

TRẦN THỊ BÌNH

CƠ SỞ Hóa học phức chất

EBOOKBKMT.COM

HỖ TRỢ TÀI LIỆU HỌC TẬP



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TRẦN THỊ BÌNH

**CƠ SỞ
HOÁ HỌC PHỨC CHẤT**



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

Lời nói đầu

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

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

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

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

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

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

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

Tác giả

TS. Trần Thị Bình

Chương I

MỞ ĐẦU

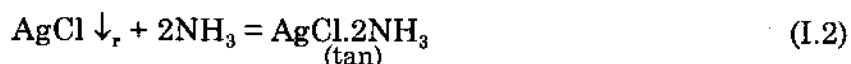
I.1. KHÁI NIỆM VỀ PHỨC CHẤT

I.1.1. ĐỊNH NGHĨA

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



nhưng có những phản ứng như:



thì lại không giải thích được.

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

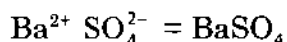
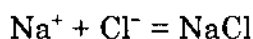
1. Hợp chất đơn giản (hay hợp chất bậc nhất): là hợp chất được tạo thành từ các nguyên tử của các nguyên tố hoá học riêng biệt khi chúng tương tác với nhau. Thí dụ: CuCl_2 , NaCl ; các oxit (Na_2O , CuO)...

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

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

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

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



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

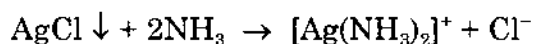
Cho đến nay cũng chưa có một định nghĩa tổng quát, chặt chẽ về phức chất. Người ta chấp nhận định nghĩa sau đây của Grinbe phần nào thể hiện rõ ranh giới tồn tại của nó.

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

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

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

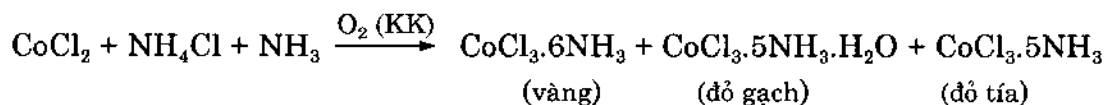
Số lượng phức chất rất nhiều, đa dạng; ứng dụng của phức chất cũng rất rộng rãi trong các ngành kinh tế, khoa học, đời sống... (xem chương V). Vì vậy nghiên cứu phức chất có tầm quan trọng và ý nghĩa rất lớn đối với hoá học hiện đại. Nhiều phản ứng trong hoá học vô cơ – như phản ứng I.2 – phải dựa trên cơ sở lý thuyết về liên kết trong phức chất mới có thể giải thích được. AgCl là hợp chất đơn giản, rất ít tan trong nước (tích số tan $T_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$), lại dễ tan trong dung dịch amoniac do tạo ra một phức tan:



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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2. SỰ PHÂN LOẠI CÁC PHỨC CHẤT

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

1.2.1. PHÂN LOẠI DỰA VÀO PHỐI TỬ TẠO PHỨC

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

1. Phức hidrat (hay phức aqua) phối tử là các phân tử H_2O như $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$, $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$.

2. Phức hidroxơ: phối tử là nhóm OH^- như $[Al(OH)_6]^{3-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$...

3. Phức aminat: phối tử là amin $[Co(en)_3]^{3+}$, $[Co(pn)_3]^{3+}$, ... (en: – etylendiamin $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$; pn–propylendiamin $H_3C-CH_2-NH_2-CH_2-NH_2$).

4. Phức aminacat: phối tử là amoniac NH_3 như $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$...

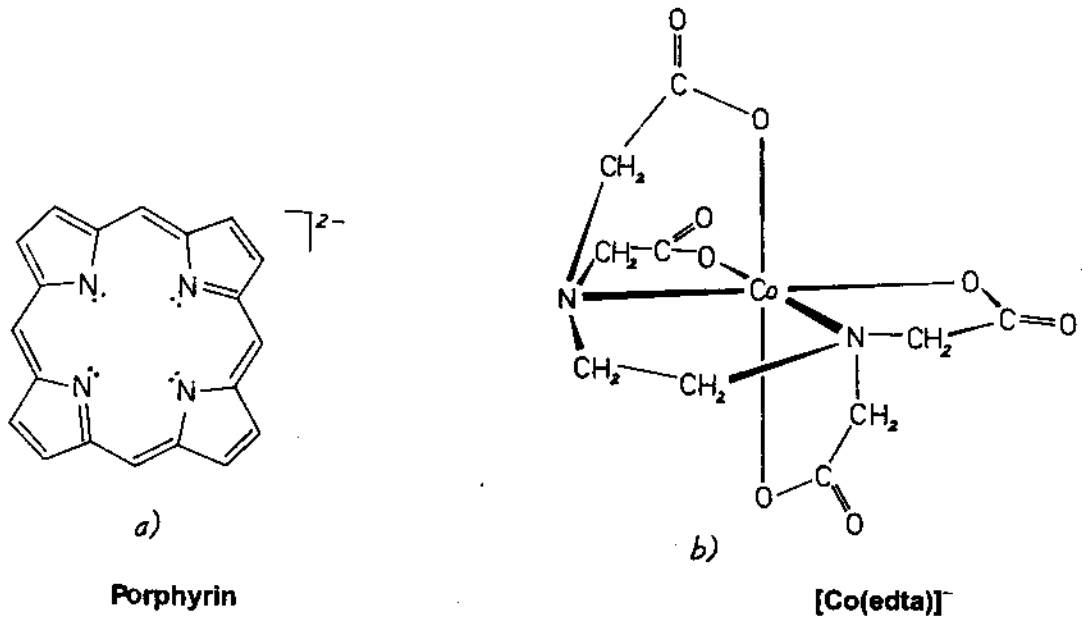
5. Phức axido: phối tử là gốc axit: $[CoF_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$...

6. Phức cacbonyl: phối tử là cacbon oxit CO như $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$...

7. Phức vòng: là phức trong đó phối tử liên kết với kim loại tạo thành vòng. Có những phối tử khi tạo phức mới tạo vòng như en, oxalat $C_2O_4^{2-}$ (Ox), edta. Cũng có những phối tử chứa một số nguyên tử cho, tạo thành vòng rất lớn ngay cả trước khi tạo phức như porphyrin (hình 1.1a).

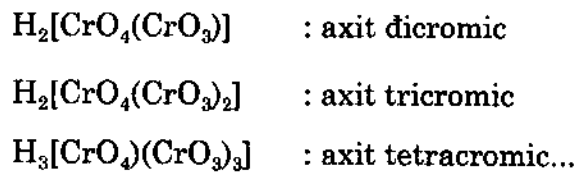
8. Hợp chất nội phức: là phức vòng không điện ly, hoặc điện ly rất ít (xem chương V).

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



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

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



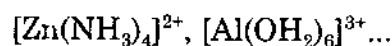
11. Các phức chất cơ kim: phối tử là các gốc hydrocarbon, như $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^-$, $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]^{3-}$...

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

1.2.2. PHÂN LOẠI THEO ĐIỆN TÍCH CỦA ION PHỨC

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

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

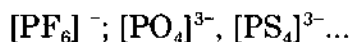


Ngoài ra, còn có các phức chất oni – khi nguyên tử trung tâm là các nguyên tố âm điện mạnh (N, O, F, Cl...), còn các phối tử là ion H^+ , như NH_4^+ , OH_3^+ (oxoni), FH_2^+ (floroni)...

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



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



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



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

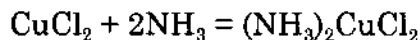
1.3. CÁC THUYẾT CỔ ĐIỂN VỀ CẤU TẠO CỦA PHỨC CHẤT

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

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

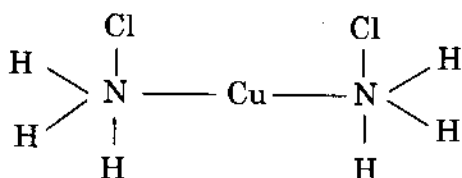
1.3.1. THUYẾT AMONI CỦA GRAHAM

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



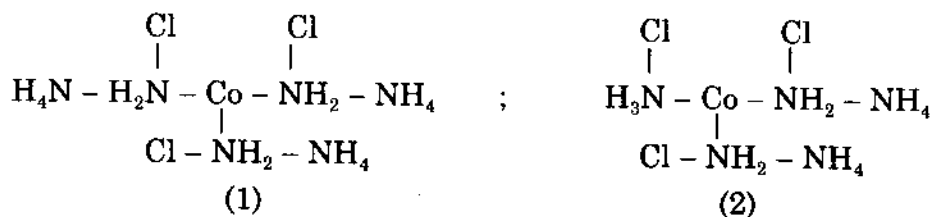
cũng tương tự như phản ứng: $HCl + NH_3 = NH_4Cl$.

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

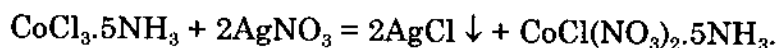


Công thức trên chỉ đúng khi hoá trị của kim loại bằng số nhóm NH₃ có trong hợp chất. Nếu vậy với các trường hợp khác thì không thể biểu diễn công thức cấu tạo theo kiểu muối amoni bị thế. Chẳng hạn, với hợp chất CoCl₃.6NH₃, nếu Co thay cho nguyên tử H trong phân tử NH₄Cl thì không thể biểu diễn được công thức cấu tạo của nó.

Về sau, trên cơ sở thuyết này, Hofmann và Reise đã cho rằng các nguyên tử H của nhóm amoni có thể không những bị các kim loại, mà còn bị các nhóm amoni khác thay thế. Nếu vậy, các hợp chất CoCl₃.6NH₃, CoCl₃.5NH₃... có thể biểu diễn như sau:



Các công thức trên cho thấy 3 ion clo hoàn toàn mang tính chất của ion clo tự do như trong muối NH₄Cl. Nhưng bằng thực nghiệm, thử với dung dịch AgNO₃, người ta thấy dung dịch chứa hợp chất (2) chỉ có hai ion clo kết tủa:



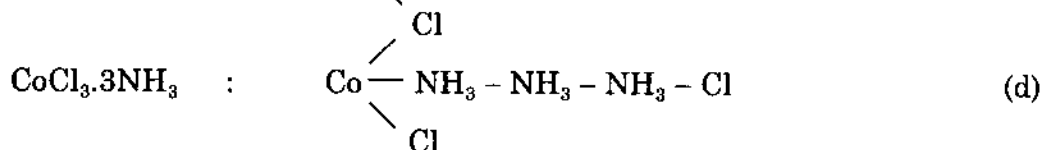
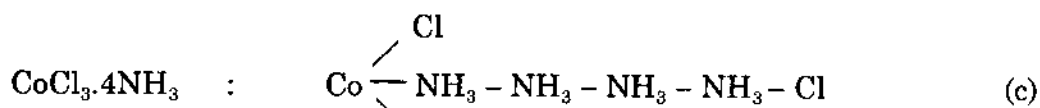
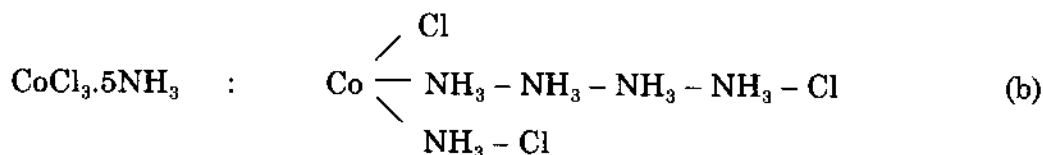
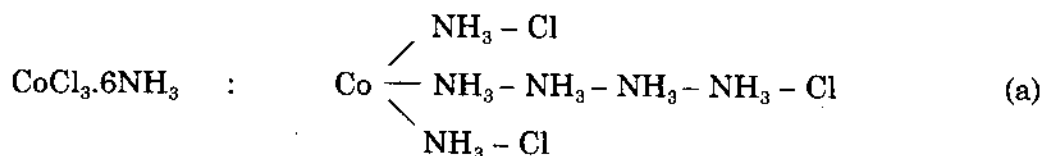
Với các trường hợp khác cũng có những vướng mắc tương tự. Điều đó chứng tỏ không thể dùng thuyết amoni để giải thích cấu tạo của các amôniacat.

1.3.2. THUYẾT MẠCH CỦA BLOMSTRAND - JÖRGENSEN

Thuyết này gồm ba giả thiết sau:

1. Nhiều nguyên tố khi tạo thành phức chất có khả năng biểu thị hoá trị cao hơn khi tạo thành những hợp chất thông thường.
2. Các phân tử NH₃, H₂O và các gốc axit như các halogenua ở trong thành phần của phức chất có thể liên kết với nhau thành mạch.
3. Các chức năng khác nhau của các gốc axit được quyết định bởi tính chất liên kết của chúng với kim loại:

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

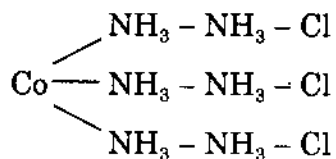


Các công thức (a), (b), (c) phản ánh đúng các dữ kiện thực nghiệm thu được. Khi dùng AgNO_3 để kết tủa ion clo dưới dạng AgCl người ta thấy:

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

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

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



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

I.4. THUYẾT PHỐI TRÍ CỦA WERNER

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

I.4.1. NỘI DUNG

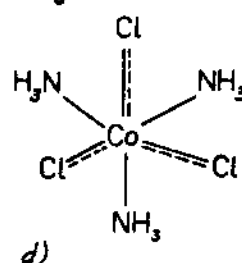
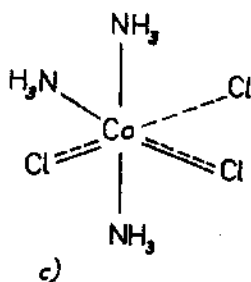
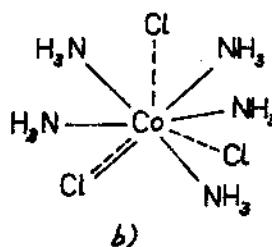
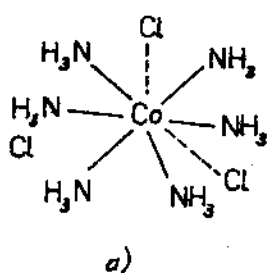
Nội dung của thuyết này gồm 3 luận điểm cơ bản:

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

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

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

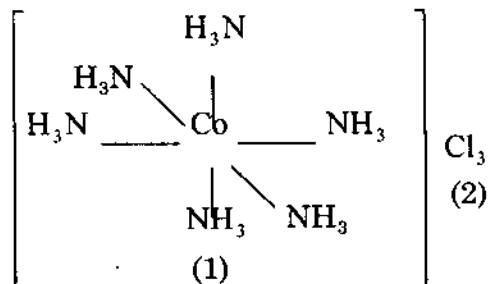
Dựa vào thuyết Werner, bốn hợp chất (a), (b), (c), (d) vừa trình bày ở trên, cấu tạo của chúng có thể biểu diễn theo sơ đồ sau:



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

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

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



trong đó:

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

NH_3 : phối tử hay ligan

(1) : cầu phối trí nội

(2) : cầu ngoại.

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

1.4.2. MỘT SỐ THUẬT NGỮ THƯỜNG DÙNG TRONG PHỨC CHẤT

1. Số phối trí (spt)

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

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

Thí dụ:

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

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

Ngoài các số phối trí 2, 4, 6 còn có thể có cả số phối trí 5, 7, 8, 10 chẳng hạn, $\text{M}_4[\text{Mo}(\text{CN})_6]$, $\text{M}_4[\text{W}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_6\text{R}_2]$, với R là NH_3 hoặc H_2O .

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

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

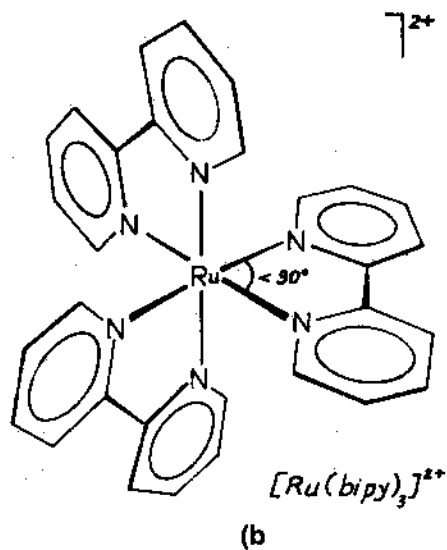
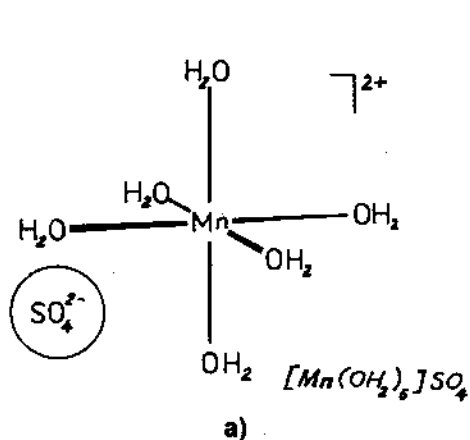
- Phối tử đơn càng là phối tử chỉ chiếm một vị trí phối trí của ion M^{n+} như NH_3 , các ion halogenua, CN^- , SCN^- , $\text{H}_2\text{O}, \dots$

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

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

3. Dung lượng phối trí

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




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

Bảng 1.1. Một số phối tử tiêu biểu

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

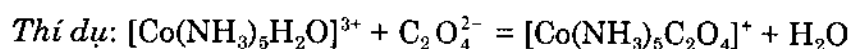
Bảng 1.1 tiếp theo

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

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

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

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



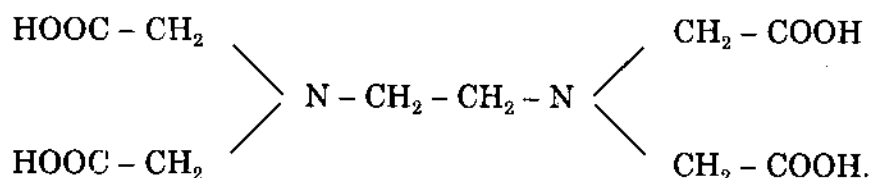
ở đây, ion oxalat $C_2O_4^{2-}$ có dung lượng phối trí bằng 1, trái lại, trong phản ứng: $[Co(NH_3)_4CO_3]^{+} + C_2O_4^{2-} = [Co(NH_3)_4C_2O_4]^{+} + CO_3^{2-}$, ion $C_2O_4^{2-}$ có dung lượng phối trí bằng 2.

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

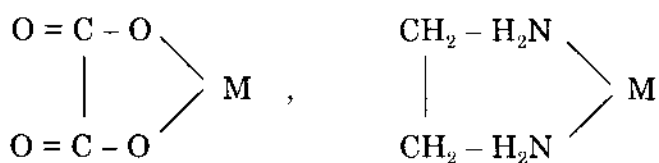
a) Các phân tử trung hoà: như etylendiamin, propylendiamin, bipyridin, ... (chỉ liên kết bằng hoá trị phụ).

b) Các gốc axit như SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, ... liên kết bằng hoá trị chính.

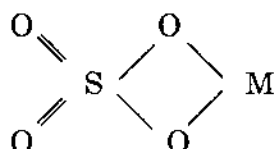
c) Các nhóm liên kết đồng thời cả hoá trị chính và hoá trị phụ, như H_2N-CH_2-COOH , edta (xem hình 1.1b).



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

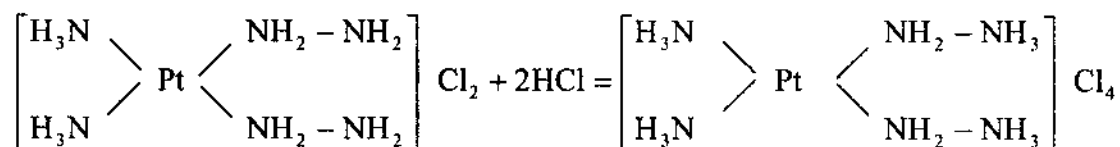


Ion oxalat $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, etylendiamin tạo được phức vòng 5 cạnh bền, nên chúng có khuynh hướng tạo phức mạnh hơn so với ion SO_4^{2-} , CO_3^{2-} chỉ tạo ra vòng 4 cạnh:



hoặc hidrazin chỉ tạo được vòng 3, không bền, dễ bị đứt ra, $\text{H}_2 - \text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{M}$

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



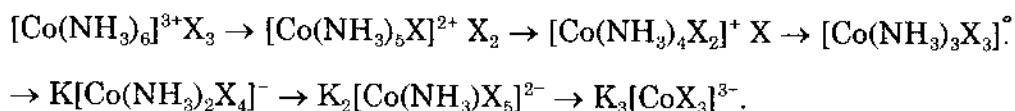
Do đó, N_2H_4 chỉ chiếm một vị trí phối trí.

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

1.4.3. ĐIỆN TÍCH CỦA ION PHỨC

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

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



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

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

Nhận xét về thuyết phối trí của Werner

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

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

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

1.4.4. CÁCH GỌI TÊN PHỨC CHẤT

1. Trước Werner

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

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

$\text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Muối Zeise ($\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$).

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

Cách gọi này hiện nay đôi khi vẫn còn dùng.

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

2. Cách gọi theo Werner

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

– Tên phối tử:

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

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

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

– Cuối cùng là tên ion cầu ngoại.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

a. *Gọi cation trước rồi đến anion*

Thí dụ: NaCl : natriclorua

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

b. *Tên các phối tử*

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