

KİM 423-Koordinasyon Kimyası

*** Slaytlarda anlatılan konular sadece özettir.

*** Detaylı anlatımlar derste yapılacaktır.

KRISTAL ALAN TEORİSİ

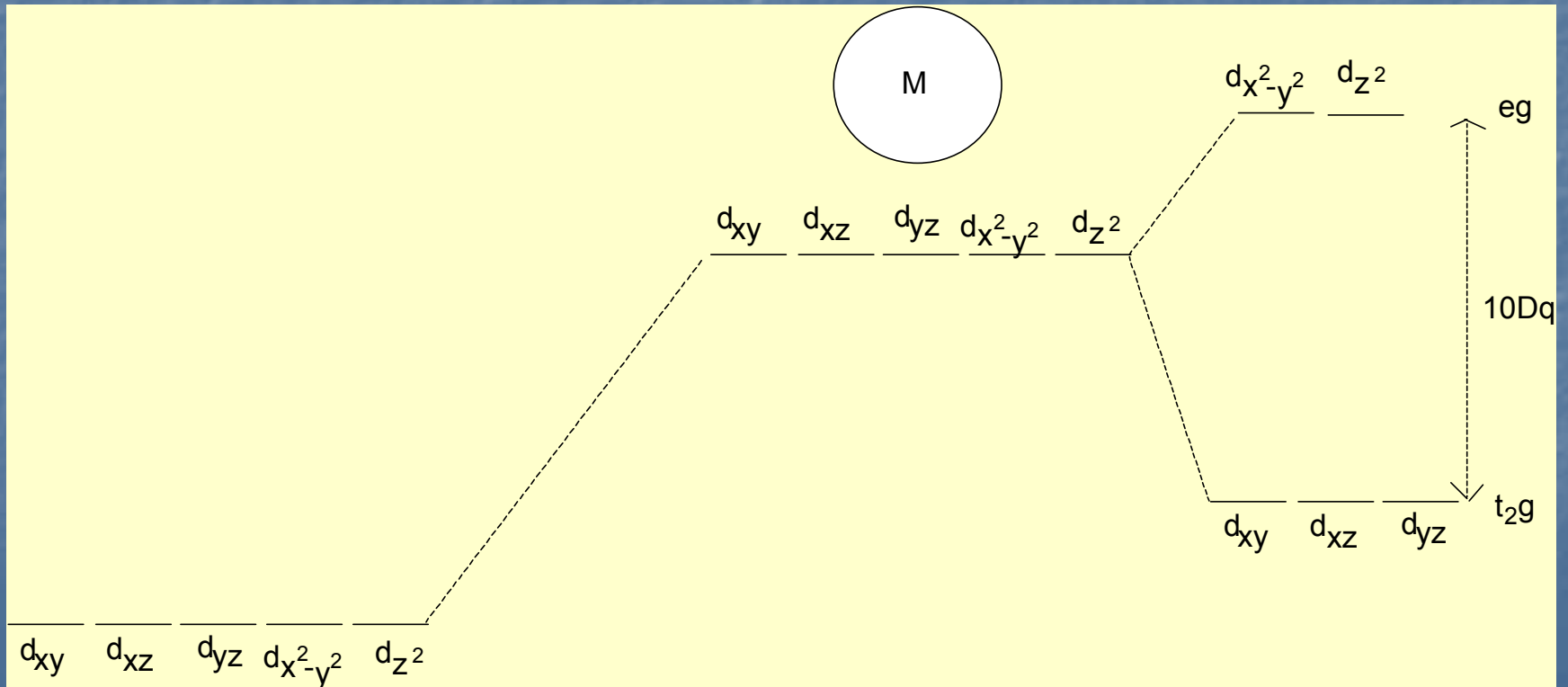
Ligandlardaki eksi elektrik alan ile d orbitalindeki elektronlar arasındaki elektrostatik itmeden dolayı d orbitallerinin enerjisi yükselir.

Sonsuz sayıda noktasal yükün oluşturduğu küresel simetrik bir elektriksel alan beş d orbitalini de eşit şekilde etkiler ve küresel elektrik alan içerisinde beş d orbitalinin eş enerjili olma özelliği bozulmaz.

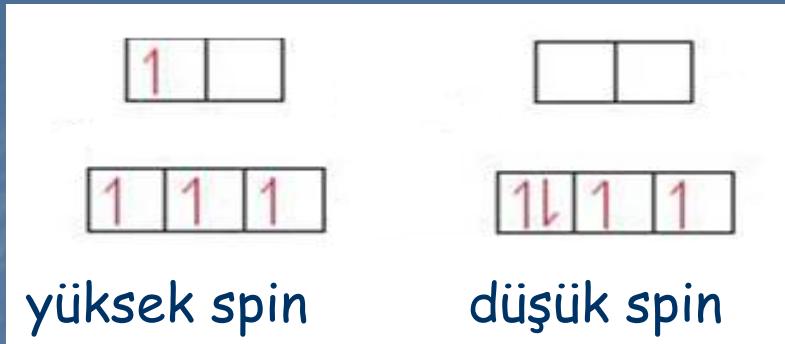
Ancak, belirli geometrilerde, ligandların yaklaşma yönüne bağlı olarak d orbitallerinin eş enerjili olma özelliği bozulur ve d orbitalleri enerjice farklı seviyelere ayrılır.

Oktahedral Geometride Kristal Alan Yarılması

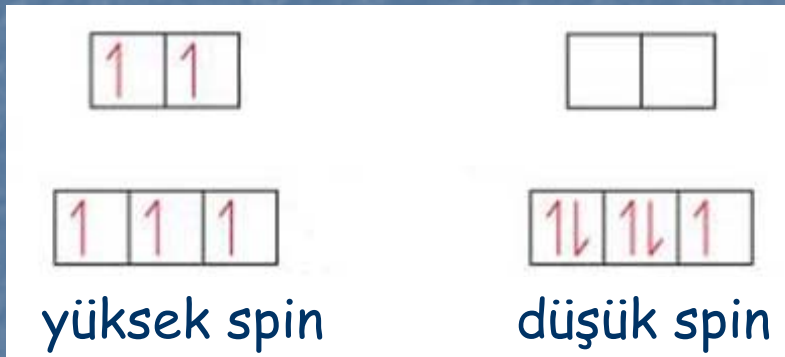
Oktahedral geometride ligandlar x , y ve z yönünden merkez atomuna yaklaşır. Bu durumda ligandlardan en çok etkilenecek d orbitalleri x , ve z ekseninde bulunan d orbitalleridir ($d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2}). Eksenler arasında bulunan d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} , ligandlardan daha az etkilenirler.



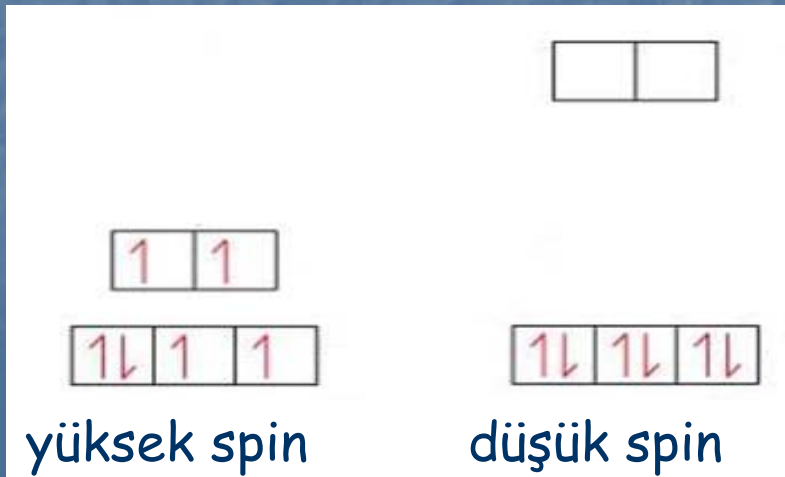
Yüksek spin-Düşük spin (d^4-d^7)



d^4 yüksek spin-düşük spin



d^5 yüksek spin-düşük spin



d^6 yüksek spin-düşük spin

EŞLEŞME ENERJİSİ

$$(\pi = \pi_e + \pi_c)$$

π_e : Değişim enerjisi

π_c : Coulomb enerjisi

(exchange energy)

Coulomb İtme Enerjisi ve Değişim Enerjisi

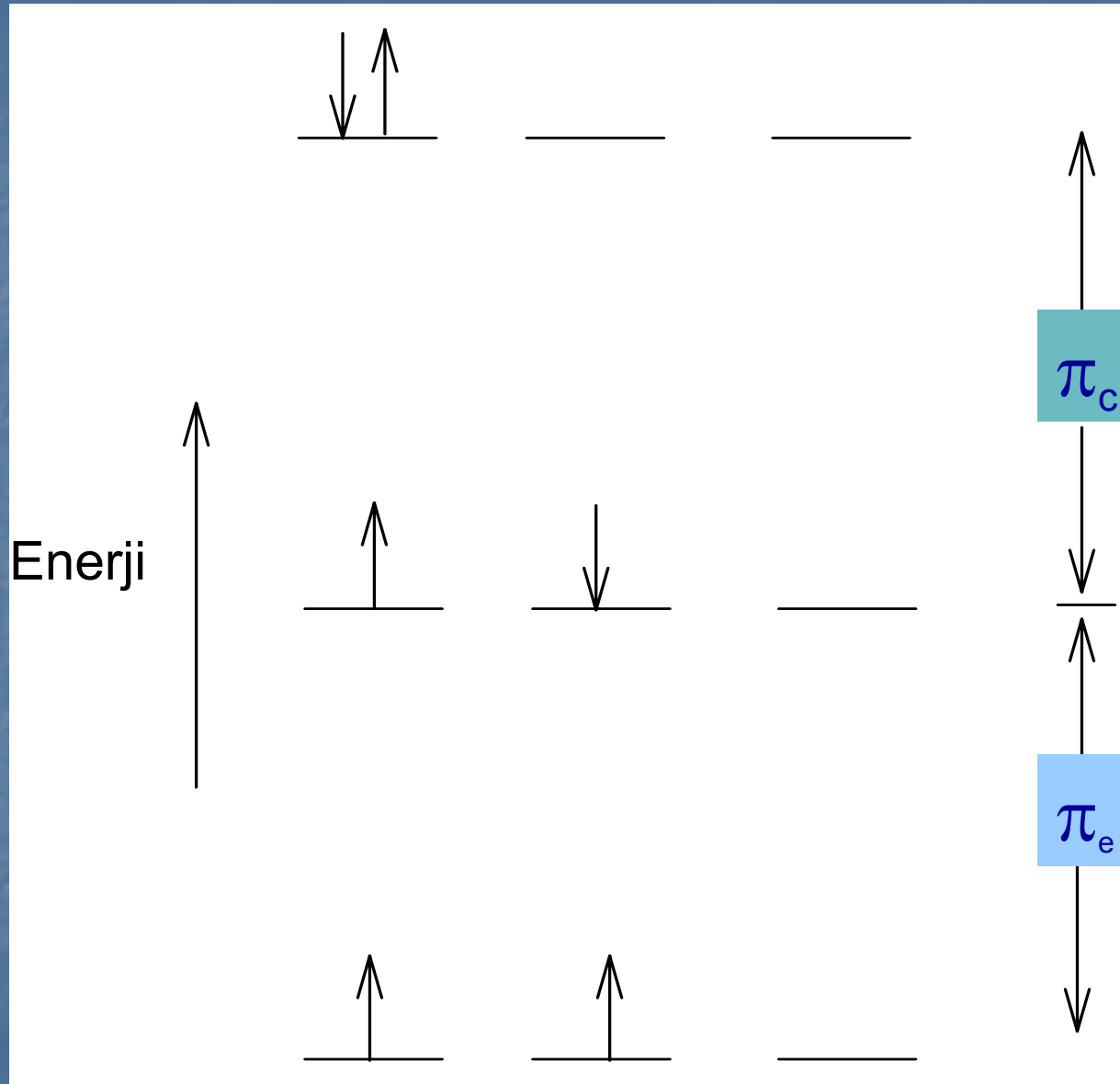
Colomb İtme Enerjisi: Elektronların çifti başına olan ve elektronların birbirlerini itmesinden kaynaklanan enerjiye Coulomb itme enerjisi (π_c) denir.

Bu itme kuvvetlerinden dolayı, elektronlar aynı orbitalde bulunmak yerine farklı orbitallere yerleşirler.

Değişim Enerjisi: Aynı enerji ve aynı spine sahip iki elektron arasındaki mümkün olabilecek yer değiştirmelerin sayısına bağlıdır ve (π_e) olarak gösterilir. Değişim enerjisi (π_e) paralel elektronların değişimi başına düşen enerjidir ve eksi değerlidir.

Toplam Eşleşme Enerjisi $\implies \pi = \pi_c + \pi_e$

Toplam Eşleşme Enerjisi (π) $\Leftrightarrow \pi = \pi_e + \pi_c$

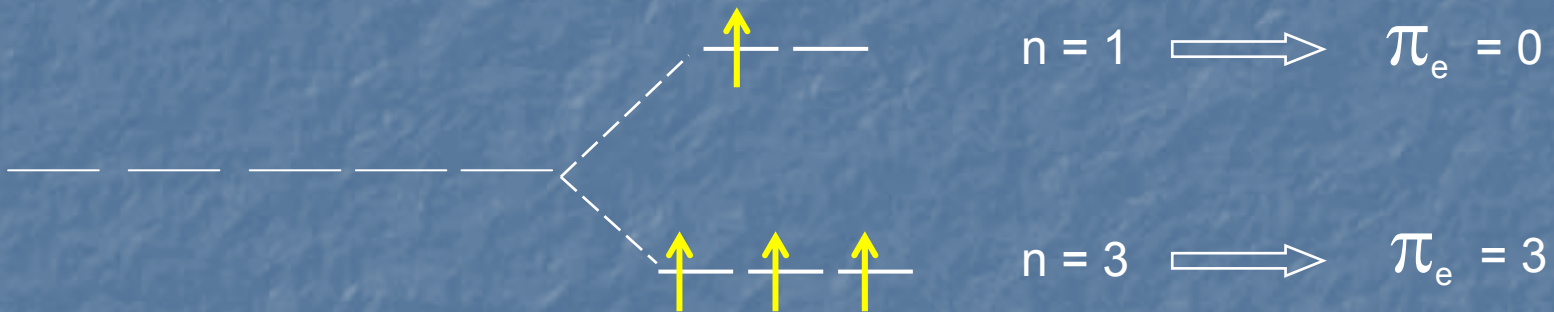


Değişim Enerjisi

$$\pi_e = K \frac{n(n-1)}{2}$$

n: Paralel spinli elektron sayısı
K: Bir sabit

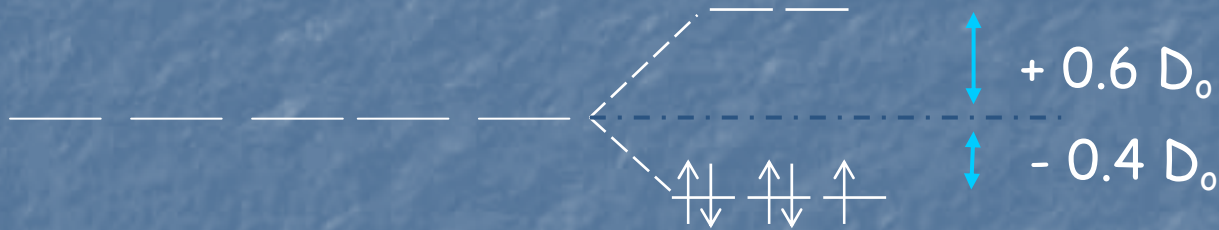
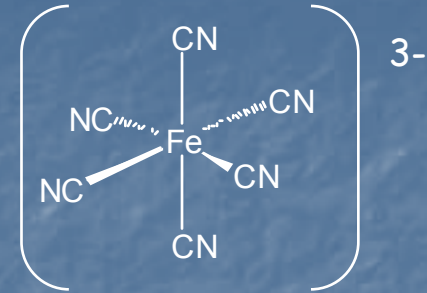
Örnek :



Toplam $\pi_e = 3$

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ iyonunda KAKE

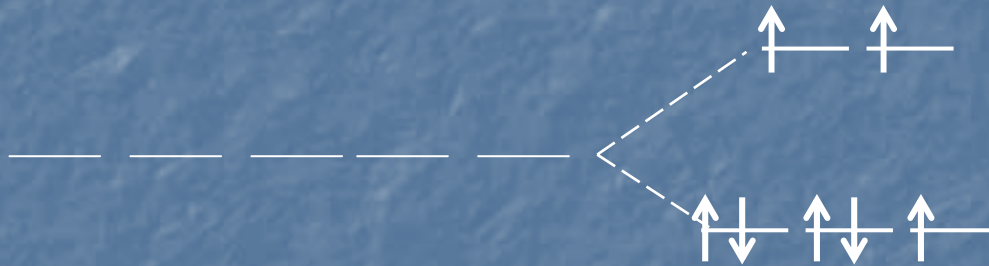
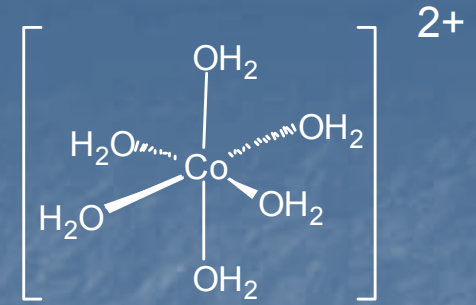
Fe(III) d^5



$$\text{KAKE} = -20 D_o + 4 \pi_e + 2 \pi_c$$

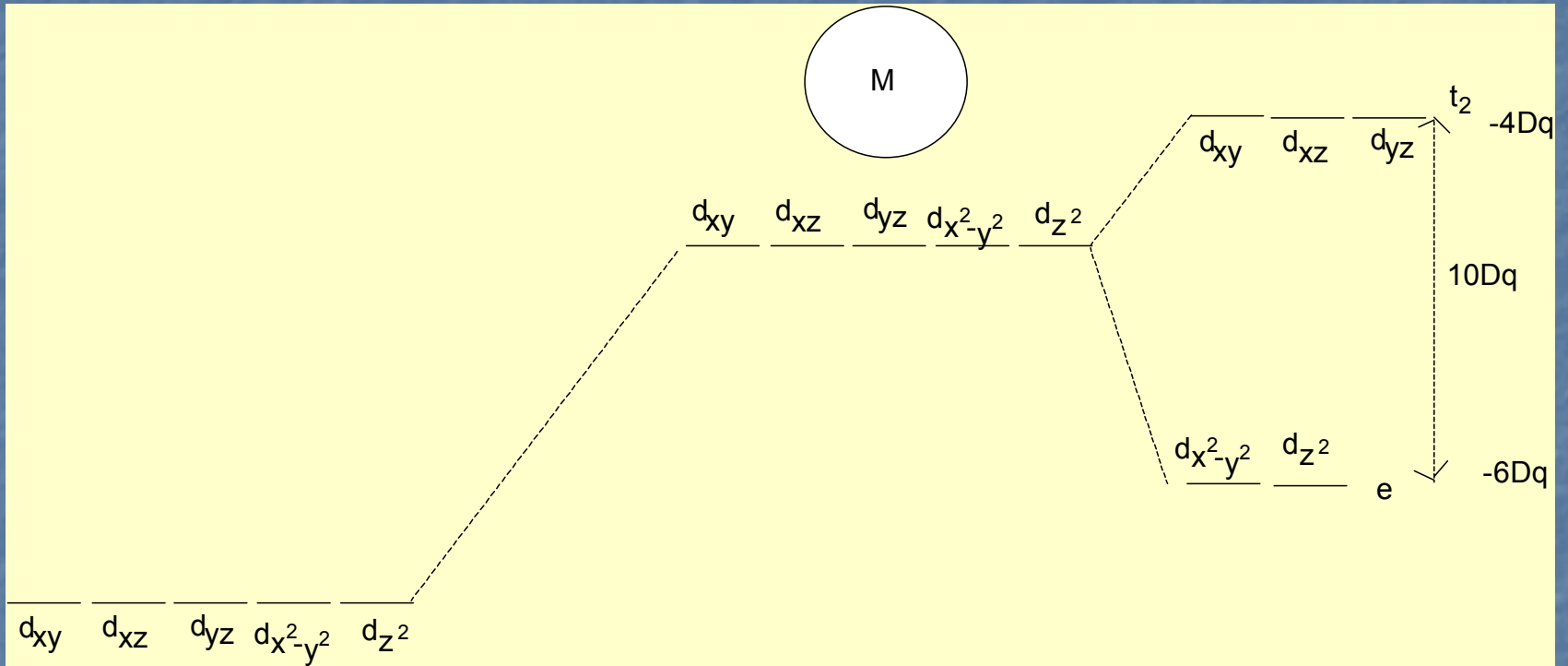
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ in KAKE si $-8 D_o + 5 \pi_e + 2 \pi_c$ dir.

Co(II) d^7



$$\begin{aligned} \text{KAKE} &= (5 \times -4 D_o) + (2 \times 6 D_o) \\ &= -8 D_o + 5 \pi_e + 2 \pi_c \end{aligned}$$

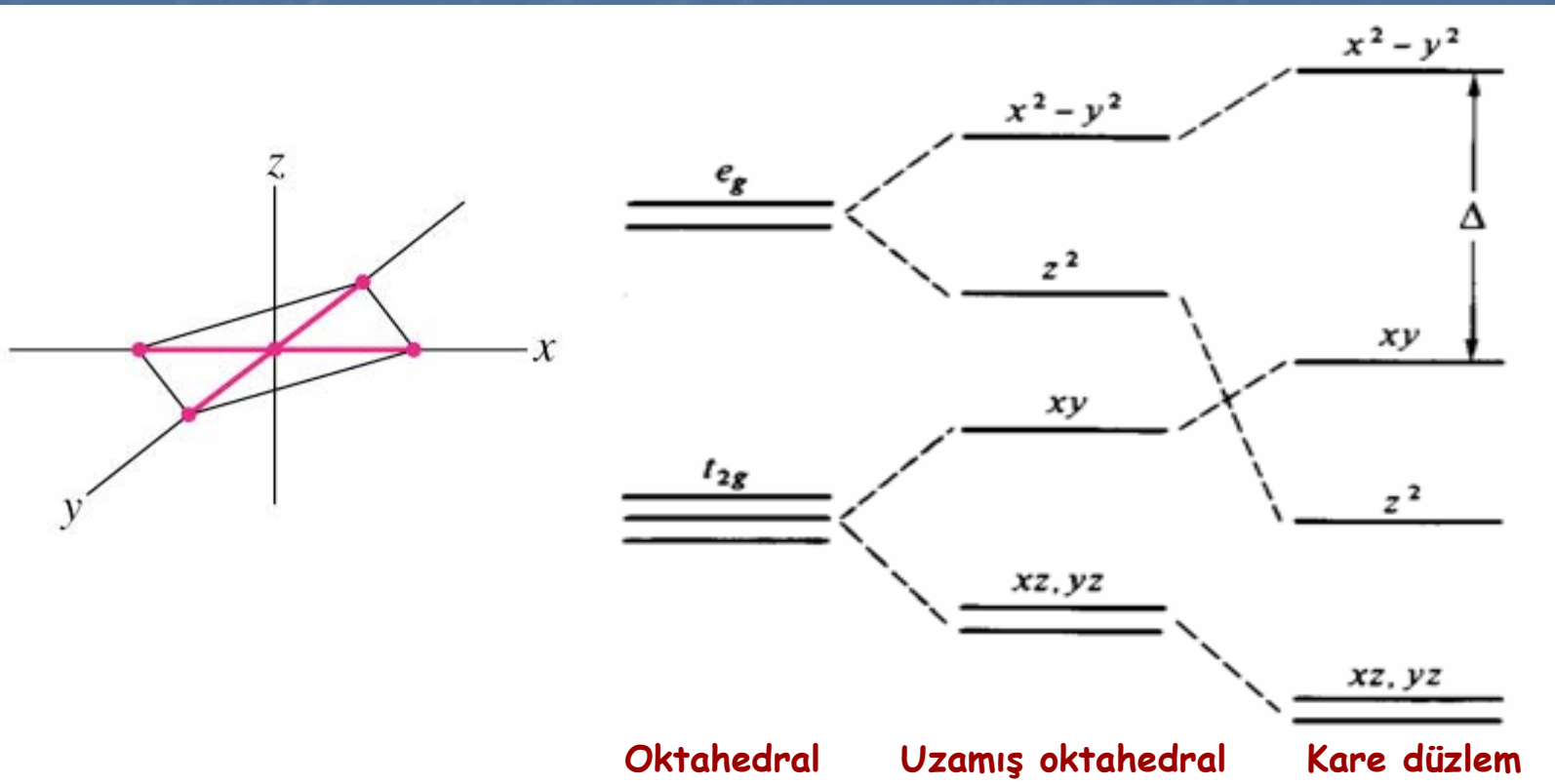
Dörtüzlü Komplekslerde Kristal Alan Yarılması



x^2-y^2, z^2 simetrik alana göre kararlı

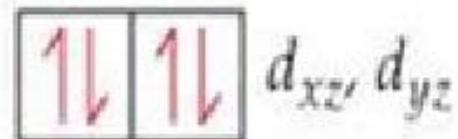
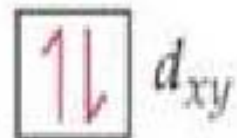
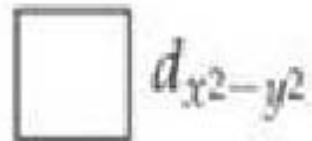
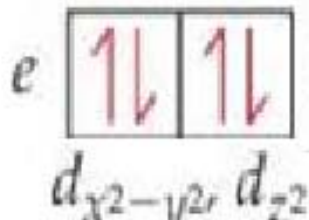
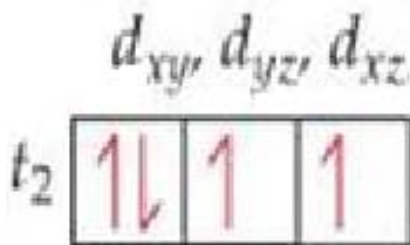
xy, yz, xz simetrik alana göre kararsız

Kare Düzlem Kristallerde d-orbitalleri yarılması



Tetrahedral ve Kare Düzlem yapılarında d^8 elektron dizilimi dağılımları

Tetrahedral Geometride Elektronların Yerleşimi
(Yüksek Spin)



Kare Düzlem Geometride Elektronların yerleşimi
(Alçak spin)

Bütün tetrahedral kompleksler yüksek spinlidir.

Bütün kare düzlem kompleksler alçak spinlidir.

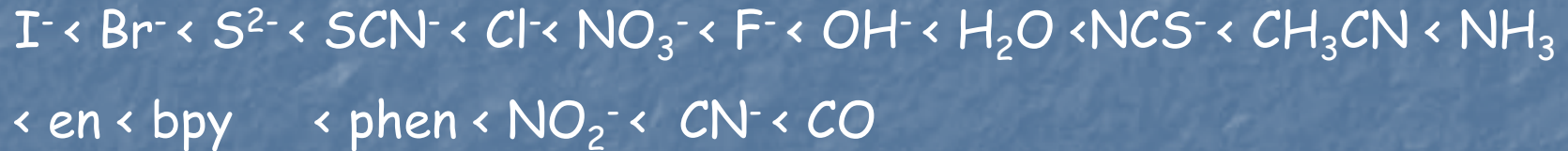
Geçiş metalleri genellikle renkli bileşikler oluştururlar

Renk şunlara bağlıdır

1. Geçiş metal cinsi
2. Metalin yükseltgenme sayısı
3. Ligandın cinsi
4. Kompleksin koordinasyon sayısı

Renk ve Spektrokimyasal Seri

Ligandların kristal alan yarılmasına olan katkıları yönünden karşılaştırıldığı seriye spektrokimyasal seri denir.



Kompleks kuvvetli alan ligandına sahipse, ışık düşük dalga boyunda yani yüksek enerji de soğurulur.

Ligantların spektrokimyasal serideki yerleri, kristal alan yarıma diyagramında enerji aralığının değişmesine neden olur. Enerji aralığının değişmesi komplekslerin renklerinde değişimlere yol açar.

Jahn-Teller Kuramı

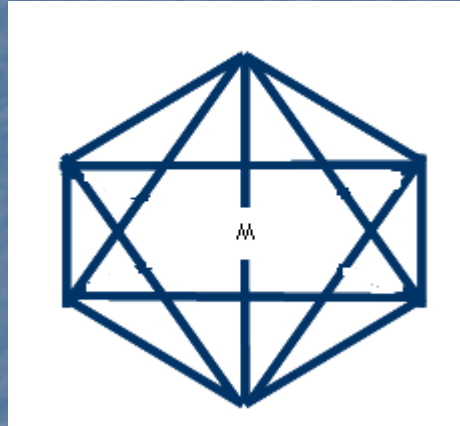
Eş enerjili orbitallerde elektronlar simetrik olarak dağılmamışsa Jahn-Teller bozulması gözlenir.

Bozulmuş oktahedral yapı (tetragonal) oluşur.

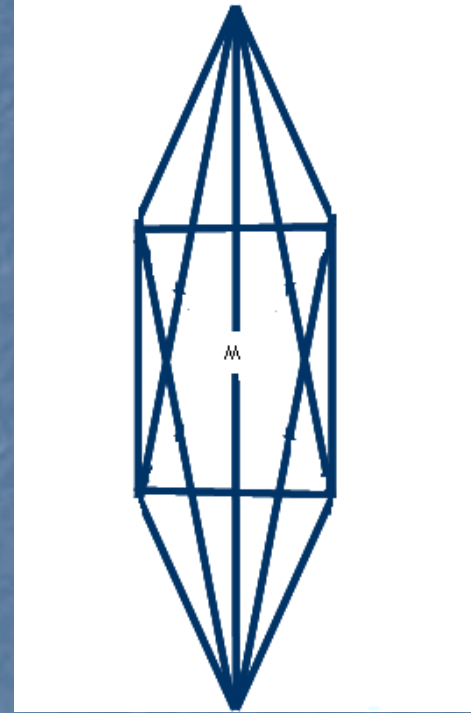
Uzamış oktahedral

Basık oktahedral

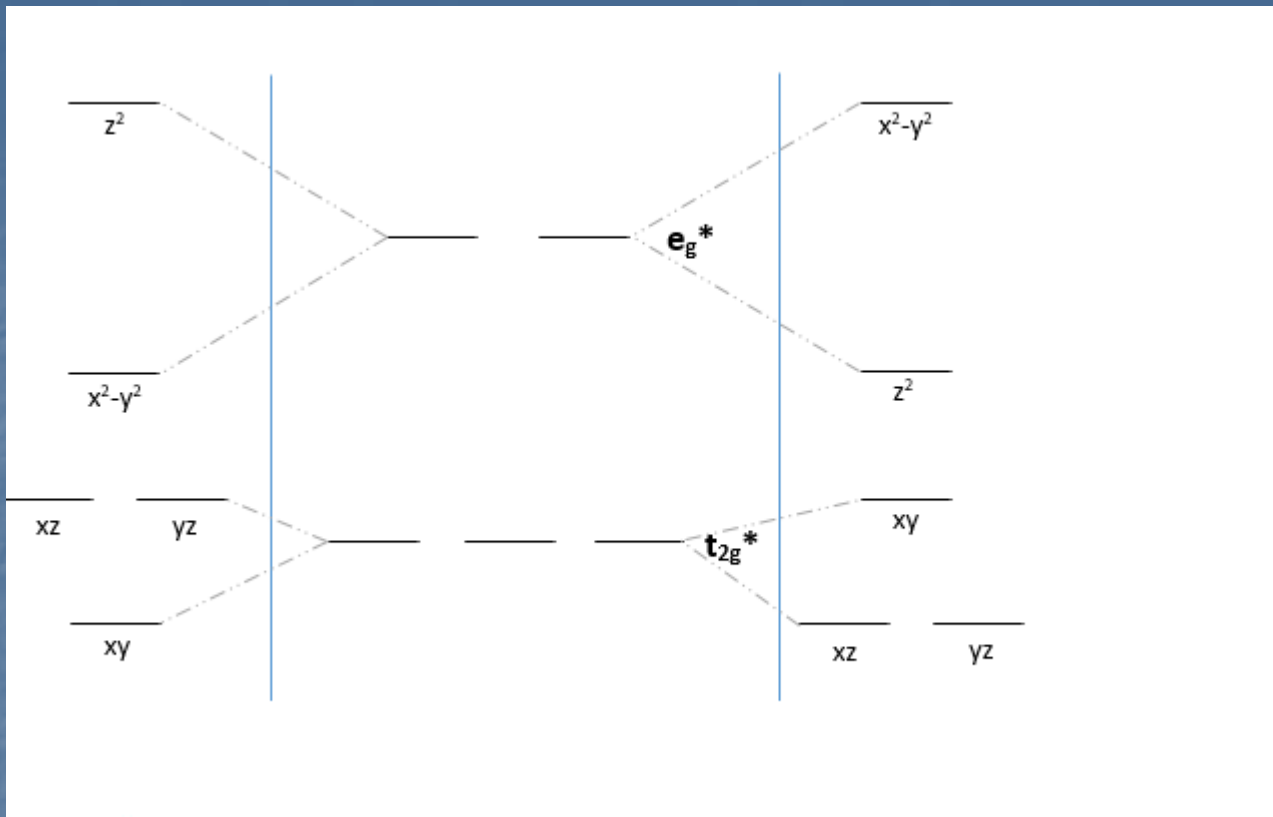
Tetragonal Bozulma



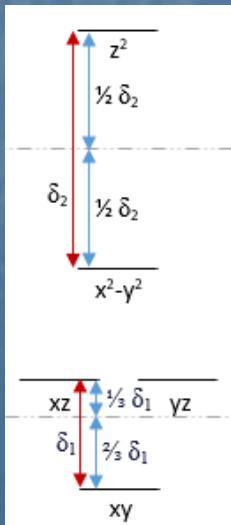
yassılařma



uzama



Basıklaşma



Düzgün Oktahedral



Uzama

