

Structure and Isomer of Coordination compounds

- Introduction
- Coordination compounds with C.N. 1 to C.N. 6
- Coordination compounds with higher C.N.
- Metal ion influences
- Ligand influences
- Isomerism
- Sophisticated structures

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

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

Introduction

- โมเลกุลที่มีอะตอมกลางอยู่ใน p-block → ทำนายรูปร่างโมเลกุลได้โดยใช้ ทฤษฎี VSEPR (พิจารณา valence e^- รอบอะตอมกลางที่เป็น bonding และ non-bonding e^- pairs) เช่น $H_2O \rightarrow AX_2E_2 \rightarrow (2 \text{ bonding } e^- \text{ pairs, } 2 \text{ non-bonding } e^- \text{ pairs}) \rightarrow \text{V shape}$
- Werner พยายามใช้ทฤษฎี VSEPR ทำนายรูปร่างโมเลกุลของ coordination compound (อะตอมกลางส่วนใหญ่อยู่ใน d-block) แต่ไม่สามารถทำนายได้ เนื่องจากมีปัจจัยอื่นๆ เช่น e^- configuration ของอะตอมกลาง และ steric ของ bulky ligand เป็นต้น
- Kepert ได้เสนอแบบจำลอง **Kepert's Model** ดังนี้
 - ligand รอบอะตอมกลางมีความเป็นอิสระในการสร้างพันธะกับอะตอมกลาง
 - โครงสร้างจะคำนึงถึงเฉพาะ แรงผลักของ ligand ด้วยตัวเอง ไม่คำนึงถึงแรงผลักของ non-bonding valence e^- pairs (มีผลน้อยมาก)

Introduction

เช่น ถ้าพิจารณารูปทรงเรขาคณิตของ $[ML_n]$, $[ML_n]^{m+}$ หรือ $[ML_n]^{m-}$

(เมื่อ M = อะตอมกลาง L = ligand) $\rightarrow$ สารทั้งสามจะมีโครงสร้างเหมือนกัน
เนื่องจากจำนวน ligand เท่ากัน

- การทำนายรูปร่างของสารประกอบที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน (C.N.) 2-6 ของ Kepert แสดงดังตาราง 1

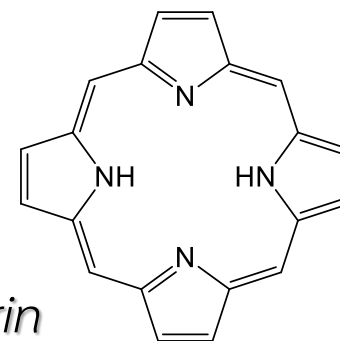
ตาราง 1 รูปร่างของสารเชิงซ้อน
ที่มี $CN = 2 - 6$

C.N.	Structures
2	Linear
3	Trigonal planar
4	Tetrahedral
5	Trigonal bipyramid
	Square pyramid
6	octahedral

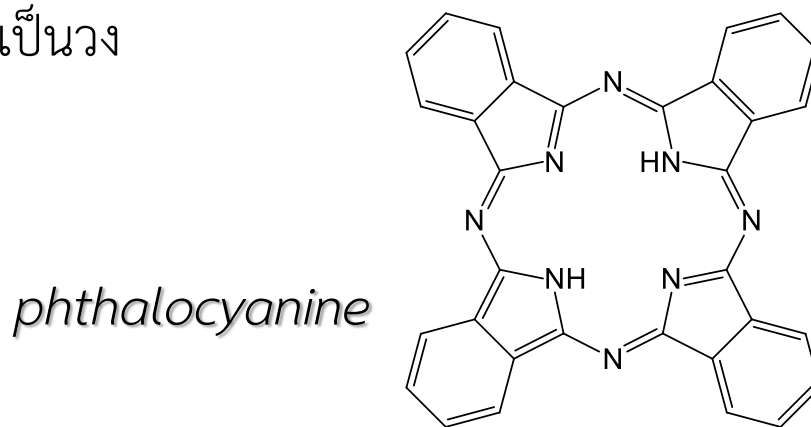
ที่มา: Housecroft & Sharpe, 2001 : 440

Introduction

- จากตาราง Kepert ไม่ได้กล่าวถึงรูปร่างที่เป็นระนาบจัตุรัส (square planar) (C.N. = 4)
- ในขณะนั้นรู้จักโครงสร้างของ porphyrin ligand ซึ่งมี N 4 อะตอม สามารถสร้างพันธะกับอะตอมกลางได้ทั้ง 4 อะตอม และอยู่ในลักษณะระนาบจัตุรัส



- ligand ขนาดใหญ่ที่เป็นวงจะมีความเป็นอิสระในการสร้างพันธะกับอะตอมกลางได้น้อยกว่า ligand ที่ไม่เป็นวง



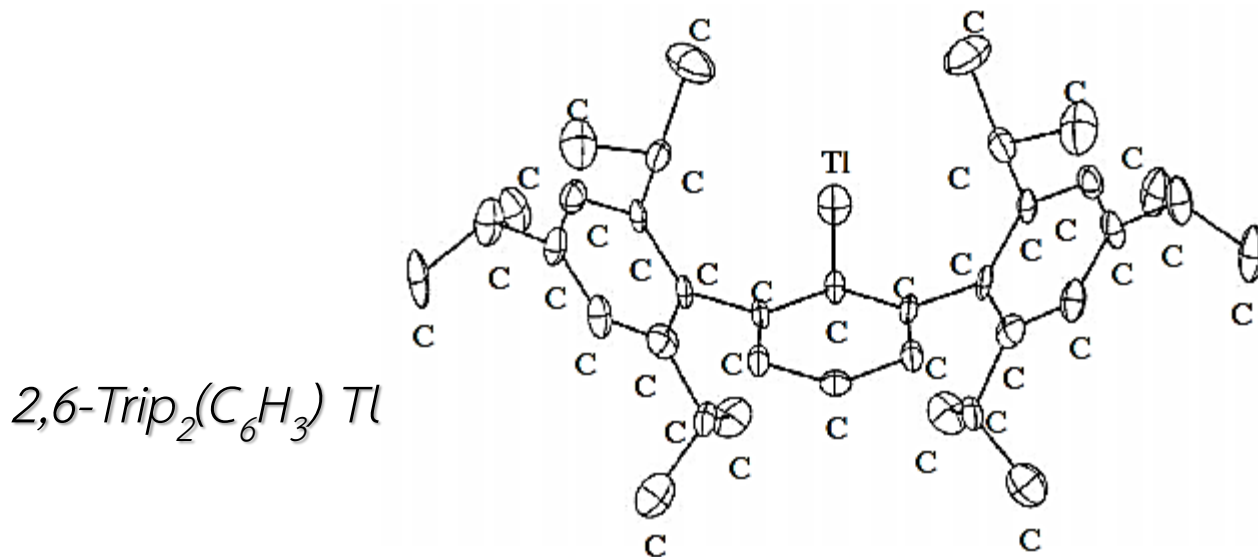
Introduction

โดยสรุป:

1. ปัจจุบันเราสามารถบอกโครงสร้างที่ค่อนข้างถูกต้องของสารเชิงซ้อนที่เป็นผลึกของแข็งได้โดยเทคนิค **X-ray crystallography** โดยจะให้ข้อมูลความยาวพันธะ มุมพันธะระหว่างอะตอมต่างๆ การจัดเรียงตัวใน 3 มิติ (ยกเว้นอะตอม H ซึ่งมักไม่แสดงผล เนื่องจากน้ำหนักอะตอมเบาและโอกาสคลาดเคลื่อนสูง)
2. ปัจจัยที่กำหนดโครงสร้างของ **coordination compounds**
 - metal-ligand electronic interaction (ขึ้นอยู่กับการจำนวน d (หรือ f) e^- ของอะตอมกลาง)
 - ความยาวพันธะ (ขึ้นกับขนาดของ metal ion)
 - แรงผลักระหว่าง ligand รอบอะตอมกลาง
 - ligand geometry and rigidity

Coordination compounds with C.N. = 1

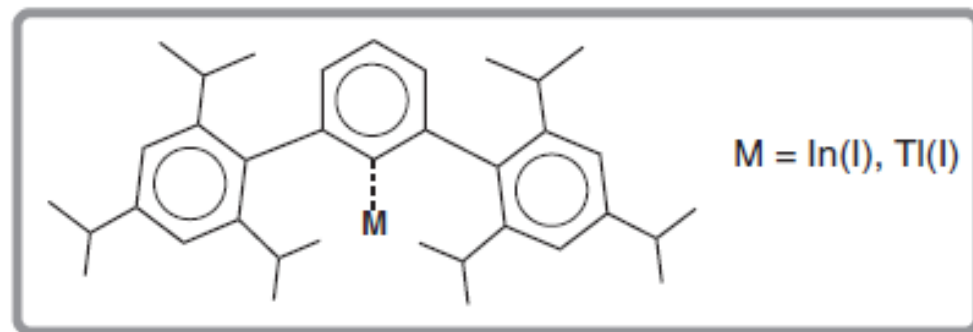
- พบน้อยมาก ยกเว้นการรวมตัวของ metal ion กับ bulky ligand บางชนิดซึ่งมีความเสถียรในสถานะแก๊ส (เนื่องจากเมื่ออยู่ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย โมเลกุลน้ำจะเข้ารวมตัวด้วยทำให้มี $CN > 1$)
- ตัวอย่างคือ สารประกอบของ Tl^+ หรือ In^+ รวมกับ ligand คือ $2,6-Trip_2(C_6H_3)$ (Trip = 2,4,6 - $iPr_3C_6H_2$ โดยที่ iPr = isopropyl)



ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 325)

Coordination compounds with C.N. = 1

- หากสรุปเป็นโครงสร้างอย่างง่ายดังรูป



ที่มา : (G.A. Lawrance, 2010)

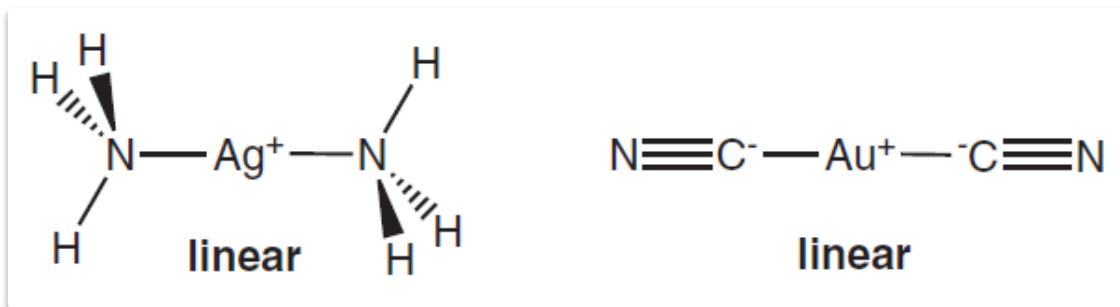
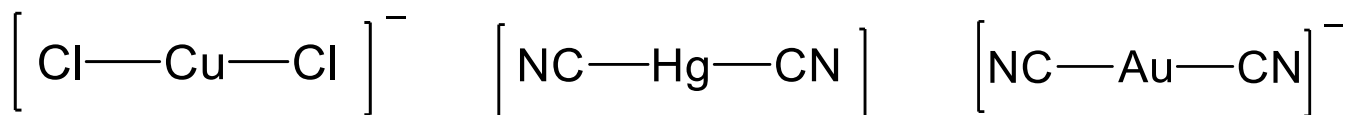
จะเห็นว่า พันธะเดี่ยวที่เชื่อมระหว่างวงแหวนสามารถหมุนได้ $\rightarrow$ เปิดช่องว่างให้ ligand อื่นเข้า coordinate ได้ง่าย $\rightarrow$ โครงสร้างแบบ C.N. = 1 จึงหาได้ยากมากๆ

พบว่า ถ้า metal ion เป็น Mn^+ หรือ Fe^+ $\rightarrow$ สารเชิงซ้อนจะรวมตัวกัน โดยจะเชื่อมผ่าน ligand ของโมเลกุลข้างเคียง

Coordination compounds with C.N. = 2

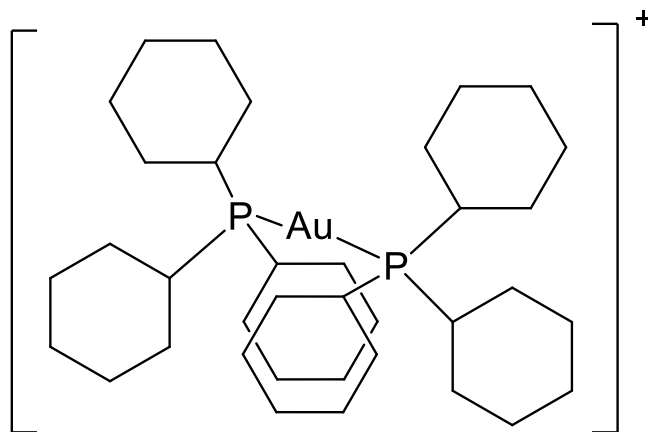
- สารประกอบกลุ่มนี้ก็พบน้อยเช่นกัน โดย d^{10} metal ion มีแนวโน้มจะเกิด C.N. = 2 ได้ง่าย และรูปร่างมักเป็น **linear** (เส้นตรง)
- ตัวอย่างที่รู้จักกันดีมากที่สุดตัวหนึ่งคือ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ จัดเรียง e^- เป็น $4d^{10}$ (e^- เต็มใน d-orbital)

$$\left[\text{H}_3\text{N} - \text{Ag} - \text{NH}_3 \right]^+ \quad \text{diammine silver (I) ion}$$
- ไอออนโลหะชนิดอื่นที่มี C.N. = 2 เช่น $[\text{CuCl}_2]^-$ $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ และ $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$



Coordination compounds with C.N. = 2

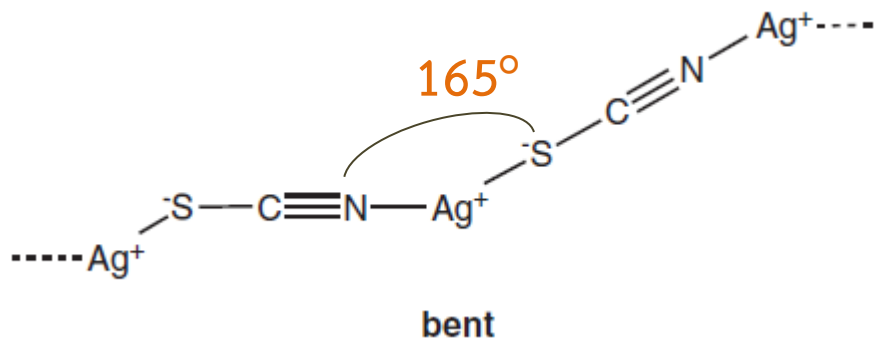
- Ligand ขนาดใหญ่ที่ประกอบด้วย R_3P ($R = \text{alkyl}$ หรือ aryl) สามารถสร้างพันธะกับ Au^+ ได้สารประกอบที่มีสูตรทั่วไปคือ $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2]^+$ ตัวอย่างคือ $[\text{Au}\{\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_3\}_2]^+$



โครงสร้างของไอออนเชิงซ้อนนี้ พบจากการศึกษาด้วยเทคนิค X-ray crystallography (Housecroft & Sharpe, 2001 : 441)

Coordination compounds with C.N. = 2

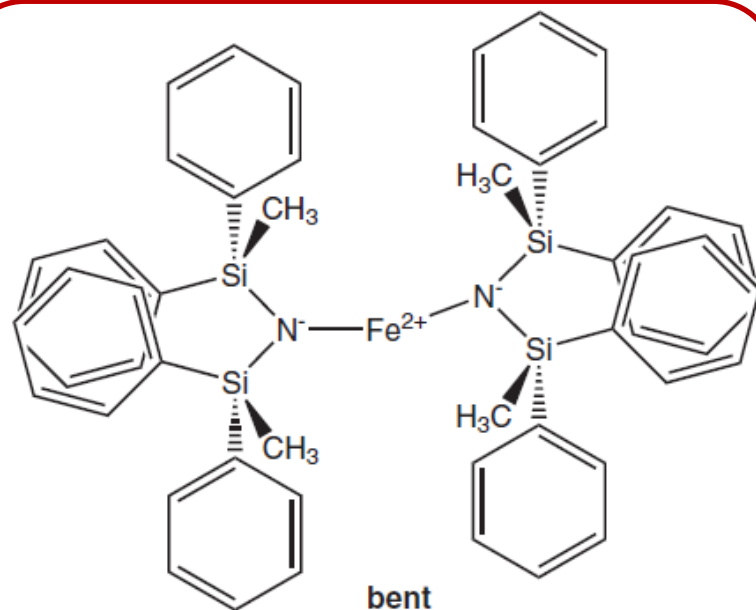
- พบว่าสารเชิงซ้อนที่มี C.N. = 2 บางชนิดจะมีมุมพันธะ บิดเบี้ยว ไปจาก linear



ที่มา : (G.A. Lawrance, 2010)

Ag(SCN)

- สถานะของแข็งจะเกิดเป็น polymer
--CSN—**Ag**—SCN-- (C.N. = 2) ต่อเนื่องกันไป
- มุมพันธะ N-Ag-S = 165° เป็น **bent structure**
เนื่องจากอิทธิพลของ lone paired e^- จำนวนมากบน pseudo-tetrahedral S ทำให้แกนด้าน Ag-SCN โค้งเข้า

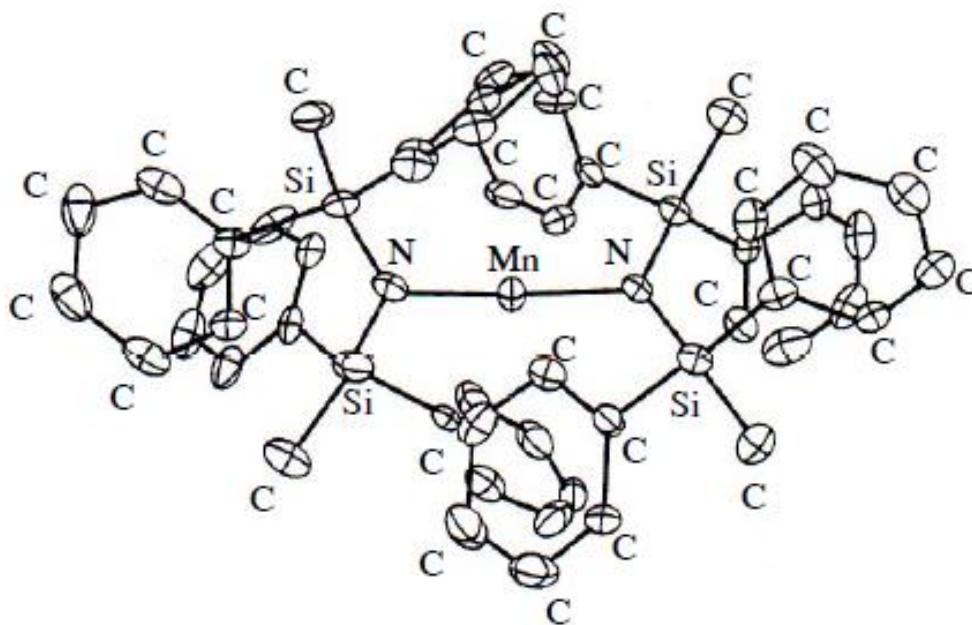


$[\text{Fe}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}_2]$

- ligand ที่ bulky มากๆ ทำให้ d^6 metal ซึ่งมักจะเกิด cpx ซึ่งมี C.N. สูง สามารถเกิด C.N. ต่ำๆ ได้ แต่ steric ของ ligand ทำให้มุมพันธะ N-Fe-N เหลือ 170°

Coordination compounds with C.N. = 2

- สารประกอบของ $\text{Mn}^{2+} \rightarrow d^5$ สามารถเกิดสารประกอบที่มี C.N. = 2 ได้เช่นกัน คือ $\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMePh}_2)_2]$ (คล้ายกับกรณีของ Fe^{2+} complex)

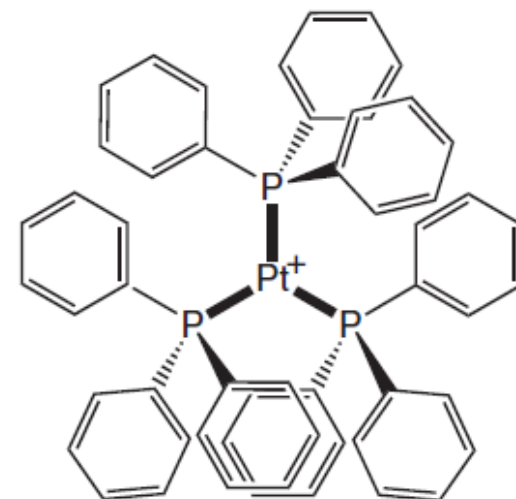
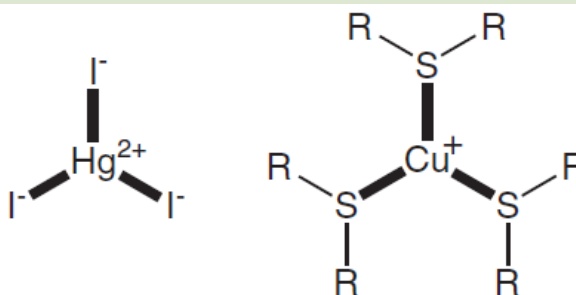


ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 326)

Coordination compounds with C.N. = 3

- Metal ion ที่มี d-electrons มากๆ เช่น d^8 , d^9 , d^{10} มักเกิด complex แบบ C.N. = 3
- d^{10} metal ion ได้แก่ Au^+ , Cu^+ , Ag^+ $\rightarrow$ เกิด C.N. = 3 ได้ด้วย (นอกจาก C.N. = 2)
- โครงสร้างของสารประกอบจะเป็น trigonal planar ตัวอย่างเช่น

Metal ion (d^{10})	Complex
Cu^+	$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{SPMe}_3)_3]^+$
Ag^+	$[\text{AgTe}_7]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]^+$
Au^+	$[\text{Au}\{\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\}_3]^+$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]^+$
Hg^{2+}	$[\text{HgI}_3]^-$, $[\text{Hg}(\text{SPh}_3)_3]^-$
Pt^0	$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$

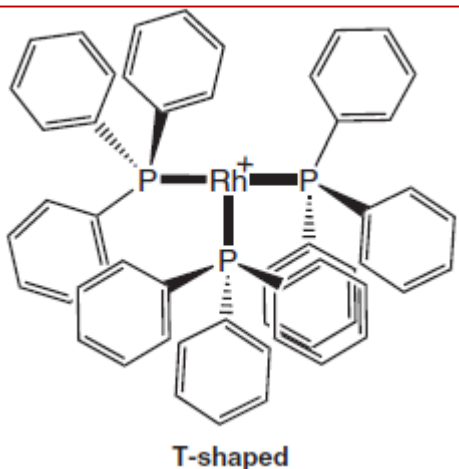
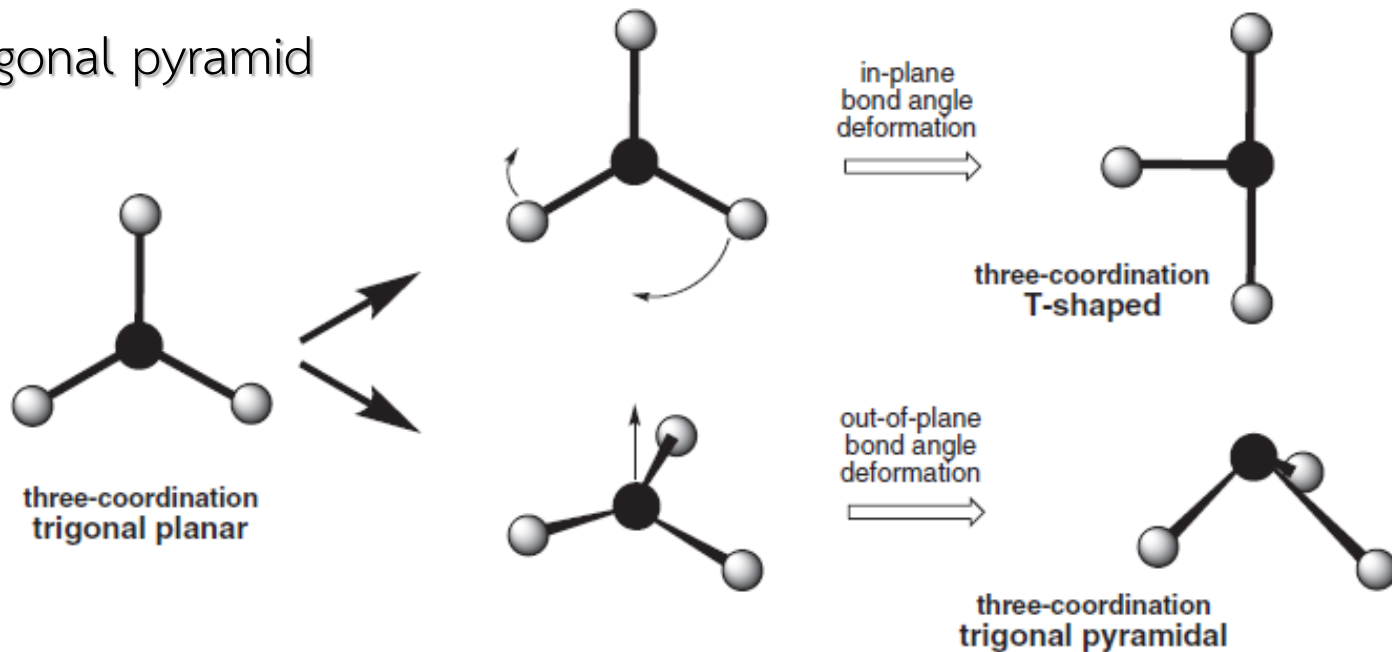


ที่มา : (G.A. Lawrance, 2010)

Coordination compounds with C.N. = 3

- นอกจากนี้ ยังเกิดโครงสร้างที่ distort มาจาก trigonal planar ได้อีก 2 แบบ คือ T-shape และ trigonal pyramid

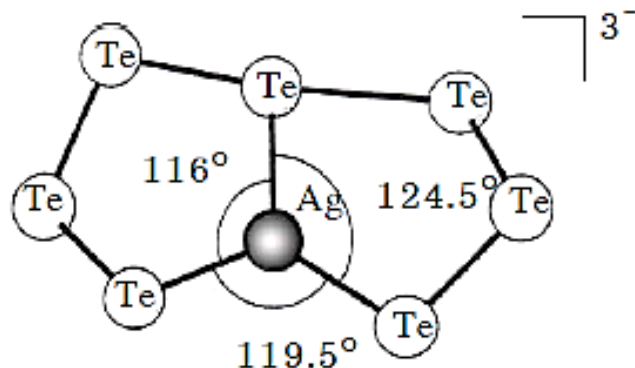
ที่มา : (G.A. Lawrance, 2010)



$[\text{Rh}(\text{PR}_3)_3]^+$ เมื่อ $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ จะต่างกับกรณี Pt ซึ่งมีรูปร่างเป็น trigonal planar โดย

- มีรูปร่างเป็น T-shape
- มุมพันธะ P-Rh-P หนึ่ง $\sim 180^\circ$ ส่วนอีกสองมุมมีค่า $\sim 90^\circ$
- ความยาวพันธะ Rh-P ทั้งสามไม่เท่ากัน

Coordination compounds with C.N. = 3

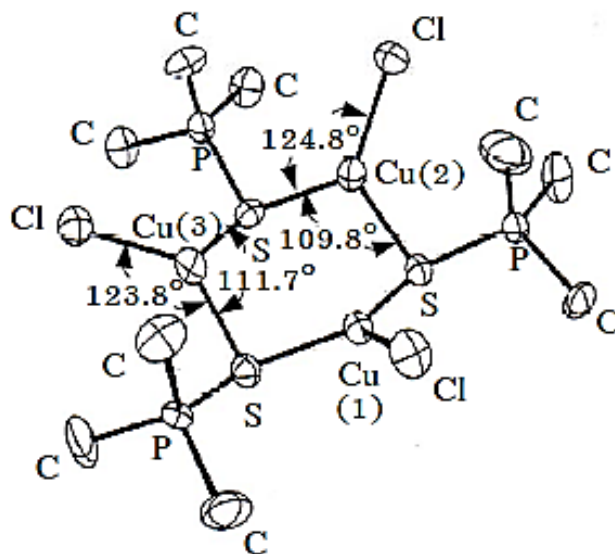


ที่มา : (Housecroft & Sharpe, 2001 : 441)

- Trigonal planar ที่สมบูรณ์ $\rightarrow$ มุมที่อะตอมกลาง 3 มุมจะเท่ากัน คือ 120°
- แต่จะเห็นว่า Te ทั้ง 7 อะตอมจับกันเป็นวง จึงทำให้ไม่มีอิสระในการเกิดพันธะกับ Ag^+
 $\rightarrow$ มุมทั้ง 3 จึงไม่เท่ากันและไม่เท่ากับ $120^\circ \rightarrow$ *distorted trigonal planar*
 (บิดเบี้ยวเล็กน้อย)

Coordination compounds with C.N. = 3

- สารประกอบที่มี ligand ขนาดใหญ่ เช่น PPh_3 , $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$, SPMe_3
 - เกิดความเกะกะจน ligand อื่นไม่สามารถเข้ามารวมกับอะตอมกลางได้อีก
 - อาจมีโครงสร้างที่เป็นวง เช่น $[\text{Cu}(\text{SPMe}_3)\text{Cl}]_3$

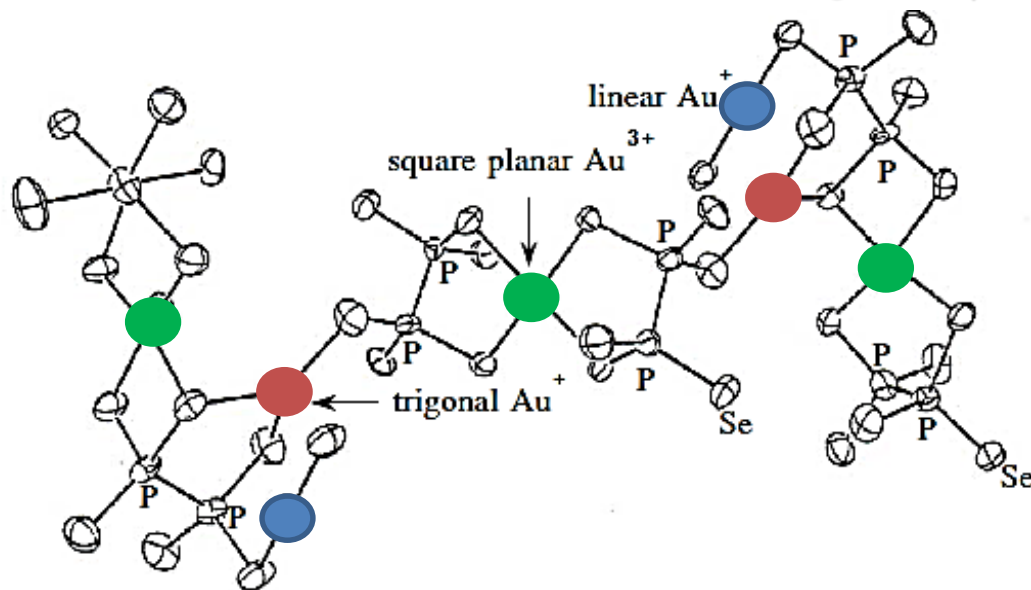


ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 326)

- เนื่องจากการต่อเป็นวงทำให้มุมทั้ง 3 รอบอะตอม Cu(1), Cu(2) และ Cu(3) ไม่เท่ากัน และไม่เท่ากับ 120°

Coordination compounds with C.N. = 3

- อีกตัวอย่างหนึ่งของ complex ของ Au ได้แก่ $K_2Au_2P_2Se_6$ โดยพบว่า
 - ในโครงสร้างนี้ Au จะมี oxidation no. +1 และ +3
 - มีโครงสร้างได้ถึง 3 แบบ คือ *linear*, *trigonal planar*, และ *square planar*

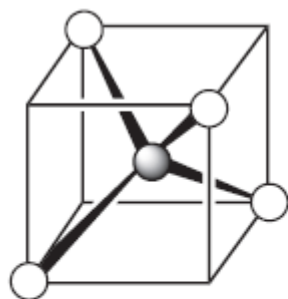


ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 327)

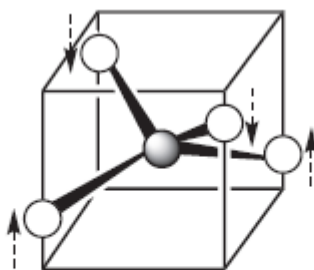
- $[P_2Se_6]^{4-}$ เป็นไอออนเชื่อม Au^+ ทำให้เกิดโครงสร้างแบบ linear และ trigonal planar ส่วน Au^{3+} เกิดโครงสร้างแบบ square planar ต่อกันเป็นโซ่เปิดยาวที่สามารถเกิดพันธะกับ K^+ ได้

Coordination compounds with C.N. = 4

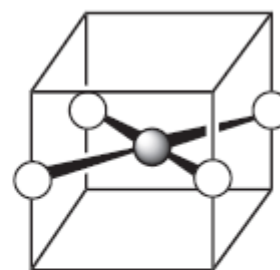
- มีรูปร่างที่สำคัญ 2 แบบ → tetrahedral และ square planar
- Tetrahedral → ได้จากการใช้ทฤษฎี VSEPR
 square planar → จากการศึกษาวิจัย และหลักฐานตัวอย่างจริงที่ค้นพบ จึงทำให้ทราบว่าโครงสร้างแบบนี้ด้วยสำหรับ C.N. = 4
- สำหรับสารเชิงซ้อน สามารถเกิดโครงสร้างที่ distort ไปจากเดิมและอาจอยู่ระหว่าง 2 โครงสร้างนี้ นั่นคือมีการบิดแขนพันธะและมุมพันธะโดยไม่มีการแตกพันธะออกไป



tetrahedral
(T_d)



intermediate
(D_{2d})



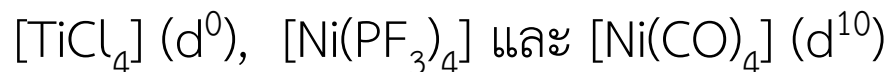
square planar
(D_{4h})

Coordination compounds with C.N. = 4

- ตัวอย่างเช่น $[\text{MCl}_4]^{2-} \rightarrow d^7 (\text{Co}^{2+})$, tetrahedral $\rightarrow T_d$ point group
 $d^8 (\text{Ni}^{2+})$, intermediated geometry $\rightarrow D_{2d}$ point group
 $d^9 (\text{Cu}^{2+})$, square planar $\rightarrow D_{4h}$ point group

1) tetrahedral หรือ distorted tetrahedral

- พบได้ทั้งใน complex ที่เป็นกลาง และไอออน เช่น



d^n อื่นๆ ยกเว้น d^3 ก็เกิด tetrahedral ได้แต่ตัวอย่างไม่มาก และมักเป็น 1st row txn

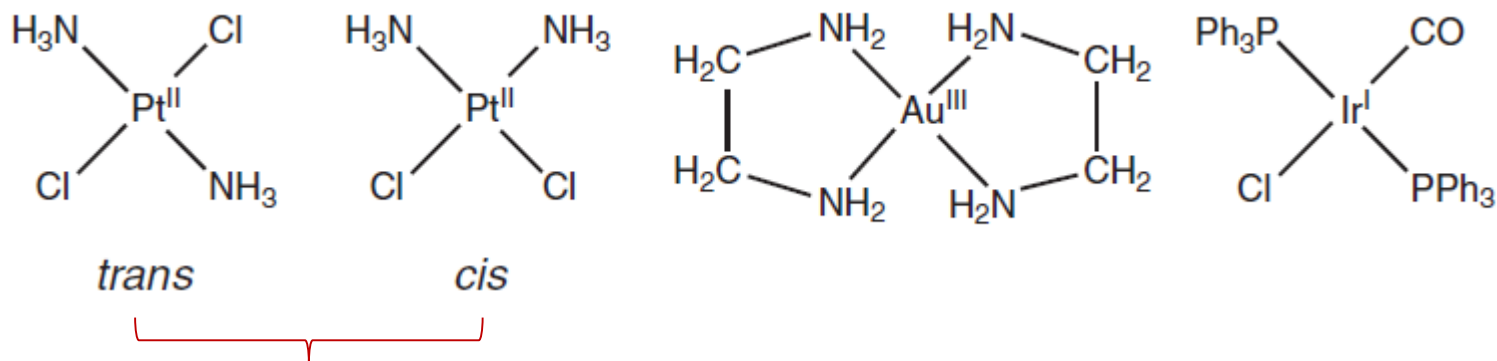
- ไอออนลบเชิงซ้อน มักมีโครงสร้างเป็น tetrahedral เพราะลดแรงผลักระหว่างไอออนลบด้วยกัน (มุมพันธะที่กว้างทำให้ inter-ligand repulsion น้อยลง)

- ถ้า ligand มีขนาดใหญ่ $\rightarrow$ steric effect มีผลมากกว่าในการจัดโครงสร้าง

Coordination compounds with C.N. = 4

2) square planar

- พบได้บ่อยใน d^8 complex เช่น Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II) and Au(III)



structural isomer $\rightarrow$ แสดงสมบัติต่างกัน

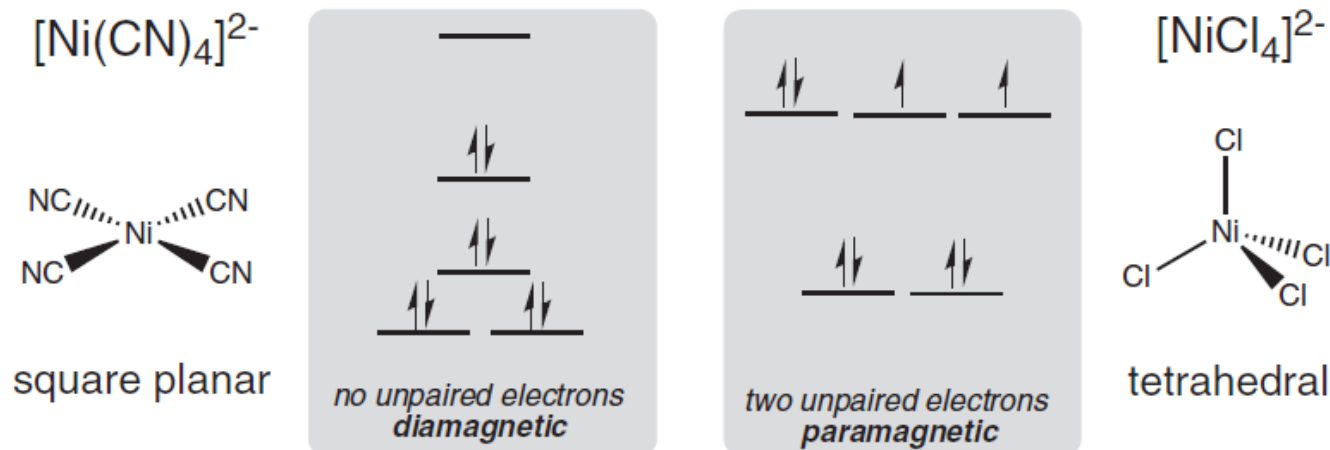
$\text{cis-[PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ หรือ cisplatin $\rightarrow$ well-known anti-cancer drug

$\text{trans-[PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ $\rightarrow$ not effective as a drug

* d^6 ถึง d^9 metal ion $\rightarrow$ เกิด square planar complex ได้เช่นเดียวกัน

Coordination compounds with C.N. = 4

- d^8 metal ion อาจเกิด square planar หรือ tetrahedral complex ขึ้นอยู่กับ ชนิดของ ligand (ligand-field effect) เช่น กรณีของ Ni^{2+} complex



* แยกความแตกต่างได้ง่ายจากการวัดสมบัติแม่เหล็ก

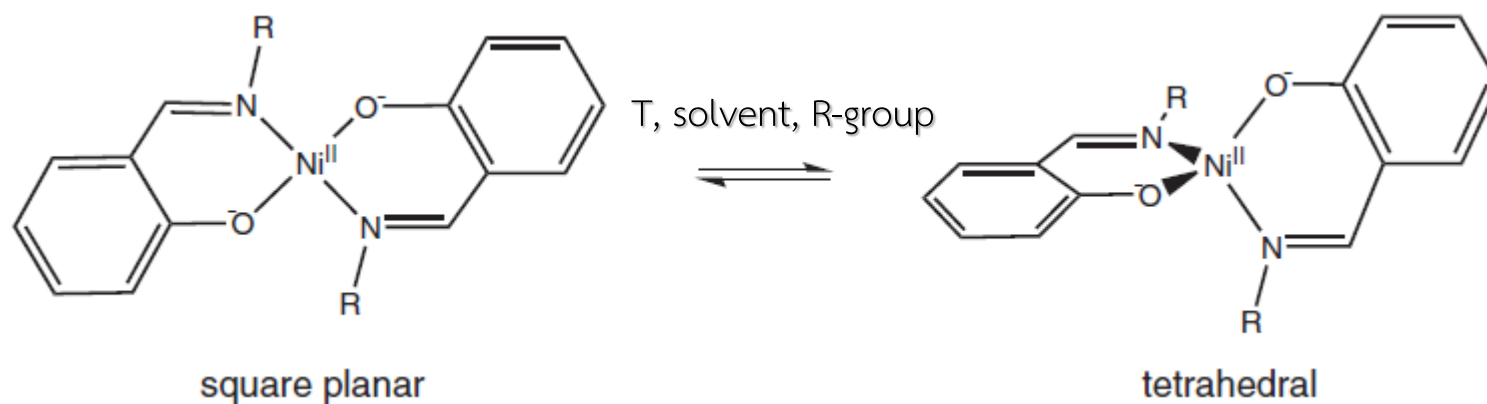
$[Ni(CN)_4]^{2-} \rightarrow$ strong-field ligand $\rightarrow$ diamagnetic $\rightarrow$ square planar

$[NiCl_4]^{2-} \rightarrow$ weak-field ligand $\rightarrow$ paramagnetic (2 unpaired e^-) $\rightarrow$ tetrahedral

- นอกจากนี้ยังแยกความแตกต่างได้จากลักษณะภายนอก เช่น สี และสมบัติทาง spectroscopy เป็นต้น

Coordination compounds with C.N. = 4

- ตัวอย่างของ complex ที่มี C.N. = 4 ซึ่งมีทั้ง 2 โครงสร้างอยู่ในสมดุล ได้แก่ complex ของ Ni^{2+} กับ chelated N,O-donor ligand ดังรูป

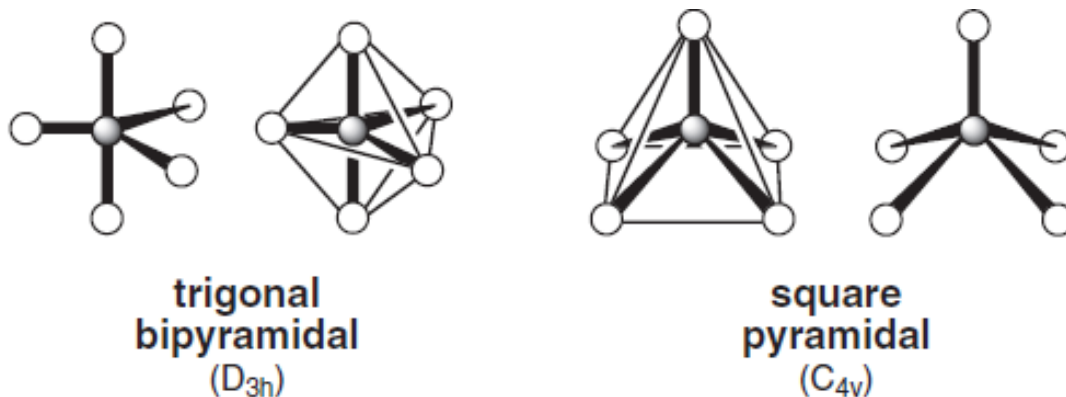


- ปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยน form ได้แก่ การเปลี่ยน อุณหภูมิ, ชนิดของ solvent และ หมู่ R ที่ต่อกับ N (imine group) ของ ligand

- การแยกแยะความแตกต่างทำได้ง่ายโดยดูจาก สี, ตำแหน่งและความเข้มของ absorption band

Coordination compounds with C.N. = 5

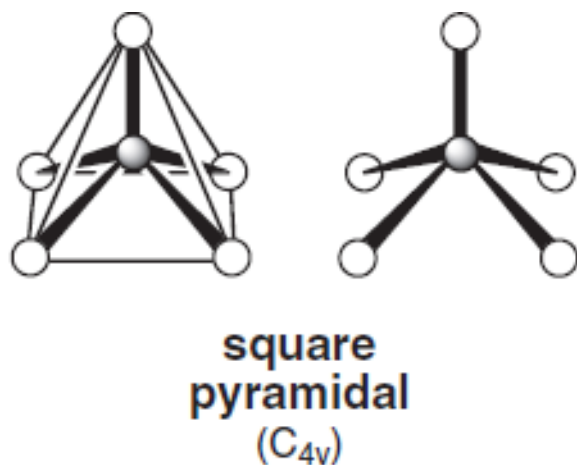
- 1st row transition metal ion ทุกตัวสามารถเกิด ML_5 complex ได้
- มักไม่ค่อยพบ complex ที่มี C.N. = 5 ของ heavier transition metals
- ทฤษฎี VSEPR ทำนายรูปร่างไว้ 2 แบบ → สอดคล้องกับผลการทดลอง ได้แก่ square pyramidal และ trigonal bipyramidal



- โครงสร้างแบบดั้งเดิมของ square pyramidal → เหมือน octahedral ที่หลุด ligand ออก 1 ตัว โดย metal ion อยู่ระนาบเดียวกับ square ligands

Coordination compounds with C.N. = 5

- แต่ในความเป็นจริง มักมีโครงสร้างแบบ distorted square pyramidal → metal ion อยู่เหนือ square plane ทำให้ มุมพันธะเพิ่มจาก 90° เป็น 105° → เสถียรกว่าแบบเดิม

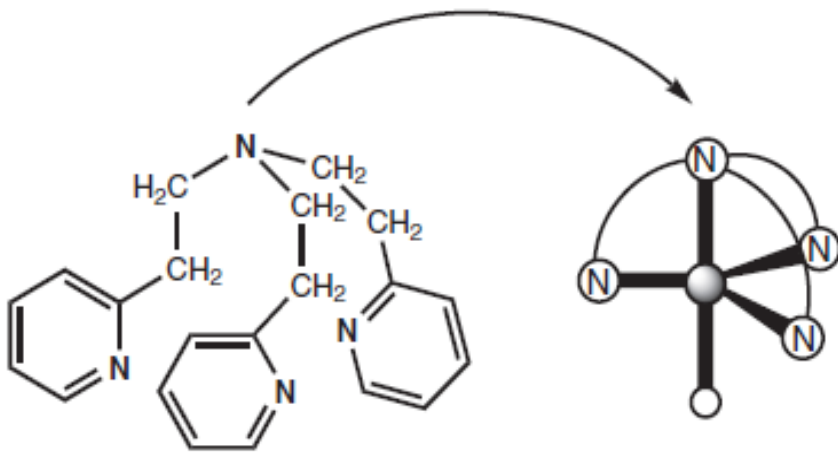


- เปรียบเทียบความเสถียร → $\text{tbp} > \text{distorted sq. py.} > \text{sq. py.}$
- สำหรับ coordination compounds → sq. pyramidal มักหมายถึง distorted form

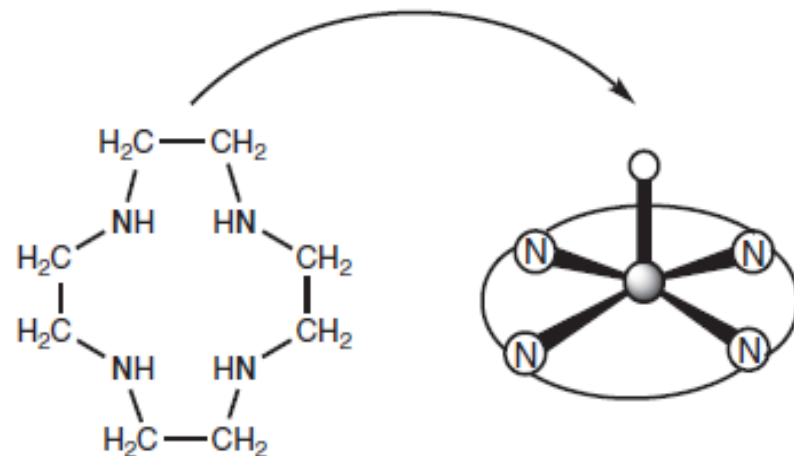
Coordination compounds with C.N. = 5

- จากความเสถียร $\rightarrow$ tbp จะพบได้บ่อยกว่า sq. py.

ยกเว้น เมื่อมีผลของความเกะกะ และรูปร่างของ polydentate ligands $\rightarrow$ จะเป็นปัจจัยสำคัญที่กำหนดโครงสร้าง



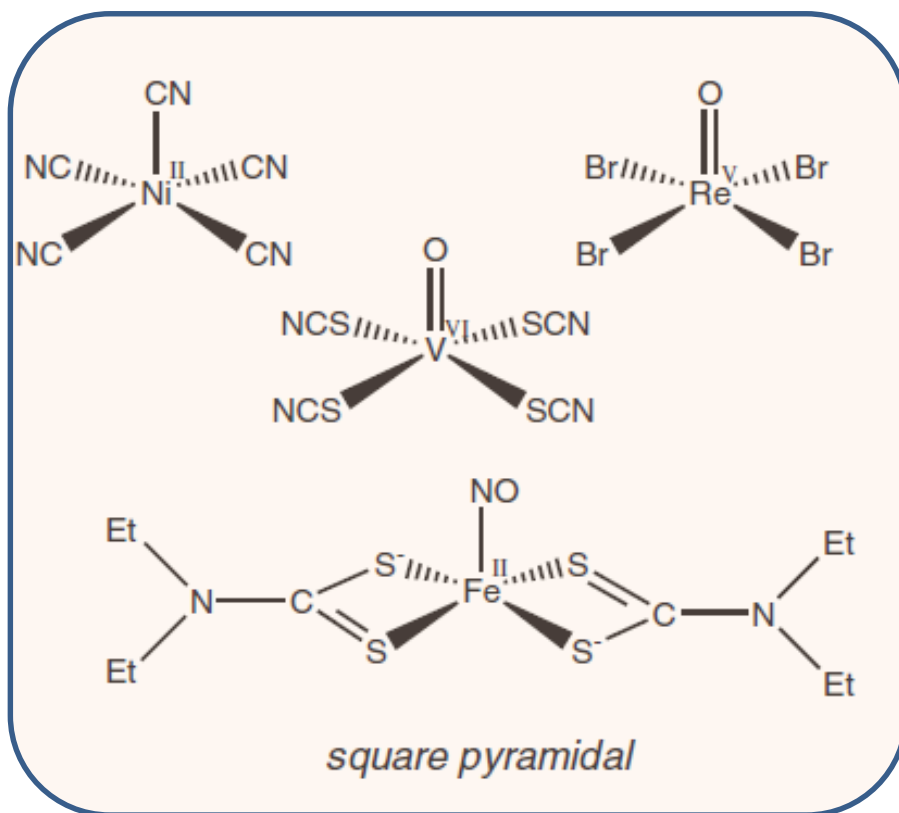
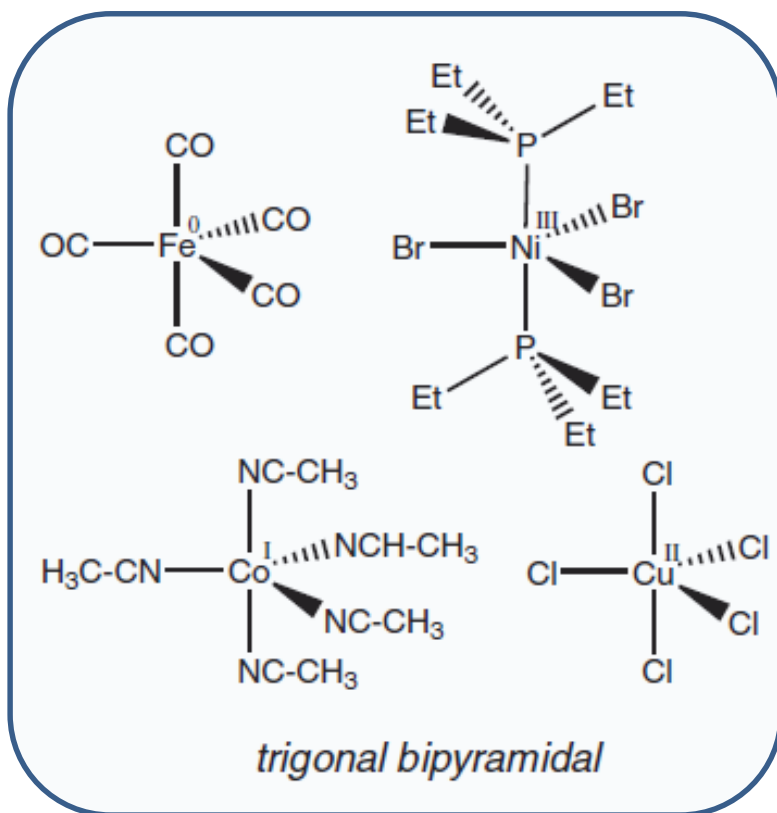
Trigonal bipyramidal (tbp)



Square pyramidal

Coordination compounds with C.N. = 5

- ตัวอย่างอื่นของ complex ที่มี C.N. = 5 ได้แก่



Coordination compounds with C.N. = 5

- การเกิด distortion ไปจากโครงสร้างหลัก → มีผลต่อความยาวและมุมพันธะ ที่วัดได้
- ตัวอย่างเช่น

$[\text{Co}(\text{NCCH}_3)_5]^+$ (tbp) → 3 axial Co-N bonds ยาวกว่า 3 equatorial bonds 5 pm

$[\text{CuCl}_5]^{3-}$ (tbp) → axial bonds สั้นกว่า equatorial bonds 95 pm

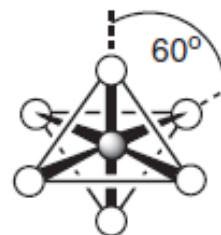
- กรณี sq. py. complex
 - metal ที่อยู่เหนือจาก square plane of donors ~ 48 pm → ส่งผลให้มุมพันธะเป็น 104° และความยาวพันธะ metal-donor bonds เท่ากับ 200 pm
 - 1 axial bond มีแนวโน้มยาวกว่า 4 equatorial bonds
เช่น $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, axial bond = 217 pm แต่ equatorial bond = 187 pm

Coordination compounds with C.N. = 6

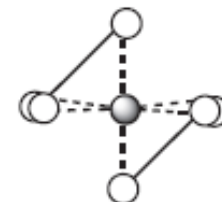
- ML_6 เป็นสารที่พบได้มากที่สุด และเกิดได้กับ transition metal ตั้งแต่ d^0 ถึง d^{10}
- ธาตุใน s- และ p-block ก็เกิด complex ประเภหานี้ได้เช่นเดียวกัน
- โครงสร้างพบได้ 2 แบบ คือ octahedral (most common) และ trigonal prismatic (rare)



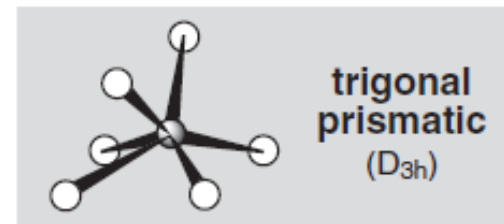
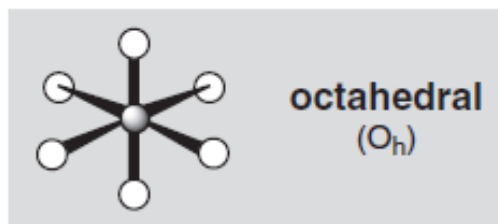
(a)



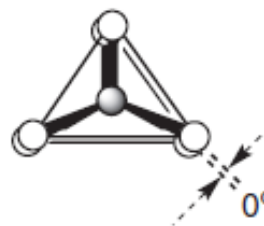
(b)



(c)



(d)



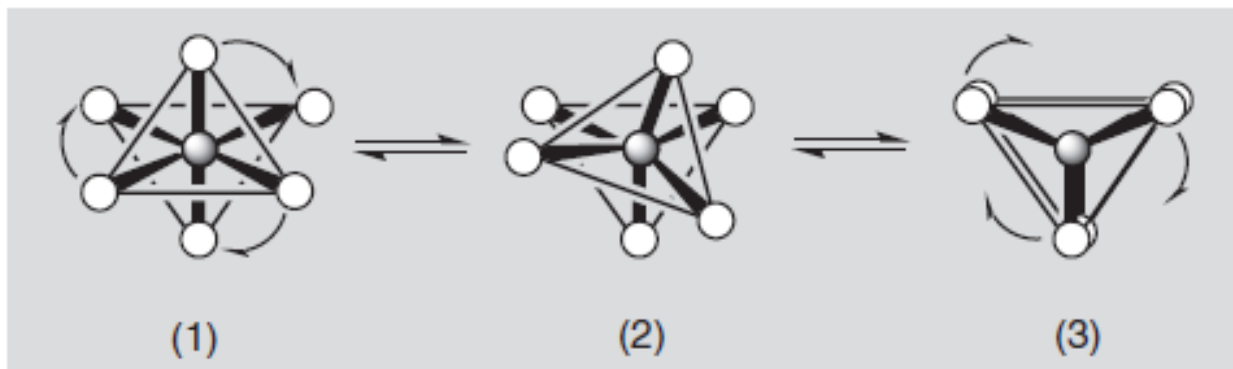
(e)



(f)

Coordination compounds with C.N. = 6

- อย่างไรก็ตาม มี complex หลายชนิดที่มีโครงสร้างอยู่ระหว่าง 2 โครงสร้างหลัก (เกิดการบิดหมุนของ 2 triangular faces ไปเป็นมุมระหว่าง $0-60^\circ$)

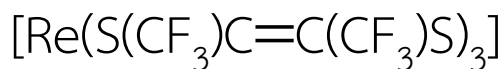


- โครงสร้างแบบ trigonal prismatic เกิดขึ้นจากอิทธิพลของ ligand $\rightarrow$ ตัวอย่าง ได้แก่ complex ของ d^0 หรือ d^1 metal กับ monodentate ligand, $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$, $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$, $[\text{Hf}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$
- Fairly rigid chelate ligands บางชนิด จะเกิดการบิดหมุนไปจาก octahedral จนมีโครงสร้างเป็น trigonal prismatic

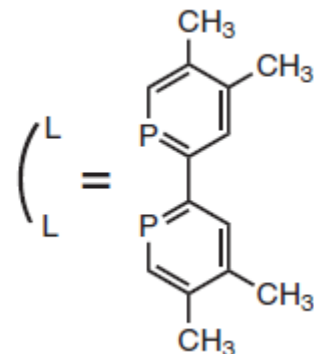
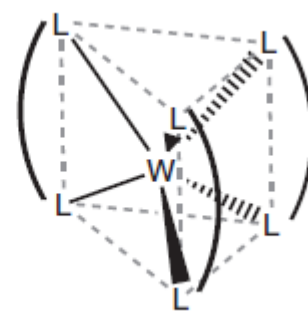
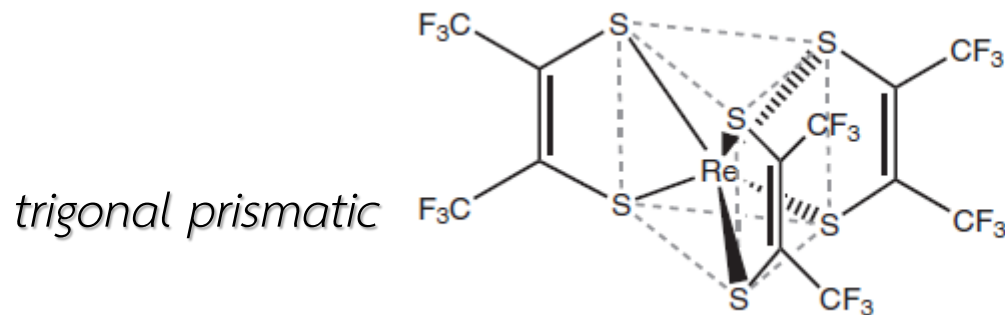
Coordination compounds with C.N. = 6

- ตัวอย่างเช่น

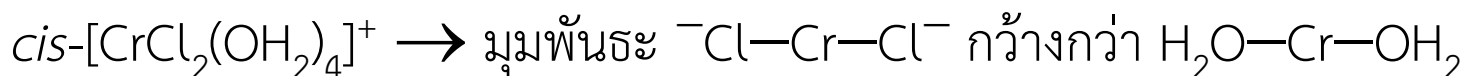
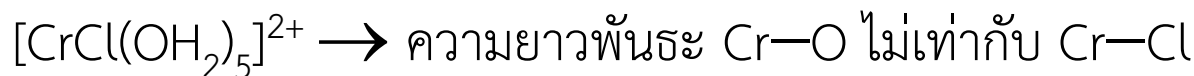
dithiolates, $^-\text{S}-(\text{R})\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{S}^-$ เกิด trigonal prismatic Re(VI) complex,



complex ของ tungsten(0) กับ chelate ที่มี P-donors

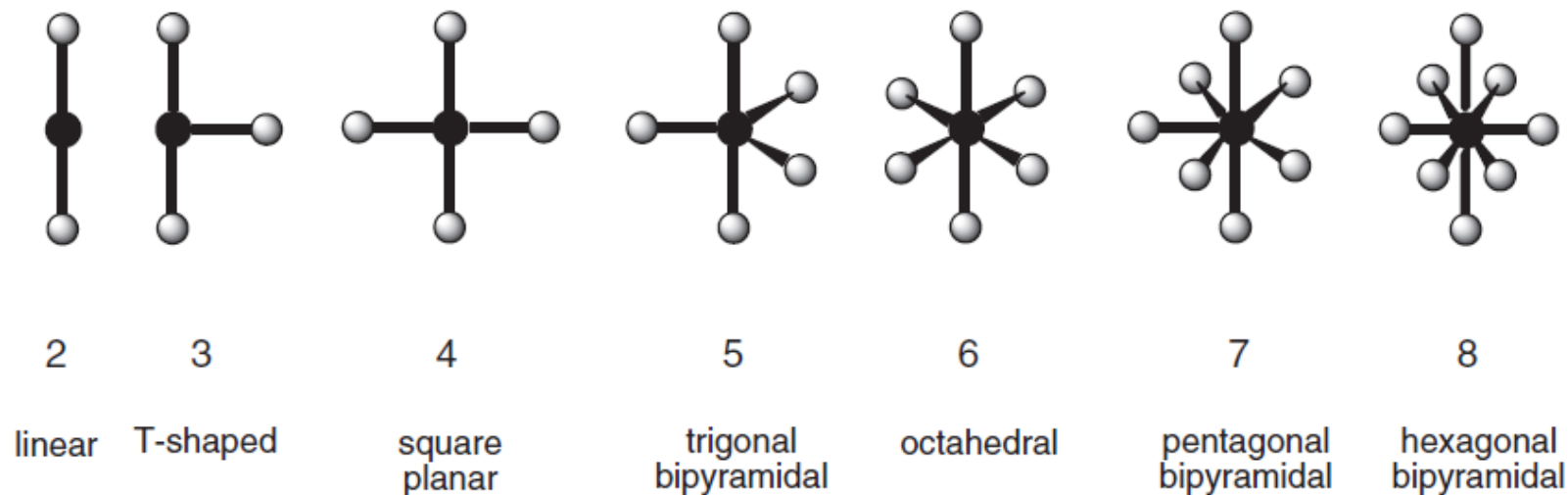


- mixture ligands or sets of ligands with different donors $\rightarrow$ distortion of pure octahedral form ตัวอย่างเช่น



Coordination compounds with higher C.N.

- Coordination compounds ที่มี C.N. $> 6 \rightarrow$ อาจพบได้สูงถึง 14
- ในที่นี้จะกล่าวถึงเพียงแค่ ML_7 ถึง ML_9
- แนวโน้มของรูปร่างที่สัมพันธ์กัน จาก C.N. = 2 ถึง 8 $\rightarrow$ ได้จากการเติม ligand เข้าที่
ละหุ่ รอบ central plane

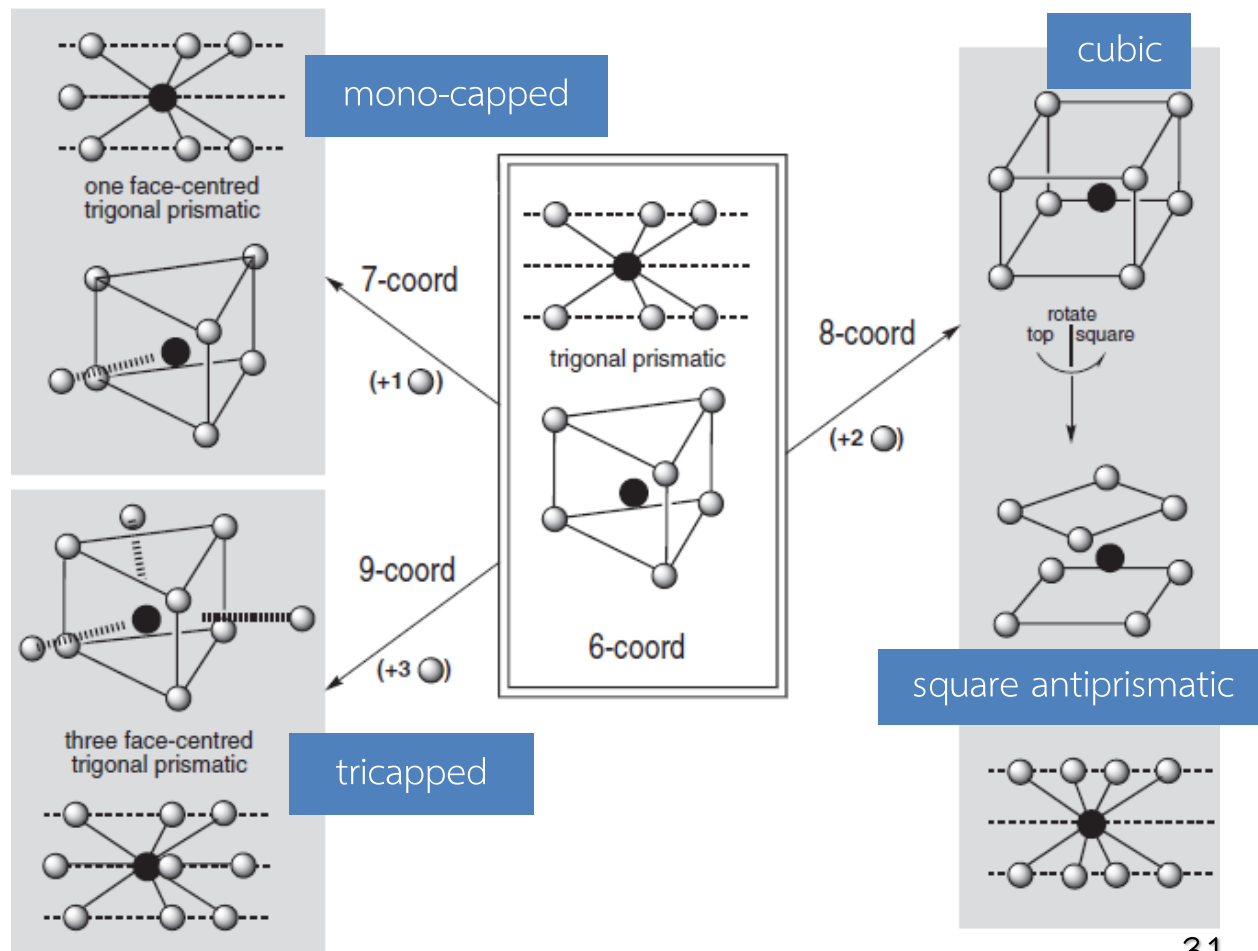


- ทำให้ C.N. = 7 มีโครงสร้างเป็น pentagonal bipyramidal
C.N. = 8 มีโครงสร้างเป็น hexagonal bipyramidal

Coordination compounds with higher C.N.

- ขนาดของอะตอมกลางและ ligand ที่ล้อมรอบมีผลอย่างมาก → ความยาวพันธะ M—L จะมากขึ้นในแนวที่มี ligand ล้อมอยู่หนาแน่น เพื่อลดแรงผลักระหว่าง ligand

- โครงสร้างที่เกิดจากการขยาย C.N. ให้มากขึ้น อาจทำได้โดยการขยายชั้น หรือระนาบของ donor atom รอบอะตอมกลาง ดังรูป

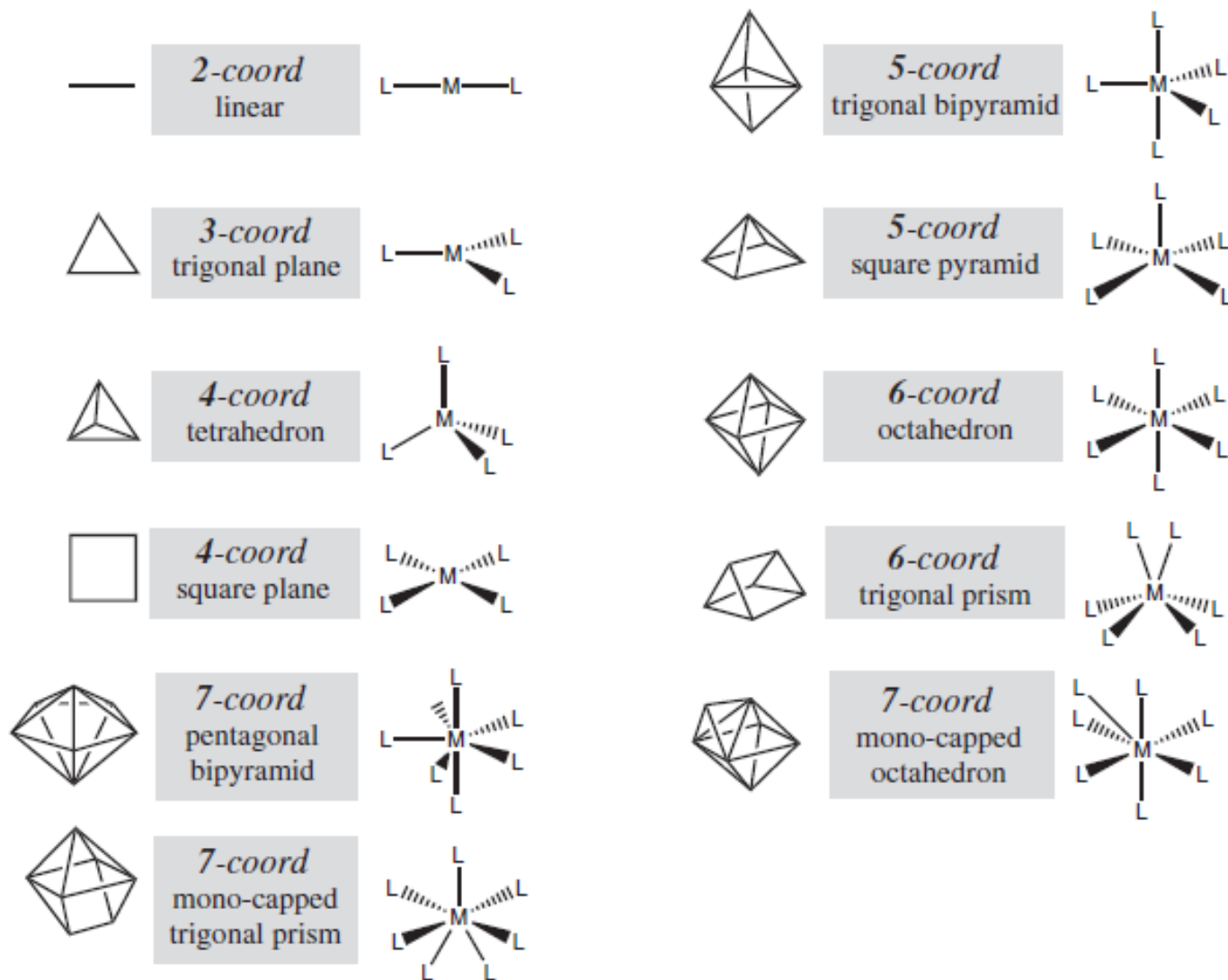


Coordination compounds with higher C.N.

- $[\text{MF}_8]^{5-}$ complex ion เมื่อ $\text{M} = \text{Pr(III)} \rightarrow \text{cubic}$
เมื่อ $\text{M} = \text{Ta(III)} \rightarrow \text{square antiprismatic}$
- ขนาดของ ligand มีผลจำนวน C.N. และรูปร่าง ตัวอย่างเช่น
 $[\text{ZrF}_7]^{3-} \rightarrow \text{F}^- \text{ coordinate กับ } \text{Zr(IV)} \rightarrow \text{C.N.} = 7 \rightarrow \text{pentagonal bipyramidal}$
 $[\text{ReH}_9]^{2-} \rightarrow \text{H}^- \text{ coordinate กับ } \text{Re(VII)} \rightarrow \text{C.N.} = 9 \rightarrow \text{tricapped trigonal prismatic}$
- ขนาด metal ion ใหญ่ขึ้น และความยาวของพันธะ M-L มากขึ้น $\rightarrow$ แนวโน้มมีโครงสร้างที่ C.N. สูงขึ้น
- d-block $\rightarrow$ มีแนวโน้มเกิด $\text{C.N.} \leq 6$ complex
f-block $\rightarrow$ มีแนวโน้มเกิด $\text{C.N.} \geq 7$ complex
- ตัวอย่างกรณี $\text{C.N.} > 9 \rightarrow \text{bicapped square antiprism (C.N.} = 10)$
octadecahedron (C.N. = 11) , icosahedron (C.N. = 12)

Coordination compounds with higher C.N.

- โครงสร้างของ complexes ที่มี C.N. = 2 ถึง 9

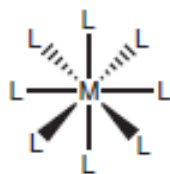


Coordination compounds with higher C.N.

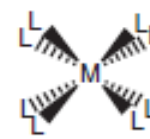
- สรุปรูปโครงสร้าง (ต่อ)



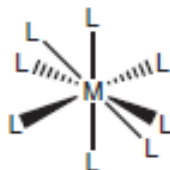
8-coord
hexagonal
bipyramid



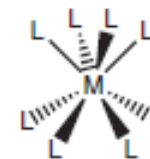
8-coord
cubic



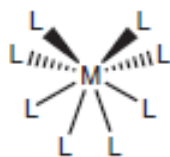
8-coord
di-capped
octahedron



8-coord
square
antiprism



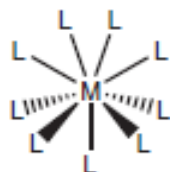
8-coord
di-capped
trigonal prism



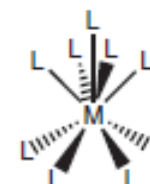
8-coord
dodecahedron



9-coord
tri-capped
trigonal prism



9-coord
mono-capped
square antiprism



Metal Ion Influences

- อิทธิพลจาก metal ions ต่อโครงสร้างของ coordination compounds ประกอบด้วย
 - 1) จำนวน d electrons ของ metal ion
 - 2) ขนาดของ metal ion และความยาวพันธะระหว่าง metal ion–ligand donor group
- ถ้าจำนวน d e⁻ เท่ากัน → M-L bond สั้นลง เมื่อประจุของ metal ion เพิ่มขึ้น
- ขนาดของ metal ions ตามหมู่ (จาก 1st row ถึง 3rd row transition metal) เพิ่มขึ้น → M-L ยาวขึ้น
- M-L bond สั้นลง 160-260 pm เมื่อ
 - highly positive charged metal ion
 - small anionic ligands
 - multiple bonds

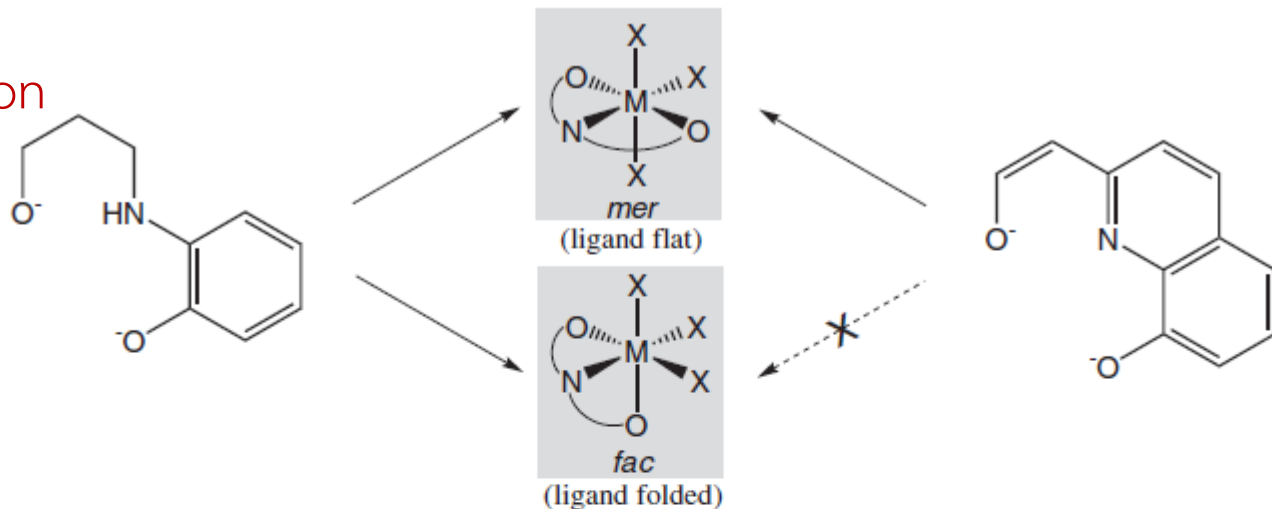
Metal Ion Influences

Metal ion	d-Electron configuration	Free ion radius (pm)	Typical M—O (pm)	Typical M—N (pm)	Typical M—Cl (pm)
Sc(III)	d ⁰	74.5	210	—	245
Ti(IV)	d ⁰	60.5	195	210	230
Ti(III)	d ¹	67	185	215	235
V(IV)	d ¹	58	185	205	215
V(III)	d ²	64	215	225	235
Cr(III)	d ³	61.5	195	210	235
Mn(IV)	d ³	53	185	210	230
Cr(II)	d ⁴	80	200	215	245
Mn(III)	d ⁴	64.5	195	205	230
Mn(II)	d ⁵	83	215	240	250
Fe(III)	d ⁵	64.5	190	205	230
Fe(II)	d ⁶	78	205	215	240
Co(III)	d ⁶	61	185	195	225
<i>Rh(III)</i>	<i>d⁶</i>	<i>66.5</i>	<i>195</i>	<i>205</i>	<i>235</i>
<i>Ir(III)</i>	<i>d⁶</i>	<i>68</i>	<i>210</i>	<i>215</i>	<i>240</i>
Co(II)	d ⁷	74.5	205	220	240
Ni(II)	d ⁸	69	205	210	235
Cu(II)	d ⁹	73	200	200	225
Zn(II)	d ¹⁰	74	205	210	230

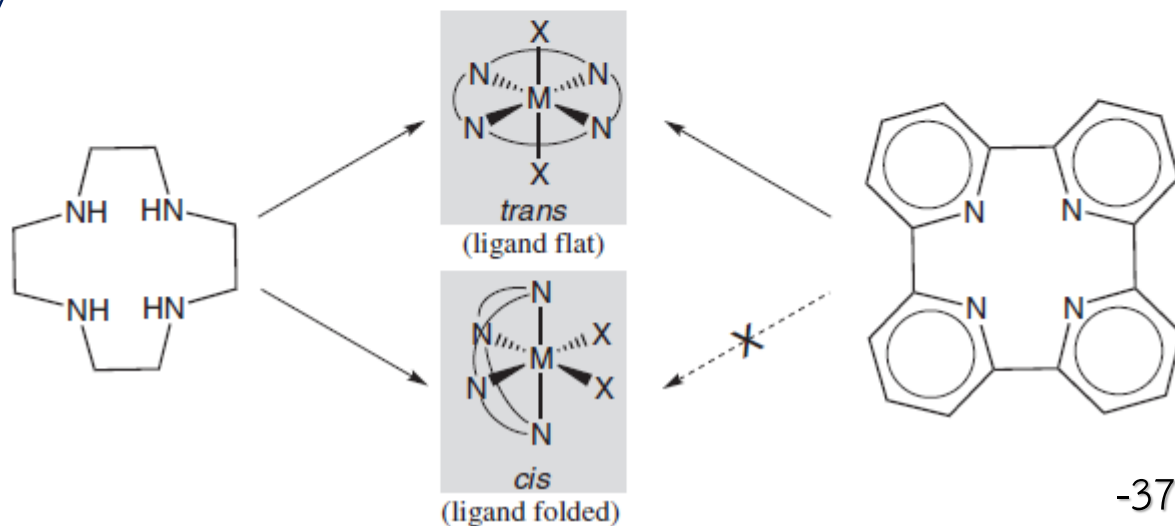
Ligand Influences

- อิทธิพลของ ligand ต่อโครงสร้างของ coordination compounds ประกอบด้วย

1) ligand-ligand repulsion



2) ligand rigidity or geometry

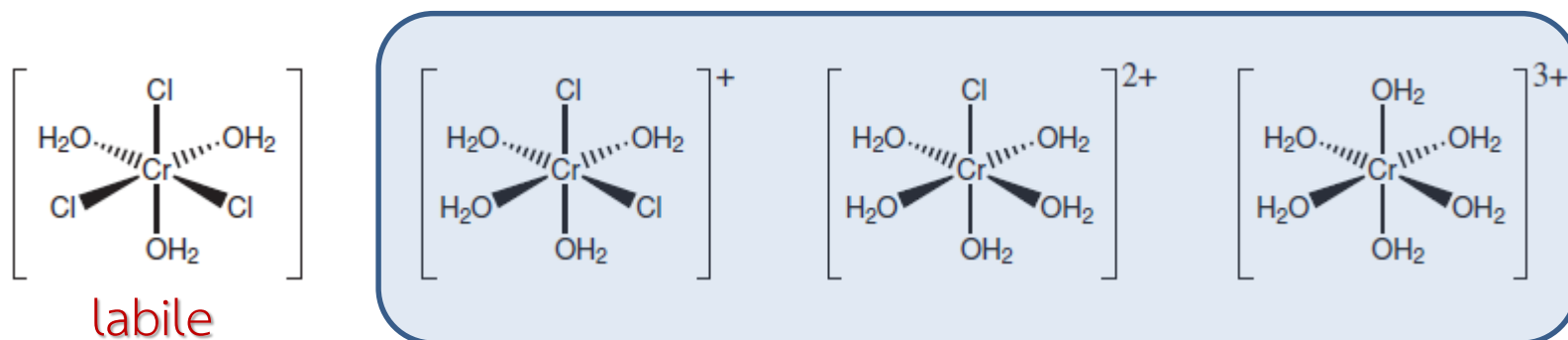


Isomerism

1. Constitutional (Structural) Isomerism

“Species of the same empirical formula but clearly different physical properties associated with different atom connectivity.” (ที่มา : (G.A. Lawrance, 2010))

1.1) Hydrate isomer



$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (inert compound) → จากการศึกษ พบว่ามี 3 forms คือ

a) $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{dark green}$, commercial **

b) $[\text{CrCl}(\text{OH}_2)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

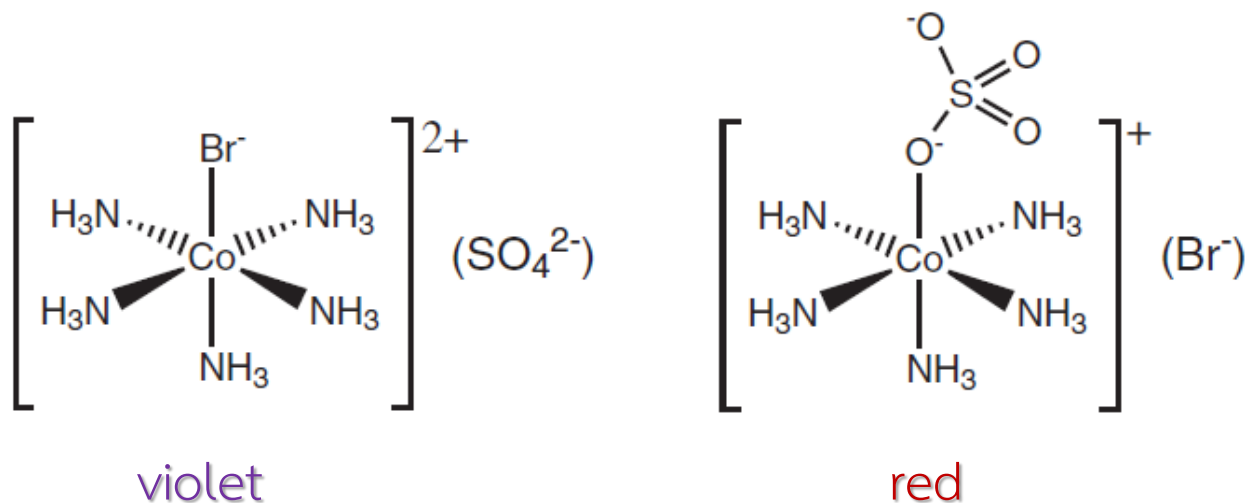
c) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$

แยกความแตกต่างจาก สี,
ประจุ และ จำนวน ions

Isomerism

1. Constitutional (Structural) Isomerism

1.2) Ionization Isomer



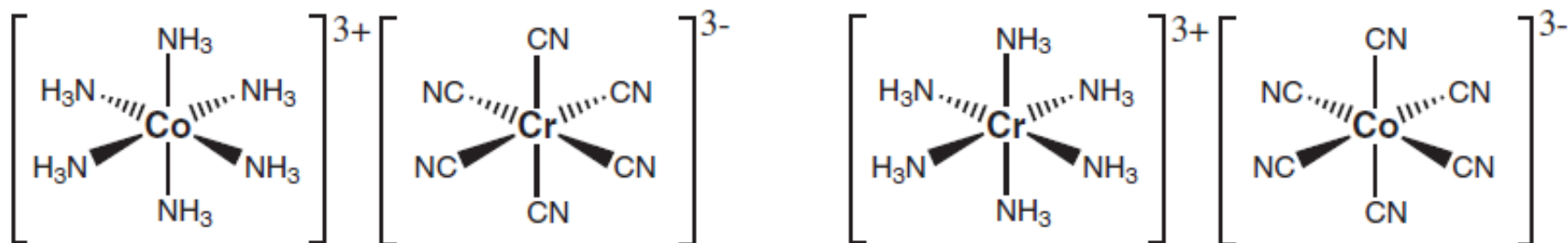
“ตกตะกอน BaSO_4 ”

Isomerism

1. Constitutional (Structural) Isomerism

1.3) Coordination Isomer

- complex salts ที่มี metal ions ปรากฏทั้งในส่วนที่เป็น cation และ anion และประกอบด้วย ligands 2 ชนิด จะมี coordination forms หลายแบบ
- ตัวอย่าง เช่น $\text{CoCr}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{NH}_3 \rightarrow$ โครงสร้างอาจเป็นได้ทั้ง $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ และ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ ดังรูป

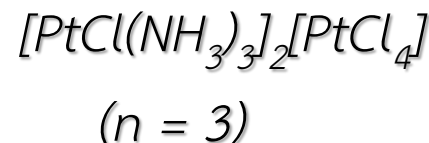
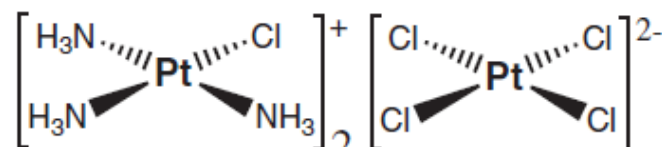
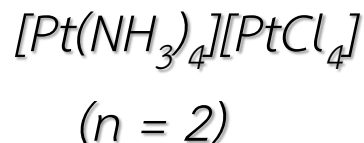
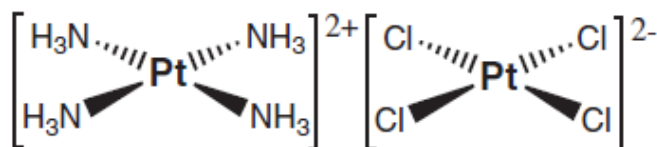
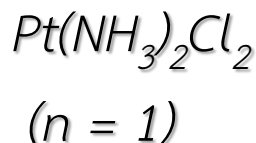
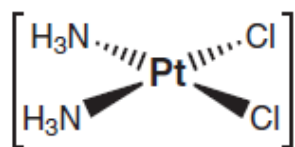


Isomerism

1. Constitutional (Structural) Isomerism

1.4) Polymerization Isomer

- ตัวอย่างได้แก่ complex ที่มีสูตรอย่างง่าย คือ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 \rightarrow$ โมเลกุลจริงอาจจะอยู่ในรูป $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]_n$ โดยที่มีตั้งแต่ $n = 1$ รวมทั้ง $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ ($n = 2$) และ $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtCl}_4]$ ($n = 3$) ดังรูป

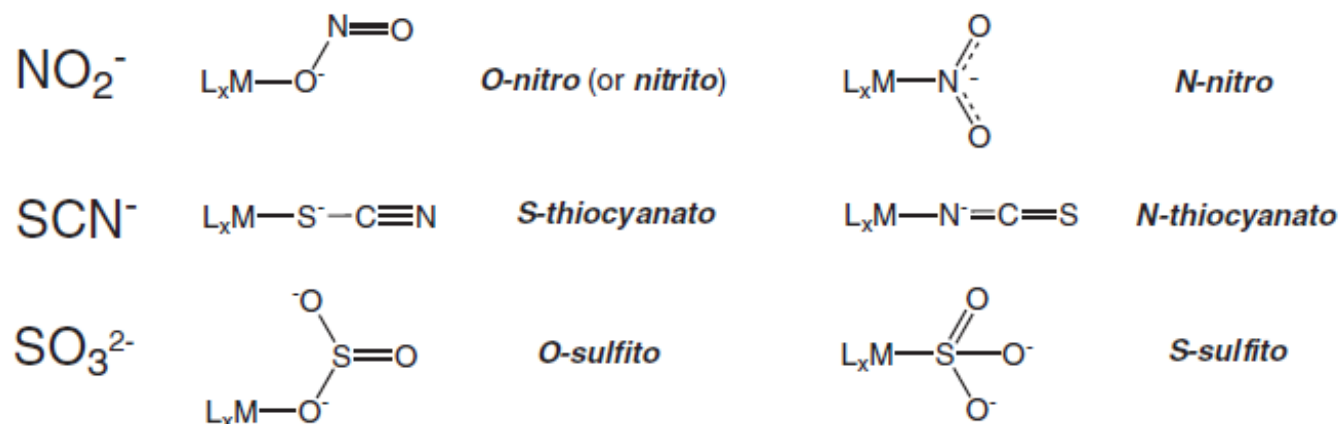


Isomerism

1. Constitutional (Structural) Isomerism

1.5) Linkage Isomer

- molecular ligands ที่มี donor atoms 2 ชนิด และสามารถเกิด coordination กับ metal ion ได้ เรียกว่า ambidentate หรือ ambivalent ligand (ตัวอย่างดังรูป)



- เช่น กรณีของ M-NCS และ $\text{M-SCN} \rightarrow$ เป็น linkage isomer กัน โดยแนวโน้มการเลือก coordinate ผ่าน N หรือ S ขึ้นอยู่กับชนิดของ metal ions

Co^{3+} (hard) มักอยู่ใน Co-NCS form, Pd^{2+} (soft) มักอยู่ใน Pd-SCN form

Isomerism

2. Stereoisomerism

- **Stereoisomers** = molecules of the same empirical formula that have identical coordination number and basic shape, and display the same atom-to-atom bonding sequence throughout, but in which the ligand atoms differ in their locations in space.
- **Enantiomer** = a stereoisomer that is a non-superimposable mirror image of the original diastereomer
- All enantiomer are chiral (a chiral compound = a molecule that is asymmetric (มีแค่ E) or dissymmetric (ไม่มี S_n แต่อาจมี C_n ที่ $n > 1$) $\rightarrow$ non-superimposable on its mirror image
- แต่ละ enantiomer จึงมี optical property $\rightarrow$ บิรชนาบแสง polarized light ได้เมื่อใช้ polarimeter (ที่มา : (G.A. Lawrance, 2010)

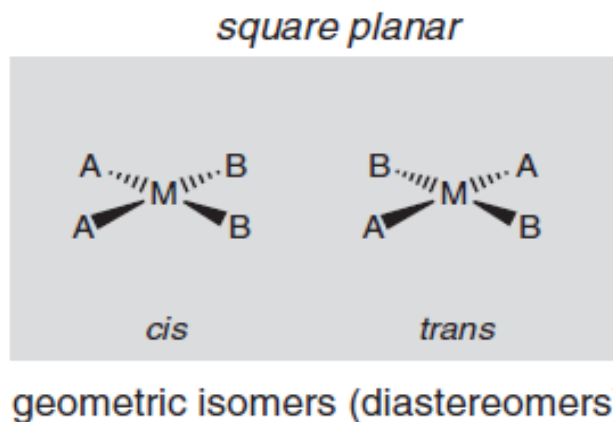
Isomerism

2. Stereoisomerism

- ปฏิกิริยาการเตรียมที่ได้แต่ละ enantiomer ในปริมาณเท่ากัน $\rightarrow$ *racemic mixture*
- ปฏิกิริยาการเตรียมที่ได้หลาย enantiomers แต่ให้ one major product $\rightarrow$ *stereoselective reaction*
- ปฏิกิริยาการเตรียมที่ได้ 1 enantiomer เท่านั้น $\rightarrow$ *stereospecific reaction*

2.1) Four-Coordinate Complexes

square planar complex $\rightarrow$ ไม่มี enantiomer (เกิดได้เพียง *cis-*, *trans*-isomers)



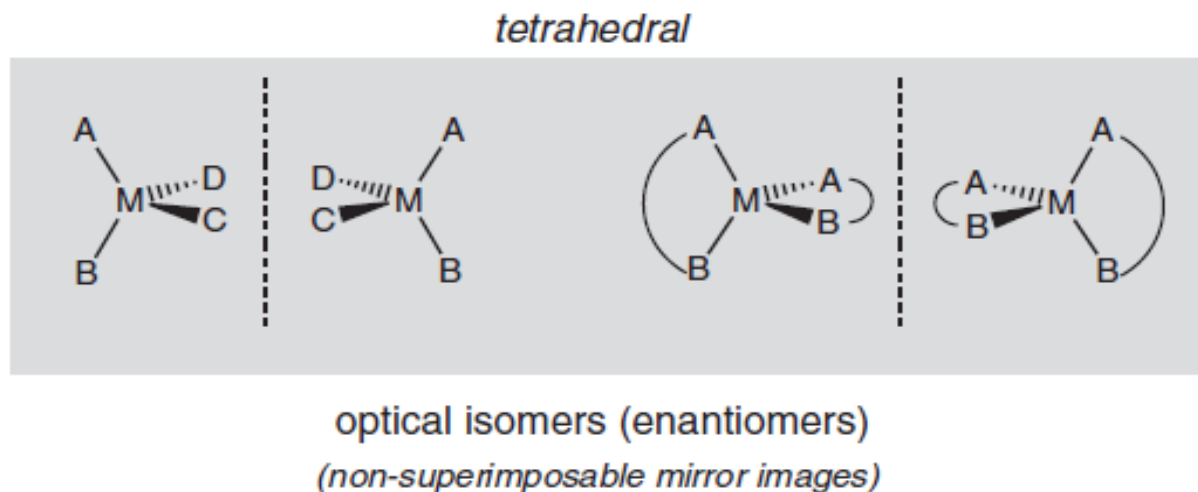
Isomerism

2. Stereoisomerism

2.1) Four-Coordinate Complexes

tetrahedral complex $\rightarrow$ มีได้เพียง 1 enantiomer (ไม่มี *cis-*, *trans-*isomers)

chirality $\rightarrow$ เกิดใน complex ที่ ligand ทั้งสี่ไม่เหมือนกัน หรือ complex ที่มี 2 bidentate ligands ที่ไม่สมมาตรกัน ดังรูป



Isomerism

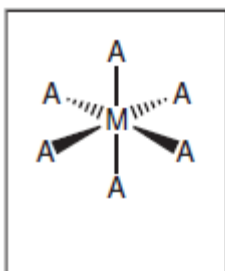
2. Stereoisomerism

2.2) Six-Coordinate Octahedral Complexes

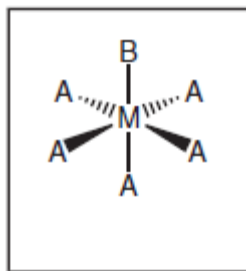
➤ Monodentate ligand

- MA_6 และ MA_5B → โครงสร้างมีเพียง 1 แบบ
- MA_4B_2 → มี 2 geometric isomers (*cis* และ *trans*) → diastereomers
นั่นคือ ไม่มี enantiomers เนื่องจากโครงสร้างมี σ
- MA_3B_3 → มี 2 geometric isomers (*fac* (facial) และ *mer* (meridional))
ทั้งสองแบบไม่มี enantiomers

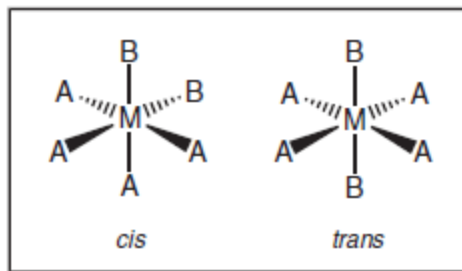
MA_6



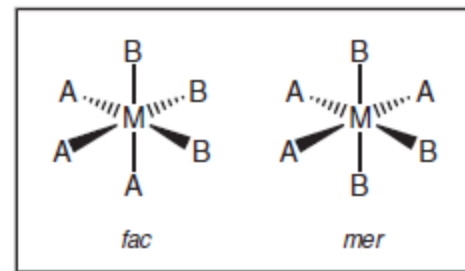
MA_5B



MA_4B_2



MA_3B_3



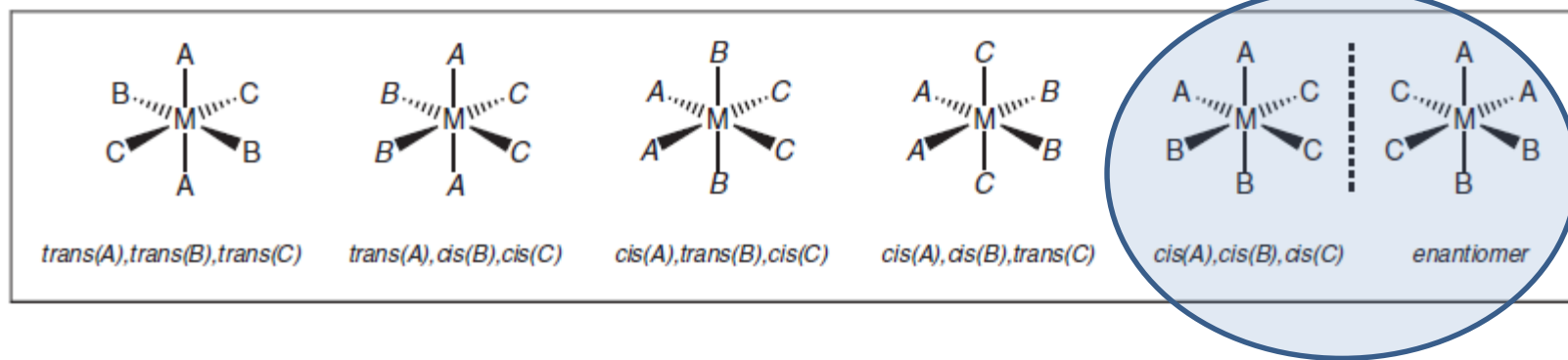
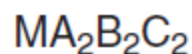
Isomerism

2. Stereoisomerism

2.2) Six-Coordinate Octahedral Complexes

➤ Monodentate ligand

- การเพิ่มชนิด ligand เข้าไปใน complex → เพิ่มจำนวน enantiomers
- $MA_2B_2C_2 \rightarrow 5$ diastereomers โดยมี 1 แบบที่มี enantiomer



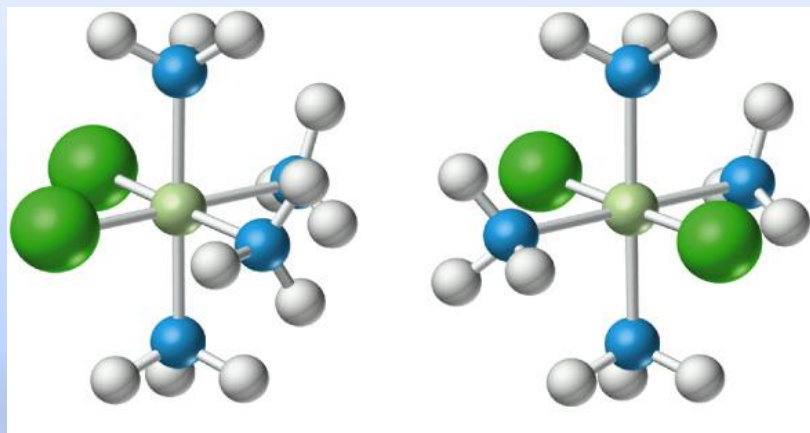
Isomerism

2. Stereoisomerism

2.2) Six-Coordinate Octahedral Complexes

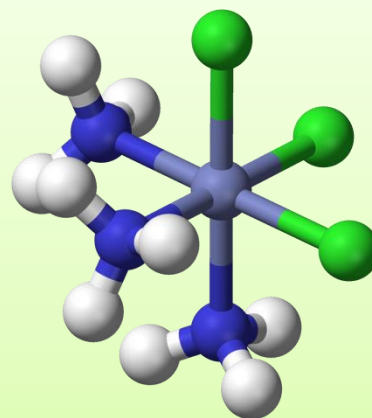
➤ Monodentate ligand

- ตัวอย่างของ $MA_4B_2 \rightarrow cis-$ และ $trans-[CoCl_2(NH_3)_4]^+$
 $MA_3B_3 \rightarrow fac-$ และ $mer-[CoCl_3(NH_3)_3]$

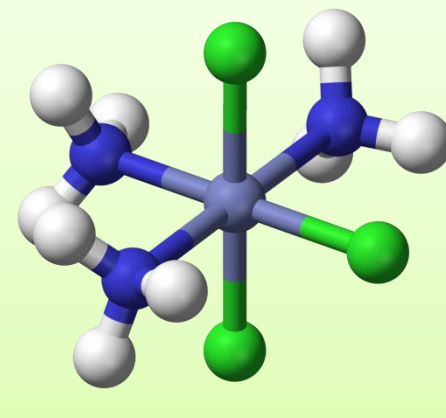


$cis-[CoCl_2(NH_3)_4]^+$

$trans-[CoCl_2(NH_3)_4]^+$



$fac-[CoCl_3(NH_3)_3]$



$mer-[CoCl_3(NH_3)_3]$

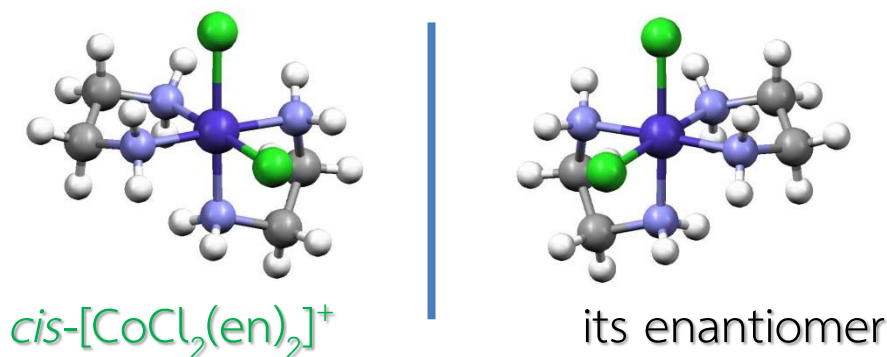
Isomerism

2. Stereoisomerism

2.2) Six-Coordinate Octahedral Complexes

➤ chelate ligands

- $M(AA)_2B_2$ เมื่อ (AA) = symmetric chelate จะมีจำนวน isomers เหมือนกรณี MA_4B_2 ที่เป็น monodentate ligands แต่ต่างกันที่ chelate compounds จะมี symmetry ต่ำกว่า
- ถ้า 2 chelate ligands อยู่ในตำแหน่ง *cis* กัน $\rightarrow$ dissymmetric complex $\rightarrow$ chiral (optically active) ตัวอย่าง เช่น $cis-[CoCl_2(en)_2]^+$ $\rightarrow$ mirror image ของมัน non-superimposable แสดง optical activity (***trans-isomer* ไม่มีสมบัตินี้)

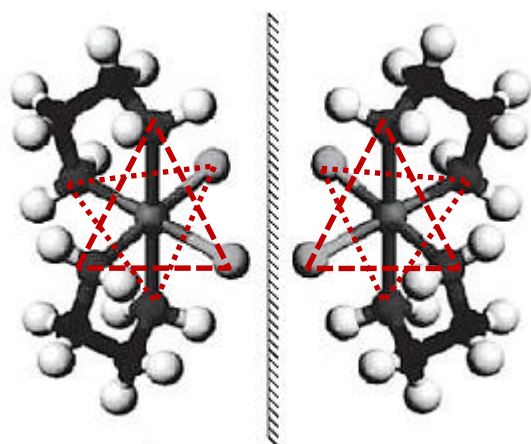


Isomerism

2. Stereoisomerism

2.2) Six-Coordinate Octahedral Complexes

➤ chelate ligands



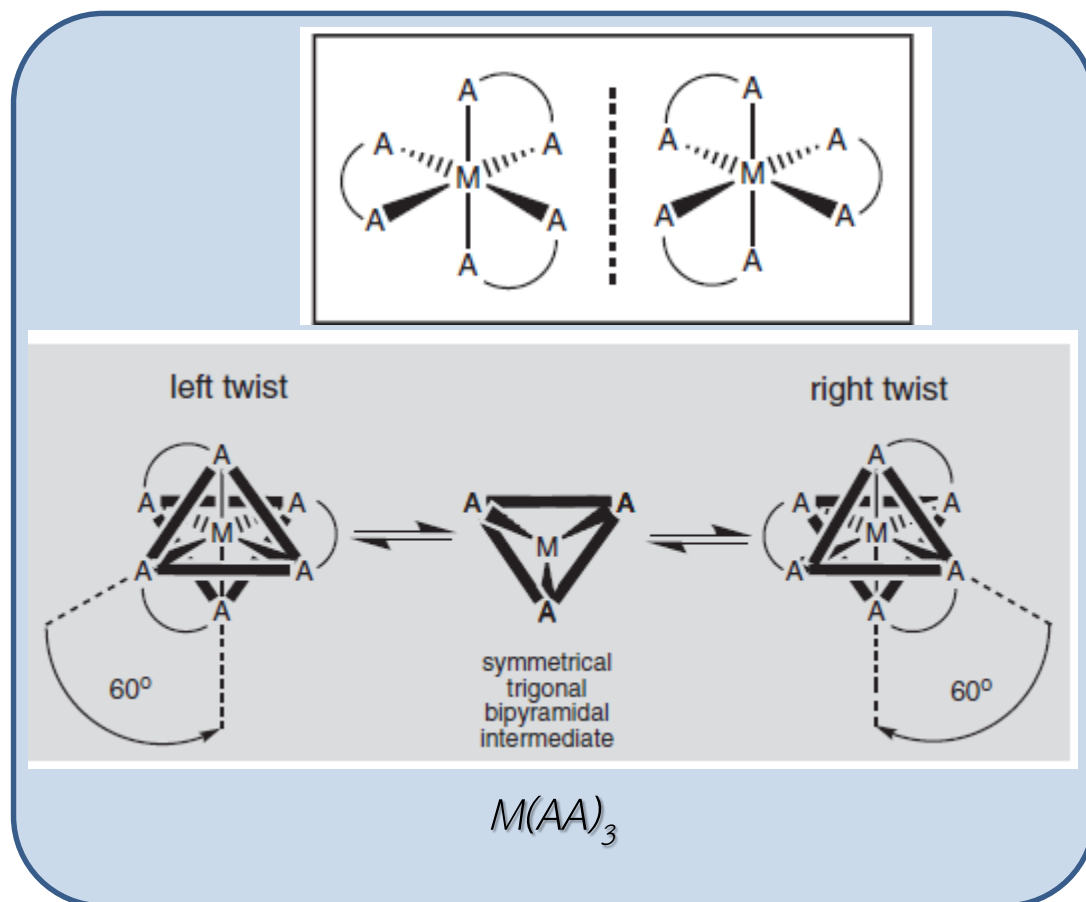
(left-twist)



its enantiomer



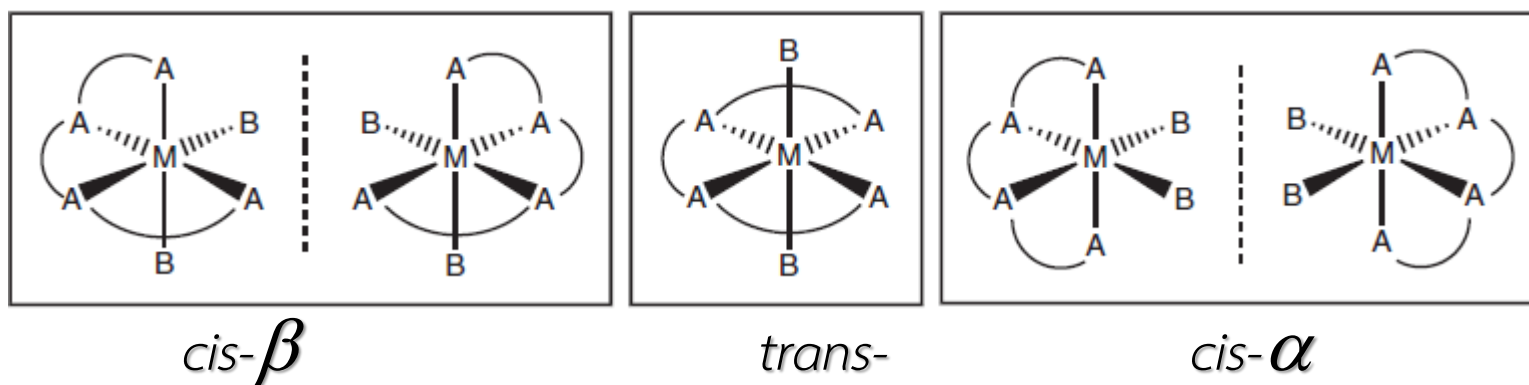
(right-twist)



Isomerism

3. Isomer Preference

- polydentate ligands $\rightarrow$ การเขียน isomers ที่เป็นไปได้จะทำได้ยุ่งยากขึ้น
- กรณี complex ที่มี tetradentate ligand ที่สมมาตร $\rightarrow M(AAAA)B_2$ จะเขียน isomers ได้ 3 แบบ (geometric isomers) โดยที่ 2 ใน 3 แบบนั้นจะมี enantiomer ของมัน

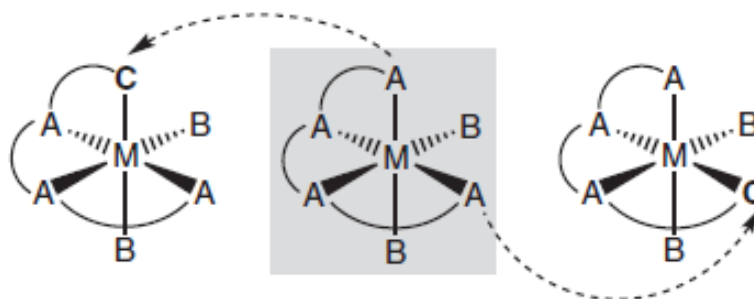


- ความเสถียรของ isomers เหล่านี้ไม่เท่ากัน ในการเตรียมอาจพบเพียงแบบใดแบบหนึ่ง และมักไม่พบ isomers ที่โครงสร้างมี strain สูง (ไม่เสถียร)

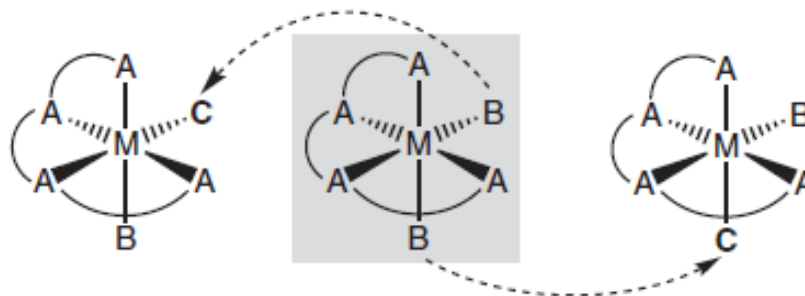
Isomerism

3. Isomer Preference

- ถ้า tetradentate ligand เป็น mixed donor atoms เช่น AAAA $\rightarrow$ AAAC พบว่าจำนวน isomers จะเพิ่มขึ้น (C อาจแทนที่ A ในระนาบ หรือ A นอกระนาบ)



- ถ้า C แทนที่ลงบน monodentate ligand (B) จะทำให้ได้ isomers เพิ่มขึ้นเช่นกัน (C อาจแทนที่ B ในระนาบ หรือ B นอกระนาบ)



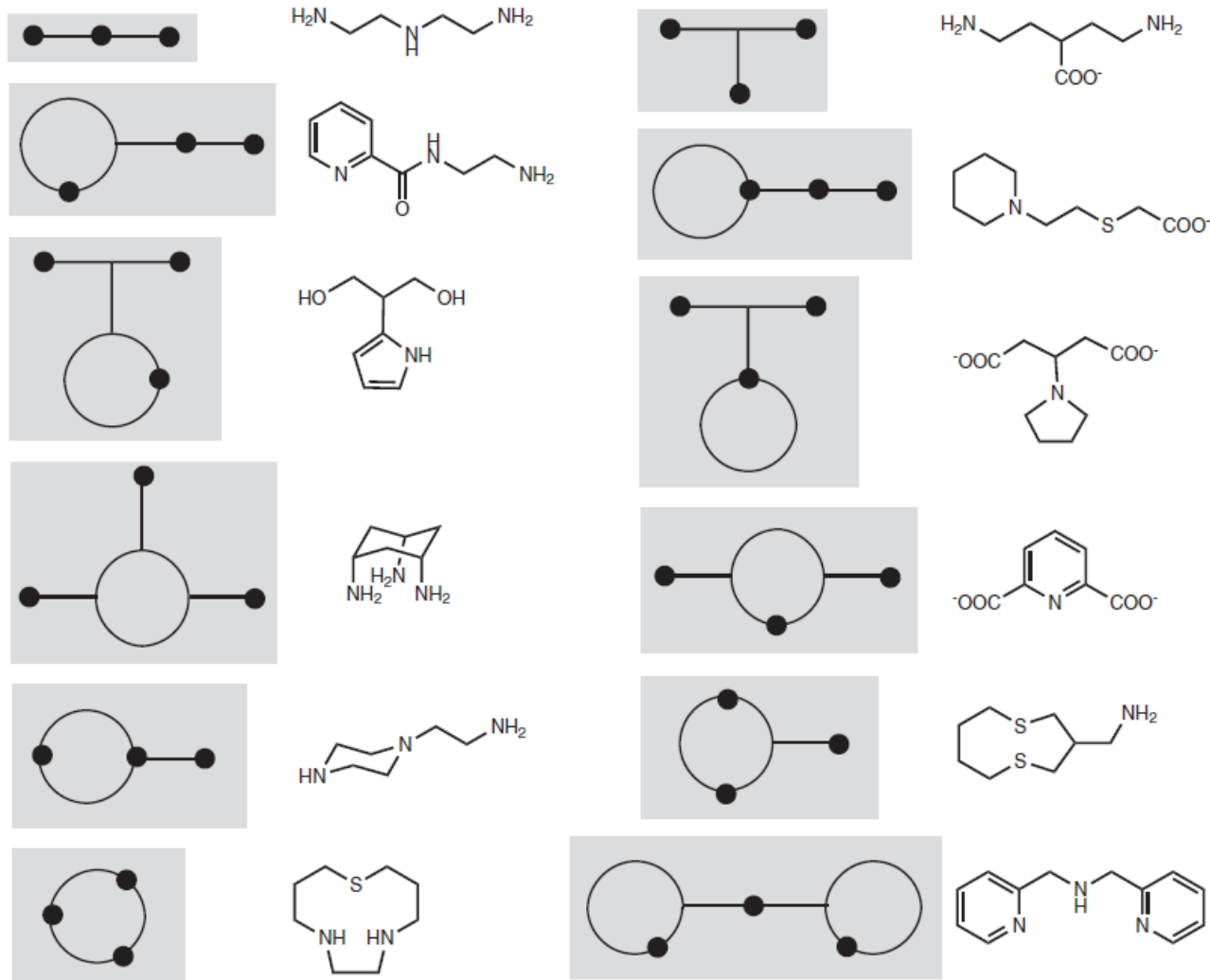
Isomerism

3. Isomer Preference

- ความเครียด (strain) ของโครงสร้าง complexes เกิดได้จาก
 - ✓ bond length deformation (enforced contraction or extension)
 - ✓ valence bond angle deformation (enforced opening/closing up)
 - ✓ torsion angle deformations (for chelate rings)
 - ✓ out-of-plane deformations (for unsaturated groups)
 - ✓ electrostatic interactions (of charged groups)
 - ✓ hydrogen bonding interactions

Sophisticated Structures

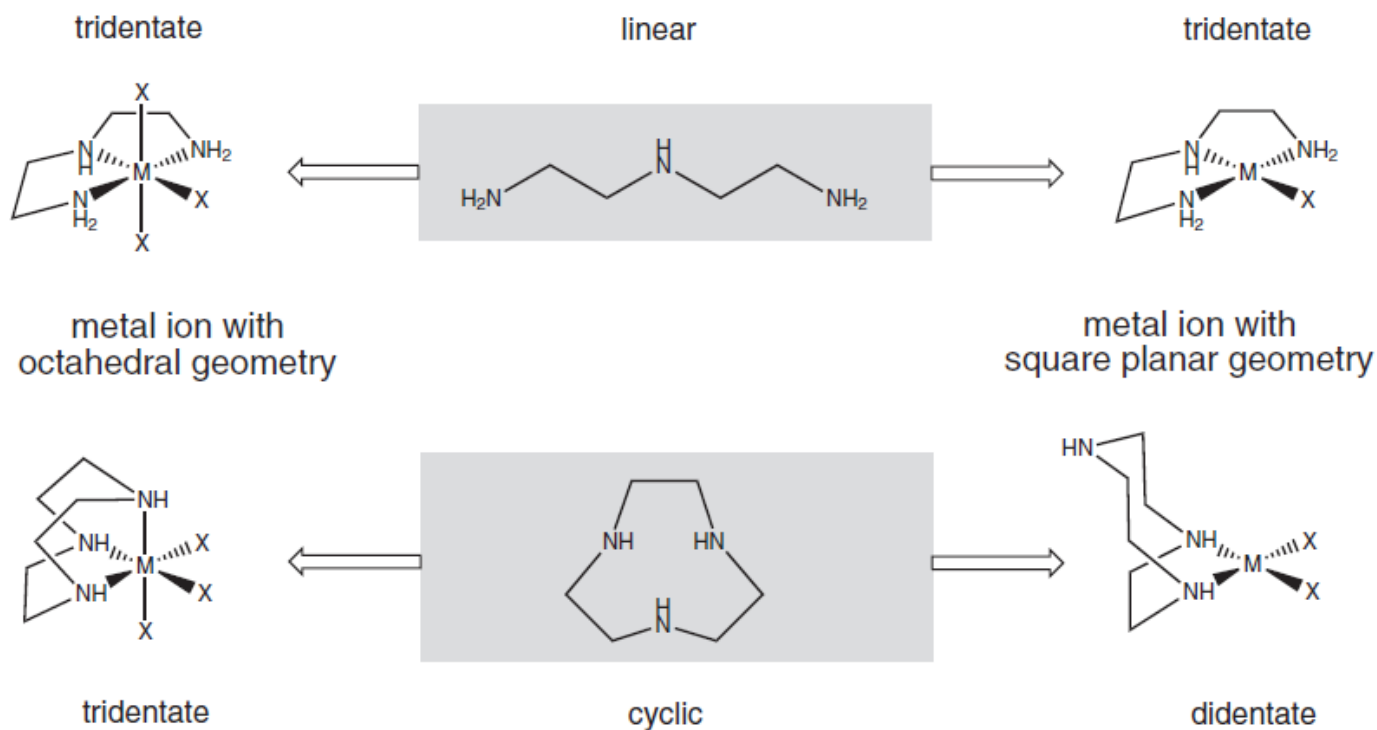
- พบว่าโครงสร้างของ complexes ส่วนใหญ่จะมีความซับซ้อน



ตัวอย่าง ligands ที่มี
3 donor atoms ซึ่ง
ทำให้เกิดโครงสร้างที่
ซับซ้อนได้หลายแบบ

Sophisticated Structures

➤ Compounds of Polydentate Ligands



*** โครงสร้าง ligand จะกำหนดทิศทางการเข้า coordinate กับ metal ion ***

เปรียบเทียบระหว่าง 3 donors ligand ที่เป็น **linear** และ **cyclic** พบว่า

- **linear ligand** ทำหน้าที่เป็น tridentate ligand ได้ทั้งใน octahedral และ square planar cpx
- **cyclic ligand** ทำหน้าที่เป็น tridentate ligand ได้ใน octahedral แต่ เป็น bidentate ligand ใน square planar complex (วงแคบเกินไป)

Sophisticated Structures

➤ Encapsulation Compounds

การพัฒนาทางด้าน chemical synthesis พยายามสังเคราะห์ ligand ที่สามารถ “wrap up” หรือ “encapsulate” metal ion ไว้ในโครงสร้างได้

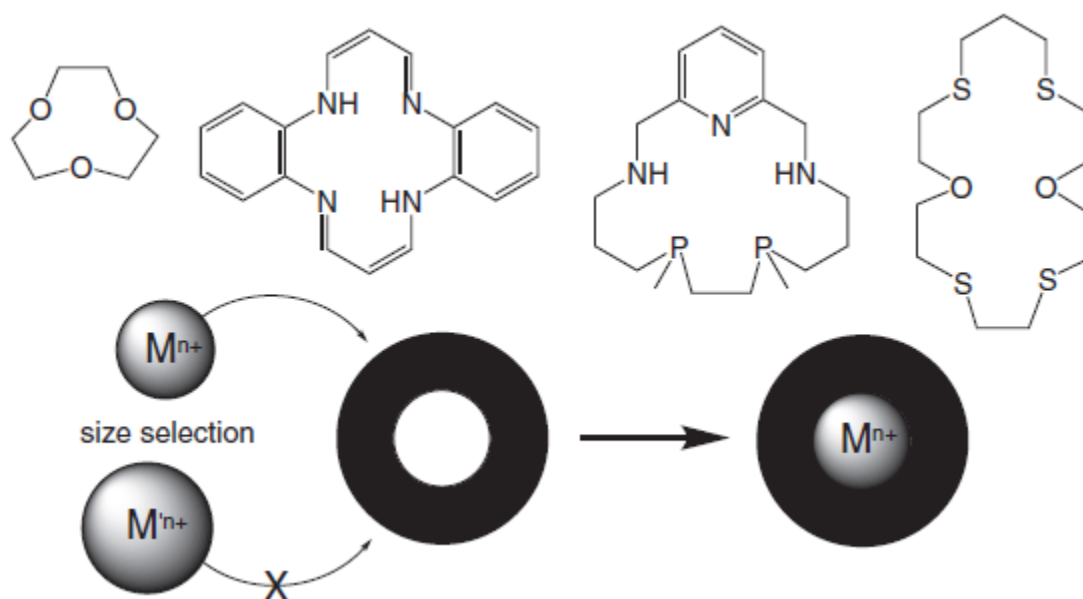
1) Macrocycles

- Macrocycles = a family of large ring organic molecules (9-membered ring หรือใหญ่กว่า)
- มี metal binding capacity สูง เพราะประกอบด้วย heteroatoms จำนวนมากใน ring
- aromatic macrocycles ในธรรมชาติ ได้แก่ chlorophylls ในพืช และหมู่ hemes ในสัตว์ มีสีเฉพาะตัวและ absorb แสง visible เนื่องจากมี conjugate bonds
- Macromonocyclic โครงสร้างที่ง่ายที่สุดของตระกูล macrocycles → วงใหญ่ 1 วง และมี heteroatoms หลายอะตอมจับกับ metal ion หรือโมเลกุลขนาดเล็กได้ดี (ขึ้นอยู่กับขนาดของโพรงหรือช่องว่างใน ring)

Sophisticated Structures

➤ Encapsulation Compounds

1) Macrocycles



*** ตัวอย่างของ three-, four-, five- และ six-donor macrocycles ***

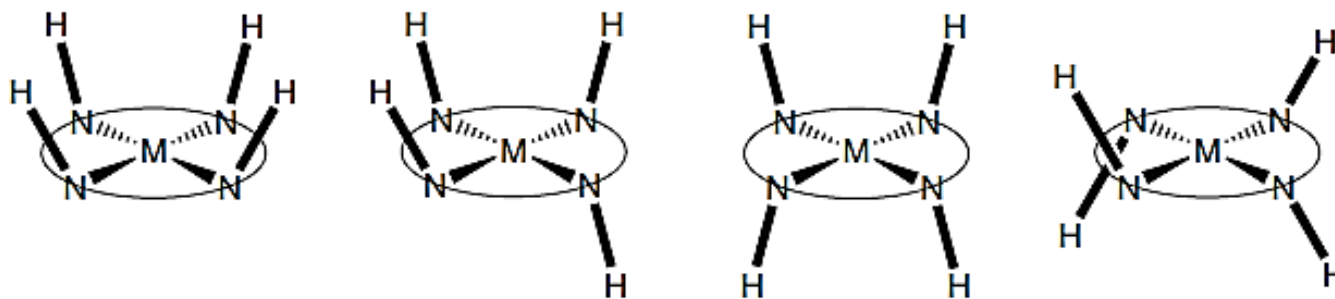
- Metal ion selection และ binding strength ขึ้นอยู่กับขนาดไอออนที่พอดีกับช่องว่าง (hole) ของ ligand

Sophisticated Structures

➤ Encapsulation Compounds

1) Macrocycles

- Polyamines → macrocyclic ligands ซึ่งสามารถจับ metal ion ได้ด้วย N donor atoms
- Secondary amine protons (R-NH-R') จะขี้ออกจาก square planar plane ได้หลายแบบ ดังรูป



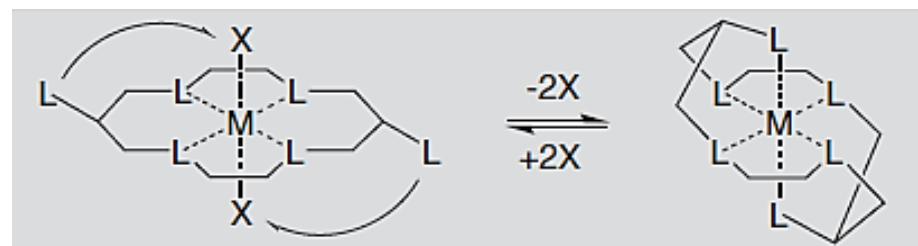
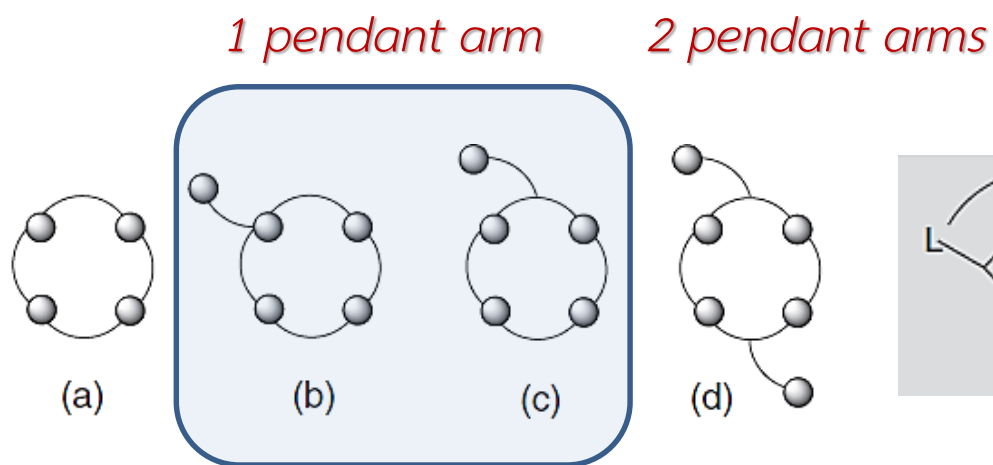
- แต่ละ isomer มีสมบัติทางกายภาพแตกต่างกันเล็กน้อย
- การเพิ่ม pH ของสารละลาย → เกิด deprotonation → N-based isomers

Sophisticated Structures

➤ Encapsulation Compounds

1) Macrocycles

- Macrocycles ที่มี pendant groups → เพิ่มโอกาสในการ 'wrap up' metal ions
- pendant groups → มีหมู่ที่จับ metal ions ได้ดี เช่น amine, carboxylic acid, thiol, alcohol, pyridine เป็นต้น
- บางครั้ง pendant group ทำหน้าที่ช่วยการ entrap โดย 'capping' metal ion ดังสมการ

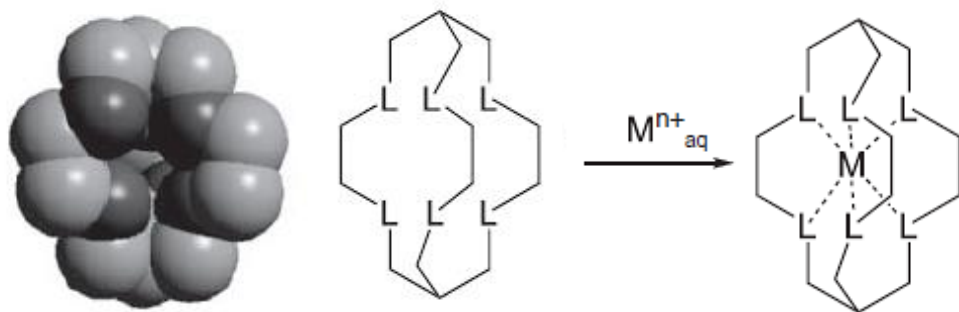
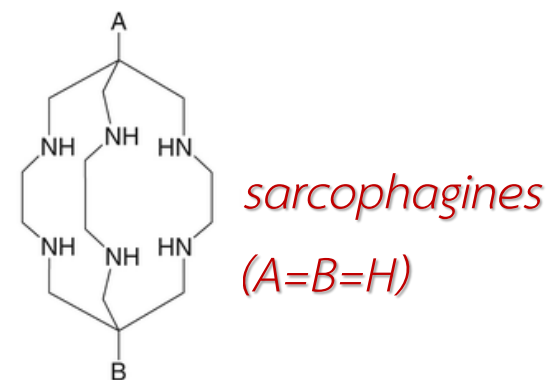
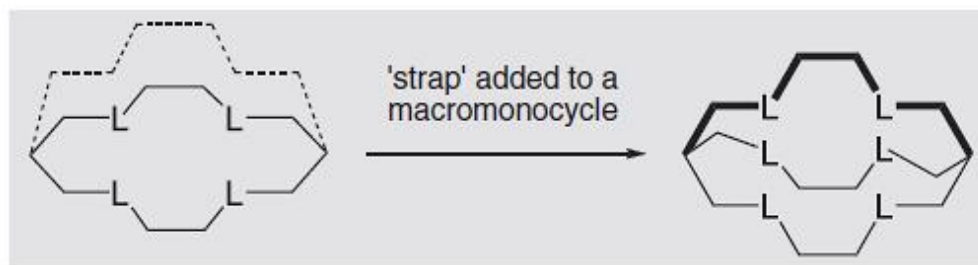


Sophisticated Structures

➤ Encapsulation Compounds

2) Macropolycycles

- โมเลกุลประกอบด้วย large organic rings หลายวงมาเชื่อมต่อกัน → มี heteroatoms จำนวนมากขึ้นและจับ metal ion ได้อย่างแข็งแรงมากขึ้น
- ตัวอย่างที่ง่ายที่สุดของสารกลุ่มนี้ คือ *sarcophagines* เป็น bicyclic amine molecules → มี 6 donor atoms (N) ที่จับ (กักขัง) metal ion ไว้ภายใน



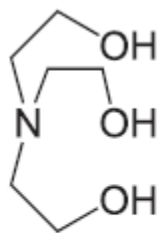
- ขนาดของโพรง (cavity) จะเล็กและจำเพาะกับไอออนอะตอมเดี่ยวเท่านั้น ได้ very stable octahedral cpx.

Sophisticated Structures

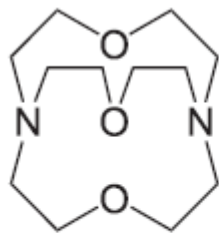
➤ Encapsulation Compounds

3) Cryptands

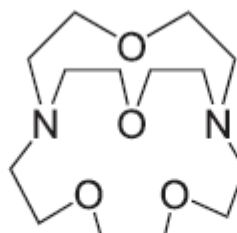
- Cryptands → โมเลกุล cyclic polyether ปกติเป็น 3 chains เชื่อมต่อกันโดยมี N อยู่ปลาย ซึ่งเป็นจุดเชื่อมต่อแต่ละ chain ไว้ด้วยกัน
- โครงสร้างคล้ายกับ sarcophagines แต่ capping atoms และ donor atoms ต่างกัน
- Cavity size เป็นตัวกำหนดชนิดของ metal cations ที่เข้ามาเกิดพันธะ → มักเป็นไอออนโลหะหมู่ 1, 2 หรือ small molecules
- การ bind ระหว่าง metal ion กับ cryptand → ช่วยให้ metal ion ละลายใน aprotic solvents ได้



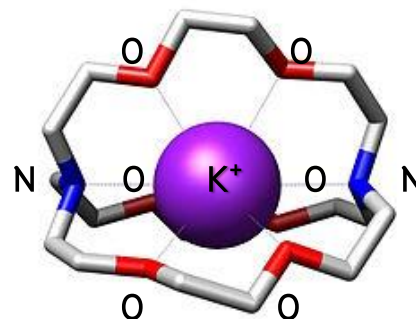
triethanolamine



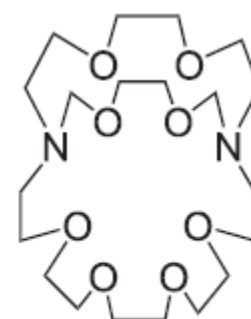
cryptand-111



cryptand-211



cryptand-222



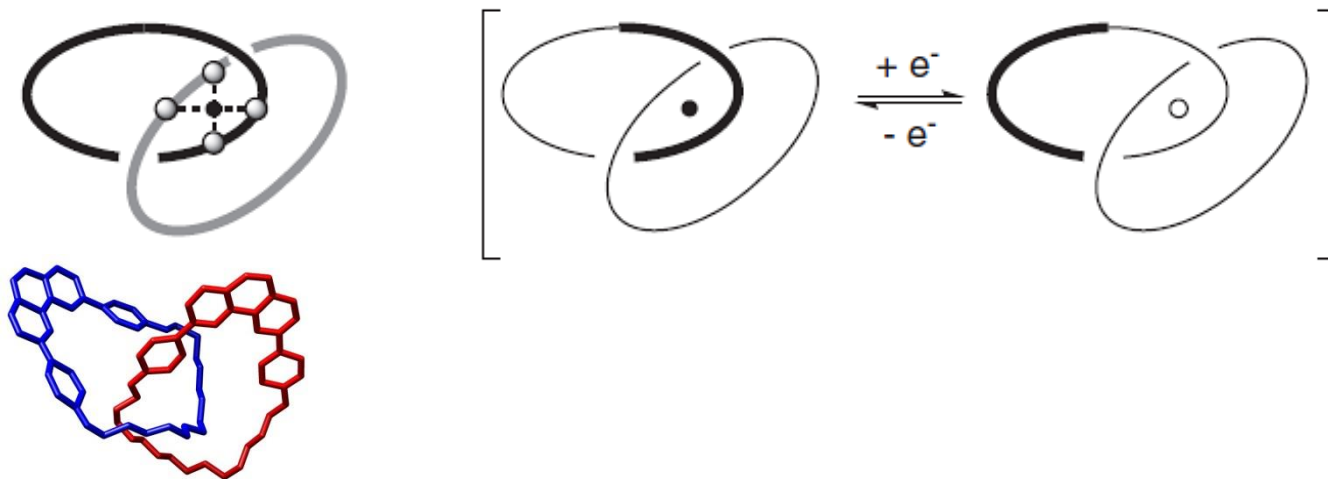
cryptand-422

Sophisticated Structures

➤ Encapsulation Compounds

4) Catenanes

- Catenanes → unusual class of macrocyclic molecules → การประยุกต์ใช้พบได้น้อย ตัวอย่างดังรูป



- 2 rings เชื่อมกันแบบไขว้ โดยหันเอา donor atoms ล้อมรอบและ bind กับ metal ion
- ring อาจเกิดการหมุนและเปลี่ยนตำแหน่งได้ถ้า oxidation state ของ metal ion เปลี่ยน
→ reversible process

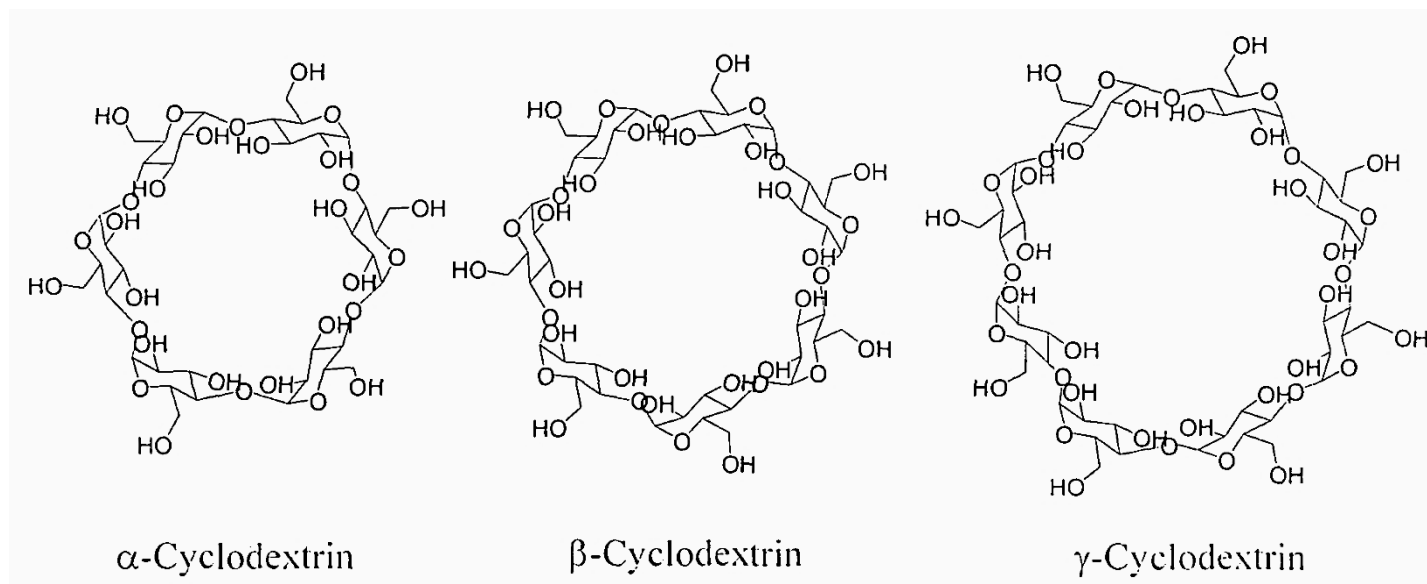
Sophisticated Structures

➤ Host-Guest molecular assemblies

- Host-guest interactions → non-covalent bondings

เช่น H-bonding, electrostatic interaction → เกิดขึ้นเมื่อโพรงหรือช่องว่าง (cavity) ในโมเลกุล host เหมาะสมหรือพอดีกับขนาดของโมเลกุลที่เข้ามา (guest)

- ตัวอย่างของโมเลกุล host ได้แก่ cyclodextrins, calixarenes และ cucurbiturils

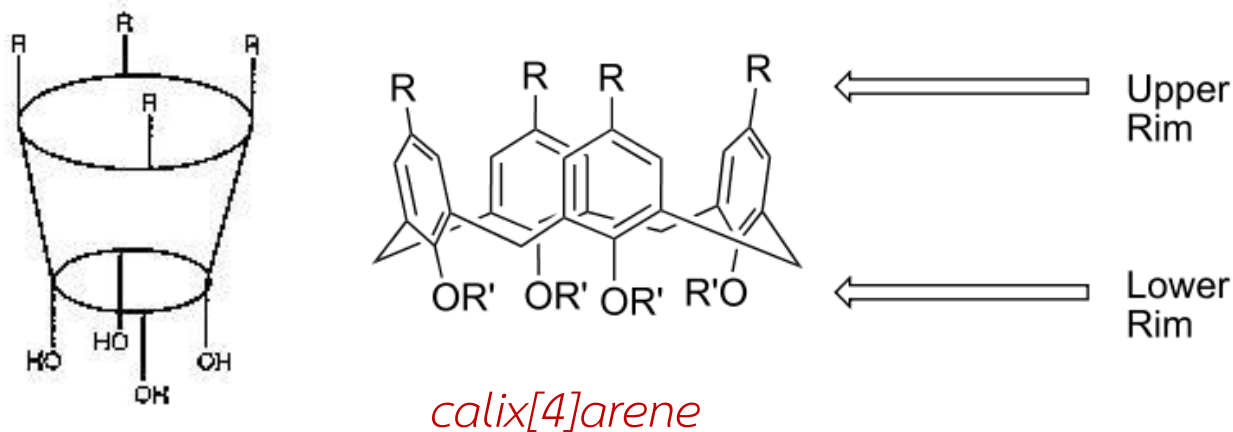


Cyclodextrins = large-ring molecules made of linked sugar units (อย่างน้อย 4 units)

Sophisticated Structures

➤ Host-Guest molecular assemblies

Calixarenes (ภาษาละติน calix = bowl) → large cyclic molecules ประกอบด้วย phenol units 4-8 units เชื่อมต่อผ่านหมู่ CH_2 และจัดเรียงเป็นลักษณะโพรงขนาดใหญ่เนื่องจากเกิด H-bondings ระหว่างหมู่ OH ข้างเคียง → เหมาะสำหรับจับ small molecules

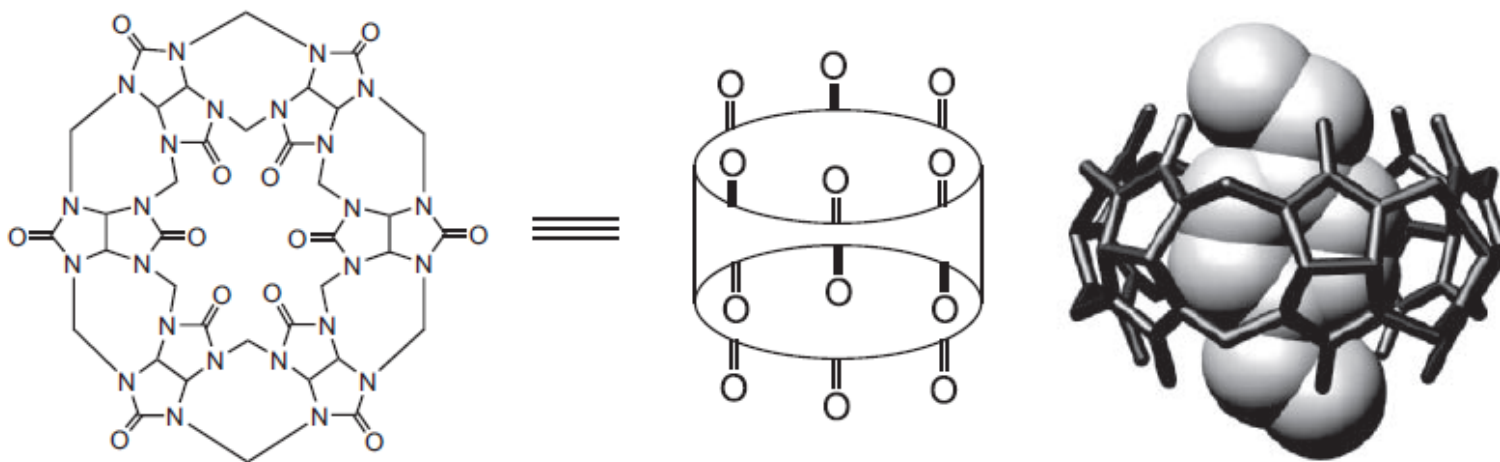


Applications → purification, chromatography, storage, slow release of drugs in vivo

Sophisticated Structures

➤ Host-Guest molecular assemblies

Cucurbiturils → cyclic host molecules ประกอบด้วย hydrophobic cavity และ polar carbonyl groups ล้อมรอบปลายเปิดสองด้าน



- มักกำหนดชื่อเป็น *cucurbit[n]urils* เมื่อ n = จำนวน monomer units ใน ring (จากรูป $n = 6$) และทำหน้าที่เป็น host จับกับ guest ที่เป็น cation

References

1. G.A. Lawrance, *Introduction to Coordination Chemistry*, John Wiley & Sons, 2010.
2. G.L. Miessler and D.A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 3rd edition, Pearson Education, 2004.
3. C.E. Housecroft and A. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, 2001.
4. D.F. Shriver and P.W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, 3rd edition, Oxford University press, 1999.

Homework

จงหาตัวอย่างเพิ่มเติมของ coordination compounds ที่มี C.N. = 1, 2, และ 3 (อาจค้นจาก textbook หรืองานวิจัยที่เกี่ยวข้อง) พร้อมทั้งอธิบายโครงสร้าง