

ภาคผนวก

๕.๑ Transition elements

๕.๑.๑ Definition จาก H.J. Emélius (10) ได้กล่าวไว้ว่า

"Some authors regard as transition elements only those which, in their ground states as neutral atoms, have partly filled d or f shells, other also include elements which have partly - filled d or f shells in any common oxidation state."

ซึ่งจากคำจำกัดความนี้ปรากฏว่ามีธาตุทรานซิชันทั้งหมด 56 ตัว และแบ่งธาตุทรานซิชันเหล่านี้เป็น 3 ชนิด คือ

1. Transition d-block elements แบ่งย่อยได้ 3 พวก คือ

- first transition series ได้แก่ธาตุตั้งแต่ Sc $\rightarrow$ Cu
- second transition series ได้แก่ธาตุตั้งแต่ Y $\rightarrow$ Ag
- third transition series ได้แก่ธาตุตั้งแต่ Hf $\rightarrow$ Au

ทั้งนี้ไม่นับรวม Zn, Cd และ Hg ซึ่งจัดเป็นพวก bridge ระหว่าง p และ d block elements เนื่องจากมีอิเล็กตรอนใน d orbital ครบจำนวน และไม่ได้ใช้ d orbital ในการเกิด bond

2. Lanthanides elements ได้แก่ La และ f-block elements
ตั้งแต่ Ce $\rightarrow$ Lu

3. Actinides elements ได้แก่ Ac และ f-block elements
ตั้งแต่ Th $\rightarrow$ Lw

๕.๑.๒ Properties มีคุณสมบัติคล้ายคลึงกันดังต่อไปนี้

1. เป็นโลหะ
2. แข็ง เหนียว มีจุดเคঁิดและจุดหลอมเหลวสูง
3. นำไฟฟ้า และนำความร้อนได้ดี
4. มักเกิด alloy กับโลหะพวกเดียวกัน
5. เป็น electropositive มากพอที่จะละลายได้ใน mineral acid
6. เกิด complexes มักให้สี
7. มีคุณสมบัติในการเป็นแม่เหล็ก

๕.๒ Heterocyclic compounds

ในทาง Organic chemistry ได้แบ่งเนื้อหาเป็น 3 พวกใหญ่ๆ คือ

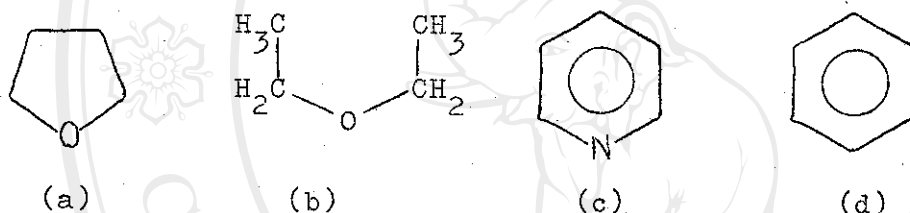
- aliphatic chemistry
- aromatic chemistry
- heterocyclic chemistry

heterocyclic compounds มีลักษณะเป็น cyclic structure

ประกอบไปด้วยอะตอมที่แตกต่างกันอย่างน้อย 2 ชนิดใน ring ซึ่งตามปกติจะเป็นพวกสารประกอบซึ่งมีคาร์บอนอะตอม และพวก heteroatom ส่วนมากจะไ้แก่ ในโตรเจน ออกซิเจน และกำมะถัน แต่ทั้งนี้ธาตุอื่นๆ ยังสามารถเข้าไปอยู่ใน ring ได้เช่นเดียวกัน สารประกอบเหล่านี้มีกระจัดกระจายอยู่ทั่วไปในธรรมชาติ และมีความสำคัญแก่ชีวิตในหลายๆ ประการ ตัวอย่างเช่น Vitamin B₆ (pyridoxine) ซึ่งเป็นสารประกอบ derivative ของ pyridine มีความสำคัญใน amino acid metabolism จะเห็นได้ว่าพวก heterocyclic compounds มีความสำคัญอย่างมากมายใน biological systems นอกจากนี้ยังพบในพืช เป็นพวก alkaloids, antibiotics เช่น penicillin

heterocyclic compounds สามารถเตรียมได้ในห้องปฏิบัติการ ได้สารที่มีคุณสมบัติเป็น Chemotherapeutic agents, drugs, dyestuffs และ copolymer เป็นต้น

heterocyclic compounds อาจจะมีลักษณะเป็น aliphatic หรือ aromatic ก็ได้โดยขึ้นอยู่กับ electronic constitution แต่โดยทั่วไปแล้ว aliphatic heterocyclics จะมีคุณสมบัติทางเคมีคล้ายคลึงกับ open-chain aliphatic analogous ตัวอย่างเช่น tetrahydrofuran (a) มีคุณสมบัติคล้ายประการคล้ายกับ diethyl ether (b) ส่วน aromatic heterocyclic compounds จะมีคุณสมบัติคล้ายกับ aromatic carbocyclic analogues เช่น pyridine (c) และ benzene (d) ดังรูป 5.1



รูปที่ 5.1 แสดงลักษณะของ heterocyclic compounds บางตัวที่คล้ายกับสารอื่น

การเรียกชื่อสารประกอบเหล่านี้ศึกษาได้จาก Ring Index (19)

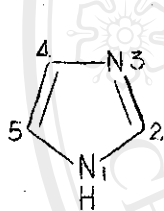
heterocyclic compounds ที่ประกอบด้วย heteroatoms 2 อะตอมใน six-membered ring ได้มาจาก benzene และ reduction products ของมัน โดยเกิดปฏิกิริยาแทนที่ คาร์บอน และไฮโดรเจนด้วย ไนโตรเจน ออกซิเจน และ กำมะถัน

จากการศึกษา pyrimidine ที่ประกอบด้วยไนโตรเจน 2 อะตอมซึ่งมีความสัมพันธ์กันคล้ายกับใน amidines และ imidazoles จะให้รายละเอียดเกี่ยวกับ ring system

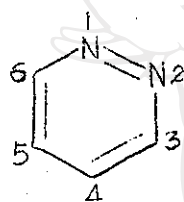
สารประกอบที่อยู่ใน ring มีออกซิเจน และ ไนโตรเจนเรียก oxazine
สารประกอบที่อยู่ใน ring มีกำมะถัน และไนโตรเจนเรียก thiazines
สารประกอบที่เป็น saturated ring กับ 2 อะตอมของออกซิเจน
เรียก dioxane

สารประกอบที่เป็น ring และมี 1 single bond หรือ 2 double bond เรียก dioxene และ dioxadiene ตามลำดับ

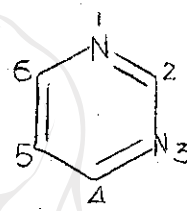
รูปที่ 5.2 แสดง heterocyclic compounds บางตัว



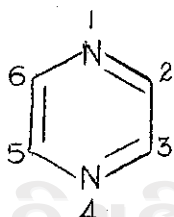
imidazole



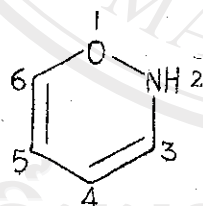
pyridazine



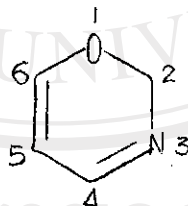
pyrimidine



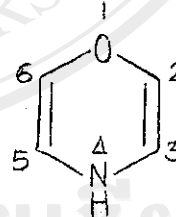
pyrazine



1,2-oxazine



1,3-oxazine



1,4-oxazine

๕.๓.๑ Properties (4, 21, 22)

- เป็นของเหลวใส ไม่มีสี ไร้กลิ่น
- hygroscopic liquid with a characteristic amine - like odor.
- เป็นเบส
- ละลายได้ดีในน้ำ แอลกอฮอล์ และอีเทอร์
- จุดเดือด 128.3°C และ ความดันไอที่ $20/20^{\circ}\text{C}$
- มีคุณสมบัติคล้าย secondary amine

morpholine มีประโยชน์มากมายในทางอุตสาหกรรมดังนี้

- ใช้เป็น rubber acceleration
- solvent for dyes, resins, waxes
- emulsifying agent
- organic synthesis addition to boiler water
- water-resistant adhesives and polishes
- corrosion inhibitor

morpholine ทำอันตรายต่อผิวหนัง และทำให้ตาอักเสบได้

๕.๔ Coordination compounds (10, 16, 17, 18)

Coordination compounds เรียกว่าโดยทั่วไปว่า Complexes

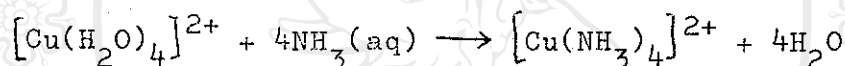
หมายถึงสารประกอบที่ประกอบด้วย central atom หรือ ion ซึ่งถูกล้อมรอบด้วย
หมู่ของอะตอมอื่น อีออน หรือโมเลกุล เรียกว่า ligand ส่วน complex ที่เกิดขึ้น
อาจเป็นโมเลกุล หรือ อีออน เช่น $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ และ $[\text{CoCl}_4]^-$
เป็นต้น

structures ของ complexes อธิบายในเทอมของ coordination number และ coordination geometry ธาตุทรานซิชัน และธาตุอื่นๆ สามารถเกิด complexes ได้ แต่ส่วนมากเป็น Transition metal complexes บุคคลที่เตรียม complexes นี้ได้เป็นคนแรกคือ Alfred Werner ซึ่งได้รับการยกย่องให้เป็นบิดาแห่ง modern coordination chemistry เกิดในประเทศ - ฝรั่งเศส (ค.ศ. 1866) และได้รับรางวัลโนเบล ในสาขานินทรีย์เคมี วิธีเตรียม complexes โดยทั่วๆ ไปมีดังนี้

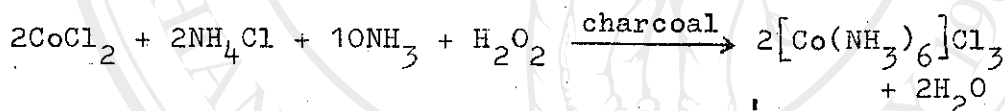
- Simple addition reactions เช่น



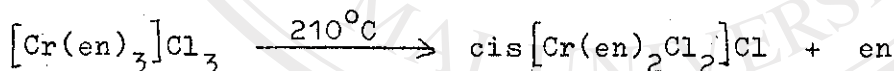
- Substitution reactions เช่น



- Oxidation-reduction reaction เช่น



- Thermal dissociation reaction เช่น

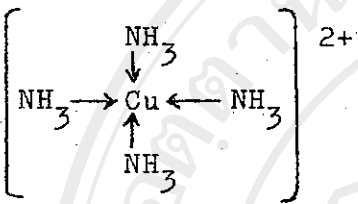
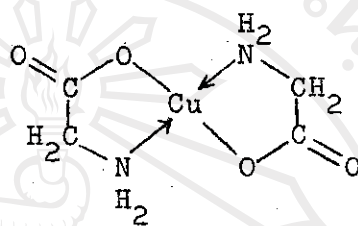


เทคนิคในการทดลองเตรียมวิธีนี้ศึกษาจาก D.T.A. และ T.G.A.

complexes เกิดขึ้นได้เนื่องจากโลหะมี valence shell orbital ว่าง สามารถรับ electron คู่จากอะตอมอื่น เช่น $(\text{CH}_3)_3\text{NBF}_3$ แสดงให้เห็นว่า B ใน BF_3 มี valence shell orbital ที่ว่าง ในขณะที่ N ใน $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ มี valence shell electron 1 คู่ ที่ไม่ใช้ในการเกิด bond

ดังนั้นใน complex ที่เกิดขึ้น bond ระหว่าง B กับ N เป็นผลจาก N donate electron คู่ไปให้กับ B orbital ที่ว่าง

ตาราง 5.1 Examples of terms useful in understanding coordination chemistry

Types of Coordination Compounds	
<u>Complex ion</u>  tetraamminecopper(II)ion	<u>Metal-chelate compound</u>  Bis(glycinato)copper(II)
Types of Ligands	
<u>unidentate</u> NH_3, H_2O, CN^-, Cl^-	<u>chelate</u> Bidentate $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ Tridentate $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ Quadridentate $\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_3$
Typical Ligands	
Nitrogen donors: NH_3 Amines : RNH_2 (primary) Halide ions : F^-, Cl^-, Br^-, I^- R_2NH (secondary) π-bonding ligand: CN^-, NCS^-, CO R_3N (tertiary) Oxygen donors : OH^-, H_2O, RCOO^-, ROH, R_2CO, RCHO Donors related nitrogen : R_3As R_3P R_2S and oxygen arsines phosphines thioethers	

๕.๕ วิธีคำนวณหาค่า constant A และ magnetic moment

น้ำหนักของ sample tube (a) = 5.03250 กรัม

น้ำหนัก sample tube เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้า 0.8 Amp. (b) = 5.03165 กรัม

น้ำหนัก sample tube + น้ำหนักสาร $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ (c) = 5.42240 กรัม

น้ำหนัก sample tube + $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้า 0.8 Amp (d) = 5.42640 กรัม

น้ำหนัก sample tube บรรจุน้ำกลั่น (e) = 5.38078 กรัม

a - b = 0.00085 กรัม

d - c = 0.00400 กรัม

The apparent increase in weight (w) = (d-c)+(a-b) = 0.00485 กรัม

ปริมาตรของ sample tube (V) = e - a = 0.34828 cm^3

น้ำหนักของสาร (w) = c - a = 0.38990 กรัม

อุณหภูมิที่ทำการวัด 300°K

specific susceptibility (X^v) ของ $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ มีค่า 206×10^{-12}

ใน SI Unit ที่ 293°K และลดลง 0.629×10^{-12} SI Unit เมื่อ -

อุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1°C

$$\therefore X^v(300^\circ\text{K}) = 201.597 \times 10^{-12} \text{ SI Units}$$

จากสูตร

$$X^v = \frac{A_w}{W} + \frac{X_m^{\text{air}} \cdot V}{W} \quad (X_m^{\text{air}} = 0.364 \times 10^{-12} \text{ SI Unit})$$

แทนค่าลงในสมการ

$$201.597 \times 10^{-12} = \frac{A \times 0.00485 \times 10^{-3}}{0.3899 \times 10^{-3}} + \frac{0.364 \times 10^{-12} \times 0.34828 \times 10^{-6}}{0.3899 \times 10^{-3}}$$

$$A = 16.21 \times 10^{-9}$$

The susceptibility per mole (χ_m) = $\chi^v \times MW$

$$= 201.597 \times 10^{-12} \times 491.5$$

$$= 99084.925 \times 10^{-12} \text{ SI Unit}$$

Correct χ_m for diamagnetic effects to obtain $\chi_m^{\text{corr.}}$

Diamagnetic corrections (all $\times 10^{-12}$)

$$\text{Hg}^{2+} \quad 1 \times -503 = -503$$

$$\text{Co}^{2+} \quad 1 \times -161 = -161$$

$$\text{NCS}^- \quad 4 \times -390 = -1560$$

$$\therefore \chi_L = -2224$$

$$\chi_m^{\text{corr.}} = \chi_m - \chi_L$$

$$= 99084.925 - (-2224) \times 10^{-12} \text{ SI units}$$

$$= 101308.925 \times 10^{-12} \text{ SI Units}$$

Calculate the magnetic moment in Bohr magnetrons

$$\mu_{\text{eff}} = 797.5 \sqrt{\chi_m^{\text{corr.}} \cdot T} \quad (T = \text{อุณหภูมิเคลวิน})$$

$$= 797.5 \sqrt{101308.925 \times 10^{-12} \times 300}$$

$$= 4.396 \text{ BM}$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

ตารางที่ 5.2 Diamagnetic corrections for cations, anions and ligands ($\times 10^{-12}$ per mole)

Cations, Anions and Ligands	Diamagnetic Corrections ($\times 10^{-12}$ per mole)
Co^{2+}	-161
Ni^{2+}	-161
Cu^{2+}	-161
Hg^{2+}	-503
Zn^{2+}	-189
NO_3^-	-326
NCS^-	-390
Cl^-	-294
ClO_4^-	-402
SO_4^{2-}	-503
C	-75
N	-70
O (ether, alcohol)	-58
O (carbonyl)	+21
O (carboxyl)	-42
H	-36

ตารางที่ 5.3 การหาปริมาณของโลหะ Nickel, Copper, Cobalt และ Zinc
โดย Gravimetric Analysis

Sought	Precipitated as	specific reagents	weighed as
Cu	1. Cuprous thiocyanate	NH_4SCN	CuSCN
	2. Cu α -benzoinoximate	α -Benzoinoxime	$\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})$
	3. Cu salicylaldoximate	salicylaldoxime	$\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$
	4. Cu pyridine thiocyanate	pyridine & NH_4SCN	$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_2$
	5. Cu quinaldinate	Quinaldinic acid or its sodium salt	$\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	6. Cu ethylenediamine mercuri-iodide	ethylenediamine & potassium mercuri-iodide	$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2] - [\text{HgI}_4]$
	7. metallic copper*	HNO_3 & H_2SO_4	Cu
Co	1. Co α -nitroso- β -naphthol complex	α -nitroso- β -naphthol	CoSO_4 $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3$
	2. Co anthranilate	sodium anthranilate	$\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$
	3. Co mercuri-thiocyanate	mercuric chloride & ammonium thiocyanate	$\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$
	4. Co pyridine thiocyanate	pyridine & NH_4SCN	$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4] - [\text{SCN}]_2$
	5. Co*	ammonium sulfate	Co

All rights reserved

ตารางที่ 5.3 (ต่อ)

Sought	Precipitated as	specific reagents	weighed as
Ni	1. Ni dimethylglyoximate	dimethylglyoxime	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$
	2. Ni salicylaldoximate	salicylaldoxime	$\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$
	3. Ni pyridine thiocyanate	pyridine & NH_4SCN	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{SCN})_2$
	4. Ni "4-methyl-nioximate"	4-Methyl-nioxime	$\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2$
	5. Ni*	ammonium sulfate	Ni
Zn	1. $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	diammonium hydrogen phosphate	$\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
	2. ZnS	ammonium sulfate & H_2S	ZnS
	3. Zn quinaldinate	sodium quinaldinate	$\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	4. Zn pyridine thiocyanate	pyridine & NH_4SCN	$[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]_2(\text{SCN})_2$
	5. Zn anthranilate	sodium anthranilate	$\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2$
	6. Zn "2-methyl-oxinate"	8-hydroxyquinaldine	$\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON})_2$
	7. Zn mercuri-thiocyanate	potassium mercuric thiocyanate	$\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$
	8. Zn*	H_2SO_4 & NaOH	Zn

* หมายถึงการวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุโดย electrolytic method

ตารางที่ 5.4 แสดงวิธีการเตรียมสารละลายในการล้างตะกอนโดย pyridine
method (5)

Complex	วิธีเตรียมสารละลาย
$[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{SCN})_2$	<u>solution 1</u> 100 ml of water containing 0.4g of NH_4SCN and 0.6 ml of pyridine <u>solution 2</u> 61.5ml of water, 37.0 ml of 95 % alcohol, 0.1 g of NH_4SCN, and 1.5 ml of pyridine. <u>solution 3</u> 10 ml of absolute alcohol and 0.5 ml of pyridine. <u>solution 4</u> 20 ml of absolute ether and 2 drops of pyridine.
$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{SCN})_2$	<u>solution 1</u> 100 ml of water containing 0.5g of NH_4SCN and 0.7 ml of pyridine <u>solution 2</u> 85.5 ml of water, 13.0 ml of 95% alcohol, 0.1 g of NH_4SCN and 1.5 ml of pyridine. <u>solution 3</u> 25 ml of absolute alcohol and 2 ml of pyridine. <u>solution 4</u> 30 ml of absolute ether and 4 drops of pyridine.

ตารางที่ 5.4 (ต่อ)

Complex	วิธีเตรียมสารละลาย
$[Zn(C_5H_5N)_2](SCN)_2$	<u>solution 1</u> 100 ml of water containing 0.3g of NH_4SCN and 0.5 ml of pyridine <u>solution 2</u> 85.5 ml of water, 13 ml of 95% alcohol, 0.1 g of NH_4SCN, and 1.5 ml of pyridine. <u>solution 3</u> 10 ml of absolute alcohol and 1 ml of pyridine. <u>solution 4</u> 15 ml of absolute ether and 2 drops of pyridine.
$[Cu(C_5H_5N)_2](SCN)_2$	<u>solution 1</u> 100 ml of water containing 0.3g of NH_4SCN and 0.3 ml of pyridine <u>solution 2</u> 80 ml of 95% alcohol, 19.2 ml of water, 0.8 ml of pyridine, and 0.5 g of NH_4SCN <u>solution 3</u> 10 ml of absolute alcohol and 2 drops of pyridine. <u>solution 4</u> 20 ml of absolute ether and 2 drops of pyridine.

๕.๖ สาเหตุที่ทำให้เกิดการ shifts ของ bands ต่างๆ ใน ir spectra

การ shifts ของ bands ใน ir spectra อาจเนื่องมาจากสาเหตุดังต่อไปนี้

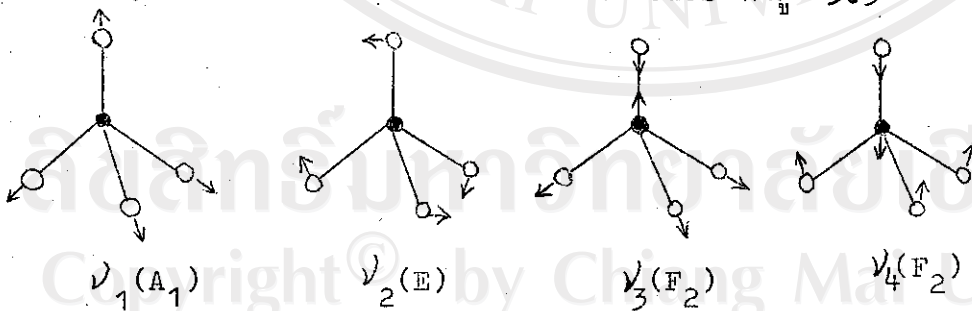
- ผลที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะ
- ผลที่เกิดจากตัวทำละลาย
- ผลของไฮโดรเจนบอนด
- ผลที่เกิดจาก มวล และการ coupling
- ผลที่เกิดจาก strain
- ผลทางไฟฟ้า
- ผลที่เกิดจาก site และ symmetry

๕.๗ โครงสร้างของ oxyanion เมื่ออยู่ในสถานะต่างกัน

ในการอธิบายการ coordinate ของ oxyanion ได้ใช้ ir spectra ในช่วง $1,000-1,500 \text{ cm}^{-1}$ เพื่อศึกษา

๕.๗.๑ Sulphate ion (26,27)

free sulphate ion จะมีโครงสร้างเป็น tetrahedral และมี T_d symmetry ประกอบด้วย 4 vibrational modes ดังรูป 5.3



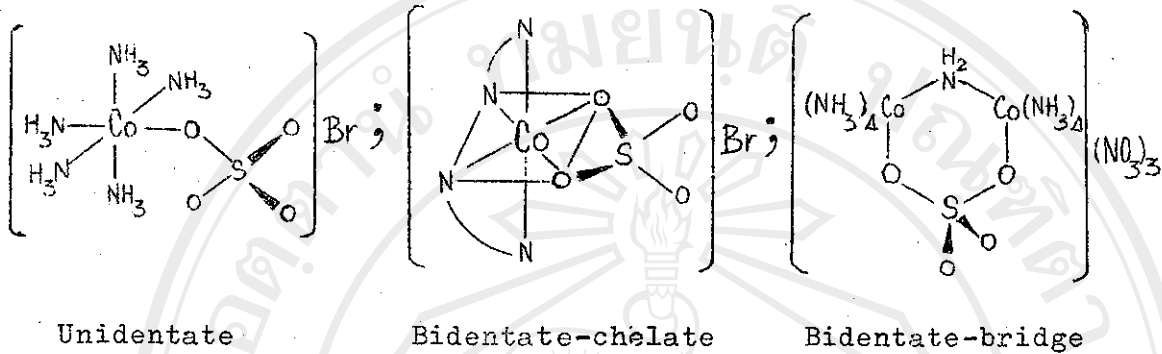
● = S หรือ Cl ; ○ = O

รูปที่ 5.3 แสดง normal modes ของการ vibrate ของ tetrahedral

ทั้ง 4 Vibrations เป็น Raman active

ν_3 & ν_4 เป็น ir active

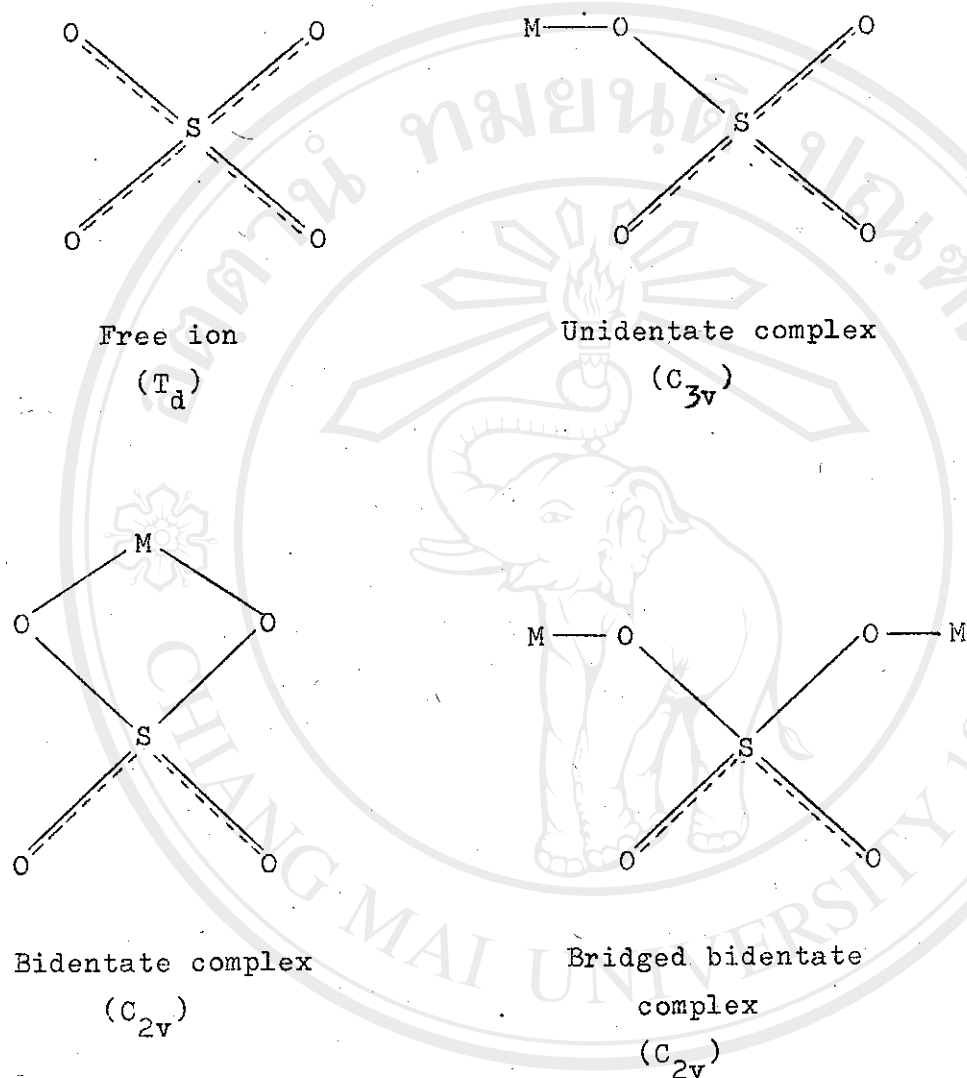
ในสารประกอบเชิงซ้อนที่มี sulphate ion จะจับกับโลหะได้ 3 แบบคือ unidentate, bidentate-chelate หรือ bidentate-bridge ดังรูป 5.4



รูปที่ 5.4 แสดงตัวอย่างโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนเมื่อมี sulphate ion เป็น ligand (๒๑)

ในการ coordinate จะทำให้ symmetry ของ sulphate ion ลดต่ำลง ถ้าเป็นแบบ unidentate bond S-O ที่ออกซิเจนจับกับโลหะจะยาวกว่า 3(S-O) bonds ซึ่งผลนี้ทำให้ symmetry ของมันลดต่ำลงเป็น C_{3v} และ M-O-S chain จะ bent

ถ้าเป็นแบบ bidentate จะมี symmetry ต่ำลงไปอีกเป็น C_{2v} แสดงความแตกต่างของแต่ละ symmetry ในรูปที่ 5.5 และแสดงความสัมพันธ์ของ symmetry ต่างๆ ในตารางที่ 5.5



รูปที่ 5.5 แสดงลักษณะการเปลี่ยน symmetry ของ sulphate ion ในโครงสร้างต่างๆ

ตารางที่ 5.5 แสดงความสัมพันธ์ของชนิด และ Activities ของ Stretching Mode ของ $\text{SO}_4^{=}$ ion

State of $\text{SO}_4^{=}$	Effective symmetry	Types and activities of modes			
		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
Uncoord.	T_d	$A_1(R)$	$E(R)$	$F_2(I,R)$	$F_2(I,R)$
Unidentate	C_{3v}	$A_1(I,R)$	$E(I,R)$	$A_1(I,R) + E(I,R)$	$A_1(I,R) + E(I,R)$
Bidentate	C_{2v}	$A_1(I,R)$	$A_1(I,R) + A_2(R)$	$A_1(I,R) + B_1(I,R) + B_2(I,R)$	$A_1(I,R) + B_1(I,R) + B_2(I,R)$

หมายเหตุ

I = infrared active

R = Raman active

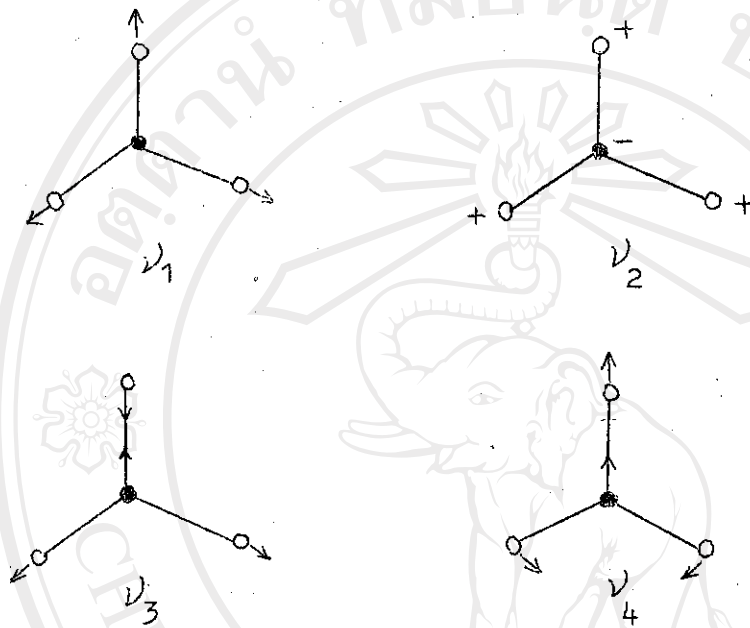
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

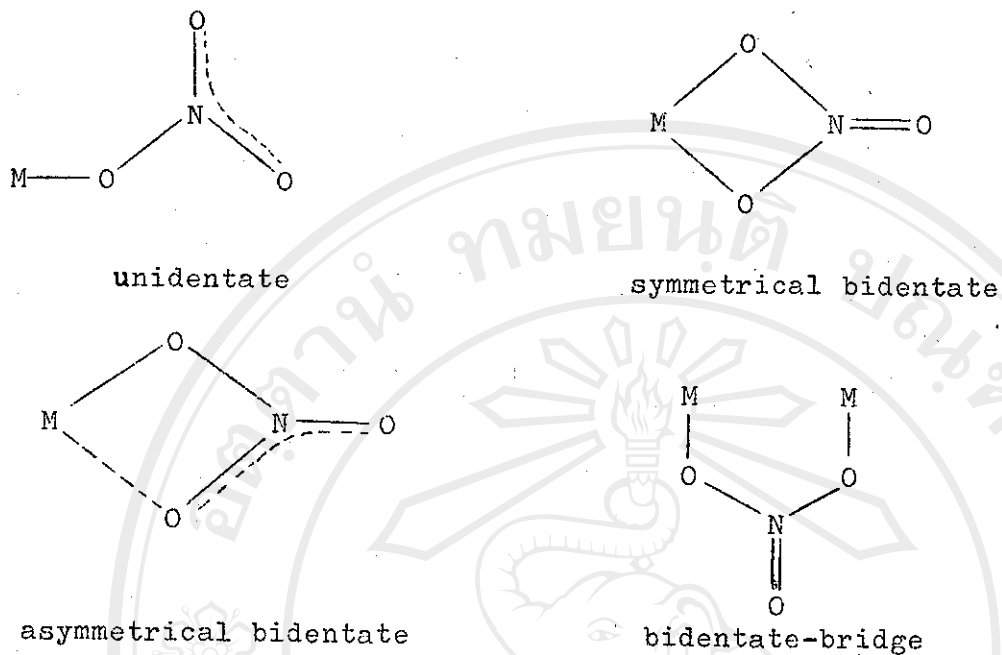
๕.๓.๒ Nitrate ion (๒๖)

สารประกอบเชิงซ้อนของ nitrate มีการศึกษามากโดยเฉพาะพวกที่มีโครงสร้างเป็น unidentate และ bidentate กรณี free ion เป็น D_{3h} symmetry ดังรูปที่ 5.6



รูปที่ 5.6 แสดง normal modes ของการ vibrate ของไนเตรตไอออน

กรณี doubly degenerate N-O stretching mode จะให้ band ที่แข็งแรงประมาณ 1390 cm^{-1} และมี 2 ir active deformation mode ซึ่ง 1 band ในจำนวนนี้จะเป็น doubly degenerate ที่ตำแหน่ง 830 cm^{-1} และ 720 cm^{-1} เมื่อ nitrate ion เข้าจับกับโลหะในสารประกอบเชิงซ้อนจะปรากฏโครงสร้างได้ 4 แบบดังรูปที่ 5.7



รูปที่ 5.7 แสดงโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนของไนเตรตไอออน

ในการ coordinated จะทำให้ symmetry ของ ligand ลดต่ำลงเป็น C_{2v} และเนื่องจาก coordinated nitrate ion มี symmetry อย่างเดียวกันและมี ir active vibration mode จำนวนเท่ากัน ดังนั้นการพิจารณาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดย ligand จับกับโลหะแบบใด ต้องพิจารณาค่าแห่งของ bands เป็นสำคัญ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

๕.๗.๓ Perchlorate ion

ใน free ion จะมี T_d symmetry เช่นเดียวกับ SO_4^{2-} โดยปกติแล้ว perchlorate ion มักไม่ค่อยเข้าจับกับโลหะในสารประกอบเชิงซ้อน แต่จากหลักฐานทาง X-ray ปรากฏว่ามีสารประกอบเชิงซ้อนบางตัวที่ ClO_4^- เข้าไปจับอยู่ เช่น $(CH_3)_3SnClO_4$, $Co(CH_3SCH_2CH_2SCH_3)_2(ClO_4)_2$ เป็นต้น

กรณี free ion จะให้ Cl-O stretching mode เกิดที่ตำแหน่งประมาณ $1,110\text{ cm}^{-1}$ และเป็น broad band ส่วน weak band จะพบที่ประมาณ 980 cm^{-1} เป็น infrared forbidden

Unidentate ClO_4^- มี 3 bands ที่ประมาณ $1,120\text{ cm}^{-1}$, $1,040\text{ cm}^{-1}$ และ 920 cm^{-1}

Bidentate bridge มี 4 bands ที่ $1,200\text{ cm}^{-1}$, $1,100\text{ cm}^{-1}$, $1,000\text{ cm}^{-1}$, และ 900 cm^{-1} ส่วน bidentate chelate perchlorate ยังไม่เคยปรากฏ

ลักษณะต่างๆ เมื่อเข้าจับกับโลหะในสารประกอบเชิงซ้อนจะคล้ายคลึงกับ SO_4^{2-} และจะทำให้ symmetry ของ ligand ลดต่ำลงเป็น C_{3v} และ C_{2v} ในที่สุดจึงแสดงให้เห็นข้อแตกต่างของแต่ละโครงสร้างได้จากการ shift ของ bands

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

๕.๒ ลักษณะโครงสร้างของ Nickel(II), Cobalt(II) และ Copper(II)

๕.๒.๑ Ni(II) d⁸

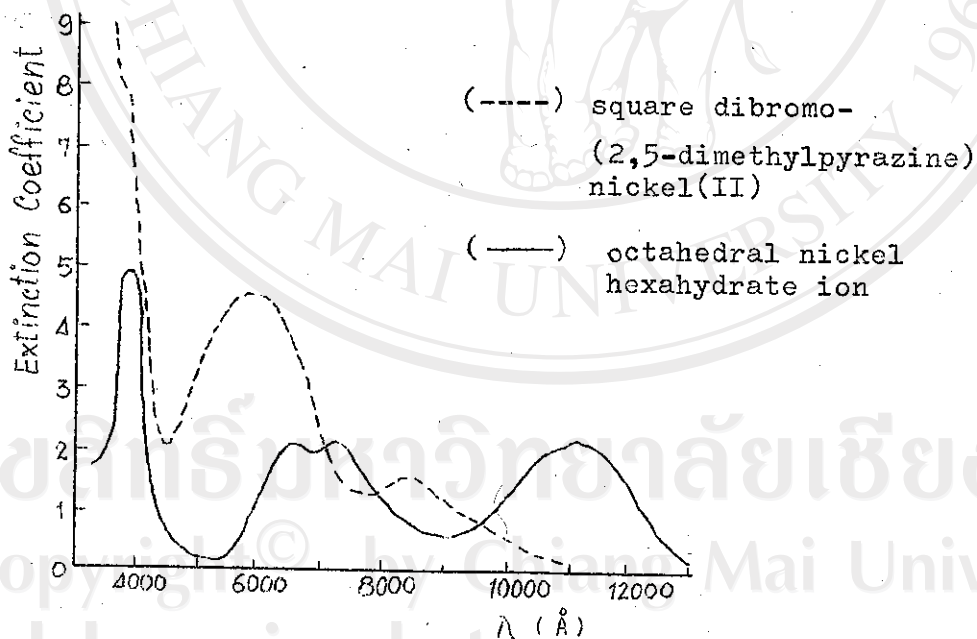
Ni(II) สามารถจับกับ ligand เกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้หลายอย่าง ซึ่งจะมี Coordination number 4, 5 และ 6 โดยมีโครงสร้างทั่วไปเป็น octahedral, trigonal bipyramidal, square pyramidal, tetrahedral และ square planar

Complexes ที่มี coordination number = 6 จะมีโครงสร้างเป็น octahedral ซึ่งสังเกตได้จาก d-d allowed transition 3 bands (ดังรูปที่ 5.8) ต่อไปนี้คือ

${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{2g}$ เกิดในช่วง 7,000-13,000 cm⁻¹

${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$ เกิดในช่วง 11,000-20,000 cm⁻¹

${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}(P)$ เกิดในช่วง 19,000-27,000 cm⁻¹



รูปที่ 5.8 แสดง Absorption spectra ของ Nickel(II) complex

นอกจากนี้ยังปรากฏ band ที่เป็น forbidden จำนวน 2 bands
จาก ${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^1E_g$ และ ${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$

ในการสังเกต bands อาจมีการ transition ไปยัง 1E_g ซึ่งจะ
interact กับ transition ไปยัง ${}^3T_{1g}(F)$ เป็นเหตุให้เกิด spin-
orbit coupling และ band ที่เกิดการ split (32)

Complexes ที่มี coordination number = 4 จะมีโครงสร้างเป็นได้ทั้ง tetra-
hedral และ square planar

ในกรณีที่เป็น tetrahedral

โดยทั่วไป tetrahedral ของ Nickel(II) complexes จะให้
d-d allowed transition bands คือ

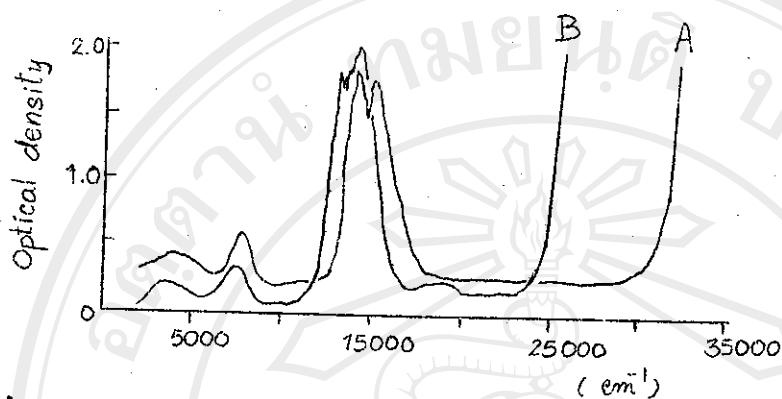
${}^3T_1 \longrightarrow {}^3T_1(P)$	ν_3 เกิดที่ประมาณ 16,000 cm^{-1}
${}^3T_1 \longrightarrow {}^3A_2$	ν_2 เกิดที่ประมาณ 8,000 cm^{-1}
${}^3T_1 \longrightarrow {}^3T_2$	ν_1 เกิดที่ประมาณ 20,000 cm^{-1}

นอกจากนี้ยังปรากฏ spin forbidden transition อีก 2 bands
คือ ${}^3T_1 \longrightarrow {}^1D$ และ ${}^3T_1 \longrightarrow {}^1G$ ดังรูปที่ 5.9

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

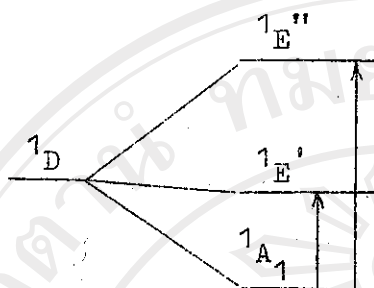


รูปที่ 5.9 แสดง Absorption spectra ของ tetrahedral NiX_4^{2-} species ใน Cs_2ZnX_4 ที่อุณหภูมิห้อง (20°C)
(A) = Cl, (B) = Br

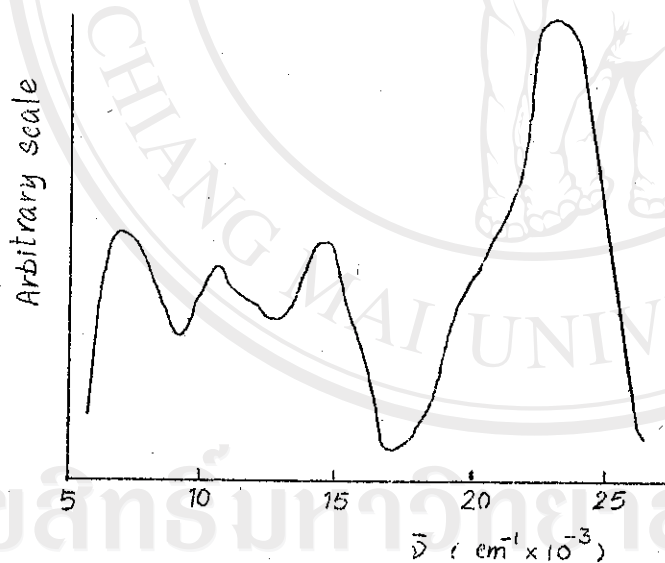
ในกรณีที่เป็ square planar

สารประกอบเชิงซ้อนที่เป็น square planar มักมีสีส้มหรือสีแดง โดยส่วนใหญ่จะให้ strong absorption bands ในช่วงระหว่าง $15,000\text{--}25,000\text{ cm}^{-1}$ และ $23,000\text{--}30,000\text{ cm}^{-1}$ และจะไม่มี bands เกิดที่ต่ำกว่า $10,000\text{ cm}^{-1}$

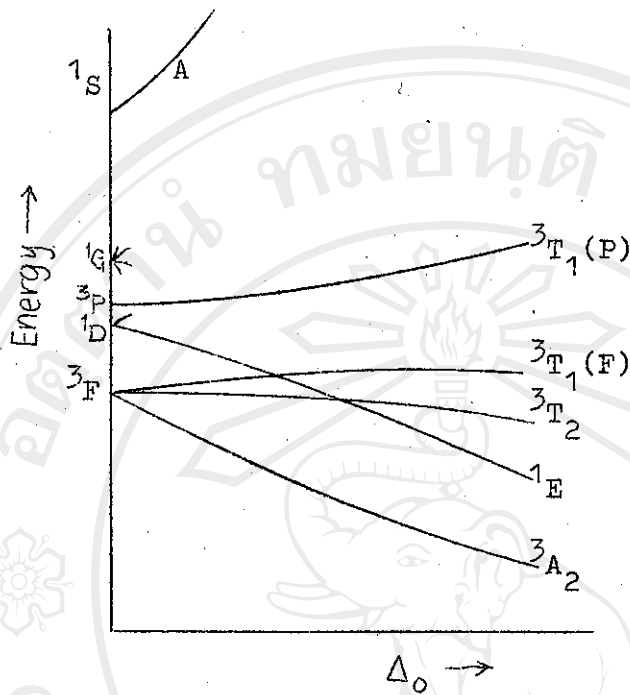
Complexes ที่มี coordination number = 5 จะมีโครงสร้างเป็น trigonal bipyramidal ซึ่งปรากฏทั้งใน low และ high spin complexes ดังรูป 5.10



รูปที่ 5.10 แสดง Energy level diagram สำหรับ d^8 ion ใน trigonal bipyramidal (D_{3h}) environment



รูปที่ 5.11 แสดง reflectance spectra ของ 5 CN trigonal bipyramidal $Ni(Me_6tren)Cl^+$



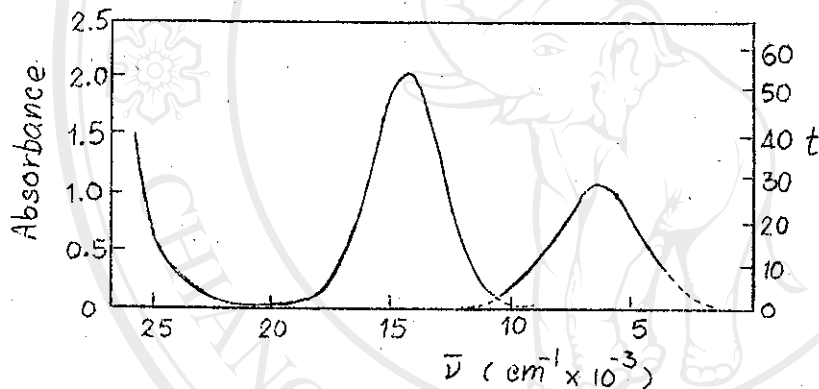
รูปที่ 5.12 แสดงระดับของพลังงานของ d^8 ion ใน octahedral field

ในการหาค่า μ_{eff} ของ octahedral มีค่า 2.9-3.4 B.M. ขึ้นอยู่กับขนาดการ split ของ d orbital (29) และใน tetrahedral ให้ μ_{eff} มีค่าเท่ากับ 3.5-4.0 B.M. ในขณะที่ distorted tetrahedral ให้ μ_{eff} มีค่าเท่ากับ 3.0-3.5 B.M. ซึ่งอยู่ในช่วงเดียวกับของ octahedral ส่วน square planar เป็น diamagnetic

๕.๕.๒ Cu(II) d⁹

Cu(II) d⁹ เป็น dipositive state ซึ่งพบมากในธรรมชาติมี ground state เป็น ²D และจะ split เป็น ²T_{2g} และ ²E_{2g} เมื่ออยู่ใน octahedral และ tetrahedral field

ในกรณีของ octahedral จะมี ground state เป็น ²E_{2g} โดยปกติแล้วรูปร่างที่เป็น regular octahedral เกิดจากเนื่องจาก Jahn-Teller effect จะให้ bands ที่ซ้อนทับกัน 3 bands ที่ตำแหน่งประมาณ 16,000 cm⁻¹ ดังรูปที่ 5.13

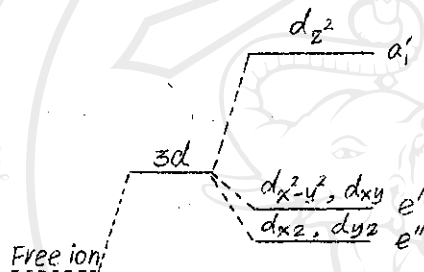
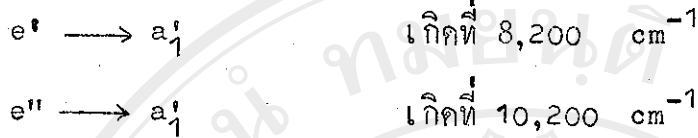


รูปที่ 5.13 แสดง Absorption spectra ของ crystal ของ
Cu(dipy)3Br2.6H2O

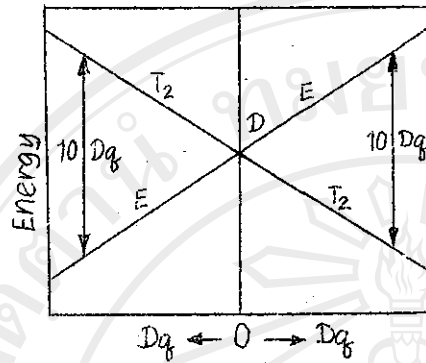
tetrahedral complexes มี ground state เป็น ²T₂ มักให้ band ที่ broad มากที่อุณหภูมิห้อง (20 °C) 1 band ใกล้ๆ ช่วง near ir เช่น Cs2CuCl4 ให้ spectra ที่ 9,000 cm⁻¹ ซึ่งเกิดจาก d-d transition ของ ²T₂ → ²E₂ ถ้าเป็น square planar จะให้ band

เป็นช่วงระหว่าง 10,900 และ 14,300 cm^{-1} เช่น $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_4$

สารประกอบเชิงซ้อนที่มี coordination number = 5 จะมีโครงสร้างเป็น trigonal bipyramidal เช่น CuCl_5^{3-} ion ใน $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \cdot \text{CuCl}_5$ ใน D_{3h} symmetry ให้ absorption bands 2 ชุด (ดังรูปที่ 5.14)



รูปที่ 5.14 แสดงการ split ของ d-orbital สำหรับ trigonal bipyramidal ใน D_{3h}



T_d	O_h	T_d	O_h
d^1	d^4	d^4	d^1
d^6	d^9	d^9	d^6

รูปที่ 5.15 แสดงการ split ของ d-orbital ใน high spin d^1 , d^4 , d^6 และ d^9 ion ใน octahedral และ tetrahedral field

๕.๒.๓ $Co(II) d^7$

$Co(II) d^7$ สามารถเกิดโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนได้หลายแบบ ที่พบบ่อยคือ octahedral และ tetrahedral และที่สำคัญ $Co(II)$ สามารถเกิด tetrahedral complex ได้ดีกว่า ion ของโลหะทรานซิชันอื่นๆ ในบางครั้ง $Co(II)$ จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีโครงสร้างแบบ tetrahedral และ octahedral ซึ่งอยู่ในสภาวะสมดุลซึ่งกันและกัน เช่น



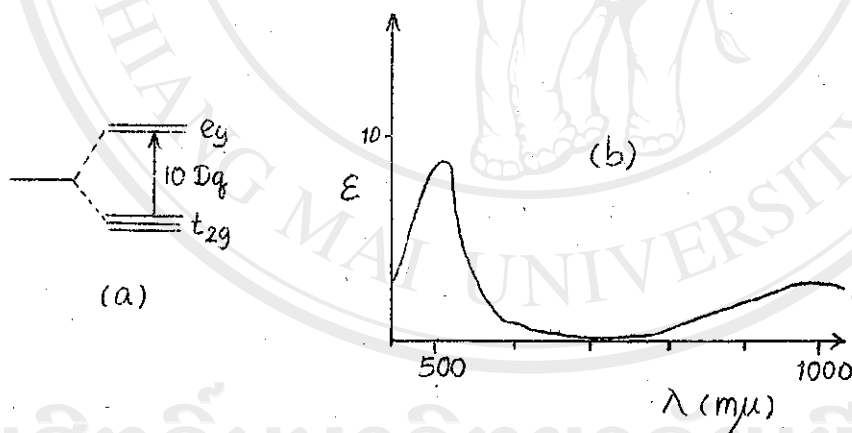
ใน high spin ปรากฏว่า $\text{Co(II)} d^7$ มี unpaired electron 3 ตัว เราจะต้องพิจารณาถึง degeneracy ของ 3d orbitals จะเปลี่ยนแปลงไปอย่างไรเมื่ออยู่ใน field ของ ligand ที่มา form complexes

สารประกอบเชิงซ้อนที่มี coordination number = 6 จะมีโครงสร้างเป็น octahedral พบว่า d-orbital จะ split ใน octahedral field ดังรูป 5.16(a) และมีการ transition ของ electron จาก t_{2g} ไปยัง e_g orbital โดยทั่วไปใน spectroscopic จะให้ absorption band อยู่ 2 ช่วง (7,8) คือ



ทั้ง 2 band นี้จะอยู่ห่างกันประมาณ $15,400 \text{ cm}^{-1}$ (33) ดังรูป 5.16

(b)



ϵ = molar extinction coefficient

รูปที่ 5.16 (a) การ split ของ d orbital เมื่ออยู่ใน octahedral field (b) แสดงตำแหน่งของ absorption band ของ Co(II) complex ที่มีโครงสร้างเป็น octahedral

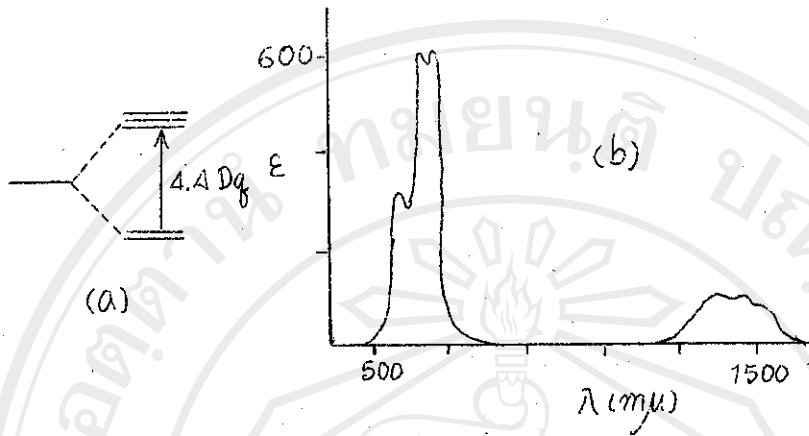
นอกจากนี้ยังเกิด ${}^4T_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g}$ transition แต่มักไม่ปรากฏ band ให้เห็น

สารประกอบเชิงซ้อนที่มี coordination number = 4 มักพบมีโครงสร้างเป็น tetrahedral ซึ่ง d-orbital ใน tetrahedral field จะ split ดังรูป 5.17 (a) ซึ่งตรงกันข้ามกับใน octahedral field และมีการ transfer ของ electron จาก ${}^4A_2 \longrightarrow {}^4T_2(F)$ ซึ่งอยู่ในช่วง ir และ ${}^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1(P)$ ซึ่งอยู่ในช่วง VIS

โดยมีพลังงานต่างกันประมาณ $15,000\text{ cm}^{-1}$

ตำแหน่งของทั้ง 2 bands จะ shifts ไปยังช่วงคลื่นที่ยาวกว่า เนื่องจากใน tetrahedral field นั้น d-orbital split ใต้อยเมื่อ ligand เป็นชนิดเดียวกัน ตัวอย่างเช่น octahedral complex ของ Co(II) กับ H_2O มี bands ใน VIS ที่ $20,000\text{ cm}^{-1}$ ในขณะที่เดียวกันใน tetrahedral ให้ bands ที่ $16,666\text{ cm}^{-1}$ ตำแหน่งของ bands ใน tetrahedral complexes จะ shift ไปตาม field strength ของ ligands และในทำนองเดียวกัน octahedral complexes จะ shifts ไปตาม spectrochemical series ลักษณะของ bands ใน tetrahedral ดังรูปที่ 5.17(b) จะสังเกตการ split ของ band ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจาก spin-orbit coupling ได้

ส่วน geometries อื่นๆ ที่เป็นไปได้คือ distortion จาก octahedral และ tetrahedral ถ้าเป็น 5 coordination complex จะมีโครงสร้างเป็น square pyramid และ trigonal bipyramid (33)



ϵ = molar extinction coefficient

รูปที่ 5.17 (a) แสดงการ split ของ d-orbital ใน tetrahedral field และ (b) แสดงการ transition ที่พบใน absorption spectra

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

ตัวอย่างของสารประกอบเชิงซ้อนต่างๆ ของ Co(II) พร้อมทั้ง
absorption maxima แสดงในตารางที่ 5.6

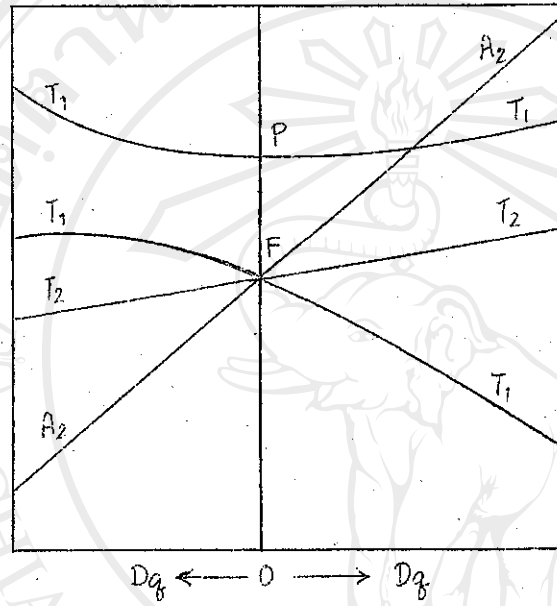
ตารางที่ 5.6 แสดง spectra ของสารประกอบเชิงซ้อนของ Co(II)

Complex	Absorption maxima nm	Molar extinction Coefficient, visible
	(a) Octahedral	
$\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}$	510, 1200	4.5
$\text{Co(NH}_3)_6^{2+}$	490, 1000	8.0
Co(edta)^-	500, 1100	6.0
	(b) Tetragonal	
$\text{Co(H}_2\text{O)}_2\text{Cl}_2$ (solid)	525, 625 ir	ไม่ปรากฏค่าแน่นอน
$\text{Co(H}_2\text{O)}_4(\text{NH}_3)_2$	500, >1000	9.0
	(c) Tetrahedral	
CoCl_4^-	700, (630), $\approx$ 1800	625.0
Co(CNS)_4^-	615, 1280	650.0
Co(dipyridyl)Cl_2	653, (573)	485.0

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved



T_d	O_h	T_d	O_h
d^2	d^3	d^3	d^2
d^7	d^8	d^8	d^7

รูปที่ 5.18 "Orgel diagram" แสดง high spin energy level สำหรับ d^2 , d^3 , d^7 และ d^8 ใน octahedral และ tetrahedral fields

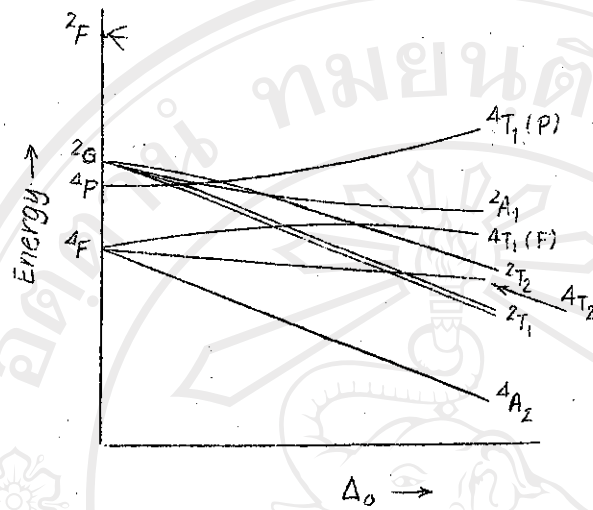
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

ตารางที่ 5.7 แสดงความสัมพันธ์ของระบบพลังงานสำหรับ d^n configurations ใน

Octahedral และ Tetrahedral Crystal Fields

Octahedral d^1 and Tetrahedral d^9	Reverse of Octahedral d^9 and Tetrahedral d^1
Octahedral d^2 and Tetrahedral d^8	Reverse of Octahedral d^8 and Tetrahedral d^2
Octahedral d^3 and Tetrahedral d^7	Reverse of Octahedral d^7 and Tetrahedral d^3
Octahedral d^4 and Tetrahedral d^6	Reverse of Octahedral d^6 and Tetrahedral d^4
Octahedral d^5	Identical with Tetrahedral d^5

a "Reverse" หมายถึงระบบพลังงานที่ได้จากการกลับกันของระบบพลังงานใน free ion state



รูปที่ 5.19 แสดงระดับพลังงานใน d^3 ion เมื่ออยู่ใน Octahedral field (เหมือนกับ d^7 ion ใน Tetrahedral field)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved