

คม 331 เคมีอินทรีย์ 1 ปีการศึกษา 1-2564

พันธะเคมี (Chemical Bondings)

Part II

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

1. Lewis electron dot structure

- ค.ศ. 1875-1946 → 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 ที่ทำให้ → เกิดพันธะมากที่สุดแข็งแรงที่สุด เสถียรที่สุด และเกิดแรงผลักล้นน้อยที่สุด

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

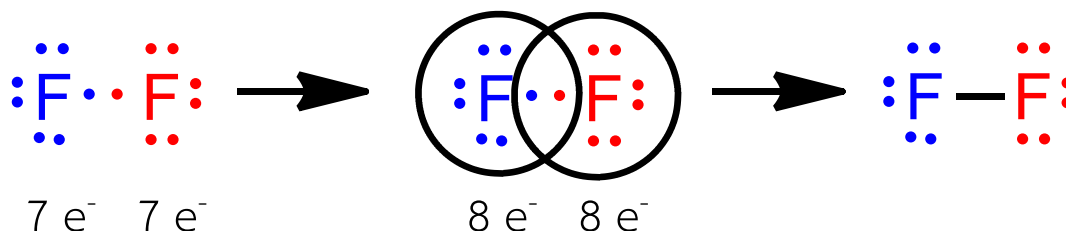
ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

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

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 นำมาพัฒนาร่วมกับการใช้ Lewis electron-dot structure
- ใช้ทำนายรูปร่างโมเลกุลโดยอาศัยการผลักกันทางไฟฟ้าของคู่อิเล็กตรอน e^-
- VSEPR ใช้ทำนายรูปร่างอย่างคร่าวๆ ได้ดี โดยเปรียบเทียบกับ การทดลอง ซึ่งเทคนิคที่ดีที่สุดในการวิเคราะห์โครงสร้างคือ X-ray diffraction

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

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

- อิเล็กตรอนแต่ละคู่เกิดแรงผลักกับอิเล็กตรอนคู่อื่นๆ และจัดโครงสร้าง (geometry) เพื่อให้ตำแหน่งของคู่อิเล็กตรอน e^- อยู่ห่างกันเท่าที่จะเป็นไปได้
- เมื่อเปรียบเทียบแรงผลักระหว่างคู่อิเล็กตรอนแต่ละชนิด พบว่า

lone pair - lone pair > lone pair - bonding pair > bonding pair - bonding pair

- จาก VSEPR \rightarrow กำหนดให้โมเลกุลมีสูตรทั่วไปเป็น AB_mE_n

โดยที่

A = อะตอมกลาง

B = อะตอมหรือกลุ่มอะตอมที่อยู่รอบๆ อะตอมกลาง

E = อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว

จะได้โครงสร้างโมเลกุลแบบต่างๆ ตาม VSEPR model สรุปได้ดังนี้

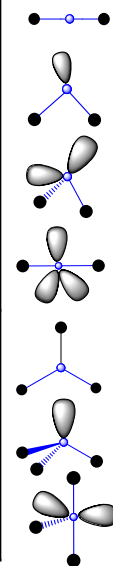
4. ทฤษฎีพันธะเคมี

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



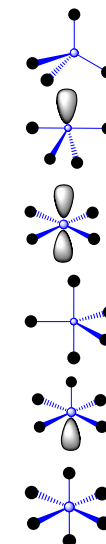
4. ทฤษฎีพันธะเคมี

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



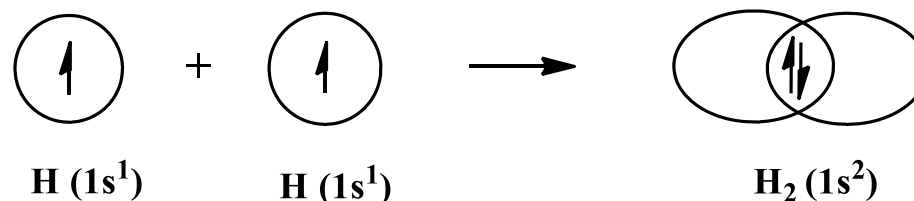
จะเห็นว่าทั้งอิเล็กตรอนชนิด lone pair และ bonding pair มีผลต่อรูปร่างโมเลกุล

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

3. ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์และไฮบริไดเซชัน (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 กันด้วยระยะห่างที่ทำให้พลังงานต่ำสุดและเสถียรสุด (ความยาวพันธะ) → เกิดเป็น hybrid orbital → มีรูปร่างและสมบัติต่างไปจากเดิม และเหมาะสมกับการเกิด covalent bond มากกว่า

- กระบวนการสร้าง hybrid orbital เรียกว่า hybridization

- e^- ที่มาเข้าคู่กันเพื่อเกิดพันธะจะมี spin ตรงข้ามกันเพื่อให้อยู่ใน orbital เดียวกันได้

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

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

Linus Pauling และ J.C. Slater ได้เสนอทฤษฎีพันธะวาเลนซ์ (VBT) เพื่ออธิบายพันธะโคเวเลนต์ โดยกล่าวว่า

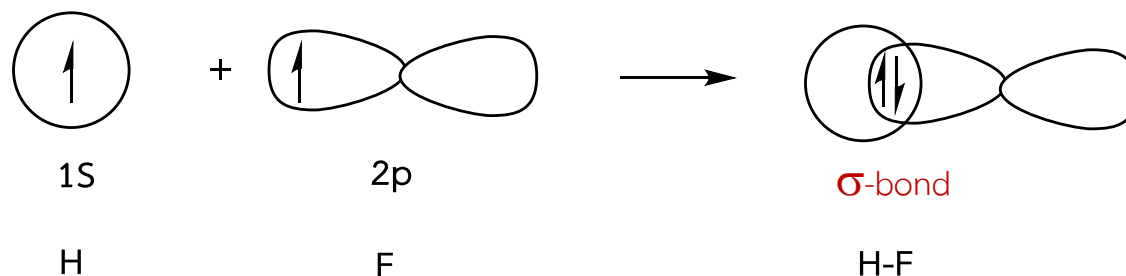
- เมื่ออะตอมเข้ามาใกล้กัน ออร์บิทัลของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวจะมาซ้อนเหลื่อมกัน โดยอิเล็กตรอนเดี่ยวจะเข้าคู่และสปินตรงข้ามกันเพื่อสร้างเป็นพันธะโคเวเลนต์
 - ออร์บิทัลของอะตอมที่ซ้อนเหลื่อมกันได้มาก พันธะที่ได้จะยิ่งเสถียรขึ้น
 - พันธะเดี่ยวเกิดจากการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัล 1 ชุดและใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 1 คู่
- ดังนั้น พันธะคู่และพันธะสาม จะเกิดจากการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัล 2 ชุดและ 3 ชุด ใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 2 คู่ และ 3 คู่ ตามลำดับ

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

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

ตัวอย่างเช่น กรณีของโมเลกุล HF พันธะ H—F เกิดจากการซ้อนเหลื่อมกันระหว่าง 1s orbital ของอะตอม H กับ 2p orbital ของอะตอม F



การซ้อนเหลื่อมกันเพื่อเกิดพันธะโควาเลนต์ในโมเลกุล HF

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

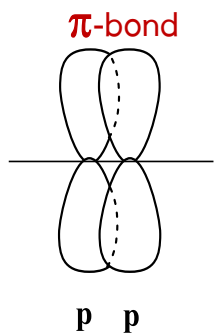
ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

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

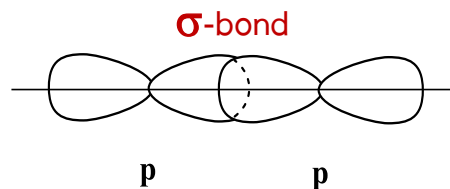
พันธะที่เกิดจากการ overlap ในแนวแกนระหว่างนิวเคลียส เรียกว่า **พันธะซิกมา (σ -bond)** ดังตัวอย่างในโมเลกุล H_2 และ HF ข้างต้น ส่วนการซ้อนเหลื่อมกันระหว่าง p-orbital ของสองอะตอม ทำได้ 2 แบบ คือ

- 1) ซ้อนเหลื่อมตามแนวปลาย (ตามแนวแกนระหว่างนิวเคลียส) จะเกิด**พันธะซิกมา (σ -bond)**
- 2) ซ้อนเหลื่อมตามแนวข้าง (เหนือและใต้แกนระหว่างนิวเคลียส) จะเกิด**พันธะพาย (π -bond)**

พันธะพายมีความแข็งแรงน้อยกว่าพันธะซิกมาเนื่องจากการซ้อนเหลื่อมเกิดได้น้อยกว่า



(ก)



(ข)

การซ้อนเหลื่อมกัน (ก) ตามแนวข้าง และ (ข) ตามแนวปลายของ p-orbitals

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

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

พันธะเดี่ยว (Single bond) ประกอบด้วย σ -bond 1 พันธะ ตัวอย่างเช่น F—F

พันธะคู่ (Double bond) ประกอบด้วย σ -bond 1 พันธะ และ π -bond 1 พันธะ ตัวอย่างเช่น O=O

พันธะสาม (Triple bond) ประกอบด้วย σ -bond 1 พันธะ และ π -bond 2 พันธะ ตัวอย่างเช่น N \equiv N

ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์ (VBT) อธิบายพันธะโควาเลนต์ของโมเลกุลอะตอมคู่ (Diatomic molecule) และโมเลกุลอย่างง่ายดังที่กล่าวมาได้ดี แต่ไม่สามารถอธิบายโมเลกุลอื่น ๆ ได้ ตัวอย่างเช่น โมเลกุล CH₄

CH₄ มีอะตอมกลางคือ C ซึ่งมีโครงแบบอิเล็กตรอน คือ $1s^2 2s^2 2p^2$ หรือ [He]

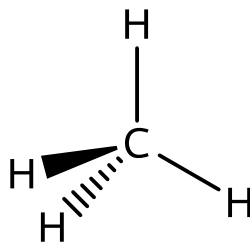
↑↓	↑	↑	
2s	2p		

C มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเพียง 2 ตัว เมื่อนำไปซ้อนเหลื่อมเกิดพันธะควรจะเกิดพันธะโควาเลนต์จำนวน 2 พันธะตามทฤษฎี VBT แต่พบว่า CH₄ มีรูปร่างเป็นทรงสี่หน้า (Tetrahedral) มุมพันธะ 109.5° และพันธะ C—H ทั้ง 4 พันธะ เหมือนกันทุกประการ

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

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



รูปร่างแบบทรงสี่หน้าของ CH_4

การเกิดพันธะในโมเลกุล CH_4 จึงไม่สามารถอธิบายโดยใช้ทฤษฎี VBT ได้ และต้องใช้แนวคิดใหม่ในการอธิบาย คือ **ไฮบริดเซชัน (Hybridization)** ซึ่งเป็นการผสมออร์บิทัลของอะตอมกลางให้เหมาะสมต่อการเกิดพันธะ

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

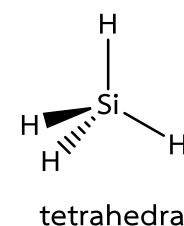
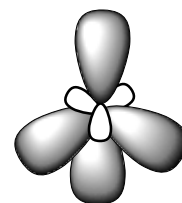
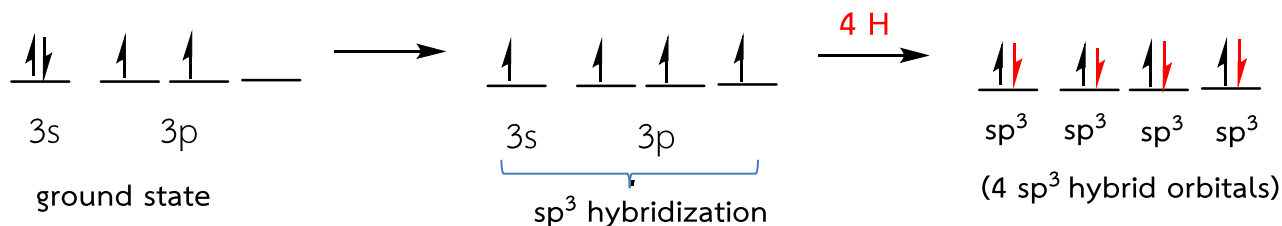
- ชนิดของไฮบริไดเซชัน (hybridization) มีดังนี้

(1) sp^3 hybridization \rightarrow เกิดจากการผสมกันของ s 1 orbital และ p 3 orbitals

s-orbital 1 orbital + p-orbital 3 orbitals \rightarrow sp^3 hybrid orbitals จำนวน 4 orbitals
มีรูปร่างเป็น Tetrahedral (มุมพันธะ 109.5°)

ตัวอย่างสารประกอบที่เกิด sp^3 hybrid orbitals ได้แก่ SiH_4 , $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$

กรณี SiH_4 เป็นสารประกอบโควาเลนต์ โดยมีอะตอมกลางคือ Si จัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น
 $Si = [Ne] 3s^2 3p^2$ จะเกิดไฮบริไดเซชันแบบ sp^3 เพื่อเกิดพันธะโควาเลนต์กับ H 4 อะตอม



4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

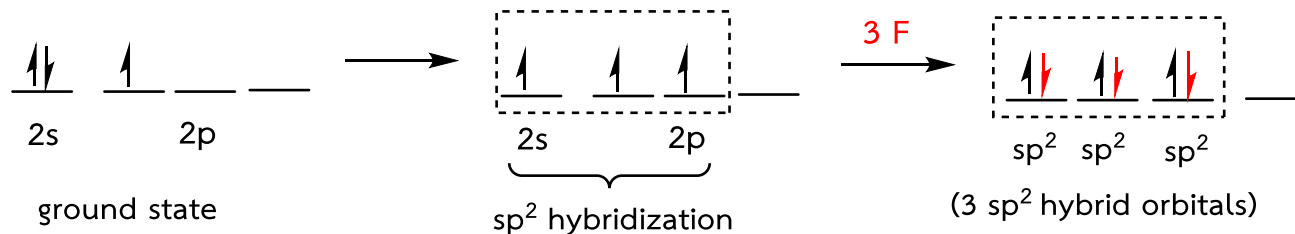
(2) sp^2 hybridization \rightarrow เกิดจากการผสมกันของ s 1 orbital และ p 2 orbitals

s 1 orbital + p 2 orbitals \rightarrow ได้ 3 hybrid orbitals รูปร่างเป็น trigonal planar (มุมพันธะ 120°)

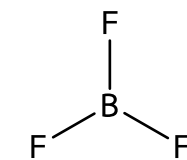
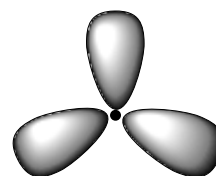
ตัวอย่างสารประกอบที่เกิด sp^2 hybrid orbitals ได้แก่ BF_3 , BCl_3

BF_3 เป็นสารประกอบโควาเลนต์ โดยมีอะตอมกลางคือ B จัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $B = 1s^2 2s^2 2p^1$ จะเกิดไฮบริดไเซชันแบบ sp^2 เพื่อเกิดพันธะโควาเลนต์กับ F 3 อะตอมดังรูป

โครงสร้างโมเลกุล BF_3 จะเป็นสามเหลี่ยมแบนราบ (trigonal planar) ตามทิศทางการวางตัวของ hybrid orbitals



การเกิด sp^2 hybridization ในโมเลกุล BF_3



trigonal planar

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

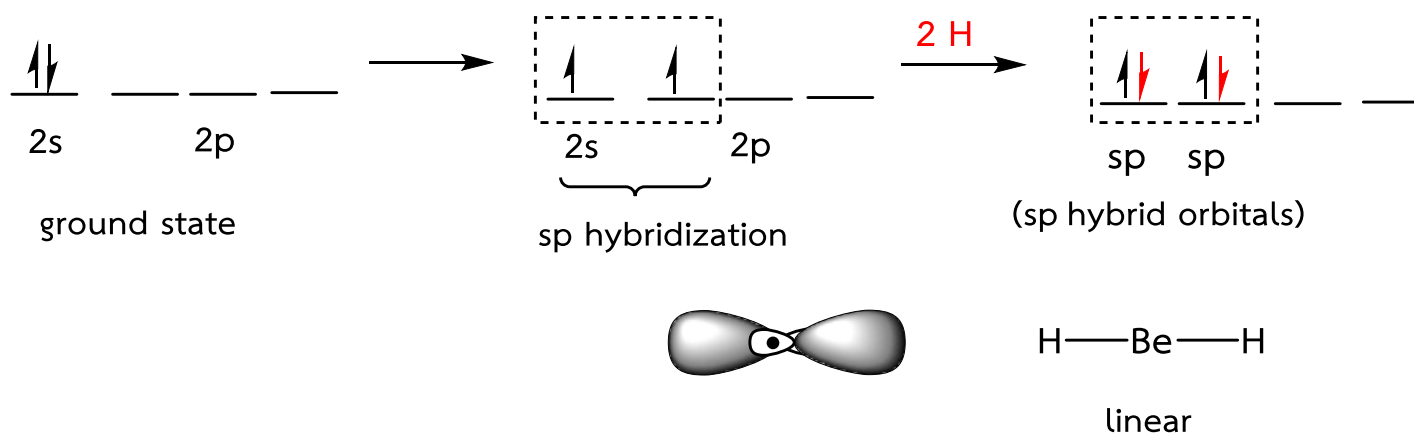
(3) sp hybridization \rightarrow เกิดจากการผสมกันของ s 1 orbital และ p 1 orbital

s 1 orbital + p 1 orbital \rightarrow ได้ 2 hybrid orbitals มีรูปร่างเป็น linear (มุมพันธะ 180°)

ตัวอย่างสารประกอบที่เกิด sp hybrid orbitals ได้แก่ $ZnCl_2$, BeH_2

BeH_2 เป็นสารประกอบโควาเลนต์ โดยมีอะตอมกลางคือ Be จัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $Be = 1s^2 2s^2$ จะเกิดไฮบริดเซชันแบบ sp เพื่อเกิดพันธะโควาเลนต์กับ H 2 อะตอมดังรูป

โครงสร้างโมเลกุล BeH_2 จะเป็นเส้นตรง (linear) ตามทิศทางการวางตัวของ hybrid orbitals



การเกิด sp hybridization ในโมเลกุล BeH_2

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

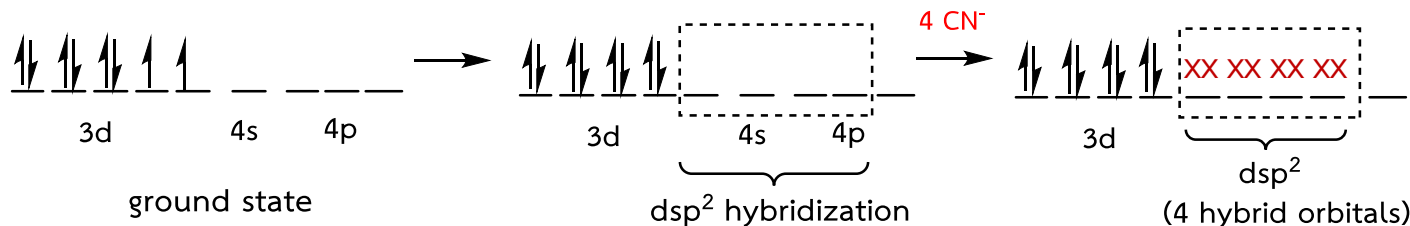
ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

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

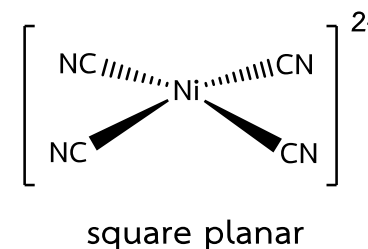
$d_{x^2-y^2}$ (ชั้นใน) 1 orbital + s 1 orbital + p 2 orbitals \rightarrow ได้ 4 hybrid orbitals มีรูปร่างเป็น square planar (มุมพันธะ 90°)

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

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ เป็นสารประกอบที่มีอะตอมกลางคือ Ni^{2+} ซึ่งจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $Ni^{2+} = [Ar] 3d^8$ และเกิดไฮบริดไดเซชันแบบ dsp^2 เพื่อเกิดเป็นออร์บิทัลว่างรับคู่อิเล็กตรอนของลิแกนด์ CN^- ที่มาล้อมรอบทั้ง 4 ไอออน



โครงสร้าง $[Ni(CN)_4]^{2-}$ เป็นจัตุรัสระนาบ (square planar) ตามทิศทางการวางตัวของ hybrid orbitals



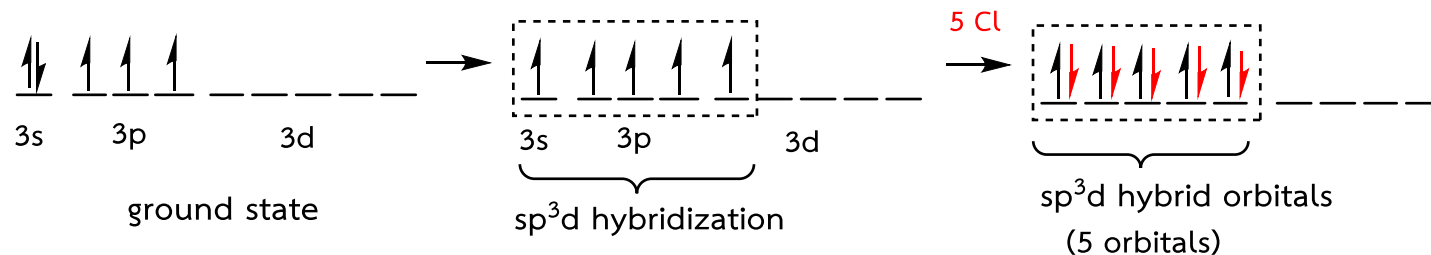
4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

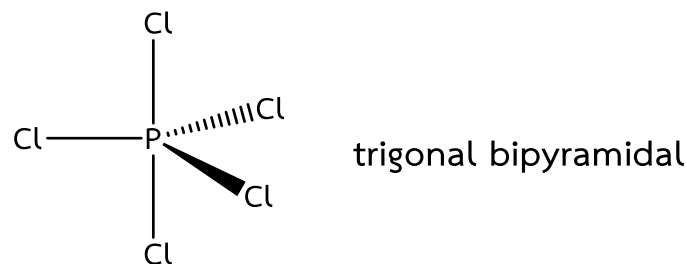
(5) sp^3d hybridization \rightarrow เกิดจากการผสมกันของ s 1 orbital, p 3 orbitals และ d_{z^2} 1 orbital
 s 1 orbital + p 3 orbitals + d_{z^2} 1 orbital \rightarrow ได้ 5 hybrid orbitals มีรูปร่างเป็น trigonal bipyramid (มุมพันธะ 120 และ 90°)

ตัวอย่างสารประกอบที่เกิด sp^3d hybrid orbitals ได้แก่ PCl_5

PCl_5 เป็นสารประกอบโควาเลนต์ โดยมีอะตอมกลางคือ P จัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $P = [Ne] 3s^2 3p^3$ จะเกิดไฮบริดเซชันแบบ sp^3d เพื่อเกิดพันธะโควาเลนต์กับ Cl 5 อะตอม



โครงสร้างโมเลกุล PCl_5 เป็นพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramidal) ตามทิศทางการวางตัวของ hybrid orbitals



4. ทฤษฎีพันธะเคมี

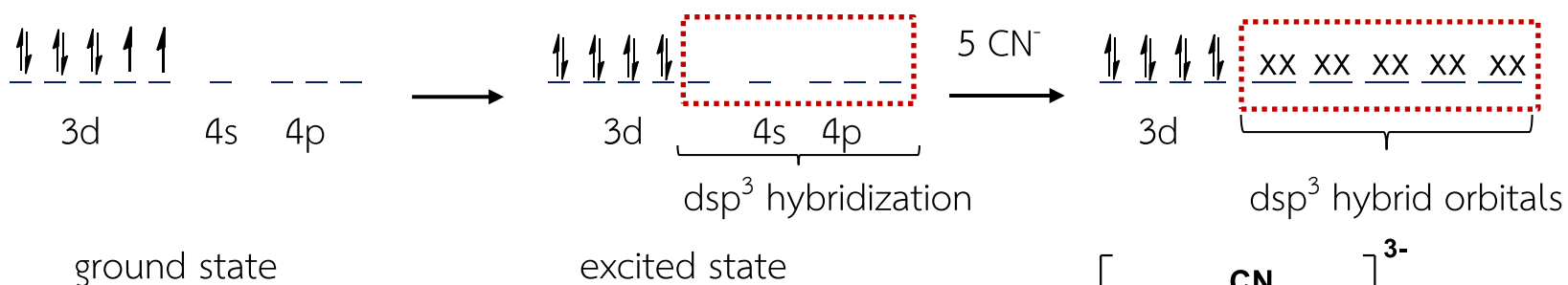
ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

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

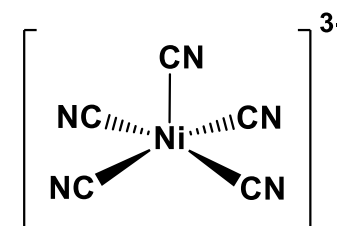
$d_{x^2-y^2}$ (ชั้นใน) 1 orbital + s 1 orbital + p 3 orbitals \rightarrow ได้ 5 hybrid orbitals มีรูปร่างเป็น square pyramid

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

$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{2-}$ เป็นสารประกอบที่มีอะตอมกลางคือ Ni^{2+} จัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $\text{Ni}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^8$ และเกิดไฮบริดไดเซชันแบบ dsp^3 เพื่อเกิดเป็นออร์บิทัลว่างรับคู่อิเล็กตรอนของลิแกนด์ CN^- ที่มาล้อมรอบทั้ง 5 ไอออน



โครงสร้าง $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{2-}$ เป็นพีระมิดฐานจัตุรัส (square pyramid)



4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

(7) d^2sp^3 hybridization \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 มีรูปร่าง
เป็น octahedral (มุมพันธะ 90°)

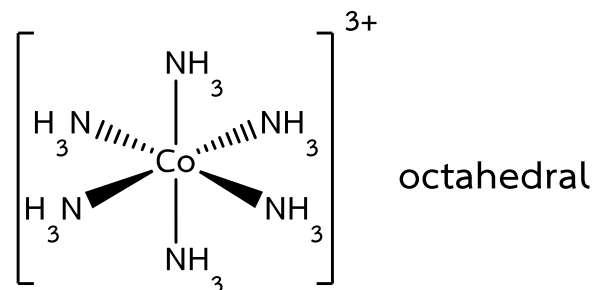
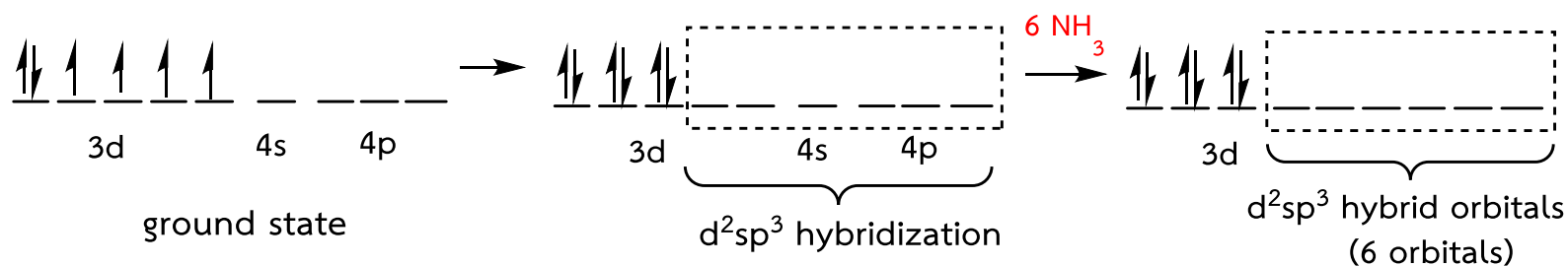
ตัวอย่างสารประกอบที่เกิด d^2sp^3 hybrid orbitals ได้แก่ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ เป็นไอออนเชิงซ้อนชนิดสปินต่ำ (Low-spin complex) มีอะตอมกลางคือ Co^{3+} ซึ่ง
จัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $\text{Co}^{3+} = [\text{Ar}] 3d^6$ และเกิดไฮบริดเซชันแบบ d^2sp^3 เพื่อเกิดเป็นออร์บิทัลว่างสำหรับ
รับคู่อิเล็กตรอนของลิแกนด์ NH_3 ที่มาล้อมรอบทั้ง 6 โมเลกุล

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

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี



การเกิด d^2sp^3 hybridization ในไอออนเชิงซ้อนสปินต่ำ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

4. ทฤษฎีพันธะเคมี

สรุปชนิดของไฮบริดเซชันและตัวอย่างโมเลกุลหรือไอออน

ชนิดของ hybridization	จำนวน hybrid orbitals	รูปร่างโมเลกุล	มุมพันธะ	ตัวอย่าง
sp	2	linear	180°	BeF ₂
sp ²	3	trigonal planar	120°	BF ₃
sp ³	4	tetrahedral	109.5°	SiH ₄
dsp ² *	4	square planar	90°	PdBr ₄ ⁻
sp ³ d	5	trigonal bipyramidal	120°, 90°	PF ₅
sp ³ d ²	6	octahedral	90°	SF ₆
d ² sp ³ *	6	octahedral	90°	FeF ₆ ³⁻

* หมายถึง ไฮบริดเซชันที่เกิดจาก d-orbital ชั้นใน