

บทที่ 4

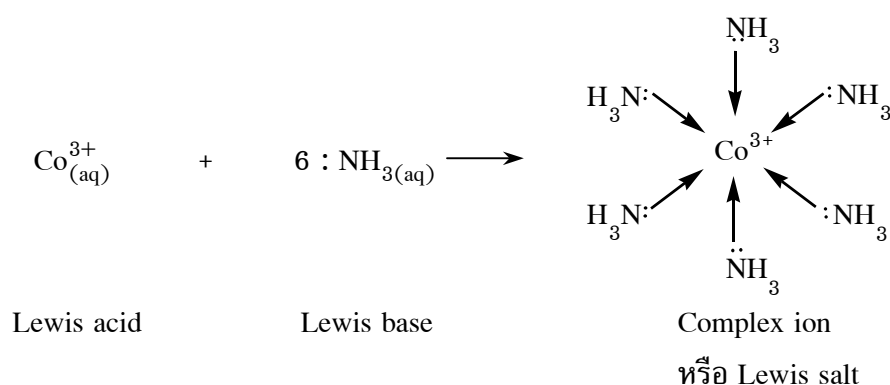
พันธะในสารประกอบโคออร์ดิเนชัน (Bonding in Coordination Compounds)

สารประกอบโคออร์ดิเนชันเป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างซับซ้อน เนื่องจากประกอบด้วยอะตอมจำนวนมาก ทฤษฎีที่ใช้อธิบายการเกิดพันธะของสารประกอบที่มีอะตอมจำนวนน้อยๆ เช่น ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์ (Valence Bond Theory : VBT) ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular orbital Theory : MOT) กฎการครบแปด (octet rule) ไม่สามารถนำมาอธิบายการเกิดพันธะในสารประกอบโคออร์ดิเนชันได้ นักวิทยาศาสตร์จึงพยายามค้นหากฎหรือทฤษฎีที่จะใช้อธิบายคุณสมบัติและพันธะในสารประกอบโคออร์ดิเนชัน ซึ่งเริ่มจากกฎเลขอะตอมที่ก่อให้เกิดผล (Effective Atomic Number (EAN) rule) ซึ่งใช้แนวความคิดจากกฎการครบแปด ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์สำหรับสารประกอบโคออร์ดิเนชัน ในทฤษฎีนี้พันธะของอะตอมกลางกับลิแกนด์เกิดจากการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลเชิงอะตอมจากลิแกนด์กับไฮบริดออร์บิทัล (hybrid orbital) จากอะตอมกลาง หลักการนี้ใช้อธิบายพันธะในสารประกอบที่มีโครงสร้างไม่ยุ่งยากนัก ปัจจุบันทฤษฎีไม่ค่อยถูกนำมาใช้แต่เรื่องของไฮบริดออร์บิทัลถูกนำมาใช้กันอย่างกว้างขวาง ทฤษฎีสถานผลึก (Crystal Field Theory : CFT) มีหลักการว่าลิแกนด์รอบอะตอมกลางก่อให้เกิดสนามไฟฟ้า (electric field) สนามไฟฟ้านี้มีผลทำให้ d-ออร์บิทัลของอะตอมกลางมีพลังงานเปลี่ยนไปจากเดิม พันธะระหว่างลิแกนด์กับอะตอมกลางเป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้า (บทที่ 3) ทฤษฎีสถานลิแกนด์ (Ligand Field Theory : LFT) เป็นทฤษฎีที่ปรับปรุงให้สมบูรณ์ขึ้นโดยนำทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลมารวมกับทฤษฎีสถานผลึก ทำให้ทฤษฎีนี้สามารถอธิบายพันธะและสมบัติของสารประกอบโคออร์ดิเนชันได้ดีกว่าสองทฤษฎีแรก และวิธีการซ้อนเหลื่อมเชิงมุม (Angular Overlap method) เป็นวิธีที่พิจารณาถึงการคำนวณขนาดของพลังงานของออร์บิทัลในออร์บิทัลเชิงโมเลกุล

สำหรับทฤษฎีพันธะวาเลนซ์และทฤษฎีสถานผลึกในปัจจุบันไม่ค่อยนำมาใช้แล้ว แต่ในหนังสือนี้ยังกล่าวถึงเนื่องจากมีคำศัพท์บางคำยังใช้อยู่ในทฤษฎีสถานลิแกนด์ ในบทนี้จะกล่าวถึงกฎเลขอะตอมที่ก่อให้เกิดผล ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์และทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลเท่านั้น

กฎเลขอะตอมที่ก่อให้เกิดผล

ลิทมิส ได้ให้ความหมายของคำว่า กรดเบส ดังนี้ กรด หมายถึง โมเลกุลหรือไอออนที่สามารถรับอิเล็กตรอนคู่ได้ ส่วนเบส หมายถึง โมเลกุลหรือไอออนที่สามารถให้อิเล็กตรอนคู่ได้ ซิดวิก (Sidgwick) ได้ปรับปรุงทฤษฎีกรดเบสของลิทมิสมาใช้ในสารประกอบโคออร์ดิเนชัน คือ อะตอมกลางทำหน้าที่เป็นกรดของลิทมิส (รับอิเล็กตรอนคู่) และลิแกนด์ทำหน้าที่เป็นเบสของลิทมิส (ให้อิเล็กตรอนคู่) ตัวอย่างเช่น $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ Co^{3+} รับอิเล็กตรอนและ NH_3 ให้อิเล็กตรอนดังสมการ



การอธิบายการเกิดพันธะโคเวเลนต์ของสารประกอบโมเลกุลเล็ก ๆ ใช้อธิบายด้วยกฎการครบแปด (octet rule) แต่ซิดวิกได้เสนอ “กฎเลขอะตอมที่ก่อให้เกิดผล” เพื่ออธิบายการเกิดพันธะโคเวเลนต์ชนิดโคออร์ดิเนตในสารประกอบโคออร์ดิเนชัน โดยกล่าวว่าจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดของอะตอมกลางรวมกับจำนวนอิเล็กตรอนที่ได้รับจากลิแกนด์เท่ากับ จำนวนอิเล็กตรอนของแก๊สเฉื่อย (inert gas) ตัวที่อยู่ถัดไป ดังตัวอย่าง Co^{3+} มีอิเล็กตรอนทั้งหมด 24 ตัว อิเล็กตรอนจาก NH_3 6 หมู่ 12 ตัว รวม 36 ตัว ซึ่งเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนของคริปทอน (Kr) กล่าวได้ว่า $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ เป็นไปตามกฎเลขอะตอมที่ก่อให้เกิดผล ส่วนเลข 36 คือ เลขอะตอมที่ก่อให้เกิดผล (EAN) ตารางที่ 4.1 แสดงเลขอะตอมที่ก่อให้เกิดผลของสารประกอบเชิงซ้อนหรือไอออนเชิงซ้อนบางชนิด

ตารางที่ 4.1 แสดงเลขอะตอมที่ก่อให้เกิดผลของสารประกอบเชิงซ้อนหรือไอออนเชิงซ้อนบางชนิด

| สารประกอบเชิงซ้อนหรือไอออนเชิงซ้อน | จำนวนอิเล็กตรอนของอะตอมกลาง | จำนวนอิเล็กตรอนของลิแกนด์ | เลขอะตอมที่ก่อให้เกิดผล |
|------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------|
| $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ | $78-4 = 74$ | $6 \times 2 = 12$ | 86 (Rn) |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | $27-3 = 24$ | $6 \times 2 = 12$ | 36 (Kr) |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | $26-2 = 24$ | $6 \times 2 = 12$ | 36 (Kr) |
| $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ | $26-0 = 26$ | $5 \times 2 = 10$ | 36 (Kr) |
| $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ | $24-0 = 24$ | $6 \times 2 = 12$ | 36 (Kr) |
| $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ | $28-0 = 28$ | $4 \times 2 = 8$ | 36 (Kr) |
| $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ | $28-2 = 26$ | $6 \times 2 = 12$ | 38 |
| $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ | $28-2 = 26$ | $4 \times 2 = 8$ | 34 |
| $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | $24-3 = 21$ | $6 \times 2 = 12$ | 33 |

ที่มา : (Douglas, Daniel & Alexander, 1994 : 393)

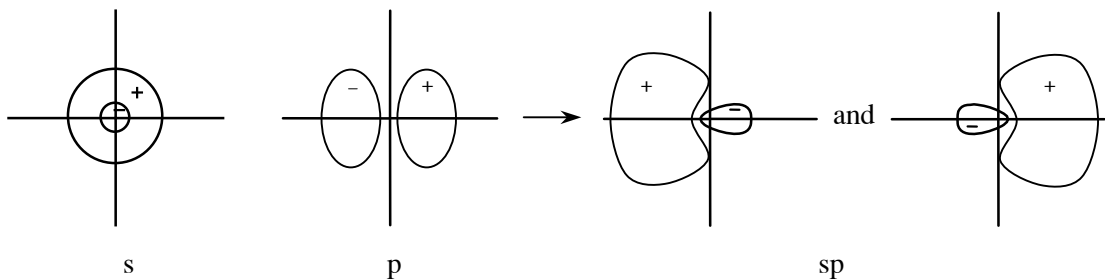
ไอออนเชิงซ้อน 3 ตัวสุดท้ายไม่เป็นไปตามกฎเลขอะตอมที่ก่อให้เกิดผลแต่เป็นไอออนที่เสถียร

จากการศึกษาพบว่า อะตอมกลางที่มีจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดเป็นเลขคู่ เช่น Cr^{3+} จำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดเป็น 21 ตัว เมื่อเกิดไอออนเชิงซ้อนไม่ว่าจะมีจำนวนลิแกนด์เท่าใดก็ตาม ก็ไม่สามารถที่จะมีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับแก๊สเฉื่อยตัวใด ๆ เมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนจึงไม่เป็นไปตามกฎเลขอะตอมที่ก่อให้เกิดผล กฎนี้ใช้ทำนายจำนวนลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อนได้ แต่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนยังมีปัจจัยอื่นๆ ที่สำคัญมาเกี่ยวข้องอีก เช่น โครงสร้างที่สมมาตรโดยไม่ขึ้นกับจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องเป็นต้น

ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์

ทฤษฎีนี้ถูกพัฒนาโดย พอลิง (Pauling) ในปี 1930 ทฤษฎีนี้มีแนวคิดที่ว่าพันธะเคมีเกิดจากการใช้อิเล็กตรอนคู่ร่วมกันระหว่างอะตอมกลางกับลิแกนด์ โดยอะตอมกลางทำหน้าที่เป็นกรดของลิวอิส ลิแกนด์ทำหน้าที่เป็นเบสของลิวอิส พันธะที่เกิดขึ้นเรียกว่า พันธะโควาเลนซ์ ชนิดโคออร์ดิเนต หรือพันธะเดทีฟ (dative bond) ดังนั้นตามทฤษฎีนี้อะตอมกลางต้องเตรียมออร์บิทัลว่างสำหรับรับอิเล็กตรอนคู่จากลิแกนด์โดยทำไฮบริไดเซชัน

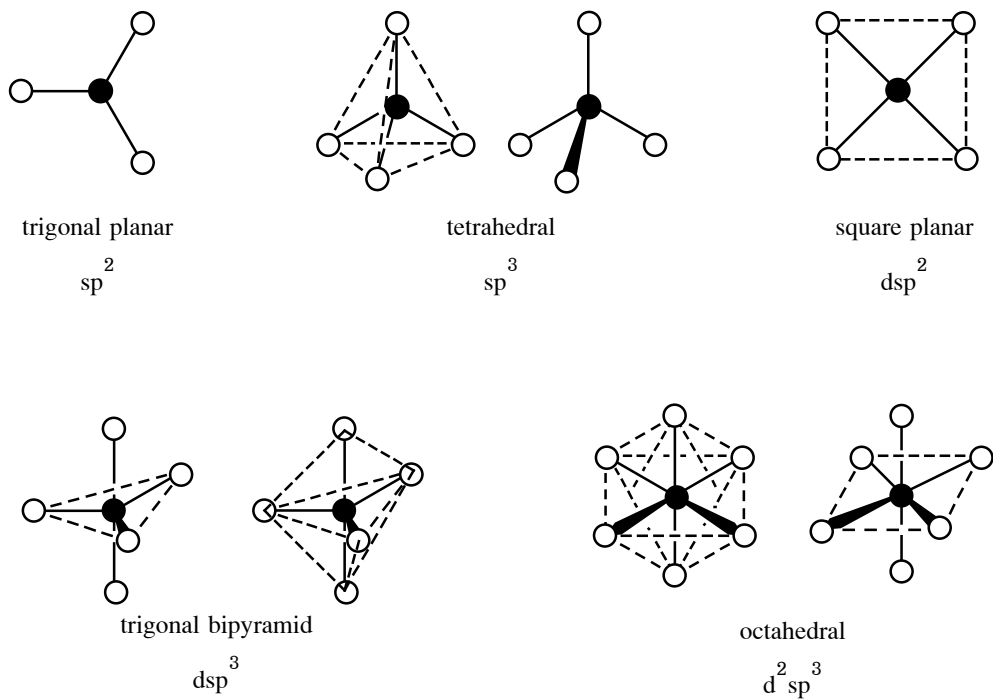
ไฮบริไดเซชัน (hybridization) หมายถึง ขบวนการรวมออร์บิทัลเชิงอะตอม (atomic orbital) ต่างชนิดกัน ตั้งแต่สองออร์บิทัลขึ้นไปภายในอะตอมเดียวกัน เกิดเป็นไฮบริดออร์บิทัล เช่น การรวมของ s-ออร์บิทัล จำนวน 1 ออร์บิทัล กับ p-ออร์บิทัล จำนวน 1 ออร์บิทัล จะเกิดไฮบริดออร์บิทัลชื่อ sp-ออร์บิทัล จำนวน 2 ออร์บิทัล ดังแสดงในภาพที่ 4.1



ภาพที่ 4.1 แสดงการรวม s และ p-ออร์บิทัล เกิดเป็น sp-ออร์บิทัล

ที่มา : (Douglas, Daniel & Alexander, 1994 : 68)

จากภาพที่ 4.1 พู (lobe) ของ sp-ออร์บิทัลที่เกิดขึ้นมีสองลักษณะคือพูที่มีเวฟฟังก์ชัน (Ψ -function) เป็นบวกจะมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่วนพูที่มีเครื่องหมายตรงข้ามจะมีขนาดเล็กลงพูที่มีขนาดใหญ่สามารถเกิดการซ้อนเหลื่อม (overlap) กับออร์บิทัลของอะตอมอื่นๆ ได้ และทำให้เกิดพันธะที่แข็งแรงกว่า การซ้อนเหลื่อมของ s และ p-ออร์บิทัลเดิมเนื่องจากมีพื้นที่ในการซ้อนเหลื่อมมากกว่าเดิม sp-ออร์บิทัลทั้งสองจะทำมุม 180° ซึ่งกันและกัน มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นเส้นตรง ในภาพที่ 4.2 แสดงรูปทรงเรขาคณิตของไฮบริดออร์บิทัลบางชนิด เช่น sp^2 sp^3 dsp^2 -ออร์บิทัล เป็นต้น



ภาพที่ 4.2 แสดงรูปทรงเรขาคณิตของไฮบริดออร์บิทัลบางชนิด
ที่มา : (Douglas, Daniel & Alexander, 1994 : 68)

ไฮบริดออร์บิทัลที่เกิดขึ้นจะมีสมบัติดังนี้

1. จำนวนไฮบริดออร์บิทัลที่เกิดขึ้นต้องเท่ากับจำนวนออร์บิทัลตั้งต้นที่ใช้ในการรวม
2. ทุกออร์บิทัลมีพลังงานเท่ากัน รูปร่างออร์บิทัลเหมือนกันและชื่อเหมือนกัน
3. ทุกออร์บิทัลมีทิศทางเฉพาะในปริภูมิ (space) โดยออร์บิทัลเหล่านี้จะผลักกันให้อยู่ห่างกันมากที่สุดดังภาพที่ 4.2

ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์อธิบายรูปทรงเรขาคณิตของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน ซึ่งมีหลายแบบว่าเกิดจากรูปทรงเรขาคณิตของไฮบริดออร์บิทัลของอะตอมกลาง เช่น อะตอมกลางเกิดการไฮบริดเซชันแบบ sp รูปทรงเรขาคณิตของไฮบริดออร์บิทัลเป็นแบบเส้นตรง ไอออนเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจะมีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบเส้นตรงเช่นกัน ตารางที่ 4.2 แสดงรูปทรงเรขาคณิตของสารประกอบเชิงซ้อนและไอออนเชิงซ้อนบางชนิด

ตารางที่ 4.2 แสดงเลขโคออร์ดิเนชัน รูปทรงเรขาคณิต ออร์บิทัลที่ใช้ไฮบริดไซส์ ชื่อไฮบริดออร์บิทัลและตัวอย่าง

| เลขโคออร์ดิเนชัน | รูปทรงเรขาคณิต | ออร์บิทัลที่ใช้ไฮบริดไซส์ | ชื่อไฮบริดออร์บิทัลและตัวอย่าง |
|------------------|----------------------|---|---|
| 2 | เส้นตรง | s p | sp [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ |
| 3 | ระนาบสามเหลี่ยม | s p _x p _y | sp ² [HgI ₃] ⁻ |
| 4 | ทรงสี่หน้า | s p _x p _y p _z | sp ³ [FeBr ₄] ²⁻ |
| 4 | ระนาบจัตุรัส | s p _x p _y d _{x²-y²} | sp ² d [Ni(CN) ₄] ²⁻ |
| 5 | พีระมิดฐานสามเหลี่ยม | s p _x p _y p _z d _{z²} | sp ³ d [CuCl ₅] ³⁻ |
| 5 | พีระมิดฐานจัตุรัส | s p _x p _y p _z d _{x²-y²} | sp ³ d [Ni(CN) ₅] ³⁻ |
| 6 | ทรงแปดหน้า | s p _x p _y p _z d _{z²} d _{x²-y²} | sp ³ d ² [Co(NH ₃) ₆] ³⁺ |
| 6 | ปริซึมฐานสามเหลี่ยม | s d _{xy} d _{yz} d _{xz} d _{z²} d _{x²-y²} หรือ s p _x p _y p _z d _{xz} d _{yz} | sd ⁵ [Mo(S ₂ C ₂ Ph ₂)] sp ³ d ² |
| 7 | พีระมิดฐานห้าเหลี่ยม | s p _x p _y p _z d _{xy} d _{x²-y²} d _{z²} | sp ³ d ³ [V(CN) ₇] ⁴⁻ |

ตารางที่ 4.2 แสดงเลขโคออร์ดิเนชัน รูปทรงเรขาคณิต ออร์บิทัลที่ใช้ไฮบริดซ์ ชื่อไฮบริด ออร์บิทัลและตัวอย่าง (ต่อ)

| เลขโคออร์ดิเนชัน | รูปทรงเรขาคณิต | ออร์บิทัลที่ใช้ไฮบริดซ์ | ชื่อไฮบริดออร์บิทัล และตัวอย่าง |
|------------------|---------------------------------------|---|---|
| 7 | ปริซึมฐาน สามเหลี่ยม แบบมีหมวก | $s p_x p_y p_z d_{xy}$ $d_{xz} d_{z^2}$ | $sp^3 d^3$ $[\text{NbF}_7]^{2-}$ |
| 8 | ลูกบาศก์ | $s p_x p_y p_z d_{xy} d_{yz}$ $d_{xz} f_{xyz}$ | $sp^3 d^3 f$ $[\text{PaF}_8]^{3-}$ |
| 8 | โตเดคะฮีดรอน | $s p_x p_y p_z d_{z^2}$ $d_{xy} d_{yz} d_{xz}$ | $sp^3 d^4$ $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ |
| 8 | แอนติปริซึม | $s p_x p_y p_z d_{xy}$ $d_{yz} d_{xz} d_{x^2-y^2}$ | $sp^3 d^4$ $[\text{TaF}_8]^{3-}$ |
| 9 | ปริซึมฐาน สามเหลี่ยมแบบ สามหมวก | $s p_x p_y p_z d_{xy}$ $d_{yz} d_{xz} d_{z^2} d_{x^2-y^2}$ | $sp^3 d^5$ $[\text{ReH}_9]^{2-}$ |

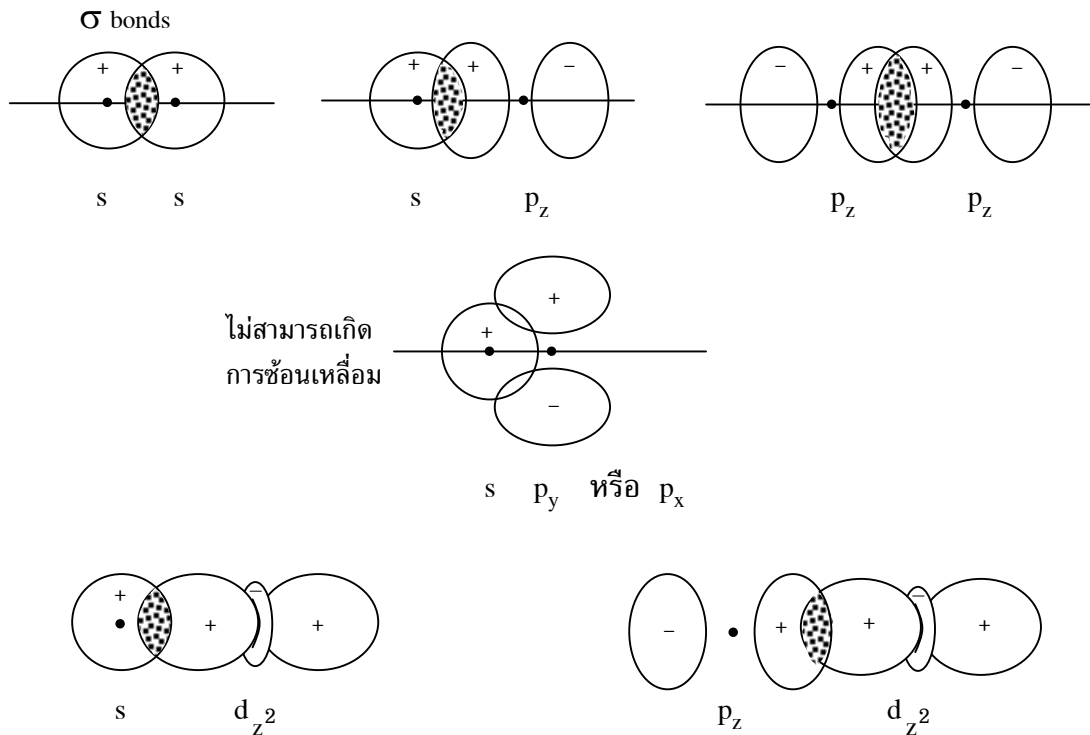
ที่มา : (Housecroft & Sharpe, 2001 : 453)

จากตารางรูปทรงเรขาคณิตแบบลูกบาศก์จะใช้ f_{xyz} -ออร์บิทัล มารวมเพื่อทำให้เกิดไฮบริดออร์บิทัลด้วย

การซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลในสารประกอบโคออร์ดิเนชันต้องใช้ออร์บิทัลว่างของอะตอมกลางและต้องคำนึงถึงสมมาตรของโมเลกุลและออร์บิทัล การซ้อนเหลื่อมจะประสบผลสำเร็จคือออร์บิทัลที่มาซ้อนเหลื่อมกันต้องมีพลังงานคล้ายกัน เช่น s-ออร์บิทัลซ้อนเหลื่อมกับ s หรือ p-ออร์บิทัล p_z ซ้อนเหลื่อมกับ p_z เป็นต้น การซ้อนเหลื่อมแบ่งเป็น 2 แบบ คือ

1. การซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลแบบปลายต่อปลาย (end to end) เป็นการซ้อนเหลื่อมตามแนวเส้นต่อระหว่างนิวเคลียส การซ้อนเหลื่อมแบบนี้ทำให้เกิดพันธะซิกมา (sigma bond or σ -bond) ดังแสดงในภาพที่ 4.3 แสดงการซ้อนเหลื่อมของ s กับ s-ออร์บิทัล s กับ p_z -ออร์บิทัล

p_z กับ p_z -ออร์บิทัล s กับ d_{z^2} -ออร์บิทัล และ p_z กับ d_{z^2} -ออร์บิทัล ในแนวแกน z ในภาพ ยังแสดงให้เห็นว่า s ไม่สามารถซ้อนเหลื่อมกับ p_x หรือ p_y ในแนวแกน z ได้ แต่ s -ออร์บิทัล สามารถซ้อนเหลื่อมกับ p_x ในแนวแกน x และ p_y ในแนวแกน y ได้ พูที่เกิดการซ้อนเหลื่อมกันต้องมีเวฟฟังก์ชันเหมือนกัน

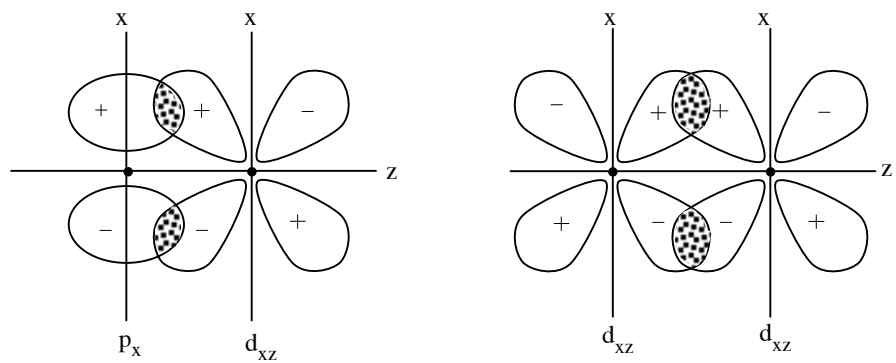
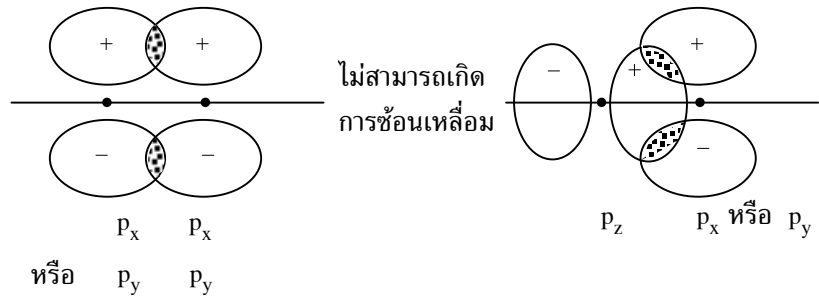


ภาพที่ 4.3 แสดงการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลบางชนิดแล้วเกิดพันธะซิกมา

ที่มา : (Douglas, Daniel & Alexander, 1994 : 154)

2. การซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลแบบข้างต่อข้าง (side to side) เป็นการซ้อนเหลื่อมที่ออร์บิทัลทั้งสองต้องอยู่ในลักษณะขนานกันและเกิดการซ้อนเหลื่อมทั้ง 2 พู การซ้อนเหลื่อมแบบนี้ทำให้เกิดพันธะไพ (Pi bond or π -bond) ดังแสดงในภาพที่ 4.4 ซึ่งแสดงการซ้อนเหลื่อมของ p_x กับ p_x -ออร์บิทัล หรือ p_y กับ p_y -ออร์บิทัล p_x กับ d_{xz} -ออร์บิทัล d_{xz} กับ d_{xz} -ออร์บิทัล ทุกออร์บิทัลรวมกันในแนวแกน z ในภาพแสดงให้เห็นว่า p_z ไม่สามารถซ้อนเหลื่อมกับ p_x หรือ p_y ในแนวแกน z ได้

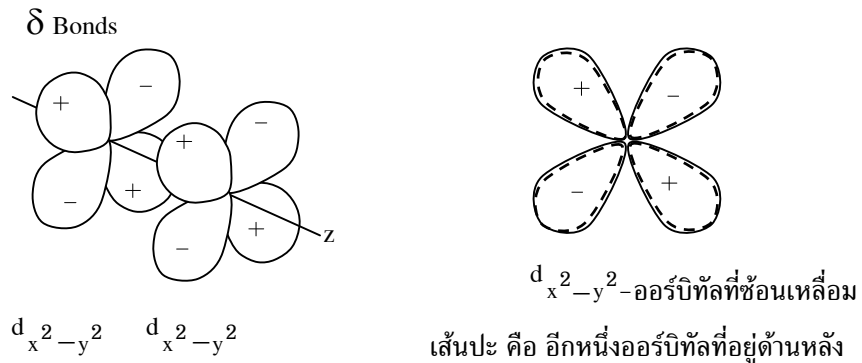
π Bonds



ภาพที่ 4.4 แสดงการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลบางชนิดแล้วเกิดพันธะไพ

ที่มา : (Douglas, Daniel & Alexander, 1944 : 155)

การซ้อนเหลื่อมของ $d_{x^2-y^2}$ กับ $d_{x^2-y^2}$ -ออร์บิทัลในแนวแกน z ซึ่งออร์บิทัลขนานกันเกิดการซ้อนเหลื่อมทั้ง 4 พู ทำให้เกิดพันธะเดลตา (delta bond or δ -bond) ดังแสดงในภาพที่ 4.5



ภาพที่ 4.5 แสดงการซ้อนเหลื่อมของ $d_{x^2-y^2}$ -ออร์บิทัลสองออร์บิทัลแล้วเกิดพันธะเดลตา

ที่มา : (Douglas, Daniel & Alexander, 1994 : 155)

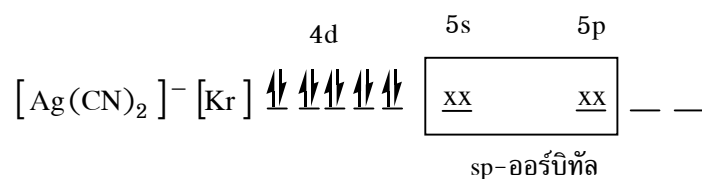
ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์ใช้หลักการที่ว่าพันธะระหว่างอะตอมกลางกับลิแกนด์เกิดจากการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลของลิแกนด์กับไฮบริดออร์บิทัลของอะตอมกลาง โดยลิแกนด์ให้อิเล็กตรอนคู่สำหรับใช้ร่วมกันระหว่างอะตอมทั้งสองภายในขอบเขตที่ซ้อนเหลื่อมกัน รูปทรงเรขาคณิตของสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นอยู่กับรูปทรงเรขาคณิตของไฮบริดออร์บิทัลตัวอย่างเช่น

1. ไอออนเชิงซ้อน $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ตามทฤษฎีพันธะวาเลนซ์อธิบายว่า Ag^+ เตรียมไฮบริดออร์บิทัลแบบ sp -ออร์บิทัลจำนวน 2 ออร์บิทัล เพื่อรับอิเล็กตรอนคู่จาก CN^- 2 หมู่ การจัดเรียงอิเล็กตรอนของไอออนนี้เป็นดังนี้

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Ag $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$ หรือ $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Ag^+ $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^0$

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ เป็นดังนี้



กำหนดให้ \uparrow หรือ \downarrow แทนอิเล็กตรอนของอะตอมกลาง (Ag^+)

x แทนอิเล็กตรอนของลิแกนด์ (CN^-)

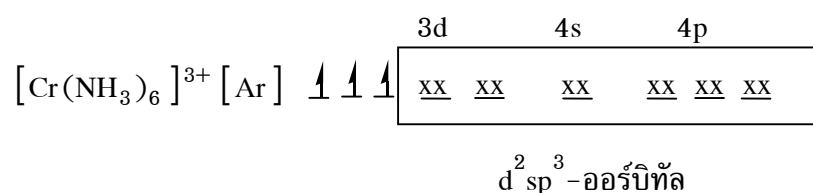
รูปทรงเรขาคณิตของ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ เป็นเส้นตรง

2. ไอออนเชิงซ้อน $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ตามทฤษฎีพันธะวาเลนซ์อธิบายว่า Cr^{3+} เตรียมไฮบริดออร์บิทัลแบบ d^2sp^3 -ออร์บิทัล จำนวน 6 ออร์บิทัลเพื่อรับอิเล็กตรอนคู่จาก NH_3 6 หมู่ การจัดเรียงอิเล็กตรอนของไอออนเป็นดังนี้

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Cr $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$
หรือ $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Cr^{3+} $[\text{Ar}] 3d^3 4s^0$

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ เป็นดังนี้



รูปทรงเรขาคณิตของ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ เป็นรูปทรงแปดหน้า

ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์ไม่สามารถทำนายได้ว่าอะตอมกลางจะใช้ออร์บิทัลใดบ้างในการไฮบริดออร์บิทัลในกรณีที่อะตอมกลางมีจำนวนอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัลเป็น d^4 d^5 d^6 หรือ d^8 จนกว่าจะมีข้อมูลอื่นๆประกอบ เช่น สมบัติแม่เหล็ก ค่าโมเมนต์แม่เหล็ก เป็นต้น ดังตัวอย่าง

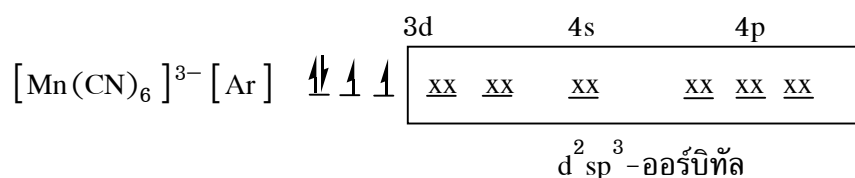
1. ไอออนเชิงซ้อน $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ ตามทฤษฎีพันธะวาเลนซ์อะตอมกลางต้องเตรียมไฮบริดออร์บิทัลแบบ $d^2 sp^3$ (ใช้ออร์บิทัลของ 3d) หรือ $sp^3 d^2$ (ใช้ออร์บิทัลของ 4d) ซึ่งทฤษฎีนี้ไม่สามารถทำนายได้ว่าจะเกิดการไฮบริดแบบใด แต่จากทฤษฎีอื่นๆมีข้อมูลเพิ่มเติมว่าไอออนนี้มีค่าโมเมนต์แม่เหล็ก 2.8 B.M. (B.M. = Bohr Magnetons) และไอออนนี้มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 2 ตัว จึงสามารถอธิบายได้ว่า Mn^{3+} เป็นอะตอมกลางและ เตรียมไฮบริดออร์บิทัลแบบ $d^2 sp^3$ จำนวน 6 ออร์บิทัล เพื่อรับอิเล็กตรอนจาก CN^- 6 หมู่ดังนี้

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Mn $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

หรือ $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Mn^{3+} $[\text{Ar}] 3d^4 4s^0$

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ เป็นดังนี้

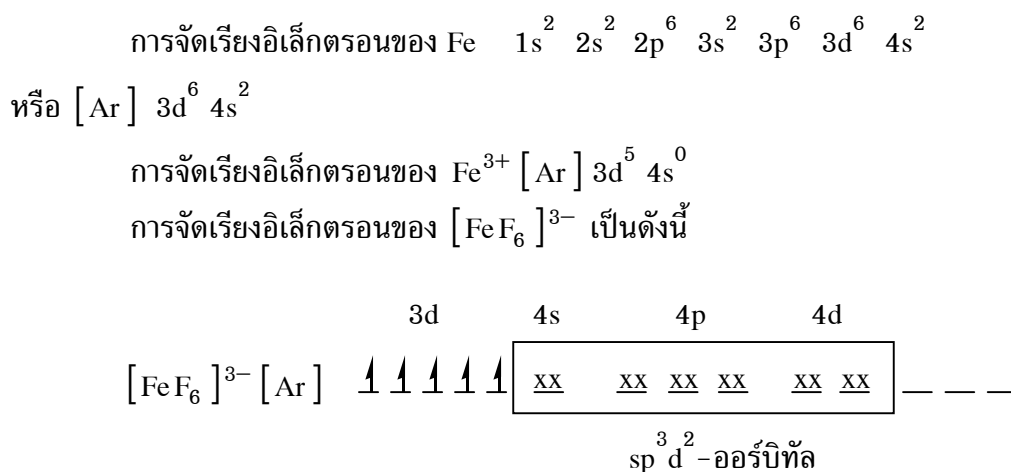


ดังนั้นไอออนเชิงซ้อน $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ มีรูปทรงเรขาคณิตคือรูปทรงแปดหน้า เกิดการไฮบริดแบบ $d^2 sp^3$ โดยใช้ 3d -ออร์บิทัลในการไฮบริดออร์บิทัล การจัดเรียงอิเล็กตรอนดังกล่าวทำให้ไอออนมีค่าโมเมนต์แม่เหล็ก 2.8 B.M. และมีอิเล็กตรอนเดี่ยว 2 ตัว

2. ไอออนเชิงซ้อน $[\text{FeF}_6]^{3-}$ และไอออนเชิงซ้อน $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ จะเกิดการไฮบริดแบบใด ตามทฤษฎีพันธะวาเลนซ์ไม่สามารถทำนายได้ จำเป็นต้องมีข้อมูลอื่นๆประกอบ จึงจะตอบได้ เช่น

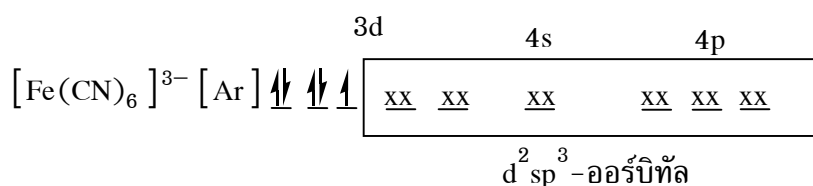
| | | | |
|---------------------------------|--------------------------|------|--------------------------|
| $[\text{FeF}_6]^{3-}$ | มีค่าโมเมนต์แม่เหล็ก 5.9 | B.M. | มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 5 ตัว |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ | มีค่าโมเมนต์แม่เหล็ก 1.7 | B.M. | มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 ตัว |

จากข้อมูลข้างต้นทำให้อธิบายได้ว่า ไอออนเชิงซ้อน $[\text{FeF}_6]^{3-}$ มี Fe^{3+} เป็นอะตอมกลางและเตรียมไฮบริดออร์บิทัลแบบ sp^3d^2 จำนวน 6 ออร์บิทัล เพื่อรับอิเล็กตรอนจาก F^- 6 หมู่ ดังนี้



ดังนั้นไอออนเชิงซ้อน $[\text{FeF}_6]^{3-}$ มีรูปทรงเรขาคณิตคือรูปทรงแปดหน้า เกิดการไฮบริดแบบ sp^3d^2 โดยใช้ 4d-ออร์บิทัลในการไฮบริดออร์บิทัล การจัดเรียงอิเล็กตรอนดังกล่าวทำให้ไอออนมีค่าโมเมนต์แม่เหล็ก 5.9 B.M. และมีอิเล็กตรอนเดี่ยว 5 ตัว

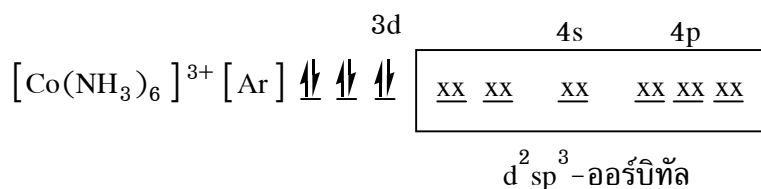
สำหรับไอออนเชิงซ้อน $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ อธิบายได้ว่า มี Fe^{3+} เป็นอะตอมกลางและเตรียมไฮบริดออร์บิทัลแบบ d^2sp^3 จำนวน 6 ออร์บิทัล เพื่อรับอิเล็กตรอนจาก CN^- 6 หมู่ ดังนี้
 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ เป็นดังนี้



ดังนั้นไอออนเชิงซ้อน $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ มีรูปทรงเรขาคณิตคือรูปทรงแปดหน้า เกิดการไฮบริดแบบ d^2sp^3 โดยใช้ 3d-ออร์บิทัลในการไฮบริดออร์บิทัล การจัดเรียงอิเล็กตรอนดังกล่าวทำให้ไอออนมีค่าโมเมนต์แม่เหล็ก 1.7 B.M. และมีอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 ตัว

การไฮบริดออร์บิทัลที่ใช้ 3d-ออร์บิทัล ในการไฮบริดจะเกิดง่ายกว่าการใช้ 4d-ออร์บิทัล เนื่องจาก 4d-ออร์บิทัลมีพลังงานสูงกว่า สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดจากการใช้ 3d-ออร์บิทัลในการไฮบริด เรียกว่าสารประกอบเชิงซ้อนใช้ออร์บิทัลชั้นใน (inner orbital complex) หรือ สารประกอบเชิงซ้อนโควาเลนต์ (covalent complex) เนื่องจากการจัดเรียงอิเล็กตรอนของ

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ดังนี้



ดังนั้นไอออนเชิงซ้อน $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ มีรูปทรงเรขาคณิตคือรูปทรงแปดหน้า เกิดการไฮบริดแบบ $d^2 sp^3$ โดยใช้ 3d - ออร์บิทัลในการไฮบริดออร์บิทัล การจัดเรียงอิเล็กตรอนดังกล่าวทำให้ไอออนมีคุณสมบัติแม่เหล็กเป็นไดอะแมกเนติก

4. ไอออนเชิงซ้อน $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ และไอออนเชิงซ้อน $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ จะเกิดการไฮบริดแบบใด ตามทฤษฎีพันธะวาเลนซ์ไม่สามารถทำนายได้ จำเป็นต้องมีข้อมูลอื่นๆมาประกอบจึงจะตอบได้ เช่น

$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ มีคุณสมบัติแม่เหล็กเป็นพาราแมกเนติก

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ มีคุณสมบัติแม่เหล็กเป็นไดอะแมกเนติก

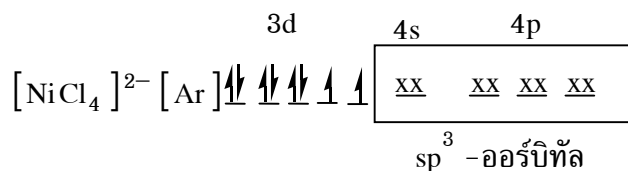
จากข้อมูลข้างต้นทำให้อธิบายได้ว่า $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ มี Ni^{2+} เป็นอะตอมกลางและเตรียมไฮบริดออร์บิทัลแบบ sp^3 จำนวน 4 ออร์บิทัล เพื่อรับอิเล็กตรอนจาก Cl^- 4 หมู่ดังนี้

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Ni $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

หรือ $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Ni^{2+} $[\text{Ar}] 3d^8 4s^0$

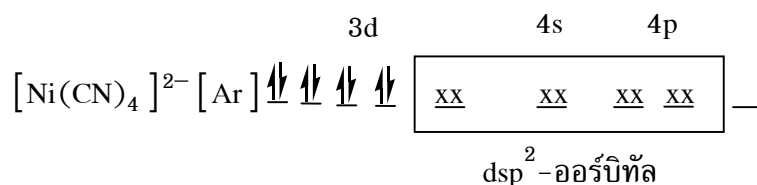
การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ เป็นดังนี้



ดังนั้นไอออนเชิงซ้อน $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ มีรูปทรงเรขาคณิตคือรูปทรงสี่หน้า เกิดการไฮบริดออร์บิทัลแบบ sp^3 การจัดเรียงอิเล็กตรอนดังกล่าวทำให้ไอออนมีคุณสมบัติแม่เหล็กเป็นพาราแมกเนติก

สำหรับไอออนเชิงซ้อน $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ อธิบายได้ว่าอะตอมกลางเกิดการไฮบริดออร์บิทัลแบบ dsp^2 จำนวน 4 ออร์บิทัล เพื่อรับอิเล็กตรอนจาก CN^- 4 หมู่ดังนี้

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ เป็นดังนี้



ดังนั้นไอออนเชิงซ้อน $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ มีรูปทรงเรขาคณิตคือรูประนาบจัตุรัส เกิดการไฮบริดออร์บิทัลแบบ dsp^2 การจัดเรียงอิเล็กตรอนดังกล่าวทำให้ไอออนมีคุณสมบัติแม่เหล็กเป็นไดอะแมกเนติก

ข้อจำกัดของทฤษฎีพันธะวาเลนซ์

1. ทฤษฎีนี้ไม่สามารถอธิบายเรื่องสีของสารประกอบโคออร์ดิเนชันได้
2. ทฤษฎีนี้ไม่สามารถทำนายได้ว่า สารประกอบเชิงซ้อนที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 จะมีรูปทรงเรขาคณิตรูปทรงสี่หน้า หรือ รูประนาบจัตุรัส
3. ทฤษฎีนี้ไม่สามารถทำนายได้ว่า สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า จะเป็นสารประกอบเชิงซ้อนใช้ออร์บิทัลชั้นในหรือสารประกอบเชิงซ้อนใช้ออร์บิทัลชั้นนอก

ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล

ทฤษฎีนี้ใช้อธิบายการเกิดพันธะเคมีโดยใช้พื้นฐานจาก สมการคลื่นของชโรดิงเงอร์ (Schrödinger equation) ที่มีแนวคิดว่าออร์บิทัลเชิงอะตอมสามารถรวมกัน เพื่อสร้างออร์บิทัลเชิงโมเลกุลได้ ถ้าการรวมกันนั้นรวมอย่างเสถียรจะเกิดพันธะเคมีขึ้น วิธีการรวมออร์บิทัลเชิงอะตอมตามทฤษฎีนี้จะเกิดการรวมออร์บิทัลเชิงเส้นตรง ซึ่งเรียกว่า วิธี LCAO (linear combinations of the atomic orbitals) วิธีการรวมแบบนี้เกิดจากการรวมกันของเวฟฟังก์ชันของอะตอม (atomic wave function) ตัวอย่างเช่น การรวมกันของอะตอม H 2 อะตอมเกิดเป็นโมเลกุล H_2 สามารถเขียนสมการได้ดังนี้

$$\Psi = C_a \Psi_a \pm C_b \Psi_b \quad \dots\dots\dots(4.1)$$

กำหนดให้ Ψ คือ เวฟฟังก์ชันของโมเลกุล (molecular wave function)

$\Psi_a \Psi_b$ คือ เวฟฟังก์ชันของอะตอม (atomic wave function) a และ b

$C_a C_b$ คือ ค่าคงที่ที่เรียกว่า สัมประสิทธิ์ที่สามารถปรับค่า ได้ (adjustable coefficients)

ค่า C_a หรือ C_b อาจเท่ากันหรือไม่เท่ากันก็ได้ ขึ้นอยู่กับชนิดของออร์บิทัลเชิงอะตอมที่นำมารวมกันเป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุล หรือขึ้นอยู่กับพลังงานของแต่ละออร์บิทัล ถ้าอะตอมทั้งสองเคลื่อนที่เข้ามาใกล้กันจนเกิดการซ้อนเหลื่อมกัน และเครื่องหมายของ ψ_a เข้ากันได้กับของ ψ_b (บวกเหมือนกันหรือลบเหมือนกันคลื่นทั้งสองจะเสริมกำลังกัน) ผลคือจะมีโอกาสพบอิเล็กตรอนของโมเลกุลระหว่างนิวเคลียสทั้งสองได้มากขึ้น ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่เกิดขึ้นมีเสถียรภาพมากกว่าออร์บิทัลเชิงอะตอมเดิม เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\psi = C_a \psi_a + C_b \psi_b \quad \dots\dots\dots(4.2)$$

ในทางตรงข้ามถ้าเครื่องหมายของ ψ_a เข้ากันไม่ได้กับ ψ_b (ตัวหนึ่งเป็นบวกตัวหนึ่งเป็นลบ) เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\psi = C_a \psi_a - C_b \psi_b \quad \dots\dots\dots(4.3)$$

ผลจากสมการนี้จะไม่มีโอกาสพบอิเล็กตรอนของโมเลกุลระหว่างนิวเคลียสทั้งสองเลย

จากสมการ 4.2 ทำให้เกิดออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะ (bonding molecular orbitals) การซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลเชิงอะตอมทำให้เกิดพันธะซิกมาเรียกออร์บิทัลที่เกิดใหม่ว่าซิกมาออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (σ -MO) ถ้าเกิดพันธะไพ เรียกว่า ไพออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (π -MO) จากสมการที่ 4.3 ทำให้เกิดออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะ (antibonding molecular orbitals) การซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลเชิงอะตอมที่ทำให้เกิดพันธะซิกมา เรียกออร์บิทัลที่เกิดใหม่ว่า ซิกมาสตาร์ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (σ^* -MO) ถ้าเกิดพันธะไพเรียกว่าไพสตาร์ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (π^* -MO)

เงื่อนไขสำคัญของการซ้อนเหลื่อมแล้วเกิดออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะมี 3 ข้อ ดังนี้

1. ออร์บิทัลเชิงอะตอมที่จะซ้อนเหลื่อมกันต้องมีเครื่องหมายเวฟฟังก์ชันเหมือนกัน
2. ออร์บิทัลเชิงอะตอมที่จะซ้อนเหลื่อมกันต้องมีพลังงานที่เหมาะสม ถ้าพลังงานของออร์บิทัลเชิงอะตอมเริ่มต้นต่างกันมาก ผลการซ้อนเหลื่อมก็จะลดลง
3. ระยะห่างระหว่างอะตอมทั้งสองต้องมีระยะที่พอเหมาะจึงจะเกิดการซ้อนเหลื่อมได้ดี ถ้าระยะห่างระหว่างอะตอมทั้งสองน้อยเกินไปจะทำให้เกิดแรงผลักรวมและแรงผลักรวมของนิวเคลียสทั้งสอง มีผลทำให้อะตอมแยกจากกันไม่เกิดการซ้อนเหลื่อม

การเกิดออร์บิทัลเชิงโมเลกุลจาก s-ออร์บิทัล

ถ้าพิจารณาการรวมของ s-ออร์บิทัลในโมเลกุลของ H_2 อะตอมของ H แต่ละอะตอมมีอิเล็กตรอน 1 ตัว อยู่ใน 1s-ออร์บิทัล ($1s^1$) และเมื่อกำหนดเครื่องหมายให้อะตอมทั้งสองดังนี้ H อะตอมที่ 1 คือ H_a และ H อะตอมที่ 2 คือ H_b เวกฟังก์ชันของ H_a คือ $\psi_{(1sa)}$ เวกฟังก์ชันของ H_b คือ $\psi_{(1sb)}$ เมื่ออะตอมทั้งสองเคลื่อนเข้ามาใกล้กันจนออร์บิทัลเชิงอะตอมของอะตอมทั้งสองซ้อนเหลื่อมกันจะเกิดออร์บิทัลเชิงโมเลกุล ซึ่งเกิดได้ 2 แบบ ดังนี้

$$\begin{aligned}\psi(\sigma) &= N [C_a \psi_{(1sa)} + C_b \psi_{(1sb)}] \\ &= 1/\sqrt{2} [\psi_{(1sa)} + \psi_{(1sb)}] \\ &= (H_a + H_b)\end{aligned}$$

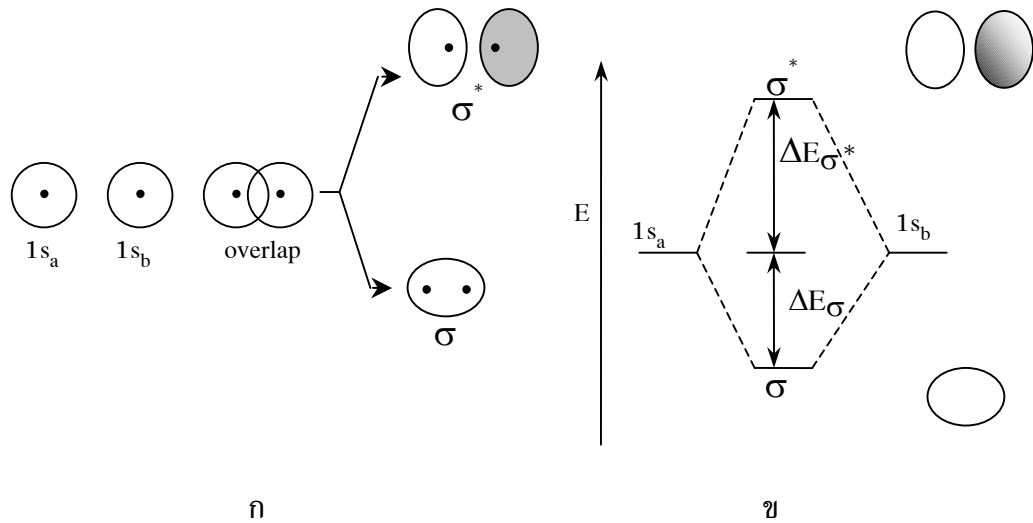
$$\begin{aligned}\psi(\sigma^*) &= N [C_a \psi_{(1sa)} - C_b \psi_{(1sb)}] \\ &= 1/\sqrt{2} [\psi_{(1sa)} - \psi_{(1sb)}] \\ &= (H_a - H_b)\end{aligned}$$

กำหนดให้ N คือ นอร์มัลไลซิงแฟคเตอร์ (normalizing factor) ของอะตอม a และ b ซึ่งมีคุณสมบัติเหมือนกัน

$$\text{ดังนั้น } C_a = C_b = 1 \quad \text{และ } N = 1/\sqrt{2}$$

ภาพต่อไปนี้เป็นภาพวาดแสดงการซ้อนเหลื่อมของ s-ออร์บิทัลแล้วเกิดออร์บิทัลเชิงโมเลกุลรวมทั้งพลังงานของแต่ละออร์บิทัล ดังแสดงในภาพที่ 4.6

ภาพที่ 4.6 ก. เมื่อ s-ออร์บิทัลทั้งสองมีคุณสมบัติเหมือนกัน เกิดการซ้อนเหลื่อมกันแล้วเกิดออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ชื่อว่า σ -ออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำกว่า s-ออร์บิทัลเดิม และ σ^* -ออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงกว่า s-ออร์บิทัลเดิม ใน σ^* -ออร์บิทัลมีพูที่ระบายสีขาวและสีเทา แสดงว่าแต่ละพูมีเครื่องหมายของเวกฟังก์ชันต่างกัน



ภาพที่ 4.6 ก. แสดงการซ้อนเหลื่อมของ s-ออร์บิทัล

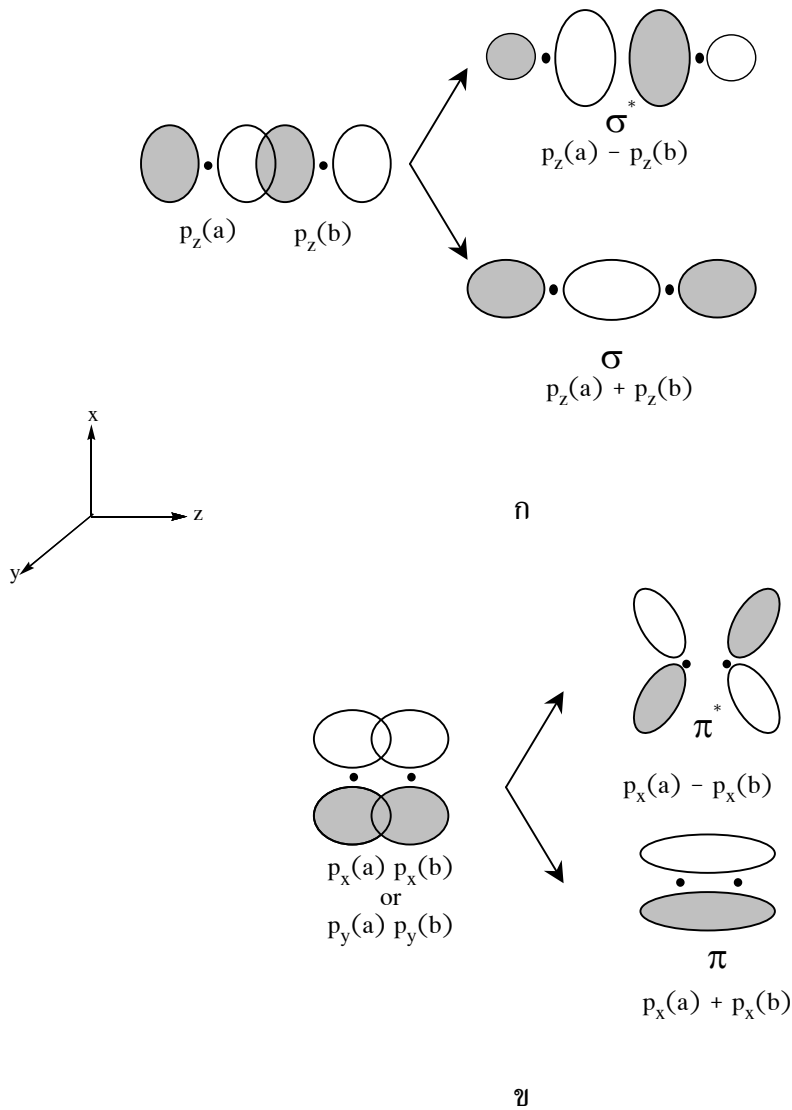
ข. แสดงพลังงานของ s-ออร์บิทัล และออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่เกิดขึ้น

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 118)

ภาพที่ 4.6 ข. เป็นแผนภาพแสดงพลังงานของ s-ออร์บิทัลเดิมซึ่งเขียนไว้สองข้างของแผนภาพ ส่วนตรงกลางแผนภาพแสดงพลังงานของ σ -ออร์บิทัล ซึ่งมีปริมาณพลังงานที่ลดลง (ΔE_σ) จากพลังงานเดิม และพลังงานของ σ^* -ออร์บิทัลซึ่งมีปริมาณพลังงานที่เพิ่มขึ้น (ΔE_{σ^*}) จากพลังงานเดิม ค่า ΔE_{σ^*} มีค่ามากกว่า ΔE_σ เล็กน้อย เนื่องจากแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอน มีผลทำให้ σ^* -ออร์บิทัล มีความไม่เสถียรมากกว่า σ -ออร์บิทัลเล็กน้อย

การเกิดออร์บิทัลเชิงโมเลกุลจาก p-ออร์บิทัล

การเกิดออร์บิทัลเชิงโมเลกุลจาก p-ออร์บิทัล มีความยุ่งยากมากกว่าการเกิดจาก s-ออร์บิทัลที่กล่าวมาแล้ว เพราะสมมาตรของออร์บิทัลต้องนำเครื่องหมายของเวฟฟังก์ชันของออร์บิทัลมาพิจารณาในการซ้อนเหลื่อมออร์บิทัลด้วย ถ้าสองออร์บิทัลที่ซ้อนเหลื่อมกันมีเครื่องหมายของเวฟฟังก์ชันเหมือนกัน จะมีโอกาสพบอิเล็กตรอนมากในบริเวณที่ซ้อนเหลื่อมกัน ถ้าสองออร์บิทัลที่ซ้อนเหลื่อมกันมีเครื่องหมายเวฟฟังก์ชันต่างกัน ไม่มีโอกาสพบอิเล็กตรอนในบริเวณที่ซ้อนเหลื่อม การซ้อนเหลื่อมของ p-ออร์บิทัล ดังแสดงในภาพที่ 4.7



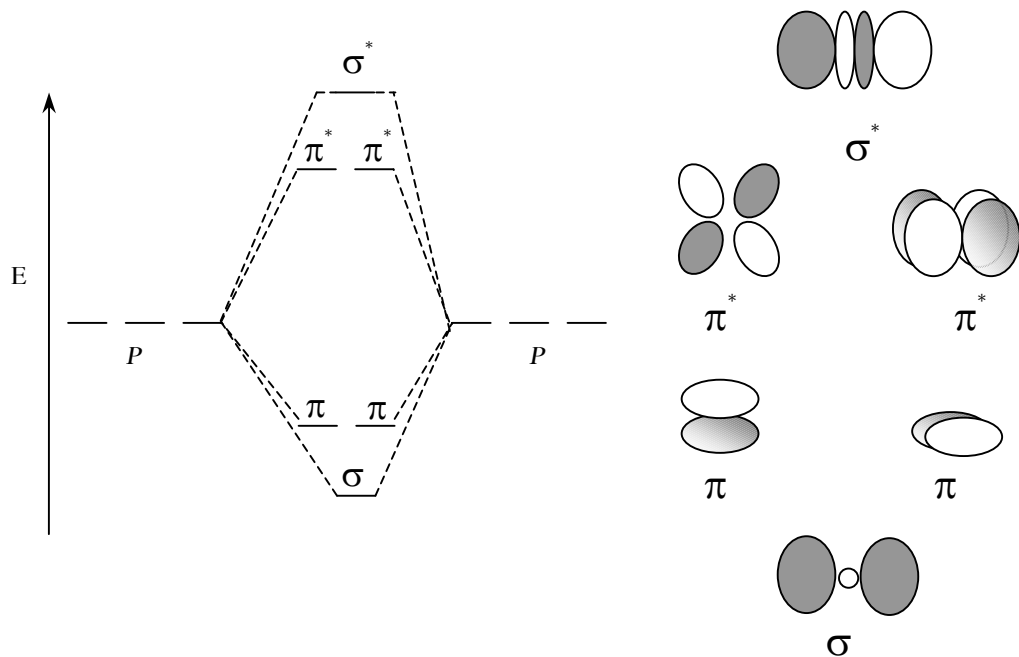
ภาพที่ 4.7 ก. แสดงการซ้อนเหลื่อมของ p-ออร์บิทัล แล้วเกิด σ และ σ^* -ออร์บิทัล

ข. แสดงการซ้อนเหลื่อมของ p-ออร์บิทัล แล้วเกิด π และ π^* -ออร์บิทัล

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 119)

ภาพที่ 4.7 ก. การซ้อนเหลื่อมของ p_z -ออร์บิทัลตามแกน z แบบปลายต่อปลาย เกิด σ -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล ซึ่งมีพลังงานต่ำกว่า p -ออร์บิทัลเดิม และ σ^* -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล ซึ่งมีพลังงานสูงกว่า p -ออร์บิทัลเดิม

ภาพที่ 4.7 ข. การซ้อนเหลื่อมของ p_x หรือ p_y -ออร์บิทัลตามแนวแกน z แบบข้างต่อข้าง เกิด π -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลซึ่งมีพลังงานต่ำกว่า p -ออร์บิทัลเดิม และ π^* -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลซึ่งมีพลังงานสูงกว่า p -ออร์บิทัลเดิม พู่สีขาและเทาในภาพแสดงว่ามีเครื่องหมายของเวฟฟังก์ชันต่างกัน สรุปรูปการซ้อนเหลื่อมของ p_x p_y และ p_z จะเกิดออร์บิทัลเชิงโมเลกุล 2 แบบ 6 ออร์บิทัล คือ σ σ^* π (2 ออร์บิทัล) และ π^* (2 ออร์บิทัล) พลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่เกิดขึ้นแสดงในภาพที่ 4.8

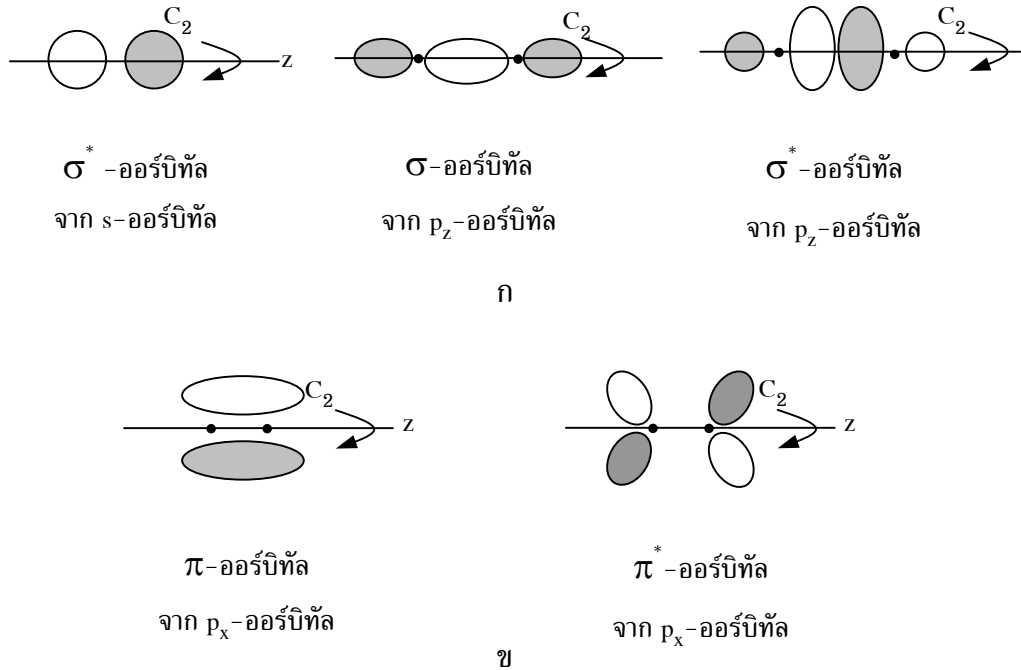


ภาพที่ 4.8 แผนภาพแสดงพลังงานของ p -ออร์บิทัล และออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่เกิดขึ้นจากการซ้อนเหลื่อมของ p -ออร์บิทัล

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 119)

ภาพที่ 4.8 σ -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลมี พลังงานต่ำกว่า π -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลทั้งสองออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน แต่ทั้งสามออร์บิทัลนี้มีพลังงานต่ำกว่า p -ออร์บิทัลเดิม สำหรับ σ^* -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลมีพลังงานสูงกว่า π^* -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลทั้งสองออร์บิทัลและมีพลังงานสูงกว่า p -ออร์บิทัลเดิม ความไม่เสถียรของ σ^* และ π^* -ออร์บิทัลมีค่ามากกว่า σ และ π -ออร์บิทัลเล็กน้อย

ข้อแตกต่างของ σ -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลกับ π -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลคือการหมุนรอบแกนที่ต่อระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง σ -ออร์บิทัลเมื่อหมุนรอบแกนไป 180° (หมุนรอบแกน C_2) แล้วเครื่องหมายเวฟฟังก์ชันไม่เปลี่ยนแปลง ดังแสดงในภาพที่ 4.9 ก แต่ π -ออร์บิทัลจะมีการเปลี่ยนแปลงเครื่องหมายเวฟฟังก์ชันดังแสดงในภาพที่ 4.9 ข



ภาพที่ 4.9 ก. แสดง σ และ σ^* -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล และแกนหมุน C_2

ข. แสดง π และ π^* -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล และแกนหมุน C_2

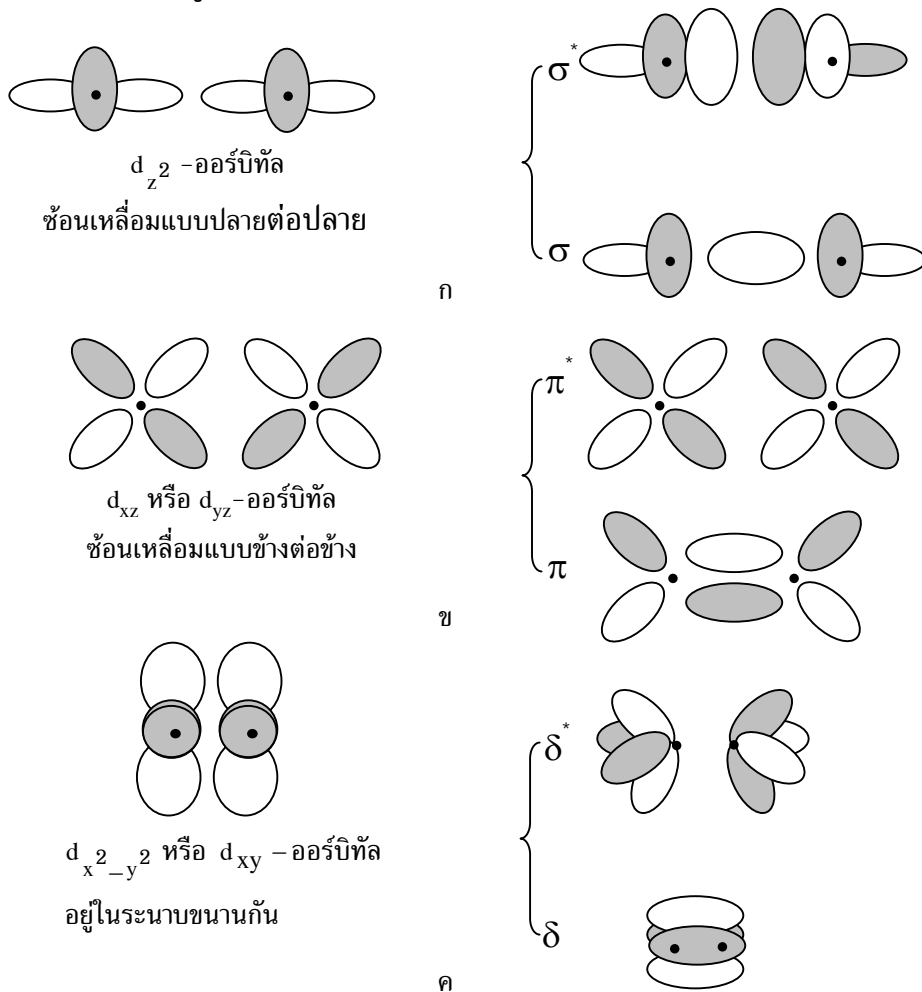
ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 120)

ภาพที่ 4.9 ก. พูสีขาวและเทาของ π -ออร์บิทัล แสดงว่ามีเครื่องหมายของเวฟฟังก์ชันต่างกัน ถ้าหมุน σ -ออร์บิทัล ตามแกนหมุน C_2 ไป 180° จะได้ภาพเหมือนเดิมและเครื่องหมายของเวฟฟังก์ชันเหมือนเดิม

ภาพที่ 4.9 ข. พูสีขาวและสีเทาอยู่คนละข้างของแกนหมุน C_2 ดังนั้นเมื่อหมุน π -ออร์บิทัลตามแกนหมุน C_2 ไป 180° จะทำให้พูสีขาวกลับมาอยู่ด้านล่าง และพูสีเทาขึ้นไปอยู่ด้านบน จึงกล่าวได้ว่าออร์บิทัลมีการเปลี่ยนแปลงเครื่องหมายเวฟฟังก์ชัน แต่ถ้าหมุนไปอีก 180° (รวมหมุน 2 ครั้งเป็น 360°) จะได้ภาพเหมือนเดิมคือ พูสีขาวอยู่ด้านบนบนแกนหมุน C_2 และพูสีเทาอยู่ด้านล่างแกนหมุน C_2

การเกิดออร์บิทัลเชิงโมเลกุลจาก d-ออร์บิทัล

เนื่องจากโลหะทรานซิชันมีอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัล จึงสามารถเกิดการซ้อนเหลื่อมของ d-ออร์บิทัลได้ คือ เมื่ออะตอม 2 อะตอม เคลื่อนที่เข้าหากันตามแนวแกน z ออร์บิทัล d_{z^2} จะซ้อนเหลื่อมแบบปลายต่อปลาย เกิด σ -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล และ σ^* -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล สำหรับ d_{xz} และ d_{yz} -ออร์บิทัลอยู่ในระนาบเดียวกันเกิดการซ้อนเหลื่อมกัน 2 พู ได้ π และ π^* -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล ส่วน $d_{x^2-y^2}$ และ d_{xy} -ออร์บิทัลจัดอยู่ในระนาบที่ขนานกัน ซ้อนเหลื่อมกันได้ 4 พู ได้พันธะเดลตาตาดังแสดงในภาพที่ 4.10

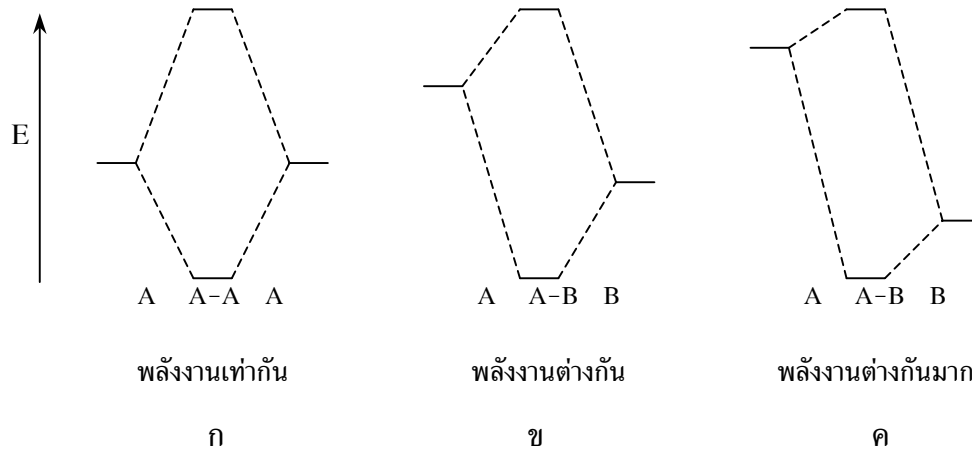


ภาพที่ 4.10 แสดงลักษณะการซ้อนเหลื่อมของ d-ออร์บิทัล

- ก. แสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่เกิดจากการซ้อนเหลื่อมแบบปลายต่อปลาย
- ข. แสดง ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่เกิดจากการซ้อนเหลื่อมแบบข้างต่อข้าง
- ค. แสดงการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลที่อยู่ในระนาบขนานกัน

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 121)

การเกิดออร์บิทัลเชิงโมเลกุลเมื่ออะตอมทั้งสองเป็นอะตอมต่างชนิดกัน เช่น อะตอม A กับอะตอม B พลังงานของออร์บิทัลเชิงอะตอมที่มาซ้อนเหลื่อมกันจะต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.11



ภาพที่ 4.11 ก. แสดงการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลเชิงอะตอมที่มีพลังงานเท่ากัน
ข. และ ค แสดงการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลเชิงอะตอมที่มีพลังงานต่างกัน

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 122)

ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ไม่สร้างพันธะ (nonbonding molecular orbitals) คือ ออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากับพลังงานเดิมเมื่อเป็นออร์บิทัลเชิงอะตอม เนื่องจากออร์บิทัลเหล่านี้ไม่สามารถซ้อนเหลื่อมกับออร์บิทัลอื่นได้จากสาเหตุดังนี้

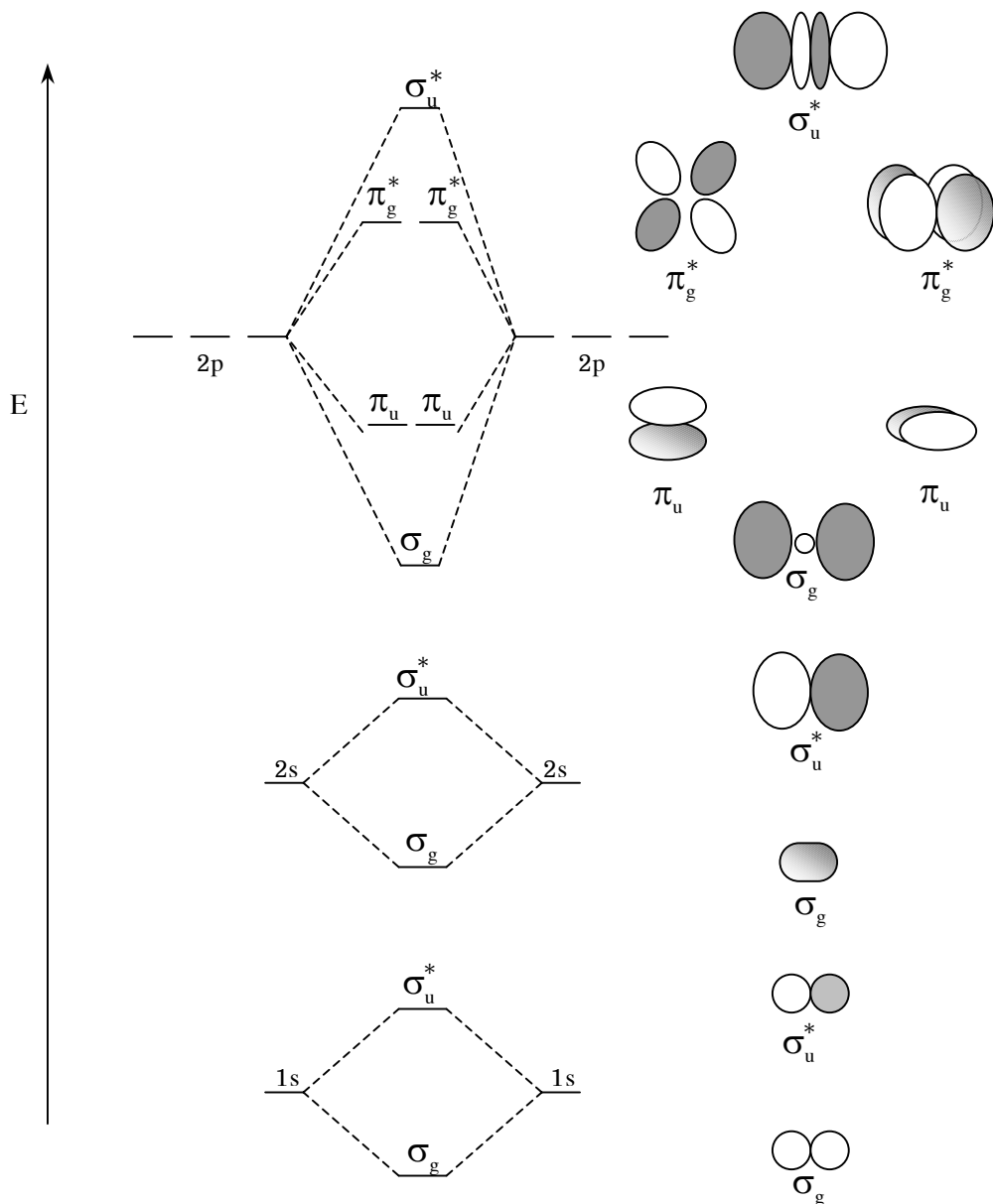
กรณีที่ 1 ออร์บิทัลที่จะซ้อนเหลื่อมกันมีสมมาตรต่างกัน เช่น s-ออร์บิทัลไม่สามารถซ้อนเหลื่อมกับ d_{yz} -ออร์บิทัลได้

กรณีที่ 2 ออร์บิทัลทั้งสองมีพลังงานต่างกันมาก เช่น 1s-ออร์บิทัลไม่สามารถซ้อนเหลื่อมกับ 2s-ออร์บิทัลได้

ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของโมเลกุลอะตอมคู่ที่เกิดจากธาตุชนิดเดียวกัน

โมเลกุลอะตอมคู่ที่เกิดจากธาตุชนิดเดียวกัน เช่น N_2 O_2 F_2 สามารถอธิบายได้ด้วยแผนภาพออร์บิทัลแบบจุดของลิวอิส คือ : $N \equiv N$: $\ddot{O} = \ddot{O}$ แต่ไม่สามารถใช้แผนภาพของลิวอิสอธิบายการเกิดโมเลกุลของ Li_2 Be_2 B_2 และ C_2 ได้

จากแผนภาพของลิอิวอิส O_2 เกิดพันธะคู่ ไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว แต่จากการทดลองพบว่า O_2 มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 2 ตัว มีสมบัติแม่เหล็กเป็นพาราแมกเนติก เมื่อใช้ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลอธิบายการเกิดพันธะและสมบัติบางประการของ O_2 ได้ผลสอดคล้องกับผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 4.12 ซึ่งแสดงพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของการเกิดโมเลกุลอะตอมคู่ที่เกิดจากธาตุชนิดเดียวกัน สำหรับตัวห้อย g กับ u (รายละเอียดในบทที่ 2)



ภาพที่ 4.12 แผนภาพแสดงพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุล
ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 123)

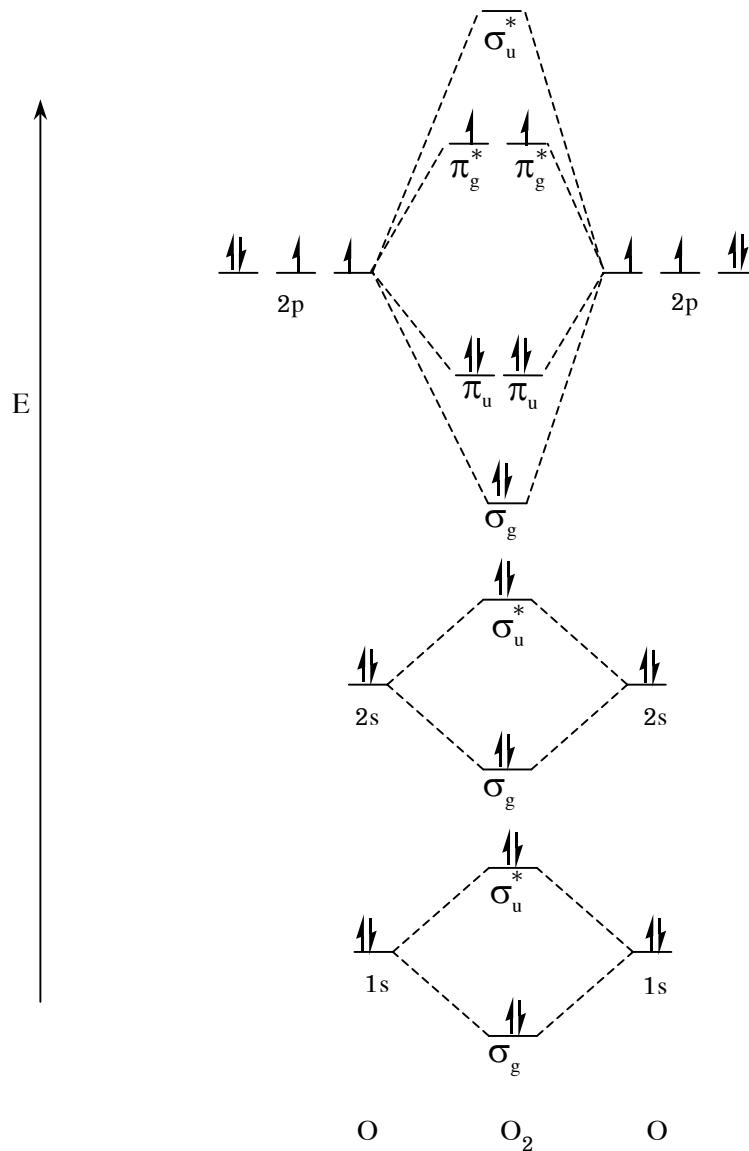
การจัดเรียงอิเล็กตรอนในออร์บิทัลเชิงโมเลกุลทำได้เช่นเดียวกันกับการจัดเรียงอิเล็กตรอนในออร์บิทัลเชิงอะตอมดังนี้

1. จัดเรียงอิเล็กตรอนลงในออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำสุดก่อนและเรียงไปเรื่อยๆ จนถึงออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงสุด (กฎของฮัพพาว)

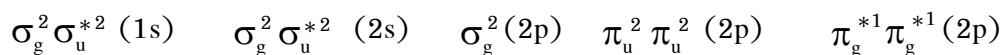
2. แต่ละออร์บิทัลสามารถจัดอิเล็กตรอนลงไปบรรจุได้เพียง 2 ตัวเท่านั้น แต่อิเล็กตรอนทั้ง 2 นี้ต้องมีสปินตรงข้ามกัน เขียนแทนด้วย $\uparrow\downarrow$ (หลักของพอลี)

3. ออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน เช่น $\pi_u(p_x)$ และ $\pi_u(p_y)$ การจัดเรียงอิเล็กตรอนจะจัดเป็นอิเล็กตรอนเดี่ยวก่อน ถ้ามีอิเล็กตรอนเหลืออีกจึงจัดให้อิเล็กตรอนจับคู่กันในแต่ละออร์บิทัล (กฎของฮูน)

ตัวอย่างการจัดเรียงอิเล็กตรอนในออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ O_2 ดังแผนภาพต่อไปนี้



การจัดเรียงอิเล็กตรอนตามแผนภาพนี้อาจนำมาเขียนใหม่ตามลำดับพลังงานของแต่ละออร์บิทัลจากพลังงานน้อยไปหามากดังนี้



การจัดเรียงอิเล็กตรอนตามทฤษฎีนี้พบว่าอิเล็กตรอนเดี่ยว 2 ตัว จึงทำให้ O_2 มีคุณสมบัติเป็นพาราแมกเนติก ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองเทอออกซิเจนเหลวลงไประหว่างขั้วของแม่เหล็กจะถูกขั้วแม่เหล็กดูด

อันดับพันธะ (bond order)

อันดับพันธะสามารถหาได้จากสูตรต่อไปนี้

$$\text{อันดับพันธะ} = 1/2 \left[\begin{array}{l} \text{จำนวนอิเล็กตรอนใน} \\ \text{ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล} \\ \text{ที่สร้างพันธะ} \end{array} - \begin{array}{l} \text{จำนวนอิเล็กตรอนใน} \\ \text{ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล} \\ \text{ที่ต้านการสร้างพันธะ} \end{array} \right]$$

ถ้าอันดับพันธะมีค่าสูง โมเลกุลเสถียรมาก อันดับพันธะมีค่าเป็นศูนย์โมเลกุลไม่เสถียร

ตัวอย่าง การหาอันดับพันธะของ O_2 ที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนดังข้างต้น

$$\text{อันดับพันธะ} = 1/2 (10 - 6) = 2$$

อันดับพันธะของ $O_2 = 2$ แสดงว่าพันธะระหว่าง O กับ O เป็นพันธะคู่ (double bond)

การหาอันดับพันธะของ H_2 ที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนดังนี้ $\sigma_g^2 (1s)$

$$\text{อันดับพันธะ} = 1/2 (2 - 0) = 1$$

อันดับพันธะของ $H_2 = 1$ แสดงว่าพันธะระหว่าง H กับ H เป็นพันธะเดี่ยว (single bond)

การหาอันดับพันธะของ He_2 ที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนดังนี้ $\sigma_g^2 \sigma_u^{*2} (1s)$

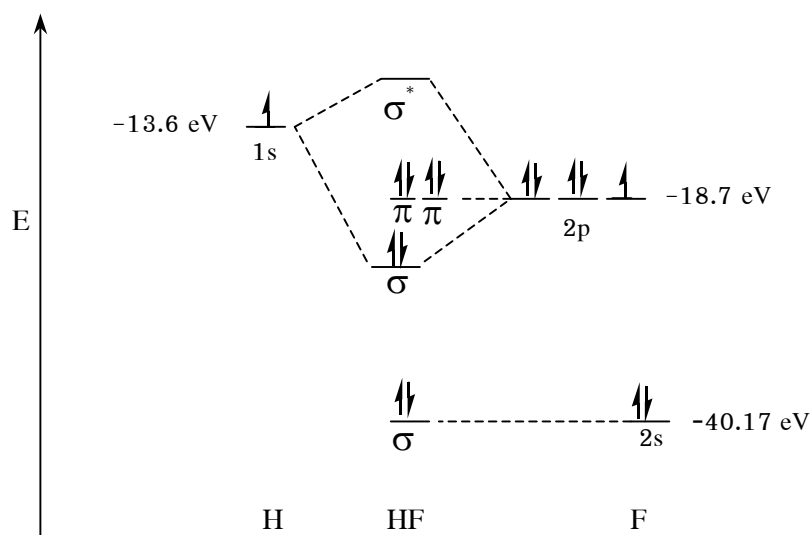
$$\text{อันดับพันธะ} = 1/2 (2 - 2) = 0$$

อันดับพันธะของ $He_2 = 0$ แสดงว่าไม่มีพันธะระหว่าง He กับ He เนื่องจาก He เป็นแก๊สเฉื่อยจึงมีแนวโน้มที่จะอยู่เป็นอะตอมอิสระมากกว่าที่จะรวมเป็นโมเลกุลอะตอมคู่ ซึ่งเหมือนกับแก๊สเฉื่อยตัวอื่นๆ สามารถพบ He_2 ในลักษณะของลำโมเลกุล (molecular beams) ที่สภาวะ

ความดันต่ำมากและอุณหภูมิต่ำ พลังงานพันธะมีค่าต่ำมากประมาณ 0.01 J mol^{-1} เมื่อเปรียบเทียบกับพลังงานพันธะของ H_2 ที่สภาวะปกติ = 436 kJ mol^{-1} (Miessler & Tarr, 2004 : 126)

ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของโมเลกุลอะตอมคู่ที่เกิดจากธาตุต่างชนิดกัน

พิจารณาการเกิดออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ HF H มีออร์บิทัลเชิงอะตอมที่จะรวมกับ F ได้คือ 1s-ออร์บิทัล สำหรับ F มีออร์บิทัลเชิงอะตอมนอกสุดคือ 2s และ 2p-ออร์บิทัล ซึ่งมี $2p_x$, $2p_y$ และ $2p_z$ -ออร์บิทัล ออร์บิทัลที่จะซ้อนเหลื่อมกันต้องมีสมมาตรเหมือนกัน เมื่อพิจารณาสมมาตรของ 1s-ออร์บิทัล ของ H มีสมมาตรเหมือนกับ 2s และ $2p_z$ -ออร์บิทัลของ F (ซ้อนเหลื่อมกันตามแนวแกน z) นอกจากพิจารณาสมมาตรแล้วยังต้องพิจารณาพลังงานของออร์บิทัลที่จะซ้อนเหลื่อมกันต้องมีพลังงานใกล้เคียงกัน เช่น 1s-ออร์บิทัลมีพลังงาน -13.6 eV 2s-ออร์บิทัลมีพลังงาน -40.17 eV ซึ่งต่างจาก 1s-ออร์บิทัลมาก สำหรับ $2p_z$ -ออร์บิทัล มีพลังงาน -18.7 eV ซึ่งใกล้เคียงกับ 1s-ออร์บิทัล ดังนั้นจะเห็นว่าน่าจะมีการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัล 1s กับ $2p_z$ เกิดเป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะและออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะ ดังแสดงในภาพที่ 4.13 ในขณะเดียวกันออร์บิทัล 2s $2p_x$ และ $2p_y$ เป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ไม่สร้างพันธะมีพลังงานเท่าเดิม การจัดเรียงอิเล็กตรอนในออร์บิทัลเชิงโมเลกุลเป็นไปดังภาพที่ 4.13



ภาพที่ 4.13 แผนภาพแสดงพลังงานของออร์บิทัลเชิงอะตอมของ H และ F และออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ HF

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 137)

อันดับพันธะของ HF หาได้จาก

$$\text{อันดับพันธะ} = 1/2 \left[\begin{array}{cc} \text{จำนวนอิเล็กตรอนใน} & \text{จำนวนอิเล็กตรอนใน} \\ \text{ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล} & \text{ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล} \\ \text{ที่สร้างพันธะ} & \text{ที่ดำเนินการสร้างพันธะ} \end{array} \right]$$

$$\text{อันดับพันธะ} = 1/2 (2 - 0) = 1$$

อันดับพันธะของ HF = 1 แสดงว่าพันธะระหว่าง H กับ F เป็นพันธะเดี่ยว

ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลสำหรับสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

ในทฤษฎีสนามผลึก (บทที่ 3) เสนอว่าพันธะระหว่างอะตอมกลางกับลิแกนด์เป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้าเพียงอย่างเดียวไม่มีพันธะโควาเลนต์เลย แต่พบหลักฐานบางอย่างที่แสดงว่ามีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างอะตอมกลางกับลิแกนด์ คือการพบผลของเนฟเฟโลเซติก (nephelauxetic effect) ซึ่งหมายถึงผลของการแผ่ขยายกลุ่มหมอกอิเล็กตรอน (cloud expanding) พบว่าแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนในสารประกอบเชิงซ้อนมีค่าน้อยกว่าเมื่ออยู่เป็นอะตอมอิสระ พบการไม่ประจำที่ (delocalization) ของอิเล็กตรอน และพบ EPR (electron paramagnetic resonance) สเปกตรัมแสดงว่ามีอิเล็กตรอนเดี่ยวที่เกี่ยวข้องกับสมบัติแม่เหล็ก จากหลักฐานที่พบเหล่านี้ทำให้เชื่อได้ว่าในสารประกอบโคออร์ดิเนชันน่าจะมีทั้งพันธะไอออนิก (แรงดึงดูดทางไฟฟ้า) และพันธะโควาเลนต์ ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่นำมาใช้กับสารประกอบโคออร์ดิเนชันใช้หลักการรวมออร์บิทัลเชิงเส้นตรง (LCAO) เหมือนสารประกอบทั่วไป ต่อไปนี้เป็นตัวอย่างการใช้ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลเพื่ออธิบายสารประกอบเชิงซ้อนบางชนิด

1. สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า

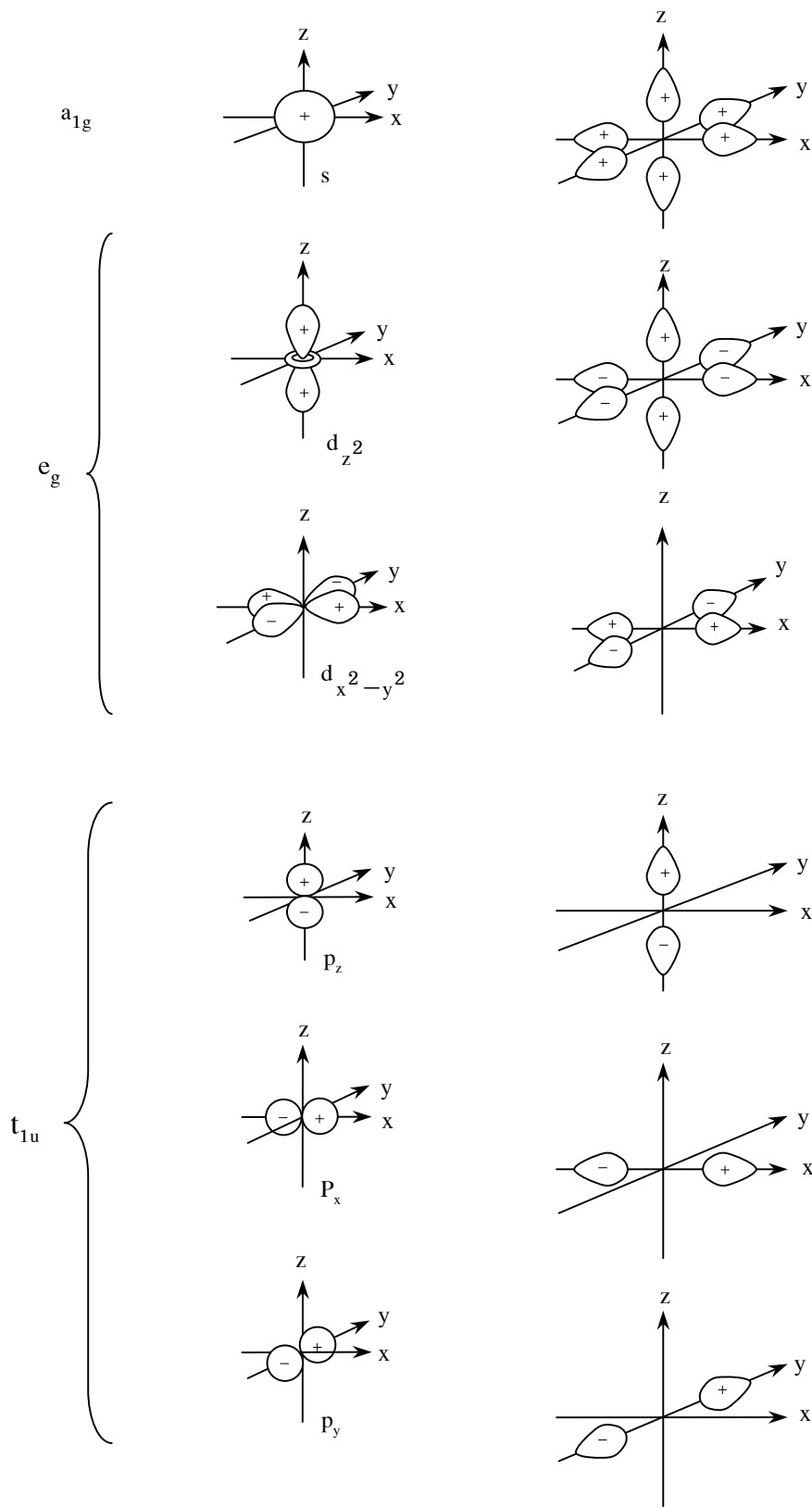
อะตอมกลางใช้ออร์บิทัลเหล่านี้ในการเกิดพันธะคือ s p (p_x p_y p_z) และ d ($d_{x^2-y^2}$ d_{z^2} d_{xy} d_{yz} d_{xz}) ในการรวมออร์บิทัลเชิงเส้นตรง ออร์บิทัลที่จะรวมกันต้องมีสมมาตรเหมือนกันและพลังงานที่เหมาะสม สัญลักษณ์สมมาตรของออร์บิทัลของอะตอมกลางเป็นดังนี้

| | | |
|----------------------------|-----------------|----------|
| s | สัญลักษณ์สมมาตร | a_{1g} |
| p_x p_y p_z | สัญลักษณ์สมมาตร | t_{1u} |
| $d_{x^2-y^2}$ d_{z^2} | สัญลักษณ์สมมาตร | e_g |
| d_{xy} d_{yz} d_{xz} | สัญลักษณ์สมมาตร | t_{2g} |

ออร์บิทัลที่เหมาะสมในการเกิดพันธะซิกมาของสารประกอบนี้ คือ s p (p_x p_y p_z) และ $d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2} ซึ่งมีพวยอยู่ในแนวแกน x y และ z ส่วนออร์บิทัล d_{xy} d_{yz} และ d_{xz} ไม่สามารถเกิดพันธะซิกมาได้เนื่องจากมีพวยอยู่ระหว่างแกน x y และ z แต่สามารถเกิดพันธะไพได้ สารประกอบทรงแปดหน้าทีพิจารณาการเกิดพันธะซิกมาเพียงอย่างเดียว ลิแกนด์ที่เข้าร่วมกับอะตอมกลางถ้าเป็นมอนิเดนเทตลิแกนด์ต้องใช้จำนวน 6 ลิแกนด์ แต่ละลิแกนด์เกิดพันธะซิกมากับอะตอมกลาง 1 พันธะ ลิแกนด์ทั้ง 6 จะต้องนำออร์บิทัลมารวมเชิงเส้นตรงได้กลุ่มออร์บิทัลของลิแกนด์ (ligand group orbitals : LGO) 6 กลุ่ม ซึ่งแต่ละกลุ่มจะมีสมมาตรเหมือนกับสมมาตรของอะตอมกลาง กลุ่มออร์บิทัลของลิแกนด์จะมีเวฟฟังก์ชัน (Huheey, Keiter & Keiter, 1993 : 416) ดังนี้

$$\begin{aligned}
 a_{1g} &\equiv \Sigma_a = 1/\sqrt{6} (\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z}) \\
 t_{1u} &\equiv \begin{cases} \Sigma_z &= 1/\sqrt{2} (\sigma_z - \sigma_{-z}) \\ \Sigma_x &= 1/\sqrt{2} (\sigma_x - \sigma_{-x}) \\ \Sigma_y &= 1/\sqrt{2} (\sigma_y - \sigma_{-y}) \end{cases} \\
 e_g &\equiv \begin{cases} \Sigma_{z^2} &= 1/2\sqrt{3} (2\sigma_z + 2\sigma_{-z} - \sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y}) \\ \Sigma_{x^2-y^2} &= 1/2 (\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y}) \end{cases}
 \end{aligned}$$

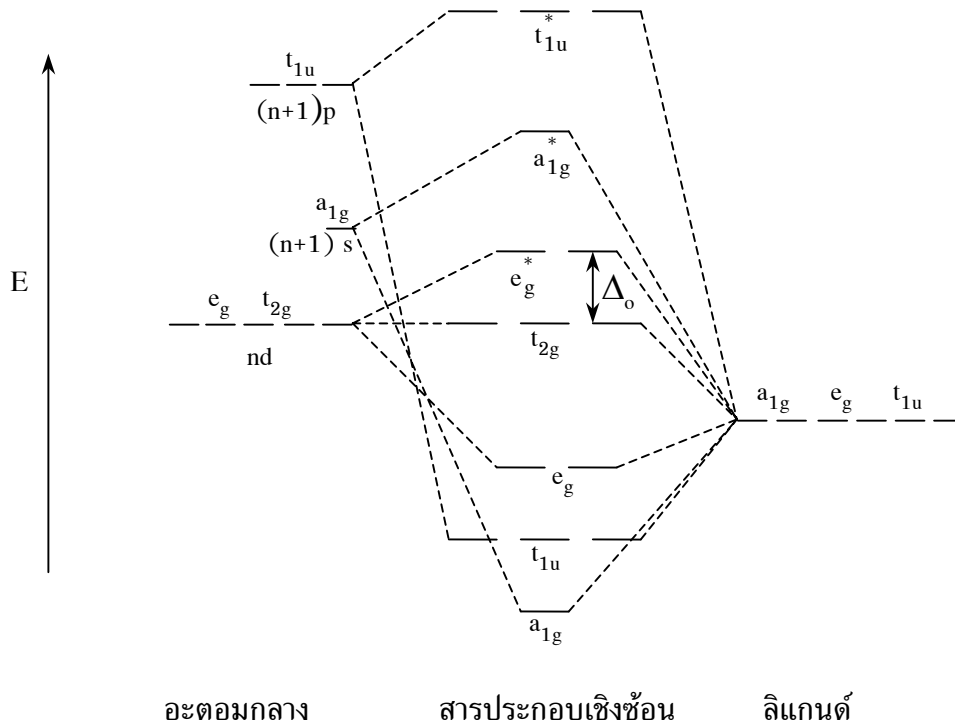
ภาพต่อไปนี้จะแสดงรูปร่างของกลุ่มออร์บิทัลของลิแกนด์ที่มีสมมาตรเหมือนออร์บิทัลของอะตอมกลาง ดังแสดงในภาพที่ 4.14



ภาพที่ 4.14 แสดงกลุ่มออร์บิทัลของลิแกนด์ที่มีสมมาตรเหมือนออร์บิทัลของอะตอมกลาง และสามารถเกิดพันธะซิกมาในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า

ที่มา : (Huheey, Keiter & Keiter, 1993 : 416)

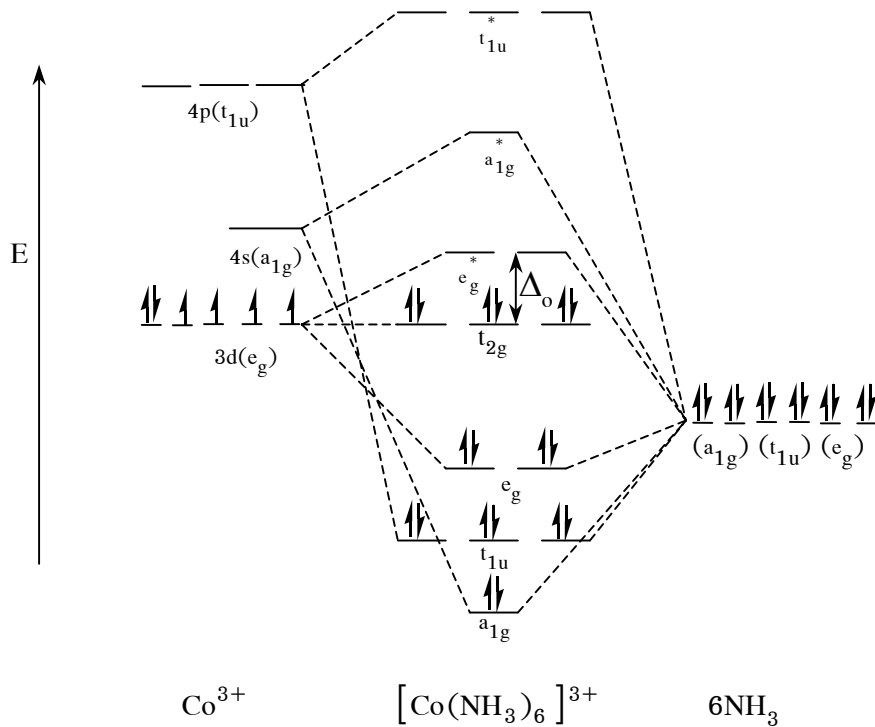
เมื่อออร์บิทัลของลิแกนด์มีสมมาตรเหมือนกับออร์บิทัลของอะตอมกลางแล้ว จึงสามารถรวมเชิงเส้นตรงเกิดพันธะซิกมาดังภาพที่ 4.15



ภาพที่ 4.15 แผนภาพแสดงพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลสำหรับสารเชิงซ้อนทรงแปดหน้า

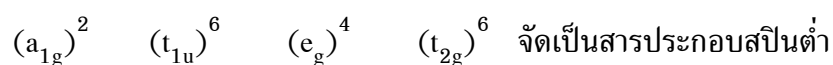
ที่มา : (Huheey, Keiter & Keiter, 1993 : 417)

จากแผนภาพเมื่อออร์บิทัลของอะตอมกลางและลิแกนด์มีสมมาตรเหมือนกันแล้วคือ a_{1g} e_g และ t_{1u} จึงซ้อนเหลื่อมกันเกิดเป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะซึ่งมีพลังงานต่ำกว่าออร์บิทัลเชิงอะตอมเดิม และออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะซึ่งมีพลังงานสูงกว่าออร์บิทัลเชิงอะตอมเดิม แต่ t_{2g} ของอะตอมกลางไม่เกิดการซ้อนเหลื่อมจึงมีพลังงานเท่าเดิมเกิดเป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ไม่สร้างพันธะ ผลต่างของพลังงานของ e_g^* กับ t_{2g} มีค่าเท่ากับ Δ_o (บทที่ 3) ตัวอย่างการเกิดไอออนเชิงซ้อน $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ และการจัดเรียงอิเล็กตรอนตามทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลดังแสดงในภาพที่ 4.16

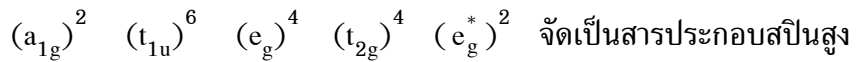


ภาพที่ 4.16 แผนภาพแสดงพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลและการจัดเรียงอิเล็กตรอนในออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

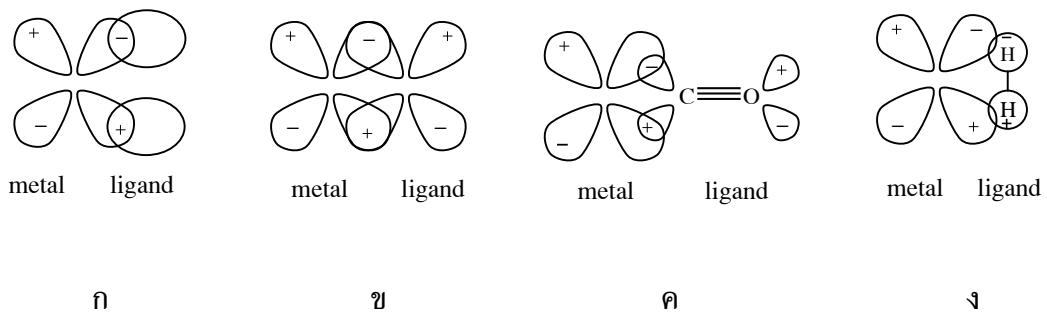
จากภาพที่ 4.16 การเกิดไอออนเชิงซ้อน $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ Co^{3+} จะใช้ออร์บิทัล 3d-ออร์บิทัล (e_g -ออร์บิทัล) 4s-ออร์บิทัล (a_{1g} -ออร์บิทัล) และ 4p-ออร์บิทัล (t_{1u} -ออร์บิทัล) ไปซ้อนเหลื่อมกับกลุ่มออร์บิทัลของลิแกนด์ได้ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะ 6 ออร์บิทัล และออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะ 6 ออร์บิทัล สำหรับ 3d-ออร์บิทัล (t_{2g} -ออร์บิทัล) ไม่เกิดการซ้อนเหลื่อมกับกลุ่มออร์บิทัลของลิแกนด์ จึงมีพลังงานเท่าเดิมดังแสดงในภาพที่ 4.16 สำหรับอิเล็กตรอนที่จะจัดลงในแผนภาพนี้มี 18 ตัว โดยอิเล็กตรอน 12 ตัวมาจาก NH_3 6 หมู่ และอิเล็กตรอนอีก 6 ตัว มาจาก 3d-ออร์บิทัลของ Co^{3+} การจัดเรียงอิเล็กตรอนทั้ง 18 ตัว จะจัดลงในออร์บิทัลเชิงโมเลกุล 12 ตัว และจัดลงใน t_{2g} -ออร์บิทัล อีก 6 ตัว หรือเขียนการจัดเรียงอิเล็กตรอนใหม่ได้ดังนี้



ไอออนเชิงซ้อนนี้มีสมบัติแม่เหล็กเป็นไดอะแมกเนติก จึงสอดคล้องกับการจัดเรียงอิเล็กตรอนข้างบนที่มีอิเล็กตรอนคู่ทั้งหมด เนื่องจาก e_g^* -ออร์บิทัลมีพลังงานสูง อิเล็กตรอนใน t_{2g} -ออร์บิทัล จึงจับคู่มากกว่าที่จะกระโดดขึ้นไปอยู่ใน e_g^* -ออร์บิทัล แสดงว่าพลังงาน Δ_o สูงกว่าพลังงานการจับคู่ของอิเล็กตรอน ($\Delta_o > p$) ตามทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล ผลต่างของพลังงานระหว่าง t_{2g} และ e_g^* -ออร์บิทัล มีค่าเท่ากับพลังงานการแยกตัวในสนามผลึก (ตามทฤษฎีสสนามผลึก) ในไอออนเชิงซ้อน $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ มีค่า $\Delta_o > p$ จึงจัดเป็นสารประกอบสปินต่ำ (ตามทฤษฎีสสนามผลึก) ถ้าลิแกนด์เปลี่ยนจาก NH_3 เป็น F^- เช่นไอออนเชิงซ้อน $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ไอออนนี้มีสมบัติแม่เหล็กเป็นพาราแมกเนติก (มีอิเล็กตรอนเดี่ยว) แสดงว่าค่า $\Delta_o < p$ การจัดเรียงอิเล็กตรอนในออร์บิทัลเชิงโมเลกุลจำนวน 18 ตัว เป็นดังนี้



การเกิดพันธะไพในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า ได้กล่าวถึงการเกิดพันธะซิกมาในสารประกอบนี้มาแล้ว แต่อะตอมกลางและลิแกนด์ยังมีออร์บิทัลที่สามารถเกิดพันธะไพได้อีก ออร์บิทัลของลิแกนด์ที่จะเกิดพันธะไพกับ t_{2g} -ออร์บิทัล (d_{xy} , d_{yz} และ d_{xz}) ของอะตอมกลางได้นั้นจะต้องตั้งฉากกับแนวการเกิดพันธะซิกมา เช่น p-ออร์บิทัล การเกิดพันธะไพเกิดได้ 4 แบบ ดังนี้คือ $d\pi - p\pi$, $d\pi - d\pi$, $d\pi - \pi^*$ และ $d\pi - \sigma^*$ ดังแสดงในภาพที่ 4.17



ภาพที่ 4.17 แสดงการเกิดพันธะไพของ d-ออร์บิทัลกับออร์บิทัลชนิดต่างๆ ของลิแกนด์ คือ

- ก. p-ออร์บิทัล
- ข. d-ออร์บิทัล
- ค. π^* -ออร์บิทัล
- ง. σ^* -ออร์บิทัล

ที่มา : (Huheey, Keiter & Keiter, 1993 : 420)

จากภาพที่ 4.17 ภาพ ก. แสดงการซ้อนเหลื่อมของ t_{2g} -ออร์บิทัลของอะตอมกลางที่ว่าง (ไม่มีอิเล็กตรอน) กับ p -ออร์บิทัลของลิแกนด์ที่มีอิเล็กตรอนเต็มและสามารถถ่ายเทอิเล็กตรอนให้แก่ t_{2g} -ออร์บิทัลได้ ตัวอย่างของลิแกนด์ที่สามารถเกิดพันธะไพแบบนี้ได้ เช่น RO^- RS^- O^{2-} F^- Cl^- Br^- I^- R_2N^- เป็นต้น การซ้อนเหลื่อมแบบนี้เรียกว่า $p\pi - d\pi$

ภาพ ข. เป็นการซ้อนเหลื่อมแบบ $d\pi - d\pi$ เกิดจาก t_{2g} -ออร์บิทัลของอะตอมกลางที่มีอิเล็กตรอนเต็มซ้อนเหลื่อมกับ d -ออร์บิทัลของลิแกนด์ที่ว่าง ตัวอย่างของลิแกนด์ที่เกิดการซ้อนเหลื่อมแบบนี้ เช่น R_3P R_3As R_2S เป็นต้น

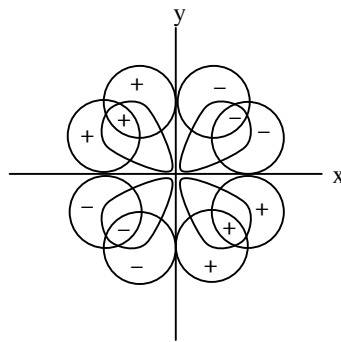
ภาพ ค. เป็นการซ้อนเหลื่อมแบบ $d\pi - \pi^*$ เกิดจาก t_{2g} -ออร์บิทัลของอะตอมกลางที่มีอิเล็กตรอนเต็มซ้อนเหลื่อมกับ π^* -ออร์บิทัลของลิแกนด์ที่ว่าง ตัวอย่างของลิแกนด์ที่เกิดการซ้อนเหลื่อมแบบนี้ เช่น CO RNC CN^- N_2 NO_2^- C_2H_4 C_5H_5N เป็นต้น

ภาพ ง. เป็นการซ้อนเหลื่อมแบบ $d\pi - \sigma^*$ เกิดจาก t_{2g} -ออร์บิทัล ที่มีอิเล็กตรอนเต็มซ้อนเหลื่อมกับ σ^* -ออร์บิทัลของลิแกนด์ที่ว่าง ตัวอย่างของลิแกนด์ที่เกิดการซ้อนเหลื่อมแบบนี้ เช่น H_2 R_3P อัลเคน (alkane)

จากชนิดของลิแกนด์ที่ยกมาเป็นตัวอย่างข้างบนนี้พบว่าลิแกนด์บางชนิดสามารถซ้อนเหลื่อมได้มากกว่าที่กล่าวมา เช่น I^- สามารถใช้ p -ออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนเต็มซ้อนเหลื่อมกับ t_{2g} -ออร์บิทัล และยังอาจใช้ d -ออร์บิทัลว่างซ้อนเหลื่อมเพื่อรับอิเล็กตรอนจากอะตอมกลางก็ได้ เป็นต้น

ในสารประกอบทรงแปดหน้าถ้าลิแกนด์จะซ้อนเหลื่อมกับอะตอมกลางเพื่อเกิดพันธะไพ ลิแกนด์ต้องนำออร์บิทัลมารวมเชิงเส้นตรง ได้กลุ่มออร์บิทัลของลิแกนด์ซึ่งมีสัญลักษณ์สมมาตรเหมือนอะตอมกลาง สัญลักษณ์สมมาตรของกลุ่มออร์บิทัลของลิแกนด์คือ t_{2g} t_{1u} t_{2u} และ t_{1g} ถ้าอะตอมกลางเป็นโลหะทรานซิชันแถวหนึ่งมีอิเล็กตรอนวงนอกสุดอยู่ใน $3d$ -ออร์บิทัล สัญลักษณ์สมมาตรจึงมีเพียง 2 แบบ คือ t_{2g} และ t_{1u} (สำหรับ t_{2u} จะมีอยู่ใน f -ออร์บิทัล และ t_{1g} จะอยู่ใน g -ออร์บิทัล) ดังนั้นในกรณีนี้อะตอมกลางจึงมีแต่ออร์บิทัล t_{2g} (d_{xy} d_{yz} และ d_{xz}) และ t_{1u} (p_x p_y และ p_z) เท่านั้น แต่ออร์บิทัล t_{1u} ถูกนำไปใช้ในการเกิดพันธะซิกมาแล้ว อะตอมกลางจึงใช้ออร์บิทัล t_{2g} เกิดพันธะไพกับลิแกนด์ และลิแกนด์ต้องใช้กลุ่มออร์บิทัลของลิแกนด์ที่มีสัญลักษณ์สมมาตรเป็น t_{2g} มาซ้อนเหลื่อมกับอะตอมกลาง

ตัวอย่างการเกิดพันธะไพในไอออนเชิงซ้อน $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ไอออนนี้เกิดพันธะซิกมาแล้ว 6 พันธะ Co^{3+} มี t_{2g} -ออร์บิทัล ที่เป็นออร์บิทัลที่ไม่สร้างพันธะจึงสามารถเกิดพันธะไพกับ p-ออร์บิทัลของ F^- ที่รวมกลุ่มกันเกิดเป็นกลุ่มออร์บิทัลที่มีสัญลักษณ์สมมาตร t_{2g} เช่นเดียวกับ อะตอมกลาง t_{2g} ของอะตอมกลางเกิดการซ้อนเหลื่อมกับ t_{2g} ของลิแกนด์ ดังแสดงในภาพที่ 4.18 แสดงการซ้อนเหลื่อมของ t_{2g} -ออร์บิทัลของลิแกนด์ ตามแนวแกน xy กับ d_{xy} -ออร์บิทัลของ อะตอมกลาง

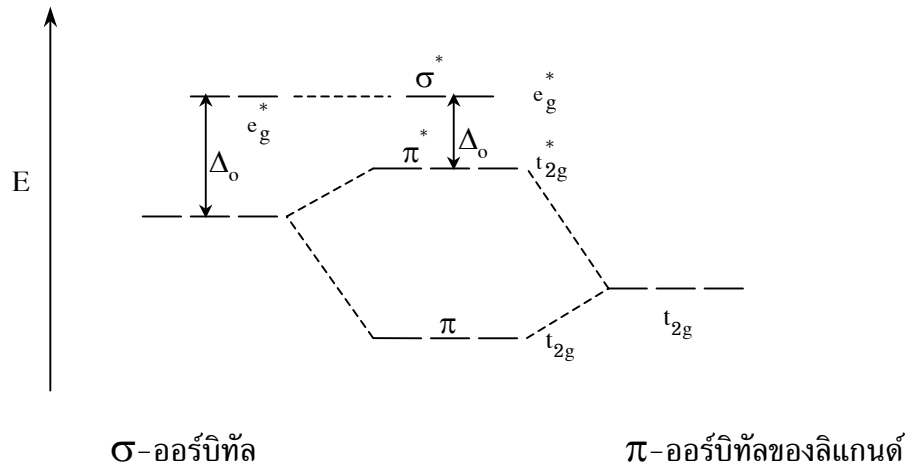


ภาพที่ 4.18 แสดงการซ้อนเหลื่อมของ d_{xy} -ออร์บิทัลของอะตอมกลางกับ t_{2g} -ออร์บิทัลของลิแกนด์

ที่มา : (Huheey, Keiter & Keiter, 1993 : 422)

การซ้อนเหลื่อมเพื่อเกิดพันธะไพของ d_{yz} และ d_{xz} กับ t_{2g} -ออร์บิทัลของลิแกนด์ก็เกิดได้ ลักษณะเดียวกับในภาพที่ 4.18 แต่ต่างจากกับภาพที่แสดง

เนื่องจาก F^- มีค่าสภาพไฟฟ้าลบ (electronegativity) สูงกว่า Co^{3+} ดังนั้น 2p-ออร์บิทัลของ F^- จึงมีระดับพลังงานต่ำกว่า 3d-ออร์บิทัลของ Co^{3+} ในกรณีนี้ดูเหมือนว่าออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะ (π -MO) จะคล้ายกับออร์บิทัลของ F^- มากกว่าออร์บิทัลของอะตอมกลาง ในทางกลับกันออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะ (π^* -MO) จะคล้ายกับออร์บิทัลของ Co^{3+} แผนภาพต่อไปนี้จะแสดงพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลเมื่อเกิดพันธะไพของ $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ดังแสดงในภาพที่ 4.19



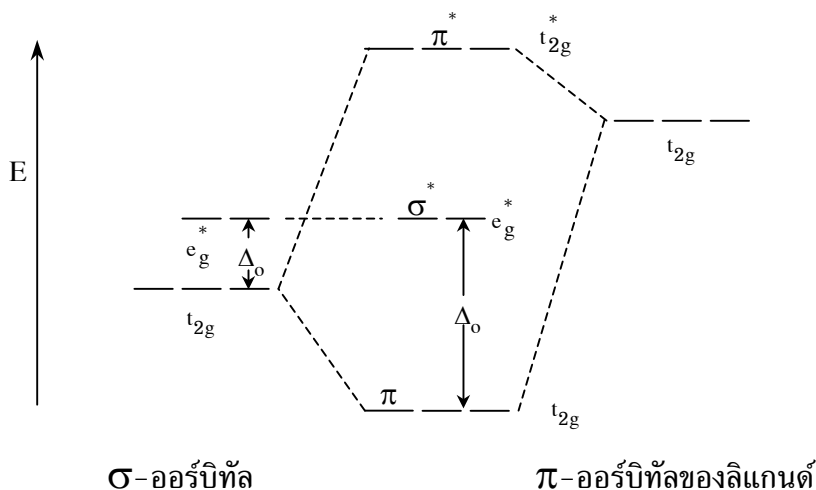
ภาพที่ 4.19 แผนภาพแสดงพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลเมื่อเกิดพันธะไพของ $[\text{CoF}_6]^{3-}$

ที่มา : (Huheey, Keiter & Keiter, 1993 : 422)

จากภาพที่ 4.19 ด้านซ้ายของแผนภาพแสดงพลังงานของ t_{2g} และ e_g^* -ออร์บิทัลเมื่อสารประกอบเชิงซ้อนเกิดพันธะซิกมาเพียงอย่างเดียว ด้านขวาของแผนภาพแสดงพลังงานของ t_{2g} -ออร์บิทัลของลิแกนด์ และตรงกลางแผนภาพแสดงพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่เกิดพันธะไพร่วมกับพันธะซิกมา จากแผนภาพแสดงพลังงานของ e_g^* -ออร์บิทัลมีค่าเท่าเดิมเพราะไม่เกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะไพดังนั้นค่า Δ_o ของ $[\text{CoF}_6]^{3-}$ มีค่ามากเมื่อเกิดพันธะซิกมาเพียงอย่างเดียวและค่า Δ_o มีค่าลดลงเมื่อเกิดพันธะซิกมาร่วมกับพันธะไพ ทำให้ F^- เป็นลิแกนด์ชนิดลิแกนด์สนามอ่อนตามอนุกรมสเปกโทรเคมี ในทฤษฎีสถานะผลึก อนุกรมสเปกโทรเคมียังมีข้อขัดแย้งเกี่ยวกับลิแกนด์ H_2O ที่มีประจุต่ำกว่าลิแกนด์ OH^- แต่ H_2O เป็นลิแกนด์ที่แรงกว่า OH^- สามารถอธิบายได้เช่นเดียวกันกับกรณีของ F^-

ลิแกนด์ R_3P สามารถเกิดพันธะไพได้เนื่องจาก P มี 3d และ σ^* -ออร์บิทัลเป็นออร์บิทัลว่าง สามารถรับอิเล็กตรอนจากอะตอมกลางได้ ออร์บิทัลเหล่านี้มีค่าสภาพไฟฟ้าลบต่ำปานกลาง เมื่อเทียบกับอะตอมกลาง ดังนั้น t_{2g} -ออร์บิทัลของลิแกนด์จึงมีพลังงานสูงกว่า t_{2g} -ออร์บิทัลของอะตอมกลาง ดังแสดงในภาพที่ 4.20 เมื่อเกิดการซ้อนเหลื่อมกัน ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะ (π -MO) มีพลังงานต่ำกว่าพลังงานของ t_{2g} -ออร์บิทัลของอะตอมกลางและออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะ (π^* -MO) มีพลังงานสูงกว่าพลังงานของ t_{2g} -ออร์บิทัล

ของลิแกนด์สำหรับ e_g^* -ออร์บิทัลมีพลังงานเท่าเดิม เพราะไม่เกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะไฟ การคิดค่า Δ_o คิดจากผลต่างของพลังงานของ π กับ σ^* -ออร์บิทัล ดังแสดงในภาพที่ 4.20 ดังนั้นค่า Δ_o ในสารประกอบเชิงซ้อนเมื่อเกิดพันธะไฟจะมีค่าสูงกว่า Δ_o เมื่อเกิดพันธะซิกมา อย่างเดียว



ภาพที่ 4.20 แผนภาพแสดงพลังงานของออร์บิทัลต่างๆ เมื่อเกิดพันธะไฟของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าเมื่อลิแกนด์รับอิเล็กตรอนจากอะตอมกลาง
ที่มา : (Huheey, Keiter & Keiter, 1993 : 423)

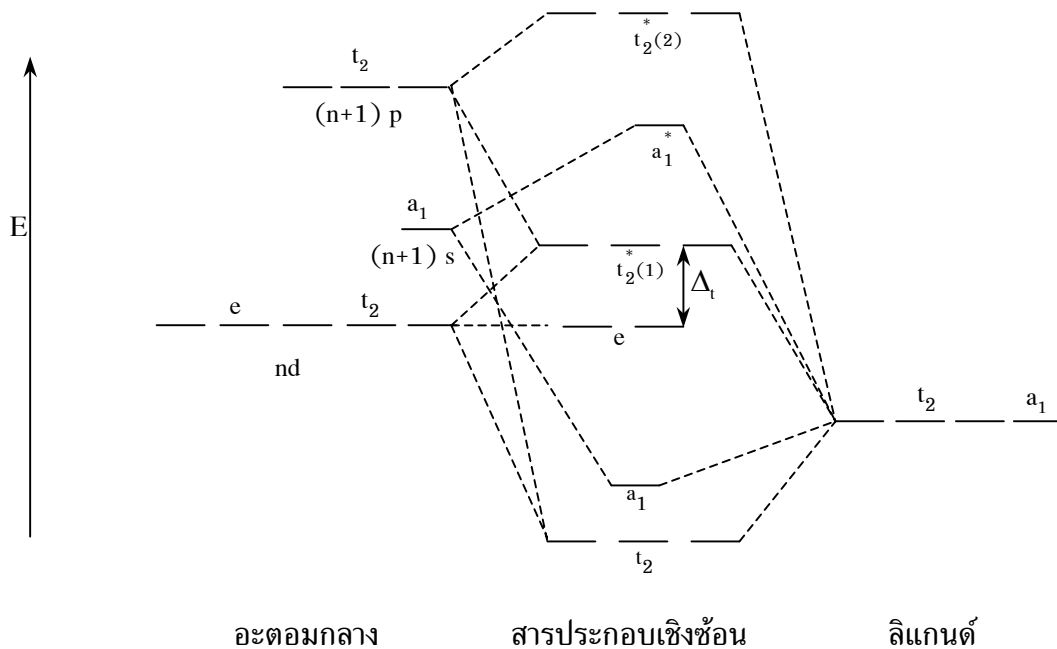
จากภาพที่ 4.20 ด้านซ้ายของแผนภาพแสดงพลังงานของ t_{2g} และ e_g^* -ออร์บิทัล เมื่อสารประกอบเชิงซ้อนเกิดพันธะซิกมาเพียงอย่างเดียว ด้านขวาของแผนภาพแสดงพลังงานของ t_{2g} -ออร์บิทัล ของลิแกนด์และตรงกลางแผนภาพแสดงพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลเมื่อเกิดพันธะไฟร่วมกับพันธะซิกมา พลังงานของ e_g^* มีค่าเท่าเดิมมีผลทำให้ค่า Δ_o เพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับ Δ_o ของการเกิดพันธะซิกมาเพียงอย่างเดียว ลิแกนด์ที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงนี้เรียกว่า ลิแกนด์สนามแรง CO จัดเป็นลิแกนด์สนามแรง สามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับ R_3P แต่ CO ใช้ π^* -ออร์บิทัลในการเกิดพันธะไฟ

2. สารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้า

อะตอมกลางของสารประกอบนี้ใช้ออร์บิทัลเหล่านี้ในการเกิดพันธะ คือ s และ p (p_x p_y p_z)-ออร์บิทัล ส่วน d-ออร์บิทัลแยกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่ม $d_{x^2-y^2}$ กับ d_{z^2} -ออร์บิทัล ออร์บิทัลเหล่านี้มีสัญลักษณ์สมมาตร ดังนี้

| | | |
|------------------------|-----------------|-------|
| s | สัญลักษณ์สมมาตร | a_1 |
| $p_x p_y p_z$ | สัญลักษณ์สมมาตร | t_2 |
| $d_{x^2-y^2} d_{z^2}$ | สัญลักษณ์สมมาตร | e |
| $d_{xy} d_{yz} d_{xz}$ | สัญลักษณ์สมมาตร | t_2 |

สารประกอบทรงสี่หน้าที่พิจารณาการเกิดพันธะซิกมาเพียงอย่างเดียว ลิแกนด์ที่เข้าร่วมกับอะตอมกลางถ้าเป็นโมโนเดนเตทลิแกนด์ต้องใช้จำนวน 4 ลิแกนด์ แต่ละลิแกนด์เกิดพันธะซิกมากับอะตอมกลาง 1 พันธะ ลิแกนด์ทั้ง 4 ต้องนำออร์บิทัลเชิงอะตอมรวมเชิงเส้นตรงได้กลุ่มออร์บิทัลของลิแกนด์ ซึ่งมีสัญลักษณ์สมมาตรดังนี้ t_2 และ a_1 กลุ่ม t_2 ของลิแกนด์สามารถซ้อนเหลื่อมกับกลุ่ม t_2 -ออร์บิทัล (p และ d ออร์บิทัล) ของอะตอมกลางได้ แผนภาพต่อไปนี้แสดงพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้า เมื่อเกิดเฉพาะพันธะซิกมา การซ้อนเหลื่อมของสารประกอบเชิงซ้อนนี้จะเกิดตรงข้ามกับสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าโดยออร์บิทัลที่จะซ้อนเหลื่อมเพื่อเกิดพันธะซิกมาจะซ้อนเหลื่อมในแนวที่อยู่ระหว่างแกน $x y$ และ z จึงทำให้ e -ออร์บิทัลไม่เกี่ยวข้องในการซ้อนเหลื่อม และพลังงานเท่าเดิมจัดเป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ไม่สร้างพันธะ ดังแสดงในภาพที่ 4.21



ภาพที่ 4.21 แผนภาพแสดงพลังงานของออร์บิทัลต่างๆ ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้าที่เกิดเฉพาะพันธะซิกมา

ที่มา : (Huheey, Keiter & Keiter, 1993 : 419)

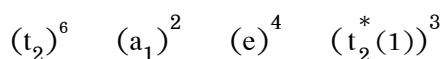
จากแผนภาพ a_1 -ออร์บิทัลของอะตอมกลางซ้อนเหลื่อมกับ a_1 -ออร์บิทัลของลิแกนด์ ทำให้เกิด a_1 -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะ (มีพลังงานต่ำ) และ a_1 -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะ (มีพลังงานสูง) ส่วน t_2 -ออร์บิทัลของอะตอมกลางมาจาก d-ออร์บิทัลและ p-ออร์บิทัล เกิดการซ้อนเหลื่อมกับ t_2 -ออร์บิทัลของลิแกนด์ ได้ t_2 -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะ 3 ออร์บิทัล และได้ t_2^* -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะ 6 ออร์บิทัล ซึ่งแบ่งเป็น 2 กลุ่มคือ

กลุ่มที่ 1 $t_2^*(1)$ -ออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานสูงกว่า t_2 (d-ออร์บิทัล) แต่มีพลังงานต่ำกว่า t_2 (p-ออร์บิทัล) และ $t_2^*(2)$ -ออร์บิทัล

กลุ่มที่ 2 $t_2^*(2)$ มีพลังงานสูงกว่า t_2 (p และ d-ออร์บิทัล)

ผลต่างของพลังงาน e-ออร์บิทัล กับ $t_2^*(1)$ -ออร์บิทัลมีค่าเท่ากับ Δ_t (ตามทฤษฎีสนามผลึก)

ตัวอย่างของไอออนเชิงซ้อนทรงสี่หน้า เช่น $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ โดย 4Cl^- ให้อิเล็กตรอนจำนวน 8 ตัว Co^{2+} มีอิเล็กตรอนใน 3d-ออร์บิทัล 7 ตัว รวมเป็น 15 ตัว การจัดเรียงอิเล็กตรอนในออร์บิทัลเชิงโมเลกุลเป็นดังนี้



อิเล็กตรอนใน $t_2^*(1)$ -ออร์บิทัล จัดเป็นอิเล็กตรอนเดี่ยวทั้ง 3 ตัว

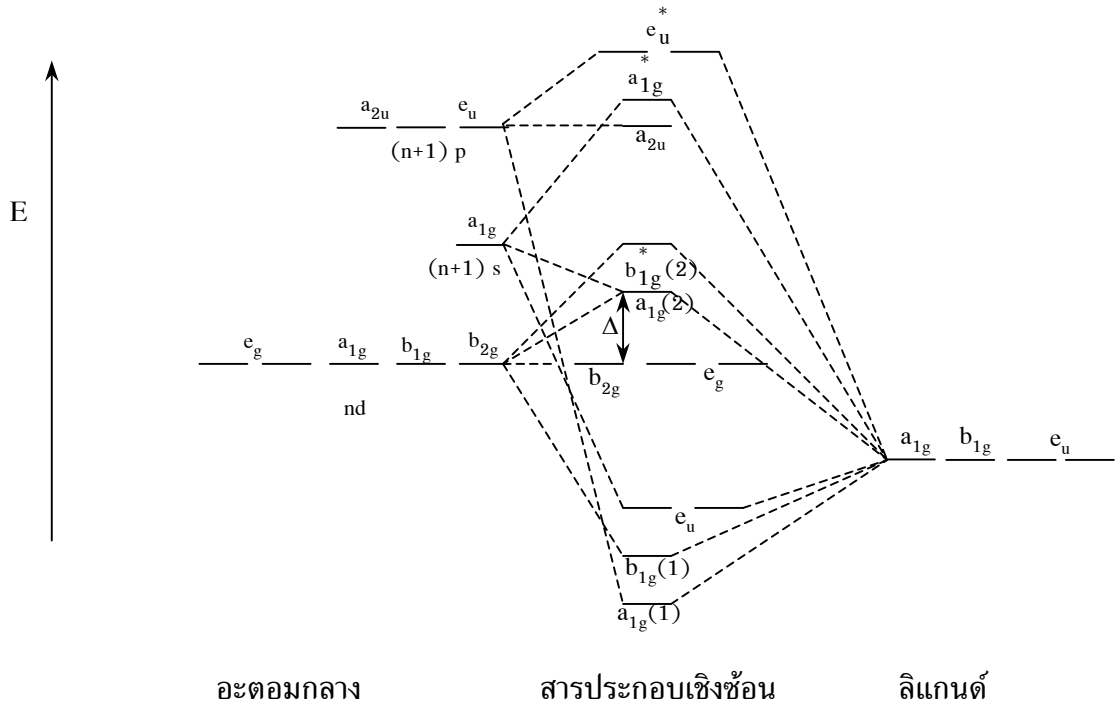
แอนไอออนเชิงซ้อนทรงสี่หน้าที่มีออกซิเจนเป็นลิแกนด์ เช่น MnO_4^- CrO_4^{2-} เป็นต้น อะตอมกลางของแอนไอออนเหล่านี้มีสถานะออกซิเดชันสูง ส่วน O^{2-} สามารถสร้างพันธะโคเวเลนต์ 2 พันธะต่อหนึ่งไอออนของอะตอมกลาง ดังนั้นอะตอมกลางจึงสามารถรับโอนประจุจากลิแกนด์ได้จากเหตุผลดังกล่าวจึงเป็นไปได้มากที่สารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้าเหล่านี้จะมีพันธะไพในสารประกอบเชิงซ้อนเกิดร่วมด้วย แต่การเกิดพันธะไพของสารประกอบเชิงซ้อนนี้ไม่สามารถอธิบายได้ชัดเจนเหมือนการเกิดพันธะไพในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า ออร์บิทัลของลิแกนด์ที่สามารถเกิดพันธะไพได้แบ่งเป็น 3 กลุ่มสมมาตรดังนี้ t_1 t_2 และ e สำหรับ d-ออร์บิทัลของอะตอมกลาง สามารถเกิดพันธะไพได้ทั้งหมด เราไม่สามารถแยก d-ออร์บิทัลในการเกิดพันธะไพได้เหมือนกับของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าซึ่งเกิดพันธะไพเฉพาะ t_{2g} -ออร์บิทัลเท่านั้น ในที่นี้ไม่สามารถอธิบายได้ว่าการเกิดพันธะไพทำให้ค่า Δ_t แตกต่างกันไปจากการเกิดพันธะซิกมาอย่างเดียวได้อย่างไร สรุปว่าการเกิดพันธะไพในสารเชิงซ้อนทรงสี่หน้ายังไม่ชัดเจน

3. สารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส

อะตอมกลางของสารประกอบนี้ใช้ออร์บิทัลเหล่านี้ในการเกิดพันธะคือ s p และ d-ออร์บิทัล ซึ่งออร์บิทัลเหล่านี้มีสัญลักษณ์สมมาตร ดังนี้

| | | |
|-------------------|-----------------|----------|
| s | สัญลักษณ์สมมาตร | a_{1g} |
| p_z | สัญลักษณ์สมมาตร | a_{2u} |
| p_x p_y | สัญลักษณ์สมมาตร | e_u |
| d_{z^2} | สัญลักษณ์สมมาตร | a_{1g} |
| d_{xz} d_{yz} | สัญลักษณ์สมมาตร | e_g |
| d_{xy} | สัญลักษณ์สมมาตร | b_{2g} |
| $d_{x^2-y^2}$ | สัญลักษณ์สมมาตร | b_{1g} |

สารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสที่พิจารณาการเกิดพันธะซิกมาเพียงอย่างเดียว ลิแกนด์ที่เข้าร่วมกับอะตอมกลางถ้าเป็นโมโนเดนเตตลิแกนด์ต้องใช้จำนวน 4 ลิแกนด์ แต่ละลิแกนด์เกิดพันธะซิกมากับอะตอมกลาง 1 พันธะ ลิแกนด์ทั้ง 4 ต้องนำออร์บิทัลเชิงอะตอมมารวมเชิงเส้นตรงได้กลุ่มออร์บิทัลของลิแกนด์ ซึ่งมีสัญลักษณ์สมมาตรดังนี้ a_{1g} (1-ออร์บิทัล) b_{1g} (1-ออร์บิทัล) e_u (2-ออร์บิทัล) เมื่อลิแกนด์ซ้อนเหลื่อมกับอะตอมกลางต้องใช้ออร์บิทัลที่สมมาตรเหมือนกันกับอะตอมกลางเช่น a_{1g} ของลิแกนด์ซ้อนเหลื่อมกับ a_{1g} ของอะตอมกลาง เป็นต้น ส่วนออร์บิทัล a_{2u} e_g และ b_{2g} เป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ไม่สร้างพันธะพลังงานคงที่ดังภาพที่ 4.22 แสดงพลังงานของออร์บิทัลต่างๆ ในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส

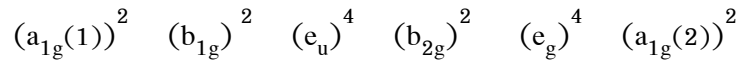


ภาพที่ 4.22 แผนภาพแสดงพลังงานของออร์บิทัลต่างๆ ในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส ที่เกิดเฉพาะพันธะซิกมา

ที่มา : (Huheey, Keiter & Keiter, 1993 : 419)

จากแผนภาพ a_{1g} -ออร์บิทัลของลิแกนด์ซ้อนเหลื่อมกับ a_{1g} -ออร์บิทัลของอะตอมกลาง ที่มาจาก s-ออร์บิทัล และ d_z -ออร์บิทัลเกิด $a_{1g}(1)$ และ $a_{1g}(2)$ ซึ่งเป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุล ที่สร้างพันธะ (พลังงานต่ำ) แต่ $a_{1g}(1)$ มีระดับพลังงานต่ำกว่า $a_{1g}(2)$ และ a_{1g}^* เป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะ (พลังงานสูง) ออร์บิทัล b_{1g} ของลิแกนด์ซ้อนเหลื่อมกับ b_{1g} ของอะตอมกลางได้ b_{1g} -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะ และ b_{1g}^* -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะ ออร์บิทัล e_u ของลิแกนด์ซ้อนเหลื่อมกับ e_u ของอะตอมกลางได้ e_u -ออร์บิทัลที่สร้างพันธะและ e_u^* -ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะ ส่วน b_{2g} e_g และ a_{2u} เป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ไม่สร้างพันธะ แต่พลังงานของ a_{2u} จะสูงกว่าของ b_{2g} และ e_g ผลต่างของพลังงานของ b_{2g} กับ $a_{1g}(2)$ คือ ค่า Δ ของสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส

ตัวอย่างสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส เช่น $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ในกรณีของ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ โดย 4CN^- ให้อิเล็กตรอนจำนวน 8 ตัว ส่วน Ni^{2+} มีอิเล็กตรอนใน 3d-ออร์บิทัลจำนวน 8 ตัว รวมอิเล็กตรอนเป็น 16 ตัว การจัดเรียงอิเล็กตรอนในออร์บิทัลเชิงโมเลกุลเป็นดังนี้



ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลนี้ถูกนำไปใช้ร่วมกับทฤษฎีสนามผลึก ทำให้เกิดทฤษฎีใหม่คือทฤษฎีสนามลิแกนด์ (บทที่ 5)

สรุป

กฎเลขอะตอมที่ก่อให้เกิดผลเป็นกฎที่ใช้ทำนายจำนวนลิแกนด์ของอะตอมกลางได้ โดยมีหลักว่าจำนวนอิเล็กตรอนของอะตอมกลางรวมกับจำนวนอิเล็กตรอนคู่จากลิแกนด์แต่ละตัว จะเท่ากับเลขอะตอมของแก๊สเฉื่อยตัวถัดไป

ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์กล่าวถึงการเกิดพันธะระหว่างอะตอมกลางกับลิแกนด์ว่าเป็นพันธะโควาเลนต์แบบโคออร์ดิเนตโดยอะตอมกลางเตรียมออร์บิทัลว่างสำหรับรับอิเล็กตรอนคู่จากลิแกนด์

ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลกล่าวถึงการเกิดพันธะโควาเลนต์ โดยอะตอมที่เกิดพันธะต้องนำออร์บิทัลเชิงอะตอมมาซ้อนเหลื่อมกัน แล้วเกิดเป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุล 2 ชนิด คือ ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะและออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะ ส่วนออร์บิทัลเชิงอะตอมที่ไม่เกี่ยวข้องกับการซ้อนเหลื่อมกันกลายเป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ไม่สร้างพันธะมีพลังงานเท่ากับออร์บิทัลเดิม

แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 4

1. ไอออนเชิงซ้อนต่อไปนี้ข้อใดเป็นไปตามกฎเลขอะตอมที่ก่อให้เกิดผล (EAN rule)
 - 1.1 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$
 - 1.2 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
 - 1.3 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{CoCl}_4]^{2-}$
 - 1.4 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
 - 1.5 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$
2. จงใช้ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์ทำนายจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวในข้อต่อไปนี้
 - 2.1 d^6 -ไอออน (ทรงสี่หน้า)
 - 2.2 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
 - 2.3 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
 - 2.4 d^7 -ไอออน (ระนาบจัตุรัส)
 - 2.5 สารประกอบเชิงซ้อนซึ่งมีค่าแมกเนติกโมเมนต์ 5.1 B.M.
3. จงอธิบายการเกิดพันธะใน $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ โดยใช้
 - 3.1 ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์
 - 3.2 ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล
4. จากการทดลองพบว่า $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ เป็นไดอะแมกเนติกแต่ $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ เป็นพาราแมกเนติก จงอธิบายผลการทดลองนี้โดยใช้ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์
5. จากการทดลองพบว่า $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 5 ตัว แต่ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 ตัว จงอธิบายผลการทดลองโดยใช้ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์
6. จงอธิบายความหมายของคำว่า
 - 6.1 พันธะซิกมา
 - 6.2 พันธะไพ
 - 6.3 พันธะเดลตา

7. จงเขียนแผนภาพออร์บิทัลเชิงโมเลกุลเพื่อแสดงจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวของ $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ถ้าไอออนเชิงซ้อนนี้เกิดเฉพาะพันธะซิกมา

8. จากไอออนเชิงซ้อนในข้อ 7 ถ้าคิดพันธะไพระหว่างอะตอมกับลิแกนด์จะมีผลต่อค่า Δ_o อย่างไร และเกิดพันธะไพชนิดใด จงอธิบายพร้อมเขียนแผนภาพประกอบ

9. จงเขียนแผนภาพออร์บิทัลเชิงโมเลกุลเพื่อแสดงพลังงานของออร์บิทัลต่างๆ และการจัดเรียงอิเล็กตรอนของไอออนต่อไปนี้ เมื่อไอออนเหล่านี้เกิดเฉพาะพันธะซิกมา

9.1 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ทรงสี่หน้า

9.2 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ระนาบจัตุรัส

10. จงอธิบายถึงสาเหตุที่ทำให้ H_2O เป็นลิแกนด์ที่แรงกว่า OH^- ในอนุกรมสเปกโทรเคมี