

เอกสารประกอบการบรรยาย

วิชา คม 103 หลักเคมี 2

ธาตุทรานสิชัน (Transition elements)

- ❑ เคมีของโลหะทรานสิชัน
- ❑ สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

อาจารย์ ดร. วีรินทร์ดา ทะปะละ

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

ธาตุทรานซิชัน (transition element) คือ ธาตุหรือไอออนที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนวงนอกสุดใน d -orbital โดยที่อิเล็กตรอนจำนวนนั้นต้องไม่เต็มใน d -orbital

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
57- 71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
89- 103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn

Inner transition

Lanthanide	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actinide	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

การจัดเรียงอิเล็กตรอนและสมบัติของทรานซิชันแถวแรก

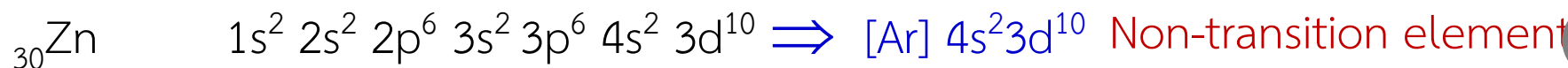
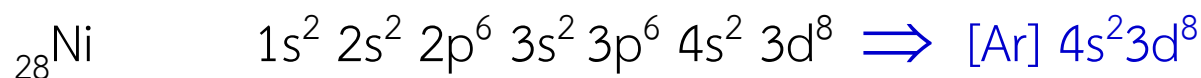
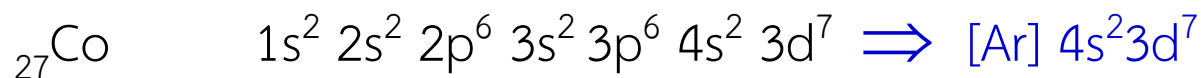
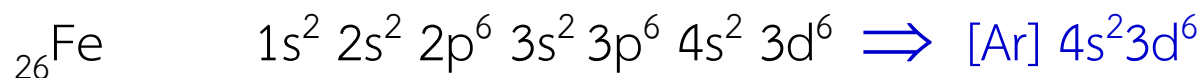
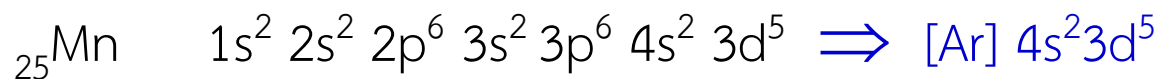
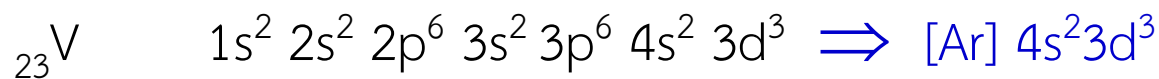
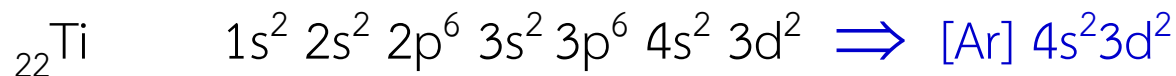
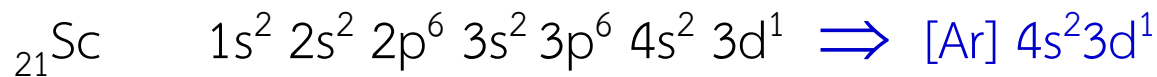
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Electron configuration									
M	4s ² 3d ¹	4s ² 3d ²	4s ² 3d ³	4s ¹ 3d ⁵	4s ² 3d ⁵	4s ² 3d ⁶	4s ² 3d ⁷	4s ² 3d ⁸	4s ¹ 3d ¹⁰
M ²⁺	—	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ⁹
M ³⁺	[Ar]	3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸
Electronegativity	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.9	1.9	1.9
Ionization energy (kJ/mol)									
First	631	658	650	652	717	759	760	736	745
Second	1235	1309	1413	1591	1509	1561	1645	1751	1958
Third	2389	2650	2828	2986	3250	2956	3231	3393	3578
Radius (pm)									
M	162	147	134	130	135	126	125	124	128
M ²⁺	—	90	88	85	91	82	82	78	72
M ³⁺	83	68	74	64	66	67	64	—	—
Standard reduction potential (V)*	−2.08	−1.63	−1.2	−0.74	−1.18	−0.44	−0.28	−0.25	0.34

*The half-reaction is M²⁺(aq) + 2e[−] → M(s) (except for Sc and Cr, where the ions are Sc³⁺ and Cr³⁺, respectively).

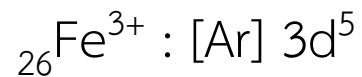
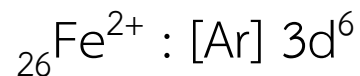
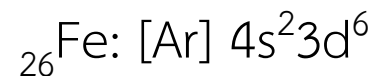
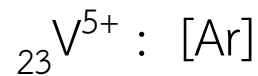
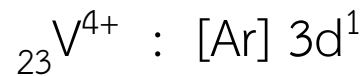
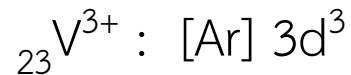
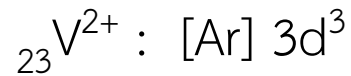
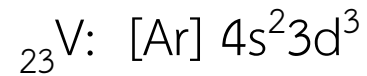
ข้อสังเกต

- รัศมีอะตอมของธาตุทรานซิชันในคาบเดียวกันมีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนักเมื่อเทียบกับกรณีของธาตุเรพรีเซนเททีฟ เนื่องจากธาตุทรานซิชันจากซ้ายไปขวาเป็นการเพิ่มอิเล็กตรอนใน 3d-orbital ซึ่งมีอำนาจการบดบัง (shield) ใกล้เคียงกัน ทำให้การเพิ่มประจุบวกที่นิวเคลียสที่มีต่ออิเล็กตรอนวงนอกสุด 4s-orbital นั้นถูกบดบังไปค่อนข้างมาก นั่นคือ ประจุนิวเคลียสยังผล (effective nuclear charge) มีค่าแตกต่างกันไม่มากนักจากซ้ายไปขวา ส่งผลให้แนวโน้มการลดลงของขนาดอะตอมจากซ้ายไปขวาไม่รวดเร็วนักเมื่อเทียบกับธาตุเรพรีเซนเททีฟ
(shielding: $s\text{-orbital} > p\text{-orbital} > d\text{-orbital} > f\text{-orbital}$)
- ค่า EN, IE และ E^0 ของธาตุทรานซิชันเป็นไปในทางเดียวกันกับโลหะอัลคาไลน์และโลหะอัลคาไลน์เอิร์ธ แสดงว่าธาตุทรานซิชันแถวที่ 1 มีสมบัติเป็นโลหะ และชอบที่จะให้อิเล็กตรอนและเกิดเป็นไอออนบวก
- โดยปกติค่า I.E เพิ่มขึ้นเมื่อรัศมีอะตอมลดลง และประจุนิวเคลียสเพิ่มขึ้น แต่ธาตุทรานซิชันที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ half filled และ full filled มีค่า IE สูงกว่า เช่น Cr^+ และ Cu^+ มีค่า IE2 มาก

การจัดเรียงอิเล็กตรอน (Electron configuration)



การเกิดเป็นไอออนบวก (อะตอมสูญเสีย e^-)



$3d e^-$ หลุดออกทีหลัง $4s e^-$ เพราะ $3d$ orbital มีอำนาจการทะลุทะลวง (penetrate) ดีกว่า $4s$ orbital ทำให้ $3d e^-$ เข้าใกล้นิวเคลียสได้มากกว่า $4s e^-$

สมบัติทั่วไปของธาตุทรานซิชัน

- ธาตุทรานซิชันที่อยู่ในหมู่เดียวกันจะมีสมบัติทางเคมีและทางกายภาพคล้ายกัน
- มีแนวโน้มเกิดเป็นสารเชิงซ้อน หรือ สารประกอบโคออร์ดิเนชัน (coordination compound)
- มีสมบัติการเป็นแม่เหล็ก
- ธาตุทรานซิชันมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ซึ่งจะเคลือบเป็นผิวด้านนอกของโลหะเอาไว้ ทำให้ทนทานต่อการเกิดปฏิกิริยากับกรดได้ดีขึ้น เช่น Fe_2O_3 และ Cr_2O_3 เป็นต้น โดย Cr นิยมใช้เป็นวัสดุเคลือบผิวโลหะชนิดอื่นเพื่อป้องกันการผุกร่อนรวมทั้งการเคลือบโครเมียม (chromium plating)



กรณี Au, Ag, Pt และ Pd จะไม่เกิดออกไซด์

- ธาตุทรานซิชันมีความหนาแน่นสูง จุดเดือดจุดหลอมเหลวสูง และมีค่าความร้อนของการหลอมและการกลายเป็นไอ มากกว่าโลหะอัลคาไลน์และโลหะอัลคาไลน์เอิร์ธ เนื่องจากมีขนาดของอะตอมและไอออนเล็ก และโครงสร้างแบบจัดเรียงตัวชิดที่สุดเป็นส่วนใหญ่ ทำให้มีลักษณะพันธะเป็นพันธะโลหะที่แข็งแรง
- ธาตุทรานซิชันมีนำไฟฟ้าและความร้อนสูง โดย Ag เป็นตัวนำที่ดีที่สุด และ Cu รองลงมา

สมบัติทางกายภาพของธาตุ K ถึง Zn

	1A	2A	Transition Metals									2B
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Atomic radius (pm)	227	197	162	147	134	130	135	126	125	124	128	138
Melting point (°C)	63.7	838	1539	1668	1900	1875	1245	1536	1495	1453	1083	419.5
Boiling point (°C)	760	1440	2730	3260	3450	2665	2150	3000	2900	2730	2595	906
Density (g/cm³)	0.86	1.54	3.0	4.51	6.1	7.19	7.43	7.86	8.9	8.9	8.96	7.14

■ มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า ยกเว้นหมู่ 3B

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
				+7				
			+6	+6	+6			
		+5	+5	+5	+5			
	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
								+1



- สารประกอบส่วนใหญ่มีสี (ยกเว้นหมู่ 3B) ขณะที่สารประกอบของธาตุกลุ่ม s และ p ไม่มีสี

ตัวอย่างสีของสารละลายของ
โลหะในเตרטบางตัว

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



เคมีของเหล็ก

- เหล็กจัดเป็นโลหะที่พบมากที่สุดในเปลือกโลก รองจากอะลูมิเนียม
- เหล็กเป็นองค์ประกอบในแร่หลายชนิด เช่น ไอร์ออนไพไรต์ (ironpyrite, FeS_2) ซิเดอไรต์ (siderite, FeCO_3) ฮีมาไทต์ (hematite, Fe_2O_3) และแมกเนไทต์ (magnetite, Fe_3O_4 หรือ $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) โดยฮีมาไทต์และแมกเนไทต์จะเหมาะนำมาถลุงเพื่อผลิตเหล็กมากที่สุด
- เหล็กทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกให้เกิดไฮโดรเจน
$$\text{Fe}_{(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$$
- กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (conc. H_2SO_4) จะออกซิไดซ์ Fe^{2+} ให้เป็น Fe^{3+} ได้
- กรดไนตริกจะไม่สามารถออกซิไดซ์ Fe^{2+} ให้เป็น Fe^{3+} ได้ แต่จะทำให้เกิดชั้นสีน้ำตาลแดงของ Fe_3O_4 หรือ สนิมเหล็ก

ตัวอย่างสารประกอบของเหล็ก



FeO (สีดำ)



$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (สีเขียว)



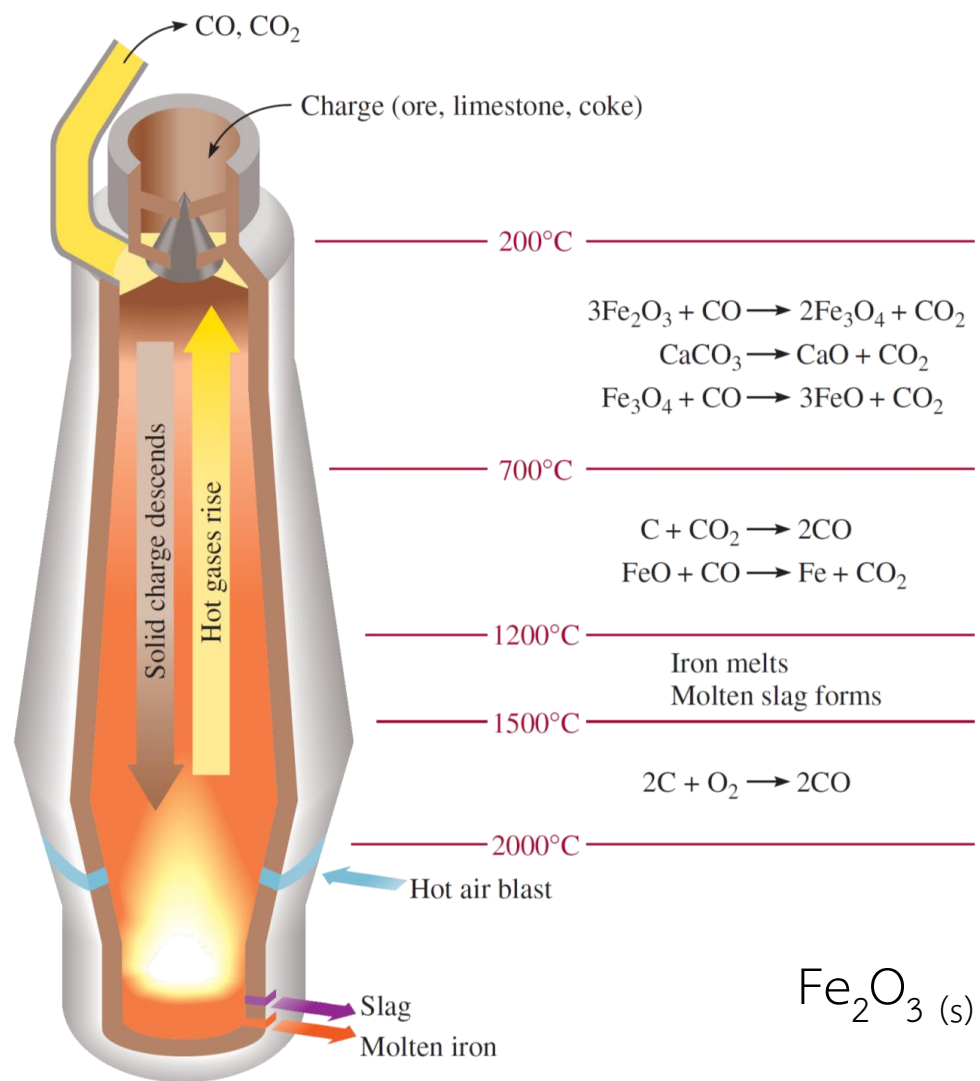
$\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (สีเหลือง)



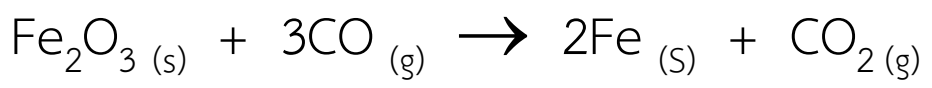
FeS (สีดำ)

การถลุงเหล็ก

- รีดักชันโดยสารเคมีของแร่ โดยอาศัยคาร์บอน (ถ่านโค้ก) ในเตาถลุงแบบลมพ่น (blast furnace)



- ใส่สินแร่เข้มข้น หินปูน และถ่านโค้กทางด้านบน
- พ่นลมร้อนเป่าสวณจากด้านล่างของเตาขึ้นด้านบน
- O₂ ในลมร้อนจะทำปฏิกิริยากับ C เกิดเป็น CO (ส่วนมาก) และ CO₂
- CO และ CO₂ ลอยตัวขึ้นด้านบนจะทำปฏิกิริยากับออกไซด์ของเหล็กที่ช่วงอุณหภูมิต่างๆ



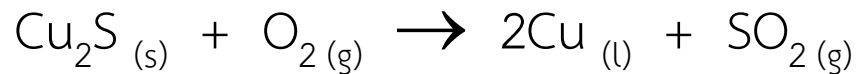
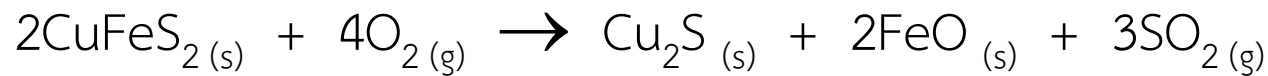
เหล็กกล้าชนิดต่างๆ

Type	Composition (Percent by Mass)*								Uses
	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Others	
Plain	1.35	1.65	0.04	0.05	0.06	—	—	Cu (0.2–0.6)	Sheet products, tools
High-strength	0.25	1.65	0.04	0.05	0.15–0.9	0.4–1.0	0.3–1.3	Cu (0.01–0.08)	Construction, steam turbines
Stainless	0.03–1.2	1.0–10	0.04–0.06	0.03	1–3	1–22	4.0–27	—	Kitchen utensils, razor blades

*A single number indicates the maximum amount of the substance present.

เคมีของทองแดง

- ทองแดง จัดเป็นธาตุหายาก (มีเพียง 0.0068% โดยมวลของเปลือกโลก)
- ในธรรมชาติพบทั้งทองแดงบริสุทธิ์และสินแร่ เช่น คาลโคไพไรต์ (chalcopyrite, CuFeS_2)



- ทองแดงไม่บริสุทธิ์สามารถนำมาทำให้บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการแยกสลายด้วยไฟฟ้า
- ทองแดงจัดเป็นโลหะที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดเป็นอันดับสอง รองจากเงิน
- ทองแดงเป็นตัวนำความร้อนที่ดีมาก
- ทองแดงทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกและกรดไนตริกเข้มข้นที่ร้อนเท่านั้น
- ทองแดงสามารถเกิดปฏิกิริยา “Disproportionation” ในสารละลายได้



ตัวอย่างสารประกอบของเหล็ก



Cu_2O (สีแดง)



CuO (สีดำ)



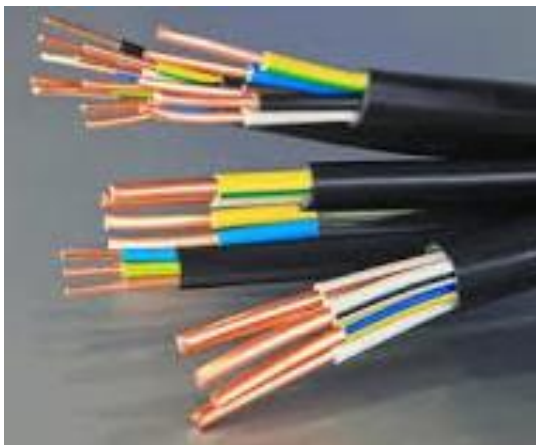
CuS (สีดำ)



$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (สีฟ้า)

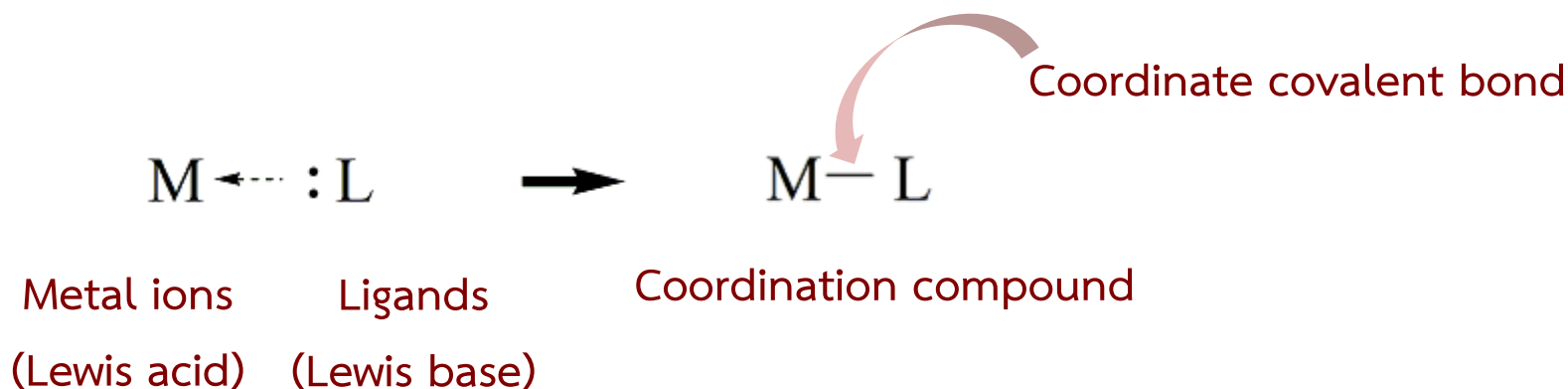
การนำทองแดงไปใช้ประโยชน์

- สายไฟฟ้า วงจรไฟฟ้า และเครื่องมือไฟฟ้าต่าง ๆ
- ผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ
- โลหะผสม (อัลลอย) และใช้เคลือบผิวของโลหะ

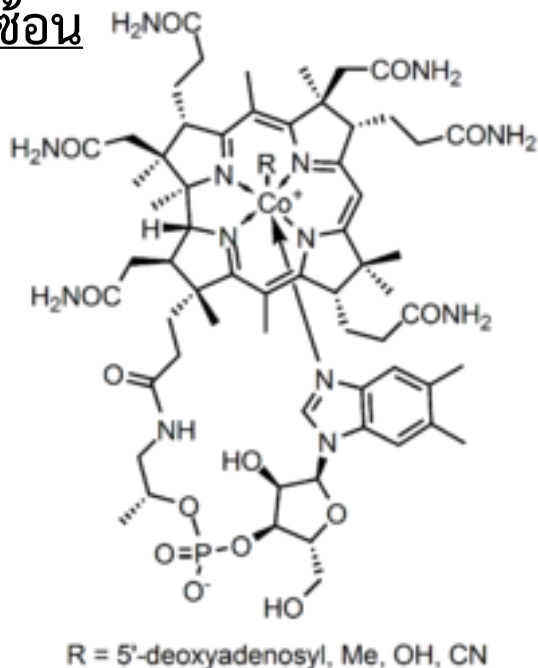
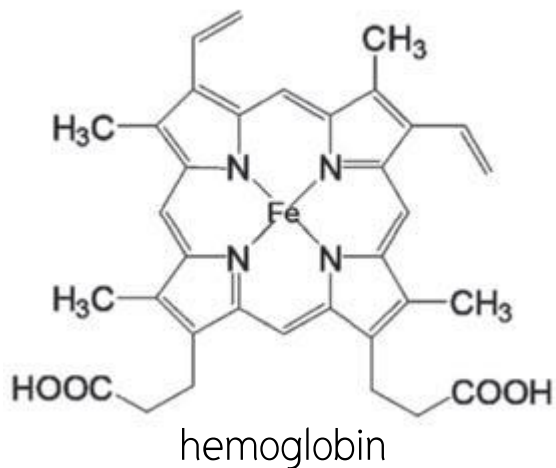


สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

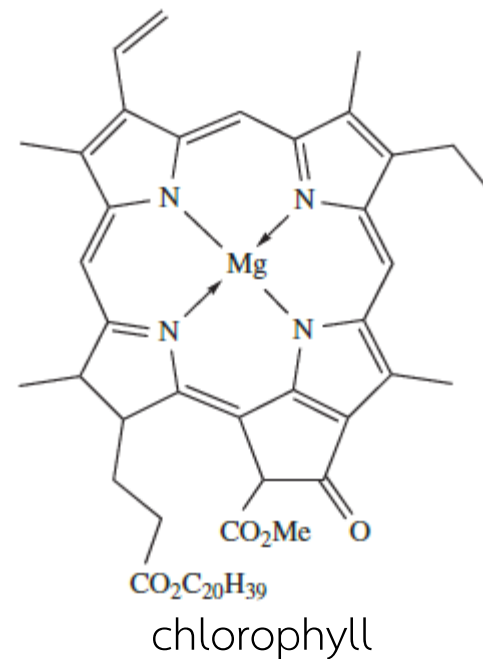
- ประกอบด้วย อะตอมกลาง (central atom) และ ลิแกนด์ (Ligand)
มาจากภาษาละติน “*ligare = to bind*”
- ลิแกนด์ อาจเป็นโมเลกุล ไอออน หรือกลุ่มไอออน
- มีชนิดของพันธะเคมีเป็น “**พันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ (coordinate covalent bond)**”
โดยลิแกนด์ให้คู่อิเล็กตรอนแก่โลหะ
ลิแกนด์ ทำหน้าที่เป็น “**electron donor atom**” หรือ “**Lewis base**”
โลหะอะตอมกลาง ทำหน้าที่เป็น “**electron acceptor atom**” หรือ “**Lewis acid**”



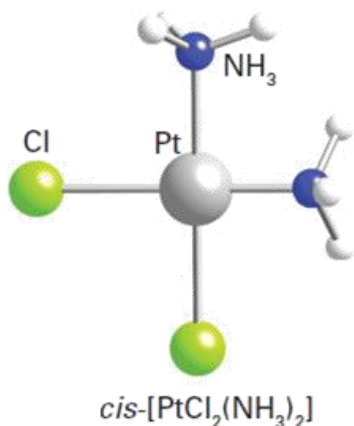
ตัวอย่างสารชีวโมเลกุลที่เป็นสารเชิงซ้อน



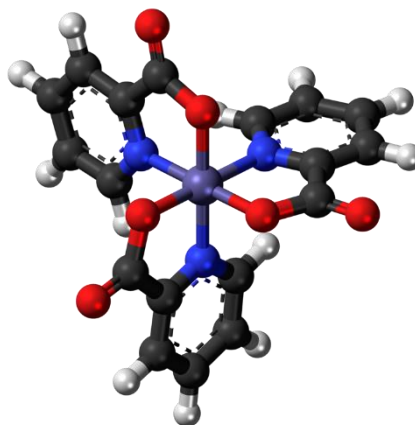
Vitamin B-12



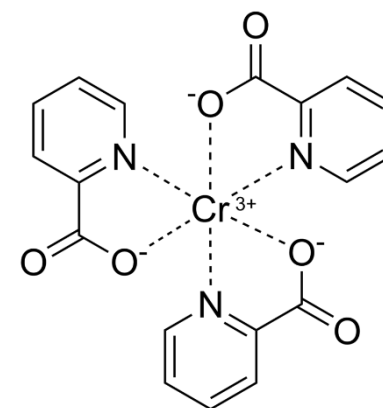
ตัวอย่างสารเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ขึ้น



Cisplatin “chemotherapy”



Chromium(III) picolinate



เทอมสำคัญในการศึกษาสารประกอบโคออร์ดิเนชัน



โลหะอะตอมกลาง

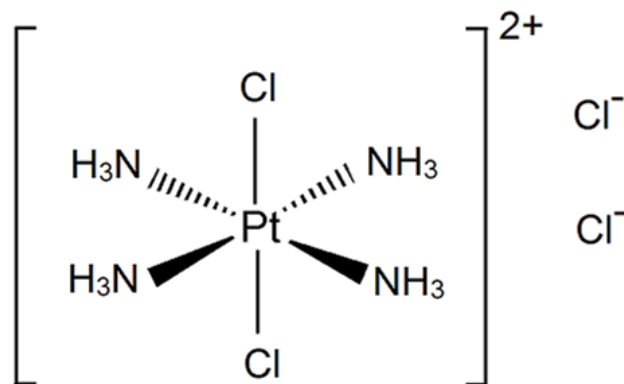
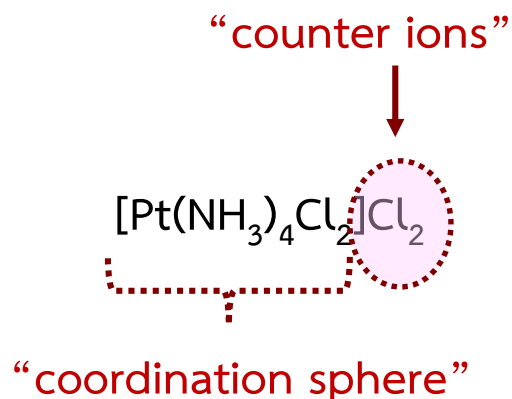
ลิแกนด์

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

Lewis acid: electron acceptor

Lewis base: electron donor

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



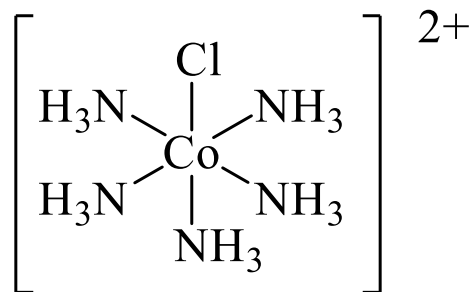
coordination number
(C.N.) = 6

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

ประเภทของลิแกนด์

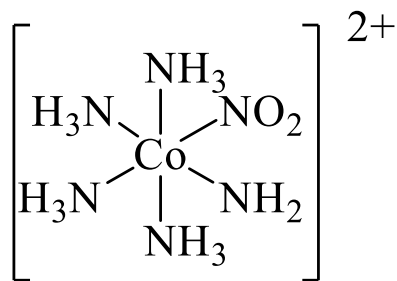
- Monodentate ใช้ 1 อะตอมในการให้คู่อิเล็กตรอนแก่โลหะ

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

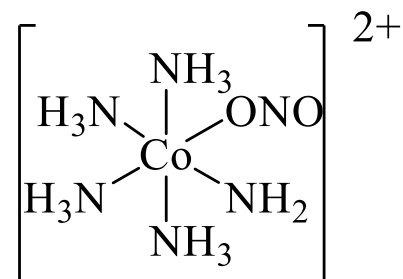


“แอมบิเดนเทต (Ambidentate Ligand)”

ลิแกนด์ที่สามารถสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับโลหะ โดยใช้ชนิดของอะตอมที่แตกต่างกัน



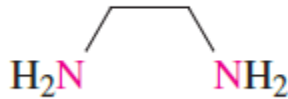
Pentaammine**nitro**cobalt(III) ion



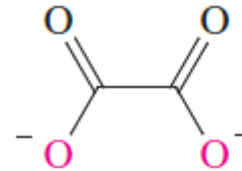
Pentaammine**nitrito**cobalt(III) ion

- **Polydentate** ใช้อะตอม ≥ 2 อะตอมในการให้คู่อิเล็กตรอนแก่โลหะ

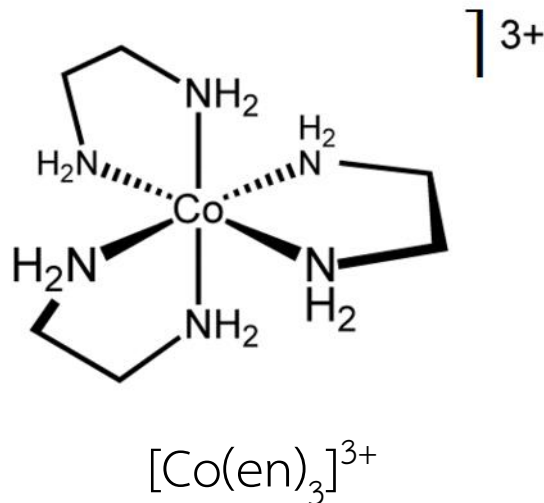
Bidentate ใช้ 2 อะตอมในการให้คู่อิเล็กตรอนแก่โลหะ



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



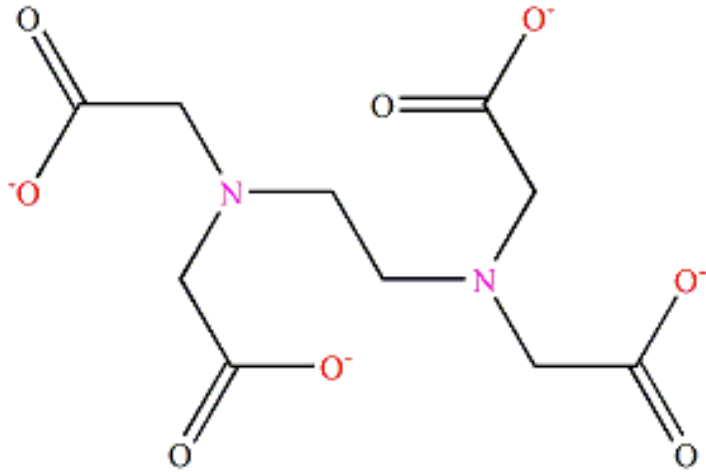
Oxalate ion
($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)



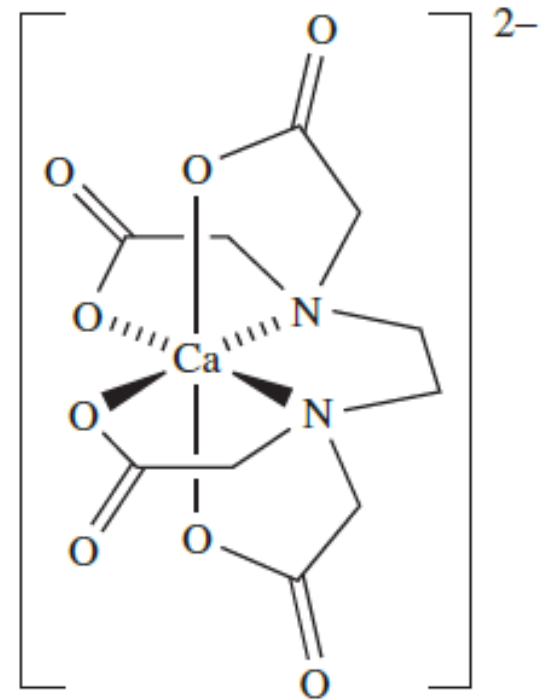
Coordination number = 6

Chelating ligands ลิแกนด์ที่มี donor atom ≥ 2 อะตอม ที่สร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลางเพียง 1 อะตอม ในเวลาเดียวกัน ซึ่งจะเรียกสารประกอบที่เกิดขึ้นว่า “สารเชิงซ้อนคีเลต (Chelate complex)”

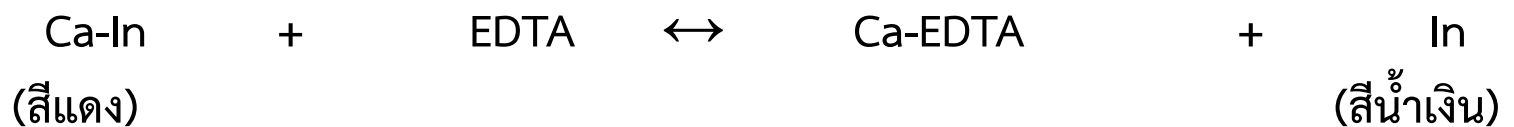
Hexadentate ligand



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



การไทเทรตหาความกระด้างของน้ำ



การอ่านชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

1. อ่านชื่อไอออนบวกก่อน แล้วตามด้วยไอออนลบ และแยกกันโดยการเว้นวรรค เช่นเดียวกับการเรียกชื่อสารไอออนิกทั่วไป

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

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

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

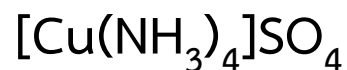
3. บอกจำนวนลิแกนด์แต่ละชนิด โดยใช้คำนำหน้า di, tri, tetra, ...

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

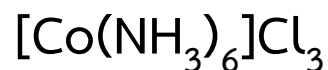
No. of ligands	1 st prefix	2 nd prefix
2	di	bis
3	tri	tris
4	tetra	tetrakis
5	penta	pentakis
6	hexa	hexakis
7	hepta	heptakis
8	octa	octakis
9	nona	nonakis
10	deca	decakis



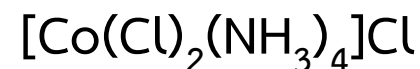
diamminesilver(I) ion



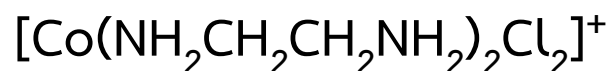
tetraamminecopper(II) sulfate



hexaamminecobalt(III) chloride



tetraamminedichlorocobalt(III) chloride



dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III)

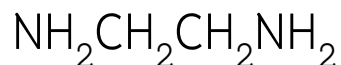
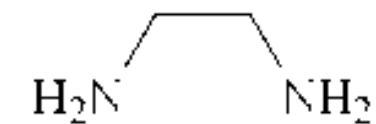
4. การอ่านชื่อลิแกนด์

4.1 กรณีลิแกนด์มีประจุลบ

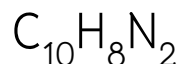
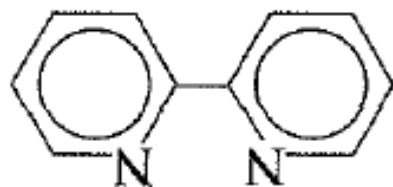
- ลิแกนด์ที่มีชื่อลงท้ายด้วย -ide ให้ตัด -ide แล้วเติม “o” ได้เลย
- ลิแกนด์ที่มีชื่อลงท้ายด้วย -ite และ -ate ให้ตัด “e” และแทนที่ด้วย “o”

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

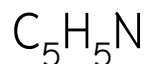
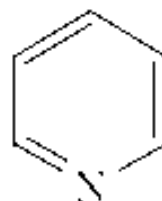
4.2 กรณีลิแกนด์มีประจุบวก หรือเป็นโมเลกุลที่ไม่มีประจุให้อ่านชื่อตามเดิม



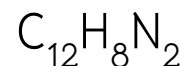
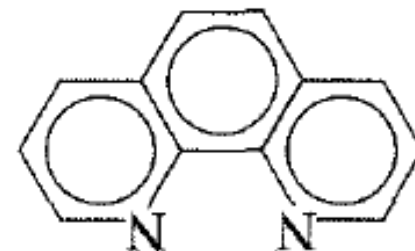
Ethylenediamine (en)



2,2'-bipyridine (pipy)



pyridine (py)



1,10-phenanthroline (phen)

4.3 ลิแกนด์ที่มีชื่อเฉพาะ



aqua



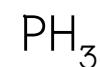
ammine



carbonyl



nitrosyl



phosphine

4.4 กรณีที่ลิแกนด์เป็น “ambidentate ligand”

ให้เรียกตามชื่อเฉพาะของลิแกนด์

nitro $\Rightarrow$ N เป็น donor atom (NO_2^-)

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

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

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

5. การอ่านชื่อโลหะอะตอมกลาง (ระบุเลขออกซิเดชันของโลหะ)

5.1 กรณีเซตโคออร์ดิเนชันเป็นกลาง
หรือมีประจุบวก อ่านชื่อโลหะตาม
ภาษาอังกฤษปกติ

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

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

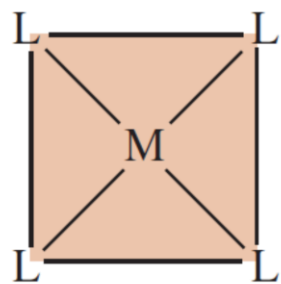
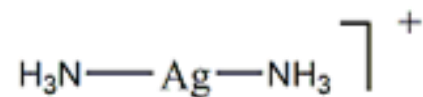
ตัวอย่าง จงอ่านชื่อของสารประกอบโคออร์ดิเนชันต่อไปนี้

1. $[\text{Fe}(\underline{\text{SCN}})]^{2+}$
2. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
3. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
4. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
5. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
6. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\underline{\text{NCS}})]^{2+}$
7. $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Cl}$
8. $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$
9. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$
10. $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$

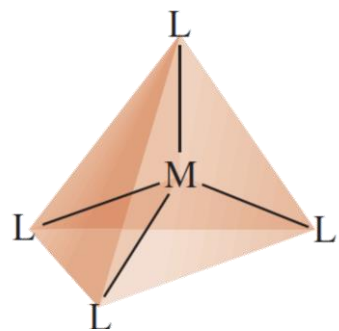
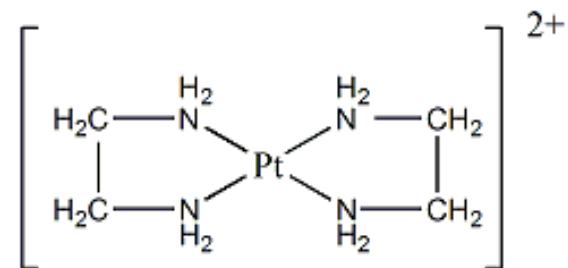
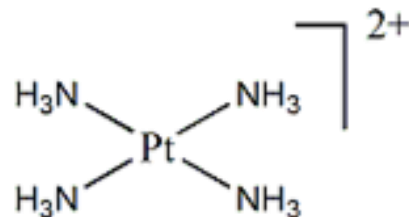
โครงสร้างของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

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

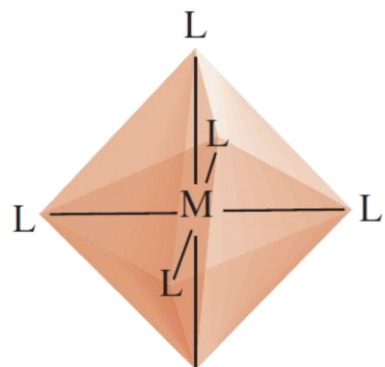
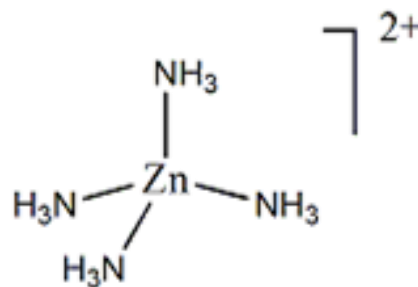
ตัวอย่างรูปร่างของไอออนเชิงซ้อนบางตัว



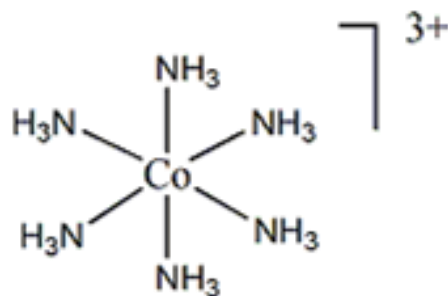
Square planar



Tetrahedral

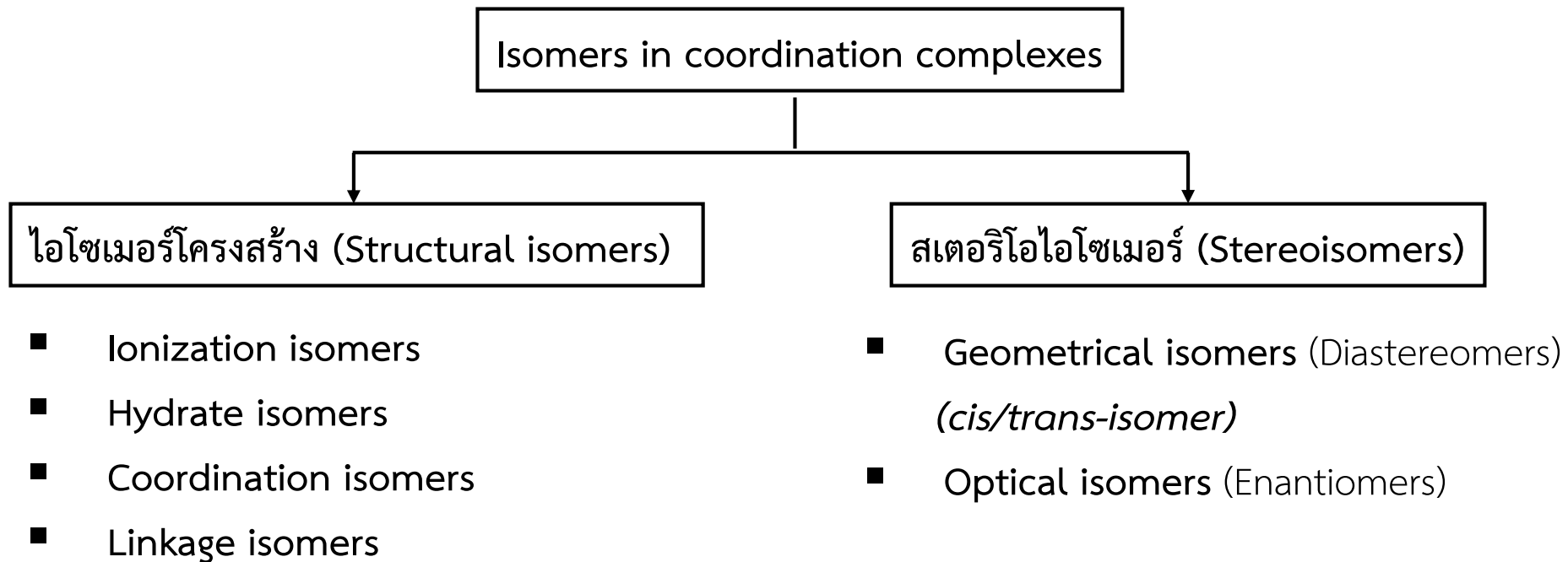


Octahedral



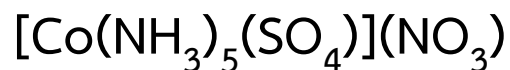
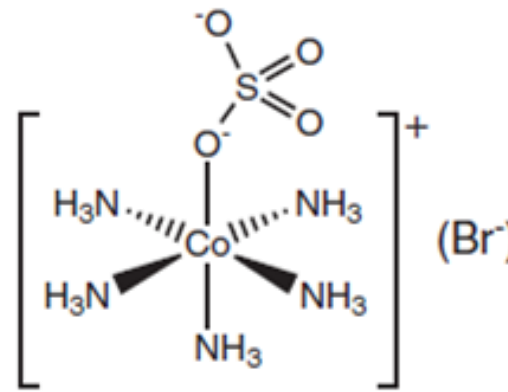
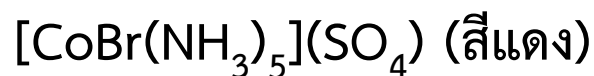
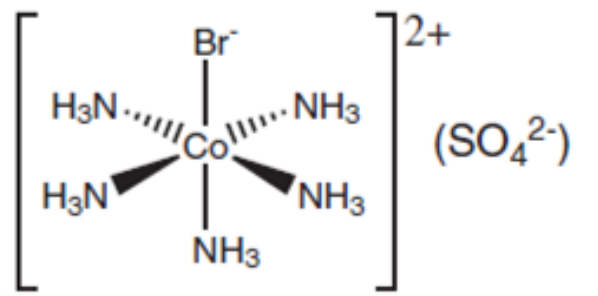
ไอโซเมอร์ของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

“สารประกอบที่มีองค์ประกอบของสูตรเคมีเหมือนกัน
แต่มีการจัดเรียงตัว หรือมีตำแหน่งของอะตอมต่างกัน”

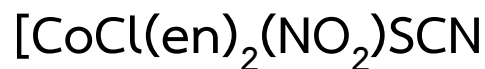
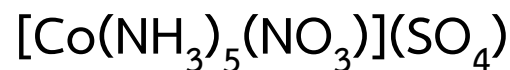


■ Ionization isomers

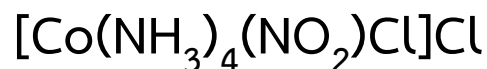
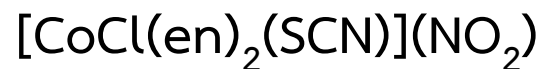
มีการแลกเปลี่ยนไอออนภายในและภายนอก coordination sphere



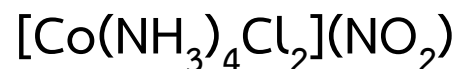
และ



และ



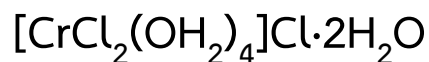
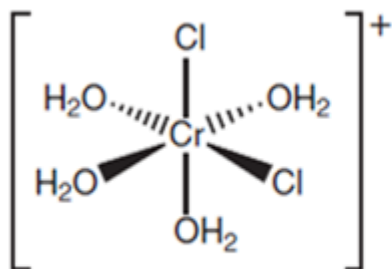
และ



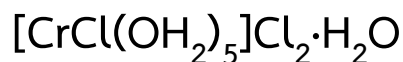
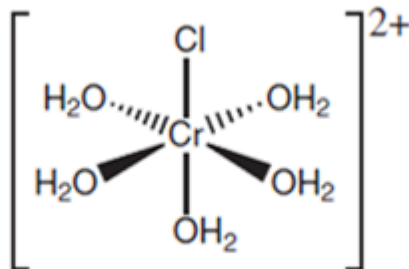
■ Hydrate isomers

มีการแลกเปลี่ยนโมเลกุลน้ำ (ตัวทำละลายอื่นๆ) ภายในและภายนอก coordination sphere

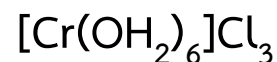
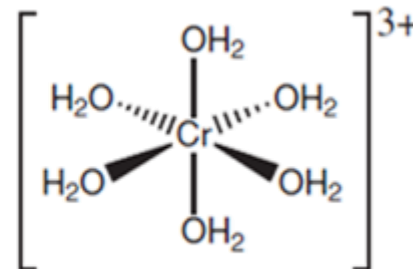
“ $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ”



สีเขียวเข้ม



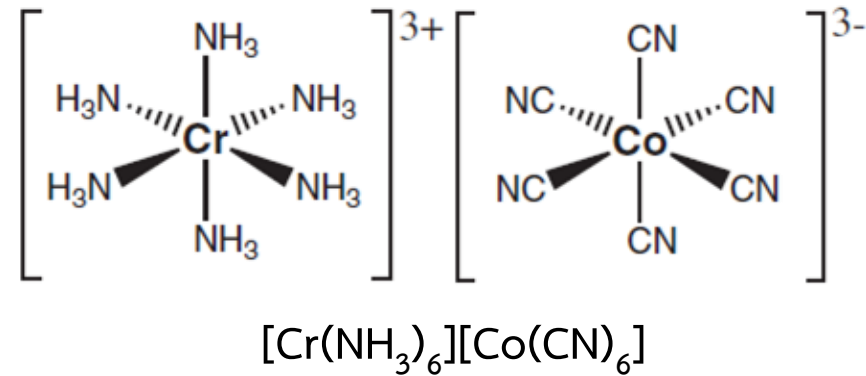
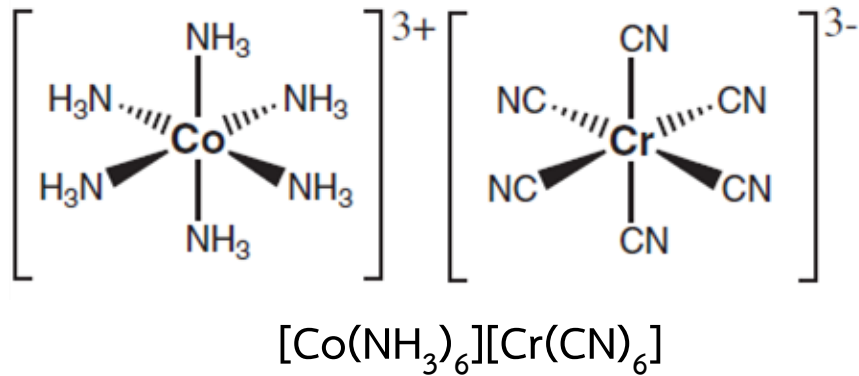
สีเขียวอ่อน



สีม่วง

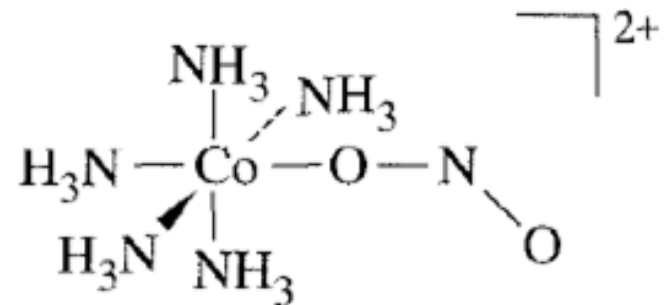
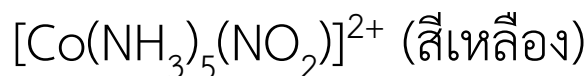
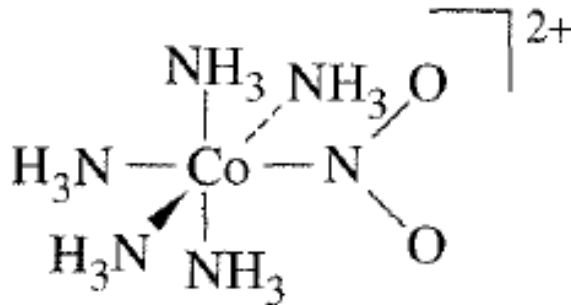
■ Coordination isomers

เกิดเมื่อทั้งไอออนบวกและไอออนลบเป็นสารเชิงซ้อน และมีการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ระหว่าง coordination sphere



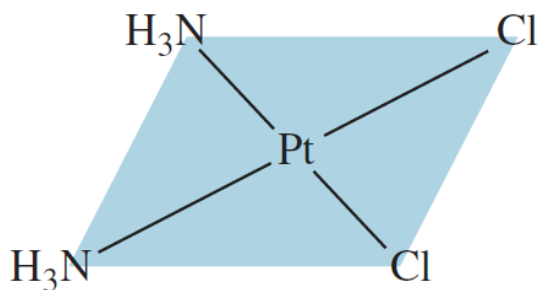
■ Linkage isomers

มีลิแกนด์เหมือนกัน แต่เกิดพันธะกับโลหะด้วย donor atom ที่ต่างกัน

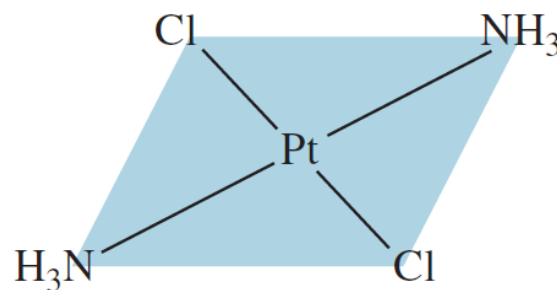


Stereoisomers

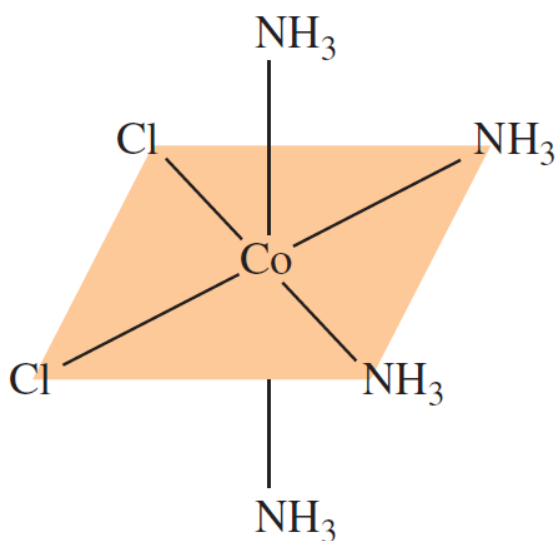
■ Geometrical isomers $\Rightarrow$ *cis*- and *trans*-isomers



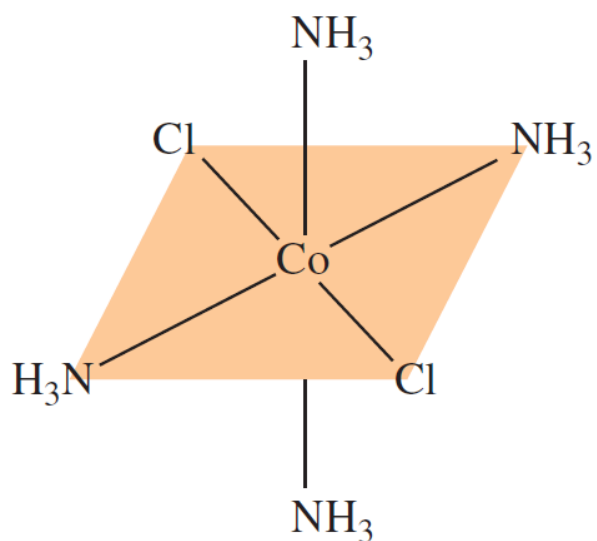
cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂]



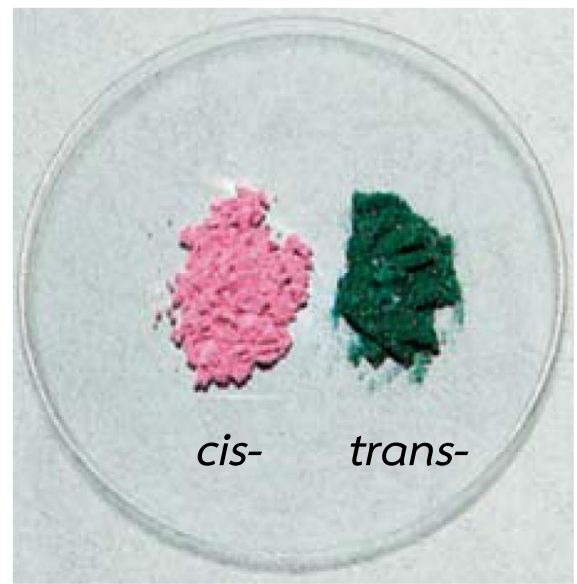
trans-[Pt(NH₃)₂Cl₂]



cis-[Co(NH₃)₄Cl₂]



trans-[Co(NH₃)₄Cl₂]

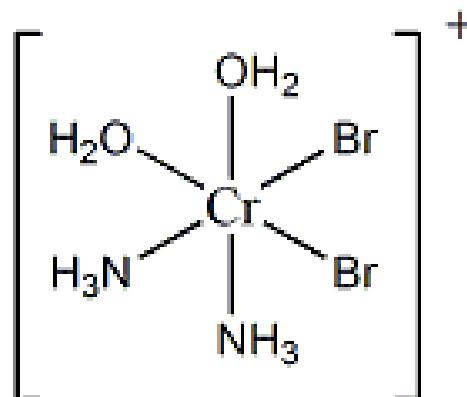
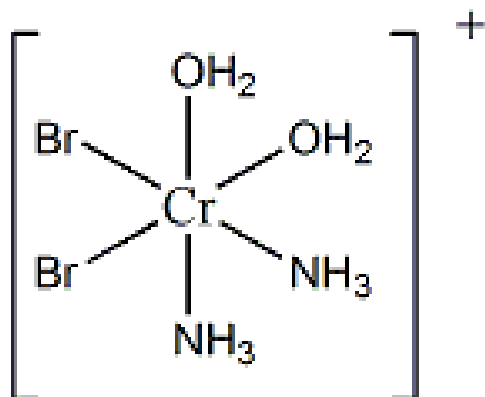
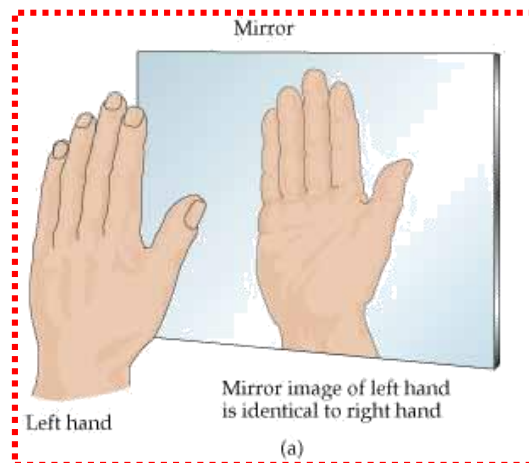


■ Optical isomers

สารประกอบที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นภาพในกระจก
สะท้อนซึ่งกันและกัน ไม่สามารถซ้อนทับกันได้สนิท
(non-superimposable)



“chiral molecule”



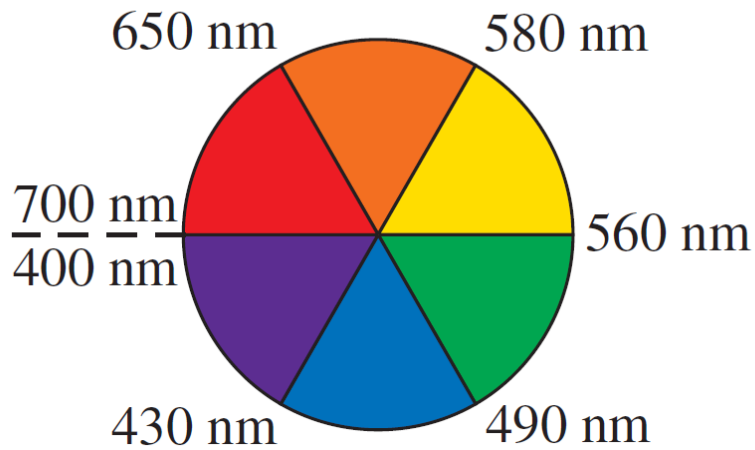
การเกิดสีของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

สีของสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน เกิดจากการดูดกลืนแสงในช่วงที่มองเห็นได้ (visible light)



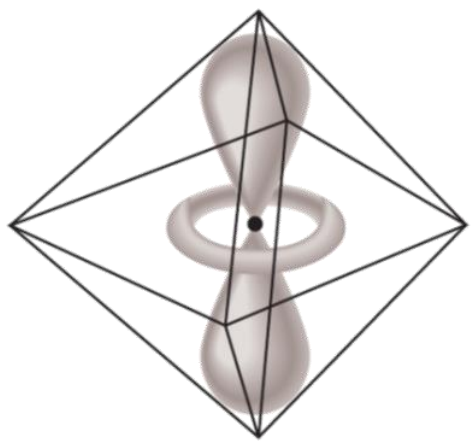
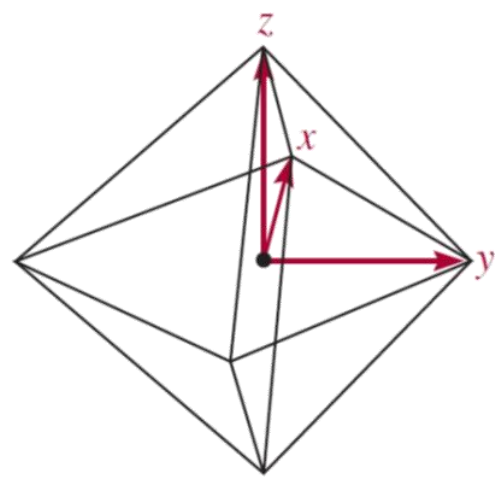
แสงในช่วงที่มองเห็นมีความยาวคลื่นในช่วงประมาณ 400 nm (สีม่วง) ถึง 700 nm (สีแดง) และทำให้มีค่า Δ_o ระหว่าง 299 kJ/mol กับ 172 kJ/mol

ความสัมพันธ์ระหว่างสีที่ถูกดูดกลืน และสีที่มองเห็น

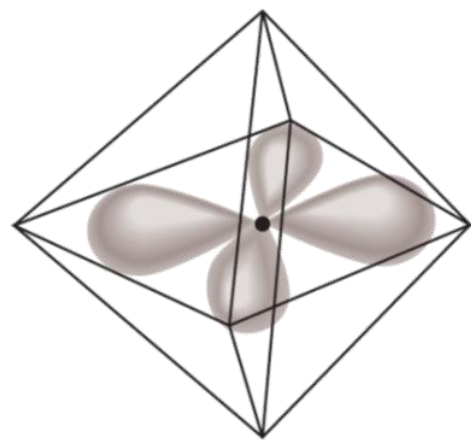


ความยาวคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืน (nm)	สีที่ถูกดูดกลืน	สีที่มองเห็น
400 - 450	ม่วง	เหลืองแกมเขียว
450 - 480	น้ำเงิน	เหลือง
480 - 490	น้ำเงินแกมเขียว	ส้ม
490 - 500	เขียวแกมน้ำเงิน	แดง
500 - 560	เขียว	คราม
560 - 580	เหลืองแกมเขียว	ม่วง
580 - 600	เหลือง	น้ำเงิน
600 -650	ส้ม	เขียวแกมน้ำเงิน
650 -700	แดง	น้ำเงินแกมเขียว

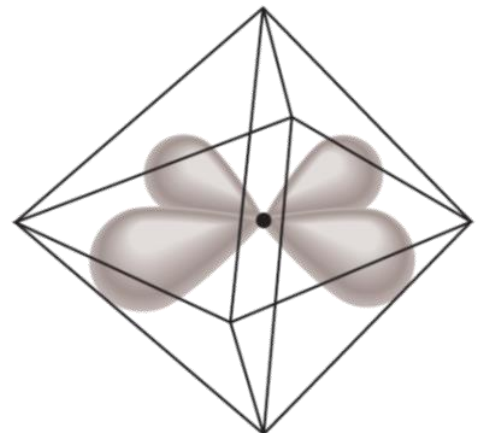
d-orbitals



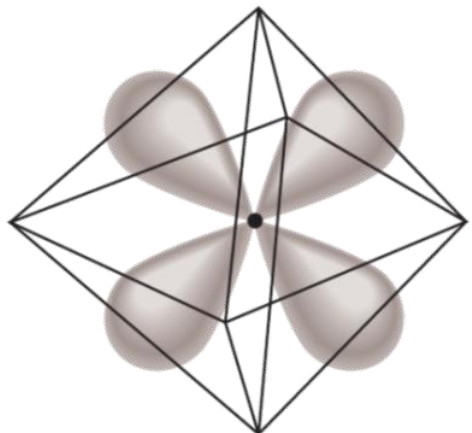
d_{z^2}



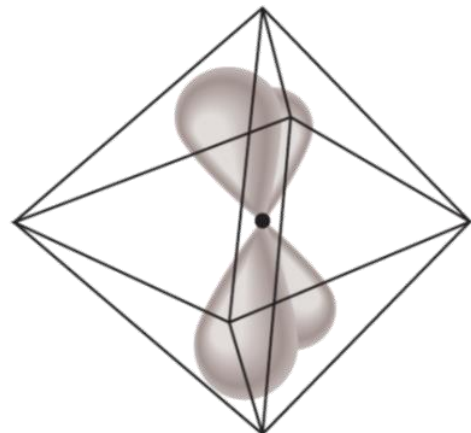
$d_{x^2-y^2}$



d_{xy}

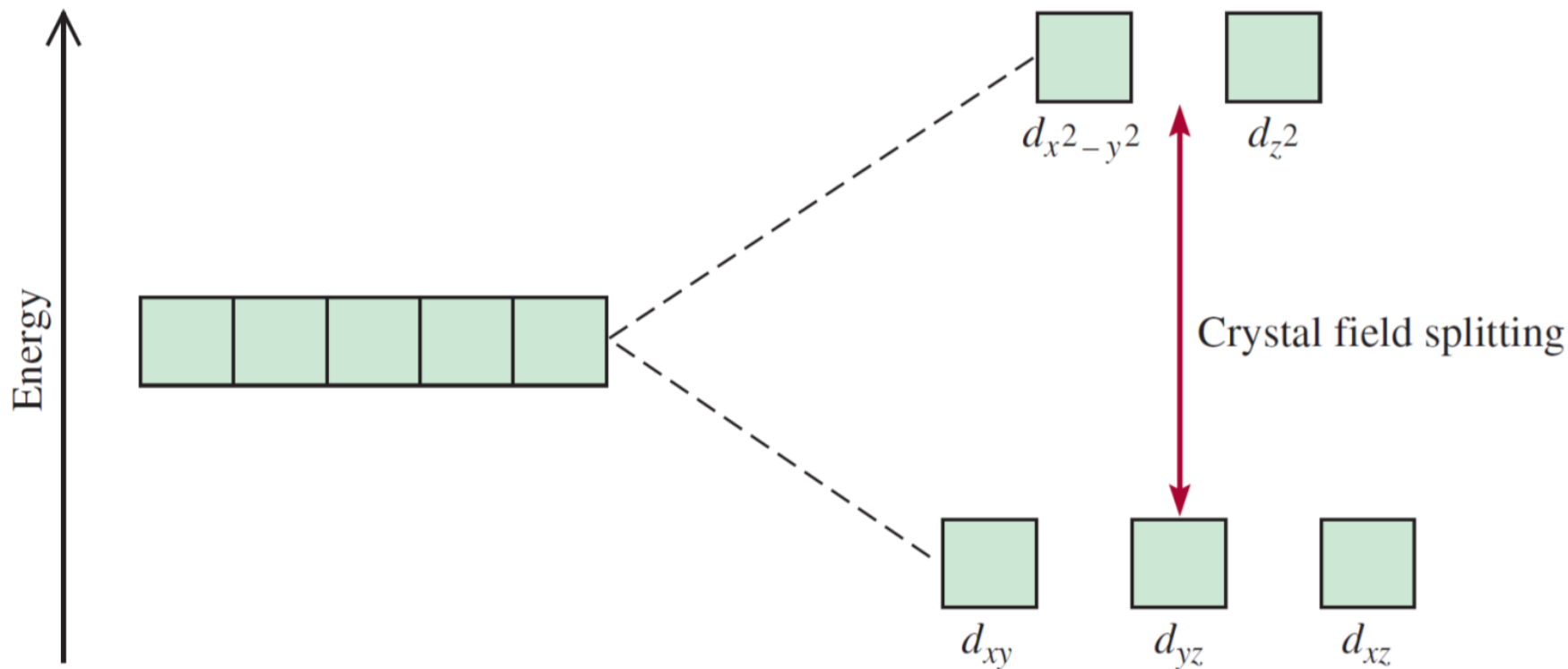


d_{yz}

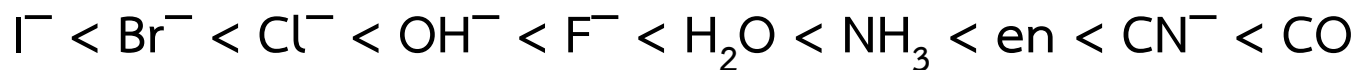


d_{xz}

อิทธิพลของสนามผลึกเนื่องมาจากการผลักกันของอิเล็กตรอนของลิแกนด์กับอิเล็กตรอนใน d-orbital ของโลหะอะตอมกลาง ในกรณีของสารประกอบเชิงซ้อนทรงเหลี่ยมแปดหน้า



Spectrochemical series

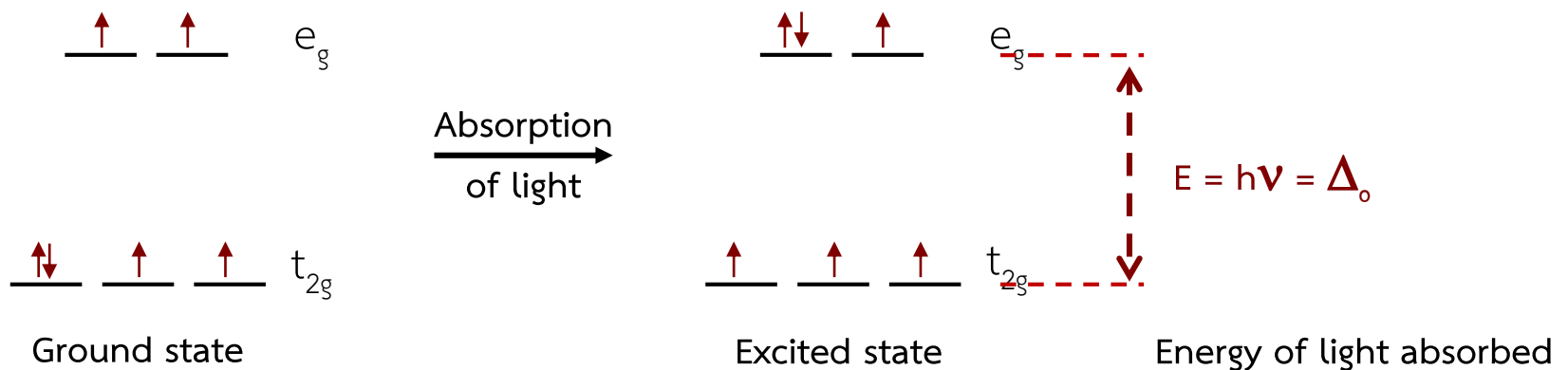


สารประกอบเชิงซ้อนของ Co^{3+}

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



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



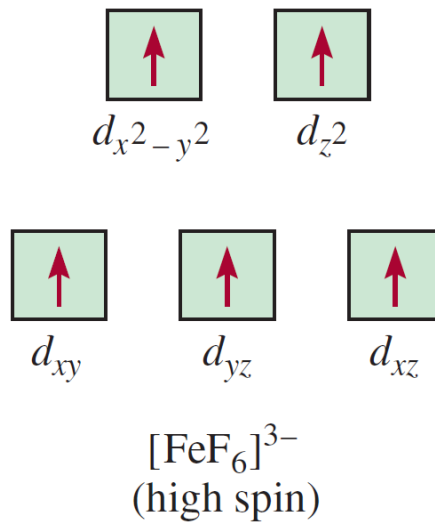
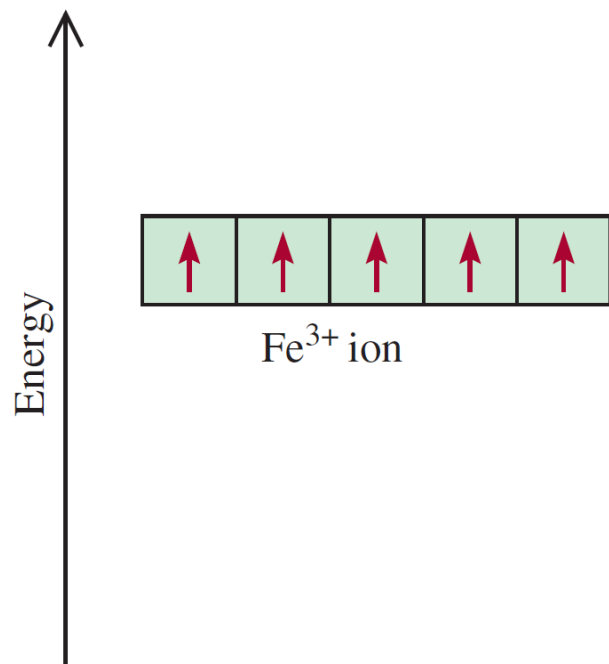
สมบัติแม่เหล็กของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

Spectrochemical series



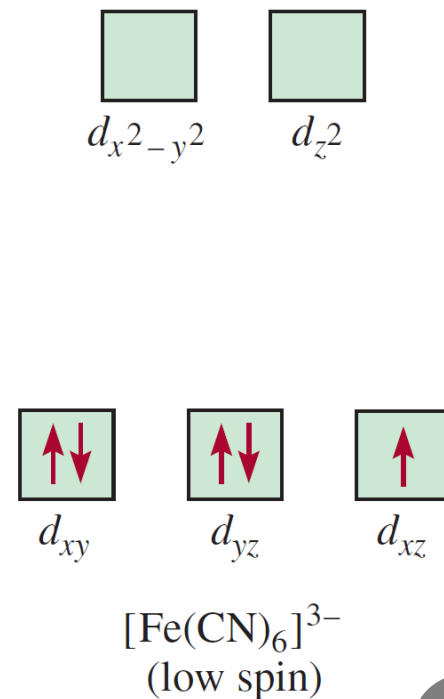
weak field

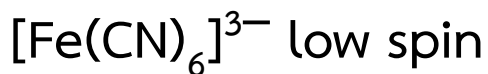
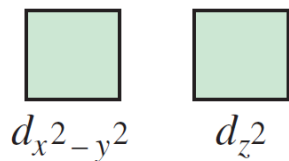
(high spin)



strong field

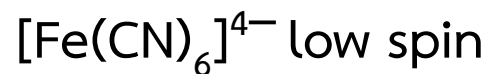
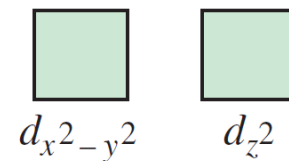
(low spin)





พาราแมกเนติก (paramagnetic)

มีอิเล็กตรอนเดี่ยว



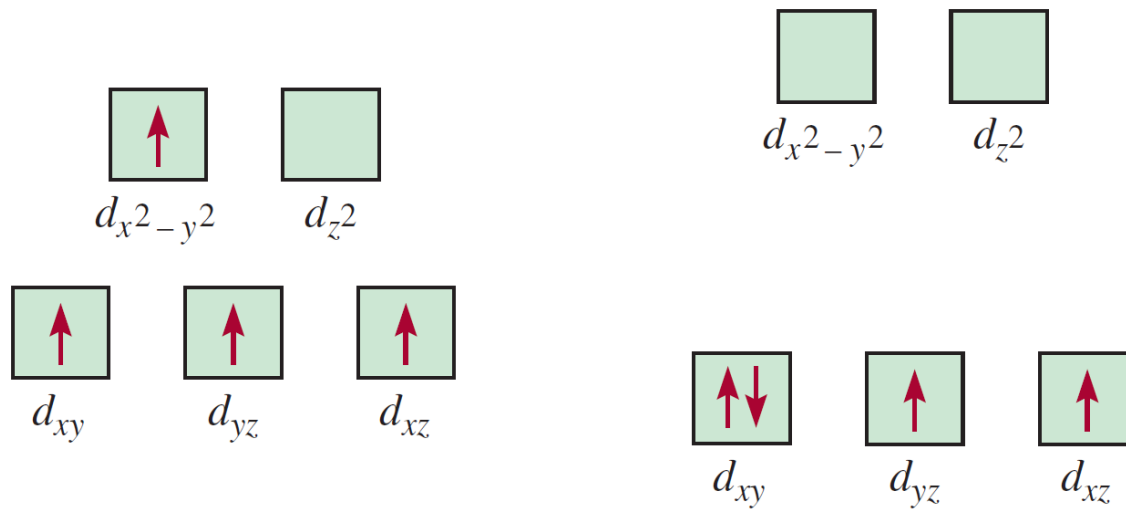
ไดอะแมกเนติก (diamagnetic)

ไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว

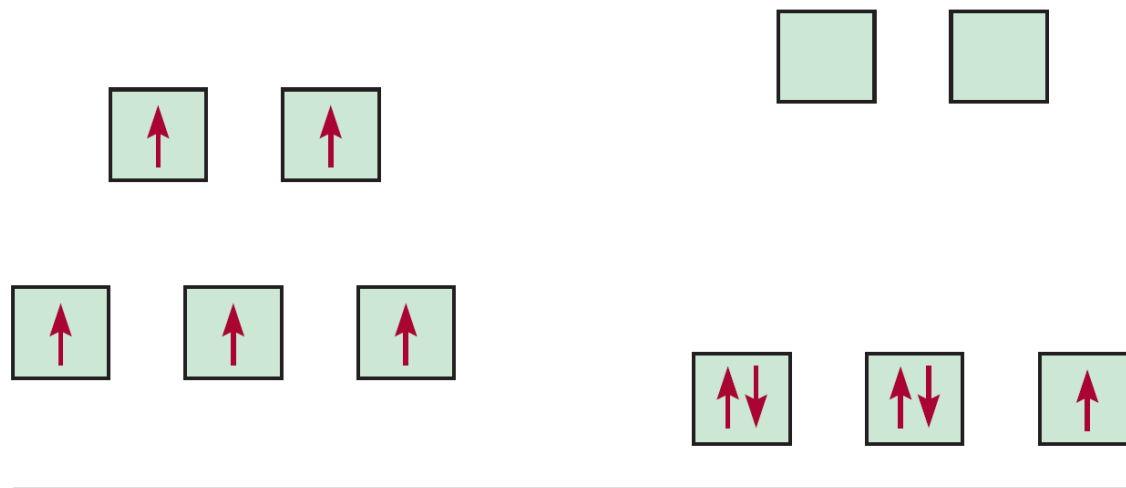
High spin

Low spin

d^4



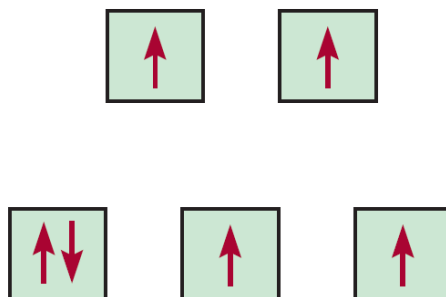
d^5



High spin

Low spin

d^6



d^7

