

Trong phân tử AB_n dựa vào kết quả thực nghiệm mới xác định được bậc liên kết giữa A và B. Khi bậc liên kết là số lẻ thì phân tử có lk π không định chỗ. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp ta có thể dự đoán khả năng tạo lk π không định chỗ như sau:

+ Nếu B là H thì phân tử không có liên kết π vì H chỉ có 1AO hóa trị 1s .

Ví dụ: NH_3 , H_2O

+ Nếu B khác H thì phân tử có thể có liên kết π không định chỗ .

Chú ý: lk π tạo được khi các AO hóa trị của A và B phải có năng lượng gần nhau, mật độ electron đủ lớn, độ xen phủ nhiều...liên kết thực hiện theo cơ chế ghép đôi hay cơ chế cho nhận.

1. Nếu A thuộc chu kỳ 2: A có 4AO hóa trị $2s\ 2p_x\ 2p_y\ 2p_z$

✓ A lai hóa sp^3 thì phân tử bền, phân tử không có lk π . Ví dụ : CCl_4 , NF_3

✓ A lai hóa sp hay sp^2 sẽ không bền, muốn bền thì A thường phải tạo lk π với B

- Nếu số phối tử B có khả năng tạo số lk π với A nhiều hơn số AO hóa trị của A không lai hóa thì có liên kết π không định chỗ .
Nếu B là O thì do O có 2 AO hóa trị 2p có e độc thân nên O thường có khả năng tạo 1 lk σ và 1 lk π .

Ví dụ : NO_2 có nguyên tử trung tâm N lai hóa sp^2 nên còn dư 1AO hóa trị 2p không lai hóa nên chỉ có khả năng tạo 1 lk π với O, trong khi đó cả hai O đều có khả năng tạo lk π với N. Cho nên lk π phải chia đều cho hai cặp N-O tức mỗi cặp có 0,5 π tức có lk π không định chỗ.

- Nếu B là O và O^- thì do hoán đổi vai trò ta cũng có lk π không định chỗ.

Ví dụ : NO_2^- , CO_3^{2-}

2. Nếu A thuộc chu kỳ 3: A có 9AO hóa trị $3s\ 3p_x\ 3p_y\ 3p_z\ 3d_{xy}\ 3d_{xz}\ 3d_{yz}\ 3d_{x^2-y^2}\ 3d_{z^2}$

✓ A lai hóa sp^3d hay sp^3d^2 thường bền nên A không tạo liên kết π với B.

✓ A lai hóa sp^3 thì không bền, muốn bền thì A thường tạo thêm liên kết π với B.

Nếu phối tử B là O và O^- thì do hoán đổi vai trò ta có lk π không định chỗ.

Ví dụ: ClO_4^- , Cl thuộc chu kỳ 3, Cl lai hóa sp^3 nên Cl sẽ tạo hai lk σ và hai lk π theo cơ chế ghép đôi với 2O, Cl tạo một lk σ theo cơ chế cho nhận với O^* và một lk σ với O^- . Khi hoán đổi các O, O^* và O^- với nhau ta có hai lk π không định chỗ chia đều cho 4 cặp Cl-O, bậc lk Cl-O là 1,5.

