

บทที่ 4

ธาตุทรานซิชัน

(Transition Elements)

-PART 2-

- การจัดเรียงอิเล็กตรอน
- สมบัติของธาตุทรานซิชัน
- หมู่ธาตุทรานซิชัน
- สารประกอบโคออร์ดิเนชัน
- ไอโซเมอร์

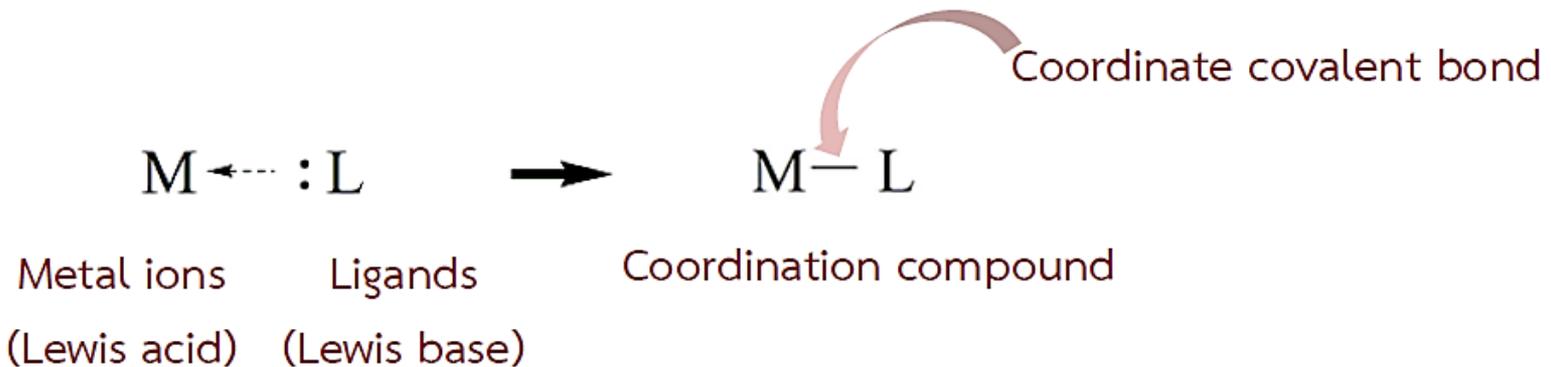
ผศ.ดร. เพชรลดา กันทาดี

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

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

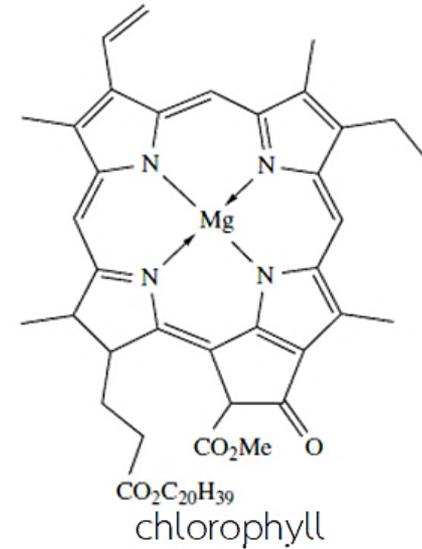
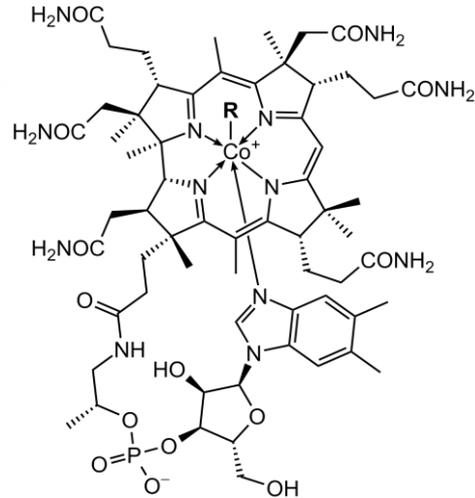
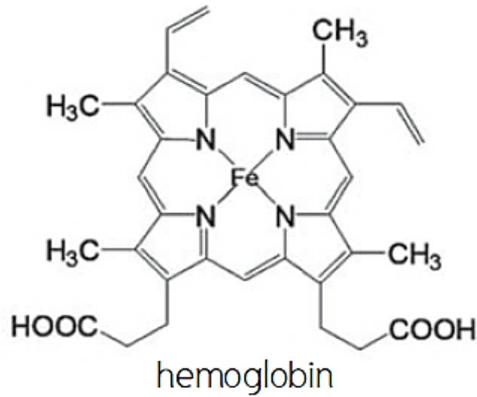
สารประกอบโคออร์ดิเนชัน (Coordination Compound)

- ประกอบด้วย อะตอมกลาง (central atom) และ ลิแกนด์ (Ligand)
(ligand มาจากภาษาละติน คือ “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”

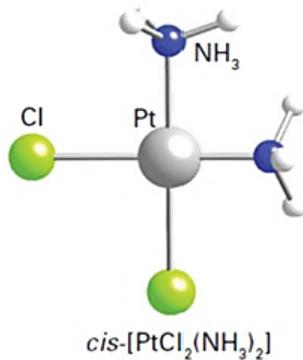


สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

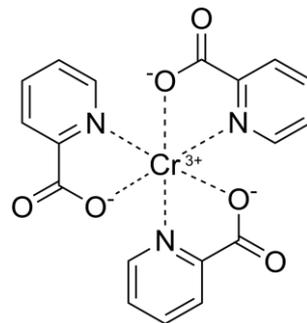
ตัวอย่างสารชีวโมเลกุลที่เป็นสารเชิงซ้อน



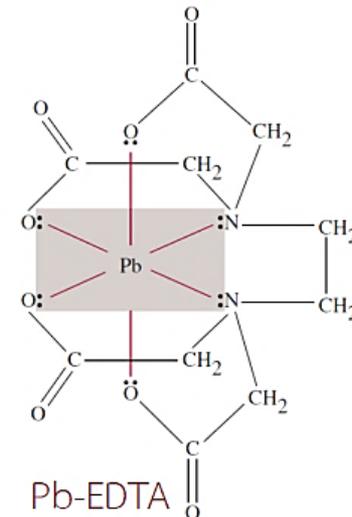
ตัวอย่างสารเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ขึ้น



Cisplatin "chemotherapy"



Chromium(III) picolinate

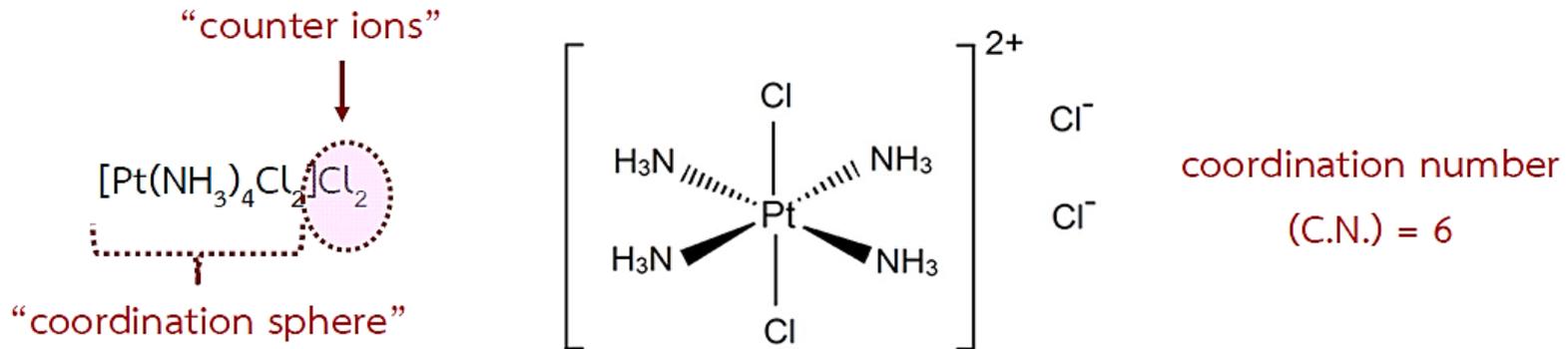


สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

เทอมสำคัญในการศึกษาสารประกอบโคออร์ดิเนชัน



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



สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

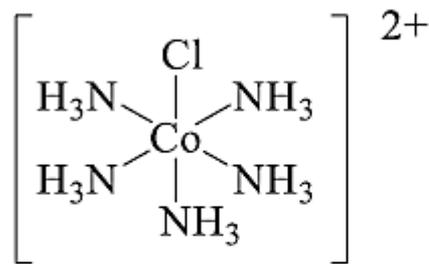
โครงสร้างของสารเชิงซ้อน	สูตรเคมี	อะตอมกลาง	ลิแกนด์	เลขโคออร์ดิเนชัน
$\left[\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3 \right]^+$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Ag^+	$\text{NH}_3 \times 2$	2
$\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Pt}-\text{NH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$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

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

ประเภทของลิแกนด์

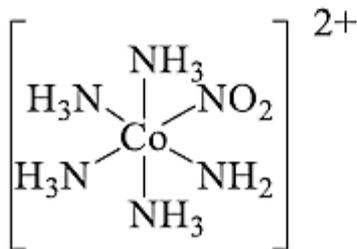
- Monodentate ใช้ 1 อะตอมในการให้คู่อิเล็กตรอนแก่โลหะ

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

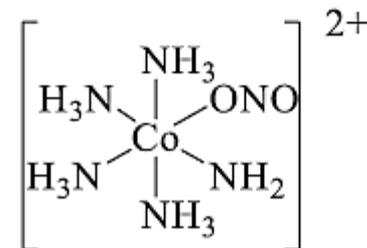


“แอมบิเดนเทต (Ambidentate Ligand)”

ลิแกนด์ที่สามารถสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับโลหะ โดยใช้ชนิดของอะตอมที่แตกต่างกัน



Pentaamminenitrocobalt(III) ion

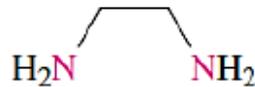


Pentaamminenitritocobalt(III) ion

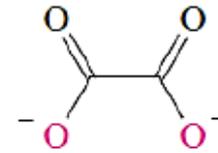
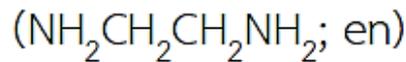
สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

- Polydentate ใช้อะตอม ≥ 2 อะตอมในการให้คู่อิเล็กตรอนแก่โลหะ

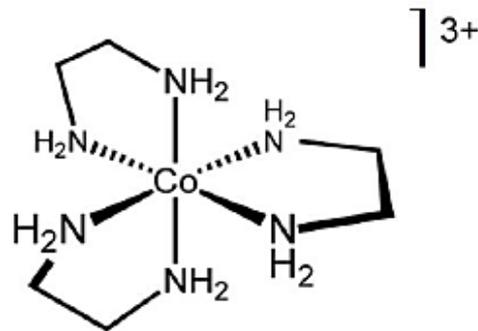
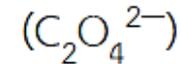
Bidentate ใช้ 2 อะตอมในการให้คู่อิเล็กตรอนแก่โลหะ



Ethylenediamine



Oxalate ion



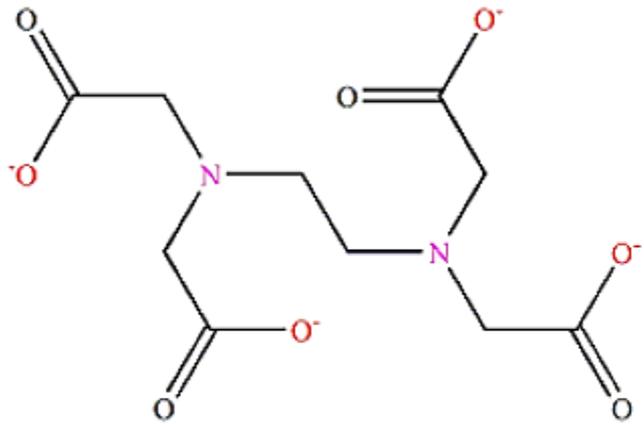
Coordination number = 6

Chelating ligands ลิแกนด์ที่มี donor atom ≥ 2

อะตอม ที่สร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลางเพียง 1 อะตอม
ในเวลาเดียวกัน ซึ่งจะเรียกสารประกอบที่เกิดขึ้นว่า “สาร
เชิงซ้อนคีเลต (Chelate complex)”

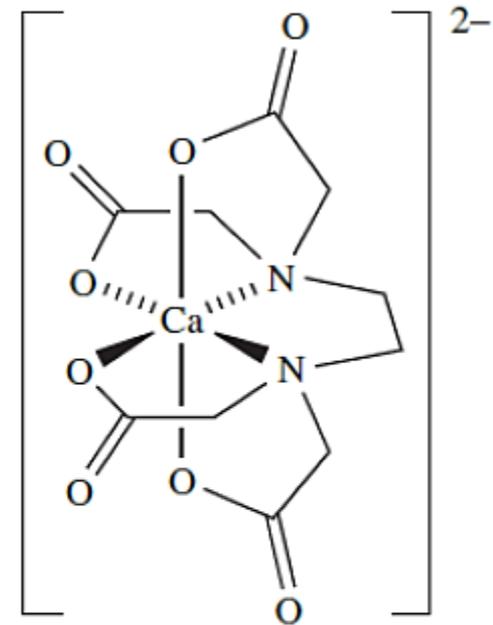
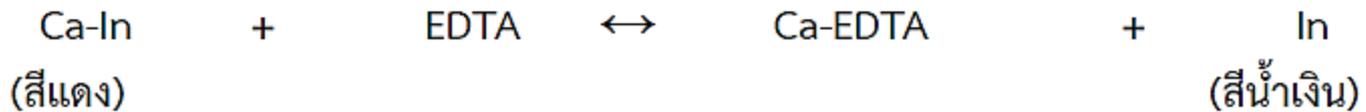
สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

Hexadentate ligand



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

การไทเทรตหาความกระด้างของน้ำ



สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

การอ่านชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

1. อ่านชื่อไอออนบวกก่อน แล้วตามด้วยไอออนลบ และแยกกันโดยการเว้นวรรค เช่นเดียวกับ การเรียกชื่อสารไอออนิกทั่วไป

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	diamminesilver(I) chloride
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	potassium hexacyanoferrate(III) potassium ferricyanide (ชื่อสามัญ)

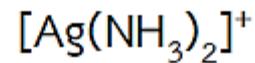
2. ในส่วนของ coordination sphere ให้อ่านชื่อลิแกนด์ก่อน (เรียงตามลำดับอักษร ไม่เกี่ยวกับ คำนำหน้าที่ใช้บอกจำนวนลิแกนด์) แล้วตามด้วยชื่อของโลหะอะตอมกลาง และในกรณีที่ลิแกนด์ ซ้ำซ้อนให้ใส่ชื่อลิแกนด์ไว้ในวงเล็บ

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

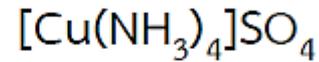
ในกรณีที่ลิแกนด์ที่มีชื่อขึ้นต้นด้วย di, tri, tetra, ... หรือเป็นลิแกนด์ที่ซ้ำซ้อน การบอกจำนวนให้ ใช้ bis, tris, tetrakis, ...

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

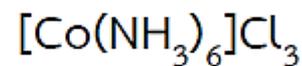
No. of ligands	1 st prefix	2 nd prefix
2	di	bis
3	tri	tris
4	tetra	tetrakis
5	penta	pentakis
6	hexa	hexakis
7	hepta	heptakis
8	octa	octakis
9	nona	nonakis
10	deca	decakis



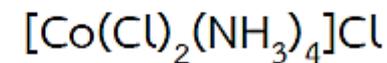
diamminesilver(I) ion



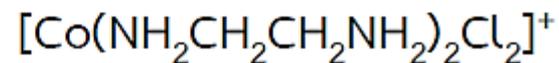
tetraamminecopper(II) sulfate



hexaamminecobalt(III) chloride



tetraamminedichlorocobalt(III) chloride



dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III)

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

4. การอ่านชื่อลิแกนด์

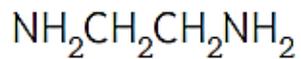
4.1 กรณีลิแกนด์มีประจุลบ

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

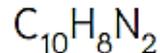
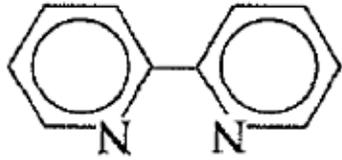
Free anion	Coordinated anion	Free anion	Coordinated anion
Cl^- , chloride	chloro	SCN^- , thiocyanate	thiocyanato
F^- , fluoride	fluoro	NO_3^- , nitrate	nitrato
O^{2-} , oxide	oxo	CO_3^{2-} , carbonate	carbonato
H^- , hydride	hydro	ClO_4^- , perchlorate	perchlorato
CN^- , cyanide	cyano	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,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

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

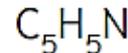
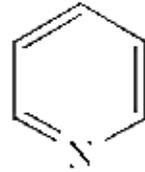
4.2 กรณีลิแกนด์มีประจุบวก หรือเป็นโมเลกุลที่ไม่มีประจุ ให้อ่านชื่อตามเดิม



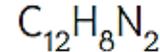
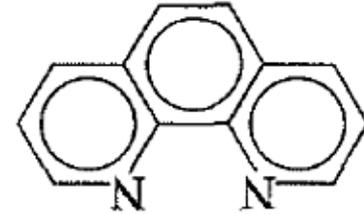
Ethylenediamine (en)



2,2'-bipyridine (pipy)



pyridine (py)



1,10-phenanthroline (phen)

4.3 ลิแกนด์ที่มีชื่อเฉพาะ



aqua



ammine



carbonyl



nitrosyl



phosphine

4.4 กรณีที่ลิแกนด์เป็น “ambidentate ligand”

ให้เรียกตามชื่อเฉพาะของลิแกนด์

nitro \Rightarrow N เป็น donor atom ($\underline{\text{N}}\text{O}_2^-$)

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 ($\underline{\text{N}}\text{CS}^-$)

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

5. การอ่านชื่อโลหะอะตอมกลาง (ระบุเลขออกซิเดชันของโลหะ)

5.1 กรณีเขตโคออร์ดิเนชันเป็นกลาง
หรือมีประจุบวก อ่านชื่อโลหะตาม
ภาษาอังกฤษปกติ

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

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

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

ตัวอย่างการอ่านชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

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

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

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

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

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

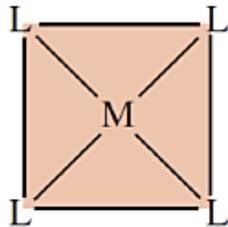
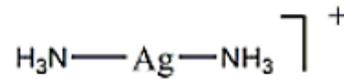
สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

ตัวอย่าง จงอ่านชื่อของสารประกอบโคออร์ดิเนชันต่อไปนี้

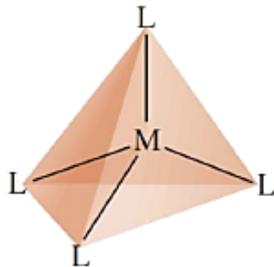
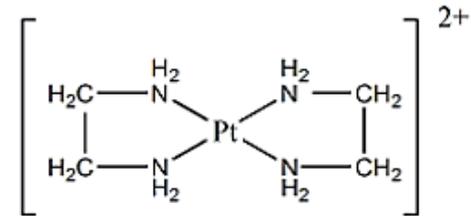
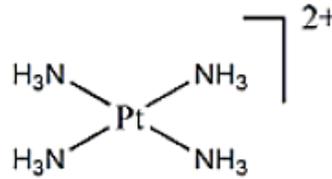
1. $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$
2. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
3. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
4. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
5. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
6. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$
7. $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Cl}$
8. $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$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

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

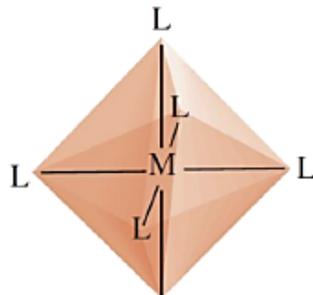
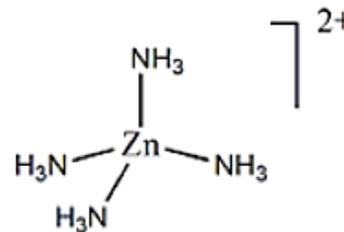
ตัวอย่างรูปร่างของไอออนเชิงซ้อนบางตัว



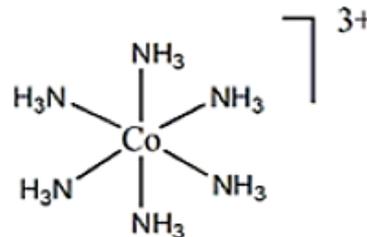
Square planar



Tetrahedral



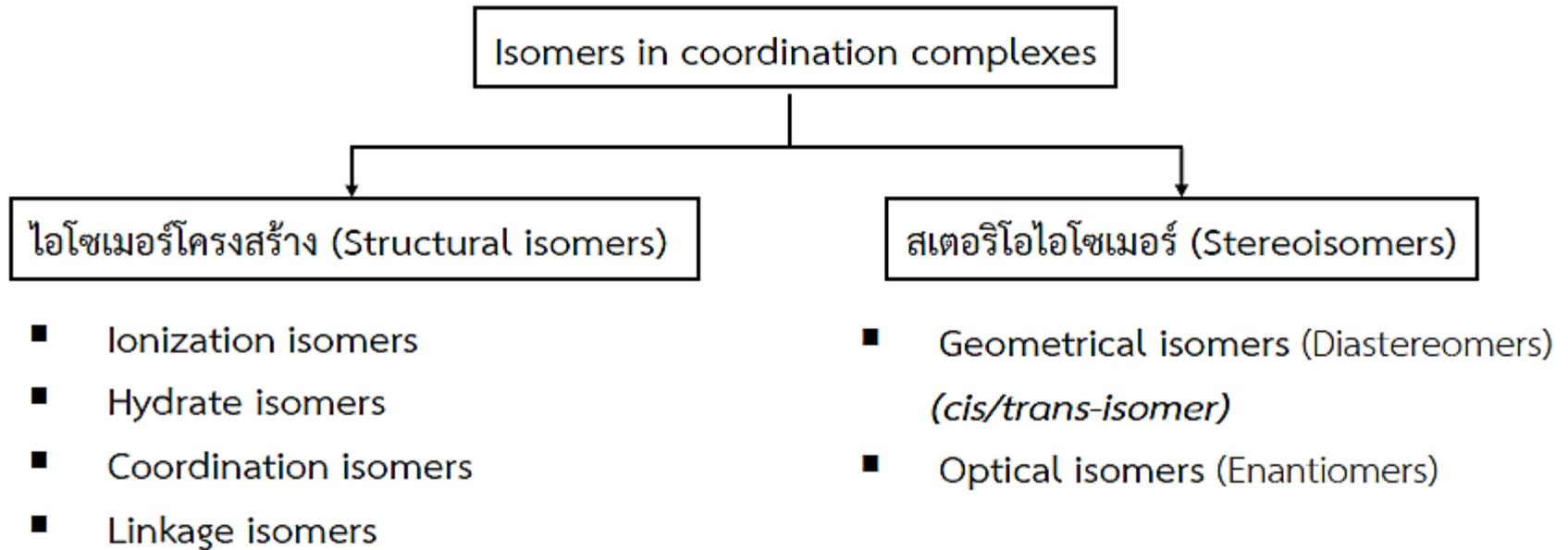
Octahedral



ไอโซเมอร์ (Isomers)

ไอโซเมอร์ หมายถึง สารประกอบที่มีสูตรเคมีเหมือนกัน แต่มีการจัดเรียงตัวหรือมีตำแหน่งของอะตอมต่างกัน ทำให้สมบัติอื่น ๆ ทั้งทางกายภาพและเคมีแตกต่างกันไป

- สมบัติทางกายภาพ เช่น สี ความสามารถในการละลาย จุดหลอมเหลว
- สมบัติทางเคมี เช่น ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมี

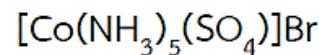
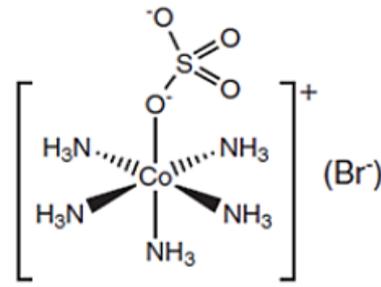
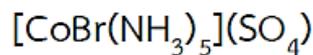
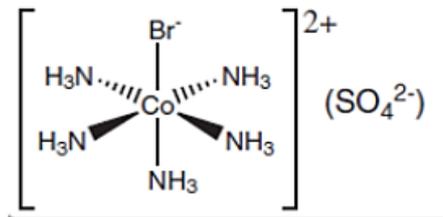
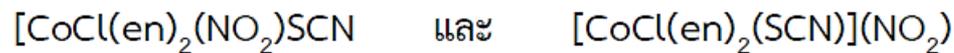


ไอโซเมอร์ (Isomers)

1. Ionization isomers

เป็นไอโซเมอร์ที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนภายในและภายนอก coordination sphere เมื่อแตกตัวในสารละลายแล้วให้ไอออนที่ต่างชนิดกัน

ไอโซเมอร์ชนิดนี้เกิดกับสารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีลิแกนด์มากกว่าหนึ่งชนิด ทำให้โลหะเกิดพันธะกับลิแกนด์ที่ต่างชนิดกันได้ เช่น $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)](\text{NO}_3)$ และ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)](\text{SO}_4)$



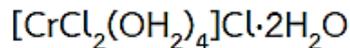
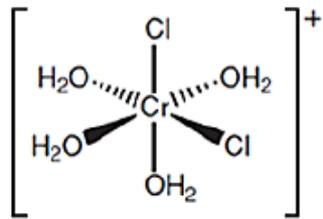
$[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ (สารประกอบสีม่วง) แตกตัวในสารละลายให้ SO_4^{2-}

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ (สารประกอบแดง) แตกตัวในสารละลายให้ Br^-

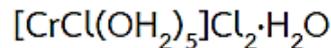
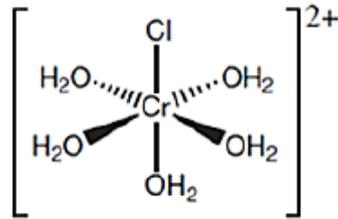
ไอโซเมอร์ (Isomers)

2. Hydrate isomers

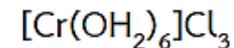
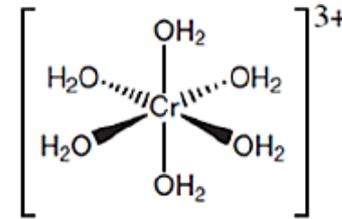
เป็นไอโซเมอร์ที่มีการแลกเปลี่ยนโมเลกุลน้ำ ภายในและภายนอก coordination sphere



สีเขียวเข้ม



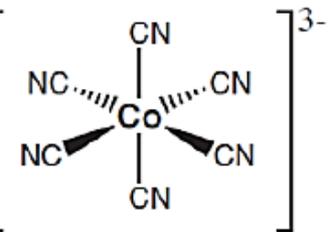
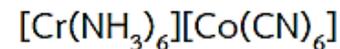
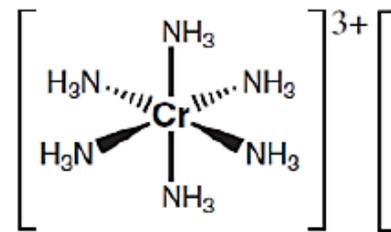
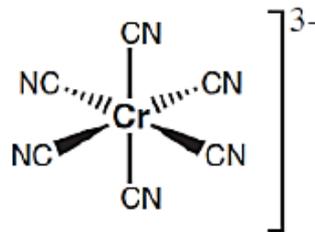
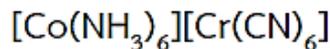
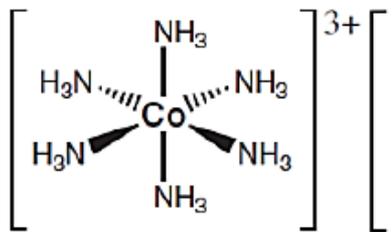
สีเขียวอ่อน



สีม่วง

3. Coordination isomers

เป็นไอโซเมอร์ที่มีทั้งไอออนบวกและไอออนลบเป็นสารเชิงซ้อน และมีการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ระหว่าง coordination sphere



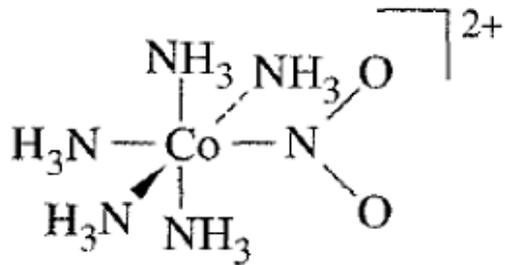
ไอโซเมอร์ (Isomers)

4. Linkage (Ambidentate) isomers

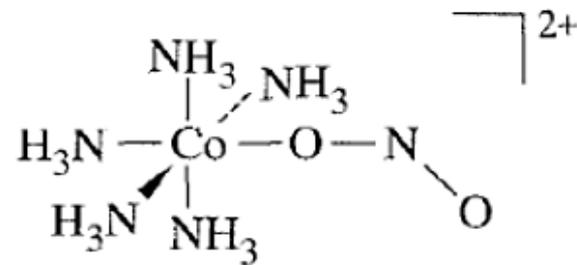
เป็นไอโซเมอร์ที่มีลิแกนด์เหมือนกัน แต่สามารถเกิดพันธะกับโลหะได้โดยใช้ donor atom ต่างกัน เรียกลิแกนด์ชนิดนี้ว่า Ambidentate ligand

เช่น NO_2^- สามารถใช้ทั้ง N และ O เกิดพันธะกับโลหะ

SCN^- สามารถใช้ทั้ง N และ S เกิดพันธะกับโลหะ



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ (สีเหลือง)



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$ (สีแดง)

ไอโซเมอร์ (Isomers)

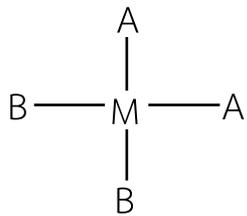
■ Stereoisomers

5. Geometrical isomers หรือ Diastereomers

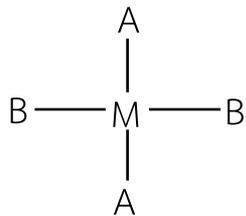
เป็นไอโซเมอร์ที่มีการจัดตัวในที่ว่างที่แตกต่างกัน สามารถจัดตัวได้ 2 แบบ

1) *cis-isomer* พันธะ M กับ A ทั้งสองจะอยู่ติดกัน (ทำมุม 90°) คำว่า *cis* หมายถึงอยู่ถัดไป

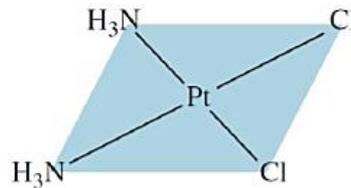
2) *trans-isomer* พันธะ M กับ A ทั้งสองจะอยู่ตรงกันข้าม (ทำมุม 180°) คำว่า *trans* หมายถึงตรงข้าม



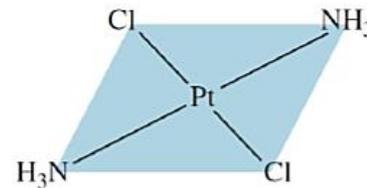
cis-[MA₂B₂]



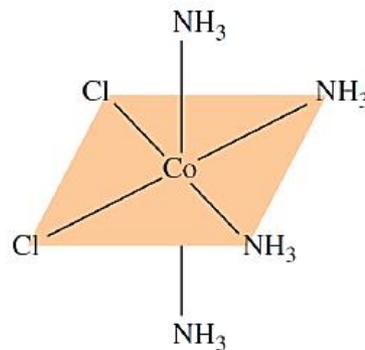
trans-[MA₂B₂]



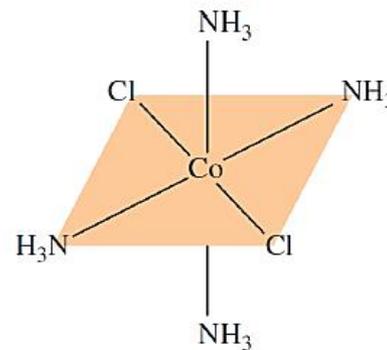
cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂]



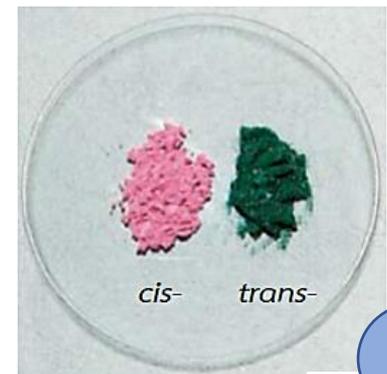
trans-[Pt(NH₃)₂Cl₂]



cis-[Co(NH₃)₄Cl₂]



trans-[Co(NH₃)₄Cl₂]

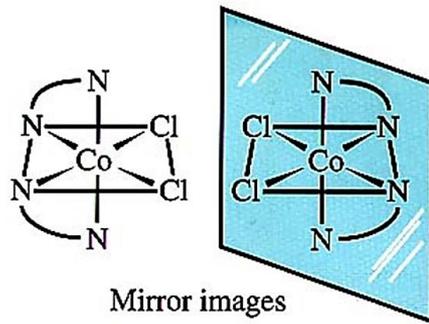


ไอโซเมอร์ (Isomers)

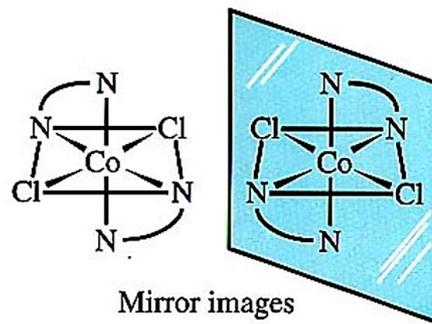
6. Optical Isomers หรือ Enantiomers

เป็นไอโซเมอร์ที่มีโครงสร้างเหมือนกัน สมบัติทางเคมีและกายภาพที่เหมือนกัน เป็นรูปภาพในกระจกสะท้อนของกันและกัน (mirror image) เมื่อนำมาซ้อนทับกันจะซ้อนทับกันไม่สนิท (non-superimposable)

สมบัติที่แตกต่างกันคือ สารประกอบที่เป็น optical isomer กันจะบิดระนาบของแสงโพลาไรซ์ไปในทิศทางตรงกันข้าม



Mirror images



Mirror images

