

บทที่ 5

ทฤษฎีสนามลิแกนด์ (Ligand Field Theory)

เมื่อนำทฤษฎีสนามผลึกและทฤษฎีเชิงโมเลกุลมารวมกันได้ทฤษฎีใหม่ที่เรียกว่า ทฤษฎีสนามลิแกนด์ ซึ่งทำให้ทฤษฎีมีความสมบูรณ์มากขึ้นที่จะใช้อธิบายสารประกอบโคออร์ดิเนชัน รายละเอียดที่จะเสนอตามทฤษฎีนี้เป็นผลงานของกริฟฟิซ (Griffith) และออร์เกิล (Orgel) ในทฤษฎีจึงมีแผนภาพและคำศัพท์ส่วนมากเหมือนทฤษฎีสนามผลึกและทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล

ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า

การเกิดออร์บิทัลเชิงโมเลกุลในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าเกิดจากการซ้อนเหลื่อมกันของออร์บิทัลของอะตอมกลางและกลุ่มออร์บิทัลของลิแกนด์ที่มีสัญลักษณ์สมมาตรเหมือนกัน (รายละเอียดในบทที่ 4)

การแยกออร์บิทัลและสปินของอิเล็กตรอน

ในทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลเมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าออร์บิทัลเชิงโมเลกุลชนิดต่างๆ และพลังงานของออร์บิทัลเหล่านั้นแตกต่างกันอย่างไร (บทที่ 4) สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าประกอบด้วยอะตอมกลางกับมโนเดนเตทลิแกนด์ 6 ลิแกนด์ อิเล็กตรอนจากลิแกนด์ 12 ตัวบรรจุในออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะ 6 ออร์บิทัล ส่วนอิเล็กตรอนจากอะตอมกลางบรรจุในออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ไม่สร้างพันธะ (t_{2g}) ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะ (e_g) (ภาพที่ 4.16) ผลต่างของพลังงานระหว่าง t_{2g} กับ e_g -ออร์บิทัล เรียกว่า Δ_0 (เหมือนทฤษฎีสนามผลึก)

ลิแกนด์ที่ทำให้ค่า Δ_0 มีค่ามากเรียกว่าลิแกนด์สนามแรง

ลิแกนด์ที่ทำให้ค่า Δ_0 มีค่าน้อยเรียกว่าลิแกนด์สนามอ่อน

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของอะตอมกลางแบบ $d^0 - d^3$ และ $d^8 - d^{10}$ ในสารประกอบเชิงซ้อนสปินสูงและสปินต่ำจัดเหมือนกัน (ตารางที่ 3.1) แต่การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $d^4 - d^7$ ในสารประกอบเชิงซ้อนสปินสูงและสปินต่ำจัดไม่เหมือนกัน (ตารางที่ 3.1)

พลังงานการจับคู่ (P) ของอิเล็กตรอน 2 ตัว ในออร์บิทัลเดียวกันขึ้นอยู่กับพลังงานการผลักของอิเล็กตรอนทั้งสองตามกฎของคูลอมบ์ในที่นี้ เรียกว่า พลังงานคูลอมบิก (Coulombic energy : P_c) และพลังงานการแลกเปลี่ยนตำแหน่งของอิเล็กตรอนตามทฤษฎีควอนตัมแมคานิก ในที่นี้จะเรียกว่า พลังงานการแลกเปลี่ยน (exchange energy : P_e) พลังงานคูลอมบิก (P_c) มีค่าเป็นบวกและมีค่าใกล้เคียงกันสำหรับอิเล็กตรอนแต่ละคู่ พลังงานการแลกเปลี่ยน (P_e) มีค่าเป็นลบ และมีค่าใกล้เคียงกันสำหรับการแลกเปลี่ยนตำแหน่งของอิเล็กตรอนแต่ละครั้งที่มีส่วนเหมือนกัน เมื่อออร์บิทัลเหล่านั้นมีพลังงานเท่ากัน ดังนั้นพลังงานการจับคู่หาค่าได้ดังนี้

$$P = P_c + P_e$$

ค่าพลังงานทั้งหมดจะเป็นตัวกำหนดการจัดเรียงอิเล็กตรอนของอะตอม โดยการจัดเรียงแบบนี้ ๆ จะต้องมีความพลังงานต่ำสุด ตัวอย่างเช่น การจัดเรียงอิเล็กตรอนในอะตอมของออกซิเจน (O) เป็นดังนี้ $1s^2 2s^2 2p^4$

O มีอิเล็กตรอนใน 2p-ออร์บิทัล 4 ตัว การจัดเรียงอิเล็กตรอนทั้ง 4 นี้จะจัดได้ 2 แบบ ดังนี้

แบบที่ 1 $\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$ หรือแบบที่ 2 $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ _

การจัดแบบที่ 1 มีอิเล็กตรอนจับคู่ 1 คู่ มีค่าพลังงานคูลอมบิกเท่ากับ $1 P_c$ และอิเล็กตรอนที่มีสปิน \uparrow ตัวเดียวไม่เกิดการแลกเปลี่ยนตำแหน่ง แต่อิเล็กตรอนที่มีสปิน \uparrow มี 3 ตัว เกิดการแลกเปลี่ยนตำแหน่งได้ 3 แบบดังนี้

<u>\uparrow_1</u>	<u>\uparrow_2</u>	<u>\uparrow_3</u>	เปลี่ยนตำแหน่ง 1 กับ 2	<u>\uparrow_2</u>	<u>\uparrow_1</u>	<u>\uparrow_3</u>
			เปลี่ยนตำแหน่ง 1 กับ 3	<u>\uparrow_3</u>	<u>\uparrow_2</u>	<u>\uparrow_1</u>
			เปลี่ยนตำแหน่ง 2 กับ 3	<u>\uparrow_1</u>	<u>\uparrow_3</u>	<u>\uparrow_2</u>

การแลกเปลี่ยนทั้ง 3 แบบนี้มีพลังงานการแลกเปลี่ยนเท่ากับ $3P_e$ ดังนั้นพลังงานรวมของการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบที่ 1 หาได้ดังนี้

$$\text{พลังงานทั้งหมด} = 3P_e + P_c$$

การจัดแบบที่ 2 อิเล็กตรอนจับคู่ 2 คู่ มีค่าพลังงานคูลอมบิกเท่ากับ $2P_c$ และอิเล็กตรอนที่มีสปิน \uparrow มี 2 ตัว เกิดการแลกเปลี่ยนตำแหน่งได้ 1 ครั้ง และอิเล็กตรอนที่มีสปิน \uparrow มี 2 ตัว เกิดการแลกเปลี่ยนตำแหน่งได้ 1 ครั้ง เช่นกัน พลังงานการแลกเปลี่ยนเท่ากับ $2P_e$ ดังนั้นพลังงานรวมของการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบที่ 2 หาได้ดังนี้

$$\text{พลังงานทั้งหมด} = 2P_e + 2P_c$$

พลังงาน P_e มีค่าเป็นลบ ส่วนพลังงาน P_c มีค่าเป็นบวก ดังนั้นการจัดเรียงอิเล็กตรอนตามแบบที่ 1 จึงมีพลังงานทั้งหมดต่ำกว่าแบบที่ 2 จึงกล่าวได้ว่าการจัดเรียงอิเล็กตรอนของ 2p-ออร์บิทัลของ O เป็นไปตามแบบที่ 1 จะเสถียรที่สุด

ในสารประกอบเชิงซ้อนจะใช้ค่า Δ_o และ P เป็นตัวกำหนดว่าจะตอมกลางจะจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบสปีนสูงหรือสปีนต่ำ เมื่อ Δ_o มีค่าน้อยกว่า P อะตอมกลางจะจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบสปีนสูง และเมื่อ Δ_o มีค่ามากกว่า P อะตอมกลางจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบสปีนต่ำ ในตารางที่ 5.1 แสดงค่า P และ Δ_o ของไอออนโลหะบางชนิดที่ทำหน้าที่เป็นอะตอมกลาง

ตารางที่ 5.1 แสดงค่า Δ_o และ P ของไอออนโลหะบางชนิดในสารละลายน้ำ (หน่วย cm^{-1})

	ไอออน	Δ_o	P	ไอออน	Δ_o	P
d^1				Ti^{3+}	18,800	-
d^2				V^{3+}	18,400	-
d^3	V^{2+}	12,300	-	Cr^{3+}	17,400	-
d^4	Cr^{2+}	9,250	23,500	Mn^{3+}	15,800	28,000
d^5	Mn^{2+}	7,850	25,500	Fe^{3+}	14,000	30,000
d^6	Fe^{2+}	9,350	17,600	Co^{3+}	16,750	21,000
d^7	Co^{2+}	8,400	22,500	Ni^{3+}	-	27,000
d^8	Ni^{2+}	8,600				
d^9	Cu^{2+}	7,850				
d^{10}	Zn^{2+}	0				

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 349)

ตัวอย่างการหาค่าพลังงานการแลกเปลี่ยน (P_e) ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า ที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^6 ทั้งสปีนสูงและสปีนต่ำ ดังนี้

สารประกอบเชิงซ้อนสปีนสูงหาค่า P_e ได้ดังนี้

สารประกอบเชิงซ้อนสปีนสูงแบบ d^6 ↑ $\begin{array}{ccc} \underline{1}_4 & \underline{1}_5 & e_g\text{-ออร์บิทัล} \\ \underline{1}_1/\underline{1}_1 & \underline{1}_2 & \underline{1}_3 \end{array}$ $t_{2g}\text{-ออร์บิทัล}$

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของสารประกอบเชิงซ้อนสปีนสูงจะมีอิเล็กตรอนที่มีสปีน \uparrow เพียงตัวเดียว ไม่เกิดการแลกเปลี่ยนตำแหน่งของอิเล็กตรอน ส่วนอิเล็กตรอนที่มีสปีน \downarrow มี 5 ตัว สามารถแลกเปลี่ยนตำแหน่งกันได้ 4 แบบ ดังนี้ 1 เปลี่ยนกับ 2 1 เปลี่ยนกับ 3, 2 เปลี่ยนกับ 3 และ 4 เปลี่ยนกับ 5 ดังนี้

e_g -ออร์บิทัล	$\uparrow_4 \uparrow_5$	เปลี่ยนเป็น	$\uparrow_5 \uparrow_4$
t_{2g} -ออร์บิทัล	$\uparrow_1 \uparrow_2 \uparrow_3$	เปลี่ยนเป็น (1)	$\uparrow_2 \uparrow_1 \uparrow_3$
		(2)	$\uparrow_3 \uparrow_1 \uparrow_2$
		(3)	$\uparrow_1 \uparrow_3 \uparrow_2$

อิเล็กตรอนที่สามารถแลกเปลี่ยนตำแหน่งกันและเกิดค่า P_c ได้ นั่น นอกจากจะมีสปีนเหมือนกันแล้วยังต้องมีพลังงานเท่ากันด้วย ดังนั้น อิเล็กตรอนใน t_{2g} -ออร์บิทัล จึงแลกเปลี่ยนกันได้เฉพาะใน t_{2g} -ออร์บิทัลเท่านั้น ส่วนอิเล็กตรอนใน e_g -ออร์บิทัลก็แลกเปลี่ยนกันได้เฉพาะใน e_g -ออร์บิทัลเช่นกัน การเปลี่ยนตำแหน่งของอิเล็กตรอนแต่ละคู่มีพลังงานใกล้เคียงกันและเท่ากับค่า P_c ดังนั้นเมื่อมีการเปลี่ยนตำแหน่งของอิเล็กตรอน 4 คู่ มีค่าพลังงานการแลกเปลี่ยนเท่ากับ $4P_c$

สารประกอบเชิงซ้อนสปีนต่ำหาค่า P_c ได้ดังนี้

สารประกอบเชิงซ้อนสปีนต่ำแบบ d^6	\uparrow	—	—	e_g -ออร์บิทัล
จัดเรียงอิเล็กตรอนดังนี้	E	$\uparrow_1 \uparrow_2$	$\uparrow_3 \uparrow_3$	t_{2g} -ออร์บิทัล

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของสารประกอบเชิงซ้อนสปีนต่ำมีอิเล็กตรอนที่มีสปีน \uparrow 3 ตัว และสปีน \downarrow 3 ตัว สำหรับอิเล็กตรอนสปีน \uparrow สามารถแลกเปลี่ยนตำแหน่งได้ดังนี้ 1 เปลี่ยนกับ 2 1 เปลี่ยนกับ 3 และ 2 เปลี่ยนกับ 3 และอิเล็กตรอนสปีน \downarrow ก็สามารถแลกเปลี่ยนได้ 3 แบบ เช่นกัน ดังนั้นค่า P_c ทั้งหมดเท่ากับ $6P_c$ ผลต่างของค่า P_c ในสารเชิงซ้อนทั้งสองแบบมีค่าดังนี้

$$6P_c - 4P_c = 2P_c$$

พลังงานการจับคู่เท่ากับ $P_c + P_c$ ตัวอย่างของพลังงานการจับคู่ของสารประกอบเชิงซ้อนหรือไอออนเชิงซ้อนทรงแปดหน้าบางชนิดแสดงในตารางที่ 5.1

พลังงานเสถียรภาพในสนามลิแกนด์ (Ligand Field Stabilization Energy : LFSE)

การหาค่า LFSE ใช้หลักการเดียวกับการหาค่า CFSE (บทที่ 3) ในตารางที่ 5.2 แสดงค่า LFSE ของสารประกอบเชิงซ้อนสปีนสูงและสปีนต่ำ รวมทั้งค่า P_c และ P_c ของการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบต่างๆ

ตารางที่ 5.2 แสดงค่าพลังงานเสถียรภาพในสนามลิแกนด์ของสารประกอบเชิงซ้อนสปินสูงและสปินต่ำ

จำนวนอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัล	สารประกอบเชิงซ้อนสปินสูง					LFSE (Δ_o)	P_c	P_e
	t_{2g}		e_g					
1	<u>↑</u>	—	—	—	—	-2/5	-	-
2	<u>↑</u>	<u>↑</u>	—	—	—	-4/5	-	P_e
3	<u>↑</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	—	—	-6/5	-	3 P_e
4	<u>↑</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	—	-3/5	-	3 P_e
5	<u>↑</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	0	-	4 P_e
6	<u>↑↓</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	-2/5	P_c	4 P_e
7	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	-4/5	2 P_c	5 P_e
8	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	-6/5	3 P_c	7 P_e
9	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑</u>	-3/5	4 P_c	7 P_e
10	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	0	5 P_c	8 P_e

จำนวนอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัล	สารประกอบเชิงซ้อนสปินต่ำ					LFSE (Δ_o)	P_c	P_e
	t_{2g}		e_g					
1	<u>↑</u>	—	—	—	—	-2/5	-	-
2	<u>↑</u>	<u>↑</u>	—	—	—	-4/5	-	P_e
3	<u>↑</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	—	—	-6/5	-	3 P_e
4	<u>↑↓</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	—	—	-8/5	P_c	3 P_e
5	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑</u>	—	—	-10/5	2 P_c	4 P_e
6	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	—	—	-12/5	3 P_c	6 P_e
7	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑</u>	—	-9/5	3 P_c	6 P_e
8	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑</u>	<u>↑</u>	-6/5	3 P_c	7 P_e
9	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑</u>	-3/5	4 P_c	7 P_e
10	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	0	5 P_c	8 P_e

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 351)

จากตารางที่ 5.2 ค่า LFSE คิดเฉพาะการเกิดพันธะซิกมาในสารประกอบเชิงซ้อนเท่านั้น ถ้านำค่า LFSE ค่า P_c และ ค่า P_e ของสารประกอบเชิงซ้อนสปินต่ำและสปินสูงมาเปรียบเทียบกันและหาผลต่างสามารถหาได้ดังนี้

	LFSE	P_c	P_e
d^4 (สปินสูง)	$-3/5 \Delta_o$	-	$3P_e$
d^4 (สปินต่ำ)	$-8/5 \Delta_o$	$1P_c$	$3P_e$
ผลต่าง	$-1\Delta_o$	$1P_c$	-

ผลต่างของค่า LFSE หาจาก $-8/5\Delta_o - (-3/5 \Delta_o) = -5/5 \Delta_o = -1\Delta_o$

d^4 สปินสูงและสปินต่ำมีผลต่างของค่า LFSE ค่า P_c และค่า P_e คือ $-\Delta_o + P_c$

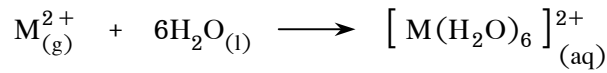
ตารางที่ 5.3 แสดงผลต่างของค่า LFSE ค่า P_c และค่า P_e ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าทั้งสปินสูงและสปินต่ำ ที่มีจำนวนอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัลเท่ากัน ใช้ข้อมูลจากตารางที่ 5.2 และหาผลต่างเช่นเดียวกับค่า d^4 ที่กล่าวข้างต้น

ตารางที่ 5.3 แสดงผลต่างของค่า LFSE ค่า P_c และ P_e สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า สปินสูงและต่ำ

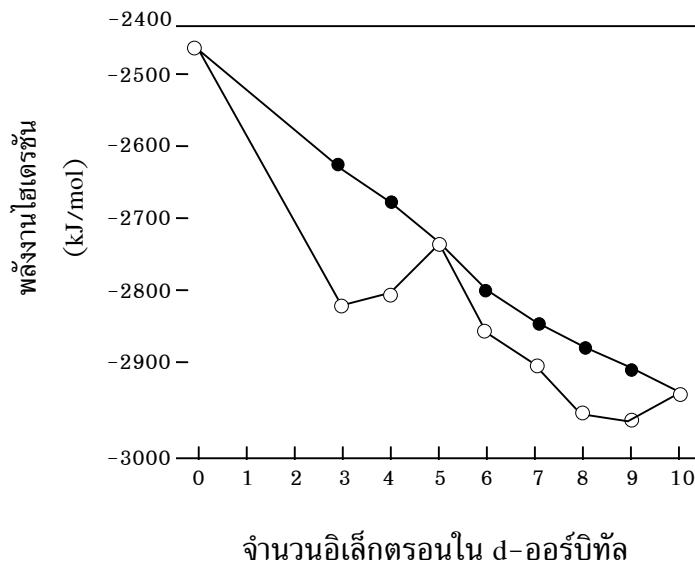
จำนวนอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัล	ผลต่างของค่า LFSE P_c และ P_e (สปินสูง-สปินต่ำ)
1	0
2	0
3	0
4	$-\Delta_o + P_c$
5	$-2\Delta_o + 2P_c$
6	$-2\Delta_o + 2P_c + 2P_e$
7	$-\Delta_o + P_c + P_e$
8	0
9	0
10	0

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 351)

ในปฏิกิริยาไฮเดรชัน (hydration) ของโลหะแทรนซิชันแถวที่ 1 ซึ่งมีค่าสถานะออกซิเดชัน +2 รวมกับ H_2O 6 โมเลกุล ดังสมการ



จากปฏิกิริยานี้สามารถหาค่าพลังงานไฮเดรชัน (ΔH) ได้ พลังงานไฮเดรชันจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อรัศมีของไอออนโลหะแทรนซิชันมีค่าลดลงแต่ประจุของนิวเคลียสเพิ่มขึ้นและแรงดึงดูดระหว่างไอออนของโลหะกับลิแกนด์เพิ่มขึ้น ภาพที่ 5.1 แสดงค่าพลังงานไฮเดรชันของไอออนของโลหะแทรนซิชัน (M^{2+}) ที่มีอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัล ตั้งแต่ 1-10 เกิดสารประกอบเชิงซ้อนสปินสูง



ภาพที่ 5.1 กราฟแสดงพลังงานไฮเดรชันของไอออนโลหะ (M^{2+}) ที่มีจำนวนอิเล็กตรอน ใน d-ออร์บิทัลต่างกัน

○ ค่าพลังงานที่ได้จากการทดลอง

● ค่าพลังงานที่แก้ไขแล้ว

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 352)

จากภาพที่ 5.1 แสดงค่าพลังงานไฮเดรชันของโลหะแทรนซิชันแถวที่ 1 ซึ่งมีค่าสถานะออกซิเดชัน +2 ค่าพลังงานที่ได้มีเครื่องหมายลบ (-) เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน กราฟที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นห่วงสองห่วง (double-loop shape) ไอออนโลหะที่มีอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัลแบบ d^0 (Ca^{2+}) d^5 (Mn^{2+}) และ d^{10} (Zn^{2+}) มีค่าพลังงานไฮเดรชันเกือบเป็นเส้นตรงเดียวกัน เมื่อพิจารณาค่า LFSE ของไอออนเหล่านี้เมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสปินสูง

พบว่ามีความเท่ากับศูนย์ ในขณะที่พลังงานไฮเดรชันของไอออนที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^1 d^2 d^3 และอื่นๆ มีค่าเบี่ยงเบนจากเส้นตรงข้างต้น ค่าพลังงานไฮเดรชันที่เบี่ยงเบนไปจากเส้นตรงพบว่ามีความเท่ากับค่า LFSE รวมกับพลังงานอื่นๆ อีกเล็กน้อย เช่น พลังงานการแยกสปิน-ออร์บิต (spin-orbit splitting) มีค่าประมาณ $0-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ ผลของการผ่อนคลาย (relaxation effect) คิดจากระยะห่างระหว่างไอออนโลหะกับลิแกนด์มีค่าประมาณ $0-24 \text{ kJ mol}^{-1}$ และพลังงานจากแรงผลักของอิเล็กตรอนในออร์บิทัลเดียวกันมีค่าประมาณ $0-19 \text{ kJ mol}^{-1}$

สรุปสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าสปีนสูงของไอออนโลหะทรานซิชันแถวที่ 1 ที่มีสถานะออกซิเดชัน +2 และมีอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัล 0 5 และ 10 อิเล็กตรอน มีค่า LFSE = 0 เมื่อนำค่า LFSE ของไอออนโลหะตัวอื่นที่มีอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัลที่ไม่ใช่ 0 5 และ 10 อิเล็กตรอนไปลบออกจากพลังงานไฮเดรชันที่ทดลองได้จะได้ค่าพลังงานไฮเดรชันที่แก้ไขแล้ว (จุด • ในกราฟ) อยู่เป็นเส้นตรงเดียวกันกับของ d^0 d^5 และ d^{10}

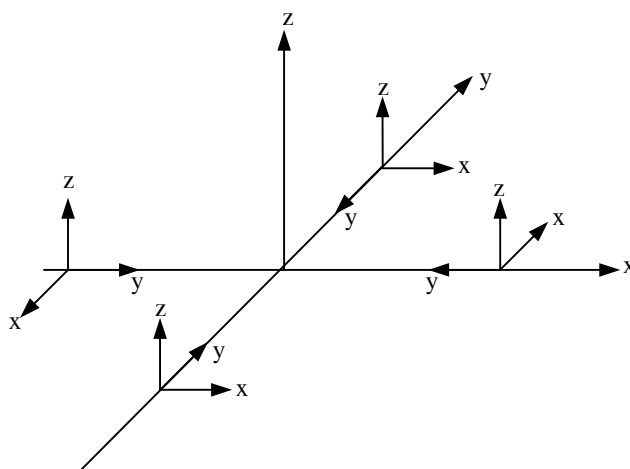
ค่า LFSE เป็นพื้นฐานของการศึกษาสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน และยังใช้ทำนายการจัดเรียงอิเล็กตรอนของสารประกอบเชิงซ้อนว่าจะเป็นแบบสปีนสูงหรือสปีนต่ำได้

พันธะไพในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า (รายละเอียดในบทที่ 4)

สารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส

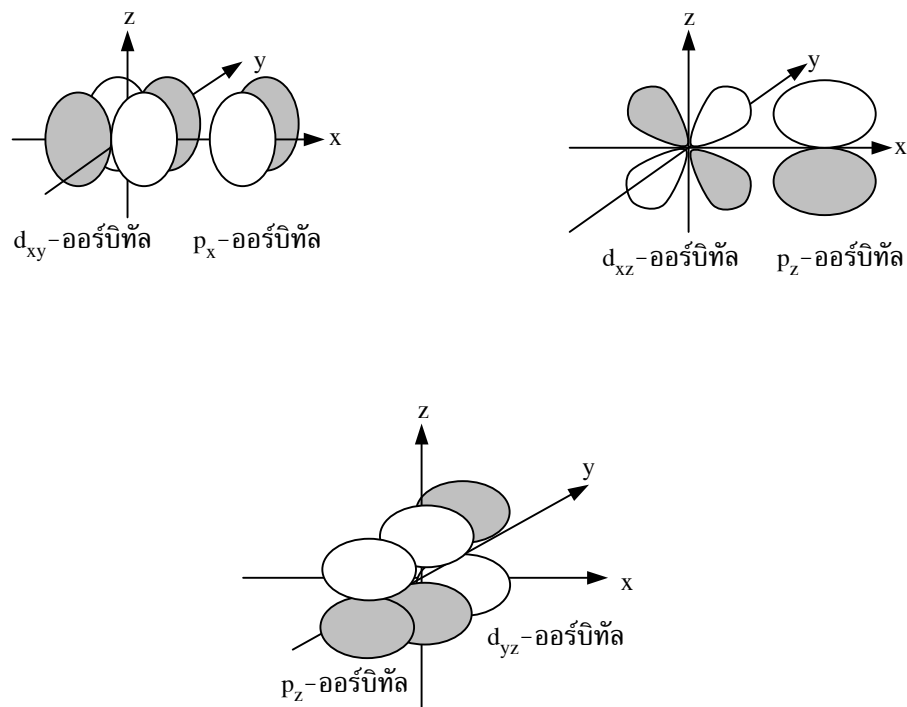
สารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสที่เกิดเฉพาะพันธะซิกมา (รายละเอียดในบทที่ 4)

ในที่นี้จะกล่าวถึงสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสที่เกิดเฉพาะพันธะไพ ถ้ากำหนดให้แกน y ของลิแกนด์มีทิศทางตรงกับอะตอมกลาง แกน x เป็นแกนที่อยู่ในระนาบของโมเลกุลและแกน z ก็จะตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุลดังแสดงในภาพที่ 5.2



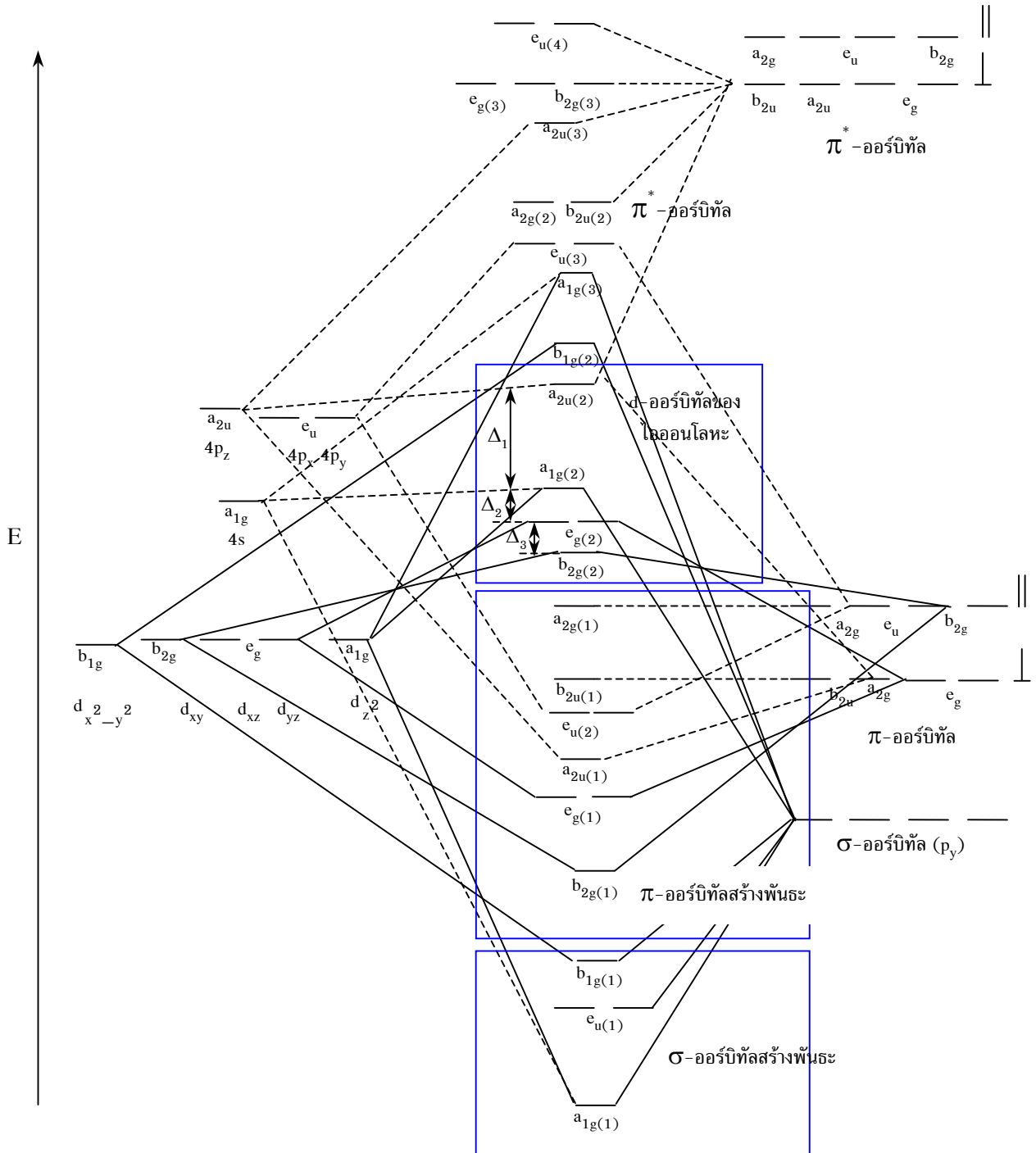
ภาพที่ 5.2 แสดงระนาบโคออร์ดิเนตของออร์บิทัลในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส
ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 356)

จากภาพที่ 5.2 แสดงว่า p_y -ออร์บิทัลของลิแกนด์จะเกิดพันธะซิกมากับอะตอมกลาง p_x -ออร์บิทัลของลิแกนด์จะเกิดพันธะไพกับ b_{2g} -ออร์บิทัล (d_{xy}) ของอะตอมกลางในระนาบเดียวกับโมเลกุล และ p_z -ออร์บิทัลของลิแกนด์จะเกิดพันธะไพกับ e_g -ออร์บิทัล (d_{xz} d_{yz}) ของอะตอมกลางในแนวตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุล ดังแสดงในภาพที่ 5.3



ภาพที่ 5.3 แสดงออร์บิทัลที่เกิดพันธะไพในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส
ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 358)

แผนภาพต่อไปนี้จะแสดงลักษณะของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสที่เกิดทั้งพันธะไพและพันธะซิกมา ดังแสดงในตารางที่ 5.4



ไอออนโลหะ

สารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส

ลิแกนด์

ภาพที่ 5.4 แสดงแผนภาพการเกิดออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่เกิดพันธะซิกมาและพันธะไพในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 359)

แผนภาพในภาพที่ 5.4 เป็นแผนภาพแสดงการเกิดออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสที่เกิดพันธะซิกมาและพันธะไพซึ่งค่อนข้างยุ่งยากแต่ก็พอจะอธิบายได้ดังนี้ ในแผนภาพจะแสดง π -ออร์บิทัล และ π^* -ออร์บิทัลเป็น 2 แบบ คือ แบบขนานซึ่งหมายถึงออร์บิทัลเหล่านี้อยู่ในระนาบของโมเลกุลหรือทิศทางแกน x และแบบตั้งฉากซึ่งหมายถึงออร์บิทัลเหล่านี้อยู่ในและแนวตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุลหรือทิศทางแกน z ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่อยู่ในกรอบสี่เหลี่ยมล่างสุดมีระดับพลังงานต่ำสุดเป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะ อิเล็กตรอนทั้ง 8 ตัว ที่บรรจุในออร์บิทัลเหล่านี้มาจากลิแกนด์ทั้ง 4 ลิแกนด์ เช่น เฮไลต์ไอออน หรือไซยาไนด์ไอออน (CN^-) เกิดพันธะซิกมา กรอบสี่เหลี่ยมที่มีระดับพลังงานสูงขึ้นอีกเล็กน้อยเป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะเช่นกันแต่เกิดพันธะไพ จะมีทั้งหมด 8 ออร์บิทัล อิเล็กตรอนที่จะบรรจุในออร์บิทัลเหล่านี้มาจากลิแกนด์ที่มีอิเล็กตรอนมากพอในการเกิดพันธะไพกับอะตอมกลาง สำหรับกรอบสี่เหลี่ยมที่ 3 มีพลังงานสูงสุดเรียกว่า d-ออร์บิทัลของไอออนโลหะ ซึ่งมีทั้งหมด 5 ออร์บิทัล การจัดลำดับของออร์บิทัลเหล่านี้ทำได้หลายวิธีขึ้นอยู่กับการนำไปใช้ การจัดลำดับตามแผนภาพที่เสนอนี้สามารถนำไปใช้อธิบายคุณสมบัติของสารประกอบเชิงซ้อนได้ ในทุกกรณีตกลงกันว่า $b_{2g(2)}$ $e_{g(2)}$ และ $a_{1g(2)}$ -ออร์บิทัล เป็นออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำและระดับพลังงานของทั้ง 3 ออร์บิทัลนี้แตกต่างกันไม่มากนัก ซึ่งพลังงานอยู่ในช่วง 200-300 ถึง $12,600 \text{ cm}^{-1}$ ส่วน $b_{1g(2)}$ -ออร์บิทัลมีพลังงานสูงอยู่ระหว่าง 20,000 ถึงมากกว่า $30,000 \text{ cm}^{-1}$ ออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงมีความสำคัญเฉพาะในสถานะถูกกระตุ้นเท่านั้น

ส่วนที่สำคัญของแผนภาพนี้คือ ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่เกิดพันธะซิกมา ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่เกิดพันธะไพ และออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่เรียกว่า d-ออร์บิทัลของไอออนโลหะ ออร์บิทัลในกลุ่มนี้จะรับอิเล็กตรอนจากอะตอมกลางเท่านั้น ส่วน π^* -ออร์บิทัลจะมีพลังงานสูงมาก ตัวอย่าง $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุใน π^* -ออร์บิทัล ผลต่างของระดับพลังงานของ $e_{g(2)}$ กับ $a_{1g(2)}$ -ออร์บิทัล (Δ_2) ประมาณ $6,000 \text{ cm}^{-1}$ และผลต่างของระดับพลังงานของ $a_{1g(2)}$ กับ $a_{2u(2)}$ -ออร์บิทัล (Δ_1) ประมาณ $23,500 \text{ cm}^{-1}$ แต่พลังงานของ $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ มีค่า $\Delta_2 = 12,600 \text{ cm}^{-1}$ และ Δ_1 มากกว่า $30,000 \text{ cm}^{-1}$

ผลต่างของระดับพลังงานที่อยู่ในแผนภาพ คือ Δ_1 Δ_2 และ Δ_3 Δ_3 มีค่าพลังงานต่ำเนื่องจาก $b_{2g(2)}$ และ $e_{g(2)}$ เป็น π -ออร์บิทัล ค่า Δ_1 Δ_2 และ Δ_3 จะเปลี่ยนไปเมื่อเปลี่ยนชนิดของลิแกนด์ แต่ Δ_1 มีค่าสูงและสัมพันธ์กับค่า Δ_0 ซึ่งมีค่าสูงกว่า Δ_2 และ Δ_3 และจะสูงกว่าพลังงานการจับคู่ ตัวอย่าง Ni^{2+} และ Pt^{2+} มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^8 อิเล็กตรอนทั้ง 8 ตัว ของไอออนเหล่านี้จะบรรจุอยู่ใน $b_{2g(2)}$ $e_{g(2)}$ และ $a_{1g(2)}$ เป็นอิเล็กตรอนคู่ทั้งหมดเนื่องจาก $a_{2u(2)}$ มีพลังงานสูง ไอออนจึงมีคุณสมบัติแม่เหล็กเป็นไดอะแมกเนติก ถ้าอะตอม

กลางเป็นไอออนของโลหะที่มีอิเล็กตรอนอย่างน้อย 9 ตัว พลังงานของ $a_{2u(2)}$ จะลดลงเนื่องจากจะมีอิเล็กตรอนของอะตอมกลางไปบรรจุใน $a_{2u(2)}$ -ออร์บิทัล

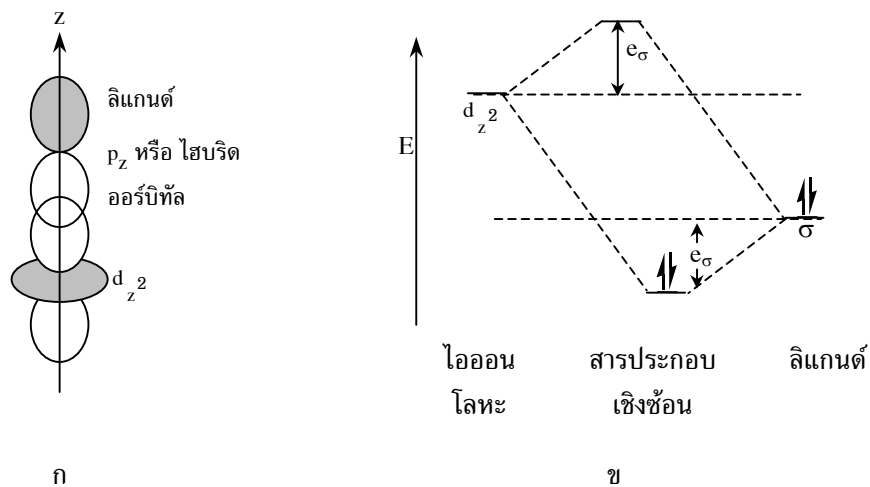
การซ้อนเหลื่อมเชิงมุม (Angular overlap)

ทฤษฎีสนามลิแกนด์กล่าวถึงพลังงานของออร์บิทัลในสารประกอบเชิงซ้อนที่มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นรูปทรงแปดหน้า ทรงสี่หน้า และระนาบจัตุรัสได้ดี แต่รูปทรงเรขาคณิตรูปอื่นๆ ยังอธิบายได้ไม่ดีจึงมีการคิดแบบจำลองใหม่ขึ้นเรียกว่า แบบจำลองการซ้อนเหลื่อมเชิงมุม (angular overlap model) ซึ่งแบบจำลองนี้จะกล่าวถึงความแข็งแรงของอันตรกิริยาระหว่างออร์บิทัลชนิดต่างๆ ของลิแกนด์กับ d-ออร์บิทัลของอะตอมกลาง รวมทั้งอันตรกิริยาแบบซิกมาและแบบไพของรูปทรงเรขาคณิตรูปต่างๆ ความแข็งแรงของการซ้อนเหลื่อมขึ้นอยู่กับพื้นที่ในการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลและมุมของออร์บิทัลที่มาซ้อนเหลื่อมกัน

การซ้อนเหลื่อมเชิงมุมมีวิธีการหาค่าพลังงานของ d-ออร์บิทัลของอะตอมกลางในสารประกอบเชิงซ้อนโดยการรวมผลของแต่ละออร์บิทัลของลิแกนด์ที่เกิดอันตรกิริยากับ d-ออร์บิทัลของอะตอมกลาง ซึ่งลิแกนด์บางชนิดอาจเกิดอันตรกิริยาที่แข็งแรง บางชนิดอาจเกิดอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรง และบางชนิดอาจไม่เกิดอันตรกิริยาเลย ซึ่งขึ้นอยู่กับมุมของแต่ละออร์บิทัลที่เกิดอันตรกิริยากับอะตอมกลาง การเกิดอันตรกิริยาแบบซิกมาและแบบไพสามารถนำมาคำนวณหาพลังงานสุดท้ายของแต่ละออร์บิทัลได้ดังนี้

1. อันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมา (sigma-donor interactions)

การเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาถือว่าแข็งแรงที่สุด เช่น การเกิดอันตรกิริยาระหว่าง d_{z^2} -ออร์บิทัลของอะตอมกลางกับ p_z -ออร์บิทัลของลิแกนด์ (หรือไฮบริดออร์บิทัลที่มีสัญลักษณ์สมมาตรเหมือนกัน) ดังแสดงในภาพที่ 5.5

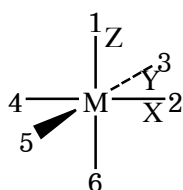


ภาพที่ 5.5 แสดงการเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมา ตามวิธีการซ้อนเหลื่อมเชิงมุม
ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 362)

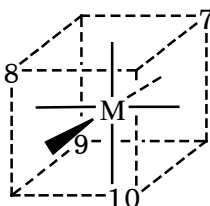
จากภาพที่ 5.5 รูปแสดงลักษณะการเกิดอันตรกิริยาของ d_{z^2} -ออร์บิทัลกับ p_z -ออร์บิทัลตามแนวแกน z การเกิดอันตรกิริยานี้ทำให้เกิดออร์บิทัลสองชนิดคือ ออร์บิทัลที่สร้างพันธะซึ่งมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นออร์บิทัลของลิแกนด์ และออร์บิทัลที่ต้านการสร้างพันธะซึ่งมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นออร์บิทัลของอะตอมกลาง ออร์บิทัลที่สร้างพันธะจะมีพลังงานลดลงจากพลังงานของออร์บิทัลของลิแกนด์ (p_z หรือไฮบริดออร์บิทัล) เท่ากับ e_{σ} ดังแสดงในภาพที่ 5.5 ข ออร์บิทัลที่ต้านการสร้างพันธะจะมีพลังงานเพิ่มขึ้นจากพลังงานของอะตอมกลาง (d_{z^2}) เท่ากับ e_{σ} เท่ากัน

ผลของการเปลี่ยนแปลงพลังงานจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง d -ออร์บิทัลของอะตอมกลางกับออร์บิทัลของลิแกนด์จะมีความน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับตำแหน่งของลิแกนด์และชนิดของ d -ออร์บิทัล ต่อไปนี้เป็นตารางแสดงค่าพารามิเตอร์ต่างๆ เพื่อใช้คำนวณค่าพลังงานของแต่ละออร์บิทัลเมื่อมีลิแกนด์อยู่ล้อมรอบอะตอมกลาง ดังแสดงในตารางที่ 5.4

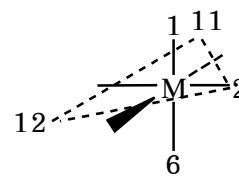
ตารางที่ 5.4 แสดงค่าพารามิเตอร์ต่างๆ เมื่อเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาตามวิธีซ้อนเหลี่ยมเชิงมุม



Octahedral positions



Tetrahedral positions



Trigonalbipyramid positions

ตาราง ก

CN	Shape	Positions
2	Linear	1, 6
3	Trigonal planar	2, 11, 12
3	T shape	1, 3, 5
4	Tetrahedral	7, 8, 9, 10
4	Square planar	2, 3, 4, 5
5	Trigonal bipyramid	1, 2, 6, 11, 12
5	Square pyramid	1, 2, 3, 4, 5
6	Octahedral	1, 2, 3, 4, 5, 6

ตารางที่ 5.4 แสดงค่าพารามิเตอร์ต่างๆ เมื่อเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาตามวิธีซ้อนเหลี่ยม
เชิงมุม (ต่อ)

ตาราง ข

Sigma Interactions (all in units of e_{σ})

Ligand Position	Metal d-orbital				
	z^2	$x^2 - y^2$	xy	xz	yz
1	1	0	0	0	0
2	1/4	3/4	0	0	0
3	1/4	3/4	0	0	0
4	1/4	3/4	0	0	0
5	1/4	3/4	0	0	0
6	1	0	0	0	0
7	0	0	1/3	1/3	1/3
8	0	0	1/3	1/3	1/3
9	0	0	1/3	1/3	1/3
10	0	0	1/3	1/3	1/3
11	1/4	3/16	9/16	0	0
12	1/4	3/16	9/16	0	0

CN หมายถึง เลขโคออร์ดิเนชัน

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 363)

ภาพด้านบนของตารางที่ 5.4 แสดงตำแหน่งต่างๆ ของลิแกนด์รอบอะตอมกลาง
ใต้ภาพคือตาราง ก แสดงให้เห็นว่าถ้าลิแกนด์เกิดอันตรกิริยากับอะตอมกลางในตำแหน่งที่
แตกต่างกัน จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนมีรูปทรงเรขาคณิตต่างกันด้วย เช่น ถ้าลิแกนด์
2 หมู่ เกิดอันตรกิริยากับอะตอมกลางตำแหน่ง 1 และ 6 จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีรูปทรง
เรขาคณิตแบบเส้นตรง หรือถ้าลิแกนด์ 5 หมู่ เกิดอันตรกิริยากับอะตอมกลางตำแหน่ง 1 2 3
4 และ 5 จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีรูปทรงเรขาคณิตแบบพีระมิดฐานจัตุรัส แต่ถ้าลิแกนด์ทั้ง
5 หมู่นั้นเกิดอันตรกิริยาในตำแหน่ง 1 2 6 11 และ 12 จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีรูปทรง
เรขาคณิตแบบพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม ส่วนตาราง ข แสดงค่าพลังงานของ d-ออร์บิทัล เมื่อ
ลิแกนด์เกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมากับอะตอมกลางในตำแหน่งต่างๆ เช่น ถ้าลิแกนด์เกิด
อันตรกิริยากับอะตอมกลางในตำแหน่งที่ 1 พลังงานของ $d_{z^2} = 1e_{\sigma}$ ส่วน d-ออร์บิทัลอื่นๆ
มีค่าพลังงานเท่ากับศูนย์ แต่ถ้าลิแกนด์เกิดอันตรกิริยากับอะตอมกลางในตำแหน่งที่ 3 พลังงาน

ของ $d_{z^2} = 1/4 e_{\sigma}$ พลังงานของ $d_{x^2-y^2} = 3/4 e_{\sigma}$ ส่วน d-ออร์บิทัลอื่นๆ มีค่าพลังงานเท่ากับศูนย์ เป็นต้น

ตัวอย่างการหาค่าพลังงานของ d-ออร์บิทัล แต่ละออร์บิทัลของอะตอมกลางในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าเมื่อเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาเพียงอย่างเดียว ตามวิธีการซ้อนเหลื่อมเชิงมุมของ $[M(NH_3)_6]^{n+}$ NH_3 เป็นลิแกนด์ที่เกิดอันตรกิริยากับอะตอมกลางได้เพียงอย่างเดียวคือผู้ให้แบบซิกมา อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของ NH_3 มาจาก N และอิเล็กตรอนคู่นี้อยู่ใน p_z -ออร์บิทัลของ N ส่วนออร์บิทัล p_x และ p_y ของ N เกิดพันธะกับ H การคำนวณหาพลังงานของ d-ออร์บิทัลแต่ละออร์บิทัลของอะตอมกลางให้ใช้ตารางที่ 5.4 ดังนี้

การหาค่าพลังงานรวมของ d_{z^2} -ออร์บิทัล เมื่อ NH_3 เกิดอันตรกิริยากับอะตอมกลางตำแหน่ง 1 และ 6 NH_3 แต่ละหมู่มีผลทำให้ d_{z^2} มีพลังงานเท่ากับ $1 e_{\sigma}$ แต่ NH_3 ที่เกิดอันตรกิริยากับอะตอมกลางตำแหน่ง 2-5 มีผลทำให้ d_{z^2} มีพลังงานเท่ากับ $1/4 e_{\sigma}$

ผลรวมของพลังงานทั้งหมดของ d_{z^2} -ออร์บิทัลเท่ากับ $3e_{\sigma}(1+1/4+1/4+1/4+1/4+1)$

การหาพลังงานรวมของ d-ออร์บิทัลอื่นๆ ได้ผลดังนี้

$$\text{พลังงานรวมของ } d_{x^2-y^2} \text{-ออร์บิทัล} = 3e_{\sigma}$$

$$\text{พลังงานรวมของ } d_{xy} \text{-ออร์บิทัล} = 0$$

$$\text{พลังงานรวมของ } d_{yz} \text{-ออร์บิทัล} = 0$$

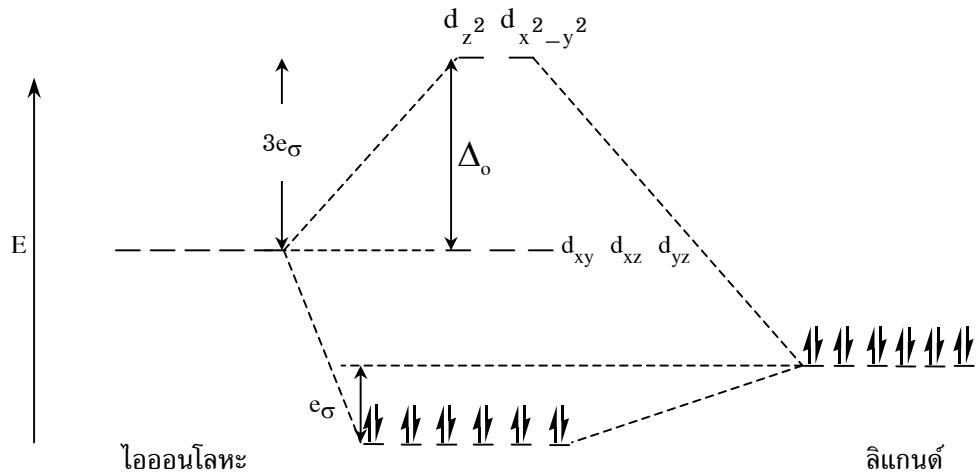
$$\text{พลังงานรวมของ } d_{xz} \text{-ออร์บิทัล} = 0$$

การหาพลังงานรวมของออร์บิทัลของลิแกนด์แต่ละตำแหน่งให้ดูจากตารางที่ 5.4 เช่นกัน โดยหาผลรวมในแนวนอนของลิแกนด์แต่ละตำแหน่ง เช่น

ลิแกนด์ตำแหน่งที่ 1 ผลรวมของพลังงานที่เกิดอันตรกิริยากับ d-ออร์บิทัลทั้ง 5 ออร์บิทัลมีค่า $1e_{\sigma} (1+0+0+0+0)$

ลิแกนด์ตำแหน่งที่ 2-6 มีผลรวมของพลังงานที่เกิดอันตรกิริยากับ d-ออร์บิทัลทั้ง 5 ออร์บิทัลมีค่า $= 1e_{\sigma}$ เช่นกัน

นำค่าพลังงานของ d-ออร์บิทัลของอะตอมกลางและออร์บิทัลของลิแกนด์มาเขียนเป็นแผนภาพแสดงพลังงานได้ดังแสดงในภาพที่ 5.6



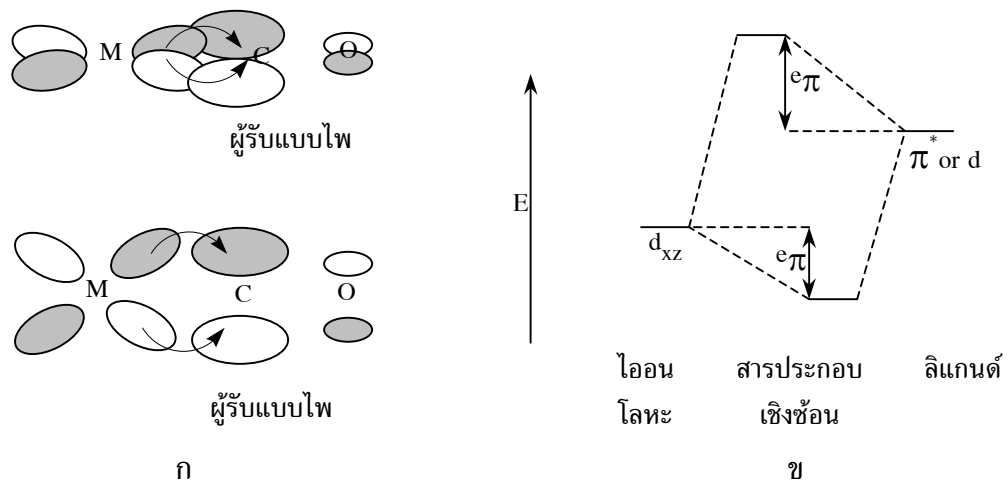
ภาพที่ 5.6 แผนภาพแสดงพลังงานของออร์บิทัลต่างๆ ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าที่เกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาอย่างเดียว ตามวิธีการซ้อนเหลื่อมเชิงมุม (อะตอมใช้ s และ p-ออร์บิทัลในการซ้อนเหลื่อมด้วยแต่ไม่ได้แสดงไว้)

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 365)

ด้านซ้ายของภาพคือ d-ออร์บิทัลของอะตอมกลางที่ยังไม่เกิดสารประกอบเชิงซ้อน มีพลังงานสูงกว่าพลังงานของออร์บิทัลของลิแกนด์ทางด้านขวาของภาพ เมื่อเกิดอันตรกิริยาระหว่างอะตอมกลางกับลิแกนด์พลังงานของออร์บิทัลที่สร้างพันธะจะต่ำกว่าพลังงานของออร์บิทัลของลิแกนด์ = $1e_{\sigma}$ (ตามที่คำนวณข้างต้น) ส่วนพลังงานของ d-ออร์บิทัลจะแยกเป็น 2 กลุ่ม คือกลุ่มที่มีพลังงานสูงขึ้น d_{z^2} และ $d_{x^2-y^2}$ มีพลังงานเท่ากับ $3e_{\sigma}$ ส่วน d_{xy} d_{yz} และ d_{xz} มีพลังงานไม่เปลี่ยนแปลง ออร์บิทัลทั้ง 3 จึงมีพลังงานเท่ากับ d-ออร์บิทัลเดิมที่ไม่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนดังแสดงในภาพที่ 5.6 ถ้าเปรียบเทียบกับทฤษฎีสถานะผลึกค่าพลังงาน $3e_{\sigma} = \Delta_o$ ในที่นี้ไม่กล่าวถึง s p-ออร์บิทัลที่ทำให้เกิดออร์บิทัลที่ด้านการสร้างพันธะ (ตามทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล) เนื่องจากพลังงานของออร์บิทัลเหล่านี้มีค่าสูงมากไม่มีอิเล็กตรอนไปบรรจุ รวมทั้งไม่นำพลังงานช่วงนี้มาอธิบายการเกิดสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน จึงไม่ได้กล่าวไว้ในที่นี้

2. อันตรกิริยาผู้รับแบบไพ (pi-acceptor interactions)

ลิแกนด์ CO, CN^- และฟอสฟิน (สูตรทั่วไป PR_3) เป็นลิแกนด์ที่สามารถเกิดอันตรกิริยาผู้รับแบบไพได้ เนื่องจากมีออร์บิทัลว่างที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับ d-ออร์บิทัลได้แบบจำลองการซ้อนเหลื่อมเชิงมุมกล่าวว่า อันตรกิริยาผู้รับแบบไพนี้แข็งแรงที่สุดเมื่อเกิดอันตรกิริยาระหว่าง d_{xz} -ออร์บิทัลกับ π^* -ออร์บิทัลของลิแกนด์ ดังแสดงในภาพที่ 5.7

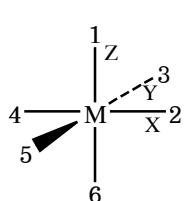


ภาพที่ 5.7 แสดงการเกิดอันตรกิริยาผู้รับแบบไพ ตามวิธีการซ้อนเหลื่อมเชิงมุม
ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 365)

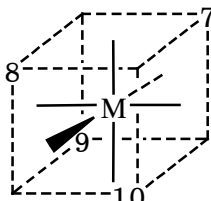
จากภาพที่ 5.7 ก. แสดงการเกิดอันตรกิริยาของ d_{xz} -ออร์บิทัลกับ π^* -ออร์บิทัลของลิแกนด์ CO (ลิแกนด์อาจใช้ d-ออร์บิทัลของลิแกนด์ก็ได้) โดยอะตอมกลางเป็นผู้ให้อิเล็กตรอนคู่แก่ลิแกนด์ π^* -ออร์บิทัลมีพลังงานสูงกว่า d_{xz} -ออร์บิทัลของอะตอมกลาง การเกิดอันตรกิริยานี้ทำให้เกิดออร์บิทัล 2 ชนิด คือ ออร์บิทัลที่สร้างพันธะจะมีระดับพลังงานต่ำกว่า d_{xz} -ออร์บิทัลเท่ากับ e_π ส่วนออร์บิทัลที่ต้านการสร้างพันธะจะมีพลังงานสูงกว่า π^* -ออร์บิทัลเท่ากับ e_π ดังแสดงในภาพที่ 5.7 ข

การหาค่าพลังงานของแต่ละออร์บิทัลของอะตอมกลางเมื่อเกิดอันตรกิริยากับลิแกนด์แต่ละตำแหน่งทำได้เช่นเดียวกันกับการเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมา โดยใช้ตารางที่ 5.5 ดังนี้

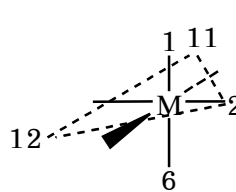
ตารางที่ 5.5 แสดงค่าพารามิเตอร์ต่างๆ เมื่อเกิดอันตรกิริยาแบบไพตามวิธีการซ้อนเหลื่อมเชิงมุม



Octahedral positions



Tetrahedral positions



Trigonalbipyramid positions

CN	Shape	Positions
2	Linear	1, 6
3	Trigonal planar	2, 11, 12
3	T shape	1, 3, 5
4	Tetrahedral	7, 8, 9, 10
4	Square planar	2, 3, 4, 5
5	Trigonal bipyramid	1, 2, 6, 11, 12
5	Square pyramid	1, 2, 3, 4, 5
6	Octahedral	1, 2, 3, 4, 5, 6

Pi Interactions (all in units of e_{π})

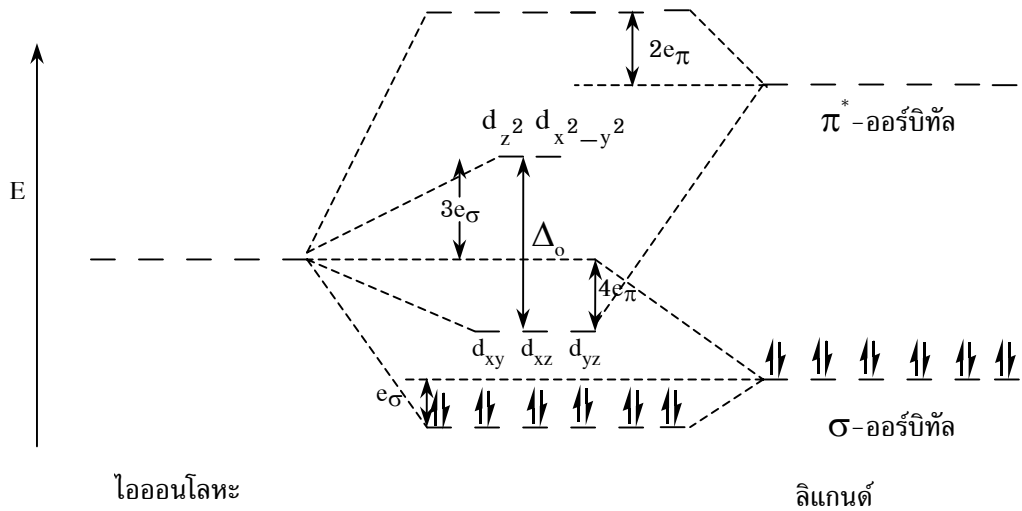
Ligand Position	Metal d-orbital				
	$\frac{2}{z}$	$\frac{2}{x} - \frac{2}{y}$	xy	xz	yz
1	0	0	0	1	1
2	0	0	1	1	0
3	0	0	1	0	1
4	0	0	1	1	0
5	0	0	1	0	1
6	0	0	0	1	1
7	$2/3$	$2/3$	$2/9$	$2/9$	$2/9$
8	$2/3$	$2/3$	$2/9$	$2/9$	$2/9$
9	$2/3$	$2/3$	$2/9$	$2/9$	$2/9$
10	$2/3$	$2/3$	$2/9$	$2/9$	$2/9$
11	0	$3/4$	$1/4$	$1/4$	$3/4$
12	0	$3/4$	$1/4$	$1/4$	$3/4$

CN หมายถึง เลขโคออร์ดิเนชัน

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 365)

การใช้ตารางที่ 5.5 เหมือนการใช้ตารางที่ 5.4

ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าถ้าคิดการเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาและอันตรกิริยาผู้รับแบบไพรวมกัน จะทำให้พลังงานของแต่ละออร์บิทัลเป็นไปตามภาพที่ 5.8



ภาพที่ 5.8 แผนภาพแสดงพลังงานของออร์บิทัลต่างๆ เมื่อสารประกอบเชิงซ้อนเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาและอันตรกิริยาผู้รับแบบไพตามวิธีการซ้อนเหลื่อมเชิงมุม (อะตอมกลางใช้ s และ p-ออร์บิทัลในการซ้อนเหลื่อมด้วยแต่ไม่ได้แสดงไว้)

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 365)

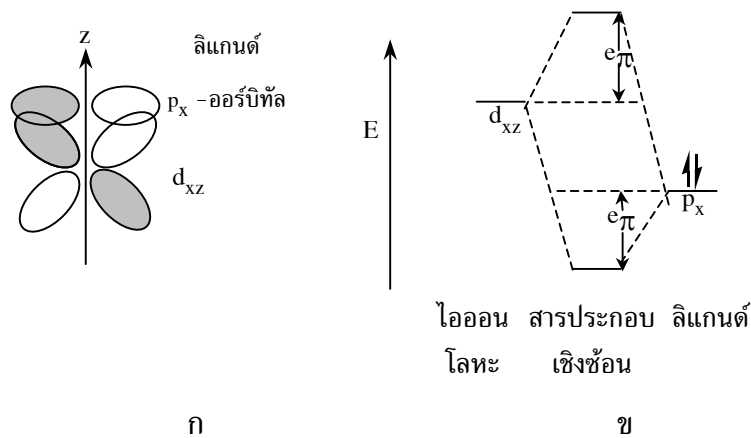
ทางซ้ายมือของภาพคือ d-ออร์บิทัลของอะตอมกลางก่อนเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ทางขวามือของภาพคือออร์บิทัลของลิแกนด์ที่เกิดอันตรกิริยาแบบซิกมา (σ-ออร์บิทัล) มีพลังงานต่ำ ส่วน π*-ออร์บิทัลของลิแกนด์ที่มีพลังงานสูงเกิดอันตรกิริยาผู้รับแบบไพ ตามแผนภาพออร์บิทัล d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$ เกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมา และไม่เกี่ยวข้องกับการเกิดอันตรกิริยาผู้รับแบบไพ จึงมีพลังงานเท่าเดิม (ตามภาพที่ 5.6) ส่วนออร์บิทัล d_{xy} d_{yz} และ d_{xz} เกิดอันตรกิริยาผู้รับแบบไพ กับ π*-ออร์บิทัลของลิแกนด์ทำให้ระดับพลังงานของออร์บิทัลเหล่านี้มีค่าเท่ากับ $-4e_{\pi}$ (พลังงานลดต่ำลงจาก d-ออร์บิทัล) ค่า $4e_{\pi}$ คำนวณได้จากตารางที่ 5.5 โดยดูตามแนวตั้งของแต่ละออร์บิทัลเมื่อมีลิแกนด์เกิดอันตรกิริยาตำแหน่ง 1-6 สำหรับพลังงานของออร์บิทัลของลิแกนด์ที่เกิดอันตรกิริยาผู้รับแบบไพ แต่ละตำแหน่งสามารถคำนวณได้จากตารางที่ 5.5 เช่นกัน โดยพลังงานของออร์บิทัลของลิแกนด์มีค่าสูงขึ้นเท่ากับ $+2e_{\pi}$

ดังนั้นค่า Δ_0 ของสารประกอบเชิงซ้อนนี้มีค่าเท่ากับ $3e_\sigma + 4e_\pi$

ซึ่งมีค่ามากกว่า Δ_0 เมื่อเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาเพียงอย่างเดียว

3. อันตรกิริยาผู้ให้แบบไพ (pi-donor interactions)

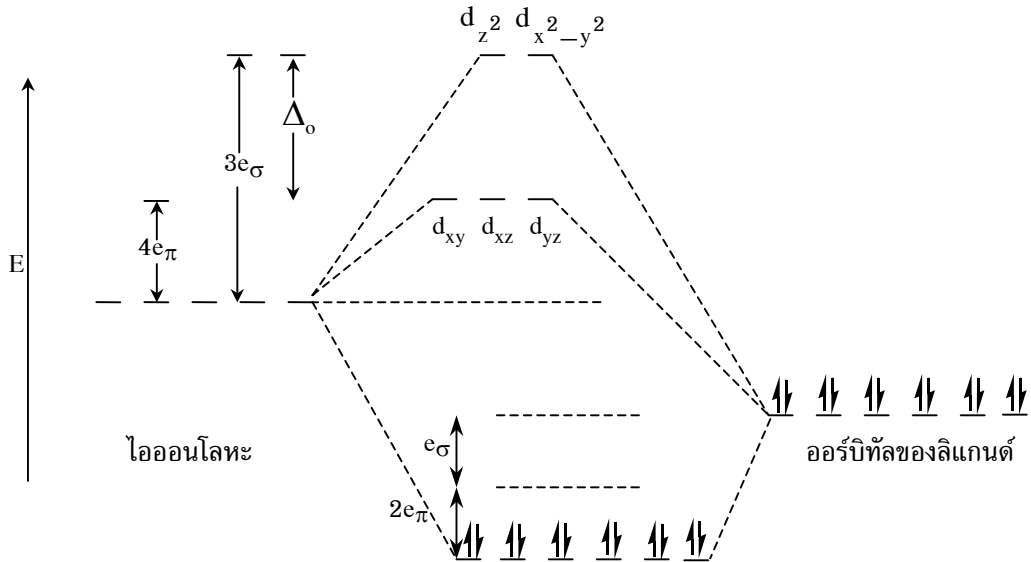
ลิแกนด์ที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวใน p-ออร์บิทัล เช่น เฮไลต์ไอออน เมื่อเกิดอันตรกิริยากับ d-ออร์บิทัลของอะตอมกลาง ลิแกนด์จะเป็นผู้ให้อิเล็กตรอนคู่แก่อะตอมกลางจึงเรียกอันตรกิริยาแบบนี้ว่า อันตรกิริยาผู้ให้แบบไพ ดังแสดงในภาพที่ 5.9



ภาพที่ 5.9 แสดงการเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบไพ ตามวิธีการซ้อนเหลื่อมเชิงมุม
ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 366)

จากภาพที่ 5.9 ก. แสดงการเกิดอันตรกิริยาของ d_{xz} -ออร์บิทัลกับ p_x -ออร์บิทัลของลิแกนด์ เมื่อเกิดอันตรกิริยาแล้วทำให้เกิดออร์บิทัลที่สร้างพันธะมีพลังงานต่ำกว่า p_x -ออร์บิทัลเท่ากับ e_π และออร์บิทัลที่ต้านการสร้างพันธะมีพลังงานสูงกว่า d_{xz} -ออร์บิทัล เท่ากับ e_π ดังภาพที่ 5.9 ข.

การคำนวณพลังงานของแต่ละออร์บิทัลของอะตอมกลางและลิแกนด์ใช้ตารางที่ 5.5 แต่เครื่องหมายจะกลับกับการเกิดอันตรกิริยาผู้รับแบบไพ ดังแสดงในภาพที่ 5.10



ภาพที่ 5.10 แผนภาพแสดงพลังงานของออร์บิทัลต่างๆ ในสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาและอันตรกิริยาผู้ให้แบบไพตามวิธีการซ้อนเหลื่อมเชิงมุม (อะตอมกลางใช้ s และ p-ออร์บิทัลในการซ้อนเหลื่อมด้วยแต่ไม่ได้แสดงไว้)

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2000 : 366)

ตัวอย่างของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนตามภาพที่ 5.10 เช่น $[MX_6]^{n-}$ เมื่อ X เป็นเฮไลต์ไอออนหรือลิแกนด์ตัวอื่นๆ ที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวใน p-ออร์บิทัล ในเฮไลต์ไอออน p-ออร์บิทัลสามารถเกิดอันตรกิริยาได้ดังนี้ ถ้า p_y -ออร์บิทัลเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมา แต่ p_x และ p_z -ออร์บิทัลสามารถเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบไพได้ พลังงานของลิแกนด์แต่ละตัวในตำแหน่ง 1-6 จากตารางที่ 5.5 มีค่าเท่ากับ $-2e\pi$ ค่าพลังงานจำนวนนี้จะลดลงจากออร์บิทัลที่สร้างพันธะที่เกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาเพียงอย่างเดียว (ภาพที่ 5.6) แต่ $d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2} -ออร์บิทัลไม่เกิดอันตรกิริยาแบบไพจึงมีพลังงานเท่ากับเดิม (ภาพที่ 5.6) สำหรับ d_{xy} , d_{yz} และ d_{xz} -ออร์บิทัลเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบไพ คำนวณค่าพลังงานของแต่ละออร์บิทัลจากตารางที่ 5.5 ได้ เท่ากับ $+4e\pi$ ค่าพลังงานจำนวนนี้เพิ่มขึ้นจากภาพที่ 5.6

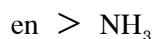
ดังนั้นค่า Δ_o ของสารประกอบเชิงซ้อนเท่ากับ $3e\sigma - 4e\pi$ มีค่าน้อยกว่า Δ_o เมื่อสารประกอบเชิงซ้อนเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาเพียงอย่างเดียว

สรุป ลิแกนด์ที่ทำให้เกิดอันตรกิริยาผู้รับแบบไพจะทำให้ค่า Δ_o สูงกว่าเมื่อเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาเพียงอย่างเดียว

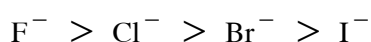
ลิแกนด์ที่ทำให้เกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบไพจะทำให้ค่า Δ_o ต่ำกว่าเมื่อเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาเพียงอย่างเดียว

ชนิดของลิแกนด์และอนุกรมสเปกโทรเคมี (types of ligands and the spectrochemical series)

การจัดลำดับของลิแกนด์จะจัดตามความสามารถที่เป็นผู้ให้หรือผู้รับอิเล็กตรอนของลิแกนด์นั้น เช่น NH_3 เป็นลิแกนด์ที่เกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาเพียงอย่างเดียว ไม่มีออร์บิทัลที่เกิดอันตรกิริยาแบบไพ ค่า Δ_o จะมากหรือน้อยจึงขึ้นอยู่กับพลังงานของออร์บิทัลของอะตอมกลางและลิแกนด์ รวมทั้งปริมาณในการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัล ส่วนลิแกนด์เอทิลีนไดอะมีน (en) จะมีการซ้อนเหลื่อมออร์บิทัลที่แข็งแกร่งกว่า NH_3 ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนที่มี en เป็นลิแกนด์มีค่า Δ_o สูงกว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่มี NH_3 เป็นลิแกนด์เมื่ออะตอมกลางชนิดเดียวกัน การเรียงลำดับลิแกนด์ตามค่า Δ_o ของ en จึงมีค่ามากกว่า NH_3 เรียกว่าเรียงลำดับตามสภาพเบสของโปรตอน (proton basicity)



ลิแกนด์ชนิดเฮไลด์ไอออนการเรียงลำดับความแข็งแรงของสนามลิแกนด์หรือเรียงตามสภาพเบสของโปรตอนของลิแกนด์ ดังนี้

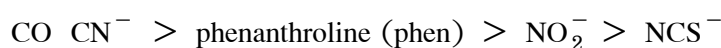


ลิแกนด์เหล่านี้มีอิเล็กตรอนอยู่ใน p-ออร์บิทัลที่สามารถเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบไพได้ ซึ่งมีผลทำให้ค่า Δ_o ลดลง ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อนของเฮไลด์ส่วนมากจึงเป็นสารประกอบเชิงซ้อนพวกสปินสูง ลิแกนด์ชนิดอื่น ๆ ที่มีคุณสมบัติเหมือนเฮไลด์ไอออน เช่น H_2O , OH^- และ RCO_2^- ดังนั้นจึงสามารถจัดเรียงลำดับลิแกนด์ได้ดังนี้

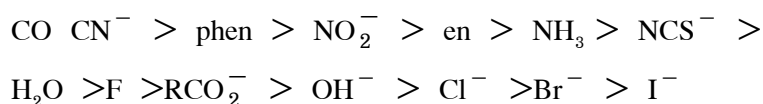


จากการจัดเรียงลำดับข้างบนนี้ OH^- เป็นลิแกนด์ที่ทำให้ค่า Δ_o ของสารประกอบเชิงซ้อนต่ำกว่า H_2O เนื่องจาก H_2O มีอันตรกิริยาผู้ให้แบบไพแข็งแกร่งกว่า OH^-

ลิแกนด์ที่มี π -ออร์บิทัล หรือ d-ออร์บิทัลว่างสามารถเกิดอันตรกิริยาผู้รับแบบไพได้ ซึ่งมีผลทำให้ค่า Δ_o เพิ่มขึ้น เช่น CN^- , CO เป็นต้น การจัดเรียงลำดับลิแกนด์เป็นดังนี้



ถ้านำการจัดเรียงลิแกนด์ทั้ง 2 ชุดนี้มารวมกันพบว่า NCS^- จะมีค่าน้อยกว่า NH_3 การจัดเรียงลำดับของลิแกนด์จากลิแกนด์ที่เกิดอันตรกิริยาผู้รับแบบไพที่แข็งแรงไปหาลิแกนด์ที่เกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบไพที่อ่อน ดังนี้ และเรียก การจัดเรียงลำดับนี้ว่า อนุกรมสเปกโทรเคมี (เหมือนทฤษฎีสนามผลึก) อนุกรมนี้มีลำดับดังนี้คือ

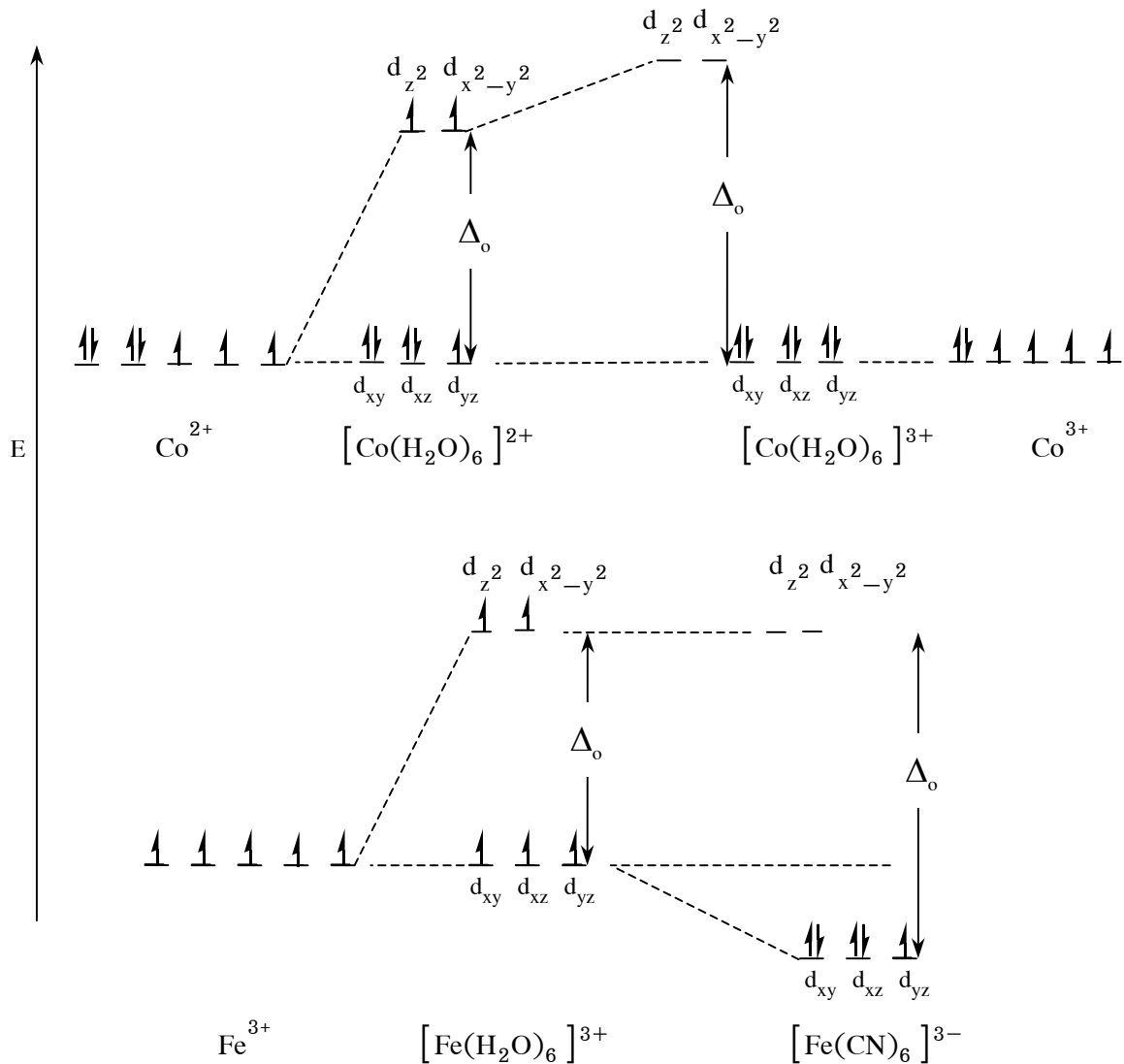


ขนาดของ e_σ e_π และ Δ

การเปลี่ยนแปลงชนิดของลิแกนด์หรือชนิดของอะตอมกลางมีผลทำให้ค่า e_σ และ e_π เปลี่ยนแปลงไปด้วยและมีผลทำให้ค่า Δ เปลี่ยนแปลงเช่นกัน รวมทั้งการเปลี่ยนจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวในโมเลกุลนั้นด้วย ตัวอย่างเช่น H_2O เป็นลิแกนด์ชนิดสนามอ่อนเมื่อรวมกับ Co^{2+} เกิดสารประกอบทรงแปดหน้าจะได้สารประกอบเชิงซ้อนสปินสูงมีอิเล็กตรอนเดี่ยวจำนวน 3 ตัว แต่ถ้า H_2O รวมกับ Co^{3+} เกิดสารประกอบทรงแปดหน้าเช่นกัน จะได้สารประกอบเชิงซ้อนสปินต่ำไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเลย ค่า Δ_0 ของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองชนิดจะแตกต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 5.11 แสดงว่าค่า Δ_0 เปลี่ยนไปเมื่อประจุของอะตอมกลางเปลี่ยนไป

อีกตัวอย่างหนึ่งมีค่า Δ_0 เปลี่ยนไปเนื่องจากชนิดของลิแกนด์เปลี่ยนไป เช่น $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ เป็นไอออนเชิงซ้อนสปินสูงแต่ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ เป็นไอออนเชิงซ้อนสปินต่ำ ไอออนเชิงซ้อนทั้งสองนี้มีลิแกนด์ต่างชนิดกันทำให้ค่า Δ_0 ต่างกันด้วยดังแสดงในภาพที่ 5.11

จากภาพที่ 5.11 ค่า Δ_0 ของ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ มีค่ามากกว่า $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ เนื่องจาก Co^{3+} ใน $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ มีจำนวนประจุมากกว่า (กล่าวในทฤษฎีสนามผลึก) สำหรับ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ มีค่า Δ_0 สูงกว่า $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ เป็นไปตามอนุกรมสเปกโทรเคมี



ภาพที่ 5.11 แสดงการจัดเรียงอิเล็กตรอนและขนาดของ Δ_o ในไอออนเชิงซ้อนบางชนิด
ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 369)

ข้อมูลในตารางที่ 5.6 แสดงค่าพารามิเตอร์บางอย่างของการซ้อนเหลื่อมเชิงมุม ซึ่งค่าเหล่านี้ได้มาจากสเปกตรัมอิเล็กตรอน เช่นค่า e_{σ} จะมีค่ามากกว่า e_{π} เสมอ เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาแบบซิกมา (σ) มีพื้นที่ในการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลมากกว่า การเกิดอันตรกิริยาแบบไพ (π) ขนาดของ e_{σ} และ e_{π} มีค่าลดลงเมื่อลิแกนด์มีขนาดเพิ่มขึ้น และสภาพไฟฟ้าลบ (electronegativity) ลดลงเช่น F^- Cl^- Br^- และ I^- ไอออนทั้ง 4 นี้มีขนาดเพิ่มขึ้นตามลำดับ และค่าสภาพไฟฟ้าลบลดลง จากตารางพบว่าค่า e_{σ} และ e_{π} ลดลงตามลำดับเช่นกัน เมื่อขนาดของลิแกนด์เพิ่มขึ้นทำให้ความยาวพันธะเพิ่มขึ้นด้วย พื้นที่ในการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลลดลงค่า e_{σ} และ e_{π} จึงลดลงด้วย ดังแสดงในตารางที่ 5.6

ตารางที่ 5.6 แสดงค่าพารามิเตอร์บางอย่างของการซ้อนเหลื่อมเชิงมุมของไอออนเชิงซ้อนบางชนิด

Metal	X	$e_{\sigma}(\text{cm}^{-1})$	$e_{\pi}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta_o = 3e_{\sigma} - 4e_{\pi}$
Octahedral MX_6 complexes				
Cr^{3+}	CN^-	7530	-930	26,310
	en	7260		21,780
	NH_3	7180		21,540
	H_2O	7550	1850	15,250
	F^-	8200	2000	16,600
	Cl^-	5700	980	13,180
	Br^-	5380	950	12,340
	I^-	4100	670	620
Ni^{2+}	en	4000		
	NH_3	3600		
<hr/>				
$\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}$ complexes				
Cr(III)	OH^-	8670	3000	
	NH_3	7030		
	H_2O	7900		
	F^-	7390	1690	
	Cl^-	5540	1160	
	Br^-	4920	830	
	py	5850	-670	
Pa(IV)	F^-	2870	1230	
	Cl^-	1264	654	
	Br^-	976	683	
	I^-	725	618	
U(V)	F^-	4337	1792	
	Cl^-	2273	1174	
	Br^-	1775	1174	

X คือ ลิแกนด์

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 370)

ลิแกนด์ที่จัดเรียงในตารางที่ 5.6 จะเรียงลำดับตามอนุกรมสเปกโทรเคมี เช่นในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าของ Cr^{3+} มี CN^- เป็นลิแกนด์ลำดับที่ 1 ในอนุกรมจะพบว่า CN^- อยู่ต้นอนุกรมเป็นลิแกนด์ที่เกิดอันตรกิริยาผู้รับแบบไพ จึงมีค่า e_π เป็นลบ สำหรับ en และ NH_3 เป็นลิแกนด์ที่เกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาเพียงอย่างเดียวจึงพบแต่ค่า e_σ เท่านั้น ส่วนเฮไลต์ไอออนเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบไพจึงมีค่า ค่า e_π เป็นบวก

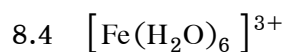
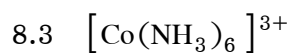
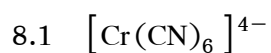
สรุป

ทฤษฎีสนามลิแกนด์เป็นทฤษฎีที่ใช้แก้ไขข้อบกพร่องบางอย่างของทฤษฎีสนามผลึกในเรื่องชนิดของพันธะระหว่างลิแกนด์กับอะตอมกลางรวมทั้งหาเหตุผลในการจัดลำดับของลิแกนด์ตามอนุกรมสเปกโทรเคมี ทฤษฎีสนามผลึกยังมีข้อบกพร่องในเรื่องของระดับพลังงานในออร์บิทัลต่างๆ ในสารเชิงซ้อนรูปทรงต่างๆ ดังนั้นแบบจำลองการซ้อนเหลื่อมเชิงมุมสามารถคำนวณหาพลังงานของออร์บิทัลต่างๆ ได้

แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 5

1. จงคำนวณหาพลังงานการแลกเปลี่ยนของสารประกอบเชิงซ้อนที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^5 ตั้งสปินสูงและสปินต่ำ
2. ใช้ตารางที่ 5.4 คำนวณหาพลังงานของ d -ออร์บิทัลของอะตอมกลางของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ เมื่อเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาเพียงเดียว
3. จงเปรียบเทียบค่า Δ_o ของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ กับค่า Δ_t ของ $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ จากข้อ 2 โดยใช้ตารางที่ 5.4
4. จงเขียนแผนภาพแสดงพลังงานของออร์บิทัลต่างๆ ของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$ เมื่อเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาและผู้รับแบบไพ
5. จงใช้แบบจำลองการซ้อนเหลื่อมเชิงมุม เพื่อหารูปแบบการแยกของ d -ออร์บิทัลของสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้า $[\text{MX}_4]$ เมื่อ X เป็นลิแกนด์ที่สามารถเกิดอันตรกิริยา ผู้ให้แบบซิกมาและผู้ให้แบบไพ
6. จงคำนวณหาพลังงานของ d -ออร์บิทัล ซึ่งทำนายโดยใช้แบบจำลองการซ้อนเหลื่อมเชิงมุมของสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสตั้งนี้
 - 6.1 เมื่อเกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาเพียงอย่างเดียว
 - 6.2 เมื่อเกิดอันตรกิริยาทั้งผู้ให้แบบซิกมาและผู้รับแบบไพ
7. จงอธิบายค่า Δ_o ของ Cr^{3+} เมื่อเกิดอันตรกิริยากับลิแกนด์ข้างล่างนี้ในเทอมของผู้ให้แบบซิกมา และผู้รับและผู้ให้แบบไพ
 - 7.1 F^- มีค่า Δ_o $16,600 \text{ cm}^{-1}$
 - 7.2 Cl^- มีค่า Δ_o $13,200 \text{ cm}^{-1}$
 - 7.3 H_2O มีค่า Δ_o $15,250 \text{ cm}^{-1}$
 - 7.4 NH_3 มีค่า Δ_o $21,600 \text{ cm}^{-1}$
 - 7.5 CN^- มีค่า Δ_o $26,310 \text{ cm}^{-1}$

8. จงหาจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวและค่า LFSE ของไอออนเชิงซ้อนต่อไปนี้



9. ธาตุ O มีสภาพไฟฟ้าลบมากกว่า N เพราะเหตุใด NH_3 จึงเป็นลิแกนด์ที่แรงกว่า H_2O ตามอนุกรมสเปกโทรเคมี

10. จงใช้แบบจำลองการซ้อนเหลื่อมเชิงมุมเพื่อคำนวณหาพลังงานของออร์บิทัลของลิแกนด์และอะตอมกลางคือ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{F}_2]^+$ ถ้า NH_3 เกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบซิกมาได้ดี แต่ F^- เกิดอันตรกิริยาผู้ให้แบบไพได้ดี และกำหนดให้ F^- อยู่ตำแหน่งที่ 1 และ 6