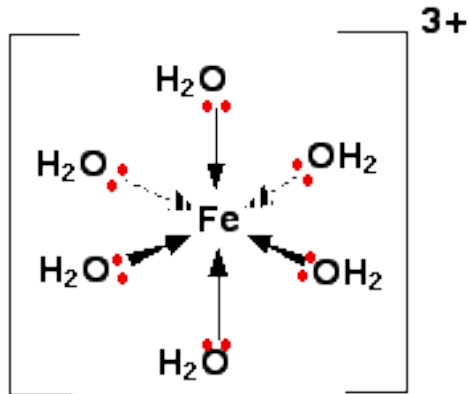


PHỨC CHẤT

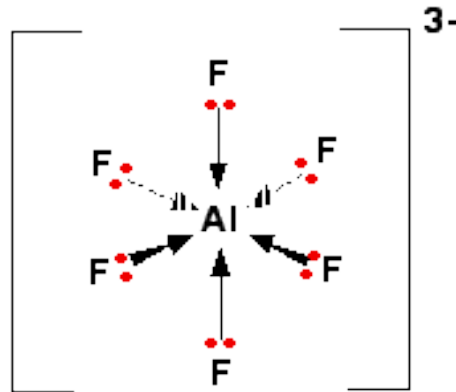
Định nghĩa

- Sản phẩm của phản ứng acid – base Lewiss
 - Acid Lewiss (nguyên tử trung tâm - NTTC): orbital hóa trị trống
 - Base Lewiss (ligand, phối tử): đôi electron hóa trị không liên kết
 - Liên kết giữa NTTC – ligand: liên kết cộng hóa trị cho nhận (liên kết phối trí)
 - Số phối trí: số liên kết phối trí thực hiện được giữa NTTC và ligand

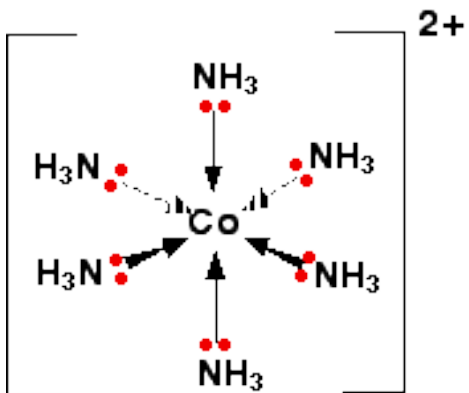
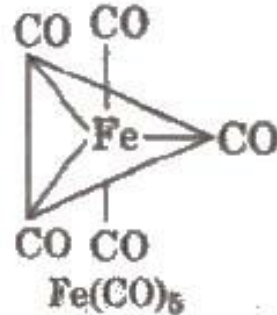
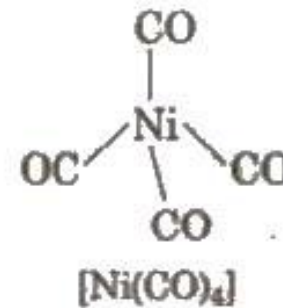
Một vài hợp chất phức



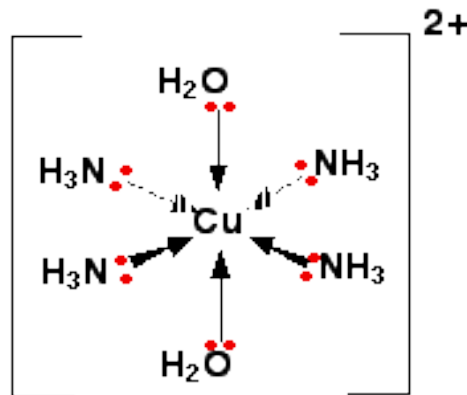
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$



$[AlF_6]^{3-}$



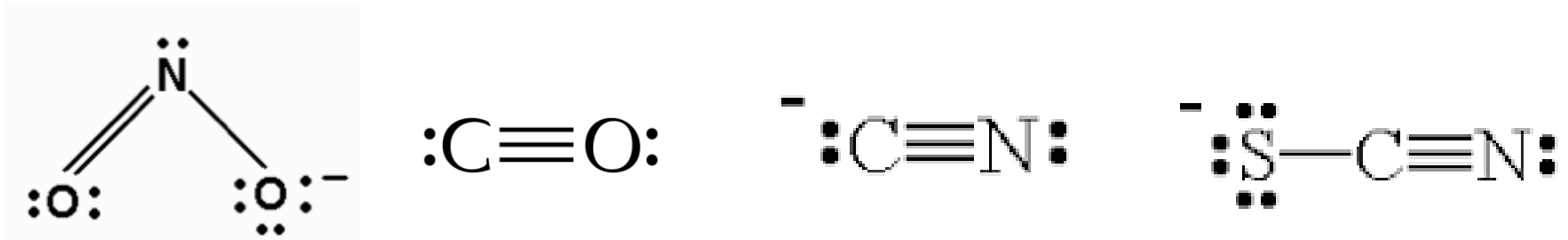
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$



$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$

Ligand một đầu nối

- Ligand lưỡng thủ:
 - Có nhiều đôi electron trên các nguyên tử khác nhau nhưng chỉ tạo được một liên kết phối trí



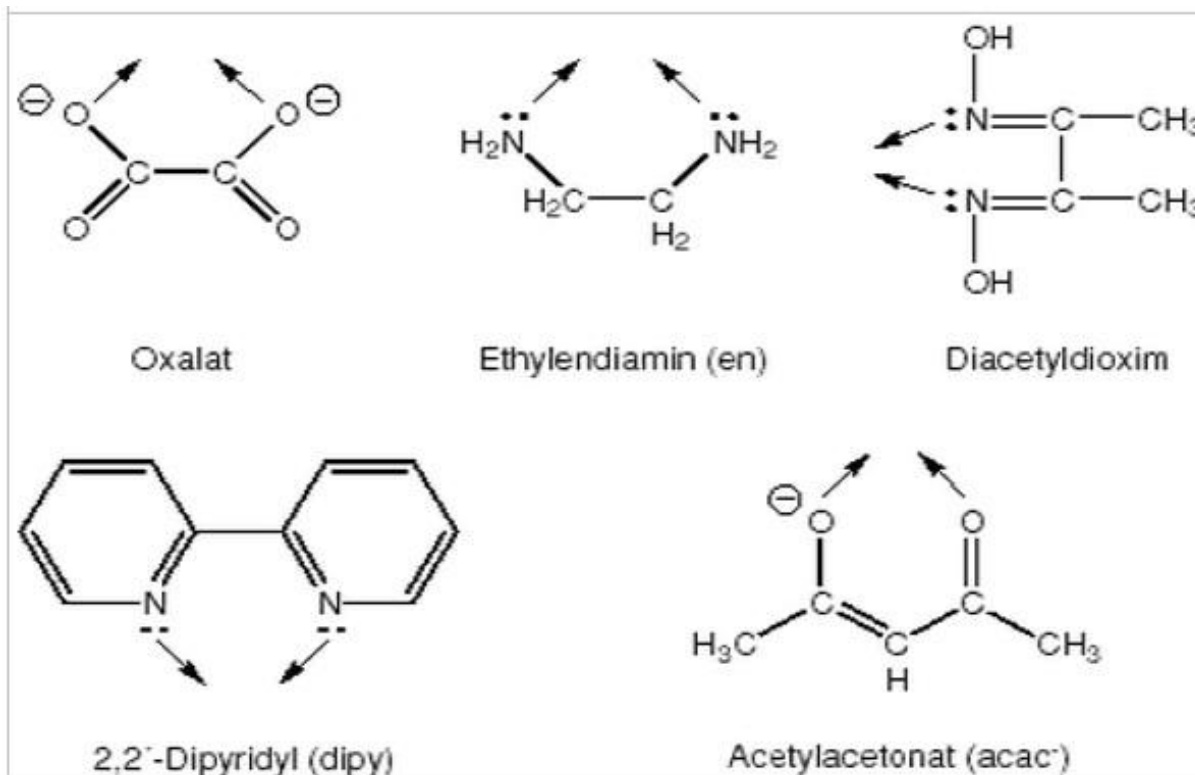
Một số ligand lưỡng thủ: NO_2^- , CO , CN^- , SCN^-



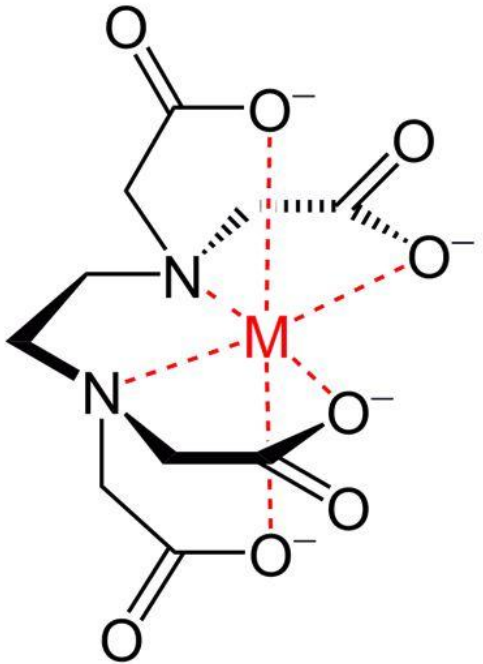
Ligand không phải là ligand lưỡng thủ

Ligand đa nha

- Ligand chelat (ligand vòng càng):
 - Có nhiều đôi electron trên các nguyên tử khác nhau và tạo nhiều liên kết phối trí đồng thời với NTĐT
 - ligand 2 nha, 3 nha,

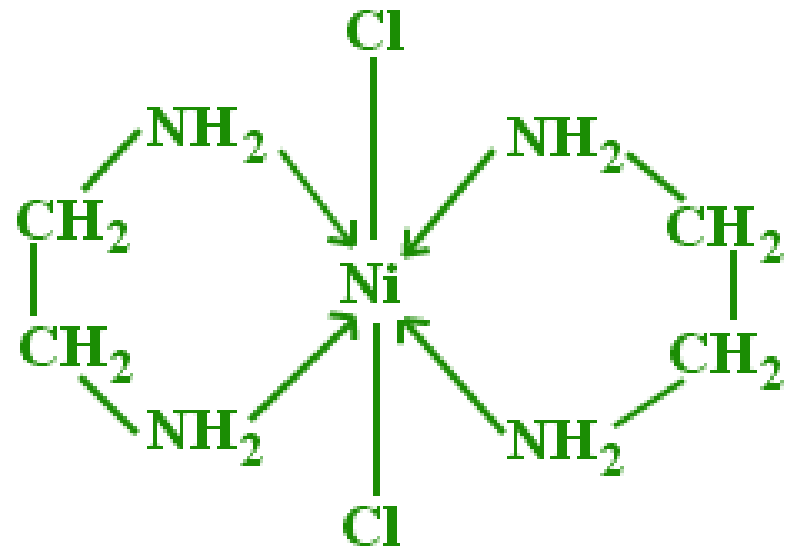


Ví dụ về sự tạo phức của NTTT với ligand chelat



Phức chất của ion kim loại với ligand EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid)

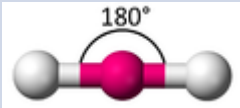
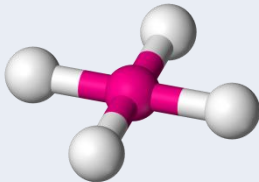
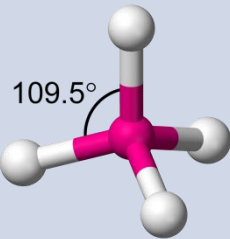
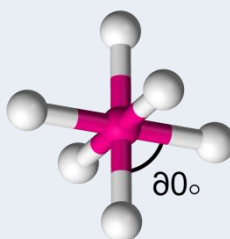
- Số lượng ligand: 1
- Số phối trí: 6
- Ligand 6 nha



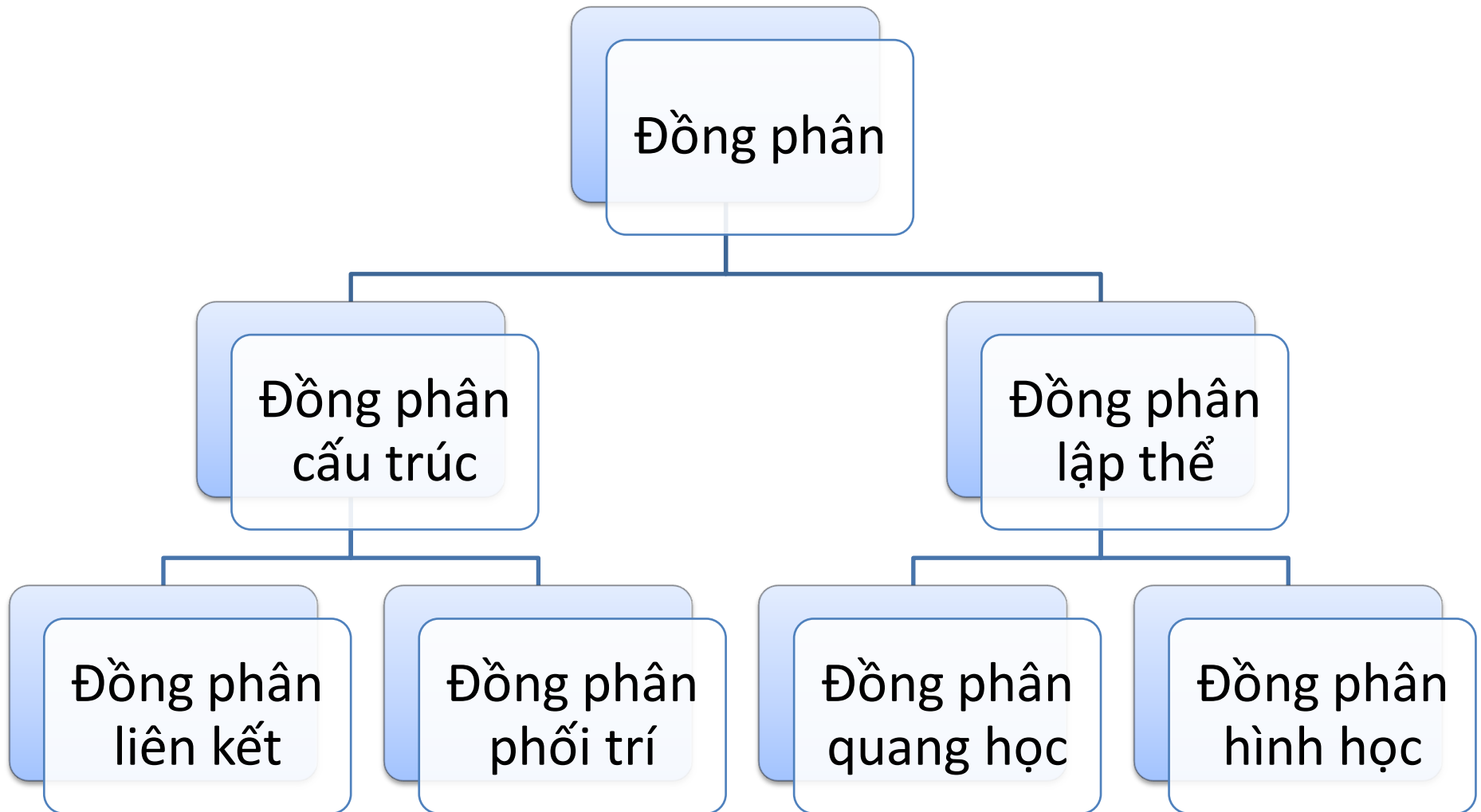
Phức chất $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$

- Số lượng ligand: 4
- Số phối trí: 6
- Ligand en (ethylenediamin): 2 đầu nối (ligand 2 nha)

Số phối trí và dạng hình học của phức chất

Số phối trí	Dạng hình học	Ví dụ
2	Thẳng hàng 	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$
4	Vuông phẳng 	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
4	Tứ diện 	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
6	Bát diện 	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

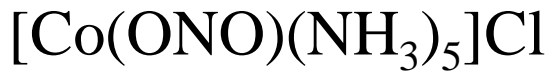
Đồng phân



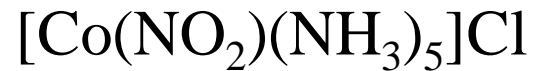
Đồng phân cấu trúc

– Đồng phân liên kết: thay đổi đầu nối của ligand lưỡng thủ

- Ví dụ:



và

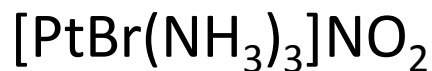


Nitritopentaammincobalt(II) clorur

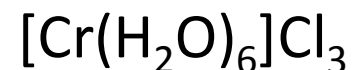
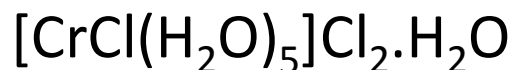
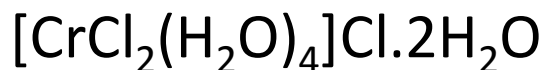
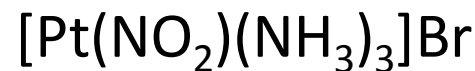
Nitropentaammincobalt(II) clorur

– Đồng phân phối trí: thay đổi vị trí ligand

- Cầu nội – cầu ngoại



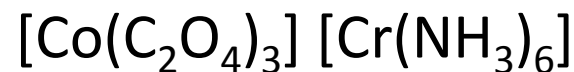
và



- Giữa các cầu nội với nhau

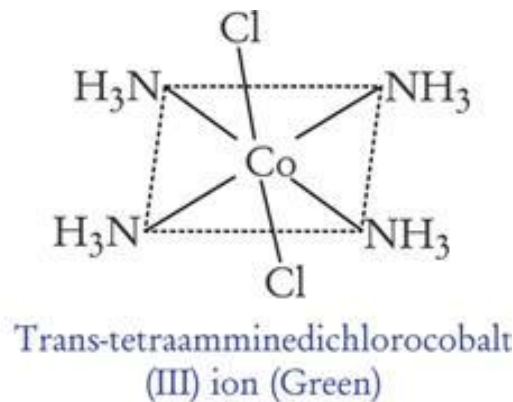
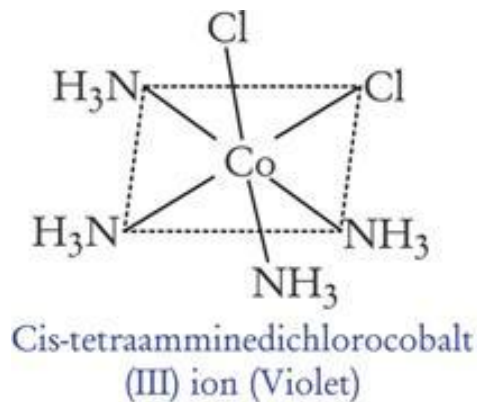


và



Đồng phân lập thể

- Đồng phân hình học: vị trí của các ligand giống nhau so với NTĐT
 - Phức chất bát diện và vuông phẳng
 - Có ít nhất hai loại ligand
 - Các ligand giống nhau cùng phía với NTĐT: **cis** –
 - Các ligand giống nhau ở khác phía so với NTĐT: **trans** -



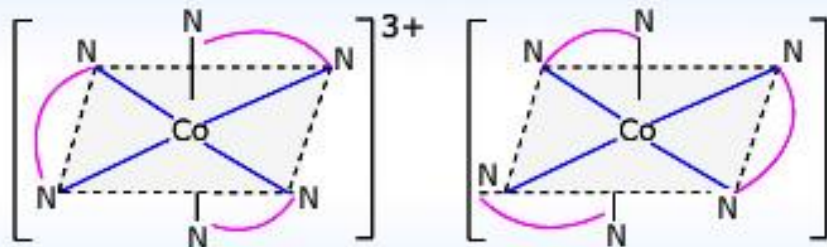
Cisplatin



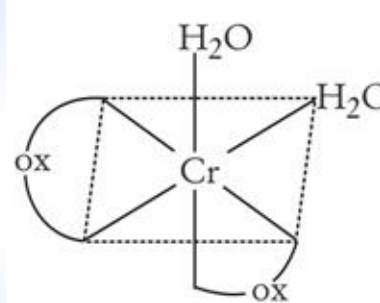
Transplatin

Đồng phân lập thể

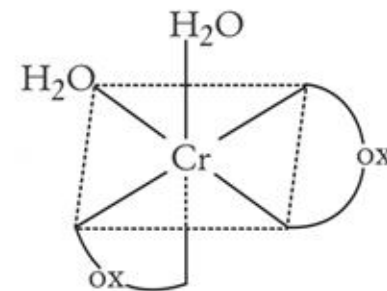
- Đồng phân quang học
 - Ảnh qua gương không trùng với chính nó
 - Phức chất bát diện và tứ diện
 - Phức chất có tính bất đối xứng



Optical isomers



Mirror

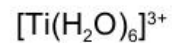


Một vài tính chất của phức chất

- Màu sắc
 - Phức chất của kim loại d thường có màu
 - Do sự dịch chuyển electron d từ orbital d năng lượng thấp lên orbital d năng lượng cao
 - Sự dịch chuyển electron d này hấp thu năng lượng ánh sáng trong vùng khả kiến (vùng VIS)
 - Phức chất có màu phụ với màu hấp thu

Màu nhìn thấy Màu bị hấp thu Bước sóng ánh sáng hấp thu

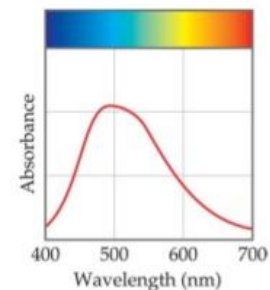
Green		700 nm
Blue-green		600 nm
Violet		550 nm
Red-violet		530 nm
Red		500 nm
Orange		450 nm
Yellow		400 nm



Absorbs in green yellow.
Looks purple.



(a)



(b)

Copyright © 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

Một vài tính chất của phức chất

- Từ tính

- Nghịch từ:

- Khuynh hướng bị đẩy khi đặt vào từ trường
 - Không có electron độc thân

- Thuận từ:

- Khuynh hướng hút khi đặt vào từ trường
 - Có electron độc thân
 - Moment từ do sự đóng góp của electron độc thân:

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)} \text{ (BM – magneton bohr)}$$

Lý thuyết giải thích liên kết hình thành trong phức chất

- Thuyết liên kết hóa trị (Thuyết VB – valence bond theory)
- Thuyết trường phối tử (Ligand field theory)
- Thuyết orbital phân tử (Thuyết MO – molecular orbital theory)

Thuyết VB

- NTĐT có orbital hóa trị: $(n-1)d$, ns , np , nd
(n : số thứ tự chu kì)
- NTĐT sử dụng một số orbital hóa trị trống để lai hóa \rightarrow các orbital lai hóa có hình dạng và năng lượng giống nhau
- NTĐT sử dụng các orbital lai hóa xen phủ với orbital chứa đôi electron hóa trị của ligand \rightarrow liên kết cộng hóa trị cho nhận
- Lưu ý: trước khi lai hóa, NTĐT **có thể** thực hiện việc dồn electron

- Vài trạng thái lai hóa thông dụng của NTTT trong phức chất***

Số orbital lai hóa	Các orbital dùng để lai hóa	Dạng lai hóa của NTTT	Dạng hình học (cấu hình phức chất)
2	1 orbital ns và 1 orbital np	sp	Thẳng hàng
4	1 orbital ns và 3 orbital np	sp ³	Tứ diện
4	1 orbital (n-1)d, 1 orbital ns và 2 orbital np	dsp ²	Vuông phẳng
6	1 orbital ns, 3 orbital np và 2 orbital nd	sp ³ d ²	Bát diện
6	2 orbital (n-1)d, 1 orbital ns và 3 orbital np	d ² sp ³	Bát diện

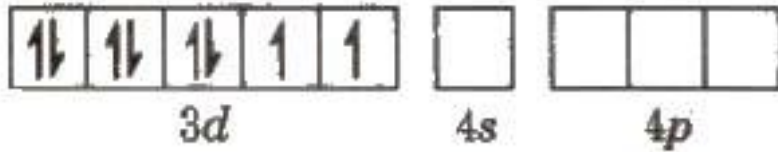
n: số thứ tự chu kì

Sử dụng orbital (n-1)d: phức d trong

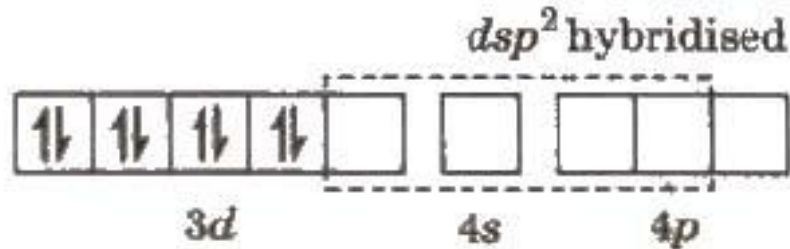
Sử dụng orbital nd: phức d ngoài

Ví dụ: Sự hình thành liên kết trong phức chất $[Ni(CN)_4]^{2-}$

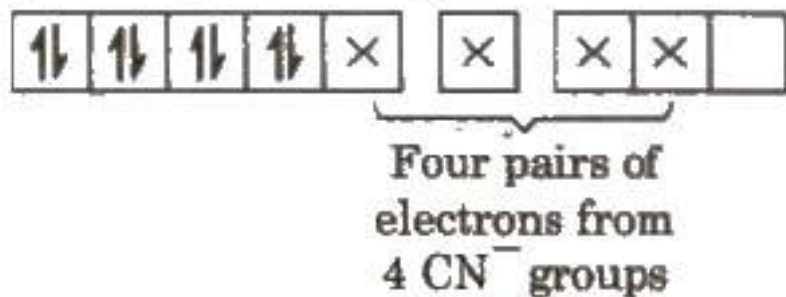
Orbitals of Ni^{2+} ion



dsp^2 hybridised orbitals of Ni^{2+}



$[Ni(CN)_4]^{2-}$

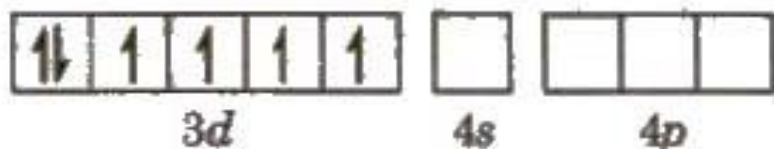


• Phức chất $[Ni(CN)_4]^{2-}$:

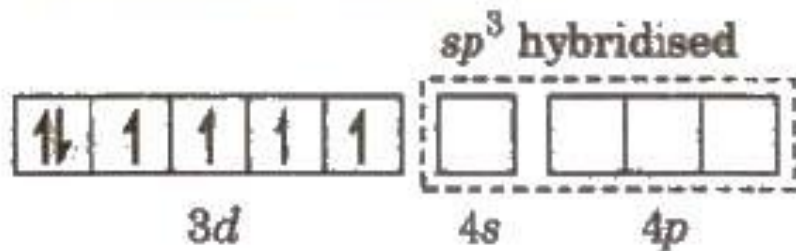
- NTTT lai hóa dsp^2
- Số phối trí của NTTT: 4
- Cấu hình phức chất: vuông phẳng
- Phức d trong
- Phức nghịch từ

Ví dụ: Sự hình thành liên kết trong phức chất $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^-$

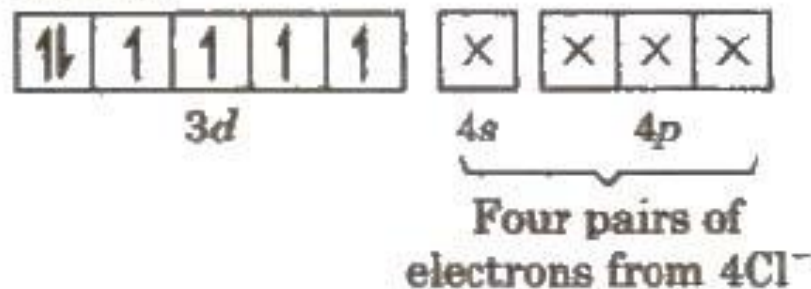
Orbitals of Co^{3+} ion



sp^3 hybridised orbitals of Co^{3+}



$[\text{CoCl}_4]^-$



- Phức chất $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^-$:

- NTTT lai hóa sp^3

- Số phối trí của NTTT: 4

- Cấu hình phức chất: tứ diện

- Phức thuận từ

Bài tập

1. Vẽ công thức cấu tạo của các đồng phân hình học và đồng phân liên kết của phức vuông phẳng: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$
2. Vẽ các công thức cấu tạo có thể có của các đồng phân và xác định loại đồng phân của mỗi phức chất sau:
 - a. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$
 - b. $[\text{CdCl}_3(\text{SCN})]^{2-}$
3. Các phức chất sau đây là nghịch từ: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^+$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Hãy xác định số oxi hóa và cấu hình điện tử của ion trung tâm, trạng thái lai hóa và cấu hình không gian của phức chất.

Bài tập

4. Phức $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ thuận từ với 2 điện tử độc thân còn phức $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ lại nghịch từ. Hãy tìm cấu trúc thích hợp cho hai phức chất trên.

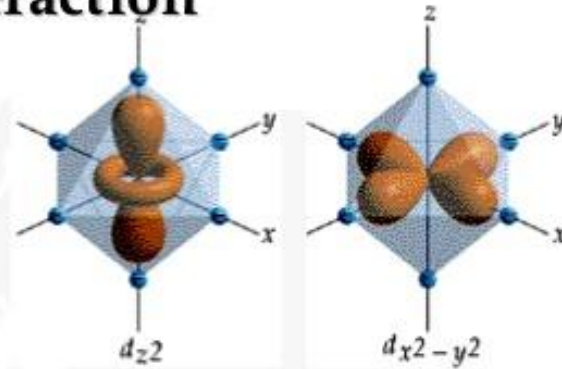
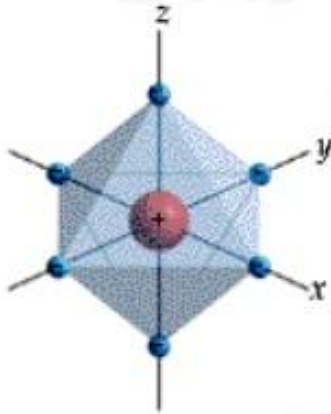
Thuyết trường phối tử

- Dựa trên mô hình tương tác tĩnh điện giữa ligand (điện tích điểm âm hay các lưỡng cực) và NTTT
- Hướng tương tác của ligand với các orbital d của NTTT
 - thay đổi mức năng lượng các orbital d của NTTT
 - Ligand hướng trực tiếp vào orbital d → gia tăng lực đẩy → tăng mức năng lượng của orbital d
 - Ligand không hướng trực tiếp vào orbital d → giảm lực đẩy → giảm mức năng lượng của orbital d

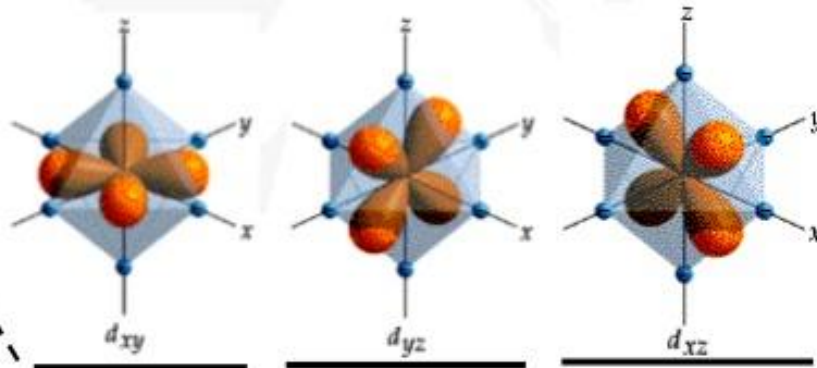
Sự tương tác của các orbital d của NTTT với ligand trong trường bát diện

d-Orbitals and Ligand Interaction (Octahedral Field)

Ligands approach metal

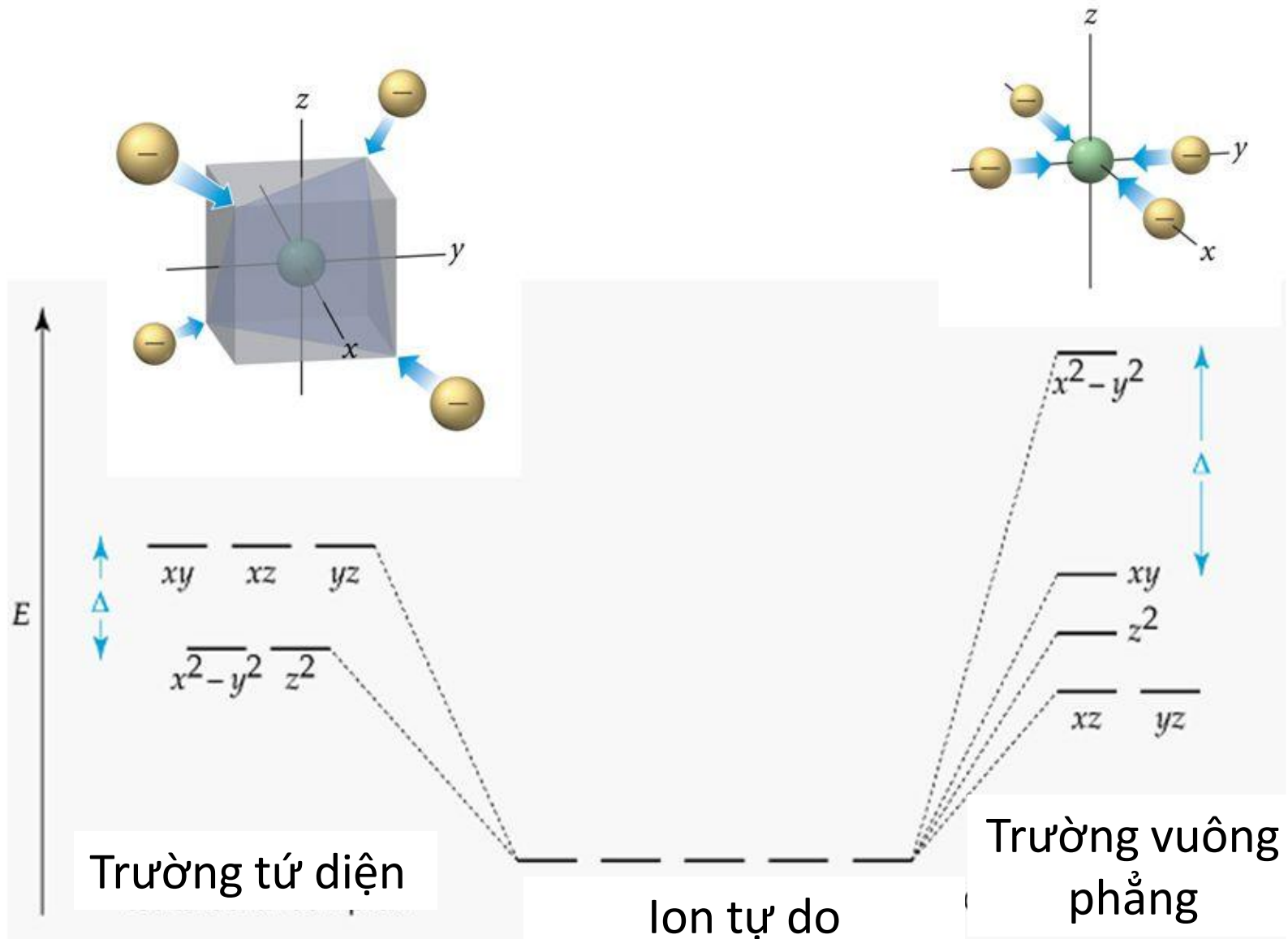


d-orbitals pointing directly at axis are affected most by electrostatic interaction



d-orbitals not pointing directly at axis are least affected (stabilized) by electrostatic interaction

Sự tương tác của các orbital d của NTTT với ligand trong trường tứ diện và vuông phẳng



- **Năng lượng tách trường phối tử Δ :** chênh lệch năng lượng giữa orbital d năng lượng thấp và orbital d năng lượng cao

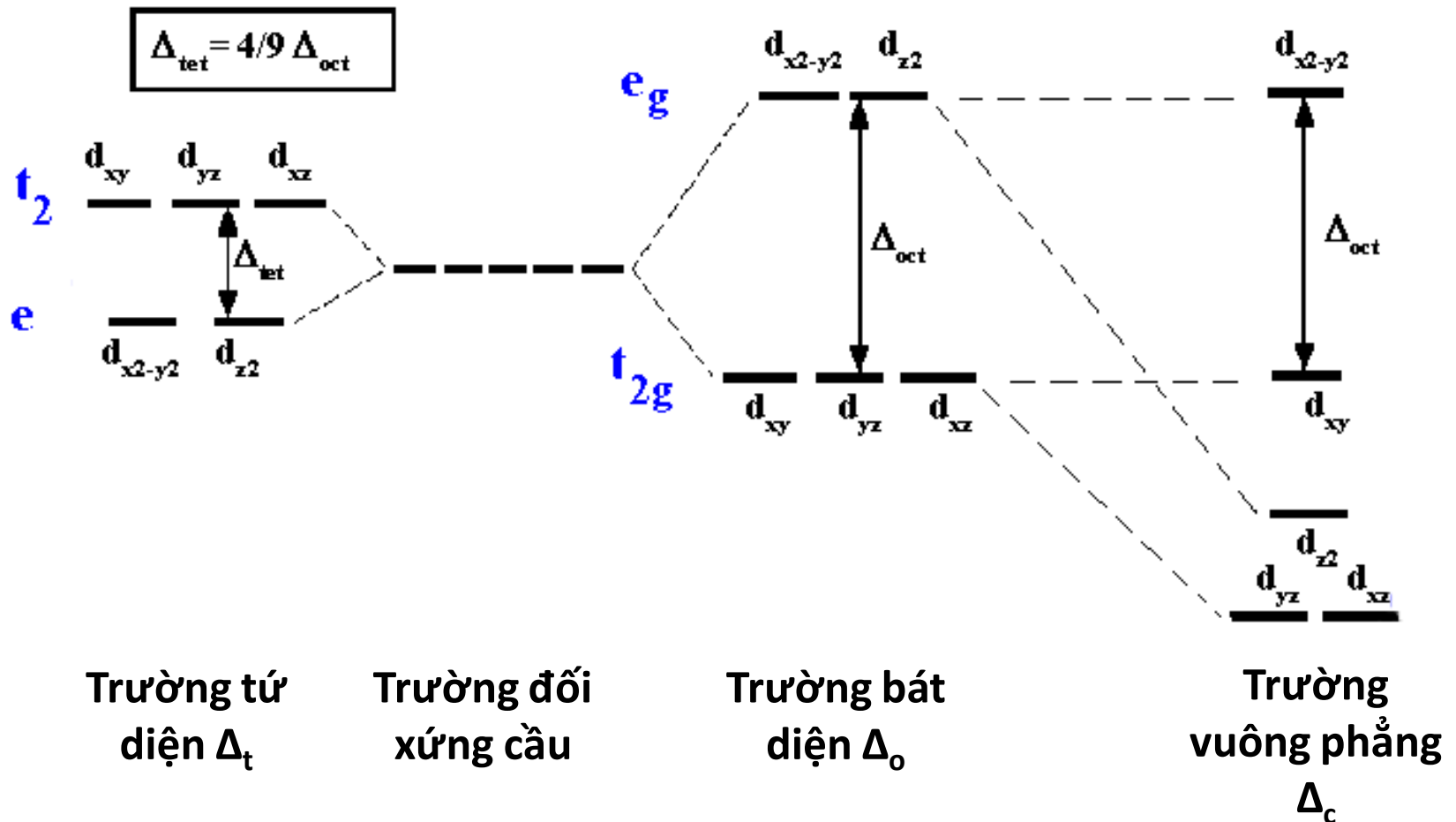
$$\Delta = \frac{hc}{\lambda}$$

λ : bước sóng hấp thụ

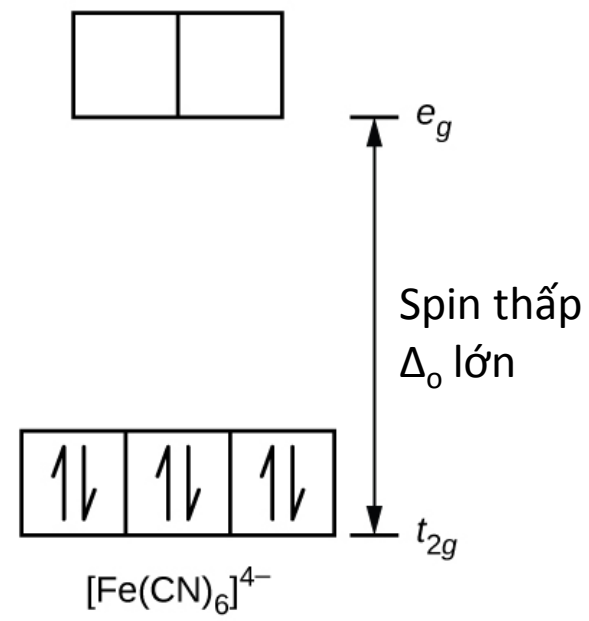
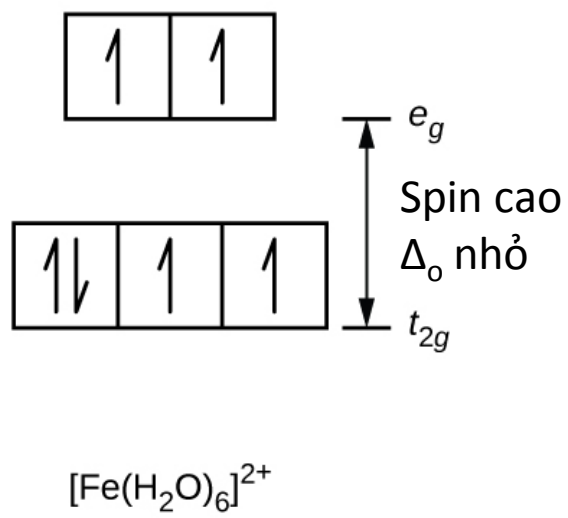
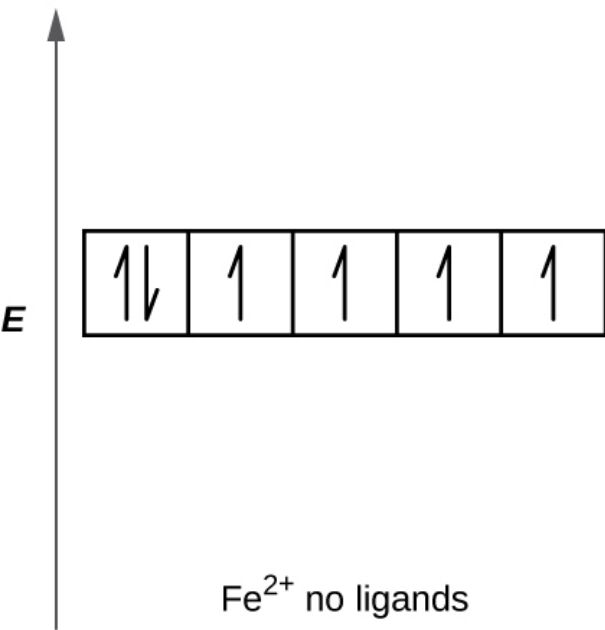
h : hằng số Planck

c : vận tốc ánh sáng trong chân không

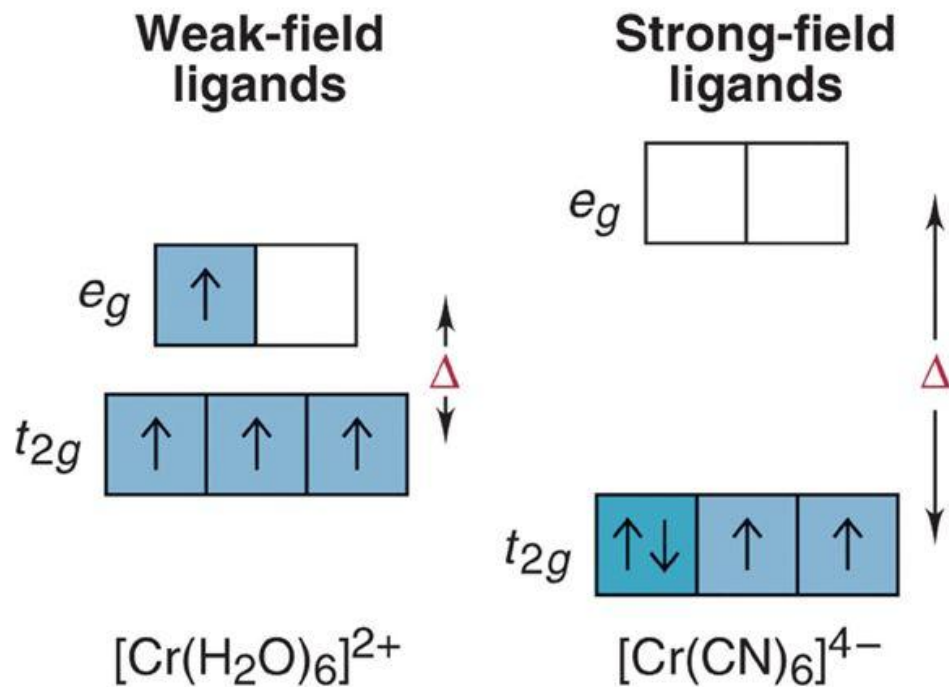
Năng lượng tách trường phối tử trong các cấu hình phức thông dụng



- Điền electron d:
 - Từ orbital d năng lượng thấp \rightarrow orbital d năng lượng cao
 - Mỗi orbital có tối đa 2 electron
 - Sự ghép cặp electron tiêu tốn năng lượng: **P (năng lượng cặp đôi)**
 - **$P > \Delta$** : electron ưu tiên điền ở orbital d năng lượng cao trước
 - \rightarrow phức spin cao – phức trường yếu
 - **$P < \Delta$** : electron ưu tiên ghép cặp ở orbital d năng lượng thấp trước
 - \rightarrow phức spin thấp – phức trường mạnh



The effect of ligand on splitting energy.



Các yếu tố ảnh hưởng đến năng lượng tách trường phối tử Δ

- Cấu hình phức chất: $\Delta_t < \Delta_o < \Delta_c$
- NTTTT
 - Điện tích (+) lớn \rightarrow tương tác tĩnh điện với ligand lớn \rightarrow ligand tương tác mạnh với orbital d \rightarrow sự tách mức lớn (Δ lớn)
 - Bán kính lớn \rightarrow ligand có khuynh hướng càng gần NTTTT \rightarrow ligand tương tác mạnh với orbital d \rightarrow sự tách mức lớn (Δ lớn)
- Bản chất của ligand
 - Trường mạnh
 Δ lớn
 - $\text{CN}^- \gg \text{NO}_2^- \gg \text{en} \gg \text{py} \sim \text{NH}_3 \gg \text{SCN}^- \gg \text{H}_2\text{O} \gg \text{OH}^- \gg \text{F}^- \gg \text{Cl}^- \gg \text{Br}^- \gg \text{I}^-$
 - Trường yếu
 Δ nhỏ

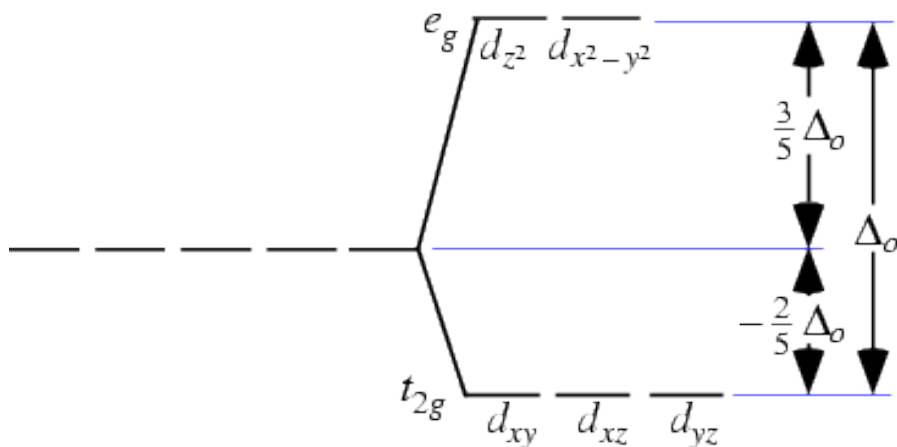
Sử dụng thuyết trường phối tử

- Giải thích từ tính
- Giải thích màu sắc
 - Phức chất có màu: do sự dịch chuyển electron d cần hấp thu năng lượng trong vùng khả kiến → phức chất có màu phụ với màu hấp thu
 - Để phức chất có màu:
 - NTTT có electron trên orbital d
 - Orbital d chưa bão hòa
 - Δ thuộc vùng VIS

Sử dụng thuyết trường phối tử

- Dự đoán độ bền động học (tốc độ thay thế phối tử):
 - Năng lượng làm bền trường phối tử LFSE (ligand field stabilization energy)

Sự tách mức trong trường bát diện

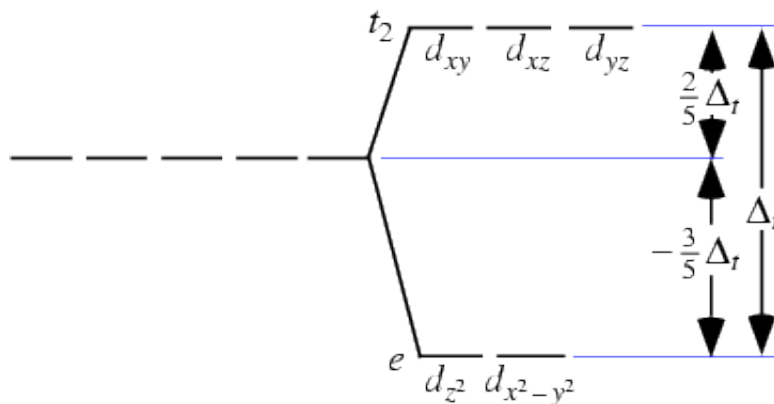


$$\text{LFSE} = \left(-\frac{2}{5}x + \frac{3}{5}y \right) \Delta_o$$

x: số electron ở t_{2g}

y: số electron ở e_g

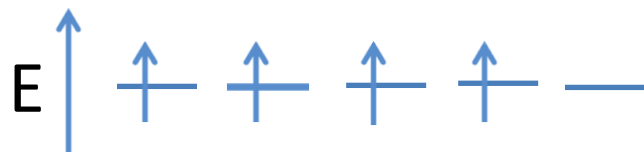
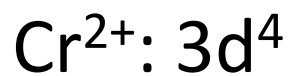
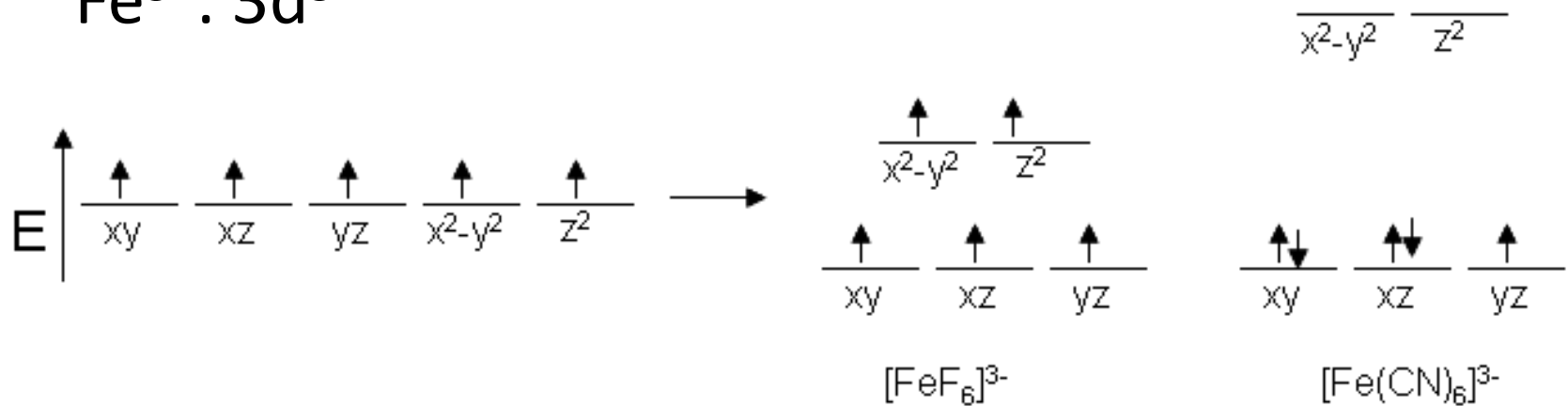
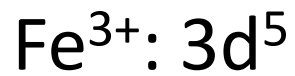
Sự tách mức trong trường tứ diện



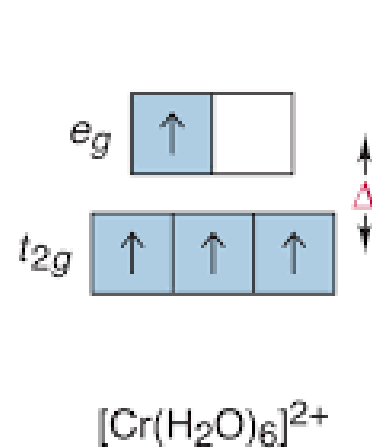
$$\text{LFSE} = \left(-\frac{3}{5}x + \frac{2}{5}y \right) \Delta_t$$

x: số electron ở e_g

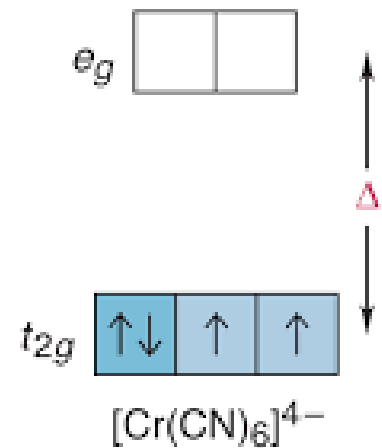
y: số electron ở t_{2g}



Ligand trường yếu

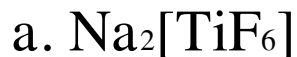


Ligand trường mạnh



Bài tập

1. Hãy dự đoán dung dịch các chất sau, dung dịch nào có màu, dung dịch nào không màu. Giải thích.



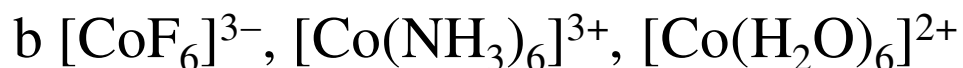
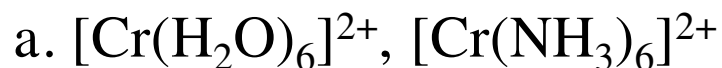
2. Cho dung dịch CoCl_2 1M đã acid hóa nhẹ vào trong một becher, dung dịch này có màu hồng. Cho vào becher này một lượng dư NaCl , khuấy đến khi tan, dung dịch chuyển sang màu xanh.

a. Xác định dạng phức tồn tại ưu thế của Co(II) trước và sau khi hòa tan thêm NaCl .

b. Giải thích tại sao các phức chất này có màu.

c. Giải thích tại sao màu sắc của các phức này khác nhau.

3. Từ giá trị của thông số tách trường tinh thể (Δ) và năng lượng ghép đôi điện tử (P) trong một vân đạo, hãy tính năng lượng 1m bền trường phối tử của các phức chất sau đây và cho biết phức tạo thành sẽ là phức spin cao hay phức spin thấp? Thuận từ hay nghịch từ?



4. Cho hai phức chất sau: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ và $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

a Vẽ giản đồ sự tách mức năng lượng của vân đạo d của nguyên tử trung tâm trong các phức chất này.

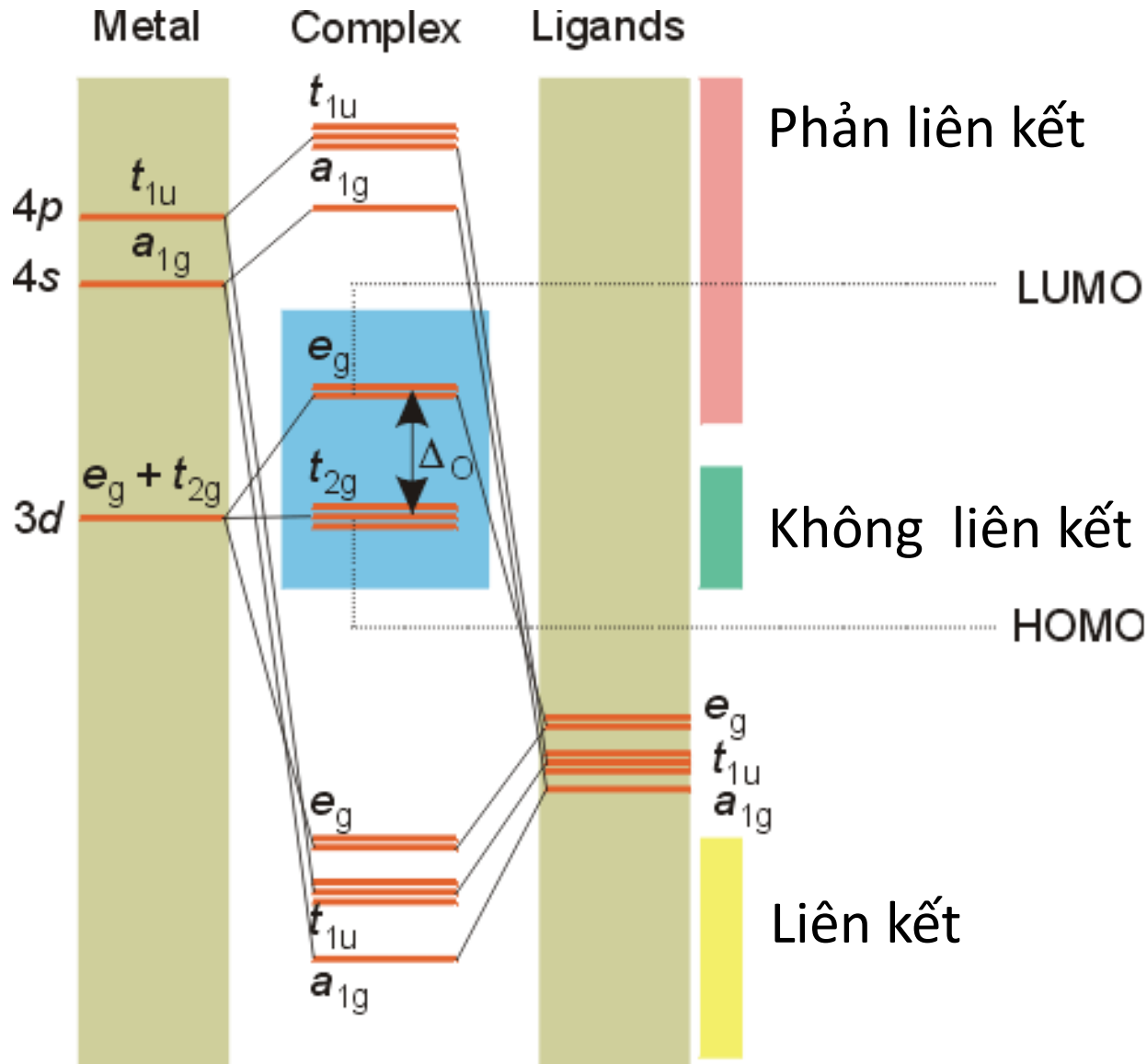
b. Xác định xem các phức này thuận từ hay nghịch từ, spin thấp hay spin cao?

c. Xác định xem phản ứng thế phối tử CN^- bằng H_2O ở phức nào xảy ra nhanh hơn.

Thuyết MO

- Electron không định xứ ở các orbital nguyên tử (AO) mà định xứ ở các orbital phân tử (MO)
- Sự tổ hợp của n orbital nguyên tử tạo ra n orbital phân tử
- Các AO có năng lượng tương đương và đối xứng phù hợp để có thể xen phủ rõ rệt tạo ra các MO
 - MO liên kết: có năng lượng thấp hơn các AO ban đầu
 - MO phản liên kết: có năng lượng cao hơn các AO ban đầu
 - MO không liên kết:
 - Đối xứng không phù hợp cho xen phủ
 - Có năng lượng giống như các AO ban đầu

Giải đồ MO cho phức chất bát diện của kim loại dãy 3d

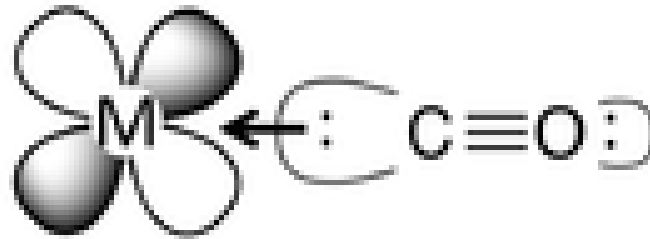


Sự tạo thành liên kết pi trong phức chất

- Orbital d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} của NTTT có khả năng xen phủ với các orbital có đối xứng phù hợp (orbital p, orbital d, orbital π^*) của ligand \rightarrow MO dạng pi (π) và π^* .
- Liên kết π cho:
 - Đôi electron từ ligand cho vào orbital của NTTT
 - Ligand còn đôi electron hóa trị
- Liên kết π cho ngược:
 - Đôi electron từ NTTT cho vào orbital của ligand
 - NTTT còn đôi electron hóa trị
 - Ligand còn orbital hóa trị trống

Sự hình thành liên kết σ và π cho ngược của NTTT với ligand CO

σ -bonding:



π -bonding:

