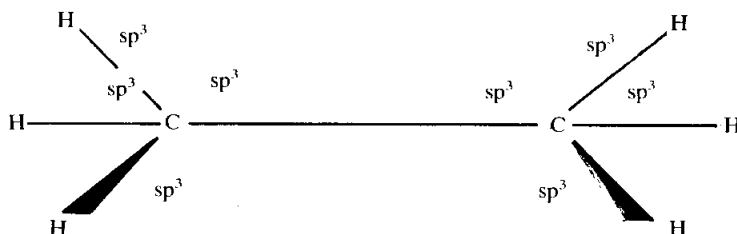


บทที่ 8 พันธะในโมเลกุลอินทรีย์

โมเลกุลอินทรีย์ทุกตัวต้องมีธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นการอธิบายพันธะในโมเลกุลชนิดนี้จึงเป็นการอธิบายพันธะในสารประกอบคาร์บอนนั่นเอง เนื่องจากคาร์บอนอะตอมมีวาเลนซ์ออร์บิทัลจำนวนทั้งหมด 4 ออร์บิทัล คือ 2s 1 ออร์บิทัลกับ 2p อีก 3 ออร์บิทัล มันจึงสามารถสร้างพันธะซิกมาได้เต็มที่ 4 พันธะ โครงสร้างรอบคาร์บอนอะตอมที่มีพันธะซิกมาเต็มที่ 4 พันธะนี้เป็นแบบเตตราฮีดรอล สารประกอบคาร์บอนตัวแรกสุดที่มีลักษณะดังกล่าว คือ มีเทนโมเลกุล ซึ่งเราได้กล่าวอย่างละเอียดแล้วในบทที่ 4 กับบทที่ 7 ถ้าเราแทนที่ไฮโดรเจนหนึ่งอะตอมในมีเทนโมเลกุลด้วยเมทิลกรุป ($-\text{CH}_3$) หนึ่งกรุป ผลที่ได้คือ อีเทนโมเลกุล (C_2H_6) พันธะที่เกิดขึ้นในอีเทนโมเลกุลเป็นแบบเดียวกับในมีเทนโมเลกุล แต่นอกจากพันธะ C-H แล้วอีเทนโมเลกุลยังมีพันธะ C-C อีกด้วยซึ่งโครงสร้างรอบคาร์บอนแต่ละอะตอมเป็นแบบเตตราฮีดรอล (sp^3) ดังรูป 8.1



รูป 8.1 โครงสร้างวาเลนซ์บอนด์สำหรับโมเลกุล C_2H_6

ถ้าเราแทนที่ไฮโดรเจนด้วยเมทิลกรุปไปเรื่อยๆ จะได้ไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัว (saturated hydrocarbons) ซึ่งมีการสร้างพันธะซิกมาระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน และ คาร์บอนกับไฮโดรเจนในทำนองเดียวกัน

สำหรับไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated hydrocarbons) จะมีทั้งพันธะซิกมาและพันธะพายอยู่ในโมเลกุล การอธิบายพันธะในโมเลกุลพวกนี้เราจะไม่อธิบายด้วยทฤษฎีโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลก่อนแล้วตามด้วยทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์เปรียบเทียบกับดังเช่นบทก่อนๆ

แต่ในที่นี้เราจะอธิบายด้วยทฤษฎีทั้งสองควบคู่กันไปโดยอธิบายการเกิดพันธะซิกมาด้วยทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์ และการเกิดพันธะพายด้วยทฤษฎีโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล วิธีการอย่างง่ายที่จะอธิบายพันธะซิกมา คือ ให้นับจำนวนอะตอมที่อยู่ล้อมรอบคาร์บอน ถ้าอะตอมล้อมรอบมีจำนวน 4, 3 และ 2 อะตอม ออร์บิทัลผสมของคาร์บอนที่ใช้สร้างพันธะซิกมาจะเป็นแบบ sp^3 , sp^2 และ sp ตามลำดับซึ่งได้รวบรวมไว้แล้วตามตาราง 8.1

ตาราง 8.1 ออร์บิทัลผสมของคาร์บอนที่ใช้สร้างพันธะซิกมาในโมเลกุลอินทรีย์

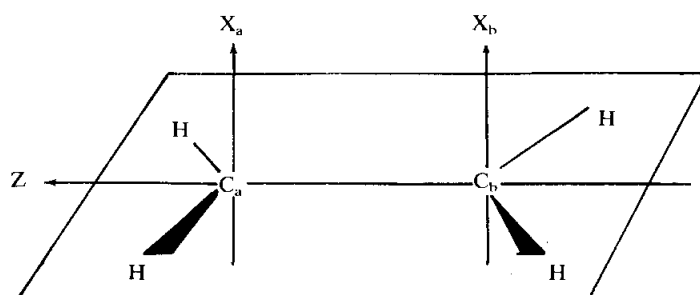
จำนวนอะตอมที่อยู่ล้อมรอบคาร์บอน	ออร์บิทัลผสม	โครงสร้างรอบคาร์บอน
4	sp^3	เตตราฮีดรอล
3	sp^2	สามเหลี่ยมบนระนาบ
2	sp	เชิงเส้น

ในการอธิบายพันธะพายด้วยทฤษฎีโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลนั้น แผนภาพแสดงระดับพลังงานของโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล เราจะแสดงเฉพาะระดับพลังงานของพายโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลเท่านั้น เนื่องจากโดยทั่วไประดับพลังงานของซิกมาออร์บิทัลอยู่ต่ำมากเมื่อเทียบกับพายออร์บิทัล และ อิเล็กตรอนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีหรือถูกกระตุ้นได้ง่ายในสเปกโทรสโกปี จะเป็นอิเล็กตรอนที่อยู่ในพายโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล ดังนั้นสถานะพื้นของสารประกอบคาร์บอนเราจึงแสดงเฉพาะการจัดอิเล็กตรอนในพายโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลเช่นกัน

ตัวอย่าง สารประกอบคาร์บอนที่เราจะอธิบายในลักษณะดังกล่าวได้แก่ C_2H_4 , H_2CO , C_2H_2 , CH_3CN และ C_6H_6

8.1 เอทิลีน

โครงสร้างของเอทิลีนโมเลกุลแสดง ได้ดังรูป 8.2



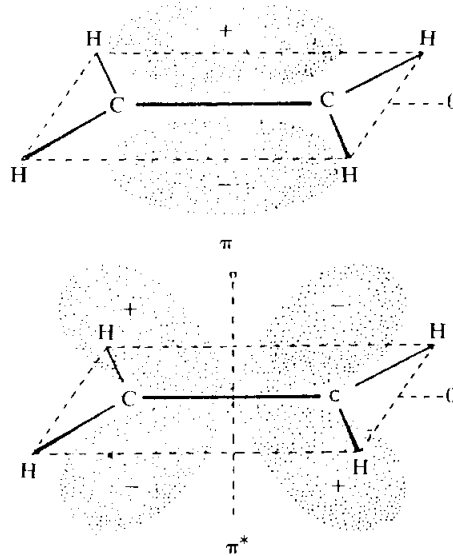
รูป 8.2 พิกัดคาร์ที่เขียนสำหรับโมเลกุล C_2H_4

จะเห็นว่าคาร์บอนแต่ละอะตอมมีอะตอมล้อมรอบอยู่จำนวน 3 อะตอม (2H กับ 1C) ดังนั้น โครงสร้างรอบคาร์บอนแต่ละอะตอมจึงเป็นแบบสามเหลี่ยมบนระนาบ ซึ่งเกิดจากออร์บิทัลผสม sp^2 นั่นคือ C_a และ C_b จะมี $2p_x$ ออร์บิทัลเหลืออยู่ตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุล $2p_x$ - ออร์บิทัลดังกล่าวจะถูกนำมาใช้ในการสร้างพายออร์บิทัลซึ่งมีฟังก์ชันคลื่นเป็นดังนี้

$$\psi_{\pi} = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_a + x_b) \quad \dots\dots\dots (8.1)$$

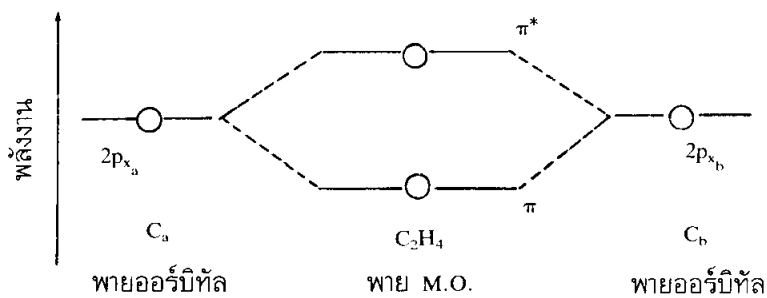
$$\psi_{\pi^*} = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_a - x_b) \quad \dots\dots\dots (8.2)$$

และลักษณะของ π กับ π^* ตามสมการ (8.1) และ (8.2) แสดงได้ดังรูป 8.3



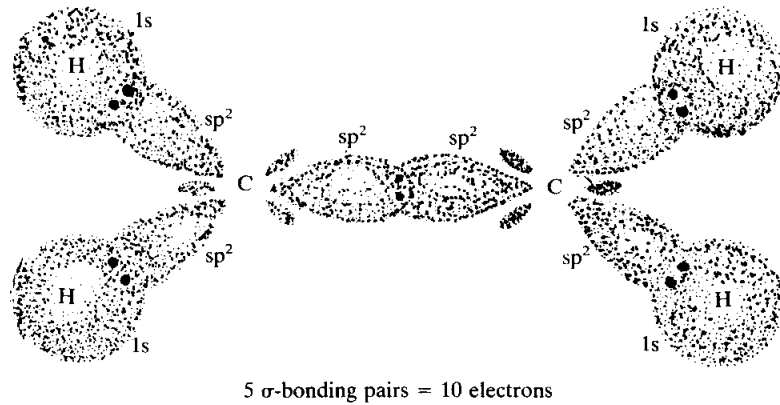
รูป 8.3 พายโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลของโมเลกุล C_2H_4

แผนภาพแสดงระดับพลังงานของโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลสำหรับโมเลกุล C_2H_4 แสดงได้ดังนี้



รูป 8.4 แผนภาพแสดง π -M.O. ในโมเลกุล C_2H_4

คาร์บอนแต่ละอะตอมมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนจำนวน 4 ตัว และ ไฮโดรเจนมีอะตอมละ 1 ตัว ดังนั้นโมเลกุล C_2H_4 จึงมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมด 12 ตัว อิเล็กตรอน 10 ตัวจะถูกใช้ในการสร้างพันธะซิกมาดังที่แสดงในรูป 8.5

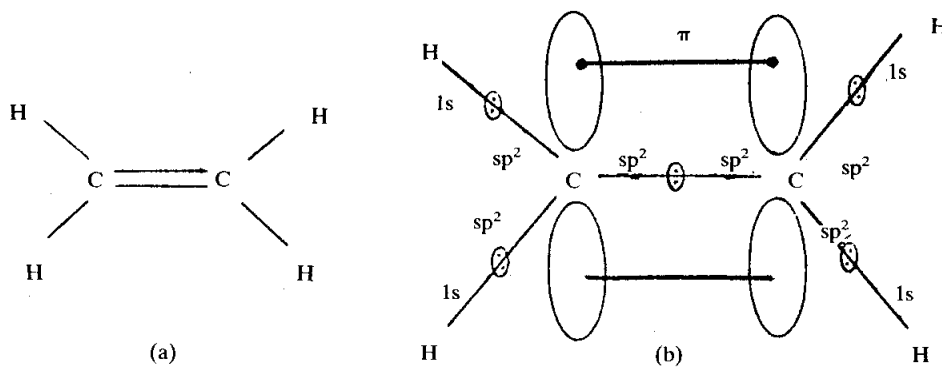


รูป 8.5 พันธะซิกมาในโมเลกุล C_2H_4

ดังนั้นจึงมีอิเล็กตรอนเหลืออยู่เพียง 2 ตัว ที่จะนำมาบรรจุในพายโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล นั่นคือ เราเขียนสถานะพื้นของโมเลกุล C_2H_4 ได้เป็นดังนี้

สถานะพื้นของโมเลกุล C_2H_4 : $(\pi)^2$

เราอาจเขียนรูปอย่างง่ายเพื่อแสดงพันธะในโมเลกุล C_2H_4 ได้เป็น 2 แบบดังนี้



รูป 8.6 รูปอย่างง่ายที่แสดงพันธะในโมเลกุล C_2H_4

- แสดงแบบเส้น
- แสดงพันธะซิกมาและพันธะพาย

พันธะในโมเลกุล C_2H_4 มีอยู่ 2 ชนิด คือ $C = C$ กับ $C-H$ ค่าพลังงานพันธะเฉลี่ยของ $C = C$ เท่ากับ $145.8 \text{ kcal.mole}^{-1}$ และ ของ $C-H$ เท่ากับ $98.7 \text{ kcal.mole}^{-1}$ ส่วนความยาวพันธะของ $C = C$ เท่ากับ 1.35 \AA และของ $C-H$ 1.08 \AA

เป็นที่น่าสังเกตว่า พลังงานพันธะเฉลี่ยของ $C = C$ มีค่าเกือบเป็นสองเท่าของ $C - C$ (พลังงานพันธะเฉลี่ยของ $C - C$ เท่ากับ $82.6 \text{ kcal.mole}^{-1}$) และความยาวพันธะของ $C = C$ สั้นกว่าของ $C - C$ (ความยาวพันธะของ $C - C$ เท่ากับ 1.54 \AA)

ค่าพลังงานพันธะและความยาวพันธะของกรุปอินทรีย์อื่นๆ แสดงได้ดังตาราง 8.2

ตาราง 8.2 คุณสมบัติของกรุปอินทรีย์

พันธะ	ความยาวพันธะ (\AA)	พลังงานพันธะ (kcal.mole^{-1})
$C - H$	1.08	98.7
$C - C$	1.54	82.6
$C = C$	1.35	145.8
$C \equiv C$	1.21	199.6
$C - N$	1.47	72.8
$C = N$	—	147
$C \equiv N$	1.14	212.6
$C - O$	1.43	85.5
$C = O$ (ในอัลดีไฮด์)	1.22	176
$C = O$ (ในคีโตน)	1.22	179
$C = O$ (ใน H_2CO)	1.21	166
$C - F$ (ใน CF_4)	1.36	116
$C - S$ (ใน C_2H_5SH)	1.81	65
$C = S$ (ใน CS_2)	1.55	128

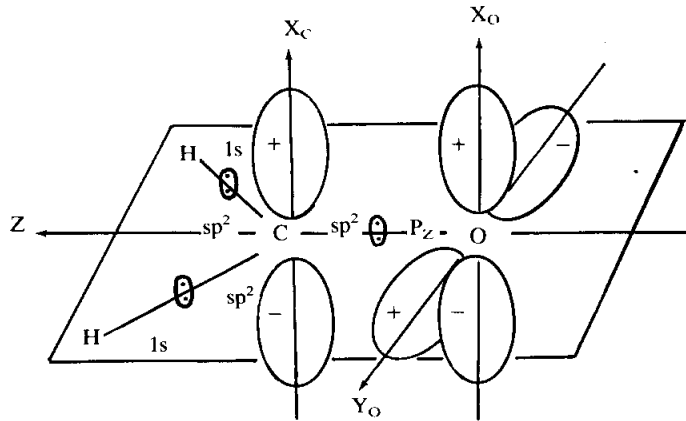
สถานะกระตุ้น (excited state) ของโมเลกุล C_2H_4 เกิดจากการที่อิเล็กตรอนใน π -M.O. ถูกกระตุ้นขึ้นไปสู่ π^* -M.O. ซึ่งเขียนการจัดอิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้นได้เป็นดังนี้

สถานะกระตุ้นของโมเลกุล C_2H_4 : $(\pi) (\pi^*)$

ทรานสิชัน $\pi \rightarrow \pi^*$ ดังกล่าวนี้ให้สเปกตรัมของการดูดกลืน (absorption spectrum) ที่ความยาวคลื่น 1650 \AA

8.2 พอร์มัลดีไฮด์

สารประกอบคาร์บอนตัวแรกสุดที่มีคาร์บอนิลกรุป (C=O) คือ พอร์มัลดีไฮด์ (H_2CO) ทำนองเดียวกับเอทิลีนโมเลกุล คือ คาร์บอนมีอะตอมล้อมรอบ 3 อะตอม ดังนั้นพันธะซิกมาในโมเลกุล H_2CO จึงเกิดจาก sp^2 ออร์บิทัลของคาร์บอน คาร์บอนจึงมี 2p เหลืออยู่ 1 ออร์บิทัลสำหรับใช้สร้างพันธะพายกับออกซิเจน ดังรูป 8.7



รูป 8.7 แสดงออร์บิทัลในโมเลกุล H_2CO

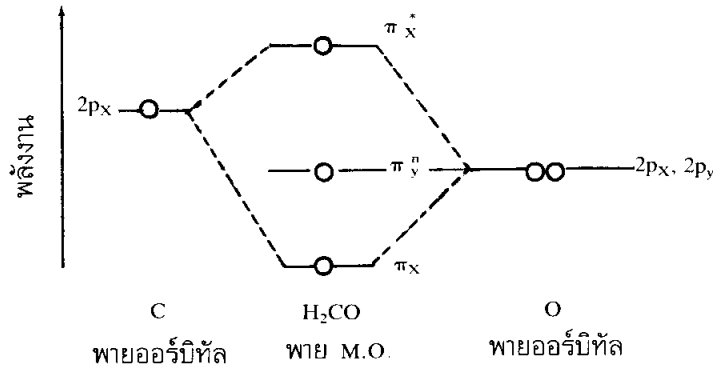
พันธะซิกมาทั้ง 3 พันธะเกิดจากการเกยกันระหว่างออร์บิทัลผสม sp^2 ของคาร์บอนกับ 1s ของไฮโดรเจน 2 อะตอม และ sp^2 ของคาร์บอนกับ $2p_z$ ของออกซิเจนอะตอม (ดังรูป 8.7) ส่วนพันธะพายเกิดจากการเกยกันระหว่าง $2p_x$ ของคาร์บอน (X_C) กับ $2p_x$ ของออกซิเจน (X_O) ฟังก์ชันคลื่นของพายออร์บิทัลเขียนได้ดังนี้

$$\psi_{\pi_x} = C_1 X_C + C_2 X_O \quad \dots\dots\dots (8.3)$$

$$\psi_{\pi_x}^* = C_3 X_C - C_4 X_O \quad \dots\dots\dots (8.4)$$

โดย $(C_2)^2 > (C_1)^2$ และ $(C_3)^2 > (C_4)^2$ เนื่องจากออกซิเจนมีสภาพไฟฟ้าลบสูงกว่าคาร์บอนอะตอม

พิจารณารูป 8.7 จะเห็นว่าออกซิเจนใช้ $2p_z$ ในการสร้างพันธะซิกมา และใช้ $2p_x$ ในการสร้างพันธะพาย มันจึงมี 2p ออร์บิทัลเหลืออีก 1 ออร์บิทัล คือ $2p_y$ ซึ่งทำหน้าที่เป็นนอน-บอนดิงออร์บิทัล (π_y^n) แผนภาพแสดงระดับพลังงานของพายโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลสำหรับพอร์มัลดีไฮด์ จึงเขียนได้ดังนี้



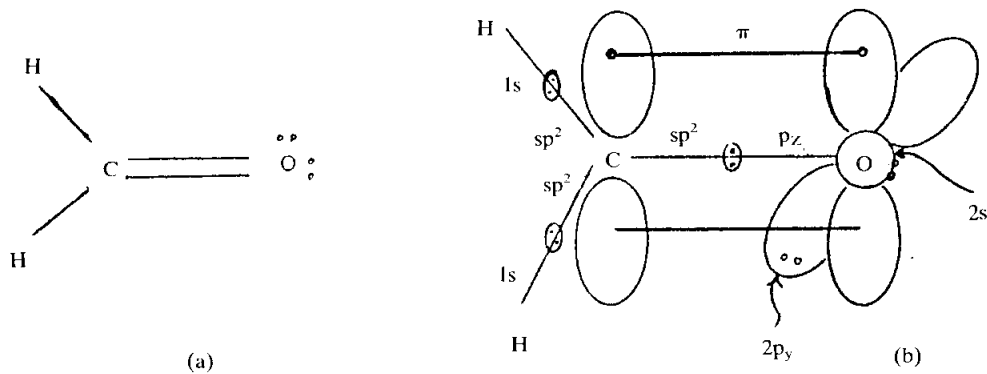
รูป 8.8 แผนภาพแสดง π -M.O. ในโมเลกุล H_2CO

โมเลกุล H_2CO มีจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมด 12 ตัว

[C : $2s^2 2p^2$; O $2s^2 2p^4$; H ; $1s$ (2 อะตอม)]

เนื่องจาก $2s$ ออร์บิทัลของออกซิเจนมีพลังงานต่ำมาก (ดูตาราง 5.1) อิเล็กตรอน 2 ตัวใน $2s$ ออร์บิทัลของออกซิเจนจึงทำหน้าที่เป็นอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electron) อิเล็กตรอนอีก 6 ตัวใช้สำหรับพันธะซิกมา 3 พันธะ จึงเหลือเพียง 4 ตัว ที่ใช้สำหรับพันธะพาย ดังนั้นสถานะพันธะของโมเลกุล H_2CO จึงเป็น $(\pi_x)^2 (\pi_y'')^2$

สรุปแล้วพันธะที่เกิดขึ้นระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจนในโมเลกุล H_2CO จึงมี 2 ชนิด คือ พันธะพาย 1 พันธะ และ พันธะซิกมา 1 พันธะ เราอาจเขียนรูปร่างอย่างง่ายเพื่อแสดงพันธะในโมเลกุล H_2CO ได้เป็น 2 แบบดังนี้



รูป 8.9 รูปร่างอย่างง่ายที่แสดงพันธะในโมเลกุล H_2CO

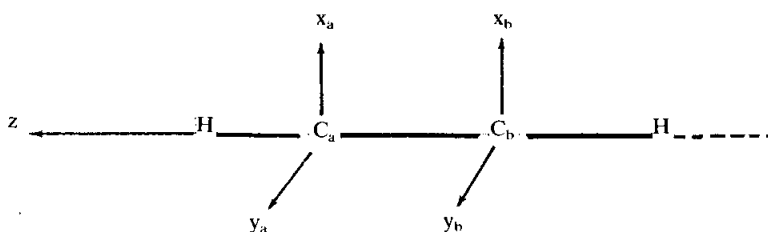
a) แสดงแบบเส้น

b) แสดงพันธะซิกมา, พันธะพาย, นอน-บอนดิงและอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว

เมื่อพิจารณาแผนภาพแสดงระดับพลังงานของโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล สำหรับโมเลกุล H_2CO ตามรูป 8.8 จะเห็นได้ว่า ทรานสิชันที่อาจเกิดขึ้นได้และมีพลังงานต่ำสุดคือ $n \rightarrow \pi^*$ ($\pi_y^n \rightarrow \pi_x^*$) ซึ่งเกิดที่ความยาวคลื่น 2700–3000 Å ความยาวคลื่นช่วงนี้แสดงถึงสเปกตรัมของการดูดกลืน (absorption spectrum) ของคาร์บอนิลกรุปโดยเฉพาะ สถานะกระตุ้นของโมเลกุล H_2CO เราเขียนได้เป็น $(\pi_x)^2(\pi_y^n)(\pi_x^*)$

8.3 อะเซทิลีน

โครงสร้างของอะเซทิลีนแสดงได้ดังรูป 8.10



รูป 8.10 พิกัดคาร์ทีเซียนสำหรับโมเลกุล C_2H_2

จะเห็นว่าคาร์บอนแต่ละอะตอมมีอะตอมล้อมรอบเพียง 2 อะตอม มันจึงใช้ออร์บิทัลผสม sp ในการสร้างพันธะซิกมาเพื่อให้ได้โครงสร้างของโมเลกุลเป็นแบบเชิงเส้น สำหรับโมเลกุล C_2H_2 คาร์บอนแต่ละอะตอมจึงมี 2p เหลืออยู่ 2 ออร์บิทัลที่ตั้งฉากกัน ($2p_x$ กับ $2p_y$) สำหรับใช้สร้างพันธะพาย ฟังก์ชันคลื่นสำหรับพายออร์บิทัลของอะเซทิลีน เราสามารถเขียนได้ในทำนองเดียวกับโมเลกุลที่ประกอบด้วย 2 อะตอมเหมือนกันดังนี้

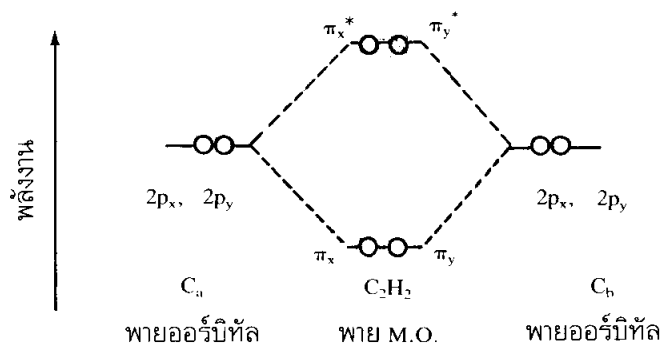
$$\psi_{\pi_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (X_a + X_b) \quad \dots \quad (8.5)$$

$$\psi_{\pi_x^*} = \frac{1}{\sqrt{2}} (X_a - X_b) \quad \dots \quad (8.6)$$

$$\psi_{\pi_y} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_a + Y_b) \quad \dots \quad (8.7)$$

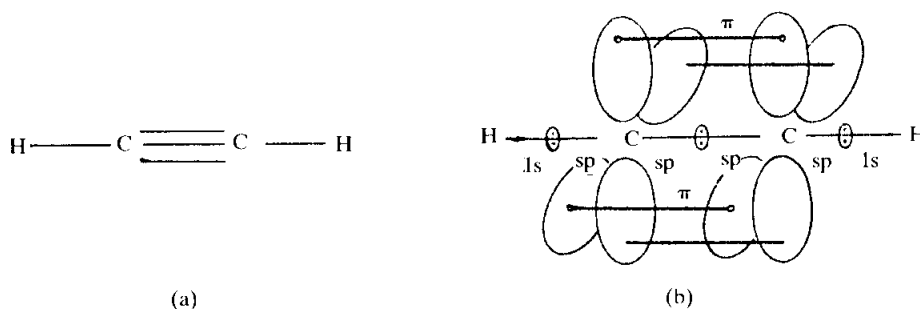
$$\psi_{\pi_y^*} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_a - Y_b) \quad \dots \quad (8.8)$$

ซึ่งแสดงระดับพลังงานของพายโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลได้ดังรูป 8.11



รูป 8.11 แผนภาพแสดง π -M.O. ในโมเลกุล C_2H_2

วาเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมดในโมเลกุล C_2H_2 มี 10 ตัว ใช้สำหรับพันธะซิกมาเสีย 6 ตัว เหลือ 4 ตัวสำหรับพันธะพาย โมเลกุล C_2H_2 จึงมีสถานะพื้นของโมเลกุลเป็น $(\pi_x)^2(\pi_y)^2$ พันธะที่เกิดขึ้นระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนจึงมีทั้งหมด 3 พันธะ คือ พันธะซิกมา 1 พันธะ (ระหว่าง sp ของ C_a กับ sp ของ C_b) และพันธะพาย 2 พันธะ (ระหว่าง X_a กับ X_b และ Y_a กับ Y_b) เราจึงเขียนรูปร่างง่ายที่แสดงพันธะในโมเลกุล C_2H_2 ได้ดังรูป 8.12



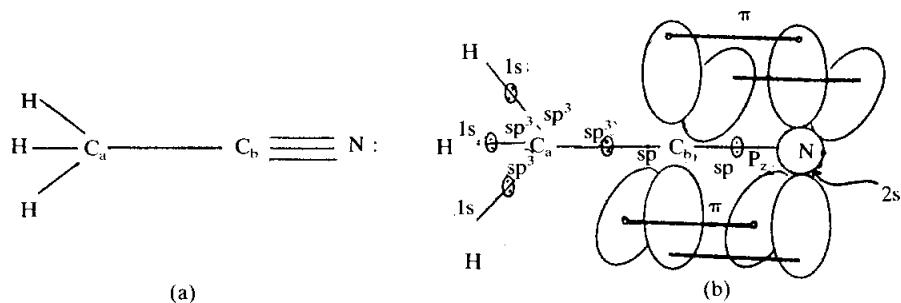
รูป 8.12 รูปร่างง่ายที่แสดงพันธะในโมเลกุล C_2H_2

- แสดงแบบเส้น
- แสดงพันธะซิกมา และ พันธะพาย

พลังงานพันธะของ $C \equiv C$ เท่ากับ $199.6 \text{ kcal.mole}^{-1}$ ซึ่งมากกว่าของ $C - C$ หรือ $C = C$ (ดูตาราง 8.2) ส่วนความยาวพันธะของ $C \equiv C$ เท่ากับ 1.21 \AA ซึ่งสั้นกว่าของ $C - C$ หรือ $C = C$ (ดูตาราง 8.2)

8.4 อะเซโทไนทริล

สารประกอบคาร์บอนอีกตัวหนึ่งที่โมเลกุลของมันมีทั้งพันธะซิกมาและพันธะพาย คือ อะเซโทไนทริลโมเลกุล (CH_3CN) รูปร่างง่ายที่แสดงพันธะในโมเลกุล CH_3CN เป็นดังนี้



รูป 8.13 รูปอย่างง่ายที่แสดงพันธะในโมเลกุล CH_3CN

- a) แสดงแบบเส้น
b) แสดงออร์บิทัลทั้งหมด

จากการพิจารณารูป 8.13 จะเห็นว่าโครงสร้างรอบคาร์บอนอะตอมทางซ้ายมือ (C_a) เป็นแบบเตตราฮีดรอลซึ่งประกอบด้วยพันธะซิกมาเต็มที 4 พันธะ (พันธะ C-H 3 พันธะ และ พันธะ C-C 1 พันธะ) ส่วนโครงสร้างรอบคาร์บอนอะตอมทางขวามือ (C_b) เป็นแบบเชิงเส้น เนื่องจากมีอะตอมล้อมรอบเพียง 2 อะตอม คือ C_a กับ N พันธะพายที่เกิดขึ้นระหว่าง C_b กับ N เราสามารถอธิบายได้ในทำนองเดียวกับการเกิดพันธะพายในโมเลกุล C_2H_2 ($\text{C} \equiv \text{C}$) นั่นคือ พายออร์บิทัลเกิดจากการเกยกันระหว่าง X_C กับ X_N และระหว่าง Y_C กับ Y_N แต่สัมประสิทธิ์ที่อยู่ข้างหน้าออร์บิทัลอะตอมจะต่างกันเพราะสภาพไฟฟ้าลบของคาร์บอนกับไนโตรเจนไม่เท่ากัน ฟังก์ชันคลื่นของพายออร์บิทัลเขียนได้เป็นดังนี้

$$\psi_{\pi_x} = C_1 X_C + C_2 X_N \quad \dots \quad (8.9)$$

$$\psi_{\pi_x^*} = C_3 X_C - C_4 X_N \quad \dots \quad (8.10)$$

$$\psi_{\pi_y} = C_5 Y_C + C_6 Y_N \quad \dots \quad (8.11)$$

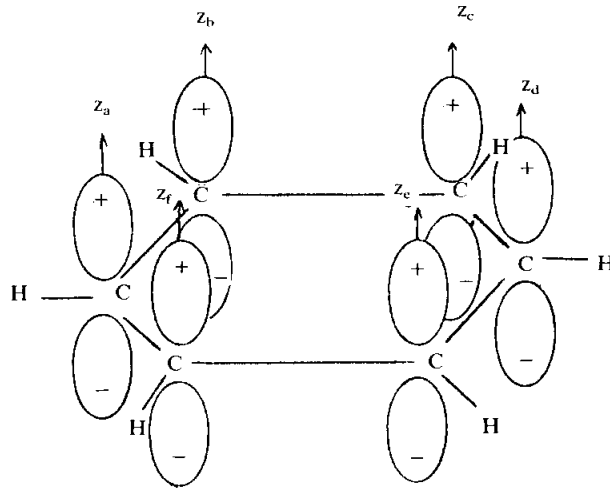
$$\psi_{\pi_y^*} = C_7 Y_C - C_8 Y_N \quad \dots \quad (8.12)$$

โดย $(C_2)^2 > (C_1)^2$, $(C_3)^2 > (C_4)^2$, $(C_6)^2 > (C_5)^2$ และ $(C_7)^2 > (C_8)^2$ ส่วนพันธะซิกมาระหว่าง C_b กับ N เกิดจากการเกยกันระหว่างออร์บิทัลผสม sp ของ C_b กับ $2p_z$ ของ N

พลังงานพันธะของ $\text{C} \equiv \text{N}$ เท่ากับ $212.6 \text{ kcal.mole}^{-1}$ ซึ่งมีค่ามากกว่าของ $\text{C} \equiv \text{C}$ ส่วนความยาวพันธะของ $\text{C} \equiv \text{N}$ เท่ากับ 1.14 \AA ซึ่งสั้นกว่าของ $\text{C} \equiv \text{C}$

8.5 เบนซีน

เบนซีนเป็นโมเลกุลที่มีโครงสร้างแบบระนาบ โดยโครงสร้างรอบคาร์บอนแต่ละอะตอมเป็นแบบสามเหลี่ยมบนระนาบ (trigonal planar) โครงสร้างดังกล่าวแสดงได้ดังรูป 8.14



รูป 8.14 แสดงโครงสร้างของเบนซีนโมเลกุล

คาร์บอนแต่ละอะตอมเกาะติดอยู่กับคาร์บอนตัวอื่นอีก 2 อะตอมและไฮโดรเจน 1 อะตอม ดังนั้นพันธะซิกมาในเบนซีนจึงเกิดจากออร์บิทัลผสม sp^2 ของคาร์บอนแต่ละอะตอม คาร์บอนเหล่านี้จึงมี $2p$ เหลืออยู่อีกอะตอมละ 1 ออร์บิทัลสำหรับใช้สร้างพันธะพาย ในที่นี้ $2p$ ที่เหลือคือ $2p_z$ ออร์บิทัล

ในการเขียนฟังก์ชันคลื่นอย่างสมบูรณ์ของเบนซีนเราต้องคำนึงถึงหลักพื้นฐานเกี่ยวกับสมมาตรและออร์โทโกนัลของฟังก์ชันด้วย ซึ่งไม่ได้กล่าวถึงในหนังสือเล่มนี้ แต่เราสามารถเขียนฟังก์ชันคลื่นอย่างคร่าว ๆ ได้ดังนี้

1. โมเลคิวลาร์ออร์บิทัลที่เสถียรมากที่สุดเป็นออร์บิทัลที่อิเล็กตรอนกระจายอยู่ระหว่างนิวเคลียสของคาร์บอนแต่ละคู่ และไม่มีบัพ (node) เกิดขึ้นเลย ซึ่งเขียนแทนด้วยฟังก์ชันคลื่นได้ว่า

$$\psi_{\pi_1} = \frac{1}{\sqrt{6}}(z_a + z_b + z_c + z_d + z_e + z_f) \quad \dots \quad (8.13)$$

2. โมเลคิวลาร์ออร์บิทัลที่เสถียรน้อยที่สุดเป็นออร์บิทัลที่มีบัพเกิดขึ้นระหว่างนิวเคลียสของคาร์บอนทุกคู่ซึ่งเขียนฟังก์ชันคลื่นได้โดยสลับเครื่องหมายของ $2p_z$ ของคาร์บอนที่อยู่ติดกันนั่นเอง

$$\psi_{\pi_3^*} = \frac{1}{\sqrt{6}}(z_a - z_b + z_c - z_d + z_e - z_f) \quad \dots \quad (8.14)$$

ออร์บิทัลในสมการ (8.14) นี้เป็นแอนติบอนดิงออร์บิทัลของ π_1

3. โมเลกุลาร์ออร์บิทัลที่เหลืออีก 4 ออร์บิทัลมีระดับพลังงานอยู่ระหว่าง π_1 และ π_3^* เขียนแทนด้วยฟังก์ชันคลื่นได้ดังนี้

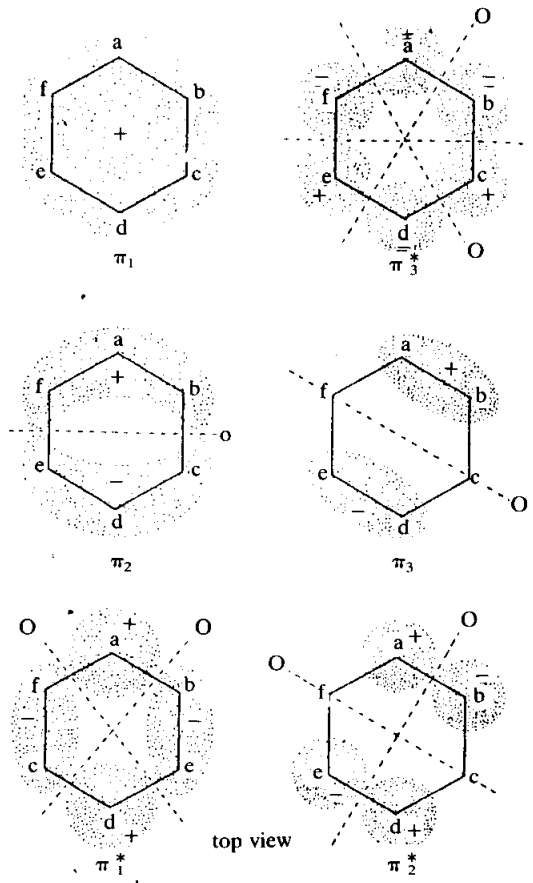
$$\psi_{\pi_2} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2z_a + z_b - z_c - 2z_d - z_e + z_f) \quad \dots\dots\dots (8.15)$$

$$\psi_{\pi_3} = \frac{1}{2} (z_a + z_b - z_d - z_e) \quad \dots\dots\dots (8.16)$$

$$\psi_{\pi_1^*} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2z_a - z_b - z_c + 2z_d - z_e - z_f) \quad \dots\dots\dots (8.17)$$

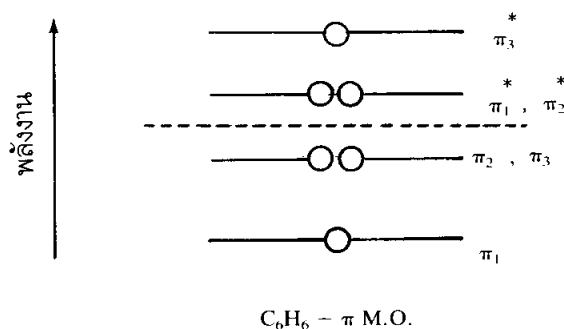
$$\psi_{\pi_2^*} = \frac{1}{2} (z_a - z_b + z_d - z_e) \quad \dots\dots\dots (8.18)$$

เลข 2 ที่ปรากฏอยู่หน้า z_a และ z_d ในสมการ (8.15) และ (8.17) แสดงถึงปริมาณของออร์บิทัลทั้งสองที่ต้องใช้ในการแยก 2 ส่วน ในขณะที่ออร์บิทัลอื่นใช้เพียงออร์บิทัลละ 1 ส่วน $\psi_{\pi_1^*}$ เป็นแอนติบอนดิงของ ψ_{π_2} และ $\psi_{\pi_2^*}$ เป็นแอนติบอนดิงของ ψ_{π_3} รูปร่างของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลทั้งหมดแสดงได้ดังรูป 8.15



รูป 8.15 รูปร่างโมเลกุลาร์ออร์บิทัลทุกออร์บิทัลของเบนซีนโมเลกุล

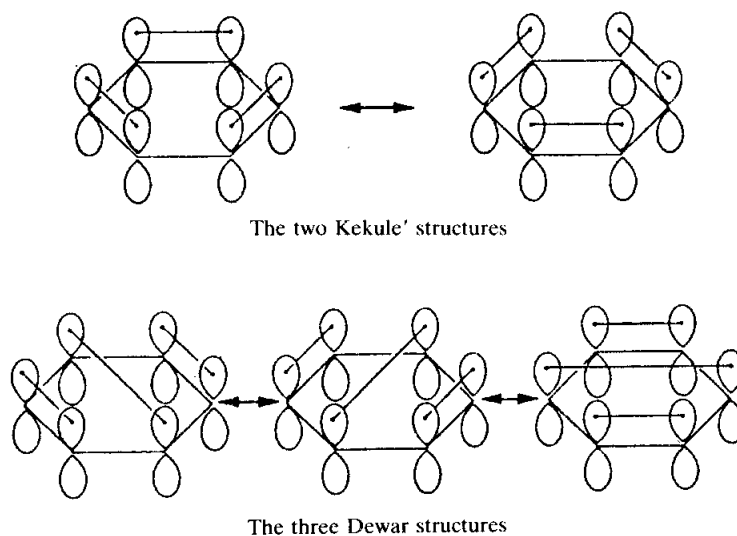
ส่วนแผนภาพแสดงระดับพลังงานของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลทั้งหมดแสดงได้ดังนี้



รูป 8.16 แผนภาพแสดง π -M.O. ในโมเลกุล C_6H_6

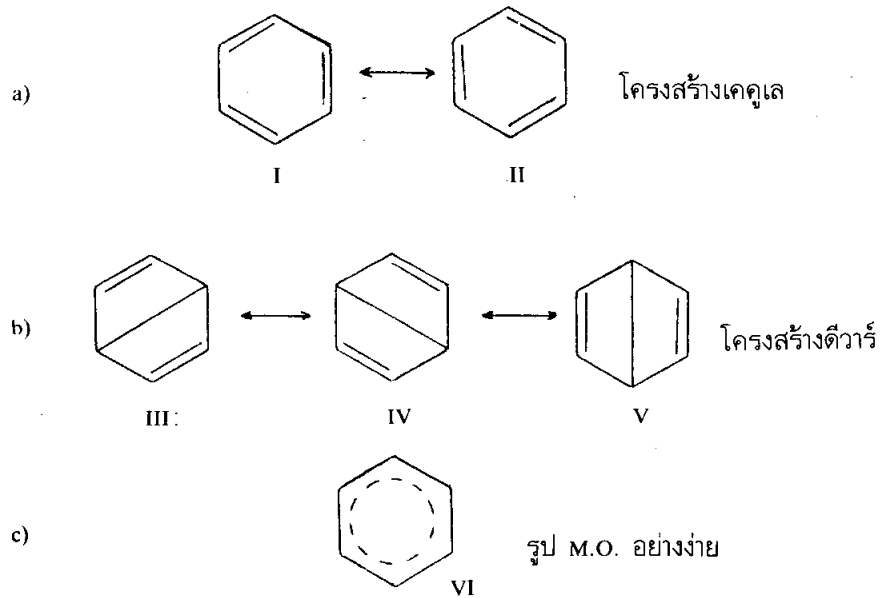
จำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนในเบนซีนโมเลกุลมีทั้งหมด 30 ตัว ใช้สำหรับพันธะซิกมา 24 ตัว (C - C 6 พันธะ และ C - H 6 พันธะ) จึงเหลือสำหรับพันธะพาย 6 ตัว ซึ่งเราต้องบรรจุลงใน π_1 , π_2 และ π_3 ออร์บิทัลในรูป 8.16 ดังนั้น สถานะพื้นของเบนซีนโมเลกุลจึงเป็น $(\pi_1)^2 (\pi_2)^2 (\pi_3)^2$ ซึ่งทำนายจำนวนพันธะพายได้ 3 พันธะ

อย่างไรก็ตามการเกิดพันธะพายในเบนซีนโมเลกุลนี้ หากอธิบายโดยคำนึงถึงทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์เพียงอย่างเดียว เราอาจแทนพันธะพายทั้งสามได้ด้วยพันธะอิเล็กตรอนคู่ 3 คู่ ซึ่งอยู่กับที่ และมีโครงสร้างแบบใดแบบหนึ่งตามรูป 8.17



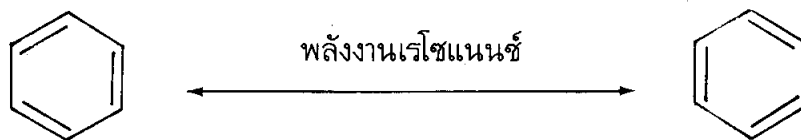
รูป 8.17 โครงสร้างพันธะอิเล็กตรอนคู่ในเบนซีนโมเลกุล

โครงสร้างดังกล่าวนี้ เราอาจเขียนแทนด้วยรูปอย่างง่ายได้ดังนี้



รูป 8.18 รูปอย่างง่ายที่แสดงการเกิดพันธะในเบนซีนโมเลกุล

พิจารณาโครงสร้างของเบนซีนตามรูป 8.18 แล้ว เห็นได้ว่าเบนซีนโมเลกุลมีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนอยู่ 2 ชนิด คือ พันธะคู่ C = C ซึ่งมีความยาวพันธะ 1.33 Å กับ พันธะเดี่ยว C - C ซึ่งมีความยาวพันธะ 1.54 Å แต่จากการทดลองพบว่า พันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนทุกพันธะยาวเท่ากันหมดคือ 1.40 Å ซึ่งเป็นค่าที่อยู่ระหว่างความยาวของพันธะทั้งสองชนิด ดังนั้นโครงสร้างที่แท้จริงของเบนซีนต้องไม่ใช่โครงสร้างแบบใดแบบหนึ่งของโครงสร้างเคคูเล (Kekule') หรือโครงสร้างดีวาร์ (Dewar) แต่เป็นโครงสร้างใหม่ที่อิเล็กตรอนในพันธะพายทั้งสามสามารถเกิดเรโซแนนซ์หรือเคลื่อนที่ไปได้ทั่วทั้ง 6 อะตอมของคาร์บอน (โครงสร้าง VI ในรูป 8.18 นั่นเอง) การเกิดเรโซแนนซ์ดังกล่าว อาจเขียนแทนได้ด้วยรูปอย่างดังนี้



พลังงานที่เกี่ยวข้องกับการเกิดเรโซแนนซ์นี้เราเรียกว่า พลังงานเรโซแนนซ์ (resonance energy หรือ delocalization energy) โมเลกุลใดเกิดเรโซแนนซ์มาก โมเลกุลนั้นจะยิ่งเสถียรมาก เนื่องจากมีเรโซแนนซ์เกิดขึ้นในเบนซีนโมเลกุลโครงสร้างที่แท้จริงของเบนซีนจึงเสถียรมากกว่าโครงสร้าง

แบบใดแบบหนึ่งในรูป 8.18 a (หมายถึงโครงสร้างที่มีพันธะคู่ 3 คู่แยกจากกัน) ซึ่งพบว่าเสถียรมากกว่าโครงสร้างในรูป 8.18 a อยู่ประมาณ 40 kcal.mole⁻¹

การคำนวณพลังงานเรโซแนนซ์ในเบนซีน

ค่าพลังงานเรโซแนนซ์คำนวณได้จากผลต่างระหว่างความร้อนของการเกิดอะตอม (heat of atomization) ที่ได้จากการทดลอง และ จากการคำนวณ ความร้อนของการเกิดอะตอม หมายถึงพลังงานที่ต้องใช้ในการสลายพันธะของโมเลกุลให้เป็นอะตอมสถานะก๊าซ ดังนั้นค่าความร้อนของการเกิดอะตอมจากการคำนวณ (expected value) จึงเป็นค่าเดียวกับพลังงานพันธะของโมเลกุลนั่นเอง ส่วนค่าที่ได้จากการทดลอง (experimental value) นั้น เราอาศัยการคำนวณจากค่าความร้อนของการเกิดสาร (heat of formation, ΔH_f°) ซึ่งเป็นค่าที่ได้จากการทดลอง วิธีการคำนวณพลังงานเรโซแนนซ์ในเบนซีนมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. หาพลังงานพันธะหรือความร้อนของการเกิดอะตอมจากการคำนวณโดยคำนวณจากโครงสร้าง I ในรูป 8.18 a

$$3 E_{C-C} = 3 (81.7) \quad \text{kcal.mole}^{-1}$$

$$3 E_{C=C} = 3 (147) \quad \text{kcal.mole}^{-1}$$

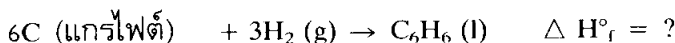
$$6 E_{C-H} = 6 (99.5) \quad \text{kcal.mole}^{-1}$$

$$\therefore \text{พลังงานพันธะ} = 1283 \quad \text{kcal.mole}^{-1}$$

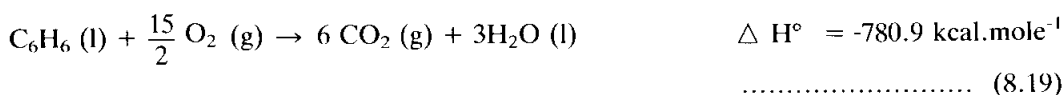
หมายความว่า ต้องใช้พลังงาน 1283 kcal.mole⁻¹ ในการสลายพันธะในโครงสร้าง I ของเบนซีน

2. หาคาความร้อนของการเกิดสาร (ΔH_f°)

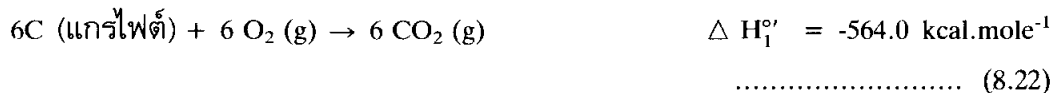
ในที่นี้ เราต้องพิจารณาสมการ



โดยพบว่า



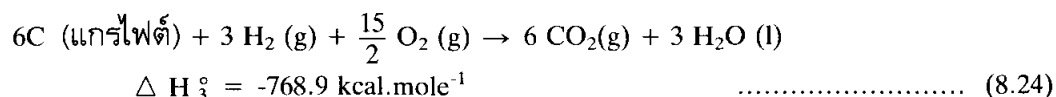
ให้คุณสมการ (8.20) ตลอดด้วย 6 ผลที่ได้คือ



คุณสมการ (8.21) ตลอดด้วย 3 ผลที่ได้คือ



ต่อจากนี้ให้นำสมการ (8.22) และ (8.23) มาบวกกันจะได้



และนำสมการ (8.19) มาลบออกจากสมการ (8.24)



3. หาคความร้อนของการเกิดอะตอม -จากการทดลอง

จากสมการ (8.25) เขียนใหม่ได้ดังนี้



และกำหนดให้ว่า



ให้นำสมการ (8.26), (8.27) และ (8.28) มาบวกกัน จะได้ว่า

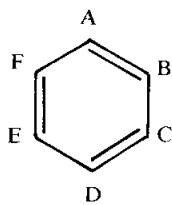


หมายความว่าในการทดลองจริงเราต้องใช้พลังงานถึง 1321 kcal.mole⁻¹ ในการสลายพันธะของเบนซีนโมเลกุล

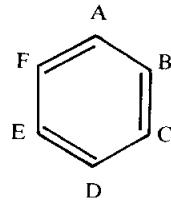
นั่นคือ เบนซีนโมเลกุลที่แท้จริงเสถียรมากกว่าโครงสร้าง I อยู่เท่ากับ 1321 - 1283 = 38 kcal.mole⁻¹ หรือ ประมาณ 40 kcal.mole⁻¹ ดังนั้นเราไม่สามารถใช้ทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์อธิบายการเกิดพันธะพายในเบนซีนโมเลกุลได้

แบบฝึกหัดบทที่ 8

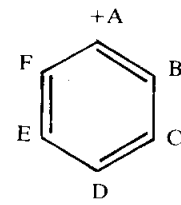
1. จงอธิบายการเกิดพันธะในโมเลกุล CH_3CN ซึ่งเป็นแบบเชิงเส้น โดยบอกถึงชนิดของไฮบริดเซชัน ชนิดของพันธะ เขียนแผนภาพแสดงระดับพลังงานของ M.O. แสดงการจัดอิเล็กตรอนตรงสภาวะพื้น พร้อมทั้งวาดรูปแสดงโครงสร้างของโมเลกุลตัวนี้
2. จงเขียนรูปแสดงการกระจายของอิเล็กตรอนในพายบอนดิ้งออร์บิทัลของโมเลกุล H_2CO และ C_6H_6
3. ตามทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์ เราอาจเขียนโครงสร้างเคคูเล และโครงสร้างอ็อนิกของโมเลกุลเบนซีน ได้ดังรูป



เคคูเล 1



เคคูเล 2



อ็อนิก

ถ้าเราเรียกวาเลนซ์อิเล็กตรอนของคาร์บอนทั้ง 6 อะตอมเป็นตัวที่ 1, 2, 3...จนถึง 6 จงเขียนฟังก์ชันคลื่นที่แสดงพันธะพายระหว่างคาร์บอนในโครงสร้างเคคูเล 1, โครงสร้างเคคูเล 2 และโครงสร้างอ็อนิก ตามลำดับ และถ้ามีเรโซแนนซ์เกิดขึ้นเฉพาะระหว่างโครงสร้างเคคูเล 1 กับโครงสร้างเคคูเล 2 เท่านั้น ฟังก์ชันคลื่นที่ถูกต้องของโมเลกุลเบนซีนควรเขียนเป็นอย่างไร

4. ท่านเข้าใจประโยคที่ว่า “พลังงานเรโซแนนซ์ของเบนซีนมีค่าเท่ากับ 40 กิโลคาลอรีต่อโมล” อย่างไร จงอธิบาย
5. จงเปรียบเทียบการสร้างพันธะระหว่างคาร์บอนทั้งสองในโมเลกุล C_6H_6 , C_2H_4 และ C_2H_2

โวล์ฟกัง เพาลี (1900–1958) ได้รับปริญญาเอกจากมหาวิทยาลัยมิวนิกในปี 1921 ซึ่งต่อมาได้ทำงานร่วมกับนีลส์ บอห์ร์ และแมกซ์ บอร์น เขาสามารถอธิบายรายงานวิจัยเกี่ยวกับทฤษฎีสัมพัทธภาพของไอส์ไตน์ ได้ตั้งแต่ตอนเรียนในระดับมัธยมและเขียนต้นฉบับเกี่ยวกับทฤษฎีสัมพัทธภาพทั้งแบบทั่วไปและแบบเฉพาะได้อย่างถูกต้องตั้งแต่อายุเพียง 20 ปีเท่านั้น ต่อมาเพาลีหันมาสนใจด้านนิวเคลียร์ฟิสิกส์ ค้นพบอนุภาคนิวตริโน เขาได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ในปี 1945

