

คม 331 เคมีอินทรีย์ 1 ปีการศึกษา 1-2561

พันธะเคมี (Chemical Bondings)

หัวข้อ

- | | |
|-----------------------|-------------------------------|
| 1. บทนำ | 5. เรโซแนนซ์ |
| 2. ประเภทของพันธะเคมี | 6. ประจุฟอร์มอล |
| 3. แรงระหว่างโมเลกุล | 7. กฎ 18 อิเล็กตรอน |
| 4. ทฤษฎีพันธะเคมี | 8. พันธะ 3 อะตอม 2 อิเล็กตรอน |

http://www.chemistry.mju.ac.th/vtms_documentAdminPage.aspx?blD=4093
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี

Chemical Bondings

1. บทนำ

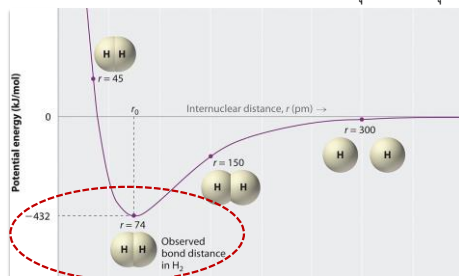
- พันธะเคมี → แรงดึงดูดระหว่างอะตอม โมเลกุล หรือไอออน ทำให้มีความเสถียรเพิ่มขึ้นกว่าเมื่ออยู่เป็นอะตอม โมเลกุล หรือไอออนเดี่ยวๆ
- พันธะเคมีเกิดจากการใช้อิเล็กตรอนวงนอก (valence e⁻) ได้แก่
(1) การให้-รับ valence e⁻ หรือ (2) การใช้ valence e⁻ ร่วมกันระหว่างคู่ที่เกิดพันธะ
- พันธะระหว่างอะตอมหรือไอออน มีความแข็งแรงมากกว่าพันธะระหว่างโมเลกุล
- พันธะเคมี เป็นแรงดึงดูดที่แข็งแรงกว่าแรงทางเคมี
- พันธะเคมีระหว่างอะตอมหรือไอออน ได้แก่ พันธะไอออนิก พันธะโควาเลนต์ และพันธะโลหะ
→ เกี่ยวข้องกับสมบัติทางเคมีหรือปฏิกิริยาเคมีของธาตุหรือสารประกอบ
- พันธะระหว่างโมเลกุล ได้แก่ พันธะไฮโดรเจนและแรงแวนเดอร์วาลส์ → เกี่ยวข้องกับสมบัติทางกายภาพของสารมากกว่าสมบัติทางเคมี

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี

2

1. บทนำ

- พันธะเคมีระหว่างอะตอม → ระยะระหว่างสองอะตอมจะต้องไม่ไกลเกินไปจนนิวเคลียสของสองอะตอมไม่ดึงดูดกัน และไม่ใกล้เกินไปจนเกิดแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนของสองนิวเคลียส
→ ระยะที่เหมาะสมนี้ เรียกว่า **ความยาวพันธะ**
ทำให้พันธะเคมีที่เกิดขึ้นมีพลังงานต่ำสุด (เสถียรสุด) เรียกว่า **พลังงานพันธะ**



ความยาวพันธะและพลังงานพันธะในโมเลกุล H_2

ที่มา: https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/section_12/ca0d2b71bb959680f1f040ad574f1ad1.jpg

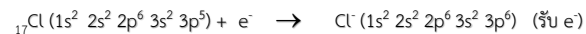
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี

3

2. ประเภทของพันธะเคมี

1. พันธะไอออนิก (ionic bond)

- บางครั้งเรียกว่า พันธะอิเล็กโทรเวเลนซ์ (electrovalence bond) หรือพันธะไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic bond)
- เป็นพันธะระหว่างธาตุที่มีค่า **electronegativity (EN)** ต่างกันมาก
- ธาตุที่มี EN ต่ำ จะให้ e^- อยู่ในสภาพไอออนบวก (cation) อีกธาตุหนึ่งที่มี EN สูง จะรับ e^- อยู่ในสภาพไอออนลบ (anion) และดึงดูดกันด้วยแรงกระทำทางไฟฟ้าสถิตย์ เกิดเป็นสารประกอบ เรียกว่า **สารประกอบไอออนิก (ionic compound)**
- ตัวอย่างเช่น การเกิดพันธะของ $Na^+(g)$ และ $Cl^-(g)$ เกิดเป็น $NaCl(s)$ → จะได้พลังงานแลตทิซออกมา



4

2. ประเภทของพันธะเคมี

1. พันธะไอออนิก (Ionic bond) (ต่อ)

Lattice energy, $U \rightarrow$ พลังงานที่คายออกมาเมื่อไอออนบวกและไอออนลบในสถานะก๊าซรวมตัวกันเกิดเป็นผลึกของแข็ง 1 โมล

2. พันธะโควาเลนต์ (Covalent bond)

- เป็นพันธะระหว่างธาตุที่มีค่า EN เท่ากันหรือต่างกันไม่มาก
- อะตอมจะใช้ valence e^- ร่วมกัน $\rightarrow e^-$ ที่มาเกิดพันธะจะไม่เป็นของอะตอมใดอะตอมหนึ่ง แต่เคลื่อนที่อยู่ระหว่างนิวเคลียสของอะตอมทั้งสอง
- ถือว่า 1 พันธะมี 2 อิเล็กตรอนซึ่งมีสปินตรงข้ามกัน
- Covalent bond แบ่งออกเป็น 2 ชนิด ตามลักษณะการใช้อิเล็กตรอนในการเกิดพันธะ

พันธะ

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี

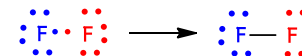
5

2. ประเภทของพันธะเคมี

2. พันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) (ต่อ)

(1) พันธะโควาเลนต์ธรรมดา $\rightarrow$ คู่ e^- ที่ใช้ร่วมกันมาจากแต่ละอะตอม

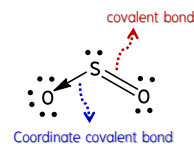
- ตัวอย่างเช่น การเกิดพันธะในโมเลกุลฟลูออรีน (F_2)



(2) พันธะโควาเลนต์แบบโคออร์ดิเนต (coordinate covalent bond) $\rightarrow$ คู่ e^- ที่ใช้ร่วมกันมาจากอะตอมใดอะตอมหนึ่งเพียงอะตอมเดียว

- บางครั้งเรียกว่า พันธะเดทิฟ (dative bond)

- ตัวอย่างเช่น การเกิดพันธะในโมเลกุล SO_2



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี

6

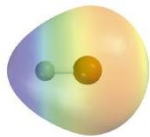
2. ประเภทของพันธะเคมี

2. พันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) (ต่อ)

โมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมต่างชนิดกันมาเกิดพันธะกัน (heteronuclear molecule) → พบว่าคู่อิเล็กตรอนในพันธะจะเข้าใกล้อะตอมที่มี EN สูงกว่า (โอกาสการพบกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนในพันธะจะหนาแน่นทางด้านอะตอมที่มี EN มากกว่า)

ตัวอย่าง เช่น โมเลกุล HCl

$\text{H}^{\delta+} \text{---} \text{Cl}^{\delta-}$ (H และ Cl มีค่า E.N เท่ากับ 2.1 และ 3.0 ตามลำดับ)



ดังนั้น พันธะ H-Cl จัดเป็นพันธะโควาเลนต์มีขั้ว

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี

7

2. ประเภทของพันธะเคมี

2. พันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) (ต่อ)

พันธะโควาเลนต์ จึงแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ตามความมีขั้วและไม่มีขั้ว

- พันธะโควาเลนต์ไม่มีขั้ว (nonpolar covalent bond) → พันธะที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมธาตุชนิดเดียวกัน (มีค่า EN เท่ากัน) อิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะจึงกระจายอยู่สม่ำเสมอระหว่างอะตอม เช่น พันธะ H-H, O=O
- พันธะโควาเลนต์มีขั้ว (polar covalent bond) → พันธะที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมธาตุต่างชนิดกัน (มีค่า EN ไม่เท่ากัน) อิเล็กตรอนที่ใช้ร่วมกันมีการกระจายระหว่างสองอะตอมไม่เท่ากัน

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี

8

2. ประเภทของพันธะเคมี

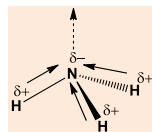
2. พันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) (ต่อ)

- อะตอมที่มีค่า EN สูงกว่าจะดึงดูดอิเล็กตรอนได้มากกว่า (สภาพประจุไฟฟ้าเป็นลบมากกว่า) → ใช้เครื่องหมาย δ^- กำกับบนอะตอมนั้น
- อะตอมที่มีค่า EN ต่ำกว่า → ใช้เครื่องหมาย δ^+ (ดังตัวอย่าง slide หน้า 7)
- อาจใช้เครื่องหมาย → แสดงขั้วของพันธะ โดยปลายลูกศรจะชี้ไปทางอะตอมที่มีค่า EN สูงกว่า ตัวอย่าง เช่น โมเลกุล NH_3

(อะตอม N มีค่า EN สูงกว่า H
ทิศทางของไดโพลโมเมนต์จึงพุ่งเข้าหา N)

จะได้ว่า - พันธะ N-H มีขั้ว

- ผลรวมของไดโพลโมเมนต์หักล้างกันไม่หมด → โมเลกุล NH_3 จึงมีขั้วด้วย



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี

9

2. ประเภทของพันธะเคมี

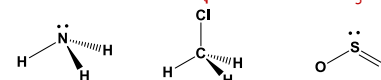
2. พันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) (ต่อ)

สรุป โมเลกุลโควาเลนต์แบ่งได้เป็น 3 ชนิด

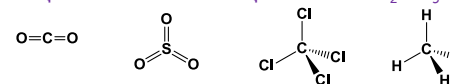
(1) โมเลกุลที่พันธะไม่มีขั้ว และเป็นโมเลกุลไม่มีขั้ว → เช่น H_2 , Cl_2 , N_2 , O_2



(2) โมเลกุลที่พันธะมีขั้ว และเป็นโมเลกุลมีขั้ว → เช่น NH_3 , CH_3Cl , SO_2 , H_2O



(3) โมเลกุลที่พันธะมีขั้ว แต่เป็นโมเลกุลไม่มีขั้ว เช่น CO_2 , SO_3 , CCl_4 , CH_4



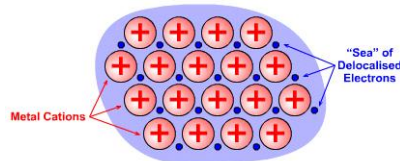
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี

10

2. ประเภทของพันธะเคมี

3. พันธะโลหะ (Metallic bond)

- เป็นพันธะที่ยึดอะตอมในผลึกโลหะไว้ด้วยกัน โดยที่
 - valence e⁻ ของแต่ละอะตอมหลุดออกมารวมกันเป็น ทะเลอิเล็กตรอน → กลุ่มอิเล็กตรอนนี้เป็นของส่วนรวม สามารถเคลื่อนที่ไปยังจุดต่างๆ ในผลึกได้ง่าย และดึงดูดนิวเคลียสของอะตอมเหล่านั้นไว้ด้วยกัน
 - แรงดึงดูดระหว่างกลุ่มอิเล็กตรอนกับไอออนบวก → ทำให้พันธะโลหะแข็งแรง



ที่มา: http://www.meta-synthesis.com/webbook/38_laing/metallic_x.jpg

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี 11

2. ประเภทของพันธะเคมี

3. พันธะโลหะ (Metallic bond) (ต่อ)

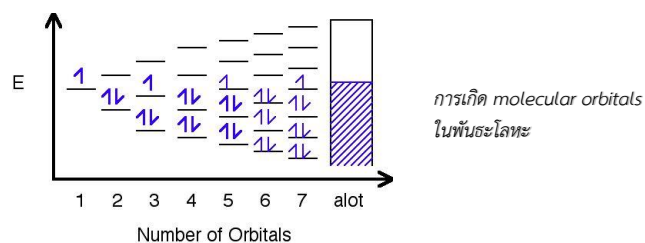
- ทฤษฎีแถบ (Band theory) → ใช้อธิบายการเกิดพันธะโลหะ โดยที่
 - เมื่อโลหะ 2 อะตอมเกิดพันธะกัน → โมเลกุล M_2 → atomic orbital ของแต่ละอะตอมจะถูกนำมารวมกัน เกิดเป็น 2 molecular orbitals
 - ดังนั้นในผลึกโลหะ จำนวนอะตอมโลหะมีมาก → อันตรกิริยาระหว่างอะตอมมีจำนวนมากขึ้น → เกิดเป็น molecular orbitals จำนวนมากและมีระดับพลังงานชิดกันมาก จนกระทั่งเกิดเป็นแถบ (band) ขึ้น
 - ใช้อธิบายการนำไฟฟ้า และพลังงานของระยะห่างระหว่าง band (band gap energy) ของโลหะที่เป็นตัวนำไฟฟ้า (conductor) สารกึ่งตัวนำไฟฟ้า (semiconductor) และฉนวนไฟฟ้า (insulator)

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี 12

2. ประเภทของพันธะเคมี

3. พันธะโลหะ (Metallic bond) (ต่อ)

- ทฤษฎีแถบ (Band theory)



ที่มา: <http://chemwiki.ucdavis.edu/@api/deki/files/14914/chemwiki.jpeg?revision=1>

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี 13

3. แรงระหว่างโมเลกุล

แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces or Intermolecular interaction)

- การดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารโคเวเลนต์ มักมีความแรงน้อยกว่าการดึงดูดระหว่างอะตอมภายในโมเลกุล
- แรงระหว่างโมเลกุล ได้แก่

(1) แรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals force)

- เสนอโดย Johannes Diderik van der Waals
- เรียกอีกอย่างว่า London force หรือ London dispersion force
- เป็นแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลไม่มีขั้ว
- เกิดจาก e^- เคลื่อนที่รอบนิวเคลียสตลอดเวลา → กระจายตัวไม่สม่ำเสมอ (มีความหนาแน่นเพียงด้านใดด้านหนึ่งของนิวเคลียส) → เกิดไดโพลชั่วครู่

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี 14

3. แรงระหว่างโมเลกุล

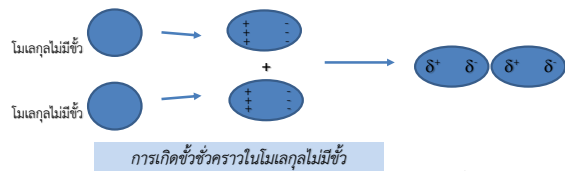
แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces or Intermolecular interaction)

(1) แรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals force) (ต่อ)

- ตัวอย่างเช่น แรงดึงดูดระหว่างอะตอม/โมเลกุล He, Ne, Ar, O₂, Cl₂, N₂
- แรงชนิดนี้จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับจำนวน e⁻ และน้ำหนักโมเลกุล → จำนวน e⁻ มาก

แรงดึงดูดมาก

→ น้ำหนักโมเลกุลมาก (อะตอมมักมีขนาดใหญ่) แรงดึงดูดมาก เนื่องจากเกิดไดโพลชั่วคราวได้ง่าย และเหนี่ยวนำโมเลกุลข้างเคียงให้เกิดขั้วที่มีประจุตรงข้ามและดึงดูดกัน



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี 15

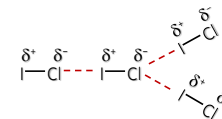
3. แรงระหว่างโมเลกุล

แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces or Intermolecular interaction)

(2) แรงระหว่างโมเลกุลมีขั้ว (Dipole-dipole force)

- เป็นแรงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลที่มีขั้วไฟฟ้า (พันธะมีขั้วเนื่องจาก EN ต่างกัน และไดโพลโมเมนต์ของโมเลกุลหักล้างกันไม่หมด)
- แต่ละโมเลกุลจะจัดเรียงตัวเพื่อหันด้านที่มีสภาพไฟฟ้าต่างกันมาดึงดูดกัน เช่น โมเลกุลหนึ่งจะหันด้านที่มีสภาพไฟฟ้าลบ (δ^-) อีกโมเลกุลหนึ่งจะหันด้านที่มีสภาพไฟฟ้าบวก (δ^+) → ดึงดูดกัน → แรง dipole-dipole

- ตัวอย่างเช่น ICl เป็นโมเลกุลมีขั้ว (Cl มี EN สูงกว่า I)
- Cl ของโมเลกุลหนึ่งจะดึงดูดกับ I ของอีกโมเลกุลหนึ่ง



16

3. แรงระหว่างโมเลกุล

แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces or Intermolecular interaction)

(3) แรงระหว่างโมเลกุลมีขั้วเหนี่ยวนำโมเลกุลไม่มีขั้วให้เกิดขั้ว (Dipole-induced dipole force)

- โมเลกุลมีขั้วสามารถเหนี่ยวนำโมเลกุลไม่มีขั้วให้เกิดขั้วขึ้นได้ โดยไปรบกวนการกระจายอิเล็กตรอนของโมเลกุลไม่มีขั้ว
- แรงชนิดนี้จัดเป็นแรงดึงดูดที่อ่อน
- ตัวอย่างเช่น แรงระหว่างโมเลกุล CO_2 (ไม่มีขั้ว) และ H_2O (มีขั้ว)



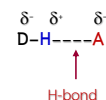
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี 17

3. แรงระหว่างโมเลกุล

แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces or Intermolecular interaction)

(4) พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding)

- เป็นพันธะระหว่างไฮโดรเจน (δ^+) กับอะตอมที่มีค่า EN สูง (δ^-)
- เรียกอะตอมที่มี EN สูงว่า **hydrogen acceptor (A)**
- เรียกอะตอมที่เกิดพันธะโควาเลนต์กับ H ว่า **hydrogen donor (D)**



การเกิด H-bonding

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี 18

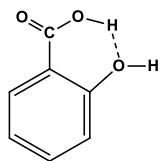
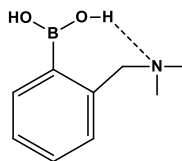
3. แรงระหว่างโมเลกุล

แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces or Intermolecular interaction)

(4) พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding) (ต่อ)

พันธะไฮโดรเจนมี 2 ชนิด ได้แก่

- Intramolecular H-bonding → เกิดภายในโมเลกุลเดียวกัน ตัวอย่างเช่น



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี 19

3. แรงระหว่างโมเลกุล

แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces or Intermolecular interaction)

(4) พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding) (ต่อ)

- Intermolecular H-bonding → เกิดระหว่างโมเลกุล แบ่งเป็น 3 แบบ คือ

D—H---A 1 hydrogen donor และ 1 hydrogen acceptor

D—H---A 1 hydrogen donor และ 2 hydrogen acceptor → bifurcated hydrogen bond

D—H---A 1 hydrogen donor และ 3 hydrogen acceptor → trifurcated hydrogen bond

- ชนิดของพันธะไฮโดรเจน อาจแบ่งตามความแข็งแรงของพันธะได้ 3 แบบได้แก่
แข็งแรง ปานกลาง และอ่อน → ขึ้นอยู่กับความยาวพันธะระหว่างอะตอมที่เป็น hydrogen
donor (D) และ hydrogen acceptor (A) และมุมพันธะ สรุปดังตาราง 1

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี 20

3. แรงระหว่างโมเลกุล

แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces or Intermolecular interaction)

ตาราง 1 ชนิดของพันธะไฮโดรเจน D-H...A

ชนิดของอันตรกิริยา	แข็งแรง (strong)	ปานกลาง (moderate)	อ่อน (weak)
ความยาวพันธะ H...A (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	> 2.2
ความยาวพันธะ D-H (Å)	0.08-0.25	0.02-0.08	< 0.02
D-H เทียบกับ H...A	D-H $\approx$ H...A	D-H < H...A	D-H $\ll$ H...A
ระยะห่าง D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	> 3.2
มุมพันธะ D-H...A ($^{\circ}$)	170-180	> 130	> 90
พลังงานพันธะ (kcal mol $^{-1}$)	15-40	4-15	< 4

ที่มา: Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 48-76.

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี 21

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

1. Lewis electron dot structure

- ค.ศ. 1875-1946 $\rightarrow$ G.N. Lewis เป็นคนแรกที่ศึกษาพันธะของโมเลกุล

- เสนอสมมติฐานที่ว่า

“อะตอมอยู่ร่วมกันอย่างเสถียรได้เนื่องจากใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน และอิเล็กตรอนเป็นตัวเชื่อมให้เกิดพันธะเคมีเพื่อให้แต่ละอะตอมมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนครบ 8 ยกเว้นไฮโดรเจนที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเพียง 2 อิเล็กตรอน”

- กฎทั่วไปของ Lewis structure

(1) พันธะเกิดจาก e^- 1 คู่

(2) อะตอมใดๆ มีแนวโน้มสร้างพันธะจำนวนหนึ่ง เพื่อให้มี valence e^- ครบ 8

(3) โมเลกุลพยายามจัดเรียงให้พลังงานต่ำสุด ที่ทำได้ $\rightarrow$ เกิดพันธะมากที่สุดแข็งแรงที่สุด เสถียรที่สุด และเกิดแรงผลักลดน้อยที่สุด

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี 22

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

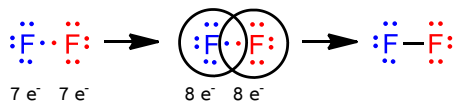
ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

1. Lewis electron dot structure (ต่อ)

- สัญลักษณ์พันธะ
 - แทน 1 อิเล็กตรอน
 - แทน 2 อิเล็กตรอน (1 พันธะ)

- ตัวอย่างเช่น โมเลกุล F_2

F เป็นธาตุหมู่ 7 (valence $e^- = 7$) = $1s^2 2s^2 2p^5 \rightarrow$ เมื่อใช้ e^- ร่วมกันทำให้ F แต่ละอะตอมมี e^- ครบ 8 ตาม octet rule



พันธะ $F-F$ เกิดจากอิเล็กตรอน 1 คู่ เกิดเป็นพันธะเดี่ยว

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี 23

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

1. Lewis electron dot structure (ต่อ)

**** octet rule ใช้ได้ดีกับธาตุคาบที่ 2 (Li $\rightarrow$ Ne) ของตารางธาตุเท่านั้น ไม่สามารถอธิบายโครงสร้างของ coordination compounds ได้ ****

2. ทฤษฎีการผลักคู่อิเล็กตรอนในวงเวเลนซ์ (Valence Shell Electron Pair Repulsion, VSEPR)

- ค.ศ. 1940 $\rightarrow$ เสนอโดย Sidgwick และ Powell
- ค.ศ. 1957 $\rightarrow$ Gillespie และ Nyholm นำมาพัฒนาาร่วมกับการใช้ Lewis electron-dot structure
- ใช้ทำนายรูปร่างโมเลกุลโดยอาศัยการผลักกันทางไฟฟ้าของคู่ e^-
- VSEPR ใช้ทำนายรูปร่างอย่างคร่าวๆ ได้ดี โดยเปรียบเทียบกับผลการทดลอง ซึ่งเทคนิคที่ดีที่สุดในการวิเคราะห์โครงสร้างคือ X-ray diffraction

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี 24

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

2. ทฤษฎีการผลักคู่อิเล็กตรอนในวงเวเลนซ์ (Valence Shell Electron Pair Repulsion, VSEPR) (ต่อ)

- อิเล็กตรอนแต่ละคู่เกิดแรงผลักกับอิเล็กตรอนคู่อื่นๆ และจัดโครงสร้าง (geometry) เพื่อให้ตำแหน่งของคู่อิเล็กตรอน e^- อยู่ห่างกันเท่าที่จะเป็นไปได้

- เมื่อเปรียบเทียบแรงผลักระหว่างคู่อิเล็กตรอนแต่ละชนิด พบว่า

$\text{lone pair} - \text{lone pair} > \text{lone pair} - \text{bonding pair} > \text{bonding pair} - \text{bonding pair}$

- จาก VSEPR $\rightarrow$ กำหนดให้โมเลกุลมีสูตรทั่วไปเป็น AB_mE_n

โดยที่ A = อะตอมกลาง

B = อะตอมหรือกลุ่มอะตอมที่อยู่รอบๆ อะตอมกลาง

E = อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว

จะได้โครงสร้างโมเลกุลแบบต่างๆ ตาม VSEPR model สรุปได้ดังนี้

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1

อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี 25

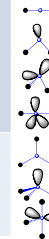
4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

2. ทฤษฎีการผลักคู่อิเล็กตรอนในวงเวเลนซ์ (Valence Shell Electron Pair Repulsion, VSEPR) (ต่อ)

ตาราง 2 โครงสร้างโมเลกุลตาม VSEPR model

C.N.	VSEPR model	โครงสร้าง	ตัวอย่าง
2	AB_2	Linear	CO_2 , BeCl_2
	AB_2E	Bent (V-shape)	SO_2 , SnCl_2
	AB_2E_2	Bent (V-shape)	H_2O , SCl_2
	AB_2E_3	Linear	XeF_2
3	AB_3	Trigonal planar	BF_3
	AB_3E	Trigonal pyramidal	NH_3
	AB_3E_2	T-shape	ClF_3 , BrF_3



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1

อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี 26

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

2. ทฤษฎีการผลักคู่อิเล็กตรอนในวงเวเลนซ์ (Valence Shell Electron Pair Repulsion, VSEPR) (ต่อ)

ตาราง 2 โครงสร้างโมเลกุลตาม VSEPR model (ต่อ)

C.N.	VSEPR model	โครงสร้าง	ตัวอย่าง
4	AB_4	Tetrahedral	$CH_4, SiCl_4$
	AB_4E	Distorted tetrahedral (see saw)	SF_4
	AB_4E_2	Square planar	XeF_4
5	AB_5	Trigonal pyramidal	PF_5, PCl_5
	AB_5E	Square pyramidal	IF_5, BrF_5
6	AB_6	Octahedral	SF_6

จะเห็นว่าทั้งอิเล็กตรอนชนิด lone pair และ bonding pair มีผลต่อรูปร่างโมเลกุล

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1

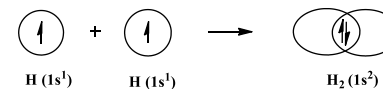
อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี 27

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

3. ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์และไฮบริดเซชัน (Valence Bond Theory, VBT and Hybridization

W. Heitler และ F. London → เสนอการเกิด covalent bond ของ H_2



- เมื่อ H 2 อะตอมเข้าใกล้กัน → 1s orbital ของแต่ละอะตอมจะ overlap กันด้วย ระยะห่างที่ทำให้พลังงานต่ำสุดและเสถียรสุด (ความยาวพันธะ) → เกิดเป็น hybrid orbital → สมบัติต่างไปจากเดิมและเหมาะสมกับการเกิด covalent bond มากกว่า

- กระบวนการสร้าง hybrid orbital เรียกว่า hybridization

- e⁻ ที่มาเข้าคู่กันเพื่อเกิดพันธะจะมี spin ตรงข้ามกันเพื่อให้อยู่ใน orbital เดียวกันได้

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1

อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี 28

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

3. ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์และไฮบริดเซชัน (Valence Bond Theory, VBT and Hybridization (ต่อ)

เมื่อ e^- เดียวที่เข้ามาเข้าคู่กันเพื่อเกิดพันธะมาจาก orbital ที่มีระดับพลังงานต่างกัน



เกิดกระบวนการ hybridization โดยมีการเลื่อนระดับพลังงานไปอยู่ในสถานะกระตุ้น



ได้ hybrid orbitals ที่เหมาะสมในการเกิด covalent bonds

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี 29

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

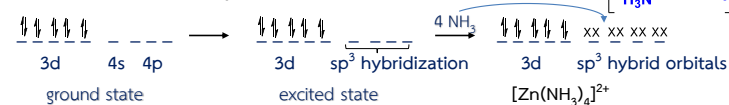
3. ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์และไฮบริดเซชัน (Valence Bond Theory, VBT and Hybridization (ต่อ)

- ชนิดของ hybrid orbitals มีดังนี้

(1) sp^3 hybrid orbital → เกิดจากการผสมกันของ s 1 orbital และ p 3 orbitals
s 1 orbital + p 3 orbitals → ได้ 4 hybrid orbitals มีรูปร่างเป็น tetrahedral (มุมพันธะ 109.5°)

ตัวอย่างสารประกอบที่เกิด sp^3 hybrid orbitals ได้แก่ CH_4 , $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$

พิจารณา $[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightarrow Zn^{2+} = [Ar] 3d^{10}$



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี 30

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

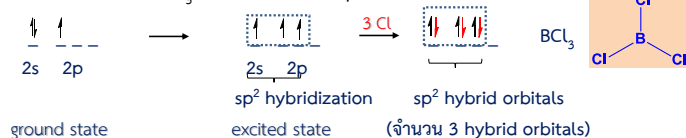
ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

3. ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์และไฮบริดเซชัน (Valence Bond Theory, VBT and Hybridization (ต่อ))

(2) sp^2 hybrid orbital → เกิดจากการผสมกันของ s 1 orbital และ p 2 orbitals
 s 1 orbital + p 2 orbitals → ได้ 3 hybrid orbitals มีรูปร่างเป็น trigonal planar (มุมพันธะ 120°)

ตัวอย่างสารประกอบที่เกิด sp^2 hybrid orbitals ได้แก่ C_2H_4 , BF_3 , BCl_3

พิจารณา BCl_3 → B = [He] $2s^2 2p^1$



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
 อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี 31

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

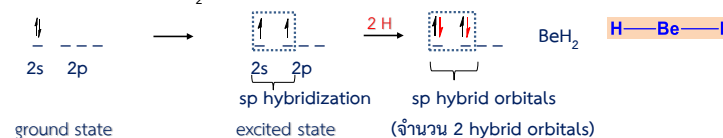
ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

3. ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์และไฮบริดเซชัน (Valence Bond Theory, VBT and Hybridization (ต่อ))

(3) sp hybrid orbital → เกิดจากการผสมกันของ s 1 orbital และ p 1 orbital
 s 1 orbital + p 1 orbital → ได้ 2 hybrid orbitals มีรูปร่างเป็น linear (มุมพันธะ 180°)

ตัวอย่างสารประกอบที่เกิด sp hybrid orbitals ได้แก่ C_2H_2 , $ZnCl_2$, BeH_2

พิจารณา BeH_2 → Be = [He] $2s^2$



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
 อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี 32

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

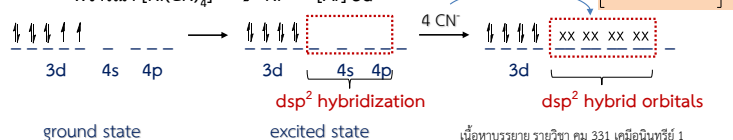
3. ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์และไฮบริดเซชัน (Valence Bond Theory, VBT and Hybridization (ต่อ))

(4) dsp^2 hybrid orbital $\rightarrow$ เกิดจากการผสมกันของ $d_{x^2-y^2}$ (ชั้นใน) 1 orbital
s 1 orbital และ p 2 orbitals (p_x, p_y)

$d_{x^2-y^2}$ (ชั้นใน) 1 orbital + s 1 orbital + p 2 orbitals $\rightarrow$ ได้ 4 hybrid orbitals มี
รูปร่างเป็น square planar (มุมพันธะ 90°)

ตัวอย่างสารประกอบที่เกิด dsp^2 hybrid orbitals ได้แก่ $[PtCl_4]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$

พิจารณา $[Ni(CN)_4]^{2-} \rightarrow Ni^{2+} = [Ar] 3d^8$



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี 33

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

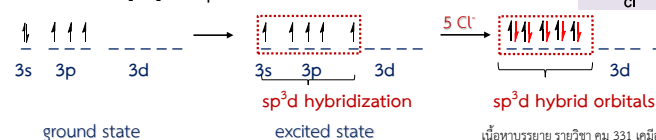
3. ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์และไฮบริดเซชัน (Valence Bond Theory, VBT and Hybridization (ต่อ))

(5) sp^3d hybrid orbital $\rightarrow$ เกิดจากการผสมกันของ s 1 orbital, p 3 orbitals และ
 d_{z^2} 1 orbital

s 1 orbital + p 3 orbitals + d_{z^2} 1 orbital $\rightarrow$ ได้ 5 hybrid orbitals มีรูปร่างเป็น
trigonal bipyramid (มุมพันธะ 120° และ 90°)

ตัวอย่างสารประกอบที่เกิด sp^3d hybrid orbitals ได้แก่ PCl_5

P = [Ne] $3s^2 3p^3$



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี 34

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

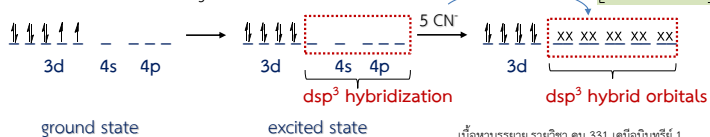
3. ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์และไฮบริดเซชัน (Valence Bond Theory, VBT and Hybridization (ต่อ)

(6) dsp^3 hybrid orbital $\rightarrow$ เกิดจากการผสมกันของ $d_{x^2-y^2}$ (ชั้นใน) 1 orbital
s 1 orbital และ p 3 orbitals

$d_{x^2-y^2}$ (ชั้นใน) 1 orbital + s 1 orbital + p 3 orbitals $\rightarrow$ ได้ 5 hybrid orbitals มี
รูปร่างเป็น square pyramid

ตัวอย่างสารประกอบที่เกิด dsp^3 hybrid orbitals ได้แก่ $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$

พิจารณา $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-} \rightarrow \text{Ni}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^8$



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1

อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี 35

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

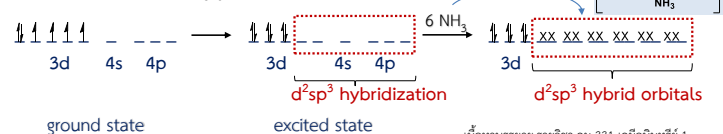
3. ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์และไฮบริดเซชัน (Valence Bond Theory, VBT and Hybridization (ต่อ)

(7) d^2sp^3 hybrid orbital $\rightarrow$ เกิดจากการผสมกันของ $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} (ชั้นใน) จำนวน
2 orbitals, s 1 orbital และ p 3 orbitals

$d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} (ชั้นใน) 2 orbitals + s 1 orbital + p 3 orbitals $\rightarrow$ ได้ 6 hybrid orbitals มี
รูปร่างเป็น octahedral (มุมพันธะ 90°)

ตัวอย่างสารประกอบที่เกิด d^2sp^3 hybrid orbitals ได้แก่ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

พิจารณา $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightarrow \text{Co}^{3+} = [\text{Ar}] 3d^6$



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1

อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี 36

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

4. ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory, MOT)

- เป็นการรวม atomic orbital, AO ของแต่ละอะตอมที่มาเกิดพันธะกัน → เกิดเป็น molecular orbital, MO

โดยที่ จำนวน MO ที่เกิดขึ้น = จำนวน AO ทั้งหมดที่มารวมกัน

- การรวมกันของ AO แบบเชิงเส้น (linear combination of atomic orbital, LCAO)

→ จะได้ BMO และ AMO

BMO = bonding molecular orbital (เกิดจาก AO มีเครื่องหมาย lobe เหมือนกันมารวมกัน

→ มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนมากที่สุดระหว่างนิวเคลียสของอะตอม (เสถียร, E ต่ำ)

AMO = antibonding molecular orbital (เกิดจาก AO มีเครื่องหมาย lobe ต่างกันมารวมกัน

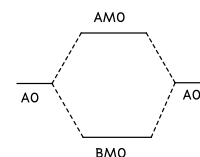
→ ไม่พบอิเล็กตรอนระหว่างนิวเคลียสของอะตอม (ไม่เสถียร, E สูง และสูงกว่า AO ก่อนมารวมกัน)

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี 37

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

4. ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory, MOT) (ต่อ)



AO 1 orbital + AO 1 orbital = MO 2 orbitals

พันธะที่เกิดจากการรวมกันของ AO เกิดเป็น MO → มี 2 ชนิด คือ σ -bond และ π -bond

- ถ้ารวมกันตามแนวแกนระหว่างนิวเคลียส หรือหัวชนหัว (head-to-head) จะได้ σ -bond เช่น s-s, p_z - p_z

- ถ้ารวมกันตามแนวข้าง หรือข้างชนข้าง (side-to-side) จะได้ π -bond เช่น p_x - p_x , p_y - p_y

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี 38

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

4. ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory, MOT) (ต่อ)

$s + s$ เกิดเป็น σ_s และ σ_s^*

$p_z + p_z$ เกิดเป็น σ_z และ σ_z^*

$p_x + p_x$ เกิดเป็น π_x และ π_x^*

$p_y + p_y$ เกิดเป็น π_y และ π_y^*

- **อันดับพันธะ (bond order)**

$$\text{อันดับพันธะ (bond order)} = \frac{e^- \text{ ใน BMO} - e^- \text{ ใน AMO}}{2}$$

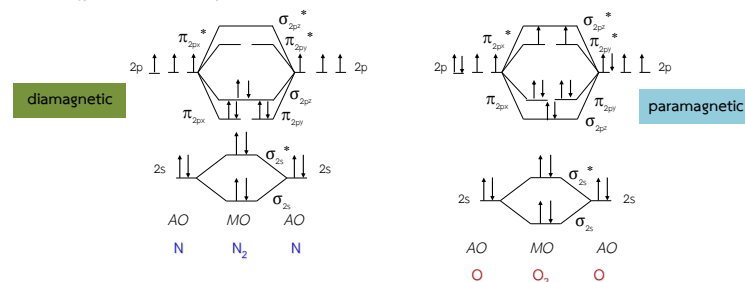
โมเลกุลที่มีอันดับพันธะสูง $\rightarrow$ เสถียรมาก

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี 39

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

4. ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory, MOT) (ต่อ)



$N_2 : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\sigma_{2pz})^2 \rightarrow e^- \text{ เข้าคู่กันหมด} \rightarrow \text{diamagnetic}$

$O_2 : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2px}^*)^1 (\pi_{2py}^*)^1 \rightarrow \text{มี } e^- \text{ เดี่ยว} \rightarrow \text{paramagnetic}$

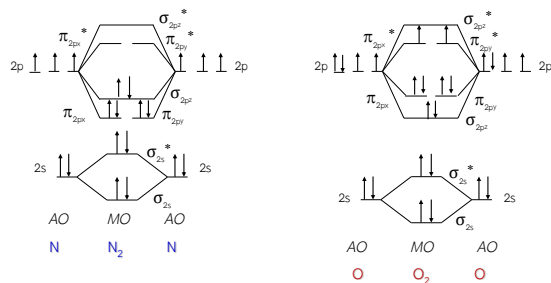
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1

อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี 40

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

4. ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory, MOT) (ต่อ)



$$\text{อันดับพันธะของ } N_2 = \frac{8-2}{2} = 3$$

$$\text{อันดับพันธะของ } O_2 = \frac{8-4}{2} = 2$$

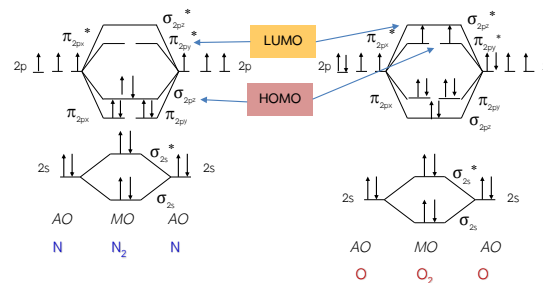
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอนินทรีย์ 1

อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี 41

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

4. ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory, MOT) (ต่อ)



HOMO = highest occupied molecular orbital (MO **ชั้นสูงสุดที่มี e⁻ บรรจุอยู่**)

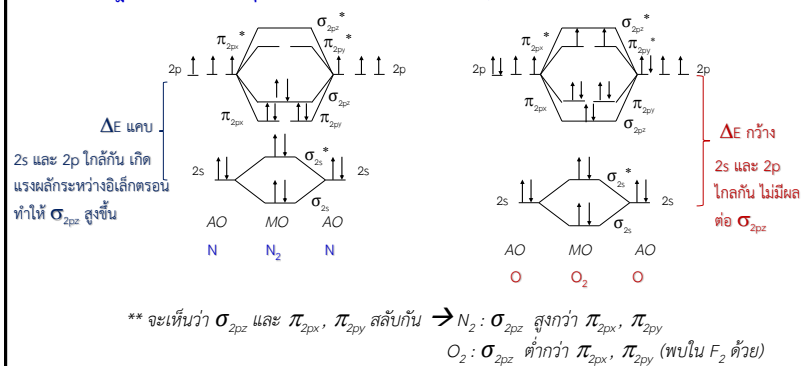
LUMO = lowest unoccupied molecular orbital (MO **ต่ำสุดที่ไม่มี e⁻ บรรจุอยู่**)

42

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

4. ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory, MOT) (ต่อ)

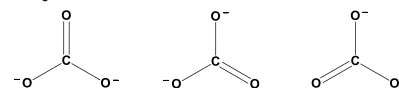


43

5. เรโซแนนซ์ (Resonance)

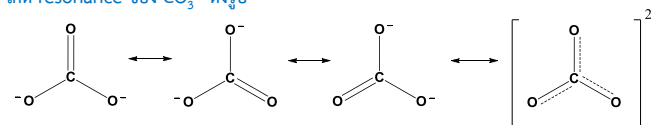
เรโซแนนซ์ (Resonance)

- เกิดกับโมเลกุลที่มีพันธะคู่หรือพันธะสาม
- ตย. เช่น $CO_3^{2-} \rightarrow$ เขียน Lewis structure ได้ 3 แบบ (1 พันธะคู่, 2 พันธะเดี่ยว)



- แต่จากผลการทดลอง, พันธะ C-O ทั้งสามยาวเท่ากัน = 129 pm (ปกติพันธะคู่ C=O ยาว 116 pm ส่วนพันธะเดี่ยว C-O ยาว 143 pm)

- แสดงว่าโครงสร้างที่ตรงกับผลการทดลองมากที่สุดจะเกิดจากการผสมกันระหว่างโครงสร้างทั้งสาม $\rightarrow$ เกิด resonance ของ CO_3^{2-} ดังรูป



44

6. ประจุฟอร์มอล (Formal charge)

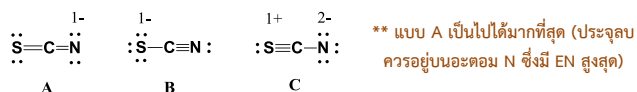
ประจุฟอร์มอล (Formal charge)

- ช่วยในการเขียนโครงสร้าง resonance ให้ใกล้เคียงกับโครงสร้างที่ถูกต้องมากที่สุด
- การหาประจุฟอร์มอลต้องเริ่มจากการเขียน Lewis structure (electron-dot structure)
- คำนวณ formal charge ได้จากสูตร

$$\text{Formal charge} = \text{จ.น. valence } e^- \text{ อะตอมอิสระ} - \text{จำนวน non-bonding valence } e^- - \text{จำนวนพันธะของอะตอม}$$

- โดยที่ - formal charge บนอะตอมแต่ละอะตอมไม่ควรมีค่าสูง
- formal charge ควรเป็น - บนอะตอมที่มีค่า EN สูงสุดในโมเลกุล/ไอออน
 - ผลรวมของ formal charge ในโครงสร้างจะเท่ากับประจุของโมเลกุล/ไอออนนั้น
 - อะตอมที่อยู่ติดกันต้องมี formal charge ไม่เหมือนกัน

- ตัวอย่างเช่น SCN^- → เสนอ resonance structure ให้เป็นไปตาม octet rule ได้ 3 แบบ

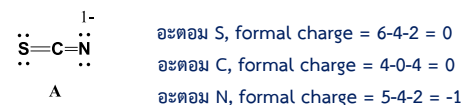


45

6. ประจุฟอร์มอล (Formal charge)

ประจุฟอร์มอล (Formal charge) (ต่อ)

$$\text{Formal charge} = \text{จ.น. valence } e^- \text{ อะตอมอิสระ} - \text{จำนวน non-bonding valence } e^- - \text{จำนวนพันธะของอะตอม}$$



กฎ 18 อิเล็กตรอน (The 18-electron rule)

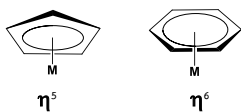
- ใช้หาลักษณะและทำนายความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ
- โดยทั่วไปมักใช้อธิบายการเกิดพันธะใน organometallic compounds
- $18 e^-$ เกิดจากการเติม e^- ใน valence shell ของโลหะทรานสิชัน → s-orbital ($2 e^-$) + p-orbital ($6 e^-$) + d-orbital ($10 e^-$)
- สารประกอบเชิงซ้อนที่มี valence $e^- = 18$ จะมีการจัดเรียง e^- เสถียรคล้าย Ar (ก๊าซเฉื่อย)

46

7. กฎ 18 อิเล็กตรอน (The 18-electron rule)

กฎ 18 อิเล็กตรอน (The 18-electron rule) (ต่อ)

- ligand ที่ coordinate กับโลหะมีได้ทั้ง
 - ligand ที่มีประจุเป็นกลาง (neutral) และมี lone pair e⁻ เช่น CO, PR₃ หรือ
 - ligand ที่มีประจุเป็นลบ เช่น halide, H⁻
- ลักษณะการ coordinate กับโลหะ แบ่งได้ดังนี้
 - (1) Terminal ligand → ligand เกิดพันธะกับโลหะกลางเพียงตัวเดียว (M-L)
 - (2) Bridging ligand (μ) → ligand จับกับโลหะกลางที่แตกต่างกันสองตัว (M-L-M')
 - (3) Hapticity (η) → ligand หลายอะตอมจับกับโลหะกลาง เช่น $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (cyclopentadienyl), $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ (benzene), $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ (cycloheptatrienyl)



47

7. กฎ 18 อิเล็กตรอน (The 18-electron rule)

กฎ 18 อิเล็กตรอน (The 18-electron rule) (ต่อ)

- วิธีนับจำนวนอิเล็กตรอนในสารประกอบเชิงซ้อนมี 2 วิธี ได้แก่

1. แบบไอออนิก

$$\text{จำนวนอิเล็กตรอน} = \text{จำนวน } e^- \text{ ของโลหะ (d}^n\text{)} + \text{จำนวน } e^- \text{ ของ ligand}$$

(จำนวน e⁻ ของโลหะ = หมู่ของโลหะ-ประจุของโลหะ)

(ดูตารางหน้าถัดไป)

2. แบบโควาเลนต์

$$\text{จำนวนอิเล็กตรอน} = \text{จำนวน } e^- \text{ ของโลหะ (d}^n\text{)} + \text{จำนวน } e^- \text{ ของ ligand} - \text{ประจุของ complex}$$

(จำนวน e⁻ ของโลหะ = หมู่ของโลหะ)

(ดูตารางหน้าถัดไป)

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรดา กันหาดี

48

7. กฎ 18 อิเล็กตรอน (The 18-electron rule)

กฎ 18 อิเล็กตรอน (The 18-electron rule) (ต่อ)

ตาราง 3 การนับจำนวนอิเล็กตรอนของ ligand ต่างๆ

ligand	แบบไอออนิก	แบบโควาเลนต์
H	2 (H^+)	1
Cl, Br, I	2 (X^-)	1
OH, OR	2 (OH^- , OR^-)	1
CN	2 (CN^-)	1
CH_3 , CR_3	2 (CH_3^- , CR_3^-)	1
CO, PR_3	2	2
NH_3 , H_2O	2	2
$=CRR'$	2	2
$H_2C=CH_2$ (ethylene)	2	2
CNR	2	2
$=O$, $=S$	4 (O^{2-} , S^{2-})	2
$\eta^3-C_3H_5$ (π -allyl)	2 ($C_3H_5^+$)	3

49

7. กฎ 18 อิเล็กตรอน (The 18-electron rule)

กฎ 18 อิเล็กตรอน (The 18-electron rule) (ต่อ)

ตาราง 3 การนับจำนวนอิเล็กตรอนของ ligand ต่างๆ (ต่อ)

ligand	แบบไอออนิก	แบบโควาเลนต์
$\equiv CR$	3	3
$\equiv N$	6 (N^3)	3
ethylenediamine (en)	4 (2 per nitrogen)	4
bipyridine (bipy)	4 (2 per nitrogen)	4
butadiene	4	4
$\eta^5-C_5H_5$ (cyclopentadienyl)	6 (C_5H_5)	5
$\eta^6-C_6H_6$ (benzene)	6	6
$\eta^7-C_7H_7$ (cycloheptatrienyl)	6 ($C_7H_7^+$)	7

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร.เพชรลดา กันหาดี

50

7. กฎ 18 อิเล็กตรอน (The 18-electron rule)

กฎ 18 อิเล็กตรอน (The 18-electron rule) (ต่อ)

ตัวอย่างการนับจำนวนอิเล็กตรอน

แบบไอออนิก			แบบโคเวเลนต์	
Mn(CO) ₅ Cl	Mn(I)	7-1 = 6 e ⁻	Mn (หมู่ VIIB)	7 e ⁻
	Cl ⁻	2 e ⁻	Cl	1 e ⁻
	5 CO	10 e ⁻	5 CO	10 e ⁻
		18 e ⁻		18 e ⁻

ดังนั้น Mn(CO)₅Cl เป็นไปตามกฎ 18 อิเล็กตรอน

7. กฎ 18 อิเล็กตรอน (The 18-electron rule)

กฎ 18 อิเล็กตรอน (The 18-electron rule) (ต่อ)

ตัวอย่างการนับจำนวนอิเล็กตรอน

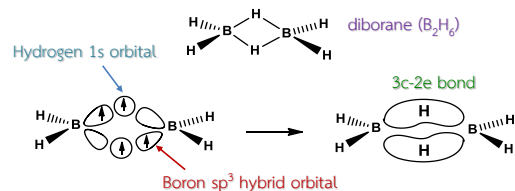
แบบไอออนิก			แบบโคเวเลนต์	
(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Fe	Fe(II)	8-2 = 6 e ⁻	Fe (หมู่ VIIB)	8 e ⁻
			2 η^5 -C ₅ H ₅ (2x6)	10 e ⁻
				18 e ⁻

ดังนั้น (η^5 -C₅H₅)₂Fe เป็นไปตามกฎ 18 อิเล็กตรอนเช่นกัน

8. Three-center two-electron bond

Three-center two-electron bond (3c-2e bond)

- เป็นพันธะที่พบในโมเลกุลที่ขาดอิเล็กตรอน → electron-deficient chemical bond
- เกิดจาก 3 อะตอมใช้ 2 อิเล็กตรอนร่วมกัน
- มักพบในสารประกอบ hydrides ของ Be, B → valence e^- น้อย ไม่สามารถอธิบายการเกิดพันธะตาม octet rule เหมือนโมเลกุลทั่วไปได้
- ตัวอย่างเช่น BH_3 พบได้แต่เป็นรูปที่ไม่เสถียร จะเกิด B_2H_6 (diborane) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่เสถียรมากกว่า → เกิดการสร้างพันธะที่เป็นสะพานระหว่างโบรอนกับโบรอนด้วยไฮโดรเจน → **3c-2e bond**



53