

บทที่ 9

การเกิดพันธะในคอมเพล็กซ์โลหะทรานซิชัน Bonding in Transition Metal Complexes

ย้อนกลับไปตั้งแต่ปี 1930 ทฤษฎีการเกิดพันธะในคอมเพล็กซ์โลหะทรานซิชันเริ่มตั้งแต่ ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (the valence bond theory) ทฤษฎีสนามผลึก (the crystal field theory) ซึ่งได้แยกไปกล่าวถึงก่อนแล้วในบทที่ 8 และทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัล (the molecular orbital theory) นอกจากนี้ในหนังสือหลายเล่มยังกล่าวถึง ทฤษฎีสนามลิแกนด์ (the ligand field theory) ซึ่งใช้แทนทฤษฎีสนามผลึกที่ยินยอมให้มีอันตรกิริยาโคเวเลนต์เกิดขึ้นด้วย ดังนั้นทฤษฎีสนามลิแกนด์อาจถือได้ว่าเป็นมัธยันตร์ระหว่างทฤษฎีสนามผลึก (แบบจำลองทางไฟฟ้าสถิตย์) และทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัล (แบบจำลองโคเวเลนต์)

ไม่นานมานี้ได้มีการคัดแปรทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัลเป็นวิธีการล้ำกันเชิงมุม (angular overlap method) ซึ่งกล่าวถึงการล้ำกันระหว่าง d-ออร์บิทัลและออร์บิทัลของลิแกนด์ ว่าขึ้นอยู่กับตำแหน่งเชิงมุมของลิแกนด์และระยะทางของโลหะ-ลิแกนด์นั้นคงที่ จากการศึกษาทฤษฎีต่างๆอย่างละเอียดจะพบว่าแม้ว่าจะดูต่างกันแต่ก็มีส่วนที่ร่วมกันอยู่บ้าง สำหรับบทนี้จะกล่าวถึงเฉพาะทฤษฎีพันธะเวเลนซ์และทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัลเท่านั้น

9.1 ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (The Valence Bond Theory)

ทฤษฎีนี้พัฒนามาโดยพอลลิง (Pauling) ปัจจุบันนี้ไม่ค่อยได้ใช้ในการอธิบายคอมเพล็กซ์โลหะทรานซิชันมากนัก แต่ยังคงมีเทอมหรือแนวคิดหลายประการเช่น การประยุกต์วิธีการทางพันธะเวเลนซ์กับโมเลกุลหลายอะตอมที่ยังคงใช้ได้อยู่ นั่นคือ s-,p- และ d-ออร์บิทัลของอะตอมโลหะตัวกลางสามารถเข้าผสม หรือไฮบริไดซ์ (hybridize) กันเกิดเป็นไฮบริดออร์บิทัล (hybrid orbitals) โดยการรวมเชิงเส้น ไฮบริดออร์บิทัลของโลหะทรานซิชันจะต่อว่าง มีการจัดเรียงทิศทางในปริภูมิและมีพลังงานที่เหมาะสมในการที่จะรับอิเล็ก

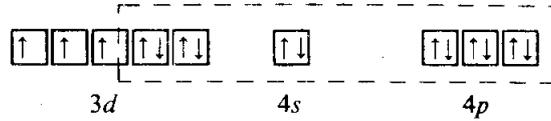
ตรอนคู่จากลิแกนด์เพื่อเกิดเป็นพันธะ σ ตัวอย่างเช่น ถ้าเราต้องการอธิบายออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์ เราจะต้องสามารถเขียนโครงแบบอเล็กตรอนสำหรับอะตอมโลหะหรือไอออนที่แสดง s -, p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2} ออร์บิทัลซึ่งมีพลังงานใกล้เคียงกันได้

ตารางที่ 9.1 แสดงการรวม (combinations) ของออร์บิทัลที่ต้องการในการเกิดไฮบริดเซชันแล้วเกิดเป็นโครงแบบทางเรขาคณิตต่างๆ ในตารางได้รวมเอารูปลูกบาศก์ (cube) ไว้ด้วยเพื่อแสดงว่าโครงแบบนี้ต้องใช้ f -ออร์บิทัลเข้ามารวมด้วย

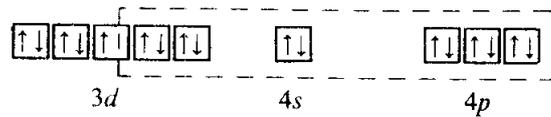
ตารางที่ 9.1 ไฮบริดออร์บิทัลที่เกิดพันธะ (σ) สำหรับโครงสร้างเรขาคณิตบางแบบ

เลขโคออร์ดิเนชัน	รูปร่างเรขาคณิต	ออร์บิทัลที่เกิดไฮบริด	ตัวอย่าง
2	เส้นตรง	s, p_y	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
3	สามเหลี่ยมแบนราบ	s, p_x, p_y	$[\text{HgI}_3]$
4	เตตระฮีดรัล	s, p^3	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
		$d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, s$	MnO_4^-
	จัตุรัสแบนราบ	$d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม	d_{z^2}, s, p^3	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
	พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม	$d_{x^2-y^2}, s, p^3$	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	ออกตะฮีดรัล	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, s, p^3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
	ปริซึมฐานสามเหลี่ยม	d^5, s หรือ d_{xz}, d_{yz}, s, p^3	$\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$
7	พีระมิดคู่ฐานห้าเหลี่ยม	$d_{xy}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, s, p^3$	$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$
	ปริซึมฐานสามเหลี่ยมเติมหมวก	$d_{xy}, d_{xz}, d_{z^2}, s, p^3$	$[\text{NbF}_7]^{2-}$
8	ลูกบาศก์	$s, p^3, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, f_{xyz}$	$[\text{PaF}_8]^{3-}$
	โคเดคะฮีดรอน	$d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, s, p^3$	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$
	แอนติปริซึมฐานสี่เหลี่ยม	$d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, s, p^3$	$[\text{TaF}_8]^{3-}$
9	ปริซึมฐานสามเหลี่ยม	d^5, s, p^3	$[\text{ReH}_9]^{2-}$
	แบบเฟซ-เซนเตอร์		

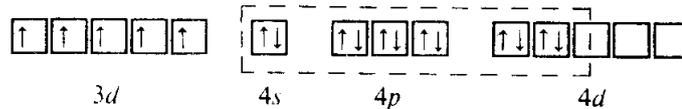
ตัวอย่างการประยุกต์ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์กับออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์ Cr(III) และ Fe(III) Cr^{3+} มีโครงสร้างอิเล็กตรอน $3d^3$ มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 3 ตัวซึ่งจะเข้าไปอยู่ใน d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} ออร์บิทัลซึ่งมีพ้อย์อยู่ระหว่างลิแกนด์ ดังนั้นอิเล็กตรอน 6 คู่จากลิแกนด์จะเข้าไปอยู่ใน $3d_{x^2-y^2}$, $3d_z^2$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$ และ $4p_z$ ดังแสดงข้างล่าง :



แผนภาพข้างบนนี้แทนออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์ของ Cr(III) ทั้งหมด เนื่องจาก 3d-อิเล็กตรอนจะเข้าไปอยู่ในออร์บิทัลที่ต่างกันหมด สำหรับ Fe(III)ซึ่งเป็น d^5 3d-อิเล็กตรอนจะจัดเรียงได้เป็น 2 แบบ คือแบบคอมเพล็กซ์สปิน-ต่ำ เช่น $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ซึ่งเขียนโครงสร้างอิเล็กตรอนได้โดยแผนภาพดังนี้:



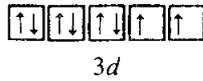
สำหรับออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์สปิน-สูง ได้แก่ $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ หรือ $[FeF_6]^{3-}$ 3d-อิเล็กตรอนทั้งห้าจะเข้าไปอยู่เดี่ยวๆหมดทุกออร์บิทัล และเพื่อที่จะให้เกิดรูปออกตะฮีดรัลได้ อิเล็กตรอนคู่จากลิแกนด์จึงต้องเข้าไปอยู่ใน $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$, $4d_{x^2-y^2}$, $4d_z^2$ ดังนี้:



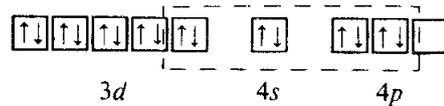
ในกรณีนี้จำเป็นต้องใช้ 4d-ออร์บิทัลซึ่งมีพลังงานสูงกว่า 3d-ออร์บิทัลมาก

คอมเพล็กซ์ Fe(III) แบบแรกเราเรียกได้ว่าเป็นแบบ สปิน-ต่ำ หรือ โคเวเลนต์ หรือ ออร์บิทัลภายใน (inner orbitals) ส่วนแบบที่สองเรียกได้ว่าเป็นแบบ สปิน-สูง หรือ อีออนิก หรือออร์บิทัลภายนอก (outer orbitals) (คำว่าออร์บิทัลภายในและออร์บิทัลภายนอกหมายถึง d-ออร์บิทัลที่ใช้ในการเกิดไฮบริดเซชันนั้นมาจาก 3d- และ 4d-ตามลำดับ)

ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์สามารถอธิบายรูปร่างของโมเลกุลอื่น ๆ ได้ด้วย ตัวอย่างเช่นคอมเพล็กซ์ของ Ni(II) ซึ่งออกเตฮีดรัลคอมเพล็กซ์และเตตระฮีดรัลคอมเพล็กซ์ของ Ni²⁺ (d⁸) เป็นพาราแมกเนติกมีโครงสร้างของไอออน Ni²⁺ เป็นดังนี้ :



และอิเล็กตรอนคู่จากลิแกนด์ทั้งสี่ของเตตระฮีดรัลจะเข้าไปอยู่ใน 4s 4p³ ออร์บิทัล ส่วนของออกเตฮีดรัลทั้งหมดจะเข้าไปอยู่ใน 4s 4p³ 4d² ออร์บิทัลตามลำดับ อย่างไรก็ตามคอมเพล็กซ์จัตุรัสแบนราบของ Ni(II) จะเป็นไดอะแมกเนติก ซึ่งโครงสร้างของอิเล็กตรอนจะเป็นดังนี้ :



ซึ่งอิเล็กตรอนคู่จากลิแกนด์จะเข้าไปอยู่ใน 3d 4s 4p² ไฮบริดออร์บิทัล สำหรับนิกเกิลคาร์บอนิล Ni(CO)₄ เป็นรูปเตตระฮีดรัล ซึ่ง Ni(0) เป็น 3d¹⁰ อิเล็กตรอนคู่จาก CO จะเข้าไปอยู่ใน 4s 4p³ ไฮบริดออร์บิทัล

จะเห็นว่าสารประกอบแบบ Ni(CO)₄ นี้มีประจุลบมากที่นิกเกิลอะตอม พอลลิงได้เสนอว่า ประจุเหล่านี้เป็นผลมาจากการเกิดพันธะซิกมา σ ซึ่งอาจจะหักล้างได้จากการเกิดพันธะ π จาก d_{xy}, d_{yz} และ d_{xz} ออร์บิทัลไปยัง π* แอนติบอนดิงออร์บิทัลของ CO โมเลกุล และการล้ากันระหว่างออร์บิทัลเหล่านี้มีขนาดพอสมควร กรณีเช่นนี้อาจเกิดกับลิแกนด์ที่ d-ออร์บิทัลว่าง เช่น คลอรีน หรือฟอสฟอรัสได้ในทำนองเดียวกัน (ส่วนฟลูออไรด์ น้ำ และแอมโมเนียจะเกิดพันธะกลับ หรือ back-bonding แบบนี้ไม่ได้ เพราะไม่มี d-ออร์บิทัลในชั้นเวเลนซ์ของอะตอมตัวให้) การกระจายประจุกลับเช่นนี้เรียกว่า **หลักการสะเทินอิเล็กตรอน** (electroneutrality principle) : ประจุจะพยายามกระจายออกไปเพื่อที่จะไม่ให้มีอะตอมใดในคอมเพล็กซ์มีประจุลัพธ์ (resultant charge) มากกว่า ±1 อิเล็กตรอน

ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์สามารถอธิบายรูปร่างการจัดเรียง และสมบัติทางแม่เหล็ก แต่ไม่สามารถกล่าวถึงอิเล็กทรอนิกส์สเปกตรา หรือเหตุผลที่เกี่ยวกับความเฉื่อยหรือความว่องไวทางจลนศาสตร์ของออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์ได้ นอกจากนี้ยังไม่สามารถอธิบายได้ว่าทำไมน้ำและเฮไลด์จึงเกิดคอมเพล็กซ์ชนิดสปิน-สูง ขณะที่ไซยาไนด์เกิดคอมเพล็กซ์สปิน-ต่ำ ในการอธิบายสิ่งต่างๆ เหล่านี้เราจำเป็นต้องใช้ทฤษฎีอื่นๆ

9.2 ทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัล (The Molecular Orbital Theory)

จากการพบคอมเพล็กซ์ที่เสถียรซึ่งเกิดจากโลหะและลิแกนด์ที่ไม่มีประจุ (uncharged) ได้ ตัวอย่างเช่น โลหะคาร์บอนิล (metal carbonyls) แสดงว่าการเกิดคอมเพล็กซ์ย่อมต้องมีการเกิดพันธะโคเวเลนต์ หรือแม้แต่คอมเพล็กซ์ที่เป็นอออนก็ตามยังมีหลักฐานว่าพบการไม่จำกัดเฉพาะที่ (delocalization) ของอิเล็กตรอน จากข้อเท็จจริงที่ว่าพลังงานการจับคู่ในคอมเพล็กซ์น้อยกว่าในอออนอิสระ บ่งว่าแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนน้อยกว่า และขนาดที่ยังผล (effective size) ของออร์บิทัลของโลหะที่มีอิเล็กตรอนอยู่นั้นเพิ่มขึ้นเรียกว่า เนฟเฟโลเซติก (nephelauxetic) หรือ ผลจากการแผ่ขยายกลุ่มอิเล็กตรอน (electron cloud expanding effect) นอกจากนี้การพิสูจน์ว่ามีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันโดยตรงยังสามารถทำได้จากอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (electron spin resonance spectroscopy) ด้วย

การประยุกต์ทางทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัลกับคอมเพล็กซ์โลหะทรานซิชันก็ยังเน้นวิธีการของ LCAO เหมือนสารประกอบทั่วไป จึงขอให้ทบทวนเนื้อหาในบทที่ 4 อีกครั้งหนึ่ง

9.2.1 ออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์

พันธะ σ : แผนภาพ MO เฉพาะพันธะ σ สำหรับออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์ต่างๆ ไปได้แสดงไว้แล้วในบทที่ 4 (รูปที่ 4.22) คงยังจำกันได้ว่าอะตอมออร์บิทัลของอะตอมกลางแปลงได้ดังนี้ คือ $s \rightarrow A_{1g}$; $p_x, p_y, p_z \rightarrow T_{1u}$

$d_z^2, d_{x^2-y^2} \rightarrow E_g$; และ $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} \rightarrow T_{2g}$ ส่วน SALC's ทั้งหมดของลิแกนด์ออร์บิทัลจะเป็น a_{1g}, t_{1u} และ e_g ดังแสดงในรูปที่ 9.1

รูปแบบที่ได้ในออร์บิทัลแล้วของออร์บิทัลของกลุ่มลิแกนด์เหล่านี้คือ :

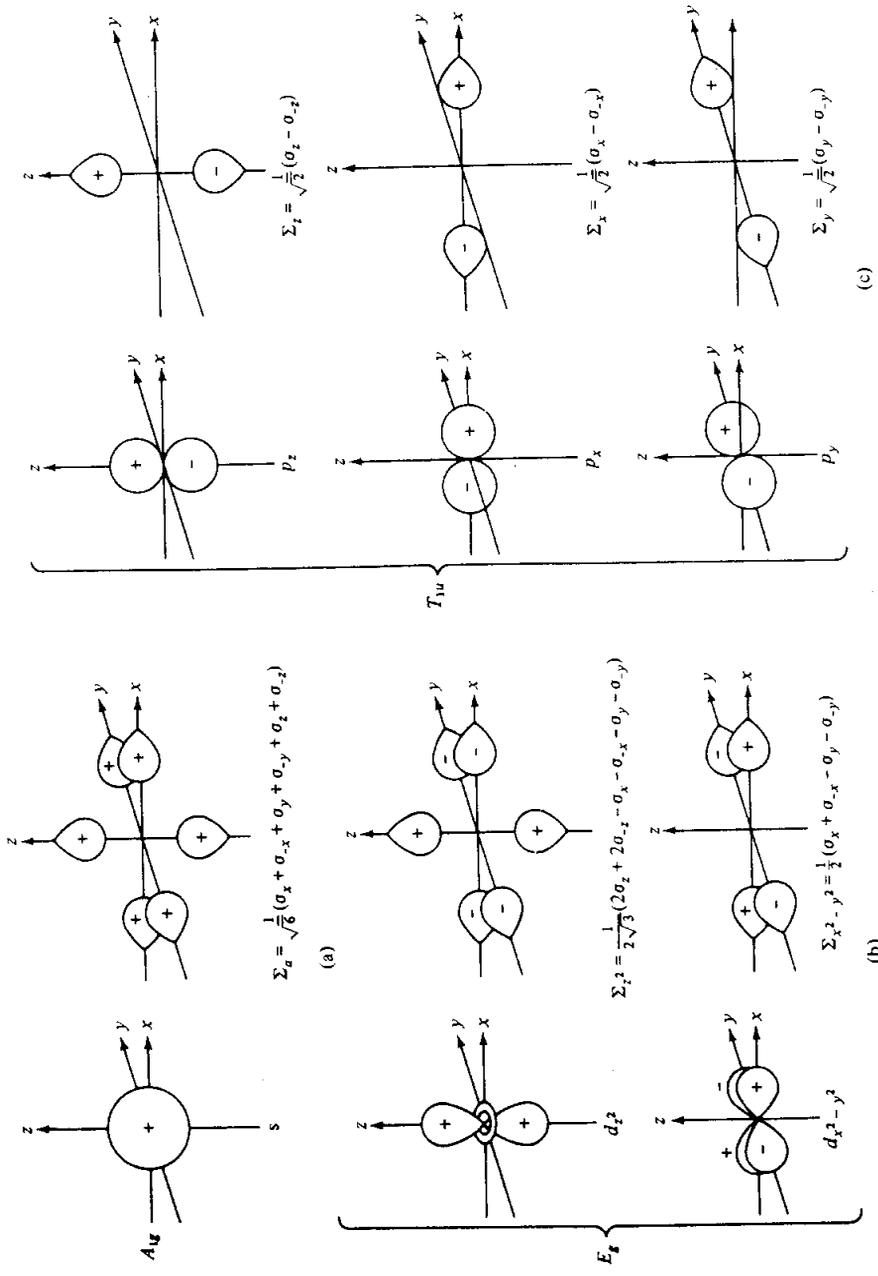
$$\begin{aligned}
 a_{1g} &\equiv \Sigma_a = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z}) \\
 t_{1u} &\begin{cases} \Sigma_z = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_z - \sigma_{-z}) \\ \Sigma_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_x - \sigma_{-x}) \\ \Sigma_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_y - \sigma_{-y}) \end{cases} \\
 e_g &\begin{cases} \Sigma_{z^2} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_z + 2\sigma_{-z} - \sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y}) \\ \Sigma_{x^2-y^2} = \frac{1}{2}(\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y}) \end{cases}
 \end{aligned}$$

ซึ่งจะจับคู่กับออร์บิทัลของโลหะซึ่งมีสมมาตรเหมือนกันได้แก่ s คือ A_{1g} ; p_x, p_y, p_z คือ T_{1u} และ $d_z^2, d_{x^2-y^2}$ คือ E_g ส่วน d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} คือ T_{2g} นั่นจะเป็นนอนบอนดิงออร์บิทัล ไม่เกิดพันธะ รูปที่ 9.2 แสดงแผนภาพโมเลกุลาร์ออร์บิทัล สำหรับออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

ข้อสรุปที่สำคัญจากแผนภาพดังกล่าวมีดังนี้:

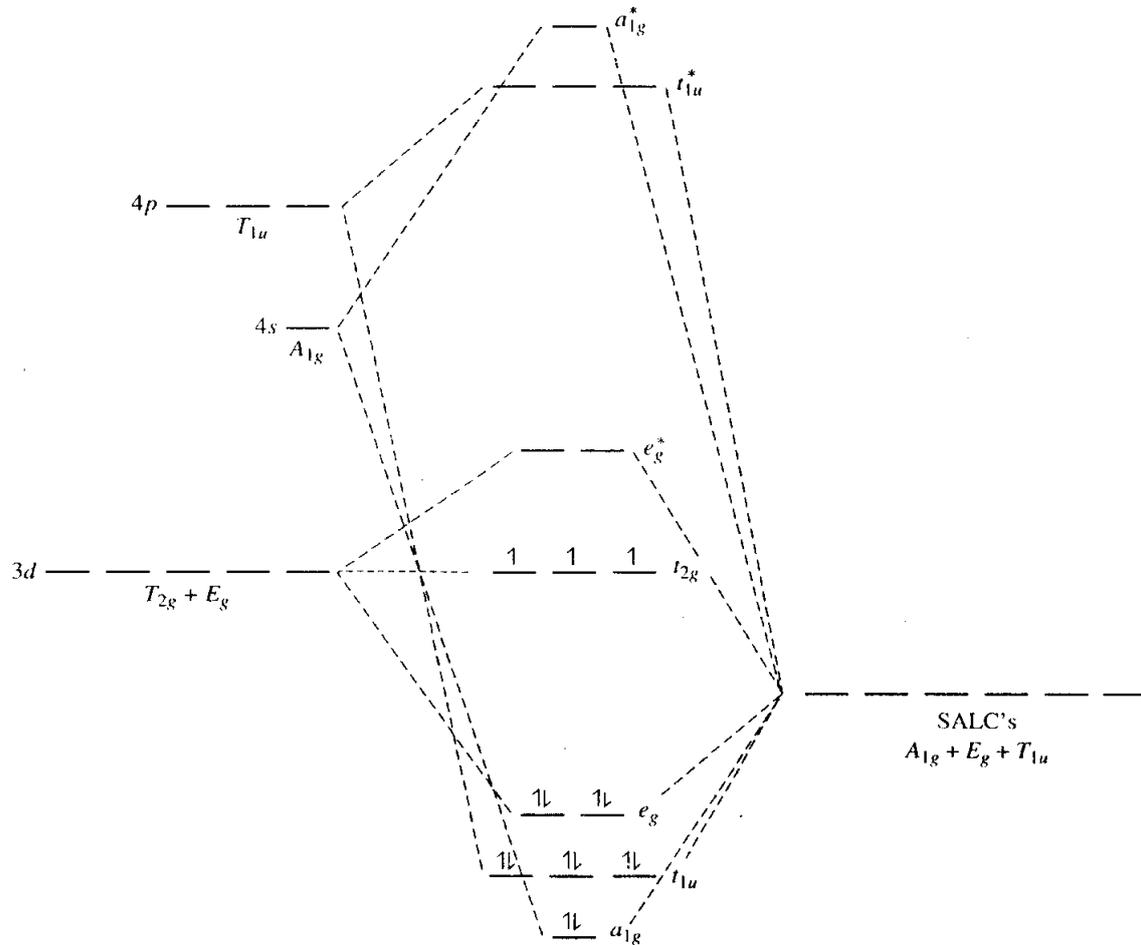
1. การลำกันแบบซิกมา σ เกี่ยวข้องกับ s- 1 ออร์บิทัล p- 3 ออร์บิทัล และ d-2 ออร์บิทัล ทั้ง 6 โมเลกุลาร์ออร์บิทัลได้รับอิเล็กตรอนคู่จากลิแกนด์ ซึ่งโดยนัยนี้สอดคล้องกับ sp^3d^2 ไฮบริไดเซชัน สำหรับ $d_{x^2-y^2}$ และ d_z^2 ออร์บิทัลลำกับ SALC's ชนิด $-\sigma$ ได้ โมเลกุลาร์ออร์บิทัล มีสมมาตรแบบ e_g

2. เนื่องจาก $\text{Cr}^{3+} = d^3$ จึงมีอิเล็กตรอนเดี่ยว 3 ตัว อยู่ในนอนบอนดิงออร์บิทัลของโลหะ ซึ่งมีพลังงานเท่ากันและมีสมมาตรเป็น t_{2g} นั่นคือ d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} ออร์บิทัลซึ่งอยู่ระหว่างแกน จึงไม่ลำกับกลุ่มออร์บิทัลของลิแกนด์ (SALC's) ความเป็นพาราแมกเนติก



รูปที่ 9.1 กลุ่มออร์บิทัลของลิแกนด์ (Ligand Group Orbitals) ที่ได้จาก SALC'S และการจับคู่อะตอมมิกออร์บิทัล (AO's) ซึ่งมีสมมาตรเหมือนกันในคอมเพล็กซ์ออกตะฮีดรัล

สามารถพิสูจน์ได้จริงจากการทดลอง (ในกรณี d^4-d^7 การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบสปิน-สูง สปิน-ต่ำ ก็แสดงให้เห็นในระดับ $t_{2g} - e_g^*$ นี้)

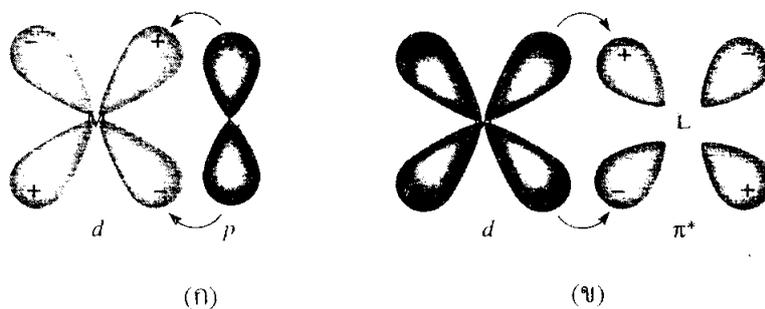


รูปที่ 9.2 แผนภาพโมเลกุลาร์ออร์บิทัล (molecular orbital diagram) สำหรับออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

3. อิเล็กตรอนที่สามารถบรรจุได้เต็มในบอนดิงและนอนบอนดิงออร์บิทัลทั้งหมดเท่ากับ 18 อย่างไรก็ตามเนื่องจาก t_{2g} ออร์บิทัลเป็นนอนบอนดิง ดังนั้นจำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดพันธะมากที่สุดมีได้เท่ากับ 12 เท่านั้น (เท่ากับ 6 พันธะ)

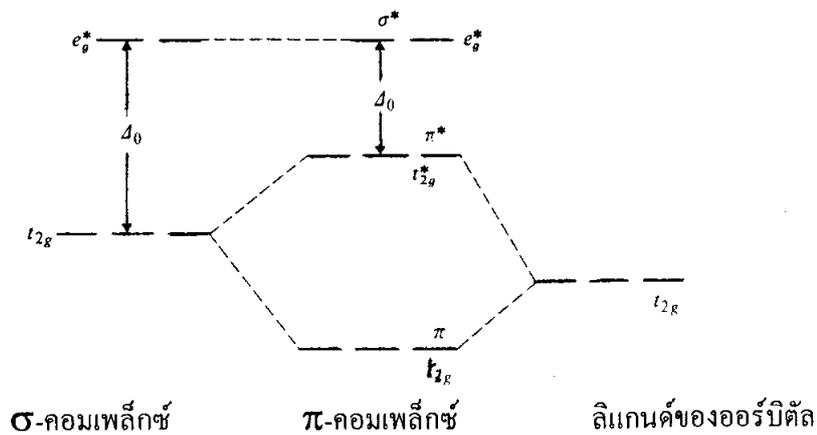
4. MO's ที่ได้จาก 3d-ออร์บิทัลของโลหะนั้นมีความสัมพันธ์ทั้งพลังงานสัมพัทธ์และการบรรจุอิเล็กตรอนกับแผนภาพของ CFT (พิจารณาแผนภาพส่วนที่เป็น HOMO/LUMO ของรูปที่ 9.2) ช่องว่างของพลังงาน $t_{2g} - e_g^*$ เท่ากับ $\Delta_0 \equiv 10Dq$ ในทอมของ CFT และสะท้อนให้เห็นถึงความแข็งแรงของพันธะที่เกิดจาก d-ออร์บิทัล

พันธะ π : ในกรณีของ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ นี้อันตรกิริยาชนิด π เป็นไปไม่ได้เพราะหลังจากการเกิดพันธะ σ ($\text{N} \rightarrow \text{Cr}$) ทั้ง 6 แล้ว ตัวให้ N นั้นโคออร์ดิเนตเต็มที่แล้ว แต่สำหรับคอมเพล็กซ์ตัวอื่นๆบางตัวสามารถเกิดพันธะ π ได้ โดยเกิดกับ t_{2g} ออร์บิทัลได้ 2 แบบดังนี้ คือแบบแรก ลิแกนด์ SALC's มีอิเล็กตรอนเต็มและมีพลังงานต่ำกว่า t_{2g} ของ d-ออร์บิทัล จึงมีการถ่ายโอนความหนาแน่นอิเล็กตรอน π จากลิแกนด์ \rightarrow โลหะ ดังรูปที่ 9.3 (ก) เกิด π -บอนดิง และ π^* -แอนติบอนดิง MO's ซึ่งแบบหลังมีอัตรลักษณ์คล้ายกับโลหะ

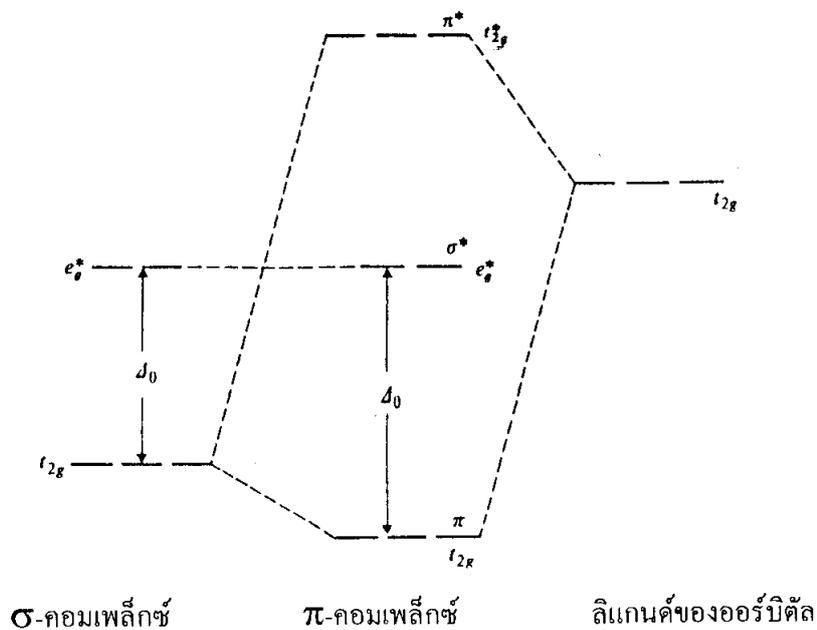


รูปที่ 9.3 อันตรกิริยาชนิด π ของโลหะ-ลิแกนด์ 2 แบบ
 (ก) ลิแกนด์ \rightarrow โลหะ (ข) โลหะ \rightarrow ลิแกนด์ (การเกิดพันธะกลับ)

และผลที่จะเกิดขึ้นก็คือค่า Δ_0 จะลดลง ดังรูปที่ 9.4 โดยทั่วไป เบส ซึ่งมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวที่อะตอมตัวให้มากกว่า 1 คู่ จะเป็น ลิแกนด์ตัวให้แบบ- π (π -donor ligand) ตัวอย่างได้แก่ X^- H_2O OH^- และ NH_2^-



รูปที่ 9.4 แผนภาพระดับพลังงานแสดงอันตรกิริยาของ t_{2g} -ออร์บิทัล กับออร์บิทัลของลิแกนด์ที่มีระดับพลังงานต่ำ ทำให้ค่า Δ_0 ลดลง



รูปที่ 9.5 แผนภาพระดับพลังงานแสดงอันตรกิริยาของ t_{2g} -ออร์บิทัล กับออร์บิทัลที่ว่างของลิแกนด์ซึ่งมีพลังงานสูงกว่า ทำให้ค่า Δ_0 เพิ่มขึ้น

การเกิดพันธะ π แบบที่สอง ตัวอย่างได้แก่ $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ซึ่ง LUMO's ของ CO (π^* - 2 ออร์บิทัล) สามารถเกิดอันตรกิริยาแบบข้าง-ต่อ-ข้าง กับ t_{2g} ของโลหะได้ ดังรูปที่ 9.3 (ข) และเนื่องจาก π^* - ออร์บิทัลนั้นว่าง จึงมีการถ่ายโอนความหนาแน่นอิเล็กตรอน π จากโลหะ \rightarrow ลิแกนด์ หรือเรียกว่า *การเกิดพันธะกลับ* (back-bonding) CO และเบสอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง เช่น CN^- NO และ PH_3 กับอนุพันธ์ต่างๆ ซึ่งใช้ 3d-ออร์บิทัลที่ว่างรับ π -อิเล็กตรอนนอกเหนือจาก π^* ออร์บิทัล ต่างก็เป็น *ลิแกนด์ตัวรับแบบ- π* (π -acceptor ligands) เนื่องจากแอนติบอนดิงลิแกนด์ออร์บิทัลนี้มีพลังงานสูงกว่าระดับ t_{2g} ของโลหะ ดังนั้น π -บอนดิง MO's ที่เกิดขึ้นจึงมีอัตลักษณ์คล้ายโลหะ และผลที่เกิดขึ้นก็คือค่า Δ_0 จะเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 9.5

การเกิดพันธะกลับจะลดการถ่ายโอนประจุลบจากลิแกนด์ \rightarrow โลหะ โดยเฉพาะสำหรับโลหะซึ่งมีสถานะออกซิเดชันต่ำเช่น Cr^0

9.2.2 อนุกรมสเปกโทรเคมี

เราได้กล่าวถึงอนุกรมสเปกโทรเคมีมาแล้วในบทที่ 8 ซึ่งเจอร์เกนเซนได้ใช้ข้อมูลทางสเปกโทรเคมีหา *ค่าทางปริมาณ*ของอนุกรมนี้ โดยวิธีของเขาอ้างอิงหลักฐานเบื้องต้นที่ว่า พารามิเตอร์ Δ_0 ใน CFT นั้นเป็น ผลคูณ (product) ของการมีส่วนร่วมทั้งของลิแกนด์และโลหะ (โดยใช้สัญลักษณ์ f และ g ตามลำดับ) นั่นคือ :

$$\Delta_0 (\text{cm}^{-1}) = 10^3 \cdot f \cdot g \quad (9.1)$$

สำหรับ H_2O ค่าคงที่ของลิแกนด์ที่ถูกลอนอร์มัลไลซ์ให้ $f = 1.00$ ค่าที่เจอร์เกนเซนทำไว้แสดงในตารางที่ 9.2

ในกรณีสำหรับ เซตของลิแกนด์ผสม (ไม่เหมือนกัน) จะใช้ความสัมพันธ์ที่เรียกว่า *กฎของสิ่งแวดล้อมเฉลี่ย* (the law of average environment) ซึ่งกล่าวว่าค่าพลังงานการแยก Δ_0 สำหรับลิแกนด์ผสมจะหาได้จาก การเฉลี่ยน้ำหนักของคอมเพล็กซ์ซึ่งมีลิแกนด์ชนิดเดียว ตัวอย่างเช่น จากตารางที่ 9.2 ค่า Δ_0 สำหรับ $[\text{NiF}_6]^{4-}$ เท่ากับ 7830 cm^{-1} และ

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ เท่ากับ 8700 cm^{-1} จากกฎของสิ่งแวดล้อมเฉลี่ยทำนายได้ว่า Δ_0 สำหรับ $[\text{NiF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ ควรเป็น 8120 cm^{-1}

ตารางที่ 9.2 ค่าคงที่ f และ g ของเจอร์เกนเซนสำหรับใช้ในสมการที่ (9.1)

ลิแกนด์	f	ลิแกนด์	f	โลหะ	g	โลหะ	g
Br ⁻	0.72	NC ⁻	1.15	Mn ^{II}	8.0	Mo ^{III}	24.6
SCN ⁻	0.75	MeNH ₂	1.17	Ni ^{II}	8.7	Rh ^{III}	27.0
Cl ⁻	0.78	MeCN	1.22	Co ^{II}	9.0	Tc ^{IV}	30.0
N ₃ ⁻	0.83	py	1.23	V ^{II}	12.0	Ir ^{III}	32.0
F ⁻	0.9	NH ₃	1.25	Fe ^{III}	14.0	Pt ^{IV}	36.0
Me ₂ SO	0.91	en	1.28	Cr ^{III}	17.4		
EtOH	0.97	NH ₂ OH	1.30	Co ^{III}	18.2		
H ₂ O	1.00	CN ⁻	1.7	Ru ^{II}	20.0		
NCS ⁻	1.02			Mn ^{IV}	23.0		

หมายเหตุ : ค่า f ในที่นี้สำหรับเมื่อลิแกนด์ตัวเดียวกันล้อมรอบ 6 ตัว [ML₆]

จากสมการที่ (9.1) ทำนายค่า Δ_0 สำหรับ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ได้เท่ากับ $21,750 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าจริงๆ คือ $21,500 \text{ cm}^{-1}$ อย่างไรก็ตามความถูกต้อง (accuracy) ของวิธีนี้ก็แปรไปได้ เช่นคอมเพล็กซ์คาร์บอนิลและไซยาไนด์ มีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนแปลงไป ทั้งนี้เนื่องจากขนาดของการเกิดพันธะกลับนั้นแปรตามชนิดของโลหะ เป็นที่น่าสนใจว่าอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (IR spectroscopy) ก็สามารถใช้ตรวจสอบการเกิดพันธะ π ในคอมเพล็กซ์ได้โดยใช้ข้อมูลจาก IR ซึ่งเราจะไม่กล่าวถึงในที่นี้

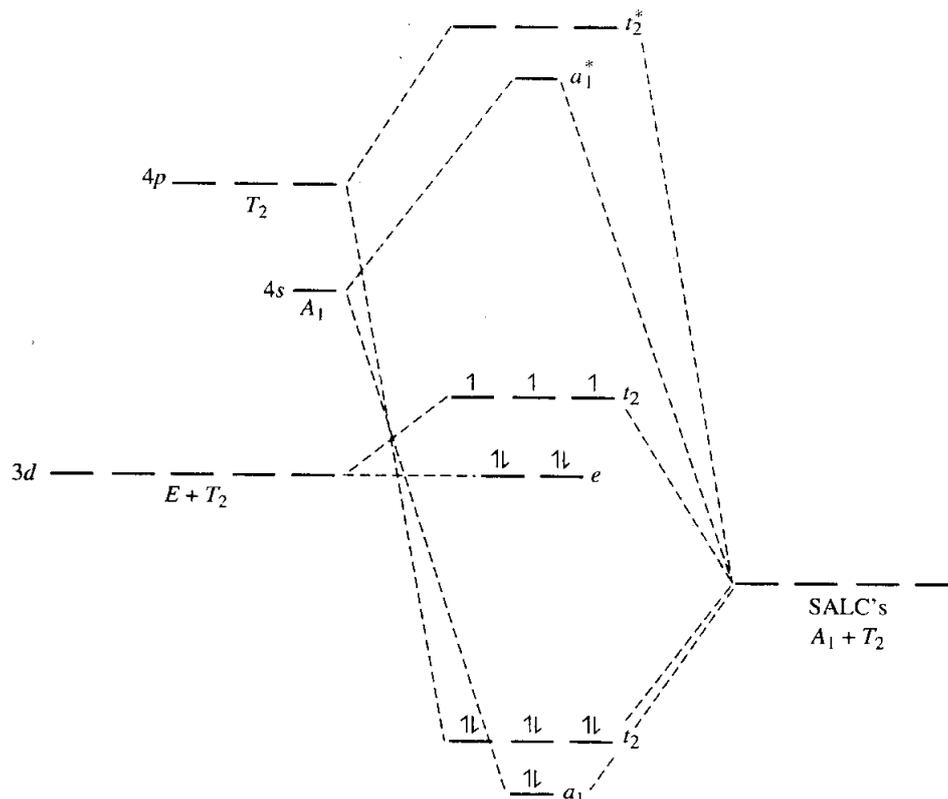
9.2.3 เตตระฮีดรัลคอมเพล็กซ์

เราจะใช้คอมเพล็กซ์ $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ เพื่อแสดงแผนภาพโมเลกุลาร์ออร์บิทัลสำหรับเตตระฮีดรัลคอมเพล็กซ์ จากตารางอัตรลักษณ์ T_d (ในภาคผนวก) และวิธีการที่ใช้

ในบทที่ 3 และบทที่ 4 จะพบว่าตัวแทนแบบลดทอนได้สำหรับ SALC's แบบ σ เป็นดังนี้

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_{SALC}	4	1	0	0	2

ซึ่งลดทอนได้เป็น $A_1 + T_2$ สำหรับออร์บิทัลของโลหะซึ่งมีสมมาตรที่เหมาะสมจะเกิดการ
 ล้ำกัน ได้แก่ $4s \equiv A_1$ และชุดใดชุดหนึ่งระหว่างเซตย่อย $4p_{x,y,z}$ หรือ $3d_{xy,yz,xz}$ ซึ่ง
 แปลงเป็น T_2 นั่นคือไฮบริดเซชันอาจเกิดขึ้นได้ทั้ง sp^3 หรือ sd^3 (จากทฤษฎีกลุ่มโมเลกุล
 ลาร์ออร์บิทัลจะต้องมีสมมาตร T_2 จากทั้ง p- หรือ d- ออร์บิทัลของโลหะ) ระดับพลังงานที่
 ได้แสดงในรูปที่ 9.6



รูปที่ 9.6 แผนภาพโมเลกุลาร์ออร์บิทัลสำหรับเตตระฮีดรัล $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ พิจารณาเฉพาะ อัตรกิริยา σ

โครงสร้างที่มักจะเกิดเตตระฮีดรัลคอมเพล็กซ์ได้แก่ d^0 d^2 d^7 และ d^{10} ลองพิจารณาว่าเหตุใดจึงเป็นเช่นนี้ ในเตตระฮีดรัลมีพันธะ σ 4 พันธะ โดยที่ไม่เกี่ยวข้องกับ d-อเล็กตรอน โครงแบบ d^0 พบว่าอเล็กตรอนบรรจุอยู่ในบอนดิงโมเลกุลาร์ออร์บิทัลเท่านั้น d^2 และ d^7 จะได้อเล็กตรอนบรรจุอยู่เดี่ยวและเป็นคู่ในนอนบอนดิง e สำหรับ d^{10} ทั้งบอนดิงและนอนบอนดิงโมเลกุลาร์ออร์บิทัลบรรจุอยู่เต็มหมด

การเกิดพันธะ π ของ M-L ในเตตระฮีดรัลคอมเพล็กซ์มีหลายตัว แต่เราจะไม่กล่าวถึงในที่นี้ อย่างไรก็ตามหลักการพื้นฐานก็เหมือนกับของออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์ และผลสุดท้ายไม่ได้เปลี่ยนแปลงแผนภาพ MO ซึ่งคุณภาพอย่างมีนัยสำคัญ

9.3 การเปรียบเทียบทฤษฎีต่างๆ

VBT-CFT ใน VBT จะเห็นว่าการใช้ AO's ของ d-ออร์บิทัลเกิดคอมเพล็กซ์ออร์บิทัลภายใน คือ $d^2 sp^3$ ไฮบริไดเซชันแล้ว d-ออร์บิทัลที่เหลือทั้งสาม คือ d_{xy} d_{yz} d_{xz} นั้นยังคงเป็นนอนบอนดิงและบรรจุอเล็กตรอนจากโลหะที่อยู่ในลักษณะสปิน-ต่ำหรือ สปิน-คู่ เช่นเดียวกับใน CFT ซึ่งอเล็กตรอนจากโลหะจะบรรจุอยู่ใน e_g นอนบอนดิง และมีพลังงานต่ำกว่า e_g เซต ในทำนองเดียวกับคอมเพล็กซ์ออร์บิทัลภายนอก คือ $sp^3 d^2$ - ไฮบริไดเซชัน การบรรจุอเล็กตรอนก็มีลักษณะเป็นสปิน-สูง หรือสปิน-เดี่ยว เช่นเดียวกับของ CFT ซึ่งกระจายอยู่ใน t_{2g} และ e_g เซต

จุดที่สำคัญอีกจุดหนึ่งที่ทำให้ VBT ต่างกับ CFT ก็คือ ใน VBT พันธะ โลหะ-ลิแกนด์ในคอมเพล็กซ์มีแต่โคเวเลนต์ เนื่องจากมีการให้อเล็กตรอนจากลิแกนด์ไปยังออร์บิทัลของโลหะ ในทางตรงกันข้าม CFT ไม่ได้พิจารณาการเกิดพันธะโคเวเลนต์ในคอมเพล็กซ์ แต่พิจารณาอันตรกิริยาทางไฟฟ้าสถิตย์ระหว่างอออนโลหะประจุและประจุลบบางส่วนที่มีอยู่บนลิแกนด์ ใน CFT บริสุทธิ์ไม่ได้กำหนดให้อเล็กตรอนจากลิแกนด์เข้าไปยังออร์บิทัลของโลหะ

CFT-MOT · สิ่งเหมือนคือ :

(i) มาจากแผนภาพระดับพลังงานของ MOT สำหรับออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์ การแยกของระดับพลังงานระหว่าง t_{2g} และ e_g^* จะเหมือนกับการแยกของ t_{2g} และ e_g เซตใน CFT

(ii) มองในแง่ของคอมเพล็กซ์สปิน-สูง และสปิน-ต่ำ ความแตกต่างของสมบัติแม่เหล็กและค่าของ Δ_0 จะเหมือนกันทั้งสองทฤษฎี

สิ่งที่แตกต่างคือ :

(i) แบบ (mode) ของการเกิดพันธะในคอมเพล็กซ์ CFT พิจารณาว่าอันตรกิริยาของโลหะ-ลิแกนด์ในคอมเพล็กซ์เกิดจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ระหว่างแคตไอออนโลหะและลิแกนด์ ขณะที่ MOT กล่าวว่าอันตรกิริยาของโลหะ-ลิแกนด์นั้นเกิดจากการล้ำกัน (overlap) ของลิแกนด์และโลหะออร์บิทัล

(ii) ออร์บิทัลที่ใช้ในการเกิดพันธะ CFT พุดถึงเฉพาะ d-ออร์บิทัลของอิกอนโลหะเท่านั้น และไม่สนใจพฤติกรรมของออร์บิทัลอื่นๆ ของโลหะ เช่น s, p_x , p_y และ p_z ออร์บิทัล รวมทั้งลิแกนด์ออร์บิทัลชนิด σ - และ π - ขณะที่ MOT จะพิจารณาถึงออร์บิทัลทั้งหมดของอิกอนโลหะรวมทั้ง σ - และ π -ออร์บิทัลของลิแกนด์ด้วย

(iii) สาเหตุของการแยกของ d-ออร์บิทัล ทั้งสองทฤษฎียอมรับว่ามีการแยก (splitting) ของ 3d-ออร์บิทัลของโลหะเมื่อเกิดคอมเพล็กซ์ แต่ใน CFT การแยกเกิดจากสนามไฟฟ้าสถิตย์ซึ่งเกิดจากลิแกนด์กระทำต่ออิกอนโลหะ ขณะที่ MOT นั้นเกิดจากการเกิดพันธะโคเวเลนต์

(iv) สาเหตุของความแตกต่างของพลังงาน Δ_0 เราได้ทราบจาก MOT แล้วว่า ถ้า π -ออร์บิทัลของลิแกนด์ว่างและมีพลังงานสูงกว่า t_{2g} -ออร์บิทัลของโลหะ พลังงานที่แตกต่างกันคือ Δ_0 ระหว่าง t_{2g} และ e_g^* ออร์บิทัลจะเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นการที่ค่า Δ_0 เพิ่มใน MOT นั้นมาจากการเกิดพันธะ π และยังทำให้เกิดการจับคู่ของอิเล็กตรอน (นั่นคือคอมเพล็กซ์สปิน-ต่ำ) ในขณะที่ใน CFT บอกว่าพลังงานที่แตกต่างที่เพิ่มขึ้นนั้นมาจากการเพิ่มสนามเพพาสถิตย์ของลิแกนด์ซึ่งมีความแรงมากกว่า

(v) การเกิดพันธะ σ - และ π -ในคอมเพล็กซ์ นอกเหนือจากการเกิดพันธะ σ ในคอมเพล็กซ์แล้ว MOT ยังเสนอว่ามีการเกิดพันธะ π ด้วย

(vi) ธรรมชาติของการเกิดพันธะในคอมเพล็กซ์ CFT ซึ่งถือว่าเป็นออร์บิทัลบริสุทธิ ไม่สามารถอธิบายธรรมชาติส่วนที่เป็นโคเวเลนต์ของพันธะโลหะ-ลิแกนด์ได้ ในขณะที่ MOT สามารถอธิบายอัตรลักษณ์ที่เป็นโคเวเลนต์ของพันธะได้

(vii) แถบการถ่ายโอนประจุ (charge-transfer bands) แผนภาพระดับพลังงานใน MOT แสดงแอนติบอนดิง a_{1g}^* และ t_{1u}^* ซึ่งอยู่เหนือระดับ e_g^* นั้นเป็นตัวแพร่ระดับพลังงานปลาย สำหรับการเกิดทรานซิชันของอิเล็กตรอนใน t_{2g} และอิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับบอนดิงอาจถูกกระตุ้นขึ้นไปในระดับพลังงานสูงๆ ให้แถบการดูดกลืนแบบที่เรียกว่า การถ่ายโอนประจุ ซึ่งไม่สามารถอธิบายได้โดยแผนภาพระดับพลังงาน CFT

VBT-MOT ใน VBT อะตอมมิกออร์บิทัลทั้งหมด คือ $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$ ให้เกิดไฮบริดออร์บิทัล d^2sp^3 ซึ่งจะรับอิเล็กตรอนคู่ 6 คู่จากลิแกนด์เพื่อเกิดออกเตดริรัลคอมเพล็กซ์แบบออร์บิทัลภายใน ขณะที่ใน MOT อะตอมมิกออร์บิทัลทั้งหมดดังกล่าวจะเกิดการล้ำกันกับลิแกนด์ออร์บิทัลแบบ σ - ทั้งหมด ได้ 6 σ MO's และ 6 σ^* MO's ใน VBT $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ และ $3d_{xz}$ ไม่ได้มีส่วนร่วมในการเกิดไฮบริดออร์บิทัล d^2sp^3 และมีอิเล็กตรอนจากโลหะบรรจุอยู่ ทำนองเดียวกัน ใน MOT อะตอมมิกออร์บิทัลเหล่านี้ไม่ได้มีส่วนร่วมในการเกิดโมเลกุลาร์ออร์บิทัล และยังคงเป็นนอนบอนดิงอะตอมมิกโมเลกุลาร์ออร์บิทัล

สิ่งที่ต่างกันก็คือ เนื่องจาก VBT ไม่ได้มีแอนติบอนดิงออร์บิทัลเช่นเดียวกับ MOT ดังนั้นจึงไม่สามารถอธิบายแถบการเกิดสเปกตรัมของคอมเพล็กซ์โลหะได้

แบบฝึกหัดและคำถามท้ายบท

- 9.1 คอมเพล็กซ์ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ เป็นไดอะแมกเนติก แต่ $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ เป็นพาราแมกเนติก โดยมีอิเล็กตรอนเดี่ยวสองตัว ในทำนองเดียวกัน $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$ มีอิเล็กตรอนเดี่ยวหนึ่งตัว แต่ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ มีอิเล็กตรอนเดี่ยวห้าตัว จงอธิบายผลที่ได้จากการทดลองนี้โดยใช้ VBT และ CFT
- 9.2 จงทำนายว่าคอมเพล็กซ์ต่อไปนี้เป็น สปิน-สูงหรือ สปิน-ต่ำ สมมติว่าพลังงานการจับคู่มีค่าประมาณ 220 กิโลจูลโมล⁻¹
 (ก) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (ข) $[\text{CoCl}_6]^{3-}$ (ค) $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ (ง) $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- 9.3 แอนไอออน $[\text{FeF}_6]^{3-}$ มีอิเล็กตรอนเดี่ยวห้าตัวต่อไอออน
 (ก) จงสร้างแผนภาพ CFT ซึ่งยืนยันข้อความข้างบนนี้
 (ข) จงสร้างแผนภาพ MO เฉพาะ σ - ซึ่งสอดคล้องกับข้อความข้างบนนี้
- 9.4 จงจำแนกประเภท (classify) ลิแกนด์ต่อไปนี้ออกเป็น ลิแกนด์ตัวให้แบบ π , ลิแกนด์ตัวรับแบบ π หรืออนอนบอนดิงแบบ π พร้อมทั้งอธิบายคำตอบ : PH_3 , NH_3 , NH_2^- , en, H_2S , H_2O และ OH^-
- 9.5 จงทำนายค่า n ที่เป็นไปได้มากที่สุดสำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้ พร้อมทั้งบ่งถึงรูปร่างเรขาคณิตที่คาดว่าจะจะเป็นสำหรับผลิตภัณฑ์แต่ละตัว
 (ก) $\text{Rh}^{3+} + \text{excess CN}^- \rightarrow [\text{Rh}(\text{CN})_n]^{3-n}$
 (ข) $\text{Pd}^{2+} + \text{excess CN}^- \rightarrow [\text{Pd}(\text{CN})_n]^{2-n}$
 (ค) $\text{Zn}^{2+} + \text{excess CN}^- \rightarrow [\text{Zn}(\text{CN})_n]^{2-n}$
 (ง) $\text{Ni}^{2+} + \text{excess I}^- \rightarrow [\text{NiI}_n]^{2-n}$
- 9.6 โดยการกำหนดสมมาตรของออร์บิทัลของโลหะสำหรับคอมเพล็กซ์รูปจัตุรัสแบนราบ ML_4 , D_{4h} ดังนี้ :
 $s \equiv a_{1g}$; $p_z \equiv a_{2u}$; $p_x, p_y \equiv e_u$; $d_z^2 \equiv a_{1g}$
 $d_{x^2-y^2} \equiv b_{1g}$; $d_{xy} \equiv b_{2g}$; $d_{yz}, d_{xz} \equiv e_g$

สำหรับสมมาตรของออร์บิทัลของลิแกนด์ที่เกิดพันธะ σ มีดังนี้ : $a_{1g} + b_{1g} + e_u$

จงสร้างแผนภาพระดับพลังงานของ MO's เฉพาะอันตรกิริยา σ สำหรับคอมเพล็กซ์นี้

9.7 จงดัดแปร (modify) เนื้อหาและเรื่องราวในบทนี้เพื่อที่จะเขียนแผนภาพระดับพลังงาน MO's สำหรับออกตะฮีดรัล $[\text{SiF}_6]^{2-}$ และเตตระฮีดรัล $[\text{BF}_4]^-$ แอนไอออน

9.8 อธิบายข้อความต่อไปนี้มาให้เข้าใจ

(ก) เป็นที่กล่าวกันว่า MOT รวบรวมความรู้ความเข้าใจมากกว่า CFT

(ข) ลิแกนด์ NH_2^- เป็นตัวให้- π (π -donor) ขณะที่ NH_3 เป็น นอนบอนดิง- π (π -nonbonding)

(ค) มีแนวโน้มมากในการที่โลหะจะมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนครบ 18 ตัว เมื่อเกิดพันธะกับลิแกนด์ตัวรับ- π (π -acceptor) ในออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์

(ง) ลิแกนด์ที่เป็นตัวให้- π (π -donor) มักจะเกิดพันธะที่แข็งแรงมากกับโลหะซึ่งอยู่ในสถานะออกซิเดชันสูง

9.9 จงสร้างแผนภาพ CFT เชิงคุณภาพสำหรับคอมเพล็กซ์ต่อไปนี้ : (ให้แกน z เป็นแกนหมุนใหญ่)

(ก) ML_5 , พีระมิดฐานสามเหลี่ยม (ข) ML_5 , พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม

(ค) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ (ง) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]^{2+}$

9.10 พลังงานการจับคู่ของไอออนอิสระ Fe^{2+} จากการคำนวณมีค่า 229 กิโลจูลโมล⁻¹ ค่าทางการทดลองของ $10Dq$ สำหรับ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ เท่ากับ 10,400 ซม⁻¹

(ก) ถ้าค่าพลังงานการจับคู่สำหรับออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์ ประมาณ 80% ของไอออนอิสระ จงทำนายว่า $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ เป็นสปิน-สูง หรือสปิน-ต่ำ

(ข) จากตารางที่ 9.2 จงทำนายว่าสปีชีส์ต่อไปนี้ เป็นสปิน-สูงหรือสปิน-ต่ำ : $[\text{FeCl}_6]^{4-}$, $[\text{FeF}_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ และ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

- 9.11 จงทำนายค่า CFSE ในหน่วยของ Dq สำหรับออกเตดรีรัลคอมเพล็กซ์ของอออนโลหะ (ไม่คำนึงถึงผลของจาห์น-เทลเลอร์) ถ้าคอมเพล็กซ์เกิดได้ทั้งสปิน-สูงและสปิน-ต่ำ ให้คำนวณค่า CFSE ทั้งสองแบบ
- (ก) V^{2+} (ข) Mn^{3+} (ค) Mn^{2+}
 (ง) Mo^{3+} (จ) Rh^{3+} (ฉ) Au^{3+}
- 9.12 (ก) พลังงานการจับคู่ของ $Co(III)$ เท่ากับ $283 \text{ กิโลจูลโมล}^{-1}$ สูงกว่า $Fe(II)$ ซึ่งเป็นไอโซอิเล็กทรอนิก (isoelectronic) ประมาณ 24 % จงให้เหตุผล
- (ข) เหตุใด ค่า Δ_0 สำหรับ $[Co(H_2O)_6]^{3+}$: ซึ่งมีค่าเท่ากับ $20,700 \text{ ซม}^{-1}$ จึงมีค่าสูงกว่าของ $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ มาก
- (ค) จงอธิบายว่าทำไมคอมเพล็กซ์ $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ จึงเป็นไดอะแมกเนติก แต่ $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ จึงมีอิเล็กตรอนเดี่ยวสี่ตัว
- 9.13 จงทำนายว่าคอมเพล็กซ์ต่อไปนี้ ตัวใดสามารถเกิดการบิดเบี้ยวแบบจาห์น-เทลเลอร์ได้ พร้อมทั้งอธิบายเหตุผล
- (ก) $[VCl_6]^{3-}$ (ข) $[VCl_6]^{4-}$ (ค) $Cr(CO)_6$
 (ง) $[OsCl_6]^{3-}$ (จ) $[Ni(en)_3]^{2+}$ (ฉ) $[Rh(CN)_6]^{3-}$
- 9.14 จงทำนายพร้อมให้เหตุผลว่าคอมเพล็กซ์ตัวใดระหว่าง $[Fe(CN)_6]^{3-}$ และ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ มีพันธะ C-N ยาวกว่า
- 9.15 ทฤษฎีบทของจาห์น-เทลเลอร์สามารถประยุกต์ได้กับคอมเพล็กซ์รูปร่างเรขาคณิตใดๆ ก็ได้ สำหรับโครงแบบ d^0-d^{10} ของเตตระฮีดรัลคอมเพล็กซ์ ท่านคิดว่าโครงแบบใดน่าจะมีการบิดเบี้ยวแบบจาห์น-เทลเลอร์
- 9.16 สถานะออกซิเดชันซึ่งมักจะเกิดออกเตดรีรัลคอมเพล็กซ์จะมี $Cr(III)$, $Co(III)$ และ $Pt(IV)$ รวมอยู่ด้วย ในขณะที่ $Ti(IV)$, $Co(II)$ และ $Zn(II)$ มักจะเกิดเป็นเตตระฮีดรัลคอมเพล็กซ์ จงใช้ทฤษฎี CFT อธิบายปรากฏการณ์เหล่านี้