

คม 331 เคมีอินทรีย์ 1 ปีการศึกษา 1-2563

พันธะเคมี (Chemical Bondings)

Part III

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

4. ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory, MOT)

- ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์ (VBT) และการเกิดไฮบริดเซชัน ไม่สามารถอธิบายสมบัติแม่เหล็กและสเปกตรัมของโมเลกุลโควาเลนต์ได้
- ตัวอย่างเช่น โมเลกุล O_2 ทฤษฎี VBT บอกว่าอะตอม O นำออร์บิทัลมาซ้อนเหลื่อมกันเกิดพันธะคู่ อิเล็กตรอนทั้งหมดในโมเลกุลจึงเข้าคู่กันหมดและไม่น่าจะแสดงสมบัติแม่เหล็ก แต่พบว่า O_2 แสดงสมบัติแม่เหล็กชนิดพาราแมกเนติก (Paramagnetic) และถูกดึงดูดในสนามแม่เหล็ก แสดงว่าในโมเลกุลมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่
- ด้วยเหตุนี้จึงมีการเสนอทฤษฎีพันธะเพื่อใช้อธิบายสมบัตินี้ เรียกว่า **ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (MOT)**

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

4. ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory, MOT)

ทฤษฎี MOT มีสมมุติฐานเกี่ยวกับการเกิดพันธะดังนี้

1) เมื่ออะตอมเข้าใกล้กัน ออร์บิทัลของแต่ละอะตอม (Atomic orbital, AO) จะมารวมกัน เกิดเป็นออร์บิทัลใหม่ที่เรียกว่า **ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular orbital, MO)** ซึ่งเป็นของทั้งโมเลกุล โดย

จำนวนของ MO ที่เกิดขึ้น = จำนวน AO ที่มารวมกัน

2) MO ที่เกิดขึ้นจะมีระดับพลังงานไม่เท่ากัน

3) การบรรจุอิเล็กตรอนเข้าอยู่ใน MO ต่าง ๆ ของโมเลกุล จะเป็นไปตามหลักการที่เสนอโดย Aufbau, Pauli และ Hund ดังนี้

- หลักของ Pauli กล่าวว่า อิเล็กตรอนจะบรรจุในแต่ละ MO ได้อย่างมากที่สุด 2 ตัว
- หลักของ Aufbau กล่าวว่า อิเล็กตรอนจะบรรจุใน MO ที่มีระดับพลังงานต่ำสุดจนเต็มก่อน แล้วจึงบรรจุใน MO ที่มีระดับพลังงานสูงขึ้นไปตามลำดับ
- หลักของ Hund กล่าวว่า เมื่อมี MO ที่มีระดับพลังงานเท่ากันและว่างอยู่ อิเล็กตรอนจะบรรจุในแต่ละ MO ให้มีอิเล็กตรอนเดี่ยวทั้งหมดก่อน แล้วจึงเข้าคู่และมีสปินตรงข้ามกัน

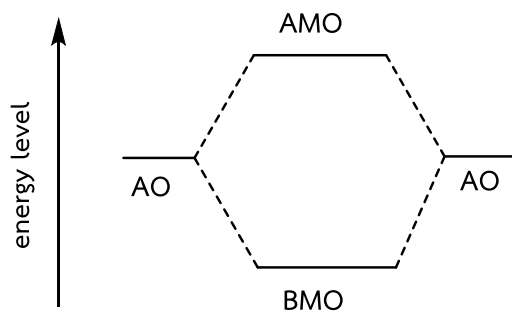
4. ทฤษฎีพันธะเคมี

4. ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory, MOT)

4) การรวมกันของออร์บิทัลของอะตอมแบบเชิงเส้น (Linear combination of atomic orbital, LCAO) จะได้ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (MO) เกิดขึ้นสองชนิด ประกอบด้วย

- ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลแบบสร้างพันธะ (Bonding Molecular Orbital, BMO) เกิดจากการรวมกันของออร์บิทัลแต่ละอะตอม แล้วพบอิเล็กตรอนอยู่หนาแน่นมากที่สุดในระหว่างนิวเคลียสของอะตอม ออร์บิทัลนี้มีระดับพลังงานต่ำและเสถียร

- ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลแบบไม่สร้างพันธะหรือต้านพันธะ (Antibonding Molecular Orbital, AMO) เกิดจากการรวมกันของออร์บิทัลแต่ละอะตอม แล้วไม่พบอิเล็กตรอนระหว่างนิวเคลียสของอะตอม ออร์บิทัลนี้มีระดับพลังงานสูงและไม่เสถียร แสดงดังรูป



การรวมกันของออร์บิทัลของอะตอม (AO) และระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (BMO และ AMO)

$$\text{AO 1 orbital} + \text{AO 1 orbital} = \text{MO 2 orbitals}$$

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

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

พันธะที่เกิดจากการรวมกันของ AO เกิดเป็น MO มี 2 ชนิด ได้แก่ พันธะซิกมา (σ -bond) และพันธะพาย (π -bond) เช่นเดียวกับทฤษฎีพันธะวาเลนซ์ โดย

ถ้ารวมกันแบบหัวชนหัว (Head-to-head) เช่น ออร์บิทัล s กับ s และออร์บิทัล p_z กับ p_z จะได้ σ -bond

ถ้ารวมกันแบบข้างชนข้าง (Side-to-side) เช่น ออร์บิทัล p_x กับ p_x และออร์บิทัล p_y กับ p_y จะได้ π -bond

การรวมกันของออร์บิทัลของอะตอม (AO) ชนิด s และ p และออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (MO) ที่ได้ สำหรับโมเลกุล AB

ชนิดที่	ออร์บิทัลของ อะตอม A	ออร์บิทัลของ อะตอม B	ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (MO) ของโมเลกุล AB	
			แบบสร้างพันธะ (BMO)	แบบต้านพันธะ (AMO)
1	s	s	σ_s	σ_s^*
2	p_z	p_z	σ_z	σ_z^*
3	p_x	p_x	π_x	π_x^*
4	p_y	p_y	π_y	π_y^*

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

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

ความเสถียรของพันธะมีอิทธิพลต่อความเสถียรของโมเลกุล การบอกความเสถียรของโมเลกุลจะบอกได้จากค่า **อันดับพันธะ (Bond Order, BO)** ซึ่งตามทฤษฎี MOT ค่าอันดับพันธะคำนวณได้ดังนี้

$$\text{อันดับพันธะ (BO)} = \frac{(\text{จำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดใน BMO} - \text{จำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดใน AMO})}{2}$$

- โมเลกุลที่มีอันดับพันธะสูง → เสถียรมาก
- ค่าอันดับพันธะไม่จำเป็นต้องเป็นจำนวนเต็ม

ในที่นี้จะขอยกตัวอย่างการใช้ทฤษฎี MOT ในการอธิบายการเกิดพันธะ การสร้างออร์บิทัลเชิงโมเลกุล และแผนภาพระดับพลังงาน รวมทั้งการหาอันดับพันธะเพื่อบอกความเสถียรของโมเลกุลอะตอมคู่ (Diatomic molecules) ได้แก่ Li_2 , Be_2 , N_2 และ O_2

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

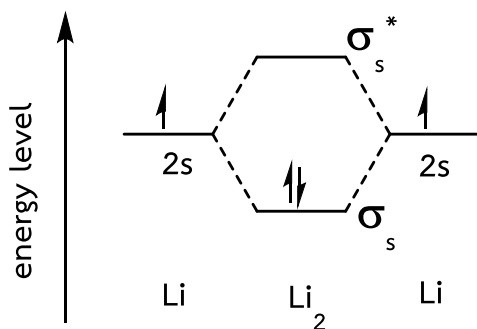
4. ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory, MOT) (ต่อ)

■ การใช้ทฤษฎี MOT อธิบายโมเลกุล Li_2 และ Be_2

Li มีโครงแบบอิเล็กตรอนคือ $[\text{He}] 2s^1$ ดังนั้น Li แต่ละอะตอมจะนำออร์บิทัล $2s$ มารวมกัน

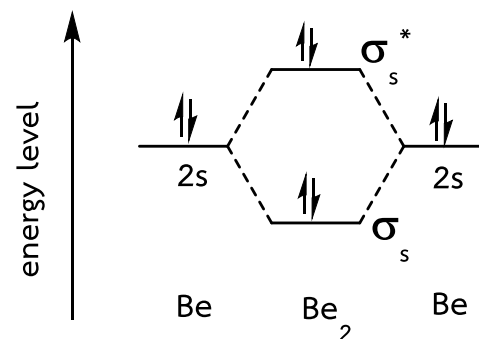
Be มีโครงแบบอิเล็กตรอนคือ $[\text{He}] 2s^2$ จึงนำออร์บิทัล $2s$ มารวมกันเช่นเดียวกัน

แผนภาพออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (MO diagram) และการบรรจุอิเล็กตรอนของ Li_2 และ Be_2 แสดงดังรูป



โครงแบบอิเล็กตรอนของ Li_2 คือ $(\sigma_s)^2$

$$\text{อันดับพันธะของ } \text{Li}_2 = \frac{2 - 0}{2} = 1$$



โครงแบบอิเล็กตรอนของ Be_2 คือ $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2$

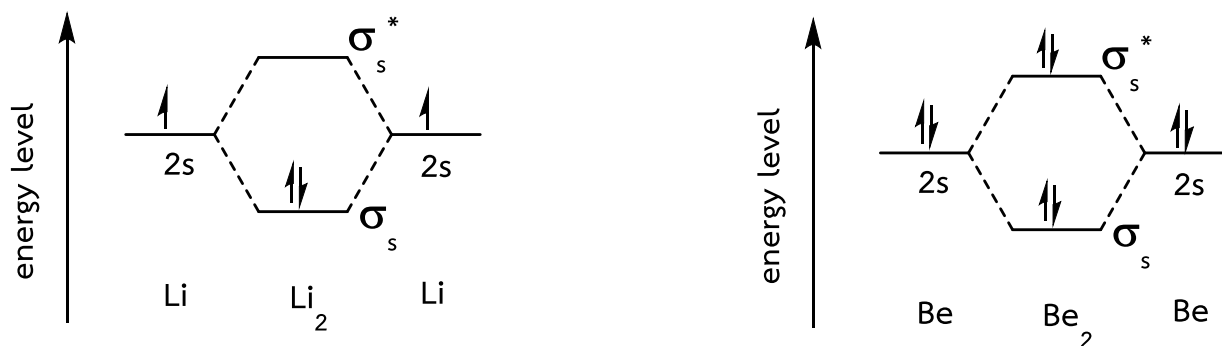
$$\text{อันดับพันธะของ } \text{Be}_2 = \frac{2 - 2}{2} = 0$$

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

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

■ การใช้ทฤษฎี MOT อธิบายโมเลกุล Li_2 และ Be_2

- โมเลกุล Li_2 มีอันดับพันธะเท่ากับ 1 แสดงว่าอะตอมยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะเดี่ยว ($\text{Li}-\text{Li}$) ซึ่งเป็น σ -bond
- โมเลกุล Be_2 มีอันดับพันธะเท่ากับ 0 แสดงว่าไม่มีการยึดเหนี่ยวกันเป็นโมเลกุล แต่อะตอม Be จะแยกกันอยู่เป็นอะตอมอิสระ
- อิเล็กตรอนมาเกิดพันธะเข้าคู่กันทั้งหมด ทั้งสองโมเลกุลจึงมีสมบัติแม่เหล็กเป็นไดอะแมกเนติก (Diamagnetic)

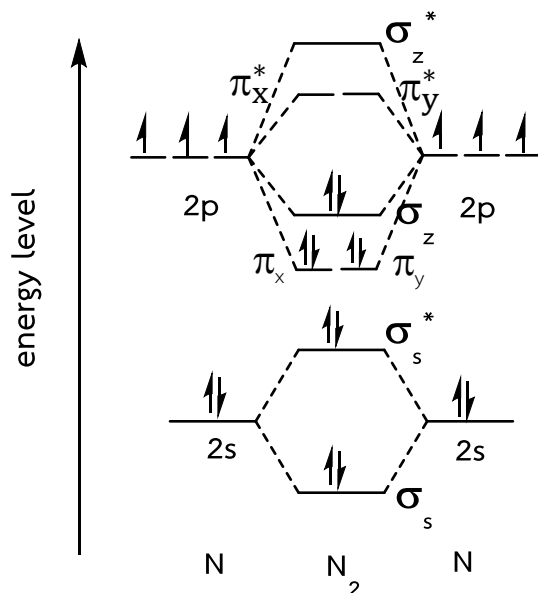


4. ทฤษฎีพันธะเคมี

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

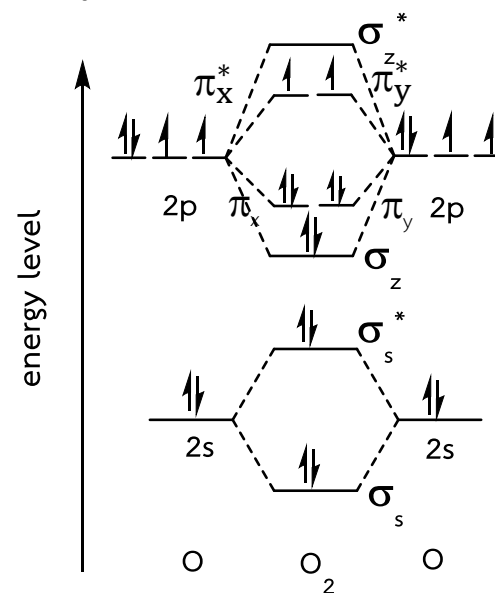
■ การใช้ทฤษฎี MOT อธิบายโมเลกุล N_2 และ O_2

- การเกิดพันธะในโมเลกุล N_2 และ O_2 จะเกิดในลักษณะเดียวกัน นั่นคือ แต่ละอะตอมจะนำออร์บิทัล 2s และ 2p มารวมกัน แต่ระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลจะต่างกัน ดังรูป



$$\text{โครงสร้างอิเล็กตรอน } N_2 = (\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_z)^2$$

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



$$O_2 = (\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^1 (\pi_y^*)^1$$

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

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

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

■ การใช้ทฤษฎี MOT อธิบายโมเลกุล N_2 และ O_2

อันดับพันธะของ N_2 เท่ากับ 3 ดังนั้นโมเลกุลของ N_2 จึงเสถียรกว่าโมเลกุล O_2 ซึ่งมีอันดับพันธะเท่ากับ 2

$N_2 : (\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_z)^2 \rightarrow e^-$ เข้าคู่กันหมด $\rightarrow$ diamagnetic

$O_2 : (\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^1 (\pi_y^*)^1 \rightarrow$ มี e^- เดี่ยว $\rightarrow$ paramagnetic

พบว่าระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลจะสลับกันระหว่าง σ_z และ π_x, π_y ในโมเลกุล N_2 และ O_2 อธิบายได้ดังนี้

- กรณีอะตอม N ระดับพลังงานของออร์บิทัล 2s และ 2p ใกล้เคียงกัน จึงเกิดแรงกระทำระหว่างออร์บิทัล 2s และ 2p_z ซึ่งวางตัวในแนวแกนระหว่างนิวเคลียสเหมือนกัน ส่งผลให้ระดับพลังงานของ σ_z สูงกว่า π_x, π_y เมื่อเกิดเป็นโมเลกุล

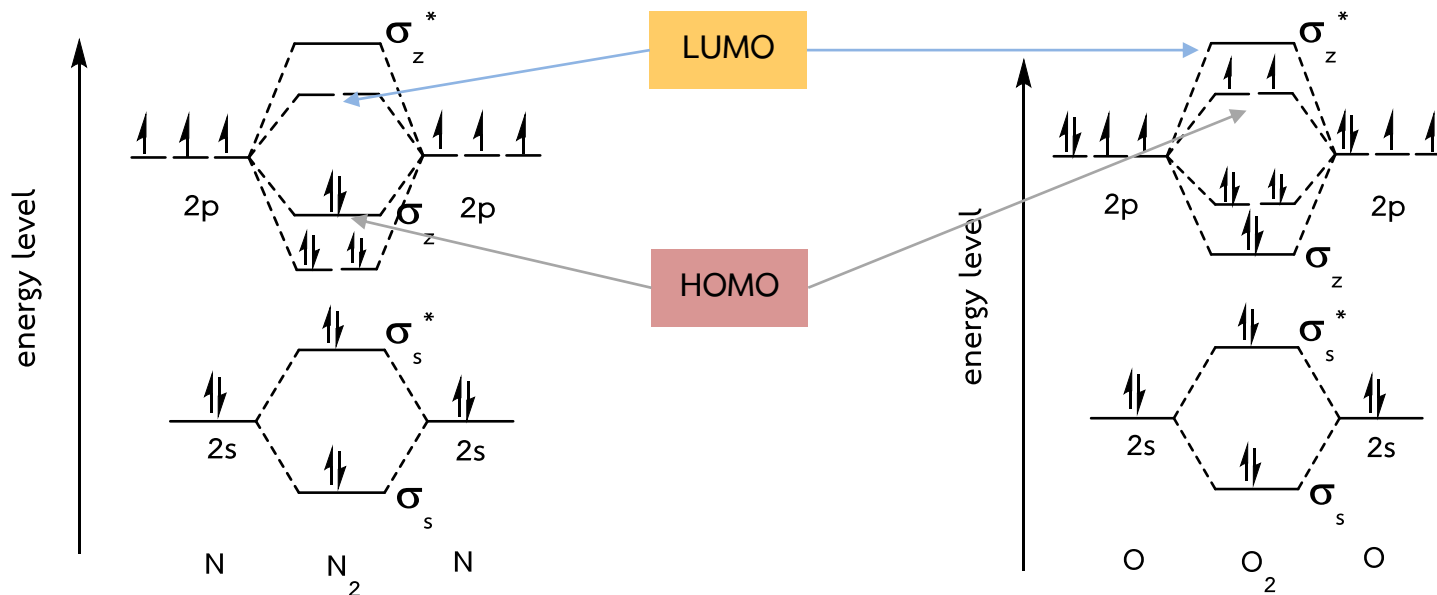
- กรณีอะตอม O เนื่องจากอิเล็กตรอนในออร์บิทัล 2p ของอะตอม O มีจำนวนมากกว่าอะตอม N ส่งผลให้เกิดการผลักกันเองของอิเล็กตรอนจนระดับพลังงานของ 2p สูงขึ้นและห่างจาก 2s จึงไม่เกิดแรงกระทำระหว่างออร์บิทัล 2s และ 2p_z ส่งผลให้ระดับพลังงานของ σ_z ต่ำลงกว่า π_x, π_y เมื่อเกิดเป็นโมเลกุล

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

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

■ การใช้ทฤษฎี MOT อธิบายโมเลกุล N_2 และ O_2

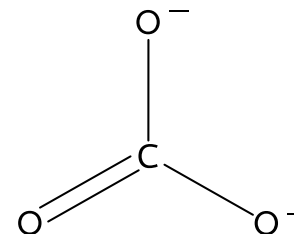
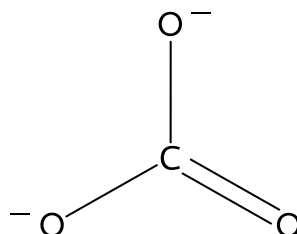
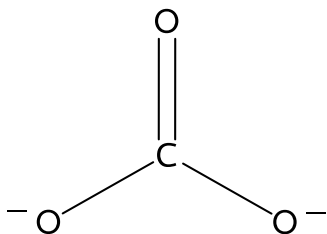
การเกิดสเปกตรัมการดูดกลืนของโมเลกุล จะเกิดจากการย้ายระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากออร์บิทัลระดับพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) ไปยังออร์บิทัลระดับพลังงานต่ำสุดที่ว่างและอยู่ถัดขึ้นไป (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)



5. เรโซแนนซ์ (Resonance)

เรโซแนนซ์ (Resonance)

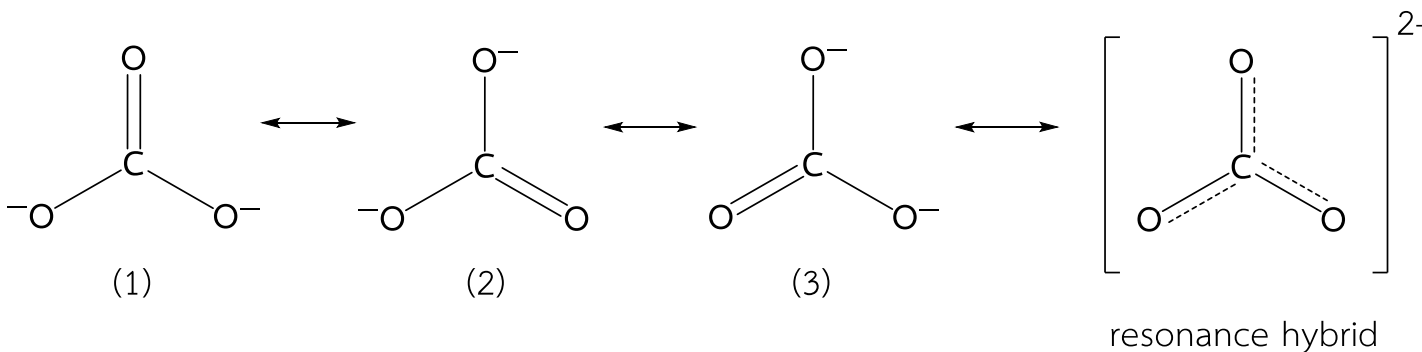
- โมเลกุลโควาเลนต์บางชนิดที่มีพันธะคู่หรือพันธะสาม อาจเขียนโครงสร้างแบบจุดของลิวอิส (Lewis dot structure) เพื่อให้เป็นไปตามกฎออกเตต (Octet rule) ได้หลายแบบ โครงสร้างเหล่านี้เรียกว่า **โครงสร้างเรโซแนนซ์**
- โครงสร้างโมเลกุลที่ถูกต้องจะเป็นโครงสร้างที่เกิดจากการผสมกันของโครงสร้างเรโซแนนซ์ เรียกว่า **โครงสร้างเรโซแนนซ์ไฮบริด (Resonance hybrid structure)** การเกิดเรโซแนนซ์นี้จะทำให้ได้โครงสร้างที่มีเสถียรภาพ
- ตัวอย่าง เช่น ไอออนคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) สามารถเขียนโครงสร้างลิวอิส (Lewis structure) ได้ 3 แบบ ดังรูป



5. เรโซแนนซ์ (Resonance)

เรโซแนนซ์ (Resonance)

- โครงสร้างเรโซแนนซ์ทั้งสามแบบ ประกอบด้วยพันธะคู่ 1 พันธะและพันธะเดี่ยว 2 พันธะ
- แต่โครงสร้างเหล่านี้ไม่ได้เป็นโครงสร้างที่แท้จริงของ CO_3^{2-} เนื่องจากผลการวิเคราะห์พบว่าพันธะทั้งสามมีความยาวพันธะเท่ากันคือ 129 pm ซึ่งเป็นความยาวที่อยู่ระหว่างพันธะคู่และพันธะเดี่ยว (ปกติพันธะคู่ $\text{C}=\text{O}$ ยาว 116 pm ส่วนพันธะเดี่ยว $\text{C}-\text{O}$ ยาว 143 pm)
- แสดงว่าโครงสร้างที่แท้จริงจะเกิดจากการผสมกันระหว่างโครงสร้างทั้งสาม นั่นคือเกิดกระบวนการเรโซแนนซ์และได้โครงสร้างเรโซแนนซ์ไฮบริดของ CO_3^{2-} ดังรูป



อาจกล่าวได้ว่า C และ O ใช้อิเล็กตรอนร่วมกันโดยเฉลี่ย 1.5 คู่ และเมื่อเขียนโครงสร้างเรโซแนนซ์ไฮบริดจะใช้เส้นประแทนคู่อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ไปมาทั่วทั้งโครงสร้างของ CO_3^{2-}

6. ประจุฟอร์มอล (Formal charge)

ประจุฟอร์มอล (Formal charge)

- เป็นประจุสมมุติบนอะตอมที่เกิดพันธะในโครงสร้างลิวอิส เนื่องจากโมเลกุลโคเวเลนต์บางชนิดสามารถเขียนโครงสร้างลิวอิสซึ่งเป็นไปตามกฎออกเตตได้มากกว่าหนึ่งโครงสร้าง ประจุฟอร์มัลจะถูกนำมาใช้พิจารณาว่าโครงสร้างใดเหมาะสมที่สุด
- ประจุฟอร์มัล (Formal charge) คำนวณได้จากสูตรดังต่อไปนี้

$$\text{Formal charge} = \text{จำนวนอิเล็กตรอนชั้นนอกของอะตอมอิสระ} - \text{จำนวนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว} - \text{จำนวนพันธะของอะตอม}$$

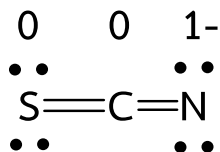
เกณฑ์ที่ใช้ในการพิจารณาโครงสร้างลิวอิสที่เป็นไปได้มากที่สุดโดยใช้ประจุฟอร์มัล มีดังนี้

- (1) ผลรวมประจุฟอร์มัลของทุกอะตอมในโครงสร้างต้องเท่ากับศูนย์สำหรับโมเลกุลที่เป็นกลาง หรือต้องเท่ากับค่าประจุถ้าเป็นไอออน
- (2) ประจุฟอร์มัลควรมีค่าน้อยที่สุด ไม่ควรเป็นตัวเลขที่สูงเกินไป
- (3) ประจุฟอร์มัลที่เป็นลบควรอยู่บนอะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตี (EN) สูง ส่วนประจุฟอร์มัลที่เป็นบวกควรอยู่บนอะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่ำ
- (4) อะตอมที่อยู่ติดกันควรมีประจุฟอร์มัลไม่เหมือนกัน (ข้อนี้ไม่จำเป็นเสมอไป ใช้ได้บางกรณี)

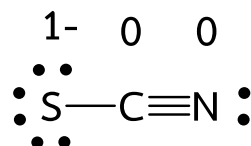
6. ประจุฟอร์มอล (Formal charge)

ประจุฟอร์มอล (Formal charge)

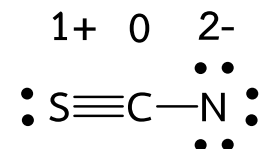
ตัวอย่างพิจารณา เช่น thiocyanate ion (SCN^-) สามารถเขียน Lewis structure ได้ 3 แบบ และมีประจุฟอร์มัลบนอะตอมต่าง ๆ ดังรูป



(ก)



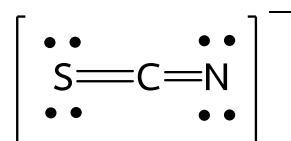
(ข)



(ค)

Formal charge, S = $6 - 4 - 2 = 0$ C = $4 - 0 - 4 = 0$ N = $5 - 4 - 2 = -1$ Formal charge, S = $6 - 6 - 1 = -1$ C = $4 - 0 - 4 = 0$ N = $5 - 2 - 3 = 0$ Formal charge, S = $6 - 2 - 3 = 1$ C = $4 - 0 - 4 = 0$ N = $5 - 6 - 1 = -2$

เมื่อพิจารณาตามเกณฑ์ จะเห็นว่าโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดของ SCN^- คือ โครงสร้างในรูป (ก) เนื่องจากประจุฟอร์มัลที่เป็นลบอยู่บนอะตอม N ซึ่งมีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงสุด



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

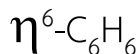
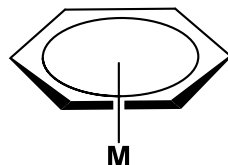
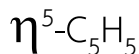
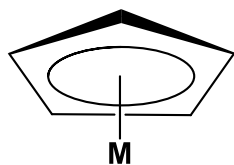
กฎ 18 อิเล็กตรอน (The 18-electron rule)

- เป็นกฎที่ใช้หาลักษณะและทำนายความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ โดยทั่วไปมักใช้อธิบายการเกิดพันธะในสารประกอบกลุ่มออร์แกโนเมทัลลิก (Organometallic compounds)
- อิเล็กตรอนจำนวน 18 อิเล็กตรอนเกิดจากการบรรจุในระดับพลังงานชั้นนอกของโลหะทรานซิชัน ได้แก่ ออร์บิทัล s 2 อิเล็กตรอน ออร์บิทัล p 6 อิเล็กตรอน และออร์บิทัล d 10 อิเล็กตรอน
- สารประกอบเชิงซ้อนที่นับจำนวนอิเล็กตรอนชั้นนอกรวมได้เท่ากับ 18 อิเล็กตรอน จะมีความเสถียรเนื่องจากจัดเรียงอิเล็กตรอนเต็มวงคล้ายธาตุดาร์กอน (Ar) ซึ่งเป็นก๊าซเฉื่อย
- สารประกอบที่มีจำนวนอิเล็กตรอนรวมแล้วไม่ครบ 18 มักไม่เสถียรและมีแนวโน้มว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาการเติม (Addition) เพื่อให้ครบ 18 อิเล็กตรอน
- การนับอิเล็กตรอนจะนับของทั้งโลหะอะตอมกลางและลิแกนด์ที่มาโคออร์ดิเนต โดยแบ่งเป็น
 - ลิแกนด์ที่มีประจุเป็นกลาง (Neutral) และมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว เช่น CO, PR_3
 - ลิแกนด์ที่มีประจุเป็นลบ เช่น เฮไลด์ (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), H^- ซึ่งมีการนับจำนวนอิเล็กตรอนที่ต่างกัน

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

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

- ลักษณะการ coordinate กับโลหะ แบ่งได้ดังนี้
 - (1) Terminal ligand $\rightarrow$ ligand เกิดพันธะกับโลหะกลางเพียงตัวเดียว (M-L)
 - (2) Bridging ligand (μ) $\rightarrow$ ligand จับกับโลหะกลางที่แตกต่างกันสองตัว (M-L-M')
 - (3) Hapticity (η) $\rightarrow$ 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)



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

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

- วิธีนับจำนวนอิเล็กตรอนในสารประกอบเชิงซ้อนมี 2 วิธี ได้แก่

1. แบบไอออนิก

จำนวนอิเล็กตรอน = (จำนวน e^- ของโลหะตามเลขหมู่ - ประจุของโลหะ) + จำนวน e^- ของ ligand

↓
(ดูตารางหน้าถัดไป)

2. แบบโควาเลนต์

จำนวนอิเล็กตรอน = จำนวน e^- ของโลหะตามเลขหมู่ (ไม่คิดประจุ) + จำนวน e^- ของ ligand

↓
(ดูตารางหน้าถัดไป)

หมายเหตุ ถ้ามีพันธะระหว่างโลหะ ($M-M$, $M=M$, $M\equiv M$)

- พันธะเดี่ยวนับเป็น 1 อิเล็กตรอนต่ออะตอม
- พันธะคู่นับเป็น 2 อิเล็กตรอนต่ออะตอม
- พันธะสามนับเป็น 3 อิเล็กตรอนต่ออะตอม

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

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

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

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

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

การนับจำนวนอิเล็กตรอนของ ligand ต่างๆ (ต่อ)

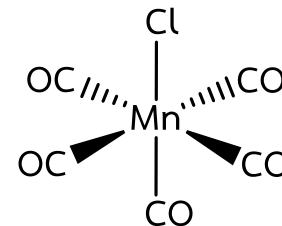
ligand	แบบไอออนิก	แบบโควาเลนต์
$\equiv \text{CR}$	3	3
$\equiv \text{N}$	6 (N^{3-})	3
ethylenediamine (en)	4 (2 อิเล็กตรอน/N 1 อะตอม)	4
bipyridine (bipy)	4 (2 อิเล็กตรอน/N 1 อะตอม)	4
butadiene	4	4
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (cyclopentadienyl)	6 (C_5H_5)	5
$\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ (benzene)	6	6
$\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ (cycloheptatrienyl)	6 (C_7H_7^+)	7

- สารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุลบให้นับรวมอิเล็กตรอนที่เป็นค่าประจุด้วย
- สารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุบวกให้หักจำนวนอิเล็กตรอนออกเท่ากับค่าประจุ

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

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

ตัวอย่าง 1 จงนับจำนวนอิเล็กตรอนของ $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$



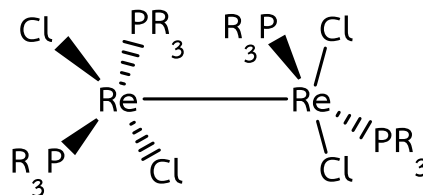
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$	การนับจำนวนอิเล็กตรอน	
	แบบไอออนิก	แบบโควาเลนต์
อิเล็กตรอนของโลหะ	$\text{Mn(I)} = 7 - 1 = 6$	$\text{Mn (หมู่ VIIIB)} = 7$
อิเล็กตรอนจากลิแกนด์ Cl^-	1 หมู่ $\times$ 2 อิเล็กตรอน = 2	1 หมู่ $\times$ 1 อิเล็กตรอน = 1
อิเล็กตรอนจากลิแกนด์ CO	5 หมู่ $\times$ 2 อิเล็กตรอน = 10	5 หมู่ $\times$ 2 อิเล็กตรอน = 10
รวม	18	18

ดังนั้น $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ เป็นไปตามกฎ 18 อิเล็กตรอน โมเลกุลมีความเสถียร

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

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

ตัวอย่าง 2 จงนับจำนวนอิเล็กตรอนของ $(\text{Cl})_2(\text{PR}_3)_2\text{Re}-\text{Re}(\text{Cl})_2(\text{PR}_3)_2$



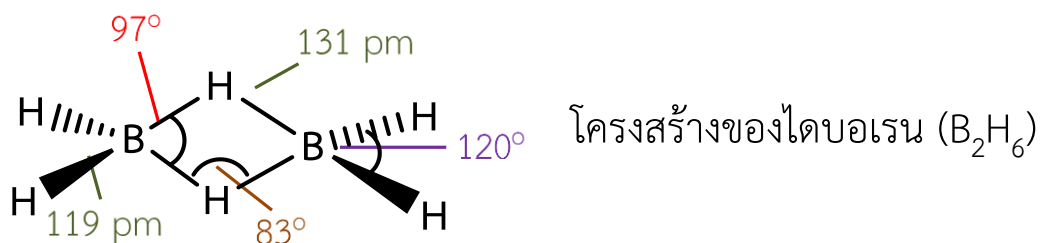
$(\text{Cl})_2(\text{PR}_3)_2\text{Re}-\text{Re}(\text{Cl})_2(\text{PR}_3)_2$	การนับจำนวนอิเล็กตรอน	
	แบบไอออนิก	แบบโควาเลนต์
อิเล็กตรอนของโลหะ	$\text{Re(II)} = 7 - 2 = 5$	$\text{Re (หมู่ VIII B)} = 7$
อิเล็กตรอนจากพันธะโลหะ	$\text{Re}-\text{Re} = 1$	$\text{Re}-\text{Re} = 1$
อิเล็กตรอนจากลิแกนด์ Cl^-	$2 \text{ หมู่} \times 2 \text{ อิเล็กตรอน} = 4$	$2 \text{ หมู่} \times 1 \text{ อิเล็กตรอน} = 2$
อิเล็กตรอนจากลิแกนด์ PR_3	$2 \text{ หมู่} \times 2 \text{ อิเล็กตรอน} = 4$	$2 \text{ หมู่} \times 2 \text{ อิเล็กตรอน} = 4$
รวม	14	14

$(\text{Cl})_2(\text{PR}_3)_2\text{Re}-\text{Re}(\text{Cl})_2(\text{PR}_3)_2$ ไม่เป็นไปตามกฎ 18 อิเล็กตรอน จึงไม่เสถียรและว่องไวต่อปฏิกิริยา

8. Three-center two-electron bond

พันธะ 3 อะตอม 2 อิเล็กตรอน (Three-center two-electron bond, 3c-2e bond)

- เป็นพันธะที่พบในโมเลกุลที่ขาดอิเล็กตรอน $\rightarrow$ electron-deficient chemical bond
- เกิดจาก 3 อะตอมใช้ 2 อิเล็กตรอนร่วมกัน
- มักพบในสารประกอบ hydrides ของ Be, B $\rightarrow$ valence e^- น้อย ไม่สามารถอธิบายการเกิดพันธะตาม octet rule เหมือนโมเลกุลทั่วไปได้
- ตัวอย่างเช่น BH_3 พบได้แต่เป็นรูปที่ไม่เสถียร (เนื่องจากอะตอม B มีอิเล็กตรอนวงนอกเพียง $3 e^-$) จะรวมกันเกิดเป็น B_2H_6 (diborane) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่เสถียรมากกว่า

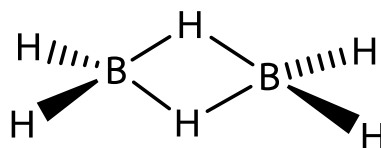


- H สองอะตอมจะทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมระหว่าง B สองอะตอมและมีความยาวพันธะเท่ากับ 131 pm ส่วน H ที่เหลือจะเกิดพันธะกับ B แต่ละอะตอมอย่างอิสระ มีความยาวพันธะเท่ากับ 119 pm

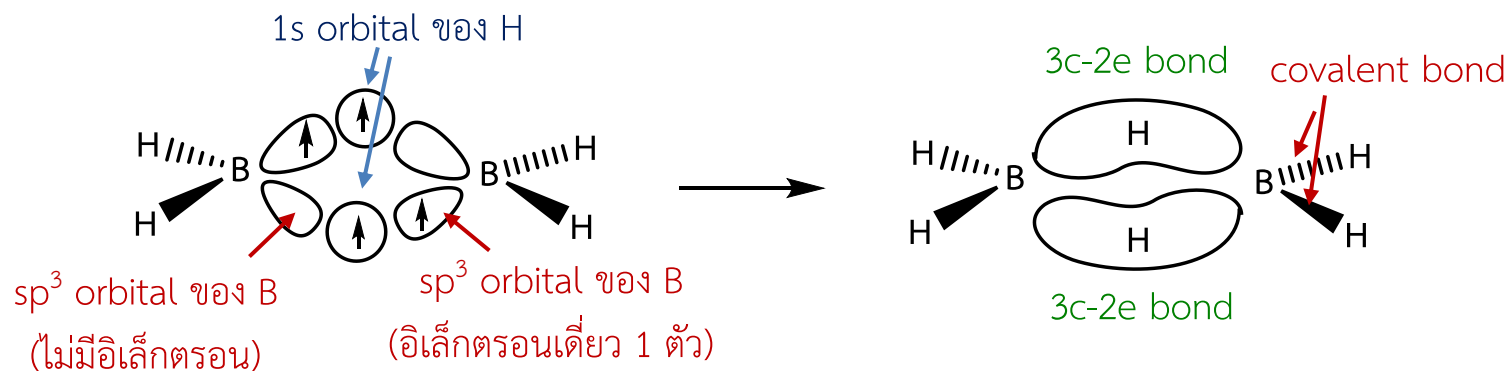
8. Three-center two-electron bond

พันธะ 3 อะตอม 2 อิเล็กตรอน (Three-center two-electron bond, 3c-2e bond)

- การสร้างพันธะที่เป็นสะพานระหว่าง B กับ B ด้วย H จะเป็นพันธะแบบ 3c-2e อิเล็กตรอน 2 อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ระหว่างอะตอม B-H-B ทั้งสองด้าน



diborane (B_2H_6)



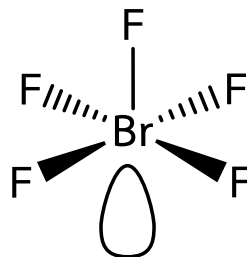
ตัวอย่างเพิ่มเติมท้ายบท

1. จงใช้ทฤษฎี VSEPR ทำนายรูปร่างของ BrF_5

วิธีทำ อะตอมกลางคือ Br มีจำนวนอิเล็กตรอนชั้นนอก เท่ากับ 7 อิเล็กตรอน
 อะตอม F มาเกิดพันธะโดยใช้ 1 อิเล็กตรอน x จำนวน 5 อะตอม เท่ากับ 5 อิเล็กตรอน
 รวมจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมด 12 อิเล็กตรอน

นั่นคือ เป็นอิเล็กตรอนคู่พันธะ 10 อิเล็กตรอน (5 คู่) และอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว 2 อิเล็กตรอน (1 คู่)

ดังนั้น BrF_5 จึงเขียนเป็นสูตรทั่วไปได้เป็น AB_5E มีรูปร่างเป็นพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (Square pyramid)

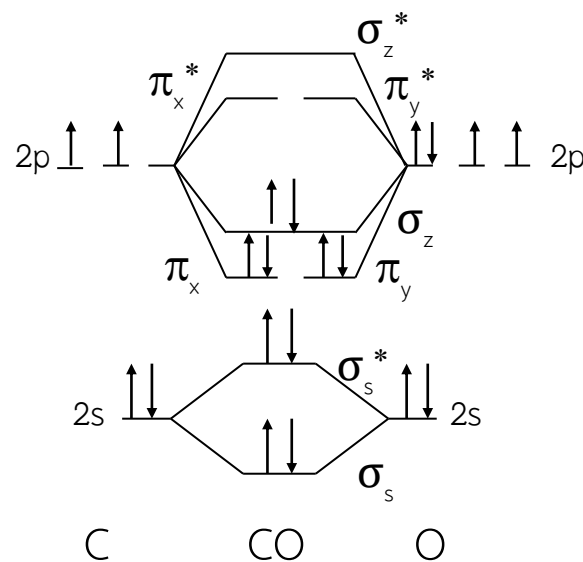


ตัวอย่างเพิ่มเติมท้ายบท

2. จงเขียน MO diagram ของโมเลกุล CO พร้อมหาอันดับพันธะ

วิธีทำ $C = 1s^2 2s^2 2p^2$

$O = 1s^2 2s^2 2p^4$



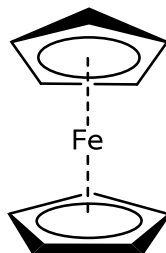
$$\text{อันดับพันธะของ CO} = \frac{8 - 2}{2} = 3$$

นั่นคือ โมเลกุล CO พันธะภายในเป็นพันธะสาม มีโครงสร้างเป็น $C \equiv O$

ตัวอย่างเพิ่มเติมท้ายบท

3. จงหาว่าโมเลกุล $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ มีความเสถียรหรือไม่ ตามกฎ 18 อิเล็กตรอน

วิธีทำ



$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	การนับจำนวนอิเล็กตรอน	
	แบบไอออนิก	แบบโควาเลนต์
อิเล็กตรอนของโลหะ	$\text{Fe(II)} = 8 - 2 = 6$	$\text{Fe (หมู่ VIII B)} = 8$
อิเล็กตรอนจากลิแกนด์ $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$	$2 \text{ หมู่} \times 6 \text{ อิเล็กตรอน} = 12$	$2 \text{ หมู่} \times 5 \text{ อิเล็กตรอน} = 10$
รวม	18	18

ดังนั้น $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ เป็นไปตามกฎ 18 อิเล็กตรอน โมเลกุลมีความเสถียร