

คม 240 เคมีอนินทรีย์

ปีการศึกษา 1-2564

สารประกอบโคออร์ดิเนชันและทฤษฎีพันธะ (Coordination compounds and Bonding theory)

หัวข้อ

1. สารประกอบโคออร์ดิเนชันและการอ่านชื่อ
2. โครงสร้าง
3. ทฤษฎีพันธะ
4. สีของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

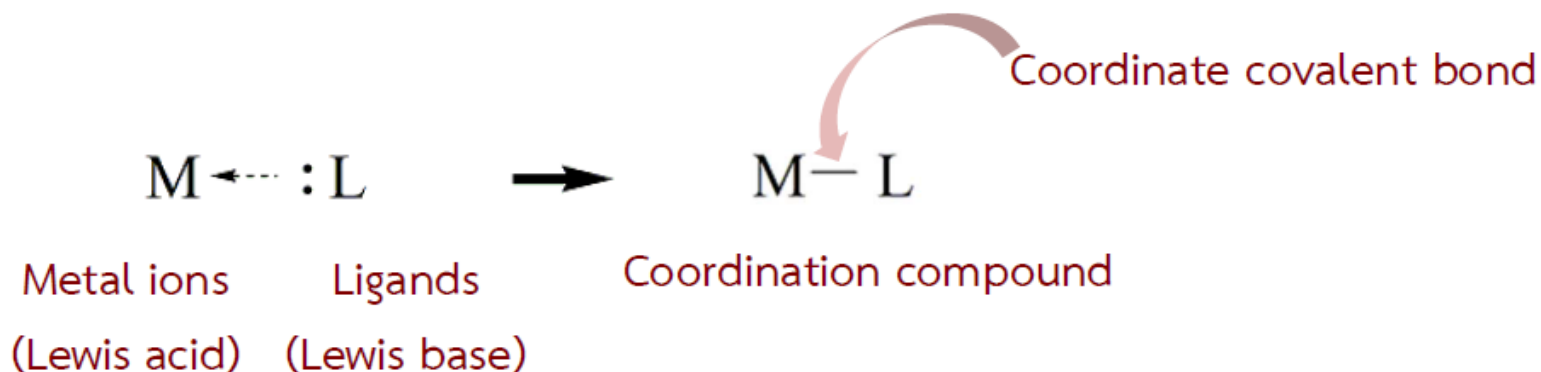
ผศ.ดร.เพชรลดา กันทาดี

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

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

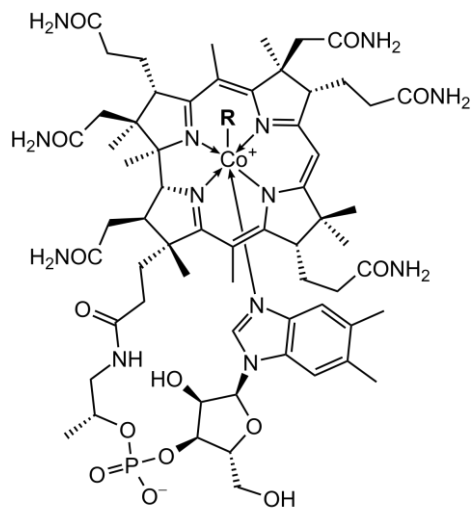
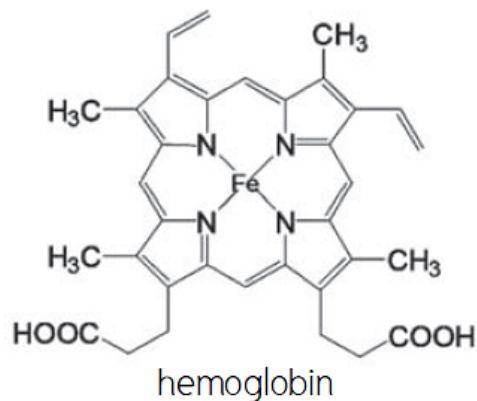
สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

- 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”

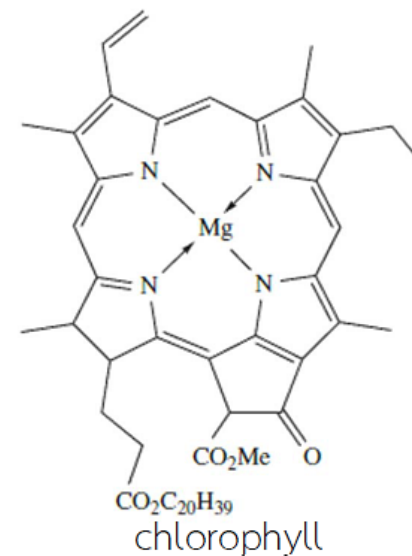


สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

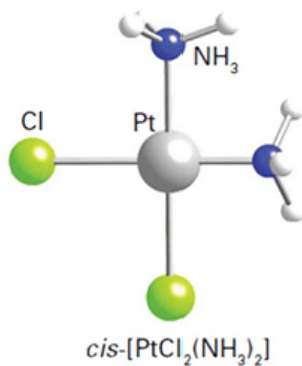
ตัวอย่างสารชีวโมเลกุลที่เป็นสารเชิงซ้อน



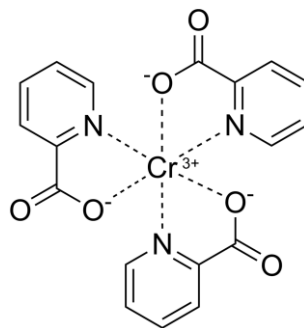
Vitamin B-12



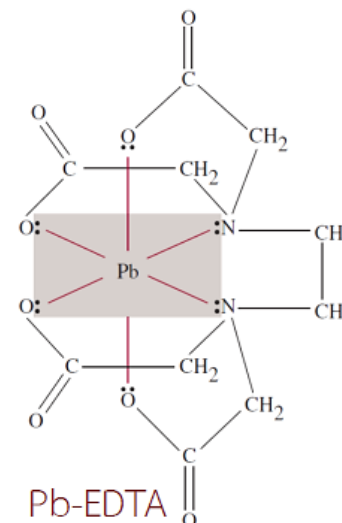
ตัวอย่างสารเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ขึ้น



Cisplatin “chemotherapy”

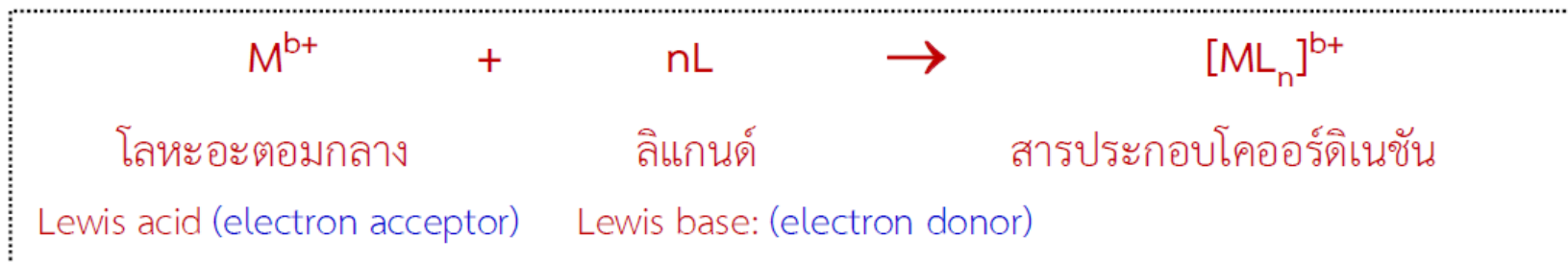


Chromium(III) picolinate

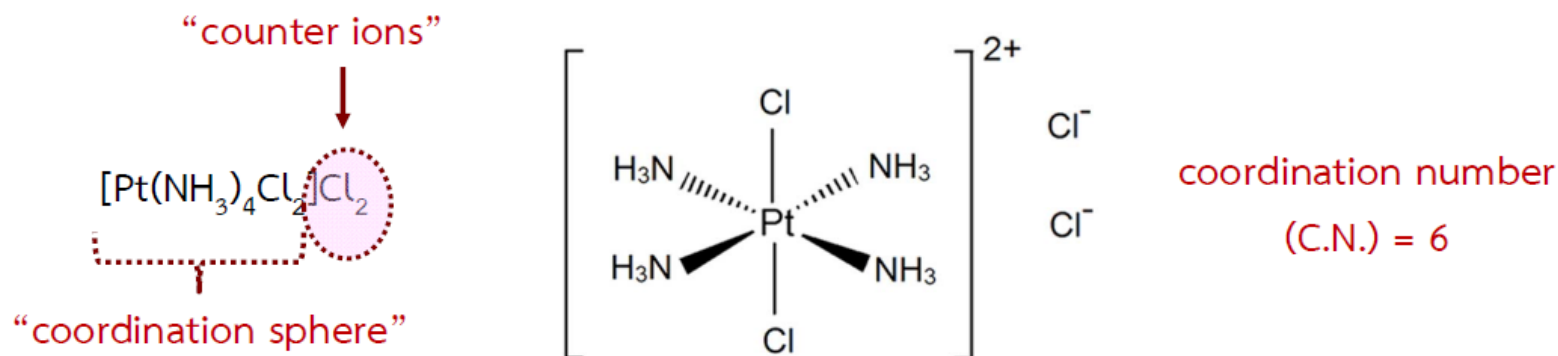


สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

เทอมสำคัญในการศึกษาสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

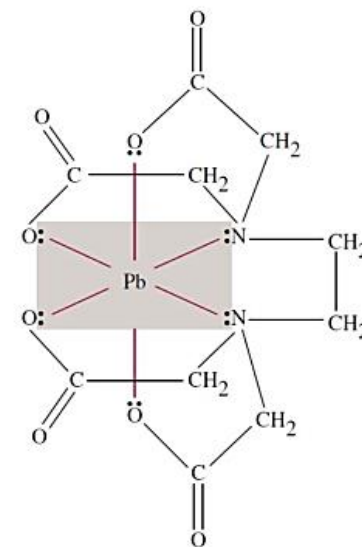
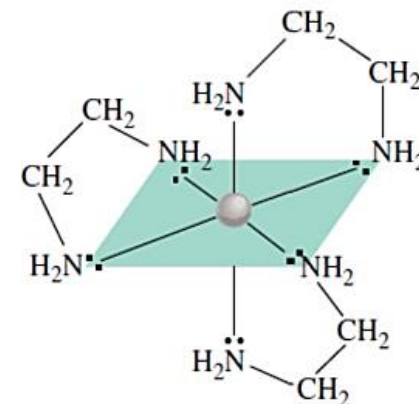


- Coordination sphere (เขตโคออร์ดิเนชัน): ประกอบด้วยลิแกนด์ยึดอยู่กับไอออนของโลหะด้วยพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ $\Rightarrow$ เขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ []
- Counter ion: ไอออนที่อยู่นอก coordination sphere ทำหน้าที่ดุลประจุให้แก่สารประกอบ
- Coordination number: จำนวนอะตอมผู้ให้ (donor atom) ที่ล้อมรอบโลหะอะตอมกลาง



สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

Name	Structure
	<i>Monodentate ligands</i>
Ammonia	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \ddot{\text{N}} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Carbon monoxide	$:\text{C}\equiv\text{O}:$
Chloride ion	$:\ddot{\text{Cl}}:^{-}$
Cyanide ion	$[:\text{C}\equiv\text{N}:]^{-}$
Thiocyanate ion	$[:\ddot{\text{S}}-\text{C}\equiv\text{N}:]^{-}$
Water	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \ddot{\text{O}} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
	<i>Bidentate ligands</i>
Ethylenediamine	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
Oxalate ion	$\left[\begin{array}{cc} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} & \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \diagdown & / \\ \text{C} & - & \text{C} \\ / & \diagdown \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} & \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right]^{2-}$
	<i>Polydentate ligand</i>
Ethylenediaminetetraacetate ion (EDTA)	$\left[\begin{array}{ccc} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} & & \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ & & \\ \text{O}=\text{C} & \text{CH}_2 & \text{C}=\text{O} \\ & & \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} & & \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \quad \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \quad \begin{array}{ccc} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} & & \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ & & \\ \text{O}=\text{C} & \text{CH}_2 & \text{C}=\text{O} \\ & & \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} & & \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right]^{4-}$



สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

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
$3\text{K}^+ \left[\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{NC}-\text{Fe}-\text{CN} \\ \quad \\ \text{NC}-\text{CN} \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Fe^{3+}	$\text{CN}^- \times 6$	6

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

การอ่านชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

1. อ่านชื่อไอออนบวกก่อน แล้วตามด้วยไอออนลบ และแยกกันโดยการเว้นวรรค เช่นเดียวกับ การเรียกชื่อสารไอออนิกทั่วไป

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ อ่านไอออนบวก $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ก่อนไอออนลบ Cl^-

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ อ่านไอออนบวก K^+ ก่อนไอออนลบ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$

2. ในส่วนของ coordination sphere [] ให้อ่านชื่อลิแกนด์ก่อน (เรียงตามลำดับอักษร ภาษาอังกฤษ ไม่เกี่ยวกับคำที่ใช้บอกจำนวนลิแกนด์) แล้วตามด้วยชื่อของโลหะอะตอมกลาง และ ใช้เลขโรมัน (I, II, III, IV, V, VI,...) แสดงเลขออกซิเดชันของโลหะ

3. เมื่อลิแกนด์ชนิดหนึ่งมีมากกว่า 1 ตัว ให้บอกจำนวนลิแกนด์แต่ละชนิด โดยใช้คำนำหน้า 2=di, 3=tri, 4=tetra, 5=penta, 6=hexa, ... ในกรณีที่ชื่อลิแกนด์มีคำว่า di, tri, tetra, ... หรือ เป็นลิแกนด์ที่ซับซ้อน การบอกจำนวนให้ใช้ bis, tris, tetrakis, pentakis, hexakis, ...

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ อ่าน tetraamminedichlorocobalt(III)

เตตระแอมมีนไดคลอโรโคบอลต์ (III)

$[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ อ่าน dichlorobis(ethylenediamine)chromium(IV)

ไดคลอโรบิส(เอทิลีนไดเอมีน)โครเมียม (IV)

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

ชื่อลิแกนด์ที่พบบ่อย

ลิแกนด์	ชื่อลิแกนด์ในสารประกอบโคออร์ดิเนชัน
คลอไรด์ (chloride), Cl^-	คลอโร (chloro)
โบรไมด์ (bromide), Br^-	โบรโม (bromo)
ไซยาไนด์ (cyanide), CN^-	ไซยาโน (cyano)
ไฮดรอกไซด์ (hydroxide) OH^-	ไฮดรอกโซ (hydroxo)
ออกไซด์ (oxide), O^{2-}	ออกโซ (oxo)
ไนไตรต์ (nitrite), NO_2^-	ไนโตร (nitro)
ออกซาเลต (oxalate), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	ออกซาเลโต (oxalato)
คาร์บอเนต (carbonate), CO_3^{2-}	คาร์บอเนโต (carbonato)
ไธโอไซยาเนต (thiocyanate), SCN^-	ไธโอไซยาเนโต (thiocyanato)
แอมโมเนีย (ammonia), NH_3	แอมมีน (ammine)
คาร์บอนมอนอกไซด์ (carbon monoxide), CO	คาร์บอนิล (carbonyl)
น้ำ (water), H_2O	อะควา (aqua)
เอทิลีนไดเอมีน (ethylenediamine)	เอทิลีนไดเอมีน (ethylenediamine)

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

การอ่านชื่อโลหะ: ในสารเชิงซ้อนที่เป็นกลางและมีประจุบวก อ่านชื่อโลหะตามปกติ
แต่หากสารเชิงซ้อนเป็นไอออนลบ อ่านชื่อโลหะลงท้ายด้วย -เอต (-ate)

โลหะ	ชื่อโลหะในไอออนลบเชิงซ้อน
อะลูมิเนียม (aluminium)	อะลูมิเนต (aluminium)
โครเมียม (chromium)	โครเมต (chromium)
โคบอลต์ (cobalt)	โคบอลต์เตต (cobalt)
นิกเกิล (nickel)	นิกเกิลเลต (nickel)
แมงกานีส (manganese)	แมงกานेट (manganese)
ซิงค์ (zinc) สังกะสี	ซิงค์เคต (zincate)
ไอเอิร์น (iron) เหล็ก	เฟอร์เรต (ferrate)
ซิลเวอร์ (silver) เงิน	อาร์เจนเตต (argentate)
คอปเปอร์ (copper) ทองแดง	คิวเปรต (cuprate)
โกลด์ (gold) ทอง	ออเรต (aurate)
เลด (lead) ตะกั่ว	พลัมเบต (plumbate)

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

ตัวอย่างการอ่านชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ diamminesilver(I) ion ไดแอมมีนซิลเวอร์ (I) ไอออน

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ hexaamminecobalt(III) chloride

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ tetraamminedichlorocobalt(III) chloride

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ diaquatetraamminechromium(II) chloride

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III)

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ diaquatetranitrocobaltate(III)

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

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

ตัวอย่าง จงอ่านชื่อของสารประกอบโคออร์ดิเนชันต่อไปนี้

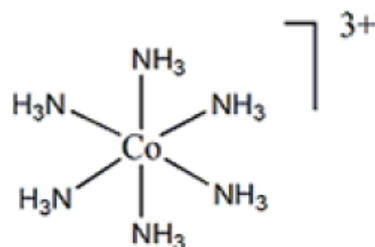
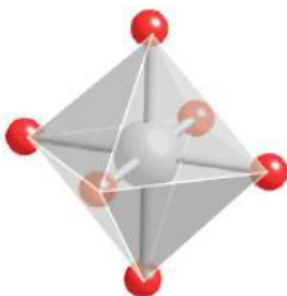
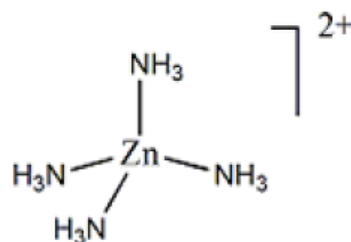
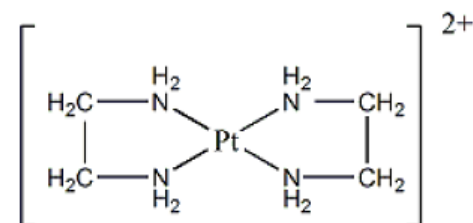
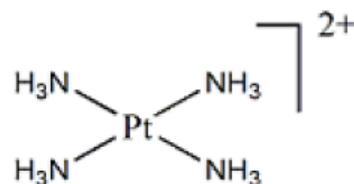
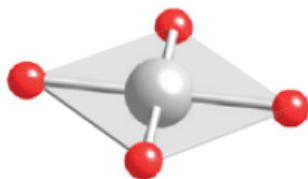
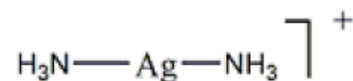
1. $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$
2. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
3. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
4. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
5. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$
6. $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Cl}$
7. $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$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

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

โครงสร้างของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

ตัวอย่างรูปร่างของไอออนเชิงซ้อนบางตัว



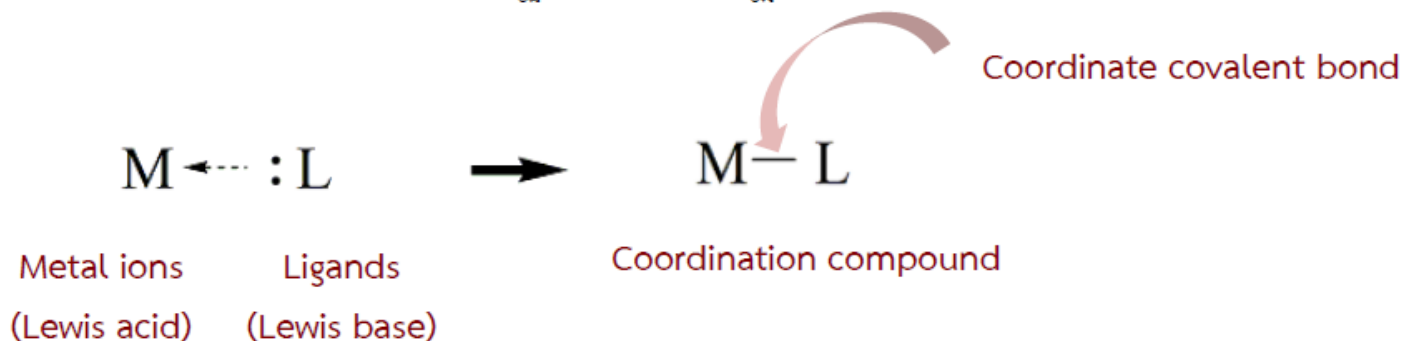
ทฤษฎีพันธะของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

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

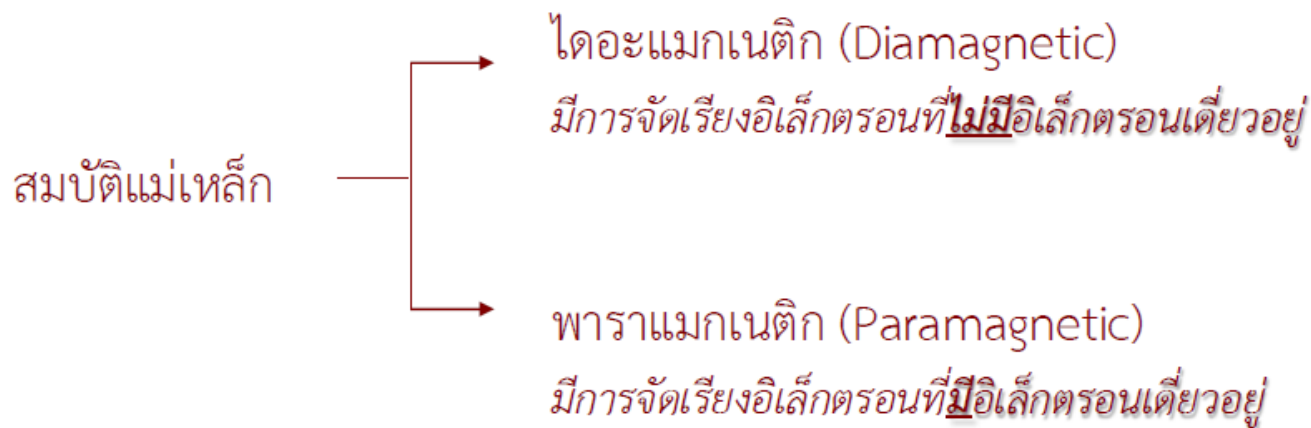
ทฤษฎีพันธะของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

Valence Bond Theory: VBT

- การเกิดพันธะในสารเชิงซ้อนมีพื้นฐานมาจากปฏิกิริยากรด-เบสตามนิยามของลิวอิส



- สามารถนำไปใช้บอกโครงสร้าง และสมบัติแม่เหล็กของสารเชิงซ้อนได้



ทฤษฎีพันธะของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

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^2d	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	Trigonal bipyramidal	sp^3d	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
5	Square-based pyramidal	sp^3d	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	Octahedral	sp^3d^2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

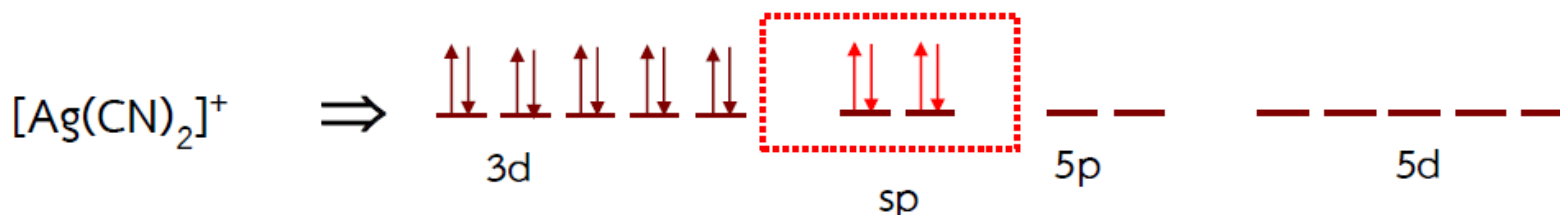
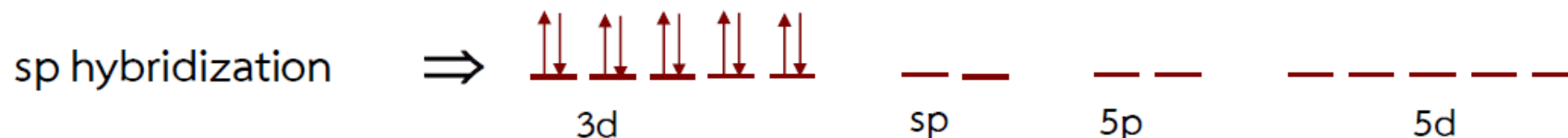
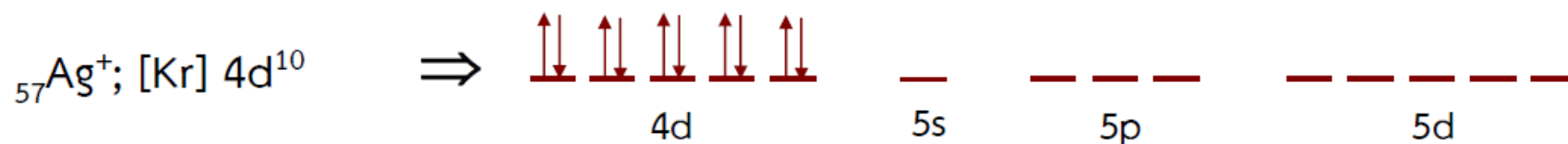
IUPAC Periodic Table of the Elements																																			
1 H Hydrogen (1.007, 1.008)														2 He Helium 4.003																					
3 Li Lithium (6.938, 6.957)		4 Be Beryllium 9.012		Key: atomic number Symbol Name Standard atomic weight														13 B Boron (10.80, 10.82)		14 C Carbon (12.00, 12.02)		15 N Nitrogen (14.00, 14.01)		16 O Oxygen (15.99, 16.00)		17 F Fluorine 18.99		18 Ne Neon 20.18							
11 Na Sodium 22.99		12 Mg Magnesium 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al Aluminum 26.98		14 Si Silicon (28.08, 28.09)		15 P Phosphorus 30.97		16 S Sulfur (32.05, 32.06)		17 Cl Chlorine (35.44, 35.46)		18 Ar Argon 39.95	
19 K Potassium 39.10		20 Ca Calcium 40.08		21 Sc Scandium 44.96		22 Ti Titanium 47.87		23 V Vanadium 50.94		24 Cr Chromium 52.00		25 Mn Manganese 54.94		26 Fe Iron 55.85		27 Co Cobalt 58.93		28 Ni Nickel 58.69		29 Cu Copper 63.55		30 Zn Zinc 65.38(2)		31 Ga Gallium 69.72		32 Ge Germanium 72.63		33 As Arsenic 74.92		34 Se Selenium 78.96(2)		35 Br Bromine 79.90		36 Kr Krypton 83.80	
37 Rb Rubidium 85.47		38 Sr Strontium 87.62		39 Y Yttrium 88.91		40 Zr Zirconium 91.22		41 Nb Niobium 92.91		42 Mo Molybdenum 95.94(2)		43 Tc Technetium		44 Ru Ruthenium 101.1		45 Rh Rhodium 102.9		46 Pd Palladium 106.4		47 Ag Silver 107.8		48 Cd Cadmium 112.4		49 In Indium 114.8		50 Sn Tin 118.7		51 Sb Antimony 121.8		52 Te Tellurium 127.6		53 I Iodine 126.9		54 Xe Xenon 131.3	
55 Cs Cesium 132.9		56 Ba Barium 137.3		57-71 lanthanoids		72 Hf Hafnium 178.5		73 Ta Tantalum 180.9		74 W Tungsten 183.8		75 Re Rhenium 186.2		76 Os Osmium 190.2		77 Ir Iridium 192.2		78 Pt Platinum 195.1		79 Au Gold 197.8		80 Hg Mercury 200.6		81 Tl Thallium (204.3, 204.4)		82 Pb Lead 207.2		83 Bi Bismuth 209.0		84 Po Polonium		85 At Astatine		86 Rn Radon	
87 Fr Francium		88 Ra Radium		89-103 actinoids		104 Rf Rutherfordium		105 Db Dubnium		106 Sg Seaborgium		107 Bh Bohrium		108 Hs Hassium		109 Mt Meitnerium		110 Ds Darmstadtium		111 Rg Roentgenium		112 Cn Copernicium				114 Fl Flerovium				116 Lv Livermorium					

ทฤษฎีพันธะของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

Coordination number = 2

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

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



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

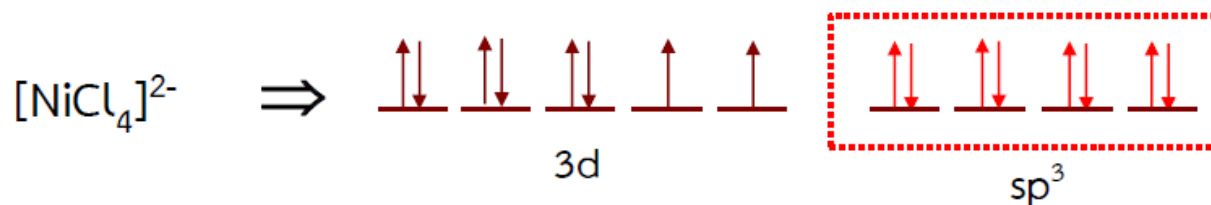
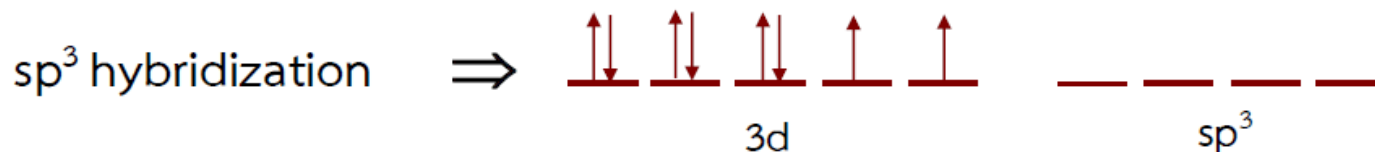
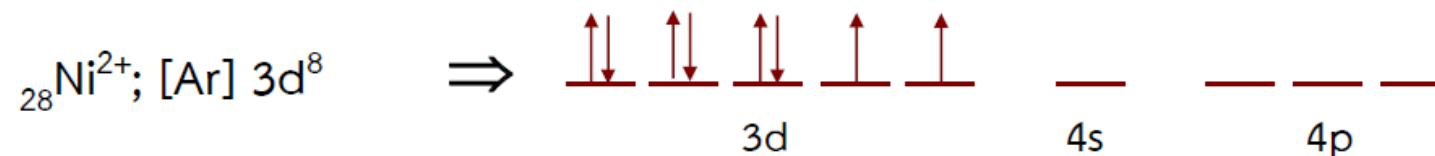
ทฤษฎีพันธะของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

Coordination number = 4

พิจารณาไอออนเชิงซ้อนของ Ni^{2+} :

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

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

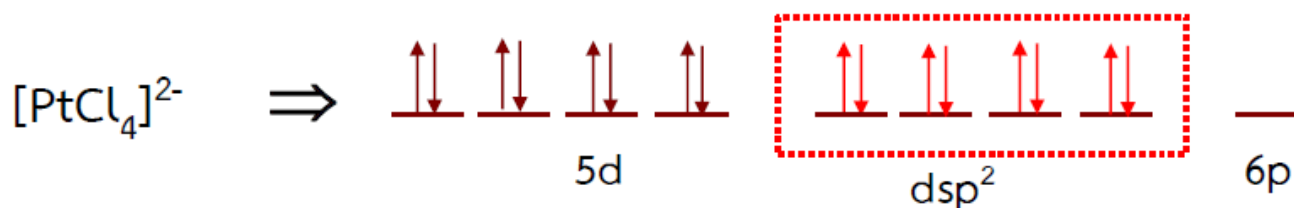
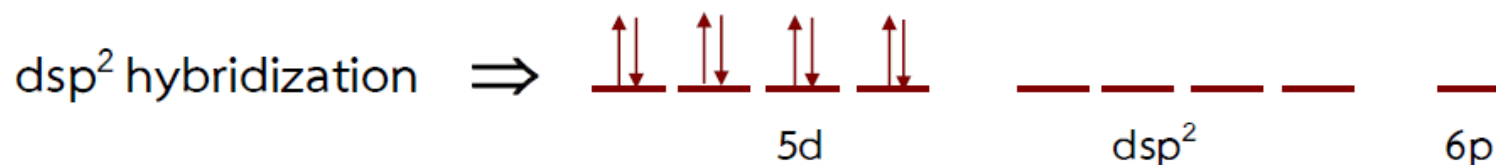
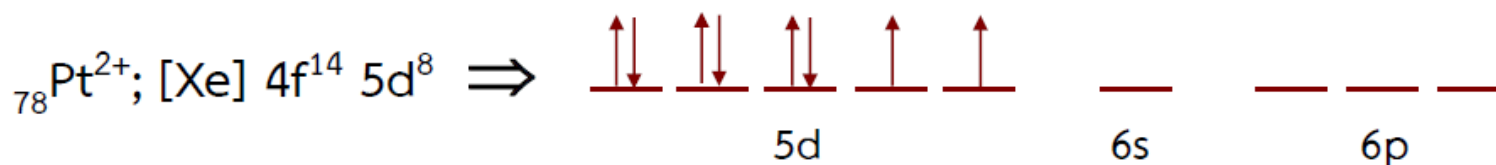


$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (Paramagnetic) $\Rightarrow sp^3$ hybridization $\Rightarrow$ Tetrahedral

ทฤษฎีพันธะของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

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

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



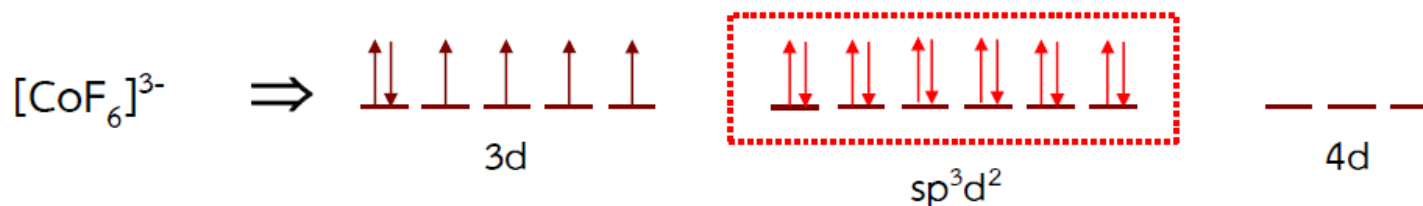
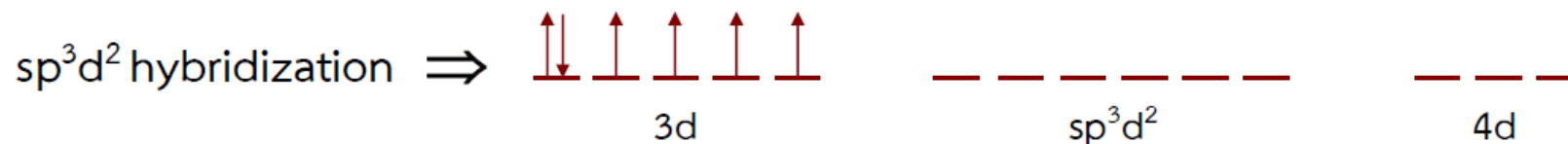
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (Diamagnetic) $\Rightarrow \text{dsp}^2$ hybridization $\Rightarrow$ Square planar

ทฤษฎีพันธะของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

Coordination number = 6

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

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



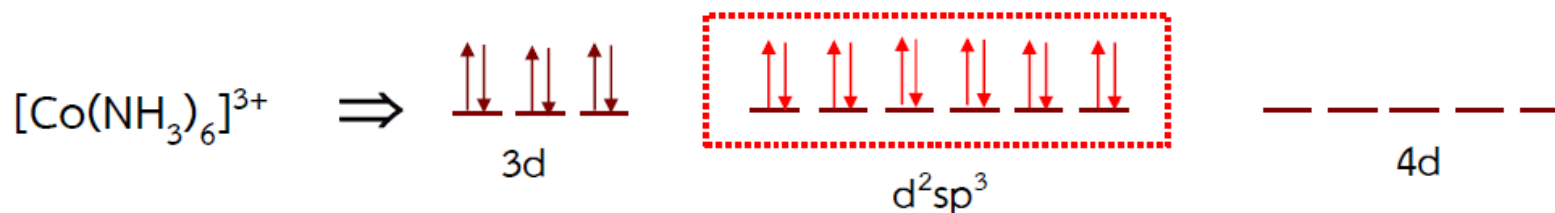
$[\text{CoF}_6]^{3-}$ (Paramagnetic) $\Rightarrow \text{sp}^3\text{d}^2$ hybridization $\Rightarrow$ Octahedral

“ Outer orbital complex (High-spin complex) ”

ทฤษฎีพันธะของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

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

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



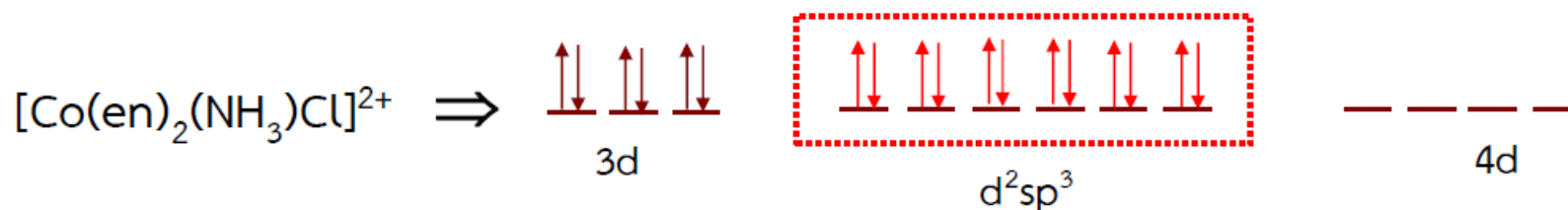
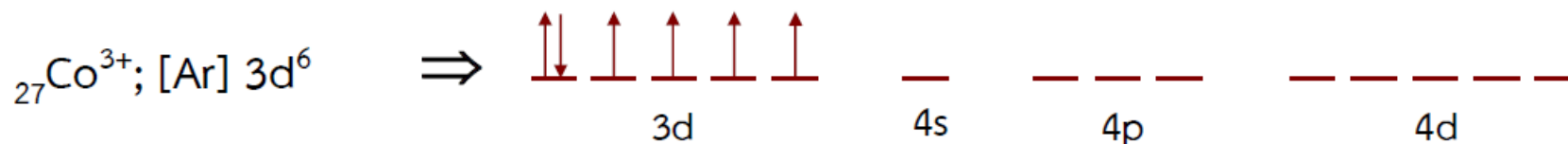
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Diamagnetic) $\Rightarrow \text{d}^2\text{sp}^3$ hybridization $\Rightarrow$ Octahedral

“ Inner orbital complex (Low-spin complex) ”

ทฤษฎีพันธะของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

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

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



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

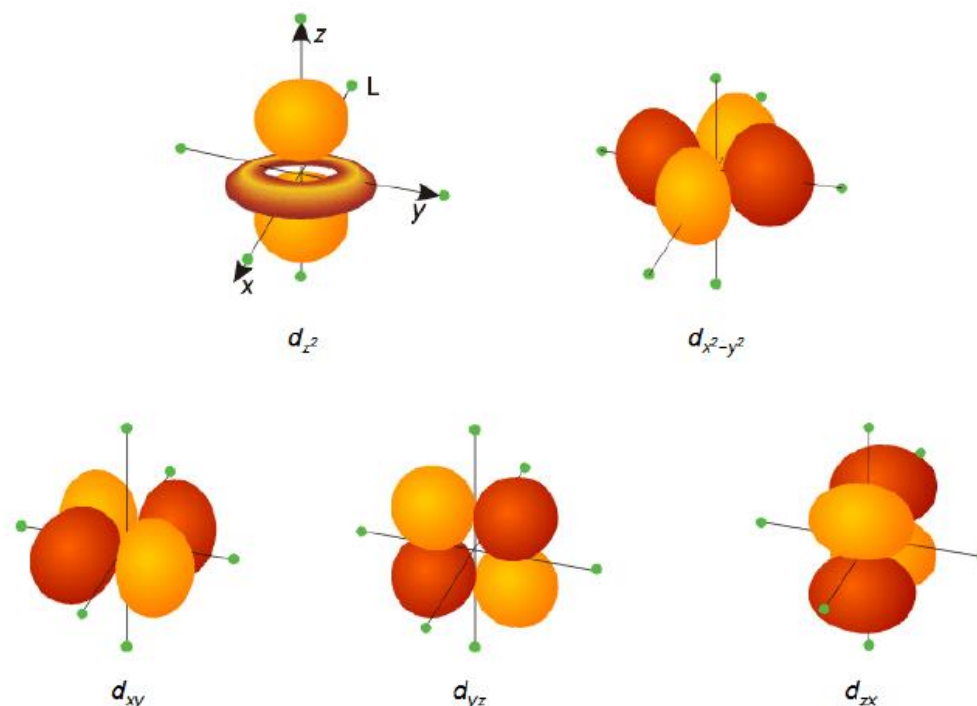
“ Inner orbital complex (Low-spin complex) ”

ทฤษฎีพันธะของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

Crystal Field Theory: CFT

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

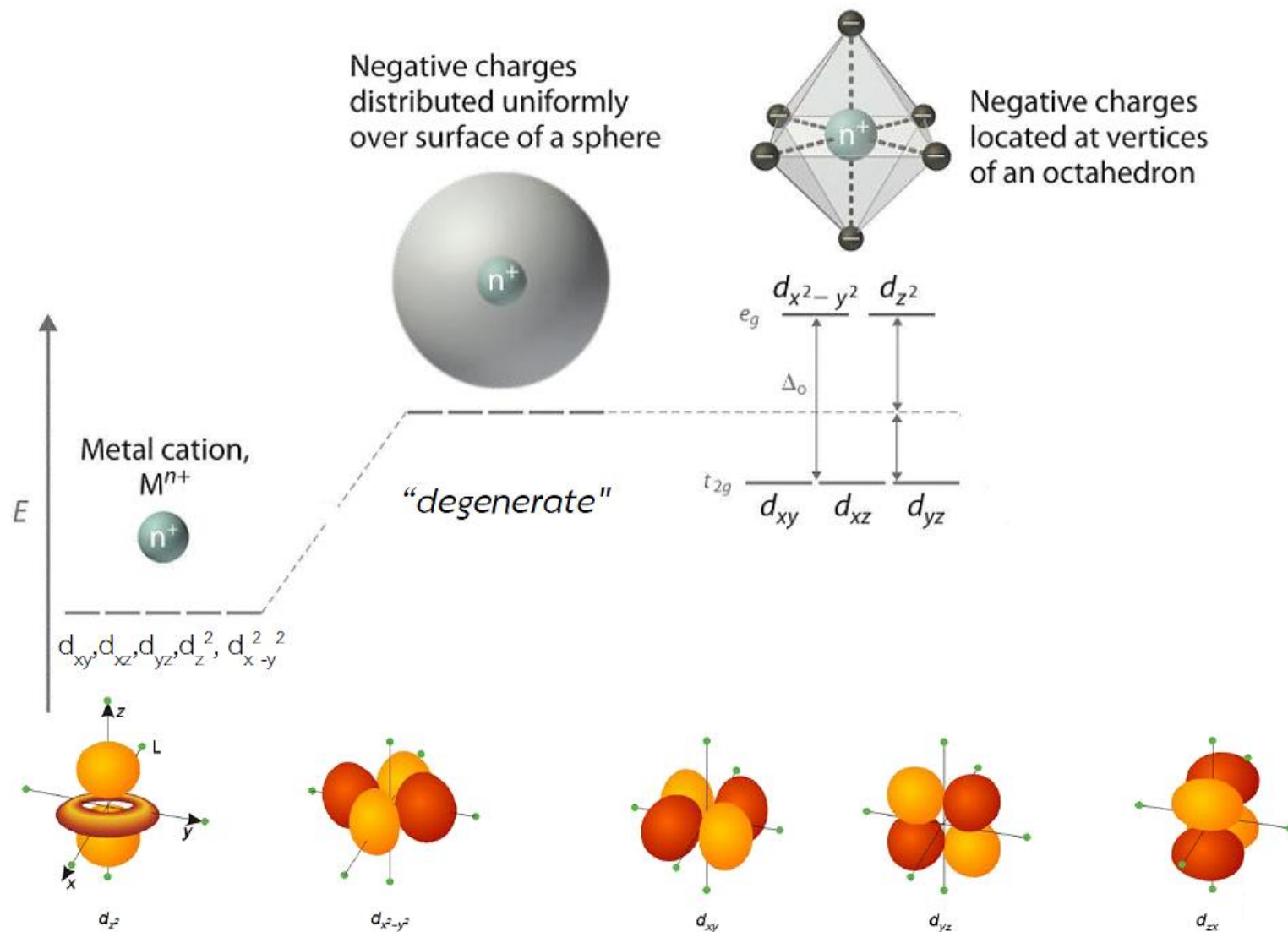
พิจารณาสารเชิงซ้อนว่ามีแรงดึงดูดระหว่างลิแกนด์และไอออนของโลหะเป็นแบบไอออนิกอย่างสมบูรณ์ โดยพิจารณาไอออนของโลหะกับลิแกนด์ว่าเป็นจุดที่มีประจุ (point charge)



รูปร่างของ d -orbital

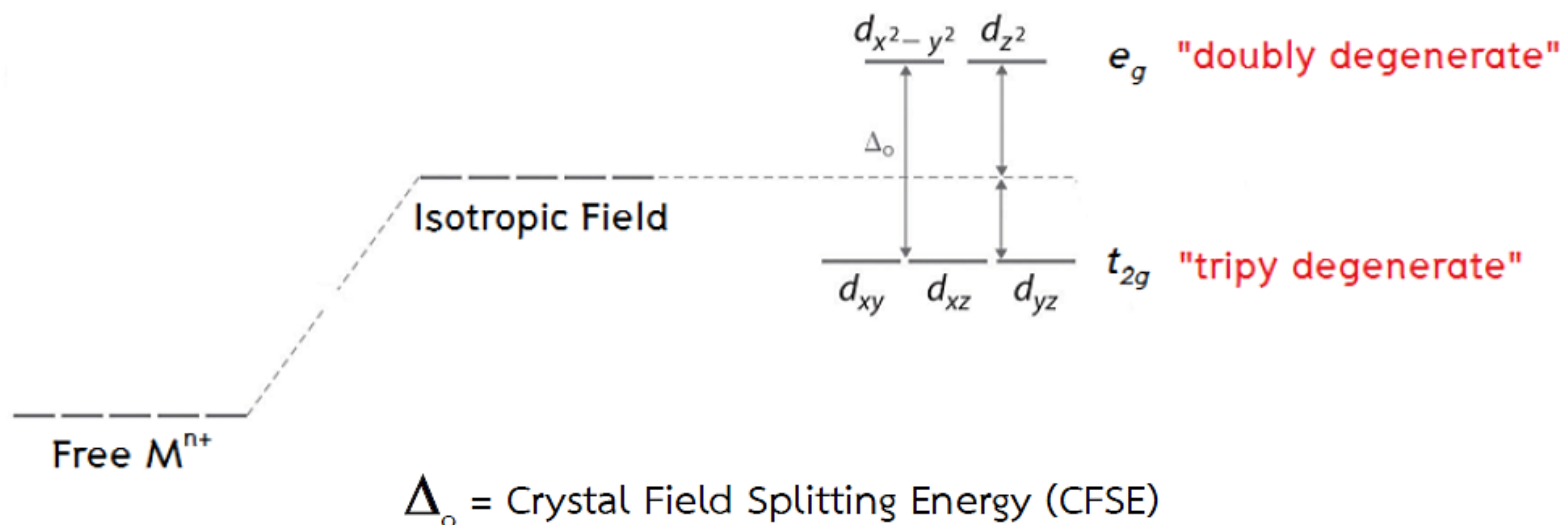
ทฤษฎีพันธะของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

การแยกออกของระดับพลังงานของ d -orbital ภายใต้อิทธิพลสนามลิแกนด์



ทฤษฎีพันธะของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

Octahedral complex (CN = 6)



- Δ_o ขึ้นอยู่กับ crystal field strength ของลิแกนด์ นั่นคือความแรงที่อิเล็กตรอนของลิแกนด์ผลักกับอิเล็กตรอนของโลหะ

Weak field ligands: H_2O , F^- , Cl^- , OH^-

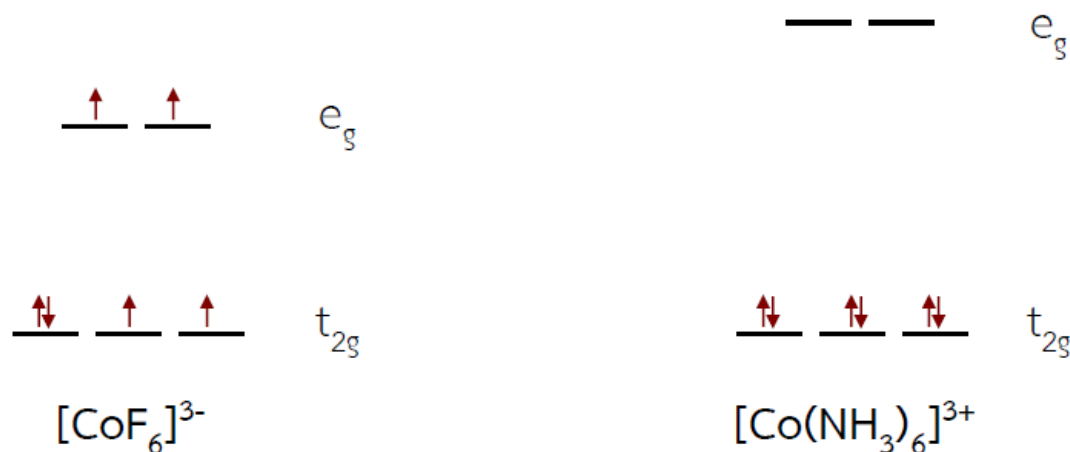
Strong field ligands: CO , CN^- , NH_3 , PPh_3

- Spectrochemical series

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^-$ (S-bonded) $< Cl^- < N_3^- < F^- < NCO^- < OH^- < C_2O_4^{2-}$
 $< O^{2-} < H_2O < acac^-$ (acetylacetonate) $< NCS^-$ (N-bonded) $< CH_3CN < gly$
 (glycine) $< py$ (pyridine) $< NH_3 < en$ (ethylenediamine) $< bipy$ (2,2'-bipyridine)
 $< phen$ (1,10-phenanthroline) $< NO_2^-$ (N-bonded) $< PPh_3 < CN^- < CO$

ทฤษฎีพันธะของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

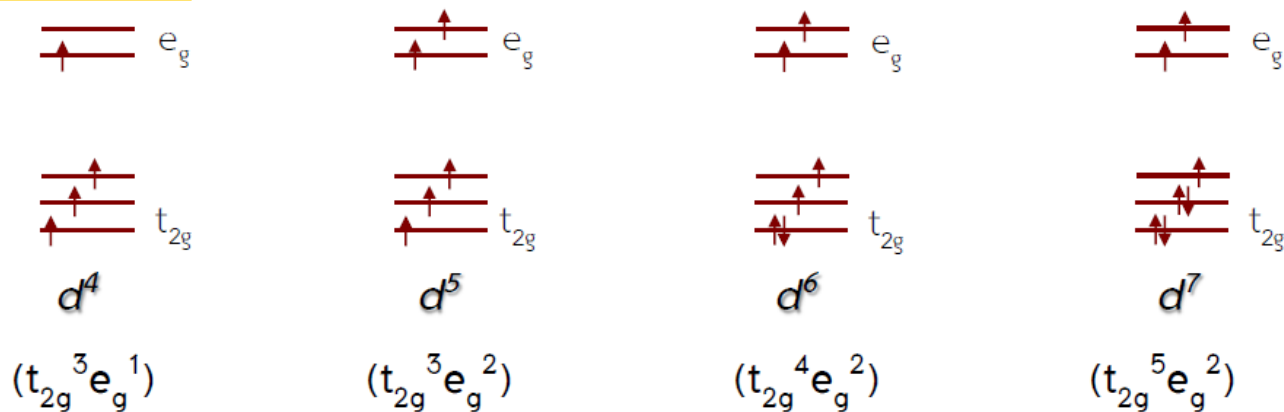
ตัวอย่าง พิจารณาสารประกอบของ Co^{3+} ที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6



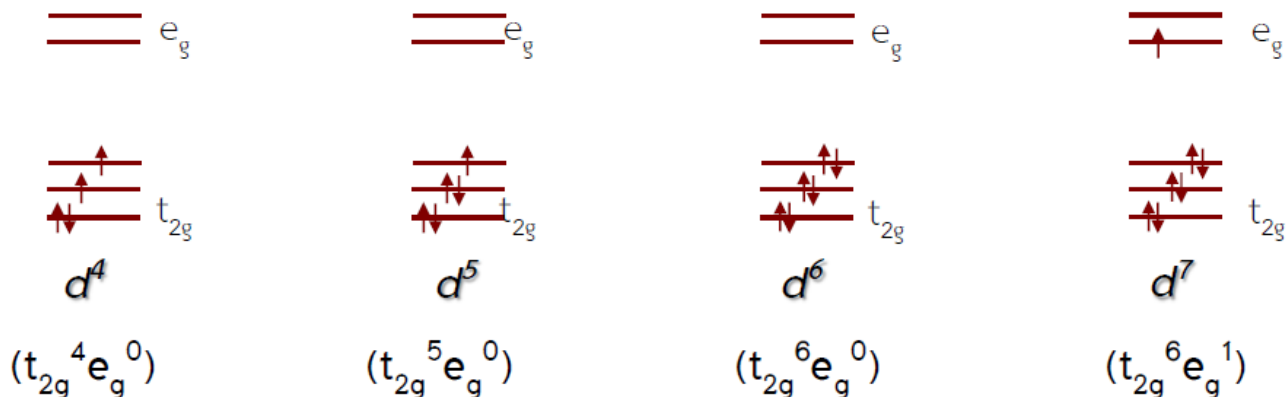
- จาก Spectrochemical series พบว่าความแรงของลิแกนด์ $\text{NH}_3 > \text{F}^-$ จึงทำให้ Δ_o ของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{CoF}_6]^{3-}$
- $[\text{CoF}_6]^{3-}$ มีสมบัติเป็น paramagnetic; high spin complex
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ มีสมบัติเป็น diamagnetic; low spin complex

ทฤษฎีพันธะของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

High-spin



Low-spin



ทฤษฎีพันธะของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

Tetrahedral complex (CN = 4)



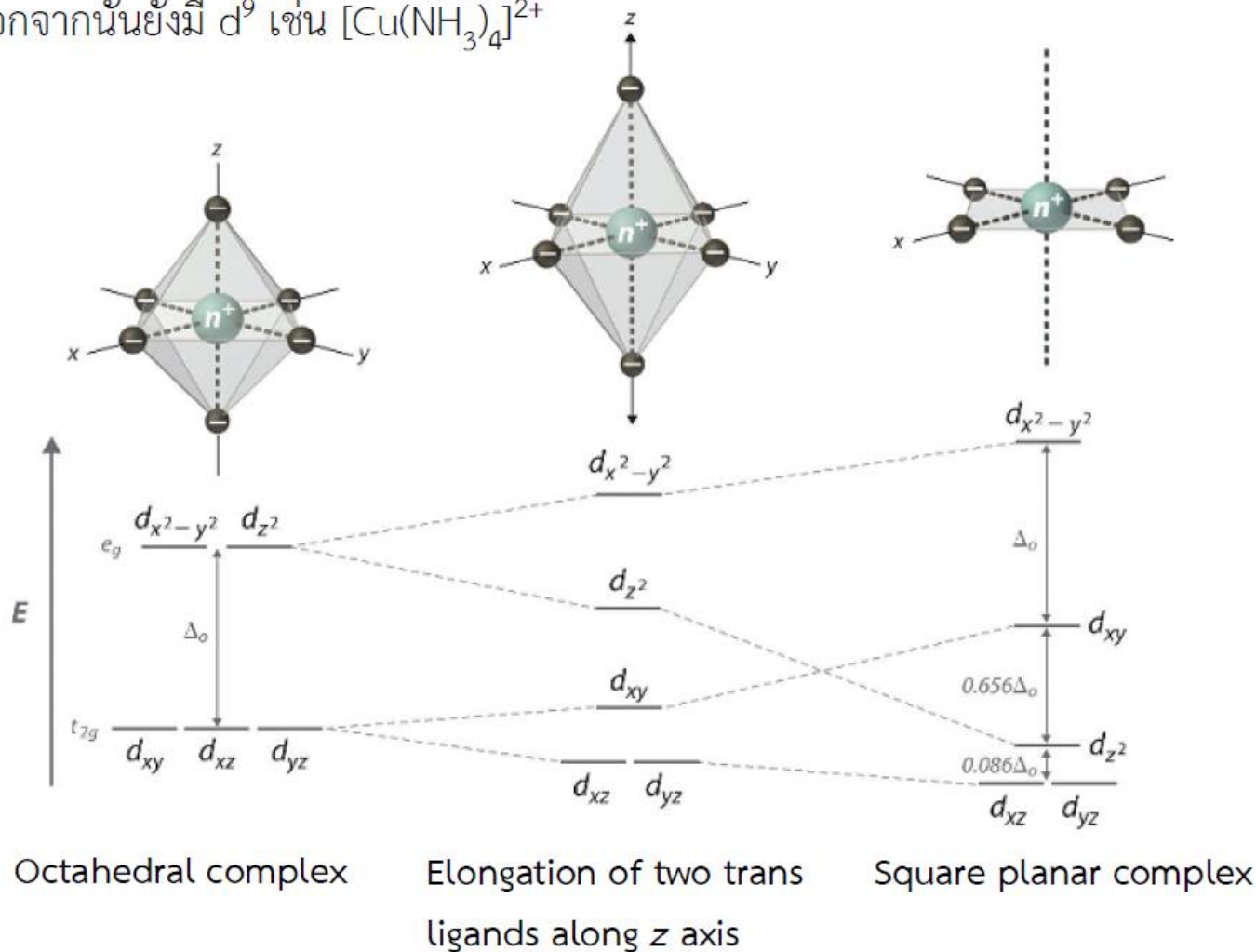
$$\Delta_t = \text{Crystal Field Splitting Energy (CFSE)} = \frac{4}{9}\Delta_o$$

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

ทฤษฎีพันธะของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

Square planar complex (CN = 4)

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

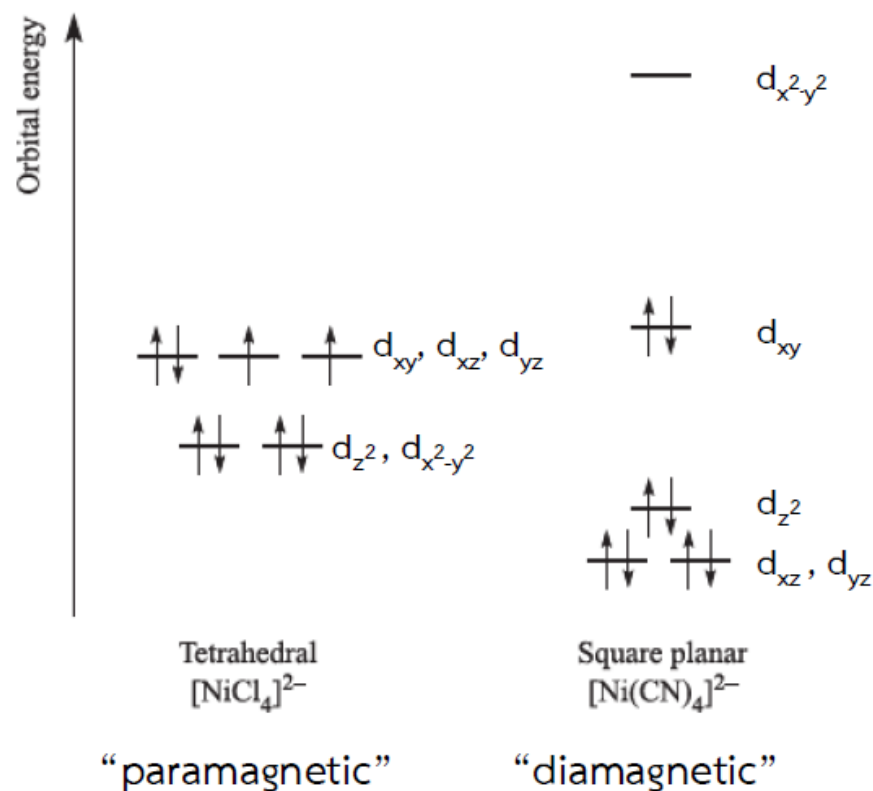


ทฤษฎีพันธะของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

ประโยชน์ของ CFT

- อธิบายโครงสร้าง และสมบัติแม่เหล็กของสารเชิงซ้อนได้

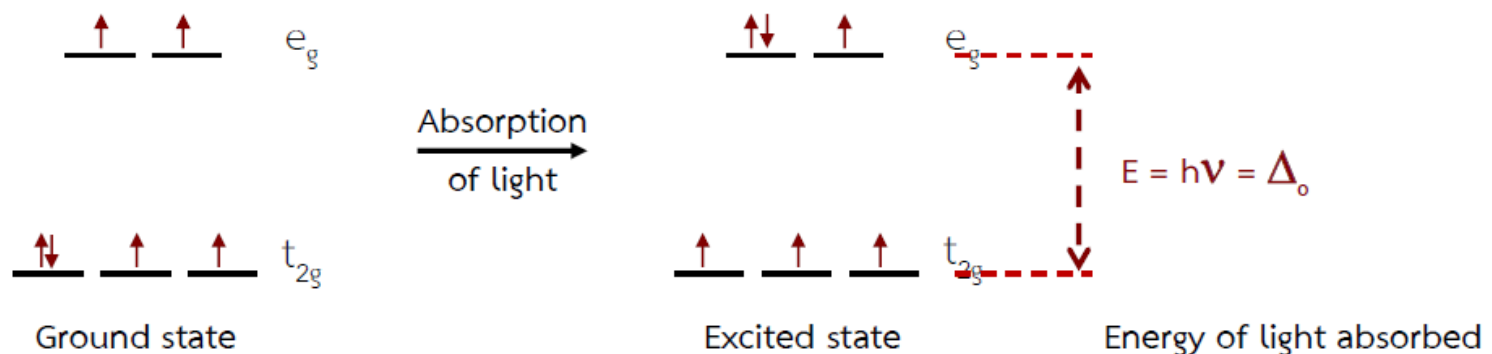
ตัวอย่าง สารประกอบ Ni^{2+} (d^8) คือ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ และ $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ที่มีรูปร่างเป็น square planar และ tetrahedral และมีสมบัติแม่เหล็กเป็น paramagnetic และ diamagnetic ตามลำดับ



สีของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

- สีของสารเชิงซ้อนของโลหะทรานสิชัน เกิดจากการดูดกลืนแสงในช่วงที่มองเห็นได้ (visible light)

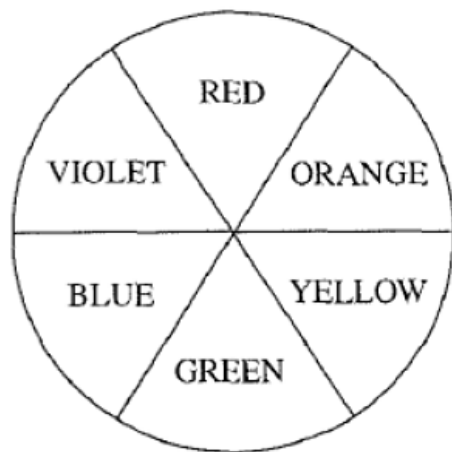
การเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนใน high spin complex ของ Co^{3+} ที่มีรูปร่างแบบ octahedral



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

สีของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

คลื่นแสงที่ถูกสารดูดกลืน และสีที่มองเห็น



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

สีของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

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

