

## Chương III

# HIỆN TƯỢNG ĐỒNG PHÂN CỦA PHỨC CHẤT

---

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

### III.1. ĐỊNH NGHĨA

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

### III.2. CÁC LOẠI ĐỒNG PHÂN CỦA PHỨC CHẤT

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

#### III.2.1. ĐỒNG PHÂN LẬP THỂ

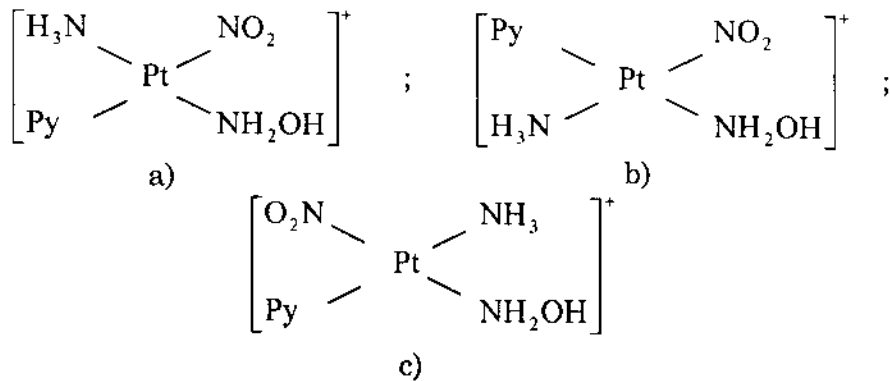
Đồng phân lập thể là loại đồng phân trong đó có sự tương đồng nhau về liên kết hoá học, nhưng cách sắp xếp của các nguyên tử (hay nhóm nguyên tử) trong không gian thì khác nhau. Loại đồng phân lập thể gồm có đồng phân hình học và đồng phân quang học.

##### III.2.1.1. Đồng phân hình học

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

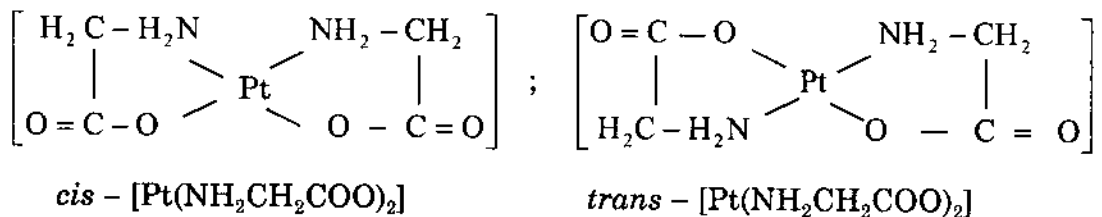
Đối với phức vuông phẳng thì đồng phân *cis*, *trans* của  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  (hình 3.1) được nghiên cứu nhiều nhất, do dạng *cis* có hoạt tính sinh học cao, được dùng làm dược liệu điều chế thuốc chống ung thư. Nhiều phức chất *cis*, *trans* -  $[\text{PtL}_2\text{X}_2]$ ;  $[\text{PtLBX}_2]$   $[\text{PtL}_2\text{XY}]$ , trong đó L, B là các phối tử trung hoà như  $\text{NH}_3$ , py,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ; X, Y là các ion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$  đã được biết.

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

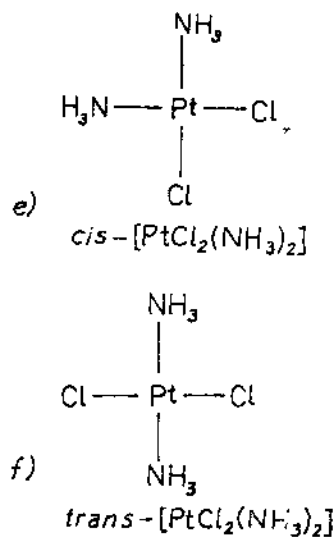
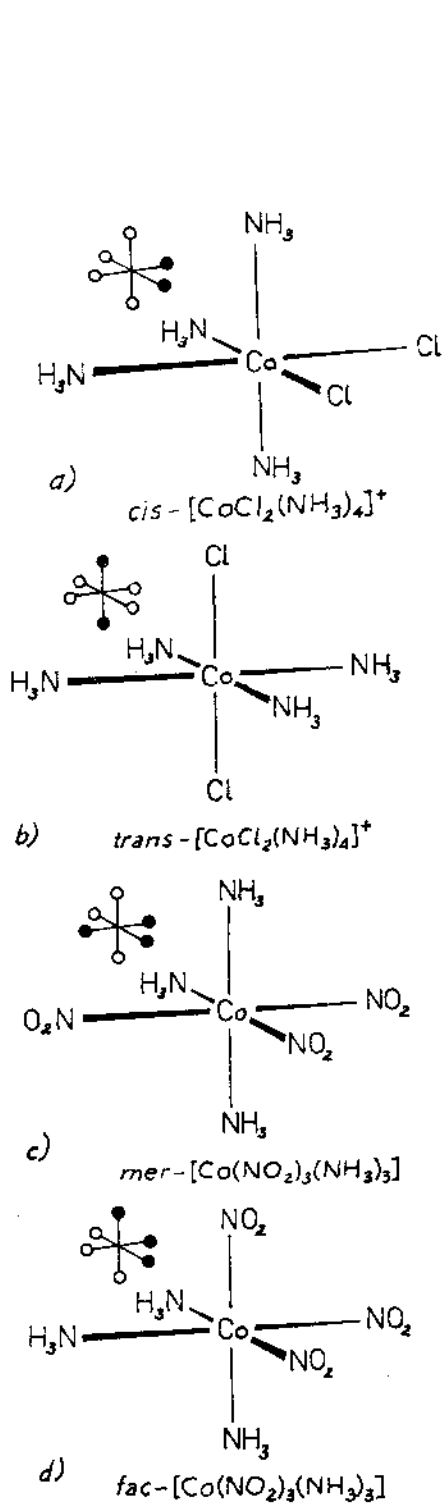


Hiện tượng đồng phân hình học cũng thường gặp ở các phức vuông phẳng chứa các phối tử hai càng bất đối xứng kiểu  $[\text{M}(\text{AB})_2]$ .

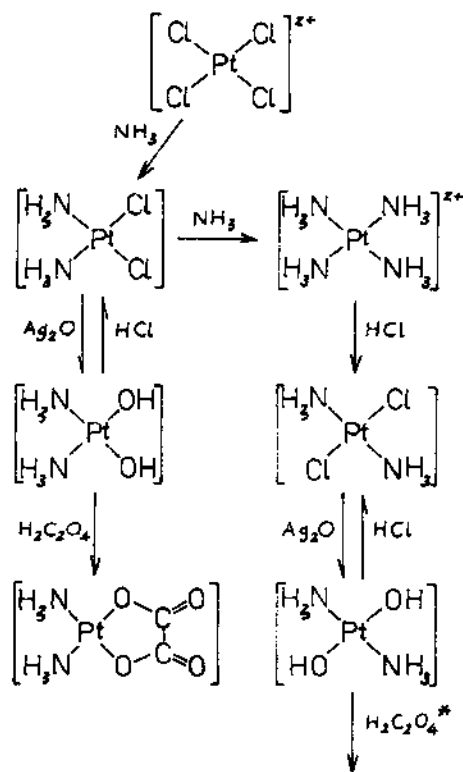
*Thí dụ:* Ion glyxinato  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  tạo với ion  $\text{Pt}^{2+}$  các đồng phân *cis*, *trans* -  $[\text{Pt}(\text{gly})_2]$ :



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



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



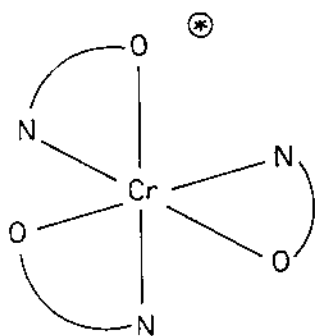
Hình 3.2. Sơ đồ cách tổng hợp các đồng phân  $cis$ ,  $trans$ - $[PtCl(NH_3)_2]$  và cách nhận biết chúng bằng phương pháp hoá học:

(\*) Trong trường hợp này khi oxalat phản ứng, một ion  $C_2O_4^{2-}$  thay thế cho một ion  $OH^-$ .

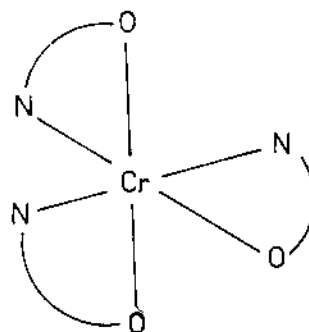
Hàng trăm đồng phân dạng  $[ML_4X_2]$ ,  $[M(L-L)_2X_2]$ ,  $[ML_4XY]$ ,  $[M(L-L)_2XY]$  (với M là Co (III), Cr (III), Rh (III), Ir (III), Pt (IV), Ru (II), Os (II)...) đã được điều chế và xác định các đặc điểm của chúng. Ngoài ra, một vài đồng phân dạng  $[ML_3X_3]$  cũng đã được biết như  $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$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

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

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



*cis* -  $[Cr(gly)_3]$



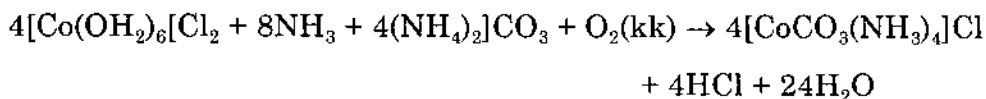
*trans* -  $[Cr(gly)_3]$

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

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

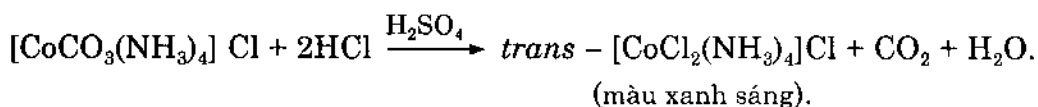
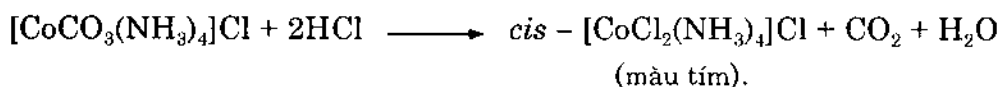
Để tổng hợp các đồng phân *cis*, *trans*, thường người ta định hướng phản ứng xem đi từ chất ban đầu nào để tạo được đồng phân theo ý muốn và thứ tự tiến hành phản ứng. Có thể thấy điều này trên sơ đồ phản ứng tổng hợp và cách nhận biết các đồng phân *cis*, *trans* -  $[PtCl_2(NH_3)_2]$  ở hình 3.2.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

hợp các đồng phân ở hình 3.1a, b, người ta oxi hoá bởi oxi của không khí một dung dịch muối Co (II) chứa NH<sub>3</sub> với sự có mặt của (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> thu được phức chất [CoCO<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl theo phương trình phản ứng:



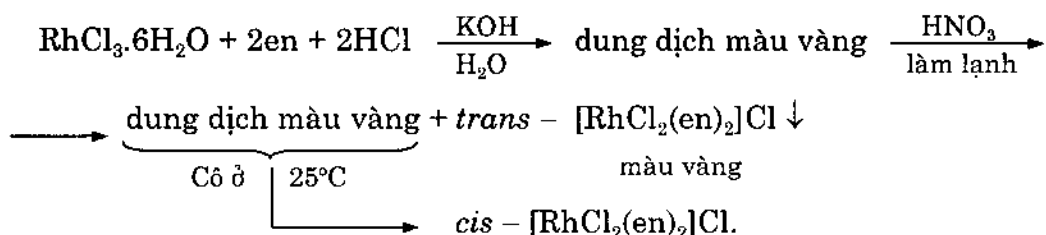
Trong [CO<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl, ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> chiếm hai vị trí phối trí.

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



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

*Thí dụ:* quá trình tổng hợp và tách các đồng phân cis, trans - [RhCl<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]Cl có thể tóm tắt theo sơ đồ phản ứng:



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

Việc nhận biết các đồng phân cis, trans được thực hiện bằng phương pháp hoá học. Người ta dùng phối tử hai càng, thường là ion C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> (xem sơ đồ trên hình 3.2). Tuy nhiên, để đảm bảo chắc chắn hơn, phải dùng phương pháp nhiễu xạ tia X.

### III.2.1.2. Đồng phân quang học

Hiện tượng đồng phân quang học đã được L. Pasteur phát hiện từ 1848. Qua thí nghiệm, Pasteur nhận thấy rằng natriamonitactrat (NaNH<sub>4</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) có thể tồn tại dưới hai dạng tinh thể khác nhau. Ông đã tách chúng ra bằng

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

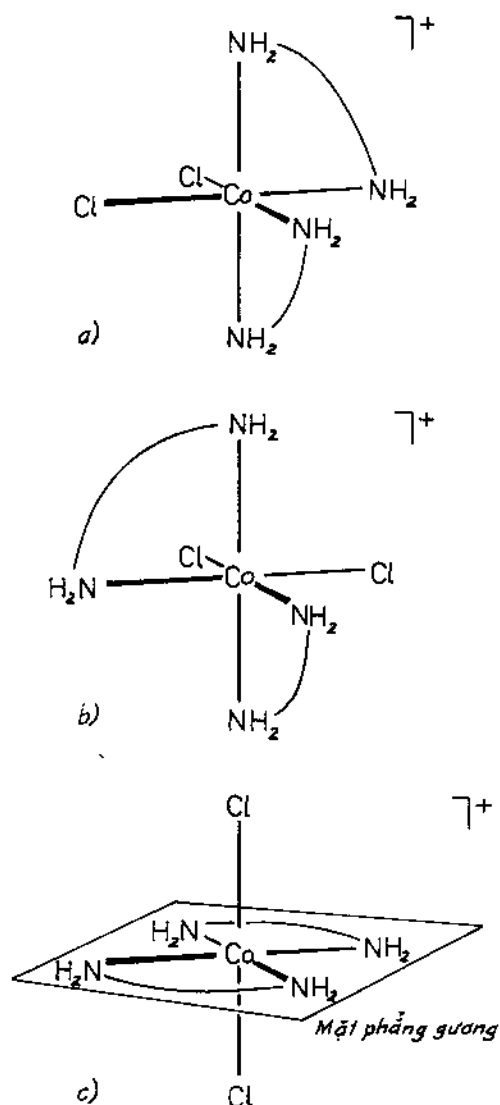
Những phức chất kiểu "vòng còng", thường tạo ra đồng phân quang học. Phức vòng còng là phức không chồng khít lên ảnh gương của chính nó.

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

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

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

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



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

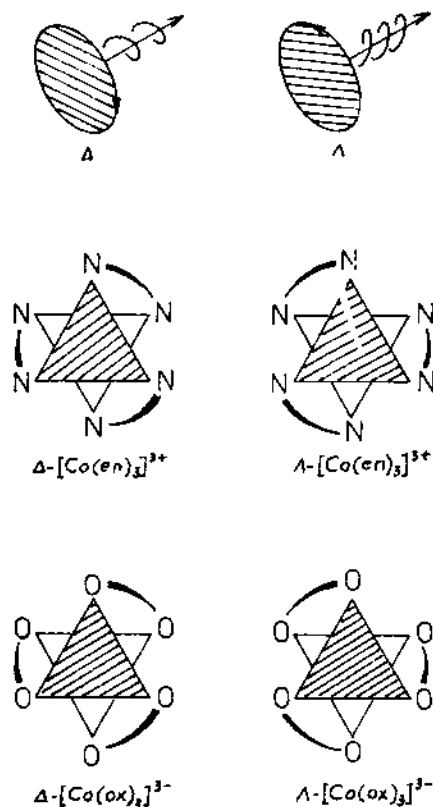
học hoàn toàn giống nhau, chỉ khác nhau ở hướng quay của mặt phẳng ánh sáng phân cực. Tuy vậy, người ta thấy rằng đôi khi tác dụng sinh lý của các enantiomer rất khác nhau. Chẳng hạn *l*-nicotin trong thuốc lá tự nhiên lại rất độc so với *d*-nicotin tổng hợp. Điều này liên quan đến sự phân bố không đối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

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

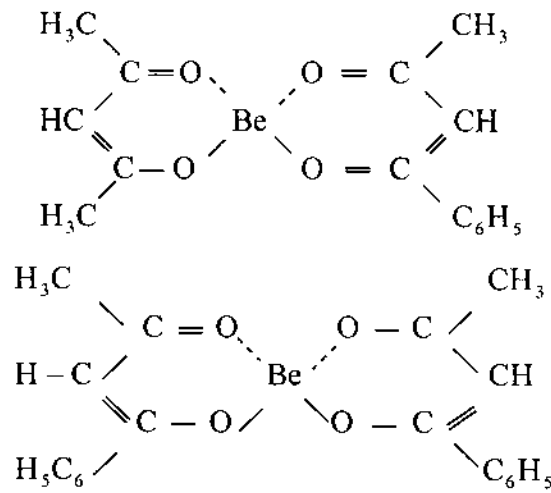
Sở dĩ phân tử (hay ion) gây ra hoạt tính quang học là do sự bất đối xứng của chúng. Do đó, để có hoạt động quang học thì chúng phải không có mặt phẳng đối xứng, tức là không thể tách chúng ra thành hai nửa giống hệt nhau. Bởi vậy, muốn xem cấu trúc đã cho có hoạt động quang học hay không thì phải xem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

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

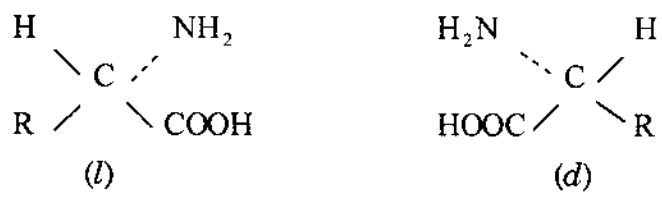
*Thí dụ:* Cặp enantiomer của  $\beta$ -benzoyl axetonato Be (II):



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



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

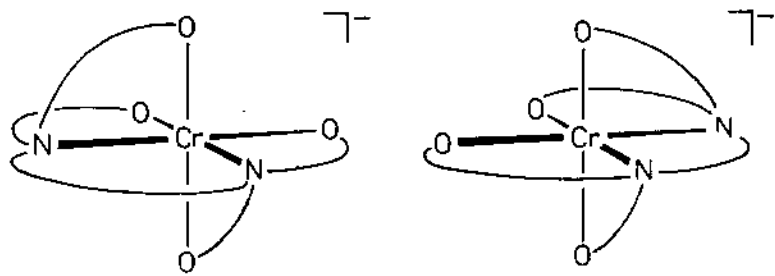


Tuy vậy, để có hoạt tính quang học, điều quan trọng không phải ở chỗ 4 nhóm nguyên tử bao quanh nguyên tử trung tâm khác nhau mà là phân tử và ảnh gương của nó phải khác nhau. Người ta thấy rằng các phức tứ diện với nguyên tử trung tâm là kim loại thường có phản ứng cao nên việc điều chế các đồng phân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

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

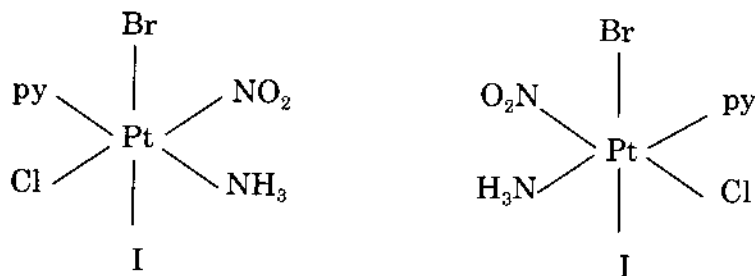
Nhiều đồng phân quang học dạng  $[M(L-L)_3]$  như các ion trioxalato Cr (III), tris-etylen diamin Co (III) (hình 3.4), hoặc dạng  $[M(L-L)_2X_2]$  như  $[CoCl_2(en)_2]^+$  (hình 3.3a, b) cũng thường gặp.

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





Phức bát diện được tạo bởi 6 phối tử khác nhau như trường hợp  $[Pt(py)(NH_3)(NO_2)ClBrI]$ , nếu nguyên tử trung tâm Pt (IV) phối trí với 6 phối tử một cách bất đối xứng thì mỗi trong 15 đồng phân hình học của nó sẽ tách raxemat thành các đồng phân quang học:

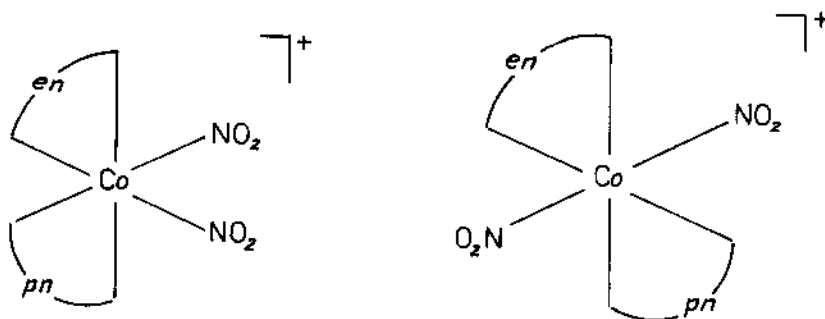


$l - [Pt(py)(NH_3)(NO_2)ClBrI]$ ;

$d - [Pt(py)(NH_3)(NO_2)ClBrI]$

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

Số đồng phân quang học sẽ tăng lên khi phối tử cũng có hoạt tính quang học. Thật vậy, ion  $[Co(NO_2)_2(en).(pn)]^+$  ( $pn = \text{propylendiamin}$ ) có hai đồng phân hình học.



$cis - [Co(NO_2)_2(en)(pn)]^+$

$trans - [Co(NO_2)_2(en)(pn)]^+$

Bình thường như đã biết, chỉ dạng  $cis$  của nó mới có đồng phân quang học và có thể tách raxemat thành một cặp enantiomer. Nhưng  $pn$  là phối tử có hoạt tính quang học ( $d, l - CH_3 - \underset{\substack{| \\ NH_2}}{CH} - CH_2 - NH_2$ ), nghĩa là cả phối tử và phức chất đều

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

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

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

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

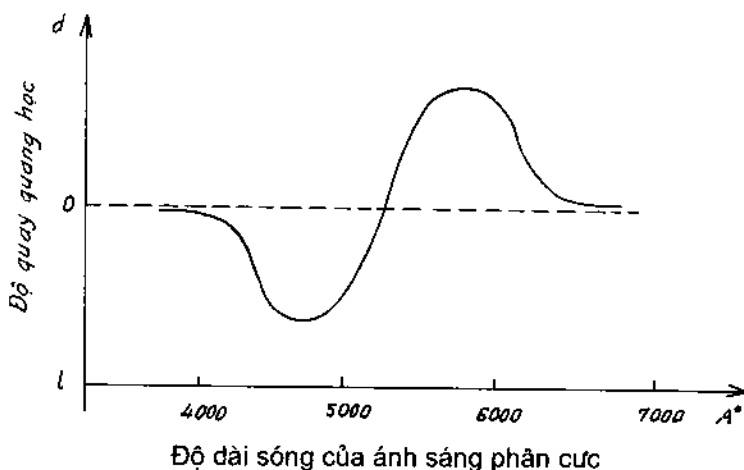
*Thí dụ*: Để tách  $\Delta$  –  $[Co(en)_3]^{3+}$  khỏi  $\Lambda$  –  $[Co(en)_3]^{3+}$  người ta cho hỗn hợp trên phản ứng với anion  $\Delta$  – bromcamphorsunfonat, tạo thành các muối ( $\Delta$  –  $[Co(en)_3]$ ) ( $\Delta$  – Brcamphorsunfonat)<sub>3</sub>, ( $\Lambda$  –  $[Co(en)_3]$ ) ( $\Delta$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

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

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

Ngoài ra, còn có thể dùng một dụng cụ đơn giản là phân cực kế.

Việc xác định cấu trúc của các đồng phân quang học được tiến hành bằng cách dùng đường cong tán sắc quay. Như chúng ta đã biết, đồng phân quang học làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực sang phải, hoặc sang trái tại các bước sóng khác nhau (hình 3.5). Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ quay quang học vào bước sóng được gọi là đường cong tán sắc quay. Nếu có ảnh gương của đồng phân, sẽ có đường cong ảnh gương. Vì vậy, muốn xác định cấu trúc của một đồng phân, người ta xác định cấu hình đúng của nó, chẳng hạn  $\Delta$ – $[Co(en)_3]^{3+}$  bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Sau đó dùng đường cong này như là một đường chuẩn để xác định cấu trúc đúng của các phức chất khác bằng sự so sánh các đường cong tán sắc quay của chúng.



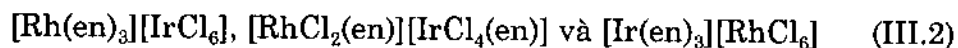
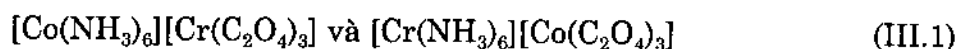
Hình 3.5. Dạng của đường cong tán sắc quay.

### III.2.2. ĐỒNG PHÂN CẤU TRÚC

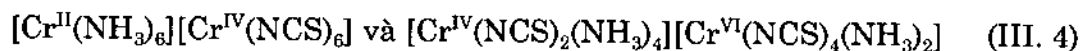
Đồng phân cấu trúc là loại đồng phân trong đó có sự khác nhau về cách sắp xếp các liên kết, dẫn đến tính chất của chúng khác nhau. Loại này gồm có đồng phân phối trí và đồng phân liên kết. (Thật ra, đồng phân cấu trúc chính là đồng phân liên kết).

#### III.2.2.1. Đồng phân phối trí

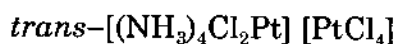
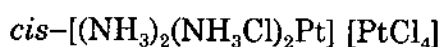
Những hợp chất trong đó có cả cation, anion phức và có hai cách tổ hợp khác nhau, đều có khả năng tạo ra các đồng phân phối trí. Thí dụ:



Cùng một ion trung tâm trong các đồng phân, nhưng có thể có các trạng thái oxi hoá khác nhau:

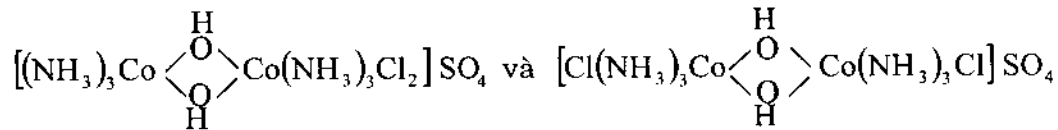


Bên cạnh đồng phân phối trí, loại hợp chất trên còn có thể tạo ra đồng phân hình học, hoặc đồng phân quang học. Chẳng hạn, hợp chất (III.3) còn có thể tồn tại ở dạng *cis* và *trans*:



Còn hợp chất (III.1) tạo ra các đồng phân quang học và có thể tách các ion  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  thành các enantiomer.

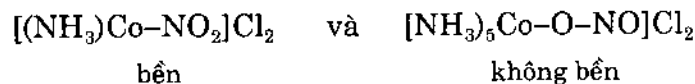
Loại đồng phân này đôi khi còn được gọi là đồng phân vị trí phối trí, do các phối tử trong cấu nội của phức cấu có thể ở các vị trí phối trí khác nhau. Thí dụ:



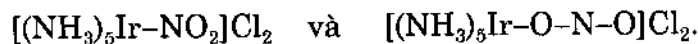
### III.2.2.2. Đồng phân liên kết

Loại đồng phân này được tạo ra khi phối tử đơn phối vị là một nhóm nguyên tử, trong đó có hai nguyên tử khác nhau nhưng đều có khả năng hình thành liên kết phối trí. Liên kết giữa nguyên tử trung tâm và phối tử trong đồng phân này được thực hiện qua một nguyên tử, còn trong đồng phân kia qua một nguyên tử khác của phối tử.

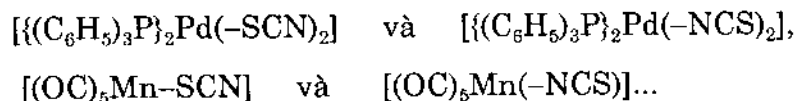
*Thí dụ:* Trong phức chất  $[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ , ion  $\text{NO}_2^-$  có thể liên kết với Co (III) qua nguyên tử N ( $\text{Co-NO}_2$ ) tạo ra phức nitro, hoặc qua nguyên tử oxi ( $\text{Co-O-NO}$ ) cho phức nitrito không bền:



Những đồng phân tương tự đã có thể điều chế được đối với các phức chất của Rh (III), Ir (III), Pt (IV). Chẳng hạn với Ir (III), ta có các đồng phân:



Hoặc ion thioxyanat ( $:\text{N}:::\text{C}:\ddot{\text{S}}:\bar{}$ ), có thể liên kết với  $\text{M}^{n+}$  qua nguyên tử N ( $\text{M-NCS}$ ), hoặc qua nguyên tử S ( $\text{M-SCN}$ ):

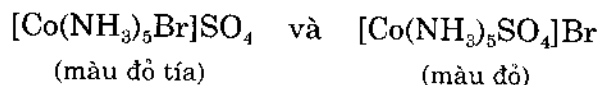


Cả hai dạng liên kết trên đều xảy ra, nhưng trong một phức chất cụ thể, chỉ tạo ra một trong hai dạng liên kết đó. Người ta thấy rằng trong phức chất của các nguyên tố kim loại chuyển tiếp thuộc dãy thứ nhất, liên kết được thực hiện qua nguyên tử N; dãy thứ hai và thứ ba, đặc biệt là các nguyên tố họ Pt, qua nguyên tử S.

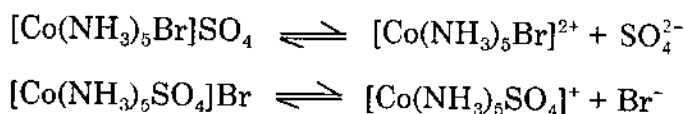
Qua các thí dụ trên chúng ta thấy: để có đồng phân liên kết, hai nguyên tử phối trí của phối tử phải có các cặp electron tự do.

### III.2.2.3. Đồng phân ion hoá

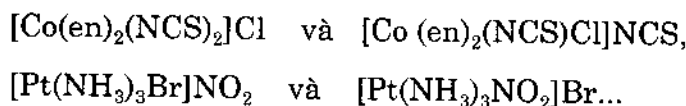
Ngoài hai dạng trên, còn có đồng phân ion hoá. Những đồng phân trong dung dịch phân ly ra những ion khác nhau được gọi là đồng phân ion hoá. Thí dụ:



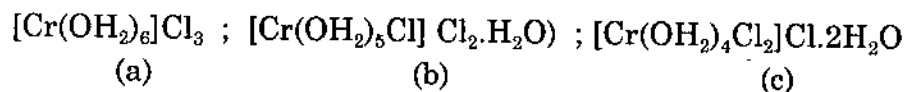
Trong dung dịch, các đồng phân trên phân li ra các ion phức khác nhau và ion  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ :



Một vài thí dụ khác về đồng phân ion hoá:

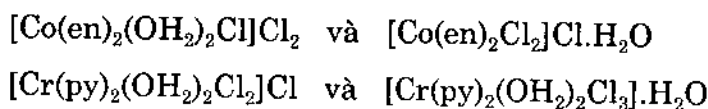


Thuộc loại này còn có những đồng phân được tạo ra bởi sự thay thế các phối tử ở cầu ngoại với các phân tử nước trong cầu nội, tạo thành các phức chất hidrat hoá nên còn gọi là đồng phân hidrat hoá. Thí dụ:



Trong dung dịch nước, (a) có màu tím; (b) và (c) – màu lục. Ngoài ra, do số phân tử  $\text{H}_2\text{O}$  phối trí khác nhau, tính chất lý, hoá học của chúng khác nhau.

Các phức chất với những phối tử hỗn hợp khác cũng có thể tạo ra đồng phân thuộc loại này. Thí dụ:



Tóm lại, thông qua các thí dụ điển hình về các loại đồng phân, một lần nữa chúng ta thấy đồng phân của phức chất kim loại là rất đa dạng và phong phú.

## BÀI TẬP CHƯƠNG III

1. Viết tất cả các đồng phân có thể có của:

1.  $[\text{RuCl}_2(\text{NH}_3)_4]$  – bát diện .
2.  $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  – vuông phẳng.
3.  $[\text{CoCl}_3(\text{OH}_2)]$  – tứ diện.
4.  $[\text{CoCl}_2.\text{en}(\text{NH}_3)_2]^+$  – bát diện.
5.  $[\text{PtCl}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$  – bát diện.

2. Phức chất  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  đã được nhận ra là đồng phân *trans*, nó phản ứng chậm với  $\text{Ag}_2\text{O}$  (rắn) cho  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ . Phức này không phản ứng với etylendiamin (en) để cho phức chất chứa một phối tử en. Hãy cho biết tên và cấu trúc của phức diaqua nói trên.

3. Một phức chất có công thức kinh nghiệm là  $\text{PtCl}_2.2\text{NH}_3$  là một chất rắn không tan. Khi nghiền với  $\text{AgNO}_3$  thu được dung dịch chứa  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$  và chất rắn là  $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_4]$ . Hãy cho biết tên và cấu trúc của hợp chất ban đầu.

4. Viết công thức ứng với tên của các phức chất sau đây:

1. *cis*-điclolorodiaquaplatin (II)
2. Diammintetrakis(izothioxianato) cromat (III)
3. Tris(etylendiamin) rodi (III).

5. Dùng sơ đồ phản ứng trên hình 3.2, hãy chỉ ra cách phân biệt các đồng phân *cis* và *trans*.

6. Hai đồng phân vuông phẳng của  $[\text{PtBrCl}(\text{PR}_3)_2]-\text{PR}_3$  là nhóm trialkylphosphin có phổ NMR của photpho khác nhau. Đồng phân A có một nhóm cộng hưởng  $^{31}\text{P}$  gồm những vạch đơn. Đồng phân B có hai vạch cộng hưởng riêng biệt, mỗi cộng hưởng giống cộng hưởng đơn của A. Đồng phân nào là *cis*, đồng phân nào là *trans*?

7. Khi phức vuông phẳng, phối trí 4  $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3]$ , ở đó  $\text{PPh}_3 = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , phản ứng với  $\text{Cl}_2$  cho sản phẩm phối trí 6 là  $[\text{IrCl}_3(\text{PPh}_3)_3]$ . Những đồng phân nào có thể có đối với sản phẩm trên?

8. Khi dùng anion của axit aminoglixinic  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$  (gly<sup>-</sup>), để hoà tan Cr (III) oxit thì cả nguyên tử N và O của gly<sup>-</sup> đều phối trí và hai đồng phân *mer* và *fac* không mang điện của  $[\text{Co}(\text{gly})_3]$  được tạo thành. Hãy phác họa sơ đồ của quá trình trên.

9. Hãy phân tích hai bước tổng hợp *cis* và *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(NO)(NH<sub>3</sub>)] từ chất đầu là [PtCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.
10. Vì sao không có khả năng tổng hợp và tách các đồng phân *cis*- và *trans*-[CuCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]? Khả năng đó có thể thực hiện được đối với các đồng phân *cis*- và *trans*- [IrCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> không?
11. Các phức photphin và arsin tương tự [PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] đã được Jensen điều chế ra năm 1934. Ông đã thông báo rằng mômen lưỡng cực của các đồng phân β bằng 0 (β là tên tượng trưng cho sản phẩm của quá trình tổng hợp, tương tự sản phẩm của các phức ammin). Hãy cho biết cấu trúc của các phức đó.
12. Cho các chất đầu là triphenylphosphin (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), NH<sub>3</sub> và [PtCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Hãy dự kiến các con đường có thể thực hiện được để tổng hợp *cis*- và *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>].
13. Khi oxi hoá bằng không khí một muối Co (II) cacbonat trong dung dịch nước NH<sub>4</sub>Cl, thu được một muối clorua màu hồng với tỉ lệ 4NH<sub>3</sub>: Co. Thêm axit HCl vào dung dịch muối này lập tức có một chất khí bay ra và dung dịch từ từ chuyển sang màu tím khi được đun nóng. Làm bay hơi hoàn toàn dung dịch màu tím trên, thu được sản phẩm CoCl<sub>3</sub>.4NH<sub>3</sub>. Khi hợp chất này được đun nóng trong axit HCl đặc, một muối màu xanh lá cây được tách ra ứng với thành phần phân tích là CoCl<sub>3</sub>.4NH<sub>3</sub>.HCl.
- Viết các phương trình phản ứng của tất cả những chuyển hoá xảy ra sau khi oxi hoá.

## Chương IV

# CÁC PHẢN ỨNG VÀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG CỦA PHỨC CHẤT KIM LOẠI

---

Trong các phản ứng của phức chất kim loại thì phản ứng thế và phản ứng oxy hoá khử là quan trọng, chúng thường được nghiên cứu trong dung dịch.

### IV.1. PHẢN ỨNG THẾ

Xét về mặt nhiệt động và động học của phản ứng tạo phức thì chúng đều quan trọng, giúp chúng ta hiểu được bản chất của quá trình hình thành phức chất trong dung dịch, đặc biệt là các trạng thái chuyển tiếp (sự tạo thành sản phẩm trung gian, phức chất hoạt động). Tuy vậy, ở đây chúng ta chỉ tập trung chủ yếu vào khía cạnh động học và cơ chế phản ứng của chúng – một trong những vấn đề quan trọng nhất của hoá học vô cơ hiện đại. Mặc dù vậy, việc nghiên cứu một cách có hệ thống động học của các phản ứng tạo phức cũng chỉ được bắt đầu vào những năm đầu thập niên của thế kỷ trước, trong đó nổi bật là các công trình nghiên cứu của Ingold (Anh); Basolo, Pearson, Tobe (Mỹ) và một số nhà hoá học thuộc Viện hàn lâm khoa học Liên Xô trước đây.

Trong chương này, đầu tiên chúng ta trình bày tóm tắt một vài khái niệm, sự phân loại phản ứng thế. Sau đó tập trung chủ yếu nghiên cứu cơ chế phản ứng thế của phức chất nguyên tố *d*.

#### IV.1.1. KHÁI NIỆM, SỰ PHÂN LOẠI

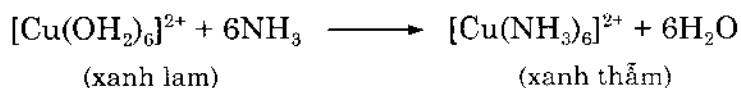
##### ***IV.1.1.1. Khái niệm***

Trong dung dịch có chứa ion kim loại nào đó, nếu không có mặt các phối tử khác thì các phân tử dung môi sẽ chiếm tất cả các vị trí phối trí của ion kim loại ấy, hình thành phức solvo, hoặc aqua (nếu dung môi là nước). Phức chất được



tạo ra là kết quả của quá trình thay thế các phân tử dung môi đã phối trí bằng các phối tử được đưa vào dung dịch.

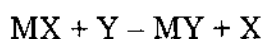
*Thí dụ:* Ion phức  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  được tạo ra là kết quả của phản ứng:



Các phân tử nước bị thay thế ngay ở nhiệt độ thường. Loại phản ứng này thường được dùng rộng rãi để tổng hợp các phức chất kim loại dựa vào tương tác giữa muối kim loại và tác nhân phối trí trong dung dịch.

*Phản ứng trong đó nhóm phối tử vào thay thế phân tử dung môi (hoặc phối tử) phối trí với ion kim loại được gọi là phản ứng thế.*

Nhóm phối tử vào thay thế gọi là nhóm xâm nhập (Y), nhóm bị thay thế gọi là nhóm tách (X). Phản ứng thế có dạng tổng quát:



Do các ion kim loại có ái lực mạnh với nước, một số phối tử, nhất là các phối tử hữu cơ không tan (hoặc ít tan) trong nước nên trong nhiều năm gần đây người ta cũng thực hiện phản ứng thế trong những dung dịch không nước để tổng hợp các phức chất kim loại

Trong giáo trình này chúng ta chỉ nghiên cứu phản ứng thế xảy ra trong dung dịch nước.

Như đã biết, đối với các phản ứng axit-bazơ, tính bazơ tương đối của chúng được đánh giá bằng các hằng số cân bằng, nghĩa là có thể dùng các hằng số cân bằng để sắp xếp các bazơ theo thứ tự tăng dần độ mạnh của chúng. Trong việc nghiên cứu động học của phản ứng thế, khái niệm cân bằng bazơ được thay bằng khái niệm động học của "sự ái nhân" (ái lực đối với các trung tâm tích điện dương), hay cường độ ái nhân. Đó là tỉ số của tốc độ tấn công của một bazơ Y đã cho vào phức chất và tốc độ tấn công của một bazơ tiêu chuẩn  $\text{Y}^0$ . Cường độ ái nhân (được đánh giá bằng hằng số tốc độ của phản ứng) càng lớn, phản ứng xảy ra với nhóm xâm nhập càng nhanh. Cũng vậy, phản ứng giữa một axit Lewis với nhóm xâm nhập xảy ra càng nhanh, cường độ "ái electron" – ái lực đối với các trung tâm tích điện âm của axit càng lớn.

Như vậy việc chuyển từ nghiên cứu cân bằng sang nghiên cứu động học, được nhấn mạnh bằng nghiên cứu sự đổi chỗ do phản ứng thế ái nhân.

#### IV.1.1.2. Tốc độ phản ứng. Định luật tốc độ. Bậc phản ứng

Đặc trưng định lượng cho quá trình thế là tốc độ phản ứng. Tốc độ phản ứng được biểu thị bằng biến thiên nồng độ của một trong những chất tham gia hoặc tạo thành trong phản ứng trong một đơn vị thời gian (phút hoặc giây).

Ở một nhiệt độ không đổi, tốc độ của một phản ứng hoá học tỉ lệ thuận với tích nồng độ của các chất tham gia phản ứng với số mũ bằng hệ số tỉ lượng trong phương trình phản ứng. Thí dụ:



Biểu thức định luật tốc độ sẽ là:

$$v = k[\{\text{Ni}(\text{OH}_2)_6\}^{2+}][\text{NH}_3] \quad ; \quad k - \text{hằng số tốc độ.}$$

Nếu trong biểu thức định luật tốc độ có nhiều số hạng thì phản ứng có thể diễn ra theo nhiều con đường khác nhau. Thí dụ:



Biểu thức định luật tốc độ có dạng:

$$v = [\{\text{Cr}(\text{OH}_2)_6\}^{3+}][\text{SCN}^-] (k_1 + k_2[\text{H}^+]^{-1} + k_3[\text{H}^+]^{-2}).$$

nghĩa là phản ứng diễn ra theo ba con đường khác nhau và tùy thuộc vào điều kiện phản ứng mà theo con đường nào.

Trong thực tế, bằng cách nghiên cứu tốc độ phản ứng, người ta có thể suy ra được cơ chế phản ứng, do tốc độ phản ứng phụ thuộc vào cơ chế phản ứng. Tuy nhiên, điều này không phải lúc nào cũng thực hiện được, vì đây là một vấn đề rất khó, nhiều khi cùng một phương trình định luật tốc độ, nhưng lại ứng với các cơ chế khác nhau. Muốn chọn cơ chế thích hợp, cần phải nghiên cứu thực nghiệm một cách đầy đủ, công phu.

Để biểu thị một cách định lượng tốc độ phản ứng, người ta còn dùng khái niệm *chu kỳ bán hủy* ( $\tau$ ) là thời gian cần thiết để cho lượng chất tham gia phản ứng giảm đi một nửa so với lúc đầu.

*Thí dụ:* Phản ứng  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} + \text{Cl}^-$ . Ở  $25^\circ\text{C}$  có chu kỳ bán hủy là 113 giờ; nghĩa là nếu hoà tan một lượng  $a$  (mol)  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  vào nước thì sau 113 giờ, trong dung dịch còn lại  $a/2$  (mol) phức chất đó.

Bậc phản ứng được xác định bằng số mũ của nồng độ (hoặc áp suất riêng phần - trường hợp phản ứng diễn ra trong pha khí) của chất phản ứng trong

phương trình định luật tốc độ. Tổng các bậc của một phản ứng được gọi là bậc phản ứng. Theo đó phản ứng (IV.1) là bậc nhất theo phức chất, bậc nhất theo  $\text{NH}_3$ ; bậc tổng quát bằng hai.

Bậc phản ứng được xác định bằng thực nghiệm và thường là các số nguyên nhỏ.

### IV.1.1.3. Sự phân loại các phản ứng thế

Tùy thuộc vào nhóm xâm nhập cho hoặc nhận electron, Ingold đã chia phản ứng thế làm hai loại chủ yếu:

1. Phản ứng thế ái nhân: là phản ứng trong đó một phối tử này được thay thế bằng một phối tử khác. Sự trao đổi các phân tử dung môi đã phối trí là một trường hợp riêng của loại phản ứng này.

2. Phản ứng thế ái electron: xảy ra khi một nguyên tử trung tâm này được thay bằng một nguyên tử trung tâm khác.

Chúng ta nghiên cứu chủ yếu loại thứ nhất: phản ứng thế ái nhân hay phản ứng thế phối tử. Loại này gồm phản ứng thế kết hợp và phản ứng thế phân ly.

Có hai đại lượng chủ yếu liên quan đến sự hoạt hoá trong quá trình thế, đó là:

- Năng lượng cần cho sự cắt đứt liên kết giữa ion kim loại và nhóm bị tách.
- Năng lượng thoát ra khi ion kim loại tạo liên kết với nhóm xâm nhập.

#### 1. Các phản ứng thế kết hợp

Những phản ứng trong đó chất tham gia phản ứng chuyển qua một phức chất hoạt động, có số phối trí tăng thêm một đơn vị trước khi tạo thành sản phẩm được gọi là phản ứng thế kết hợp.

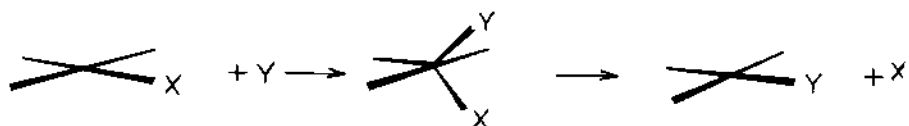
Thực nghiệm cho thấy các phản ứng thế của các phức Pt (II) vuông phẳng là bậc nhất theo phức chất, bậc nhất theo nhóm xâm nhập, bậc tổng quát bằng hai. Hằng số tốc độ của phản ứng thay đổi rất nhiều khi thay đổi các tác nhân ái nhân.

*Thí dụ:* Hằng số tốc độ của phản ứng giữa  $\text{trans-[PtCl}_2(\text{py})_2]$  với các nhóm xâm nhập Y cho  $\text{trans-[PtClY(py)}_2]$  thay đổi như sau:

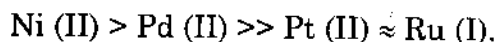
Y	$\text{NH}_3$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	thioure
$k \text{ (mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,107	6,00.

Từ  $\text{NH}_3$  đến thioure, hằng số tốc độ tăng khoảng  $10^4$  lần. Trái lại, các phản ứng trong đó nhóm tách thay đổi từ  $\text{Cl}^-$  đến  $\text{I}^-$ , hằng số tốc độ chỉ tăng 3,5 lần!

Thông thường, ảnh hưởng của các nhóm xâm nhập trội hơn ảnh hưởng của các nhóm tách. Độ nhạy của phản ứng với các ái nhân xâm nhập tương phản với sự không nhạy lắm của nó với nhóm tách chỉ ra rằng ái nhân có hệ số lớn hơn sẽ xác định toàn bộ năng lượng hoạt hoá của phản ứng. Điều này chỉ có thể xảy ra ở một phản ứng thế kết hợp. Mặt khác sự khảo sát phản ứng thế của các đồng phân *cis* hoặc *trans* vuông phẳng với việc giữ nguyên vẹn hoá lập thể ban đầu đã thừa nhận phức chất hoạt động của chúng ứng với một lưỡng chóp tam giác:



Rất khó khái quát hoá được tốc độ của các phản ứng thế kết hợp bởi vì phức gốc và ái nhân xâm nhập đều phải được xác định rõ (do ảnh hưởng *trans*). Tuy nhiên, có thể nói, trong các hệ  $d^8$ , với cùng nhóm tách và nhóm xâm nhập như nhau thì phần lớn phức chất của chúng đều tương đối trơ và độ bền giảm theo trật tự:



## 2. Các phản ứng thế phân ly

Có thể nói, các phản ứng tạo thành phức bát diện của Ni (II) được coi là điển hình cho phản ứng thế của các phức bát diện. Chúng đều có bậc nhất theo  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ , bậc nhất theo nhóm xâm nhập và bậc tổng quát bằng hai. Tuy nhiên, trái với trường hợp phức vuông phẳng, ở đây khi thay đổi nhóm xâm nhập, hằng số tốc độ thay đổi tương đối ít.

**Thí dụ:** Hằng số tốc độ của phản ứng tạo thành  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_4\text{SO}_4]$  chỉ lớn hơn của  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_4(\text{phen})]^{2+}$  (phen: 1,10-phenantrolin) 10 lần. Đó là do tương tác tĩnh điện giữa các ion  $\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{SO}_4^{2-}$ , làm tăng khả năng va chạm lẫn nhau của chúng trong dung dịch.

Yếu tố cơ bản xác định năng lượng hoạt hoá của sự thay thế phối tử trong phức bát diện là việc làm đứt liên kết giữa kim loại và nhóm tách, vai trò của nhóm xâm nhập không quan trọng. Những phản ứng kiểu này được gọi là phản ứng thế phân ly – những phản ứng trong đó phức chất hoạt động có số phối trí thấp hơn phức gốc một đơn vị.