

บทที่ 3

การสังเคราะห์สารประกอบโคออร์ดิเนชัน บางชนิด

(Synthesis of Some Coordination
Compounds)

วัตถุประสงค์ เพื่อให้ศึกษามีความรู้และเข้าใจเกี่ยวกับ

1. สารประกอบโคออร์ดิเนชัน
2. เทคนิคการสังเคราะห์สารประกอบโคออร์ดิเนชันบางชนิด
3. การคำนวณเกี่ยวกับผลของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการทดลอง
4. เปรียบเทียบความคงตัวของสารประกอบโคออร์ดิเนชันที่
เตรียมได้จากการทดลอง

สารเคมี

1. คอปเปอร์ซัลเฟต (CuSO₄ · 5H₂O)
2. สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 M (15 M NH₄OH)
3. เอทิลแอลกอฮอล์ 95% (95% C₂H₅OH)
4. โคบอลต์คลอไรด์ (CoCl₂)
5. แอมโมเนียมคลอไรด์ (NH₄Cl)
6. ผงถ่านกัมมันต์ (activated charcoal)
7. สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 5 M (5 M H₂O₂)
8. สารละลายกรดไฮโดรคลอริก 12 M (12 M HCl)

อุปกรณ์

1. ปีกเกอร์
2. ขวดรูปกรวย
3. เครื่องซึ่งหยาบ
4. กรวยบัพเนอร์
5. ขวดซีคัน
6. คีมคีบครุฑิเบิล
7. กระดาษกรอง
8. แท่งแก้วคน
9. เทอร์โมมิเตอร์
10. แผ่นให้ความร้อน
11. ซีอนติกสาร
12. หลอดหยด

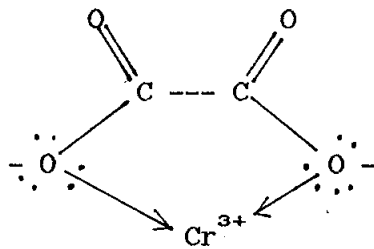
ทฤษฎี

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน (coordination compounds) หรืออาจเรียกว่าสารประกอบเชิงซ้อน (complex compounds) มักจะเป็นสารประกอบของโลหะทรานซิชันเป็นส่วนใหญ่ เนื่องจากมีโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ต่างจากโลหะเรอริเช่นเตตริฟ สมบัติที่สำคัญทางเคมีและกายภาพคือสมบัติแม่เหล็ก โครงสร้างปฏิกิริยาเคมี และสี (พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันมักจะมีสี) จึงทำให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มาก เช่น การแก้ปัญกระด้างหรือใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ในกระบวนการอุตสาหกรรม

สารประกอบเชิงซ้อนทั่วไปประกอบด้วยอะตอม หรือ ไอออนที่เป็นโลหะอยู่ตรงกลางเรียกนิวเคลียร์อะตอม (nuclear atom) และมีโมเลกุลหรือไอออนที่เรียกว่าลิแกนด์ (ligand) ล้อมรอบอยู่โดยเกิดพันธะชนิดโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ เนื่องจากลิแกนด์ส่วนใหญ่มีอิเล็กตรอนคู่โดด (lone pair electron) ลิแกนด์ที่อยู่ติดนิวเคลียร์อะตอม (nuclear atom) มากที่สุดนี้เรียก first หรือ inner coordination spere ซึ่งเรียกจำนวนลิแกนด์ที่จับนิวเคลียร์อะตอมนี้ว่า โคออร์ดิเนชันของนิวเคลียร์อะตอมมีค่าตั้งแต่ 2 ถึงมากกว่า 8 ทั่วไปแล้วมักเป็น 2, 4 และ 6 ซึ่งจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของโลหะ ไอออนและออกซิเดชัน การจัดอิเล็กตรอนธรรมชาติลิแกนด์และสิ่งแวดล้อมสารประกอบเชิงซ้อน ลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อนเป็น Lewis base เกือบทั้งหมด โดยอาจเป็นแอนไอออนเช่น Cl^- , CN^- , I^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- และ SCN^- หรือเป็นโมเลกุลที่เป็นกลาง (neutral molecule) เช่น NH_3 , H_2O และ $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ (ethylenediamine) ชนิดที่เป็นแคตไอออนก็เกิดได้แต่มีน้อยมาก

การเขียนสูตรของสารประกอบเชิงซ้อน จะเขียนส่วนของลิแกนด์ที่จับอยู่กับโลหะ (นิวเคลียสอะตอม) ในวงเล็บเสมอ และเขียนประจุรวมทั้งหมดนอกวงเล็บด้านขวาบน เช่น $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ เรียกหมู่อะตอมที่เขียนนี้ว่า ไอออนเชิงซ้อน ไอออนที่อยู่นอกวงเล็บซึ่งบางครั้งมิได้เขียนในสูตรเป็น ไอออนที่ทำให้ประจุไฟฟ้าทั้งหมดเป็นกลาง

ชนิดของลิแกนด์ที่เกิดพันธะกับโลหะสามารถแบ่งได้เป็น 3 ชนิดตามจำนวนอะตอมของลิแกนด์ที่สามารถให้อิเล็กตรอนคู่กับโลหะได้ คือ โมโนเดนเตตลิแกนด์ (monodentate) ไบเดนเตต (bidentate) และโพลีเดนเตต (polydentate) ตัวอย่างเช่นสารประกอบโคออร์ดิเนชัน $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ จะมีเลขโคออร์ดิเนชันเป็น 6 เนื่องจากออกซาเลตไอออนเป็นไบเดนเตต โดยแต่ละไอออนจะมีอิเล็กตรอนคู่โดดเป็น 2 ที่จะเกิดพันธะกับโครมิกไอออนดังแสดงในรูปข้างล่าง

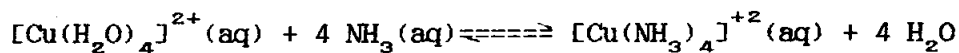


ตาราง แสดงชนิดลิแกนด์ทั้งหมด

<i>Monodentate Ligands</i>		
<i>Ligand</i>	<i>Name</i>	
F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	Fluoro, chloro, bromo, iodo	
CN ⁻	Cyano	
:NO ₂	Nitro (bonds to the metal through N)	
:ONO ⁻	Nitrito (bonds to the metal through O)	
:OCN ⁻	Cyanato (bonds to the metal through O)	
:NCO ⁻	Isocyanato (bonds to the metal through N)	
:SCN ⁻	Thiocyanato (bonds to the metal through S)	
:NCS ⁻	Isothiocyanato (bonds to the metal through N)	
CH ₃ COO ⁻	Acetato	
H ₂ O	Aquo	
NH ₃	Ammine	
CO	Carbonyl	
NO	Nitrosyl	
C ₅ H ₅ N:	Pyridine, symbolized py	
<i>Bidentate Ligands</i>		
<i>Symbol</i>	<i>Name</i>	<i>Formula</i>
en	Ethylenediamine	$\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
pn	Propylenediamine	$\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{---CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{---}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
ox	Oxalato	
CO ₃ ²⁻	Carbonato	
acac	Acetylacetonato	$\text{H}_3\text{C---C(=O)---CH=C(O}^-\text{)---CH}_3$
bipy	2,2'-Bipyridine	
DMG	Dimethylglyoximato	$\text{H}_3\text{C---C(=N---OH)---C(=N---O}^-\text{)---CH}_3$
gly	Glycinato	$\text{:NH}_2\text{---CH}_2\text{---C(=O)---}\ddot{\text{O}}^-\text{:}$
<i>Hexadentate Ligand</i>		
EDTA	Ethylenediaminetetraacetato	$\begin{array}{c} \text{:OOCCH}_2 \\ \text{:OOCCH}_2 \end{array} \text{---} \ddot{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{N}} \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{COO:}^- \\ \text{---CH}_2\text{COO:}^- \end{array}$

การจับกันระหว่างลิแกนด์และโลหะ ไอออนที่มีลักษณะเหมือนคิ๊ป หรือ จับโลหะ ได้สองข้างมักนิยมเรียกว่า คีเลชัน (chelation) สารประกอบเชิงซ้อน ที่ได้เรียก คีเลต (Chelates) ตัวอย่างลิแกนด์สำคัญที่เกิดคีเลตคือ เอทิลีนไดอะมีน ซึ่งสามารถรวมกับโลหะ ไอออนได้หลายชนิด และใช้ประโยชน์ได้มาก เช่นรวมกับ แคลเซียม ไอออนหรือแมกนีเซียม ไอออน ทำให้เกิดน้ำหายกระด้างหรือรวมกับ ไอออน ของตะกั่วที่ไม่ต้องการในเลือด และถูกกำจัดออกมาเป็นต้น

ในการทดลองบนนี้ จะทำการสังเคราะห์สารประกอบโคออร์ดิเนชัน 2 ชนิดคือ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ โดยเกิดจาก ปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ที่มีอยู่เดิม ของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะ ไอออน และน้ำ เช่น $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ และ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ตัวอย่างปฏิกิริยาการแทนที่

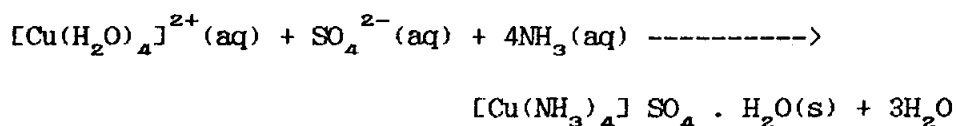


ปฏิกิริยาข้างต้นนี้พบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาเกิดได้เร็วมาก ในการ ความคุมการเกิดของปฏิกิริยาอาศัยหลักสมดุลเลอเชเตอลิเยร์ (Le Chatelier's) ให้ปฏิกิริยาผันกลับไปทางซ้ายได้โดยการเติมกรดลงไปในระบบ ซึ่งจะเป็นการลด ความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียลง สารประกอบเชิงซ้อนชนิดที่สามารถเกิด ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนได้เร็ว ดังปฏิกิริยาข้างต้นนี้เรียกชนิดไม่คงตัว (labile) ส่วนชนิดที่เกิดได้ช้าจะเรียกว่าชนิดคงตัว (nonlabile) หรือสารเฉื่อย (inert) ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาการเกิดใน $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ ซึ่งต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ในที่นี้จะใช้ผงถ่านกัมมัน (activated charcoal)

วิธีการทดลอง

1. การเตรียม $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

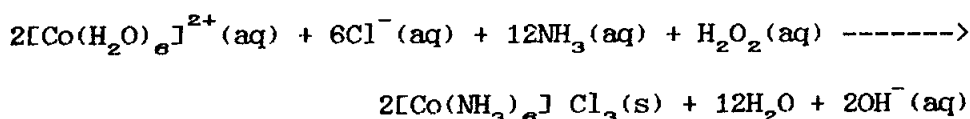
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



1. ชั่ง $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ประมาณ 7.0 กรัม ด้วยเครื่องชั่งหยาบใส่ไว้ในขวดรูปกรวยขนาด 125 มิลลิลิตร
2. เติมน้ำกลั่น 15 มิลลิลิตร แล้วต้มสารละลายให้ร้อนเพื่อละลาย $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ให้หมด ตั้งทิ้งให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง
3. เติม 15 M NH_4OH ลงในข้อ 2 ทดลองในตู้ควีน โดยหยดครั้งละ 1-2 หยด และผสมให้เข้ากัน โดยแกว่งขวดรูปกรวยทุกหยดที่เติม NH_4OH เติม 15 M NH_4OH จนตะกอนครั้งแรกที่เกิดละลายหมด จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ละลายอยู่
4. เติม 10 มิลลิลิตร ของ 95% เอทิลแอลกอฮอล์ในสารละลายข้อ 3 ที่ได้จะเกิดตะกอนสีน้ำเงินของ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5. กรองตะกอนที่ได้โดยวางกระดาษกรองบนกรวยบุษเนอร์ซึ่งต่อกับขวดซีคชัน ล้างตะกอนด้วย 5 มิลลิลิตร ของ 95% เอทิลแอลกอฮอล์
6. ชีบตะกอนที่ได้ให้แห้งด้วยกระดาษกรองแผ่นใหม่
7. ถ่ายตะกอนที่ได้ใส่บนกระดาษกรองอีกแผ่นที่ชั่งน้ำหนักแล้ว เมื่อสารแห้งสนิท ชั่งน้ำหนักกระดาษและสารที่ได้ครั้งสุดท้าย

2. การสังเคราะห์ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

จากปฏิกิริยาที่เกิด



1. ชั่ง CoCl_2 ประมาณ 1.0 กรัม ด้วยเครื่องชั่งหยาบละลายด้วยน้ำ 10 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ขนาด 150 มิลลิลิตร
2. ชั่ง NH_4Cl ประมาณ 1.2 กรัม เติมผงถ่านกัมมันต์ 0.1 กรัม ผสมกับน้ำกลั่น 5 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ 50 มิลลิลิตรคนให้เข้ากันแล้วเทใส่ในสารละลายข้อ 1
3. ต้มสารละลายที่ได้จนเดือดและคนอย่างสม่ำเสมอ
4. ทำให้สารละลายเย็นลงโดยแช่ในอ่างน้ำแข็ง ค่อย ๆ เติม 15 M NH_4OH ทีละหยดจนครบ 5 มิลลิลิตร และคนทุกครั้งเมื่อมีการหยดหยดใหม่
5. เติม 5 มิลลิลิตรของ 5 M H_2O_2 ในข้อ 4
6. เมื่อฟองในสารละลายข้อ 5 หดไป จุ่มบีกเกอร์ในบีกเกอร์ใบใหม่ขนาด 600 มิลลิลิตร ซึ่งมีน้ำอุ่นอุณหภูมิประมาณ 60°C . บรรจุอยู่ประมาณ 5 นาที พร้อมทั้งคนสารในบีกเกอร์เสมอ
7. ยกบีกเกอร์ขึ้น แล้ววางในอ่างน้ำแข็งประมาณ 5 นาทีหรือจนตะกอนเกิดสมบูรณ์
8. กรองตะกอนด้วยชุดเครื่องมือกรองชุด

9. ถ่ายตะกอนที่ได้ใส่ในบีเกอร์ขนาด 150 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร และ 12 M HCl 2 มิลลิลิตร ลงในตะกอนที่ได้ทำให้สารละลายร้อน กรองสารที่ได้ด้วยชุดกรองชุดเดิม
10. ถ่ายสารที่กรองได้ (filtrate) จากกรวยบูชเนอร์ใส่ในบีเกอร์ขนาด 150 มิลลิลิตร เติม 8 มิลลิลิตรของ 12 M HCl แล้วแช่น้ำแข็งประมาณ 5 นาที จะเกิดผลึกสีทองของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$
11. กรองผลึกที่ได้ด้วยชุดกรองชุดเดิม 10 มิลลิลิตร ของ 95% เอทานอล เพื่อล้างผลึก ถ่ายผลึกที่ได้บนกระดาษกรองที่ทราบน้ำหนัก
12. เมื่อผลึกแห้ง ชั่งน้ำหนักผลึกและกระดาษกรอง

3. เปรียบเทียบ lability ของ สารประกอบเชิงซ้อน (Relative Lability of Complex ions)

1. ละลายผลึกที่เตรียมได้จากข้อ 1 และ 2 (โดยชั่งมาประมาณ 0.5 กรัม) ด้วย น้ำ 1 มิลลิลิตร บันทึกสีที่เกิด
2. ทดลองเหมือนข้อ 1 แต่เปลี่ยนจากน้ำเป็น 1 มิลลิลิตร ของ 12M HCl

รายงานผลการทดลอง

ปฏิบัติการเคมี เรื่อง..... วันที่ทำการทดลอง.....

ชื่อผู้ทำการทดลอง..... รหัส..... เลขที่.....

ชื่อผู้ร่วมทำการทดลอง..... รหัส..... เลขที่.....

ชื่อผู้ร่วมทำการทดลอง..... รหัส..... เลขที่.....

กลุ่มปฏิบัติการ..... section..... ตู้เลขที่..... ห้องทดลอง.....

อาจารย์ผู้ควบคุม 1.....

2.....

3.....

ผลการทดลอง

ผลการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน

	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
น้ำหนักกระดาษกรองกรัมกรัม
น้ำหนักกระดาษกรองและสารกรัมกรัม
น้ำหนักผลิตภัณฑ์ที่ได้กรัมกรัม
Theoretical yieldกรัมกรัม
Percentage yield % %

ผลการศึกษา lability ของสารประกอบเชิงซ้อน

	สีของสาร	สีละลายในน้ำ	สีละลายใน HCl
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

สรุปผลการทดลอง

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

คำถาม

1. อ่านชื่อสารประกอบที่เตรียมได้ทั้งสองชนิดคือ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

และ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

.....

.....

.....

.....

.....

2. เขียนสูตรของสารประกอบต่อไปนี้

1) Dichlorotetramminechromium (III) nitrate

.....

.....

.....

.....

.....

2) Dichlorodiaquoplatinum (II)

.....

.....

.....

.....

.....

4. สารชนิดใดเป็น limiting agent ในทั้ง 2 ปฏิกิริยาที่เกิด

.....

.....

.....

.....

.....