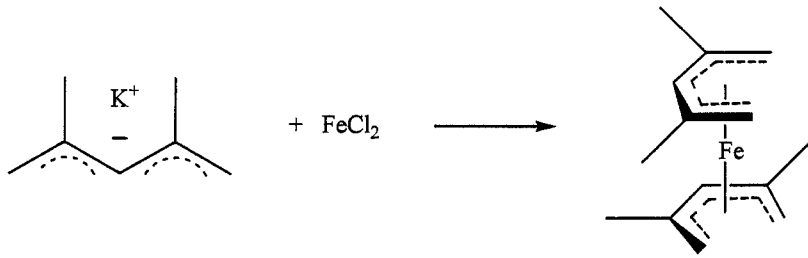
สารประกอบเพนตะไดอิน (C_5H_6) เป็นโมเลกุลที่ยาวขึ้น แต่ยังคงเป็นสารประกอบไดอิน เมื่อทำหน้าที่เป็นลิแกนด์จะเรียกว่าลิแกนด์เพนตะไดอินิล (Pentadienyl) ซึ่งมีอิเล็กตรอนไพที่สามารถให้แก่โลหะได้ ถ้าพิจารณาออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของเพนตะไดอิน ที่ทำให้ง่ายขึ้นโดยเขียนโมเลกุลเป็นเส้นตรง จะมีออร์บิทัลต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.17 จำนวนโหนดมีตั้งแต่ศูนย์ ถึง 4



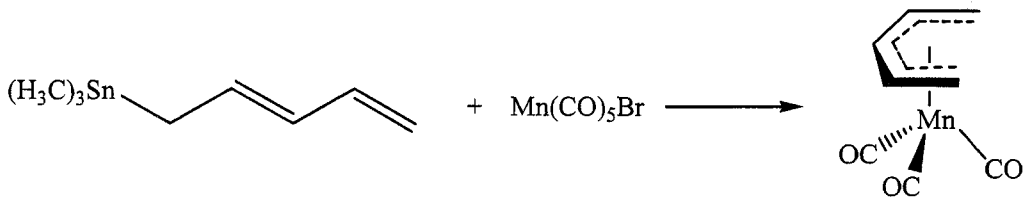
รูปที่ 4.17 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของเพนตะไดอิน

ตัวอย่างการสังเคราะห์สารประกอบโลหะอินทรีย์ที่มีเพนตะไดอินิลเป็นลิแกนด์ ได้แก่การสังเคราะห์สารประกอบของเหล็ก จากปฏิกิริยาระหว่างเฮไลด์ของเหล็กกับเกลือของเพนตะไดอินิล ซึ่งอาจเรียกว่าเป็นเมตาติซิส (Metathesis) ได้ผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่าเฟอโรซีนแบบเปิด (Open ferrocene) จะเห็นว่าโมเลกุลอินทรีย์มีการจัดตัวใหม่ให้มีลักษณะคล้ายวงแหวน

สารประกอบโลหะอินทรีย์ที่มีลิแกนด์อินทรีย์ไฮเชิงเส้น



อีกตัวอย่างเป็นการสังเคราะห์สารประกอบของแมงกานีส โดยปฏิกิริยาของระหว่างสารประกอบของดีบุกกับสารประกอบของแมงกานีส โดยหมู่ $-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ จับกับลิแกนด์โบรโม กลายเป็น $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ และมีการกำจัดลิแกนด์คาร์บอนิลออกจากแมงกานีส โครงสร้างที่ได้ เรียกว่าโครงสร้างไซแมนทรินแบบเปิด (Open cymantrene)



นอกจากนี้ ลิแกนด์ที่เป็นไดอินอีกหลายชนิดมีลักษณะเป็นวงแหวน ซึ่งการเกิดพันธะของลิแกนด์เหล่านั้น มีลักษณะคล้ายกับอัลลิลหรือไดอิน

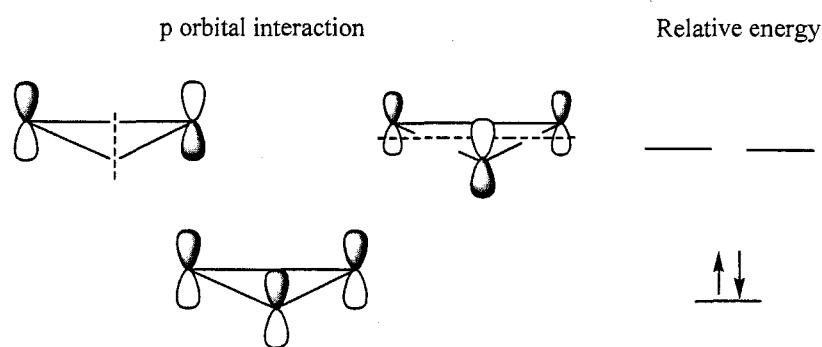
บทที่ 5

สารประกอบโลหะอินทรีย์ที่มีลิแกนด์อินทรีย์ไฟแบบวงแหวน

5.1 ลิแกนด์ไซโคลโพรพีนิล (Cyclopropenyl)

ไตรฟีนิลไซโคลโพรพีเนียมแคตไอออน (Triphenylcyclopropenium cation สูตรคือ Ph_3C_3^+) ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค. ศ. 1957 โดย เบรสโลว (Breslow) ส่วนไอออนที่ไม่มีหมู่ฟีนิลคือไซโคลโพรพีเนียมแคตไอออน (Cyclopropenium cation สูตรคือ H_3C_3^+) ถูกค้นพบภายหลังในปี ค. ศ. 1967 ไอออนนี้เป็นระบบแอโรแมติกที่เล็กที่สุดตามกฎของฮัคเคิล (Hückel rule) กล่าวคือมีอิเล็กตรอนไพ เท่ากับ $4n+2$ เมื่อ n เป็นศูนย์ ไอออนดังกล่าวจึงเป็นลิแกนด์ที่ให้อิเล็กตรอนไพแก่โลหะ อย่างไรก็ตามจำนวนสารประกอบเชิงซ้อนของไซโคลโพรพีนิลมีน้อย ทั้งนี้เนื่องจากความไม่เหมาะสมของการเกิดพันธะระหว่างอิเล็กตรอนไพในวงแหวนขนาดเล็กกับออร์บิทัล d ของโลหะ สารประกอบที่มีมักจะเป็นสารประกอบของโลหะที่มีอิเล็กตรอนในออร์บิทัล $3d$ กับอนุพันธ์ของไซโคลโพรพิลที่มีหมู่อัลคิลจับอยู่ สูตรทั่วไปคือ $M(3d)^{-7}-\text{C}_3\text{R}_3$

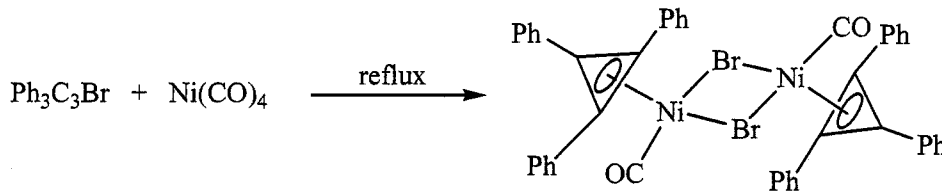
ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ H_3C_3^+ แสดงในรูปที่ 5.1 ซึ่งประกอบด้วยออร์บิทัล p จำนวน 3 ออร์บิทัล จะเห็นว่าออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำที่สุดเกิดจากการซ้อนเหลื่อมกันของออร์บิทัล p ของคาร์บอนทั้งสาม อะตอม เนื่องจากมีสมมาตรที่เหมือนกัน ซึ่งออร์บิทัลดังกล่าวไม่มีระนาบโหนด มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม นอกจากนี้ยังมีออร์บิทัลอีก 2 ออร์บิทัล ที่มีระนาบโหนด 1 ระนาบ (แสดงโดยเส้นประ) ซึ่งมีพลังงานเท่ากัน และทิศทางของระนาบโหนดตั้งฉากกัน และไม่มีอิเล็กตรอน



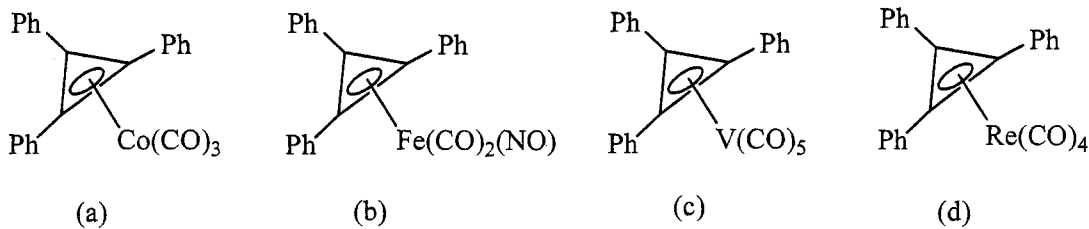
รูปที่ 5.1 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของไซโคลโพรพีเนียมแคตไอออน

เนื่องจากโครงสร้างของไซโคลโพรพีนิลมีความเครียดมาก ดังนั้นการมีหมู่ฟีนิลอยู่ด้วยช่วยเพิ่มความเสถียรให้มากขึ้น ตัวอย่างการสังเคราะห์สารประกอบโลหะอินทรีย์ที่มี Ph_3C_3^+ เป็นลิแกนด์คือสารประกอบของนิกเกิล โดยการสังเคราะห์ตัวแรกเริ่มจากการใช้ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ เป็นสารตั้งต้น ทำปฏิกิริยากับ $\text{Ph}_3\text{C}_3\text{Br}$ ภายใต้สภาวะการรีฟลักซ์ ผลึกภัณฑ์ที่ได้เป็นสารประกอบที่นิกเกิล 2 อะตอมเชื่อมกันอยู่ด้วยลิแกนด์โบรมอโดสมการต่อไปนี้

สารประกอบโลหะนิกเกิลที่มีลิแกนด์อินทรีย์ไฟแบบวงแหวน

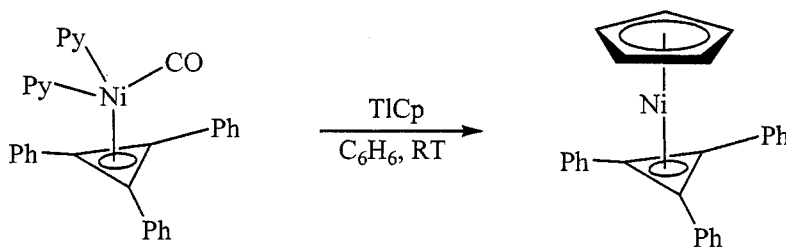


สารตั้งต้น PhC_3X เมื่อ X คือ Cl, Br, BF_4 , PF_6 ใช้เป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับสารประกอบของโลหะเพื่อเกิดเป็นสารประกอบไซโคลโพรพิลิด ตัวอย่างคือการทำปฏิกิริยากับ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ หรือ $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ เกิดเป็น $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{C}_3)$ ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 5.2 a ถ้าทำปฏิกิริยากับ $[\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{NO})]^-$ จะได้ผลิตภัณฑ์คือ $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{Ph}_3\text{C}_3)$ ดังรูปที่ 5.2 b ในบางครั้งปฏิกิริยาอาจเกิดหลายขั้นตอน เช่น เมื่อทำปฏิกิริยากับ $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ จะเกิดเป็นคู่อิออน $[\text{Ph}_3\text{C}_3][\text{V}(\text{CO})_6]$ ก่อน เมื่อให้ความร้อนจึงจะเปลี่ยนไปเป็น $\text{V}(\text{CO})_5(\text{Ph}_3\text{C}_3)$ ดังรูปที่ 5.2 c หรือ การทำปฏิกิริยากับ $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ ในตอนแรกรีเนียมจะเกิดพันธะกับคาร์บอนเพียงตัวเดียว (เป็นโมโนแฮปโต) แต่เมื่อได้รับความร้อนหรือพลังงานแสง จึงเปลี่ยนไปเป็นไตรแฮปโต $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_3\text{C}_3)$ ดังรูปที่ 5.2 d โครงสร้างทั้งหมดในรูปนี้ ลิแกนด์เป็นแบบไตรแฮปโต



รูปที่ 5.2 ตัวอย่างสารประกอบที่มีไตรฟีนิลไซโคลโพรพิลิดเป็นลิแกนด์

ลิแกนด์ไซโคลโพรพิลิดที่จับกับนิกเกิลมีความแข็งแรง สารประกอบอาจเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนลิแกนด์โดยที่ลิแกนด์ไซโคลโพรพิลิดยังคงจับอยู่กับโลหะ เช่นในสารประกอบ $\text{Ni}(\text{Py})_2(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{C}_3)$ ทำปฏิกิริยากับ TICp ซึ่งลิแกนด์ Cp จะแทนที่ลิแกนด์ไพริดีนและคาร์บอนิลในสารตั้งต้น โดยในสารผลิตภัณฑ์นี้ ความยาวพันธะ Ni—C เท่ากับ 1.96 Å

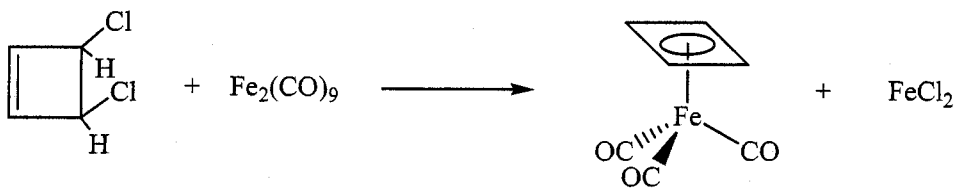


แม้ว่าสารประกอบหลาย ๆ ชนิดที่มีลิแกนด์ไซโคลโพรพิลิดจะมีการเกิดพันธะแบบไตรแฮปโตที่สมมาตร แต่พบว่าในบางสารประกอบอาจมีการบิดของลิแกนด์ทำให้พันธะระหว่างโลหะกับคาร์บอนแต่ละตัวไม่เท่ากันอย่างมีนัยสำคัญ ตัวอย่างคือสารประกอบของนิกเกิลและแพลตตินัมซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาของ $\text{Ph}_3\text{C}_3\text{PF}$ กับ $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$ ในเมธานอล หรือปฏิกิริยากับ $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ ในตัวทำละลายไดคลอโร

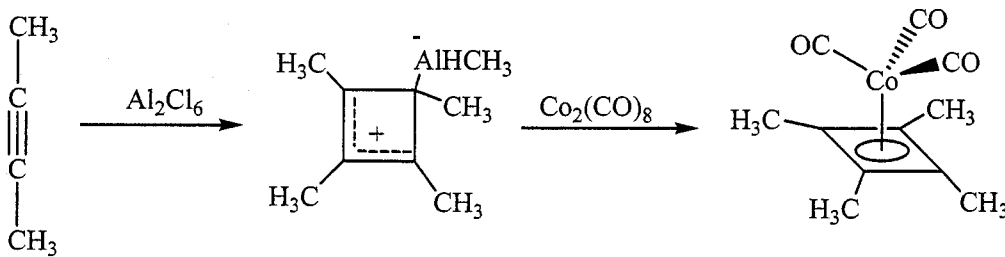
บิทัลทางซ้าย ได้แก่ ออร์บิทัล p_x หรือ d_{xz} ออร์บิทัลของโลหะที่มีทิศทางเหมาะสมกับการเกิดพันธะกับออร์บิทัลทางขวา ได้แก่ ออร์บิทัล p_y หรือ d_{yz}

ส่วนออร์บิทัลของไซโคลเพนตาไดอินที่มีพลังงานสูงสุดมีระนาบโหนด 2 ระนาบ และไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ ออร์บิทัลนี้อาจรับอิเล็กตรอนกลับได้จากโลหะหรือเกิดพันธะย้อน โดยออร์บิทัลของโลหะที่มีทิศทางเหมาะสมคือออร์บิทัล d_{2-2}

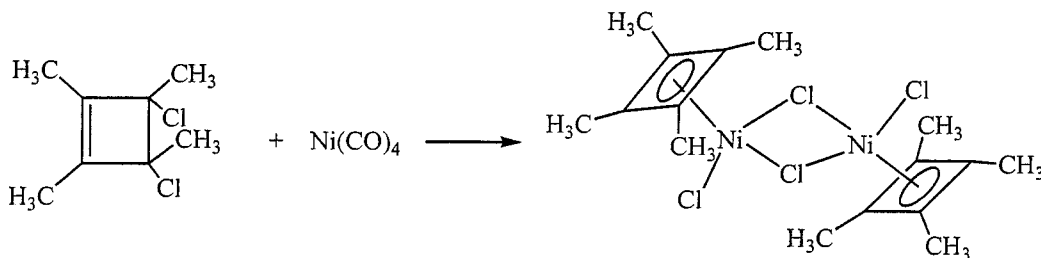
สารประกอบที่มีไซโคลบิวทีนเป็นลิแกนด์นั้นมีไม่มากนัก ทั้งนี้อาจเป็นเพราะโครงสร้างมีความเครียดสูงจึงอาจทำให้แตกตัวได้ง่าย ตัวอย่างสารประกอบได้แก่สารประกอบของเหล็กที่เตรียมโดยใช้ $Fe_2(CO)_9$ ทำปฏิกิริยากับไดคลอโรไซโคลบิวทีนตามปฏิกิริยาต่อไปนี้ ซึ่งเป็นการดึงคลอรีนออกจากวงแหวน ซึ่งลิแกนด์ C_4H_4 เป็นระนาบสี่เหลี่ยมแบนราบ มีความยาวพันธะ C—C เท่ากับ 1.46 Å



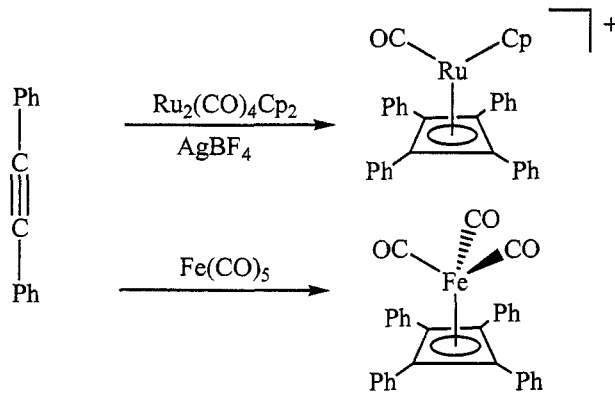
การสังเคราะห์สารประกอบโลหะอินทรีย์ที่มี C_4R_4 เป็นลิแกนด์ ทำได้หลายวิธี ลิแกนด์ที่มีหมู่ R เป็นหมู่เมทิล อาจสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไดเมอร์ไรเซชันของไดเมทิลอะเซทิลีน ($CH_3C\equiv CCH_3$) ดังตัวอย่างคือสารประกอบโคบอลต์ที่เตรียมโดยใช้ $Co_2(CO)_8$



นอกจากนี้อาจเตรียมได้จากปฏิกิริยาการดึงฮาโลเจนออกจากไซโคลบิวทีนไดไฮไลด์ ในการทำปฏิกิริยากับ $Ni(CO)_4$ ดังสมการข้างล่าง ผลคือทำให้เกิดเป็นสารประกอบไดเมอร์ที่มีลิแกนด์คลอโรเป็นลิแกนด์เชื่อม โดยสารผลิตภัณฑ์มีเสถียรภาพในอากาศ มีความยาวพันธะ Ni—C ในช่วง 1.99-2.05 Å และความยาวพันธะ C—C ในช่วง 1.40-1.45 Å



ส่วนใหญ่หมู่แทนที่ในลิแกนด์ไซโคลเพนทาไดเอนคือหมู่ฟีนิล โดยเตรียมได้จากปฏิกิริยาไดเมอร์ไรเซชันของ $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาของสารประกอบรูทีเนียมและเหล็กดังสมการต่อไปนี้



5.3 ลิแกนด์ไซโคลเพนทาไดเอน (Cyclopentadienyl)

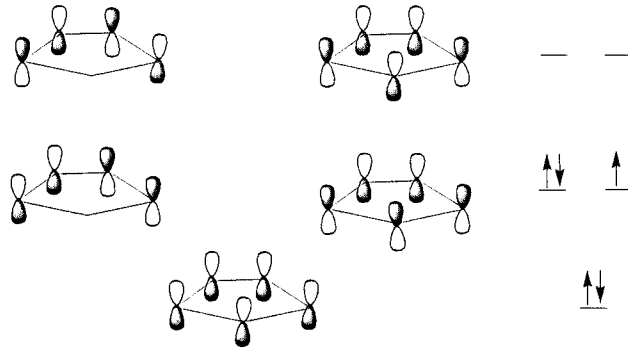
5.3.1 ลักษณะการเกิดพันธะของไซโคลเพนทาไดเอน

ในปี ค. ศ. 1901 ได้มีการสังเคราะห์ KC_5H_5 จากการทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะโปแทสเซียมกับ C_5H_6 ในตัวทำละลายเบนซีน ลิแกนด์ไซโคลเพนทาไดเอนที่ใช้อะตอมคาร์บอนทั้งหมดเพื่อเกิดพันธะกับเหล็กในเฟอร์โรซีน จะแทนด้วย $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ กล่าวคือเป็นลิแกนด์แบบเพนตาแฮปโต ลิแกนด์นี้เป็นลิแกนด์ที่พบมากชนิดหนึ่งในสารประกอบโลหะอินทรีย์ อาจเขียนแทนด้วยตัวย่อ Cp โดยอาจเกิด พันธะกับโลหะโดยใช้คาร์บอนเพียง 1 หรือ 3 อะตอมก็ได้ โดยใช้สัญลักษณ์เป็น $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ และ $\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5$ ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 ชื่อและการเกิดพันธะของลิแกนด์ไซโคลเพนทาไดเอน

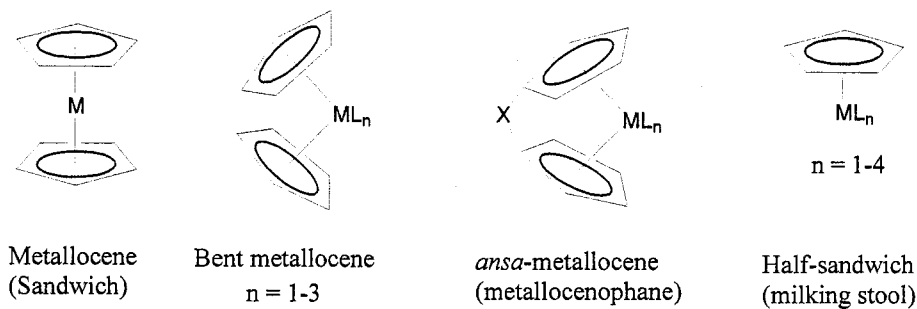
จำนวนพันธะ	สูตร	ชื่อ	โครงสร้าง
1	$\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$	Monohaptocyclopentadienyl	
3	$\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5$	Trihaptocyclopentadienyl	
5	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	Pentahaptocyclopentadienyl	

ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของไซโคลเพนทาไดเอนแสดงไว้ในรูปที่ 5.4 ออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุเต็ม เกิดจากการซ้อนเหลื่อมกันของออร์บิทัล p ที่มีทิศทางเหมือนกันทั้งหมดเช่นเดียวกัน ทำให้ไม่มีระนาบโหนด ระดับพลังงานถัดขึ้นมามี 2 ออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานเท่ากัน และมีระนาบโหนด 1 ระนาบ ที่ตัดแบ่งโมเลกุลออกเป็น 2 ส่วนอย่างมีสมมาตร โดยออร์บิทัลแรกมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม แต่อีกออร์บิทัลมีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว ส่วนออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงสุดมีระนาบโหนด 2 ระนาบ และไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่



รูปที่ 5.4 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของไซโคลเพนตะไดอินิล

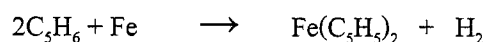
สารประกอบเชิงซ้อนที่มีไซโคลเพนตะไดอินิลเป็นลิแกนด์อาจแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่ม ได้แก่ เมทัลโลซีน (Metallocene) แบบที่สองคือเมทัลโลซีนแบบงอ (Bent metallocene) ทั้งสองกลุ่มอาจเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าสารเชิงซ้อนแซนวิช (Sandwich complexes) และสารเชิงซ้อนแบบครึ่งแซนวิช (Half-sandwich complex) ดังแสดงในรูปที่ 5.5 ซึ่งการศึกษาสารประกอบเมทัลโลซีนมักเน้นศึกษาเคมีของลิแกนด์ ส่วนในสารประกอบเมทัลโลซีนแบบงอหรือแบบครึ่งแซนวิช ลิแกนด์ไซโคลเพนตะไดอินิลมักไม่เปลี่ยนแปลงหรือไม่เกี่ยวข้องกับกลไกของปฏิกิริยา (แต่ไม่เสมอไป) ถ้าเป็นสารประกอบแบบแซนวิชที่มีการเชื่อมลิแกนด์ไซโคลเพนตะไดอินิล 2 อันเข้าด้วยกัน จะเรียกว่า แอนซามทัลโลซีน (ansa-metallocene) หรือเมทัลโลซีนโอฟีน (metallocenophane) ซึ่งเป็นการบังคับให้ลิแกนด์เคลื่อนไหวได้น้อยลง เป็นลิแกนด์ที่มักไม่มีการเปลี่ยนแปลงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเช่นกัน



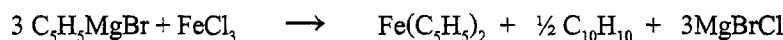
รูปที่ 5.5 ชนิดของสารประกอบที่มีไซโคลเพนตะไดอินิลเป็นลิแกนด์

5.3.2 เมทัลโลซีน (Metallocene)

ในปี ค. ศ. 1951 มีการสังเคราะห์เฟอร์โรซีน (Ferrocene สูตรคือ $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) ซึ่งเป็นสารประกอบเมทัลโลซีนของเหล็ก จากปฏิกิริยาระหว่างไอของ C_5H_6 กับเหล็กที่ผ่านการรีดิวซ์ใหม่ ที่อุณหภูมิ 300°C ดังสมการ



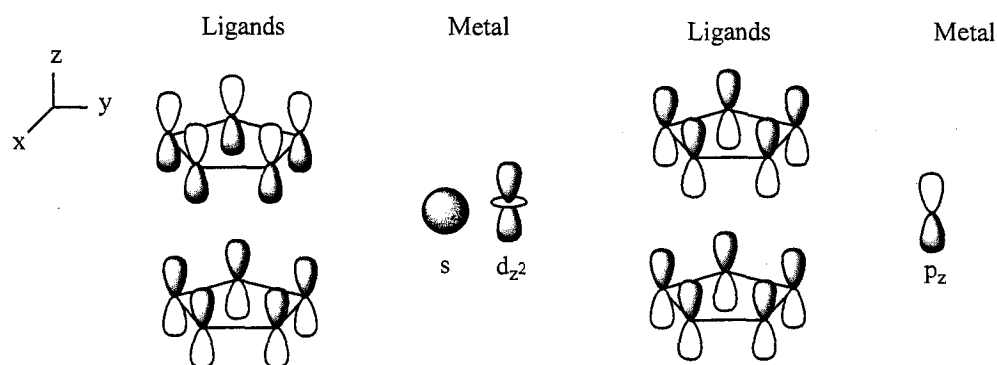
และในปีเดียวกันนั้น มีการค้นพบการสังเคราะห์เฟอโรซีนจากปฏิกิริยาระหว่าง C_5H_5MgBr และ $FeCl_3$ ดังสมการ



สูตรของเฟอโรซีนอาจเขียนลิแกนด์ก่อนแล้วจึงตามด้วยโลหะ ($\eta^5-C_5H_5$)₂Fe ซึ่งในบางกรณีอาจจะเลข 5 และเขียนเพียง ($\eta-C_5H_5$)₂Fe

ในปี ค. ศ. 1952 อี. โอ. ฟิชเชอร์ (E. O. Fischer) ได้เสนอโครงสร้างของเฟอโรซีนว่าเป็นแบบโครงสร้างแบบโคนคู่ (Double-cone structure) โดยมีข้อมูลโครงสร้างจากการศึกษาด้วยเทคนิคที่ใช้รังสีเอกซ์ เทียบกับแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอน และมีข้อมูลสนับสนุนจากสมบัติความเป็นไดอะแมกเนติก และสมบัติทางเคมี และในปีเดียวกันนั้น จี. วิลกินสัน (G. Wilkinson) และ อาร์. บี. วูดวาร์ด (R. B. Woodward) ได้เสนอโครงสร้างที่เรียกว่า โครงสร้างแซนวิช (Sandwich structure) โดยมีข้อมูลจากการศึกษาด้วยเทคนิคอินฟราเรด สมบัติ ความเป็นไดอะแมกเนติก และ ค่าโมเมนต์ขั้วคู่ที่เป็นศูนย์ วูดวาร์ดได้กล่าวถึงการเกิดปฏิกิริยาแทนที่ของลิแกนด์ไซโคลเพนตะไดอินิล และลักษณะความเป็นแอโรแมติกที่คล้ายคลึงกับเบนซีน ซึ่งเป็นที่มาของชื่อเฟอโรซีน และภายหลังเมื่อมีการแทนที่เหล็กด้วยโลหะอื่น ๆ จึงเรียกสารประกอบเหล่านี้ว่าเมทัลโลซีน

การพิจารณาออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของสารประกอบเมทัลโลซีนหรือสารประกอบเชิงซ้อนแบบแซนวิช ทำได้โดยการจับคู่ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของไซโคลเพนตะไดอินิลทั้งสองที่จับกับโลหะกลาง ในที่นี้จะพิจารณาโครงสร้างที่วงแหวนไซโคลเพนตะไดอินิลทั้งสองวงมีตำแหน่งตรงกัน ทำให้โมเลกุลมีสมมาตรเป็น D_{5h} โดยแบบแรกเป็นการจับคู่ออร์บิทัลระหว่างลิแกนด์ที่ไม่มีระนาบโหนด ซึ่งเป็นได้ 2 แบบ หรือมีออร์บิทัล 2 ออร์บิทัล ดังรูปที่ 5.6

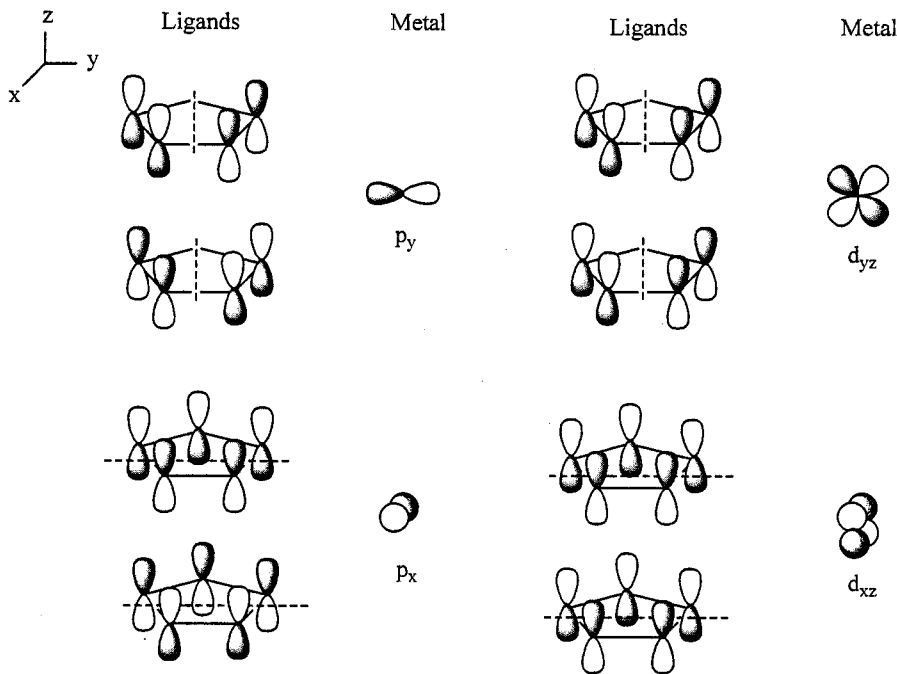


รูปที่ 5.6 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของสารประกอบเมทัลโลซีน ในกรณีที่ไม่มีระนาบโหนด รูปซ้ายคือวงแหวนทั้งสองมีทิศทางของออร์บิทัลตรงกันข้าม และรูปขวาออร์บิทัลของวงแหวนทั้งสองอยู่ในทิศทางเดียวกัน

รูปที่ 5.6 ซ้ายออร์บิทัลของวงแหวนด้านบนมีเครื่องหมายตรงกันข้ามกับวงแหวนล่าง ส่วนรูปทางขวาวงแหวนทั้งสองมีเครื่องหมายของออร์บิทัลเหมือนกัน จะเห็นว่าถ้าเป็นการจัดเรียงตัวแบบแรก จะ

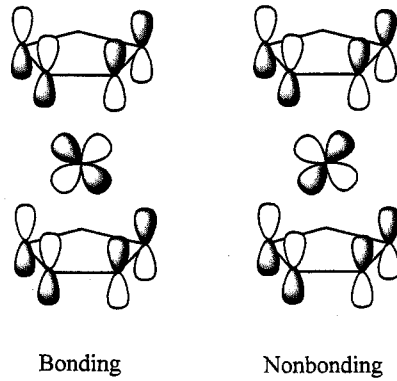
เหมาะกับการเกิดพันธะกับออร์บิทัลของโลหะที่เป็นออร์บิทัล s หรือออร์บิทัล d_{z^2} เนื่องจากมีสมมาตรที่เหมาะสมที่สุด ถ้าพิจารณาระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลเมื่อไม่มีระนาบโหนด เมื่อทิศทางของออร์บิทัลของไซโคลเพนเตไดอีนิลด้านบนและด้านล่างตรงกันข้าม การซ้อนทับนี้จะเป็นระดับพลังงานต่ำที่สุด แต่ถ้าทิศทางของออร์บิทัลของไซโคลเพนเตไดอีนิลด้านบนและด้านล่างเหมือนกัน ผลลัพธ์ของการซ้อนทับกันของโมเลกุลจะเป็นศูนย์หรือเป็นนอนบอนดิง จะเห็นว่า การจัดเรียงตัวแบบที่สองเหมาะกับการซ้อนทับกับออร์บิทัล p_z ของอะตอมโลหะกลาง

ส่วนการเกิดพันธะของออร์บิทัลที่มีระนาบโหนด 1 ระนาบ เป็นได้ 2 แบบเช่นเดียวกัน คือออร์บิทัลในวงแหวนไซโคลเพนเตไดอีนิลมีทิศทางเหมือนกันหรือตรงกันข้าม ทำให้มีออร์บิทัลทั้งหมด 4 ออร์บิทัล ดังรูปที่ 5.7 ในกรณีที่มีระนาบโหนดอยู่ในแนวตั้ง ออร์บิทัลแบบบอนดิงสามารถเกิดพันธะกับออร์บิทัล d_{yz} ของโลหะกลางและมีระดับพลังงานต่ำ ส่วนแอนติบอนดิงจะมีพลังงานสูง ในกรณีที่ระนาบโหนดอยู่ในแนวนอน ออร์บิทัลแบบบอนดิงสามารถเกิดพันธะกับออร์บิทัล d_{xz} ของโลหะกลางและมีระดับพลังงานต่ำ ส่วนแอนติบอนดิงจะมีพลังงานสูง



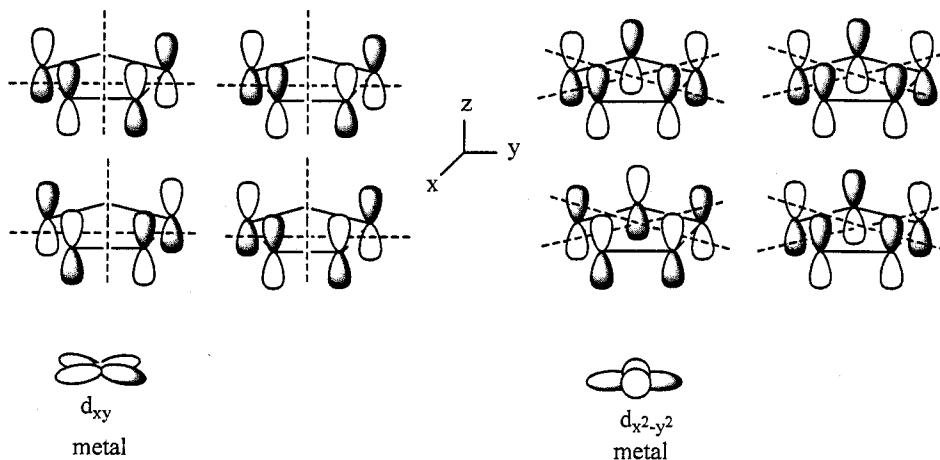
รูปที่ 5.7 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของสารประกอบเมทัลโลซีน ที่มีระนาบโหนด 1 ระนาบ รูปซ้ายคือวงแหวนทั้งสองมีทิศทางของออร์บิทัลตรงกันข้าม และรูปขวาออร์บิทัลของวงแหวนทั้งสองอยู่ในทิศทางเดียวกัน

ในสารประกอบเมทัลโลซีน การเกิดพันธะกับโลหะกลางระหว่างลิแกนด์ไซโคลเพนเตไดอีนิลกับเหล็ก จะต้องมียออร์บิทัลที่มีทิศทางที่เหมาะสม ตัวอย่างแสดงในรูปที่ 5.8 โดยออร์บิทัล d ของเหล็กเกิดพันธะกับออร์บิทัลของไซโคลเพนเตไดอีนิลที่มีระนาบโหนด 1 ระนาบ จะเห็นว่าถ้าเครื่องหมายของออร์บิทัลของเหล็กและออร์บิทัลของไซโคลเพนเตไดอีนิลทั้งสองวงตรงกัน จะเกิดเป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุลแบบบอนดิงมีพลังงานต่ำลง แต่ถ้าออร์บิทัลมีทิศทางตรงกันข้ามจะเกิดเป็นแอนติบอนดิง มีพลังงานสูงขึ้น



รูปที่ 5.8 การเกิดพันธะระหว่างออร์บิทัล d ของเหล็ก ในสารประกอบเฟอร์โรซีนกับออร์บิทัลของไซโคลเพนตาไดอินที่มีระนาบโหนด 1 ระนาบ

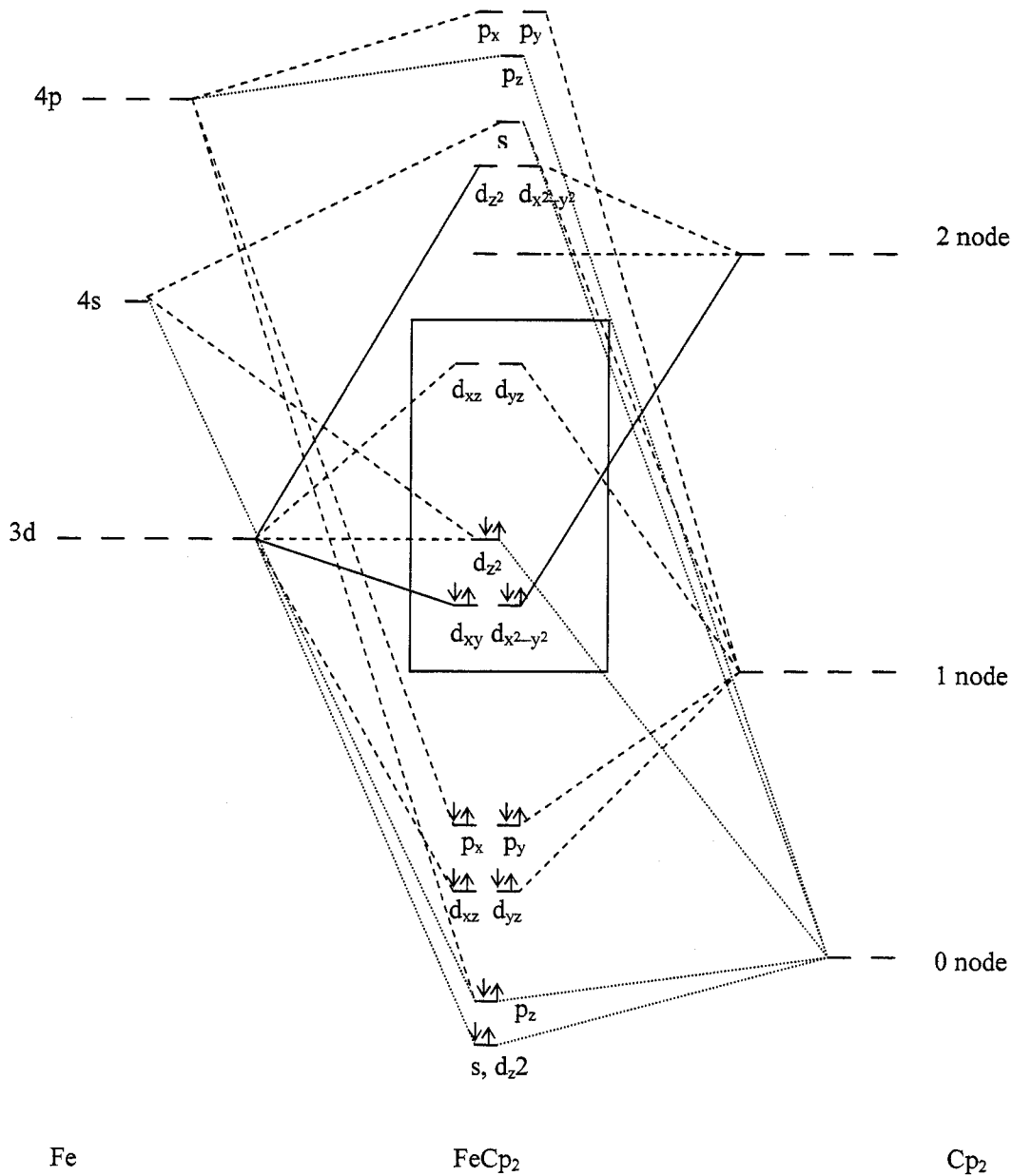
ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของสารประกอบเมทัลโลซีน ที่มีระนาบโหนด 2 ระนาบ แสดงไว้ในรูปที่ 5.9 ออร์บิทัลที่มีทิศทางเหมาะสมในการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลแล้วเกิดบอนดิง ได้แก่ออร์บิทัล d_{xy} และออร์บิทัล $d_{x^2-y^2}$



รูปที่ 5.9 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของสารประกอบเมทัลโลซีน ที่มีระนาบโหนด 2 ระนาบ รูปซ้ายคือวงแหวนทั้งสองมีทิศทางของออร์บิทัลตรงกันข้าม และรูปขวาออร์บิทัลของวงแหวนทั้งสองอยู่ในทิศทางเดียวกัน

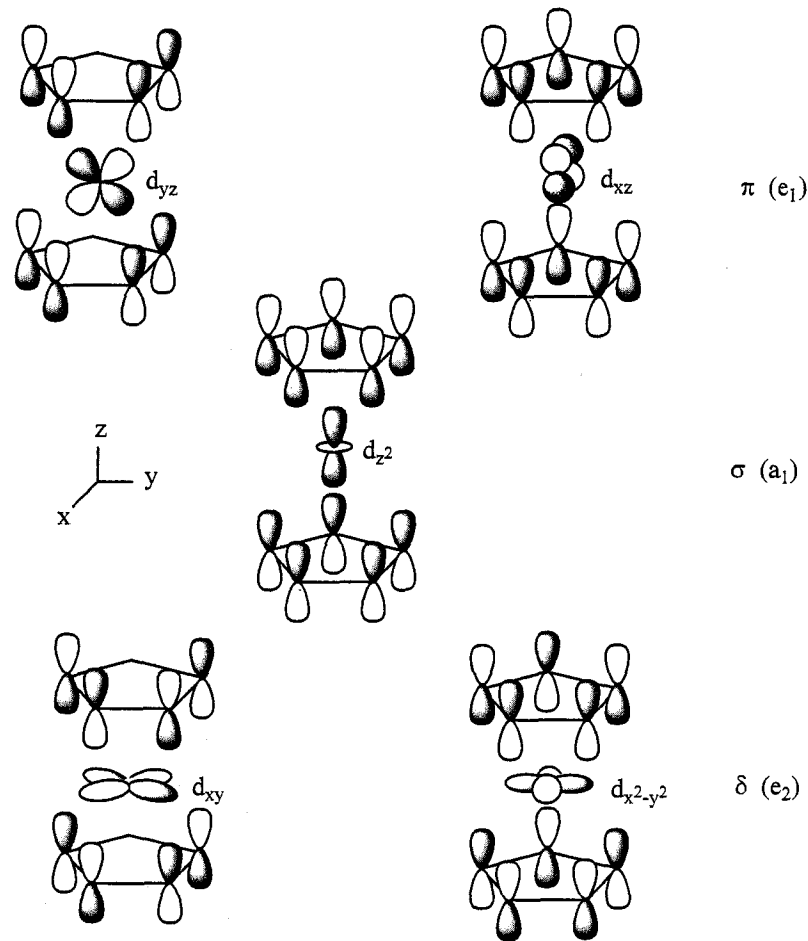
รูปที่ 5.10 แสดงแผนภาพออร์บิทัลเชิงโมเลกุลและระดับพลังงานทั้งหมดของเฟอร์โรซีน ออร์บิทัลที่สำคัญคือออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ที่มีพลังงานสูงสุด (Highest occupied molecular orbitals หรือ HOMO) และออร์บิทัลที่ว่างที่มีพลังงานต่ำสุด (Lowest unoccupied molecular orbitals หรือ LUMO) ออร์บิทัลที่เป็น HOMO มี 2 ระดับพลังงาน กลุ่มแรกได้แก่ออร์บิทัล d_{xy} และ $d_{x^2-y^2}$ ซึ่งเป็นบอนดิงแบบอ่อน ๆ และมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม ส่วนระดับพลังงานที่สูงขึ้นคือ d_{z^2} เป็นนอนบอนดิงและมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่คู่หนึ่ง ส่วนออร์บิทัลที่เป็น LUMO ประกอบด้วยออร์บิทัล d_{xz} และ d_{yz}

ในสารประกอบเฟอร์โรซีน อิเล็กตรอนที่อยู่ในออร์บิทัล HOMO จะเกิดอันตรกิริยากับออร์บิทัลของ
 เหล็กที่ว่างอยู่แบบอนดิ้ง โดยเฉพาะกลุ่มที่มีระนาบโหนดเป็น 0 และ 1 ทำให้เสถียรขึ้น



รูปที่ 5.10 แสดงแผนภาพออร์บิทัลเชิงโมเลกุลและระดับพลังงานของเฟอร์โรซีน

ออร์บิทัลที่อยู่ในกล่องสี่เหลี่ยมในรูปที่ 5.10 คือออร์บิทัล d ที่เกิดการซ้อนทับกับออร์บิทัลของ
 ลิแกนด์ไซโคลเพนตาไดอีนิล ลักษณะออร์บิทัลในกล่องทั้งของลิแกนด์และของออร์บิทัล d แสดงอยู่ในรูป
 ที่ 5.11 โดยออร์บิทัลของลิแกนด์มีทั้งแบบที่มีจำนวนโหนดเป็น 2, 0 และ 1 โดยเรียกออร์บิทัลเหล่านี้ เป็น
 e_2 , a_1 และ e_1 ตามลำดับ พันธะที่เกิดจากการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลเป็นพันธะเคลต้า (δ) ซิกมา (σ) และไพ
 (π) ตามลำดับ



รูปที่ 5.10 ออร์บิทัลลิแกนด์ไซโคลเพนเตไดอีนิลในเมทัลโลซีนกับออร์บิทัล d ของโลหะ

ในกรณีของเฟอโรซีน การจัดเรียงอิเล็กตรอน จะเป็น $(e_2)^4 (a_1)^2 (e_1)^0$ ทำให้มีสมบัติทางแม่เหล็กเป็น ไดอะแมกเนติก (Diamagnetic) กล่าวคือไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว การจัดเรียงอิเล็กตรอนของสารประกอบเมทัลโลซีนอื่น ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 5.2 สารประกอบที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเรียกว่าเป็นสารประกอบพาราแมกเนติก (Paramagnetic) ซึ่งสมบัติความเป็นแม่เหล็กสามารถวัดได้โดยใช้เครื่องชั่งกูกิ (Guey balance) ซึ่งจะตอกับสนามแม่เหล็ก สารที่เป็นไดอะแมกเนติกจะถูกผลักออกจากสนามแม่เหล็ก มีผลทำให้มีน้ำหนักน้อยลง ส่วนสารที่เป็นพาราแมกเนติกจะถูกดูดเข้าสู่สนามแม่เหล็ก มีผลทำให้มีน้ำหนักเพิ่มขึ้น ค่าความเป็นแม่เหล็กวัดจากโมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic moment) มีหน่วยเป็นบอร์แมกนีตอน (Bohr magneton) สารประกอบที่ไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวมักจะเสถียร

ตารางที่ 5.2 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของสารประกอบเมทัล โลชันและจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว

สารประกอบ	การจัดเรียงอิเล็กตรอน	จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว	ค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (Bohr magneton)
Cp ₂ Ti ⁺	(e ₂) ¹	1	2.29
Cp ₂ V ²⁺	(e ₂) ¹	1	1.90
Cp ₂ V ⁺	(e ₂) ²	2	2.86
Cp ₂ V	(e ₂) ² (a ₁) ¹	3	3.84
Cp ₂ Cr ⁺	(e ₂) ² (a ₁) ¹	3	3.73
Cp ₂ Cr	(e ₂) ³ (a ₁) ¹	2	3.2
Cp ₂ Fe ⁺	(e ₂) ³ (a ₁) ²	1	2.34
Cp ₂ Fe	(e ₂) ⁴ (a ₁) ²	0	0
Cp ₂ Mn	(e ₂) ² (a ₁) ¹ (e ₁) ²	5	5.81
Cp ₂ Co ⁺	(e ₂) ⁴ (a ₁) ²	0	0
Cp ₂ Co	(e ₂) ⁴ (a ₁) ² (e ₁) ¹	1	1.76
Cp ₂ Ni ⁺	(e ₂) ⁴ (a ₁) ² (e ₁) ¹	1	1.82
Cp ₂ Ni	(e ₂) ⁴ (a ₁) ² (e ₁) ²	2	2.86

5.3.3 สมบัติของสารเชิงซ้อนไซโคลเพนตะไดอินิล

สมบัติและลักษณะพันธะของสารประกอบโลหะไซโคลเพนตะไดอินิลมีความหลากหลาย ขึ้นกับชนิดของโลหะ โดยสารประกอบกลุ่มแรกมีสมบัติเหมือนสารประกอบไอออนิกคล้ายสารประกอบไอออนิกที่เป็นโลหะเฮไลด์ (MX_n) โลหะเป็นไอออนบวกและไซโคลเพนตะไดอินิลเป็นไอออนลบ โดยสารประกอบของโลหะหมู่หลักมีสูตรเคมีเป็น Mⁿ⁺[C₅H₅⁻]_n โลหะที่มีค่า n = 1 ได้แก่ โลหะอัลคาไลน์ (หมู่ 1) ส่วนโลหะที่มีค่า n = 2 ได้แก่ โลหะอัลคาไลน์เอิร์ธ (หมู่ 2) ที่อยู่ด้านล่างของตารางธาตุ และโลหะที่มีค่า n = 3 ได้แก่ โลหะแลนทานอยด์ (โลหะที่อยู่แถวเดียวกับธาตุแลนทาไนด์) กล่าวคือไม่ระเหิด ว่องไวในการทำปฏิกิริยากับอากาศ น้ำ และทำปฏิกิริยากับสารประกอบที่มีไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา

สารประกอบ Mⁿ⁺[C₅H₅⁻]_n เมื่อ n = 1 สำหรับธาตุ In และ Tl และเมื่อ n = 2 สำหรับธาตุ Be, Mg, Sn, Pb, Mn, Zn, Cd, และ Hg สารประกอบในกลุ่มนี้สามารถระเหิดได้ และถือว่ามีสมบัติอยู่ระหว่างไอออนิกและโคเวเลนต์ สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้บางส่วน ยกเว้น TICp

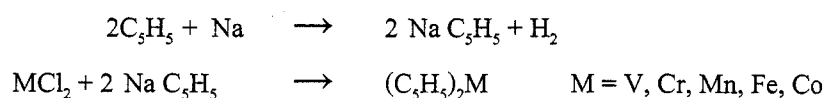
สารประกอบกลุ่มสุดท้ายมีลักษณะเหมือนกับสารประกอบโคเวเลนต์ โดยลิแกนด์ไซโคลเพนตะไดอินิลเป็นตัวให้อิเล็กตรอนไพ (π) แก่ออร์บิทัล s, p และ d ที่ว่างอยู่ของโลหะ ส่วนโลหะให้อิเล็กตรอนในออร์บิทัล d กลับไปยังออร์บิทัล π* ที่เป็นแอนติบอนดิง เกิดพันธะย้อน สูตรของสารประกอบกลุ่มนี้คือ M[C₅H₅]_n โดยโลหะที่มี n = 2 ได้แก่ Ti, V, Cr, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Rh, Ir โลหะที่มี n = 3 ได้แก่ Ti และโลหะที่มี n = 4 ได้แก่ Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, U, Th สมบัติของสารประกอบไบนารีเมทัล โลชันบางตัว แสดงไว้ในตารางที่ 5.3 จะเห็นว่าสารประกอบทุกตัวเป็นสารประกอบที่มีสี่ ส่วนใหญ่มีจุดหลอมเหลวสูง สารประกอบที่เสถียรที่สุดคือเฟอโรซีน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว

ตารางที่ 5.3 สมบัติของสารประกอบไบนารีเมทัลโลซีนบางตัว

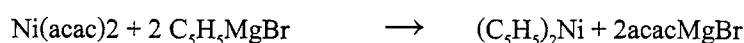
สารประกอบ	สี	จุดหลอมเหลว (°C)	สมบัติทั่วไป
"(C ₅ H ₅) ₂ Ti"	เขียว	200 (สลายตัว)	เป็นโคเมอร์โดยมีไฮไดรด์ 2 ตัว และฟูวาซีนไดอิลเป็นลิแกนด์เชื่อม
(C ₅ H ₅) ₂ V	ม่วง	167	ไวต่ออากาศมาก
"(C ₅ H ₅) ₂ Nb"	เหลือง		เป็นโคเมอร์โดยมีลิแกนด์ η ¹ :η ⁵ -C ₅ H ₄ เป็นลิแกนด์เชื่อม และมีลิแกนด์ไฮไดรด์แบบเทอร์มินัล
(C ₅ H ₅) ₂ Cr	scarlet	173	ไวต่ออากาศมาก
"(C ₅ H ₅) ₂ Mo"	ดำ		เป็นโคเมอร์
"(C ₅ H ₅) ₂ W"	เหลืองอมเขียว		เป็นโคเมอร์มีฟูวาซีนไดอิล หรือ η ¹ -η ⁵ -C ₅ H ₄ เป็นลิแกนด์เชื่อม และมีลิแกนด์ไฮไดรด์แบบเทอร์มินัล
(C ₅ H ₅) ₂ Mn	น้ำตาล	173	ไวต่ออากาศ ถูกไฮโดรไลซ์ได้ง่ายและที่ 158°C จะเปลี่ยนรูปเป็นสีชมพู
(C ₅ H ₅) ₂ Fe	ส้ม	173	เสถียรในอากาศ และสามารถถูกออกซิไดซ์ได้เป็น (C ₅ H ₅) ₂ Fe ⁺ ที่มีสีน้ำเงินอมเขียว
(C ₅ H ₅) ₂ Co	ม่วงดำ	174	ไวต่ออากาศและสามารถถูกออกซิไดซ์ได้เป็น (C ₅ H ₅) ₂ Co ⁺ ที่มีสีเหลืองและเสถียรในอากาศ
(C ₅ H ₅) ₂ Ni	เขียว	173	ถูกออกซิไดซ์ได้อย่างช้า ๆ ในอากาศ กลายเป็น (C ₅ H ₅) ₂ Ni ⁺ ที่มีสีส้ม

5.3.4 การสังเคราะห์สารประกอบไซโคลเพนตะไดอีนิล

ในการสังเคราะห์สารประกอบไซโคลเพนตะไดอีนิล ต้องเตรียมลิแกนด์ C₅H₅⁻ ก่อน โดยส่วนใหญ่จะเตรียมในรูปของเกลือโซเดียม (NaCp) โดยทำการรีดิวซ์ไซโคลเพนตะไดอีน (C₅H₆) ด้วยโซเดียม แล้วจึงใช้ทำปฏิกิริยากับเกลือโลหะคลอไรด์ในตัวทำละลายต่าง ๆ ได้แก่ THF, DME หรือแอมโมเนียเหลว เพื่อให้สารประกอบเมทัลโลซีน

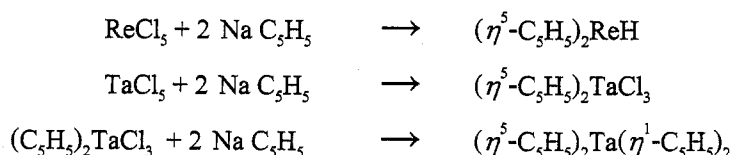


การสังเคราะห์อาจให้สารประกอบของโลหะทำปฏิกิริยากับสารประกอบไซโคลเพนตะไดอีนิลของธาตุหมู่หลัก C₅H₅MgBr ดังตัวอย่างในการเตรียม (C₅H₅)₂Ni จากนิกเกิล อะซีทิลอะซิโตน

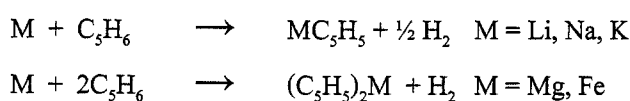


สารประกอบที่มีเพียงโลหะและลิแกนด์ไซโคลเพนตะไดอีนิลเป็นองค์ประกอบเท่านั้น เรียกว่าเป็นสารเชิงซ้อนไบนารีไซโคลเพนตะไดอีนิล (Binary cyclopentadieny complex) แต่ในการสังเคราะห์ที่ใช้โลหะทรานซิชันที่เป็น 4d และ 5d จะไม่เกิดสารเชิงซ้อนไบนารีไซโคลเพนตะไดอีนิล แต่จะมีลิแกนด์ไฮ

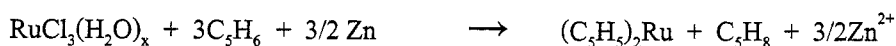
ไคร์หรือลิแกนด์อื่น ๆ ที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนแบบซิกมา ดังตัวอย่างในการเตรียมสารประกอบของรีเนียม ซึ่งจะเกิด $(C_5H_5)_2ReH$ ส่วนในกรณีของเทลลูเรียม จะเกิด $(C_5H_5)_2TaCl_3$ และถ้าให้ทำปฏิกิริยากับ $Na C_5H_5$ อีก จะได้สารประกอบไบนารี



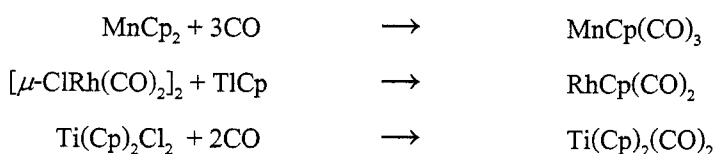
การสังเคราะห์สารประกอบไบนารีไซโคลเพนตะไดอินิล อาจทำได้โดยการให้โลหะทำปฏิกิริยากับ ไซโคลเพนตะไดอินโดยตรง ซึ่งโลหะทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ด้วย และถ้าโลหะมีความเป็นอิเล็กโตรโพสิทีฟต่ำ เช่น แมกนีเซียม และ เหล็กอาจต้องให้ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง



นอกจากนี้สารประกอบไบนารีอาจเตรียมได้จากสารประกอบของโลหะ กับ ไซโคลเพนตะไดอิน ซึ่งต้องมีตัวรีดิวซ์ด้วย เช่น การใช้ $RuCl_3(H_2O)_x$ ซึ่งมีสังกะสีเป็นตัวรีดิวซ์



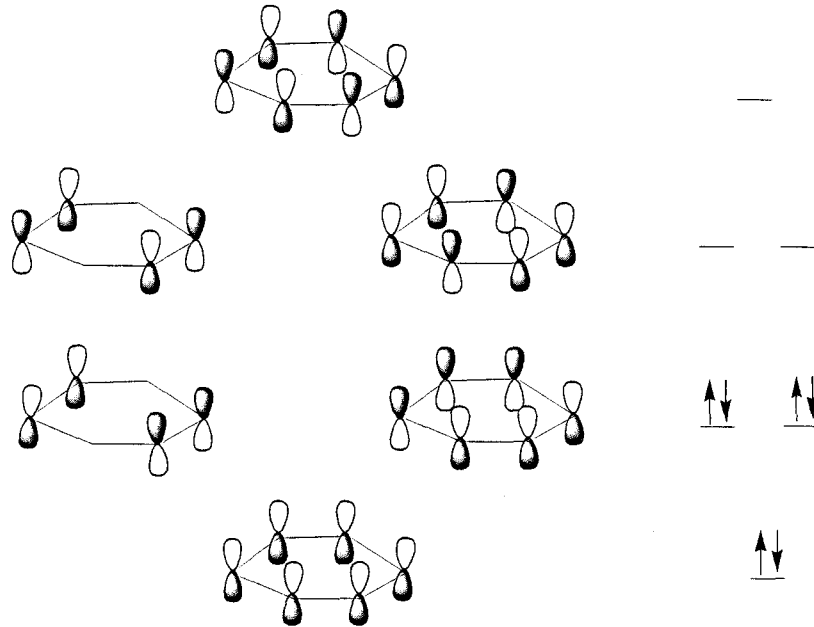
การเตรียมสารประกอบไซโคลเพนตะไดอินิลที่มีลิแกนด์คาร์บอนิลอยู่ด้วย ทำได้หลายแบบแล้วแต่ชนิดของโลหะ สำหรับโลหะแมกนีเซียทำการสังเคราะห์ได้โดยการนำสารประกอบเมทัลโลซีนมาทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความดัน 200 บาร์ ที่อุณหภูมิระหว่าง 90 - 150°C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง ส่วนสารประกอบของโรเดียม ใช้ $[\mu-CiRh(CO)_2]_2$ ทำปฏิกิริยากับ $TiCp$ ในตัวทำละลายเฮกเซนที่อุณหภูมิห้อง และในกรณีของไทเทเนียมใช้ $Ti(Cp)_2Cl_2$ เป็นสารตั้งต้น แล้วแทนที่ด้วย CO ซึ่งต้องมีสังกะสีเป็นตัวรีดิวซ์ด้วย



5.4 ลิแกนด์แอรีน

5.4.1 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของแอรีน

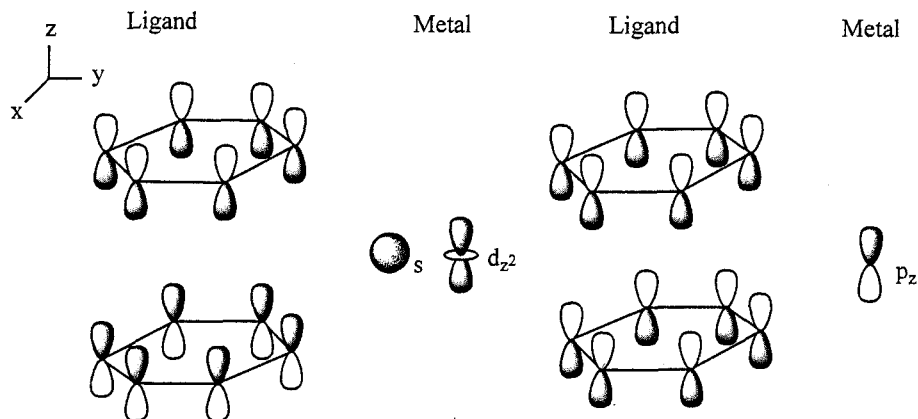
เมื่อเบนซีน (C_6H_6) เป็นลิแกนด์ในสารประกอบโลหะอินทรีย์ จะเรียกลิแกนด์แอรีน (Arene) เป็นลิแกนด์ที่ให้อิเล็กตรอนไพ 6 ตัวแก่โลหะ กล่าวคือเป็นเฮกซะแฮปโต ($\eta^6-C_6H_6$) ลักษณะออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของเบนซีนจะคล้ายกับออร์บิทัลของไซโคลเพนตะไดอิน คือออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำสุดไม่มีระนาบโหนด และมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม ระดับพลังงานที่ถัดขึ้นมา มีระนาบโหนดจำนวน 1 ระนาบ แบ่งโมเลกุลออกเป็น 2 ส่วนสมมาตรกัน มี 2 ออร์บิทัล และมีอิเล็กตรอนอยู่เต็มเช่นกัน ดังรูปที่ 5.10



รูปที่ 5.10 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของเบนซีน

5.4.2 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของสารประกอบแซนวิชไดแอรีน

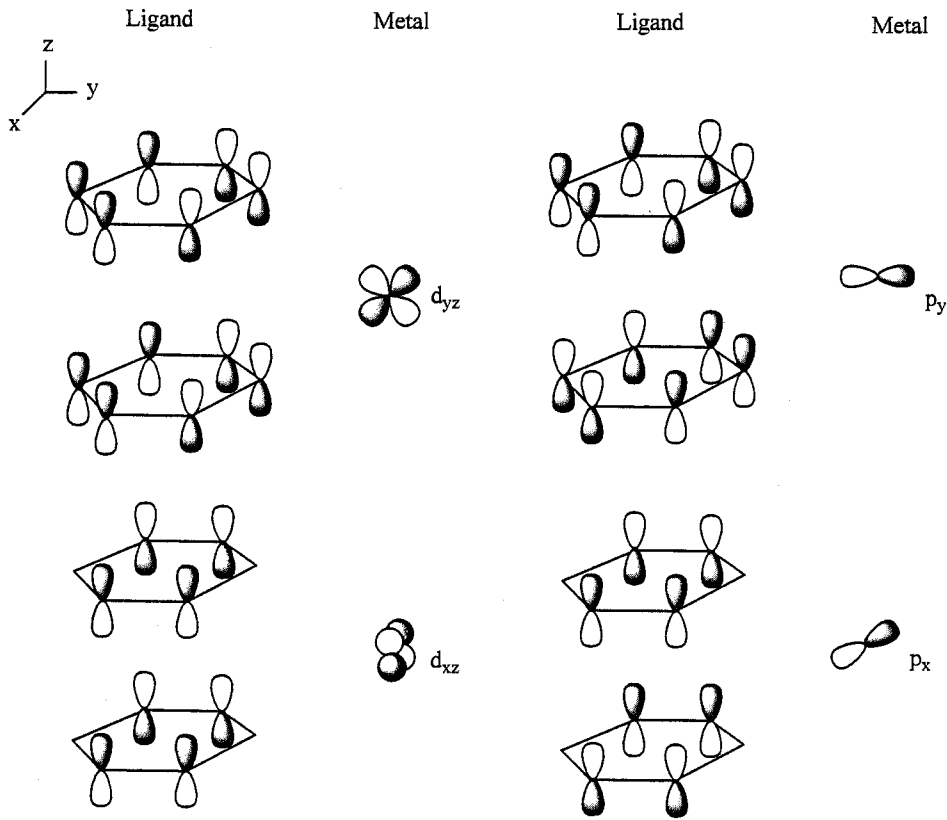
การเกิดพันธะของสารประกอบแซนวิชของแอรีนมีลักษณะคล้ายกับเมทัล โลซีน ลักษณะการเกิดพันธะแบบแรกแสดงในรูปที่ 5.11 คือการใช้ออร์บิทัลของแอรีนที่ไม่มีระนาบโหนด ถ้าวงแหวนทั้งสองมีทิศทางของออร์บิทัลตรงกันข้าม (รูปซ้าย) จะเหมาะสมกับการเกิดพันธะกับออร์บิทัล s และ d_{z^2} ของโลหะ พันธะที่เกิดขึ้นคือพันธะซิกมา และเมื่อวงแหวนทั้งสองมีทิศทางของออร์บิทัลเหมือนกัน จะเหมาะสมกับการเกิดพันธะกับออร์บิทัล p_z



รูปที่ 5.11 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของสารประกอบไดแอรีน เมื่อมีระนาบโหนด 0 ระนาบ

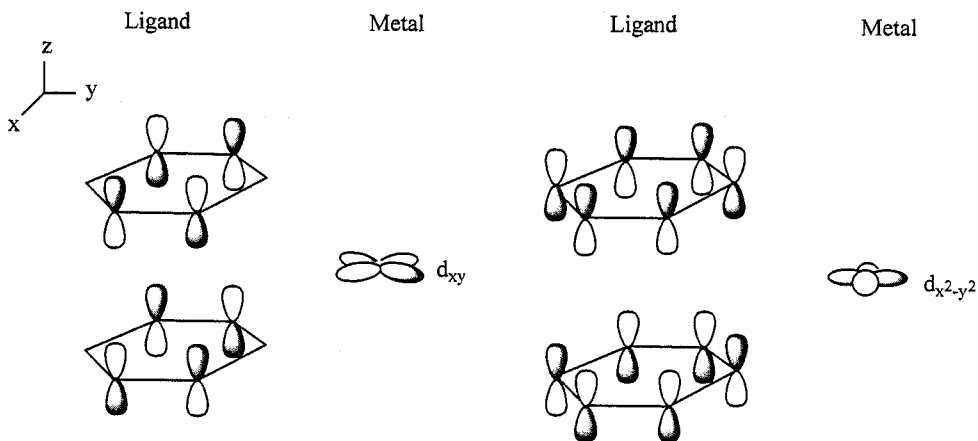
ส่วนรูปที่ 5.12 แสดงการเกิดพันธะระหว่างออร์บิทัลของเบนซีนที่มีระนาบโหนด 1 ระนาบ โดยมีแบบที่ออร์บิทัลของวงแหวนทั้งสองมีทิศทางเหมือนกัน (รูปด้านซ้าย) จะเห็นว่าออร์บิทัลดังกล่าวมีทิศทางที่เหมาะสมกับการเกิดพันธะกับออร์บิทัล d_{xy} และ d_{yz} ของโลหะ และแบบที่ออร์บิทัลของวงแหวนทั้งสองมี

ทิศทางกลับกัน (รูปด้านขวา) โดยมีทิศทางที่เหมาะสมกับการเกิดพันธะกับออร์บิทัล p_y และ p_x ของโลหะ ลักษณะการเกิดพันธะดังกล่าวเป็นการเกิดพันธะไพ



รูปที่ 5.12 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของสารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีลิแกนด์อินทรีย์ไฮโดรเจน เมื่อมีระนาบโหนด 1 ระนาบ

รูปที่ 5.13 การเกิดพันธะระหว่างออร์บิทัลของเบนซีนที่มีระนาบโหนด 1 ระนาบ โดยออร์บิทัลของวงแหวนทั้งสองมีทิศทางต่างกัน ออร์บิทัลดังกล่าวมีทิศทางที่เหมาะสมกับการเกิดพันธะกับออร์บิทัล d_{xy} และ $d_{x^2-y^2}$ ของโลหะ พันธะที่เกิดขึ้นเป็นพันธะเคลต้า



รูปที่ 5.12 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของสารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีลิแกนด์อินทรีย์ไฮโดรเจน เมื่อมีระนาบโหนด 2 ระนาบ

ตารางที่ 5.4 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของสารประกอบบิสแอรีนและจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว

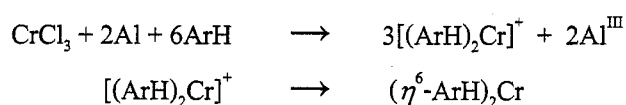
สารประกอบ	จำนวนอิเล็กตรอน	จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว	ค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (Bohr magneton)
$(C_6H_6)_2Ti$	16	0	0
$(C_6H_6)_2V$	17	1	1.68
$[(C_6H_6)_2V]^-$	18	0	0
$[(C_6H_6)_2V]^+$	16	2	2.80
$(C_6H_6)_2Cr$	18	0	0
$(C_6H_6)_2Mo$	18	0	0
$[(C_6H_6)_2Cr]^+$	17	1	1.77
$[(C_6Me_6)_2Fe]^{2+}$	18	0	0
$[(C_6Me_6)_2Fe]^+$	19	1	1.89
$(C_6Me_6)_2Fe$	20	2	3.08
$[(C_6Me_6)_2Co]^{2+}$	19	1	1.73
$[(C_6Me_6)_2Co]^+$	20	2	2.95
$(C_6Me_6)_2Co$	21	1	1.86
$[(C_6Me_6)_2Ni]^+$	20	2	3.00

ตารางที่ 5.5 สมบัติของสารประกอบบิสแอรีนบางตัว

สารประกอบ	สี	จุดหลอมเหลว ($^{\circ}C$)	สมบัติทั่วไป
$(C_6H_6)_2Ti$	แดง	-	ไวต่ออากาศ สลายตัวได้เองในตัวทำละลายเอโรแมติก
$(C_6H_6)_2V$	ของแข็งสีดำ สารละลายแดง	227	ไวต่ออากาศมาก มีสมบัติเป็นพาราแมกเนติก เมื่อถูกรีดิคัลจะกลายเป็น $(C_6H_6)_2V^-$
$(C_6H_5F)_2V$	แดง	-	ไวต่ออากาศ
$(C_6H_6)_2Nb$	ม่วง	284	ไวต่ออากาศมาก มีสมบัติเป็นพาราแมกเนติก สลายตัวที่อุณหภูมิ $90^{\circ}C$
$(C_6H_6)_2Cr$	น้ำตาล	115	ไวต่ออากาศ แต่ไอออนบวก $(C_6H_6)_2Cr^+$ เสถียรในอากาศ
$(C_6H_6)_2Mo$	เขียว	160	ไวต่ออากาศมาก
$(C_6H_6)_2W$	เหลืองอมเขียว	-	ไวต่ออากาศน้อยกว่า $(C_6H_6)_2Mo$
$[(C_6H_6)_2Mn]^+$	ชมพูซีด	-	มีสมบัติเป็นไดอะแมกเนติก
$[(C_6H_6)_2Fe]^{2+}$	ส้ม	-	รีดิคัลให้เป็น $[(C_6H_6)_2Fe]^+$ ได้ ซึ่งจะเปลี่ยนเป็นสีม่วง และเมื่อรีดิคัลเป็น $[(C_6H_6)_2Fe]^0$ จะมีสีดำ เป็นพาราแมกเนติก และไวต่ออากาศอย่างยิ่ง
$[(C_6H_6)_2Ru]^{2+}$	ไม่มีสี	-	เสถียรในอากาศ เป็นไดอะแมกเนติก เมื่อรีดิคัลให้เป็น $(C_6H_6)_2Ru$ จะมีสีส้ม และเป็นไดอะแมกเนติก
$[(C_6H_6)_2Co]^+$	เหลือง	173	เป็นพาราแมกเนติก รีดิคัลให้เป็น $(C_6H_6)_2Co$ ได้ ไวต่ออากาศ

5.4.3 การสังเคราะห์สารประกอบแอรีน

การเกิดพันธะของแอรีนมีลักษณะคล้ายคลึงกับไซโคลเพนตาไดอิน โลหะหลายชนิดเกิดเป็นสารประกอบแซนวิชที่มีวงแหวนแอรีนเป็นลิแกนด์ สารประกอบโลหะอินทรีย์ตัวแรกที่มีลิแกนด์แอรีน ถูกค้นพบในปี ค. ศ. 1919 โดย เอฟ ไฮน์ (F. Hein) โดยสังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง CrCl_3 กับ PhMgBr ในไดเอทิลอีเทอร์ ซึ่งตอนนั้นยังไม่ทราบโครงสร้าง แต่ภายหลังทราบว่าสารที่ได้เป็นแคตไอออน $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}^+$ โดยผู้ที่พัฒนากระบวนการสังเคราะห์ คือ อี โอ ฟิชเชอร์ และ ดับเบิลยู ฮาฟเนอร์ (W. Hafner) ในปี ค. ศ. 1955 เรียกว่ากระบวนการสังเคราะห์แบบ ฟิชเชอร์-ฮาฟเนอร์ โดยขั้นตอนแรก ใช้เป็นการรีดิวซ์ CrCl_3 ด้วยอะลูมิเนียม โดยมี ArH อยู่ด้วย ปฏิกิริยามี 2 ขั้นตอนย่อย ขั้นแรกเติม AlCl_3 และขั้นที่สองเติมน้ำ ปฏิกิริยานี้จะทำให้เกิดแคตไอออน $[(\text{ArH})_2\text{Cr}]^+$ ซึ่งถ้าให้ทำปฏิกิริยาต่อกับ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ และ KOH จะทำให้เกิด $(\eta^6\text{-ArH})_2\text{Cr}$



โลหะที่เกิดเป็นสารประกอบ $(\eta^6\text{-ArH})_2\text{M}$ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์นี้ได้แก่ V, Cr, Fe, Co, Ni, Mo, Tc, Ru, Rh, W, Re, Os, Ir

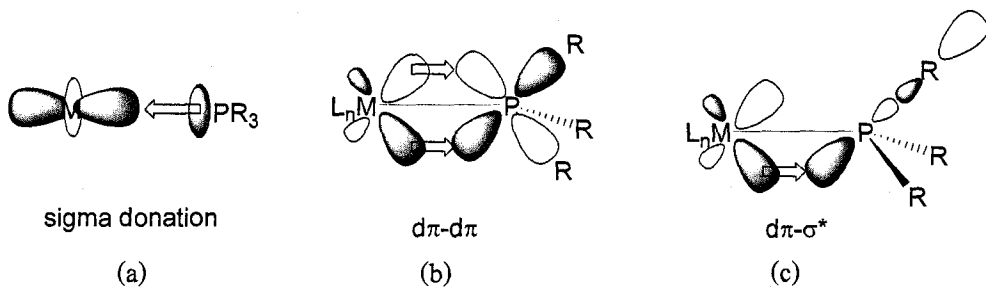
บทที่ 6

ลิแกนด์ร่วมอื่น ๆ ในสารประกอบโลหะอินทรีย์

สารประกอบโลหะอินทรีย์นอกจากจะประกอบด้วยลิแกนด์อินทรีย์แล้ว ยังมีลิแกนด์อื่น ๆ อีกหลายชนิด เรียกว่าเป็นลิแกนด์ร่วม ที่พบบ่อย ๆ ได้แก่ ลิแกนด์ฟอสฟีน ไฮโดรด์ และลิแกนด์ที่มีลักษณะการเกิดพันธะคล้ายลิแกนด์คาร์บอนิล ซึ่งในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดของลิแกนด์เหล่านี้

6.1 ลิแกนด์ฟอสฟีน

ลิแกนด์ฟอสฟีน (Phosphines) มีสูตรทั่วไปคือ PR_3 โดย R อาจเป็นไฮโดรเจนหรืออัลคิล สารประกอบโลหะอินทรีย์หลายชนิดมักมีลิแกนด์ฟอสฟีนจับอยู่บนโลหะกลางร่วมกับลิแกนด์อินทรีย์อื่น ๆ ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน อะตอมฟอสฟอรัสเป็นตัวให้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวซึ่งเป็นออร์บิทัลซิกมาแก่โลหะ (ดูรูปที่ 6.1 a) นอกจากนี้ฟอสฟีนยังมีออร์บิทัลที่เป็นแอนติบอนดิงแบบไพซึ่งว่างอยู่ ทำให้สามารถรับอิเล็กตรอนจากออร์บิทัล d ของโลหะได้ เกิดเป็นพันธะย้อน โดยหลักการแล้ว ออร์บิทัล d ของฟอสฟอรัสที่ว่างอยู่มีสมมาตรที่เหมาะสมในการซ้อนทับกับแบบเสริมกับออร์บิทัล d_{xy} ของโลหะกลางที่มีอิเล็กตรอนอยู่ดูรูปที่ 6.1 b นอกจากนี้พันธะซิกมาที่เกิดจากพันธะระหว่างฟอสฟอรัสกับหมู่อัลคิล R ก็มีออร์บิทัล σ^* ที่เป็นแอนติบอนดิงซึ่งสามารถรับอิเล็กตรอนจากออร์บิทัลไพได้เช่นกัน

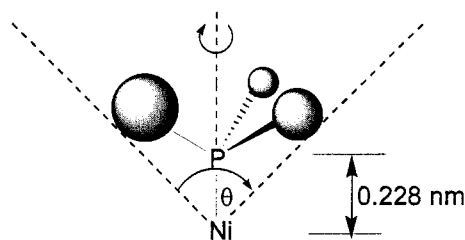


รูปที่ 6.1 การเกิดพันธะระหว่างหมู่ฟอสฟีนกับโลหะ (a) การให้อิเล็กตรอนแก่โลหะแบบซิกมา (b) การรับอิเล็กตรอนไพของฟอสฟีนจากโลหะกลาง แบบ dπ-dπ (c) การรับอิเล็กตรอนไพของฟอสฟีนจากโลหะกลาง แบบ dπ-σ*

เมื่อค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของหมู่แทนที่บนฟอสฟอรัสเพิ่มขึ้นดังนี้ อัลคิล < แอริล < อัลคอกไซด์ < เฮไลด์ จะทำให้พลังงานของออร์บิทัล d ของฟอสฟอรัสและออร์บิทัล σ^* เพิ่มขึ้น ทำให้เพิ่มความสามารถในการรับอิเล็กตรอนไพจากโลหะได้ดีขึ้น ลักษณะที่ฟอสฟอรัสเป็นตัวรับอิเล็กตรอนไพจากโลหะเรียกว่าเป็นรีโทรเดทีฟ (Retrodative) ดังนั้นการให้อิเล็กตรอนซิกมาและการรับอิเล็กตรอนไพของ ลิแกนด์ฟอสฟีนสามารถปรับให้มากขึ้นหรือน้อยลงได้โดยการเปลี่ยนหมู่แทนที่ สมบัตินี้ดังกล่าวทำให้สามารถแปรสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของโลหะกลางที่เกิดพันธะกับฟอสฟีนได้

การวัดสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของฟอสฟีนที่อาจทำได้ คือการวัดค่าการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสารประกอบ $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ ซึ่งจะมีพีคจากลิแกนด์คาร์บอนิลที่เป็นแบบเทอร์มินัลเพียงพีคเดียวในช่วงเลขคลื่น $2050 - 2110 \text{ cm}^{-1}$ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 6.1 ขึ้นอยู่กับหมู่ R ที่จับอยู่กับฟอสฟอรัส จะเห็นว่าลิแกนด์ที่เป็นเบสมาก และมีโครงสร้างใหญ่ เช่น $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ จะมีสมบัติการเป็นตัวรับอิเล็กตรอนได้น้อยมาก จนถึงว่าไม่มีเลย

นอกจากนี้สมบัติที่สำคัญของฟอสฟีนอีกอย่างหนึ่งที่สามารถแปรค่าได้ตามหมู่แทนที่คือสมบัติการกีดขวางเนื่องจากขนาดหรือผลจากการบดบังเชิงสเตอริก (Steric hinderance) ซึ่งวัดได้จากมุมของกรวย (Cone angle) ระหว่างอะตอมโลหะกลางและหมู่แทนที่ ตามวิธีการคิดของ Tollman โดยวัดมุมจากอะตอมโลหะกลางไปยังตำแหน่งนอกสุดของหมู่แทนที่ดังรูปที่ 6.2 ซึ่งคิดจากสารประกอบ $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ จะเห็นว่ามุมดังกล่าวแปรตามขนาดของหมู่แทนที่ ดังแสดงในตารางที่ 6.1

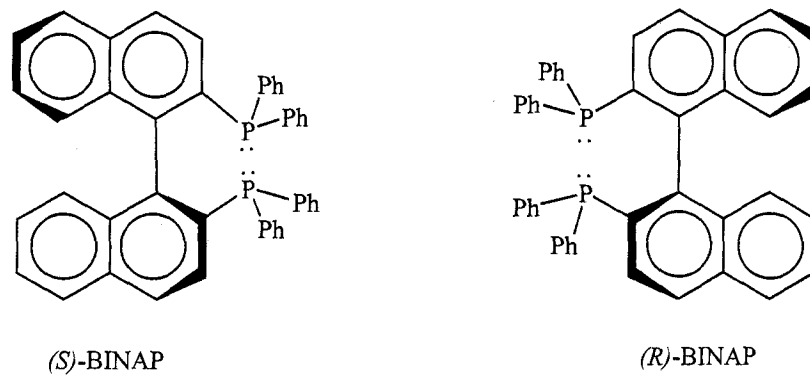


รูปที่ 6.2 สมบัติการกีดขวางเนื่องจากขนาดของฟอสฟีน โดยดูจากมุมของกรวยระหว่างอะตอมโลหะกลางและตำแหน่งนอกสุดของหมู่แทนที่

ตารางที่ 6.1 แสดงสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์และการกีดขวางเนื่องจากขนาดของสารประกอบ $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$

หมู่ PR_3	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\theta \text{ (}^\circ\text{)}$	หมู่ PR_3	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\theta \text{ (}^\circ\text{)}$
PH_3	2083	87	PPh_3	2069	145
PMe_3	2064	118	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$	2058	194
PEt_3	2062	132	$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	2090	184
P^iPr_3	2059	160	PF_3	2111	104
P^nBu_3	2060	132	PCl_3	2097	124
P^tBu_3	2056	182	PBr_3		131
PCy_3	2056	170	$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	2062	132
$\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$	2066	165	$\text{P}(\text{OMe})_3$	2080	107
PMe_2Ph	2065	122	$\text{P}(\text{OEt})_3$	2076	109
PMePh_2	2067	136	$\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	2076	130
PH_2Ph	2077	101	$\text{P}(\text{OPh})_3$	2085	128
PPh_2	2073	128	$\text{P}(\text{OMe})\text{Ph}_2$	2072	132

ลิแกนด์ฟอสฟีนอีกกลุ่มหนึ่งที่มีความสำคัญ คือกลุ่มลิแกนด์ในสารประกอบโลหะอินทรีย์ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สารประกอบไครัล หรือเป็นการสังเคราะห์แบบอะซิมเมตริก (Asymmetric synthesis) เช่นลิแกนด์ 2,2-bis(diphenylphosphino)-1,1-binaphthyl (BINAP) ลิแกนด์กลุ่มนี้หมู่ที่ติดกับอะตอมฟอสฟอรัสมีขนาดใหญ่ ทำให้สารที่จะเข้ามาทำปฏิกิริยาเข้ามาได้ในทิศทางที่จำกัด ทำให้ควบคุมการเลือกเกิดของปฏิกิริยาได้ ตัวอย่างคือลิแกนด์ (S)-BINAP และ (R)-BINAP ซึ่งใช้เป็นลิแกนด์ในสารประกอบที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ Noyori ที่กล่าวในบทที่ 1 จะเห็นว่าลิแกนด์ทั้งสองเป็นภาพในกระจกเงาของกันและกัน



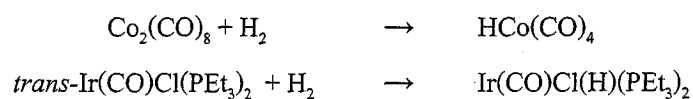
รูปที่ 6.3 ลิแกนด์ BINAP

6.2 ลิแกนด์ไฮไดรด์และไดไฮโดรเจน

อะตอมไฮโดรเจน (H) ซึ่งเรียกว่าไฮไดรด์ (H⁻) เป็นลิแกนด์ที่มีขนาดเล็กที่สุดและมีการกล่าวถึงมานานแล้ว ส่วนโมเลกุลไฮโดรเจน (H₂) เป็นโมเลกุลที่เล็กที่สุดที่เป็นลิแกนด์ ซึ่งเพิ่งมีการกล่าวถึงเมื่อประมาณยี่สิบปีที่แล้ว ลิแกนด์ทั้งสองชนิดมีรูปแบบการเกิดพันธะที่ไม่ซับซ้อนและเป็นที่น่าสนใจ เนื่องจากการเกี่ยวข้องกับการประยุกต์หลายด้าน เช่นการสังเคราะห์ทางอินทรีย์ หรือกระบวนการเร่งปฏิกิริยา

ไฮไดรด์ มีอิเล็กตรอนอยู่ในออร์บิทัล 1s ที่สามารถเกิดพันธะกับธาตุอื่นได้ พันธะที่เกิดขึ้นระหว่างไฮไดรด์กับโลหะแทรนซิชันจึงเป็นพันธะซิกมา ในการนับอิเล็กตรอนแบบไอออนิกถือว่าไฮไดรด์ให้อิเล็กตรอนแก่โลหะ 2 ตัว ซึ่งเราเขียนแทนไฮไดรด์ ได้เป็น :H⁻ ส่วนการนับอิเล็กตรอนแบบโคเวเลนต์จะถือว่าเป็นอะตอมไฮโดรเจนที่มีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว จึงเป็นตัวให้อิเล็กตรอน 1 ตัว มีสารประกอบหลายตัวที่ประกอบด้วยโลหะและลิแกนด์ไฮไดรด์เท่านั้น เช่น [ReH₉]⁻ เหตุที่รีเนียมสามารถมีไฮไดรด์ล้อมรอบได้ถึง 9 ตัว เนื่องจากไฮไดรด์มีขนาดเล็กและรีเนียมมีขนาดอะตอมใหญ่

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนที่มีไฮไดรด์เป็นลิแกนด์ทำได้หลายวิธี วิธีที่สะดวกที่สุดคือการทำปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชันกับแก๊สไฮโดรเจน ตัวอย่างเช่น การสังเคราะห์ HCo(CO)₄ และ Ir(CO)Cl(H)(PEt₃)₂ ที่สังเคราะห์ได้โดยตรงดังสมการต่อไปนี้

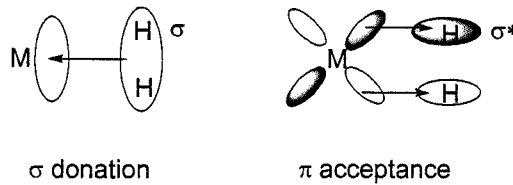


นอกจากนี้การสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไฮโดรด์ทำได้โดยการทำปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบคาร์บอนิล และเติมกรด ดังตัวอย่าง



การค้นพบสารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์เป็นไดไฮโดรเจน เกิดขึ้นตั้งแต่ปี ค. ศ. 1984 จากการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{M}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2(\text{H}_2)$ โดย M คือ Mo และ W ส่วน R คือหมู่ไซโคลเฮกซิล หรือไอโซโพรพิล หลังจากนั้นก็มีการค้นพบสารประกอบที่มีลิแกนด์ไดไฮโดรเจนอีกมากมาย ลักษณะการเกิดพันธะของไดไฮโดรเจน แสดงไว้ในรูปที่ 6.4 โดยโมเลกุลไฮโดรเจนให้อิเล็กตรอนคู่พันธะซิกมาแก่ออร์บิทัลของโลหะแทรนสิชันที่ว่างอยู่ เช่นออร์บิทัล d หรือออร์บิทัลไฮบริด ส่วนออร์บิทัลที่เป็นแอนติบอนดิง หรือ σ^* จะรับอิเล็กตรอนกลับจากออร์บิทัล d ของโลหะที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ การรับอิเล็กตรอนกลับทำให้พันธะ H-H อ่อนลงเทียบกับพันธะในแก๊สอิสระ โดยทั่วไปความยาวพันธะของ H-H ในสารประกอบมีค่าประมาณ 0.82 ถึง 0.90 Å เทียบกับระยะทางในแก๊สอิสระ คือ 0.74 Å

แม้ว่าลักษณะการเกิดพันธะของไดไฮโดรเจนจะคล้ายกับลิแกนด์คาร์บอนิล แต่ก็มีข้อจำกัดคือ หากโลหะแทรนสิชันมีอิเล็กตรอนในออร์บิทัล d มาก ทำให้การให้อิเล็กตรอนกลับเกิดขึ้นมากเป็นผลให้พันธะ H-H อ่อนลง หรือแตกออก กลายเป็นอะตอมเดี่ยว ดังนั้นถ้าต้องการให้ลิแกนด์ไดไฮโดรเจนคงอยู่ได้ ต้องเลือกชนิดของโลหะที่ให้อิเล็กตรอนกลับได้น้อย หรือเพิ่มลิแกนด์อื่นที่รับอิเล็กตรอนจากโลหะได้ดีกว่า เช่น ลิแกนด์คาร์บอนิล หรือไนโตรซิล ซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนไฟท์ดี



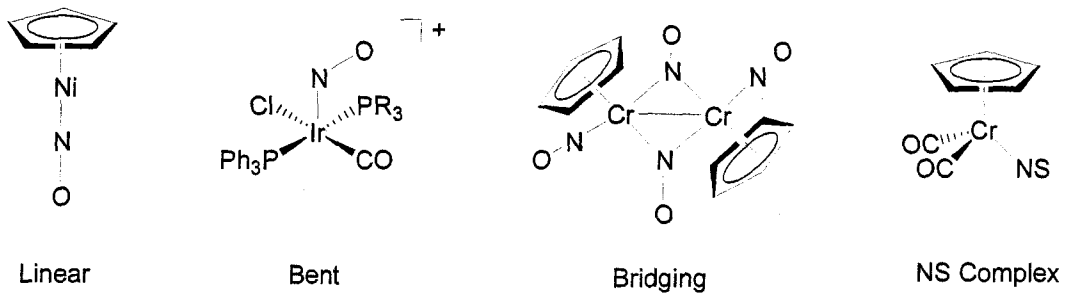
รูปที่ 6.4 ลักษณะการเกิดพันธะระหว่างโลหะแทรนสิชันกับลิแกนด์ไดไฮโดรเจน

6.3 ลิแกนด์ที่คล้ายลิแกนด์คาร์บอนิล

ลิแกนด์ที่ประกอบด้วยอะตอม 2 ชนิดและมีลักษณะการเกิดพันธะคล้ายกับลิแกนด์คาร์บอนิลมีหลายชนิด ตัวอย่างได้แก่ ไธโอคาร์บอนิล (thiocarbonyl) ซึ่งก็คือ CS เหตุที่เรียกชื่อเช่นนี้ เนื่องจากโมเลกุลเสมือนมีการแทนที่อะตอมออกซิเจนในคาร์บอนิลด้วยอะตอมซัลเฟอร์ อีกตัวที่คล้ายกันคือเซเลโนคาร์บอนิล (selenocarbonyl) หรือ CSe ลิแกนด์ทั้งสอง มีลักษณะการเกิดพันธะคล้ายลิแกนด์คาร์บอนิล กล่าวคือเป็นตัวให้อิเล็กตรอนเพื่อเกิดพันธะซิกมา และเป็นตัวรับอิเล็กตรอนไฟ อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนที่แทนที่ลิแกนด์คาร์บอนิลด้วย CS หรือ CSe ทำได้ยากเนื่องจากลิแกนด์ทั้งสองชนิดไม่ใช่โมเลกุลที่พบในธรรมชาติ เป็นโมเลกุลที่ไม่เสถียร กล่าวคือไม่สามารถอยู่อย่างอิสระด้วยตัวเองได้

นอกจากนี้ยังมีลิแกนด์ไซยาโน (สูตรคือ CN^-) ซึ่งเป็นตัวให้อิเล็กตรอนซิกมาที่แรง แต่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนไพที่อ่อน แต่ถ้าจะดูความแรงของการให้อิเล็กตรอนในอนุกรมสเปกโทรเคมีคัล (Spectrochemical series) ลิแกนด์ไซยาโนเป็นตัวที่อยู่ใกล้ลิแกนด์คาร์บอนิลมากที่สุด เนื่องจากลิแกนด์ไซยาโนเป็นตัวให้อิเล็กตรอนซิกมาที่ดีจึงมักเกิดพันธะกับโลหะที่มีเลขออกซิเดชันสูง และไม่เกิดพันธะกับโลหะที่มีเลขออกซิเดชันต่ำ เนื่องจากเป็นตัวรับอิเล็กตรอนไพที่ไม่ดี

ลิแกนด์อีกตัวที่คล้ายกับคาร์บอนิลคือไนโตรซิล (nitrosyl) ซึ่งมีสูตรคือ NO ลิแกนด์ไนโตรซิลเหมือนกับลิแกนด์คาร์บอนิล คือ เป็นตัวให้อิเล็กตรอนซิกมาและเป็นตัวรับอิเล็กตรอนไพ อีกทั้งสามารถเป็นได้ทั้งลิแกนด์แบบเทอร์มินัลและลิแกนด์แบบเชื่อม ดังนั้นการศึกษาเกี่ยวกับลิแกนด์ไนโตรซิล จึงทำได้โดยใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ไนโตรซิลเป็นลิแกนด์ที่มีความหลากหลายในการให้อิเล็กตรอนแก่โลหะ การเป็นลิแกนด์แบบเทอร์มินัลของไนโตรซิลอาจเป็นได้ทั้งในกรณีที่พันธะ M-N-O เป็นมุมตรง (Linear) หรือเป็นมุมงอ (Bent) ดังตัวอย่างในรูปที่ 6.5 ส่วนลิแกนด์ NS เป็นได้ทั้งลิแกนด์แบบเทอร์มินัลและแบบเชื่อม



รูปที่ 6.5 ตัวอย่างสารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์ NO และ NS

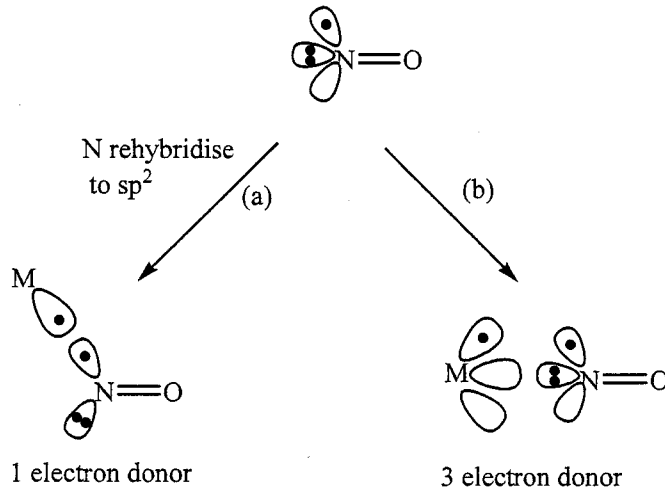
การอธิบายลักษณะการเกิดพันธะของลิแกนด์ไนโตรซิลกับโลหะแบบเส้นตรงและแบบมุมงอ แสดงไว้ในตารางที่ 6.2 ลิแกนด์ที่เป็นไอโซอิเล็กทริกกับคาร์บอนิล (กล่าวคือมีอิเล็กตรอนเท่ากัน) คือ ไอออน NO^+ คำอธิบายการเกิดพันธะแบบมุมงอ คือ ไนโตรเจนเกิดไฮบริดเซชันแบบ sp^2

จากตาราง 2.2 ในบทที่ 2 การนับอิเล็กตรอนแบบไอออนิกของลิแกนด์ไนโตรซิลที่จับกับโลหะแบบเป็นเส้นตรงจะนับอิเล็กตรอนเหมือนกับ NO^+ กล่าวคือเป็นตัวให้อิเล็กตรอน 2 ตัว แต่ถ้านับอิเล็กตรอนแบบโคเวเลนต์ จะถือว่าไนโตรซิลเป็นตัวให้อิเล็กตรอน 3 ตัว ซึ่งจะมากกว่าคาร์บอนิล ส่วนลิแกนด์ไนโตรซิลที่จับกับโลหะเป็นมุมงอ จะถือว่าลิแกนด์ไนโตรซิลรับอิเล็กตรอน 1 ตัวเพื่อเกิดเป็น NO^- ถ้าเป็นการนับอิเล็กตรอนแบบไอออนิกจะถือว่า NO^- เป็นตัวให้อิเล็กตรอน 2 ตัว ส่วนการนับอิเล็กตรอนแบบโคเวเลนต์ถือว่าให้อิเล็กตรอน 1 ตัว

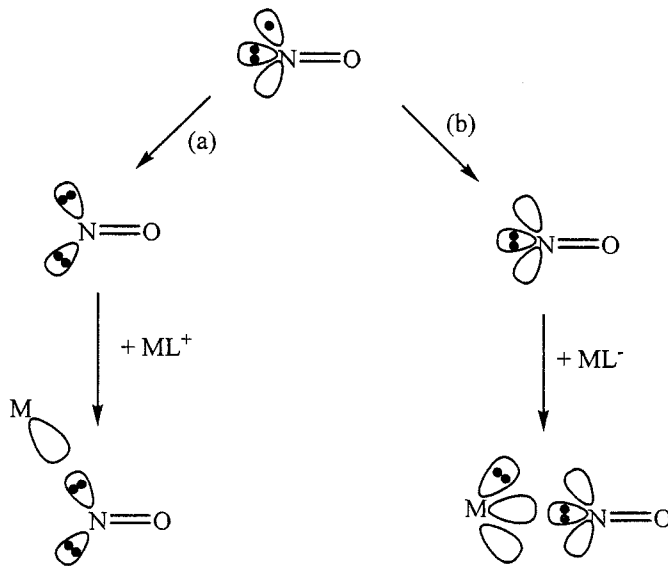
การอธิบายการนับอิเล็กตรอนของ NO แบบโคเวเลนต์และแบบไอออนิก อาจพิจารณาลักษณะออร์บิทัลของ NO ดังอธิบายในรูปที่ 6.6 และ 6.7 ตามลำดับ โดยลักษณะออร์บิทัลของการนับแบบโคเวเลนต์สำหรับรูปร่างที่เป็นมุมงอซึ่งการเป็นตัวให้อิเล็กตรอน 1 ตัว ดัง รูปที่ 6.6 a เกิดจากการเกิดไฮบริดเซชันอีก

ครั้งหนึ่งของอะตอมไนโตรเจนไปเป็น แบบ sp^2 หลังจากนั้นออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนตัวเดียวเกิดการซ้อนทับกับออร์บิทัลของโลหะที่มีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียวเช่นกัน ส่วนในกรณีที่รูปร่างเป็นเส้นตรง เกิดจากการให้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวแก่ออร์บิทัลที่ว่างของโลหะ ส่วนออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนตัวเดียวเกิดการซ้อนทับกับออร์บิทัลของโลหะที่มีอิเล็กตรอนตัวเดียวดัง รูปที่ 6.6 b

รูปที่ 6.7 แสดงออร์บิทัลของการนับอิเล็กตรอนแบบไอออนิก ในรูป a เกิดการให้อิเล็กตรอนหนึ่งตัวจากโลหะไปยังออร์บิทัลของไนโตรเจนที่มีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว ทำให้เกิด NO^- ซึ่งมีอิเล็กตรอนคู่ 2 คู่ จากนั้นเกิดการให้อิเล็กตรอนคู่หนึ่งไปยังออร์บิทัลที่ว่างของโลหะ ส่วนในรูป b จะตรงกันข้าม โดยเริ่มจากการสูญเสียอิเล็กตรอนหนึ่งตัวจาก N ทำให้เหลือเพียงอิเล็กตรอนคู่ที่ให้กับออร์บิทัลที่ว่างของโลหะในลักษณะเส้นตรง

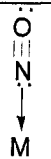
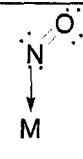


รูปที่ 6.6 การนับอิเล็กตรอนแบบโคเวเลนต์ของ NO ที่เกิดพันธะกับโลหะในลักษณะมุมงอและเส้นตรง



รูปที่ 6.6 การนับอิเล็กตรอนแบบไอออนิกของ NO ที่เกิดพันธะกับโลหะในลักษณะมุมงอและเส้นตรง

ตารางที่ 6.2 การเกิดพันธะของลิแกนด์ไนโตรซิลกับโลหะแบบเส้นตรงและแบบมุมงอ

ลักษณะการเกิดพันธะ	แบบเส้นตรง	แบบมุมงอ
		
มุม M-N-O	165°–180°	119°–140°
ความถี่ของการสั่นพันธะ N-O ในโมเลกุลที่เป็นกลาง	1610 1830 cm ⁻¹	1520 1720 cm ⁻¹
การนับจำนวนอิเล็กตรอน	2 (NO ⁺) 3 (NO)	2 (NO ⁻) 1(NO)

การเกิดพันธะย้อนในลิแกนด์ไนโตรซิล มีความคล้ายคลึงกับในกรณีของลิแกนด์คาร์บอนิล กล่าวคือขึ้นกับจำนวนอิเล็กตรอนบนโลหะ ดังตัวอย่างในตารางที่ 6.3 ซึ่งมีการลดลงของความถี่ของการสั่นของพันธะ N—O เมื่อเปลี่ยนชนิดของโลหะ โดยจะเห็นว่า จาก Cr ไป Mn และ Fe จะมีประจุบวกในนิวเคลียสเพิ่มขึ้น และประจุฟอร์มัลของโลหะเป็นบวกมากขึ้น ทำให้ดึงดูดอิเล็กตรอนไว้ได้ดี ทำให้เกิดพันธะย้อนได้น้อยลง ส่งผลให้พันธะ N—O มีความแข็งแรงมากขึ้น

ตารางที่ 6.3 ความถี่การสั่นของพันธะ N—O ในสารประกอบต่างชนิดกัน

Complex	$\nu(\text{NO}), \text{cm}^{-1}$
[Cr(CN) ₅ (NO)] ⁴⁻	1515
[Mn(CN) ₅ (NO)] ³⁻	1725
[Fe(CN) ₅ (NO)] ²⁻	1939

6.4 ลิแกนด์ซิกมา

ลิแกนด์ที่มีความใกล้เคียงกับลิแกนด์อินทรีย์ ได้แก่ลิแกนด์ที่ให้อิเล็กตรอนแบบซิกมาแก่โลหะ เป็นลิแกนด์ที่ประกอบด้วยอะตอมที่เป็นธาตุหมู่หลักหมู่ที่ 14, 15, 16 และ 17 ในตารางธาตุดังมีรายละเอียดโดยสรุปดังนี้

6.4.1 ลิแกนด์ที่ประกอบด้วยธาตุหมู่หลักหมู่ที่ 14

หมู่ที่มีความใกล้เคียงกับหมู่อัลคิลมากที่สุดได้แก่หมู่ไซลิล (-SiR₃) ซึ่งประกอบด้วยอะตอมซิลิกอนจับอยู่กับหมู่ R ซึ่งอาจเป็น อัลคิล แอริล หรือ ไฮดรอกซิล มีสารประกอบเชิงซ้อนของธาตุแทรนซิชันหลายชนิดที่มีไตรเมทิลไซลิล (-Si(CH₃)₃) หรือ -SiMe₃ เป็นลิแกนด์ ทั้งนี้เนื่องจากสารประกอบเหล่านั้นมักจะไม่มีเกิดปฏิกิริยากำจัดที่ตำแหน่งเบตา (β Elimination) ที่อาจเป็นอุปสรรคในการศึกษาปฏิกิริยาอื่น

ๆ ทั้งนี้เนื่องจาก พันธะ Si=C ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยากำจัดที่ตำแหน่งเบตาจะไม่เสถียร เมื่อเทียบพันธะที่เกิดขึ้นระหว่างโลหะกับลิแกนด์ -SiMe₃ หรือกับลิแกนด์ -CMe₃ พบว่าไตรเมทิลไซลิลจะมีผลเชิงสเตอริกหรือจากความเกะกะของโครงสร้างน้อยกว่า เนื่องจากพันธะ M-Si มีความยาวมากกว่าพันธะ M-C นอกจากนี้ พันธะ M-SiR₃ มีความแข็งแรงมากกว่าเนื่องจากมีอันตรกิริยาจากออร์บิทัลไพ ซึ่งจะคล้ายคลึงกับที่พบในพันธะกับลิแกนด์ฟอสฟิน (M-PR₃) ลิแกนด์อื่นที่ประกอบด้วยธาตุหมู่ 14 ได้แก่ลิแกนด์ SnR₃ เช่น SnCl₃ ในสารประกอบ [Pt(SnCl₃)₃(cod)]⁻ ซึ่งเป็นลิแกนด์ที่มีผลที่เรียกว่า trans effect ซึ่งมีผลกับการเข้าเกิดพันธะกับโลหะแทนลิแกนด์ที่ตำแหน่งตรงข้ามกับ SnCl₃

6.4.2 ลิแกนด์ที่ประกอบด้วยธาตุหมู่ที่ 15-17

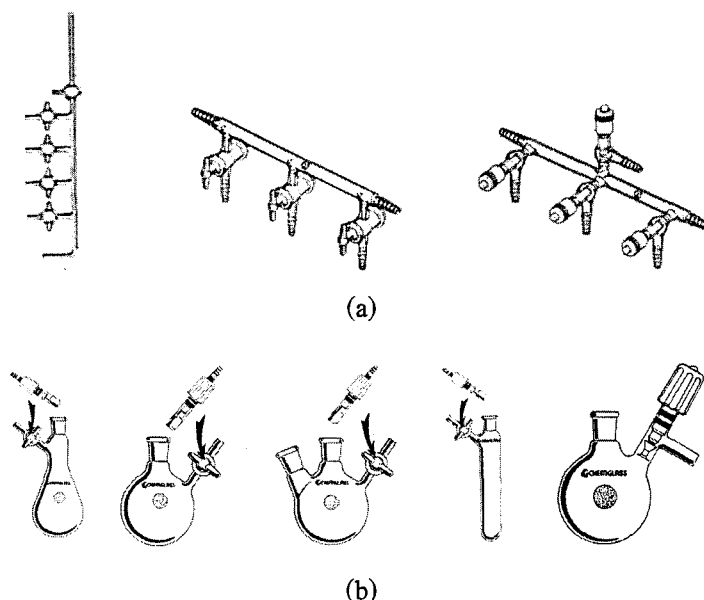
ตัวอย่างสารประกอบที่มีลิแกนด์ที่ประกอบด้วยธาตุหมู่ที่ 15-17 ได้แก่สารประกอบไดอัลคิลอะมิโด (Dialkylamido) ของโมลิบดีนัม [Mo(NMe₂)₄] สารประกอบไดอัลคิลอะมิโดของทังสเตน [W(NMe₂)₆] สารประกอบอัลคอกโซ (Alkoxo) ของโมลิบดีนัม [(PhO)₃Mo=Mo(OPh)₃] สารประกอบอัลคอกโซเซอร์โคเนียม Zr(O^tBu)₄ และสารประกอบฟลูออโรของไทเทเนียม Cp₂TiF₂

ลักษณะที่สำคัญของลิแกนด์กลุ่มนี้คือประกอบด้วยอะตอมเฮเทอโร (X = N, O, F) ที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว ซึ่งจะลดความแข็งแรงของพันธะ M-X ในสารประกอบที่โลหะมีอิเล็กตรอนครบ 18 เนื่องจากแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวในอะตอม X กับอิเล็กตรอนที่อยู่บนโลหะ ในทางตรงกันข้าม สำหรับโลหะกลางที่เป็น d⁰ พันธะ M-X จะแข็งแรงมากขึ้นเนื่องจากการรับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของโลหะจากลิแกนด์ ดังนั้นในโลหะแทนนินชันตัวแรก ๆ ในตารางธาตุ จะเรียกว่าเป็นโลหะที่ชอบออกซิเจน (Oxophilic) หรือชอบฟลูออโร (Fluorophilic) เนื่องจากโลหะเหล่านั้นมักมีเลขออกซิเดชันเป็นบวกและชอบเกิดพันธะกับลิแกนด์ที่มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนสูง เช่น NR₂, OR หรือ F ส่วนโลหะแทนนินชันหมู่หลัง ๆ จะมีอิเล็กตรอนในออร์บิทัล d มากขึ้น และจะเกิดพันธะได้ดีกับลิแกนด์ที่รับอิเล็กตรอนไพจากโลหะ เช่น ลิแกนด์คาร์บอนิล ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในบทที่ 3

บทที่ 7

การวิเคราะห์ลักษณะสารประกอบโลหะอินทรีย์

ก่อนการวิเคราะห์ลักษณะสารประกอบโลหะอินทรีย์ จำเป็นต้องแยกสารประกอบให้อยู่ในรูปที่บริสุทธิ์ก่อน เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้มีสมบัติคล้ายคลึงกับสารอินทรีย์หลายประการ เช่น ละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ สารประกอบมีทั้งสถานะที่เป็นของแข็ง ของเหลว หรือแก๊ส เทคนิคการทำให้อัตราบริสุทธิ์ที่ใช้กันทั่วไป จึงเหมือนกับการทำบริสุทธิ์สารอินทรีย์ เช่น การสกัดด้วยตัวทำละลาย การแยกด้วยคอลัมน์ หรือการตกผลึกซ้ำ ถ้าสารประกอบว่องไวต่ออากาศหรือน้ำ การทำให้อยู่ในรูปที่บริสุทธิ์ จำเป็นต้องทำในบรรยากาศเฉื่อย เช่น ในตู้ที่มีแก๊สเฉื่อยไหลเวียนและมีถุงมือที่ยื่นเข้าไปในตู้ (Glovebox) โดยแก๊สเฉื่อยอาจเป็นไนโตรเจนหรืออาร์กอน หรือใช้เครื่องแก้วแบบชเลงก์ (Schlenk glasswares) เช่น มีชุดเครื่องแก้วแบบหลายทางเรียกว่า แมนิโฟลด์ (Manifold) ที่ด้านหนึ่งต่อกับแก๊สเฉื่อยและอีกด้านหนึ่งต่อกับปั๊มสุญญากาศ ซึ่งมีวาล์วเปิดปิดที่สามารถสลับไปมาระหว่างทั้งสองทางได้ ดังรูปที่ 7.1 a ทางออกด้านล่างของแมนิโฟลด์จะต่อกับเครื่องแก้ว เช่น ขวดก้นกลมที่มีวาล์วเปิดปิดต่อกับท่ออากาศ ดังตัวอย่างใน รูปที่ 7.1 b ซึ่งถ้าตัวอย่างไวต่ออากาศต้องปิดปากให้แน่นโดยใช้ฝาหรือใช้เซ็ปตัม (Septum) ซึ่งสามารถดูดอากาศออกจากตัวอย่าง หรือผ่านแก๊สเฉื่อยเข้าสู่เครื่องแก้วได้



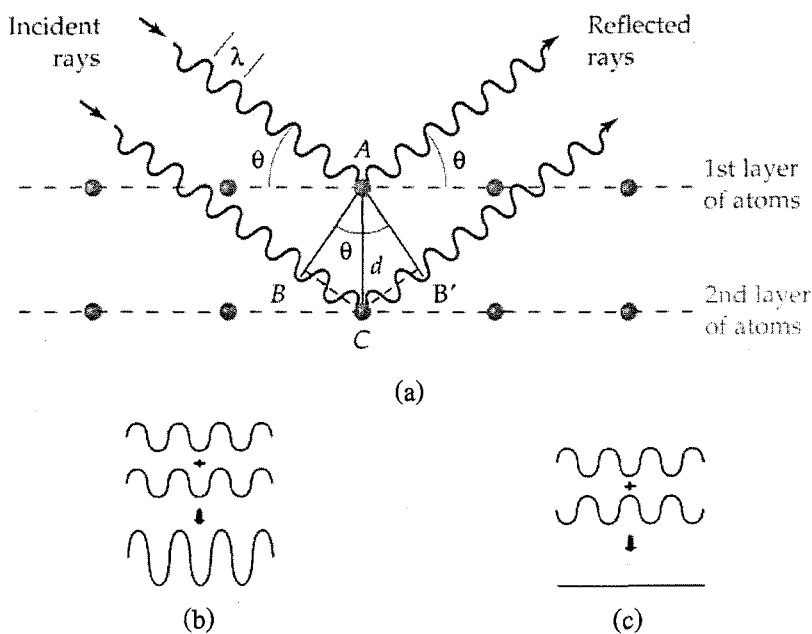
รูปที่ 7.1 ตัวอย่างเครื่องแก้วแบบชเลงก์ (a) แมนิโฟลด์สำหรับต่อกับแก๊สเฉื่อยและปั๊มสุญญากาศ
(b) ตัวอย่างเครื่องแก้วแบบต่าง ๆ ที่ต่อกับทางออกของแมนิโฟลด์ได้

เทคนิคที่ใช้กันมากในการวิเคราะห์ลักษณะสารประกอบโลหะอินทรีย์ ซึ่งจะกล่าวถึงในบทนี้ได้แก่ เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารที่เป็นผลึกเดี่ยว (Single Crystal X-ray Diffraction) เทคนิคสเปก

โทรสโกปีของรังสีอินฟราเรด (Infrared Spectroscopy) และเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear Magnetic Resonance) โดยจะกล่าวถึงการประยุกต์ของเทคนิคดังกล่าวโดยย่อ หากผู้อ่านต้องการรายละเอียดเพิ่มเติม สามารถหาอ่านได้จากหนังสือเกี่ยวกับสเปกโทรสโกปีทั่วไป

7.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุที่เป็นผลึกเดี่ยว

เทคนิคนี้เป็นการวิเคราะห์หาโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบที่เป็นของแข็ง และสามารถเตรียมผลึกเดี่ยวได้ ของแข็งที่เป็นผลึกประกอบด้วยหน่วยย่อยที่เล็กที่สุดเรียกว่าหน่วยเซลล์ (Unit cell) ที่มาเรียงซ้อนต่อกันออกไปทุกทิศทุกทาง เนื่องจากความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์มีค่าใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างอะตอม โดยช่วงรังสีที่ใช้มีความยาวคลื่นอยู่ระหว่าง 0.5 ถึง 5 Å เมื่อรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นเดี่ยว (Monochromatic X-ray) จากแหล่งกำเนิด เช่น จากหลอดรังสีเอกซ์ ตกกระทบหน้าผลึก มีมุมตกกระทบเท่ากับ θ จะเกิดการสะท้อนหรือการกระเจิงของรังสี (Scattering) โดยคลื่นที่ตกกระทบ (Incident waves) จะทำมุมกับผิวหน้าเท่ากับมุมของคลื่นสะท้อน (Reflected waves) กับผิวหน้า ดังรูปที่ 7.2 a



รูปที่ 7.2 (a) การสะท้อนของรังสีเอกซ์เมื่อกระทบผิวหน้าของวัตถุ (b) การแทรกสอดของคลื่นแบบเสริม (c) การแทรกสอดของคลื่นแบบหักล้าง

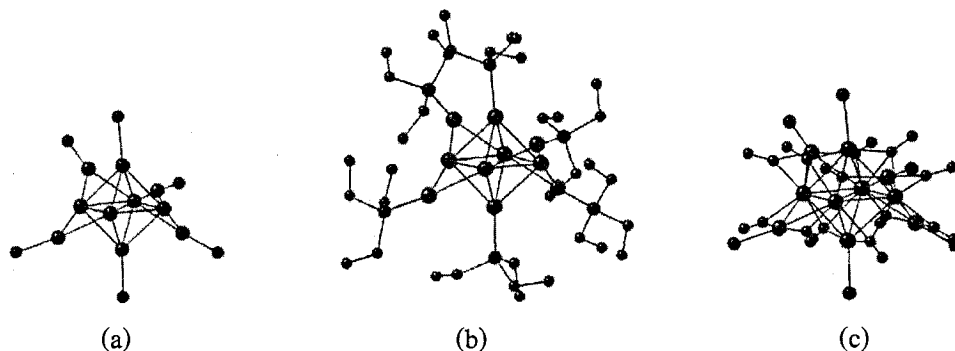
ปรากฏการณ์ที่เรียกว่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ประกอบด้วยการกระเจิงของรังสีจากตำแหน่งแรกที่รังสีตกกระทบ และมีการกระเจิงจากตำแหน่งที่สองที่ตกกระทบ ซึ่งแสดงการกระเจิงได้ในลักษณะของคลื่น จากนั้นจะเกิดการแทรกสอด (Interference) ของคลื่นที่สะท้อนออกมาจากระนาบที่ต่างกัน ในผลึก ดังแสดงในรูปที่ 7.2 b และ c ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม จะทำให้คลื่นรังสีที่เป็นผลลัพท์มีแอมพลิจูดมากขึ้นกล่าวคือมีความเข้มมากขึ้น แต่ถ้าเป็นการแทรกสอดแบบหักล้างจะทำให้คลื่นที่เป็นผลลัพท์มี

แอมพลิจูดน้อยลง ลักษณะการแทรกสอดจะขึ้นอยู่กับชนิดและขนาดของหน่วยเซลล์ รวมถึงการจัดเรียงตัวของอะตอมต่าง ๆ ในหน่วยเซลล์ โดยสิ่งที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนคือกลุ่มหมอกอเล็กตรอนรอบ ๆ อะตอม สมการที่อธิบายปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนเรียกว่าสมการของแบรกก์ (Bragg equation) ดังนี้

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

เมื่อ n เป็นจำนวนเต็ม λ คือความยาวคลื่นของรังสี ค่า d คือระยะห่างระหว่างหน่วยเซลล์ในผลึก และ θ คือมุมที่รังสีตกกระทบหน้าผลึก โดยภาพแสดงที่มาจากสมการคือ รูปที่ 7.2 a แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า d และมุมตกกระทบ θ เมื่อวัดการเลี้ยวเบนของรังสีด้วยตัววัดแสง จะปรากฏตำแหน่งของรังสีที่ตกกระทบที่เป็นแบบแผน ซึ่งเมื่อนำตำแหน่งที่ได้ไปทำการคำนวณด้วยวิธีทางผลึกศาสตร์ จะได้ข้อมูลที่บอกถึงโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบ ได้แก่ ตำแหน่งของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างพันธะ ตำแหน่งของอะตอมที่อยู่ใกล้เคียง และการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในหน่วยเซลล์

เนื่องจากสิ่งที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์คือกลุ่มหมอกอเล็กตรอนรอบ ๆ อะตอม ข้อจำกัดของเทคนิคนี้คือการระบุตำแหน่งของไฮโดรเจนในโมเลกุล เนื่องจากมีอิเล็กตรอนอยู่น้อย จึงต้องระบุตำแหน่งของไฮโดรเจนจากการประมาณโดยเทียบกับอะตอมอื่น ๆ แต่หากใช้การเลี้ยวเบนของนิวตรอน จะเห็นตำแหน่งของไฮโดรเจนได้ แต่เครื่องมือหาได้ยากกว่าและต้องการผลึกที่มีขนาดใหญ่กว่า นอกจากนี้ หากได้โครงสร้างโมเลกุลในของแข็งแล้ว บางครั้งไม่อาจสรุปได้ว่าเหมือนกับโครงสร้างของสารประกอบเมื่อเป็นสารละลาย การยืนยันอาจทำได้โดยใช้เทคนิคที่สามารถวัดได้ทั้งของแข็งและสารละลาย เช่น การดูคลื่นรังสีอินฟราเรดของตัวอย่างที่เป็นของแข็งและของสารละลาย ซึ่งถ้าให้สเปกตรัมเหมือนกัน แสดงว่ามีโครงสร้างเหมือนกัน



รูปที่ 7.3 ตัวอย่างโครงสร้างจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบ $\text{Pd}_{10}(\text{PET}_3)_4(\text{CO})_{12}$
 (a) แสดงตำแหน่งของ Pd (สีแดงและชมพู) และ P (สีดำ) (b) แสดงการจัดเรียงตัวของหมู่ PET_3 รอบ Pd_{10}
 (c) แสดงการจัดเรียงตัวของลิแกนด์ CO รอบ Pd_{10}

รูปที่ 7.3 แสดงตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เป็นภาพโครงสร้างของสารประกอบคลัสเตอร์ $\text{Pd}_{10}(\text{PET}_3)_4(\text{CO})_{12}$ ซึ่งรูป a แสดงตำแหน่งของอะตอมโลหะแพลลาเดียม 6 อะตอมที่มีโครงสร้างออกตะฮีดรัล และมีอีก 4 อะตอมจับอยู่โดยรอบฐานกลางในลักษณะเป็นปีกและมีอะตอมของ

ฟอสฟอรัสของหมู่ PE_3 จับอยู่ที่แพลลาเดียมในตำแหน่งปีกและด้านบน-ล่างของออกตะฮีดรด์ จำนวน 6 ตำแหน่ง ส่วนในรูป b แสดงหมู่เอธิลที่จับอยู่กับฟอสฟอรัส และหมู่ไตรเอธิลฟอสฟีนที่ล้อมรอบแพลลาเดียม ส่วนในรูป c แสดงการจับของลิแกนด์คาร์บอนิลทั้ง 12 หมู่บนแพลลาเดียม

ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบผลึกเดี่ยวต้องมีตัวอย่างที่เป็นผลึก ดังนั้นการเตรียมตัวอย่างจึงเป็นสิ่งสำคัญ การตกผลึกแบบง่ายที่สุดคือการทำให้สารละลายอิ่มตัวแล้วปล่อยให้ตัวทำละลายระเหยออกไปอย่างช้า ๆ เมื่อปริมาณตัวทำละลายเหลือน้อยลงจะทำให้เกิดการตกผลึก หรืออาจเตรียมสารละลายที่อิ่มตัวแบบยวดยิ่ง (supersaturated solution) โดยการเตรียมสารละลายที่อุณหภูมิสูง แล้วทำให้เย็นลง ทำให้การละลายจะลดลงและเกิดการตกผลึก นอกจากนี้ยังมีเทคนิคที่ซับซ้อนขึ้น เช่น เทคนิคการแพร่ของไอสาร (Vapor diffusion) ซึ่งเป็นการนำสารละลายในตัวทำละลายในระบบปิด มาเชื่อมตัวกับภาชนะอีกอันหนึ่งที่มีตัวทำละลายต่างชนิดกัน โดยตัวทำละลายทั้งสองต้องผสมเข้าด้วยกันได้ (Miscible) แต่สารตัวอย่างละลายได้ดีในตัวทำละลายชนิดแรกเท่านั้น เมื่อไอของตัวทำละลายชนิดที่สองแพร่เข้าหาสารละลายชนิดแรก ทำให้มีตัวทำละลายผสม จะทำให้การละลายของสารตัวอย่างลดลง เนื่องจากละลายได้น้อยในตัวทำละลายที่สอง เมื่อเกิดการแพร่ของตัวทำละลายทั้งสองมากขึ้น ทำให้สารตัวอย่างเกิดการอิ่มตัวในตัวทำละลายผสม และเกิดการตกผลึกออกมา

แม้ว่าโครงสร้างของสารประกอบโพลีอินทรีย์หลายตัว อาจพิสูจน์ได้โดยตรงโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุที่เป็นผลึกเดี่ยว (Single Crystal X-ray Diffraction) แต่มีสารประกอบอีกมากมายที่ไม่อาจหาโครงสร้างโมเลกุลโดยใช้เทคนิคนี้ได้ เนื่องจากไม่สามารถเตรียมตัวอย่างให้เป็นผลึกที่มีคุณภาพและขนาดที่เหมาะสมได้ ต้องใช้การวิเคราะห์เชิงสเปกโทรสโกปีอื่น ๆ เช่น เทคนิคสเปกโทรสโกปีของรังสีอินฟราเรด หรือเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์

7.2 เทคนิคสเปกโทรสโกปีของรังสีอินฟราเรด

การวิเคราะห์ลักษณะสารประกอบโพลีอินทรีย์ โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีของรังสีอินฟราเรด เกี่ยวข้องกับการสั่นของพันธะในโมเลกุล ซึ่งค่าความถี่ของการสั่นขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของพันธะ ซึ่งวัดได้จากค่าคงที่แรง (Force constant, k) และขึ้นกับค่ามวลรีดิวซ์ (Reduced mass, m_r) ดังสมการต่อไปนี้ โดยค่า c คือความเร็วของแสง

$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad \text{เมื่อ} \quad m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

หลักการโดยย่อของเทคนิคนี้คือลักษณะการสั่นในโมเลกุลที่เป็นแบบไออาร์แอคทีฟ (IR Active) คือการสั่นที่ทำให้เกิดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด เป็นการสั่นที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole Moment) ของโมเลกุล หรือถ้ากล่าวในเชิงของสมมาตร จะกล่าวได้ว่าการสั่นที่เป็นแบบไออาร์แอคทีฟ ต้องมี Irreducible Representation ที่มีสมมาตรเหมือนกับสมมาตรของตำแหน่งในแกน x , y และ z การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคนี้อาจทำได้โดยอาศัยการวิเคราะห์จำนวนของพีค ซึ่งจะขึ้นกับสมมาตรของโมเลกุล

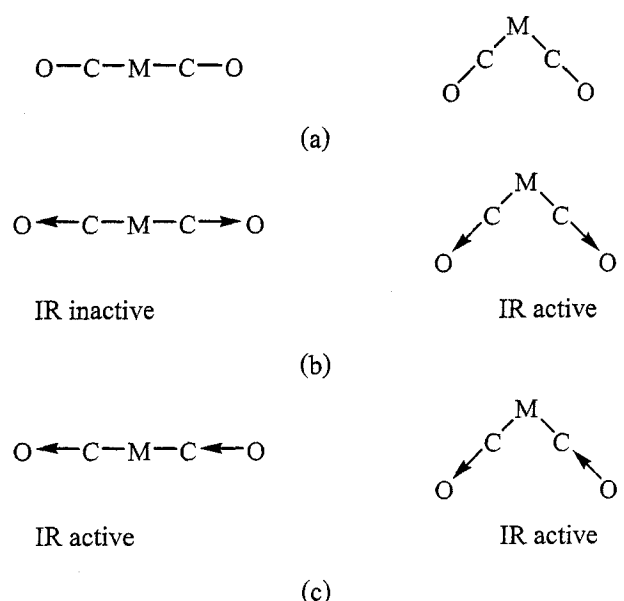
หรือวิเคราะห์โดยพิจารณาจากตำแหน่งของพีคซึ่งขึ้นกับชนิดของลิแกนด์ ตัวอย่างที่จะเสนอเป็นลิแกนด์ที่เป็นโมโนเดนเตต เช่น คาร์บอนิล และไนโตรซิล

ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอินฟราเรด ตัวอย่างอาจเป็นสารละลายหรือของแข็ง โดยถ้าเป็นสารละลายต้องมีเซลล์สำหรับบรรจุตัวอย่างสำหรับของเหลวซึ่งมีหน้าต่างสำหรับรังสีอินฟราเรด ตัวอย่างที่จะศึกษาต้องมีความเข้มข้นเหมาะสมที่จะทำให้เห็นพีคได้อย่างชัดเจน ในกรณีที่ตัวอย่างเป็นของแข็ง อาจนำตัวอย่างมาบดและอัดให้เป็นแผ่นบางและวัดการดูดกลืนแสงได้เลย หรืออาจผสมกับผง KBr ซึ่งยอมให้อินฟราเรดผ่านได้ดีแล้วบดให้เข้ากันและอัดให้เป็นแผ่นบาง นอกจากนี้ยังมีเทคนิคที่ใช้ของแข็งผสมกับของเหลวที่เรียกว่านูโจล (Nujol) ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวใสและหนืด โดยใส่ผงของตัวอย่างผสมให้เข้ากันกับนูโจล แล้วนำไปป้ายบนแผ่นหน้าต่าง เช่น KBr แล้วจึงนำไปทำการวัดการดูดกลืนแสงต่อไป

7.2.1 การวิเคราะห์จำนวนพีคของสารประกอบที่มีลิแกนด์คาร์บอนิล

ความถี่ของการสั่นของลิแกนด์คาร์บอนิลอยู่ในช่วงประมาณ $1600 - 2120 \text{ cm}^{-1}$ ขึ้นกับลักษณะการเกิดพันธะกับโลหะ ดังที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 3 (ตารางที่ 3.2) ซึ่งช่วงความถี่ดังกล่าว มักจะอยู่คนละช่วงกับลิแกนด์อื่น และความเข้มของพีคมักมีค่ามาก เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนต์ขั้วคู่มีค่ามาก ทั้งนี้เนื่องจากความเป็นขั้วของลิแกนด์คาร์บอนิลที่จับกับโลหะ ทำให้เทคนิคนี้มีประโยชน์มากในการวิเคราะห์ลักษณะของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

สารประกอบเชิงซ้อนโมโนคาร์บอนิล (MCO) มีการสั่นของพันธะ C-O แบบยืด-หด (Stretching) เท่านั้น ทำให้มีพีคในช่วงคาร์บอนิลเพียงพีคเดียวเท่านั้น กรณีอื่นที่ให้พีคเพียงพีคเดียว ได้แก่การที่ลิแกนด์คาร์บอนิลทั้งหมดมีลักษณะที่เหมือนกันในเชิงสมมาตร (Equivalent) เช่น สมมาตรโดยรอบแกนการหมุน (Rotation axis) หรือระนาบสะท้อน (Reflection plane)



รูปที่ 7.4 (a) รูปร่างสารประกอบเชิงซ้อนโคคาร์บอนิล (b) การสั่นแบบยืด-หดแบบสมมาตร (c) การสั่นแบบยืด-หดแบบไม่สมมาตร

สารประกอบเชิงซ้อนโคคาร์บอนิล ($M(CO)_2$) จะมีรูปร่าง 2 แบบ ดังรูปที่ 7.4 (a) คือแบบเส้นตรง และแบบมุมอ และการสั่นมี 2 แบบคือการยืด-หดแบบสมมาตร (Symmetric Stretching) ดังรูปที่ 7.4 (b) ซึ่งโมเลกุลที่เป็นเส้นตรงจะไม่มีเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ ทำให้เป็นไออาร์อินแอคทีฟ (IR -Inactive) กล่าวคือจะไม่มีพีคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ส่วนในโมเลกุลที่เป็นมุมอนั้น มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ ทำให้เป็นไออาร์แอคทีฟ และการสั่นอีกแบบหนึ่งคือการยืด-หดแบบไม่สมมาตร (Asymmetric stretching) ดังรูปที่ 7.4 (c) ซึ่งทั้งแบบเส้นตรงและมุมอต่างก็ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ ทำให้เป็นไออาร์แอคทีฟ ดังนั้นในการวิเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโคคาร์บอนิลด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของรังสีอินฟราเรด ถ้ามีพีคอินฟราเรด เพียงพีคเดียว แสดงว่าโครงสร้างเป็นแบบเส้นตรง แต่ถ้ามี 2 พีค แสดงว่าโครงสร้างเป็นแบบมุมอ ตัวอย่างสารประกอบบางชนิดที่มีลิแกนด์คาร์บอนิล 2 ตัว และความถี่ของการสั่นของพันธะ C—O แสดงไว้ใน ตารางที่ 7.1

นอกจากนี้ ขนาดของมุมในสารประกอบโคคาร์บอนิลที่มีรูปร่างเป็นมุมอ หาได้จากอัตราส่วนของความเข้มของพีคจากการยืด-หดแบบสมมาตร หาค่าด้วยความเข้มของพีคจากการยืด-หดแบบไม่สมมาตร ดังสมการต่อไปนี้

$$\frac{I_{\text{symmetric}}}{I_{\text{antisymmetric}}} = \cotan^2 \left(\frac{\Phi}{2} \right)$$

โดย ค่า Φ คือมุมระหว่างลิแกนด์คาร์บอนิลทั้งสอง จะเห็นว่า ถ้ามุมเป็น 90 องศา จะทำให้ค่า \cotan เท่ากับ 1 หมายถึงพีคคาร์บอนิลทั้งสองมีความเข้มเท่ากัน ถ้ามุมมีค่ามากกว่า 90 องศา แสดงว่าพีคของการยืด-หดแบบสมมาตรมีความเข้มมากกว่า และ ถ้ามุมมีค่าน้อยกว่า 90 องศา แสดงว่าพีคของการยืด-หดแบบสมมาตรมีความเข้มน้อยกว่า

ตารางที่ 7.1 ตัวอย่างสารประกอบเชิงซ้อนโคคาร์บอนิล และความถี่ของการสั่นของพันธะ C—O

สารประกอบ	เลข โคออร์ดิเนชันของโลหะ	ความถี่ของการสั่น
$CpRe(CO)_2$	3	1947(s), 1879(as)
$CpRe(CO)_2(n\text{-heptane})$	4	1954(s), 1890(as)
$cis\text{-}[Rh(CO)_2I_2]^-$	4	2059(s), 1988(as)
$cis\text{-}[Ir(CO)_2I_2]^-$	4	2048(s), 1970(as)
$fac,cis\text{-}[HIr(CO)_2I_3]^-$	6	2051(s), 2107(as)
$[Rh(CO)_2I_4]^-$	6	2084
$[Ir(CO)_2I_4]^-$	6	2110(s), 2065(as)
$cis,cis,cis\text{-}[IrH_2(CO)_2I_2]^-$	6	2015
$cis,trans,cis\text{-}[IrH_2(CO)_2I_2]^-$	6	2033

s = symmetric, as = asymmetric

การทำนายจำนวนพีคการสั่นแบบยืด-หด มีความยุ่งยากมากขึ้นสำหรับสารประกอบโลหอินทรีย์ที่มีลิแกนด์คาร์บอนิลตั้งแต่ 3 ตัวขึ้นไป ขึ้นกับสมมาตรของสารประกอบ ในกรณีที่สารประกอบมีโครงสร้างแบบทรงสี่หน้าหรือเตตระฮีดรัล ถ้ามีลิแกนด์คาร์บอนิล 3 ตัวจะเกิดพีค 2 พีค ตัวอย่างเช่นในสารประกอบ $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{I}]$ มีพีคที่ 2046 and 2073 cm^{-1} ส่วนสารประกอบ $[\text{Rh}(\text{CO})_3\text{I}]$ มีพีคที่ 2087 และ 2061 cm^{-1} แต่ถ้าลิแกนด์ทั้งหมดเป็นคาร์บอนิล จะมีเพียงพีคเดียว

สำหรับสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบพีรามิดฐานสามเหลี่ยม และ โครงสร้างแบบทรงแปดหน้า หรือออกตะฮีดรัล อาจมีจำนวนพีคเป็น 1 2 3 หรือ 4 พีค ก็ได้ ขึ้นอยู่กับจำนวนและตำแหน่งของลิแกนด์ในโครงสร้าง ดังแสดงในตารางที่ 7.2 จากตาราง จะเห็นว่าจำนวนพีคของการสั่นแบบยืด-หดของพันธะ C—O จะมีไม่เกินจำนวนของลิแกนด์คาร์บอนิลที่อยู่ในสารประกอบเชิงซ้อน

ตารางที่ 7.2 โครงสร้างและจำนวนพีค C-O ของสารประกอบรูปร่างแบบพีรามิดฐานสามเหลี่ยม และแบบออกตะฮีดรัลที่มีลิแกนด์คาร์บอนิล 3-6 ตัว

โครงสร้าง แบบพีรามิด ฐานสามเหลี่ยม	จำนวน CO	จำนวนพีค	โครงสร้างแบบ ออกตะฮีดรัล	จำนวน CO	จำนวนพีค
	3	1		3	2
	3	3		3	3
	3	3		4	1
	4	4		4	4
	4	3		5	3
	5	2		6	1

การทำนายจำนวนพีคของสารประกอบโลหอินทรีย์ที่มีลิแกนด์คาร์บอนิล 2 ตัวขึ้นไป เป็นการทำนายจากสมมาตรของโมเลกุล อย่างไรก็ตาม ในการวัดจริง อาจไม่เห็นพีคทั้งหมด เนื่องจากบางพีคอาจเกิดการซ้อนเหลื่อมกันกับพีคอื่น หรือมีความเข้มน้อยมากจนสังเกตไม่เห็น นอกจากนี้ ถ้าสารประกอบมี

ไอโซเมอร์ที่มีรูปร่างต่างกัน และปรากฏอยู่ร่วมกันในตัวอย่างที่จะศึกษา จะทำให้สเปกตรัมมีความซับซ้อนมากขึ้น ตัวอย่างสารประกอบที่มีลิแกนด์คาร์บอนิลและจำนวนพิกแสดงไว้ในตารางที่ 7.3

ตารางที่ 7.3 ตัวอย่างสารประกอบที่มีลิแกนด์คาร์บอนิล 3-5 ตัว และความถี่ของการสั่นของพันธะ C—O

สารประกอบ	จำนวน CO	เลขโคออร์ดิเนชัน	ความถี่ของการสั่น (cm ⁻¹)
CpRe(CO) ₃	3	4	2029, 1934
Fe(CO) ₃ N ₂	3	4	1973, 1966
Fe(CO) ₃ (N ₂) ₂	3	5	1986 (sb), 1992, 2026
<i>fac</i> -(CO) ₃ (dppe)MnOCH ₃	3	6	2007, 1928, 1893
<i>fac</i> -(CO) ₃ (dppe)MnOC(O)OCH ₃	3	6	2026, 1955, 1912
Re(phenC≡CH)(CO) ₃ Cl	3	6	2020, 1927, 1888
Fe(CO) ₄	4	4	2000, 1984
Fe(CO) ₄ (I) ₂	4	6	2137, 2093, 2068
Fe(CO) ₄ N ₂	4	6	1992, 1984
IFe(CO) ₄ (C ₂ H ₅)	4	6	2072, 1998, 1970
Fe(CO) ₅	5	5	2032, 2018
Cr(CO) ₅ (NMe ₂ CH ₂ CO ₂) ⁻	5	6	2063, 1923, 1862

dppe = bis(diphenylphosphino)ethane, phen = 1,10-phenanthroline

7.2.2 การวิเคราะห์ตำแหน่งของพิกอินฟราเรดของสารประกอบคาร์บอนิล

ตำแหน่งของพิกคาร์บอนิล ให้ข้อมูลเกี่ยวกับความหนาแน่นอิเล็กตรอนของโลหะกลาง กล่าวคือ ถ้าโลหะกลางมีอิเล็กตรอนมาก จะเกิดพันธะย้อนไปที่ออร์บิทัล π* บนอะตอมคาร์บอนของลิแกนด์คาร์บอนิล ทำให้พันธะ C—O อ่อนลง ซึ่งหมายถึงพลังงานการสั่นของพันธะมีค่าน้อยลง คำอธิบายนี้ใช้ได้กับลิแกนด์อื่น ๆ ที่มีลักษณะการเกิดพันธะคล้ายลิแกนด์คาร์บอนิล

สำหรับสารประกอบที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากัน เช่น [M(CO)₆]⁺, Cr(CO)₆, [V(CO)₆]⁻ ซึ่งมีจำนวนประจุลบเพิ่มขึ้น ทำให้มีการเพิ่มขึ้นของการเกิดพันธะย้อนไปยังออร์บิทัล π* บนคาร์บอน ทำให้พันธะ C—O อ่อนลง และความถี่ของการสั่นลดลง นอกจากนี้ลักษณะการจับกับโลหะของลิแกนด์คาร์บอนิล ก็มีผลกับความถี่ของการสั่นด้วย ดังที่กล่าวในบทที่ 3 หัวข้อ 3.2 กล่าวคือความถี่ของการสั่นของลิแกนด์คาร์บอนิลจะลดลงดังนี้

คาร์บอนิลแบบเทอร์มินัล > คาร์บอนิลที่เชื่อมกับโลหะ 2 อะตอม > คาร์บอนิลที่เชื่อมกับโลหะ 3 อะตอม

นอกจากนี้ตำแหน่งพิกของการสั่นของพันธะ C—O ของลิแกนด์คาร์บอนิลยังขึ้นกับลิแกนด์อื่นที่จับอยู่กับอะตอมโลหะกลาง ตัวอย่างเช่นในสารประกอบ โมลิบดีนัม ในตารางที่ 7.4 เมื่อพิจารณาความถี่ของการสั่น ในตารางจากบนลงล่างจะเห็นว่าความสามารถในการให้อิเล็กตรอนซิกมาของฟอสฟินเพิ่มขึ้น และ

ความสามารถในการรับอิเล็กตรอนไหลลดลง กล่าวคือ ลิแกนด์ PF_3 เป็นตัวให้อิเล็กตรอนซิกมาที่มีประสิทธิภาพต่ำที่สุด เนื่องจากอะตอมฟลูออรีนดึงอิเล็กตรอนจากอะตอมฟอสฟอรัสได้ดี ทำให้ฟอสฟอรัสใน PF_3 เป็นตัวรับอิเล็กตรอนไฟที่ต่ำที่สุด ผลคือโลหะโมลิบดีนัมมีความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่จะเกิดพันธะย้อนไปยังลิแกนด์คาร์บอนิลน้อย ทำให้มีผลกระทบต่องานของการสั่นของ C-O น้อยที่สุด ดังนั้น โมลิบดีนัมในสารประกอบ $\text{fac-Mo(CO)}_3(\text{PMe}_3)_3$ มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนมากที่สุดสำหรับการเกิดพันธะย้อนกลับไปยังออร์บิทัล π^* ของคาร์บอน ทำให้พันธะ C-O อ่อนลงมากที่สุด

ตารางที่ 7.4 ความถี่ของการสั่นของลิแกนด์คาร์บอนิลในสารประกอบโมลิบดีนัม

สารประกอบ	ความถี่ของการสั่น (cm^{-1})
$\text{fac-Mo(CO)}_3(\text{PF}_3)_3$	2090, 2055
$\text{fac-Mo(CO)}_3(\text{PCl}_3)_3$	2040, 1911
$\text{fac-Mo(CO)}_3(\text{PClPh}_2)_3$	1977, 1885
$\text{fac-Mo(CO)}_3(\text{PMe}_3)_3$	1945, 1854

7.3 เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์

เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์หรือเอ็นเอ็มอาร์ (NMR) เป็นเทคนิคที่ใช้มากในการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของสารประกอบโลหะอินทรีย์ โดยทั่วไปใช้เทคนิคคาร์บอนเอ็นเอ็มอาร์ (^{13}C NMR) วิเคราะห์องค์ประกอบที่มีคาร์บอน ใช้เทคนิคโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์ (^1H NMR) วิเคราะห์องค์ประกอบที่มีไฮโดรเจน นอกจากนี้ยังมีเทคนิคฟอสฟอรัสเอ็นเอ็มอาร์ (^{31}P NMR) เทคนิคฟลูออรีนเอ็นเอ็มอาร์ (^{19}F NMR) และอื่น ๆ อีกมากมาย การวิเคราะห์จะศึกษาตำแหน่งของพีค ซึ่งเรียกว่าเคมีคัลชิฟต์ (Chemical shift) สัญลักษณ์คือ δ และการแยกออกของพีคซึ่งเป็นผลจากอันตรกิริยาจากอะตอมอื่น ๆ ที่แวดล้อมอะตอมที่สนใจ เรียกว่าการคับเปิล (Coupling) โดยดูจากค่าคงที่การคับเปิล (Coupling constant) ซึ่งใช้สัญลักษณ์ $J(\text{A,B})$ แสดงอันตรกิริยาระหว่างอะตอม A และ B โดย n คือจำนวนพันธะที่เป็นระยะห่างระหว่างอะตอมทั้งสอง โดยการคับเปิลจะทำให้เกิดการแยกออกของพีคโดยระยะห่างระหว่างพีคที่แยกออกจากกัน $J(\text{A,B})$ มีหน่วยเป็นเฮิร์ตซ์ (Hz) ซึ่งการแปลงผลจะช่วยให้เข้าใจธรรมชาติและสิ่งแวดล้อมของอะตอมนั้น ๆ ในที่นี้จะกล่าวถึงเทคนิค ^{13}C NMR ^1H NMR และ ^{31}P NMR

7.3.1 ^{13}C NMR

แม้ว่าปริมาณ ^{13}C ซึ่งนิวเคลียร์สปินของคาร์บอน $I = \frac{1}{2}$ จะมีอยู่น้อยในธรรมชาติจะแต่เทคนิค ^{13}C NMR เป็นเทคนิคหนึ่งที่มีความสำคัญในการวิเคราะห์สารประกอบโลหะอินทรีย์ เนื่องจากลิแกนด์หลายชนิดประกอบด้วยอะตอมคาร์บอน ซึ่งมีทั้งลิแกนด์ที่คาร์บอนที่ไม่มีไฮโดรเจนอยู่ด้วย เช่น $\text{CF}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$ และลิแกนด์ที่คาร์บอนที่มีไฮโดรเจนอยู่ด้วย เทคนิคนี้ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างที่มีคาร์บอนเป็นหลัก ^{13}C NMR มีประโยชน์มาก เนื่องจากค่าเคมีคัลชิฟต์ของคาร์บอนในลิแกนด์ชนิดต่าง ๆ มีช่วงกว้างและมีความแตกต่างกันมาก ทำให้การวิเคราะห์สเปกตรัมง่าย ไม่ซับซ้อน และใช้ในการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงที่มี

การจัดตัวของโครงสร้างที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ตัวอย่างค่าเคมีคัลชิฟท์ของลิแกนด์บางชนิด แสดงไว้ใน ตารางที่ 7.5 ซึ่งค่าเคมีคัลชิฟท์ของลิแกนด์แต่ละชนิดจะมีช่วงกว้าง ขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ

ตารางที่ 7.5 ตัวอย่างค่า $\delta^{13}\text{C}$ ของคาร์บอนในหมู่ลิแกนด์ของสารประกอบโลหะอินทรีย์

ชนิดของลิแกนด์	δ (ppm)	ชนิดของลิแกนด์	δ (ppm)
อัลคิล	-40 ถึง +20	$\text{M}\equiv\text{CR}$	+235 ถึง +401
$\text{M}-\text{CH}_3$	-28.9 ถึง +23.5	$\text{MeC}\equiv\text{W}(\text{CO})_4$	286
$\text{M}=\text{CR}_2$	+190 ถึง +400	$\text{trans-MeC}\equiv\text{Cr}(\text{CO})_4$	341
$(\text{CO})_5\text{Co}=\text{CPh}_2$	399	$\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5$	
$(\text{CO})_5\text{Co}=\text{C}(\text{OEt})_2$	255	$\text{M}-\text{C}$	+130 ถึง +193
$\text{M}-\text{CO}$	+150 ถึง +220	<i>ortho-</i>	+132 ถึง +141
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{M}-\text{C}-\text{M} \end{array}$	+230 ถึง +290	<i>meta-</i>	+127 ถึง +130
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	212	<i>para-</i>	+121 ถึง +131
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	202	$\text{M}-(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)$	
$\text{W}(\text{CO})_6$	192	C_2	+91 ถึง +129
$\text{M}-(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$	+40 ถึง +120	C_1 และ C_2	+46 ถึง +79
$\text{Fe}-(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2$	69.2	$\text{CpPd}-(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)$	
$\text{Co}-(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2$	85	C_2 ของอัลลิล	+95
$\text{M}-(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)$	+40 ถึง +120	C_1 และ C_2 ของอัลลิล	+45.8
$\text{Cr}-(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)$	74	$\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$	+64

การประยุกต์ของเทคนิค ^{13}C NMR มีดังนี้

7.3.1.1 เทคนิคที่โปรตรอนถูกคัปเปิล (Proton decoupled $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) เป็นการลดอันตรกิริยาระหว่างโปรตรอนและคาร์บอน โดยไม่มีนิวคลีไอชนิดอื่นที่มีโมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic moment) ทำให้เห็นพีคของคาร์บอนเป็นพีคเดี่ยวที่คมชัด มีประโยชน์ในการวิเคราะห์เมื่อมีไอโซเมอร์ผสมกันอยู่ และวิเคราะห์รายละเอียดโครงสร้าง ถ้ามีอะตอมอื่นที่มีโมเมนต์แม่เหล็ก เช่น ^{103}Rh หรือ ^{195}Pt จะทำให้เกิดอันตรกิริยากันระหว่างอะตอมหรือเกิดการคัปเปิลกัน เช่นระหว่าง Rh กับ C ทำให้เข้าใจธรรมชาติของพันธะระหว่างโลหะและลิแกนด์อินทรีย์ได้

7.3.1.2 เทคนิคที่มีการคัปเปิลกันระหว่างโปรตรอนและคาร์บอน สิ่งที่มีประโยชน์คือค่าคงที่ของการคัปเปิลได้แก่ $\mathcal{K}(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ ควบคู่ไปกับการพิจารณา $\mathcal{K}(^1\text{H}, ^1\text{H})$ ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงตามโครงสร้างของลิแกนด์ และลักษณะการเกิดไฮบริดเซชันของอะตอมคาร์บอน กล่าวคือถ้าคาร์บอนมีไฮบริดเซชันแบบ sp^3 ค่าคงที่ของการคัปเปิล $\mathcal{K}(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ มีค่าประมาณ 125 Hz ถ้าคาร์บอนมีไฮบริดเซชันแบบ sp^2 ค่าคงที่ของการคัปเปิล

จะมีค่าประมาณ 160 Hz และถ้าคาร์บอนมีไฮบริดเซชันแบบ sp^3 ค่าคงที่ของการคับเปิด มีค่าประมาณ 250 Hz นอกจากนี้ค่าคงที่ของการคับเปิดแบบ vicinal (Vicinal) และแบบ geminal (Geminal) จะทำให้ทราบการเปลี่ยนแปลงอันดับพันธะไพภายในลิแกนด์หลังจากที่เกิดพันธะกับโลหะ

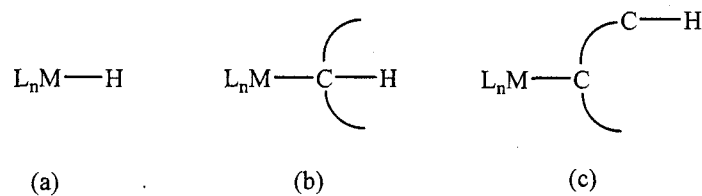
7.3.1.3 เทคนิคพิเศษที่สามารถวัดการคับเปิดกันระหว่างคาร์บอนและคาร์บอน หรือ $J(^{13}C, ^{13}C)$ ได้ เนื่องจากโอกาสที่จะมีอะตอม ^{13}C สองตัวอยู่ติดกันมีน้อย ค่าคงที่ของการคับเปิดที่ได้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะการเกิดไฮบริดเซชันของอะตอมคาร์บอน และอันดับของพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอน 2 อะตอม ซึ่งในสารประกอบโลหะอินทรีย์ของโลหะบางชนิดอาจหาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ของการคับเปิด $J(^{13}C, ^{13}C)$ และความยาวพันธะ $d(C-C)$ ได้

7.3.1.4 เทคนิค ^{13}C NMR เหมาะสำหรับการศึกษาระบวนการแลกเปลี่ยน โดยการพิจารณาการขยายกว้างออกของพีคเมื่อมีการแลกเปลี่ยน ซึ่งการขยายของพีคจาก ^{13}C NMR จะมีค่าประมาณ 5 เท่าเทียบกับ 1H NMR ทำให้ศึกษาได้ทั้งการแลกเปลี่ยนที่ช้าไปจนถึงการแลกเปลี่ยนที่รวดเร็ว

7.3.2 1H NMR

เทคนิค 1H NMR เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในการศึกษาสารประกอบไฮโดรด์ เมื่อเทียบตำแหน่งเคมีคัลชิฟท์กับเตตระเมทิลไซเลน ($Si(CH_3)_4$) ซึ่งถือว่าเคมีคัลชิฟท์เป็นศูนย์ โดยไฮโดรด์มักจะมีค่าเคมีคัลชิฟท์ระหว่าง 0 ถึง -40 ppm สำหรับสารประกอบโลหะอินทรีย์ของโลหะแทรนสิชันที่มีสมบัติเป็นไดอะแมกเนติก มักจะมีสัญญาณเคมีคัลชิฟท์ (δ) ในช่วงระหว่าง 25 ถึง -40 ppm ส่วนในสารประกอบโลหะอินทรีย์ที่เป็นพาราแมกเนติก จะมีค่าเคมีคัลชิฟท์ หลายร้อย ppm ตัวอย่างเช่นในสารประกอบ $(C_6H_5)_2V\cdot$ ซึ่งเป็นอนุมูลอิสระ มีค่า $\delta ^1H = 290$ ppm การวัดในกรณีหลังมีความยุ่งยากเนื่องจากข้อจำกัดเกี่ยวกับเวลาของการคืนสภาพของสปินของอิเล็กตรอน (Electron spin relaxation time) ในที่นี้จะขอกล่าวถึงการวิเคราะห์สารประกอบที่เป็นไดอะแมเนติกเท่านั้น

สารประกอบโลหะอินทรีย์ที่มีไฮโดรเจนเป็นส่วนประกอบ อาจแบ่งได้เป็น 3 ประเภท ดังรูปที่ 7.5 ได้แก่ (a) สารประกอบที่มีไฮโดรเจนเกิดพันธะโดยตรงกับโลหะ (b) สารประกอบที่มีไฮโดรเจนต่ออยู่กับคาร์บอนที่ต่ออยู่กับโลหะ และ (c) สารประกอบที่มีไฮโดรเจนที่ต่ออยู่กับคาร์บอนที่ไม่ต่อกับโลหะ



รูปที่ 7.5 ประเภทของไฮโดรเจนที่อยู่ในสารประกอบโลหะอินทรีย์

(a) สารประกอบที่มีไฮโดรเจนเกิดพันธะโดยตรงกับโลหะ

สารประกอบที่มีไฮโดรเจนเกิดพันธะโดยตรงกับโลหะ ซึ่งในเคมีโลหะอินทรีย์จะจัดเป็นลิแกนด์เป็นไฮโดรด์ จะถูกบังโดยออร์บิทัล d มาก (Strong shielding) ซึ่งการถูกบังจะมากขึ้นเมื่อโลหะมีเลข

อะตอมมากขึ้นดังตัวอย่างในตารางที่ 7.5 เมื่อเปรียบเทียบ $(\text{CO})_5\text{MnH}$ กับ $(\text{CO})_5\text{ReH}$ ซึ่งแมงกานีสและรีเนียมอยู่ในหมู่เดียวกัน แต่รีเนียมมีขนาดใหญ่กว่า จะเห็นว่าค่าเคมีคัลชิฟต์มีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนลิแกนด์ไฮโดรด์ที่เป็นลิแกนด์เชื่อม ได้แก่ $[(\text{CO})_{10}\text{Cr}_2\text{H}]^-$, $[(\text{CO})_{11}\text{Fe}_3\text{H}]^-$ และ $[(\text{CO})_{24}\text{Rh}_{13}\text{H}]_3^2$ จะมีค่าเคมีคัลชิฟต์สูงกว่าไฮโดรด์แบบเทอร์มินัล โดยมีค่าเป็น -19.5, -15.0 และ -29.3 ตามลำดับ นอกจากนี้สารประกอบที่ไฮโดรด์ถูกจับอยู่ในใจกลางของช่องพอลิฮีดรอนที่เป็นคลัสเตอร์ของโลหะ เช่นใน $(\text{M}_n)[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$ และ $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{18}]^-$ จะมีค่าเคมีคัลชิฟต์ที่เป็นบวกมาก ๆ (สนามต่ำ – Low field) กล่าวคือ เท่ากับ 23.2 และ 16.4 ตามลำดับ ส่วนการวิเคราะห์หาจำนวนไฮโดรด์ทำได้โดยการอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีค

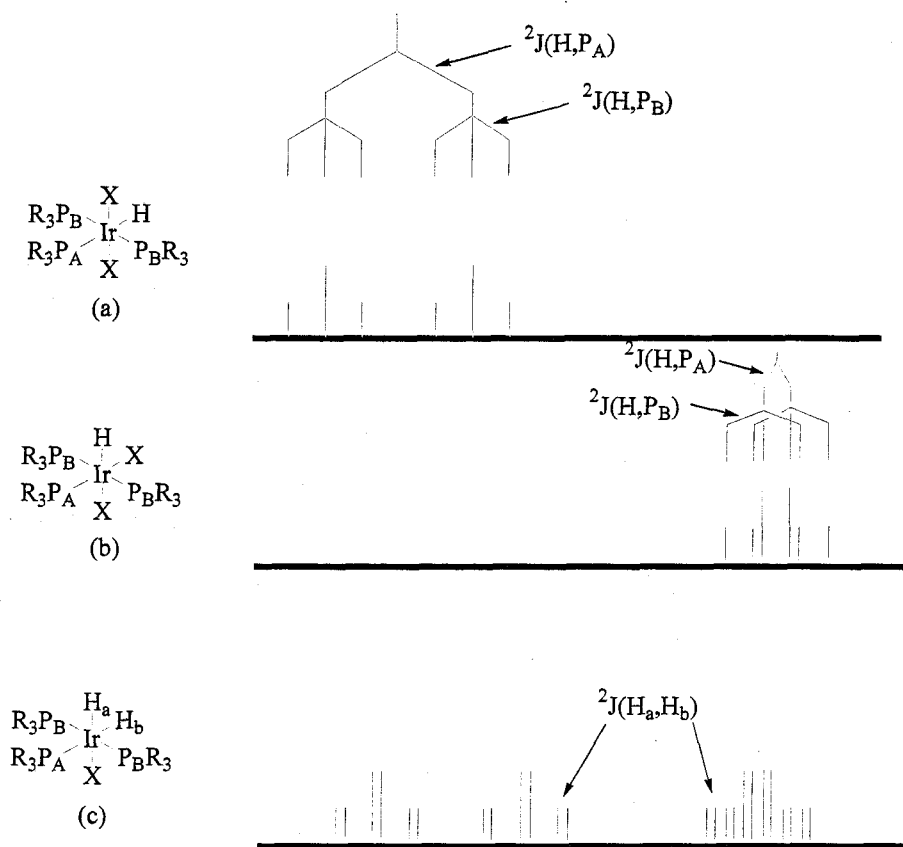
ตารางที่ 7.5 ค่า ^1H NMR เคมีคัลชิฟต์ของไฮโดรด์ในสารประกอบโลหอินทรีย์บางชนิด

สารประกอบ	เคมีคัลชิฟต์ (ppm)	สารประกอบ	เคมีคัลชิฟต์ (ppm)
$(\text{CO})_5\text{MnH}$	-7.5	Cp_2MoH_2	-8.8
$(\text{CO})_5\text{ReH}$	-5.7	$[\text{Cp}_2\text{MoH}_3]^+$	-6.1
$(\text{CO})_4\text{FeH}_2$	-11.1	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{CrH}$	-5.5
$(\text{CO})_4\text{RuH}_2$	-7.6	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoH}$	-5.5
$(\text{CO})_4\text{OsH}_2$	-8.7	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WH}$	-7.3
$(\text{CO})_4\text{CoH}$	-10.7	$[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+$	-2.1
<i>Trans</i> - $(\text{PEt}_3)_2\text{CIPtH}$	-16.8	$[\text{Cp}_2\text{RuH}]^+$	-7.2
$[(\text{CO})_{10}\text{Cr}_2\text{H}]^-$	-19.5	$[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$	+23.2
$[(\text{CO})_{11}\text{Fe}_3\text{H}]^-$	-15.0	$[\text{HRu}_6(\text{CO})_{18}]^-$	+16.4
$[(\text{CO})_{24}\text{Rh}_{13}\text{H}]_3^2$	-29.3		

นอกจากนี้ หากสารประกอบมีลิแกนด์ฟอสฟีน เราสามารถวิเคราะห์ค่าคงที่ของการคัปเปิลระหว่างฟอสฟอรัสและไฮโดรด์ที่ห่างกันเป็นระยะทาง 2 พันระ (กล่าวคือ เป็นการวิเคราะห์ $\text{H}-\text{M}-\text{P}$) หรือค่า $^2J(\text{P,H})$ โดยการคัปเปิลจะทำให้เกิดการแยกออกของพีคไฮโดรด์ โดยระยะห่างระหว่างพีคที่แยกออกจากกัน มีหน่วยเป็นเฮิร์ตซ์ (Hz) สำหรับค่า $^2J(\text{P,H})$ จะขึ้นกับตำแหน่งของไฮโดรด์และฟอสฟอรัส โดยถ้าอยู่ในตำแหน่งที่เป็น *trans*- กันจะมีค่าคงที่การคัปเปิลประมาณ 90 – 160 Hz แต่ถ้าอยู่ในตำแหน่งที่เป็น *cis*- กันจะมีค่าคงที่การคัปเปิลเพียง 10 – 30 Hz

ตัวอย่างในรูปที่ 7.6 แสดงลักษณะสเปกตรัมของสารประกอบที่มีลิแกนด์ไฮโดรด์และมีฟอสฟีน โดยรูปที่ 7.6 a มีไฮโดรด์เพียงตัวเดียวและมีฟอสฟีนอยู่ในตำแหน่ง *trans*- จำนวน 1 หมู่ คือ P_AR_3 ซึ่งการคัปเปิลทำให้เกิดการแยกออกของพีค จากพีคเดี่ยวกลายเป็น 2 พีค (Doublet) และการแยกออกมีความกว้างมาก นอกจากนั้นยังมีการคัปเปิลกับฟอสฟอรัสที่อยู่ในตำแหน่ง *cis*- ซึ่งได้แก่ P_BR_3 จำนวน 2 หมู่ทำให้พีคแยกออกจากกันอีก เป็น 3 พีค (Triplet) รูปที่ 7.6 b มีลิแกนด์ไฮโดรด์เพียงตัวเดียวเช่นกัน และลิแกนด์ฟอสฟีนทั้งหมดอยู่ในตำแหน่งที่เป็น *cis*- กับไฮโดรด์ ค่าคงที่การคัปเปิลระหว่างไฮโดรด์กับ P_AR_3 ซึ่งอยู่ตรงข้ามกับ

หมู่ X มีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่การคัปเปิลระหว่างไฮโดรด์กับ $P_B R_3$ ทำให้มีการแยกออกของพีคในลักษณะที่เป็น Triplet จำนวน 2 ชุดซ้อนกันอยู่ ส่วนในรูปที่ 7.6 c มีไฮโดรด์จำนวน 2 ตัว ทำให้ลักษณะพีคคล้ายกับผลรวมของรูปที่ 7.6 a และ b คือเป็น doublet ของ triplet และเป็น triplet ของ doublet เนื่องจากไฮโดรด์ทั้งสองสามารถคัปเปิลกันได้ ทำให้เกิดการแยกออกของพีคเพิ่มขึ้นอีก



รูปที่ 7.6 ตัวอย่างสเปกตรัม 1H NMR ของสารประกอบเอริเดียมไฮโดรด์เฉพาะช่วงไฮโดรด์

(b) สารประกอบที่มีไฮโดรเจนต่ออยู่กับคาร์บอนที่ต่ออยู่กับโลหะ

การเกิดพันธะระหว่างคาร์บอนกับโลหะในลักษณะ $M-C-H$ จะทำให้ค่าเคมีคัลชิฟท์ของไฮโดรเจนเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับค่าเคมีคัลชิฟท์ของลิแกนด์อิสระที่ไม่ได้ต่อกับโลหะ โดยผลต่างของค่าเคมีคัลชิฟท์ มีค่ามากกว่า 1 แต่น้อยกว่า 4 นั่นคือ $1 < \Delta\delta \text{ } ^1H < 4$ ตัวอย่างเช่น ค่าเคมีคัลชิฟท์ของ CH มีค่าเท่ากับ 5 แต่หลังจากเกิดพันธะกับโลหะ ค่าเคมีคัลชิฟท์อาจจะเหลือเท่ากับ 1 ส่วนการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเคมีคัลชิฟท์กับโครงสร้างโมเลกุล จะเหมือนกับการวิเคราะห์ในสารประกอบอินทรีย์

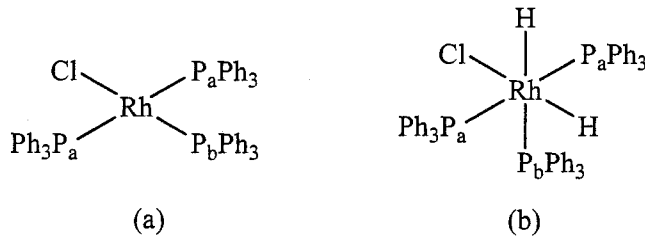
(c) สารประกอบที่มีไฮโดรเจนที่ต่ออยู่กับคาร์บอนที่ไม่ต่อกับโลหะ

ไฮโดรเจนในลักษณะนี้มีค่าเคมีคัลชิฟท์ไม่แตกต่างจากสารประกอบอินทรีย์ทั่วไป และลักษณะการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเคมีคัลชิฟท์กับโครงสร้างโมเลกุล จะเหมือนกับการวิเคราะห์ในสารประกอบอินทรีย์

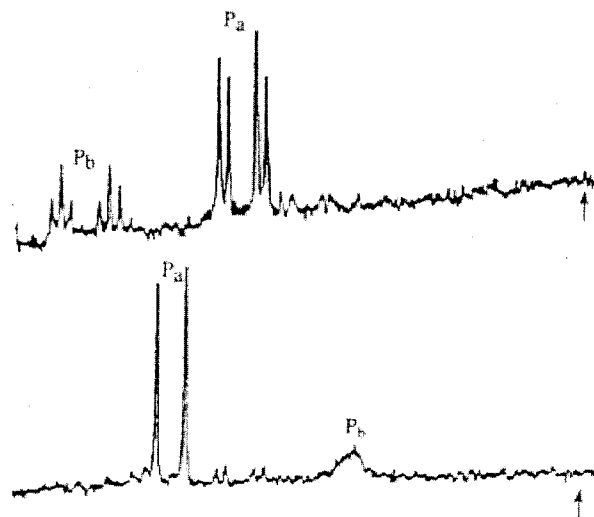
7.3.3 ^{31}P NMR

เทคนิคนี้ใช้ในการวิเคราะห์สารประกอบที่มีลิแกนด์ฟอสฟีน โดยทั่วไปสัญญาณของโปรตอนจะถูกดีคัปเปิล ทำให้สเปกตรัมวิเคราะห์ได้ง่าย ยกเว้นในกรณีของสารประกอบที่มีไฮโดรด์ หรือ $\text{H}_m\text{M}(\text{PR}_3)_m$ ซึ่งจะทำให้การดีคัปเปิลเฉพาะฟอสฟอรัสกับไฮโดรเจนที่อยู่ในหมู่อัลคิล ส่วนกับไฮโดรด์จะไม่ดีคัปเปิล โดยฟีดของฟอสฟอรัสจะแยกออกเป็นมัลติเพล็ต (Multiplet) ที่มี $n+1$ ฟีด ลิแกนด์ที่มีฟอสฟอรัสแบบต่างกัน จะให้ฟีดที่อยู่ในช่วงต่างกัน ทำให้สามารถแยกฟอสฟีน (PR_3) ออกจากฟอสไฟต์ ($\text{P}(\text{OR})_3$) ได้ง่าย

ตัวอย่างข้อมูลจากเทคนิคนี้ได้แก่การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาของวิลกินสัน (Wilkinson Catalysts) ที่เร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ซึ่งมีสูตรคือ $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ซึ่งมีโครงสร้างแบบสี่เหลี่ยมแบนราบ ดังรูปที่ 7.7 a และเมื่อเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนจะเกิดเป็น $\text{RhCl}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_3$ ดังรูปที่ 7.7 b ส่วนสเปกตรัม ^{31}P NMR ของสารประกอบทั้งสองที่โปรตอนถูกดีคัปเปิล ที่อุณหภูมิ 30°C แสดงอยู่ในรูปที่ 7.8 จะเห็นว่าสารประกอบ $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ นี้มีฟอสฟอรัสที่มีสิ่งแวดล้อมต่างกัน 2 กลุ่มคือ P_aPh_3 และ P_bPh_3 ที่มีอัตราส่วนจำนวนอะตอมเป็น 2:1 เนื่องจากฟอสฟอรัสทั้งสองสามารถดีคัปเปิลกับ Rh ที่มีค่า $I = \frac{1}{2}$ ได้ ทำให้ฟีดเกิดการแยกออกเป็น Doublet และค่าคงที่การแยกออกคือ $^1J(\text{Rh},\text{P})$ เมื่อพิจารณา $^2J(\text{P}_a,\text{P}_b)$ จะเห็นว่า P_a แต่ละตัวเกิดการดีคัปเปิลกับ P_b จำนวน 1 อะตอม ทำให้ฟีดเกิดการแยกออกเป็น 2 ฟีด กล่าวคือเป็น Doublet ส่วน P_b แต่ละตัวเกิดการดีคัปเปิลกับ P_a จำนวน 2 อะตอม ทำให้ฟีดเกิดการแยกออกเป็น 3 ฟีด กล่าวคือเป็น Triplet

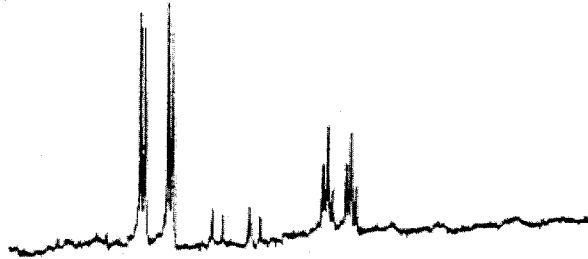


รูปที่ 7.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาของวิลกินสันก่อนการเกิดปฏิกิริยาและหลังจากทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน



รูปที่ 7.8 สเปกตรัม ^{31}P NMR ของสารประกอบ $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ และ $\text{RhCl}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_3$

ส่วนสเปกตรัม ^{31}P NMR ของสารประกอบ $\text{RhCl}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_3$ ในรูปที่ 7.8 รูปล่าง ยังคงมีอัตราส่วน P_α และ P_β เท่ากับ 2:1 โดยตำแหน่งของพีคเปลี่ยนไป แต่ไม่เห็นการคับเปิดระหว่างฟอสฟอรัส และยังคงสังเกตเห็นพีค P_α ของสารประกอบ $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ เล็กน้อย แสดงว่าเมื่อมีการเติมไฮโดรเจน จะเกิดสมดุลระหว่างสารประกอบทั้งสองโดยปฏิกิริยาย้อนกลับเกิดได้เล็กน้อย เมื่อทำให้สารประกอบ $\text{RhCl}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_3$ เย็นตัวลงที่ -25°C จะเห็นการคับเปิดของฟอสฟอรัสทั้งสองอีกครั้งหนึ่ง ดังรูปที่ 7.9

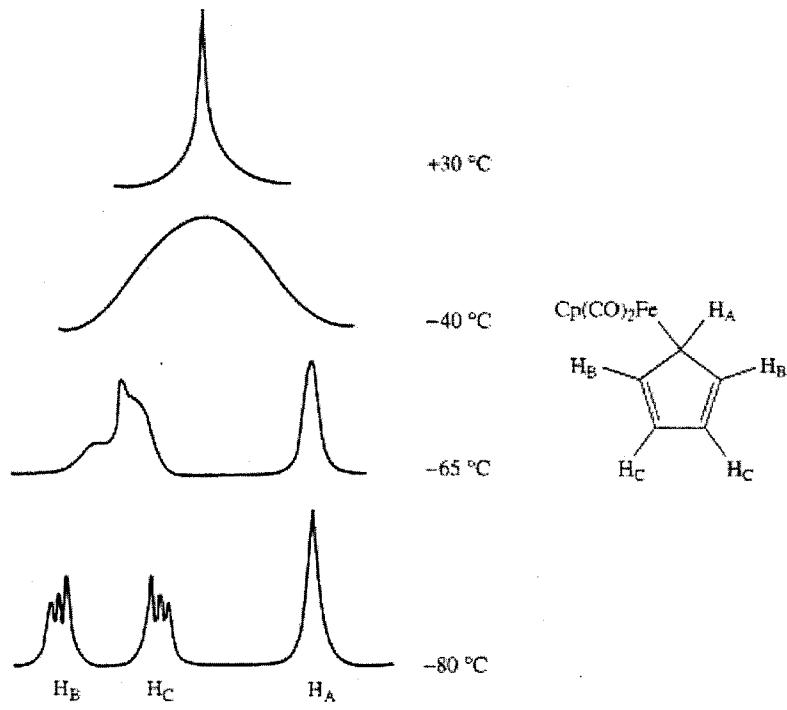


รูปที่ 7.9 สเปกตรัม ^{31}P NMR ของสารประกอบ $\text{RhCl}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_3$ ที่ -25°C

7.3.4 ไดนามิก NMR และฟลักชันนัลลิตี

สารประกอบหลายชนิดเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR จะเห็นจำนวนพีคน้อยกว่าที่ทำนายไว้จากโครงสร้าง ทั้งนี้เนื่องจากโมเลกุลไม่ได้อยู่นิ่ง มีการเคลื่อนไหวหรือการแลกเปลี่ยนตลอดเวลา ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของโมเลกุลและอัตราการเปลี่ยนแปลงเร็วกว่าอัตราที่เทคนิค NMR สามารถสังเกตเห็นได้ กล่าวคือเร็วกว่า ประมาณ 10^{-12} ถึง 10^{-6} วินาที เรียกว่าการเกิดฟลักชันนัลลิตี (Fluxionality) ทำให้สเปกตรัมที่ได้เป็นสเปกตรัมที่วัดได้เป็นสเปกตรัมที่เฉลี่ยของโครงสร้างทั้งหมด ซึ่งถ้าลดอุณหภูมิลง จะทำให้อัตราการเคลื่อนไหวเกิดได้ช้าลง ทำให้พีคเกิดการแยกกันของพีคชัดเจนขึ้น การศึกษาอัตราการเปลี่ยนแปลงโดยการเปลี่ยนอุณหภูมิของการวัด NMR จนทำให้สังเกตเห็นอัตราการเปลี่ยนแปลงได้ เรียกว่าเป็นไดนามิก NMR (Dynamic NMR) เป็นเทคนิคที่ให้ข้อมูลเชิงจลนศาสตร์

ตัวอย่างเช่นในรูปที่ 7.10 ที่แสดงสเปกตรัม ^1H NMR ของสารประกอบ $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\eta^1\text{-Cp})$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ จะเห็นว่าที่ 30°C จะปรากฏพีคเพียง 2 พีค พีคแรกเป็นของ $\eta^5\text{-Cp}$ ส่วนพีคที่สองเป็นของ $\eta^1\text{-Cp}$ ในที่นี้เราจะพิจารณาเฉพาะพีคที่สอง การเกิดเป็นพีคเดี่ยวเนื่องจากมีการแลกเปลี่ยนคาร์บอนที่เกิดพันธะ Fe-C อย่างรวดเร็วทำให้ไม่สามารถบอกความแตกต่างของโปรตอนแต่ละตัวที่อยู่บนคาร์บอนต่างกันได้ โดยการเปลี่ยนแปลงอาจเป็นการแลกเปลี่ยนระหว่างคาร์บอนตำแหน่งที่ 1 กับ 2 หรือ ระหว่าง คาร์บอนตำแหน่งที่ 1 กับ 3 บนวงแหวน Cp เมื่อลดอุณหภูมิลงไปที่ -40°C จะทำให้การแลกเปลี่ยนเกิดช้าลง ทำให้เห็นเป็นพีคที่กว้างเมื่อลดอุณหภูมิลงเหลือ -65°C การแลกเปลี่ยนจะช้าลงมาก ทำให้พีค H_A และ H_C แยกออกจากกันอย่างเห็นได้ชัด แต่พีค H_B ยังไม่ชัดเจน แสดงว่ายังมีการแลกเปลี่ยนอยู่ และเมื่ออุณหภูมิลดลงเป็น -80°C จะไม่สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงใด ๆ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงเกิดช้ามาก ทำให้พีคของโปรตอนทุกตัวแยกออกจากกันอย่างเห็นได้ชัด ทำให้พีค H_A แยกออกจาก H_B และ H_C อย่างชัดเจน จะเห็นว่าพีคของ H_B และ H_A ต่างชัดเจนขึ้น แสดงว่าการแลกเปลี่ยนน่าจะเกิดระหว่างคาร์บอนตำแหน่งที่ 1 กับ 2 มากกว่า



รูปที่ 7.10 ที่แสดงสเปกตรัมของสารประกอบ $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\eta^1\text{-Cp})$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

บทที่ 8

ปฏิกิริยาของสารประกอบโลหะอินทรีย์

ปฏิกิริยาของสารประกอบโลหะอินทรีย์มีความหลากหลายและคล้ายคลึงกับปฏิกิริยาของสารอินทรีย์ ในบทนี้จะแบ่งปฏิกิริยาออกเป็น 2 กลุ่ม กลุ่มแรกเป็นปฏิกิริยาที่มีการเพิ่มหรือลดลงของจำนวนลิแกนด์และปฏิกิริยากลุ่มที่สองเป็นปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนแปลงในลิแกนด์ เนื้อหาในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดของปฏิกิริยาแต่ละแบบ

8.1 ปฏิกิริยาที่มีการเพิ่มหรือลดลงของจำนวนลิแกนด์

เลขโคออร์ดิเนชันในสารประกอบโคออร์ดิเนชันคือจำนวนอะตอมบนลิแกนด์ที่เกิดพันธะกับโลหะกลาง ปฏิกิริยาที่มีการเพิ่มหรือลดลงของจำนวนลิแกนด์ทำให้เลขโคออร์ดิเนชันของโลหะกลางเปลี่ยนแปลงไป ถ้าเลขออกซิเดชันของโลหะกลางไม่มีการเปลี่ยนแปลง จะเรียกว่าเป็น ปฏิกิริยาการเติมลิแกนด์ (Ligand addition) ปฏิกิริยาการกำจัดลิแกนด์ (Ligand elimination หรืออาจเรียกว่า Ligand dissociation) หรือปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ (Ligand substitution) แต่ถ้าเลขออกซิเดชันของโลหะกลางเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มจำนวนลิแกนด์จะเรียกว่าปฏิกิริยาการเติมลิแกนด์แบบออกซิเดทีฟ (Oxidative addition) แต่ถ้าเลขออกซิเดชันของโลหะกลางลดลงเมื่อมีการลดจำนวนลิแกนด์ เรียกว่าเป็นปฏิกิริยาการกำจัดลิแกนด์แบบรีดักทีฟ (Reductive elimination) ความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของปฏิกิริยาของสารประกอบโลหะอินทรีย์กับเลขโคออร์ดิเนชันและเลขออกซิเดชันของโลหะกลาง แสดงไว้ในตารางที่ 8.1

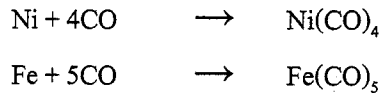
ตารางที่ 8.1 ความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของปฏิกิริยาของสารประกอบโลหะอินทรีย์กับเลขโคออร์ดิเนชันและเลขออกซิเดชันของโลหะกลาง

ชนิดของปฏิกิริยา	ภาษาอังกฤษ	การเปลี่ยนแปลงเลขโคออร์ดิเนชันของโลหะกลาง	การเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของโลหะกลาง
การเพิ่มของลิแกนด์	Ligand addition	เพิ่ม	ไม่เปลี่ยน
การกำจัดลิแกนด์	Ligand elimination	ลด	ไม่เปลี่ยน
การเพิ่มลิแกนด์แบบออกซิเดทีฟ	Oxidative addition	เพิ่ม	เพิ่ม
การกำจัดลิแกนด์แบบรีดักทีฟ	Reductive elimination	ลด	ลด

8.1.1 ปฏิกิริยาการเติมลิแกนด์

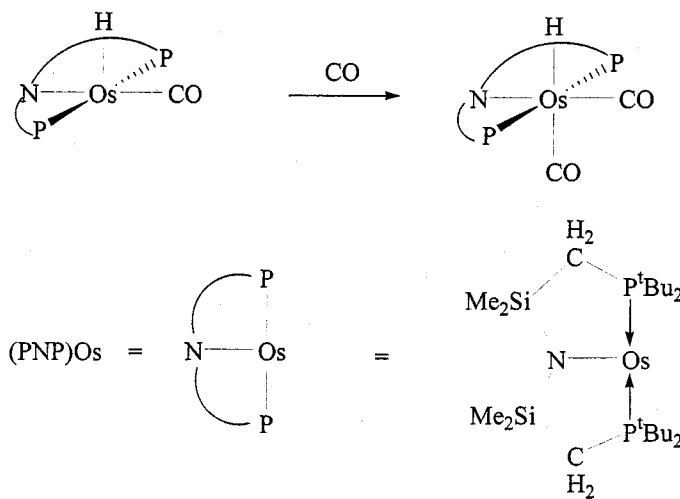
ปฏิกิริยาการเติมลิแกนด์ โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อโลหะมีออร์บิทัลที่ว่างอยู่ที่สามารถเกิดพันธะกับลิแกนด์ได้ กล่าวคือมีอิเล็กตรอนรอบโลหะกลางน้อยกว่า 18 ตัว และ

โลหะยังสามารถรับลิแกนด์เพิ่มได้อีก ลักษณะเช่นนี้เรียกว่าโลหะกลางยังไม่อิ่มตัวในเชิงโคออร์ดิเนชัน (Coordinationally unsaturated) ปฏิกิริยาการเติมมักมีพลังงานก่อกัมมันต์ที่ต่ำ กล่าวคือปฏิกิริยาเกิดได้ง่าย ตัวอย่างเช่น การเตรียมสารประกอบคาร์บอนิล ที่เกิดจากปฏิกิริยาของโลหะกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ผลของการเติมทำให้จำนวนอิเล็กตรอนรอบโลหะกลางเพิ่มขึ้น เช่นการสังเคราะห์สารประกอบนิกเกิลคาร์บอนิลหรือเหล็กคาร์บอนิล ดังสมการข้างล่าง จำนวนอิเล็กตรอนของนิกเกิลจะเพิ่มจาก 10 ไปเป็น 18 ส่วนของเหล็กจะเพิ่มจาก 8 ไปเป็น 18



สารประกอบที่เกิดปฏิกิริยาการเติมได้ง่าย ได้แก่สารประกอบที่มีอิเล็กตรอนรอบโลหะกลางเท่ากับ 16 ซึ่งมักเป็นสารประกอบที่มีรูปร่างแบบสี่เหลี่ยมแบนราบ เช่น $\text{Pt}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ หรือ $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$

ตัวอย่างปฏิกิริยาการเติมของสารประกอบโลหะอินทรีย์ เช่น การเติมหมู่คาร์บอนิลในสารประกอบ $(\text{PNP})\text{OsH}(\text{CO})$ ดังรูปที่ 8.1 เมื่อ PNP คือ ลิแกนด์พอลิเดนเตต $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2$ โดยในตอนต้นโลหะกลางคือออสเมียมมีอิเล็กตรอนเท่ากับ 16 มีออร์บิทัลว่างที่ในตำแหน่งแทรนส์(ตรงข้าม)กับลิแกนด์ไฮโดรด์ จึงสามารถรับอิเล็กตรอนจากลิแกนด์คาร์บอนิลได้ การเพิ่มลิแกนด์ทำให้อิเล็กตรอนของออสเมียมเพิ่มเป็น 18 และถ้าวัดสเปกตรัมการสั่นของลิแกนด์คาร์บอนิลจะพบว่ามีความถี่ของการสั่น 2 พิค คือที่เลขคลื่น 1963 และ 1898 cm^{-1}



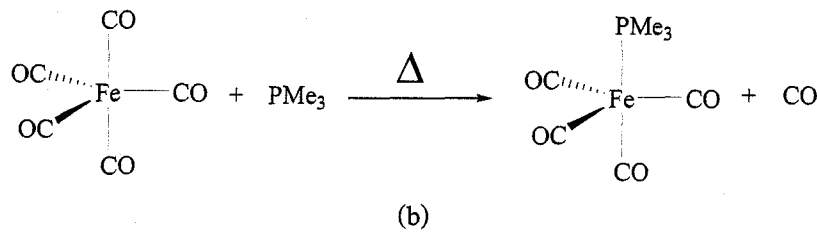
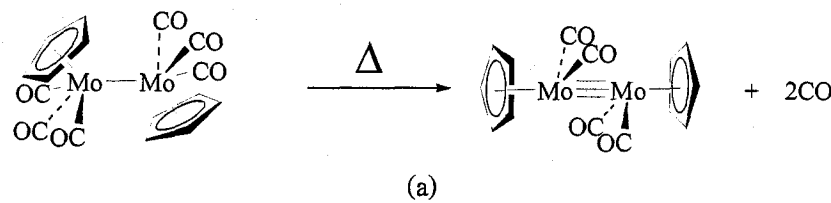
รูปที่ 8.1 ปฏิกิริยาการเติมหมู่คาร์บอนิลในสารประกอบ $(\text{PNP})\text{OsH}(\text{CO})$

สารประกอบที่มีความไม่เสถียรในเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ แต่สามารถคงรูปอยู่ได้เป็นเวลานาน เรียกว่าเป็นสารประกอบที่เสถียร (Inert) ส่วนสารประกอบที่สามารถเข้าสู่สมดุลได้อย่างรวดเร็วเรียกว่าเป็นสารประกอบที่เลบายล์ (Labile) ดังนั้นสารที่เลบายล์คือสารที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว ถ้า

เปรียบเทียบความเลี้ยวเบนของสารประกอบที่มีโลหะเป็น d^8 ที่มีรูปร่างเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบ จะเรียงลำดับความเลี้ยวเบนจากมากไปหาน้อย ได้ดังนี้ $Ni(II) > Pd(II) > Pt(II) \sim Rh(I)$

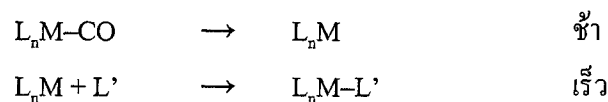
8.1.2 ปฏิกิริยาการกำจัดลิแกนด์

ปฏิกิริยาการกำจัดลิแกนด์มักพบในสารประกอบที่มีลิแกนด์คาร์บอนิล เมื่อไม่มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของโลหะกลาง โดยปฏิกิริยามักเกิดขึ้นเมื่อสารประกอบได้รับความร้อนหรือได้รับพลังงานแสง นอกจากการเปลี่ยนจำนวนของลิแกนด์แล้วอาจมีการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบ เช่นการเพิ่มอันดับพันธะโลหะ-โลหะ ทำให้จำนวนอิเล็กตรอนรอบโลหะมีค่าเท่าเดิม ดังตัวอย่างในสารประกอบโมลิบดีนัม ในรูปที่ 8.1 (a) หรือการแทนที่หมู่คาร์บอนิลด้วยลิแกนด์อื่น เช่น ไตรเมทิลฟอสฟีน ในรูปที่ 8.1 (b)



รูปที่ 8.1 ตัวอย่างปฏิกิริยาการกำจัดของลิแกนด์คาร์บอนิลในสารประกอบโมลิบดีนัม และในสารประกอบเหล็ก

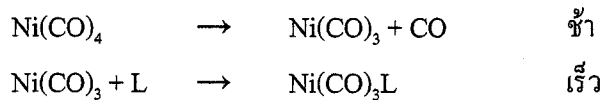
ถ้าปฏิกิริยาที่ใช้ความร้อนทำให้มีการแทนที่คาร์บอนิลด้วยลิแกนด์ชนิดอื่น สมมุติให้เป็นลิแกนด์ L มีอัตราเร็วที่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของลิแกนด์ L และเป็นปฏิกิริยาที่มีอันดับเป็นหนึ่งเมื่อเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อน จะเรียกกลไกของปฏิกิริยาแบบนี้ว่าเป็นกลไกแบบแตกตัว (Dissociative mechanism) โดยกลไกเริ่มการหลุดออกของคาร์บอนิลอย่างช้า ๆ ทำให้โลหะกลางมีอิเล็กตรอนน้อยลง ตามด้วยการเข้าจับที่โลหะกลางด้วยลิแกนด์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



กฎอัตรา (rate) คือ $Rate = k[L_nM-CO]$

อัตราเร็วของปฏิกิริยาขึ้นกับอัตราการกำจัดลิแกนด์ โดยลิแกนด์ที่มีพันธะกับโลหะกลางไม่แข็งแรงเท่ากับลิแกนด์คาร์บอนิลจะหลุดออกได้ดีกว่า ตัวอย่างเช่นในสารประกอบ $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ จะมีอัตราการแทนที่ของลิแกนด์ L ตามลำดับดังนี้ $\text{CO} < \text{Ph}_3\text{As} < \text{Py}$ ถ้าเป็นลิแกนด์ฟอสฟิน จะพบว่าถ้ามุมโคน (Cone angle) ของฟอสฟินมีค่ามากขึ้น อัตราการหลุดออกจะเร็วขึ้น

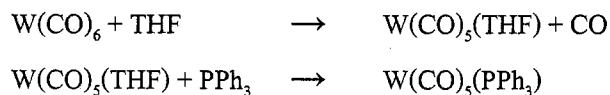
ตัวอย่าง ได้แก่ปฏิกิริยาการแทนที่คาร์บอนิลในสารประกอบ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ด้วยลิแกนด์ L มีขั้นตอนดังนี้



อะตอมนิกเกิลในสารประกอบ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ มีจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกเท่ากับ 18 จึงมีเสถียรภาพ การทำให้คาร์บอนิลหลุดออกไปจึงเกิดได้ช้า หลังจากนั้นนิกเกิลใน $\text{Ni}(\text{CO})_3$ จะเหลืออิเล็กตรอนเพียง 16 เมื่อลิแกนด์ L เข้ามาจับ เกิดเป็น $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ จะทำให้มีอิเล็กตรอนกลับเป็น 18 อีกครั้ง ดังนั้นปฏิกิริยาการเข้าจับของลิแกนด์ L จึงเป็นขั้นตอนที่เกิดเร็ว เนื่องจากขั้นตอนการกำจัดลิแกนด์คาร์บอนิลเกิดได้ช้า จึงเป็นขั้นตอนที่กำหนดอัตราของปฏิกิริยา โดยเขียนกฎอัตราได้ดังนี้

$$\text{Rate} = k_1[\text{Ni}(\text{CO})_4]$$

ในการทำปฏิกิริยาแทนที่ ตัวทำละลายอาจมีส่วนช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดยตัวทำละลายสามารถเข้ามาจับกับโลหะกลางได้ และสามารถถูกแทนที่ได้ง่ายโดยลิแกนด์อื่น ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาการแทนที่คาร์บอนิลด้วย PPh_3 ซึ่งเกิดขึ้นได้ดีในตัวทำละลายที่เป็นเตตระไฮโดรฟูแรน หรือ THF



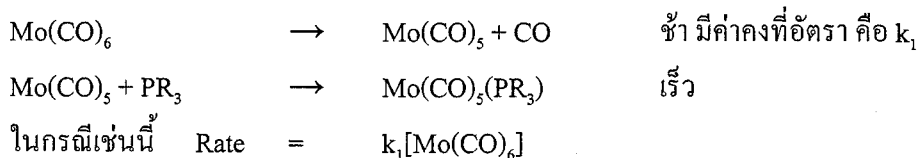
ส่วนใหญ่ปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีคาร์บอนิลจะมีกลไกที่เป็นแบบแตกตัว อย่างไรก็ตาม ปฏิกิริยาของสารบางตัวมีกลไกที่ซับซ้อนมากขึ้น เช่น ปฏิกิริยาการแทนที่ของ $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ด้วยฟอสฟิน โดยมีการให้ความร้อนในระบบด้วย ดังนี้



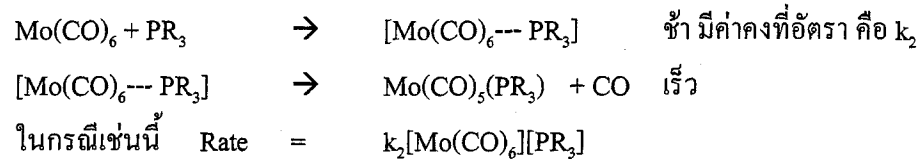
กฎอัตราของปฏิกิริยาของลิแกนด์ฟอสฟินบางตัว เขียนได้ดังนี้

$$\text{Rate} = k_1[\text{Mo}(\text{CO})_6] + k_2[\text{Mo}(\text{CO})_6][\text{PR}_3]$$

เทอมแรกของกฎอัตรามาจากกลไกแบบแตกตัว คล้ายกับในกรณีของสารประกอบนิกเกิล ดังนี้



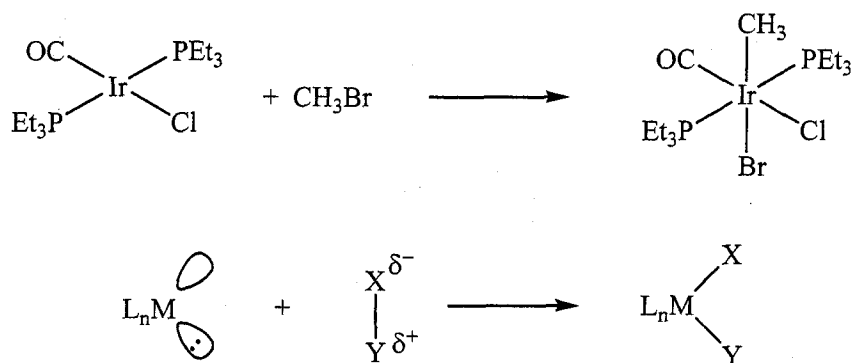
เทอมที่สองเกิดจากกลไกอื่นที่เกิดร่วมด้วย เรียกว่ากลไกการรวมตัว (Associative mechanism) เกิดจากการเกิดสารแทรนสิชันสเตต (Transition state) ที่ลิแกนด์ฟอสฟินเข้ามาจับกับสารตั้งต้น โดยที่ไม่มีการหลุดออกของลิแกนด์คาร์บอนิล ขั้นตอนนี้เกิดขึ้นช้า และขั้นตอนที่สอง คือการหลุดออกของคาร์บอนิลที่เกิดอย่างรวดเร็ว ดังนี้



เนื่องจากมีกลไกทั้งสองแบบเกิดขึ้นพร้อม ๆ กัน ดังนั้น อัตรารวมของปฏิกิริยาจึงเป็นผลรวมของกลไกทั้งสอง จะเห็นว่าเลขออกซิเดชันสเตตของโลหะไม่เปลี่ยนแปลงเนื่องจากลิแกนด์ที่เกี่ยวข้องไม่มีประจุ สารประกอบที่มีปฏิกิริยาที่มีกลไกเป็นแบบการรวมตัวนั้นมักเป็นสารประกอบที่มีอะตอมกลางเป็นโลหะที่มีขนาดใหญ่ ทำให้มีตำแหน่งที่ลิแกนด์เข้าจับได้ง่าย นอกจากนี้ยังเกิดกับลิแกนด์ที่ชอบความเป็นบวกมาก (Nucleophilic ligand)

8.1.3 ปฏิกิริยาการเติมแบบออกซิเดตีฟ

ปฏิกิริยาการเติมแบบออกซิเดตีฟคือปฏิกิริยาที่ทำให้โลหะมีเลขโคออร์ดิเนชันเพิ่มขึ้นเท่ากับ 2 และมีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้น +2 ตัวอย่างเช่น $\text{Ir(CO)Cl(PEt}_3)_2$ ซึ่งเอริเดียมมีเลขออกซิเดชันเป็น +1 และมีเลขโคออร์ดิเนชันเป็น 4 กับ ทำปฏิกิริยากับ CH_3Br เกิดเป็น $\text{Ir(CO)Cl(PEt}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Br}$ ดังสมการข้างล่าง สารผลิตภัณฑ์ เอริเดียมมีเลขออกซิเดชันเป็น +3 และมีเลขโคออร์ดิเนชันเป็น 6



รูปที่ 8.2 การเกิดปฏิกิริยาการเติมแบบออกซิเดตีฟ

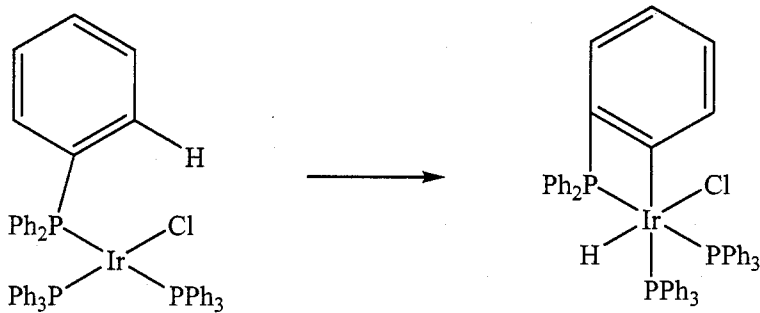
รูปที่ 8.2 แสดงปัจจัยที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเติมแบบออกซิเดตีฟ ปัจจัยแรกคือ โลหะต้องมีออร์บิทัลที่ว่างและต้องมีออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ กล่าวคือเป็นออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนแบบนอนบอนดิง ส่วนโมเลกุล X-Y ที่เข้ามาทำปฏิกิริยาต้องมีความเป็นขั้ว โดยอะตอม X ที่มีขั้วเป็นลบจะเข้าจับกับออร์บิทัลที่ว่างอยู่ของโลหะ ส่วนอะตอม Y ที่มีขั้วเป็นบวกจะจับกับอิเล็กตรอนคู่ที่อยู่บนโลหะ นอกจากนี้โลหะต้องสามารถเพิ่มเลขออกซิเดชันอีก +2 ได้ และสามารถรับลิแกนด์เพิ่มได้อีก 2 ตัว

ปฏิกิริยาของสารประกอบโลหะอินทรีย์

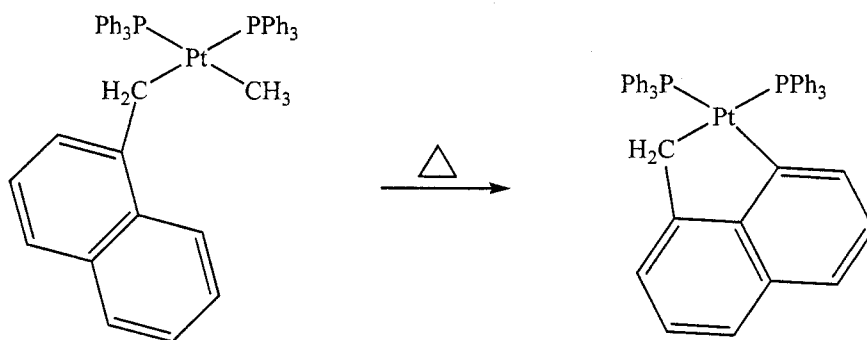
สารที่เข้าเติมนั้นอาจเป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว เช่น I_2 แต่สามารถมีขั้วคู่ชั่วขณะได้ ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาระหว่าง $Fe(CO)_4$ และ I_2 ดังสมการต่อไปนี้ โดยสารตั้งต้นคือ $Fe(CO)_4$ เตรียมได้โดยการให้ความร้อนแก่ $Fe(CO)_5$ เพื่อกำจัดลิแกนด์คาร์บอนิล ส่วนลิแกนด์ไอโอดีนที่เกิดขึ้นในสารผลิตภัณฑ์จะอยู่ในตำแหน่งที่เป็น *cis*-ต่อกัน



ตัวอย่างปฏิกิริยาอีกอันหนึ่ง เป็นปฏิกิริยาการเติมแบบออกซิเดทีฟ โดยลิแกนด์ที่เป็นตัวเพิ่มเป็นส่วนประกอบของลิแกนด์เดิม ที่ทำให้เกิดโครงสร้างที่เป็นวงแหวนที่มีโลหะเป็นองค์ประกอบ เรียกว่าเกิดปฏิกิริยาไซโคลเมทัลเลชัน (Cyclometallation) ดังสมการต่อไปนี้ ซึ่งลิแกนด์ไฮโดรด์ที่เพิ่มขึ้น มาจากวงแหวนฟีนิล และคาร์บอนจากวงแหวนฟีนิลมาจับที่อะตอมโลหะกลาง ปฏิกิริยานี้จัดว่าเป็นปฏิกิริยาการเติมแบบออกซิเดทีฟเนื่องจากโลหะเอริเดียมมีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันจาก +1 เป็น +3 และเลขโคออดิเนชันเพิ่มขึ้นอีก +2

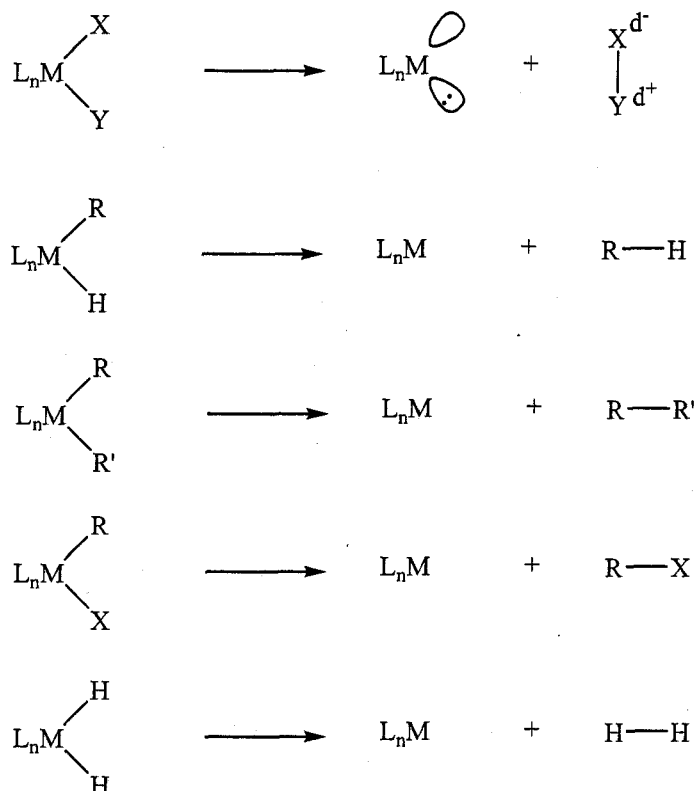


อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาไซโคลเมทัลเลชัน ไม่จำเป็นต้องเป็นปฏิกิริยาการเติมแบบออกซิเดทีฟ ตัวอย่างเช่นในปฏิกิริยาข้างล่างนี้ เนื่องจากเลขโคออร์ดิเนชันและเลขออกซิเดชันของโลหะไม่เปลี่ยนแปลง



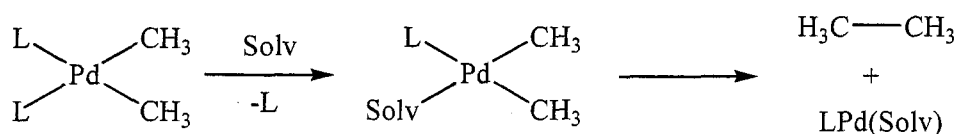
8.1.4 ปฏิกิริยาการกำจัดแบบรีดักทีฟ

ปฏิกิริยาการกำจัดแบบรีดักทีฟอาจถือว่าเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาการเติมแบบออกซิเดทีฟ ดังรูปที่ 8.3 ซึ่งลักษณะการเกิดจะเป็นในทางตรงกันข้าม มีการลดลงของเลขโคออร์ดิเนชันของโลหะ เท่ากับ 2 และ เลขออกซิเดชันลดลง +2 เช่นกัน ปฏิกิริยาการกำจัดแบบรีดักทีฟจะมีการกำจัดโมเลกุลออกจากสารตั้งต้น โมเลกุลที่ถูกกำจัดออกมาได้แก่ R-H, R-R', R-X หรือ H-H ดังรูปที่ 8.3 โดย R และ R' เป็นหมู่อัลคิลและ X คือธาตุแฮโลเจน

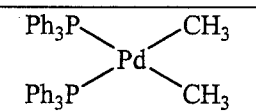
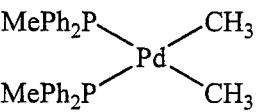
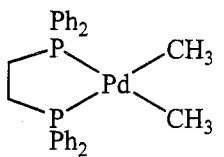


รูปที่ 8.3 ลักษณะการเกิดของปฏิกิริยาการกำจัดแบบรีดักทีฟ และผลิตภัณฑ์ชนิดต่าง ๆ

อัตราเร็วของปฏิกิริยาการกำจัดแบบรีดักทีฟ อาจขึ้นกับลิแกนด์ชนิดอื่น ๆ ที่อยู่รอบโลหะกลาง ตัวอย่างเช่นถ้าต้องการให้สารประกอบ $L_2Pd(CH_3)_2$ เกิดปฏิกิริยาการกำจัดอีเทน ต้องมีขั้นต้นก่อนการกำจัดคือการแทนที่ลิแกนด์ L ด้วยตัวทำละลาย ดังนั้นปัจจัยที่ควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยา คือความสามารถในการกำจัด ลิแกนด์ L ตารางที่ 8.2 แสดงอัตราเร็วของปฏิกิริยาการกำจัดของสารประกอบนี้เมื่อลิแกนด์ L คือหมู่ฟอสฟินชนิดต่าง ๆ



ตารางที่ 8.2 อัตราเร็วของปฏิกิริยาการกำจัดอีเทนในสารประกอบแพลลาเดียม

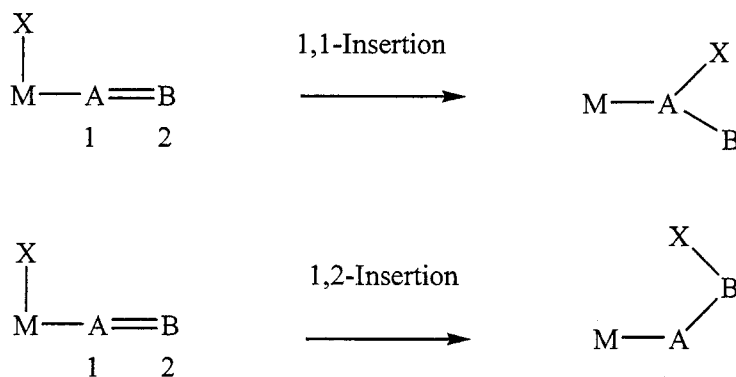
สารประกอบ	ค่าคงที่อัตรา (s^{-1})	อุณหภูมิ ($^{\circ}C$)
	1.04×10^{-3}	60
	9.62×10^{-5}	60
	4.78×10^{-7}	80

8.2 ปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนแปลงในลิแกนด์

ปฏิกิริยาต่อไปนี้มี การเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นในลิแกนด์ นอกเหนือไปจากการเปลี่ยนแปลงบนโลหะ ซึ่งได้แก่การเพิ่มหรือลดเลขโคออร์ดิเนชันหรือการเปลี่ยนเลขออกซิเดชัน

8.2.1 ปฏิกิริยาการแทรก

ปฏิกิริยาการแทรก (Insertion) มีการเคลื่อนย้ายลิแกนด์ (Migration) จากโลหะมาจับบนลิแกนด์อีกตัวหนึ่ง ในที่จะกล่าวถึงในที่นี้มี 2 แบบ ได้แก่การแทรกแบบ 1,1 (1,1-Insertion) และการแทรกแบบ 1,2 (1,2-Insertion) ซึ่งมีความแตกต่างกันเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 8.4 โดยโลหะกลางมีลิแกนด์ $A=B$ จับอยู่ โดยกำหนดให้อะตอม A ซึ่งจับกับโลหะ เป็นตำแหน่งที่ 1 และอะตอม B เป็นตำแหน่งที่ 2 การแทรกทั้งสองแบบมีการเคลื่อนย้ายของลิแกนด์ X มาจับกับลิแกนด์ $A=B$ โดยการแทรกแบบ 1,1 เกิดจากการเคลื่อนย้ายของลิแกนด์ X มาแทรกบนอะตอม A ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ 1 โดยการแทรกแบบ 1,2 เกิดจากการเคลื่อนย้ายของลิแกนด์ X มาแทรกบนอะตอม B ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ 2 ผลของการเกิดปฏิกิริยาการแทรกคือโลหะจะมีเลขโคออร์ดิเนชันลดลงหนึ่งตัว เลขออกซิเดชันไม่เปลี่ยนแปลง และจำนวนอิเล็กตรอนรอบโลหะกลางจะลดลง 2 เช่นจาก 18 อิเล็กตรอน จะลดลงเหลือ 16 อิเล็กตรอน

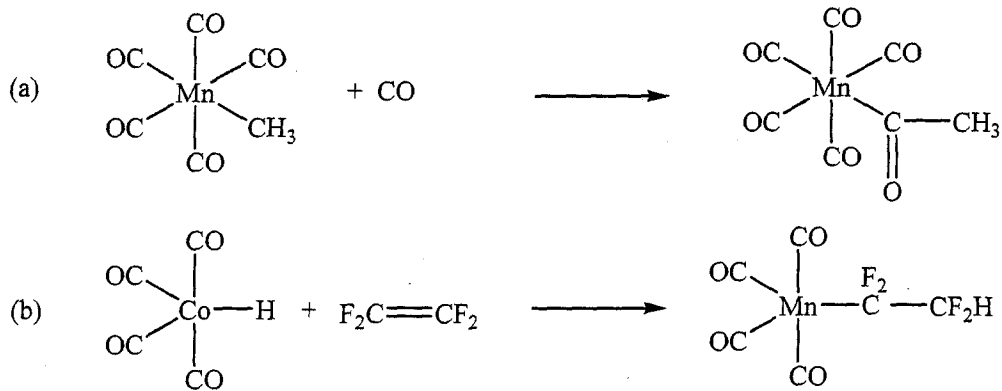


รูปที่ 8.4 เปรียบเทียบปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,1 และการแทรกแบบ 1,2

การพิจารณาว่าลิแกนด์ใด จะเกิดปฏิกิริยาการแทรกแบบใด มีหลักง่าย ๆ คือลิแกนด์ที่เป็นแบบ η^1 - มักจะเกิดการแทรกแบบ 1,1 ส่วนลิแกนด์ที่เป็นแบบ η^2 - มักจะเกิดการแทรกแบบ 1,2

ปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,1

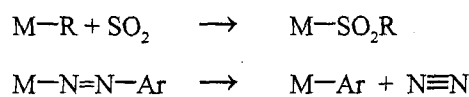
ตัวอย่างลิแกนด์ $A=B$ ที่เกิดปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,1 ได้ คือ ลิแกนด์คาร์บอนิล โดย X อาจเป็น หมู่อัลคิล หรือไฮโดรเจน หรือเฮไลด์ก็ได้ ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาการแทรกในสารประกอบ $Mn(CO)_5(CH_3)$ ที่แสดงในรูปที่ 8.5 a ส่วนตัวอย่างลิแกนด์ที่เกิดปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,2 ได้ คือลิแกนด์อัลคีน เช่น $F_2C=CF_2$ แสดงในรูปที่ 8.5 b



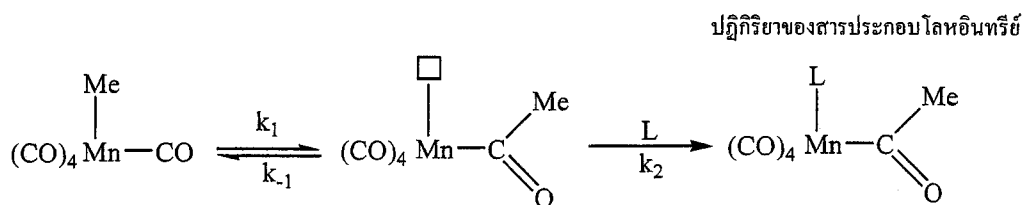
รูปที่ 8.5 (a) ตัวอย่างปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,1 (b) ตัวอย่างปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,2

ลิแกนด์ที่สามารถเกิดการแทรกทั้งแบบ 1,1 และ แบบ 1,2 ได้ คือ SO_2 เนื่องจากสามารถเป็นลิแกนด์ทั้งแบบ η^1 - และแบบ η^2 - ได้

ปฏิกิริยาการแทรกเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ โดยปฏิกิริยาย้อนกลับเรียกว่าปฏิกิริยาการกำจัด (Elimination) ซึ่งสัดส่วนของการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับขึ้นอยู่กับธรรมชาติของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาการแทรกของ SO_2 ในสมการต่อไปนี้จะเกิดไปข้างหน้า ส่วนปฏิกิริยาการกำจัดซึ่งเป็นการผันกลับจะไม่เกิดขึ้น ทั้งนี้เนื่องจาก SO_2 มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ในทางตรงกันข้ามปฏิกิริยาการแทรกระหว่าง $M-Ar$ (Ar คือแอริล) กับไนโตรเจน จะไม่เกิดขึ้น แต่ปฏิกิริยาการกำจัดในไนโตรเจนจะเกิดขึ้นได้ง่าย เนื่องจากโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนเป็นโมเลกุลที่มีความเสถียรมาก



เนื่องจากปฏิกิริยาการแทรกของลิแกนด์คาร์บอนิล มีความสำคัญในการศึกษาเคมีของสารประกอบออร์แกโนเมทัลลิก ดังนั้นจะขอกล่าวถึงกลไกของปฏิกิริยานี้พอสังเขป โดยจะกล่าวถึงปฏิกิริยาการแทรกในสารประกอบ $Mn(CO)_5(CH_3)$ ที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 8.5 a กลไกของปฏิกิริยาดังกล่าว มี 2 ขั้นตอน ดังสมการข้างล่างนี้ โดยขั้นตอนแรกเป็นการเข้าแทรกของหมู่เมทิลบนลิแกนด์คาร์บอนิล ทำให้เกิดตำแหน่งโคออร์ดิเนชันที่ว่างบนโลหะกลาง หลังจากนั้น ลิแกนด์ตัวใหม่ L จะเข้าจับกับโลหะในตำแหน่งที่ว่าง



กฎอัตราของปฏิกิริยาจะขึ้นกับขนาดของค่าคงที่ k_1 เมื่อเทียบกับ $k_2[\text{L}]$ จากปฏิกิริยาย้อนกลับ กล่าวคือ ถ้าค่า k_1 น้อยกว่า $k_2[\text{L}]$ มาก กฎอัตราจะเป็นดังนี้

$$\text{Rate} = k_1[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CH}_3)]$$

ในทางตรงข้าม ถ้าค่า k_1 มากกว่า $k_2[\text{L}]$ มาก กฎอัตราจะเป็นดังนี้

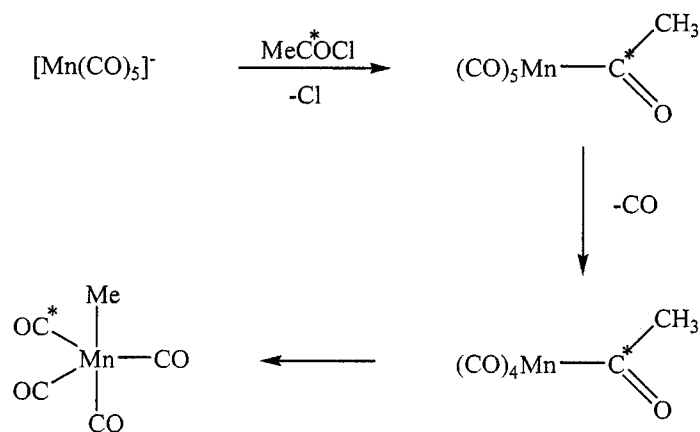
$$\text{Rate} = \frac{k_1 k_2 [\text{L}] [\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CH}_3)]}{k_1}$$

และในกรณีสุดท้าย ถ้าค่า k_1 ไม่แตกต่างจาก $k_2[\text{L}]$ มากนัก กฎอัตราจะเป็นดังนี้

$$\text{Rate} = k_{\text{obs}}[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CH}_3)]$$

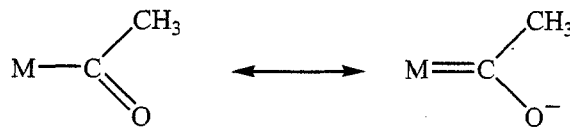
$$\text{เมื่อค่า } k_{\text{obs}} = k_1 k_2 [\text{L}] / \{k_1 + k_2 [\text{L}]\}$$

การศึกษาว่าลิแกนด์คาร์บอนิลตัวใดที่เกิดปฏิกิริยาการแทรกในปฏิกิริยาข้างต้นกล่าวคือเป็นลิแกนด์เดิมที่จับกับโลหะอยู่ก่อนหรือเป็นลิแกนด์ตัวใหม่ที่เติมเข้าไป ทำได้โดยการศึกษาปฏิกิริยาย้อนกลับซึ่งเป็นปฏิกิริยาการกำจัด ดังรูปที่ 8.6 โดยขั้นตอนต่อไปนี้ โดยการเติมหมู่ฟังก์ชัน MeC^*OCl ลงบนไอออนลบ $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ เมื่อ C^* คือ ^{13}C เมื่อกำจัดลิแกนด์ CO ออกไป 1 ตัว และปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายหมู่เมทิลออกจากหมู่ MeC^*OCl ทำให้ได้ $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}^*\text{O})\text{Me}$ ถ้าเราให้ปฏิกิริยาเกิดในทางย้อนกลับจะเห็นว่าปฏิกิริยาการแทรกเกิดบนคาร์บอนิลที่มี C^* ที่จับกับโลหะกลาง ไม่ได้เกิดกับลิแกนด์คาร์บอนิลตัวใหม่

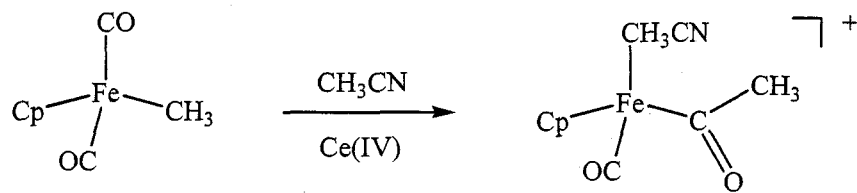


รูปที่ 8.6 การศึกษาปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,1 ของ $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CO})\text{Me}$

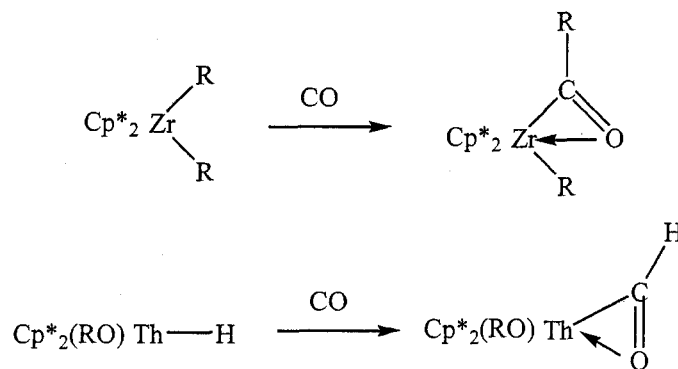
การอธิบายสาเหตุที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,1 นั้น สาเหตุแรกคือการลดผลเชิงสเตอริก (Steric effect) รอบโลหะกลาง เนื่องจากหลังการแทรก จะมีจำนวนลิแกนด์รอบโลหะน้อยลง การทำให้ปฏิกิริยาการแทรกเกิดได้มากขึ้น ทำได้โดยการใส่ลิแกนด์ที่เป็นกรดแบบลิวอิส เช่น $AlCl_3$ หรือ H^+ ซึ่งจะทำให้ อัตราการเกิดของปฏิกิริยาการแทรกเพิ่มขึ้นประมาณ 10 เท่า ทั้งนี้เนื่องโลหะคาร์บอนิลอาจเกิดเรโซแนนซ์ กลายเป็นโลหะเอซิด ดังสมการข้างล่าง และโลหะเอซิดจะมีความเป็นเบสที่อะตอมออกซิเจนมากกว่าหมู่คาร์บอนิล



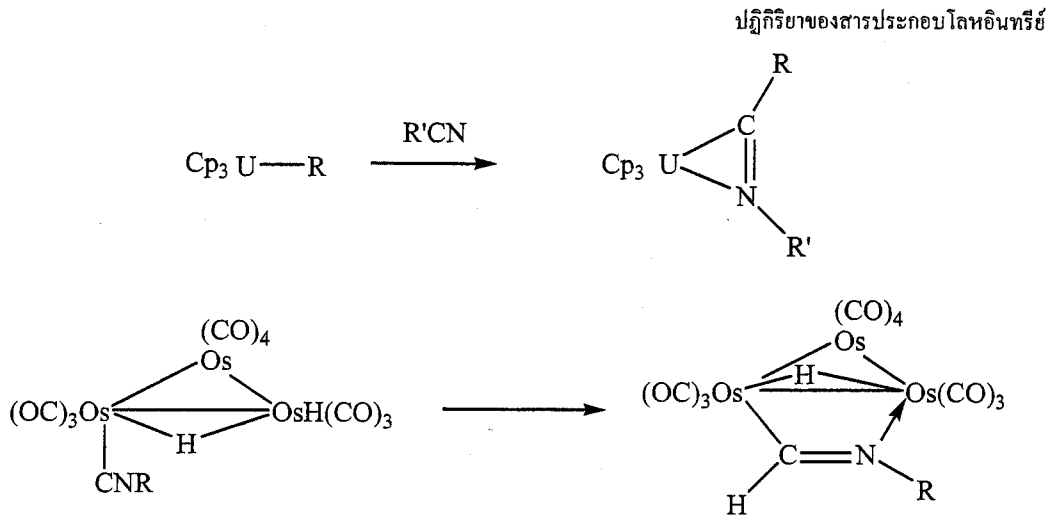
นอกจากนี้ ปฏิกิริยาอาจเกิดได้เร็วขึ้นเมื่อตัวทำละลายเข้ามามีส่วนร่วมในการโคออร์ดิเนตกับโลหะกลาง ตัวอย่างเช่นในปฏิกิริยาของ $Cp(CO)_2FeCH_3$ ซึ่งปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,1 เกิดได้ช้ามาก ปฏิกิริยาจะเกิดได้เร็วขึ้นมากเมื่อทำการออกซิไดซ์สารประกอบด้วย $Ce(IV)$ ทำให้เหล็กที่เป็นอะตอมกลางเปลี่ยนจาก Fe^{2+} ไปเป็น Fe^{3+} แล้วให้ตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ (CH_3CN) เข้ามามีส่วนร่วม ดังสมการข้างล่าง



ในกรณีของสารประกอบเซอร์โคเนียม (Zr) จะเกิดแรงดึงดูดได้กับออกซิเจนในหมู่คาร์บอนิล ซึ่งทำให้ Zr มีอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น จาก 16 เป็น 18 อิเล็กตรอน อีกตัวอย่างหนึ่งที่คล้ายคลึงกันคือปฏิกิริยาของทอเรียม (Th) ในทั้งสองกรณีโลหะมีสมบัติเป็นกรดแบบลิวอิส หรือเป็นตัวให้อิเล็กตรอน π ที่ไม่ดี ทำให้พันธะย้อนจากคาร์บอนิลเกิดได้น้อย จึงเหมาะกับการเกิดปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,1

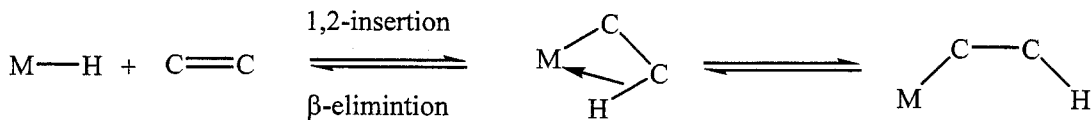


ตัวอย่างลิแกนด์อื่นที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,1 ได้แก่ลิแกนด์ไอโซไนไตรล์ ($R'CN$) ซึ่งเกิดปฏิกิริยาการแทรกได้ทั้งในพันธะ $M-R$ และ $M-H$ ดังตัวอย่างต่อไปนี้ โดยตัวอย่างแรกเป็นการแทรกเข้าไปในพันธะ $M-R$ ส่วนตัวอย่างที่สองเป็นการแทรกเข้าไปในพันธะ $M-H$ ของสารประกอบคลัสเตอร์

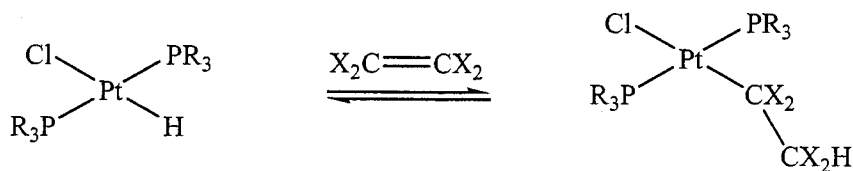


ปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,2

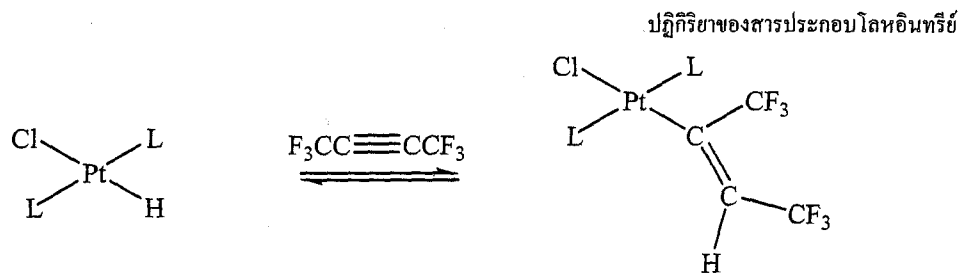
ลิแกนด์ที่เกิดปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,2 ได้แก่อัลคีน ซึ่งเมื่อเกิดปฏิกิริยาการแทรกแล้ว จะเปลี่ยนพันธะ M-H ให้เป็น M-Alkyl ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเรียกว่าปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,2 ส่วนปฏิกิริยาย้อนกลับจะเรียกว่าปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรด์ที่ตำแหน่งเบตา (β-hydride elimination) ดังสมการโดยสารมัธยันต์จะเป็นสารที่มีอันตรกิริยาแบบอะโกสติก กล่าวคือใช้อิเล็กตรอนจากพันธะ C-H เพื่อเกิดการดึงดูดกับโลหะกลาง



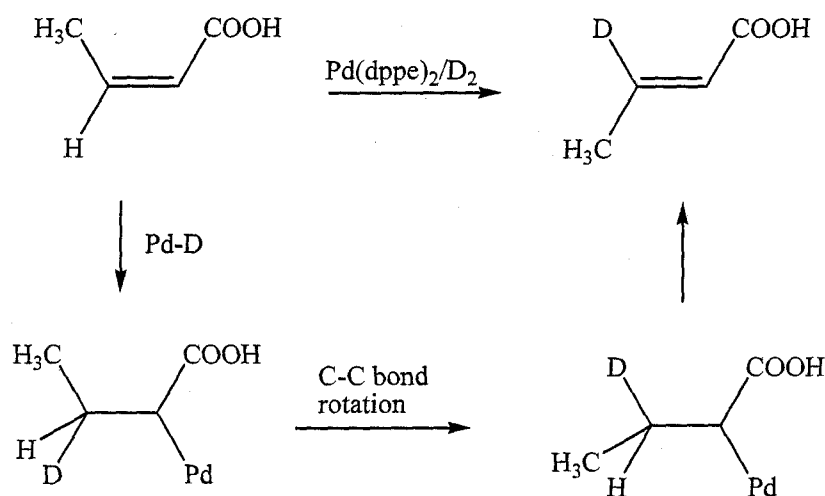
ตัวอย่างปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,2 ได้แก่ปฏิกิริยาการแทรกของอัลคีนในสารประกอบแพลทินัม ดังสมการต่อไปนี้ โดย X คือ ไฮโดรเจน หรือ ฟลูออรีน ซึ่งทิศทางของปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับหมู่แทนที่ในอัลคีน เช่น สำหรับเอทิลีน สมดุลจะเกิดไปทางซ้าย กล่าวคือเกิดปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรด์ที่ตำแหน่งเบตาได้ดี ส่วนฟลูออรีนซึ่งเป็นอะตอมที่ดึงอิเล็กตรอนได้ดี สมดุลจะไปทางขวา เนื่องจากพันธะ M-C ที่เกิดขึ้นจะมีความแข็งแรงมาก และหมู่อัลคิลที่เกิดขึ้นจะเสถียร



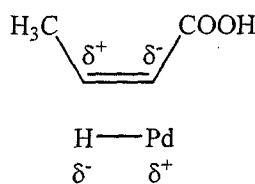
สำหรับอัลไคน์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะคล้ายคลึงกัน ดังตัวอย่างต่อไปนี้



ตัวอย่างต่อไปนี้เป็นการศึกษาของปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,2 สำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนไอโซเมอร์ (Isomerization) ของอัลคีนที่มีหมู่แทนที่ทั้งสองข้างของพันธะคู่ไม่เหมือนกัน ดังสมการข้างล่างนี้ โดยใช้สารประกอบ $\text{Pd}(\text{dppe})_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเปลี่ยนแปลงจะเกิดผ่านปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,2 และการหมุนของพันธะ C-C



การเกิดปฏิกิริยาการแทรก เพื่อให้ไฮโดรเจนจับกับคาร์บอนที่ตำแหน่งเบตา อธิบายได้ด้วยลักษณะการเกิดสารมัธยันต์ที่หันนิ้วตรงข้ามเข้าด้วยกัน ดังแสดงข้างล่าง เนื่องจากความมีขั้วของพันธะของอัลคีน และความมีขั้วของพันธะ Pd-H

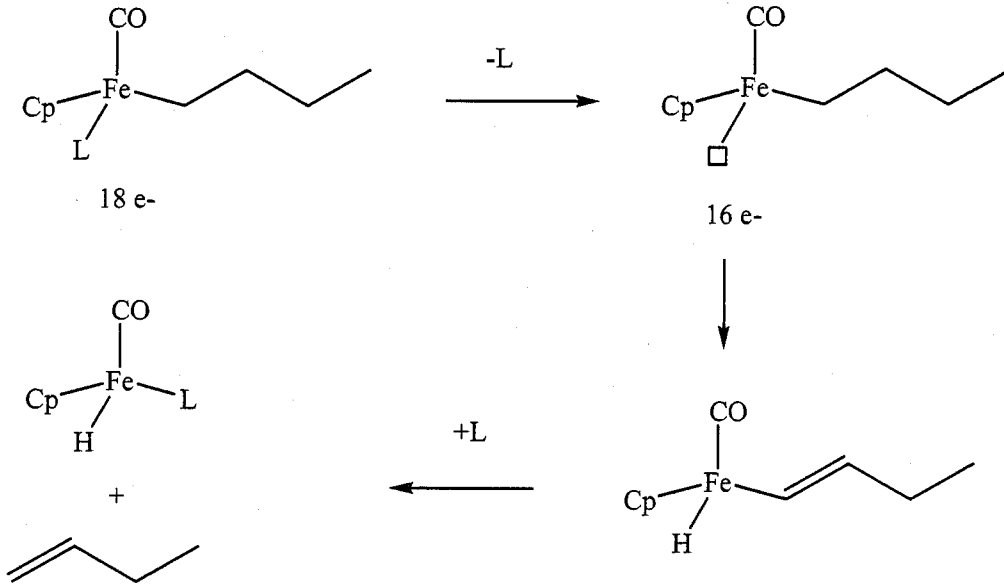


8.2.2 ปฏิกิริยาการกำจัด

ปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรด์ที่ตำแหน่งเบตา

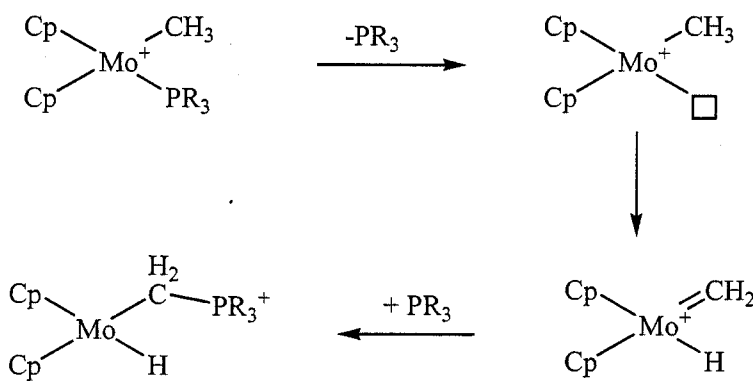
ปฏิกิริยาการกำจัดกำจัดไฮโดรด์ที่ตำแหน่งเบตา (β -hydride elimination) เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,2 จะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่อสารประกอบเชิงซ้อนมีไฮโดรเจนที่ตำแหน่งเบตา นอกจากนี้โลหะต้องมีออร์บิทัลที่ว่างอยู่ เพื่อให้ลิแกนด์ไฮโดรด์ที่เกิดขึ้นเข้าจับ และการจัดเรียงตัวของ พันธะใน $\text{M}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ ต้องเหมาะสม คือทำให้อะตอมไฮโดรเจนเข้ามาอยู่ใกล้โลหะ

ตัวอย่างแรกเป็นปฏิกิริยาการกำจัดกำจัดไฮโดรด์ที่ตำแหน่งเบตาของสารประกอบเหล็ก ซึ่งเป็นสารประกอบที่เหล็กมีอิเล็กตรอน 18 ตัว ดังนั้นในขั้นตอนแรกต้องมีการกำจัดลิแกนด์ L ออกไปก่อนเพื่อให้มีออร์บิทัลว่างบนเหล็กสำหรับให้ลิแกนด์ไฮโดรด์เข้าจับ ทำให้เหล็กเหลืออิเล็กตรอน 16 ตัว หลังจากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรด์ที่ตำแหน่งเบตาได้ ขั้นตอนสุดท้ายคือการกำจัดอัลคีนออกจากอะตอมโลหะกลาง ซึ่งทำได้โดยการเติมลิแกนด์ L กลับเข้าไปคืน



ปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรด์ที่ตำแหน่งเบตา

หมู่อัลคิลซึ่งไม่มีไฮโดรเจนในตำแหน่งเบตาก็สามารถเกิดปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรด์ได้เช่นเดียวกัน โดยไฮโดรด์ที่ถูกกำจัดคือตำแหน่งแอลฟา ดังตัวอย่างต่อไปนี้



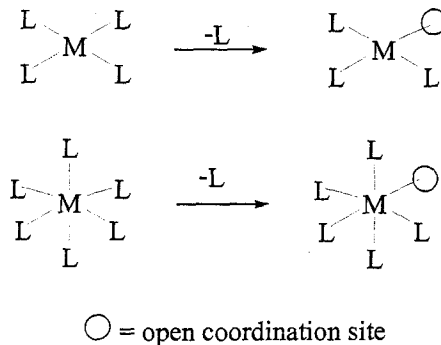
บทที่ 9

การเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบโลหะอินทรีย์

9.1 บทนำ

ตัวเร่งปฏิกิริยาคือสารที่สามารถทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น หรือทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น โดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้ไปอย่างถาวร ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) ของปฏิกิริยาลดลง หรือเปลี่ยนแปลงรูปแบบของการเกิดปฏิกิริยาไปในทางที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำ การเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบโลหะอินทรีย์ที่มีโลหะแทรนซิชันเป็นองค์ประกอบ มักจะเป็นการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis) ซึ่งเป็นระบบที่สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกัน โดยส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปสารละลาย เช่นตัวทำละลายอินทรีย์ ข้อดีของการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์คือเป็นปฏิกิริยาที่สามารถเปลี่ยนสารตั้งต้นให้เป็นสารผลิตภัณฑ์ได้มาก เนื่องจากสารตั้งต้นและตัวทำละลายต่างละลายอยู่ในสารละลายมีโอกาสที่จะมาชนกัน ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถศึกษากลไกของปฏิกิริยาได้โดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี ข้อเสียคือการแยกสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้ยาก เนื่องจากอยู่ในสารละลายเดียวกัน

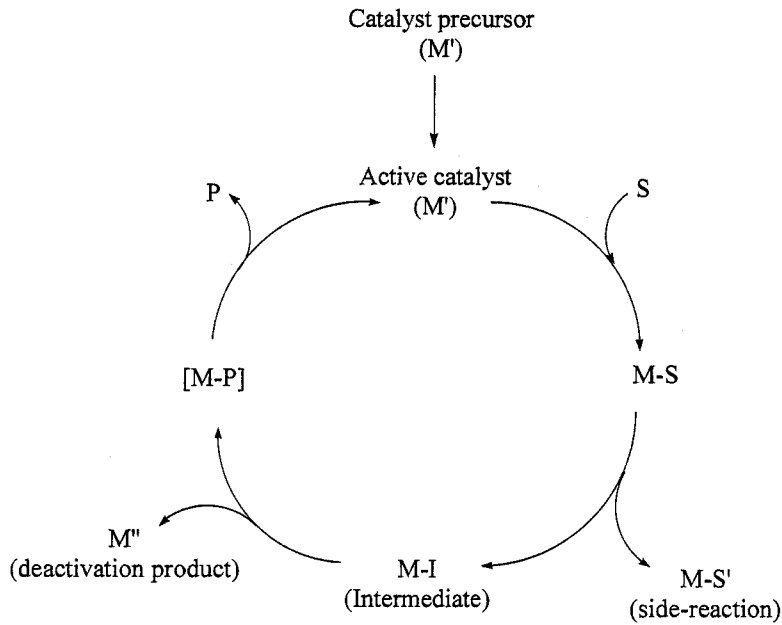
สิ่งสำคัญในการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบโลหะอินทรีย์ คือ โลหะกลางต้องมีตำแหน่งของการโคออร์ดิเนตที่ว่างอยู่ กล่าวคือมีออร์บิทัลว่าง เพื่อให้สารตั้งต้นเข้าเกิดพันธะ ดังแสดงในรูปที่ 9.1 หากโลหะไม่มีออร์บิทัลว่าง จำเป็นต้องมีการกำจัดลิแกนด์บางตัวออกไป เพื่อสร้างตำแหน่งว่าง ซึ่งการกำจัดลิแกนด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สมควรทำได้ไม่ยากนัก โดยสารประกอบก่อนการกำจัดลิแกนด์เรียกว่าเป็นสารตั้งต้น (Precursor) ของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 9.1 แสดงตำแหน่งโคออร์ดิเนชันของสารประกอบโลหะอินทรีย์ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนต่าง ๆ ของการเกิดปฏิกิริยาแสดงไว้ในรูปที่ 9.2 โดยมักเริ่มจากการเปลี่ยนสารตั้งต้นให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเรียกว่าการก่อกัมมันต์ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst activation) ขั้นตอนต่อมาคือการให้สารตั้งต้นเข้าจับที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นแทรนซิชันสแตต [M-S] ซึ่งจะเปลี่ยนไปเป็นสารมัธยันต์ ก่อนเปลี่ยนรูปไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่ยังมีพันธะอยู่กับโลหะ [M-P] เมื่อสารผลิตภัณฑ์หลุดออกไปจากโลหะ จะทำให้ได้

ตัวเร่งปฏิกิริยาลับคืนมา เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในรอบต่อไป ขั้นตอนทั้งหมดนี้เรียกว่าวัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cycle) อย่างไรก็ตาม สารแทนลิซันสเตต หรือสารมัธยันต์อาจเปลี่ยนรูปไปเป็นสารตัวอื่นที่ไม่ใช่ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เช่น $M-S''$ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียง (Side-reaction) หรือผลิตภัณฑ์จากการเสื่อมสภาพ (Deactivation product) หรือ M'' ซึ่งเป็นสารประกอบของโลหะที่มีเสถียรภาพสูงมาก จึงไม่เปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์



รูปที่ 9.2 แสดงลักษณะทั่วไปของวัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยา

ในบทนี้จะยกตัวอย่างกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ที่ได้รับการพัฒนาจนใช้ได้ในระดับอุตสาหกรรมและเป็นที่รู้จักกันทั่วไป ได้แก่ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในสารประกอบอัลคีน ปฏิกิริยาไฮโดรฟอร์มิเลชัน การสังเคราะห์กรดแอสติก การสังเคราะห์อัลดีไฮด์ และการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

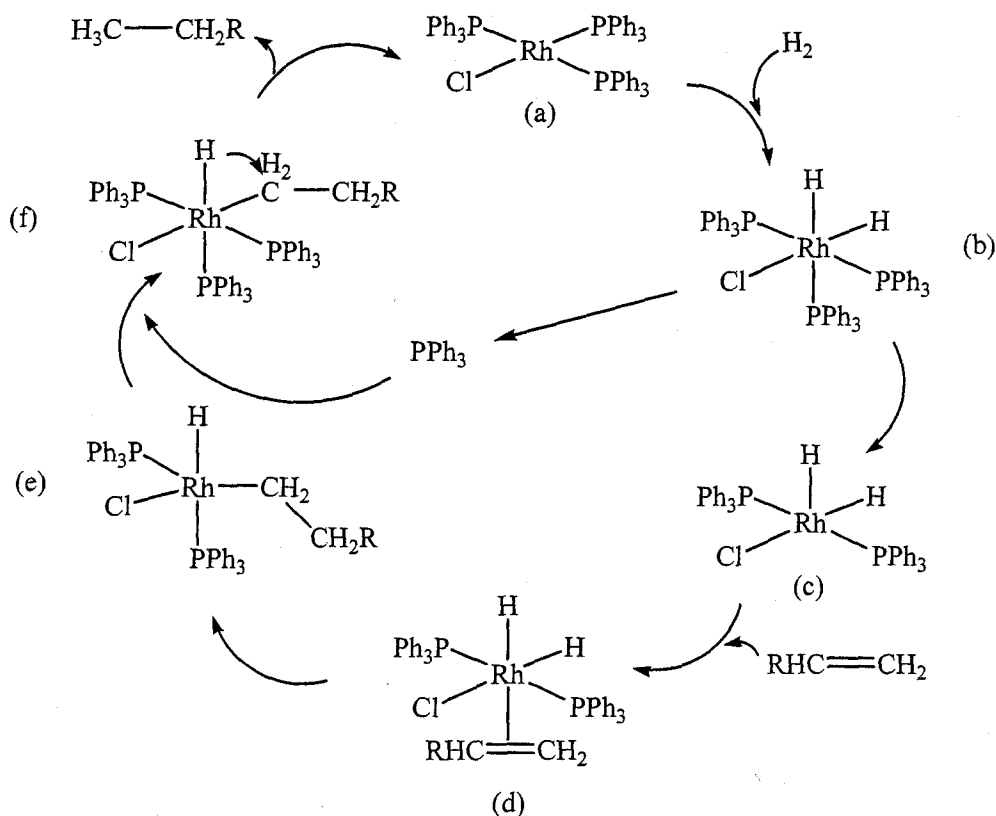
9.2 การเติมไฮโดรเจนในอัลคีน

ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนลงบนอัลคีน (Alkene hydrogenation) เพื่อเกิดเป็นผลิตภัณฑ์อัลเคน เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ เมื่อพิจารณาจากผลเทอร์โมไดนามิกส์เพราะมีค่าพลังงานอิสระของกิบส์เป็นลบมาก ($\Delta G = -101 \text{ kJ/mol}$) แต่ในความเป็นจริงปฏิกิริยานี้เกิดได้ช้าถ้าไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่รู้จักกันดีสำหรับปฏิกิริยานี้คือสารประกอบ $RhCl(PPh_3)_3$ หรือตัวเร่งปฏิกิริยาวิลกินสัน (Wilkinson's Catalyst) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบและมีอิเล็กตรอนรอบ Rh เท่ากับ 16 วัฏจักรของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของไซโคลเฮกซีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิลกินสันนี้ แสดงไว้ในรูปที่

9.3 ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิห้อง โดยความดันของแก๊สไฮโดรเจนมีค่าประมาณความดันบรรยากาศ

วัฏจักรการเร่งปฏิกิริยาเริ่มจากการเติมแบบออกซิเดติฟของตัวเร่งปฏิกิริยาวิลกินสัน (a) ในรูปที่ 9.3 ด้วย H_2 เพื่อเกิดเป็นสารประกอบ (b) ที่มีอิเล็กตรอน 18 ตัว จากนั้นลิแกนด์ PPh_3 จะถูกกำจัดออกไปจากโรเดียมทำให้เกิดสารประกอบ (c) ที่มีตำแหน่งของการโคออร์ดิเนชันว่างอยู่บนโรเดียมทำให้อัลคีนสามารถเข้ามาจับได้กลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อนไพ (d) จากนั้นเกิดปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,1 โดยมีการเคลื่อนย้ายไฮโดรด์ กลายเป็นสารประกอบอัลคิล (e) ที่มีอิเล็กตรอน 16 ตัว หลังจากนั้น โรเดียมจะรับลิแกนด์ PPh_3 กลับคืนมาพร้อมกับการย้ายตำแหน่งของไฮโดรด์มาที่คาร์บอนที่จับกับโลหะทำให้เกิดเป็นอัลเคน ซึ่งจะถูกกำจัดไปด้วยปฏิกิริยาการกำจัดแบบรีดักติฟ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิลกินสันจะเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของอัลคีนทั้งที่เป็นแบบเทอร์มินัลกล่าวคือมีพันธะคู่ที่ปลายของสายไฮโดรคาร์บอน และอัลคีนแบบที่ไม่ใช่เทอร์มินัล

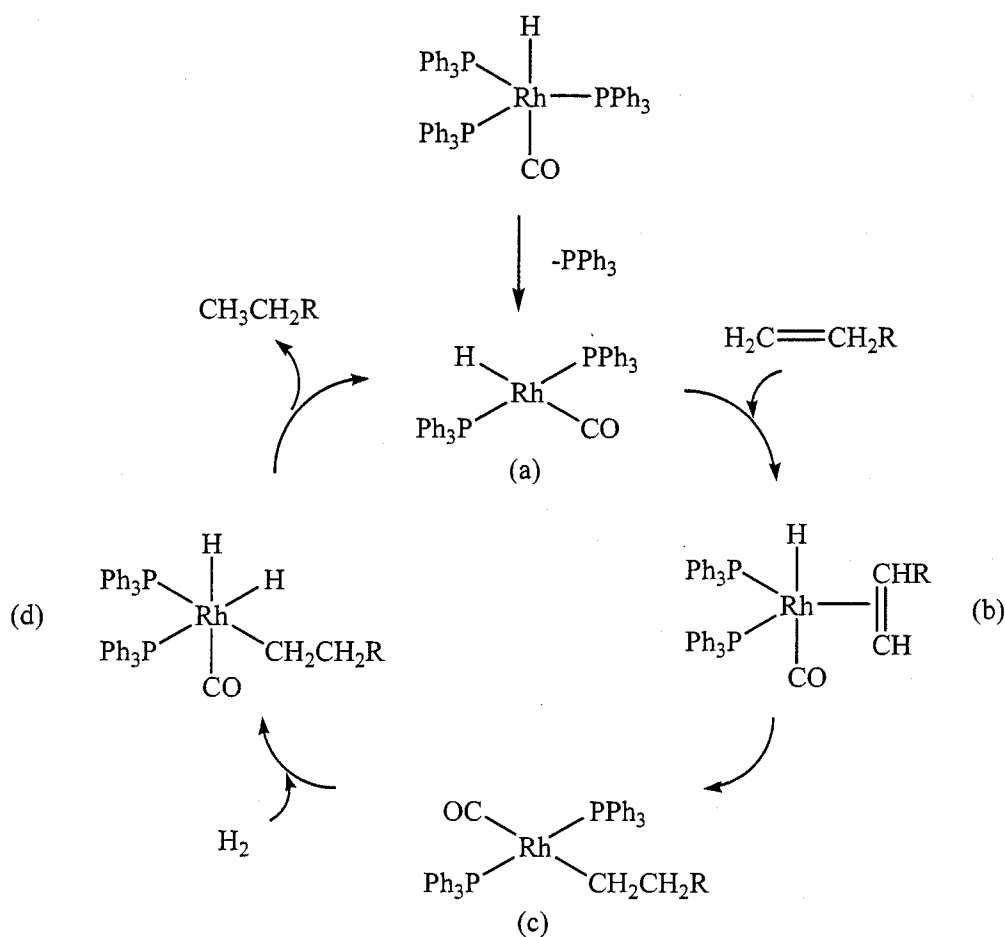


รูปที่ 9.3 ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิลกินสัน ($RhCl(PPh_3)_3$)

การเปลี่ยนแปลงชนิดของฟอสฟินและอัลคีน มีผลต่อความไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิลกินสันมาก สารประกอบของโลหะอื่นที่มีโครงสร้างเหมือนตัวเร่งปฏิกิริยาวิลกินสัน จะไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอาจเป็นเพราะลิแกนด์จับกับอะตอมโลหะได้แข็งแรงกว่าและยากที่จะหลุดออกไป นอกจากนั้นขนาดของอัลคีนต้องไม่ใหญ่เกินไปเพราะจะทำให้มีผลการบังเชิงสเตอริก (Steric hinderance) มาก กล่าวคือขนาดของหมู่ฟังก์ชันที่ใหญ่จะกีดขวางการเข้ามาทำปฏิกิริยากับโลหะ ทำให้ไม่สามารถเกิดการเติม

ไฮโดรเจนที่อะตอมกลางได้ เป็นที่คาดเดากันว่าอัลคีนโมเลกุลใหญ่จะไม่จับกับโลหะ แต่ถ้าจับได้ พันธะที่เกิดขึ้นจะแข็งแรงและไม่เกิดปฏิกิริยาในขั้นต่อไป

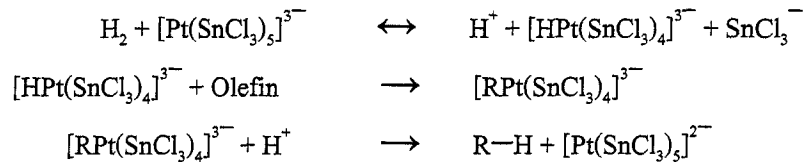
ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาอีกตัวหนึ่งคือ $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{H})$ ซึ่งมีความสามารถในการเลือกเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของอัลคีนแบบเทอร์มินัลเท่านั้น วัฏจักรการเร่งปฏิกิริยาแสดงไว้ในรูปที่ 9.4 ตัวเร่งปฏิกิริยานี้เตรียมได้จากการกำจัดลิแกนด์ฟอสฟินออกจาก $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{H})$ เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา (a) หลังจากนั้นเป็นปฏิกิริยาการเติมโอลิฟินแบบเทอร์มินัล โดยโอลิฟินจะเกิดเป็นสารประกอบไพ (b) จากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,1 ซึ่งเป็นขั้นตอนที่กำหนดอัตราของปฏิกิริยา จากนั้นจึงเติมไฮโดรเจนแบบออกซิเดตีฟของสาร (c) และปฏิกิริยาการกำจัดแบบรีดักตีฟของอัลเคนออกจากสาร (d) เพื่อให้ครบวัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาและได้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมา



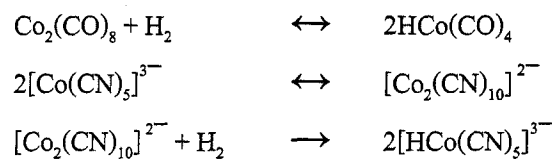
รูปที่ 9.4 ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{H})$

ตัวเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน อาจแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่ม กลุ่มแรกได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิลกินสันและสารประกอบเชิงซ้อนของ Rh(I) อื่น ๆ ที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกัน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของอัลคีนหลายชนิดภายใต้ความดันบรรยากาศของไฮโดรเจนประมาณ 1 บรรยากาศหรือน้อยกว่า เช่น สารประกอบ $\text{Rh}(\text{diene})(\text{PR}_3)_2$

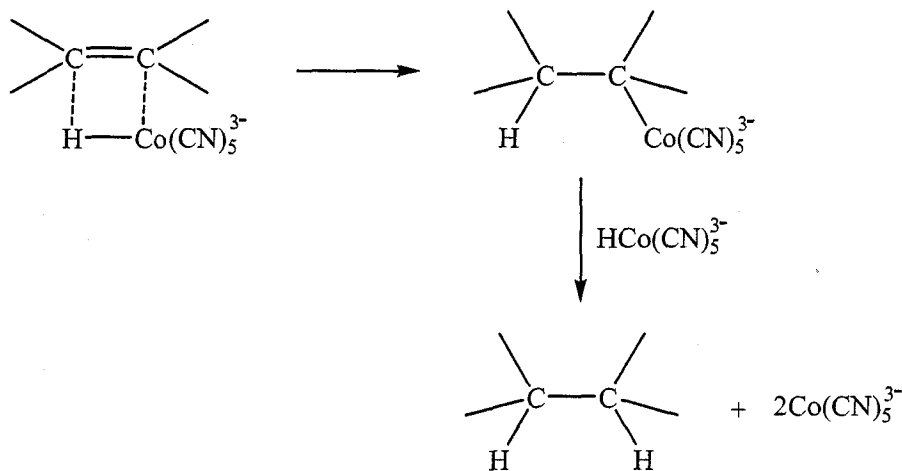
ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มที่สองคือ ของผสมระหว่างแพลทินัมและทินคลอไรด์ ซึ่งปฏิกิริยาแสดงไว้ตามสมการข้างล่างนี้ เริ่มจากการแตกตัวของแก๊สไฮโดรเจนแบบเฮเทอโรไลติก (Heterolytic cleavage) เพื่อเกิดเป็นโปรตอนและไฮไดรด์ที่จับอยู่กับแพลทินัม หลังจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,2 ของโอเลฟินเข้าไปยังพันธะ Pt-H ตามด้วยปฏิกิริยาการเติมโปรตอน พร้อมกับการปลดปล่อยอัลเคนออกมา



กลุ่มที่สามคือสารประกอบโคบอลต์ซึ่งอยู่ในรูปที่มีไฮไดรด์เป็นองค์ประกอบ เช่น สารประกอบ $\text{HCo}(\text{CO})_4$ หรือสารเชิงซ้อนไซยาโนโคบอลต์ที่เป็นแอนไอออน $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$ ซึ่งสมการต่อไปนี้แสดงที่มาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง การแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนเพื่อเกิดเป็นไฮไดรด์ในสารประกอบเหล่านี้เรียกว่าเป็นการแตกตัวแบบโฮโมไลติก (Homolytic cleavage) คือเกิดเป็นไฮโดรเจน 2 อะตอม



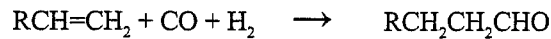
ในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาจะมีสารมัธยันต์ที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างพันธะ C=C และพันธะ H-Co เนื่องจากความมีขั้วของพันธะทั้งสอง เมื่อทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาอีกตัวจะเกิดเป็นอัลเคน



ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในอุตสาหกรรม ทำโดยการผสมไฮโดรเจน โอเลฟิน และตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวทำละลายอินทรีย์ ใช้อุณหภูมิประมาณ 25 – 100°C และความดันประมาณ 1 – 3 บรรยากาศ และแยกสารผลิตภัณฑ์ออกได้โดยการกลั่น

9.3 ปฏิกิริยาไฮโดรฟอร์มมิเลชัน หรือ ปฏิกิริยาออกโซ

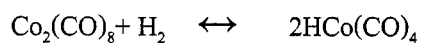
ปฏิกิริยาไฮโดรฟอร์มมิเลชัน (Hydroformylation) หมายถึงการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ (CH_2O) ลงไปในอัลคีน ซึ่งจริง ๆ แล้ว คือปฏิกิริยาระหว่างอัลคีน กับซินแก๊ส (Syn gas) ซึ่งหมายถึง คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน เพื่อให้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลดีไฮด์ที่มีคาร์บอนอะตอมเพิ่มขึ้นมากกว่าอัลคีนเริ่มต้นหนึ่งอะตอม ปฏิกิริยานี้เรียกอีกอย่างหนึ่งว่าปฏิกิริยาออกโซ (Oxo reaction) ดังสมการข้างล่าง



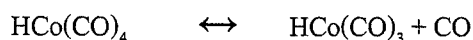
ปฏิกิริยานี้ค้นพบโดย โอ โรเอลเลน (O. Roelen) ในปี ค. ศ. 1938 โดยมีสารตั้งต้นเป็นเอทิลีน ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) และได้ผลิตภัณฑ์เป็นอะเซทัลดีไฮด์ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) โดยใช้ออกตะคาร์บอนิลไดโคบอลต์ (Octacarbonyldicobalt) ซึ่งมีสูตรเคมี เป็น $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ 90-150°C และความดัน 100-400 บาร์ ปัจจุบันกระบวนการนี้เป็นการผลิตระดับอุตสาหกรรมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ที่ใหญ่ที่สุด โดยผลิตประมาณ 5×10^6 ตันต่อปี

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ได้แก่สารประกอบเชิงซ้อนของ Co และ Rh ในปัจจุบันอัลดีไฮด์ที่ผลิตมักมีจำนวนอะตอมคาร์บอน ประมาณ 3 ถึง 15 อะตอม ปฏิกิริยาไฮโดรฟอร์มมิเลชัน อาจเรียกได้อีกอย่างหนึ่งว่าไฮโดรคาร์บอนิเลชัน (Hydrocarbonylation) ซึ่งน่าจะเป็นชื่อที่เหมาะสมกว่าเนื่องจากปฏิกิริยามีการเติมไฮโดรเจนและหมู่คาร์บอนิล อย่างไรก็ตามชื่อไฮโดรฟอร์มมิเลชันเป็นชื่อนิยมมากกว่า กลไกของปฏิกิริยานั้นถูกเสนอโดย อาร์ เอฟ เฮ็ค (R. F. Heck) และ ดี เอส เบรสโลว์ (D. S. Breslow) ในปี ค. ศ. 1961 ซึ่งตัวอย่างคือปฏิกิริยาของ 1-บิวทีน (1-Butene) และผลิตภัณฑ์คือ ให้เป็น 1-บิวทานินด์ (1-Butanyde) ในรูปที่ 9.5 ซึ่งยังไม่สามารถยืนยันบางขั้นตอนได้

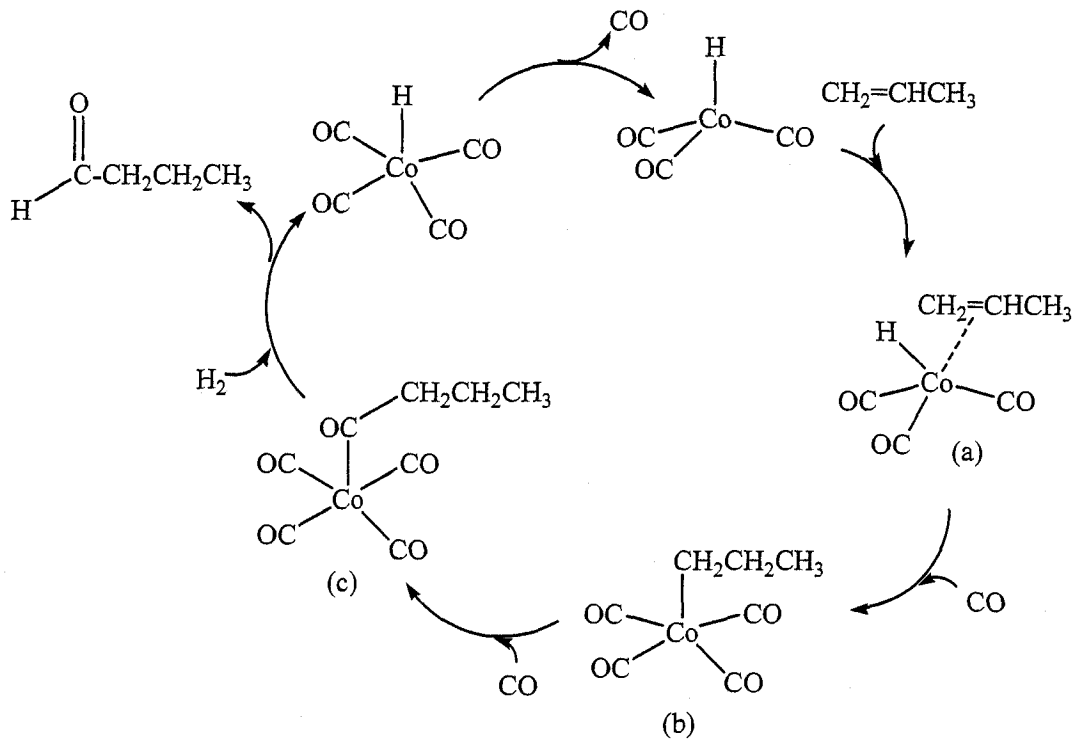
ในกลไกที่เสนอมักจะมีสมดุขของออกตะคาร์บอนิลไดโคบอลต์ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ เป็นไดเมอร์กับไฮโดรเจน ทำให้แตกตัวและเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนเตตระคาร์บอนิลไฮไดรริโคโคบอลต์ (Tetracarbonylhydrido cobalt) ซึ่งมีสูตรคือ $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ดังสมการ



แล้ว $\text{HCo}(\text{CO})_4$ จะสูญเสียลิแกนด์ CO เพื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $\text{HCo}(\text{CO})_3$ ที่ไม่อิ่มตัวในเชิงโคออร์ดิเนชัน (Coordinatively unsaturated)

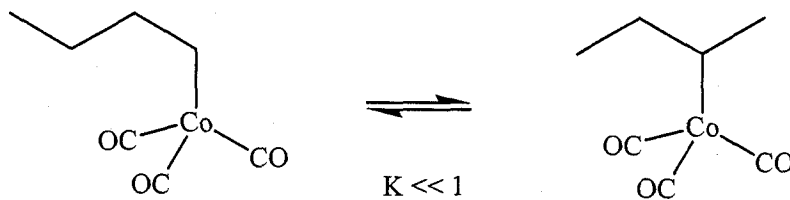


หลังจากนั้นคาดว่า $\text{HCo}(\text{CO})_3$ จะจับกับอัลคีนเพื่อเกิดเป็น (a) ในรูปที่ 9.5 สารประกอบที่ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของอัลคีนที่เป็นสายตรง ในบรรยากาศของ CO จะเกิดการเคลื่อนเข้าไปแทรกแบบ 1,2 กลายเป็นสารประกอบเอซิด ซึ่งสามารถตรวจสอบได้โดยใช้ อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ส่วนการเกิดอัลดีไฮด์น่าจะเกิดจากการเข้าจับของ H_2 หรือโดยการใช้ $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ซึ่งเป็นกรดแก่ เพื่อเกิดเป็นอัลดีไฮด์และเปลี่ยนสารประกอบเชิงซ้อนให้กลับมาเป็น $\text{HCo}(\text{CO})_3$ อีกครั้ง



รูปที่ 9.5 กลไกของปฏิกิริยาไฮโดรฟอร์มัลชัน ซึ่งเปลี่ยนสารตั้งต้น 1-บิวทีน ให้เป็น 1-บิวทาลดี

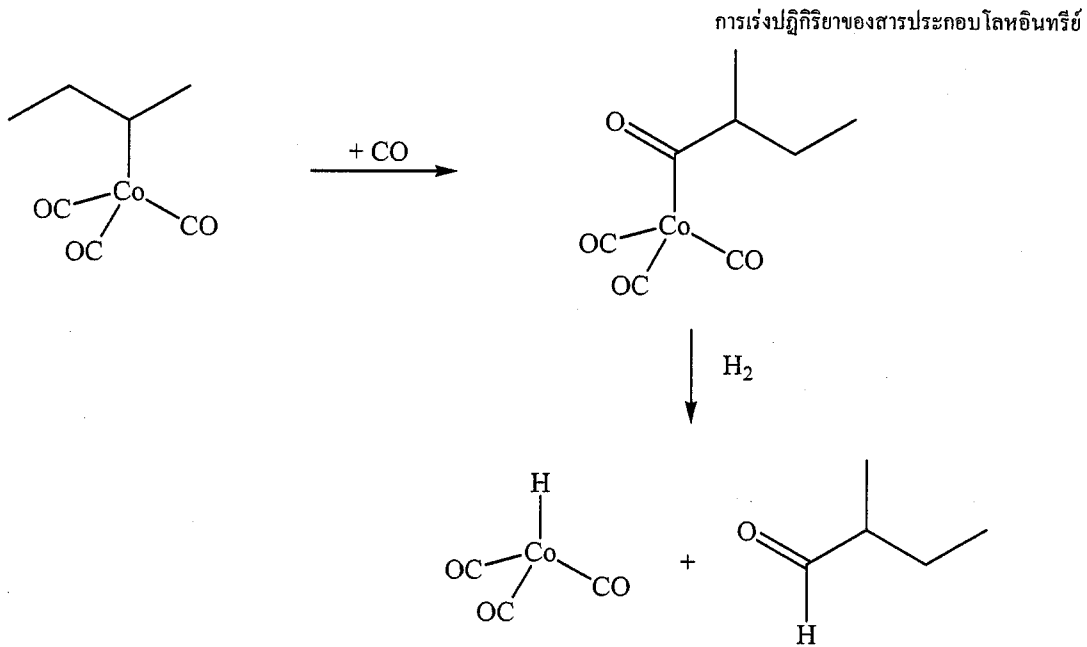
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นพร้อมกันจากตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ในปริมาณมาก คือการเกิดอัลดีไฮด์ที่เป็นกิ่งก้าน (Branched aldehyde) เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างของสารมัธยันต์ ก่อนการเติมลิแกนด์คาร์บอนิลลงในสาร (a) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงที่ย้อนกลับได้ต่อไปนี้



หากเกิดการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว เมื่อเติมลิแกนด์คาร์บอนิลลงไป ตามด้วยการเติมไฮโดรเจน จะนำไปสู่การเกิดเป็นอัลดีไฮด์ที่เป็นกิ่งก้าน ดังแสดงในรูปที่ 9.6

อัลดีไฮด์เป็นสารที่มีประโยชน์มาก เนื่องจากเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ ซึ่งเป็นตัวทำละลาย อัลดีไฮด์ใช้ในกระบวนการทำพลาสติกและการสังเคราะห์ผงซักฟอก เป็นสารตั้งต้นของการผลิตแอมมีน กรดคาร์บอกซิลิก ในแต่ละปีจะมีการผลิตอัลดีไฮด์หลายล้านตัน

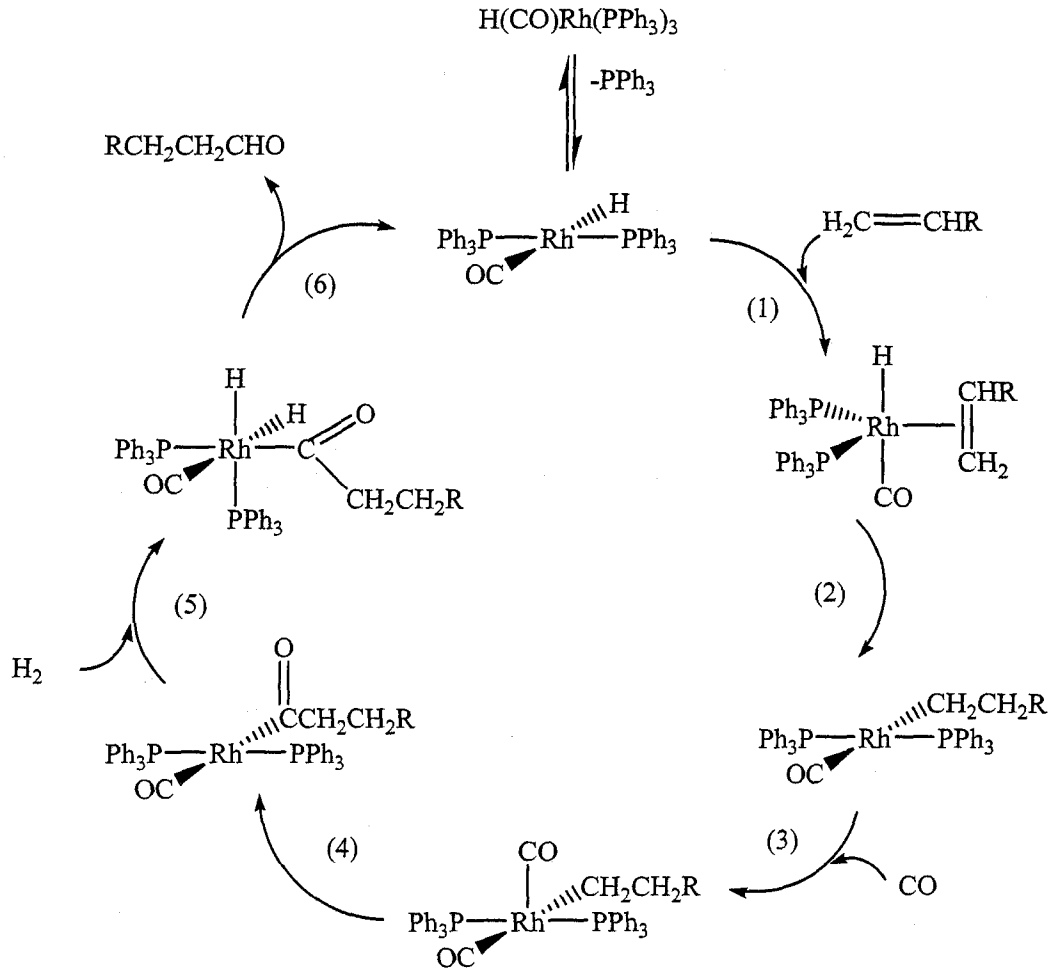
ในการสังเคราะห์สารซักฟอกที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ (Biodegradable Detergent) ต้องใช้ อัลดีไฮด์ที่เป็นสายตรง ดังนั้นจึงต้องใช้ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) ซึ่งเป็นการเติมอัลคิลฟอสฟิน ลงไปในปฏิกิริยา จะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างเป็นอัลดีไฮด์แบบสายตรงมากกว่า



รูปที่ 9.6 แสดงการเกิดอัลดีไฮด์ที่เป็นกิ่งก้าน

ข้อเสียของกระบวนการออกไซคือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจาก $\text{HCo}(\text{CO})_4$ เป็นสารที่ไม่คงตัวและระเหยได้ นอกจากนี้แอลคีนที่ใช้สามารถเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่แข่งขันกับปฏิกิริยานี้ การแก้ปัญหาคือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น

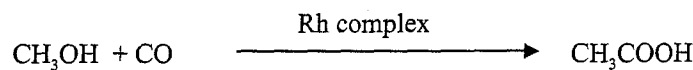
โดยทั่วไป สารประกอบเชิงซ้อนโรเดียมฟอสฟีนจะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงกว่าสารประกอบโคบอลต์ เช่น สารประกอบ $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ เมื่อสูญเสียลิแกนด์ฟอสฟีนไปหนึ่งตัวกลายเป็นสารประกอบ $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ที่มีอิเล็กตรอน 16 ตัว ซึ่งจะเร่งปฏิกิริยาไฮโดรฟอรมิเลชันได้ที่อุณหภูมิประมาณ 100°C และความดัน 10-20 บาร์ ซึ่งต่างจากโคบอลต์ที่มักจะต้องใช้ความดันประมาณ 150 ถึง 250 บาร์ กลไกของปฏิกิริยาไฮโดรฟอรมิเลชันที่ใช้สารประกอบ $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแทนการใช้สารประกอบ $\text{HCo}(\text{CO})_4$ เรียกว่ากระบวนการไฮโดรฟอรมิเลชันของยูนิเวนคาร์ไบด์ (Union Carbide hydroformylation process) ซึ่งมีกลไกดังแสดงในรูปที่ 9.7 ซึ่งกระบวนการนี้จะให้สารผลิตภัณฑ์ที่เป็นโมเลกุลสายตรง ซึ่งการใช้โรเดียมแทนโคบอลต์ และใช้ลิแกนด์ที่เป็นหมู่ฟอสฟีน ช่วยเพิ่มอัตราส่วน อัลดีไฮด์สายตรง/อัลดีไฮด์ที่เป็นกิ่งก้าน ทั้งนี้เนื่องจากเสถียรภาพของสารมัธยันต์ในขั้นตอนที่ 2 ที่โครงสร้างเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบ



รูปที่ 9.7 กระบวนการไฮโดรฟอร์มิเลชันของยูเนียนคาร์ไบด์

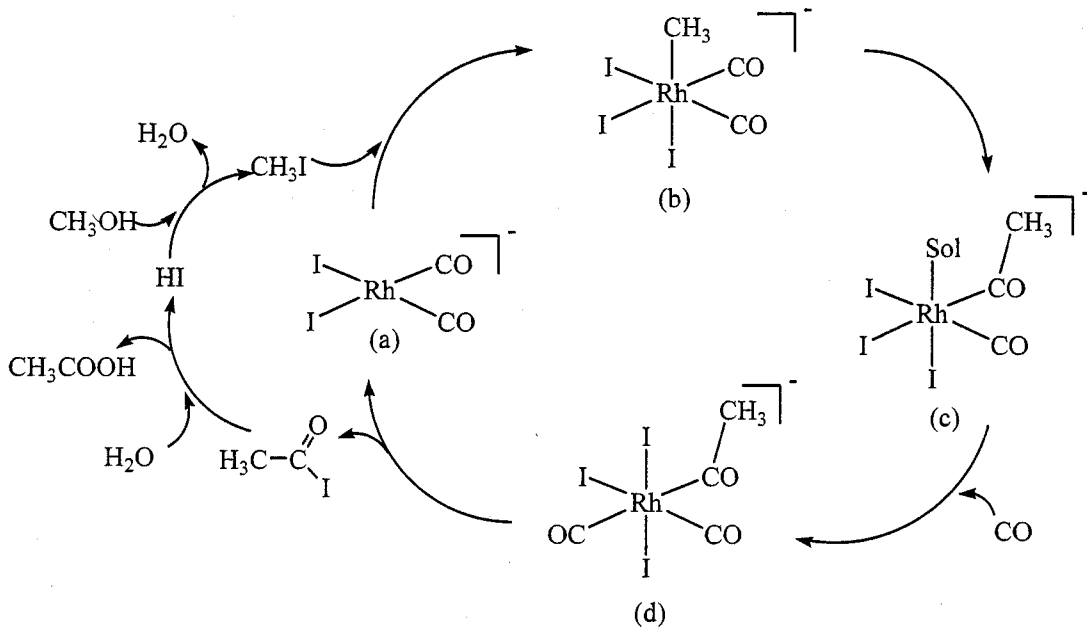
9.4 การผลิตกรดแอสติก

กรดแอสติก (CH_3COOH) หรือกรดน้ำส้ม เป็นสารเคมีตัวหนึ่งที่ถูกผลิตในปริมาณมากในแต่ละปี กรดแอสติกเป็นวัตถุดิบในการผลิตพลาสติกหรือเส้นใยสังเคราะห์ สามารถผลิตได้จากสารตั้งต้นคือ คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และเมทิลแอลกอฮอล์หรือสายตรงเมทานอล (CH_3OH) โดยใช้การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือสารประกอบของโลหะทรานซิชันหมู่ 9 ได้แก่โคบอลต์ โรเดียม และเออร์เดียม แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดคือสารประกอบโรเดียม ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นการเพิ่มหมู่คาร์บอนิลให้กับเมทานอล ดังนั้นปฏิกิริยานี้จึงมีชื่ออีกชื่อคือ ปฏิกิริยาการเติมคาร์บอนิลให้แก่เมทานอล (Methanol carbonylation) ถ้าใช้สารประกอบโรเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้อุณหภูมิ 180°C ความดัน 30 บาร์และผลิตภัณฑ์ผลได้ประมาณ 99 %

กรรมวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั่วโลกเรียกว่า กระบวนการมอนแซนโต (Monsanto Process) ซึ่งวัฏจักรของปฏิกิริยาเป็นไปตามรูปที่ 9.8 โดยขั้นตอนกำหนดคกฏอัตราคือปฏิกิริยาการเติมแบบออกซิเดทีฟของไอโอดิเมเทน (CH_3I) กับไอออนเชิงซ้อน $\text{cis-}[\text{Rh}_2(\text{CO})_2]^-$ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งคือสาร (a) ในรูปที่ 9.8 กลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $[(\text{CH}_3)\text{Rh}_3(\text{CO})_2]^-$ หรือ (b) ที่โรเดียมมีอิเล็กตรอนเพิ่มเป็น 18 อิเล็กตรอน ขั้นตอนต่อไปคือปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,1 ของแทรกโมเลกุล CO เข้าไปยังพันธะ $\text{Rh}-\text{CH}_3$ เกิดเป็นสารประกอบเอซิล (Acyl) โมเลกุล (c) ที่มีอิเล็กตรอน 16 ตัว หลังจากนั้นการเติม CO ลงไปอีกทำให้ได้สารประกอบที่มีอิเล็กตรอน 18 ตัว (d) ก่อนที่จะเกิดขั้นต่อไปคือการกำจัดแบบรีดักทีฟของเอซิลไอโอดไซด์ (Acyl Iodide, $\text{CH}_3(\text{CO})\text{I}$) พร้อมกับการกลับคืนมาของตัวเร่งปฏิกิริยา $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2]^-$ ขั้นตอนสุดท้ายคือปฏิกิริยาการไฮโดรไลซ์ของเอซิลไอโอดไซด์ไปเป็นกรดแอซิดิกและกรดไฮโดรไอโอดิก (HI)

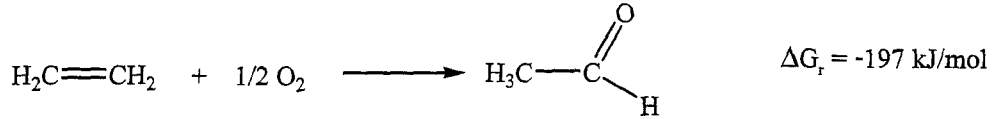


รูปที่ 9.8 วัฏจักรการผลิตกรดแอซิดิกจากกระบวนการมอนแซนโต

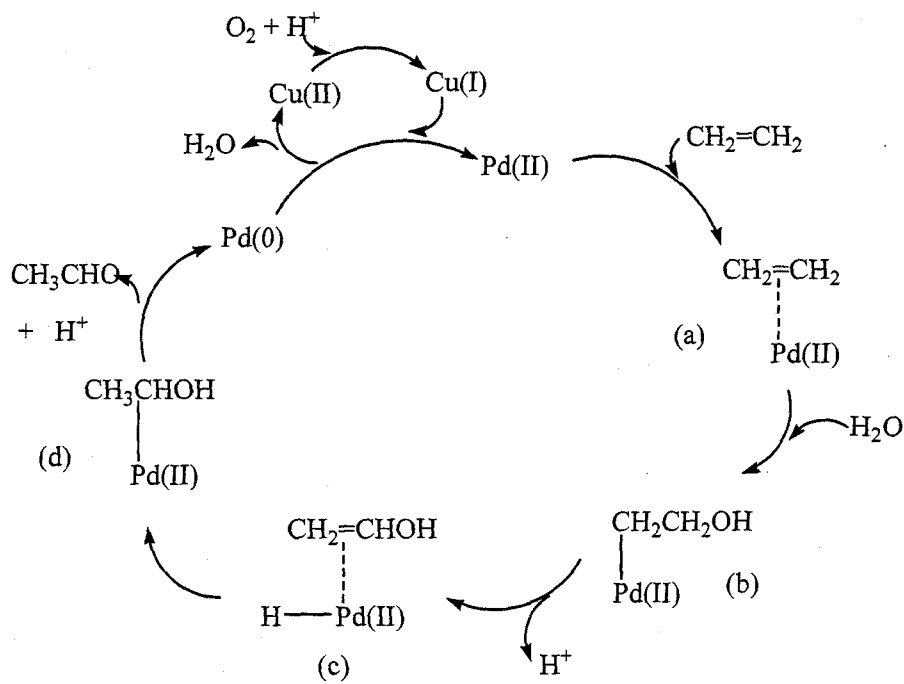
สำหรับปฏิกิริยานี้ ไอโอดไซด์ (I^-) เป็นลิแกนด์ที่เหมาะสมที่สุด เพราะเป็นลิแกนด์ที่มีความซอฟ (Soft) กล่าวคือมีขนาดใหญ่และมีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนมากทำให้เกิดขั้วได้ง่าย เหมาะกับอะตอมกลางคือ $\text{Rh}(\text{I})$ ที่มีความซอฟกล่าวคือมีขนาดใหญ่ เพื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Rh}_3(\text{CO})_2]^{2-}$ ซึ่งทำปฏิกิริยาการเติมแบบออกซิเดทีฟต่อกับไอโอดิเมเทนไปเป็น $[(\text{CH}_3)\text{Rh}_3(\text{CO})_2]^-$ และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ไวกว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นตอนที่ใช้ $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2]^-$

9.5 กระบวนการเว็กเกอร์ของสารประกอบอัลคีน

กระบวนการเว็กเกอร์ (Wacker Process) คือกระบวนการผลิตอะเซทัลดีไฮด์จากเอทิลีนและออกซิเจน เป็นปฏิกิริยาการออกซิเดชันของอัลคีนเป็นอัลดีไฮด์ มีค่าพลังงานอิสระของกิบส์เป็นลบ

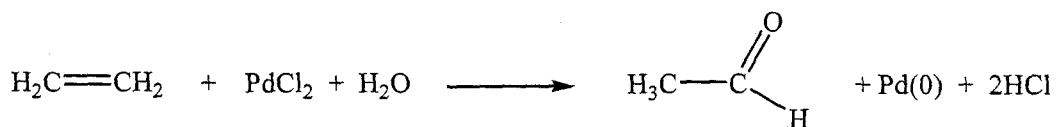


วัฏจักรทั้งหมดของปฏิกิริยาแสดงไว้ในรูปที่ 9.9 ขั้นตอนแรกปฏิกิริยาคือการที่เอทิลีนจับกับ Pd(II) เป็นสารประกอบเชิงซ้อนไพ ในรูปที่ 9.9 (a) แล้วจึงเกิดการเข้าจับของน้ำซึ่งเป็นหมู่นิวคลีโอไฟล์ กับสารตั้งต้นคือเอทิลีนเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ใน (b) ขั้นตอนต่อไปคือการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันเพื่อเกิดเป็นแอลกอฮอล์ หลังจากนั้นจะเกิดการกำจัดไฮโดรเจนที่ตำแหน่งบีตา เพื่อเกิดเป็นสารประกอบ (d) หลังจากอัลดีไฮด์และโปรตอนหลุดออกไป จะได้ Pd(0) ซึ่งทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ Cu(II) เพื่อเกิดเป็น Pd(II) อีกครั้ง

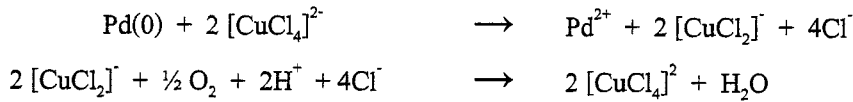


รูปที่ 9.9 วัฏจักรของปฏิกิริยาในกระบวนการเว็กเกอร์ซึ่งเป็นการผลิตอะเซทัลดีไฮด์จากเอทิลีน

รายละเอียดของปฏิกิริยามีดังนี้ ขั้นตอนแรกคือการทำปฏิกิริยาระหว่างเอทิลีนกับ PdCl₂ และน้ำ โดยไอออนบวก Pd²⁺ จะถูกรีดิวซ์ไปเป็น Pd(0) ดังสมการ



ธรรมชาติของ Pd(0) นั้นยังไม่เป็นที่ทราบกันแน่นอน แต่คาดว่าอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนการออกซิไดส์ Pd(0) กลับมาเป็น Pd(II) โดยออกซิเจนจะต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาอีกตัวหนึ่งคือ Cu(II) ซึ่งจะเปลี่ยนรูปกลับไปกลับมากับ Cu(I) ดังสมการ



อัลคีนที่จับอยู่กับ Pt(II) สามารถถูกจับด้วยนิวคลีโอไฟล์ได้เช่นกัน แต่มีเพียงแพลลาเดียมเท่านั้นที่เร่งปฏิกิริยาได้ เนื่องจาก Pd(II) ซึ่งมีอิเล็กตรอนอยู่ในออร์บิทัล 4d นั้นวงเวตออปฏิกิริยามากกว่า Pt(II) ซึ่งมีอิเล็กตรอนอยู่ในออร์บิทัล 5d นอกจากนี้การเกิดออกซิเดชันเพื่อเปลี่ยน Pd(0) ไปเป็น Pd(II) นั้นเกิดขึ้นได้ง่ายกว่า

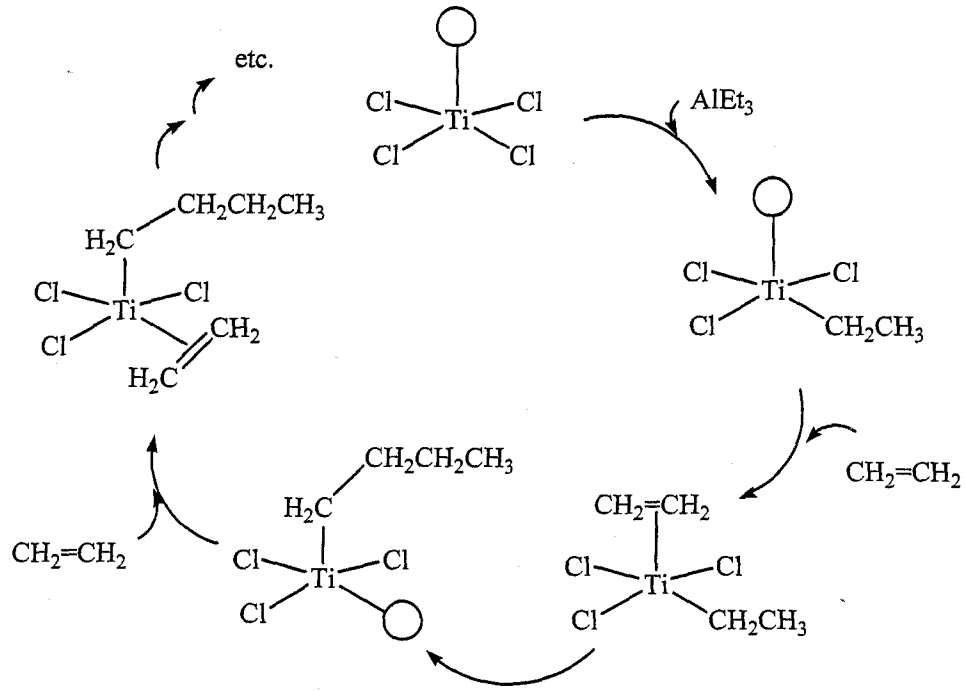
9.6 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของอัลคีน

การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของอัลคีน (Alkene polymerization) เพื่อผลิตพอลิอัลคีนนั้น ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบโลหะอินทรีย์ทั้งในสารละลายหรือมีตัวรองรับ

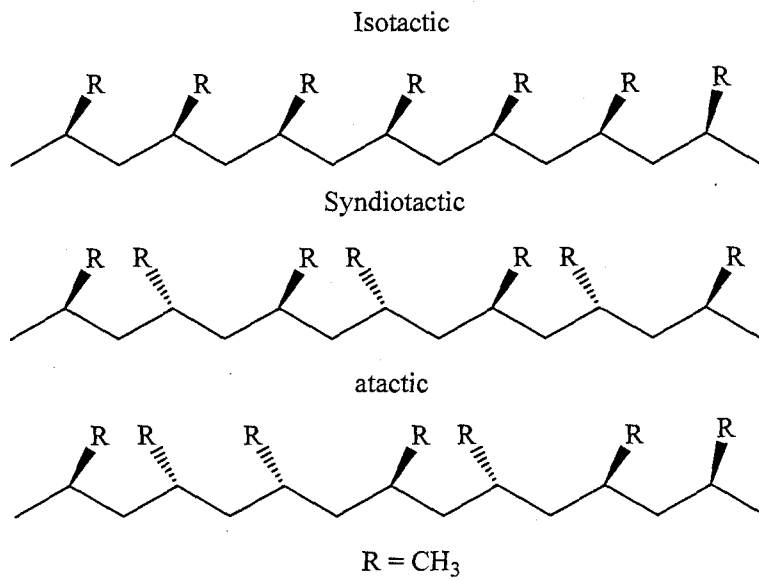
ในคริสต์ทศวรรษที่ 1950 คาร์ล ซิกเลอร์ (Karl Ziegler) ชาวเยอรมันได้ค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย TiCl_4 และ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ โดยใช้อุณหภูมิ 25°C และความดัน 1 บาร์ และในปีเดียวกัน กุลิโอ แนทตา (Giulio Natta) ชาวอิตาลีใช้ตัวเร่งชนิดเดียวกันเพื่อเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโพรพิลีน โดยใช้สภาวะอุณหภูมิและความดันเดียวกัน เมื่อ TiCl_4 ทำปฏิกิริยากับ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ จะได้พอลิเมอร์ของ TiCl_3 ซึ่งถูกนำมาใช้ในรูปแบบละเอียด ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจึงเป็นที่รู้จักกันในชื่อตัวเร่งปฏิกิริยาซิกเลอร์-แนทตา (Ziegler-Natta catalyst) การพัฒนานี้นำไปสู่การปฏิรูปในเชิงอุตสาหกรรมเกี่ยวกับวัสดุบรรจุ (Packaging materials) เส้นใยต่าง ๆ และวัสดุก่อสร้างต่าง ๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาซิกเลอร์-แนทตา และตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันตัวอื่นซึ่งประกอบด้วยโครเมียมเป็นของแข็ง ซึ่งการเกิดพอลิเมอไรเซชันจะเกิดที่ ตำแหน่งของผลึก (Defect) ซึ่งไทเทเนียมนั้นไม่อิ่มตัวในเชิงโคออร์ดิเนชัน

รายละเอียดเกี่ยวกับกลไกของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิกเลอร์-แนทตานั้นยังไม่ชัดเจน แต่กลไกที่น่าจะเป็นไปได้มากอันหนึ่งเรียกว่ากลไกคอสเซซี-อาร์ลแมน (Cossee-Arlman) ซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 9.10 ขั้นตอนแรกคือการจับของหมู่อัลคิล (Alkylation) จากอัลคิลอลูมิเนียม (Alkylaluminium) บนอะตอมไทเทเนียมที่อยู่บนผิวหน้าหลังจากนั้นเอทิลีนจะเข้าไปจับตำแหน่งที่ว่างอยู่บน Ti (วงกลมเปิด) ขั้นตอนต่อไปคือ Propagation จะเกิดการเคลื่อนย้ายของหมู่เอทิลและเพื่อแทรกเข้าไปในเอทิลีน และปฏิกิริยาจะเกิดต่อ ๆ ไปเมื่อใส่เอทิลีนเข้าไปอีกทำให้ได้เป็นโซ่ของพอลิเมอร์ ขั้นตอนสุดท้ายคือปฏิกิริยาการกำจัดพอลิเมอร์ออกจากอะตอมของโลหะซึ่งจะเป็นกระบวนการกำจัดไฮโดรเจนในตำแหน่งบีตา

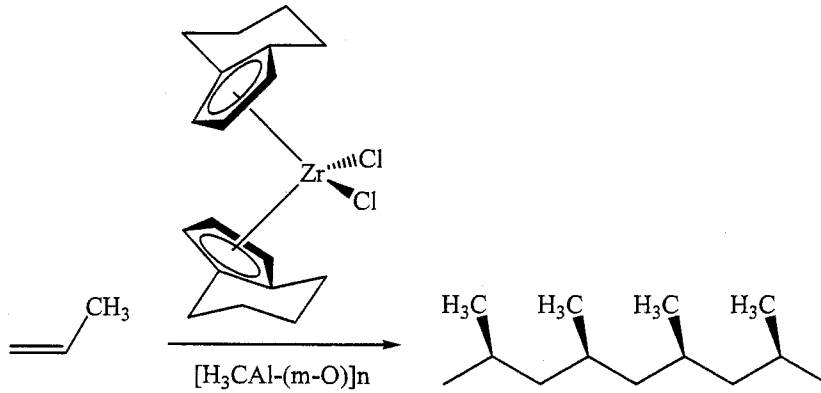
ชนิดของพอลิเมอร์มีหลายชนิดขึ้นกับทิศทางการจับของหมู่แทนที่ ดังรูปที่ 9.11 ถ้าหมู่ฟังก์ชันมีการจัดเรียงในทิศทางเดียวกันทั้งหมดเรียกว่าเป็นไอโซแทคติก (Isotactic) ถ้ามีการสลับกันอย่างมีแบบแผนเรียกว่าซินดิโอแทคติก (Syndiotactic) แต่ถ้ามีการสลับกันอย่างไม่เป็นแบบแผนเรียกว่าอะแทคติก (Atactic) การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เพื่อให้เกิดพอลิเมอร์ชนิดไอโซแทคติก ทำได้โดยใช้สารประกอบไครัลที่เป็นเซอโคโนซีนคลอไรด์ (Zirconocene chloride) ร่วมกับเมทิลอลูมิเนียมออกเซน (Methylalumoxane) ดังรูปที่ 9.12 โดยตัวเร่งที่แท้จริงคือ Cp_2ZrMe^+ ที่มี 14 อิเล็กตรอน



รูปที่ 9.10 กลไกของสซิช-อาร์ลแมนที่อธิบายการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาซิกเลอร์-เนทตา

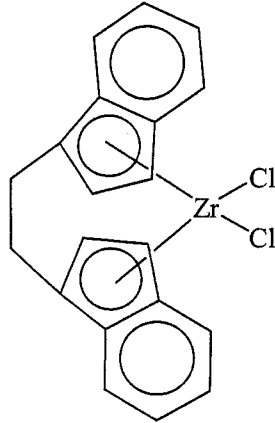


รูปที่ 9.11 ชนิดของพอลิเมอร์ตามการจัดเรียงตัวของหมู่ฟังก์ชัน



รูปที่ 9.12 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับพอลิเมอร์ชนิดไอโซแท็คติก

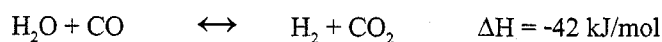
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้คล้ายคลึงกับกับตัวเร่งปฏิกิริยาซิกเลอร์-แนทตา มีความสำคัญมากในเชิงอุตสาหกรรม ตัวอย่างคือสารประกอบแซนวิชของเซอร์โคเนียม $[\eta^5\text{-Cp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{L}]^+$ (รูปที่ 9.13) ซึ่งเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของอัลคีนโดยเริ่มจากการเข้าจับของอัลคีนบนอะตอมโลหะกลาง เซอร์โคเนียมที่ชอบจับกับหมู่ที่มีประจุลบ และเกิดปฏิกิริยาการแทรกไปเรื่อย ๆ ในขั้นต่อนต่อไป ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์แบบนี้ถูกใช้ในการผลิตพอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติเฉพาะตัวในเชิงพาณิชย์ ตัวอย่างเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบของ เซอร์โคเนียมในรูปที่ 9.15 ที่ใช้สำหรับการผลิต Optically active polypropylene



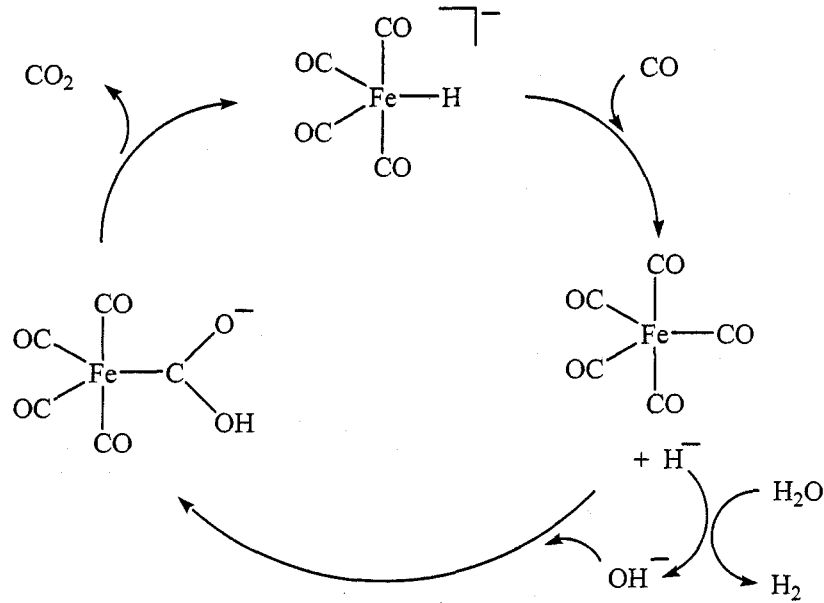
รูปที่ 9.13 ตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมซึ่งเร่งปฏิกิริยาของ Optically active polypropylene

9.7 ปฏิกิริยาอวเทอร์-แก๊สซิฟท์

ปฏิกิริยาอวเทอร์-แก๊สซิฟท์ (Water-gas shift reaction) เป็นปฏิกิริยาการผลิตไฮโดรเจน จากน้ำและคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้สารประกอบเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการต่อไปนี้

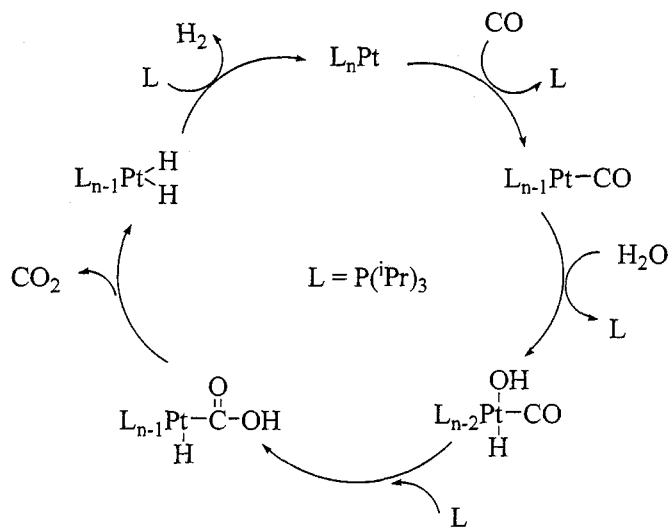


สารประกอบที่เร่งปฏิกิริยานี้ได้ ได้แก่แอนไอออนเชิงซ้อน $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ ซึ่งวัฏจักรการเร่งปฏิกิริยาแสดงไว้ในรูปที่ 9.14 โดยเริ่มจากการเติมคาร์บอนิลเพื่อแทนที่ไฮโดรด์ และไฮโดรด์ที่หลุดออกไปจะทำปฏิกิริยากับน้ำ เกิดเป็นไฮโดรเจนและไฮดรอกซิลแอนไอออน ซึ่งจะเข้าจับกับคาร์บอนในลิแกนด์คาร์บอนิล และถูกกำจัดออกในรูปคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 9.14 กลไกการเกิดปฏิกิริยาอวเทอร์-แก๊สซิฟที่ที่มี $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ เป็นตัวเร่ง

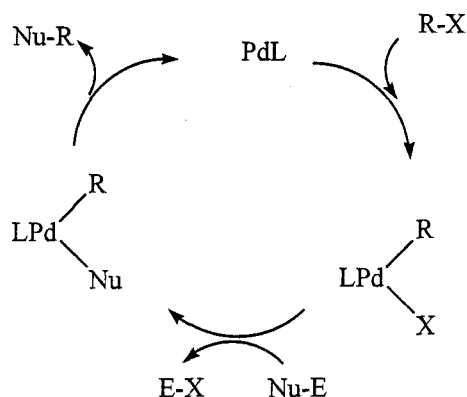
อีกตัวอย่างหนึ่งคือการใช้สารประกอบของแพลทินัมเป็นตัวเร่ง ดังแสดงในรูปที่ 9.15 กลไกของปฏิกิริยาเริ่มจากการแทนที่หมู่ฟอสฟินด้วยคาร์บอนิล ตามด้วยปฏิกิริยาการเติมแบบออกซิเดทีฟของน้ำและการกำจัดฟอสฟินอีกตัวหนึ่ง เมื่อใส่ฟอสฟินกลับเข้าไปจะทำให้เกิดปฏิกิริยาการแทรกแบบ 1,1 และการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ และขั้นตอนสุดท้ายคือการกำจัดไฮโดรเจนแบบรีดักทีฟ



รูปที่ 9.15 กลไกการเกิดปฏิกิริยาอวเทอร์-แก๊สซิฟที่ที่มีสารประกอบของแพลทินัมเป็นตัวเร่ง

9.8 ปฏิกิริยาการคัปเปิล

ปฏิกิริยาการคัปเปิล (Coupling reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีการเพิ่มจำนวนอะตอมให้กับหมู่ฮัลคิด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากคือสารประกอบของแพลลาเดียม กลไกทั่วไปของปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 9.17 ขั้นตอนแรกเป็นการเติม R-X แบบออกซิเดทีฟที่โลหะกลาง จากนั้นมีการแทนที่ X ด้วยนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile, Nu) และขั้นตอนสุดท้ายเป็นการกำจัด Nu-R แบบรีดักทีฟ



รูปที่ 9.17 กลไกทั่วไปของปฏิกิริยาการคัปเปิล

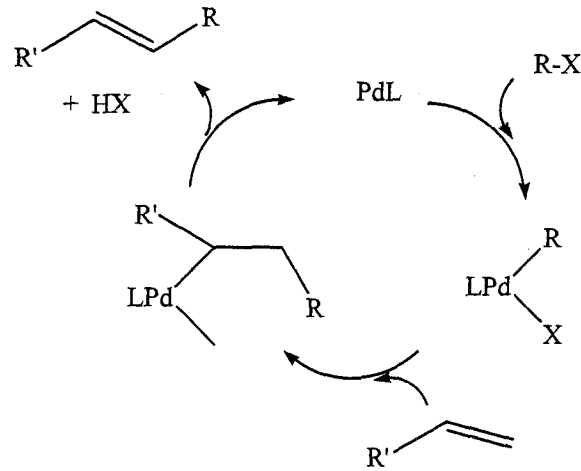
ปฏิกิริยาการคัปเปิลแบ่งออกได้เป็น 3 แบบ ตามหมู่ฮัลคิด หมู่นิวคลีโอไฟล์ และหมู่ฮัลโคโรไฟล์ ดังนี้

9.8.1 ปฏิกิริยาการคัปเปิลแบบซุซูกิ (Suzuki coupling reaction) เมื่อหมู่ R คือ แอร์ิลและไวนิล ส่วน Nu คือแอร์ิล และ E คือ B(OH)₃

9.8.2 ปฏิกิริยาการคัปเปิลแบบสตีล (Stille coupling reaction) เมื่อหมู่ R คือ แอร์ิลและไวนิล ส่วน Nu คือแอร์ิล และ E คือ SnR₃

9.8.3 ปฏิกิริยาการคัปเปิลแบบฮาร์ทวิก-บุชวาลด์ (Hartwig-Buchwald coupling reaction) เมื่อหมู่ R คือ แอร์ิลและไวนิล ส่วน Nu คือ NR₂ และ E คือ H

อีกปฏิกิริยาหนึ่งที่มีการศึกษากันมาก ได้แก่ปฏิกิริยาการคัปเปิลแบบเฮ็ค (Heck coupling reaction) เป็นปฏิกิริยาที่สามารถเพิ่มจำนวนคาร์บอนอะตอมในโอลิฟินได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารประกอบแพลลาเดียม กลไกของปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 9.18 โดยปฏิกิริยาเริ่มจากการเติมแบบออกซิเดทีฟ โดย R-X ที่ตำแหน่งโลหะกลางเหมือนกับการคัปเปิลข้างต้น จากนั้นเกิดปฏิกิริยาการเติมของโอลิฟินแบบ 1,2 และขั้นตอนสุดท้ายเป็นปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรด์ที่ตำแหน่งเบตาในรูป HX และทำให้ได้โอลิฟินที่มีจำนวนคาร์บอนมากขึ้น



รูปที่ 9.18 กลไกของปฏิกิริยาการค้ำเปิดแบบเฮ็คค

นอกจากนี้ยังมีการเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์อีกมากมาย ที่ใช้การประยุกต์ของสารประกอบโลหะอินทรีย์ ทั้งที่ใช้แล้วในระดับอุตสาหกรรม หรืออยู่ในระหว่างการพัฒนา ซึ่งเราจะเห็นได้ว่ามีงานวิจัยใหม่ ๆ ได้รับการตีพิมพ์ ในวารสารทางวิชาการนานาชาติมากมาย เช่น วารสาร Journal of Organometallic Chemistry, Organometallics, Inorganic Chemistry และอื่น ๆ

บรรณานุกรม

1. R. B. Crabtree, **The Organometallic Chemistry of the Transition Metals**, Third edition, John Wiley & Sons, Inc., 2001.
2. Ch. Elschenbroich, A. Salzer, **Organometallics, A Concise Introduction**, Second, Revised Edition, VCH, 1992.
3. A. F. Hill, **Organotransition Metal Chemistry**, Royal Society of Chemistry, 2002.
4. G. L. Miessler and D. A. Tarr, **Inorganic Chemistry**, Third Edition, Pearson Prentice Hall, 2004.
5. G. O. Spessard and G. L. Miessler, **Organometallic Chemistry**, Prentice Hall, Inc., 1996.
6. D. Shriver and P. Atkin, **Inorganic Chemistry**, W. H. Freeman and Company, 1999.
7. จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดาณรงค์, การเร่งปฏิกิริยา พื้นฐานและการประยุกต์, สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
8. J. Wittayakun, Synthesis and Characterization of Homometallic/Heterometallic Palladium Carbonyl Phosphine Clusters Generated via Reactions of a High-Nuclearity Palladium-Nickel Cluster Precursor with Trialkylphosphines (Ph.D. Thesis), University of Wisconsin-Madison, USA, 2000.
9. C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. H. Svensson, J. Wolowska, Homoleptic Carbonyl Ni-Pd Clusters: Synthesis of $[\text{Ni}_{16}\text{Pd}_{16}(\text{CO})_{40}]^{4+}$ and $[\text{Ni}_{26}\text{Pd}_{20}(\text{CO})_{54}]^{6-}$ and Structural Characterization of $[\text{NBu}^n_4]_4[\text{Ni}_{16}\text{Pd}_{16}(\text{CO})_{40}]$, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 39, 1635-1637, 2000.
10. A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, Synthesis and Single Crystal X ray Structure of the $[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}\text{H}_{6-n}]^{n-}$ ($n=4,5$) Anions. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 24, 696-697, 1985.
11. V. G. Albano, L. Grossi, G. Longoni, M. Monari, S. Mulley, A. Sironi, Synthesis and Characterization of the paramagnetic $[\text{Ag}_{13}\text{Fe}_8(\text{CO})_{32}]^{4+}$ Tetraanion; A Cuboctahedral Ag_{13} Cluster Stabilized by $\text{Fe}(\text{CO})_4$ Groups Behaving as 4-electrons Donors, **J. Am. Chem. Soc.**, 114, 5708-5713, 1992.
12. J. C. Calabrese, L. F. Dahl, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, Synthesis and Structural Characterization of Platinum Carbonyl Cluster Dianions, $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{m}_2\text{-CO})_3]^{2-}$ ($n=2,3,4,5$). A New Series of Inorganic Oligomers, **J. Am. Chem. Soc.**, 96, 2614-2616, 1974.
13. A. Ceriotti, N. Masciocchi, P. Macchi e G. Longoni, Nitrosyl Bending via Intramolecular Electron Transfer as Intermediate Step in the Nucleation Process from Polydecker to ccp

- Platinum Carbonyl Clusters: Synthesis and Structural Characterisation of $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{NO})]^{3+}$ and $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2+}$, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 38, 3724-3727, 1999.
14. R. Churlaud, U. Frey, F. Metz, and A. E. Merbach, Speciation and Kinetics Related to Catalytic Carbonylation in the Presence of *cis*- $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{L}_2]\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ under CO and H₂ Pressures, **Inorg. Chem.**, 39 (18), 4137 -4142, 2000.
 15. X. Sun, D. C. Grills, S. M. Nikiforov, M. Poliakoff, and M. W. George, Remarkable Stability of $(\text{Tl}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_2\text{L}$ (L = *n*-Heptane, Xe, and Kr): A Time-Resolved Infrared Spectroscopic Study of $(\text{Tl}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$ in Conventional and Supercritical Fluid Solution, **J. Am. Chem. Soc.**, 119 (32), 7521 -7525, 1997.
 16. D. J. Darensbourg, W. Lee, A. L. Phelps, and E. Guidry, Kinetic Study of the Insertion and Deinsertion of Carbon Dioxide into *fac*- $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{MnOR}$ Derivatives, **Organometallics**, 22 (26), 5585 -5588, 2003.
 17. Jiaqiang Wang, Gregory T. Long, and Eric Weitz, **J. Phys. Chem. A**, 105(15), 3765 -3772, 2001.
 18. Irina E. Pomestchenko, Dmitry E. Polyansky, and Felix N. Castellano, **Inorg. Chem.**, 44(10), 3412 -3421, 2005.
 19. David L. Cedenio and Eric Weitz, **Organometallics**, 24 (6), 1233 -1241, 2005.
 20. Donald J. Darensbourg, Jennifer D. Draper, and Joseph H. Reibenspies, **Inorg. Chem.**, 36 (17), 3648 -3656, 1997.