เอกสารประกอบการบรรยาย
วิชา คอ 221 เคมีอินทรีย์ทางอุตสาหกรรม

เคมีโคออร์ดิเนชัน (Coordination Chemistry)

- ❑ Coordination compound
- ❑ Nomenclature
- ❑ Structure and isomerism
- ❑ Bonding theories
- ❑ Color and spectrochemical series

อาจารย์ ดร. วีรินท์รดา ทะปะละ

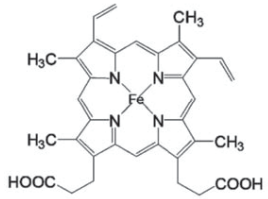
สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

(http://www.science.mju.ac.th/chemistry/)

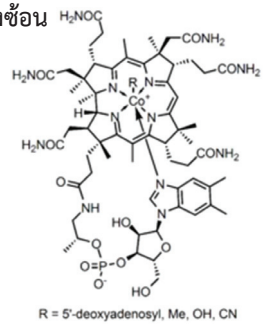
1. Coordination compound

- **สารประกอบโคออร์ดิเนชัน ประกอบด้วย**
  1. **อะตอมกลาง (central atom)** ซึ่งโดยส่วนใหญ่มักเป็นโลหะแทรนซิชัน
  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"
- พันธะที่เกิดขึ้นจึงเรียกว่า **"coordinate covalent bond"**

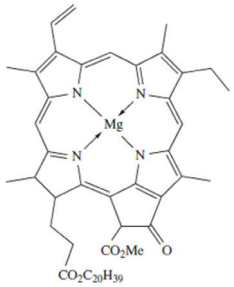
ตัวอย่างสารชีวโมเลกุลที่เป็นสารเชิงซ้อน



hemoglobin

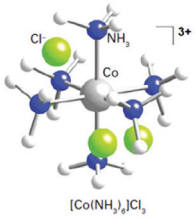


Vitamin B-12

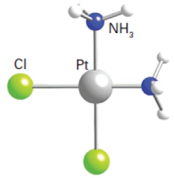


chlorophyll

ตัวอย่างสารเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ขึ้น

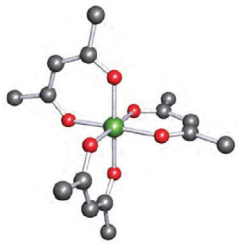


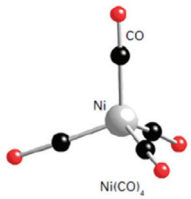
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$



Cisplatin "chemotherapy"

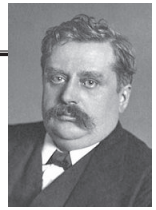
cis-$[PtCl_2(NH_3)_2]$


$[Fe(acac)_3]$



"organometallic compound"

การทดลองของ Werner


Alfred Werner

<u>สารประกอบของ platinum(IV)</u>

$Pt^{4+} + AgNO_{3\ (excess)} \rightarrow AgCl_{\ (s)}$

การแปลความหมายจากข้อมูลการทดลองของ Werner

สูตร	โมล AgCl ที่ตกตะกอนต่อหน่วยสูตร	โมลไอออนต่อหน่วยสูตร (วัดการนำไฟฟ้า)	สูตรที่แท้จริง	ไอออน
$PtCl_4 \cdot 6NH_3$	4	5	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	$[Pt(NH_3)_6]^{4+}$, $4Cl^-$
$PtCl_4 \cdot 5NH_3$	3	4	$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$	$[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$, $3Cl^-$
$PtCl_4 \cdot 4NH_3$	2	3	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$, $2Cl^-$
$PtCl_4 \cdot 3NH_3$	1	2	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]^{2+}$, Cl^-
$PtCl_4 \cdot 2NH_3$	0	0	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	-

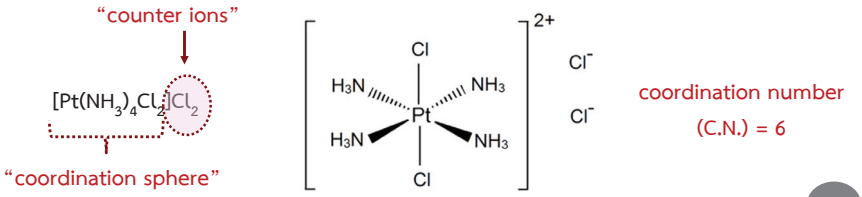
เทอมสำคัญในการศึกษาสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

M^{b+} + nL → $[ML_n]^{b+}$

โลหะอะตอมกลาง — ลิแกนด์ — สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

Lewis acid: electron acceptor — Lewis base: electron donor

- **Coordination sphere (เขตโคออร์ดิเนชัน):** ประกอบด้วยลิแกนด์ยึดอยู่กับไอออนของโลหะด้วยพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนซ์ ⟹ เขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ [ ]
- **Counter ion:** ไอออนที่อยู่นอก coordination sphere ทำหน้าที่ดุลประจุให้แก่สารประกอบ
- **Coordination number:** จำนวนของตำแหน่งโคออร์ดิเนตที่เกิดพันธะล้อมรอบอะตอมกลาง



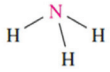
coordination number (C.N.) = 6

การจำแนกประเภทลิแกนด์

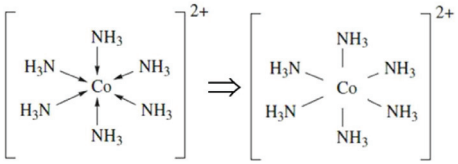
❖ Monodentate (Unidentate) ligands:

ลิแกนด์ที่ใช้ตำแหน่งโคออร์ดิเนต (coordination site) เพียง 1 ตำแหน่ง ในการสร้างพันธะ (โคออร์ดิเนต) กับโลหะอะตอมกลาง ⟹ ใช้เพียง 1 อะตอมในการให้คู่อิเล็กตรอนแก่โลหะ

ตัวอย่าง

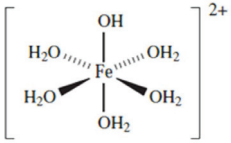


ammonia ($:NH_3$)



C.N. = 6

water ($:OH_2$)



C.N. = 6

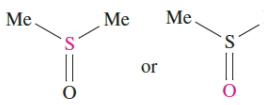
monodentate

pyridine (py)

tetrahydrofuran (THF)

F^-, Cl^-, Br^-, I^-

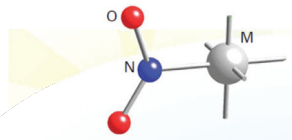
halide ions



dimethylsulfoxide (DMSO)

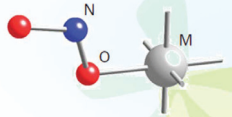
"Ambidentate Ligand"

ลิแกนด์ที่มีตำแหน่งโคออร์ดิเนตที่สามารถสร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลางมากกว่า 1 ตำแหน่ง



nitro

(nitrito-K*N* ligand)



nitrite ion (NO_2^-)

nitrito

nitrito-K*O* ligand

❖ Polydentate (Multidentate) ligands

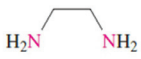
ลิแกนด์ที่ใช้ตำแหน่งโคออร์ดิเนต มากกว่า 1 ตำแหน่ง ในการโคออร์ดิเนตกับโลหะอะตอมกลาง

didentate (2 ตำแหน่ง) — tridentate (3 ตำแหน่ง)

tetradentate (4 ตำแหน่ง) — pentadentate (มี 5 ตำแหน่ง)

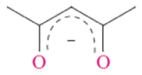
hexadentate (6 ตำแหน่ง)

Didentate (bidentate) ligands



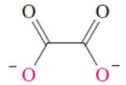
Ethylenediamine

(en)



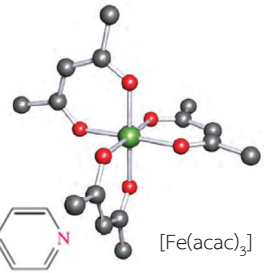
Acetylacetonate ion

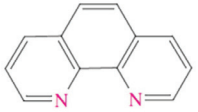
($acac^-$)



Oxalate ion

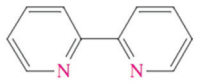
(ox^{2-})





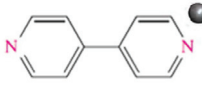
1,10-Phenanthroline

(Phen)



2,2'-Bipyridine

(bipy)

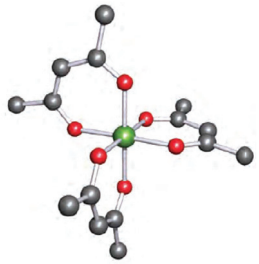


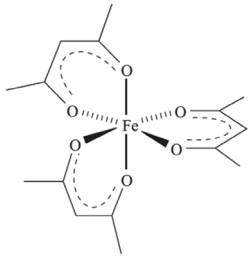
4,4'-Bipyridine

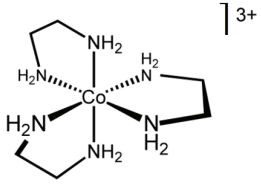
(bipy)

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

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

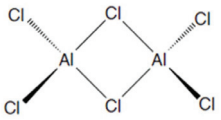


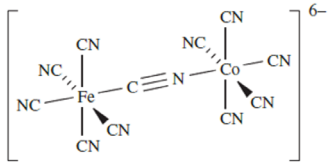




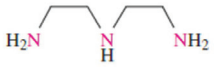
$[Fe(acac)_3]$

Bridging ligands: ลิแกนด์ที่สร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลางได้มากกว่า 1 อะตอม

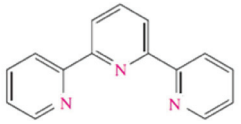




Tridentate ligands



diethylenetriamine (dien)

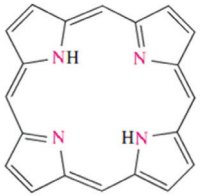


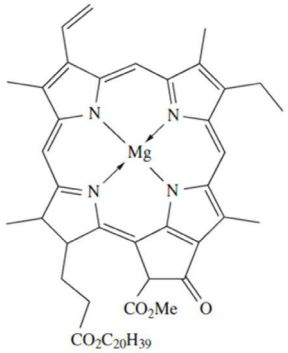
terpyridine (terpy)

Tetradentate ligands

triethylenetetraamine (trien)

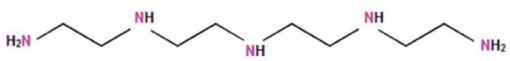
porphyrin



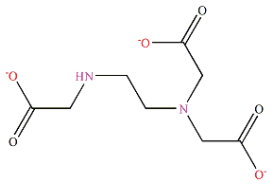


“chlorophyll a”

Pentadentate ligands

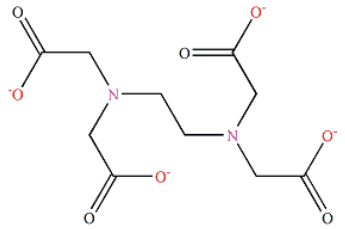


tetraethylenepentamine



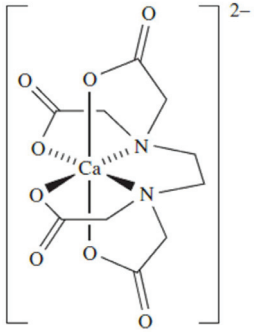
ethylenediaminetriacetate

Hexadentate ligand

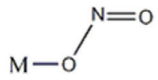


N,N,N′,N′-Ethylenediaminetetraacetate ion

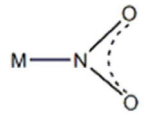
($EDTA^{4-}$)



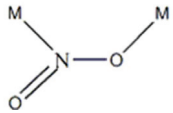
<u>ตัวอย่าง</u> รูปแบบการโคออร์ดิเนตของ nitrite ion (NO_2^-)



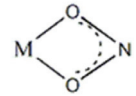
monodentate nitrito-**κ***O* ⟹ **nitrito**



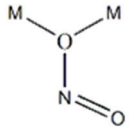
monodentate nitrito-**κ***N* ⟹ **nitro**



didentate bridging



didentate chelating



monodentate bridging

2. การอ่านชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชัน (Nomenclature)

1. อ่านชื่อไอออนบวกก่อน แล้วตามด้วยไอออนลบ และแยกกันโดยการเว้นวรรค เช่นเดียวกับการเรียกชื่อสารไอออนิกทั่วไป

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ diamminesilver(I) chloride

$K_3[Fe(CN)_6]$ 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, ...

4. การอ่านชื่อลิแกนด์

4.1 กรณีลิแกนด์มีประจุลบ ที่มีชื่อเดิมลงท้าย –ide, –ite, –ate ให้ตัด “e” และแทนที่ด้วย “o” หรือ กรณีประจุลบที่ลงท้าย –ide ให้เปลี่ยนเป็น “o” ได้เลย

Free anion	Coordinated anion	Free anion	Coordinated anion
Cl^-, chloride	chlorido / chloro	H^-, hydride	hydrido / hydro
O^{2-}, oxide	oxido / oxo	HO^-, hydroxide	hydroxido / hydroxo
SCN^-, thiocyanate	thiocyanato	CN^-, cyanide	cyanido / cyano
NO_3^-, nitrate	nitrato	CO_3^{2-}, carbonate	carbonato
N_3^-, azide	azido / azo	NO_2^-, nitrite	nitrito
ClO_4^-, perchlorate	perchlorato	NH_2^-, amide	amido
$C_2O_4^{2-}$, oxalate	oxalato	SO_4^{2-}, sulfate	sulfato
$CH_3CO_2^-$, acetate	acetato	$S_2O_3^{2-}$, thiosulfate	thiosulfato
$CH_3COCHCOCH_3^-$(acac$^-$)	acetylacetonato	$EDTA^{4-}$: ethylenediaminetetraacetato	

<u>การบอกจำนวนลิแกนด์</u>

No. of ligands	1st prefix	2nd 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

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$
tetraamminecopper(II) sulfate

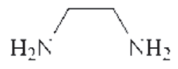
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$
hexaamminecobalt(III) chloride

$[Co(Cl)_2(NH_3)_4]^+$
tetraamminedichloridocobalt(III)

$[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2Cl_2]^+$
dichloridobis(ethylenediamine)cobalt(III)

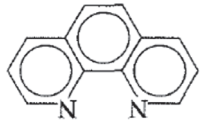
$[Fe(NH_4C_5\text{-}C_5NH_4)_3]^{2+}$
tris(bipyridine)iron(II)

4.2 กรณีลิแกนด์มีประจุบวก หรือเป็นโมเลกุลที่ไม่มีประจุ ให้อ่านชื่อตามเดิม

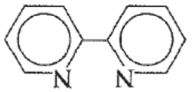


$NH_2CH_2CH_2NH_2$
Ethylenediamine (en)

C_5H_5N
pyridine (py)



$C_{12}H_8N_2$
1,10–phenanthroline (phen)



$C_{10}H_8N_2$
2,2’–bipyridine (pipy)

CH_3NH_2
methylamine

$NH_2NH_3^+$
hydrazinium

4.3 ลิแกนด์ที่มีชื่อเฉพาะ

H_2O	NH_3	CO	NO	PH_3
aqua	ammine	carbonyl	nitrosyl	phosphine

4.4 กรณีที่ลิแกนด์เป็น “ambidentate ligand”

- เรียกตามชื่อเฉพาะของลิแกนด์

  nitro ⟹ N เป็น donor atom ($\underline{N}O_2^-$)

  nitrito ⟹ O เป็น donor atom ($\underline{O}NO^-$)

  thiocyanato ⟹ S เป็น donor atom (SCN^-)

  isothiocyanato ⟹ N เป็น donor atom (NCS^-)

- ให้ระบุชนิดของอะตอมที่ใช้ในการโคออร์ดิเนตไว้ข้างหลังชื่อลิแกนด์ด้วย โดยเขียนกำกับด้วยสัญลักษณ์ **“κ (kappa)”**

  nitrito-**κ***N* ⟹ NO_2^- ที่ใช้ N เป็น donor atom

  nitrito-**κ***O* ⟹ NO_2^- (ONO^-) ที่ใช้ O เป็น donor atom

  thiocyanato-**κ***S* ⟹ SCN^- ที่ใช้ S เป็น donor atom

  thiocyanato-**κ***N* ⟹ SCN^- (NCS^-) ที่ใช้ N เป็น donor atom

5. การอ่านชื่อโลหะอะตอมกลาง (ระบุเลขออกซิเดชันของโลหะ)

5.1 กรณีเขตโคออร์ดิเนชันเป็นกลางหรือมีประจุบวก อ่านชื่อโลหะตามภาษาอังกฤษปกติ

5.2 กรณีเขตโคออร์ดิเนชันเป็นประจุลบ ลงท้ายชื่อภาษาอังกฤษของโลหะด้วย –ate แต่มีโลหะบางตัว จะใช้ชื่อภาษาละติน ลงท้ายด้วย -ate

โลหะ	ชื่อโลหะ	ชื่อโลหะในไอออนเชิงซ้อนประจุลบ
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. $[Cu(NH_3)_6]^{3+}$
2. $K_2[Cu(NH_3)_2Cl_4]$
3. $K_4[Fe(CN)_2(ox)_2]$
4. $[Fe(OH_2)_5(\underline{N}CS)]^{2+}$
5. $[Co(en)_2Br_2]Cl$
6. $[Ni(CO)_4]$
7. $[Co(NH_3)_4(OH_2)Cl]Cl_2$
8. $Na_2[Sn(OH)_6]$
9. $[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$

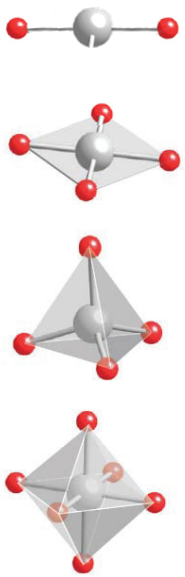
ตัวอย่าง จงเขียนสูตรอ่านชื่อของสารประกอบโคออร์ดิเนชันต่อไปนี้

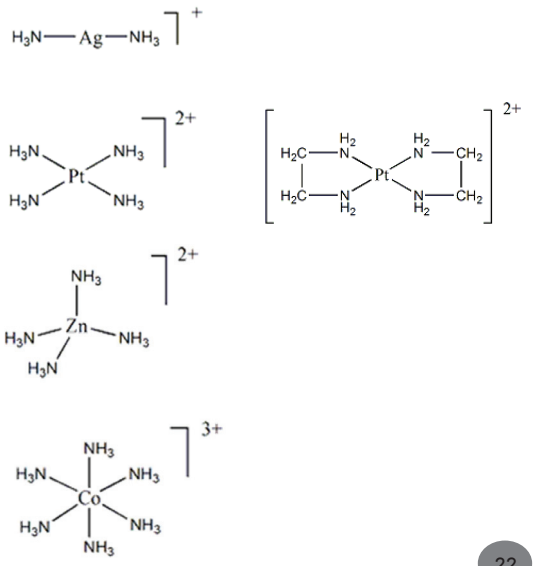
1. hexaaquairon(III) nitrate
2. potassium hexacyanidoferrate(II)
3. tris(ethylenediamine)cobalt(III) chloride
4. tetraamminechloridonitrocobalt(III) chloride
5. sodium amminebromidochloridonitritoplatinate(I)

3. Structure

C.N.	Geometry	Hybridization	Examples
2	เส้นตรง (linear)	sp	$[Ag(NH_3)_2]^+$ $[Cu(CN)_2]^-$
4	ทรงสี่หน้า (tetrahedral)	sp^3	$[Zn(CN)_4]^-$ $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$
4	สี่เหลี่ยมแบนราบ (square planar)	dsp^2 หรือ sp^2d	$[Ni(CN)_4]^{2-}$ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
5	พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramidal)	dsp^3	$[Fe(CO)_5]$ $[CuCl_5]^{3-}$
5	พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (square pyramidal)	d^2sp^2	$[MnCl_5]^{3-}$ $[NiCN_5]^{3-}$
6	ทรงแปดหน้า (octahedral)	d^2sp^3 หรือ sp^3d^2	$[Fe(CN)_6]^{4-}$ $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$

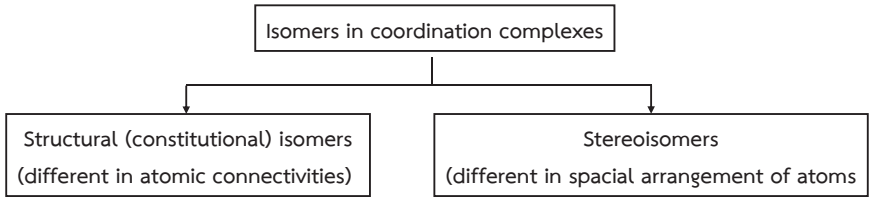
ตัวอย่างรูปร่างของไอออนเชิงซ้อนบางตัว





Isomers

“สารประกอบที่มีองค์ประกอบของสูตรเคมีเหมือนกัน แต่มีการจัดเรียงตัว หรือมีตำแหน่งของอะตอมต่างกัน”



- Ionization isomers
- Hydrate isomers
- Coordination isomers
- Linkage isomers
- Polymerization isomers
- Coordination position isomers

- Geometrical isomers (Diastereomers) *(cis/trans-isomer)*
- Optical isomers (Enantiomers)

Structural (constitutional) isomers

- Ionization (ion-ion exchange) isomers

  มีการแลกเปลี่ยนไอออนภายในและภายนอก coordination sphere

$[CoBr(NH_3)_5](SO_4)$ และ $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br$

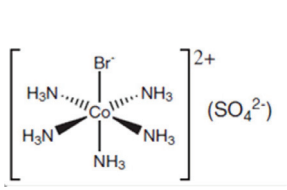
Ligands, Counterion | Ligands, Counterion

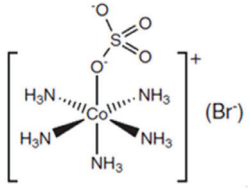
$[Co(NH_3)_5(SO_4)](NO_3)$ และ $[Co(NH_3)_5(NO_3)](SO_4)$

$[CoCl(en)_2(NO_2)SCN$ และ $[CoCl(en)_2(SCN)](NO_2)$

$[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]Cl$ และ $[Co(NH_3)_4Cl_2](NO_2)$

$[CoBr(NH_3)_5](SO_4)$ (สีแดง) และ $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br$ (สีม่วง)





$[CoBr(NH_3)_5](SO_4)_{(aq)} + Ag^+_{(aq)} \rightarrow$ ไม่เกิดปฏิกิริยา

$[CoBr(NH_3)_5](SO_4)_{(aq)} + Ba^{2+}_{(aq)} \rightarrow BaSO_{4\,(s)} + [CoBr(NH_3)_5]^{2+}_{(aq)}$

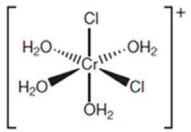
$[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br_{(aq)} + Ag^+_{(aq)} \rightarrow AgBr_{(s)} + [Co(NH_3)_5(SO_4)]^+_{(aq)}$

$[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br_{(aq)} + Ba^{2+}_{(aq)} \rightarrow$ ไม่เกิดปฏิกิริยา

- **Hydrate (หรือ Solvate) isomers**

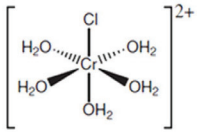
มีการแลกเปลี่ยนโมเลกุลน้ำ (ตัวทำละลายอื่นๆ) ภายในและภายนอก coordination sphere

" $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ "



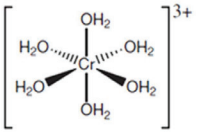
$[CrCl_2(OH_2)_4]Cl \cdot 2H_2O$

สีเขียวเข้ม



$[CrCl(OH_2)_5]Cl_2 \cdot H_2O$

สีเขียวอ่อน



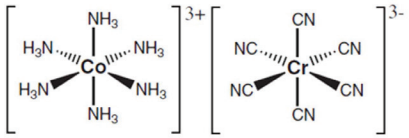
$[Cr(OH_2)_6]Cl_3$

สีม่วง

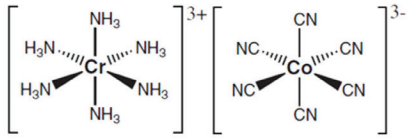
- **Coordination isomers**

เกิดเมื่อทั้งไอออนบวกและไอออนลบเป็นสารเชิงซ้อน และมีการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ระหว่าง coordination sphere

" $CoCr(CN)_6 \cdot 6NH_3$ "



$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$



$[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$

<u>ตัวอย่างอื่นๆ</u>

$[Co(en)_3][Cr(CN)_6]$ และ $[Co(CN)_6][Cr(en)_3]$

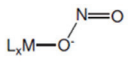
$[Pt^{IV}(NH_3)_4Cl_2][Pt^{II}Cl_4]$ และ $[Pt^{II}(NH_3)_4][Pt^{IV}Cl_6]$

$[Ni(phen)_3][Co(SCN)_4]$ และ $[Co(phen)_3][Ni(SCN)_4]$

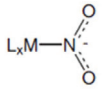
- **Linkage isomers**

มีลิแกนด์เหมือนกัน แต่เกิดพันธะกับโลหะด้วย donor atom ที่ต่างกัน

NO_2^-

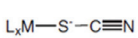


nitrito-**κ***O*
(nitrito)

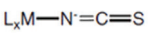


nitrito-**κ***N*
(nitro)

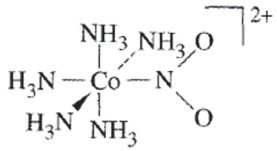
SCN^-



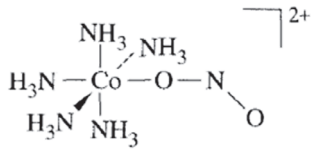
thiocyanato-**κ**S
(thiocyanato)



thiocyanato-**κ**N
(isothiocyanato)



$[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$ (สีเหลือง)



$[Co(NH_3)_5(ONO)]^{2+}$ (สีแดง)

- Polymerization isomers

  มีสูตรอย่างง่ายเหมือนกัน ⟹ มีค่า n ในสูตร $[ML_m]_n$ ต่างกัน

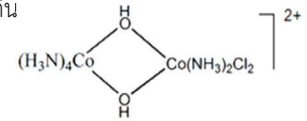
  $[PtCl_2(NH_3)_2]$ และ $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$

  $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ และ $[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$

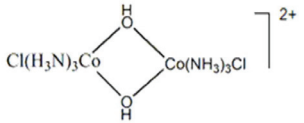
  $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ และ $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]\ [Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$

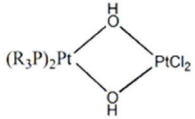
- Coordination position isomer

  มีโลหะอะตอมกลาง > 1 อะตอม และมีการกระจายตัวของลิแกนด์ระหว่างโลหะทั้งสองต่างกัน

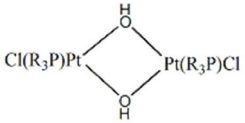


และ

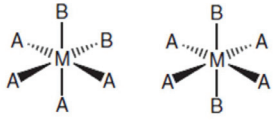


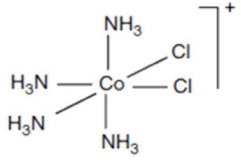


และ



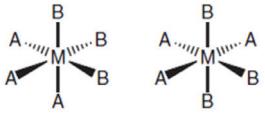
Octahedral complexes

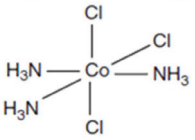




Cis (violet)

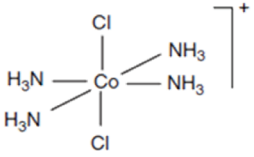
cis–tetraamminedichloridocobalt(III)





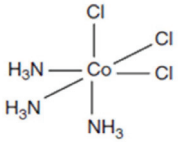
meridinal (*mer*)

mer–triamminetrichloridocobalt(III)



Trans (green)

trans–tetraamminedichloridocobalt(III)



facial (*fac*)

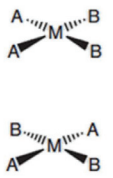
fac–triamminetrichloridocobalt(III)

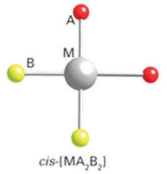
Stereoisomers

- Geometrical isomers

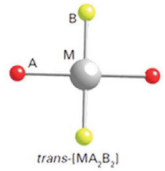
  cis- และ *trans*-isomers ⟹ square planar & octahedral complexes

Square planar complexes

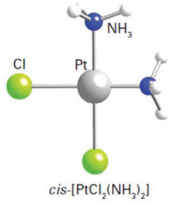




cis-$[MA_2B_2]$

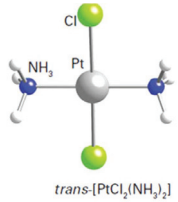


trans-$[MA_2B_2]$



cis-$[PtCl_2(NH_3)_2]$

cis–diamminedichloridoplatinum(II)



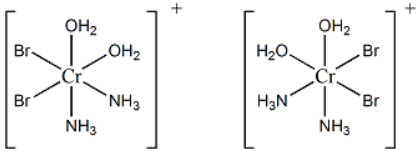
trans-$[PtCl_2(NH_3)_2]$

trans–diamminedichloridoplatinum(II)

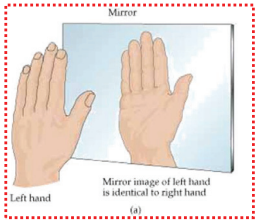
ตัวอย่าง จงหา Geometrical isomers ของ $[Cr(OH_2)_2(NH_3)_2Br_2]^+$

- Optical isomers

สารประกอบที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นภาพในกระจกสะท้อนซึ่งกันและกัน ไม่สามารถซ้อนทับกันได้สนิท (non-superimposable)



โมเลกุลต้องเป็น “chiral molecule” คือ ไม่มีศูนย์กลางสมมาตร (inversion center, i) และไม่มีระนาบสมมาตร (plane of symmetry, σ)



สารที่เป็น optical isomer กันจะบิดระนาบของแสงโพลไรซ์ไปในทิศทางตรงข้าม
ถ้าบิดไปทางขวาจะมีเครื่องหมาย (+) ⟹ Dextro isomer (*D*-isomer)
ถ้าบิดไปทางซ้ายจะมีเครื่องหมาย (-) ⟹ Levo isomer (*L*-isomer)
ของผสม racemic ที่มีทั้ง 2 ไอโซเมอร์เท่ากัน จะไม่บิดระนาบแสง เพราะจะหักล้างกันได้พอดี

4. Bonding Theories

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

Valence Bond Theory: VBT

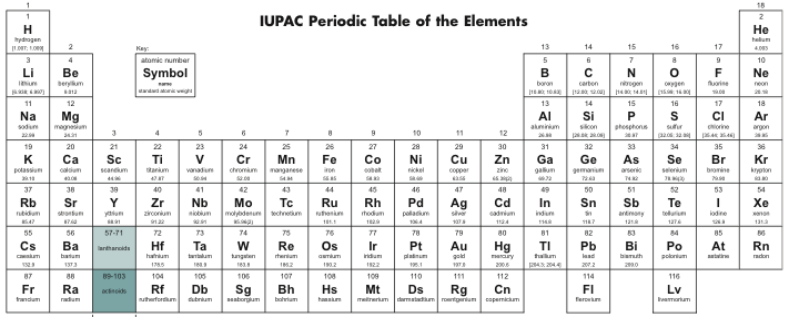
- การเกิดพันธะในสารเชิงซ้อนมีพื้นฐานมาจากปฏิกิริยากรด-เบสตามนิยามของลิวอิส

- สามารถนำไปใช้บอกโครงสร้าง และสมบัติแม่เหล็กของสารเชิงซ้อนได้

สมบัติแม่เหล็ก
- ไดอะแมกเนติก (Diamagnetic) *มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนที่ไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่*
- พาราแมกเนติก (Paramagnetic) *มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่*

Hybridization schemes

Coordination number	Arrangement of donor atoms	Hybrid orbital description	Example
2	Linear	sp	$[Ag(NH_3)_2]^+$
3	Trigonal planar	sp^2	$[HgI_3]^-$
4	Tetrahedral	sp^3	$[FeBr_4]^{2-}$
4	Square planar	sp^2d	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
5	Trigonal bipyramidal	sp^3d	$[CuCl_5]^{3-}$
5	Square-based pyramidal	sp^3d	$[Ni(CN)_5]^{3-}$
6	Octahedral	sp^3d^2	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$



Coordination number = 2

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

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

$_{57}Ag^{+}$; $[Kr]\ 4d^{10}$ ⇒ 4d 5s 5p 5d

sp hybridization ⇒ 3d sp 5p 5d

$[Ag(CN)_2]^{+}$ ⇒ 3d sp 5p 5d

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

Coordination number = 4

พิจารณาไอออนเชิงซ้อนของ Ni^{2+} :

$[NiCl_4]^{2-}$ (มีสมบัติเป็น Paramagnetic มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 2 ตัว)

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

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

sp^3 hybridization ⇒ 3d sp^3

$[NiCl_4]^{2-}$ ⇒ 3d sp^3

$[NiCl_4]^{2-}$ (Paramagnetic) ⇒ sp^3 hybridization ⇒ Tetrahedral

พิจารณาไอออนเชิงซ้อนของ Pt^{2+} : $[PtCl_4]^{2-}$ (มีสมบัติเป็น Diamagnetic)

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

$_{78}Pt^{2+}$; $[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^8$ ⇒ 5d 6s 6p

dsp^2 hybridization ⇒ 5d dsp^2 6p

$[PtCl_4]^{2-}$ ⇒ 5d dsp^2 6p

$[PtCl_4]^{2-}$ (Diamagnetic) ⇒ dsp^2 hybridization ⇒ Square planar

Coordination number = 6

$[CoF_6]^{3-}$ (Paramagnetic) มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 4 ตัว

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

$_{27}Co^{3+}$; $[Xe]\ 3d^6$ ⇒ 3d 4s 4p 4d

sp^3d^2 hybridization ⇒ 3d sp^3d^2 4d

$[CoF_6]^{3-}$ ⇒ 3d sp^3d^2 4d

$[CoF_6]^{3-}$ (Paramagnetic) ⇒ sp^3d^2 hybridization ⇒ Octahedral

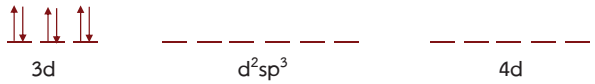
" Outer orbital complex (High-spin complex) "

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (Diamagnetic)

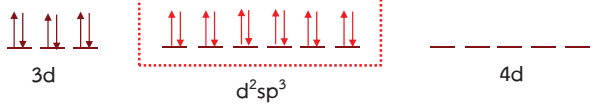
$_{27}Co$; [Ar] $4s^2\ 3d^7$

$_{27}Co^{3+}$; [Ar] $3d^6$ ⇒

sp^3d^2 hybridization ⇒



$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ⇒



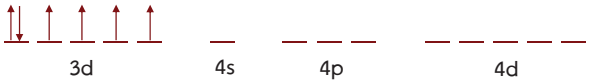
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (Diamagnetic) ⇒ d^2sp^3 hybridization ⇒ Octahedral

" Inner orbital complex (Low-spin complex) "

$[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$ (Diamagnetic)

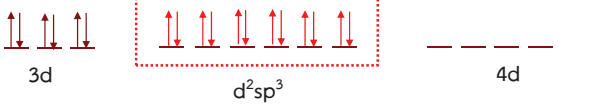
$_{27}Co$; [Ar] $4s^2\ 3d^7$

$_{27}Co^{3+}$; [Ar] $3d^6$ ⇒



sp^3d^2 hybridization ⇒

$[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$ ⇒



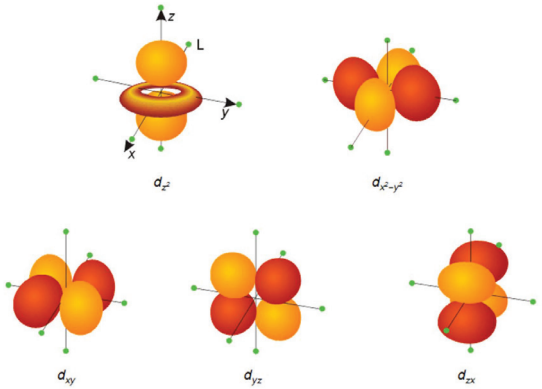
$[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$ (Diamagnetic) ⇒ d^2sp^3 hybridization ⇒ Octahedral

" Inner orbital complex (Low-spin complex) "

Crystal Field Theory: CFT

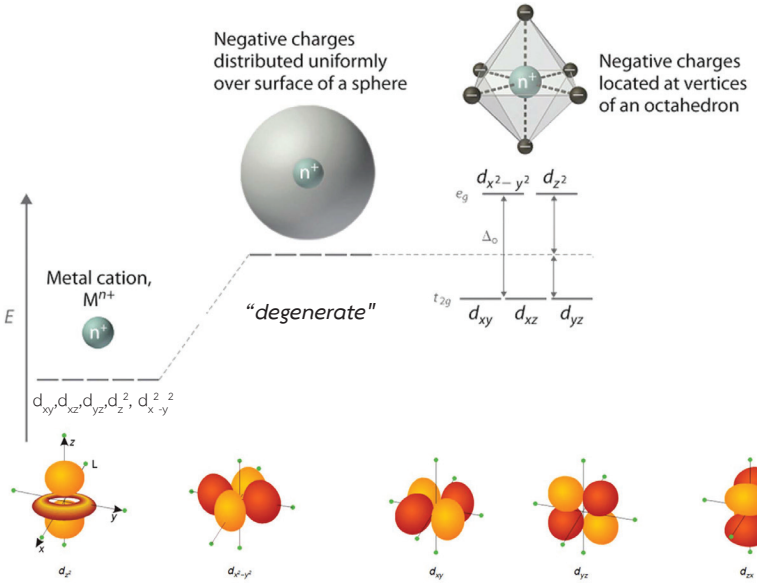
- ฮันส์ เบท (Hans Bethe) และ เจ. เอช. แวน เฟลค (J. H. van Vleck)

พิจารณาสารเชิงซ้อนว่ามีแรงดึงดูดระหว่างลิแกนด์และไอออนของโลหะเป็นแบบไอออนิกอย่างสมบูรณ์ โดยพิจารณาไอออนของโลหะกับลิแกนด์ว่าเป็นจุดที่มีประจุ (point charge)

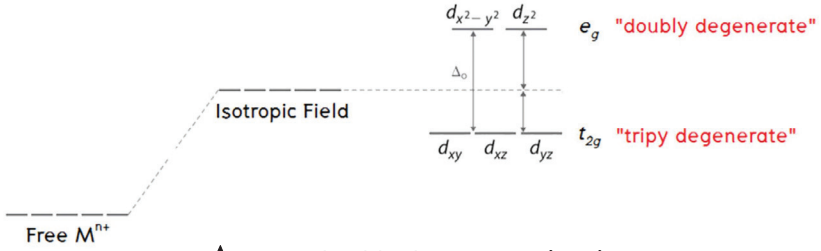


รูปร่างของ *d*-orbital

การแยกออกของระดับพลังงานของ *d*-orbital ภายใต้อิทธิพลสนามลิแกนด์



Octahedral complex (CN = 6)



Δ_o = Crystal Field Splitting Energy (CFSE)

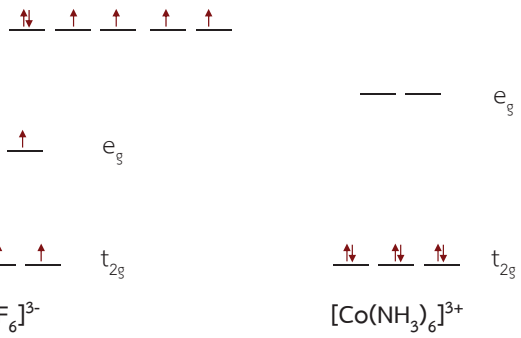
- Δ_o ขึ้นอยู่กับ crystal field strength ของลิแกนด์ นั่นคือความแรงที่อิเล็กตรอนของลิแกนด์ผลักกับอิเล็กตรอนของโลหะ
- Spectrochemical series

$$I^- < Br^- < S^{2-} < \underline{S}CN^- < Cl^- < \underline{N}O_2^- < N^{3-} < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < O^{2-} < H_2O < \underline{N}CS^- < CH_3C{\equiv}N < py < NH_3 < en < bpy < phen < \underline{N}O_2^- < PPh_3 < \underline{C}N^- < CO$$

Weak-field (High-spin) — Strong-field (Low-spin)

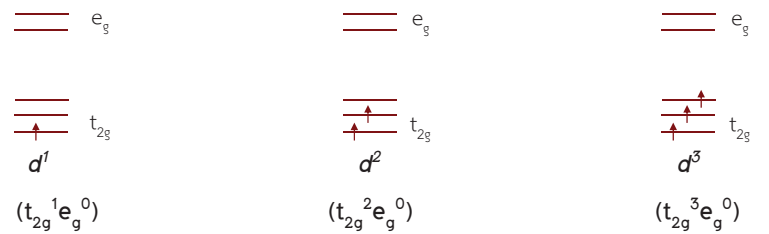
ตัวอย่าง พิจารณาสารประกอบของ Co^{3+} ที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6

$Co^{3+} \Rightarrow [Ar]3d^6$

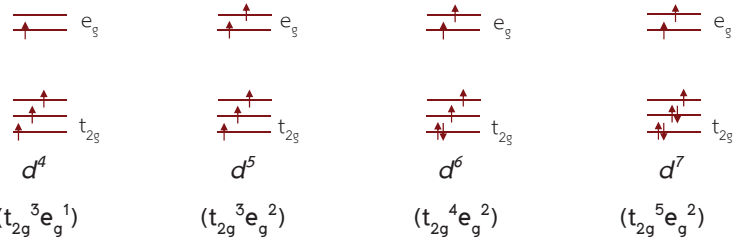


- จาก Spectrochemical series พบว่าความแรงของลิแกนด์ $NH_3 > F^-$ จึงทำให้ Δ_o ของ $[Co(NH_3)_6]^{3+} > [CoF_6]^{3-}$
- $[CoF_6]^{3-}$ มีสมบัติเป็น paramagnetic; high spin complex
- $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ มีสมบัติเป็น diamagnetic; low spin complex

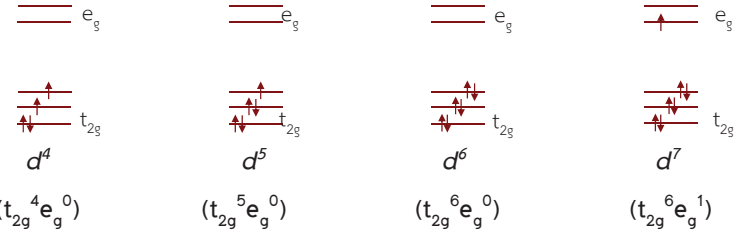
การจัดอิเล็กตรอนแบบ high spin และ low spin ในสารเชิงซ้อน octahedral



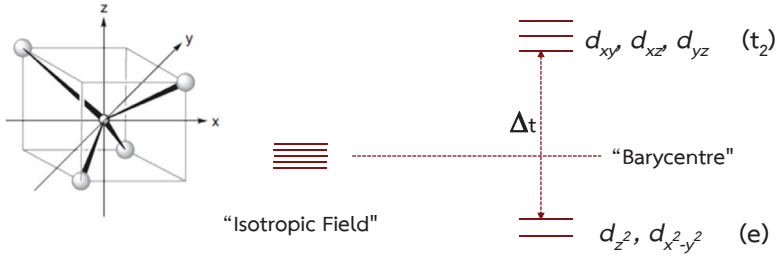
High-spin



Low-spin



Tetrahedral complex (CN = 4)



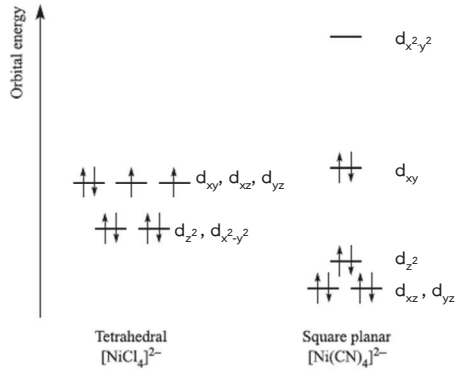
Δt = Crystal Field Splitting Energy (CFSE) = $\frac{4}{9}\Delta o$

- Δ_t มีค่าน้อย จึงมักเป็นแบบ **high spin complex**
- ไอออนที่มี d^3, d^6, d^8 เช่น Cr^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+} มักไม่เกิด Tetrahedral complex
- ไอออนที่มี d^0, d^{10} มักเกิด Tetrahedral complex เช่น $[CrO_4]^{2-}$, $[MnO_4]^{2-}$, $[ZnCl_4]^{2-}$,
- ไอออนที่มี d^5 จะเกิด Tetrahedral complex เมื่อมีค่า Δ_t น้อย และลิแกนด์มีประจุและสูตรไม่ยุ่งยาก เช่น $[MnCl_4]^{2-}$, $[FeCl_4]^{2-}$

ประโยชน์ของ CFT

- **อธิบายโครงสร้าง และสมบัติแม่เหล็กของสารเชิงซ้อนได้**

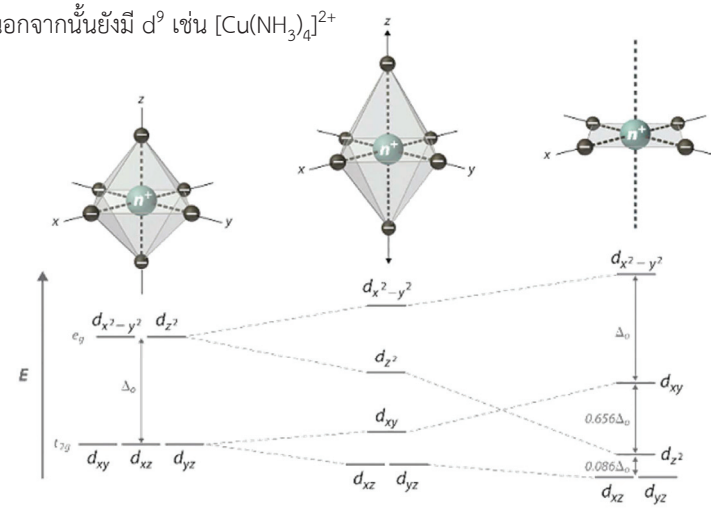
  ตัวอย่าง สารประกอบ Ni^{2+} (d^8) คือ $[Ni(CN)_4]^{2-}$ และ $[NiCl_4]^{2-}$ ที่มีรูปร่างเป็น square planar และ tetrahedral และมีสมบัติแม่เหล็กเป็น paramagnetic และ diamagnetic ตามลำดับ



"paramagnetic" "diamagnetic"

Square planar complex (CN = 4)

- มักเกิดกับ d^8 เช่น Pt(II), Pd(II), Au(II), และ Ni(II) ที่มี strong field ligand เช่น $[Ni(CN)_4]^{2-}$ นอกจากนั้นยังมี d^9 เช่น $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

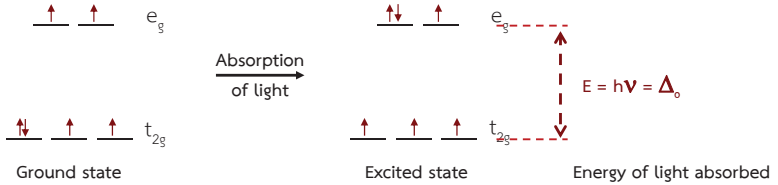


Octahedral complex | Elongation of two trans ligands along *z* axis | Square planar complex

5. Color and spectrochemical series

- สีของสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน เกิดจากการดูดกลืนแสงในช่วงที่มองเห็นได้ (visible light)

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

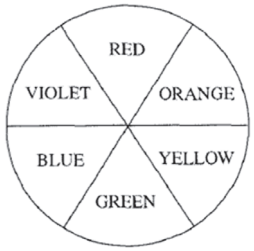


$$\Delta = h\nu N_A = \frac{hc}{\lambda} N_A \text{ kJ/mol}$$

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

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

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

สีของสารละลายของโลหะไนเตรตบางตัว

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

สีของสารเชิงซ้อนของ Cr^{3+}

สารเชิงซ้อน	สี	สารเชิงซ้อน	สี
$[Cr(H_2O)_4Br_2]Br$	green	$[Cr(CON_2H_4)_6][SiF_6]_3$	green
$[Cr(H_2O)_6]Br_3$	bluish gray	$[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$	purple
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$	green	$[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$	violet
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	violet	$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	yellow

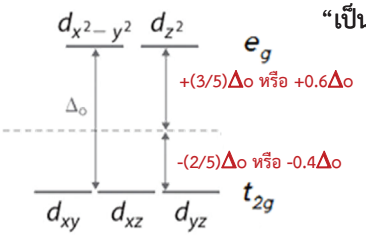
$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_2^- < N^{3-} < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < O^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3C{\equiv}N < py < NH_3 < en < bpy < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$

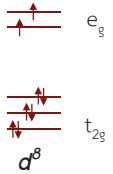
Weak-field (High-spin) — **Strong-field (Low-spin)**

- จาก Spectrochemical series จะเห็นว่า น้ำเป็นลิแกนด์ที่อ่อนกว่าแอมโมเนีย ดังนั้น $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ จึงดูดพลังงานแสงที่มีค่าต่ำกว่า $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$
  ($[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ จึงดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นสูงกว่า $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$)

Crystal Field Stabilization Energy (CSFE)

"เป็นปริมาณที่แสดงความเสถียรของอิเล็กตรอนของโลหะ"





$(t_{2g}^6 e_g^2)$

$CFSE = [6(-0.4) + 2(0.6)]\Delta_o$

$= -1.2\Delta_o$

d^n	High spin	Low spin	d^n	High spin	Low spin
d^1	$-0.4\Delta_o$	$-0.4\Delta_o$	d^6	$-0.4\Delta_o$	$-2.4\Delta_o$
d^2	$-0.8\Delta_o$	$-0.8\Delta_o$	d^7	$-0.8\Delta_o$	$-1.8\Delta_o$
d^3	$-1.2\Delta_o$	$-1.2\Delta_o$	d^8	$-1.2\Delta_o$	$-1.2\Delta_o$
d^4	$= -0.6\Delta_o$	$-1.6\Delta_o$	d^9	$-0.6\Delta_o$	$-0.6\Delta_o$
d^5	0	$-2.0\Delta_o$	d^{10}	0	0