

5.111 Ders Özeti #29

Geçiş MetalleriKonular: Kristal Alan Teorisi devamı ve Manyetizma

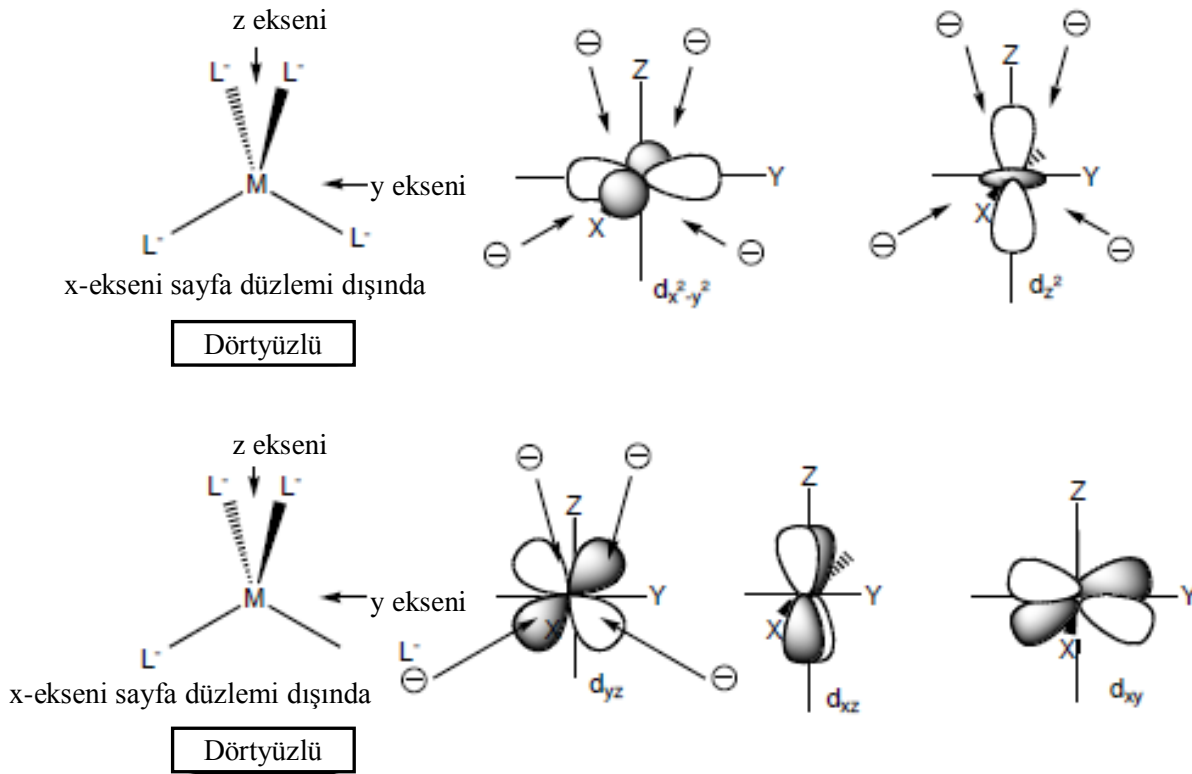
Bölüm 16 s 631-637

Manyetizma

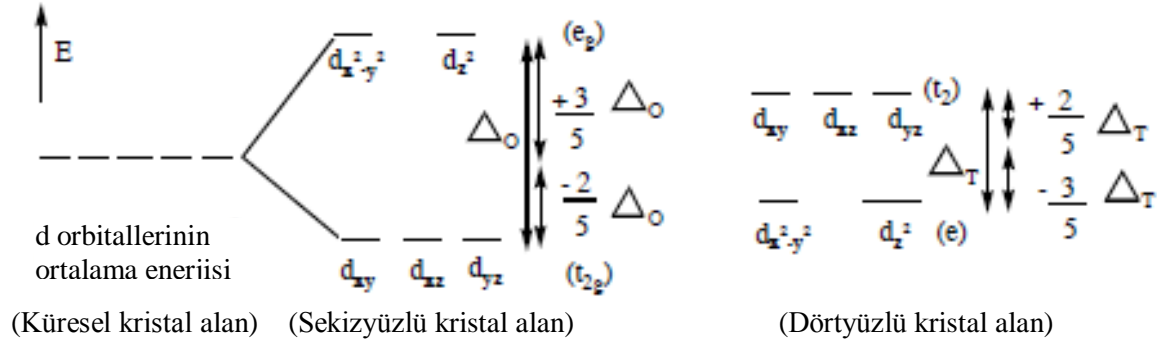
Eşleşmemiş elektrona sahip bileşikler paramanyetik (manyetik alan tarafından çekilirler); bütün elektronları eşleşmiş olan bileşikler diyamanyetik (manyetik alan tarafından itilirler).

Kristal Alan Teorisi: Sekizyüzlü Geometri (Ders #28'e bakın)Kristal Alan Teorisi: Dörtüzlü Geometri

Dörtüzlü (tetrahedral) kristal alan yarıлма enerjisi (Δ_T), sekizyüzlü (oktahedral) kristal alan yarıлма enerjisinden daha küçüktür. Çünkü nokta yükler herhangi bir orbital setine doğru yönelmemiştir.



Dörtüzlü komplekslerin geometrilerinde d_{xy} , d_{yz} , ve d_{xz} orbitallerinin kararsızlaşması, (sekizyüzlünün tersine) d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinden daha fazladır. Ligantların negatif nokta yükleri ile eksenler arasında 45° açıda bulunan d-orbitalleri (d_{xy} , d_{yz} , ve d_{xz}) arasındaki itmeler, ligantların negatif nokta yükleri ile eksenler üzerindeki d-orbitalleri (d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$) arasındaki itmelerden daha fazladır. d_{xy} , d_{yz} , ve d_{xz} orbitalleri aynı enerjilidir, yani dejeneredir. Benzer şekilde, d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri de aynı enerjilidir.



Δ_T dörtüzlü kristal alan yarıma enerjisidir

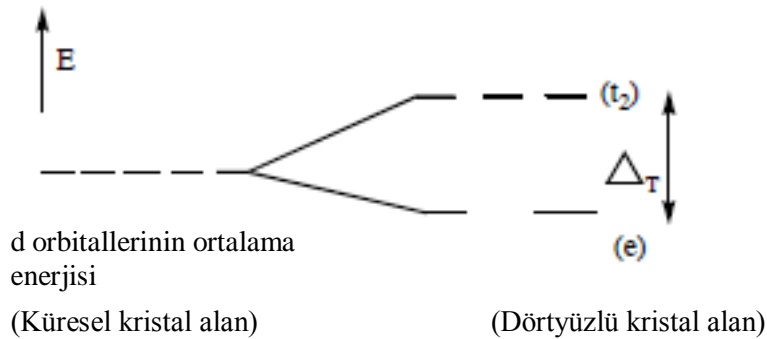
Tekrar edelim, Δ_T , Δ_o dan daha küçüktür, çünkü nokta yükler dörtüzlü kristal alanda herhangi bir orbitale doğrudan yönelmemiştir. Δ_T küçük olduğu için, dörtüzlü komplekslerin çoğu yüksek spinlidir. Hatta, hepsinin yüksek spinli olduğunu kabul edilebilir.

Dörtüzlü kristal alanda tüm enerjiler korunduğu için, t_2 orbitallerinin (d_{xy} , d_{yz} , ve d_{xz}) enerjisi $2/5$ oranında yükselirken, e orbitallerinin (d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$) enerjisi $3/5$ oranında düşer.

Örnek : Dörtüzlü Cr^{3+} kompleksi

(a) d sayımını bulun.

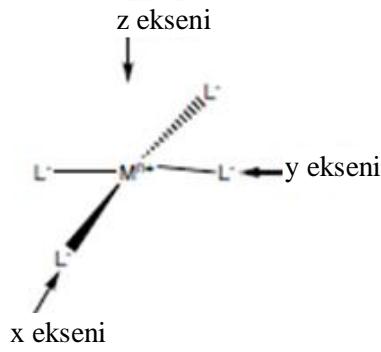
(b) dörtüzlü kristal alan yarıma diyagramını çizin, orbitallerin sembollerini belirtin ve elektronları yerleştirin.



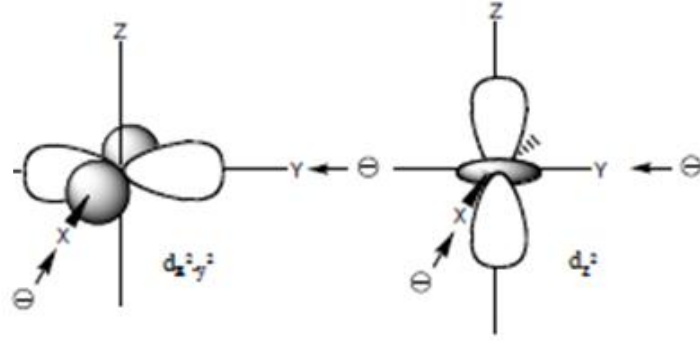
(c) d^n elektron dizilişini yazın.

(d) Kaç tane eşleşmemiş elektron vardır?

Kristal Alan Teori, Kare Düzlem Geometri

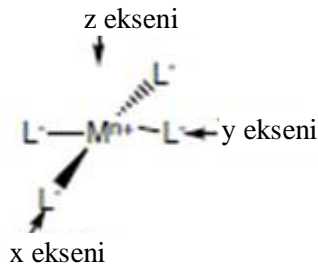


Kare düzlem

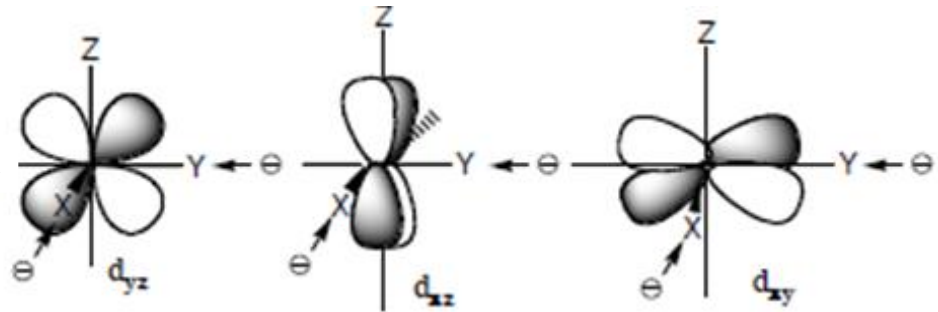


İtme en fazla.
Ligant nokta yükleri
orbitaline doğru yönelmiş.
Diğer d-orbitallerine göre
en kararsız

Sekizyüzlü kristal
alandakine göre itme
daha az. d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ ye
göre itme daha az



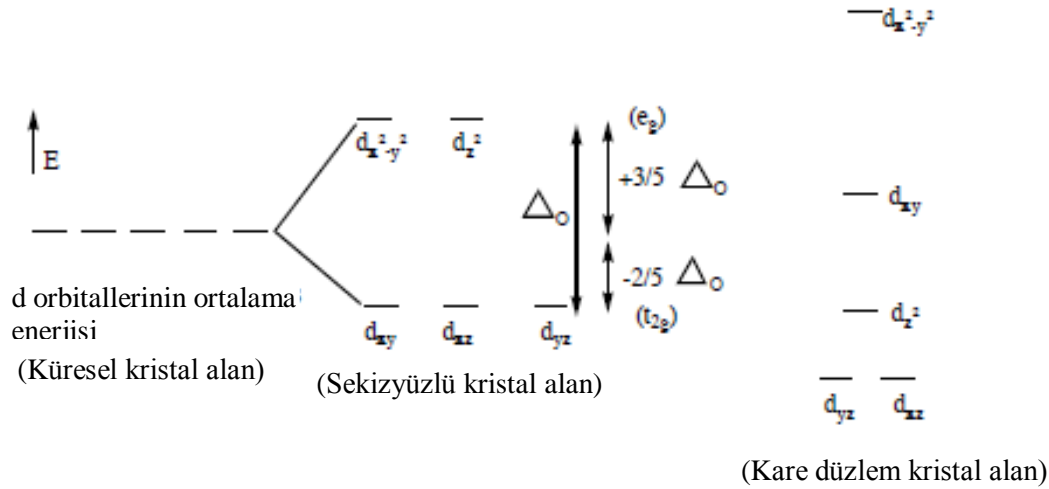
Kare düzlem



d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ ye
göre kararlı

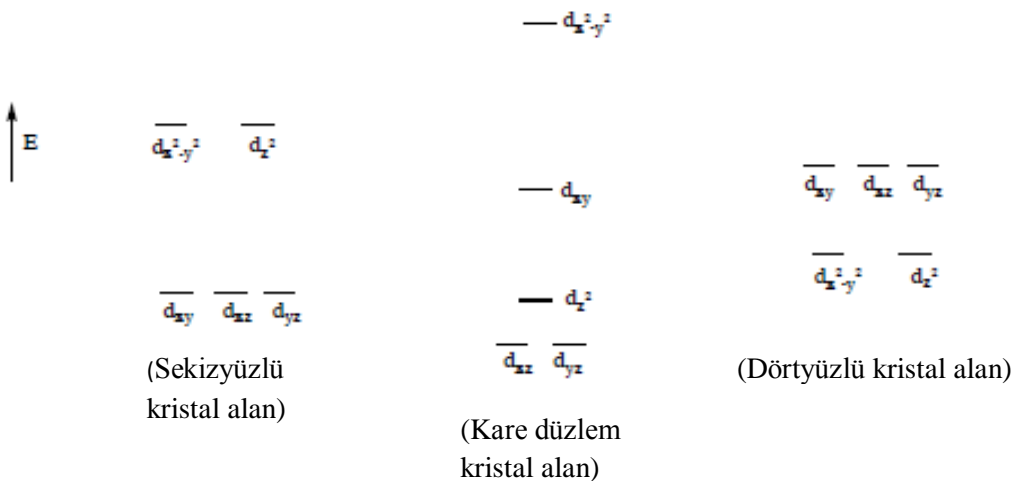
d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ ye
göre kararlı

d_{yz} , d_{xz} ve d_z^2 ye göre itme
daha fazla,
 $d_{x^2-y^2}$ ye göre itme daha az
çünkü d_{xy} orbitali eksenlerle
45° lik açı yapmaktadır



Bütün enerji benzer şekilde kare düzlem kristal alanda da korunur, d-orbitallerinin birbirine göre bağıl enerjileri çok karışıktır ve bunları bilmeniz beklenmez.

Hepsini bir arada toplama: bir enzimde Ni^{2+} (d^8) merkezinin diyamanyetik olduğu bulunmuştur, bu kompleks kare düzlem, dörtyüzlü veya sekizyüzlü yapılardan hangisi olabilir?



Cevap:

Bir örnek vermek gerekirse, doğada kare düzlem Ni kompleksi “asetil-CoA sintaz” isimli enzimde mevcuttur.