

www.mientayvn.com

Dịch tiếng anh chuyên ngành khoa học tự nhiên và kỹ thuật.

Dịch các bài giảng trong chương trình học liệu mở của học viện MIT, Yale.

Tìm và dịch tài liệu phục vụ cho sinh viên làm seminar, luận văn.

Tại sao mọi thứ đều miễn phí và chuyên nghiệp ???

Trao i tr c tuy n t i:

www.mientayvn.com/chat_box_hoa.html

TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT



GIÁO TRÌNH

HOÁ HỌC PHỨC CHẤT

PHAN BÁ NGÂN

2002

Chương I. MỞ ĐẦU

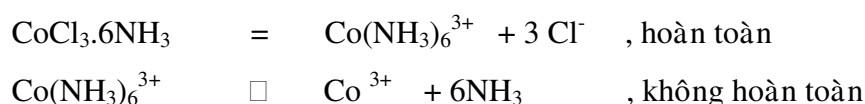
I. KHÁI NIỆM PHỨC CHẤT

Từ các kiến thức đã học, chúng ta gặp 2 loại hợp chất:

- Hợp chất đơn giản hay các hợp chất bậc nhất được tạo thành từ các ion, nguyên tử hoặc các gốc kết hợp với nhau. Ví dụ: CuO, NaOH, HCl,...
- Hợp chất phức tạp hay các hợp chất bậc cao (hợp chất phân tử): AgCl.2NH₃, CoCl₃.6NH₃,... Chúng được tạo thành từ các phân tử hợp chất đơn giản.

Định nghĩa:

Vecne: Phức chất là những hợp chất phân tử (bậc cao), bền trong dung dịch nước, không phân hủy hoặc phân hủy rất ít ra các hợp phần tạo thành chúng. Ví dụ:



Grinbe: 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 hay âm, có khả năng tồn tại ở dạng tinh thể cũng như ở trong dung dịch. Trong trường hợp riêng điện tích của ion phức tạp đó có thể bằng không. Ví dụ: Cu(NO₃)₂.4Py.

Iaximirski: Phức chất là những hợp chất tạo được các nhóm riêng biệt từ các ion, nguyên tử hoặc phân tử với những đặc trưng:

- Có mặt sự phối trí.
- Không phân ly hoàn toàn trong dung dịch.
- Có thành phần phức tạp (số phối trí và hóa trị không trùng nhau).

II. PHÂN LOẠI PHỨC CHẤT

1. Phân loại theo tính chất gần nhau:

Người ta phân ra các loại như : các hydrat, các amiacat, ancolat,...

2. Phân loại theo điện tích:

- Cation phức: Ion phức tạp tích điện dương, Ví dụ: [Co(NH₃)₆]³⁺
- Anion phức: Ion phức tạp tích điện âm, Ví dụ: [PtCl₆]²⁻
- Phức chất trung tính: Phân tử phức chất trung hòa điện, Ví dụ: [Cu(NO₃)₂].4Py]

III. SƠ LƯỢC VỀ VAI TRÒ, Ý NGHĨA CỦA HÓA HỌC PHỨC CHẤT:

Trong hóa học phân tích: Hầu hết các phản ứng phân tích định tính và định lượng đều dựa vào sự tạo phức của các cấu tử.

Ví dụ: Có thể dùng phương pháp trắc quang để xác định các ion kim loại:

Phức chất [TiO(H₂O)₂]²⁺ có màu vàng để xác định Ti⁴⁺

Phức chất $[\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2]$ màu xanh để xác định Cu^{2+}

Phức chất nikendimetyl glyoxim màu đỏ để xác định Ni^{2+}

Trong kỹ thuật: dùng sự tạo phức để tinh chế, tách các kim loại đặc biệt là các kim loại quý:

Ví dụ: Trong hỗn hợp Pt, Pd, Ru, Fe, Co, Ni, Cu, người ta có thể dùng NaNO_2 trong môi trường kiềm thì các kim loại Fe, Co, Ni, Cu sẽ kết tủa dưới dạng hydroxyt, còn Pt, Pd và Ru thì tạo phức bền tan trong nước dạng $\text{Na}_2[\text{Me}^{\text{IV}}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}_3[\text{Me}^{\text{I}}(\text{NO}_2)_4]$.

Để tách uran người ta dùng Na_2CO_3 thì các kim loại khác kết tủa dưới dạng hydroxyt hoặc cacbonat, còn uran tạo phức tan với CO_3^{2-} dạng $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$.

Có thể tách riêng các kim loại hiếm và đất hiếm có nhiều tính chất lý, hóa học giống nhau như cặp Nb-Ta, Zr-Hf, Pr-Nd bằng cách dựa vào sự tạo phức khác nhau của chúng với các phối tử hữu cơ và tách chúng bằng phương pháp chiết, trao đổi ion,...

Trong lĩnh vực công nghiệp, phức chất thường được dùng làm mềm nước, thuốc nhuộm, thuốc da, nhiếp ảnh, mạ kim loại,...

Trong sinh hóa, chẳng hạn hemoglobin (có trong thành phần của máu người và động vật) gồm có chất anbumin gọi là "globin" và một hợp chất màu "hemo". Hemo là một phức chất mà nguyên tử trung tâm là sắt và các phối tử là các nhóm pyrol. Clorofil là chất màu xanh của thực vật có cấu tạo giống như của hemoglobin nhưng nguyên tử trung tâm là magie. Insulin là dẫn xuất phức của kẽm còn vitamin B12 là dẫn xuất phức của coban,...

Ngoài ra phức chất còn đóng vai trò tốc độ lớn trong lĩnh vực hóa học lý thuyết.

Lược sử phát triển của hóa học phức chất :

1893-1940 là thời kỳ tổng hợp các phức chất khác nhau của Co^{3+} , Cr^{3+} và các kim loại quý như Pt^{2+} , Pt^{4+} ,...

1941-1960 là thời kỳ nghiên cứu thành phần, cấu tạo của phức chất bằng các phương pháp hóa lý.

1961 đến nay là thời kỳ dùng các phương pháp vật lý hiện đại để nghiên cứu phức chất.

Chương II. THUYẾT CẤU TẠO PHỨC CHẤT

Tính chất của phức chất được quyết định bởi hai yếu tố sau đây:

- 1- Sự sắp xếp không gian của các nhóm xung quanh ion kim loại hay nói cách khác là *cấu tạo của phức chất*.
- 2- *Bản chất của liên kết* giữa các nhóm với ion kim loại (độ bền của liên kết, mức độ ion hoặc cộng hóa trị của liên kết).

Lý thuyết về cấu tạo của phức chất phải giải thích được các vấn đề sau đây:

- + Các quy luật xác định thành phần của phức chất.
- + Hiện tượng đồng phân của phức chất.
- + Tính chất khác nhau của liên kết giữa các phân tử, ion với kim loại.

Có hai kiểu liên kết :

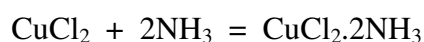
- *Liên kết theo kiểu ion*: các ion linh động, dễ tham gia phản ứng trao đổi.
- *Liên kết kiểu không ion*: các gốc hay các ion không linh động, hầu như không tham gia phản ứng trao đổi.

Ví dụ: Trong hợp chất $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ thì chỉ có 2 ion Cl^- liên kết với Co^{3+} theo kiểu ion nên dễ cho phản ứng kết tủa AgCl , còn một ion Cl^- liên kết không ion với Co^{3+} , không cho phản ứng kết tủa AgCl .

I. CÁC THUYẾT CŨ

1. *Thuyết amoni (Graham)*:

Graham cho rằng có thể coi các amoniacat kim loại như là các hợp chất amoni bị thế, trong đó amoniacat kết hợp với muối kim loại. Phản ứng :



Giống như phản ứng :



Có thể coi ion Cu^{2+} thay thế hai ion H^+ của hai phân tử NH_4Cl và cấu tạo của hợp chất $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ có thể viết:



Theo công thức trên, Cu hóa trị hai thay thế hai ion H^+ (của hai nhóm NH_3). Các công thức tương tự công thức trên chỉ đúng khi hóa trị của kim loại bằng số nhóm NH_3 trong hợp chất. Thật vậy, trong hợp chất $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ không thể biểu diễn được cấu tạo theo kiểu muối amoni bị thế được vì Co chỉ có hóa trị ba nhưng lại có sáu nhóm NH_3 . Sau này Hoffman và Reisset có cải tiến thuyết amoni nhưng nói chung cũng không thể dùng thuyết amoni để giải thích cấu tạo của các amoniacat được.

2. Thuyết mạch (Blomstedt, Iorgensen)

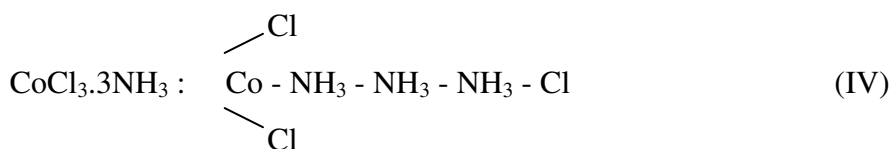
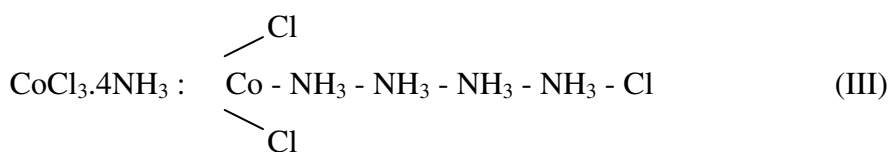
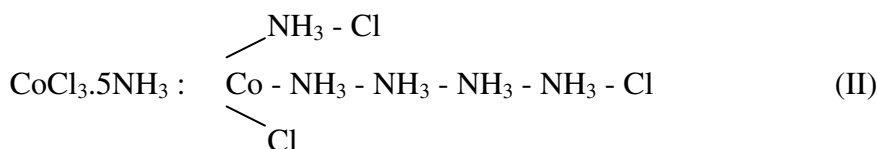
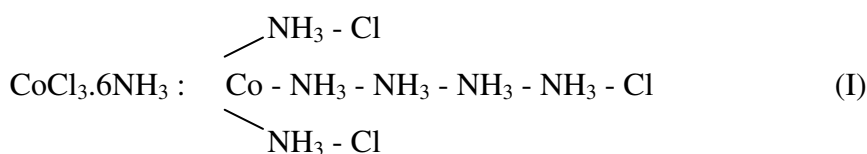
Thuyết mạch áp dụng vào lĩnh vực phức chất những quan điểm gần giống với những quan điểm cơ sở của thuyết cấu tạo các hợp chất hữu cơ:

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

Nếu gốc axit X liên kết trực tiếp với kim loại (Me-X) thì liên kết đó là liên kết không ion, khó thực hiện phản ứng trao đổi.

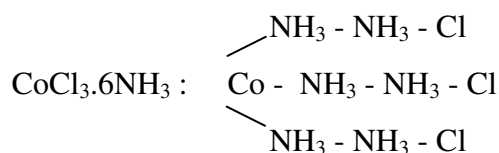
Nếu gốc axit X liên kết không trực tiếp với kim loại mà qua một phân tử trung hòa nào đấy A kiểu (Me-A-X) thì liên kết đó là liên kết ion, X dễ tham gia phản ứng trao đổi.

Với các giả thiết này, có thể viết các công thức cấu tạo cho các hợp chất:



Các công thức I, II, III phản ánh đúng các dữ kiện thực nghiệm, AgNO_3 làm kết tủa dưới dạng AgCl cả ba ion Cl^- ở hợp chất $\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$, hai ion Cl^- ở hợp chất $\text{CoCl}_3.5\text{NH}_3$ và một ion Cl^- ở hợp chất $\text{CoCl}_3.4\text{NH}_3$. Riêng công thức IV không giải thích được tại sao trên thực tế khi cho AgNO_3 vào dung dịch muối $\text{CoCl}_3.3\text{NH}_3$ thì không thể kết tủa được ion Cl^- nào cả trong khi đó nếu theo công thức IV thì phải có một ion Cl^- khác với hai ion còn lại và có thể kết tủa dưới dạng AgCl .

Mặt khác, chẳng hạn muối $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ còn có thể viết được một công thức cấu tạo khác như sau:



Như vậy, hợp chất trên về mặt lý thuyết có thể tồn tại ít nhất hai dạng đồng phân nhưng trên thực tế chỉ có một hợp chất tương ứng công thức đó. Ngoài ra, khi viết công thức cấu tạo cho các hợp chất độ dài mạch tùy tiện được viết theo ý chủ quan nhưng thực tế không có những dạng đồng phân đã viết. Đó là những điểm yếu của thuyết mạch.

II. THUYẾT PHỐI TRÍ (VECNE 1893)

- Đa số các nguyên tố thể hiện 2 kiểu hóa trị: chính (số ôxy hóa) và phụ (số phối trí)
- Mỗi nguyên tố đều muốn bão hòa cả 2 loại hóa trị đó
- Hóa trị phụ hướng đến những vị trí cố định trong không gian.

Từ các luận điểm trên, Vecne đưa ra khái niệm cấu tạo **tâm**: ion trung tâm, các ion, phân tử khác là các phối tử. Về bản chất không phân biệt hóa trị chính, phụ.

1. Sự phối trí:

Là hiện tượng các phối tử phân bố xung quanh ion trung tâm với một sự đối xứng nhất định

2. Số phối trí (spt) của ion trung tâm:

Là số phối tử liên kết trực tiếp:

- Các ion trung tâm có mức oxy hóa nhất định có số phối trí tương ứng: Pt^{2+} : 4; Pt^{4+} : 6
- Một số trường hợp ion trung tâm có số phối trí không đổi, không phụ thuộc bản chất phối tử và điều kiện bên ngoài.

Ví dụ: Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pt^{4+} , Ir^{3+} , Ir^{4+} đều có spt 6

Pt^{2+} , Pd^{2+} spt 4

- Đa số trường hợp, số phối trí của ion trung tâm thay đổi phụ thuộc bản chất phối tử và điều kiện bên ngoài.

Ví dụ: Cu^{2+} có spt là 3,4,6; Ni^{2+} , Zn^{2+} spt 3,4,6

3. Dung lượng phối trí (dlpt) của phối tử:

Là số vị trí mà phối tử chiếm được bên cạnh ion trung tâm.

Phối tử có 1 liên kết - dlpt 1. Ví dụ: các gốc axit hóa trị 1, các phân tử NH_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ...

Phối tử có 2 liên kết - dlpt 2. Ví dụ: Etylendiammin, SO_4^{2-} ...

4. Danh pháp phức chất: theo IUPAC 1960:

Đầu tiên gọi tên cation, sau đó tên anion.

- Tên gọi các nhóm tích điện âm tận cùng bằng chữ o, các phân tử trung hòa được gọi theo tên, trừ H₂O- aquơ , NH₃- ammin.
- Số lượng các phối tử cùng kiểu được chỉ bằng chữ số Hy Lạp: di, tri, tetra,...Nếu có các phối tử hữu cơ phức tạp thì thêm các tiếp đầu ngữ như bis, tris, tetrakis,... để chỉ số lượng của chúng.
- Hóa trị của ion trung tâm được chỉ bằng chữ số La Mã để trong ngoặc đơn sau tên kim loại- nếu gọi tên cation phức hay phức không điện ly, hoặc sau đuôi at- nếu là anion phức.
- Các phối tử được gọi trước hết là anion , phân tử trung hòa và sau đó là cation, các phối tử cùng kiểu (ion +,- hoặc phân tử trung hòa) được gọi theo thứ tự ABC.
- Nếu 1 nhóm liên kết với 2 nguyên tử kim loại thì gọi tên nó sau các nhóm khác, trước tên gọi của nó đặt chữ Hy Lạp μ .
- Các đồng phân hình học được ký hiệu bằng chữ đầu cis hoặc trans tương ứng.

Ví dụ: [CoEn₂Cl₂] Cl dicloro bis- etylendiammin coban (III) clorua.

NH₄ [Cr(NH₃)₂(NCS)₄] - amoni tetratioxianato diammin cromat (III).

5. Đồng phân của phức chất:

- Đồng phân hình học
 - + Phức chất có số phối trí 4: Vào thời kỳ của Vecne, mặc dù chưa có những phương pháp hiện đại để nghiên cứu cấu trúc phức chất nhưng với lập luận của mình kết hợp với những dữ kiện thực nghiệm Vecne đã chứng minh được phức chất của Pt²⁺, Pd²⁺ với số phối trí 4 có cấu hình vuông phẳng.
 - + Phức chất có số phối trí 6: Bằng cách tương tự, Vecne chứng minh phức chất với số phối trí 6 có cấu hình bát diện
- Đồng phân quang học: Tương tự như các hợp chất hữu cơ, phức chất cũng có thể có đồng phân quang học do sự bất đối xứng của toàn bộ phân tử hoặc do sự bất đối xứng của phối tử hữu cơ.

Chương III. BẢN CHẤT LIÊN KẾT TRONG PHỨC CHẤT

I. CÁC THUYẾT CŨ

1. Thuyết tĩnh điện COXEN (KOSSEL)

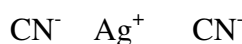
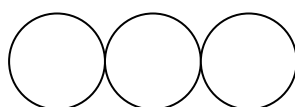
Theo Coxen, phức chất tạo thành do lực hút tĩnh điện giữa các ion tích điện trái dấu hoặc giữa ion và phân tử lưỡng cực (liên kết ion - ion và liên kết ion - lưỡng cực).

Mỗi ion tạo nên một điện trường có đường sức nằm trong vùng giữa các ion, vì thế mà ion có thể kết hợp thêm các ion hoặc các phân tử lưỡng cực.

Tính năng lượng tạo thành của phức chất : Coxen và Magnus:

Giả thiết các ion là những quả cầu cứng, có bán kính như nhau và tương tác với nhau theo định luật Culong (Coulomb).

Ví dụ: Ion phức tạo thành $[Ag(CN)_2]^-$



- Theo định luật Culong: $F_{\text{hút}} = e^2/r^2$. $F_{\text{đẩy}} = e^2/4r^2$
- Theo Coxen và Magnus thì độ bền của phức chất tạo thành phụ thuộc vào tỷ lệ giữa lực hút và lực đẩy:

$$\text{Hằng số chắn } S = F_d/F_h = 0,25$$

Bảng 1: Hằng số chắn S đối với ion kim loại hóa trị 1 kết hợp với 1,2,3,4... ion âm hóa trị 1 với cấu hình không gian tương ứng.

Số pt n	Cấu hình không gian của p/c	Hằng số chắn S
2	Đường thẳng	0,25
3	Tam giác đều	0,58
4	Tứ diện đều	0,92
4	Hình vuông	0,96

Năng lượng tạo thành phức chất: Xét trường hợp tổng quát, khi ion trung tâm có hóa trị khác nhau còn các ion âm có hóa trị 1. Năng lượng tạo thành phức chất U (năng lượng thoát ra khi tạo thành phức từ các ion riêng rẽ) là:

$$U = n(Z-S) e^2/r$$

n- số phối trí, Z- điện tích ion trung tâm, S- hằng số chắn

U không những phụ thuộc vào số phối trí n mà còn phụ thuộc vào sự sắp xếp không gian của các phối tử.

Khi $r = \text{const}$ thì đại lượng $M = n(Z-S)$ sẽ tỷ lệ với năng lượng tạo thành U, ta có bảng sau:

Zn	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1,00	1,50	1,26	0,32				
2		3,50	4,26	4,32	3,12	2,04		
3			7,26	8,32	8,12	8,04	4,90	
4				12,32	13,12	14,04	11,90	12,24

Nhận xét: Thực tế tồn tại các phức chất $[\text{CuCl}_3]^-$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$... và $[\text{AuCl}_4]^-$,

Trên thực tế, số phối trí của ion trung tâm còn phụ thuộc vào bán kính của nó và của các phối tử, Ví dụ: $[\text{BF}_4]^-$ và $[\text{AlF}_6]^{3-}$ hay $[\text{AlF}_6]^{3-}$ và $[\text{AlCl}_4]^-$

Sở dĩ có sai lệch trên là do khi tính toán đã giả thiết các ion có bán kính r như nhau. Sau này khi có các dữ kiện về bán kính r của các ion thì bổ sung vào việc tính toán. Tất cả các tính toán về U chỉ đúng khi các ion tiếp xúc với nhau. Điều đó chỉ có thể thực hiện được khi tỷ số r_M/r_X đạt được một giá trị nào đó. Lembe gọi đó là **tỷ số tối hạn**.

Mối liên hệ giữa số phối trí n, tỷ số tối hạn và cấu hình không gian của ion phức được Lembe đưa ra ở bảng sau (coi $r_M = 1$).

N	r_X/r_M	r_M/r_X	Cấu hình không gian
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 này giải thích một số dữ kiện thực nghiệm. Ví dụ:

Nói chung ion hóa trị 4 có số phối trí là 6. Tuy nhiên có một số ngoại lệ: Si^{4+} tạo phức SiF_6^{2-} mà không nhận được các phức tương tự đối với Cl^- , Br^- , I^- . Đối với Sn^{4+} thì ngoài các phức dạng $[\text{SnX}_6]^{2-}$ còn biết $[\text{SnF}_8]^{4-}$. Có thể giải thích điều này như sau:

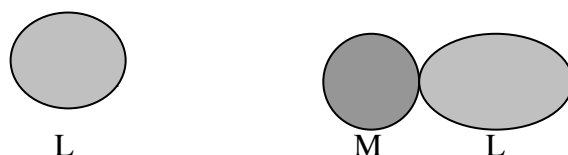
$$\begin{aligned} \text{Đối với Sn: } r_{\text{Sn}^{4+}}/r_{\text{F}^-} &= 0,56 & , & \quad r_{\text{Sn}^{4+}}/r_{\text{Br}^-} = 0,38 \\ r_{\text{Sn}^{4+}}/r_{\text{Cl}^-} &= 0,41 & , & \quad r_{\text{Sn}^{4+}}/r_{\text{I}^-} = 0,34 \end{aligned}$$

Một cách tương tự, có thể giải thích được số phối trí của N hóa trị 5 là 3 trong NO_3^-

Ngoài những thành công ở trên, thuyết tĩnh điện còn có một số nhược điểm như: không giải thích được màu sắc của phức chất, không giải thích được tốc độ chậm của một số phản ứng, hay tại sao một số phức chất kim loại hóa trị 2 như Pt, Pd lại có cấu hình vuông phẳng mà không có cấu hình tứ diện thuận lợi hơn.

2. Sự phân cực Ion và Phân tử:

Để giải thích một số vấn đề tồn tại trong thuyết tĩnh điện Fajjan đưa ra khái niệm phân cực: Dưới tác dụng của ion trung tâm đa hóa trị, lớp vỏ electron của phối tử sẽ dịch chuyển về phía ion trung tâm làm xuất hiện một lưỡng cực cảm ứng trong phối tử. Kết quả làm tăng độ liên kết giữa ion trung tâm và phối tử. Quá trình này xảy ra càng mạnh khi ái lực electron của ion trung tâm càng lớn :



Giải thích một số trường hợp:

Các ion kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ không tạo được amoniacat bền trong dung dịch nước nhưng lại tạo được hydrat khá bền, nghĩa là liên kết M-NH₃ yếu hơn liên kết M-OH₂. Sở dĩ như vậy là do momen lưỡng cực vĩnh cửu của nước (1,84 D) cao hơn của amoniac (1,44 D). Trong khi đó, amoniacat của các ion Cu, Ag, Cd, Zn,... lại bền trong dung dịch nước hơn là hydrat của chúng.

Giải thích: Lực hút giữa ion và phân tử phụ thuộc vào cường độ điện trường tạo bởi ion trung tâm và vào momen lưỡng cực tổng cộng của phối tử là momen lưỡng cực vĩnh cửu và momen lưỡng cực cảm ứng:

$$\mu_{t/c} = \mu_{v/c} + \mu_{c/t}$$

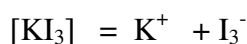
Amoniac có $\mu_{v/c}$ thấp hơn của nước nhưng lại có độ phân cực lớn hơn. Vì vậy dưới tác dụng của các cation phân cực mạnh (các kim loại chuyển tiếp Cu, Cd,...) $\mu_{t/c}$ của amoniac sẽ cao hơn của nước.

Bảng 2: Năng lượng tạo thành của hợp nhất (theo Van Arken):

Phức chất	Không tính đến sự p/c của phối tử	Có tính đến sự p/c của phối tử
[Ag(H ₂ O) ₂] ⁺	41 cal	44 cal
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	40 cal	49 cal

Giải thích cơ chế tạo phức kiểu polyhalogenua : [KI₃], [KICl₂]

Trong dung dịch nước:



Coi I₃⁻ là sản phẩm kết hợp của I₂ và I⁻

Trong dãy F_2 , Cl_2 , Br_2 và I_2 và F^- , Cl^- , Br^- , I^- độ phân cực tăng lên nên các polyiodua bền nhất còn các polyflorua kém bền nhất (chưa tách được).

Ta cũng có độ bền tăng theo dãy:

F_3^-	Cl_3^-	Br_3^-	I_3^-
FX_2	$Cl-X_2$	$Br-X_2$	$I-X_2$
$X-F_2$	$X-Cl_2$	$X-Br_2$	$X-I_2$

3. Thuyết liên kết cộng hóa trị LIUYT (LEWIS)

Theo Liuyt thì liên kết cộng hóa trị được thực hiện bằng một cặp electron theo hai cách: góp chung (liên kết cộng hóa trị thuần túy) hoặc cho-nhận (liên kết phối trí). Trong cả 2 trường hợp lớp vỏ electron bên ngoài của cả 2 nguyên tử đều đạt được cấu hình bền của nguyên tử khí trơ tương ứng - là **động lực của sự tạo thành hợp chất hay phức chất nói riêng**.

Liuyt áp dụng để giải thích sự tạo thành phức chất và sau đó được Xituych phát triển.

- Hóa trị chính được đo bằng số electron mà nguyên tử bỏ ra để tạo thành các cặp electron liên kết
- Hóa trị phụ là hóa trị phát sinh do việc điền các cặp electron của phối tử vào các ô trống có năng lượng thích hợp của nguyên tử (ion) trung tâm.

Số thứ tự nguyên tử hiệu dụng (SND): là số electron tổng cộng của ion (nguyên tử) trung tâm và của phối tử góp vào và đa số bằng số thứ tự của nguyên tử khí trơ tương ứng.

Cách tính SND: = Số e của phối tử cho + hoặc - số e ứng với điện tích của ion phức (cộng nếu điện tích ion phức là âm và ngược lại) cộng với số thứ tự Z của nguyên tử trung tâm.

Giả thiết, mỗi H, gốc axit cho 1 e, còn mỗi phân tử trung hòa cho 2 e.

Ví dụ:

$[Co(NH_3)_6] Cl_3$:	$SND = 6 \times 2 - 3 + 27 = 36$ (Kr)
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$:	$SND = 4 \times 2 + 2 \times 1 - 1 + 27 = 36$
$[K_2 PtCl_6]$	$SND = 6 \times 1 + 2 + 78 = 86$ (Rn)
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	$SND = 6 \times 2 - 4 + 78 = 86$

Từ SND có thể xác định được số phối trí của kim loại ($SND = Z$ khí trơ)

Trường hợp ngoại lệ : $[Ag(NH_3)_2]^+$, SND của Ag bằng 50 (Xe 54).

Các cacbonyl và nitrozyl kim loại và các dẫn xuất của chúng thường tuân theo đúng quy tắc về SND, với giả thiết 1 phối tử CO cho 2e, 1 phối tử NO cho 3 e (vì NO^+ cùng số e với CO).

Nếu $SND = Z$ thì hợp chất là monome

$SND = Z+1$ thì hợp chất là dime

$SND = Z+2$ thì hợp chất là trime

Để có sự phối trí bát diện, ion trung tâm phải có 6 AO hướng đến 6 đỉnh của hình bát diện. 6 AO lai hoá này được tổ hợp từ 6 AO là $3d_z^2$, $3d_{x^2-y^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$.

$$\Psi_1 = 1/\sqrt{6} s + 1/\sqrt{2} p_z + 1/\sqrt{3} d_z^2$$

$$\Psi_2 = 1/\sqrt{6} s - 1/\sqrt{2} p_z + 1/\sqrt{3} d_z^2$$

$$\Psi_3 = 1/\sqrt{6} s + 1/\sqrt{2} p_x - 1/\sqrt{12} d_z^2 + 1/2 d_{x^2-y^2}$$

$$\Psi_4 = 1/\sqrt{6} s - 1/\sqrt{2} p_x - 1/\sqrt{12} d_z^2 + 1/2 d_{x^2-y^2}$$

$$\Psi_5 = 1/\sqrt{6} s + 1/\sqrt{2} p_y - 1/\sqrt{12} d_z^2 - 1/2 d_{x^2-y^2}$$

$$\Psi_6 = 1/\sqrt{6} s - 1/\sqrt{2} p_y - 1/\sqrt{12} d_z^2 - 1/2 d_{x^2-y^2}$$

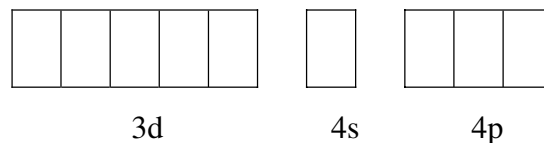
Như vậy, Ti^{3+} ở trạng thái lai hóa d^2sp^3 .

Ngoài kiểu lai hóa d^2sp^3 còn có nhiều kiểu lai hóa khác như sau:

Số phối trí	Kiểu lai hóa	Cấu hình không gian	Ví dụ
2	sp	Đường thẳng	$[Ag(NH_3)_2]^+$
3	sp^2, d^2s	Tam giác	BCl_3
4	sp^3	Tứ diện	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$
4	dsp^2	Vuông phẳng	$[PtCl_4]^{2-}$
5	$d sp^3$	Lưỡng chóp tam giác	$Fe(CO)_5$
6	$d^2 sp^3$	Bát diện	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$

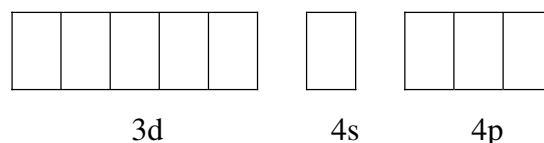
Sau khi thực hiện lai hóa, để tạo thành liên kết, mỗi AO lai hóa sẽ tổ hợp (xen phủ) với 1 AO nào đấy của phối tử theo kiểu liên kết σ 2 electron. Phối tử là chất cho electron còn ion trung tâm là chất nhận electron.

Để đơn giản, có thể mô tả sự tạo thành phức chất $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ như sau:



$S=1/2$, thuận từ

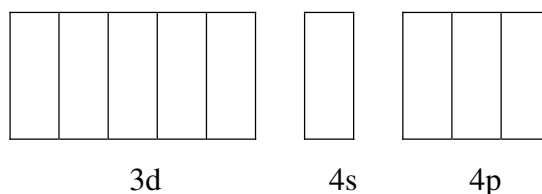
Phức chất $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ với Co $3d^74s^2$



$S=0$, nghịch từ

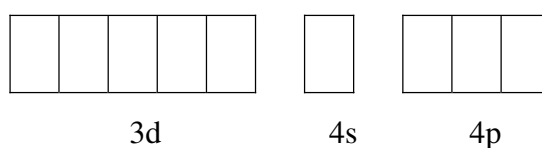
Trường hợp Ni^{2+} : $3d^8$

Khi tương tác với Cl^- , các cặp electron của Cl^- phân bố vào các AO tiếp theo của Ni (do ion Cl^- có bán kính lớn nên tương tác yếu với Ni^{2+}). Ta có $[\text{NiCl}_4]^{2-}$:



Phức tứ diện, lai hóa sp^3 , $S=1$, thuận từ

Trong khi đó Ni^{2+} tương tác với CN^- rất mạnh nên sự tạo phức xảy ra sự ghép đôi electron. Ta có $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$:



Phức vuông phẳng, lai hóa dsp^2 , $S=0$, nghịch từ

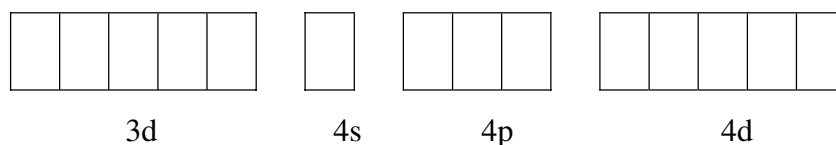
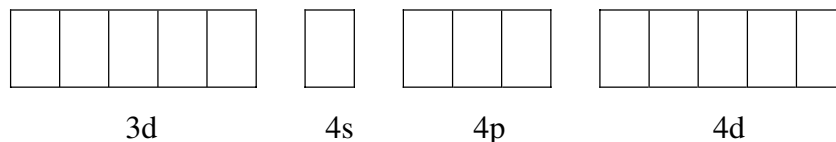
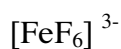
Như vậy, dựa vào spin toàn phần của hệ, có thể suy đoán tính chất từ của phức chất. Ngược lại, khi đo momen từ toàn phần của hệ bằng thực nghiệm có thể xác định được số electron độc thân trong đó và từ đó suy ra cấu hình của phức chất.

Đối với ion kim loại chuyển tiếp, các electron độc thân nằm ở AO $(n-1)d$ thì momentừ μ liên hệ với số e độc thân n bằng hệ thức gần đúng sau đây:

$$\mu \approx \sqrt{n(n+2)}$$

Khi đo momen từ của phức chất $[\text{FeF}_6]^{3-}$ và $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ thấy rằng các phức chất ứng với 5 electron và 2 electron độc thân tương ứng. Trong các phức chất đó không thể có lai hóa d^2sp^3 (lai hóa trong). Điều này chỉ có thể giải thích bằng sự lai hóa kiểu sp^3d^2 (lai hóa ngoài).

Vậy cấu tạo của phức chất trên có thể mô tả đơn giản là:



Xét độ bền phức chất theo thuyết LKHT:

Độ bền của phức chất được xác định bằng đại lượng che phủ các AO. Đại lượng che phủ càng lớn thì độ bền phức chất càng lớn. Đại lượng che phủ được xác

định bằng tích phân che phủ $\int \Psi_A \Psi_B d\tau$ (Ψ_A, Ψ_B là hàm sóng của các nguyên tử A, B; $d\tau$ là yếu tố thể tích).

Vì phần bán kính của hàm sóng hầu như không xác định được mà chỉ có thể xác định phần góc của nó nên không thể xác định được đại lượng che phủ thực. Bởi vậy khi muốn so sánh định tính độ bền của liên kết người ta **coi giá trị cực đại của phần góc như là độ đo quy ước vùng che phủ cực đại**. Vì các AO lai hóa có phần góc định hướng rất rõ rệt theo một hướng xác định nên các liên kết σ tạo thành bởi chúng có độ bền lớn hơn cả. Điều này được xác nhận bằng thực nghiệm về độ bền của các phức chất.

Độ bền của liên kết trong phức chất giữa kim loại và phối tử còn phụ thuộc vào khả năng tạo thành liên kết kép. Khi có sự tạo thành liên kết kép, độ bền của liên kết sẽ tăng lên.

Ở các phức chất bát diện, các electron của nguyên tử trung tâm phân bố một phần hay hoàn toàn vào 3 orbital d_{xy}, d_{xz} và d_{yz} là những orbital không tham gia tạo liên kết σ . Tuy không có khả năng tạo liên kết σ nhưng chúng lại có thể tạo thành liên kết π với các orbital trống p hoặc d của phối tử. Có hai loại liên kết π : π_{d-p} và π_{d-d} . Theo Pauling, khi tạo liên kết π , nguyên tử trung tâm sẽ cho electron, các electron này sẽ điền vào các orbital p, d trống của phối tử. Như vậy, điện tích âm sẽ được chuyển ngược lại từ nguyên tử trung tâm đến các phối tử. Liên kết π này được gọi là liên kết π cho (Liên kết σ cho nhận: $M \leftarrow L$, liên kết π cho: $M \Rightarrow L$)

Thuyết liên kết hóa trị còn cho phép nói trước **khả năng phản ứng** của phức chất. Khả năng phản ứng của phức chất chủ yếu được xác định bằng phản ứng trao đổi các phối tử của phức chất với các ion hay phân tử khác trong dung dịch. Điều kiện thuận lợi cho sự trao đổi là :

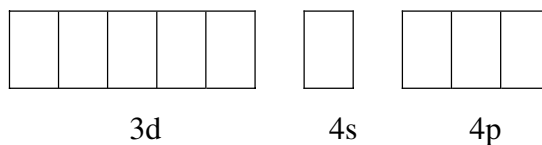
- Có sự lai hóa ngoài
- Có các orbital d bên trong tự do ở nguyên tử trung tâm

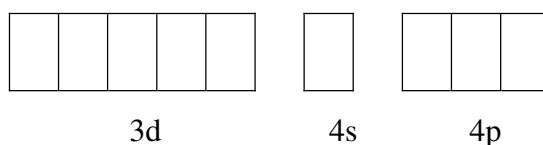
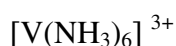
Trong trường hợp lai hóa ngoài, liên kết của phối tử với nguyên tử trung tâm yếu hơn so với khi có sự lai hóa trong.

Ví dụ: $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (lai hóa ngoài) có khả năng phản ứng hơn nhiều so với $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (lai hóa trong).

Khi có mặt các orbital bên trong tự do thì cơ chế trao đổi lại khác. Do có các orbital tự do nên phức chất có thể kết hợp vào một tiểu phân nào đó trong dung dịch. Sau đó một trong các phối tử sẽ bị tách ra nhường chỗ cho tiểu phân trên.

Ví dụ: Ở hai phức chất sau:





thì phức chất thứ hai có khả năng phản ứng lớn hơn nhiều so với phức chất đầu.

Nhược điểm của thuyết liên kết hóa trị:

- Phương pháp chỉ hạn chế ở cách giải thích định tính
- Không có khả năng giải thích và tiên đoán quang phổ của phức chất
- Không giải thích được về mặt năng lượng tương đối của liên kết đối với các cấu trúc khác nhau

Ưu điểm của thuyết liên kết hóa trị:

- Rõ ràng, dễ hiểu, cho phép giải thích các cấu hình không gian khác nhau của phức chất dựa trên khái niệm lai hóa các AO.
- Phương pháp đã nói lên được tính chất cho-nhận của liên kết, khả năng tạo liên kết khác nhau, giải thích khả năng phản ứng, tính chất từ của phức chất.

2. Thuyết trường tinh thể

Thuyết trường tinh thể thực chất là thuyết tĩnh điện cổ điển có thêm những giải thích mang tính chất lượng tử. Xuất phát từ 3 điểm cơ bản sau:

- a- Phức chất tồn tại được một các bền vững là do tương tác tĩnh điện giữa ion trung tâm và các phối tử.
- b- Khi xét ion trung tâm có chú ý đến cấu tạo electron chi tiết của nó, còn đối với các phối tử thì chỉ coi chúng như là những điện tích điểm (hoặc lưỡng cực điểm) tạo nên trường tĩnh điện bên ngoài đối với ion trung tâm. Đồng thời phối tử này khác phối tử kia chỉ ở đại lượng (độ lớn) của trường đó mà thôi.
- c- Các phối tử phối trí quanh ion trung tâm trên các đỉnh của hình đa diện, tạo nên các phức chất có đối xứng nhất định.

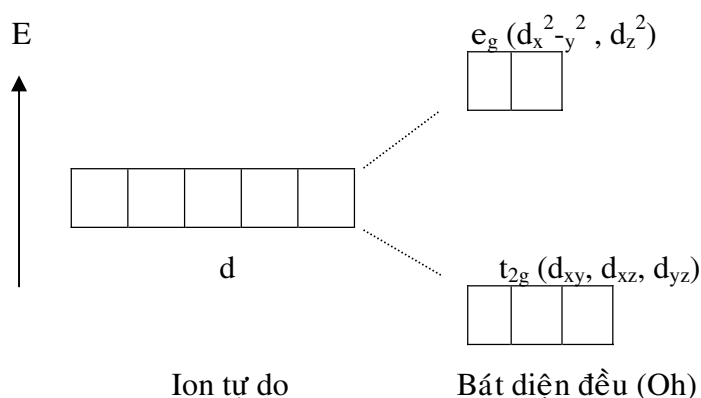
Ngoài ra khi mô tả phức chất người ta áp dụng các định luật của cơ học lượng tử.

a. Sự tách mức năng lượng và các số hạng trong trường phối tử

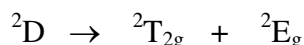
Các phối tử tích điện tạo nên trường tĩnh điện bên ngoài sẽ gây ảnh hưởng đến cấu tạo electron của ion trung tâm. Hiệu ứng chủ yếu của ảnh hưởng đó là việc tách các mức năng lượng (các orbital d) và các số hạng của ion trung tâm. Trong cơ học lượng tử, nguồn gốc của sự tách đó gọi là hiệu ứng Stark. Dựa vào những khái niệm về lý thuyết nhóm đối xứng người ta có thể xác định được cách tách các số hạng nguyên tử trong các trường hợp khác nhau.

Trước hết chúng ta xét trường hợp đơn giản nhất : Phức chất $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ có cấu hình bát diện đều, Ti^{3+} có cấu hình $3d^1$. Với $M_L = 2$, $M_S = 1/2$, số hạng cơ bản là 2D .

Ở trạng thái tự do, các orbital d là những orbital suy biến: cả 5 orbital có năng lượng như nhau. Khi có ảnh hưởng trường tinh điện của các phối tử thì mức suy biến sẽ giảm đi. Sự đẩy tinh điện giữa các electron d và các phối tử âm điện (hay đầu âm của phân tử lưỡng cực) sẽ làm tăng năng lượng ở các orbital $d_{x^2-y^2}$ và d_z^2 hướng đến các phối tử và làm giảm năng lượng ở các orbital d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , hướng ở giữa các phối tử.



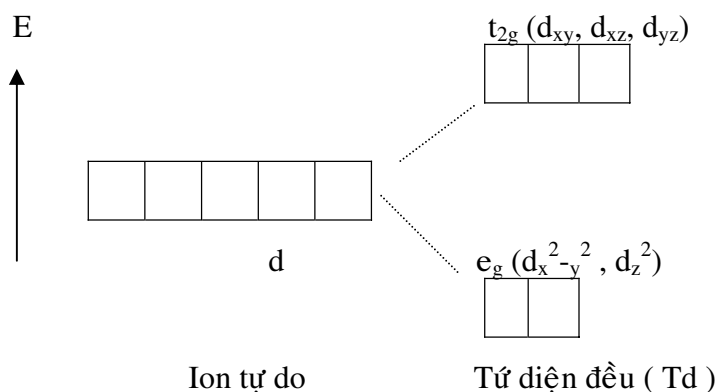
Như vậy số hạng 2D suy biến bậc 5 của ion tự do khi ở trong trường bát diện của các phối tử bị tách thành 2: số hạng $^2T_{2g}$ suy biến bậc 3 và số hạng 2E_g suy biến bậc 2.



Một số khái niệm cần biết của lý thuyết nhóm:

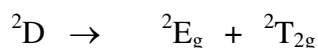
- Các chữ cái thường a, b, e, t thường được dùng để mô tả các orbital một electron (hoặc các hàm sóng) được phân loại theo kiểu đối xứng nhất định.
- Các chữ cái hoa A, B, E, T chỉ những trạng thái nhiều electron thuộc cùng kiểu đối xứng.
- Các ký hiệu này cho biết mức suy biến. Trạng thái ký hiệu a, A, b, B là trạng thái không suy biến (mức suy biến bằng 1). Trạng thái ký hiệu là e, E, t, T là trạng thái suy biến bậc 2 và 3 tương ứng.
- Các hàm a, A không biến đổi dấu khi quay quanh trục đối xứng bậc n một góc $2\pi/n$. Các hàm b, B có sự biến đổi dấu.
- Ký hiệu g chỉ những hàm không đổi dấu khi thực hiện phép nghịch đảo qua gốc tọa độ. Còn ký hiệu u chỉ những hàm có sự đổi dấu.
- Chỉ số 1 và 2 thường được dùng để chỉ sự khác nhau đối với mặt phẳng chiếu.

Sự tách mức năng lượng d và các số hạng trong trường tứ diện khác với trường bát diện (ngược lại):



Trường đối xứng bát diện đều và tứ diện đều là trường đối xứng cao (trường lập phương). Trong các trường đối xứng thấp hơn: bát diện kéo dài trục z hoặc vuông phẳng, các mức năng lượng và số hạng lại bị tách tiếp tục.

Khi ion trung tâm có 2 hoặc nhiều hơn electron thì cách tách các số hạng sẽ phức tạp hơn. Người ta áp dụng quy tắc tương ứng. Ví dụ, xét cấu hình d^9 , về hình thức có thể coi như lớp vỏ kín d^{10} còn 1 lỗ khuyết tích điện dương. Do đó sơ đồ tách các số hạng của d^9 giống về thành phần nhưng trật tự ngược lại với d^1



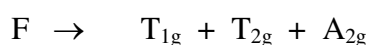
Quy tắc tương ứng này được áp dụng cho các cấu hình khác nhau như sau:

Giống nhau : d^n và d^{5+n}

Ngược nhau : d^n và d^{10-n}

Như vậy chỉ cần biết thêm sự tách của cấu hình d^2 là có thể suy ra đối với cấu hình khác: d^2 , d^7 và d^8 .

Sơ đồ tách của số hạng F (cấu hình d^2 và d^7):



Còn số hạng cơ bản của hệ d^5 và d^{10} không suy biến nên trong trường phối tử chúng không bị tách.

b. Cường độ của trường phối tử:

Ở ion trung tâm tự do, khi cấu hình electron d có nhiều hơn 1, thì vai trò chủ yếu là tương tác của các electron d với nhau. Còn trong phức chất, ngoài ảnh hưởng của các electron d, trường phối tử còn tác động lên các electron này. Dưới ảnh hưởng của trường này, các trạng thái của ion trung tâm sẽ bị biến đổi.

Có 2 trường hợp:

i. Trường hợp trường yếu:

Bảng sắp xếp các orbital d và trạng thái cơ bản của cấu hình e trong trường bát diện:

Số e	Trạng thái cơ bản	Cấu hình e (Oh)		Trạng thái cơ bản (Oh)	S
		t_{2g}	e_g		
d^1	2D	↑		${}^2T_{2g}$	1/2
d^2	3F	↑ ↑		${}^3T_{1g}$	1
d^3	4F	↑ ↑ ↑		4A_g	3/2
d^4	5D	↑ ↑ ↑ ↑		5E_g	2
d^5	6S	↑ ↑ ↑ ↑ ↑		${}^6A_{1g}$	5/2
d^6	5D	↑↓ ↑ ↑	↑ ↑	${}^5T_{2g}$	2
d^7	4F	↑↓ ↑↓ ↑	↑ ↑	${}^4T_{1g}$	3/2
d^8	3F	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	${}^3A_{2g}$	1
d^9	2D	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	2E_g	1/2
d^{10}	1S	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	${}^1A_{1g}$	0

Khi cường độ của trường phối tử nhỏ (trường yếu) thì các số hạng của ion trung tâm (phân loại theo momen động lượng toàn phần L) vẫn được giữ nguyên, mối liên hệ giữa các electron d không bị phá huỷ và số hạng với spin cực đại vẫn là số hạng cơ bản.

Như vậy, phức chất ứng với trường yếu là **phức chất spin cao** hay **spin tự do**.

ii. Trường hợp trường mạnh:

Khi ảnh hưởng của trường phối tử đủ mạnh thì ảnh hưởng đó vượt xa tương tác tĩnh điện giữa các electron d. Khi đó, sự sắp xếp các electron d sẽ khác. Thực tế sự khác nhau chỉ xảy ra ở các cấu hình d^4 đến d^7 .

d^4	5D	↑↓ ↑ ↑		${}^3T_{1g}$	1
d^5	6S	↑↓ ↑↓ ↑		${}^2T_{2g}$	1/2
d^6	5D	↑↓ ↑↓ ↑↓		${}^1A_{1g}$	0
d^7	4F	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	2E_g	1/2

Trong trường mạnh spin toàn phần của hệ thấp hơn so với trường yếu, nên các phức chất được gọi là **phức chất spin thấp** hay **spin ghép đôi**.

iii. Thông số tách:

Đối với trường hợp 1 electron d ở ion trung tâm có thể đặc trưng cho sự tách 2 mức năng lượng e_g và t_{2g} bằng một đại lượng gọi là thông số tách (ký hiệu là Δ

hoặc $10Dq$ là hiệu số giữa 2 mức năng lượng. Ở các trường hợp phức tạp hơn (số electron d nhiều hơn một), một cách gần đúng cũng có thể dùng đại lượng thông số Δ hoặc $10Dq$ đặc trưng cho sự tách.

Có thể tính được thông số tách với sự gần đúng của thuyết trường tinh thể theo công thức:

$$\Delta \text{ hoặc } 10Dq = \frac{5eqa^4}{3r^5}$$

hoặc:

$$\Delta \text{ hoặc } 10Dq = \frac{5e\mu a^4}{r^5}$$

e - điện tích ion trung tâm

q - điện tích của phối tử

μ - momen lưỡng cực của phối tử

r - khoảng cách từ tâm ion đến tâm phối tử

a - bán kính trung bình của các orbital d

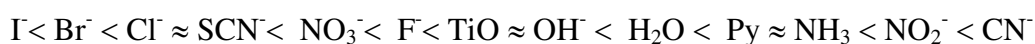
Có thể xác định Δ bằng thực nghiệm khi nghiên cứu quang phổ hấp thụ electron của phức chất. Δ phụ thuộc một số yếu tố sau:

- Kích thước ion trung tâm r
- Điện tích của ion trung tâm Z

$$\Delta = KZ^2r^2, \text{ trong đó } K \text{ là hệ số tỷ lệ}$$

- Cấu trúc của ion trung tâm
- Bản chất của phối tử

Bằng thực nghiệm người ta sắp xếp các phối tử tạo phức theo thứ tự tăng Δ và gọi là **dãy quang phổ hoá học**:



Trong trường bát diện và tứ diện, thông số tách được ký hiệu là Δ_O và Δ_T tương ứng, $\Delta_T = 4/9 \Delta_O$ (trong cùng điều kiện).

Đối với những phức chất có đối xứng không phải là lập phương thì hình ảnh tách khá phức tạp nên không thể đặc trưng cho sự tách bằng một thông số.

c. Những hệ quả của hiện tượng tách:

i. Tính chất ổn định của hệ phức chất

Trong ion phức, các electron của ion trung tâm phân bố trên các orbital có năng lượng thấp trước, vì vậy hệ tiết kiệm được một năng lượng và giá trị đó được gọi là **năng lượng ổn định bởi trường tinh thể**.

Ví dụ: Trong trường bát diện:

$$\delta_O = E_D - E_{t_{2g}} = 0,4 \Delta_O$$

Còn trong trường tứ diện thì $\delta_T = E_D - E_{e_g} = 0,6 \Delta_T$ và trong những điều kiện như nhau thì $\delta_T = 2/3\delta_O$

Khi ion trung tâm có nhiều electron d thì độ bền toàn phần sẽ bằng tổng độ bền của mỗi electron đưa vào. Chú ý là mỗi electron điền ở mức thấp thì làm cho hệ ổn định một giá trị năng lượng tương ứng và ngược lại.

Bảng 3: Giá trị năng lượng ổn định bởi trường tinh thể đối với phức chất bát diện và tứ diện theo đơn vị Δ_O

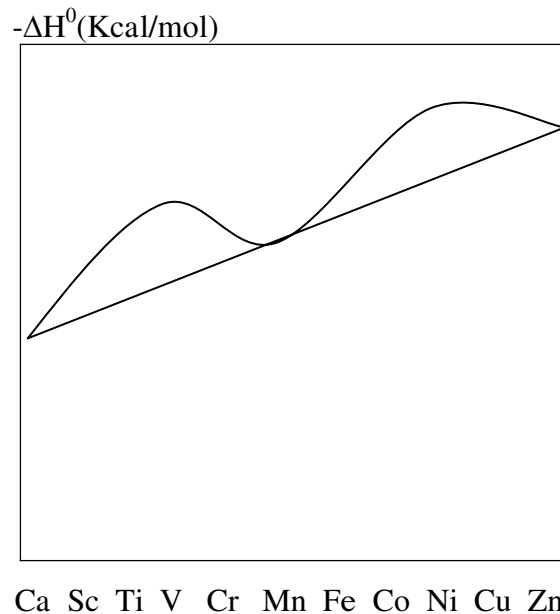
Cấu hình e Ví dụ	Phức chất spin cao		Phức chất spin thấp	
	<i>Oh</i>	<i>Td</i>	<i>Oh</i>	<i>Td</i>
d^0 Ca ²⁺ , Sc ³⁺	0	0	0	0
d^1 Ti ³⁺	0,40	0,27	0,40	0,27
d^2 V ³⁺ , Ti ²⁺	0,80	0,54	0,80	0,54
d^3 Cr ³⁺ , V ²⁺	1,20	0,36	1,20	0,81(1)
d^4 Mn ³⁺ , Cr ²⁺	0,60	0,18	1,60(1)	1,07(2)
d^5 Mn ²⁺ , Fe ³⁺	0	0	2,00(2)	0,89
d^6 Fe ²⁺ , Co ³⁺	0,40	0,27	2,40(3)	0,71
d^7 Co ²⁺ , Ni ³⁺	0,80	0,54	1,80	0,54
d^8 Ni ²⁺	1,20	0,36	1,20	0,36
d^9 Cu ²⁺	0,60	0,18	0,60	0,18
d^{10} Zn ²⁺ , Cu ⁺	0	0	0	0

Có thể thấy được tính chất ổn định bởi trường tinh thể qua sự liên hệ với các tính chất nhiệt động của phức chất như năng lượng hydrat hóa, năng lượng tạo phức, năng lượng mạng lưới,....

Ví dụ: Phản ứng hydrat hóa các ion kim loại hoá trị 2 dãy chuyển tiếp thứ nhất:



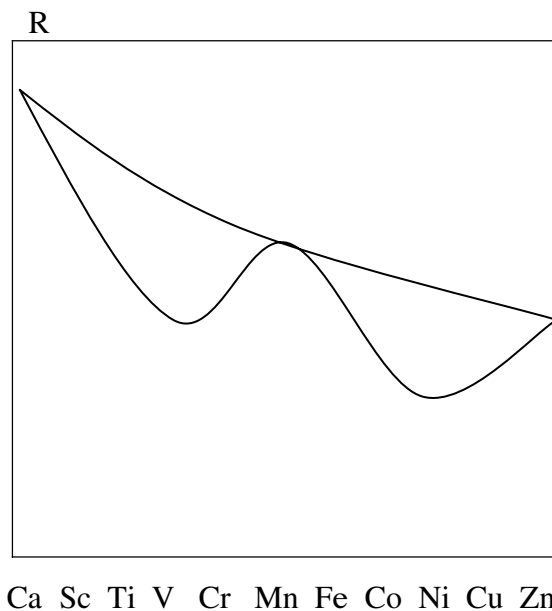
Năng lượng hydrat hóa này có thể xác định bằng thực nghiệm theo chu trình nhiệt động học và được biểu diễn như sau:



Hình 1: Sự phụ thuộc năng lượng hydrat hóa của các ion M^{2+} vào Z

ii. Các hiệu ứng về cấu trúc:

- **Bán kính ion:** Xét sự phụ thuộc bán kính ion r vào số thứ tự Z



Hình 2: Sự phụ thuộc bán kính bát diện của các ion M^{2+} vào Z

- **Hiệu ứng Jahn-Teller** (Jahn-Teller)

Sự phân bố electron ở ion trung tâm không đạt được đối xứng cầu sẽ làm sai lệch cấu hình đều của phức chất. Xét ví dụ phức chất của Cu^{2+} . Có sự sai lệch kiểu 4 liên kết ngắn 2 liên kết dài ứng với cách sắp xếp $(d_z^2)^2, (d_{x^2-y^2})^1$ và ngược lại ở cách sắp xếp $(d_z^2)^1, (d_{x^2-y^2})^2$. Kiểu sai lệch kéo dài một trục dễ gặp hơn. Ví dụ:

CuF_2 , 2 liên kết Cu-F 2,27 Å⁰ và 4 liên kết 1,93 Å⁰. Trường hợp tới hạn dẫn đến vuông phẳng. Như vậy, độ suy biến của hệ giảm đi. Hiệu ứng này được gọi là hiệu ứng Jahn-Teller với định lý như sau: *Trạng thái electron suy biến của hệ phân tử không đối xứng bất kỳ là trạng thái không bền, vì thế hệ đó phải chịu một sự sai lệch nào đó để cho tính đối xứng cũng như mức suy biến của nó giảm đi.*

Trong trường hợp Cu^{2+} , với sự sắp xếp trên, hệ tiết kiệm được một năng lượng $\delta_1/2$. Các trường hợp khác chúng ta xét một cách định tính:

Trong trường hợp bát diện:

- *Không sai lệch cấu hình:* e phân bố đối xứng cầu

Phức chất spin tự do: $t_{2g}^0, t_{2g}^3, t_{2g}^3e_g^2, t_{2g}^6e_g^2, t_{2g}^6e_g^4$

Phức chất spin ghép đôi: $t_{2g}^0, t_{2g}^3, t_{2g}^6, t_{2g}^6e_g^4$

- *Sai lệch ít:* Nếu trên các orbital t_{2g} có 1,2,4,5 e

Phức chất spin tự do: $t_{2g}^1, t_{2g}^2, t_{2g}^4e_g^2, t_{2g}^5e_g^2$

Phức chất spin ghép đôi: $t_{2g}^1, t_{2g}^2, t_{2g}^4, t_{2g}^5$

- *Sai lệch nhiều:* Nếu trên các orbital e_g chứa 1,2,3 e

Phức chất spin tự do: $t_{2g}^3e_g^1, t_{2g}^6e_g^3$

Phức chất spin ghép đôi: $t_{2g}^6e_g^1, t_{2g}^6e_g^2, t_{2g}^6e_g^3$

Những kết luận trên áp dụng cho phức chất có các phối tử đồng nhất, còn đối với các phức chất có các phối tử khác nhau thì bản thân các phối tử đã gây ra sự biến dạng rồi.

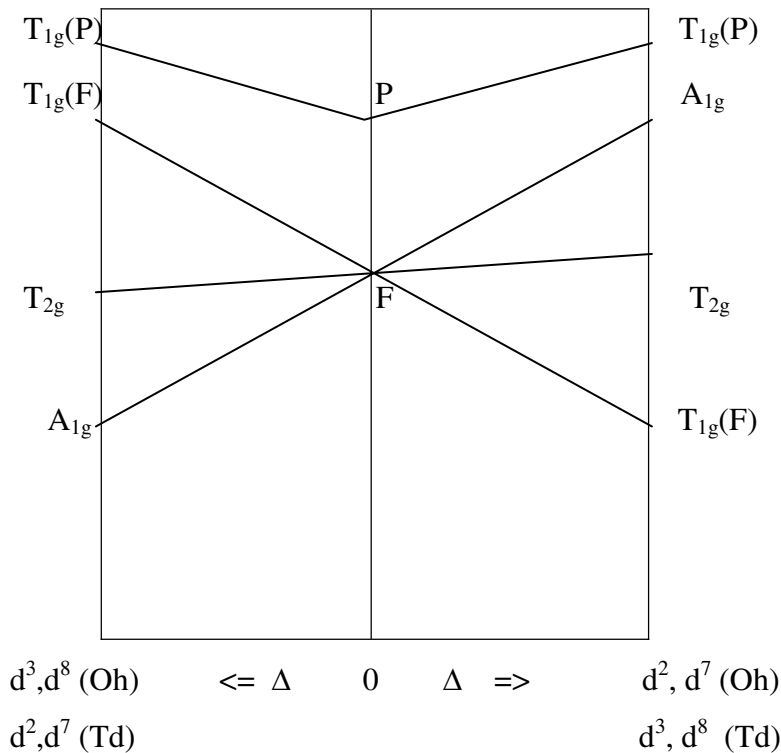
- Quang phổ hấp thụ của phức chất

Thành công lớn nhất của thuyết trường tinh thể là giải thích được màu sắc (quang phổ) của phức chất. Quang phổ hấp thụ của phức chất được gây ra bởi nhiều nguyên nhân: chuyển dịch d-d, quang phổ của phối tử, ion cầu ngoại,... Ở đây ta chỉ xét sự chuyển dịch d-d.

Ví dụ: xét quang phổ hấp thụ của hệ d^1 : phức chất $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

Quang phổ của phức chất này có một dải hấp thụ yếu với cực đại hấp thụ ở 4900 Å⁰ (hoặc 20.400 cm^{-1}). Theo thuyết trường tinh thể thì sự hấp thụ đó là kết quả kích thích electron duy nhất của Ti^{3+} từ mức t_{2g} lên mức e_g . Dung dịch phức chất hấp thụ các tia vàng cho các tia còn lại đi qua tổ hợp với nhau thành màu tím.

Đối với hệ d^9 (số hạng 2D) cũng có một bước nhảy từ 2E_g lên $^2T_{2g}$ và ta cũng có một vạch hấp thụ. Thật vậy, phức chất $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ có một giải hấp thụ rộng ở 12.600 cm^{-1} còn phức chất $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ở 15.100 cm^{-1} .



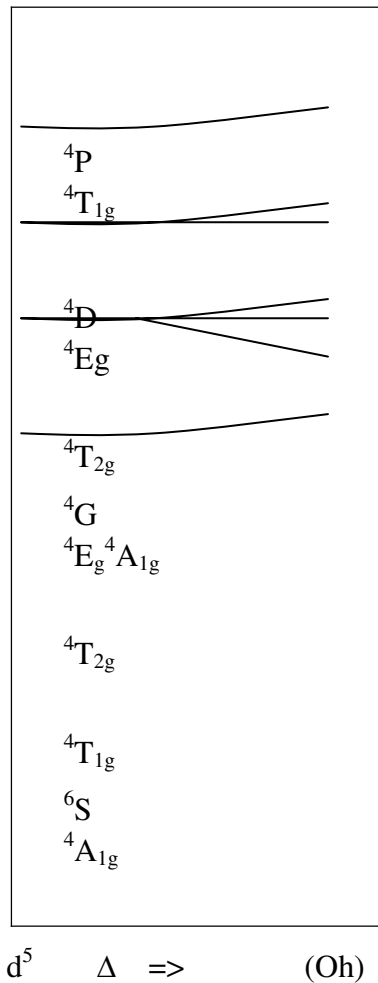
Quang phổ hấp thụ phức chất còn phụ thuộc vào 2 quy tắc lọc lựa sau đây:

- 1- Những bước nhảy giữa các trạng thái có độ bội spin khác nhau bị cấm (khi chuyển trạng thái số electron độc thân không được thay đổi)- *Quy tắc spin*.
- 2- Khi phân tử có tâm đối xứng thì sự chuyển nội bộ một phân lớp d cũng bị cấm - *Quy tắc Laporte*.

Quy tắc này hoàn toàn nghiêm ngặt đối với ion tự do nhưng ở trong phức chất có thể bị vi phạm.

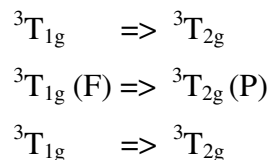
Như vậy, trong phức chất bát diện (có tâm đối xứng), các bước nhảy $d-d$ sẽ là những bước nhảy yếu và những bước nhảy bị cấm về spin lại càng yếu hơn nữa. Trong khi đó, ở phức tứ diện, không có tâm đối xứng, bước nhảy $d-d$ mạnh hơn hàng trăm lần.

Ví dụ: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ màu hồng, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ xanh đậm.



Từ những điều trên, chúng ta thấy rằng một giải duy nhất phát hiện được của phức chất $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ trong vùng quang phổ trông thấy sẽ dĩ có cường độ nhỏ vì nó được gây ra bởi bước nhảy bị cấm theo quy tắc Laporte.

Đối với phức chất bát diện của V^{3+} (d^2) và Co^{2+} (d^7) sơ đồ Orgel nói trước có ba bước nhảy được phép về spin sau đây:



Thực nghiệm đã xác định được ba cực đại ứng với ba bước nhảy trên, trong đó có hai cực đại ở vùng trong thấy và một ở vùng tử ngoại. Ví dụ, của $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ tương ứng là 17.700, 25.000 và 35.000 cm^{-1}

Đối với các phức chất của các cấu hình d^3 , d^8 cũng có ba bước nhảy. Phổ của phức chất Cr^{3+} rất lý tưởng, khi thay thế các phối tử khác nhau người ta thu được dãy quang phổ hóa học.

Đối với phức chất của ion Mn^{2+} (cấu hình d^5), ví dụ: $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ quang phổ của chúng có nhiều vạch, có cường độ bé vì chúng vừa bị cấm về spin và về tính đối xứng.

Kết luận: Ngoài những thành công ở trên, thuyết trường tinh thể cũng còn một số hạn chế (do hạn chế của luận điểm thứ hai):

Không mô tả được liên kết cộng hóa trị, liên kết kép. Do đó không mô tả được toàn bộ các phức chất như phức chất cacbonyl, nitrozyl,...

3. Thuyết ORBITAL Phân tử (OP hay MO- molecular orbital)

Theo thuyết MO, các electron phân bố trên các orbital chung của phân tử. Việc tìm hàm sóng, nghĩa là việc giải phương trình Schroedinger đối với hệ phân tử là rất khó khăn mà phải giải gần đúng như sau:

- Giả thiết đa số các electron không tham gia tạo thành các MO mà định chỗ tại các hạt nhân riêng rẽ, chỉ các electron hóa trị bên ngoài hoặc một phần các electron đó mới tham gia.
- Các MO được tạo thành nhờ sự tổ hợp tuyến tính các AO (Phương pháp gần đúng MO-LCAO).

a. Xét sự tạo thành các MO σ

Xét phức chất bát diện MA_6 :

Hàm sóng trong phức chất bát diện có dạng:

$$\psi = a\psi_0 + b\phi$$

Trong đó: ψ_0 là AO của ion trung tâm,

ϕ là MO của hệ gồm 6 phối tử: $\phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_6\psi_6$

ψ_i là AO của phối tử thứ i . Nếu phối tử lại là hệ nhiều nguyên tử thì sẽ là MO của chúng. Trên thực tế, để đơn giản, người ta coi ψ_i là một AO tương ứng nào đó của nguyên tử gần ion trung tâm nhất.

a, b, c_1, \dots, c_6 là những hệ số cần xác định.

Các ψ_0 và ϕ phải thuộc cùng kiểu đối xứng mới tổ hợp được thành các MO của phức chất.

Có 2 trường hợp :

- Đối xứng σ : Nếu mỗi ψ_i đối xứng với đường liên kết thì orbital ϕ và ψ được gọi là orbital σ . Các ψ_i được ký hiệu là σ_i
- Đối xứng Π : Nếu mỗi ψ_i đối xứng với mặt phẳng liên kết thì orbital ϕ và ψ được gọi là orbital Π . Các ψ_i được ký hiệu là Π_i

Ta có thể viết biểu thức các hàm sóng liên kết ứng với tổ hợp cộng và phản liên kết ứng với tổ hợp trừ như sau:

$$\sigma_s^{lk}, \psi_I = c_1\psi_{4s} + c_2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

$$\sigma_s^*, \psi_I^* = c_1\psi_{4s} - c_2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

$$\sigma_x^{\text{lk}}, \psi_{\text{II}} = c_3 \psi p_x + c_4 (\sigma_3 - \sigma_4)$$

$$\sigma_x^*, \psi_{\text{II}}^* = c_3 \psi p_x - c_4 (\sigma_3 - \sigma_4)$$

$$\sigma_y^{\text{lk}}, \psi_{\text{III}} = c_5 \psi p_y + c_6 (\sigma_5 - \sigma_6)$$

$$\sigma_y^*, \psi_{\text{III}}^* = c_5 \psi p_y - c_6 (\sigma_5 - \sigma_6)$$

$$\sigma_z^{\text{lk}}, \psi_{\text{IV}} = c_7 \psi p_z + c_8 (\sigma_1 - \sigma_2)$$

$$\sigma_z^*, \psi_{\text{IV}}^* = c_7 \psi p_z - c_8 (\sigma_1 - \sigma_2)$$

$$\sigma_z^{2\text{lk}}, \psi_{\text{V}} = c_9 \psi d_z^2 + c_{10} (2\sigma_1 + 2\sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5 - \sigma_6)$$

$$\sigma_z^{2*}, \psi_{\text{V}}^* = c_9 \psi d_z^2 - c_{10} (2\sigma_1 + 2\sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5 - \sigma_6)$$

$$\sigma_x^2 - \sigma_y^2, \psi_{\text{VI}} = c_{11} \psi d_x^2 - c_{12} (\sigma_3 + \sigma_4 - \sigma_5 - \sigma_6)$$

$$\sigma_x^2 - \sigma_y^2, \psi_{\text{VI}}^* = c_{11} \psi d_x^2 - c_{12} (\sigma_3 + \sigma_4 - \sigma_5 - \sigma_6)$$

Từ đó ta có giản đồ năng lượng các MO của phức chất MA_6 . Các AO kiểu t_{2g} không thuộc đối xứng σ được đưa vào dưới dạng không liên kết.

Việc điền electron vào các MO: Mỗi phối tử có 2 e, còn ion trung tâm có n e trên AO d sẽ điền vào t_{2g} và e_g^* . Nó phụ thuộc vào năng lượng ghép đôi P (là năng lượng cần thiết để chuyển e từ trạng thái mà ở đó chúng chiếm 2 orbital có năng lượng đồng nhất với spin song song lên trạng thái có spin đối song trên cùng một orbital) và khoảng cách năng lượng = $Ee_g^* - Et_{2g}$

Khi $n < 3$ thì các e chiếm các MO t_{2g} , còn khi $n > 3$ thì có 2 khả năng:

- Nếu $\Delta > P$ thì cấu hình sẽ theo kiểu ghép đôi (phức chất spin thấp)
- Nếu $\Delta < P$ thì cấu hình sẽ theo kiểu tự do (phức chất spin cao)

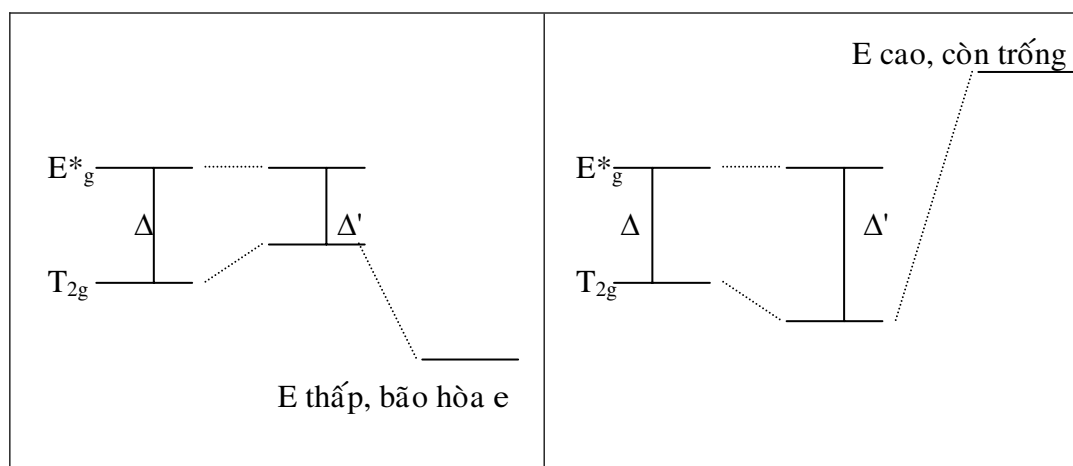
b. Các MO π

Xét phức chất bát diện MA_6 :

Đối với ion trung tâm ngoài các AO đã tham gia tổ hợp MO chỉ còn có 3 AO kiểu t_{2g} có thể tổ hợp các MO π . Các phối tử có thể dùng các AO p hoặc d (hoặc các MO tương ứng) để tham gia tổ hợp, thường là các AO p.

Do sự tạo các MO π mà giản đồ năng lượng có thay đổi. Xét 2 trường hợp thường xảy ra:

- a. Các orbital của phối tử đã bão hoà electron và bền hơn (năng lượng thấp hơn) so với AO t_{2g} của ion trung tâm: F^- , OH^- , ...
- b. Các orbital của phối tử còn trống và kém bền hơn (năng lượng cao hơn) so với AO t_{2g} của ion trung tâm: PH_3 , AsH_3 , CO , CN^-



Trường hợp a

Trường hợp b

Như vậy, với việc hình thành các MO σ và π , thuyết MO đã khắc phục được các thiếu sót mà các thuyết trước chưa giải thích được (về hình thức hình ảnh tách các AO d ở thuyết trường tinh thể được thể hiện ở thuyết MO nhưng bản chất là khác nhau).

Chương IV. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT

Để nghiên cứu phức chất người ta sử dụng 2 nhóm phương pháp chính:

I. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT

Có thể sử dụng các phương pháp hoá học và hoá lý:

- 1- Phương pháp hoá học:
- 2- Phương pháp hoá lý:
 - a- Phương pháp đo độ dẫn điện
 - b- Phương pháp nghiên cứu cấu trúc bằng tia X
 - c- Phương pháp từ hoá học
 - d- Phương pháp nhiệt ký

II. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT TRONG DUNG DỊCH

Phương pháp tổng hợp nghiên cứu phức chất là phương pháp phổ biến, đặc biệt trong giai đoạn đầu của việc nghiên cứu phức chất. Hóa học phức chất phát triển được là dựa vào việc áp dụng phương pháp tổng hợp: tổng hợp các phức chất mới và nghiên cứu cấu tạo của chúng.

Tuy nhiên phương pháp tổng hợp không cho chúng ta hiểu biết về tính chất của các dung dịch phức chất mà nó lại có vai trò quan trọng trong việc nghiên cứu, ứng dụng phức chất vào các lĩnh vực thực tiễn.

Ví dụ: phương pháp tổng hợp không phân biệt được muối kép và phức chất.

Độ bền của phức chất trong dung dịch:

Đặc trưng cho dung dịch phức chất là 4 dạng cân bằng sau:

- a- Sự điện ly phức chất thành ion phức và ion cầu ngoại
- b- Cân bằng phân ly của ion phức
- c- Sự phân ly của phối tử
- d- Cân bằng oxyhoá - khử

Chúng ta chỉ xét 2 dạng cân bằng đầu (đặc biệt là cân bằng thứ hai):

Ví dụ:



Thực chất là các ion bị hydrat hoá.

Sự phân ly xảy ra không đáng kể và tuân theo định luật tác dụng khối lượng.

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = 4,6 \cdot 10^{-14}$$

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]} = 1,0 \cdot 10^{-44}$$

Vì K đặc trưng cho độ bền của ion phức trong dung dịch nên nó được gọi là *hằng số không bền* và nghịch đảo của nó là *hằng số bền* hay *hằng số tạo thành* $\beta = 1/K$

Khi có sự tạo phức bậc thì ứng với mỗi bậc ta có hằng số bền hoặc không bền từng bậc tương ứng:

$$K = k_1 \cdot k_2 \dots k_n$$

$$\beta = \chi_1 \cdot \chi_2 \dots \chi_n$$

Hằng số không bền là một đại lượng quan trọng, nhưng giá trị của nó khác nhau nếu chúng ta sử dụng nồng độ cân bằng C. Muốn chính xác phải dùng đại lượng hoạt độ cân bằng a.

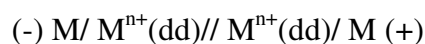
Nghiên cứu phức chất trong dung dịch là xác định thành phần và hằng số không bền (hoặc hằng số bền) của ion phức. Xét 2 phương pháp:

1. Phương pháp điện thế

Thực chất của phương pháp là đo thế cân bằng phát sinh giữa kim loại và dung dịch, nếu sự phát sinh điện thế đó liên quan với quá trình cân bằng:



Trên thực tế người ta thiết lập mạch nồng độ sau:



$$\varphi_1 \quad C_1 \quad C_2 \quad \varphi_2$$

Khi đó sức điện động của mạch nồng độ sẽ là:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = RT/nF \ln C_2/C_1$$

E được xác định bằng thực nghiệm, khi biết C_1 ta có thể xác định được C_2 là nồng độ của ion tự do trong dung dịch có sự tạo phức. Có hai khả năng nghiên cứu sự tạo phức:

Xác định nồng độ ion kim loại tự do

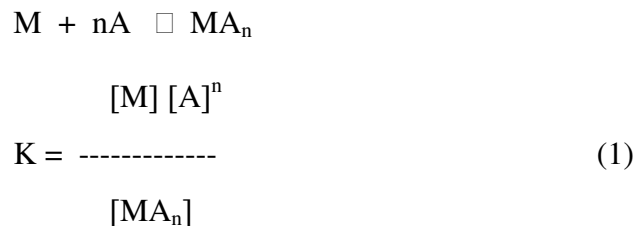
Xác định nồng độ phối tử tự do nếu có cân bằng: $A^{n-} = A + ne$

Trong nhiều trường hợp nếu có điều kiện thì có thể xác định cả hai loại nồng độ đó.

a. Hệ tạo thành một phức chất

i. Phức chất một nhân:

Giả sử quá trình tạo thành phức chất một nhân theo sơ đồ sau:



Nếu tiến hành thí nghiệm với điều kiện : $C_A \gg C_M \gg C$, trong đó:

C_A - nồng độ ban đầu của phối tử A

C_M - nồng độ ban đầu của ion kim loại M

C- nồng độ cân bằng của ion kim loại M

Thì: $[M] = C$, $[MA_n] = C_M - C \approx C_M$, $[A] = C_A - nC_M \approx C_A$

Khi đó:

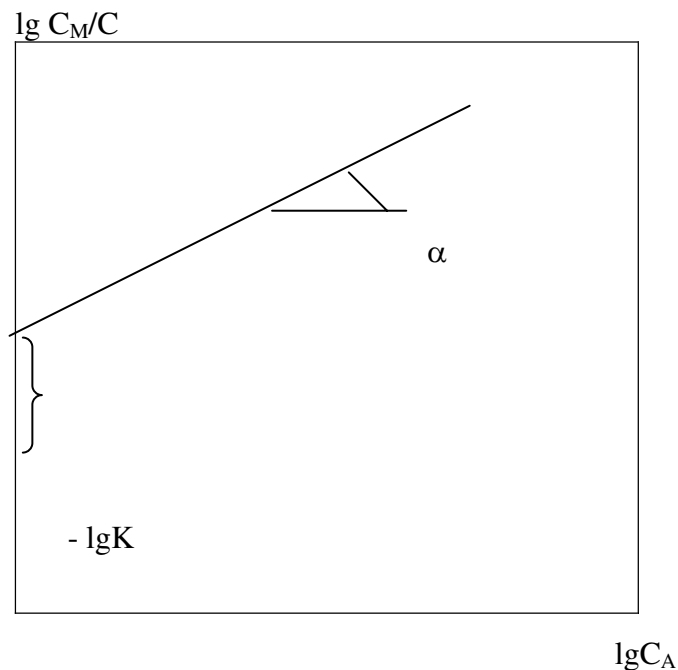
$$K = \frac{C \cdot C_A^n}{C_M} \quad (2)$$

Lấy logarit 2 vế của (2) ta có:

$$\text{Lg } C_M/C = n \text{ lg } C_A - \text{lg } K \quad (3)$$

Nếu cơ chế giả thiết trên là đúng thì đồ thị trong hệ tọa độ $\text{lg } C_M/C - \text{lg } C_A$ sẽ là một đường thẳng có hệ số góc là n và đoạn cắt trục tung bằng $-\text{lg } K$.

Khi làm thí nghiệm, pha một dãy dung dịch có $C_M = \text{const}$, còn C_A thay đổi. Sau khi xác định E của các mạch nồng độ, tính nồng độ cân bằng của ion kim loại trong mỗi dung dịch và vẽ đồ thị theo phương trình (3).



Hình 3: Sự phụ thuộc $\lg C_M/C$ vào $\lg C_A$

Bằng phương pháp này, người ta đã xác định được thành phần và hằng số không bền của các phức chất. Ví dụ: Trong các hệ $\text{Ag}^+ - \text{I}^-$, $\text{Pb}^{2+} - \text{I}^-$, hệ đầu dùng điện cực $\text{Ag} - \text{AgI}_3^{2-}$ có $K = 1,6 \cdot 10^{-4}$, hệ sau dùng điện cực hỗn hống chì - PbI_4^{2-} có $K = 10^{-7}$.

ii. *Phức chất nhiều nhân:*

Giả thiết quá trình tạo phức xảy ra theo sơ đồ:



$$K = \frac{[M]^q [A]^r}{[M_qA_r]} \quad (4)$$

$$\text{Từ đó : } [M]^q = K \frac{[M_qA_r]}{[A]^r} \quad (5)$$

Sức điện động của mạch nồng độ là:

$$E = \frac{RT}{qnF} \ln \frac{[M_qA_r]_2 [A]_1^r}{[M_qA_r]_1 [A]_2^r} \quad (6)$$

Nếu lấy 2 dung dịch chứa ion kim loại M có nồng độ khác nhau và cùng một lượng dư phối tử A thì :

$$E = \frac{RT}{qnF} \ln \frac{[M_qA_r]_2}{[M_qA_r]_1} \quad (7)$$

Nếu phức chất khá bền và lấy rất dư phối tử thì thực tế có thể coi như tất cả ion kim loại đi vào phức chất. Khi đó: $[M_qA_r]_1 = CM_1$, $[M_qA_r]_2 = CM_2$ và:

$$E = \frac{RT}{qnF} \ln \frac{C_{M_2}}{C_{M_1}} \quad (8)$$

Biểu thức này cho phép tính q.

Tương tự, khi so sánh 2 dung dịch có cùng nồng độ ban đầu của ion kim loại và những lượng dư khác nhau của phối tử, ta có :

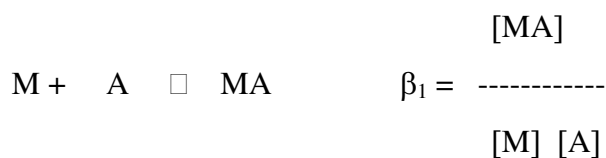
$$E = \frac{rRT}{qnF} \ln \frac{C_{A_1}}{C_{A_2}} \quad (9)$$

Từ (9) xác định được r. Thay các giá trị nồng độ cân bằng, q, r vào phương trình (4) xác định được K.

b. Hệ tạo phức bậc (phức chất một nhân)

Có 2 phương pháp nghiên cứu phức chất bậc là phương pháp Berum và phương pháp Leden. Ở đây ta xét một phương pháp Leden như sau:

Giả thiết các quá trình xảy ra như sau:



.....



Giả sử C_M , C_A là nồng độ ban đầu của M và A, theo định luật bảo toàn khối lượng ta có :

$$C_M = [M] + [MA] + [MA_2] + \dots + [MA_N]$$

$$C_A = [A] + [MA] + 2[MA_2] + \dots + N[MA_N]$$

Hay:

$$C_M = [M] + \beta_1 [M] [A] + \beta_2 [M] [A]^2 + \dots + \beta_N [M] [A]^N$$

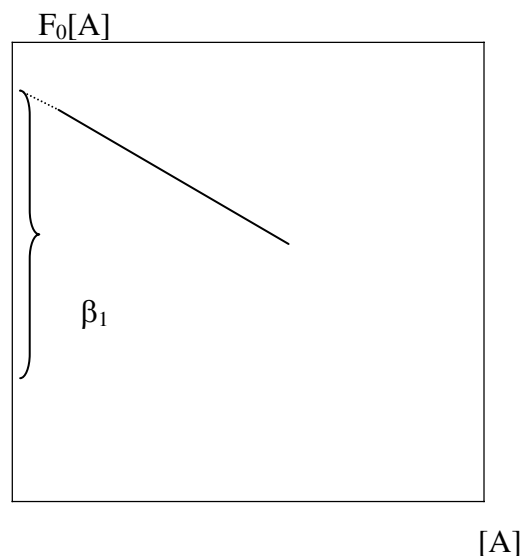
$$\frac{C_M - [M]}{[M][A]} = \beta_1 [A] + \beta_2 [A]^2 + \dots + \beta_N [A]^N$$

Dựa vào biểu thức này để tính toán β_1, β_2, \dots . Việc tính toán được tiến hành theo phương pháp gần đúng liên tục như sau:

Tính giá trị :

$$F_0 [A] = \frac{C_M - [M]}{[M][A]}$$

đối với các giá trị nồng độ cân bằng khác nhau của phối tử rồi ngoại suy đến $[A] = 0$ theo đồ thị, xác định được β_1 .



Sau đó tính $F_1 = F_0 - \beta_1 / [A]$ theo $[A]$ khác nhau, rồi tính β_1, \dots

Để tính $F_0[A]$ theo công thức trên, cần phải biết nồng độ của ion kim loại và phối tử tự do. Được xác định trực tiếp bằng phương pháp điện thế. Nếu C_M nhỏ và độ bền phức chất bé thì có thể coi:

$$[A] \approx C_A$$

Trong trường hợp chung, $[A] \neq C_A$ nên phải xác định theo cách khác.

Theo Leden, với sự gần đúng cấp 1 có thể xác định $[A]$ như sau : Giả sử trong hệ không tạo phức chất bậc mà tạo thành một phức chất MA_N nào đó. Phức chất giả định này cho cùng những giá trị và $[A]$ như khi tạo phức chất bậc.



Số phối trí của phức chất đó được xác định từ phép đo điện thế như sau:

$$E = RT/nF \ln [M] + \text{const}$$

Nếu phức chất khá bền thì có thể coi rằng khi C_M không đổi thì MA_N không đổi và vì vậy, biểu thức trên có thể viết :

$$E = - RT/nF N \ln [A] + \text{const}$$

Tiến hành đo sức điện động ở hai giá trị C_{A1} và C_{A2} ở hai thí nghiệm có thể xác định được N từ phương trình :

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 &= RT/nF N (\ln [A]_1 - \ln [A]_2) \\ &= RT/nF N (\ln C_{A1} - \ln C_{A2}) \end{aligned}$$

Ở đây với sự gần đúng có thể coi $C_A = [A]$. Mặt khác Leden coi rằng N là tỷ số giữa số phối tử và số ion kim loại trong phức chất:

$$N = \frac{\sum n [MA_n]}{\sum [MA_n]}$$

Từ đó kết hợp với phương trình tính C_A , C_M ở trên ta có phương trình cho phép tính :

$$[A] = C_A - N (C_M - [M])$$

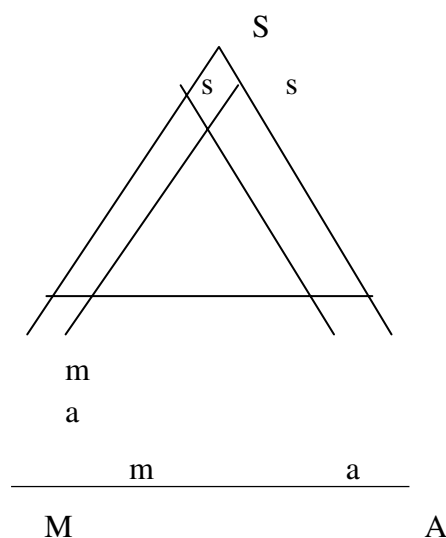
các giá trị được dùng để xác định β_1, β_2, \dots qua $F_0[A], F_1[A]$ với sự gần đúng cấp 1. Sau khi xác định được các giá trị $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ thì tiến hành chính xác hoá đại lượng N , rồi lại tính các hằng số cho đến khi giá trị các hằng số không bị thay đổi nữa.

N được chính xác hoá theo phương trình :

$$N = \frac{\sum n \beta_n [A]^{n-1}}{\sum \beta_n [A]^{n-1}}$$

2. Phương pháp trắc quang

Phương pháp trắc quang là một biến dạng của phương pháp phân tích hoá lý. Cơ sở của phương pháp là nghiên cứu các kiểu khác nhau của giản đồ thành phần-tính chất. Trường hợp thường gặp là hệ 3 cấu tử : Ion trung tâm M - Phối tử A - Dung môi S. Có thể biểu diễn hệ này bằng tam giác thành phần.



- Lát cắt m-a tương ứng với dãy các dung dịch có lượng dung môi như nhau, C_M và C_A khác nhau nhưng $C_M + C_A = \text{const}$. Dãy dung dịch này được gọi là dãy dung dịch đồng phân tử.

- Lát cắt m-s tương ứng với dãy dung dịch có $C_A = \text{const}$, C_M thay đổi.

- Lát cắt a-s tương ứng với dãy dung dịch có $C_M = \text{const}$, C_A thay đổi.

Phương pháp trắc quang nghiên cứu một lát cắt nào đó của hệ và dựa trên cơ sở sau đây:

a- Tính chất được xác định là mật độ quang D của dung dịch. Nó cho biết sự hấp thụ ánh sáng bởi dung dịch chứa phức chất nghiên cứu. Sự hấp thụ này tuân theo định luật Lambe-Bia :

$$D = \lg I_0/I = \epsilon Cl$$

D : mật độ quang ở bước sóng

I_0 : cường độ ánh sáng tới (đơn sắc)

I : cường độ ánh sáng sau khi đi qua dung dịch

$I/I_0 = T$ là độ truyền qua

C: nồng độ phức chất trong dung dịch

ε : hằng số đặc trưng cho một chất ở xác định và được gọi là hệ số hấp thụ phân tử

Định luật Lambe-Bia là có giới hạn, nó chỉ đúng đối với các dung dịch, ánh sáng có các điều kiện sau đây:

- Chùm ánh sáng phải đơn sắc
- Dung dịch phải khá loãng $C < 10^{-2} M$
- Phải là dung dịch thật (không áp dụng cho dung dịch phát huỳnh quang và các huyền phù).

D được xác định bằng các máy quang phổ kế hoặc gần đúng bằng các sắc kế quang điện.....

b- Mật độ quang D là đại lượng cộng tính. Nếu trong dung dịch có một số phần tử hấp thụ ánh sáng có các nồng độ C_1, C_2, \dots, C_n thì D tổng cộng sẽ là:

$$D = D_1 + D_2 + \dots + D_n = (C_1 + C_2 + \dots + C_n)l$$

Nhiệm vụ quan trọng là phải tìm phần mật độ quang của chất mà ta cần xác định, ví dụ phức chất MA_n :

$$D_i = \varepsilon_{MA_n} \cdot C_{MA_n} \cdot l$$

Bằng cách tiến hành phép đo ở vùng bước sóng mà hệ số hấp thụ phân tử của các chất khác nhau nhiều nhất, tốt nhất là chỉ một mình phức chất hấp thụ.

a. Phương pháp dãy đồng phân tử (lát cắt m-a)

i. Xác định thành phần:

Để xác định trong hệ tạo thành mấy phức chất, chúng ta nghiên cứu quang phổ hấp thụ của những dung dịch chứa ion kim loại và phối tử tạo phức ở những tỷ lệ khác nhau. Thường thường pha một dãy dung dịch trong đó $C_M = \text{const}$, C_A tăng dần. Nếu đường cong hấp thụ, biểu diễn sự phụ thuộc D - C_A/C_M của các dung dịch đó tương tự nhau thì chúng ta chỉ tạo thành ưu thế một phức chất. Sau đó xây dựng đường cong hấp thụ của các dung dịch với tỷ lệ $C_A/C_M = \text{const}$ ở các pH khác nhau. Nếu chỉ tạo thành một phức chất thì các đường cong đó cũng phải tương tự nhau. (Coi M và A không hấp thụ ánh sáng).

Giả sử phản ứng tạo phức MA_n như sau:



Khi đó hằng số bền của phức chất là:

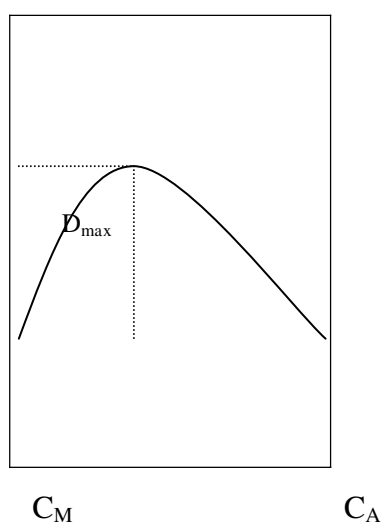
$$\beta = \frac{[MA_n]}{[M] [A]^n}$$

Cần xác định n , nghĩa là xác định thành phần của phức chất. Người ta dùng phương pháp dãy đồng phân tử Oxtromuxlenxki-Zop (Còn gọi là phương pháp biến thiên thiên tục).

Dãy đồng phân tử, tương ứng với lát cắt m - a , là một dãy dung dịch có tổng nồng độ C_M và C_A không đổi nhưng tỷ lệ C_A/C_M thay đổi.

Xác định D ở bước sóng chỉ một mình phức chất hấp thụ rồi dựng giản đồ thành phần - D . Giản đồ này là một đường cong có cực đại. Tại D cực đại, ứng với tỷ lệ C_A/C_M mà ở đó các cấu tử tương tác với nhau hoàn toàn tạo thành phức chất, nghĩa là $C_A/C_M = n$.

Cách pha dãy dung dịch đồng phân tử: Lấy 2 dung dịch A và M có nồng độ bằng nhau, sau đó trộn chúng lại với nhau với tỷ lệ thể tích khác nhau nhưng $V_A + V_M = \text{const}$



Để làm chính xác thêm vị trí của cực đại hấp thụ, cần phải pha thêm một dãy dung dịch có tỷ lệ thể tích thay đổi hẹp hơn xung quanh điểm ứng với D_{max} . Điều này đặc biệt cần thiết khi cực đại của đường cong hấp thụ không nhọn (do phức chất kém bền) hoặc khi thành phần của phức chất khác nhiều với tỷ lệ 1/1 là tỷ lệ đơn giản nhất.

Trường hợp tổng quát, giả sử hệ tạo thành phức chất $M_m A_n$:



Cần phải chứng minh rằng thành phần của phức chất ứng với tỷ lệ cấu tử trộn với nhau ở vị trí D cực đại: Ở những dung dịch không ứng với điểm cực đại, hàm lượng phức chất tạo thành bé, nên có thể coi $[A] = C_A$ và $[M] = C_M$. Vì vậy ta có:

$$K = \frac{[M]^m [A]^n}{[M_m A_n]} = \frac{C_M^m C_A^n}{y}, \quad y \text{ là lượng phức chất tạo thành}$$

Lấy logarit 2 vế và lấy vi phân:

$$\ln y = m \ln C_M + n \ln C_A - \ln K$$

$$dy/y = m dC_M/C_M + n dC_A/C_A = 0$$

Mặt khác lấy vi phân phương trình $C_M + C_A = \text{const}$ ta có $dC_M + dC_A = 0$ hay:

$dC_M = -dC_A$. Thay vào trên ta có:

$$-m dC_A/C_M + n dC_A/C_A = 0 \text{ hay } m/C_M = n/C_A \text{ hay } m/n = C_M/C_A$$

Rõ ràng là ở các tỷ lệ C_A/C_M khác nhau và $C_M + C_A = \text{const}$ thì hàm lượng của phức chất cực đại theo đúng tỷ lệ hợp thức.

Ta còn có : $x = C_A/C_M + C_A$ và $x_{\max} = n/m+n$

Khi dựng giản đồ thành phần - D cần chú ý các điểm sau đây:

- Giá trị pH của các dung dịch cần được giữ không đổi để ổn định quá trình thủy phân của ion kim loại và quá trình proton hoá phối tử (nếu các quá trình này xảy ra) với cùng một mức độ. pH cần phải có giá trị tối ưu để đảm bảo hiệu suất tạo phức cực đại.

- Nếu ở điều kiện thí nghiệm mà ion kim loại có thể kết hợp với phần tử X nào đấy thành phức chất MX_n thì trong tất cả các dung dịch của dãy đều phải lấy một lượng X như nhau.

- Lực ion của dung dịch đồng phân tử phải như nhau.

- Ngoài phức chất còn có các cấu tử M và A cũng hấp thụ ánh sáng ở bước sóng đã chọn thì mật độ quang của dung dịch đo được là gồm mật độ quang của tất cả. Khi đó muốn giữ được mối liên hệ tuyến tính giữa nồng độ phức chất với tính chất D cần phải lấy giá trị hiệu số :

$$\Delta D = D - D_0$$

D_0 là tổng mật độ quang của các dung dịch chứa A và M với nồng độ bằng nồng độ của chúng trong dung dịch khảo sát.

Thật vậy, D là mật độ quang của dung dịch khi $l=1$) sẽ gồm:

$$D = D_M + D_A + D_{M_m A_n} = \epsilon_M [M] + \epsilon_A [A] + \epsilon_{M_m A_n} [M_m A_n]$$

$$D_0 = \epsilon_A C_A + \epsilon_M C_M$$

$$C_A = [A] + n [M_m A_n]$$

$$C_M = [M] + m [M_m A_n]$$

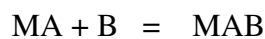
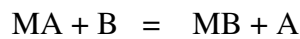
Thay các giá trị vào ΔD sẽ có :

$$\Delta D = (\epsilon_{M_m A_n} - n\epsilon_A - m\epsilon_M) [M_m A_n]$$

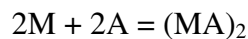
$(\epsilon_{M_m A_n} - n\epsilon_A - m\epsilon_M)$ là hằng số nên ΔD tỷ lệ với nồng độ phức chất tạo thành.

Phương pháp dãy đồng phân tử không phải là phương pháp thông dụng, nó chỉ áp dụng được cho những hệ tạo thành một phức chất và có một số nhược điểm:

- + Rất khó xác định điểm cực đại khi đường cong có dạng tù (phức chất kém bền)
- + Chỉ áp dụng tốt cho các trường hợp tạo thành các phức chất có số phối trí $n = 1, 2, 3$ với $x_{\max} = 50\%$; $66,6\%$ và 75% còn các phức chất có số phối trí cao $n = 4, 5$ và 6 thì vị trí cực đại gần nhau nên rất khó xác định, x_{\max} tương ứng là 80% ; $83,3\%$ và $85,5\%$.
- + Phương pháp dãy đồng phân tử trong trường hợp tổng quát cho phép tìm không phải là các chỉ số trong các công thức cấu tạo của phức chất nghiên cứu mà chỉ cho ta tỷ số của chúng. Nó không cho phép lựa chọn giữa những phản ứng:



Hoặc: $M + A = MA$

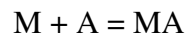


ii. Xác định hằng số bền:

Việc xác định hằng số bền của phức chất liên quan đến việc xác định các hệ số hấp thụ phân tử của các cấu tử M, A và phức chất.

Phương pháp 1: Sử dụng 2 điểm bất kỳ của đường cong D trong dãy đồng phân tử

Ví dụ : phản ứng tạo phức đơn giản :



Khi đó:

$$\beta = \frac{[MA]}{[M][A]} = \frac{C'_p}{(C'_A - C'_p)(C'_M - C'_p)} = \frac{C''_p}{(C''_A - C''_p)(C''_M - C''_p)}$$

trong đó: C_p - nồng độ cân bằng của phức chất

C_M, C_A - nồng độ ban đầu của M và A

Nếu ở bước sóng đã chọn chỉ một mình phức chất MA hấp thụ ánh sáng thì $C_p = D/\epsilon_p$ ($l = 1\text{cm}$). Thay vào biểu thức tính β ta có:

$$\frac{D'}{(C'_A - D'/\epsilon_p)(C'_M - D'/\epsilon_p)} = \frac{D''}{(C''_A - D''/\epsilon_p)(C''_M - D''/\epsilon_p)}$$

thay $x = C_A/(C_A+C_M) = C_A/C$ ta có:

$$\frac{D'}{[Cx' - D'/\epsilon_p][C(1-x') - D'/\epsilon_p]} = \frac{D''}{[Cx'' - D''/\epsilon_p][C(1-x'') - D''/\epsilon_p]}$$

Giải phương trình này với ẩn số là ϵ_p ta có:

$$\epsilon_p = 1/C \frac{D'D''^2 - D''D'^2}{D''x'(1-x') + D'x''(x''-1)}$$

Biết p ta tìm được C_p và tính được β .

Phương pháp 2: phương pháp pha loãng Bapco : Dùng để xác định của phức chất có độ bền trung bình.

Pha một dung dịch gồm các cấu tử M và A theo tỷ lệ hợp thức rồi dùng dung môi pha loãng dung dịch p lần. Lúc đó độ phân ly của phức chất tăng lên. Đo mật độ quang của dung dịch trước và sau khi pha loãng. Mật độ quang D của dung dịch sau khi pha loãng được đo với cuvet đã được tăng chiều dày lên p lần so với trước. Khi đó sẽ có sự sai lệch 2 giá trị mật độ quang. Độ sai lệch tương đối là:

$$\Delta = \frac{D_p - D_1}{D_1}$$

D_1 - mật độ quang của dung dịch đầu

D_p - mật độ quang của dung dịch sau khi pha loãng p lần và tăng chiều dày cuvet lên p lần.

Biết $D = \epsilon C_p l$. Nếu độ điện ly của phức chất trong dung dịch đầu là α_1 , còn trong dung dịch đã pha loãng là α_p thì:

$$D_p/D_1 = 1 - \alpha_p / 1 - \alpha_1$$

Do đó:

$$\Delta = \frac{D_p - D_1}{D_1} = \frac{(1 - \alpha_p) - (1 - \alpha_1)}{1 - \alpha_1} = \frac{\alpha_1 - \alpha_p}{1 - \alpha_1}$$

Khi $\alpha_1 \ll 1$ thì $\Delta = \alpha_1 - \alpha_p$

Nếu phức chất tạo thành là:



Khi đó hằng số bền của phức chất là:

$$\beta = \frac{[MA]}{[M][A]} = \frac{(1 - \alpha_1)C_M}{\alpha_1^2 C_M} = \frac{1 - \alpha_1}{\alpha_1^2 C_M}$$

C_M là nồng độ của phức chất bằng nồng độ ban đầu của M.

1

Vì $\alpha_1 \ll 1$ nên $\beta = \frac{1}{\alpha_1^2 C_M}$ hay $K = \alpha_1^2 C_M$

Mặt khác : $C_{Mp} = C_{M1}/p$ (pha loãng p lần)

Nên:

$$K_p = \alpha_1^2 C_{M1} = \alpha_p^2 C_{Mp} = \alpha_p^2 C_{M1}/p$$

Hay : $\alpha_1^2 = \alpha_p^2/p$, $\alpha_p = \alpha_1 \sqrt{p}$

Ta có : $\Delta = \alpha_1 \sqrt{p} - \alpha_1 = \alpha_1 (\sqrt{p} - 1)$

Như vậy, biết được D_1 , D_p và p ta xác định được Δ , từ đó xác định α_1 , thay vào biểu thức tính K hoặc β

Trong trường hợp tổng quát, khi tạo phức $M_m A_n$ thì công thức tính sẽ là :

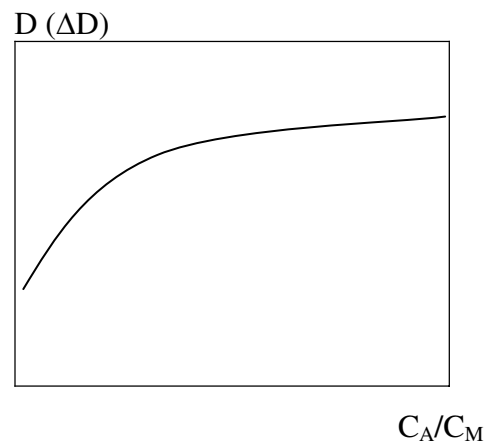
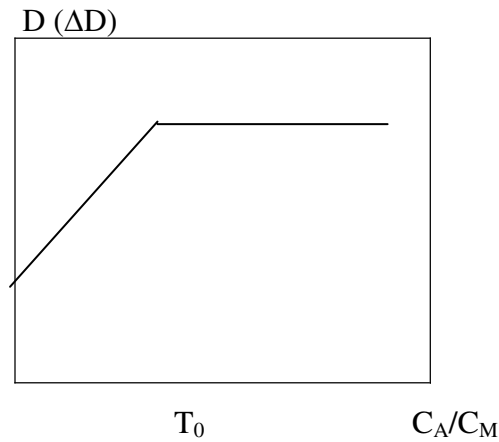
$$\beta = \frac{(1 - \alpha_1) C_M}{(\alpha_1 C_M)^m (\alpha_1 C_M)^n}$$

$$\alpha_p = \sqrt[m+n]{p^{m+n-1}} \alpha_1$$

$$\Delta = \alpha_1 (\sqrt[m+n]{p^{m+n-1}} - 1)$$

b. Phương pháp cố định nồng độ một cấu tử, thay đổi nồng độ cấu tử kia

Xây dựng giản đồ $D(\Delta D) - C_A/C_M (C_M/C_A)$ thu được **đường cong bão hòa mật độ quang**.



c. Xác định thành phần:

Người ta sử dụng các phương pháp riêng tùy thuộc vào độ bền của phức chất:

i. Phương pháp logarit (Bent và French):

Giả sử phức chất tạo thành theo phản ứng :



Phức chất này bền vừa hoặc kém bền.

Hằng số không bền của phức chất :

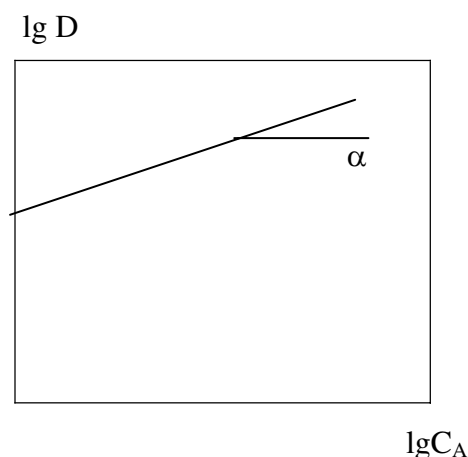
$$K = \frac{[M]^m [A]^n}{[M_mA_n]}$$

Hay :

$$\lg [M_m A_n] = m \lg [M] + n \lg [A] - \lg K$$

Các hệ số m, n được xác định như sau:

Nếu giữ $[M] = \text{const}$, $[A]$ thay đổi thì $\lg [M_m A_n]$ sẽ phụ thuộc tuyến tính vào $\lg [A]$. Giả sử ở vùng bước sóng nghiên cứu chỉ có phức chất $[M_m A_n]$ hấp thụ ánh sáng thì $\lg [M_m A_n]$ tỷ lệ với $\lg D$. Dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $\lg D - \lg [A]$ thì sẽ được đường thẳng có độ dốc là n .



Mặt khác nếu dựng đồ thị $\lg D - \lg [M]$ khi $[A] = \text{const}$, $[M]$ thay đổi thì cũng thu được đường thẳng có độ dốc là m .

Nếu đồ thị thu được không phải là đường thẳng thì trong dung dịch còn có phản ứng phụ.

Muốn xác định các nồng độ cân bằng của M và A ta tiến hành nghiên cứu ở dung dịch rất loãng. Vì phức chất kém bền nên khi pha loãng nó phân ly mạnh, do đó nồng độ cân bằng của M và A có thể coi bằng nồng độ ban đầu của chúng.

$$[M] \approx C_M, [A] \approx C_A$$

Khi đó: $\lg [M_m A_n] \approx m \lg C_M + n \lg C_A - \lg K$ và dựng đồ thị $\lg D - \lg C_M$, $\lg D - \lg C_A$

ii. Phương pháp tỷ lệ phân tử :

Là phương pháp chung nhất để xác định thành phần phức chất bền.

Xác định D hoặc ΔD của các dung dịch có tỷ lệ C_A/C_M khác nhau khi $C_M = \text{const}$ hoặc ngược lại. Biểu diễn sự phụ thuộc $D - C_A/C_M$ thu được đường cong bão hòa mật độ quang. Điểm gãy T trên đường cong sẽ ứng với tỷ lệ các hệ số hợp thức ở điểm T_0 . Vì ở T đôi khi có đoạn cong nhỏ nên người ta sử dụng phương pháp ngoại suy.

Đối với các phức chất đơn nhân, đại lượng C_A/C_M ở T_0 bằng 1, 2, 3, ... còn đại lượng $C_M/C_A = 1; 0,5; 0,33; \dots$ tương ứng với các phức chất MA, MA_2, MA_3, \dots

Trong trường hợp phức chất nhiều nhân thì các tỷ lệ C_A/C_M thường không phải là số nguyên.

Bảng 4: Các giá trị C_A/C_M và C_M/C_A đối với các phức chất đa nhân

Thành phần	$n/m = C_A/C_M$	$m/n = C_M/C_A$
M_2A	0,5	2,0
M_3A	0,33	3,0
M_2A_3	1,50	0,67
M_3A_2	0,67	1,50

iii. Xác định hằng số bền

+ Dựa vào đường cong bão hòa mật độ quang

Đối với phức chất bền M_mA_n có thể dễ dàng tính được hằng số bền: Dựa vào giá trị D_∞ ta xác định ϵ_p , ứng với giá trị D_∞ thì toàn bộ ion kim loại đã đi vào phức chất, khi đó $[M_mA_n] = C_M/m$

$$D_\infty = \epsilon_p l = \epsilon_p C_M/ml \Rightarrow \epsilon_p = mD_\infty/C_Ml$$

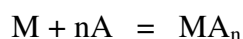
Từ ϵ_p có thể xác định được nồng độ cân bằng của phức chất ở bất kỳ điểm nào trên đường cong (đoạn đi lên): $[M_mA_n] = D_i/\epsilon_p l = C_p$. Từ đó xác định $[M]$ và $[A]$

$$\beta = \frac{[M_mA_n]}{[M]^m[A]^n} = \frac{C_p}{(C_M - mC_p)^m (C_A - nC_p)^n}$$

+ Phương pháp Bacô đối với phức chất đơn nhân kém bền

Tại 2 điểm của đường cong khi $C_M = \text{const}$, C_A thay đổi có thể viết biểu thức sau đây khi $C_A \gg C_p$ (phức chất kém bền)

Phản ứng tạo phức:



Khi đó hằng số bền của phức chất là:

$$\beta = \frac{[MA_n]}{[M][A]^n} = \frac{C_p'}{(C_M - C_p')(C_A')^n} = \frac{C_p''}{(C_M - C_p'')(C_A'')^n}$$

Nếu $D \approx C_p$ (chỉ phức chất hấp thụ ánh sáng) và $D''/D' = p$ thì từ phương trình trên ta có:

$$C_p' = \frac{C_M[(C_A'')^n - p(C_A')^n]}{p[(C_A'')^n - (C_A')^n]}$$

Biết C_p' có thể dễ dàng xác định β theo phương trình trên. Nếu các cấu tử đều hấp thụ ánh sáng thì khi đó $p = \Delta D''/\Delta D'$

Chương V. ĐỘNG HỌC VÀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG THỂ PHỐI TỬ

I. NHẮC LẠI MỘT VÀI KHÁI NIỆM

1. Tốc độ phản ứng:

Tốc độ phản ứng là biến thiên nồng độ của một trong các chất đầu hoặc sản phẩm trong một đơn vị thời gian.

Giả sử có phản ứng : $A + B \Rightarrow C$

Thì :

$$v = -dC_A/dt = -dC_B/dt = dC_C/dt$$

Mặt khác ta thấy rằng, tốc độ phản ứng phụ thuộc vào số tiểu phân tham gia phản ứng. Số tiểu phân càng nhiều, tốc độ phản ứng càng lớn. Vì vậy ta có biểu thức của định luật tác dụng khối lượng:

$$v = kC_A C_B$$

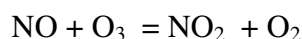
Trong đó : k - Hệ số tỷ lệ = Hằng số tốc độ phản ứng

C_A, C_B là nồng độ ban đầu của A, B tham gia phản ứng

2. Phản ứng đơn giản và phản ứng phức tạp

Những phản ứng chỉ xảy ra qua một giai đoạn được gọi là phản ứng đơn giản.

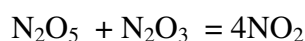
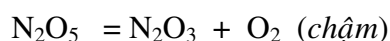
Ví dụ:



Còn những phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn được gọi là phản ứng phức tạp.

Ví dụ:

Phản ứng: $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$ thuộc loại phản ứng phức tạp vì nó xảy ra qua hai giai đoạn:



Mỗi giai đoạn của phản ứng hóa học như vậy được gọi là một tác dụng đơn giản, tập hợp chúng ta được *cơ chế phản ứng*.

3. Phân tử số và bậc phản ứng

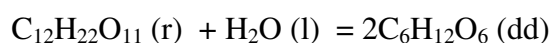
Phân tử số là số phân tử tham gia vào một tác dụng đơn giản.

Bậc phản ứng là tổng số số mũ của nồng độ các chất phản ứng trong biểu thức của định luật tác dụng khối lượng.

Đối với các phản ứng đơn giản thì phân tử số và bậc phản ứng trùng nhau. Nhưng đối với phản ứng phức tạp thì đôi khi bậc phản ứng và phân tử số không trùng nhau.

Ví dụ, trong phản ứng trên bậc phản ứng là 2 nhưng phân tử số là 1 (giai đoạn chậm nhất).

Trong trường hợp nồng độ các chất phản ứng rất khác nhau cũng vậy, ví dụ, phản ứng thủy phân đường:



Là phản ứng bậc một vì lượng nước dùng rất dư không ảnh hưởng đến quá trình phản ứng.

4. Năng lượng hoạt hóa

Năng lượng hoạt hóa của chất phản ứng là năng lượng dư cần thiết (so với năng lượng trung bình) của các tiểu phân để phản ứng có thể xảy ra.

Năng lượng hoạt hóa của phản ứng là tổng năng lượng hoạt hóa của các chất tham gia phản ứng (với hệ số tỷ lệ tương ứng). Từ đó thấy rằng, phản ứng có năng lượng hoạt hóa càng nhỏ thì phản ứng càng nhanh.

II. CƠ CHẾ PHẢN ỨNG THỂ PHỐI TỬ

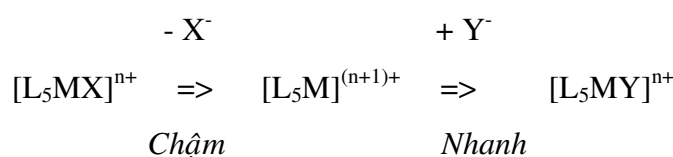
Theo Ingold, có thể chia các phản ứng thể thành hai loại: phản ứng thể ái nhân (S_N) và phản ứng thể ái electron (S_E) tùy thuộc vào nhóm được đưa vào cho hoặc nhận electron. Các tác nhân ái nhân nhường các cặp electron của mình cho các tác nhân ái electron (nguyên tử trung tâm).

Thông thường thì sự thể một phối tử này bằng một phối tử khác được gọi là sự thể ái nhân, còn sự thể một nguyên tử trung tâm này bằng một nguyên tử trung tâm khác được gọi là sự thể ái electron. Trong hóa học phức chất thường gặp phản ứng thể ái nhân và chúng ta chỉ xét cơ chế phản ứng thể kiểu này.

Có thể phân biệt về cơ bản hai kiểu cơ chế thể ái nhân trong hóa học phức chất như sau:

Cơ chế S_{N1} : Đầu tiên phức chất phân ly một phối tử, sau đó phối tử mới chiếm vị trí mà phối tử cũ đã phân ly.

Sơ đồ cơ chế S_N1 được biểu diễn ví dụ như sau:



Đặc điểm của phản ứng kiểu này là giai đoạn đầu (mất X^-) tiến hành chậm và do đó, nó quyết định tốc độ của toàn bộ phản ứng. Sau đó phức chất trung gian có số phối trí nhỏ hơn có thể kết hợp hầu như tức thời với phối tử mới (Y^-).

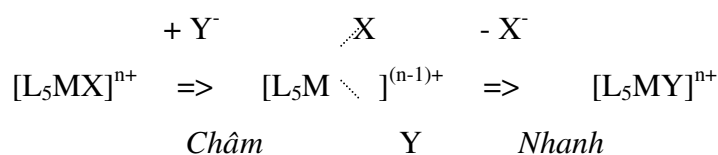
Nếu cơ chế trên là đúng thì ta có:

$$v = kC_{[L_5MX]^{n+}}$$

Biểu diễn S_N1 có nghĩa là *sự thế ái nhân đơn phân tử*.

Cơ chế S_N2 : Trong trường hợp này không xảy ra sự phân ly mà ngược lại, phối tử thế và phối tử bị thế cùng tồn tại một thời gian nào đó ở dạng phức chất hoạt động. Khi đó dưới ảnh hưởng của phối tử thế, phối tử bị thế dịch chuyển khỏi vị trí cân bằng rồi đứt ra nhường chỗ cho phối tử thế. Như vậy phức chất hoạt động trong trường hợp này có số phối trí lớn hơn của phức chất đầu một đơn vị.

Sơ đồ cơ chế S_N2 được biểu diễn ví dụ như sau:



Nếu cơ chế trên là đúng thì tốc độ phản ứng sẽ tỷ lệ với tích số các nồng độ của hai chất:

$$v = kC_{[L_5MX]^{n+}}C_{Y^-}$$

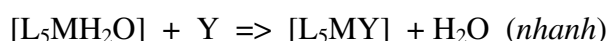
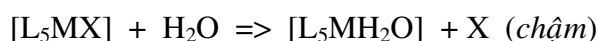
Biểu diễn S_N2 có nghĩa là *sự thế ái nhân nhị (hay lưỡng) phân tử*.

Như vậy, ở hai kiểu cơ chế trên, trạng thái đầu và cuối của hệ như nhau, chỉ khác nhau ở trạng thái trung gian.

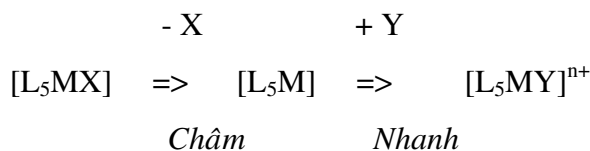
Hai cơ chế thế vừa trình bày ở trên là hai trường hợp giới hạn, còn cơ chế thực thường ít khi đơn giản như vậy. Vì vậy, chúng ta dùng những ký hiệu S_N1 và S_N2 không phải để chỉ những trường hợp giới hạn mà để chỉ những cơ chế gần với trường hợp giới hạn đó. Sở dĩ có sự phức tạp như vậy là vì, khi dựa theo định luật tác dụng khối lượng thì ngay cả gần đúng cũng không thể biết được phản ứng tiến hành theo cơ chế S_N1 hay S_N2 . Có thể thấy rõ điều này qua hai ví dụ sau đây:

1. Tương tác với dung môi

Đa số phản ứng của phức chất tiến hành trong dung môi là nước. Vì vậy nước có thể tham gia vào các giai đoạn của phản ứng thế. Ví dụ có thể xảy ra các phản ứng sau:



hoặc:



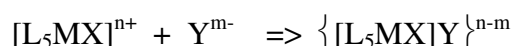
Hai quá trình này đều được đặc trưng bằng cùng một biểu thức của định luật tác dụng khối lượng, nghĩa là:

$$v = kC[L_5MX]^{n+}$$

Như vậy nếu chỉ dựa vào biểu thức tính tốc độ phản ứng v thì không thể biết phản ứng xảy ra theo cơ chế nào.

2. Sự tạo thành cặp ion:

Nếu phức chất phản ứng là cation còn nhóm thế đi vào là anion và đặc biệt nếu một hoặc cả hai có điện tích lớn thì ở một chừng mực nào đó có thể tạo thành cặp ion (còn gọi là phức chất ngoại cầu):



Nếu chỉ dựa vào biểu thức:

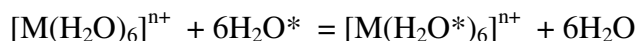
$$v = kC[L_5MX]^{n+}C_Y^{m-}$$

Thì không thể biết được phản ứng tiến hành theo cơ chế S_N2 hay theo kiểu tạo thành cặp ion. Ngay cả nếu biết được có sự tạo thành cặp ion thì cũng không thể biết được cặp ion đó biến thành phức chất mới như thế nào.

III. PHẢN ỨNG THẾ TRONG PHỨC CHẤT BÁT ĐIỆN

1. Sự thế các phối tử nước trong phức chất aquo

Trước hết xét quá trình trao đổi các phân tử nước trong cầu nội phức chất với các phân tử nước dung môi.



(Trong đó O^* là đồng vị O^{18})

Hầu hết các phản ứng kiểu này tiến hành rất nhanh, vì vậy tốc độ phản ứng được nghiên cứu chủ yếu bằng phương pháp *tích thoát*. Nội dung của phương pháp này là sự phá hủy cân bằng của hệ, chẳng hạn bằng cách thay đổi nhiệt độ. Ở điều kiện mới đó (có nhiệt độ cao hơn), hệ không còn ở trạng thái cân bằng nữa. Sau đó người ta đo tốc độ thiết lập cân bằng. Nếu có thể đo được nhiệt độ dung dịch trong khoảng 10^{-8} giây thì có thể đo được tốc độ phản ứng, đòi hỏi phải khoảng thời gian lớn hơn 10^{-8} giây.

Bảng 4- Chu kỳ bán trao đổi ở 25⁰C (s) [Dữ kiện của M. Eigen]

										Li	Na	K	Rb	Cs
			Be		Mg					Ca	Sr	Ba		
				Sc		Y			La					
	Al	Ga			In			Tl		Zn			Cd	Hg
				Ni		Co				Mn				Cu
1			10 ⁻²			10 ⁻⁴				10 ⁻⁶			10 ⁻⁸	10 ⁻¹⁰

Đối với các ion kim loại kiềm và kiềm thổ: kích thước và điện tích của chúng có ảnh hưởng đến tốc độ trao đổi nước. Trong mỗi phân nhóm, tốc độ phản ứng tăng khi kích thước ion tăng, còn đối với các ion M⁺ và M²⁺ gần nhau về kích thước thì ở ion có điện tích bé (M⁺) sự trao đổi xảy ra nhanh hơn nhiều. Liên kết M-OH₂ có độ bền tăng khi tăng điện tích và giảm kích thước của ion kim loại: các ion có kích thước bé và điện tích lớn tạo phức chất bền hơn. Từ đó ta thấy, tốc độ phản ứng trao đổi phụ thuộc vào độ bền liên kết M-OH₂: liên kết càng bền, tốc độ trao đổi càng chậm. Mọi liên quan đó chứng tỏ rằng, trong các phản ứng này, trạng thái trung gian đạt được bằng cách đứt liên kết M-OH₂ thường xảy ra hơn so với cách hình thành liên kết mới (chưa đứt liên kết cũ), có nghĩa là theo cơ chế S_N1.

Cũng tương tự như vậy đối với các ion kim loại nhóm III (chính và phụ).

Đối với các ion kim loại chuyển tiếp dãy thứ nhất M²⁺ thì phức chất aquơ của chúng có tốc độ trao đổi không theo trật tự về kích thước của ion kim loại tự do. Trong đó, phức chất của Ni²⁺ phản ứng chậm nhất còn phức chất của Cu²⁺ phản ứng nhanh nhất. Điều này được giải thích bằng thuyết trường tinh thể. Chú ý là phức chất aquơ của chúng là phức chất spin cao.

Phản ứng trao đổi của chúng vẫn theo cơ chế S_N1, nghĩa là phức chất trung gian hoạt động của chúng có số phối trí 5 dạng tháp vuông. So sánh năng lượng ổn định bởi trường tinh thể của phức chất bát diện và phức chất hoạt động của nó thấy rằng: Nếu năng lượng ổn định bởi trường tinh thể của phức chất đầu lớn hơn so với năng lượng ổn định của phức chất hoạt động thì phức chất đầu sẽ phản ứng chậm và ngược lại. Sở dĩ như vậy là vì, biến thiên năng lượng ổn định được đưa vào năng lượng hoạt hóa của quá trình. Nếu phức chất hoạt động có năng lượng ổn định nhỏ hơn so với phức chất đầu thì sẽ làm tăng năng lượng hoạt hóa của phản ứng, do đó, làm giảm tốc độ phản ứng của nó.

Từ bảng thấy rằng, hầu hết các phức chất bát diện khi phản ứng thì tạo thành phức chất trung gian hoạt động có số phối trí 5 dạng tháp vuông với cơ chế S_N1. Khi chuyển từ phức chất bát diện sang phức chất tháp vuông, các hệ d¹, d⁶; d², d⁷ có biến thiên năng lượng âm, nghĩa là năng lượng hoạt hóa E* của phản ứng giảm

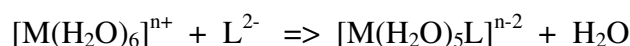
xuống, do đó tốc độ phản ứng phải lớn, đặc biệt hệ d^4 , d^9 lại càng phản ứng nhanh hơn. Còn đối với hệ d^3 , d^8 có biến thiên năng lượng dương nên phản ứng diễn ra chậm.

Bảng 5- Năng lượng ổn định bởi trường tinh thể ($\Sigma\delta$) của phức chất bát diện và phức chất hoạt động dạng tháp vuông của các hệ ion d khác nhau

Hệ	Năng lượng ổn định bởi trường tinh thể ($\Sigma\delta$)		Biến thiên năng lượng
	Phức chất bát diện	Phức chất tháp vuông	
d^0	0	0	0
d^1 , d^6	0,40	0,45	-0,05
d^2 , d^7	0,80	0,90	-0,10
d^3 , d^8	1,20	1,00	+0,20
d^4 , d^9	0,60	0,90	-0,30
d^5 , d^{10}	0	0	0

Riêng đối với phức chất $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ vì có hiệu ứng Jahn-Teller nên hai phối tử H_2O ở hai liên kết dài sẽ được trao đổi nhanh nhất.

Ngoài việc xét sự trao đổi các phân tử nước nội cầu và phân tử nước dung môi ra, người ta còn xét sự trao đổi các phân tử nước nội cầu với các phối tử khác như SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,... và cũng thấy rằng, tốc độ của phản ứng:



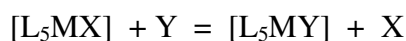
Chỉ phụ thuộc nồng độ của các ion hydrat hóa mà không phụ thuộc nồng độ của phối tử đi vào.

$$v = k[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$$

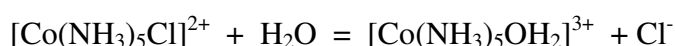
Nghĩa là, phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1 .

2. Phản ứng thế các phối tử trong cầu nội

Phương trình chung của các phản ứng thế các phối tử trong cầu nội của phức chất bát diện có thể viết dưới dạng:



Ví dụ:



Nói chung, các phân tử amoniac và ammin bị thế rất chậm bởi các phối tử nước nên người ta thường xét sự thế các gốc axit X⁻, chứ không xét sự thế các phối tử ammin.

Phản ứng trên là phản ứng bậc nhất vì trong dung dịch nước nồng độ của nước luôn luôn bằng khoảng 55,5 M/l nên không thể xác định được ảnh hưởng của biến thiên nồng độ nước đến tốc độ phản ứng. Do đó các phương trình tốc độ:

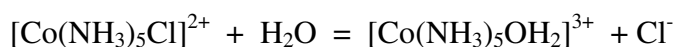
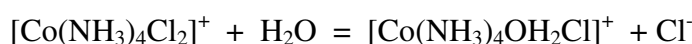
$$v = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$$

$$v = k'[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}\text{CH}_2\text{O}$$

không phân biệt được bằng thực nghiệm, vì $k = k'\text{CH}_2\text{O} = k'55,5$.

Nếu dựa vào phương trình tốc độ phản ứng thì không thể biết được nước có tham gia vào giai đoạn quyết định tốc độ của phản ứng hay không. Muốn biết phản ứng tiến hành theo cơ chế nào cần phải sử dụng các dữ kiện thực nghiệm khác.

a- So sánh tốc độ của hai phản ứng thủy phân axit sau:



thấy rằng, tốc độ của phản ứng đầu lớn hơn khoảng 1000 lần tốc độ của phản ứng sau. Sở dĩ như vậy là vì do sự tăng điện tích của ion phức chất đã làm cho độ bền liên kết Co-Cl tăng lên và vì vậy liên kết càng khó đứt hơn. Từ sự liên quan giữa tốc độ phản ứng và độ bền của liên kết (tốc độ phản ứng tăng khi độ bền liên kết giảm và ngược lại) có thể nói rằng trong trường hợp này cơ chế phân ly S_N1 có xác suất lớn hơn.

b- So sánh tốc độ của các phản ứng thủy phân của một dãy phức chất tương tự trans-[CoEn₂Cl₂]⁺.

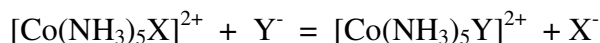
Trong các phức chất này, phân tử etylendiamin được thay thế bằng các ammin tương tự, trong đó các nguyên tử hydro ở nguyên tử cacbon được thay thế bằng nhóm CH₃. Các phức chất này phản ứng nhanh hơn phức chất của En.

Bảng 6- Tốc độ phản ứng thế các phức chất diammin tương tự bởi phối tử nước ở pH = 1, t⁰ = 25⁰C

Công thức diammin	k.10 ⁴ (s ⁻¹)
H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	0,3
H ₂ N-CH ₂ -CH(CH ₃)-NH ₂	0,6
H ₂ N-C(CH ₃) ₂ -C(CH ₃) ₂ -NH ₂	tức thời

Sự thế các nguyên tử H bằng các nhóm CH₃ làm tăng thể tích của phối tử, do đó đã gây khó khăn cho phối tử khác đến gần ion kim loại. Chướng ngại không gian đó sẽ làm chậm phản ứng theo cơ chế S_N2. Sự có mặt các phối tử công kênh ở gần ion kim loại sẽ tạo điều kiện cho quá trình phân ly. Việc tăng tốc độ phản ứng thủy phân của các phức chất có phối tử công kênh chứng tỏ phản ứng tiến hành theo cơ chế S_N1.

Xét phản ứng thế kiểu:

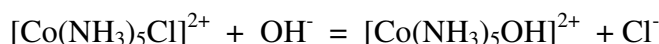


trong đó Y⁻ là các gốc axit mà không phải là nước, xảy ra qua giai đoạn đầu là thế X⁻ bằng nước, rồi sau đó phối tử H₂O mới được thay thế bằng Y⁻:



Như vậy, trong phản ứng trên, tốc độ của chúng bằng tốc độ của giai đoạn thủy phân (giai đoạn chậm).

Chỉ có ion OH⁻ là khác với tất cả các tác nhân khác về khả năng phản ứng với các ammin của Co³⁺. Phản ứng tiến hành rất nhanh (10⁶ lần hơn nước) theo kiểu thủy phân bazơ:



$$v = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}[\text{OH}^-]$$

Theo Ingold, Newholm,... thì dựa vào chỗ phản ứng tiến hành nhanh và bậc phản ứng tổng cộng là 2 nên giả thiết rằng OH⁻ là tác nhân ái nhân có hiệu lực đặc biệt đối với các phức chất của Co³⁺ và phản ứng tiến hành theo cơ chế S_N2.

Theo Basolo, Pearson thì các phản ứng này tiến hành theo cơ chế qua cân bằng axit-bazơ:



Trong giai đoạn đầu phức chất [Co(NH₃)₅Cl]²⁺ là axit, còn [Co(NH₃)₄NH₂Cl]⁺ là bazơ liên hợp của nó (theo thuyết axit-bazơ của Bronsted và Laury). Sau đó phản ứng tiến hành theo cơ chế S_N1. Cơ chế này cũng phù hợp với bậc phản ứng tổng cộng là 2, vì ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng bao gồm bazơ liên hợp với phức chất đầu-axit cho nên cơ chế này là S_N1-CB. Theo Basolo, cơ chế này chỉ áp dụng cho các hợp chất chứa proton linh động. Rất khó xác định được rằng, trong hai cơ chế trên thì cơ chế nào giải thích tốt các dữ kiện thực nghiệm. Tuy vậy, có nhiều bằng chứng để xác nhận cơ chế S_N1-CB hơn là cơ chế S_N2:

+ Nói chung, các phức chất của Co^{3+} phản ứng theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}1$ và không có lý do gì để nói rằng, ion OH^- gây ra quá trình thế kiểu $\text{S}_{\text{N}}2$.

+ Các phức chất của Co^{3+} tham gia phản ứng trong dung môi không phải là nước cũng tạo thành phức chất hoạt động có số phối trí 5. Điều này cũng chứng tỏ cơ chế phản ứng là $\text{S}_{\text{N}}1$.

+ Mặt khác thấy rằng, khi trong phức chất của Co^{3+} không có các liên kết N-H (không có các nhóm ammin) thì phức chất này phản ứng rất chậm với OH^- . Điều này cho phép kết luận rằng, đối với tốc độ phản ứng thì tính chất axit-bazơ của phức chất quan trọng hơn tính chất ái nhân của OH^- .

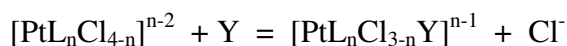
Hiện nay người ta đã nghiên cứu nhiều phản ứng thế của một số lớn các phức chất bát diện và đa số là theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}1$. Sở dĩ như vậy là vì, 6 phối tử phối trí đầy đủ xung quanh ion trung tâm nên chỉ còn ít chỗ để có thể kết hợp thêm các nhóm khác. Tuy vậy, cũng có một số ít trường hợp theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}2$ với phức chất hoạt động có số phối trí bằng 7.

IV. PHẢN ỨNG THẾ TRONG PHỨC CHẤT VUÔNG PHẪNG

Đối với các phức chất vuông phẳng, cơ chế phản ứng của chúng đơn giản hơn. Chúng có khuynh hướng thực hiện cơ chế $\text{S}_{\text{N}}2$ nhiều hơn là các phức chất bát diện.

Nghiên cứu các phản ứng thế của các phức chất Pt^{2+} :

Đối với phản ứng kiểu sau đây trong dung dịch nước:



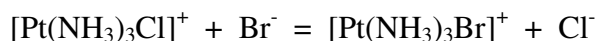
Phương trình tốc độ có dạng chung là:

$$v = k\text{C}[\text{PtL}_n\text{Cl}_{4-n}]^{n-2} + k'\text{C}[\text{PtL}_n\text{Cl}_{4-n}]^{n-2}\text{C}_\text{Y}$$

Số hạng thứ hai của phương trình ứng với phản ứng theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}2$ thực của Y với phức chất, còn số hạng đầu biểu diễn quá trình gồm hai giai đoạn: giai đoạn đầu, một ion Cl^- được thay thế bằng một phân tử nước (có lẽ cũng theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}2$) quyết định tốc độ chung của quá trình, giai đoạn sau sự thế H_2O bằng Y xảy ra nhanh.

Người ta thấy rằng, tốc độ của phản ứng trên trong dãy bốn phức chất với $\text{L} = \text{NH}_3$, $\text{Y} = \text{H}_2\text{O}$ và $n = 0 \Rightarrow 3$ chỉ thay đổi 2 lần. Trong dãy này, điện tích của ion phức thay đổi từ -2 đến +1. Khi tăng điện tích dương của phức chất thì liên kết Pt-Cl càng khó đứt trong khi đó, sự tạo thành liên kết giữa Pt và nhóm thế mới (H_2O) càng thuận lợi. Nhưng tốc độ phản ứng thì hầu như không đổi (thay đổi rất ít). Điều đó chứng tỏ cơ chế phản ứng phải là $\text{S}_{\text{N}}2$, trong đó sự đứt liên kết Pt-Cl cũng như sự tạo thành liên kết Pt- OH_2 đều quan trọng như nhau.

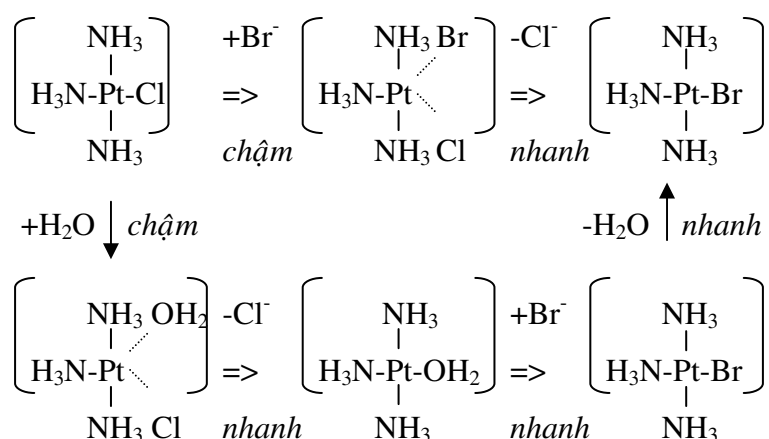
Chúng ta xét cụ thể phản ứng tiến hành trong dung dịch nước sau đây:



vì phân tử nước dung môi cũng là phối tử cho nên tốc độ phản ứng trên được viết là:

$$v = kC[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+ + k'C[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+C_{\text{Br}^-}$$

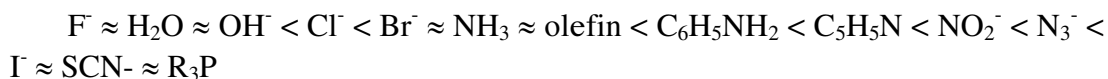
Điều này có nghĩa là phản ứng tiến hành theo hai cơ chế, trong đó một cơ chế thì Br^- đi trực tiếp vào giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng, còn ở cơ chế kia thì Br^- không đi trực tiếp mà đầu tiên phân tử nước dung môi thế ion Cl^- chậm rồi sau đó phân tử nước mới được thay thế bởi Br^- (nhanh). Cơ chế giả thiết này được trình bày như sau:



Hiện nay người ta chưa trả lời được câu hỏi nên coi tiểu phân có số phối trí 5 là hợp chất hóa học trung gian hay chỉ là phức chất hoạt động. Sở dĩ như vậy là vì phức chất ban đầu của Pt^{2+} có một orbital hóa trị tự do 6p (khi tạo thành phức chất vuông phẳng có sự lai hóa $5d_6s6p^2$) có thể tiếp nhận cặp electron của phối tử đi vào tạo thành liên kết thứ năm Pt-L.

Ngoài phức chất của Pt^{2+} ra, tuy hiện nay còn ít công trình nghiên cứu động học của phản ứng thế của các phức chất vuông phẳng nhưng người ta thấy cơ chế $\text{S}_{\text{N}}2$ cũng là cơ chế ưu thế đối với các phức chất của Ni^{2+} , Pd^{2+} , Rh^+ , Ir^+ và Au^{3+} .

Theo cường độ ái nhân (nghĩa là theo đại lượng hằng số tốc độ k' trong phương trình tốc độ) các phối tử tham gia phản ứng thế ở phức chất Pt^{2+} được sắp xếp theo dãy sau:



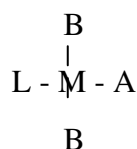
Thứ tự độ ái nhân đối với Pt^{2+} là đối tượng tranh luận của nhiều tác giả. Dãy này không liên quan gì với độ bazơ đối với proton, cũng không phản ánh được những hiệu ứng tĩnh điện thuần túy mà phản ánh rõ nhất độ phân cực và độ oxy hóa của phối tử.

V. HIỆU ỨNG ẢNH HƯỞNG TRANS

1. Hiệu ứng:

Khi nghiên cứu phản ứng thế phối tử trong các phức chất vuông phẳng của Pt^{2+} , viện sĩ I. I. Secnhiaep đã tìm ra hiệu ứng ảnh hưởng trans như sau: Tốc độ của phản ứng thế một phối tử nào đó được quyết định chủ yếu bởi bản chất của phối tử nằm ở vị trí trans đối với nó. Nếu phối tử L càng hoạt động về mặt ảnh hưởng trans thì phối tử nằm ở vị trí trans đối với nó càng linh động và tốc độ thế phối tử đó càng lớn.

Khi tính đến ảnh hưởng trans thì trong phức chất :



Khả năng thế phối tử A được quyết định chủ yếu bởi bản chất của L, còn B chỉ đóng vai trò phụ.

Đầu tiên quy luật này được nghiên cứu và thiết lập đối với một số lớn phức chất vuông phẳng của Pt^{2+} .

Đối với phức chất vuông phẳng của Pt^{2+} dãy giảm độ hoạt động trans của các phối tử như sau:

CN^- , C_2H_4 , $CO > R_3P > SC(NH_2)_2 > NO_2^-$, $SCN^- > I^-$, $Br^- > Cl^- > F^- > NH_3$, $En/2 > Py$, $RNH_2 > OH^- > H_2O$

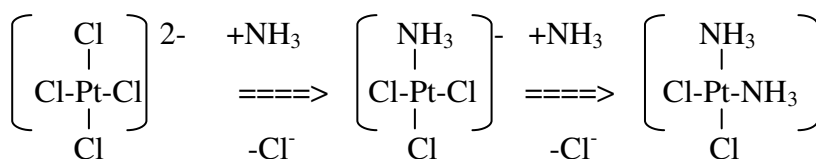
Khi chuyển từ kim loại tạo phức này sang kim loại tạo phức khác thì đối với các phối tử một nguyên tử (F^- , Cl^- ,...) dãy này không thay đổi nhưng đại lượng tuyệt đối có thay đổi, còn đối với các phối tử nhiều nguyên tử thì có sự thay đổi rất lớn về vị trí và độ ảnh hưởng.

Ví dụ, NO_2^- trong các phức chất của Pt^{2+} và Co^{3+} có độ ảnh hưởng trans lớn, trong khi đó ở phức chất của Pt^{4+} độ ảnh hưởng của nó lại nhỏ. Cụ thể là:

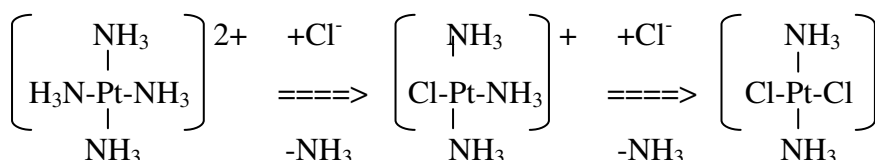
$I^- > Br^- > Cl^- > OH^- > NH_3 > NO_2^- > Py$

Dãy độ hoạt động trans ở trên rất có ích cho việc hoàn thiện những phương pháp tổng hợp đã biết và tìm ra các phương pháp tổng hợp mới cũng như giải thích tính chất của các đồng phân hình học.

Ví dụ, sơ đồ tổng hợp muối Pây-rôn (đồng phân cis):



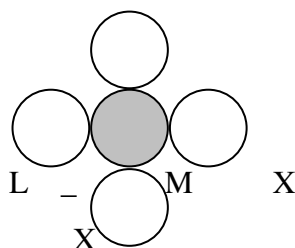
Còn muối Rây-ze (đồng phân trans) được tổng hợp theo sơ đồ:



2. Giải thích hiệu ứng ảnh hưởng trans:

Theo Grinbe và Nhecraxop: Dựa trên hiệu ứng phân cực

Trong dãy độ hoạt động trans, các phối tử được sắp xếp hầu như cùng thứ tự với dãy về cường độ ái nhân của các phối tử thế. Điều đó chứng tỏ rằng, trong cả hai dãy, độ phân cực đóng vai trò quan trọng. Tuy vậy rất khó giải thích ảnh hưởng của độ phân cực đến sự làm yếu liên kết của phối tử ở vị trí trans. Có thể chứng minh đơn giản là: Trong phức chất MX_3L , nếu phối tử L có độ phân cực lớn hơn X thì sự phân bố các điện tích cảm ứng sẽ như sau:

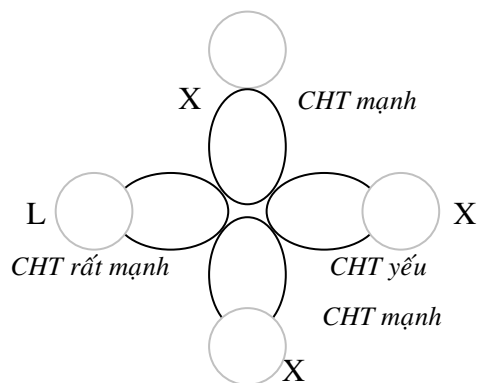


Do đó, phối tử X nằm ở vị trí trans đối với L sẽ bị đẩy mạnh hơn, nghĩa là liên kết M-X sẽ trở nên yếu hơn nên X dễ bị thế bởi các phối tử khác

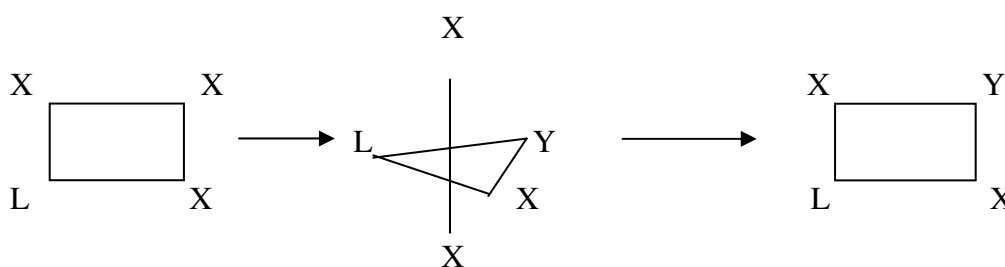
Theo Ia. K. Xurokin: Dựa trên sự lai hóa

Trong **phức** chất của Pt^{2+} , ion Pt^{2+} có sự lai hóa dsp^2 . Các orbital lai hóa này xen phủ với các orbital của phối tử tạo các liên kết cộng hóa trị.

Giả sử **trong** phức chất PtX_3L , liên kết Pt-L có tính cộng hóa trị hơn liên kết Pt-X. Khi đó, do sự lai hóa mà liên kết cộng hóa trị sẽ lôi kéo các phối tử X nằm ở vị trí cis đối với L (dưới một góc 90°) vào liên kết cộng hóa trị và như vậy phối tử nằm ở vị trí trans đối với L sẽ có tính chất cộng hóa trị kém nhất.



Theo Cardwell, Chatt và Orgel: Thực chất của hiệu ứng ảnh hưởng trans không phải là chỗ làm yếu liên kết của nhóm nằm đối diện với phối tử hoạt động trans mà ở chỗ làm giảm năng lượng hoạt hóa khi tạo thành phức chất trung gian có số phối trí 5. Sơ đồ phản ứng thế lưỡng phân tử có thể biểu diễn như sau:



Khi nhóm L đến gần phức chất thì một nhóm X sẽ chuyển dịch xuống dưới mặt phẳng vuông ban đầu. Nhóm X bị dịch chuyển, nhóm X ở vị trí trans đối với nó và nhóm L đi vào sẽ tạo thành mặt phẳng trung tâm của hình lưỡng chóp tam giác. Sau đó một trong hai nhóm X ở mặt phẳng tam giác sẽ nhanh chóng bị mất và cấu hình vuông phẳng được khôi phục.

Theo Chatt và Orgel, nếu trong phức chất vuông phẳng mà phối tử có khuynh hướng kéo những electron ban đầu đã được điền ở các orbital d_{xz} và d_{yz} của nguyên tử kim loại thì mật độ electron ở trên và ở dưới liên kết tạo thành giữa ion kim loại và phối tử nằm ở vị trí trans đối với nó sẽ giảm đi làm cho vùng không gian ở đó trở nên thoáng hơn, tạo điều kiện cho phối tử bên ngoài tấn công vào.

Đối với phức chất vuông phẳng của platin thì các cặp electron ở các orbital d của nó sẽ tương tác với các orbital Π^* của phối tử (nếu phối tử là những nhóm chưa bão hòa, ví dụ: C_2H_4 , CO, NO) và tương tác với các orbital d còn trống của phối tử (nếu phối tử là các nhóm như R_2S , R_3P, \dots). Do đó, giữa phối tử L và ion trung tâm tạo liên kết kiểu Π cho ($M \Rightarrow L$) ngoài liên kết σ cho-nhận ($L \Rightarrow M$).

Trong trường hợp chung, thấy rằng sự ổn định của phức chất hoạt động với số phối trí 5 là do phối tử L kéo electron về phía mình từ orbital d. Orbital d có hai phần hướng tương đối trực tiếp đến phối tử đi vào Y và phối tử đi ra X'. Khi mật độ electron bị kéo dài ra từ phía orbital d thì các liên kết với hai phối tử X' và Y sẽ trở nên bền hơn vì hiệu ứng đẩy giữa các orbital d và các phối tử đó giảm đi. Như vậy độ bền của phức chất hoạt động tăng lên, năng lượng hoạt hóa sẽ giảm đi. Các hiệu ứng tương tự sẽ không có nếu Y đến gần và thế một trong hai phối tử X nằm ở vị trí cis đối với L.

Mặt yếu của những giải thích này là chỉ áp dụng cho các phức chất có số phối trí 4 và chỉ đề cập đến mặt động học của hiệu ứng ảnh hưởng trans chứ không giải thích hiện tượng trên quan điểm nhiệt động học. Sơ đồ trên không đề cập đến những phối tử như NH_3 , OH^- hoặc H_2O vì chúng không có orbital Π^* , cũng không có các orbital d.

Theo Chatt cũng như Basolo và Pearson thì có thể giải thích ảnh hưởng trans của những phối tử không có khả năng tạo liên kết Π từ quan điểm phân cực.

Tóm lại hiện nay chưa có một lý thuyết định lượng về ảnh hưởng trans. Những cách giải thích trên đều có những ưu điểm và nhược điểm nhất định và chưa bao quát được toàn bộ các dữ kiện thực nghiệm.

Chương VI. TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1- Lê Chí Kiên, Giáo trình Hóa học phức chất , tập I, II, Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội, 1971
- 2- Đào Đình Thức, Cấu tạo nguyên tử và liên kết hóa học, tập I, II, Nhà xuất bản Đại học và THCN, 1975
- 3- Makasep, Hợp chất trong dấu móc vuông, Nhà xuất bản Khoa học và KT, 1980
- 4- Glikina, Hóa học phức chất , Nhà xuất bản Giáo dục, 1981

MỤC LỤC

Chương I. MỞ ĐẦU	2
I. KHÁI NIỆM PHỨC CHẤT.....	2
II. PHÂN LOẠI PHỨC CHẤT.....	2
1. Phân loại theo tính chất gần nhau:	2
2. Phân loại theo điện tích:	2
III. SƠ LƯỢC VỀ VAI TRÒ, Ý NGHĨA CỦA HÓA HỌC PHỨC CHẤT:.....	2
Chương II. THUYẾT CẤU TẠO PHỨC CHẤT	4
I. CÁC THUYẾT CŨ.....	4
1. Thuyết amoni (Graham):.....	4
2. Thuyết mạch (Blomstred, Iogensen)	5
II. THUYẾT PHỐI TRÍ (VECNE 1893).....	6
1. Sự phối trí:	6
2. Số phối trí (spt) của ion trung tâm:	6
3. Dung lượng phối trí (dlpt) của phối tử:	6
4. Danh pháp phức chất: theo IUPAC 1960:	7
5. Đồng phân của phức chất:.....	7
Chương III. BẢN CHẤT LIÊN KẾT TRONG PHỨC CHẤT	8
I. CÁC THUYẾT CŨ.....	8
1. Thuyết tĩnh điện COXEN (KOSSEL).....	8
2. Sự phân cực Ion và Phân tử:	10
3. Thuyết liên kết cộng hóa trị LIUYT (LEWIS).....	11
II. CÁC THUYẾT LƯỢNG TỬ.....	12
1. Thuyết liên kết hóa trị (LH hay VB- valence bond).....	12
2. Thuyết trường tinh thể.....	16
3. Thuyết ORBITAL Phân tử (OP hay MO- molecular orbital)	27
Chương IV. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT	30
I. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT.....	30
II. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT TRONG DUNG DỊCH....	30
1. Phương pháp điện thế.....	31
2. Phương pháp trắc quang	37
Chương V. ĐỘNG HỌC VÀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG THỂ PHỐI TỬ	48
I. NHẮC LẠI MỘT VÀI KHÁI NIỆM.....	48
1. Tốc độ phản ứng:.....	48

2. Phản ứng đơn giản và phản ứng phức tạp	48
3. Phân tử số và bậc phản ứng	49
4. Năng lượng hoạt hóa	49
II. CƠ CHẾ PHẢN ỨNG THỂ PHỐI TỬ	49
1. Tương tác với dung môi.....	50
2. Sự tạo thành cặp ion:.....	51
III. PHẢN ỨNG THỂ TRONG PHỨC CHẤT BÁT DIỆN	51
1. Sự thể các phối tử nước trong phức chất aquơ	51
2. Phản ứng thế các phối tử trong cầu nội.....	53
IV. PHẢN ỨNG THỂ TRONG PHỨC CHẤT VUÔNG PHẪNG	56
V. HIỆU ỨNG ẢNH HƯỞNG TRANS	58
1. Hiệu ứng:	58
2. Giải thích hiệu ứng ảnh hưởng trans:.....	59
Chương VI. TÀI LIỆU THAM KHẢO	62