

TRẦN THỊ BÌNH

CƠ SỞ Hóa học phức chất



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TRẦN THỊ BÌNH

CƠ SỞ HOÁ HỌC PHỨC CHẤT



**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI**

Lời nói đầu

Phức chất là một bộ phận quan trọng của hoá học vô cơ hiện đại. Thật vậy, phần lớn các hợp chất vô cơ là những phức chất. Trong các giáo trình hoá vô cơ thường có phần dành riêng, hoặc đề cập đến phức chất, việc giải thích sự hình thành và tồn tại của nhiều hợp chất vô cơ cũng dựa trên cơ sở các thuyết liên kết trong phức chất...

Phức chất ngày càng có nhiều ứng dụng rộng rãi không chỉ trong hoá học mà còn cả trong các lĩnh vực sản xuất công nghiệp, nông nghiệp, y học, đời sống... Vì thế, một trong những hướng nghiên cứu của hoá học vô cơ là phức chất đã được bắt đầu khá sớm và ngày càng phát triển.

Để có thể làm tốt công tác nghiên cứu, ứng dụng vào các lĩnh vực trên, phải có những kiến thức cơ bản về phức chất. Trong khi đó, cho đến nay chưa có một cuốn sách nào viết về hoá học phức chất bằng tiếng Việt. Sách chuyên khảo về lĩnh vực này cũng còn ít và bằng tiếng nước ngoài (thường là tiếng Nga). Điều đó đã gây không ít khó khăn cho người học và cả người dạy, cũng như người làm công tác nghiên cứu.

Từ thực tế nói trên, chúng tôi mạnh dạn biên soạn cuốn “Cơ sở hoá học phức chất” dựa theo chương trình đào tạo cử nhân và thạc sĩ hoá học mà chúng tôi đã giảng dạy nhiều năm tại Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Nội dung của cuốn sách cũng chỉ mới tập hợp, hệ thống hoá những kiến thức cơ bản có tính chất “kinh điển” về phức chất, những ứng dụng chủ yếu của nó trong các lĩnh vực... có trong một số sách chuyên khảo, sách Hoá vô cơ nhằm tạo điều kiện thuận lợi cho các bạn đang học tập, nghiên cứu. Tất cả có 5 chương gồm 5 vấn đề lớn: Những khái niệm cơ bản về phức chất; các thuyết giải thích liên kết trong phức chất; hiện tượng đồng phân; động học và cơ chế của một số phản ứng quan trọng; cuối cùng là tổng quan về phức chất của các nguyên tố d và một số tính chất, ứng dụng của nó. Cuối mỗi chương đều có các bài tập. Trong một vài chương, ngoài những nội dung kiến thức chuyên ngành, chúng tôi có đưa thêm một cách tóm tắt các khái niệm, kiến thức có liên quan như cấu tạo nguyên tử, đối xứng phân tử...

Việc tập hợp, chọn lọc, hệ thống hoá các nội dung sao cho hợp lý, logic và chuẩn xác (đặc biệt là các thuật ngữ dịch từ tiếng Anh) là một công việc rất khó khăn. Ngoài ra mặc dù chúng tôi đã cố gắng tìm kiếm các thông tin, tư liệu, thành tựu mới trong lĩnh vực nghiên cứu phức chất, nhưng do nguồn tài liệu tham khảo còn nhiều hạn chế nên chắc chắn còn nhiều khiếm khuyết và khó có thể làm thỏa mãn bạn đọc. Tuy vậy, hy vọng rằng “Cơ sở hoá học phức chất” sẽ là tài liệu thiết thực và bổ ích không những đối với các bạn đang học tập, nghiên cứu trên lĩnh vực hoá học mà còn cần thiết cho cả các lĩnh vực sinh học, y học, môi trường...

Tác giả xin chân thành cảm ơn Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật đã tạo điều kiện cho cuốn sách này được đến với bạn đọc.

Cuối cùng, tác giả xin cảm ơn trước về những ý kiến phê bình, đóng góp của bạn đọc, các bạn đồng nghiệp và xin trân trọng giới thiệu “Cơ sở hoá học phức chất” với các bạn.

Tác giả

TS. Trần Thị Bình

Chương I

MỞ ĐẦU

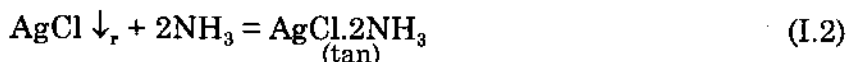
I.1. KHÁI NIỆM VỀ PHỨC CHẤT

I.1.1. ĐỊNH NGHĨA

Như chúng ta đã biết, trong hoá học vô cơ có những phản ứng có thể giải thích dựa trên cơ sở của thuyết liên kết hoá trị như phản ứng:



nhưng có những phản ứng như:



thì lại không giải thích được.

Để có thể phân biệt được sự hình thành liên kết trong hai hợp chất CuCl_2 và $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ ở trên cũng như các trường hợp tương tự, người ta đã chia các hợp chất hoá học làm hai loại:

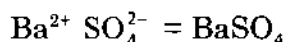
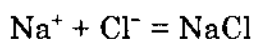
1. Hợp chất đơn giản (hay hợp chất bậc nhất): là hợp chất được tạo thành từ các nguyên tử của các nguyên tố hoá học riêng biệt khi chúng tương tác với nhau. Thí dụ: CuCl_2 , NaCl ; các oxit (Na_2O , CuO)...

2. Hợp chất phân tử (hay hợp chất bậc cao): là những hợp chất được tạo thành từ các hợp chất đơn giản.

Thí dụ: $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ (ở phản ứng I.2), $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{KI}$, $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$, gọi chung là các hợp chất phân tử để nhấn mạnh rằng chúng không phải do các nguyên tử hay các gốc hoá trị tự do, mà là do các phân tử kết hợp với nhau tạo nên.

Vậy trong số các hợp chất phân tử thì hợp chất nào được gọi là phức chất? Dựa trên những nét đặc trưng của nó, Werner, Tsugaep, Haygen, Nekraxop... đã đưa ra các định nghĩa khác nhau. Nhìn chung, các tác giả của các định nghĩa

đó thường chỉ chú ý nhấn mạnh một vài tính chất nào đó của phức chất, hoặc chỉ dựa trên dấu hiệu về thành phần hay bản chất của lực tạo phức... Vì vậy có những hợp chất nằm ngoài khuôn khổ của định nghĩa, lại có những định nghĩa bao hàm cả những loại hợp chất không phải là phức chất. Chẳng hạn như định nghĩa của Nekrasov: *Phức chất là hợp chất được hình thành do sự hút các thành phần mà không xuất hiện cặp electron mới*. Nếu vậy, những hợp chất được tạo thành do tương tác tĩnh điện như:



theo định nghĩa trên, cũng rơi vào phức chất. Nói tóm lại, chưa có một định nghĩa nào hoàn hảo.

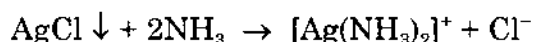
Cho đến nay cũng chưa có một định nghĩa tổng quát, chặt chẽ về phức chất. Người ta chấp nhận định nghĩa sau đây của Grinbe phần nào thể hiện rõ ranh giới tồn tại của nó.

Phức chất là những hợp chất phân tử xác định, khi kết hợp các hợp phần của chúng lại thì tạo thành các ion phức tạp, tích điện dương hoặc âm, có khả năng tồn tại ở trạng thái tinh thể hoặc trong dung dịch.

Sở dĩ không có định nghĩa chính xác vì giữa phức chất và hợp chất đơn giản không có ranh giới rõ ràng. Thật vậy, bằng phương pháp phân tích phổ tia X, người ta đã xác định được rằng tinh thể muối ăn là một phức chất cao phân tử $(\text{NaCl})_n$, trong đó, mỗi ion Na^+ được bao quanh một cách đối xứng bởi 6 ion Cl^- ; mỗi ion Cl^- cũng được bao quanh bởi 6 ion Na^+ . Khi ở trạng thái hơi thì tồn tại ở trạng thái đơn phân tử (NaCl) , được gọi là hợp chất đơn giản. Như vậy, một hợp chất được coi là hợp chất đơn giản hay phức chất còn tùy thuộc vào các điều kiện nhiệt động.

1.1.2. SƠ LƯỢC VỀ SỰ NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT VÀ Ý NGHĨA CỦA NÓ

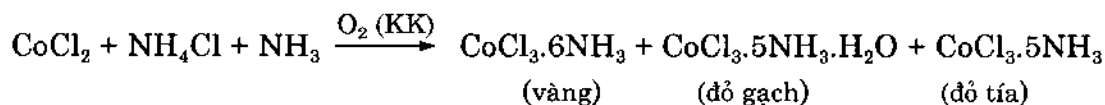
Số lượng phức chất rất nhiều, đa dạng; ứng dụng của phức chất cũng rất rộng rãi trong các ngành kinh tế, khoa học, đời sống... (xem chương V). Vì vậy nghiên cứu phức chất có tầm quan trọng và ý nghĩa rất lớn đối với hoá học hiện đại. Nhiều phản ứng trong hoá học vô cơ – như phản ứng 1.2 – phải dựa trên cơ sở lý thuyết về liên kết trong phức chất mới có thể giải thích được. AgCl là hợp chất đơn giản, rất ít tan trong nước (tích số tan $T_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$), lại dễ tan trong dung dịch amoniac do tạo ra một phức tan:



liên kết trong AgCl khác liên kết trong $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (xem chương II).

Thông qua việc nghiên cứu phức chất, có thể hiểu được hoá lập thể, trạng thái của các chất trong dung dịch, cơ chế phản ứng ... Các kết quả nghiên cứu phức chất không những có ý nghĩa rất lớn về mặt lý thuyết mà còn cả về mặt ứng dụng thực tế. Vì thế, vào đầu thế kỷ 18, hoá học phức chất đã bắt đầu phát triển và ngày càng mở rộng phạm vi nghiên cứu ở nhiều nước trên thế giới.

Khoảng năm 1798, Tassaer tình cờ tổng hợp được phức chất đầu tiên ứng với công thức $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ theo sơ đồ phản ứng:



tất cả đều ở trạng thái rắn, có độ tan khác nhau. Dựa vào đó có thể tách chúng ra khỏi nhau.

Ở nhiều nước, như NaUy, Thụy Điển, Đan Mạch... người ta chú trọng nghiên cứu hoá lập thể, động học của các phản ứng tạo phức, cân bằng phức trong dung dịch nước. Việc nghiên cứu sự tạo phức trong những dung dịch không nước cũng được thực hiện có hệ thống trong khoảng hơn 30 năm gần đây^(*). Đặc biệt là nghiên cứu khả năng ứng dụng của các thuốc thử hữu cơ trong phân tích kim loại thông qua sự tạo phức của chúng với ion kim loại.

Ở các nước Áo, Mỹ, Pháp thì chủ yếu là nghiên cứu tính chất quang phổ của phức chất ở trạng thái rắn và dung dịch. Ở trạng thái rắn, người ta nghiên cứu các phương pháp tổng hợp, cấu trúc và tính chất của chúng; còn ở trạng thái dung dịch thì nghiên cứu các trạng thái cân bằng, độ bền của phức chất, cơ chế phản ứng...

Các nhà hoá học Anh lại áp dụng thuyết trường phối tử vào việc nghiên cứu phức chất; tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc tinh thể của chúng bằng các phương pháp vật lý.

Ở Liên Xô cũ, việc nghiên cứu phức chất cũng phát triển mạnh, khá toàn diện.

(*) Gutmann, V: Coordination chemistry in Non - Aqueous Solutions - Springer, Wien - New York, 1968.

- Trần Thị Bình: Khảo sát cân bằng của các phức hỗn hợp với iotua của các dioxin Co(III) trong những dung dịch không nước. Luận án PTS, Budapest, 1972.

Cùng với các sách chuyên khảo, đã có rất nhiều công trình được công bố về lý thuyết, ứng dụng thực tế của các hợp chất phối trí trong các tạp chí hoá học.

Ở nước ta, từ sau ngày đất nước thống nhất – đặc biệt trong khoảng hơn 10 năm trở lại đây của thời kỳ đổi mới, cùng với sự phát triển về mọi mặt kinh tế, xã hội, khoa học kỹ thuật ... điều kiện làm việc, trang thiết bị ở các phòng thí nghiệm hoá học tuy vẫn còn thiếu, chưa đáp ứng được yêu cầu cho công việc nghiên cứu, nhưng cũng đã được cải thiện nhiều, tạo điều kiện cho các nhà hoá học nói chung và các nhà nghiên cứu phức chất nói riêng thực hiện các công trình nghiên cứu của mình. Các kết quả của nhiều công trình nghiên cứu cơ bản, ứng dụng của phức chất đã được báo cáo tại các Hội nghị Hoá học toàn quốc và quốc tế tổ chức tại Hà Nội những năm gần đây. Các kết quả đó không những góp phần bổ sung cho lý thuyết về các hợp chất phối trí mà còn làm giàu có thêm khả năng ứng dụng tiềm tàng vốn có của nó càng phong phú thêm.

1.2. SỰ PHÂN LOẠI CÁC PHỨC CHẤT

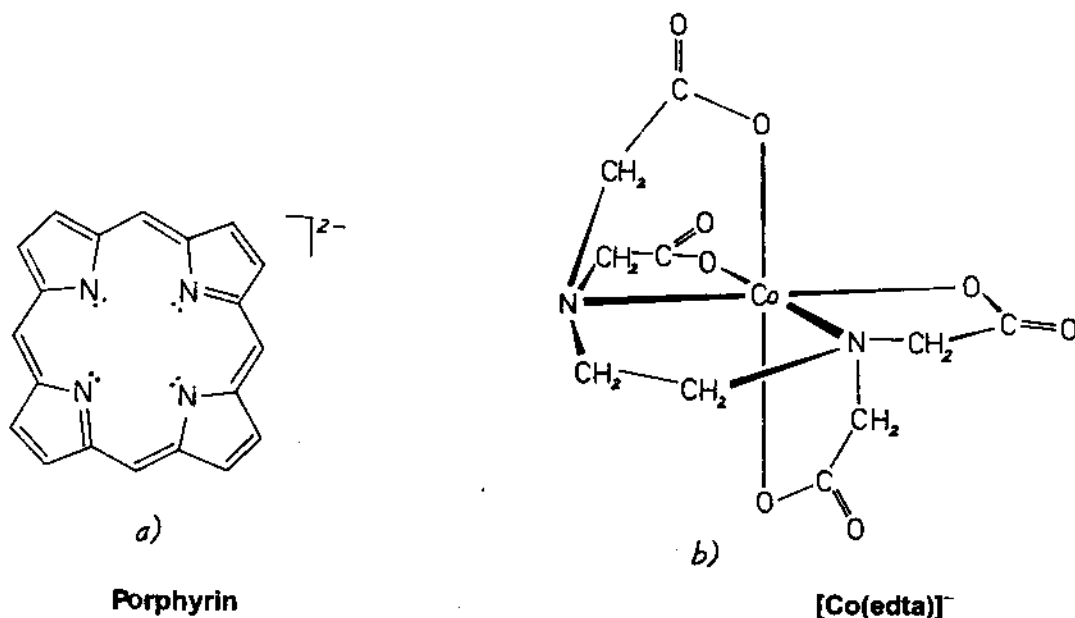
Có nhiều cách phân loại phức chất, sau đây chỉ giới thiệu một vài cách tiêu biểu.

1.2.1. PHÂN LOẠI DỰA VÀO PHỐI TỬ TẠO PHỨC

Phân loại dựa vào phối tử tạo phức, gồm có:

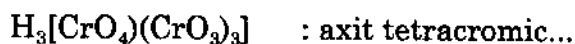
1. Phức hydrat (hay phức aqua) phối tử là các phân tử H_2O như $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$, $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$.
2. Phức hidroxơ: phối tử là nhóm OH^- như $[Al(OH)_6]^{3-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$...
3. Phức aminat: phối tử là amin $[Co(en)_3]^{3+}$, $[Co(pn)_3]^{3+}$, ... (en: – etylenđiamin $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$; pn–propylendiamin $H_3C-CHNH_2-CH_2NH_2$).
4. Phức aminacat: phối tử là amoniac NH_3 như $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$...
5. Phức axido: phối tử là gốc axit: $[CoF_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$...
6. Phức cacbonyl: phối tử là cacbon oxit CO như $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$...
7. Phức vòng: là phức trong đó phối tử liên kết với kim loại tạo thành vòng. Có những phối tử khi tạo phức mới tạo vòng như en, oxalat $C_2O_4^{2-}$ (Ox), edta. Cũng có những phối tử chứa một số nguyên tử cho, tạo thành vòng rất lớn ngay cả trước khi tạo phức như porphyrin (hình 1.1a).
8. Hợp chất nội phức: là phức vòng không điện ly, hoặc điện ly rất ít (xem chương V).

9. Phức đa nhân: là phức trong cấu trúc có một số nguyên tử kim loại kết hợp với nhau nhờ các nhóm cầu nối OH^- , $-\text{NH}_2$, CO hoặc liên kết giữa hai nguyên tử M với nhau (xem chương V).



Hình 1.1. Phối tử vòng (a) và phối tử tạo phức vòng (b)

10. Các izopoli axit: là các hợp chất trong đó phân tử oxiaxit liên kết với một hay nhiều anhidrit của nó. Thí dụ:



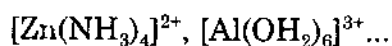
11. Các phức chất cơ kim: phối tử là các gốc hydrocarbon, như $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^-$, $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]^{3-}$...

Cách phân loại trên nói chung đều có tính quy ước.

1.2.2. PHÂN LOẠI THEO ĐIỆN TÍCH CỦA ION PHỨC

Phân loại theo điện tích của ion phức gồm ba loại:

1. Phức chất cation: Được tạo thành khi các phân tử trung hoà phối trí xung quanh ion trung tâm mang điện tích dương. Thí dụ:



Ngoài ra, còn có các phức chất oni – khi nguyên tử trung tâm là các nguyên tố âm điện mạnh (N, O, F, Cl...), còn các phối tử là ion H^+ , như NH_4^+ , OH_3^+ (oxoni), FH_2^+ (floroni)...

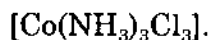
2. Phức chất anion: Khi nguyên tử trung tâm mang điện tích dương, phối tử là các anion, ta có phức anion. Thí dụ:



Hoặc phức chất trong đó chất tạo phức là nguyên tố phi kim, còn phối tử là các nguyên tử của nguyên tố âm điện nhất. Thí dụ:



3. Phức chất trung hoà: Được tạo thành khi các phân tử trung hoà phối tử xung quanh nguyên tử trung tâm là trung hoà, hoặc khi các phối tử tích điện âm phối trí xung quanh ion trung tâm tích điện dương. Thí dụ:



Ngoài ra, người ta còn phân loại theo bản chất của liên kết để chia ra phức ion, phức chất cộng hoá trị, hoặc phân loại theo cấu trúc electron của chúng.

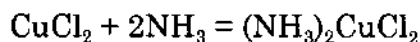
1.3. CÁC THUYẾT CỔ ĐIỂN VỀ CẤU TẠO CỦA PHỨC CHẤT

Lý thuyết về cấu tạo của phức chất phải giải thích được khả năng tồn tại của chúng trong dung dịch, hoặc ở trạng thái rắn – các hiện tượng đồng phân, bản chất của liên kết trong phức chất. Các thuyết cổ điển chỉ giải thích được phần nào cấu tạo của các amoniaca kim loại.

Để thấy rõ quá trình phát triển của các thuyết về cấu tạo của phức chất – đặc biệt là các thuyết hiện đại (chương II), ở phần này chúng ta chỉ trình bày một cách tóm tắt nội dung của một vài thuyết cổ điển.

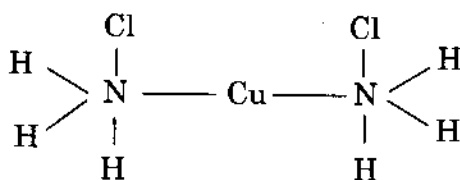
1.3.1. THUYẾT AMONI CỦA GRAHAM

Theo Graham, có thể coi các amoniaca kim loại như là các hợp chất amoni bị thế, trong đó amoniac kết hợp với muối kim loại. Nghĩa là phản ứng:



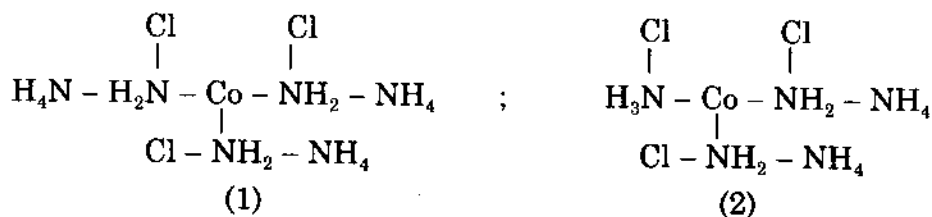
cũng tương tự như phản ứng: $HCl + NH_3 = NH_4Cl$.

Ở phản ứng đầu, có thể coi ion Cu (II) đã thay thế cho hai ion H^+ trong hai phân tử NH_4Cl , nên công thức cấu tạo của $(NH_3)_2CuCl_2$ có thể viết:

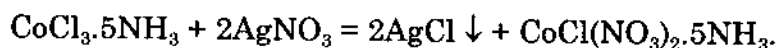


Công thức trên chỉ đúng khi hoá trị của kim loại bằng số nhóm NH_3 có trong hợp chất. Nếu vậy với các trường hợp khác thì không thể biểu diễn công thức cấu tạo theo kiểu muối amoni bị thế. Chẳng hạn, với hợp chất $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, nếu Co thay cho nguyên tử H trong phân tử NH_4Cl thì không thể biểu diễn được công thức cấu tạo của nó.

Về sau, trên cơ sở thuyết này, Hofmann và Reise đã cho rằng các nguyên tử H của nhóm amoni có thể không những bị các kim loại, mà còn bị các nhóm amoni khác thay thế. Nếu vậy, các hợp chất $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \dots$ có thể biểu diễn như sau:



Các công thức trên cho thấy 3 ion clo hoàn toàn mang tính chất của ion clo tự do như trong muối NH_4Cl . Nhưng bằng thực nghiệm, thử với dung dịch AgNO_3 , người ta thấy dung dịch chứa hợp chất (2) chỉ có hai ion clo kết tủa:



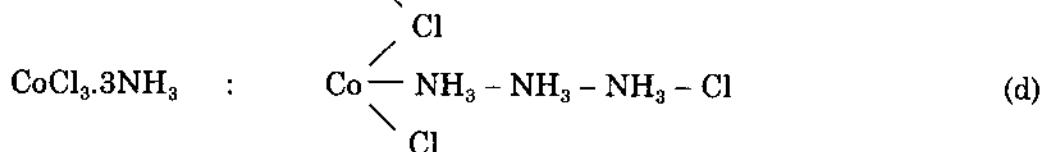
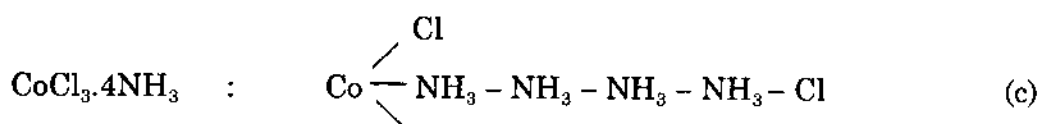
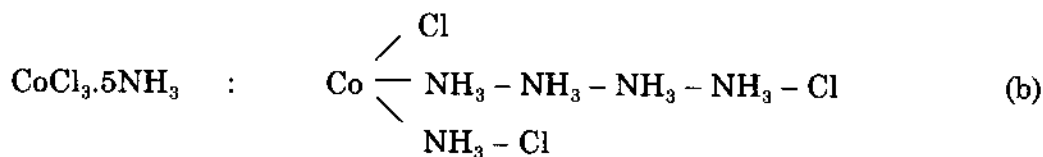
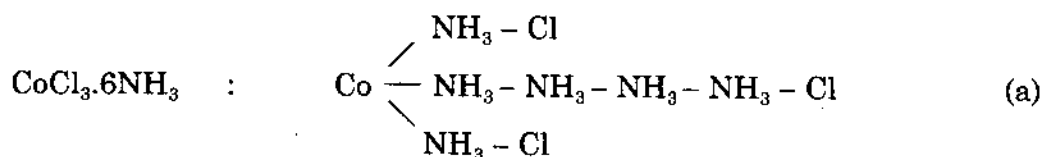
Với các trường hợp khác cũng có những vướng mắc tương tự. Điều đó chứng tỏ không thể dùng thuyết amoni để giải thích cấu tạo của các amôniacat.

1.3.2. THUYẾT MẠCH CỦA BLOMSTRAND - JÖRGENSEN

Thuyết này gồm ba giả thiết sau:

1. Nhiều nguyên tố khi tạo thành phức chất có khả năng biểu thị hoá trị cao hơn khi tạo thành những hợp chất thông thường.
2. Các phân tử NH_3 , H_2O và các gốc axit như các halogenua ở trong thành phần của phức chất có thể liên kết với nhau thành mạch.
3. Các chức năng khác nhau của các gốc axit được quyết định bởi tính chất liên kết của chúng với kim loại:

Khi gốc axit X liên kết trực tiếp với kim loại (M-X) thì liên kết là không ion, còn nếu qua một phân tử trung hoà nào đó (M-n-X) thì liên kết là ion. Theo đó, có thể viết công thức cấu tạo của các hợp chất dưới đây như sau:

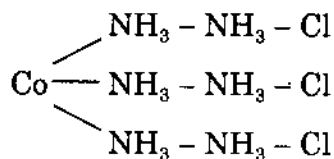


Các công thức (a), (b), (c) phản ánh đúng các dữ kiện thực nghiệm thu được. Khi dùng AgNO_3 để kết tủa ion clo dưới dạng AgCl người ta thấy:

- Hợp chất (a): cả 3 ion clo đều bị kết tủa; hợp chất (b) có 2, hợp chất (c) có 1, còn hợp chất (d) không có ion clo nào bị kết tủa bởi ion Ag^+ .

- Nếu biểu diễn theo (d) thì phải có 1 ion clo khác với 2 ion kia và nó có thể kết tủa được ion Ag^+ .

Ngoài ra, hợp chất (a) còn có thể viết dưới dạng:



nghĩa là nó phải có hai đồng phân, nhưng thực tế chỉ có một hợp chất ứng với công thức $\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$. Mặt khác, theo cách biểu diễn trên thì không thể giải thích được vì sao nitơ có hoá trị 5 trong trường hợp này. Đó là những nhược điểm chủ yếu của thuyết mạch.

I.4. THUYẾT PHỐI TRÍ CỦA WERNER

Thuyết phối trí của Werner ra đời năm 1893, lúc đó ông mới 27 tuổi và được giải thưởng Nobel năm 1913. Đây là giai đoạn quan trọng nhất trong quá trình phát triển của hoá học phức chất. Đầu tiên được áp dụng vào việc nghiên cứu các amôniacat, sau đó áp dụng có hiệu quả sang các phức chất khác.

I.4.1. NỘI DUNG

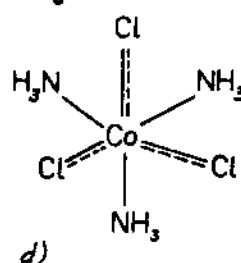
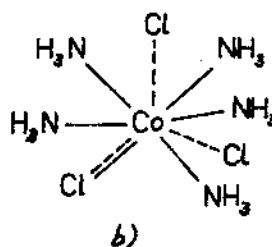
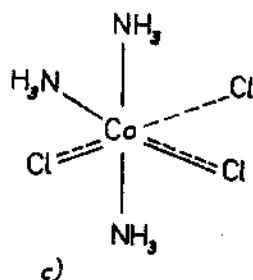
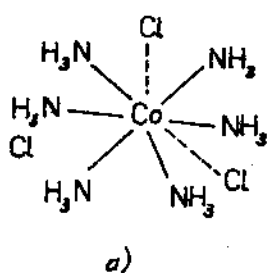
Nội dung của thuyết này gồm 3 luận điểm cơ bản:

1. Đa số các nguyên tố có khả năng thể hiện hai dạng hoá trị là hoá trị chính (ký hiệu ...) và hoá trị phụ (ký hiệu -). Ngày nay ta hiểu hoá trị chính ứng với số oxy hoá (sox), còn hoá trị phụ ứng với số phối trí (s.p.t) của nguyên tử trung tâm.

2. Mọi nguyên tố đều có khả năng bão hoà cả hoá trị chính và hoá trị phụ.

3. Hoá trị phụ được định hướng theo những vị trí nhất định trong không gian. Đây là cơ sở cho hoá học lập thể của phức chất.

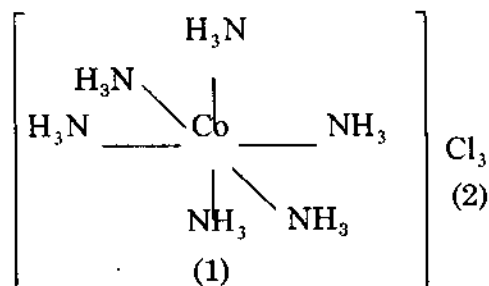
Dựa vào thuyết Werner, bốn hợp chất (a), (b), (c), (d) vừa trình bày ở trên, cấu tạo của chúng có thể biểu diễn theo sơ đồ sau:



Theo cách mô tả trên thì ở hợp chất (a), ba ion Cl⁻ đã bão hoà hoá trị chính của ion Co³⁺, ion Co³⁺ liên kết với 6 phân tử NH₃ bằng hoá trị phụ. Như vậy trong hợp chất này ion Co³⁺ có ba hoá trị chính và 6 hoá trị phụ.

Theo luận điểm thứ hai của Werner thì các hợp chất được mô tả theo (b), (c), (d) lần lượt có một, hai, ba ion Cl^- phải đồng thời bão hoà cả hai dạng hoá trị với Co^{3+} và ông đã mô tả bằng ký hiệu “---”. Những ion Cl^- như vậy khó bị kết tủa trong dung dịch AgNO_3 , phù hợp với kết quả thực nghiệm, đồng thời khẳng định tính đúng đắn của thuyết Werner.

Tóm lại, theo Werner, cấu tạo của một phức chất, chẳng hạn $\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$ được biểu diễn tóm tắt như sau:



trong đó:

Co^{3+} : ion (còn gọi là nguyên tử)
trung tâm hay chất tạo phức.

NH_3 : phối tử hay ligan

(1) : cầu phối trí nội

(2) : cầu ngoại.

Thường các phức chất được viết dưới dạng đơn giản hơn: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, nên các hợp chất trên lần lượt có công thức $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ và $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$.

1.4.2. MỘT SỐ THUẬT NGỮ THƯỜNG DÙNG TRONG PHỨC CHẤT

1. Số phối trí (spt)

Theo Werner, số phối trí là số nguyên tử, phân tử hoặc ion liên kết trực tiếp với nguyên tử trung tâm, không phân biệt bằng hoá trị chính hay hoá trị phụ. Trong $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, chỉ số 6 gọi là số phối trí, nó có ý nghĩa tương tự hoá trị trong hợp chất đơn giản. Còn sự hút của nguyên tử (hay ion) trung tâm với nguyên tử (hay ion), hoặc nhóm nguyên tử bao quanh nó gọi là sự phối trí.

Số phối trí của ion trung tâm không phải luôn luôn là một hằng số. Thực nghiệm cho thấy, một số ion có số phối trí không đổi như Co(III) , Cr(III) , Fe(II) , Fe(III) , Ir(III) , Ir(IV) , Pt(IV) có số phối trí 6 không phụ thuộc vào bản chất của phối tử hay các yếu tố vật lý khác. Một số ion khác cũng có số phối trí không đổi, bằng 4 như C(IV) , B(III) , Be(II) , Pt(II) , Au(III) ... Với đa số các ion khác, số phối trí thay đổi. Như đã biết, số oxi hoá (sox) của một nguyên tố trong hợp chất đơn giản phụ thuộc vào bản chất của chất tương tác, điều kiện để xảy ra sự tương tác... số phối trí cũng phụ thuộc một cách tương tự. Cùng một ion trung tâm, số phối trí có thể thay đổi.

Thí dụ:

- Ag(I) : có số phối trí 2 (hoặc 3): $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.
- Ag(II) : có số phối trí 4 trong $[\text{Ag}(\text{py})_4]\text{S}_2\text{O}_8$.
- Cu(II) : có số phối trí 2, 4, 6 trong $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$, $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$, $[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{SO}_4$, $[\text{Cu}(\text{py})_6](\text{NO}_3)_2$,...; hợp chất ứng với số phối trí 6 của chúng kém bền.
- Ni(II), Zn(II) : có số phối trí 4, 6 trong $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$; $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH}_2)$.

Hợp chất ứng với số phối trí 6 của chúng bền hơn so với của Cu(II).

Ngoài các số phối trí 2, 4, 6 còn có thể có cả số phối trí 5, 7, 8, 10 chẳng hạn, $\text{M}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$, $\text{M}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$, $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8\text{R}_2]$, với R là NH_3 hoặc H_2O .

Số phối trí thường gặp là 4, 6; ít gặp là 5, 7. Mỗi ion kim loại đều có số phối trí đặc trưng và bền. Chẳng hạn, Co(III), Fe(III), Ni(II),... có số phối trí 6; Cu(II) có số phối trí 4; Ag(I) có số phối trí 2, v.v... Số phối trí có thể bằng, lớn hơn hoặc nhỏ hơn số oxy hoá của ion trung tâm, tùy thuộc vào phối tử. Thông thường số phối trí cao hơn số của nguyên tử trung tâm, như trong các phức của Pt(IV) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$...

2. Phối tử đơn càng, phối tử đa càng (hay "đơn răng", "đa răng")

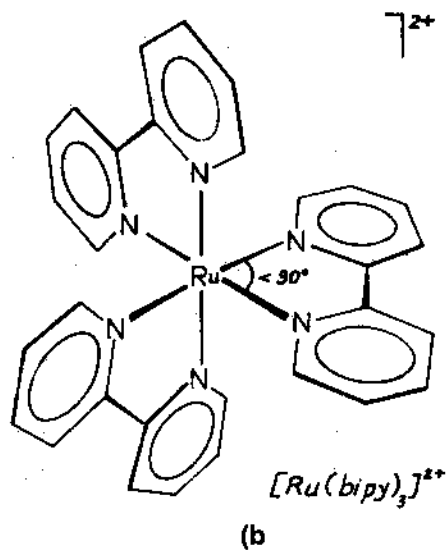
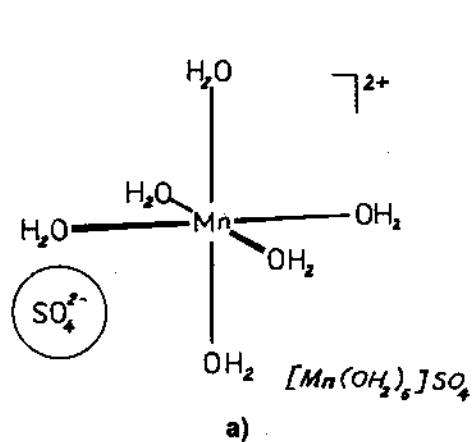
- Phối tử đơn càng là phối tử chỉ chiếm một vị trí phối trí của ion M^{n+} như NH_3 , các ion halogenua, CN^- , SCN^- , H_2O ,...

- Những phối tử chiếm hai hay nhiều vị trí phối trí của M^{n+} gọi là phối tử đa càng, như bipyridin (bipy), etylendiamin tetraaxetat (edta), ... (hình 1.2; bảng 1.1).

Trong ion phức $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, mỗi phân tử bipy chiếm hai vị trí phối trí của Ru^{2+} nên bipy được gọi là phối tử 2 càng.

3. Dung lượng phối trí

Dung lượng phối trí là số vị trí phối trí mà một phối tử có thể chiếm được ở M^{n+} . Các phối tử đơn càng chỉ chiếm một vị trí phối trí, chúng có dung lượng phối trí bằng 1. Các ion SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (liên kết với M^{n+} được thực hiện qua 2 nguyên tử oxi), etylendiamin $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ (liên kết được thực hiện qua 2 nguyên tử N), nghĩa là chúng chiếm hai vị trí phối trí, có dung lượng phối trí bằng 2, v.v...



Hình 1.2. Phức chất với phối tử đơn càng (a) và với phối tử đa càng (b)

Bảng 1.1. Một số phối tử tiêu biểu

Tên	Công thức	Ký hiệu viết tắt	Phân loại (*)
Axetylaxetonato	$\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$	acac	B(O)
Ammin	NH_3		M(N)
2,2-Bipyridin		bipy	B(N)
Cacbonato	CO_3^{2-}		M(O), B(O)
Cloro	Cl^-		M(Cl)
Đietylentriamin	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$	dien	T(N)
Etylendiamin	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	en	B(N)
Etylendiमितetraaxetato		Edta	H(N, O)
Glyxinato	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	gly	B(N, O)
Maleonitrilodithiolato		mnt	B(S)
Nitritotriaxetato	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_3$	nta	Q(N, O)

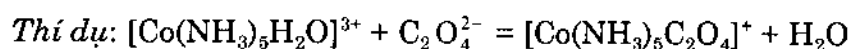
Bảng 1.1 tiếp theo

Oxalato	$C_2O_4^{2-}$	ox	B(O)
Tetraazaxycloctetradecan		cyclam	Q(N)
Trietylentetramin	$N(C_2H_4NH_2)_3$	tren	Q(N)

(*) M: mono (đơn càng); B: bi (hai càng); T: tri (ba càng); Q: quadri (4 càng)

H: hexa (6 càng); nguyên tử của nguyên tố trong ngoặc đơn () là nguyên tử cho.

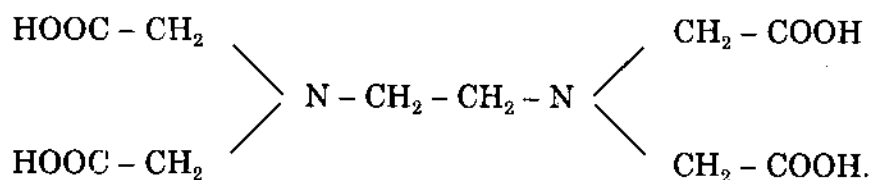
Khả năng phối tử có thể chiếm được bao nhiêu vị trí phối trí phụ thuộc vào cấu trúc của bản thân phối tử, ion M^{n+} , độ bền của phức chất, cấu tạo vòng...



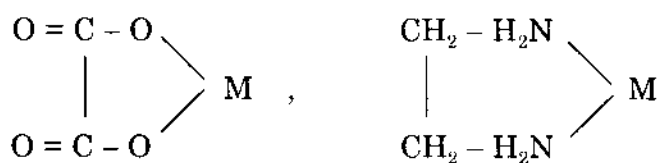
ở đây, ion oxalat $C_2O_4^{2-}$ có dung lượng phối trí bằng 1, trái lại, trong phản ứng: $[Co(NH_3)_4CO_3]^+ + C_2O_4^{2-} = [Co(NH_3)_4C_2O_4]^+ + CO_3^{2-}$, ion $C_2O_4^{2-}$ có dung lượng phối trí bằng 2.

Các phức chất có chứa những phối tử đa càng liên kết với M^{n+} bằng một số nguyên tử (như hình 1.2b) được gọi là các hợp chất vòng. Các phối tử tạo vòng được chia làm ba nhóm.

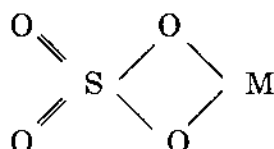
- Các phân tử trung hoà: như etylendiamin, propylendiamin, bipyridin, ... (chỉ liên kết bằng hoá trị phụ).
- Các gốc axit như SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, ... liên kết bằng hoá trị chính.
- Các nhóm liên kết đồng thời cả hoá trị chính và hoá trị phụ, như H_2N-CH_2-COOH , edta (xem hình 1.1b).



Khi liên kết với M^{n+} , chúng tạo ra các vòng với số cạnh khác nhau. Theo lý thuyết vòng trong hoá hữu cơ thì vòng 5, vòng 6 là bền nhất; vòng 4 kém bền hơn, còn vòng 3 rất không bền. Trong phức chất cũng tương tự.

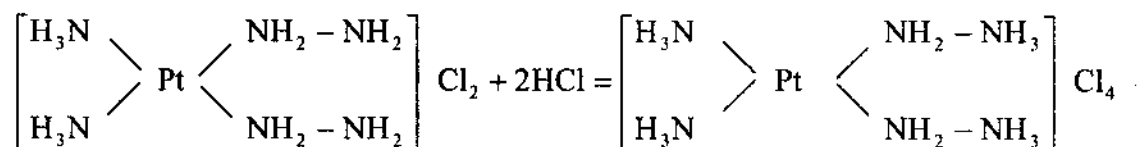


Ion oxalat $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, etylendiamin tạo được phức vòng 5 cạnh bền, nên chúng có khuynh hướng tạo phức mạnh hơn so với ion SO_4^{2-} , CO_3^{2-} chỉ tạo ra vòng 4 cạnh:



hoặc hidrazin chỉ tạo được vòng 3, không bền, dễ bị đứt ra, $\text{H}_2-\text{N} \begin{array}{c} \nearrow \\ | \\ \searrow \end{array} \text{M}$

nên nó chỉ liên kết với M^{n+} qua 1 nguyên tử N, còn ái lực phụ của nhóm NH_2 thứ hai được biểu thị dưới dạng tương tác với một axit:



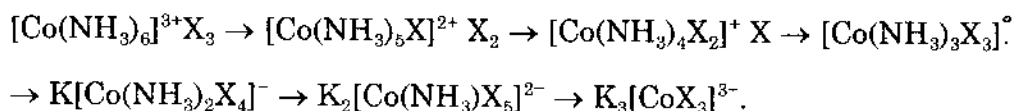
Do đó, N_2H_4 chỉ chiếm một vị trí phối trí.

Phân tử edta có thể chiếm 6 vị trí phối trí do sự phối trí của 4 oxi ở 4 nhóm cacboxyl và 2 ở 2 nguyên tử N, nên edta có dung lượng phối trí bằng 6. Khi chỉ tách 3 proton ra khỏi phân tử, nó có dung lượng phối trí bằng 5, như trong ion $[\text{Co}(\text{edta})\text{Br}]^{2-}$.

1.4.3. ĐIỆN TÍCH CỦA ION PHỨC

Theo Werner, những vị trí phối trí xung quanh M^{n+} là không thể bỏ trống. Do đó, chẳng hạn, trong $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, nếu một phối tử NH_3 tách ra khỏi ion phức trên thì một gốc axit (X^-) ở cầu ngoại sẽ vào thay thế cho vị trí phối trí bị trống đó, dẫn đến thành phần và điện tích của ion phức sẽ bị thay đổi: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$. Gốc X^- vào cầu nội sẽ bão hoà một đơn vị hoá trị chính của Co^{3+} , đồng thời sẽ mất đi tính chất ion ban đầu của nó.

Tiếp tục thay thế như vậy, các gốc axit ở cầu ngoại, thậm chí cả gốc axit có trong dung dịch cũng sẽ lần lượt vào thay thế vị trí phối trí bị trống:



Kết quả của sự thay thế liên tục đó đã chuyển từ một amoniacat điển hình sang một phức axido điển hình. Trên thực tế, sự thế xảy ra phức tạp, phụ thuộc vào nhiều yếu tố - xem chương IV, không đơn giản như lược đồ trên.

Như đã thấy, điện tích ion phức bằng tổng đại số điện tích của các hợp phần tạo nên.

Nhận xét về thuyết phối trí của Werner

Thuyết Werner là nền tảng của hoá học về các hợp chất phối trí. Với khái niệm “hoá trị phụ”, thuyết này đã giải thích được cấu tạo, điện tích của ion phức. Chẳng hạn hợp chất $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ được biểu diễn theo sơ đồ (b) phù hợp với luận điểm thứ hai. Trong phức đó, ion Cl^- phải bão hoà cả hoá trị chính và hoá trị phụ với ion Co^{3+} hoặc phức chất dạng $[\text{M}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ là chất không điện ly.

Luận điểm thứ ba liên quan đến hoá học lập thể của phức chất; đã giải thích một cách đúng đắn nhiều đặc điểm cấu trúc của các hợp chất phối trí, trong đó quan trọng nhất là xác định cấu trúc của phức chất với số phối trí 6 có cấu hình bát diện.

Tuy vậy, khái niệm “hoá trị chính, hoá trị phụ” được Werner đưa ra chỉ để giải thích cấu tạo, tính chất của phức chất, còn ý nghĩa vật lý của nó thì không rõ ràng, cũng như chưa thấy được sự khác nhau giữa hai loại hoá trị đó. Tồn tại này là tất nhiên và không thể tránh khỏi, bởi vì thuyết Werner ra đời khoảng 20 năm trước khi có khái niệm về cấu trúc lớp vỏ electron của nguyên tử và lý thuyết về hoá trị.

1.4.4. CÁCH GỌI TÊN PHỨC CHẤT

1. Trước Werner

Các phức chất thường được mang tên của những người đã tổng hợp, phát minh ra chúng. Thí dụ:

$\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_4\text{SCN} \cdot 2\text{NH}_3$: muối Reinecke (ngày nay ứng với công thức: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$); muối Mohr: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4$

$\text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$: Muối Zeise ($\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$).

$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$: Muối Payron ($\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$).

Cách gọi này hiện nay đôi khi vẫn còn dùng.

Ngoài ra người ta còn gọi theo màu sắc như violet coban clorua ($\text{cis-[CoCl}_2(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]$).

2. Cách gọi theo Werner

a. *Phức chất chứa cation phức*: theo thứ tự:

– Tên phối tử:

Phối tử là các gốc axit, nằm trong cầu nội, tận cùng có chữ “0”.

Phối tử là các phân tử trung hoà: được giữ nguyên, trừ vài trường hợp ngoại lệ: NH_3 – gọi là ammin; H_2O – aqua, đồng thời thêm các chữ số Hi Lạp đi, tri, tetra... để chỉ số lượng gốc axit, các phân tử trung hoà.

– Tên ion trung tâm M^{n+} : Nếu ion M^{n+} có số oxy hoá bằng 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 thì đuôi của nó lần lượt là a, o, i, e; an, on, in, en.

– Cuối cùng là tên ion cầu ngoại.

Thí dụ: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$: hexaammin cobanti clorua.

$[\text{PtCl}_2\text{NO}_2\text{NH}_3(\text{en})]\text{Cl}$: đicloronitro amminetylendiaminplate clorua.

b. *Phức chất chứa anion phức*: Gọi tương tự như trên, chỉ thêm đuôi “at” ở ion trung tâm. *Thí dụ*:

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$: hexanitrocobantiat kali.

$\text{K}[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]$: triclouroamminplatoat kali.

c. *Phức chất không điện ly*: Cách gọi rất đơn giản không cần đuôi gì cả.

Thí dụ: $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$: điclorodiamminplatin.

3. Cách gọi theo quy định của Ủy ban danh pháp quốc tế

Năm 1960, Hiệp hội hoá học lý thuyết và ứng dụng quốc tế (IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry) đề nghị cách gọi tên các hợp chất vô cơ nói chung và phức chất nói riêng như sau:

a. *Gọi cation trước rồi đến anion*

Thí dụ: NaCl : natriclorua

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$: hexaammin crom(III) nitrat.

b. *Tên các phối tử*

– Phối tử là phân tử trung hoà: gọi bình thường như tên của phân tử tương ứng. *Thí dụ*:

$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$: etylendiain

$\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$: hidrazin v.v...

Một số trường hợp ngoại lệ:

H_2O – aqua ; NH_3 – ammin (2 chữ “m”)

NO – nitrozil; CO – cacbonyl; H^- – hidrito.

– Phối tử là anion: thêm tiếp vị ngữ “ô” như: Cl^- cloro; Br^- – bromo; CH_3COO^- – axetato; NO_2^- – nitro.

Ngoài ra, các ion SCN^- , NO_2 còn dùng các tên sau để phân biệt:

- SCN^- : thioxianato (liên kết được thực hiện qua nguyên tử N)
- NCS^- : izothioxianato (liên kết được thực hiện qua nguyên tử S)
- ONO^- : nitrito (liên kết được thực hiện qua nguyên tử O)

- Phối tử là cation: thêm tiếp vị ngữ “ium” như: $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_3^+$ – hidrazinium (trường hợp này ít gặp).

c. Trật tự gọi tên phối tử

Gọi tên phối tử âm điện trước, đến phối tử trung hoà, cuối cùng là phối tử dương điện. Khi viết không tách chúng bằng gạch nối, các phối tử được sắp xếp từ đơn giản đến phức tạp, theo thứ tự a, b, c...; thêm các tiếp đầu ngữ:

– di, tri, tetra,... trước các phối tử đơn giản (Cl^- , Br^- , NO_2^-)

– bis, tris, tetrakis, ... trước các phối tử phức tạp (như en) để chỉ số lượng của phối tử trong những phức đã có các tiếp đầu ngữ “di”, “tri”, “tetra”,...

d. Tên cùng (đuôi) của ion trung tâm

– Phức anion: có đuôi “at” ;

– Phức cation hoặc phức trung hoà: không có đuôi.

e. Bậc oxy hoá của ion trung tâm M^{n+} : Được biểu thị bằng chữ số La Mã, đặt trong dấu ngoặc đơn, liền với ion M^{n+} . Nếu số oxy hoá âm hoặc bằng 0 thì đặt dấu “âm” trước số La Mã, hoặc ghi số “0”. Sau đây là một số thí dụ:

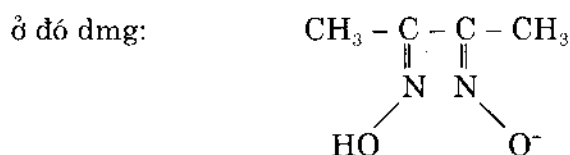
$[\text{PtClNO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$: Cloronitro tetraamminplatin (IV) sunfat.

$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$: Amonitetrathioxianatodiammincromat (III)

$\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$: Kalitrioxalatoaluminat (III)

$[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{SO}_4$: Điclorobis-(etylendiain) coban (III) sunfat.

[Ni(dmg)₂]: Bis – (dimethylglyoximato) niken (II)



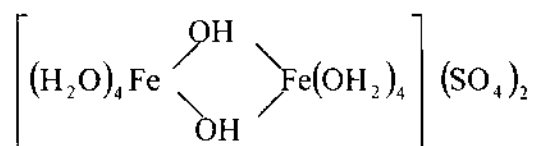
anion dimethylglyoximat.

Na[Co(CO)₄] : Natritetra cacbonylcobantat (–III)

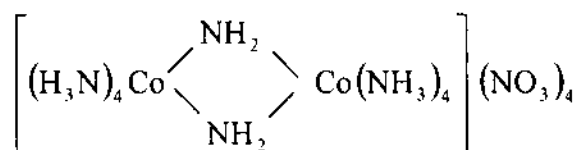
K₄[Ni(CN)₄] : Kalitetraxianonikelat (0).

f. Trường hợp phức cầu

Ở phức này, các phối tử liên kết với hai nguyên tử trung tâm được ký hiệu bằng chữ “μ” đặt trước mỗi dạng khác nhau của nhóm cầu (xem chương V). Thí dụ:



Octaaqua–μ– dihidroxodiferi sunfat.



Octaammin–μ–amido–μ nitrođicoban (III) nitrat.

g. Vị trí kết hợp

Trong nhiều trường hợp, nếu cần phải chỉ rõ vị trí liên kết của phối tử thì đặt một chữ in nghiêng ký hiệu nguyên tố liên kết sau tên phối tử và có gạch nối. Thí dụ:

(NH₄)₃[Cr(NCS)₆]: Amonihexathioxianato – N – cromat (III) (Liên kết qua nguyên tử N),

hoặc (NH₄)₂ [Pt(SCN)₆]:

Amonihexathioxianato – S – platinat (II) (hoặc amonihexaizothioxianato platinat (II).

h. Trường hợp phức chất có đồng phân (xem chương III).

BÀI TẬP CHƯƠNG I

1. Hãy phân biệt:

1. Phức chất và muối kép. Cho ví dụ.
2. Các khái niệm: số phối trí, sự phối trí; phối tử đơn càng, phối tử đa càng; dung lượng phối trí. Hãy tìm các thí dụ về những phối trí có dung lượng phối trí bằng 1, 2, 3, 4, 5, 6.

2. Gọi tên các phức chất sau đây:

1. $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$; 2. $[\text{Pt}(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$;
3. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$; 4. $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$; 5. $[\text{Co}(\text{NO}_3)_3(\text{NH}_3)_3]$;
6. $\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 7. $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$;
8. $\text{Na}[\text{CoI}_2(\text{dmg})_2]$; 9. $[\text{PtCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$;
10. $[\text{Ru}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$; 11. $[\text{RuH}_2\text{CO}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$;
12. $[\text{RuCl}\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_5][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$; 13. $[\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$;
14. $[\text{RhCl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$.

3. Viết cấu tạo và gọi tên các ion phức bát diện sau:

1. *cis* – $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$; 2. *trans* – $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$;
3. $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{en})_2]^+$. Phức oxalato là *cis* hay *trans* ?

4. Viết công thức của các phức chất có tên như sau:

1. Cloropentaammin Co (III) clorua
2. Hexaaqua sắt (III) nitrat.
3. *cis*-diclorobis-(etylendiamin) ruteni (II)
4. Clorohidritocabonyl *tris*-(triphenylphosphin) ruteni (II)

5. Trong các phức chất sau đây phức nào là phức vòng ?

1. $[\text{C}(\text{OX})_3]^{3-}$; 4. $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]$
2. *cis* – $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$ 5. $[\text{Co}(\text{edta})]^-$
3. *cis* – $[\text{RhCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ 6. *fac* – $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{dien})]$
7. *mer* – $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{dien})]$

Làm thế nào để nhận biết?

6. Một chất rắn màu đỏ gạch có công thức kinh nghiệm là $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dung dịch muối này cũng có màu tương tự. Nếu chuẩn độ dung dịch này bằng dung dịch AgNO_3 thì thu được 3 mol AgCl . Còn nếu đun nóng chất rắn màu đỏ gạch trên thì mất đi 1 mol H_2O và thu được chất rắn dạng bột với tỉ lệ như nhau NH_3 : Cl : Co (coi như các phức Co (III) đều trơ). Hãy xác định cấu trúc của hai phức bát diện trên; viết và đọc tên của chúng.
7. Hidrat của muối cromclorua trên thị trường có thành phần ứng với công thức $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, màu xanh da trời. Dung dịch của nó có độ dẫn điện phân tử giống với dd $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Ngược lại, $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ màu xanh lá cây và dung dịch của nó có độ dẫn điện phân tử thấp hơn. Nếu axit hoá dung dịch này bằng axit loãng rồi để yên vài giờ thì nó trở lại màu xanh da trời. Hãy giải thích hiện tượng trên bằng các sơ đồ cấu trúc.

Chương II

LIÊN KẾT TRONG PHỨC CHẤT

Liên kết hoá học là một vấn đề trung tâm quan trọng nhất của hóa học hiện đại. Vì vậy, cùng với sự phát triển của nó, nhiều học thuyết về liên kết hoá học đã lần lượt ra đời nhằm làm sáng tỏ bản chất của tương tác giữa các nguyên tử trong phân tử các chất.

Với phức chất – một bộ phận quan trọng của hóa học vô cơ hiện đại, sau thuyết Werner, thuyết Kossel và thuyết Lewis cũng được áp dụng để giải thích bản chất của sự tạo phức, cấu trúc và khả năng tồn tại của chúng. Nhìn chung, những thuyết này còn nhiều hạn chế.

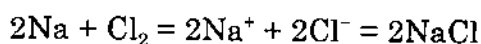
Ngày nay, chúng ta coi liên kết hoá học được hình thành là kết quả của tương tác hoá học, dẫn đến sự phân bố lại mật độ electron – các electron hoá trị của các tiểu phân tham gia vào quá trình tương tác đó. Bản chất của quá trình này chỉ có thể được giải thích một cách thỏa đáng trên cơ sở của cơ học lượng tử.

Để thấy được giá trị của các thuyết hiện đại cũng như quá trình phát triển của các thuyết liên kết trong phức chất, sau đây trình bày những nội dung chủ yếu của thuyết Kossel và thuyết Lewis.

II.1. THUYẾT LIÊN KẾT TĨNH ĐIỆN CỦA KOSSEL

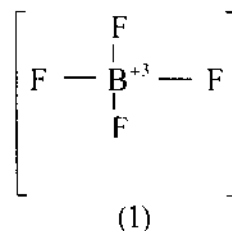
II.1.1. NỘI DUNG

Liên kết được hình thành là do trong quá trình tương tác hoá học giữa các tiểu phân đã tạo ra các ion tích điện trái dấu, chúng hút nhau bằng lực tĩnh điện, tạo thành hợp chất hoá học, như phân tử muối ăn được tạo ra là do:



Khả năng tương tác được đánh giá bằng năng lượng ion hoá (I) và ái lực electron (E). Lực hút tĩnh điện này cũng xảy ra giữa ion và các phân tử lưỡng cực, tạo ra liên kết ion-lưỡng cực.

Mở rộng vào phức chất cũng tương tự. Trong ion tetrafloroborat $[\text{BF}_4]^-$, ion B^{+3} liên kết một cách đối xứng bởi lực hút tĩnh điện với 4 ion F^- (1). Hoặc trong ion $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, ion Mn^{2+} liên kết tĩnh điện với 6 phân tử H_2O (lưỡng cực) nằm đối xứng ở các đỉnh của một hình bát diện (hình 1.2a).



Kossel và Magnus đã tính được năng lượng tạo thành của phức chất, với giả thiết coi các ion như những quả cầu cứng, không bị biến dạng, có bán kính như nhau, tương tác với nhau theo định luật Coulomb.

Thí dụ: Ion $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (2) được tạo thành bằng lực hút tĩnh điện như sau:

$$\text{Lực hút giữa ion } \text{Ag}^+ \text{ và ion } \text{CN}^- : f_{(h)} = \frac{e^2}{r^2}$$

$$\text{Lực đẩy giữa các ion } \text{CN}^- : f_{(d)} = \frac{e^2}{4r^2}, (e -$$



điện tích của ion Ag^+ và CN^- ; r – khoảng cách giữa tâm của các ion đó).

(2)

Độ bền của phức chất tạo thành phụ thuộc vào tỉ lệ giữa lực hút và lực đẩy, được đặc trưng bằng hằng số chắn S (trị số giữa lực hút và lực đẩy giữa chúng). Khi ion kim loại mang điện tích (+1) tạo phức với các ion (–1), hai ông đã tính được hằng số chắn và giả thiết chúng có các cấu hình không gian khác nhau như ở bảng 2.1.

Bảng 2.1. Hằng số chắn và cấu hình không gian của một số phức chất có số phối trí khác nhau

Số phối trí n	Hằng số chắn S	Cấu hình không gian của phức chất
2	0,25	đường thẳng
3	0,58	tam giác đều
4	0,92	tứ diện đều
4	0,96	vuông phẳng
5	1,38	năm cạnh đều
6	1,66	bát diện đều
6	1,83	sáu cạnh đều
7	2,30	bảy cạnh đều
8	2,47	hình khối

Bảng 2.1 cho thấy: Khi ion trung tâm mang điện tích (+1) thì bền nhất là ion phức có số phối trí (spt) 2, rồi đến 3. Những phức chất có spt cao hơn đều không bền, do lực đẩy mạnh hơn lực hút. Dựa vào hằng số chắn S cũng có thể xác định được cấu hình không gian nào là thuận lợi. Với hệ trên, spt 4 tuy ít gặp, nhưng về mặt năng lượng thì cấu hình tứ diện ($S = 0,92$) thuận lợi hơn cấu hình vuông phẳng ($S = 0,96$).

II.1.2. NĂNG LƯỢNG TẠO THÀNH CỦA PHỨC CHẤT

Xét trường hợp tổng quát, ion trung tâm có điện tích dương khác nhau, các phối tử có điện tích (-1); năng lượng thoát ra khi tạo thành một phần tử phức chất được tính theo hệ thức:

$$U = n(Z - S) \frac{e^2}{r} \quad (\text{II.1})$$

ở đó Z – điện tích của ion trung tâm, n – số phối trí; S – hằng số chắn.

Trị số của U phụ thuộc vào số phối trí n và cách sắp xếp trong không gian của các phối tử âm điện. Nếu $r = \text{const}$ thì trị số của U sẽ tỉ lệ với $n(Z - S)$. Các trị số của $n(Z - S)$ khi n và Z khác nhau được ghi trong bảng 2.2.

Bảng 2.2. Các trị số của $n(Z - S)$ khi n và Z thay đổi

$n \backslash Z$	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1,00	1,50	1,26	0,30				
2	2,99	3,50	4,26	4,30	3,12	2,04		
3	3,00	5,50	7,26	8,32	8,12	8,04	4,90	
4	4,00	7,50	7,26	12,32	13,12	14,04	11,90	12,24

Qua bảng 2.2, chúng ta rút ra một vài nhận xét sau:

– Khi số phối trí n tăng, trị số $n(Z - S)$ tăng và do đó năng lượng U tăng, qua cực đại rồi giảm.

– Các ion có điện tích (+1), với số phối trí 2 có xác suất lớn nhất rồi đến số phối trí 3. Trong thực tế, các ion Ag (I), Cu (I), Au (I) tạo được nhiều phức chất kiểu $M[AgX_2]$, $MZAuX_2$ (như $K[AgI_2]$, $H[CuCl_2]$, $Na[Au(CN)_2]$...).

– Khi các ion trung tâm có điện tích (+2) như Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , ... thì số phối trí 4 là thuận lợi nhất, sau đó đến 3 (như $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$...). Trong thực tế, có tồn tại ion $[\text{CuCl}_3]^-$.

– Ở các ion trung tâm có điện tích (+3), số phối trí thường gặp là 4 và 6. ($[\text{BF}_4]^-$, $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$, ...); còn khi nó có điện tích (+4) thì phổ biến là số phối trí 6 ($[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$...).

Như vậy, dựa vào khái niệm tĩnh điện, trên cơ sở tính năng lượng tạo thành của phức chất, Kossel đã xác định được các số phối trí đặc trưng cho một ion kim loại trung tâm.

Magnus đã áp dụng việc tính toán này vào các phối tử lưỡng cực (H_2O , NH_3 ...) và nhận thấy những quy luật đặc trưng cho phức chất kiểu ion ở trên không áp dụng cho các phức chất chứa các phối tử lưỡng cực, vì số phối trí của ion trung tâm bị thay đổi khi các phân tử lưỡng cực phối trí.

Như đã thấy, trong việc tính toán của mình, Kossel mới chỉ chú ý đến năng lượng của sự hình thành phức chất mà không chú ý đến bán kính của ion trung tâm và của phối tử. Ông đã giả thiết các ion có kích thước như nhau, nên một số trường hợp không giải thích được.

Thí dụ: Cùng có điện tích (+3), nhưng trong $[\text{BF}_4]^-$ ion B^{+3} có số phối trí 4, còn ion Al^{3+} lại có số phối trí 6 trong ion phức $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Hoặc cùng một ion trung tâm, nhưng ở các phức chất với các phối tử khác nhau, số phối trí của nó cũng khác nhau, như $[\text{AlF}_6]^{3-}$ và $[\text{AlCl}_4]^-$. Điều này chỉ có thể giải thích khi dựa vào bán kính của Cl^- và F^- mà lúc đó người ta chưa xác định được.

Việc tính năng lượng tạo thành ở trên chỉ đúng khi các phối tử âm điện và ion trung tâm tiếp xúc với nhau ở một giá trị nào đó của tỉ số r_M/r_X (r_M , r_X là bán kính của ion kim loại M và phối tử X), được Lamber gọi là tỉ số tối hạn. Ông đã nêu được mối quan hệ giữa số phối trí n với cấu hình không gian của ion phức, khi coi $r_M = 1$ (bảng 2.3).

Bảng 2.3. Sự liên quan giữa tỉ số tối hạn, số phối trí n và cấu hình của một số phức chất

s.p.t n	r_X/r_M	r_M/r_X	Cấu hình của phức chất
2	-	-	đường thẳng
3	6,464	0,15	tam giác đều
4	4,449	0,22	tứ diện
6	2,414	0,41	bát diện
8	1,366	0,73	hình khối

Dựa vào bảng 2.3, có thể giải thích được một số hiện tượng trong thực tế. Nói chung, những ion M^{4+} thường có số phối trí 6. Nhiều phức chất hexaaxit của Pt (IV), Pd (IV), Ir (IV), Ru (IV), Os (IV), Ti (IV), Pb (IV), Sn (IV), Si (IV) ... đã được biết. Nhưng với Si(IV), mới chỉ biết được $[SiF_6]^{2-}$, còn các ion $[SiX_6]^{2-}$ (X là Cl^- , Br^- , I^-) thì chưa. Hoặc ion Sn (IV), ngoài số phối trí 6 với các ion halogenua còn có số phối trí 8 trong $[SnF_8]^{4-}$. Điều này được giải thích khi dựa vào tỉ số tới hạn. Chẳng hạn, trường hợp Sn (IV); nếu đặt x là giá trị của tỉ số $r_{Sn^{4+}} / r_{X^-}$ thì $x_{F^-} = 0,56$, $x_{Cl^-} = 0,41$, $x_{Br^-} = 0,38$ và $x_{I^-} = 0,34$. Rõ ràng, với ion Cl^- , tỉ số đó vừa đúng với cấu hình bát diện. Ngoài ra, do $x_{Cl^-} > x_{Br^-} > x_{I^-}$ nên cấu hình bát diện của $[SnI_6]^{2-}$ là không bền, phù hợp với thực tế. Còn với ion F^- , tỉ số trên nằm trung gian giữa cấu hình bát diện và hình khối nên Sn(IV) có s.p.t 6 và cả 8. Một cách tương tự, có thể giải thích được N^{5+} có s.p.t 3 trong NO_3^- hoặc tại sao có axit octotelluric H_6TeO_6 mà không có axit octosulfuric H_6SO_6 .

Tuy vậy, cách tính trên cũng chỉ nhằm làm cho đơn giản vấn đề. Bởi vì bán kính ion không phải luôn luôn cố định mà nó thay đổi tùy thuộc vào tính chất của liên kết, kiểu mạng lưới tinh thể, mặc dù sự thay đổi đó không nhiều. Việc giả thiết các ion như những quả cầu cứng, không bị biến dạng cũng không đúng. Vì khi chúng lại gần nhau, sẽ phân cực hoá lẫn nhau, làm biến dạng lớp vỏ electron của nhau.

Tóm lại, thuyết Kossel đã giúp chúng ta giải thích được số phối trí của nhiều ion kim loại; xác định được số phối trí đặc trưng, cấu hình không gian của chúng. Nhưng thuyết này không giải thích được màu, từ tính... của phức chất, hoặc vì sao các ion Pt^{2+} , Pd^{2+} chỉ tạo ra phức vuông phẳng mà không có cấu hình tứ diện.

II.2. THUYẾT LIÊN KẾT CỘNG HOÁ TRỊ CỦA LEWIS

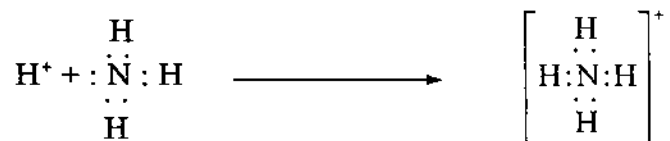
Theo Lewis, liên kết được thực hiện bằng sự gộp chung một electron của mỗi tiểu phân tương tác, tạo ra cặp electron chung gọi là liên kết cộng hoá trị.

Thí dụ: Liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử CH_4 , NH_3 :



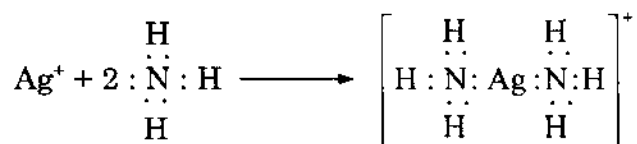
Nếu cặp electron chung chỉ do một tiểu phân bỏ ra gọi là liên kết cộng hoá trị phối trí.

Thí dụ: Sự tạo thành ion NH_4^+ :



Sidg Wick gọi tiểu phân bỏ ra cặp electron chung (ở trên là NH_3) là *chất cho*, tiểu phân kia (ion H^+) – *chất nhận*, nên còn gọi là *liên kết cho – nhận*.

Mở rộng vào phức chất, khi ion kim loại thay thế cho ion H^+ sẽ tạo ra phức amin kim loại. Thí dụ:



Theo Sidg Wick, khi tạo phức, nguyên tử trung tâm sẽ phối trí xung quanh mình một số phối tử sao cho số electron tổng cộng của nó bằng số electron của nguyên tử khí hiếm cùng chu kỳ. Số electron đó gọi là *số thứ tự nguyên tử hiệu dụng* (SND).

Thí dụ: Ion Co (III) trong $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ có SND bằng $27 - 3 + 6 \times 2 = 36$ (bằng số electron của Kr cùng chu kỳ với nó). Tương tự như vậy, SND của Pt (IV) trong $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ bằng $86 (\text{Rn}) - \text{gốc Cl}^-$, nguyên tử H chỉ cho một electron.

Cách tính này thường đúng với các hợp chất là cacbonyl, nitrozyl kim loại và các dẫn xuất của chúng khi giả thiết một phân tử CO cho ion kim loại một cặp electron; một phân tử NO cho 3 electron. Dựa vào quy tắc này có thể xác định được số nhóm CO trong các phân tử cacbonyl đơn giản. Mặc dù vậy, vẫn còn nhiều trường hợp ngoại lệ, như ở các ion phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$; Ag (I), Ni (II) có SND lần lượt là 50 và 38.

Nhìn chung, thuyết Lewis đã giải thích được sự tạo thành của nhiều phức chất; đã nêu được đặc điểm của cặp electron chung trong sự hình thành liên kết phối trí. Tuy vậy, thuyết này chưa giải thích được các tính chất lý - hoá học, cấu hình không gian... của phức chất.

II.3. BẢN CHẤT CỦA LIÊN KẾT THEO CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

Như chúng ta đã biết, cơ học lượng tử nghiên cứu sự chuyển động của các hạt vi mô – sự chuyển động của các electron trong nguyên tử chẳng hạn, dựa trên cơ sở của phương trình sóng do nhà bác học Áo Schrödinger thiết lập năm

1926 – phương trình Schrödinger. Phương trình này có vai trò như định luật Newton trong cơ học cổ điển.

II.3.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN

Ở đây chúng ta chỉ đưa ra một vài khái niệm cơ bản của cơ học lượng tử cùng với một số thuật ngữ liên quan đến việc mô tả sự hình thành liên kết trong phức chất.

II.3.1.1. Hàm sóng, phương trình sóng

Khái niệm quan trọng nhất của cơ học lượng tử là hàm sóng Ψ của hạt – "Hạt" ta đang xét ở đây là electron. Đó là một hàm toán học của vị trí các tọa độ x, y, z và thời gian t , cho biết trạng thái chuyển động của hạt. Khi ở trạng thái dừng, hàm sóng chỉ phụ thuộc vào các tọa độ x, y, z .

Một hạt chuyển động trong trường có thế năng V , phương trình Schrödinger có dạng:

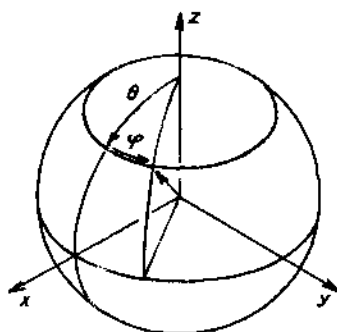
$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) + V\Psi = E\Psi \quad (\text{II.2})$$

trong đó: h – hằng số Planck; $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s; m – khối lượng; V – thế năng; E – năng lượng toàn phần của hạt.

Do thế Coulomb của hạt nhân có đối xứng cầu nên người ta thường dùng các tọa độ cầu r, θ, φ thay cho các tọa độ x, y, z thì thuận lợi hơn.

Với một hệ đơn giản như nguyên tử hydro (H) – 1 electron – trong hệ tọa độ cầu (hình 2.1), phương trình Schrödinger có dạng:

$$-\frac{h^2}{8\pi mr^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \cdot \frac{\partial\Psi}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta \frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right)\right] + V\Psi = E\Psi \quad (\text{II.3})$$



Hình 2.1. Hệ tọa độ cầu

r : bán kính

θ : góc vĩ độ

φ : góc kinh độ

Giải phương trình (II.3), tìm được các nghiệm của nó là các hàm sóng Ψ thỏa mãn các điều kiện: hữu hạn, liên tục, đơn giá (chỉ 1 giá trị) và các giá trị năng lượng E tương ứng. Đồng thời xuất hiện ba số lượng tử: số lượng tử chính n , số lượng tử obitan l , số lượng tử từ m_l .

* Năng lượng của electron trong nguyên tử H được xác định theo hệ thức:

$$E = -\frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (\text{II.4})$$

ở đó: e , m – điện tích và khối lượng của electron; ϵ_0 – hằng số điện môi; n – số lượng tử chính, là số nguyên dương ($n = 1, 2, 3, \dots$).

* Số lượng tử chính n : Xác định thứ tự lớp vỏ – hay mức năng lượng của electron trong nguyên tử. Ứng với mỗi giá trị của n , ta có một mức năng lượng xác định. Những obitan ứng với một giá trị năng lượng gọi là *orbitan suy biến*.

* Số lượng tử obitan l : Xác định mômen động lượng M của electron trong mỗi obitan – nên còn gọi là số lượng tử mômen động lượng obitan. Độ lớn của M được tính theo công thức:

$$M = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} \quad (\text{II.5})$$

Mỗi mức năng lượng n được chia ra n phân mức. Ứng với mỗi giá trị của n , l có thể có các giá trị nguyên từ 0 đến $(n-1)$. Trạng thái của electron ứng với các giá trị của l được ký hiệu bằng các chữ cái $s, p, d, f, g, \dots$ để chỉ các phân mức năng lượng tương ứng. Mỗi giá trị của l ứng với một dạng hình học xác định của đám mây electron (orbitan).

Thí dụ: $l = 0$: đám mây electron có đối xứng cầu; $l = 1$ có đối xứng trục, hình quả tạ...

* Số lượng tử từ m_l : Mômen động lượng obitan của electron được đặc trưng bằng một vectơ. Giá trị của hình chiếu của nó trên trục z khi có trường ngoài được tính theo công thức:

$$M_z = m_l \frac{h}{2\pi} \quad (\text{II.6})$$

Ứng với mỗi giá trị của l , số lượng tử m_l có thể nhận $(2l+1)$ giá trị, đồng thời có $(2l+1)$ obitan riêng biệt. Chẳng hạn khi $l = 2$ (phân lớp d), có 5 obitan nguyên tử được phân biệt bằng các số lượng tử m_l , nghĩa là $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$.

Như vậy, số lượng tử m_l xác định các cách định hướng khác nhau của các obitan trong không gian. Số cách định hướng đó bằng các giá trị của m_l (hình 2.2).

* Số lượng tử spin m_s : Chuyển động spin gây ra một mômen động lượng riêng gọi là mômen động lượng spin. Độ lớn của nó được xác định theo biểu thức (II.7):

$$M_s = \frac{h}{2\pi} \sqrt{s(s+1)} \quad (\text{II.7})$$

ở đó s được gọi là số lượng tử spin, chỉ có thể nhận một trong hai giá trị $+1/2$ và $-1/2$.

Tóm lại, trạng thái của một electron trong nguyên tử H được đặc trưng bởi 4 số lượng tử n, l, m_l và m_s .

II.3.1.2. Obitan nguyên tử

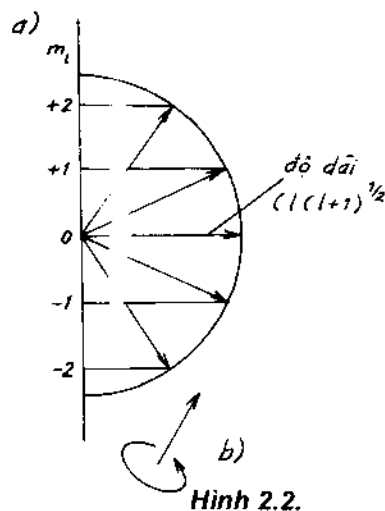
Hàm sóng – nghiệm của phương trình Schrödinger của electron trong nguyên tử H được gọi là obitan nguyên tử (AO). Trong hệ tọa độ cầu, các obitan nguyên tử có dạng:

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) \quad (\text{II.8})$$

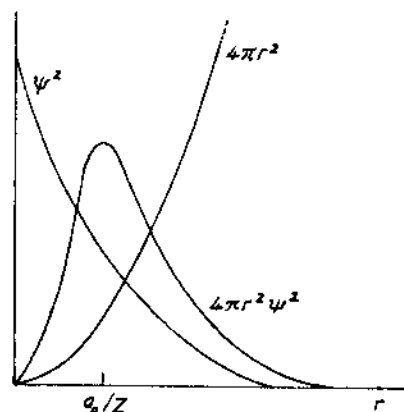
Như vậy, mỗi obitan gồm tích của hai hàm:

– Hàm xuyên tâm $R_{n,l}(r)$: Xác định phạm vi bán kính của các obitan. Nói cách khác, nó chỉ sự phụ thuộc vào khoảng cách r của electron đến hạt nhân. Nếu hàm sóng đối xứng cầu, có trị số Ψ tại khoảng cách r thì xác suất electron có mặt trong một lớp vỏ có bề dày dr là $4\pi r^2 \Psi^2 dr$.

Hàm $P = 4\pi r^2 \Psi^2$ được gọi là hàm phân bố xuyên tâm (hình 2.3).



Hình 2.2.
a) Độ lớn, các cách định hướng của mômen động lượng obitan ($l = 2$) và các giá trị tương ứng của m_l .
b) Quan hệ giữa vectơ ($m_l = +2$) và chiều chuyển động.



Hình 2.3. Hàm phân bố xuyên tâm của obitan 1s của nguyên tử H.

– Hàm góc $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$: chỉ sự phụ thuộc vào các góc θ, φ của hàm sóng.

Phần xuyên tâm và phần góc của một số obitan nguyên tử H được ghi trong bảng 2.4.

Bảng 2.4. Hàm xuyên tâm và hàm góc của một số obitan nguyên tử H

Các số lượng tử $n \quad l \quad m_l$	Hàm sóng xuyên tâm $R_{n,l}(r) = f(r) \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} . e^{-p/2}$	Hàm góc $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) = \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2} . Y(\theta, \varphi)$	Ký hiệu các obitan
1 0 0	2	1	1s
2 0 0	$(1/2\sqrt{2})(2-p)$	1	2s
2 1 0	$\left\{ (1/2\sqrt{6}) p \right.$	$\sqrt{3} \cos\theta$	$2p_z$
2 1 1		$\sqrt{3/2} \sin\theta \cos\varphi$	$2p_x$
2 1 -1		$\sqrt{3/2} \sin\theta \sin\varphi$	$2p_y$
3 0 0	$(1/9\sqrt{3})(6-6p+p^2)$	1	3s
3 1 0	$\left\{ (1/9\sqrt{6})(4-p)p \right.$	$\sqrt{3} \cos\theta$	$3p_z$
3 1 1		$\sqrt{3/2} \sin\theta \cos\varphi$	$3p_x$
3 1 -1		$\sqrt{3/2} \sin\theta \sin\varphi$	$3p_y$
3 2 0	$\left\{ (1/9\sqrt{39})p^2 \right.$	$\sqrt{5/4} (3 \cos^2\theta - 1)$	$3d_{z^2}$
3 2 1		$\sqrt{15/4} \cos\theta \sin\theta \cos\varphi$	$3d_{xz}$
3 2 -1		$\sqrt{15/4} \cos\theta \sin\theta \sin\varphi$	$3d_{yz}$
3 2 2		$\sqrt{15/8} \sin^2\theta \cos 2\varphi$	$3d_{x^2-y^2}$
3 2 2		$\sqrt{15/8} \sin^2\theta \sin 2\varphi$	$3d_{xy}$

a_0 : bán kính quỹ đạo Bohr thứ nhất (0,53 Å);

$p = 2Z.r/n.a_0$; Z – điện tích hạt nhân; n – số lượng tử chính.

II.3.1.3. Hình dạng của các obitan nguyên tử

Hình dạng obitan là hình dạng của khu vực không gian, ở đó xác suất tìm thấy electron là lớn nhất. Các hình 2.4a, b; 2.5 chỉ ra hình dạng của các obitan p , d và f . Chúng ta chỉ lưu ý đến các obitan s , p , d vì chúng thường tham gia vào sự hình thành liên kết mà ta sẽ khảo sát trong phần tiếp theo.

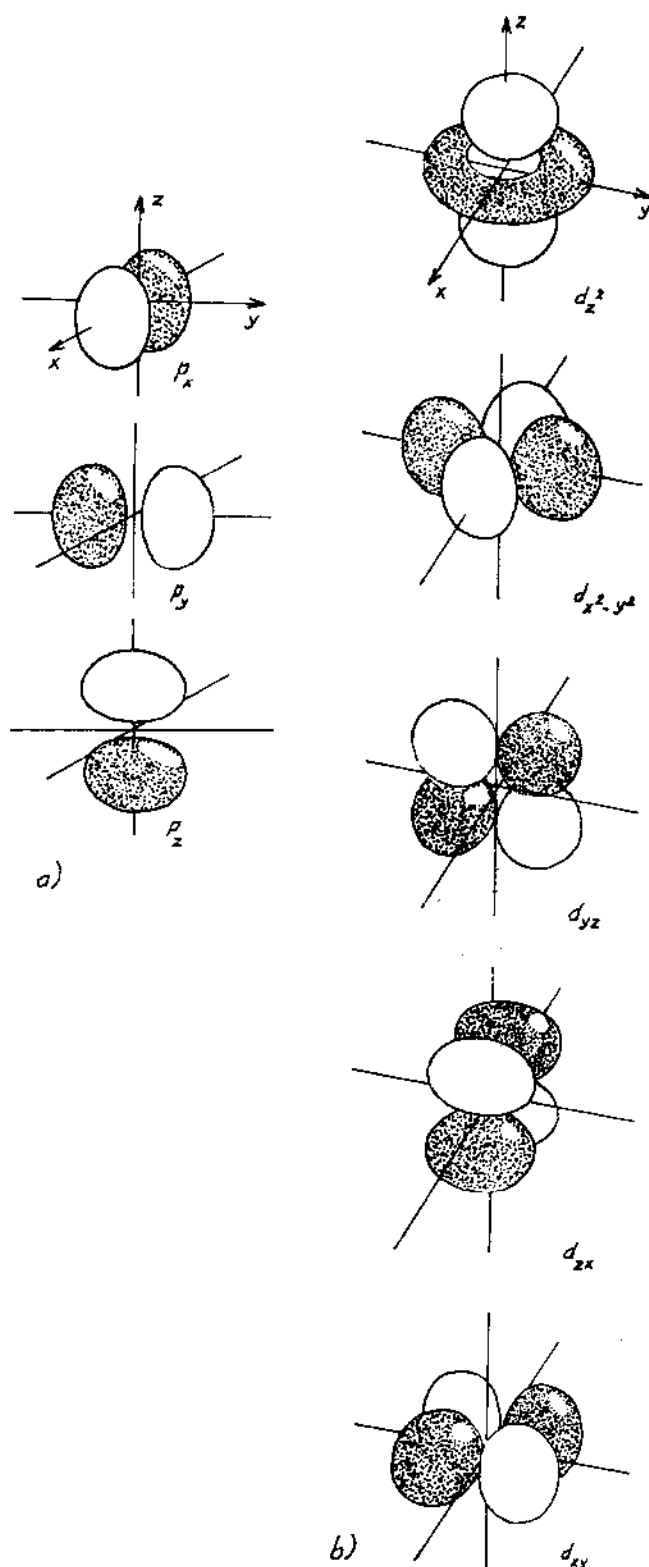
- Orbital s có dạng là một quả tạ (đối xứng cầu).

- Ba orbital p , trong đó mỗi orbital đều có hai thùy hình quả tạ, định hướng dọc theo các trục tọa độ và nằm song song với một trong ba trục đó. Mỗi orbital p có một mặt phẳng nút đi qua hạt nhân. Thí dụ: mặt phẳng nút của orbital p_x là mặt phẳng xy .

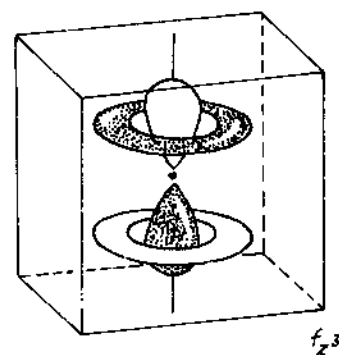
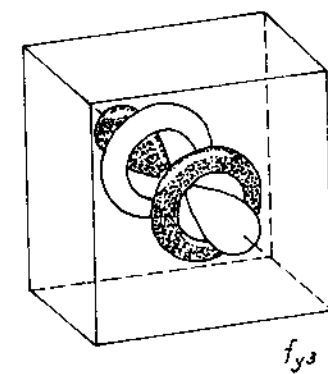
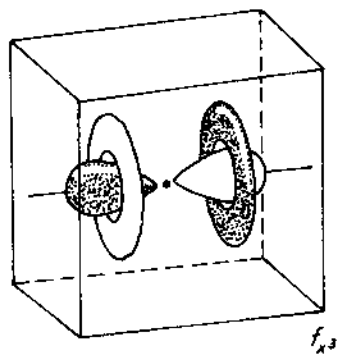
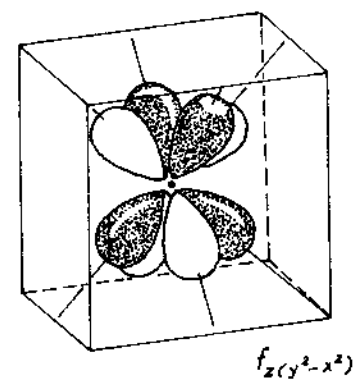
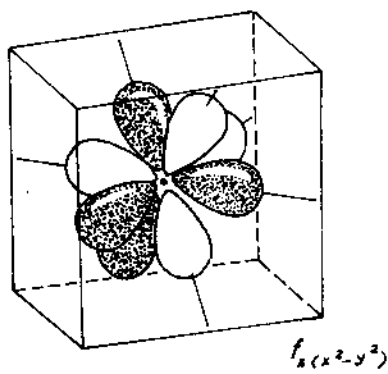
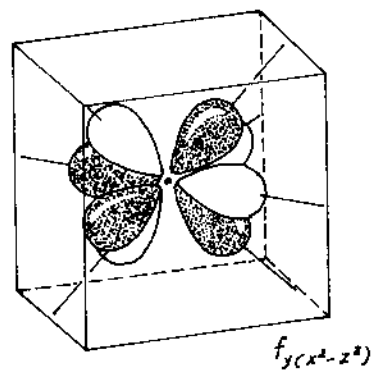
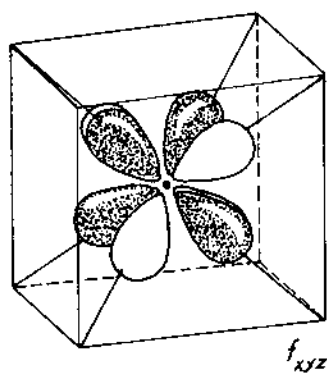
- Trừ orbital d_{z^2} , mỗi một trong bốn orbital d còn lại đều có bốn thùy hình quả tạ. Các orbital d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} định hướng trong các mặt phẳng xy , xz , yz tương ứng; orbital $d_{x^2-y^2}$ định hướng trên mặt phẳng xy , dọc theo các trục x , y . Mỗi orbital d nói trên có hai mặt phẳng nút thẳng đứng, giao nhau tại đường thẳng đi qua hạt nhân.

- Orbital d_{z^2} chỉ có hai thùy, dạng quả tạ, định hướng dọc theo trục z , xung quanh tâm được bao bởi một đường viền tròn. Ở orbital này, mặt nút tạo nên hai hình nón gặp nhau tại hạt nhân.

Hình dạng và sự định hướng của bảy orbital f rất phức tạp (hình 2.5) nên chúng ta không xét ở đây.



Hình 2.4. Hình dạng của 3 orbital p (a) và 5 orbital d (b) (thùy có bóng sáng biểu thị độ lớn của điện tích dương; có bóng tối hơn biểu thị độ lớn của điện tích âm).



Hình 2.5. Hình dạng và sự định hướng của 7 orbital f

II.3.2. NGUYÊN TỬ CÓ NHIỀU ELECTRON

Việc giải chính xác phương trình Schrödinger chỉ thực hiện đối với nguyên tử H và các ion tương tự (có 1 electron). Trong nguyên tử có nhiều electron, hàm sóng Ψ phụ thuộc đồng thời vào các tọa độ của tất cả các electron: $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$. Mặt khác ở đó mỗi electron vừa bị hạt nhân hút, lại vừa bị đẩy bởi các electron khác. Vì vậy, việc giải chính xác phương trình trên là rất khó khăn.

Để đơn giản, người ta giả thiết rằng mỗi electron chuyển động một cách độc lập với các electron khác trong trường hạt nhân. Khi đó người ta giải bằng phương pháp gần đúng gọi là phép gần đúng một electron. Trong phương pháp này, người ta hình dung mỗi electron trong nguyên tử nhiều electron chiếm một obitan nguyên tử như trong nguyên tử H đã được xét. Do đó, về mặt toán học, hàm sóng thực có thể biểu diễn một cách gần đúng như là tích của N hàm sóng nguyên tử H:

$$\Psi = \Psi_{(r_1)} \cdot \Psi_{(r_2)} \dots \Psi_{(r_N)} \quad (\text{II.9})$$

trong đó, electron thứ nhất được mô tả bằng $\Psi_{(r_1)}$, electron thứ hai $\Psi_{(r_2)}$...

Khi giải phương trình sóng, người ta cũng thấy xuất hiện các số lượng tử như trường hợp nguyên tử H.

II.4. CÁC THUYẾT HIỆN ĐẠI GIẢI THÍCH BẢN CHẤT LIÊN KẾT TRONG PHỨC CHẤT

Chúng ta chỉ xét trường hợp phức chất một nhân của các nguyên tố d .

Hiện nay người ta thường sử dụng ba thuyết sau đây vào việc giải thích bản chất liên kết trong phức chất:

1. Thuyết liên kết hoá trị của Pauling.
2. Thuyết trường tinh thể.
3. Thuyết obitan phân tử (MO).

II.4.1. THUYẾT LIÊN KẾT HOÁ TRỊ

Những kết quả khảo sát về cơ chế hình thành liên kết hoá học do Heitler-London tiến hành đối với phân tử hidro đã được Pauling và Slayter phát triển và mở rộng cho cả những phân tử nhiều nguyên tử. Do đó thuyết này còn được gọi là phương pháp liên kết hoá trị. Đây là thuyết lượng tử đầu tiên được Pauling áp dụng để giải thích bản chất liên kết trong phức chất của các nguyên tố kim loại chuyển tiếp.

II.4.1.1. Những nội dung cơ bản

1. Mỗi liên kết cộng hoá trị được tạo thành bằng một cặp electron chung cho cả hai nguyên tử, có spin đối song song.

2. Sự hình thành cặp electron chung là kết quả của sự xen phủ giữa hai mây electron hoá trị của hai nguyên tử tương tác, theo quy tắc xen phủ cực đại. Sự xen phủ tương hỗ giữa hai mây electron càng nhiều liên kết được hình thành càng bền.

3. Các liên kết phải có tính định hướng, tức là phải theo những hướng trong không gian như thế nào để phù hợp với cấu hình không gian của phân tử.

II.4.1.2. Điều kiện để hình thành liên kết trong tiểu phân phức

1. Mỗi phối tử góp một cặp electron để tạo ra một liên kết cộng hoá trị phối trí. Do đó, nguyên tử trung tâm (ion kim loại M^{n+}) phải có các obitan trống để tạo liên kết với các obitan có electron của phối tử. Số obitan trống quy định số phối tử.

2. Liên kết phối trí được thực hiện do sự xen phủ của các obitan còn trống của nguyên tử trung tâm với các obitan có electron của phối tử, nên chất cho (phối tử) phải có ít nhất là một cặp electron tự do.

3. Các obitan của nguyên tử trung tâm được lai hoá, tạo thành một hệ obitan tương đồng nhau để tham gia vào sự hình thành liên kết theo một trật tự xác định.

4. Nếu trên obitan lai hoá của nguyên tử trung tâm có khả năng xen phủ với obitan của nguyên tử cho mà có các electron d thì cùng với sự hình thành liên kết xiema (σ), có sự hình thành liên kết pi (π). Khi đó, nguyên tử trung tâm sẽ cho electron và chúng được điền vào các obitan trống của phối tử (gọi là liên kết pi cho). Liên kết pi sẽ làm tăng độ bền liên kết của hệ và làm thay đổi sự phân bố electron ở ion kim loại và phối tử.

II.4.1.3. Cách mô tả

Chúng ta giới hạn trường hợp ở phân tử phức chất chỉ có liên kết xiema σ .

1. Phức bát diện $[MX_6]^{(n-6)-}$

- 6 phối tử X^- có 6 cặp electron tự do.

• Ion kim loại M^{n+} có 9 obitan hoá trị là: 1 obitan s , 3 obitan p và 5 obitan d . Để có thể nhận 6 cặp electron của 6 phối tử X , ion M^{n+} phải có 6 obitan trống và ở vào trạng thái lai hoá. Các obitan tham gia vào quá trình lai hoá phải có năng lượng tương đương nhau. Đó là các obitan ns , np , $(n-1)d$, hoặc ns , np , nd . Về mặt toán học, có thể coi các obitan lai hoá được tạo ra bằng sự tổ hợp các obitan s , p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$ và d_z , tạo ra 6 obitan lai hoá d^2sp^3 (hoặc sp^3d^2), ứng với 6 hàm sóng tương đương nhau, định hướng vào các đỉnh của hình bát diện.

Thí dụ: Sự hình thành các ion phức $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ được mô tả theo các sơ đồ sau:

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

– Cấu hình electron của ion $\text{Co}^{3+}(3d^6)$: $\begin{array}{c} 3d \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \end{array} \quad \begin{array}{c} 4s \\ \boxed{} \end{array} \quad \begin{array}{c} 4p \\ \boxed{} \boxed{} \boxed{} \end{array}$

– Ion Co^{3+} ở trạng thái lai hoá: $\begin{array}{c} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{} \boxed{} \end{array} \quad \begin{array}{c} \boxed{} \end{array} \quad \begin{array}{c} \boxed{} \boxed{} \boxed{} \end{array}$
← lai hoá d^2sp^3 →

– Ion phức $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: $\begin{array}{c} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{:} \boxed{:} \end{array} \quad \begin{array}{c} \boxed{:} \end{array} \quad \begin{array}{c} \boxed{:} \boxed{:} \boxed{:} \end{array}$
← 6 : NH_3 →

Thực nghiệm đã xác nhận ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ nghịch từ, được gọi là phức spin thấp (hay phức obitan nội).

- Ion $[\text{CoF}_6]^{3-}$: Trong trường hợp này ion Co^{3+} ở trạng thái lai hoá sp^3d^2 :

$\begin{array}{c} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \end{array} \quad \begin{array}{c} \boxed{} \end{array} \quad \begin{array}{c} \boxed{} \boxed{} \end{array} \quad \begin{array}{c} \boxed{} \boxed{} \boxed{} \end{array}$
← lai hoá sp^3d^2 →

Ion $[\text{CoF}_6]^{3-}$:

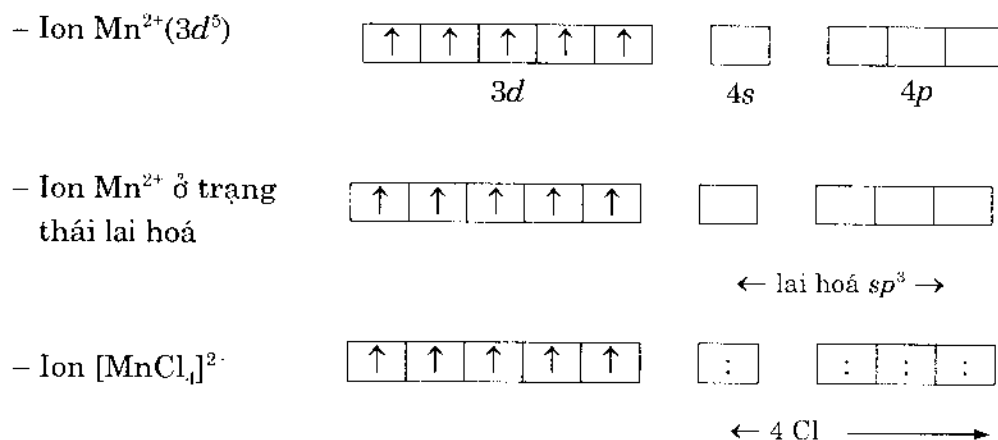
$\begin{array}{c} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \end{array} \quad \begin{array}{c} \boxed{:} \end{array} \quad \begin{array}{c} \boxed{:} \boxed{:} \boxed{:} \end{array} \quad \begin{array}{c} \boxed{:} \boxed{:} \boxed{} \boxed{} \end{array}$
← 6 F^- →

Kết quả đo mômen từ cho thấy trong ion $[\text{CoF}_6]^{3-}$ có 4 electron độc thân, nghĩa là phức thuận từ, gọi là phức spin cao (hay phức obitan ngoài).

2. Phức tứ diện $[\text{MX}_4]^{(n-4)-}$

Cũng lập luận tương tự, ở đây các obitan s , p_x , p_y , p_z của ion M^{n+} sẽ tổ hợp với nhau, tạo ra 4 obitan lai hoá sp^3 ứng với 4 hàm sóng - tương đương, định hướng về 4 đỉnh của một hình tứ diện:

Thí dụ: Quá trình thành ion phức $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ như sau:

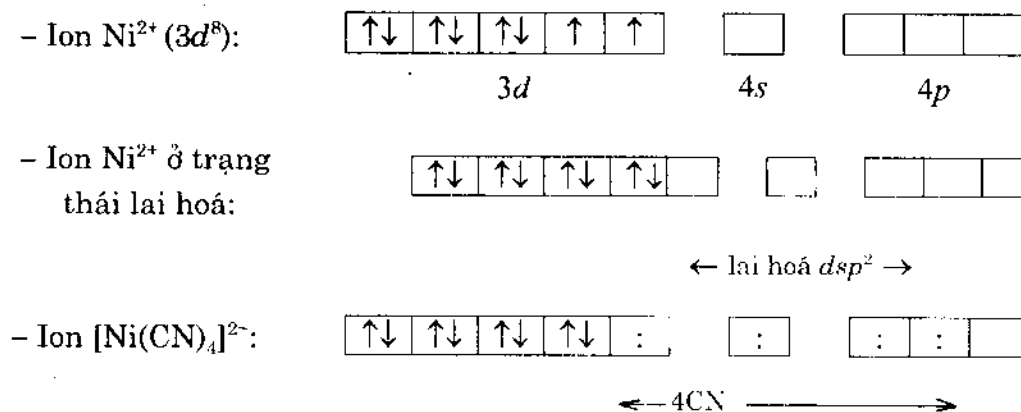


Lý thuyết và thực nghiệm đều xác nhận ion $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ là thuận từ.

3. Phức vuông phẳng

Ở phức vuông phẳng, các obitan $d_{x^2-y^2}$, s , p_x , p_y của ion M^{n+} sẽ tổ hợp với nhau, tạo ra 4 obitan lai hoá dsp^2 tương đương, định hướng đến 4 đỉnh của hình vuông, nằm trong mặt phẳng xy.

Thí dụ: Sự hình thành ion phức $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$:



Thực nghiệm cho thấy phức này nghịch từ.

Các kiểu lai hoá quan trọng và cấu trúc của các phức chất tương ứng, thường gặp được ghi trong bảng 2.5.

Bảng 2.5. Các kiểu lai hoá và cấu trúc của phức chất tương ứng

Số phối trí	Kiểu lai hoá	Cấu trúc của phức chất	Thí dụ
2	sp, pd, sd	đường thẳng	$[Ag(NH_3)_2]^+$
3	sp^2, p^2d	tam giác phẳng	$BF_3, AlCl_3$
	pd^2	chóp tam giác	
4	sp^3, sd^3	tứ diện	$[MnCl_4]^{2-}, [Cd(NH_3)_4]^{2+}$
	p^2d^2, dsp^2	vuông phẳng	$[PtCl_4]^{2-}, [Ni(CN)_4]^{2-}$
5	sp^3d, spd^3	lưỡng chóp tam giác	$[Fe(CO)_5], PCl_5$
	$sp^2d^2, sd^4, pd^4...$	chóp tứ giác	
6	d^2sp^3	bát diện	$(Ni(NH_3)_6)^{2+}, [TiF_6]^{2-}, ...$

Tóm lại, như đã thấy, phương pháp liên kết hoá trị được trình bày một cách đơn giản, rõ ràng, dễ hiểu về điều kiện và sự hình thành liên kết; cho phép giải thích từ tính, các cấu trúc khác nhau của phức chất dựa trên cơ sở thuyết lai hoá các obitan nguyên tử.

Tuy vậy, thuyết này mới chỉ giải thích một cách định tính cơ chế hình thành ion phức, chưa đề cập đến sự tách mức năng lượng của các obitan d , quang phổ của phức chất cũng như không giải thích được độ bền của liên kết đôi với các phức chất obitan nội, obitan ngoại. Những thành công, tồn tại của nó được áp dụng, bổ sung và phát triển trong thuyết trường tinh thể và thuyết MO.

II.4.2. THUYẾT TRƯỜNG TINH THỂ

Vào khoảng năm 1930, lần đầu tiên các nhà vật lý Bethe, Van Flex sử dụng thuyết này để giải thích màu và từ tính của các muối kết tinh - nên mang tên "Thuyết trường tinh thể". Đến năm 1951, một số nhà hoá học lý thuyết đã sử dụng thành công vào việc giải thích quang phổ của các phức chất kim loại chuyển tiếp. Ngoài ra, có thể áp dụng để giải thích một cách bán định lượng nhiều tính chất khác của phức chất.

Khác hẳn với phương pháp liên kết hoá trị, thuyết trường tinh thể coi liên kết giữa ion trung tâm kim loại và phối tử là hoàn toàn ion, do tương tác tĩnh điện ion - ion hay ion - lưỡng cực. Năng lượng liên kết được tính gần đúng theo hệ thức:

$$E = \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad (II.10)$$

trong đó q_1, q_2 – điện tích của ion hay lưỡng cực tương tác; r – khoảng cách giữa các tâm ion.

Người ta thấy rằng, kết quả tính theo (II.10) phù hợp với các dữ kiện thực nghiệm, và cho thấy năng lượng liên kết của các phức chất kim loại không chuyển tiếp sđĩ thường rất nhỏ so với của các kim loại chuyển tiếp là do ở trường hợp sau còn có ảnh hưởng của các phối tử đến năng lượng tương đối của các obitan d .

Sau đây chúng ta sẽ nghiên cứu những luận điểm, nội dung cơ bản của thuyết rồi vận dụng để mô tả sự hình thành liên kết trong một vài phức chất có đối xứng khác nhau.

II.4.2.1. Những luận điểm cơ bản

1. Phức chất vô cơ được hình thành bền là do tương tác tĩnh điện giữa ion trung tâm và các phối tử.

2. Khi xét ion trung tâm có chú ý một cách chi tiết cấu trúc electron, còn phối tử thì coi như những điện tích điểm, hoặc lưỡng cực điểm (các phối tử trung hoà như $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} \dots$), tạo nên trường tĩnh điện bên ngoài đối với ion trung tâm. Phối tử này khác phối tử kia ở đại lượng trường.

3. Các phối tử nằm xung quanh ion trung tâm trên các đỉnh của hình đa diện, tạo nên những phức chất có đối xứng hình học xác định.

Việc mô tả sự hình thành phức chất cũng dựa trên cơ sở của các định luật của cơ học lượng tử.

II.4.2.2. Nội dung

Nội dung cơ bản của thuyết này là xét sự tách mức năng lượng của các obitan d của ion trung tâm M^{n+} dưới ảnh hưởng của trường phối tử (nghĩa là xét ảnh hưởng của các trường ngoài đối xứng khác nhau của các phối tử đến trạng thái của ion M^{n+}). Do đó, những phức chất có đối xứng khác nhau, sự tách mức sẽ khác nhau.

II.4.2.3. Cách mô tả

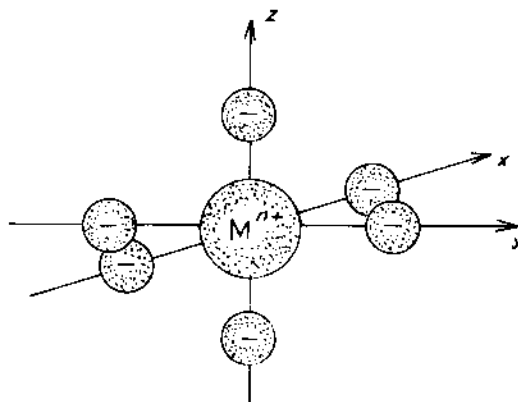
1. Phức bát diện $[\text{ML}_6]^{(n-6)-}$

Trường hợp ion M^{n+} chỉ có một electron d (như Ti^{3+}), phối tử là các anion mang điện tích (-1) . Ở trạng thái tự do, 5 obitan d của M^{n+} có năng lượng tương đương nhau, được gọi là suy biến bậc 5. Trong $[\text{ML}_6]^{(n-6)-}$, ion M^{n+} được bao

quanh bởi 6 phối tử L^- . Theo thuyết trường tinh thể, ion phức $[ML_6]^{(n-6)-}$ được hình thành với giả thiết:

- Các ion L^- như những điện tích điểm, không có cấu trúc nên không bị thay đổi với điện trường ngoài của ion M^{n+} .

- Trong phức bát diện này, 6 ion L^- được xếp ở các đỉnh của hình bát diện, trên các trục x, y, z của hệ tọa độ Đề Cac. Ion M^{n+} ở gốc tọa độ (hình 2.6).

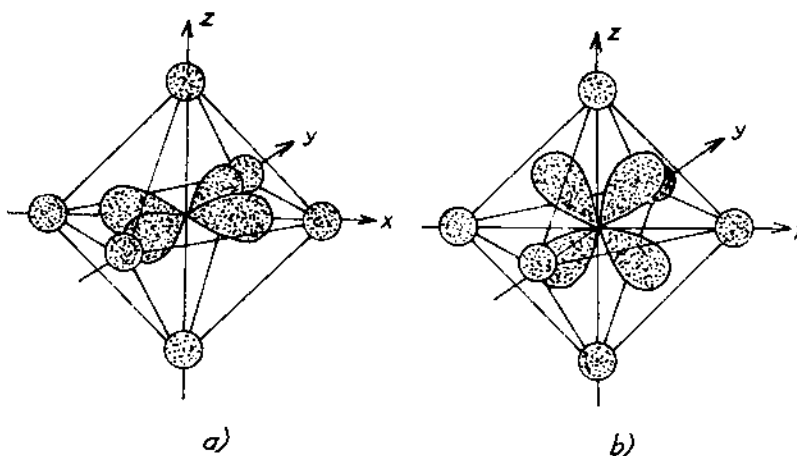


Hình 2.6. Sơ đồ sắp xếp các phối tử L^- xung quanh ion M^{n+} trong hệ tọa độ Đề Cac (Descartes) của một phức bát diện.

Sự có mặt của các phối tử làm xuất hiện tương tác đẩy giữa các điện tích âm của phối tử L^- với electron d của M^{n+} , gây cản trở cho việc điền electron vào các obitan d . Đồng thời xảy ra sự tách mức năng lượng của các obitan d thành hai nhóm.

- Nhóm gồm các obitan d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} (ký hiệu t_{2g} hay d_g) hướng vào khoảng không gian giữa các trục tọa độ (giữa các phối tử), ảnh hưởng của tương tác đẩy ít hơn, chúng có năng lượng thấp hơn.

- Nhóm các obitan $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ (ký hiệu e_g hay d_r) hướng trực tiếp đến các phối tử, chịu tương tác đẩy mạnh hơn, chúng có năng lượng cao hơn (hình 2.7).

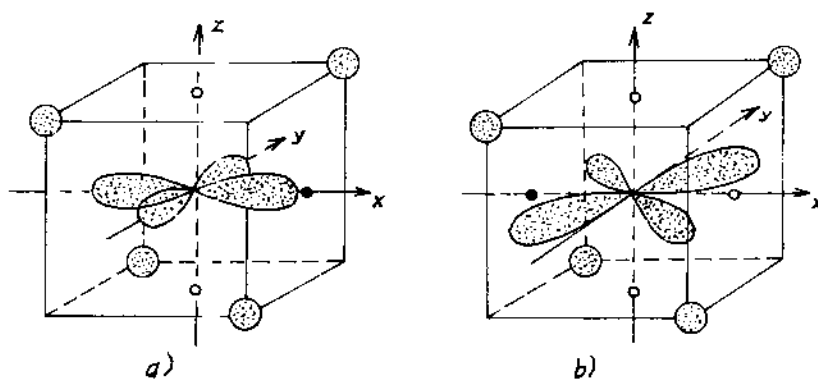


Hình 2.7. Các obitan $d_{x^2-y^2}$ (a) và d_{zx} (b) trong trường phối tử bát diện.

Như vậy, do ảnh hưởng của trường các phối tử, các obitan d từ suy biến bậc 5, tách ra làm hai nhóm: nhóm t_{2g} suy biến bậc 3 và nhóm e_g suy biến bậc 2 (hình 2.9b).

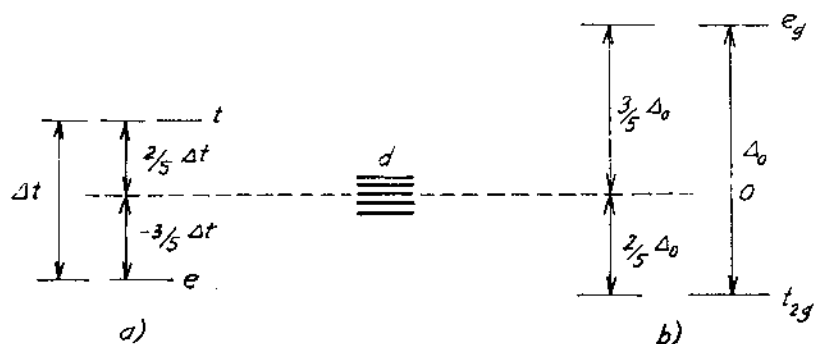
2. Phức tứ diện $[ML_4]^{(n-4)-}$

Khi 4 phối tử L^- nằm trên các đỉnh của hình tứ diện đều thì sự tách mức năng lượng của các obitan d sẽ xảy ra ngược lại. Vì ở đây các phối tử không nằm trên các trục tọa độ mà nằm trong khoảng không gian giữa các trục (hình 2.8).



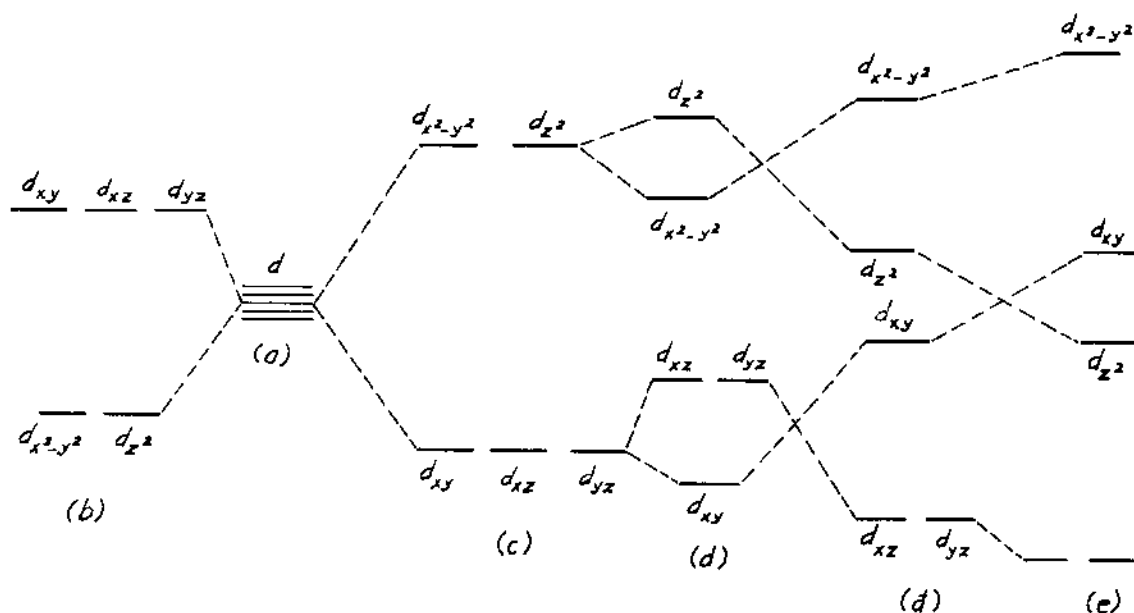
Hình 2.8. Các obitan $d_{x^2-y^2}$ (a) và d_{xy} (b) trong trường tứ diện.

Cũng lập luận tương tự như ở trường hợp (1), ở trường hợp này, các obitan d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} (ký hiệu t_2) có năng lượng cao hơn các obitan $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} (ký hiệu e) có năng lượng thấp hơn (hình 2.9a).



Hình 2.9. Sự tách mức năng lượng của các obitan d :
a) trong trường tứ diện ; b) trong trường bát diện.

Khi tính đối xứng của trường giảm, các nhóm t_{2g} hoặc e_g còn tiếp tục bị tách và mức suy biến của chúng giảm đi, hoặc không còn nữa (hình 2.10).



Hình 2.10. Sơ đồ tách bởi trường các phối tử của các obitan d (a) trong các phức tứ diện đều (b), bát diện đều (c), bát diện bị nén (d), bát diện kéo dài (đ) và vuông phẳng (e) đối với các ion có cấu hình d^n .

II.4.2.4. Năng lượng tách

Sự tách mức năng lượng của các obitan d nói trên là kết quả của tương tác giữa các phối tử và các electron d trên các obitan đó. Trường hợp ở ion M^{n+} chỉ có một electron d , để đặc trưng cho sự tách, người ta dùng một đại lượng gọi là thông số tách (hay năng lượng tách), kí hiệu là Δ , hoặc $10D_q$. Phức bát diện ký hiệu Δ_o ; phức tứ diện ký hiệu Δ_t . Đó là khoảng cách giữa các mức năng lượng e_g và t_{2g} . Nếu quy ước lấy mức 0 của thang năng lượng làm mức năng lượng trung bình của các obitan d thì tổng đại số các mức năng lượng của 5 obitan d bằng 0.

Gọi x, y lần lượt là năng lượng ở các mức e_g và t_{2g} , ta có:

$$\begin{cases} 2x + 3y = 0 \\ x - y = \Delta_o; \text{ để dàng tìm ra } x = 3/5\Delta_o \text{ và } y = -2/5\Delta_o. \end{cases}$$

Nghĩa là các obitan t_{2g} nằm dưới mức năng lượng trung bình, chúng có năng lượng là $-0,4\Delta_o$, còn các obitan e_g nằm trên mức năng lượng trung bình, có năng lượng là $+0,6\Delta_o$ (hình 2.9). Vậy, năng lượng của cấu hình t_{2g}^n, e_g^m sẽ bằng:

$$(-0,4 n + 0,6 m) \Delta_o;$$

(n, m – số electron có mặt trên các obitan t_{2g} và e_g).

Năng lượng đó được gọi là *năng lượng ổn định trường phối tử*. Trong bảng 2.6 có ghi giá trị năng lượng này của một số ion kim loại chuyển tiếp dãy thứ nhất nguyên tố d .

Như vậy, khi có một electron điền vào mức t_{2g} thì hệ được ổn định một năng lượng $0,4\Delta_o$ (hay $4\Delta_q$), còn khi có một electron điền vào mức e_g thì hệ mất ổn định một năng lượng là $0,6\Delta_o$ (hay $6D_q$).

Năng lượng tách có thể tính bằng lý thuyết (cũng không đơn giản) hoặc được xác định từ các dữ kiện thực nghiệm dựa trên cơ sở của quang phổ hấp thụ electron của các phức chất, các dữ kiện nhiệt động.

Khi số electron d của ion M^{n+} nhiều hơn 1 thì trạng thái của M^{n+} được đặc trưng bằng số electron ở cả mức t_{2g} và e_g . Khi đó, với mọi cấu hình của ion trung tâm, có thể tính năng lượng tách một cách gần đúng theo công thức:

$$\Delta = 10D_q \approx \frac{5e \cdot q(\bar{a})^4}{3r^5} \quad (\text{II.11})$$

hay
$$\Delta = 10D_q \approx \frac{5e \cdot \mu(\bar{a})^4}{r^6} \quad (\text{II.12})$$

trong đó: e, q – điện tích của electron và của phối tử.

r – khoảng cách từ tâm của ion trung tâm đến tâm của phối tử.

$\bar{a}$ – bán kính trung bình của obitan d

μ – mômen lưỡng cực của phối tử (nếu phối tử là phân tử trung hoà).

Đơn vị của năng lượng tách là số sóng (cm^{-1}).

Năng lượng tách Δ phụ thuộc vào bản chất của phối tử và ion M^{n+} , cấu hình của phức chất.

** Về bản chất của phối tử*

– Những phối tử có điện tích âm lớn, kích thước nhỏ sẽ dễ đến gần ion kim loại hơn, có Δ lớn. Thực nghiệm cho thấy trong dãy các halogenua, Δ giảm theo chiều từ F^- đến I^- .

– Phối tử có một cặp electron tự do (như NH_3), cặp electron đó dễ đến gần obitan của ion M^{n+} hơn phối tử có hai hay nhiều cặp electron tự do. Vì vậy NH_3 gây ra sự tách mức lớn hơn so với phân tử H_2O hay các ion halogenua.

*** Về bản chất của ion trung tâm (M^{n+}):**

Trạng thái oxi hoá, cấu hình electron, kích thước của ion M^{n+} đều ảnh hưởng đến giá trị của Δ .

- Ion trung tâm có kích thước càng lớn, obitan của nó càng dễ bị biến dạng, khả năng tạo phức lớn, Δ càng lớn. Người ta thấy rằng sự tách bởi trường phối tử của phức $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ và của $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ lớn hơn sự tách của $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Nói chung, Δ của các phức chứa các electron $5d$ lớn hơn so với các phức chứa các electron $3d$. Điều này có thể do các obitan $5d$ nằm ở khoảng không gian xa hơn nên tương tác mạnh hơn với các phối tử.

- Bậc oxi hoá của ion M^{n+} càng cao, giá trị của Δ càng lớn, vì sự hút giữa ion M^{n+} với phối tử càng mạnh. Phức chất với cùng phối tử như nhau, Δ tăng theo sự tăng của bậc oxi hoá. Trong cùng một dãy các nguyên tố d , các cation có cùng một điện tích, Δ chủ yếu phụ thuộc vào phối tử còn khác dãy thì khác nhau rõ rệt.

Kết quả nghiên cứu quang phổ electron cho thấy các phức bát diện với các phối tử như nhau của các ion kim loại thuộc nguyên tố d có cùng trạng thái oxi hoá, Δ tăng từ 3% đến 30% từ dãy này sang dãy kia.

Thực nghiệm cho thấy phức aqua bát diện của các ion M^{2+} thuộc dãy $3d$ có $\Delta_o \approx 10.000 \text{ cm}^{-1}$; của ion M^{3+} có $\Delta_o \approx 20.000 \text{ cm}^{-1}$ (Điều này không đúng khi phối tử nhận π mạnh). Người ta còn thấy giá trị Δ_o của phức $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ lớn gần gấp đôi so với của phức $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, đó là do ở ion $Co(III)$, các electron đều đã được ghép đôi; có điện tích lớn, thể tích nhỏ nên tương tác mạnh với các phối tử.

*** Về cấu hình electron của phức chất**

Với cùng một phối tử và ion M^{n+} có một electron d , khoảng cách giữa các phối tử đến ion M^{n+} trong phức bát diện và tứ diện là như nhau thì $\Delta_t \approx 0,45\Delta_o$. Với cấu hình bát diện thì Δ giảm từ ion $d^1 \rightarrow d^2 \rightarrow d^3$ và tăng mạnh ở ion d^4 .

Bảng 2.6. Năng lượng ổn định trường phối tử (NOTO) của các ion $3d$ (theo Δ_o hoặc Δ_t)^(*)

d^n	Thí dụ	Phức bát diện				Phức tứ diện	
		Trường mạnh		Trường yếu			
		N	NOTP	N	NOTP	N	NOTP
d^0	Ca^{2+}, Sc^{3+}	0	0	0	0	0	0
d^1	Ti^{3+}	1	0,4	1	0,4	1	0,6
d^2	V^{3+}	2	0,8	2	0,8	2	1,2

Bảng 2.6 tiếp theo

d^3	$\text{Cr}^{3+}, \text{V}^{2+}$	3	1,2	3	1,2	3	0,8
d^4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	2	1,6	4	0,6	4	0,4
d^5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	1	2,0	5	0	5	0
d^6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	0	2,4	4	0,4	4	0,6
d^7	Co^{2+}	1	1,8+	3	0,8+	3	1,2
d^8	Ni^{2+}	2	1,2+	2	1,2+	2	0,8
d^9	Cu^{2+}	1	0,6+	1	0,6+	1	0,4
d^{10}	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}$	0	0	0	0	0	0

(*) N - số electron độc thân ; t - nếu không bị sai lệch.

II.4.2.5. Cấu hình electron của phức chất, trường yếu, trường mạnh

Sự phân bố electron trên các obitan d của ion M^{n+} trong phức chất, về cơ bản giống như trong nguyên tử. Ngoài ra còn phụ thuộc vào tương quan giữa năng lượng tách Δ và năng lượng ghép đôi P .

Đối với phức bát diện, khi ion M^{n+} có cấu hình $d^1, d^2, d^3; d^8, d^9$ và d^{10} thì cấu hình electron của phức chất cũng như số electron độc thân của chúng không phụ thuộc vào trị số của Δ ; còn các ion với cấu hình d^4, d^5, d^6 và d^7 thì có. Bởi vì khi tạo phức, ngoài tương tác giữa các electron d với nhau như đã thấy ở trên, trạng thái của ion M^{n+} sẽ bị biến đổi bởi ảnh hưởng của trường các phối tử. Sự biến đổi đó ở mức độ nào phụ thuộc vào tương quan giữa độ lớn của trường các phối tử và tương tác nói trên. Để thấy rõ điều đó, chúng ta xét trường hợp phức bát diện d^n .

* Khi $n = 3$ thì 3 electron d này chiếm 3 obitan t_{2g} với các spin song song.

* Khi $n = 4$ có hai khả năng xảy ra:

- Hoặc là electron thứ 4 chiếm một trong các obitan t_{2g} và được ghép đôi với electron ở đó. Nếu vậy, nó phải vượt qua một lực đẩy Coulomb khá mạnh, gọi là năng lượng ghép đôi P .

- Hoặc là nó chiếm một trong các obitan e_g , có năng lượng cao hơn (theo giá trị của Δ_o).

Chẳng hạn, các ion $\text{Ti}^{2+} (d^2), \text{V}^{2+} (d^3), \text{Cr}^{2+} (d^4)$, ở hai ion đầu, các electron d có thể chiếm các obitan t_{2g} có năng lượng thấp. Phức chất bền với một năng lượng ổn định là $2 \times 0,4\Delta_o = 0,8\Delta_o$ và $3 \times 0,4\Delta_o = 1,2\Delta_o$.

Có hai khả năng xảy ra đối với ion $\text{Cr}^{2+}(d^4)$:

- Nếu electron thứ tư chiếm obitan t_{2g} thì năng lượng ổn định là $1,6\Delta_o$, nhưng phải cần một năng lượng ghép đôi P . Vậy năng lượng ổn định tối thiểu nó phải đạt được là $1,6\Delta_o - P$.

- Nếu nó chiếm một trong hai obitan e_g , không cần năng lượng ghép đôi thì năng lượng ổn định sẽ bằng $0,6\Delta_o$. Cấu hình nào đạt được phụ thuộc vào tương quan giữa $1,6\Delta_o - P$ và $0,6\Delta_o$. Rõ ràng sự điền electron vào các obitan t_{2g} hay e_g phụ thuộc vào độ lớn tương đối của Δ_o và P .

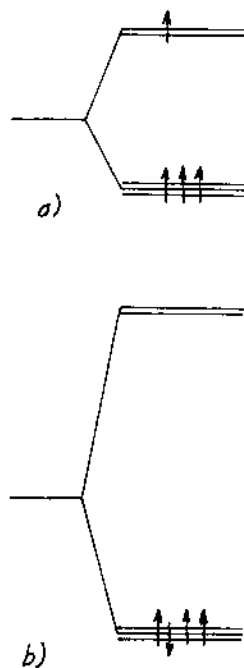
- Khi $\Delta_o < P$ – trường hợp trường yếu, cấu hình electron của phức chất trên là $t_{2g}^3 e_g^1$. Có nghĩa là khi phối tử thuộc trường yếu thì chỉ sau khi các electron đã được điền đầy đủ vào 5 obitan d với các spin song song mới xảy ra sự ghép đôi các electron tiếp theo.

- Khi $\Delta_o > P$ – trường hợp trường mạnh, sự ghép đôi electron xảy ra thuận lợi hơn, phức chất có cấu hình t_{2g}^4 . Nghĩa là trong trường hợp này electron được điền đầy đủ vào các obitan t_{2g} có năng lượng thấp trước, sau đó các electron còn lại mới điền vào obitan e_g .

Thí dụ: Cấu hình của ion $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ là $t_{2g}^3 e_g^1$, của ion $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ là t_{2g}^4 (hình 2.11).

Ở trường yếu, năng lượng electron đạt được thấp nhất khi tất cả các spin đều song song. Khi có 4 electron độc thân, spin toàn phần bằng 2. Còn ở trường mạnh, 2 trong 4 electron được ghép đôi, spin toàn phần bằng 1. Dựa vào đây để phân loại *phức spin thấp* và *phức spin cao*.

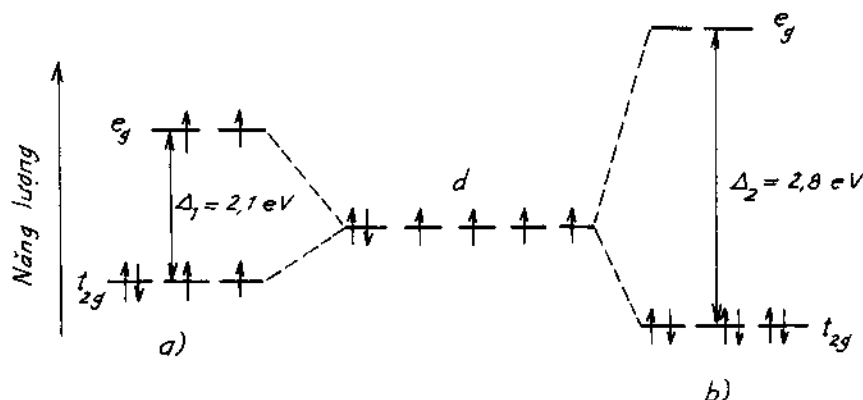
Như vậy, nếu phối tử thuộc trường yếu ($P > \Delta_o$), số electron độc thân của ion kim loại tự do bằng số electron độc thân trong phức chất và phức chất được gọi là phức spin cao. Ngược lại, nếu phối tử thuộc trường mạnh ($P < \Delta_o$), số electron độc thân trong phức chất nhỏ hơn so với trong ion kim loại tự do và phức chất được gọi là phức spin thấp (hình 2.12).



Hình 2.11. Cấu hình của phức Cr^{2+}
a) Trường yếu, phức spin cao ;
b) Trường mạnh, phức spin thấp.

Bằng cách lập luận tương tự, trong phức bát diện, các ion M^{n+} có cấu hình $d^1, d^2, d^3; d^8, d^9$ và d^{10} , cấu hình electron của phức chất, số electron độc thân của nó không phụ thuộc vào giá trị của Δ ; còn các ion có cấu hình d^4, d^5, d^6 và d^7 thì có.

Đối với phức tứ diện, các ion có cấu hình d^1, d^2, d^7, d^8, d^9 và d^{10} , cấu hình electron của phức chất cũng như số electron độc thân của nó không phụ thuộc vào Δ , còn các ion có cấu hình d^3, d^4, d^5 và d^6 lại có.



Hình 2.12. Sự phân bố các electron d của ion Co^{3+} (d^6) trong $[Co(NH_3)_6]^{3+} - t_{2g}^6$; phức spin thấp (b) và trong $[CoF_6]^{3-} - t_{2g}^4 e_g^2$, phức spin cao (a)

Có một điều cần lưu ý ở đây là việc dựa vào phối tử trường mạnh, trường yếu để phân loại phức spin thấp và spin cao không phải lúc nào cũng đúng. Chẳng hạn $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ là một phức trường mạnh nhưng lại là phức spin cao (d^3). Bởi vì dựa vào thực nghiệm, có thể nhận biết được phức spin thấp hoặc spin cao; còn sự khác nhau giữa trường yếu và trường mạnh thì phụ thuộc vào mô hình liên kết.

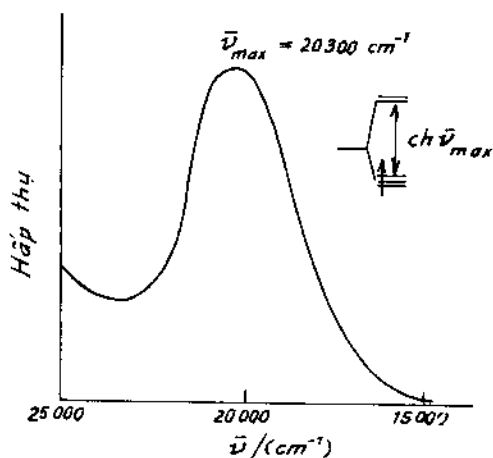
II.4.2.6. Một số hệ quả của sự tách bởi trường phối tử

a. Quang phổ hấp thụ của phức chất. Dây phổ hoá học

Thành công lớn nhất của thuyết trường tinh thể là giải thích được màu của các phức chất kim loại chuyển tiếp. Đa số phức chất của chúng có màu, do chúng có khả năng hấp thụ năng lượng ở vùng quang phổ nhìn thấy. Sự hấp thụ này thường được quy về các bước chuyển giữa các obitan biên bị tách bởi trường phối tử. Đó là các bước chuyển $d-d$ (xem mục II.5) được đặc trưng bằng Δ_0 . Trong phức chất, Δ_0 thường nhỏ, đủ cho ánh sáng nhìn thấy kích thích "đẩy" electron và gây ra các màu đặc trưng của chúng (xem mục II.5).

Hình 2.13 ghi lại quang phổ hấp thụ của $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ với cực đại hấp thụ thứ nhất của nó tại 20300 cm^{-1} . Dải hấp thụ này là kết quả của sự chuyển $e_g \leftarrow t_{2g}$ (trong ký hiệu quang phổ, obitan có năng lượng cao thường được viết trước).

Dung dịch phức có màu tím, do hấp thụ mạnh tia vàng, cho tia đỏ và tia xanh đi qua, chúng tổ hợp thành màu tím (xem mục II.5.2). Năng lượng chuyển electron nói trên được biểu thị bằng hệ thức Planck:



Hình 2.13. Quang phổ hấp thụ của $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ trong dung dịch nước.

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = h.c.\bar{\nu} \quad (\text{II.13})$$

h – hằng số Planck; ν – tần số; $\bar{\nu}$ – số sóng; c – tốc độ ánh sáng; λ – bước sóng.

Ta có thể nhận ra một cách dễ dàng 20.300 cm^{-1} cũng chính là Δ_o của phức chất, tương đương với 243 kJ.mol^{-1} , hoặc khoảng 41 kJ.mol^{-1} cho mỗi phối tử.

Trong bảng 2.8 có ghi các giá trị Δ_o của một số phức bát diện với một số phối tử khác nhau.

Việc tìm các giá trị Δ_o đối với các phức chất có số electron d nhiều hơn 1 là rất phức tạp, bởi vì năng lượng chuyển electron nói trên không những phụ thuộc vào năng lượng obitan (điều ta cần biết) mà còn phụ thuộc vào năng lượng của tương tác đẩy giữa các electron có mặt.

Từ các giá trị Δ_o quan sát được, người ta đã sắp xếp các phối tử theo trật tự cường độ trường phối tử của chúng thành một dãy gọi là *dãy phổ hoá học* như sau: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{CH}_3\text{CN} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{dipy} < \text{phen} < \text{NO}_2^- < \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 < \text{CN}^- < \text{CO}$.

H^- và CH_3^- cũng được liệt vào các phối tử trường mạnh nhất của dãy phổ trên. Nguyên tử có gạch chân là nguyên tử tạo liên kết.

Dãy phổ kinh nghiệm này có thể được giải thích bằng thuyết MO. Hai

thừa số xác định cường độ của các liên kết σ và năng lượng của các obitan e_g phản liên kết là hiệu năng lượng của các obitan t_{2g} và e_g và sự phủ của các obitan phối tử với các obitan d của M^{n+} . Tuy vậy, các thừa số khác cũng có vai trò một phần. Chẳng hạn, các phối tử đầu dãy có giá trị Δ_o thấp. Điều này liên quan với sự hình thành liên kết giữa các phối tử bazơ π Lewis với M^{n+} . Vùng ở giữa của dãy phổ gồm nhiều phối tử ít có khuynh hướng này (như NH_3). Những phối tử nằm cuối dãy là các phối tử axit π Lewis (như CN^- , CO), có khả năng nhận electron từ M^{n+} vào obitan trống nằm thấp của mình, hình thành liên kết π cho (xem mục II.4.3), đã làm tăng Δ_o . Theo đó, trên thực tế trật tự tổng quát của dãy phổ hoá học đối với các phối tử có thể xếp như sau:

Bazơ π < bazơ π yếu < không có ảnh hưởng π < axit π .

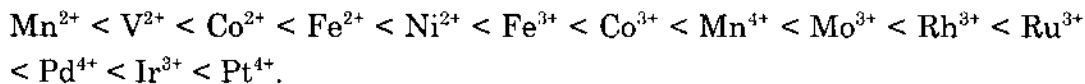
Những phối tử tiêu biểu của chúng là:

$I^- < Br^-$	$< Cl^- < F^- < H_2O$	$< NH_3 < PR_3$	$< CN^- < CO$
bazơ π	bazơ π yếu	không có	axit π
(chất cho π)	(chất cho π yếu)	ảnh hưởng π	(chất nhận π)
		(không tạo liên kết π)	

Một vài trường hợp ngoại lệ, ở đó ảnh hưởng của liên kết σ quan trọng hơn, gồm có CN^- , CO ; liên kết σ mạnh hơn liên kết π ; ion H^- cũng vậy.

Các giá trị Δ_o cũng phụ thuộc theo một trật tự của các ion kim loại. Khuynh hướng quan trọng nhất của chúng là Δ_o tăng cùng với sự tăng của trạng thái oxi hoá và theo chiều từ trên xuống trong một nhóm. Khuynh hướng sau phản ánh liên kết σ của các obitan $4d$, $5d$ (có độ rộng lớn hơn) được tăng cường so với các obitan $3d$.

Dãy phổ hoá học của một số ion kim loại được sắp xếp theo trật tự sau:



Từ dãy phổ hoá học của phối tử và kim loại, có thể dự đoán được khả năng kết hợp giữa chúng khi chúng ở về phía hai đầu của mỗi dãy. Thật vậy, nếu phối tử và kim loại đều nằm ở bên phải của mỗi dãy thì có thể nói rằng sự tổ hợp giữa chúng sẽ cho một phức chất trường mạnh. Trái lại, nếu cả hai đều ở về phía bên trái của mỗi dãy tổ hợp với nhau thì có thể chờ đợi một phức chất trường yếu được tạo thành. Còn khi các thành viên của mỗi dãy ở vị trí trung gian kết hợp với nhau thì cần phải xem xét một cách chi tiết để xác định nhóm phức thuộc trường yếu hay trường mạnh. Điều quan trọng cần chú ý (ta cũng

thường gặp) là H_2O và các ion halogenua có khuynh hướng cho các phức chất trường yếu với các ion kim loại $3d$, còn NH_3 và cả CN^- thì thường tạo ra các phức chất trường mạnh.

b. Từ tính của phức chất

Dựa vào tác dụng của từ trường, người ta chia các chất làm hai loại: các *chất nghịch từ* hay phản từ và các *chất thuận từ*. Với phức chất cũng như vậy. Các phức chất được gọi là nghịch từ nếu chúng có khuynh hướng chuyển động bên ngoài từ trường (bị từ trường đẩy). Các phức chất thuận từ thì ngược lại, bị từ trường hút. Khái niệm "thuận từ" xuất phát chủ yếu từ sự có mặt của các spin electron chưa cặp đôi (độc thân).

Trong nguyên tử hoặc ion tự do, cả mômen động lượng obitan lẫn mômen động lượng spin gây ra mômen từ. Khi nguyên tử hoặc ion tham gia tạo phức, mômen động lượng obitan của nó có thể bị loại trừ – thuật ngữ kỹ thuật gọi là bị khủ (quenched) do tác động qua lại giữa các electron với môi trường của chúng. Tuy vậy, spin electron vẫn tồn tại và gây ra tính thuận từ gọi là *thuận từ thuần túy spin* (spin – only para magnetism).

Ở trạng thái cơ bản, cấu hình electron của các phức chất nguyên tố d có các electron độc thân, người ta dùng phương pháp đo mômen từ để nhận ra cấu hình đó. Mômen từ μ của một phức chất với số lượng tử spin tổng cộng S được xác định bằng hệ thức:

$$\mu = 2 \cdot \sqrt{S(S+1)} \mu_B \quad (II.14)$$

μ_B – manhêton Bo (Bohr):

$$\left(\mu_B = \frac{e \cdot h / 2\pi}{2 m_e} = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \right).$$

Do mỗi electron độc thân có số lượng tử spin bằng $1/2$ nên $S = 1/2n$, với n là số electron độc thân, do đó:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B \quad (II.15)$$

Như vậy, đo mômen từ của một phức chất có thể xác định được số electron có trong phức chất đó.

Mômen từ spin thuần túy của một số cấu hình các phức chất thuộc dãy $3d$ tính theo (II.15) và xác định từ thực nghiệm được ghi trong bảng 2.7

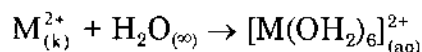
Bảng 2.7. Mômen từ spin thuần túy của một số phức chất thuộc dãy 3d

Ion	n	S	μ / μ_B	
			Tính lý thuyết	Thực nghiệm
Ti ³⁺	1	1/2	1,73	1,7 - 1,8
V ³⁺	2	1	2,83	2,7 - 2,9
Cr ³⁺	3	3/2	3,78	3,8
Mn ³⁺	4	2	4,9	4,8 - 4,9
Fe ³⁺	5	5/2	5,92	5,3

Những giá trị xác định được bằng thực nghiệm của hầu hết các phức 3d và một số phức 4d khá phù hợp với giá trị dự tính lý thuyết. Điều đó cho phép xác định một cách chính xác số electron độc thân ở trạng thái cơ bản của một trong các cấu hình này. Thật vậy, các phức hexaaqua Fe (III) đều thuận từ. Mômen từ đo được bằng thực nghiệm là 5,3 μ_B (bảng 2.7). Kết quả này là hợp lý phù hợp với 5 electron độc thân. Nó là một phức spin cao $t_{2g}^3 e_g^2$.

c. Các quan hệ nhiệt động

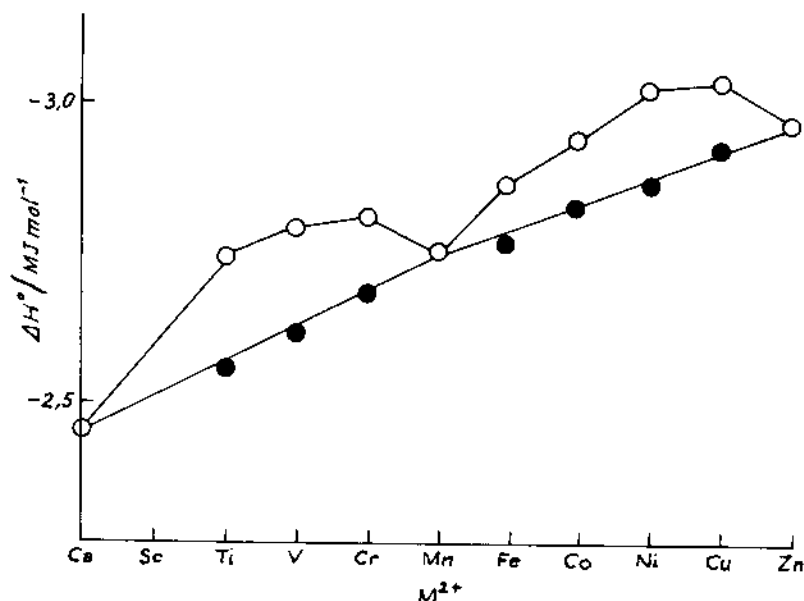
Theo thuyết MO (xem mục II.4.3), các phức chất có độ bền lớn là do năng lượng của các obitan d hướng về năng lượng của các obitan phối tử, làm cho các liên kết σ được tăng cường. Độ bền lớn này được phản ánh rất rõ ở sự tạo thành nhiều phức chất tỏa nhiệt của các nguyên tố trong một chu kỳ. Tuy vậy, không thể có một sự biến đổi tuyến tính xảy ra ở đây. Bởi vì năng lượng ổn định trường phối tử trong một chu kỳ biến thiên theo kiểu gợn sóng (bảng 2.6). Δ_o tăng từ d^1 đến d^3 rồi giảm đến d^5 , sau đó lại tăng đến d^8 (d^9 là trường hợp đặc biệt). Hình 2.14 minh họa cho mô hình này, trên đó chỉ rõ sự thay đổi entanpi hidrat hoá ΔH_h của các ion M^{2+} thuộc dãy thứ nhất các nguyên tố d theo phản ứng:



Trên hình 2.14, đường thẳng được nối các điểm ứng với các ion có Δ_o bằng 0 (đồng thời cũng biểu thị cho khuynh hướng chung).

- Các vòng tròn trắng ứng với giá trị năng lượng xác định được bằng thực nghiệm.

- Các chấm đen biểu thị kết quả của hiệu giữa năng lượng hidrat hoá và năng lượng ổn định trường phối tử spin cao (theo các giá trị Δ_o trong bảng 2.8).



Hình 2.14. Entanpi hidrat hoá của các ion M^{2+} thuộc dãy 3d

Bảng 2.8. Các giá trị của sự tách trường phối tử Δ_o của một số phức chất $ML_6^{(*)}$

Ions		Phối tử				
		Cl⁻	H₂O	NH₃	en	CN⁻
d^3	Cr^{3+}	13,7	17,4	21,5	21,9	26,6
d^2	Mn^{2+}	7,5	8,5		10,1	30
d^5	Fe^{3+}	11,0	14,3			(35)
d^6	Fe^{2+}		10,4			(32,8)
	Co^{3+}		(20,7)	(22,9)	(23,2)	(34,8)
	Rh^{3+}	(20,4)	(27,0)	(34,0)	(34,6)	(45,5)
d^8	Ni^{2+}	7,5	8,5	10,8	11,5	

(*) Các giá trị trên được nhân với 1.000 cm^{-1} . Các con số ghi trong dấu ngoặc đơn () thuộc các phức spin cao.

Người ta cũng thu được kết quả có tính quy luật tương tự khi nghiên cứu năng lượng mạng lưới của các halogenua, năng lượng phân ly của các hexaamin của các ion M^{2+} nói trên.

Tóm lại, qua nội dung và vận dụng để mô tả sự hình thành liên kết trong phức chất bằng thuyết trường tinh thể, có thể rút ra một vài nhận xét sau đây:

– Việc sử dụng thuyết trường tinh thể để giải thích liên kết trong phức chất và một số tính chất đặc trưng của chúng là một bước phát triển lớn của khoa học, đặc biệt là đối với hoá học về các hợp chất phối trí.

– Là một thuyết bán định lượng, được áp dụng để giải thích thành công từ tính, nhất là màu của phức chất các kim loại chuyển tiếp (xem mục II.5).

– Đã đề cập đến vấn đề đối xứng của phức chất, làm cơ sở cho việc nghiên cứu hoá lập thể của chúng.

Tuy vậy, thuyết này vẫn còn một số tồn tại. Đó là:

- Do coi các phối tử là những điện tích điểm, hay lưỡng cực điểm – nguồn điện trường đối với ion M^{n+} , không chú ý đến cấu trúc electron của nó nên không giải thích được sự tồn tại của liên kết cộng hoá trị và liên kết π trong phức chất, nghĩa là tính chính xác chưa cao.

- Sự tính toán cũng mới chỉ ở mức gần đúng.

Thuyết trường tinh thể cải tiến, trong đó giả thiết có sự tồn tại của liên kết cộng hoá trị được gọi là thuyết trường phối tử. Thuyết này chỉ có tính chất định tính. Thực chất của nó là phương pháp obitan phân tử.

II.4.3. THUYẾT OBITAN PHÂN TỬ (THUYẾT MO)

Khác với hai thuyết trước, thuyết MO có tính đến cả đặc tính ion và cộng hoá trị của liên kết, nghiên cứu các electron hoá trị trong trường có tất cả các electron và các hạt nhân. Phức chất là một hệ có nhiều tâm, cho nên việc giải chính xác phương trình Schrödinger để tìm hàm sóng Ψ và giá trị năng lượng E tương ứng gặp rất nhiều khó khăn về toán học. Vì thế, để đơn giản hoá trong việc tính toán, trên thực tế người ta dựa vào khái niệm đối xứng phân tử. Do đó, trong phương pháp này, việc đầu tiên là phải xác định được các obitan có thể xảy ra, hoặc không xảy ra sự xen phủ dựa vào lý thuyết nhóm đối xứng.

Có thể tìm các MO bằng nhiều phương pháp. Thông thường người ta dùng phương pháp tổ hợp tuyến tính các obitan nguyên tử tạo ra các obitan phân tử, viết tắt LCAO-MO (Linear Combination of Atomic Orbital – Molecular Orbital).

Qua giáo trình cấu tạo chất, chúng ta đã biết được nguyên tắc, nội dung của phương pháp. Ở đây ta chỉ dùng các kết quả của nó để mô tả sự hình thành liên kết trong phức chất. Trước khi mô tả, chúng ta cần biết một số khái niệm cơ bản về đối xứng phân tử.

II.4.3.1. Khái niệm về đối xứng phân tử

Việc nghiên cứu tính đối xứng phân tử một cách có hệ thống được dựa trên cơ sở lý thuyết nhóm. Đây là một vấn đề rất lớn và khó. Trong khuôn khổ của giáo trình này chỉ trình bày rất sơ lược những khái niệm cơ bản về đối xứng phân tử để có thể vận dụng mô tả sự hình thành liên kết, quang phổ của các hợp chất phối trí.

a. Phép đối xứng (hay thao tác đối xứng). Các yếu tố đối xứng

1. Phép đối xứng (Symmetry Operation)

Khái niệm cơ bản của lý thuyết nhóm là phép đối xứng. Phép đối xứng phân tử là phép quay một góc, đưa các nguyên tử (đúng hơn là các hạt nhân nguyên tử) từ một vị trí về vị trí tương đương hay đồng nhất với vị trí ban đầu.

Thí dụ: Sự quay của phân tử H_2O một góc 180° quanh đường phân giác của góc $\widehat{HOH}$ (hình 2.15).

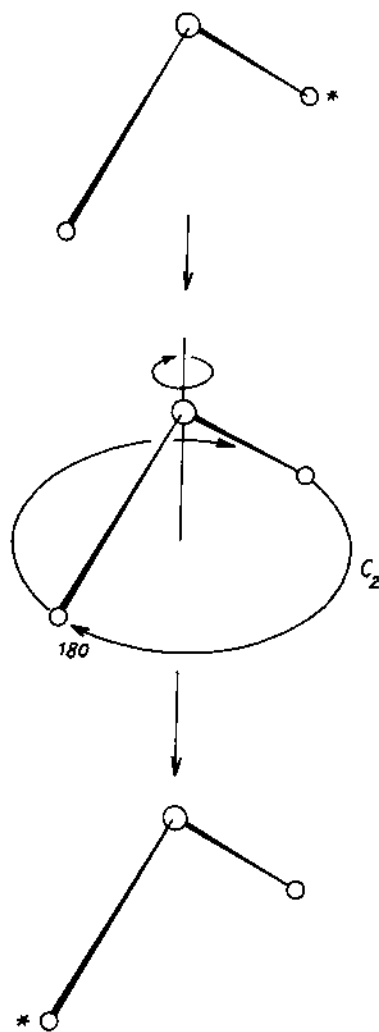
2. Các yếu tố đối xứng

Các phép đối xứng riêng rẽ được gọi là các yếu tố đối xứng (là một điểm, một đường thẳng, hoặc một mặt phẳng liên quan đến phép biến đổi đối xứng).

Các yếu tố đối xứng thông thường gồm có trục đối xứng (hay trục quay) ký hiệu là C ; mặt phẳng đối xứng (hay mặt phẳng phản chiếu, hoặc mặt phẳng gương) ký hiệu là σ và tâm đối xứng (hay tâm nghịch đảo) ký hiệu là i .

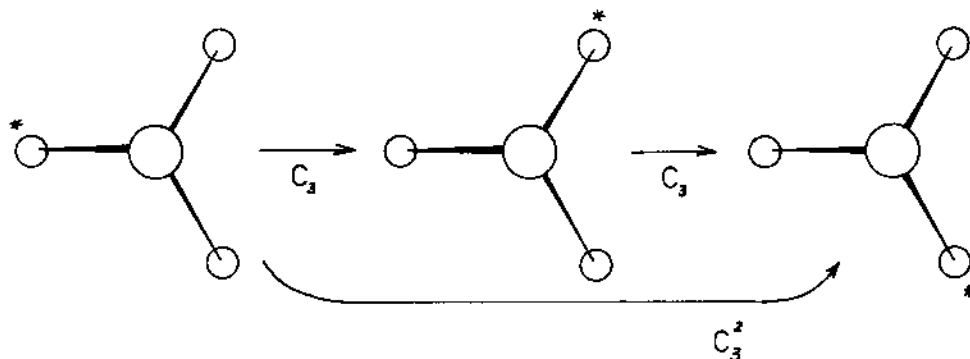
a. Trục đối xứng

Sự quay của phân tử H_2O nói trên một góc 180° , đường phân giác của góc $\widehat{HOH}$ là trục quay hay trục đối xứng. Phân tử H_2O có trục đối xứng "bậc hai" ký hiệu là C_2 (hình 2.15). Thông thường



Hình 2.15. Sự quay của phân tử H_2O 180° quanh đường phân giác của góc $\widehat{HOH}$

thì sự quay bậc n là thực hiện phép quay một góc $360^\circ/n$, trục quay tương ứng gọi là trục đối xứng bậc n , ký hiệu là C_n . Nếu $n > 2$ thì phép quay C_n sẽ đưa vị trí các nguyên tử trong phân tử về vị trí tương đương với vị trí ban đầu (nghĩa là phân tử không bị thay đổi). Phân tử NH_3 có cấu trúc chóp tam giác, có trục đối xứng bậc 3, được biểu thị là C_3 . Nhưng có hai thao tác kết hợp với nó, đó là quay một góc 120° và thao tác kia quay một góc gấp đôi góc này (240°). Hai thao tác đó được ký hiệu là C_3 và C_3^2 (hình 2.16).



Hình 2.16. Sự quay bậc ba và trục C_3 tương ứng trong phân tử NH_3

Trong một phân tử đối xứng có nhiều trục quay thì trục quay có bậc n lớn nhất được gọi là *trục đối xứng chính*. Chẳng hạn, các phân tử (ion) phẳng tam giác (BF_3 , NO_3^-) có một trục quay bậc ba (trục đối xứng chính), ba trục quay bậc hai. Các phân tử (ion) tứ diện (CH_4 , NH_4^+), có bốn trục quay bậc ba, ba trục quay bậc hai; ở các phân tử bát diện (SF_6 , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) có ba trục quay bậc bốn, bốn trục quay bậc ba, sáu trục quay bậc hai. Các phân tử thẳng (HCl , H_2 , CO_2 , C_2H_2), trục phân tử là trục quay bậc ∞ , ...

b. Phép biến đổi đồng nhất E:

Là phép biến đổi trong đó tất cả các nguyên tử giữ nguyên vị trí ban đầu. Nghĩa là toàn bộ phân tử không thay đổi.

c. Phép phản chiếu qua một mặt phẳng:

Là phép phản chiếu tất cả các nguyên tử, qua một mặt phẳng đi qua phân tử, gọi là mặt phẳng đối xứng.

– Nếu mặt phẳng đối xứng nằm vuông góc với trục đối xứng chính, được gọi là *mặt phẳng nằm ngang* ký hiệu σ_h .

– Nếu mặt phẳng đối xứng chứa trục đối xứng chính được gọi là *mặt phẳng thẳng đứng* ký hiệu σ_v .

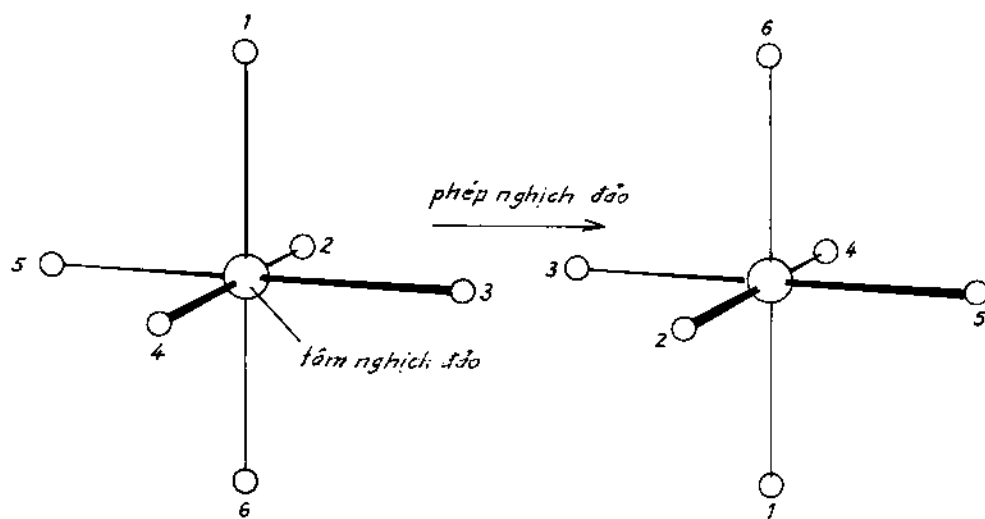
– Trường hợp mặt phẳng đối xứng chứa trục đối xứng chính và chia góc tạo bởi hai trục đối xứng bậc hai làm hai phần bằng nhau, nằm vuông góc với trục đối xứng chính, được gọi là *mặt phẳng nhị diện*, ký hiệu σ_d (h, v, d là viết tắt của: horizontal – nằm ngang; vertical – thẳng, dihedral – nhị diện).

d. Phép nghịch đảo i:

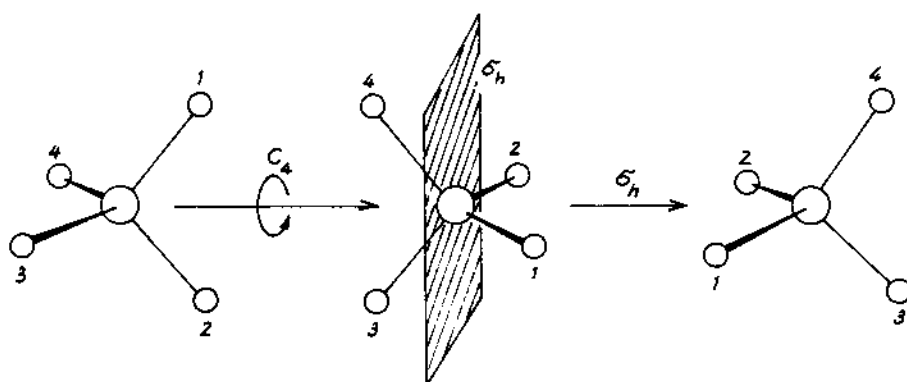
Là phép phản chiếu tất cả các nguyên tử của phân tử qua một điểm gọi là tâm đối xứng, hay tâm nghịch đảo. Đó là giao điểm của trục đối xứng bậc hai và mặt phẳng vuông góc với trục đó (hình 2.17). Phân tử N_2 có tâm nghịch đảo ở giữa hai hạt nhân nguyên tử N; phân tử H_2O không có yếu tố này, nhưng các phân tử C_6H_6 , SF_6 thì có. Các hợp chất hình tám mặt có tâm nghịch đảo còn hình bốn mặt thì không.

e. Phép quay phản chiếu (hay quay gương):

Là sự tổ hợp của phép quay bậc n xung quanh một trục một góc $2\pi/n$ và phép phản chiếu tại mặt phẳng vuông góc với trục quay. Hình 2.18 mô tả sự quay phản chiếu bậc bốn của phân tử CH_4 tứ diện. Ở đây thao tác gồm có sự quay một góc 90° về trục chia hai góc liên kết $\widehat{HCH}$ kèm theo sự phản chiếu qua mặt phẳng vuông góc với trục quay. Đối với phân tử CH_4 không có phép quay C_4 , cũng không có phép phản chiếu σ_h , nhưng tích của chúng là một phép đối xứng: $C_4 \cdot \sigma_h = S_4$. Nếu phép quay bậc n , ta có $C_n \cdot \sigma_h = S_n$, với S_n gọi là *trục quay phản chiếu bậc n*.



Hình 2.17. Phép nghịch đảo và tâm nghịch đảo i trong SF_6



Hình 2.18. Phép quay phản chiếu S_4 trong phân tử CH_4

Các phép đối xứng quan trọng và các yếu tố đối xứng được ghi trong bảng 2.9.

Bảng 2.9. Các phép đối xứng quan trọng và các yếu tố đối xứng

Phép đối xứng	Yếu tố đối xứng	Ký hiệu
Phép biến đổi đồng nhất		E
Phép quay một góc $2\pi/n$	Trục đối xứng bậc n	C_n
Phép phản chiếu	Mặt phẳng gương	σ
Phép nghịch đảo	Tâm nghịch đảo	i
Phép quay - phản chiếu	Trục quay bậc n và mặt phẳng đối xứng	S_n

b. Các nhóm điểm của phân tử (hay nhóm đối xứng)

Tập hợp tất cả các phép đối xứng của một phân tử được gọi là *nhóm điểm của phân tử*. Gọi "nhóm điểm" vì phân tử là một hệ hữu hạn nên tất cả các phép đối xứng được thực hiện đều để lại ít nhất là một điểm cố định, giống như sự quay của một quả cầu: quả cầu quay còn tâm của nó thì cố định.

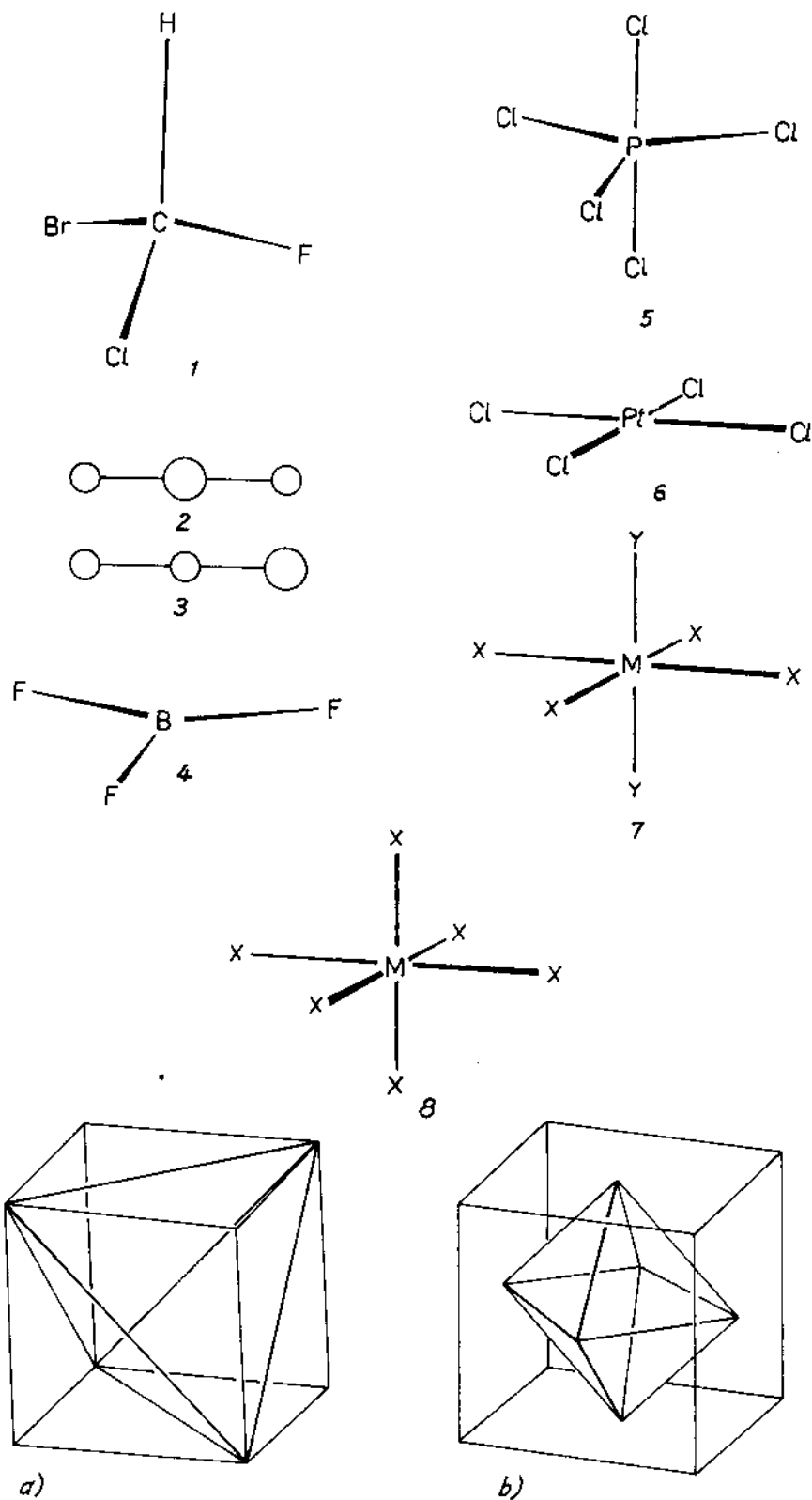
Việc quy định một phân tử thuộc nhóm điểm nào của nó phụ thuộc vào các yếu tố đối xứng mà nó có. Chẳng hạn, nếu phân tử chỉ có yếu tố đồng nhất E , như $CHBrClF$ (1), thì ta tìm nhóm điểm chỉ có yếu tố này. Nhóm điểm chỉ có yếu tố E được gọi là nhóm C_1 . Vậy phân tử dạng (1) thuộc về nhóm điểm C_1 . Phân tử CH_2BrCl có các yếu tố đối xứng là E , tất cả các nhóm điểm đều có yếu tố này (bảng 2.10a) và một mặt phẳng gương σ . Nhóm điểm gồm các yếu tố E , σ được gọi là nhóm C_s , nên phân tử CH_2BrCl thuộc nhóm điểm C_s . Bằng cách tương tự, các phân tử thẳng có tâm đối xứng (H_2 , CO_2 , C_2H_2) (2) thuộc nhóm

điểm $D_{\infty h}$; các phân tử thẳng không có tâm đối xứng (HCl, OCS, NNO) (3) thuộc nhóm điểm $C_{\infty v}$, v.v...

Các nhóm điểm thường gặp được ghi trong bảng 2.10a. Trong đó quan trọng nhất là các nhóm điểm C_{2v} , C_{3v} , T_d (tứ diện đều), O_h (bát diện đều) – hình 2.19. Đặc biệt, các nhóm điểm T_d , O_h có tầm quan trọng rất lớn đối với các hợp chất phối trí. Ngoài ra, chúng ta cũng gặp các nhóm điểm D_{3h} : các phân tử phẳng tam giác như BF_3 (4); các phân tử lưỡng chóp tam giác như PCl_5 (5) và D_{4h} : các phân tử vuông phẳng (6) và các phân tử "tám mặt" trong đó có hai vị trí đối diện nhau đã bị thế (7). Nhân đây chúng ta thấy rằng, việc phân loại nhóm điểm của một phân tử là rất nghiêm ngặt, chặt chẽ. Vì vậy không nên sử dụng một cách tùy tiện thuật ngữ "tám mặt", hoặc "bốn mặt" để chỉ cấu trúc phân tử là "bát diện" hay "tứ diện". Chẳng hạn, đôi khi ta vẫn gọi phân tử một cách không chính xác là "bát diện" mặc dù nó có 6 nhóm khác nhau dính vào nguyên tử trung tâm, mà cách gọi đó chỉ đúng với cấu trúc 8 mặt thuộc nhóm điểm O_h khi tất cả 6 nhóm dính vào nguyên tử trung tâm là như nhau (8).

Bảng 2.10a. Một số nhóm điểm thường gặp

Nhóm điểm	Các yếu tố đối xứng	Thí dụ
C_1	E	SiBrClFI
C_2	E, C_2	H_2O_2
C_s	E, σ	NHF_2
C_{2v}	$E, C_2, 2\sigma_v$	H_2O, SO_2Cl_2
C_{3v}	$E, C_3, 3\sigma_v$	$NH_3, PCl_3, POCl_3$
$C_{\infty v}$	E, C_{∞}	CO, HCl, OCS
D_{2h}	$E, 3C_2, 2\sigma_v, \sigma_h, i$	N_2O_4, B_2H_6
D_{3h}	$E, C_3, 3C_2, 3\sigma_v, \sigma_h$	BF_3, PCl_5
D_{4h}	$E, C_4, C_2, i, S_4, \sigma_h...$	$XeF_4, trans-MA_4B_2$
$D_{\infty h}$	$E, C_{\infty}, \infty\sigma_v...$	H_2, CO_2, C_2H_2
T_d	$E, 3C_2, 4C_3, 6\sigma, 3S_4$	$CH_4, SiCl_4$
O_h	$E, 6C_2, 4C_3, 4S_6, 3S_4, i...$	SF_6



Hình 2.19. Hình dạng và đối xứng thuộc các nhóm điểm:
 T_d – tứ diện đều (a) ; O_h – bát diện đều (b).

II.4.3.2. Sự hình thành liên kết

Phức bát diện $[ML_6]^{(n-6)-}$

Như đã nêu ở trên, nguyên tử trung tâm M^{n+} có 9 obitan hoá trị để tạo ra các MO. Ở phức bát diện có 6 phối tử phối trí với ion M^{n+} nên sẽ tạo ra 6MO liên kết; 6MO phản liên kết. Chúng ta tìm các tổ hợp tuyến tính của các obitan đó với hai trường hợp như sau.

a. Trường hợp ở phần tử phức chất chỉ có liên kết σ

Việc khảo sát thường được tiến hành theo trình tự như sau: Tìm các AO của M^{n+} , của phối tử và các tổ hợp đối xứng của chúng. Từ đó xây dựng giản đồ năng lượng MO và điền các electron vào các MO.

1. Các AO hoá trị của M^{n+} và các loại đối xứng của chúng

Như đã biết, ion M^{n+} có 9 AO hoá trị là ns (1), np (3) và $(n-1)d$ hay nd (5). Theo lý thuyết nhóm đối xứng thì đối với phức bát diện có 48 phép biến đổi đối xứng (bảng 2.10b) hợp thành nhóm điểm O_h , được chia làm 4 nhóm đối xứng sau:

AO hoá trị của M^{n+}	Ký hiệu đối xứng
s	a_{1g} (trạng thái không suy biến).
p_x, p_y, p_z	t_{1u} (trạng thái suy biến bậc ba).
d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}	t_{2g} (trạng thái suy biến bậc ba).
$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	e_g (trạng thái suy biến bậc hai).

Ghi chú: Trong lý thuyết nhóm, các ký hiệu:

- a, b, e, t – chỉ các obitan 1 electron, hoặc hàm sóng là đối xứng; a hoặc b chỉ trạng thái không suy biến, nhưng các hàm sóng kiểu đối xứng a không đổi dấu khi quay xung quanh trục, quay bậc n một góc $2\pi/n$, còn các hàm sóng đối xứng kiểu b thì có. Trạng thái e, t là trạng thái suy biến bậc hai và bậc ba.
- g (theo tiếng Đức: gerade là chẵn) để chỉ các hàm sóng không đổi dấu khi thực hiện phép nghịch đảo qua gốc tọa độ (khi thay trị số dương của tọa độ bằng trị số âm).
- u (ungerade là lẻ): để chỉ các hàm sóng bị đổi dấu khi thực hiện phép nghịch đảo.
- 1, 2: chỉ sự khác nhau của các mặt phẳng chiếu.
- A, B, T, E: chỉ các trạng thái nhiều electron, thuộc cùng kiểu đối xứng.

2. Các AO và các tổ hợp đối xứng của phối tử

Hình 2.20 chỉ ra hệ tọa độ của phức bát diện ML_6 . Vì giữa M^{n+} và phối tử chỉ có liên kết σ nên mỗi phối tử chỉ dùng một AO vào việc tổ hợp để hình thành liên kết. Có 6 phối tử nên có 6 obitan σ (được đánh số từ 1 đến 6 trên hình 2.20). Theo lý thuyết nhóm đối xứng, chỉ có thể tổ hợp 6 obitan σ thành 6 obitan nhóm khác nhau. Các tổ hợp đó là:

– Obitan ns của M^{n+} có thể xen phủ được với cả 6 obitan nguyên tử của phối tử nên một tổ hợp tuyến tính tạo ra một obitan nhóm không suy biến, thuộc đối xứng a_{1g} .

$$a_{1g}: \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6.$$

– Một cách tương tự, mỗi AO np của M^{n+} có thể xen phủ được với hai AO của phối tử. Do đó các obitan np_x, np_y, np_z tạo ra một bộ ba obitan nhóm suy biến bậc ba, thuộc đối xứng t_{1u} .

$$t_{1u}: \sigma_1 - \sigma_3; \sigma_2 - \sigma_4; \sigma_5 - \sigma_6$$

– Obitan $(n-1)d_{x^2-y^2}$ chỉ

xen phủ được với bốn AO σ và tổ hợp của chúng là:

$$\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4.$$

– Obitan $(n-1)d_{z^2}$ xen

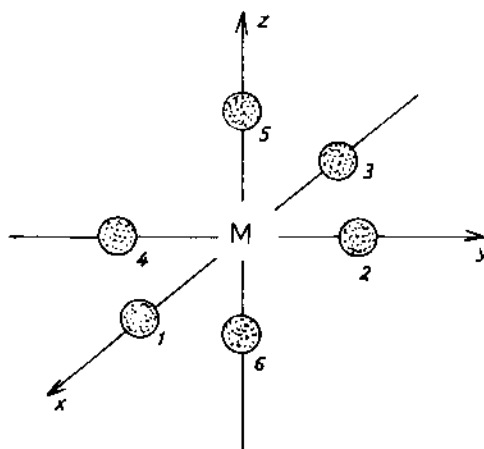
phủ được với cả 6 AO σ :

$$2\sigma_6 + 2\sigma_5 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4.$$

Như vậy, hai obitan $(n-1)d_{x^2-y^2}, (n-1)d_{z^2}$ tạo một cặp obitan nhóm suy biến bậc hai, thuộc đối xứng e_g .

Sự tổ hợp các obitan σ của phối tử có cùng đối xứng với các obitan t_{2g} của M^{n+}

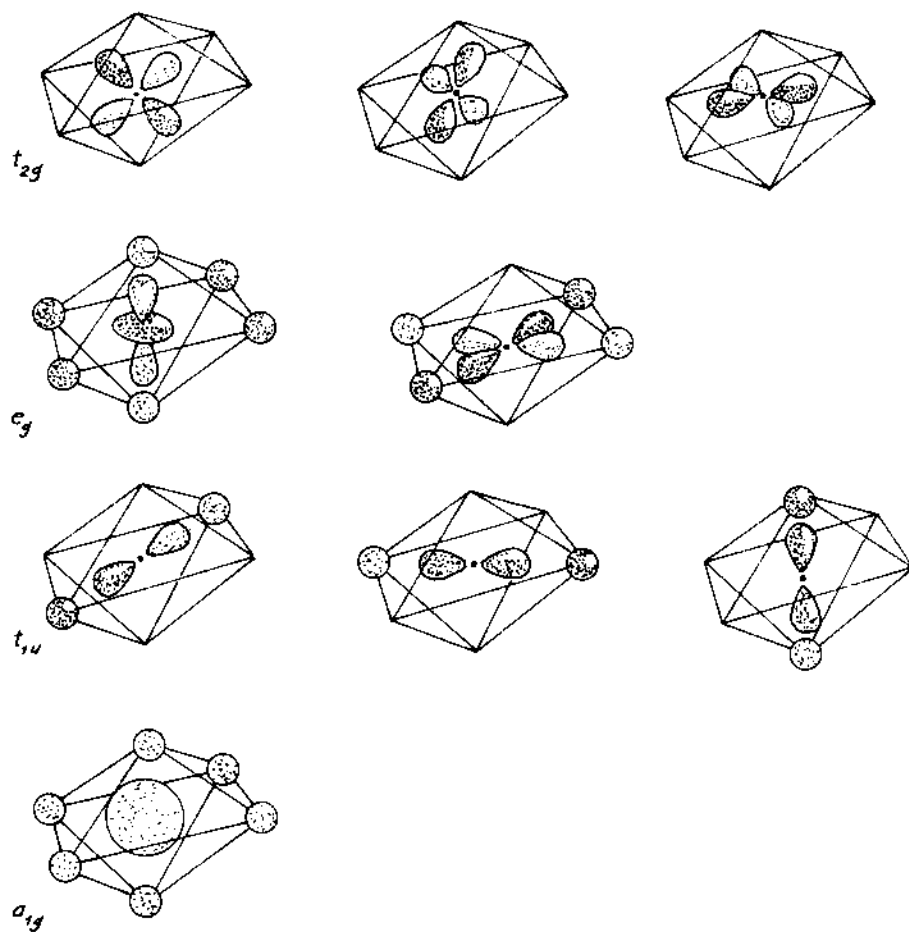
không xảy ra. Nghĩa là các obitan này không thích hợp với sự hình thành liên kết σ , chúng tạo thành các obitan không liên kết (thường ký hiệu π_d), có năng lượng không thay đổi.



Hình 2.20. Hệ tọa độ của phức chất ML_6

(các quả cầu biểu thị các obitan σ nguyên tử của phối tử tham gia được vào sự hình thành các obitan phân tử)

Các tổ hợp đối xứng trên và giản đồ năng lượng MO được mô tả trên các hình 2.21; 2.22 (*).



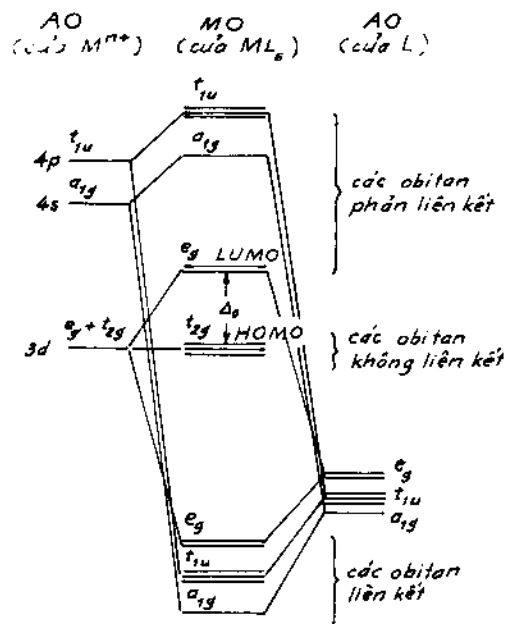
Hình 2.21. Các tổ hợp đối xứng của các orbital σ phối tử (được biểu thị bằng các hình cầu) trong phức chất bát diện.

(*) Dạng chuẩn hoá:

$$a_{1g} : (1/6)^{1/2} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

$$t_{1u} : (1/2)^{1/2} (\sigma_1 - \sigma_3) ; (1/2)^{1/2} (\sigma_2 - \sigma_4) ; (1/2)^{1/2} (\sigma_5 - \sigma_6)$$

$$e_g : (1/4)^{1/2} (\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4) ; (1/2)^{1/2} (2\sigma_6 + 2\sigma_5 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$$



Hình 2.22. Giải đồ năng lượng của một phức bát diện điển hình
(LUMO: MO không bị chiếm nằm thấp nhất;
HOMO: MO bị chiếm nằm cao nhất).

Bảng 2.10b. Bảng đặc số của phức bát diện thuộc nhóm điểm O_h

Loại đối xứng	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ($=C_4^2$)	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	Hàm
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	(R_x, R_y, R_z)
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(xz, yz, xy)
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)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

Bảng 2.10c. Các obitan hoá trị của M^{n+} và các tổ hợp đối xứng của chúng thuộc các nhóm điểm khác nhau

AO hoá trị của M^{n+}	$D_{\infty h}$	D_{2v}	D_{3h}	C_{3v}	D_{4h}	C_{4v}	D_{5h}	C_{5v}	D_{6h}	C_{6v}	T_d	O_h
s	σ	A_1	A'_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}
p_x	π	B_1	E'	E	E_u	E	E_{1u}	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_y	π	B_2	E'	E	E_u	E	E'_{1u}	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_z	σ	A_1	A''_2	A_1	A_{2u}	A_1	A'_{2u}	A_1	A_{2u}	A_1	T_2	T_{1u}
d_{z^2}	σ	A_1	A'_1	A_1	A_{1g}	A_1	A'_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1	E	E_g
$d_{x^2-y^2}$	δ	A_1	E'	E	B_{1g}	B_1	E_{2g}	E_2	E_{2g}	E_2	E	E_g
d_{xy}	δ	A_2	E'	E	B_{2g}	B_2	E_{2g}	E_2	E_{2g}	E_2	T_2	T_{2g}
d_{yz}	π	B_2	E''	E	E_g	E	E'_{1g}	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}
d_{zx}	π	B_1	E''	E	E_g	E	E'_{1g}	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}

Trong phức bát diện, 6 obitan này định hướng dọc theo các trục x, y, z . Trên các trục đó có các phối tử. Sự xen phủ giữa các obitan của kim loại và phối tử tạo ra 6 MO liên kết và 6 MO phản liên kết. Số MO này bằng số AO đã tham gia vào quá trình tổ hợp. Mức độ xen phủ giữa các AO càng lớn thì các MO liên kết càng bền, các MO phản liên kết càng ít bền.

Những nguyên tố kim loại chuyển tiếp thuộc chu kỳ lớn thứ nhất (chu kỳ 3), để tạo thành các MO σ_{eg} , $\sigma_{a_{1g}}$, $\sigma_{t_{1u}}$ cần có sự tham gia của các AO tương ứng là $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $4s$ và $4p$. Về mặt năng lượng, như đã biết $4p > 4s > 3d$ (mặc dù sự chênh lệch đó không lớn lắm). Ở đây các obitan $3d$ bị chắn một ít bởi các obitan $4s$ và $4p$, nên các MO liên kết được sắp xếp theo trật tự như ở hình 2.22.

Đối với các phối tử là NH_3 , F^- và nhiều phối tử khác, trong giản đồ năng lượng, các obitan σ phối tử được hình thành từ các AO cộng hoá trị, năng lượng của chúng nói chung thấp hơn, chúng nằm dưới các obitan d của M^{n+} . Do vậy, 6 MO liên kết của phức chất chủ yếu mang đặc tính của các AO phối tử. Ngược lại, các MO phản liên kết chủ yếu mang đặc tính của các AO kim loại. Còn 3 MO không liên kết (t_{2g}) mang hoàn toàn đặc tính của kim loại. Do đó sự tách mức năng lượng trong trường bát diện (Δ_o) giữa các obitan t_{2g} không liên kết và e_g phản liên kết của các obitan d bởi trường các phối tử chỉ là gần đúng.

Như vậy theo thuyết MO, khi hình thành phức chất cũng xảy ra sự tách mức năng lượng của các obitan d . Nguyên nhân gây ra sự tách ở đây là do sự hình thành liên kết cộng hoá trị.

3. Sự điền electron vào các MO. Cấu hình electron của phức chất

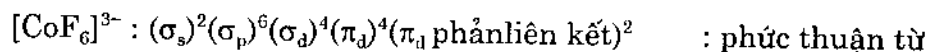
Gọi số electron d của ion M^{n+} là n ; ($n = 1 \div 10$) thì tổng số electron điền vào MO là $n + 12$. Muốn xếp đầy 6 MO liên kết và 3 MO không liên kết (chưa kể các MO phản liên kết) cần có 9 cặp electron (18 electron). Có thể coi đây là một quy tắc tối ưu 18 electron (xem chương V) cho các phức chất dây các nguyên tố d tương tự qui tắc bát tử của Lewis đối với các nguyên tố s và p . Quy luật đó đã thỏa mãn đối với nhiều phức chất nguyên tố d nghịch từ, bền vững (tất cả các electron đã được ghép đôi). Đó là các phức d^6 như các amin Co (III), các cacbonyl kim loại và phần lớn các hợp chất cơ kim. Tuy vậy, cũng có rất nhiều ngoại lệ so với quy tắc 8 electron. Vì trong phức chất, còn có các obitan phản liên kết và những chỗ trống trong các obitan không liên kết.

Việc điền electron vào các MO cũng tương tự như trong thuyết trường tinh thể. Nghĩa là ngoài việc tuân theo các nguyên lý, quy tắc điền electron trong nguyên tử, còn phụ thuộc vào năng lượng ghép đôi electron P và năng lượng tách Δ .

Trước tiên 12 electron của 6 phối tử sẽ được điền vào các MO liên kết a_{1g} , t_{1u} , e_g ; n electron còn lại có thể được điền vào các obitan t_{2g} không liên kết, hoặc e_g phản liên kết (vì $n \leq 10$) tùy thuộc vào số electron d của M^{n+} và tương quan giữa Δ và P .

- khi $n \leq 3$ thì các electron chỉ chiếm các obitan t_{2g} .
- khi $n \leq 4$ cũng xảy ra hai khả năng:
 - Nếu $\Delta > P$ thì electron thứ tư sẽ được điền vào t_{2g} .
 - Ngược lại, nếu $\Delta < P$ thì electron này sẽ được điền vào các obitan e_g phản liên kết.

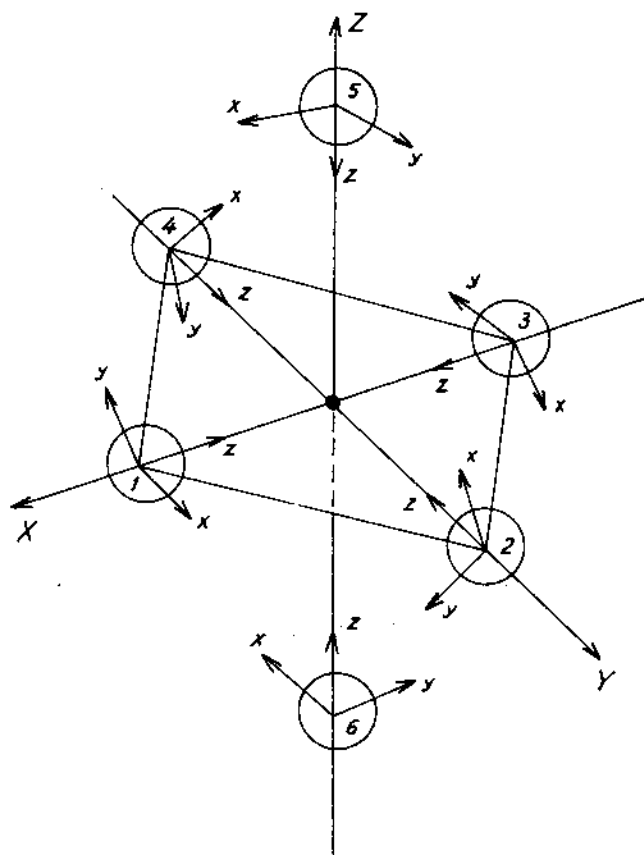
Như vậy, cách điền electron ở đây chỉ khác với thuyết trường tinh thể ở chỗ là trong thuyết đó, các obitan t_{2g} , e_g là của các AO của nguyên tử trung tâm, còn trong thuyết MO thì chúng là của MO. Do đó, ứng với giản đồ mức năng lượng trên hình 2.22, cấu hình electron của các phức chất Co (III) với các phối tử là NH_3 , F^- được viết như sau:



Liên kết trong phức chất phụ thuộc vào sự phân bố đám mây electron (được mô tả bằng cấu hình electron và bằng các thông số của các MO đã nói ở trên). Sự có mặt của các electron trên các MO liên kết làm giảm năng lượng của phức chất so với năng lượng của các hợp phần của nó làm cho liên kết được hình thành. Sự điền các electron vào các MO phản liên kết sẽ làm tăng năng lượng của hệ (như đã chỉ ra trên các hình 2.22; 2.25b). Như vậy độ bền liên kết phụ thuộc vào tỷ lệ giữa số electron điền vào MO liên kết và phản liên kết.

b. Trường hợp ở phần tử phức chất có cả liên kết pi (π)

Như đã nói ở trên, các obitan t_{2g} của ion M^{n+} không thích hợp với sự hình thành liên kết σ , có thể tham gia tạo liên kết π trong các phức chất. Nếu phối tử có các obitan π (tự do hay có electron) và có cùng đối xứng thì sẽ xảy ra sự xen phủ giữa các obitan này với các obitan d_{π} của M^{n+} (hình 2.24) tạo thành các $MO\pi$. Các obitan π của phối tử là các obitan p_{π} (như hai obitan p của các halogen), hoặc các obitan d_{π} (như PH_3 , AsH_3); các MO trong CO , CN^- (xem mục V.2). Việc khảo sát cũng tiến hành tương tự như đã làm ở trên, nghĩa là ta tìm các AO và các tổ hợp đối xứng của phối tử.



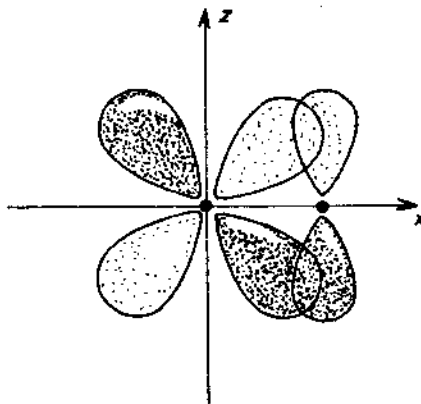
Hình 2.23. Sự định hướng của các AO phối tử trong phức bát diện trong trường hợp có cả liên kết π .

Để đơn giản, chúng ta xét trường hợp các AO của phối tử là các obitan p . Những obitan này phải định hướng sao cho sự xen phủ giữa các mây electron của chúng với các AO của M^{n+} là lớn nhất để hình thành các $MO\pi$. Muốn vậy, trong hệ tọa độ Đề Cac, ta xếp các trục z của phối tử phải hướng về ion trung tâm M^{n+} (hình 2.23). Mỗi phối tử có 2 obitan p tham gia hình thành liên kết, gọi 2 obitan p đó là π_{xn} và π_{yn} , (n từ 1 đến 6). Một phức chất bát diện có 6 phối tử nên có tất cả là 12 obitan π_{xn} và π_{yn} .

Kết quả nghiên cứu của lý thuyết nhóm đối xứng cho thấy 12 obitan này sẽ được tổ hợp theo 12 cách khác nhau, tạo ra 12 obitan nhóm gồm bốn bộ suy biến bậc ba t_{1g} , t_{2g} , t_{1u} và t_{2u} như sau:

$$\begin{aligned}
 t_{1g} & \begin{cases} \pi_{y1} + \pi_{x3} - \pi_{x5} - \pi_{y6} \\ \pi_{x2} - \pi_{y5} + \pi_{y4} - \pi_{x6} \\ \pi_{x1} - \pi_{y2} + \pi_{y3} - \pi_{y4} \end{cases} ; & t_{2g} & \begin{cases} \pi_{x1} + \pi_{y2} + \pi_{y3} + \pi_{y4} \\ \pi_{y1} + \pi_{x5} + \pi_{x3} + \pi_{y6} \\ \pi_{x2} + \pi_{y5} + \pi_{y4} + \pi_{x6} \end{cases} \\
 t_{1u} & \begin{cases} \pi_{y1} + \pi_{x3} - \pi_{x5} - \pi_{y6} \\ \pi_{x2} + \pi_{y5} - \pi_{y4} - \pi_{x6} \\ \pi_{x1} + \pi_{y2} - \pi_{y3} - \pi_{y4} \end{cases} ; & t_{2u} & \begin{cases} \pi_{y2} - \pi_{x5} - \pi_{x4} + \pi_{y6} \\ \pi_{x1} - \pi_{y5} - \pi_{y3} + \pi_{y6} \\ \pi_{y1} - \pi_{x2} - \pi_{x3} + \pi_{x4} \end{cases}
 \end{aligned}$$

Các obitan nhóm đối xứng trên được chỉ ra trên hình 2.25a. Sau đó các $AO\pi$ này sẽ tổ hợp với các $AO\pi$ của M^{n+} có cùng đối xứng, tạo ra các $MO\pi$. Chẳng hạn, obitan d_{xz} (thuộc đối xứng t_{2g} , nằm trong mặt phẳng xz) của ion M^{n+} , chỉ tổ hợp được với 4 obitan π của phối tử là π_{y1} , π_{x6} , π_{x3} và π_{y6} cũng thuộc đối xứng t_{2g} .



Hình 2.24. Sự xen phủ giữa obitan d_{xz} của kim loại và obitan p_x của phối tử.

Các obitan p_x, p_y, p_z thuộc đối xứng t_{1u} . Ở ion M^{n+} không có các obitan thuộc đối xứng t_{1g} và t_{2u} nên các obitan thuộc các nhóm đối xứng này là những obitan không liên kết. Nếu sự khảo sát chỉ có tính chất định tính thì ta có thể bỏ qua liên kết π tạo bởi các obitan t_{1u} , vì chúng đã tạo liên kết σ với các obitan thuộc đối xứng t_{1u} của M^{n+} . Như vậy, các obitan t_{1u} của phối tử cũng coi như không liên kết; chỉ còn các obitan t_{2g} có thể xen phủ với các obitan t_{2g} của ion M^{n+} .

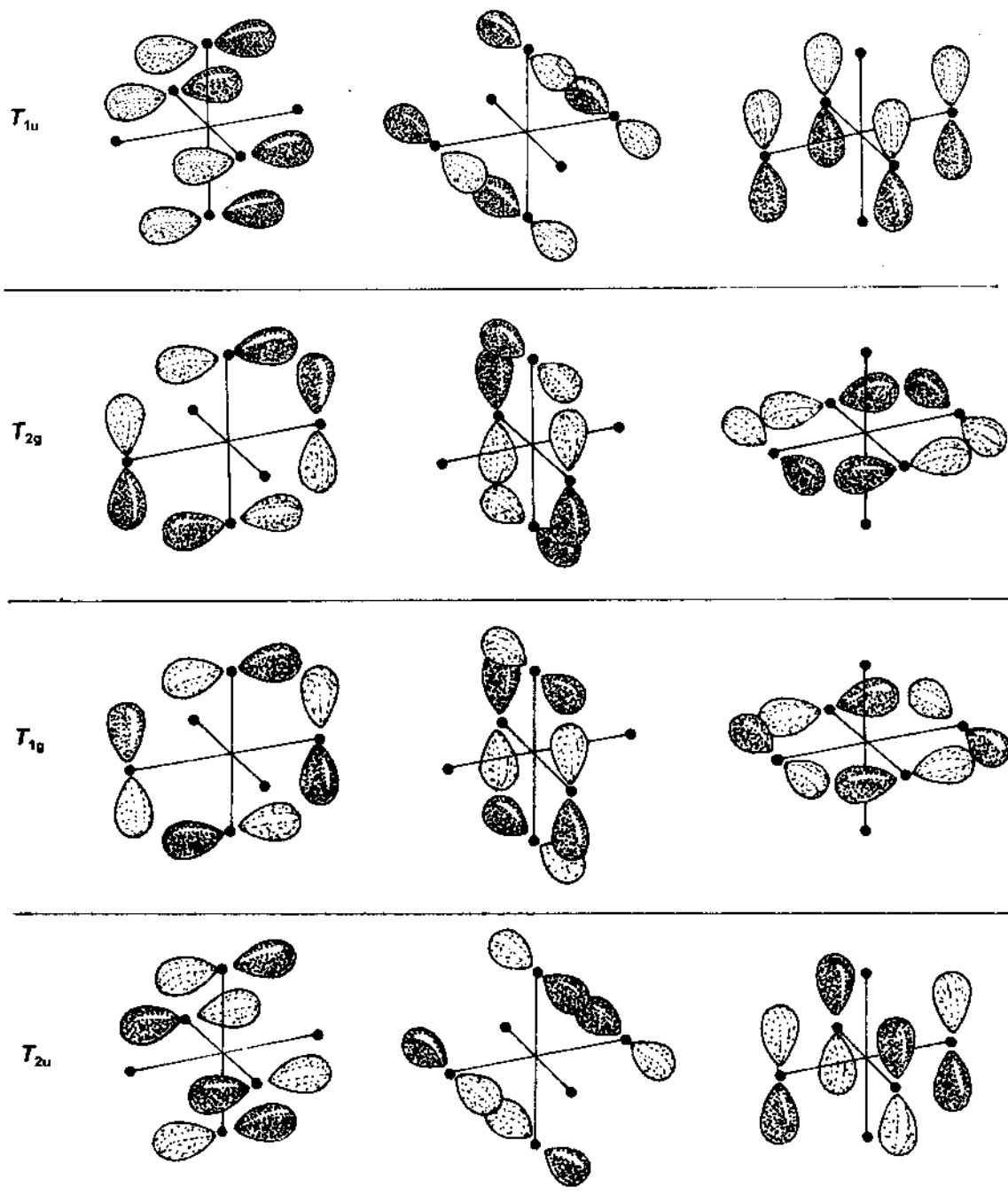
Các obitan nhóm của phối tử và các lớp đối xứng của nó được tóm tắt trong bảng 2.11 và được mô tả trên hình 2.25a. Giảm đồ năng lượng của các MO được chỉ ra trên hình 2.25b.

Bảng 2.11. Các obitan nhóm của phối tử khi có cả liên kết σ và liên kết π trong phức bát diện thuộc nhóm điểm O_h

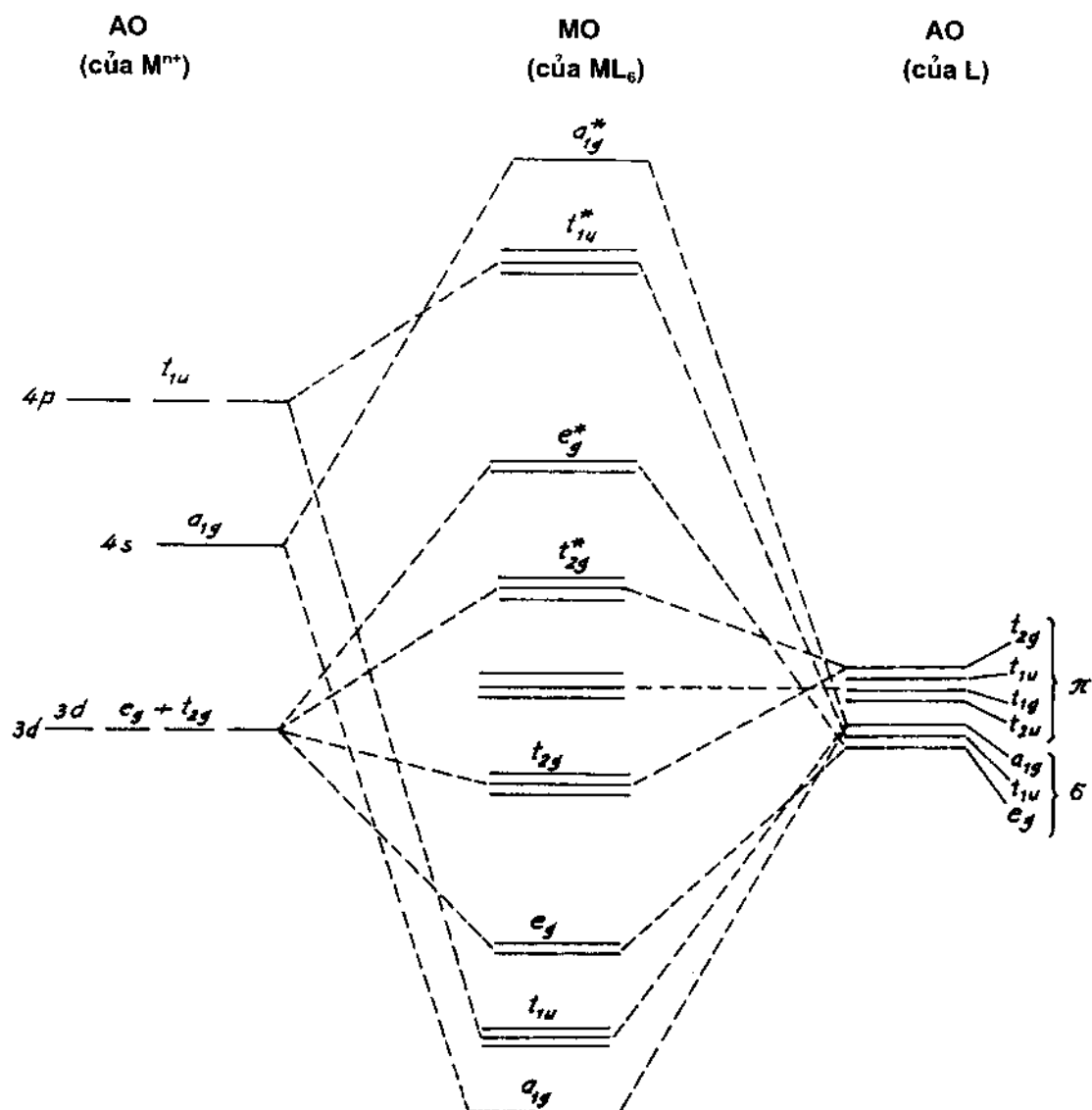
Các obitan hoá trị của M^{n+}	Ký hiệu đối xứng	Các obitan nhóm của phối tử
s	a_{1g}	$\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$
p_x	t_{1u}	$\sigma_1 - \sigma_3; \pi_{y1} + \pi_{x5} - \pi_{x4} - \pi_{y6}$
p_y		$\sigma_2 - \sigma_4; \pi_{x1} + \pi_{y5} - \pi_{y3} - \pi_{x6}$
p_z		$\sigma_5 - \sigma_6; \pi_{y1} + \pi_{x1} - \pi_{x3} - \pi_{y4}$
d_{xy}		$\pi_{x1} + \pi_{y2} + \pi_{y3} + \pi_{y4}$
d_{xz}	t_{2g}	$\pi_{y1} + \pi_{x5} + \pi_{x3} + \pi_{y6}$
d_{yz}		$\pi_{x2} + \pi_{y5} + \pi_{y4} + \pi_{x6}$
$d_{x^2-y^2}$		$\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4$
d_{z^2}	e_g	$2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4$

Nhiều phức chất có đồng thời liên kết σ và liên kết π . Chẳng hạn, ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ và nhiều phức chất khác (như các kim loại cacbonyl – xem chương V). Trong sự hình thành liên kết σ , phối tử CN^- thể hiện như một bazơ Lewis, góp cặp electron của mình vào obitan e_g (như obitan $d_{x^2-y^2}$) còn trống của ion Fe^{2+} để dùng chung. Còn trong liên kết π , ion CN^- thể hiện như một axit Lewis, nhận electron từ obitan t_{2g} (d_{xy}) đã được xếp đầy của Fe^{2+} vào obitan π phản liên kết) còn trống của nó (hình 2.26). Sự có mặt đồng thời của liên kết σ và liên kết π càng tăng cường liên kết kim loại–phối tử làm cho ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ có độ bền rất lớn ($K_{\text{Kh}} \approx 1.10^{-37}$).

$O_h(\pi)$



Hình 2.25a. Các tổ hợp đối xứng của các orbital π phối tử thuộc nhóm điểm O_h trong phức chất bát diện.

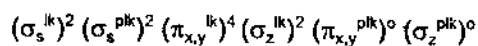


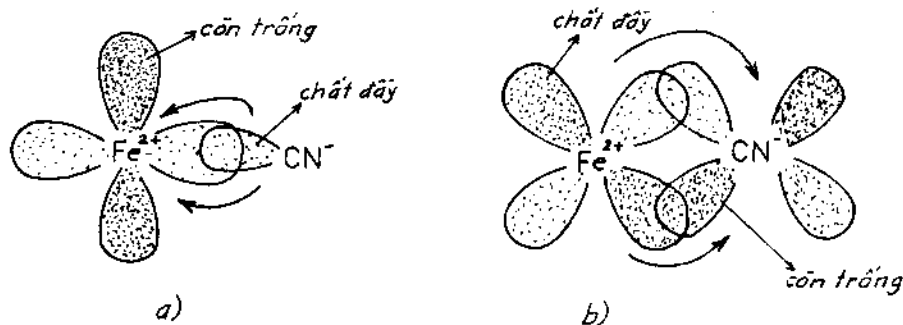
Hình 2.25b. Giản đồ các mức năng lượng của các MO trong phức chất bát diện khi có cả liên kết σ và liên kết π .

(Ion CN^- còn có thể tạo ra liên kết π bằng sự xen phủ giữa các $\text{MO}\pi$ có electron của CN^- với obitan trống của M^{n+} .)

(1) Dấu hoa thị (*) chỉ obitan đó là obitan phản liên kết.

(¹) Cấu hình electron của CN^- :





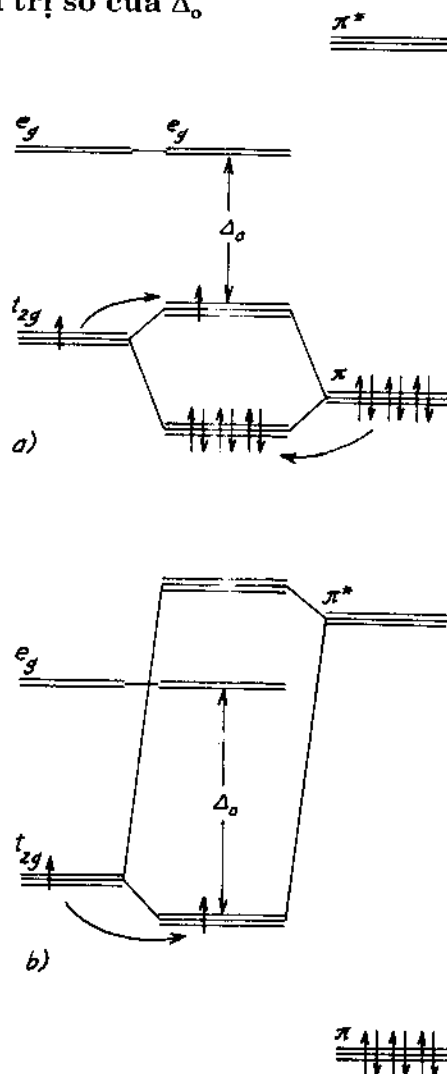
Hình 2.26. Sơ đồ hình thành liên kết σ $\text{Fe}^{2+}-\text{CN}^-$ (a) và liên kết π $\text{CN}^--\text{Fe}^{2+}$ (b) trong $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

c. Ảnh hưởng của liên kết π đến trị số của Δ_o .

Ảnh hưởng này phụ thuộc vào khả năng cho hoặc nhận các electron π của phối tử.

Những phối tử bazơ π Lewis có các obitan π cùng tính chất đối xứng, được chất đầy, không có các obitan p hoặc $\pi^{*(1)}$ còn trống, có năng lượng thấp, bao gồm cả Cl^- , I^- , H_2O ; những obitan π được chất đầy của chúng nằm thấp hơn các obitan d của M^{n+} . Khi tạo ra các MO với các obitan d t_{2g} , sự tổ hợp liên kết nằm dưới các obitan của phối tử, còn sự tổ hợp phản liên kết nằm ở phía trên các obitan d (hình 2.27a). Khi đó các cặp electron tự do của phối tử (các cặp electron π) sẽ được điền vào các MO liên kết, còn các electron d vào các MO phản liên kết t_{2g} . Vì vậy, sự tách bởi trường phối tử giảm đi, do các obitan t_{2g} không liên kết đã trở thành phản liên kết.

(1) Dấu hoa thị (*) chỉ obitan đó là obitan phản liên kết.



Hình 2.27. Ảnh hưởng của liên kết π đến sự tách trường phối tử.

Ở các phối tử axit π Lewis, ngoài những obitan π đã được chất đầy, còn có những obitan π^* còn trống. Nếu chúng có năng lượng đủ thấp và có khả năng xen phủ với các obitan t_{2g} của M^{n+} thì đặc tính nhận π của chúng có thể mạnh hơn đặc tính cho π của các obitan p đã chất đầy của phối tử. Thí dụ quan trọng nhất của phối tử thuộc loại này là CO. Obitan π^* của CO có độ rộng lớn nhất ở nguyên tử C và có đối xứng thích hợp cho sự xen phủ với các obitan t_{2g} của M^{n+} (hình 5.4, 5.5). Ngược lại, trên obitan π liên kết chất đầy của CO, mây electron tập trung chủ yếu ở nguyên tử O (có độ âm điện lớn hơn C rất nhiều), khó có thể xen phủ với các obitan của kim loại. Đặc điểm này đã làm cho các mức năng lượng của chúng nằm cao hơn so với các obitan d . Vì vậy, khi tạo ra các MO, các obitan t_{2g} của M^{n+} chủ yếu mang đặc tính liên kết; đồng thời Δ_o tăng lên (hình 2.27b).

Các phức chất có đối xứng thấp

a. Các phức tứ diện

Như đã thấy ở trên, có hai điểm khác nhau chủ yếu giữa phức tứ diện và phức bát diện. Đó là:

1. Về mặt định tính: chúng khác nhau ở sự sắp xếp các obitan biên. Trong phức bát diện, các obitan t_{2g} suy biến bậc ba là những obitan không liên kết, có năng lượng thấp hơn các obitan e_g phản liên kết suy biến bậc hai. Trong phức tứ diện thì ngược lại, vì không cùng đối xứng, các obitan e không tổ hợp được với các obitan của phối tử, chúng là những obitan không liên kết (hình 2.28). Ba obitan t_2 tổ hợp được, tạo ra các MO liên kết và các MO phản liên kết.

2. Sự tách bởi trường phối tử Δ_t ở phức tứ diện nhỏ hơn Δ_o ở phức bát diện ($\Delta_t < 1/2 \Delta_o$). Các giá trị của Δ_t đối với một số phức tứ diện được ghi trong bảng 2.12. Nói chung, các phức tứ diện thuộc trường yếu là phổ biến. Trong các hệ $3d^n$ thì các phức tứ diện của Co (II) ($3d^7$) có tầm quan trọng đặc biệt.

Bảng 2.12. Các giá trị Δ_t của một số phức tứ diện điển hình

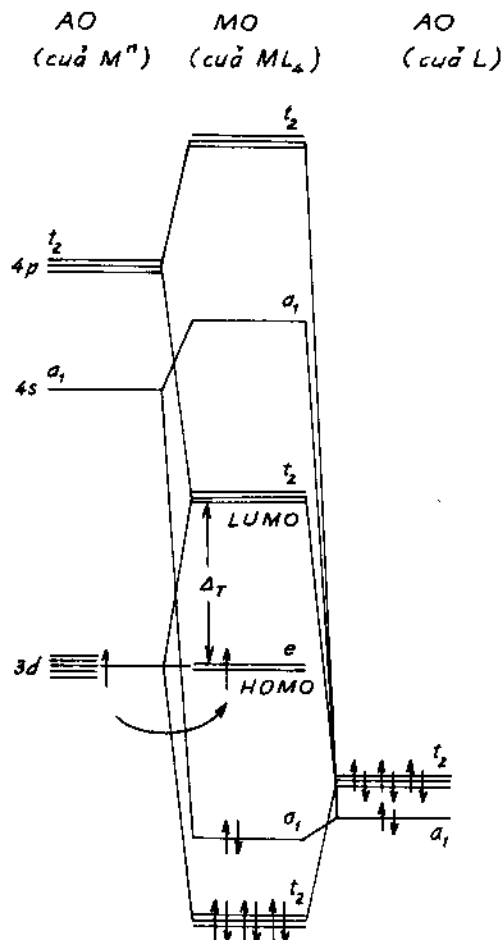
Phức chất	Δ_t/cm^{-1}
VCl_4	9010
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	3300
$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	2900
$[\text{CoI}_4]^{2-}$	2700
$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	4700

b. Các phức tứ giác và vuông phẳng

Đối với ion M^{n+} có điện tích phân bố đối xứng cầu thì sự phối trí sáu tạo thành phức bát diện đều là sự phối trí thuận lợi nhất. Nhưng ở một số ion có lớp vỏ d chưa được điền đầy đủ thì sự phối trí bát diện đều không phải là sự phối trí bền. Do sự có mặt của các electron d mà cấu trúc đều của phức chất bị sai lệch. Sự sai lệch xảy ra là do sự kéo dài hay sự nén các trục x, y, z khi mật độ electron trên đó bị thay đổi (hình 2.29).

Sự sai lệch tứ phương ứng với

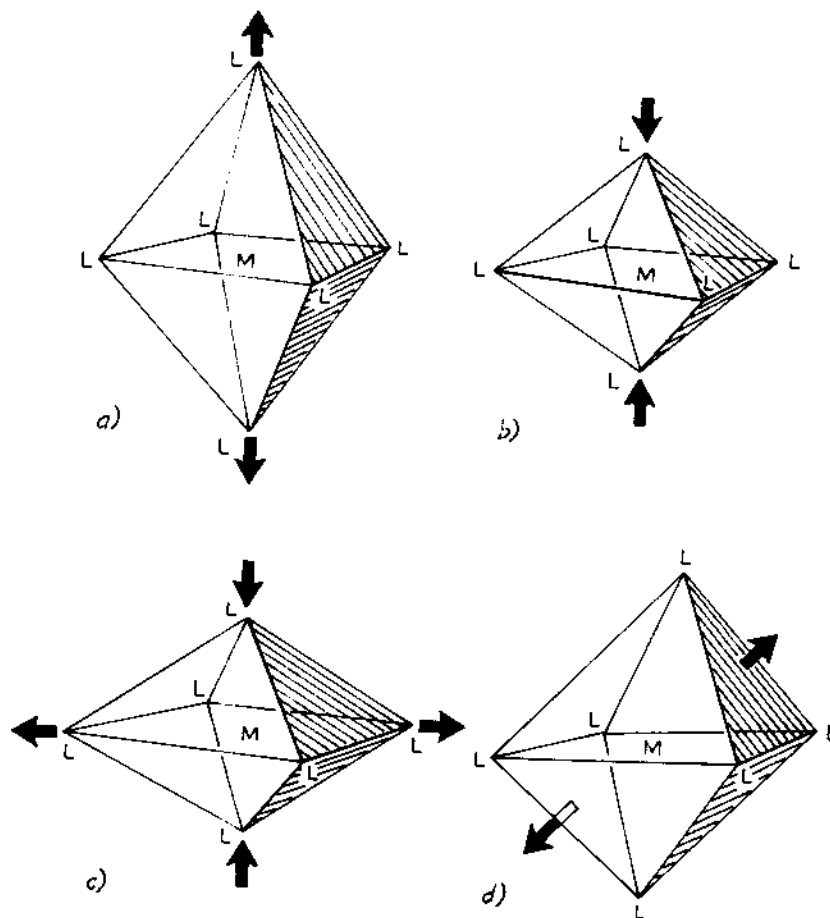
sự kéo dài trục z và sự nén trục x, y đã làm yếu đặc tính phản liên kết của obitan d_z , làm giảm năng lượng của nó, đồng thời làm tăng năng lượng của obitan $d_{x^2-y^2}$ và mức năng lượng e_g mất suy biến (hình 2.30, hình 2.10đ). Do đó, nếu có 1, 2 hoặc 3 electron được điền vào các obitan e_g như trong các phức d^7, d^8, d^9 thì sự sai lệch tứ phương có thể thuận lợi về mặt năng lượng. Thí dụ ở phức $\text{Cu}(\text{II}) (d^9.t_{2g}^6e_g^3)$ sự sai lệch tứ phương đã làm cho hai electron được ghép đôi trên obitan d_z có năng lượng thấp, bền hơn obitan $d_{x^2-y^2}$ chứa electron độc thân có năng lượng cao hơn. Vì vậy, các phức bát diện của $\text{Cu}(\text{II})$ thường có cấu



Hình 2.28. Giải đồ năng lượng của phức tứ diện ML_4

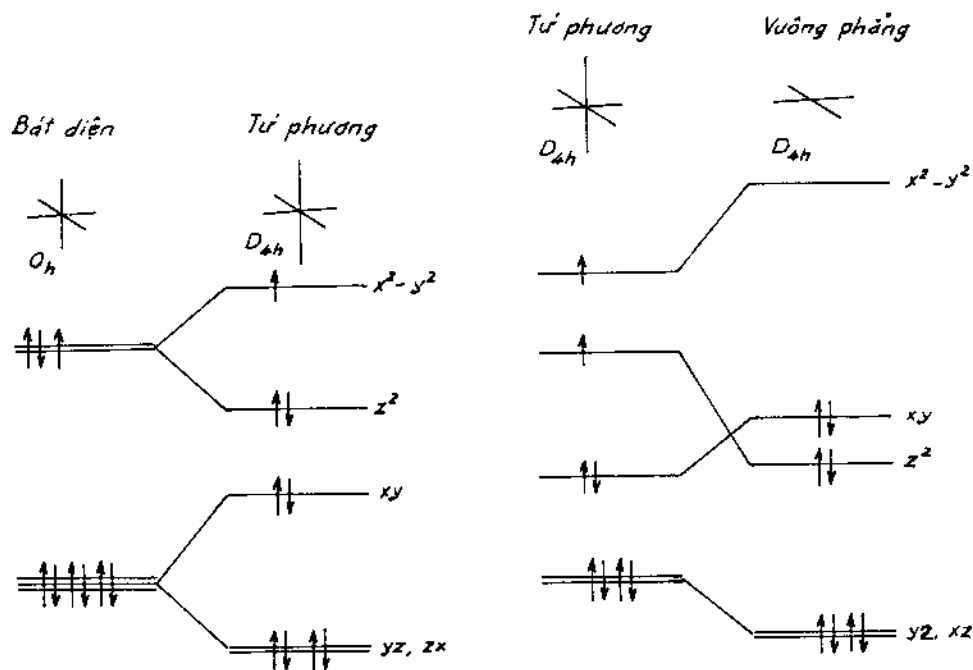
(LUMO-MO không bị chiếm thấp nhất; HOMO-MO bị chiếm cao nhất).

trúc biến dạng và bền hơn nhiều so với dự tính trên cơ sở của sự ổn định bởi trường phối tử bát diện thuần túy. Các phức d^7 , spin thấp (e_g^1) cũng có sự sai lệch tương tự (trường hợp này ít có).



Hình 2.29. Các kiểu sai lệch của một phức bát diện đều:
 (a), (b)– tứ phương (D_{4h}); (c) - hình thoi (D_{2h}) và (d) - tam phương (D_{3h}).

Đối với các phức d^8 ($t_{2g}^6 e_g^2$), sự sai lệch còn lớn đến mức có thể xảy ra sự ghép đôi hai electron trên các obitan e_g vào obitan d_{z^2} , làm mất hai phối tử trên trục z, tạo ra phức vuông phẳng, như các phức chất với phối tử CN^- của Pt (II) Pd (II), Au (III), Ni (II). Vùng obitan biên của giản đồ MO đối với các phức này được chỉ ra trên hình 2.31, ở đó tất cả các electron đều được ghép đôi.



Hình 2.30. Ảnh hưởng của sự sai lệch tứ phương đến các mức năng lượng của một phức d^6 .

Hình 2.31. Sự thay đổi các mức năng lượng của phức chất do bị sai lệch từ tứ phương sang vuông phẳng. Trên hình vẽ là cấu hình của phức d^6 .

Tổng của ba sự tách các mức năng lượng đối với phức vuông phẳng (ký hiệu là Δ_{sp}) được chỉ ra trên hình 2.32, tổng này lớn hơn Δ_o . Theo dự tính lý thuyết, với những phức chất của cùng một kim loại và phối tử, $\Delta_{sp} = 1,3 \Delta_o$.

Những điều vừa trình bày ở trên cho thấy: khi bậc suy biến của cấu hình ban đầu giảm (cấu trúc bị sai lệch), hệ sẽ bền hơn. Vì khi đó tương tác đẩy giữa các electron của M^{n+} với mây electron của phối tử nhỏ hơn so với cấu trúc đều.

Định lý Jahn-Teller: Hiệu ứng gây ra sự sai lệch cấu trúc hình học của phức chất được Jahn và Teller phát biểu thành định lý (năm 1937) như sau:

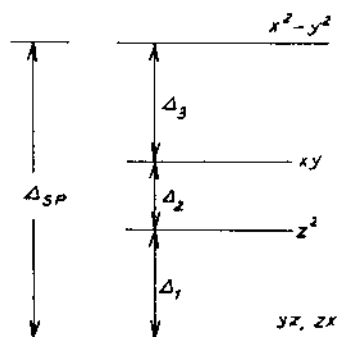
Nếu cấu hình electron ở trạng thái cơ bản của một phân tử không thẳng là suy biến, thì phân tử sẽ chịu một sự sai lệch nào đó để sự suy biến của nó giảm đi và trở nên bền hơn.

Các kiểu sai lệch tứ phương được mô tả ở trên là những thí dụ điển hình cho hệ quả của định lý Jahn–Teller. Các kiểu sai lệch đó gồm sự kéo dài của hai liên kết *trans* và sự nén của 4 liên kết trong một mặt phẳng, hoặc sự nén trục và sự kéo dài trong mặt phẳng, chúng đều làm giảm bậc suy biến, tức là làm biến dạng cấu trúc hình học. Trong thực tế, trường hợp nào xảy ra là vấn đề năng lượng chứ không phải là đối xứng hình học. Dù sao, sự kéo dài trục chỉ làm yếu hai liên kết, còn sự nén trục (kéo dài trong mặt phẳng) sẽ làm yếu bốn liên kết. Thật vậy, như đã thấy trong phức chất của Cu (II), khi trên obitan $d_{x^2-y^2}$ chỉ có electron độc thân, tương tác hút giữa ion Cu^{2+} với 4 phối tử trong mặt phẳng *xy* sẽ mạnh hơn so với các phối tử trên trục *z*; chúng đến gần ion trung tâm hơn, nghĩa là khoảng cách giữa chúng với ion trung tâm ngắn lại. Cấu trúc của phức chất biến dạng từ bát diện đều sang bát diện kéo dài với 4 liên kết ngắn và 2 liên kết dài. Sự kéo dài trục phổ biến hơn so với sự nén trục.

Nhìn chung, định lý Jahn–Teller giúp chúng ta hiểu được đặc điểm cấu trúc của nhiều phức chất các nguyên tố *d*. Tuy vậy, cần lưu ý một số điểm sau đây.

- Định lý chỉ đúng đối với một đối xứng không bền.
- Không dự đoán được đại lượng sai lệch.
- Không đề cập đến sự suy biến của bản thân các obitan mà chỉ đề cập đến những suy biến của các cấu hình sinh ra bởi sự sai lệch mà có.
- Có những trường hợp ngoại lệ, chẳng hạn, đôi khi người ta cũng gặp một vài phức chất của Cu (II) hầu như không bị sai lệch. Sự nghiên cứu quang phổ cộng hưởng từ electron (EPR) cho thấy ion phức $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ có cấu hình bát diện.

Trên đây chúng ta đã trình bày sự hình thành liên kết trong phức chất bằng ba thuyết: thuyết liên kết hoá trị của Pauling, thuyết trường tinh thể và thuyết MO. Để kết thúc phần này, chúng ta cần lưu ý rằng cả ba thuyết đó đều chỉ ở mức độ gần đúng, có thể áp dụng để giải thích một cách định tính nhiều đặc điểm của phức chất kim loại. Hiện nay người ta sử dụng cả ba thuyết hoặc một thuyết nào đó trong chúng tỏ ra thuận lợi hơn đối với từng trường hợp cụ thể. Như đã thấy, các kết quả khảo sát hai phức $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3$ và $[\text{CoF}_6]^{3-}$ bằng hai thuyết trước đều phù hợp với kết quả nghiên cứu bằng thuyết MO, chứng tỏ phương pháp MO là tổng quát hơn cả và cũng gần với thực tiễn hơn, nhưng lại rất phức tạp về tính toán.



Hình 2.32. Các đại lượng tách của các orbital d trong phức chất vuông phẳng.

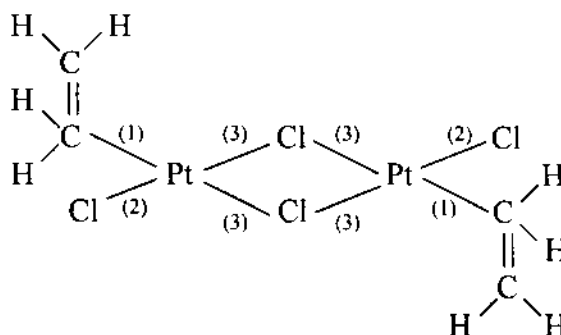
II.4.4. LIÊN KẾT π KIM LOẠI - CACBON

Trong phần này, chúng ta khảo sát một vài phức chất trong đó phối tử chứa liên kết π .

II.4.4.1. Phức chất với phối tử là alken

Các phối tử alken đơn giản thường là chất cho cặp electron, do orbital π chất đẩy hướng về phía kim loại, thuận lợi cho việc chuyển cặp electron của mình vào orbital trống của kim loại được định hướng thích hợp.

Hợp chất đơn giản và quen thuộc nhất là: *trans*-điclô- μ -điclô bis (etylen) diplatina (II):



Theo sơ đồ cấu trúc trên, các ion Pt^{2+} và Cl^- đều nằm trong một mặt phẳng (mặt phẳng xy), mỗi nửa phân tử là một phức vuông phẳng (hình 2.33 và sơ đồ cấu trúc trên).

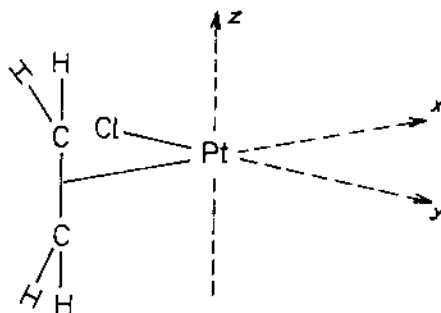
Để thuận tiện cho việc khảo sát, ta đánh số các loại liên kết. Các liên kết (2) là liên kết phối trí; (3) là liên kết phối trí cầu. Chúng ta khảo sát liên kết (1). Kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy độ bội của liên kết (1) vào khoảng $4/3$, nghĩa là mang $1/3$ tính chất của liên kết π .

Người ta thường áp dụng thuyết liên kết hoá trị (chủ yếu) kết hợp với thuyết MO vào việc mô tả sự hình thành liên kết trong hợp chất này.

Ở trạng thái cơ bản, cấu hình của ion Pt^{2+} (d^8) như sau:



Khi tạo thành phức vuông phẳng thì xảy ra sự ghép đôi electron và mỗi ion Pt^{2+} đều ở trạng thái lai hoá dsp^2 . Trong 5 obitan d thì obitan 5 $d_{x^2-y^2}$ tham gia lai hoá. Sự tổ hợp của 4 obitan: 5 $d_{x^2-y^2}$, 6s, 6 p_x và 6 p_y hình thành 4 obitan lai hoá dsp^2 hướng về 4 đỉnh của một hình vuông trong mặt phẳng xy . Dĩ nhiên, 4 obitan này phải trống để tạo liên kết phối trí với 4 phối tử. Sự xen phủ giữa 3 trong 4 obitan lai hoá nói trên của ion Pt^{2+} với obitan được chất đầy của Cl^- tạo ra các liên kết phối trí.



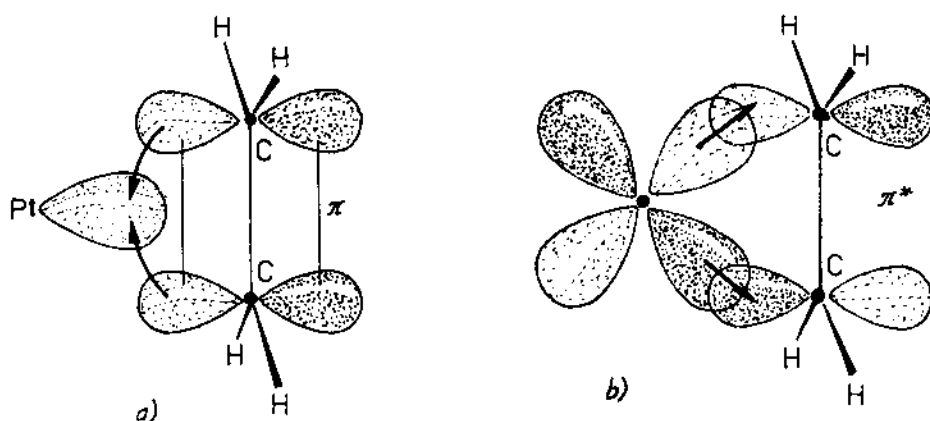
Hình 2.33. Sơ đồ ion Pt^{2+} phối trí vuông phẳng trong phức *trans*-dicloro- μ -dicloro bis(etylen) diplatini (II)

Để mô tả sự hình thành liên kết (1), người ta khảo sát phân tử C_2H_4 bằng phương pháp MO.

– Ở phân tử C_2H_4 có một MO π_{z2p} liên kết chứa 2 electron và một MO π_{z2p} phản liên kết còn trống.

– Ở ion Pt^{2+} còn một obitan dsp^2 trống và obitan 5 d_{xz} được chất đầy, có cùng đối xứng. Sự xen phủ giữa obitan trống dsp^2 của Pt^{2+} với MO π_{z2p} được chất đầy của liên kết đôi trong phân tử C_2H_4 tạo ra liên kết σ (hình 2.34a). Còn sự xen phủ giữa obitan 5 d_{xz} chứa 2 electron của Pt^{2+} với MO π_{z2p} phản liên kết còn trống của C_2H_4 tạo ra một liên kết π cho (hình 2.34b).

Như vậy, cách mô tả trên phù hợp với các dữ kiện thực nghiệm thu được. Do các electron π đã tham gia vào quá trình hình thành liên kết $\text{Pt}-\text{C}_2\text{H}_4$ mà liên kết C-C bị yếu đi và độ dài liên kết lớn hơn so với phân tử C_2H_4 tự do. Đồng thời phân tử C_2H_4 mất đi tính chất đặc trưng của liên kết đôi là không còn khả năng hidro hoá.



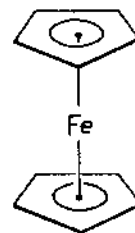
Hình 2.34. Tương tác giữa phân tử C_2H_4 với kim loại Pt.

- a) Sự hình thành liên kết σ giữa $MO\pi$ của C_2H_4 với orbital σ của Pt
b) Sự hình thành liên kết π cho giữa orbital d_x với $MO\pi$ phản liên kết của C_2H_4 .

II.4.4.2. Liên kết trong feroxen

Feroxen được tìm ra năm 1951. Từ kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại, Rơnghen, người ta đã xác định được nó có cấu tạo kiểu "bánh kẹp" – sandwich (hình 2.35).

Từ lâu người ta đã chú ý tìm một thuyết nào đó để vừa giải thích được đặc điểm của liên kết trong hợp chất này, vừa có thể áp dụng cho các hợp chất tương tự với nhiều quan điểm khác nhau. Chẳng hạn, các nhà nghiên cứu Đức (Fischer và Fritz, 1959) thì giải thích bằng phương pháp liên kết hoá trị, tương tự các phức chất có spin cặp đôi điển hình của Fe (II) như $[Fe(CN)_6]^{4-}$, nghĩa là mỗi anion $C_5H_5^-$



$Fe(C_6H_5)_2$
Hình 2.35. Cấu tạo của phân tử feroxen.

cho các orbital $3e_g$, $4s$, $4p(x, y, z)$ còn trống của Fe (II) 3 cặp electron π và 6 liên kết phối trí được hình thành. Theo đó, hợp chất trên được gọi: bis(π -xyclopentadienyl) Fe (II). Như vậy thì feroxen là một hợp chất "khuyết electron", bởi vì cần phải có 20 electron cho sự hình thành liên kết giữa 10 nguyên tử C của hai vòng và nguyên tử trung tâm Fe (II), trong khi đó tổng electron của feroxen chỉ có 18. Các nhà nghiên cứu Anh, Mỹ nhận thấy giải thích bằng phương pháp MO tỏ ra thuận lợi hơn.

Cho đến nay người ta cũng chưa xác định được một cách chi tiết về liên kết trong feroxen. Tuy nhiên, dựa vào đặc điểm cấu tạo phân tử của nó, có thể mô tả sự hình thành liên kết trong hợp chất này tương tự trường hợp (1). Ở đây, chúng ta chỉ mô tả bằng thuyết MO.

Phân tử feroxen có thể được coi là sự tổ hợp của một nguyên tử Fe với hai gốc C_5H_5 . Mỗi gốc C_5H_5 có dạng phẳng, đối xứng ngũ phương, trong đó mỗi nguyên tử C của vòng C_5H_5 còn một obitan p_z (hay p_π) vuông góc với mặt phẳng của vòng (hình 2.36). Như vậy, mỗi vòng (mỗi phối tử) có 5 obitan π tham gia vào sự hình thành liên kết với nguyên tử trung tâm (5 obitan $2p_z$ của 5 nguyên tử C). Theo quan điểm đối xứng, từng phối tử C_5H_5 thuộc nhóm điểm D_{5h} . Có tất cả 10 obitan π , chúng sẽ tổ hợp với nhau tạo ra 10 obitan nhóm thuộc các đối xứng sau:

a_{1g}	trạng thái không suy biến
a_{2u}	trạng thái không suy biến
e_{1u}	trạng thái suy biến bậc hai
e_{1g}	trạng thái suy biến bậc hai
e_{2g}	trạng thái suy biến bậc hai
e_{2u}	trạng thái suy biến bậc hai (hình 2.36)

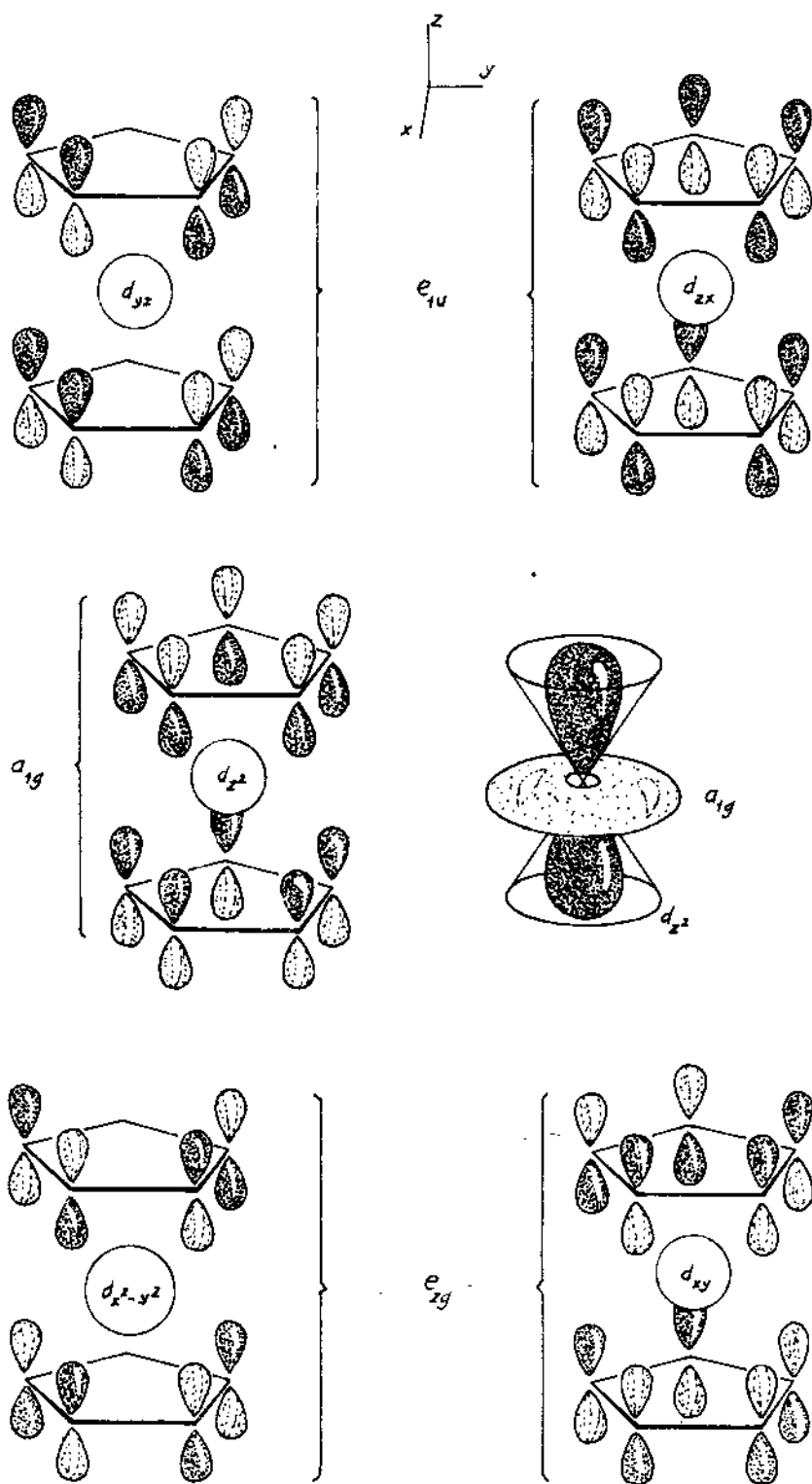
Với sự gần đúng bậc nhất của thuyết MO, cấu hình electron của hệ gồm hai vòng sẽ là $(a_{1g})^2 (a_{2u})^2 (e_{2u})^4 (e_{1g})^2 (e_{2g})^0 (e_{2u})^0$.

Ở trạng thái cơ bản, cấu hình electron của Fe ($3d^8$) như sau:

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$			
$3d$					$4s$	$4p$	

Ở nhóm điểm D_{5h} , các obitan hoá trị của Fe có các nhóm đối xứng sau:

AO hoá trị của Fe	Ký hiệu đối xứng
Obitan s	a_{1g} : trạng thái không suy biến
Các obitan p_x, p_y	e_{1u} : trạng thái suy biến bậc hai
Obitan p_z	a_{2u} : trạng thái không suy biến
Các obitan d_{zx}, d_{yz}	e_{1g} : trạng thái suy biến bậc hai
Các obitan $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$	e_{2g} : trạng thái suy biến bậc hai
Obitan d_{z^2}	a_{1g} : trạng thái không suy biến

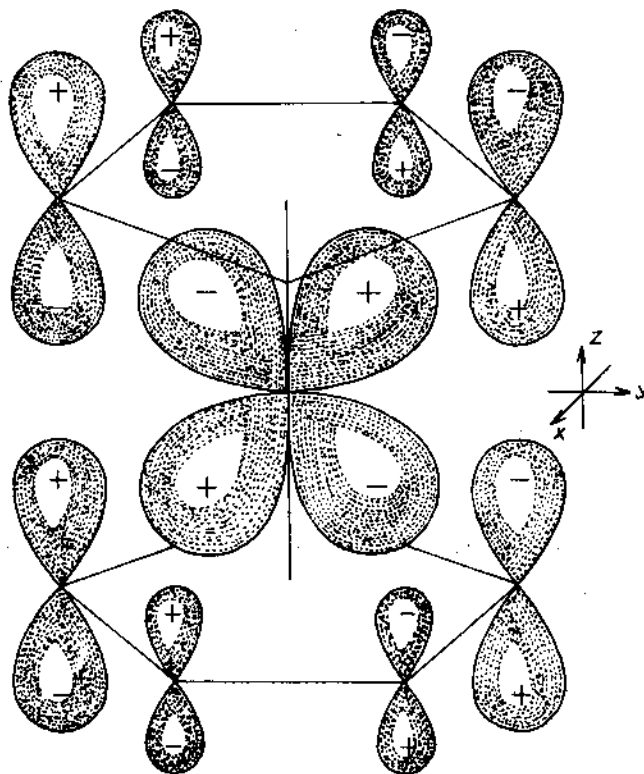


Hình 2.36. Sự tổ hợp tuyến tính của các AO của phối tử và của kim loại có cùng đối xứng tạo ra các obitan biên trong kim loại oxen.

Nếu chỉ xét các obitan d thì cấu hình electron của nguyên tử Fe ở trạng thái cơ bản sẽ là: $(a_{1g})^2(e_{2g})^4(e_{1g})^2$.

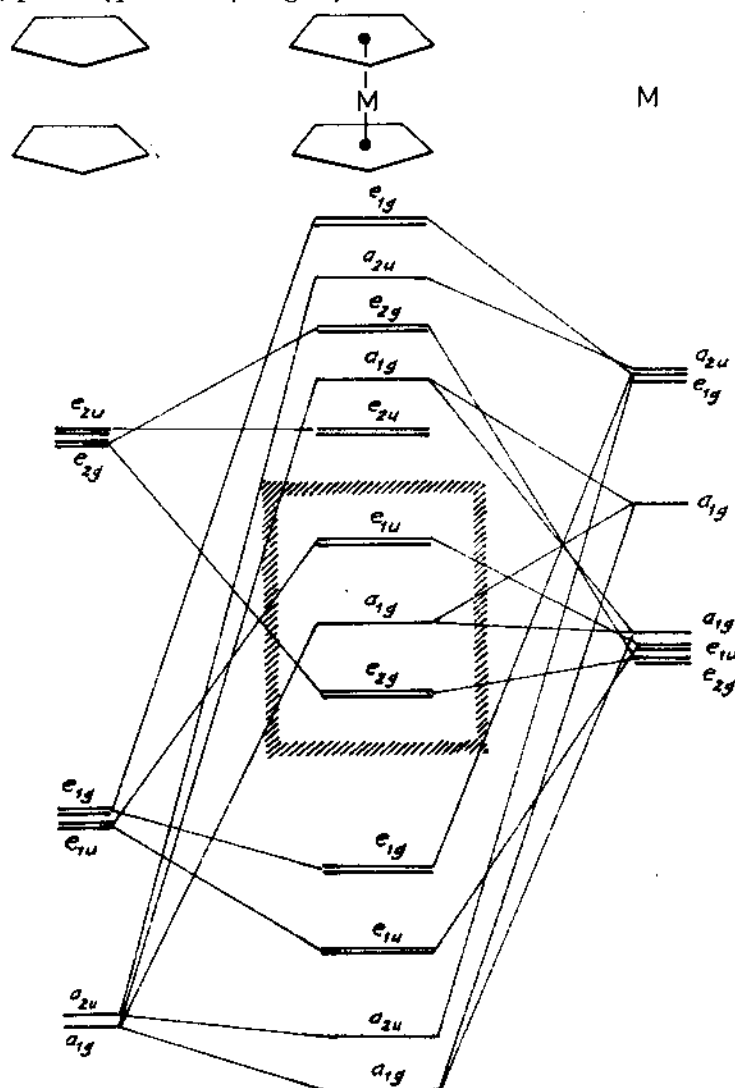
Các obitan nhóm của C_5H_5 có cùng đối xứng với nguyên tử trung tâm Fe sẽ tổ hợp với nhau tạo thành các MO. Giảm đồ năng lượng được chỉ ra trên hình 2.38.

Có thể coi sự hình thành liên kết trong feroxen xảy ra bằng sự xen phủ giữa các MO liên kết có electron của C_5H_5 với các AO còn trống của Fe (có cùng đối xứng) và bằng sự xen phủ giữa các MO còn trống của C_5H_5 và các AO có electron của Fe, trong đó, trên hai obitan e_{1g} của vòng có 2 electron độc thân chúng cặp đôi với 2 electron độc thân cùng kiểu đối xứng (e_{1g}) của nguyên tử Fe tạo ra hai liên kết cộng hoá trị đơn nối hai vòng với nguyên tử Fe (hình 2.37). Cấu hình electron ở trạng thái cơ bản của feroxen là $(a_{1g})^2(a_{2u})^2(e_{1u})^4(e_{1g})^4(a_{1g}^*)^2(e_{2g})^1$.



Hình 2.37. Sự hình thành liên kết giữa hai electron độc thân trên hai obitan $e_{1g}(\pi^0)$ của vòng với hai electron độc thân của Fe có cùng đối xứng – $e_{1g}(d_{xz}, d_{yz})$ – trong phân tử feroxen.

Qua cách mô tả trên, 5 obitan d của Fe đã được điền đầy electron. Feroxen là chất nghịch từ, phù hợp với thực nghiệm.



Hình 2.38. Glãn đồ năng lượng MO của ferryen (và của các kim loại oxen nói chung). Các mức năng lượng của các obitan π của C_5H_5 ở bên trái, của các obitan d có cùng đối xứng ở bên phải và của MO ở giữa.

Trong ferryen 18 electron được điền vào các MO, kể cả obitan biên a_{1g} trong khung. Ba nhóm obitan biên được ghi trong khung lẽ ra chỉ hai nhưng vì tổng số electron của kim loại oxen thường là 18, cần phải được chất đầy vào các obitan này.

Ở ferryen và các phức bis-xyclopentadienyl khác, obitan biên a_{1g} và các obitan ở mức năng lượng thấp được chất đầy, obitan e_{1u} và các obitan ở mức năng lượng cao thì còn trống.

Các obitan biên không mang tính chất liên kết mạnh và cũng không hoàn toàn phản liên kết. Đặc tính này cho phép khả năng tồn tại của các phức vòng kim loại lệch với quy tắc 18 electron (xem mục V.2.2.4) như $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ (17 electron) và $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (20 electron). Sự lệch quy tắc 18 electron này dẫn đến sự thay đổi độ dài liên kết M–C (bảng 2.13). Feroxen dễ bị oxi hoá đến ion feroxinium $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ do mất đi một electron trên obitan a_{1g} không liên kết. Phức $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (19 electron) còn dễ bị oxi hoá hơn feroxen và electron bị mất từ obitan e_{1u} phản liên kết, tạo ra ion $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 18 electron.

Ngoài ra, nếu so sánh với phức bát diện, chúng ta thấy các obitan biên e_{1u} của kim loại oxen tương tự các obitan e_g ; còn obitan a_{1g} cộng với hai obitan e_{2g} tương tự obitan t_{2g} . Sự tương đồng này cho phép khả năng tồn tại của các phức bis-xyclopentadienyl spin thấp và spin cao (bảng 2.13) và chúng cũng là loại hợp chất khá phổ biến.

Bảng 2.13. Cấu hình electron và độ dài liên kết M–C trong các phức chất $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$

Phức chất	Electron cộng hoá trị	Cấu hình electron	$R_{\text{(M-C)}} (\text{\AA})$
$\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	15	$e^2_{2g} a^1_{1g}$	2,28
$\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	16	$e^3_{2g} a^1_{1g}$	2,17
$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2^{(*)}$	17	$e^3_{2g} a^2_{1g}$	2,11
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	18	$e^4_{2g} a^2_{1g}$	2,06
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	19	$e^4_{2g} e^1_{1u} a^2_{1g}$	2,12
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	20	$e^4_{2g} e^2_{1u} a^2_{1g}$	2,20

(*) Các dữ kiện được trích dẫn ở trên thay cho $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, vì $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ là phức spin cao ($a^1_1 e^2_2 e^2_2 e^1_1$), có độ dài liên kết M–C lớn một cách bất thường (2,38 Å).

II.5. LIÊN KẾT VÀ QUANG PHỔ CỦA PHỨC CHẤT

II.5.1. QUANG PHỔ ELECTRON CỦA NGUYÊN TỬ

II.5.1.1. Số hạng quang phổ

Chúng ta thường mô tả các nguyên tử, phân tử bằng các cấu hình electron của chúng, trong đó ghi số electron có trong mỗi obitan, như $1s^2 2s^2 2p^2$ (nguyên tử C). Cách mô tả như vậy chưa biểu thị đầy đủ sự sắp xếp các electron trong

nguyên tử. Chẳng hạn, ở cấu hình trên, $2p^2$, hai electron có thể chiếm các obitan bằng các cách định hướng khác nhau của các mômen động lượng obitan của chúng, nghĩa là theo các giá trị khác nhau của m_l (+1, 0, -1) (xem mục II.3.1) mà không đề cập gì về các cách định hướng spin của chúng ($m_s = +1/2$ hay $-1/2$). Trên thực tế, nguyên tử còn có thể có một vài trạng thái khác nhau của mômen động lượng obitan tổng cộng và mỗi trạng thái đó tương ứng với một sự sắp xếp electron khác nhau. Những cách khác nhau, trong đó electron có thể chiếm các obitan được ghi rõ ở cấu hình bởi giá trị của m_l và m_s , gọi là *trạng thái* của cấu hình.

Tất cả các trạng thái của một cấu hình chỉ có năng lượng như sau khi bỏ qua tương tác đẩy giữa các electron. Thật ra, tương tác đẩy đó là mạnh và không thể luôn luôn được bỏ qua. Một trong các ảnh hưởng của chúng là dẫn đến sự sắp xếp các electron một cách hoàn thiện hơn (như việc chọn cách xác định tương đối rõ ràng của mômen động lượng obitan của chúng). Sự sắp xếp khác nhau đó dẫn đến năng lượng khác nhau.

Do có tương tác đẩy nói trên mà một số trạng thái có năng lượng như nhau, một số trạng thái có năng lượng khác nhau. Nếu nhóm các trạng thái có năng lượng như nhau, khi tương tác đẩy giữa các electron được đưa vào tính toán thì sẽ thu được các mức năng lượng mà từ đó có thể phát hiện ra quang phổ, được gọi là *số hạng quang phổ* (hay *số hạng*).

II.5.1.2. Liên kết Russell - Saunders (Russell - Saunders coupling)

Trong nguyên tử có nhiều electron, giữa chúng có thể có ba kiểu tương tác: tương tác spin-spin; tương tác obitan-obitan và tương tác spin-obitan. Ta chỉ đề cập đến kiểu tương tác sau cùng.

Khi đánh giá năng lượng của một số hạng thì đặc tính quan trọng nhất của một trạng thái là sự định hướng tương đối của các spin của các electron; tiếp theo là sự định hướng tương đối của mômen động lượng obitan của chúng. Vì vậy, đối với các nguyên tử của nguyên tố nhẹ, để nhận biết các số hạng nguyên tử thì đầu tiên là phải chú ý đến spin tổng cộng, sau đó là mômen động lượng obitan tổng cộng của chúng. Quá trình tổ hợp các mômen động lượng electron bởi tổng các spin, rồi đến các mômen obitan được gọi là tương tác Russell-Saunders. Đây là kiểu tương tác spin-obitan (còn gọi là liên kết *LS*). Trong trường hợp này, tương tác spin-obitan là yếu nên tương tác đẩy giữa các electron có vai trò quyết định. Khi tương tác này mạnh hơn tương tác đẩy nói

trên thì gọi là tương tác J–J, hay liên kết J–J (trong các nguyên tử của nguyên tố nặng). Tương tác này ít gặp trong các phức chất.

Spin tổng cộng S của một nguyên tử là tổng vectơ của các mômen động lượng spin của các electron:

$$S = s_1 + s_2 + \dots$$

Độ lớn của S được xác định bởi số lượng tử S tổng cộng.

$$\text{Độ lớn của } S = \{S(S + 1)\}^{1/2} h/2\pi$$

$S = 1$ nếu hai spin là song song ($\uparrow\uparrow$) và $S = 0$ nếu chúng đối song song ($\uparrow\downarrow$).

Tương tự, mômen động lượng obitan tổng cộng L là tổng vectơ của các mômen riêng biệt của các electron:

$$L = l_1 + l_2 + \dots$$

Độ lớn của L được xác định bởi số lượng tử L :

$$\text{Độ lớn của } L = \{L(L + 1)\}^{1/2} \cdot h/2\pi.$$

Khi có hai electron p , với $l = 1$, L có thể là 2 (nếu hai mômen động lượng obitan cùng chiều), có thể bằng 0 (nếu các mômen obitan ngược chiều nhau) và có thể bằng 1 (nếu sự định hướng tương đối là trung gian, L đặc trưng cho năng lượng cơ bản của nguyên tử (kể cả ion) và tập hợp các trạng thái của nguyên tử (hoặc ion) có năng lượng gần nhau thành một nhóm.

Tương tự như các ký hiệu s , p , d , ... cho các obitan với $l = 0, 1, 2, \dots$ ta cũng có:

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$S \quad P \quad D \quad F \quad G \dots$$

Spin tổng cộng S của một nguyên tử được đặc trưng bằng sự có mặt của $(2S + 1)$ mức năng lượng nằm gần nhau. Số mức năng lượng đó được gọi là *độ bội* của số hạng:

$$S = \quad 0 \quad 1/2 \quad 1 \quad 3/2 \quad 2 \dots$$

$$2S + 1 = \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \dots$$

Độ bội được viết lên phía trên bên trái chữ cái tượng trưng cho giá trị của L và được gọi là *ký hiệu số hạng*. Chẳng hạn, số hạng ký hiệu 3P có nghĩa là một

số hạng với $L = 1, S = 1$, gọi là số hạng bội ba (số hạng "triplet"), hay bội ba P (chính xác hơn là "spin bội ba").

II.5.1.3. Số hạng của một cấu hình

Để tìm số hạng của một cấu hình electron của nguyên tử (hoặc ion) có nhiều electron như các nguyên tố d hay ion của chúng, người ta dựa vào nguyên lý Pauli, các số lượng tử m_l, m_s . Từ đây có thể tìm được các giá trị của L, S ; qua đó tìm được số trạng thái được phép và độ bội của số hạng. Bằng cách đó, người ta đã tìm được các số hạng của các cấu hình khác nhau (bảng 2.14). Chúng ta không đưa ra phương pháp tìm các số hạng đó ở đây, mà chỉ ghi lại kết quả. Chẳng hạn các số hạng của ion $Ti^{2+} (3d^2)$ là $^1G, ^3F, ^1D, ^3P$ và 1S , gồm có 45 trạng thái được phép:

Số hạng	Số trạng thái
1G	$9 \times 1 = 9$
3F	$7 \times 3 = 21$
1D	$5 \times 1 = 5$
3P	$3 \times 3 = 9$
1S	$1 \times 1 = 1$
	45

Bảng 2.14a. Các số hạng với các cấu hình khác nhau của nguyên tử (hoặc ion)

Cấu hình electron	Các số hạng (*)
s^1	2S
s^2	1S
p^1 hoặc p^5	2P
p^2 hoặc p^4	$^1(S, D), ^3P$
p^3	$^2(P, D), ^4S$
p^6	1S
d^1 hoặc d^9	2D
d^2 hoặc d^8	$^1(S D G), ^3P, ^3F$
d^3 hoặc d^7	$^2D, ^2(P D F G H), ^4P, ^4F$
d^4 hoặc d^6	$^1(S D G) (P F) ^1(S D F G H) ^3(P D F G H) ^5D$
d^5	$^2D, ^2(P D F G H) ^4(P F) ^4(S D F G H), ^4(D G), ^6S$

(*) Các số hạng có gạch chân là số hạng cơ bản.

Bảng 2.14b. Cấu hình electron và số hạng nguyên tử của các nguyên tố

Nguyên tố	Cấu hình	Số hạng	Nguyên tố	Cấu hình	Số hạng
H	$1s^1$	2S	I	$[Kr] 4d^{10}5s^25p^5$	2P
He	$1s^2$	1S	Xe	$[Kr] 4d^{10}5s^25p^6$	1S
Li	$[He] 2s^1$	2S	Cs	$[Xe] 6s^1$	2S
Be	$[He] 2s^2$	1S	Ba	$[Xe] 6s^2$	1S
B	$[He] 2s^22p^1$	2P	La	$[[Xe]] 5d^16s^2$	2D
C	$[He] 2s^22p^2$	3P	Ce	$[Xe] 4f^15d^16s^2$	3H
N	$[He] 2s^22p^3$	4S	Pr	$[Xe] 4f^66s^2$	4I
O	$[He] 2s^22p^4$	3P	Nd	$[Xe] 4f^46s^2$	5I
F	$[He] 2s^22p^5$	2P	Pm	$[Xe] 4f^66s^2$	6H
Ne	$[He] 2s^22p^6$	1S	Sm	$[Xe] 4f^66s^2$	7F
Na	$[Ne] 3s^1$	2S	Eu	$[Xe] 4f^76s^2$	8S
Mg	$[Ne] 3s^2$	1S	Gd	$[Xe] 4f^75d^16s^2$	9D
Al	$[Ne] 3s^23p^1$	2P	Tb	$[Xe] 4f^96s^2$	6H
Si	$[Ne] 3s^23p^2$	3P	Dy	$[Xe] 4f^{10}6s^2$	5I
P	$[Ne] 3s^23p^3$	4S	Ho	$[Xe] 4f^{11}6s^2$	4I
S	$[Ne] 3s^23p^4$	3P	Er	$[Xe] 4f^{12}6s^2$	3H
Cl	$[Ne] 3s^23p^5$	2P	Tm	$[Xe] 4f^{13}6s^2$	2F
Ar	$[Ne] 3s^23p^6$	1S	Yb	$[Xe] 4f^{14}6s^2$	1S
K	$[Ar] 4s^1$	2S	Lu	$[Xe] 4f^{14}5d^16s^2$	2D
Ca	$[Ar] 4s^2$	1S	Hf	$[Xe] 4f^{14}5d^26s^2$	3F
Sc	$[Ar] 3d^14s^2$	2D	Ta	$[Xe] 4f^{14}5d^36s^2$	4F
Ti	$[Ar] 3d^24s^2$	3F	W	$[Xe] 4f^{14}5d^46s^2$	5D
V	$[Ar] 3d^34s^2$	4F	Re	$[Xe] 4f^{14}5d^56s^2$	6S
Cr	$[Ar] 3d^54s^1$	7S	Os	$[Xe] 4f^{14}5d^66s^2$	5D
Mn	$[Ar] 3d^54s^2$	6S	Ir	$[Xe] 4f^{14}5d^76s^2$	4F
Fe	$[Ar] 3d^64s^2$	5D	Pt	$[Xe] 4f^{14}5d^96s^1$	3D
Co	$[Ar] 3d^74s^2$	4F	Au	$[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^1$	2S
Ni	$[Ar] 3d^84s^2$	3F	Hg	$[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^2$	1S
Cu	$[Ar] 3d^{10}4s^1$	2S	Tl	$[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	2P
Zn	$[Ar] 3d^{10}4s^2$	1S	Pb	$[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	3P
Ga	$[Ar] 3d^{10}4s^24p^1$	2P	Bi	$[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	4S

Bảng 2.14 tiếp theo

Nguyên tố	Cấu hình	Số hạng	Nguyên tố	Cấu hình	Số hạng
Ge	[Ar] $3d^{10}4s^24p^2$	3P	Po	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$	3P
As	[Ar] $3d^{10}4s^24p^3$	4S	At	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$	2P
Se	[Ar] $3d^{10}4s^24p^4$	3P	Rn	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$	1S
Br	[Ar] $3d^{10}4s^24p^5$	2P	Fr	[Rn] $7s^1$	2S
Kr	[Ar] $3d^{10}4s^24p^6$	1S	Ra	[Rn] $7s^2$	1S
Rb	[Kr] $5s^1$	2S	Ac	[Rn] $6d^17s^2$	2D
Sr	[Kr] $5s^2$	1S	Th	[Rn] $6d^27s^2$	3F
Y	[Kr] $4d^15s^2$	2D	Pa	[Rn] $5f^26d^17s^2$	4K
Zr	[Kr] $4d^25s^2$	3F	U	[Rn] $5f^36d^17s^2$	5L
Nb	[Kr] $4d^45s^1$	6D	Np	[Rn] $5f^46d^17s^2$	6L
Mo	[Kr] $4d^55s^1$	7S	Pu	[Rn] $5f^67s^2$	7F
Tc	[Kr] $4d^55s^2$	6S	Am	[Rn] $5f^77s^2$	8S
Ru	[Kr] $4d^75s^1$	5F	Cm	[Rn] $5f^86d^17s^2$	9D
Rh	[Kr] $4d^85s^1$	4F	Bk	[Rn] $5f^97s^2$	6H
Pd	[Kr] $4d^{10}$	1S	Cf	[Rn] $5f^{10}7s^2$	5I
Ag	[Kr] $4d^{10}5s^1$	2S	Es	[Rn] $5f^{11}7s^2$	4I
Cd	[Kr] $4d^{10}5s^2$	1S	Fm	[Rn] $5f^{12}7s^2$	3H
In	[Kr] $4d^{10}5s^25p^1$	2P	Md	[Rn] $5f^{13}7s^2$	2F
Sn	[Kr] $4d^{10}5s^25p^2$	3P	No	[Rn] $5f^{14}7s^2$	1S
Sb	[Kr] $4d^{10}5s^25p^3$	4P	Lr	[Rn] $5f^{14}6d^17s^2$	2D
Te	[Kr] $4d^{10}5s^25p^4$	3P			

II.5.1.4. Năng lượng của các số hạng

Khi biết được các giá trị của S và L từ một cấu hình, ta có thể tìm ra các số hạng cơ bản – số hạng ứng với năng lượng thấp nhất dựa vào quy tắc Hund sau đây.

1. Số hạng ứng với độ bội lớn nhất, có năng lượng thấp nhất. Nghĩa là số hạng bội ba của một cấu hình (nếu được phép) có năng lượng thấp hơn số hạng bội đơn của cấu hình tương tự.

2. Khi có nhiều số hạng cùng độ bội thì năng lượng thấp nhất ứng với số hạng có trị số L lớn nhất. Như vậy, nếu một cấu hình có thể có hai số hạng 3F và 3D thì số hạng 3F có năng lượng thấp hơn. Theo đó, số hạng cơ bản của Ti^{2+} là 3F .

Quy tắc Hund cho phép dự đoán sắp xếp trật tự năng lượng của các số hạng, nhưng không phải lúc nào cũng đúng. Chẳng hạn, đối với Ti^{2+} , theo quy tắc Hund thì trật tự năng lượng là:

$$^1S > ^1D > ^1G > ^3P > ^3F$$

nhưng trật tự quan sát được lại là $^1S > ^1G > ^3P > ^1D > ^3F$.

II.5.2. QUANG PHỔ ELECTRON CỦA PHỨC CHẤT

II.5.2.1. Sơ lược về bức xạ điện từ

Theo thuyết hạt, ánh sáng gồm một dòng các hạt gọi là photon. Mỗi photon có một năng lượng là $h\nu$. Năng lượng đó đã được lượng tử hoá nên còn gọi là lượng tử năng lượng, tỉ lệ với tần số dao động điện từ ν theo hệ thức Planck:

$$E = h\nu$$

$$\text{hay: } E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\nu} \quad (\text{II.13})$$

ở đó: h – hằng số Planck; $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

ν – tần số – số dao động trong một đơn vị thời gian (s)

$\bar{\nu}$ – số sóng – số dao động trong một đơn vị chiều dài (cm)

c – tốc độ ánh sáng (trong chân không); $c = 2,9979 \cdot 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$,

hay $c \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$.

λ – bước sóng.

Tần số của các lượng tử năng lượng phát ra hay hấp thụ trong đó có biến thiên năng lượng phải thỏa mãn điều kiện tần số của Bohr, nghĩa là $\Delta E = h\nu$.

Trong quang phổ học, ánh sáng nhìn thấy, các tia hồng ngoại, tử ngoại, rơnghen, sóng radio... đều được gọi là bức xạ. Bức xạ điện từ gồm một dải các sóng điện từ có bước sóng thay đổi trong một khoảng rất rộng từ m (sóng radio) đến 10^{-8} cm (tia rơnghen) hoặc nhỏ hơn, chúng được chia thành các vùng phổ khác nhau. Mắt ta chỉ cảm nhận được một vùng phổ điện từ rất nhỏ là vùng nhìn thấy (hay khả kiến), gồm các bức xạ có bước sóng trong khoảng 400 – 700 nm. Tiếp giáp với vùng nhìn thấy là vùng hồng ngoại và tử ngoại. Năng lượng của các dạng bức xạ nói trên giảm theo trật tự từ tia rơnghen đến sóng radio (bảng 2.15) phù hợp với hệ thức II.13. Mỗi dạng bức xạ (như tử ngoại, nhìn thấy, hồng

ngoại...) lại gồm các bức xạ có bước sóng khác nhau, biến đổi trong một vùng nhất định của phổ điện từ. Chẳng hạn, ánh sáng nhìn thấy gồm các tia đỏ có bước sóng khoảng 700 nm; da cam có bước sóng khoảng 620 nm, v.v.

II.5.2.2. Quang phổ electron và màu của phức chất

Trong mục II.4, chúng ta đã trình bày tóm tắt quang phổ hấp thụ của phức chất để đi đến việc thiết lập dãy phổ hoá học. Chúng ta trở lại vấn đề này một cách chi tiết hơn.

Như đã biết, khi cho một chùm ánh sáng trắng (ánh sáng Mặt Trời) qua một lăng kính, chùm ánh sáng đó sẽ bị phân tích thành một số tia có các màu khác nhau ứng với các bước sóng khác nhau.

Mắt ta chỉ nhận thấy được một màu nhất định trong một vùng phổ điện từ có bước sóng xác định. Nếu ánh sáng được chiếu vào một chất mà bị khuếch tán, hoặc đi qua hoàn toàn thì ta thấy chất đó có màu trắng hoặc không màu. Chẳng hạn, thủy tinh thường hấp thụ các tia sáng có bước sóng bé hơn 360 nm nên trong suốt với ánh sáng nhìn thấy. Thủy tinh thạch anh không những trong suốt với ánh sáng nhìn thấy mà cả với vùng tử ngoại, do nó hấp thụ tia sáng có bước sóng dưới 160 nm v.v. Nếu một chất hấp thụ hết tất cả các tia của ánh sáng trắng thì ta thấy chất đó có màu đen. Trong trường hợp nó chỉ hấp thụ ở một khoảng bước sóng nào đó của ánh sáng nhìn thấy thì các tia còn lại gây cho ta cảm nhận một màu nào đó. Thí dụ: một chất hấp thụ tia màu xanh (có bước sóng 430 – 470 nm), tia còn lại cho ta thấy màu vàng da cam và ngược lại. Hai màu đó được gọi là phụ nhau. Nếu trộn hai tia phụ nhau sẽ cho ánh sáng trắng.

Bảng 2.15. Màu, tần số và bước sóng của bức xạ điện từ

Màu	Tần số ν (10^{14} Hz)	Bước sóng λ (nm)	Năng lượng mỗi photon $h\nu$ (10^{-19} J)	E (eV)
Tia X và tia Y	10^3 trên	3 dưới	660 trên	420 trên
Bức xạ tử ngoại	10	300	6,5	4,1
Ánh sáng nhìn thấy:				
Tím	7,1	420	4,7	2,9
Xanh	6,4	470	4,2	2,6
Lục	5,7	530	3,7	2,3

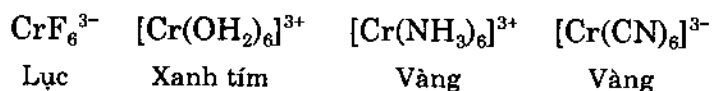
Bảng 2.15 tiếp theo

Vàng	5,2	580	3,4	2,1
Da cam	4,8	620	3,2	2,0
Đỏ	4,3	700	2,8	1,8
Bức xạ hồng ngoại	3,0	1.000	2,0	1,3
Vĩ sóng	$3 \cdot 10^{-3}$	1 mm	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Sóng radio	dưới	trên	dưới	dưới

Sự hấp thụ ánh sáng của phức chất cũng xảy ra hoàn toàn tương tự. Khi phân tử (hoặc ion) hấp thụ các lượng tử ánh sáng ($h\nu$) ở vùng tử ngoại, nhìn thấy hoặc hồng ngoại, các electron hoá trị của nó bị kích thích, chuyển từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích – tức là chuyển từ mức năng lượng thấp lên mức năng lượng cao hơn. Quang phổ thu được gọi là quang phổ hấp thụ electron (hay quang phổ electron). Sự chuyển này có thể xảy ra giữa các obitan d (chuyển mức $d-d$), hoặc giữa các obitan $(n-2)f$ và $(n-1)d$, chúng ta chỉ xét sự chuyển $d-d$ chính sự chuyển mức nói trên đã gây ra màu của phức chất. Màu của phức chất phụ thuộc vào phối tử tạo phức, ion M^{n+} (số electron độc thân), trạng thái oxi hoá của M^{n+} . Cùng một ion kim loại, nhưng tạo phức với phối tử khác nhau sẽ cho màu khác nhau.

Thí dụ: trong dung dịch nước, ion Cu^{2+} tồn tại dưới dạng phức aqua $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ có màu xanh lam (bảng 5.2), nhưng trong dung dịch NH_3 tạo ra phức $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$, có màu xanh đậm. Bởi vì NH_3 là phối tử thuộc trường mạnh hơn H_2O đã gây ra sự tách mức lớn hơn. Do đó sự hấp thụ ánh sáng ứng với tần số lớn hơn, bằng hấp thụ chuyển về vùng tử ngoại. Trong khi đó, ion Cu^{2+} tồn tại dưới dạng muối $CuSO_4$ khan thì không màu; do ion SO_4^{2-} là phối tử thuộc trường rất yếu, yếu hơn cả H_2O , bằng hấp thụ ứng với tần số rất bé, nằm trong vùng hồng ngoại.

Một cách tương tự, phức chất của Cr (III) với các phối tử khác nhau cũng có màu khác nhau:



Từ F^- đến CN^- , cường độ trường phối tử tăng.

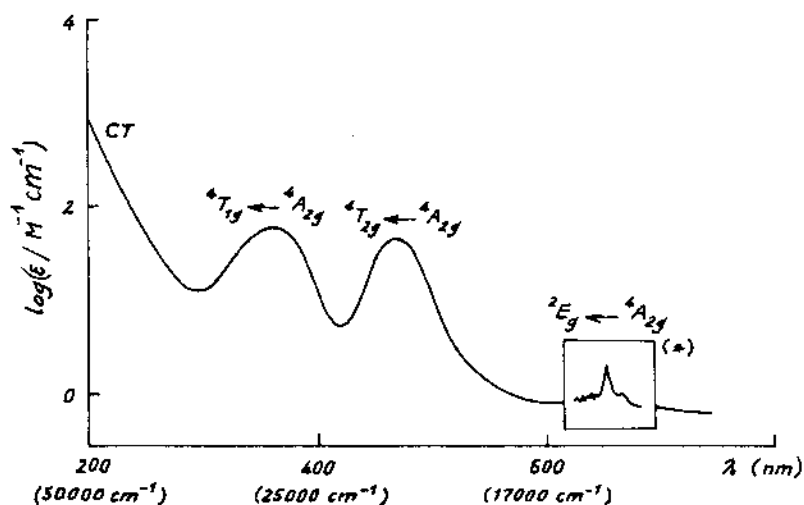
Trong quang phổ electron của phức chất, có hai kiểu chuyển mức năng lượng chủ yếu là chuyển trường phối tử và chuyển điện tích. Hai kiểu chuyển mức này chỉ xảy ra khi có sự tạo phức, không có ở ion M^{n+} hoặc phối tử tự do.

a. Sự chuyển trường phối tử

Hình 2.39 mô tả quang phổ hấp thụ electron của phức d^3 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ trong dung dịch nước. Các băng hấp thụ nằm trong vùng từ 50.000 cm^{-1} (200 nm – tử ngoại) đến 10.000 cm^{-1} (1.000 nm – hồng ngoại). Băng hấp thụ ứng với năng lượng thấp nhất là rất yếu vì bị "ngăn cấm spin" (xem mục II.5.3). Hai băng tiếp theo, với các cường độ trung gian ứng với các bước chuyển giữa các obitan t_{2g} (các obitan bị chiếm cao nhất) và e_g (các obitan không bị chiếm nằm thấp nhất) ứng với các năng lượng khác nhau do tương tác đẩy giữa các electron.

Trong một phức bát diện, khi đặc tính của các obitan d kim loại trội hơn thì đó là các bước chuyển giữa các mức năng lượng bị tách của các obitan d của ion M^{n+} , mà khoảng cách giữa chúng được xác định bởi cường độ của trường phối tử nên được gọi là sự chuyển $d-d$ hay sự chuyển trường phối tử.

Trong ion phức $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, ở trạng thái cơ bản, nguyên tử trung tâm Cr^{3+} có cấu hình t_{2g}^3 . Phổ hấp thụ của nó ở vùng gần 25.000 cm^{-1} – số sóng đặc trưng cho sự tách bởi trường phối tử – là kết quả của sự kích thích $t_{2g}^2 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3$. Vì có ba obitan t_{2g} và có hai obitan e_g nên trên thực tế có thể có 6 cách chuyển. Khi không có tương tác đẩy giữa các electron thì tất cả 6 cách chuyển đó đều có năng lượng như nhau. Nhưng vì có tương tác đẩy nói trên, năng lượng chuyển sẽ khác nhau và phụ thuộc vào sự định hướng của các obitan.



Hình 2.39. Quang phổ hấp thụ electron của phức d^3 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ trong dung dịch nước.
(*) Sự hấp thụ rộng (magnified absorption).

Sự xuất hiện hai băng hấp thụ trên có thể được giải thích một cách định tính theo quan điểm của thuyết MO. Nếu sự chuyển xảy ra theo hướng $d_z^2 \leftarrow d_{xy}$, nghĩa là "đẩy" một electron từ mặt phẳng xy về phía trục z giàu electron hơn (vì cả hai obitan d_{yz} và d_{xz} đều được chất đầy), tương tác đẩy electron tăng, năng lượng tăng. Ngược lại nếu sự chuyển xảy ra theo hướng $d_z^2 \leftarrow d_{xz}$ thì chỉ còn lại một electron trên obitan này và được tập trung dọc theo trục z , tương tác đẩy giảm, năng lượng giảm. Như vậy, hai sự chuyển $e_g \leftarrow t_{2g}$ vừa nêu ứng với hai mức năng lượng khác nhau. Các trường hợp chuyển còn lại cũng xảy ra tương tự, nghĩa là giống với một trong hai trường hợp trên và 6 cách chuyển đó rơi vào hai nhóm, mỗi nhóm có ba cách.

1. Các số hạng quang phổ

Hai bước chuyển trên hình 2.38 được liệt vào sự chuyển ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (ở 21.550 cm^{-1}) và ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (ở 28.500 cm^{-1}), ở đó, trong mỗi trường hợp, trạng thái cao được đặt trước. Các ký hiệu ở đây là các *ký hiệu số hạng phân tử*, có ý nghĩa như các ký hiệu số hạng nguyên tử mà ta đã biết. Nghĩa là, con số viết phía trên, bên trái biểu thị độ bội; số 4 biểu thị trạng thái bội bốn (quartet state) với $S = 3/2$, do có 3 electron độc thân. Những chữ cái viết hoa biểu thị loại đối xứng obitan. Sự biến đổi trục quay C_4 và các phép tính của nhóm điểm O_h đã chỉ ra rằng, ở trạng thái cơ bản, ba obitan t_{2g} bị chiếm (với 1 electron trong mỗi obitan) thuộc loại đối xứng A và được biểu thị A_{2g} . Chữ "g" viết ở dưới bên phải có nghĩa là cùng bậc. Số 4 viết phía trên, bên trái nói lên rằng cấu hình đó vẫn còn số spin độc thân như ở trạng thái cơ bản.

2. Năng lượng của các số hạng

Trong nguyên tử tự do, chúng ta chỉ cần xem xét tương tác đẩy electron - electron để đi đến trật tự tương đối các số hạng của một cấu hình d^n đã cho. Trong một phức bát diện, vấn đề lại ở khía cạnh khác. Vì ngoài tương tác đẩy trên, còn phải tính đến ảnh hưởng của sự chênh lệch nhau về năng lượng giữa các obitan t_{2g} và e_g . Để minh họa cho điều đó, chúng ta xét trường hợp đơn giản nhất của một nguyên tử (hoặc ion) một electron hoá trị. Khi đó như đã biết, obitan s trong nguyên tử (ion) tự do trở thành obitan a_{1g} trong trường bát diện. Nói cách khác, obitan s của nguyên tử (ion) tự do tương đương với obitan a_{1g} trong phức chất. Một cách tương tự, số hạng S đối xứng toàn phần của nguyên tử nhiều electron tương đương với số hạng A_{1g} trong trường bát diện. Trong phức bát diện, 5 obitan d của nguyên tử (ion) tự do bị tách ra thành các obitan t_{2g} suy biến bậc ba và các obitan e_g suy biến bậc hai (xem mục II.4.2). Bằng con

đường tương tự, số hạng D trong nguyên tử tương ứng với số hạng T_{2g} và E_g trong phức chất thuộc nhóm đối xứng O_h . Bảng 2.16 tóm tắt tương quan giữa các số hạng của ion tự do và các số hạng của chúng trong phức bát diện.

Bảng 2.16. Sự tương quan giữa các số hạng quang phổ trong phức chất thuộc nhóm điểm O_h

Số hạng nguyên tử	Số trạng thái	Các số hạng thuộc nhóm đối xứng O_h
S	1	A_{1g}
P	3	T_{1u}
D	5	$T_{2g} + E_g$
F	7	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$
G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

3. Các giới hạn trường yếu và trường mạnh

Việc đưa tương tác đẩy electron-electron vào tính toán gặp nhiều khó khăn. Để đơn giản, người ta khảo sát hai trường hợp: giới hạn trường yếu và giới hạn trường mạnh. Trong giới hạn trường yếu, vì trường phối tử yếu nên tương tác đẩy giữa các electron là quan trọng. Còn ở giới hạn trường mạnh, do trường phối tử mạnh, tương tác đẩy nói trên có thể được bỏ qua. Trên cơ sở đó, có thể xem xét các trường hợp trung gian bằng cách vẽ giản đồ tương quan giữa chúng. Ta xét hai trường hợp đơn giản là d^1 và d^2 .

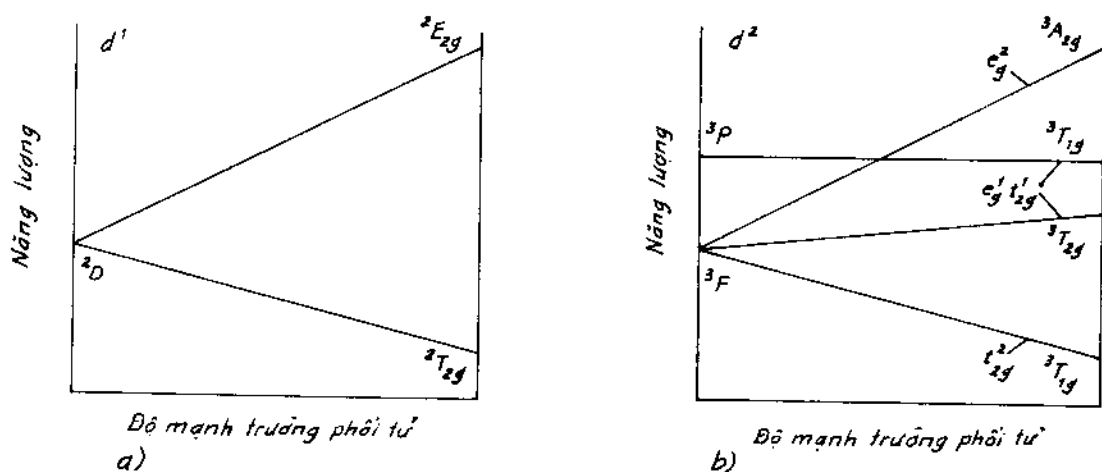
Số hạng của cấu hình d^1 trong nguyên tử tự do là 2D . Trong phức bát diện, cấu hình cũng là t_{2g}^1 , gây ra số hạng $^2T_{2g}$. Một cách tương tự, e_g^1 gây ra số hạng 2E_g .

Khi không có tương tác đẩy giữa các electron, sự tách các số hạng $^2T_{2g}$ và 2E_g cũng giống như sự tách của các obitan t_{2g} và e_g . Nghĩa là được biểu thị bằng Δ_o – Giản đồ tương quan của cấu hình d^1 được chỉ ra trên hình 2.40a.

Ở cấu hình d^2 , các số hạng nguyên tử tự do bội ba của nó là 3F và 3P . Năng lượng của chúng ứng với số hạng cơ bản (3F) như sau:

$$E(^3F) = 0 ; E(^3P) = 15.B$$

(B – tham số đặc trưng cho khoảng cách giữa các mức năng lượng của các trạng thái có độ bội lớn nhất của ion kim loại). Hai mức năng lượng này được chỉ ra ở bên trái hình 2.40b.



Hình 2.40. Giải đồ tương quan giữa ion tự do và các số hạng trường mạnh của cấu hình d^1 (a) và d^2 (b).

Trong giới hạn trường rất mạnh, ion d^2 có cấu hình $t_{2g}^2 < t_{2g}^1 e_g^1 < e_g^2$

Như đã thấy, số hạng 3P không bị tách, còn số hạng 3F bị tách ra thành 3 số hạng $^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$, $^3A_{2g}$ và phụ thuộc vào Δ_o . Từ các dữ kiện trong bảng 2.6 có thể tìm được năng lượng tương đối của chúng:

$$E(t_{2g}^2, T_{1g}) = -0,8 \Delta_o$$

$$E(t_{2g}^1 e_g^1, T_{2g}) = +0,2 \Delta_o$$

$$E(e_g^2, A_{2g}) = +1,2 \Delta_o$$

Do đó, ứng với năng lượng của số hạng thấp nhất (t_{2g}^2) năng lượng của chúng sẽ là:

$$E(t_{2g}^2, T_{1g}) = 0$$

$$E(t_{2g}^1 e_g^1, T_{2g}) = 1,0 \Delta_o$$

$$E(e_g^2, A_{2g}) = 2,0 \Delta_o$$

Khi bỏ qua tương tác đẩy giữa các electron, cấu hình này gây ra các số hạng được ghi bên phải hình 2.40b. Số hạng $^3T_{1g}$ của $e_g^1 t_{2g}^1$ không bị ảnh hưởng của trường phối tử. Bảng 2.17 tóm tắt cấu hình electron và các số hạng cơ bản của phức bát diện trong trường yếu và trường mạnh.

Bảng 2.17. Cấu hình electron và số hạng cơ bản của phức chất bát diện trong trường yếu và trường mạnh

d^n	Trường yếu				Trường mạnh			
	Cấu hình electron của phức chất		Trạng thái cơ bản		Cấu hình electron của phức chất		Trạng thái cơ bản	
	t_{2g}	e_g	Đối xứng	Spin toàn phần	t_{2g}	e_g	Đối xứng	Spin toàn phần
d^1	$\uparrow$		${}^3T_{2g}$	1/2	$\uparrow$		${}^2T_{2g}$	1/2
d^2	$\uparrow \uparrow$		${}^3T_{1g}$	1	$\uparrow \uparrow$		${}^3T_{1g}$	1
d^3	$\uparrow \uparrow \uparrow$		${}^4A_{2g}$	3/2	$\uparrow \uparrow \uparrow$		${}^4A_{2g}$	3/2
d^4	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow$	5E_g	2	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$		${}^3T_{1g}$	1
d^5	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow$	${}^6A_{1g}$	5/2	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$		${}^2T_{2g}$	1/2
d^6	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \uparrow$	${}^5T_{2g}$	2	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$		${}^1A_{1g}$	0
d^7	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow$	${}^4T_{1g}$	3/2	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow$	2E_g	1/2
d^8	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \uparrow$	${}^3A_{2g}$	1	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \uparrow$	${}^3A_{2g}$	1
d^9	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow$	2E_g	1/2	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow$	2E_g	1/2
d^{10}	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	${}^1A_{1g}$	0	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	${}^1A_{1g}$	0

Muốn tính năng lượng của các trường hợp trung gian, ở đó không có ảnh hưởng của trường phối tử, cũng không có tương tác đẩy electron-electron phải dựa vào sự tương quan của mỗi số hạng của ion tự do với của phức chất ở giới hạn trường rất cao, trên cơ sở lý thuyết nhóm đối xứng.

4. Giản đồ Tanabe - Sugano

Giản đồ này do Y. Tanabe và S. Sugano (Nhật Bản) thiết lập. Giản đồ nêu lên sự phụ thuộc của năng lượng E được biểu thị bằng tỉ số E/B - của các số hạng vào thông số tách trường phối tử - được biểu thị bằng Δ_o/B ; đồng thời mô tả sự tách các mức năng lượng của các cấu hình từ d^2 đến d^8 của các phức chất thuộc nhóm điểm O_h (hình 2.41) theo cường độ trường phối tử, trong đó có tương tác electron - electron của nguyên tử kim loại trung tâm. Hình 2.40 thể hiện một cách đơn giản giản đồ Tanabe - Sugano. Giản đồ định lượng của nó được chỉ ra trên hình 2.41a. Điểm 0 về năng lượng luôn luôn là của số hạng cơ bản. Vì vậy, giản đồ không có tính liên tục (trường hợp d^4), khi có sự thay đổi số hạng cơ bản - khi trường phối tử đủ mạnh, thuận lợi cho sự ghép đôi electron. Một số đường trong giản đồ bị uốn cong do lẫn các số hạng cùng kiểu đối xứng. Ở các cấu hình

từ d^4 đến d^8 có sự gián đoạn của độ dốc do ở đó số hạng ứng với spin thấp thay thế cho số hạng spin cao ở các cường độ trường phối tử khá cao.

Giản đồ trên được áp dụng một cách rộng rãi để tìm các giá trị của Δ_o và B dựa vào tỉ lệ của các năng lượng chuyển quan sát được.

Thí dụ: Hãy suy ra các giá trị của Δ_o và của B của phức chất $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ từ quang phổ hấp thụ của nó trên hình 2.39 và giản đồ Tanabe – Sugano trên hình 2.41b.

Giải: Ở trên, ta đã biết hai bước chuyển trường phối tử xảy ra ở 21.550 cm^{-1} (${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$) và 28.500 cm^{-1} (${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$). Tỉ lệ năng lượng chuyển giữa chúng bằng 1.32. Chỉ có điểm tại $\Delta_o/B = 32,8$ – nơi có hai mũi tên, phía bên phải của hình 2.41b là thỏa mãn với tỉ lệ này. Đỉnh của mũi tên ứng với năng lượng chuyển thấp, nằm ở $32,8 B$; suy ra $\Delta_o = 21.550 \text{ cm}^{-1}$ và $B = 21.550 \text{ cm}^{-1} : 32,8 = 657 \text{ cm}^{-1}$.

5. Dây nephelauxetic

Trong thí dụ trên, chúng ta đã tìm được giá trị B của phức chất $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ là 657 cm^{-1} . Giá trị này chỉ bằng 64% giá trị của ion Cr^{3+} tự do, ở trạng thái khí; chúng tỏ tương tác đẩy electron–electron trong nguyên tử kim loại trung tâm của phức chất yếu hơn so với trong ion kim loại tự do. Đó là vì các MO bị chiếm bị phân tán trên các phối tử, xa nguyên tử kim loại, làm tăng sự phân chia các electron, do đó làm giảm tương tác đẩy của chúng. Nói cách khác, các obitan phối tử đã làm "bong ra" đám mây electron d của nguyên tử kim loại làm cho tương tác đẩy giữa các electron trong đó bị giảm đi. Người ta gọi ảnh hưởng này là ảnh hưởng nephelauxetic (từ tiếng Hi Lạp có nghĩa là "mây giãn" – cloud expanding) của phối tử.

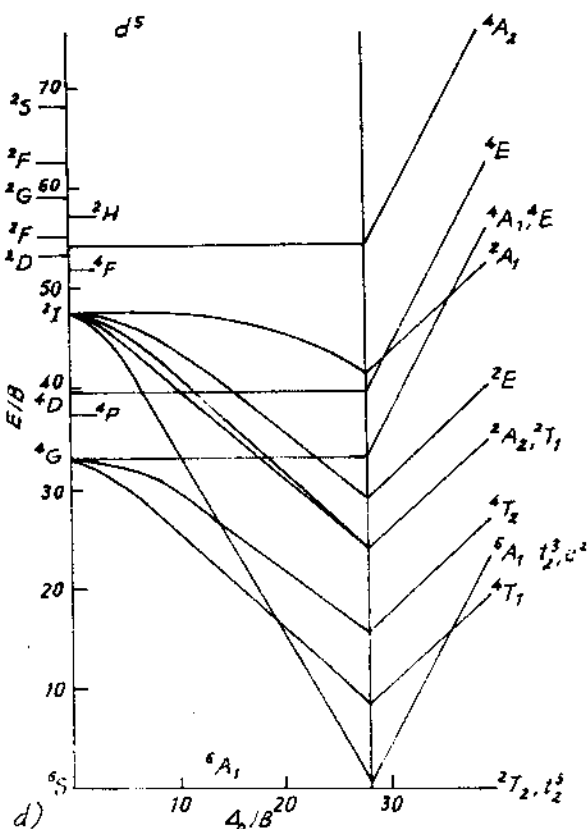
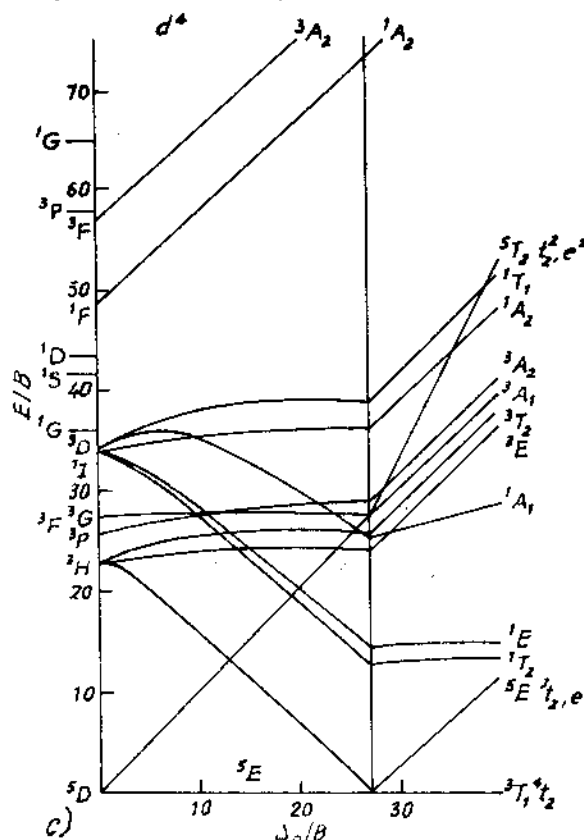
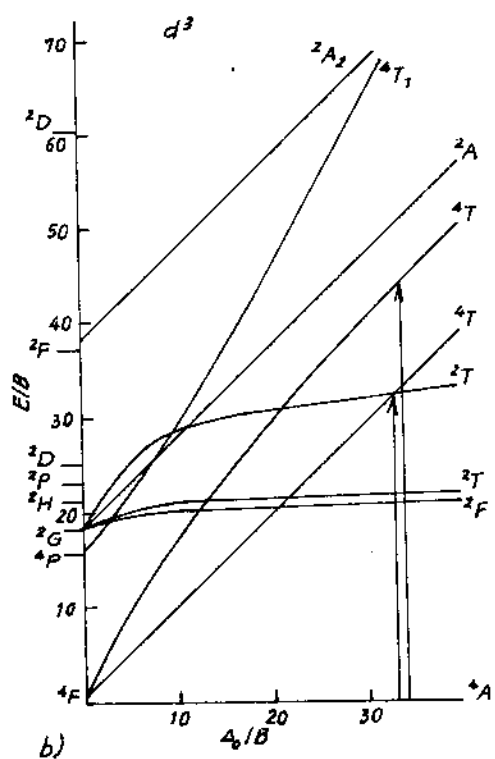
Sự giảm giá trị của B nói trên được biểu thị bằng một đại lượng gọi là tham số nephelauxetic β , được xác định theo hệ thức:

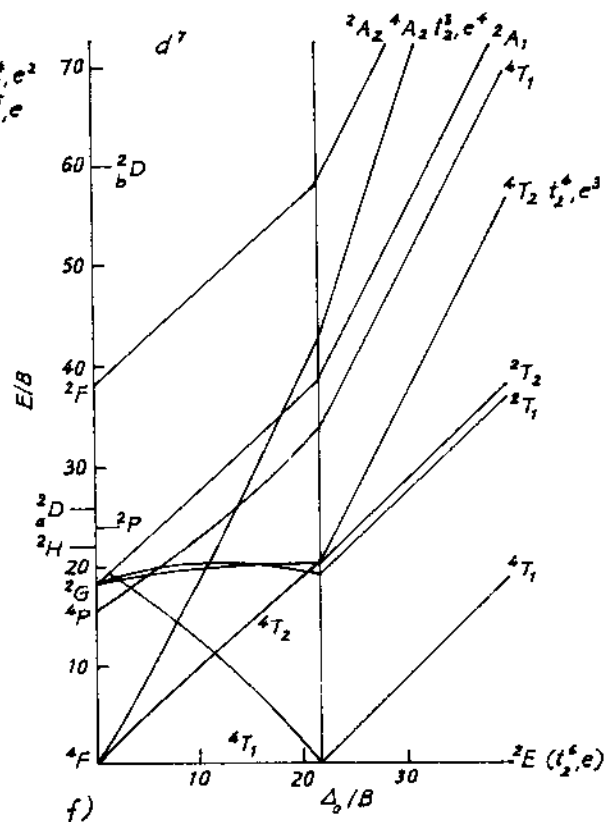
$$\beta = \frac{B_{(\text{ion tự do})}}{B_{(\text{phức chất})}}$$

Các giá trị của β phụ thuộc vào phối tử và thay đổi theo dãy nephelauxetic, như sau:

F^- , H_2O < $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \sim \text{CH}_3\text{CONH}_2$ < NH_3 < en < $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ < NCS^- < CN^- < Cl^- < Br^- < I^- .

Giá trị β càng lớn có nghĩa là phần lớn các electron d phân tán đều các obitan phối tử, vì vậy phức chất càng mang đặc tính cộng hoá trị. Dãy trên cho





Hình 2.41 tiếp. Giảm đồ năng lượng Tanabe – Sugano đối với các cấu hình d^2 (a), d^3 (b); d^4 (c) d^5 (d); d^6 (e); d^7 (f) và d^8 (g).



thấy có sự giảm đáng kể tương tác đẩy electron trong ion Br^- so với trong ion F^- , phù hợp với đặc tính cộng hoá trị của các phức bromo trội hơn so với phức floro tương tự.

Đặc tính nephelauxetic của mỗi phối tử đối với các electron trên các obitan t_{2g} và e_g là khác nhau. Do sự phủ σ của các obitan e_g thường lớn hơn sự phủ π của các obitan t_{2g} mà độ rộng của đám mây electron trong trường hợp trước là lớn hơn. Vì vậy tham số nephelauxetic của sự chuyển $e \leftarrow t$ là số trung bình của các ảnh hưởng trên cả hai obitan đó.

Dãy nephelauxetic của các phối tử phản ánh mức độ cộng hoá trị của phức chất đúng hơn so với dãy phổ hoá học. Như đã biết, tính chất cộng hoá trị của các phức aqua và floro là rất yếu. Hai phối tử này là hai thành viên đầu tiên của dãy nephelauxetic, nhưng chúng lại ở vị trí trung gian trong dãy phổ hoá học. Những phối tử tạo phức cộng hoá trị mạnh như CN^- , Br^- , I^- được xếp cuối dãy nephelauxetic, nhưng lại được đặt trước H_2O như CN^- , hoặc sau các phối tử khác như Br^- , I^- của dãy phổ hoá học.

Người ta cũng thiết lập được dãy ảnh hưởng nephelauxetic của các nguyên tử kim loại trung tâm như sau:

$\text{Mn(II)} \sim \text{V(II)} < \text{Ni(II)} \sim \text{Co(II)} < \text{Mo(II)} < \text{Re(III)} \sim (\text{Cr(III)} < \text{Fe(III)} < \text{Os(IV)} < \text{Ir(III)} \sim \text{Rh(III)} < \text{Co(III)} < \text{Pt(IV)} < \text{Pt(VI)}.$

b. Quang phổ chuyển điện tích

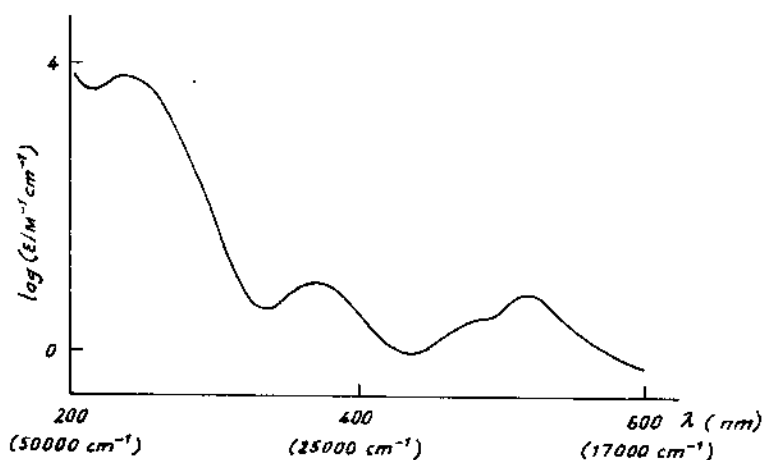
Quang phổ chuyển điện tích của phức chất kim loại thường xảy ra ở vùng tử ngoại và rất nhạy với sự thế phối tử cũng như sự phân cực của dung môi; được đặc trưng bởi cường độ hấp thụ lớn ($\geq 10^4$).

Trong quang phổ này, electron được chuyển từ các obitan có đặc tính phối tử trội hơn đến các obitan có đặc tính kim loại trội hơn, gọi là *sự chuyển điện tích từ phối tử đến kim loại*. Trong một số phức chất, sự chuyển xảy ra theo hướng ngược lại gọi là *sự chuyển điện tích từ kim loại đến phối tử*.

1. Sự chuyển điện tích từ phối tử đến kim loại (CDPK)

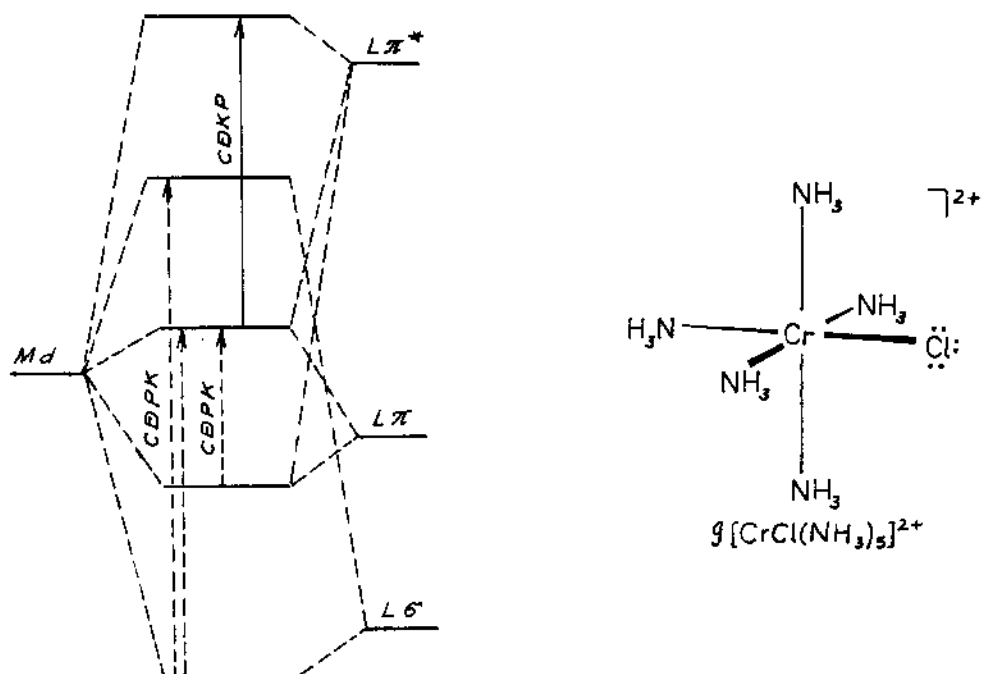
Hình 2.42 mô tả quang phổ hấp thụ tử ngoại và nhìn thấy của $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, nó giống quang phổ của $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (hình 2.39). Ta có thể nhận ra hai băng chuyển trường phối tử nằm trong vùng nhìn thấy. Tuy vậy, sự thay thế một phối tử NH_3 (trường mạnh) bằng một phối tử Cl^- (trường yếu) đã làm chuyển dịch băng hấp thụ so với của $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Nét đặc trưng trong quang phổ

này là băng hấp thụ mạnh nằm trong vùng tử ngoại gần 42.000 cm^{-1} (240 nm). Băng này có năng lượng thấp hơn băng tương ứng trong quang phổ của $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ và xuất hiện là do phối tử Cl^- có các cặp electron π tự do chưa tham gia liên kết (9). Đây là một thí dụ về sự chuyển điện tích từ phối tử đến kim loại, trong đó cặp electron tự do của Cl^- xâm nhập vào obitan trống của nguyên tử kim loại một cách thuận lợi. Hình 2.42 tóm tắt các kiểu chuyển điện tích trong phức bát diện.



Hình 2.42. Quang phổ hấp thụ tử ngoại và nhìn thấy của $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ trong dung dịch nước.

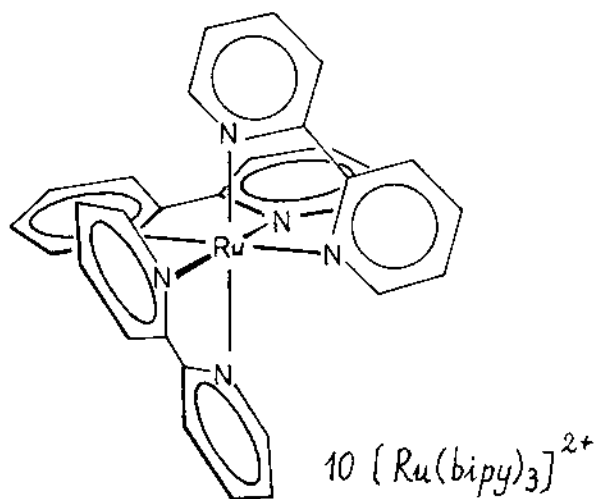
Sự chuyển điện tích nói chung có cường độ mạnh so với sự chuyển trường phối tử. Các băng chuyển điện tích nằm trong vùng nhìn thấy (do đó làm cho màu của phức chất đậm hơn), có thể xảy ra nếu các phối tử có các cặp electron tự do thuộc năng lượng tương đối cao (như sunfua, selenua); hoặc nếu nguyên tử kim loại trung tâm có các obitan trống nằm thấp. Màu vàng của CdS được giải thích bởi sự chuyển $\text{Cd}^{2+}_{(5s)} \leftarrow \text{S}^{2-}(\pi)$. Một cách tương tự, màu đỏ của HgS là kết quả của sự chuyển $\text{Hg}^{2+}_{(6s)} \leftarrow \text{S}^{2-}(\pi)$; màu của các oxit sắt là do sự chuyển $\text{Fe}(3d e_g^*) \leftarrow \text{O}^{2-}(\pi) \dots$ (về nguyên tắc thì có thể có sự chuyển electron từ một obitan bất kỳ của phối tử (π hoặc σ) đến một obitan trống bất kỳ của nguyên tử kim loại).



Hình 2.43. Sơ đồ tóm tắt các kiểu chuyển điện tích trong phức bát diện.

2. Sự chuyển điện tích từ kim loại đến phối tử (CDKP)

Sự chuyển điện tích từ kim loại đến phối tử thường được nghiên cứu phổ biến ở các phức chất với phối tử là hợp chất thơm như phenantrolin, dipyrđin,... Các obitan phản liên kết còn trống của phối tử nhận electron từ các obitan chất đầy của nguyên tử kim loại. Một trong những phức chất thuộc loại này được nghiên cứu nhiều là tris (bipyridin) Ru (III) (10). Ở trạng thái kích thích xảy ra sự chuyển điện tích theo kiểu trên nên nó là một thuốc thử oxi hoá khử điển hình.



Sự chuyển điện tích từ nguyên tử kim loại sang phối tử xảy ra trong vùng tử ngoại rất quan trọng đối với quang phổ của các phức chất với các phối tử cacbonyl, xiano; trong đó các obitan π phản liên kết của phối tử là chất nhận electron.

11.5.2.3. Các quy tắc chọn lọc và cường độ của băng hấp thụ

Có sự trái ngược nhau về các cường độ giữa các băng chuyển điện tích đặc trưng và các băng chuyển trường phối tử đặc trưng. Thật vậy, trong một phức bát diện, gần bát diện, hoặc vuông phẳng, hệ số hấp thụ phân tử cực đại $\epsilon_{\max}$ của sự chuyển trường phối tử bé hơn, hoặc bằng $100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Trong các phức tử diện không có tâm đối xứng, $\epsilon_{\max}$ có thể lớn hơn $250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Trong nhiều trường hợp, các băng chuyển điện tích được phép phù hợp với các quy tắc đối xứng, các cường độ của chúng bị ảnh hưởng bởi độ rộng của sự phủ của các hàm sóng ở các trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích. Vì vậy, sự chuyển có $\epsilon_{\max}$ nằm giữa 1.000 và $50.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (bảng 2.18).

Bảng 2.18. Cường độ của các băng hấp thụ electron của các phức chất của các nguyên tố dãy 3d

Kiểu băng	$\epsilon_{\max} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
Ngăn cấm spin	< 1
Ngăn cấm Laporte $d - d$	20 – 100
Được phép Laporte $d - d$	250
Đối xứng được phép	1.000 – 50.000

1. Các quy tắc chọn lọc spin

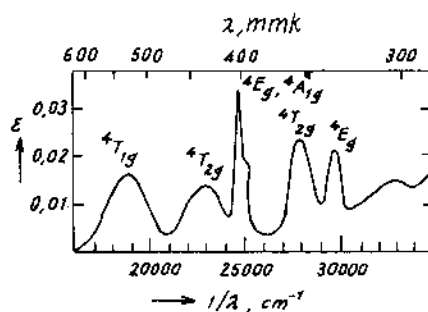
Trường điện từ của ánh sáng tới không thể làm thay đổi sự định hướng tương đối của các spin electron trong mỗi phức chất, nghĩa là không thể biến một cặp electron đối song song ban đầu ($\uparrow\downarrow$) thành song song ($\uparrow\uparrow$), nên không thể chuyển từ bội đơn ($S = 0$) sang bội ba ($S = 1$) được. Sự giới hạn này được tóm tắt bởi quy tắc $\Delta S = 0$ đối với sự chuyển được phép spin.

Do tương tác spin và mômen động lượng obitan mà quy tắc chọn lọc spin có thể được "nới lỏng". Vì vậy những bước chuyển *ngăn cấm spin* ($\Delta S \neq 0$) nói chung yếu hơn nhiều so với những bước chuyển được phép spin (sẽ thấy sau đây). Cường độ của các băng ngăn cấm spin tăng do số nguyên tử tăng, vì độ mạnh của tương tác spin – quỹ đạo (spin – orbital coupling) ở các nguyên tử của nguyên tố nặng lớn hơn ở các nguyên tử của nguyên tố nhẹ, do phụ thuộc vào trường điện từ hạt nhân. "Ngoại lệ" quy tắc chọn lọc spin bởi tương tác spin – quỹ đạo thường được gọi là *hiệu ứng nguyên tố nặng*. Trong dãy thứ nhất của các nguyên tố d , do tương tác spin – quỹ đạo yếu mà các băng ngăn cấm spin có $\epsilon_{\max}$ nhỏ hơn $1 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Thật vậy, hình 2.43 chỉ ra quang phổ hấp thụ của ion $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (d^5), trong vùng nhìn thấy. Nó gồm nhiều băng với cường độ bé, có độ rộng khác nhau. Do cường độ của các băng hấp thụ bé nên dung dịch phức này có màu hồng nhạt (nhiều phức bát diện khác của Mn^{2+} cũng có đặc điểm tương tự).

Cường độ của các băng hấp thụ bé là do trong trường bát diện đều, 5 obitan d của Mn^{2+} , mỗi obitan đều có 1 electron ($t_{2g}^3 e_g^2$) với các spin song song. Trạng thái cơ bản của ion tự do là 6S . Trạng thái này không bị tách bởi trường phối tử và là trạng thái duy nhất có được ở Mn^{2+} . Bởi vì tất cả những sự biến đổi electron trong hệ đều dẫn đến hai hoặc bốn electron được ghép đôi. Như vậy sẽ biến thành bội hai hoặc bội bốn, dẫn đến các

trạng thái kích thích của cấu hình d^5 đều có độ bội spin khác với độ bội ở trạng thái cơ bản. Do đó các bước chuyển giữa chúng đều bị ngăn cấm spin. Do tương tác spin – quỹ đạo yếu nên các bước chuyển vẫn xảy ra được nhưng các băng hấp thụ có cường độ rất nhỏ – khoảng 100 lần so với cường độ của các bước chuyển được phép spin, tuy vậy chúng lại đặc trưng cho quang phổ của các phức chất nguyên tố d .



Hình 2.44. Quang phổ hấp thụ của $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ trong dung dịch nước (với sự có mặt của peclorat).

2. Quy tắc chọn lọc Laporte

Quy tắc này nói về sự thay đổi cùng bậc kèm theo sự chuyển. Nội dung như sau:

Trong một phân tử – hoặc ion – đối xứng tâm, chỉ có những bước chuyển kèm theo sự thay đổi cùng bậc mới được phép, nghĩa là những sự chuyển giữa các số hạng $u - g$ là được phép, các sự chuyển giữa hai số hạng $g - g$ hoặc $u - u$ là không được phép. (Quy tắc trên còn được gọi là quy tắc chọn lọc theo tính chẵn lẻ).

Trong một phức chất đối xứng tâm, các bước chuyển trường phối tử $d - d$ là $g - g$ nên bị cấm. Đặc tính ngăn cấm của chúng giải thích vì sao các bước chuyển này trong phức bát diện yếu hơn so với các phức tứ diện (do phức tứ diện không có tâm đối xứng – cũng vì vậy, trong phức tứ diện, quy tắc Laporte không đề cập đến). Chính dải hấp thụ của $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ trong vùng nhìn thấy có cường độ nhỏ cũng do được gây ra bởi bước chuyển bị ngăn cấm Laporte.

Mặc dù có cường độ yếu, nhưng vì sao các bước chuyển $d - d$ vẫn xảy ra được? Người ta cho rằng, quy tắc chọn lọc Laporte có thể được "nới lỏng" hoặc mất tác dụng bằng hai con đường:

Thứ nhất: Phức chất có thể hơi chệch tâm đối xứng do một nguyên nhân nào đó như:

- Do dao động của các tiểu phân cấu thành mà có thể tại một thời điểm nào đó phức chất bị chệch tâm đối xứng trở thành bất diện lệch.
- Chịu một sự sai lệch nào đó bởi môi trường gây ra do phức chất được bao bọc trong tinh thể.
- Có thể do một sự phản đối xứng ngay trong cấu trúc của các phối tử nhiều nguyên tử.

Thứ hai: Phức chất có thể chịu một sự chấn động, bất đối xứng. Điều đó cũng phá hủy tâm nghịch đảo của nó. Tuy vậy, trong mỗi trường hợp, băng chuyển $d - d$ bị cấm Laporte có khuynh hướng mạnh hơn nhiều so với băng chuyển bị ngăn cấm spin.

BÀI TẬP CHƯƠNG II

1. Nguyên nhân của hiện tượng tách mức năng lượng của các obitan d ?
2. Tính năng lượng tách bởi trường phối tử theo Δ_o của các phức chất sau đây:
 - a) d^1 – bát diện
 - b) d^5 – bát diện spin cao
 - c) d^3 – bát diện spin thấp
 - d) d^6 – tứ diện spin cao.
2. Năng lượng tách Δ_o thay đổi như thế nào khi chuyển từ phức chất bát diện này sang phức chất bát diện khác có cùng loại phối tử, trong trường hợp:
 1. Thay M^{3+} bằng M^{2+} .
 2. Thay nguyên tố của dãy chuyển tiếp thứ hai, hoặc thứ ba bằng nguyên tố của dãy thứ nhất (thí dụ Fe^{2+}).
3. Tính năng lượng ổn định bởi trường phối tử theo Δ_o đối với các ion spin cao sau đây trong các phức bát diện của chúng: Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Co^{2+} .
4. Dựa vào các thuyết liên kết trong phức chất, hãy cho biết cấu hình electron của các phức chất sau đây:
 1. $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ spin cao
 2. $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ spin cao
 3. $[Co(C_2O_4)_2]^{3-}$ spin thấp
5. Các phức chất của Ni^{2+} với số phối trí 4 có thể là:
 1. Tứ diện, thuận từ như $[NiCl_4]^{2-}$
 2. Vuông phẳng, nghịch từ như $[Ni(CN)_4]^{2-}$Hãy vận dụng một trong các thuyết về liên kết trong phức chất để giải thích điều đó.
6. Hãy phác họa sơ đồ sự tách bởi trường phối tử của các obitan d trong các phức chất sau đây và sự phân bố các electron d vào obitan đó:
 $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$; $[Cu(NH_3)_4(OH_2)_2]^{2+}$; $[Ni(CN)_4]^{3-}$; $[CoCl_4]^{2-}$.

7. 1. Các ion phức $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ là thuận từ hay nghịch từ, vuông phẳng hay tứ diện?
2. Viết phương trình phản ứng giữa:
- Muối ZnSO_4 và dung dịch NH_3 .
 - Muối ZnSO_4 và dung dịch KOH .
8. Các kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy ion Cr^{2+} (d^4) tạo ra được hai loại phức bát diện, nhưng khác nhau về từ tính. Chẳng hạn $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ có từ tính ứng với sự có mặt của 2 electron độc thân. Các phức khác như $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{2+}$ lại có từ tính ứng với sự có mặt của 4 electron độc thân. Thuyết liên kết hoá trị giải thích kết quả đó như thế nào? Trong hai loại phức trên, loại nào bền hơn, tại sao?
9. Phức chất $[\text{Ni}(\text{PET}_3\text{Br}_3)]$ bền, có dạng chóp vuông và có từ tính tương tự $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Hãy cho biết trạng thái lai hoá, cấu hình electron của nguyên tử trung tâm.
10. Trong hai ion phức: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ và $[\text{CoF}_6]^{3-}$, phức nào bền hơn, biết rằng trạng thái lai hoá của Co^{3+} lần lượt là d^2sp^3 và sp^3d^2 .
11. Hãy xác định số electron độc thân và năng lượng ổn định trường phối tử theo Δ_o (hoặc Δ_t) của các phức chất sau đây rồi dùng dãy phổ hoá học, giải thích phức nào thuộc trường mạnh, phức nào thuộc trường yếu.
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
 - $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{2+}$
 - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
 - $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
 - $[\text{W}(\text{CO})_6]$
 - $[\text{FeCl}_4]^-$ tứ diện.
 - $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
 - $[\text{CoF}_6]^{3-}$
12. Trong *trans*- $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]$, các phối tử alkylphosphin ở trên trục z của hệ tọa độ. Hãy phân tích sự tổ hợp tuyến tính xen phủ đối xứng của các orbital σ từ 2 nguyên tử P để có thể tổ hợp với orbital d_{z^2} của kim loại. Hãy cho biết orbital liên kết và orbital phản liên kết.
13. Dựa vào định lý Jahn – Teller, hãy dự đoán cấu trúc của ion $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{2+}$.
14. Trong dãy phổ hoá học, ion H^- và $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ là các phối tử có độ mạnh trường như nhau, nhưng ở các photphin còn biểu lộ tính axit π . Đặc tính này có cần phải có trường mạnh không? Đại lượng nào giải thích cho độ mạnh của mỗi phối tử trên?
15. Phức chất $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ có đối xứng tứ phương (thuộc nhóm điểm C_{4v}), ở đó phối tử clo nằm trên trục z .

1. Hãy cho biết obitan d_z , thuộc loại đối xứng nào?
 2. Những obitan nào sẽ bị thay thế vị trí của chúng trong giản đồ năng lượng MO bát diện do tương tác π với cặp electron tự do của Cl^- ?
 3. Obitan nào sẽ di chuyển? (bởi vì phối tử Cl^- không phải là một bazơ mạnh như NH_3).
 4. Hãy phác họa một cách định tính giản đồ năng lượng MO cho phức chất thuộc đối xứng C_{4v} như phức trên.
- 16.** Quang phổ của $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ có một băng hấp thụ rất yếu trong vùng tia đỏ và hai băng có cường độ vừa phải trong vùng nhìn thấy đến tử ngoại gần. Những bước chuyển này được phân ra như thế nào?
- 17.** Dựa vào giản đồ năng lượng MO của phức tứ diện (hình 2.28) và hình dạng obitan d thích hợp, hãy giải thích màu đỏ tía của ion MnO_4^- không phải được tạo ra từ sự chuyển trường phối tử.
- 18.** Hãy giải thích vì sao $[\text{FeF}_6]^{3-}$ không màu, trong khi đó $[\text{CoF}_6]^{3-}$ có màu nhưng phổ hấp thụ của nó chỉ có một băng duy nhất trong vùng nhìn thấy.
- 19.** Phổ hấp thụ của $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ chỉ có một băng hấp thụ tại 12.500 cm^{-1} . Vì sao khi chuyển từ $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ sang $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ lại có sự chuyển dịch hấp thụ?
- 20.** Phổ hấp thụ của dung dịch $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ được chỉ ra trên hình 2.13.
1. Hãy cho biết cơ chế hấp thụ bức xạ của $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$.
 2. Tính hiệu năng lượng giữa các nhóm obitan t_{2g} và e_g .
- 21.** Biết rằng phổ hấp thụ của $\text{Ti}^{3+}(\text{aq})$ d^1 nói trên là kết quả của sự chuyển 1 electron độc thân $e_g \leftarrow t_{2g}$. Băng hấp thụ được chỉ ra trên hình 2.13 là không đối xứng và giả thiết rằng có nhiều hơn một trạng thái mới hợp lý. Có thể dùng định lý Jahn – Teller để giải thích cho hiện tượng này được không?

* Các bài 5, 7, 8, 9, 10 và 20 lấy từ cuốn “Bài tập hoá cơ sở” của tác giả Đặng Trần Phách – Nhà xuất bản Giáo dục, 1985.

Chương III

HIỆN TƯỢNG ĐỒNG PHÂN CỦA PHỨC CHẤT

Giống như hoá hữu cơ, trong phức chất cũng có hiện tượng đồng phân. Đây là nét đặc trưng của phức chất; chúng có khả năng tồn tại dưới những dạng rất phong phú của các đồng phân.

III.1. ĐỊNH NGHĨA

Những hợp chất có thành phần hoá học giống nhau nhưng tính chất vật lý và hoá học của chúng khác nhau, do cấu tạo khác nhau được gọi là các đồng phân.

III.2. CÁC LOẠI ĐỒNG PHÂN CỦA PHỨC CHẤT

Có nhiều loại, quan trọng là đồng phân lập thể và đồng phân cấu trúc.

III.2.1. ĐỒNG PHÂN LẬP THỂ

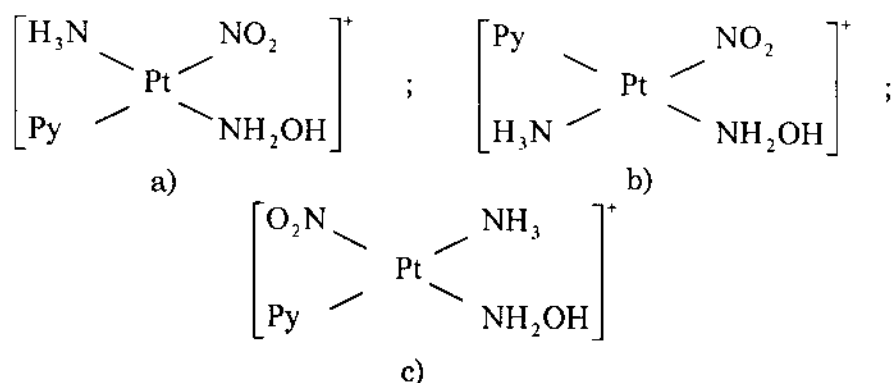
Đồng phân lập thể là loại đồng phân trong đó có sự tương đồng nhau về liên kết hoá học, nhưng cách sắp xếp của các nguyên tử (hay nhóm nguyên tử) trong không gian thì khác nhau. Loại đồng phân lập thể gồm có đồng phân hình học và đồng phân quang học.

III.2.1.1. Đồng phân hình học

Đồng phân hình học rất phổ biến. Ở loại này, một số phối tử giống nhau có thể chiếm các vị trí khác nhau trong không gian xung quanh nguyên tử kim loại trung tâm. Nếu hai phối tử được xét chiếm các vị trí cùng phía, kề nhau, thì tạo ra đồng phân *cis*; chiếm các vị trí đối diện nhau, tạo ra đồng phân *trans*. Đồng phân *cis*, *trans* đều đặc trưng cho phức vuông phẳng, bát diện (hình 3.1) và không có đối với phức tứ diện, hoặc các phức chất có số phối trí 2, 3, kể cả các phức chất với số phối trí 4 dạng $[ML_4]$, $[ML_3X]$; vì trong các phức này, tất cả các vị trí phối trí đều liên kề nhau, chẳng hạn, phức chất dạng $[ML_2]$, như $[Ag(NH_3)_2]^+$, đường thẳng; dạng $[ML_3]$ như BCl_3 – tam giác; $[PtCl_4]^{2-}$...

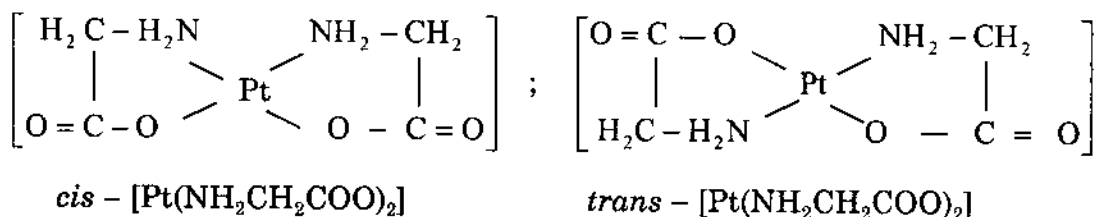
Đối với phức vuông phẳng thì đồng phân *cis*, *trans* của $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ (hình 3.1) được nghiên cứu nhiều nhất, do dạng *cis* có hoạt tính sinh học cao, được dùng làm dược liệu điều chế thuốc chống ung thư. Nhiều phức chất *cis*, *trans* - $[\text{PtL}_2\text{X}_2]$; $[\text{PtLBX}_2]$ $[\text{PtL}_2\text{XY}]$, trong đó L, B là các phối tử trung hoà như NH_3 , py , $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{S}(\text{CH}_3)_2$; X, Y là các ion Cl^- , Br^- , NO_3^- , SCN^- đã được biết.

Người ta cũng đã biết một số phức chất của Pt (II) chứa 4 phối tử khác nhau $[\text{PtABCD}]$. Nếu coi các nhóm B hoặc C, hoặc D có thể có vị trí *trans* đối với A thì dạng này có 3 đồng phân. Phức chất thuộc dạng đó đã được điều chế là $[\text{PtNH}_3(\text{NH}_2\text{OH})(\text{py})\text{NO}_2]^+$ và 3 đồng phân của nó ứng với các cấu trúc (a), (b), (c) sau:

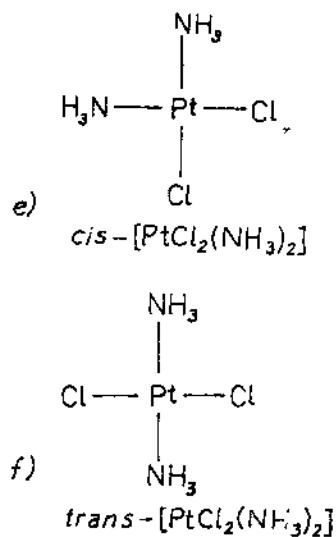
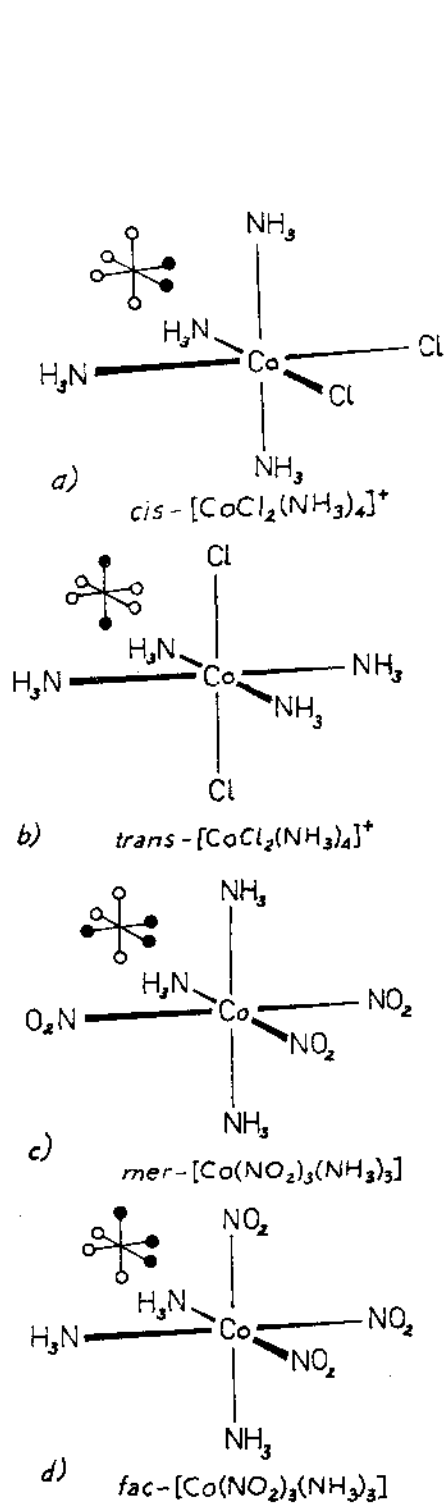


Hiện tượng đồng phân hình học cũng thường gặp ở các phức vuông phẳng chứa các phối tử hai càng bất đối xứng kiểu $[\text{M}(\text{AB})_2]$.

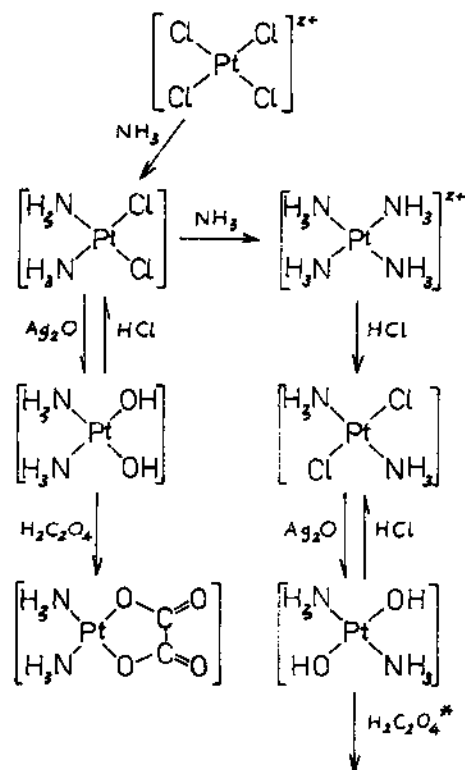
Thí dụ: Ion glyxinato $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ tạo với ion Pt^{2+} các đồng phân *cis*, *trans* - $[\text{Pt}(\text{gly})_2]$:



Đồng phân hình học của phức bát diện giống với phức vuông phẳng (hình 3.1). Các thí dụ điển hình cho loại này là cation điclorotetraammin (Co (III)) và Cr (III). Chúng đều có màu tím ở dạng *cis* và màu xanh sáng ở dạng *trans*. Hình 3.1a, b minh họa cho trường hợp của Co (III).



Hình 3.1. Các dạng đồng phân hình học: trong phức bát diện (a), (b), (c), (d); trong phức vuông phẳng (e), (f).



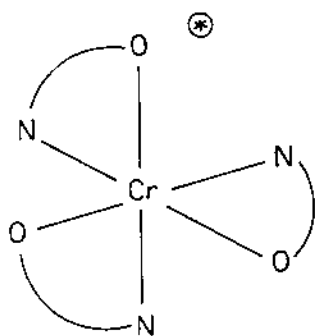
Hình 3.2. Sơ đồ cách tổng hợp các đồng phân cis , $\text{trans} - [\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ và cách nhận biết chúng bằng phương pháp hoá học:

(*) Trong trường hợp này khi oxalat phản ứng, một ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ thay thế cho một ion OH^- .

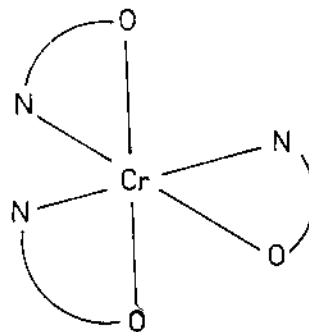
Hàng trăm đồng phân dạng $[ML_4X_2]$, $[M(L-L)_2X_2]$, $[ML_4XY]$, $[M(L-L)_2XY]$ (với M là Co (III), Cr (III), Rh (III), Ir (III), Pt (IV), Ru (II), Os (II)...) đã được điều chế và xác định các đặc điểm của chúng. Ngoài ra, một vài đồng phân dạng $[ML_3X_3]$ cũng đã được biết như $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $[Rh(py)_3Cl_3]$. Các hợp chất này chỉ có thể tạo ra được hai đồng phân hình học. Trong đồng phân thứ nhất, hai phối tử ở vị trí *trans* đối với các phối tử kia và phối tử thứ ba ở giữa gọi là đồng phân *mer*. Ở đồng phân thứ hai cả ba phối tử bao quanh một mặt (ở các góc của mặt phẳng) của hình bát diện, gọi là đồng phân *fac* (hình 3.1c, d).

Số lượng đồng phân hình học của một phức chất phụ thuộc vào số và loại phối tử tạo phức.

Thí dụ: Phức chất dạng $[MABCDEF]$ có các phối tử hoàn toàn khác nhau có thể tồn tại dưới dạng 15 đồng phân. Người ta đã điều chế được một phức chất thuộc dạng trên là $[Pt(py)NH_3NO_2ClBrI]$ và mới xác định được 3 đồng phân của nó. Giống như phức vuông phẳng, các phối tử hai càng bất đối xứng cũng tạo ra các đồng phân hình học. Thí dụ:



cis - $[Cr(gly)_3]$



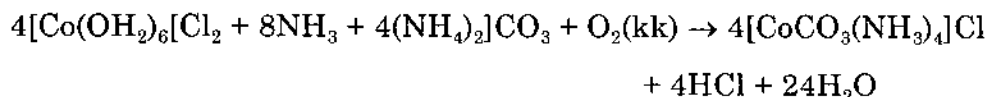
trans - $[Cr(gly)_3]$

(*) Đường vòng cung biểu thị cấu $-H_2-CH_2-CO-$ trong phân tử gly.

Như đã thấy, trong phức vuông phẳng cũng như phức bát diện, các nguyên tử tham gia liên kết của phối tử tạo vòng có thể giống nhau, nhưng hai nửa vòng chelat phải khác nhau. Mặt khác, để có đồng phân hình học, trong cấu nội của phức chất, ít nhất phải có hai loại phối tử khác nhau, nghĩa là ở dạng $[ML_2X_2]$, $[ML_4X_2]$.

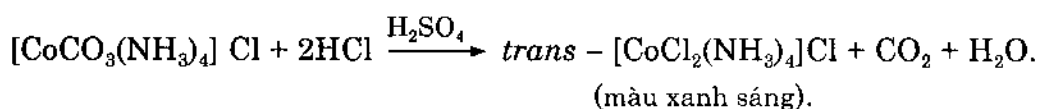
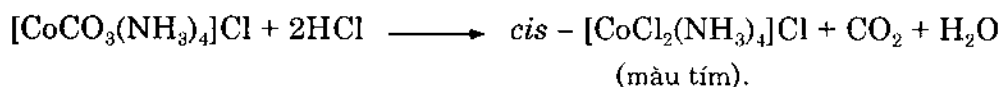
Để tổng hợp các đồng phân *cis*, *trans*, thường người ta định hướng phản ứng xem đi từ chất ban đầu nào để tạo được đồng phân theo ý muốn và thứ tự tiến hành phản ứng. Có thể thấy điều này trên sơ đồ phản ứng tổng hợp và cách nhận biết các đồng phân *cis*, *trans* - $[PtCl_2(NH_3)_2]$ ở hình 3.2. Hoặc muốn tổng

hợp các đồng phân ở hình 3.1a, b, người ta oxi hoá bởi oxi của không khí một dung dịch muối Co (II) chứa NH_3 với sự có mặt của $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ thu được phức chất $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ theo phương trình phản ứng:



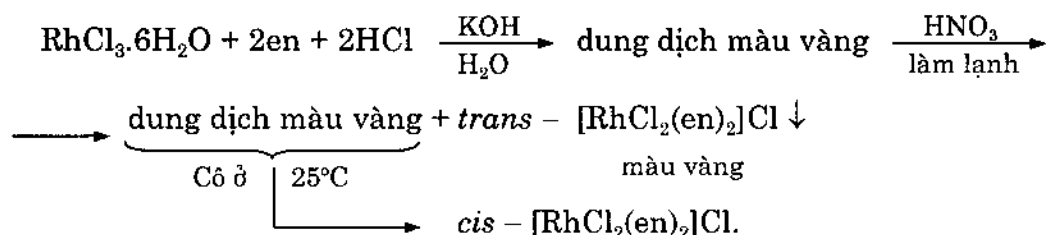
Trong $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, ion CO_3^{2-} chiếm hai vị trí phối trí.

Có thể coi đó là phức gốc để điều chế các đồng phân:



Muốn tách các đồng phân, người ta dùng phương pháp độ tan (dựa vào độ tan của chúng khác nhau để tách ra), hoặc phương pháp trao đổi.

Thí dụ: quá trình tổng hợp và tách các đồng phân cis, trans - $[\text{RhCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ có thể tóm tắt theo sơ đồ phản ứng:



Đĩ nhiên, quá trình tiến hành để đạt được kết quả mong muốn là rất phức tạp, khó khăn, đòi hỏi sự thành thạo về kỹ năng thực hành, tính kiên trì và sáng tạo rất lớn. Đó cũng là những điều quan trọng, cần có khi làm việc ở phòng thí nghiệm.

Việc nhận biết các đồng phân cis, trans được thực hiện bằng phương pháp hoá học. Người ta dùng phối tử hai càng, thường là ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (xem sơ đồ trên hình 3.2). Tuy nhiên, để đảm bảo chắc chắn hơn, phải dùng phương pháp nhiễu xạ tia X.

III.2.1.2. Đồng phân quang học

Hiện tượng đồng phân quang học đã được L. Pasteur phát hiện từ 1848. Qua thí nghiệm, Pasteur nhận thấy rằng natriamonitactrat ($\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) có thể tồn tại dưới hai dạng tinh thể khác nhau. Ông đã tách chúng ra bằng

phương pháp thủ công. Dung dịch nước của hai dạng đồng phân đó có khả năng làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực sang phải, hoặc sang trái.

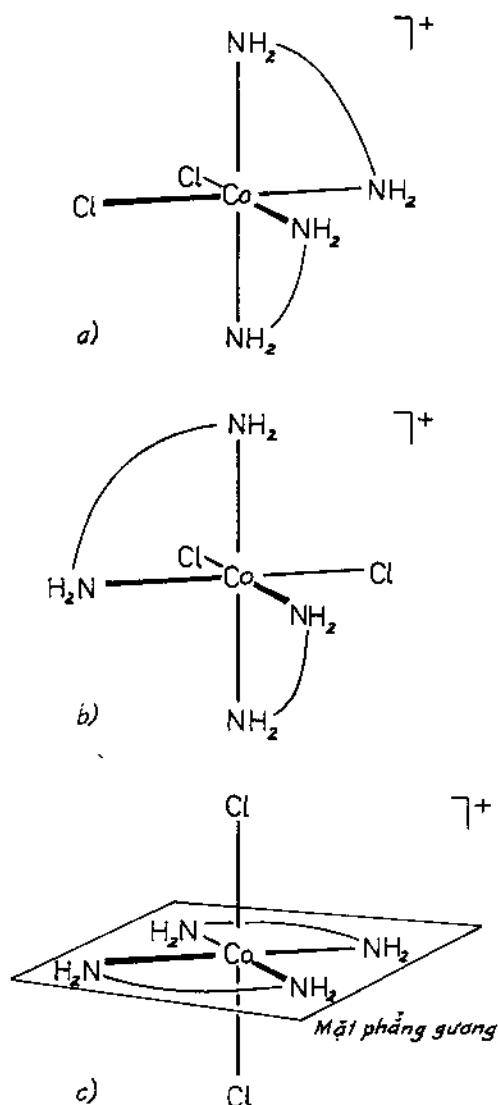
Những phức chất kiểu "vòng còng", thường tạo ra đồng phân quang học. Phức vòng còng là phức không chồng khít lên ảnh gương của chính nó.

Sự tồn tại của một cặp phức chất đồng phân vòng còng, trong đó đồng phân này là ảnh gương của đồng phân kia (giống như bàn tay phải và bàn tay trái) và có thời gian tồn tại đủ lâu để cho chúng tách ra, được gọi là đồng phân quang học.

Hai đồng phân ảnh gương hợp thành một cặp enantiomer (đối hình). Gọi là các đồng phân quang học, vì chúng có hoạt tính quang học, nghĩa là một enantiomer quay mặt phẳng ánh sáng phân cực theo một hướng, còn enantiomer kia quay như vậy một góc bằng nhau nhưng theo hướng ngược lại (hình 3.3a, b).

Cấu hình đúng của các đồng phân quang học được mô tả bằng sự quan sát dọc theo chiều quay một trục bậc ba của một bát diện đều, theo đường xoắn ốc được tạo nên bởi phối tử. Sự quay sang trái của đường xoắn ốc được ký hiệu là Λ , quay sang phải là Δ (hình 3.4).

Tại bước sóng đặc trưng, đồng phân làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực từ trái sang phải được gọi là *dextro* (ký hiệu *d* hoặc (+)), làm quay từ phải sang trái gọi là *levo* (ký hiệu *l* hoặc (-)). Các đồng phân *d*, *l* của một hợp chất đã cho được gọi là một cặp enantiomer (cặp đối hình hay đối quang). Nói chung, chúng có tính chất lý hoá



Hình 3.3. Đồng phân quang học của *cis* - $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2]^+$ (a), (b). Các đường cong biểu thị cấu $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ trong các phối tử en.

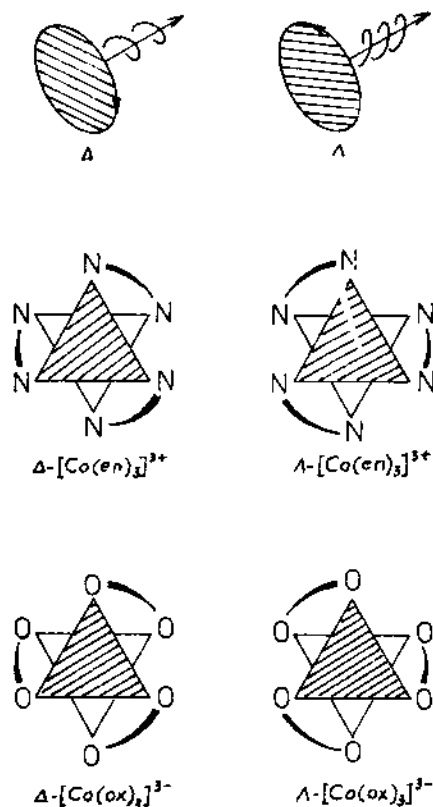
học hoàn toàn giống nhau, chỉ khác nhau ở hướng quay của mặt phẳng ánh sáng phân cực. Tuy vậy, người ta thấy rằng đôi khi tác dụng sinh lý của các enantiomer rất khác nhau. Chẳng hạn *l*-nicotin trong thuốc lá tự nhiên lại rất độc so với *d*-nicotin tổng hợp. Điều này liên quan đến sự phân bố không đối xứng của các nhóm có khả năng phản ứng trong cơ thể.

Nếu mức quay trên bởi cả hai đồng phân đều như nhau, trong dung dịch chứa nồng độ của chúng như nhau thì sự quay đó được bù trừ nhau. Hỗn hợp ấy được gọi là hỗn hợp raxemat, không có hoạt tính quang học.

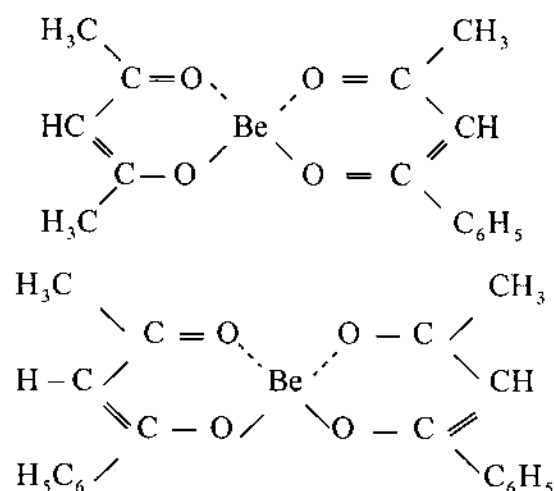
Sở dĩ phân tử (hay ion) gây ra hoạt tính quang học là do sự bất đối xứng của chúng. Do đó, để có hoạt động quang học thì chúng phải không có mặt phẳng đối xứng, tức là không thể tách chúng ra thành hai nửa giống hệt nhau. Bởi vậy, muốn xem cấu trúc đã cho có hoạt động quang học hay không thì phải xem cấu trúc đó với ảnh gương của nó. Nếu chúng khác nhau thì đó là chất hoạt động quang.

Các phức chất có cấu trúc lăng trụ, tam giác, mặt phẳng đều, không có hoạt tính quang học. Các phức vuông phẳng rất ít có, vì trong nhiều trường hợp – chẳng hạn phức chất dạng $[MABCD]$, mặt phẳng phân tử là mặt phẳng đối xứng. Tuy vậy, với những phức chất chứa phối tử hai càng bất đối xứng thì có thể tách raxemat thành các dạng hoạt động quang. Các đồng phân quang học thuộc các dạng đó đã được biết đối với trường hợp các phức chất của Be (II), Zn (II), B (III).

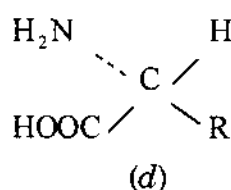
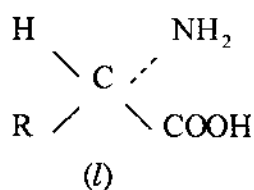
Thí dụ: Cặp enantiomer của β -benzoyl axetonato Be (II):



Hình 3.4. Cấu hình đúng của phức chất $[M(L-L)_3]$.



Các phức tứ diện cũng có thể tạo ra đồng phân quang học khi nguyên tử trung tâm được phối trí bởi 4 nguyên tử hay 4 nhóm nguyên tử khác nhau, như phối tử là các aminoaxit:

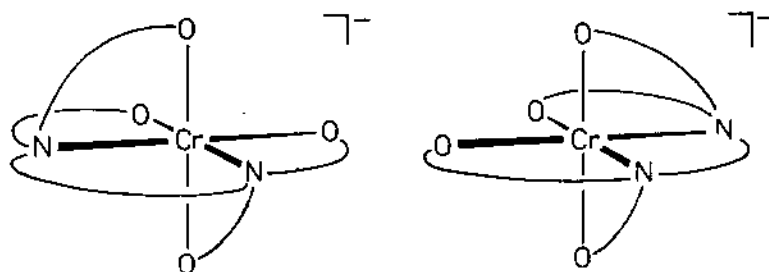


Tuy vậy, để có hoạt tính quang học, điều quan trọng không phải ở chỗ 4 nhóm nguyên tử bao quanh nguyên tử trung tâm khác nhau mà là phân tử và ảnh gương của nó phải khác nhau. Người ta thấy rằng các phức tứ diện với nguyên tử trung tâm là kim loại thường có phản ứng cao nên việc điều chế các đồng phân quang học của chúng gặp rất nhiều khó khăn.

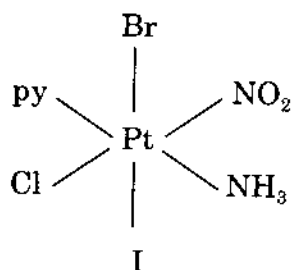
Ở phức bát diện, hiện tượng đồng phân quang học phổ biến hơn, nhưng chỉ ở dạng *cis* mới có, vì dạng *trans* có đối xứng mặt và đối xứng tâm (hình 3.3c).

Nhiều đồng phân quang học dạng $[M(L-L)_3]$ như các ion trioxalato Cr (III), tris-etylen điamin Co (III) (hình 3.4), hoặc dạng $[M(L-L)_2X_2]$ như $[CoCl_2(en)_2]^+$ (hình 3.3a, b) cũng thường gặp.

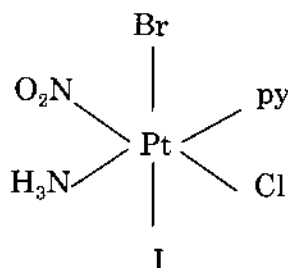
Những phối tử nhiều càng cũng tạo ra các đồng phân quang học, chẳng hạn các đồng phân *d, l* của $[Cr(edta)]^-$ dưới đây:



Phức bát diện được tạo bởi 6 phối tử khác nhau như trường hợp $[\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{ClBrI}]$, nếu nguyên tử trung tâm Pt (IV) phối trí với 6 phối tử một cách bất đối xứng thì mỗi trong 15 đồng phân hình học của nó sẽ tách raxemat thành các đồng phân quang học:



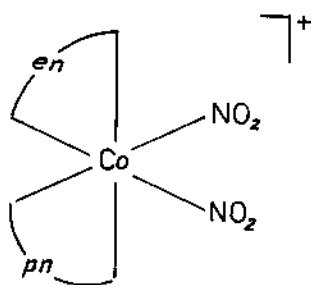
l - $[\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{ClBrI}]$;



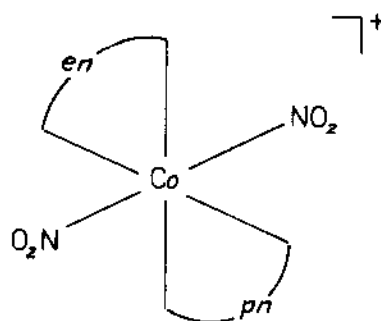
d - $[\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{ClBrI}]$

Tuy vậy, trên thực tế người ta cũng chưa tách được raxemat của phức này.

Số đồng phân quang học sẽ tăng lên khi phối tử cũng có hoạt tính quang học. Thật vậy, ion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})(\text{pn})]^+$ (pn = propylendiamin) có hai đồng phân hình học.



cis - $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})(\text{pn})]^+$



trans - $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})(\text{pn})]^+$

Bình thường như đã biết, chỉ dạng *cis* của nó mới có đồng phân quang học và có thể tách raxemat thành một cặp enantiomer. Nhưng *pn* là phối tử có hoạt tính quang học (*d, l*- $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), nghĩa là cả phối tử và phức chất đều



có hoạt động quang. Do đó, tổng số đồng phân quang học (theo lý thuyết) của phức chất trên là 23, trong đó có 20 đồng phân thuộc dạng *cis* và 3 thuộc dạng *trans*. Nhưng việc điều chế tất cả các đồng phân đó chưa thực hiện được.

Để thu được các đồng phân riêng biệt, phải tách chúng từ raxemat bằng nhiều phương pháp khác nhau. Dưới đây nêu ra một số phương pháp thường dùng.

* *Phương pháp cơ học*: Người ta dựa vào đồng phân quay phải, quay trái kết tinh một cách riêng rẽ dưới dạng các tinh thể khác nhau để tách chúng ra. Pasteur đã dùng phương pháp này vào việc tách các đồng phân *d*, *l* – natriamonitactrat. Ngoài ra, nó còn được áp dụng để tách một số phức chất khác như *d*, *l* – $K_3[Co(C_2O_4)_3]$.

* *Phương pháp hoá học*: Theo phương pháp này, người ta cho raxemat tác dụng với một chất hoạt động quang, có khả năng phản ứng với các enantiomer, cho các sản phẩm có tính chất vật lý (độ tan, điểm nóng chảy...) khác nhau. Dựa vào sự khác nhau này để tách chúng ra. Các chất hoạt động quang là các bazơ hữu cơ như strignin, bruxin... hoặc các axit như axit Δ – bromocamphor sunfonic, axit tactric... thường được dùng để tách các anion, hoặc cation phức.

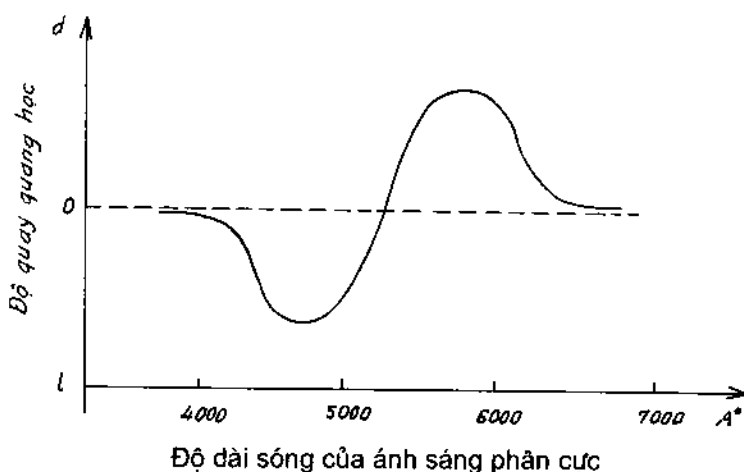
Thí dụ: Để tách Δ – $[Co(en)_3]^{3+}$ khỏi Λ – $[Co(en)_3]^{3+}$ người ta cho hỗn hợp trên phản ứng với anion Δ – bromcamphorsunfonat, tạo thành các muối (Δ – $[Co(en)_3]$) (Δ – Brcamphorsunfonat)₃, (Λ – $[Co(en)_3]$) (Δ – Brcamphorsunfonat)₃). Do chúng có độ tan khác nhau, lần lượt tách ra dưới dạng các tinh thể nhỏ. Sau đó dùng phản ứng trao đổi với axit HCl, thu được các đồng phân $[Co(en)_3]^{3+}$.

* *Phương pháp dùng những chất hấp thụ có hoạt tính quang học*. Nhiều hợp chất vô cơ, hữu cơ có đặc tính này, như thạch anh tán nhỏ, xenluloza, tinh bột... chúng sẽ hấp thụ ưu tiên dạng Δ hoặc Λ của cặp enantiomer. Vì vậy muốn tách một dạng nào đó ra khỏi hỗn hợp, người ta cho bột chất hấp thụ vào dung dịch của nó, lắc đều, lọc rồi nghiên cứu hoạt tính quang học của dung dịch ấy.

Bằng phương pháp này, người ta đã tách được các đồng phân *cis* – $K[CoCO_3(en)(NH_3)_2]$..., đặc biệt là các dạng hoạt động quang của những phức chất không điện ly.

Ngoài ra, còn có thể dùng một dụng cụ đơn giản là phân cực kế.

Việc xác định cấu trúc của các đồng phân quang học được tiến hành bằng cách dùng đường cong tán sắc quay. Như chúng ta đã biết, đồng phân quang học làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực sang phải, hoặc sang trái tại các bước sóng khác nhau (hình 3.5). Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ quay quang học vào bước sóng được gọi là đường cong tán sắc quay. Nếu có ảnh gương của đồng phân, sẽ có đường cong ảnh gương. Vì vậy, muốn xác định cấu trúc của một đồng phân, người ta xác định cấu hình đúng của nó, chẳng hạn Δ – $[Co(en)_3]^{3+}$ bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Sau đó dùng đường cong này như là một đường chuẩn để xác định cấu trúc đúng của các phức chất khác bằng sự so sánh các đường cong tán sắc quay của chúng.



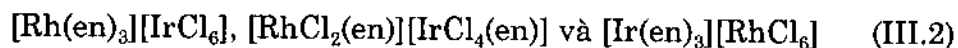
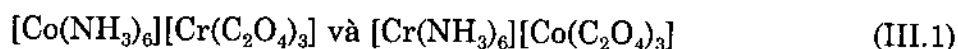
Hình 3.5. Dạng của đường cong tán sắc quay.

III.2.2. ĐỒNG PHÂN CẤU TRÚC

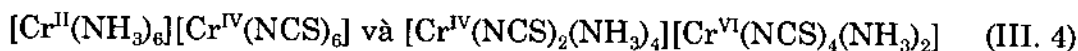
Đồng phân cấu trúc là loại đồng phân trong đó có sự khác nhau về cách sắp xếp các liên kết, dẫn đến tính chất của chúng khác nhau. Loại này gồm có đồng phân phối trí và đồng phân liên kết. (Thật ra, đồng phân cấu trúc chính là đồng phân liên kết).

III.2.2.1. Đồng phân phối trí

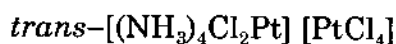
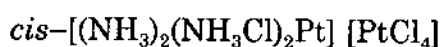
Những hợp chất trong đó có cả cation, anion phức và có hai cách tổ hợp khác nhau, đều có khả năng tạo ra các đồng phân phối trí. Thí dụ:



Cùng một ion trung tâm trong các đồng phân, nhưng có thể có các trạng thái oxi hoá khác nhau:

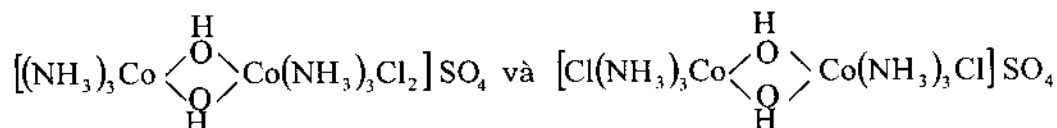


Bên cạnh đồng phân phối trí, loại hợp chất trên còn có thể tạo ra đồng phân hình học, hoặc đồng phân quang học. Chẳng hạn, hợp chất (III.3) còn có thể tồn tại ở dạng *cis* và *trans*:



Còn hợp chất (III.1) tạo ra các đồng phân quang học và có thể tách các ion $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ thành các enantiomer.

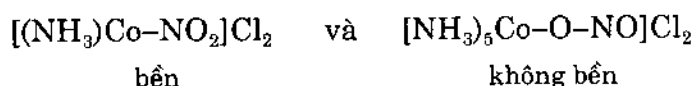
Loại đồng phân này đôi khi còn được gọi là đồng phân vị trí phối trí, do các phối tử trong cầu nội của phức cầu có thể ở các vị trí phối trí khác nhau. Thí dụ:



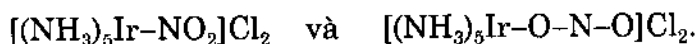
III.2.2.2. Đồng phân liên kết

Loại đồng phân này được tạo ra khi phối tử đơn phối vị là một nhóm nguyên tử, trong đó có hai nguyên tử khác nhau nhưng đều có khả năng hình thành liên kết phối trí. Liên kết giữa nguyên tử trung tâm và phối tử trong đồng phân này được thực hiện qua một nguyên tử, còn trong đồng phân kia qua một nguyên tử khác của phối tử.

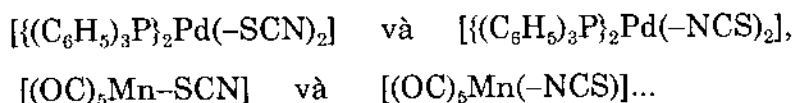
Thí dụ: Trong phức chất $[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, ion NO_2^- có thể liên kết với Co (III) qua nguyên tử N ($\text{Co}-\text{NO}_2$) tạo ra phức nitro, hoặc qua nguyên tử oxi ($\text{Co}-\text{O}-\text{NO}$) cho phức nitrito không bền:



Những đồng phân tương tự đã có thể điều chế được đối với các phức chất của Rh (III), Ir (III), Pt (IV). Chẳng hạn với Ir (III), ta có các đồng phân:



Hoặc ion thioxyanat ($:\text{N}:::\text{C}:\ddot{\text{S}}:^-$), có thể liên kết với M^{n+} qua nguyên tử N ($\text{M}-\text{NCS}$), hoặc qua nguyên tử S ($\text{M}-\text{SCN}$):

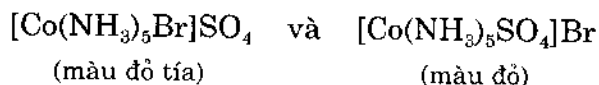


Cả hai dạng liên kết trên đều xảy ra, nhưng trong một phức chất cụ thể, chỉ tạo ra một trong hai dạng liên kết đó. Người ta thấy rằng trong phức chất của các nguyên tố kim loại chuyển tiếp thuộc dãy thứ nhất, liên kết được thực hiện qua nguyên tử N; dãy thứ hai và thứ ba, đặc biệt là các nguyên tố họ Pt, qua nguyên tử S.

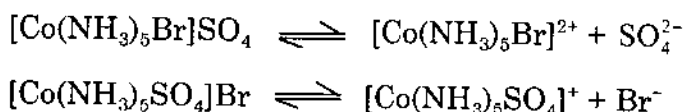
Qua các thí dụ trên chúng ta thấy: để có đồng phân liên kết, hai nguyên tử phối trí của phối tử phải có các cặp electron tự do.

III.2.2.3. Đồng phân ion hoá

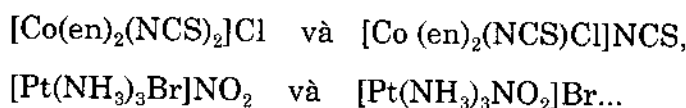
Ngoài hai dạng trên, còn có đồng phân ion hoá. Những đồng phân trong dung dịch phân ly ra những ion khác nhau được gọi là đồng phân ion hoá. Thí dụ:



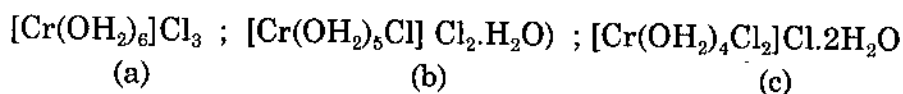
Trong dung dịch, các đồng phân trên phân li ra các ion phức khác nhau và ion SO_4^{2-} , Br^- :



Một vài thí dụ khác về đồng phân ion hoá:

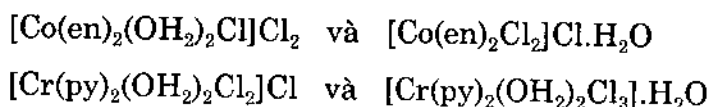


Thuộc loại này còn có những đồng phân được tạo ra bởi sự thay thế các phối tử ở cầu ngoại với các phân tử nước trong cầu nội, tạo thành các phức chất hydrat hoá nên còn gọi là đồng phân hydrat hoá. Thí dụ:



Trong dung dịch nước, (a) có màu tím; (b) và (c) – màu lục. Ngoài ra, do số phân tử H_2O phối trí khác nhau, tính chất lý, hoá học của chúng khác nhau.

Các phức chất với những phối tử hỗn hợp khác cũng có thể tạo ra đồng phân thuộc loại này. Thí dụ:



Tóm lại, thông qua các thí dụ điển hình về các loại đồng phân, một lần nữa chúng ta thấy đồng phân của phức chất kim loại là rất đa dạng và phong phú.

BÀI TẬP CHƯƠNG III

1. Viết tất cả các đồng phân có thể có của:

1. $[\text{RuCl}_2(\text{NH}_3)_4]$ – bát diện .
2. $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ – vuông phẳng.
3. $[\text{CoCl}_3(\text{OH}_2)]$ – tứ diện.
4. $[\text{CoCl}_2.\text{en}(\text{NH}_3)_2]^+$ – bát diện.
5. $[\text{PtCl}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$ – bát diện.

2. Phức chất $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ đã được nhận ra là đồng phân *trans*, nó phản ứng chậm với Ag_2O (rắn) cho $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$. Phức này không phản ứng với etylendiamin (en) để cho phức chất chứa một phối tử en. Hãy cho biết tên và cấu trúc của phức diaqua nói trên.

3. Một phức chất có công thức kinh nghiệm là $\text{PtCl}_2.2\text{NH}_3$ là một chất rắn không tan. Khi nghiền với AgNO_3 thu được dung dịch chứa $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$ và chất rắn là $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_4]$. Hãy cho biết tên và cấu trúc của hợp chất ban đầu.

4. Viết công thức ứng với tên của các phức chất sau đây:

1. *cis*-điclórodiaquaplatin (II)
2. Diammintetrakis(izothioxianato) cromat (III)
3. Tris(etylendiamin) rođi (III).

5. Dùng sơ đồ phản ứng trên hình 3.2, hãy chỉ ra cách phân biệt các đồng phân *cis* và *trans*.

6. Hai đồng phân vuông phẳng của $[\text{PtBrCl}(\text{PR}_3)_2]-\text{PR}_3$ là nhóm trialkylphosphin có phổ NMR của photpho khác nhau. Đồng phân A có một nhóm cộng hưởng ^{31}P gồm những vạch đơn. Đồng phân B có hai vạch cộng hưởng riêng biệt, mỗi cộng hưởng giống cộng hưởng đơn của A. Đồng phân nào là *cis*, đồng phân nào là *trans*?

7. Khi phức vuông phẳng, phối trí 4 $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3]$, ở đó $\text{PPh}_3 = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, phản ứng với Cl_2 cho sản phẩm phối trí 6 là $[\text{IrCl}_3(\text{PPh}_3)_3]$. Những đồng phân nào có thể có đối với sản phẩm trên?

8. Khi dùng anion của axit aminoglixinic $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ (gly⁻), để hoà tan Cr (III) oxit thì cả nguyên tử N và O của gly⁻ đều phối trí và hai đồng phân *mer* và *fac* không mang điện của $[\text{Co}(\text{gly})_3]$ được tạo thành. Hãy phác họa sơ đồ của quá trình trên.

9. Hãy phác họa hai bước tổng hợp *cis* và *trans*-[PtCl₂(NO)(NH₃)] từ chất đầu là [PtCl₄]⁻.
10. Vì sao không có khả năng tổng hợp và tách các đồng phân *cis*- và *trans*-[CuCl₂(NH₃)₄]? Khả năng đó có thể thực hiện được đối với các đồng phân *cis*- và *trans*-[IrCl₂(NH₃)₄]⁺ không?
11. Các phức photphin và arsin tương tự [PtCl₂(NH₃)₂] đã được Jensen điều chế ra năm 1934. Ông đã thông báo rằng mômen lưỡng cực của các đồng phân β bằng 0 (β là tên tượng trưng cho sản phẩm của quá trình tổng hợp, tương tự sản phẩm của các phức ammin). Hãy cho biết cấu trúc của các phức đó.
12. Cho các chất đầu là triphenylphotphin (P(C₆H₅)₃), NH₃ và [PtCl₄]⁻. Hãy dự kiến các con đường có thể thực hiện được để tổng hợp *cis*- và *trans*-[PtCl₂(NH₃)P(C₆H₅)₃].
13. Khi oxi hoá bằng không khí một muối Co (II) cacbonat trong dung dịch nước NH₄Cl, thu được một muối clorua màu hồng với tỉ lệ 4NH₃: Co. Thêm axit HCl vào dung dịch muối này lập tức có một chất khí bay ra và dung dịch từ từ chuyển sang màu tím khi được đun nóng. Làm bay hơi hoàn toàn dung dịch màu tím trên, thu được sản phẩm CoCl₃.4NH₃. Khi hợp chất này được đun nóng trong axit HCl đặc, một muối màu xanh lá cây được tách ra ứng với thành phần phân tích là CoCl₃.4NH₃.HCl.
Viết các phương trình phản ứng của tất cả những chuyển hoá xảy ra sau khi oxi hoá.

Chương IV

CÁC PHẢN ỨNG VÀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG CỦA PHỨC CHẤT KIM LOẠI

Trong các phản ứng của phức chất kim loại thì phản ứng thế và phản ứng oxi hoá khử là quan trọng, chúng thường được nghiên cứu trong dung dịch.

IV.1. PHẢN ỨNG THẾ

Xét về mặt nhiệt động và động học của phản ứng tạo phức thì chúng đều quan trọng, giúp chúng ta hiểu được bản chất của quá trình hình thành phức chất trong dung dịch, đặc biệt là các trạng thái chuyển tiếp (sự tạo thành sản phẩm trung gian, phức chất hoạt động). Tuy vậy, ở đây chúng ta chỉ tập trung chủ yếu vào khía cạnh động học và cơ chế phản ứng của chúng – một trong những vấn đề quan trọng nhất của hoá học vô cơ hiện đại. Mặc dù vậy, việc nghiên cứu một cách có hệ thống động học của các phản ứng tạo phức cũng chỉ được bắt đầu vào những năm đầu thập niên của thế kỷ trước, trong đó nổi bật là các công trình nghiên cứu của Ingold (Anh); Basolo, Pearson, Tobe (Mỹ) và một số nhà hoá học thuộc Viện hàn lâm khoa học Liên Xô trước đây.

Trong chương này, đầu tiên chúng ta trình bày tóm tắt một vài khái niệm, sự phân loại phản ứng thế. Sau đó tập trung chủ yếu nghiên cứu cơ chế phản ứng thế của phức chất nguyên tố *d*.

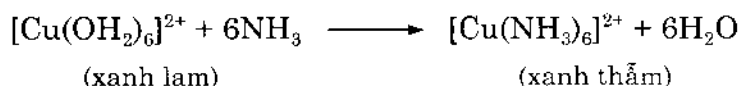
IV.1.1. KHÁI NIỆM, SỰ PHÂN LOẠI

IV.1.1.1. Khái niệm

Trong dung dịch có chứa ion kim loại nào đó, nếu không có mặt các phối tử khác thì các phân tử dung môi sẽ chiếm tất cả các vị trí phối trí của ion kim loại ấy, hình thành phức solvo, hoặc aqua (nếu dung môi là nước). Phức chất được

tạo ra là kết quả của quá trình thay thế các phân tử dung môi đã phối trí bằng các phối tử được đưa vào dung dịch.

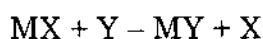
Thí dụ: Ion phức $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ được tạo ra là kết quả của phản ứng:



Các phân tử nước bị thay thế ngay ở nhiệt độ thường. Loại phản ứng này thường được dùng rộng rãi để tổng hợp các phức chất kim loại dựa vào tương tác giữa muối kim loại và tác nhân phối trí trong dung dịch.

Phản ứng trong đó nhóm phối tử vào thay thế phân tử dung môi (hoặc phối tử) phối trí với ion kim loại được gọi là phản ứng thế.

Nhóm phối tử vào thay thế gọi là nhóm xâm nhập (Y), nhóm bị thay thế gọi là nhóm tách (X). Phản ứng thế có dạng tổng quát:



Do các ion kim loại có ái lực mạnh với nước, một số phối tử, nhất là các phối tử hữu cơ không tan (hoặc ít tan) trong nước nên trong nhiều năm gần đây người ta cũng thực hiện phản ứng thế trong những dung dịch không nước để tổng hợp các phức chất kim loại

Trong giáo trình này chúng ta chỉ nghiên cứu phản ứng thế xảy ra trong dung dịch nước.

Như đã biết, đối với các phản ứng axit-bazơ, tính bazơ tương đối của chúng được đánh giá bằng các hằng số cân bằng, nghĩa là có thể dùng các hằng số cân bằng để sắp xếp các bazơ theo thứ tự tăng dần độ mạnh của chúng. Trong việc nghiên cứu động học của phản ứng thế, khái niệm cân bằng bazơ được thay bằng khái niệm động học của "sự ái nhân" (ái lực đối với các trung tâm tích điện dương), hay cường độ ái nhân. Đó là tỉ số của tốc độ tấn công của một bazơ Y đã cho vào phức chất và tốc độ tấn công của một bazơ tiêu chuẩn Y^0 . Cường độ ái nhân (được đánh giá bằng hằng số tốc độ của phản ứng) càng lớn, phản ứng xảy ra với nhóm xâm nhập càng nhanh. Cũng vậy, phản ứng giữa một axit Lewis với nhóm xâm nhập xảy ra càng nhanh, cường độ "ái electron" – ái lực đối với các trung tâm tích điện âm của axit càng lớn.

Như vậy việc chuyển từ nghiên cứu cân bằng sang nghiên cứu động học, được nhấn mạnh bằng nghiên cứu sự đổi chỗ do phản ứng thế ái nhân.

IV.1.1.2. Tốc độ phản ứng. Định luật tốc độ. Bậc phản ứng

Đặc trưng định lượng cho quá trình thế là tốc độ phản ứng. Tốc độ phản ứng được biểu thị bằng biến thiên nồng độ của một trong những chất tham gia hoặc tạo thành trong phản ứng trong một đơn vị thời gian (phút hoặc giây).

Ở một nhiệt độ không đổi, tốc độ của một phản ứng hoá học tỉ lệ thuận với tích nồng độ của các chất tham gia phản ứng với số mũ bằng hệ số tỉ lượng trong phương trình phản ứng. Thí dụ:



Biểu thức định luật tốc độ sẽ là:

$$v = k[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}[\text{NH}_3] \quad ; \quad k - \text{hằng số tốc độ.}$$

Nếu trong biểu thức định luật tốc độ có nhiều số hạng thì phản ứng có thể diễn ra theo nhiều con đường khác nhau. Thí dụ:



Biểu thức định luật tốc độ có dạng:

$$v = [\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}[\text{SCN}^-] (k_1 + k_2[\text{H}^+]^{-1} + k_3[\text{H}^+]^{-2}).$$

nghĩa là phản ứng diễn ra theo ba con đường khác nhau và tùy thuộc vào điều kiện phản ứng mà theo con đường nào.

Trong thực tế, bằng cách nghiên cứu tốc độ phản ứng, người ta có thể suy ra được cơ chế phản ứng, do tốc độ phản ứng phụ thuộc vào cơ chế phản ứng. Tuy nhiên, điều này không phải lúc nào cũng thực hiện được, vì đây là một vấn đề rất khó, nhiều khi cùng một phương trình định luật tốc độ, nhưng lại ứng với các cơ chế khác nhau. Muốn chọn cơ chế thích hợp, cần phải nghiên cứu thực nghiệm một cách đầy đủ, công phu.

Để biểu thị một cách định lượng tốc độ phản ứng, người ta còn dùng khái niệm *chu kỳ bán hủy* (τ) là thời gian cần thiết để cho lượng chất tham gia phản ứng giảm đi một nửa so với lúc đầu.

Thí dụ: Phản ứng $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} + \text{Cl}^-$. Ở 25°C có chu kỳ bán hủy là 113 giờ; nghĩa là nếu hoà tan một lượng a (mol) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ vào nước thì sau 113 giờ, trong dung dịch còn lại $a/2$ (mol) phức chất đó.

Bậc phản ứng được xác định bằng số mũ của nồng độ (hoặc áp suất riêng phần – trường hợp phản ứng diễn ra trong pha khí) của chất phản ứng trong

phương trình định luật tốc độ. Tổng các bậc của một phản ứng được gọi là bậc phản ứng. Theo đó phản ứng (IV.1) là bậc nhất theo phức chất, bậc nhất theo NH_3 ; bậc tổng quát bằng hai.

Bậc phản ứng được xác định bằng thực nghiệm và thường là các số nguyên nhỏ.

IV.1.1.3. Sự phân loại các phản ứng thế

Tuỳ thuộc vào nhóm xâm nhập cho hoặc nhận electron, Ingold đã chia phản ứng thế làm hai loại chủ yếu:

1. Phản ứng thế ái nhân: là phản ứng trong đó một phối tử này được thay thế bằng một phối tử khác. Sự trao đổi các phân tử dung môi đã phối trí là một trường hợp riêng của loại phản ứng này.

2. Phản ứng thế ái electron: xảy ra khi một nguyên tử trung tâm này được thay bằng một nguyên tử trung tâm khác.

Chúng ta nghiên cứu chủ yếu loại thứ nhất: phản ứng thế ái nhân hay phản ứng thế phối tử. Loại này gồm phản ứng thế kết hợp và phản ứng thế phân ly.

Có hai đại lượng chủ yếu liên quan đến sự hoạt hoá trong quá trình thế, đó là:

- Năng lượng cần cho sự cắt đứt liên kết giữa ion kim loại và nhóm bị tách.
- Năng lượng thoát ra khi ion kim loại tạo liên kết với nhóm xâm nhập.

1. Các phản ứng thế kết hợp

Những phản ứng trong đó chất tham gia phản ứng chuyển qua một phức chất hoạt động, có số phối trí tăng thêm một đơn vị trước khi tạo thành sản phẩm được gọi là phản ứng thế kết hợp.

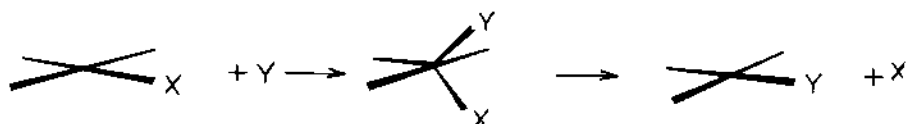
Thực nghiệm cho thấy các phản ứng thế của các phức Pt (II) vuông phẳng là bậc nhất theo phức chất, bậc nhất theo nhóm xâm nhập, bậc tổng quát bằng hai. Hằng số tốc độ của phản ứng thay đổi rất nhiều khi thay đổi các tác nhân ái nhân.

Thí dụ: Hằng số tốc độ của phản ứng giữa $\text{trans-[PtCl}_2(\text{py})_2]$ với các nhóm xâm nhập Y cho $\text{trans-[PtClY(py)}_2]$ thay đổi như sau:

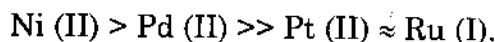
Y	NH_3	Br^-	I^-	thiourea
$k \text{ (mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,107	6,00.

Từ NH_3 đến thioure, hằng số tốc độ tăng khoảng 10^4 lần. Trái lại, các phản ứng trong đó nhóm tách thay đổi từ Cl^- đến I^- , hằng số tốc độ chỉ tăng 3,5 lần!

Thông thường, ảnh hưởng của các nhóm xâm nhập trội hơn ảnh hưởng của các nhóm tách. Độ nhạy của phản ứng với các ái nhân xâm nhập tương phản với sự không nhạy lắm của nó với nhóm tách chỉ ra rằng ái nhân có hệ số lớn hơn sẽ xác định toàn bộ năng lượng hoạt hoá của phản ứng. Điều này chỉ có thể xảy ra ở một phản ứng thế kết hợp. Mặt khác sự khảo sát phản ứng thế của các đồng phân *cis* hoặc *trans* vuông phẳng với việc giữ nguyên vẹn hoá lập thể ban đầu đã thừa nhận phức chất hoạt động của chúng ứng với một lưỡng chóp tam giác:



Rất khó khái quát hoá được tốc độ của các phản ứng thế kết hợp bởi vì phức gốc và ái nhân xâm nhập đều phải được xác định rõ (do ảnh hưởng *trans*). Tuy nhiên, có thể nói, trong các hệ d^8 , với cùng nhóm tách và nhóm xâm nhập như nhau thì phần lớn phức chất của chúng đều tương đối trơ và độ bền giảm theo trật tự:



2. Các phản ứng thế phân ly

Có thể nói, các phản ứng tạo thành phức bát diện của Ni (II) được coi là điển hình cho phản ứng thế của các phức bát diện. Chúng đều có bậc nhất theo $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$, bậc nhất theo nhóm xâm nhập và bậc tổng quát bằng hai. Tuy nhiên, trái với trường hợp phức vuông phẳng, ở đây khi thay đổi nhóm xâm nhập, hằng số tốc độ thay đổi tương đối ít.

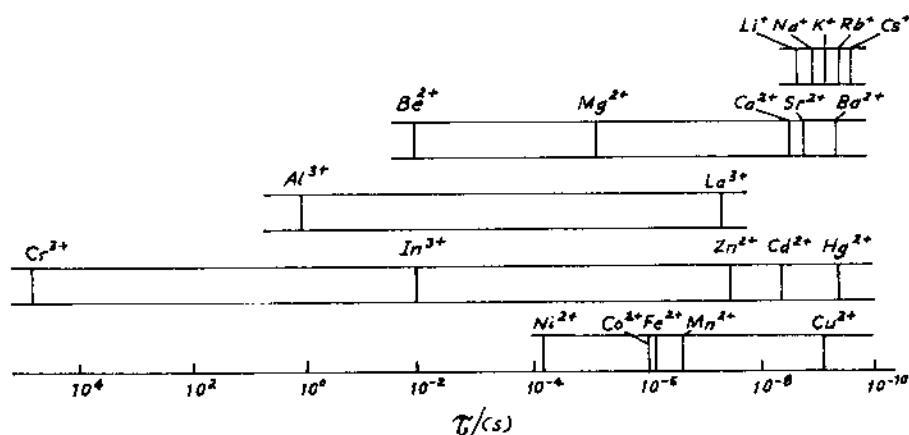
Thí dụ: Hằng số tốc độ của phản ứng tạo thành $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_4\text{SO}_4]$ chỉ lớn hơn của $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_4(\text{phen})]^{2+}$ (phen: 1,10-phenantrolin) 10 lần. Đó là do tương tác tĩnh điện giữa các ion Ni^{2+} và SO_4^{2-} , làm tăng khả năng va chạm lẫn nhau của chúng trong dung dịch.

Yếu tố cơ bản xác định năng lượng hoạt hoá của sự thay thế phối tử trong phức bát diện là việc làm đứt liên kết giữa kim loại và nhóm tách, vai trò của nhóm xâm nhập không quan trọng. Những phản ứng kiểu này được gọi là phản ứng thế phân ly – những phản ứng trong đó phức chất hoạt động có số phối trí thấp hơn phức gốc một đơn vị.

Có thể biểu diễn tiến trình phản ứng theo lược đồ sau:



Trong thực tế, đặc tính phân ly có thể nhận ra được nhờ sự không nhạy của tốc độ phản ứng với sự thay đổi nhóm xâm nhập. Do vậy rất nhiều phản ứng thế của các phức bát diện đường như sự phân ly xảy ra nhiều hơn so với sự kết hợp. Từ đây, độ bền của một hợp chất phối trí bát diện có thể được mô tả mà không cần định rõ nhóm xâm nhập. Chẳng hạn, trong các ion kim loại aqua được chỉ ra trên hình 4.1, các ion có điện tích tương đối thấp, bán kính ion của chúng lớn nên tạo ra các liên kết yếu và rất không bền so với các ion có điện tích cao hơn và bán kính nhỏ hơn. Mối quan hệ này đúng với cơ chế phân ly, nghĩa là trong đó có sự đứt đi một liên kết.



Hình 4.1. Chu kỳ bán trao đổi của các phân tử nước trong các phức hecxaqua.

IV.1.2. CƠ CHẾ PHẢN ỨNG CỦA PHỨC CHẤT NGUYÊN TỐ d

Tập hợp các quá trình cơ bản xảy ra trong một phản ứng hoá học được gọi là cơ chế phản ứng.

Để có thể hiểu được cơ chế phản ứng của phức chất, chúng ta sẽ xem xét một cách chi tiết các chứng cứ lý thuyết và thực nghiệm thường được dùng vào

việc phân tích các con đường mà phản ứng có thể xảy ra. Trên cơ sở đó, chúng ta có thể dễ dàng nhận ra được khả năng nào của phản ứng xảy ra là phù hợp.

Nói chung, trong các phản ứng của hoá học vô cơ, có vai trò quan trọng của sự tác động lẫn nhau giữa cân bằng và động học trong việc xác định kết quả của phản ứng. Tuy vậy, chúng ta cũng cần biết các cơ chế phản ứng trong những trường hợp ở đó vai trò của động học chiếm ưu thế, thông qua việc nghiên cứu cơ chế phản ứng của phức chất nguyên tố *d*.

IV.1.2.1. Sự phân loại các cơ chế

Về mặt động học, có hai loại cơ chế chủ yếu:

1. Cơ chế tỉ lượng: cho biết một loạt nối tiếp các bước cơ bản mà phản ứng xảy ra.

2. Cơ chế riêng biệt: cho biết chi tiết của quá trình hoạt hoá và năng lượng của sự hình thành phức chất hoạt động ở bước xác định tốc độ phản ứng.

Dưới đây sẽ mô tả chi tiết mỗi loại cơ chế.

a. Các cơ chế tỉ lượng

Ở cơ chế này, giai đoạn đầu tiên trong việc phân tích động học của phản ứng là nghiên cứu xem tốc độ phản ứng thay đổi như thế nào theo biến thiên nồng độ các chất phản ứng.

Thí dụ: Thực nghiệm cho thấy, tốc độ phản ứng tạo thành $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_5\text{NH}_3]^{2+}$ từ $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ khi có mặt một lượng dư NH_3 tỉ lệ với nồng độ NH_3 , chứng tỏ phản ứng là bậc nhất theo NH_3 . Do đó, biểu thức định luật tốc độ thực tế có dạng:

$$v = k[\{\text{Ni}(\text{OH}_2)_6\}^{2+}][\text{NH}_3]$$

Trong các phản ứng thế phối tử, có ba kiểu cơ chế tỉ lượng sau đây đã được chấp nhận:

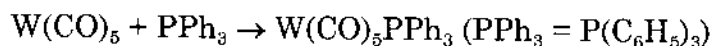
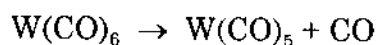
Phân ly D	Trao đổi I	Kết hợp A
(1)	(2)	(3)

Kiểu thứ (1) và thứ (3) là các kiểu cơ chế hai bước trong đó tạo ra một sản phẩm trung gian, sau đó chuyển thành sản phẩm. Hình 4.2 miêu tả sơ lược ba kiểu cơ chế trên bằng một phản ứng tổng quát.

1. Cơ chế phân ly:

Gồm có bước trong đó một sản phẩm trung gian tạo ra, có số phối trí giảm đi một đơn vị do một nhóm tách bị tách khỏi phức gốc.

Thí dụ: Phản ứng thế của hexacacbonylvonfram bởi phối tử photphin xảy ra như sau:

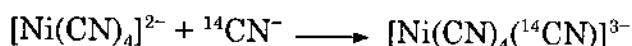


2. Cơ chế kết hợp:

Cũng có bước trong đó tạo thành một sản phẩm trung gian, có số phối trí cao hơn phức gốc một đơn vị, do nhóm tách và nhóm xâm nhập cùng tồn tại trong sản phẩm trung gian một thời gian nào đó (hình 4.2c).

Cơ chế này đúng với nhiều phản ứng của các phức vuông phẳng Pt (II), Pd (II) và Ir (I).

Thí dụ: Sự trao đổi $^{14}\text{CN}^-$ với các phối tử trong phức vuông phẳng $[\text{Ni(CN)}_4]^{2-}$:



Hợp chất trung gian này có thể được tách ra trong những điều kiện nhất định.

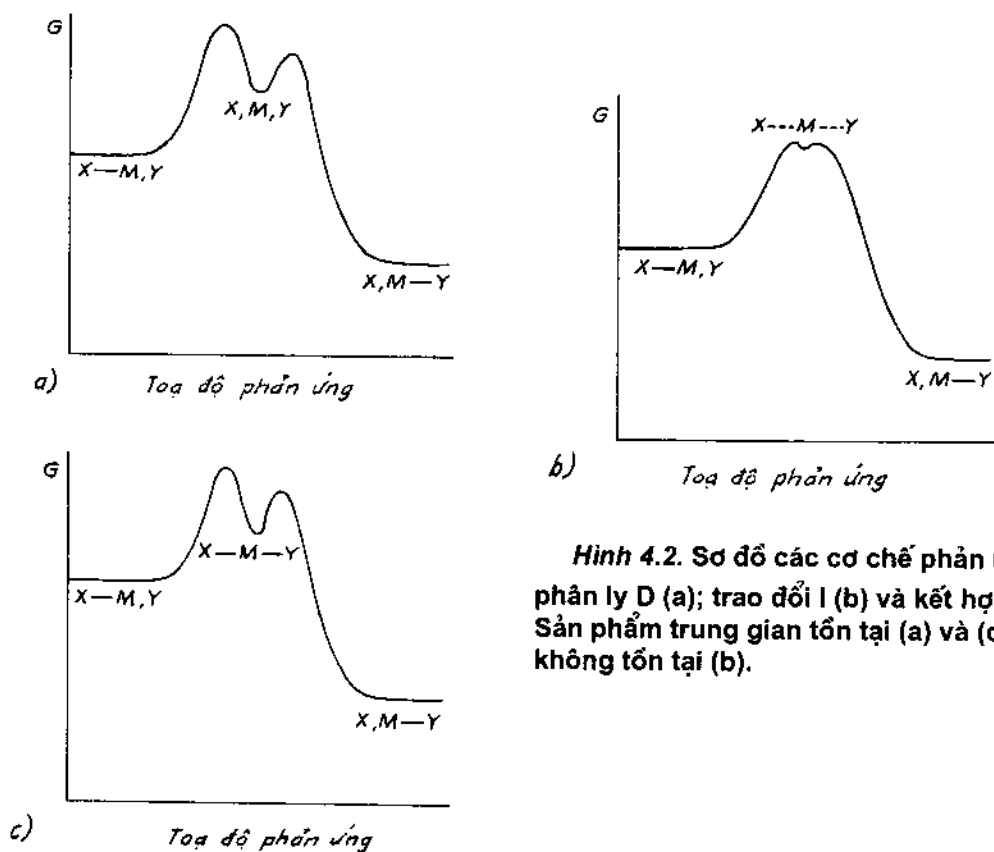
3. Cơ chế trao đổi:

Ở đây nhóm tách và nhóm xâm nhập đổi chỗ cho nhau chỉ thực hiện trong một bước bằng sự tạo ra một phức chất hoạt động chứ không phải một sản phẩm trung gian thực sự (hình 4.2b).

Sự trao đổi này thường xảy ra với các phản ứng của $[\text{Ni(OH}_2)_6]^{2+}$. Sản phẩm trung gian tồn tại (a) và (c); không tồn tại (b).

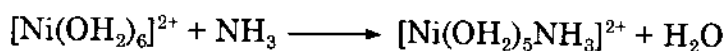
b. Các cơ chế riêng biệt

Chúng ta có thể nhận ra hai kiểu cơ chế riêng biệt – các chi tiết của sự hình thành phức chất hoạt động, đặc biệt khi nói về cơ chế trao đổi là: Nếu do sự hình thành phức chất hoạt động mà hằng số tốc độ phụ thuộc đáng kể vào đặc tính của nhóm xâm nhập Y thì có thể kết luận rằng phức chất hoạt động phải có cả liên kết thực sự của Y. Còn nếu tốc độ phản ứng không phụ thuộc một cách đáng kể vào Y thì được quy định chủ yếu bởi tốc độ tại nơi liên kết giữa kim loại và nhóm tách X có thể bị đứt. Do đó, quá trình hoạt hoá cũng có thể phân ly (d) hoặc kết hợp (a).



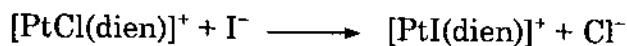
Hình 4.2. Sơ đồ các cơ chế phản ứng: phân ly D (a); trao đổi I (b) và kết hợp A (c). Sản phẩm trung gian tồn tại (a) và (c); không tồn tại (b).

1. **Phản ứng hoạt hoá phân ly (d):** Là phản ứng có tốc độ không nhạy với sự thay đổi nhóm xâm nhập. Loại này gồm một vài thí dụ đặc trưng của phản ứng thế phối tử trong các phức bát diện. Chẳng hạn:



Khi thay NH_3 bằng pyridin, tốc độ phản ứng thay đổi không quá vài phần trăm.

2. **Phản ứng hoạt hoá kết hợp (a):** Là phản ứng có tốc độ khá nhạy với sự thay đổi nhóm xâm nhập. Nhiều thí dụ về các phản ứng thuộc loại này của các phức Pt (II), Pd (II), Au (III) vuông phẳng, như:



Khi thay I^- bằng Br^- hằng số tốc độ thay đổi đáng kể.

Bảng 4.1 tóm tắt quan hệ giữa các cơ chế riêng biệt và các cơ chế tỉ lượng.

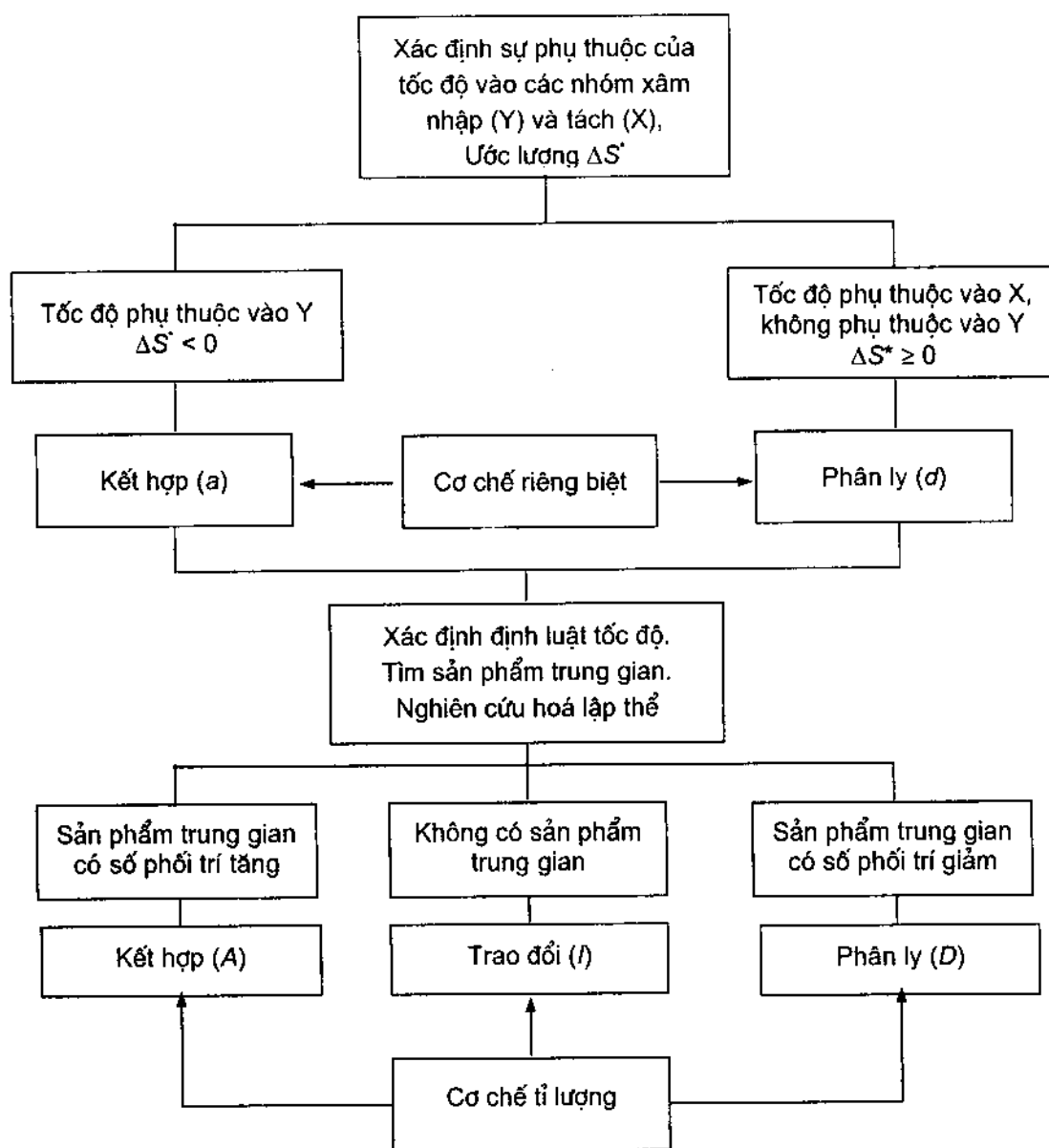
Những điều trình bày ở trên cho thấy các cơ chế hoạt hoá phân ly và hoạt hoá kết hợp giống các cơ chế $\text{S}_{\text{N}}1$ và $\text{S}_{\text{N}}2$ của phản ứng thế ái nhân trong hoá

hữu cơ. Tuy vậy, ở đây *d* và *a* chỉ ra một cách rõ ràng cơ chế riêng biệt của quá trình hoạt hoá.

c. Sự phân tích các cơ chế riêng biệt

Ngay cả khi hợp thức tổng quát của một phản ứng thế đã biết, việc xác định cơ chế của nó thường cũng bắt đầu bằng sự phân tích cơ chế riêng biệt, sau đó mới đến cơ chế tỉ lượng (bảng 4.1).

Bảng 4.1. Quan hệ giữa các cơ chế riêng biệt và các cơ chế tỉ lượng của phản ứng thế phối tử



Người ta thường dùng các ký hiệu đa hợp A , I_a , I_d và D để chỉ hai loại cơ chế trên, nếu đã biết cả hai cơ chế đó. Tuy vậy, rất khó phân biệt từng cơ chế A và I_a , vì thành phần của phức chất hoạt động trong cả hai trường hợp là như nhau, chỉ khác nhau chủ yếu ở chỗ sản phẩm trung gian có tồn tại được trong một thời gian nào đó để phát hiện ra hay không.

Về nguyên tắc, có thể phân tích cơ chế riêng biệt bằng việc khảo sát sự phụ thuộc của hằng số tốc độ vào nhiệt độ, áp suất, hằng số điện môi, độ nhớt của dung môi. Dù sao, khi các điều kiện vật lý thay đổi, sẽ ảnh hưởng đến nhiều nét đặc trưng của phản ứng. Tuy vậy, sự phụ thuộc đó thường lại rất khó giải thích được một cách rõ ràng. Việc nghiên cứu hằng số tốc độ phản ứng bị ảnh hưởng như thế nào do sự thay đổi thành phần, cấu trúc của các chất phản ứng, điều kiện phản ứng thường tỏ ra đơn giản hơn.

1. Sự thay đổi đặc điểm, cấu trúc của chất phản ứng, điều kiện phản ứng

Gồm có:

- Đặc điểm của nhóm xâm nhập (Y) và nhóm tách (X).
- Đặc điểm của các phối tử *cis* hoặc *trans* đối với trung tâm phản ứng.
- Không gian xung quanh trung tâm phản ứng.
- Điện tích của ion phức.
- Đặc tính của dung môi
- Bản chất của ion kim loại.

Rất ít khi các yếu tố trên được nghiên cứu một cách độc lập nhau. Nhưng mỗi yếu tố đó lại giữ vai trò một phần trong việc nhận biết cơ chế riêng biệt. Vì vậy, cần lưu ý rằng, cho dù chỉ một sự thay đổi một trong những đặc điểm trên có dẫn đến một sự đảo lộn nhỏ của tiến trình phản ứng thì cũng phải luôn luôn đề phòng khả năng mà chỉ một sự thay đổi nhỏ đó lại có thể mở ra một con đường phản ứng hoàn toàn mới.

Như đã thấy ở trên (mục IV.1.1.3), nếu tốc độ của phản ứng phụ thuộc vào đặc tính của phối tử xâm nhập (trường hợp Cl^- và Br^-), không phụ thuộc vào đặc tính của phối tử tách thì phản ứng rất có thể xảy ra theo cơ chế riêng biệt kết hợp (a). Ngược lại, nếu tốc độ phản ứng không nhạy với đặc tính của phối tử xâm nhập, nhưng lại nhạy với đặc tính của phối tử tách thì phản ứng xảy ra theo cơ chế riêng biệt phân ly (d).

2. Sự thay đổi các thông số vật lý

a) Nhiệt độ

Nhiệt độ thường được nghiên cứu nhiều nhất. Theo thuyết phức chất hoạt động, có thể biểu diễn sự phụ thuộc của hằng số tốc độ k_v vào nhiệt độ bằng hệ thức:

$$k_v = K \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta G^* / RT} \quad (\text{IV.2a})$$

trong đó: k – hằng số Boltzmann.

h – hằng số Planck.

kT/h – cho biết vận tốc tại đó phức chất hoạt động đạt tới trạng thái chuyển tiếp (theo hướng tạo ra sản phẩm).

K – hệ số chuyển tiếp, biểu thị khả năng của phức chất hoạt động đã hoàn thành trạng thái chuyển tiếp, theo hướng tạo ra sản phẩm.

Điều đáng quan tâm ở đây thường là năng lượng hoạt hoá ΔG^* , được biểu diễn bằng hệ thức quen thuộc:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad (\text{IV.2b})$$

Yếu tố quan trọng thường làm ảnh hưởng đến entropi hoạt hoá là sự thay đổi điện tích xảy ra khi một phức chất hoạt động được tạo thành. Nếu mật độ điện tích của phức chất hoạt động tăng (như trường hợp khi hai ion có điện tích giống nhau tạo nên phức chất hoạt động), các phân tử dung môi sẽ sắp xếp xung quanh tiểu phân phức nhiều hơn, làm cho entropi giảm, entropi hoạt hoá âm ($\Delta S^* < 0$) và hằng số tốc độ k_v giảm. Trường hợp phản ứng dẫn tới điện tích của phức chất hoạt động giảm (khi hai ion mang điện tích trái dấu kết hợp với nhau) sẽ làm tăng sự chuyển động hỗn loạn của các phân tử dung môi làm cho entropi hoạt hoá tăng, hằng số tốc độ k_v tăng. Nếu điều chỉnh được như thế nào đó để cho ΔS^* đạt đến một giá trị rất âm thì cơ chế riêng biệt là kết hợp (a). Trường hợp $\Delta S^* \geq 0$, cơ chế sẽ là phân ly (d).

b) Sự thay đổi áp suất

Ảnh hưởng của áp suất vào tốc độ phản ứng được biểu thị bằng một đại lượng gọi là thể tích hoạt hoá ΔV^* (hiệu thể tích mol của các chất phản ứng đầu và phức chất hoạt động), theo hệ thức:

$$\frac{d \ln k_v}{dp} = \frac{-\Delta V^*}{RT} \quad (IV.3)$$

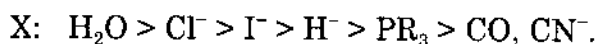
Nói chung, việc nghiên cứu sự thay đổi thể tích bởi phức chất và phối tử xâm nhập do phức chất hoạt động được tạo thành là cách tốt nhất để đi đến cơ chế. Đáng tiếc là thể tích hoạt hoá lại có quan hệ chặt chẽ với mật độ điện tích của phức chất hoạt động. Vì vậy mối quan hệ giữa ΔV^* và sự thay đổi hình học của phức chất do phức chất hoạt động tạo thành chỉ có thể mong đợi ở các phản ứng trong đó điện tích không thay đổi; chẳng hạn, các phản ứng trung hoà, các phản ứng hoạt hoá phân ly, đều dẫn đến kết quả $\Delta V^* > 0$, do một phối tử tách khỏi cầu phối trí ban đầu. Ngược lại, phản ứng hoạt hoá kết hợp (a) sẽ kèm theo $\Delta V^* < 0$ do một phối tử được thêm vào thành phần của phức chất. Mặt khác, phép đo ΔV^* đòi hỏi thiết bị chịu đựng được áp suất cao nên phương pháp này thường ít được thực hiện so với việc xác định ΔS^* như đã nêu ở trên.

IV.1.2.2. Sự thể trong các phức vuông phẳng

Ở các phần trên chúng ta đã thấy: các phức d^8 (Pt (II), Pd (II) và Au (III)) chịu sự thể hoạt hoá kết hợp. Nếu xét ảnh hưởng của nhóm xâm nhập thì tốc độ của các phản ứng thể thay đổi theo trật tự:



Đối với nhóm tách, tốc độ phản ứng thay đổi theo chiều ngược lại:



Như vậy, những nhóm xâm nhập tốt (ái nhân tốt) là những nhóm tách khá tồi.

Trong phần này, chúng ta còn xem xét thêm vai trò của phối tử có mặt trong phức chất, nhưng không liên quan một cách trực tiếp đến sự thay đổi số phối trí. Đó là phối tử *trans* (T). Đồng thời sẽ thấy rõ quan hệ giữa X, Y và T trong quá trình thể.

Chúng ta sẽ vận dụng các kiểu cơ chế đã được phân loại ở trên vào việc mô tả sự thể trong các phức vuông phẳng.

1. Các cơ chế riêng biệt

Các kết quả nghiên cứu thực nghiệm đã kết luận rằng, cơ chế riêng biệt của phản ứng thể trong các phức vuông phẳng là kết hợp (x). Vì ở phức vuông phẳng có hai vị trí *trans* "trống", nhóm thể dễ chiếm vị trí đó trước khi nhóm bị thể tách ra.

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng thế trong phức vuông phẳng, quan trọng là ảnh hưởng *trans*.

a. Ảnh hưởng *trans*

Ảnh hưởng *trans* được I. I. Secniaep – Viện sĩ Viện hàn lâm khoa học và các nhà hoá học thuộc Liên Xô trước đây tìm ra và nghiên cứu một cách có hệ thống khi khảo sát phản ứng thế phối tử của các phức Pt (II) vuông phẳng.

Ảnh hưởng này có tính quy luật nên còn gọi là qui luật ảnh hưởng *trans*. Ban đầu được nghiên cứu trong các phản ứng thế của nhiều phức Pt (II) vuông phẳng, sau đó được mở rộng sang các phức bát diện của Pt (IV), rồi đến các phức chất của một số kim loại khác. Ở các trường hợp sau, tính quy luật thể hiện không rõ. Chúng ta sẽ trình bày một cách chi tiết ảnh hưởng này.

1. Định nghĩa

Các kết quả nghiên cứu cho thấy, trong phức chất vuông phẳng, một số phối tử có khả năng làm cho nhóm ở vị trí *trans* với nó chịu ảnh hưởng lẫn nhau. Ảnh hưởng này có thể làm tăng cường (hoặc cũng có thể làm yếu đi) liên kết giữa ion kim loại với nhóm nằm ở vị trí *trans* ấy.

Những phối tử có khả năng kích thích tính linh động của các nhóm nằm ở vị trí *trans* gọi là các phối tử có ảnh hưởng *trans* (T).

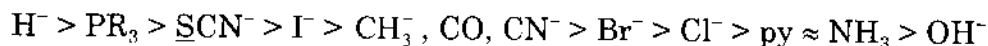
Ảnh hưởng *trans* là hiệu ứng gây nên khi phối tử T là một bazơ σ mạnh, hoặc một axit π mạnh, thúc đẩy một cách đáng kể sự thế của phối tử nằm ở vị trí *trans* với nó. Các dữ kiện trong bảng 4.2 cho thấy điều đó.

Bảng 4.2. Ảnh hưởng của phối tử *trans* trong các phản ứng thay thế Cl^- của *trans* - $[\text{PtCl}(\text{PEt}_3)_2\text{L}]$

L	k_1, s^{-1}	$k_2, (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
CH_3^-	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$
C_6H_5^-	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
Cl^-	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
H^+	$1,8 \cdot 10^{-2}$	4,2
PEt_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	3,8

Cường độ của hiệu ứng *trans* đối với các phản ứng thế của các phức Pt (II) phụ thuộc vào cả hiệu ứng nhận σ , nhận π và theo trật tự sau:

- Khi phối tử T là một bazơ σ:



- Khi phối tử T là một axit π:



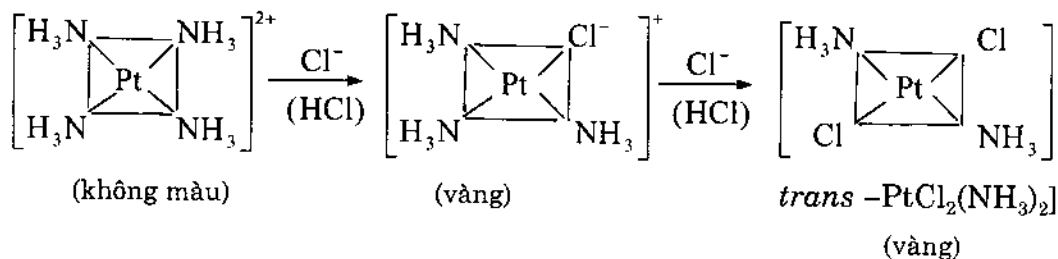
Các dãy trên được phác thảo theo trật tự sự xen phủ tăng dần của các obitan phối tử với obitan 6pσ hoặc 6p_π của Pt, nghĩa là sự phủ càng lớn, ảnh hưởng *trans* càng mạnh.

Có nhiều thí dụ về ảnh hưởng *trans*, chúng ta đưa ra thí dụ tiêu biểu sau đây:

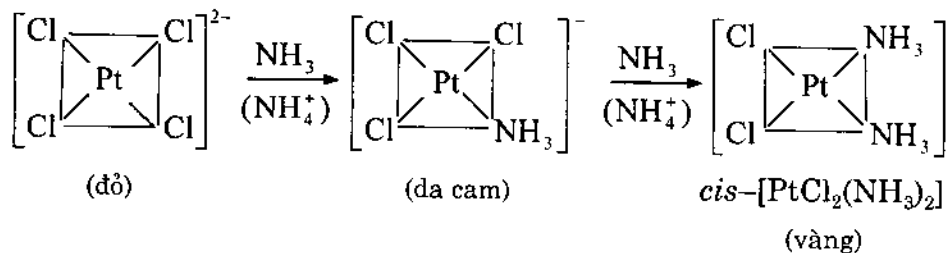
Dùng dãy ảnh hưởng *trans* để tổng hợp các phức *cis* và *trans* - [PtCl₂(NH₃)₂] từ [Pt(NH₃)₄]²⁺ và [PtCl₄]²⁻.

Cách giải: Do ảnh hưởng *trans* của Cl⁻ lớn hơn NH₃, phản ứng thế sẽ xảy ra ưu tiên với phối tử ở vị trí *trans* với Cl⁻.

Nếu xuất phát từ [Pt(NH₃)₄]²⁺ thì đầu tiên cho phức chất này phản ứng với HCl có thể cho sản phẩm [PtCl(NH₃)₃]⁺. Bước thứ hai, cho sản phẩm tiếp tục phản ứng với HCl sẽ dẫn đến sự thế vào vị trí *trans* với Cl⁻, cho *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂]. Có thể tóm tắt tiến trình phản ứng theo lược đồ:



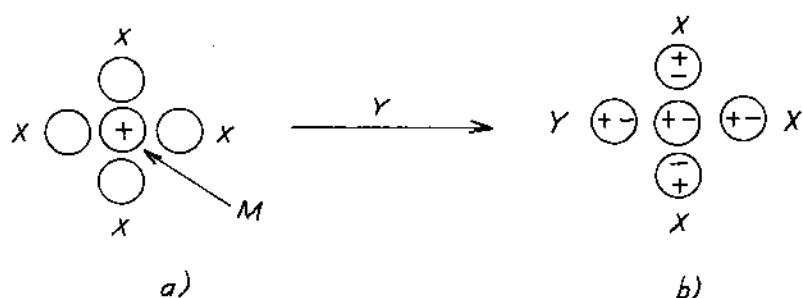
Khi xuất phát từ [PtCl₄]²⁻, phản ứng của phức này với NH₃ có thể cho sản phẩm đầu tiên là [PtCl₃(NH₃)]⁻. Bước tiếp theo, phối tử NH₃ thứ hai sẽ được thay thế cho Cl⁻ ở vị trí *trans* với Cl⁻ còn lại, cho *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] theo lược đồ:



2. Giải thích quy luật ảnh hưởng *trans*

Việc giải thích ảnh hưởng *trans* đã được đặt ra từ lâu, nhưng gặp khó khăn chủ yếu là khi đó chưa có khái niệm về cơ chế của phản ứng thế. Sau khi biết được cơ chế của phản ứng thế trong phức vuông phẳng, nhiều tác giả đã đưa ra các cách giải thích khác nhau, chẳng hạn:

* Grinbe và Necraxop thì dựa vào hiệu ứng phân cực của phối tử và ion kim loại. Có thể minh hoạ cho cách giải thích này bằng sơ đồ sau đây đối với một phức chất tổng quát MX_4 (hình 4.3).



Hình 4.3. Sơ đồ giải thích ảnh hưởng *trans* dựa vào hiệu ứng phân cực.

Ban đầu, ion kim loại M tác dụng lên mỗi phối tử X , gây ra một lưỡng cực cảm ứng trong X ; đồng thời X cũng gây ra trong M một lưỡng cực cảm ứng.

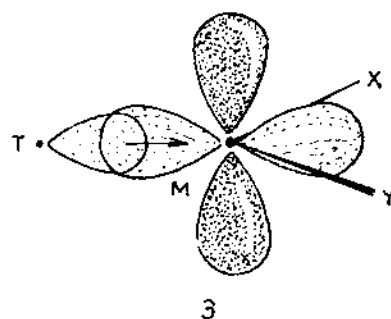
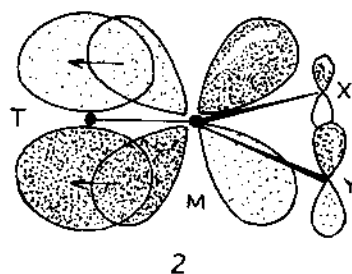
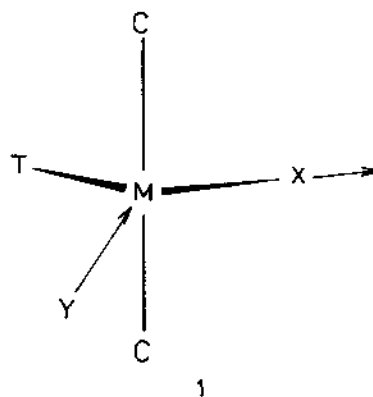
Trong MX_4 các phối tử X phân bố đối xứng nhau nên những mômen lưỡng cực cảm ứng trong M (được gây ra bởi 4 phối tử X) bị triệt tiêu (a).

Khi thay X bằng Y và nếu Y có độ phân cực lớn hơn X thì mômen lưỡng cực cảm ứng trên không bị triệt tiêu (b). Do đó phối tử X nằm ở vị trí *trans*, với Y sẽ bị đẩy mạnh hơn, làm cho liên kết $M-X$ trở nên yếu hơn liên kết $M-Y$, nên X dễ bị tách ra. Trường hợp ngược lại, liên kết $M-X$ sẽ mạnh hơn; nghĩa là X khó bị tách hơn.

*. Xurokin lại cho rằng, những phối tử có ảnh hưởng *trans* lớn là những phối tử có khả năng tạo ra liên kết cộng hoá trị với ion trung tâm. Thí dụ, trường hợp các phức của $Pt(II)$. Nguyên tử $Pt(5d^96s^1)$ ở trạng thái lai hoá ds và do có 2 electron độc thân, có thể hình thành 2 liên kết cộng hoá trị với phối tử, ở đó sự xen phủ của các đám mây electron sẽ tạo ra một góc 90° .

* Theo một số nhà hoá học Anh (Carwell, Chatt, Orgel) thì ảnh hưởng *trans* không phải do phối tử dễ bị thay thế mà là do làm giảm năng lượng hoạt

hoá khi hình thành sản phẩm trung gian có số phối trí 5 (hình 4.2c). Nếu ảnh hưởng của hai phối tử ở vị trí *cis* là bé và nếu các phối tử *trans*, các phối tử xâm nhập và các phối tử tách đều có vai trò như nhau thì sản phẩm trung gian đó là một lưỡng chóp tam giác và là một phức chất hoạt động. Nếu vậy, trong mô hình này có hai vị trí của một loại phối tử (hai phối tử *cis* chiếm các vị trí quanh trục); ba vị trí của ba phối tử kia (X, Y, T) chiếm các vị trí xích đạo. Quá trình đó có thể xảy ra theo sơ đồ ở hình dưới đây. Y sẽ tấn công từ phía trên mặt phẳng của phức gốc và X được tách ra từ phía dưới mặt phẳng ấy (1). Quá trình đó có thể thực hiện được do phối tử T (axit π) đã kéo mật độ electron về phía mình từ obitan d của kim loại, làm giảm bớt mật độ electron ở vùng lân cận của nó với kim loại, tạo điều kiện thuận lợi cho việc tấn công ái nhân vào trung tâm kim loại M (2). Phối tử T còn cho σ mạnh nên phải tham gia tạo liên kết với obitan kim loại cùng với X trong phức vuông phẳng, nhưng phải đạt được phần lớn hơn trong lưỡng chóp tam giác (3). Như vậy, giữa phối tử T và nguyên tử trung tâm M đã hình thành liên kết. Phối tử T vừa nhận electron từ M (hình thành liên kết π cho) lại vừa cho cặp electron của mình cho M tạo thành liên kết σ .



Từ (2) chúng ta thấy obitan d của M có hai phần hướng tương đối trực tiếp đến phối tử xâm nhập Y và phối tử tách X. Khi mật độ electron dịch chuyển từ obitan d về phía T thì liên kết giữa M và X, Y trở nên bền hơn, nghĩa là độ bền của phức chất hoạt động tăng, năng lượng hoạt hoá giảm. Như đã thấy, cách giải thích này chỉ áp dụng cho trường hợp phức vuông phẳng và chỉ xét theo quan điểm động học mà không dựa trên quan điểm nhiệt động học; chưa đề cập đến các phối tử không có obitan π như NH_3 , OH^- , H_2O ... Basolo, Pearson cho rằng

có thể dựa vào sự phân cực hoá để giải thích ảnh hưởng *trans* đối với các phối tử thuộc loại đó.

Cho đến nay cũng chưa có một lý thuyết nào giải thích một cách định lượng, tổng quát cả lý thuyết và thực nghiệm về hiệu ứng *trans*. Các cách giải thích được đưa ra ở trên, tuy có những nhược điểm, nhưng dù sao cũng đã góp phần làm rõ bản chất của hiệu ứng này và cùng thống nhất ở chỗ là độ bền của liên kết giữa M và X, Y.

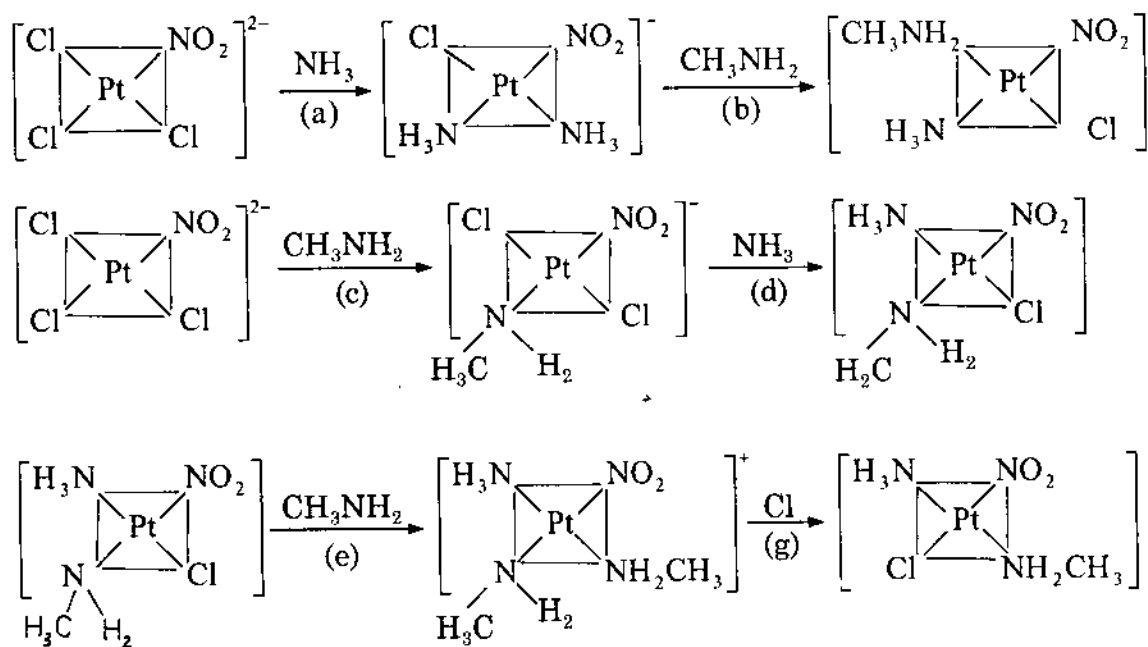
3. Ứng dụng của quy luật ảnh hưởng *trans*

* Sử dụng qui luật ảnh hưởng *trans* có thể giải thích được một vài quy tắc cổ điển như qui tắc Peyron, quy tắc Ieghenxen.

Ở trên chúng ta thấy, khi cho $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ tác dụng với NH_3 (trong môi trường NH_4^+) thu được *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. Hợp chất này do Peyron tìm ra, được gọi là muối Peyron. Vì sản phẩm phản ứng bao giờ cũng cho dạng *cis* nên người ta gọi là quy tắc Peyron. Ngược lại, cho $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ phản ứng với Cl^- , Ieghenxen thu được *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, bao giờ cũng thu được dạng *trans*, được gọi là quy tắc Ieghenxen.

* Dựa vào quy luật này có thể tổng hợp được phức mới.

Thí dụ: Có thể tổng hợp 3 đồng phân của phức $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)(\text{NH}_3\text{NO}_2)\text{Cl}]$ theo sơ đồ phản ứng sau:



Tuy nhiên, sơ đồ phản ứng trên không hoàn toàn cho phép dự đoán chính xác hướng đi của phản ứng. Bởi vì ở đây ngoài ảnh hưởng *trans*, còn phải chú ý đến độ bền của các liên kết khác nhau giữa Pt và phối tử. Vì vậy trong các sơ đồ trên thì:

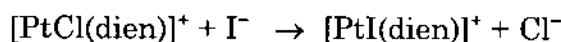
– Ở các giai đoạn (a), (c), (e) có thể giải thích bằng ảnh hưởng *trans* ($\text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3 \sim \text{CH}_3\text{NH}_2$).

– Ở các giai đoạn (b), (d), (g) phải giải thích bằng sự thay thế tương đối dễ dàng của nguyên tử clo.

Ngoài ra dựa vào quy luật ảnh hưởng *trans* có thể giải thích được sự khác nhau về tính chất của các đồng phân hình học.

b. Ảnh hưởng của nhóm xâm nhập

Chúng ta xét phản ứng thế:



Phương trình tốc độ của phản ứng có dạng:

$$v = (k_1 + k_2[\text{I}^-])[\text{PtCl}(\text{dien})] \quad (\text{IV.4a})$$

trong đó: k_1, k_2 là các hằng số tốc độ bậc nhất và bậc hai tương ứng.

Thực nghiệm cho thấy phản ứng thế trong trường hợp có mặt một lượng dư các ion I^- thì phương trình tốc độ có dạng giả bậc nhất, với hằng số tốc độ thực là:

$$k_{\text{TN}} = k_1 + k_2 [\text{I}^-] \quad (\text{IV.4b})$$

Nếu biểu diễn hằng số tốc độ k_{TN} theo nồng độ ion $[\text{I}^-]$ thì độ dốc của đường thẳng cho k_2 , phần bị chắn cho k_1 .

Các hệ thức (IV.4a; IV.4b) cho thấy phản ứng xảy ra theo hai con đường. Trước hết, ta xét con đường dẫn đến phương trình động học bậc hai. Muốn vậy chúng ta biểu thị phản ứng của nhóm xâm nhập Y (ở phản ứng trên là I^-) theo các số hạng của tham số ái nhân n_{Pt} .

$$n_{\text{Pt}}(\text{Y}) = \log \frac{k_2(\text{Y})}{k_2^0} \quad (\text{IV.5a})$$

$$\text{hay } \log k_2(\text{Y}) = n_{\text{Pt}}(\text{Y}) + \log k_2^0 \quad (\text{IV.5b})$$

ở đó: $k_2(\text{Y})$ là hằng số tốc độ bậc hai của phản ứng:



k_2^0 – hằng số tốc độ của phản ứng tương tự với một bazơ chuẩn là metanol.

Một vài giá trị của n_{Pt} được ghi trong bảng 4.3. Qua bảng 4.3, chúng ta thấy có hai nét nổi bật:

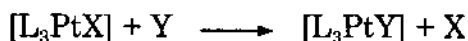
1. Mặc dù các nhóm xâm nhập đều rất đơn giản, nhưng các hằng số tốc độ cũng chênh lệch nhau đáng kể (nhiều nhất gần 9 lần).

2. Cường độ ái nhân của các nhóm xâm nhập đối với Pt làm xuất hiện sự tương quan với tính bazơ yếu Lewis, như vậy $I^- > Cl^-$; $S > O$ và $P(C_6H_5)_3 > NH_3$.

Bảng 4.3. Các giá trị n_{Pt} của một số ái nhân

Ái nhân	Nguyên tử cho	n_{Pt}
Cl^-	Cl	3,04
C_6H_5SH	S	4,15
CN^-	C	7,00
$(C_6H_5)_3P$	P	8,79
CH_3OH	O	0
I^-	I	5,42
NH_3	N	3,06

Ngoài ra, ta còn thấy các tác nhân ái nhân của các nhóm xâm nhập nằm gần như cùng trật tự với dãy các phức Pt khác nhau. Tuy vậy, cũng có một vài sự thay đổi, và với một phản ứng bất kỳ có dạng:

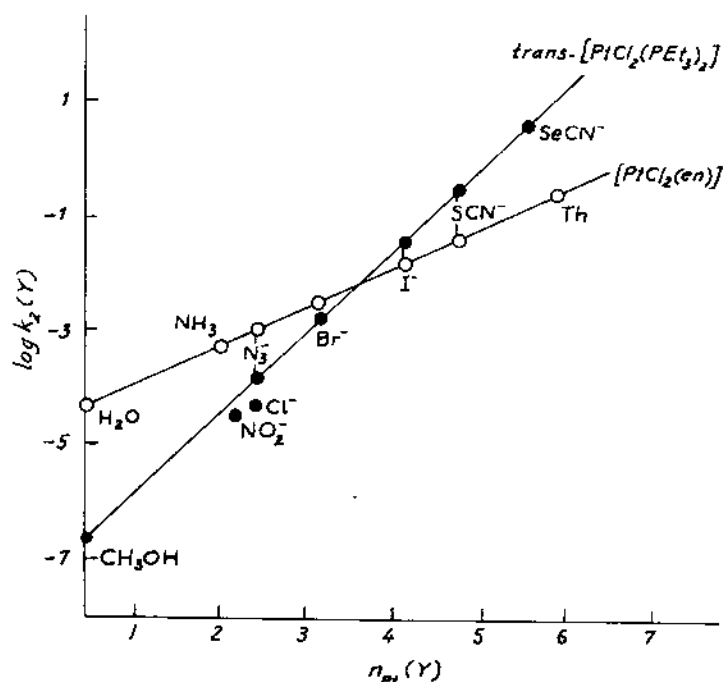


thay cho phương trình (IV.5b), chúng ta có thể viết:

$$\log k_2(Y) = Sn_{Pt}(Y) + C \quad (IV.6)$$

S là số đo độ nhạy của hằng số tốc độ với tham số ái nhân, được gọi là hệ số phân biệt ái nhân (nucleophilic discrimination factor).

Hình 4.4 cho thấy đồ thị biểu diễn $\log k_2(Y)$ theo n_{Pt} của các phản ứng giữa Y với $trans-[PtCl_2(PEt_3)_2]$ là một đường thẳng dốc hơn so với đồ thị của các phản ứng với $trans-[PtCl_2(en)]$. Vì vậy phản ứng trước có S lớn hơn. Nói cách khác, tốc độ của phản ứng đó rất nhạy với sự thay đổi tác nhân ái nhân.



Hình 4.4. Đồ thị $\log k_2(Y) - n_{Pt}$ đối với một số phối tử. Độ dốc của nó là thước đo khả năng phản ứng của phức chất với độ ái nhân của nhóm xâm nhập.

Một vài giá trị của S cũng được ghi trong bảng 4.4. Chúng ta thấy S gần với 1 trong tất cả các trường hợp, nghĩa là tất cả các phức này đều khá nhạy với n_{Pt} , chứng tỏ các phản ứng đó xảy ra theo cơ chế riêng biệt kết hợp. Nét đặc trưng khác đáng lưu ý nữa là các giá trị của S lớn hơn đã được tìm thấy ở các phức Pt với các phối tử bazơ yếu hơn (softer base ligands).

Bảng 4.4. Các hệ số sai biệt ái nhân

Phức chất	S
$[PtCl_2(PEt_3)_2]$	1,43
$[PtCl_2(py)_2]$	1,00
$[PtCl_2(en)]$	0,64
$[PtCl(dien)]^+$	0,65

Tóm lại, những điều được trình bày ở trên: sự tương quan giữa độ mạnh của hiệu ứng *trans* với cường độ ái nhân của nhóm xâm nhập và độ bền của nhóm tách đã cho chúng ta một bằng chứng rõ ràng về hình dạng của phức chất hoạt động liên quan đến cơ chế phản ứng hoạt hoá kết hợp.

c. Các ảnh hưởng khác

1. Ảnh hưởng không gian

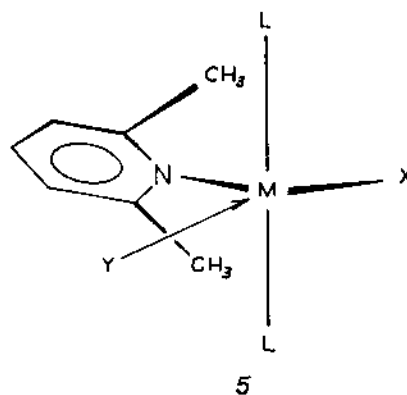
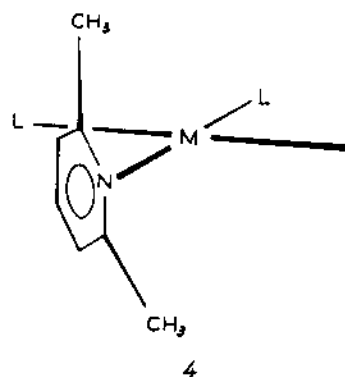
Không gian xung quanh trung tâm phản ứng thường cản trở các phản ứng hoạt hoá, kết hợp và tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng hoạt hoá phân ly.

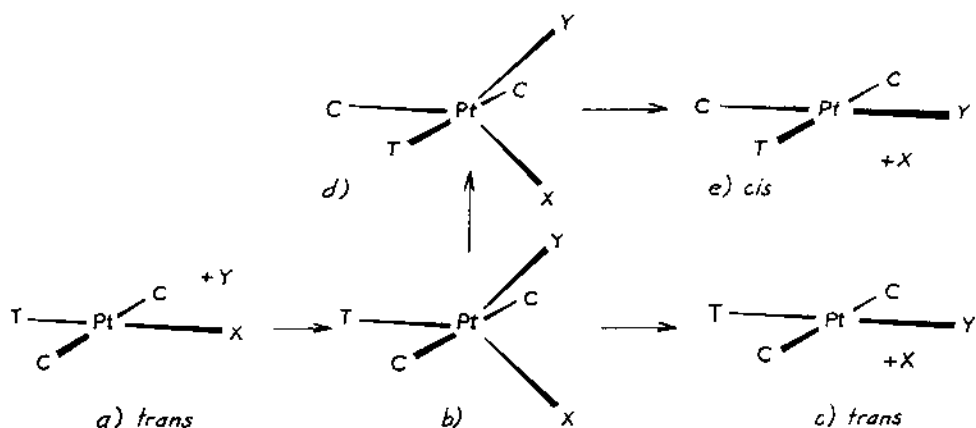
Những phối tử chứa các nhóm cồng kềnh có thể gây cản trở cho việc đến gần của các ái nhân tấn công. Trái lại, sự giảm số phối trí trong các phản ứng hoạt hoá phân ly có thể làm giảm án ngữ không gian trong phức chất hoạt động. Các hằng số tốc độ của sự thủy phân các phức chất *cis*-[PtClL(PEt₃)₂] (Cl⁻ được thay thế bằng phân tử H₂O) ở 25°C sau đây minh hoạ cho điều đó.

L:	pyridin	2-metylpyridin	2,6-đimetylpyridin
$k(s^{-1})$	8.10^{-1}	2.10^{-4}	1.10^{-6}

Các nhóm *ortho*-CH₃ của các phối tử aryl đã làm cản trở các vị trí ở phía trên hoặc dưới mặt phẳng của hai phức sau, gây khó khăn cho sự tấn công của phân tử H₂O (4), nên hằng số tốc độ của chúng giảm dần. Nếu phối tử là *trans* đối với Cl⁻ thì ảnh hưởng này sẽ nhỏ hơn. Bởi vì nếu phối tử aryl nằm trong mặt phẳng tam giác thì các nhóm CH₃ sẽ ở xa nhóm xâm nhập và nhóm tách trong phức chất hoạt động lưỡng chóp tam giác (5) ít bị ảnh hưởng.

Xét về mặt hoá lập thể thì việc hiểu biết một cách sâu sắc hơn về bản chất của phức chất hoạt động được tạo thành từ thực nghiệm là sự thể của một phức vuông phẳng phải bảo toàn được đối xứng ban đầu. Đó là một phức *cis* phải cho một sản phẩm phức *cis* và một phức *trans* phải cho một sản phẩm phức *trans*. Điều này được giải thích một cách dễ dàng khi chấp nhận phức chất hoạt động gần như là một lưỡng chóp tam giác (1), cùng với các nhóm xâm nhập (Y), tách (X) và *trans* (T) trong mặt phẳng tam giác. Hướng không gian của phản ứng được chỉ ra trên hình 4.5. Chúng ta có thể coi rằng một phối tử *cis* chỉ trao đổi các vị trí với phối tử T trong mặt phẳng tam giác nếu sản phẩm trung gian tồn tại đủ lâu để tự biến đổi không gian, nghĩa là nó phải là một hợp chất trung gian kết hợp (A).





Hình 4.5. Sự biến đổi hoá lập thể của phản ứng thế trong một phức chất vuông phẳng.

Tiến trình phản ứng được duy trì từ (a) đến (c). Tuy nhiên, nếu sản phẩm trung gian (b) tồn tại đủ lâu, nó có thể tự biến đổi sang (d) dẫn đến đồng phân (e).

2. Ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất

Bảng 4.5 ghi các giá trị entanpi, entropi thể tích hoạt hoá đối với các phản ứng của các phức Pt (II), Au (III). Cả hai hướng va chạm đều có các trị số entropi và thể tích hoạt hoá rất âm. Cách giải thích đơn giản nhất là phối tử xâm nhập đã sát nhập vào phức chất hoạt động mà không giải phóng nhóm tách, nghĩa là ta có thể kết luận rằng cơ chế riêng biệt là kết hợp.

2. Các cơ chế tỉ lệ

Với một phản ứng thế tổng quát kiểu:



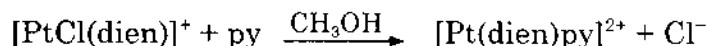
phương trình tốc độ có dạng:

$$v = (k_1 + k_2[\text{Y}])[\text{PtL}_4] \quad (\text{IV.7})$$

Theo (IV.7), có hai con đường của phản ứng, vì vậy ở đây chúng ta cần làm rõ xem có tiến trình bậc nhất, tức là có thừa nhận hằng số tốc độ k_1 trong phương trình trên hay không. Sau đó xét xem có tạo ra sản phẩm trung gian hay không?

1. Hằng số tốc độ k_1

Để minh chứng cho sự có mặt của k_1 , chúng ta lấy phản ứng thế Cl^- bởi py của $[\text{PtCl}(\text{dien})]^+$ trong dung môi metanol làm thí dụ:



Phương trình tốc độ của phản ứng như sau:

$$v = (k_1 + k_2[\text{py}])[\text{PtCl}(\text{dien})]^+, \quad (\text{IV.8})$$

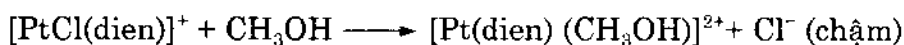
hay:
$$v = k_1[\text{PtCl}(\text{dien})]^+ + k_2[\text{PtCl}(\text{dien})]^+ [\text{py}] \quad (\text{IV.9})$$

(1)
(2)

Phương trình (IV.9) có hai số hạng:

* Số hạng thứ (1) phản ánh quá trình gồm hai bước:

Ion Cl^- được thay thế bằng phân tử dung môi CH_3OH :



Bước này chậm, quyết định tốc độ của quá trình.

Sự thế phân tử dung môi CH_3OH bằng py, xảy ra tương đối nhanh:



* Số hạng thứ (2) ứng với phản ứng thực của Y.

Sự tương quan của các tốc độ phản ứng với các tham số ái nhân của các phân tử dung môi là bằng chứng cho cơ chế hai bước nói trên. Đồng thời cũng thể hiện một cách rõ ràng rằng các phản ứng của các nhóm xâm nhập với các phức solvo là nhanh so với bước trong đó một phân tử dung môi đổi cho một phối tử.

Bảng 4.5. Các tham số hoạt hoá của sự thế trong các phức vuông phẳng (trong dung môi metanol)

Phản ứng	k_1			k_2		
	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta V^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta V^\ddagger$
<i>trans</i> - $[\text{PtCl}(\text{NO}_2)(\text{py})_2] + \text{py}$				50	-100	-38
<i>trans</i> - $[\text{PtBr}(\text{Mes})(\text{PEt}_3)_2]^+ + \text{SC}(\text{NH}_2)_2$	71	-84	-46	46	-138	-54
<i>cis</i> - $[\text{PtBr}(\text{Mes})(\text{PEt}_3)_2] + \text{I}^-$	84	-59	-67	63	-121	-63
<i>cis</i> - $[\text{PtBr}(\text{Mes})(\text{PEt}_3)_2] + \text{SC}(\text{NH}_2)_2$	79	-71	-71	59	-121	-54
$[\text{AuCl}(\text{dien})]^{2+} + \text{Br}^-$				54	-17	

* Mes = 2,4,6-trimetylphenyl.

Entanpi: kJ.mol^{-1} , entropi: $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; thể tích: $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$.

Các dữ kiện trong bảng 4.5 cho thấy rõ sự giống nhau của các con đường dẫn đến các hằng số tốc độ k_1 , k_2 . Như đã thấy, các trị số của entropi hoạt hoá, thể tích hoạt hoá đều rất âm.

2. Các sản phẩm trung gian kết hợp

Hình 4.2b và 4.2c cho chúng ta thấy rõ sự khác nhau về độ giảm năng lượng tự do Gibbs. Sự giảm mạnh năng lượng Gibbs (hình 4.2c) chứng tỏ sản phẩm trung gian phải là hợp chất hoá học có thể phát hiện ra được, điều đó chứng minh cho sự phân loại A là đúng hơn I_a . Thật vậy, có ba bằng chứng sau đây đã được xem xét:

Một là sự tách sản phẩm trung gian trong một phản ứng liên quan khác, hoặc dưới những điều kiện khác nhau.

Thí dụ: Trong các phản ứng thế của các phức amin Pt (II) vuông phẳng thì phức Pt (II) lưỡng chóp tam giác đầu tiên tổng hợp được là $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$, ở đó Pt (II) có số phối trí 5 có lẽ là hợp lý. Trên thực tế thì ion phức $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ cũng đã tìm thấy ở dạng tinh thể. Đó là bằng chứng rõ ràng về sự xuất hiện của nó khi cho ion $^{14}\text{CN}^-$ trao đổi với ion tetraxyanonikelat (II) vuông phẳng (xem mục IV.1).

Dấu hiệu thứ hai có thể có về sự có mặt một sản phẩm trung gian là việc quan sát sự thay đổi hoá lập thể của nó, nghĩa là sản phẩm đó tồn tại trong một thời gian nào đó để có thể sắp xếp lại cấu trúc hình học (hình 4.5). Sự đồng phân hoá *cis-trans* đã được nghiên cứu trong các phản ứng thế của các phức Pt (II) photphin vuông phẳng ngược hẳn với việc bảo toàn nguyên vẹn cấu hình ban đầu quan sát được, nói lên rằng lưỡng chóp tam giác tồn tại đủ lâu để cho sự trao đổi giữa các vị trí của phối tử quanh trục và đường xích đạo xảy ra.

Ngoài ra, sự phát hiện bằng quang phổ trực tiếp về sản phẩm trung gian có thể thực hiện được nếu như các dữ liệu được tích lũy đầy đủ. Phương pháp này cũng đòi hỏi một sản phẩm trung gian đặc biệt ổn định với các đặc tính quang phổ và chưa kịp tạo ra các phức Pt (II).

IV.1.2.3. Sự thế trong các phức bát diện

1. Cơ chế phản ứng

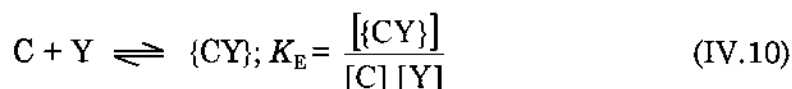
Hiện nay người ta đã nghiên cứu sự thế của một số lớn phức chất bát diện. Từ việc tính toán lý thuyết và kết quả nghiên cứu thực nghiệm, người ta thấy rằng cơ chế của phản ứng thế loại này thường là phân ly (vì 6 phối tử để lại rất ít vị trí xung quanh nguyên tử trung tâm). Tuy vậy, cơ chế trao đổi (hay cơ chế

chuyển chỗ) cũng đang là một vấn đề trung tâm bàn luận về phản ứng thế trong phức bát diện. Sự phân tích các định luật tốc độ đối với các phản ứng xảy ra theo cơ chế trao đổi cho phép chúng ta biết được các điều kiện cụ thể để phân biệt các phản ứng trao đổi với các phản ứng phân ly.

a. Định luật tốc độ

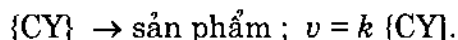
1. Cơ chế *Eigen - Wilkins*

Định luật tốc độ của một phản ứng thế trong phức bát diện theo cơ chế trao đổi thường đúng với cơ chế *Eigen-Wilkins*. Theo cơ chế này, bước đầu tiên, một phức chất "ngoại cầu" (enconter) gồm phức C, nhóm xâm nhập Y được tạo thành, cùng khuếch tán, sau đó mới sắp xếp lại thành sản phẩm. Cơ chế này có thể được áp dụng cho tất cả các phản ứng lưỡng phân tử xảy ra trong dung dịch với tốc độ bé hơn sự khuếch tán. Chúng cũng có thể tách ra ở các tốc độ tới hạn của sự khuếch tán và cân bằng được thiết lập:



Trong các dung môi thông thường, chu kỳ bán hủy của phức ngoại cầu chỉ gần 1 ns. Sự hình thành một phức chất ngoại cầu có thể được xem như một cân bằng tạm thời và tồn tại khoảng hơn vài ns (trường hợp đặc biệt nếu Y là dung môi thì cân bằng tạo phức ngoại cầu được bão hoà và phức chất luôn được bao bọc bởi các phân tử dung môi).

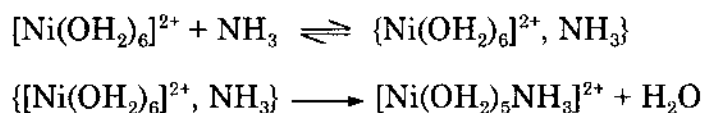
Bước thứ hai là xác định tốc độ phản ứng của phức ngoại cầu tạo thành sản phẩm:



Khi phương trình cân bằng đã thỏa mãn bởi nồng độ $\{CY\}$, biểu thức định luật tốc độ phản ứng được tìm thấy dưới dạng tổng quát như sau:

$$v = \frac{k \cdot K_E [C][Y]}{1 + K_E [Y]} \quad (IV.11)$$

Thí dụ: Phản ứng:



Biểu thức định luật tốc độ được viết như sau:

$$v = \frac{k.K_E[Ni(OH_2)_6^{2+}][NH_3]}{1 + K_E[NH_3]}$$

Có thể tiến hành các thí nghiệm trên phạm vi nồng độ rộng để thử nghiệm định luật tốc độ một cách chặt chẽ hơn. Nhưng điều đó chỉ thực hiện được trong một vài trường hợp. Ở các nồng độ của nhóm xâm nhập thấp đến mức $K_E[Y] \ll 1$, phương trình định luật tốc độ có dạng bậc hai:

$$v = k_{TN}[C][Y] \quad ; \quad k_{TN} = k.K_E$$

Khi đo được k_{TN} và K_E ước tính theo hệ thức (IV.12) dưới đây, hằng số tốc độ k có thể tính được ($k = k_{TN}/K_E$). Các kết quả tính được của phản ứng giữa phức hexaaqua Ni (II) với các tác nhân ái nhân khác nhau được chỉ ra trong bảng 4.6.

Trường hợp đặc biệt Y là dung môi và cân bằng ngoại cầu được bão hoà thì $k_{TN} = k$. Do đó, các phản ứng với dung môi có thể được so sánh một cách trực tiếp với các phản ứng với những phối tử xâm nhập khác mà không cần đánh giá trị số K_E .

Bảng 4.6. Sự tạo thành phức chất giữa ion $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ với một số phối tử khác nhau

Phối tử	$k_{TN}(M^{-1}s^{-1})$	$K_E(M^{-1})$	$k_{TN}/K_E(s^{-1})$
$CH_3CO_2^-$	1.10^5	3	3.10^4
F^-	8.10^3	1	8.10^3
HF	3.10^3	0,15	2.10^4
H_2O^+			3.10^3
NH_3	5.10^3	0,15	3.10^4
$(NH_2(CH_2)_2NH_3)^+$	4.10^2	0,02	2.10^3
SCN^-	6.10^3	1	6.10^3

(*) Dung môi luôn luôn ở ngoại cầu cùng với ion phức nên K_E không xác định được và tất cả các tốc độ vẫn là bậc nhất.

2. Phương trình Fouss - Eigen

Hằng số cân bằng của phức ngoại cầu (K_E) có thể được đánh giá lý thuyết bằng cách dùng một phương trình đơn giản do R. M Fouss–Đại học Tổng hợp Yale và M. Eigen – Đại học Tổng hợp Göttingen đưa ra một cách độc lập nhau. Cả hai tác

giả đều cố gắng đưa kích thước và điện tích của tiểu phân tương tác vào tính toán. Họ cho rằng các tiểu phân có kích thước lớn hơn và có điện tích trái dấu sẽ gặp nhau một cách thường xuyên hơn so với các tiểu phân có kích thước nhỏ hơn và có điện tích tương tự. Fouss đã áp dụng sự gần đúng trên cơ sở của nhiệt động học thống kê, còn Eigen thì dựa trên cơ sở động học. Kết quả của họ được gọi là phương trình Fouss – Eigen có dạng:

$$K_E = \frac{4\pi}{3} a^3 \cdot N_A \cdot e^{-V/RT} \quad (IV.12)$$

trong đó: a – khoảng cách gần nhất giữa các tiểu phân; V – thế năng tĩnh điện tại khoảng cách đó; N_A – số Avôgađrô.

b. Cơ chế phản ứng

b1. Cơ chế riêng biệt

Như trên đã nói, nhiều công trình nghiên cứu các phản ứng thế trong phức bát diện đã xác nhận rằng cơ chế là hoạt hoá phân ly. Tuy vậy, nó cũng có thể mang một số đặc tính hoạt hoá kết hợp rõ rệt trong trường hợp các ion trung tâm có kích thước lớn (các nguyên tố dãy thứ hai và thứ ba); hoặc trong trường hợp khi số electron d ở ion kim loại còn ít (các nguyên tố đầu dãy), để lại nhiều chỗ trống; hoặc khi mật độ electron π^* thấp thuận lợi cho sự tấn công ái nhân và do đó thuận lợi cho phản ứng hoạt hoá kết hợp.

1. Sự hoạt hoá phân ly

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến cơ chế hoạt hoá phân ly. Đó là:

a. Ảnh hưởng của nhóm tách

Trong các phản ứng hoạt hoá phân ly, ảnh hưởng đáng kể của nhóm tách X thể hiện khi năng lượng hoạt hoá của chúng được xác định bởi sự cắt đứt liên kết $M-X$ xảy ra không thuận lợi. X chỉ có thể tách ra do một sự biến đổi nào đó, như trong phản ứng:



Người ta đã tìm được mối quan hệ tuyến tính giữa logarit của hằng số tốc độ (chúng ta sẽ trình bày biểu thức định luật tốc độ của phản ứng trên ở phần sau) và hằng số cân bằng của phản ứng theo hệ thức:

$$\ln k_v = \ln K + C. \quad (IV.14)$$

và được minh hoạ trên hình 4.6.

Khi hai logarit của hai hằng số trên tương ứng với sự thay đổi năng lượng tự do Gibbs ($\ln k_v$ tương ứng với năng lượng hoạt hoá Gibbs; $\ln K$ tương ứng với năng lượng Gibbs tiêu chuẩn của phản ứng) thì quan hệ trên được gọi là *mối quan hệ năng lượng tự do tuyến tính*.

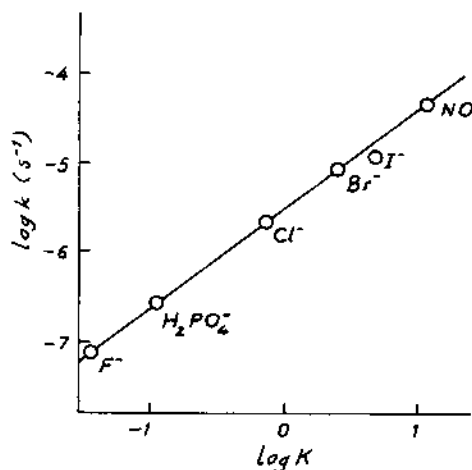
Trong trường hợp tổng quát, có dạng:

$$\Delta G^* = a \Delta G^\circ + b \quad (\text{IV.15})$$

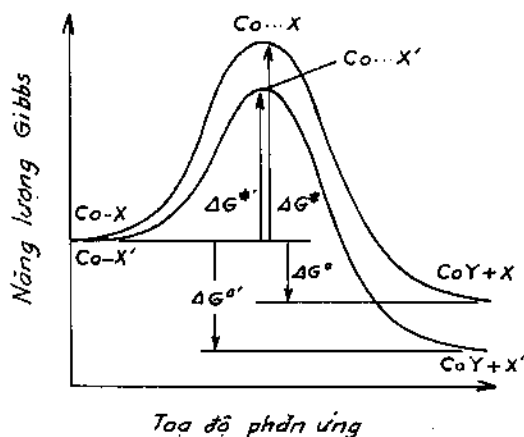
a, b là các hằng số.

Trường hợp đặc biệt với các phản ứng được mô tả trên hình 4.6, thực nghiệm cho thấy $a = 1,00$. Điều đó chứng tỏ sự thay đổi X có ảnh hưởng tương tự sự thay đổi năng lượng tự do trong việc biến đổi Co-X sang phức chất hoạt động do có sự thay đổi năng lượng tự do cần để loại bỏ hoàn toàn X (hình 4.7). Sự quan sát này được giả thiết rằng trong phản ứng hoạt hoá phân ly, nhóm tách trở thành ion solvat trong phức chất hoạt động.

Mối quan hệ tương tự (với độ dốc nhỏ không đáng kể so với 1) cũng đã được khảo sát với các phức tương tự của Rh (III). Tuy nhiên, trong trường hợp này trật tự các nhóm tách bị đảo ngược lại và tốc độ phản ứng sẽ theo trật tự: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$.



Hình 4.6. Đồ thị biểu diễn logarit của hằng số tốc độ theo logarit của hằng số cân bằng của phản ứng:
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+} + \text{X}^-$
 với các nhóm tách X khác nhau.



Hình 4.7. Năng lượng hoạt hoá cần cho việc biến đổi M – X sang phức chất hoạt động và ΔG° của phản ứng loại bỏ hoàn toàn X⁻ (khi thay đổi nhóm tách từ X sang X', phản ứng cũng xảy ra tương tự).

b. Ảnh hưởng của các phối tử trong cầu nội (spectator ligand)

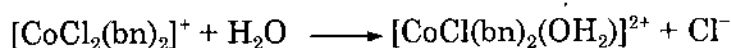
Nói chung, các phối tử *cis* đối với nhóm tách thường gây ảnh hưởng không đáng kể đến tốc độ phản ứng. Trong các phức bát diện Co (III), Cr (III) và các phức bát diện tương tự, cả hai phối tử *cis* và *trans* đều ảnh hưởng đến tốc độ của sự thế tuy thuộc vào độ mạnh của liên kết giữa chúng và kim loại. Ở đây ảnh hưởng *trans* không quan trọng, chẳng hạn, các phản ứng thủy phân như:



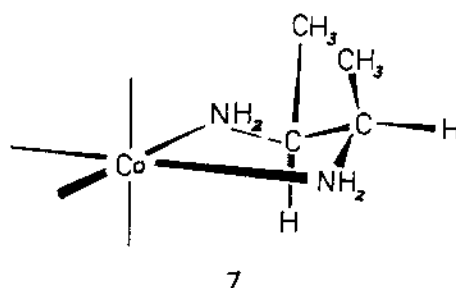
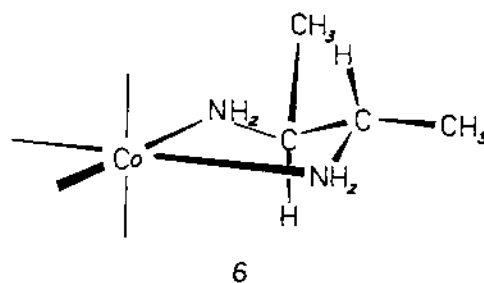
Khi L là NH_3 , phản ứng xảy ra rất nhanh so với khi L là H_2O . Đó là do NH_3 là một bazơ σ mạnh hơn H_2O , làm tăng mật độ electron ở ion kim loại trung tâm, tạo điều kiện thuận lợi cho sự cắt đứt liên kết M-X, tạo thành X^- . Điều này cũng thể hiện ở các phức khác. Thí dụ. Các hằng số tốc độ của các phức aqua đều nhỏ hơn các phức ammin khoảng 10^4 lần (bảng 4.9). Nguyên nhân có thể cũng do các phối tử NH_3 là những bazơ mạnh hơn H_2O , làm cho sự phân ly của phối tử thứ 6 xảy ra một cách thuận lợi và có hiệu quả hơn. Rõ ràng, đây phải là quá trình hoạt hoá phân ly. Như vậy, các amin có thể làm ổn định được s.p.t thấp của phức chất hoạt động một cách có hiệu quả hơn, còn phức aqua thì cần phải có sự hỗ trợ của ái nhân tấn công.

c. Ảnh hưởng không gian

Để thấy rõ ảnh hưởng không gian đến các phản ứng hoạt hoá phân ly, chúng ta so sánh tốc độ của sự thủy phân phối tử Cl^- thứ nhất trong hai phức chất kiểu $[\text{CoCl}_2(\text{bn})_2]^+$:



Phối tử bn (2,3-butan diamin) có thể là "vòng càng" (6), hoặc không phải "vòng càng" (7). Thực nghiệm cho thấy phức chất được tạo thành với phối tử dạng (6) thủy phân chậm hơn so với phức của dạng (7) 30 lần. Cả hai phối tử đó đều có hiệu ứng electron rất giống nhau, chỉ khác là trong (6), các nhóm CH_3 nằm trên các mặt đối diện của vòng chelat, còn trong (7) chúng nằm liền kề nhau. Phức sau



phản ứng nhanh hơn nhiều, do dễ tạo ra phức chất hoạt động với số phối trí giảm. Nói chung, không gian thuận lợi cho quá trình hoạt hoá phân ly, vì có thể do khuynh hướng nổi bật là tạo ra phức chất hoạt động có số phối trí 5.

d. Ảnh hưởng của điện tích

Khi các tác nhân ái nhân là các anion, hoặc là các đầu âm của các lưỡng cực thì dĩ nhiên các phản ứng hoạt hoá kết hợp sẽ ưu tiên xảy ra ở phức chất có điện tích dương lớn hơn hoặc điện tích âm bé hơn. Ngược lại, ở ion phức có điện tích dương cao hơn, hoặc điện tích âm thấp hơn, có thể làm chậm lại việc loại bỏ nhóm tách là anion hoặc phân tử có cực. Vì vậy, các phản ứng hoạt hoá phân ly xảy ra chậm. Việc chứng minh ảnh hưởng của sự thay đổi điện tích của ion phức do sự thay đổi phối tử tạo phức là khó khăn. Tuy vậy, kết quả nghiên cứu sự thủy phân của dãy các phức amin Co (III) cho thấy, ở 25°C, tốc độ của phản ứng thế 1 ion Cl^- bằng 1 phân tử H_2O ở phức $\text{trans}[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ lớn hơn so với phức $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ khoảng 10^3 lần. Đó là do điện tích của ion phức sau lớn hơn, đã làm tăng cường liên kết kim loại – phối tử, làm cho việc loại bỏ nhóm tách (ở đây là Cl^-) khó hơn, tốc độ phản ứng giảm.

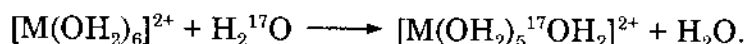
e. Năng lượng hoạt hoá

Trong những cố gắng để tìm ra cách tách các thừa số làm ảnh hưởng đến các tham số hoạt hoá thì thành công nhất là việc phát hiện ra quan hệ giữa entanpi hoạt hoá $\Delta H^\ddagger$ và năng lượng hoạt động hoá trường phối tử (NLHHTP : $E_{h,TPT}$). Đại lượng sau khác với năng lượng ổn định trường phối tử (NLODTPT : $E_{o,TPT}$). Với một mô hình của phức chất hoạt động, ta có:

$$E_{h,TPT} = (E_{\Delta,TPT})^\ddagger - (E_{o,TPT}).$$

Bảng 4.7 có ghi các kết quả tính toán, trong đó phức chất hoạt động được coi là một chóp phẳng có số phối trí 5. Các dữ kiện trong bảng này còn cho thấy tương quan giữa độ lớn của $\Delta H^\ddagger$ và độ lớn của năng lượng hoạt hoá trường phối tử. Thông qua sự tính toán gần đúng này, ta có thể thấy được vì sao các phức Ni^{2+} , V^{2+} khá bền và vì sao chúng có entanpi hoạt hoá thực nghiệm cao. Trong cả hai trường hợp đó đều có dấu hiệu của sự mất đi năng lượng ổn định trường phối tử xảy ra từ phức chất phối trí 6 sang phức chất hoạt động phối trí 5.

Bảng 4.7. Các tham số hoạt hoá của các phản ứng trao đổi phân tử H₂O



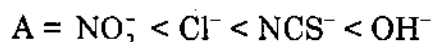
M ²⁺ (d ⁿ)	ΔH(kJ.mol ⁻¹)	E ⁽¹⁾ _{o.TPT} (Δ _o)	E ⁽²⁾ _{o.TPT} (Δ _o)	E _{h.TPT} (Δ)	ΔV(cm ³ .mol ⁻¹)
Sc ²⁺ (d ¹) ⁽³⁾	-	0,4	0,46	-0,06	-
Ti ²⁺ (d ²)	-	0,8	0,91	-0,11	-
V ²⁺ (d ³)	68,6	1,2	1,0	0,20	-10,1
Cr ²⁺ (d ⁴) ⁽⁴⁾	-	0,6	0,91	-0,31	-
Mn ²⁺ (d ⁵)	33,9	0,0	0,0	0,0	-4,1
Fe ²⁺ (d ⁶)	31,2	0,4	0,46	-0,06	+3,8
Co ²⁺ (d ⁷)	43,5	0,8	0,91	-0,11	+6,1
Ni ²⁺ (d ⁸)	58,1	1,2	1,0	0,2	+7,2

(1) Phức bát diện ; (2) Chóp phẳng ; (3) Ion này không bền trong nước ;

(4) Từ Cr²⁺(d⁴) đến Co²⁺(d⁷) đều là phức spin cao.

f. Hoá học lập thể của phản ứng

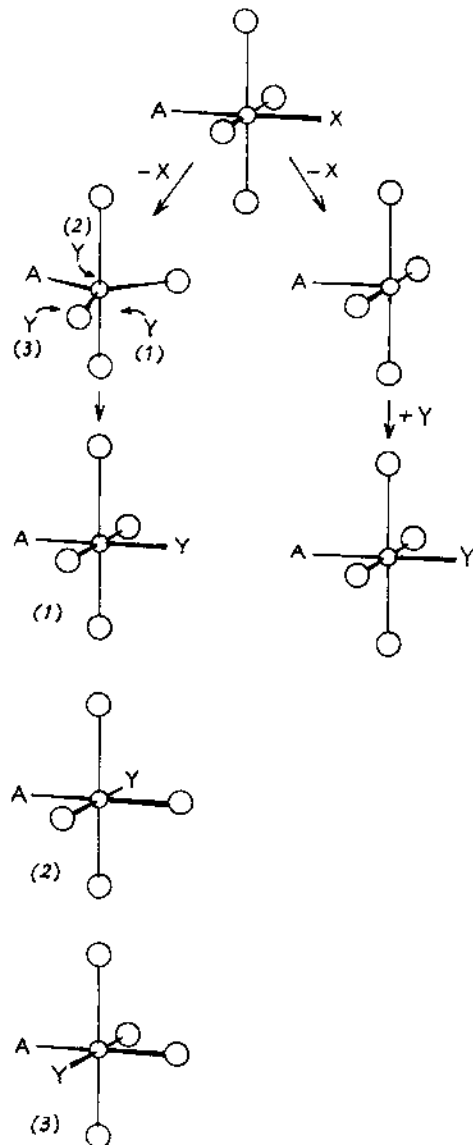
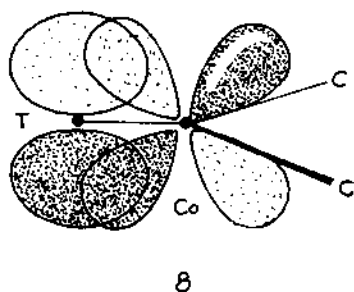
Hoá học lập thể của phản ứng thế trong phức bát diện phức tạp hơn nhiều so với phức vuông phẳng. Tuy vậy, chúng ta trở lại với các phức Co (III) – được coi là những thí dụ kinh điển. Một vài dữ kiện về sự thủy phân của *cis* và *trans* – [CoAX(en)₂]⁺ – ở đó X là nhóm tách (như Cl⁻ hoặc Br⁻), A là OH⁻, NCS⁻ hoặc Cl⁻ – được ghi trong bảng 4.8. Như đã thấy, các phức chất dạng *cis* không bị đồng phân hoá trong quá trình thế. Trong khi đó, các phức *trans* lại có khuynh hướng tạo ra các đồng phân *cis* và tăng theo trật tự:



Ta có thể hiểu được vấn đề này khi chấp nhận kim loại trung tâm phối trí 5 trong phức chất hoạt động có thể giống một trong hai dạng đối xứng hình học bên với số phối trí 5 là một hình chóp phẳng, hoặc lưỡng chóp tam giác. Hình 4.8 cho thấy: nếu phản ứng thông qua một phức chóp phẳng thì sẽ duy trì được đối xứng hình học ban đầu. Còn nếu phản ứng qua một lưỡng chóp tam giác thì có thể dẫn đến sự đồng phân hoá. Điều này được giải thích bằng cách giả thiết rằng phối tử bazơ π ở vị trí *trans* với nhóm tách Cl⁻ sẽ ưu tiên cho sự đồng phân hoá do nó có thể làm ổn định lưỡng chóp tam giác bằng liên kết π (8).

Bảng 4.8. Tiến trình hoá lập thể của các phản ứng của [CoAX(en)₂]⁺

Đồng phân	A	X	% <i>cis</i> trong sản phẩm
<i>cis</i>	OH ⁻	Cl ⁻	100
	Cl ⁻	Cl ⁻	100
	NCS ⁻	Cl ⁻	100
	Cl ⁻	Br ⁻	100
<i>trans</i>	NO ₂	Cl ⁻	0
	NCS ⁻	Cl ⁻	50 - 70
	Cl ⁻	Cl ⁻	35
	OH ⁻	Cl ⁻	75



Hình 4.8. Hướng lập thể của phản ứng:

**Phản ứng qua một phức chóp phẳng (đường mũi tên phía trên)
sẽ duy trì được dạng hình học ban đầu.**

**Phản ứng qua một phức lưỡng chóp tam giác (đường mũi tên nhỏ
phía dưới) sẽ dẫn đến sự đồng phân hoá.**

2. Sự hoạt hoá kết hợp

Cột cuối cùng trong bảng 4.7 ghi các giá trị $\Delta V^\ddagger$ của các phản ứng trao đổi phân tử H_2O . Chúng ta thấy $\Delta V^\ddagger$ tăng từ $-10 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ (ở V^{2+}) đến $+7,2 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ (ở Ni^{2+}). Sự tăng $\Delta V^\ddagger$ có kèm theo sự tăng số electron d không liên kết từ d^3 đến d^8 , thuộc dãy thứ nhất của các nguyên tố d . Giá trị âm của $\Delta V^\ddagger$ được giải thích bằng kết quả của sự sát nhập phân tử H_2O (phối tử xâm nhập) vào phức chất hoạt động, nghĩa là, trong quá trình hoạt hoá các phản ứng đã mang một vài đặc tính kết hợp. Như vậy, ở các nguyên tố đầu dãy, sự hoạt hoá kết hợp xảy ra ưu tiên ở các nguyên tố có số electron d thấp.

Các giá trị âm của ΔV^* cũng được khảo sát ở các nguyên tố d , thuộc dãy thứ hai và thứ ba, như Rh (III). Trong các phản ứng của các phức đó cũng biểu lộ sự kết hợp của nhóm xâm nhập vào phức chất hoạt động. Người ta thấy rằng sự hoạt hoá kết hợp bắt đầu chiếm ưu thế khi kim loại trung tâm càng dễ gần tác nhân tấn công ái nhân. Nguyên nhân cũng do nó có số electron d nhiều hay ít (các electron không liên kết, hoặc trên obitan π^*) và như vậy cơ chế chuyển từ I_d sang I_a .

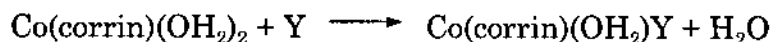
Thật vậy, qua một số dữ kiện của sự tạo phức với Br^- , Cl^- , NCS^- của $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+}$ và $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ được ghi trong bảng 4.9, chúng ta thấy phức pentaammin ít phụ thuộc vào ái nhân tấn công, trong khi đó phức hexaaqua lại phụ thuộc đáng kể. Cả hai phức trên đều có khả năng biểu lộ việc chuyển từ cơ chế I_d sang I_a .

Bảng 4.9. Các tham số động học của anion tấn công vào
Cr (III) trong $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$

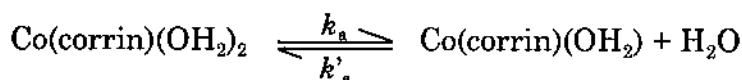
X	L = H_2O $K (10^8 \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	ΔH^* ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔS^* ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	L = NH_3 $K (10^4 \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
Br	1,0	122	8	3,7
Cl	2,9	126	38	0,7
NCS ⁻	180,0	105	4	4,2

b2. Cơ chế tỉ lệ

Có thể có khả năng phân biệt cơ chế phân li D với cơ chế trao đổi I_d bằng cách dựa trên cơ sở thực tế là sản phẩm trung gian phải tồn tại một thời gian nào đó để cho các phản ứng cạnh tranh xảy ra. Chúng ta lấy phản ứng thế của các phức corrin (9) của Co (III) làm thí dụ:

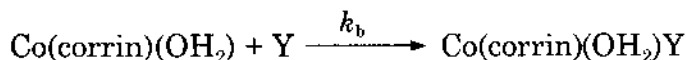
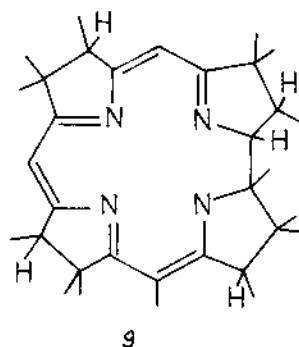


Quá trình bắt đầu bằng sự tạo thành sản phẩm trung gian trong cân bằng thuận nghịch:



(k_a – hằng số tốc độ của sự loại bỏ một phân tử H_2O , tạo ra sản phẩm trung gian).

Trong cân bằng trên, phản ứng thuận là bậc nhất, phản ứng nghịch là giả bậc nhất, khi một chất phản ứng là dung môi (nước). Phản ứng diễn ra tiếp theo bằng sự tấn công của nhóm xâm nhập vào sản phẩm trung gian:



Phương trình định luật tốc độ tổng quát có dạng:

$$v = k_a \cdot k_b \frac{[\text{Co}(\text{corrin})(\text{OH}_2)_2][\text{Y}]}{k'_a + k_b[\text{Y}]} \quad (\text{IV.16})$$

Nếu phản ứng được nghiên cứu ở các nồng độ của nhóm xâm nhập đủ thấp để sao cho $k_b[\text{Y}] \ll k'_a$ thì phương trình định luật tốc độ có dạng bậc hai:

$$v = k_{\text{TN}}[\text{Co}(\text{corrin})(\text{OH}_2)_2][\text{Y}] \quad (\text{IV.17})$$

$$k_{\text{TN}} = \frac{k_a k_b}{k'_a}$$

Kết quả là tốc độ phản ứng của một tác nhân ái nhân Y đã cho phụ thuộc vào tỉ số k_b/k'_a . Điều đó nói lên kết quả của sự cạnh tranh giữa Y và H_2O để đạt được sản phẩm trung gian phối trí 5, cũng như xác định sự khác nhau giữa các ái nhân trong một quá trình D.

Bảng 4.10 đưa ra một vài thí dụ về sự biến đổi k_b theo đặc tính của Y với phản ứng $[\text{Co}(\text{corrin})(\text{OH}_2)_2]$. Ngược lại với trường hợp I_a , ở đây có sự phụ thuộc rõ rệt vào nhóm xâm nhập. Tuy nhiên, khác với trường hợp I_a , ở các nồng độ của nhóm xâm nhập cao ($k_b[\text{Y}] \gg k'_a$), biểu thức định luật tốc độ gần đúng theo hệ thức:

$$v = k_a[\text{Corrin})(\text{OH}_2)], \quad (\text{IV.18})$$

nên hằng số tốc độ quan sát được gần với giới hạn k_a , không phụ thuộc vào đặc tính của Y. Sự giới hạn này không mang đặc tính của một quá trình I_a . Sự tăng tốc độ phản ứng tạo thành sản phẩm ở nồng độ thấp, kết hợp với sự thay đổi Y từ HSO_3^- đến SCN^- dẫn đến sự tăng tốc độ tấn công vào sản phẩm trung gian phối trí 5. Ngay cả khi mà tốc độ tấn công được so sánh chặt chẽ với tốc độ tạo

thành sản phẩm trung gian thì tốc độ của phản ứng sau trở nên giới hạn và tất cả các nhóm xâm nhập đều phản ứng với tốc độ như nhau.

Có thể có sản phẩm trung gian D đầu tiên đã được đề nghị thừa nhận là $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$. Tuy nhiên, ngày nay người ta đã tìm ra được bằng chứng phủ nhận điều đó. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhóm tách trong $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ dựa trên các tỉ lệ của $[\text{Co}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5]^{2-}$ và $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ trong các dung dịch có nồng độ NCS^- tương đối cao cho thấy một cách rõ ràng rằng nhóm tách có ảnh hưởng đến sự sắp xếp sản phẩm, do đó nó có một phần của phức chất hoạt động. Vì vậy $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ không thể tồn tại lâu hơn vài pico giây^(*) (vài 10^{-12}s) để được coi là một sản phẩm trung gian thật sự và phản ứng phải là phân ly D.

Bảng 4.10. Các hằng số tốc độ bậc hai của các phản ứng

$[\text{Co}(\text{corrin})(\text{OH}_2)_2]$ với một số phối tử⁽¹⁾

L	SCN ⁻	I ⁻	Br ⁻	HSO ₃ ⁻
$k_b (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	0,23	0,14	0,10	0,017

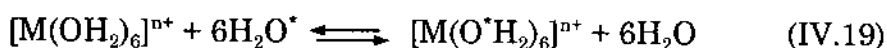
(1) k_a của sự trao đổi phân tử H_2O bằng 14 s^{-1} .

1. Sự thế trong phức bát diện

Trong phức bát diện thường xảy ra sự trao đổi các phân tử nước và sự thế các phối tử trong cầu nội.

1. Sự trao đổi các phân tử nước

Đây là phản ứng cơ bản nhất trong dung dịch nước:

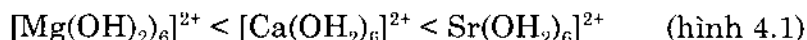


Loại phản ứng này đã được nghiên cứu với nhiều ion kim loại; phản ứng diễn ra rất nhanh. Tốc độ phản ứng được nghiên cứu chủ yếu bằng phương pháp hồi phục. Nghĩa là phá hủy trạng thái cân bằng của hệ bằng cách tăng nhiệt độ một cách đột ngột. Ở nhiệt độ cao hơn, hệ chưa khôi phục lại trạng thái cân bằng. Sau đó đo tốc độ thiết lập cân bằng. Nếu làm thay đổi nhiệt độ của dung dịch phản ứng trong thời gian 10^{-8}s thì có thể đo được tốc độ phản ứng. Bởi vì để thực hiện được phản ứng, cần có một thời gian lớn hơn 10^{-8}s .

^(*) W. G. Jackson, B. C. Mc Gregor and S. S. Jurisson. Inorg. chem. **26**, 1286 (1987)

Mặc dù phản ứng diễn ra rất nhanh, nhưng từ các dữ kiện thực nghiệm thu được, có thể suy ra các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng của những phức chất tương tự nhau với các ion kim loại khác nhau. Ở các ion kim loại kiềm, kiềm thổ thì kích thước, điện tích của chúng có ảnh hưởng đến tốc độ trao đổi phân tử H_2O . Cụ thể là:

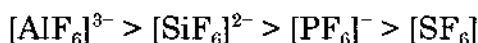
– Trong mỗi phân nhóm, tốc độ trao đổi tăng khi kích thước của ion kim loại tăng. Những phức chất trong đó ion trung tâm có bán kính nhỏ sẽ phản ứng chậm hơn so với phức mà ion trung tâm có bán kính lớn, chẳng hạn trong dãy:



– Các ion M^+ , M^{2+} tuy có kích thước gần nhau, nhưng sự trao đổi các phân tử nước xảy ra nhanh hơn ở ion M^+ (có điện tích bé), do độ bền của liên kết $M-OH_2$ tăng lên khi điện tích tăng và kích thước của ion kim loại giảm. Do đó, những ion có điện tích lớn, kích thước bé sẽ tạo ra những phức aqua bền nhất. Điều đó chứng tỏ rằng, với các phản ứng trao đổi thì trạng thái trung gian đạt được bằng sự cắt đứt liên kết $M-OH_2$ thường xảy ra hơn so với sự hình thành liên kết mới; nghĩa là phản ứng xảy ra gần với giới hạn của cơ chế hoạt hoá phân ly.

– Người ta cũng thấy rằng, những phức bát diện với cùng phối tử thì tỉ lệ điện tích và bán kính lớn nhất sẽ phản ứng chậm nhất được xác nhận nhờ các dữ kiện về tốc độ trao đổi các phân tử nước.

– Những phức chất đồng electron, trật tự độ bền giảm theo sự tăng của điện tích ion kim loại:

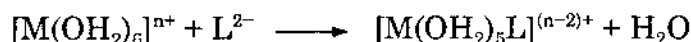


Một cách tương tự, tốc độ trao đổi các phân tử nước theo phương trình (IV.19) sẽ giảm khi điện tích của ion kim loại tăng:



Trong các phức aqua của các nguyên tố chuyển tiếp thuộc, dãy thứ nhất thì $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ phản ứng chậm nhất.

Ngoài phản ứng kiểu IV.19, người ta cũng có thể đo được tốc độ thay thế các phân tử H_2O phối trí với một số ion kim loại bằng các phối tử như SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, edta...



Tốc độ của phản ứng loại này phụ thuộc vào nồng độ của hydrat hoá ion kim loại, không phụ thuộc vào nồng độ phối tử thế. Vì vậy phương trình định luật tốc độ có dạng bậc nhất:

$$v = k [M(OH_2)_6]^{n+}$$

Với một ion kim loại đã cho, trong nhiều trường hợp tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào bản chất của phối tử là H_2O hay SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ hay edta. Điều đó cho phép giả thiết rằng phản ứng diễn ra theo cơ chế phân ly *d*.

2. Sự thế các phối tử trong cấu nội

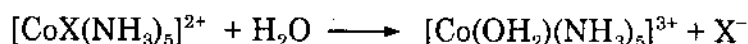
Phương trình phản ứng tổng quát có dạng:



Trong dung dịch nước thì quan trọng là trường hợp khi Y là H_2O hoặc OH^- . Chúng ta cũng chỉ xét hai trường hợp đó.

a) Trường hợp Y là H_2O

Chúng ta trở lại phản ứng (IV.13):



(X^- thường là các gốc axit).

Do các phức amin Co (III) bền, phản ứng thế các phân tử NH_3 (hoặc amin) bởi các phân tử H_2O diễn ra chậm nên người ta thường nghiên cứu sự thế các gốc axit X^- .

Các phương trình định luật tốc độ có dạng:

$$v = k \{ [CoX(NH_3)_5]^{2+} \}$$

$$v = k' \{ [CoX(NH_3)_5]^{2+} \}$$

Trong dung dịch nước, nồng độ của H_2O luôn luôn gần bằng 55,5 mol/l nên người ta không xét ảnh hưởng của sự thay đổi nồng độ H_2O đến tốc độ phản ứng. Vì $k = k'[H_2O] = k' \cdot 55,5$, các phương trình tốc độ ở trên không khác nhau nhiều về mặt thực nghiệm. Do đó để xem nước có tham gia vào giai đoạn quyết định tốc độ của quá trình hay không, cũng như để xác định cơ chế phản ứng, người ta đã nghiên cứu tốc độ của các quá trình thủy phân – thay 1 ion Cl^- bằng 1 phân tử H_2O của *trans*- $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ và $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ cũng như các phức amin Co (III) tương tự khác (với phối tử amin càng kénh hơn).

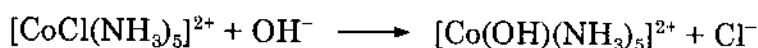
Kết quả nghiên cứu cho thấy phản ứng diễn ra theo cơ chế phân ly, liên kết Co-X bị kéo dài ra đến một giá trị tới hạn nào đó trước khi phân tử H₂O xâm nhập vào phức chất.

Ngoài các phức Co (III), tốc độ thế kiểu phản ứng IV.13 của một số kim loại khác (Ir (III), Rh (III), Cr (III)) cũng đã được nghiên cứu.

Như vậy khi phối tử thế là H₂O sẽ xảy ra phản ứng thủy phân axit. Các kết quả nghiên cứu trong trường hợp Y là phối tử khác H₂O cho thấy tốc độ phản ứng thế cũng bằng tốc độ của quá trình thủy phân axit.

b) Trường hợp Y là anion OH⁻

Chẳng hạn có phản ứng:

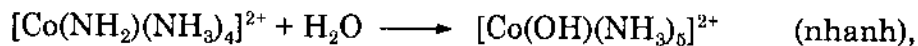
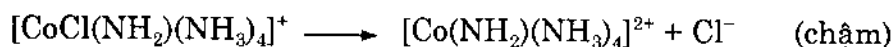


Phản ứng này xảy ra rất nhanh, nhanh hơn so với H₂O khoảng 10⁶ lần! Đây là phản ứng bậc nhất theo OH⁻, bậc tổng quát bằng 2. Biểu thức định luật tốc độ có dạng:

$$v = k[\{\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5\}^{2+}] [\text{OH}^-]$$

Về hình thức, phản ứng diễn ra dường như theo cơ chế trao đổi. Chính trong cả một quá trình dài nghiên cứu, Ingold, Niholm cũng đã giả thiết là phản ứng thế trực tiếp Cl⁻ theo cơ chế trao đổi. Một số tác giả khác như Basolo, Pearson thì cho rằng đây không phải là một phản ứng lưỡng phân tử mà ion OH⁻ là tác nhân ái nhân tấn công vào phức chất.

Thật vậy, hoá học lập thể của phản ứng chỉ ra rằng, sự có mặt của một phối tử bazơ π mạnh và hiệu ứng không gian quan sát được có đặc tính của một phản ứng phân ly *d*. Mặt khác, trong nhiều bằng chứng gián tiếp nghiên cứu vấn đề này thì bằng chứng cuối cùng là nghiên cứu sự phân bố đồng vị ¹⁸O trong sản phẩm [Co(OH)(NH₃)₅]²⁺ và thấy rằng tỉ lệ ¹⁸O/¹⁶O giữa H₂O và ion OH⁻ tại cân bằng là khác nhau. Tỉ lệ đó có trong sản phẩm phù hợp với H₂O, không phù hợp với ion OH⁻. Do đó, một phân tử H₂O chứ không phải một ion OH⁻ đóng vai trò là nhóm xâm nhập. Để thấy rõ điều đó, người ta cho phản ứng diễn ra qua các giai đoạn như sau:



và cho rằng trong bước thứ nhất ion OH^- có vai trò như một bazơ Brønsted, không phải là nhóm xâm nhập, còn một phối tử NH_3 như một axit Brønsted, tạo thành bazơ liên hợp với nó là ion NH_2^- là một phối tử, đồng thời là một bazơ π mạnh, làm cho ion Cl^- càng dễ bị mất đi một cách nhanh chóng.

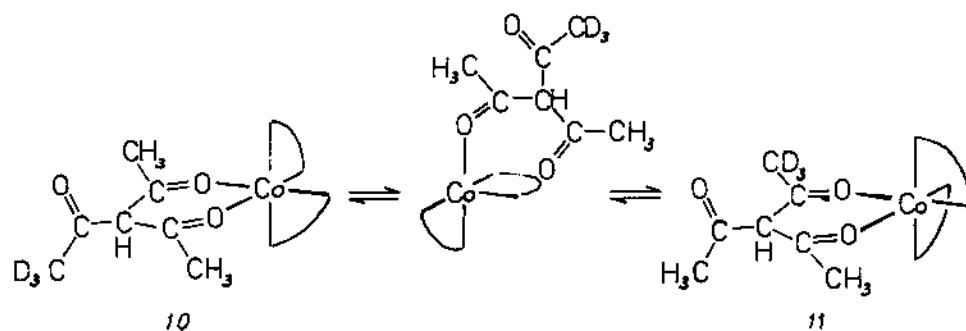
Như vậy, phản ứng vẫn diễn ra theo cơ chế phân ly (giai đoạn chậm quyết định tốc độ), nhưng thông qua một bazơ liên hợp với phức ban đầu là một axit. Cơ chế đó phù hợp với tốc độ phản ứng bậc hai. Đây là phản ứng thủy phân bazơ.

3. Sự đồng phân hoá

Sự đồng phân hoá có quan hệ chặt chẽ với sự thế. Thật vậy, thông thường, con đường chủ yếu của sự đồng phân hoá là thông qua sự thế. Các phức Pt (II) vuông phẳng và Co (III) bát diện mà chúng ta đã trình bày ở trên có thể có chung một phức chất hoạt động lưỡng chóp tam giác với số phối trí 5. Sự trao đổi các phối tử theo trục và đường xích đạo trong phức chất đó có thể được hình dung bởi một sự "giả quay" xảy ra, rồi qua một chóp phẳng. Như chúng ta đã thấy ở các phần trên, khi lưỡng chóp tam giác được thêm một phối tử nữa, sẽ dẫn đến một phức chất phối trí 6 và một hướng mới tấn công của nhóm xâm nhập, có thể dẫn đến sự đồng phân hoá.

Nếu phức chất được tạo thành bởi các phối tử vòng thì sự đồng phân hoá có thể xảy ra do liên kết kim loại – phối tử bị đứt mà không cần thông qua sự thế. Chẳng hạn, sự trao đổi nhóm CD_3 "ngoại cầu" với nhóm CH_3 "nội cầu" trong khi có sự đồng phân hoá ($10 \rightarrow 11$) của tris(axetylaxetylaxetonato) Co (III) xảy ra cho thấy vòng mở ra kèm theo sự đồng phân hoá ($10 \rightarrow 11$).

Phức bát diện cũng có thể bị đồng phân hoá bằng sự xoay chuyển kết nối nội phân tử mà không cần loại bỏ một phối tử hoặc làm đứt liên kết. Thí dụ, sự đồng phân hoá của $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ xảy ra theo con đường này.



IV.2. PHẢN ỨNG OXI HOÁ KHỬ

Có thể nói, phản ứng oxi hoá khử có vai trò quan trọng trong hoá học. Các phản ứng trong hoá vô cơ thường là phản ứng oxi hoá khử. Việc tổng hợp hàng loạt phức chất kim loại cũng dựa vào phản ứng oxi hoá khử. Các quá trình diễn ra trong công nghiệp hoá chất trong một số pin điện hoá... là quá trình oxi hoá khử.

Mặc dù vậy, ở đây chúng ta không có ý định trình bày chi tiết vai trò của loại phản ứng này trong các lĩnh vực trên mà chỉ chú ý cơ chế của quá trình oxi hoá khử.

IV.2.1. TÓM TẮT MỘT VÀI KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ PHẢN ỨNG OXI HOÁ KHỬ

1. Số oxi hoá

Số oxi hoá của một nguyên tố trong một chất là điện tích của nguyên tử trong phân tử chất đó, được giả thiết là chỉ có liên kết ion.

Số oxi hoá không phải là những điện tích tồn tại thực sự trong nguyên tử mà chỉ là "hoá trị hình thức", được xác định theo một số quy ước.

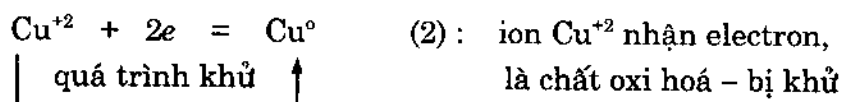
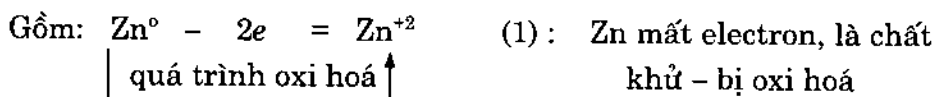
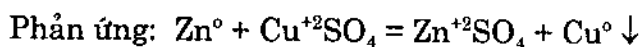
Thí dụ: Trong NaCl (hợp chất có liên kết ion), số oxi hoá của Cl bằng (-1); của Na bằng (+1). Trong HCl (liên kết cộng hoá trị có cực), số oxi hoá của Cl (-1); của H là (+1)...

Số oxi hoá của các đơn chất như các nguyên tố kim loại; Cl (trong Cl₂); O (trong O₂); N (trong N₂)... bằng 0.

2. Phản ứng oxi hoá khử

Các phản ứng hoá học trong đó có sự thay đổi số oxi hoá của một hay nhiều nguyên tố được gọi là các phản ứng oxi hoá khử.

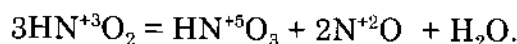
Một phản ứng oxi hoá khử bao giờ cũng gồm hai nửa phản ứng. Thí dụ:



Quá trình (1) và (2) xảy ra đồng thời, gắn liền nhau, thực hiện trong cùng một phản ứng nên gọi là phản ứng oxi hoá khử.

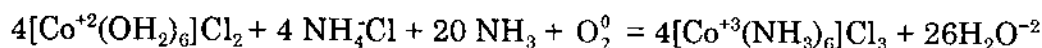
Các phản ứng oxi hoá khử thông thường và trong một số pin điện hoá (như phản ứng trên trong pin Zn – Cu) xảy ra bởi sự trao đổi electron trực tiếp giữa một tác nhân oxi hoá và một tác nhân khử – loại này mang đặc tính phản ứng lưỡng phân tử.

Cũng có những trường hợp ngoại lệ, phản ứng trong đó một phân tử vừa có trung tâm oxi hoá, vừa có trung tâm khử, như:



Trong phức chất, phản ứng oxi hoá khử cũng xảy ra một cách tương tự.

Thí dụ:



Để xét khả năng oxi hoá khử của các chất, chiều diễn biến của quá trình, phải tính thế khử của quá trình, dựa vào phương trình Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{kh}}}$$

ở đó: E – thế khử của quá trình (V) ;

E^0 – thế khử tiêu chuẩn của quá trình (V) là thế được xác định ở điều kiện tiêu chuẩn, khi quy ước $a_{\text{ox}} = a_{\text{kh}} = 1$; ở nhiệt độ 298°K;

R – hằng số khí;

T – nhiệt độ tuyệt đối;

n – số electron trao đổi;

F – số Faraday;

$a_{\text{ox}}, a_{\text{kh}}$ – hoạt độ của dạng oxi hoá và dạng khử của chất phản ứng.

IV.2.2. CƠ CHẾ PHẢN ỨNG OXI HOÁ KHỬ

IV.2.2.1. Sự phân loại

Các quá trình trao đổi electron giữa các tiểu phân phức hoặc giữa tiểu phân phức với các tiểu phân khác có thể chia làm hai loại phản ứng:

1. Loại phản ứng trong đó sự chuyển electron có kèm theo sự biến đổi hoá học. Đó là các phản ứng oxi hoá khử thông thường, như các phản ứng vừa nêu ở trên, có thể nghiên cứu bằng phương pháp vật lý, hoặc phương pháp hoá học.

2. Loại phản ứng trong đó sự chuyển electron không kèm theo một sự biến đổi nào đáng kể, loại này chỉ có thể được nghiên cứu bằng các phương pháp gián tiếp (phương pháp nguyên tử đánh dấu, phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân).

Chúng ta chỉ tập trung mô tả cơ chế phản ứng thuộc loại sau.

Năm 1950, nhà hoá học Mỹ Henry Taube đã nhận ra hai kiểu cơ chế hợp thức của phản ứng oxi hoá khử thuộc loại thứ hai. Đó là cơ chế ngoại cầu và cơ chế nội cầu.

a. Cơ chế ngoại cầu (còn gọi là cơ chế chuyển electron)

Một thí dụ về cơ chế ngoại cầu là sự khử $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ bởi $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Cả hai chất phản ứng đều có cầu phối trí bền. Trong một thời gian vô cùng ngắn (khoảng 10^{-15} giây) của phản ứng oxi hoá khử, phản ứng thể phối tử không thể xảy ra được, mà chỉ có sự chuyển một electron giữa hai tiểu phân phức khi tiếp xúc với nhau. Như vậy, trong quá trình chuyển electron, không cần có phối tử cầu; cầu phối trí của các tiểu phân tương tác không thay đổi, chỉ có nguyên tử bị thay đổi số oxi hoá.

b. Cơ chế nội cầu (hay cơ chế trao đổi nguyên tử)

Ở cơ chế này, các cầu phối trí của các tiểu phân tham gia phản ứng có thể bị thay đổi, hoặc có chung tạm thời một phối tử, tạo ra sản phẩm trung gian có cầu.

IV.2.2.2. Lý thuyết về cơ chế phản ứng oxi hoá khử

Lý thuyết về các cơ chế phản ứng oxi hoá khử đã được chứng minh khá tốt. Đặc biệt, với các phản ứng ngoại cầu người ta có thể tính toán được các hằng số tốc độ trong những trường hợp thuận lợi.

1. Cơ chế ngoại cầu

Để phân tích một cơ chế ngoại cầu, cần dựa vào hai khái niệm quan trọng sau đây:

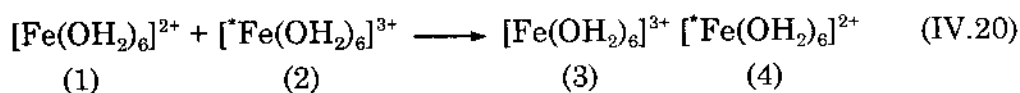
1. Nguyên lý Frank – Condon: Nguyên lý này được đưa ra đầu tiên để giải thích sự xuất hiện cấu trúc "rung động" (vibrational structure) của quang phổ electron ở đó sự chuyển electron xảy ra trong phạm vi phân tử.

Theo nguyên lý Frank–Condon, sự sắp xếp lại electron xảy ra cực kỳ nhanh (chừng $10^{-15} - 10^{-16}\text{s}$) so với hạt nhân nguyên tử (chừng $10^{-12} - 10^{-13}\text{s}$) nên các hạt nhân nguyên tử có thể được coi như "đứng yên" cho đến khi sự sắp xếp được hoàn thành. Nói cách khác, trong quá trình sắp xếp lại electron, cấu

hình toạ độ của các nguyên tử căn bản không bị thay đổi. Nguyên nhân như ta đã biết, do electron có khối lượng không đáng kể so với khối lượng của hạt nhân, rất nhẹ nên chuyển dịch rất nhanh so với nguyên tử.

2. Electron chỉ có thể chuyển từ nơi này sang nơi khác khi các hạt nhân trong hai tiểu phân phức ở các vị trí như thế nào đó để cho electron có năng lượng như nhau trên mỗi vị trí của nó. Ngoài ra, năng lượng hoạt hoá bị chi phối bởi sự sắp xếp lại các hạt nhân cũng phải phù hợp với các mức năng lượng này.

Để hiểu được cơ chế của một phản ứng ngoại cầu diễn ra như thế nào, chúng ta xét phản ứng trao đổi giữa các trung tâm thường và đồng vị đánh dấu ($^*\text{Fe}$):



Ở 25°C , hằng số tốc độ của phản ứng bậc hai là $3,0 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$, năng lượng hoạt hoá là 32 kJ.mol^{-1} .

Ngoài hai nội dung lý thuyết quan trọng trên, cần phải chú ý đến ba đại lượng sau đây:

Thứ nhất: Độ dài liên kết Fe–O trong phức chất Fe (II) bằng 2,21 Å, lớn hơn độ dài liên kết Fe–O trong phức chất Fe (III) bằng 2,05 Å, nên cần một năng lượng hoạt hoá vào việc điều chỉnh lại để có một trị số chung cho cả hai phức chất. Năng lượng đó gọi là *năng lượng điều chỉnh nội cầu* $\Delta G^*_{\text{d.n.}}$.

Thứ hai: Lớp vỏ solvat phải được sắp xếp lại, cũng cần một năng lượng, gọi là *năng lượng sắp xếp ngoại cầu* $\Delta G^*_{\text{s.ng.}}$.

Thứ ba: Năng lượng tương tác tĩnh điện giữa hai chất phản ứng (tương tác đẩy giữa hai ion phức cùng dấu) $\Delta G^*_{\text{t.t.}}$.

Tổng năng lượng hoạt hoá của phản ứng sẽ là:

$$\Delta G^* = \Delta G^*_{\text{d.n.}} + \Delta G^*_{\text{s.ng.}} + \Delta G^*_{\text{t.t.}} \quad (\text{IV.21})$$

Việc tính toán mỗi dạng năng lượng trên chỉ thực hiện được trong một số trường hợp, do đó ở đây ta chỉ xét một cách định tính.

Nguyên lý Frank–Condon cho thấy sự chuyển electron sẽ xảy ra thuận lợi khi trong quá trình oxi hoá khử, sự chuyển electron không kèm theo sự thay đổi cấu hình electron của phức chất (spin của nó không thay đổi); kích thước của các tiểu phân tương tác phải tương tự nhau.

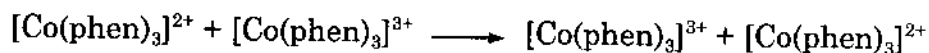
Dựa vào những điều vừa nêu thì ở phản ứng IV.20 mặc dù trong quá trình chuyển electron, spin của các tiểu phân tương tác không thay đổi (đều khác

nhau một electron trên obitan không liên kết t_{2g}), nhưng sự chuyển electron ở đó không thuận lợi, do kích thước của chúng khác nhau. Thật vậy, khi electron được chuyển từ (1) sang (2) thì tiểu phân (1) ở trạng thái giãn và liên kết Fe–O trong đó trở nên dài ra, còn tiểu phân (2) ở trạng thái bị nén lại, đồng thời liên kết Fe–O trong đó trở nên ngắn đi. Khi các tiểu phân này chuyển tự do trở lại trạng thái bình thường, hệ sẽ giải phóng ra một năng lượng nào đó. Như vậy, trước và sau khi chuyển electron, hệ đều gồm có $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ và $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, nhưng sau phản ứng, hệ giải phóng ra một lượng năng lượng, năng lượng đó có được mà không tiêu thụ công là điều không thể thực hiện được. Vì vậy, để phản ứng diễn ra được thì trước khi chuyển electron, các liên kết trong phức Fe (II) phải ngắn lại, đồng thời trong Fe^+ (III) phải dài ra. Muốn vậy, phải cung cấp cho hệ một năng lượng – năng lượng hoạt hoá ở trên (IV.21). Khi đó các chất phản ứng mới có độ dài liên kết bình thường.

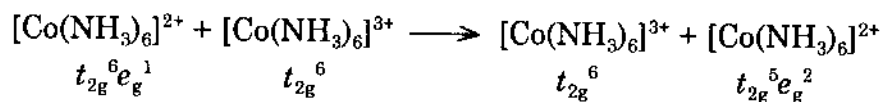
Sơ đồ phản ứng (IV.20) được chỉ ra trên hình 4.9. Năng lượng hoạt hoá của phản ứng ứng với cực đại của đường cong thế năng, sau đó giảm dần đến mức năng lượng ban đầu. Nếu các chất tham gia phản ứng có kích thước càng khác nhau, năng lượng hoạt hoá càng cao và ngược lại.

Ở các hệ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ và $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ và $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$; $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ và $[\text{IrCl}_6]^{2-}$..., sự chuyển trực tiếp electron xảy ra rất nhanh, vì ở các tiểu phân tương tác này cũng chỉ khác nhau một electron trên obitan t_{2g} không liên kết, nhưng độ dài liên kết kim loại – phối tử của chúng là tương tự nhau, năng lượng hoạt hoá cho sự "điều chỉnh nội cầu" không đáng kể. Mặt khác, người ta thấy rằng độ dẫn của phối tử càng lớn, sự chuyển electron giữa các tiểu phân tương tác càng dễ. Các ion CN^- chuyển electron tốt nên sự chuyển electron giữa các phức chất CN^- giống nhau xảy ra rất nhanh.

Trên đây chúng ta đã thấy ảnh hưởng của kích thước các tiểu phân tương tác đến sự chuyển electron. Để xem ảnh hưởng của sự thay đổi cấu hình electron đến sự chuyển electron ta xét hai phản ứng sau:



Ở 25°C, hằng số tốc độ của phản ứng bậc hai là $1,1 \cdot \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Trong khi đó phản ứng tương tự:



thì hằng số tốc độ bậc hai của phản ứng sau chỉ bằng $10^{-9}\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (ở 25°C), chứng tỏ sự chuyển electron của phản ứng sau rất chậm, do trong quá trình tương tác, spin của nguyên tử trung tâm bị thay đổi. Vì vậy, trước khi xảy ra sự chuyển electron, nguyên tử phải biến đổi cấu hình; còn ở phản ứng trước thì không cần điều đó.

Chúng ta trở lại với phản ứng IV.20. Hình 4.9 cho thấy đường cong thế năng của phản ứng có dạng đối xứng, do sản phẩm phản ứng tương tự chất phản ứng, chỉ khác nhau ở sự trao đổi vai trò của nhau giữa hai nguyên tử Fe. Đường cong còn có dạng như các parabol, vì có thể coi sự biến dạng của liên kết kim loại – phối tử ở đây giống như một dao động điều hoà.

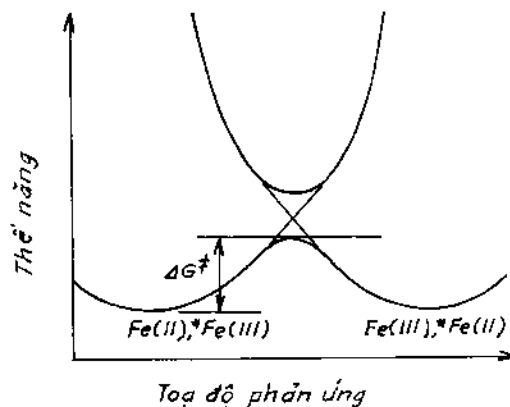
Phức chất hoạt động được định vị tại giao điểm của hai đường cong. Nhưng theo quy tắc không giao nhau thì các đường cong thế năng phân tử của các trạng thái đối xứng nhau sẽ không cắt nhau mà tách ra thành một đường cong trên và một đường cong dưới.

Nhiều phản ứng oxi hoá khử thường ứng với năng lượng Gibbs khác 0 nên các parabol tương ứng với các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng nằm ở độ cao khác nhau, có năng lượng hoạt hoá khác nhau (hình 4.10).

Các giản đồ trên hình 4.10 cho thấy có hai yếu tố xác định tốc độ chuyển electron. Đó là hình dạng của các đường cong thế năng và đặc biệt là năng lượng hoạt hoá của phản ứng ngày càng thấp. Trên cơ sở này, R. A. Marcus đã tìm ra một phương trình, gọi là phương trình Marcus, có thể dự tính hằng số tốc độ của một phản ứng ngoại trừ từ các hằng số tốc độ trao đổi của mỗi cặp oxi hoá khử phức tạp và hằng số cân bằng của phản ứng. Phương trình có dạng:

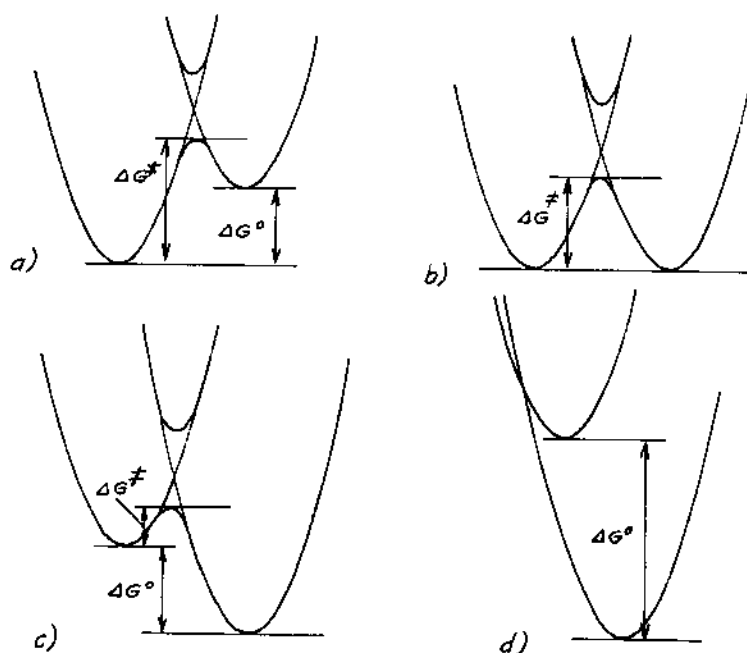
$$k_v^2 = k_1, k_2 \cdot K \cdot f \quad (\text{IV.2.2})$$

ở đó: k_1, k_2 – các hằng số tốc độ của hai phản ứng trao đổi;



Hình 4.9. Sơ đồ phản ứng chuyển electron trong một phản ứng đối xứng. Bên trái của đồ thị là toạ độ hạt nhân, ứng với Fe (II) và Fe (III); bên phải là các phối tử dung môi được định vị thích hợp và các toạ độ hạt nhân ứng với Fe (III) và Fe (II).

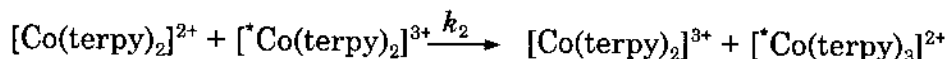
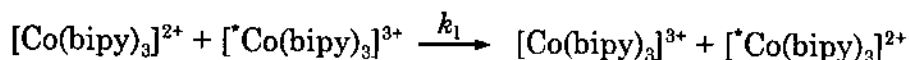
K – hằng số cân bằng của phản ứng; f – tham số phức, với phép tính gần đúng, $f \approx 1$.



Hình 4.10. Các dạng đường cong thế năng và năng lượng Gibbs của các phản ứng oxi hoá khử.

Thí dụ: Tính hằng số tốc độ của sự khử $[(\text{Co}(\text{bipy})_3)^{3+}]$ bởi $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ (ở 0°C).

Cách giải: Các phương trình phản ứng chuyển electron cân phải có là:



ở đó: $k_1 = 9,0 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $k_2 = 48 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $K = 3,57$; $f = 1$ (ở 0°C).

Thay các giá trị trên vào phương trình IV.22, ta được:

$$k_v = (9,0 \cdot 48 \cdot 3,57)^{1/2} \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 39 \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Kết quả này tương đối hợp lý so với giá trị tìm được bằng thực nghiệm là $64 \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Nếu biểu diễn logarit của các hằng số tốc độ ứng với các năng lượng hoạt hoá thì phương trình IV.2.2 có thể được biểu thị bằng mối quan hệ tuyến tính của năng lượng tự do, nghĩa là:

$$2\ln k_v = \ln k_1 + \ln k_2 + \ln K,$$

$$\text{tương tự:} \quad 2\Delta G^* = \Delta G_1^* + \Delta G_2^* + \Delta G^0 \quad (\text{IV.23})$$

Hình 4.11 mô tả tương quan giữa tốc độ phản ứng và sự thay đổi năng lượng tự do khi oxi hoá dây các phức phenantrolin Fe (II) và Fe^{2+} (aq) bởi Ce (IV). Đường thẳng trên hình vẽ nói lên sự thành công của phương trình Marcus gần đúng.

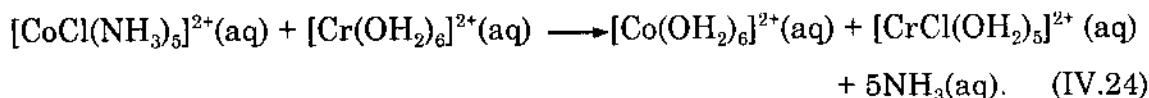
Từ những điều đã nêu ở trên, ta thấy quá trình chuyển trực tiếp một electron tuy phụ thuộc vào một số điều kiện, nhưng còn có khả năng xảy ra. Trong nhiều trường hợp cơ chế đó cũng khá thuận lợi. Người ta cho rằng electron được chuyển theo các con "đường hầm".

Quá trình chuyển trực tiếp hai electron sẽ hoàn toàn không có khả năng xảy ra, vì sẽ dẫn đến sự thay đổi nhiều về cấu hình electron của các tiểu phân tương tác. Các phản ứng này xảy ra chủ yếu theo cơ chế nội cầu.

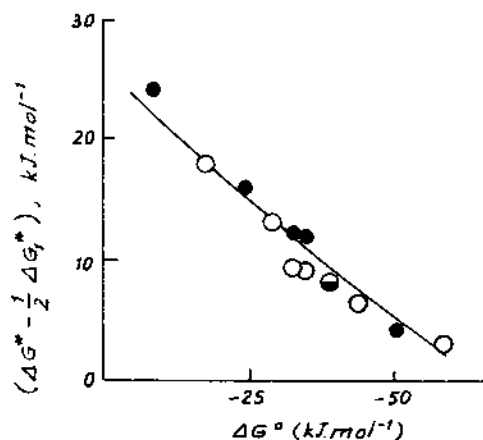
2. Cơ chế nội cầu

Ở cơ chế nội cầu – như đã nói trên, trong quá trình tương tác giữa các tiểu phân phức, có sự hình thành cầu nối và nguyên tử cầu nối này sẽ được chuyển trong quá trình phản ứng.

Cơ chế này đã được khẳng định đầu tiên khi nghiên cứu sự khử một phức bền $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ bằng $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ theo phản ứng:

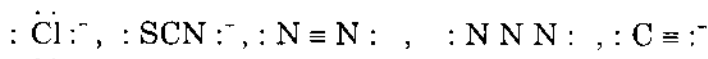


Khi thêm $^{36}\text{Cl}^-$ vào dung dịch phản ứng, người ta không phát hiện được đồng vị $^{36}\text{Cl}^-$ trong sản phẩm Cr (III). Hơn nữa, phản ứng diễn ra nhanh hơn các phản ứng chuyển Cl^- từ Co (III), hoặc đưa Cl^- vào phức chất bền $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. Tất cả những điều đó chứng tỏ rằng trong thời gian phản ứng, Cl^- được chuyển một cách trực tiếp từ cầu phối trí của phức chất này đến cầu phối trí của phức chất kia. Nghĩa là Cl^- có trong thành phần của phức Co (III), có thể xâm nhập



Hình 4.11. Đồ thị biểu diễn tương quan giữa tốc độ và sự thay đổi năng lượng tự do toàn phần khi oxi hoá các phức phenantrolin Fe (II) trong dung dịch H_2SO_4 (vòng tròn trắng) và Fe^{2+} (aq) trong HClO_4 (vòng tròn đen) bằng Ce (IV).

một cách dễ dàng vào cấu phối trí không bền của phức $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ tạo ra một sản phẩm trung gian có cấu (10). Các phối tử cầu tốt phải có các cặp electron chưa chia để cung cấp cho hai kim loại trung tâm, như:



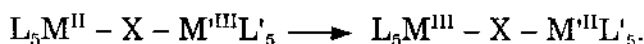
Việc phân tích các cơ chế nội cầu thường gặp nhiều khó khăn. Bởi vì một phản ứng ngoại cầu chỉ cần có sự chuyển electron; còn một phản ứng nội cầu cũng có thể chuyển electron, hoặc cũng có thể chuyển phối tử. Trong nhiều trường hợp rất khó nhận ra hai kiểu cơ chế đó.

Một cơ chế nội cầu phải có ba bước:

1. Bước tạo ra một phức cầu (μ) :

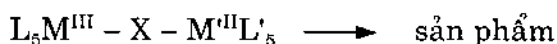


2. Quá trình oxi hoá khử:



(Electron có thể được chuyển từ M^{II} sang M^{III} qua nguyên tử cầu nối X).

3. Phức cầu kế tiếp trên bị phân tích thành sản phẩm:

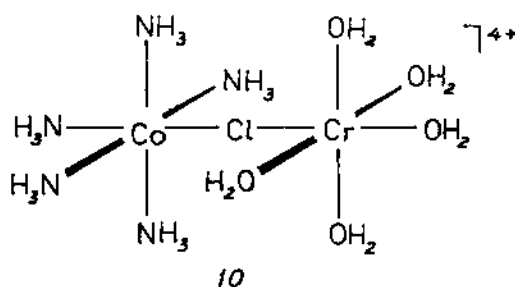


Bước xác định tốc độ của phản ứng tổng quát có thể là một trong các quá trình trên; thông thường nhất là bước oxi hoá khử. Tuy vậy, đây không phải là quy luật chung cho phần lớn các phản ứng thuộc loại này, bởi vì tốc độ phản ứng thay đổi trên một phạm vi rộng do các ion kim loại và các phối tử cầu thay đổi. Khi trạng thái oxi hoá thay đổi cần có sự sắp xếp lại các phối tử và các phân tử dung môi như trường hợp các phản ứng ngoại cầu đã xét ở trên.

Việc xác định tốc độ phản ứng ở bước phức cầu bị đứt ra thường chỉ thực hiện được với các phản ứng trong đó cấu hình của cả hai kim loại sau khi xảy ra sự chuyển electron đều trở về sự thể và sau đó tạo ra sản phẩm đặc trưng là một phức chất trơ hai nhân.

Thí dụ: Sự khử $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ bởi $(\text{Cr}(\text{OH}_2)_6)^{2+}$, bước xác định tốc độ là sự phân ly của phức cầu $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\mu\text{-Cl})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_5]^{4+}$.

Với cùng một loại tác nhân oxi hoá, các phản ứng trong đó giai đoạn tạo thành phức cầu là bước xác định tốc độ thì nói chung đều giống nhau. Chẳng hạn, trong dãy các tác nhân oxi hoá Co (III) với các phối tử cầu khác nhau, sự



oxi hoá $V^{2+}(aq)$ diễn ra nhiều hay ít ở cùng tốc độ, bước xác định tốc độ là sự thể một phân tử H_2O từ cầu phối trí của $V(II)$.

Taube và các cộng sự của ông đã nghiên cứu các phản ứng dạng IV.24 với các phối tử cầu khác nhau như F^- , Cl^- , I^- , N_3^- , PO_4^{3-} , $P_2O_4^{4-}$, CH_3COO^- , $C_3H_7COO^-$... Các kết quả nghiên cứu cho thấy độ hiệu dụng của cầu nối của một số anion giảm theo trật tự:



Khi nguyên tử cầu nối là các phối tử có liên kết π liên hợp giữa các ion kim loại như oxalat ($C_2O_4^{2-}$), maleat ($H_2C_4O_4^{4-}$)... hoặc có liên kết đôi thì tốc độ chuyển electron có thể tăng lên so với các phối tử khác hàng trăm lần!

Ở trên ta đã thấy, trong nhiều trường hợp khó nhận ra được cơ chế chuyển electron hay chuyển nguyên tử. Việc chia chúng ra thành hai kiểu cơ chế chỉ có ý nghĩa tương đối, nhằm đơn giản hoá việc nghiên cứu. Trong thực tế rất ít khi gặp các kiểu cơ chế riêng biệt đó, ngay cả trong một phản ứng cũng có thể diễn ra cả hai kiểu cơ chế trên. Chẳng hạn sự oxi hoá khử xảy ra giữa các ion hidrat hoá dạng $[Fe(OH_2)_n]^{2+}$ và $[Fe(OH_2)_n]^{3+}$. Người ta đã dùng đồng vị đánh dấu *Fe (III) và thu được *Fe (II) theo phương trình IV.20.

Khi trong dung dịch phản ứng có mặt ion Cl^- , biểu thức định luật tốc độ có dạng:

$$v = k_1[Fe^{2+}][Fe^{3+}] + k_2[Fe^{2+}][Fe(OH)^{2+}] + k_3[Fe^{2+}][FeCl]^{2+} + k_4[Fe^{2+}][FeCl_2]^+$$

Thực nghiệm đã xác định được, ở $0^\circ C$:

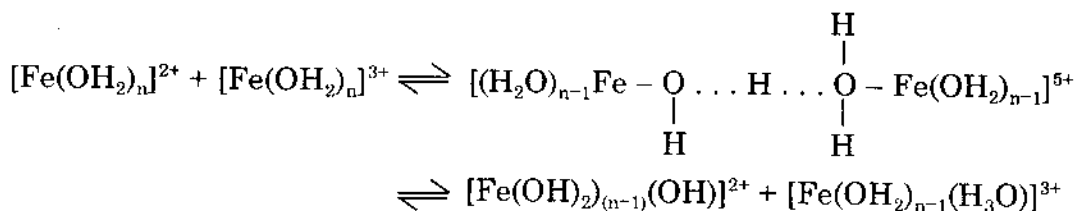
$$k_1 = 0,87 \text{ s}^{-1};$$

$$k_2 = 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}; k_3 = 9,7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ và } k_4 = 15 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

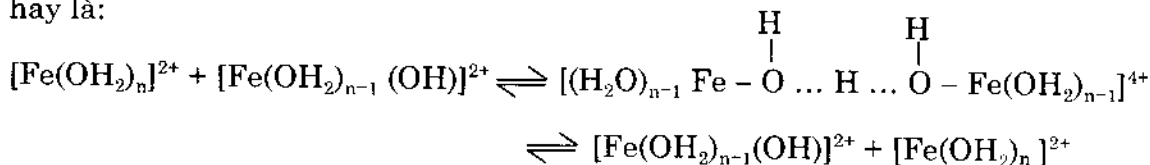
Có 4 số hạng trong phương trình tốc độ, chúng tỏ phản ứng diễn ra theo 4 con đường khác nhau.

Số hạng đầu (ứng với k_1) phản ánh cơ chế chuyển trực tiếp electron. Do kích thước của các tiểu phân tương tác tương đối khác nhau nên cơ chế này diễn ra không thuận lợi. Vì vậy, để cho sự chuyển electron thực hiện được, trong quá trình tương tác, các tiểu phân đó phải đạt được kích thước tương đương nhau. Xác suất này nhỏ nên phản ứng diễn ra chậm, hằng số tốc độ k_1 nhỏ.

Các số hạng còn lại phản ánh cơ chế nội cầu, nghĩa là giữa các tiểu phân tương tác có sự hình thành cầu nối theo sơ đồ phản ứng sau:



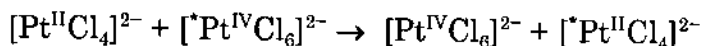
hay là:



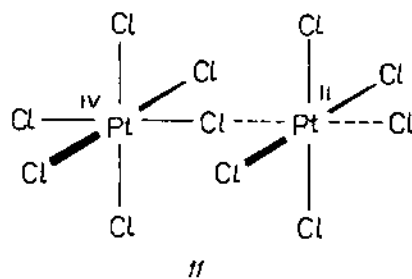
Do có sự chuyển nguyên tử H từ cầu phối trí của Fe (II) sang cầu phối trí của Fe (III) mà ion $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ và ion $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Sự chuyển các nguyên tử cầu nối không bị ràng buộc bởi nguyên lý Frank-Condon nên phản ứng diễn ra theo cơ chế này có tốc độ lớn, do đó hằng số tốc độ lớn.

Tóm lại, sau khi đã xem xét hết các phản ứng được trình bày ở trên, cho đến đây chúng ta cũng chỉ mới đề cập đến sự thay đổi số oxi hoá bằng ± 1 . Các phản ứng dạng này thường được gọi là *các quá trình một cân bằng* (Cần chú ý: khái niệm này hoàn toàn khác với khái niệm "cân bằng hoá học"). Cơ chế phản ứng diễn ra bằng sự chuyển electron hoặc chuyển gốc. Một cách tương tự, các phản ứng trong đó có sự thay đổi số oxi hoá ± 2 được gọi là *các quá trình hai cân bằng*. Cơ chế phản ứng của loại này thường xảy ra bằng sự chuyển nhóm và có thể giống sự thế ái nhân. Có thể thấy điều này qua phản ứng:

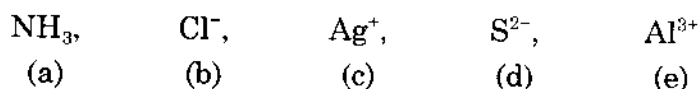


Phản ứng xảy ra thông qua một cầu Cl^- (11) và phụ thuộc vào sự chuyển ion Cl^- nhằm làm đứt phức cầu. Cần chú ý là một ion Cl^- thêm vào ở đây cốt để tạo ra phức chất hoạt động đối xứng. Ion Cl^- đó xâm nhập vào trung tâm Pt (II) phối trí 4.



BÀI TẬP CHƯƠNG IV

1. Các phân tử, ion sau đây thuộc ái nhân hay ái electron:



2. Nếu quá trình thế là kết hợp thì vì sao khó có thể định rõ được một ion aqua là không bền hoặc trơ?
3. Viết phương trình tốc độ của phản ứng tạo thành $[\text{MnX}(\text{OH}_2)_5]^+$ từ ion aqua $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ và X^- . Làm thế nào để khẳng định phản ứng là *d* hoặc *a*?
4. Mỗi sự thay đổi sau đây sẽ ảnh hưởng như thế nào đến tốc độ của phản ứng thế trong phức vuông phẳng của Pt, Pd hoặc Au?
1. Thay phối tử *trans* từ H sang Cl.
 2. Thay nhóm tách Cl bằng I.
 3. Thêm một nhóm cổng kênh vào phối tử *cis*.
 4. Tăng điện tích dương của ion phức.
5. Hình 4.2 nêu lên sự thay đổi năng lượng Gibbs cùng với tọa độ phản ứng cho quá trình D, trong đó bước xác định tốc độ là sự cắt đứt liên kết của nhóm tách X. Vẽ giản đồ tương ứng cho một phản ứng D, trong đó bước xác định tốc độ là sự thêm nhóm xâm nhập Y vào sản phẩm trung gian.
6. Để nghiên cứu đồng phân *cis* – *trans* của $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$, trong thí nghiệm (a), người ta thêm $^{36}\text{Cl}^-$ vào dung dịch nhằm xác định xem có sự đồng phân hoá kèm theo bởi sự thế hay không. Trong thí nghiệm (b), D thay thế cho H trong các phối tử ammin của $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ và đã làm giảm tốc độ thay thế của các phối tử NCS^- bởi phối tử H_2O . Thí nghiệm nào chứng tỏ cơ chế tỉ lượng và thí nghiệm nào chứng tỏ cơ chế riêng biệt?
7. Các phức bát diện của các kim loại trung tâm có số oxi hoá cao hoặc của các nguyên tố *d* dãy thứ hai và thứ ba bền hơn các phức của các nguyên tố kim loại có số oxi hoá thấp cũng như của các nguyên tố *d* dãy thứ nhất. Hãy giải thích hiện tượng này trên cơ sở hoạt hoá phân ly.
8. Người ta thấy rằng, sự tấn công của Cl^- vào phức chất tetraetyldietylentriamin Pt (II) chậm hơn phức dietylentriamin tương tự 10^5 lần. Hãy giải thích điều này theo cơ chế của hoạt hoá kết hợp.
9. Hãy dự đoán sản phẩm của các phản ứng sau:

1. $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_4]^{2+} + \text{Cl}^-$
2. $[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{PR}_3$
3. $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{py})_4]^{2+} + 2\text{Cl}^-$

10. Hãy sắp xếp theo thứ tự tốc độ của sự thế phân tử H_2O vào các phức sau:

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
4. $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$
2. $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
5. $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$
3. $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

11. Hãy cho biết ảnh hưởng của các yếu tố sau đây đến tốc độ phản ứng hoạt hoá phân ly của các phức Rh (III):

1. Tăng điện tích dương của ion phức.
2. Thay nhóm tách NH_3 bằng Cl^- .
3. Thay nhóm xâm nhập Cl^- bằng I^- .
4. Thay các phối tử *cis* NH_3 bằng H_2O .
5. Thay phối tử etylendiamin bằng phối tử propylendiamin khi phối tử tách là Cl^- .

12. 1. Hằng số tốc độ bậc hai của phản ứng giữa I^- và $\text{trans}-[\text{PtCl}(\text{CH}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ trong metanol ở 30°C bằng $40 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Phản ứng tương ứng với N_3^- có $k_2 = 7,0 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Hãy ước lượng giá trị của S và hằng số tốc độ bậc nhất của phản ứng phức này với metanol (k_2^0), biết rằng các giá trị n_{Pt} của hai tác nhân ái nhân trên lần lượt bằng 5,42 và 3,58.

2. Tính hằng số tốc độ bậc hai của phản ứng giữa phức tương tự trên với NO_2^- , cho biết $n_{\text{Pt}} = 3,22$.

13. Các hằng số tốc độ của phản ứng tạo thành $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ từ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{OH}_2)]^{3+}$ với X (ở đó X = Cl^- , Br^- , N_3^- , SCN^-), khác nhau không quá hai lần. Hãy cho biết sự thế xảy ra theo cơ chế nào?

14. Dùng các dữ kiện trong bảng 4.7 để:

1. Ước tính giá trị của K_F .
2. Tính hằng số tốc độ bậc nhất k_1 của phản ứng giữa $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ và Cl^- ; cho biết hằng số tốc độ bậc hai quan sát được bằng $1,2 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

15. Tốc độ của sự tấn công vào phức Co (III) bởi nhóm xâm nhập Y gần như không phụ thuộc vào Y, trừ phản ứng với OH⁻. Hãy giải thích sự không bình thường này.
16. Thực nghiệm cho thấy sự thế của các phức Co (III) kiểu [CoAX(en)₂]⁺ chỉ dẫn đến sự đồng phân hoá khi phản ứng được xúc tác bởi một bazơ. Hãy chứng tỏ điều này phù hợp với mô hình trên hình 4.8.
17. Kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy phản ứng của trans - [CoAX(edta)₂]⁺ với Y diễn ra theo cơ chế phân ly. Hãy cho biết thành phần của các đồng phân *cis*, *trans* của các sản phẩm.
18. Viết các quá trình nội cầu và ngoại cầu của sự khử ion azidopentaammin Co (III) bằng V²⁺(aq). Những dữ kiện thực nghiệm nào có thể dùng để phân biệt hai quá trình đó?
19. Sản phẩm trung gian [Fe(NCS)(OH₂)₅]²⁺ được phát hiện ra trong phản ứng của [Co(NCS)(NH₃)₅]²⁺ với Fe²⁺(aq) tạo thành Fe³⁺(aq) và Co²⁺(aq). Hãy cho biết phản ứng đó thuộc cơ chế nào?
20. Sự thế quang hoá của [W(CO)₅py] với triphenylphosphin cho sản phẩm là [W(CO)₅P(C₆H₅)₃]. Khi có mặt một lượng dư P(C₆H₅)₃, hiệu suất lượng tử xấp xỉ bằng 0,4. Bằng sự nghiên cứu quang phổ phát xạ (flash photolysis), người ta thấy rằng lượng tử đó có thể được quy cho sản phẩm trung gian [W(CO)₅].
- Hãy dự đoán xem sản phẩm gì được tạo thành và hiệu suất lượng tử bằng bao nhiêu khi thực hiện sự thế của [W(CO)₅(py)] với sự có mặt một lượng dư triethylamin?
 - Phản ứng này xuất phát từ trường phối tử hay từ trạng thái kích thích gây ra sự chuyển điện tích từ kim loại sang phối tử của phức chất?
21. Tính hằng số tốc độ của các phản ứng ngoại cầu từ các dữ kiện ở bảng sau đây. So sánh kết quả tính với giá trị thực nghiệm ghi trong cột cuối cùng của bảng.

Phản ứng	$k_1 (M^{-1}s^{-1})$	$k_2 (M^{-1}.s^{-1})$	$E^\circ (V)$	$K_{TN} (M^{-1}s^{-1})$
Cr ²⁺ + Fe ²⁺	2.10 ⁻⁵	4,0	+1,18	2,3.10 ³
[W(CN) ₆] ⁴⁻ + Ce (IV)	>4.10 ⁴	4,4	+0,90	>10 ⁸
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ + MnO ₄ ⁻	7,4.10 ²	3.10 ³	+0,20	1,7.10 ⁵
[Fe(phen) ₃] ²⁺	> 3.10 ⁷	4,4	+0,36	1,4.10 ⁵

Chương 5

PHỨC CHẤT CỦA CÁC NGUYÊN TỐ d

Qua các chương đã trình bày ở trên, chúng ta thấy hoá học phức chất gắn liền với hoá học của các nguyên tố chuyển tiếp mà một trong những tính chất đặc trưng quan trọng nhất của chúng là khả năng tạo phức.

Trong chương này, trước tiên chúng ta trình bày những nét đại cương về các nguyên tố chuyển tiếp họ d . Sau đó, tổng quan về phức chất của các nguyên tố này và một số tính chất, ứng dụng của chúng.

V.1. ĐẠI CƯƠNG VỀ CÁC NGUYÊN TỐ d

V.1.1. CẤU HÌNH ELECTRON, VỊ TRÍ TRONG BẢNG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ

Các nguyên tố d là những nguyên tố mà nguyên tử của chúng sau khi xây dựng đủ phân lớp ns^2 thì xây dựng phân lớp $(n-1)d$, trừ một vài trường hợp ngoại lệ.

Các nguyên tố d bắt đầu xuất hiện từ chu kỳ 4, nằm giữa các nguyên tố s và các nguyên tố p . Vì nguyên tử của chúng có 5 obitan d , chứa tối đa là 10 electron nên mỗi chu kỳ có 10 nguyên tố. Có 33 nguyên tố d (trong số 109 nguyên tố), được chia làm 4 dãy, ứng với các phân lớp $3d$, $4d$, $5d$ và $6d$ (phân lớp $6d$ chưa đầy đủ). Các dãy bắt đầu từ các nguyên tố nhóm 3 (bảng Hệ thống tuần hoàn dạng dài) là Sc, Y, La, Ac; kết thúc bởi các nguyên tố Zn, Cd, Hg (bảng 5.1), chúng đều là những kim loại.

Bảng 5.1. Cấu hình electron của các nguyên tố 3d, 4d, 5d

$_{21}\text{Sc}$	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
$_{39}\text{Y}$	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$4d^1 5s^2$	$4d^2 5s^2$	$4d^4 5s^1$	$4d^5 5s^1$	$4d^5 5s^2$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10} 5s^0$	$4d^{10} 5s^1$	$4d^{10} 5s^2$
$_{57}\text{La}$	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$5d^1 6s^2$	$5d^2 6s^2$	$5d^3 6s^2$	$5d^4 6s^2$	$5d^5 6s^2$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^8 6s^1$	$5d^{10} 6s^1$	$5d^{10} 6s^2$

V.1.2. NHỮNG TÍNH CHẤT ĐẶC TRƯNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ *d*

1. Có nhiều trạng thái oxi hoá

Tất cả các nguyên tố *d* đều có nhiều trạng thái oxi hoá khác nhau, thấp nhất là +2 (với hầu hết các nguyên tố); cao nhất cũng chỉ bằng số thứ tự của nhóm (theo bảng Hệ thống tuần hoàn dạng ngắn). Đó là vì ở các nguyên tố *d*, số obitan hoá trị lớn hơn số electron hoá trị. Như đã biết, các electron hoá trị là các electron *s* và các electron *d*. Thông thường, các nguyên tố *d* có cấu hình $(n-1)^x ns^2$ – trừ một số trường hợp ngoại lệ (bảng 5.1). Ở trạng thái oxi hoá +2, chúng chỉ sử dụng hai electron ở phân lớp *ns* để tạo liên kết. Do các obitan $(n-1)d$ còn có chỗ trống và năng lượng của chúng gần tương đương với năng lượng của các obitan *ns* nên khi được kích thích, chúng có thể chuyển thành các electron độc thân để tạo liên kết. Vì vậy chúng có nhiều trạng thái oxi hoá. Khi sử dụng hết các electron hoá trị ($x + 2$) thì trạng thái oxi hoá cao nhất của chúng bằng số thứ tự của nhóm. Tuy vậy, ở nhóm VIII_B, chỉ có Ru và Os có số oxi hoá bằng +8.

2. Hợp chất của chúng thường có màu

Khác với các nguyên tố *s* và nguyên tố *p*, các hợp chất ion cũng như hợp chất cộng hoá trị của các nguyên tố *d* thường có màu. Nguyên nhân của hiện tượng này là do các bước chuyển *d – d* (xem mục II.5). Dung dịch nước của các ion không có electron *d* (Sc^{3+}), hoặc các ion đã được điền đầy đủ 10 electron *d*, không còn electron độc thân (Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) đều không màu. Trái lại, dung dịch của các ion có các electron độc thân (d^1 – d^9) cũng như phức chất với các phối tử khác của chúng thường có màu khác nhau. Bảng 5.2 chỉ đưa ra màu của một số ion kim loại họ *d* trong dung dịch nước – màu của ion phức aqua $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{n+}$.

3. Hợp chất của chúng thường có tính thuận từ (xem mục II.4)

4. Có hoạt tính xúc tác

Ở trạng thái đơn chất cũng như hợp chất, chúng thường có hoạt tính xúc tác. Nguyên nhân là do các nguyên tố d có khả năng hình thành nhiều hợp chất ứng với các trạng thái oxi hoá khác nhau, trong đó có những hợp chất không bền, thường là các sản phẩm trung gian, chính những hợp chất này đóng vai trò là chất xúc tác.

5. Có khả năng tạo phức với nhiều phối tử khác nhau

Đây là một tính chất đặc trưng quan trọng nhất của các nguyên tố d . Chúng ta sẽ trình bày vấn đề này một cách chi tiết trong mục tiếp theo.

Bảng 5.2. Màu của một số ion kim loại chuyển tiếp trong dung dịch nước

Ion M^{n+}	d^n	Số electron d độc thân	Màu
Sc^{3+}	d^0	0	không màu
Ti^{3+}	d^1	1	tím
V^{3+}	d^2	2	xanh lá cây
Cr^{3+}	d^3	3	tím
Cr^{2+}	d^4	4	xanh da trời
Mn^{2+}	d^5	5	hồng rất nhạt
Fe^{3+}	d^5	5	tím rất nhạt
Fe^{2+}	d^6	4	xanh lá cây
Co^{2+}	d^7	3	hồng nhạt
Ni^{2+}	d^8	2	xanh lá cây
Cu^{2+}	d^9	1	xanh da trời
Cu^+, Zn^{2+}, Ga^{3+}	d^{10}	0	không màu

V.2. PHỨC CHẤT CỦA CÁC NGUYÊN TỐ d

V.2.1. SỰ PHÂN CỰC CỦA CÁC ION KIM LOẠI NGUYÊN TỐ d

Như đã biết, bất kỳ một ion dương nào cũng đều có khả năng phân cực các ion khác lân cận nó, nghĩa là làm xuất hiện ở các ion này những lưỡng cực phụ và đều có thể bị biến dạng. Nguyên nhân của hiện tượng này là điện trường do

điện tích của ion gây ra ở khu vực sát nó rất lớn. Để thấy rõ ảnh hưởng này, ta xét một ion có điện tích $4,8 \cdot 10^{-10}$ đơn vị tĩnh điện (đ.v.t.đ), bán kính $10 \text{ \AA}$ (10^{-7} cm), cường độ điện trường gây ra bởi ion này ở khoảng cách đó là:

$$\frac{4,8 \cdot 10^{-10}}{(10^{-7})^2} \simeq 4,8 \cdot 10^4 \text{ đ.v.t.đ/cm}^2 \text{ (hay } 14,4 \cdot 10^6 \text{ V/cm)}$$

Con số trên cho thấy tác dụng phân cực của ion dương điện là rất lớn. Tác dụng đó càng mạnh khi trị số tuyệt đối của điện tích ion càng lớn, bán kính ion càng nhỏ. Ở các nguyên tố *d*, bán kính nguyên tử cũng như thể tích nguyên tử của chúng đều nhỏ. Các ion dương của chúng có bán kính và thể tích càng nhỏ hơn. Do đó, điện trường gây ra xung quanh chúng bởi các ion dương điện này là rất lớn. Mặt khác, mặc dù ở hầu hết các nguyên tố *d* đều có các electron trên obitan $(n-1)d$, nhưng mức độ "xuyên" của các electron này nhỏ, khả năng chắn ảnh hưởng điện tích của hạt nhân yếu. Vì vậy chúng có lực phân cực rất lớn so với các ion kim loại không chuyển tiếp, nên dễ phân cực các phối tử lân cận, tạo ra các phức chất bền.

Thật ra nguyên nhân của sự tạo phức là phức tạp, nhưng người ta thấy rằng chủ yếu vẫn là lực phân cực. Lực phân cực càng lớn, càng dễ hút mây electron của phối tử.

V.2.2. PHỨC CHẤT CỦA CÁC NGUYÊN TỐ *d*

Do có đặc điểm vừa nói ở trên, các nguyên tố *d* có thể tạo phức được với rất nhiều phối tử vô cơ, hữu cơ khác nhau; ở hầu như tất cả các trạng thái oxi hoá mà chúng có. Đặc biệt, các nguyên tố dãy thứ nhất thường tạo ra các phức chất với các số phối trí 2, 4, 6, 7, 8 (số phối trí + 7, 8 phổ biến ở các nguyên tố dãy thứ hai và thứ ba). Chúng có thể tạo ra các phức chất một nhân, nhiều nhân, nghĩa là phức chất của chúng rất đa dạng, phong phú. Trong khuôn khổ của cuốn sách này, chúng ta khó có thể liệt kê ra hết được mà chỉ trình bày một cách khái quát các phức chất có số phối trí khác nhau; một số phức chất với các phối tử quan trọng tiêu biểu.

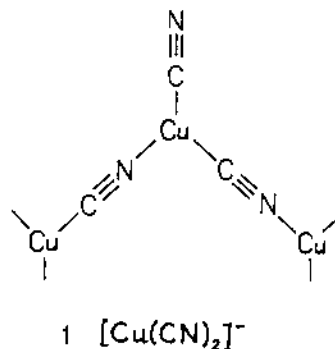
V.2.2.1. Phức chất với các số phối trí khác nhau

1. Các số phối trí thấp

Những phức chất với số phối trí 1 (ML) và 2 (ML_2) được tổng hợp ở nhiệt độ cao, trong pha khí, hoặc trong những điều kiện đặc biệt nào đó. Phức $[AgCl_2]^-$ được tạo thành khi hoà tan AgCl trong dung dịch nước chứa một lượng dư ion

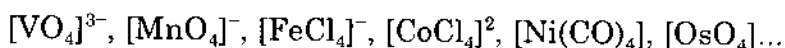
Cl^- . Hoặc $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ là sản phẩm phản ứng của ion $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ với metylat khi có mặt các enzym vi sinh.

Trong một số trường hợp, công thức kinh nghiệm của một chất rắn phối trí 2 có thể được biểu diễn dưới dạng một polyme với s.p.t cao hơn. Thí dụ muối $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ ở trạng thái rắn chứa một chuỗi anion giống nhau trong đó các nguyên tử Cu phối trí 3 (1). Sự phối trí 3 là trường hợp đặc biệt đối với các phức chất của các nguyên tố *d*. Các hợp chất ML_3 thường gồm những mắt xích, hoặc những mạng lưới có số phối trí cao.



2. Số phối trí 4

Số phối trí 4 là phổ biến, có thể tạo ra phức tứ diện hoặc vuông phẳng mà ta đã biết. Sự tạo thành các phức tứ diện thuận lợi khi kích thước của nguyên tử trung tâm nhỏ, hoặc kích thước của phối tử lớn (như Cl^- , Br^- , I^-). Các phức chất của các nguyên tố *s* và nguyên tố *p* phối trí 4, không còn các cặp electron tự do thì hầu như thường là tứ diện, như $[\text{BeCl}_4]^{2-}$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{SnCl}_4]^{2-}$... Các phức tứ diện của các nguyên tử kim loại ở trạng thái oxi hoá cao với phối tử là anion oxo, cũng như các phức halogenua của ion M^{2+} thuộc dãy thứ nhất của nguyên tố *d* cũng phổ biến. Thí dụ:



Werner đã nghiên cứu một dãy phức Pt (II) phối trí 4 được tạo thành từ phản ứng giữa PtCl_2 với NH_3 và HCl . Ông đã tách được hai chất không mang điện ứng với công thức $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, đồng thời đã chứng minh được rằng chúng không phải là các phức tứ diện, mà là hai đồng phân hình học, có cấu trúc vuông phẳng dạng *cis* và dạng *trans* (xem chương III).

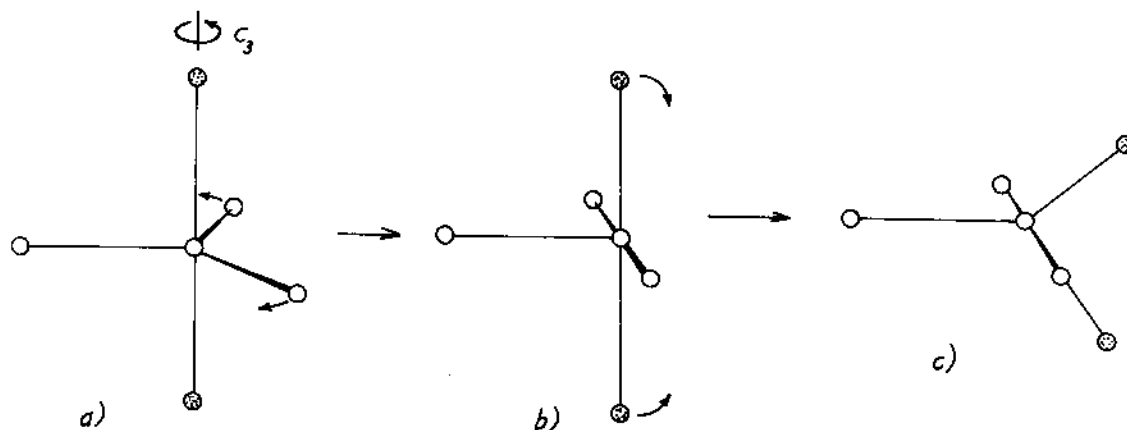
Các cấu trúc vuông phẳng đã được quan sát đối với các phức d^8 như Rh^+ , Ir^+ , Pd^{2+} , Au^{3+} – đôi khi cả với Ni^{2+} . Với các phối tử đơn giản thì cấu hình d^8 thuận lợi với phức vuông phẳng hơn là phức tứ diện. Trong các phức vuông phẳng của các nguyên tố *d* thuộc dãy thứ nhất, thường có các phối tử có thể tạo liên kết π cho với M^{n+} , kể cả $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Các phức d^8 phối trí 4 của các nguyên tố dãy thứ hai, thứ ba thì hầu như đều là vuông phẳng.

3. Số phối trí 5

Cấu trúc hình học của phức chất số phối trí 5 có thể là một lưỡng chóp tam giác hoặc chóp vuông. Cấu trúc của dạng này có thể chuyển sang dạng kia bởi

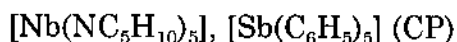
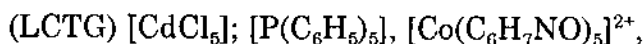
một sự sai lệch nào đó (hình 5.1). Như đã thấy, sự biến đổi nói trên đã dẫn đến một cặp phối tử từ vị trí xích đạo sang vị trí quanh trục. Sự chuyển vị trí này được gọi là *sự giả quay Berry* (Berry pseudorotation).

Cấu trúc của các phức với số phối trí 5 đã được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X từ các tinh thể đơn giản.



Hình 5.1. Sơ đồ sự giả quay Berry.

Năm 1974, một số tác giả người Mỹ đã xác định được một dãy các cấu trúc phối trí 5 của một số nguyên tố, trong đó có sự chuyển thẳng từ lưỡng chóp tam giác (LCTG) sang chóp phẳng (CP). Đó là:

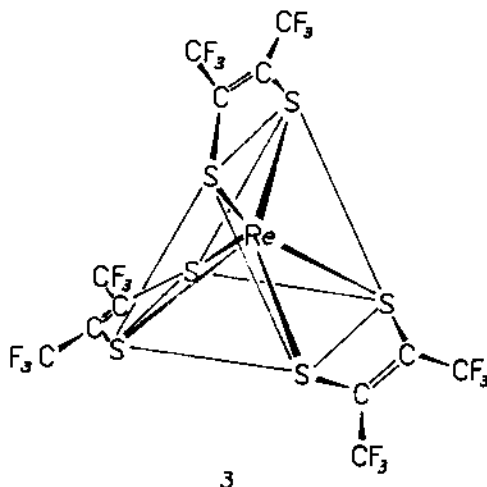
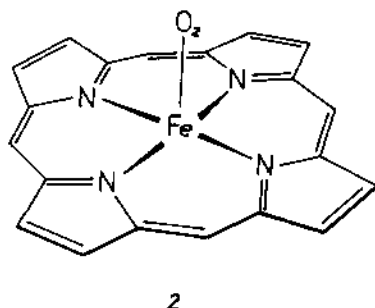


Phức với số phối trí 5 có cấu trúc chóp phẳng còn được tìm thấy trong các porphirin sinh học quan trọng, ở đó phối tử vòng tạo ra cấu trúc vuông phẳng và phối tử thứ 5 tấn công vào phía trên mặt phẳng (2). Cấu trúc (2) có vai trò rất quan trọng, là trung tâm hoạt động của myoglobin trong việc chuyển tải oxi của protein.

4. Số phối trí 6

Với các cấu hình $d^1 - d^9$ thì số phối trí 6 là quan trọng nhất, đặc biệt là các phức bát diện đều (thuộc nhóm điểm O_h), vì nó là điểm xuất phát cho việc khảo sát các phức đối xứng thấp. Ở đây chúng ta chỉ đưa ra một số thí dụ tiêu biểu, đại diện cho vô số phức chất phối trí 6 của các nguyên tố d . Đó là $[\text{Sc}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$... Các phức bát diện đều, trong đó tất cả 6 phối tử trong cấu trúc đều giống nhau là phổ biến. Tuy nhiên, với cấu hình

d^9 , chẳng hạn các phức chất của Cu^{2+} , cũng có sự sai lệch đáng kể nhóm điểm O_h ngay cả khi tất cả 6 phối tử đều như nhau.



Sự sai lệch đơn giản nhất với đối xứng O_h là sự sai lệch tứ phương (D_{4h}) và xảy ra khi có hai phối tử khác nhau đáng kể so với bốn phối tử kia. Các sai lệch kiểu hình thoi – bát diện bẹt (D_{2h}) và tam phương (D_{3d}) cũng phổ biến. Sự sai lệch tam phương dẫn đến kết quả là tạo ra sản phẩm có cấu trúc trung gian giữa bát diện đều và lăng trụ tam giác (D_{3h}). Cấu trúc lăng trụ tam giác rất hiếm, nhưng người ta cũng tìm thấy một vài phức của chúng ứng với công thức: $[\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]$ (3).

Hình 5.2 minh họa một số phức d^n ứng với các số phối trí khác nhau.

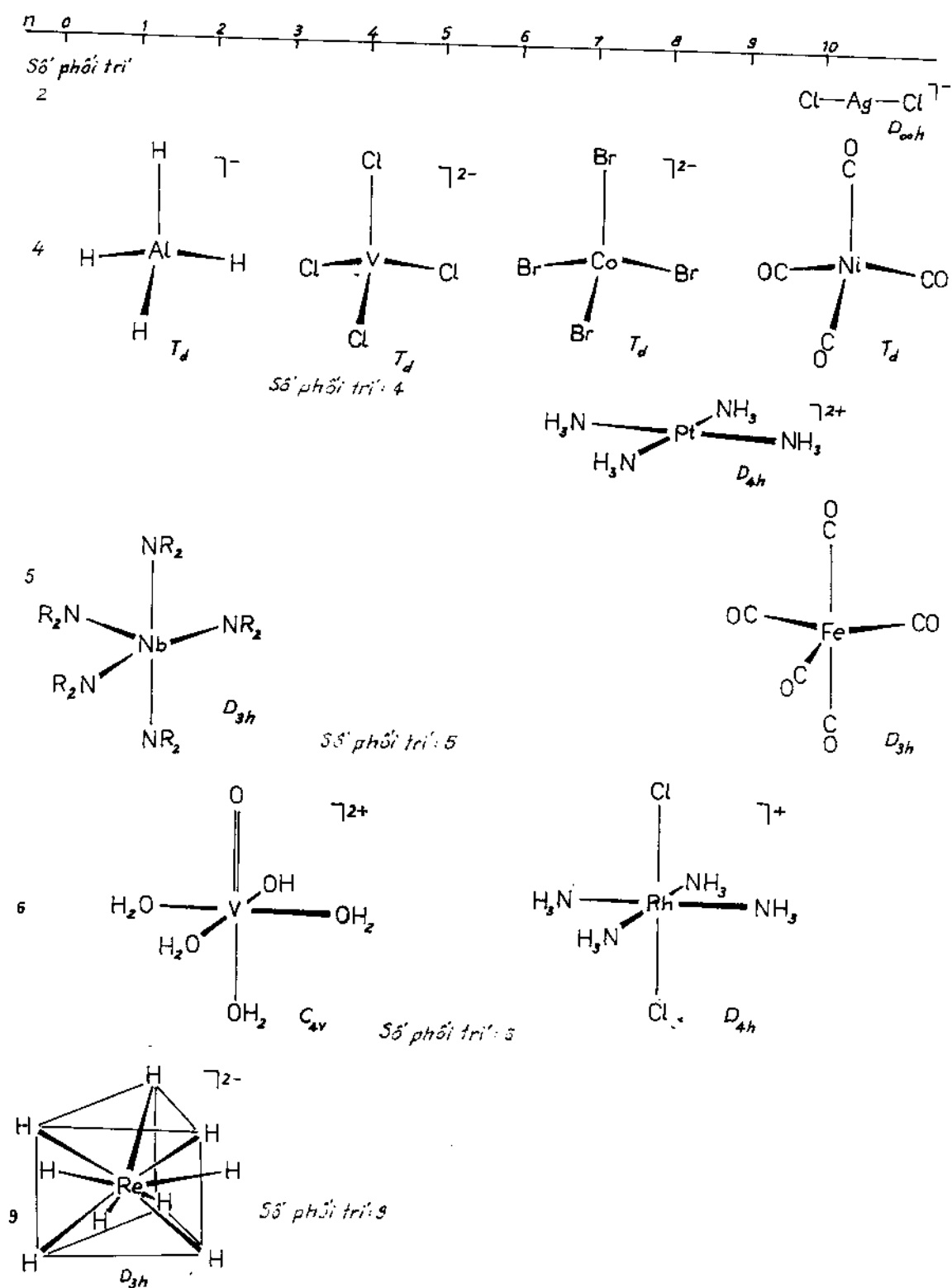
5. Số phối trí cao

Ở các nguyên tố nặng (dãy thứ hai và thứ ba) có số oxi hoá cao, số phối trí 7 là phổ biến. Thí dụ:

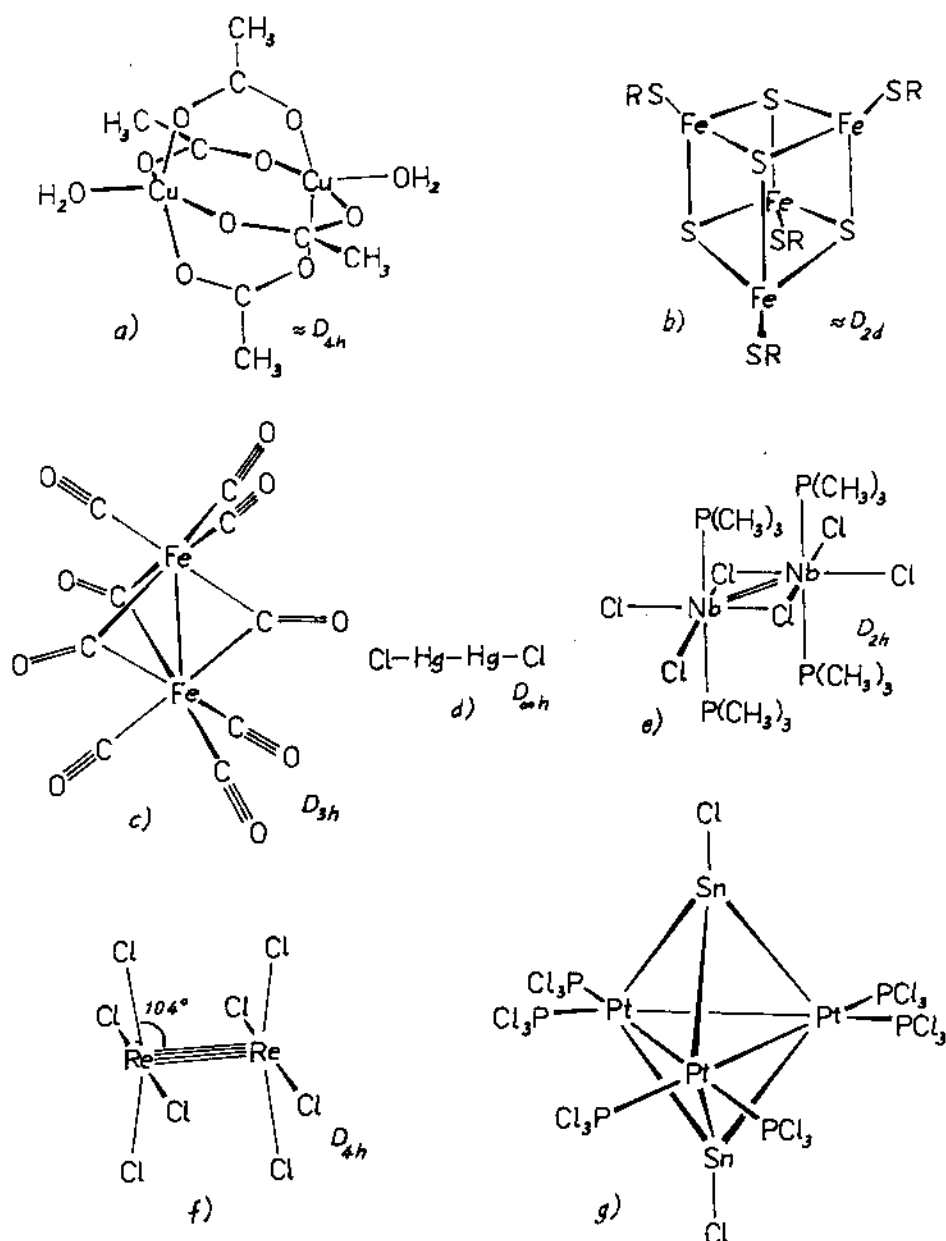
$[\text{Mo}(\text{CNR})_7]^{2+}$, $[\text{Zr}(\text{F}_7)]^{3-}$, $[\text{TaCl}_4(\text{PR}_3)_3]$ và $[\text{ReOCl}_6]^{2-}$, chúng có cấu trúc lưỡng chóp ngũ giác, chóp bát diện hoặc lưỡng chóp tam giác, trong đó phối tử thứ 7 ở trên một bề mặt.

6. Các phức poli kim loại

Điều đáng chú ý gần đây là việc tổng hợp nhiều phức poli kim loại, đó là các phức chứa ít nhất là hai nguyên tử kim loại. Một số phức poli kim loại được minh họa trên hình 5.3. Trong các phức này, các nguyên tử kim loại có thể liên kết với nhau qua các cầu phối tử (hình 5.3a, b). Trong một số trường hợp khác, các nguyên tử kim loại liên kết trực tiếp với nhau (hình 5.3c, d), hoặc có thể tạo ra hai kiểu mắt xích.

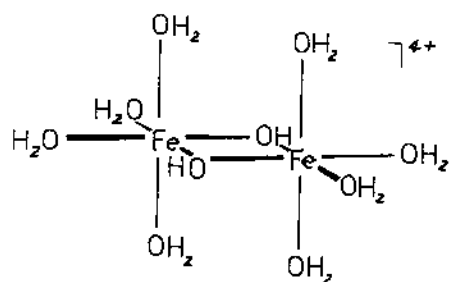


Hình 5.2. Một số phức d^n với các số phối trí khác nhau.

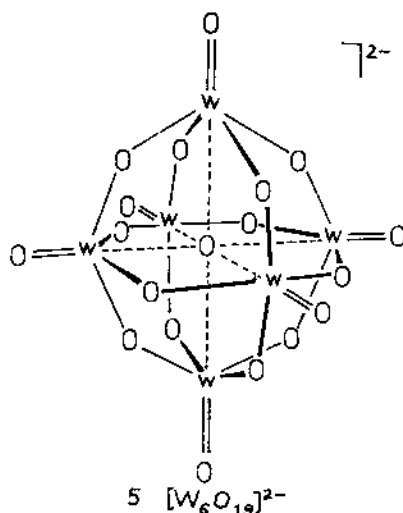


Hình 5.3. Các phức poli kim loại điển hình.

Thuật ngữ "poli kim loại" thường được dành riêng cho những phức trong đó có các liên kết trực tiếp kim loại-kim loại. Các phức poli kim loại thuộc dãy thứ nhất được tạo thành thông qua các cầu hiđroxo (4), oxo (5). Phức chất của Cu (II) (hình 5.3a) là một thí dụ tương tự, trong đó các phối tử cầu là các anion axetat. Một số hệ điều chỉnh sinh học quan trọng của sắt trong việc chuyển electron cũng được xây dựng từ cầu S. Hình 5.3b mô tả một phức chất sinh học thuộc loại này.



4. $[\text{Fe}_2(\text{OH}_2)_8(\text{OH})_2]^{4+}$



5 $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$

Đáng chú ý là các phức poli kim loại của các nguyên tố dãy thứ hai và thứ ba, trong đó tồn tại liên kết kim loại–kim loại. Thí dụ đơn giản và điển hình là phức Hg_2Cl_2 (hình 5.3d). Thuộc loại này gồm có các phức của các nguyên tố từ Nb (II) (d^2) trong đó có một liên kết đôi Nb=Nb (hình 5.3c) đến các ion aqua màu xanh Rh_2^{4+} (d^7). Ở đây cấu hình d^7 được bền hoá bởi liên kết Rh–Rh.

Phức Re (IV) clorua có một liên kết ba giữa hai nguyên tử Re: $\text{Re}=\text{Re}$ (hình 5.3f). Ngoài ra còn các phức poli kim loại trong đó có các liên kết giữa các nguyên tử kim loại khác nhau như các liên kết Pt–Pt và Pt–Sn (hình 5.3g).

V.2.2.2. Phức chất với các phối tử khác nhau

1. Các phối tử nhận π

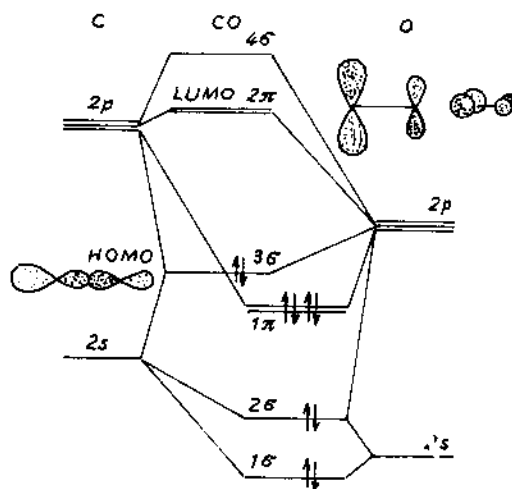
Các phối tử nhận π là các phối tử có các obitan π còn trống, nằm thấp, có thể nhận mật độ electron từ các obitan đã được chất đầy của M^{n+} , hình thành liên kết π bổ sung (liên kết π cho). Những phối tử đó theo Lewis còn được gọi là các axit π . Dưới đây chúng ta sẽ khảo sát phức chất với một số phối tử là các axit π quan trọng và điển hình.

1. Cacbon monoxit (CO)

Trong các phối tử nhận π thì CO là phối tử quan trọng nhất, nó giữ vai trò là một phối tử trong nhiều phức chất khác nhau. Đặc biệt, CO dễ tạo ra các hợp chất cacbonyl với các nguyên tố d . Có thể nói, bất kỳ một nguyên tố d nào cũng đều có khả năng hình thành ít nhất là một kiểu dẫn xuất cacbonyl. Đơn giản

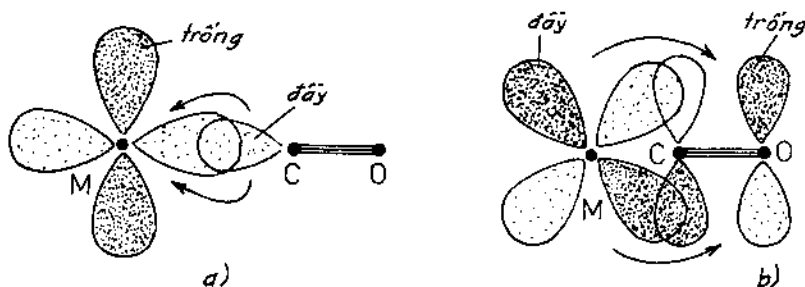
nhất là $M(CO)_n$ (trừ cacbonyl đơn giản của Cu, Ag, Au và của các nguyên tố nhóm 3 là chưa biết).

Hình 5.4 mô tả giản đồ năng lượng MO của CO. Trên đó obitan 3σ được chất đầy, còn các obitan 2π thì còn trống. Khi tạo phức dĩ nhiên sẽ xảy ra sự ghép đôi các electron hoá trị của nguyên tố M. Obitan σ chất đầy nói trên của CO là chất cho electron, tạo liên kết σ với obitan d còn trống của M (có cùng đối xứng) theo cơ chế cho nhận (hình 5.5a). Các obitan không bị chiếm thấp nhất của CO là các obitan π^* ,



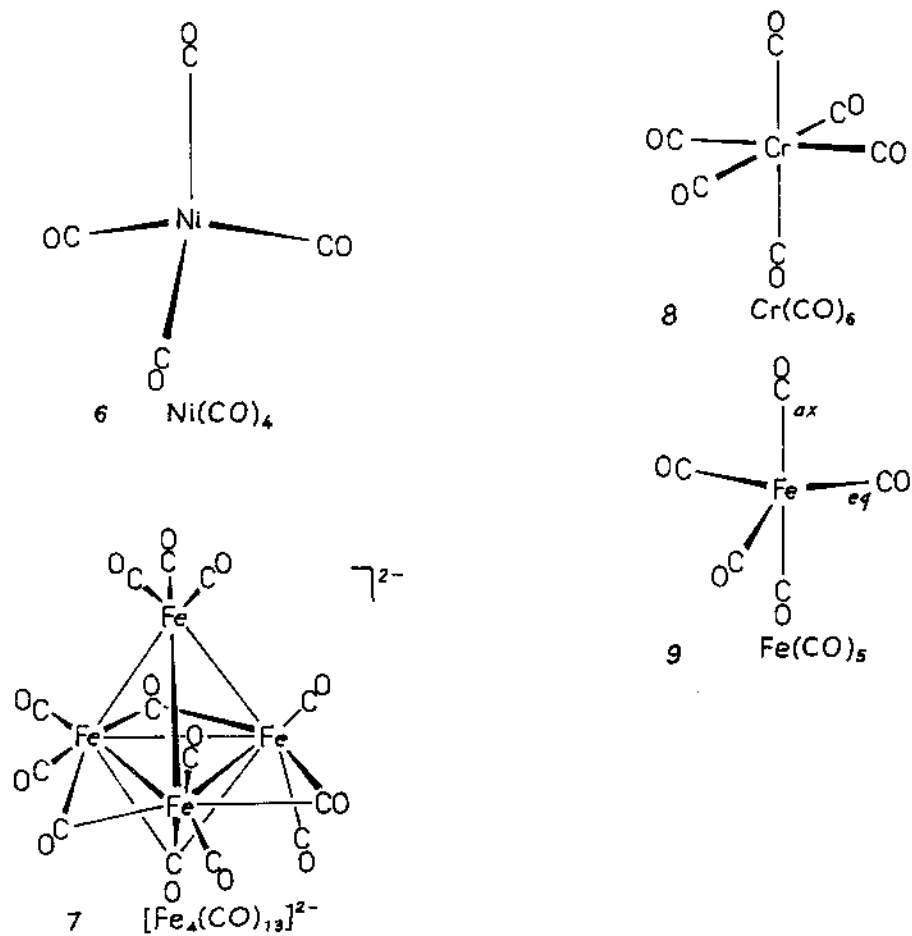
Hình 5.4. Giản đồ năng lượng MO của cacbonoxit CO.

có vai trò chủ yếu trong sự hình thành liên kết π cho giữa các obitan d_π (hoặc dp_π lai hoá) được chất đầy, có cùng đối xứng (các obitan t_{2g} thuộc nhóm điểm O_h) với các obitan π^* này còn trống (hình 5.5b), ở đây CO thể hiện như một axit π . Khả năng nhận π – khả năng làm phân tán mật độ electron từ M về phía mình của CO giải thích tính phổ biến của các hợp chất cacbonyl của các nguyên tố d ứng với trạng thái oxi hoá bằng 0 (6, 8, 9) hoặc âm (7).



Hình 5.5. Sự hình thành liên kết σ (a) và liên kết π cho (b) giữa CO và kim loại M

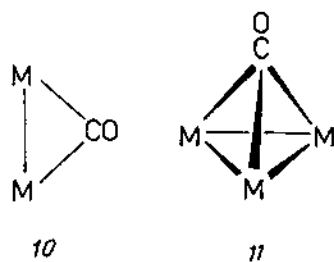
Sự hình thành liên kết π cho đã làm tăng mật độ electron trên các phối tử CO, do đó làm yếu liên kết CO, đồng thời làm cho độ dài liên kết của CO trong phức chất cacbonyl hơi lớn hơn và tần số dao động hoá trị của CO thấp hơn (bảng 5.3). Các kết quả nghiên cứu phổ IR phù hợp với mô hình liên kết vừa mô tả ở trên.



Hình 5.6. Một số hợp chất cacbonyl nguyên tố d tiêu biểu

Bảng V.3. Ảnh hưởng của sự phối trí và điện tích đến số sóng của CO

Hợp chất	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})
$\text{CO}_{(\text{K})}$	2143
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	2000
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860
$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	1750



Trong các phức chất cacbonyl nhiều nhân, phân tử CO có thể chỉ liên kết với một nguyên tử kim loại, tạo nên cấu trúc thẳng gọi là nhóm cacbonyl đầu mút. Phân tử CO còn có khả năng hình thành các cầu nối giữa hai (10) hoặc ba (11) nguyên tử kim loại – gọi là nhóm cacbonyl cầu nối.

Người ta thấy rằng kích thước của nguyên tử kim loại càng lớn thì cấu trúc không có các nhóm cầu nối càng trở nên thích hợp và độ bền của nó tăng theo chiều từ trên xuống trong một nhóm. Chẳng hạn $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ có hai nhóm cầu nối CO trong khi đó $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ và $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ thì không. Sự khái quát hoá có tính quy luật này cũng đúng cho cả các nguyên tử M nằm cạnh nhau của bảng Hệ thống tuần hoàn. Chẳng hạn, Mn có kích thước lớn, chỉ tạo được phức $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ không có cầu nối (bảng 5.4) trong khi đó $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ lại tồn tại dưới hai dạng đồng phân, trong đó một cấu trúc có cầu nối.

Mặc dù hiện nay việc mô tả liên kết còn gặp nhiều phức tạp, tuy vậy, các khái niệm bazơ σ và axit π vẫn còn được sử dụng một cách thuận lợi để mô tả sự hình thành liên kết trong các hợp chất này.

Như vậy, qua cách mô tả ở trên thì liên kết trong hợp chất cacbonyl cũng được thực hiện bằng các cặp electron giống như thuyết liên kết hoá trị.

Kết quả nghiên cứu phổ IR còn cho thấy tần số dao động hoá trị tăng theo trật tự: $\text{MCO} > \text{M}_2\text{CO} > \text{M}_3\text{CO}$, chứng tỏ sự chiếm các obitan π^* tăng do phân tử CO liên kết với nhiều nguyên tử M.

Các cacbonyl của nguyên tố *d* nói chung là những hợp chất nghịch từ, có cấu trúc đơn giản. Các hexacacbonyl của các nguyên tố nhóm 6 có cấu trúc bát diện (8), pentacacbonyl $\text{Fe}(\text{O})$ – lưỡng chóp tam giác (9) – tetracacbonyl $\text{Ni}(\text{O})$ – tứ diện (6) –, decacacbonylđi Mn(O) gồm hai chóp phẳng tam giác $\text{Mn}(\text{CO})_5$, được tạo thành bằng liên kết kim loại–kim loại (bảng 5.4).

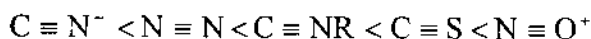
Bảng 5.4. Công thức và tổng electron hoá trị của một số hợp chất cacbonyl chu kì 4

Nhóm	Công thức	Tổng electron hoá trị		Cấu trúc
6	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	Cr	6	
		6(CO)	12	
			18	
7	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	Mn		
		5(CO)	7	
		M-M	10	
			1	
			18	
8	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	Fe	8	
		5(CO)	10	
			18	
9	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Co	9	
		4(CO)	8	
		M-M	1	
			18	
10	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Ni	10	
		4(CO)	8	
			18	

2. Phối tử là nitơ oxit

Ngoài CO, còn rất nhiều phối tử axit π khác. Một số trong chúng, quan

trọng nhất là các phối tử đẳng electron với CO, có thể xếp theo thứ tự tăng dần tính axit π như sau:



Về cấu tạo, phân tử NO giống CO nên đều tạo ra nhiều phức chất giống nhau. Khác với CO, phân tử NO có nhiều hơn CO một electron và electron này nằm trên obitan π^* , NO dễ cho electron đó, tạo thành NO^+ ; hoặc nhận thêm một electron, trở thành NO^- . Vì vậy, NO có thể tạo ra các phức chất ở dạng phân tử trung hoà NO, hoặc là ion NO^+ hay NO^- . Mặt khác, NO có thể tạo ra nhiều phức chất trong đó đoạn M–N–O, ngoài liên kết có cấu trúc thẳng còn có cấu trúc góc. Ở các hợp chất cacbonyl thì không.

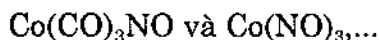
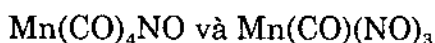
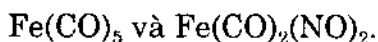
*** Liên kết M–NO có cấu trúc thẳng**

Sự hình thành liên kết giữa nguyên tử M thuộc các nguyên tố *d* với NO cũng tương tự như trong các hợp chất cacbonyl, nghĩa là nguyên tử M phải có một obitan trống và hai obitan π có electron. Nhưng theo cấu tạo của phân tử NO thì trên hai obitan π này không cần phải có đủ bốn electron mà chỉ cần ba, vì trên obitan π^* của NO đã có một electron. Nghĩa là tương tác $M_{d\pi} \rightarrow \pi^*(NO)$ trong trường hợp này xảy ra bởi ba electron của M và một electron của phân tử NO. Tần số dao động hoá trị của nhóm có cấu trúc thẳng M–N–O xác nhận có sự di chuyển mật độ electron từ M sang obitan π^* của NO. Trên thực tế thì ngược lại, phân tử NO là chất cho ba electron, tạo ra liên kết M–N–O có cấu trúc thẳng. Vì vậy, để thuận tiện cho việc xác định tỷ lệ hợp thức của các phức chất có phối tử NO và tổng số electron tham gia tạo liên kết mà không cần tính số electron trên các obitan π hoặc σ một cách riêng biệt bằng cách dựa vào các quy tắc sau đây:

a) Các hợp chất đẳng electron với hợp chất có chứa nhóm $M(CO)_n$ sẽ là phức chất có thành phần $M'(CO)_{n-1}(NO)$, $M''(CO)_{n-2}(NO)_2$, ..., (M' , M'' , ... có số thứ tự nhỏ hơn M 1, 2, ... đơn vị). Thí dụ:



b) Có thể thay hai phối tử NO bằng ba phối tử CO. Thí dụ:

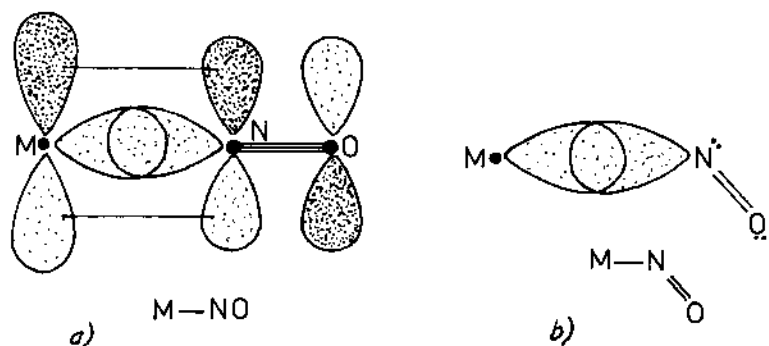


Theo đó, phức chất nitrozyl tứ diện $\text{Cr}(\text{NO})_4$ có cùng số electron với phức cacbonyl bát diện $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Khi NO mất một electron trên obitan π^* , sẽ trở thành NO^+ . NO^+ ở cuối dãy, nên là một axit π rất mạnh, có nghĩa NO^+ là phối tử hút electron rất mạnh, càng dễ tạo liên kết, trong đó đoạn M–NO có cấu trúc thẳng (hình 5.7a). Thí dụ, phức chất chứa phối tử NO^+ như $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}]$.

*** Liên kết M–NO có cấu trúc góc**

Khi phối tử NO nhận thêm một electron, tạo thành NO^- thì liên kết M–N–O bị cong xuống (hình 5.7b). Người ta cho rằng phức chất kiểu này được tạo thành trong trường hợp ion M^{n+} phối trí không hoàn toàn, có cấu hình $t_{2g}^6 e_g$ để có thể tạo thêm một liên kết σ đơn giản nữa. Người ta cũng đã biết được phối tử NO có thể tạo thành kiểu liên kết này với nhóm phối tử hoá trị 1 như các halogenua, gốc alkyl tạo thành phân tử có cấu tạo góc. Góc liên kết M–NO trong các phân tử hợp chất nằm trong khoảng $120 - 140^\circ$.

Thí dụ: Trong $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{NO}]^+$ góc liên kết Ir–NO là 124° .



Hình 5.7. Sự tạo thành liên kết M–NO có cấu trúc thẳng (a) và cấu trúc góc (b)

Dựa trên các dữ liệu về cấu trúc thì trong các điều kiện như nhau, liên kết M–CO và liên kết M–NO có độ bền như nhau. Nhưng trong các phức hỗn hợp cacbonyl nitrozyl thì nhóm CO luôn bị thế, chứng tỏ liên kết M–NO bền hơn.

Các phức nitrozyl–halogenua rất đặc trưng cho Fe, CO, Ni – như $[\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$, ... Người ta cũng điều chế được các nitrozyl–halogenua của các nguyên tố: V, Mn, Mo, W, Pd, Os, Rh, Ir, Cu.

3. Phối tử là nitơ phân tử (N_2)

Dựa trên cơ sở đẳng electron với CO, trong nhiều năm người ta đã giả thiết khả năng tồn tại của liên kết $\text{M–N} \equiv \text{N}$ tương tự M–CO. Nhưng phức chất

đầu tiên chứa phối tử là nitơ phân tử $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$ mới được điều chế vào năm 1965.

Một số phức chất điển hình chứa nhóm M-NN đã được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả cho thấy liên kết M-NN có cấu trúc thẳng, trong đó liên kết N-N dài hơn một ít so với trong phân tử N_2 tự do; còn liên kết M-N thì khá ngắn chứng tỏ phần nào có đặc tính liên kết bội.

Sự hình thành liên kết M- N_2 hoàn toàn tương tự với M-CO đã được trình bày ở trên. Phân tử N_2 là phối tử yếu hơn CO cả về cho σ cũng như nhận π . Do đó, nói chung các phức chất của nitơ phân tử có độ bền thấp hơn so với phức CO.

4. Phức chất với phối tử là CN^-

Trong chương II chúng ta đã đề cập sự hình thành liên kết π cho giữa ion CN^- và ion Fe^{2+} . Tuy vậy, là một phối tử giàu electron hơn (mang một điện tích âm), nên khả năng nhận π của CN^- yếu hơn nhiều so với CO và NO, nhưng lại là một phối tử cho σ rất mạnh. Vì vậy, CN^- tạo được nhiều phức chất Werner với các nguyên tử kim loại ở trạng thái oxi hoá cao.

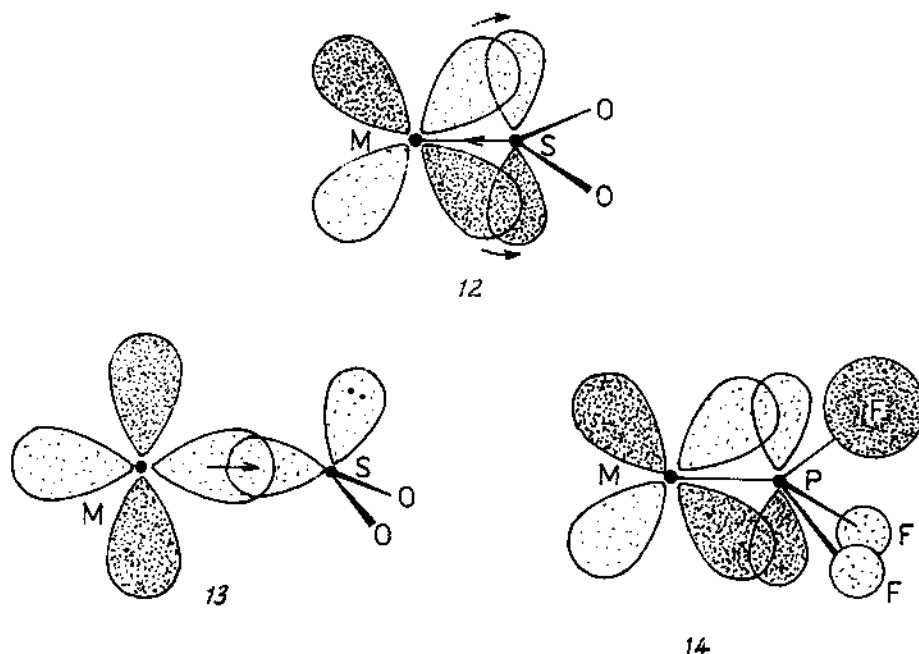
Nhiều phức chất CN^- là phức anion, có công thức chung $[\text{M}^{n+}(\text{CN})_x]^{(x-n)-}$ như $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$, ... Phối tử CN^- cũng tạo được các phức hỗn tạp, đặc biệt các phức chất kiểu $[\text{M}(\text{CN})_5\text{X}]^{n-}$ (X có thể là H_2O , NH_3 , CO, NO, H hoặc halogenua).

Mặc dù chưa chứng minh được một cách chắc chắn rằng CN^- đóng vai trò là nhóm cầu nối, nhưng người ta đã biết rõ rằng các phức chất có cấu tạo thẳng M-CN-M giữ vai trò quan trọng trong việc xác định cấu trúc của nhiều xianua tinh thể cũng như phức chất xianua. Chẳng hạn AuCN , $\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Cd}(\text{CN})_2$ là các polime, chúng tạo thành mạch vô hạn nhờ liên kết kiểu cầu nối trên. Ngoài ra, CN^- còn tạo được nhiều anion phức axit như $\text{H}_3[\text{Rh}(\text{CN})_6]$, $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, ... và đã tách được chúng ở trạng thái khan, dưới dạng muối hidroxoni, trong đó có sự hình thành liên kết hydro giữa các anion: $\text{MCN} \dots \text{H} \dots \text{NCM}$.

5. Các phối tử nhận π khác

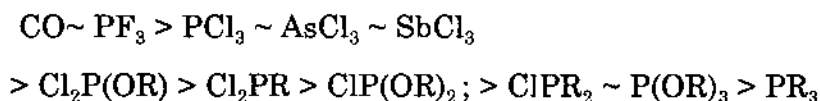
Ngoài các phối tử trên, một số hợp chất hoá trị ba của các nguyên tố nhóm V_A (P, As, Sb, Bi), hay hợp chất hoá trị hai hoặc bốn của nhóm VI_A (S, Se) cũng có thể tạo phức với các nguyên tố d . Chúng là những bazơ Lewis khá mạnh, dễ tạo phức với các axit Lewis kiểu BR_3 . Tuy vậy, trong các hợp chất này, nguyên tử cho còn có các obitan d_π trống, có khả năng hình thành liên kết π cho với nguyên tử kim loại trung tâm, trong đó chúng đóng vai trò là các axit π . Chúng ta chỉ đưa ra đây hai phối tử tiêu biểu là SO_2 và PF_3 .

Phối tử SO_2 được coi là một phối tử axit π khá mạnh. Giống với NO , SO_2 liên kết với nguyên tử kim loại theo các cách khác nhau phụ thuộc vào số electron mà nó có. Trường hợp phổ biến là liên kết trong đoạn $\text{M}-\text{SO}_2$ gồm một liên kết σ được thực hiện bởi cặp electron của S với M và một liên kết π bởi sự phối trí ngược giữa M và SO_2 (12). Ở một trường hợp đặc biệt khác, mặt phẳng của SO_2 bị nghiêng về phía liên kết $\text{M}-\text{S}$ (13). Kiểu liên kết này nói chung được giải thích bởi sự tạo thành liên kết cho σ giữa trung tâm kim loại có cặp electron tự do với SO_2 (13). Ở đây SO_2 đóng vai trò như một axit Lewis trong quá trình tương tác giữa nó với M.



Hình 5.8. Liên kết giữa kim loại M và một vài phối tử axit π

Theo các dữ kiện quang phổ IR của nhiều phức chất với phối tử là dẫn xuất của các nguyên tố nhóm V_A thì có thể sắp xếp chúng thành một dãy theo trật tự giảm dần tính axit π như sau:



Như vậy, PF_3 là một axit π mạnh tương đương với CO . Vì vậy PF_3 có thể tạo với M nhiều phức chất có thành phần $\text{M}_n(\text{PF}_3)_m$ tương tự $\text{M}_n(\text{CO})_m$, hoặc tạo phức trung hoà có thành phần $\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$, $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$, hay phức anion $[\text{Co}(\text{PF}_3)_4]^-$.

Liên kết giữa các phối tử PF_3 với M cũng được giải thích bằng sự tạo thành liên kết π cho giữa obitan kim loại M có electron với obitan $3d$ còn trống của P. Tuy nhiên, việc khảo sát bằng phương pháp MO của PF_3 cho thấy, obitan nhận electron chủ yếu là obitan σ phản liên kết của P-F được tạo ra từ các obitan $3p$ của P (14), vai trò của các obitan $5d$ của P chỉ là thứ yếu.

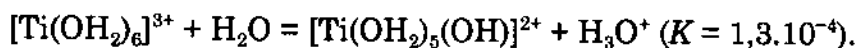
2. Các phối tử cho σ

Các phối tử nhận π nói trên cũng là những phối tử cho σ , đặc biệt là CN^- . Thuộc loại này còn rất nhiều phối tử khác, điển hình là NH_3 , OH^- , H_2O .

Như đã thấy, ở phân tử :NH_3 , nguyên tử N còn cặp electron chưa chia, dễ hình thành liên kết σ với phần lớn các nguyên tố d , tạo thành các phức aminacat (xem mục II.4), trong đó bền nhất với số phối trí 2 (Ag^+ , Cu^+), số phối trí 4 (Pt^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+}), số phối trí 6 (Cr^{3+} , Co^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+}). Các aminacat của Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} và Cd^{2+} thì ít bền.

Trong dung dịch nước, nếu không có mặt các phối tử khác thì hầu hết các ion M^{n+} đều tạo thành phức aqua. Phức aqua của các nguyên tố từ Ti đến Co ứng với số phối trí 6 - $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]$, có cấu trúc bát diện. Các phối tử H_2O trong cầu nội dễ dàng bị thay thế bởi các phối tử khác chứng tỏ phức aqua không bền (nhất là phức aqua của Ag^+ , Cu^+ , Au^+).

Thật vậy, trong dung dịch nước chúng dễ bị thủy phân:



Vì vậy, để ngăn cản sự thủy phân, dung dịch muối của chúng phải được axit hoá.

Phức hiđroxo của các ion kim loại chuyển tiếp chỉ bền trong dung dịch kiềm dư. Chúng được coi như là các dẫn xuất của các hexaaqua khi phân tử H_2O được thay thế bằng ion OH^- . Chúng cũng được tạo thành khi phức aqua thủy phân như vừa nói ở trên; hoặc khi các hiđrat tinh thể tan trong dung dịch kiềm. Đặc trưng cho loại phức này của các nguyên tố d gồm có $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$...

V.2.2.3. Sự tạo thành các claste (cluster) kim loại

1. Định nghĩa, phân loại

Các claste kim loại là những phức chất phân tử, nhiều nhân, trong đó tồn tại liên kết giữa các nguyên tử kim loại, tạo ra những cấu trúc kín tam giác, hoặc lớn hơn. Định nghĩa này loại trừ các hợp chất có liên kết M-M-M thẳng cũng như các hợp chất lồng nhau (cage compounds), trong đó một vài nguyên tử kim loại gắn với nhau một cách duy nhất bởi các cầu phối tử.

Loại hợp chất này được nghiên cứu khoảng từ năm 1960 đến nay. Chúng gồm các tập hợp từ 2 đến 10^6 nguyên tử $M^{(*)}$.

Người ta đã tổng hợp được nhiều claste của các nguyên tố d và thấy rằng các nguyên tố thuộc dãy thứ hai và thứ ba dễ tạo ra các claste hơn so với dãy thứ nhất.

Nhìn chung, có thể chia chúng thành hai nhóm lớn:

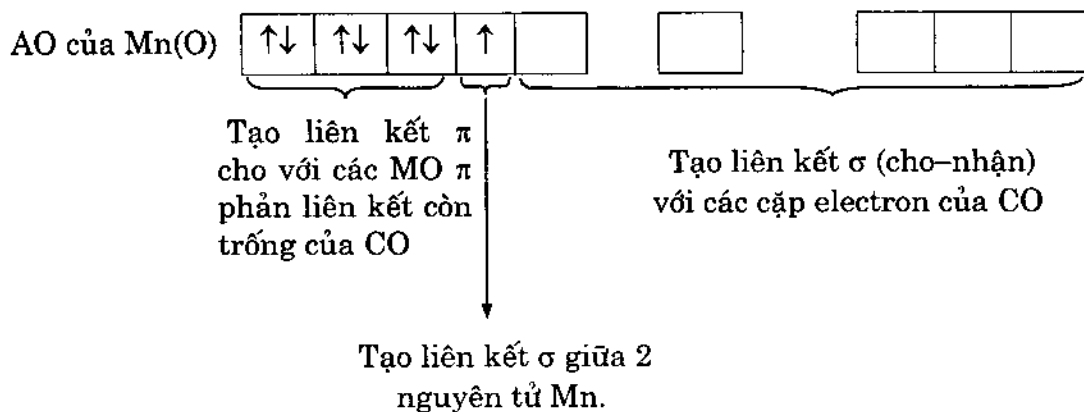
a) Nhóm claste với cầu nối là các halogenua. Chúng được tạo thành từ các nguyên tố đầu dãy như Te, Re, Mo, W, Nb, Tl; có cấu trúc bát diện (hình 5.9b).

b) Nhóm claste cơ kim. Chúng ta chỉ xét các claste cacbonyl. Một số claste điển hình được trình bày trên hình 5.9.

2. Liên kết trong phân tử claste

Theo định nghĩa ở trên, trong phân tử claste có tồn tại liên kết kim loại–kim loại (M–M). Khi không có các phối tử cầu (hình 5.9a, c) thì chỉ có tương tác giữa các nguyên tử M, tạo thành liên kết M–M. Ở các nguyên tố d , có các electron hoá trị, khi tạo ra các claste đơn giản, hai nhân, trong đó liên kết M–M có thể được giải thích một cách dễ dàng bằng cặp electron M–M, M–L và theo quy tắc 18 electron (xem mục V.2.2).

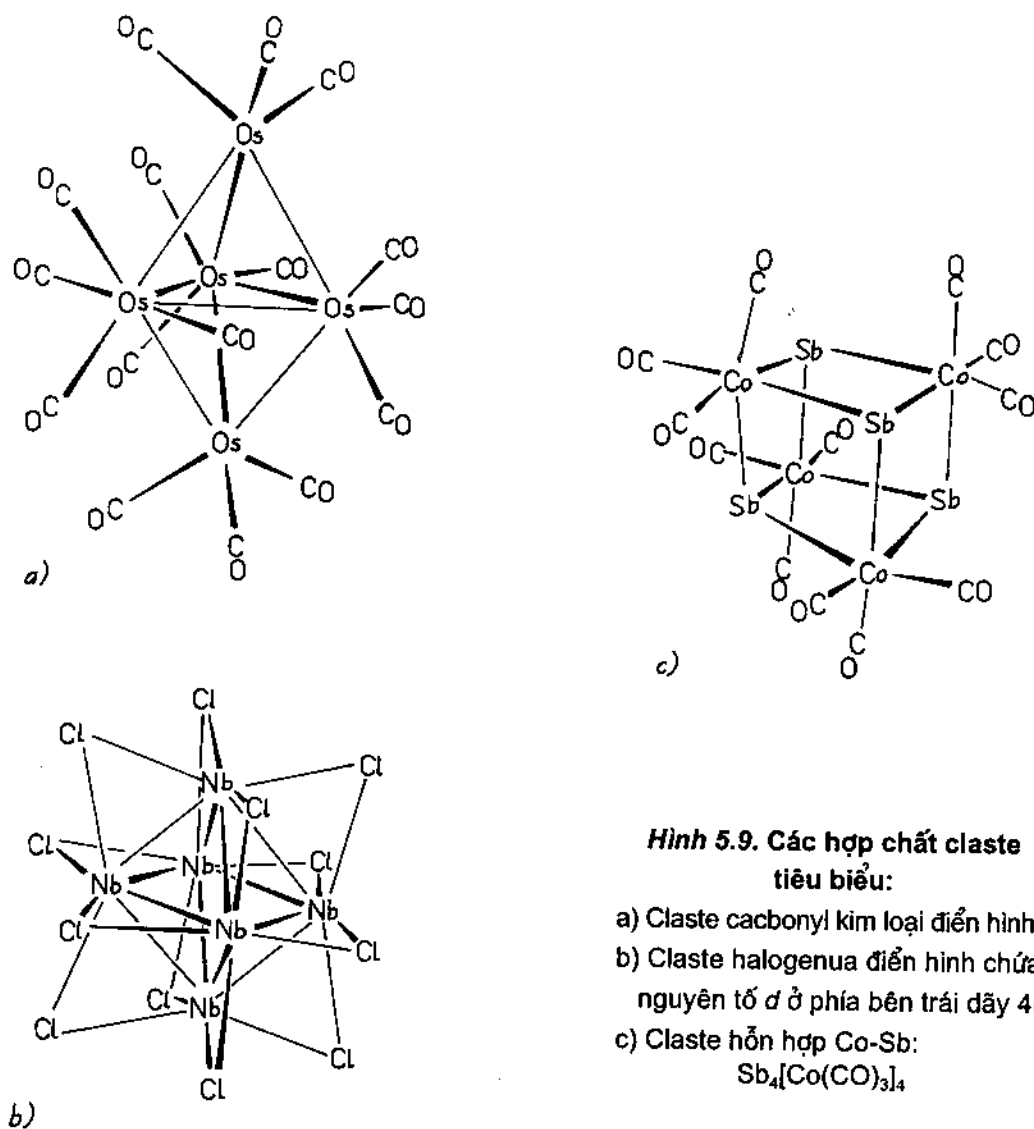
Thí dụ: Liên kết trong phân tử $Mn_2(CO)_{10}$ được hình thành như sau:



Khi có mặt các phối tử cầu (hình 5.9b), vấn đề trở nên phức tạp hơn, vì các nguyên tử kim loại tham gia tương tác đồng thời với các phối tử cầu: M–L–M. Nếu khoảng cách M–M lớn gấp đôi bán kính kim loại thì có thể coi tương tác M–M là rất yếu, hoặc không có. Trường hợp các nguyên tử M có bên trong nó

(*) Nếu claste có từ 2 đến 10 nguyên tử M gọi là vi claste (micro cluster); có 11 đến 100 nguyên tử M gọi là claste nhỏ và có trên 100 nguyên tử M gọi là claste lớn.

một độ dài liên kết hợp lý đi nữa thì phân liên kết quy cho tương tác trực tiếp M-M cũng không rõ ràng. Nói chung, vấn đề này đang còn tranh luận. Chẳng hạn đã có sự tranh luận về liên kết Fe-Fe trong $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (15). Có lẽ vì các claste kim loại, nhất là các claste lớn có cấu trúc phức tạp nên việc giải thích liên kết trong các hợp chất này phải theo các mô hình đặc biệt khác.



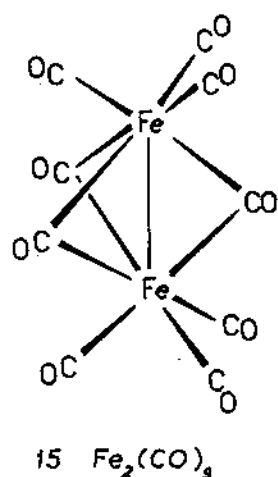
Do có các obitan d mà bậc liên kết M-M trong các claste có thể có từ 1 đến 4. Phần lớn các phức hai nhân chứa liên kết M-M đã được biết. Nhưng các liên kết bội M-M định vị là vô cùng hiếm trong các claste. Các nguyên tố d đầu dãy, có trạng thái oxi hoá thấp, tạo được rất nhiều các halogenua chứa các liên kết M-M. Ion $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ (hình 5.3f) là thí dụ đầu tiên của một trong các claste thuộc

loại này có liên kết 4 M-M ứng với cấu hình $\sigma^2\pi^4\delta^2$. Điều này đã được xác nhận bởi độ bền của dạng bị che (eclipsed conformation), với hình lăng trụ tứ giác và độ dài liên kết Re-Re ngắn hơn (2,24 Å) so với trong kim loại (2,75 Å). Sự định hướng của các obitan d_{xy} giữa các phối tử halogenua được xem giữ vai trò chủ yếu bao bọc cấu hình bị che (hình 5.10).

Liên kết ba M-M xuất hiện ở các phức có cấu trúc lăng trụ tứ giác khi cả hai obitan δ và δ^* đều bị chiếm (bảng 5.5). Hệ này có rất nhiều so với các hệ liên kết 4. Độ dài liên kết M = M thường giống với độ dài liên kết trong các hệ liên kết 4, vì các liên kết δ là liên kết yếu. Nhiều hệ liên kết 3 cũng có các phối tử cầu (bảng 5.5). Như đã thấy khi các obitan δ hoặc δ^* bị chiếm một phần, bậc liên kết là 3,5. Khi các obitan δ hoặc δ^* đã được chất đầy, sự điền tiếp theo vào hai obitan π^* có năng lượng cao hơn đã làm cho bậc liên kết giảm từ 2,5 xuống 1.

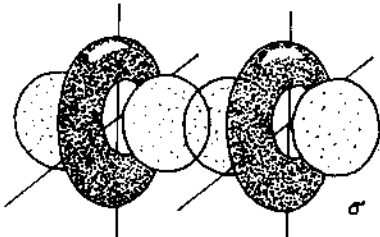
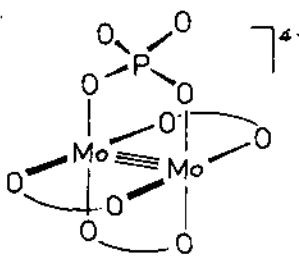
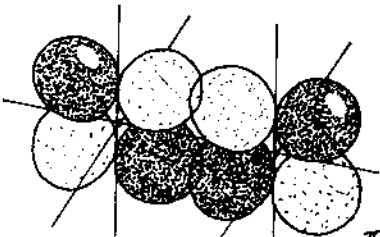
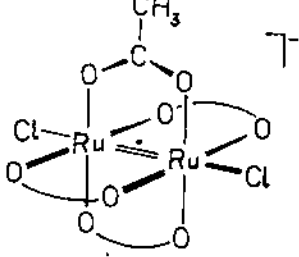
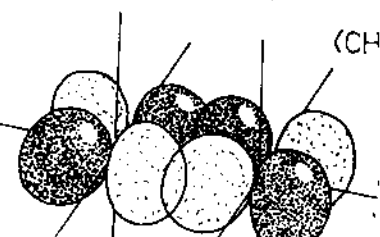
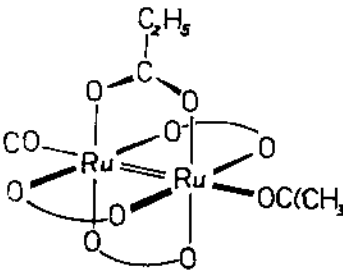
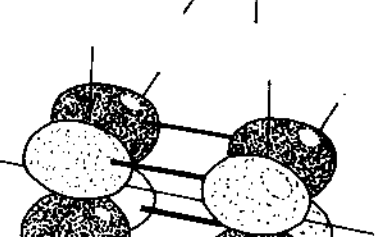
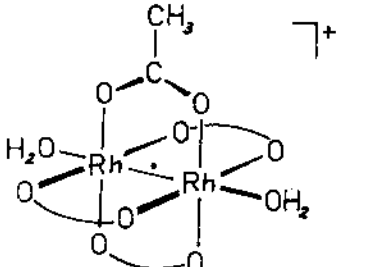
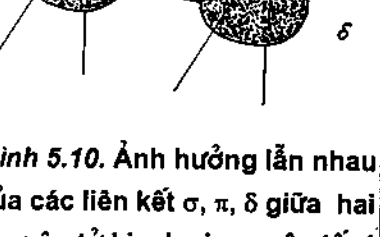
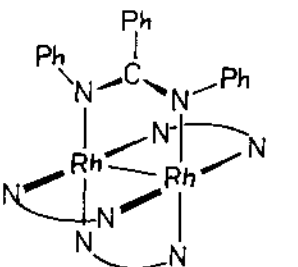
Mặc dù không thể xác định được một cách chính xác độ mạnh của liên kết M-M trong các claste, nhưng dựa vào độ bền của các hợp chất của chúng, hằng số lực M-M, người ta thấy rằng độ mạnh liên kết M-M tăng theo chiều từ trên xuống trong cùng một nhóm nguyên tố d (khuyh hướng này ngược lại với các nguyên tố p).

Bảng 5.5. Một số thí dụ về phức lăng trụ tứ giác chứa liên kết kim loại-kim loại



Phức chất	Cấu hình	Bậc liên kết	Độ dài M-M (Å)
	$\sigma^2\pi^4\delta^2$	4	2,11
	$\sigma^2\pi^4\delta^1$	3,5	2,17

Bảng V.5 tiếp theo

		$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^{*2}$	3	2,18
		$\sigma^2 \pi^4 \delta^2$ $\delta^{*1} \pi^{*2}$	2,5	2,27
		$\sigma^2 \pi^4 \delta^2$ $\delta^{*2} \pi^{*2}$	2	2,21
		$\sigma^2 \pi^4 \delta^2$ $\delta^{*2} \pi^{*3}$	1,5	2,3
		$\sigma^2 \pi^4 \delta^2$ $\delta^{*2} \pi^{*4}$	1	2,39

Hình 5.10. Ảnh hưởng lẫn nhau của các liên kết σ , π , δ giữa hai nguyên tử kim loại nguyên tố d dọc theo trục z.

3. Quan hệ giữa cấu trúc và tổng electron của claste

Các claste cơ kim của các nguyên tố *d* đầu dãy là rất hiếm. Phần lớn claste cacbonyl của các nguyên tố *d* từ nhóm 6 đến nhóm 10 (bảng Hệ thống tuần hoàn dạng dài) đã được biết. Liên kết trong các claste đơn giản thuộc loại này có thể giải thích bằng phương pháp cặp electron hoá trị như đã trình bày ở trên. Nhưng với các claste bát diện M_6 và lớn hơn thì không thể giải thích được bằng mô hình liên kết đó.

K. Wade đã đưa ra sự tương quan bán kinh nghiệm giữa tổng electron và cấu trúc của claste cơ kim, được D. M. P. Mingos, J. Lauher kiểm nghiệm và được coi là một quy tắc – gọi là quy tắc Wade–Mingos–Lauher– (bảng 5.6). Quy tắc này được áp dụng một cách có hiệu quả, đáng tin cậy nhất cho các claste kim loại của các nguyên tố *d* thuộc các nhóm 6 – 9.

Để minh hoạ, chúng ta xét hai claste $Rh_4(CO)_{12}$ và $[Re(CO)_6]^{2-}$.

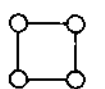
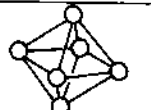
	$Rh_4(CO)_{12}$: tứ diện	$[Re(CO)_6]^{2-}$: kiểu con bướm
Electron hoá trị	$4Rh : 4 \times 9 = 36$ $12CO : 12 \times 2 = 24$ 	$4Re : 4 \times 7 = 28$ $16CO : 16 \times 2 = 32$
Tổng số electron	60	62

Do tổng số electron hoá trị của claste khác nhau, chúng có cấu tạo khác nhau.

Bảng 5.6. Quan hệ giữa tổng electron hoá trị và cấu trúc của claste

Số nguyên tử kim loại	Cấu trúc khung kim loại	Tổng số electron hoá trị	Thí dụ
1. Đơn kim loại		18	$Ni(CO)_4$
2. Đường thẳng		34	$Mn_2(CO)_{10}$
3. Tam giác		48	$Co_3(CO)_9CH$
4. Tứ diện		60	$Co_4(CO)_{12}$

Bảng 5.6 tiếp theo

Cánh bướm		62	$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{C}]^{2-}$
Vuông phẳng		64	$\text{Pt}_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8$
5. Lăng chóp tam giác		72	$\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$
Chóp phẳng		74	$\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$
6. Bát diện		86	$\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$
Lăng trụ tam giác		90	$[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2-}$

V.2.2.4. Một số hợp chất cơ kim của nguyên tố d

Hoá học về các hợp chất cơ kim là một bộ phận rất lớn của hoá học. Chúng ta chỉ giới hạn ở một số hợp chất cơ kim của nguyên tố d.

1. Khái niệm

Một hợp chất trong đó có ít nhất là một liên kết kim loại-carbon (M-C) được gọi là hợp chất cơ kim. Tuy vậy, các phức chất như $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, mặc dù có chứa nguyên tử C, nhưng không có liên kết M-C nên không phải là hợp chất cơ kim. Ngay cả các phức kim loại xianua như ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ có liên kết M-C, nhưng tính chất của chúng rất giống với tính chất của các phức chất Werner nên nói chung, chúng cũng không được liệt vào các hợp chất cơ kim. Trái lại, các phức cacbonyl kim loại lại được coi là những hợp chất cơ kim.

Một số hợp chất cơ kim của nguyên tố d được tổng hợp và nghiên cứu từ thế kỷ 19. Hợp chất đầu tiên là phức hỗn hợp với etylen của Pt (II) (16) do W. C. Zeise tổng hợp được vào năm 1827. Tiếp theo, cacbonyl kim loại đầu tiên tetra cacbonyl niken (6) do Ludwig Mond, Carl Langer và Friedrich Quinhe tìm ra năm 1890. Từ 1930 trở đi, Walter Hieber đã tổng hợp được nhiều hợp chất claste cacbonyl kim loại, trong đó rất nhiều claste là anion như $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ (7). Điều đó chứng tỏ hoá học của các hợp chất cacbonyl kim loại thật là phong phú.

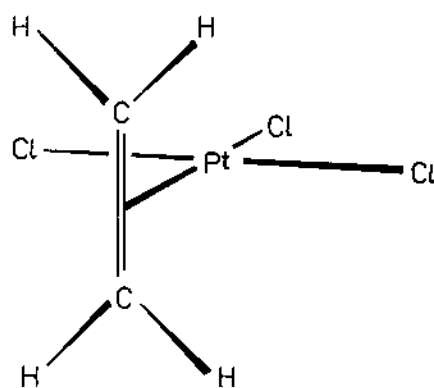
Việc xác định cấu trúc của các hợp chất cơ kim nói chung cũng như hợp chất cơ kim của các nguyên tố d là một vấn đề rất khó khăn; khó khăn không

thể thực hiện được nếu chỉ dựa trên cơ sở lý thuyết và các phương pháp hoá học đơn thuần mà chủ yếu phải dựa vào các phương pháp vật lý như phương pháp nhiễu xạ tia X, phương pháp phổ IR, phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR). Chính sự phát hiện ra các gốc bền, các hợp chất cơ kim như feroxen và xác định cấu trúc "sandwich" của nó năm 1951 (hình 2.35) là nhờ các phương tiện kỹ thuật thực nghiệm nói trên.

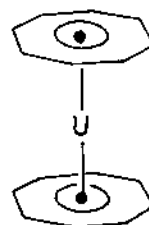
Cùng với nguyên tố *d*, các hợp chất cơ kim của nguyên tố *f* cũng sớm được tổng hợp và nghiên cứu như uranoxen (17) được tổng hợp tại phòng thí nghiệm Andrew Streiwieser ở Berkeley vào năm 1968.

2. Cách gọi tên các phức chất cơ kim

Nói chung, cách gọi tên các phức chất cơ kim cũng theo các quy định của IUPAC như đối với các phức chất Werner; chỉ khác ở chỗ các gốc phối tử hữu cơ, hoặc trung hoà thì có thêm đuôi "yl" như metyl, xiclopentadienyl alkyl ... Ngoài ra, để chỉ số nguyên tử C tham gia liên kết với nguyên tử M, người ta dùng cụm từ "hapto" (từ chữ Hi Lạp nghĩa là "móc vào"), như monohapto, dihapto, trihapto... và được ký hiệu lần lượt là η^1 , η^2 , η^3 ...



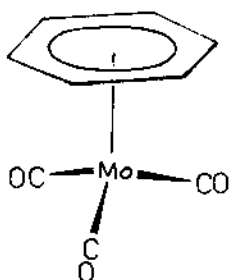
16. $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$



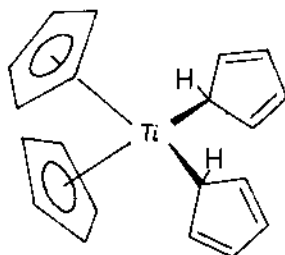
17. $\text{U}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$

Thí dụ: gốc $-\text{CH}_3$ chỉ có 1 nguyên tử C tham gia liên kết (M-C) được gọi là monohapto; etylen (16) là dihapto; phối tử C_5H_5 liên kết với Fe trong feroxen là pentahapto và cũng có thể là monohapto (19) hoặc trihapto (20).

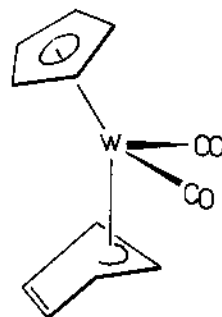
Cách viết công thức của phức chất cũng tương tự như phức Werner. Kim loại viết trước, tiếp theo là các phối tử anion, rồi đến phối tử trung hoà, cuối cùng là phối tử cation. Các phối tử được sắp xếp theo "a, b, c".



18. $\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3$



19. $\text{Ti}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$



20. $\text{W}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$

3. Quan hệ giữa tổng số electron hoá trị và cấu trúc của phức chất cơ kim

Cũng như các hợp chất nguyên tố *p*, số electron hoá trị xung quanh nguyên tử trung tâm nguyên tố *d* trong hợp chất cơ kim cho biết cấu trúc và độ bền của nó. Con số đó có thể rất lớn, vì nguyên tử của các nguyên tố này còn có thể dùng các obitan *d* của nó để tạo liên kết nên phần lớn các phức cơ kim có 16 hoặc thường là 18 electron hoá trị.

Tương tự như cách tính tổng số electron hoá trị trong claste, để có tổng số electron hoá trị của phức chất, ta cộng số electron hoá trị của nguyên tử kim loại với tổng các electron hoá trị của phối tử đã cho. Nếu phức chất tích điện thì cộng (hoặc trừ) số electron được thêm vào (hay mất đi) vào tổng số electron của phức chất.

Thí dụ: Phức $\text{Fe}(\text{CO})_5$ có tổng số electron hoá trị bằng 18, trong đó có 8 của nguyên tử Fe và 10 là của 5 phối tử CO.

Bảng 5.7 liệt kê số electron cực đại mà phối tử có thể cho kim loại của một số phối tử thông thường.

Dưới đây chúng ta sẽ khảo sát một cách chi tiết hơn tổng số electron hoá trị của một số phức cơ kim.

a) Các phức có 18 electron hoá trị

Vì ở nguyên tử của các nguyên tố *d* có tất cả 9 obitan hoá trị. Mỗi obitan chứa tối đa là 2 electron. Do đó, những phức cơ kim bền nhất của nguyên tố *d* sẽ có 18 electron trong lớp vỏ hoá trị của nguyên tử M.

Quy tắc 18 electron cho phép sắp xếp được một cách hệ thống công thức của các cacbonyl kim loại. Như đã chỉ ra trong bảng 5.4, các cacbonyl của các nguyên tố nhóm 6 – 10 thuộc chu kỳ 4; khi có sự xen kẽ giữa một và hai nguyên tử kim loại thì cùng với số electron hoá trị của M tăng, số phối tử CO giảm. Những cacbonyl hai nhân được tạo nên bởi các nguyên tố thuộc các nhóm lẻ, có số electron hoá trị lẻ, nghĩa là còn có electron độc thân, đã hình thành liên kết σ giữa hai nguyên tử M mà ta đã trình bày trong mục trước.

Bảng 5.7. Một số phối tử hữu cơ

Số electron ^(*) cực đại	Hapto	Phối tử	Cấu trúc kim loại-phối tử
1	η^1	Metyl, alkyl: CH_3 , CH_2R	$\text{M}-\text{CH}_3$
2	η^1	Alkyliden (cacben)	$\text{M}=\text{C} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R} \end{array}$
2	η^2	Alken $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} > \text{C}=\text{C} < \\ \\ \text{M} \end{array}$
3	η^3	<i>n</i> -Allyl C_3H_5	$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{M} \quad \text{C} \end{array}$
3	η^1	Alkylidyn (cacbyn) $\text{C}-\text{R}$	$\text{M} \equiv \text{C}-\text{R}$
4	η^4	1,3-Butadien C_4H_6	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \\ \text{M} \end{array}$
4	η^4	Xyclobutadien C_4H_4	$\begin{array}{c} \square \\ \\ \text{M} \end{array}$
5 (3) (1)	η^5 η^3 η^1	Xyclopentadienyl C_5H_5 (Cp)	$\begin{array}{c} \bigcirc \\ \\ \text{M} \end{array}$
6	η^6	Benzen C_6H_6	$\begin{array}{c} \bigcirc \\ \\ \text{M} \end{array}$
6	η^7	Tropyli C_7H_7^+	$\begin{array}{c} \bigcirc \\ \\ \text{M} \end{array}$
6	η^6	Xycloheptatrien C_7H_8	$\begin{array}{c} \bigcirc \\ \\ \text{M} \end{array}$
8' (6) (4)	η^8 η^6 η^4	Xyclooctatetraen C_8H_8 (cot)	$\begin{array}{c} \bigcirc \\ \\ \text{M} \end{array}$

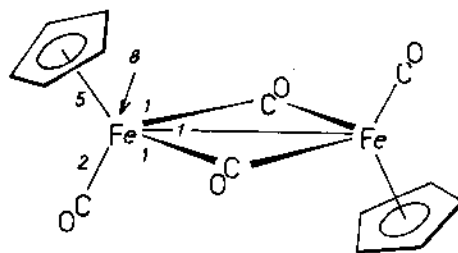
^(*) Đối với các phối tử trung hoà.

Ngoài CO, các hợp chất cơ kim với các phối tử hữu cơ khác cũng tuân theo quy tắc 18 electron. Thí dụ như benzen (tricacbonyl) Mo(O) (18) và bis(xyclopentadienyl) (tetracacbonyl) di sắt (I) (21): $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Tuy vậy, cũng như với các claste, quy tắc 18 electron không áp dụng được cho các hợp chất cơ kim có M_6 .

b) Các phức 16 electron

Các phức cơ kim ứng với 16 electron hoá trị phổ biến đối với các nguyên tố d nằm phía bên phải của mỗi dãy, đặc biệt là các nguyên tố thuộc các nhóm 9 – 10 (bảng 5.8), chúng thường tạo ra các phức vuông phẳng như $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, hoặc anion $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ (16).

Các phức 16 electron vuông phẳng rất phổ biến đối với các kim loại nặng có cấu hình d^8 thuộc nhóm 9 – 10, nhất là với Rh (I), Ir (I), Pd (II) và Pt (II). Điều này có thể giải thích bằng năng lượng ổn định bởi trường phối tử khi Δ lớn, các phức d^8 thiên về cấu hình vuông phẳng – đặc trưng cho các nguyên tử và ion $5d$, $6d$; trong đó orbital $d_{x^2-y^2}$ thì còn trống, còn orbital d_z thì bền (xem mục II.4.2).



21. $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

c) Các ngoại lệ của quy tắc 16/18 electron

Ngoại lệ của quy tắc 16/18 electron phổ biến đối với các nguyên tố ở phía bên trái của dãy các nguyên tố d . Người ta cho rằng ngoại lệ này gây ra bởi sự "cạnh tranh" giữa các hiệu ứng không gian và hiệu ứng electron làm cho nguyên tử trung tâm M không có khả năng tập hợp đủ các phối tử xung quanh mình. Có rất nhiều thí dụ về ngoại lệ này. Chẳng hạn, cacbonyl đơn giản nhất của V (nhóm 5) là $\text{V}(\text{CO})_6$, phức này chỉ có 17 electron hoá trị; hoặc $\text{ZrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ – 16; hay $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ chỉ có 12 electron hoá trị.

Sự sai lệch quy tắc 16/18 electron cũng phổ biến trong phần lớn các phức bisxyclopentadienyl với các nguyên tố d . Khi hai phối tử η^5 -xyclopentadienyl cùng góp 10 electron hoá trị thì quy tắc 18 electron hoá trị chỉ đúng đối với các phức chất trung hoà của các nguyên tố M thuộc nhóm 8 như feroxen (xem mục II.4.4) và là những phức chất bền nhất. Độ bền của chúng được giải thích bởi độ dài liên kết và khả năng oxi hoá khử của chúng. Chẳng hạn phức 19 electron $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ dễ dàng bị oxi hoá thành cation $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 18 electron hoá trị.

Bảng 5.8. Phạm vi của quy tắc 16/18 electron đối với các hợp chất cơ kim của các nguyên tố d

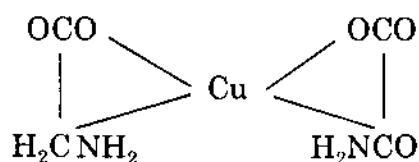
Thường ít hơn 18 electron			Thường đủ 18 electron			16 hoặc 18 electron	
Se	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

V.2.2.5. Các muối nội phức

Các muối nội phức thuộc loại phức chất vòng, không điện ly hoặc điện ly rất ít, được tạo thành từ ion kim loại và các nhóm thế nội cầu, thường là các nhóm hữu cơ.

Để tạo được các muối nội phức thì phối tử phải có một nhóm trong đó có nguyên tử H có thể thay thế bằng ion kim loại, như nhóm cacboxyl – COOH, sunfo-SO₃H, hydroxyl enol-OH, oxim = NOH, amino bậc nhất – NH₂, bậc hai – NHR... và nhóm kia phải có cặp electron chưa chia để hình thành liên kết phối trí như amino bậc nhất, bậc hai, bậc ba, nhóm CO,...

Một thí dụ cổ điển về muối nội phức là Cu glycolat:



Thông thường, các muối nội phức được tạo thành với ion Mⁿ⁺ có số phối trí nhiều gấp hai lần điện tích của nó.

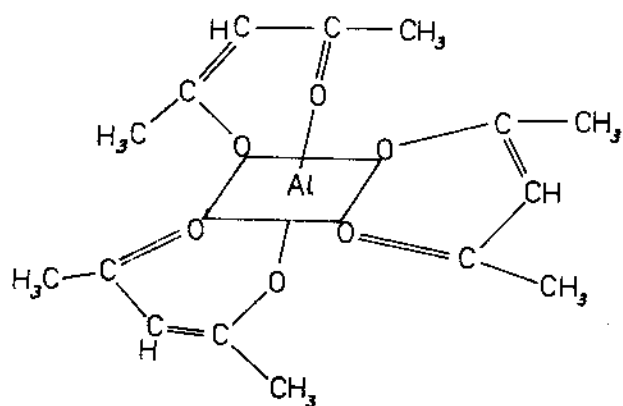
Thí dụ: Các muối nội phức của Be (III), Ni (II) có số phối trí 4; của Fe(III), Al (III), Co (III)... có số phối trí 6.

Với Co (II), Fe (III) thì loại hợp chất này ít gặp.

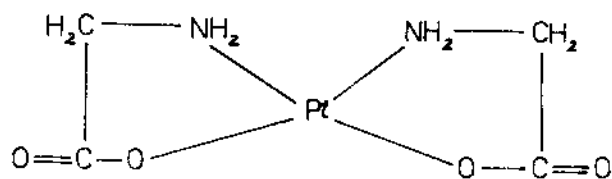
Người ta thấy rằng các muối nội phức với ion Mⁿ⁺ có số phối trí 6 cũng có cấu trúc bát diện, như các dẫn xuất của Pt, Pd và một số của Ni²⁺, với số phối trí 4, trong một số trường hợp có cấu trúc tứ diện hoặc vuông phẳng (hình 5.11).

Các muối nội phức thường có một số tính chất đặc trưng:

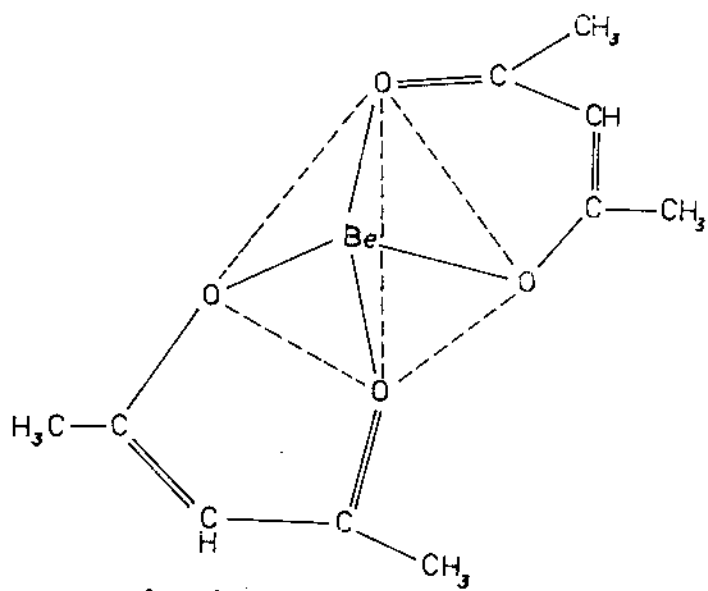
- Ít tan trong nước, tan nhiều trong các dung môi hữu cơ không phân cực.
- Độ phân ly trong dung dịch rất nhỏ.



Axetylaxetonat nhôm (III) (bát diện)



Glycolat platin (II) (vuông phẳng)

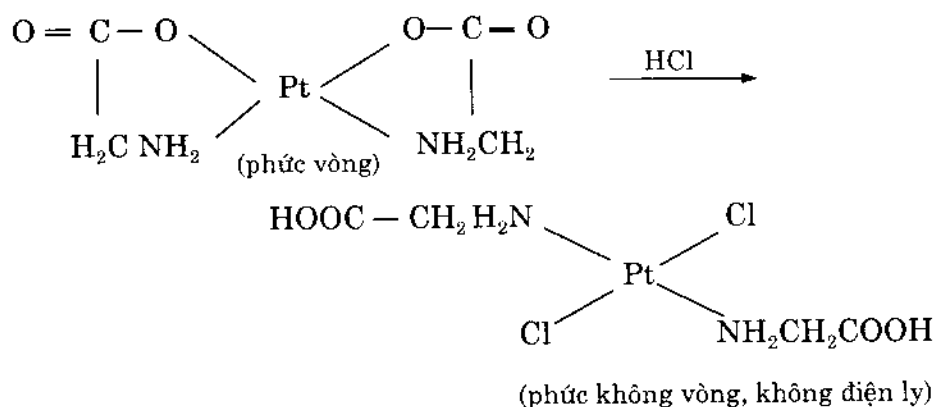


Axetylaxetobnat beri (II) (tứ diện)

Hình 5.11. Cấu tạo của một số muối nội phức

- Thường có màu đặc trưng.
- Có khả năng chuyển thành trạng thái khí.
- Tùy điều kiện, có thể chuyển thành hợp chất không vòng.

Thí dụ:



Do có màu đặc trưng và ít tan trong nước, các hợp chất nội phức được dùng trong hoá phân tích (phân tích định tính và định lượng).

Tóm lại, qua những điều trình bày ở trên, mặc dù chưa thật đầy đủ, chúng ta cũng thấy được do đặc điểm cấu tạo nguyên tử của chúng, các nguyên tố *d* đã tạo được nhiều phức chất ở các trạng thái oxi hoá khác nhau (0, dương, âm) với hầu hết các phối tử vô cơ, hữu cơ; chúng có thể tạo ra các phức đơn nhân, phức đa nhân, phức vòng, ứng với các số phối trí khác nhau (từ 1 đến 7). Quả thật phức chất của chúng là đa dạng phong phú.

V.3. MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA PHỨC CHẤT

V.3.1. ĐỘ BỀN CỦA PHỨC CHẤT TRONG DUNG DỊCH

Để biết được độ bền của phức chất trong dung dịch cần phải biết quá trình tạo phức xảy ra giữa ion M^{n+} với các phân tử dung môi hoặc các phối tử có trong dung dịch thông qua các dạng cân bằng và hằng số cân bằng tương ứng của nó.

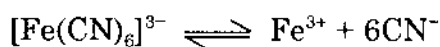
Trong các dung dịch phức chất, thường xảy ra các cân bằng sau đây:

1. Cân bằng phân ly của phức chất thành ion phức và ion cầu ngoại:



Sự phân ly trên tương tự sự phân ly của một muối, xảy ra hoàn toàn.

2. Cân bằng phân ly của ion phức:



Với những ion phức bền, sự phân ly này xảy ra không đáng kể.

3. Cân bằng tạo thành ion phức hay cân bằng phối trí (ngược lại với cân bằng phân ly của ion phức).

4. Cân bằng oxi hoá khử: khi ion M^{n+} có số oxi hoá thay đổi.

5. Cân bằng phân ly của phối tử.

Chúng ta chỉ quan tâm các cân bằng (2) và (3).

V.3.1.1. Cân bằng phối trí trong dung dịch

Phần lớn sự tạo phức thường xảy ra trong dung dịch. Thật vậy, trong dung dịch, M^{n+} không tồn tại ở trạng thái tự do mà luôn bị các phối tử khác nhau (ion, phân tử trung hoà hay lưỡng cực) sắp xếp xung quanh nó theo một đối xứng xác định và ion phức được tạo thành. Ngay cả khi trong dung dịch không có mặt các phối tử khác thì các phân tử dung môi cũng chiếm tất cả các vị trí phối trí của M^{n+} , tạo thành các phức solvo, hoặc aqua (nếu dung môi là nước). Vì vậy phản ứng tạo phức xảy ra trong dung dịch có thể coi là phản ứng trao đổi giữa các phối tử có mặt trong dung dịch với các phân tử dung môi đã phối trí với ion M^{n+} .
Thí dụ:



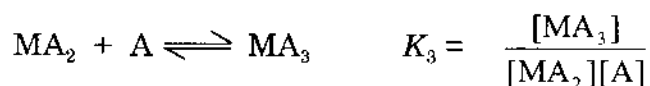
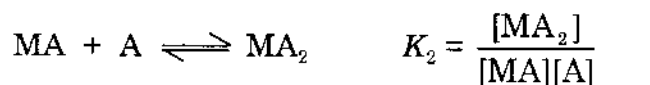
$$K_b = \frac{[\text{FeNCS}(\text{OH}_2)_5]^{2+}}{[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+} [\text{NCS}^-]}$$

K_b được gọi là hằng số tạo thành hay hằng số bền của phức chất.

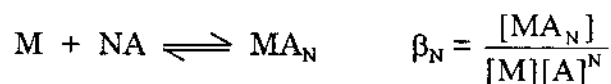
Trong biểu thức trên, không có nồng độ của nước, vì trong dung dịch loãng, nồng độ của nước coi như không thay đổi.

Một cách tổng quát, trong dung dịch có ion M (để đơn giản ta không ghi điện tích và không ghi sự phối trí của phân tử dung môi vào ion M) và phối tử A; trong trường hợp chỉ tạo phức một nhân, thường có các cân bằng bậc xảy ra:





Cân bằng biểu diễn toàn bộ quá trình tạo phức sẽ là:



trong đó: $K_1, K_2, K_3 \dots K_N$ – các hằng số bền bậc, ứng với các cân bằng trên;

β_N – tích của các hằng số bền bậc hay hằng số bền tổng cộng:

$$\beta_N = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_N;$$

N – số phối trí cực đại.

Ngược lại với hằng số bền là hằng số không bền của nó và ta có:

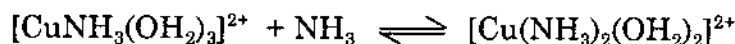
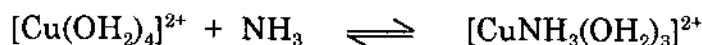
$$\beta_N = \beta'_N{}^{-1}$$

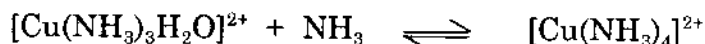
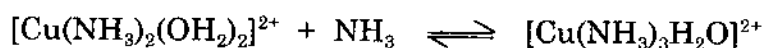
β' – hằng số không bền tổng cộng.

Đại lượng hằng số bền là độ đo định lượng khuynh hướng tạo phức trong dung dịch, đồng thời đặc trưng quan trọng nhất cho quá trình tạo phức xảy ra trong dung dịch.

Trong quá trình tạo phức, tỉ lệ nồng độ của phức phụ thuộc vào nồng độ của M và A cũng như giá trị tương đối của K_N .

Khi nghiên cứu hệ phức $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ trong dung dịch nước, người ta thấy rằng: khi thêm NH_3 vào dung dịch muối $Cu(II)$ sẽ xảy ra phản ứng thế các phân tử H_2O đã phối trí bằng các phân tử NH_3 . Thường thì sản phẩm của phản ứng là $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; trên thực tế lại tạo ra nhiều hợp chất mà lượng tương đối của mỗi dạng phụ thuộc vào nồng độ của ion Cu^{2+} và NH_3 :



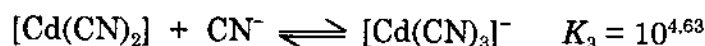
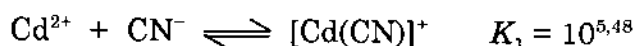


Người ta thấy rằng, trong các phức bậc được tạo ra ở trên thì $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ là quan trọng nhất vì nó chiếm ưu thế trong dung dịch có nồng độ NH_3 tự do trong khoảng 0,01 – 0,5 mol/l.

Ở nồng độ NH_3 tự do bằng 0,01 mol/l, trong dung dịch có 65% ion Cu^{2+} ở dạng $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$, 30% ở dạng $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_3]^{2+}$ và 5% ở dạng $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$.

Thông thường, các giá trị hằng số bền bậc giảm dần theo trật tự $K_1 > K_2 > K_3 > \dots K_N$.

Thí dụ: Để đơn giản, ta không ghi sự phối trí của các phân tử H_2O :



$$\beta_4 = 10^{18,9}$$

Khi số phối tử tăng, hằng số bền bậc giảm. Điều này có thể do các nguyên nhân sau đây:

1. Do yếu tố thống kê.

2. Do án ngữ không gian tăng lên khi số phối tử tăng, đặc biệt là các phối tử có kích thước lớn.

3. Do tương tác tĩnh điện (đối với các phối tử tích điện như trong thí dụ trên).

Tuy vậy, cũng có những trường hợp ngược lại với trật tự độ bền bậc nói trên, nghĩa là có trường hợp $K_n < K_{n+1}$. Người ta cho rằng khi đó thường xảy ra sự thay đổi đáng kể về cấu trúc và liên kết ở ion M^{n+} do nhiều phối tử được thêm vào. Thí dụ phức tris (bipyridin) Fe (II) đặc biệt bền so với phức bis của nó. Điều này có thể liên quan đến sự thay đổi cấu hình electron từ trường yếu $t_{2g}^4 e_g^2$ sang trường mạnh t_{2g}^6 . Trái lại, với các phức halogenua Hg (II) thì giá trị của K_3/K_2 nhỏ một cách bất thường (chỉ xấp xỉ 1/7). Sự giảm quá lớn này được giải thích bởi yếu tố thống kê và giả thiết có sự phối trí 4 xảy ra:



Muốn xác định các hằng số bền bậc của phức chất phải tìm được mối quan hệ giữa các hằng số đó với các dữ kiện thực nghiệm thu được bằng nhiều phương pháp hoá học, vật lý khác nhau. Đây là một vấn đề lớn, nằm ngoài phạm vi của quyển sách này.

V.3.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền của phức chất

Như đã thấy ở trên, độ bền của phức chất trong dung dịch được đặc trưng định lượng bởi hằng số cân bằng của phản ứng tạo phức (K_n), nó phụ thuộc vào nhiều yếu tố, quan trọng gồm có:

1. Bản chất của ion trung tâm M^{n+}

Với ion M^{n+} thường người ta chú ý đến điện tích, bán kính, năng lượng ion hoá.

Khi điện tích của ion M^{n+} tăng, tương tác hút tĩnh điện với các phối tử, đặc biệt là các phối tử âm điện hoặc lưỡng cực tăng, phức chất được tạo thành càng bền. Thí dụ:

M^{n+}	$K_{M(OH)^{(n-1)+}}$
Li^+	2
Mg^{2+}	1.10^2
Y^{3+}	1.10^7
Th^{4+}	1.10^{10}

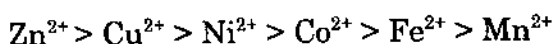
Những ion kim loại có cùng điện tích, độ bền của phức chất tăng khi bán kính của ion giảm; chẳng hạn độ bền của các phức hydroxo của các kim loại nhóm 2 giảm dần từ Be^{2+} đến Ba^{2+} :

$M(OH)^+$	$Be(OH)^+$	$Mg(OH)^+$	$Ca(OH)^+$	$Ba(OH)^+$
K	1.10^7	120	30	4

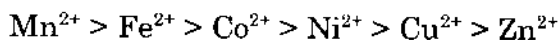
Để đánh giá đúng hơn khả năng tạo phức của các ion kim loại, người ta dùng tỉ lệ giữa điện tích và bán kính (bảng 5.9).

Bảng 5.9 cho thấy điện tích của ion kim loại quan trọng hơn so với bán kính của nó.

Với những phức cao spin của các ion mang điện tích (+2) với cùng một phối trí, độ bền của chúng giảm theo trật tự sau đây:



Trật tự này phù hợp khá tốt trật tự của tỉ lệ điện tích và bán kính. Trong dãy đó, bán kính của ion thay đổi theo chiều ngược lại:



Có thể giải thích sự phụ thuộc độ bền của phức chất vào kích thước của các cation trên cơ sở năng lượng ổn định bởi trường phối tử.

Năng lượng ion hoá của nguyên tử trung tâm càng lớn, phức chất được tạo ra càng bền, vì khi đó khả năng của M^{n+} hút mây electron của phối tử càng mạnh.

Bảng 5.9. Ảnh hưởng của điện tích và bán kính của ion M^{n+} đến độ bền của phức hidroxo $\text{M}(\text{OH})^{(n-1)+}$

M^{n+}	Bán kính ion (Å)	Điện tích/bán kính	$K_{\text{M}(\text{OH})^{(n-1)+}}$
Li^+	0,60	1,7	2
Cu^{2+}	0,99	2,0	$3 \cdot 10^1$
Ni^{2+}	0,69	2,9	$3 \cdot 10^3$
Y^{3+}	0,93	3,2	$1 \cdot 10^7$
Th^{4+}	1,02	4,0	$1 \cdot 10^{10}$
Al^{3+}	0,5	6,0	$1 \cdot 10^4$
Be^{2+}	0,31	6,5	$1 \cdot 10^7$

2. Bản chất của phối tử

Các phối tử là những chất cho electron, vì vậy kích thước, tính bazơ của nó... đều có ảnh hưởng đáng kể đến độ bền của phức chất.

Tính bazơ của phối tử càng lớn, ái lực với ion trung tâm M^{n+} càng lớn, khuynh hướng tạo phức càng mạnh, phức tạo ra càng bền. Nếu phối tử là phân tử trung hoà thì độ phân cực của nó cũng ảnh hưởng đến độ bền của phức chất.

Phần lớn các phối tử gồm một số nguyên tử, việc xác định bán kính hiệu dụng của chúng là rất khó. Vì vậy, người ta thường dùng thuật ngữ kích thước ion. Phối tử có kích thước lớn, phức tạo thành có độ bền nhỏ, do tương tác đẩy giữa các phối tử lân cận mạnh hơn làm cho tương tác hút tĩnh điện giữa ion M^{n+} và phối tử yếu đi.

Thí dụ: Ion F^- có kích thước nhỏ, tạo với Fe^{3+} phức chất bền hơn so với ion Cl^- có kích thước lớn hơn:

$$K_{[\text{FeF}]^{2+}} = 10.10^6 ; K_{[\text{FeCl}]^{2+}} = 2.10^1$$

Một cách tương tự, kích thước của ion ClO_4^- lớn nên khuynh hướng tạo phức với các ion kim loại của nó rất yếu.

Theo các quan điểm vừa trình bày, độ bền của phức halogenua được xếp theo trật tự: $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Với các phối tử phân cực như NH_3 , H_2O , HF , khả năng tạo phức của chúng được xếp theo trật tự $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{HF}$.

Những dự đoán trên đã được xác nhận đối với các kim loại kiềm, kiềm thổ, các nguyên tố d dãy thứ nhất, cũng như các Lantanit, Actinit.

Ngoài ra, các phối tử tạo được phức vòng cũng có ảnh hưởng đến độ bền của phức chất. Phức "càng cua" bền hơn phức tương ứng với các phối tử chiếm một vị trí phối trí, theo đó, ion $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ bền hơn ion phức $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

3. Các điều kiện của môi trường

Nhiệt độ, bản chất của dung môi, lực ion của dung dịch, các ion lạ... đều có ảnh hưởng đến độ bền của phức chất trong dung dịch.

Phương trình Van't Hoff sau đây chỉ ra mối liên hệ giữa hằng số cân bằng và nhiệt độ:

$$\frac{d \lg K}{dT} = - \frac{\Delta H^\circ}{2,3 RT^2}$$

Theo đó, hằng số cân bằng của phản ứng thu nhiệt sẽ tăng theo nhiệt độ còn của phản ứng tỏa nhiệt sẽ giảm. Tuy vậy, sự thay đổi entanpy của các phản ứng tạo phức phần lớn chỉ dao động xung quanh giá trị khoảng $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Do đó, với những phản ứng được thực hiện trong dung dịch nước thì sự chuyển dịch cân bằng do sự thay đổi nhiệt độ cũng không lớn lắm. Mặc dù vậy, như trên đã nói, hằng số bền là đại lượng đặc trưng định lượng cho khuynh hướng tạo phức trong dung dịch nên để xác định một cách chính xác các hằng số bền người ta thường duy trì nhiệt độ của phản ứng khoảng $20^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}$ bằng một thiết bị điều nhiệt.

Dung môi được đặc trưng bởi hằng số điện môi (ϵ). Những hệ trong đó chứa hỗn hợp nước với một lượng lớn đioxan, hoặc hỗn hợp nước – dung môi hữu cơ khác sẽ làm thay đổi hằng số điện môi của dung dịch dẫn đến ảnh hưởng đến độ bền của phức chất.

Lực ion của dung dịch cũng có ảnh hưởng đến việc xác định độ bền của phức chất trong dung dịch. Nếu xác định hằng số bền nhiệt động thì phải tính

theo hoạt độ a . Hoạt độ (a) và nồng độ (c) liên hệ với nhau bởi hệ thức: $a = f.c$. Do đó phải tính hệ số hoạt độ f trên cơ sở phương trình Debye – Hückel^(*).

Thông thường, để đơn giản người ta xác định hằng số bền nồng độ (gọi là hằng số bền biểu kiến) và duy trì lực ion của dung dịch ở một trị số không đổi bằng muối trơ NaNO_3 hoặc NaClO_4 (vì các ion NO_3^- , ClO_4^- tạo phức khá tồi, như đã đề cập ở trên).

Nếu trong dung dịch, ngoài phối tử tạo phức, còn có các ion lạ khác thì các ion này sẽ tạo phức với M^{n+} , tạo thành phức hỗn tạp, ảnh hưởng đến độ bền của phức.

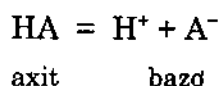
Với các nguyên tố chuyển tiếp, độ bền của phức chất còn phụ thuộc vào số electron d , năng lượng ổn định bởi trường phối tử, dạng hình học..., tức là phụ thuộc vào sự tách mức năng lượng của các obitan d và sự điền các electron d vào các obitan đó.

V.3.2. TÍNH AXIT - BAZƠ CỦA PHỨC CHẤT

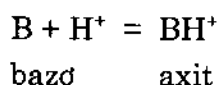
V.3.2.1. Sơ lược về thuyết axit - bazơ

Cho đến nay, các thuyết được áp dụng một cách phổ biến để giải thích tính axit – bazơ của các chất là thuyết Brønsted và thuyết Lewis.

– Theo Brønsted, axit là chất có khả năng nhường proton (hay cho proton):



còn bazơ là chất có khả năng kết hợp proton (hay nhận proton):



Sự tách proton ra khỏi axit chỉ có thể thực hiện được khi có mặt một chất nhận proton được tách ra, tức là phải có mặt một bazơ. Do đó, phản ứng axit-bazơ bao giờ cũng xảy ra theo phương trình:

$$(*) \lg f_{\pm} = -A \cdot Z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) \text{ trong đó:}$$

I - lực ion của dung dịch; $I = \sum C_i Z_i^2$

C - nồng độ mol/l của các ion có trong dung dịch.

Z - điện tích; A có trị số bằng 0,509 đối với dung dịch nước, ở 25°C.



Tương tác giữa chúng tạo ra axit và bazơ liên hợp với axit và bazơ ban đầu, bazơ mạnh ứng với axit yếu, bazơ yếu ứng với axit mạnh.

Tùy điều kiện, cùng một chất có thể thể hiện tính axit hoặc tính bazơ.

- Thuyết electron của Lewis cho rằng:

Axit là chất có khả năng nhận cặp electron.

Bazơ là chất có khả năng cho cặp electron.

Nhìn chung, thuyết axit – bazơ của Brønsted chặt chẽ hơn, được sử dụng rộng rãi trong hoá học nói chung, cũng như dùng để giải thích tính axit – bazơ của phức chất nói riêng. Thuyết Lewis được áp dụng thuận lợi trong việc giải thích quá trình tạo phức.

V.3.2.2. Tính axit - bazơ của phức chất

Tính axit – bazơ của phức chất được nghiên cứu có hệ thống bởi các công trình của Phâypơ. Đầu tiên là sự nghiên cứu cân bằng của phức $[\text{Cr}(\text{py})_2(\text{OH})_4]\text{Cl}_3$ trong dung dịch nước:

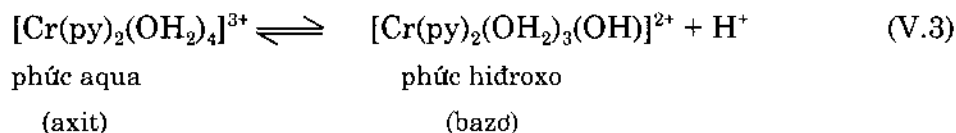


Ngược lại, cho kết tủa trên tác dụng với HCl, thu được phức ban đầu:

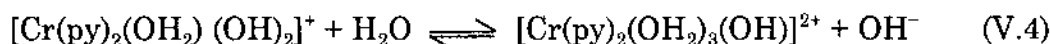


Phản ứng (V.1), (V.2) cho thấy, dung dịch phức aqua có tính axit, còn dung dịch phức hiđroxo có tính bazơ.

Theo Phâypơ, các dung dịch phức aqua có tính axit là do sự phân ly của phân tử H_2O đã phối trí, tạo thành phức hiđroxo:

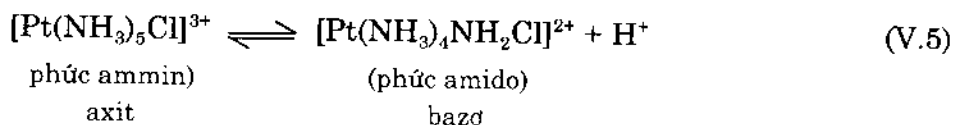


hoặc:

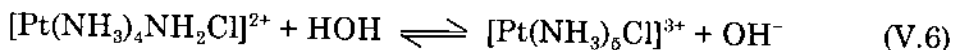


và có thể coi: bazơ + axit $\rightleftharpoons$ axit + bazơ.

Các phức ammin cũng có cân bằng tương tự:

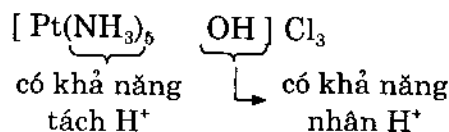


Ngược lại:



Như vậy, các cân bằng (V.3, V.4, V.5) thuộc cân bằng axit–bazơ.

Những phức chất trong đó chứa phối tử có khả năng tách hoặc nhận H^+ , tùy điều kiện có thể thể hiện tính axit hay bazơ. Chẳng hạn:



Một cách tổng quát, những dung dịch phức có chứa nhóm RH (RH: NH_3 , H_2O , CH_3NH_2 , en, HC_2O_4^- ...) sẽ có tính axit, còn chứa nhóm R thì có tính bazơ.

V.3.2.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến tính axit-bazơ của phức chất

1. Điện tích, kích thước, tính chất phân cực của ion M^{n+}

Điện tích của ion trung tâm càng lớn, tính axit của phức chất càng mạnh. Vì vậy dung dịch $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ có phản ứng trung tính, còn dung dịch $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ có phản ứng axit. Điều này được giải thích bằng tương tác tĩnh điện giữa M^{n+} và H^+ của H_2O .

Điện tích dương của ion phức càng cao, tương tác đẩy giữa H^+ và cation phức càng mạnh, tính axit càng mạnh, tính bazơ càng yếu và ngược lại.

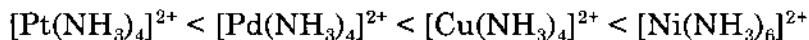
Thí dụ:

Phức chất	K_a
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
<i>Trans</i> – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	$1,6 \cdot 10^{-11}$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	phức trung hoà.

2. Độ bền của phức chất trong dung dịch

Trong dung dịch, ion phức càng ít bền, tính axit của phức chất càng yếu.

Người ta thấy rằng, trong dung dịch, khuynh hướng thế các phân tử ammin bởi các phân tử H_2O tăng theo trật tự:



chứng tỏ độ bền của các phức chất trên giảm theo chiều từ trái sang phải, pH của dung dịch phức cũng tăng theo trật tự trên.

3. Tính axit - bazơ của phối tử

Trường hợp phức được tạo bởi các phối tử chứa proton như H_2O , NH_3 , $HC_2O_4^-$, HCO_3^- mà các phối tử này có hằng số phân ly càng lớn, tính axit của phức chất càng mạnh. Đó là do tương tác đẩy giữa ion M^{n+} dương điện với proton của phối tử. Vì vậy, với cùng một ion trung tâm, cation phức amido có tính axit yếu hơn phức aqua.

V.3.3. TÍNH OXI HOÁ KHỬ CỦA PHỨC CHẤT. SỰ ỔN ĐỊNH CÁC TRẠNG THÁI OXI HOÁ DO SỰ TẠO PHỨC

Khái niệm về phản ứng oxi hoá khử và cơ chế của loại phản ứng này đã được trình bày trong mục IV.2. Ở đây chúng ta chỉ trình bày tính oxi hoá khử, một trong những tính chất quan trọng của phức chất.

Trong quá trình tổng hợp và nghiên cứu phức chất, chẳng hạn các phức chất của Co (II), người ta thấy rằng với đa số phức Co (III) bao giờ cũng được điều chế từ muối Co (II). Ion Co^{2+} ($3d^7$) chỉ bền trong các hợp chất đơn giản. Khi tạo phức, do ảnh hưởng của trường các phối tử, các electron d của Co (II) được sắp xếp lại thành các electron cặp đôi (nếu phối tử thuộc trường mạnh), xem mục II.4. Tuy vậy, vẫn còn một electron trên MO^* , có năng lượng cao, dễ bị "mất" và ion $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$. Như vậy, do sự tạo phức mà Co (II) đã bị oxi hoá thành Co (III) bền hơn (các electron d đã được ghép đôi).

Để đặc trưng định lượng cho quá trình này, người ta dùng một đại lượng gọi là thế oxi hoá hay thế khử, và cũng được xác định bằng phương trình Nernst (xem mục IV.2).

Thông thường, người ta đo khả năng oxi hoá khử của các cặp o.x.h khử trong dung dịch nước. Nhưng như đã thấy ở các phần trên, giữa các ion kim loại chuyển tiếp và nước có sự tạo thành phức aqua. Khi thay các phối tử H_2O bằng các phối tử khác được thêm vào trong hệ sẽ có sự thay đổi khả năng oxi hoá khử của các cặp oxi hoá khử. Sự thay đổi đó phụ thuộc vào bản chất của nguyên tử trung tâm M^{n+} và phối tử. Chẳng hạn, với cùng một nguyên tử trung tâm, nhưng phối tử khác nhau thì thế khử chuẩn của chúng khác nhau. Thí dụ:

	$E^{\circ} \text{ (V)}$
$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}(\text{a.q}) + 1\text{e} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}(\text{aq})$	0,77
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq}) + 1\text{e} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq})$	0,36
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}(\text{aq}) + 1\text{e} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}(\text{aq})$	1,12
$[\text{FeF}_6]^{3-}(\text{aq}) + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 6\text{F}^-$	< 0,4

Có sự khác nhau về giá trị của E° của các cặp oxi hoá khử trên, vì có những phối tử có khả năng làm bền bậc o.x.h cao, cũng có những phối tử có khả năng làm ổn định bậc oxi hoá thấp của nguyên tử trung tâm M^{n+} . Nếu bậc oxi hoá thấp thì tính khử của dạng khử kém, ngược lại, nếu bậc oxi hoá cao bền thì tính oxi hoá của dạng oxi hoá kém. Vậy, những phối tử như thế nào chỉ làm bền được trạng thái oxi hoá cao, hoặc làm ổn định trạng thái oxi hoá thấp của M^{n+} ?

1. Điều kiện để các phối tử làm bền được các trạng thái oxi hoá cao

Đó là các điều kiện sau:

- Phối tử có kích thước nhỏ;
- Có độ âm điện lớn;
- Có các electron chưa chia.

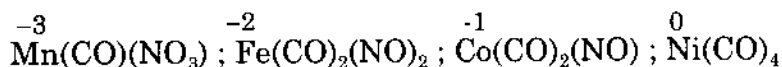
Có các điều kiện trên là vì khi tạo phức, electron được chuyển từ phối tử sang M^{n+} . Nếu phối tử có kích thước nhỏ thì khó bị phân cực và có độ âm điện lớn thì phần điện tích được chuyển từ các phối tử đến ion M^{n+} do sự hình thành liên kết cho – nhận sẽ không lớn lắm. Thuyết MO cho rằng, nếu các phối tử có các điều kiện trên thì có năng lượng thấp.

Nếu phối tử có sẵn các cặp electron chưa chia thì các electron này chủ yếu định cư ở các obitan không liên kết của phối tử nên giữa các electron này và các electron không liên kết của M^{n+} có tương tác đẩy mạnh, làm cho các electron không liên kết của ion M^{n+} dễ bị mất, mức oxi hoá cao dễ ổn định. Điều này giải thích vì sao các phối tử như F^- , O^{2-} có khả năng làm bền tốt các trạng thái oxi hoá cao và các hợp chất ứng với trạng thái oxi hoá cao thường có chứa các phối tử này. Chẳng hạn, rất khó tìm được trạng thái oxi hoá +8 của các nguyên tố d thuộc nhóm 8, chỉ có thể có ở Os, nhưng ngay cả ở những hợp chất với trạng thái oxi hoá +8 của Os thường có chứa oxi. Hoặc trong các thí dụ về thế khử chuẩn của các cặp oxi hoá khử ở trên, khi thay các phối tử H_2O bằng F^- thì thế khử chuẩn giảm, vì F^- có khả năng làm ổn định được bậc oxi hoá cao.

2. Điều kiện để các phối tử có khả năng làm ổn định bậc oxi hoá thấp

Điều kiện quan trọng nhất, quyết định sự ổn định các bậc oxi hoá thấp của M^{n+} là phối tử phải có khả năng hình thành liên kết π cho với nguyên tử trung tâm, vì khi đó sẽ làm giảm một phần điện tích âm của nó, hệ sẽ bền hơn. Mặt khác, khi liên kết π cho được hình thành thì liên kết σ càng được tăng cường. Do đó, trạng thái oxi hoá thấp của nguyên tử trung tâm được ổn định hơn.

Chẳng hạn, chúng ta xét sự tồn tại mức oxi hoá của nguyên tử trung tâm trong các trường hợp sau:



Trong 4 hợp chất trên, mức oxi hoá của ion trung tâm bằng (-3), (-2), (-1) và 0. Như vậy, phối tử dương điện là NO^+ . Sự tồn tại mức oxi hoá của các ion trung tâm trên chứng tỏ các phối tử CO, NO^+ đều có khả năng làm ổn định mức oxi hoá thấp. Nhưng khả năng này ở NO^+ mạnh hơn so với CO. Có thể giải thích điều đó bằng thuyết MO. Các phối tử này là những axit π (xem mục V.2). Theo thuyết MO, ở chúng đều có obitan π^* còn trống, được dùng để tạo các MO π với ion trung tâm, hình thành các liên kết π cho. Nhưng do NO^+ tích điện dương nên khả năng nhận π của nó mạnh hơn CO.

Một cách tương tự, khi thay các phối tử phen vào vị trí của các phân tử H_2O trong phức aqua $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ (trong các thí dụ đã nêu ở trên) thì thế khử chuẩn tăng. Đó là vì các phối tử phen có khả năng nhận π nên làm ổn định được mức oxi hoá thấp.

Tuy nhiên, nếu chỉ dựa vào khả năng nhận π của phối tử để giải thích thì trong một vài trường hợp, kết quả sẽ ngược lại.

Thí dụ: Trong dung dịch nước, thế khử chuẩn của cặp $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} = +1,82 \text{ V}$, nghĩa là phức aqua Co (II) bền trong dung dịch nước, nhưng khi tạo phức với CN^- thì thế khử chuẩn $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 = -0,83 \text{ V}$, chứng tỏ trạng thái oxi hoá +3 của Co trong phức xianua bền hơn. Kết quả trên cho thấy H_2O đã làm bền trạng thái oxi hoá thấp của Co, trong khi đó H_2O không có khả năng nhận π , còn ion CN^- thì có khả năng nhận π tốt. Có sự mâu thuẫn này vì ở trên chúng ta mới chỉ chú ý đến vai trò của phối tử trong việc hình thành liên kết mà chưa chú ý đến giá trị của năng lượng tách Δ , nghĩa là chưa chú ý đến ảnh hưởng của trường phối tử gây ra bởi các phối tử này.

Như đã biết, CN^- là phối tử thuộc trường mạnh hơn H_2O nhiều (xem mục II.4) nên trong trường hợp H_2O , tạo ra phức spin cao ứng với cấu hình của Co^{2+}

là $t_{2g}^5 e_g^2$; còn với CN^- , tạo ra phức spin thấp với cấu hình của Co^{2+} là $t_{2g}^6 e_g^1$. Electron độc thân trên obitan e_g ứng với năng lượng cao, dễ bị mất. Khi electron này bị mất thì năng lượng ổn định bởi trường phối tử giảm, nghĩa là tính khử của Co^{2+} trong trường hợp sau mạnh hơn nhiều. Vì vậy thế khử chuẩn giảm đến giá trị âm.

V.4. ỨNG DỤNG CỦA PHỨC CHẤT

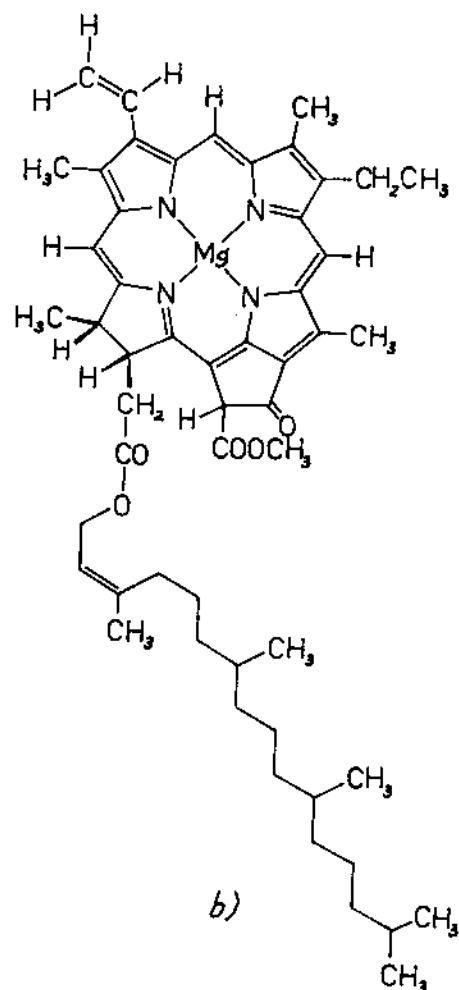
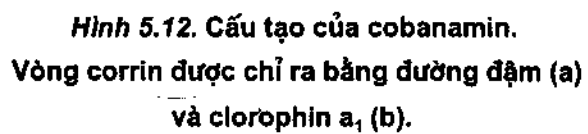
Có thể nói phức chất kim loại nói chung và của nguyên tố d nói riêng phong phú bao nhiêu thì ứng dụng của chúng rộng rãi bấy nhiêu. Tuy vậy, chúng ta khó mà liệt kê ra hết được nên sau đây chỉ trình bày những ứng dụng chủ yếu của chúng trong một số lĩnh vực quan trọng.

Trong sản xuất, nhiều phức chất được dùng làm chất xúc tác. Đã có rất nhiều công trình được cấp bằng phát minh (trong đó có giải thưởng Nobel) về việc sử dụng các phức chất kim loại chuyển tiếp để chuyển hoá các hidrocarbon không no thành polime, rượu, xeton, axit cacboxylic... Phức chất còn được dùng để điều chế các kim loại có độ tinh khiết hoá học cao; để tách các nguyên tố hiếm, các kim loại quý (do chúng dễ tạo phức), các đồng vị phóng xạ...

Trong kỹ thuật, người ta dùng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ trong việc tráng phim ảnh, vì bạc halogenua có trong thành phần nhũ tương của phim ảnh không tan trong nước, lại tan được trong dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do tạo ra phức chất $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ tan và bền.

Phức chất cũng được dùng trong kỹ nghệ nhuộm, thuộc da. Vào đầu thế kỷ 18, Dies-Bach (người Đức) đã điều chế được thuốc vẽ màu xanh KCN. $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ là một phức chất của Fe.

Phần lớn phức chất nguyên tố d có màu đặc trưng, được dùng trong phân tích định tính, định lượng. Chẳng hạn, có thể phát hiện ion Fe^{2+} bằng 2,2'-đipyridin; 1, 10 phenantrolin do chúng tạo ra phức chất màu đỏ $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]$. Ion SCN^- cũng là thuốc thử nhạy để định lượng và định tính ion Fe^{3+} do tạo thành phức chất $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ màu đỏ máu. Hoặc phản ứng giữa Ni^{2+} với dimethylglyoxim (dmg) có độ nhạy cao, cho phép phát hiện một lượng rất nhỏ Ni^{2+} trong dung dịch (một phần Ni^{2+} trong 400.000 phần H_2O), được dùng để định lượng Ni. Phức chất còn được dùng làm chất che, chất chỉ thị của các phản ứng oxi hoá khử... Từ lâu đã có nhiều nhà hoá học nghiên cứu một cách có hệ thống việc ứng dụng các thuốc thử hữu cơ trong các phép phân tích kim loại do chúng dễ tạo phức với các ion kim loại.



Hình 5.13. Cấu tạo của hemo (a) và một dạng của clorophin (b)

Người ta còn dùng các phản ứng tạo phức vào việc khử độ cứng của nước... Đặc biệt, phức chất có ý nghĩa rất lớn đối với hoạt động sống của sinh vật. Trong thành phần máu của người và động vật có hemoglobin, trong đó hemo là một phức chất rất phức tạp của Fe (hình 5.11a), clorophin là chất màu xanh (diệp lục) của thực vật, có cấu trúc tương tự hemo, nguyên tử trung tâm là Mg (hình 5.11b); vitamin B₁₂ là một phức chất của Co (hình 5.10); Insulin là phức chất của Zn được dùng để chữa bệnh tiểu đường; Phức *cis*-điclorodiammin Pt (II) (còn gọi *cis*-platin hay platinol) được tổng hợp nhiều vào cuối thế kỷ 19, sau đó người ta đã phát hiện nó có hoạt tính sinh học cao, được dùng để chữa các khối u, chữa bệnh ung thư. Ngoài *cis*-platin, phức chất của một số nguyên tố đất hiếm như Ce (III), Gd (III) với phối tử là axit *L*-aspartic cũng đang được thử nghiệm về hoạt tính kháng khuẩn, chống ung thư^(*).

Tóm lại, có thể nói phức chất có mặt ở hầu hết các lĩnh vực, góp phần phục vụ cho đời sống của con người.

(*) Bước đầu thăm dò hoạt tính sinh học của một số đất hiếm aspartat (nhiều tác giả của Trường Đại học Tổng hợp và Đại học Y khoa Hà Nội). 09.33. Trang 262. Báo cáo tóm tắt tại Hội nghị Hoá học toàn quốc lần thứ 2 – Hà Nội, 12, 1993.

BÀI TẬP CHƯƠNG V

1. Không cần tài liệu tham khảo, viết các nguyên tố *d* dưới dạng bảng Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố và cho biết:
 1. Số electron *d* của nguyên tử và ion M^{2+} của chúng.
 2. Các nguyên tố tạo phức tetrahalogenua $[MX_4]^{2-}$ tứ diện và vuông phẳng.
2. Hãy liệt kê các phối tử là các axit π và cho biết đặc điểm orbital nhận của mỗi phối tử.
3. Sự tạo thành hợp chất claste ở các mức oxi hoá thấp đặc trưng cho những nguyên tố nào? Hãy dẫn ra các thí dụ về ba kiểu hợp chất claste chính, trong đó có hai chứa 6 và một chứa 3 nguyên tử kim loại.
4. Hãy giải thích vì sao:
 1. Ion aqua của Ni (II) thuận từ, ion aqua của Pd (II) nghịch từ, trong khi đó NiF_2 và PdF_2 đồng cấu trúc và đều chứa các ion kim loại nghịch từ.
 2. Ion $[Ru_2(CO)_{10}]^{4-}$ không có các electron độc thân.
 3. Tương tác kim loại - kim loại giữ vai trò quan trọng trong sự tạo thành các hợp chất claste $[M_6Cl_{12}]^{n+}$ đối với Nb và Tl, nhưng không quan trọng khi M là Pd hoặc Pt.
5.
 1. Hãy cho biết tên và viết cấu trúc của $Fe(CO)_5$; $Ni(CO)_4$; $Mo(CO)_6$; $Mn_2(CO)_{10}$; $[PdCl_3(C_2H_4)]^-$.
 2. Viết công thức của các cacbonyl nhiều nhân của V, Cr, Fe, Ni. Những phức nào trong số này có số electron bằng số electron của khí hiếm?
6. Trong các phức chất sau đây, phức nào tuân theo quy tắc 18 electron?
 1. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
 2. $[Fe(CN)_6]^{4-}$
 3. $[Fe(CN)_6]^{3-}$
 4. $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$
 5. $[Cr(CO)_6]$
 6. $[Fe(CO)_5]$
7. Các phức chất sau đây có tuân theo quy tắc 18 electron không?
 1. $IrBr_2(CH_3)(CO)P(C_6H_5)_3$.
 2. $Cr(\eta^5-C_6H_5)(\eta^6-C_6H_6)$.
8. Hợp chất $Mo(CO)_4$ có tồn tại được không? Tại sao?

9. Hãy xác định số oxi hoá của Ir và Cl trong $\text{IrCl}(\text{CO})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3$; của Co trong $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$.

10. Hãy cho biết số oxi hoá của nguyên tử kim loại trong:



11. Phổ IR của phức $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ có một băng hấp thụ của CO, hãy cho biết cấu trúc của phức chất này.

12. Phổ IR của $\text{Ni}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2$ có một cặp băng hấp thụ của CO, trong đó băng hấp thụ mạnh tại 1.857 cm^{-1} và băng hấp thụ yếu tại 1.897 cm^{-1} . Hỏi phức này có chứa các phối tử cầu CO, hay chứa nhóm CO ở đầu mút hoặc chứa cả hai loại?

13. Hãy tham khảo giản đồ năng lượng MO của các kim loại oxen trên hình 2.37 rồi:

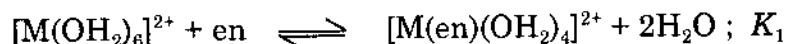
1. Xét xem trạng thái bị chiếm cũng như trạng thái bình thường của các MO bị chiếm cao nhất trong $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ và trong phân tử trung hòa của nó. Từ đó có nhận xét gì về độ dài liên kết kim loại–phối tử trong ion trên so với trong phân tử cobanoxen trung hòa.
2. Một cách tương tự, trong trường hợp feroxen bị mất 1 electron, tạo thành ion $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ sẽ dẫn đến sự thay đổi độ dài liên kết M–C như thế nào so với phân tử trung hòa.

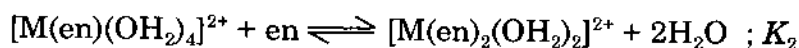
14. Phản ứng của clorofom với $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ tạo ra một hợp chất có công thức $\text{Co}_3(\text{CH})(\text{CO})_9$. Các dữ kiện phổ NMR và IR cho thấy chỉ có sự có mặt của các phối tử CO ở đầu mút và của nhóm CH. Hãy đề xuất cấu trúc phù hợp với các dữ liệu quang phổ và tương quan giữa electron hóa trị của claste với cấu trúc của nó. Vẽ cấu trúc đó.

15. Hợp chất $\text{Fe}_4(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\text{CO})_4$ là một chất rắn màu xanh đậm. Phổ IR của nó chỉ ra một vân hấp thụ tại 1.640 cm^{-1} . Phổ ^1H -NMR cũng có một vạch đơn (ở nhiệt độ thấp). Từ các dữ kiện quang phổ này và electron hóa trị của claste, hãy cho biết cấu trúc của hợp chất trên.

16. 1. Hãy cho biết sự biến đổi các hằng số bền của phức chất tạo bởi các phối tử nặng với các ion M^{2+} thuộc dãy thứ nhất nguyên tố d .

2. Các hằng số bền bậc của phản ứng tạo phức giữa en với Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} như sau:





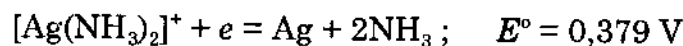
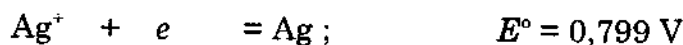
Cho biết:

Ion	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$
Ca_{2+}	5,89	4,83	3,10
Ni^{2+}	7,52	6,28	4,26
Cu^{2+}	10,55	9,05	-1,0.

Các dữ kiện này có chứng minh cho sự tổng quát hóa về trật tự biến đổi của các hằng số bền bậc như đã đưa ra trong mục 5.3 không ?

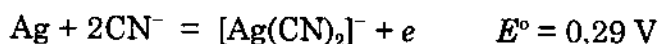
Giải thích như thế nào về giá trị rất bé của K_3 đối với phức của Cu^{2+} ?

17. 1. Giải thích các dữ kiện sau đây:



2. Tính hằng số không bền tổng cộng của phức chất $[Ag(NH_3)_2]^+$ ở $25^\circ C$ từ các dữ kiện trên.

18. Tính hằng số bền tổng cộng của $[Ag(CN)_2]^-$ ở $25^\circ C$, cho biết:



19. Các hằng số bền bậc của phản ứng tạo phức giữa Cd^{2+} với Br^- có giá trị như sau: $K_1 = 1,56$; $K_2 = 0,54$; $K_3 = 0,06$; $K_4 = 0,37$. Giải thích vì sao K_4 lớn hơn K_3 ?

20. Phức porphyrin Fe (II), phối trí 4 vuông phẳng có thể kết hợp thêm hai phối tử nữa. Phức phối trí cực đại $[FePL_2]$ thấp spin; còn phức $[FePL]$ là phức cao spin. Giải thích sự tăng hằng số tạo thành nấc thứ hai đối với L so với nấc thứ nhất.

21. Các phối tử F^- , O^{2-} thường làm ổn định các phức chất của các kim loại có số oxi hoá cao, còn các photphin, CO thì đặc biệt được dùng phổ biến để điều chế các phức của các kim loại có số oxi hoá thấp. Giải thích sự tổng quát hóa này theo thuật ngữ bazơ Lewis.

22. Trong các sách giáo khoa Hóa phân tích thường đề cập đến một phương pháp chuẩn độ dựa vào sự tạo phức gọi là "Phương pháp chelat" ("Chelatometrie") hay "Phương pháp complexon". Vì sao gọi như thế và vì sao phương pháp này có tầm quan trọng trong phân tích ?

(*) Các bài 17, 18. Đặng Trần Phách, Bài tập Hoá cơ sở, Nhà xuất bản Giáo dục, 1985.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G. B. Kauffman : Inorganic Coordinations Compounds. Wiley, New York (1981).
2. Geligopskaia N. N., Chirnhalaep I. I.: Hóa học phức chất.
Nhà xuất bản Trường đại học M. 1966.
3. F. Basolo, R. Johnson : Hóa học phối trí.
Nhà xuất bản Thế giới. M. (1966).
4. Csaszár Jozsef, Bán Miklós: Quang phổ ; Thuyết trường phối tử; Cấu tạo phức chất.
Nhà xuất bản Viện Hàn lâm, Budapest (1972).
5. Lê Chí Kiên: Giáo trình hoá học phức chất. Tập 1, 2.
Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội (1975).
6. Harry B. Gray. Electrons and Chemical bonding. W. A. Benjamin, INC. New York – Amsterdam (1965).
7. Đặng Trần Phách : Hoá cơ sở. Tập I.
Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội (1990).
8. Đào Đình Thúc: Cấu tạo nguyên tử và liên kết hoá học. Tập 2.
Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp, Hà Nội (1980).
9. A. K. Barnard: Cơ sở lý thuyết Hóa vô cơ.
Nhà xuất bản Kỹ thuật, Budapest (1969).
10. R. Dekock and H. B. Gray: Chemical structure and bonding.
Benjamin – Cummings, Menlo Park (1980).
11. G. Wilkinson, R. D. Gillard and J. Mc Cleverty (eds): Comprehensive Coordination Chemistry – Pergamon Press, Oxford (1987).
12. F. Cotton, G. Wilkinson: Cơ sở Hoá vô cơ. Phần III.
Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp Hà Nội (1984).
13. Berxuker. I. B.: Cấu trúc, tính chất của các hợp chất phối trí.
Nhà xuất bản Hoá học M. (1971).

14. N. X. *Acmetop* – Hoá vô cơ, tập II.
Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp, Hà Nội (1976).
15. M. L. *Tobe*: Inorganic reaction mechanisms.
Nelson, London (1972).
16. C. H. *Langford and H. B. Gray*: Ligands Substitution Processes.
W. A. Benjamin, New York (1966).
17. F. *Basolo and R. G. Pearson*: Mechanisms of Inorganic reactions.
Wiley, New York (1967).
18. Jans. *Butler, John F. Harrod*: Inorganic chemistry principles and applications.
The Benjamin/Cumming Publishing Company. Inc (1989).
19. A. B. *Pleever* Inorganic electronic spectroscopy.
Elsevier, Amsterdam (1984).
20. *Lakatos Béla*: Mở đầu thuyết trường tinh thể, thuyết trường phối tử với các phức chất.
Nhà xuất bản Viện Hàn lâm, Budapest (1965).
21. *Duward F. Shriver, P. W. Atkins, Cooper H. Langford*: Inorganic Chemistry.
Oxford Melbourne – Tokyo. Oxford University Press (1990).
22. R. H. *Crabtree*: The Organometallic Chemistry of the transition metals.
Wiley – Interscience, New York (1988).
23. D. F. *Shriver, H. D. Kaesz and R. D. Adams* (eds): The Chemistry of metal Cluster Complexes.
V. C. H. New York (1990).
24. C. M. *Lukehart*: Fundamental transition metal organometallic chemistry.
Brooks. Cole, Belmont (1985).
25. F. A. *Cotton and R. A. Walton*: Multiple bonds between metal atoms.
Wiley, New York (1983).
26. M. T. *Beck*: Chemistry of Complex Equilibria.
Akademiai Kiado, Budapest (1970)
27. *Burger Kálmán*: Các thuốc thử hữu cơ trong các phép phân tích kim loại.
Nhà xuất bản Kỹ thuật, Budapest (1969).

MỤC LỤC

Lời nói đầu	3
-------------------	---

Chương I. MỞ ĐẦU

I.1. Khái niệm về phức chất.....	5
I.1.1. Định nghĩa.....	5
I.1.2. Sơ lược về sự nghiên cứu phức chất và ý nghĩa của nó.....	6
I.2. Sự phân loại các phức chất.....	8
I.2.1. Phân loại dựa vào phối tử tạo phức.....	8
I.2.2. Phân loại theo điện tích của ion phức.....	9
I.3. Các thuyết cổ điển về cấu tạo của phức chất.....	10
I.3.1. Thuyết amoni của Graham.....	10
I.3.2. Thuyết mạch của Blomstrand – Jørgensen.....	11
I.4. Thuyết phối trí của Werner.....	13
I.4.1. Nội dung.....	13
I.4.2. Một số thuật ngữ thường dùng trong phức chất.....	14
I.4.3. Điện tích của ion phức.....	18
I.4.4. Cách gọi tên phức chất.....	19
Bài tập chương I.....	23

Chương II. LIÊN KẾT TRONG PHỨC CHẤT

II.1. Thuyết liên kết tĩnh điện của Kossel.....	25
II.1.1. Nội dung.....	25
II.1.2. Năng lượng tạo thành của phức chất.....	27
II.2. Thuyết liên kết cộng hóa trị của Lewis.....	29
II.3. Bản chất của liên kết theo cơ học lượng tử.....	30
II.3.1. Một số khái niệm cơ bản.....	31
II.3.1.1. Hàm sóng, phương trình sóng.....	31
II.3.1.2. Obitan nguyên tử.....	33
II.3.1.3. Hình dáng của các obitan nguyên tử.....	34
II.3.2. Nguyên tử có nhiều electron.....	37
II.4. Các thuyết hiện đại giải thích bản chất liên kết trong phức chất.....	37
II.4.1. Thuyết liên kết hóa trị.....	37
II.4.1.1. Những nội dung cơ bản.....	38
II.4.1.2. Điều kiện để hình thành liên kết trong tiểu phân phức.....	38

II.4.1.3.	Các mô tả.....	38
II.4.2.	Thuyết trường tinh thể.....	41
II.4.2.1.	Những luận điểm cơ bản.....	42
II.4.2.2.	Nội dung.....	42
II.4.2.3.	Cách mô tả.....	42
II.4.2.4.	Năng lượng tách.....	45
II.4.2.5.	Cấu hình electron của phức chất. Trường yếu, trường mạnh.....	48
II.4.2.6.	Một số hệ quả của sự tách bởi trường phối tử.....	50
a.	Quang phổ hấp thụ của phức chất. Dây phổ hóa học.....	50
b.	Từ tính của phức chất.....	53
c.	Các quan hệ nhiệt động.....	54
II.4.3.	Thuyết obitan phân tử (thuyết MO).....	56
II.4.3.1.	Khái niệm về đối xứng phân tử.....	57
a.	Phép đối xứng, các yếu tố đối xứng.....	57
b.	Các nhóm điểm của phân tử.....	60
II.4.3.2.	Sự hình thành liên kết.....	63
1.	Phức bát diện.....	63
a.	Trường hợp ở phân tử phức chất chỉ có liên kết xigma (σ).....	63
b.	Trường hợp ở phân tử phức có cả liên kết pi (π).....	69
c.	Ảnh hưởng của liên kết π đến trị số của Δ_o	74
2.	Các phức có đối xứng thấp.....	75
a.	Các phức tứ diện.....	75
b.	Các phức tứ giác và vuông phẳng.....	76
II.4.4.	Liên kết π kim loại – cacbon.....	80
II.4.4.1.	Phức chất với phối tử là alken.....	80
II.4.4.2.	Liên kết trong feroxen.....	82
II.5.	Liên kết và quang phổ của phức chất.....	87
II.5.1.	Quang phổ electron của nguyên tử.....	87
II.5.1.1.	Số hạng quang phổ.....	87
II.5.1.2.	Liên kết Russell – Saunders.....	88
II.5.1.3.	Số hạng của một cấu hình.....	90
II.5.1.4.	Năng lượng của các số hạng.....	92
II.5.2.	Quang phổ electron của phức chất.....	93
II.5.2.1.	Sơ lược về bức xạ điện từ.....	93
II.5.2.2.	Quang phổ electron và màu của phức chất.....	94
a.	Sự chuyển trường phối tử.....	96
b.	Quang phổ chuyển điện tích.....	104
II.5.2.3.	Các quy tắc chọn lọc và cường độ băng hấp thụ.....	107
	Bài tập chương II.....	110

Chương III. HIỆN TƯỢNG ĐỒNG PHÂN CỦA PHỨC CHẤT

III.1.	Định nghĩa.....	113
III.2.	Các loại đồng phân của phức chất.....	113
III.2.1.	Đồng phân lập thể.....	113
III.2.1.1.	Đồng phân hình học.....	113
III.2.1.2.	Đồng phân quang học.....	117
III.2.2.	Đồng phân cấu trúc.....	123
III.2.2.1.	Đồng phân phối trí.....	123
III.2.2.2.	Đồng phân liên kết.....	124
III.2.2.3.	Đồng phân ion hóa.....	125
Bài tập chương III.....		126

Chương IV. CÁC PHẢN ỨNG VÀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG CỦA PHỨC CHẤT KIM LOẠI

IV.1.	Phản ứng thế.....	129
IV.1.1.	Khái niệm, sự phân loại.....	129
IV.1.1.1.	Khái niệm.....	129
IV.1.1.2.	Tốc độ phản ứng - Định luật tốc độ – Bậc phản ứng.....	131
IV.1.1.3.	Sự phân loại các phản ứng thế.....	132
IV.1.2.	Cơ chế phản ứng của phức chất nguyên tố d.....	134
IV.1.2.1.	Sự phân loại các cơ chế.....	135
a.	Các cơ chế tỉ lệ.....	135
b.	Các cơ chế riêng biệt.....	136
c.	Sự phân tích các cơ chế riêng biệt.....	138
IV.1.2.2.	Sự thế trong các phức vuông phẳng.....	141
IV.1.2.2.1.	Các cơ chế riêng biệt.....	141
a.	Ảnh hưởng <i>trans</i>	142
b.	Ảnh hưởng của nhóm xâm nhập.....	147
c.	Các ảnh hưởng khác.....	149
2.	Các cơ chế tỉ lệ.....	151
IV.1.2.3.	Sự thế trong các phức bát diện.....	153
1.	Cơ chế phản ứng.....	153
a.	Định luật tốc độ.....	154
b.	Cơ chế phản ứng.....	156
2.	Sự hoạt hoá kết hợp.....	161
IV.2.	Phản ứng oxi hóa khử.....	169

IV.2.1.	Tóm tắt một vài khái niệm cơ bản về phản ứng oxi hoá khử.....	169
IV.2.2.	Cơ chế phản ứng oxi hoá khử.....	170
IV.2.2.1.	Sự phân loại.....	170
IV.2.2.2.	Lý thuyết về cơ chế phản ứng oxi hoá khử.....	171
1.	Cơ chế ngoại cầu.....	171
2.	Cơ chế nội cầu.....	176
Bài tập chương IV		180

Chương V. PHỨC CHẤT CỦA CÁC NGUYÊN TỐ *d*

V.1.	Đại cương về các nguyên tố <i>d</i>	183
V.1.1.	Cấu hình electron. Vị trí trong bảng Hệ thống tuần hoàn.....	183
V.1.2.	Những tính chất đặc trưng của các nguyên tố <i>d</i>	184
V.2.	Phức chất của các nguyên tố <i>d</i>	185
V.2.1.	Sự phân cực của các ion kim loại nguyên tố <i>d</i>	185
V.2.2.	Phức chất của các nguyên tố <i>d</i>	186
V.2.2.1.	Phức chất với các số phối trí khác nhau.....	186
V.2.2.2.	Phức chất với các phối tử khác nhau.....	192
1.	Các phối tử nhận π	192
2.	Các phối tử cho σ	201
V.2.2.3.	Sự tạo thành các claste kim loại.....	201
V.2.2.4.	Một số hợp chất cơ kim của nguyên tố <i>d</i>	207
V.2.2.5.	Các muối nội phức.....	212
V.3.	Một số tính chất của phức chất.....	214
V.3.1.	Độ bền của phức chất trong dung dịch.....	214
V.3.1.1.	Cân bằng phối trí trong dung dịch.....	215
V.3.1.2.	Các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền của phức chất.....	218
V.3.2.	Tính axit – bazơ của phức chất.....	221
V.3.2.1.	Sơ lược về thuyết axit – bazơ.....	221
V.3.2.2.	Tính axit – bazơ của phức chất.....	222
V.3.2.3.	Các yếu tố ảnh hưởng đến tính axit – bazơ của phức chất.....	223
V.3.3.	Tính oxi hóa khử của phức chất. Sự ổn định các trạng thái oxi hoá do sự tạo phức.....	224
V.4.	Ứng dụng của phức chất.....	227
Bài tập chương V		230
Tài liệu tham khảo		233

CƠ SỞ HOÁ HỌC PHỨC CHẤT

TÁC GIẢ : TRẦN THỊ BÌNH

Chịu trách nhiệm xuất bản:

PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI

Biên tập và sửa bài :

ThS. NGUYỄN HUY TIẾN

NGỌC LINH

Trình bày bìa :

HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

70 Trần Hưng Đạo, Hà Nội

In 400 cuốn, khổ 19 x 27 tại Xí nghiệp In Thương Mại (Bộ Công Thương)

Quyết định xuất bản số: 476-2007/CXB/7-18/KHKT-14/6/2007.

In xong và nộp lưu chiểu Quý I năm 2008.

363 5 6

2 0 7 2 4 5



Giá: 58.000^d