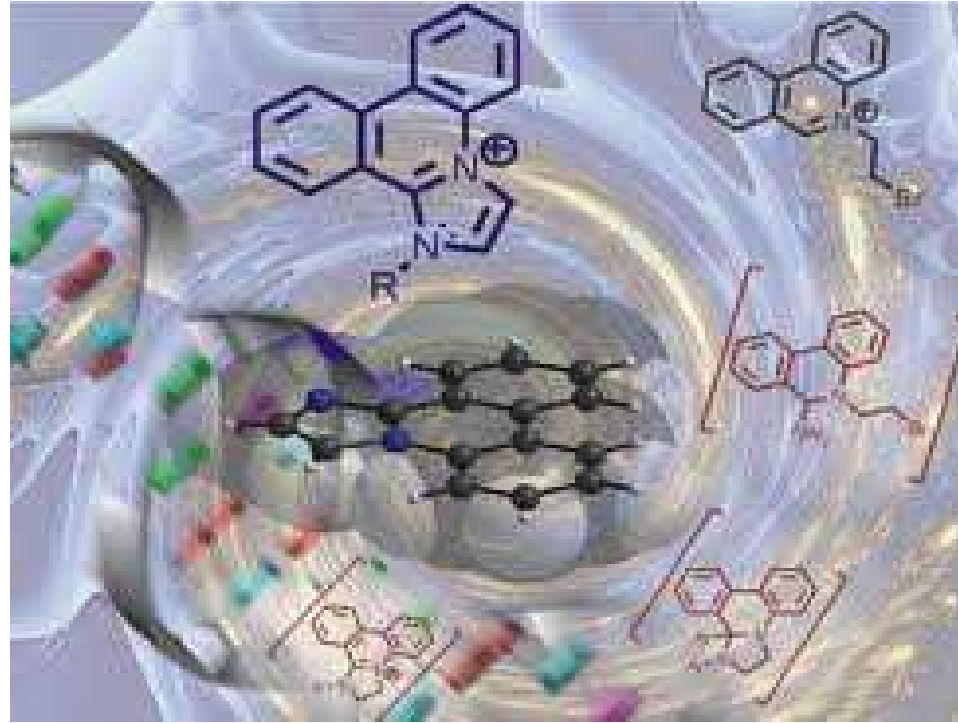


KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNDE KİMYASAL BAĞ



Yrd.Doç.Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Koordinasyon Bileşiklerinde Kimyasal Bağ:

Werner'in koordinasyon bileşiklerinin yapıları konusundaki çalışmalarından sonra, kimyasal bağların aydınlatılması için çeşitli kurallar geliştirilmiş ve kuramlar önerilmiştir.

Kimyasal bağların aydınlatılması amacıyla önerilen üç büyük kuram vardır. *Değerlik bağı kuramı*, *kristal alan kuramı* ve *molekül orbital kuramı*. Değerlik bağ kuramı günümüzde önemini yitirirken kristal alan kuramı ve molekül orbital kuramı halen kullanılmaktadır.

-Değerlik Bağı Kuramı

-Kristal Alan Kuramı

-Molekül Orbital Kuramı.

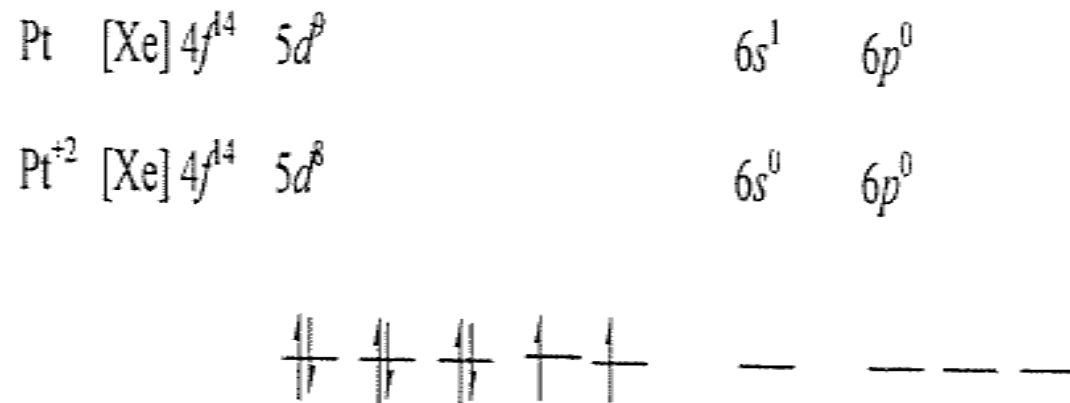
Değerlik Bağ Kuramı

Değerlik Bağ Kuramının Koordinasyon Bileşiklerine Uygulanması:

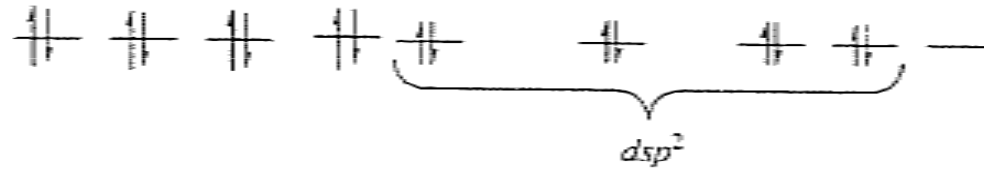
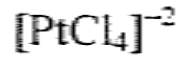
Değerlik bağ kuramına göre, ligandlar ile merkez atomu arasında kovalent bağlar oluşmaktadır. Ortaklaşa kullanılan elektron çiftinin ligandlardan geldiği varsayıldığından, bağlara koordine kovalent bağ denilmiştir. Buna göre ligandlar Lewis bazı, merkez atomu veya iyonu ise Lewis asitidir. Ayrıca değişik sayıda ligantlarla belirli yönlerde bağ yapabilmek için merkez atomunda hibritleşmenin olduğu varsayılmıştır.

Bazı geçiş metalleri (özellikle d^8 ve d^9 iyonları) dört koordinasyonlu bileşikler oluşturur. Örneğin d^8 iyonlarından birinci sıra geçiş metali nikel(II) paramanyetik düzgün dörtyüzlü $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ kompleksini yaparken, aynı grubun üçüncü sıra geçiş metali platin(II) diyamanyetik kare düzlem $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ kompleksini yapar. Bu iki kompleksin farklı yapı ve özellikte olması değerlik bağ kuramına göre şu şekilde açıklanır.

Platin atomunun ve platin(II) iyonunun temel haldeki elektron dizilişi şu şekildedir.

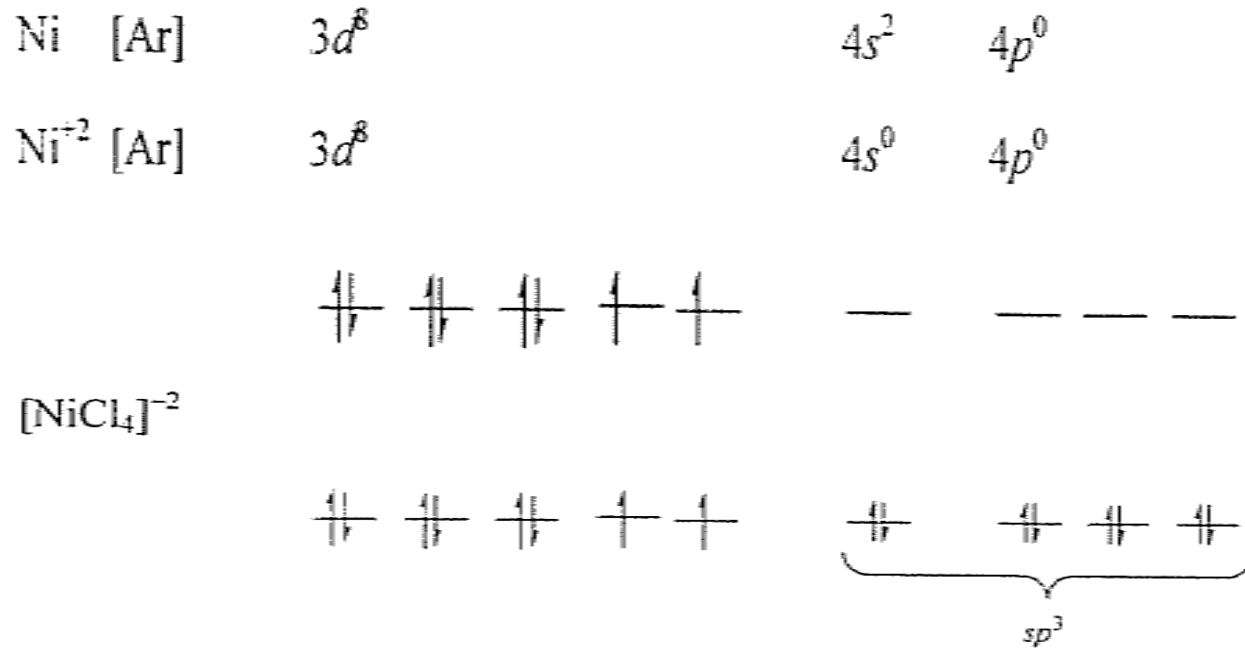


Klorür ligandlarının etkisinde kalan platin(II) iyonunda d elektronları çiftleşir ve tamamen boş bir d orbitali oluşur. Boşalan bu 5d orbitali ile birlikte 6s ve iki 6p orbitaline ligandlardan gelen elektronlar yerleşir.



Böylece kare düzlem $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ kompleksinde dört metal-ligand koordine kovalent bağının oluşması için platin(II) iyonu dsp^2 hibritleşmesi yapmış olur. Çiftleşmemiş tek elektronu olmadığına göre $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ iyonu diyamanyetik olmalıdır.

$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ kompleksinin paramanyetik ve düzgün dörtyüzlü yapıda olasıda benzer şekilde açıklanır.

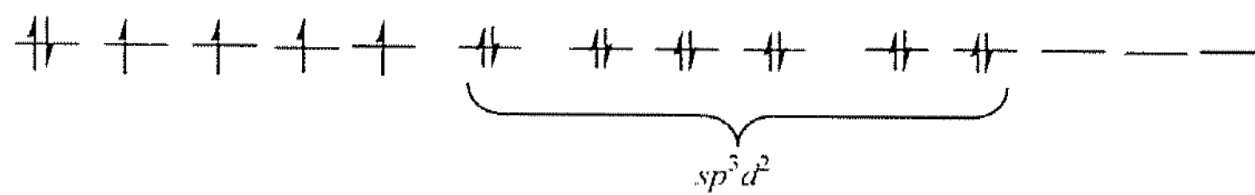
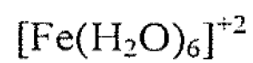
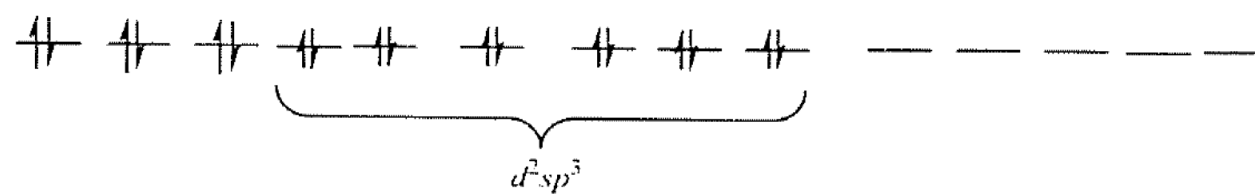
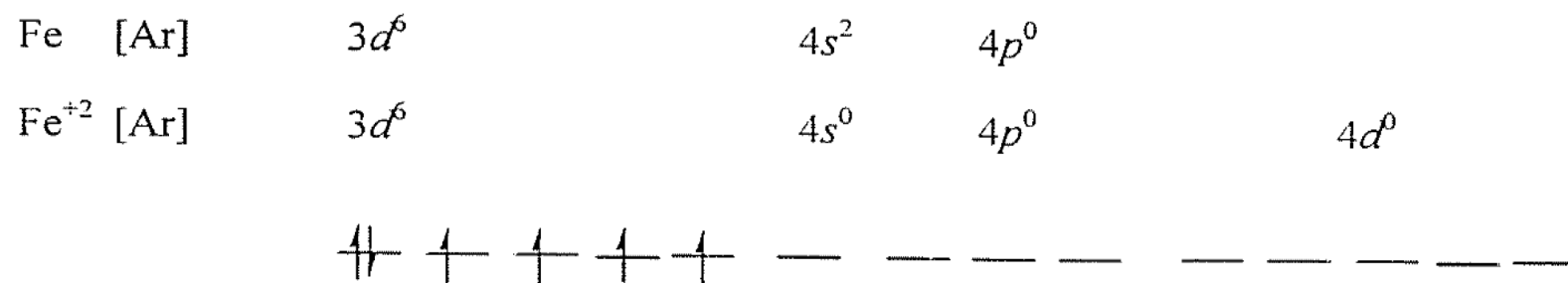


$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ kompleksinde klorür iyonlarının etkisi, 3d orbitallerindeki elektronları çiftlenmeye zorlayacak kadar büyük değildir. Komplekste dört koordine kovalent metal-ligand bağının oluşması için nikel(II) iyonu 4s ve 4p orbitallerini kullanır.

Böylece oluşan sp^3 hibrit orbitalleri ligand elektronları tarafından doldurulur. Çiftlenmemiş elektronları olduğuna göre $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ iyonu paramanyetiktir.

Düzgün sekizyüzlü kompleksler için $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ve $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ iyonları örnek olarak verilebilir. Her iki iyondada demirin değeri 2+ dır. Birinci iyon diyamanyetik iken ikincisi paramanyetiktir.

Her iki komplekste düzgün sekizyüzlüdür ve aynı sayıda hibrit orbitali vardır. Ancak hibritleşmeye katılan orbitaller farklıdır. Birinci komplekste s ve p orbitallerinden daha içerideki d orbitalleri hibritleşmeye katıldığı halde, ikincisinde dışarıdaki d orbitalleri katılmıştır.



Bu yapılar arasında bir ayırım yapmak için, düşük spinli (çiftlenmemiş tek elektron sayısı az) komplekse iç orbital kompleksi, yüksek spinli (çiftlenmemiş tek elektron sayısı fazla) komplekse dış orbital kompleksi denmiştir. Ayrıca iç orbital kompleksinde bağların kovalent ağırlıklı, dış orbital kompleksinde iyonik ağırlıklı olduğu varsayılmıştır.

Yüksek spin = iyonik bağ = Dış orbital kompleksi

Düşük spin = kovalent bağ = İç orbital kompleksi

Sonuç olarak oktahedral komplekslerde merkez atomu ve iyonu d^1 - d^3 yapısında ise sadece iç orbital kompleksi, d^7 - d^{10} yapısında ise sadece dış orbital kompleksi, d^4 - d^6 yapısında ise ligandın cinsine bağlı olarak hem iç hem de dış orbital kompleksi verebilir.

Ligandların elektron verici özelliği kuvvetli ise (daha elektropozitif), d^4 ve d^6 yapılı merkez atomları d^2sp^3 şeklinde, daha elektronegatif ligandlar (F, Cl, H_2O ...) söz konusu ise sp^3d^2 şeklinde melezleşir.

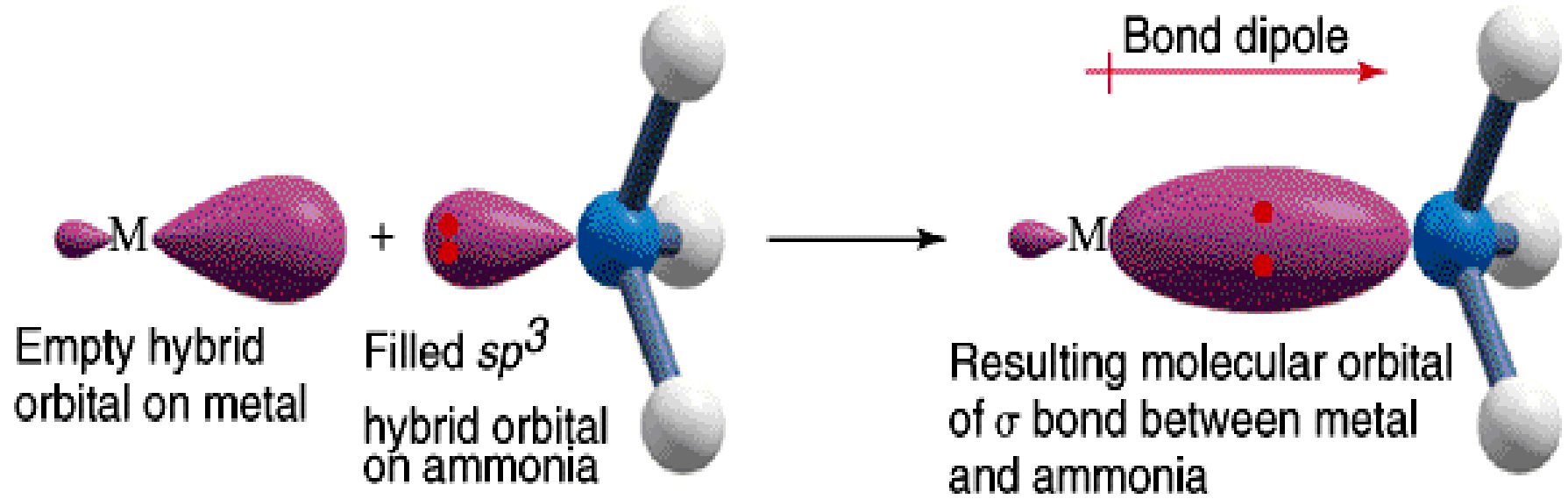
Koordinasyon Sayısı	Geometri	Hibritleşme	Örnek
2	Doğrusal	sp	$[Ag(NH_3)_2]^+$
3	Düzlem üçgen	sp^2	$[HgI_3]^-$
4	Düzgün dörtyüzlü	sp^3	$[Ni(CO)_4]$
4	Kare düzlem	dsp^2	$[Ni(CN)_4]^{-2}$
5	Üçgen çiftpiramit	dsp^3	$[CuCl_5]^{-3}$
5	Kare piramit	dsp^3	$[Ni(CN)_5]^{-3}$
6	Düzgün sekizyüzlü	d^2sp^3	$[Co(NH_3)_6]^{+3}$

Değerlik Bağ Kuramının Yetersizlikleri:

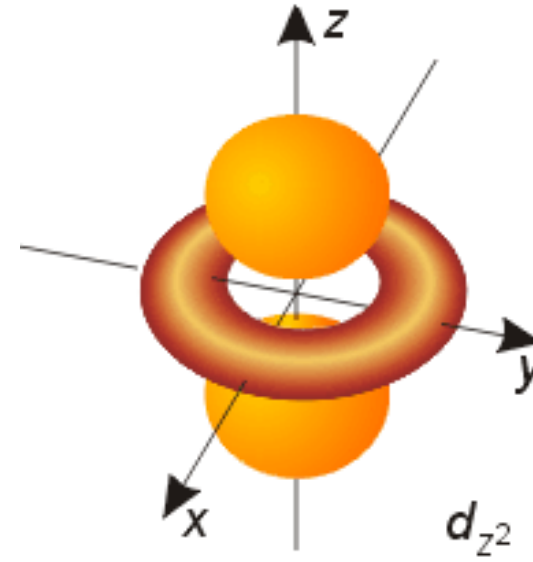
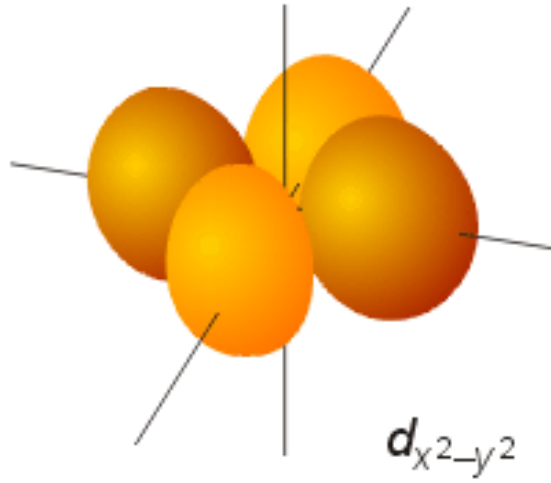
- 1.** Nitel açıklamalarla sınırlı kalmaktadır.
- 2.** Geometrinin belirlenmesinde, manyetik özellikler hakkındaki verilere gereğinden çok ağırlık verilmektedir.
- 3.** Dış orbital kompleksi, iyonik gibi açıklanması güç kavramlar getirmektedir.
- 4.** Elektronik uyarılmalar ve enerji düzeyleri hakkında herhangi bir açıklama getirmemektedir.

Kristal Alan Kuramı

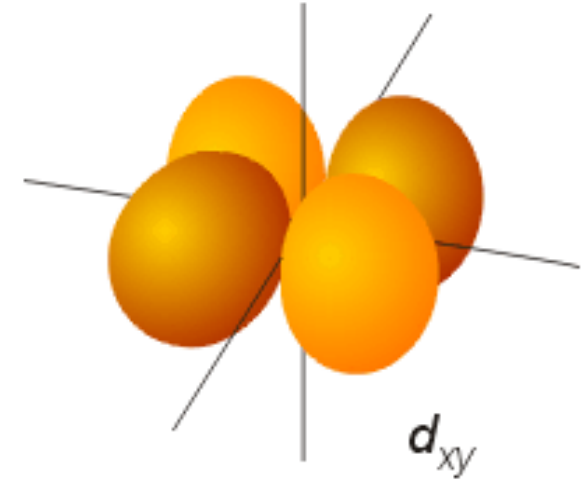
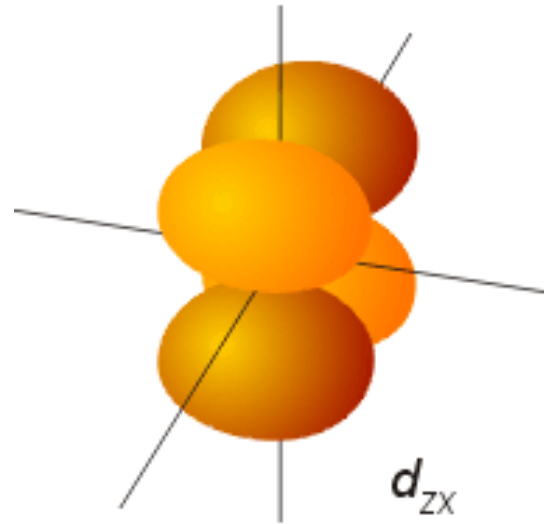
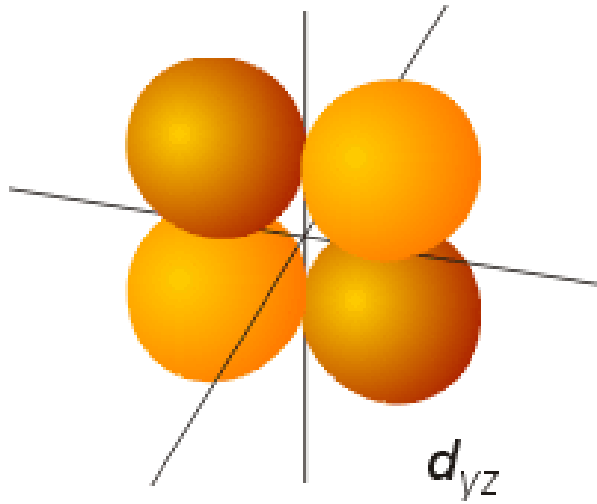
Bu kuramda ligandlar eksi yüklü noktalar olarak düşünülmektedir. Ligandlar ile merkez atomu arasındaki etkileşim sadece elektrostatik etkileşimdir. Koordinasyon bileşiklerinin gözlenen yapısal ve spektroskopik özelliklerini açıklayabilmek için kristal alan kuramı kullanılmaya başlanmıştır.



Kristal alan kuramında ligandların içyapıları dikkate alınmaz. Eksi yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alanı ile merkez atomunun d orbitallerinde bulunan elektronlar arasındaki itme, d orbitallerinin bağl enerjilerini belirleyen tek etkileşimdir. Bu itmenin merkez atomunun d orbitallerine etkisini anlayabilmek için d orbitallerinin uzaydaki yönelmelerini hatırlamamız gerekir.



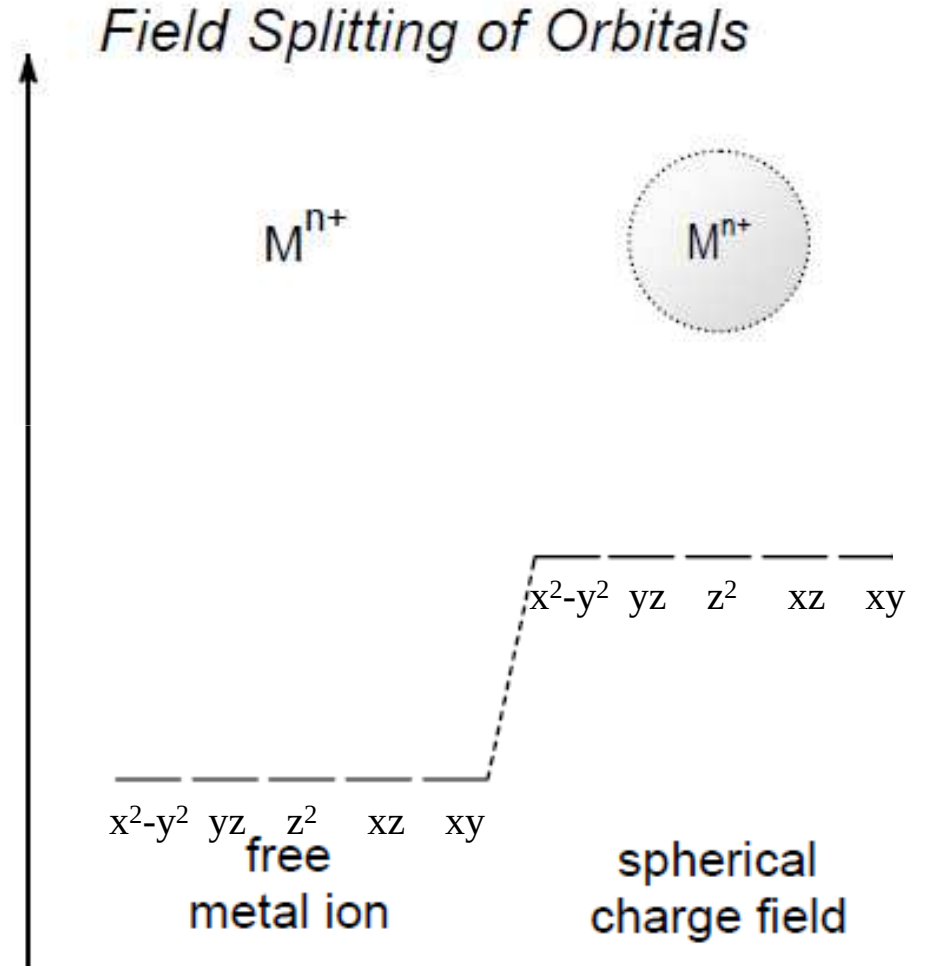
Eksen boyunca yer alır



Eksen açıortaylarında yer alır

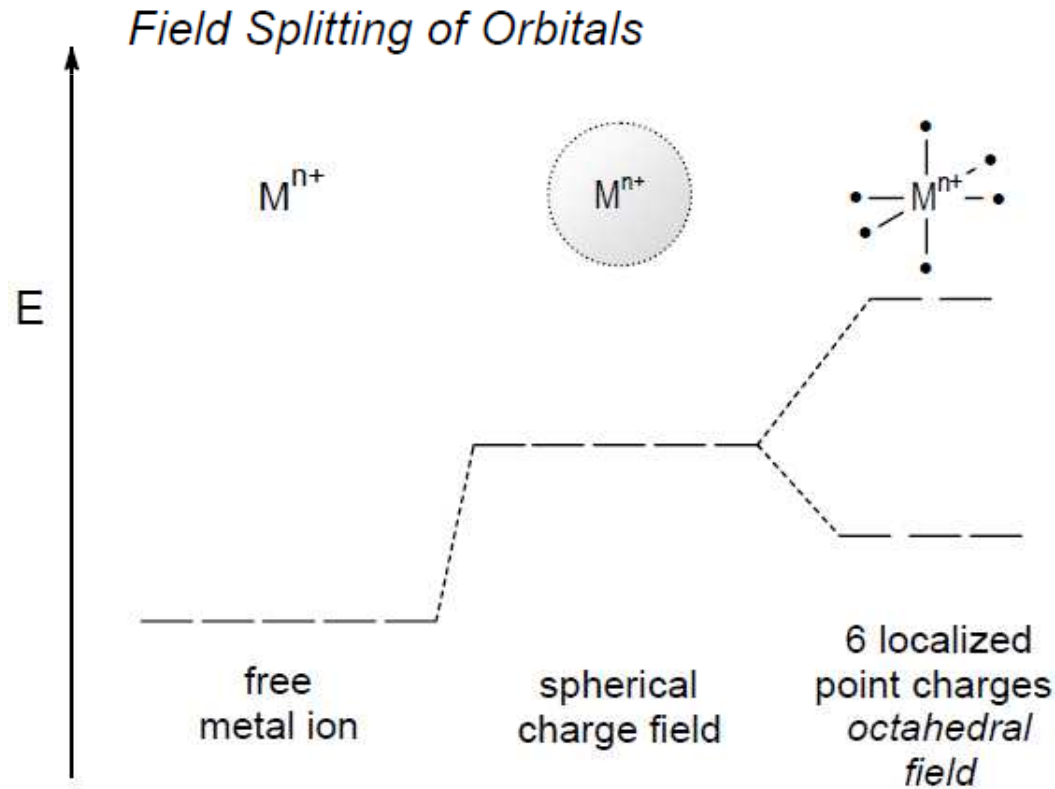
Düzgün Sekizyüzlü Alanda Yarılma:

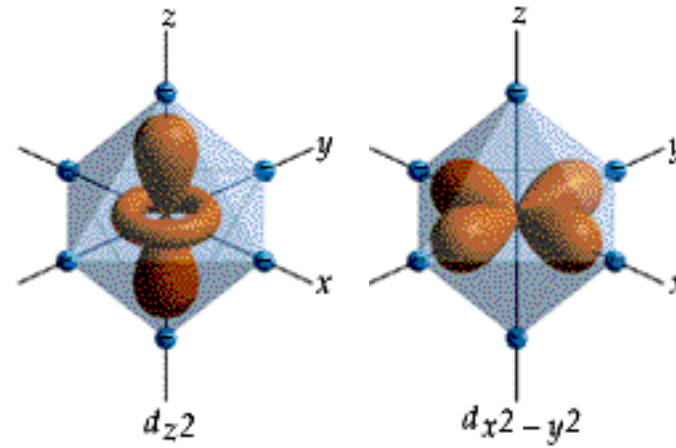
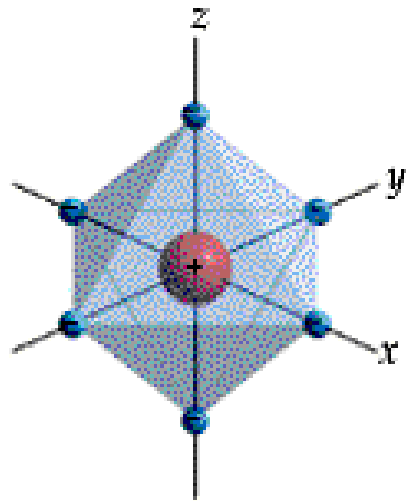
Metal atomu merkezinden eşit uzaklıkta bulunan sonsuz sayıda noktasal eksi yükün oluşturduğu küresel bir elektrik alan içerisine konulduğunda, d orbitalleri elektrik alanın itmesinden etkilenir. Bu etkilenmeden dolayı d orbitallerinin enerjileri yükselir. Ancak beş d orbitalide bu durumda eşit şekilde etkilenir.



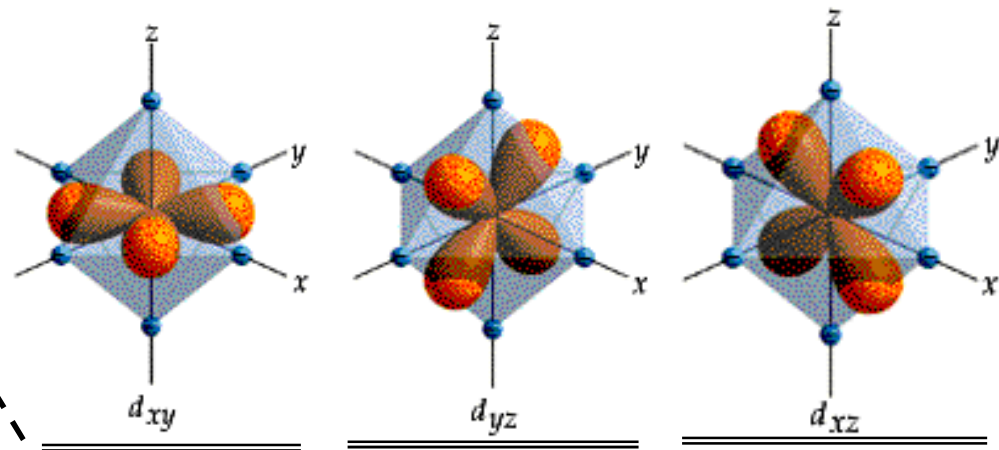
Küreselden daha düşük simetrlili elektrik alanda bulunan bir atomun d orbitallerinin elektrik alandan farklı etkileneceği ve enerjilerindeki yükselmenin de farklı olacağı beklenir. Koordinat eksenleri boyunca merkezden eşit uzaklıkta bulunan noktasal eksi yüklü altı ligandın oluşturduğu düzgün sekizyüzlü elektrik alanını incelendiğinde yönelmeleri farklı olan d orbitalleri ligantlardan farklı etkileneceğinden, d orbitallerinin birbirlerine göre bağıl enerjileri farklı olur. Ligandlar koordinat ekseninde olduğuna göre, eksenler doğrultusunda dilimleri bulunan d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri elektrik alandan en fazla etkilenir. Bu orbitallerin enerjileri küresel alandakine göre yükselir.

Dilimleri koordinat eksenleri arasına yönelmiş bulunan d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitalleri düzgün sekizyüzlü alandan daha az etkilenir ve bu orbitallerin enerjileride küresel alandakinden daha düşük olur. Bu iki grup enerji düzeyleri arasındaki enerji farkına ***kristal alan yarılma enerjisi*** denir ve Δ_o ile gösterilir.





e_g setini oluşturan orbitaller

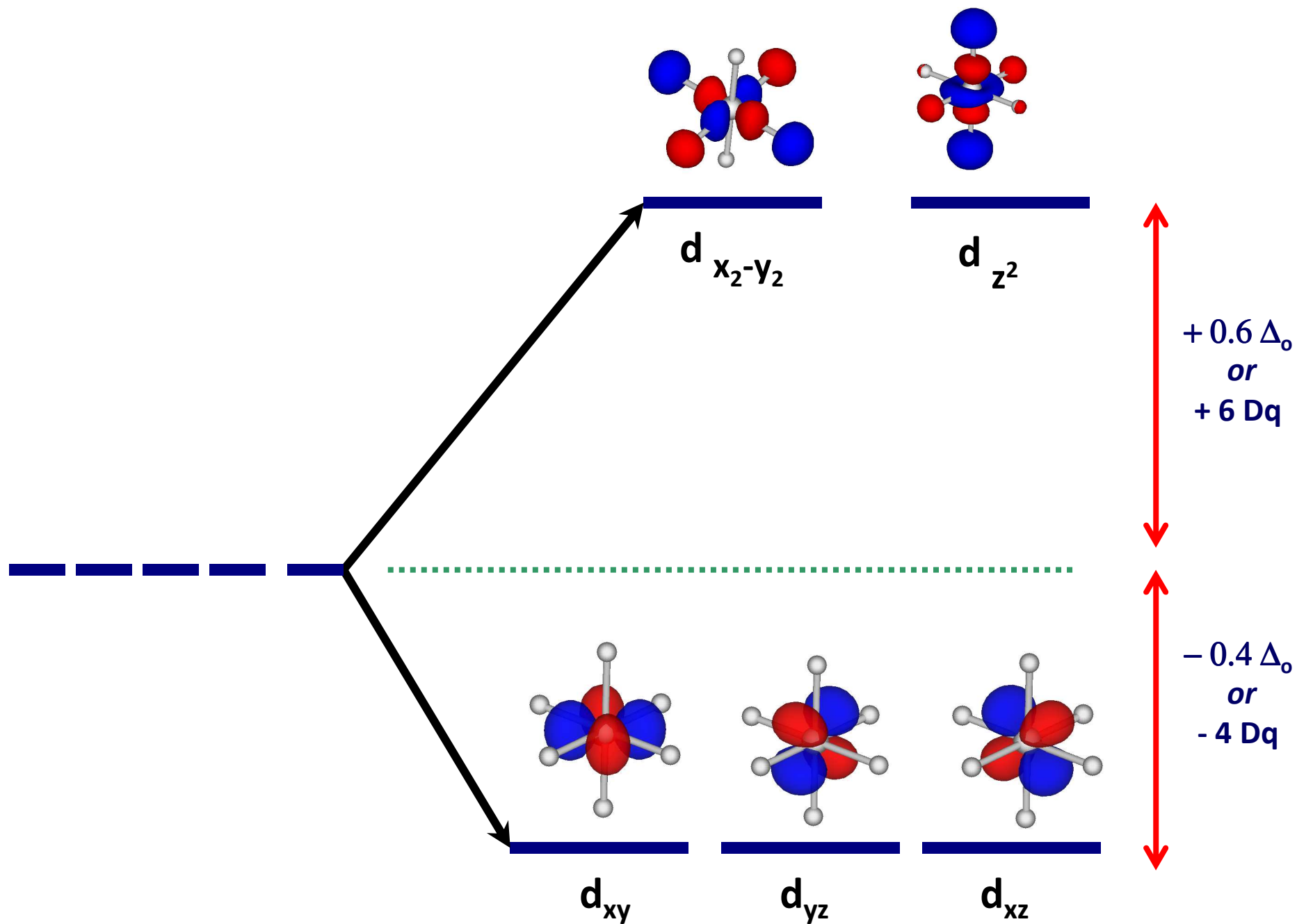


t_{2g} setini oluşturan orbitaller

Beş d orbitalinde en fazla 10 elektron olacağından kristal alan yarılma enerjisi $10 Dq$ ile gösterilir.

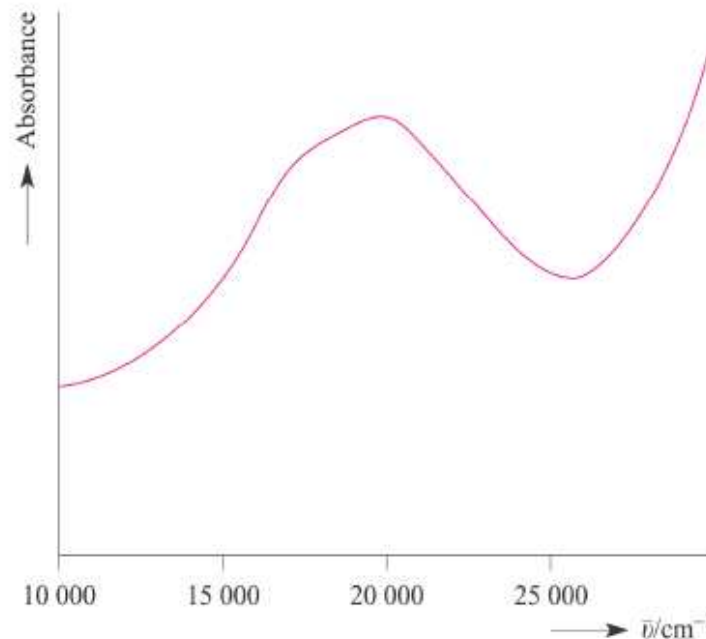
Küresel alandan düzgün sekizyüzlü alana geçerken d orbitallerinin toplam enerjileri değişmediğinden, d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin enerjisindeki artışın d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin enerjisindeki azalmaya eşit olması gerekir. Buna göre enerji düşmesi $-4 Dq$, enerji yükselmesi de $+6 Dq$ kadardır.

Düzgün sekizyüzlü alanda ikiye yarılmış d orbitallerinden yüksek enerjili orbitalleri e_g (ikili eşenerjili) düşük enerjili orbitalleri ise t_{2g} (üçlü eşenerjili) simetrisinde oldukları görülür.

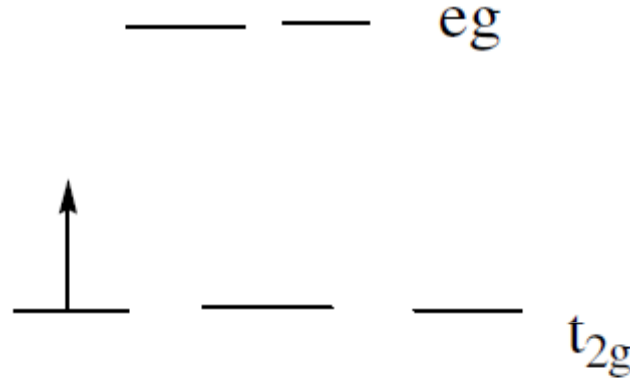


Kristal Alan Yarılma Enerjisinin Büyüklüğü

Kristal alan yarılma enerjisinin büyüklüğünü ölçmek için spektroskopik yöntemlerden yararlanılır. Orbitaller arasındaki elektron geçişlerinden ileri gelen foton ışıması elektromanyetik spektrumun UV-Vis bölgesine düşer. Yarılma enerjisinin ölçülmesine örnek olarak $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ iyonunun elektronik soğurma spektrumunu inceleyebiliriz.



Düzgün sekizyüzlü düzende altı su molekülünün etkisi altında Ti^{3+} iyonunun d orbitalleri ikiye ayrılır. İyonun tek elektronu t_{2g} orbitallerinden birine girer.

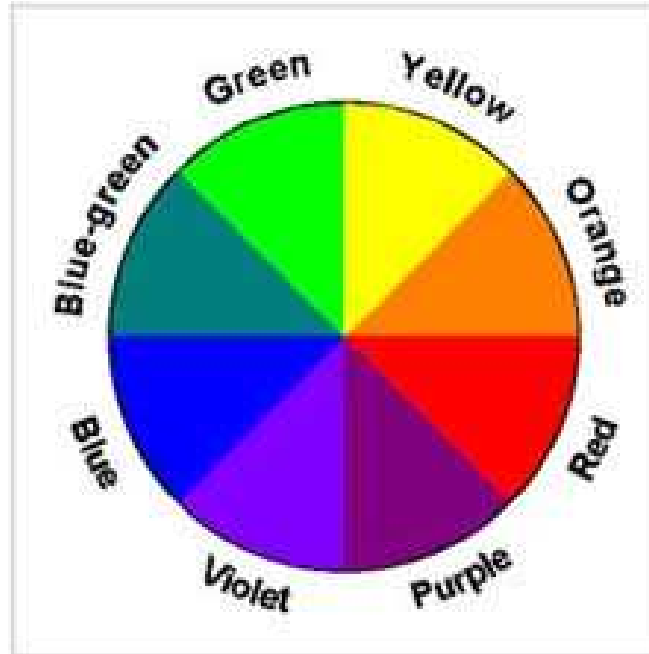


Kompleks iyon uygun enerjili fotonla uyarıldığında, elektron enerji soğurarak e_g düzeyine çıkar. Elektronun t_{2g} düzeyinden e_g düzeyine geçerken enerji soğurması UV-Vis spektrumunda bir soğurma bandının oluşmasına neden olur. t_{2g} ile e_g düzeyleri arasındaki farka eşit olan kristal alan yarıma enerjisi, spektrumdaki soğurma bandına eşittir.

Spektrumda maksimum soğurmanın gözleendiği enerjinin yarılma enerjisine eşit olduğu kabul edilir.

$$10Dq = 20300 \text{ cm}^{-1} \times \frac{1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{83,6 \text{ cm}^{-1}} = 243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bu enerji spektrumun yeşil bölgesine düşmektedir. Elektromanyetik ışımının yeşil rengini soğuran kompleks, yeşilin tamamlayıcı menekşe renginde görülür.



Kristal Alan Kararlılık Enerjisi

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ iyonunun merkez atomunda bir değerlik elektronu vardır. Düzgün sekizyüzlü d^1 iyonundaki tek elektron t_{2g} orbitallerinden birine girer. Elektron ortalama enerjiden $4 Dq$ kadar düşük enerjili bir orbitale yerleştiğinden, iyon kararlılık kazanır. Bu nedenle $-4 Dq$ değerine ***kristal alan kararlılık enerjisi*** (KAKE) denir.

d orbitallerinin elektron dizilişi incelendiğinde d^2 iyonunda ikinci elektronun diğer bir t_{2g} orbitaline gireceği ve kristal alan kararlılık enerjisinin $\text{KAKE} = 2 \times (-4 Dq) = -8 Dq$ olacağı görülür.

Benzer şekilde düzgün sekizyüzlü d^3 iyonu için kristal alan kararlılık enerjisi $\text{KAKE} = 3 \times (-4 Dq) = -12 Dq$ olur.

Düzgün sekizyüzlü d^4 iyonunda dördüncü elektron için iki olasılık vardır. Bu elektron t_{2g} orbitallerinden birine karşıt spinli ikinci elektron olarak girebilir veya e_g düzeyindeki boş orbitallerden birine geçebilir. Atomun en düşük enerjili elektron dizilişine sahip olması beklenir. Bir orbitale ikinci elektronun yerleşmesi enerji gerektiren bir olaydır. Bu enerjiye elektronun ***çiftlenme enerjisi*** denir ve **P** ile gösterilir. Düzgün sekizyüzlü bir iyonunda bir elektron, e_g orbitallerinden biri yerine t_{2g} orbitallerinden birine yerleşmekle iyonun enerjisini $10 Dq$ kadar düşürmüş olur. Eğer kazanılan bu enerji elektron çiftlenmesi için gerekli olan P enerjisinden daha büyük ise, dördüncü elektron düşük enerjili t_{2g} orbitallerinden birine ikinci elektron olarak yerleşir. Aksi halde yüksek enerjili e_g orbitallerinde kalır.

Dolayısıyla elektronun iki yoldan hangisini seçeceğini yarıлма enerjisinin çiftlenme enerjisine göre bağıl değeri belirler.

10 Dq > P olması halinde dördüncü elektron düşük enerjili t_{2g} orbitallerinden birine ikinci elektron olarak girer, **10 Dq < P** olması halinde ise yüksek enerjili eg orbitallerinden birine yerleşir. 10 Dq > olması haline **kuvvetli alan** denir. Elektronların çiftlenmesi nedeniyle, çiftlenmemiş tek elektronların sayısı azalacağından bu hale **düşük spin hali** denir. Kuvvetli alan (düşük spin) d^4 yapısında kristal alan kararlılık enerjisi $KAKE = 4x(-4 Dq) + P = -16Dq + P$ 'dir. **Kristal alan kararlılık enerjisi, eşit şiddetteki küresel alan ile düzgün sekizyüzlü alan içindeki d elektronlarının enerjileri arasındaki fark olduğuna göre, KAKE bağıntısına elektron dizilişleri arasındaki çiftlenmiş elektron sayısı farkı kadar P konulmalıdır.**

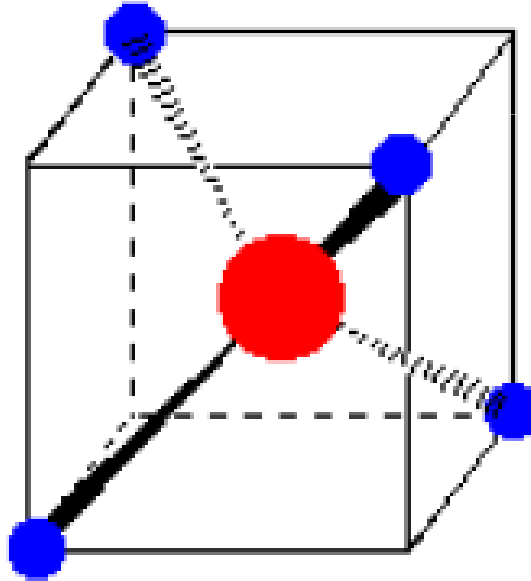
Kuvvetli alan d^4 iyonunda yarılmadan önce çiftlenmiş elektron yokken, yarılmadan sonra t_{2g} orbitallerinde bir elektron çiftlenmesi olur. Bu nedenle KAKE bağıntısı bir P içermelidir.

$10 Dq < P$ olması haline ***zayıf alan*** denir. Çiftlenmemiş elektron sayısı büyük olduğundan bu hale aynı zamanda ***yüksek spin hali*** denir. Zayıf alan (yüksek spin) d^4 yapısında kristal alan kararlılık enerjisi $3x(-4 Dq) + (6 Dq) = -6 Dq$ dur.

Benzer şekilde d^8 'e kadar olan iyonların kristal alan kararlılık enerjileri hesaplanır. D^8 den sonra elektron dizilişi yönünden kuvvetli alan ve zayıf alan farkı ortadan kalkmaktadır.

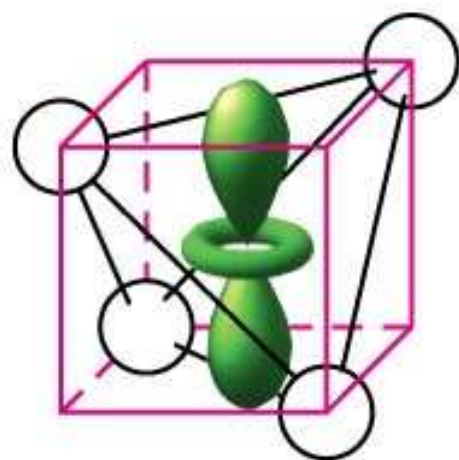
Düzgün Dörtüzlü alanda Yarılma

Düzgün dörtüzlü komplekslerde koordinasyon sayısı 4'tür. Düzgün dörtüzlü geometri küpten türetilbilir. Küpün ardışık dört köşesine dört ligand yerleştirilerek düzgün dörtüzlü elde edilir.

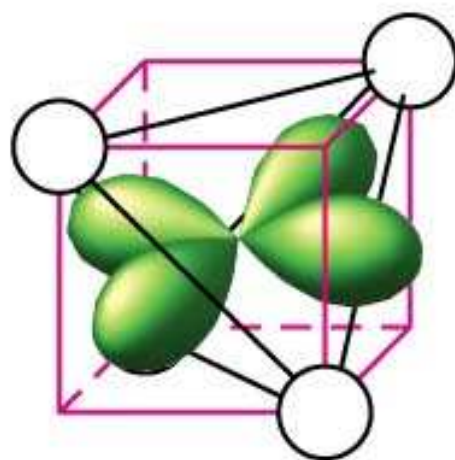


Koordinat eksenlerinin küpün yüzey merkezinden geçtiği düşünülürse, d orbitallerinin hiçbirinin ligandlar ile doğrudan etkileşmediği görülür. Ancak koordinat eksenlerinin açılı ortayları doğrultusunda yerleşmiş olan d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitalleri, dilimleri koordinat eksenlerinde bulunan d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri ligandlardan daha yakındır.

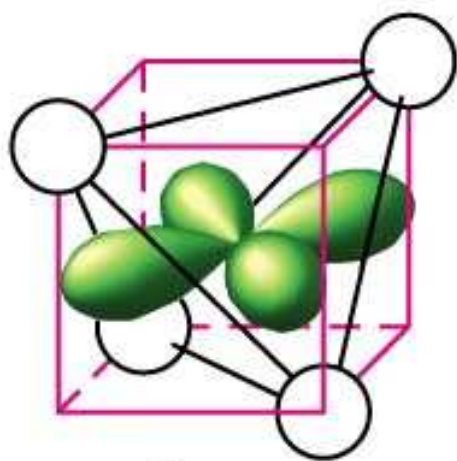
Bu nedenle, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitalleri ligandlardan daha fazla etkilenir ve enerjileri yükselir. d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri ligandlardan daha az etkilendiğinden enerjileri daha düşüktür. Böylece beş d orbitali, düzgün dörtyüzlü alanda yüksek enerjili üç orbital ve düşük enerjili iki orbitalden oluşan iki gruba ayrılır. Bu iki grup enerji düzeyler arasındaki enerji farkı, ***düzgün dörtyüzlü alan yarıлма enerjisi*** ve Δ_t ile gösterilir.



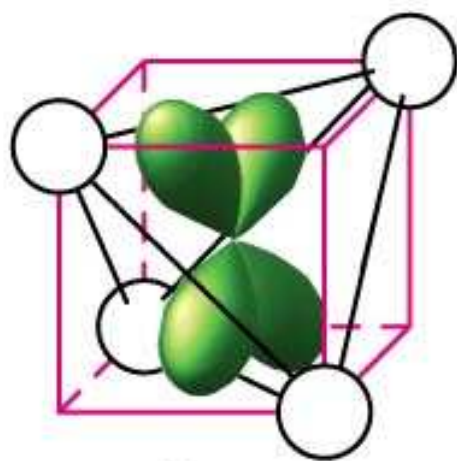
d_{z^2}



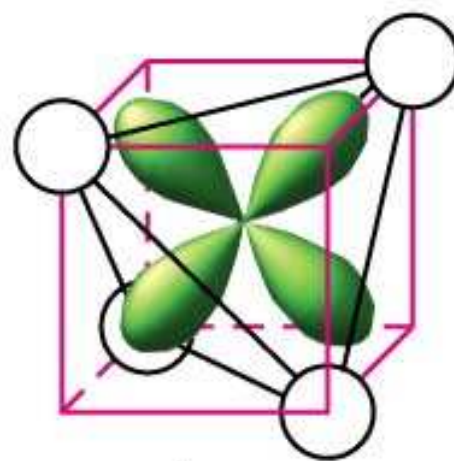
$d_{x^2-y^2}$



d_{xy}



d_{xz}



d_{yz}

Düzgün dörtyüzlü sistemlerdeki enerji yükselmesi düzgün sekizyüzlü sistemlerdekinden küçüktür. Merkez atomu düzgün dörtyüzlü alana girdiğinde d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitallerinin enerjisi $4 Dq$ kadar yükselir. d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin enerjisi de $6 Dq$ kadar azalır.

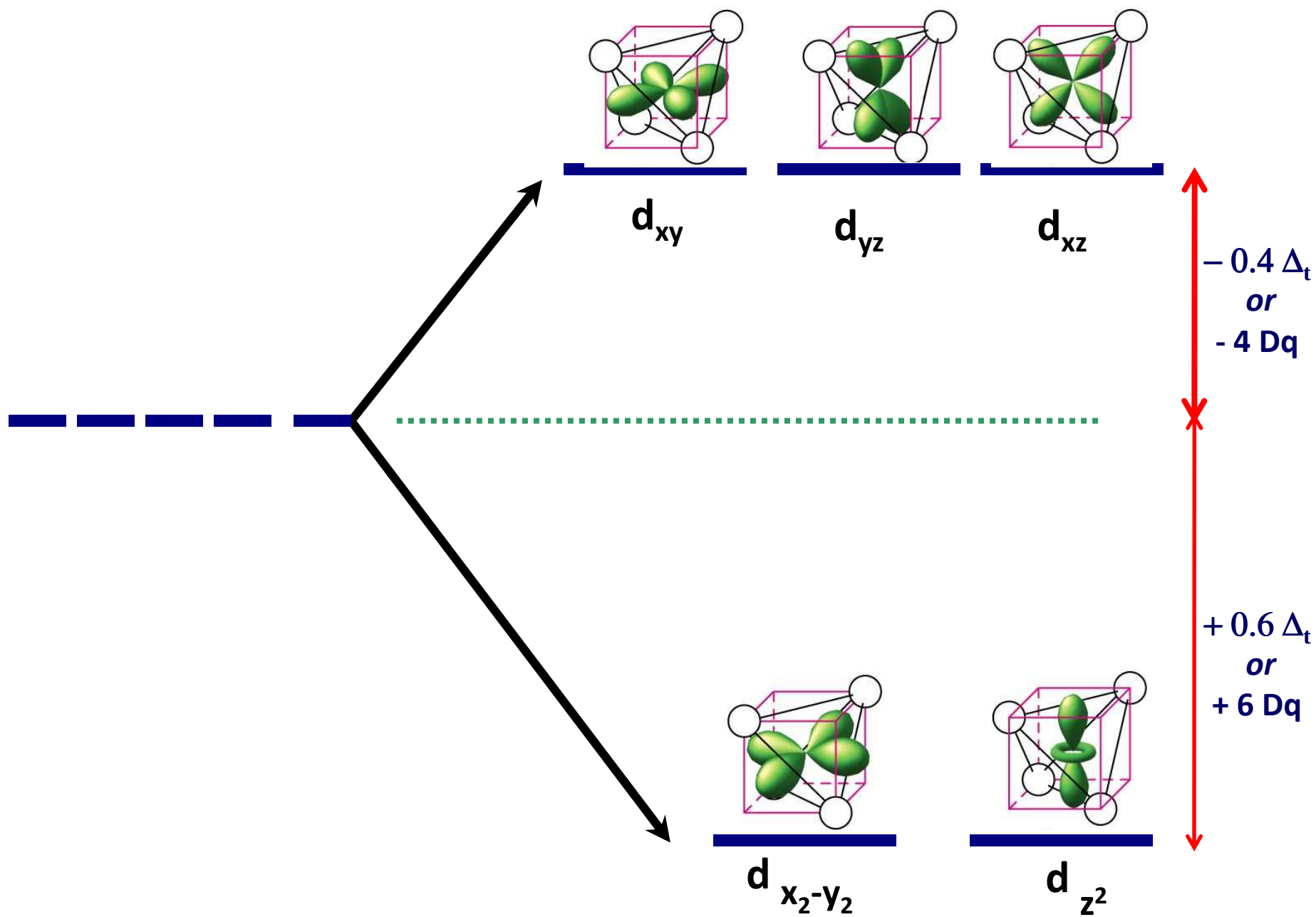
Düzgün sekizyüzlü yapı ile karşılaştırıldığında düzgün dörtyüzlü yapıda altı yerine dört ligandın olduğu, ayrıca ligandların koordinat eksenleri doğrultusunda olmadığı görülür. Bu nedenle düzgün dörtyüzlü kristala alan yarılmaları düzgün sekizyüzlü kristal alan yarılmalarından çok daha küçüktür.

Bu iki faktör dikkate alındığında, düzgün dörtyüzlü kristal alan yarıлма enerjisi $(10 Dq)_t$ ile düzgün sekizyüzlü kristal alan yarıлма enerjisi $(10 Dq)_o$ arasında

$$(10Dq)_t \approx \frac{4}{9}(10Dq)_o$$

bağıntısı bulunur.

Düzgün dörtyüzlü yarıлма enerjisi genellikle elektronların çiftlenme enerjisinden küçük olduğundan, düzgün dörtyüzlü komplekslerde yalnızca zayıf alan (yüksek spin) hali görülür.



Çiftlenme Enerjisi

Bir elektronun karşıt spinli ikinci elektron olarak bir orbitale girebilmesi için gereken enerjiye **çiftlenme enerjisi** denir. Çiftlenme enerjisinin iki bileşeni vardır. Coulomb bileşeni ve spin bileşeni. Coulomb bileşeni P_c orbitaldeki elektronun yeni gelen elektronu itmesinden ileri gelir. Orbitalin büyük olması halinde elektronlar arası itme kuvvetinin daha küçük olması gerekir. Bu nedenle, periyodik çizelgenin aynı grup elementleri için Coulomb bileşeni 3d den 5d ye gidildikçe küçülür.

Çiftlenme enerjisinin spin bileşeni P_s , olası çiftlenmelerin sayısı ile doğru orantılıdır.

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

Burada K , merkez iyonuna özgü bir sabit, n çiftlenmemiş elektronların sayısıdır. $n(n-1)/2$ olası çiftlenmelerin sayısını göstermektedir. Çiftlenmemiş elektron sayısı 5 olan d^5 iyonlarında olası çiftlenmelerin sayısı 10 olmalıdır. d orbitalleri için olası çiftlenmelerin sayısı en fazla 10 olabilir. bu bakımdan d^5 elektron dizilişindeki iyonların çiftlenme enerjisinin spin bileşeni en büyüktür. İyon yükü arttıkça çiftlenme enerjisi büyür.

Kristal Alan Yarılma Enerjisini Etkileyen Faktörler

Kristal alan yarılma enerjisini etkileyen faktörler koordinasyon sayısı, geometri, merkez atomu ve ligantlar olmak üzere dört grupta toplanabilir.

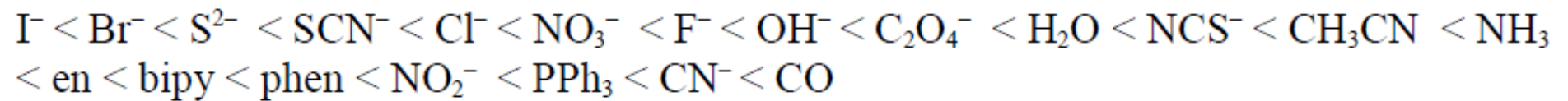
Merkez atomunun çevresindeki ligantların sayısı arttıkça kristal alan şiddeti artacağından, d orbitallerinin alandan etkilenmeside artar. Dolayısıyla kristal alan yarılma enerjisi koordinasyon sayısı ile artar. Koordinasyon sayısı aynı olduğu halde, ligantların merkez atomunun çevresinde farklı şekilde düzenlenmeleri de yarılma enerjisinin farklı olmasına neden olur. Örneğin koordinasyon sayısı dört olan düzgün dörtyüzlü kompleksler yüksek spinli, kare düzlem kompleksler ise düşük spinlidir.

Merkez atomunun kristal alan yarıma enerjisine etkisi değerklik ve periyodik cetveldeki konumu bakımından incelenebilir. Merkez atomunun yükü arttıkça ligantlar merkez atomuna daha fazla yaklaşır ve ligantlar ile d orbitalleri arasındaki itme büyür. Bu nedenle merkez iyonunun yükü arttıkça yarıma enerjisi de artar.

Ligandların, kristal alan yarıma enerjisine katkıları yönünden karşılaştırılması büyük ölçüde spektroskopik verilere dayanmaktadır. Çünkü, kristal alan yarıma enerjisi komplekslerin soğurma spektrumlarından ölçülebilir. Ligandların kuvveti, neden oldukları kristal alan yarıma enerjisinin kuvveti ile verilebilir. Ligandların kristal alan yarımasına olan katkıları yönünden karşılaştırıldığı seriye spektrokimyasal seri denir.

Sık rastlanan ligandlar için spektrokimyasal seri şu şekildedir:

**Zayıf Alan
Ligantı**



**Kuvvetli Alan
Ligantı**

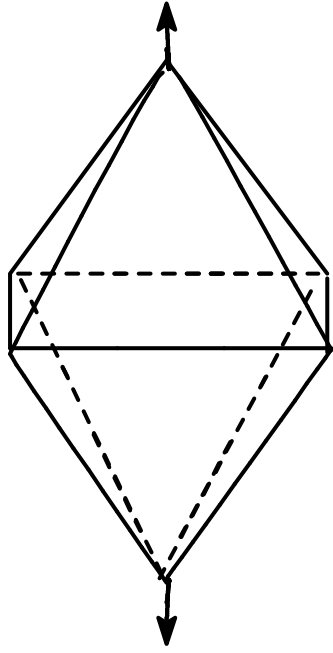
Jahn-Teller Teoremi:

H.A. Jahn ve E.Teller 1937 yılında, eşenerjili elektronik hallerdeki doğrusal olmayan moleküllerin daha düşük bir enerji düzeyine varabilmek için, düzenli yapılarının bozulacağını, simetrilerinin düşeceğini ve eşenerjililiğin kalkacağını bildiren bir teorem ileri sürmüştür. Bu teorem koordinasyon bileşiklerinde de başarı ile uygulanmaktadır.

Düşük spinli düzgün sekizyüzlü d^7 iyonunda e_g düzeyinde 1 elektron vardır. Bu tek elektron eşenerjili iki orbitalden birinde bulunabilir. Her orbitalinde enerjileri aynı olduğundan, iki halde eşenerjilidir. Bu nedenle düşük spinli düzgün sekizyüzlü d^7 iyonunda elektronik bir eşenerjililik vardır.

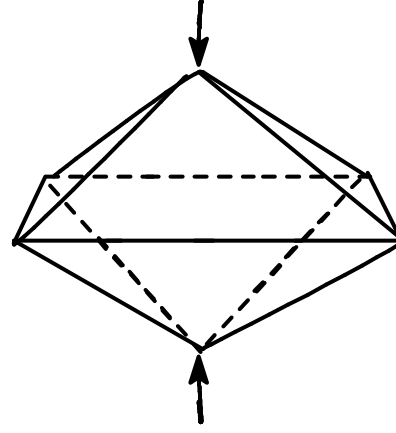
Şimdi e_g düzeyindeki tek elektronun d_{z^2} orbitalinde olduğunu, diğer $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde boş olduğunu düşünelim. d_{z^2} orbitalindeki elektronun itmesi nedeniyle, z doğrultusundaki iki ligant merkez atomuna güçlükle yaklaşacak, x ve y doğrultusundaki dört ligant ise herhangi bir itme olmadığından kolaylıkla yaklaşacaktır. Sonuçta x, y doğrultusundaki dört metal-ligant bağı kısalırken, z doğrultusundaki iki metal-ligant bağı uzayacağından düzgün sekizyüzlü simetri bozulacaktır. Bu bozulma ile düzgün sekizyüzlü C_4 eksenini boyunca uzar. Elektronun $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde bulunması halinde, z doğrultusundaki iki ligant merkez atomuna daha kolay yaklaşır ve basılaşma olur.

Düzgün sekizyüzlü geometride dört katlı C_4 eksenini boyunca ligantların yaklaşıp uzaması ile oluşan değişime **tetragonal bozulma** denir.



(a)

*Düzgün sekizyüzlünün
tetragonal uzaması*



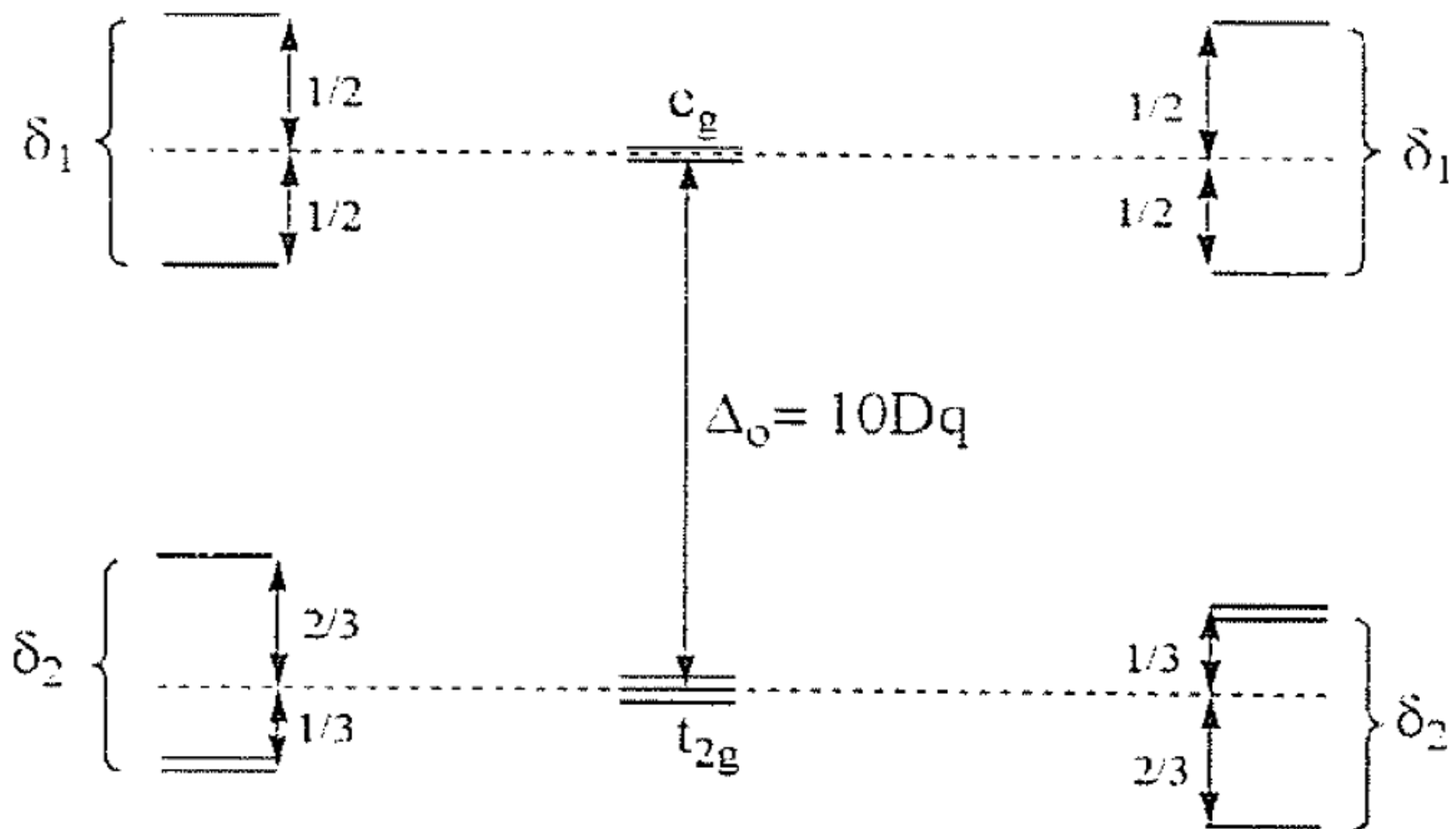
(b)

*Düzgün sekizyüzlünün
tetragonal basıklaşması*

Bir düzgün sekizyüzlü yapıda z eksenini doğrultusundaki ligandları merkez atomundan uzaklaştırdığımızı düşünelim. Bu eksen doğrultusundaki ligandlar metalden uzaklaştığı için, eksene doğru yönelmiş dilimleri olan d_{z^2} , d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri bu ligandlardan daha az etkilenecektir ve enerjileri düşecektir. Ortalama enerjinin korunabilmesi için, $d_{x^2-y^2}$ ve d_{xy} orbitallerinin enerjisi de yükselecektir. Böylece düzenli düzgün sekizyüzlü geometrideki eşenerjili e_g ve t_{2g} düzeyleri ikiye yarılır. Jahn-Teller enerji yarılması denilen bu yarılmalarda e_g düzeyindeki d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ yarılması (δ_1), t_{2g} düzeyindeki yarılmadan (δ_2) daha büyüktür. Çünkü e_g orbitallerinden z doğrultusunda dilimi olan d_{z^2} orbitali ligantların uzaklaşmasından doğrudan etkilenirken, $d_{x^2-y^2}$ etkilenmemektedir.

Oysa t_{2g} düzeyindeki d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri eksenlerin açıortayları doğrultusunda yönelmiş olduklarından ligandların uzaklaşmasından ancak dolaylı olarak etkilenmektedir.

Düzgün sekizyüzlü yapıda, z eksenini doğrultusundaki ligantların merkez atoma yaklaştırılması da e_g ve t_{2g} düzeylerinde benzer yarılmalara neden olur. Ancak bu kez, d_{z^2} , d_{xy} ve d_{yz} orbitallerinin enerjisi yükselirken, $d_{x^2-y^2}$ ve d_{xy} orbitallerinin ki azalır.



uzama

düzgün
sekizyüzlü

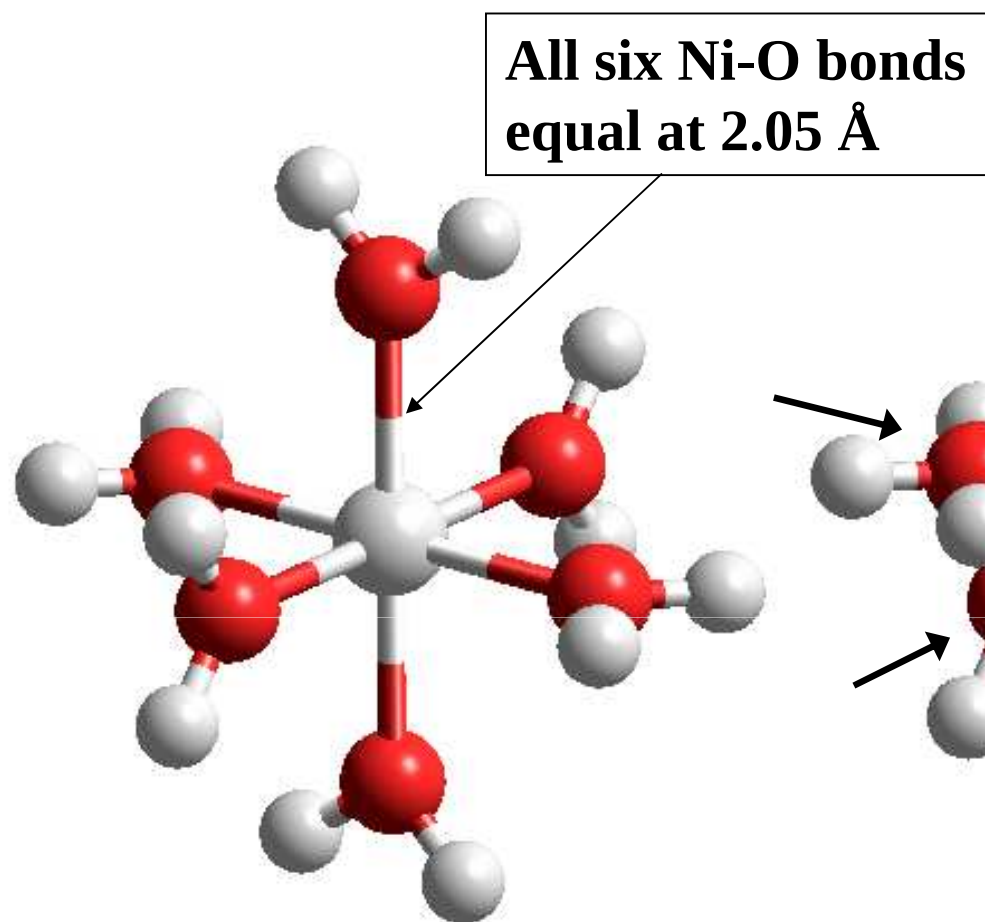
basıklaşma

Jahn-Teller enerji yarılması, kristal alan yarılma enerjisi ve elektronların çiftlenme enerjisine oranla çok daha küçüktür. Bu bakımdan tetragonal bozulma, sistemdeki çiftlenmemiş elektron sayısını değiştirmez.

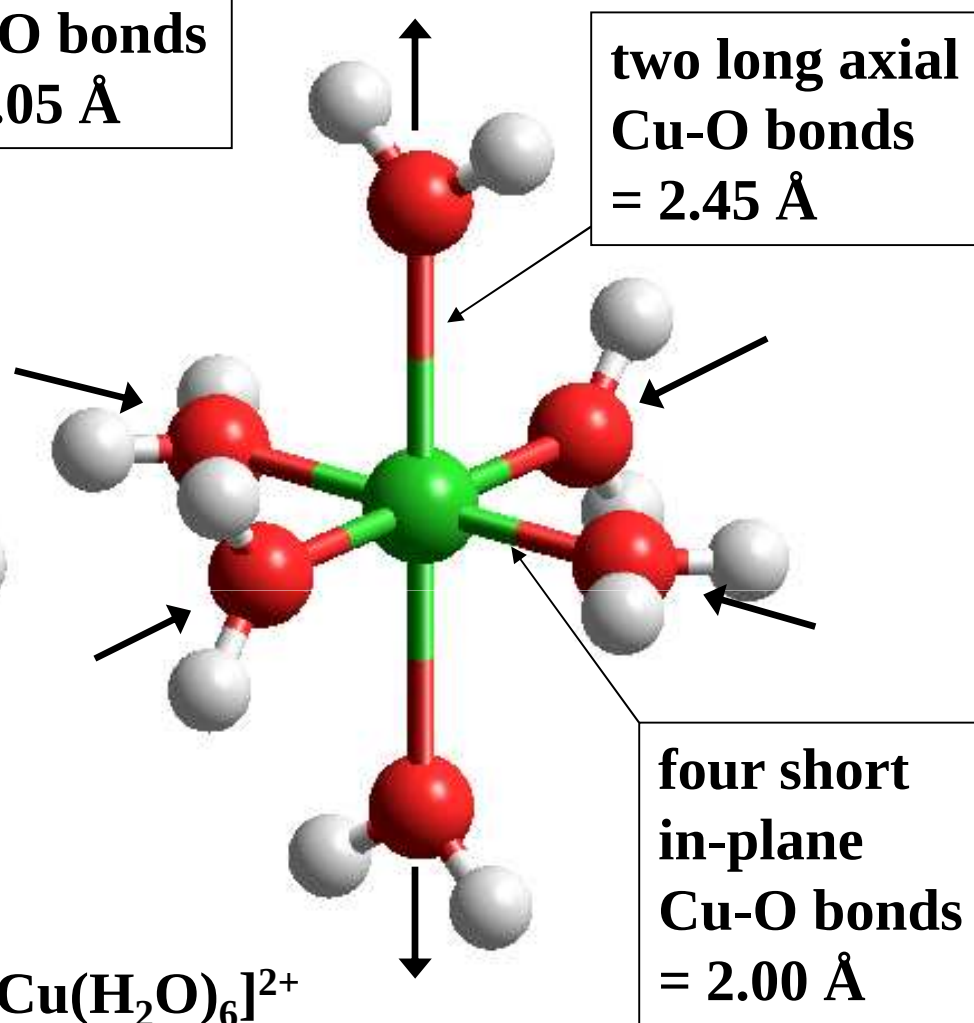
Düzgün sekizyüzlü geometrinin tetragonal bozulmasında enerji düzeylerindeki yarılmalar incelenerek düzgün sekizyüzlü d^1 iyonunda tetragonal bozulmanın yönü belirlenebilir. Uzama olması halinde tek elektron d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinden birine girer ve sistem $1/3 \delta_2$ kadar kararlılık kazanır. Basıklaşmada ise tek elektron d_{xy} orbitaline girer ve sistem $2/3 \delta_2$ kadar bir kararlılık kazanır. Sisteme getirilen kararlılık daha büyük olduğundan, düzgün sekizyüzlü d^1 iyonunda basıklaşma türünden bir tetragonal bozulma beklenir.

Çizelge 8.12 Düzgün sekizyüzlü d^n iyonları için Jahn–Teller Teoremine göre tetragonal bozulmanın belirlenmesi.

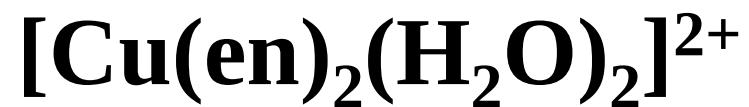
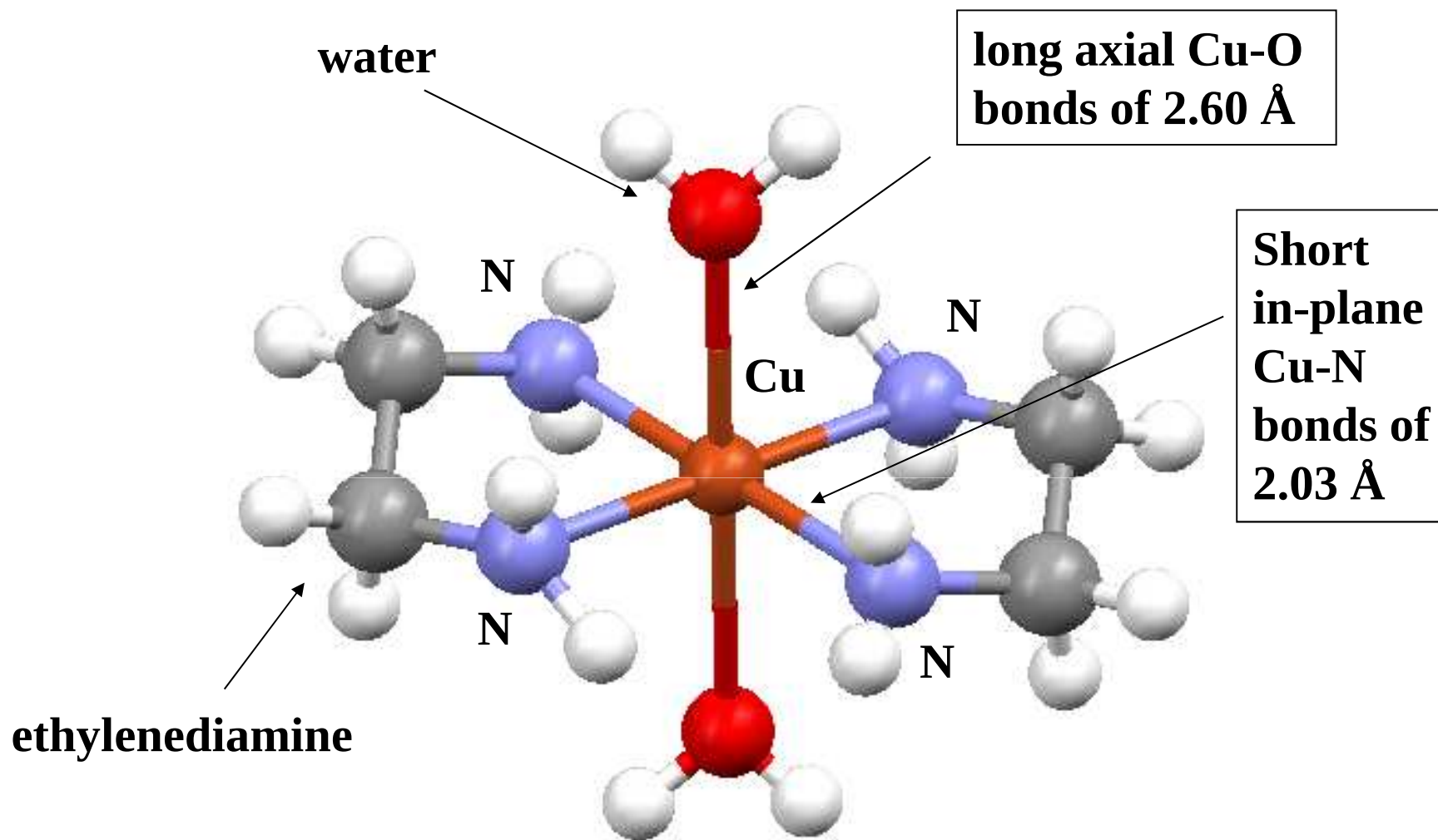
d^n	Elektron Dizilişi	Elektronik Eşenerjililiğin Bulunduğu Düzey	Tetragonal Bozulma
d^1	t_{2g}^1	t_{2g}	basıklaşma
d^2	t_{2g}^2	t_{2g}	uzama
d^3	t_{2g}^3	yok	yok
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	e_g	uzama veya basıklaşma
	t_{2g}^4	t_{2g}	basıklaşma
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	yok	yok
	t_{2g}^5	t_{2g}	uzama
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	t_{2g}	basıklaşma
	t_{2g}^6	yok	yok
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	t_{2g}	uzama
	$t_{2g}^6 e_g^1$	e_g	uzama veya basıklaşma
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	yok	yok
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	e_g	uzama veya basıklaşma
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	yok	yok

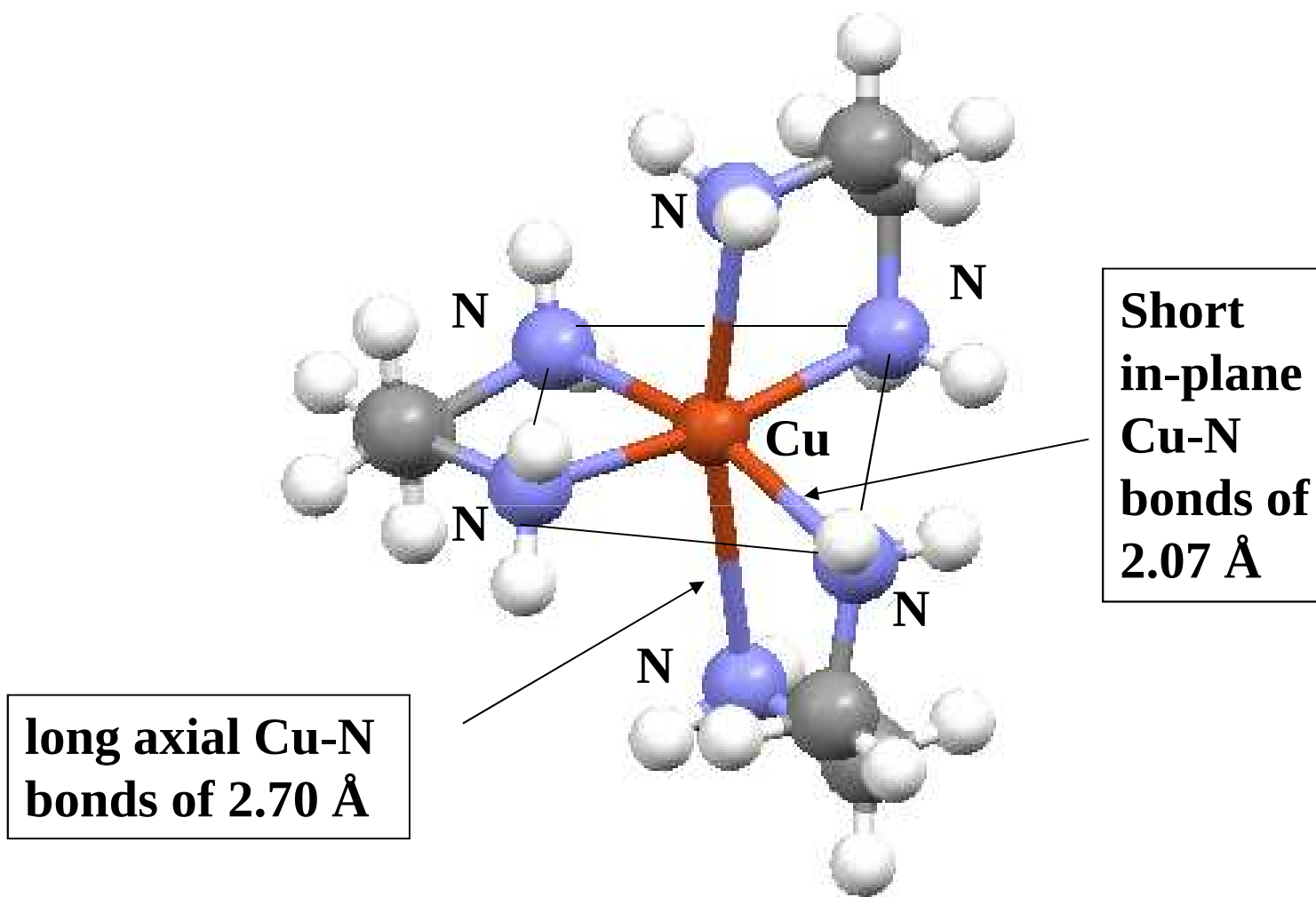


$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
no J-T distortion



$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
J-T distortion lengthens axial Cu-O's

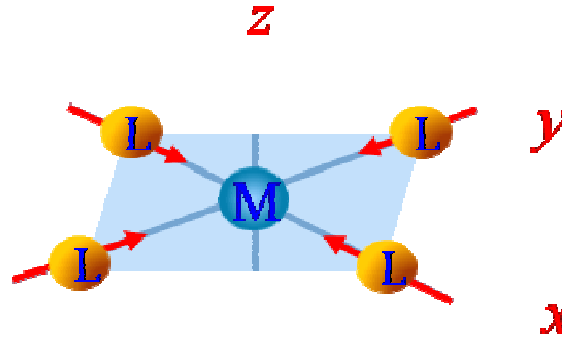


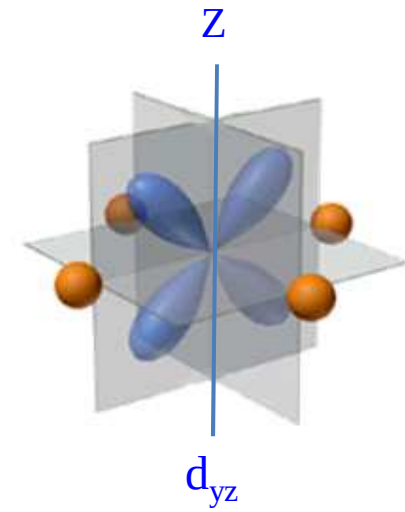
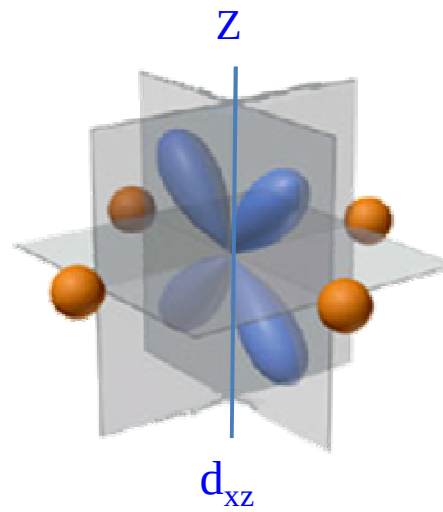
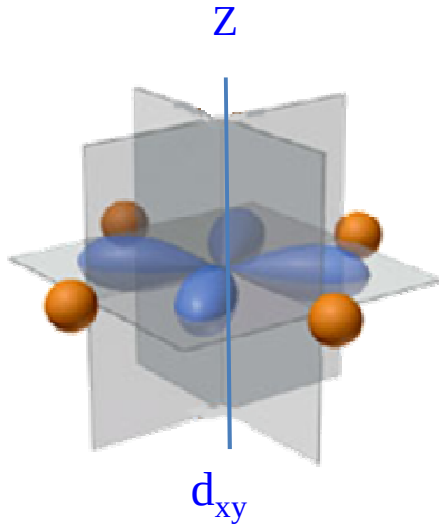
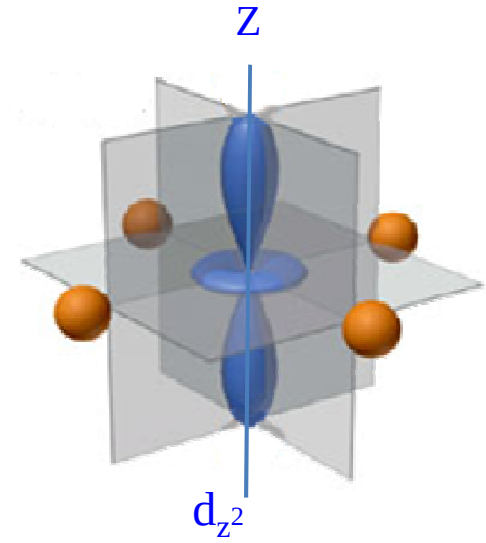
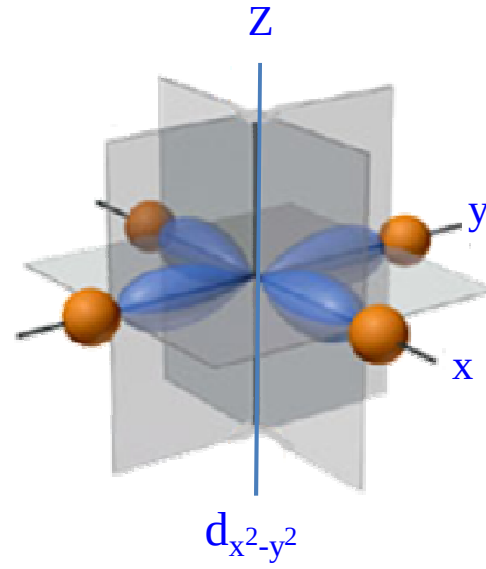
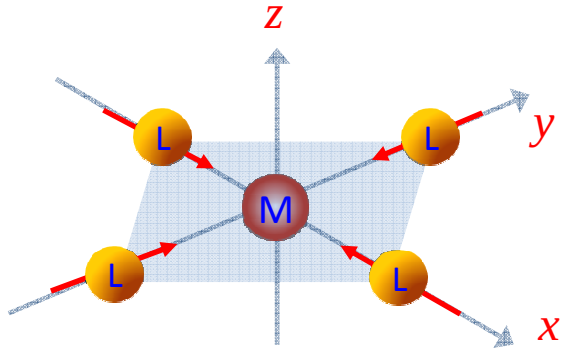


Kare Düzlem Yapı

Uzama yönündeki tetragonal bozunmanın aşırı büyük olması, z doğrultusundaki ligandların sonsuz uzağa gitmesi veya merkez atomundan kopması anlamındadır. Beklendiği gibi, düzgün sekizyüzlü yapıda z doğrultusundaki ligandların kopmasından sonra geri kalan yapı kare düzlemdir.

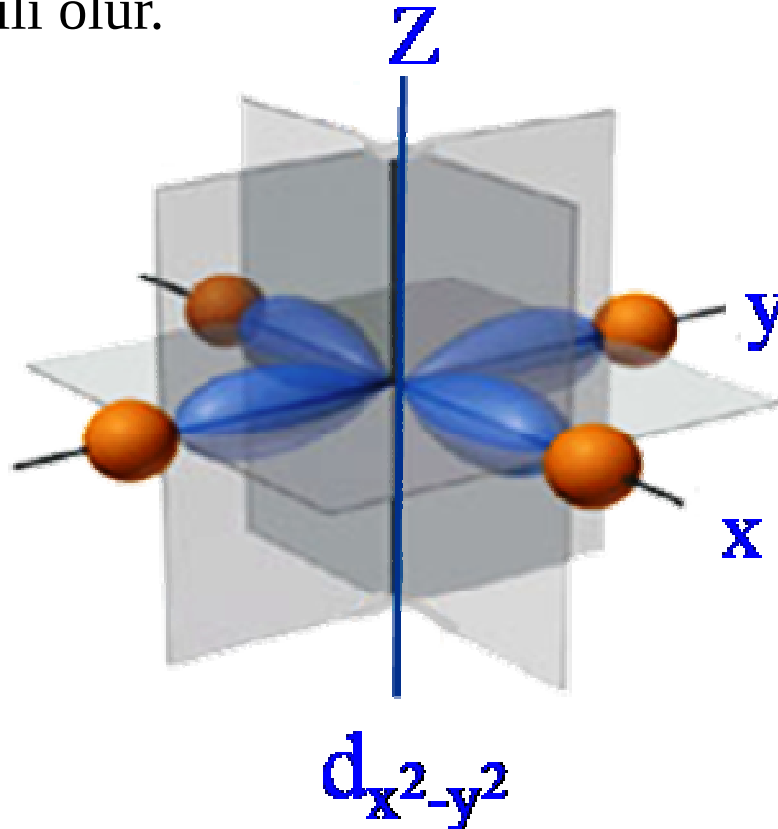
Karedüzlem komplekslerde merkez atomu karenin merkezinde, dört ligant da köşelerinde yer alır.



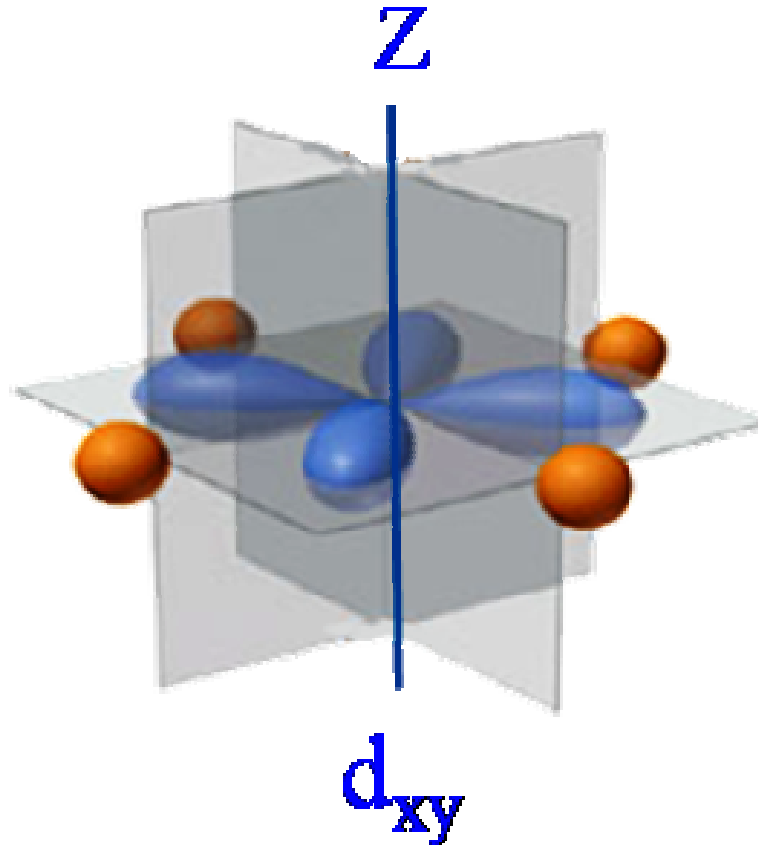


Karedüzlem kristal alanda d orbitallerinin ligantlarla etkileşimi

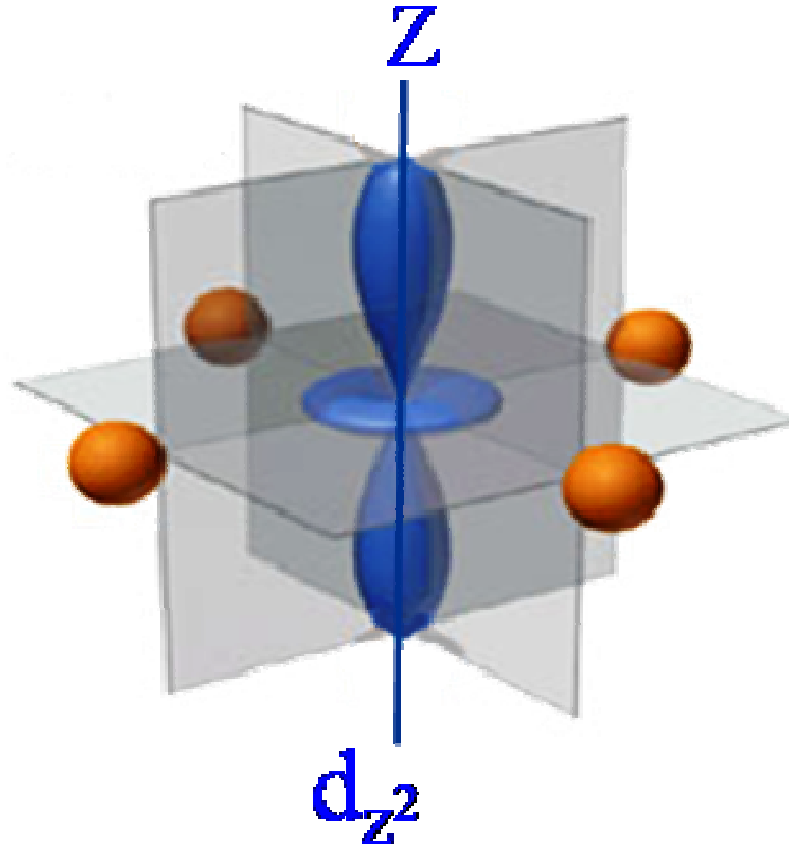
Merkez atomu ve ligantlar xy düzlemine yerleştirilirse, ligantların, karşılıklı olarak x ve y eksenleri üzerinden, koordinat sisteminin merkezinde bulunan merkez atomuna yaklaşımları sonucu, x ve y eksenleri üzerinde dilimleri bulunan b_{1g} simetrlili $d_{x^2-y^2}$ orbitali en fazla etkilenir ve karedüzlem kristal alanda en yüksek enerjili olur.



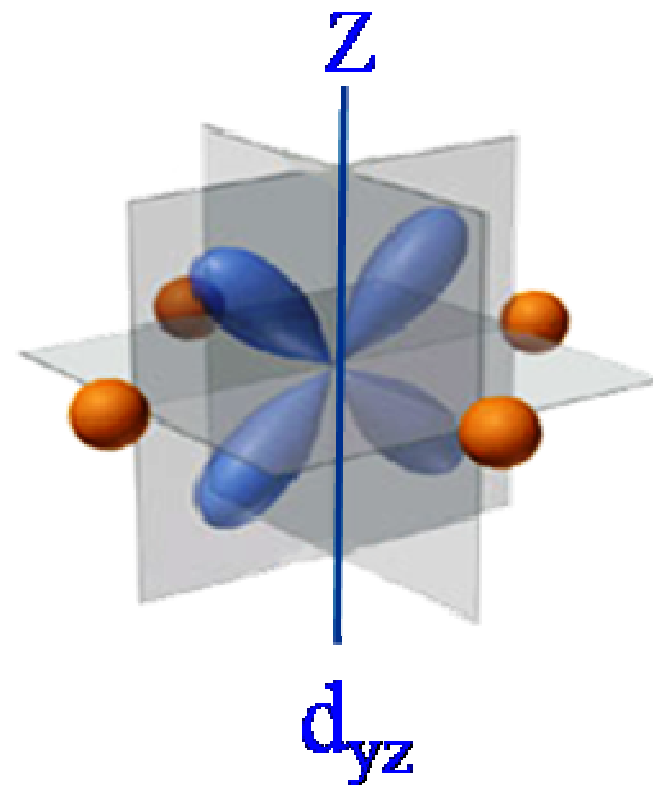
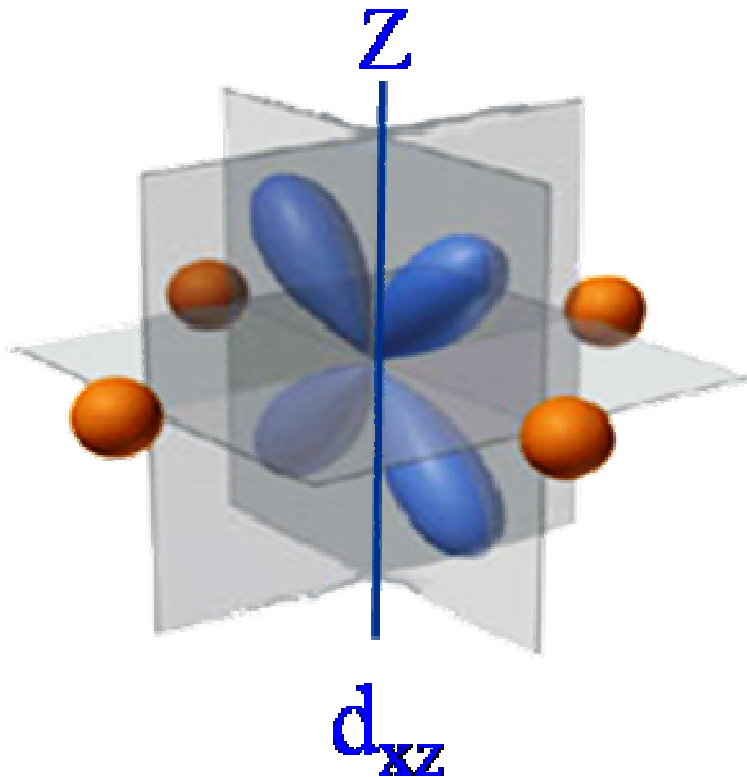
b_{2g} simetrlili d_{xy} orbitalinin dilimleri x ve y eksenlerinin aç ı ortayları üzerindedir ve bu orbital ikinci derecede etkilendiğinden enerjisi, $d_{x^2-y^2}$ 'den Δ_o (ayn ı metal ve liganttan oluşmuş hayali oktahedral kompleksin KAYE'si) kadar d ũř ũk, k ũresel alandaki ortalama enerji d ũzeyinden daha b ũy ũkt ũr.

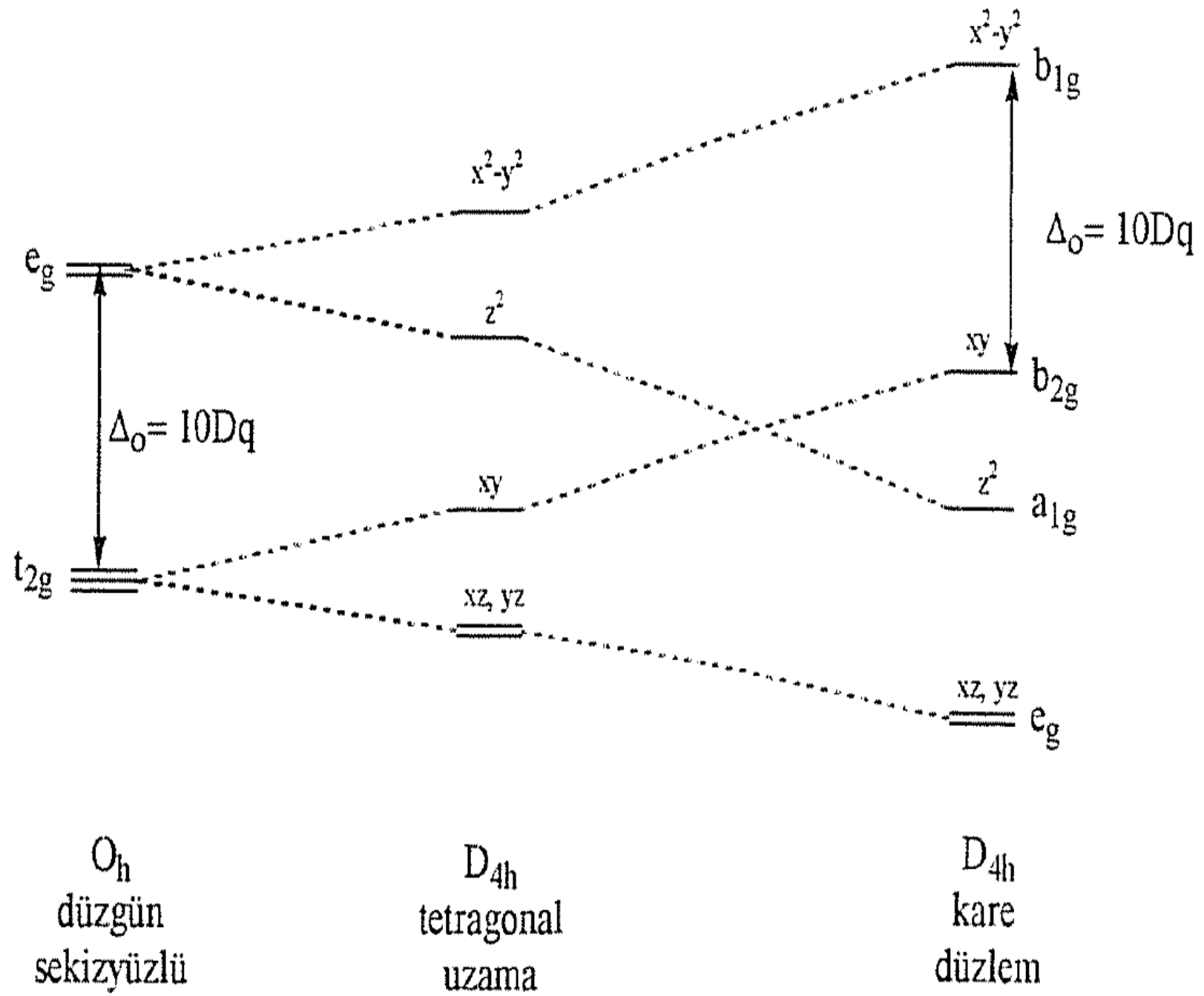


Elektron yoğunluğunun 2/3'ü z ekseninde bulunan a_{1g} simetrikli d_{z^2} orbitali ise, ligantlardan sadece xy düzleminde bulunan kuşağı aracılığı ile etkilendiğinden, ortalama enerji düzeyinden daha düşük bir enerjiye sahip olur.

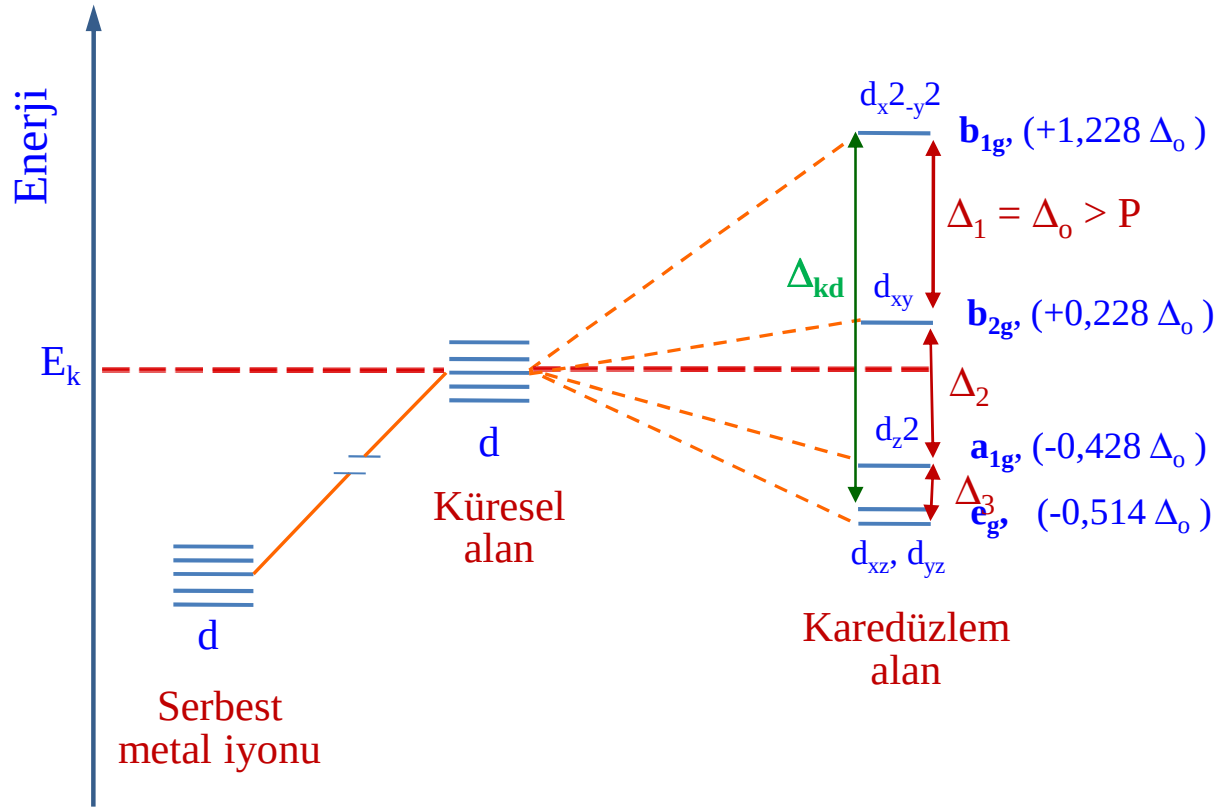


e_g simetrlili d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin xy düzleminde elektron yoğunluğu bulunmadığından, ligantlardan en az ve eşit derecede etkilenerek, küresel alan ortalama enerji düzeyinden çok daha düşük ikili eşenerjili orbitalleri oluştururlar.





Düzgün sekizyüzlü yapıdan tetragonal bozulma sırasında d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri arasındaki enerji farkı aynı kalmaktadır. Bu nedenle, kare düzlem yapıda bu orbitaller arasındaki fark yarılma enerjisi $10 Dq$ olarak kabul edilir. DeneySEL bulgular kare düzlem yapıdaki bütün komplekslerde $10 Dq$ yarılma enerjisinin elektronların çiftlenme enerjisinden büyük olduğunu göstermektedir.



Karedüzlem kristal alanda d orbitallerinin yarılmaları ve enerji düzeyleri

Karedüzlem komplekslerde genellikle d_{xz} - d_{yz} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri arasındaki enerji farkına **karedüzlem KAYE** denir ve Δ_{kd} ile gösterilir.

$$\Delta_{kd} = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 \text{ 'dür.}$$

Δ_o , elektron eşleşme enerjisinden (P) daha büyüktür. Yani karedüzlem kompleksler kuvvetli alan kompleksleridir.

Karedüzlem komplekslerde ilk 4 elektron paralel spinli olarak e_g , a_{1g} ve b_{2g} orbitallerine girer. $\Delta_o > P$ olduğundan sonraki 4 elektron aynı orbitallerde ters spinli olarak eşleşir, böylece en büyük KAKE değerine ulaşılır. Varsa 9. ve 10. elektronlar b_{1g} orbitaline yerleşir.

En büyük KAKE değerlerinden dolayı karedüzlem komplekslerin çoğunda merkez atomu genellikle **d^8** elektron yapılıdır.

Bu merkez atomlarına örnek olarak Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Rh^+ , Ir^+ , Au^{3+} verilebilir.

Birinci sıra geçiş elementleri, ancak CN^- ligantı gibi kuvvetli ligantlarla karedüzlem kompleksler verebilir. $[Ni(CN)_4]^{2-}$ kompleksi bu tür bir komplekstir.

Büyük yarıçaplı ikinci ve üçüncü sıra geçiş elementleri ise daha zayıf ligantlarla bile karedüzlem kompleks $\{[PtCl_4]^{2-}$ gibi} oluşturabilir.

Genel bir kural olarak KAYE değerini artıran etmenler kompleksin karedüzlem geometrili olma yatkınlığını artırır.

Artan KAYE değerlerine göre kompleks geometrisi sıralaması aşağıdaki şekilde verilebilir:

Tetrahedral < Zayıf alan oktahedral < Kuvvetli alan oktahedral < Karedüzlem

Yükseltgenme basamağı büyük merkez atomları, ikinci ve üçüncü sıra geçiş elementleri (3d orbitalinden daha büyük hacimli olan 4d ve 5d orbitalleri ligantlardan daha fazla etkilenir ve daha büyük KAYE değerleri ele geçer) ve kuvvetli alan ligantları karedüzlem kompleksler vermeye daha yatkındır.

Bu tür komplekslerde Δ_{kd} daha büyüktür.

d⁸ yapılı 3. sıra geçiş elementlerinden olan Pt²⁺ ve Au³⁺'nın bütün kompleksleri, halojeno gibi zayıf ligantlı olsa bile, karedüzlemidir.

[Ni(CN)₄]²⁻, [PdCl₄]²⁻, [Pt(NH₃)₄]²⁺, [PtCl₄]²⁻, [AuCl₄]⁻ kompleksleri, karedüzlem komplekslere örnek olarak verilebilir.

Kristal Alan Kuramının Yetersizlikleri

Kristal alan kuramının yetersizlikleri, ligandların birer noktasal eksi yük olarak varsayılmasından ileri gelmektedir. Gerçekte ligandlar noktasal olmayıp, belirli bir hacme sahiptir.

Yalnızca elektrostatik etkileşiminin olduğu varsayımına dayanan kristal alan oluşturma güçleri büyük olmalıdır. Oysa denel gözlemler bunun böyle olmadığını göstermektedir.

Kristal alan kuramı, merkez atomu ile ligandlar arasındaki π etkileşimini açıklayamamaktadır.

Koordinasyon bileşiklerinin spektrumlarından edinilen bilgiye göre, koordinasyon bileşiğinde merkez iyonunun elektronları arasındaki itme, serbest iyondaki elektronlar arası itme kuvvetinden küçüktür.

Metal iyonunun d orbitallerinin, ligandların orbitalleri ile çakışması sonucunda elektronlar için daha geniş yer oluştuğundan aralarındaki itme kuvveti küçülmektedir. Elektronik spektrumlarda kendini gösteren bu etki kristal alan kuramınca açıklanamamaktadır.