

บทที่ 7

เคมีโคออร์ดิเนชันเบื้องต้น

(Introduction to the Coordination Chemistry)

7.1 สารประกอบโคออร์ดิเนชัน (Coordination compounds)

สารประกอบโคออร์ดิเนชันส่วนใหญ่มีความสำคัญในเคมีของธาตุทรานซิชัน (transition elements) นั่นคือธาตุหมู่ 3 \rightarrow 12 ในตารางธาตุมาตรฐาน ซึ่งแบ่งย่อยเป็นธาตุทรานซิชันแถวแรก (Sc \rightarrow Zn) แถวที่สอง (Y \rightarrow Cd) และแถวที่สาม (La \rightarrow Hg) คำว่าทรานซิชัน มาจากธาตุซึ่งอยู่ในตำแหน่งที่มีการเปลี่ยนแปลงระหว่างธาตุโลหะ (หมู่ 1-2) และธาตุอโลหะ (หมู่ 13-18) ธาตุทรานซิชันยังรู้จักกันในชื่อ โลหะทรานซิชัน เมื่อมองกันในแง่การมีสมบัติเป็นโลหะ ถึงแม้ว่าสารประกอบโคออร์ดิเนชันโดยทั่วไปมักเกิดจากโลหะทรานซิชัน แต่ยังมีพบธาตุอื่นๆซึ่งมีธรรมชาติเป็นอิเล็กโตรโพซิทีฟ (electropositive) ที่สามารถเกิดอ็อกไซด์หรือสารประกอบที่ชอบอิเล็กตรอน (electrophilic) และเข้าร่วมกับโมเลกุลที่ให้อิเล็กตรอนได้ สารประกอบที่เกิดขึ้นเราอาจถือได้ว่าเป็นสารประกอบโคออร์ดิเนชันได้เช่นกัน

จากการศึกษากันมาอย่างต่อเนื่องเกี่ยวกับเคมีของธาตุทรานซิชัน จะพบว่าสารประกอบเหล่านี้ต่างจากสารประกอบอื่นๆ ที่นักเคมีคุ้นเคย เช่นมีความแตกต่างอย่างชัดเจนระหว่างพฤติกรรมของเกลือต่างๆ อย่างโซเดียมคลอไรด์และสารประกอบโลหะทรานซิชัน เช่น $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ขณะเดียวกันสารประกอบเหล่านี้ก็ไม่เหมือนกับสารประกอบโคเวเลนต์ของเคมีอินทรีย์ สารประกอบที่เกิดจากโลหะทรานซิชันมักจะมีองค์ประกอบที่ซับซ้อนจึงเรียกว่า สารประกอบเชิงซ้อน หรือ คอมเพล็กซ์ (complexes)

สารประกอบเชิงซ้อนหรือสารประกอบโคออร์ดิเนชันเกี่ยวข้องกับสารประกอบที่มี

โมเลกุลหรือไอออนจำนวนหนึ่งเรียกว่า *ลิแกนด์* (ligand) ล้อมรอบอะตอมหรือไอออนโลหะ *ตัวกลาง* (central metal ion) ลิแกนด์แต่ละตัวจะให้อิเล็กตรอนคู่กับโลหะ พันธะระหว่างโลหะ-ลิแกนด์นี้มักเขียนแสดงเป็น $M \leftarrow : L$ และเป็นตัวอย่างของ *พันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์* ซึ่งอิเล็กตรอนทั้งสองมาจากอะตอมเดียว ในที่นี้ลิแกนด์ถือว่าเป็น *ตัวให้* (donor) ส่วนโลหะเป็น *ตัวรับ* (acceptor) จำนวนลิแกนด์ที่อยู่รอบอะตอมหรือไอออนโลหะตัวกลางเรียกว่า *เลขโคออร์ดิเนชัน* (coordination number) ซึ่งอาจมีตั้งแต่ 2, 3, 4, 5, 6 แต่ส่วนใหญ่จะพบว่าเป็น 4 หรือ 6 ลิแกนด์ที่ล้อมรอบโลหะทั้งหมดนี้บางครั้งเรียกว่า *ทรงกลมโคออร์ดิเนชัน* (coordination sphere) และมักจะเขียนอยู่ในวงเล็บเมื่อเขียนสูตรโมเลกุล ตัวอย่างเช่น $[ML_6]X_n$ หรือ $M'_n[ML_4]$ เมื่อ M' เป็นแคตไอออนโลหะอย่างง่าย และ X เป็นแอนไอออนใดๆก็ได้ ให้สังเกตว่าในสูตรแรกนั้น ทรงกลมโคออร์ดิเนชันและโลหะ M ทำให้เกิดแคตไอออน ส่วนสูตรที่สองเกิดแอนไอออน บางครั้งเราจึงเรียกว่า *แคตไอออนคอมเพล็กซ์* (cationic complexes) และ *แอนไอออนคอมเพล็กซ์* (anionic complexes) ตามลำดับ

ลักษณะเฉพาะของสารประกอบโคออร์ดิเนชันส่วนใหญ่ก็มีสี่สโต ถ้าจำนวนหรือชนิดของลิแกนด์เปลี่ยนแปลงไปสี่ก็จะเปลี่ยนไป ตัวอย่างของคอมเพล็กซ์ที่ผู้อ่านคงจะเคยพบมาแล้วในหลักสูตรเบื้องต้น ได้แก่ $[Ag(NH_3)_2]^+$ ซึ่งไม่มีสี่ $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ สี่น้ำเงินเข้ม และ $[FeSCN]^{2+}$ สี่แดงเข้ม

สารประกอบโคออร์ดิเนชันอาจเกิดกับธาตุอนทรานซิชัน(nontransition)ก็ได้ เช่น $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ หรือ $[BF_4]^-$ เป็นต้น และในทำนองเดียวกัน สารประกอบโลหะทรานซิชันก็ไม่จำเป็นต้องเป็นคอมเพล็กซ์ทั้งหมด

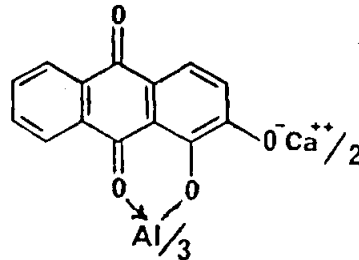
7.2 พัฒนาการของสารประกอบเชิงซ้อน

การค้นพบสารประกอบโคออร์ดิเนชันเริ่มภายหลังการปฏิวัติของฝรั่งเศสไม่นานคือตั้งแต่ปลายศตวรรษที่ 18 แต่ความเข้าใจเกี่ยวกับเคมีของสารประกอบเหล่านี้เริ่มกระจ่างตั้งแต่มีทฤษฎีของเวอร์เนอร์ (Werner's Coordination Theory) ในปลายศตวรรษที่ 19

* ลิแกนด์ (ligands) : มาจากภาษาละติน *ligare* ซึ่งหมายถึงการผูกมัดหรือพันธนาการ

ต้นกำเนิดของสารประกอบเชิงซ้อนที่แน่นอนไม่สามารถบอกได้ แต่ประโยชน์ที่ใช้กันมาแต่เริ่มแรก ได้แก่พวกสีย้อม (dyes) และสียระบาย (pigments) ตัวอย่างได้แก่สีย้อมอลิซาริน (Alizarin dye) ซึ่งแต่เดิมเตรียมจากแมคเคอร์ (madder) ซึ่งเป็นรากของต้นรูเบียทิงเจอร์ผสมกับดินเหนียว (clay) ปัจจุบันเราจึงทราบว่าสีย้อมอลิซารินนี้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของแคลเซียมและอลูมิเนียม

(ซึ่งเป็นไอออนที่มีในดินเหนียว) กับไฮดรอกซีแอนทราควิโนน (ซึ่งมีในรากต้นรูเบียทิงเจอร์) สีย้อมแมคเคอร์นี้ยังใช้ประโยชน์ในทางการแพทย์และด้านอื่นๆ อีกมากในอดีต



ตารางที่ 7.1 สมบัติทางเคมีและกายภาพของสารประกอบแอมโมเนียโคบอลต์คลอไรด์

สารประกอบ	สี	ไอออนต่อโมลในสารละลายน้ำ		สูตร*
		ไอออนทั้งหมด	คลอไรด์ไอออน Cl ⁻ (ตกตะกอน AgCl)	
CoCl ₃ ·6NH ₃	เหลืองส้ม	4	3	[Co (NH ₃) ₆]Cl ₃
CoCl ₃ ·5NH ₃ ·H ₂ O	ชมพู	4	3	[Co (NH ₃) ₅ H ₂ O]Cl ₃
CoCl ₃ ·5NH ₃	ไวโอเลต	3	2	[Co (NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂
CoCl ₃ ·4NH ₃	ไวโอเลต	2	1	cis-[Co (NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl
CoCl ₃ ·4NH ₃	เขียว	2	1	trans-[Co (NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl

* เป็นสูตรโคออร์ดิเนชันซึ่งเสนอโดยเวอร์เนอร์ภายหลัง

นักเคมีเริ่มรู้จักสารประกอบเชิงซ้อนมากขึ้น เมื่อทัสแซต (Tassaert) ได้ค้นพบว่าเกลือของโคบอลต์สามารถรวมกับแอมโมเนียได้อีกเป็นครั้งแรกเมื่อปี 1798 จากนั้นในปี 1822 เมลิน (Gmelin) ได้เตรียมเกลือโคบอลต์ออกซาเลต-แอมโมเนีย ต่อมาได้มีการเตรียมเกลือ CoCl₃·6NH₃, CoCl₃·5NH₃ และตัวอื่นๆ ในอนุกรมเดียวกันและได้ทำการทดลองเพื่อที่จะ

อธิบายสารประกอบชนิดนี้ ตัวอย่างเช่นศึกษาสภาพนำไฟฟ้า (conductivity) ของเกลือโคบอลต์คลอไรด์ที่มีจำนวนแอมโมเนียและ/หรือน้ำอยู่ต่างกัน ข้อมูลจากการศึกษานี้ทำให้ทราบถึงจำนวนไอออนที่มีอยู่ในสารละลายของเกลือเหล่านี้ และเมื่อเติมซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) ลงไป จะพบว่ามิกคลอรีนอยู่สองชนิดในสารประกอบเหล่านี้ คือบางตัวจะตกตะกอนลงมาได้ (ionizable) และบางตัวจะไม่ตกตะกอนลงมา (non-ionizable) ตารางที่ 7.1 แสดงข้อมูลดังกล่าว

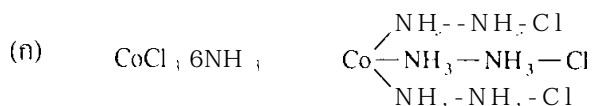
จากการทดลองพบว่า ยังมีจำนวนไอออนมากในสารละลายสภาพนำไฟฟ้าก็ยิ่งเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากประจุ (charges) เพิ่มขึ้น ดังนั้นการเปรียบเทียบโมลาร์คอนดักติวิตี (molar conductivity) ของสารละลายซึ่งมีความเข้มข้นเท่ากันของสารประกอบเชิงซ้อน ทำให้เราสามารถประเมินจำนวนไอออนในแต่ละสารได้ ดังตัวอย่างอนุกรมของแพลตินัมคอมเพล็กซ์ในตารางที่ 7.2

ตาราง 7.2 โมลาร์คอนดักติวิตี (molar conductivity) ของสารประกอบเชิงซ้อน Pt(IV)

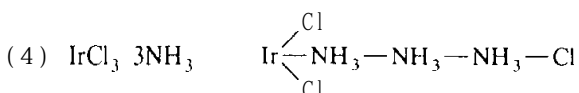
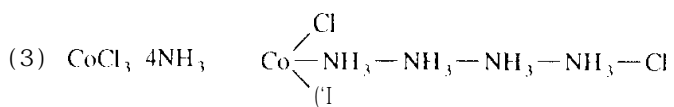
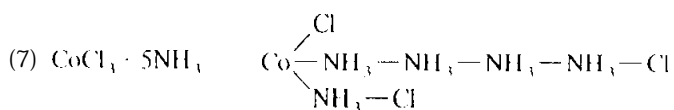
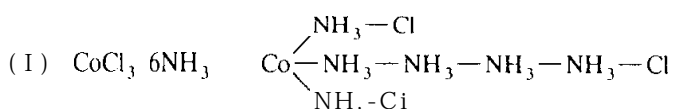
สารประกอบ	โมลาร์คอนดักติวิตี โอห์ม ⁻¹ (ohm ⁻¹)	จำนวนไอออน	สูตร
$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	523	5	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$
$\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	404	4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$
$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	229	3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$
$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	97	2	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	0	0	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$
$\text{PtCl}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$	109	2	$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$	256	3	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$

ในปี 1896 คริสเตียน วิลเลม บลอมสเตรนด์ (Christian Wilhelm Blomstrand) ได้เสนอทฤษฎีลูกโซ่ (Chain Theory) แสดงถึงโครงสร้างของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

ต่อมาโซฟัส แมดส์ เจอร์เกนเซน (Sophus Mads Jorgensen) ซึ่งเป็นศิษย์ได้ยอมรับทฤษฎีนี้ และได้ทำการทดลองกับอนุกรมของเกลือโคบอลต์คลอไรด์-แอมโมเนีย ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$) ยกเว้นตัวสุดท้ายใช้เป็น $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ (เนื่องจากเกลือโคบอลต์เตรียมยาก) เขาเสนอว่าในสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์นั้น โลหะจะมีพันธะเพียงสามพันธะเท่านั้น และได้เสนอสูตรโครงสร้างแบบลูกโซ่ ดังรูปที่ 7.1



(ข)



รูปที่ 7.1 แสดงโครงสร้างของอนุกรมโคบอลต์คลอไรด์-แอมโมเนีย

(ก) เป็นโครงสร้าง $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ โดยบลอมแอสตรอนด์ (ข) เป็นโครงสร้างของสมาชิกทั้ง 4 ในอนุกรมซึ่งเสนอโดยเจอร์เกนเซน (ตัวสุดท้ายเป็น Ir แทน Co)

เจอร์เกนเซนเชื่อว่า คลอรีนที่อยู่ห่างจากโคบอลต์จะแตกตัวตกตะกอนเป็นซิลเวอร์คลอไรด์ได้ง่าย แต่ภายหลังพบว่าโครงสร้างที่เสนอนี้ไม่ถูกต้องเนื่องจากมีบางตัวในอนุกรมไม่ให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าที่ถูกต้องและไม่ตกตะกอนด้วยซิลเวอร์ไนเตรต นั่นคือโครงสร้าง (4) ในรูป 7.1 จึงเป็นการพิสูจน์ว่าทฤษฎีนี้ไม่ถูกต้อง

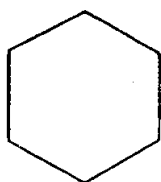
ในปี 1891 อัลเฟรด เวอร์เนอร์ (Alfred Werner) นักเคมีชาวสวิสเชื้อสายเยอรมัน ศาตราจารย์แห่งมหาวิทยาลัยซูริก ได้ตีพิมพ์บทความในหัวข้อเรื่องเกี่ยวกับทฤษฎีสัมพรรคภาพ (affinity) และเวเลนซ์ (valence) ในบทความนั้นเขาไม่ยอมรับแนวคิด (concepts) ปกติของเวเลนซ์และแรงดึงดูดของอะตอมที่มีต่อกัน ในปีต่อมาเวอร์เนอร์ได้เสนอทฤษฎีโคออร์ดิเนชัน ซึ่งเป็นการสร้างรากฐานสาขาใหม่ของเคมีอนินทรีย์ตั้งแต่บัดนั้น

7.3 ทฤษฎีโคออร์ดิเนชันของเวอร์เนอร์ (Werner's Coordination Theory)

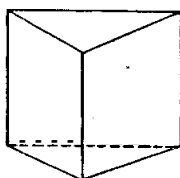
ก่อนหน้าที่จะถึงสมัยของเวอร์เนอร์ เชื่อกันว่าเวเลนซ์ของอะตอมนั้นมีค่าคงที่และเป็นสมบัติพื้นฐานชนิดหนึ่งเช่นเดียวกับน้ำหนักของอะตอม อย่างไรก็ตามเวอร์เนอร์ได้กล่าวว่า "เวเลนซ์ของธาตุใดๆ จะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของธาตุอื่นๆ ซึ่งธาตุนั้นจะเข้ารวมด้วย นั่นคือเวเลนซ์ของอะตอมแปรผันได้ (variable) " แต่ถึงกระนั้นแนวคิดนี้ก็ยังไม่สามารถอธิบายการเกิดและสูตรของสารประกอบโคออร์ดิเนชันได้ ในที่สุดเขาจึงได้เสนอสูตรโครงสร้างแบบใหม่ให้ชื่อว่า สูตรโคออร์ดิเนชัน (coordination formulae) และสร้างกฎทั่วไปใหม่เกี่ยวกับความเป็นไปได้ในการรวมกันของอะตอม นั่นคือ "ทั้งๆที่ความเป็นไปได้ในการเข้ารวมตัวของอะตอมเนื่องจากเวเลนซ์จะหมดไปแล้วแต่ยังมีแรงสัมพรรคภาพ (affinity) ชนิดพิเศษซึ่งสามารถทำให้เกิดโมเลกุลสารประกอบเชิงซ้อนได้" นั่นคือโลหะอะตอมหรือไอออนในสารประกอบเหล่านี้มีเวเลนซ์สองชนิด ชนิดแรกเรียกว่า เวเลนซ์ปฐมภูมิ (primary valence) หรือในปัจจุบันนี้เรียกว่าสถานะออกซิเดชัน (oxidation state) ส่วนเวเลนซ์ชนิดที่สองซึ่งเวอร์เนอร์ได้เสนอคือ เวเลนซ์ทุติยภูมิ (secondary valence) นั่นคือจำนวนกลุ่มของอะตอมหรือไอออนที่จับกับโลหะตัวกลาง ที่เรียกกันว่า เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number) นั่นเอง

โลหะแต่ละตัว นอกจากจะมีค่าเฉพาะของเวเลนซ์ปฐมภูมิหนึ่งหรือสองค่าแล้ว ยังมีค่าเฉพาะของเวเลนซ์ทุติยภูมิด้วย ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็น 4 หรือ 6 และมักจะจับกับโดยตรงกับอะตอมโลหะภายในเรียกว่า ทรงกลมภายใน (inner sphere) ส่วนเวเลนซ์ปฐมภูมิจะจับอยู่ห่างออกมาอีกเรียกว่า ทรงกลมภายนอก (outer sphere) เวอร์เนอร์ยังยืนยันด้วยว่าเวเลนซ์

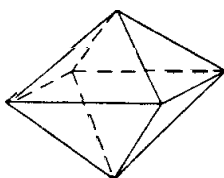
ทศนิยม หรือเลขโคออร์ดิเนชันจะมีทิศทางไปยังตำแหน่งทางเรขาคณิตที่แน่นอน กรณีของเลขโคออร์ดิเนชัน 6 มีโครงสร้างทางเรขาคณิตที่เป็นไปได้ 3 แบบคือ หกเหลี่ยมด้านเท่าแบนราบ (planar hexagon) ปริซึมฐานสามเหลี่ยม (trigonal prism) และออกตะฮีดรอน (octahedron) ดังรูปที่ 7.2



Planar hexagon



Trigonal prism



Octahedron

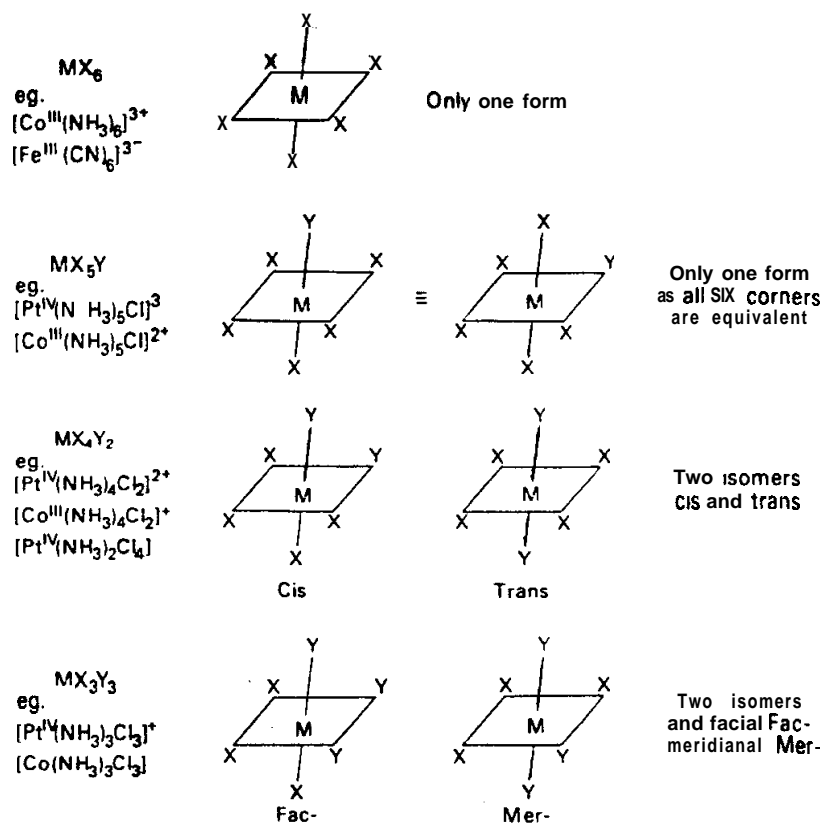
รูปที่ 7.2 รูปร่างทางเรขาคณิตที่เป็นไปได้สำหรับเลขโคออร์ดิเนชัน 6

เวอร์เนอร์ได้เตรียมไอโซเมอร์แบบต่างๆของโครงสร้างเหล่านี้ และเปรียบเทียบกับจำนวนไอโซเมอร์จากการทำนายทางทฤษฎีของโครงสร้างต่างๆ ซึ่งแสดงในตารางที่ 7.3

จากผลการเปรียบเทียบ แสดงว่าคอมเพล็กซ์มีรูปร่างแบบออกตะฮีดรัล การพิสูจน์ดังกล่าวนี้ยังไม่แน่นอน เพราะขณะนั้นอาจจะยังไม่พบสถานะที่ถูกต้องในวิธีการเตรียมไอโซเมอร์ก็ได้ แต่ต่อมาโดยวิธีการทางเอกซเรย์ได้พบว่ารูปร่างของคอมเพล็กซ์นี้เป็นออกตะฮีดรัลจริงๆ ดังรูปที่ 7.3

ตารางที่ 7.3 จำนวนไอโซเมอร์จากการทำนายและที่พบจริง

คอมเพล็กซ์	ไอโซเมอร์ ที่พบจริง	ไอโซเมอร์จากการทำนาย		
		ออกตะฮีดรัล	หกเหลี่ยมแบนราบ	ปริซึมฐานสามเหลี่ยม
$[MX_6]$	1	1	1	1
$[MX_5Y]$	1	1	1	1
$[MX_4Y_2]$	2	2	3	3
$[MX_3Y_3]$	2	2	3	3



รูปที่ 7.3 ไอโซเมอร์ในออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์

นอกจากนี้แล้วเวอร์เนอร์ยังได้ศึกษาคอมเพล็กซ์ที่มีเลขโคออร์ดิเนชันอื่นๆ จากข้อมูลต่างๆ ทั้งการตกตะกอน สภาพนำไฟฟ้า รวมทั้งการพิสูจน์โครงสร้างแบบต่างๆ จากนั้นจึงสรุปเป็นสูตรโคออร์ดิเนชัน ซึ่งมีเวเลนซ์ทุติยภูมิจับกับโลหะตัวกลางจะเขียนอยู่ในวงเล็บ ส่วนเวเลนซ์ปฐมภูมิจะเขียนไว้ภายนอกและเป็นไอออนที่แตกตัวออกมาได้หรือเรียกอีกอย่างว่า *เคานเตอร์ไอออน* (counter ions) ซึ่งบางครั้งอาจเป็นแคตไอออนก็ได้ในกรณีที่คอมเพล็กซ์เป็นแอนไอออน ตัวอย่างสูตรโคออร์ดิเนชันได้แสดงไว้แล้วในคอลัมน์ขวาสุดของตารางที่ 7.1 และ 7.2 ในระยะแรกสัจพจน์ต่างๆ ของเวอร์เนอร์ยังไม่มีผู้ใดยอมรับ แต่ภายหลังจึงได้รับรางวัลโนเบลในปี 1913

การศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนนอกจากวัดการวัดสภาพนำไฟฟ้าแล้ว การวัดการลดต่ำลงของจุดเยือกแข็ง (freezing point depression) ก็ทำให้ทราบถึงการแตกตัวเป็นอนุภาคของโมเลกุล และพบว่าข้อมูลนี้แนวโน้มมักจะสอดคล้องกับการวัดสภาพนำไฟฟ้า การวัดค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (magnetic moment) ให้ข้อมูลเกี่ยวกับจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวที่มีอยู่ในคอมเพล็กซ์ซึ่งสามารถทำนายการจัดเรียงอิเล็กตรอนและออร์บิทัลที่บรรจุอยู่ อันจะนำไปสู่การทำนายโครงสร้างได้ การวัดไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) จะทราบโครงสร้างของคอมเพล็กซ์ที่ไม่แตกตัวเป็นไอออน (nonionic complexes) การศึกษาอิเล็กทรอนิกส์เปกตรา (electronic spectra) ของคอมเพล็กซ์ให้ข้อมูลเกี่ยวกับพลังงานของออร์บิทัลและรูปร่างของคอมเพล็กซ์ และยังสามารถวิเคราะห์ได้ว่า มีรูปร่างปกติ (regular) หรือบิดเบี้ยว (distorted) วิธีการที่ให้ผลมากที่สุดก็คือ การใช้เอกซเรย์โครงสร้างของผลึกซึ่งให้รายละเอียดของรูปร่างความยาวพันธะและมุมของอะตอมต่างๆ ในโครงสร้าง

7.4 เลขอะตอมที่ยังผล (Effective Atomic Number, EAN)

ดังที่ได้กล่าวแล้วว่าอะตอมตัวให้หรือลิแกนด์ที่เกิดพันธะกับโลหะตัวกลางจะให้อิเล็กตรอนคู่เกิดพันธะโคออร์ดิเนต การที่โลหะทรานซิชันเกิดสารประกอบโคออร์ดิเนชันได้ง่ายเพราะมี d-ออร์บิทัลที่ว่างซึ่งสามารถรับอิเล็กตรอนคู่ได้ เราทราบว่าการจัดเรียงอิเล็กตรอนของโนเบิลก๊าซจะเสถียรมาก ดังนั้นซิดวิก (Sidgwick) จึงได้เสนอกฎเลขอะตอมที่ยังผลว่า อิเล็กตรอนคู่จากลิแกนด์จะบรรจุล้อมรอบโลหะตัวกลาง จนกระทั่งมีจำนวน

อิเล็กตรอนเหมือนกับโนเบิลก๊าซตัวที่ใกล้ที่สุด ลองพิจารณาโพแทสเซียมเฮกไซไซยาโนเฟอเรต(II) $K_4[Fe(CN)_6]$ หรือที่เรียกว่าโพแทสเซียมเฟอโรไซยาไนด์ Fe อะตอมมีอิเล็กตรอนเท่ากับ 26 ดังนั้น Fe^{2+} จึงมี 24 อิเล็กตรอน โนเบิลก๊าซตัวถัดมาได้แก่ Kr มี 36 อิเล็กตรอน ดังนั้นจึงมีการเติมอิเล็กตรอนจากลิแกนด์ CN^- 6 คู่ นั่นคือ 12 อิเล็กตรอน ทำให้เลขอะตอมที่ยังผลในคอมเพล็กซ์ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ เท่ากับ $[24 + (6 \times 2)] = 36$ ตัวอย่างอื่นๆ แสดงในตารางที่ 7.4

ตารางที่ 7.4 เลขอะตอมที่ยังผลของโลหะบางตัวในคอมเพล็กซ์

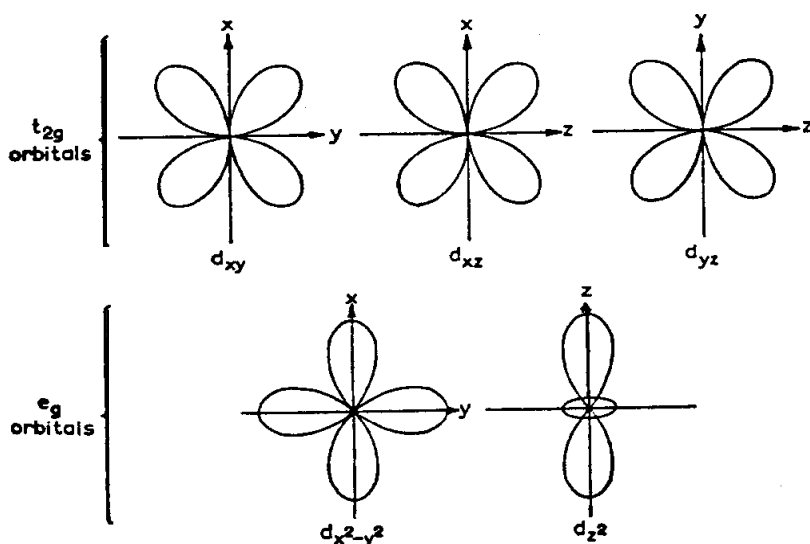
อะตอม	เลขอะตอม	คอมเพล็กซ์	อิเล็กตรอนสูญเสียในการเกิดอออน	อิเล็กตรอนที่ได้โดยการโคออร์ดิเนชัน	EAN
Cr	24	$[Cr(CO)_6]$	0	12	36
Fe	26	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	2	12	36
Fe	26	$[Fe(CO)_5]$	0	10	36
Co	27	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	3	12	36
Ni	28	$[Ni(CO)_4]$	0	8	36
Cu	29	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	1	8	36
Pd	46	$[Pd(NH_3)_6]^{4+}$	4	12	54
Pt	78	$[PtCl_6]^{2-}$	4	12	86
Fe	26	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	3	12	35
Ni	28	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	2	12	38
Pd	46	$[PdCl_4]^{2-}$	2	8	52
Pt	78	$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$	2	8	84

แม้ว่ากฎ EAN นี้จะทำนายจำนวนลิแกนด์ในคอมเพล็กซ์ได้ แต่ก็มีข้อยกเว้นหลายตัว หรืออออนโลหะที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ย่อมจะไม่เหมือนโนเบิลก๊าซ ดังนั้นกฎนี้แม้ว่าจะเป็นปัจจัยหนึ่ง แต่ปัจจัยที่สำคัญในการเกิดคอมเพล็กซ์ยังเกี่ยวกับการที่จะต้องเกิดโครง

สร้างที่สมมาตร (symmetrical structure) ด้วย เช่น เตตระฮีดรัล จัตุรัสแบนราบ ออกตะฮีดรัล ฯลฯ โดยไม่ขึ้นอยู่กับจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้อง

7.5 รูปร่างของ d-ออร์บิทัล

เนื่องจาก d-ออร์บิทัลเกี่ยวข้องกับการเกิดสารประกอบโคออร์ดิเนชันมาก ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องศึกษารูปร่างและการกระจายในปริภูมิ (space) ของออร์บิทัลเหล่านี้ d-ออร์บิทัลทั้งห้าอันไม่เหมือนกันหมด แบ่งได้ออกเป็น 2 เซต นั่นคือ t_{2g} ออร์บิทัลซึ่งมี 3 ออร์บิทัลที่รูปร่างเหมือนกันและชี้ไประหว่างแกน x,y และ z อีกเซตหนึ่งคือ e_g ออร์บิทัล มี 2 ออร์บิทัล ซึ่งรูปร่างต่างกันและชี้ไปตามแนวแกน ดังรูปที่ 7.4



รูปที่ 7.4 รูปร่างของ d-ออร์บิทัล

7.6 ชนิดของลิแกนด์ (Ligand Types)

ลิแกนด์ส่วนใหญ่เป็นกลางหรือแอนไอออน (แคตไอออนมีบ้างแต่น้อย) ลิแกนด์ที่

โคออร์ดิเนตกับโลหะไอออนเพียงหนึ่งอะตอมเรียกว่า *โมนอดেন্ট** (monodentate) หรือ *ยูนิเดนเทต* (unidentate) ลิแกนด์ที่มีตัวให้มากกว่าหนึ่งอะตอมจับกับอะตอมกลาง เรียกว่า *มัลติเดนเทต* (multidentate) หรือ *โพลีเดนเทต* (polydentate) ซึ่งมี *ไบเดนเทต* (bidentate) *ไตรเดนเทต* (tridentate) ฯลฯ ตามลำดับ เราเรียกว่า *เดนทิสิตี* (denticity) ของลิแกนด์ ตัวอย่างของโมนอดেন্টและมัลติเดนเทตลิแกนด์แสดงในตารางที่ 7.5

ในตาราง มัลติเดนเทตลิแกนด์แสดงถึงเดนทิสิตีของลิแกนด์ที่มากกว่า 1 ตัวอย่าง เช่นเอริลีนไดอะมีน (en) เท่ากับ 2 จากตารางจะมีลิแกนด์บางชนิดเรียกว่า *บริดจิงลิแกนด์* (bridging ligands) เป็นลิแกนด์ที่มีอิเล็กตรอนสองคู่แล้วจับกับอะตอมโลหะสองอะตอมพร้อมๆกัน จึงถือเสมือนเป็นสะพานเชื่อมโลหะอะตอม $M \leftarrow :L: \rightarrow M$ ตัวอย่างของลิแกนด์ชนิดนี้ ได้แก่ NH_2^- CO Cl^- CN^- OH^- NO_2^- O_2^- O_2^{2-} SO_4^{2-} SCN^-

ตารางที่ 7.5 โมนอดেন্টและมัลติเดนเทตลิแกนด์บางตัวที่รู้จักกันดี

โมนอดেন্টลิแกนด์		
F^-	ฟลูออโร	fluoro
Br^-	โบรโม	bromo
I^-	ไอโอด	iodo
CO_3^{2-}	คาร์บอเนต	carbonato
NO_3^-	ไนเตรต	nitrato
SO_3^{2-}	ซัลไฟต์	sulfito
$S_2O_3^{2-}$	ไทโอซัลฟาโต	thiosulfato
SO_4^{2-}	ซัลฟาโต	sulfato
CO	คาร์บอนิล	carbonyl
Cl^-	คลอโร	chloro
O^{2-}	ออกไซด์	oxo


* โมนอดেন্ট (monodentate) : มาจากภาษากรีกว่า monos และภาษาละติน dentis ซึ่งแปลว่า "ฟันซี่หนึ่ง" อันหมายถึง ลิแกนด์ที่ให้อิเล็กตรอนหนึ่งคู่จับกับโลหะ

ตารางที่ 7.5 (ต่อ)

โมโนเดนเททลิแกนค์		
O_2^{2-}	เปอร์ออกโซ	peroxo
OH^-	ไฮดรอกโซ	hydroxo
NH_2^-	อะมิโด	amido
CN^-	ไซยาโน	cyan0
SCN^-	ไทโอไซยานาโต	thiocyanato
$NO;$	ไนโตร	nitro
H_2O	อะควอ	aquo
NH_3	แอมมีน	ammine
CH_3NH_2	เมธิลลามีน	methylamine
$P(C_6H_5)_3$	ไตรเฟนิลฟอสฟีน	triphenylphosphine
$As(C_6H_5)_3$	ไตรเฟนิลอาร์ซีน	triphenylarsine
N_2	ไดไนโตรเจน	dinitrogen
O_2	ไดออกซิเจน	dioxygen
NO	ไนโตรซิล	nitrosyl
C_2H_4	เอธิลีน	ethylene
C_5H_5N	ไพริดีน	pyridine
มัลติเดนเททลิแกนค์		
$NH_2CH_2CH_2NH_2$	เอธิลีนไดอะมีน	ethylenediamine (en)
$CH_3C(=O)CH_2C(=O)CH_3$	อะซิติลอะซิโตนาโต	acetylacetonato (acac)
$C_2O_4^{2-}$	ออกซาลาโต	oxalato
$NH_2CH_2COO^-$	ไกลซีนาโต	glycinato (gly)
$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$	ไดเอธิลีนไตรอะมีน	diethylenetriamine (dien)
$N(CH_2COO)_3^{3-}$	ไนตริโลไตรอะซิตาโต	nitrilotriacetato (NTA)
$(OOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COO)_2^{4-}$	เอธิลีนไดอะมีนเตตระอะซิตาโต	ethylenediaminetetra- acetato (EDTA)

ส่วนลิแกนด์อีกชนิดหนึ่งเรียกว่า *แอมบิเดนเตตลิแกนด์* (ambidentate ligand) ซึ่งใช้
อะตอมตัวที่ให้ต่างกันจับกับโลหะอะตอมตัวหนึ่งได้ ทั้งนี้ขึ้นกับสภาวะในการทดลองและ
โลหะที่เกี่ยวข้อง เช่น ลิแกนด์ :AB: อาจจับกับโลหะแบบ $M \leftarrow :AB:$ หรือ $:AB: \rightarrow M$ ก็ได้

ตารางที่ 7.6 อะตอมตัวให้ในโมโนเดนเตตลิแกนด์และตัวอย่างคอมเพล็กซ์

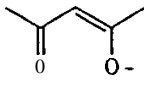
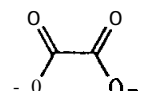
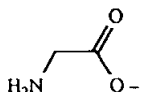
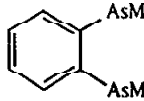
โมโนเดนเตตลิแกนด์	อะตอมตัวให้	ตัวอย่าง
O^{2-}	O	$[MnO_4]^-$
Halides, F^- , Cl^- , Br^- , I^-	F, Cl, Br, I	$[NiCl_4]^{2-}$, $[CrF_6]^{3-}$
H^-	H	$[ReH_6]^{2-}$
NCS	N or S	$[Cr(NH_3)_5(NCS)]^{2+}$ $[Cr(NH_3)_5(NCS)]^{2+}$
NO_2	N or O	$[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$ $[Co(NH_3)_5(ONO)]^{2+}$
RS^-	S	$[Fe(SPh)_4]^-$
CN^-	C	$[Fe(CN)_6]^{3-}$
HO^-	O	$[Zn(OH)_4]^{2-}$
H_2O	O	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$
NH_3 , phosphines, PR_3	N P	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $[Pt(PMe_3)_4]$
 pyridine, py	N	$[Ni(py)_6]^{2+}$
CO	C	$[Mn(CO)_5]$
RCN	N	$[Ru(NH_3)_5(NCMe)]^{2+}$
$(CH_3)_2S$	S	$[Pt\{(CH_3)_2S\}_2Cl_2]$

ตัวอย่างของลิแกนด์ชนิดนี้ได้แก่ CN^- SCN^- และ NO_2^- เป็นต้น คอมเพล็กซ์ที่มี
ลิแกนด์ชนิดเดียวกันทั้งหมดเรียกว่า *โฮโมเลปติก* (homoleptic) ตัวอย่างเช่น $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
แต่ถ้าคอมเพล็กซ์ที่มีลิแกนด์อยู่หลายชนิดเรียกว่า *เฮเทอโรเลปติก* (heteroleptic) ตัวอย่าง
เช่น $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]^+$ เป็นต้น

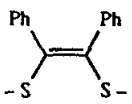
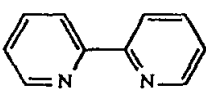
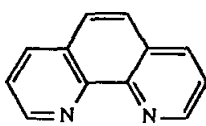
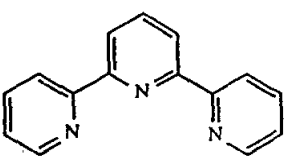
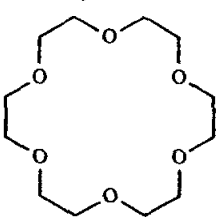
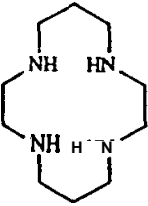
ตารางที่ 7.6 แสดงถึงอะตอมตัวให้อิโนแต่ละโมโนเดนเทตลิแกนด์พร้อมทั้งตัวอย่างของคอมเพล็กซ์นั้นๆ

ลิแกนด์ซึ่งมีอะตอมตัวให้อิโนมากกว่าหนึ่งอะตอมนั้น ถ้าอะตอมตัวให้อิโนนั้นจับกับโลหะตัวกลางเดียวกัน ลิแกนด์นั้นจะเรียกว่า *คีเลตติง* (chelating) และคอมเพล็กซ์เรียกว่า *คีเลต* (chelates) ซึ่งคอมเพล็กซ์ชนิดนี้จะเกิดวงแหวนขึ้นในโมเลกุลอันทำให้มีเสถียรภาพเพิ่มขึ้นมากกว่าคอมเพล็กซ์ปกติเรียกว่า *ผลของคีเลต* (chelate effect) ตารางที่ 7.7 แสดงอะตอมตัวให้อิโนในโพลีเดนเทต รวมทั้งลิแกนด์ที่มีลักษณะเป็นวงใหญ่ (macrocyclic) พร้อมทั้งตัวอย่างของคอมเพล็กซ์

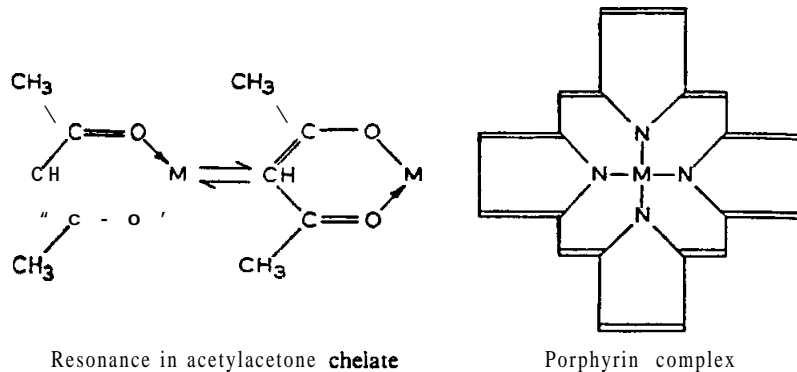
ตารางที่ 7.7 อะตอมตัวให้อิโนในโพลีเดนเทตลิแกนด์ และตัวอย่างคอมเพล็กซ์

โพลีเดนเทตลิแกนด์	อะตอมตัวให้อิโน	ตัวอย่าง
<p><i>Didentate</i></p>  <p>acetylacetonate, pentane-2,4-dionate, acac</p>	0,0'	[Cr(acac) ₃]
 <p>oxalato, ox</p>	0,0'	[Fe(ox) ₃] ³⁻
 <p>glycinato, gly</p>	N,O	[Cu(gly) ₂]
<p>H₂NCH₂CH₂NH₂ 1,2-diaminoethane, ethylenediamine, en.</p>	N,N'	[Co(en) ₂] ³⁺
<p>Ph₂PCH₂CH₂PPh₂ bis(diphenylphosphino)-ethane, dppe</p>	P,P	[Fe(dppe) ₂ (CO)]
 <p>AsMe₂ 1,2-bis(dimethylarsino)- benzene. diars</p>	As,As'	[CrCl ₄ (diars)]

ตารางที่ 7.7 (ต่อ)

โพลีเดนเทรลิแกนด์	อะตอมตัวให้	ตัวอย่าง
	S,S'	$[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$
 <p>2,2'-bipyridine, 2,2'-dipyridyl, bipy, bpy</p>	N,N'	$[\text{Mn}(\text{bpy})_3]^{2+}$
 <p>1,10-phenanthroline, phen</p>	N,N'	$[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$
<p><i>Tridentate</i> $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ Diethylenetriamine, 1,4,7-triazaheptane, bis(2-aminoethyl)amine, dien.</p>	N,N',N''	$[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$
 <p>2,2':6',2''-terpyridine, terpyridyl, tpy, terpy</p>	N,N',N''	$[\text{Cr}(\text{tpy})_2]^{3+}$
<p><i>Macrocyclic</i></p>  <p>18-crown-6</p>	O ₆	$[\text{K}(\text{18-crown-6})]^+$
 <p>1,4,8,11-tetraazacyclo- tetradecane, cyclam</p>	N,N',N'',N'''	$[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$

สารประกอบคีเลตจะเสถียรมากยิ่งขึ้นถ้าในระบบมีพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยว เพราะความหนาแน่นอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปรอบวงแหวน ตัวอย่างได้แก่คอมเพล็กซ์ของ อะเซติลอะเซโตน (acac) และพอร์ฟิริน (porphyrin) ดังรูปที่ 7.5



รูปที่ 7.5 คีเลตคอมเพล็กซ์ซึ่งเสถียรมาก

สำหรับพอร์ฟิรินคอมเพล็กซ์มีความสำคัญทางชีววิทยา ตัวอย่างเช่นสารฮีโมโกลบิน ในเซลล์เม็ดเลือดแดง เป็นเหล็ก-พอร์ฟิรินคอมเพล็กซ์ และคลอโรฟิลล์ในพืชเขียวก็ประกอบด้วย แมกเนเซียม-พอร์ฟิรินคอมเพล็กซ์ เป็นต้น

7.7 การกำหนดชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

ในสมัยที่ยังไม่ทราบโครงสร้างของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน สารมักถูกเรียกตามชื่อผู้ที่ค้นพบหรือเรียกตามสีของสาร สำหรับการกำหนดชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชันในปัจจุบันใช้ระบบไอยูแพค (IUPAC หรือ International Union of Pure and Applied Chemistry) ดังมีกฎสำหรับสารประกอบโคออร์ดิเนชันง่ายๆ ดังต่อไปนี้ :

7.7.1 ลิแกนด์ (ligand)

(ก) ลิแกนด์ที่เป็นแอนไอออน (anion) ลงท้ายด้วย -o

I^-	iodo	ClO_3^-	chlorato
O^{2-}	oxo	CH_3COO^-	acetato

(ข) ลิแกนด์ที่เป็นกลาง (neutral) อ่านแบบโมเลกุลธรรมดา

C_2H_4 ethylene $(C_6H_5)_3P$ triphenylphosphine

$NH_2CH_2CH_2NH_2$ ethylenediamine CH_3NH_2 methylamine

(ค) ชื่อเฉพาะสำหรับลิแกนด์ที่เป็นกลาง

H_2O aquo NH_3 ammine

CO carbonyl NO nitrosyl

(ง) ลิแกนด์ที่เป็นแคตไอออน (cation) ลงท้ายด้วย -ium

$NH_2NH_3^+$ hydrazinium

(จ) แอมบิเดนเตตลิแกนด์ (ambidentate ligand) บ่งโดย

(i) ใช้ชื่อเฉพาะสำหรับลิแกนด์ทั้งสองแบบ

ตัวอย่างเช่น NO_2^- nitro

$-ONO^-$ nitrito

(ii) เขียนสัญลักษณ์ของลิแกนด์ตัวที่โคออร์ดิเนตไว้ที่ชื่อของลิแกนด์

ตัวอย่างเช่น S-thiocyanato สำหรับ $-SCN^-$

และ N-thiocyanato สำหรับ $-NCS^-$

(ฉ) บริดจิงลิแกนด์ (bridging ligand) บ่งโดย การเขียน μ - หน้าชื่อ

ลิแกนด์ที่เชื่อมระหว่างอะตอมโลหะสองตัวดังตัวอย่างในข้อ 7.7.2 (ข)

7. 7. 2 สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

(ก) ในกรณีที่เป็นเกลือแตกตัวเป็นคอมเพล็กซ์ไอออนได้ อ่านค่าแคตไอออน แล้วตามด้วยแอนไอออนเหมือนเกลือปกติ ตัวอย่างเช่น

$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ hexaamminechromium (III) nitrate

$K_2[PtCl_6]$ potassium hexachloroplatinate (IV)

ในกรณีเป็นโมเลกุลเชิงซ้อนที่ไม่แตกตัว (nonionic) จะอ่านชื่อเป็นคำเดียวตลอด เช่น $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ trinitrotriamminecobalt (III)

(ข) ภายในทรงกลมโคออร์ดิเนชัน อ่านชื่อลิแกนด์ก่อนแล้วจึงอ่านชื่อโลหะภายหลัง ดังตัวอย่างในข้อ 7.7.2(ก)

(i) เรียงลำดับลิแกนด์ เริ่มต้นด้วยแอนไอออน ต่อด้วยลิแกนด์ที่เป็นกลางและแคตไอออน ถ้าอยู่ในพวกเดียวกันเรียงลำดับจากง่ายไปยากหรือเรียงตามลำดับอักษรก็ได้

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{SO}_4$ chloronitrotetraammineplatinum (IV) sulfate

$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ ammonium tetrathiocyanatodiamminechromate (III)

(ii) จำนวนของลิแกนด์แต่ละชนิดบ่งด้วยคำนำหน้า di- tri- tetra- penta- hexa- สำหรับลิแกนด์ที่มีอะตอมเดียว ลิแกนด์หลายอะตอมที่มีชื่อสั้นๆ และลิแกนด์ที่เป็นกลางซึ่งมีชื่อเฉพาะ หรือใช้ bis- tris- tetrakis- pentakis- hexakis- สำหรับลิแกนด์ที่มีชื่อนำหน้าด้วย di- tri- tetra-... ฯลฯ อยู่แล้ว หรือสำหรับลิแกนด์ที่เป็นกลางหรือไม่มีชื่อเฉพาะ และลิแกนด์ไอออนที่มีชื่อยาวเป็นพิเศษ ตัวอย่างเช่น

$\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ potassium trioxalatoaluminate (III)

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ dichlorobis(ethylenediamine)cobalt (III) nitrate

(iii) ถ้าคอมเพล็กซ์เป็นแอนไอออน โลหะจะต้องลงท้ายด้วย -ate (บางครั้งต้องตัดคำลงท้าย -ium ก่อนเติม -ate) โลหะบางตัวซึ่งใช้รากศัพท์ภาษาละติน เช่น copper iron gold และ silver จะกลายเป็น cuprate ferrate aurate และ argentate ตามลำดับ ตัวอย่างเช่น

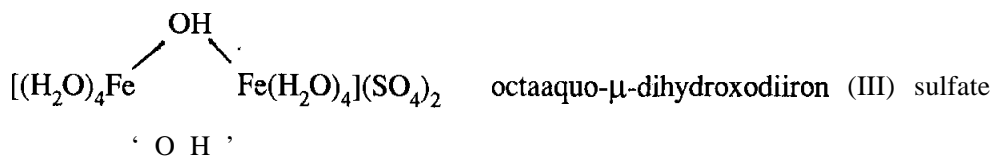
$\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ calcium hexacyanoferrate (II)

แต่ถ้าคอมเพล็กซ์เป็นแคตไอออนหรือเป็นกลาง อ่านชื่อโลหะตามปกติเหมือนเดิม

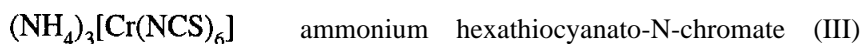
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ hexaaquairon (II) sulfate

$[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ bis(dimethylglyoxime)nickel (II)

(iv) สารประกอบที่มีบริดจ์ลิแกนด์เชื่อมศูนย์กลางโคออร์ดิเนชัน 2 ตำแหน่ง เช่น

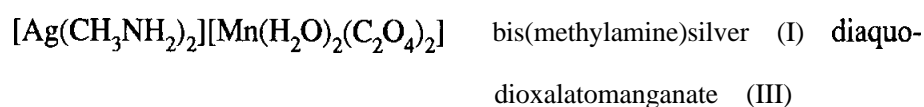
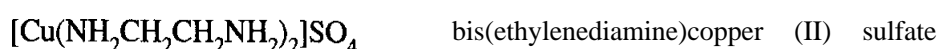
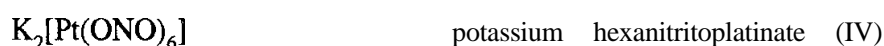


(v) สารประกอบที่มีแอมบิเดนเทตลิแกนด์ อ่าน ได้ 2 วิธี



หรือ ammonium hexaisothiocyanatochromate (III)

(vi) ใส่เลขออกซิเดชันเป็นเลขโรมันไว้ในวงเล็บตามหลังโลหะตัวกลางเสมอ ตัวอย่างเช่น



7.8 โครงสร้างของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

เป็นที่ทราบกันดีแล้วว่าโครงสร้างของสารประกอบซึ่งไม่ใช่โลหะต่างๆสามารถทำนายได้โดยทฤษฎี VSEPR (Valence Shell Electron-Pair Repulsion Theory) แต่ทฤษฎีนี้ไม่สามารถประยุกต์ใช้ได้กับสารประกอบเชิงซ้อนโลหะทรานซิชัน เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้มีการจัดเรียงของอะตอมในโครงสร้างมากมายหลายชนิด อย่างไรก็ตามมีปัจจัยสองประการที่ชี้บ่งถึงโครงสร้างของคอมเพล็กซ์ได้คือ (1) จำนวนของออร์บิทัลในแอนติบอนดิงโมเลกูลาร์ออร์บิทัล (antibonding molecular orbital) หรือ $d\sigma^*$ และ (2) แรงผลักระหว่างลิแกนด์-ลิแกนด์ นั่นคือถ้าคอมเพล็กซ์ตัวหนึ่งมีโครงสร้างที่เป็นไปได้หลายแบบ แบบที่ควรจะเป็นไปได้มากที่สุดคือโครงสร้างซึ่งบทบาทของออร์บิทัลในแอนติบอนดิงโมเลกูลาร์ออร์บิทัลมีน้อยที่สุด หรือโครงสร้างซึ่งมีแรงผลักระหว่างลิแกนด์น้อยที่สุด (ในที่นี้คือแรง VSEPR หรือแรงผลักระหว่างคู่อิเล็กตรอน)

นอกจากนี้ เหนือข้อบังคับของโครงสร้างยังเกี่ยวข้องกับความแข็งเกร็ง (rigidity)

ของลิแกนด์ นั่นคือโครงสร้างภายในของลิแกนด์อาจมีตำแหน่งของอะตอมตัวให้ที่แน่นอน ซึ่งโลหะหรืออออนจะต้องไปจับ ซึ่งลิแกนด์แต่ละตัวจะมีลักษณะเฉพาะดังกล่าว อย่างไรก็ตามในที่นี้ ส่วนใหญ่เราจะกล่าวถึงเงื่อนไขของอออนโลหะที่มีต่อโครงสร้างหรือการจัดเรียงอะตอมของคอมเพล็กซ์

7.8.1 คอมเพล็กซ์ซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันสอง (Two-Coordinate Complexes)

คอมเพล็กซ์ซึ่งมีอออนโลหะหรืออะตอมจับกับลิแกนด์เพียงสองตัวค่อนข้างหายาก ที่รู้จักกันดีในเคมีอนินทรีย์ได้แก่เกลือของเงินละลายในสารละลายแอมโมเนีย คือ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ นอกจากนี้คอมเพล็กซ์ที่พบอีกได้แก่ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{CuCl}_2]^-$ $[\text{AgCl}_2]^-$ $[\text{AuCl}_2]^-$ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ และ $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$

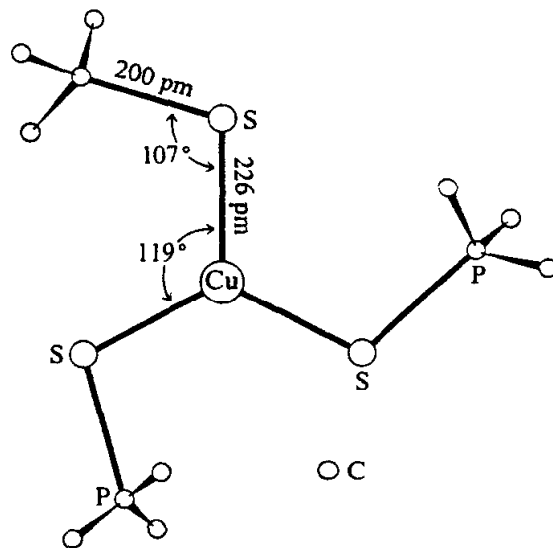
โครงสร้างที่เป็นไปได้มี 2 แบบคือ *เส้นตรง* (linear) หรือเป็น *มุมงอ* (bent) แต่ส่วนใหญ่จะเป็นไปตามแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนคู่ และพลังงานของโครงสร้างที่มีแนวโน้มจะเกิดมากกว่า (structure preference energies) มักจะเป็นเส้นตรง โครงแบบอิเล็กตรอนของอออนโลหะส่วนใหญ่เป็น d^{10}

7.8.2 คอมเพล็กซ์ซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันสาม (Three-Coordinate Complexes)

พบน้อยมากเช่นเดียวกับเลขโคออร์ดิเนชันสอง โครงสร้างที่เป็นไปได้คือ *รูปสามเหลี่ยมแบนราบ* (trigonal planar) ซึ่งมีมุม 120° , D_{3h} *รูปตัวที* (T-shaped), C_{2v} และ *รูปพีระมิด 90°* (90° pyramidal), C_{3v} ตัวอย่างที่พบได้แก่ $[\text{HgI}_3]^-$ และ Au (I) คือ $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$ ซึ่งมีโครงแบบ d^{10} เช่นเดียวกับ Cu(I) ที่มักเกิดคอมเพล็กซ์กับลิแกนด์ที่มีซัลเฟอร์ (S) รูปร่างต่างๆ สำหรับ $\text{Cu}(\text{SPMe}_3)_3$ เป็นตัวอย่างของรูปสามเหลี่ยมแบนราบของ Cu (I) ดังรูปที่ 7.6

นอกจากนี้ยังมีสารประกอบเช่น $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ และ $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{PPh}_3$

คอมเพล็กซ์ชนิด $M[N(SiMe_3)_2]_3$ ซึ่ง $M = Ti, V, Cr$ และ Fe ส่วนใหญ่เป็นคอมเพล็กซ์ สปีน-สูง(คูบททฤษฎีสนามผลึก) คอมเพล็กซ์พวกนี้ส่วนใหญ่ที่พบเป็นรูปสามเหลี่ยมแบนราบ



รูปที่ 7.6 โครงสร้างของ $Cu(SiMe_2)_3$

7.8.3 คอมเพล็กซ์ซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันสี่ (Four-Coordinate Complexes)

มีความสำคัญในเคมีของโคออร์ดิเนชัน โครงสร้างใหญ่ๆมีสองแบบคือ เตตระฮีดรัล หรือ รูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) T_d และ รูปจัตุรัสแบนราบ (square planar) D_{4h} นอกจากนี้ยังมีโครงสร้างซึ่งอยู่ระหว่างกลางหรือบิดเบี่ยงไปจากสองรูปนี้บ้าง แต่ไม่พบบ่อย จากโครงสร้างทั้งสองซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากัน จึงมีปรากฏการณ์ที่เรียกว่า โพลีโทปีซึม (polytopism) หรือ โพลีโทปัลไอโซเมอริซึม (polytopal isomerism)

โพลีโทปัลไอโซเมอร์ (polytopal isomers) คือสารซึ่งมีองค์ประกอบเหมือนกันแต่

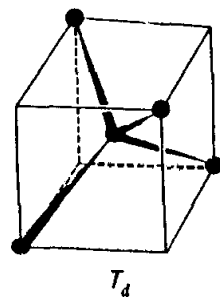
มีการจัดเรียงของลิแกนด์รอบๆไอออนโลหะหรืออะตอมแสดงรูปโคออร์ดิเนชันหลายหน้า (coordination polyhedral) ต่างกัน

ดังนั้นเตตระฮีดรัลและรูปจัตุรัสแบนราบจึงเป็น โพลีโทปัลไอโซเมอร์ คอมเพล็กซ์เตตระฮีดรัลมักเกิดจากไอออนหรืออะตอมโลหะซึ่งมี d-อิเล็กตรอนมากกว่าสอง เมื่อลิแกนด์เกิดอันตรกิริยา (interact) อย่างอ่อนๆกับโลหะ อันตรกิริยาซึ่งอ่อนนี้อาจเนื่องจากพันธะภายในระหว่างโลหะ-ลิแกนด์อ่อน และ/หรือลิแกนด์ที่ต้องการจะอยู่ห่างจากกันมากเป็นพิเศษสำหรับลิแกนด์ที่เป็นเบสมากกว่าหรือกีดกัน (hindered) กันน้อยกว่าจะรวมกับโลหะเป็นรูปจัตุรัสแบนราบ ส่วนใหญ่เราจะพบคอมเพล็กซ์รูปจัตุรัสแบนราบมากกว่าเตตระฮีดรัล

(ก) คอมเพล็กซ์เตตระฮีดรัล (Tetrahedral Complexes)

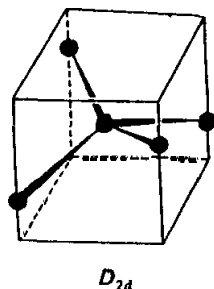
คอมเพล็กซ์ซึ่งมีรูปร่างเป็นเตตระฮีดรัลหรือเตตระฮีดรัลที่บิดเบี้ยว (distorted tetrahedral) มักเป็นแอนไอออนเชิงซ้อนหรือคอมเพล็กซ์ที่เป็นกลาง ซึ่งเกิดจากลิแกนด์ที่เป็นเบสอ่อนๆ รวมกับธาตุทรานซิชันในอนุกรมแถวแรก (ส่วนใหญ่ที่รู้จักเป็น Co(II) มากกว่าตัวอื่น) ตัวอย่างได้แก่ Fe(III) และ Cu(II) เช่น $[\text{FeCl}_4]^-$ $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ นอกจากนี้โลหะทรานซิชันที่มีเลขออกซิเดชันสูงๆ ก็มักเป็นรูปเตตระฮีดรัล เช่น TiCl_4 $[\text{CrO}_4]^{2-}$ และ $[\text{MnO}_4]^{2-}$ ดังรูปที่ 7.7

สารประกอบเชิงซ้อนรูปเตตระฮีดรัลยังพบในพวกที่ไม่ใช่โลหะทรานซิชัน ตัวอย่างในพวกธาตุหมู่หลัก (main group elements) ได้แก่ $[\text{BF}_4]^-$ $[\text{BeF}_4]^{2-}$ $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ และ $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$



รูปที่ 7.7 รูปเตตระฮีดรัลปกติ (regular tetrahedral)

สิ่งที่อยากจะกล่าวถึงอีกประการคือ คอมเพล็กซ์ของ Cu(II) มักจะพบในรูปของ เตตระฮีดรัลที่บิดเบี้ยวไป (distorted tetrahedral, D_{2d}) คือรูปร่างเตตระฮีดรัลจะแบนลงเล็กน้อย ทำให้มุมเปลี่ยนไปจาก 109° ทั้งนี้ทำให้โครงสร้างนี้เสถียรกว่ารูปเตตระฮีดรัลและจัตุรัสแบนราบปกติ ตัวอย่างได้แก่ $[\text{CuX}_4]^{2-}$ ดังรูปที่ 7.8



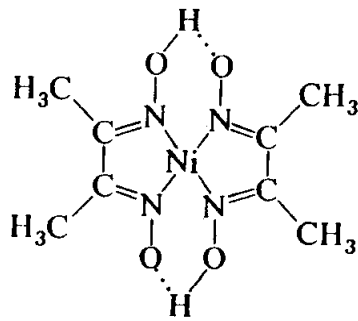
รูปที่ 7.8 รูปเตตระฮีดรัลที่บิดเบี้ยวไป (distorted tetrahedral)

ลิแกนด์ซึ่งมีผลทางสเตอริก (steric effects) มีบทบาทสำคัญในการบ่งว่า รูปร่างทางเรขาคณิตของคอมเพล็กซ์จะเป็นอย่างไร ถ้าลิแกนด์เป็นกลุ่มใหญ่จะมีผลทางสเตอริกมากและคอมเพล็กซ์จะมีรูปร่างเป็นเตตระฮีดรัลมากกว่าจัตุรัสแบนราบ

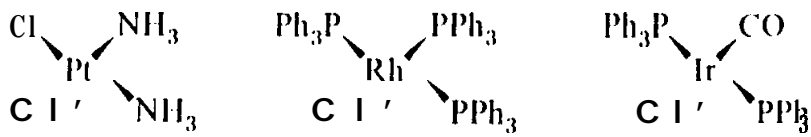
(ข) คอมเพล็กซ์จัตุรัสแบนราบ (Square Planar Complexes)

มีความสำคัญมากต่อการพัฒนาของเคมีโคออร์ดิเนชัน อัลเฟรด เวอร์เนอร์ ได้กล่าวถึงคอมเพล็กซ์ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ และไอโซเมอร์ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1893 นอกจากนี้ ชูกาเอฟ (Chugaev) ยังค้นพบคอมเพล็กซ์ไดเมทิลไกลออกซิม (dimethylglyoxime) ของ Ni(II) ซึ่งมีสีแดงสดตั้งแต่ปี 1905 และเป็นที่รู้จักกันดีจนกระทั่งปัจจุบันนี้ (รูปที่ 7.9)

คอมเพล็กซ์รูปจัตุรัสแบนราบส่วนใหญ่ อีออนโลหะมีโคจรแบบเป็น d^8 นั่นคือ Rh(I) Ir(I) Ni(II) Pd(II) และ Au(III) ตัวอย่างรูปจัตุรัสแบนราบได้แก่รูปที่ 7.10



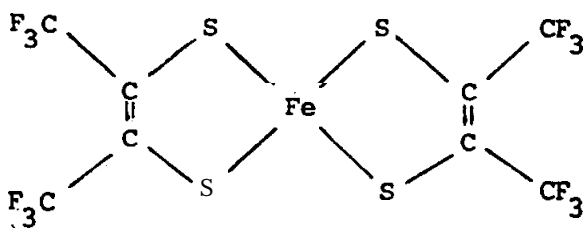
รูปที่ 7.9 คอมเพล็กซ์ไดเมทิลไกลออกซีมีนของ Ni(II)



รูปที่ 7.10 ตัวอย่างคอมเพล็กซ์รูปจัตุรัสแบนราบ

สำหรับคอมเพล็กซ์รูปที่ 7.10 รูปที่ 2 และ 3 มีความสำคัญในเคมีของสารออร์กาโนเมทัลลิก (organometallic chemistry) ซึ่งเรียกว่า *ตัวเร่งปฏิกิริยาของวิลกินสัน* (Wilkinson's catalyst) และสารประกอบของวาสกา (Vaska's compound) ตามลำดับ

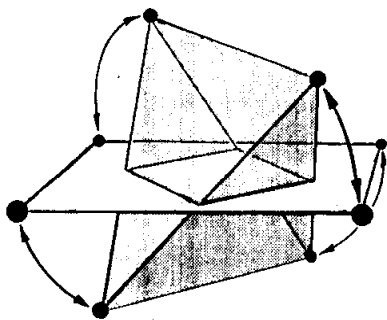
โลหะอื่นๆก็สามารถเกิดรูปจัตุรัสแบนราบได้กับลิแกนด์ที่เหมาะสม เกรย์ (Gray)



รูปที่ 7.11 คอมเพล็กซ์รูปจัตุรัสแบนราบของ Fe (II)

ได้กล่าวไว้ว่า ถ้า p_z -ออร์บิทัลของโลหะสามารถเกิดพันธะ π ได้อย่างเต็มที่กับลิแกนด์ โครงแบบรูปจัตุรัสแบนราบจะเสถียรมากขึ้น เมื่อเทียบกับรูปเตตระฮีดรัล หรือรูปออกตะฮีดรัล ส่วนใหญ่ลิแกนด์พวกนี้ได้แก่ 1,2-dithiolates และพบคอมเพล็กซ์ของ Fe(II) Co(II) Cu(II) และ Re(II) ตัวอย่างได้แก่รูปที่ 7.11

ในโครงสร้างของเตตระฮีดรัลและจัตุรัสแบนราบ สามารถเปลี่ยน (converted) ไปมาได้ระหว่างโครงสร้างทั้งสองโดยการบิดเบี้ยวของโครงสร้าง ดังรูปที่ 7.12 แสดงว่า



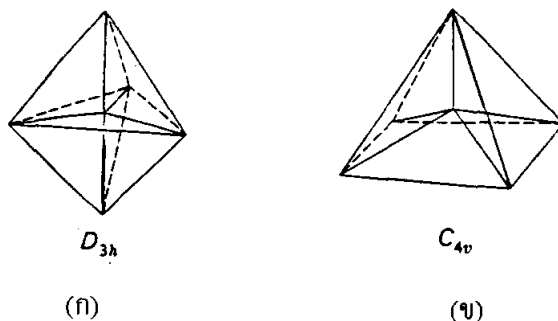
รูปที่ 7.12 แสดงการบิดเบี้ยวโครงสร้างไปมาระหว่างรูปเตตระฮีดรัลและรูปจัตุรัสแบนราบ

เราอาจพบคอมเพล็กซ์ที่มีโครงสร้างอยู่ระหว่างรูปทั้งสอง ดังตัวอย่างที่ได้กล่าวถึงไปแล้วคือ $[\text{CuX}_4]^{2-}$ ในหัวข้อ 7.8.3 (ก)

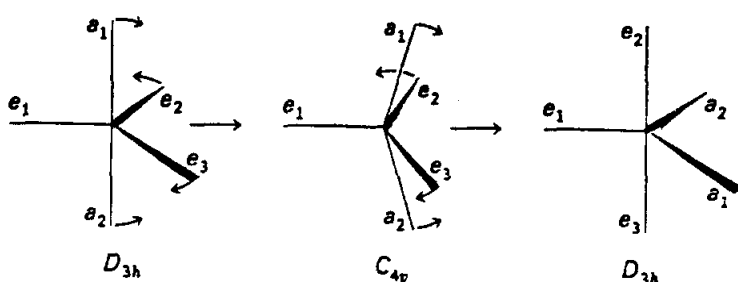
7.8.4 คอมเพล็กซ์ซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันห้า (Five-Coordinate Complexes)

คอมเพล็กซ์ซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันห้า พบในโลหะทรานซิชันแถวแรกตั้งแต่ Ti→Zn และพบบ่อยๆ กับคอมเพล็กซ์ซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันสี่ แต่โลหะทรานซิชันแถวที่สองและสามพบว่า เกิดคอมเพล็กซ์ซึ่งมีโคออร์ดิเนชันห้าบ่อย

โครงสร้างที่เป็นไปได้มีสองแบบคือ รูปพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramidal) D_{3h} และรูปพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (square pyramidal) C_{4v} ดังรูปที่ 7.13 ทั้งสองโครงสร้างพบเท่าๆ กันในสารประกอบโลหะทรานซิชัน ทั้งนี้เพราะโครงสร้างทั้งสองสามารถเปลี่ยนไปมาได้ (interconvert) ดังรูปที่ 7.14 เนื่องจากมีพลังงานใกล้เคียงกัน



รูปที่ 7.13 (ก) รูปพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (TBP)
 (ข) รูปพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (SP)



รูปที่ 7.14 แสดงการเปลี่ยนแปลงแกนของรูปพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม ผ่านมัธยันตร์รูปพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม

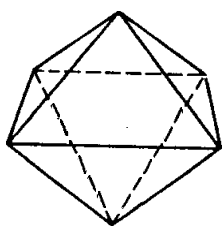
นั่นคือขณะที่รูปพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยมแกนแนวตั้ง (axial) 2 แกนเกิดการเปลี่ยนแปลงมาเป็นแกนแนวนอน (equatorial) และในทางกลับกันแนวนอนกลายเป็นแนวตั้งจะผ่านรูปพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม

ตัวอย่างของโครงสร้างพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยมได้แก่แคตไอออน $[\text{Co}(\text{NC}\cdot\text{CH}_3)_5]^+$ และ $[\text{Cu}(\text{dipy})_2]^+$ สำหรับตัวหลัง N หนึ่งตัวจากแต่ละ dipyrityl จะอยู่ในตำแหน่งแนวแกนตั้ง ตัวอย่างของแอนไอออนได้แก่ $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ $[\text{SnCl}_5]^-$ และ $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2]^{3-}$ ตัวอย่างของโครงสร้างรูปพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม ได้แก่ $[\text{VOacac}_2]$ ซึ่งออกซิเจนอะตอมจะอยู่ที่

ตำแหน่งเดียวข้างบน สำหรับธาตุหมู่หลักตัวอย่างของรูปพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม ได้แก่ $[\text{SbCl}_5]^{2-}$ เป็นต้น

7.8.5 คอมเพล็กซ์ซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันหก (Six-Coordinate Complexes)

สารประกอบโคออร์ดิเนชันส่วนใหญ่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับหก โครงสร้างที่เป็นไปได้มีหลายแบบเช่น รูปหกเหลี่ยมแบนราบ (planar hexagonal) รูปปริซึมฐานสามเหลี่ยม (trigonal prismatic) และรูปออกตะฮีดรัล หรือ รูปทรงเหลี่ยมแปดหน้า (octahedral), O_h (รูปที่ 7.15)

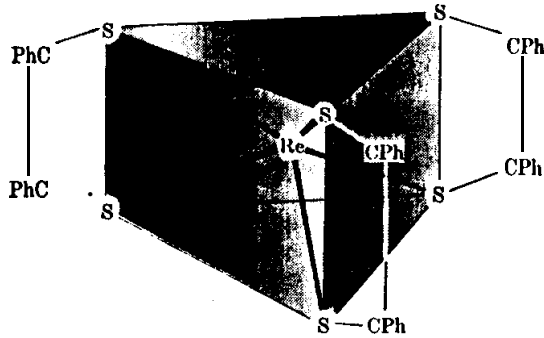


รูปที่ 7.15 ออกตะฮีดรัลปกติ (regular octahedral)

สำหรับโครงสร้างแบบแรกไม่ค่อยพบ คอมเพล็กซ์ส่วนใหญ่เป็นรูปออกตะฮีดรัลซึ่งทราบกันมาตั้งแต่สมัยของเวอร์เนอร์ ในปี 1965 ได้พบสารประกอบรูปปริซึมฐานสามเหลี่ยมของรีเนียม (rhenium) คือ $\text{Re}[\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2]_3$ ซึ่งสี่เหลี่ยมที่ประกอบด้านข้างเกือบเป็นรูปจัตุรัส ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับระยะ S-S ซึ่งมีทั้งภายในและระหว่างโมเลกุล (3.03 และ 3.05°A ตามลำดับ) และอะตอมของ S ซึ่งอยู่ด้านบนจะตรงกับด้านล่างของปริซึม (รูปที่ 7.16)

รูปปริซึมฐานสามเหลี่ยมอาจถือได้ว่าบิด (twist) รูปออกตะฮีดรัลไปโดยมีมุมบิดไปเท่ากับ 60° ดังนั้นรูปออกตะฮีดรัลเราอาจเรียกได้อีกชื่อหนึ่งว่ารูปแอนติปริซึมฐานสามเหลี่ยม (trigonal antiprism), D_{3d}

การที่คอมเพล็กซ์ใดจะเกิดรูปปริซึมฐานสามเหลี่ยม ขึ้นอยู่กับเรขาคณิตของลิแกนด์ด้วย เวนต์เวิร์ท (Wentworth) ได้กล่าวไว้ว่า "ลิแกนด์ที่จะเกิดรูปปริซึมฐานสามเหลี่ยมจะ

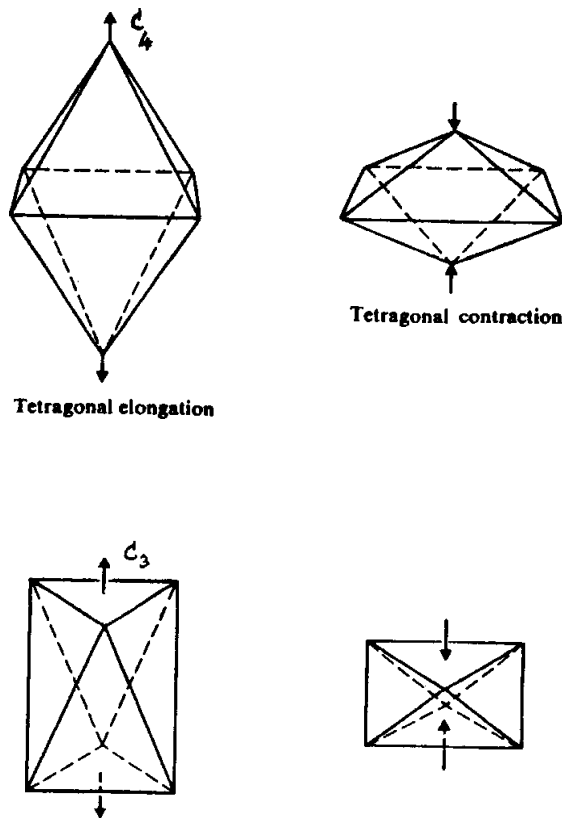


รูปที่ 7.16 แสดงรูปปริซึมฐานสามเหลี่ยมของเลขโคออร์ดิเนชันหก

ต้องทำให้อันตรกิริยาของพันธะมีมากที่สุด และเมื่ออะตอมตัวให้อยู่ตามตำแหน่งของรูปปริซึมฐานสามเหลี่ยม จะทำให้การสัมผัสกันของพวกที่ไม่เกิดพันธะน้อยที่สุด" ธรรมชาติของออร์บิทัลที่มีความสำคัญในการเกิดคอมเพล็กซ์โครงสร้างต่างๆ ส่วนใหญ่จะเกิดรูปออกตะฮีดรัล ยกเว้น d^0 d^1 สปिन-สูง และ d^{10} โครงแบบอเล็กตรอนที่รูปออกตะฮีดรัลชอบมากคือ d^6 สปिन-ต่ำ

ตามที่ทราบกันดีแล้วว่ารูปออกตะฮีดรอนมีสมมาตรสูง มีแกนหมุน C_2 C_3 และ C_4 การบิดเบี้ยวไปจากรูปออกตะฮีดรอนปกติ (สั้นลงหรือยาวขึ้น) ตามแกน C_2 เรียกว่า การบิดเบี้ยวไดโกนัล (digonal distortion) ตามแกน C_3 เรียกว่า การบิดเบี้ยวไตรโกนัล (trigonal distortion) และ ตามแกน C_4 เรียกว่า การบิดเบี้ยวเตตระโกนัล (tetragonal distortion)

ตัวอย่างของออร์บิทัลที่เกิดออกตะฮีดรัลเป็นส่วนใหญ่คือ Cr (III) และ Co (III) สำหรับธาตุหมู่หลักที่ไม่ใช่โลหะทรานซิชัน ได้แก่ $[\text{Alacac}_3]$ $[\text{InCl}_6]^{3-}$ และ $[\text{PCl}_6]^-$ เป็นต้น สำหรับรูปปริซึมฐานสามเหลี่ยมนอกเหนือจาก $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$ แล้วยังพบคอมเพล็กซ์ของ โมลิบดีนัม (Mo) ทังสแตน (W) และแวนาเดียม (V) ซึ่งเกิดกับลิแกนด์ชนิด $\text{R}_2\text{C}_2\text{S}_2$ เช่น เดียวกัน

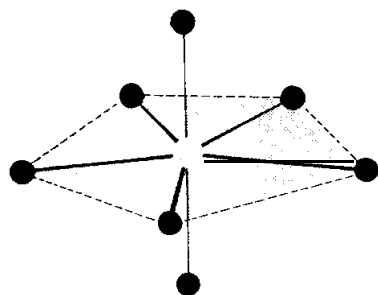


รูปที่ 7.17 แสดงการบิดเบี้ยวตามแกน C_4 และ C_3

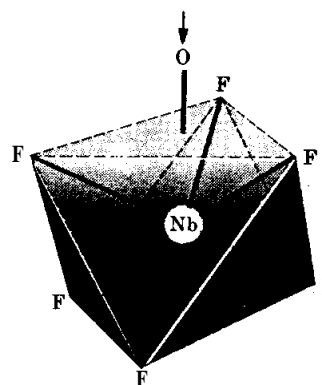
7.8.6 คอมเพล็กซ์ซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันเจ็ด (Seven-Coordinate Complexes)

สถานะที่จะเกิดคอมเพล็กซ์ที่มีเลขโคออร์ดิเนชันสูงมีปัจจัยต่างๆ เช่น ความสามารถของไอออนโลหะที่จะเกิดพันธะได้ดีที่สุดขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของประจุต่อรัศมี (charge-to-radius ratio) ซึ่งจะต้องทำให้แรงดึงดูดระหว่างโลหะ-ลิแกนด์มากที่สุด และแรงผลักระหว่างลิแกนด์-ลิแกนด์น้อยที่สุด นอกจากนี้ธรรมชาติของลิแกนด์ก็เป็นปัจจัยที่สำคัญอีกประการหนึ่ง คอมเพล็กซ์ที่จะเกิดเลขโคออร์ดิเนชันสูงๆ ได้ดี ลิแกนด์จะต้องมีขนาดเล็ก และ/หรือ มีความสามารถที่จะทำให้เกิดขั้วต่ำ (low polarizability) เช่น H^- F^- OH^-

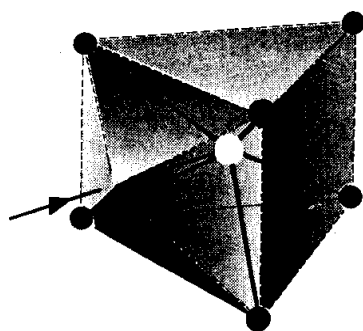
อย่างไรก็ตาม คอมเพล็กซ์ซึ่งมีเลข โครออร์ดิเนชันสูงมีมากมายที่เกิดจากลิแกนด์ที่เป็นคีเลต ซึ่งมีเสถียรคิน้อยและมีอะตอมตัวให้เช่น N และ O ตัวอย่างเช่น β -diketones oxalate EDTA และ tropolonate เป็นต้น



(ก)



(ข)



(ค)

- รูปที่ 7.18 (ก) รูปพีระมิดคู่ฐานห้าเหลี่ยม (pentagonal bipyramidal)]
 (ข) รูปออกตะฮีดรอนเติมหมวก (capped octahedron)
 (ค) รูปปริซึมฐานสามเหลี่ยมเติมหมวก (capped trigonal prism)

อย่างไรก็ตามคอมเพล็กซ์ซึ่งมีเลข โครออร์ดิเนชันเจ็ดก่อนข้างซับซ้อนและไม่ค่อยเสถียร โครงสร้างที่เป็นไปได้มี 3 แบบ คือ รูปพีระมิดคู่ฐานห้าเหลี่ยม (pentagonal bipyramidal) D_{5h} (รูปที่ 7.18 ก) รูปออกตะฮีดรอนเติมหมวก (capped octahedron) C_{3v} ซึ่ง

มีลิแกนด์ตัวที่เจ็ดตรงกับหน้าสามเหลี่ยม (รูปที่ 7.18 ข) และรูปปริซึมฐานสามเหลี่ยมเต็ม
หมวก (capped trigonal prism), C_{2v} ซึ่งมีลิแกนด์ตัวที่เจ็ดตรงกับหน้าสี่เหลี่ยม (รูปที่ 7.18
ก)

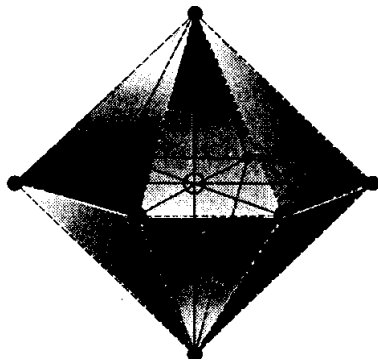
โครงสร้างรูปทรงเหลี่ยมหลายหน้านี้มีพลังงานต่างกันเพียงเล็กน้อย บางครั้งการ
เรียกชื่อเพื่อแยกโครงสร้างทั้ง 3 แบบ อาจเรียกจำนวนของลิแกนด์ซึ่งอยู่ในระนาบ (plane)
ต่างๆซึ่งตั้งฉากกับแกนซึ่งมีสมมาตรสูงสุดเป็นหลัก ดังนั้นเราอาจเรียกรูปพีระมิดคู่ฐานห้า
เหลี่ยมว่ามีแบบ (mode) (1:5:1) รูปออกตะซีตรอนเต็มหมวกว่าแบบ (1:3:3) และเรียกรูป
ปริซึมฐานสามเหลี่ยมเต็มหมวกว่าแบบ (1:4:2) การที่แต่ละโครงสร้างมีพลังงานใกล้เคียงกัน
มากดังกล่าวมาแล้ว การที่จะเกิดเป็นแบบใดขึ้นอยู่กับขนาดของออร์บิทัลของโลหะ โครงแบบ
อิเล็กตรอนของออร์บิทัล และลักษณะทางเรขาคณิตของลิแกนด์ด้วย

ตัวอย่างของแอนไอออนซึ่งมีโครงสร้างแบบพีระมิดคู่ฐานห้าเหลี่ยมได้แก่ $Na_3[ZrF_7]$
แต่ในเกลือ $(NH_4)_3[ZrF_7]$ กลับมีโครงสร้างแบบปริซึมฐานสามเหลี่ยมเต็มหมวก สำหรับ
แอนไอออน $[NbOF_6]^{3-}$ ซึ่งมีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับ $[ZrF_7]^{3-}$ มีโครงสร้างแบบออกตะซี
ตรอนเต็มหมวก

7.8.7 คอมเพล็กซ์ซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันแปด (Eight-Coordinate Complexes)

คอมเพล็กซ์เลขโคออร์ดิเนชันแปดพบน้อย ปัจจัยสำคัญในการที่จะเกิดขึ้นมี
สองประการคือ ประการแรก ขนาดของแคตไอออนโลหะต้องใหญ่เพียงพอที่จะให้ลิแกนด์
เข้ามาจับได้ถึงแปดตัวโดยมิให้เบียดชิดกันจนเกินไป ดังนั้นคอมเพล็กซ์ของโลหะทราน
ซิชันแถวแรกจึงมีน้อย ส่วนใหญ่จะพบในพวกแลนทาไนด์ (lanthanides) กับแอคทิไนด์
(actinides) และโลหะ Zr Hf Nb Ta Mo W สำหรับลิแกนด์ย่อมจะต้องเล็ก เช่น C
N O และ F เป็นต้น ประการที่สองโลหะควรมีเลขออกซิเดชันตามสูตรสูง ได้แก่ +3
หรือมากกว่าขึ้นไป เพื่อให้โครงสร้างอิเล็กตรอนจะเป็น d^0 d^1 และ d^2 ตัวอย่างได้แก่
Zr (IV) Mo (IV, V) หรือ Re (V, VI)

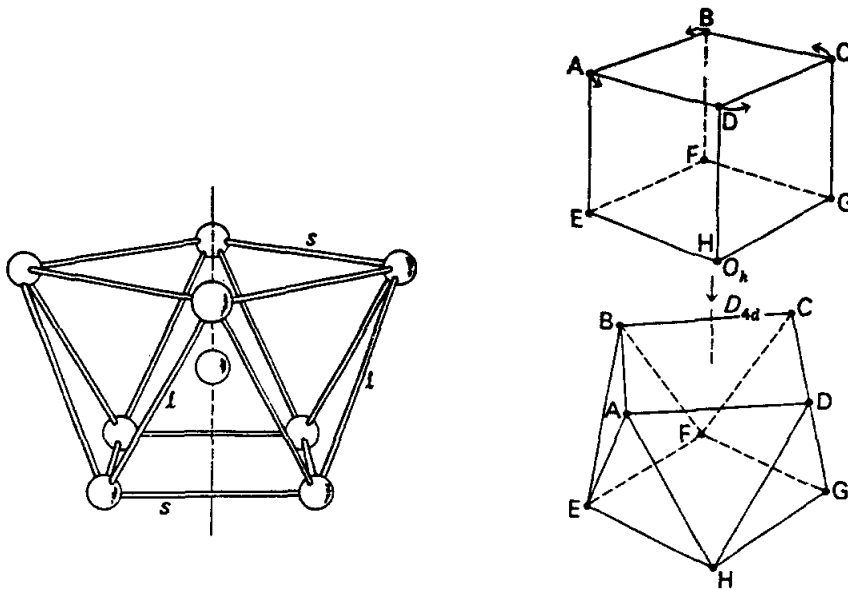
โครงสร้างของเลขโคออร์ดิเนชันแปดนี้ขึ้นไปได้หลายแบบเช่น รูปลูกบาศก์(cube) ซึ่งปกติจะไม่ค่อยพบในคอมเพล็กซ์เดี่ยวๆ แต่พบในแลตทิซ (lattice) เช่น CsCl เป็นต้น อีกประการอาจมีอันตรกิริยาสเตอริกระหว่างลิแกนด์มากสำหรับโครงสร้างนี้ อย่างไรก็ตาม ก็ได้พบโครงสร้างรูปลูกบาศก์เช่นกัน ได้แก่ $[\text{PaF}_8]^{3-}$ จากเกลือ Na_3PaF_8 เป็นต้น โครงสร้างที่เป็นไปได้อีกแบบหนึ่งได้แก่ รูปพีระมิดคู่ฐานหกเหลี่ยม (รูปที่ 7.19)



รูปที่ 7.19 รูปพีระมิดคู่ฐานหกเหลี่ยมของเลขโคออร์ดิเนชันแปด

รูปร่างตามอุดมคติของโครงสร้างนี้ยังไม่มี การค้นพบ เพราะถ้าระยะทางของด้านที่ติดกันของรูปหกเหลี่ยมเท่ากัน รูปหกเหลี่ยมจะพับเป็นมุมงอ แต่ถ้ารูปหกเหลี่ยมนี้แบนราบระยะทางระหว่างลิแกนด์ดังกล่าวจะต้องสั้นและยาวสลับกันไป ซึ่งโครงสร้างนี้พบใน แอนไอออนยูเรนิลอะซิเตต $[\text{UO}_2(\text{acetate})_3]^-$ ซึ่ง O ทั้งสองอะตอมจะอยู่ในแนวแกนบนและล่างของโลหะ

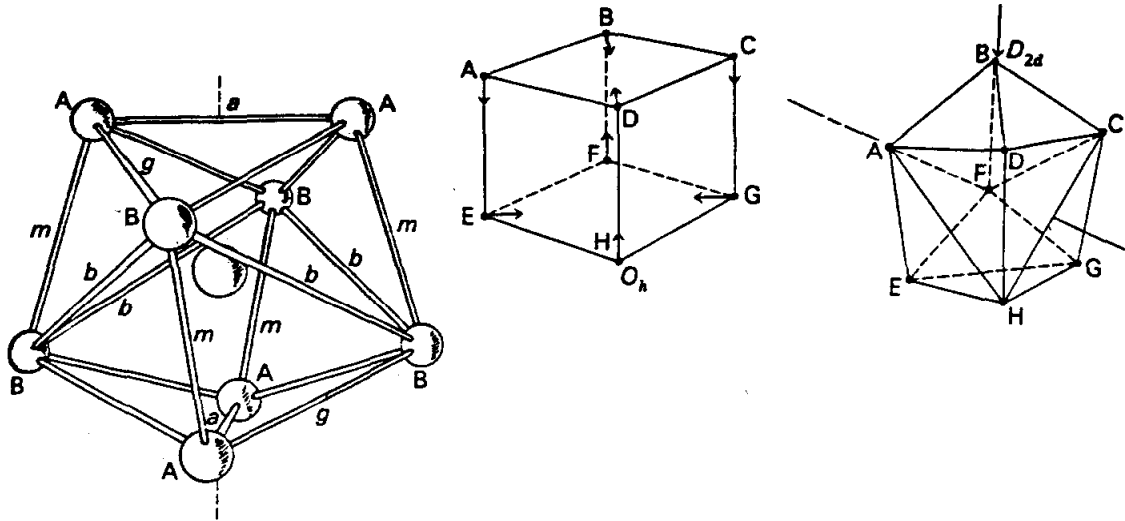
โครงสร้างที่พบบ่อยสำหรับเลขโคออร์ดิเนชันแปดนี้ ได้แก่ รูปแอนติปริซึมฐานสี่เหลี่ยม (square antiprism) D_{4d} และรูปโดเดคาฮีดรอนหรือทรงเหลี่ยมสิบสองหน้า (dodecahedron) D_{2d} ทั้งสองโครงสร้างถือว่าการบิดเบี้ยว (distortions) ไปจากรูปลูกบาศก์ปกติเพื่อลดแรงผลักระหว่างลิแกนด์ให้น้อยลง รูปที่ 7.20 และรูปที่ 7.21 แสดงการบิดเบี้ยวจากรูปลูกบาศก์เพื่อเปลี่ยนรูป (form)



รูปที่ 7.20 แสดงรูปแอนติปริซึมฐานสี่เหลี่ยมและการเกิดรูปแอนติปริซึมฐานสี่เหลี่ยมจากรูปลูกบาศก์

โครงสร้างทั้งสองแบบมีแรงผลักระหว่างลิแกนด์ต่างกันเพียงเล็กน้อย จึงสามารถที่จะเปลี่ยน (convert) จากรูปหนึ่งไปยังอีกรูปหนึ่งได้ ผู้ที่ได้เสนอรูปโคเคกะฮีดรอนสำหรับเลขโคออร์ดิเนชันแปดได้แก่ ฮอร์ด (Hoard) ซึ่งได้ศึกษาคอมเพล็กซ์ $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ นอกจากนี้ยังมี $[\text{Zr}(\text{oxalato})_4]^{4-}$ เป็นรูปโคเคกะฮีดรอน ในขณะที่ $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$ เป็นรูปแอนติปริซึมฐานสี่เหลี่ยม สำหรับโครงสร้างแบบหลังที่พบอีกได้แก่ $[\text{TaF}_8]^{3-}$ $[\text{ReF}_8]^{3-}$ และ $[\text{MoF}_8]^{2-}$ เป็นต้น

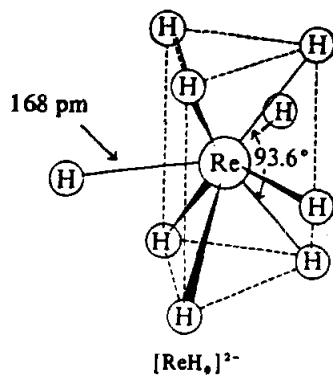
หลักการทั่วไปที่จะกล่าวถึงเกี่ยวกับคอมเพล็กซ์เลขโคออร์ดิเนชันแปดก็คือ ลิแกนด์ที่เกิดมักจะเป็นไบเดนเทต เรามักจะพบคอมเพล็กซ์ชนิด $[\text{M}(\text{bidentate})_4]^n$ หลายตัว จากทั้งทฤษฎีและการทดลองพบว่า ถ้าระยะทางระหว่างอะตอมตัวให้อิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น คอมเพล็กซ์มักจะเปลี่ยน (shift) จากรูปโคเคกะฮีดรอนไปเป็นรูปแอนติปริซึมได้ง่ายและสะดวกขึ้น



รูปที่ 7.21 แสดงรูปโศดเคอะฮีดรอนและการเกิดรูปโศดเคอะฮีดรอนจากรูปลูกบาศก์

7.8.8 คอมเพล็กซ์ซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันเก้า (Nine-Coordinate Complexes)

คอมเพล็กซ์เลขโคออร์ดิเนชันนี้มีน้อย ตัวอย่างได้แก่พวกไฮเดรตของแลนทาไนด์ $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ เช่น $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ และพวกไฮไดรด์ $[\text{MH}_9]^{2-}$ เช่น $[\text{ReH}_9]^{2-}$ (รูปที่ 7.22) และ $[\text{TcH}_9]^{2-}$ ซึ่งโครงสร้างเป็นรูปปริซึมฐานสามเหลี่ยม และมีลิแกนด์อีกสามตัวอยู่ตรงกับหน้าสี่เหลี่ยมทั้งสามของรูป



รูปที่ 7.22 โครงสร้างของ $[\text{ReH}_9]^{2-}$ แอนไอออน

สิ่งที่น่าสังเกตอีกประการหนึ่งคือ โลหะทรานซิชันที่จะเกิดเลขโคออร์ดิเนชันเก้า และจับกับลิแกนด์ที่ทำให้โมเลกุลเสถียรนั้น ควรจะใช้ชั้นของเวเลนซ์อิเล็กตรอนหมดทุก ออร์บิทัลทั้ง s, p และ d ตัวอย่างได้แก่ Re(VII) และ Tc(VII) ซึ่งไม่มี d อิเล็กตรอนหรือ โครงแบบเป็น d^0 คอมเพล็กซ์ซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันสิบหรือมากกว่านั้นพบน้อย ส่วนใหญ่ เป็นธาตุแลนทาไนด์หรือแอกติไนด์

7.9 ไอโซเมอร์ซิม (Isomerism) ในสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

ก่อนที่จะพูดถึงไอโซเมอร์แต่ละชนิด เราแบ่งรูปแบบพื้นฐาน (basic forms) ของไอโซเมอร์ซิมออกได้เป็นสองแบบกว้างๆ คือ

(ก) ไอโซเมอร์ซิมเกี่ยวกับองค์ประกอบ (constitutional or structural or position isomerism) คือปรากฏการณ์ที่โมเลกุลสองโมเลกุลหรือมากกว่ามีสูตรเอ็มพีริคัล (empirical formula) เหมือนกันแต่การจัดองค์ประกอบหรือพันธะระหว่างอะตอมต่ออะตอมแตกต่างกันไป

(ข) สเตอริโอไอโซเมอร์ซิม (stereoisomerism) คือปรากฏการณ์ที่โมเลกุลมีสูตรเอ็มพีริคัลเหมือนกันและมีลำดับของพันธะระหว่างอะตอมต่ออะตอมเหมือนกัน แต่ต่างกันที่การจัดเรียงของอะตอมต่างๆ ในปริภูมิ (space)

นอกจากนี้เรายังได้พูดถึงไอโซเมอร์ซิมชนิดหนึ่งมาแล้ว เมื่อกล่าวถึงเลขโคออร์ดิเนชันของคอมเพล็กซ์ นั่นคือโพลีโทปัลไอโซเมอร์ซิม (7.8.3) ซึ่งสารมีสูตรและอะตอมของลิแกนด์เหมือนกัน แต่การจัดเรียงของลิแกนด์เป็นรูปทรงเหลี่ยมหลายหน้าต่างกัน

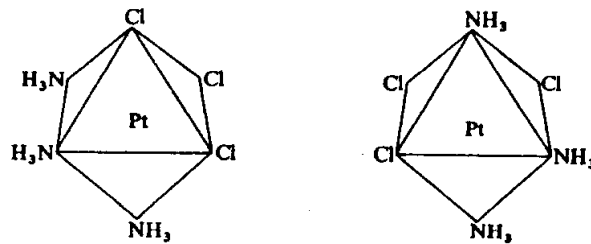
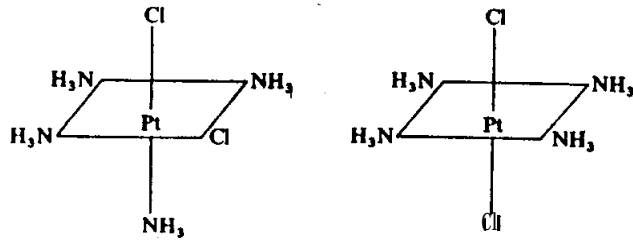
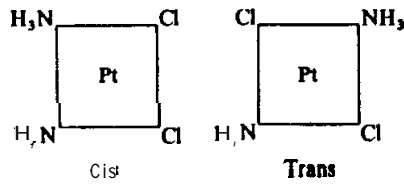
สำหรับไอโซเมอร์ซิมแต่ละชนิดที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้ไม่ได้บ่งว่าเป็นไอโซเมอร์ซิมแบบ (ก) หรือแบบ (ข) ผู้อ่านคงจะทำความเข้าใจได้ว่าเป็นแบบใดจากนิยามที่ได้กล่าวไปแล้ว

7.9.1 คอนฟอร์เมชันไอโซเมอริซึม (Conformation Isomerism)

เป็นไอโซเมอริซึมอย่างง่าย คือไอโซเมอร์เหมือนกันทุกประการ แต่ต่างที่สเตอริโอเคมี เช่น รูปจัตุรัสแบนราบแบบทรานส์ (trans planar) และรูปเตตระฮีดรอน ซึ่งทั้งสองแบบนี้สามารถเปลี่ยนแปลงไปมาได้ดังรูปที่ 7.12 ในหัวข้อ 7.8.3 อีออนโลหะที่เกิดไอโซเมอริซึมแบบนี้มีน้อย

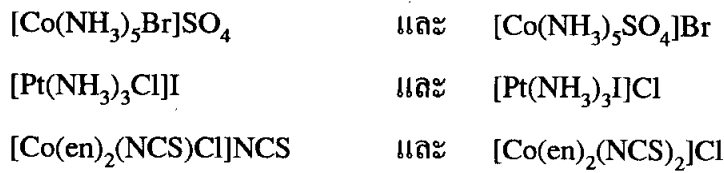
7.9.2 จีโอเมตริกัลไอโซเมอริซึม (Geometrical Isomerism)

ตัวอย่างได้แก่ ไอโซเมอร์ซิสและทรานส์ (cis- and trans- isomers) เช่น cis- และ trans- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ และ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$

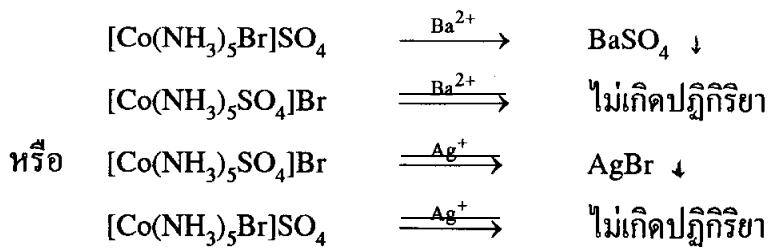


7.9.3 ไอออนในแซชันไอโซเมอริซึม (Ionization Isomerism)

เป็นไอโซเมอร์ซึ่งมีการกระจายของไอออนที่โคออร์ดิเนตอยู่ภายในกับไอออนนอกขอบเขตโคออร์ดิเนชันหรือในผลึกแลตทิซต่างกัน ตัวอย่างเช่น

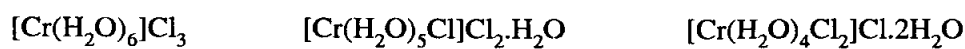


สารประกอบเหล่านี้เมื่อละลายในน้ำจะให้ไอออนต่างกันและให้ปฏิกิริยากับน้ำยา (reagents) ต่างกัน เช่น

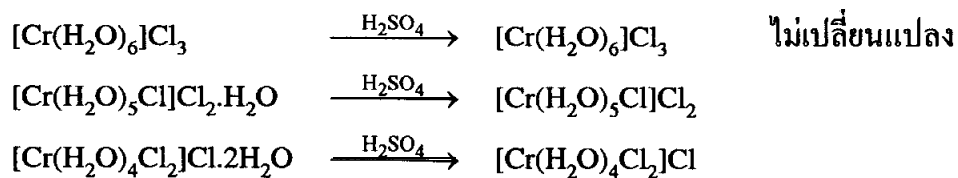


7.9.4 ไฮเดรตหรือโซลเวตไอโซเมอริซึม (Hydrate Isomerism or Solvate Isomerism)

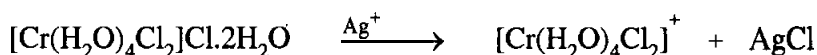
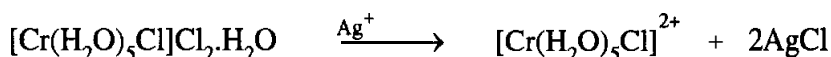
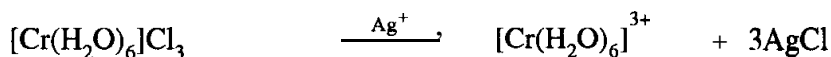
ไอโซเมอริซึมชนิดนี้คล้ายคลึงกับไอออนในแซชันไอโซเมอริซึม แต่แตกต่างกันตรงที่ลิแกนด์ที่ออกจากถูกโคออร์ดิเนตภายในเป็นลิแกนด์ที่ไม่มีประจุ (uncharged or neutral ligand) และถึงแม้ว่าไม่จำเป็นจะต้องเป็นน้ำ แต่ในทางปฏิบัติส่วนใหญ่ลิแกนด์มักจะเป็นโมเลกุลของน้ำ เราจึงเรียกชื่อเป็นไฮเดรตหรือโซลเวต ตัวอย่างที่ทราบกันดีได้แก่โครมิกคลอไรด์ไฮเดรต



ไอโซเมอร์ทั้งสามตัวนี้มีปฏิกิริยาแตกต่างกัน เช่น



และ



นอกจากนี้ยังมีตัวอย่างของคอมเพล็กซ์ Co ได้แก่ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$ และ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

7.9.5 ลิแกนด์ไอโซเมอริซึม (Linkage Isomerism)

ลิแกนด์บางตัวอาจโคออร์ดิเนตกับโลหะได้สองหรือมากกว่าสองวิธี (ambidentate ligand) ทำให้เกิดลิแกนด์ไอโซเมอริซึมดังกล่าว เช่น



สำหรับไอโซเมอร์ตัวแรกลิแกนด์-โลหะจับกันผ่าน N (N-bonded) เรียกว่า ไนโตร (nitro) ตัวที่สองลิแกนด์-โลหะ จับกันผ่าน O (O-bonded) เรียกว่าไนตริโต (nitrito) ไอโซเมอร์ตัวแรกจะมีสีเหลือง ส่วนตัวที่สองจะมีสีแดง ไอโซเมอร์แบบไนโตร -ไนตริโตนี้แรกๆ มักพบในโลหะพวก Cr (III) Rh (III) Ir (III) Pt (IV) คอมเพล็กซ์ของโลหะส่วนใหญ่ มักจะเปลี่ยนจากไนตริโตไปเป็นไนโตรไอโซเมอร์ เนื่องจากเสถียรกว่า ยกเว้น Cr (III)

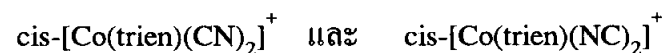
นอกจากนี้ยังมีไอโซเมอร์ของคอมเพล็กซ์ไทโอไซยาเนต



ไอโซเมอร์ตัวแรกเป็น S-bonded ตัวที่สองเป็น N-bonded



ตัวอย่างของอออนไซยาไนด์ได้แก่



ตัวอย่างของไอออนไทโอซัลเฟต $S_2O_3^{2-}$ ได้แก่

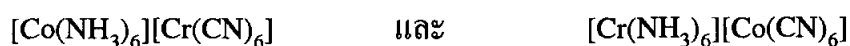


สำหรับลิแกนด์ที่เชื่อกันว่าสามารถเกิดไอโซเมอร์ซิมลักษณะนี้อีกได้แก่ $SeCN^-$

CO NCO และ $CS(NH_2)_2$ เป็นต้น

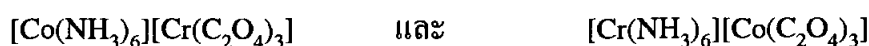
7.9.6 โคออร์ดิเนชันไอโซเมอร์ซิม (Coordination Isomerism)

ไอโซเมอร์ซิมแบบนี้เกิดขึ้นได้ เมื่อเกลือเป็นคอมเพล็กซ์ทั้งแคตไอออนและแอนไอออน ซึ่งทั้งแคตไอออนคอมเพล็กซ์และแอนไอออนคอมเพล็กซ์ ต่างก็มีไอออนโลหะซึ่งทำหน้าที่ทั้งเป็นศูนย์กลางโคออร์ดิเนชัน (coordination center) ไอโซเมอร์ต่างกันที่การกระจายของลิแกนด์ระหว่างไอออนโลหะทั้งสอง ตัวอย่างเช่น ถ้าไอออนโลหะต่างกัน (M และ M') และลิแกนด์ต่างกัน (a และ b) ไอโซเมอร์สองแบบที่เป็นไปได้ก็คือ $[Ma_x][M'b_x]$ และ $[M'a_x][Mb_x]$ ตัวอย่างได้แก่



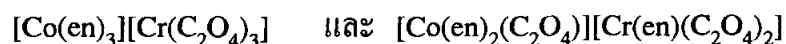
(ม่วง)

(เขียว)

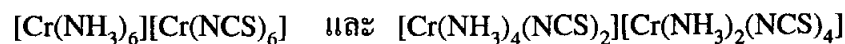
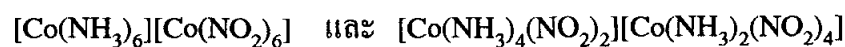


ตัวอย่างของไอโซเมอร์ซิมแบบนี้ยังมีอีกเช่น

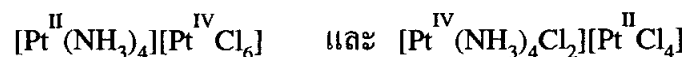
(ก) ไอออนโลหะต่างกันและมีลิแกนด์ไบเดนเทตต่างกัน



(ข) ไอออนโลหะเหมือนกันแต่ลิแกนด์ต่างกัน

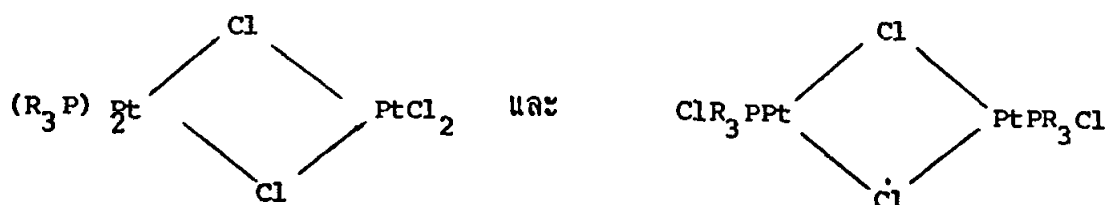
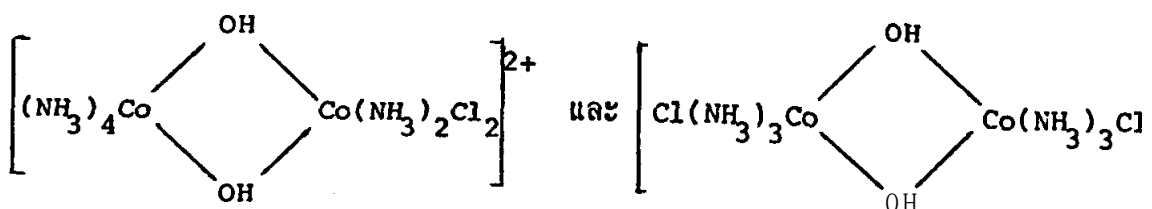


(ค) ไอออนโลหะเหมือนกันแต่มีเลขออกซิเดชันต่างกันและมีลิแกนด์ต่างกัน



7.9.7 โคออร์ดิเนชันโพซิชันไอโซเมอริซึม (Coordination Position Isomer)

เป็นไอโซเมอริซึมที่เกิดจากการกระจายของลิแกนด์ระหว่างศูนย์กลางโคออร์ดิเนชัน (ออร์บิทัลโลหะ) สองตัวต่างกัน ได้แก่



7.9.8 โพลีเมอไรเซชันไอโซเมอริซึม (Polymerization Isomerism)

ถ้าจะพูดกันตามความจริงแล้ว ไอโซเมอริซึมชนิดนี้ไม่ใช่ปรากฏการณ์ของไอโซเมอริซึมที่แท้จริง ทั้งนี้เพราะไอโซเมอร์ในอนุกรมเกิดจากสูตรเอ็มพีริคัลอันเดียวกันคือ $[\text{ML}_m]_n$ โดยที่ n แปรไปด้วยแฟกเตอร์ผลคูณ 1 2 3 และ L ทุกตัวในสูตรนี้ไม่เหมือนกันหมดทุกตัว ตัวอย่างอนุกรมไอโซเมอร์แบบนี้ได้แก่

(ก) อนุกรมไอโซเมอร์ของคอมเพล็กซ์แพลตินัม (II)

สูตร	n
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	1
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$	2
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$	2
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$	3
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$	3

(ข) อนุกรมไอโซเมอร์ของคอมเพล็กซ์โคบอลต์(III)

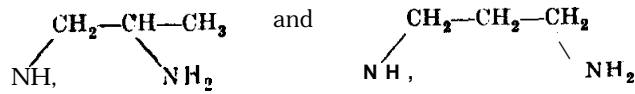
สูตร	n
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	1
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2$	3
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3$	4
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	4
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$	5

ขอให้สังเกตว่าภายในอนุกรมของไอโซเมอร์ซิมแบบโพลีเมอร์เหล่านี้ มีไอโซเมอร์แบบโคออร์ดิเนชันแทรกอยู่เป็นคู่ๆ (คู่ที่มีค่า n เท่ากัน)

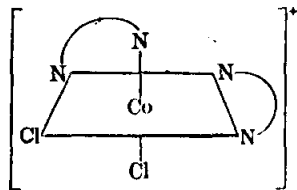
7.9.9 ลิแกนด์ไอโซเมอร์ซิม (Ligand Isomerism)

ถ้าลิแกนด์สองตัวเป็นไอโซเมอร์กัน คอมเพล็กซ์ที่เกิดจากลิแกนด์ทั้งสองนั้น (โลหะตัวเดียวกัน) ก็ย่อมเป็นไอโซเมอร์กันด้วย มักจะพบในลิแกนด์ที่เป็นสารประกอบอินทรีย์ (organic ligand) เช่น

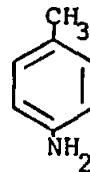
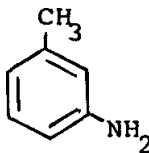
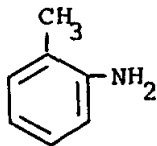
1,2- diaminopropane หรือ propylenediamine (pn) กับ 1,3- diaminopropane หรือ trimethylenediamine (tn) ซึ่งลิแกนด์ทั้งสองเป็นไอโซเมอร์กันดังรูป



และเกิดคอมเพล็กซ์ชนิด



ในที่นี้เพื่อความสะดวก เราเขียนลิแกนด์แสดงเฉพาะอะตอมตัวให้ที่จับกับโลหะ ตัวอย่างของลิแกนด์ที่ให้ไอโซเมอร์ซิมแบบนี้ก็อีกได้แก่ o-, m- และ p-toluidine



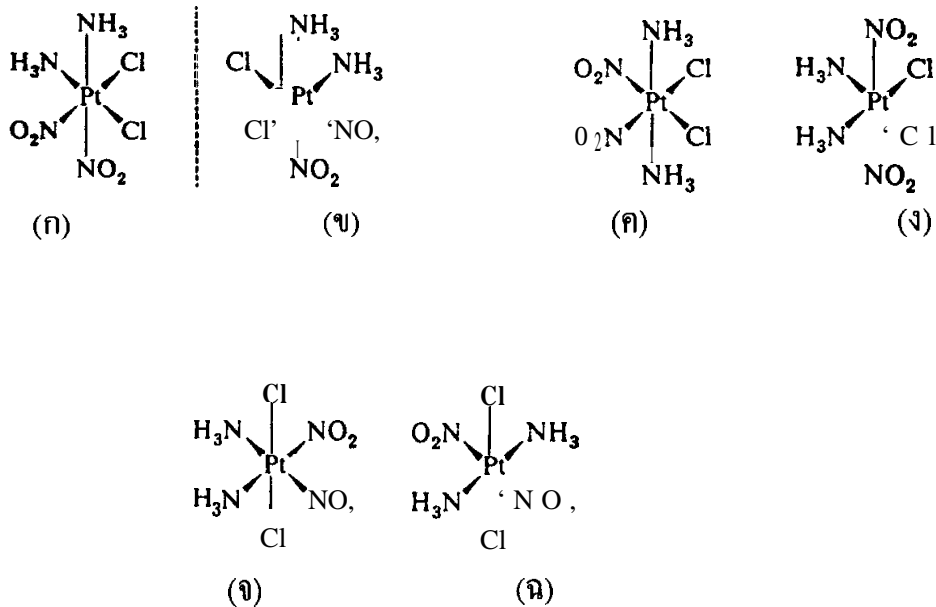
7.9.10 ออปติคัลไอโซเมอร์ซิม (Optical Isomerism)

เมื่อเริ่มต้นหัวข้อ 7.9 เราได้กล่าวถึงรูปแบบพื้นฐานของไอโซเมอร์ซิมอย่างกว้างๆไปแล้ว หนึ่งในรูปแบบนั้นคือ สเตอริโอไอโซเมอร์ซิม ซึ่งสเตอริโอไอโซเมอร์นี้โดยทั่วไปยังแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ อิแนนชิโอเมอร์ (enantiomers) และ ไดอะสเตอริโอไอโซเมอร์ (diastereoisomers)

อิแนนชิโอเมอร์ ได้แก่ โมเลกุลซึ่งเป็นภาพกระจกเงา (mirror images) ที่ไม่สามารถซ้อนทับกันสนิทได้ (non-superimposable) นั่นคือโมเลกุลทั้งสองนั้นมีคิรัลลิตี (chirality) ตรงข้ามกัน โมเลกุลที่เป็นคิรัล (chiral) มักจะไม่มีศูนย์กลาง (center) หรือระนาบ (plane) ของสมมาตร และถ้าจะพูดให้เงื่อนไขแคบลงก็คือ ไม่มีแกนหมุนที่ไม่เหมาะสม (improper

axis) S_n แต่อาจมีส่วนที่เป็นสมมาตรอื่นได้บ้าง (dissymmetric) ถ้าโมเลกุลใดไม่มีสมมาตร โดยสิ้นเชิง ทั้งโมเลกุลเป็นอสมมาตร (asymmetric)

ส่วนไดอะสเตอริโอไอโซเมอร์ก็คือ สเตอริโอไอโซเมอร์ที่ไม่ใช่เอ็นแนนชิโอเมอร์ ทั้งนี้รวมทั้งปรากฏการณ์ cis- และ trans- ซึ่งเราได้แยกไปพูดในหัวข้อ 7.9.2 (ไอโซเมอร์ซีมทางเรขาคณิต) ก็เป็นไดอะสเตอริโอไอโซเมอร์ซีมด้วย ตัวอย่างเพื่อที่จะให้เข้าใจไอโซเมอร์ทั้งสองประเภทได้แก่ สารประกอบ Pt(II) คือ $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2]$ เราสามารถเขียนได้ถึง 6 รูป (ก) ถึง (ฉ) ดังนี้



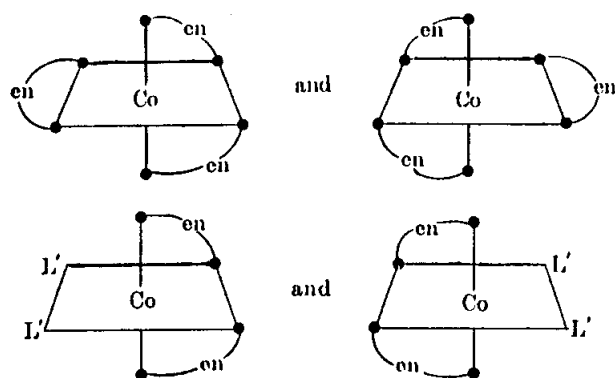
ปรากฏว่าจาก 6 รูป มีรูป (ก) และ (ข) เป็นเอ็นแนนชิโอเมอร์ ส่วนรูป (ค)-(ฉ) ก็เป็นไดอะสเตอริโอไอโซเมอร์ของรูป (ก) และ (ข)

ความแตกต่างที่สำคัญมากระหว่างไอโซเมอร์ทั้งสองชนิดนี้ก็คือ เอ็นแนนชิโอเมอร์ทั้งสองจะต่างกันที่ความสามารถในการหมุน (rotate) ระนาบของแสงโพลาไรส์ (polarized light) เท่านั้น นั่นคือตัวหนึ่งจะหมุนระนาบของแสงโพลาไรส์ไปทางขวาเรียกว่าดกซโทร

(dextro, d) ส่วนอีกตัวหนึ่งจะหมุนระนาบของแสงโพลาไรส์ไปทางซ้าย เรียกว่า เลโว (laevo, l) ส่วนไดอะสเทอริโอเมอร์นั้นจะมีสมบัติทางเคมีและกายภาพแตกต่างกันไป

สำหรับในหัวข้อที่เรากำลังกล่าวถึงนี้จะมุ่งเฉพาะถึงพวกอีนานซีโอเมอร์ ซึ่งมีความสามารถในการหมุนระนาบของแสงโพลาไรส์หรือที่เราเรียกว่ามีความสามารถเชิงออปติคัล (optical activity) การที่โมเลกุลจะมีคีรัลลิตีได้จะต้องมีศูนย์กลางคีรัล (chiral center) อะตอมโลหะที่เป็นคีรัลในคอมเพล็กซ์ออกตะฮีดรัลจะต้องมีลิแกนด์ต่างกัน อาจเป็นคีเลตลิแกนด์หรือยูนิเดนเทตก็ได้ แต่ถ้าเป็นลิแกนด์แบบยูนิเดนเทตอย่างน้อยจะต้องมีลิแกนด์ต่างชนิดกันอย่างน้อยสามชนิดขึ้นไปล้อมรอบอะตอมตัวกลาง ดังตัวอย่างซึ่งได้กล่าวไปแล้ว

คอมเพล็กซ์ซึ่งเกิดจากไอโซเมอร์ซีสมแบบนี้ต้องเสถียรพอสมควร ที่พบได้แก่ Co(III) Fe(II) และ Rh(III) เป็นต้น สำหรับคอมเพล็กซ์ที่เกิดจากไบเดนเทตลิแกนด์แบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ $[M(L_2)_3]$ และ $cis-[M(L_2)_2L'_2]$ เมื่อ L_2 เป็นไบเดนเทตลิแกนด์ L' เป็นยูนิเดนเทตลิแกนด์ ตัวอย่างเมื่อ $M = Co$, $L_2 = ethylenediamine (en)$ และ $L' = NO_2$

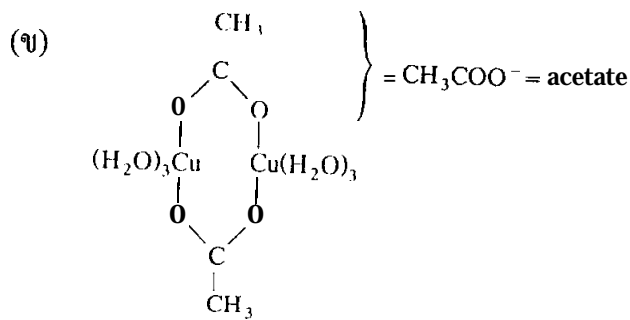


นอกจากนี้ยูนิเดนเทตลิแกนด์อาจจะไม่เหมือนกันก็ได้ เช่น $cis-[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$

การหาโครงสร้างที่แน่นอน (absolute configuration) ของโมเลกุลซึ่งสามารถในเชิงออปติคัล (optically active) นี้ ไม่ใช่สิ่งทำได้ง่าย การใช้เทคนิคทางเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction) ไม่สามารถแยกแยะโครงสร้างและภาพกระจกเงาของโมเลกุลได้ อย่างไรก็ตาม ถ้าเราเลือกความยาวคลื่นของเอกซเรย์ให้สอดคล้องกับการเกิดทรานซิชันของอิเล็กตรอน (electronic transition) ของอะตอมที่ศูนย์กลางโคออร์ดิเนชัน จะมีผลอันอื่นเพิ่มเติมซึ่งจะทำให้สามารถหาโครงสร้างที่แน่นอนของอินทรีย์ไอเมอร์ได้

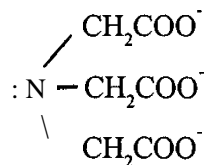
แบบฝึกหัดและคำถามท้ายบท

- 7.1 ท่านมีวิธีการตรวจสอบคอมเพล็กซ์ไอออนในสารละลายได้อย่างไรบ้าง
- 7.2 อธิบายแนวคิดเกี่ยวกับเวเลนซ์ทฤษฎีของเวอเนอร์ และวิธีพิสูจน์ทฤษฎีของเขา
- 7.3 ในการรวมโคบอลต์(III) แอมโมเนีย ไนไตรต์ไอออน และโพแทสเซียมไอออนเข้าด้วยกันจะเกิดเป็นอนุกรมของสารประกอบโคออร์ดิเนชันได้ 7 สาร
- (ก) จงเขียนสูตรโคออร์ดิเนชันสำหรับสมาชิกในอนุกรมนี้ทั้งหมด (สารประกอบบางตัวไม่จำเป็นต้องมีองค์ประกอบครบทั้งสี่)
- (ข) ในสารประกอบแต่ละตัวจะมีไนไตรต์ที่แตกตัวได้เป็นจำนวนเท่าใด
- (ค) สมมติว่าสารประกอบเหล่านี้มีทรงกลมโคออร์ดิเนชันเป็นรูปออกตะฮีดรอล แต่ละสารจะมีจำนวนไอโซเมอร์เท่าใด
- 7.4 จงอ่านชื่อสารประกอบต่อไปนี้ :
- (ก) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{SO}_4$
- (ข) $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CN})_6\text{F}_2]$
- (ค) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$
- (ง) $[\text{Fe}(\text{en})_3][\text{IrCl}_6]$
- (จ) $[\text{Ni}(\text{acac})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_4]\text{NO}_3$
- (ฉ) $\text{Ca}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]_2$
- (ช) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{ONO})_5]$
- 7.5 จงอ่านชื่อสารประกอบต่อไปนี้ :
- (ก)
- $$\left[\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{S} \\ / \quad \backslash \\ (\text{en})_2\text{Co} \quad \text{Cr}(\text{acac})_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{S} \end{array} \right] (\text{NO}_3)_2$$



7.6 จงเขียนสูตรสำหรับสารประกอบต่อไปนี้ :

- (ก) pentaammine(dinitrogen)ruthenium(II) chloride
 (ข) aquobis (ethylenediamine)thiocyanatocobalt(III) nitrate
 (ค) barium dibromodioxalatocromate(III)
 (ง) tetrakis(pyradine)platinum(II) tetrachloroplatinate(II)
 (จ) pentaaminechromium(III)-μ-hydrxopentaaminechromium(III) chloride
- 7.7 สมมติว่าเวเลนซ์ทุกุณมิของเวอร์เนอร์มีรูปร่างเป็นรูปหกเหลี่ยมแบนราบ (hexagonal planar) จงวาดรูปและบอกจำนวนไอโซเมอร์ที่เป็นไปได้ทั้งหมดของ Cr(CO)₃Cl₃
- 7.8 จงเขียน ไอโซเมอร์ทั้งหมดของคอมเพล็กซ์เตตระฮีดรัล และสี่เหลี่ยมแบนราบ ซึ่งมีโมโนเดนเทตชนิด A 2 ตัวและโมโนเดนเทตชนิด B 2 ตัว
- 7.9 จงเขียนสเตอริโอไอโซเมอร์ที่เป็นไปได้ของออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์แต่ละตัวต่อไปนี้ (ก) Ma₂bcd (ข) Ma₂bcde และ (ค) M(AA)(AA)cd โดยที่อักษรตัวเล็กแทนโมโนเดนเทตลิแกนด์ ส่วนอักษรตัวใหญ่ (AA) แทนอะตอมตัวให้ของไบเดนเทตลิแกนด์ และให้บอกด้วยว่าไอโซเมอร์ตัวใดเป็นออปติคัลไอโซเมอร์ (คีรัล)
- 7.10 จงเขียนโครงสร้างและชื่อของสเตอริโอไอโซเมอร์ทั้งหมดของ [CoCl₂(en)₂]Cl
- 7.11 nitrilotriacetate (NTA) , N(CH₂COO)₃³⁻ เป็นเตตระเดนเทตลิแกนด์ซึ่งมีโครงสร้างดังนี้ :



สมมติว่าสารประกอบโคออร์ดิเนชันเป็น $K_2[CoCl(NTA)(SCN)]$

(ก) จงอ่านชื่อสารนี้

(ข) ถ้าสารเป็นออกทะฮีดรัลคอมเพล็กซ์ จงบอกจำนวนสเตยริโอไอโซเมอร์ และบ่ง
สปีชีส์ที่เป็นคีรัล (ออปติคัลแอคทีฟ)

7.12 จงเขียนโครงสร้างเลวิซของไอออนไทโอไซยาเนตซึ่งมีพันธะ $C\equiv N$ และเมื่อไอออนนี้
จับกับโลหะผ่าน S อะตอม จากการศึกษาพบว่ามุม $M-S-C$ จะเป็น $108-109^\circ$ แต่ถ้าจับ
ผ่าน N อะตอม มุม $M-N-C$ จะเป็นเส้นตรง อธิบายให้เห็นจริงโดยอาศัยโครงสร้าง
เลวิซของ SCN^-

7.13 โดยการเขียนสูตรหรือโครงสร้างของ $[Pt(NH_3)_4(C_2O_4)]Cl_2$ จงยกตัวอย่างไอโซเมอร์
ชนิดต่อไปนี้มาอย่างละตัวอย่างเท่าที่จะเป็นไปได้ : จีโอเมตริกัล ออปติคัล ลิงเคจ
โคออร์ดิเนชัน และออร์โธอินเซชันไอโซเมอร์ พร้อมทั้งอ่านชื่อไอโซเมอร์ที่ยกตัวอย่าง
เหล่านั้นมาด้วย