

Kristal alan teorisi (KAT)

Kristal alan teorisi (KAT), DBT ile aynı yıllarda fizikçiler tarafından önerilmiştir. L. Pauling 1931'de DBT'yi sistemleştirirken, 1929 yılında H. Bethe ve 1932'de J. H. Van Vleck KAT'ı geliştirmişlerdir. Kimyacılar 1950 yılına kadar KAT'ı kullanmak yerine, daha basit ve anlaşılması daha kolay olan DBT'yi tercih etmişlerdir. Bu yaklaşım koordinasyon kimyasının gelişimini 1950 yılına kadar olumsuz yönde etkilemiş, ancak 1950 yılından sonra komplekslerin spektroskopik özellikleri, renklilikleri ve diğer özelliklerini açıklamak üzere DBT yerine KAT'ın tercih edilmeye başlanmasıyla koordinasyon kimyasının gelişim hızı artmıştır. Zamanımızda KAT, DBT'den daha çok kabul görmektedir.

KAT'a göre komplekslerde merkez atomu ile ligantlar arasındaki etkileşim tümüyle elektrostatiktir. Merkez atomu, yükseltgenme basamağı kadar pozitif yüklü bir iyondur ve negatif ligantlarla veya metal iyonuna yönelen ortaklaşmamış elektron çiftine sahip nötral moleküllerle kuşatılmıştır. Pozitif yüklü merkez iyonu, negatif ligantları veya negatif uçlarından dipol molekülleri (NH_3 , H_2O gibi), bir denge uzaklığına kadar elektrikselsel olarak çeker. Kompleksteki kimyasal bağlar tamamen iyonik karakterdedir. İyonik kristallerde olduğu gibi, kompleks oluşumuyla örgü enerjisi kadar kararlılık kazanılmıştır. Merkez iyonunca çekilen negatif yüklü ligantlar, çekirdekler ve merkez iyonu orbitallerinde bulunan elektronlar, daha doğrusu elektron bulutları tarafından elektrikselsel olarak itileceklerinden, metal iyonuna ancak denge uzaklığına kadar yaklaşabilirler.

KAT, ligantların yapısını ve hacmini dikkate almaksızın onları noktasal negatif yük olarak kabul eder. Merkez atomu orbitalleri ile ligant orbitalleri arasında herhangi bir girişim olmadığını, yani kovalent etkileşim bulunmadığını düşünür.

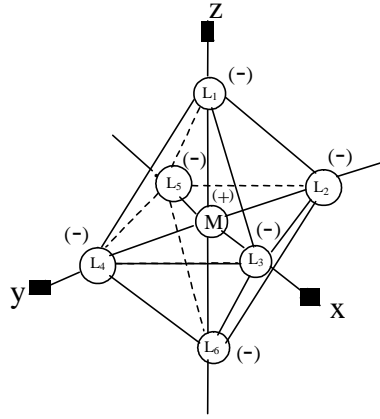
KAT'a göre, her bir ligant kendi etrafında negatif elektrikselsel alan oluşturur. Değişik sayıda ligant (noktasal negatif yük), merkez atomu tarafından çekilirken, aynı zamanda birbirlerini de iteceklerinden, 4 ligant tetrahedral veya karedüzlem, 6 ligant ise oktahedral geometrili elektrikselsel alan oluşturacaklardır. Ligantlarca oluşturulan bu elektrikselsel alanın simetrisi, kristallerdeki düzgün elektrikselsel alanın simetrisine benzetilerek teoriye **kristal alan teorisi** adı verilmiştir. Bazen KAT'a **elektrostatik teori** de denilir.

Serbest (yalıtılmış) merkez atomunun beş d orbitali eşenerjilidir. Bu orbitallerden ikisinin ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) dilimleri x, y, z eksenleri boyunca yönelmiş, diğer üçünün (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) dilimleri ise koordinat eksenlerinin açılı ortayları üzerinde yer almıştır. Bir katyon anyonlarla kuşatıldığında etkili bir elektrostatik çekim gerçekleşir ve aslında sistemin enerjisi düşer. Beş d orbitali de eşenerjili olan serbest merkez iyonu, noktasal negatif yüklerin (ligantların) oluşturacağı küresel simetrik negatif elektrikselsel alanın etkisinde kalırsa, d elektron bulutları eşit oranda etkileneceğinden enerjileri aynı miktar artar, eşenerjilik bozulmaz. Koordinasyon bileşiklerinin çoğunda 4 veya 6 ligant (noktasal eksi yük) bulunur. 4 veya 6 ligantın oluşturacağı eksi yüklü elektrikselsel alan küresel simetrik olamayacağından, merkez iyonunun d orbitalleri eşit olarak etkilenmeyecektir. Ligantlarla direkt olarak karşılaşan dilimlere sahip olan orbitallerin enerjileri daha çok, dolaylı olarak karşılaşan d orbitallerinin enerjileri ise daha

az artacaktır. Merkez atomunun küresel s ve p değerlik orbitalleri oktahedral alandan simetrik olarak etkilendiklerinden yarılmazlar ve bu nedenle de dikkate alınmazlar.

1. Oktahedral kompleksler

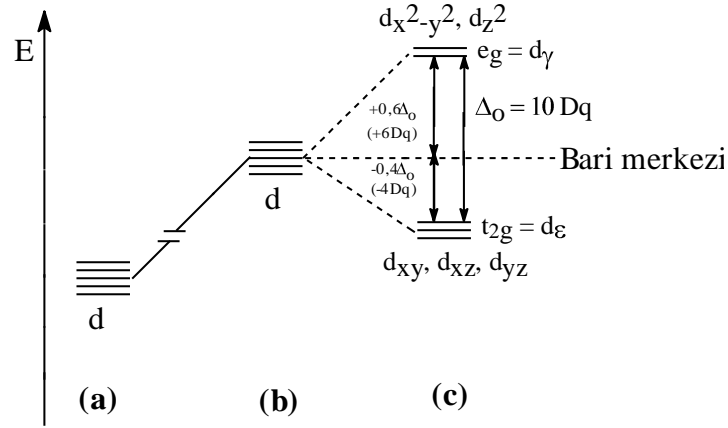
Bir oktahedral komplekste, merkez atomu düzgün sekizyüzlünün merkezinde, 6 ligant ise köşelerinde bulunur. Düzgün sekizyüzlü dik koordinat sistemine yerleştirilirse, koordinat sisteminin merkezinde metal atomu, x, y, z eksenleri üzerinde de ligantlar yer alır (Şekil 9. 14).



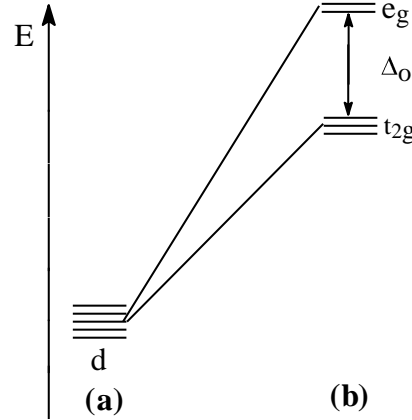
Oktahedral kompleks ve dik koordinat sistemi

Şekil 9. 15'de, serbest metal iyonunun eşenerjili beş d orbitalinin, eşit şiddetli küresel ve oktahedral kristal alandan etkilenmesi gösterilmiştir. Tüm d orbitalleri, küresel simetrik alandan eşit olarak etkilenir, enerjileri aynı miktar artar, yani eşenerjilik bozulmaz. Ancak oktahedral kristal alanda, eksenler üzerinde dilimleri bulunan $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitalleri, ligantlardan eşit şekilde ve önemli oranda etkileneceğinden, eşit şiddetli küresel simetrik alana göre enerjileri aynı miktar artar; eksenlerin açıortayları üzerinde dilimleri bulunan d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitalleri ise ligantlardan eşit şekilde ve dolaylı olarak etkileneceklerinden, küresel simetrik alana göre enerjileri azalır. Sonuçta, oktahedral alanda eşenerjilik bozulur, iki orbitalin enerjisi aynı miktar yükselirken, üç orbitalin enerjisi aynı miktar azalır.

Şekil 9. 16'da da küresel alan dikkate alınmaksızın oktahedral alanda metalin d orbitallerinin yarılışı görülmektedir. Oktahedral alanda, $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitalleri e_g ; d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri ise t_{2g} simetrisindedir. e_g orbitalleri bazen d_{γ} , t_{2g} orbitalleri ise d_{ϵ} sembolleri ile gösterilir.



Küresel ve oktahedral alanda d orbitallerinin enerji düzeyleri,
a) Serbest (yalıtılmış) metal iyonu, **b)** Küresel alan, **c)** Oktahedral alan



Oktahedral alanda kristal alan yarılmaları ve enerji düzeyleri,
a) Serbest metal iyonu, **b)** Oktahedral alanda metal iyonu

Doğrusal olmayan moleküllerde orbitaller, bağ eksenine göre σ -, π -, δ -MO şeklinde sınıflandırılabilir gibi, 4. Bölümde verilen molekülün simetri özelliklerini temsil eden nokta grubu da dikkate alınarak çeşitli sembollerle gösterilebilirler. **a** ve **b** eşenerjili olmayan bir tane orbitali tanımlar. **a**, ana eksene göre simetrik olan; **b**, ana eksene göre simetrik olmayan orbital için kullanılır. **e**, ikili eşenerjili orbitali; **t**, üçlü eşenerjili orbitali gösterir. Oktahedral yapılarda olduğu gibi, simetri merkezi (i) bulunan moleküllerde i'ye göre simetrik molekül orbitalleri için **g** (gerade), asimetric orbitaller için **u** (ungerade) alt takısı, ana eksenden sonra gelen simetri elemanına (çoğunlukla D nokta grupları için ana eksene dik C_2 ekseni, C nokta grupları için σ_v) göre simetrik olan orbitaller için **1**, simetrik olmayanlar için **2** alt takısı kullanılır. **o** alt takısı ise oktahedral geometriyi gösterir (Δ_0 'da olduğu gibi). Buna göre e_g orbitalleri ikili eşenerjilidir ve i'ye göre simetriktir. t_{2g} sembolü ise, üçlü eşenerjili, ana eksenden sonraki simetri elemanına göre asimetric ve i'ye göre simetrik orbitaller için kullanılır.

Oktahedral alanda yarılan d orbitallerinin toplam enerjisi küresel alana göre değişmemiştir. Yani bu iki grup orbitalin (e_g ve t_{2g}) enerjilerinin ağırlıklı ortalaması sıfırdır. Bu enerji düzeyi bazen **Bari Merkezi** olarak adlandırılır. e_g ve t_{2g} orbitallerinin enerji düzeyleri arasındaki farka **Kristal Alan Yarılmaları Enerjisi (KAYE)** adı verilir ve Δ_0 veya

10Dq ile gösterilir. Her bir e_g orbitalinin enerjisi Bari merkezine göre $0,6\Delta_O$ ($6Dq$) kadar artarken, her bir t_{2g} orbitalinin enerjisi $0,4\Delta_O$ ($4Dq$) kadar azalır.

KAYE, deneysel olarak kompleksin UV-görünür bölge spektrumu alınarak ölçülebilir. Şekilde, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleks iyonunun sulu çözeltisinin UV-görünür bölge spektrumu verilmiştir.