

เอกสารประกอบการบรรยาย
คม432 เคมีโคออร์ดิเนชัน

ทบทวน “การเกิดพันธะของสารประกอบเคมีโคออร์ดิเนชัน”
(Bonding in coordination complexes)

อาจารย์ ดร. วีรินทร์ดา ทะปะละ
สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

Bonding Theories

- ❖ ทฤษฎีพันธะแลนซ์ (Valence Bond Theory: VBT)
- ❖ ทฤษฎีสนามผลึก (Crystal Field Theory: CFT)
- ❖ ทฤษฎีสนามลิแกนด์ (Ligand Field Theory: LFT)
- ❖ ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory: MOT)

Valence Bond Theory: VBT

- การเกิดพันธะในสารเชิงซ้อนมีพื้นฐานมาจากปฏิกิริยากรด-เบสตามนิยามของลิวอิส



- สามารถนำไปใช้บอกโครงสร้าง และสมบัติแม่เหล็กของสารเชิงซ้อนได้



Hybridization schemes

Coordination number	Arrangement of donor atoms	Hybrid orbital description	Example
2	Linear	sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	Trigonal planar	sp^2	$[\text{HgI}_3]^-$
4	Tetrahedral	sp^3	$[\text{FeBr}_4]^{2-}$
4	Square planar	sp^2d	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	Trigonal bipyramidal	sp^3d	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
5	Square-based pyramidal	sp^3d	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	Octahedral	sp^3d^2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

IUPAC Periodic Table of the Elements

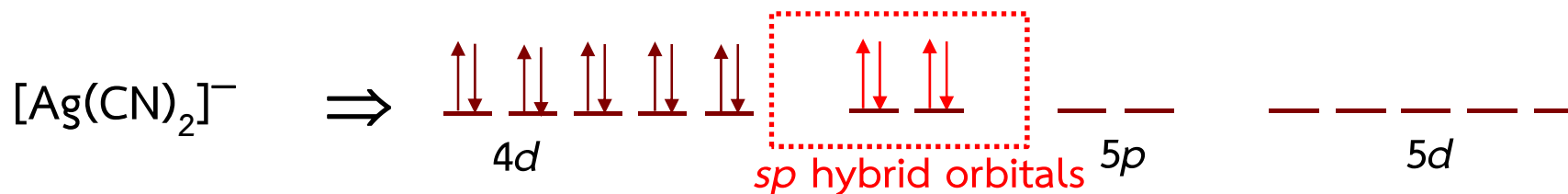
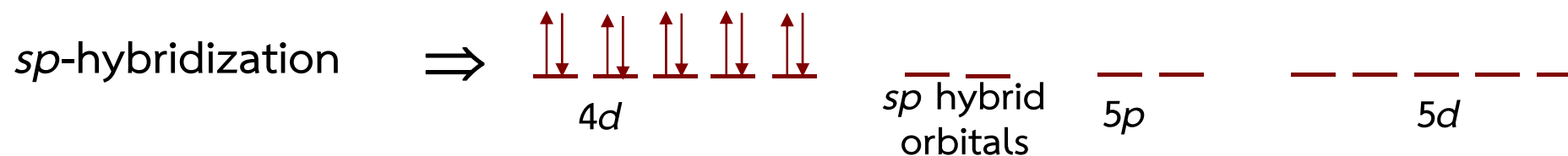
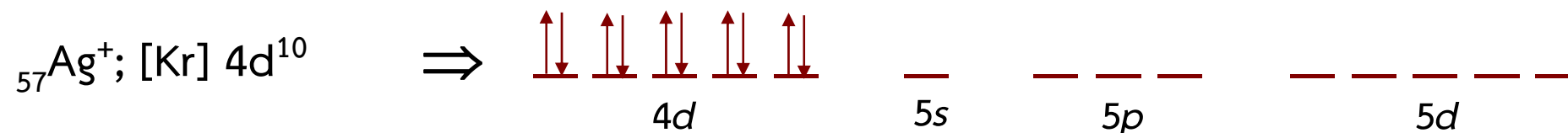
1																		2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1 H hydrogen 1.008 [1.0078, 1.0082]																		2 He helium 4.002																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
3 Li lithium 6.94 [6.938, 6.997]																		4 Be beryllium 9.0122																		Key: atomic number Symbol name conventional atomic weight standard atomic weight																																																																																																																																																																																																																																																																																															
11 Na sodium 22.990																		12 Mg magnesium 24.305 [24.304, 24.307]																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
19 K potassium 39.098																		20 Ca calcium 40.078(4)																		21 Sc scandium 44.956																		22 Ti titanium 47.867																		23 V vanadium 50.942																		24 Cr chromium 51.996																		25 Mn manganese 54.938																		26 Fe iron 55.845(2)																		27 Co cobalt 58.933																		28 Ni nickel 58.693																		29 Cu copper 63.546(3)																		30 Zn zinc 65.38(2)																		31 Ga gallium 69.723																		32 Ge germanium 72.630(8)																		33 As arsenic 74.922																		34 Se selenium 78.971(8)																		35 Br bromine 79.904 [79.901, 79.907]																		36 Kr krypton 83.798(2)																	
37 Rb rubidium 85.468																		38 Sr strontium 87.62																		39 Y yttrium 88.906																		40 Zr zirconium 91.224(2)																		41 Nb niobium 92.906																		42 Mo molybdenum 95.95																		43 Tc technetium 101.07(2)																		44 Ru ruthenium 102.91																		45 Rh rhodium 106.42																		46 Pd palladium 107.87																		47 Ag silver 107.87																		48 Cd cadmium 112.41																		49 In indium 114.82																		50 Sn tin 118.71																		51 Sb antimony 121.76																		52 Te tellurium 127.60(3)																		53 I iodine 126.90																		54 Xe xenon 131.29																	
55 Cs caesium 132.91																		56 Ba barium 137.33																		57-71 lanthanoids																		72 Hf hafnium 178.49(2)																		73 Ta tantalum 180.95																		74 W tungsten 183.84																		75 Re rhenium 186.21																		76 Os osmium 190.23(3)																		77 Ir iridium 192.22																		78 Pt platinum 195.08																		79 Au gold 196.97																		80 Hg mercury 200.59																		81 Tl thallium 204.38 [204.38, 204.39]																		82 Pb lead 207.2																		83 Bi bismuth 208.98																		84 Po polonium																		85 At astatine																		86 Rn radon																	
87 Fr francium																		88 Ra radium																		89-103 actinoids																		104 Rf rutherfordium																		105 Db dubnium																		106 Sg seaborgium																		107 Bh bohrium																		108 Hs hassium																		109 Mt meitnerium																		110 Ds darmstadtium																		111 Rg roentgenium																		112 Cn copernicium																		113 Nh nihonium																		114 Fl flerovium																		115 Mc moscovium																		116 Lv livermorium																		117 Ts tennessine																		118 Og oganesson																	

57 La lanthanum 138.91	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.91	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.36(2)	63 Eu europium 151.96	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.93	66 Dy dysprosium 162.50	67 Ho holmium 164.93	68 Er erbium 167.26	69 Tm thulium 168.93	70 Yb ytterbium 173.05	71 Lu lutetium 174.97
89 Ac actinium	90 Th thorium 232.04	91 Pa protactinium 231.04	92 U uranium 238.03	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium

สารประกอบที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 2

พิจารณาไอออนเชิงซ้อนของ $\text{Ag}^+ : [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ และมีสมบัติเป็นไดอะแมกเนติก

$_{57}\text{Ag}$; $[\text{Kr}] 5s^1 4d^{10}$



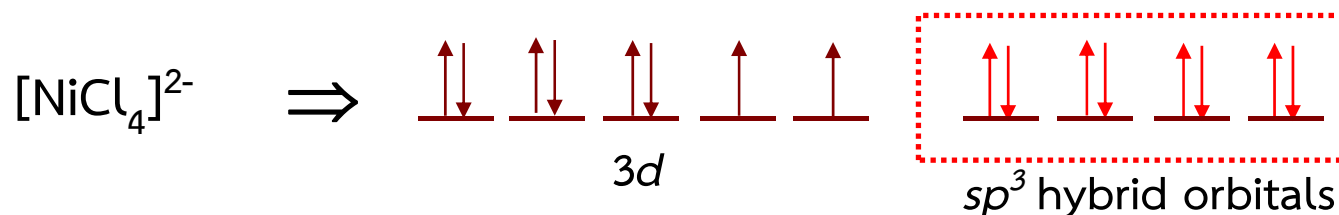
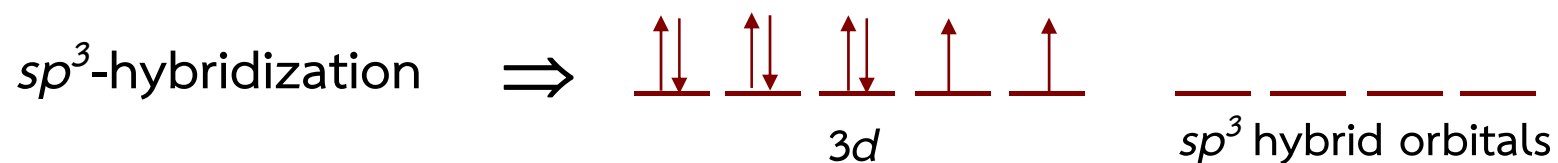
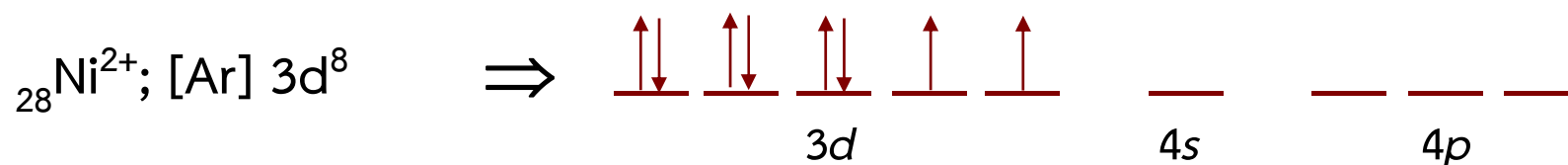
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (Diamagnetic) $\Rightarrow sp\text{-hybridization} \Rightarrow \text{Linear}$

สารประกอบที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4

พิจารณาไอออนเชิงซ้อนของ Ni^{2+} :

$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ มีสมบัติเป็น Paramagnetic ที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 2 ตัว

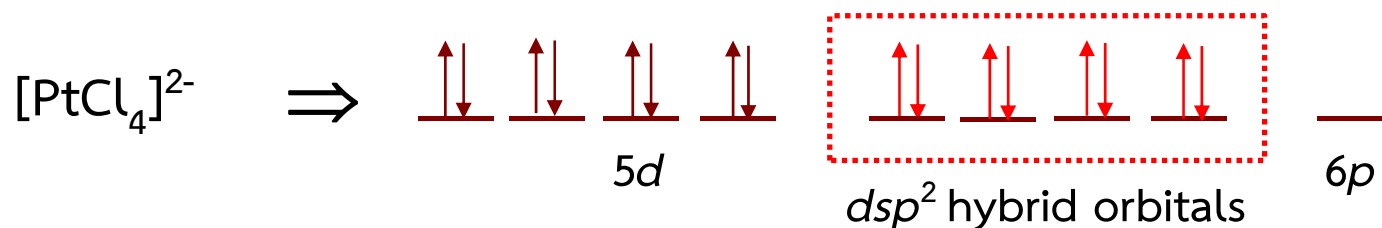
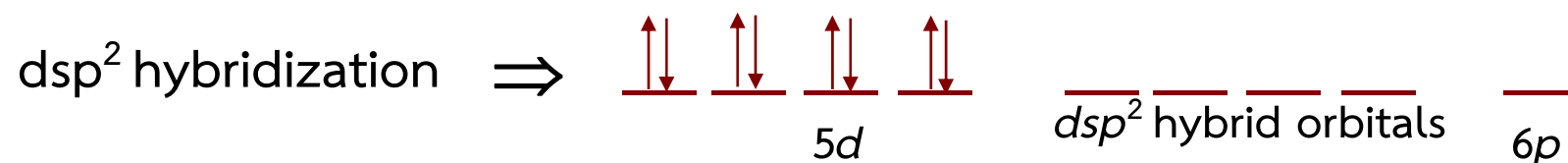
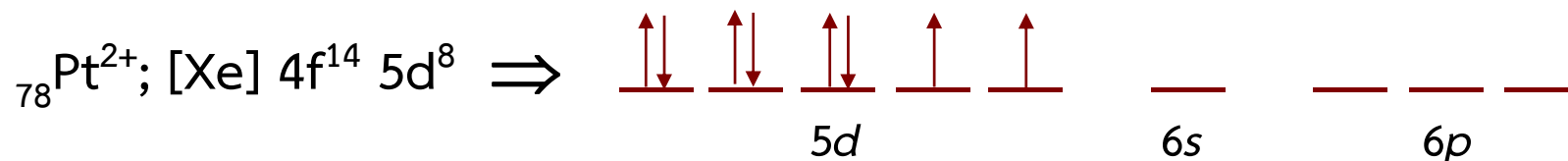
$_{28}\text{Ni}$; $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$



$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (Paramagnetic) $\Rightarrow sp^3$ -hybridization $\Rightarrow$ Tetrahedral

พิจารณาไอออนเชิงซ้อนของ $\text{Pt}^{2+} : [\text{PtCl}_4]^{2-}$ มีสมบัติเป็นไดอะแมกเนติก

$_{78}\text{Pt}; [\text{Xe}] 6s^1 4f^{14} 5d^9$

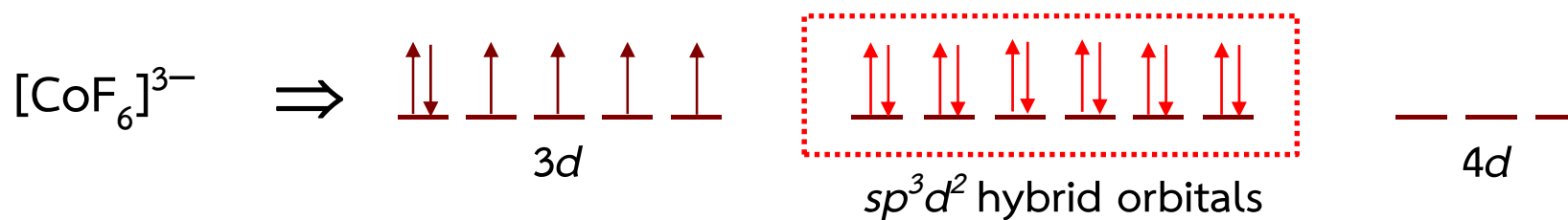
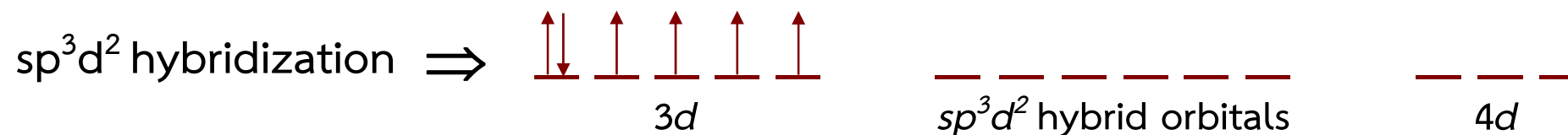
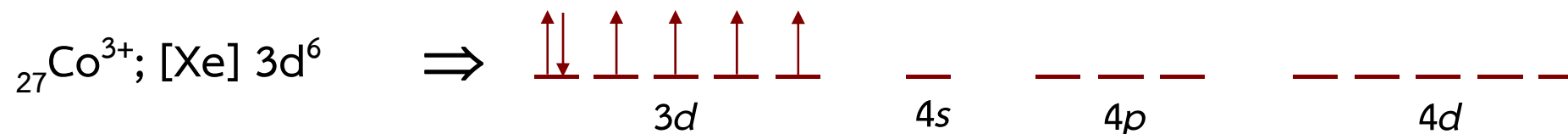


$[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (Diamagnetic) $\Rightarrow dsp^2$ hybridization $\Rightarrow$ Square planar

สารประกอบที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6

$[\text{CoF}_6]^{3-}$ มีสมบัติเป็นพาราแมกเนติก ที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 4 ตัว

$_{27}\text{Co}; [\text{Ar}] 4s^2 3d^7$

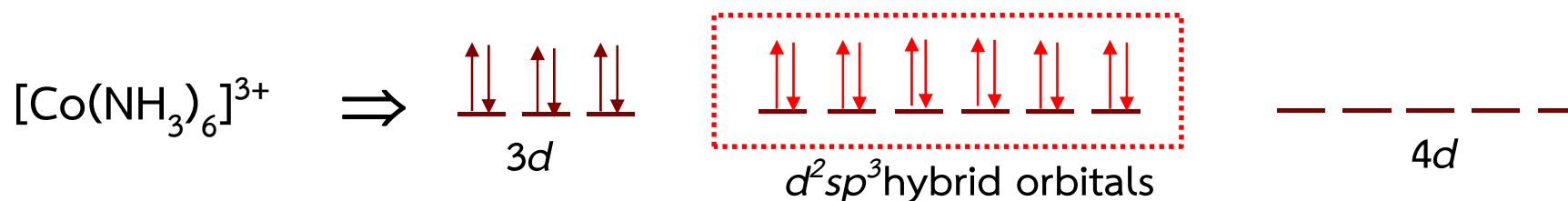
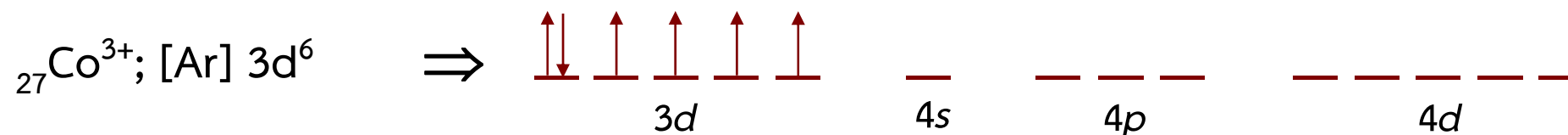


$[\text{CoF}_6]^{3-}$ (Paramagnetic) $\Rightarrow sp^3d^2$ hybridization $\Rightarrow$ Octahedral

“ Outer orbital complex (High-spin complex) ”

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

$_{27}\text{Co}; [\text{Ar}] 4s^2 3d^7$

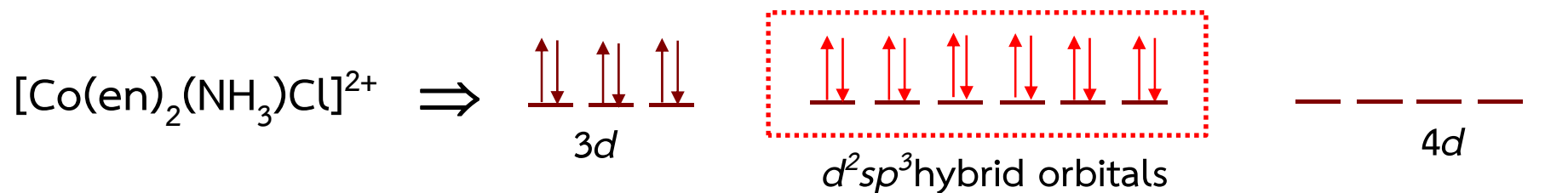
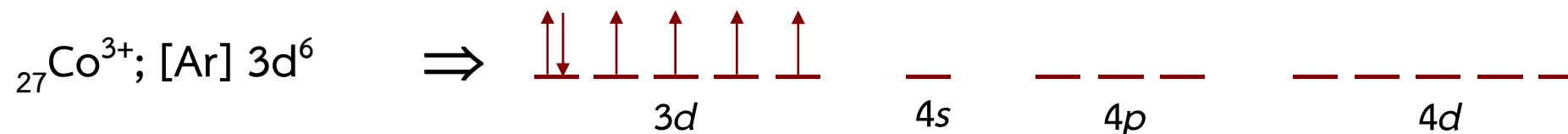


$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Diamagnetic) $\Rightarrow d^2\text{sp}^3$ hybridization $\Rightarrow$ Octahedral

“ Inner orbital complex (Low-spin complex) ”

$[\text{Co(en)}_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ ที่มีสมบัติเป็นไดอะแมกเนติก

$_{27}\text{Co}; [\text{Ar}] 4s^2 3d^7$



$[\text{Co(en)}_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ (Diamagnetic) $\Rightarrow d^2sp^3$ hybridization $\Rightarrow$ Octahedral

“ Inner orbital complex (Low-spin complex) ”

Crystal Field Theory: CFT

- CFT: ฮันส์ เบท (Hans Bethe), Hans Bethe, 1929):

การเกิดพันธะในสารประกอบโคออร์ดิเนชัน เกิดจากแรงกระทำทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic interaction) ระหว่างไอออนของโลหะกับลิแกนด์ ซึ่งถูกพิจารณาเป็นประจุลบ (negative point charge) โดยไม่มีลักษณะของการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน (covalency) ระหว่างไอออนของโลหะกับลิแกนด์เลย $\Rightarrow$ “purely electrostatic interaction”

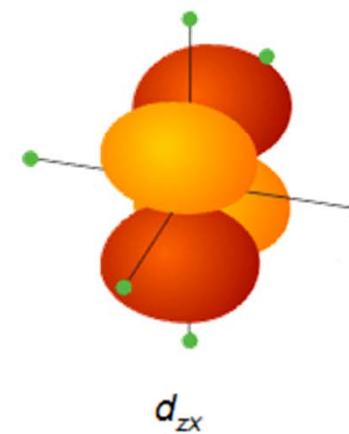
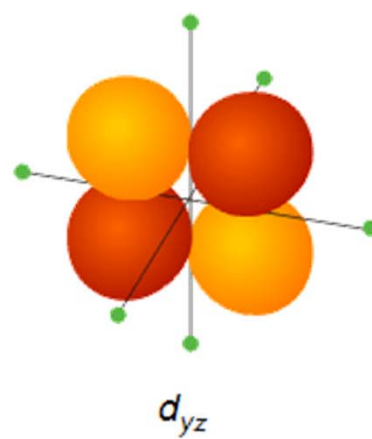
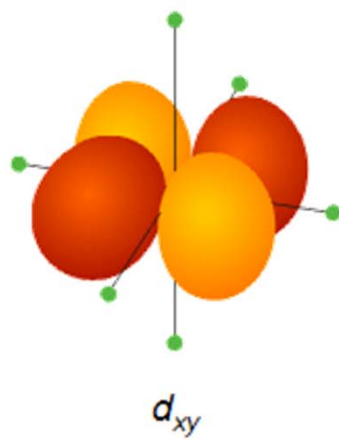
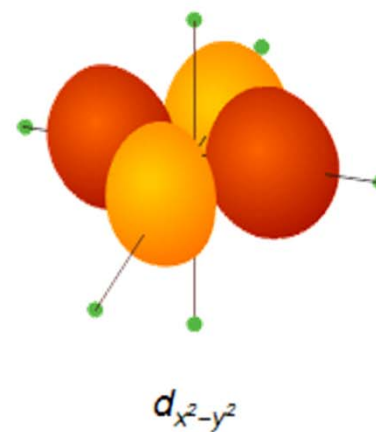
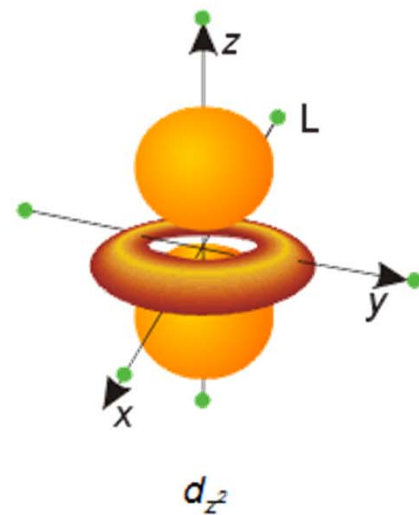
- เจ. เอช. แวน เฟลค (John Hasbrouck van Vleck), 1935

ดัดแปลง CFT โดยพิจารณาหรือคำนึงถึงความเป็นโควาเลนต์ระหว่างไอออนของโลหะกับลิแกนด์ด้วย และเรียกทฤษฎีที่ดัดแปลงใหม่นี้ว่า “Ligand Field Theory (LFT)”

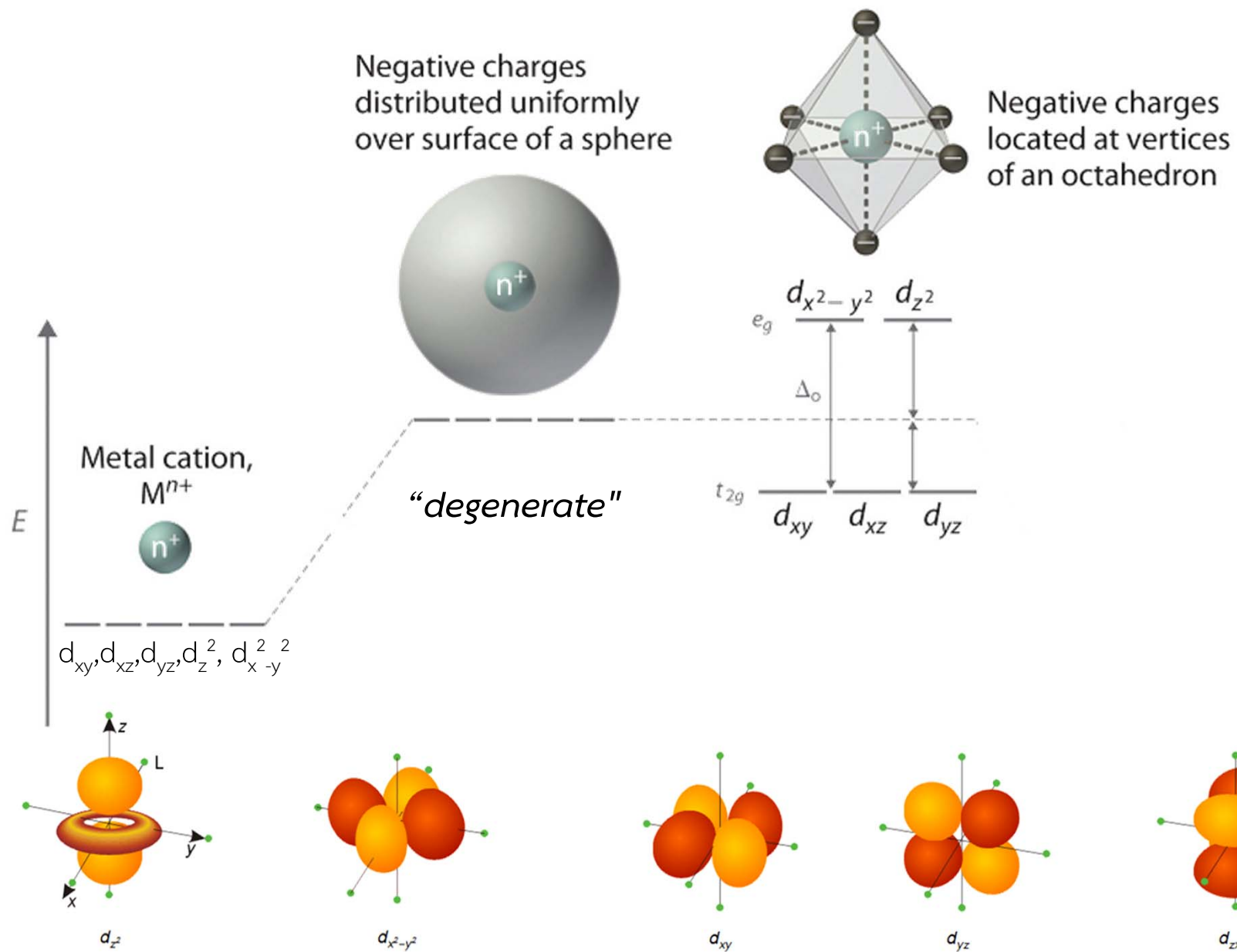


Crystal Field Theory (CFT)
Ligand Field Theory (LFT)

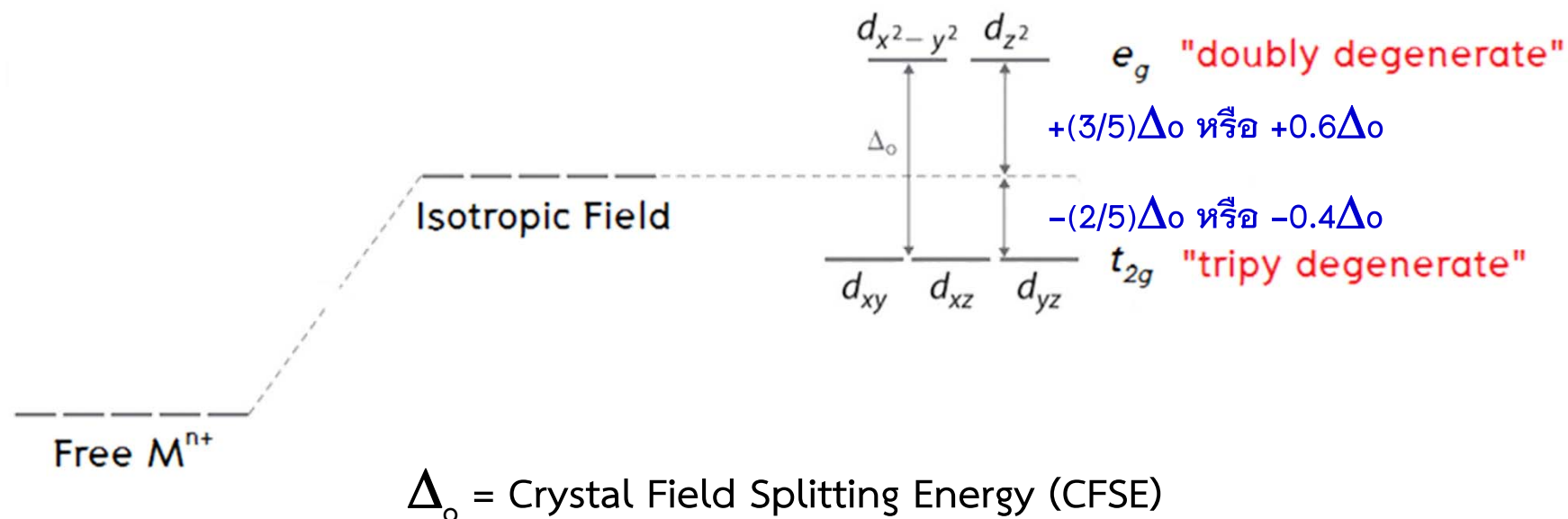
รูปร่างของ d -orbital



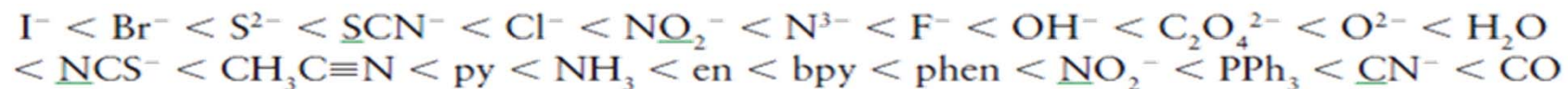
การแยกออกของระดับพลังงานของ d -orbital ภายใต้อิทธิพลสนามลิแกนด์



Octahedral complex (CN = 6)



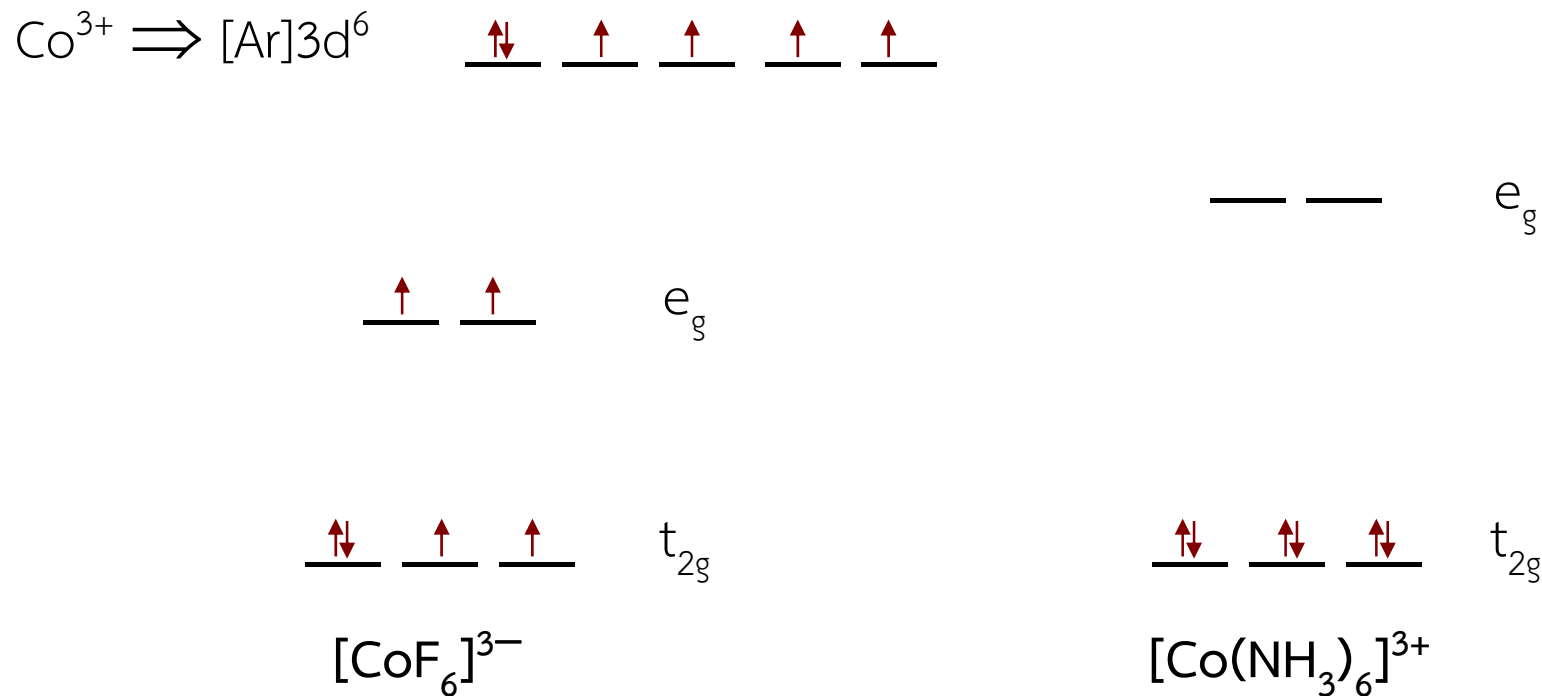
- Δ_o ขึ้นอยู่กับ crystal field strength ของลิแกนด์ นั่นคือความแรงที่อิเล็กตรอนของลิแกนด์ ผลักกับอิเล็กตรอนของโลหะ
- Spectrochemical series



Weak-field
(High-spin)

Strong-field
(Low-spin)

ตัวอย่าง พิจารณาสารประกอบของ Co^{3+} ที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6

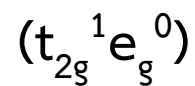


- จาก Spectrochemical series พบว่าความแรงของลิแกนด์ $\text{NH}_3 > \text{F}^-$ จึงทำให้ Δ_o ของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{CoF}_6]^{3-}$
- $[\text{CoF}_6]^{3-}$ มีสมบัติเป็น paramagnetic; high spin complex
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ มีสมบัติเป็น diamagnetic; low spin complex

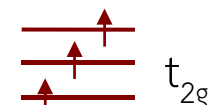
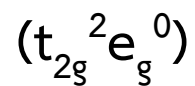
การจัดอิเล็กตรอนแบบ high spin และ low spin ในสารเชิงซ้อน octahedral



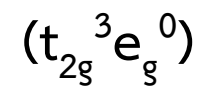
d^1



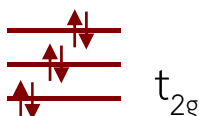
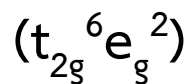
d^2



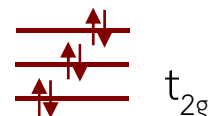
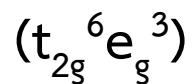
d^3



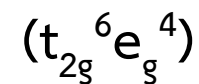
d^8



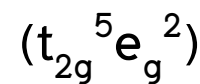
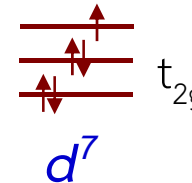
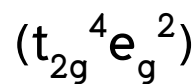
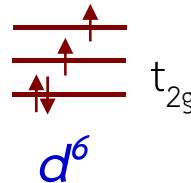
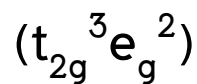
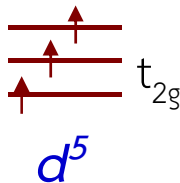
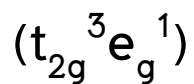
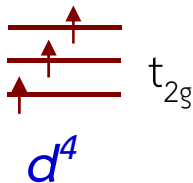
d^9



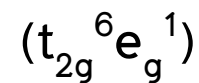
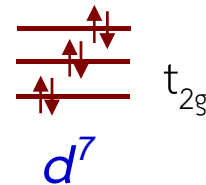
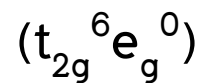
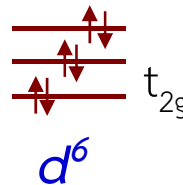
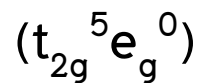
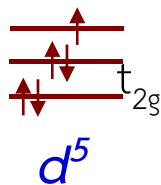
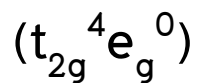
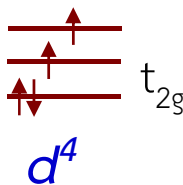
d^{10}



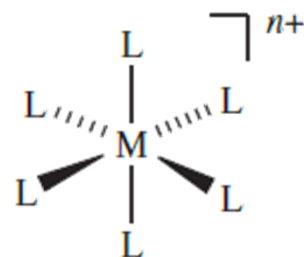
High-spin



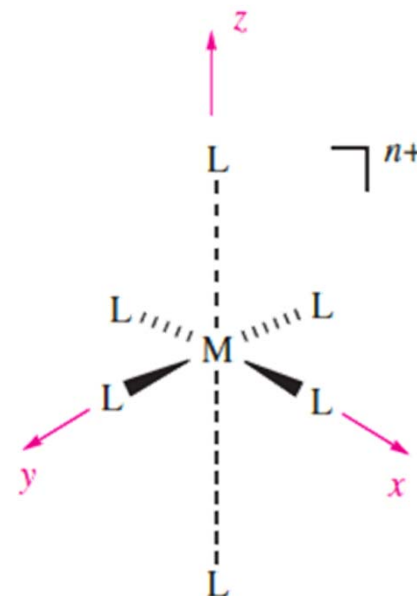
Low-spin



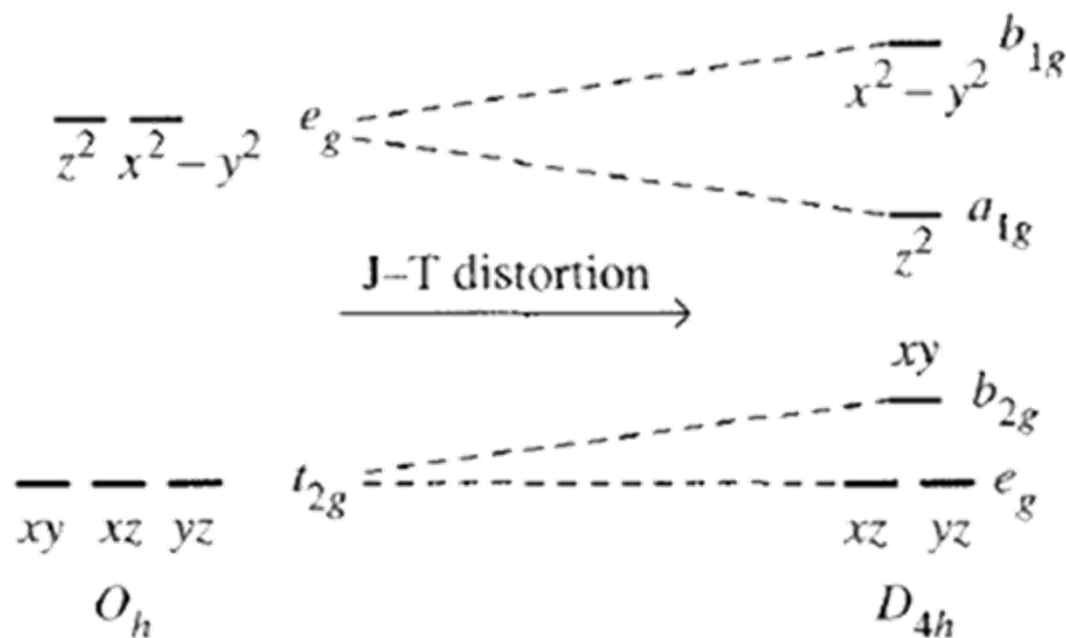
Jahn-Teller effect (Tetragonal distortion)



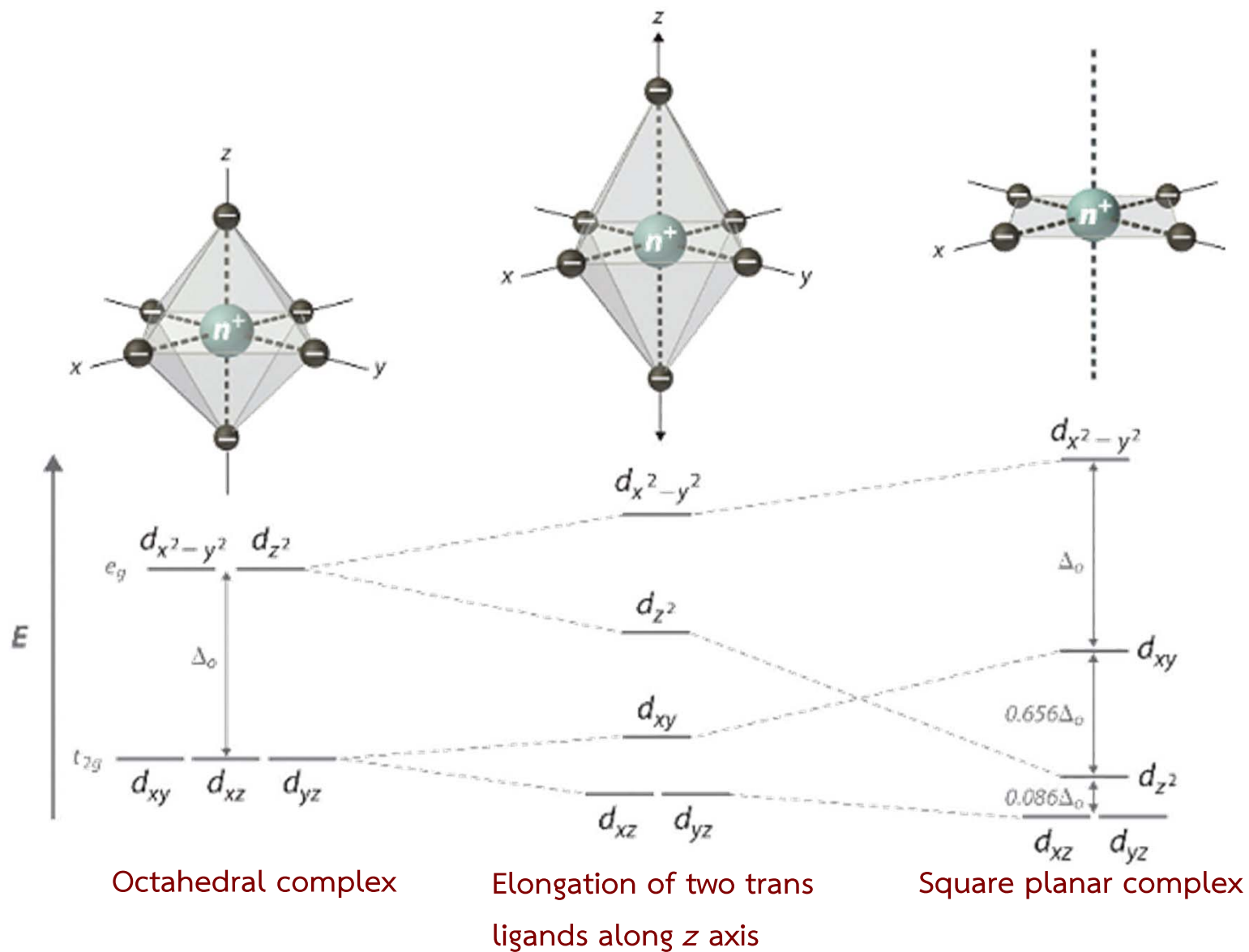
Octahedral complex



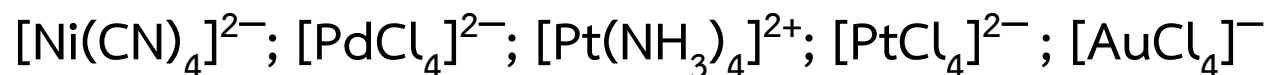
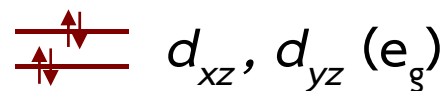
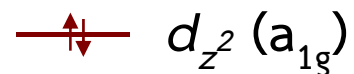
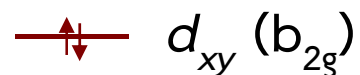
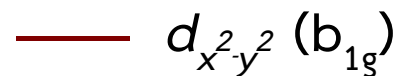
Removal of axial ligands



Octahedral → Tetragonal → Square planar

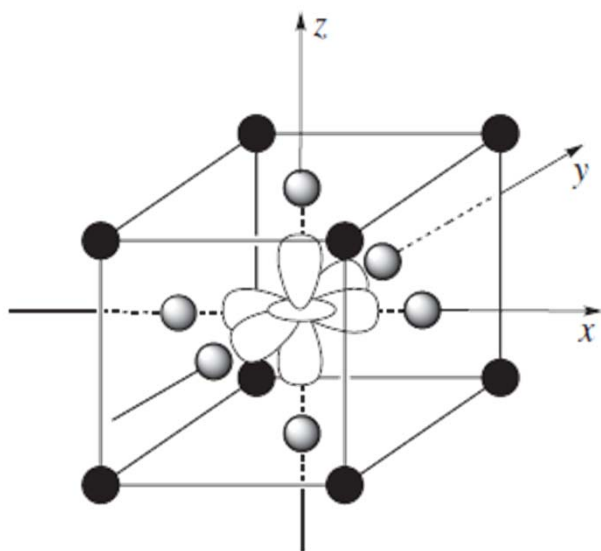


Square planar (CN=4) $\Rightarrow$ “d⁸ transition metal + strong field ligand (low spin)”

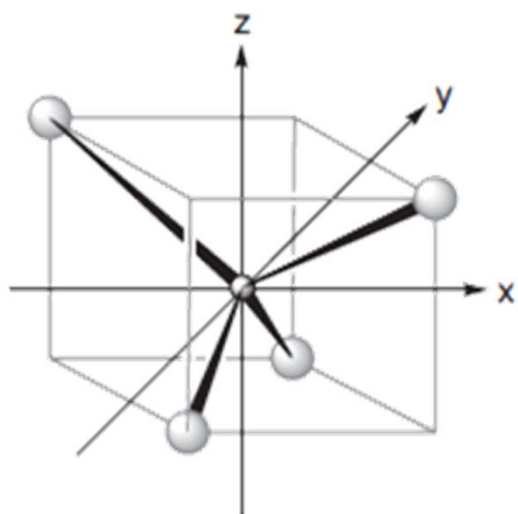
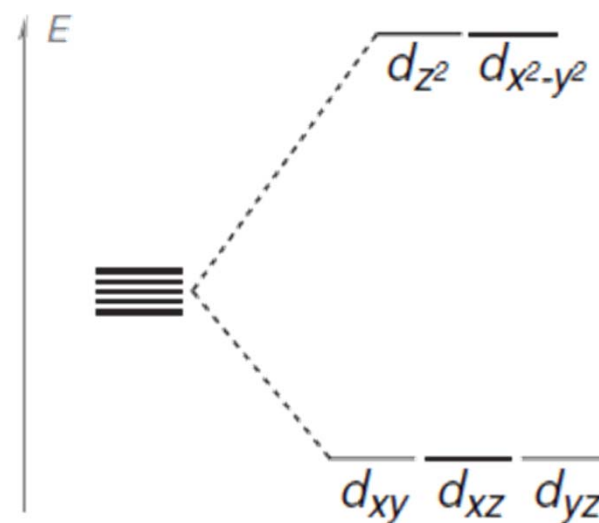


“ 3d⁸ (strong field), 4d⁸, 5d⁸ ”

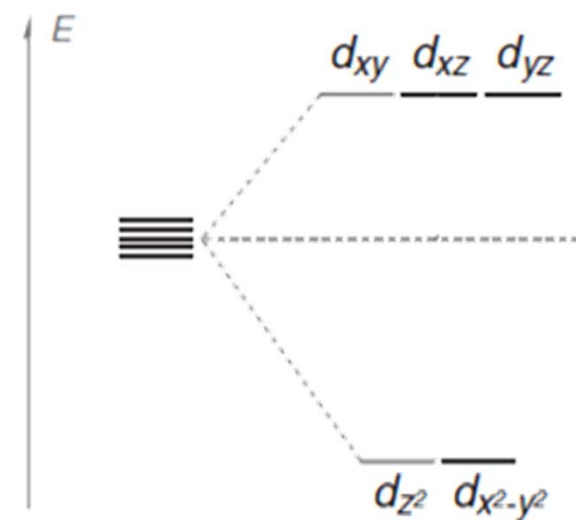
Octahedral vs. Tetrahedral Crystal Field



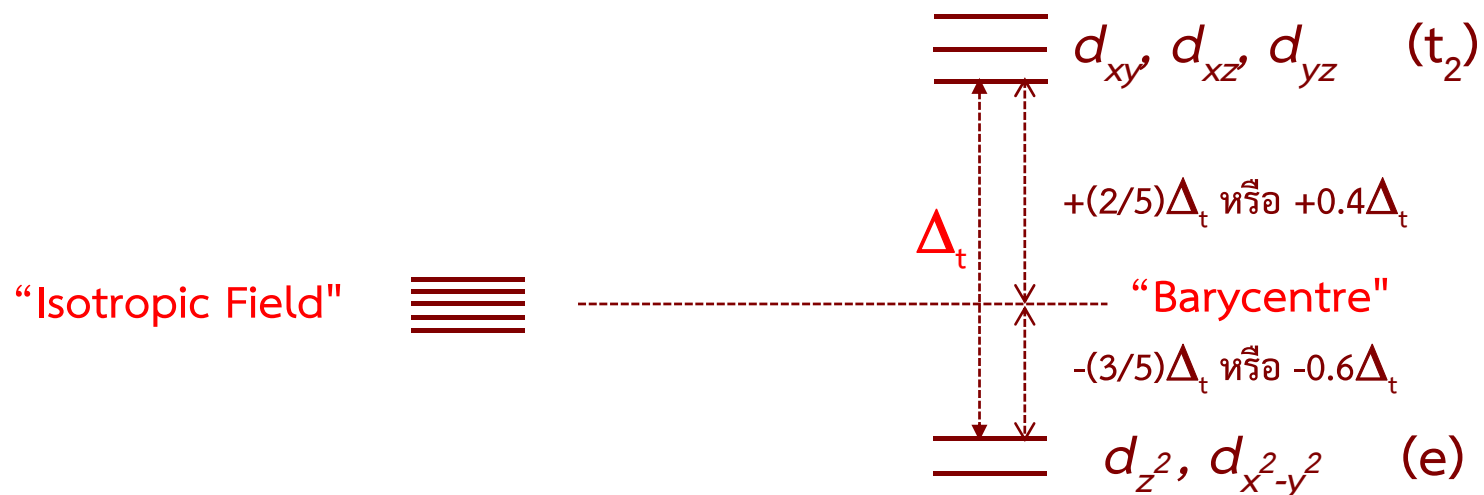
Octahedral



Tetrahedral



การแยกออกของระดับพลังงานของ d -orbital ภายใต้อิทธิพลสนามลิแกนด์เตตระฮีดรอล

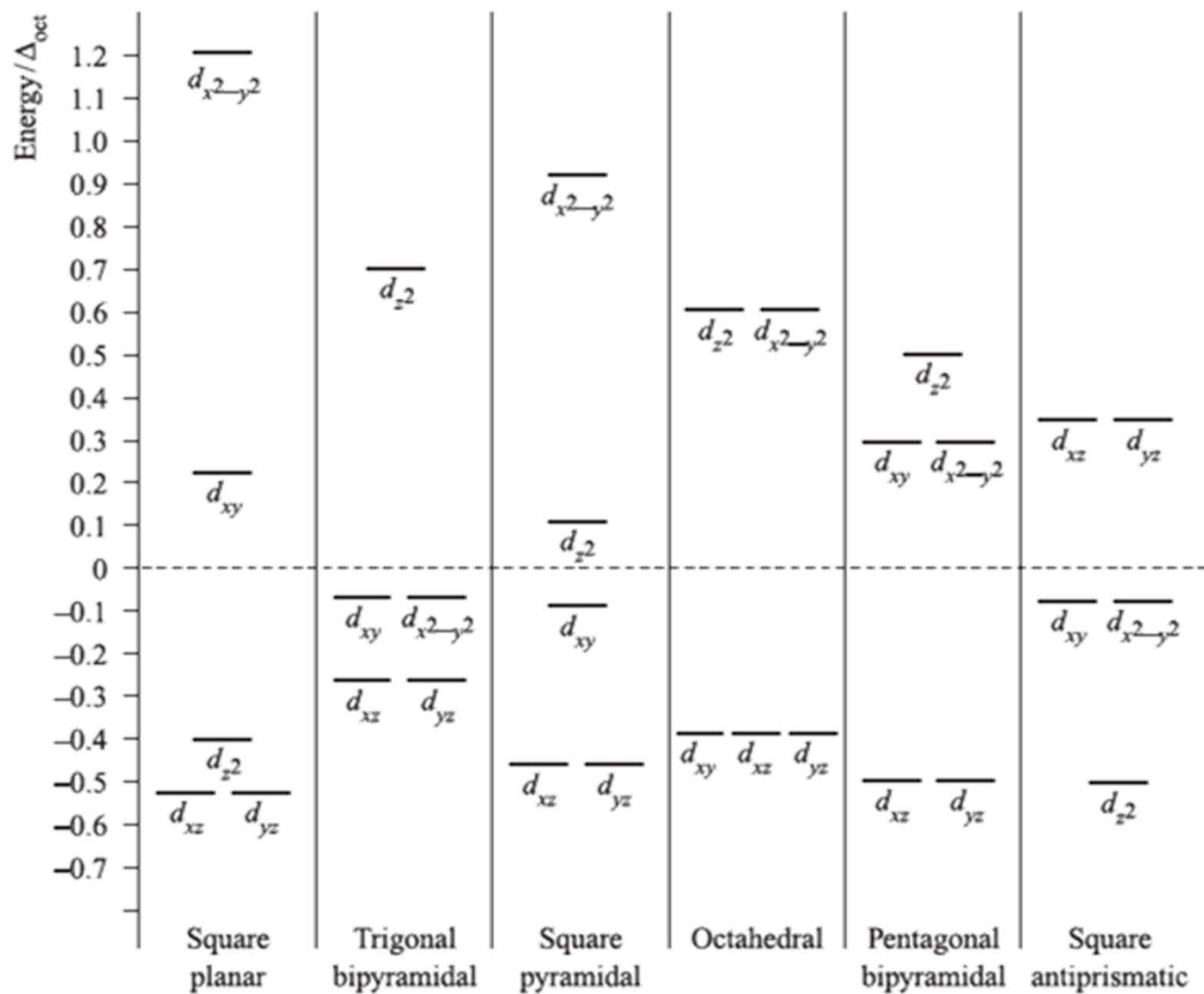


$$\Delta_t = \text{Crystal Field Splitting Energy (CFSE)} = \frac{4}{9}\Delta_o$$



“High spin complexes”

การแยกออกของระดับพลังงานของ d -orbital ภายใต้อิทธิพลสนามลิแกนด์ต่างๆ



ปัจจัยที่มีผลต่อค่าพลังงาน CFSE (Δ)

1. สถานะออกซิเดชัน (oxidation state) ของไอออนของโลหะ

“ $\Delta \propto$ ประจุของไอออนของโลหะ”

เช่น $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\Delta_o = 9200 \text{ cm}^{-1}$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\Delta_o = 20760 \text{ cm}^{-1}$

2. ชนิดหรือธรรมชาติของไอออนของโลหะ

“ Δ ; $3d < 4d < 5d$ ” $\Rightarrow$ 4d และ 5d ส่วนใหญ่จึงจัดเรียงแบบ “low-spin”

เช่น $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\Delta_o = 14000 \text{ cm}^{-1}$; $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\Delta_o = 28600 \text{ cm}^{-1}$

$\text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{V}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Co}^{3+} < \text{Mo}^{3+} < \text{Rh}^{3+} < \text{Ru}^{3+} < \text{Pd}^{4+} < \text{Ir}^{3+} < \text{Pt}^{4+}$

3. ชนิดหรือธรรมชาติของลิแกนด์ $\Rightarrow$ “Spectrochemical series”

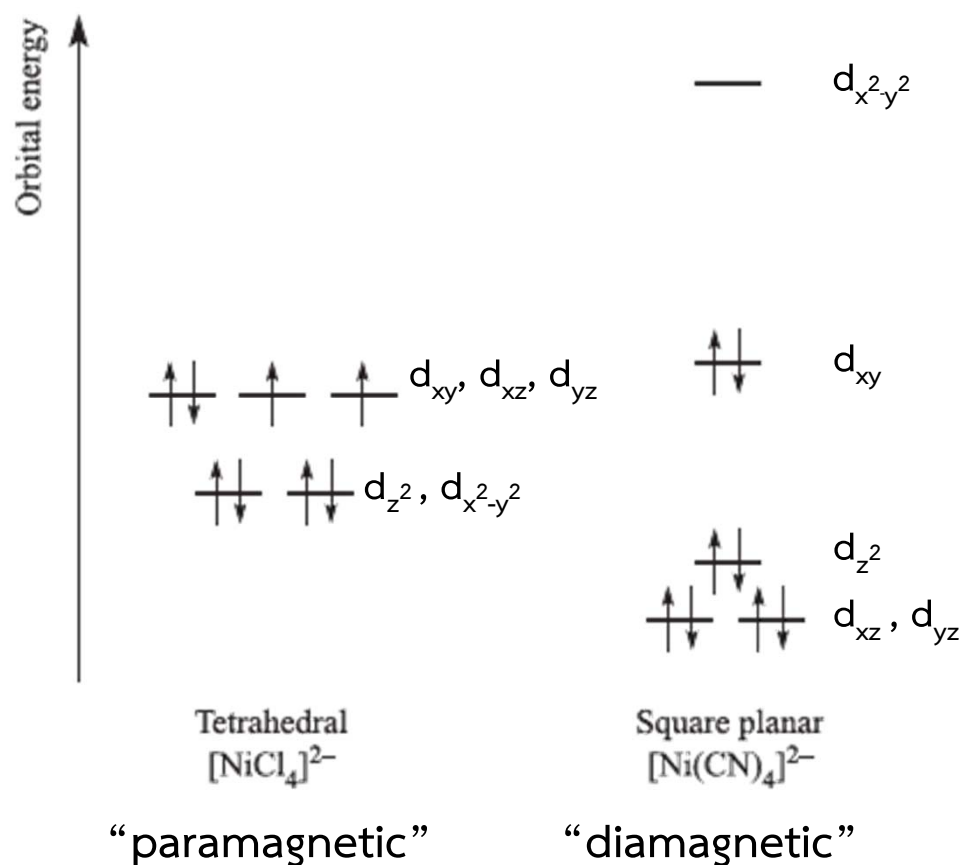
เช่น $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\Delta_o = 19800 \text{ cm}^{-1}$; $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ $\Delta_o = 33800 \text{ cm}^{-1}$

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \underline{\text{SCN}}^- < \text{Cl}^- < \underline{\text{NO}_2}^- < \text{N}^{3-} < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{O}^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \underline{\text{NCS}}^- < \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N} < \text{py} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bpy} < \text{phen} < \underline{\text{NO}_2}^- < \text{PPh}_3 < \underline{\text{CN}}^- < \text{CO}$

ประโยชน์ของ CFT

(1) อธิบายโครงสร้าง และสมบัติแม่เหล็กของสารเชิงซ้อนได้

ตัวอย่าง สารประกอบ Ni^{2+} (d^8) คือ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ และ $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ที่มีรูปร่างเป็น square planar และ tetrahedral และมีสมบัติแม่เหล็กเป็น paramagnetic และ diamagnetic ตามลำดับ

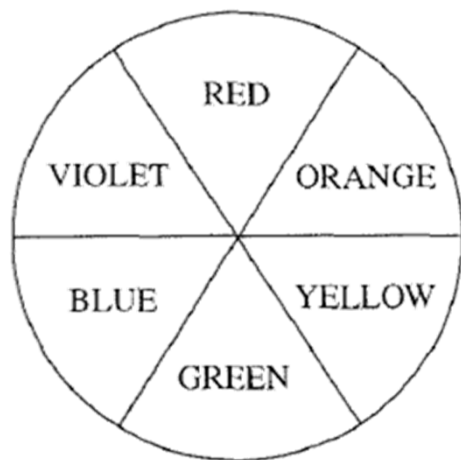


ประโยชน์ของ CFT

(2) อธิบายสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์เปกตรัม (การเกิดสี) ของสารเชิงซ้อนได้

$$\Delta = h\nu N_A = \frac{hc}{\lambda} N_A \text{ kJ/mol}$$

(h: Planck's constant = 6.626×10^{-34} Js; $N_A = 6.02 \times 10^{23}$)



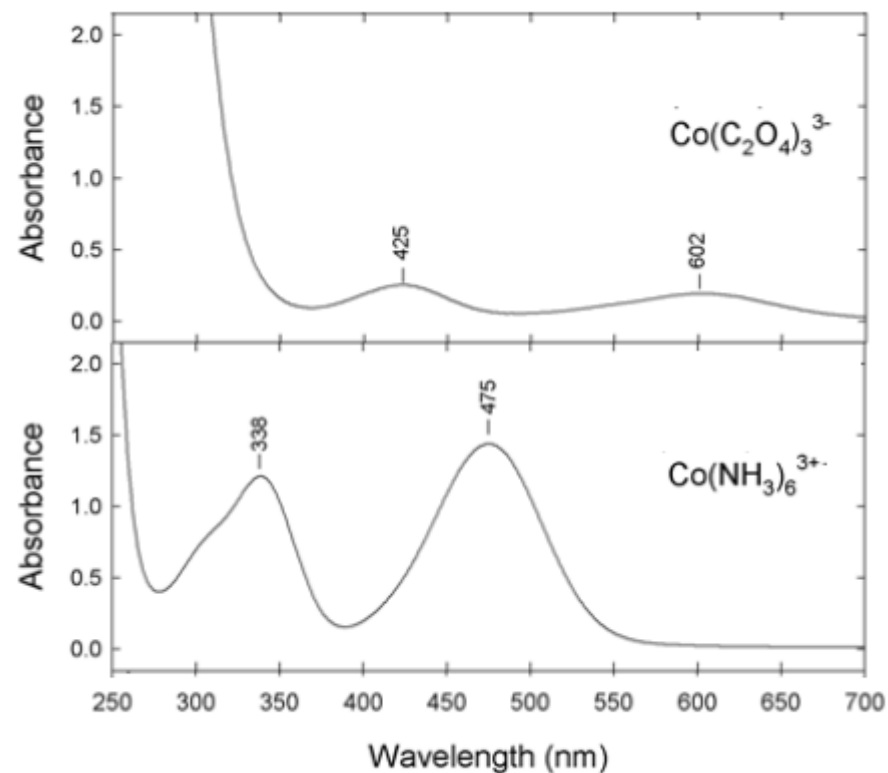
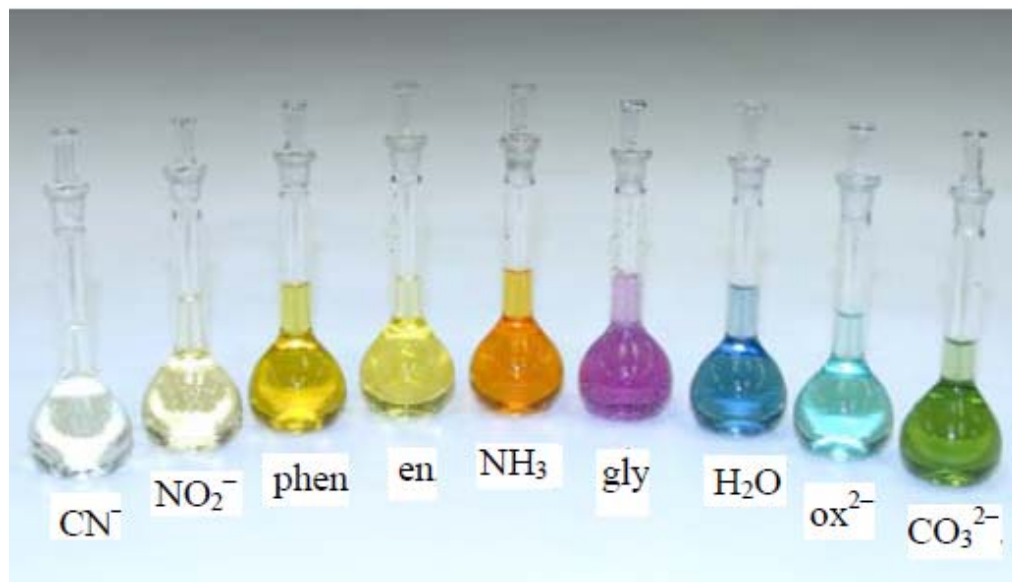
ความยาวคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืน (nm)	สีที่ถูกดูดกลืน	สีที่มองเห็น
400 - 450	ม่วง	เหลืองแกมเขียว
450 - 480	น้ำเงิน	เหลือง
480 - 490	น้ำเงินแกมเขียว	ส้ม
490 - 500	เขียวแกมน้ำเงิน	แดง
500 - 560	เขียว	คราม
560 - 580	เหลืองแกมเขียว	ม่วง
580 - 600	เหลือง	น้ำเงิน
600 - 650	ส้ม	เขียวแกมน้ำเงิน
650 - 700	แดง	น้ำเงินแกมเขียว

สีของสารละลายของโลหะในเตรตบางตัว

ไอออนของโลหะ	สีของสารละลายในน้ำ
Cr^{3+}	น้ำเงินเข้ม
Mn^{2+}	ชมพูอ่อน
Fe^{2+}	เขียวอ่อน
Fe^{3+}	น้ำตาลเหลือง
Co^{2+}	ชมพู
Ni^{2+}	เขียว
Cu^{2+}	น้ำเงิน



สารประกอบเชิงซ้อนของ Co^{3+}

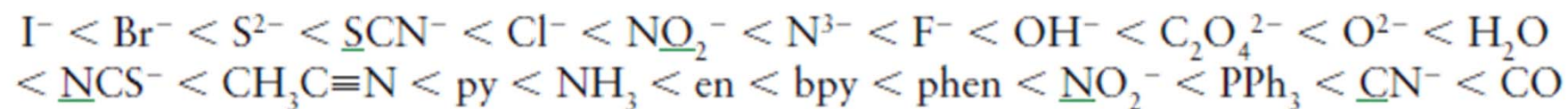


ความแรงของลิแกนด์: $\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{phen} > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{gly} > \text{H}_2\text{O} > \text{ox}^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$

- จาก Spectrochemical series จะเห็นว่า NH_3 เป็นลิแกนด์ที่แรงกว่า $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
 ดังนั้น $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ จึงดูดกลืนแสงที่มีพลังงานสูงกว่า $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
 หรือ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ จึงดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

ข้อจำกัดของ CFT

การเกิดพันธะที่มีลักษณะเป็นไอออนิกเพียงอย่างเดียว โดยพิจารณาลิแกนด์เป็นประจุลบ ดังนั้นลิแกนด์ที่มีความเป็นลบมากกว่าย่อมทำให้เกิดการแยกออกของ d -orbital มากกว่า



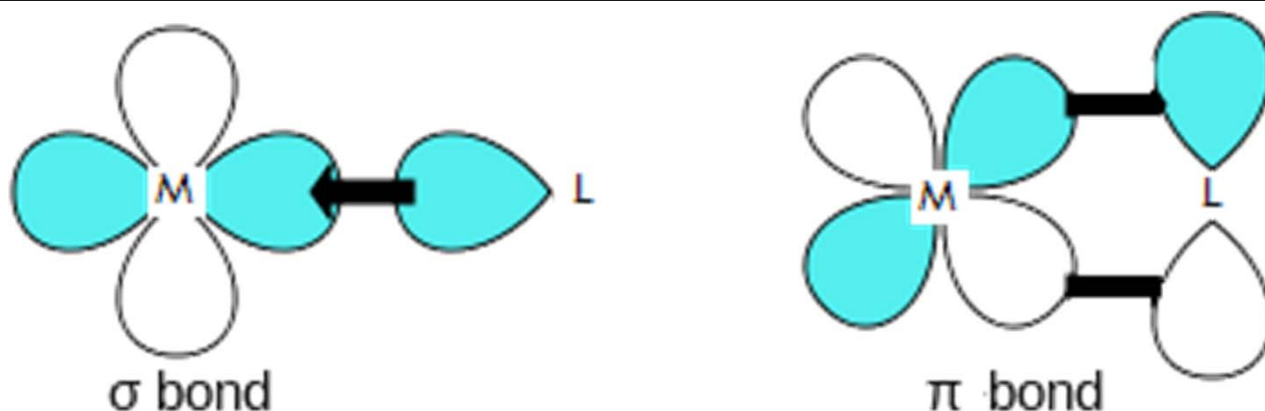
แต่จาก spectrochemical series:

- ลิแกนด์ที่เป็นไอออนลบส่วนมากจะทำให้เกิดความเข้มของสนามต่ำ คือเป็น *weak field ligand* เช่น $\Delta_{\text{OH}^-} < \Delta_{\text{H}_2\text{O}}$
- $\Delta_{\text{NH}_3} > \Delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\mu_{\text{NH}_3} = 4.9 \times 10^{-30} \text{ Cm}$; $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 6.17 \times 10^{-30} \text{ Cm}$)



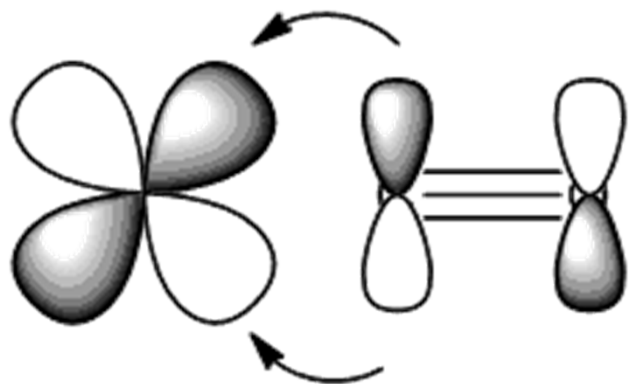
เพิ่มความเป็นโควาเลนต์เข้าไปในแบบจำลองพันธะระหว่างไอออนโลหะกับลิแกนด์
“Ligand Field Theory (LFT)”

Ligand Field Theory : LFT



- σ -bond $\Rightarrow$ เป็นการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลในแนวตรง
 $\Rightarrow$ โลหะ: p - และ d -orbital ($e_g: d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$)
 $\Rightarrow$ ลิแกนด์: s -, p - และ *hybrid* orbital
เช่น p - (Cl^-), sp - (CO), sp^3 - (H_2O)
- π -bond $\Rightarrow$ เป็นการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลในแนวขนาน
 $\Rightarrow$ โลหะ: d -orbital ($t_{2g}: d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$)
 $\Rightarrow$ ลิแกนด์: p - และ d -orbital รวมทั้ง π^* (anti-bonding orbital)

พันธะ π

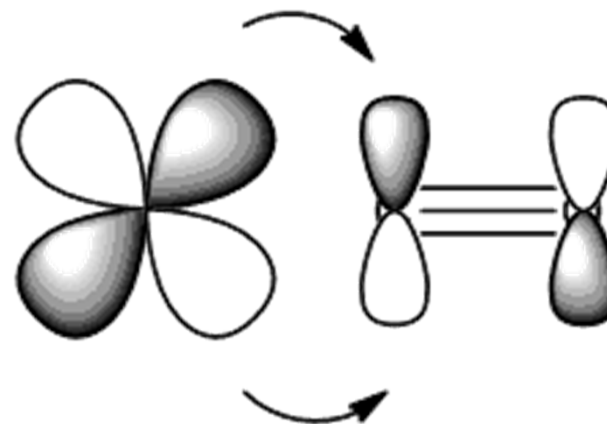


π -bonding

- การซ้อนเหลื่อมระหว่างออร์บิทัลของลิแกนด์ที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็มกับออร์บิทัลที่ว่างของโลหะ
- Electrostatic interaction ↓
- เช่น OH^- , X^-



“ π -donor ligand”



π -back bonding

- การซ้อนเหลื่อมระหว่างออร์บิทัลของลิแกนด์ที่ว่างกับออร์บิทัลของโลหะที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม
- Electrostatic interaction ↑
- เช่น CO , PR_3



“ π -acceptor ligand”

Molecular Orbital Theory: MOT

การรวมกันเชิงเส้นของอะตอมมิกออร์บิทัลของโลหะและลิแกนด์
(Linear Combinations of Atomic Orbitals: LCAOs)

การรวมกันของออร์บิทัลของลิแกนด์เพื่อเกิด
เป็น Ligand Group Orbitals: LGOs)

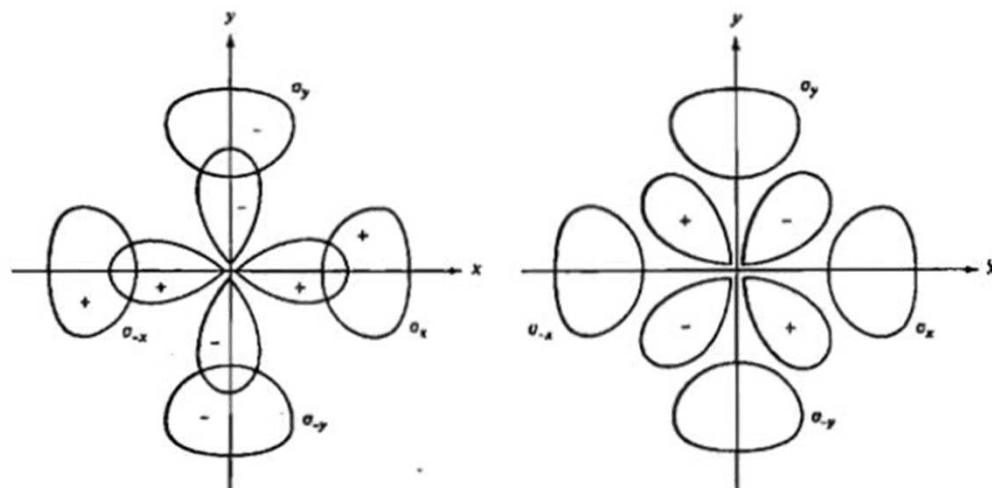
LGOs ที่เกิดขึ้นไปซ้อนทับกับออร์
บิทัลของไอออนโลหะ

ออร์บิทัลที่จะมาซ้อนทับ (overlap) กันได้:

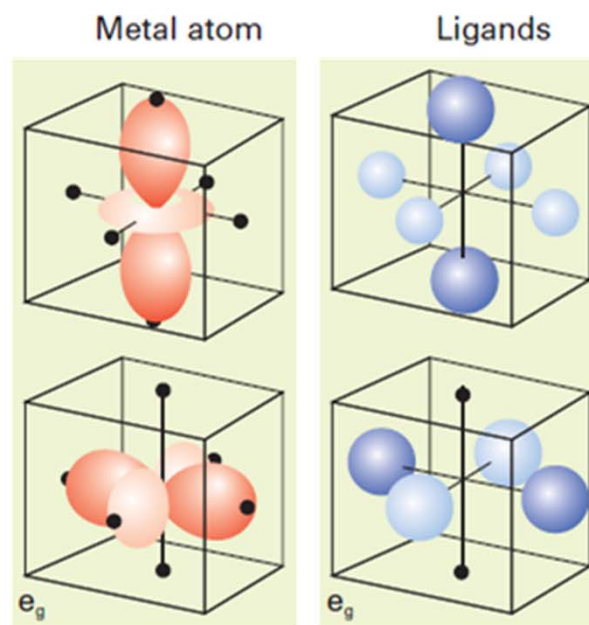
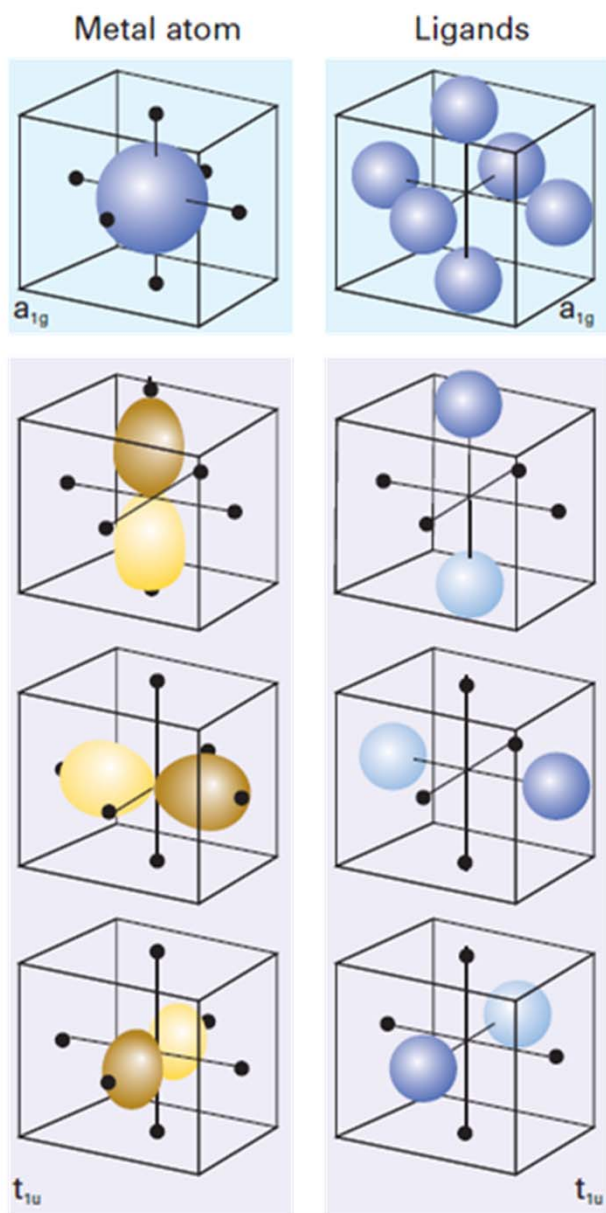
- สมมาตรต้องเป็นชนิดเดียวกัน
- ฟังก์ชันคลื่น (wave function) มีเครื่องหมายเหมือนกัน
- มีทิศทางเหมาะสม
- มีระดับพลังงานเหมาะสม

Octahedral complex

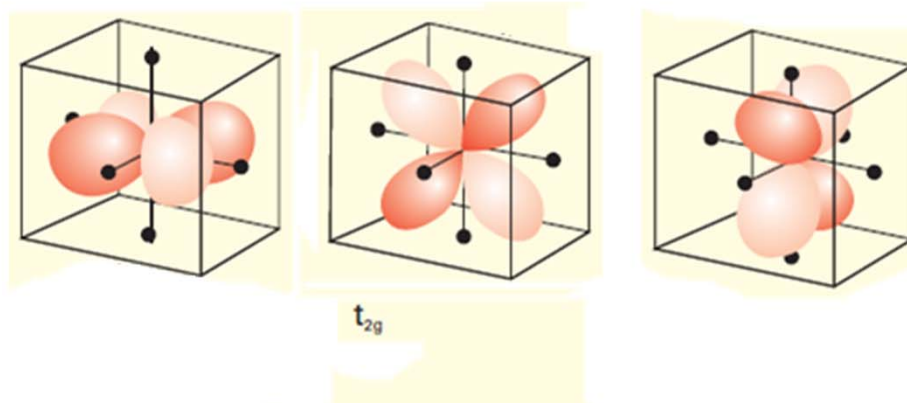
(σ -bond เท่านั้น)

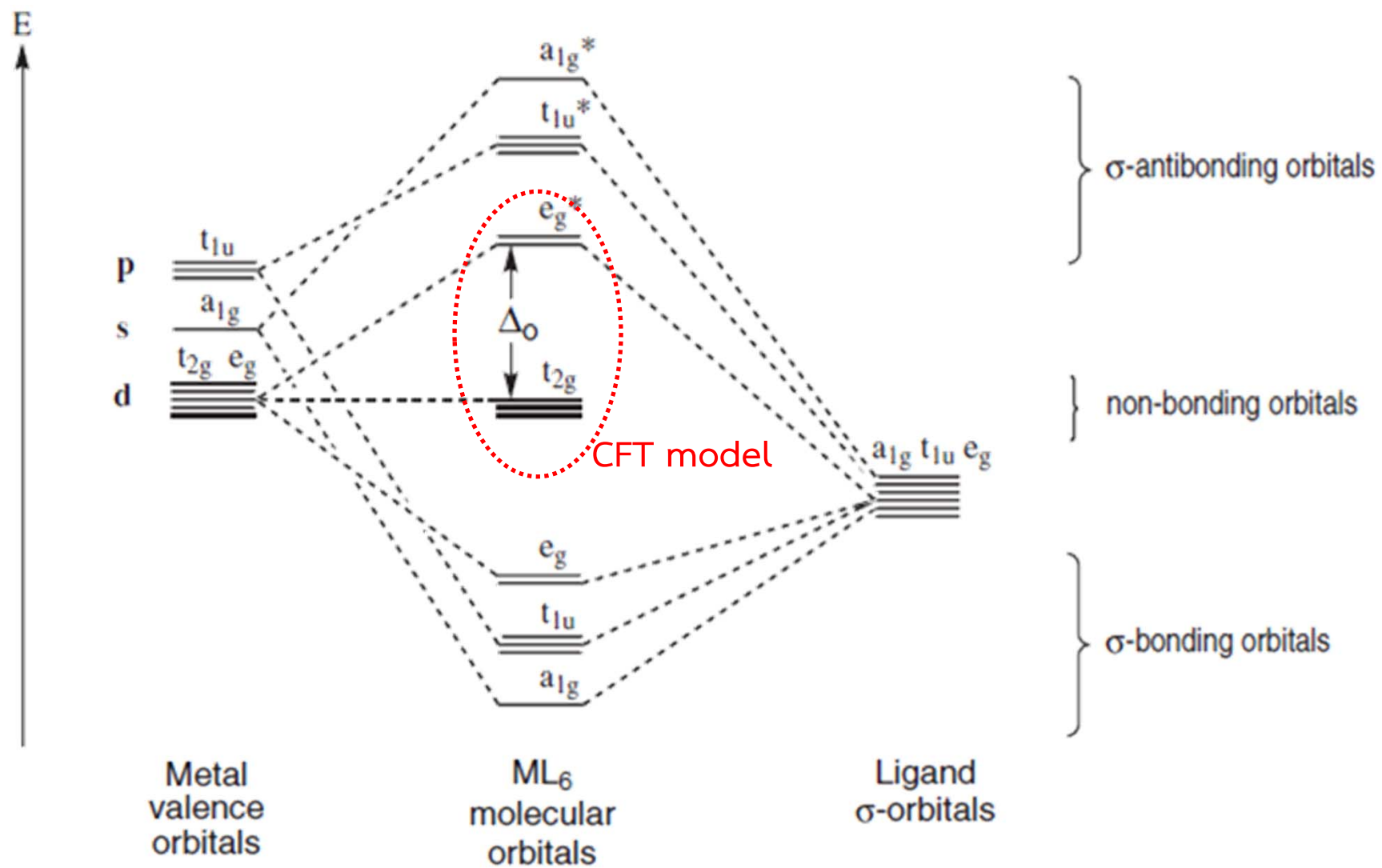


$O_h (m3m)$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$	s-orbital
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$	d-orbital
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(xy, yz, zx)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	p-orbital
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		



Metal atom

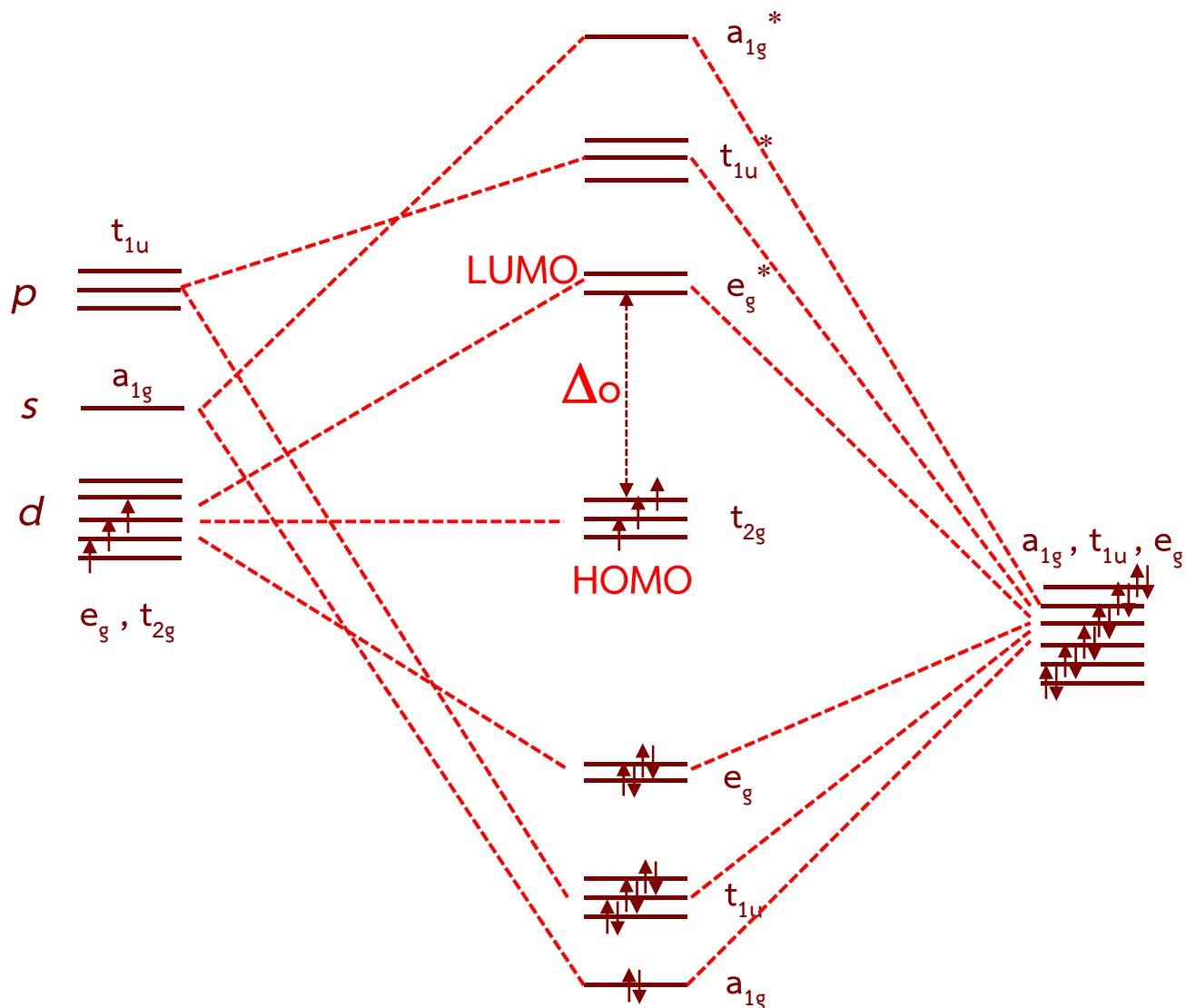




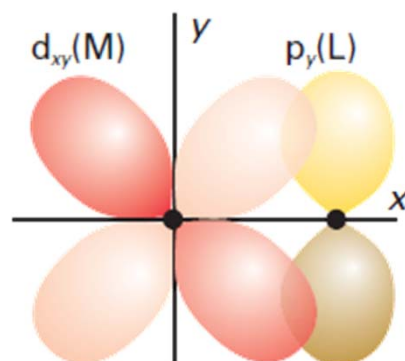
$ML_6; d^3$

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital



Octahedral complex (σ & π -bond)

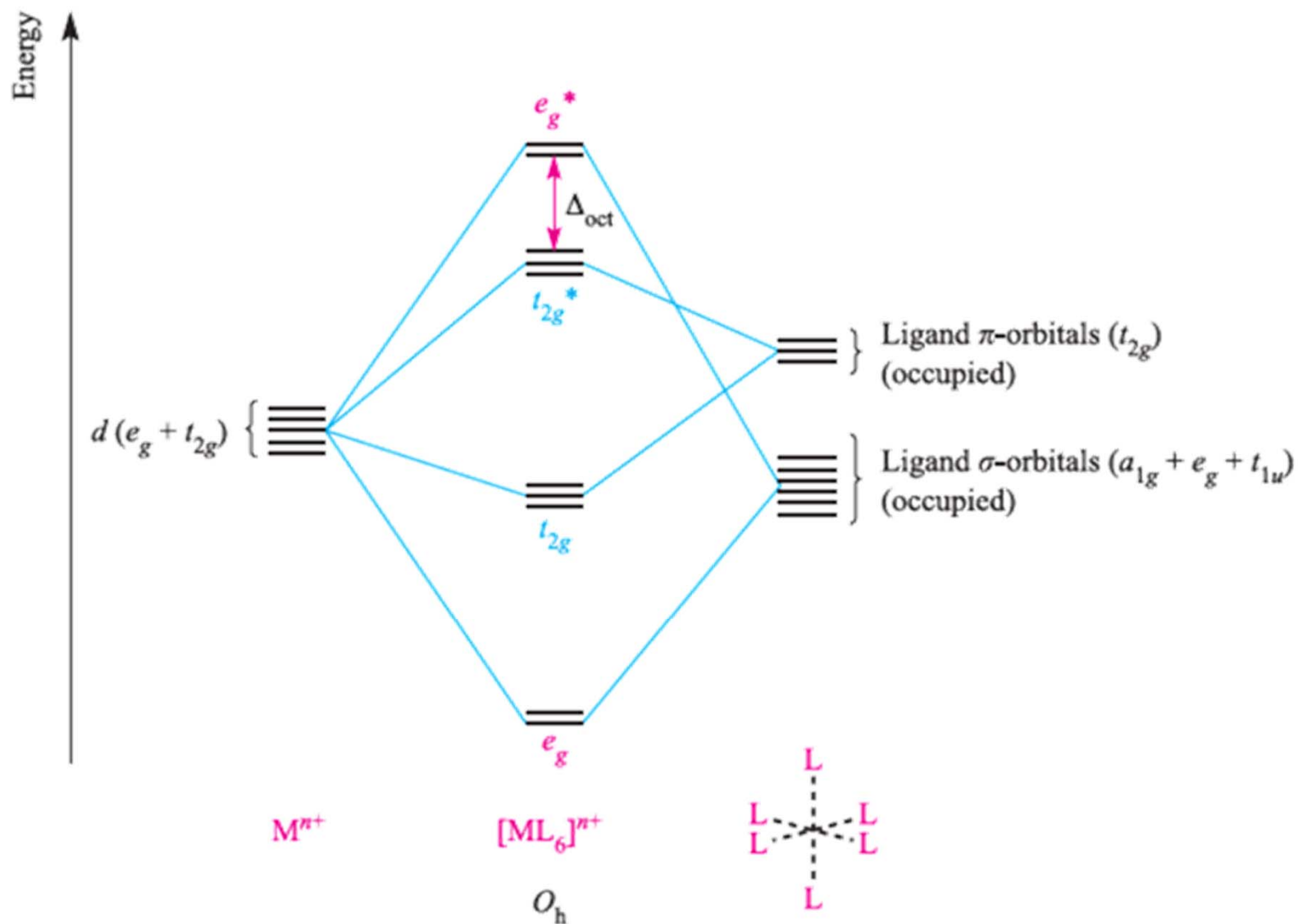


LGOs: t_{1g} , t_{1u} , t_{2g} , t_{2u}

$O_h (m3m)$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$	s-orbital
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$	d-orbital
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1		
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, yz, zx)	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	(x, y, z)	p-orbital
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1		
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

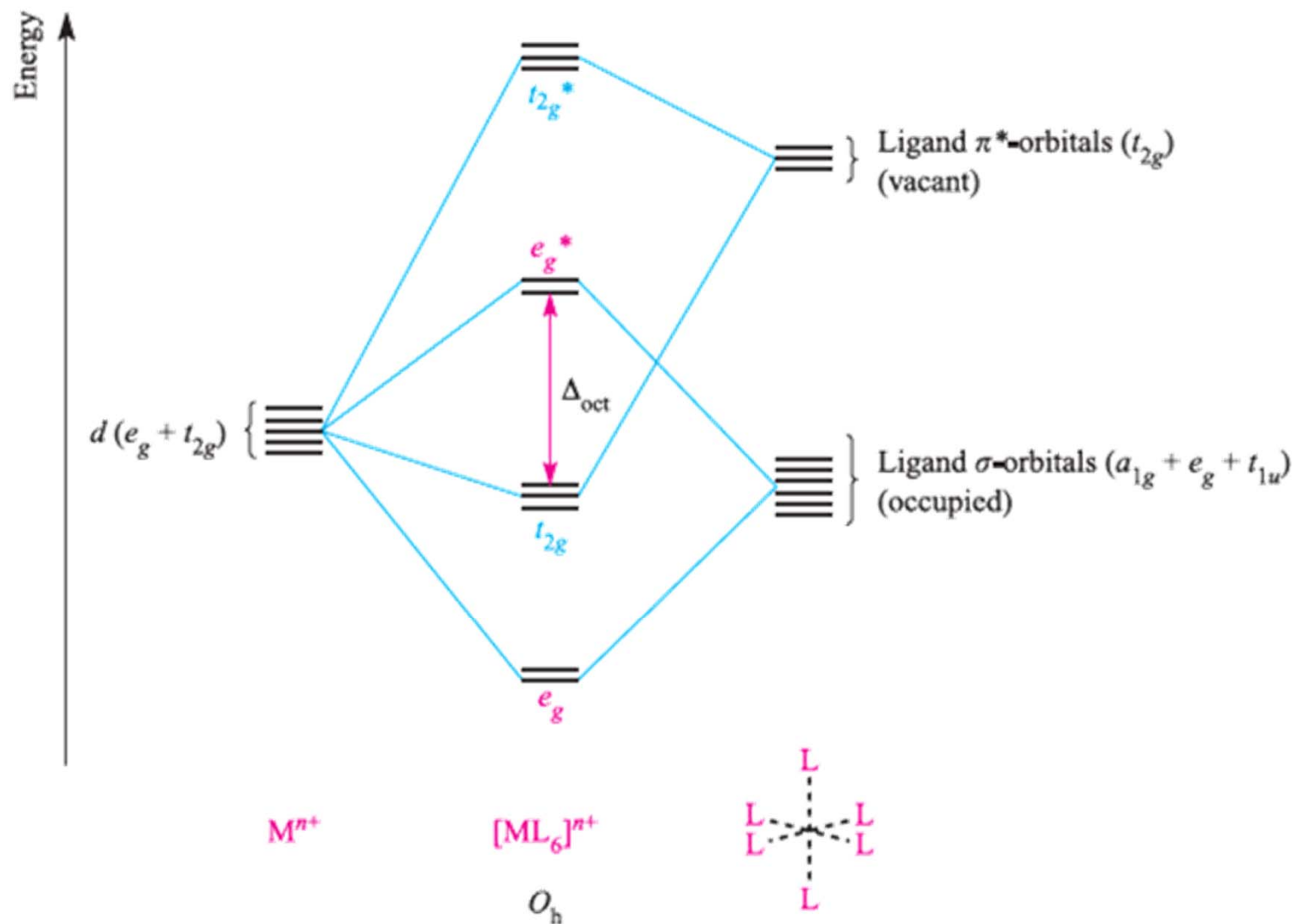
π -donor ligand

F^- , Cl^- , OH^- (filled p-orbitals) “weak-field”



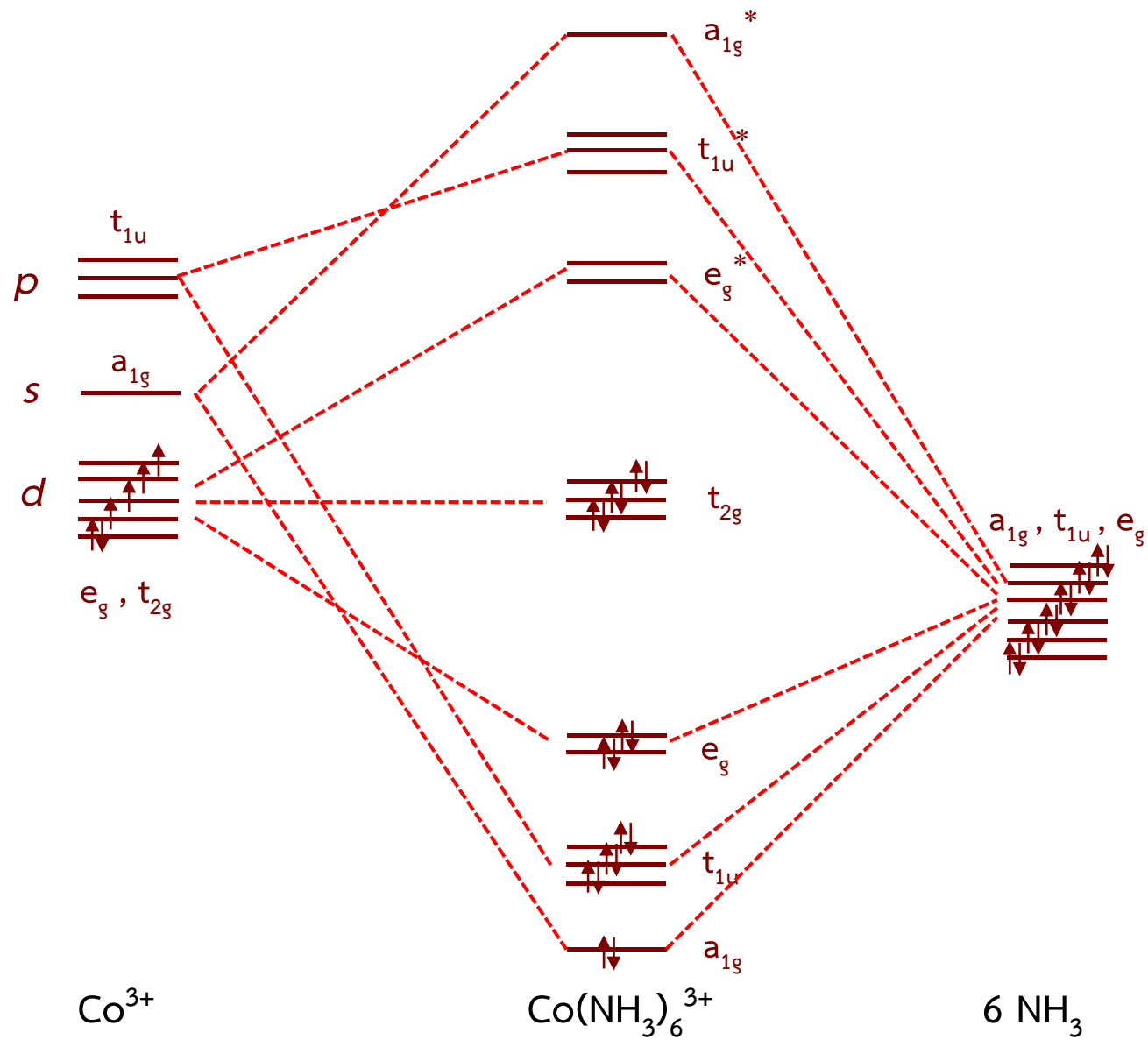
π -acceptor ligand

PR_3 , CN^- , CO , (unoccupied p-orbitals) “strong-field”



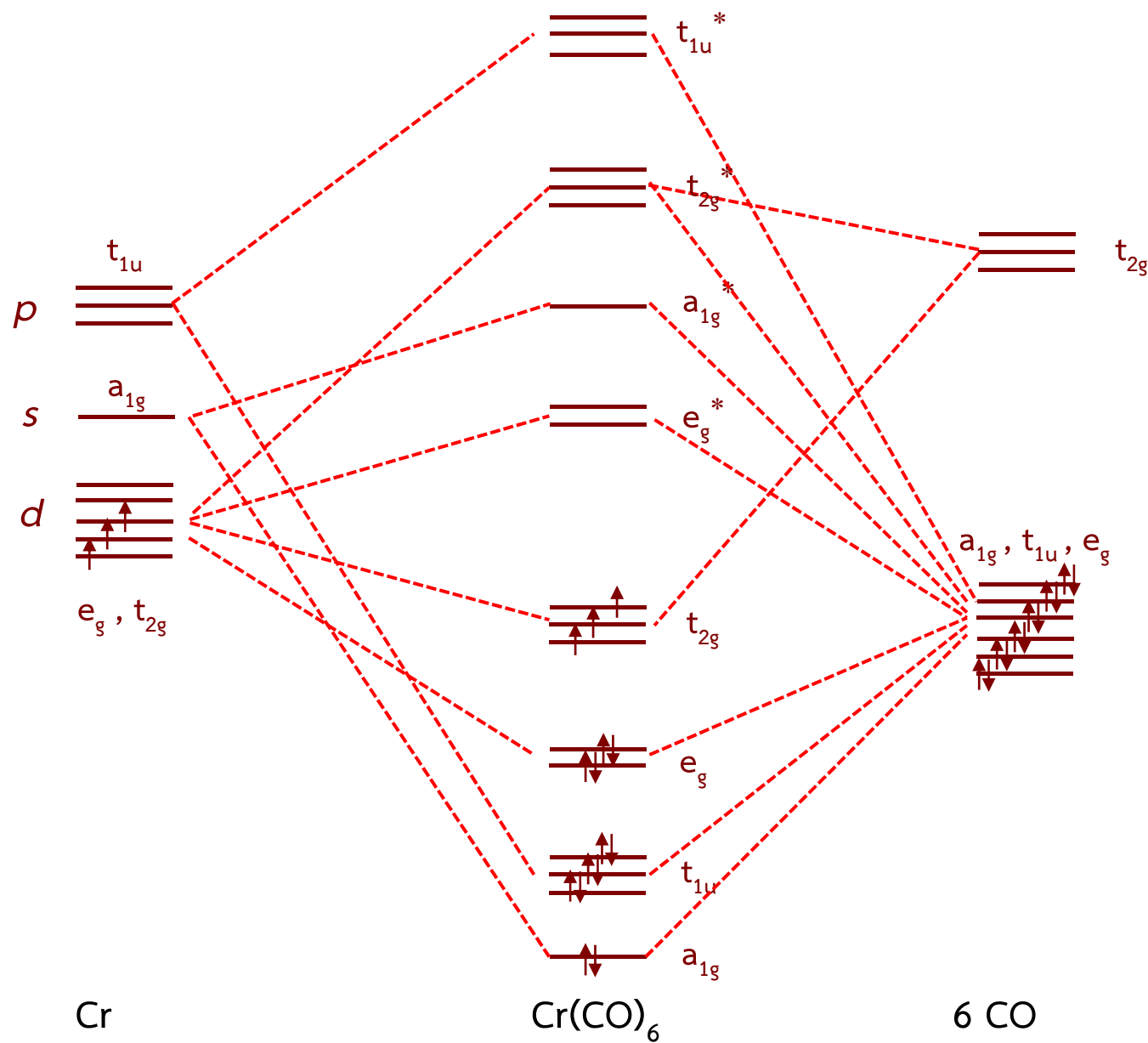


Without π -bond





Including π -bond



— increasing $\Delta_o \rightarrow$
 $\pi \text{ donor} < \text{weak } \pi \text{ donor} < \text{no } \pi \text{ effects} < \pi \text{ acceptor}$

ตัวอย่างของลิแกนด์ที่สอดคล้องกับชนิดของลิแกนด์

$\pi \text{ donor}$	$\text{weak } \pi \text{ donor}$	$\text{no } \pi \text{ effects}$	$\pi \text{ acceptor}$
$\text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-$	H_2O	NH_3	PR_3, CO