

เอกสารประกอบการบรรยาย

วิชา คม331 เคมีอนินทรีย์ 1

เคมีโคออร์ดิเนชัน (Coordination Chemistry)

- ❑ สารประกอบโคออร์ดิเนชัน (Coordination compound)
- ❑ การอ่านชื่อ (Nomenclature of coordination compound)
- ❑ โครงสร้างและไอโซเมอร์ (Structure and isomerism)
- ❑ ทฤษฎีพันธะ (Bonding theories: VBT, CFT, LFT, MOT)

อาจารย์ ดร. วีรินทร์ดา ทะปะละ

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

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

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน (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”
- พันธะที่เกิดขึ้นเรียกว่า “พันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ (coordinate covalent bond)”

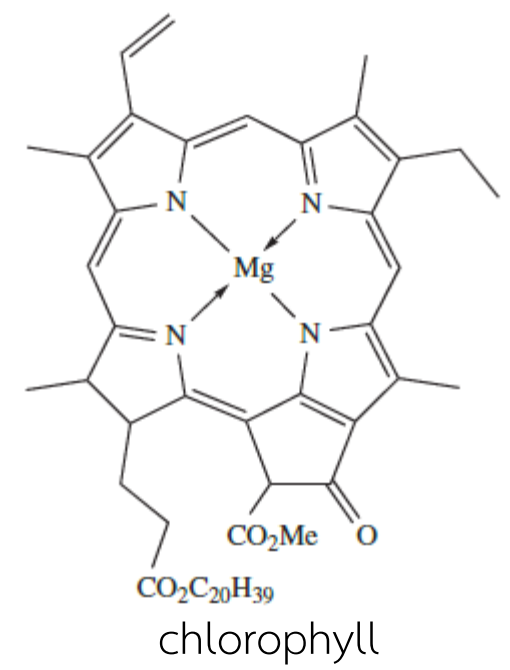
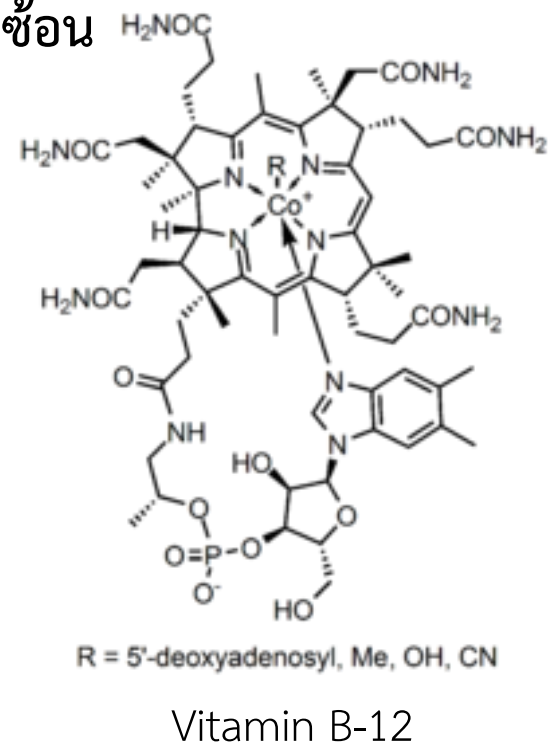
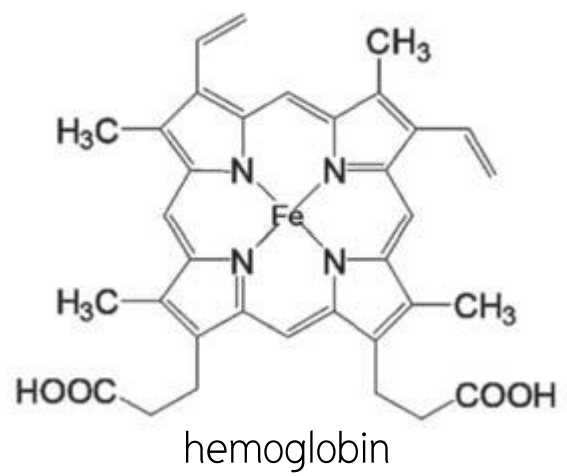


Metal ions
(Lewis acid)

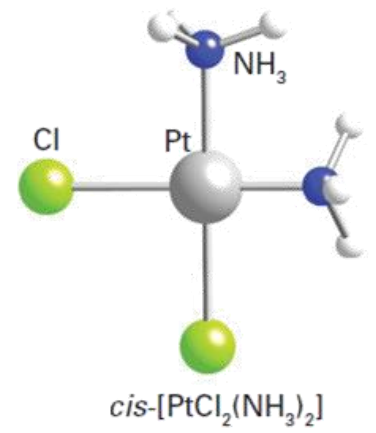
Ligands
(Lewis base)

Coordination compound

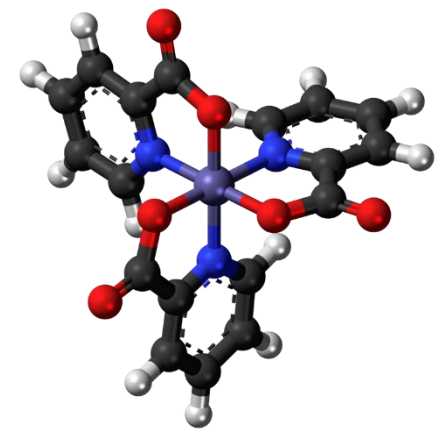
ตัวอย่างสารชีวโมเลกุลที่เป็นสารเชิงซ้อน



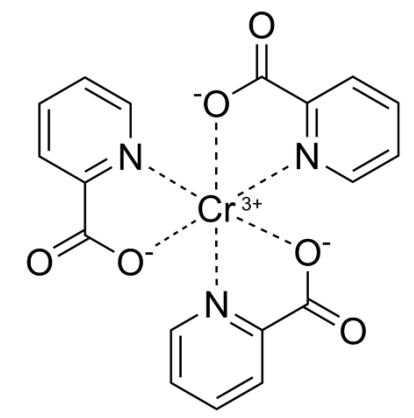
ตัวอย่างสารเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ขึ้น



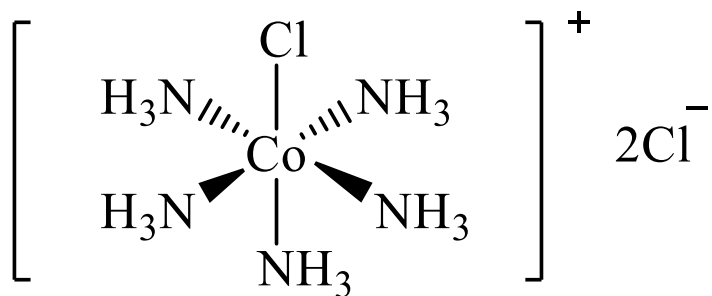
Cisplatin “chemotherapy”



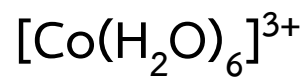
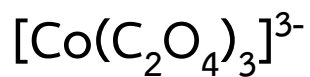
Chromium(III) picolinate



Pentaamminechlorocobalt(III) chloride



Spectrochemical series of Co(III)



การทดลองของ Werner



Alfred Werner

สารประกอบของ platinum(IV)



การแปลความหมายจากข้อมูลการทดลองของ Werner

สูตร	โมล AgCl ที่ตกตะกอน ต่อหน่วยสูตร	โมลไอออนต่อหน่วยสูตร (วัดการนำไฟฟ้า)	สูตรที่แท้จริง	ไอออน
$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	4	5	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}, 4\text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	3	4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}, 3\text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	2	3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}, 2\text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	1	2	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+, \text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	0	0	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	-

เทอมสำคัญในการศึกษาสารประกอบโคออร์ดิเนชัน



+



โลหะอะตอมกลาง

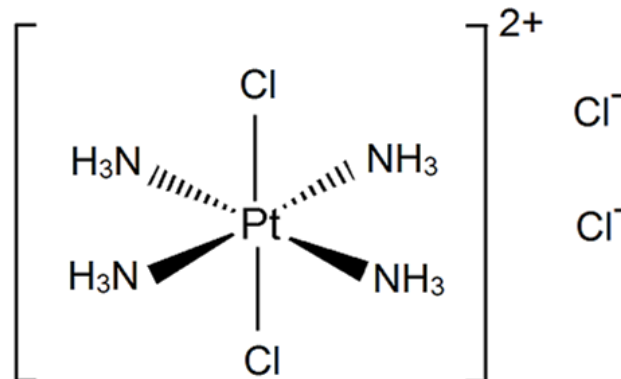
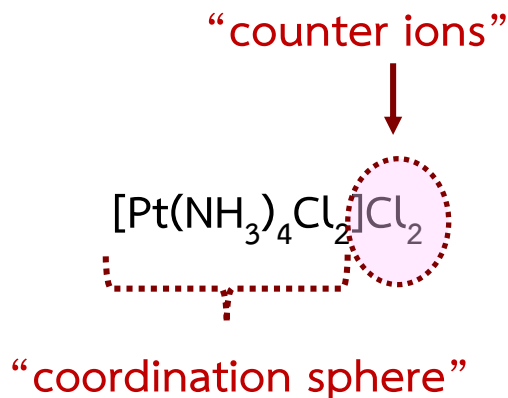
ลิแกนด์

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

Lewis acid / electron acceptor

Lewis base / electron donor

- **เขตโคออร์ดิเนชัน (Coordination sphere):** บริเวณที่ประกอบด้วยลิแกนด์ยึดอยู่กับไอออนของโลหะ ด้วยพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ $\Rightarrow$ เขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ []
- **เคาน์เตอร์ไอออน (Counter ion):** ไอออนที่อยู่นอก coordination sphere ทำหน้าที่ดุลประจุให้แก่สารประกอบ
- **เลขโคออร์ดิเนชัน (Coordination number):** จำนวนของพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์รอบอะตอมกลาง



coordination number
(C.N.) = 6

โครงสร้างของสารเชิงซ้อน	สูตรเคมี	อะตอมกลาง	ลิแกนด์	เลขโคออร์ดิเนชัน
$\left[\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3 \right]^+$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Ag^+	$\text{NH}_3 \times 2$	2
$\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Pt}-\text{NH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	Pt^{2+}	$\text{NH}_3 \times 2$ $\text{Cl}^- \times 2$	4
$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}_3\text{N}-\text{Co}-\text{NH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{N}-\text{NH}_3 \\ \\ \text{NH}_3 \end{array} \right]^{2+} \quad 2\text{Cl}^-$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	Co^{3+}	$\text{NH}_3 \times 5$ $\text{Cl}^- \times 1$	6
$3\text{K}^+ \quad \left[\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{NC}-\text{Fe}-\text{CN} \\ \quad \\ \text{NC}-\text{CN} \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Fe^{3+}	$\text{CN}^- \times 6$	6

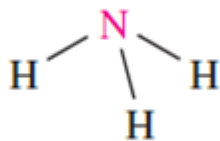
การจำแนกประเภทลิแกนด์

❖ Monodentate (Unidentate) ligands:

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

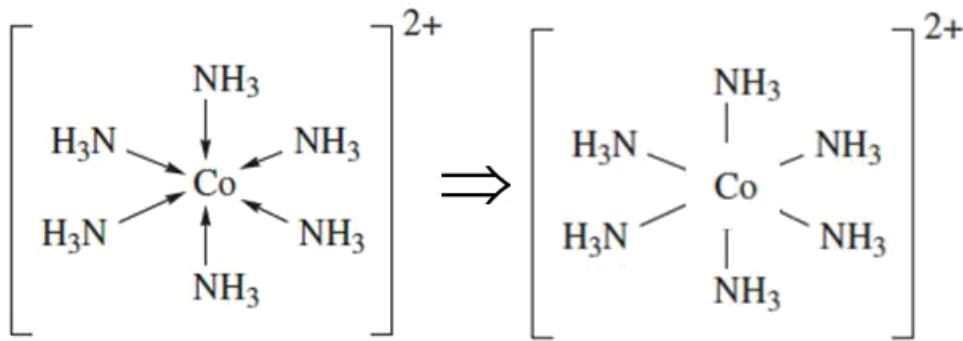
เช่น NH_3 H_2O F^- Cl^- CN^- SCN^- SCN^- NO_2^- ONO^-

ตัวอย่าง

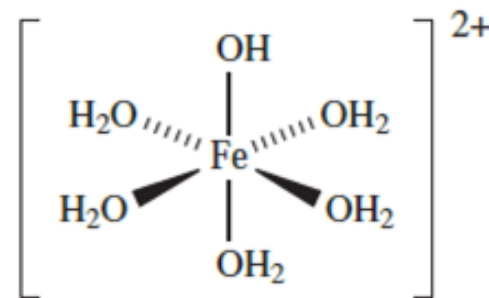


ammonia ($:\text{NH}_3$)

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



C.N. = 6

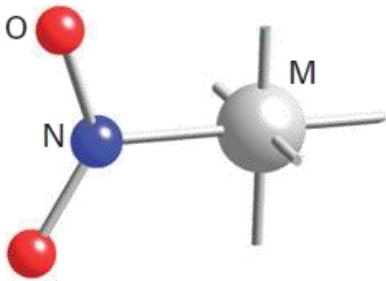


C.N. = 6

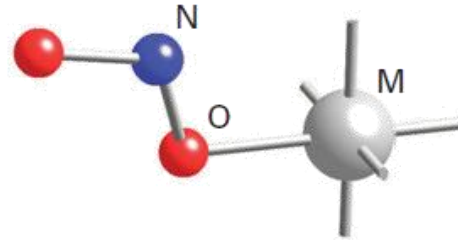
Ambidentate Ligand

ลิแกนด์ที่มีตำแหน่งโคออร์ดิเนตที่สามารถสร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลางมากกว่า 1 ตำแหน่ง

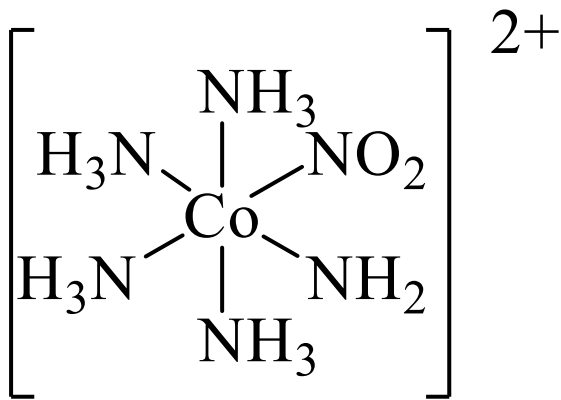
เช่น nitrite ion (NO_2^-)



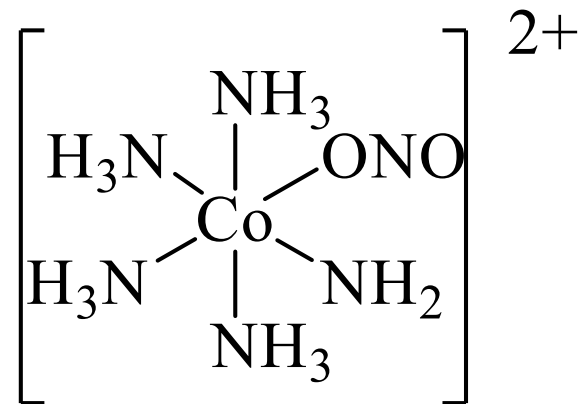
nitro (nitrito-**K**N)



nitrito (nitrito-**K**O)



Pentaamminen**nitro**cobalt(III) ion



Pentaamminen**nitrito**cobalt(III) ion

❖ พอลิเดนเทตลิแกนด์ (Polydentate/Multidentate ligands)

ลิแกนด์ที่ใช้ตำแหน่งโคออร์ดิเนต มากกว่า 1 ตำแหน่ง ในการโคออร์ดิเนตกับโลหะอะตอมกลาง

didentate (2 ตำแหน่ง)

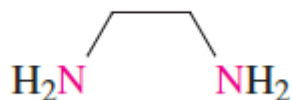
tridentate (3 ตำแหน่ง)

tetradentate (4 ตำแหน่ง)

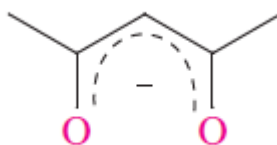
pentadentate (มี 5 ตำแหน่ง)

hexadentate (6 ตำแหน่ง)

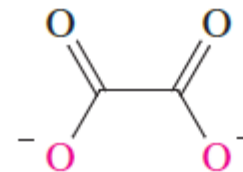
ไดเดนเทตลิแกนด์ (Didentate/bidentate ligands)



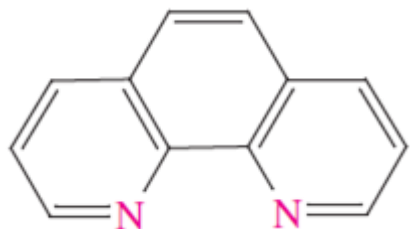
Ethylenediamine
($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, en)



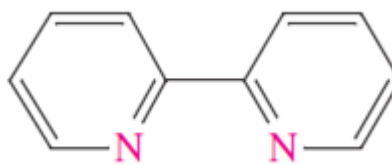
Acetylacetonate ion
(acac⁻)



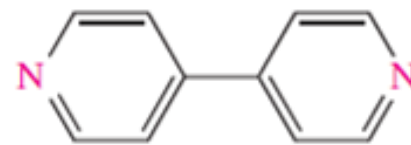
Oxalate ion
($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ox²⁻)



1,10-Phenanthroline
(Phen)



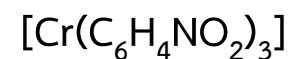
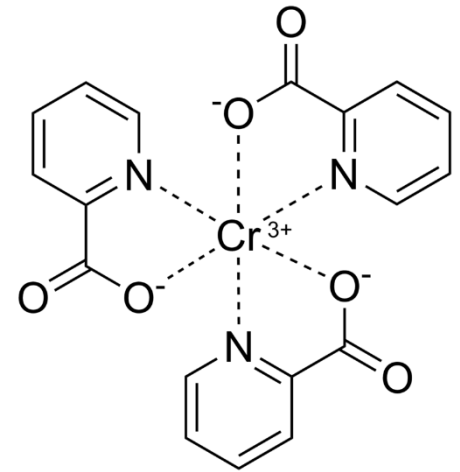
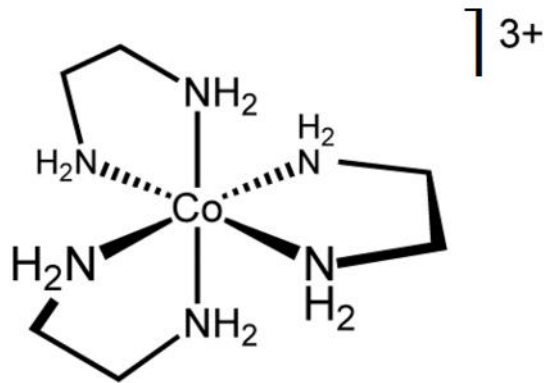
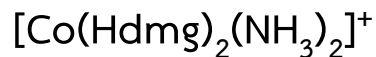
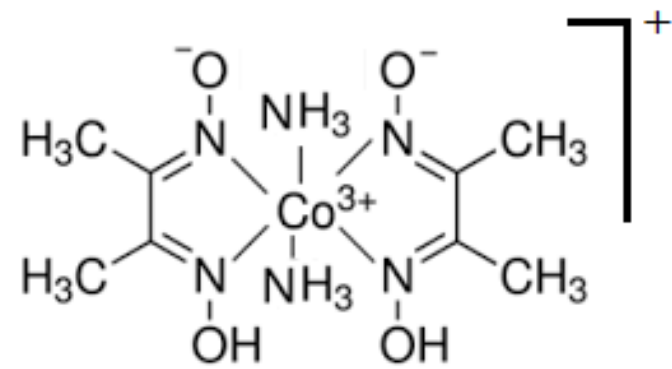
2,2'-Bipyridine
(bipy)



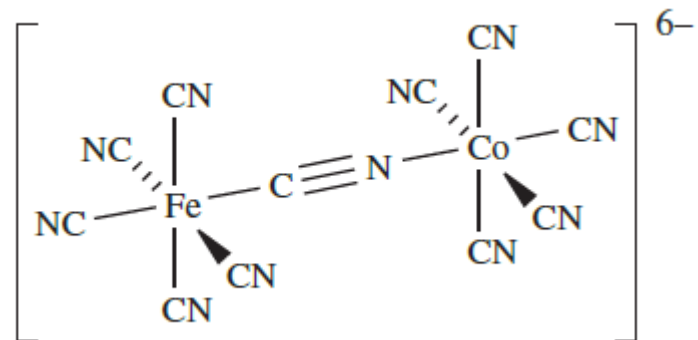
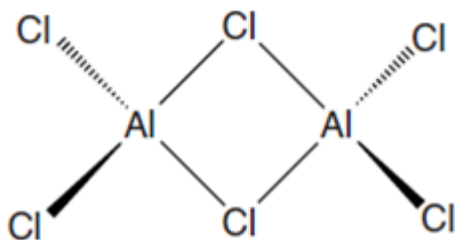
4,4'-Bipyridine
(bipy)

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

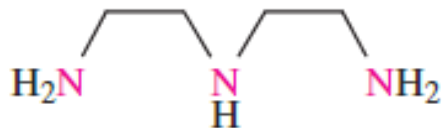
ลิแกนด์ที่มี donor atom ≥ 2 อะตอม ที่สร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลางเพียง 1 อะตอมในเวลาเดียวกัน ซึ่งจะเรียกสารประกอบที่เกิดขึ้นว่า “Chelate (คีเลต)”



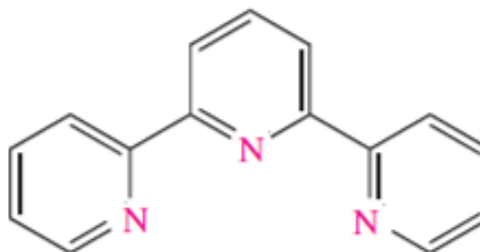
Bridging ligands: ลิแกนด์ที่สร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลางได้มากกว่า 1 อะตอม



Tridentate ligands

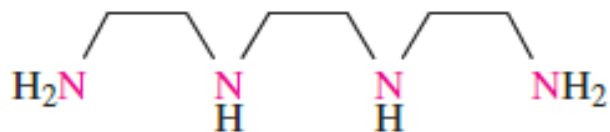


diethylenetriamine (dien)

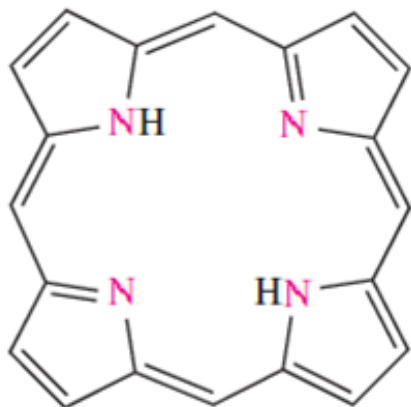


terpyridine (terpy)

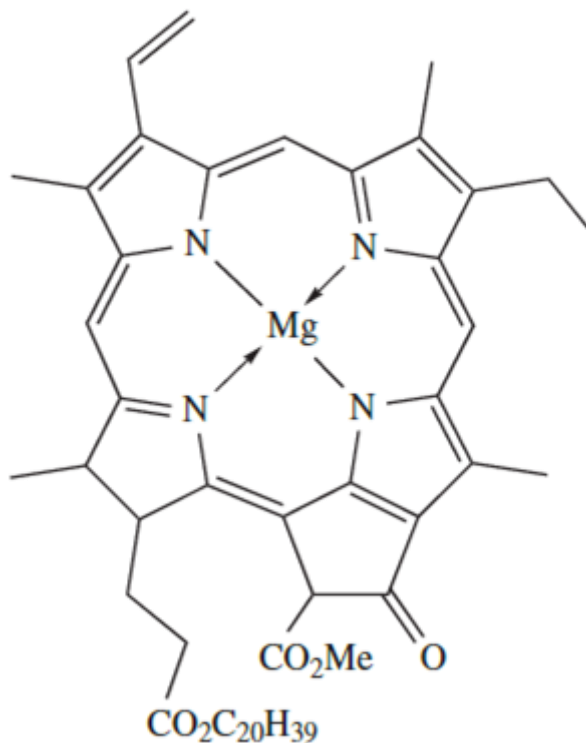
Tetradentate ligands



triethylenetetraamine (trien)

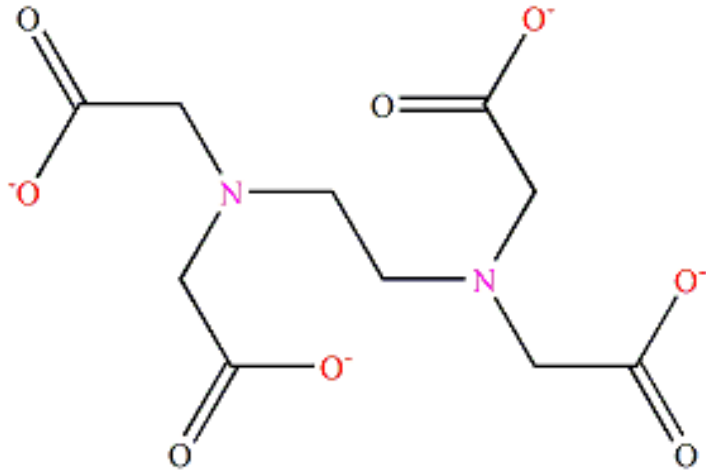


porphyrin

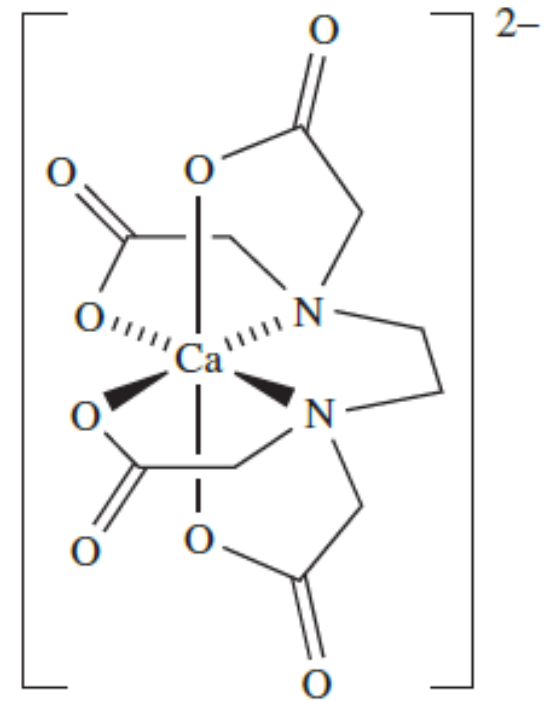


“chlorophyll a”

Hexadentate ligand



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



การไทเทรตหาความกระด้างของน้ำ

Ca-In
(สีแดง)

+

EDTA

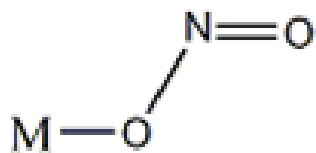
$\longleftrightarrow$

Ca-EDTA

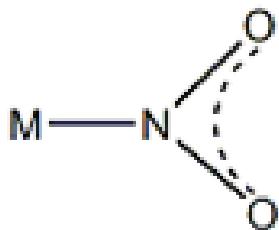
+

In
(สีน้ำเงิน)

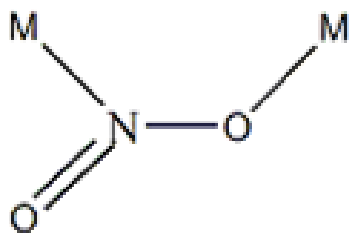
ตัวอย่าง รูปแบบการโคออร์ดิเนตของ nitrite ion (NO_2^-)



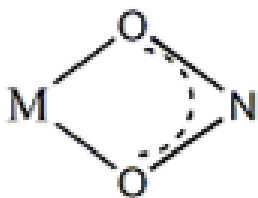
monodentate nitrito- $\text{K} \text{O} \Rightarrow$ nitrito



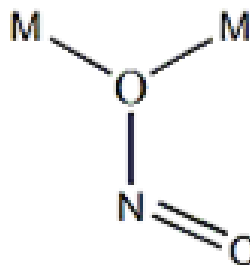
monodentate nitrito- $\text{K} \text{N} \Rightarrow$ nitro



didentate bridging



didentate chelating



monodentate bridging

2. การอ่านชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชัน (Nomenclature)

1. อ่านชื่อไอออนบวกก่อน แล้วตามด้วยไอออนลบ และแยกกันโดยการเว้นวรรค เช่นเดียวกับการเรียกชื่อสารประกอบไอออนิกทั่วไป

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

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

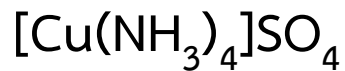
2. ในส่วนของ coordination sphere ให้อ่านชื่อลิแกนด์ก่อน (เรียงตามลำดับอักษร ไม่เกี่ยวกับคำนำหน้าที่ใช้บอกจำนวนลิแกนด์) แล้วตามด้วยชื่อของโลหะอะตอมกลาง และในกรณีที่ลิแกนด์ซับซ้อนให้ใส่ชื่อลิแกนด์ไว้ในวงเล็บ

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

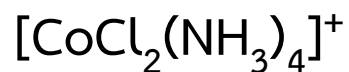
ในกรณีที่ลิแกนด์ที่มีชื่อขึ้นต้นด้วย di, tri, tetra, ... หรือเป็นลิแกนด์ที่ซับซ้อน การบอกจำนวนให้ใช้ bis, tris, tetrakis, ...

คำที่ใช้ในการบอกจำนวนลิแกนด์

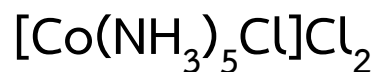
No. of ligands	1 st prefix	2 nd prefix
2	di	bis
3	tri	tris
4	tetra	tetrakis
5	penta	pentakis
6	hexa	hexakis
7	hepta	heptakis
8	octa	octakis
9	nona	nonakis
10	deca	decakis



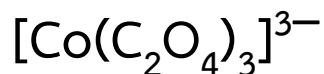
tetraamminecopper(II) sulfate



tetraamminedichlorocobalt(III) ion

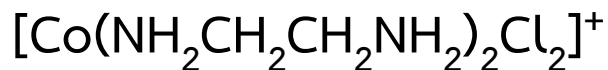


pentaamminechlorocobalt(III) chloride



trioxalatocobaltate(III) ion/

tris(oxalate)cobaltate(III) ion



dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III) ion

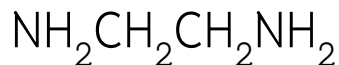
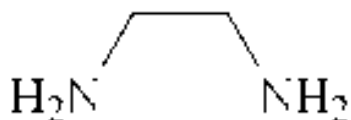
4. การอ่านชื่อลิแกนด์

4.1 กรณียลิแกนด์มีประจุลบ

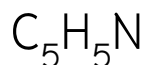
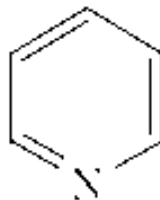
- ลิแกนด์ที่มีชื่อลงท้ายด้วย -ide ให้ตัด -ide แล้วเติม “o”
- ลิแกนด์ที่มีชื่อลงท้ายด้วย -ide, -ite, -ate ให้ตัด “e” และเติม “o”

Free ion	Coordinated ion	Free ion	Coordinated ion
Cl^- , chloride	chloro / chlorido	NO_2^- , nitrite	nitrito
Br^- , bromide	bromo / bromido	NO_3^- , nitrate	nitrato
OH^- , hydroxide	hydroxo / hydroxido	SCN^- , thiocyanate	thiocyanato
CN^- , cyanide	cyano / cyanido	CH_3COO^- , acetate	acetato
O^{2-} , oxide	oxo / oxido	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, oxalate	oxalato
Hdmg^- : dimethylglyoximato		CO_3^{2-} , carbonate	carbonato
$\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$ (acac $^-$) : acetylacetonato		SO_4^{2-} , sulfate	sulfato
EDTA^{4-} , ethylenediaminetetraacetate $\Rightarrow$ ethylenediaminetetraacetato			

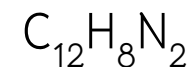
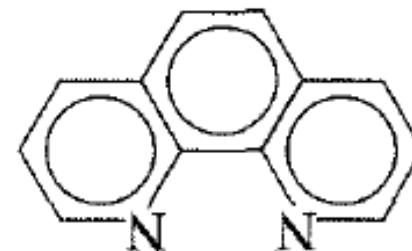
4.2 กรณีสี่ลิแกนด์มีประจุบวก หรือเป็นโมเลกุลที่ไม่มีประจุให้อ่านชื่อตามเดิม



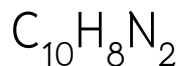
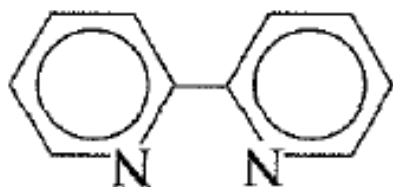
Ethylenediamine (en)



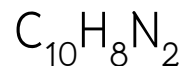
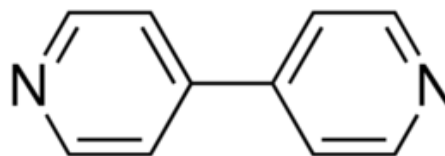
pyridine (py)



1,10-phenanthroline (phen)



2,2'-bipyridine (2,2'- pipy)



4,4'-bipyridine (2,2'- pipy)

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 ($\underline{\text{S}}\text{CN}^-$)

isothiocyanato $\Rightarrow$ N เป็น donor atom ($\underline{\text{N}}\text{CS}^-$)

■ ให้ระบุชนิดของอะตอมที่ใช้ในการโคออร์ดิเนตไว้ข้างหลังชื่อลิแกนด์ด้วย โดยเขียนกำกับด้วยสัญลักษณ์ “K (kappa)”

nitrito-**K**N $\Rightarrow$ $\underline{\text{N}}\text{O}_2^-$ ที่ใช้ N เป็น donor atom

nitrito-**K**O $\Rightarrow$ $\underline{\text{O}}\text{NO}_2^-$ ($\underline{\text{O}}\text{NO}^-$) ที่ใช้ O เป็น donor atom

thiocyanato-**K**S $\Rightarrow$ $\underline{\text{S}}\text{CN}^-$ ที่ใช้ S เป็น donor atom

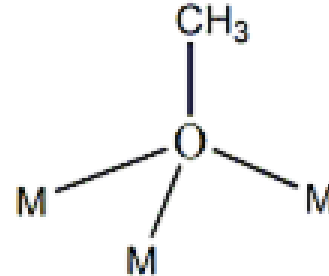
thiocyanato-**K**N $\Rightarrow$ $\underline{\text{N}}\text{CS}^-$ ($\underline{\text{N}}\text{CS}^-$) ที่ใช้ N เป็น donor atom

4.5 กรณีที่ลิแกนด์เป็น “bridging ligand”

ให้เขียนกำกับด้วยสัญลักษณ์ “ μ (mu)” ไว้หน้าลิแกนด์นั้น และในกรณีที่ลิแกนด์ทำหน้าที่เชื่อมโลหะมากกว่า 2 อะตอมขึ้นไป ให้ระบุจำนวนของโลหะด้วยตัวห้อย $n \Rightarrow \mu_n$

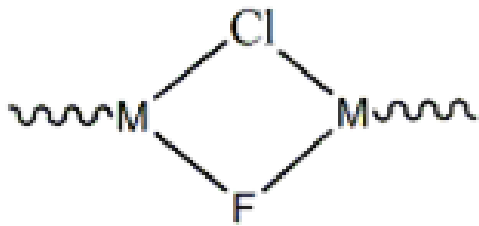


μ -oxo

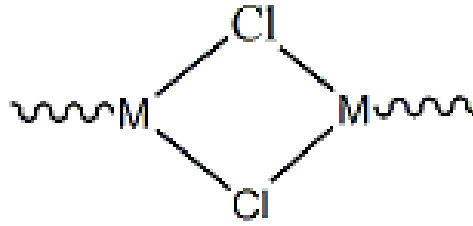


μ_3 -methoxo

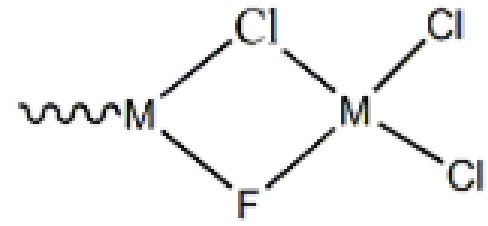
- กรณีที่ bridging ligand มีมากกว่า 1 ตัว ให้บอกจำนวน และเรียงชื่อตามลำดับอักษร เช่นเดียวกับการอ่านชื่อลิแกนด์ทั่วไป และหากลิแกนด์ชนิดเดียวกันเป็นทั้ง bridging และ non-bridging ให้อ่านชื่อ bridging ligand ก่อน



μ -chloro- μ -fluoro



di- μ -chloro



μ -chlorodichloro- μ -fluoro

5. การอ่านชื่อโลหะอะตอมกลาง (ให้ระบุเลขออกซิเดชันของโลหะด้วย)

5.1 กรณีเขตโคออร์ดิเนชันเป็นกลาง หรือ มีประจุบวก

อ่านชื่อโลหะตามภาษาอังกฤษปกติ

5.2 กรณีเขตโคออร์ดิเนชันเป็นประจุลบ

ให้อ่านชื่อภาษาอังกฤษของโลหะแล้วลง
ท้ายด้วย -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. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$
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. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
9. $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$
10. $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_6]$

ตัวอย่าง จงเขียนสูตรอ่านชื่อของสารประกอบโคออร์ดิเนชันต่อไปนี้

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

3. โครงสร้างและไอโซเมอร์ (structure and isomerism)

ปัจจัยที่ส่งผลต่อโครงสร้างของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

1. จำนวนพันธะรอบโลหะอะตอมกลาง หรือ เลขโคออร์ดิเนชัน
 - ขนาดของอะตอมกลาง
 - Steric interactions ระหว่างลิแกนด์เอง
 - Interaction ระหว่างไอออนโลหะและลิแกนด์
2. VSEPR (ใช้กับ main group element)
3. จำนวนอิเล็กตรอนใน d-orbitals
4. ความเกะกะของลิแกนด์ (steric interference)
5. การจัดเรียงตัวของผลึก (crystal packing)

สารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 1, 2, 3

❖ เลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 1

- พบน้อยมาก
- ลิแกนด์มีขนาดใหญ่หลายๆ และมีตำแหน่งในการสร้างพันธะกับโลหะเพียง 1 อะตอม

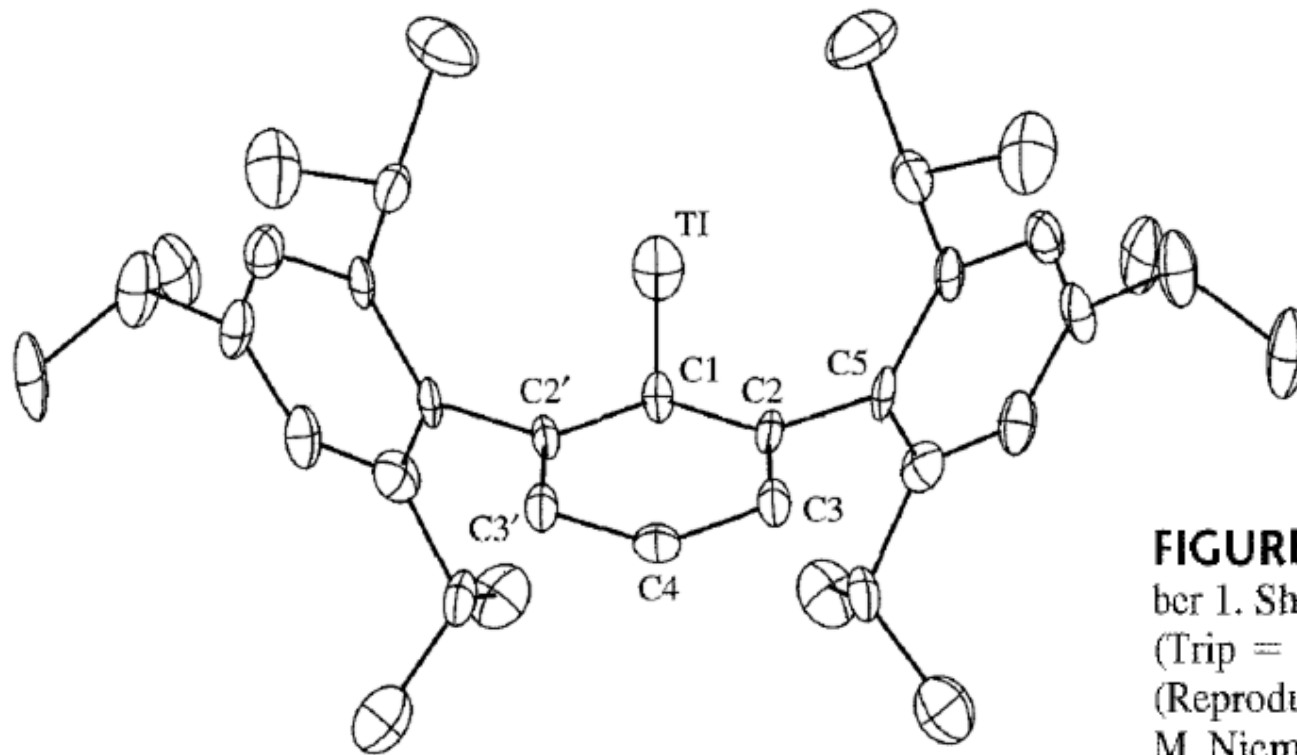
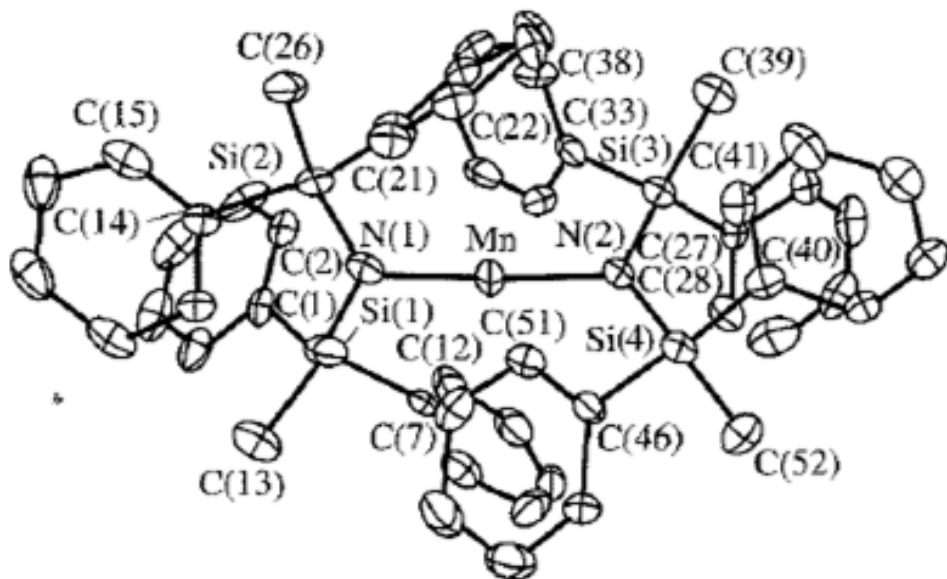


FIGURE 9-21 Coordination Number 1. Shown is 2,6-Trip₂C₆H₃Tl (Trip = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂). (Reproduced with permission from M. Niemeyer and P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, 37, 1277.)

❖ เลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 2

- พบน้อยมาก
- จะพบในไอออนโลหะหมู่ 11 และ 12 ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนใน d-orbital เต็ม เช่น Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+}
- โลหะ d^5 , d^6 , d^7 พบได้เช่นกันเมื่อเกิดสารประกอบกับลิแกนด์ที่มีขนาดใหญ่ เช่น Mn^{2+}



$[\text{Mn}(\text{N}(\text{SiMePh}_2)_2)_2]$

FIGURE 9-22 Complexes with Coordination Number 2. ($[\text{Mn}(\text{N}[\text{SiMePh}_2)_2]_2$) reproduced with permission from H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 4338. © 1989 American Chemical Society.)

❖ เลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 3

- พบมากกว่ากรณี CN=1 และ CN=2 โดยจะมีรูปร่างเป็นสามเหลี่ยมแบนราบ (trigonal planar)
- พบในกรณีของไอออนโลหะ d^{10}
- ลิแกนด์ขนาดใหญ่สามารถกีดกันการเกิดสารประกอบที่มีเลขโคออร์ดิเนชันสูงๆ ได้ เช่น triphenylphosphine (PPh_3) และ di(trimethylsilyl)amide ($\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$)

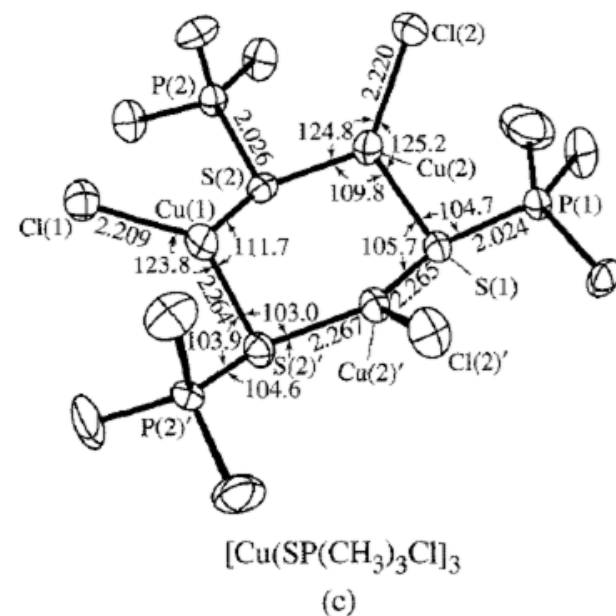
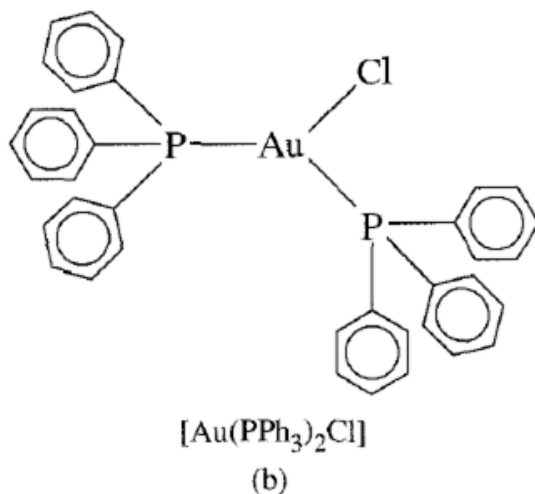
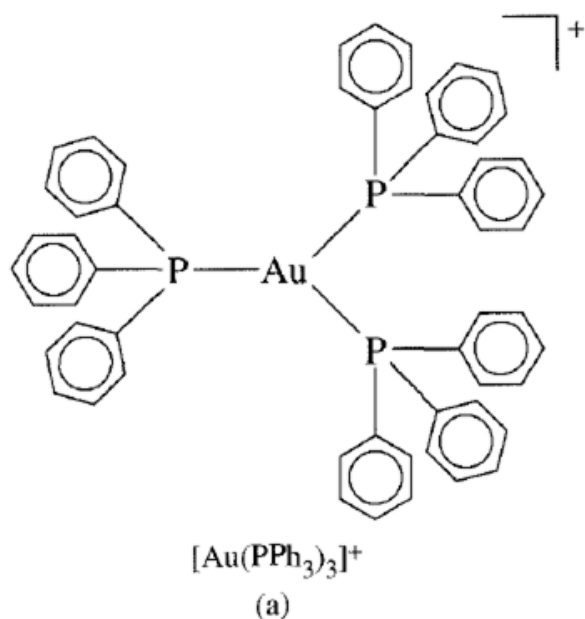
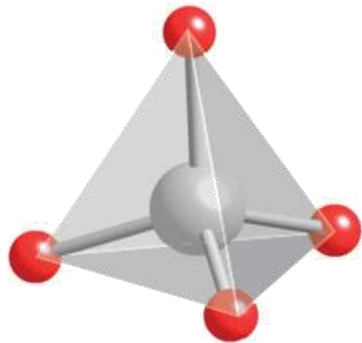


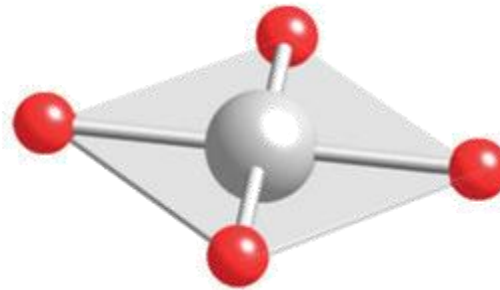
FIGURE 9-23 Complexes with Coordination Number 3. [(c) reproduced with permission from J. A. Tiethof, J. K. Stalick, and D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1170. © 1973 American Chemical Society.]

สารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4

- พบได้มากและมักจะมีรูปร่างเป็นทรงสี่หน้า (tetrahedral) และ สี่เหลี่ยมแบนราบ (square planar)



“tetrahedral”



“square planar”

- เกิดกับไอออนโลหะที่มีขนาดเล็ก ประจุสูง เนื่องจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะเป็นตัวขัดขวางการเกิดสารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีรูปทรง octahedral ($CN = 6$) เช่น $Mn(VII)$ และ $Cr(VI)$
- ลิแกนด์ที่มีขนาดใหญ่เป็นตัวขัดขวางการเกิดสารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีเลขโคออร์ดิเนชันสูง

❖ สารประกอบที่มีรูปทรงเป็นทรงสี่หน้า (tetrahedral)

- พบได้ทั้งกรณีธาตุหมู่หลัก (s- และ p-block) และแทรนซิชัน (d-block)
- กรณีโลหะแทรนซิชัน พบมากในโลหะ d^0 และ d^{10}

d^0 : $[\text{VO}_4]^{3-}$, $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{MoS}_4]^{2-}$, $[\text{WS}_4]^{2-}$, $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{TcO}_4]^-$, RuO_4 , OsO_4 ;

d^1 : $[\text{MnO}_4]^{2-}$, $[\text{TcO}_4]^{2-}$, $[\text{ReO}_4]^{2-}$, $[\text{RuO}_4]^-$;

d^2 : $[\text{FeO}_4]^{2-}$, $[\text{RuO}_4]^{2-}$;

d^5 : $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$;

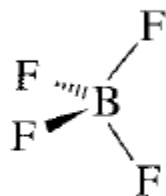
d^6 : $[\text{FeCl}_4]^{2-}$, $[\text{FeI}_4]^{2-}$;

d^7 : $[\text{CoCl}_4]^{2-}$;

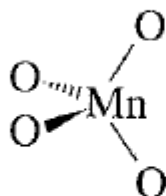
d^8 : $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{NiBr}_4]^{2-}$;

d^9 : $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ (distorted);

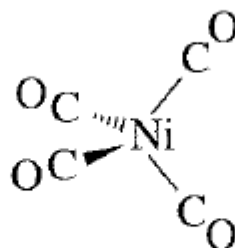
d^{10} : $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{HgBr}_4]^{2-}$, $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.



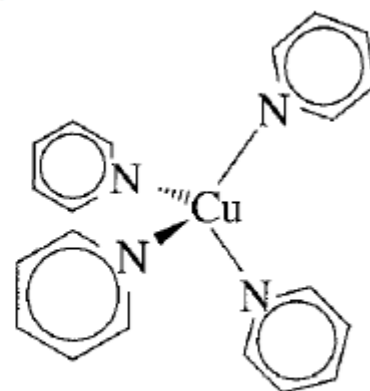
BF_4^-



MnO_4^-



$\text{Ni}(\text{CO})_4$



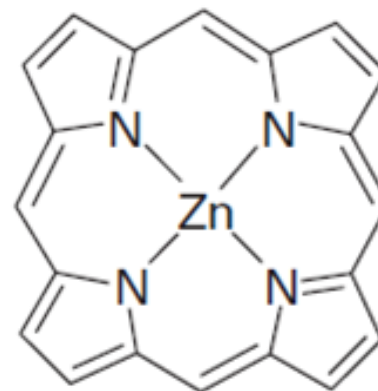
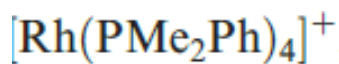
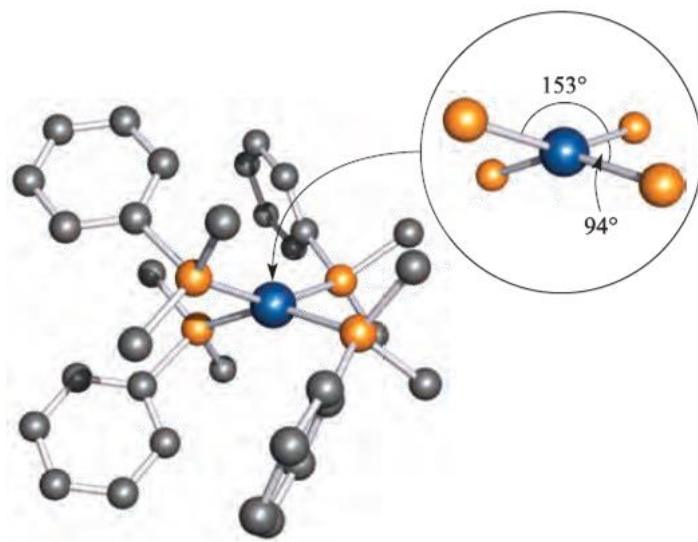
$[\text{Cu}(\text{py})_4]^+$

❖ สารประกอบที่มีรูปทรงเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบ (square planar)

- พบน้อยมากในกรณีธาตุหมู่หลัก (s- และ p-block)
- พบมากในกรณีธาตุแทรนซิชันที่มีการจัดเรียงแบบ d^8 เช่น

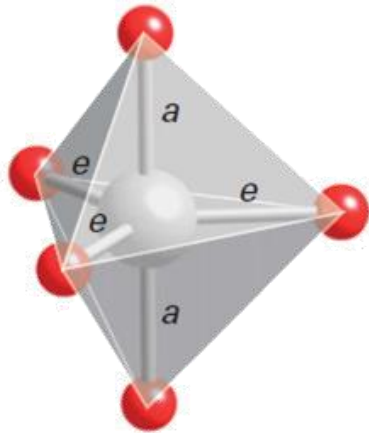


- อาจเกิดกับ tetradentate ligand ที่ “rigid” มากๆ
- มี *cis*- หรือ *trans*- isomer ได้

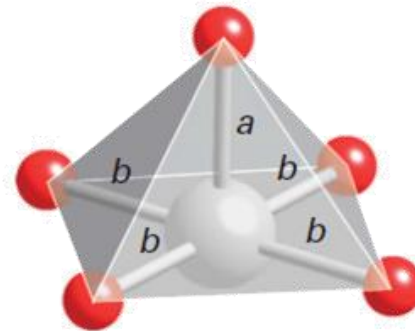


สารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 5

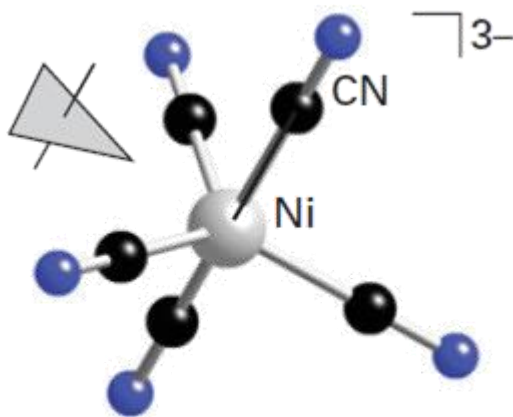
- โดยทั่วไปจะมีรูปร่างเป็นพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramid) และ พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (square pyramid)



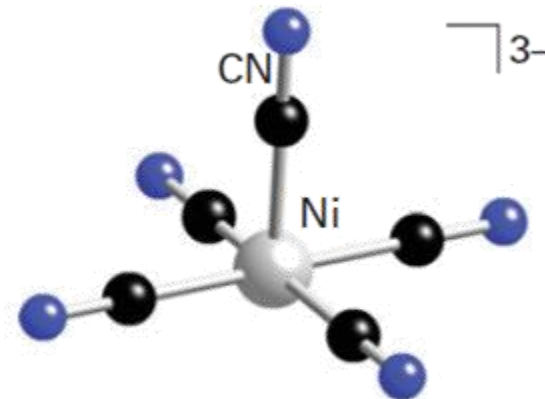
“trigonal bipyramid”



“square pyramid”



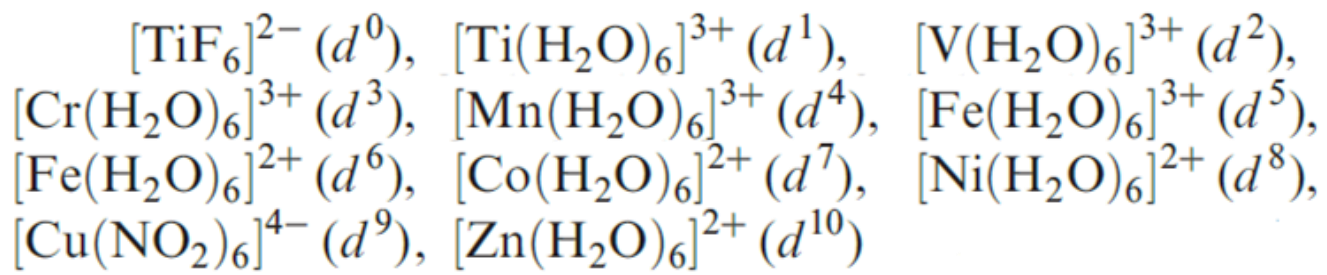
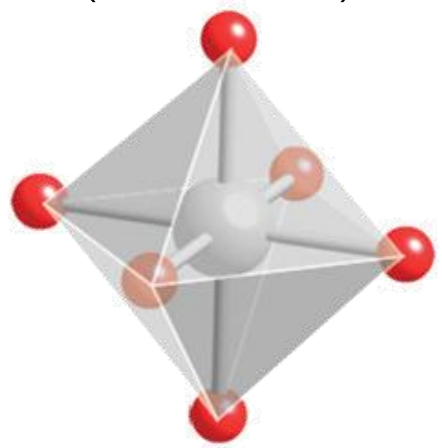
$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, trigonal bipyramidal



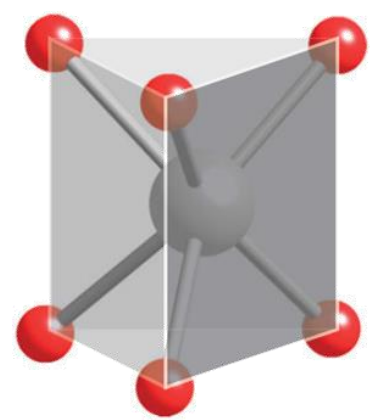
$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, square pyramidal

สารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6

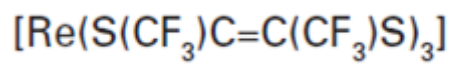
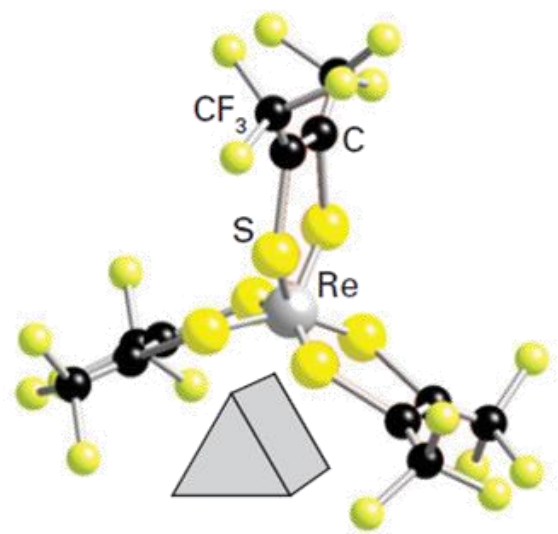
- เป็นสารประกอบที่พบมากที่สุด และโดยทั่วไปจะมีรูปร่างเป็นทรงเหลี่ยมแปดหน้า (octahedral)



- รูปทรงแบบ trigonal prismatic ก็พบได้เช่นกัน แต่พบน้อยกว่า



Trigonal prism

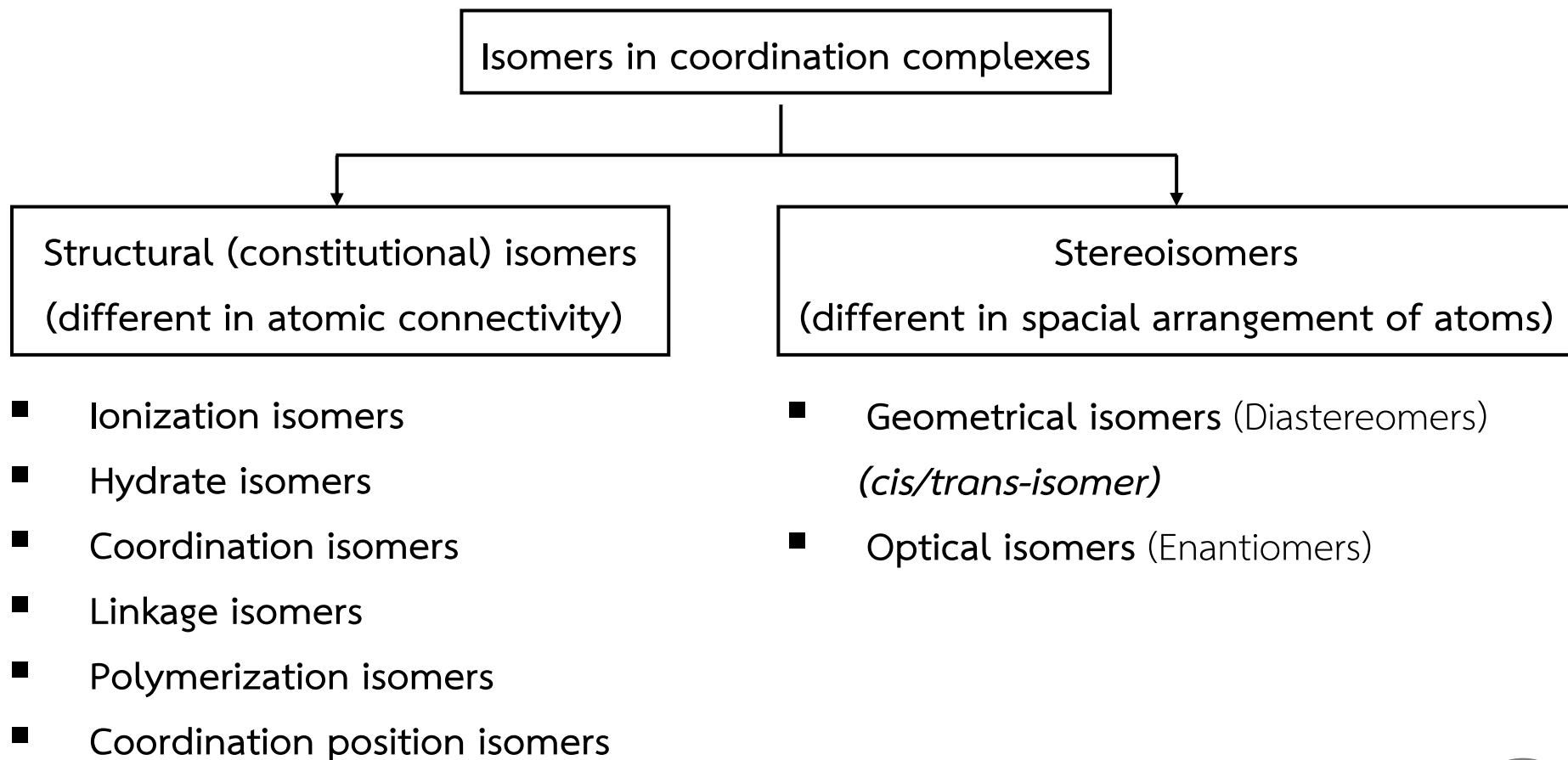


โครงสร้างของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

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	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

ไอโซเมอร์ (isomerism)

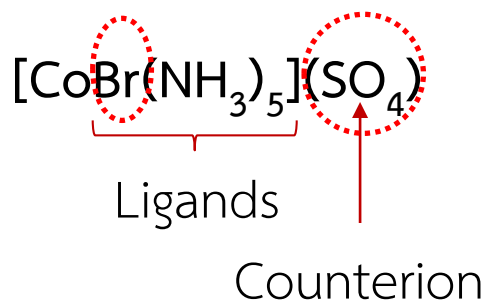
“สารประกอบที่มีองค์ประกอบของสูตรเคมีเหมือนกัน
แต่มีการจัดเรียงตัว หรือมีตำแหน่งของอะตอมต่างกัน”



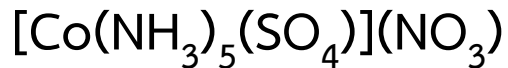
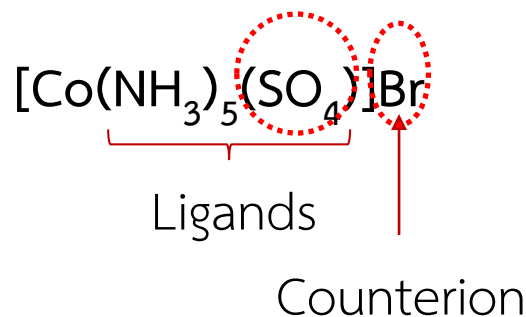
ไอโซเมอร์โครงสร้าง (Structural/Constitutional isomers)

❖ Ionization (ion-ion exchange) isomers

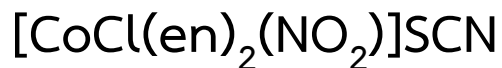
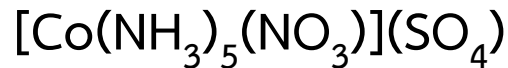
มีการแลกเปลี่ยนไอออนภายในและภายนอก coordination sphere



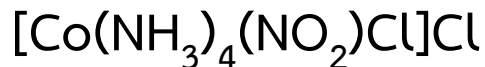
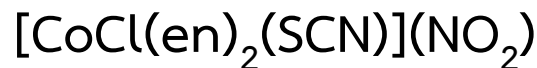
และ



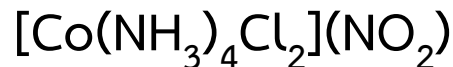
และ

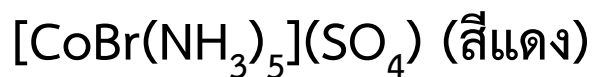


และ

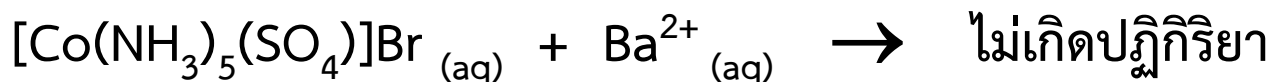
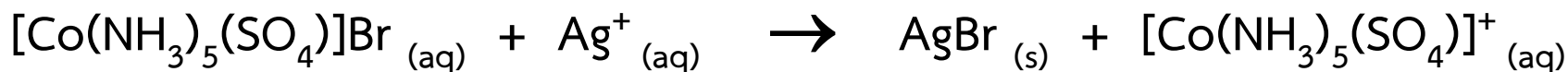
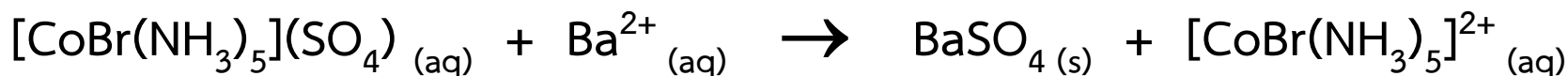
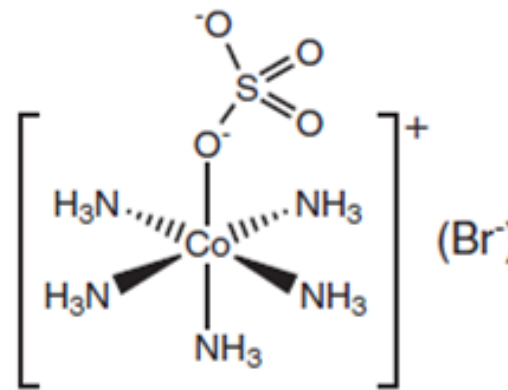
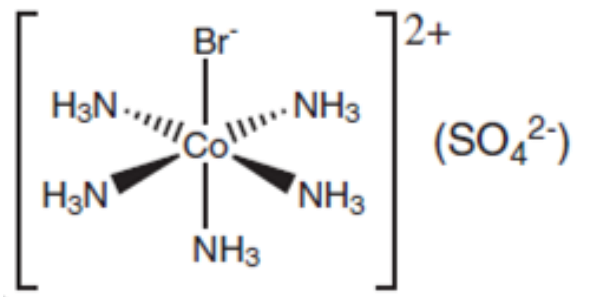


และ



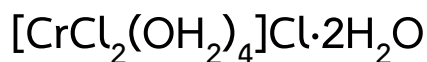
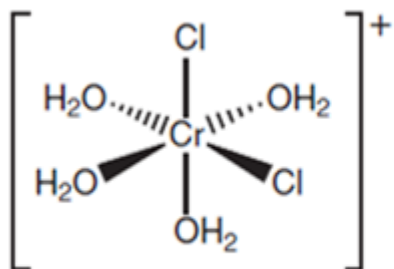
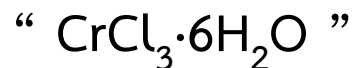


และ

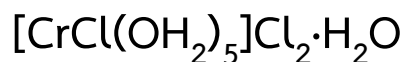
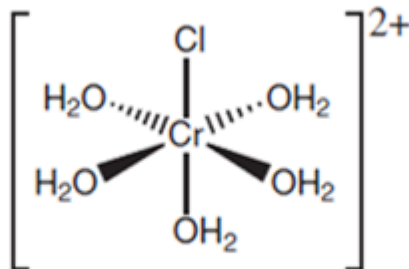


❖ Hydrate (Solvate) isomers

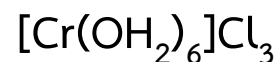
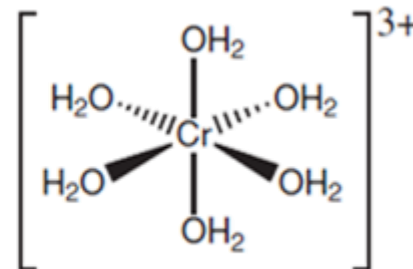
มีการแลกเปลี่ยนโมเลกุลน้ำ (ตัวทำละลายอื่นๆ) ภายในและภายนอก coordination sphere



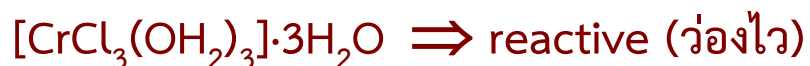
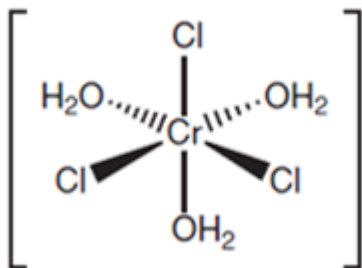
สีเขียวเข้ม



สีเขียวอ่อน

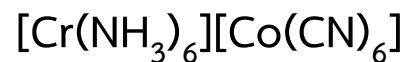
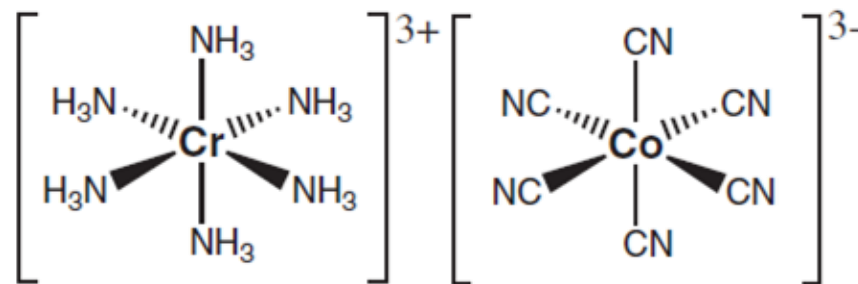
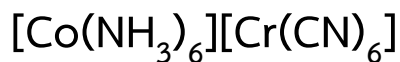
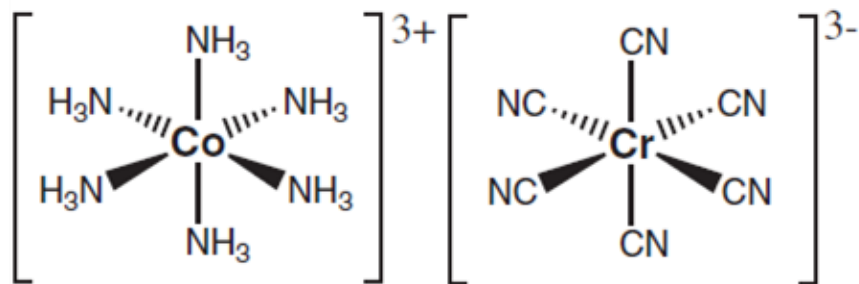


สีม่วง

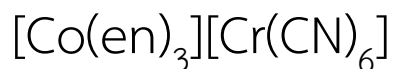


❖ Coordination isomers

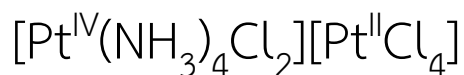
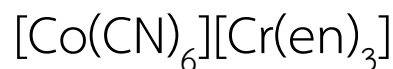
เกิดเมื่อทั้งไอออนบวกและไอออนลบเป็นสารเชิงซ้อน และมีการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ระหว่าง coordination sphere



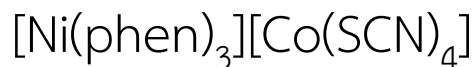
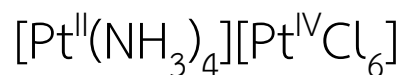
ตัวอย่างอื่นๆ



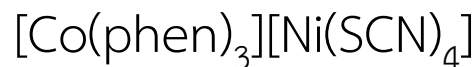
และ



และ

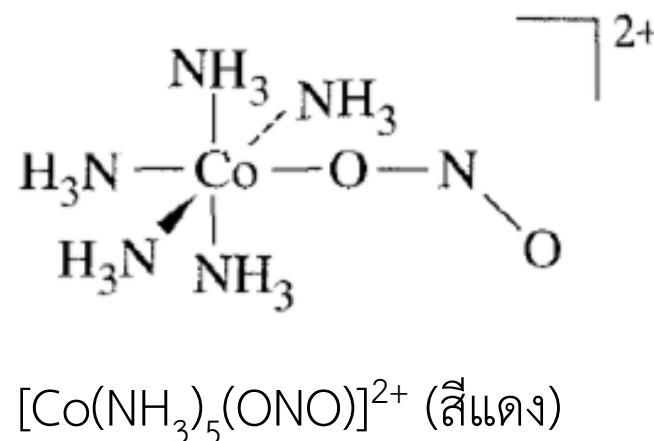
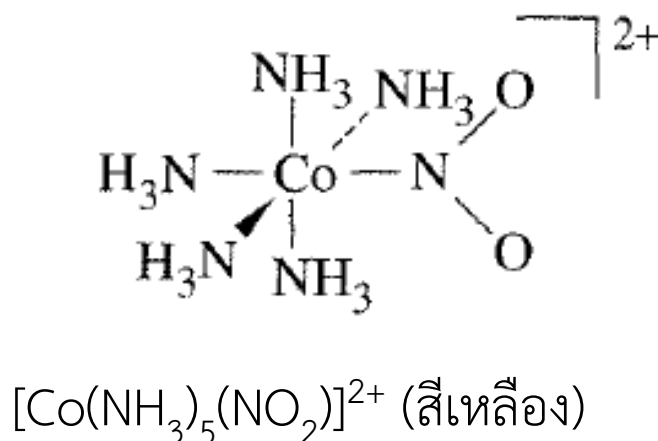
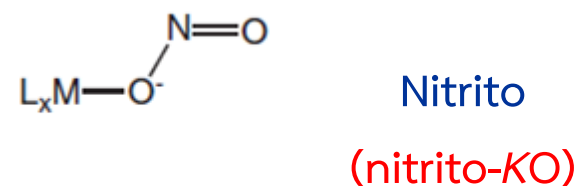
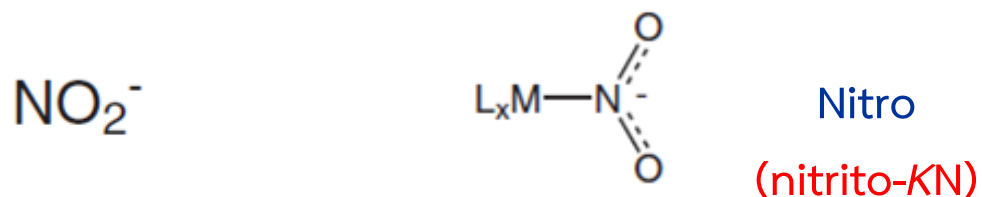


และ

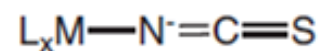


❖ Linkage isomers

สารประกอบมีลิแกนด์เหมือนกัน แต่เกิดพันธะกับโลหะด้วย donor atom ที่ต่างกัน



Thiocyanato
Thiocyanato-KS



Isothiocyanato
Thiocyanato-KO

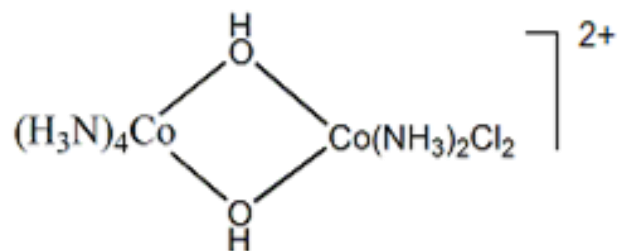
❖ Polymerization isomers

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

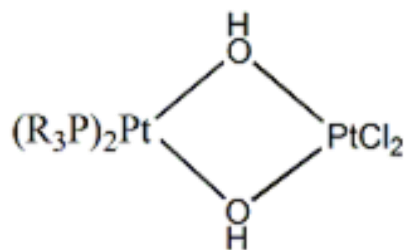
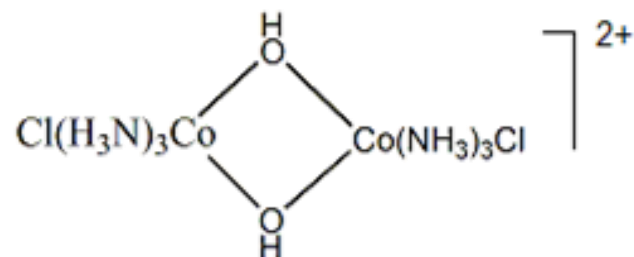


❖ Coordination position isomer

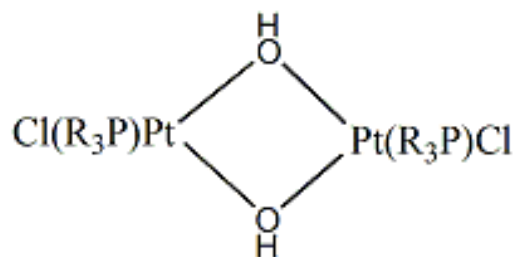
มีโลหะอะตอมกลางมากกว่า 1 อะตอม และมีการกระจายตัวของลิแกนด์ระหว่างโลหะทั้งสองต่างกัน



และ



และ



Stereoisomers

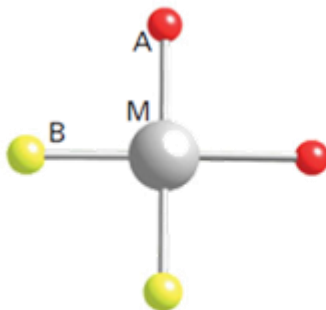
■ Geometrical isomers

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

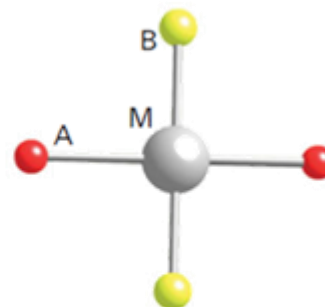
Square planar complexes



cis



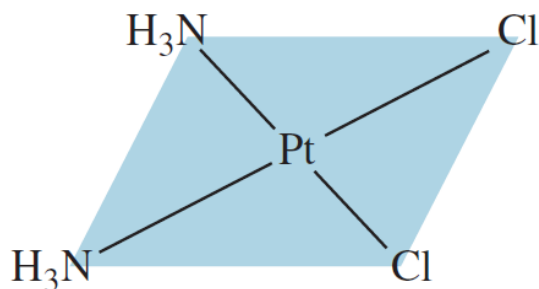
cis-[MA₂B₂]



trans-[MA₂B₂]

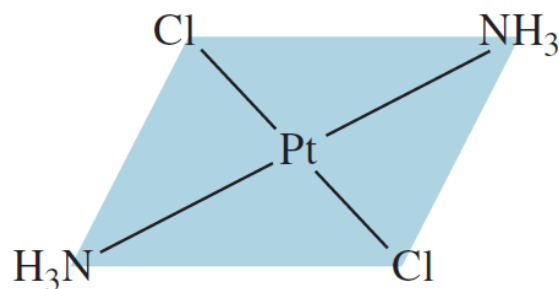


trans



cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂]

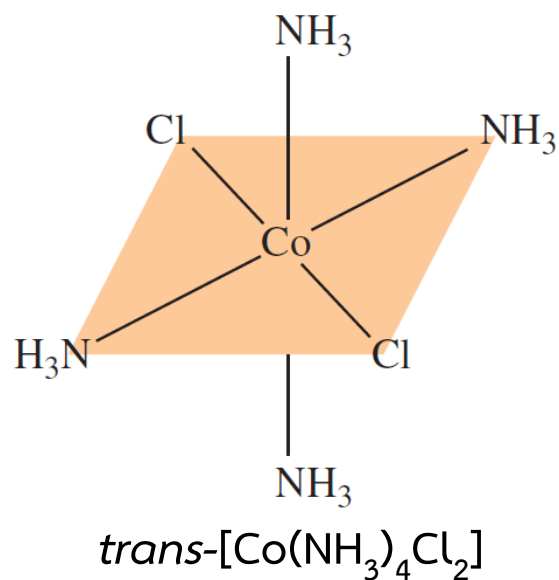
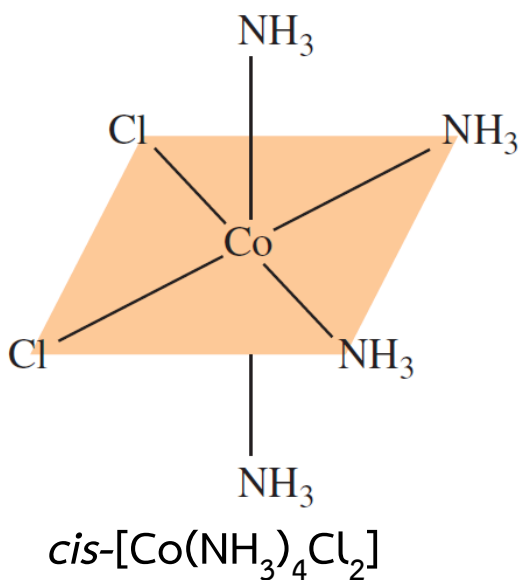
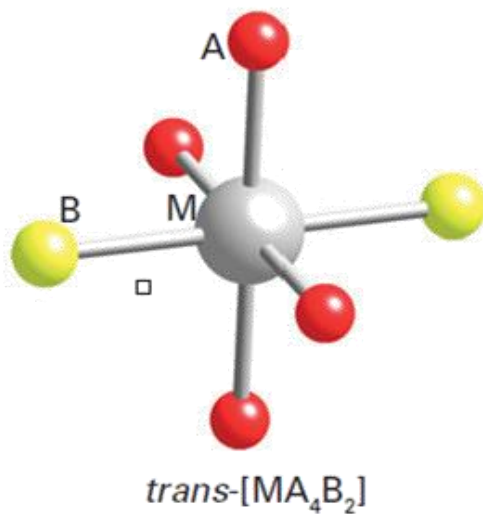
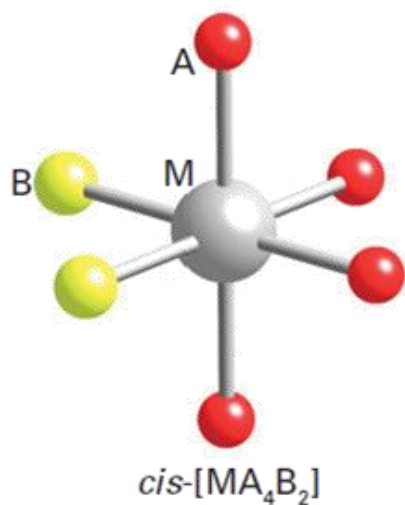
cis-diamminedichloroplatinum(II)



trans-[Pt(NH₃)₂Cl₂]

trans-diamminedichloroplatinum(II)

Octahedral complexes

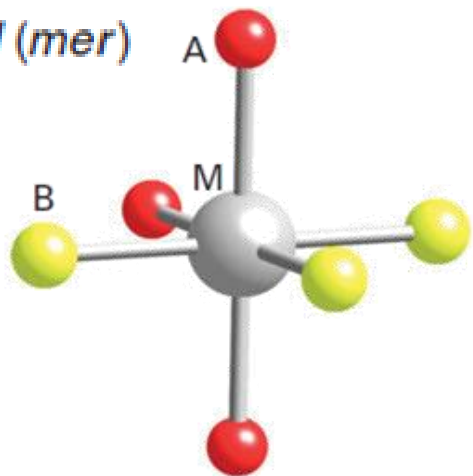


cis-

trans-

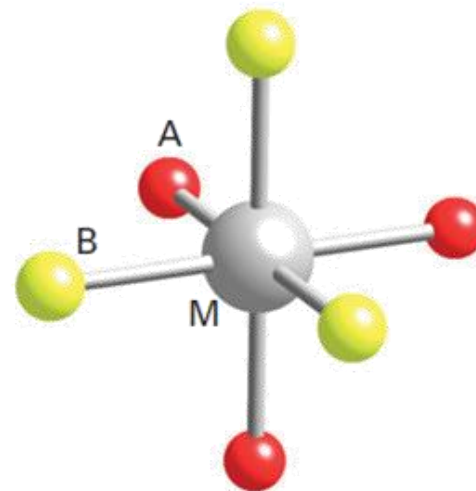
Octahedral complexes

meridinal (mer)

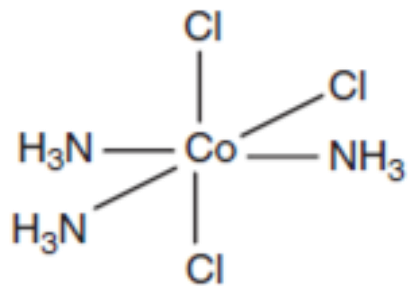


mer-[MA₃B₃]

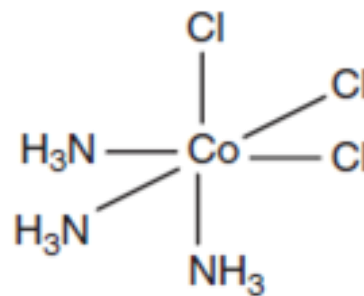
facial (fac)



fac-[MA₃B₃]



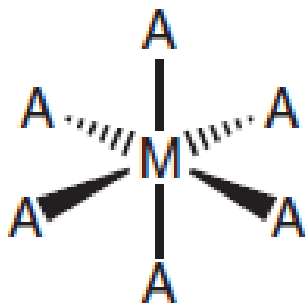
mer-triamminetrichlorocobalt(III)



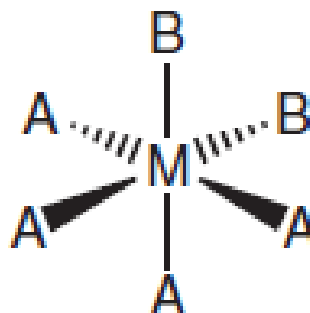
fac-triamminetrichlorocobalt(III)

Octahedral complexes

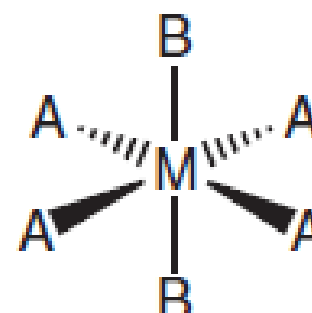
$\text{MA}_6 \Rightarrow 1 \text{ isomer}$



$\text{MA}_4\text{B}_2 \Rightarrow 2 \text{ isomers}$

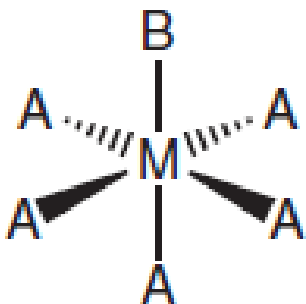


cis

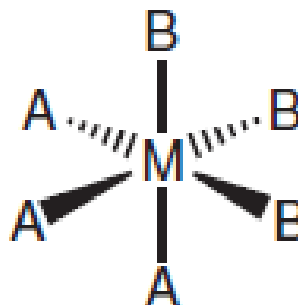


trans

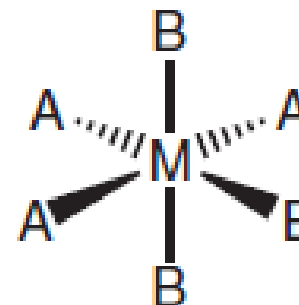
$\text{MA}_5\text{B} \Rightarrow 1 \text{ isomer}$



$\text{MA}_3\text{B}_3 \Rightarrow 2 \text{ isomers}$

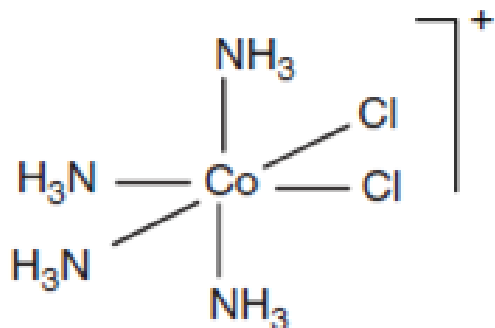


fac



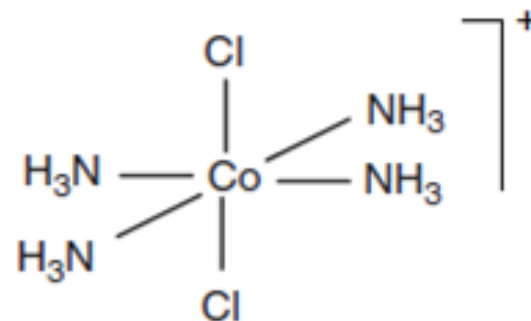
mer

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+ \Rightarrow \text{MA}_4\text{B}_2 \Rightarrow 2 \text{ isomers} \Rightarrow \text{cis- และ trans-}$



Cis (violet)

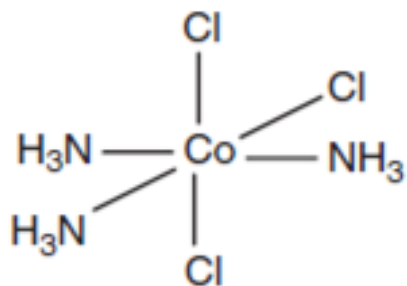
cis-tetraamminedichloridocobalt(III) ion



Trans (green)

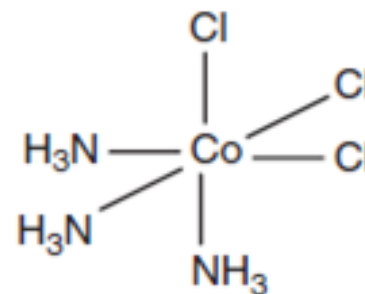
trans-tetraamminedichloridocobalt(III) ion

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3] \Rightarrow \text{MA}_3\text{B}_3 \Rightarrow 2 \text{ isomers} \Rightarrow \text{mer- และ fac-}$



meridinal (*mer*)

mer-triamminetrichloridocobalt(III)



facial (*fac*)

fac-triamminetrichloridocobalt(III)

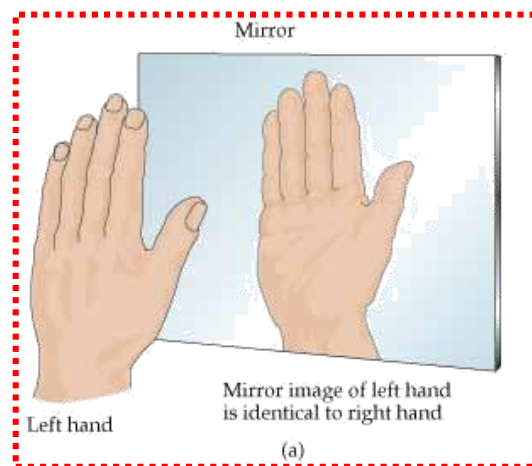
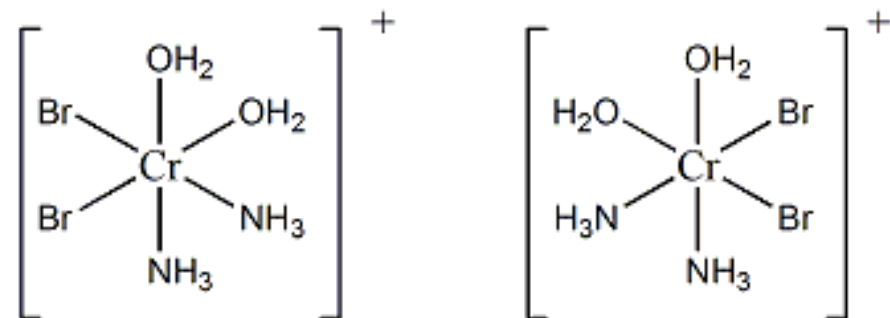
$\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2 \Rightarrow ?$ Geometrical isomers

■ 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

ตัวอย่าง จงหา isomers ทั้งหมดของ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]^+$

4. Bonding Theories

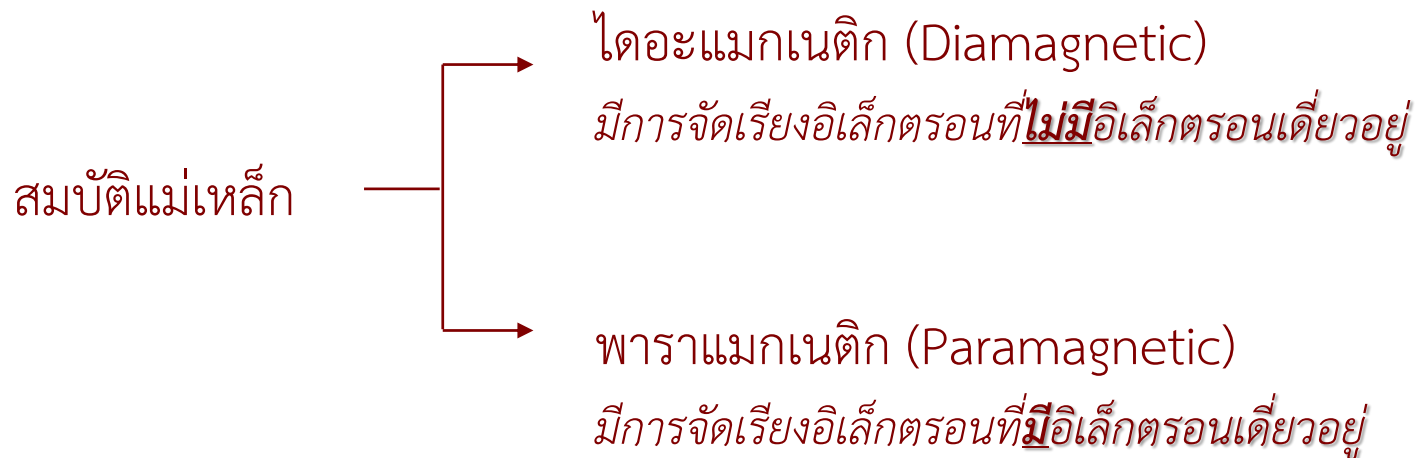
- ❖ ทฤษฎีพันธะแลนซ์ (Valence Bond Theory: VBT)
- ❖ ทฤษฎีสนามผลึก (Crystal Field Theory: CFT)
- ❖ ทฤษฎีสนามลิแกนด์ (Ligand Field Theory: LFT)
- ❖ ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory: MOT)

Valence Bond Theory: VBT

- การเกิดพันธะในสารเชิงซ้อนมีพื้นฐานมาจากปฏิกิริยากรด-เบสตามนิยามของลิวอิส



- สามารถนำไปใช้บอกโครงสร้าง และสมบัติแม่เหล็กของสารเชิงซ้อนได้



Hybridization schemes

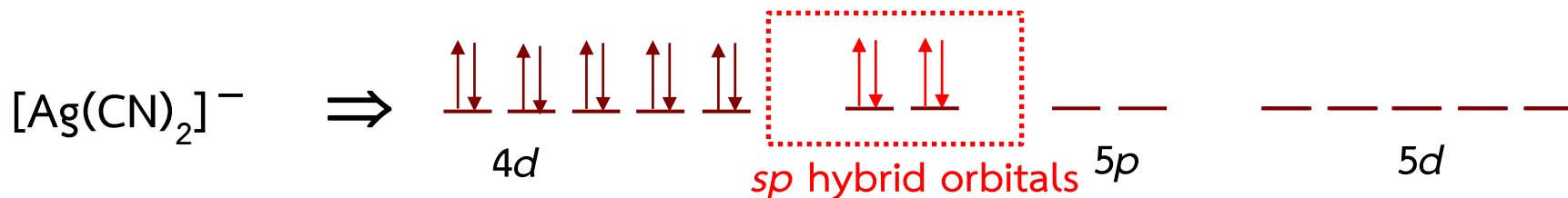
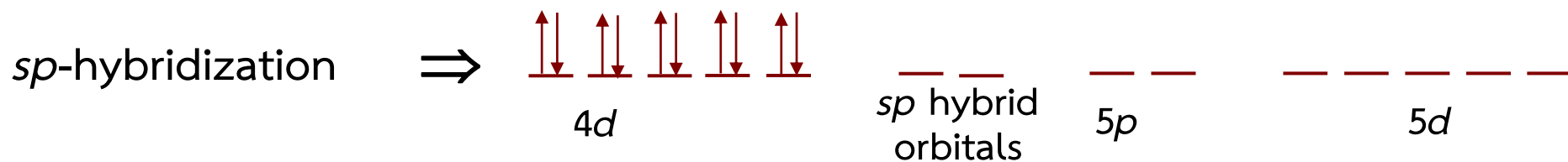
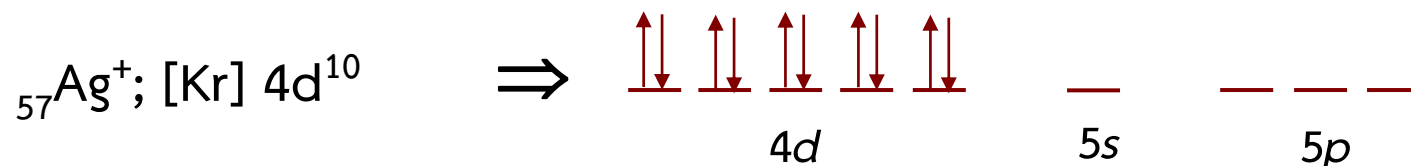
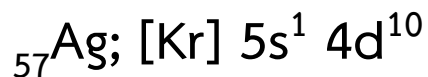
Coordination number	Arrangement of donor atoms	Hybrid orbital description	Example
2	Linear	sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	Trigonal planar	sp^2	$[\text{HgI}_3]^-$
4	Tetrahedral	sp^3	$[\text{FeBr}_4]^{2-}$
4	Square planar	$sp^2 d$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	Trigonal bipyramidal	$sp^3 d$	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
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 1.008 [1.0078, 1.0082]												2 He helium 4.0026																							
3 Li lithium 6.94 [6.938, 6.997]		4 Be beryllium 9.0122		Key: atomic number Symbol name conventional atomic weight standard atomic weight										13 B boron 10.81 [10.806, 10.821]		14 C carbon 12.011 [12.009, 12.012]		15 N nitrogen 14.007 [14.006, 14.008]		16 O oxygen 15.999 [15.999, 16.000]		17 F fluorine 18.998		18 Ne neon 20.180											
11 Na sodium 22.990		12 Mg magnesium 24.305 [24.304, 24.307]												13 Al aluminium 26.982		14 Si silicon 28.086 [28.084, 28.088]		15 P phosphorus 30.974		16 S sulfur 32.06 [32.059, 32.076]		17 Cl chlorine 35.45 [35.446, 35.457]		18 Ar argon 39.948											
19 K potassium 39.098		20 Ca calcium 40.078(4)		21 Sc scandium 44.956		22 Ti titanium 47.867		23 V vanadium 50.942		24 Cr chromium 51.996		25 Mn manganese 54.938		26 Fe iron 55.845(2)		27 Co cobalt 58.933		28 Ni nickel 58.693		29 Cu copper 63.546(3)		30 Zn zinc 65.38(2)		31 Ga gallium 69.723		32 Ge germanium 72.630(8)		33 As arsenic 74.922		34 Se selenium 78.971(8)		35 Br bromine 79.904 [79.901, 79.907]		36 Kr krypton 83.798(2)	
37 Rb rubidium 85.468		38 Sr strontium 87.62		39 Y yttrium 88.906		40 Zr zirconium 91.224(2)		41 Nb niobium 92.906		42 Mo molybdenum 95.95		43 Tc technetium 98.906		44 Ru ruthenium 101.07(2)		45 Rh rhodium 102.91		46 Pd palladium 106.42		47 Ag silver 107.87		48 Cd cadmium 112.41		49 In indium 114.82		50 Sn tin 118.71		51 Sb antimony 121.76		52 Te tellurium 127.60(3)		53 I iodine 126.90		54 Xe xenon 131.29	
55 Cs caesium 132.91		56 Ba barium 137.33		57-71 lanthanoids		72 Hf hafnium 178.49(2)		73 Ta tantalum 180.95		74 W tungsten 183.84		75 Re rhenium 186.21		76 Os osmium 190.23(3)		77 Ir iridium 192.22		78 Pt platinum 195.08		79 Au gold 196.97		80 Hg mercury 200.59		81 Tl thallium 204.38 [204.38, 204.39]		82 Pb lead 207.2		83 Bi bismuth 208.98		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		113 Nh nihonium		114 Fl flerovium		115 Mc moscovium		116 Lv livermorium		117 Ts tennessine		118 Og oganeson	

57 La lanthanum 138.91 [138.91, 138.93]	58 Ce cerium 140.12 [140.12, 140.14]	59 Pr praseodymium 140.91 [140.91, 140.93]	60 Nd neodymium 144.24 [144.24, 144.26]	61 Pm promethium 145 [145, 146]	62 Sm samarium 150.36(2) [150.36, 150.38]	63 Eu europium 151.96 [151.96, 151.98]	64 Gd gadolinium 157.25(3) [157.25, 157.27]	65 Tb terbium 158.93 [158.93, 158.95]	66 Dy dysprosium 162.50 [162.50, 162.52]	67 Ho holmium 164.93 [164.93, 164.95]	68 Er erbium 167.26 [167.26, 167.28]	69 Tm thulium 168.93 [168.93, 168.95]	70 Yb ytterbium 173.05 [173.05, 173.07]	71 Lu lutetium 174.97 [174.97, 174.99]
89 Ac actinium 227 [227, 227.03]	90 Th thorium 232.04 [232.04, 232.06]	91 Pa protactinium 231.04 [231.04, 231.06]	92 U uranium 238.03 [238.03, 238.05]	93 Np neptunium 237 [237, 237.05]	94 Pu plutonium 244 [244, 244.06]	95 Am americium 243 [243, 243.06]	96 Cm curium 247 [247, 247.07]	97 Bk berkelium 247 [247, 247.07]	98 Cf californium 251 [251, 251.08]	99 Es einsteinium 252 [252, 252.09]	100 Fm fermium 257 [257, 257.10]	101 Md mendelevium 258 [258, 258.11]	102 No nobelium 259 [259, 259.12]	103 Lr lawrencium 262 [262, 262.13]

สารประกอบที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 2

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



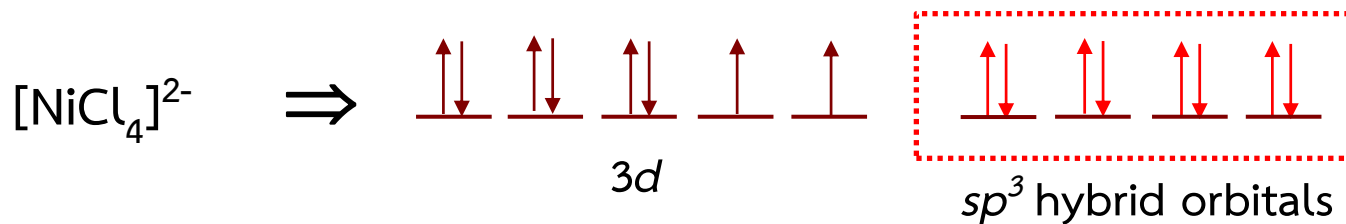
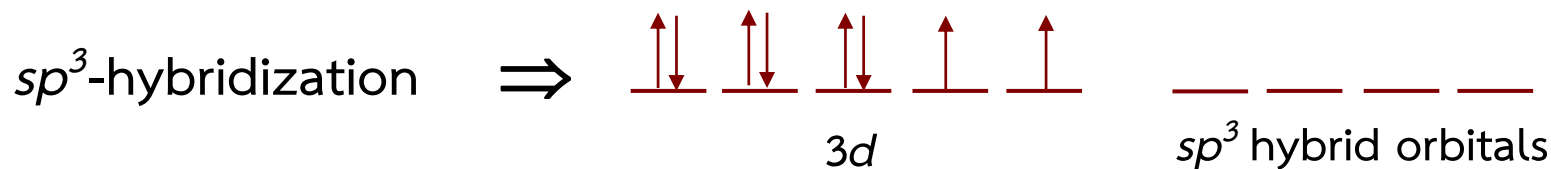
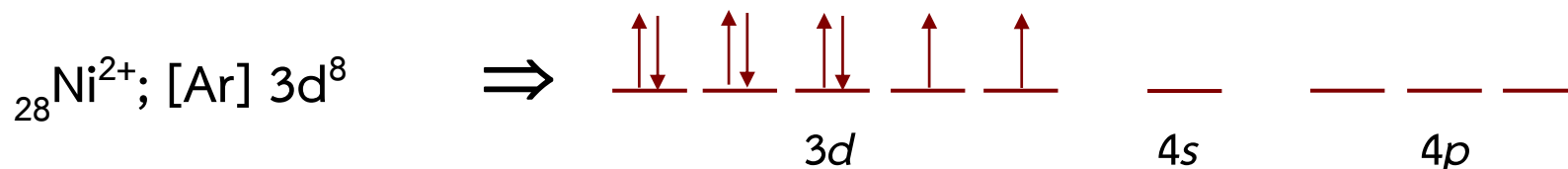
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (Diamagnetic) $\Rightarrow$ sp -hybridization $\Rightarrow$ Linear

สารประกอบที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4

พิจารณาไอออนเชิงซ้อนของ Ni^{2+} :

$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ มีสมบัติเป็น Paramagnetic ที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 2 ตัว

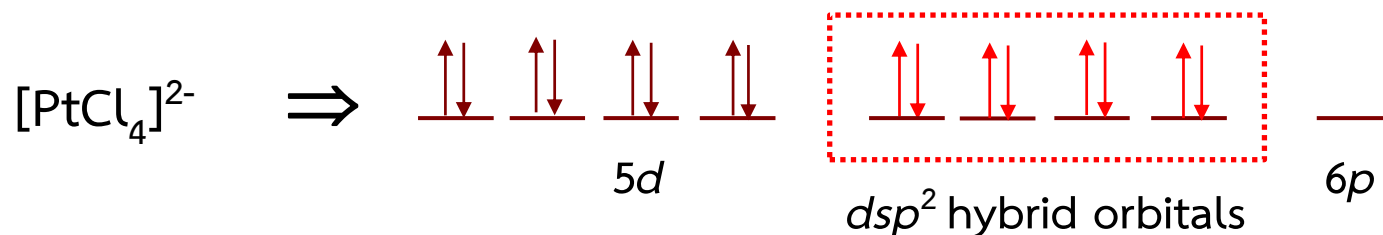
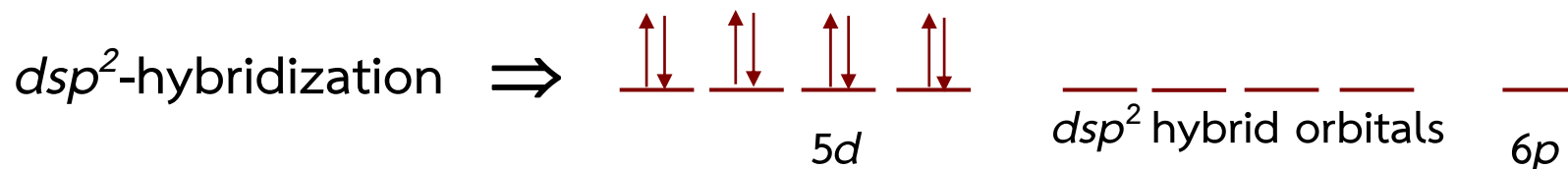
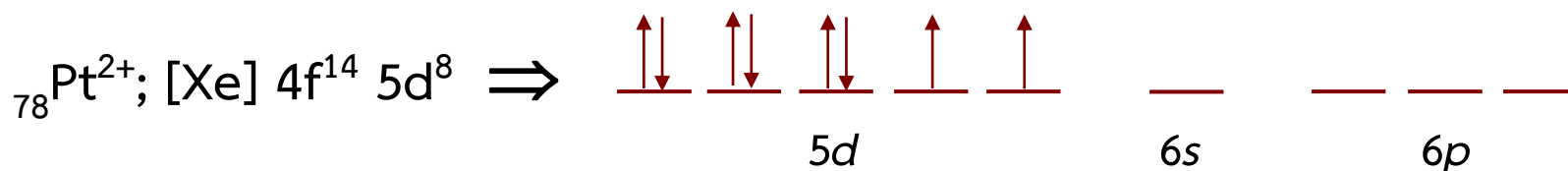
$_{28}\text{Ni}$; $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$



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

พิจารณาไอออนเชิงซ้อนของ $\text{Pt}^{2+} : [\text{PtCl}_4]^{2-}$ มีสมบัติเป็นไดอะแมกเนติก

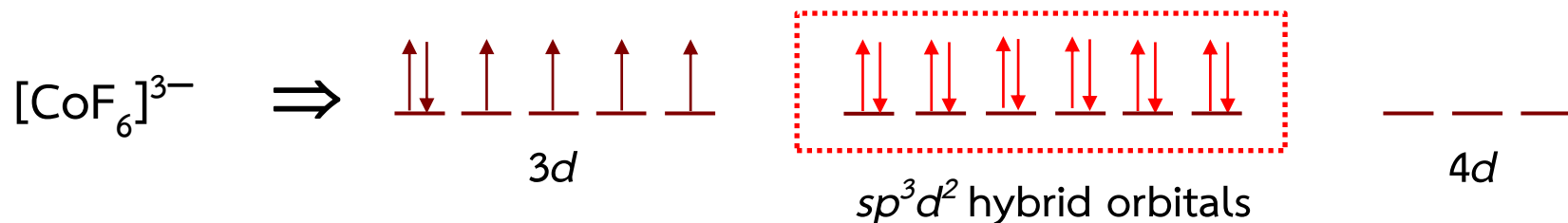
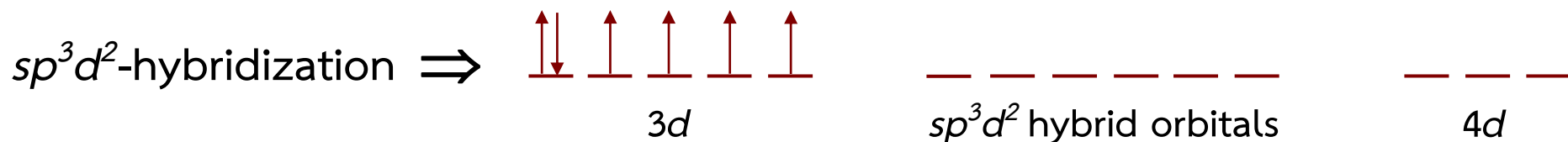
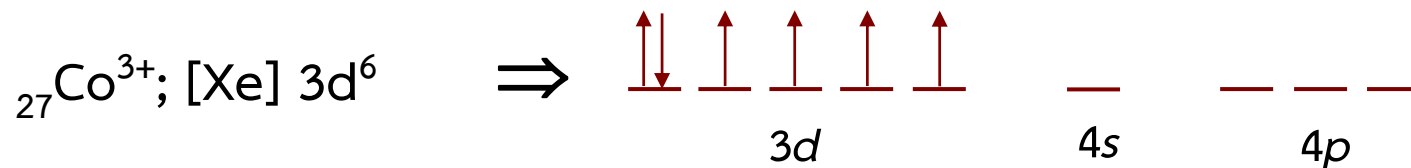
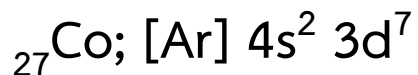
$_{78}\text{Pt}; [\text{Xe}] 6s^1 4f^{14} 5d^9$



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

สารประกอบที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6

$[\text{CoF}_6]^{3-}$ มีสมบัติเป็นพาราแมกเนติก ที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 4 ตัว

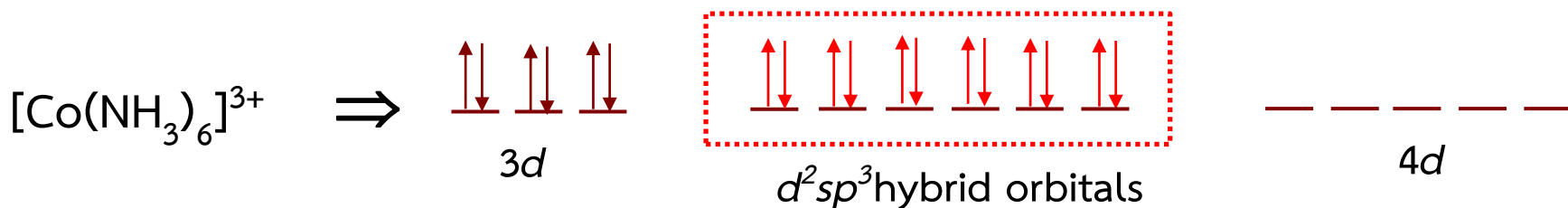
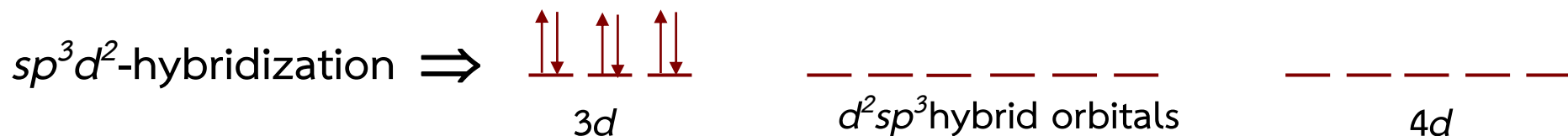
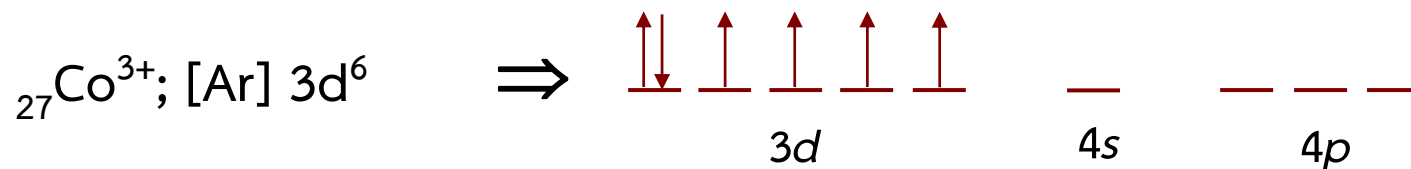


$[\text{CoF}_6]^{3-}$ (Paramagnetic) $\Rightarrow sp^3d^2$ -hybridization $\Rightarrow$ Octahedral

“ Outer orbital complex (High-spin complex) ”

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

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

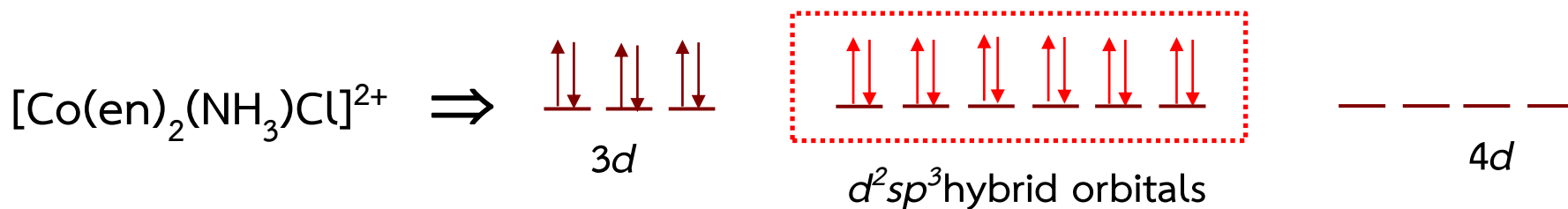
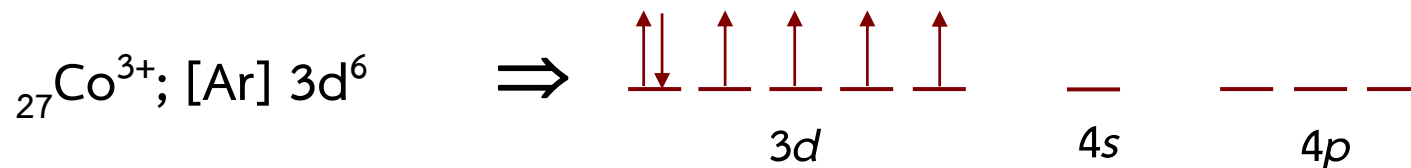


$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Diamagnetic) $\Rightarrow d^2sp^3$ -hybridization $\Rightarrow$ Octahedral

“ Inner orbital complex (Low-spin complex) ”

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

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



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

“ Inner orbital complex (Low-spin complex) ”

Crystal Field Theory: CFT

- CFT: ฮันส์ เบท (Hans Bethe), Hans Bethe, 1929):

การเกิดพันธะในสารประกอบโคออร์ดิเนชัน เกิดจากแรงกระทำทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic interaction) ระหว่างไอออนของโลหะกับลิแกนด์ ซึ่งถูกพิจารณาเป็นประจุลบ (negative point charge) โดยไม่มีลักษณะของการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน (covalency) ระหว่างไอออนของโลหะกับลิแกนด์เลย $\Rightarrow$ “purely electrostatic interaction”

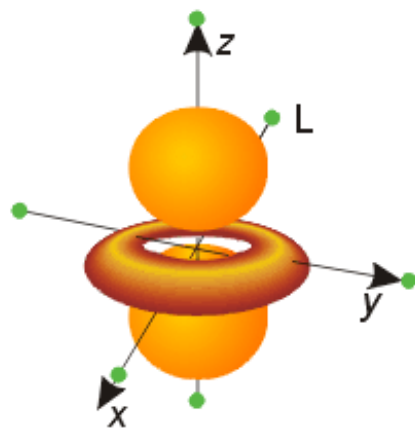
- เจ. เอช. แวน เฟลค (John Hasbrouck van Vleck), 1935

ดัดแปลง CFT โดยพิจารณาหรือคำนึงถึงความเป็นโควาเลนต์ระหว่างไอออนของโลหะกับลิแกนด์ด้วย และเรียกทฤษฎีที่ดัดแปลงใหม่นี้ว่า “Ligand Field Theory (LFT)”

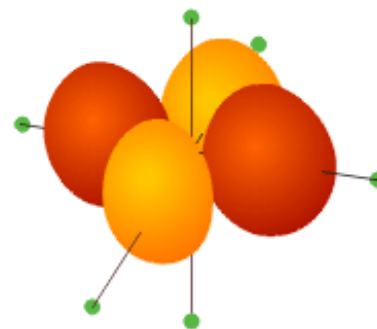


Crystal Field Theory (CFT)
Ligand Field Theory (LFT)

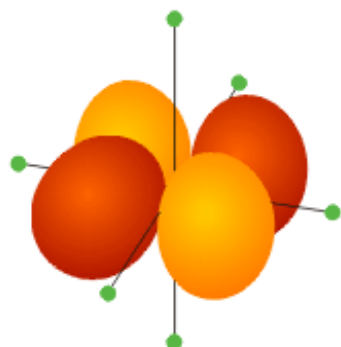
รูปร่างของ d -orbital



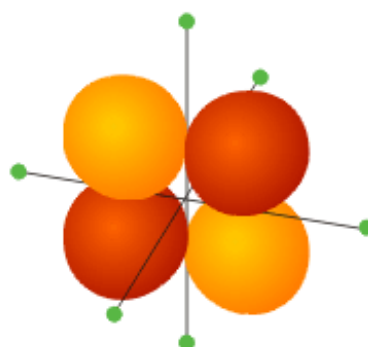
d_{z^2}



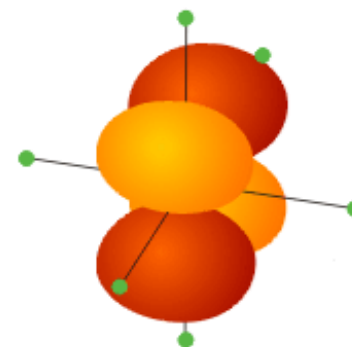
$d_{x^2-y^2}$



d_{xy}

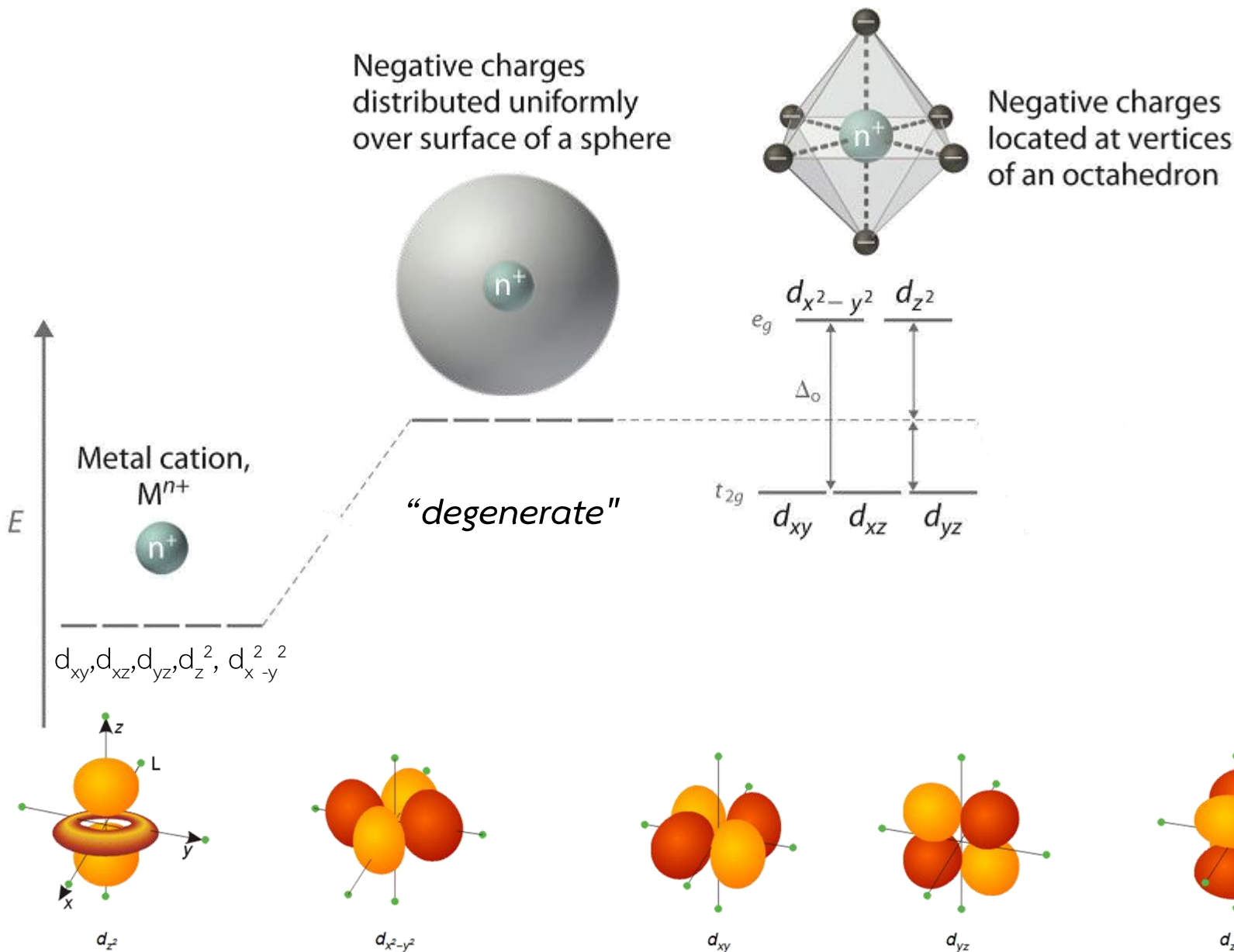


d_{yz}

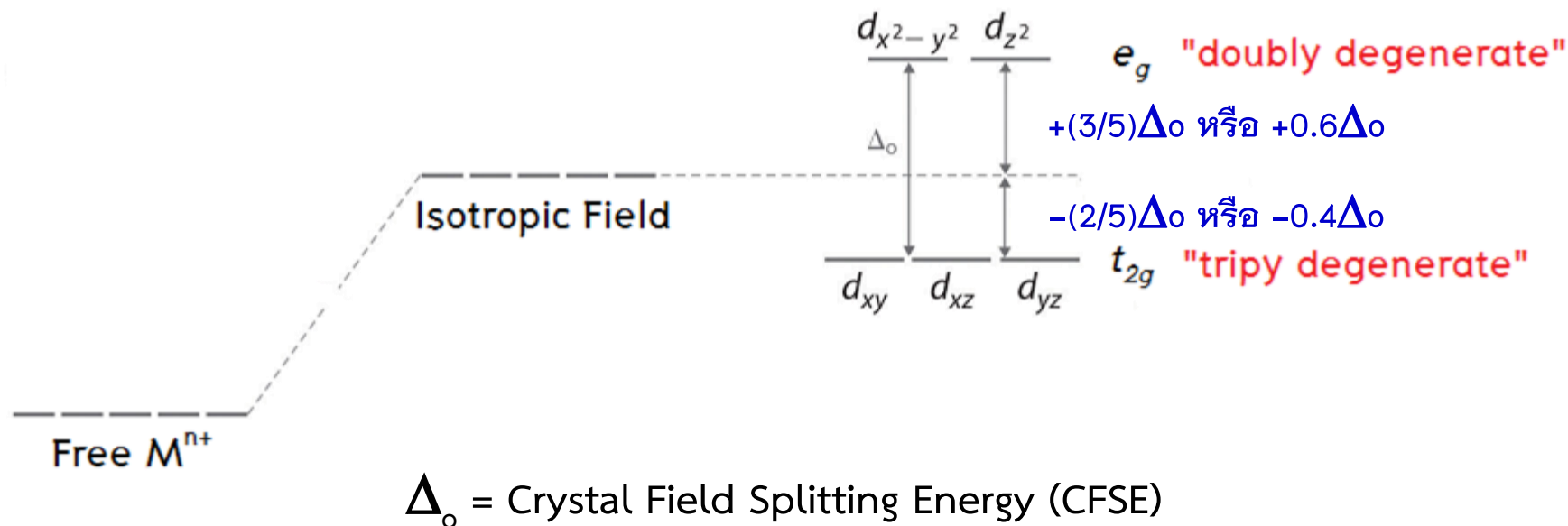


d_{zx}

การแยกออกของระดับพลังงานของ d -orbital ภายใต้อิทธิพลสนามลิแกนด์

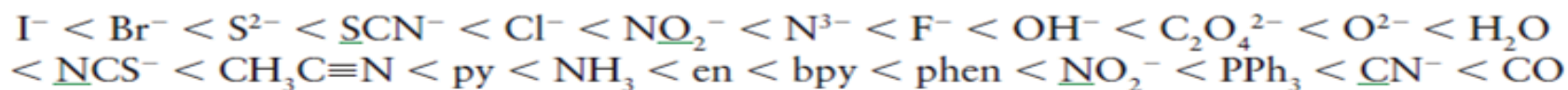


Octahedral complex (CN = 6)



- Δ_o ขึ้นอยู่กับ crystal field strength ของลิแกนด์ นั่นคือความแรงที่อิเล็กตรอนของลิแกนด์ ผลักกับอิเล็กตรอนของโลหะ

■ Spectrochemical series



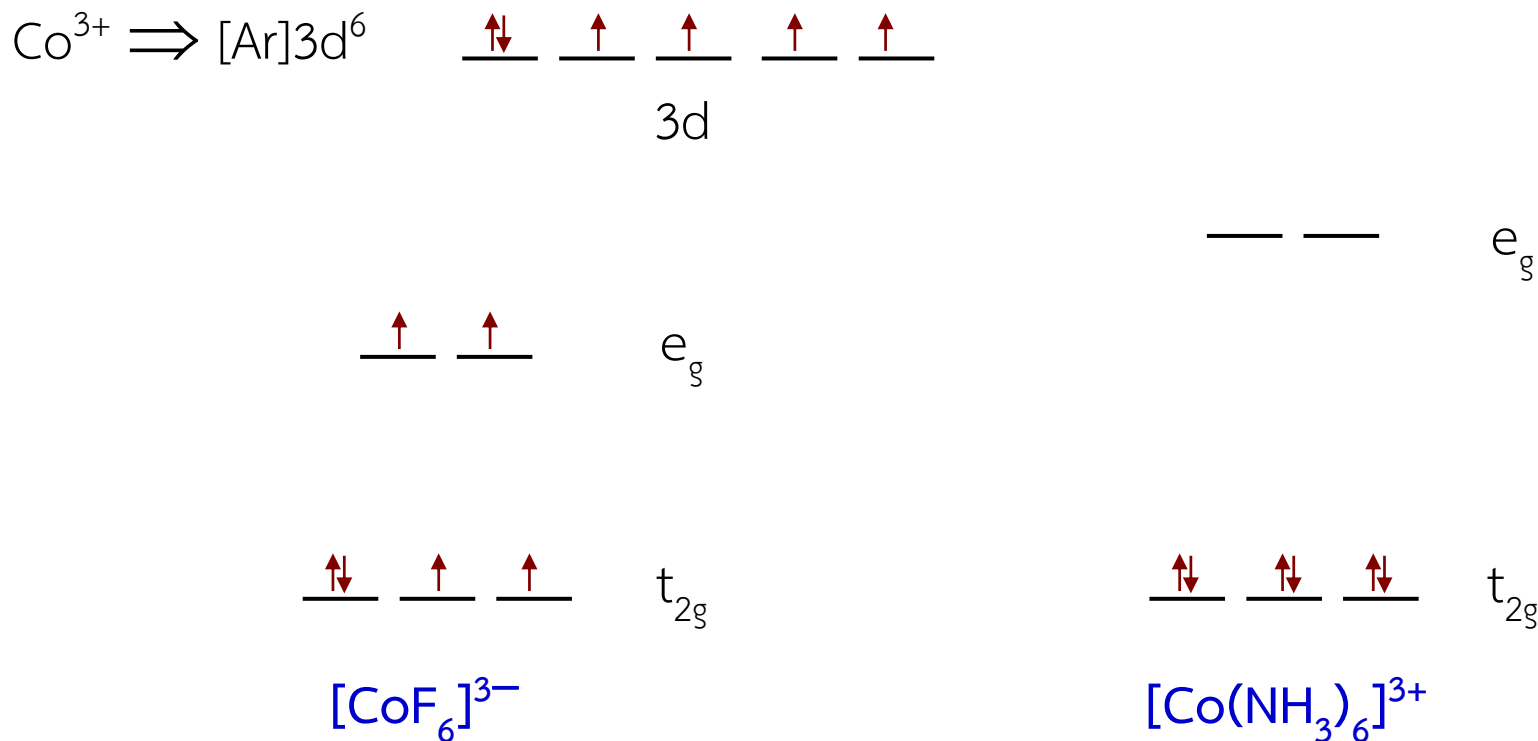
Weak-field

(High-spin)

Strong-field

(Low-spin)

ตัวอย่าง พิจารณาสารประกอบของ Co^{3+} ที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6

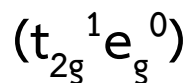


- จาก Spectrochemical series พบว่าความแรงของลิแกนด์ $\text{NH}_3 > \text{F}^-$ จึงทำให้ Δ_o ของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{CoF}_6]^{3-}$
- $[\text{CoF}_6]^{3-}$ มีสมบัติเป็น paramagnetic; high spin complex
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ มีสมบัติเป็น diamagnetic; low spin complex

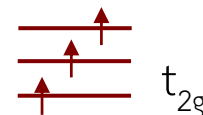
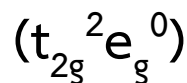
การจัดอิเล็กตรอนแบบ high spin และ low spin ในสารเชิงซ้อน octahedral



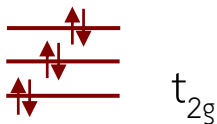
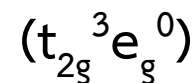
d^1



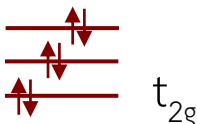
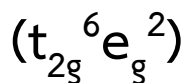
d^2



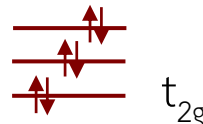
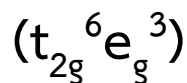
d^3



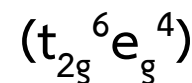
d^8



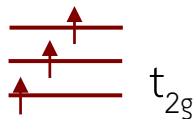
d^9



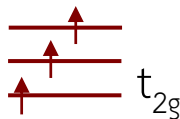
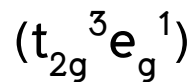
d^{10}



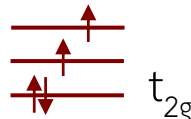
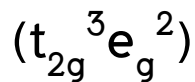
High-spin



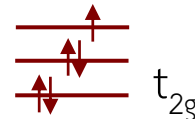
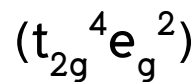
d^4



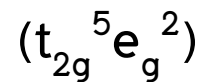
d^5



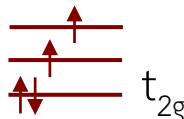
d^6



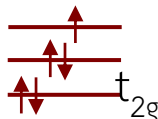
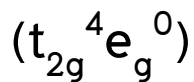
d^7



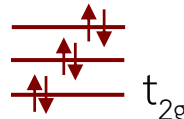
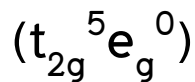
Low-spin



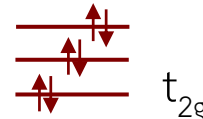
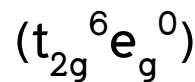
d^4



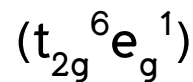
d^5



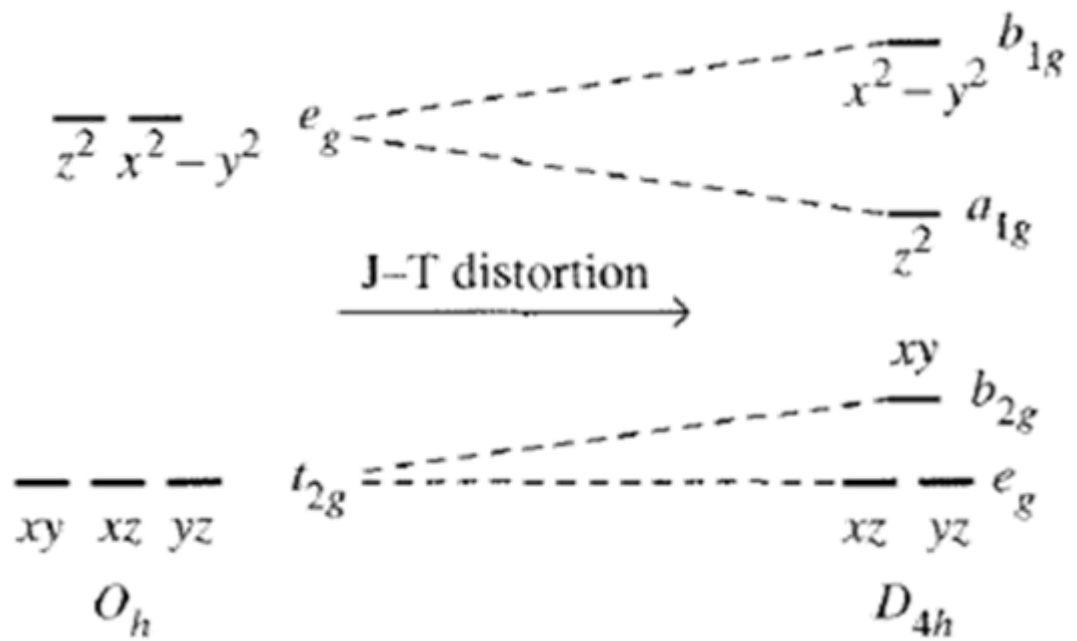
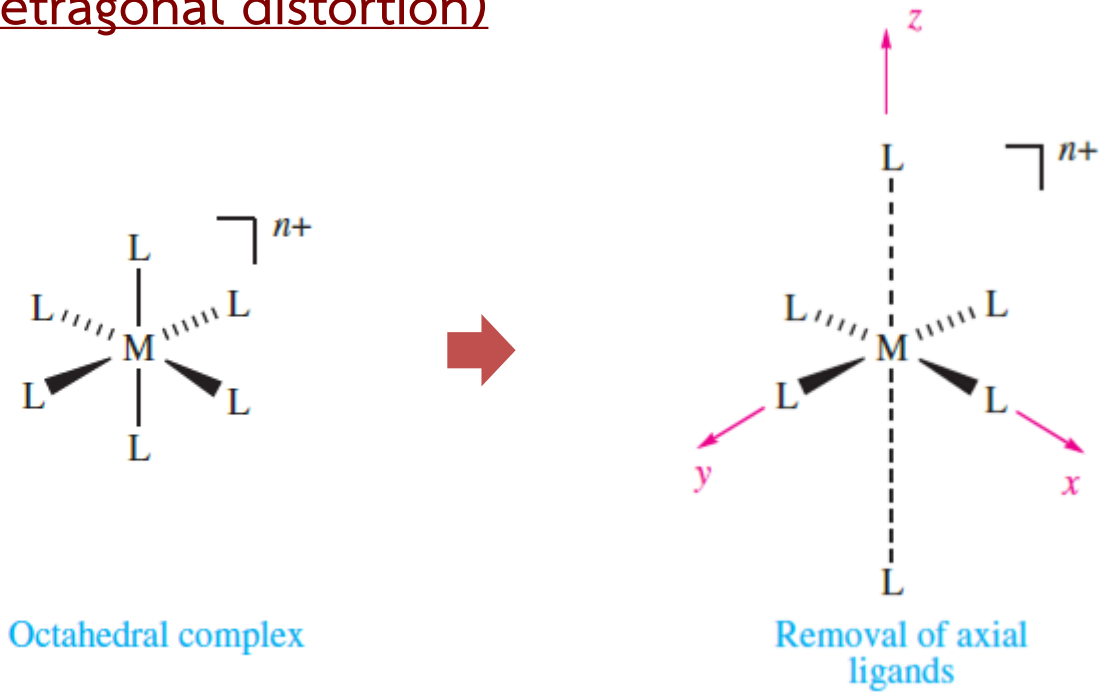
d^6



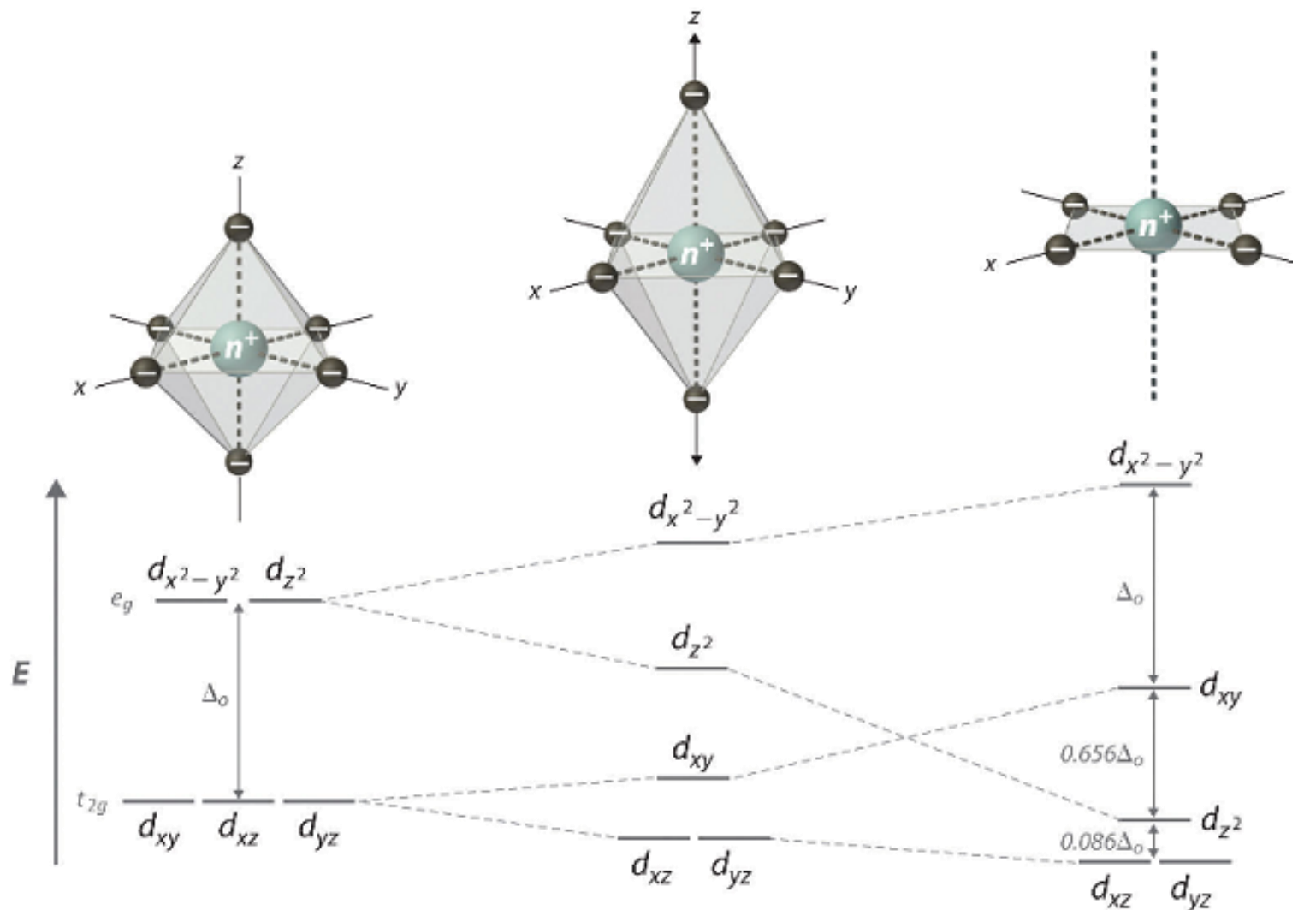
d^7



Jahn-Teller effect (Tetragonal distortion)



Octahedral → Tetragonal → Square planar



Octahedral complex

Elongation of two trans
ligands along z axis

Square planar complex

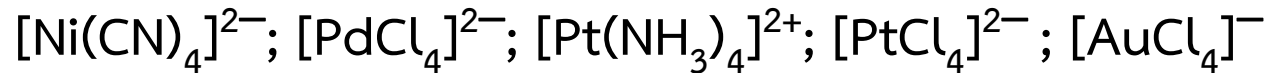
Square planar (CN=4) $\Rightarrow$ “d⁸ transition metal + strong field ligand (low spin)”

— $d_{x^2-y^2}$ (b_{1g})

— $\uparrow\downarrow$ d_{xy} (b_{2g})

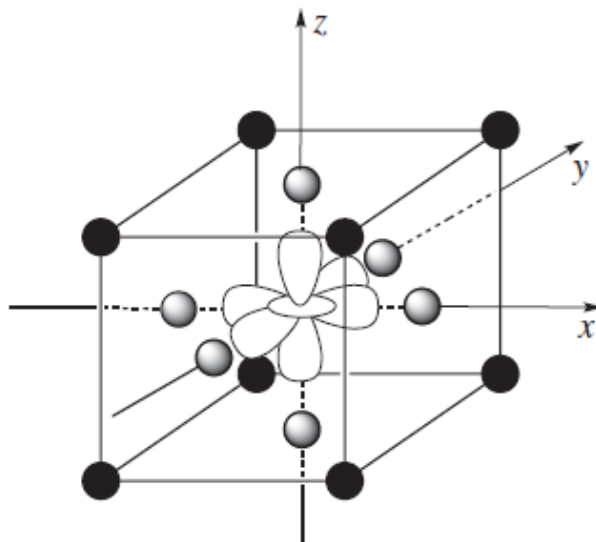
— $\uparrow\downarrow$ d_{z^2} (a_{1g})

— $\uparrow\downarrow$
— $\uparrow\downarrow$ d_{xz}, d_{yz} (e_g)

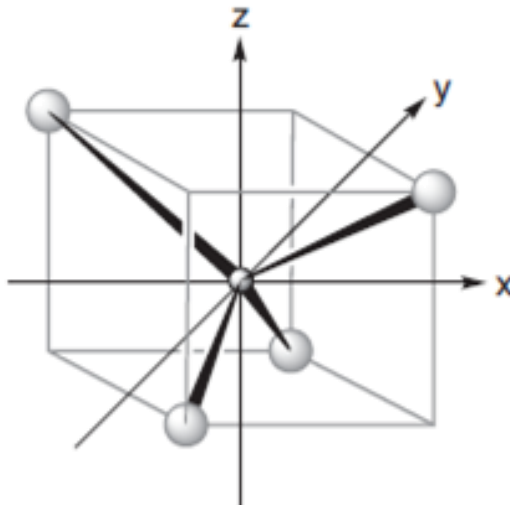
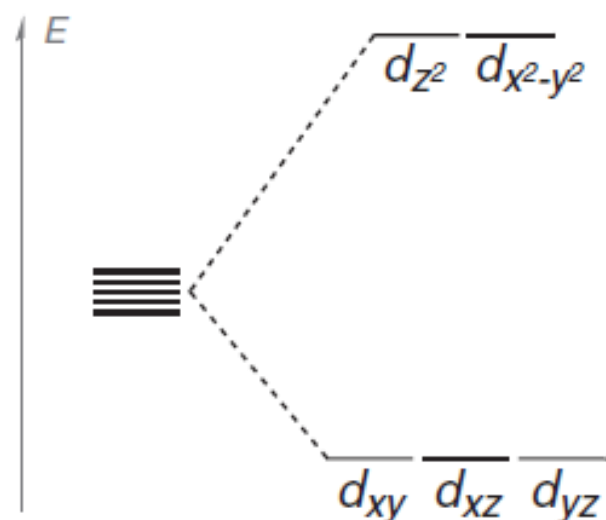


“ 3d⁸ (strong field), 4d⁸, 5d⁸ ”

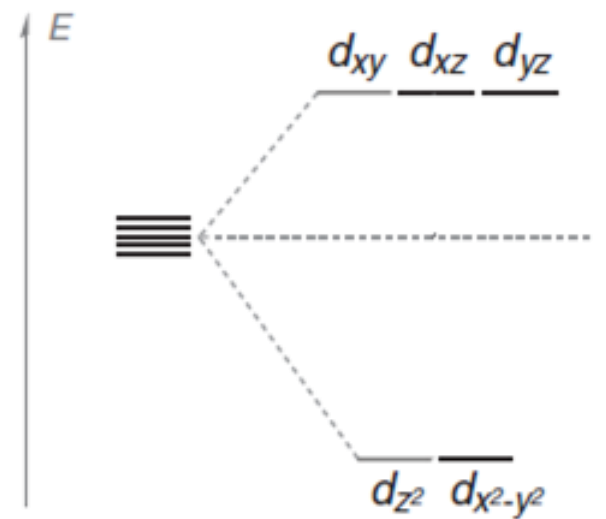
Octahedral vs. Tetrahedral Crystal Field



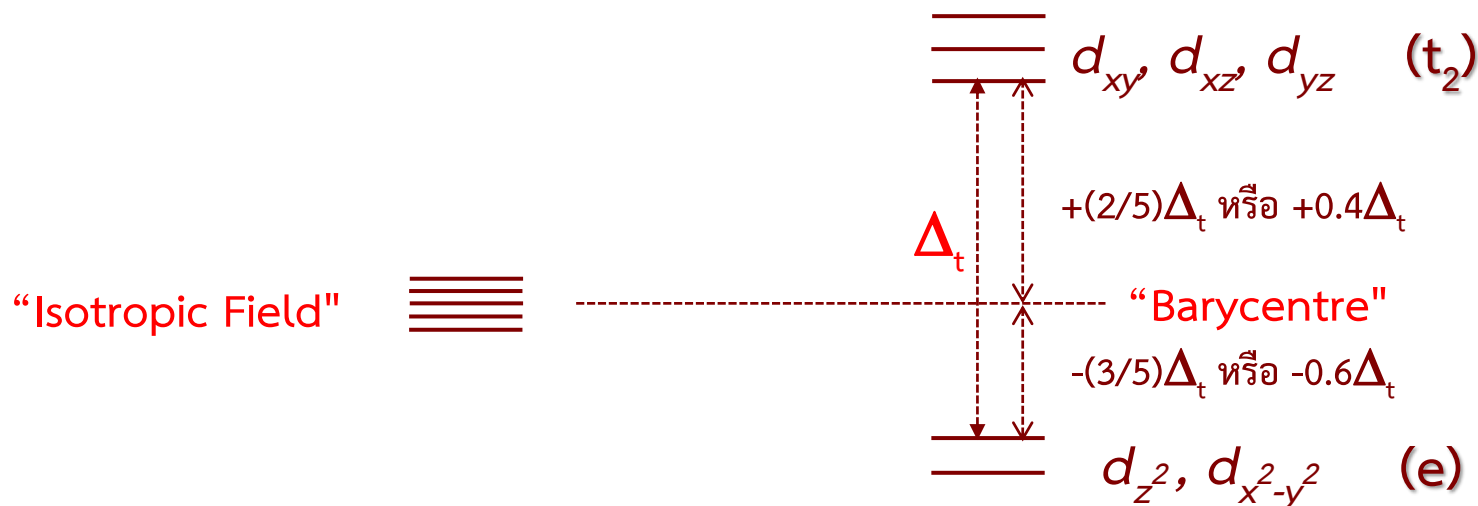
Octahedral



Tetrahedral



การแยกออกของระดับพลังงานของ d -orbital ภายใต้อิทธิพลสนามลิแกนด์เตตระฮีดรอล

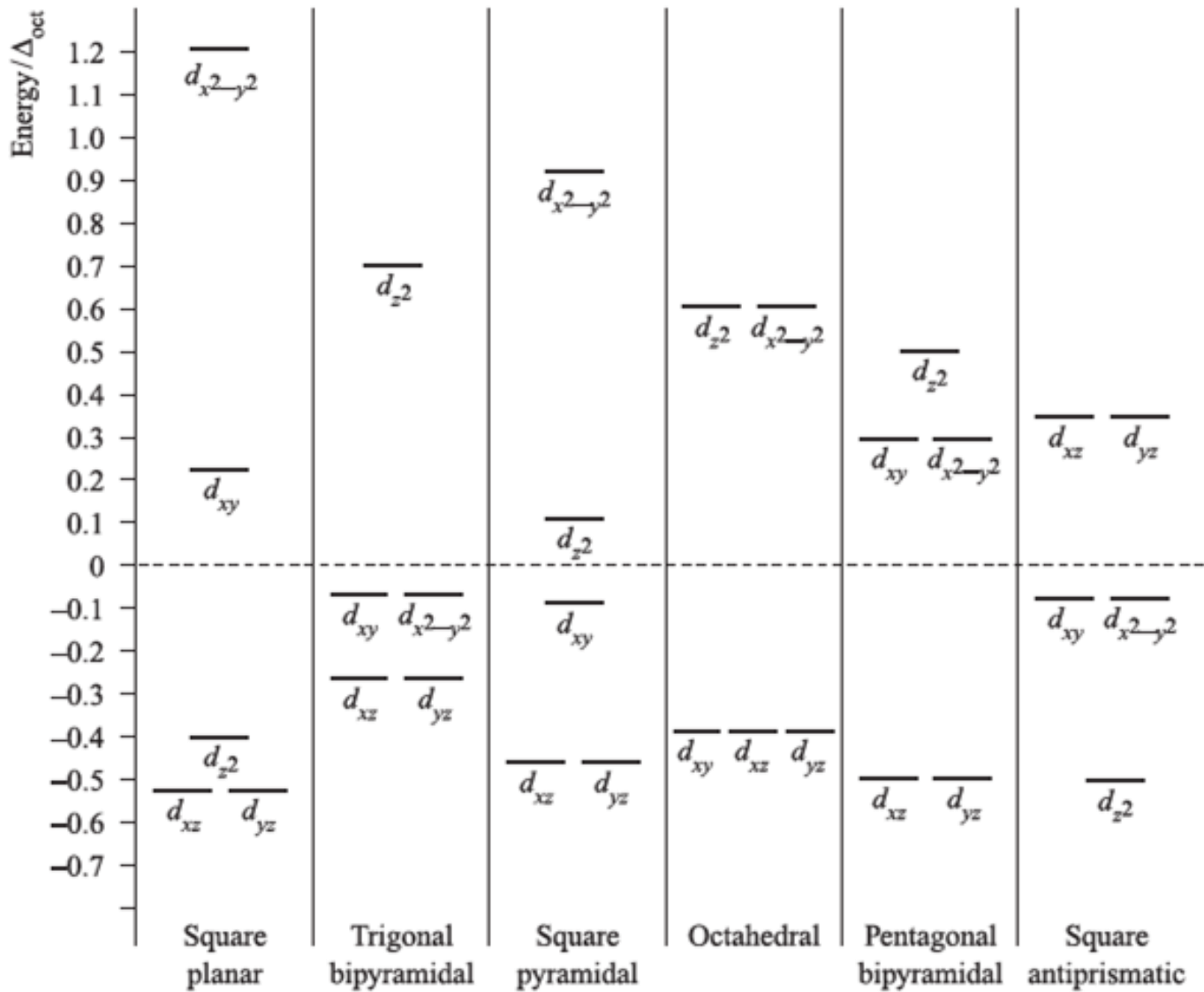


$$\Delta_t = \text{Crystal Field Splitting Energy (CFSE)} = \frac{4}{9}\Delta_o$$



“High spin complexes”

การแยกออกของระดับพลังงานของ d-orbital ภายใต้อิทธิพลสนามลิแกนด์ต่างๆ



ปัจจัยที่มีผลต่อค่าพลังงาน CFSE (Δ)

1. สถานะออกซิเดชัน (oxidation state) ของไอออนของโลหะ

“ $\Delta \propto$ ประจุของไอออนของโลหะ”

เช่น $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\Delta_o = 9200 \text{ cm}^{-1}$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\Delta_o = 20760 \text{ cm}^{-1}$

2. ชนิดหรือธรรมชาติของไอออนของโลหะ

“ Δ ; $3d < 4d < 5d$ ” $\Rightarrow$ $4d$ และ $5d$ ส่วนใหญ่จึงจัดเรียงแบบ “low-spin”

เช่น $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\Delta_o = 14000 \text{ cm}^{-1}$; $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\Delta_o = 28600 \text{ cm}^{-1}$

$\text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{V}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Co}^{3+} < \text{Mo}^{3+} < \text{Rh}^{3+} < \text{Ru}^{3+} < \text{Pd}^{4+} < \text{Ir}^{3+} < \text{Pt}^{4+}$

3. ชนิดหรือธรรมชาติของลิแกนด์ $\Rightarrow$ “Spectrochemical series”

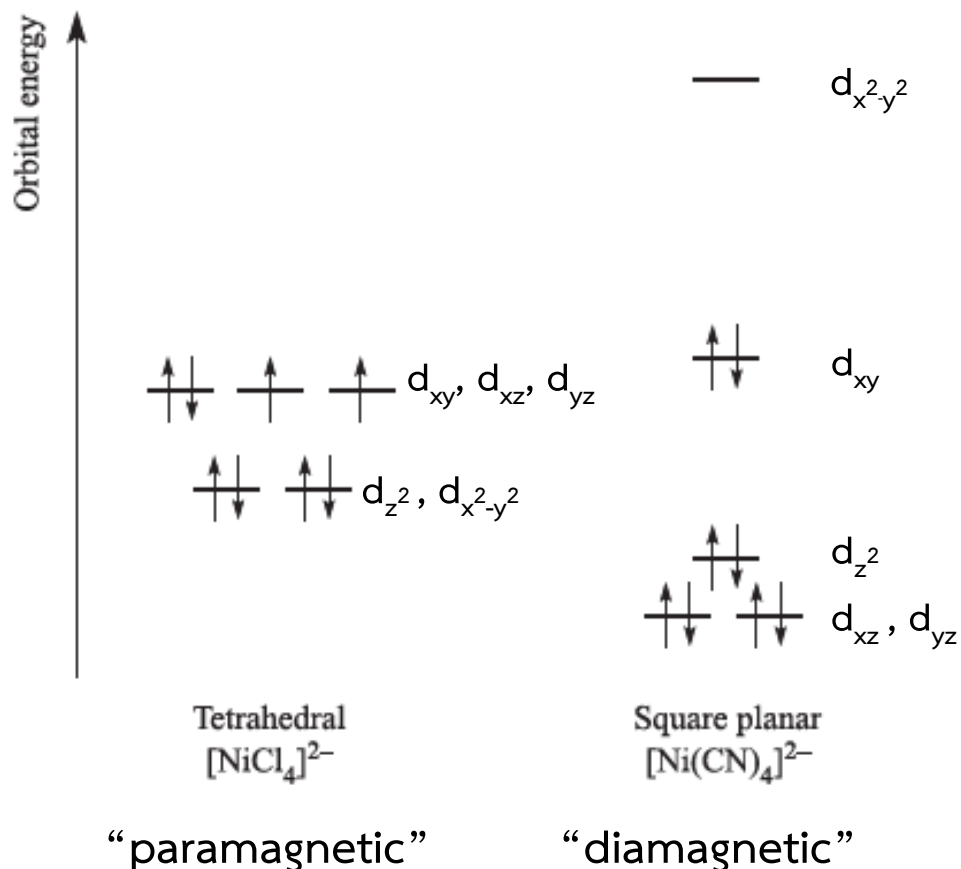
เช่น $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\Delta_o = 19800 \text{ cm}^{-1}$; $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ $\Delta_o = 33800 \text{ cm}^{-1}$

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \underline{\text{SCN}}^- < \text{Cl}^- < \underline{\text{NO}_2}^- < \text{N}^{3-} < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{O}^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \underline{\text{NCS}}^- < \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N} < \text{py} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bpy} < \text{phen} < \underline{\text{NO}_2}^- < \text{PPh}_3 < \underline{\text{CN}}^- < \text{CO}$

ประโยชน์ของ CFT

(1) อธิบายโครงสร้าง และสมบัติแม่เหล็กของสารเชิงซ้อนได้

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

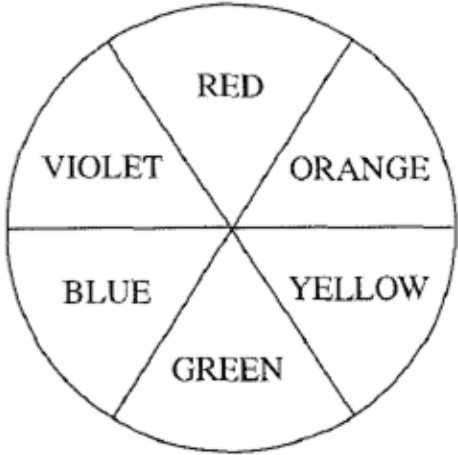


ประโยชน์ของ CFT

(2) อธิบายสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์เปกตรัม (การเกิดสี) ของสารเชิงซ้อนได้

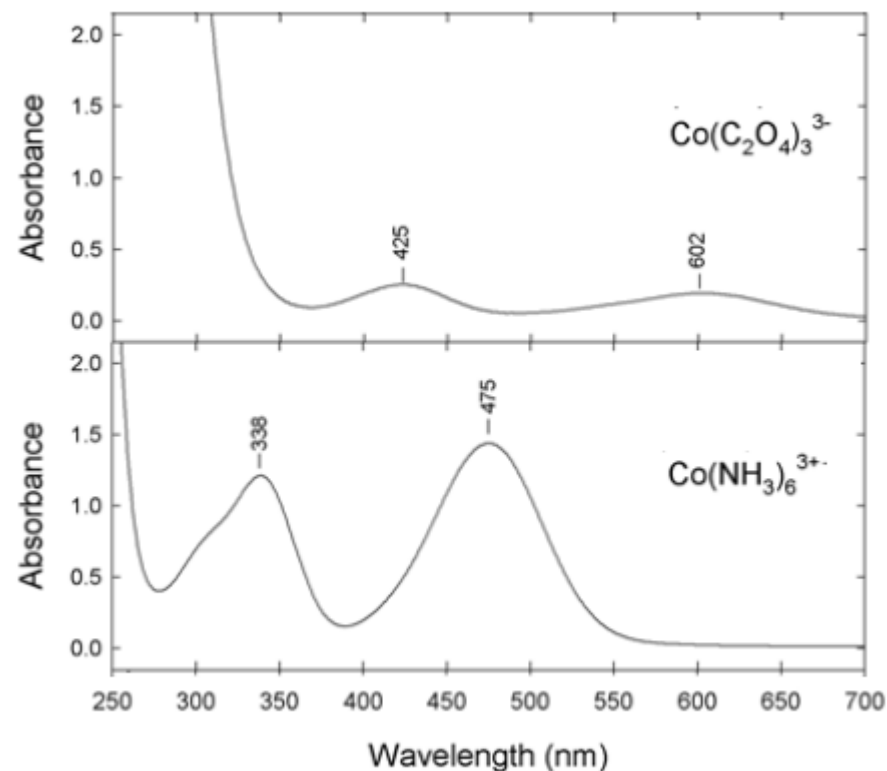
$$\Delta = h\nu N_A = \frac{hc}{\lambda} N_A \text{ kJ/mol}$$

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



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

สารประกอบเชิงซ้อนของ Co^{3+}

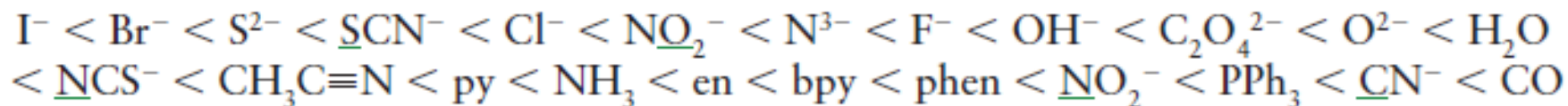


ความแรงของลิแกนด์: $\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{phen} > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{gly} > \text{H}_2\text{O} > \text{ox}^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$

- 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 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

ข้อจำกัดของ CFT

การเกิดพันธะที่มีลักษณะเป็นไอออนิกเพียงอย่างเดียว โดยพิจารณาลิแกนด์เป็นประจุลบ ดังนั้นลิแกนด์ที่มีความเป็นลบมากกว่าย่อมทำให้เกิดการแยกออกของ d -orbital มากกว่า



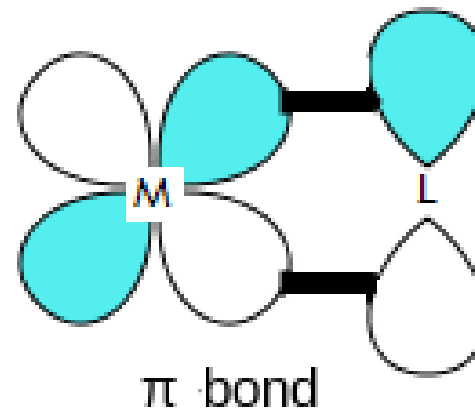
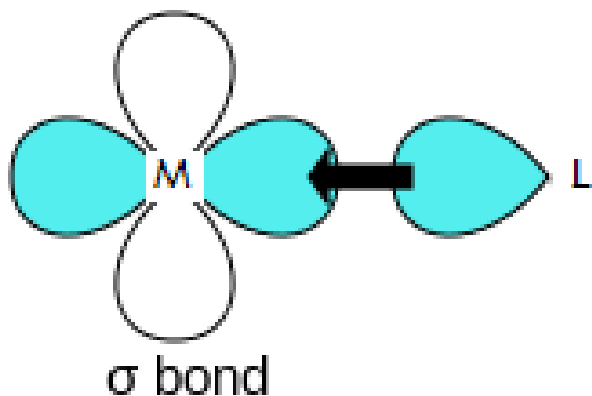
แต่จาก spectrochemical series:

- ลิแกนด์ที่เป็นไอออนลบส่วนมากจะทำให้เกิดความเข้มของสนามต่ำ คือเป็น *weak field ligand* เช่น $\Delta_{\text{OH}^-} < \Delta_{\text{H}_2\text{O}}$
- $\Delta_{\text{NH}_3} > \Delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\mu_{\text{NH}_3} = 4.9 \times 10^{-30} \text{ Cm}$; $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 6.17 \times 10^{-30} \text{ Cm}$)



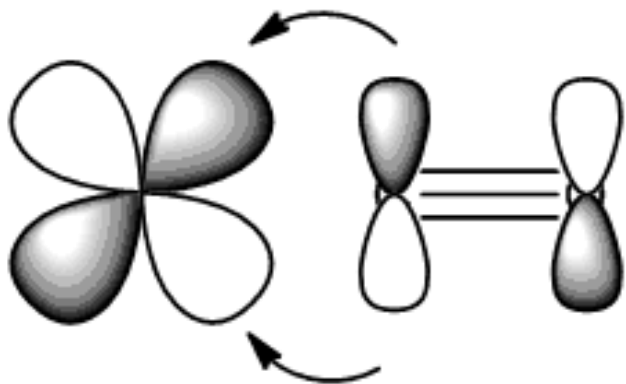
เพิ่มความเป็นโคเวเลนต์เข้าไปในแบบจำลองพันธะระหว่างไอออนโลหะกับลิแกนด์
“Ligand Field Theory (LFT)”

Ligand Field Theory : LFT



- σ -bond $\Rightarrow$ เป็นการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลในแนวตรง
 - $\Rightarrow$ โลหะ: p - และ d -orbital ($e_g: d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$)
 - $\Rightarrow$ ลิแกนด์: s -, p - และ *hybrid* orbital
 - เช่น p - (Cl^-), sp - (CO), sp^3 - (H_2O)
- π -bond $\Rightarrow$ เป็นการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลในแนวขนาน
 - $\Rightarrow$ โลหะ: d -orbital ($t_{2g}: d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$)
 - $\Rightarrow$ ลิแกนด์: p - และ d -orbital รวมทั้ง π^* (anti-bonding orbital)

พันธะ π

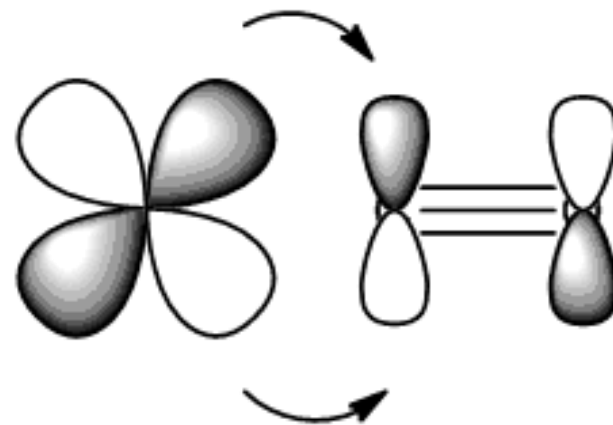


π -bonding

- การซ้อนเหลื่อมระหว่างออร์บิทัลของลิแกนด์ที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็มกับออร์บิทัลที่ว่างของโลหะ
- Electrostatic interaction ↓
- เช่น OH^- , X^-



“ π -donor ligand”



π -back bonding

- การซ้อนเหลื่อมระหว่างออร์บิทัลของลิแกนด์ที่ว่างกับออร์บิทัลของโลหะที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม
- Electrostatic interaction ↑
- เช่น CO , PR_3



“ π -acceptor ligand”

Molecular Orbital Theory: MOT

การรวมกันเชิงเส้นของอะตอมมิกออร์บิทัลของโลหะและลิแกนด์
(Linear Combinations of Atomic Orbitals: LCAOs)



การรวมกันของออร์บิทัลของลิแกนด์เพื่อเกิด
เป็น Ligand Group Orbitals: LGOs)

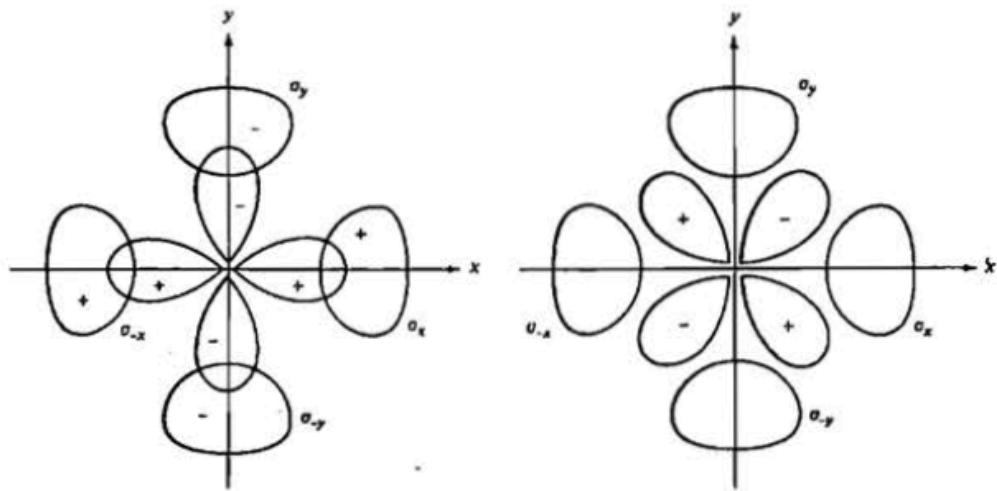
LGOs ที่เกิดขึ้นไปซ้อนทับกับออร์
บิทัลของไอออนโลหะ

ออร์บิทัลที่จะมาซ้อนทับ (overlap) กันได้:

- สมมาตรต้องเป็นชนิดเดียวกัน
- ฟังก์ชันคลื่น (wave function) มีเครื่องหมายเหมือนกัน
- มีทิศทางเหมาะสม
- มีระดับพลังงานเหมาะสม

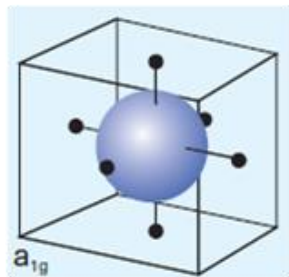
Octahedral complex

(σ-bond เท่านั้น)

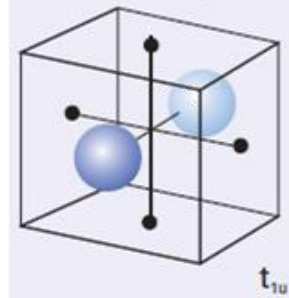
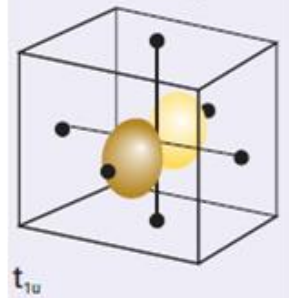
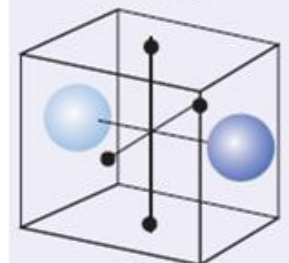
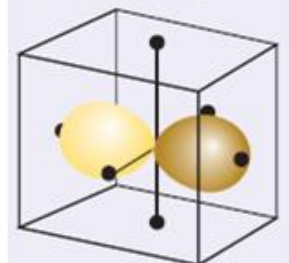
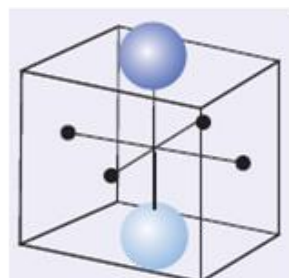
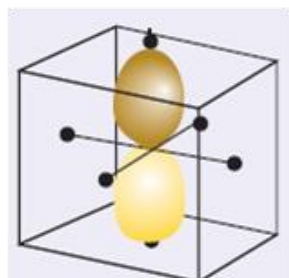
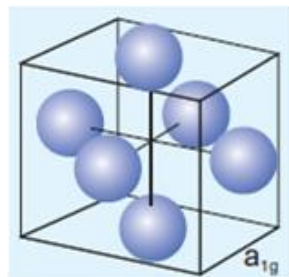


$O_h (m3m)$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$	s-orbital
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$	d-orbital
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1		
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, yz, zx)	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	(x, y, z)	p-orbital
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1		
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

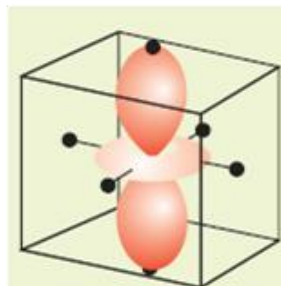
Metal atom



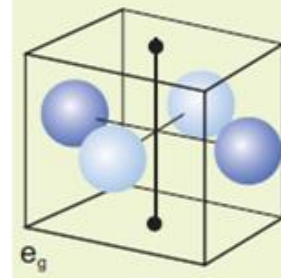
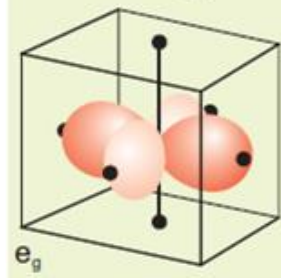
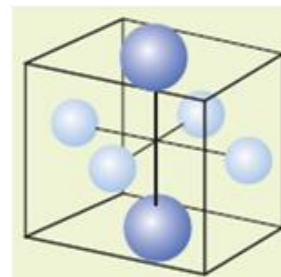
Ligands



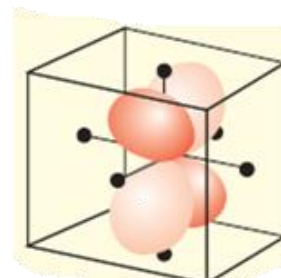
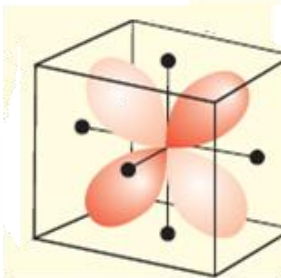
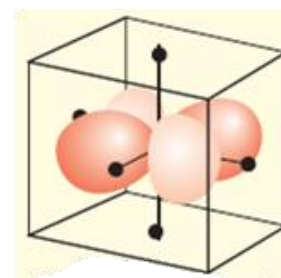
Metal atom



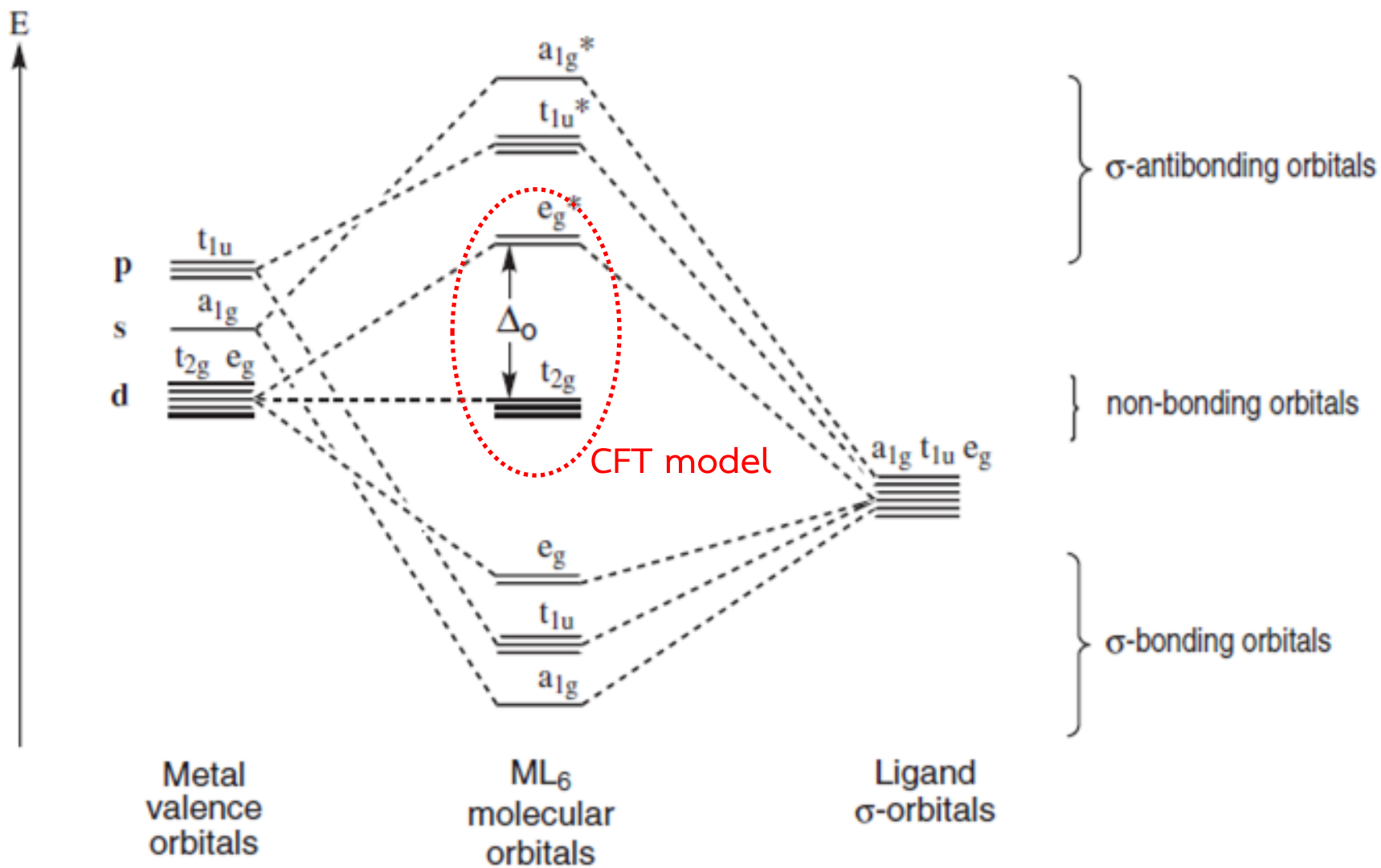
Ligands



Metal atom



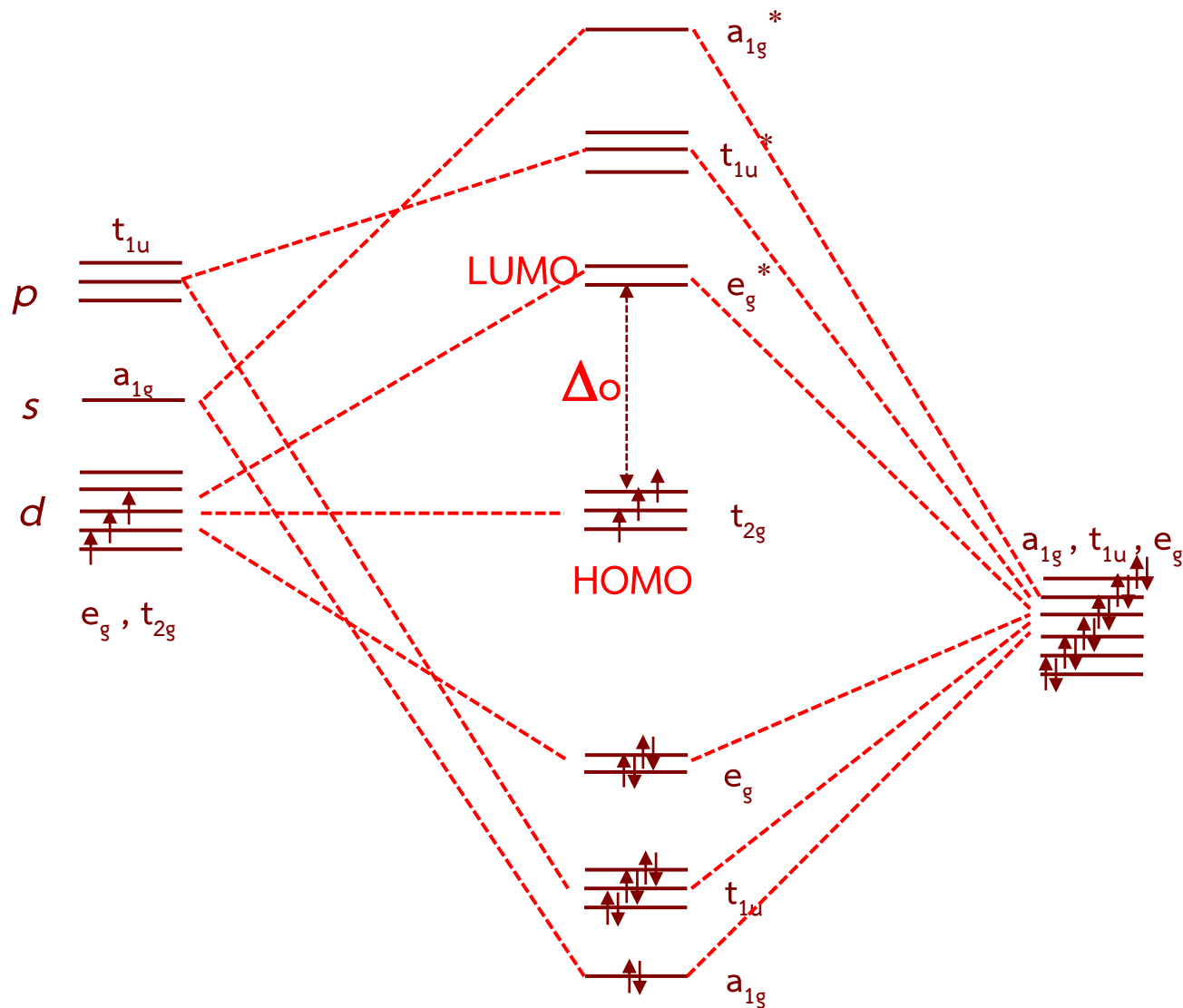
t_{2g}



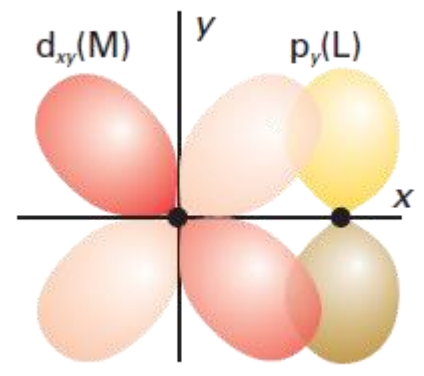
$ML_6; d^3$

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital



Octahedral complex (σ & π -bond)

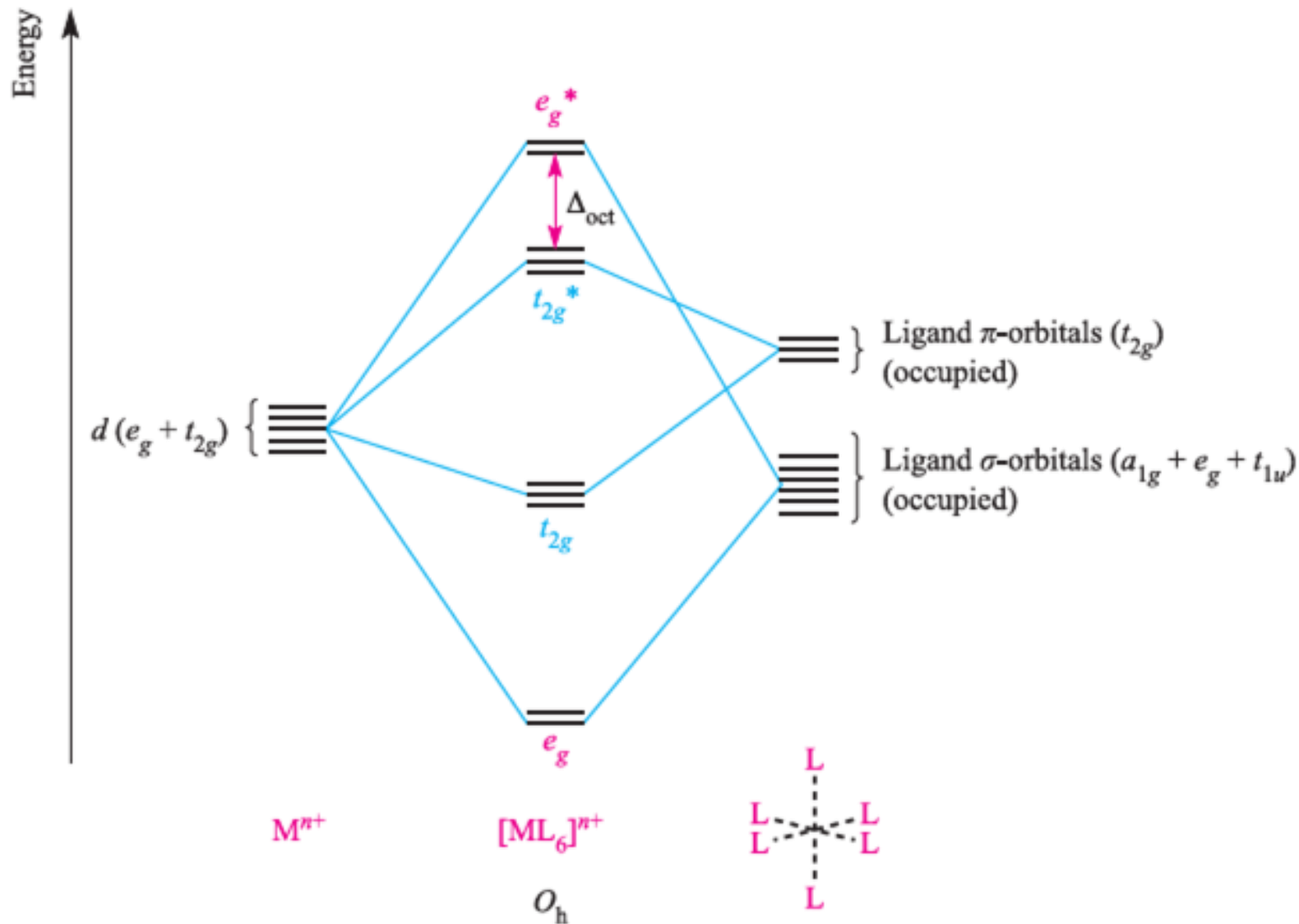


LGOs: $t_{1g}, t_{1u}, t_{2g}, t_{2u}$

$O_h (m3m)$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$	s-orbital
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$	d-orbital
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1		
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, yz, zx)	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	p-orbital
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

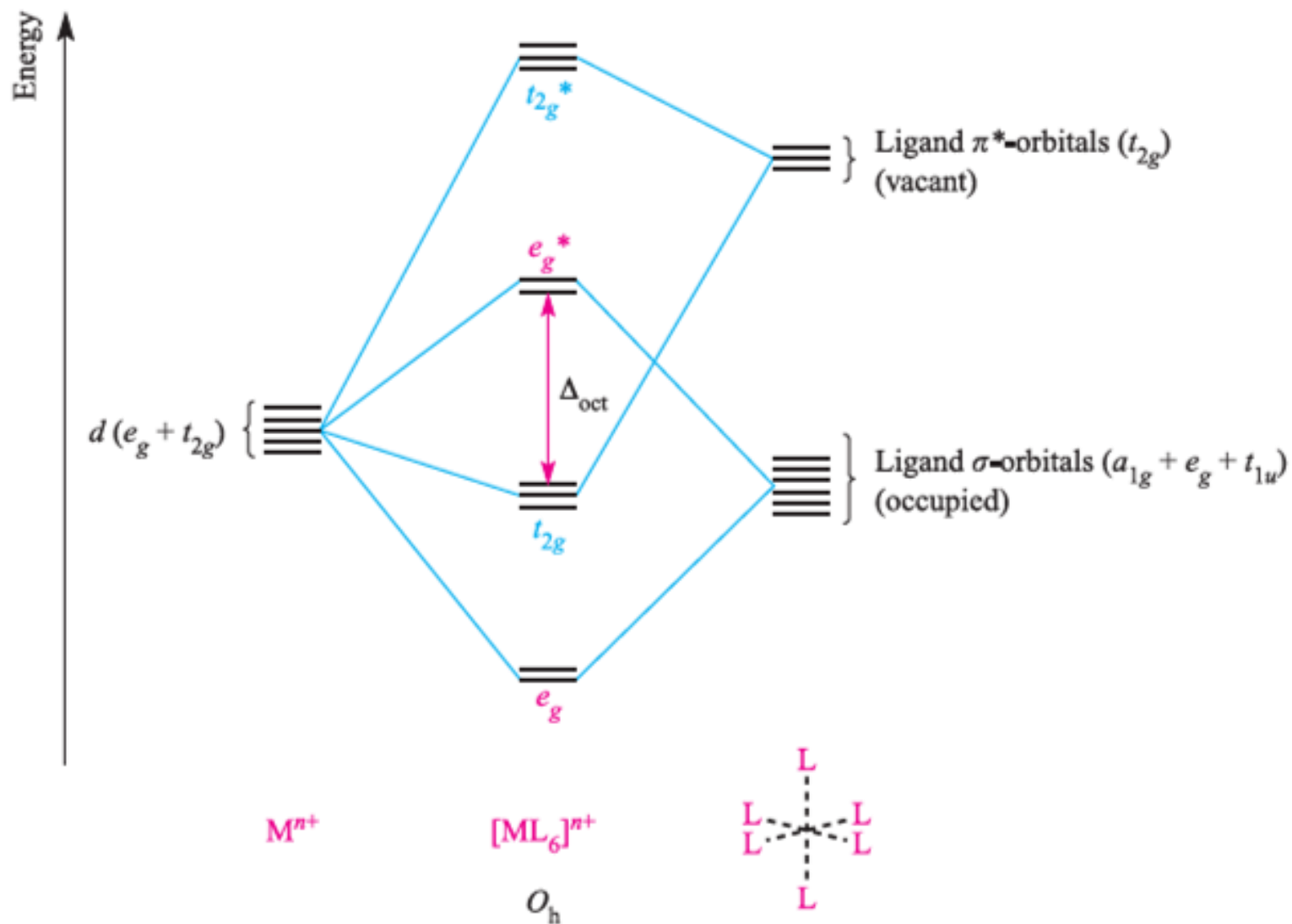
π -donor ligand

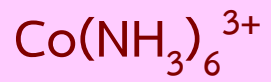
F^- , Cl^- , OH^- (filled p-orbitals) “weak-field”



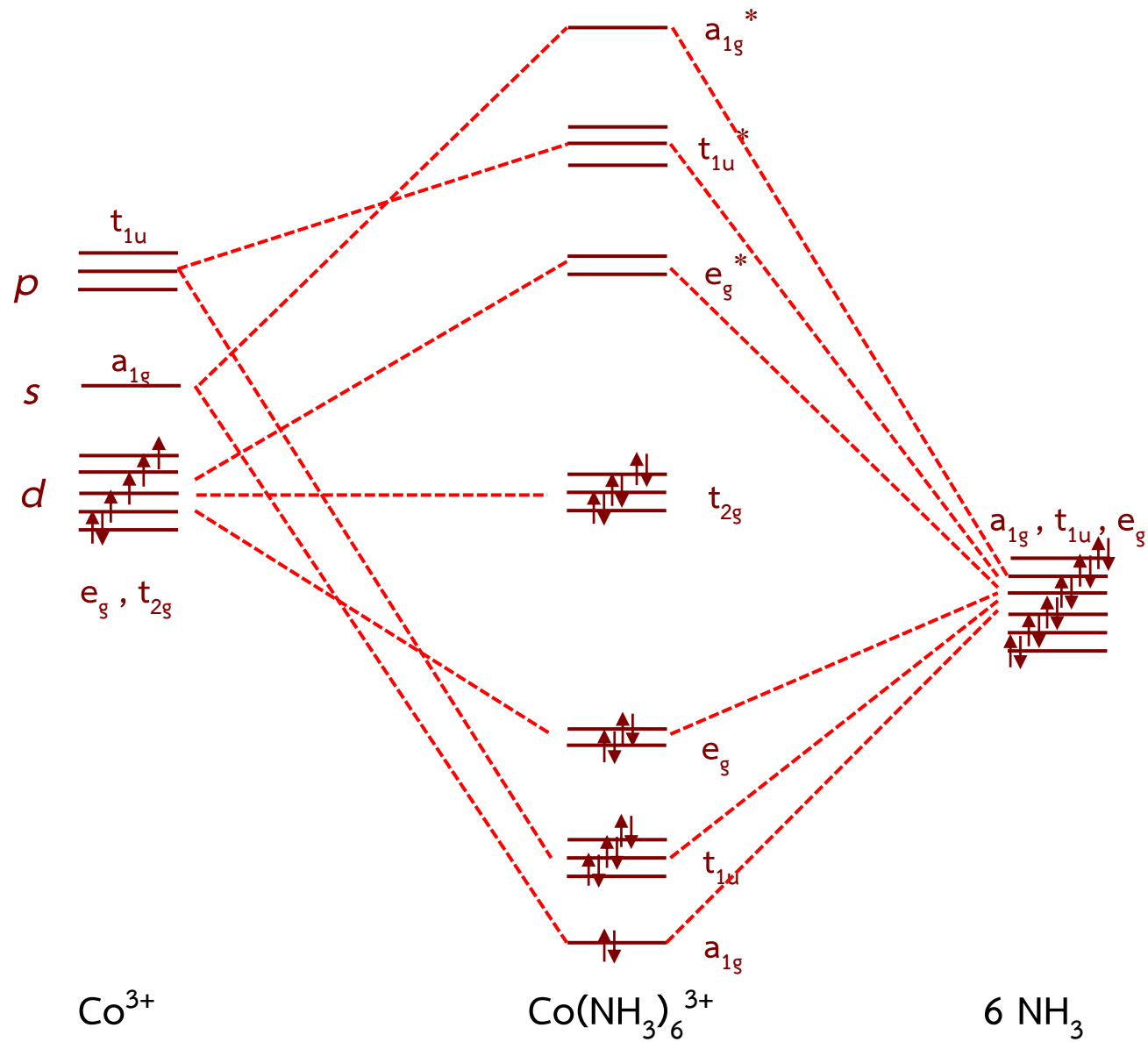
π -acceptor ligand

PR_3 , CN^- , CO , (unoccupied p-orbitals) “strong-field”



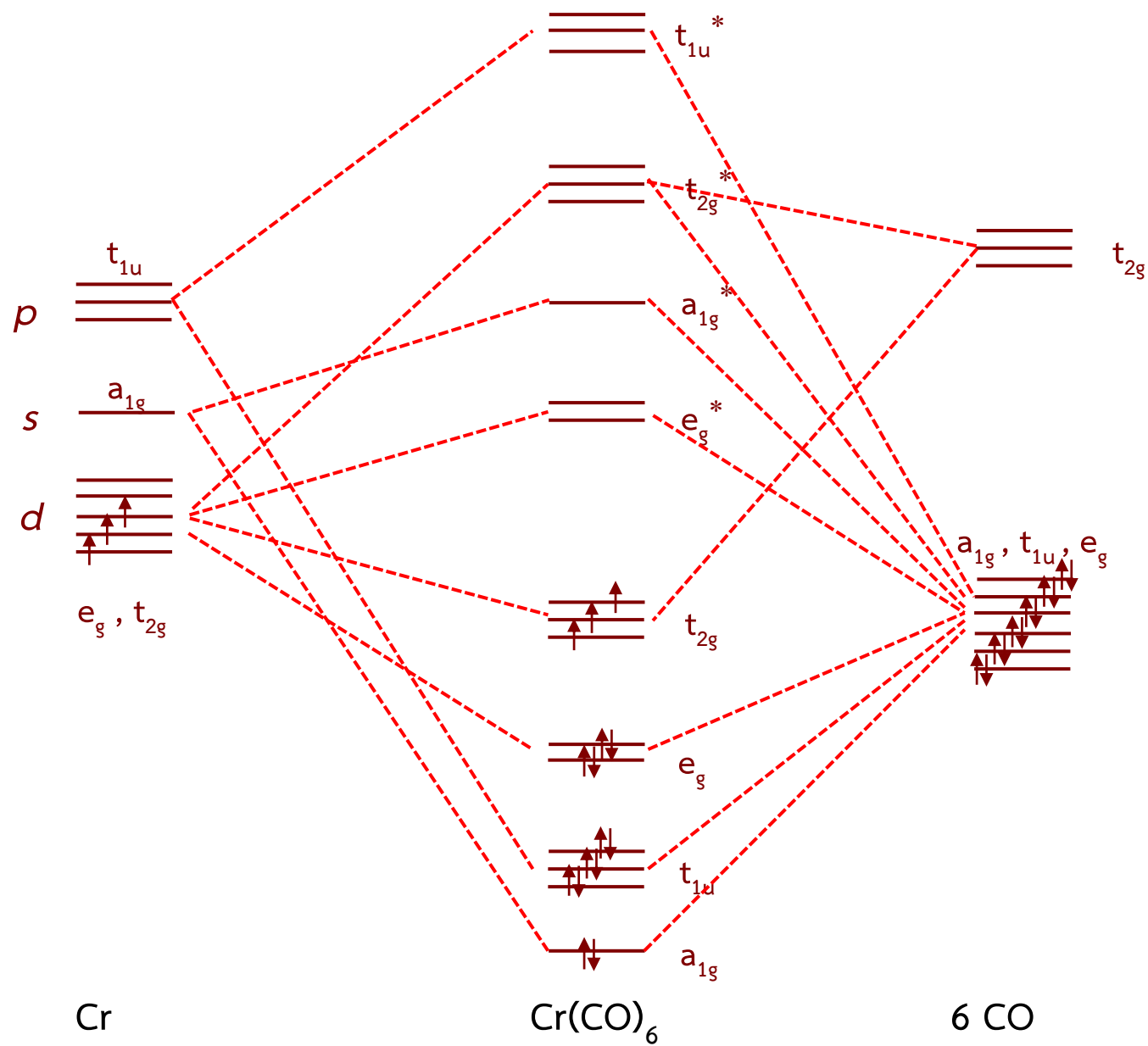


Without π -bond





Including π -bond



— increasing $\Delta_o \rightarrow$

π donor < weak π donor < no π effects < π acceptor

ตัวอย่างของลิแกนด์ที่สอดคล้องกับชนิดของลิแกนด์

π donor	weak π donor	no π effects	π acceptor
I^- , Br^- , Cl^- , F^-	H_2O	NH_3	PR_3 , CO