

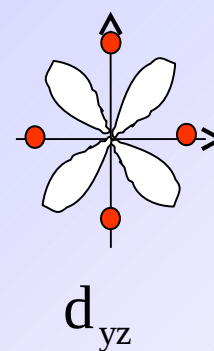
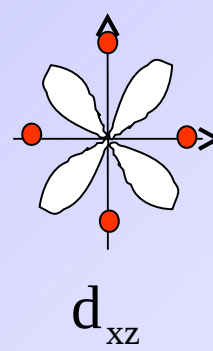
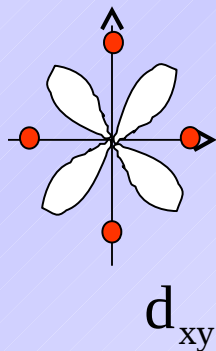
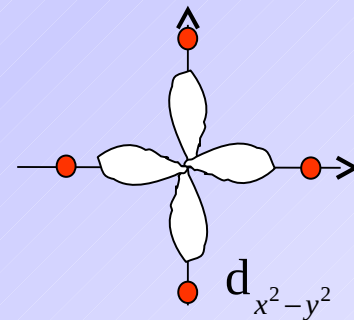
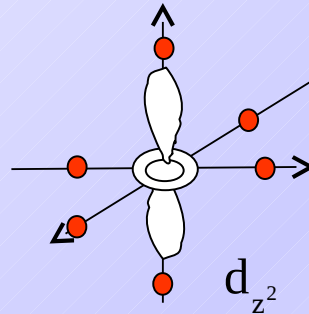
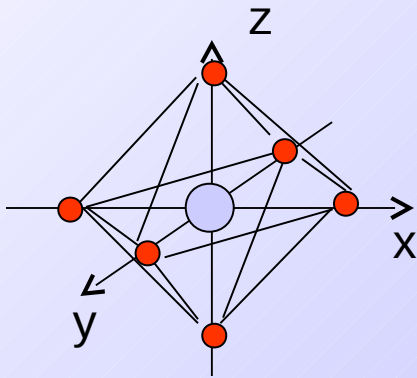
THUY T TRT NG TINH TH

THUYẾT TRƯỜNG TĨNH TH (TRƯỜNG PHÂN TỬ)

Luận điểm cơ bản:

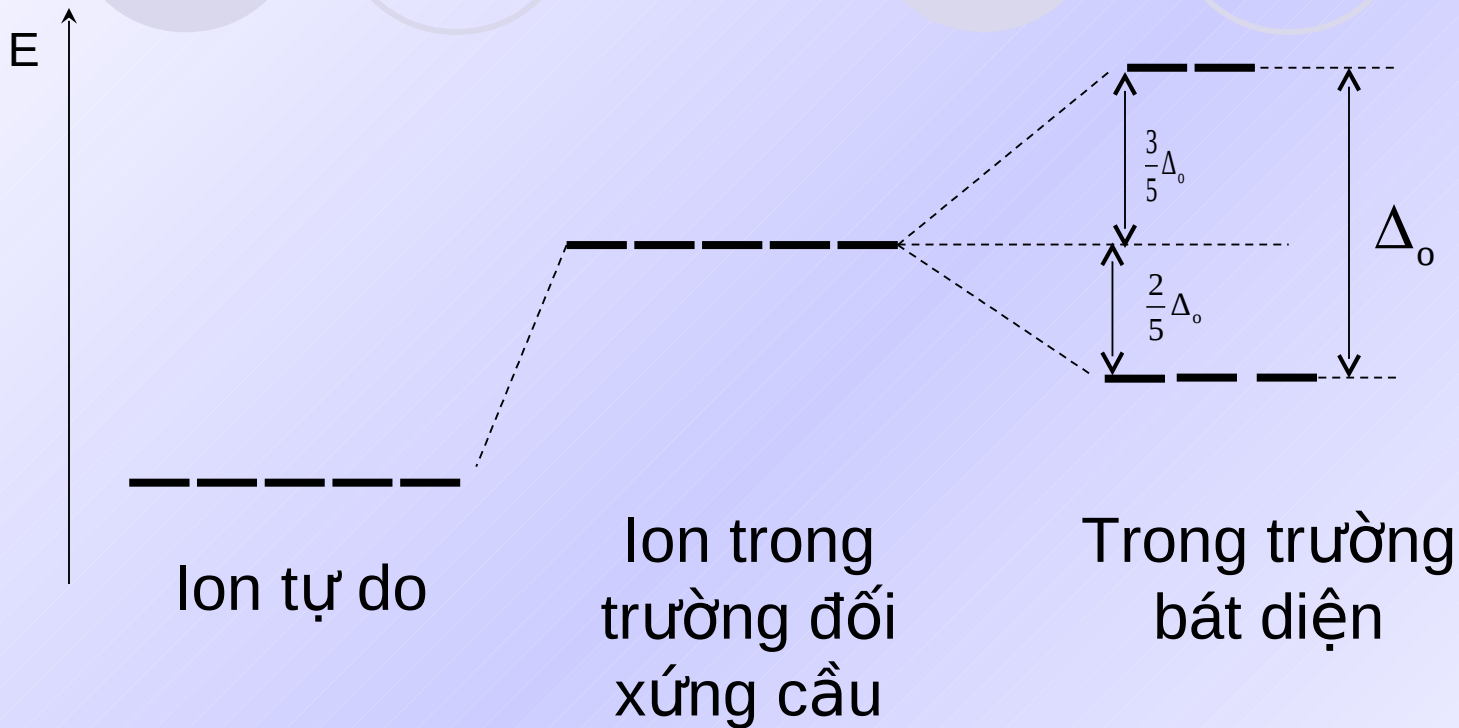
- Phức chất tồn tại một cách bền vững là do tương tác tĩnh điện giữa ion trung tâm và các phối tử phân bố đối xứng ở xung quanh
- Chỉ xét đến cấu hình electron chi tiết của **ion trung tâm** và xét đến biến đổi do điện trường của các phối tử gây nên. Chỉ coi **phối tử** như các điện tích điểm tạo nên trường tĩnh điện bên ngoài.
- Phối tử nằm xung quanh ion trung tâm trên các đỉnh của **hình đa diện** nên phức chất có sự đối xứng nhất định.

Phức chất bát diện

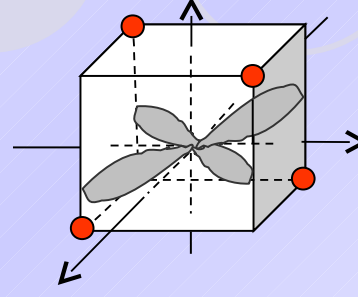
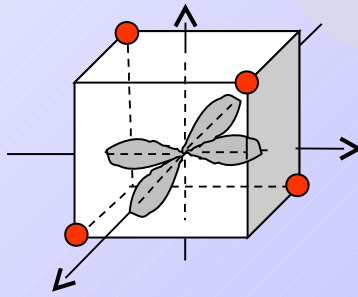
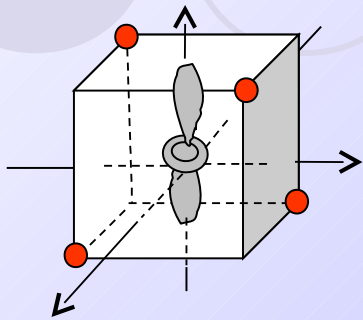


Sô ñoà phaân boá maät ñoà electron của 5 orbital d tổng òùng với 6 ñi ến tích âm tập trung ở vị trí của hình bát diện

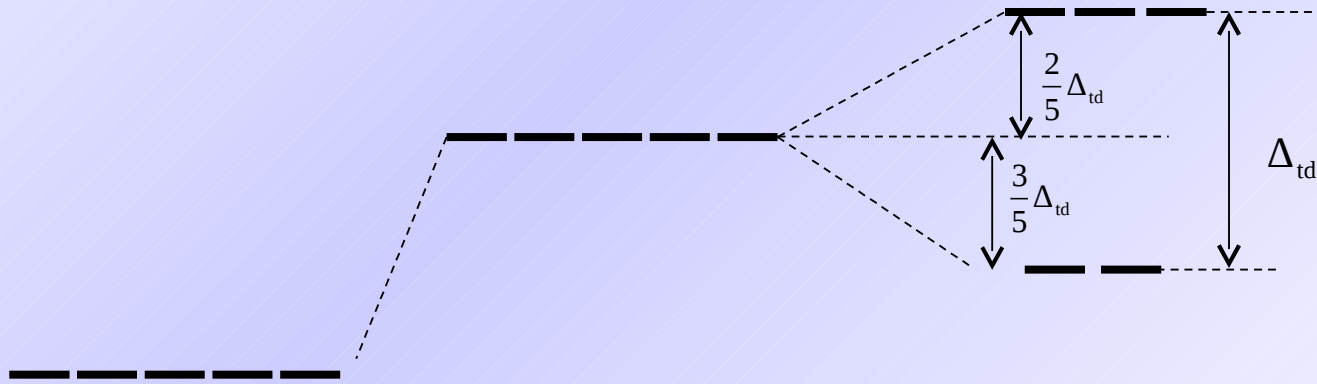
S TÁCH M C NĂNG L T NG C A CÁC OBITAL d TRONG TR T NG BÁT DI N



• Phức chất tứ diện



E ↑



Ion tự do

Ion trong trường đối xứng cầu

Trong trường tứ diện

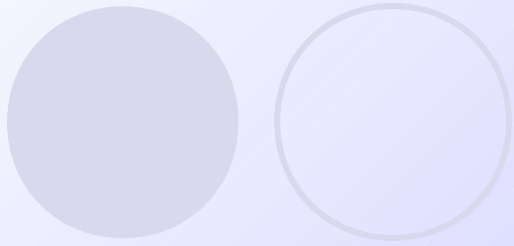
THUYẾT TRUYỀN TINH TH

Ưu điểm:

Cho phép giải thích màu sắc và từ tính của các chất.

Nhược điểm:

- Không giải thích bản chất của liên kết
- Sự phân bố mật độ e trong phức chất không cho phép xác định 1 cách định lượng chính xác các đặc trưng năng lượng và các đặc trưng khác
- Không giải thích được dãy hóa quang phổ.



THUY

TMO

QUAN ĐIỂM CỦA THUYẾT MO VỀ PHỨC CHẤT

Phức chất được xem như một hệ thống CHLT thống nhất trong đó các nguyên tử riêng biệt và phân tử mất những đặc tính riêng của mình

- ◆ Các e hóa trị của hệ được phân bố trên các orbital phân tử (MO) nhiều tâm.
- ◆ Chuyển động của mỗi e được xác định bởi vị trí của các hạt nhân và đặc điểm chuyển động của các e còn lại.

➤ Sử dụng các phương pháp gần đúng (phương pháp gần đúng 1 e)

Phương pháp gần đúng cho rằng mỗi chuyển động độc lập trong trường hiệu ứng trung bình được tạo bởi tất cả các hạt nhân và các e trung bình khác.

XÂY DỰNG CÁC MO

Xây dựng MO trên cơ sở các AO của chất tạo phức và của các phối tử.

► Mây e xen phủ cực đại và có lợi về mặt năng lượng → hình thành MO liên kết (ψ)

► Xen phủ âm của các mây e và sự tăng năng lượng của hệ → hình thành MO phản liên kết (ψ^*)

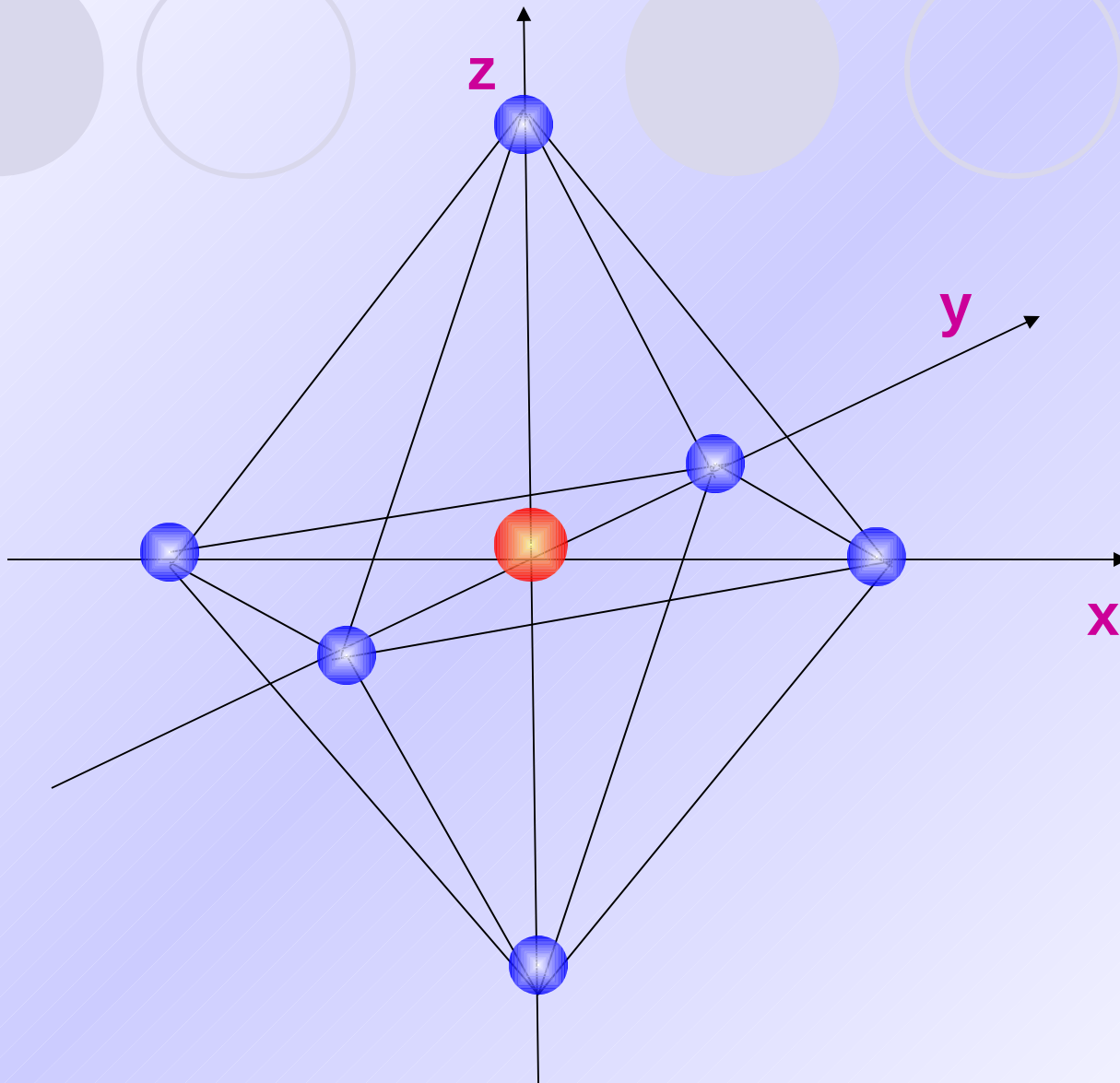
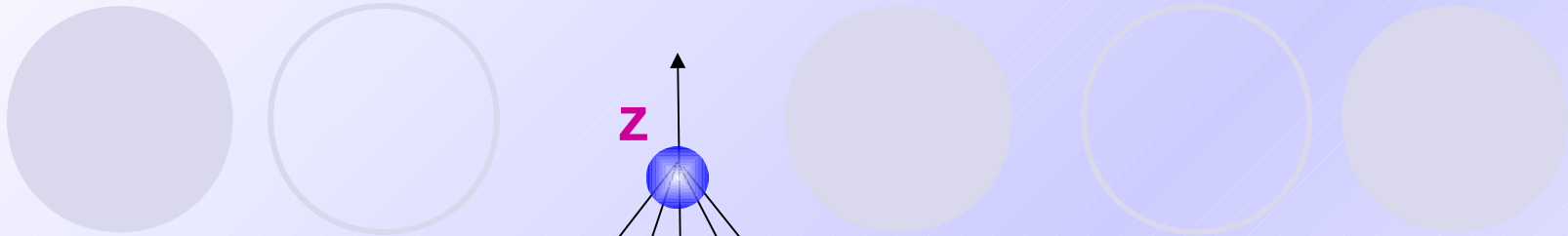
► Nếu AO của chất tạo phức không xen phủ hoặc hầu như không xen phủ với các orbital của các phối tử → năng lượng chúng không biến đổi → các AO chuyển thành MO với mức năng lượng đó (MO không liên kết)



Phức bát diện

Phức bát diện không có liên kết π

Phức bát diện có liên kết π bổ sung

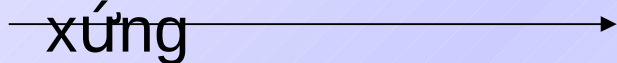


PHỨC BÁT ĐIỆN KHÔNG CÓ LIÊN KẾT π

Giả thuyết:

Các phối tử chỉ sử dụng các orbital phân bố theo trục hướng đến ion trung tâm để xen phủ với các orbital của chất tạo phức tạo thành 1 liên kết.

Điều kiện đối xứng



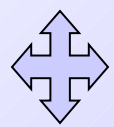
Chúng không thể tạo thành liên kết π , trong trường hợp này phức chỉ tạo liên kết σ

ĐIỀU KIỆN TẠO THÀNH LIÊN KẾT

- ☞ Để tạo thành liên kết, chất tạo phức (nguyên tố d) sử dụng các AO hóa trị ns , np của lớp e ngoài cùng và $(n-1)d$ của lớp e kế ngoài cùng.
- ☞ Sự xen phủ giữa các orbital của chất tạo phức và phối tử cũng chỉ xảy ra khi có năng lượng gần như nhau và tương ứng với sự định hướng không gian của chúng



Trong số 9 orbital hóa trị của chất tạo phức:

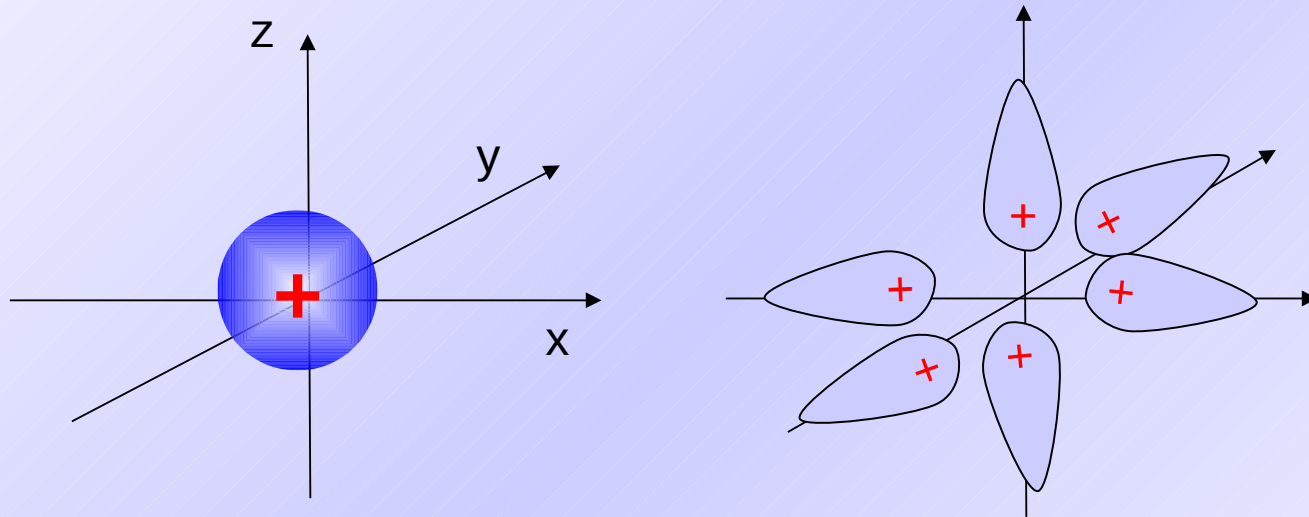


6 orbital d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, s , p_x , p_y , p_z có khả năng tham gia các liên kết σ



3 orbital d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} thích hợp trong việc hình thành liên kết π với các phối tử.

- Orbital ns có tính đối xứng cầu có khả năng xen phủ với cả 6 phối tử phân bố dọc theo các trục x, y, z



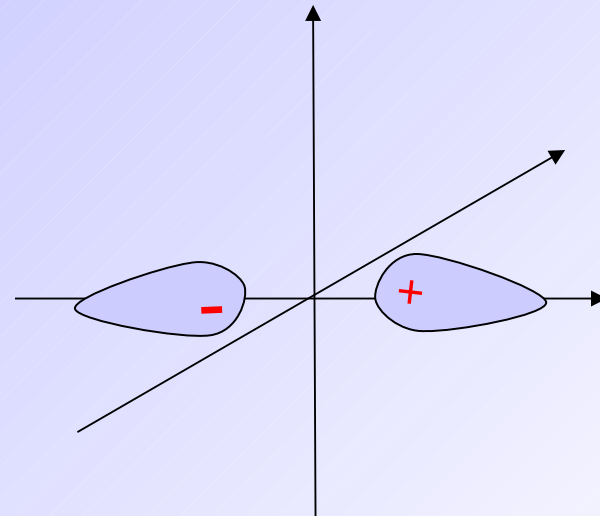
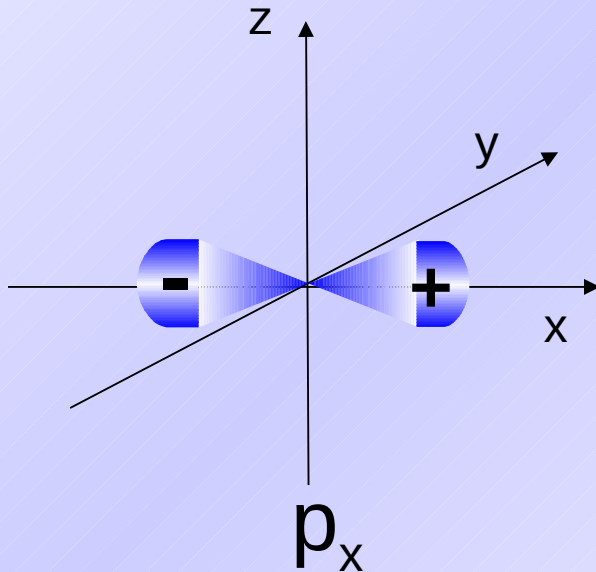
→ 2 MO 7 tâm σ_s và σ_s^*

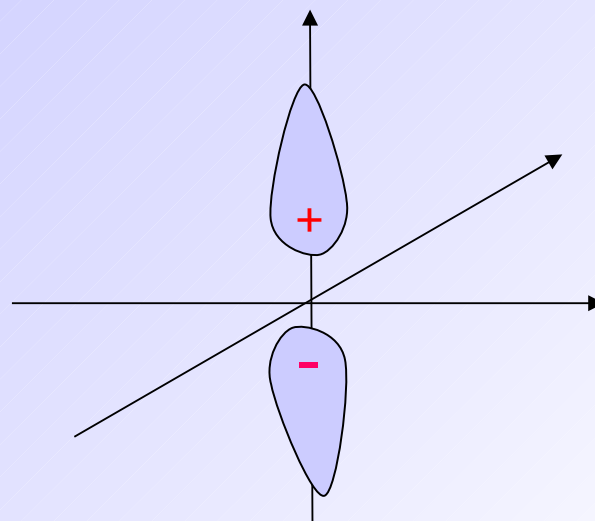
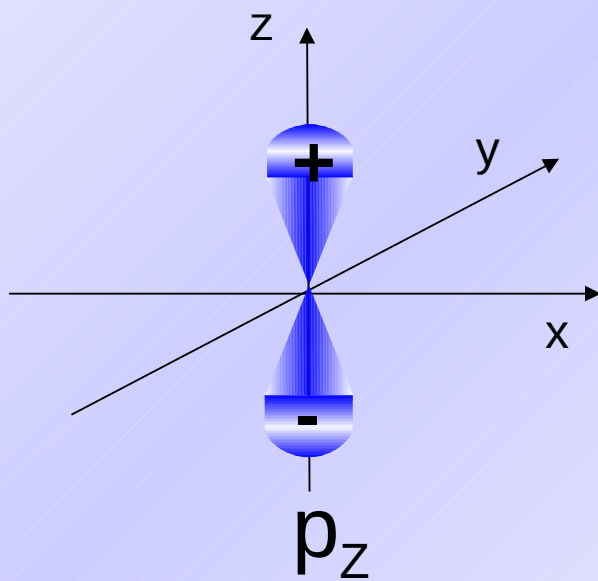
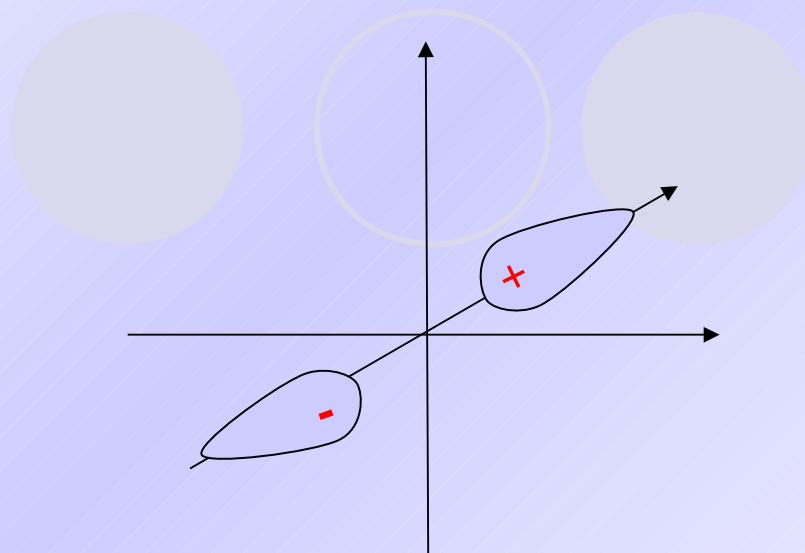
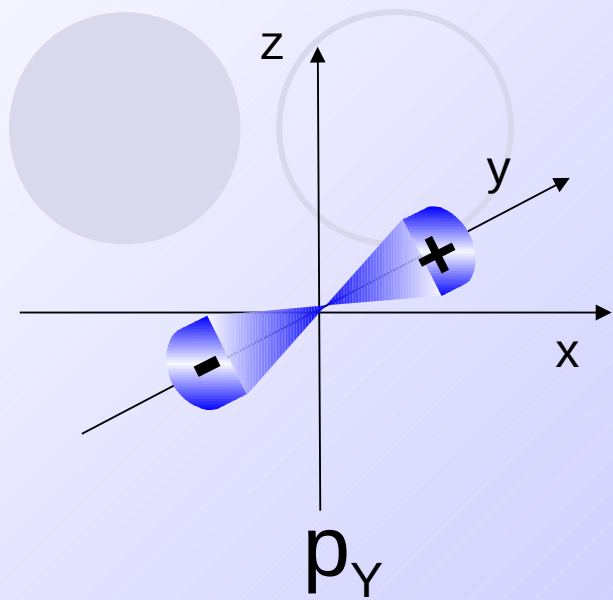
- Mỗi AO p của chất tạo phức sẽ xen phủ với 2 orbital của phối tử phân bố trên 2 trục tương ứng

→ 2 MO 3 tâm σ_p và σ_p^*

Có 3 AO p → 6 MO

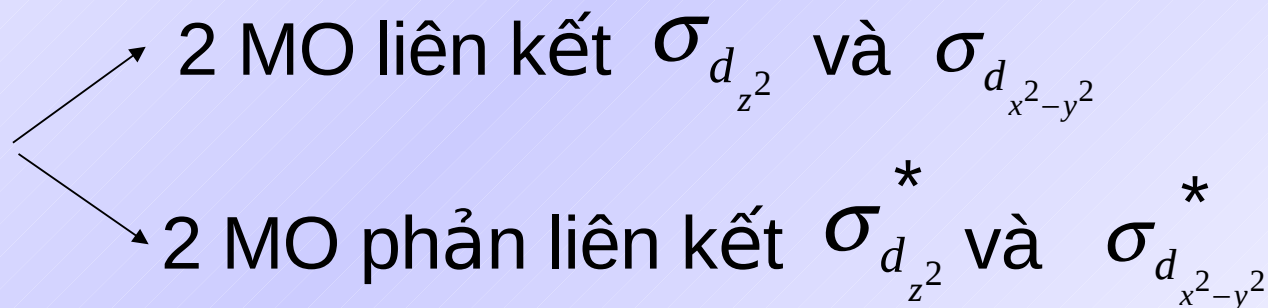
- 3 MO liên kết $\sigma_{px}, \sigma_{py}, \sigma_{pz}$
- 3 MO phản liên kết $\sigma_{px}^*, \sigma_{py}^*, \sigma_{pz}^*$



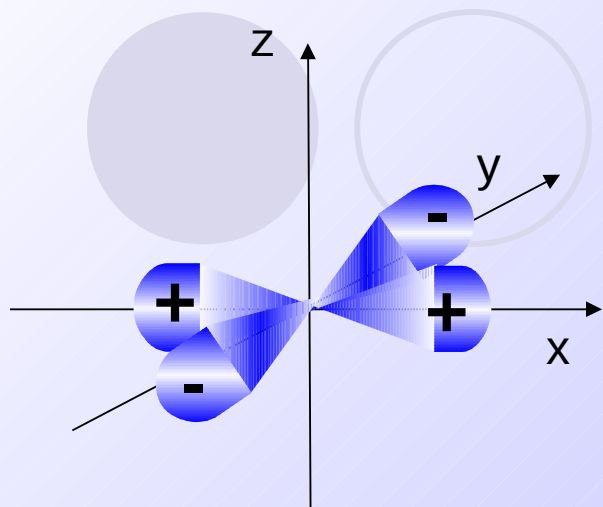


🌐 Với các AO d:

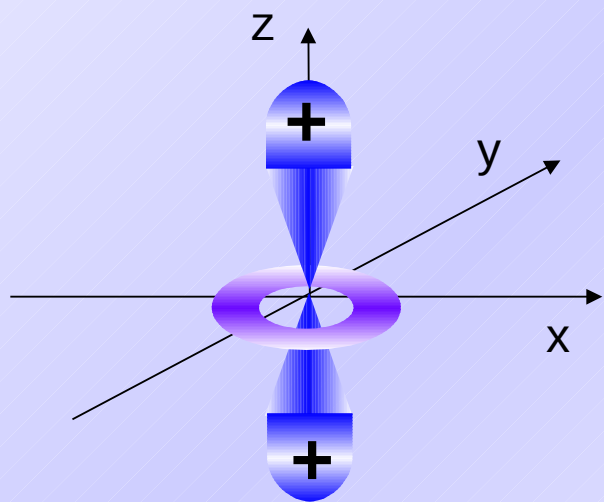
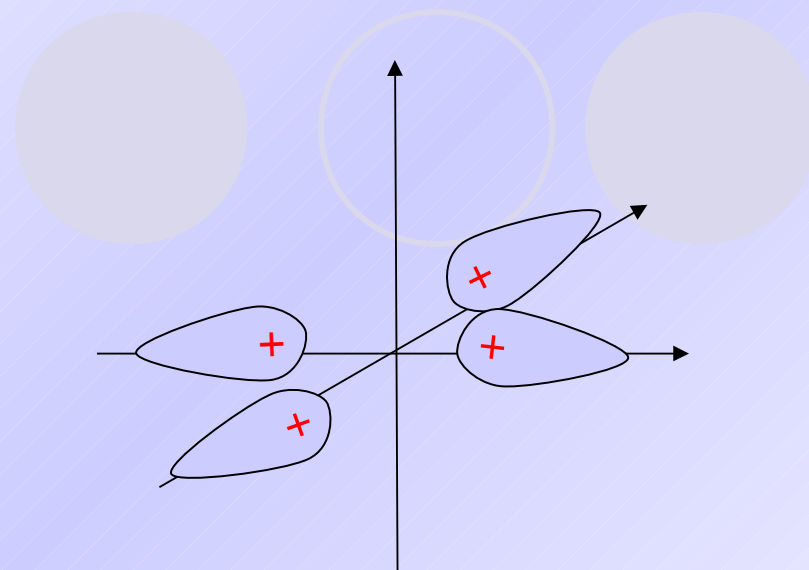
👉 Chỉ có orbital d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ có khả năng xen phủ với các orbital của 6 phối tử phân bố dọc theo các trục x, y, z tạo thành 4 MO $\sigma_{d\gamma}$ và $\sigma_{d\gamma}^*$



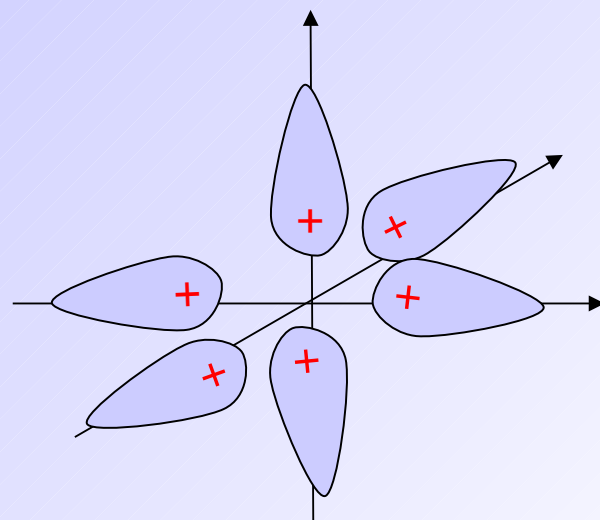
👉 Các AO d ϵ (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) có mật độ e phân bố giữa các phối tử \rightarrow không thể xen phủ được với các phối tử và chuyển thành các MO không liên kết 1 tâm π_d^0 : $\pi_{d_{xy}}^0$, $\pi_{d_{xz}}^0$, $\pi_{d_{yz}}^0$ và định vị ở chất tạo phức.

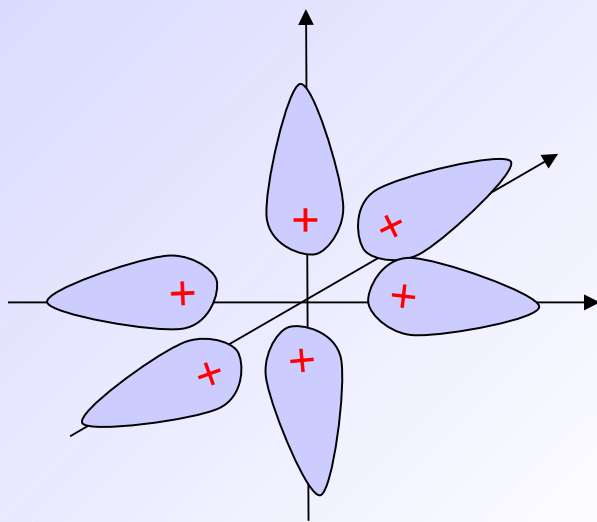
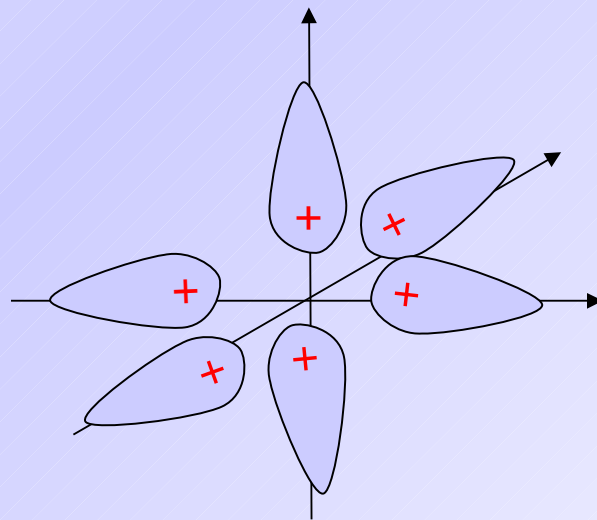
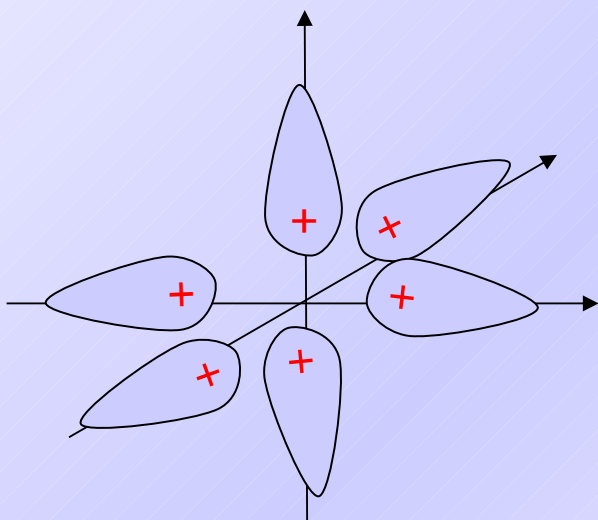
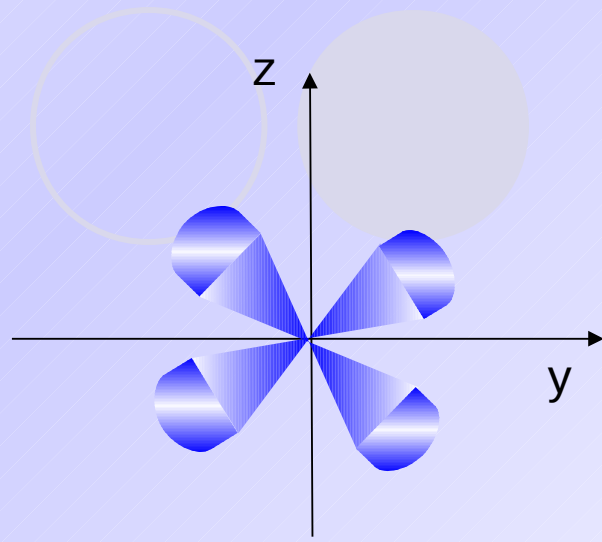
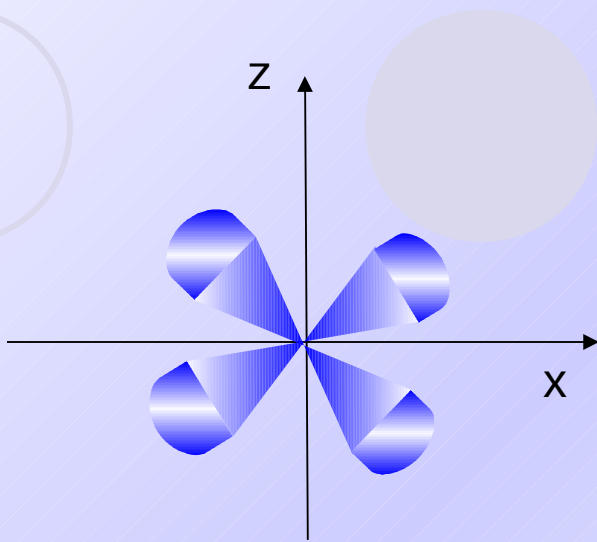
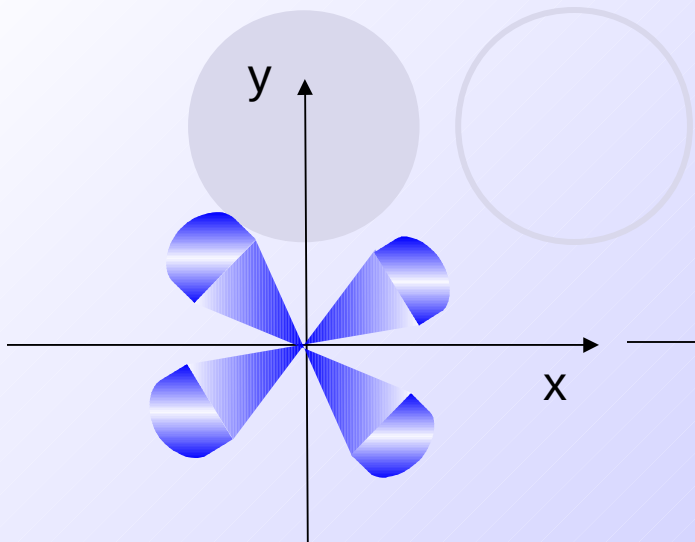


$$d_{x^2-y^2}$$



$$d_{z^2}$$



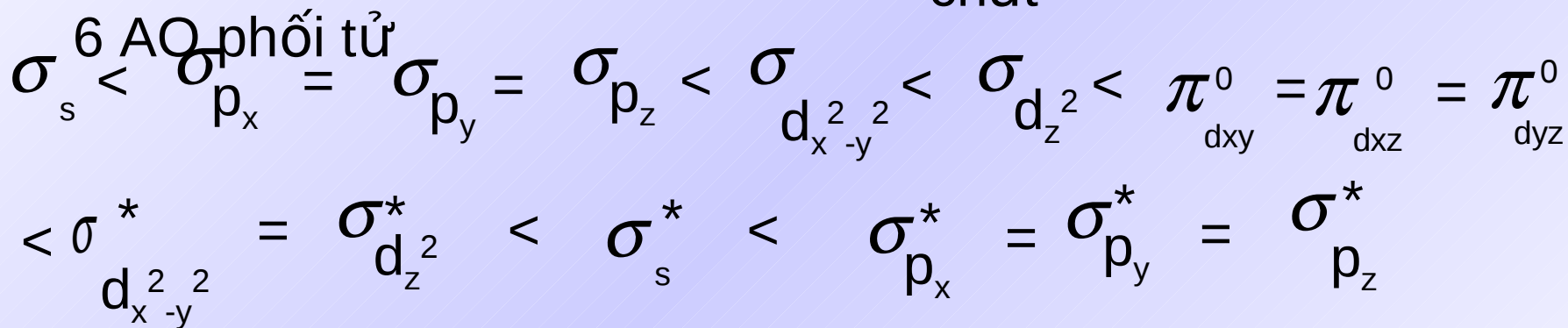


Tóm lại:

9 AO chất tạo phức

tổ hợp

15 MO của phức chất



Thông số tách V là hiệu số năng lượng giữa MO σ_d^* và π_d^0

Sự phân bố electron trên 2 MO này phụ thuộc vào V

V nhỏ: Sự phân bố các electron tuân theo quy tắc Hund
(e phân bố đồng thời trên 2 MO σ_d^* π_d^0)

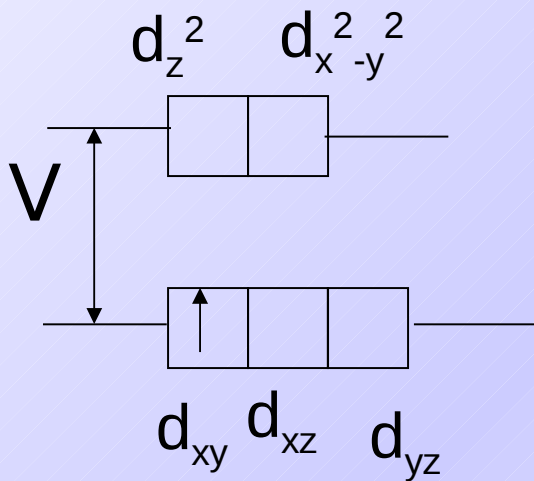


V lớn: ưu tiên làm đầy π_d^0 trước rồi mới đến σ_d^*

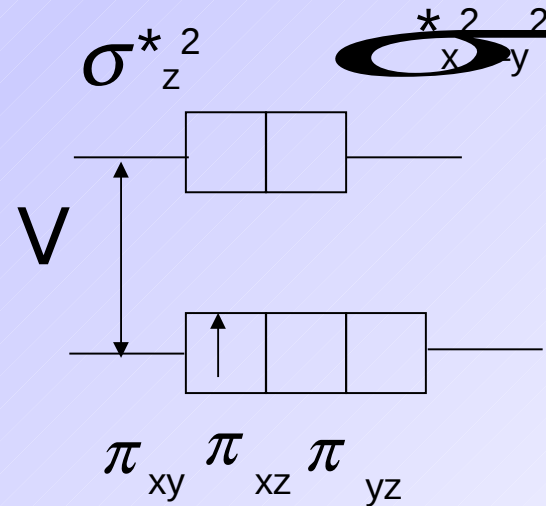


😊 So sánh với thuyết TT

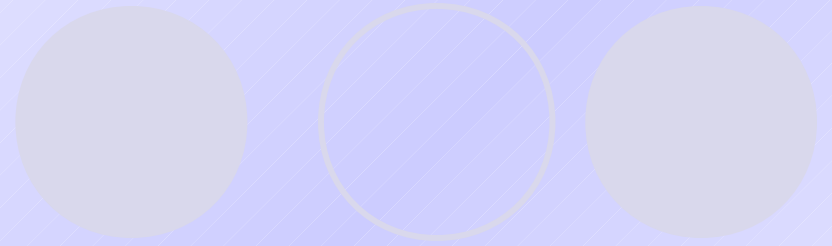
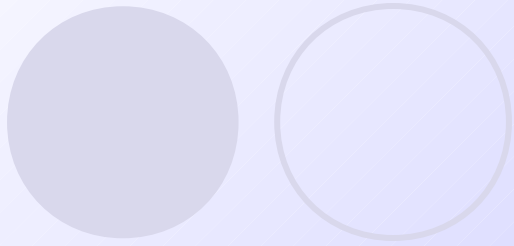
Sự tách mức năng lượng của các obitan d thành 2 mức d_{ϵ} và d_{ϕ} trong thuyết trường tinh thể phù hợp với sự tạo thành các obitan σ_d^* và π_d^0 có mức năng lượng khác nhau.



Thuyết TT



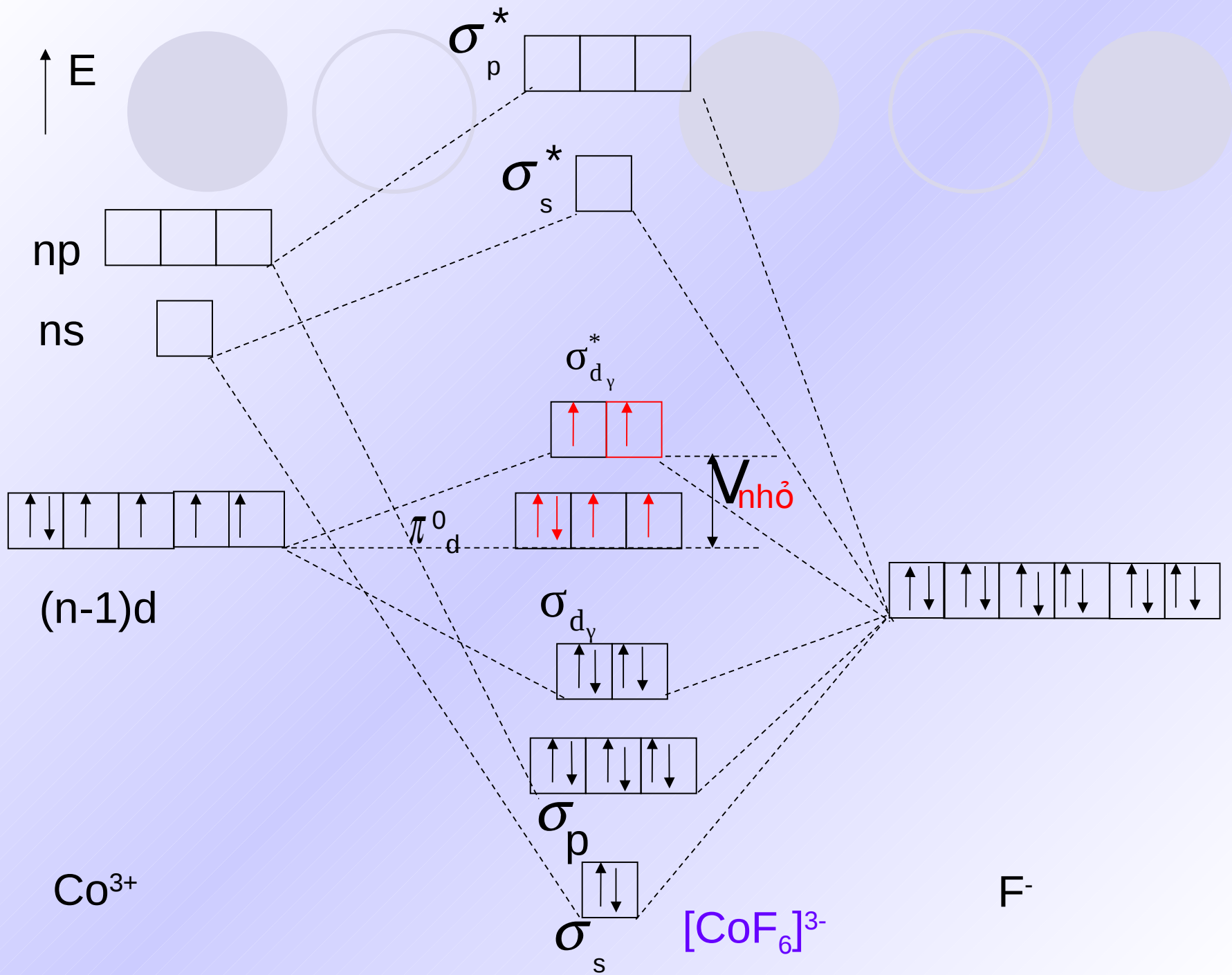
Thuyết MO

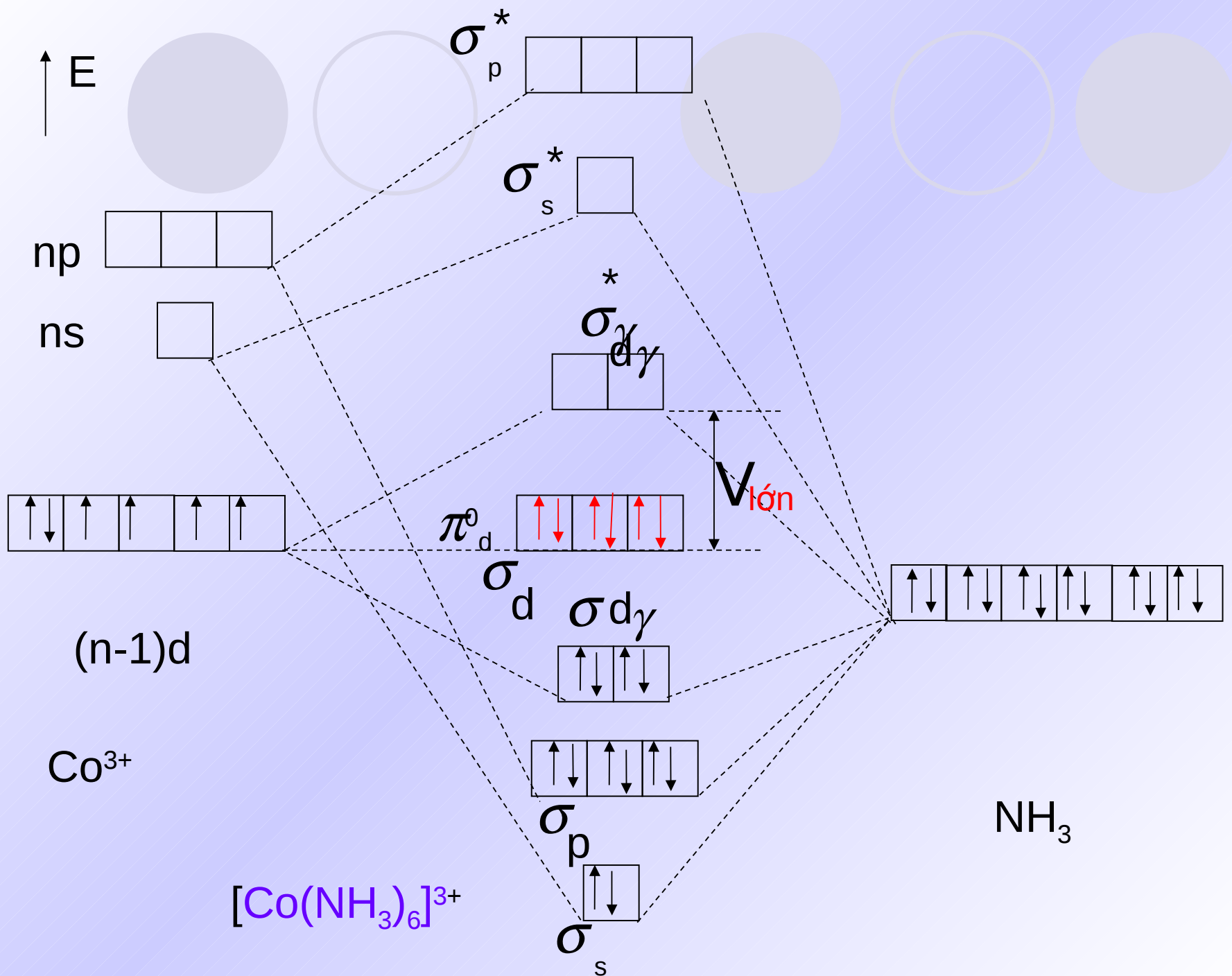


Xét 2 phức $[\text{CoF}_6]^{3-}$ có $\Delta_{\text{hỏ}} = 156\text{kJ/mol}$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ có $\Delta_{\text{lớn}} = 265\text{kJ/mol}$

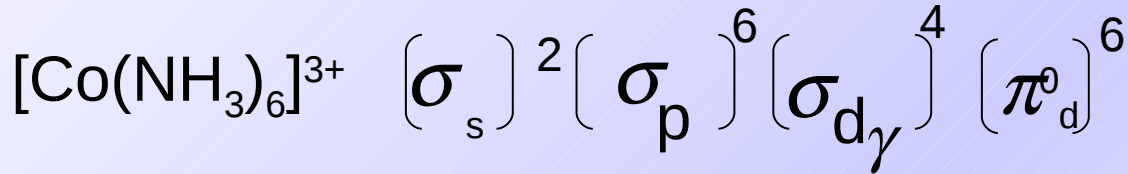
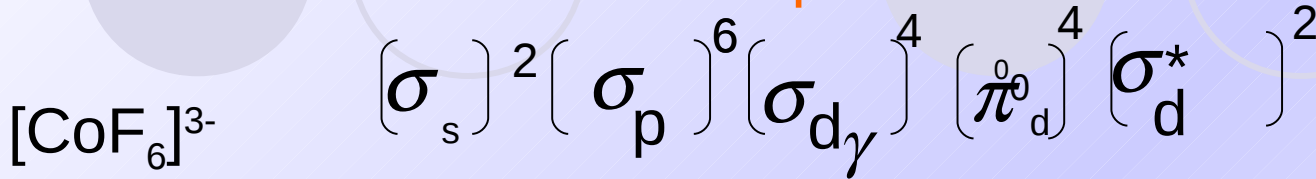
Tổng số e hóa trị của 2 phức như nhau là $18e$







Cấu hình electron của 2 phức:



Sự phân bố electron trên 6 MO, σ_s σ_p σ_d

Của 2 phức chất là như nhau

sự phân bố electron trên 2 MO σ_d^* , π_d^0 của 2 phức khác nhau

$[\text{CoF}_6]^{3-}$ có 4 e độc thân \Rightarrow có tính thuận từ

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ không có e độc thân \Rightarrow nghịch từ

😊 So sánh với thuyết TT

Tương tự thuyết TT, theo thuyết MO, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ cũng là phức spin cao, có tính thuận từ

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ cũng là phức spin thấp, nghịch từ

Phức bát diện có liên kết pi bổ sung:

□ Điều kiện tạo liên kết pi bổ sung:

Chất tạo phức có các AO d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}

Phối tử có các AO p, d , các MO π liên kết và phản liên kết 2 tâm của phối tử

□ Có 2 loại tương tác (liên kết) pi

+ tương tác pi cho nhận ($L \rightarrow M$)

Khi có sự xen phủ của AO d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} của chất tạo phức với AO p, π chứa đầy e của phối tử. Một phần mật độ e của phối tử chuyển về phía chất tạo phức

Thông số tách V giảm xuống so với V trong phức chất chỉ có liên kết σ



+Tương tác pi cho nhận ngược (M- \rightarrow L)

được hình thành do sự xen phủ giữa orbital d ϵ chứa cặp e của chất tạo phức và orbital π^* , p^* trống của phối tử

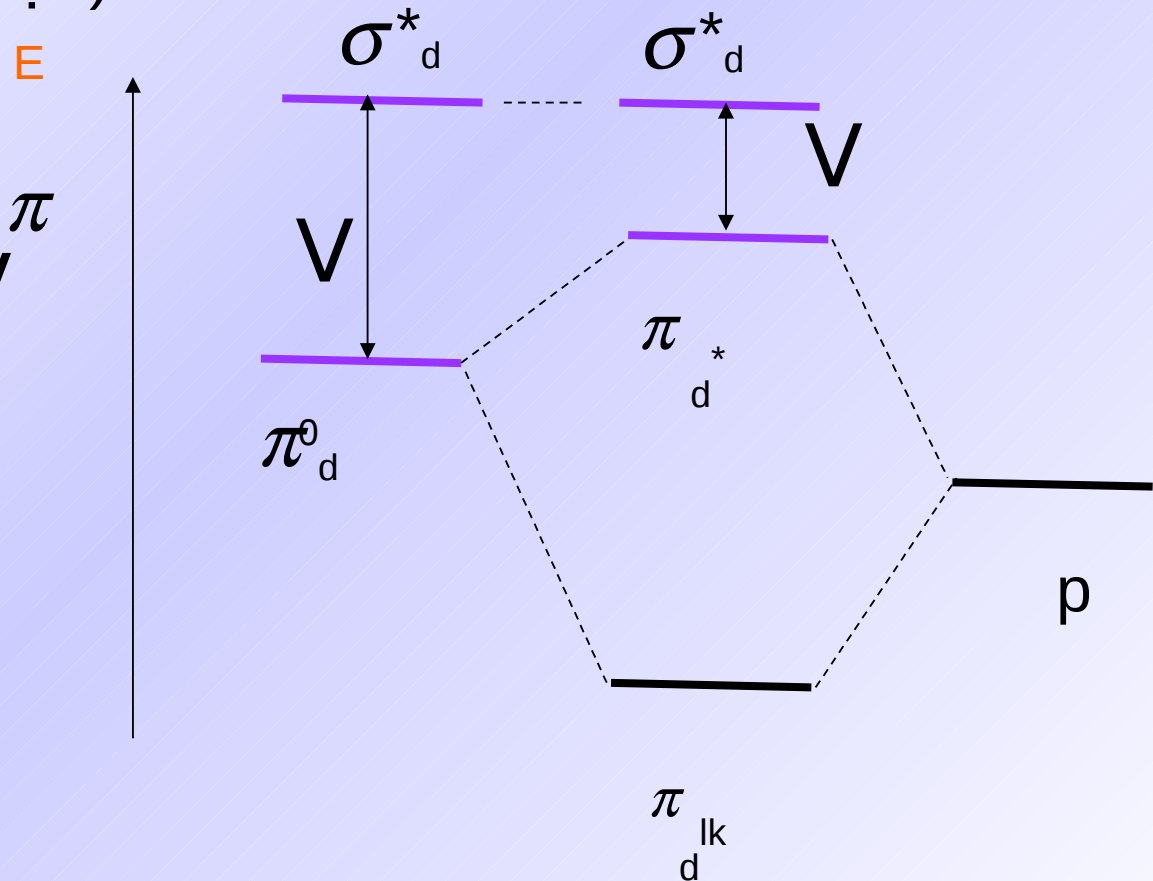
Một phần mật độ e của chất tạo phức sẽ chuyển về phối tử.

Thông số tách delta sẽ tăng lên so với phức không có liên kết

VD : phức chất $[\text{CoF}_6]^{3-}$

Liên kết π được hình thành do sự xen phủ của orbital 3d của Co^{3+} với orbital 2p có cặp e của F^- (liên kết cho nhận)

→ sự tạo liên kết π làm giảm V xuống, do đó F^- đứng đầu dãy phổ



Giản đồ năng lượng các MO d của $[\text{CoF}_6]^{3-}$

VD : phức $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$

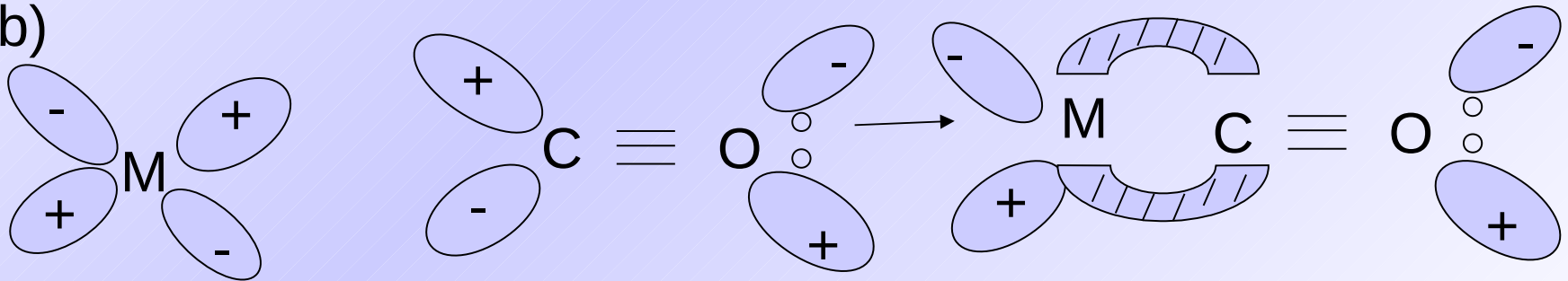
Liên kết π được hình thành do xen phủ giữa orbital π^0_d

Chứa cặp electron của Cr với MO π^* tự do của CO

a)

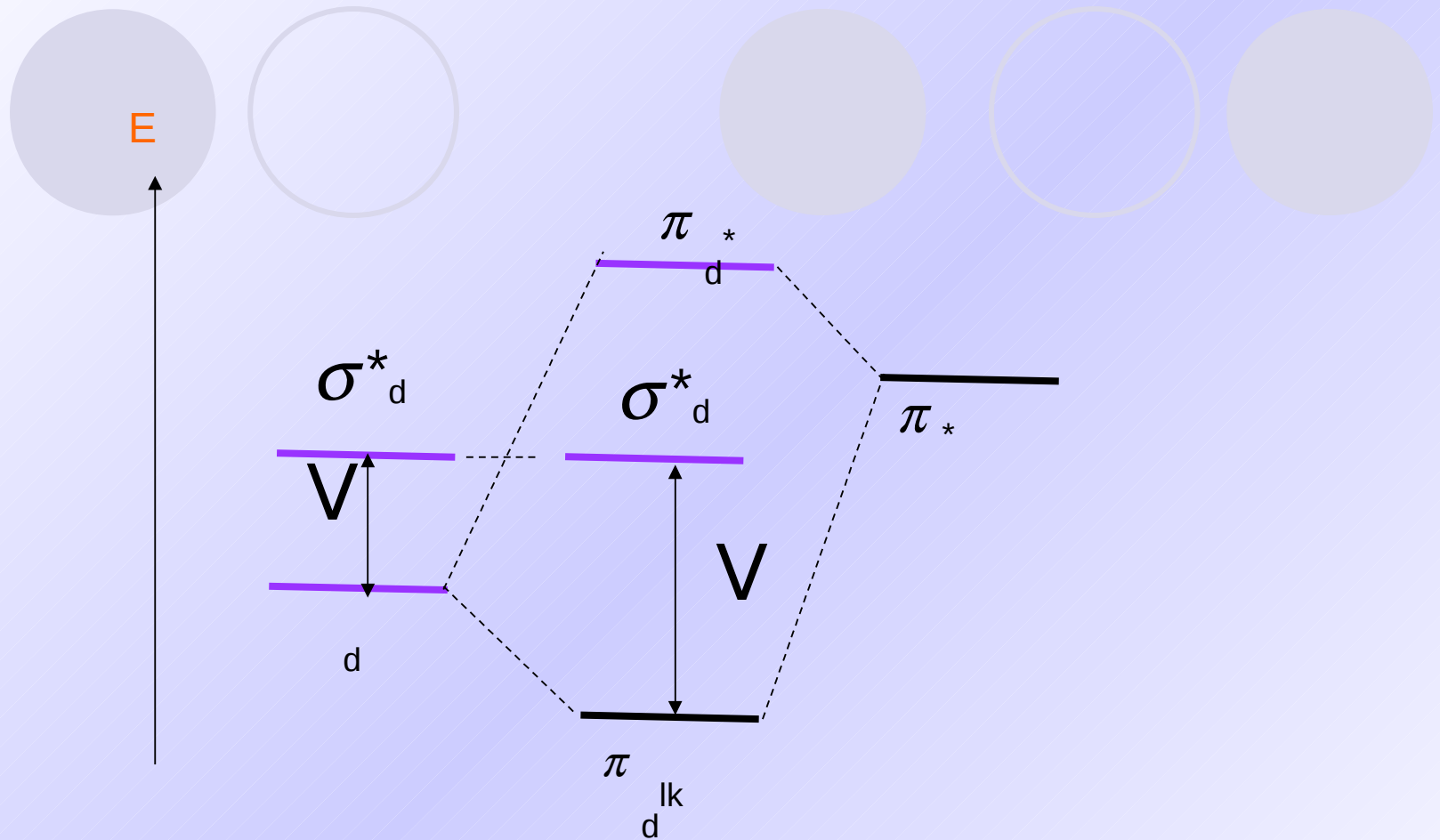


b)



a) sự hình thành liên kết σ

b) Sự hình thành liên kết π



Giản đồ năng lượng các MO π_d của phức chất với phối tử CO

→ Sự tạo liên kết π làm V tăng lên, do đó CO đứng cuối dãy phổ

Thuyết MO giải thích được từ tính, màu sắc của phức, cả dãy quang phổ

Phối tử có thể là chất cho σ , cho π , nhận π

Phối tử nhận, Δ lớn.

Phối tử là chất cho, π Δ bé.

Dãy quang phổ:

$I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < F^- < OH^- < H_2O < NCS^- < NH_3 < NO_2^+ < CN^-$

Cho σ , π

Nhận π
yếu

Cho σ

Nhận π