

บทที่ 9

สังเคราะห์และศึกษาสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (II)

(Synthesis and Spectral Study of Copper (II) Complex)

1. จุดประสงค์ของการทดลอง

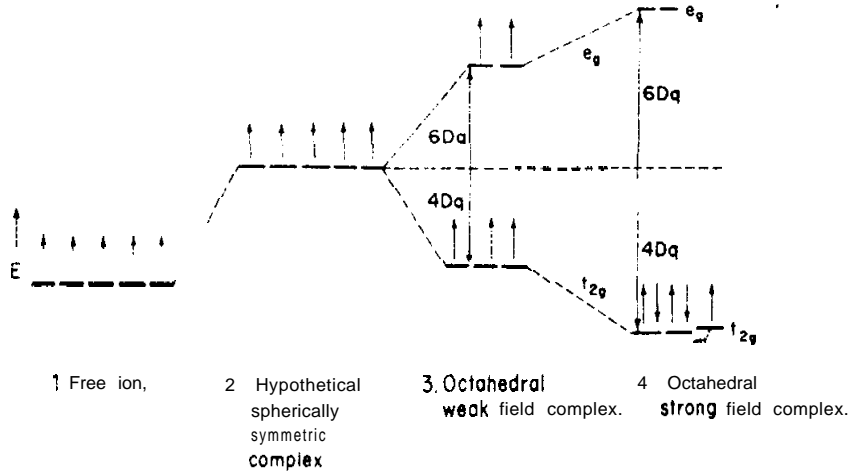
เพื่อศึกษาถึงอิทธิพลของลิแกนด์ที่มีต่อการแตกตัวของระดับพลังงานของออร์บิทัลในสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์ (II) ที่มีรูปร่างแบบออกตะฮีดรัล

2. บทนำ

2.1 ทฤษฎีพื้นฐาน เพื่อที่อธิบายถึงระดับพลังงานในออร์บิทัลต่าง ๆ ของโลหะไอออนแกนกลาง (Central ion metal orbital) โดยใช้ทฤษฎีคริสตัลฟิลด์ (Crystal field theory) ซึ่งทฤษฎีนี้อาศัยหลักการของแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต พิจารณาถึงระดับพลังงานในออร์บิทัลของโลหะไอออนแกนกลาง เมื่อมีลิแกนด์หรือไอออนข้างเคียงมาเกี่ยวข้อง ซึ่งลิแกนด์หรือไอออนที่ล้อมรอบโลหะไอออนนั้น อาจเป็นได้ทั้งไอออนลบและลิแกนด์ที่เป็นกลาง โดยมีพันธะเคมีระหว่างโลหะไอออนกับลิแกนด์แบบแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต และแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอนของโลหะไอออนกับลิแกนด์เป็นแรงผลักรวมกันที่มีผลต่อระดับพลังงานของออร์บิทัลต่าง ๆ ของโลหะ สำหรับทฤษฎีนี้ใช้อธิบายพฤติกรรมของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันแถวแรกได้ดี

พิจารณาโลหะไอออน M^+ เมื่อ M^+ ไอออนอยู่อย่างอิสระ ยังไม่มีลิแกนด์เข้ามาเกี่ยวข้องกับพลังงานของ d ออร์บิทัลทั้งห้าจะเท่ากัน คือ ออร์บิทัล d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2} ในสภาพที่ออร์บิทัลทั้งห้ามีระดับพลังงานเท่ากัน เรียกว่า อยู่ในสถานะดีเจนเนอเรต (degeneracy state) ดังนั้นอิเล็กตรอนจะเข้าอยู่ในออร์บิทัลใดก็ได้ แต่เมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน เช่น เมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีรูปร่างออกตะฮีดรัล โดยมีลิแกนด์ล้อมรอบ 6 ตัว และมี M^+ เป็นจุดศูนย์กลางจะเกิดแรงผลักรวมกันและมีผลทำให้เกิดการแยกระดับพลังงานของออร์บิทัลทั้งห้า ซึ่งเกิดเนื่องจากแรงผลักรวมกันทางไฟฟ้าระหว่างอิเล็กตรอนของโลหะและอิเล็กตรอนของลิแกนด์ เมื่อพิจารณาตามลักษณะของออร์บิทัลจะเห็นว่า ระดับพลังงานของ $d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2} สูงขึ้นกว่าระดับพลังงานเดิม ทั้งนี้เพราะ $d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2} มีกลีบของออร์บิทัลชี้ไปในทางเดียวกับลิแกนด์ นั่นคือ ออร์บิทัลทั้งสองจะมีทิศทางไปในทิศทางเดียวกับพันธะที่เกิดขึ้นระหว่างโลหะกับลิแกนด์ กำหนดสัญลักษณ์ของกลุ่มนี้เป็น e_g ออร์บิทัล ส่วนระดับพลังงานของ d_{xy} , d_{yz} และ d_{xz} จะต่ำกว่าเพราะกลีบของออร์-

บิตัลวางตัวอยู่ระหว่างลิแกนด์ เมื่อเกิดพันธะเคมีระหว่างโลหะกับลิแกนด์ จะเกิดแรงผลักรีดน้อยกว่าใน e_g ออร์บิทัล กำหนดสัญลักษณ์ของกลุ่มหลังนี้เป็น e_g ออร์บิทัล ค่าความแตกต่างของระดับพลังงานระหว่าง e_g และ t_{2g} ออร์บิทัล เรียกว่า พลังงานการแยก (splitting energy) กำหนดสัญลักษณ์เป็น Δ หรือ $10 D_q$ ระดับพลังงานนี้แสดงด้วยไดอะแกรมของระดับพลังงาน (energy level diagram) ดังรูปที่ 9.1



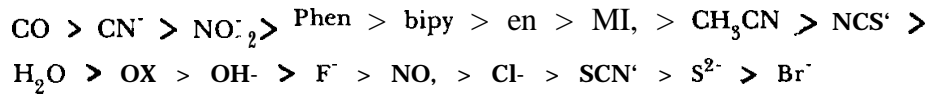
รูปที่ 9.1 1 และ 2 แสดงระดับพลังงานเมื่ออยู่ในสภาพอิออนอิสระ
3 และ 4 แสดงระดับพลังงานการแยกเมื่ออยู่ในสนามลิแกนด์

ในการแตกตัวของระดับพลังงานโดยทั่วไป ระดับพลังงานรวมของออร์บิทัลย่อมเท่ากับระดับพลังงานที่เพิ่มขึ้น รวมกับระดับพลังงานที่ลดลง และจะเท่ากับพลังงานของออร์บิทัลก่อนการแตกตัว ดังนั้นระดับพลังงานใน e_g ออร์บิทัลแต่ละอันมีพลังงานสูงกว่า d ออร์บิทัลอิสระเท่ากับ $0.6\Delta_o$ หรือ $6D_q$ และระดับพลังงานใน t_{2g} ออร์บิทัลแต่ละอันจะมีพลังงานต่ำกว่า d ออร์บิทัลอิสระเท่ากับ $0.4\Delta_o$ หรือ $4D_q$ และเพื่อให้เป็นไปตามกฎทรงมวล คือ ผลบวกทางพีชคณิตของพลังงานทั้ง 2 กลุ่มออร์บิทัลเท่ากับศูนย์ กำหนดให้พลังงานใน e_g ออร์บิทัลมีเครื่องหมายเป็นบวก และใน t_{2g} ออร์บิทัลมีเครื่องหมายเป็นลบ

ค่าพลังงานการแยกหรือค่า Δ จะมากหรือน้อยขึ้นกับองค์ประกอบหลายอย่างเช่น
ก) โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน ในสารประกอบเชิงซ้อนของออกเตดรัลจะมีค่าพลังงานการแยกมากกว่าในสารประกอบเตตระฮีดรัลประมาณ 2 เท่า หรือ, $\Delta_{tet} = \frac{4}{9} \Delta_o$

ข) ประจุของโลหะไอออน ในสารประกอบที่ไอออนประจุบวกมีค่ามาก จะสามารถดึงลิแกนด์เข้าหาตัวมันเองได้มาก จึงทำให้เกิดแรงกระทำมาก ค่าพลังงานการแยกก็มากขึ้น

ค) ธรรมชาติของลิแกนด์ ธรรมชาติของลิแกนด์เป็นสิ่งที่มียุทธิพลต่อค่าพลังงานการแยกมาก ลิแกนด์ชนิดหนึ่งอาจจะทำให้สารประกอบเชิงซ้อนของมันมีค่า Δ มากกว่าของสารประกอบอีกชนิดหนึ่งที่เกิดพันธะกับลิแกนด์อื่นโดยใช้ไอออนของโลหะตัวเดียวกัน จากการศึกษพบว่าการจัดลำดับของลิแกนด์ตามลำดับ การลดลงของความเข้มสนามลิแกนด์ ดังนี้



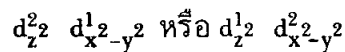
เรียกลำดับนี้ว่า ลำดับสเปคโตรเคมี (Spectrochemical series)

ง) ธรรมชาติของโลหะไอออน ในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันจะพบว่าอนุกรมของโลหะทรานซิชัน มีระดับพลังงานลดลงดังนี้

โลหะทรานซิชันแถวที่สาม > โลหะทรานซิชันแถวที่สอง > โลหะทรานซิชันแถวแรก หรือระดับพลังงานจาก $3d \rightarrow 4d$ จะมีค่าพลังงานการแยกเพิ่มขึ้นประมาณ 50%

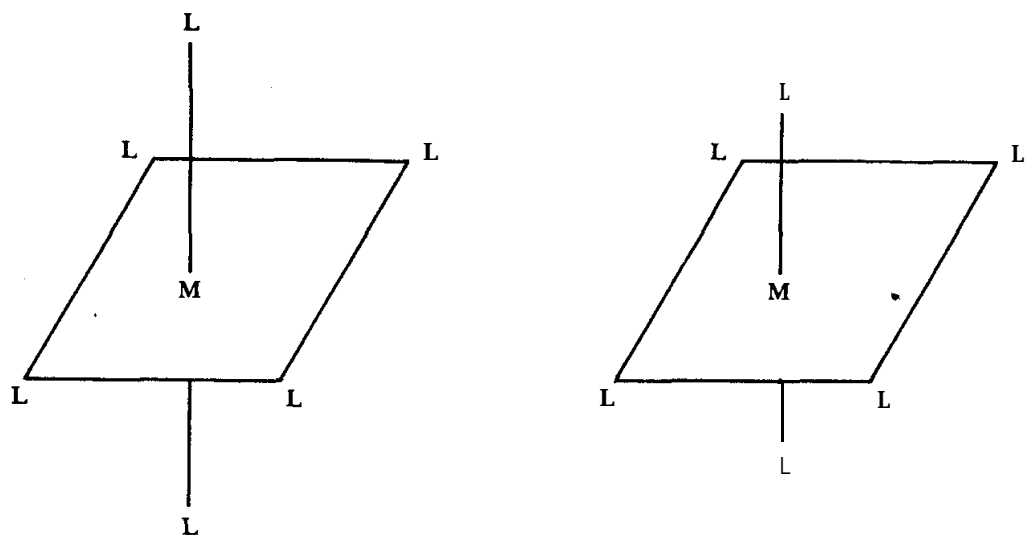
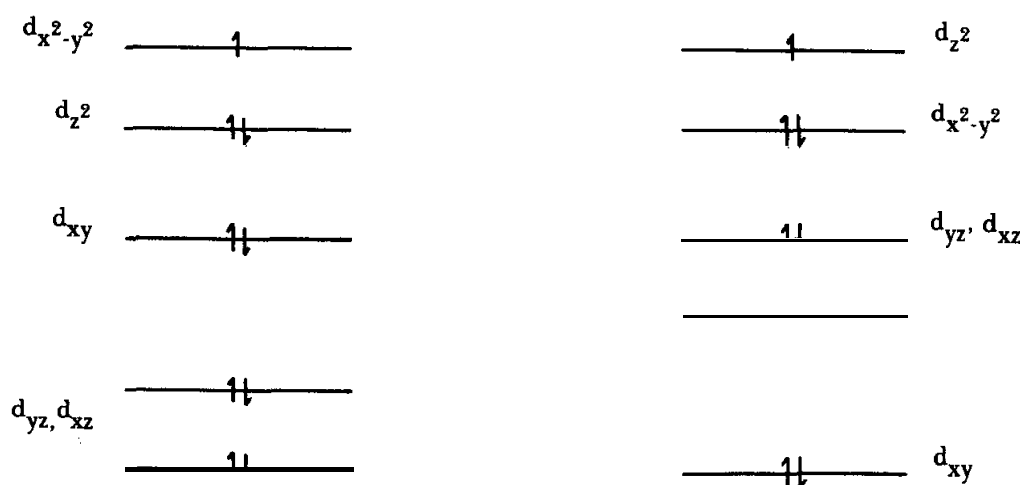
2.2 การเกิดโครงสร้างที่ผิดปกติในสารประกอบเชิงซ้อนออกตะฮีดรัล โดยใช้ผลจากจาห์นเทลเลอร์อธิบาย

ทฤษฎีนี้ใช้อธิบายการเกิดโครงสร้างที่ผิดปกติในสารประกอบเชิงซ้อน มีความสัมพันธ์กับทฤษฎีคริสตัลฟิลด์ โดยพิจารณาถึงระดับพลังงานของ d ออร์บิทัล เช่น สารประกอบเชิงซ้อนของ Cu^{2+} (d^9) ที่มีรูปร่างแบบออกตะฮีดรัล มีการจัดตัวเป็น $t_{2g}^6 e_g^3$ โดยการกระจายของอิเล็กตรอนใน e_g ออร์บิทัล จะจัดตัวได้ 2 แบบ เช่นจัดเป็น



เนื่องจากพลังงานของ d_{z^2} และ $d_{x^2-y^2}$ ใน e_g ออร์บิทัล มีพลังงานเท่ากัน ซึ่งทฤษฎีคริสตัลฟิลด์ไม่สามารถอธิบายความแตกต่างระหว่างโครงสร้างทั้งสองได้ แต่ผลจากการทดลองของจาห์นเทลเลอร์ ได้แสดงให้เห็นว่า พลังงานของออร์บิทัลทั้งสองไม่เท่ากัน ทำให้เกิดโครงสร้างออกตะฮีดรัลที่ผิดปกติ (distorted octahedral complexes) โดยการพิจารณาการจัดตัวของอิเล็กตรอนใน Cu^{2+} ไอออน ถ้ามีการจัดอิเล็กตรอนเป็น $d_{z^2}^2, d_{x^2-y^2}^1$ จะเห็นว่าอิเล็กตรอนใน $d_{x^2-y^2}$ ขาดไป 1 ตัว จึงทำให้เกิดการบ่งระหว่างอิเล็กตรอนของลิแกนด์กับนิวเคลียสน้อยกว่าใน d_{z^2} และเนื่องจาก $d_{x^2-y^2}$ เป็นออร์บิทัลที่อยู่ระหว่างพันธะของโลหะกับลิแกนด์ ทำให้แรงดึงดูดระหว่างประจุที่ต่างกันในระยะ xy มากกว่าในแกน z จึงทำให้ความยาวของพันธะในแกน xy สั้นกว่าในแกน z ทำให้โครงสร้างแบบ 4 พันธะสั้นและ 2 พันธะยาว (four short bond and two long bond) และทำนองเดียวกัน ถ้าจัดอิเล็กตรอนเป็น $d_{z^2}^1, d_{x^2-y^2}^2$ จะเกิดโครงสร้างที่ตรงกันข้ามกับแบบแรก ทำให้เกิดโครงสร้าง

แบบ 4 พันธะยาวและ 2 พันธะสั้น (four long bond and two short bond) ดังรูปที่ 9.2



รูปที่ 9.2 แสดงระดับพลังงานของ d ออร์บิทัล ในสารประกอบเชิงซ้อนออกตะฮีดรัล CuI^+ เมื่อ

- การเกิดโครงสร้างแบบ 4 พันธะสั้น และ 2 พันธะยาว
- การเกิดโครงสร้างแบบ 4 พันธะยาว และ 2 พันธะสั้น

เป็นการยากที่จะบอกได้ว่าเกิดโครงสร้างที่ผิดปกติแบบไหน แต่มีหลักอยู่อย่างหนึ่งว่า เมื่อเกิดโครงสร้างที่บิดเบี้ยวไปนั้น จะมีสภาพที่เสถียรกว่าโครงสร้างแบบปกติ และจากการศึกษาพบว่า ถ้าสารประกอบของ Cu^{2+} อีออนส่วนใหญ่จะมีโครงสร้างแบบ (g) และในโลหะอีออน d^4 ที่จัดเรียงอิเล็กตรอนชนิดสปินสูง (high spin) และ d^7 สปินต่ำ (low spin) การบิดของโครงสร้างของสารประกอบออกตะฮีดรัล จะเป็นโครงสร้างแบบ (g) ในโลหะอีออนที่จัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^3 , d^5 และ d^8 ชนิดสปินสูงและ d^6 ทั้งชนิดสปินสูงและสปินต่ำก็ตาม จะไม่มีการเปิดโครงสร้างโดยผลจาก จาห์น-เทลเลอร์

3. การทดลอง ทำได้ 2 แบบ

การทดลองที่ 1

3.1 สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้

คอปเปอร์ (II) ซัลเฟต เพนตะไฮเดรต

โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต

อะเซทิลอะซีโตน

โซเดียมไฮดรอกไซด์

ไดออกเซน

คอปเปอร์ไนเตรต

แอมโมเนียมไนเตรต

โปแตสเซียมไนเตรต

แอมโมเนีย

เอทิลีนไดเอมีน

เครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์

3.2 การเตรียม ซิส-บิส (ไกลซีนไนโตร) คอปเปอร์(II) โมโนไฮเดรต

โดยการใช้ 3.0 กรัม ของคอปเปอร์ (II) ซัลเฟตเพนตะไฮเดรตละลายใน 17 มิลลิตรของ 1 M กรดไฮโดรคลอริก เดิมไกลซีน 1.5 กรัม ลงในสารละลายคอปเปอร์ (II) และนำไปอุ่นให้ร้อนประมาณ 1 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายนี้มาเติมด้วยโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต จนตกตะกอนลงอย่างสมบูรณ์ (ระวังอย่าเติมโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตมากเกินไป) กรองตะกอนภายใต้ความดัน * แล้วตกผลึกใหม่อีกครั้งด้วยน้ำทำให้แห้งในตู้อบ

*ดูภาคผนวก ข

3.3 เตรียม บิส (อะเซทิลอะซีโตนานาโต) คอปเปอร์ (II)

ในการเตรียมสารนี้ ใช้สารละลายของอะเซทิลอะซีโตนานาโต 2.5 กรัม ละลายในสารละลาย 0.25 M โซเดียมไฮดรอกไซด์ 100 มิลลิลิตร แล้วเอาสารละลายนี้เติมลงในคอปเปอร์ (II) ซัลเฟตเพนตะไฮเดรต ซึ่งละลายอยู่ในน้ำ 100 มิลลิลิตร จะมีตะกอนเกิดขึ้น กรองตะกอนภายใต้ความดัน ตกตะกอนใหม่ด้วยไดออกเซนแล้วทำให้แห้งในอากาศ

3.4 การศึกษาสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (II) เตรียมสารละลายต่อไปนี้

3.4.1 สารละลายของ 0.01 M คอปเปอร์ในเตรตผสมกับ 2 M แอมโมเนียในเตรตในน้ำ

3.4.2 สารละลายของ 0.01 M คอปเปอร์ในเตรตผสมกับ 1 M โปแตสเซียมในเตรตในน้ำ

3.4.3 0.01 M ของแอมโมเนียในน้ำ

3.4.4 0.19 M เอทิลีนไดเอมีนในน้ำ

3.4.5 ผสมสารละลาย Cu^{2+} - NH_3 จากสารละลายใน 3.4.1 กับ 3.4.3 ในอัตราส่วน 1:1, 1:2, 1:3 และ 1:4 โมล

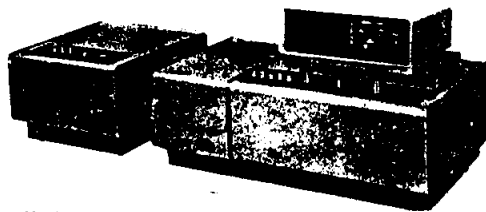
3.4.6 ผสมสารละลาย Cu^{2+} -en จากสารละลายในข้อ 3.4.2 กับ 3.4.4 ในอัตราส่วน 1:1 และ 1:2 โมล

3.4.7 เตรียมสารละลาย Cu^{2+} -glycine ที่ได้จากข้อ 3.2 ให้มีความเข้มข้น 0.01 M ในน้ำ

3.4.8 เตรียมสารละลาย Cu^{2+} -acetylacitone ที่ได้จากข้อ 3.3 ให้มีความเข้มข้น 0.01 M ในคลอโรฟอร์ม

3.4.9 เตรียมสารละลายคอปเปอร์ในเตรตในน้ำ

นำสารละลายทั้งหมดไปวัดสเปกตรัมด้วยอุลตราไวโอเล็ต-วิสซีเบลสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ ดังรูปที่ 9.3 ในช่วง 500-900 นาโนมิเตอร์ จากสเปกตรัม จงเรียงลำดับสเปคโตรเคมีของลิแกนด์ที่ทำการทดลองนี้



รูปที่ 9.3 อุลตราไวโอเล็ต-วิสซีเบลสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ โมเดล 100-10

คำถามท้ายบท

- 1) ใส่แอมโมเนียมไนเตรต หรือโปรแตสเซียมไนเตรต ในการทดลองเพื่ออะไร
- 2) ท่านสามารถเตรียม $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ได้หรือไม่อย่างไร
- 3) จงเรียงลำดับสเปคโตรเคมีของลิแกนด์ ในสารประกอบเชิงซ้อนที่ท่านได้ทำการทดลอง
- 4) จงแสดงลักษณะของแถบดูดกลืนจากการทดลอง เปรียบเทียบกับผลที่ควรจะเป็นทางทฤษฎี
- 5) จากการทดลองของท่านจงบอกค่าความยาวคลื่นสูงสุดของแถบดูดกลืนในสารประกอบเชิงซ้อนของไกลซีน และอะเซทิลอะซีโตน และสารประกอบของทองแดง-อะเซทิลอะซีโตน จะมีไหล่ลาดลง จงอธิบายเหตุผลการเกิดไหล่ของแถบดูดกลืน

การทดลองที่ 2

เตรียมสารละลาย :-

1 M CuSO ₄	100 ml
2 M (NH ₄) ₂ SO ₄	100 ml
1 M NH ₄ OH	25 ml
2 M NH ₄ OH	25 ml
3 M NH ₄ OH	25 ml

วิธีการทดลอง เตรียมสารละลายของ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NH}_3)_{5-n}]^{2+}$

เมื่อ $n = 1$ ถึง 6 โดยวิธีเตรียมดังต่อไปนี้

- นำสารละลาย 1 M CuSO₄ มา 5 มิลลิลิตร เติม (NH₄)₂SO₄ ซึ่งเป็นของแข็งที่ละลายน้อย ๆ อย่างช้า ๆ จนได้สารละลายอิ่มตัว แล้วเติม 1 M NH₄OH 5 มิลลิลิตร อย่างช้า ๆ ตามด้วย (NH₄)₂SO₄ ของแข็ง จนได้สารละลายอิ่มตัวอีกครั้งหนึ่ง นำสารละลายส่วนใสที่ได้ 1 มิลลิลิตร เจือจางให้เป็น 25 มิลลิลิตร ด้วย 2 M (NH₄)₂SO₄ สารละลายที่ได้คือ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NH}_3]^{2+}$
- ทำเหมือนข้อ 1. แต่ใช้ 2 M และ 3 M NH₄OH แทน 1 M NH₄OH สารละลายที่ได้คือ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ และ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ ตามลำดับ
- นำสารละลาย 1 M CuSO₄ 1 มิลลิลิตร เติมสารละลาย NH₄OH เข้มข้น (ความหนาแน่น 0.880) 1 มิลลิลิตร และเจือจางให้มีปริมาตร 50 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่นจะได้สารละลายของ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- นำสารละลาย 1 M CuSO₄ 0.5 มิลลิลิตร เติมสารละลาย NH₄OH เข้มข้น (ความหนาแน่น 0.880) จนมีปริมาตร 25 มิลลิลิตร จะได้ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$
- นำสารละลาย 1 M CuSO₄ 0.5 มิลลิลิตร เจือจางให้มีปริมาตร 25 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น จะได้สารละลายของ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- นำสารละลายที่เตรียมได้ในข้อ 1. ถึง 5. ไปวัด Absorbance ที่ความยาวคลื่น 500–900 nm ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

คำถามท้ายบท

- 1) จงแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง λ_{\max} กับจำนวนโมเลกุลของแอมโมเนียในสารประกอบเชิงซ้อน แล้วลองคาดคะเนค่า λ_{\max} ของสารประกอบที่มีสูตร $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ว่าควรอยู่ที่ตำแหน่งใด
- 2) จงแสดงลักษณะของ Absorption ที่เกิดขึ้น
- 3) ท่านจะเตรียม $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ได้อย่างไร และถ้าเตรียมสารละลายนั้นได้ควรจะมี λ_{\max} ที่ตำแหน่งใด