

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, MOT)

อาจารย์ ดร. วีรินทร์ดา ทะปะละ

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

ปีการศึกษา 1/2564

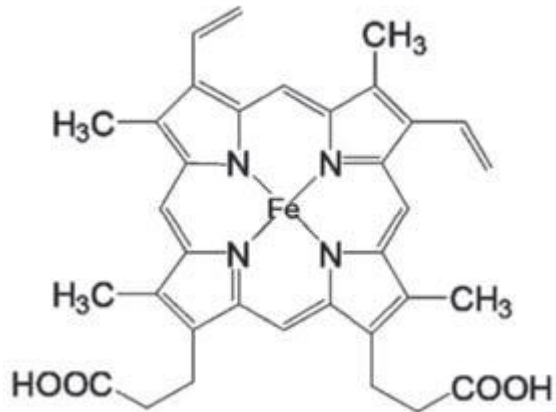
สารประกอบโคออร์ดิเนชัน (Coordination compound)

- 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)”

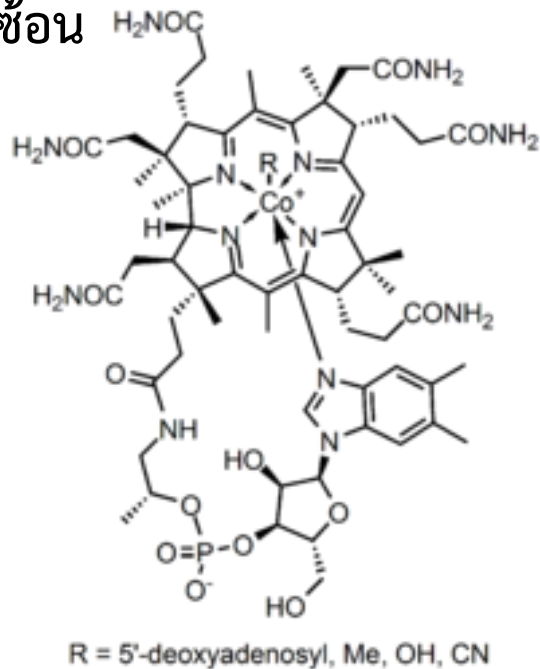


Metal ions Ligands Coordination compound
(Lewis acid) (Lewis base)

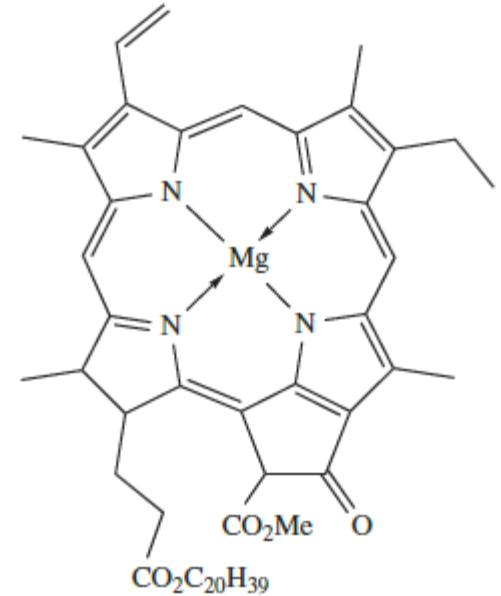
ตัวอย่างสารชีวโมเลกุลที่เป็นสารเชิงซ้อน



Hemoglobin

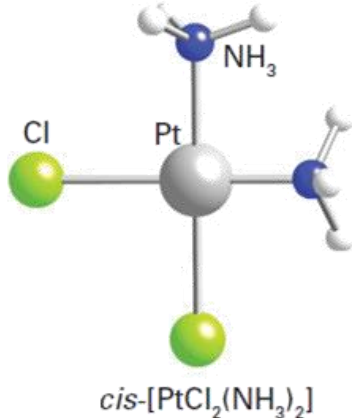


Vitamin B-12

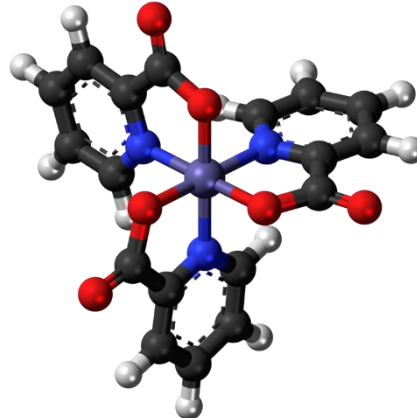


Chlorophyll

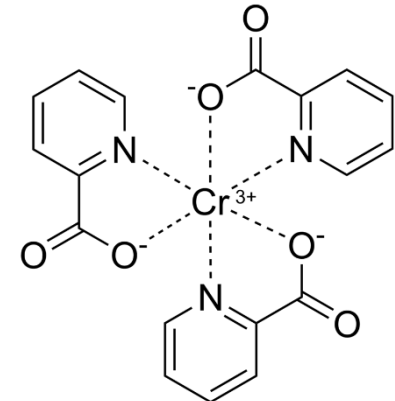
ตัวอย่างสารเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ขึ้น



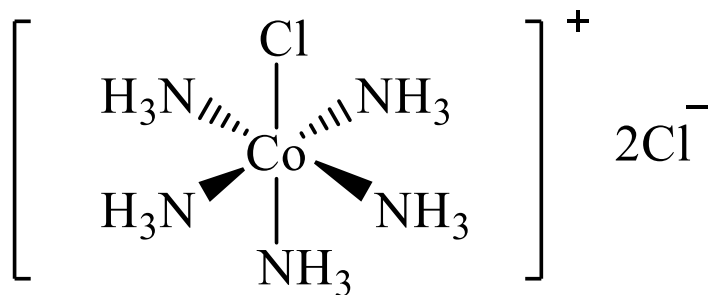
Cisplatin “chemotherapy”



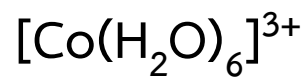
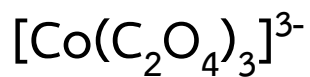
Chromium(III) picolinate



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

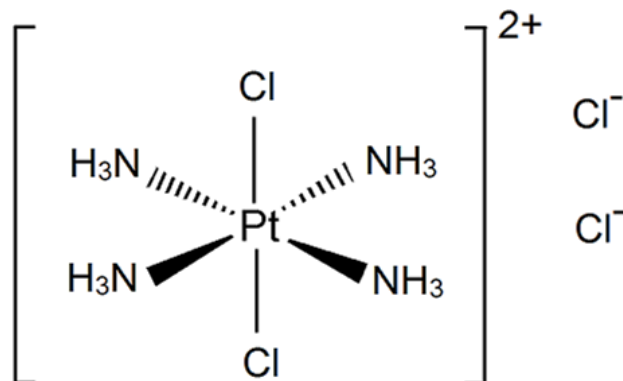
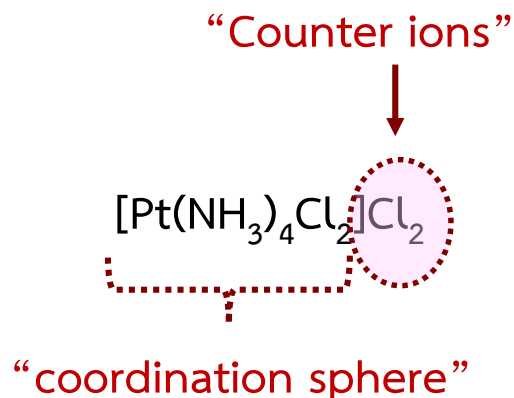
ลิแกนด์

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

Lewis acid / Electron acceptor

Lewis base / Electron donor

- เขตโคออร์ดิเนชัน (Coordination sphere): บริเวณที่ประกอบด้วยลิแกนด์ยึดอยู่กับไอออนของโลหะ ด้วยพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ $\Rightarrow$ เขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ []
- เคาน์เตอร์ไอออน (Counter ion): ไอออนที่อยู่นอกเขตโคออร์ดิเนชัน ทำหน้าที่ดุลประจุให้สารประกอบ
- 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

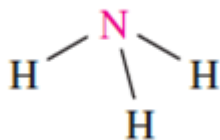
การจำแนกประเภทลิแกนด์

❖ Monodentate (Unidentate) ligands:

ลิแกนด์ที่ใช้อะตอมผู้ให้เพียงอะตอมเดียวในการสร้างพันธะกับอะตอมกลาง

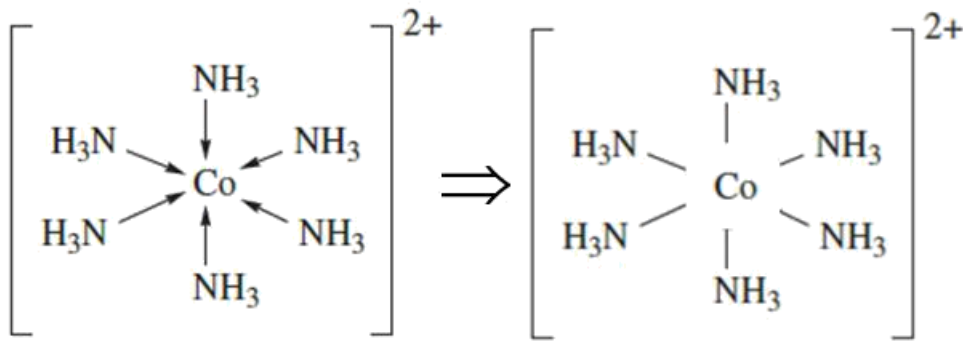
เช่น NH_3 H_2O F^- Cl^- CN^- $\underline{\text{SCN}}^-$ SCN^- $\underline{\text{NO}_2}^-$ $\underline{\text{ONO}}^-$

ตัวอย่าง

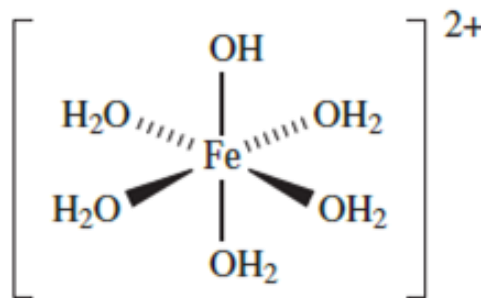


Ammonia ($:\text{NH}_3$)

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



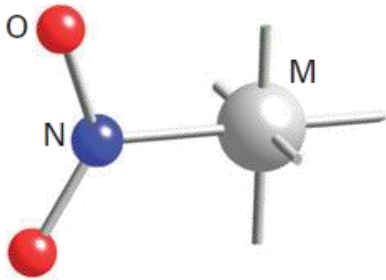
C.N. = 6



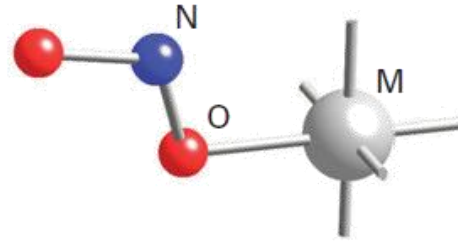
C.N. = 6

Ambidentate Ligand

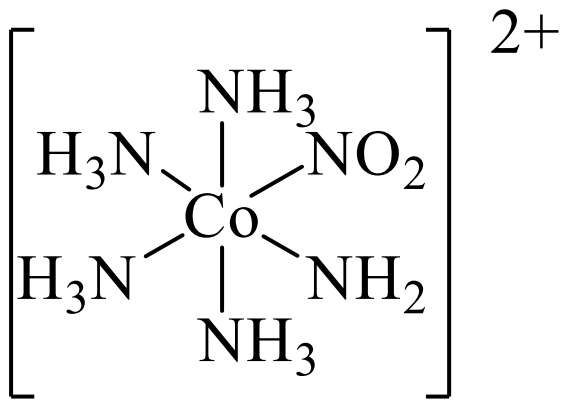
ลิแกนด์ที่มีอะตอมผู้ให้มากกว่าหนึ่งชนิดที่สามารถสร้างพันธะกับอะตอมกลางได้ แต่การเกิดพันธะจะเกิดได้ที่ละตำแหน่งเท่านั้น เช่น nitrite ion (NO_2^-)



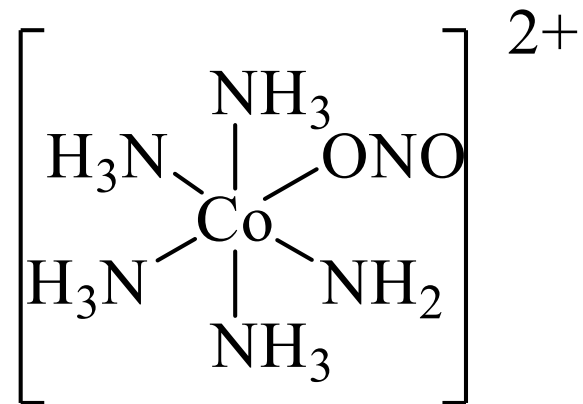
nitro (nitrito-**KN**)



nitrito (nitrito-**KO**)



Pentaammine**nitro**cobalt(III) ion



Pentaammine**nitrito**cobalt(III) ion

❖ พอลิเดนเทตลิแกนด์ (Polydentate/Multidentate ligands)

ลิแกนด์ที่ใช้อะตอมผู้ให้มากกว่าหนึ่งอะตอมในการสร้างพันธะกับอะตอมกลาง

didentate (2 ตำแหน่ง)

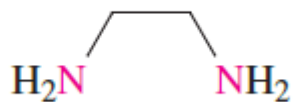
tridentate (3 ตำแหน่ง)

tetradentate (4 ตำแหน่ง)

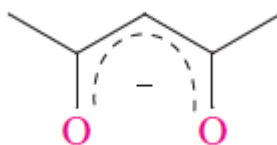
pentadentate (มี 5 ตำแหน่ง)

hexadentate (6 ตำแหน่ง)

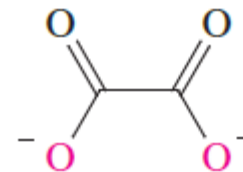
ไดเดนเทตลิแกนด์ (Didentate/bidentate ligands)



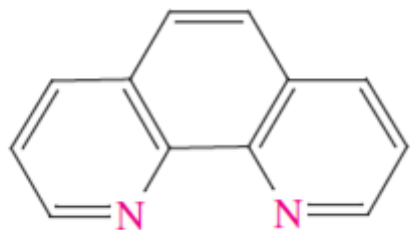
Ethylenediamine
($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, en)



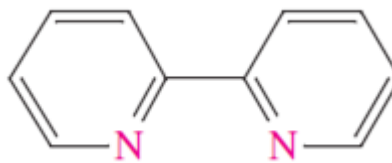
Acetylacetonate ion
(acac⁻)



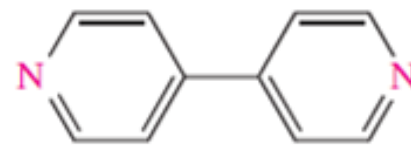
Oxalate ion
($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ox²⁻)



1,10-Phenanthroline
(Phen)



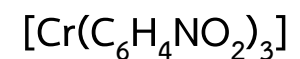
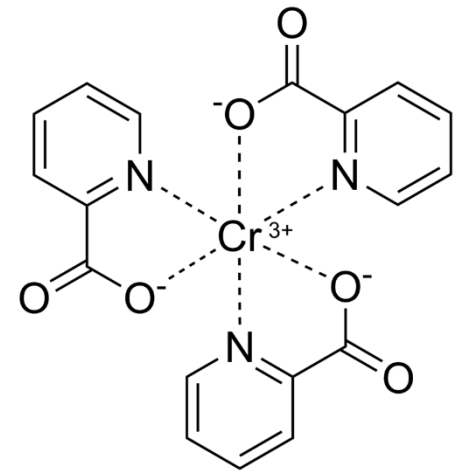
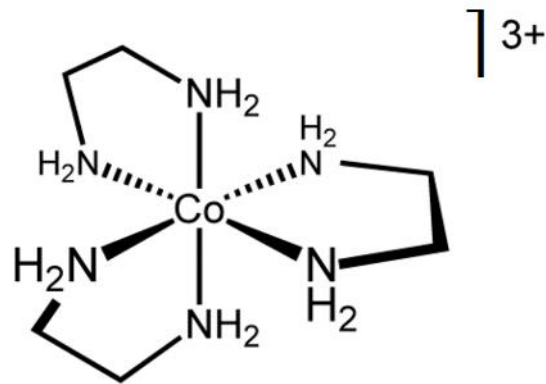
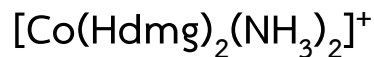
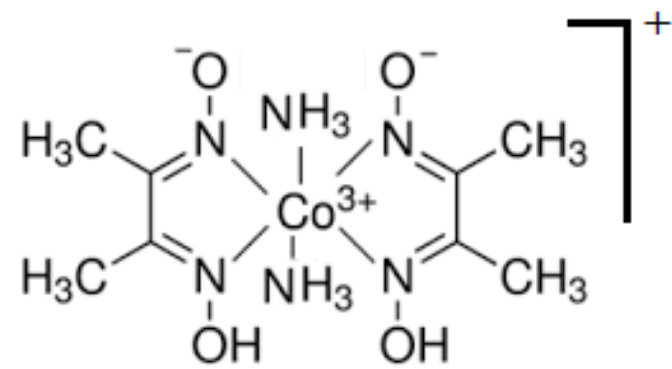
2,2'-Bipyridine
(bipy)



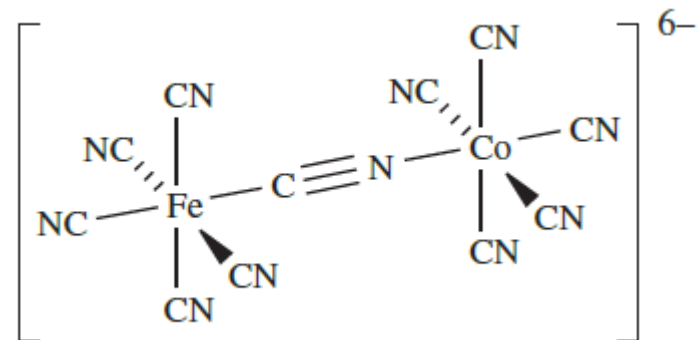
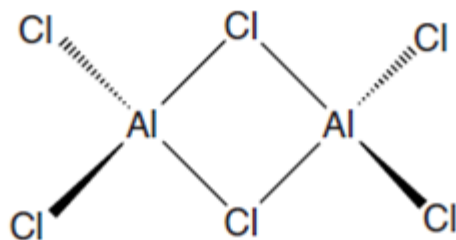
4,4'-Bipyridine
(bipy)

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

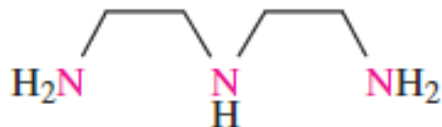
ลิแกนด์ที่มี donor atom ≥ 2 อะตอม ที่สร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลางเพียง 1 อะตอมในเวลาเดียวกัน ซึ่งจะเรียกสารประกอบที่เกิดขึ้นว่า “Chelate (คีเลต)”



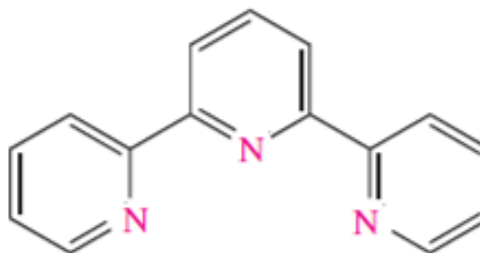
Bridging ligands: ลิแกนด์ที่สร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลางได้มากกว่า 1 อะตอม



Tridentate ligands

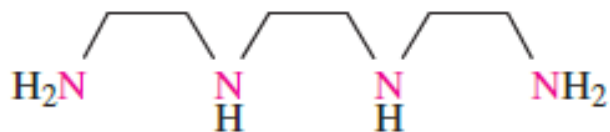


diethylenetriamine (dien)

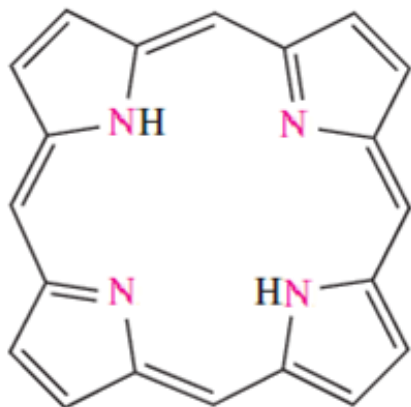


terpyridine (terpy)

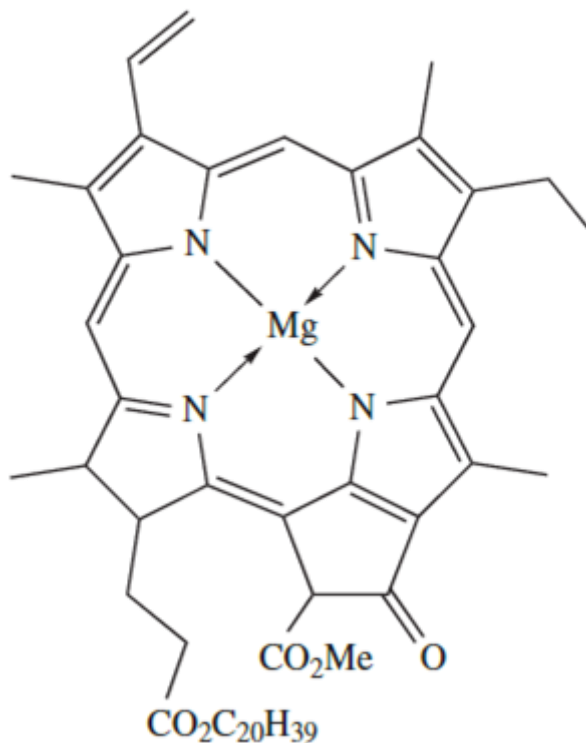
Tetradentate ligands



triethylenetetraamine (trien)

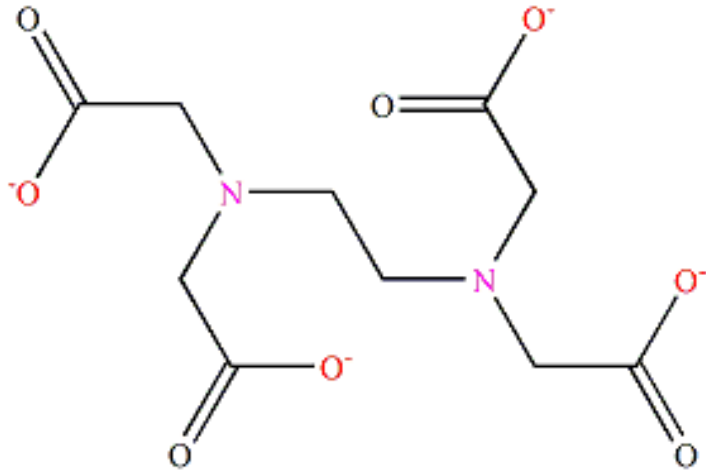


porphyrin

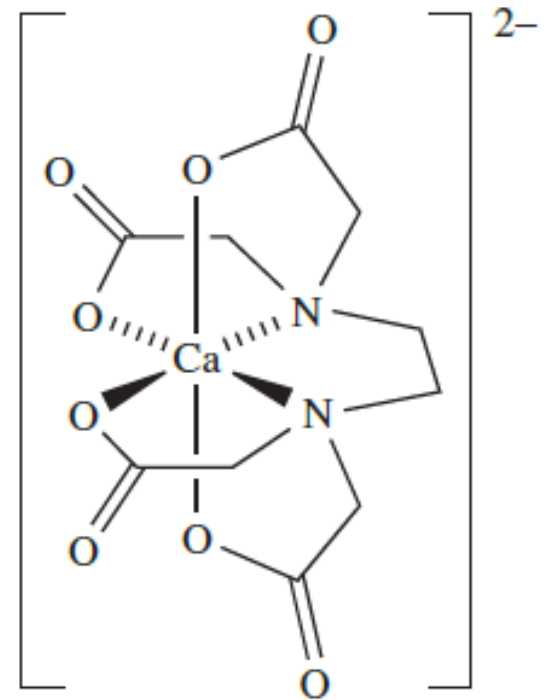


“Chlorophyll a”

Hexadentate ligand



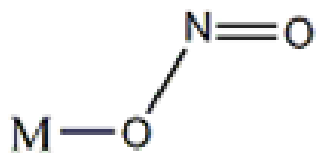
N,N,N',N'-Ethylenediaminetetraacetate ion
(EDTA⁴⁻)



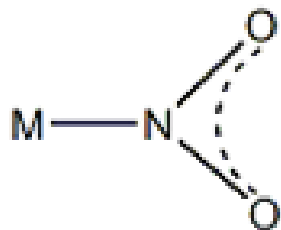
การไทเทรตหาความกระด้างของน้ำ



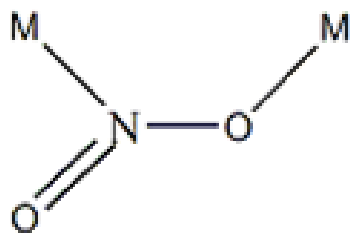
ตัวอย่าง รูปแบบการโคออร์ดิเนตของ nitrite ion (NO_2^-)



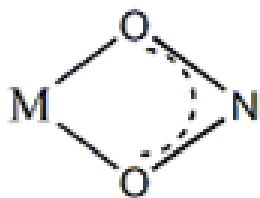
monodentate nitrito- $\text{K} \text{O} \Rightarrow$ **nitrito**



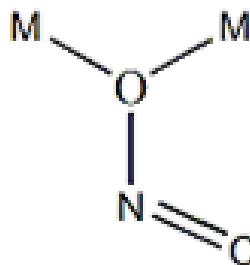
monodentate nitrito- $\text{K} \text{N} \Rightarrow$ **nitro**



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)

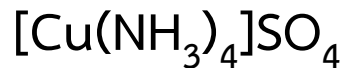
2. ในส่วนของ coordination sphere ให้อ่านชื่อลิแกนด์ก่อน (เรียงตามลำดับอักษร ไม่เกี่ยวกับคำนำหน้าที่ใช้บอกจำนวนลิแกนด์) แล้วตามด้วยชื่อของโลหะอะตอมกลาง และในกรณีที่ลิแกนด์ซับซ้อนให้ใส่ชื่อลิแกนด์ไว้ในวงเล็บ

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

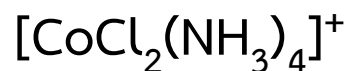
ในกรณีที่ลิแกนด์ที่มีชื่อขึ้นต้นด้วย di, tri, tetra, ... หรือเป็นลิแกนด์ที่ซับซ้อน การบอกจำนวนให้ใช้ bis, tris, tetrakis, ...

คำที่ใช้ในการบอกจำนวนลิแกนด์

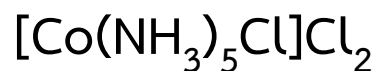
No. of ligands	1 st prefix	2 nd prefix
2	di	bis
3	tri	tris
4	tetra	tetrakis
5	penta	pentakis
6	hexa	hexakis
7	hepta	heptakis
8	octa	octakis
9	nona	nonakis
10	deca	decakis



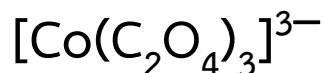
tetraamminecopper(II) sulfate



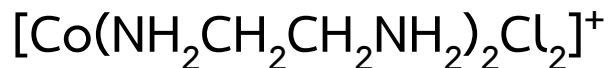
tetraamminedichlorocobalt(III) ion



pentaamminechlorocobalt(III) chloride



tris(oxalato)cobaltate(III) ion



dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III) ion

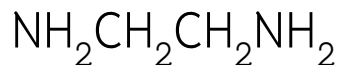
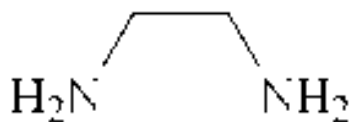
4. การอ่านชื่อลิแกนด์

4.1 กรณียลิแกนด์มีประจุลบ

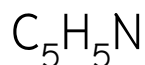
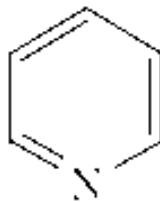
- ลิแกนด์ที่มีชื่อลงท้ายด้วย -ide ให้ตัด -ide แล้วเติม “o”
- ลิแกนด์ที่มีชื่อลงท้ายด้วย -ide, -ite, -ate ให้ตัด “e” และเติม “o”

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^- : dimethylglyoximate		CO_3^{2-} , carbonate	carbonato
$\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$ (acac $^-$) : acetylacetonato		SO_4^{2-} , sulfate	sulfato
EDTA^{4-} , ethylenediaminetetraacetate $\Rightarrow$ ethylenediaminetetraacetato			

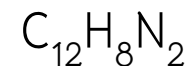
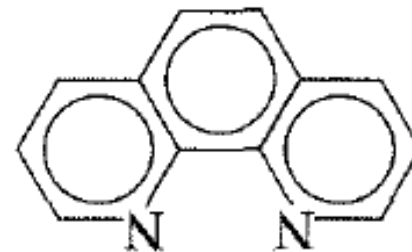
4.2 กรณีสี่ลิแกนด์มีประจุบวก หรือเป็นโมเลกุลที่ไม่มีประจุให้อ่านชื่อตามเดิม



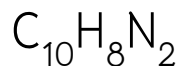
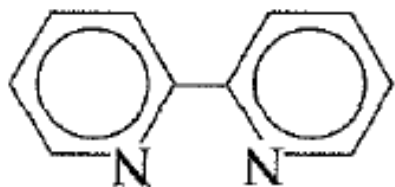
Ethylenediamine (en)



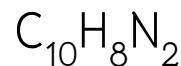
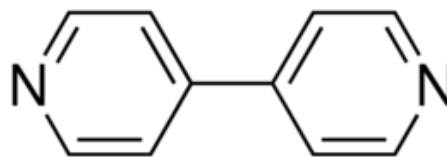
pyridine (py)



1,10-phenanthroline (phen)



2,2'-bipyridine (2,2'- bipy)



4,4'-bipyridine (4,4'- bipy)

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

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

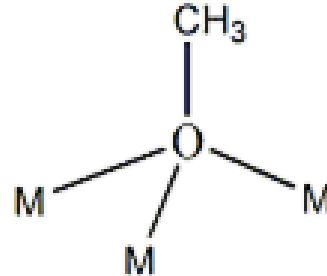
thiocyanato-**K**N $\Rightarrow$ SCN^- ($\underline{\text{N}}\text{CS}^-$) ที่ใช้ N เป็น donor atom

4.5 กรณีที่ลิแกนด์เป็น “bridging ligand”

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

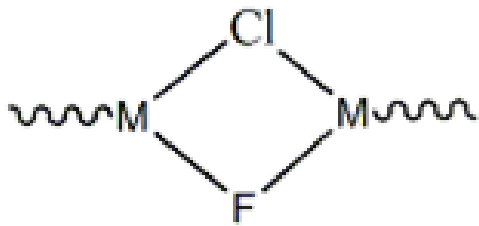


μ -oxo

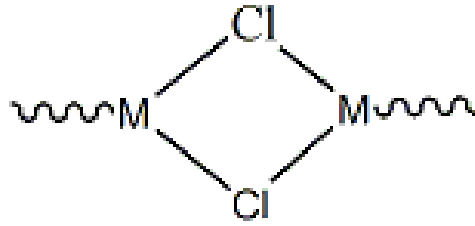


μ_3 -methoxo

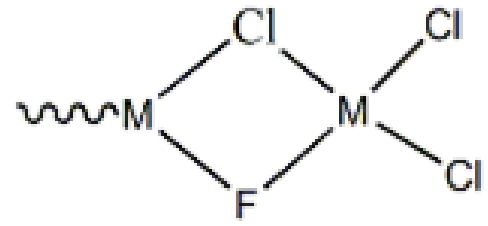
- กรณีที่ bridging ligand มีมากกว่า 1 ตัว ให้บอกจำนวน และเรียงชื่อตามลำดับอักษร เช่นเดียวกับการอ่านชื่อลิแกนด์ทั่วไป และหากลิแกนด์ชนิดเดียวกันเป็นทั้ง bridging และ non-bridging ให้อ่านชื่อ bridging ligand ก่อน



μ -chloro- μ -fluoro



di- μ -chloro



μ -chlorodichloro- μ -fluoro

5. การอ่านชื่อโลหะอะตอมกลาง (ให้ระบุเลขออกซิเดชันของโลหะด้วย)

5.1 กรณิเขตโคออร์ดิเนชันเป็นกลาง หรือ มีประจุบวก

อ่านชื่อโลหะตามภาษาอังกฤษปกติ

5.2 กรณิเขตโคออร์ดิเนชันเป็นประจุลบ

ให้อ่านชื่อภาษาอังกฤษของโลหะแล้วลง
ท้ายด้วย -ate แต่มีโลหะบางตัว จะใช้ชื่อ
ภาษาละติน ลงท้ายด้วย -ate

โลหะ	ชื่อโลหะ	ชื่อโลหะในไอออน เชิงซ้อน <u>ประจุลบ</u>
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

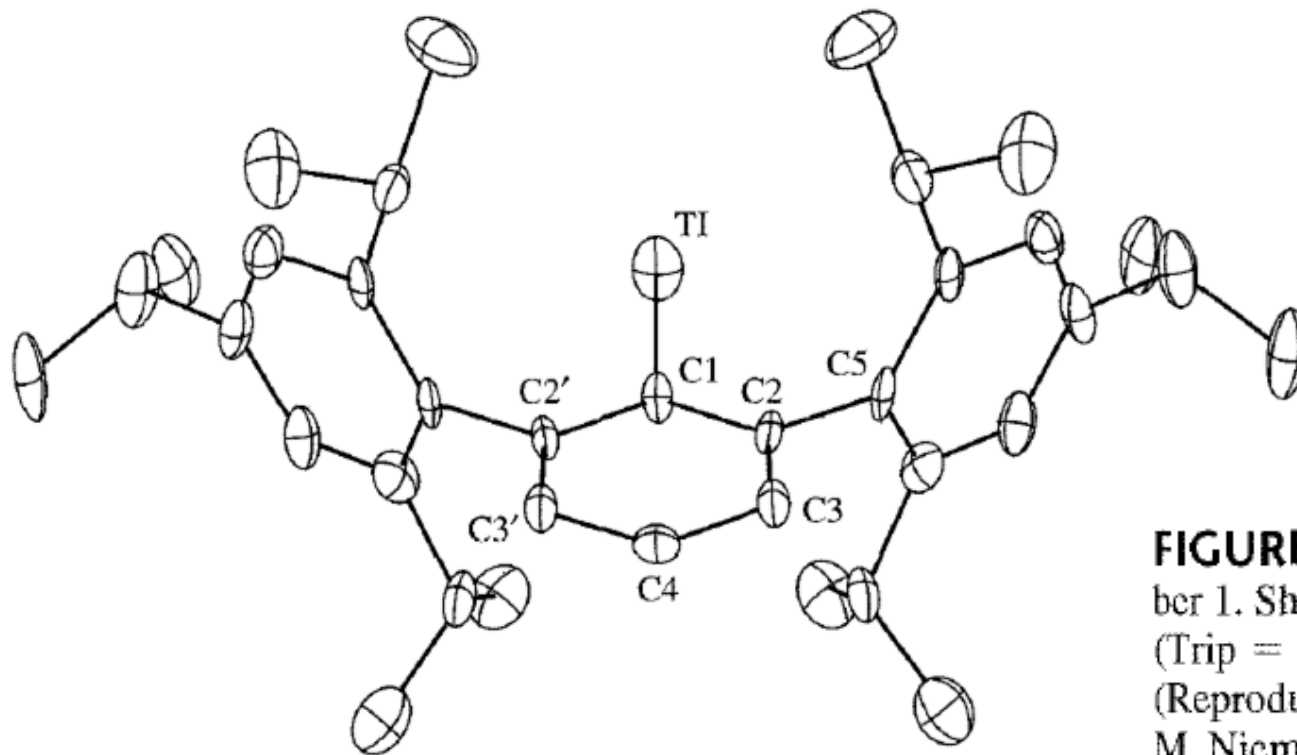
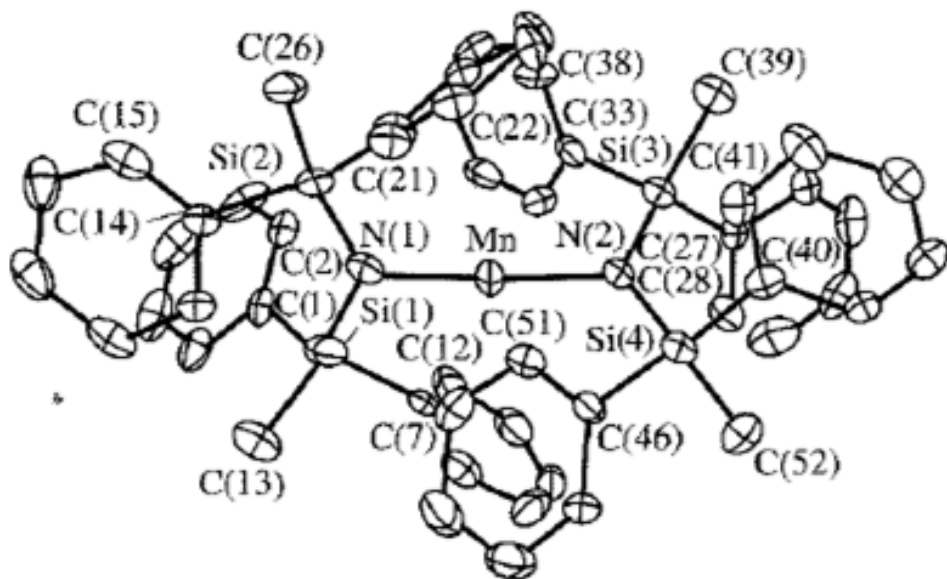


FIGURE 9-21 Coordination Number 1. Shown is 2,6-Trip₂C₆H₃Tl (Trip = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂). (Reproduced with permission from M. Niemeyer and P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, 37, 1277.)

❖ 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 ($\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$)

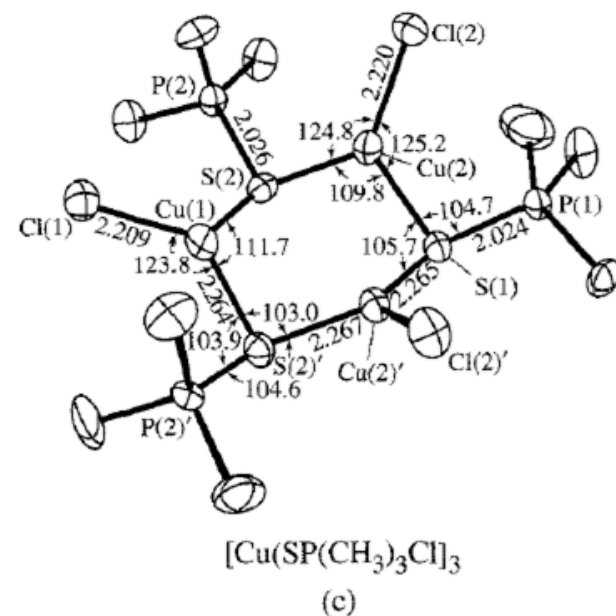
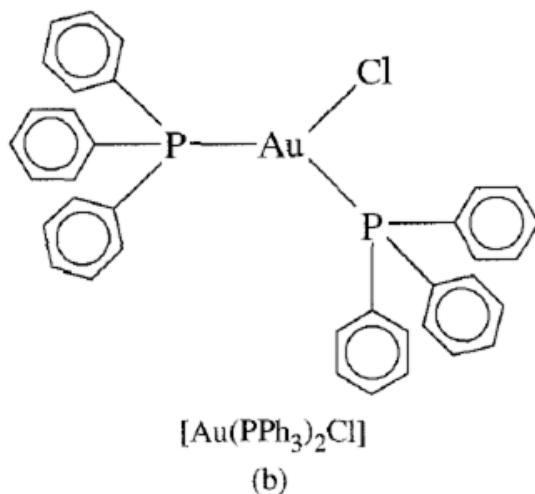
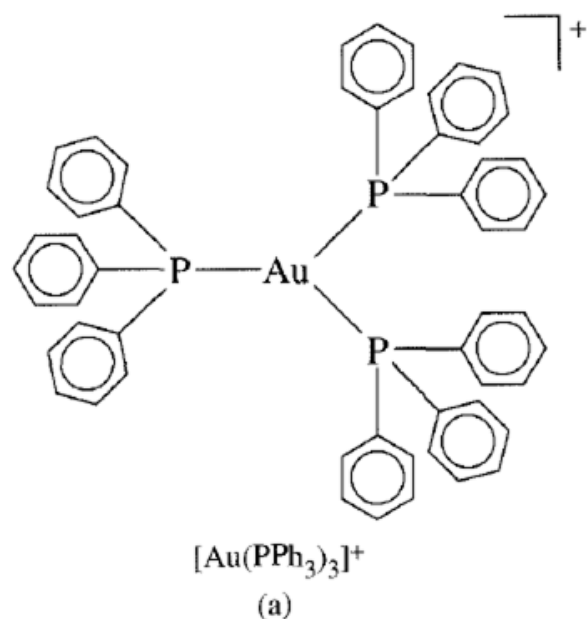
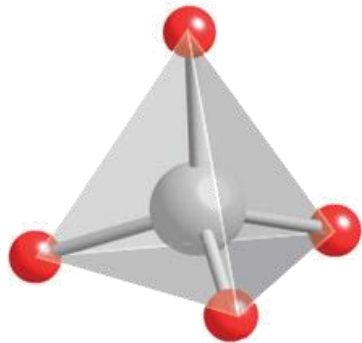


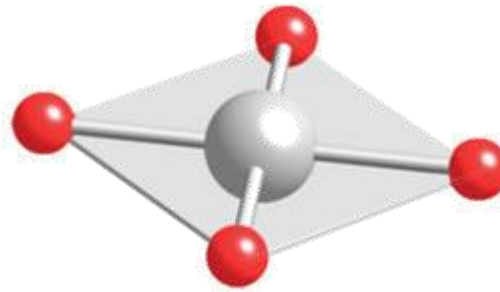
FIGURE 9-23 Complexes with Coordination Number 3. [(c) reproduced with permission from J. A. Tiethof, J. K. Stalick, and D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1170. © 1973 American Chemical Society.]

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

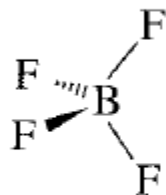
d^6 : $[\text{FeCl}_4]^{2-}$, $[\text{FeI}_4]^{2-}$;

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

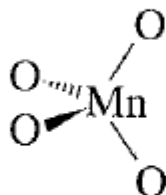
d^8 : $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{NiBr}_4]^{2-}$;

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

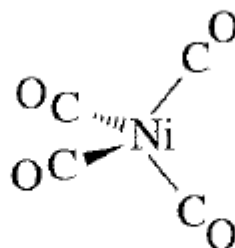
d^{10} : $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{HgBr}_4]^{2-}$, $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.



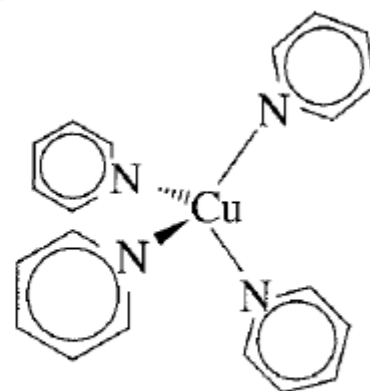
BF_4^-



MnO_4^-



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



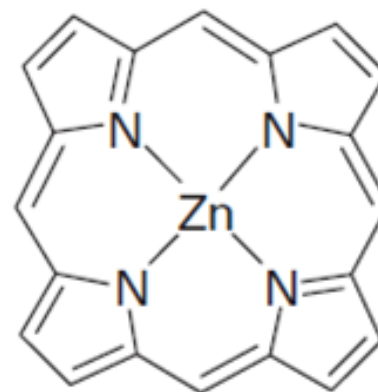
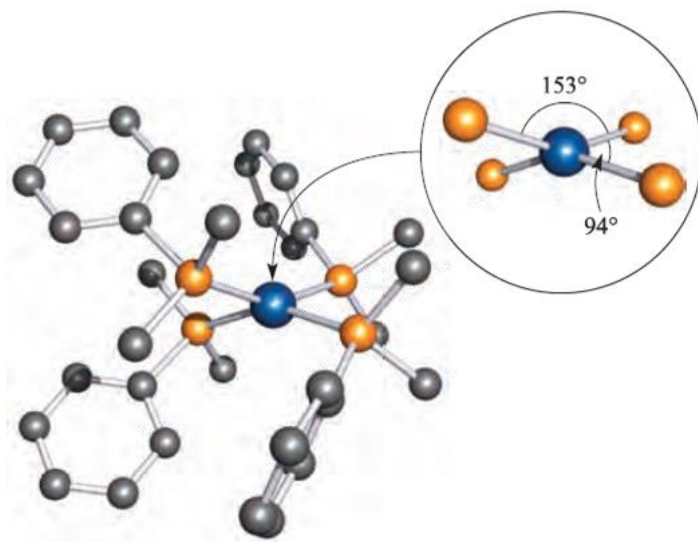
$[\text{Cu}(\text{py})_4]^+$

❖ สารประกอบที่มีรูปทรงเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบ (square planar)

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

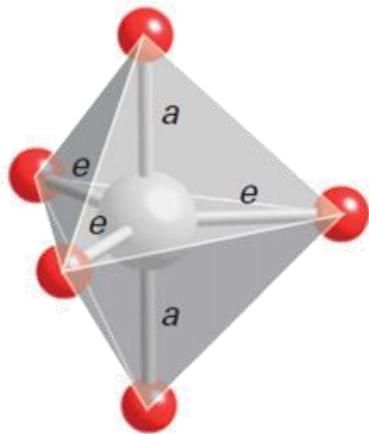


- อาจเกิดกับ tetradentate ligand ที่ “rigid” มากๆ
- มี *cis*- หรือ *trans*- isomer ได้

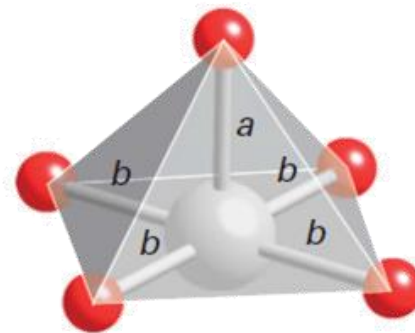


สารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 5

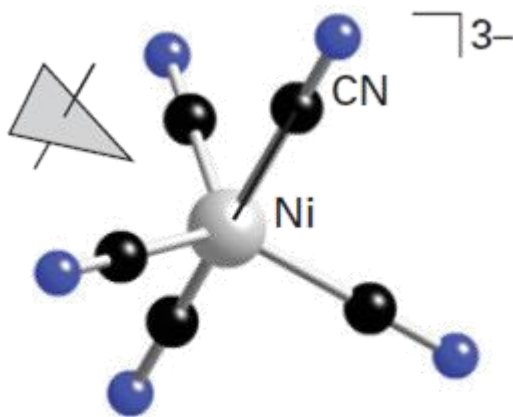
- โดยทั่วไปจะมีรูปร่างเป็นพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramid) และ พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (square pyramid)



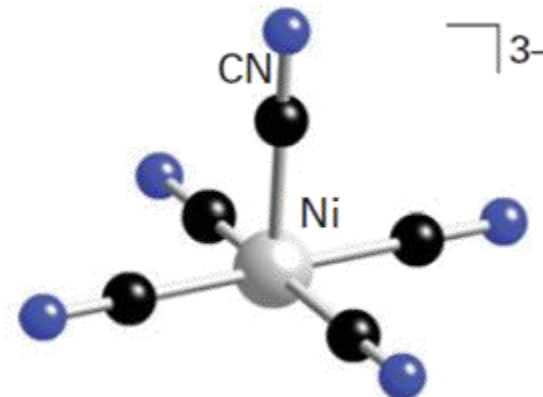
“trigonal bipyramid”



“square pyramid”



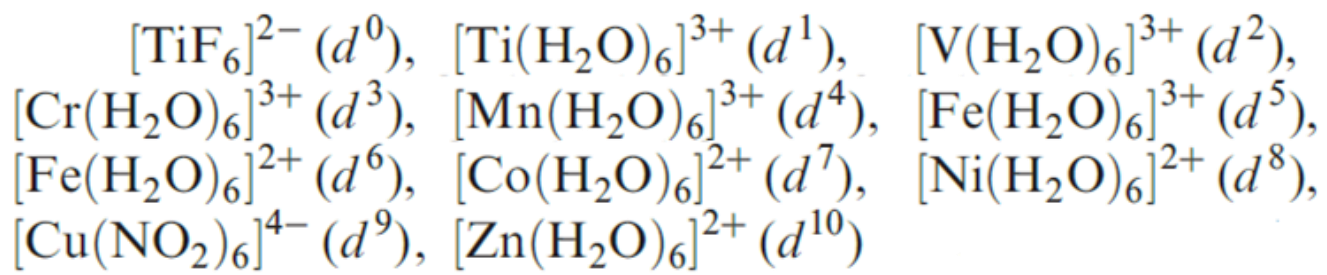
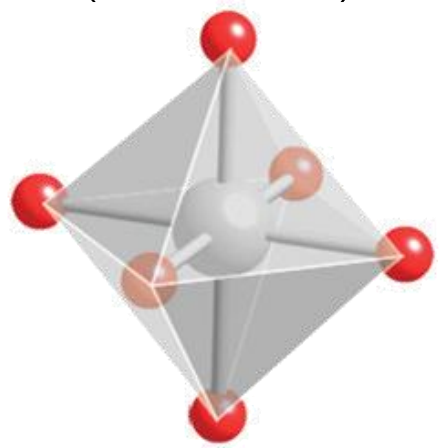
$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, trigonal bipyramidal



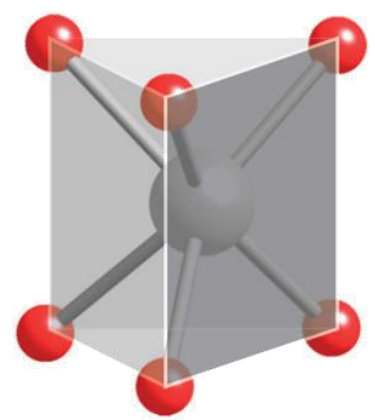
$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, square pyramidal

สารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6

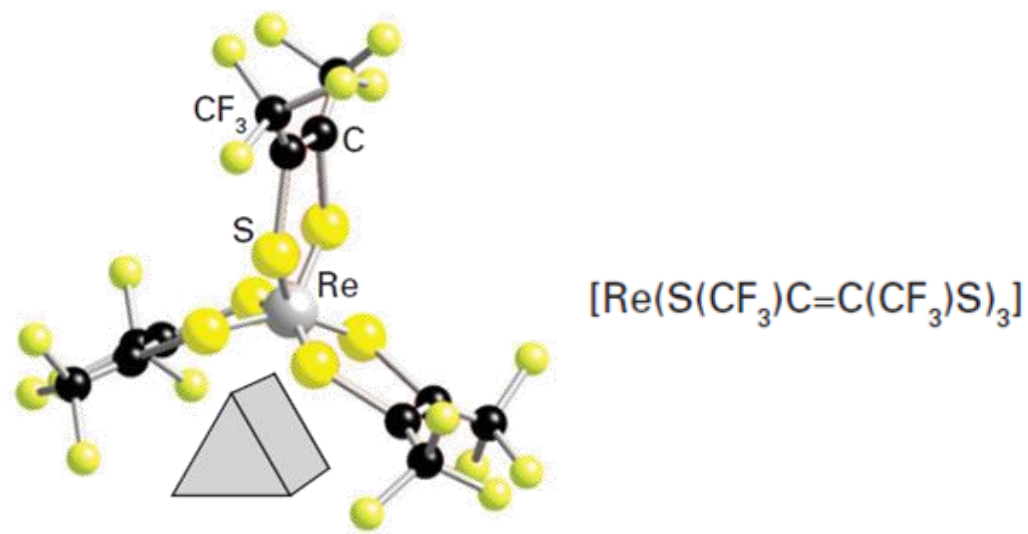
- เป็นสารประกอบที่พบมากที่สุด และโดยทั่วไปจะมีรูปร่างเป็นทรงเหลี่ยมแปดหน้า (octahedral)



- รูปทรงแบบ trigonal prismatic ก็พบได้เช่นกัน แต่พบน้อยกว่า



Trigonal prism

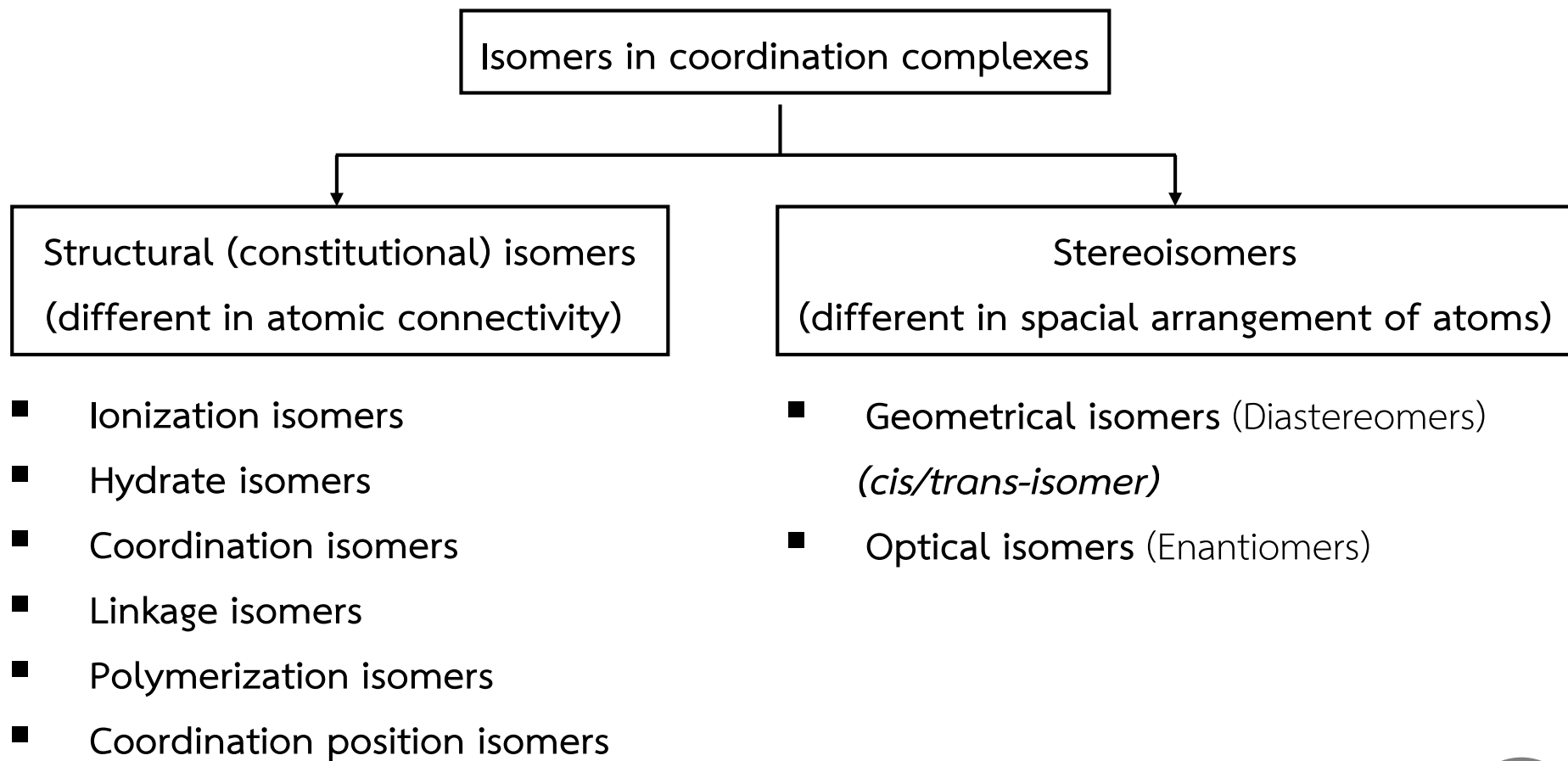


โครงสร้างของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

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)

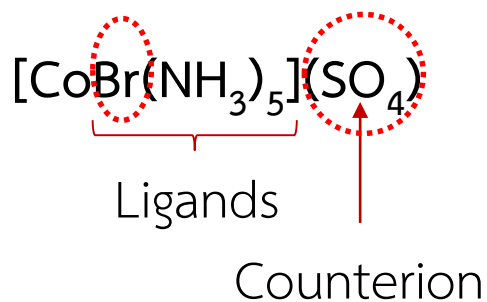
“สารประกอบที่มีองค์ประกอบของสูตรเคมีเหมือนกัน
แต่มีการจัดเรียงตัว หรือมีตำแหน่งของอะตอมต่างกัน”



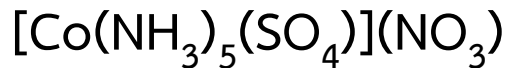
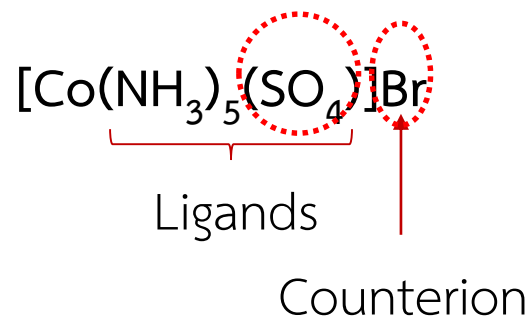
ไอโซเมอร์โครงสร้าง (Structural/Constitutional isomers)

❖ Ionization (ion-ion exchange) isomers

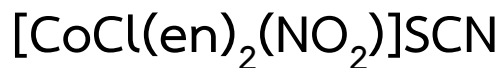
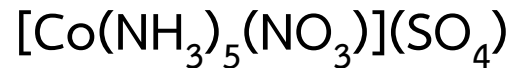
มีการแลกเปลี่ยนไอออนภายในและภายนอก coordination sphere



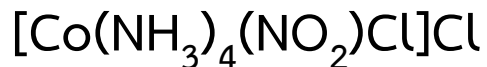
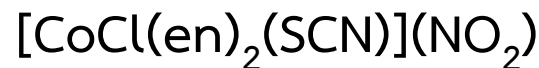
และ



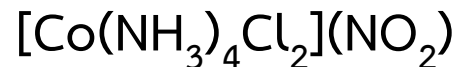
และ

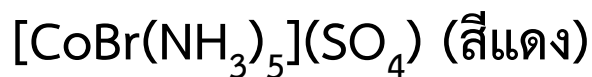


และ

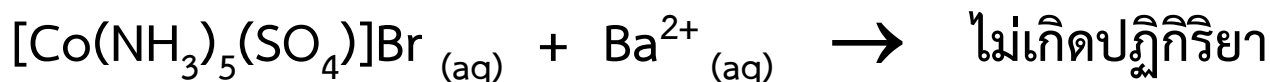
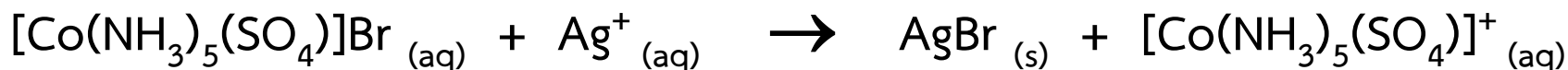
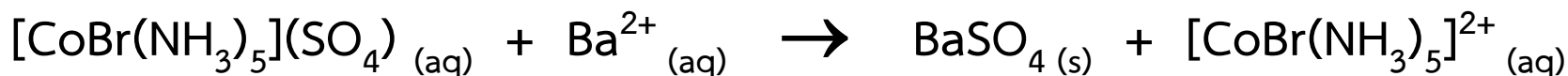
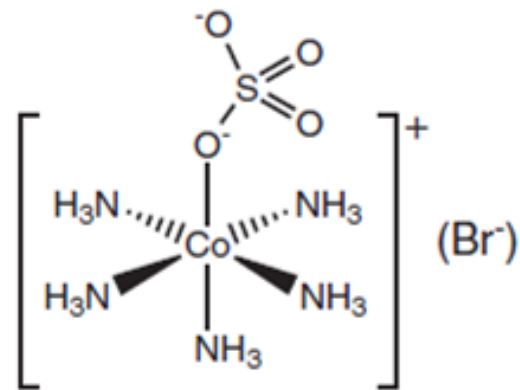
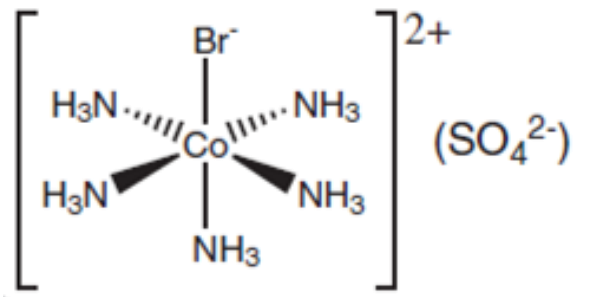


และ



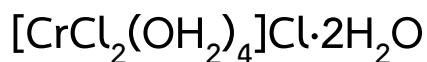
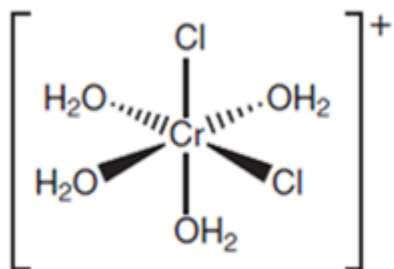
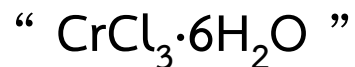


และ

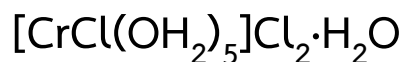
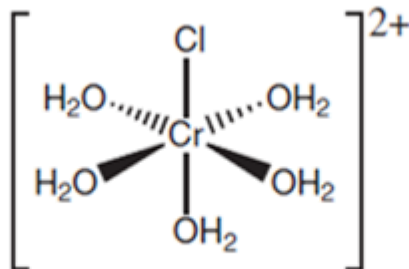


❖ Hydrate (Solvate) isomers

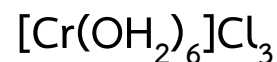
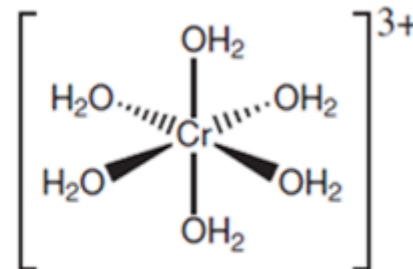
มีการแลกเปลี่ยนโมเลกุลน้ำ (ตัวทำละลายอื่นๆ) ภายในและภายนอก coordination sphere



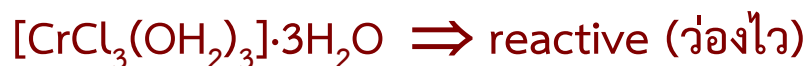
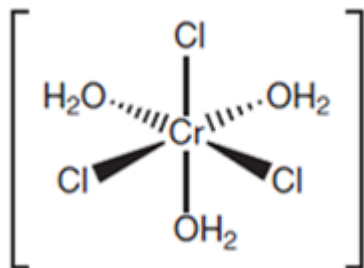
สีเขียวเข้ม



สีเขียวอ่อน

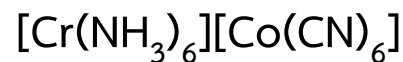
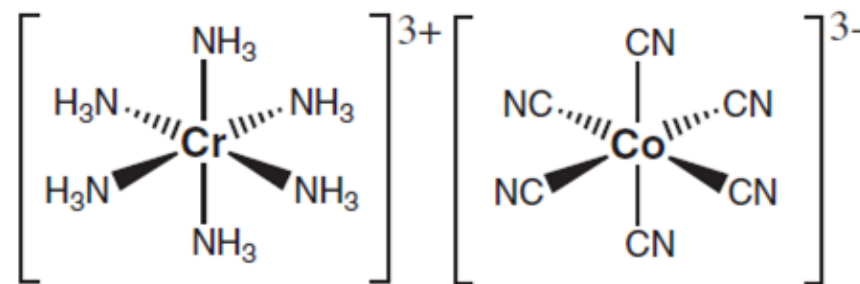
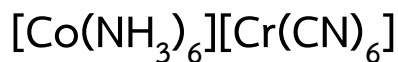
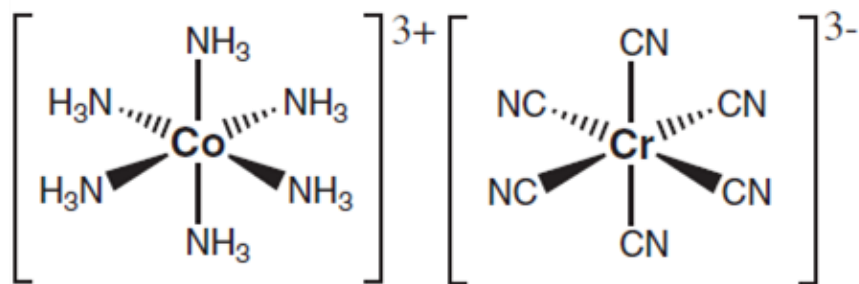


สีม่วง

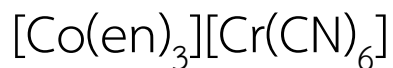


❖ Coordination isomers

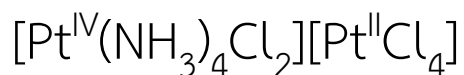
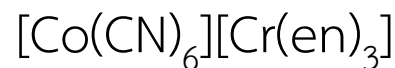
เกิดเมื่อทั้งไอออนบวกและไอออนลบเป็นสารเชิงซ้อน และมีการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ระหว่าง coordination sphere



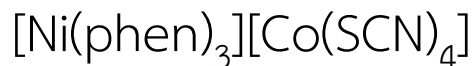
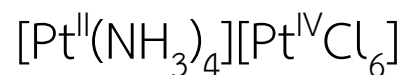
ตัวอย่างอื่นๆ



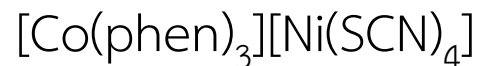
และ



และ

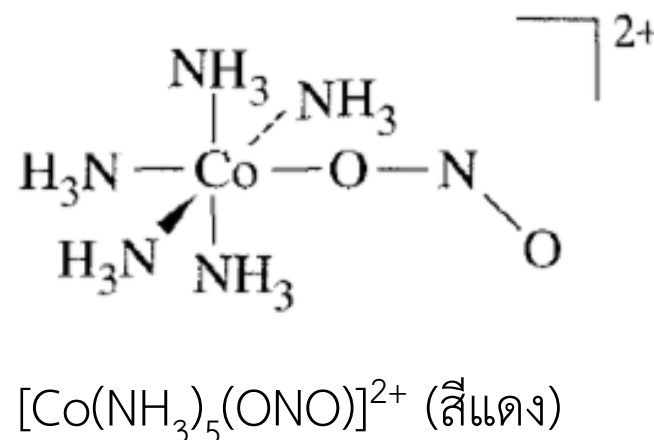
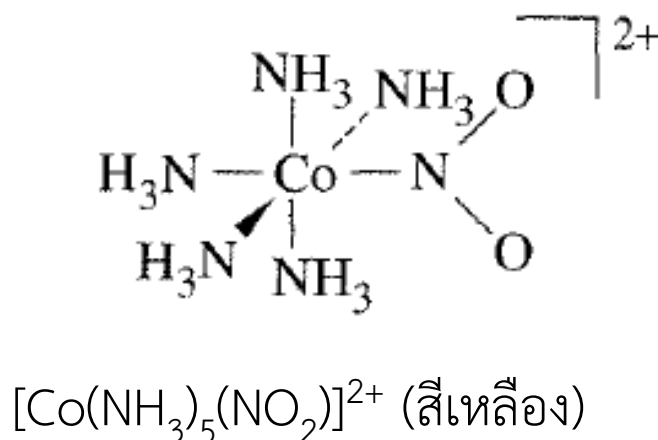
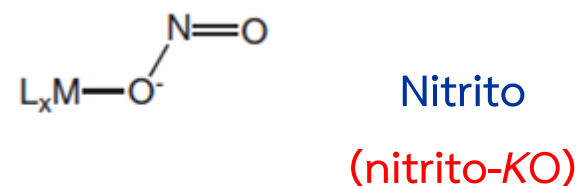
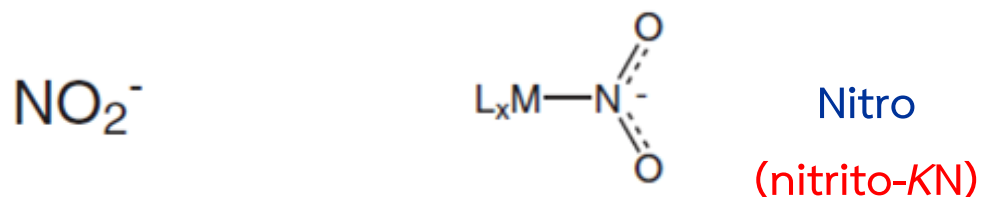


และ

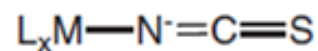


❖ Linkage isomers

สารประกอบมีลิแกนด์เหมือนกัน แต่เกิดพันธะกับโลหะด้วย donor atom ที่ต่างกัน



Thiocyanato
Thiocyanato-KS



Isothiocyanato
Thiocyanato-KO

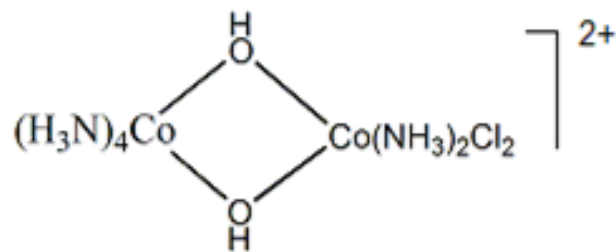
❖ Polymerization isomers

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

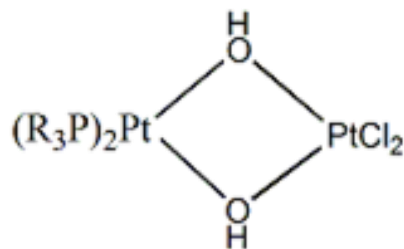
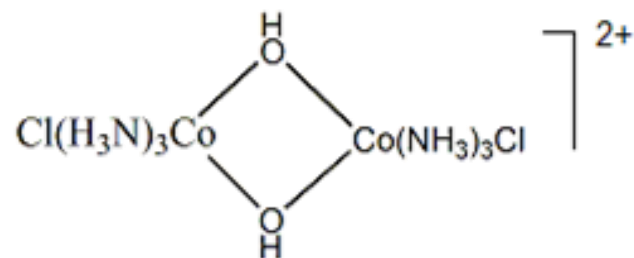


❖ Coordination position isomer

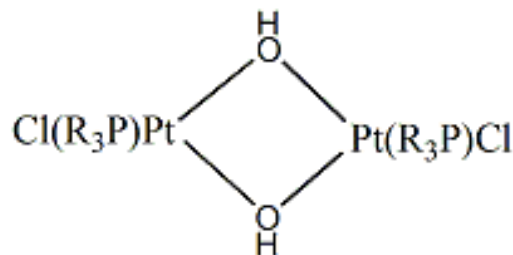
มีโลหะอะตอมกลางมากกว่า 1 อะตอม และมีการกระจายตัวของลิแกนด์ระหว่างโลหะทั้งสองต่างกัน



และ



และ



Stereoisomers

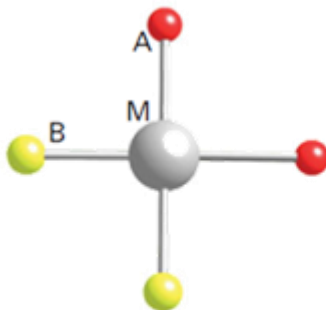
■ Geometrical isomers

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

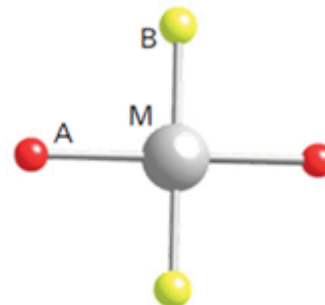
Square planar complexes



cis



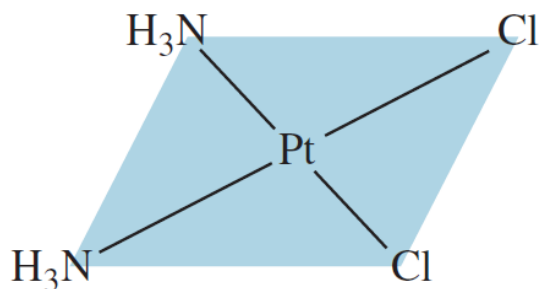
cis-[MA₂B₂]



trans-[MA₂B₂]

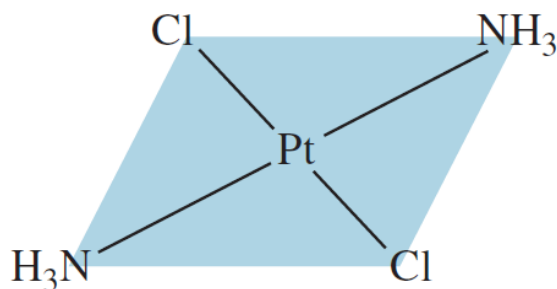


trans



cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂]

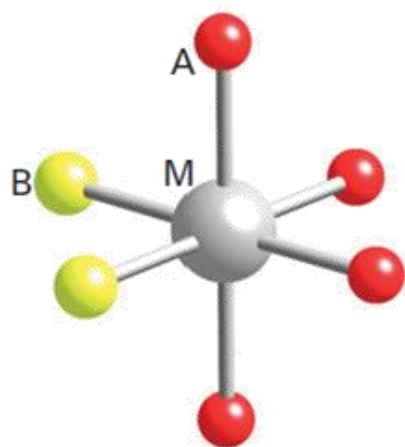
cis-diamminedichloroplatinum(II)



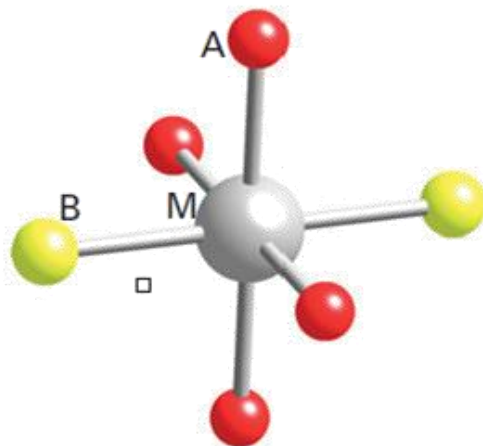
trans-[Pt(NH₃)₂Cl₂]

trans-diamminedichloroplatinum(II)

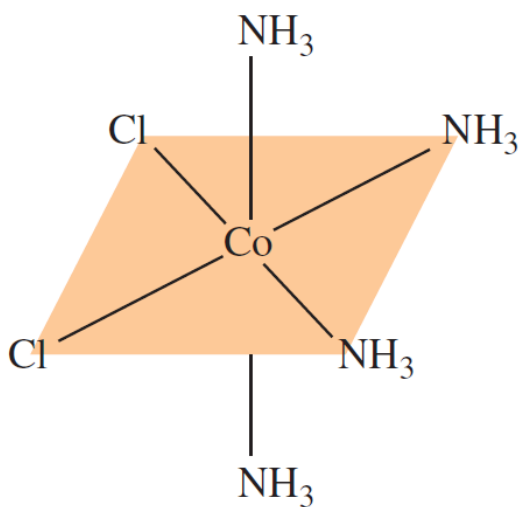
Octahedral complexes



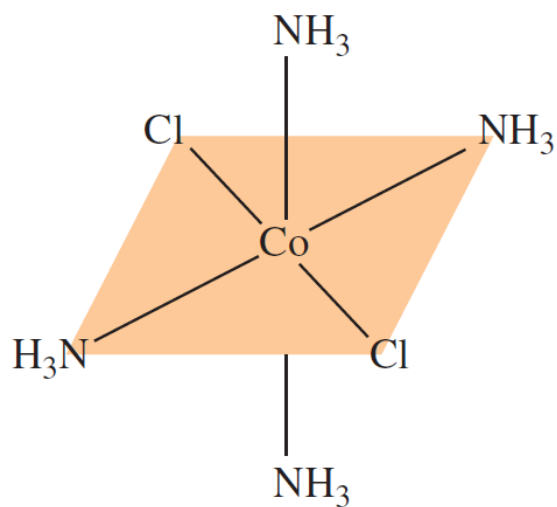
cis-[MA₄B₂]



trans-[MA₄B₂]



cis-[Co(NH₃)₄Cl₂]



trans-[Co(NH₃)₄Cl₂]

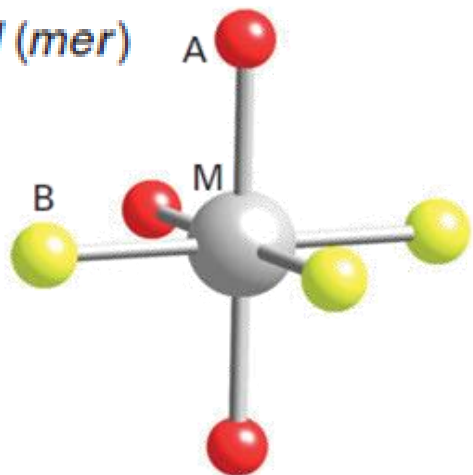


cis-

trans-

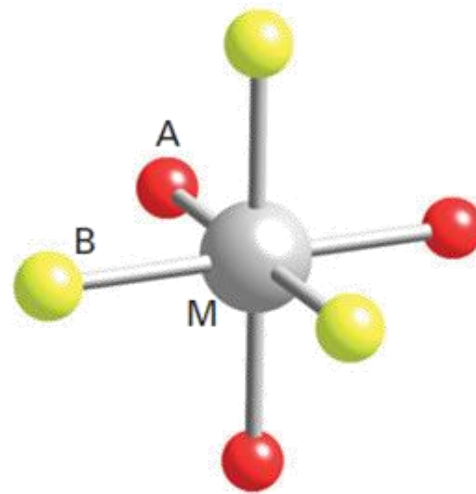
Octahedral complexes

meridinal (mer)

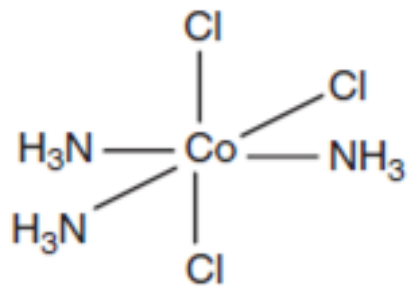


mer-[MA₃B₃]

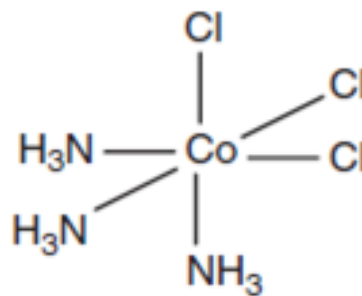
facial (fac)



fac-[MA₃B₃]



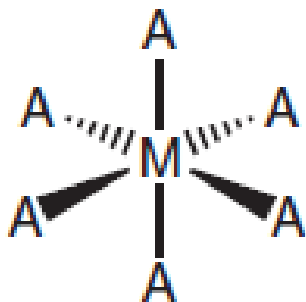
mer-triamminetrichlorocobalt(III)



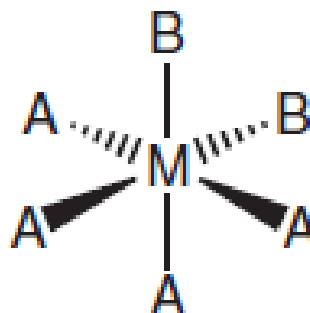
fac-triamminetrichlorocobalt(III)

Octahedral complexes

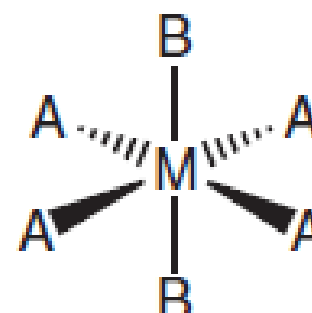
$\text{MA}_6 \Rightarrow 1 \text{ isomer}$



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

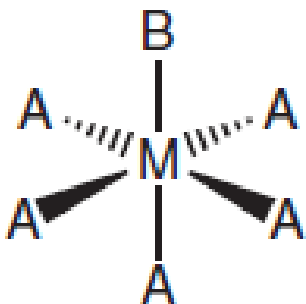


cis

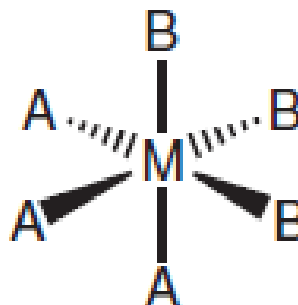


trans

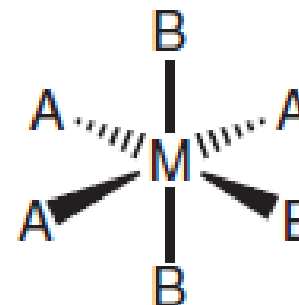
$\text{MA}_5\text{B} \Rightarrow 1 \text{ isomer}$



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

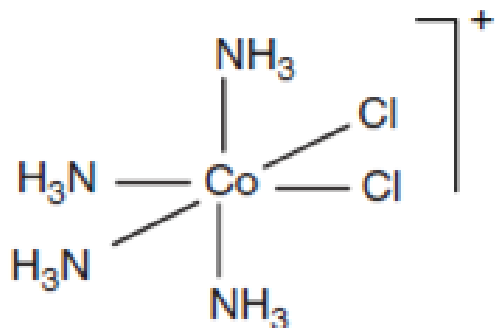


fac



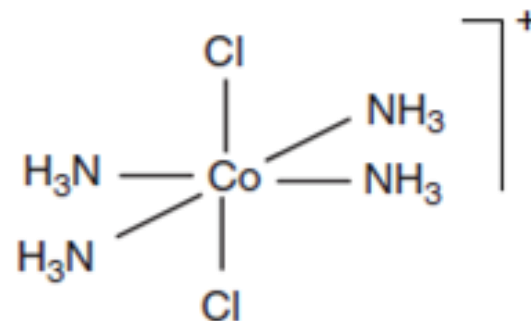
mer

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



Cis (violet)

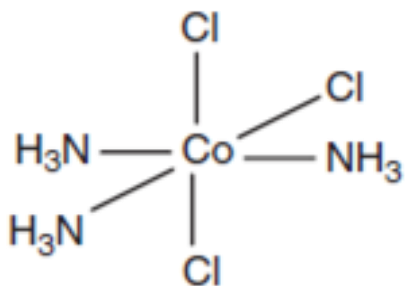
cis-tetraamminedichloridocobalt(III) ion



Trans (green)

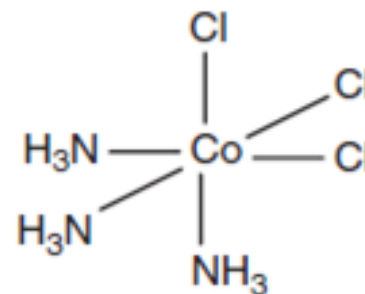
trans-tetraamminedichloridocobalt(III) ion

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



meridinal (*mer*)

mer-triamminetrichloridocobalt(III)



facial (*fac*)

fac-triamminetrichloridocobalt(III)

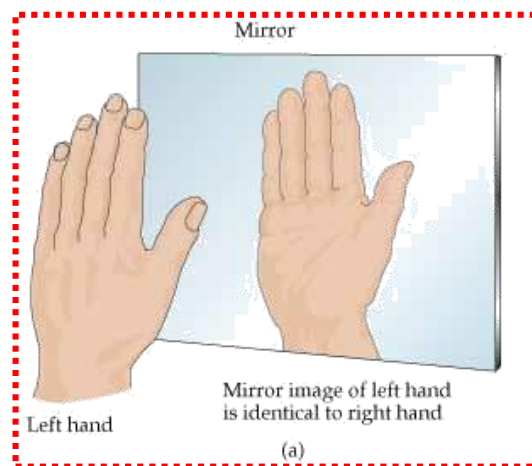
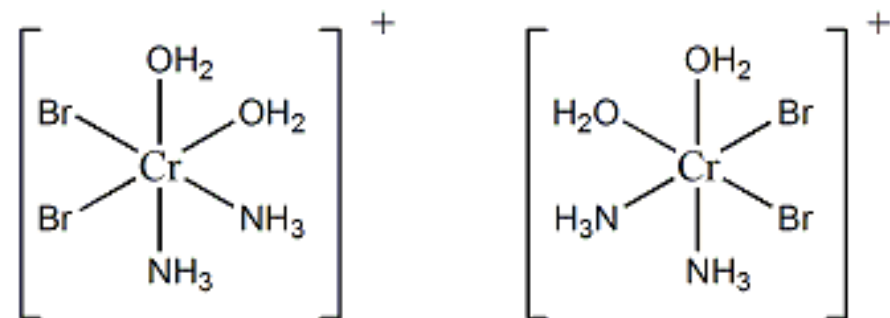
$\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2 \Rightarrow ?$ Geometrical isomers

■ 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

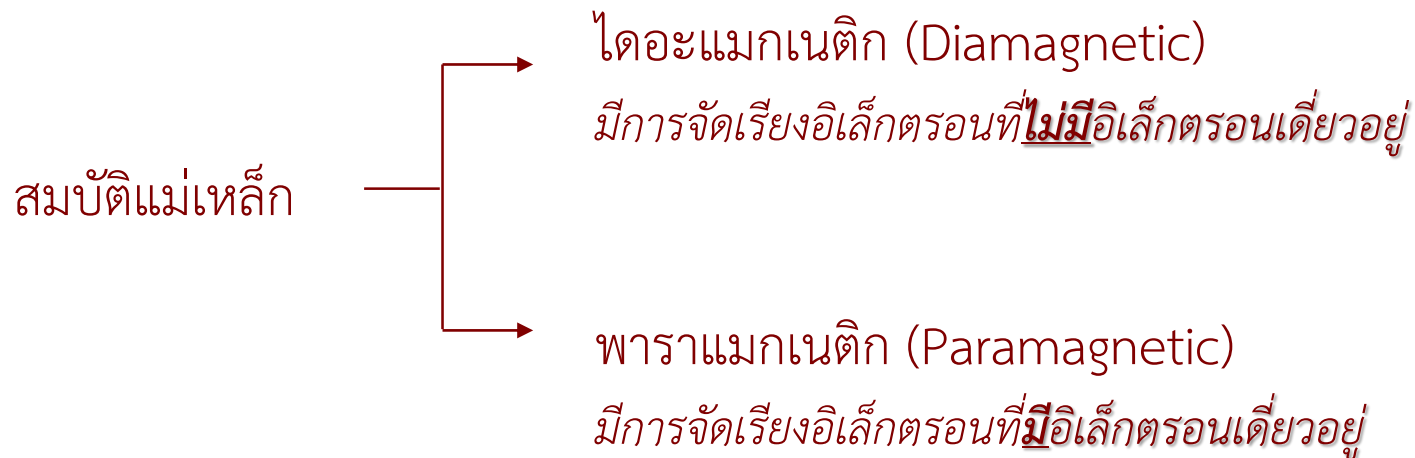
- ❖ ทฤษฎีพันธะแลนซ์ (Valence Bond Theory: VBT)
- ❖ ทฤษฎีสนามผลึก (Crystal Field Theory: CFT)
- ❖ ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory: MOT)

Valence Bond Theory: VBT

- การเกิดพันธะในสารเชิงซ้อนมีพื้นฐานมาจากปฏิกิริยากรด-เบสตามนิยามของลิวอิส



- สามารถนำไปใช้บอกโครงสร้าง และสมบัติแม่เหล็กของสารเชิงซ้อนได้



Hybridization schemes

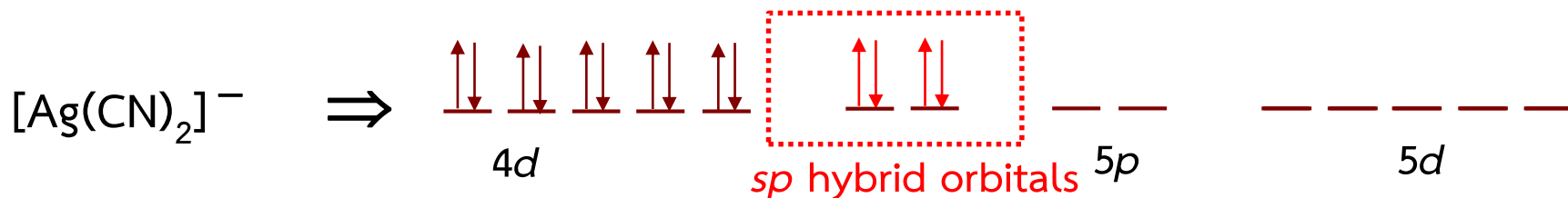
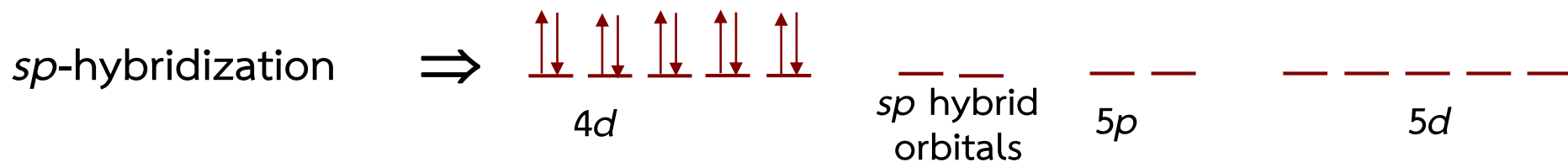
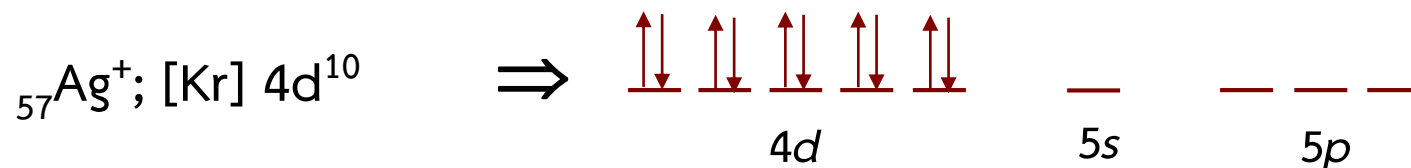
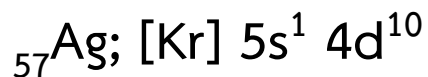
Coordination number	Arrangement of donor atoms	Hybrid orbital description	Example
2	Linear	sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	Trigonal planar	sp^2	$[\text{HgI}_3]^-$
4	Tetrahedral	sp^3	$[\text{FeBr}_4]^{2-}$
4	Square planar	$sp^2 d$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	Trigonal bipyramidal	$sp^3 d$	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
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																		19																	
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 [18.998, 18.999]		18 Ne neon 20.180 [20.179, 20.181]									
11 Na sodium 22.990 [22.989, 22.991]		12 Mg magnesium 24.305 [24.304, 24.307]		3 Sc scandium 44.956 [44.955, 44.957]		4 Ti titanium 47.867 [47.867, 47.868]		5 V vanadium 50.942 [50.941, 50.943]		6 Cr chromium 51.996 [51.996, 51.997]		7 Mn manganese 54.938 [54.937, 54.939]		8 Fe iron 55.845(2) [55.845, 55.846]		9 Co cobalt 58.933 [58.933, 58.934]		10 Ni nickel 58.693 [58.693, 58.694]		11 Cu copper 63.546(3) [63.546, 63.547]		12 Zn zinc 65.38(2) [65.38, 65.382]		13 Al aluminium 26.982 [26.981, 26.983]		14 Si silicon 28.086 [28.084, 28.088]		15 P phosphorus 30.974 [30.972, 30.976]		16 S sulfur 32.06 [32.059, 32.071]		17 Cl chlorine 35.45 [35.446, 35.457]		18 Ar argon 39.948 [39.942, 39.954]	
19 K potassium 39.098 [39.098, 39.099]		20 Ca calcium 40.078(4) [40.078, 40.079]		21 Sc scandium 44.956 [44.955, 44.957]		22 Ti titanium 47.867 [47.867, 47.868]		23 V vanadium 50.942 [50.941, 50.943]		24 Cr chromium 51.996 [51.996, 51.997]		25 Mn manganese 54.938 [54.937, 54.939]		26 Fe iron 55.845(2) [55.845, 55.846]		27 Co cobalt 58.933 [58.933, 58.934]		28 Ni nickel 58.693 [58.693, 58.694]		29 Cu copper 63.546(3) [63.546, 63.547]		30 Zn zinc 65.38(2) [65.38, 65.382]		31 Ga gallium 69.723 [69.723, 69.724]		32 Ge germanium 72.630(8) [72.630, 72.631]		33 As arsenic 74.922 [74.922, 74.923]		34 Se selenium 78.971(8) [78.971, 78.972]		35 Br bromine 79.904 [79.901, 79.907]		36 Kr krypton 83.798(2) [83.798, 83.799]	
37 Rb rubidium 85.468 [85.468, 85.469]		38 Sr strontium 87.62 [87.62, 87.63]		39 Y yttrium 88.906 [88.906, 88.907]		40 Zr zirconium 91.224(2) [91.224, 91.225]		41 Nb niobium 92.906 [92.906, 92.907]		42 Mo molybdenum 95.94 [95.94, 95.95]		43 Tc technetium 98.906 [98.906, 98.907]		44 Ru ruthenium 101.07(2) [101.07, 101.072]		45 Rh rhodium 102.91 [102.91, 102.92]		46 Pd palladium 106.42 [106.42, 106.43]		47 Ag silver 107.87 [107.87, 107.88]		48 Cd cadmium 112.41 [112.41, 112.42]		49 In indium 114.82 [114.82, 114.83]		50 Sn tin 118.71 [118.71, 118.72]		51 Sb antimony 121.76 [121.76, 121.77]		52 Te tellurium 127.60(3) [127.60, 127.61]		53 I iodine 126.90 [126.90, 126.91]		54 Xe xenon 131.29 [131.29, 131.30]	
55 Cs caesium 132.91 [132.91, 132.92]		56 Ba barium 137.33 [137.33, 137.34]		57-71 lanthanoids		72 Hf hafnium 178.49(2) [178.49, 178.492]		73 Ta tantalum 180.95 [180.95, 180.96]		74 W tungsten 183.84 [183.84, 183.85]		75 Re rhenium 186.21 [186.21, 186.22]		76 Os osmium 190.23(3) [190.23, 190.233]		77 Ir iridium 192.22 [192.22, 192.23]		78 Pt platinum 195.08 [195.08, 195.09]		79 Au gold 196.97 [196.97, 196.98]		80 Hg mercury 200.59 [200.59, 200.60]		81 Tl thallium 204.38 [204.38, 204.39]		82 Pb lead 207.2 [207.2, 207.21]		83 Bi bismuth 208.98 [208.98, 208.99]		84 Po polonium [209, 209.98]		85 At astatine [210, 210.98]		86 Rn radon [222, 222.98]	
87 Fr francium [223, 223.98]		88 Ra radium [226, 226.98]		89-103 actinoids		104 Rf rutherfordium [261, 261.98]		105 Db dubnium [262, 262.98]		106 Sg seaborgium [266, 266.98]		107 Bh bohrium [264, 264.98]		108 Hs hassium [277, 277.98]		109 Mt meitnerium [268, 268.98]		110 Ds darmstadtium [271, 271.98]		111 Rg roentgenium [272, 272.98]		112 Cn copernicium [285, 285.98]		113 Nh nihonium [284, 284.98]		114 Fl flerovium [289, 289.98]		115 Mc moscovium [288, 288.98]		116 Lv livermorium [293, 293.98]		117 Ts tennessine [289, 289.98]		118 Og oganesson [294, 294.98]	

57 La lanthanum 138.91 [138.91, 138.92]	58 Ce cerium 140.12 [140.12, 140.13]	59 Pr praseodymium 140.91 [140.91, 140.92]	60 Nd neodymium 144.24 [144.24, 144.25]	61 Pm promethium [145, 145.91]	62 Sm samarium 150.36(2) [150.36, 150.37]	63 Eu europium 151.96 [151.96, 151.97]	64 Gd gadolinium 157.25(3) [157.25, 157.26]	65 Tb terbium 158.93 [158.93, 158.94]	66 Dy dysprosium 162.50 [162.50, 162.51]	67 Ho holmium 164.93 [164.93, 164.94]	68 Er erbium 167.26 [167.26, 167.27]	69 Tm thulium 168.93 [168.93, 168.94]	70 Yb ytterbium 173.05 [173.05, 173.06]	71 Lu lutetium 174.97 [174.97, 174.98]
89 Ac actinium [227, 227.98]	90 Th thorium 232.04 [232.04, 232.05]	91 Pa protactinium 231.04 [231.04, 231.05]	92 U uranium 238.03 [238.03, 238.04]	93 Np neptunium [237, 237.98]	94 Pu plutonium [244, 244.98]	95 Am americium [243, 243.98]	96 Cm curium [247, 247.98]	97 Bk berkelium [247, 247.98]	98 Cf californium [251, 251.98]	99 Es einsteinium [252, 252.98]	100 Fm fermium [257, 257.98]	101 Md mendelevium [258, 258.98]	102 No nobelium [259, 259.98]	103 Lr lawrencium [262, 262.98]

สารประกอบที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 2

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



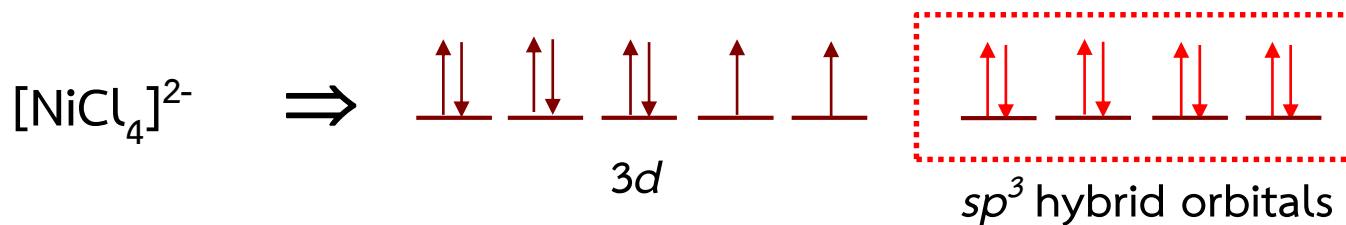
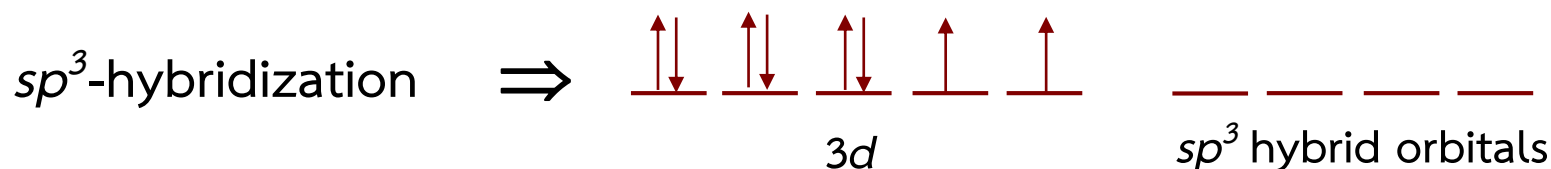
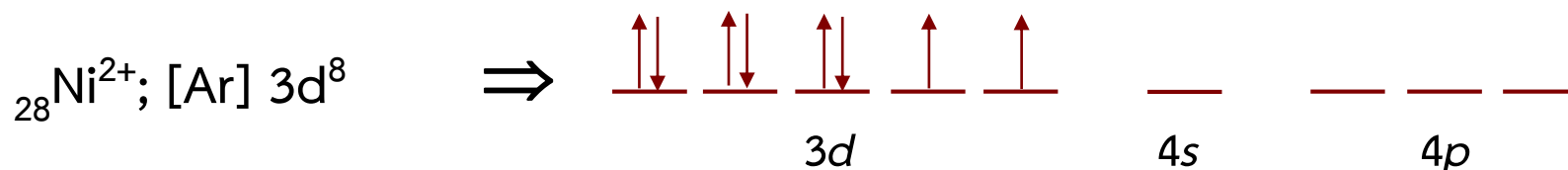
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (Diamagnetic) $\Rightarrow sp\text{-hybridization} \Rightarrow \text{Linear}$

สารประกอบที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4

พิจารณาไอออนเชิงซ้อนของ Ni^{2+} :

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

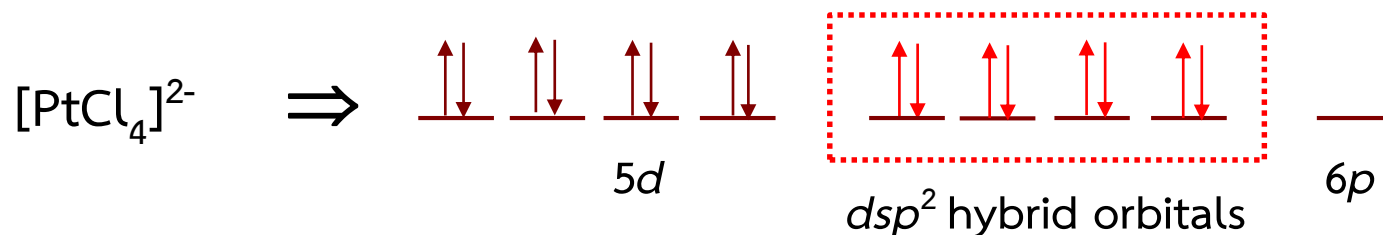
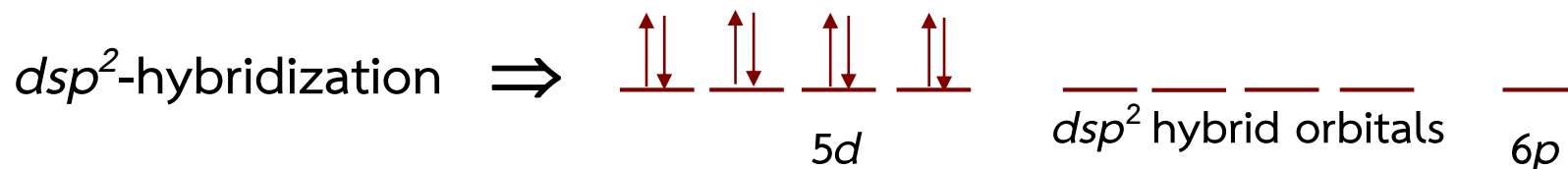
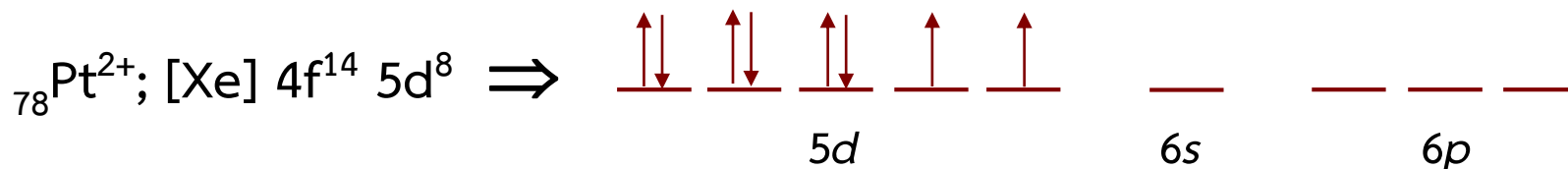
$_{28}\text{Ni}$; $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$



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

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

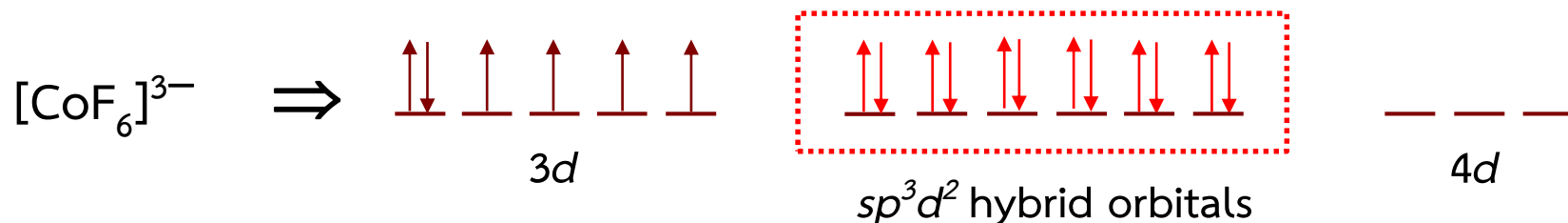
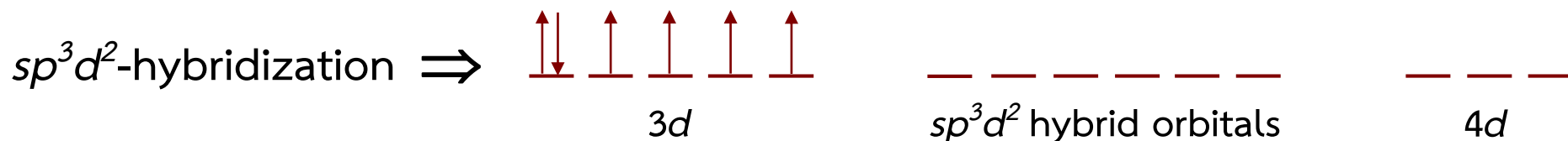
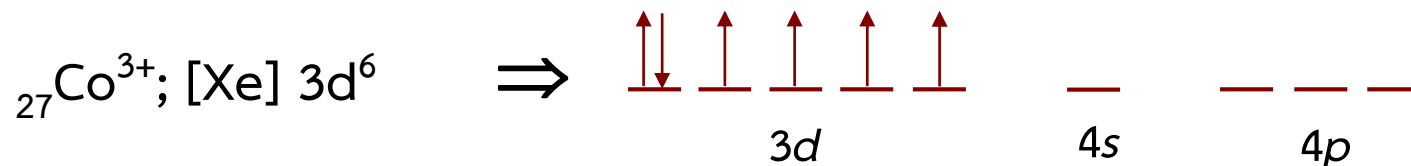
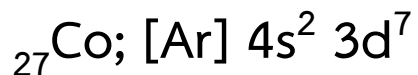
$_{78}\text{Pt}; [\text{Xe}] 6s^1 4f^{14} 5d^9$



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

สารประกอบที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6

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

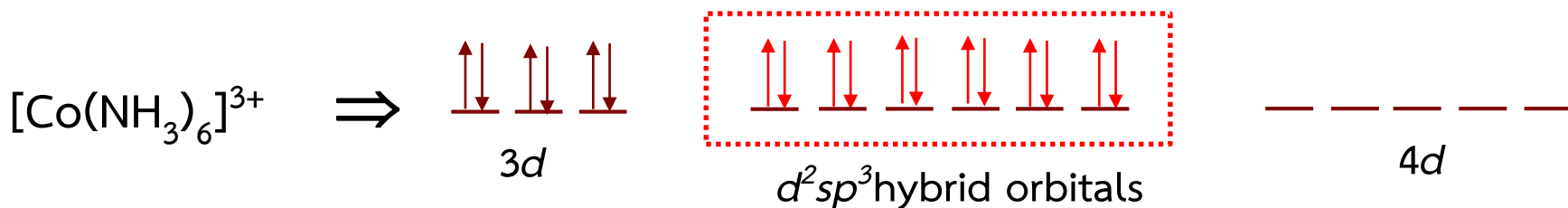
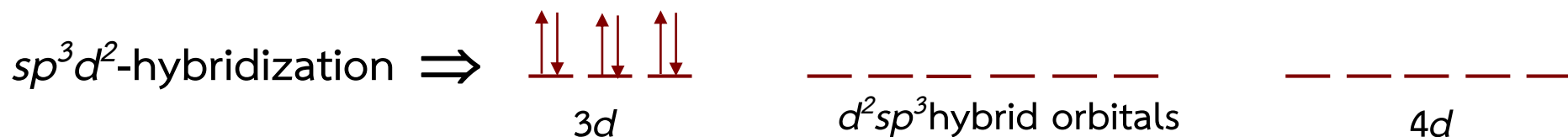
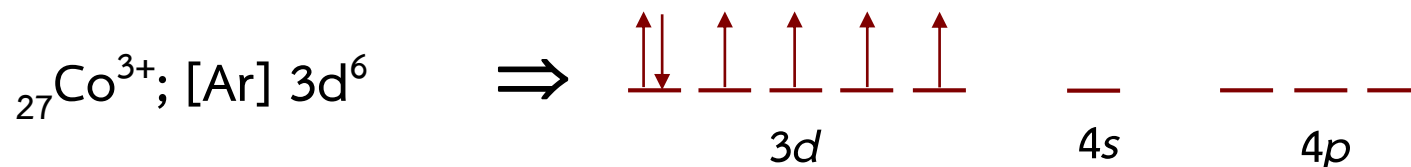


$[\text{CoF}_6]^{3-}$ (Paramagnetic) $\Rightarrow sp^3d^2\text{-hybridization} \Rightarrow \text{Octahedral}$

“ Outer orbital complex (High-spin complex) ”

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

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

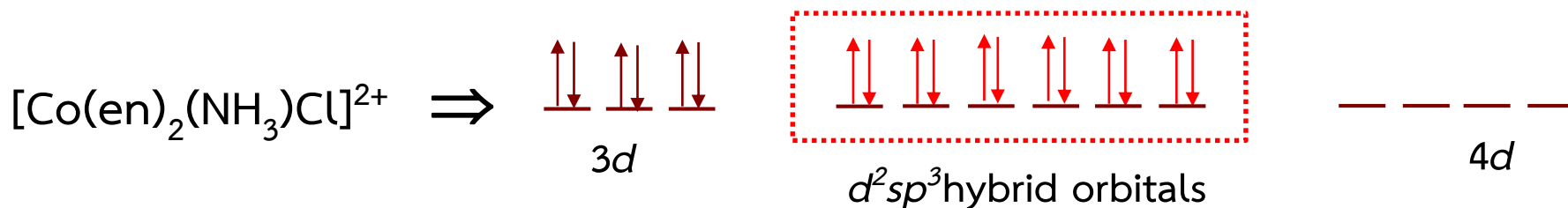
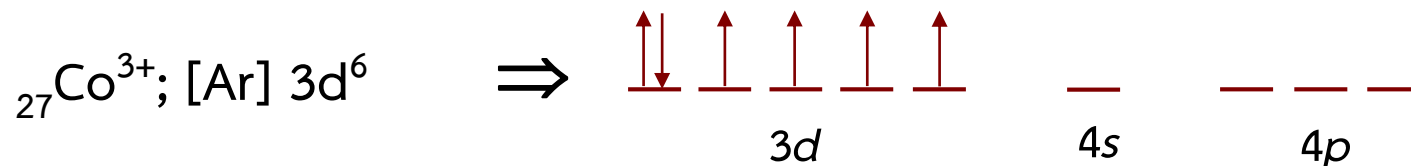


$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Diamagnetic) $\Rightarrow d^2sp^3$ -hybridization $\Rightarrow$ Octahedral

“ 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”

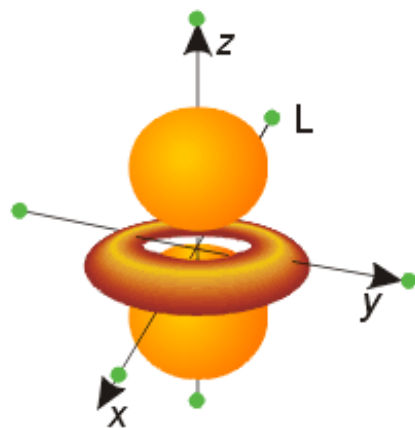
- เจ. เอช. แวน เฟลค (John Hasbrouck van Vleck), 1935

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

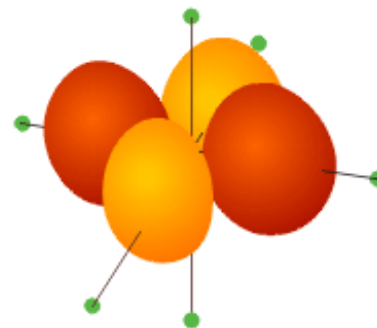


Crystal Field Theory (CFT)
Ligand Field Theory (LFT)

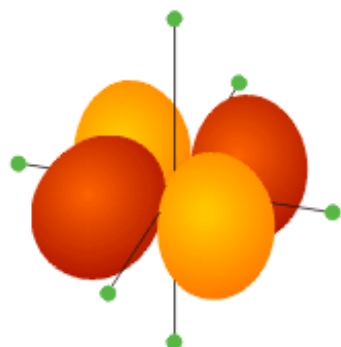
รูปร่างของ d -orbital



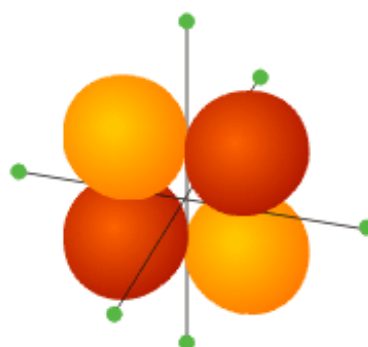
d_{z^2}



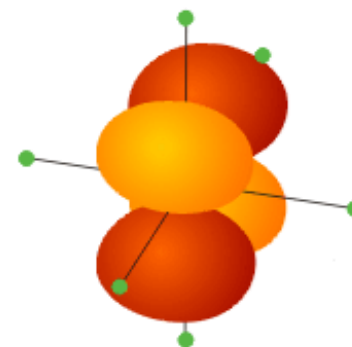
$d_{x^2-y^2}$



d_{xy}

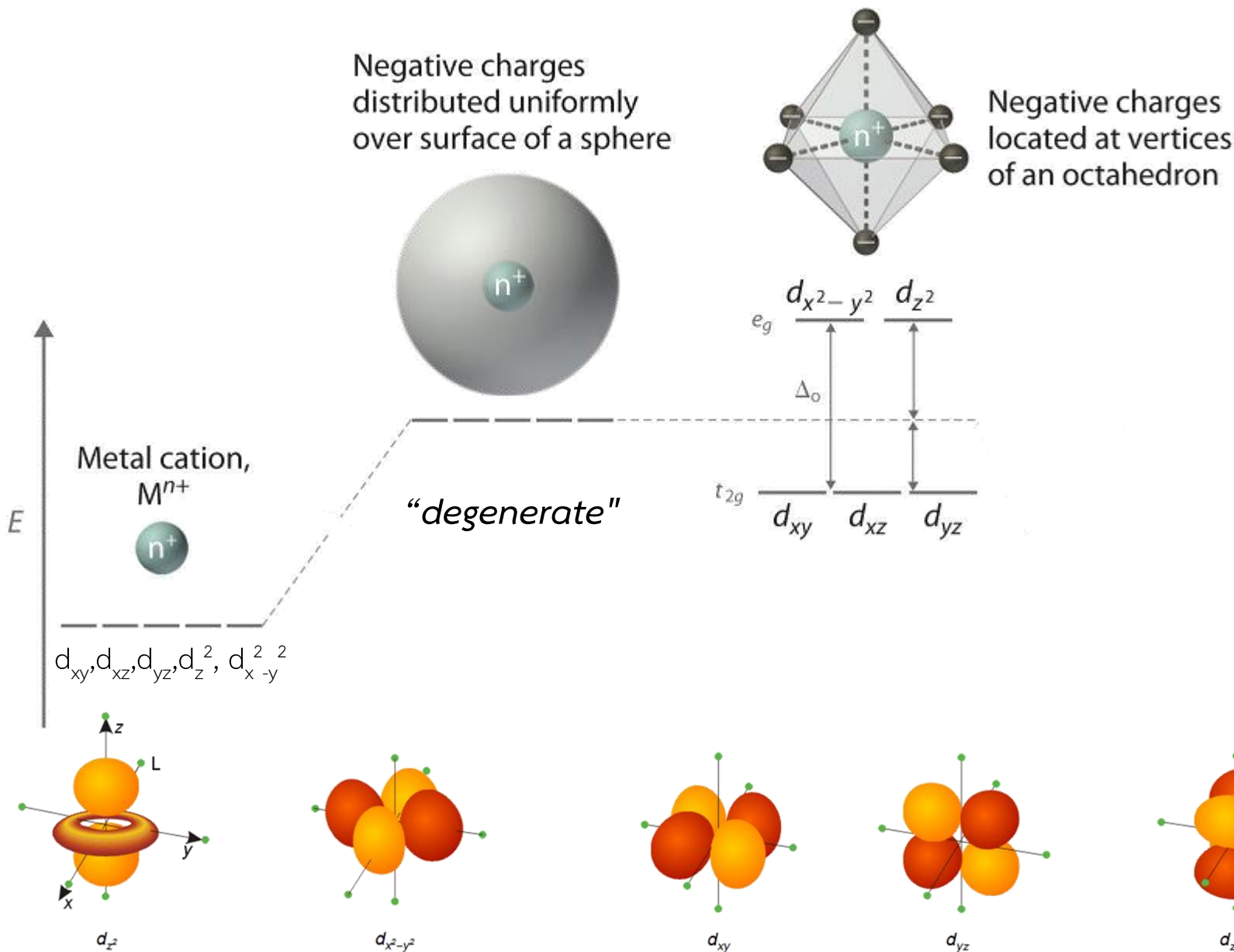


d_{yz}

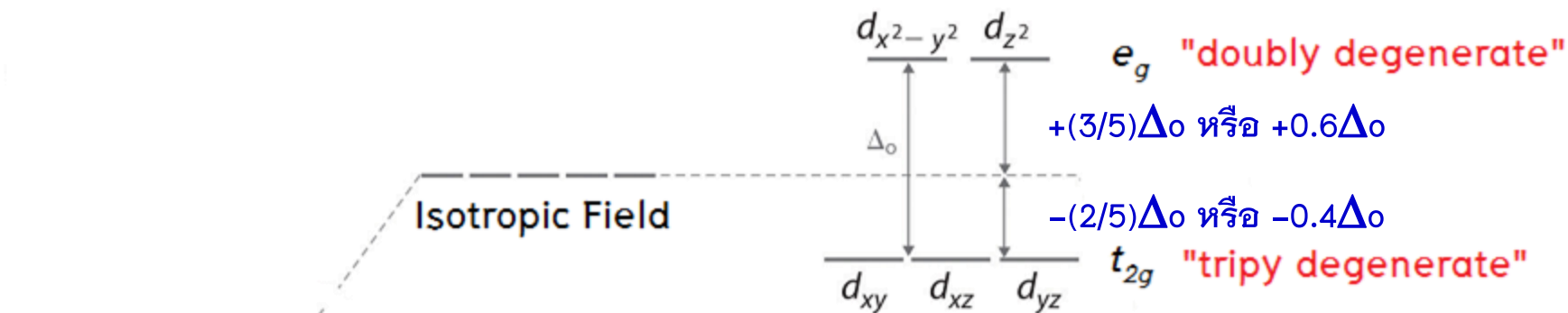


d_{zx}

การแยกออกของระดับพลังงานของ d -orbital ภายใต้อิทธิพลสนามลิแกนด์

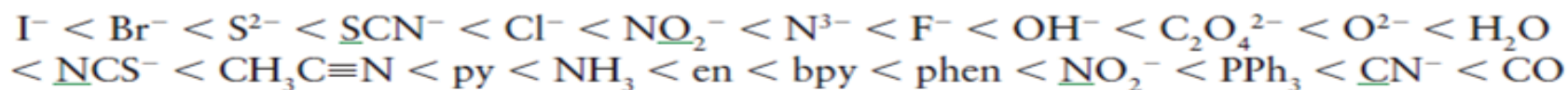


Octahedral complex (CN = 6)



Δ_o = Crystal Field Splitting Energy (CFSE)

- Δ_o ขึ้นอยู่กับ crystal field strength ของลิแกนด์ นั่นคือความแรงที่อิเล็กตรอนของลิแกนด์ ผลักกับอิเล็กตรอนของโลหะ
- Spectrochemical series



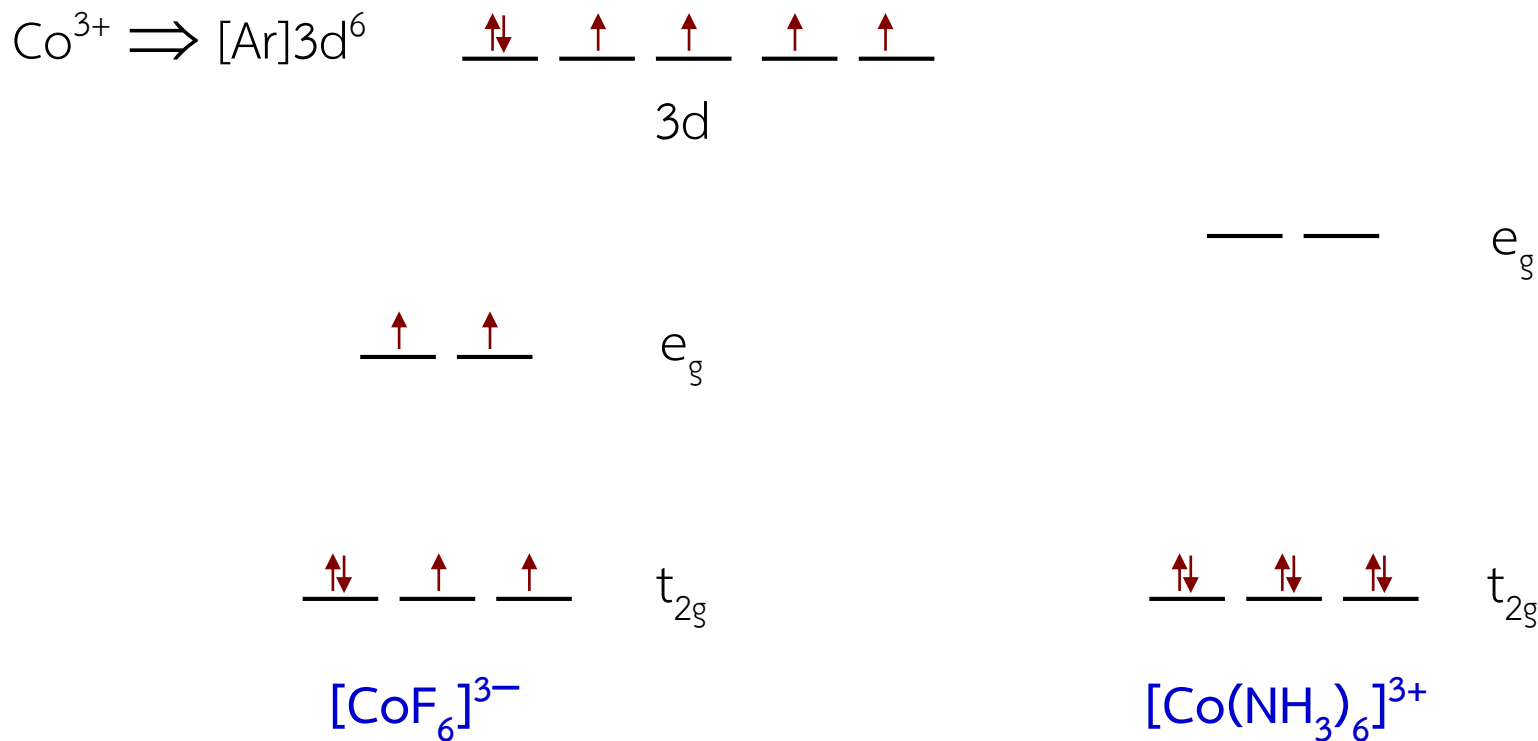
Weak-field

(High-spin)

Strong-field

(Low-spin)

ตัวอย่าง พิจารณาสารประกอบของ Co^{3+} ที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6

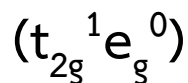


- จาก Spectrochemical series พบว่าความแรงของลิแกนด์ $\text{NH}_3 > \text{F}^-$ จึงทำให้ Δ_o ของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{CoF}_6]^{3-}$
- $[\text{CoF}_6]^{3-}$ มีสมบัติเป็น paramagnetic; high spin complex
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ มีสมบัติเป็น diamagnetic; low spin complex

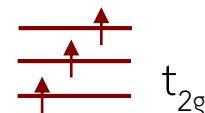
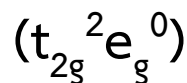
การจัดอิเล็กตรอนแบบ high spin และ low spin ในสารเชิงซ้อน octahedral



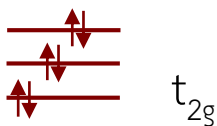
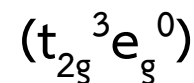
d^1



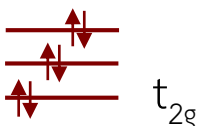
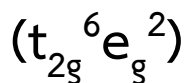
d^2



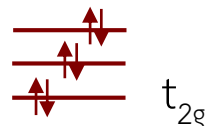
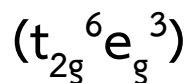
d^3



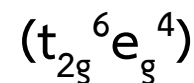
d^8



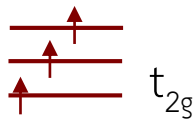
d^9



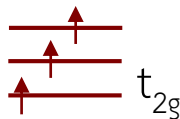
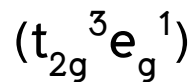
d^{10}



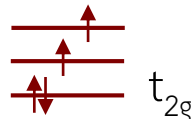
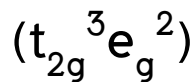
High-spin



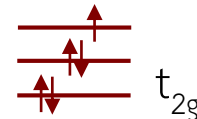
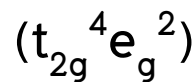
d^4



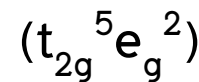
d^5



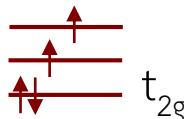
d^6



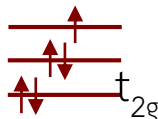
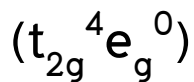
d^7



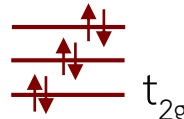
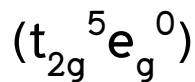
Low-spin



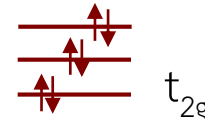
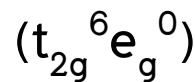
d^4



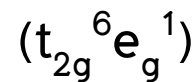
d^5



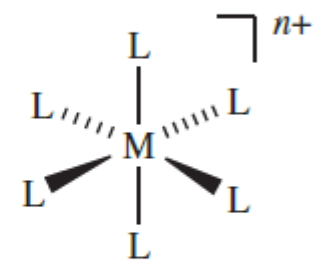
d^6



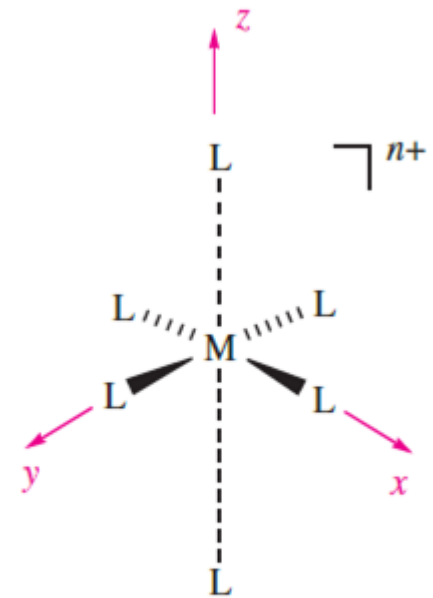
d^7



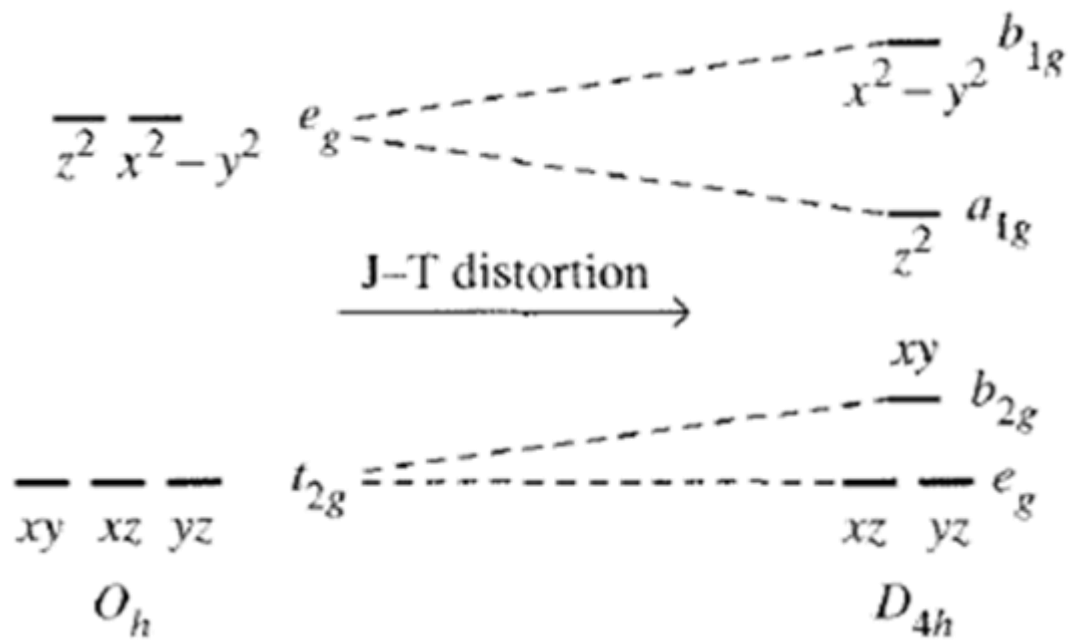
Jahn-Teller effect (Tetragonal distortion)



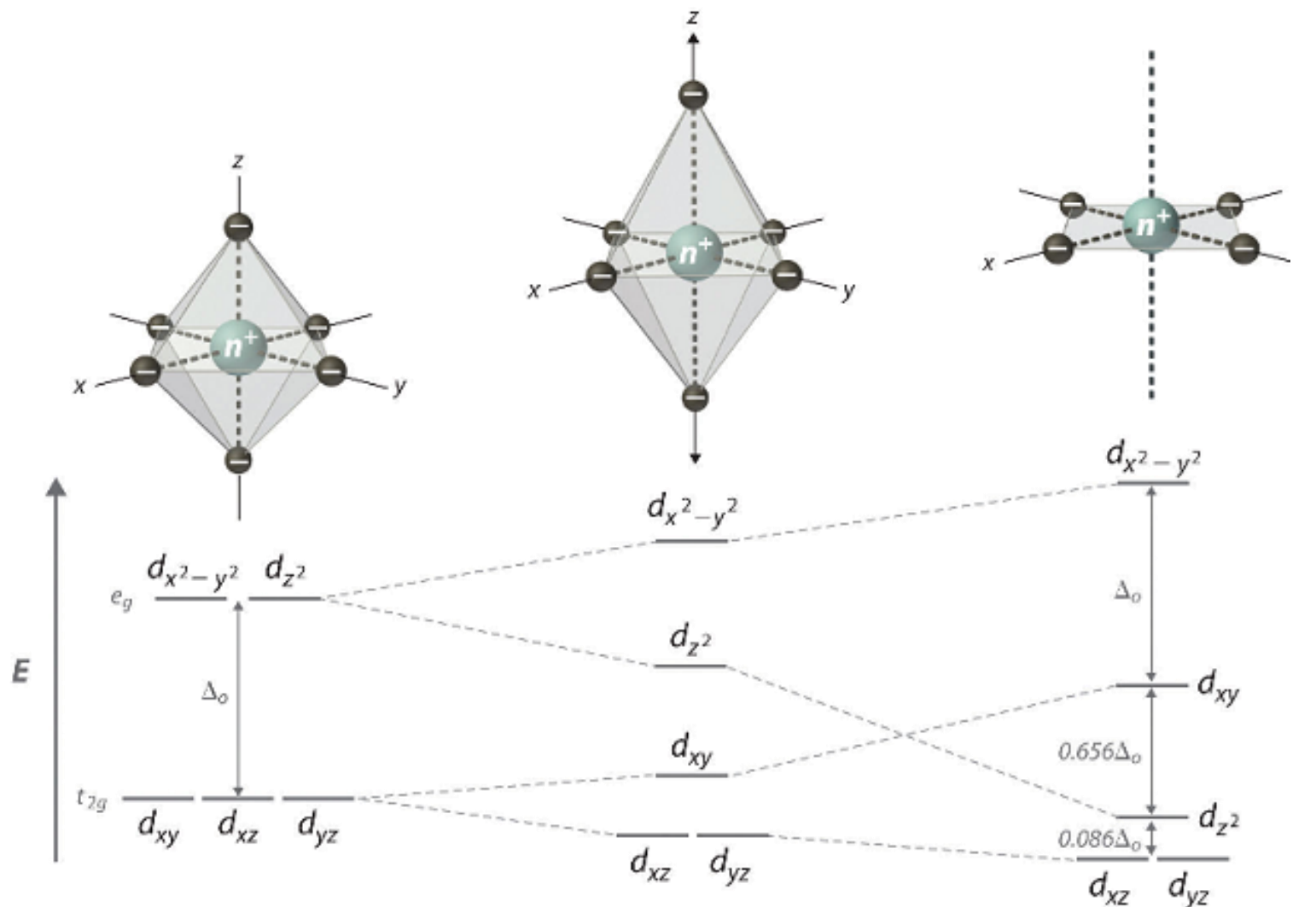
Octahedral complex



Removal of axial ligands



Octahedral → Tetragonal → Square planar



Octahedral complex

Elongation of two trans
ligands along z axis

Square planar complex

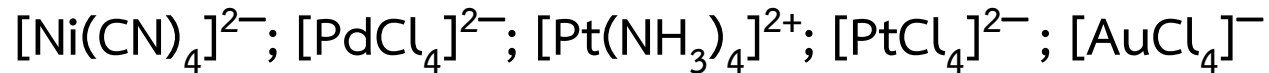
Square planar (CN=4) $\Rightarrow$ “d⁸ transition metal + strong field ligand (low spin)”

— $d_{x^2-y^2}$ (b_{1g})

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

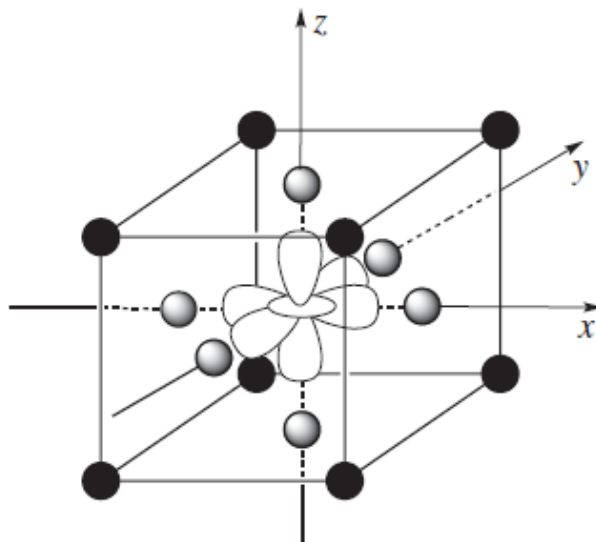
— $\uparrow\downarrow$ d_{z^2} (a_{1g})

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

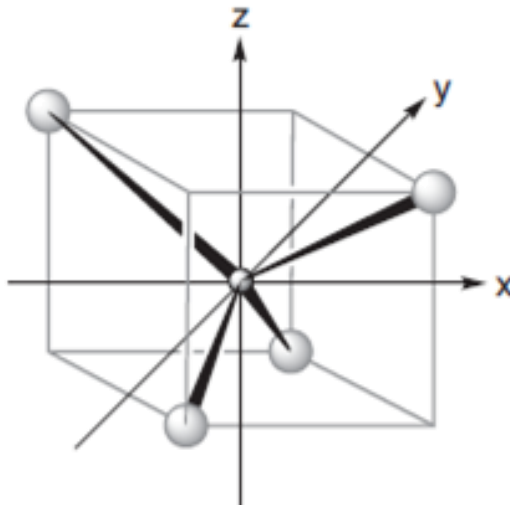
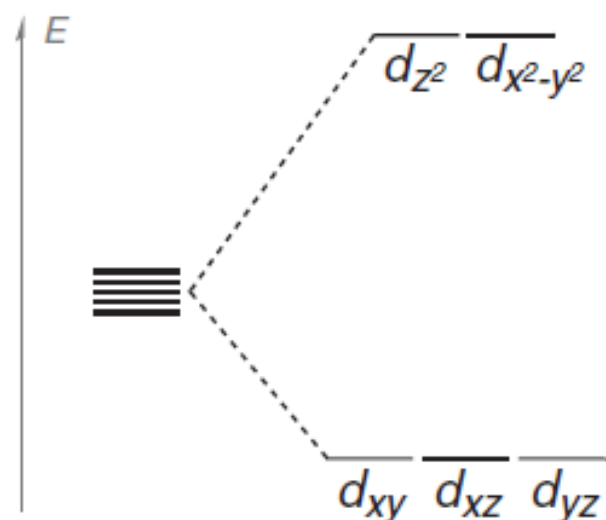


“ 3d⁸ (strong field), 4d⁸, 5d⁸ ”

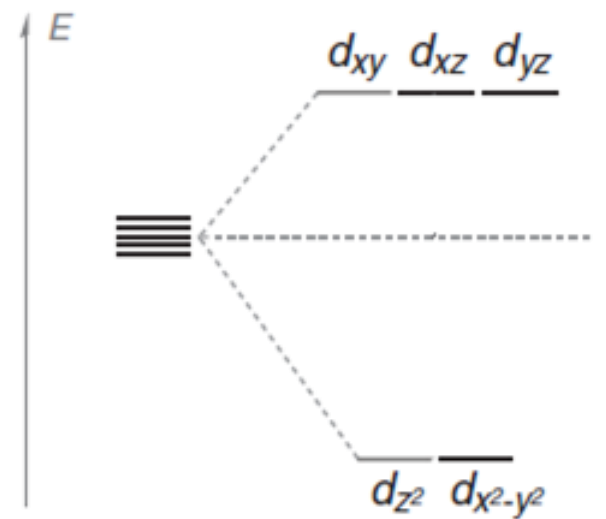
Octahedral vs. Tetrahedral Crystal Field



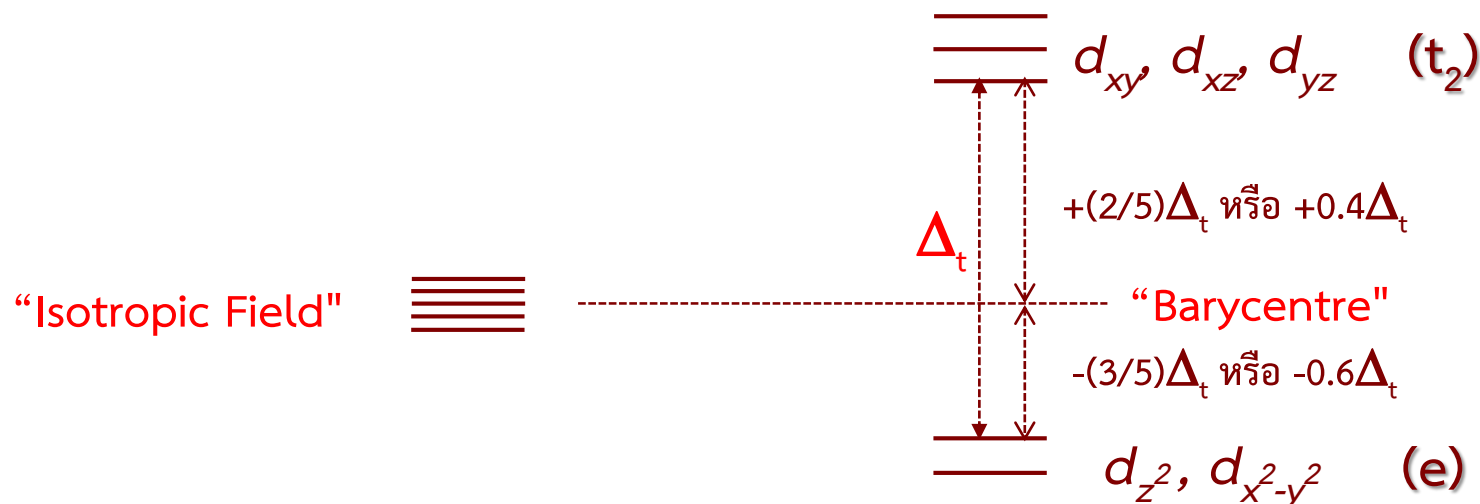
Octahedral



Tetrahedral



การแยกออกของระดับพลังงานของ d -orbital ภายใต้อิทธิพลสนามลิแกนด์เตตระฮีดรอล

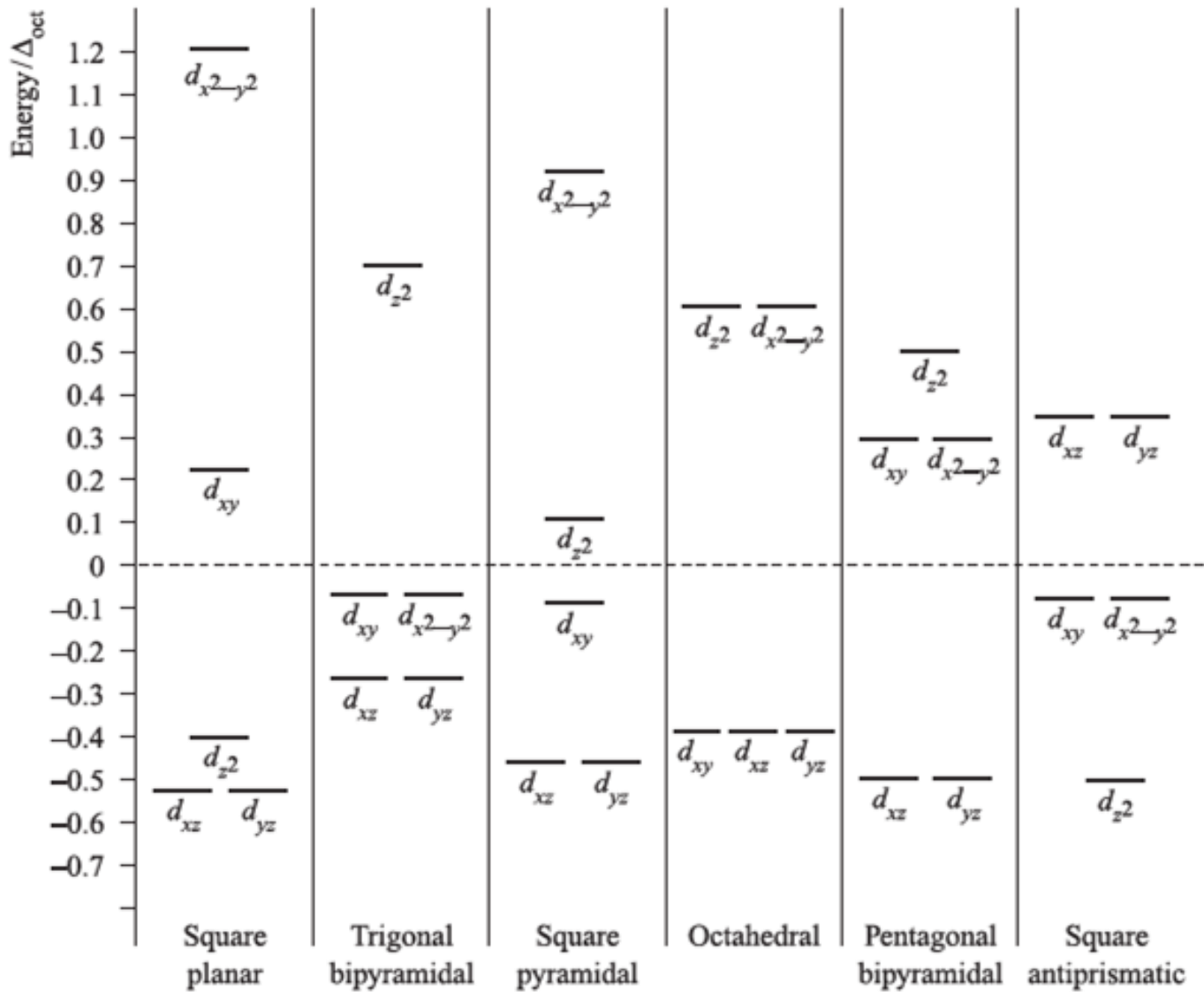


$$\Delta_t = \text{Crystal Field Splitting Energy (CFSE)} = \frac{4}{9}\Delta_o$$



“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”

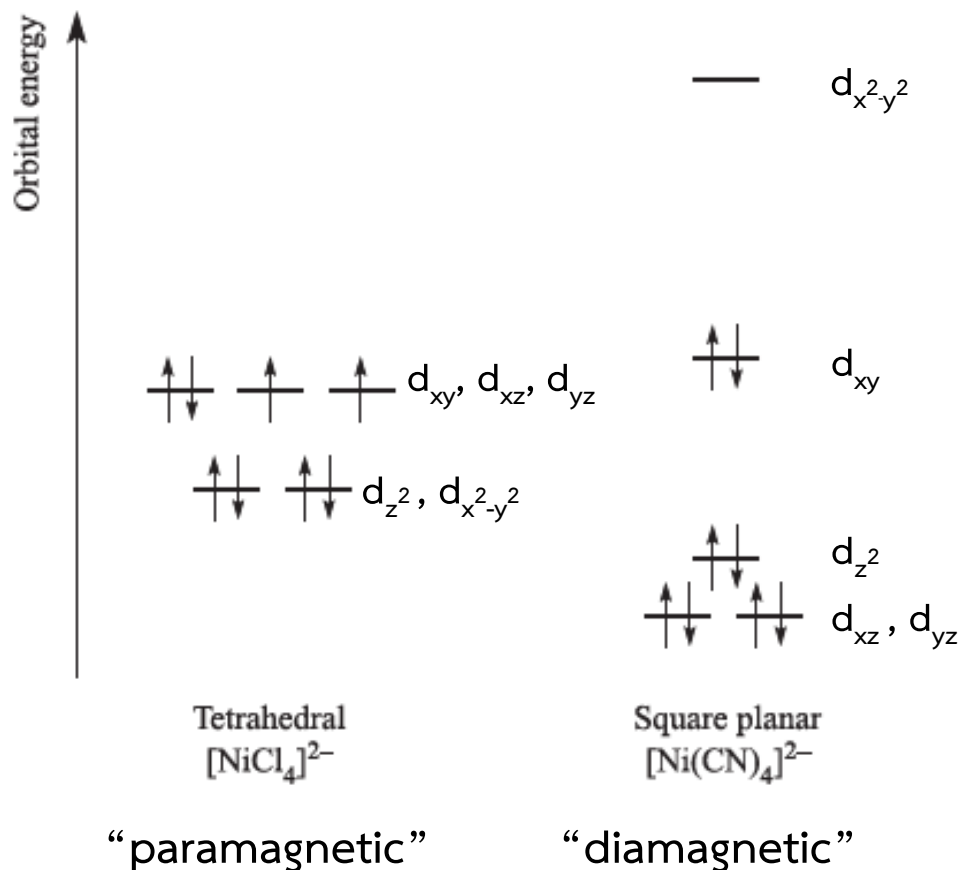
เช่น $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\Delta_o = 19800 \text{ cm}^{-1}$; $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ $\Delta_o = 33800 \text{ cm}^{-1}$

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

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

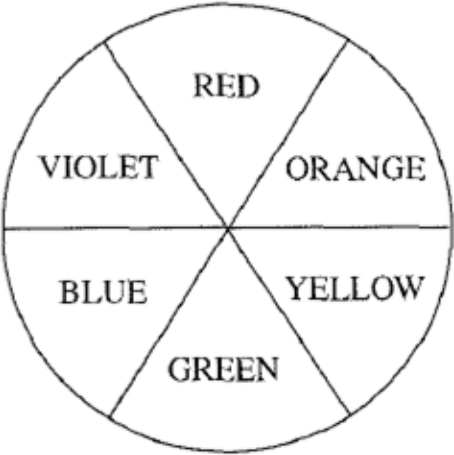


ประโยชน์ของ CFT

(2) อธิบายสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์เปกตรัม (การเกิดสี) ของสารเชิงซ้อนได้

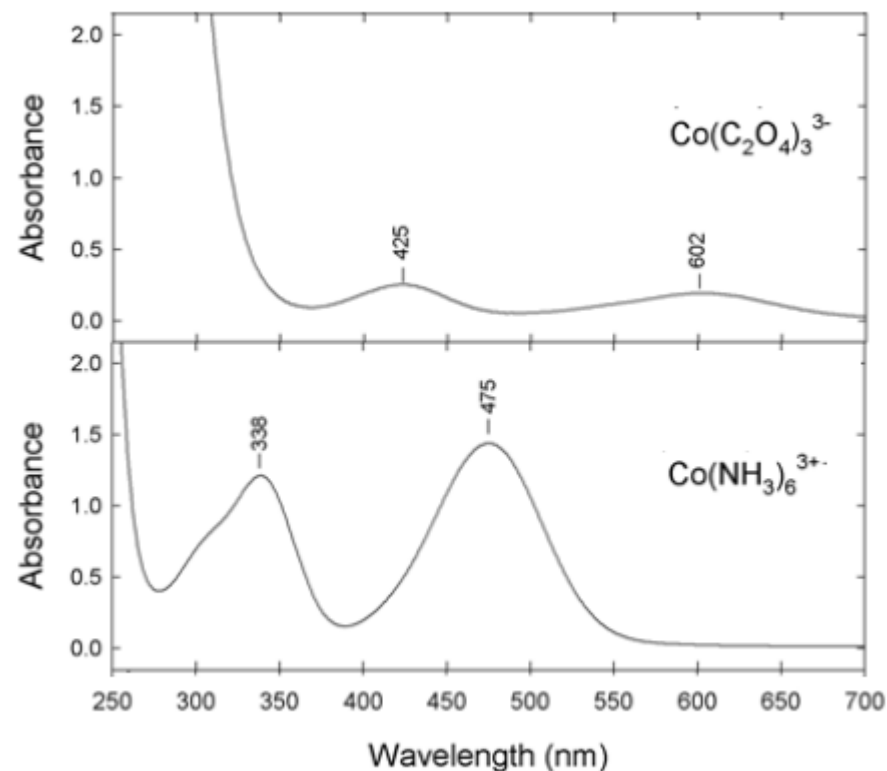
$$\Delta = h\nu N_A = \frac{hc}{\lambda} N_A \text{ kJ/mol}$$

(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+}

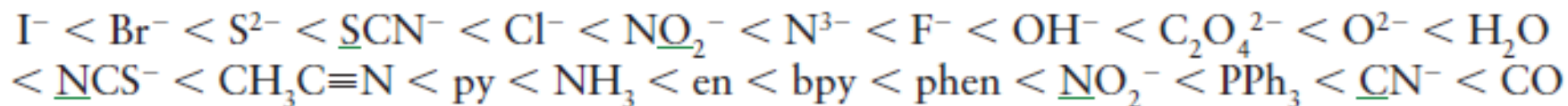


ความแรงของลิแกนด์: $\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{phen} > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{gly} > \text{H}_2\text{O} > \text{ox}^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$

- 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



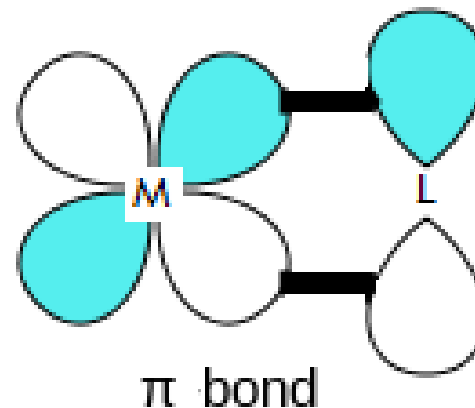
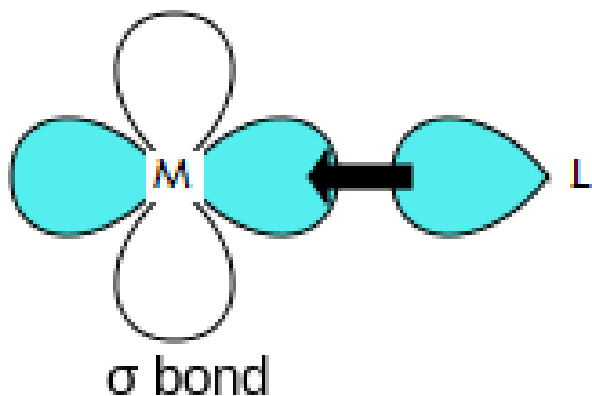
แต่จาก spectrochemical series:

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



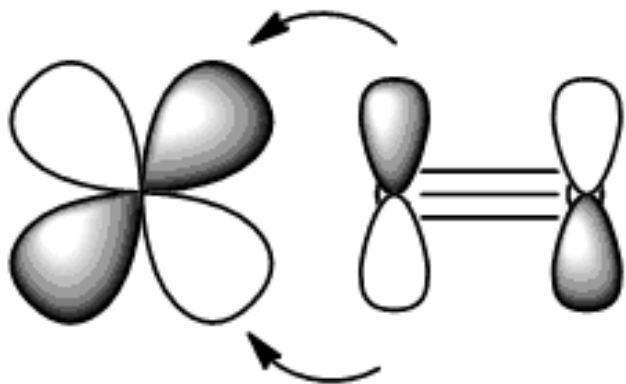
เพิ่มความเป็นโควาเลนต์เข้าไปในแบบจำลองพันธะระหว่างไอออนโลหะกับลิแกนด์
“Ligand Field Theory (LFT)”

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

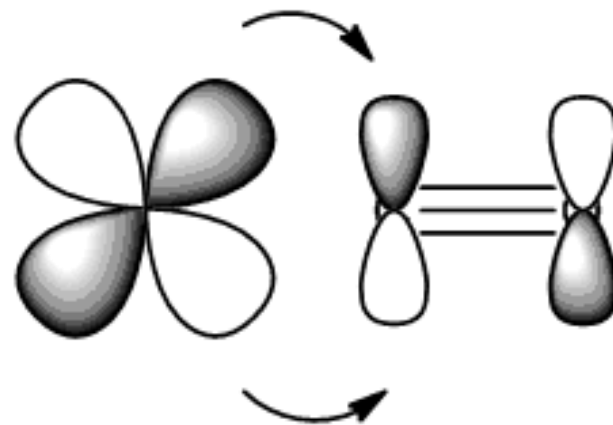


π -bonding

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



“ π -donor ligand”



π -back bonding

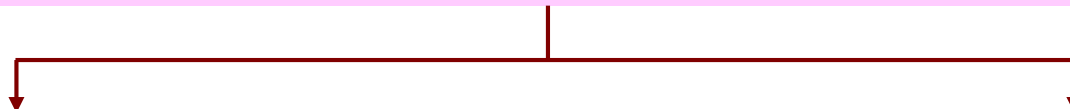
- การซ้อนเหลื่อมระหว่างออร์บิทัลของลิแกนด์ที่ว่างกับออร์บิทัลของโลหะที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม
- Electrostatic interaction ↑
- เช่น CO , PR_3



“ π -acceptor ligand”

Molecular Orbital Theory: MOT

การรวมกันเชิงเส้นของอะตอมมิกออร์บิทัลของโลหะและลิแกนด์
(Linear Combinations of Atomic Orbitals: LCAOs)



การรวมกันของออร์บิทัลของลิแกนด์เพื่อเกิด
เป็น Ligand Group Orbitals: LGOs)

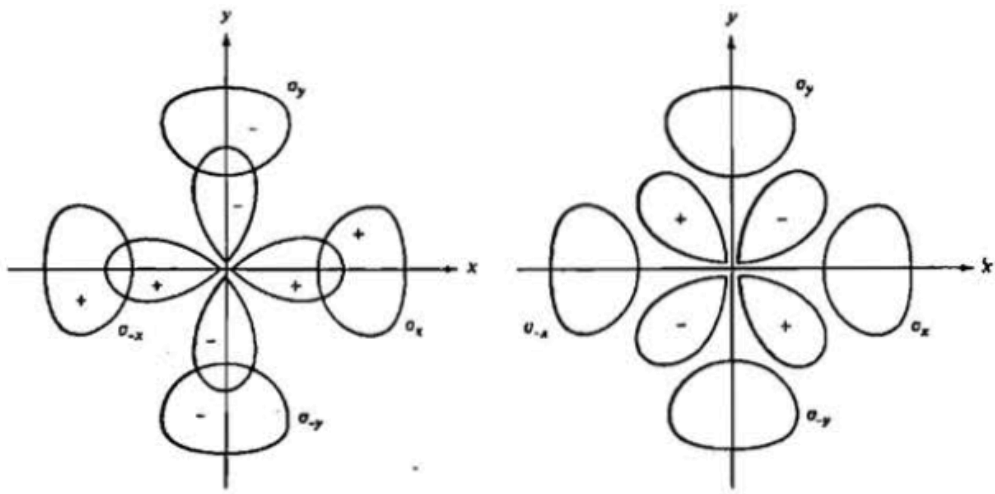
LGOs ที่เกิดขึ้นไปซ้อนทับกับออร์
บิทัลของไอออนโลหะ

ออร์บิทัลที่จะมาซ้อนทับ (overlap) กันได้:

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

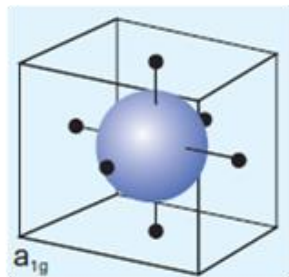
Octahedral complex

(σ-bond เท่านั้น)

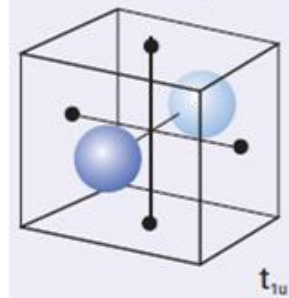
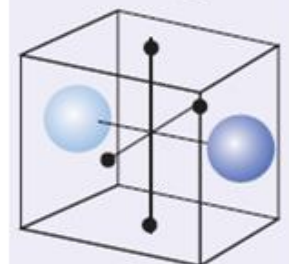
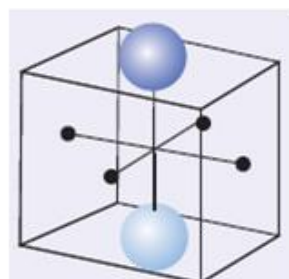
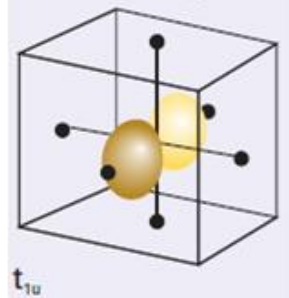
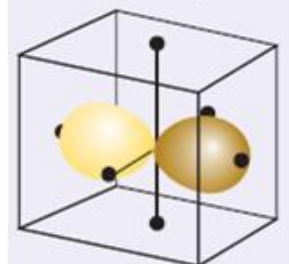
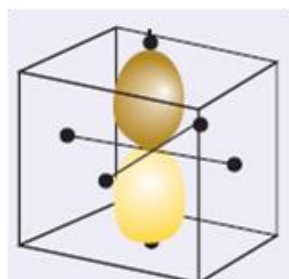
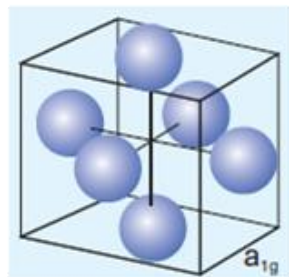


$O_h (m3m)$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$	s-orbital
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$	d-orbital
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1		
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3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

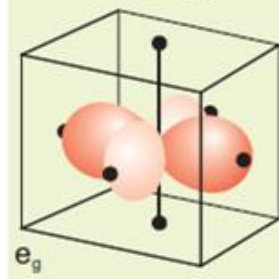
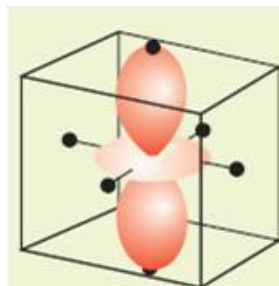
Metal atom



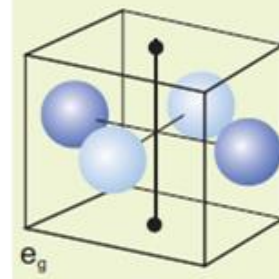
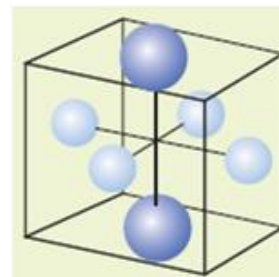
Ligands



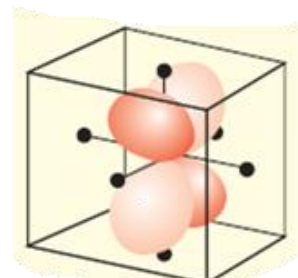
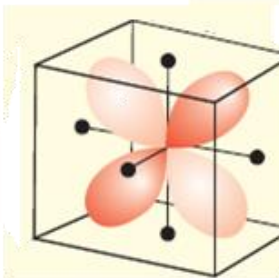
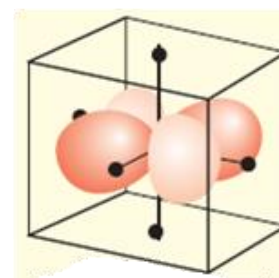
Metal atom

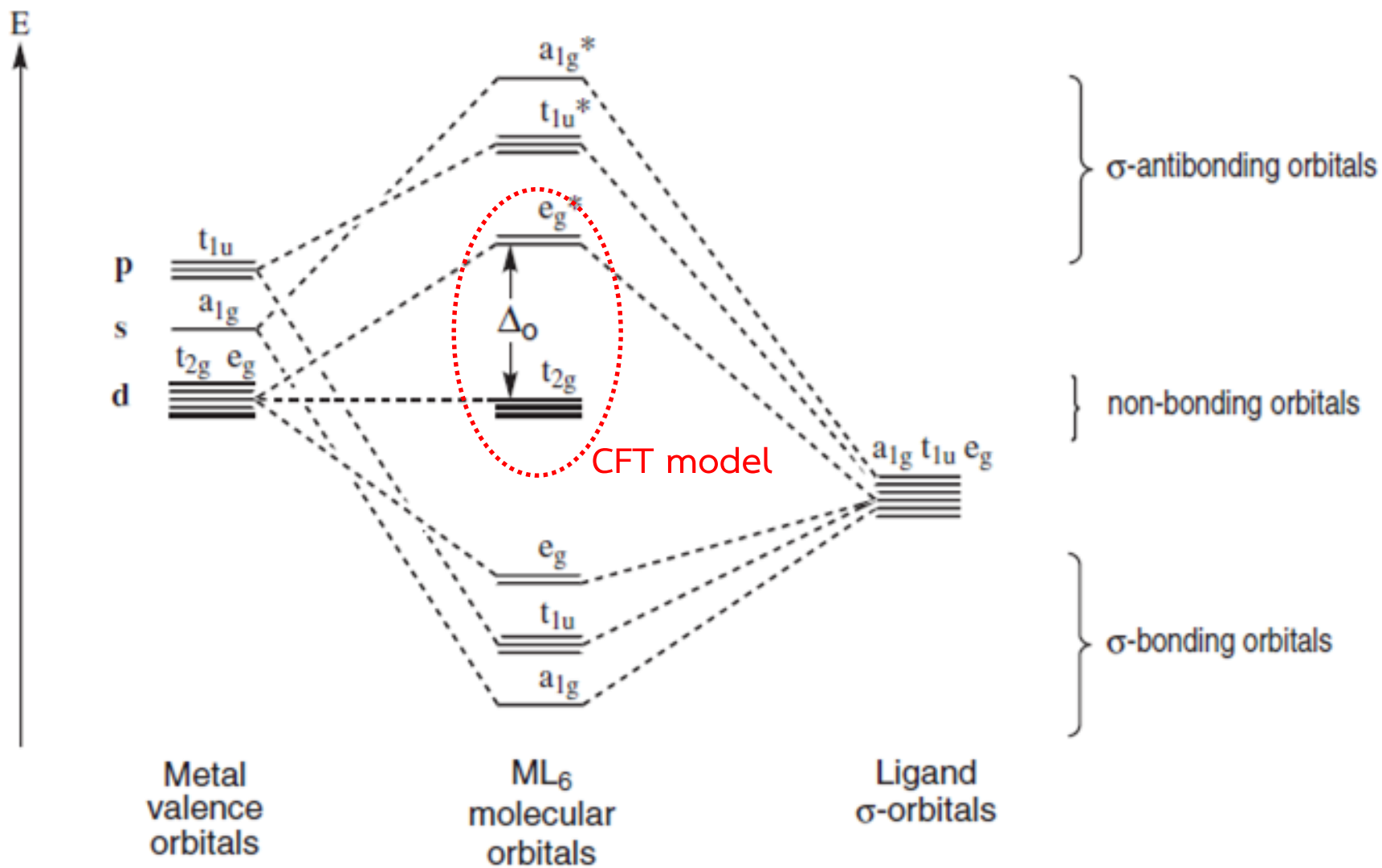


Ligands



Metal atom

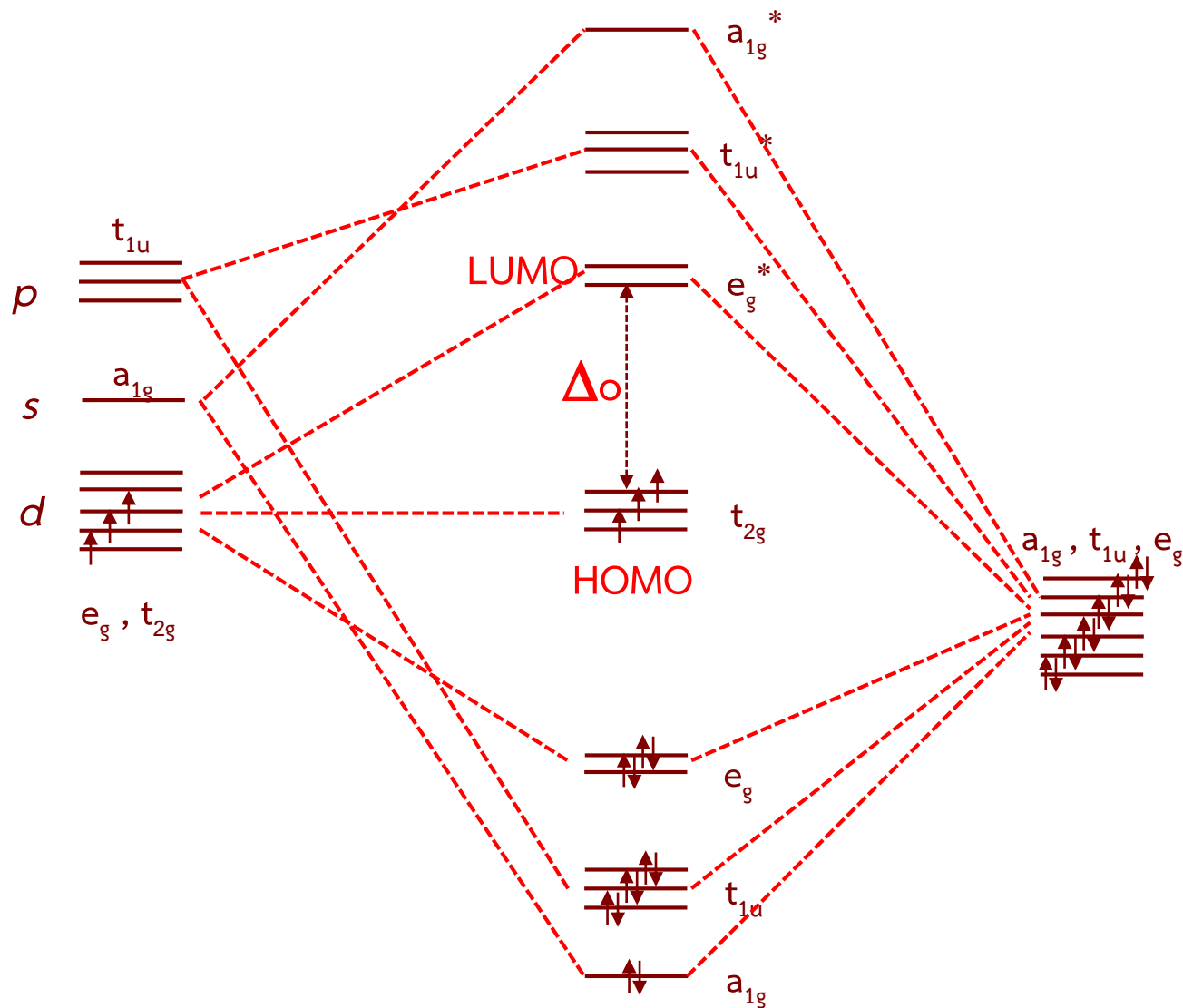




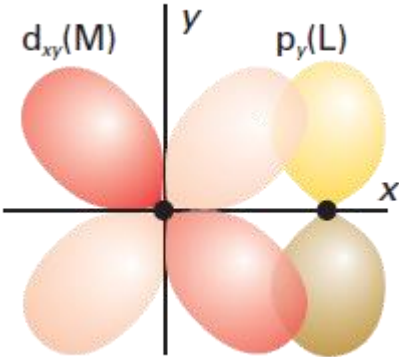
$ML_6; d^3$

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital



Octahedral complex (σ & π -bond)

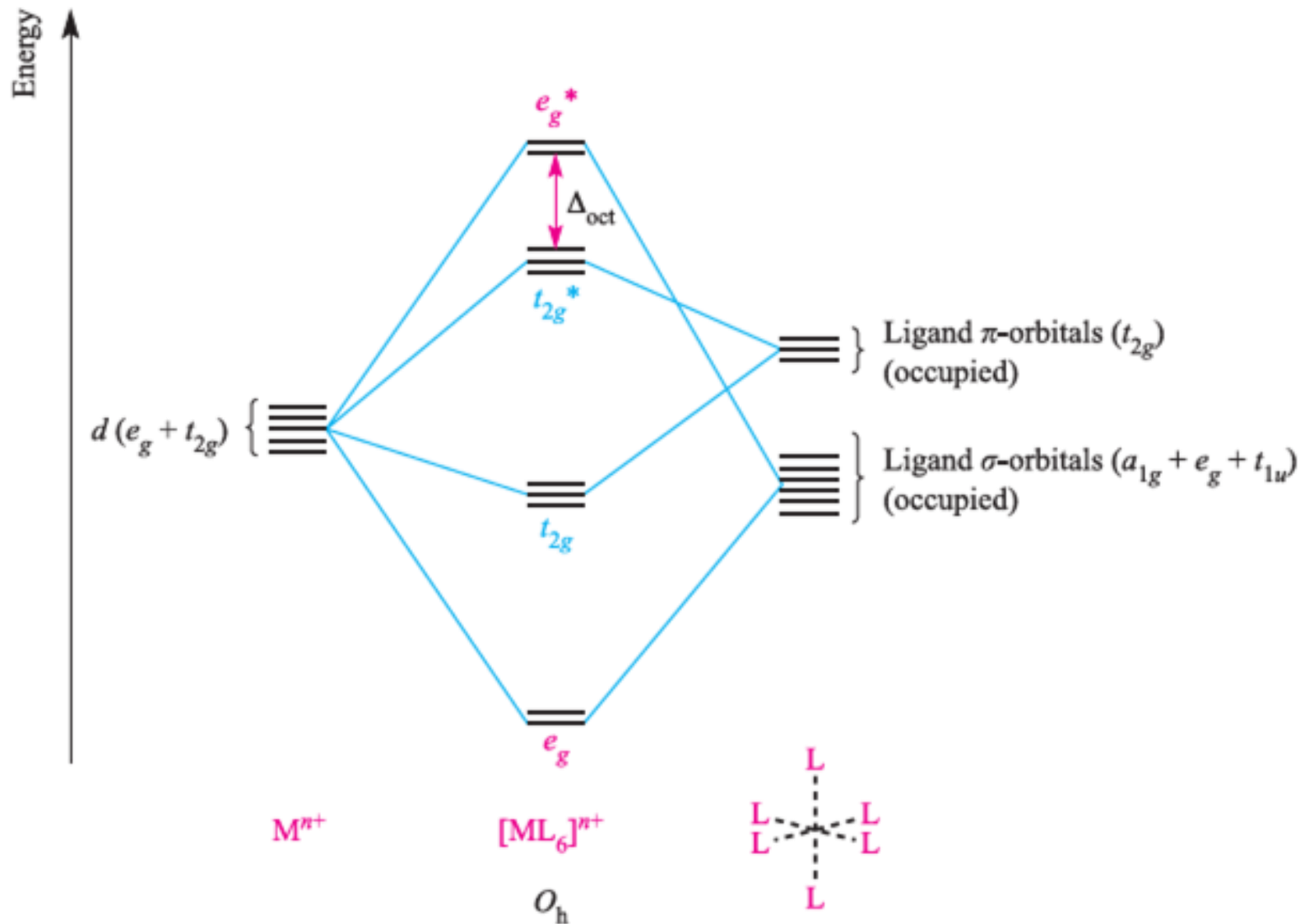


LGOs: $t_{1g}, t_{1u}, t_{2g}, t_{2u}$

$O_h(m3m)$	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	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$	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		

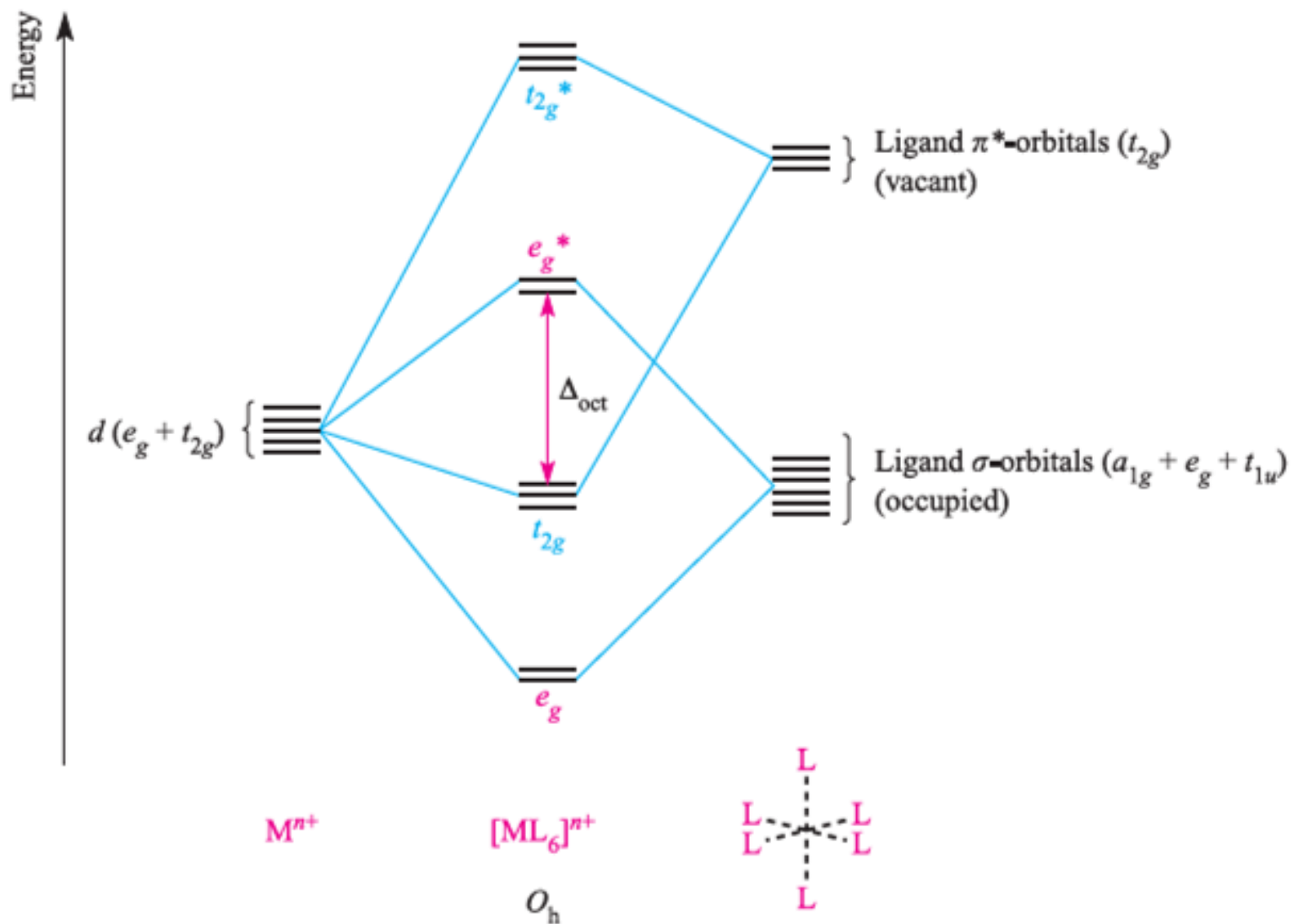
π -donor ligand

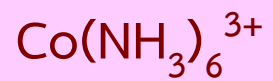
F^- , Cl^- , OH^- (filled p-orbitals) “weak-field”



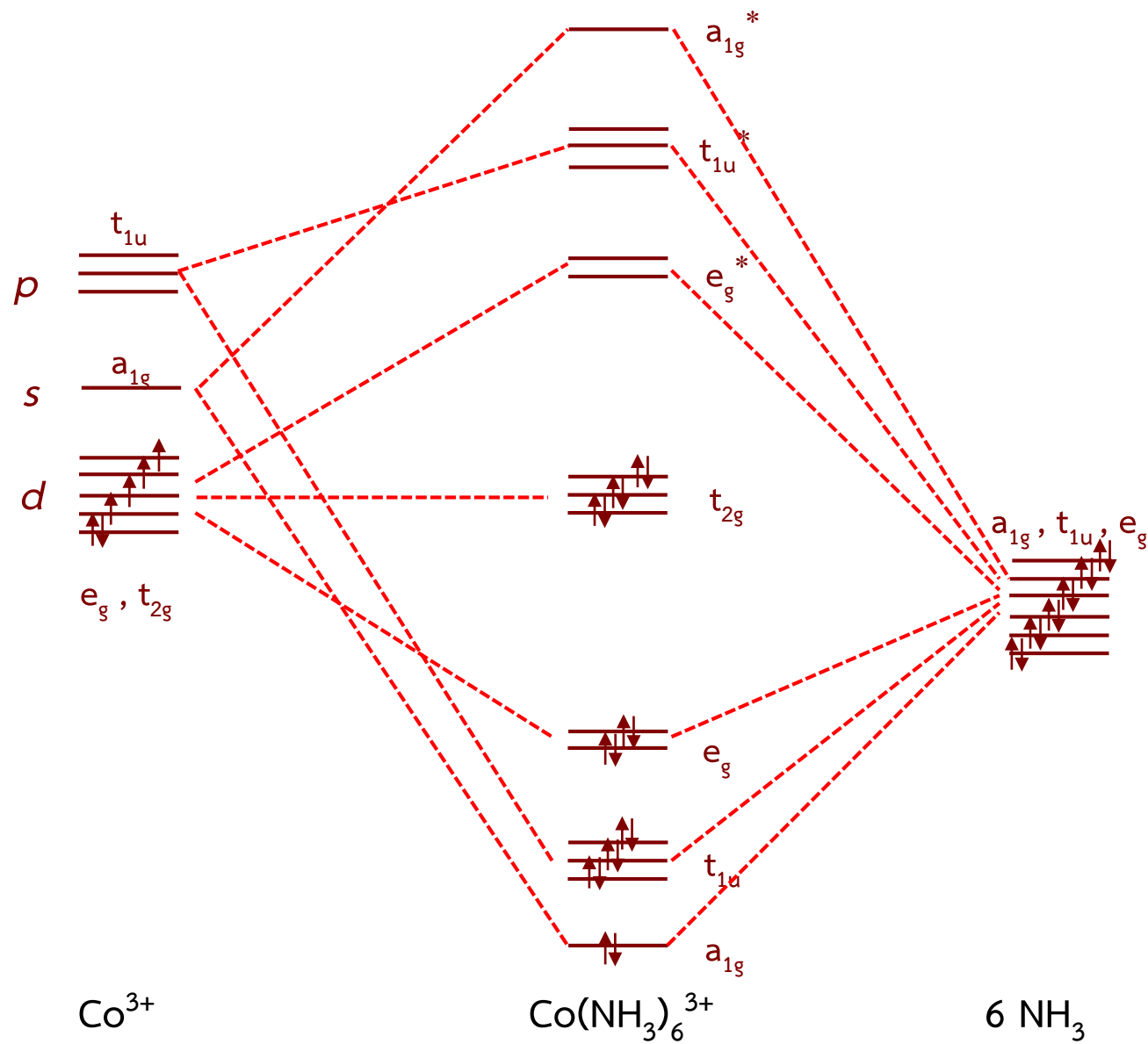
π -acceptor ligand

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



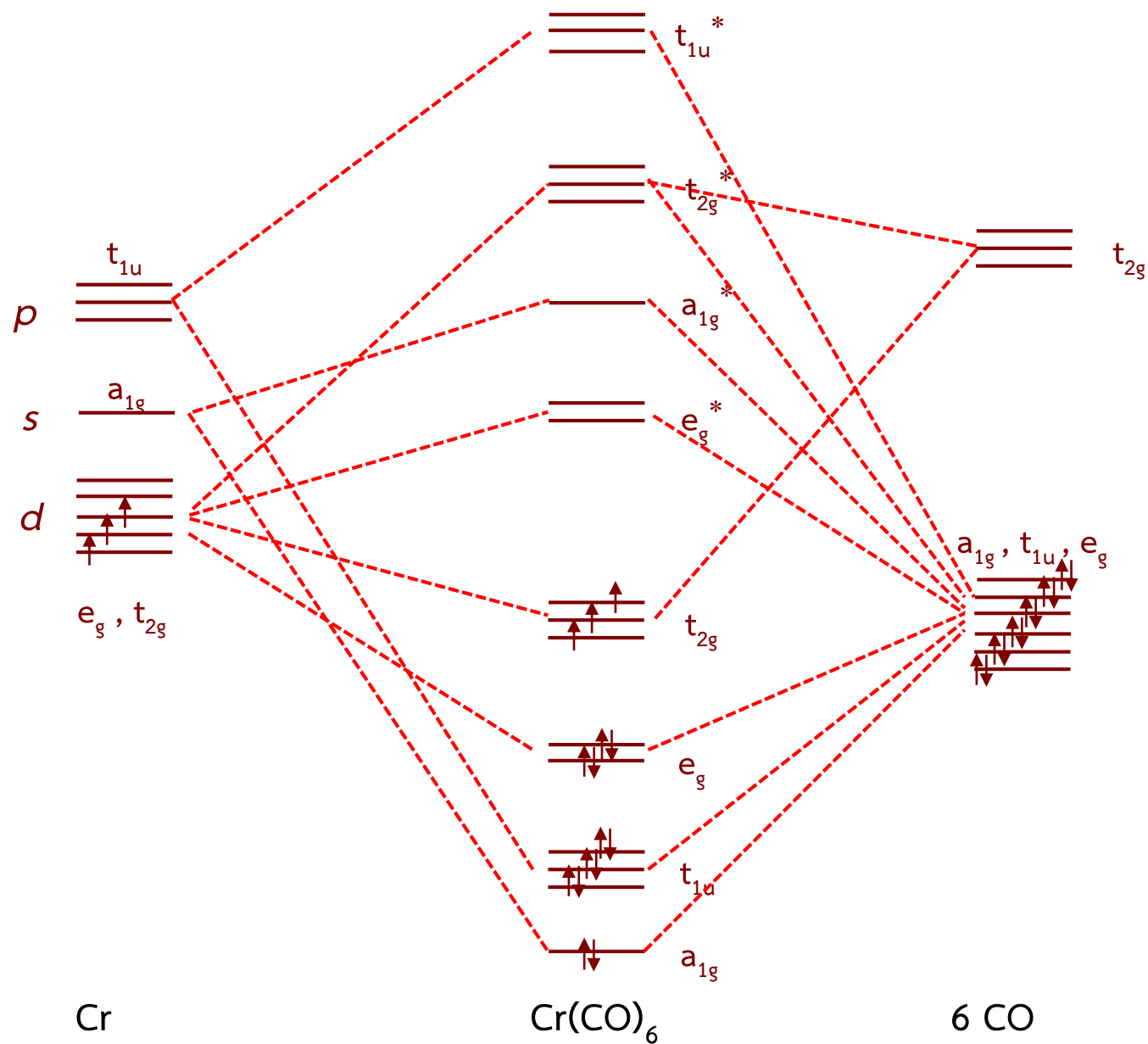


Without π -bond





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