

เอกสารประกอบการบรรยาย

วิชา คม 240 เคมีอนินทรีย์

เคมีโคออร์ดิเนชัน (Coordination Chemistry)

- ☐ Coordination compound
- ☐ Nomenclature
- ☐ Structure and isomerism
- ☐ Bonding theories
- ☐ Color and spectrochemical series

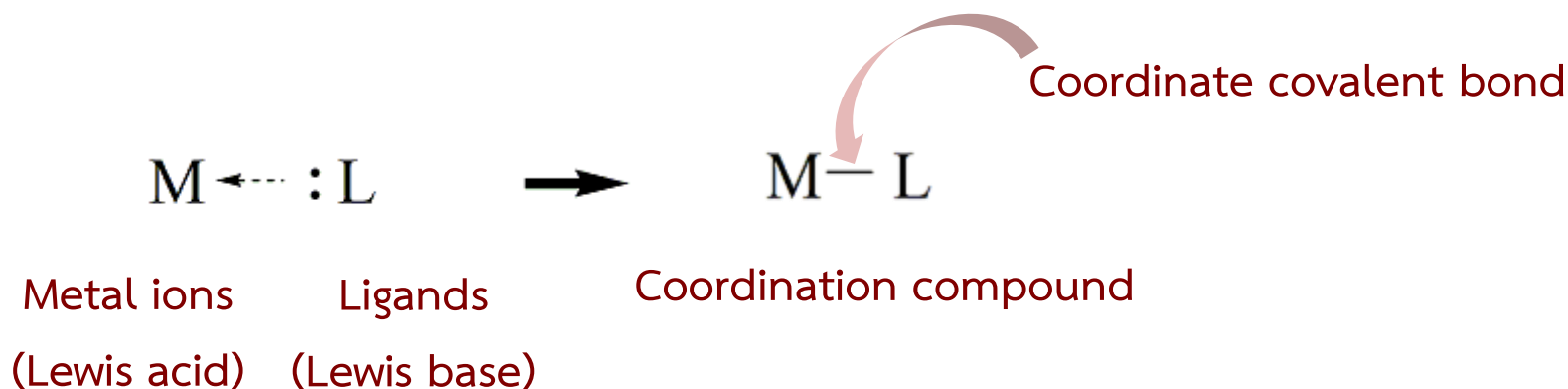
อาจารย์ ดร. วีรินทร์ดา ทะปะละ

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

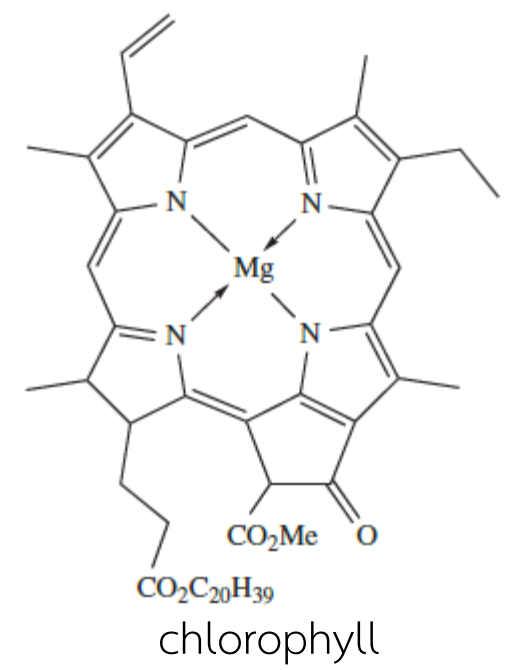
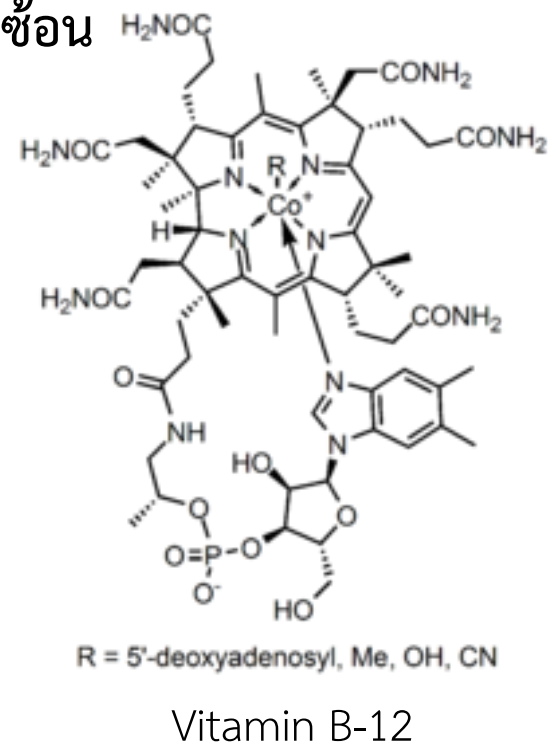
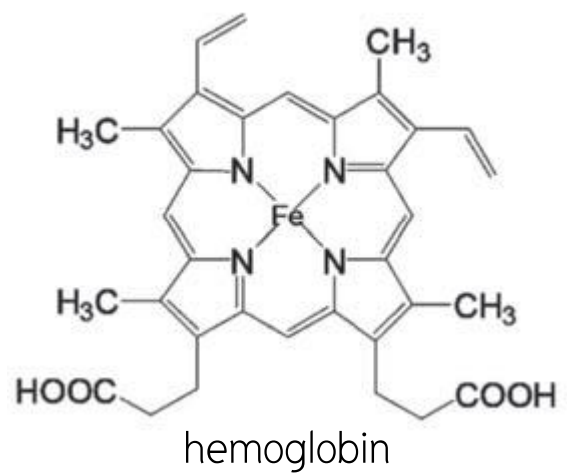
(<http://www.science.mju.ac.th/chemistry/>)

1. Coordination compound

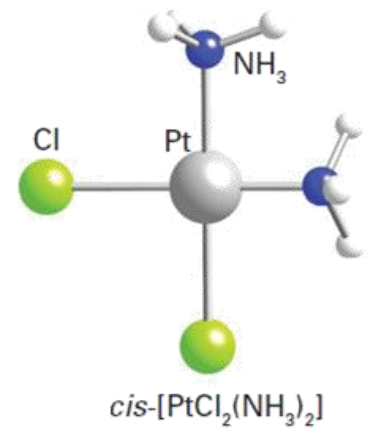
- สารประกอบโคออร์ดิเนชัน ประกอบด้วย
 1. อะตอมกลาง (central atom) ซึ่งโดยส่วนใหญ่มักเป็นโลหะทรานซิชัน
 2. ลิแกนด์ (Ligand) มาจากภาษาละติน “ligare = to bind”
ลิแกนด์ อาจเป็นโมเลกุล ไอออน หรือกลุ่มไอออน
- เกิดจากลิแกนด์ให้คู่อิเล็กตรอนแก่โลหะ
ลิแกนด์ ทำหน้าที่เป็น “electron donor atom” หรือ “Lewis base”
โลหะอะตอมกลาง ทำหน้าที่เป็น “electron acceptor atom หรือ “Lewis acid”
- พันธะที่เกิดขึ้นจึงเรียกว่า “coordinate covalent bond”



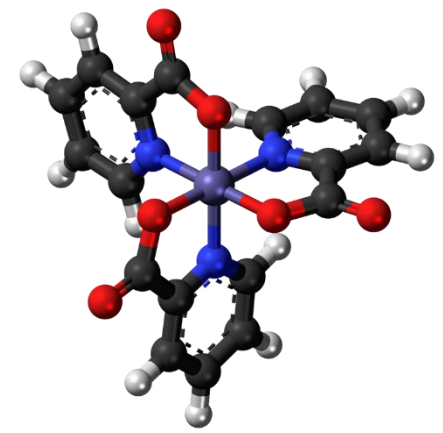
ตัวอย่างสารชีวโมเลกุลที่เป็นสารเชิงซ้อน



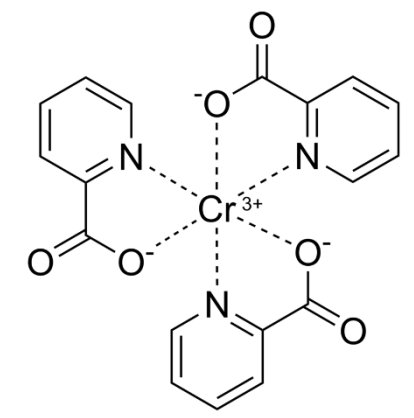
ตัวอย่างสารเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ขึ้น



Cisplatin “chemotherapy”



Chromium(III) picolinate



เทอมสำคัญในการศึกษาสารประกอบโคออร์ดิเนชัน



โลหะอะตอมกลาง

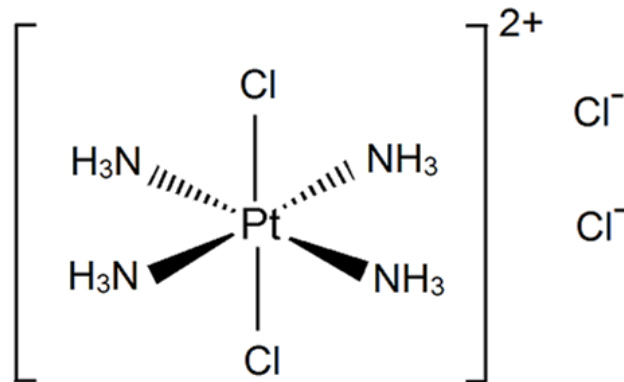
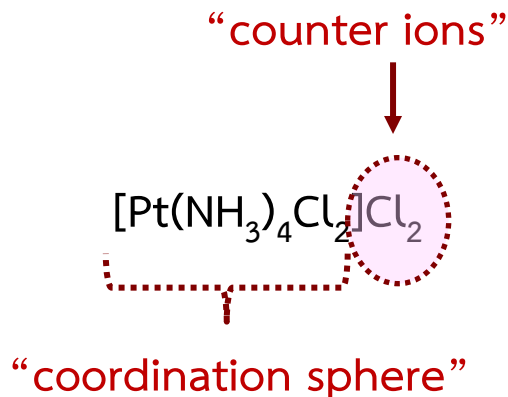
ลิแกนด์

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

Lewis acid: electron acceptor

Lewis base: electron donor

- **Coordination sphere (เขตโคออร์ดิเนชัน):** ประกอบด้วยลิแกนด์ยึดอยู่กับไอออนของโลหะด้วยพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ $\Rightarrow$ เขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ []
- **Counter ion:** ไอออนที่อยู่นอก coordination sphere ทำหน้าที่ดุลประจุให้แก่สารประกอบ
- **Coordination number:** จำนวนของตำแหน่งโคออร์ดิเนตที่เกิดพันธะล้อมรอบอะตอมกลาง



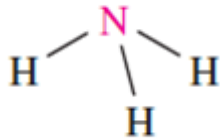
coordination number
(C.N.) = 6

การจำแนกประเภทลิแกนด์

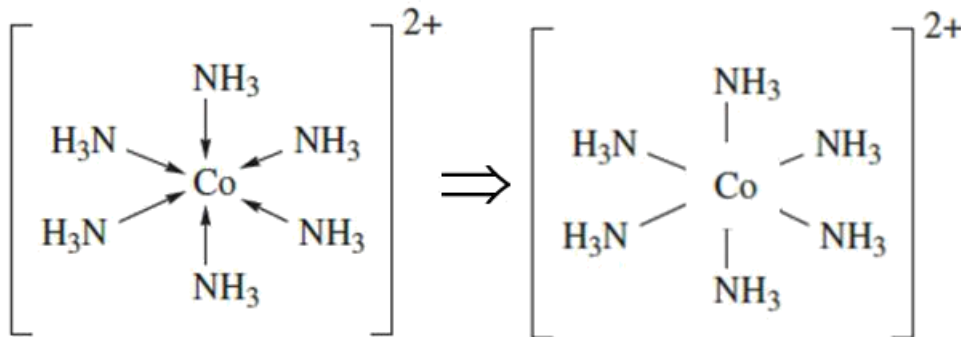
❖ Monodentate (Unidentate) ligands:

ลิแกนด์ที่ใช้ตำแหน่งโคออร์ดิเนต (coordination site) เพียง 1 ตำแหน่ง ในการสร้างพันธะ (โคออร์ดิเนต) กับโลหะอะตอมกลาง $\Rightarrow$ ใช้เพียง 1 อะตอมในการให้อิเล็กตรอนแก่โลหะ

ตัวอย่าง

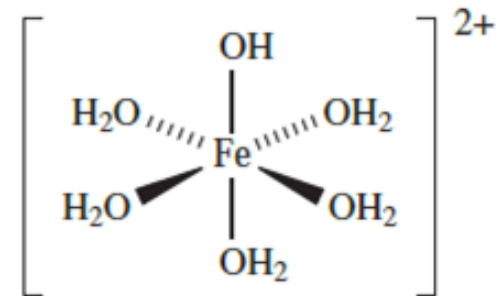


ammonia ($:\text{NH}_3$)



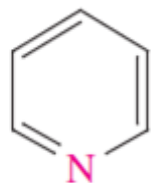
C.N. = 6

water ($:\text{OH}_2$)



C.N. = 6

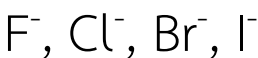
monodentate



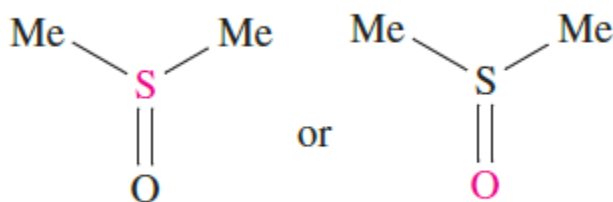
pyridine (py)



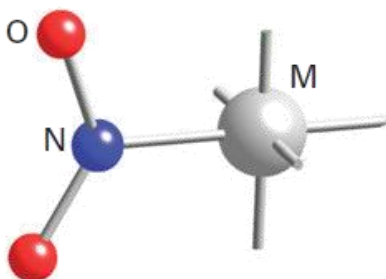
tetrahydrofuran (THF)



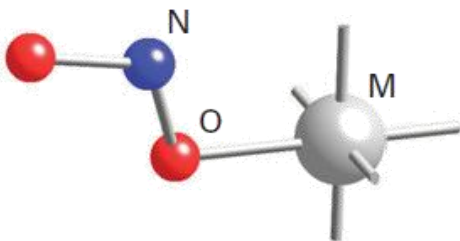
halide ions



dimethylsulfoxide (DMSO)



nitro
(nitrito-**K**N)



nitrite ion (NO_2^-)

nitrito
(nitrito-**K**O)

“Ambidentate Ligand”

ลิแกนด์ที่มีตำแหน่งโคออร์ดิเนตที่สามารถ
สร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลางมากกว่า
1 ตำแหน่ง

❖ Polydentate (Multidentate) ligands

ลิแกนด์ที่ใช้ตำแหน่งโคออร์ดิเนต มากกว่า 1 ตำแหน่ง ในการโคออร์ดิเนตกับโลหะอะตอมกลาง

didentate (2 ตำแหน่ง)

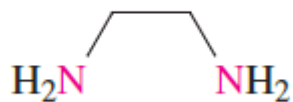
tridentate (3 ตำแหน่ง)

tetradentate (4 ตำแหน่ง)

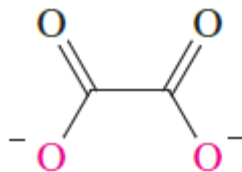
pentadentate (มี 5 ตำแหน่ง)

hexadentate (6 ตำแหน่ง)

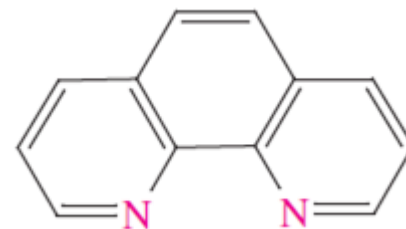
Didentate (bidentate) ligands



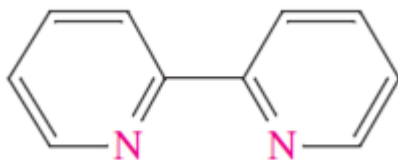
Ethylenediamine
(en)



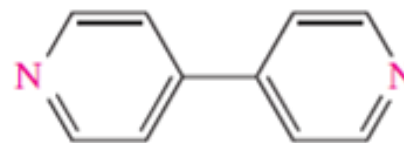
Oxalate ion
(ox²⁻)



1,10-Phenanthroline (o-Phen)



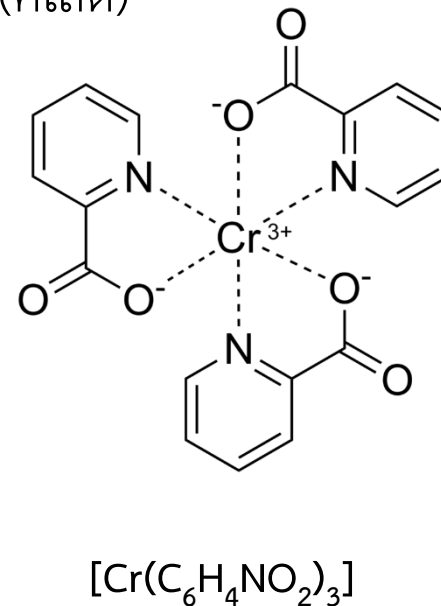
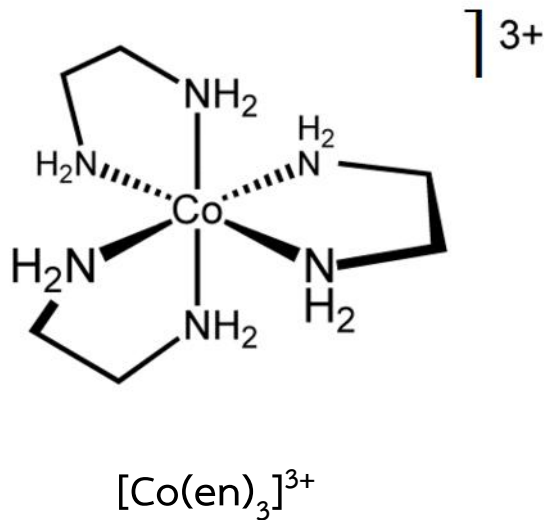
2,2'-Bipyridine
(bipy)



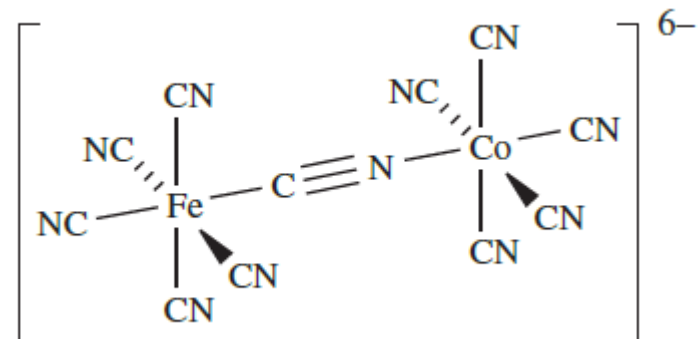
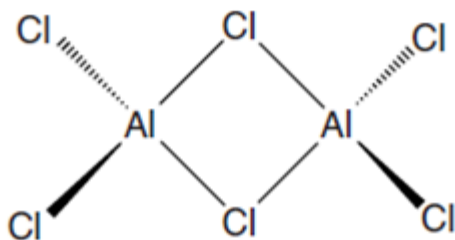
4,4'-Bipyridine
(bipy)

Chelating ligands (chelos (Greek) = claw of a crab)

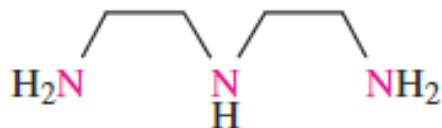
ลิแกนด์ที่มี donor atom ≥ 2 อะตอม ที่สร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลางเพียง 1 อะตอมในเวลาเดียวกัน ซึ่งจะเรียกสารประกอบที่เกิดขึ้นว่า “Chelate (คีเลต)”



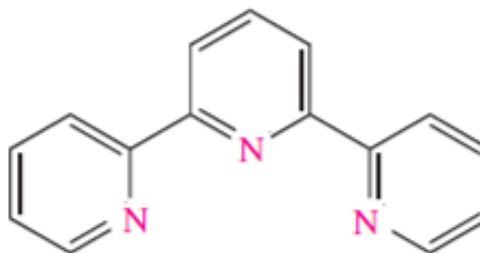
Bridging ligands: ลิแกนด์ที่สร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลางได้มากกว่า 1 อะตอม



Tridentate ligands

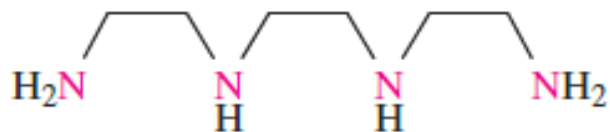


diethylenetriamine (dien)

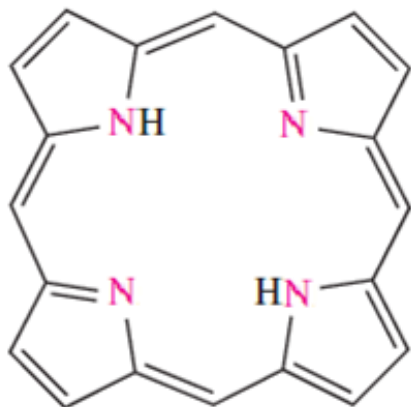


terpyridine (terpy)

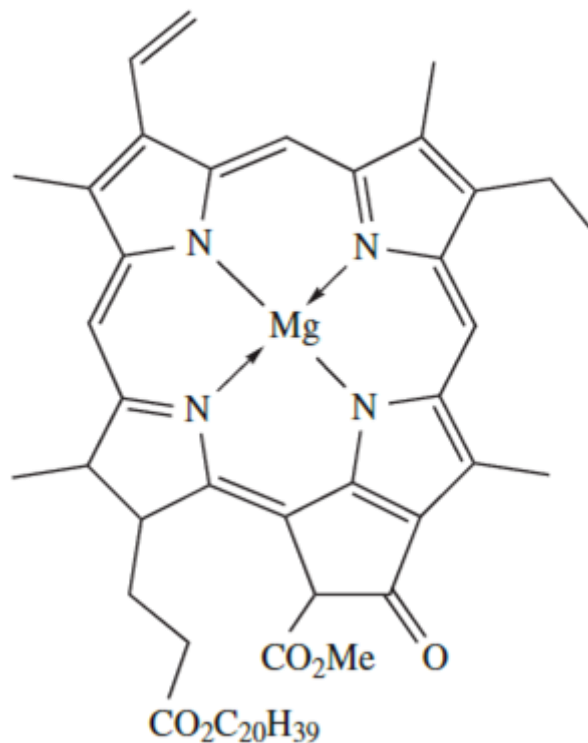
Tetradentate ligands



triethylenetetraamine (trien)

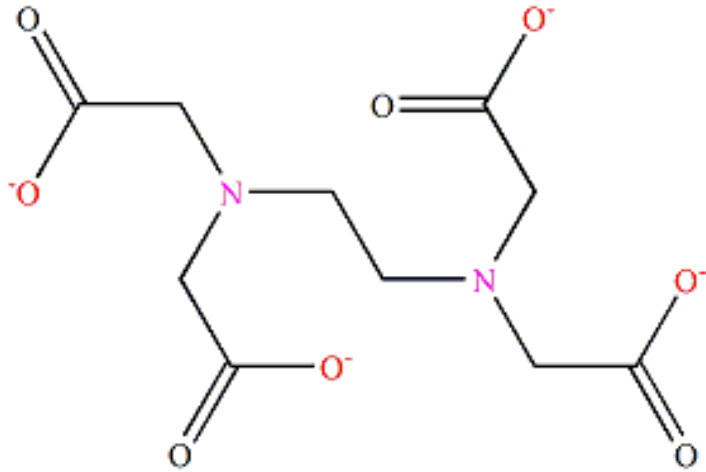


porphyrin

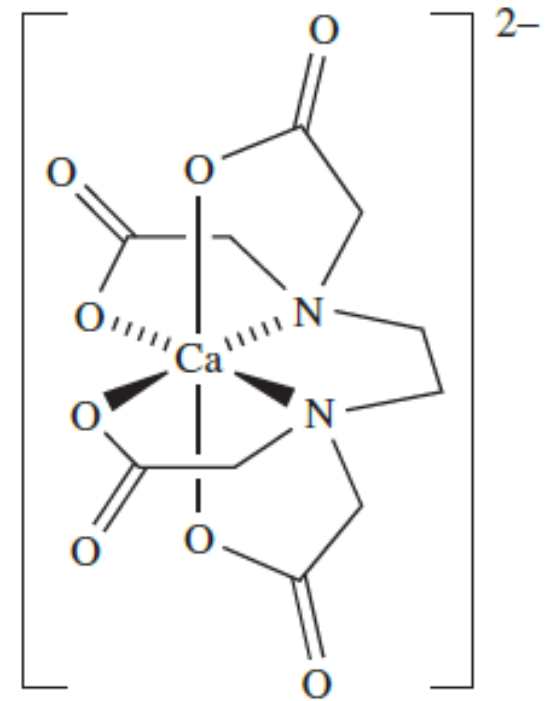


“chlorophyll a”

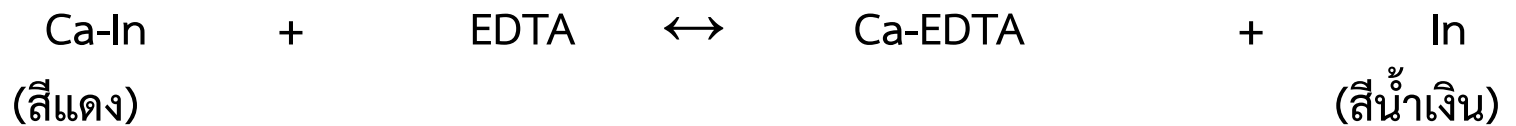
Hexadentate ligand



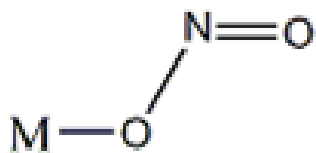
N,N,N',N'-Ethylenediaminetetraacetate ion
(EDTA⁴⁻)



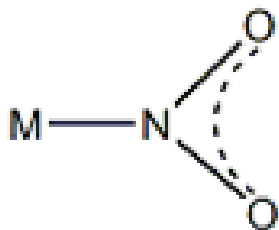
การไทเทรตหาความกระด้างของน้ำ



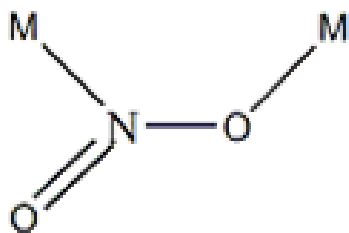
ตัวอย่าง รูปแบบการโคออร์ดิเนตของ nitrite ion (NO_2^-)



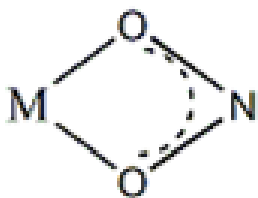
monodentate $\Rightarrow$ **nitrito**



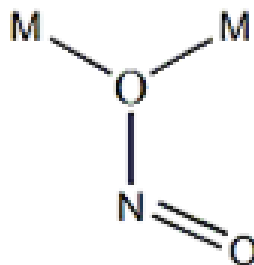
monodentate $\Rightarrow$ **nitro**



didentate bridging



didentate chelating



monodentate bridging

2. การอ่านชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชัน (Nomenclature)

1. อ่านชื่อไอออนบวกก่อน แล้วตามด้วยไอออนลบ และแยกกันโดยการเว้นวรรค เช่นเดียวกับการเรียกชื่อสารไอออนิกทั่วไป

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ diamminesilver(I) chloride

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ potassium hexacyanoferrate(III)

2. ในส่วนของ coordination sphere ให้อ่านชื่อลิแกนด์ก่อน (เรียงตามลำดับอักษร ไม่เกี่ยวกับคำนำหน้าที่ใช้บอกจำนวนลิแกนด์) แล้วตามด้วยชื่อของโลหะอะตอมกลาง และในกรณีที่ลิแกนด์ซับซ้อนให้ใส่ชื่อลิแกนด์ไว้ในวงเล็บ

3. บอกจำนวนลิแกนด์แต่ละชนิด โดยใช้คำนำหน้า di, tri, tetra, ...

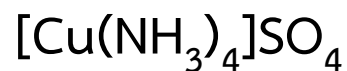
ในกรณีที่ลิแกนด์ที่มีชื่อขึ้นต้นด้วย di, tri, tetra, ... หรือเป็นลิแกนด์ที่ซับซ้อน การบอกจำนวนให้ใช้ bis, tris, tetrakis, ...

การบอกจำนวนลิแกนด์

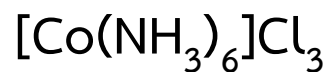
No. of ligands	1 st prefix	2 nd prefix
2	di	bis
3	tri	tris
4	tetra	tetrakis
5	penta	pentakis
6	hexa	hexakis
7	hepta	heptakis
8	octa	octakis
9	nona	nonakis
10	deca	decakis



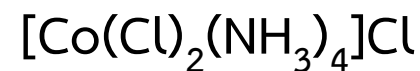
diamminesilver(I) ion



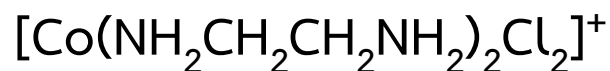
tetraamminecopper(II) sulfate



hexaamminecobalt(III) chloride



tetraamminedichlorocobalt(III) chloride



dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III)

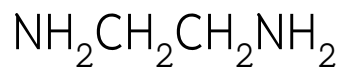
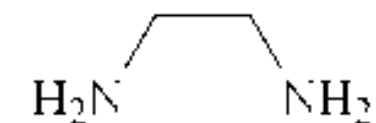
4. การอ่านชื่อลิแกนด์

4.1 กรณีลิแกนด์มีประจุลบ

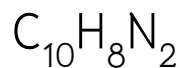
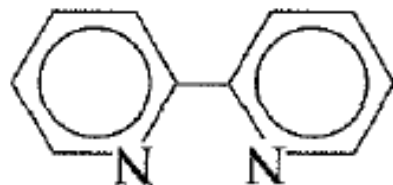
- ลิแกนด์ที่มีชื่อลงท้ายด้วย -ide ให้ตัด -ide แล้วเติม “o” ได้เลย
- ลิแกนด์ที่มีชื่อลงท้ายด้วย -ite และ -ate ให้ตัด “e” และแทนที่ด้วย “o”

Free anion	Coordinated anion	Free anion	Coordinated anion
Cl^- , chloride	chloro	SCN^- , thiocyanate	thiocyanato
F^- , fluoride	fluoro	NO_3^- , nitrate	nitrato
O^{2-} , oxide	oxo	CO_3^{2-} , carbonate	carbonato
H^- , hydride	hydro	ClO_4^- , perchlorate	perchlorato
CN^- , cyanide	cyano	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, oxalate	oxalato
HO^- , hydroxide	hydroxo	SO_4^{2-} , sulfate	sulfato
		$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, thiosulfate	thiosulfato
		CH_3CO_2^- , acetate	acetato
		EDTA^{4-} : ethylenediaminetetraacetato	

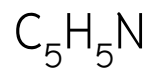
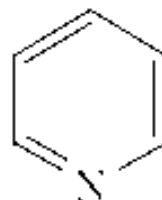
4.2 กรณีลิแกนด์มีประจุบวก หรือเป็นโมเลกุลที่ไม่มีประจุให้อ่านชื่อตามเดิม



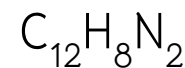
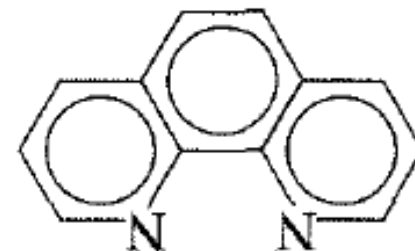
Ethylenediamine (en)



2,2'-bipyridine (pipy)



pyridine (py)



1,10-phenanthroline (phen)

4.3 ลิแกนด์ที่มีชื่อเฉพาะ



aqua



ammine



carbonyl



nitrosyl



phosphine

4.4 กรณีที่ลิแกนด์เป็น “ambidentate ligand”

■ เรียกตามชื่อเฉพาะของลิแกนด์

nitro $\Rightarrow$ N เป็น donor atom ($\underline{\text{N}}\text{O}_2^-$)

nitrito $\Rightarrow$ O เป็น donor atom ($\underline{\text{O}}\text{NO}^-$)

thiocyanato $\Rightarrow$ S เป็น donor atom (SCN^-)

isothiocyanato $\Rightarrow$ N เป็น donor atom (NCS^-)

■ ให้ระบุชนิดของอะตอมที่ใช้ในการโคออร์ดิเนตไว้ข้างหลังชื่อลิแกนด์ด้วย โดยเขียนกำกับด้วยสัญลักษณ์ “ κ (kappa)”

nitrito- κN $\Rightarrow$ NO_2^- ที่ใช้ N เป็น donor atom

nitrito- κO $\Rightarrow$ NO_2^- (ONO^-) ที่ใช้ O เป็น donor atom

thiocyanato- κS $\Rightarrow$ SCN^- ที่ใช้ S เป็น donor atom

thiocyanato- κN $\Rightarrow$ SCN^- (NCS^-) ที่ใช้ N เป็น donor atom

5. การอ่านชื่อโลหะอะตอมกลาง (ระบุเลขออกซิเดชันของโลหะ)

5.1 กรณีเซตโคออร์ดิเนชันเป็นกลาง
หรือมีประจุบวก อ่านชื่อโลหะตาม
ภาษาอังกฤษปกติ

5.2 กรณีเซตโคออร์ดิเนชันเป็นประจุ
ลบ ลงท้ายชื่อภาษาอังกฤษของโลหะ
ด้วย -ate แต่มีโลหะบางตัว จะใช้ชื่อ
ภาษาละติน ลงท้ายด้วย -ate

โลหะ	ชื่อโลหะ	ชื่อโลหะในไอออน เชิงซ้อนประจุลบ
Al	aluminium	aluminate
Co	cobalt	cobaltate
Zn	zinc	zincate
Cr	chromium	chromate
Mn	manganese	manganate
Mo	molybdenum	molybdate
Ni	nickel	nickelate
W	tungsten	tungstate
Fe	iron	ferrate (ละติน)
Pb	lead	plumbate (ละติน)
Au	gold	aurate (ละติน)
Cu	copper	cuprate (ละติน)
Sn	tin	stannate (ละติน)
Ag	silver	argentate (ละติน)

ตัวอย่าง จงอ่านชื่อของสารประกอบโคออร์ดิเนชันต่อไปนี้

1. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
2. $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$
3. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{ox})_2]$
4. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$
5. $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Cl}$
6. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
7. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$
8. $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$
9. $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$
10. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$

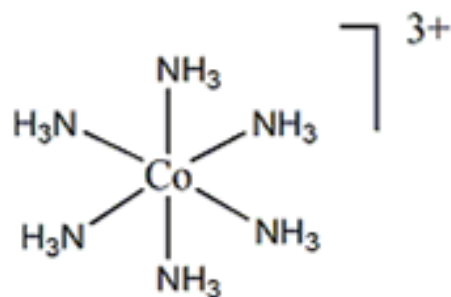
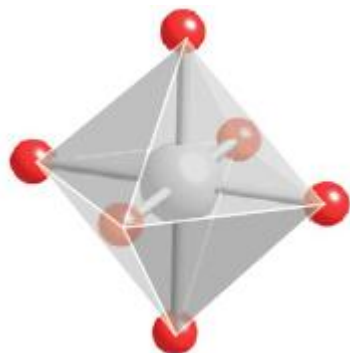
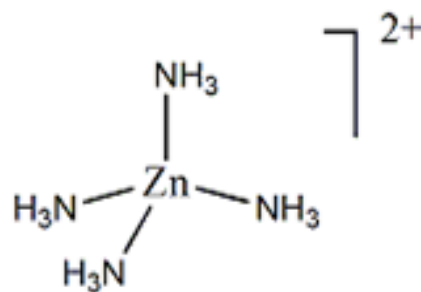
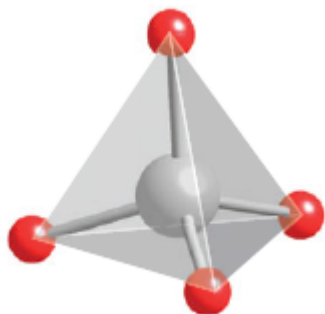
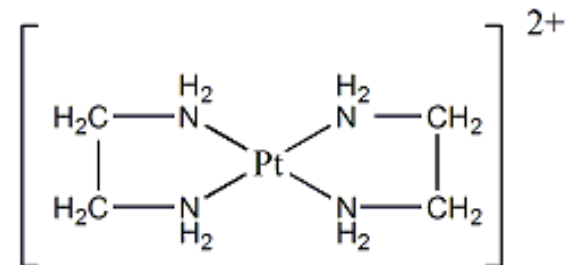
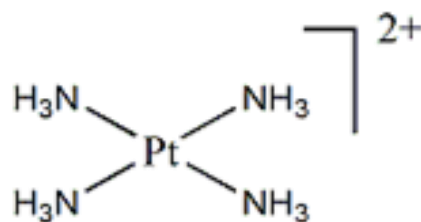
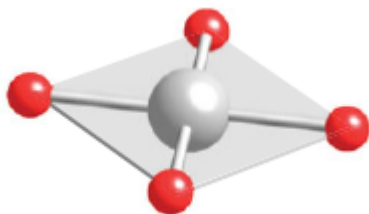
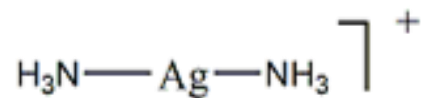
ตัวอย่าง จงเขียนสูตรอ่านชื่อของสารประกอบโคออร์ดิเนชันต่อไปนี้

1. hexaaquairon(III) nitrate
2. potassium hexacyanoferrate(II)
3. tris(ethylenediamine)cobalt(III) chloride
4. tetraamminechloronitrocobalt(III) chloride
5. sodium amminebromochloronitritoplatinate(I)

3. Structure

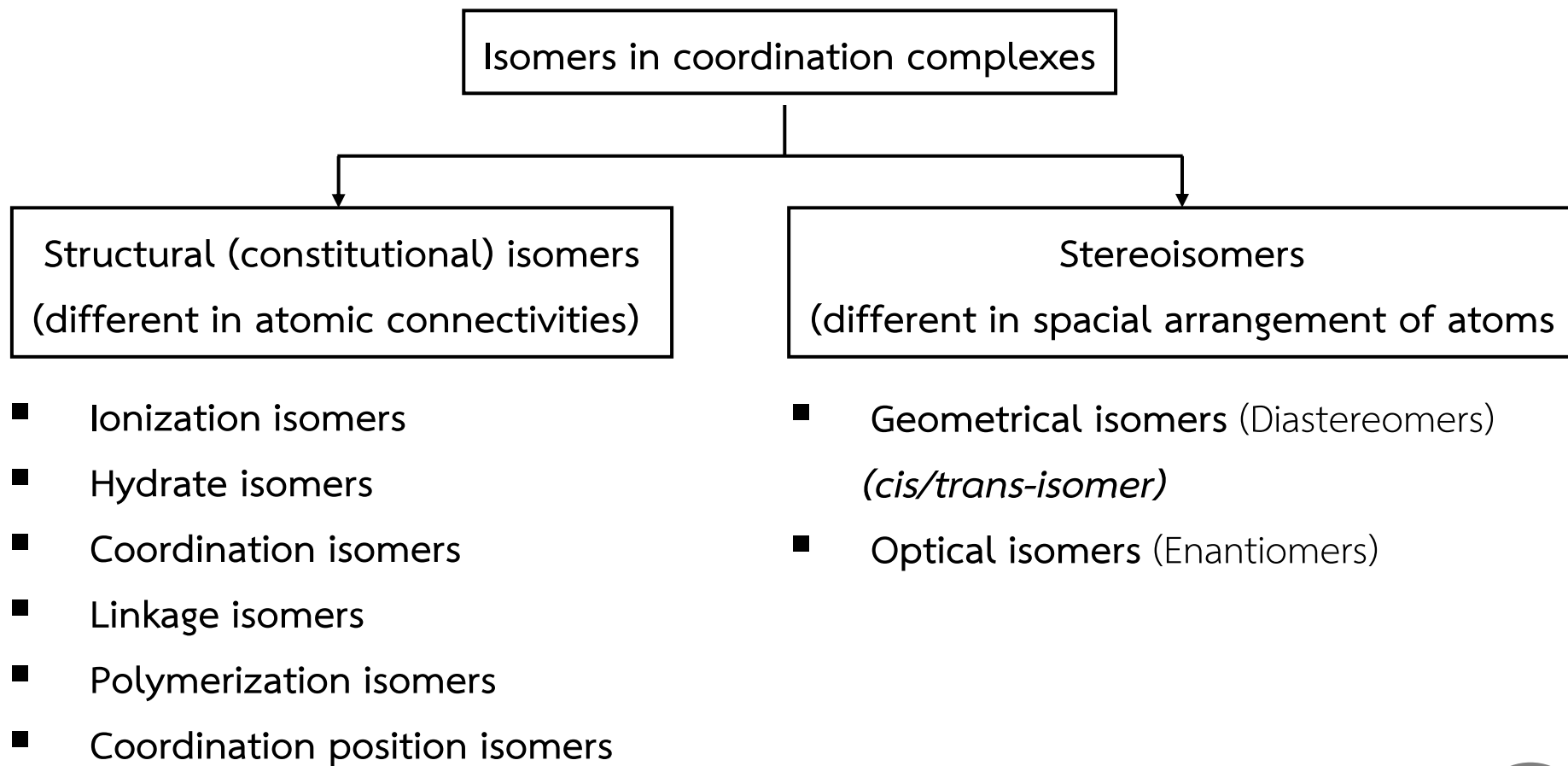
C.N.	Geometry	Hybridization	Examples
2	เส้นตรง (linear)	sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$
4	ทรงสี่หน้า (tetrahedral)	sp^3	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^-$ $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	สี่เหลี่ยมแบนราบ (square planar)	dsp^2 หรือ sp^2d	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
5	พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramidal)	dsp^3	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ $[\text{CuCl}_5]^{3-}$
5	พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (square pyramidal)	d^2sp^2	$[\text{MnCl}_5]^{3-}$ $[\text{NiCN}_5]^{3-}$
6	ทรงแปดหน้า (octahedral)	d^2sp^3 หรือ sp^3d^2	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

ตัวอย่างรูปร่างของไอออนเชิงซ้อนบางตัว



Isomers

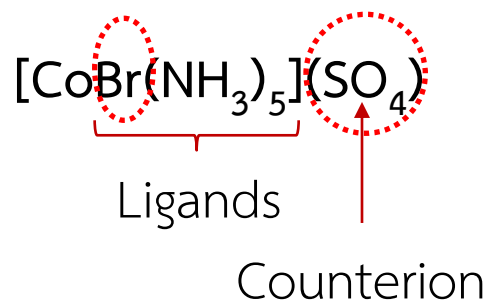
“สารประกอบที่มีองค์ประกอบของสูตรเคมีเหมือนกัน
แต่มีการจัดเรียงตัว หรือมีตำแหน่งของอะตอมต่างกัน”



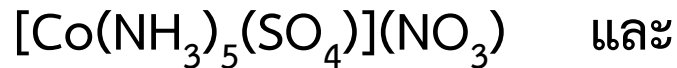
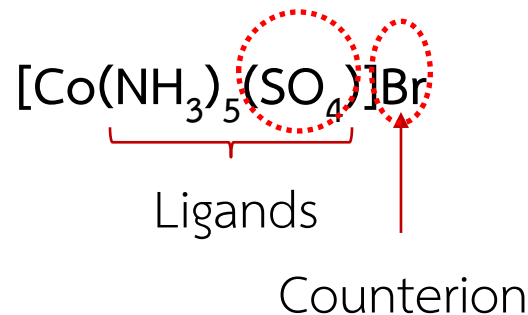
Structural (constitutional) isomers

■ Ionization (ion-ion exchange) isomers

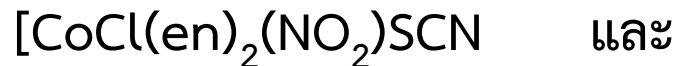
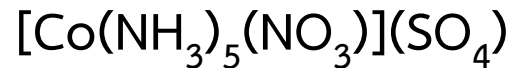
มีการแลกเปลี่ยนไอออนภายในและภายนอก coordination sphere



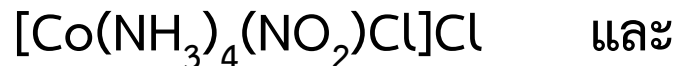
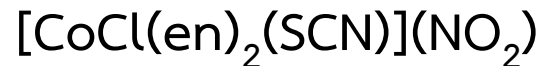
และ



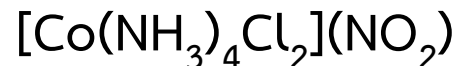
และ

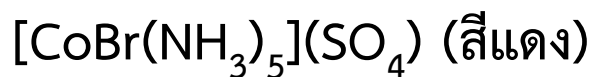


และ

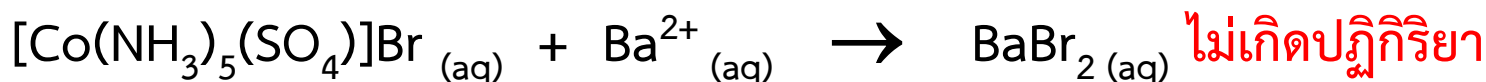
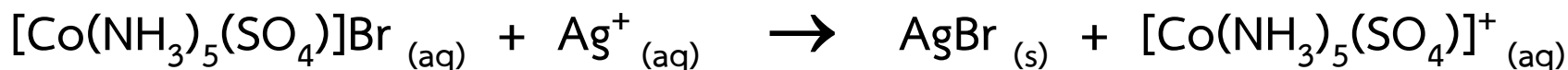
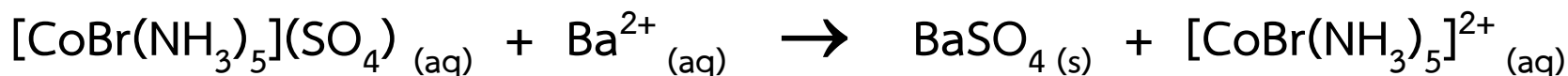
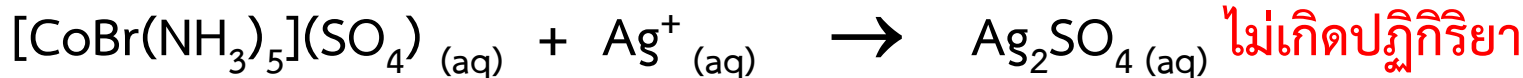
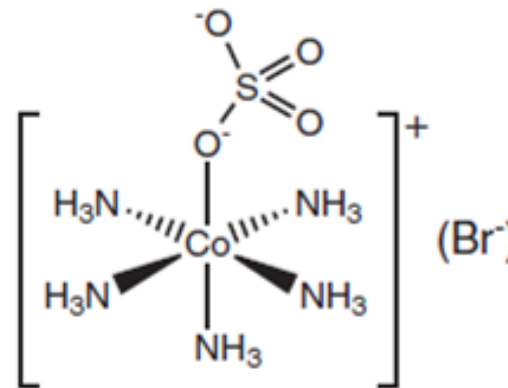
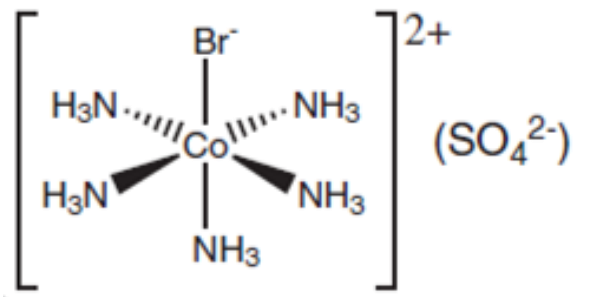


และ





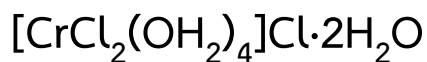
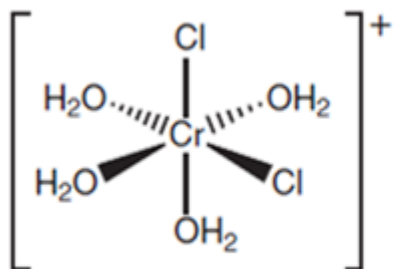
และ



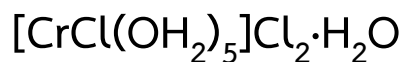
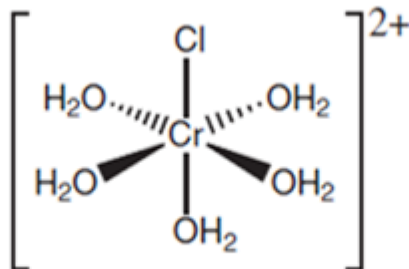
■ Hydrate (หรือ Solvate) isomers

มีการแลกเปลี่ยนโมเลกุลน้ำ (ตัวทำละลายอื่นๆ) ภายในและภายนอก coordination sphere

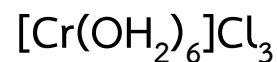
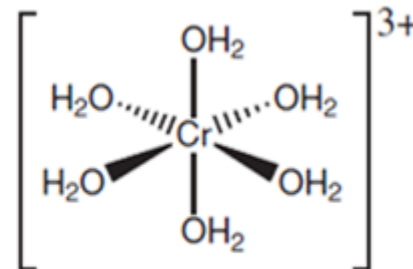
“ $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ”



สีเขียวเข้ม



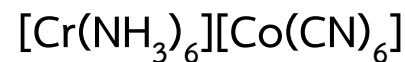
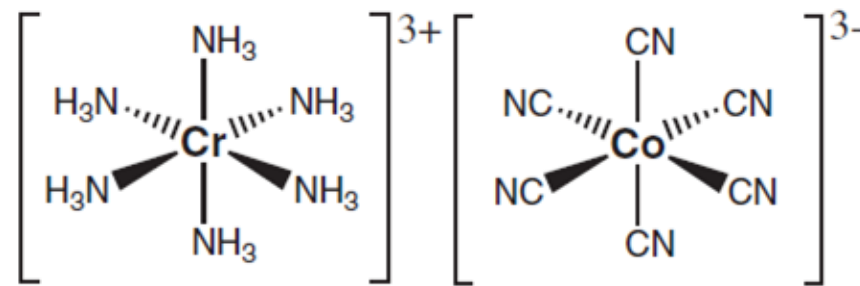
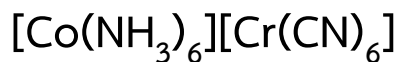
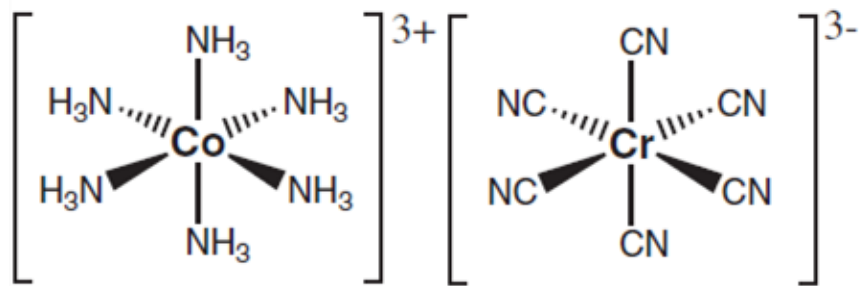
สีเขียวอ่อน



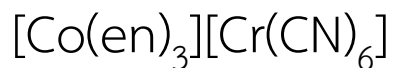
สีม่วง

■ Coordination isomers

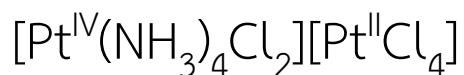
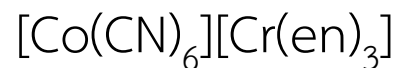
เกิดเมื่อทั้งไอออนบวกและไอออนลบเป็นสารเชิงซ้อน และมีการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ระหว่าง coordination sphere



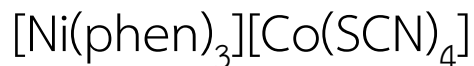
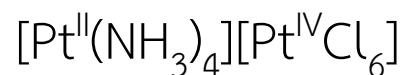
ตัวอย่างอื่นๆ



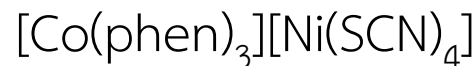
และ



และ

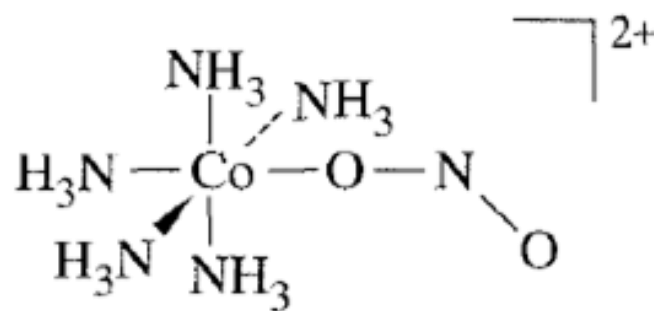
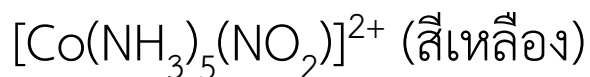
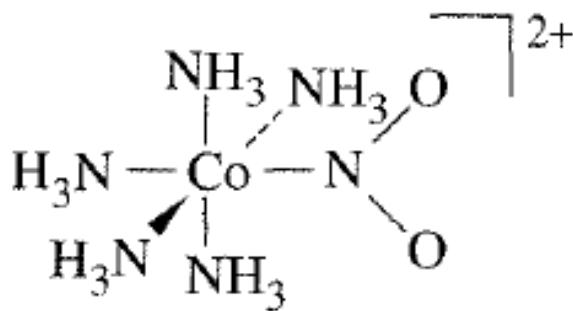
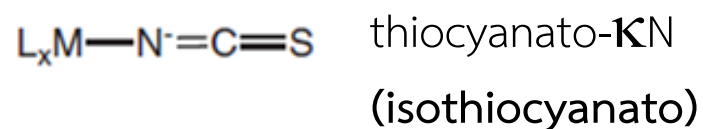
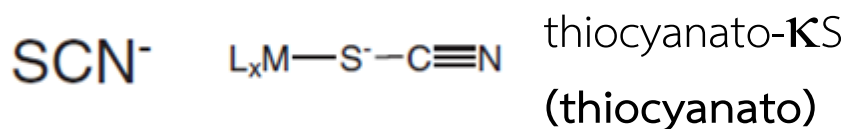
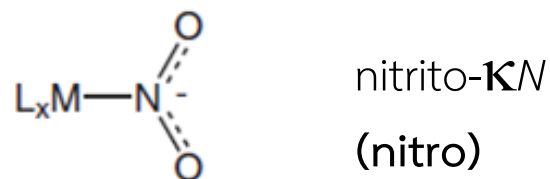
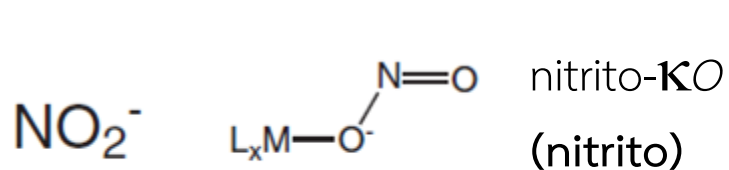


และ



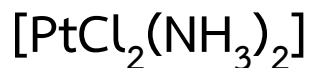
■ Linkage isomers

มีลิแกนด์เหมือนกัน แต่เกิดพันธะกับโลหะด้วย donor atom ที่ต่างกัน

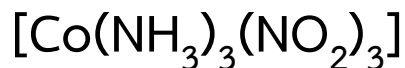
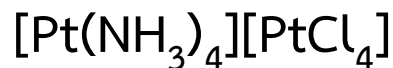


■ Polymerization isomers

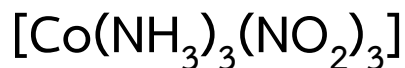
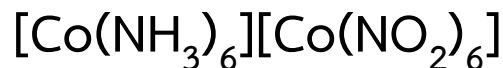
มีสูตรอย่างง่ายเหมือนกัน $\Rightarrow$ มีค่า n ในสูตร $[ML_m]_n$ ต่างกัน



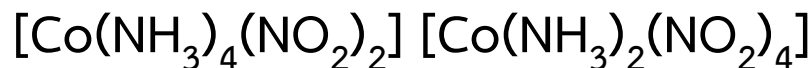
และ



และ

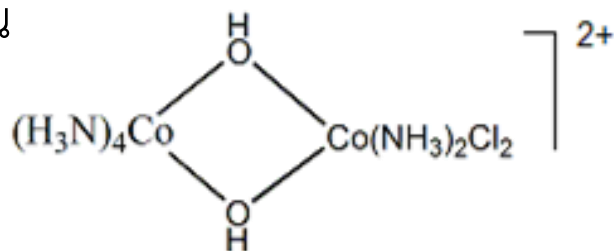


และ

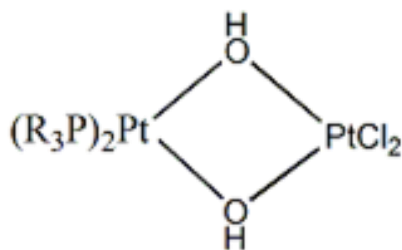
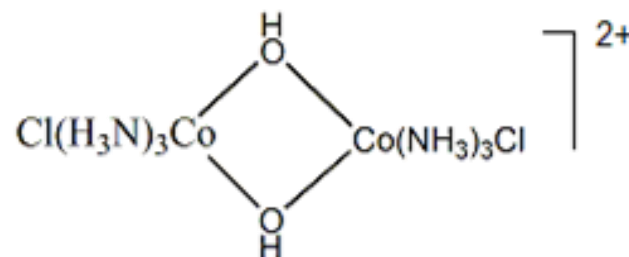


■ Coordination position isomer

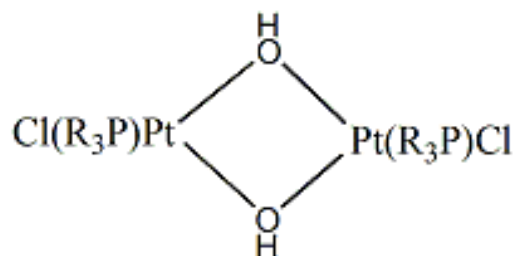
มีโลหะอะตอมกลาง > 1 อะตอม และมีการกระจายตัวของลิแกนด์ระหว่างโลหะทั้งสองต่างกัน



และ



และ



Stereoisomers

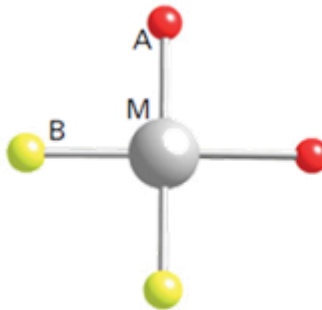
■ Geometrical isomers

cis- and *trans*-isomers $\Rightarrow$ square planar & octahedral complexes

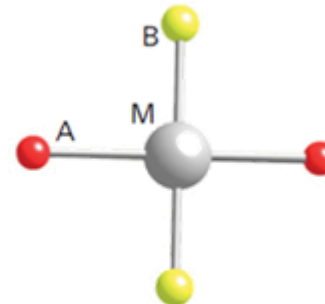
Square planar complexes



cis



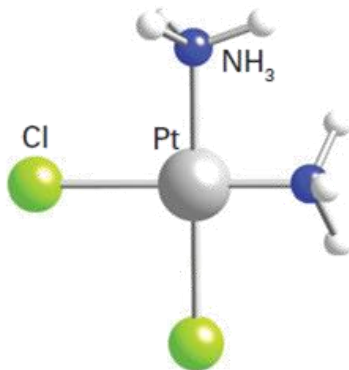
cis-[MA₂B₂]



trans-[MA₂B₂]

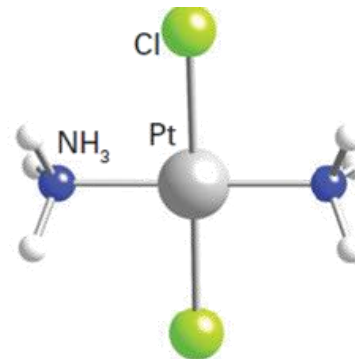


trans



cis-[PtCl₂(NH₃)₂]

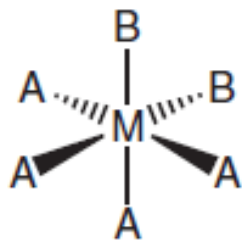
cis-diamminedichloridoplatinum(II)



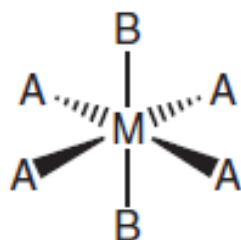
trans-[PtCl₂(NH₃)₂]

trans-diamminedichloridoplatinum(II)

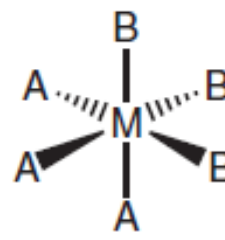
Octahedral complexes



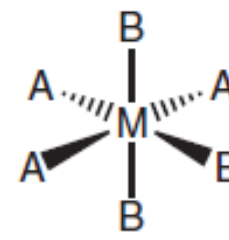
cis



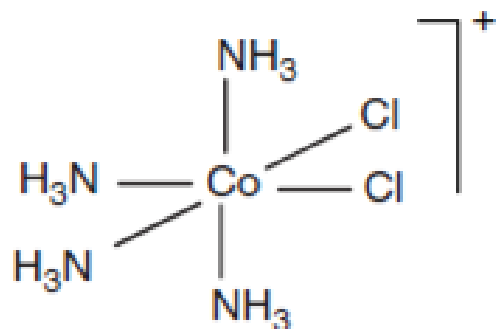
trans



fac

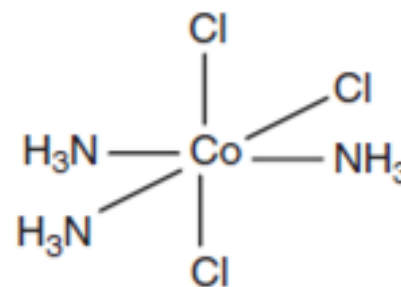


mer



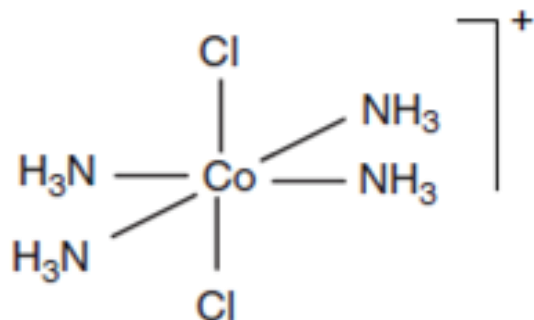
Cis (violet)

cis-tetraamminedichlorocobalt(III)



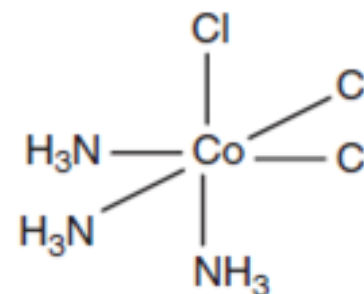
meridinal (mer)

mer-triamminetrichlorocobalt(III)



Trans (green)

trans-tetraamminedichlorocobalt(III)



facial (fac)

fac-triamminetrichlorocobalt(III)

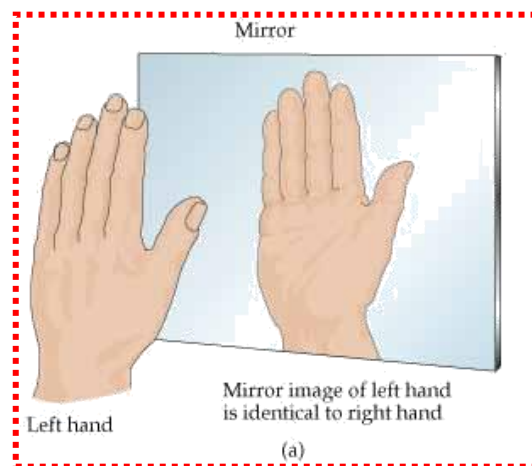
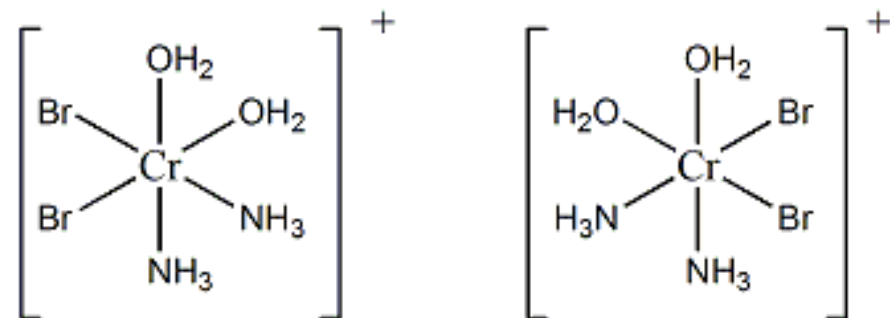
ตัวอย่าง จงหา Geometrical isomers ของ $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]^+$

■ Optical isomers

สารประกอบที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นภาพในกระจกสะท้อนซึ่งกันและกัน ไม่สามารถซ้อนทับกันได้สนิท (non-superimposable)



โมเลกุลต้องเป็น “chiral molecule” คือ ไม่มีศูนย์กลางสมมาตร (inversion center, i) และไม่มีระนาบสมมาตร (plane of symmetry, σ)



สารที่เป็น optical isomer กันจะบิดระนาบของแสงโพลาไรซ์ไปในทิศทางตรงข้าม

ถ้าบิดไปทางขวาจะมีเครื่องหมาย (+) $\Rightarrow$ Dextro isomer (*D*-isomer)

ถ้าบิดไปทางซ้ายจะมีเครื่องหมาย (-) $\Rightarrow$ Levo isomer (*L*-isomer)

ของผสม racemic ที่มีทั้ง 2 ไอโซเมอร์เท่ากัน จะไม่บิดระนาบแสง เพราะจะหักล้างกันได้พอดี

4. Bonding Theories

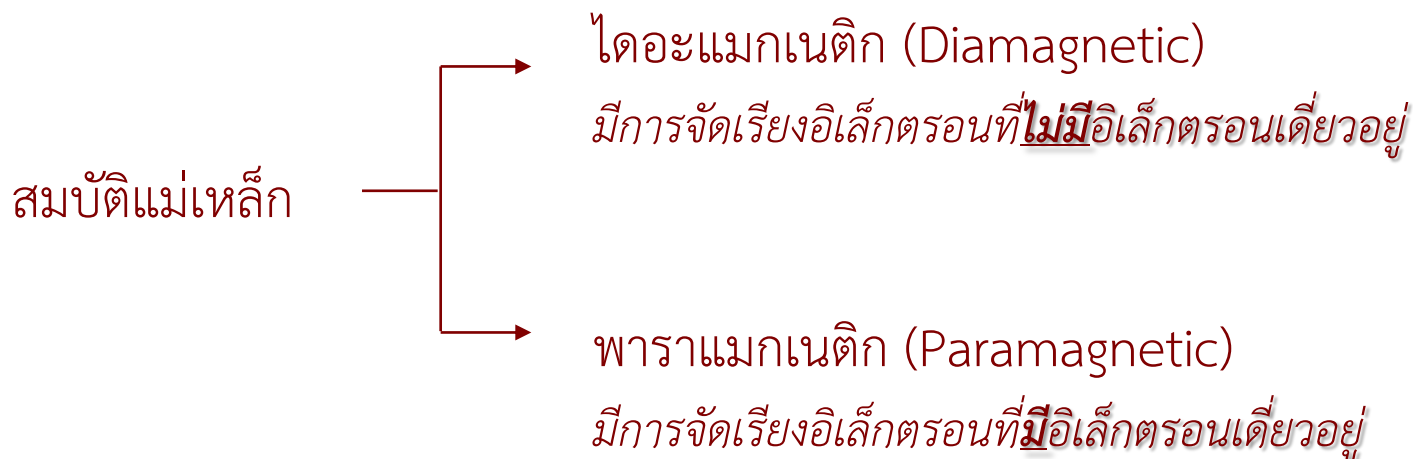
- ❖ ทฤษฎีพันธะแลนซ์ (Valence Bond Theory: VBT)
- ❖ ทฤษฎีสนามผลึก (Crystal Field Theory: CFT)
- ❖ ทฤษฎีสนามลิแกนด์ (Ligand Field Theory: LFT)
- ❖ ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory: MOT)

Valence Bond Theory: VBT

- การเกิดพันธะในสารเชิงซ้อนมีพื้นฐานมาจากปฏิกิริยากรด-เบสตามนิยามของลิวอิส



- สามารถนำไปใช้บอกโครงสร้าง และสมบัติแม่เหล็กของสารเชิงซ้อนได้



Hybridization schemes

Coordination number	Arrangement of donor atoms	Hybrid orbital description	Example
2	Linear	sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	Trigonal planar	sp^2	$[\text{HgI}_3]^-$
4	Tetrahedral	sp^3	$[\text{FeBr}_4]^{2-}$
4	Square planar	$sp^2 d$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	Trigonal bipyramidal	$sp^3 d$	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
5	Square-based pyramidal	$sp^3 d$	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	Octahedral	$sp^3 d^2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

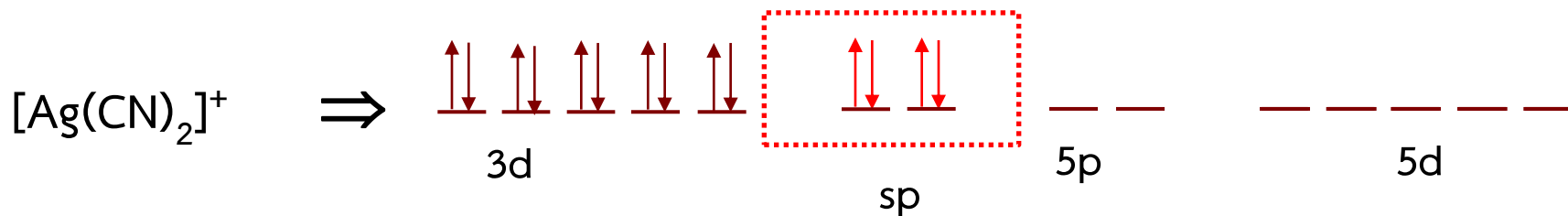
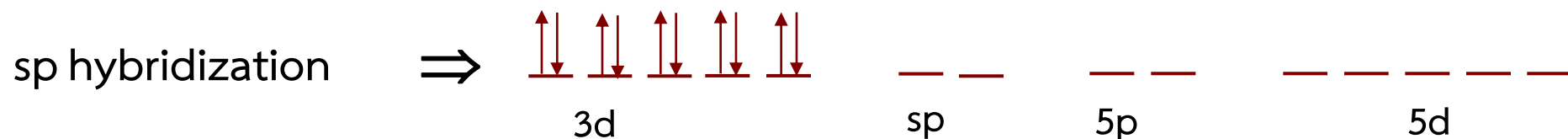
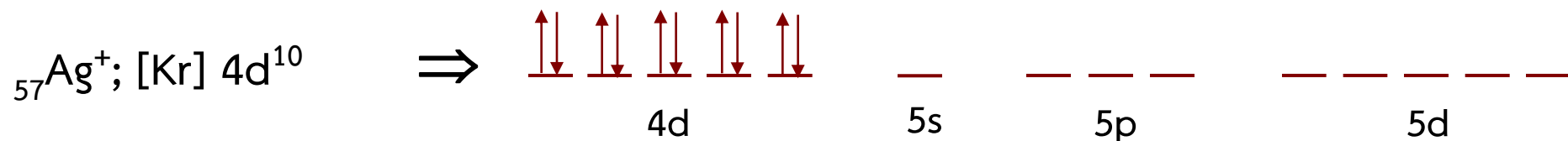
IUPAC Periodic Table of the Elements

1 H hydrogen [1.007; 1.009]																	2 He helium 4.003	
3 Li lithium [6.938; 6.957]	4 Be beryllium 9.012											5 B boron [10.80; 10.83]	6 C carbon [12.00; 12.02]	7 N nitrogen [14.00; 14.01]	8 O oxygen [15.99; 16.00]	9 F fluorine 18.99	10 Ne neon 20.18	
11 Na sodium 22.99	12 Mg magnesium 24.31											13 Al aluminum 26.98	14 Si silicon [28.08; 28.09]	15 P phosphorus 30.97	16 S sulfur [32.06; 32.08]	17 Cl chlorine [35.45; 35.46]	18 Ar argon 39.95	
19 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08	21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.87	23 V vanadium 50.94	24 Cr chromium 52.00	25 Mn manganese 54.94	26 Fe iron 55.85	27 Co cobalt 58.93	28 Ni nickel 58.69	29 Cu copper 63.55	30 Zn zinc 65.39(2)	31 Ga gallium 69.72	32 Ge germanium 72.63	33 As arsenic 74.92	34 Se selenium 78.96(2)	35 Br bromine 79.90	36 Kr krypton 83.80	
37 Rb rubidium 85.47	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.91	40 Zr zirconium 91.22	41 Nb niobium 92.91	42 Mo molybdenum 95.94(2)	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.1	45 Rh rhodium 102.9	46 Pd palladium 106.4	47 Ag silver 107.8	48 Cd cadmium 112.4	49 In indium 114.8	50 Sn tin 118.7	51 Sb antimony 121.8	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.9	54 Xe xenon 131.3	
55 Cs caesium 132.9	56 Ba barium 137.3	57-71 lanthanoids		72 Hf hafnium 178.5	73 Ta tantalum 180.9	74 W tungsten 183.8	75 Re rhenium 186.2	76 Os osmium 190.2	77 Ir iridium 192.2	78 Pt platinum 195.1	79 Au gold 197.8	80 Hg mercury 200.6	81 Tl thallium [204.3; 204.4]	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 209.0	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids		104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium		114 Fl flerovium		116 Lv livermorium		

Coordination number = 2

พิจารณาไอออนเชิงซ้อนของ $\text{Ag}^+ : [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (Diamagnetic)

$_{57}\text{Ag}; [\text{Kr}] 5s^1 4d^{10}$



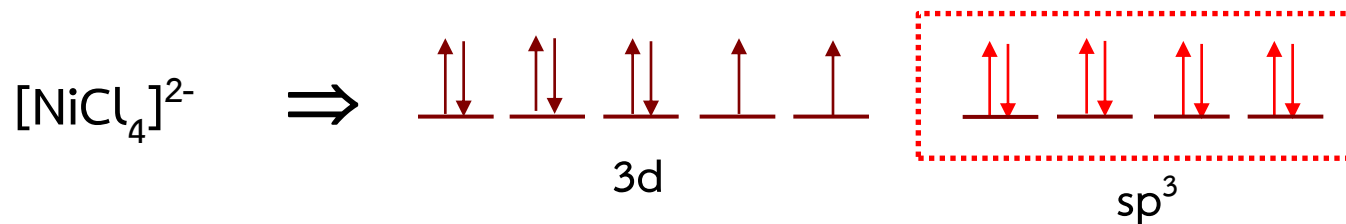
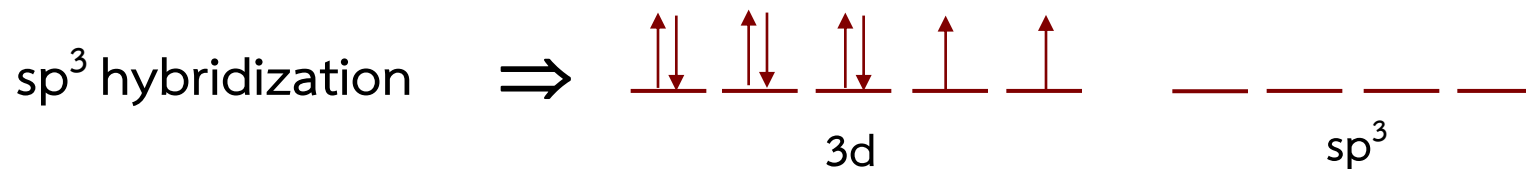
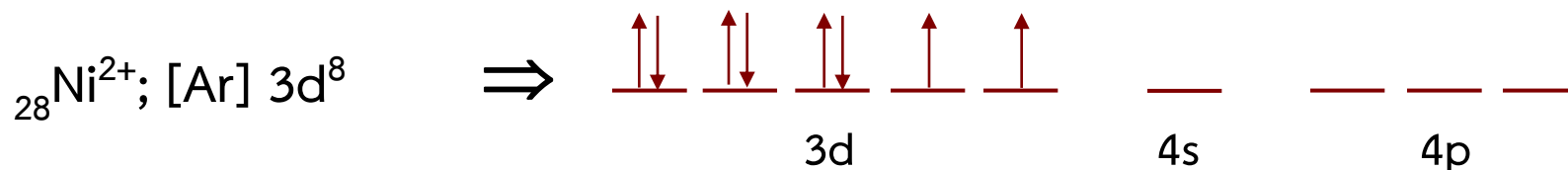
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (Diamagnetic) $\Rightarrow$ sp hybridization $\Rightarrow$ Linear

Coordination number = 4

พิจารณาไอออนเชิงซ้อนของ Ni^{2+} :

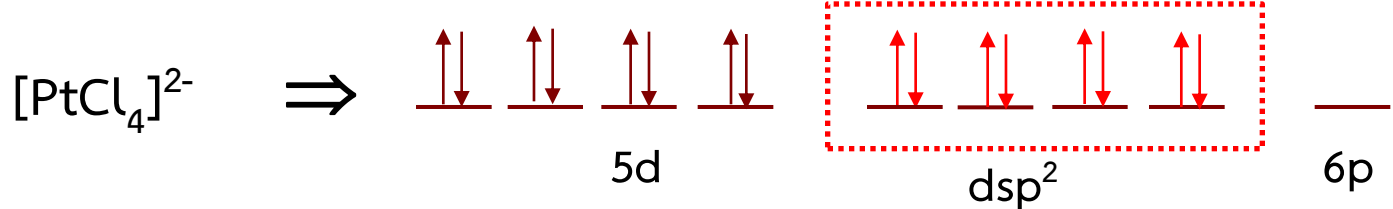
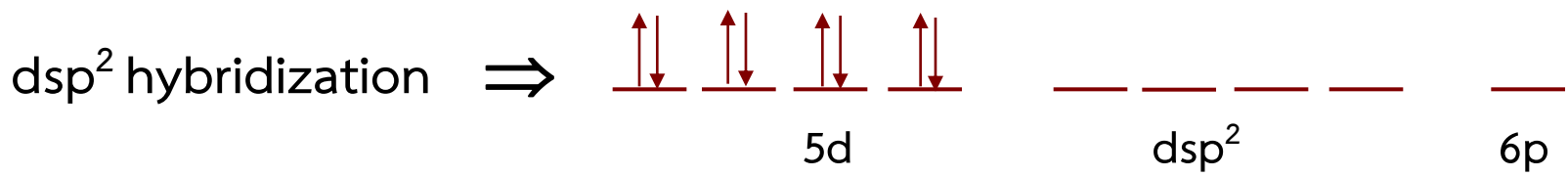
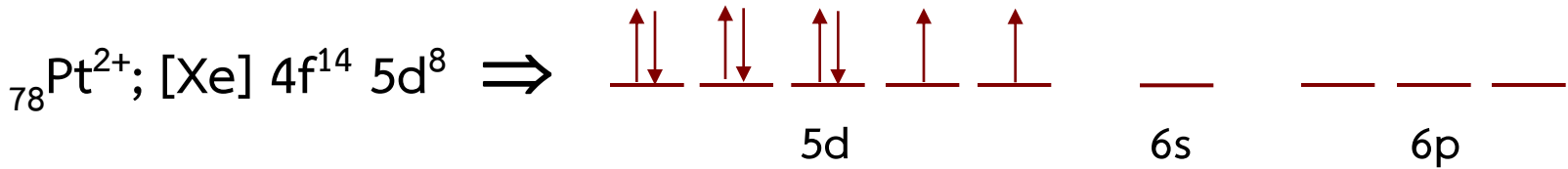
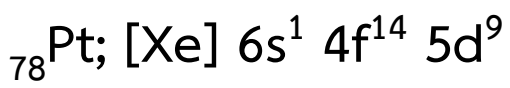
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (มีสมบัติเป็น Paramagnetic มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 2 ตัว)

$_{28}\text{Ni}$; $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$



$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (Paramagnetic) $\Rightarrow sp^3$ hybridization $\Rightarrow$ Tetrahedral

พิจารณาไอออนเชิงซ้อนของ $\text{Pt}^{2+} : [\text{PtCl}_4]^{2-}$ (มีสมบัติเป็น Diamagnetic)

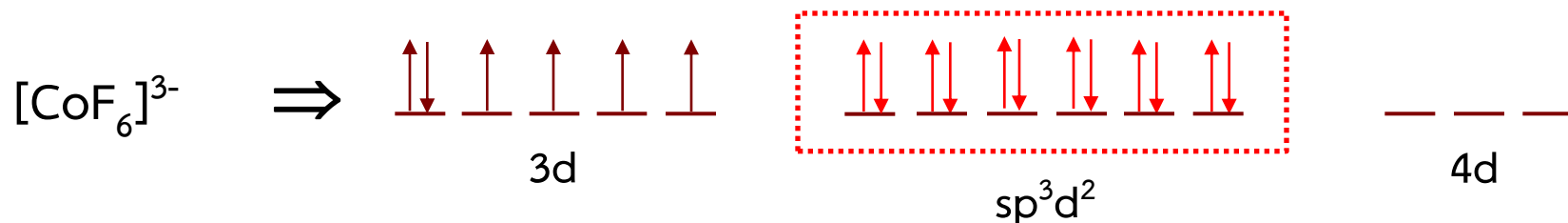
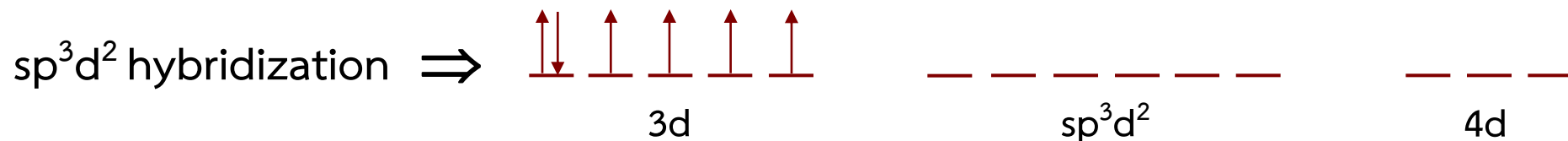
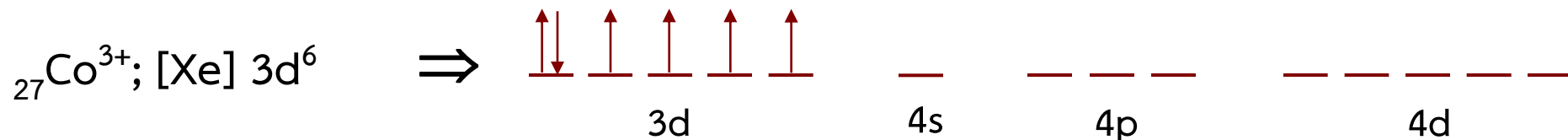


$[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (Diamagnetic) $\Rightarrow \text{dsp}^2$ hybridization $\Rightarrow$ Square planar

Coordination number = 6

$[\text{CoF}_6]^{3-}$ (Paramagnetic) มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 4 ตัว

$_{27}\text{Co}; [\text{Ar}] 4s^2 3d^7$

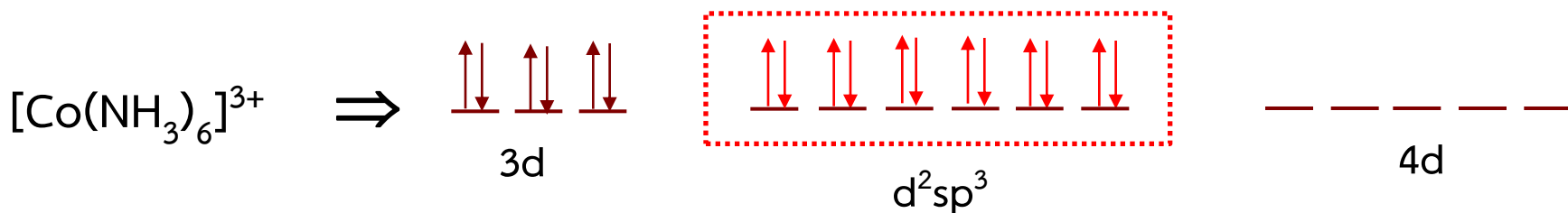
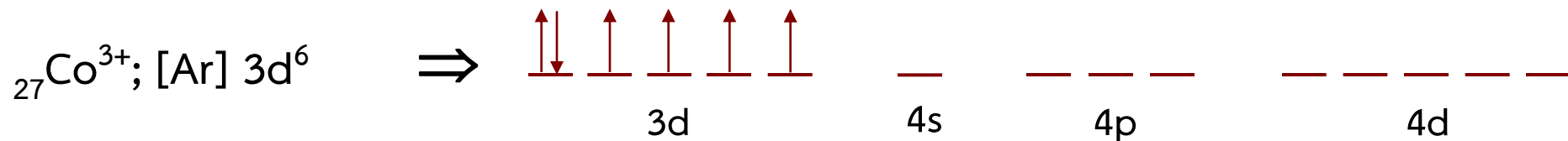


$[\text{CoF}_6]^{3-}$ (Paramagnetic) $\Rightarrow sp^3d^2$ hybridization $\Rightarrow$ Octahedral

“ Outer orbital complex (High-spin complex) ”

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Diamagnetic)

$_{27}\text{Co}; [\text{Ar}] 4s^2 3d^7$

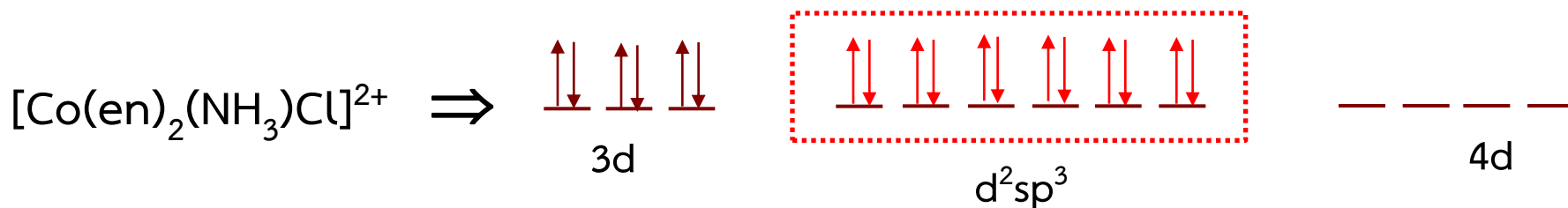
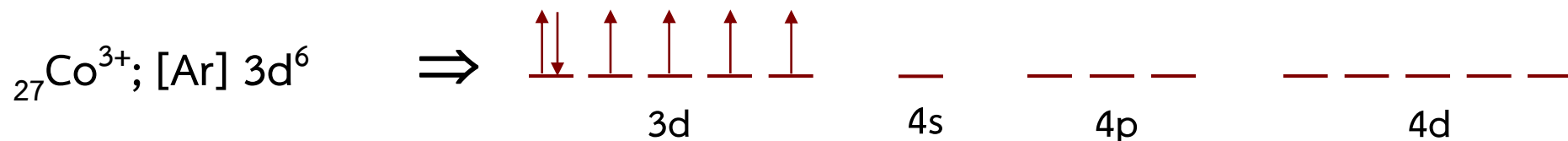


$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Diamagnetic) $\Rightarrow \text{d}^2\text{sp}^3$ hybridization $\Rightarrow$ Octahedral

“ Inner orbital complex (Low-spin complex) ”

$[\text{Co(en)}_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ (Diamagnetic)

$_{27}\text{Co}; [\text{Ar}] 4s^2 3d^7$



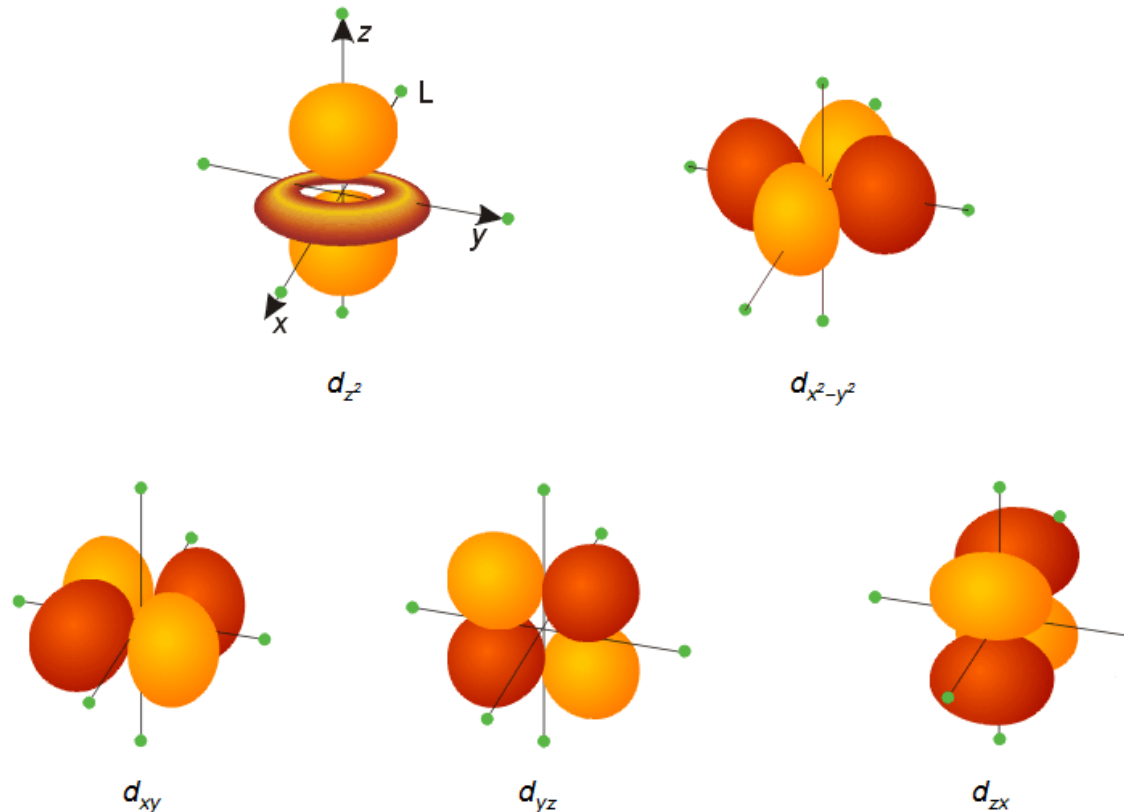
$[\text{Co(en)}_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ (Diamagnetic) $\Rightarrow \text{d}^2\text{sp}^3$ hybridization $\Rightarrow$ Octahedral

“ Inner orbital complex (Low-spin complex) ”

Crystal Field Theory: CFT

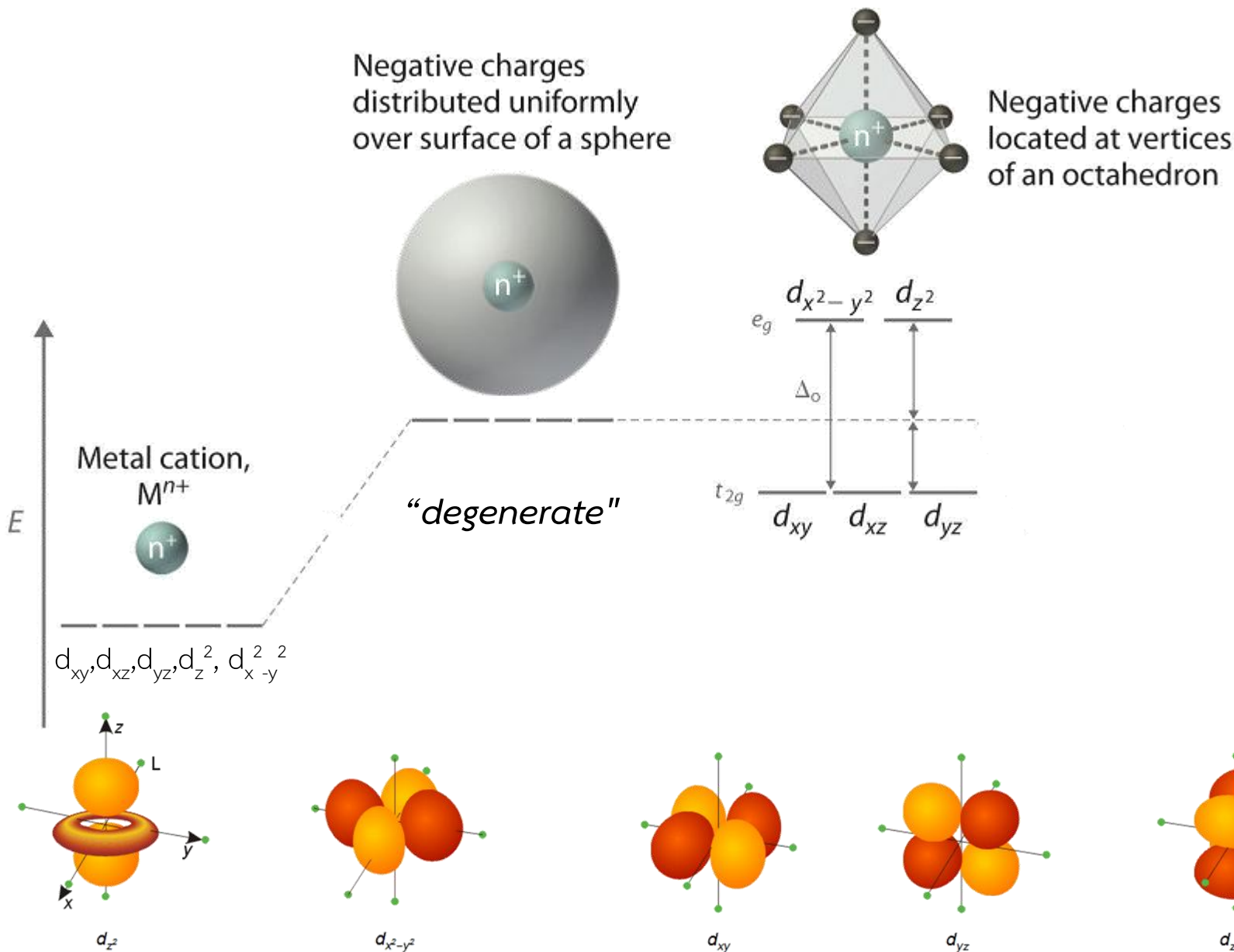
- ฮันส์ เบท (Hans Bethe) และ เจ. เอช. แวน เฟลค (J. H. van Vleck)

พิจารณาสารเชิงซ้อนว่ามีแรงดึงดูดระหว่างลิแกนด์และไอออนของโลหะเป็นแบบไอออนิกอย่างสมบูรณ์ โดยพิจารณาไอออนของโลหะกับลิแกนด์ว่าเป็นจุดที่มีประจุ (point charge)

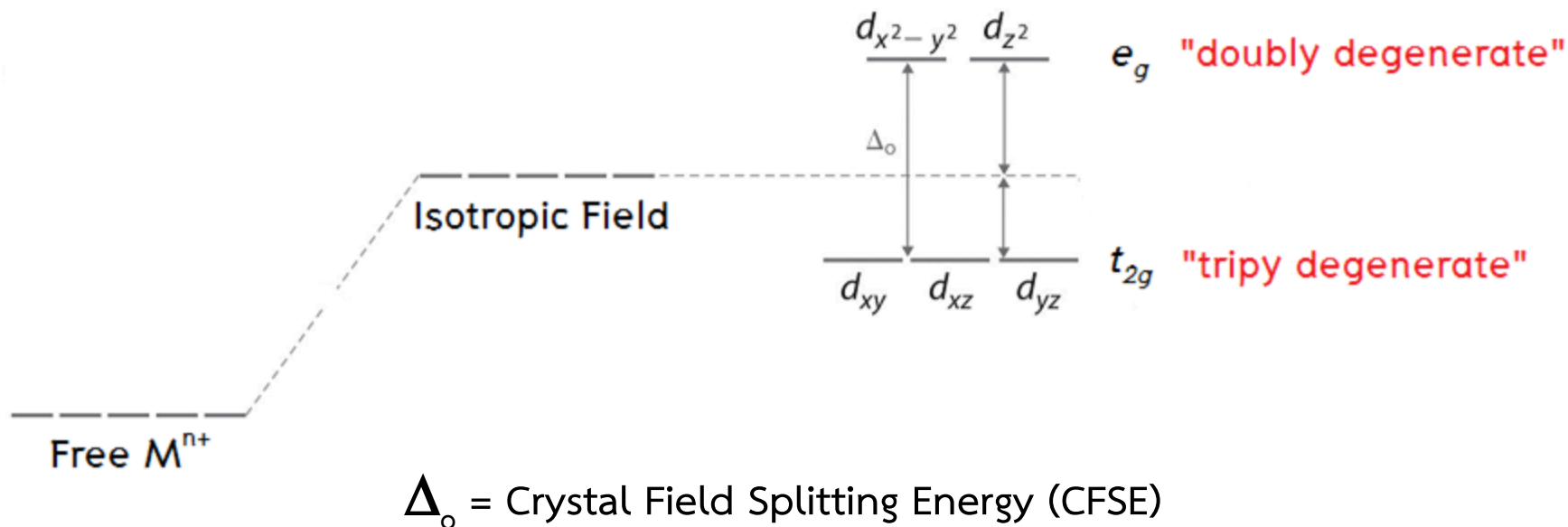


รูปร่างของ d -orbital

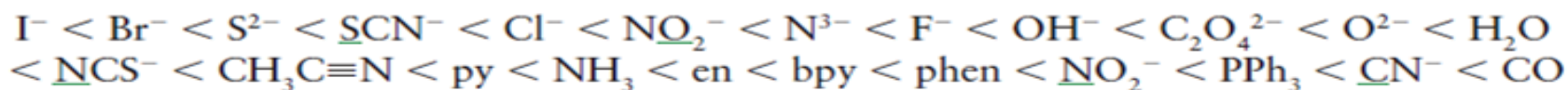
การแยกออกของระดับพลังงานของ d -orbital ภายใต้อิทธิพลสนามลิแกนด์



Octahedral complex (CN = 6)



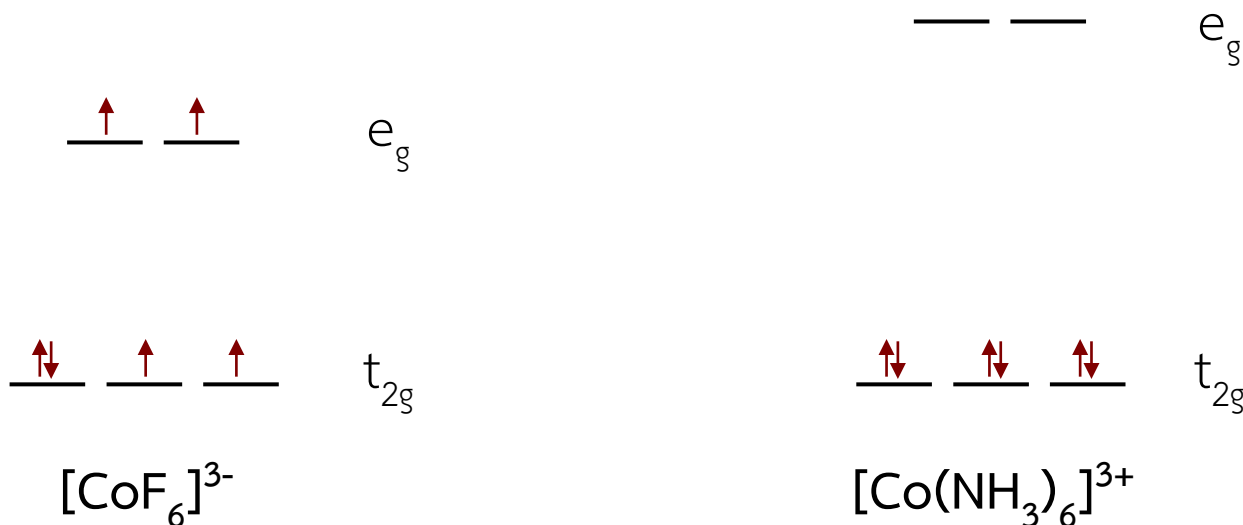
- Δ_o ขึ้นอยู่กับ crystal field strength ของลิแกนด์ นั่นคือความแรงที่อิเล็กตรอนของลิแกนด์ผลักกับอิเล็กตรอนของโลหะ
- Spectrochemical series



Weak-field
(High-spin)

Strong-field
(Low-spin)

ตัวอย่าง พิจารณาสารประกอบของ Co^{3+} ที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6

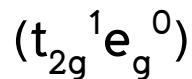


- จาก Spectrochemical series พบว่าความแรงของลิแกนด์ $\text{NH}_3 > \text{F}^-$ จึงทำให้ Δ_o ของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{CoF}_6]^{3-}$
- $[\text{CoF}_6]^{3-}$ มีสมบัติเป็น paramagnetic; high spin complex
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ มีสมบัติเป็น diamagnetic; low spin complex

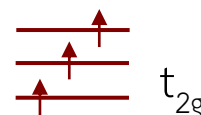
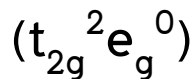
การจัดอิเล็กตรอนแบบ high spin และ low spin ในสารเชิงซ้อน octahedral



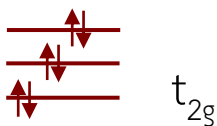
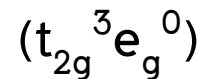
d^1



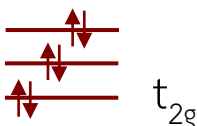
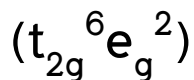
d^2



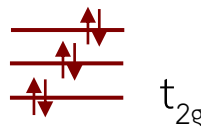
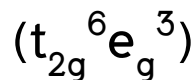
d^3



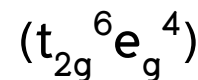
d^8



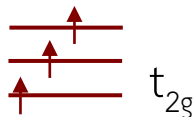
d^9



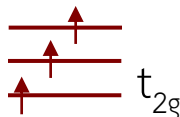
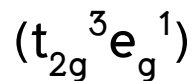
d^{10}



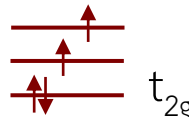
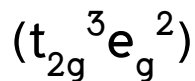
High-spin



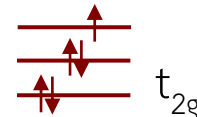
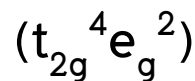
d^4



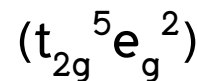
d^5



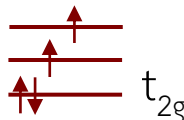
d^6



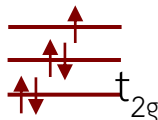
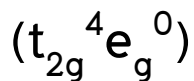
d^7



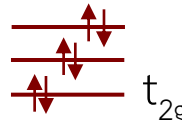
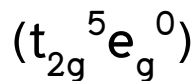
Low-spin



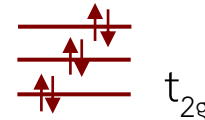
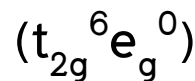
d^4



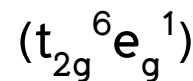
d^5



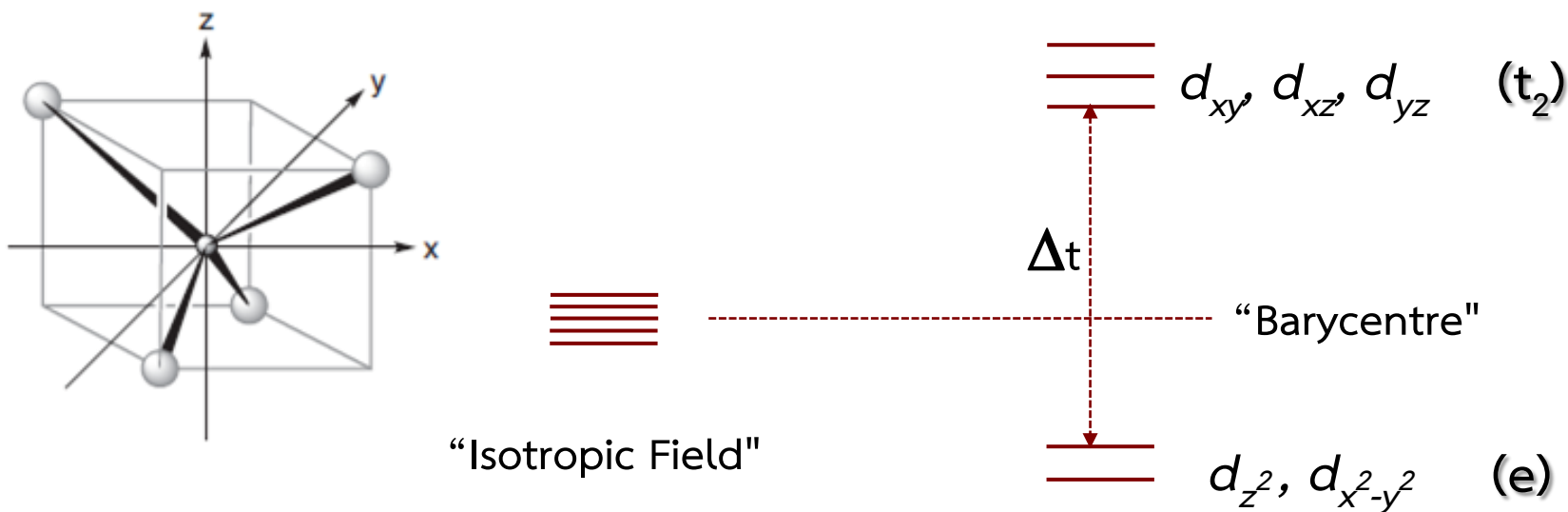
d^6



d^7



Tetrahedral complex (CN = 4)

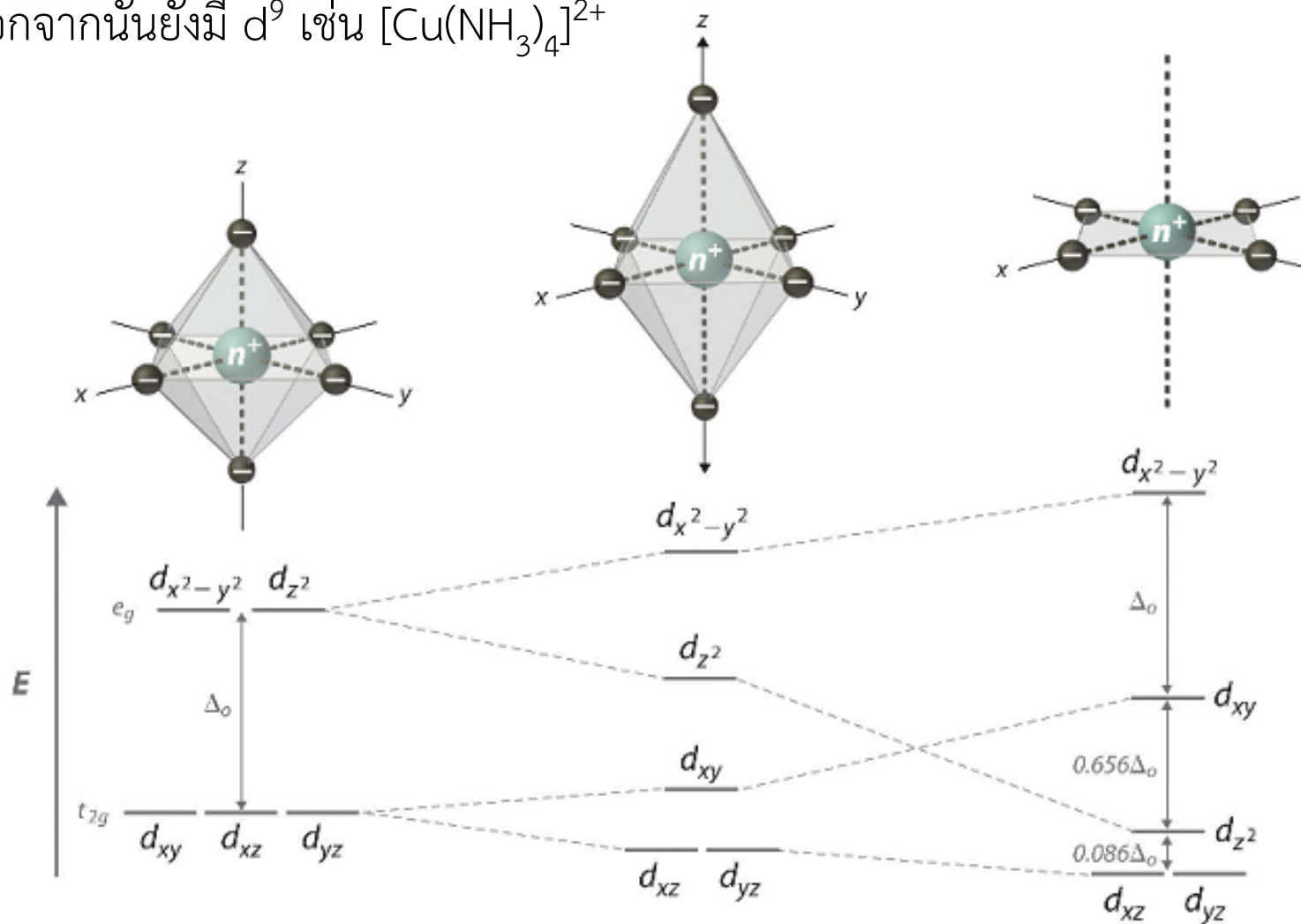


$$\Delta_t = \text{Crystal Field Splitting Energy (CFSE)} = \frac{4}{9}\Delta_o$$

- Δ_t มีค่าน้อย จึงมักเป็นแบบ **high spin complex**
- ไอออนที่มี d^3, d^6, d^8 เช่น $\text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$ มักไม่เกิด Tetrahedral complex
- ไอออนที่มี d^0, d^{10} มักเกิด Tetrahedral complex เช่น $[\text{CrO}_4]^{2-}, [\text{MnO}_4]^{2-}, [\text{ZnCl}_4]^{2-}$,
- ไอออนที่มี d^5 จะเกิด Tetrahedral complex เมื่อมีค่า Δ_t น้อย และลิแกนด์มีประจุและสูตรไม่ยุ่งยาก เช่น $[\text{MnCl}_4]^{2-}, [\text{FeCl}_4]^{2-}$

Square planar complex (CN = 4)

- มักเกิดกับ d^8 เช่น Pt(II), Pd(II), Au(II), และ Ni(II) ที่มี strong field ligand เช่น $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ นอกจากนั้นยังมี d^9 เช่น $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



Octahedral complex

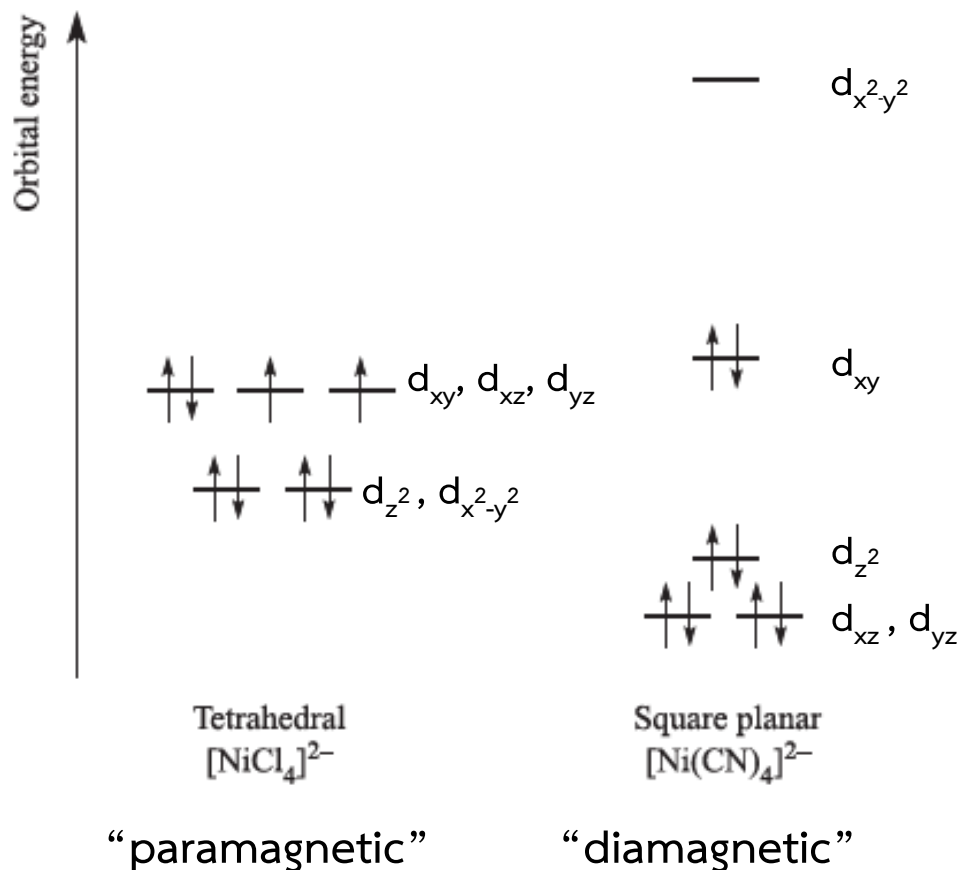
Elongation of two trans
ligands along z axis

Square planar complex

ประโยชน์ของ CFT

■ อธิบายโครงสร้าง และสมบัติแม่เหล็กของสารเชิงซ้อนได้

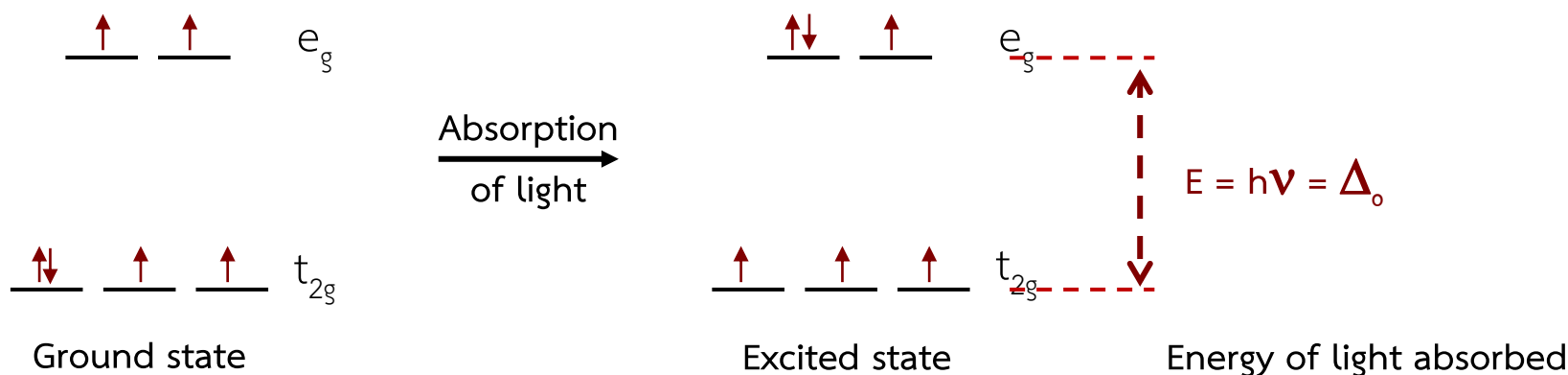
ตัวอย่าง สารประกอบ Ni^{2+} (d^8) คือ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ และ $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ที่มีรูปร่างเป็น square planar และ tetrahedral และมีสมบัติแม่เหล็กเป็น paramagnetic และ diamagnetic ตามลำดับ



5. Color and spectrochemical series

- สีของสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน เกิดจากการดูดกลืนแสงในช่วงที่มองเห็นได้ (visible light)

การเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนใน high spin complex ของ Co^{3+} ที่มีรูปร่างแบบ octahedral

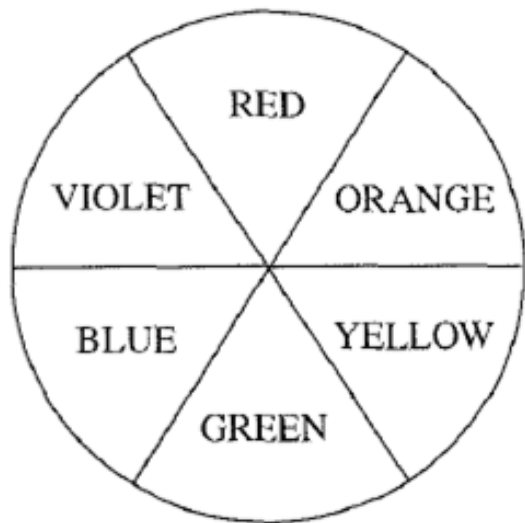


$$\Delta = h\nu N_A = \frac{hc}{\lambda} N_A \text{ kJ/mol}$$

(h : Planck's constant = 6.626×10^{-34} Js; N_A = 6.02×10^{23})

- แสงในช่วงที่มองเห็นมีความยาวคลื่นในช่วงประมาณ 400 nm (สีม่วง) ถึง 700 nm (สีแดง) และทำให้มีค่า Δ_o ระหว่าง 299 kJ/mol กับ 172 kJ/mol

คลื่นแสงที่ถูกสารดูดกลืน และสีที่มองเห็น



ความยาวคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืน (nm)	สีที่ถูกดูดกลืน	สีที่มองเห็น
400 - 450	ม่วง	เหลืองแกมเขียว
450 - 480	น้ำเงิน	เหลือง
480 - 490	น้ำเงินแกมเขียว	ส้ม
490 - 500	เขียวแกมน้ำเงิน	แดง
500 - 560	เขียว	คราม
560 - 580	เหลืองแกมเขียว	ม่วง
580 - 600	เหลือง	น้ำเงิน
600 -650	ส้ม	เขียวแกมน้ำเงิน
650 -700	แดง	น้ำเงินแกมเขียว

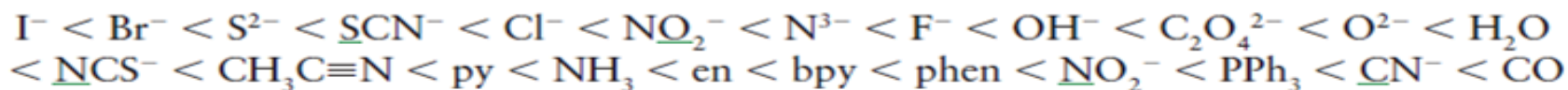
สีของสารละลายของโลหะไนเตรตบางตัว

ไอออนของโลหะ	สีของสารละลายในน้ำ
Cr^{3+}	น้ำเงินเข้ม
Mn^{2+}	ชมพูอ่อน
Fe^{2+}	เขียวอ่อน
Fe^{3+}	น้ำตาลเหลือง
Co^{2+}	ชมพู
Ni^{2+}	เขียว
Cu^{2+}	น้ำเงิน



สีของสารเชิงซ้อนของ Cr^{3+}

สารเชิงซ้อน	สี	สารเชิงซ้อน	สี
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{Br}$	green	$[\text{Cr}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6][\text{SiF}_6]_3$	green
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$	bluish gray	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	purple
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	green	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	violet
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	violet	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	yellow



Weak-field

(High-spin)

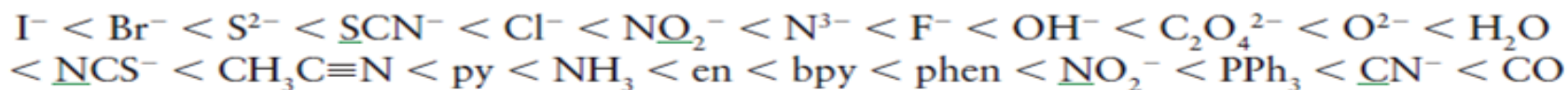
Strong-field

(Low-spin)

- จาก Spectrochemical series จะเห็นว่า น้ำเป็นลิแกนด์ที่อ่อนกว่าแอมโมเนีย ดังนั้น $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ จึงดูดพลังงานแสงที่มีค่าต่ำกว่า $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ จึงดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นสูงกว่า $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

สีของสารเชิงซ้อนของ Cr^{3+}

สารเชิงซ้อน	สี	สารเชิงซ้อน	สี
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{Br}$	green	$[\text{Cr}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6][\text{SiF}_6]_3$	green
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$	bluish gray	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	purple
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	green	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	violet
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	violet	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	yellow



Weak-field

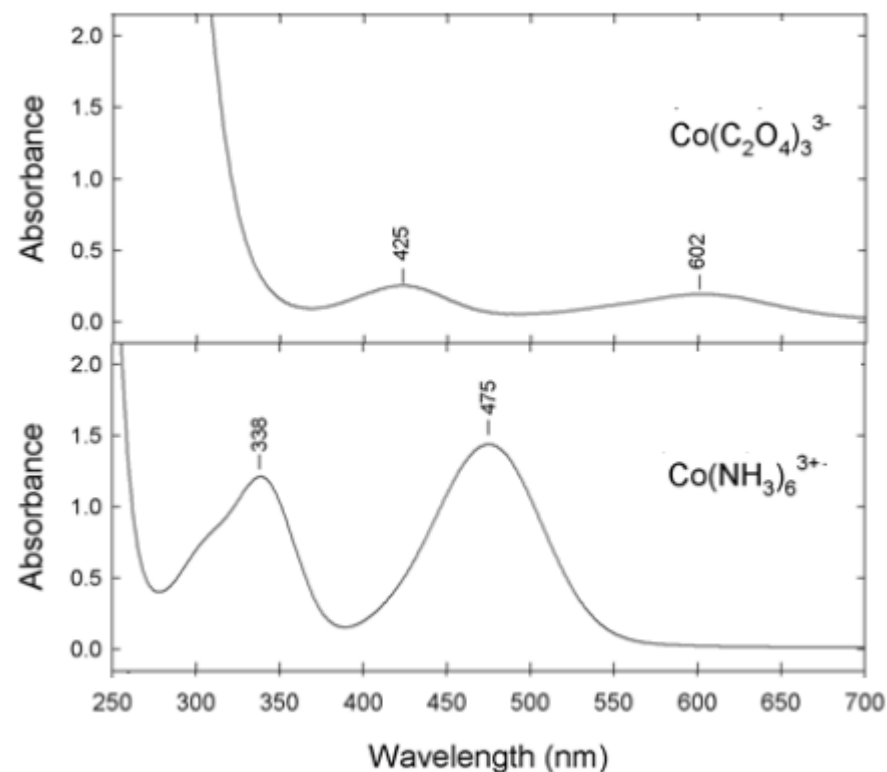
(High-spin)

Strong-field

(Low-spin)

- จาก Spectrochemical series จะเห็นว่า น้ำเป็นลิแกนด์ที่อ่อนกว่าแอมโมเนีย ดังนั้น $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ จึงดูดพลังงานแสงที่มีค่าต่ำกว่า $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ จึงดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นสูงกว่า $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$)

สารประกอบเชิงซ้อนของ Co^{3+}



ความแรงของลิแกนด์: $\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{phen} > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{gly} > \text{H}_2\text{O} > \text{ox}^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$

- จาก Spectrochemical series จะเห็นว่า NH_3 เป็นลิแกนด์ที่แรงกว่า $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
 ดังนั้น $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ จึงดูดกลืนแสงที่มีพลังงานสูงกว่า $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
 หรือ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ จึงดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$