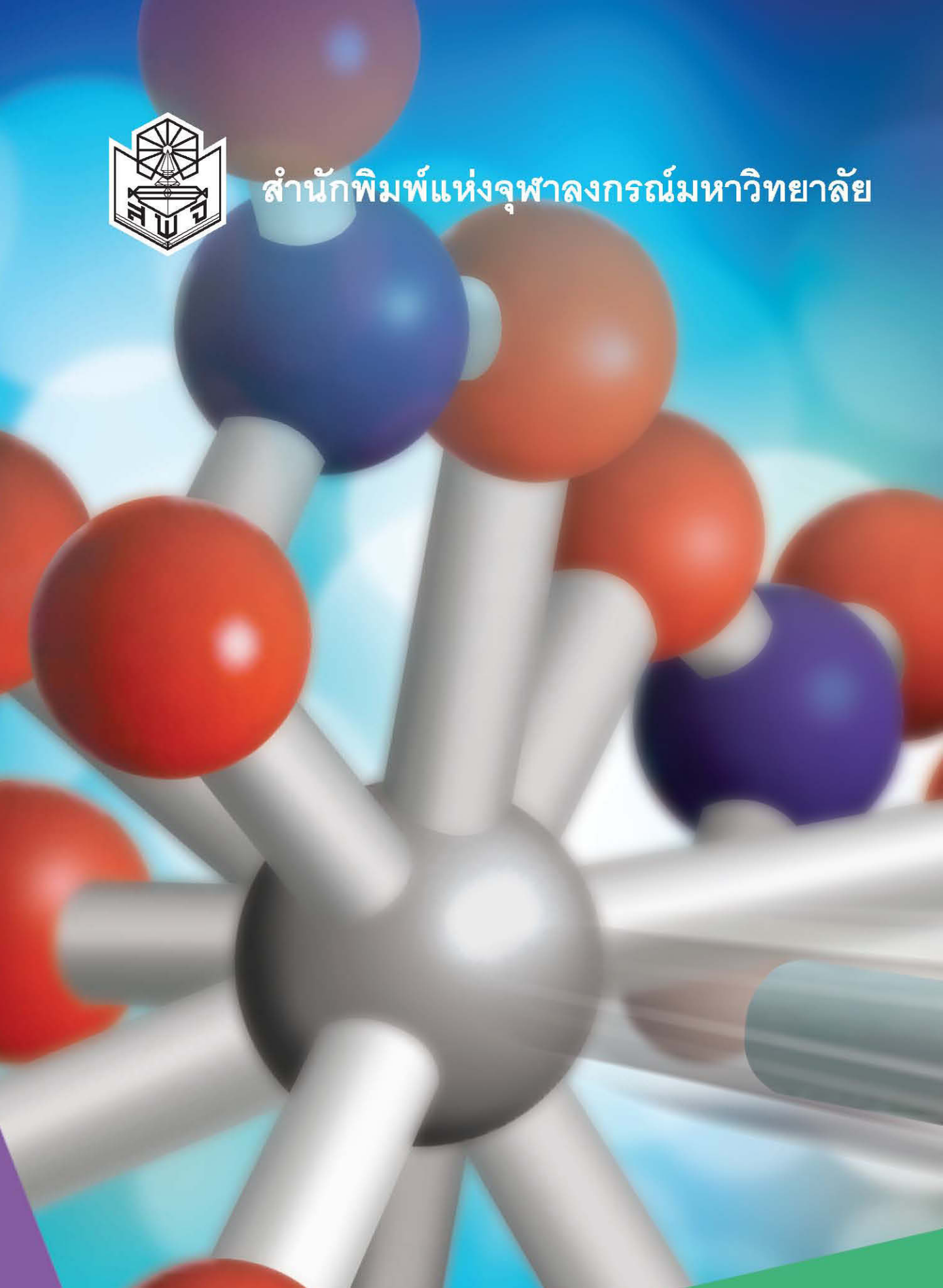




สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



เคมีโคออร์ดิเนชันเบื้องต้น

เคมีโคออร์ดิเนชันเบื้องต้น

ทวีศักดิ์ สุตยอดสุข



สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2557

320.-

ทวีศักดิ์ สุตยอดสุข

เคมีโคออร์ดิเนชันเบื้องต้น / ทวีศักดิ์ สุตยอดสุข

1. สารประกอบโคออร์ดิเนชัน. 2. โลหะทรานซิชัน.

541.2242

ISBN 978-974-03-3188-9

สปจ. 1807



สรรคุณคำวิชาการ ผู้สังคม

www.ChulaPress.com

Knowledge to All

ลิขสิทธิ์ของสำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ครั้งที่ 1 จำนวน 1,000 เล่ม พ.ศ. 2557

การผลิตและการลอกเลียนหนังสือเล่มนี้ไม่ว่ารูปแบบใดทั้งสิ้น

ต้องได้รับอนุญาตเป็นลายลักษณ์อักษรจากสำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผู้จัดทำนาย ศูนย์หนังสือจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ถนนพญาไท เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

สาขา

ศาลาพระเกี้ยว โทร. 0-2218-7000-3 โทรสาร 0-2255-4441

สยามสแควร์ โทร. 0-2218-9881-2 โทรสาร 0-2254-9495

ม.นเรศวร จ. พิษณุโลก โทร. 0-5526-0162-4 โทรสาร 0-5526-0165

ม.เทคโนโลยีสุรนารี จ. นครราชสีมา โทร. 0-4421-6131-4 โทรสาร 0-4421-6135

ม.บูรพา จ. ชลบุรี โทร. 0-3839-4855-9 โทรสาร 0-3839-3239

โรงเรียนนายร้อย จปร. จ. นครนายก โทร. 0-3739-3023 โทรสาร 0-3739-3023

ม.พะเยา จ. พะเยา โทร. 0-5446-6799-800 โทรสาร 0-5446-6798

จัตุรัสจามจุรี (CHAMCHURI SQUARE) ชั้น 4 โทร. 0-2160-5301-2 โทรสาร 0-2160-5304

รัตนนิเบศร์ (แยกแคราย) โทร. 0-2950-5408-9 โทรสาร 0-2950-5405

Call Center (จัดส่งทั่วประเทศ) โทร. 0-2255-4433 <http://www.chulabook.com>

และเครือข่าย

ร้านค้า, หนังสือเข้าชั้นเรียน ติดต่อแผนกขายส่ง สาขารัตนนิเบศร์ (แยกแคราย) โทร. 0-2950-5408-9

โทรสาร 0-2950-5405

กองบรรณาธิการ : จุฑามาต ตังจิตทวีชัย

พิสูจน์อักษร : ปุณณิสา บุญเปี่ยม

ออกแบบปก : ห้างหุ้นส่วนจำกัด ขอบและทำ

ออกแบบรูปเล่ม : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ทวีศักดิ์ สุตยอดสุข

พิมพ์ที่ : บริษัท วี.พรินท์ (1991) จำกัด โทร. 0-2451-3010 โทรสาร 0-2451-3014

คำนำ

หนังสือเล่มนี้เรียบเรียงขึ้นจากเอกสารประกอบการสอนวิชา 1102 241 เคมีอินทรีย์ 2 สำหรับนักศึกษาชั้นปีที่ 2 ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ซึ่งผู้เขียนได้สอนในหัวข้อธาตุแทรนซิชัน สารประกอบโคออร์ดิเนชัน ทฤษฎีพันธะและอิเล็กทรอนิกส์สเปกตรัมของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน ในหนังสือเล่มนี้ได้เพิ่มเนื้อหาในหัวข้อสมบัติแม่เหล็ก เสถียรภาพเชิงจลนศาสตร์และเชิงเทอร์โมไดนามิกส์และวิธีสังเคราะห์สารประกอบโคออร์ดิเนชัน หนังสือเล่มนี้ใช้แผนภาพช่วยในการอธิบายเนื้อหา รวมทั้งมีตัวอย่างและแบบฝึกหัดท้ายบทเพื่อให้ผู้อ่านได้ทบทวนและเข้าใจเคมีโคออร์ดิเนชันได้ง่ายยิ่งขึ้น

ผู้เรียบเรียงหวังว่าหนังสือเล่มนี้คงเป็นประโยชน์เสริมความรู้ความเข้าใจของนักศึกษาและผู้สนใจทั่วไปได้ดียิ่งขึ้น อนึ่ง หนังสืออาจมีความบกพร่องอยู่บ้างทางผู้เรียบเรียงหวังว่าจะมีโอกาสปรับปรุงให้ดียิ่งขึ้นไปในโอกาสต่อไป

ขอขอบพระคุณผู้มีส่วนเกี่ยวข้องทุกท่านที่ทำให้หนังสือเล่มนี้สำเร็จลุล่วงได้ ขอขอบคุณครอบครัวที่ให้การกำลังใจเสมอมา ประโยชน์และความดีอันเกิดจากหนังสือเล่มนี้ขอมอบแด่บิดามารดา ครู-อาจารย์ และครอบครัวของผู้เรียบเรียง

ทวีศักดิ์ สูดยอดสุข

มกราคม 2557

สารบัญ

หน้า

คำนำ

1. บทนำ.....	1
1.1 ธาตุแตรนชิชั้น	1
1.2 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุแตรนชิชั้น.....	2
แบบฝึกหัดท้ายบท.....	9
2. สารประกอบโคออร์ดิเนชัน	11
2.1 สารประกอบโคออร์ดิเนชัน.....	11
2.2 ลิแกนด์.....	15
2.2.1 การจำแนกชนิดของลิแกนด์ตามประจุฟอร์มอล.....	15
2.2.2 การเรียกชื่อลิแกนด์.....	16
2.2.3 การจำแนกชนิดของลิแกนด์ตามจำนวนอะตอมผู้ให้.....	18
2.2.4 การจำแนกชนิดของลิแกนด์ตามลักษณะการก่อกวนกับโลหะอะตอมกลาง	21
2.3 การเรียกชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชัน	26
2.4 การเขียนสูตรโมเลกุลสารประกอบโคออร์ดิเนชัน	32
2.5 โครงสร้างเรขาคณิตของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน.....	34
2.6 ไอโซเมอร์ของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน.....	42
2.6.1 ไอโซเมอร์โครงสร้าง	42

2.6.2 สเตอริโอไอโซเมอร์.....	45
แบบฝึกหัดท้ายบท.....	50
3. ทฤษฎีสำหรับสารประกอบโคออร์ดิเนชัน	55
3.1 ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์.....	55
3.1.1 ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์สำหรับสารประกอบโคออร์ดิเนชัน.....	60
3.1.2 ข้อจำกัดของทฤษฎีพันธะวาเลนซ์	65
3.2 ทฤษฎีสถานะผลึก.....	65
3.2.1 สถานะผลึกออกทะฮีดรัล	67
3.2.2 การจัดเรียงอิเล็กตรอน d^n ภายใต้สถานะผลึกออกทะฮีดรัล.....	69
3.2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อพลังงานการแยกสถานะผลึกออกทะฮีดรัล Δ_{oct}	76
3.2.4 สถานะผลึกเททระฮีดรัล	77
3.2.5 สถานะผลึกอื่น ๆ.....	79
3.2.6 การบิดเบี้ยวจาห์น-เทลเลอร์.....	81
3.2.7 ข้อจำกัดของทฤษฎีสถานะผลึก	84
3.3 ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล.....	84
3.3.1 สารประกอบโคออร์ดิเนชันออกทะฮีดรัลที่มีเฉพาะพันธะซิกมา	86
3.3.2 สารประกอบโคออร์ดิเนชันออกทะฮีดรัลที่มีพันธะไพร่วม	91
3.3.3 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลสำหรับสารประกอบโคออร์ดิเนชันเททระฮีดรัล	96
แบบฝึกหัดท้ายบท.....	97
4. อิเล็กทรอนิกส์สเปกตรัมของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน	101
4.1 สเปกโทรสโกปี	101
4.1.1 เทคนิคการดูดกลืนแสง	104

4.1.2 การวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงโดยสเปกโตรโฟโตมิเตอร์	106
4.2 ออร์บิทัลเชิงอะตอมและสัญลักษณ์เทอม	111
4.3 การคู่ควบสปิน-ออร์บิต.....	115
4.3.1 การคู่ควบรีเซลล์-ซอนเดอร์ส.....	118
4.3.2 การหาสัญลักษณ์เทอม.....	118
4.3.3 ตัวอย่างการหาสัญลักษณ์เทอม	121
4.3.4 การหาสัญลักษณ์เทอมสภาวะพื้น.....	125
4.3.5 สเปกตรัลเทอม.....	130
4.3.6 สเปกตรัลเทอมของไอออน d^n ภายใต้สนามผลึกออกทะฮีดรัลแบบอ่อน	131
4.3.7 ความสัมพันธ์ระหว่างสัญลักษณ์เทอมของไอออน d^1 และ d^9	137
4.4 กฎการเลือก	138
4.4.1 กฎการเลือกสปิน.....	139
4.4.2 กฎการเลือกลาพอร์ต	140
4.4.3 การขັดกฎการเลือกลาพอร์ต.....	141
4.5 การถ่ายโอนประจุ	143
4.6 แผนภาพสหสัมพันธ์.....	146
4.6.1 แผนภาพออร์เกิล.....	147
4.6.2 ข้อจำกัดของแผนภาพออร์เกิล.....	151
4.6.3 แผนภาพทานาเบะ-ซูกานู.....	151
4.6.4 การทำนายอิเล็กตรอนิกส์สเปกตรัมของ $[M(OH_2)_6]^{n+}$	156
4.7 ปรากฏการณ์เนฟฟีโลเซติก	165
แบบฝึกหัดท้ายบท	167

5. สมบัติแม่เหล็กของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน	171
5.1 บทนำ	171
5.2 แมกเนโตเคมี.....	185
แบบฝึกหัดท้ายบท.....	193
6. เสถียรภาพของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน	195
6.1 บทนำ	195
6.2 การหาสูตรโมเลกุลของสารประกอบโคออร์ดิเนชันในสารละลาย	196
6.3 ค่าคงที่การเกิด	202
6.4 ปัจจัยที่มีผลต่อเสถียรภาพของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน	208
6.4.1 ขนาดไอออนและประจุของโลหะอะตอมกลาง.....	208
6.4.2 คลาสของโลหะ	209
6.4.3 ผลของซิมไบโอติก	211
6.4.4 ผลของคีเลต	211
6.4.5 ผลของวงแม่โครไฮคลิก	214
6.5 เสถียรภาพเชิงเทอร์โมไดนามิกส์และเชิงจลนศาสตร์.....	216
6.6 ปฏิกิริยาเคมี.....	219
6.6.1 กลไกปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบโคออร์ดิเนชันออกทะฮีดรัล	221
6.6.1.1 กลไกแบบแตกตัว	222
6.6.1.2 กลไกแบบรวมตัว	224
6.6.1.3 กลไกแบบแลกเปลี่ยน.....	229
6.6.1.4 ข้อพิสูจน์การมีอยู่จริงของสารมัธยันตร์ห้าโคออร์ดิเนตและเจ็ดโคออร์ดิเนต.....	230
6.6.1.5 กลไกไฮโดรไลซิสด้วยเบส	231

6.6.1.6 กลไกแบบการสรางคูไอออน	235
6.6.2 ปฏิกริยาการแทนที่ในสารประกอบโคออร์ดิเนชันระดับจัตุรัส.....	236
6.6.2.1 ผลของตำแหน่งทรานส์	238
6.6.3 ปฏิกริยาออกซิเดชัน-รีดักชันหรือปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน	240
6.6.3.1 กลไกแบบเอาเตอร์สเฟียร์	242
6.6.3.2 กลไกแบบอินเนอร์สเฟียร์	243
แบบฝึกหัดท้ายบท	247
7. การสังเคราะห์สารประกอบโคออร์ดิเนชัน	251
7.1 การสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาระหว่างเกลือโลหะทรานซิชันและลิแกนด์.....	251
7.2 การสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาแทนที่ในตัวทำละลายน้ำ	251
7.3 การสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาแทนที่ในตัวทำละลายไม่ใช่น้ำ	255
7.4 การสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาแทนที่โดยไม่ใช้ตัวทำละลาย	257
7.5 การสังเคราะห์โดยปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชัน	258
แบบฝึกหัดท้ายบท	261
ภาคผนวก.....	263
บรรณานุกรม	267
ดัชนี.....	269

1. บทนำ

1.1 ธาตุแทรนซิชัน

ธาตุแทรนซิชัน (Transition elements) เป็นกลุ่มธาตุในตารางธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนบรรจุอยู่ในออร์บิทัล d หรือ f มีสมบัติที่น่าสนใจหลายประการ เช่น มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า สารประกอบของธาตุแทรนซิชันส่วนใหญ่มีสี มีสมบัติแม่เหล็กเป็นพาราแมกเนติก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และเกิดเป็นสารประกอบโคออร์ดิเนชันได้ง่าย คำว่า “แทรนซิชัน” บ่งบอกว่ากลุ่มธาตุเหล่านี้อยู่ในตำแหน่งระหว่างธาตุหลักที่มีสมบัติเป็นโลหะหมู่ 1 และ 2 (ตาม IUPAC proposal 1985) และโลหะหมู่ 13 ถึงหมู่ 18 สามารถแบ่งธาตุแทรนซิชันออกเป็น 5 อนุกรม คือ

(1) ธาตุแทรนซิชันอนุกรมที่ 1 ประกอบด้วยธาตุในคาบ 4 (บางครั้งเรียกว่าธาตุอนุกรม $3d$) จากโลหะสแกนเดียม (Scandium, Sc) ถึงสังกะสี (Zinc, Zn)¹

(2) ธาตุแทรนซิชันอนุกรมที่ 2 (ธาตุอนุกรม $4d$) ประกอบด้วยธาตุในคาบ 5 จากอิตเทรียม (Yttrium, Y) ถึงแคดเมียม (Cadmium, Cd)

(3) ธาตุแทรนซิชันอนุกรมที่ 3 (ธาตุอนุกรม $5d$) ประกอบด้วยธาตุในคาบ 6 จากแลนทานัม (Lanthanum, La) ถึงปรอท (Mercury, Hg)

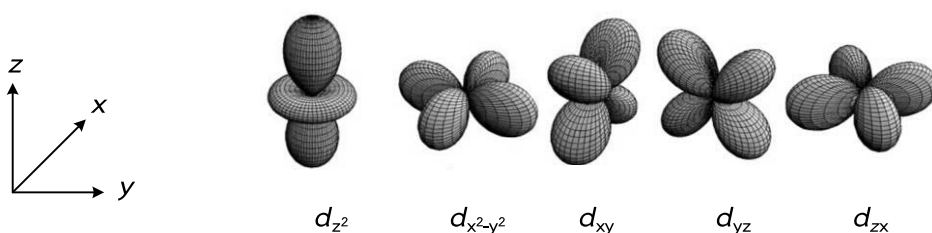
(4) ธาตุอนุกรมแลนทาไนด์ (lanthanide series) จากซีเรียม (Cerium, Ce) ถึงลูทีเชียม (Lutetium, Lu)

(5) ธาตุอนุกรมแอคทิไนด์ (actinide series) จากทอเรียม (Thorium, Th) ถึงลอว์เรนเซียม (Lawrencium, Lr)

ธาตุอนุกรมแลนทาไนด์และอนุกรมแอคทิไนด์รวมเรียกว่า “ธาตุแทรนซิชันชั้นใน (Inner transition elements)” มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนบรรจุอยู่ในออร์บิทัล f แต่ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะธาตุบล็อก d

¹ IUPAC ระบุว่าโลหะแทรนซิชันหรือไอออนของโลหะแทรนซิชันจะต้องมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนบรรจุอยู่ในออร์บิทัล d ไม่เต็ม ดังนั้นกล่าวได้ว่าธาตุในหมู่ 12 (Zn, Cd และ Hg) ไม่ใช่โลหะแทรนซิชัน ธาตุหมู่ 12 มีสมบัติทั่วไปกำลังอยู่ระหว่างธาตุเรพรีเซนเตทีฟกับธาตุแทรนซิชัน

(*d* block elements; มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนบรรจุอยู่ในออร์บิทัล *d*) เท่านั้น รูปที่ 1.1 แสดงรูปร่างออร์บิทัล *d* ประกอบด้วยออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานเท่ากัน 5 ออร์บิทัลย่อย แยกได้เป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มออร์บิทัล 2 ออร์บิทัลที่อยู่บนแนวแกนคาร์ทีเซียนโคออร์ดิเนต (*x*, *y*, *z*) ได้แก่ d_{z^2} และ $d_{x^2-y^2}$ และกลุ่มออร์บิทัลอีก 3 ออร์บิทัลที่วางตัวอยู่ตามแนวระนาบ ได้แก่ d_{zx} d_{yz} และ d_{xy}



รูปที่ 1.1 ออร์บิทัล *d*

1.2 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุแทรนซิชัน

โลหะแทรนซิชันคาบ *n* จัดอิเล็กตรอนวงนอกสุดเป็น $ns^2 (n-1)d^m$ เมื่อ *m* คือ จำนวนอิเล็กตรอน มีค่าตั้งแต่ 1 ถึง 10 ตัวอย่างการจัดอิเล็กตรอนและการจัดเรียงวาเลนซ์อิเล็กตรอนของธาตุแทรนซิชันแสดงดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 ตัวอย่างการจัดวาเลนซ์อิเล็กตรอนของธาตุแทรนซิชัน

คาบ	หมู่	ธาตุ	การจัดอิเล็กตรอน	การเรียงวาเลนซ์อิเล็กตรอนในออร์บิทัล						อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว
				4s	3d					
4	3	Sc	[Ar]4s ² 3d ¹	↑↓	↑					1
	4	Ti	[Ar]4s ² 3d ²	↑↓	↑	↑				2
	5	V	[Ar]4s ² 3d ³	↑↓	↑	↑	↑			3
	6	Cr	[Ar]4s ¹ 3d ⁵	↑	↑	↑	↑	↑	↑	6
	7	Mn	[Ar]4s ² 3d ⁵	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	5
	8	Fe	[Ar]4s ² 3d ⁶	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	4
	9	Co	[Ar]4s ² 3d ⁷	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3
	10	Ni	[Ar]4s ² 3d ⁸	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	2

ตารางที่ 1.1 (ต่อ)

คาบ	หมู่	ธาตุ	การจัดอิเล็กตรอน	การเรียงวาเลนซ์อิเล็กตรอนในออร์บิทัล						อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว
				5s	4d					
4	11	Cu	[Ar]4s ¹ 3d ¹⁰	<u>↑</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	1
	12	Zn	[Ar]4s ² 3d ¹⁰	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	0
5				5s	4d					
	4	Zr	[Kr]5s ² 4d ²	<u>↑↓</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>				2
	6	Mo	[Kr]5s ¹ 4d ⁵	<u>↑</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	6
	8	Ru	[Kr]5s ² 4d ⁶	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	4
	10	Pd	[Kr]4d ¹⁰		<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	0
	11	Ag	[Kr]5s ¹ 4d ¹⁰	<u>↑</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	1
6				6s	5d					
	9	Ir	[Xe]6s ² 5d ⁷	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	3
	10	Pt	[Xe]6s ² 5d ⁸	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	2

การจัดเรียงอิเล็กตรอนอาศัยหลักการเอาฟบาว (Aufbau Principle) บรรจุอิเล็กตรอนในออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานต่ำกว่าให้เต็มก่อนจากนั้นจึงบรรจุอิเล็กตรอนในออร์บิทัลระดับพลังงานสูงขึ้น ใช้หลักกีดกันเพาลี (Pauli Exclusion Principle) 1 ออร์บิทัลย่อยสามารถบรรจุอิเล็กตรอนได้มากที่สุด 2 อิเล็กตรอนเท่านั้นเพราะอิเล็กตรอนคู่นั้นคู่ใดมีเลขควอนตัมทั้งสี่เหมือนกันทุกประการไม่ได้² และใช้กฎของฮุนด์ (Hund's rule) การบรรจุอิเล็กตรอนในออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานเท่ากันต้องบรรจุให้มีอิเล็กตรอนเดี่ยวมากที่สุด เช่น ธาตุแทรนซิชันอนุกรมที่ 1 คาบ 4 จัดเรียงวาเลนซ์อิเล็กตรอน 4s²3d^m ทั้งนี้ยกเว้นในกรณีของ Cr และ Cu ที่จัดวาเลนซ์อิเล็กตรอน 4s¹3d⁵ และ 4s¹3d¹⁰ ตามลำดับเป็นการจัดเรียงแบบบรรจุครึ่ง (half-filled configuration) เป็นการจัดเรียงอิเล็กตรอนที่ทำให้

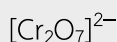
² คู่อิเล็กตรอนสามารถมีเลขควอนตัม n, l, m_l เหมือนกันได้ (หมายความว่าอยู่ในออร์บิทัลเดียวกัน) แต่เลขสปินควอนตัม m_s เหมือนกันไม่ได้ กล่าวคือ อิเล็กตรอนจะต้องเป็นสปินขึ้น ($m_s = 1/2$) หรือสปินลง ($m_s = -1/2$) ดังนั้น 1 ออร์บิทัลมีอิเล็กตรอนบรรจุได้มากที่สุดแค่ 2 อิเล็กตรอนเท่านั้น

อะตอมมีเสถียรภาพมากกว่าการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $4s^23d^4$ หรือ $4s^23d^9$ ตามลำดับ จากตารางที่ 1.1 สังเกตจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนของโลหะทรานซิชันมีค่าเท่าเลขหมู่ของธาตุ เลขออกซิเดชันของไอออนมีค่าเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนที่เสียไป เช่น ไอออน Mn^{7+} มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +7 เกิดจากโลหะ Mn เสียวาเลนซ์อิเล็กตรอนไป 7 อิเล็กตรอน การเกิดไอออนโลหะทรานซิชันจะเสียอิเล็กตรอน $(n+1)s$ ก่อนจากนั้นจึงเสียอิเล็กตรอนจาก nd เช่น Cr^{3+} เสียอิเล็กตรอน $4s$ ก่อนจากนั้นเสียอิเล็กตรอนอีกสองอิเล็กตรอนจาก $3d$ จัดเรียงวาเลนซ์อิเล็กตรอน $4s^03d^3$ เขียนย่อ d^3 โลหะทรานซิชันสามารถมีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า ดังในตารางที่ 1.2 แสดงเลขออกซิเดชันและการจัดวาเลนซ์อิเล็กตรอนของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่ 1

ตารางที่ 1.2 เลขออกซิเดชันและการจัดวาเลนซ์อิเล็กตรอนของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่ 1

เลข ออกซิเดชัน	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
0	$4s^23d^1$	$4s^23d^2$	$4s^23d^3$	$4s^13d^5$	$4s^23d^5$	$4s^23d^6$	$4s^23d^7$	$4s^23d^8$	$4s^13d^{10}$	$4s^23d^{10}$
+1			$4s^13d^3$	d^5	$4s^13d^5$	$4s^13d^6$	$4s^13d^7$	$4s^13d^8$	d^{10}	
+2		d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
+3	d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	
+4		d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6		
+5			d^0	d^1	d^2		d^4			
+6				d^0	d^1	d^2				
+7					d^0					

ตัวอย่าง 1.1 จงระบุเลขออกซิเดชันและจำนวน d อิเล็กตรอนของโลหะทรานซิชันในสารประกอบ $[ML_y]$ ต่อไปนี้



$$\text{เลขออกซิเดชัน} = x \quad \text{เลขออกซิเดชัน} = -2 \rightarrow \text{เลขออกซิเดชันรวม} = 7 \times (-2) = -14$$



$$2x - 14 = -2$$

$$x = (-2 + 14)/2$$

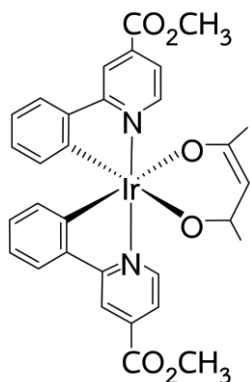
$$= +6$$

เลขออกซิเดชันของ Cr ใน $[Cr_2O_7]^{2-}$ เท่ากับ +6

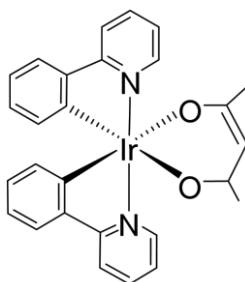
สารประกอบ	L	ประจุของ L	$\therefore$ เลขออกซิเดชันของ M	d อิเล็กตรอน
$[PtCl_2(NH_3)_2]$	Cl^-	1-	} +2	d^8
	NH_3	0		
$[V(CN)_6]^{4-}$	CN^-	1-	+2	d^2
$[Co(H_2NC_2H_4NH_2)_3]^{3+}$	en	0	+3	d^6

โลหะทรานซิชันมีสมบัติที่น่าสนใจหลายประการ ได้แก่ มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า มีสีส้ม เช่น พลอยมีสีแดงเนื่องจากมีไอออน Cr^{3+} เจืออยู่ในผลึกคอร์รันดัม (ผลึก Al_2O_3 บริสุทธิ์ใสไม่มีสี) สารประกอบของโลหะทรานซิชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ส่วนใหญ่มีสมบัติพาราแมกเนติกและเกิดเป็นสารประกอบโคออร์ดิเนชันหรือไอออนเชิงซ้อนได้ง่าย นำไปใช้ประโยชน์ด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น สารประกอบโคออร์ดิเนชันระหว่าง Ir กับ phenylpyridine และ acetylacetonate (1-3) ใช้เป็นสารเรืองแสง (emitting layer, EL) แม่สี (RGB) คือ แดง เขียว น้ำเงิน สำหรับอุปกรณ์ไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ (organic light-emitting diodes, OLEDs) ดังรูปที่ 1.2 สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

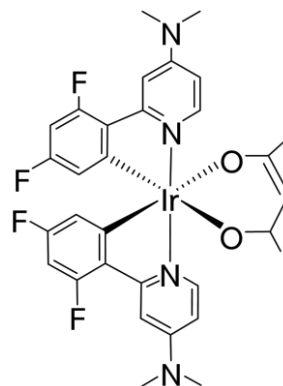
เรืองแสงได้เมื่อให้พลังงานไฟฟ้า เทคโนโลยีที่สามารถพัฒนาต่อไปเป็นจอภาพโทรทัศน์ที่พับงอได้ รวมทั้งอุปกรณ์ไฟส่องสว่างที่มีลักษณะเป็นแผ่นหนาประมาณ 5 มิลลิเมตร



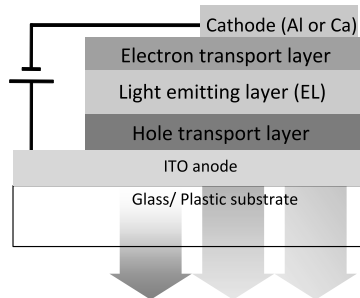
1 เรืองแสงสีแดง



2 เรืองแสงสีเขียว



3 เรืองแสงสีน้ำเงิน



OLEDs

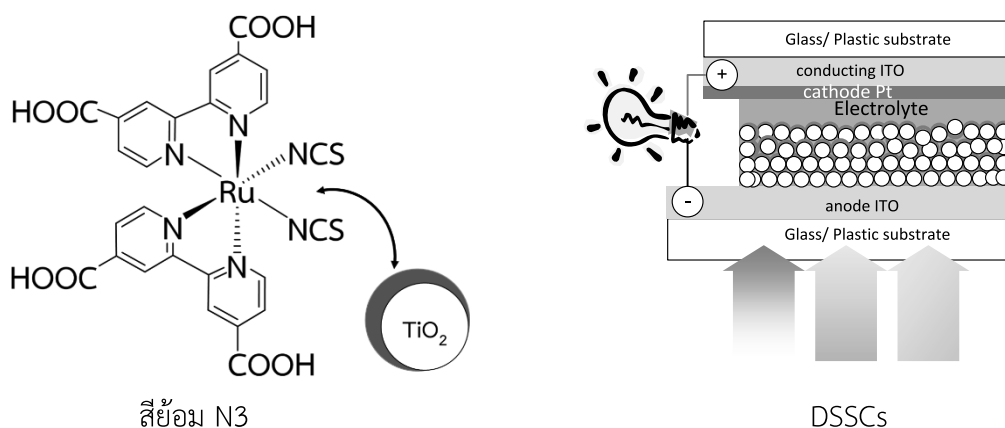


SONY Flexible OLED TV

รูปที่ 1.2 อุปกรณ์ไดโอดสารเรืองแสงอินทรีย์

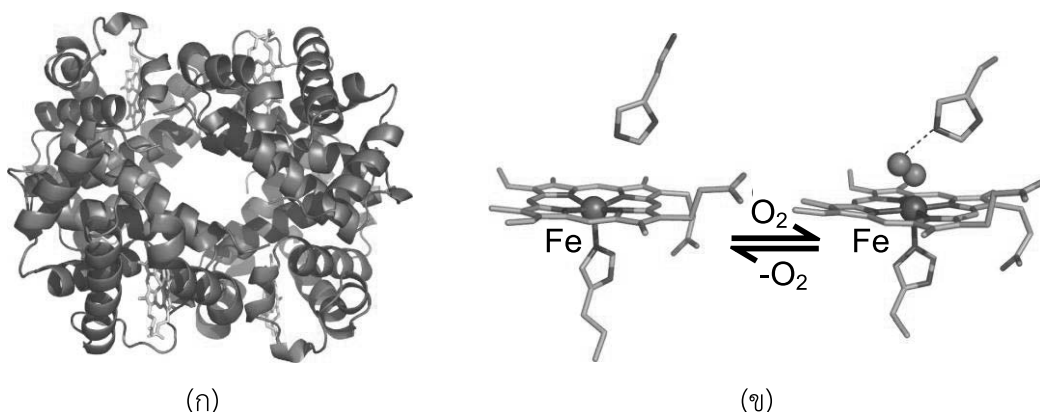
สารประกอบโคออร์ดิเนชัน $cis-[RuL_2(NCS)_2]$ เมื่อ L คือ 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid มีชื่อว่าสีย้อม N3 เป็นสีย้อมไวแสงประสิทธิภาพสูงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (dye-sensitized solar cells, DSSCs) ดังรูปที่ 1.3 สีย้อมไวแสงทำหน้าที่ดูดกลืนแสงอาทิตย์แล้วเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า³

³ อ่านเพิ่มเติมได้ที่ V. Promarak, T. Sudyoadsuk, S. Saengsuwan, and T. Keawin, Dye-sensitized solar cells (DSSCs), *Journal of Ubon Ratchathani University*, 2007, 9(2), 14-31.



รูปที่ 1.3 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

นอกจากนั้นสารประกอบโคออร์ดิเนชันยังเกี่ยวข้องโดยตรงกับการดำรงชีวิตของสิ่งมีชีวิต เช่น ฮีมในเฮโมโกลบินของเซลล์เม็ดเลือดแดงมีสารประกอบโคออร์ดิเนชันของ Fe(II) และวงพอร์ไฟริน (porphyrin) เป็นองค์ประกอบ (รูปที่ 1.4) ทำหน้าที่ลำเลียงก๊าซออกซิเจน



รูปที่ 1.4 (ก) โครงสร้างของเฮโมโกลบิน (ข) การยึดจับโคออร์ดิเนชันก๊าซออกซิเจน

(ที่มา : P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, and F. Armstrong. Shriver & Atkins Inorganic Chemistry. Oxford University Press, 2010)

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน $cis-[PtCl_2(NH_3)_2]$ ค้นพบใน ค.ศ. 1964 จากการทดลองอิทธิพลของสนามไฟฟ้าต่อการเจริญเติบโตของโคโลนีแบคทีเรีย การทดลองแสดงให้เห็นว่า $cis-[PtCl_2(NH_3)_2]$ ที่เกิดขึ้นบริเวณขั้วไฟฟ้าแพลทินัมสามารถยับยั้งการถ่ายแบบดีเอ็นเอแบคทีเรียได้ $cis-[PtCl_2(NH_3)_2]$