ANORGANİK KİMYA

•

9. BASKI

Namık K. TUNALI – Saim TUNALI

Gazi kitabevi

Prof. Dr. Namık K. Tunalı
Emekli Öğretim Üyesi
Gazi Üniversietesi
Kimya Bölümü, Ankara

Prof.Dr. Saim Özkâr,
Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Kimya Bölümü, 06800 Ankara
Tel: 0 312 210 3212
Faks: 0 312 210 3200
e-posta: sozkar@metu.edu.tr

© Bu kitabın Türkiye'deki her türlü yayın hakkı Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti'ye aittir, tüm hakları saklıdır. Kitabın tamamı veya bir kısmı 5846 sayılı yasanın hükümlerine göre, kitabı yayınlayan firmanın ve yazarlarının önceden izni olmadan elektronik, mekanik, fotokopi ya da herhangi bir kayıt sistemiyle çoğaltılamaz, yayınlanamaz, depolanamaz.

Kapak Tasarımı
Gazi Kitabevi

Baskı
İlksan Matbaası Ltd. Şti.
İvedik Org. San. Bölgesi Ağaç İşleri San. Sit.
521. Sok. No: 35 İvedik / ANKARA
Tel: (0312) 394 39 55

Baskı Yılı
Ağustos 2017

ISBN

978-605-344-534-0

Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti.
Dögol Caddesi No: 49/B Beşevler, ANKARA
Tel: (0 312) 223 77 73 – 213 32 82 • Faks: (0 312) 215 14 50
info@gazikitabevi.com.tr
www.gazikitabevi.com.tr

Ö N S Ö Z

Önceki baskılarda olduğu gibi kitabın amacı, gelişen anorganik kimya disiplinini tanıtmaktır. Anorganik kimya, periyotlar çizelgesindeki yüzü aşkın elementin özellik ve davranışlarını inceleyen bir bilim dalıdır. Elementlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki çeşitlilik, anorganik kimyayı çekici kılmaktadır. Ancak bu çeşitlilik nedeniyle, kapsamı çok geniş alana yayılmış bulunan anorganik kimyanın sınırlarını belirlemek çok güçtür. Bilim ve teknolojideki hızlı gelişmenin anorganik kimyaya getirdiği değişiklik ve yeniliklerden kaynaklanan güçlükler de vardır. Teknolojik gelişmeye koşut olarak gereksinim duyulan malzemelerin geliştirilmesi veya yeni gereksinimleri karşılayan malzemelerin bulunması, maddenin özelliklerinin iyi bilinmesi ile mümkün olabilmektedir. Maddenin özellikleri hakkındaki deneysel ve kuramsal bilgiler baş döndürücü bir hızla artmaktadır. Bilgiler ve bulgular arasında ilişkiler kurmak ve daha ileri çalışmalara yol gösterici olmak amacıyla kuram ve modeller önerilmektedir. Dolayısıyla anorganik kimyanın kapsamı hızla genişlemektedir. Anorganik kimyanın ilgi alanının çok geniş olması ve bilimsel gelişmelere koşut olarak hızlı değişim göstermesi, kimyacının bilgi ve deneyim birikimi ile kendisinden beklenen davranış biçimini belirlemektedir. Bugünün kimyacısı, teknolojik gereksinimleri dikkate alarak araştırma konularını belirlemek, problemlerin çözümünde uygun yöntemleri seçmek, verilerin yorumunda uygun modeller kullanmak ve sonuçları değerlendirerek öneriler getirmek durumundadır. Böyle bir yaklaşım, bilinen yöntemlerin ve kuramların uygulanabilme kapsam ve sınırlarının çok iyi değerlendirmesini gerektirmektedir. Bu kitabı yazarken, konunun genişliğine karşın iyi anlaşılması ve değerlendirilmesi için maddenin yapısını ve özelliklerini açıklayan temel kuramların ve onların dayandığı gözlemlerin öğrenciye öncelikle aktarılması gereğinden yola çıkıldı. Kitabın kapsamının belirlenmesi ve konuların işlenmesinde, geleceğin kimyacısının donanımlı olarak hazırlanması amaçlandı. Kitabın kapsamı, lisans düzeyinde iki dönemlik bir öğretime göre düşünüldü. Konuların düzeyi belirlenirken genel fizik, genel kimya ve genel matematik bilgileri ile yetinilmesine özen gösterildi. Konuların seçiminde birbiri ile ilişkisi bulunmayan bilgilerden olabildiğince kaçınıldı. Kitap boyunca kuramların uygulanışı örneklerle anlatıldı ve yetersizlikleri tartışıldı. Böylece öğrencinin düşünmeye ve değişik açıklamalar getirmeye yönlendirilmesine çalışıldı.

Kitabın yeni baskısı hazırlanırken metinler, gösterimler, mantıksal düzenlemeler ve görüntüler iyileştirildi. Kitapta bazı kısımlar okuyucunun daha rahat anlayabileceği şekilde yeniden yazıldı. Kitabın ilk baskısının arzu edilen düzeyde çıkması için birlikte çalıştığımız değerli yazar arkadaşım Prof. Dr. Namık Kemal Tunalı, hakkın rahmetine kuvuşmuş olması nedeniyle, bu baskı da dahil kitabın sonraki baskılarının hazırlanmasına bizzat katılamadı. Fakat kitabın ilk yazımı sırasında kendisiyle yapmış olduğumuz tartışmalardan ve çok değer verdiğim fikirlerinden her baskıda olduğu gibi bu baskıyı düzenlerken de yararlandım.

Kitaptaki konular atomun elektron yapısı, molekül geometrisi, kimyasal bağlar ve diğer etkileşimler, asitler-bazlar, koordinasyon kimyası, tepkime mekanizmaları ve organometalik kimya şeklinde özetlenebilir. Ayrıca kavramların bir uygulaması şeklinde, periyotlar çizelgesindeki elementler genel davranışları yönünden karşılaştırmalı olarak anlatılmaktadır. Her bölümün sonunda, öğrenciye konu ile ilgili uygulama yapma fırsatı hazırlamak amacıyla problemler verilmektedir. Sonuçların karşılaştırılabilmesi için problemlerin yanıtları kısa açıklamalarıyla birlikte kitabın sonunda bir ek olarak yer almaktadır. Öğrencinin problemleri kendi bilgleriyle çözmeye çalışması, ancak karşılaştırma amacıyla çözümlere bakması beklenmektedir.

Kitabın bu yeni baskısı hazırlanırken de metnin hatasız olması için özellikle özen gösterildi. Gönüllü olarak zaman ayırıp kitabın taslakları hazırlanırken dikkatli bir şekilde okuyan ve değerli önerileriyle kitabın iyileştirilmesine katkıda bulunan Doç. Dr. Önder Metin ile Doç. Dr. Emren Esentürk'e ve dizini gözden geçirerek gerekli düzeltmeleri yapan Derya Özhava'ya teşekkür ediyorum. Burada isimlerini anamayacağım sayısız okura da değerli eleştiri ve önerileri için teşekkür etmek istiyorum. Bundan sonraki baskının daha da iyileştirilmiş olarak çıkması için bu eleştiri ve önerilerden yararlanacağımı belirtmek isterim.

Mart 2014 Saim Özkâr

İÇİNDEKİLER

1.	**ATOMUN ELEKTRON YAPISI**	1
1.1	**Işık ve Madde**	2
1.1.1	Işığın Elektromanyetik Dalga Modeli	2
1.1.2	Işık-Madde Etkileşimi	2
1.1.3	Işığın Foton Modeli	4
1.2	**Hidrojen Atomunun Spektrumu**	4
1.3	**Bohr'un Atom Modeli**	5
1.3.1	Bohr Yörüngelerinin Yarıçapı	6
1.3.2	Bohr Yörüngelerinin Enerjileri	6
1.4	**Atomun Kuvantum Modeli**	9
1.4.1	Heisenberg'in Belirsizlik İlkesi	9
1.4.2	De Broglie Dalgaboyu	10
1.4.3	Schrödinger Denklemi	11
1.5	**Hidrojen Atomu ve Hidrojen Benzeri Atomlar**	13
1.5.1	Dalga Fonksiyonu ve Kuvantum Sayıları	15
1.5.2	Enerji Düzeyleri	16
1.5.3	Dalga Fonksiyonunun Radyal Kısmı	16
1.5.4	Dalga Fonksiyonlarının Açısal Kısmı	20
1.6	**Çokelektronlu Atomlar**	22
1.6.1	Kendi İçinde Uyumlu Alan Modeli	23
1.6.2	Aufbau İlkesi ve Elementlerin Elektron Dizilişleri	24
1.6.3	Etkin Çekirdek Yükü	28
1.6.4	Orbital Enerjilerinin Atom Numarası ile Değişimi	30
1.7	**Elementlerin Periyodik Özellikleri**	32
1.7.1	Atom Yarıçapı	32
1.7.2	İyonlaşma Enerjisi	34
1.7.3	Elektron İlgisi	38
1.7.4	Elektronegatiflik	39
	Problemler	42
2.	**MOLEKÜL YAPISI**	45
2.1	**Lewis Nokta Yapısı ve Rezonans**	46
2.1.1	Nokta Yapısı ve Oktet Kuralı	46
2.1.2	Formal Yük	48
2.1.3	Rezonans	48
2.2	**VSEPR Kuramı**	49
2.2.1	İki Elektron Çifti	50
2.2.2	Üç Elektron Çifti	51
2.2.3	Dört Elektron Çifti	51
2.2.4	Beş Elektron Çifti	51
2.2.5	Altı Elektron Çifti	53
2.2.6	Yedi Elektron Çifti	53
2.2.7	Çoklu Bağ İçeren Yapılar	54
2.2.8	Eşelektronlu Sistemler	55

2.3 Bağ Enerjisi 55
2.4 Moleküllerde Simetri 58
2.4.1 Simetri İşlemi ve Simetri Elemanı 59
2.4.2 Nokta Grupları 64
2.4.3 Nokta Gruplarının Sınıflandırılması 65
2.4.4 Nokta Grubu Tayini 66
2.4.5 İndirgenemeyen Gösterimler ve Karakter Çizelgeleri 69
2.5 Simetri Uygulamaları 73
2.5.1 Polar Moleküller 73
2.5.2 Kiral Moleküller 74
2.5.3 Molekül Titreşimlerinin Simetrisi 75
Problemler 80

3. KOVALENT BAĞ 83

3.1 Giriş 83
3.2 Değerlik Bağı Kuramı 84
3.2.1 Hidrojen Molekülü 84
3.2.2 Hibritleşme 86
3.3 Molekül Orbitali Kuramı 94
3.3.1 Atom Orbitallerinin Doğrusal Birleşimi (LCAO) Yöntemi 94
3.3.2 Hidrojen Molekülü 96
3.3.3 Homonükleer İkiatomlu Moleküller 101
3.3.4 Heteronükleer İkiatomlu Moleküller 106
3.4 Çokatomlu Moleküller 111
3.4.1 Homonükleer Çokatomlu Doğrusal Moleküller 112
3.4.2 Homonükleer Çokatomlu Halkasal Moleküller 113
3.4.3 Heteronükleer Çokatomlu Moleküller 118
3.4.4 Koordinasyon Sayısı İki Olan XH_2 Moleküller 120
3.4.5 Üçgen Piramit XH_3 Molekülü 124
3.4.6 Düzlem Üçgen XH_3 Molekülü 125
3.4.7 Diğer Çokatomlu Moleküller 127
Problemler 133

4. İYON BAĞI VE METAL BAĞI 137

4.1 İyon Bağı 138
4.2 Kristal Yapısı 139
4.2.1 Sıkı İstiflenme 140
4.2.2 Sıkı İstiflemede Boşluklar 143
4.2.3 Sıkı İstiflenmemiş Yapılar 144
4.2.4 Sıkı İstiflenmede Boşlukların Yarıçapları 144
4.2.5 Metallerin Örgü Yapısı 145
4.2.6 Metallerin Yarıçapı 148
4.2.7 Alaşımlar 148
4.3 İyonik Katılar İçin Yaygın Kristal Türleri 149
4.3.1 Sodyum Klorür Yapısı 150
4.3.2 Sezyum Klorür Yapısı 151
4.3.3 Florit ve Antiflorit Yapısı 151
4.3.4 Çinko Çinkoblend Yapısı 151
4.3.5 Vurtzit Yapısı 152
4.3.6 Nikel Arsenür Yapısı 152
4.3.7 Rutil Yapısı 152
4.3.8 Perovskit Yapısı 153

4.4 İyon Yarıçapları 153
4.5 Örgü Enerjisi 155
4.5.1 Örgü Enerjisinin Denel Tayini ve Born-Haber Çevrimi 156
4.5.2 Örgü Enerjisinin Hesaplanması: Örgü Enerjisine Coulomb Etkileşimlerinin Katkısı 158
4.5.3 Kristal Yapısı ve Örgü Enerjisi 159
4.5.4 Örtüşmeden Kaynaklanan İtmenin Örgü Enerjisine Katkısı 160
4.5.5 Kapustinskii Denklemi 161
4.5.6 Örgü Enerjisinin Kullanılması 163
4.6 Metal Bağı 166
4.6.1 Molekül Orbitali Kuramına Göre Metal Bağları ve Metallerin İletkenliği 167
4.6.2 Yalıtkanlar 168
4.6.3 Yarıiletkenler 168
4.6.4 Üstüniletkenlik 171
4.7 Kristallerde Düzensizlik 172
Problemler 174

5. TANECİKLERARASI ETKİLEŞİMLER 177

5.1 Kimyasal Bağlar 178
5.2 Diğer Etkileşimler 179
5.2.1 İyon-Dipol Etkileşimi 180
5.2.2 Dipol-Dipol Etkileşimi 180
5.2.3 İndüklenme ile Elektriklenme 181
5.2.4 İyon-İndüklenmiş Dipol Etkileşimi 181
5.2.5 Dipol-İndüklenmiş Dipol Etkileşimi 182
5.2.6 İndüklenmiş Dipol-İndüklenmiş Dipol Etkileşimi 183
5.2.7 İtme Kuvvetleri 185
5.3 Hidrojen Bağı 185
5.4 Taneciklerarası Etkileşimin Etkileri 189
5.4.1 Erime ve Kaynama Noktaları 189
5.4.2 Çözünürlük 191
Problemler 194

6. ASİTLER VE BAZLAR 197

6.1 Arrhenius Asit-Baz Tanımı 198
6.2 Brønsted-Lowry Asit-Baz Tanımı 198
6.2.1 Eşlenik Asitler ve Bazlar 199
6.2.2 Asitlik ve Bazlık Kuvveti 200
6.2.3 Suyun Düzeyleme Etkisi 202
6.3 Lewis Asit-Baz Tanımı 204
6.4 Lux-Flood Asit-Baz Tanımı 207
6.5 Usanovich Asit-Baz Tanımı 207
6.6 Çözücü Sistemi 208
6.6.1 Protonlu Çözücüler 210
7.6.2 Amonyak 211
6.6.3 Sülfürik Asit 212
6.6.4 Süper Asitler 213
6.6.5 Protonlu Çözücülerin Etkin pH Bölgeleri 214
6.6.6 Protonsuz Çözücüler 215
6.6.7 Çözücülerin Asitliği ve Bazlığı 216
6.6.8 Bazı Protonsuz Çözücüler 217
6.7 Gaz Fazında Asit ve Bazlar 219
6.8 Asit ve Bazlarda Sertlik ve Yumuşaklık 220

6.8.1 Drago'nun Dört Parametre Bağıntısı 220
6.8.2 Sert ve Yumuşak Asitler ve Bazlar 222
6.9 Asit ve Baz Kavramı ile İlgili Uygulamalar 226
6.9.1 Ametal Hidrürleri 226
6.9.2 Hidroksi Asitler 227
6.9.3 Oksoasitlerin Asitliği 228
6.9.4 Metal Oksitlerin Bazlığı 229
6.9.5 Aminlerin Bazlığı 229
6.9.6 Hibrit Orbitallerinin *s* Karakterinin Asitlik Üzerine Etkisi 230
6.9.7 Organik Asitler 230
Problemler 231

7. GEÇİŞ METALLERİ VE KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ 235

7.1 Geçiş Metalleri 235
7.1.1 Değerlik 236
7.1.2 Renk 237
7.1.3 Manyetik Özellikler 237
7.1.4 Bileşiklerin Geometrisi 238
7.1.5 Kordinasyon Bileşikleri ile İlgili Bazı Kavramlar 239
7.2 Koordinasyon Bileşiklerinin Geometrisi 240
7.2.1 Koordinasyon Sayısı 2 241
7.2.2 Koordinasyon Sayısı 3 242
7.2.3 Koordinasyon Sayısı 4 242
7.2.4 Koordinasyon Sayısı 5 243
7.2.5 Koordinasyon Sayısı 6 245
7.2.6 Yüksek Koordinasyon Sayıları 247
7.3 Koordinasyon Bileşiklerinde İzomerlik 248
7.3.1 Yapısal İzomerlik 249
7.3.2 Stereoizomerlik 250
7.3.3 Dörtlü Koordinasyonda Stereoizomerlik 251
7.3.4 Düzgün Sekizyüzlü Komplekslerde Stereoizomerlik 252
7.3.5 Kiral Komplekslerde Optikçe Etkinlik ve Enantiyomerlerin Yapıları 254
Problemler 256

8. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNDE KİMYASAL BAĞ 259

8.1 EAN ve 18 Elektron Kuralı 260
8.2 Değerlik Bağı (DB) Kuramı 263
8.2.1 Değerlik Bağı Kuramının Koordinasyon Bileşiklerine Uygulanması 263
8.2.2 Pauling'in Değerlik Bağı Kuramında Gelişmeler 266
8.2.3 Değerlik Bağı Kuramının Yetersizlikleri 267
8.3 Kristal Alan Kuramı 267
8.3.1 Düzgün Sekizyüzlü Alanda Yarılma 268
8.3.2 Kristal Alan Yarılma Enerjisinin Büyüklüğü 269
8.3.3 Kristal Alan Kararlılık Enerjisi 270
8.3.4 Düzgün Dörtyüzlü Alanda Yarılma 272
8.3.5 Çiftlenme Enerjisi 274
8.3.6 Kristal Alan Yarılma Enerjisini Etkileyen Faktörler 274
8.3.7 Kristal Alan Kararlılık Enerjisinin Kullanımı 277
8.3.8 Düzgün Sekizyüzlü Konum Kararlılık Enerjisi 281
8.3.9 Düzgün Sekizyüzlü Konum Kararlılık Enerjisi ve Spinel Yapıları 282
8.3.10 Jahn-Teller Teoremi 283
8.3.11 Kare Düzlem Yapı 288

8.3.12 Diğer Geometrilerde Kristal Alan Yarılması 289
8.3.13 Kristal Alan Kuramının Yetersizlikleri 290
8.4 Molekül Orbitali Kuramı 290
8.4.1 Düzgün Sekizyüzlü Komplekslerde Sigma Etkileşimi 293
8.4.2 Düzgün Sekizyüzlü Komplekslerde Pi Etkileşimi 297
Problemler 303

9. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ VE ELEKTRONİK SPEKTRUM 307

9.1 Elektronik Spektrum 308
9.2 Terim Sembolleri 309
9.2.1 Elektronun Devinimleri ve Açısal Momentumları 309
9.2.2 Terim Sembollerinin Belirlenmesi 311
9.2.3 Terimlerin Enerjileri 314
9.2.4 Temel Hal Terim Sembolleri 315
9.2.5 Elektronlararası İtmeler ve Terimlerin Enerjileri 316
9.3 Elektronik Geçişler 317
9.3.1 Elektronik Geçişlerin Enerjileri 317
9.3.2 Elektronik Geçişlerde Seçicilik Kuralları 318
9.4 İlişkilendirme Diyagramları 319
9.4.1 d^1, d^4, d^6 ve d^9 İyonlarında İlişkilendirme Diyagramları 319
9.4.2 d^2, d^3, d^7 ve d^8 İyonlarında İlişkilendirme Diyagramları 321
9.4.3 Tanabe-Sugano Diyagramları 326
9.5 Elektronlararası Etkileşimler 328
9.6 Yük Aktarım Bantları 330
Problemler 333

10. ANORGANİK TEPKİME MEKANİZMALARI 335

10.1 Önbilgiler 335
10.1.1 Kararlılık ve İnertlik 335
10.1.2 Enerji Profilleri 336
10.1.3 Tepkime Hızları ve Mekanizmaları 337
10.1.4 Molekülerlik 338
10.2 Yerdeğiştirme Tepkimeleri 338
10.3 Düzgün Dörtyüzlü Bileşiklerde Yerdeğiştirme Tepkimeleri 340
10.3.1 Düzgün Dörtyüzlü Karbon Bileşiklerinde Nükleofilik Yerdeğiştirme 341
10.3.2 Düzgün Dörtyüzlü Geçiş Metal Komplekslerinde Yerdeğiştirme 342
10.4 Kare Düzlem Bileşiklerde Yerdeğiştirme Tepkimeleri 342
10.4.1 Tepkime Kinetiği ve Mekanizma 343
10.4.2 Yerdeğiştirme Tepkimesini Etkileyen Faktörler 345
10.4.3 Giren Ligandın Etkisi 345
10.4.4 Diğer Ligantların Etkisi 346
10.4.5 Ayrılan Ligandın Etkisi 350
10.4.6 Merkez Atomunun Etkisi 351
10.5 Düzgün Sekizyüzlü Komplekslerde Yerdeğiştirme Tepkimeleri 351
10.5.1 Yerdeğiştirme Tepkimelerinde Stereokimyasal Değişme 353
10.5.2 Moleküliçi Düzenlemenin Oluşturduğu Stereoizomerler 353
Problemler 356

11. ORGANOMETALİK KİMYA 359

11.1 Giriş 359

11.2 **Metal-Karbon σ Bağı İçeren Organometalikler** 361
11.2.1 Bağlanma ve Yapı 361
11.2.2 Alkilmetal Bileşiklerinin Sentezi 364
11.2.3 Alkilmetal Bileşiklerinin Özellikleri 366
11.3 **Metal Karboniller** 369
11.3.1 Metal Karbonillerin Sentezi ve Yapısı 369
11.3.2 Metal-Karbonil Bağı ve IR Spektroskopisi 373
11.3.3 Metal Karbonillerin Tepkimeleri 375
11.4 **Metal Karben ve Karbin Kompleksleri** 379
11.5 **Doymamış Organik Ligantların Geçiş Metal Kompleksleri** 380
11.5.1 Metal Olefin Kompleksleri 380
11.5.2 Siklopentadienil Metal Kompleksleri 384
11.5.3 Aren Metal Kompleksleri 386
11.6 **Organometalik Bileşiklerde 18 Elektron Kuralı** 387
11.7 **Kataliz** 390
Problemler 392

12. PERİYOTLAR ÇİZELGESİ VE ELEMENTLERİN ÖZELLİKLERİ 395

12.1 **Periyotlar Çizelgesi** 395
12.2 **Temel Eğilimler** 396
12.3 **Temel Eğilimden Sapmalar** 398
12.3.1 Birinci ve İkinci Sıra Elementleri 398
12.3.2 Çapraz İlişkiler 399
12.3.3 Diğer Elementlerde Aykırılıklar 400
12.4 **Hidrojen** 404
12.4.1 Bulunuşu ve Bazı Özellikleri 404
12.4.2 İzotop Etkisi 404
12.4.3 Hidrojenin Periyotlar Çizelgesindeki Yeri 406
12.4.4 H^+ Katyonu 406
12.4.5 Hidrürler 407
12.5 **p-Bloku Elementleri** 411
12.6 **Grup 13 ve 14 Elementleri** 412
12.6.1 Bor 413
12.6.2 Alüminyum ve Galyum 416
12.6.3 İndiyum ve Talyum 416
12.6.4 Karbon 416
12.6.5 Silisum ve Germanyum 419
12.6.6 Kalay ve Kurşun 419
12.7 **Grup 15 ve 16 Elementleri** 420
12.7.1 Azot 421
12.7.2 Fosfor 421
12.7.3 Arsenik, Antimon ve Bizmut 422
12.7.4 Azot Grubu Bileşikleri ve Tepkimeleri 423
12.7.5 Oksijen 425
12.7.6 Kükürt 425
12.7.7 Selenyum, Tellür ve Polonyum 426
12.7.8 Oksijen Grubu Bileşikleri ve Tepkimeleri 426
12.8 **Halojenler ve Soygazlar** 429
12.8.1 Halojenler 430
12.8.2 Soygazlar 432
12.9 **s-Bloku Elementleri** 434

12.9.1 Alkali Metaller 435
12.9.2 Toprak Alkali Metaller 437
12.10 Geçiş Metalleri 439
12.10.1 Grup 11 Elementleri 439
12.10.2 Grup 12 Elementleri 440
12.10.3 Grup 3 Elementleri 441
12.10.4 Grup 4-7 Elementleri 442
12.10.5 Grup 8-10Elementleri 444
Problemler 445

EK 1 ANORGANİK BİLEŞİKLERİN İSİMLENDİRİLMESİ 449

EK 2 KARAKTER ÇİZELGELERİ 457

EK 3 SİMETRİYE UYARLI ORBİTALLER 467

EK 4 TANABE-SUGANO DİYAGRAMLARI 473

EK 5 BİRİMLER VE SABİTLER 476

EK 6 PROBLEMLERİN ÇÖZÜMÜ 478

DİZİN 494

Bölüm 1

ATOMUN ELEKTRON YAPISI

Anorganik kimya, yüzden fazla elementin ve onların bileşiklerinin incelenmesini kapsar. Bu kadar çok sayıda bileşiğin fiziksel ve kimyasal özelliklerini inceleyebilmek, ancak onların elektronik yapılarını öğrenerek gerçekleştirilebilir. Çünkü maddenin tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri onun elektron yoğunluğu dağılımı ile ilgilidir. Maddenin elektron yoğunluğu dağılımını incelemeye, onun en küçük birimi olan atomun elektron yapısını öğrenerek başlamak gerekir. Elementlerin kimyası, maddenin atom modeline dayanılarak açıklanır. Bir elementin aynı tür atomlardan oluştuğunu öneren atom modeli, çeşitli aşamalarda çok sayıda bulgu ve verinin incelenmesinden sonra ortaya konulmuştur.[1] Bu bölümde kuvantum kuramının doğuşu,[2] gelişmesi ve atomun elektron yapısının açıklanmasına uygulanışı görülecektir. Ancak konu, sayısal hesaplara girmeksizin kavramlara ağırlık verilerek incelenecektir. Atomdaki elektronların davranışıyla atom yapısının nasıl açıklandığı öğrenilecektir. Elektron yapısına bağlı olarak atom özelliklerinin nasıl değiştiği tartışılacak ve özelliklerdeki genel eğilimler incelenecektir. Kuvantum kuramından çıkan sonuçlarla atomik parametrelerdeki bu eğilimler açıklanacaktır. Kuvantum kuramındaki kavramlar, matematiksel olmaktan çok fiziksel anlamları vurgulanarak nitel yönleriyle tanıtılacaktır. Daha sonraki bölümlerde anorganik bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde ve yapılarında gözlenen eğilimlerin sistemli hale dönüştürülmesinde bu atomik parametrelerin ne kadar yararlı olduğu görülecektir.

---

[1] Bu aşamalar arasında, bir bileşiği oluşturan elementlerin ağırlıkları ile ilgili Belirli Ağırlık Oranları Yasası, aynı tür elementlerin oluşturduğu farklı bileşikler hakkındaki Artan Ağırlık Oranları Yasası, gazların tepkimelerinde hacimler arasındaki ilişkiyi kurallaştıran Gay-Lussac Yasaları ve başlangıçta gazlar için önerilen fakat daha sonra bütün maddeler için geçerli olduğu anlaşılan Avogadro Hipotezi sayılabilir.

[2] Modern kimyada yaygın olarak kullanılan kuvantum kuramı, madde hakkındaki bazı önemli gözlemlerden doğmuş, bir çok aşamadan geçerek bugünkü şeklini almıştır. Maddenin elektrik yüklü taneciklerden oluştuğunu gösteren ilk bulgulardan Faraday'ın (1833) elektroliz ile ilgili yasaları önemlidir. Gaz tüplerinde elektrik boşalması ve katot ışınları konusundaki deneyler sonucunda 1897 de J. J. Thomson tarafından elektronun yük/kütle (e/m) oranının hesaplanması, elektron yükünün ve kütlesinin ayrı ayrı hesaplanmasını sağlayan Millikan'ın (1913) yağ damlacığı deneyi, atom çekirdeğinin varlığını kanıtlayan Rutherford (1911) deneyi atom yapısının açıklanması yönünden çok önemli gelişmelerdir.

1.1 Işık ve Madde

Maddeyi oluşturan tanecikler hakkındaki önemli bilgiler, ışığın madde ile etkileşmesinin incelenmesinden edinilmiştir. Bu bakımdan ışık hakkındaki bilgilerimizin anımsanmasında yarar vardır. Işığın yapısı hakkında, elektromanyetik dalga modeli ve foton modeli olmak üzere geçerli iki model vardır. Güncel foton modelinden önce onunla yakın ilişkisi olan elektromanyetik dalga modeli incelenecektir.

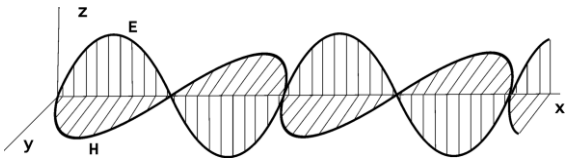
1.1.1 Işığın Elektromanyetik Dalga Modeli

Bu modele göre ışık bir elektromanyetik dalgadır. Elektromanyetik dalganın oluşması şu şekilde açıklanabilir: Elektrik yüklü bir cisim, çevresinde bir elektrik alanı oluşturur. Bu cisim titreşim hareketi yaparsa, elektrik alanı bir dalga haline dönüşür ve bir manyetik alan dalgası oluşturur. Birbirinin nedeni oldukları için bu iki dalga birbirinden ayrılamaz. Belirli bir yöne (x) doğru yayılan elektromanyetik dalga, yayılma ekseni çevresinde her yöne doğru titreşim halinde olan bir dalga olarak düşünülür. Ancak, elektrik alan dalgasının (E) bileşeni ile manyetik alan dalgasının (H) bileşeni birbirine dik iki düzlem içindedir (Şekil l.l).

Bir dalgayı tanımlayan özellikler, genlik ve dalgaboyudur. Şekil 1.1 de görülen dalgalardan herhangi biri, titreşim yapan bir noktanın titreşim eksenine dik doğrultuda (z) hareket etmesiyle oluşan dalga olarak düşünülebilir. Bu durumda genlik (E_o veya H_o), denge noktasının yayılma ekseninden sapabileceği en büyük uzaklıktır. Dalgaboyu (λ) ise, tek bir titreşimin yapılabilmesi için denge noktasının x ekseni boyunca gidebildiği uzaklıktır. Bir titreşim veya dalganın oluşabilmesi için geçen süreye periyot (T) ve bir saniyedeki titreşim sayısına da frekans (ν) denir. Dalganın yayılma hızı (υ),

$$\upsilon = \lambda\nu \qquad (1.1)$$

bağıntısı ile bulunur. Işık elektromanyetik dalgadan oluştuğuna göre υ nin değeri ışık hızına ($c = 3\times10^{10}$ cm/s) eşittir. Birim uzunluktaki (örneğin 1 cm) dalga sayısı ($\bar{\nu}$),



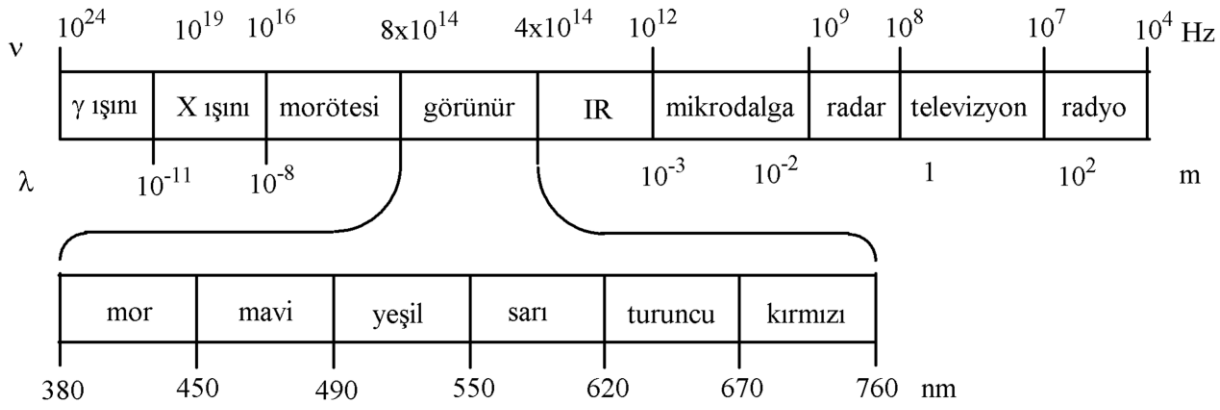
Şekil 1.1 Elektromanyetik dalga.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \qquad (1.2)$$

bağıntısı ile bulunur. Frekans, dalgaboyu ve dalga sayısı 1.2 eşitliği ile birbirine bağlı olduğuna göre, bunlardan birinin bilinmesi dalganın tanımı için yeterlidir.

1.1.2 Işık-Madde Etkileşimi

Uçucu olmayan bir katı, örneğin volfram metali kızdırılırsa beyaz ışık yayar. Bu ışık bir cam prizmadan geçirildiğinde çeşitli renklere ayrılır. Görünen her renk, belirli bir dalgaboyundaki ışıktan oluşur. Tek bir dalgaboyuna sahip olan ışığa, tek renkli anlamına gelen monokromatik ışık denir. Dalgaboyları farklı ışınlardan oluşan ışığa çok renkli anlamına gelen polikromatik ışık denir. Görünür bölgede bütün dalgaboylarındaki ışınlardan oluşan beyaz ışık bir prizmadan geçirilirse çeşitli renklere ayrılır. Bu ayrılma, dalgaboyu farklı ışınların kırılma açılarının farklı olmasından ileri gelir. Renk dizisi kırmızıdan başlar ve mora kadar devam eder. Renkler arasında kırmızı en uzun dalgaboyu veya en düşük frekansa, mor ise en



Şekil 1.2 Elektromanyetik dalga spektrumu.

kısa dalgaboyu veya en yüksek frekansa sahiptir. Göz, ancak bu iki renk arasındaki ışınlara karşı duyarlıdır. Frekansı kırmızı renginkinden düşük ışınlara kırmızıötesi, frekansı morunkinden yüksek olanlara da morötesi ışınlar denir. Görünür bölge dışında kalan ve gözün duyarlı olmadığı ışınlar ancak dolaylı olarak gözlenebilir.

Bütün frekansları kapsayan elektromanyetik ışınım dizisine elektromanyetik dalga spektrumu veya ışık spektrumu denir. Spektrumda elektromanyetik ışınım frekans veya dalgaboyuna göre gruplandırılır (Şekil 1.2). Görünür bölge elektromanyetik spektrumun çok dar bir bölgesidir ($8\text{-}4\times10^{14}$ Hz (s^{-1}) veya 760-380 nm). Değişik bölgelerdeki elektromanyetik ışınımlar, madde ile değişik şekillerde etkileşir ve maddenin tanınmasında bu etkileşimlerden yararlanılır. Madde ile elektromanyetik ışınımın etkileşimini inceleyen bilim dalına spektroskopi denir. Spektroskopi, çoğunlukla, kullanılan elektromanyetik ışınımın bulunduğu bölgeye göre isim alır; kırmızıötesi (IR : Infra Red), morötesi (UV : Ultra Violet), X-ışınları gibi.

Bir dalgaboyundan diğerine geçişin sürekli olduğu spektrumlara sürekli spektrum denir. Örneğin beyaz ışık, bir prizmadan geçirilip dalga boylarına göre ayrılırsa, sürekli bir spektrum elde edilir. Renkler, yani dalga boyları arasında kesiksiz bir geçiş vardır. Sürekli spektrum verebilecek beyaz ışık bir gazdan, örneğin helyumdan geçirildikten sonra prizmada kırılırsa, elde edilen spektrumun belirli frekanslarında siyah çizgiler görülür. Bu çizgilerin yeri ve sayısı, ışığın içinden geçtiği maddenin cinsine bağlıdır ve maddenin tanınmasına yarar. Spektrumun bu şekilde kullanılması, insanların ayırdedilmesinde parmak izlerinin kullanılmasına benzer. Çizginin spektrumdaki yeri veya dalgaboyu belirli bir enerjiye karşılıktır. Siyah, ışıksız (karanlık) demek olduğuna göre, spektrumun siyah çizgiler görülen yerlerinde madde ışık enerjisini soğurmuş olmalıdır. Spektrumun belirli bölgelerinde siyah çizgilerin görülmesi, maddenin ancak belirli enerjideki ışınları soğurduğunu göstermektedir. Böyle spektrumlara soğurma spektrumları denir.

Spektrumu incelenen gaz (helyum) ışık verecek sıcaklığa kadar kızdırılır ve gazın verdiği ışık bir prizmadan geçirilirse, elde edilen spektrumda bütün bölgelerin siyah olduğu ve yalnızca soğurma spektrumundaki siyah çizgiler yerine, bu çizgilere karşılık olan renkli çizgilerin bulunduğu görülür. O halde

kızdırılmış gaz, kendisine özgü renklerde ışık yaymaktadır. Bu tür spektruma ışıma spektrumu denir. Bu incelemelerden şu sonuçlar çıkarılabilir:

1. Işık ile madde etkileşmektedir.
2. Bir madde, elektromanyetik spektrumun belirli enerjilerine karşılık olan bölgelerini soğurabilmektedir.
3. Madde kızdırıldığında, soğurma spektrumundaki çizgilere karşı gelen enerji veya renklerde ışın yayar. Soğurma ve ışıma spektrumları kesikli olduğu için, bunlara çizgi spektrumları denir.

1.1.3 Işığın Foton Modeli

Elektromanyetik dalga modeli girişim ve kırınım olaylarını açıklayabilmektedir. Bu modelin açıklayamadığı olaylar da vardır. Örneğin bir yüzeye düşen ışığın bir kısmı yansır, bir kısmı maddeden geçer, bir kısmı da madde tarafından soğurulur. Işığın tamamını soğurabilen cisimlere fiziksel bir örnek olarak iç yüzeyi karbon siyahı ile kaplı ve üzerinde çok küçük bir delik bulunan içi boş bir küre düşünülebilir. Bu küreye giren ışın, iç yüzeyde bir süre yansıdıktan sonra tam olarak soğurulur ve kürenin ısı enerjisi ile denge haline gelir. Işık enerjisi ile cismin ısı enerjisi arasındaki dengeden söz edildiğine göre ışık soğuran bir cisim, aynı zamanda ışıma yapan bir kaynak olarak da düşünülebilir. Bu koşullar altındaki ışımaya siyah cisim ışıması denir. Siyah cisim ışımasında farklı dalgaboylarında ışınlar oluşmaktadır. Bu ışınların ışık şiddetinin çeşitli frekanslara göre dağılımı, elektromanyetik dalga kuramı ile açıklanamamaktadır.

Max Planck 1901 yılında, siyah cisim ışımasıyla yayılan ışığın o zamana kadar düşünüldüğü gibi sürekli bir elektromanyetik dalga olmayıp, kesikli enerji paketçiklerinden (kuvantumlardan) oluştuğunu öne sürdü. Planck'a göre madde, ışığı fotonlar şeklinde yayar veya soğurur. Bir fotonun enerjisi E ile ışığın frekansı ν arasında

$$E = h\nu \tag{1.3}$$

bağıntısı vardır. Burada h Planck sabiti olup, değeri $6{,}6262\times10^{-34}$ Js dir. Planck'ın bu önerisi, maddenin yapısının açıklanması konusunda bir dönüm noktası olmuştur. 1905 yılında Albert Einstein, foton modelinin yalnızca ışığın soğurulması ve ışıması olayları için değil, ışığın diğer özelliklerinin açıklanması için de geçerli olduğunu ve bütün elektromanyetik dalgaların fotonlar halinde yayıldığını ileri sürdü. Bu genel yaklaşım içerisinde Einstein, fotoelektrik olayının ışığın foton modeli ile açıklanabileceğini gösterdi. Planck'ın foton modelini uygulayan Einstein, bir metal yüzeyine düşen ışığın, ancak frekansı belirli bir değerin üzerinde ise, metalden elektron koparabileceğini gösterdi. Bu en küçük değerin üstünde, metalden koparılan elektronların sayısının ışığın şiddetiyle orantılı olarak arttığını, fakat kinetik enerjisinin ışığın şiddetine değil frekansına bağlı olduğunu matematiksel olarak açıkladı.

l.2 Hidrojen Atomunun Spektrumu

Soğurma ve ışıma spektrumlarındaki çizgilerin her maddeye özgü olması, bilim adamlarının ilgisini çekmiştir. Ancak bu alandaki gelişme, spektrumu gözlemek için kullanılan araçların geliştirilmesine bağlı kalmıştır. Bu nedenle incelenen ilk bölge, görünen ışık bölgesi olmuştur. Balmer l885 yılında, hidrojen

atomunun spektrumundaki çizgiler arası uzaklıkların büyük dalgaboyundan küçük dalgaboyuna gidildikçe düzenli bir şekilde küçüldüğünü gözledi ve bu küçülmenin çizgilerin dalgaboyunun bir fonksiyonu olduğunu bildirdi. Bu önemli gözlemi izleyen yıllarda, düzenliliğin dalgaboyu yerine dalga sayısının bir fonksiyonu olarak gösterilmesinin yerinde olacağı düşünülmüş ve Rydberg, kendi adıyla bilinen bir sabit (R) kullanarak bir bağıntı önermiş ve R sabitinin değerini 109737 cm^{-1} olarak bulmuştur. Hidrojen atomunun spektrumundaki çizgilerin dalga boyları Rydberg'in

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_s^2} - \frac{1}{n_b^2}\right) \qquad (1.4)$$

bağıntısına kesinlikle uymaktadır. Bağıntıda iki terim görülmektedir. Bu terimlerin, elektronların enerjileriyle ilgili olduğu ancak daha sonra Niels Bohr tarafından bulunmuştur. İkinci terimdeki n_b elektronun başlangıç enerji düzeyini, birinci terimdeki n_s ise son enerji düzeyini göstermektedir. Rydberg, bağıntıdaki terimlerin anlamını açıklayamamış, ancak ilk terimin sabit, ikinci terimin ise değişken olduğunu söylemekle yetinmiştir. Hidrojen atomunun görünür bölge spektrumunda görülen ve dalga sayısının artmasıyla sıklaşan çizgilere Balmer'in onuruna Balmer Serisi adı verilmiştir. Daha sonra aynı düzenliliğin morötesi ve kırmızıötesi bölgelerdeki çizgiler için de geçerli olduğu görülmüş ve sırasıyla Lyman, Paschen, Brackett ve Pfund serileri bulunmuştur. Çizelge l.l de hidrojen atomunun spektrumunda görülen seriler ve bunlara ait n_b ve n_s sayıları liste halinde verilmektedir. Çizelge l.l deki spektrum bölgeleri ile n_b ve n_s sayıları arasında görülen bu ilişkinin yalnız hidrojen atomu için geçerli olduğu unutulmamalıdır.

Çizelge 1.1 Hidrojen atomu spektrumunda gözlenen seriler. n_b elektronun başlangıç, n_s ise son enerji düzeyini göstermektedir.

Seri	n_s	n_b	**Bölge**
Lyman	1	2, 3, 4,...	Morötesi
Balmer	2	3, 4, 5,...	Görünür bölge
Paschen	3	4, 5, 6,...	Kırmızıötesi
Brackett	4	5, 6, 7,...	Kırmızıötesi
Pfund	5	6, 7, 8,...	Kırmızıötesi

1.3 Bohr'un Atom Modeli

Hidrojen atomu spektrumunun açıklanmasında Rutherford'un atom modelinden yararlanılmıştır. Rutherford'a göre atom, hemen hemen bütün kütlenin toplandığı artı yüklü bir çekirdek ile onun çevresinde dolaşan elektronlardan oluşur. Ancak Rutherford'un modeli iki yönden yetersiz kalmıştır: Birincisi, klasik mekaniğe göre artı yüklü çekirdek çevresinde dönen elektronun enerji kaybetmesi ve sonunda çekirdek üzerine düşmek zorunda kalmasıdır. İkincisi ise, çekirdek çevresinde dönmekte olduğu düşünülen elektron için hesaplanan dönme frekansları ile spektrumdaki çizgilerin frekansları arasında hiçbir ilişkinin bulunmamasıdır. Bohr, atomun elektron yapısını açıklayabilmek için atomun bir çekirdek ile çevresindeki elektronlardan oluştuğu ve elektronların çekirdek üzerine düşmediği gerçeğini dikkate alarak aşağıdaki varsayımları ileri sürdü:

1. Bir atomda bulunan her elektron, çekirdekten ancak belirli uzaklıklardaki küresel yörüngelerde bulunabilir. Her yörünge belirli bir enerjiye sahiptir. Bu yörüngelere enerji düzeyi veya kabuk denir.

2. Yüksek enerji düzeyinde (E_y) bulunan bir elektron düşük enerji düzeyine (E_d) inerse, aradaki enerji farkına eşit enerjide ışın yayılır.

$$\Delta E = E_y - E_d = h\nu \tag{1.5}$$

3. Çekirdek çevresinde küresel yörüngeler izleyerek hareket eden elektronların açısal momentumları ancak belirli değerler alabilir. Bu değerler Planck sabiti ile tanımlanır.

$$m\upsilon r = n\frac{h}{2\pi} \tag{1.6}$$

Burada m elektronun kütlesi, υ elektronun hızı, r yörüngenin yarıçapı, h Planck sabiti, n ise 1, 2, 3,... gibi bir tam sayıdır. Açısal momentumun ancak belirli değerler alabileceğini gösteren n, kuvantum sayısı olarak bilinir.

1.3.1 Bohr Yörüngelerinin Yarıçapı

Bohr modeli kullanılarak H, He^+, Li^{+2}, Be^{+3} gibi bir elektronlu sistemler incelenebilir. Belirli bir yörüngeyi izleyerek hareket eden elektron iki karşıt kuvvetin etkisi altındadır. Bunlar, çekirdeğin elektrona uyguladığı çekme kuvveti ve yörünge üzerinde dönmekte olan elektronun merkezkaç kuvvetidir. Elektron aynı yörüngeyi sürekli olarak izlediğine göre, bu iki kuvvet birbirine eşit olmalıdır:

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{m\upsilon^2}{r} \tag{1.7}$$

Burada e elektronun yükü, Ze ise atom numarası Z olan çekirdeğin yüküdür. 1.7 denklemi r ye göre çözüldüğünde,

$$r = \frac{Ze^2}{m\upsilon^2} \tag{1.8}$$

$$r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2 mZe^2} \tag{1.9}$$

bağıntısı elde edilir. Bohr'un üçüncü varsayımındaki 1.6 bağıntısından υ hızının karşılığı bulunup 1.8 bağıntısında yerine konulursa yörünge yarıçapı için 1.9 bağıntısı elde edilir. Yörünge yarıçapı r, kuvantum sayısı n nin karesi ile doğru orantılıdır. Hidrojen atomunun birinci yörüngesinin yarıçapı (n = 1, Z = 1), a_o Bohr yarıçapı olarak bilinir.

$$a_o = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} \tag{1.10}$$

$$a_o = \frac{(6{,}62\times10^{-27}\,\text{erg.s})^2}{4\pi^2\,9{,}1\times10^{-28}\,\text{g}(4{,}8\times10^{-10}\,\text{esyb})^2} \qquad a_o = 0{,}529\times10^{-8}\,\text{cm} = 0{,}529\,\text{Å} = 52{,}9\,\text{pm}$$

1.3.2 Bohr Yörüngelerinin Enerjileri

Küresel bir yörünge izleyen elektronun, çekirdeğe olan uzaklığına bağlı potansiyel enerjisi (PE) ve hızına bağlı kinetik enerjisi (KE) vardır. Elektronun n yörüngesindeki toplam enerjisi bu iki enerjinin toplamına eşittir:

$$E_n = \text{KE} + \text{PE} = \frac{1}{2} m\upsilon^2 + (-\frac{Ze^2}{r}) \tag{1.11}$$

1.8 Eşitliğinden $m\upsilon^2$ değeri 1.11 eşitliğinde yerine konulursa elektronun *n* yörüngesindeki toplam enerjisi için

$$E_n = -\frac{1}{2}\frac{Ze^2}{r} \tag{1.12}$$

bağıntısı elde edilir. Görüldüğü gibi elektronun toplam enerjisinin sayısal değeri potansiyel enerjisinin yarısına eşittir ve yörüngelerin toplam enerjileri potansiyel enerji cinsinden verilebilir.[3] Bohr yarıçapı 0,529Å gibi sabit bir değer olduğuna göre, bütün yörüngelerin enerjileri hesaplanabilir. 1.10 Eşitliğindeki a_o dikkate alınarak *r* yarıçapının 1.9 eşitliğindeki değeri 1.12 bağıntısında kullanılırsa joule cinsinden toplam enerji

$$E_n = -\frac{1}{2}\frac{Z^2 e^2}{n^2 a_o} = -2{,}179\times10^{-18}\frac{Z^2}{n^2} \tag{1.13}$$

olarak elde edilir. Elektronun enerjisinin sayısal değerinin, *n* nin karesi ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Buna göre elektron, çekirdeğe en yakın yörüngede en düşük enerjilidir ve çekirdekten uzaklaştıkça enerjisi artar. Bohr modeli, hidrojen atomu gibi tekelektronlu sistemlerin spektrumlarını açıklayabilmektedir. Elektron bir enerji düzeyinden diğerine geçerse, ışık enerjisi soğurulur veya yayılır. Hidrojen atomu (Z = 1) tarafından soğurulan veya yayılan ışının enerjisi, elektron geçişinin olduğu iki düzey (n_b ve n_s) arasındaki enerji farkına eşittir.

$$h\nu = E_b - E_s = -2{,}179\times10^{-18}(\frac{1}{n_b^2} - \frac{1}{n_s^2}) \tag{1.14}$$

$\nu = c\,\bar{\nu}$ bağıntısından ışının dalga sayısı hesaplanır:

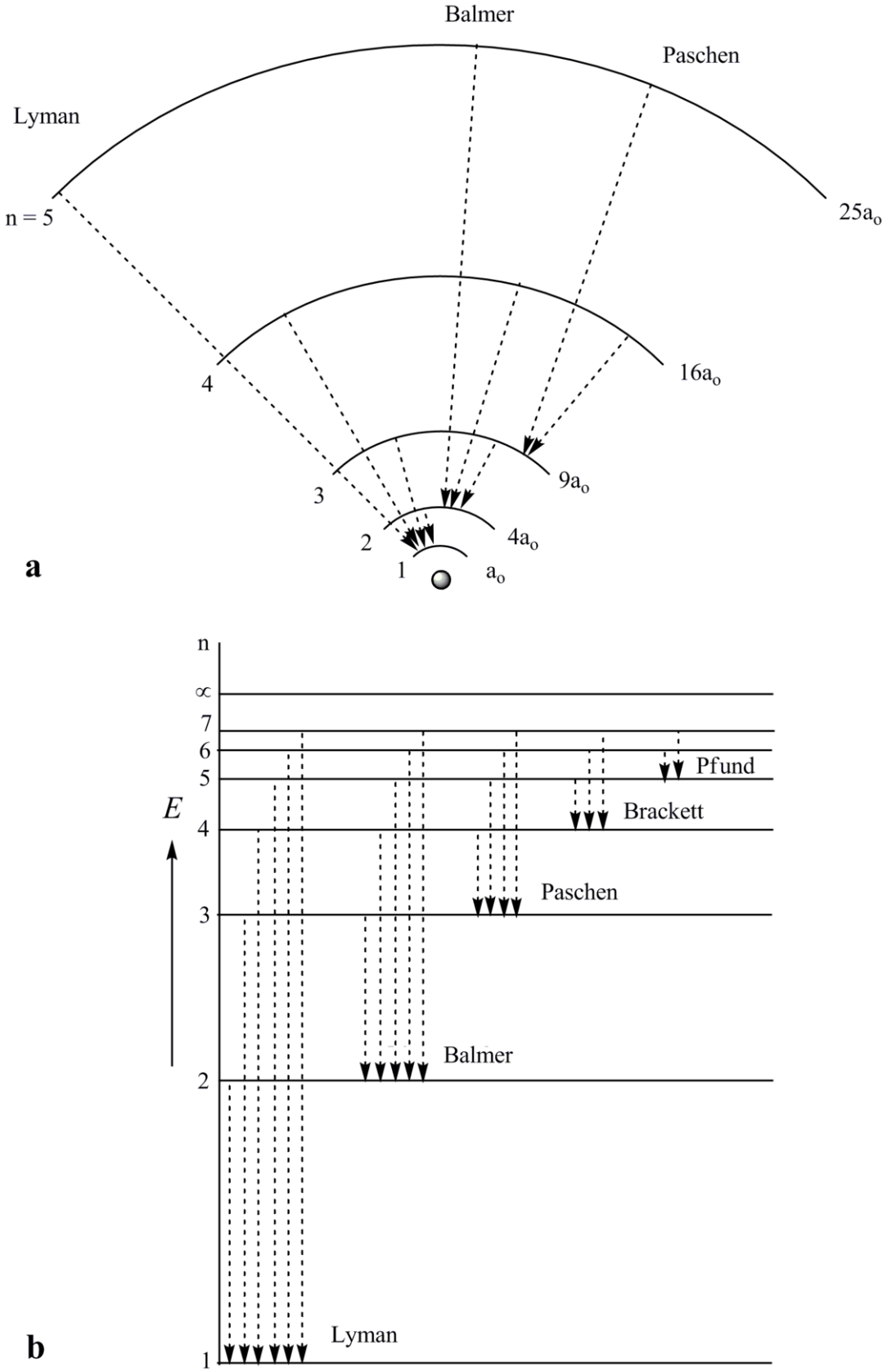
$$\bar{\nu} = -\frac{2{,}179\times10^{-18}}{ch}(\frac{1}{n_b^2} - \frac{1}{n_s^2}) \tag{1.15}$$

c ve *h* değerleri yerine konursa 1.16 formülü elde edilir.

$$\bar{\nu} = 109737(\frac{1}{n_s^2} - \frac{1}{n_b^2}) \tag{1.16}$$

Bu, deneysel bulgulara dayanılarak elde edilmiş olan Rydberg eşitliğinin aynıdır. Böylece Bohr modeli, hidrojen atomu spektrumunu açıklayabilmektedir. Şekil 1.3, hidrojen atomu spektrumunda gözlenen serilerin Bohr modeline göre oluşumunu göstermektedir.

[3] Elektronun potansiyel enerjisi eksi işaretlidir ve sayısal değeri çekirdeğe olan uzaklığı ile ters orantılıdır. Elektron çekirdeğe ne kadar yakınsa, potansiyel enerjisi o kadar düşüktür. Buna göre, elektron çekirdekten uzaklaştıkça potansiyel enerjisi artar. Elektron en yüksek potansiyel enerjiye çekirdekten en uzakta olması ($r = \infty$) halinde sahiptir. Bu durumda iken çekirdek ile elektron arasında bir etkileşim olmadığından, potansiyel enerji sıfırdır. Öyleyse, yörüngeler için verilen bütün enerjiler sıfırdan küçük yani eksi işaretlidir. Çekirdeğe yaklaştıkça enerji küçülür. Çekirdeğe en yakın yörünge en düşük enerjilidir.



Şekil 1.3 a) Bohr yörüngelerinin çekirdekten uzaklıkları, a_o = 0,529 Å. b) yörüngelerin enerjileri ile spektrumdaki çizgiler arasındaki ilişki.

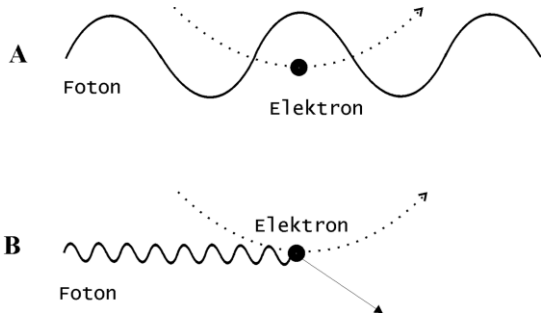
Bohr modeli, He^{+}, Li^{+2} gibi hidrojen atomuna benzer tekelektronlu sistemlerin spektrumlarını da açıklayabilmektedir. Fakat çokelektronlu atom veya iyonların spektrumlarının açıklanmasında yetersiz kalmaktadır. Çokelektronlu atom veya iyonların spektrumlarında, Bohr modelinin öngördüğü çizgilerin herbirinde yarılmalar olduğu gözlenmektedir. Bohr, Sommerfeld ile birlikte, çokelektronlu atom veya iyonların çizgilerinde görülen yarılmaları açıklayabilmek için, elektronların küresel yörüngelerden başka eliptik yörüngelerde de hareket edebileceklerini düşünerek kuramını geliştirmeğe çalışmıştır. Ancak, bu da enerji düzeylerindeki yarılmayı açıklamaya yetmemiştir.

1.4 Atomun Kuvantum Modeli

Rutherford, yaptığı deneyde ince altın varak üzerine gönderilen alfa parçacıklarının büyük çoğunluğunun hiç bir sapmaya uğramadan yoluna devam ettiğini ve yalnızca çok küçük bir kısmının saçıldığını gözleyince, atomun bütün kütlesini içeren artı yüklü çok küçük bir çekirdek ile onun çevresinde dolaşan elektronlardan oluştuğu önerisini yapmıştır. Rutherford'un bu atom modelinden hareket eden Bohr, hidrojen atomundaki tek elektronun çekirdekten belirli uzaklıktaki yörüngelerde bulunduğunu ve belirli enerjilere sahip olduğunu belirtmiştir. Bohr atom modeli yalnızca hidrojen atomunun çizgi spektrumunu açıklayabilmiştir, fakat çokelektronlu atomlar için yetersiz kalmıştır. Aşağıda anlatılacağı gibi, kuvantum kuramı, Bohr atom modelinde önemli bir yanlışın görülmesi ile gelişmeye başlamıştır. Bugünkü atom kuramına göre, elektronlar Bohr'un dediği gibi belirli yörüngelerde dolaşmamaktadır. Böyle bir sonuca varılmasının nedeni, elektron gibi çok küçük parçacıkların davranışlarının açıklanmasındaki güçlüktür. Büyük cisimler için kesinlikle geçerli olan klasik mekanik kuramları, hızlı devinen küçük cisimlerin davranışlarının açıklanmasında yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle atom yapısının yeni bir yaklaşımla açıklanması zorunluluğu doğmuştur. Bu yönde büyük katkıları olan belirsizlik ilkesi ve De Broglie dalga boyundan söz etmek yararlı olacaktır.

1.4.1 Heisenberg'in Belirsizlik İlkesi

Elektronun konum ve hızının aynı zamanda hesaplanması, l927 de Heisenberg tarafından önerilen belirsizlik ilkesine aykırıdır. Heisenberg'e göre elektron gibi çok küçük parçacıkların konumlarının belirlenmesine çalışıldığında hızlarında, hızlarının belirlenmesine çalışıldığında ise konumlarında bir belirsizlik vardır. Çok küçük cisimlerin davranışlarındaki bu belirsizliğe fiziksel bir açıklama yapılabilir. Örneğin bir elektronun yörünge üzerindeki hareketini izlemek isteyen bir gözlemci, her şeyden önce onu görmek veya varlığını belirten işaretler almak zorundadır. Gözlemcinin elektronla iletişim



Şekil 1.4 Elektronun momentum ve konumunun gözlenmesindeki belirsizlik. A) Uzun dalgaboylu (düşük enerjili) ışın kullanıldığında konumdaki belirsizlik yüksektir, B) kısa dalgaboylu (yüksek enerjili) ışın kullanıldığında momentumdaki belirsizlik yüksektir, zira yüksek enerjili foton ile çarpışan elektrona momentum aktarılır ve hareket yönü değişebilir.

kurmak için kullanacağı araç ışıktır. Işık çeşitli dalga boylarında olabileceğine göre; gözlemci, elektronun büyüklüğüne uygun bir dalgaboyu seçmelidir. Elektronu çok küçük bir kürecik olarak düşünürsek, bu kürenin çapından çok daha büyük dalgaboyuna sahip ışık kullanıldığında, ışık elektronla hiçbir etkileşim yapmadan geçebilir ve elektronun konumunun belirlenmesinde $\lambda/2$ kadar bir belirsizlik olur (Şekil 1.4).

Işığın dalgaboyunun küçük veya frekansının yüksek olması halinde, elektronun konumu daha kesin olarak belirlenebilir. Ancak bu kez yüksek frekanstaki ışığın enerjisi ($h\nu$) büyük olacağından, çarpışma sırasında foton elektrona enerji verir ve onu hızlandırır. Bu durumda elektronun hızında bir belirsizlik vardır. Gözlemci böylece ışıkla etkileşen ve değişikliğe uğrayan elektronu incelemiş olur.

Açıklanan bu düşünsel deneye göre, elektronun konumunun belirlenmesine çalışıldığında hızında, hızının belirlenmesine çalışıldığında konumunda belirsizlik vardır. Belirsizliğin sayısal değeri Planck sabiti ile tanımlanır. Heisenberg'in belirsizlik ilkesine göre, hareket etmekte olan bir taneciğin momentumundaki belirsizlik (Δp veya $\Delta(mv)$) ile konumundaki belirsizliğin (Δx) çarpımı $h/4\pi$ den küçük olamaz.

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{4\pi} \tag{1.17}$$

Elektronun konumu ve hızı aynı anda belirlenemediğine göre, Bohr modelindeki belirli yörüngeler varsayımı geçerli değildir. Elektronun ancak bulunması olasılığından söz edilebilir. Elektron tanecik olarak düşünülürse çekirdek çevresinde bazı bölgelerde bulunma olasılığı yüksek, bazı bölgelerde ise düşük olmalıdır.

1.4.2 De Broglie Dalgaboyu

Foton modeli, elektromanyetik dalgaların tanecik özelliği gösterdikleri varsayımı ile önerilmiştir. Işığın dalga-parçacık ikili davranışından esinlenen De Broglie 1924 de, hareket eden bir parçacığın da dalga özelliği gösterebileceğini öne sürdü ve böyle bir dalganın dalgaboyunun ışığınkine benzer şekilde aşağıdaki bağıntı ile bulunabileceğini belirtti.

$$\lambda = \frac{h}{m\upsilon} \tag{1.18}$$

Burada m hareket eden parçacığın kütlesi, υ ise hızıdır. Bağıntıyla hesaplanan dalgaboyuna, De Broglie dalgaboyu denir. Bağıntıdan da anlaşıldığı gibi, büyük cisimlerin dalgaboyu önemsenmeyecek kadar küçüktür. Bu nedenle, ancak elektron gibi çok küçük parçacıkların dalga özelliği önem kazanır.

Elektronun yeri ve momentumunun aynı zamanda bilinmesindeki belirsizlik ve hidrojen atomunda elektronun çekirdekten ancak belirli uzaklıklarda bulunabilmesi gibi sorunlar, küçük parçacıkların davranışlarının alışılagelmiş yasalarla açıklanamayacağını göstermiştir. Alışılagelmiş yasalar deyimiyle gözle görülebilen büyük cisimler için kesinlikle geçerli olan klasik mekanik kuramlar vurgulanmaktadır.

Klasik mekanik, kütlenin hareket haline geçmeye karşı direncinden yararlanarak hız, ivme, kuvvet ve enerji arasındaki ilişkileri kurmuştur. Bu ilişkiler arasında en önemlisi

$$F = ma \tag{1.19}$$

bağıntısıdır. Bu bağıntıda *F* kuvvet, *m* kütle, *a* ise ivmedir. Klasik mekanikteki bağıntılarda kütle sabittir. Einstein'in önerdiği,

$$E = mc^2 \tag{1.20}$$

bağıntısına göre, kütle sabit değildir, enerjiye dönüşebilir. Özellikle küçük cisimlerin kütlelerindeki bu belirsizlik nedeniyle bilim adamları, enerji ve momentum gibi özelliklerin bulunmasında bazı matematiksel fonksiyonların kullanılması gerektiğini düşünmüşlerdir. Bu konuda başvurulan ilk kaynak klasik dalga mekaniğindeki fonksiyonlar olmuştur. Dalga mekaniğindeki fonksiyonların kullanılmasının nedeni, elektromanyetik dalga olarak ışığın davranışlarının incelenmesinde dalga mekaniğinin kullanılmasıdır. Ayrıca elektron gibi çok küçük tanecikler ışığınkine benzer özellikler gösterir (kırınım özelliği). Elektronun davranışını belirlemede kullanılan Ψ (pisi okunur) fonksiyonu bir dalga fonksiyonudur. Ψ esas itibariyle bir genlik fonksiyonudur ve karesi elektronun bulunma olasılığını verir. Genlik ile bulunma olasılığı arasındaki ilişki şöyle açıklanabilir: Dalga mekaniğine göre ışık şiddeti,

$$I = \frac{c}{4\pi} \cdot \Psi^2 \tag{1.21}$$

bağıntısına göre Ψ^2 ile orantılıdır. Burada *I* ışık şiddeti, *c* ışık hızıdır. Işık şiddeti, birim zamanda birim yüzeyden geçen foton sayısıdır. Kartezyen koordinatlarında dz kalınlığındaki dx·dy yüzey parçasından küçük bir dt zaman aralığında geçen fotonların sayısı ışık şiddetini verir. Diğer bir deyişle, ışık şiddeti küçük dt zaman aralığında, hacim elementinden ($d\tau$ = dx·dy·dz) geçen fotonların sayısına eşittir. Bu durumda fotonların hacim elementinde bulunma olasılığı Ψ^2 ile orantılıdır.

1.4.3 Schrödinger Denklemi

1926 da Schrödinger, elektron gibi çok küçük taneciklerin üç boyutlu uzaydaki devinimini tanımlamak üzere kendi adıyla bilinen bir denklem önerdi. Schrödinger denklemi, elektronun dalga özelliğini onun konumu, kütlesi, toplam enerjisi ve potensiyel enerjisi ile tanımlamaktadır. Örneğin, hidrojen atomunda çekirdek çevresindeki elektron için Schrödinger denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\Psi = 0 \tag{1.22}$$

Burada Ψ (pisi okunur) elektronun davranışını tanımlayan dalga fonksiyonu, *m* elektronun kütlesi, *h* Planck sabiti, *E* toplam enerji, *V* potansiyel enerjidir. İlk üç terim dalga fonksiyonunun *x*, *y*, *z* kartezyen koordinatlarına göre ikinci kısmi türevidir.[4] Bu diferansiyel denklemin çözümünden hem dalga fonksiyonları hem de toplam enerji değerleri elde edilir.

Matematiksel fonksiyonların çözümünden elde edilen sonuçların hepsinin fiziksel anlam taşıması beklenmez. Bu nedenle incelenen sistemin gözlenebilen özelliklerinden birini verebilmesi için fonksiyonlara

[4] Tekboyutlu kutudaki bir tanecik yalnızca kutunun duvarları arasında V sabit potansiyelinin etkisi altında hareket ediyorsa, Schrödinger denklemi şöyle yazılır: $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0$

bazı kısıtlayıcı koşulların konulması zorunluluğu vardır. Klasik mekanikte olduğu gibi kuvantum kuramı da aşağıda verilen bazı temel varsayımlara dayanır.

Birinci Varsayım: İncelenmekte olan herhangi bir sistem (örneğin hareket eden bir tanecik) hakkındaki bütün bilgiler, bir dalga fonksiyonu Ψ içinde bulunur. Ψ, konum ve zamana bağlı bir dalga fonksiyonudur ve kartezyen koordinatlar kullanılıyorsa, Ψ(*x,y,z,t*) ile gösterilir. Sistemin incelenmekte olan özelliği zamanla değişmiyorsa, kullanılan fonksiyonda zaman bir değişken değildir. Böyle fonksiyonlara, zamandan bağımsız Ψ(*x,y,z*) dalga fonksiyonu denir. Atomun kararlı halinin incelenmesinde zamandan bağımsız dalga fonksiyonları kullanılır. Olası fonksiyonlar arasından yalnızca sistemin özelliklerini belirleyebilecek fonksiyonlar seçilmelidir. Seçilen fonksiyonların fiziksel anlam taşıyabilmesi için aşağıdaki koşullar sağlanmalıdır:

1. Fonksiyon ve türevi sürekli olmalıdır. Yani değişkenin her değeri için fonksiyonun ve türevinin belirli bir değeri olmalıdır. Böyle olmaması halinde değişkenin belirli bir değerinde sistemin bu noktadaki özelliği belirsiz olur.
2. Değişkenin herhangi bir değerine karşılık fonksiyonun tek bir değeri olmalıdır. Böyle olmaması halinde; sistemin (tanecik) aynı anda birden fazla yerde bulunabilmesi gibi anlamsız bir sonuca varılabilir. Değişkenin belirli bir değerine karşılık sistemin belirli bir özelliği için birden fazla değer olur ki, bu anlamsızdır.

İkinci Varsayım: Dalga fonksiyonunun karesi Ψ^2, sistemin (tanecik) uzayda herhangi bir noktada bulunma olasılığını verir. Noktanın boyutları olmadığına göre bu tanımın bir anlam taşıyabilmesi için, o noktada mümkün olan en küçük bir hacimin varlığını kabul etmek gerekir. Bu amaçla düşünülen en küçük hacime, hacim elementi, $d\tau$, denir. Kartezyen koordinatlarda $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$ dir. Belirli bir noktadaki bir hacim elementi içinde sistemin bulunabilme olasılığı

$$\text{Olasılık} = \psi^2 d\tau \qquad (1.23)$$

bağıntısı ile verilir. Sistemin bulunma olasılığını sadece bir nokta için değil, uzayın her yeri için tartışmak gerekir. Bu bakımdan fonksiyon Ψ, 1.23 bağıntısının integrali alınabilecek şekilde seçilmelidir. Böylece Ψ dalga fonksiyonuna birinci varsayımda sözünü ettiğimiz iki kısıtlayıcı koşuldan başka üçüncü bir koşulun konulmuş olduğuna dikkat edilmelidir.

Boşluğun her yeri denildiği zaman *x, y, z* konum koordinatlarının sonsuz olması hali de akla gelebilir. Uzaklığın sonsuz olması halinde, taneciğin hacim elementi $d\tau$ içinde bulunma olasılığı sıfır olmalıdır. Sistemin uzayın belirli bir bölgesinde bulunması zorunluluğu, bunu gerekli kılmaktadır. Bu nedenle fonksiyon, sonsuzdaki bir nokta için sıfır olacak şekilde seçilmelidir:

$$\lim_{(x,y,z)\to\pm\infty} \psi(x,y,z) = 0 \qquad (1.24)$$

koşulu, sözü edilen üçüncü koşulun içinde olduğundan ayrı bir koşul olarak düşünülmez. Sistem (tanecik) var olduğuna göre, uzayın herhangi bir bölgesinde bulunmalıdır. Bu durumda bütün uzay için olasılıkların toplamı bütüne, yani bire eşit olmalıdır. Matematiksel olarak bu ifade

$$\int \psi^2 d\tau = 1 \qquad (1.25)$$

bağıntısı ile verilir. Bu bağıntıyı sağlayan dalga fonksiyonunun normalleştirildiği söylenir ve bağıntı elektronun uzayda bir yerde bulunduğunu gösterir.

Üçüncü Varsayım: Sistemin gözlenebilen her özelliği için bir işlemci vardır. Bu işlemci dalga fonksiyonuna uygulandığı zaman sistemin belirli bir özelliği elde edilir. İşlemci, kendinden sonra gelen fonksiyona hangi işlemin yapılacağını gösteren bir semboldür. Örneğin $\sqrt{4} = 2$ işleminde $\sqrt{}$ bir işlemci olup 4 ün karekökünün alınacağını göstermektedir. İşlemciler öyle seçilir ki, dalga fonksiyonuna uygulandıkları zaman sistemin gözlenebilen özellikleriyle ilgili değerler verir. Bu nedenle işlemci, fiziksel anlam taşıyan ve gerçek olan sonuçlar vermelidir. Gerçek sonuçlar veren böyle işlemcilere Hermitian işlemcileri denir.

Yeni yaklaşımda klasik mekaniktekinden çok farklı bazı kavramlar vardır. Örneğin momentum hesabında fonksiyonun konuma göre birinci türevi, kinetik enerjide ise ikinci türevi kullanılır. Klasik mekanikteki hıza, bu yaklaşımda yalnız başına bir anlam vermek güçtür. Ancak hız, momentum bağıntısı içinde bulunur. Buna göre momentum işlemcisi $\hat{P}$ (pe şapka okunur) ve kinetik enerji işlemcisi $\hat{T}$ sırasıyla

$$\hat{P} = -i\frac{h}{2\pi}\frac{d}{dx} \qquad (1.26)$$

$$\hat{T} = -\frac{h^2}{8m\pi^2}\frac{d^2}{dx^2} \qquad (1.27)$$

olur. Daha önce sözü edilen üçüncü varsayıma göre, toplam enerji işlemcisi $\hat{H}$, dalga fonksiyonu Ψ ye uygulandığı zaman sistemin gözlenebilen bir özelliği olan toplam enerji E elde edilmelidir. Bu işlemde, toplam enerji E sabit bir değer olarak fonksiyonun kendisi $\Psi(x)$ in çarpımı halinde elde edilirse çözümde kolaylık sağlanır. Bu durumda,

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \qquad (1.28)$$

denklemi yazılabilir. Böyle fonksiyonlara, $\Psi(x)$, özfonksiyon denir. Sabit değere, örneğin E ye özdeğer denir. Bağıntı 1.28 de $\hat{H}\,\Psi(x)$ ifadesi, $\Psi(x)$ fonksiyonuna $\hat{H}$ işlemcisinin uygulanacağını gösterirken, $E\Psi(x)$ ifadesinde $\Psi(x)$ fonksiyonu E sabit değeri ile çarpılmaktadır. Buna göre $E\Psi(x)$ ifadesi $\Psi(x)E$ şeklinde yazılabildiği halde $\hat{H}\,\Psi(x)$ ifadesi $\Psi(x)\,\hat{H}$ şeklinde yazılamaz. Çünkü işlemciler sağ taraflarına yazılan fonksiyonlar üzerinde işlem yapar. Buna göre, denklemde görülen $\Psi(x)$ fonksiyonlarını kısaltarak bağıntıyı $\hat{H} = E$ şeklinde yazamayız.

1.5 Hidrojen Atomu ve Hidrojen Benzeri Atomlar

Basit olması nedeniyle, önce tekelektronlu hidrojen atomunun yapısı incelenecektir. Tek elektron olması nedeniyle elektron-elektron itmesinin olmaması basitliğin kaynağıdır. Benzer şekilde He^+, Li^{2+}, ... gibi tekelektronlu iyonlar da hidrojen atomu gibi davranırlar. Bunlar hidrojen benzeri (hidrojenik) atomlar olarak

adlandırılır. Daha sonra, elektron-elektron itmesi nedeniyle daha karmaşık olan çokelektronlu atomların yapısı incelenecektir.

Hidrojen atomunda elektron, çekirdek tarafından çekilmesi nedeniyle, uzayın ancak belirli bir bölgesinde bulunabilir. Bu varsayımımız, çekirdek ile elektron arasındaki uzaklığın çok büyük veya sonsuz olması halinde hidrojen atomunun varlığından söz edemeyişimizden ileri gelir. Hidrojen atomunda, çekirdek ile elektron arasındaki Coulomb çekim kuvveti nedeniyle bir potansiyel enerji $V(x,y,z)$ vardır. Hidrojen atomu için Hamilton işlemcisi (toplam enerji işlemcisi)

$$\hat{\mathrm{H}} = -\frac{h^2}{8m\pi^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z) \tag{1.29}$$

dir. Hidrojen atomu için Schrödinger denklemi,

$$\hat{\mathrm{H}}\Psi = E\Psi \tag{1.30}$$

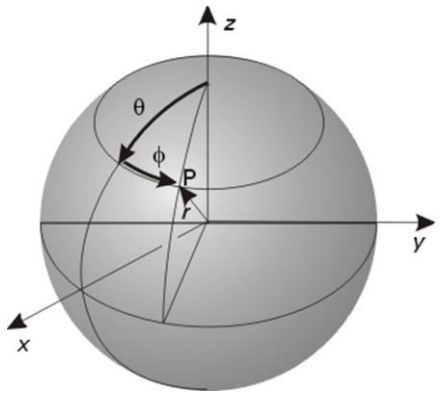
veya

$$\left[-\frac{h^2}{8m\pi^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z)\right]\Psi = E\Psi \tag{1.31}$$

şeklinde yazılabilir. Buradan

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}+\frac{8m\pi^2}{h^2}(E-V)\Psi = 0 \tag{1.32}$$

bağıntısı elde edilir.



Şekil 1.5 Bir P noktası için kartezyen ve polar koordinatlar arasındaki ilişki.

Küresel Polar Koordinatlar: Potansiyel enerji çekirdeğin çekme kuvveti nedeniyle oluştuğundan ve bu çekme kuvveti uzaklığa bağlı fakat yöne bağlı olmadığından sistem, merkezinde çekirdeğin bulunduğu bir küre olarak düşünülebilir. Bu nedenle uzayda herhangi bir noktanın konumunun kartezyen koordinatlar (x,y,z) yerine küresel polar koordinatlar (r,θ,ϕ) ile tanımlanması yeğlenir. Küresel polar koordinatlarda bir P noktasının konumunu tanımlamak için, başlangıç noktasına olan r uzaklığı ile Şekil 1.5 te gösterilen θ ve ϕ açıları olmak üzere üç değişken kullanılır.

1.5.1 Dalga Fonksiyonu ve Kuvantum Sayıları

Üç boyutlu Schrödinger denkleminin çözümünde üç kuvantum sayısı vardır. Denklem kartezyen koordinatlarına (x,y,z) göre yazıldığında bu kuvantum sayıları eşit ağırlıktadır. Küresel polar koordinatlar (r,θ,ϕ) kullanıldığında ise kuvantum sayılarının ağırlıkları ve toplam enerjiye katkıları birbirinden farklıdır.

Kuvantum sayılarından uzaklık ile ilgili kuvantum sayısı n ile gösterilir ve n'nin enerjiye katkısı en büyüktür. Bu nedenle kuvantum sayısı n ye baş kuvantum sayısı denir. Toplam enerjiye ikinci derecede katkıda bulunan kuvantum sayısı, açısal momentum kuvantum sayısı diye adlandırılan ℓ dir. Bu kuvantum sayısı her iki açısal koordinat θ ve ϕ ile ilgilidir. Üçüncü derecede katkısı olan kuvantum sayısı ise manyetik kuvantum sayısı diye adlandırılan ve açısal koordinat ϕ ye bağlı olan m_ℓ kuvantum sayısıdır. Bütün bu ilişkiler gözönünde bulundurularak, Schrödinger denkleminin çözümünde dalga fonksiyonu

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r).\Theta(\theta).\Phi(\phi) \qquad (1.33)$$

şeklinde, üç ayrı fonksiyonun çarpımı olarak gösterilir. Burada, sadece merkezden uzaklığın fonksiyonu olan $R(r)$ ye dalga fonksiyonunun radyal kısmı denir. Diğer iki fonksiyonun $\Theta(\theta).\Phi(\phi)$ çarpımı ise açısal kısım olarak adlandırılır. Bu fonksiyonlar aynı zamanda kuvantum sayılarının da fonksiyonları olduğundan, dalga fonksiyonu,

$$\Psi(n,\ell,m_\ell) = R(n,\ell).\Theta(\ell,m_\ell).\Phi(m_\ell) \qquad (1.34)$$

şeklinde de yazılabilir. Bir elektron için sözünü ettiğimiz üç kuvantum sayısı n, ℓ ve m_ℓ nin belirttiği Ψ dalga fonksiyonu orbital olarak adlandırılır.

Baş kuvantum sayısı, n = 1, 2, 3, ... gibi tam sayı değerlerini alırken açısal momentum kuvantum sayısı ℓ = 0, 1, 2, ..., (n–1) değerlerini alabilir. ℓ açısal momentum kuvantum sayısının her farklı değeri için farklı orbitaller vardır. Bu orbitaller ℓ nin 0, 1, 2, 3, ... değerleri için sırasıyla *s*, *p*, *d*, *f*, ... harfleriyle gösterilir. Manyetik kuvantum sayısı m_ℓ, açısal momentum kuvantum sayısına bağlı olarak

$m_\ell = -\ell, ..., -2, -1, 0, +1, +2, ..., +\ell$

değerlerini alabilir ve ℓ nin tanımladığı orbital türlerinin herbirinde eşenerjili kaçar orbital bulunduğunu belirtir. ℓ nin belirli bir değeri için m_ℓ, $2\ell+1$ sayıda değere sahip olabilir. Baş kuvantum sayısı n, hidrojen atomunda orbitallerin enerjisini belirler. Belirli bir n sayısına sahip orbitaller eşenerjilidir ve bir kabuk oluşturur. Bu kabuklar, Bohr modelindeki gibi K, L, M, N, ... harfleriyle de gösterilir. Aynı ℓ değerine sahip orbitaller bir altkabuk oluşturur. ℓ sayısı orbitallerin şeklini belirler. Dolayısıyla bir altkabuktaki orbitaller, aynı şekle fakat uzayda farklı

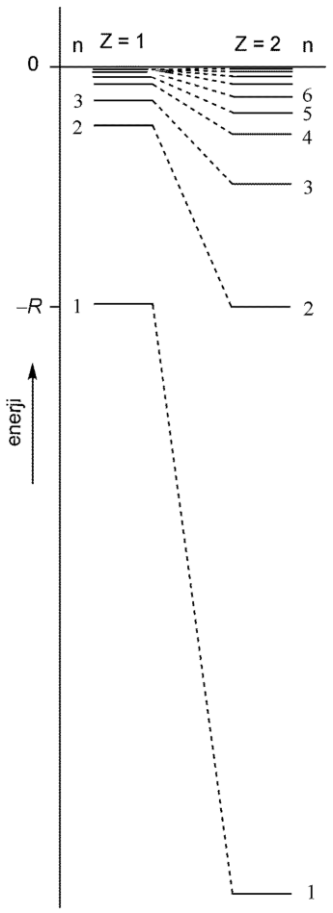
Çizelge 1.2 ℓ, m_ℓ kuvantum sayılarına bağlı olarak altkabuktaki atom orbitalleri.

ℓ	Orbital	m_ℓ	Altkabuktaki orbital sayısı
0	*s*	0	1
1	*p*	+1 0 -1	3
2	*d*	+2 +1 0 -1 -2	5
3	*f*	+3 +2 +1 0 -1 -2 -3	7

yönelmelere sahiptir. Orbitallerin uzaydaki yönelmelerini belirleyen m_ℓ kuvantum sayısıdır. Örneğin *p* altkabuğundaki üç orbital aynı şekle sahip olmalarına karşın, farklı eksenler doğrultusunda yönelmişlerdir ve bu orbitaller p_x, p_y ve p_z sembolleri ile ayırdedilirler. ℓ ve m_ℓ kuvantum sayılarına bağlı olarak altkabuktaki orbitaller Çizelge 1.2 de verilmektedir.

1.5.2 Enerji Düzeyleri

Hidrojen benzeri atomlardaki tek elektron için Schrödinger denkleminin çözümünden üç kuvantum sayısı ile belirtilen dalga fonksiyonları ve bunlara karşı gelen enerji değerleri bulunur. Hidrojen benzeri atomlar için enerjiler yalnızca baş kuantum sayısına bağlıdır. *Z* atom numaralı hidrojen benzeri bir atom için enerji 1.35 bağıntısı ile verilir.



1.6 H atomunun (Z = 1) ve He^+ iyonunun (Z = 2) kuvantlaşmış enerji düzeyleri. Hidrojen benzeri atomların enerji düzeyleri Z^2 ile doğru ve n^2 ile ters orantılıdır.

$$E = -\frac{hcZ^2R}{n^2} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{1.35}$$

Bu bağıntıda *h* Planck sabiti, *c* ışık hızı, *Z* atom numarası, *R* Rydberg sabiti ve *n* baş kuvantum sayısıdır. Enerji eksi değerlere sahiptir. Elektronun çekirdekten sonsuz uzaklıkta bulunmasına karşılık gelen $n = \infty$ için enerji düzeyi sıfırdır. Enerjinin eksi olması, elektronun çekirdekten sonsuz uzaklıkta bulunmasına göre, atomdaki elektronların daha düşük enerjili olduğunu gösterir. Rydberg sabiti *R*, diğer sabitler cinsinden 1.36 bağıntısı ile hesaplanır.

$$R = \frac{me^4}{8h^3c\varepsilon_o^2} \tag{1.36}$$

Bu bağıntıda *m* elektronun kütlesi, *e* elektronun yükü, *h* Planck sabiti, *c* ışık hızı, ε_o boşluğun dielektrik sabitidir. Rydberg sabitinin sayısal değeri *R* = 13,6 eV veya $R = 1{,}097\times10^5$ cm^{-1} olarak hesaplanır. Bulunan bu değer, deneysel olarak belirlenen değer ile aynıdır. H atomu ve He^+ iyonunda tek elektron için olası enerji düzeylerinin baş kuvantum sayısına bağlı olarak değişimi Şekil 1.6 da gösterilmektedir. Enerji değerinin $1/n^2$ ye bağlı olması, enerji düzeylerinin birbirine yaklaşarak sıfıra gitmesi ile sonuçlanır. Şekilde 1.6 da görüldüğü gibi ardışık enerji düzeyleri arasındaki fark yüksek enerjilere gidildikçe azalmaktadır.

1.5.3.Dalga Fonksiyonunun Radyal Kısmı

Dalga fonksiyonu Ψ, üç ayrı değişkenin fonksiyonu olduğuna göre sistem dört boyutludur. Dört boyutlu gösterimdeki güçlük nedeniyle fonksiyonun *r*, θ ve ϕ ye göre değişimi ayrı ayrı incelenir. Çizelge 1.3 de, hidrojen atomunun baş kuvantum sayısı 1 ve 2 olan orbital dalga fonksiyonlarının radyal ve açısal kısımları görülmektedir.

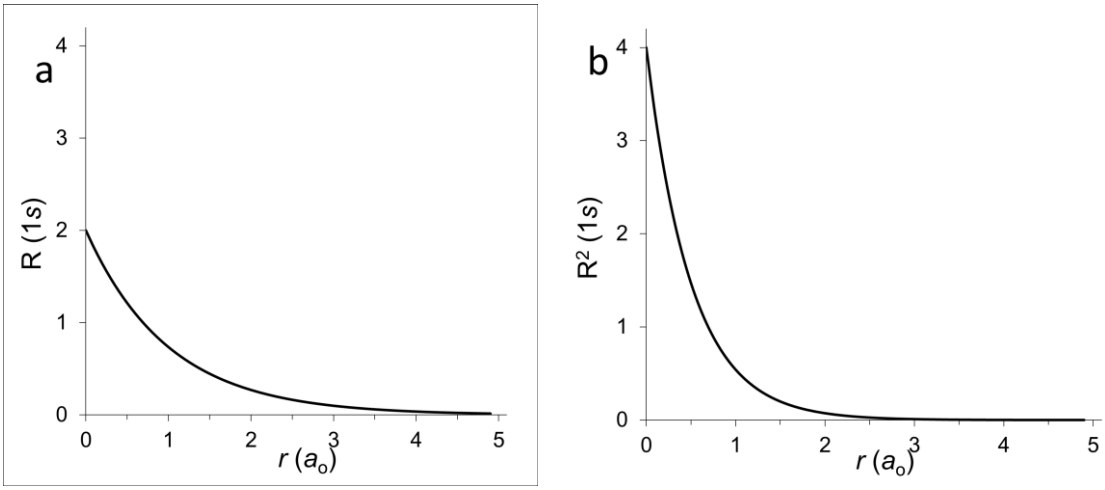
Çizelge 1.3 Hidrojen benzeri atomların orbitalleri (a_o Bohr yarıçapı, Z atom numarası).

n	ℓ	Orbital	Radyal kısım R(r)	ℓ	m_ℓ	Orbital	Açısal kısım $\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)$
1	0	1s	$2\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_o}$	0	0	s	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2	0	2s	$\left(\frac{Z}{2a_o}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_o}\right)e^{-Zr/2a_o}$	1	0	p_z	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$
2	1	2p	$\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_o}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_o}\right)e^{-Zr/2a_o}$	1	-1	p_y	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi$
3	0	3s	$\frac{2}{27}\left(\frac{Z}{3a_o}\right)^{3/2}\left(27-\frac{18Zr}{a_o}+2\left(\frac{Zr}{a_o}\right)^2\right)e^{-Zr/3a_o}$	1	+1	p_x	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi$
3	1	3p	$\frac{1}{81\sqrt{3}}\left(\frac{2Z}{a_o}\right)^{3/2}\left(6-\frac{Zr}{a_o}\right)\left(\frac{Zr}{a_o}\right)e^{-Zr/3a_o}$	2	0	d_{z2}	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left(3\cos^2\theta-1\right)$
3	2	3d	$\frac{1}{81\sqrt{15}}\left(\frac{2Z}{a_o}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_o}\right)^2 e^{-Zr/3a_o}$	2	-1	d_{yz}	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\cos\theta\sin\theta\sin\varphi$
				2	+1	d_{xz}	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\cos\theta\sin\theta\cos\varphi$
				2	-2	d_{xy}	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\sin 2\varphi$
				2	+2	d_{x2-y2}	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\cos 2\varphi$

Radyal Yoğunluk Dağılım Eğrisi: Dalga fonksiyonlarına örnek olarak 1s (n = 1, ℓ = 0) orbitalinin radyal kısmını inceleyelim. Elektronun bulunma olasılığı fonksiyonun karesi ile belirlendiğine göre, Çizelge 1.3 den yararlanılarak

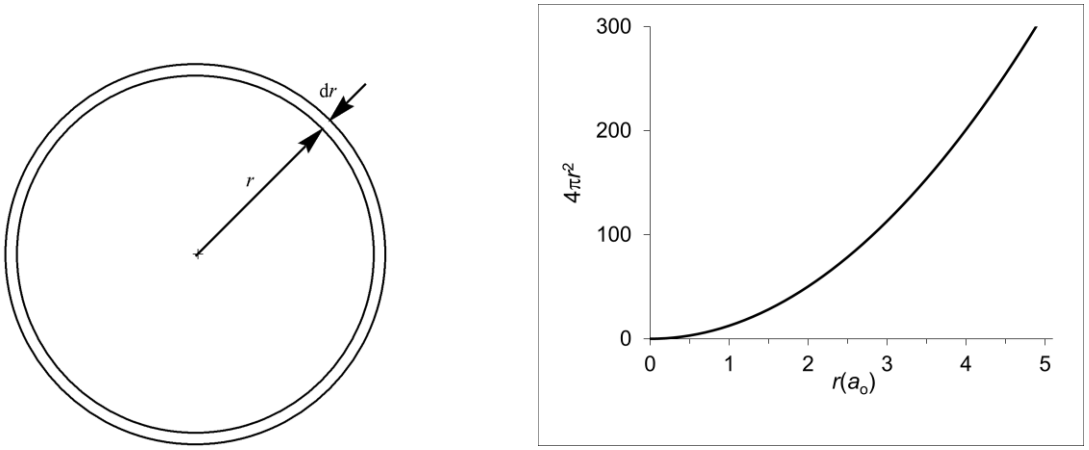
$$R^2(1s) = [2(\frac{Z}{a_o})^{3/2}e^{-Zr/a_o}]^2 = 4(\frac{Z}{a_o})^3 e^{-2Zr/a_o} \qquad (1.37)$$

bağıntısı yazılabilir. Bu bağıntı, çekirdekten değişik uzaklıklarda elektronun bulunma olasılığını verir. $R^2(1s)$ nin r ye göre değişimini veren eğriye, radyal yoğunluk dağılım eğrisi denir (Şekil 1.7). Görüldüğü gibi r nin sıfır olması, yani elektronun çekirdek üzerinde olması halinde fonksiyonun üstel kısmı bire eşit olur ve fonksiyon en büyük değer olan $4(Z/a_o)^3$ e eşit olur. Elektron çekirdekten sonsuz uzaklıkta olduğu zaman üstel kısım sıfır olduğundan fonksiyon da sıfır olur.



Şekil 1.7 Hidrojen atomuna ait ls orbitalinin a) radyal fonksiyonu ve b) radyal yoğunluğun çekirdekten uzaklıkla (a_o) değişimi.

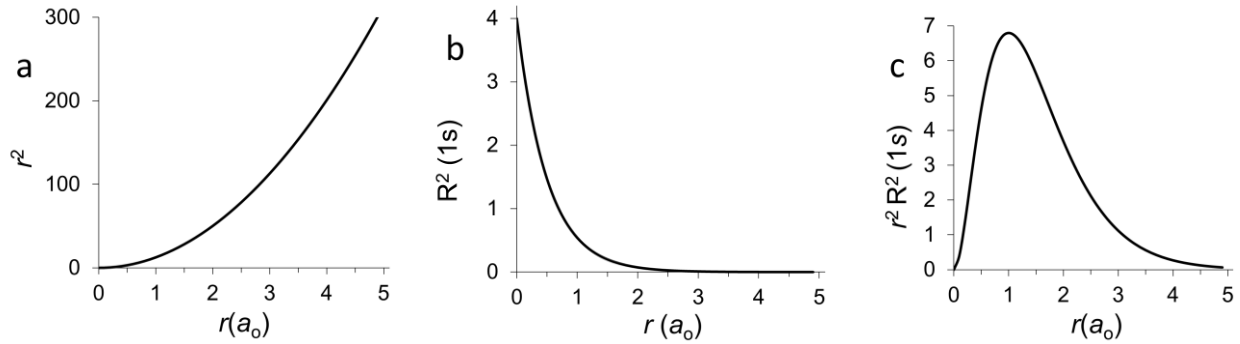
Radyal Dağılım Eğrisi: Yalnız radyal yoğunluk dağılım fonksiyonu düşünüldüğünde fonksiyonun çekirdek üzerinde en büyük değere sahip olduğu görülür. Elektron çekirdek çevresinde tek bir doğru boyunca değil her yönde bulunabildiğine göre, elektronun bulunabileceği yerleri çekirdekten başlayarak iç içe küreler halinde düşünmek gerekir. Şekil 1.8 de küre yüzey alanının, merkeze olan uzaklıkla değişimi görülmektedir.



Şekil 1.8 Küre katmanlarının alanının merkeze olan uzaklıkla (a_o) değişimi.

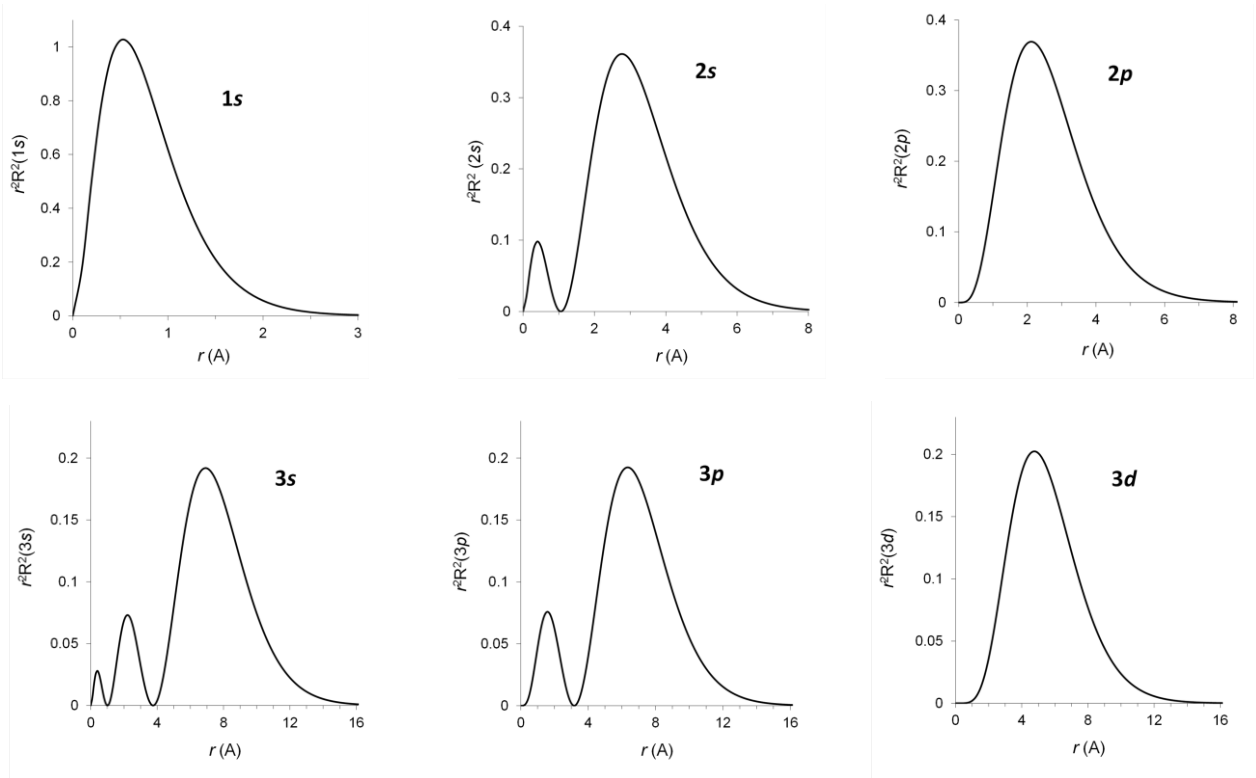
Elektron, çekirdekten uzaklaştıkça büyüyen ve kalınlığı d*r* olan çok ince küre katmanları içinde bulunabilir. Katmanların kalınlığı çok küçük olduğundan, iç yüzey ile dış yüzeyin aynı büyüklükte olduğu ve katmanların hacimlerinin yüzey ile kalınlığının çarpımına eşit olduğu kabul edilir. Buna göre her küre katmanının hacmi $4\pi r^2 dr$ dir. Bu küre katmanları içinde elektronun bulunma olasılığı radyal dağılım fonksiyonu ile verilir. Radyal dağılım fonksiyonunu bulmak için radyal yoğunluk dağılım fonksiyonu (R^2) ile küre katmanlarının hacmini ($4\pi r^2 dr$) çarpmak gerekir (Şekil 1.9).

1*s*



Şekil 1.9 1*s* orbitali için a) küre katmanlarının yüzey alanının, b) radyal yoğunluk dağılımının, c) radyal dağılımın çekirdekten uzaklık r (a_o) ile değişimi.

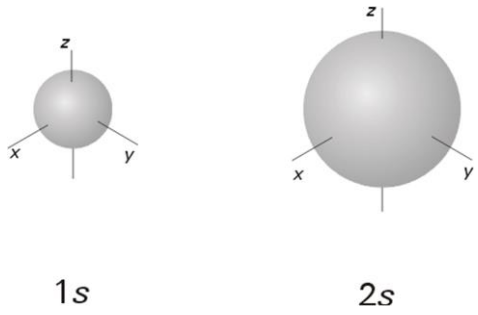
Radyal Dağılım Eğrilerinde Düğüm Noktası Sayısı: Şekil 1.10 da bazı orbitallerin radyal dağılım eğrileri görülmektedir. Eğrilerin bazılarında r nin sıfır ve sonsuz olduğu yerlerden başka noktalarda da fonksiyon sıfır değerini almaktadır. Elektronun bulunma olasılığının sıfır olduğu bu noktalara düğüm noktası denir. Üç boyutlu düşünüldüğünde bu noktaların herbiri bir küresel yüzeye karşı gelir. Böyle yüzeyler düğüm yüzeyi olarak bilinir. Radyal dağılım fonksiyonlarının r ile değişimini gösteren eğrilerde $n-\ell-1$ kadar küresel düğüm yüzeyi vardır. Örneğin 5*d* orbitalinin radyal dağılım eğrisinde $5-2-1 = 2$ küresel düğüm yüzeyi bulunur.



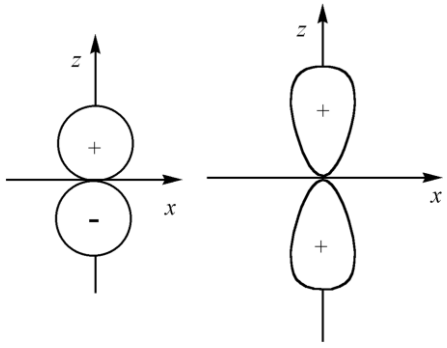
Şekil 1.10 Hidrojen atomunda bazı orbitallerin çekirdeğe olan uzaklığa (r, Å Ångström) göre radyal dağılım eğrileri.

1.5.4 Dalga Fonksiyonlarının Açısal Kısmı

Dalga fonksiyonunun radyal kısmını incelemekle elektronun bulunma olasılığını, yöne bağlı olmadan sadece çekirdeğe olan uzaklığa göre incelemiş olduk. Bu kez elektronun bulunma olasılığının yöne veya θ ve ϕ açılarına göre nasıl değiştiğini inceleyelim.



Şekil 1.11 1s ve 2s orbitalleri.



Şekil 1.12 a) p_z orbitalinin açısal kısmının *xz* düzlemindeki kesiti, b) p_z orbitalinin açısal kısmının elektronun bulunma olasılığına katkısı.

Çizelge 1.4 *p* orbitallerinin açısal kısmı.

θ	$\Theta(\theta)\Phi(\phi)$	$[\Theta(\theta)\Phi(\phi)]^2$
0	$\sqrt{3/4\pi}$	$3/4\pi$
$\pi/2$	0	0
π	$-\sqrt{3/4\pi}$	$3/4\pi$
$3\pi/2$	0	0
2π	$\sqrt{3/4\pi}$	$3/4\pi$

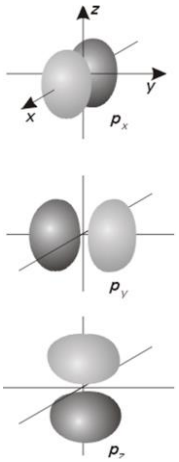
***s*-Orbitalleri:** Çizelge 1.3 de 1*s* ve 2*s* orbitalleri için dalga fonksiyonlarının açısal kısmında herhangi bir açı görülmemektedir. Bütün *s* orbital dalga fonksiyonlarının açısal kısmı aynıdır ve $\sqrt{\pi}/2$ ye eşittir. Bu nedenle bütün *s* orbitalleri küre şeklindedir ve kürelerin büyüklükleri baş kuvantum sayısı *n* ye göre değişir. Böylece 1*s* orbitalini küçük bir küre 2*s*, 3*s* ve diğer orbitalleri gittikçe büyüyen küreler olarak düşünebiliriz (Şekil 1.11).

***p*-Orbitalleri:** Bütün *p* orbitalleri yöne bağlıdır. Örnek olarak *z* ekseni doğrultusundaki $2p_z$ fonksiyonunun açısal kısmını inceleyelim. Çizelge 1.3 de açısal kısmın $\sqrt{3/4\pi}\cos\theta$ olduğu görülmektedir. θ açısına çeşitli değerler vererek fonksiyonun açısal kısmının alacağı değerler hesaplanabilir. Çizelge 1.4, θ açısına 0, $\pi/2$,... değerleri verilerek hazırlanmıştır. Açısal kısmın elektronun bulunma olasılığına katkısı da açısal kısmın karesi alınarak bulunur. Şekil 1.12 de dalga fonksiyonunun açısal kısmının ve açısal kısmın elektronun bulunma olasılığına katkısının θ açısına göre değişimi görülmektedir. Eğri fonksiyonun açısal kısmının θ açısına göre değişimini gösterdiğine göre, şekil ancak bu değişimin *xz* düzlemine göre kesitidir. Aynı durum Şekil 1.12b için de doğrudur. Şekilde görülen artı ve eksi işaretler elektronun yükü olarak değil, matematiksel fonksiyonun artı ve eksi işaretli kısımları olarak düşünülmelidir. Şekil 1.12b de fonksiyonun karesi alındığından her tarafta artı değere sahiptir.

Şekil 1.12a da p_z fonksiyonunun açısal kısmı yalnız θ açısına bağlı olduğu halde, p_x ve p_y fonksiyonlarının açısal kısmının θ ve ϕ ye göre değişimini benzer şekilde çizdiğimizde fonksiyonların xy düzlemi üzerindeki kesitlerini düşünmemiz gerekir. Bu nedenle her iki halde

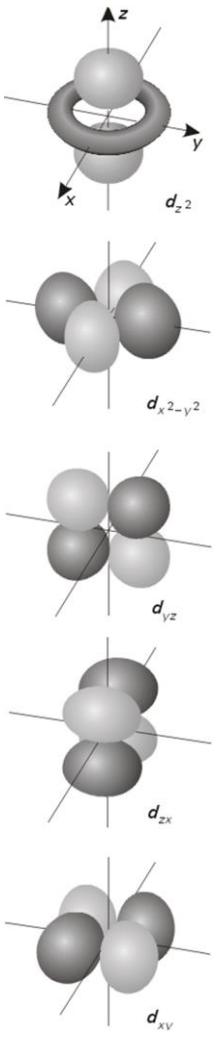
de $\sin\theta$ değerleri, θ açısı 90° olacağından 1 e eşittir. Bu durumda p_y orbitali için bağıntı p_z orbitalinkine benzer, ancak bu kez açı ϕ açısıdır. p_x orbitali için ise ϕ açısını 90° ye tamamlayan açı düşünüleceğinden $\cos\phi$ yerine $\sin\phi$ bulunmaktadır. Bu durumda p_x ve p_y fonksiyonlarının açısal kısmı, θ ve ϕ açılarına göre Şekil 1.11a nın aynı fakat x ve y eksenleri boyunca olmalıdır. Şekil 1.13 de p orbitallerinin şekilleri üçboyutlu olarak verilmektedir. Fonksiyonun işaretini göstermek üzere dilimler farklı koyulukta gölgelendirilmektedir.

Dalga fonksiyonu açısal kısım ile radyal kısmın çarpımından elde edildiğine göre, p orbitalleri için dalga fonksiyonunu bulurken yukarıda açıkladığımız açısal kısım ile radyal kısmın çarpımı alınmalıdır. Baş kuvantum sayıları farklı olan bütün p orbitallerinin açısal kısımları birbirinin aynı, radyal kısımları ise farklıdır. Orbitale geometrik bir anlam verirsek, baş kuvantum sayısı yükseldikçe, orbitalin büyüklüğü artmakta fakat şekli değişmemektedir.



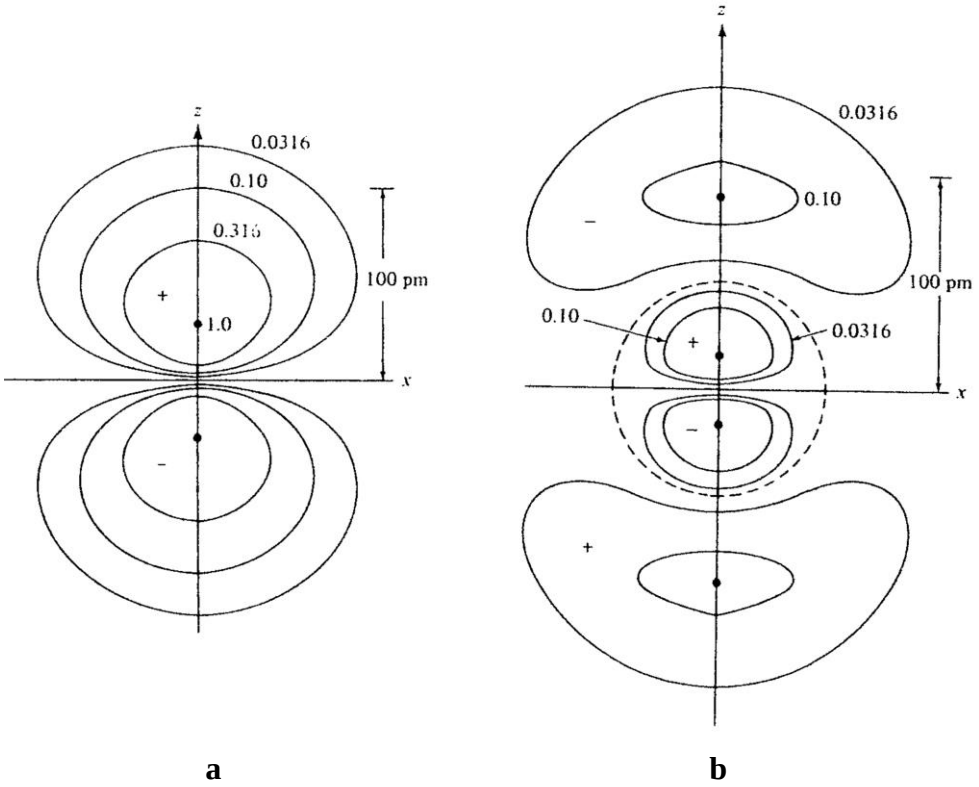
Şekil 1.13 p orbitallerinin açısal kısımları.

***d* ve Diğer Orbitaller**: Baş kuvantum sayısı $n = 1$ olması halinde $\ell = 0$, $m_\ell = 0$ olacağından sadece 1s orbitali, $n = 2$ halinde ise $\ell = 0$, 1 ve $\ell = 1$ için $m_\ell = 0, \pm1$ olacağından $2s$, $2p_x$, $2p_y$ ve $2p_z$ orbitallerinin bulunması gerektiğini biliyoruz. Baş kuvantum sayısının 3 olması halinde de benzer şekilde $\ell = 0$, 1, 2 ve $\ell = 2$ için $m_\ell = 0, \pm1, \pm2$ olacağından $3s$, $3p_x$, $3p_y$ ve $3p_z$ orbitallerinden başka beş d orbitali olmalıdır. d orbitalleri iki grupta toplanabilir. Bunlar, koordinat eksenleri boyunca olan d_{z2} ve d_{x2-y2} orbitalleri ve koordinat eksenlerinin açı ortayları boyunca olan d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} orbitalleridir. Şekil 1.14 de d orbitallerinin açısal kısımları görülmektedir.



Şekil 1.14 d orbitallerinin açısal kısımları.

Elektron Yoğunluğu Eşdeğer Eğrileri: Dalga fonksiyonlarının açısal kısmının karesi, bu fonksiyonların elektronun bulunması olasılığına katkısını verir. Bu nedenle, herhangi bir orbitalin radyal dağılım fonksiyonu ile açısal fonksiyonun karesi çarpıldığında o orbitalin üç boyutlu uzayda elektronu bulundurma olasılığı elde edilir. Bu olasılıklar diyagramlarla gösterilirken en yüksek olasılığın 1 olduğu kabul edilir. Diğer bölgelere de bağıl değerler verilir. Olasılığı aynı olan noktaların birleştirilmesiyle Elektron Yoğunluğu Eşdeğer Eğrileri elde edilir. Üç boyutlu uzayda eşdeğer eğrilerinin birer yüzey olduğu düşünülmelidir. Şekil 1.15a da $2p_z$ orbitalinin, Şekil 1.15b de $3p_z$ orbitalinin elektron yoğunluğu eşdeğer eğrileri görülmektedir.



Şekil 1.15 a) Karbonun $2p_z$ ve b) klorun $3p_z$ orbitallerinin elektron yoğunluğu eşdeğer eğrileri. Bu eğriler tek elektronlu sistemlere benzetilerek hesaplanmıştır.

l.6 Çokelektronlu Atomlar

Schrödinger denkleminin, hidrojen atomu ve benzeri tekelektronlu iyonlar için kesinlikle çözülebildiğini ve enerjinin hesaplanabildiğini gördük. Birden fazla elektronu bulunan atomlar için ise Schrödinger denklemi çözülememektedir. Karşılaşılan güçlükleri sırasıyla inceleyelim.

Çokelektronlu en basit sistem olan helyum atomunu örnek olarak ele alalım. Problemi daha da basitleştirmek için iki elektronun noktasal yükler olarak, artı iki yüklü bir çekirdeğe farklı uzaklıklarda bulunduğunu düşünelim. Bu yaklaşımımızla atomu, elektronların bulunma olasılıklarının birinde yakalamış ve o anda fotoğrafını çekmiş oluyoruz. Bu durumda Schrödinger denklemine, her bir elektron için birer kinetik enerji terimi ve ikisi çekirdek-elektron çekmesi, biri de elektron-elektron itmesi için olmak üzere üç potansiyel enerji terimi yazılmalıdır. Gerçekte, elektronlardan birini çekmekte olan çekirdek, diğer elektronun etkisi altındadır. Bu etki, çekirdeğin artı yükünü azaltıcı yöndedir. Başka bir deyişle birinci elektronu çekenin, yalnız çekirdek değil diğer elektronun etkisi altında bulunan çekirdek olduğunu söyleyebiliriz. Benzer şekilde elektronlar arasındaki itme kuvveti de yalnız başına bulunan iki elektron arasında değil, çekirdeğin çekme kuvvetinin etkisi altında bulunan iki elektron arasındadır. Bu nedenle elektron yüklerinin de değişik bir değer alması gerekir.

1.6.1 Kendi İçinde Uyumlu Alan Modeli

Helyum atomu için söylenen güçlükler çok sayıda elektron içeren atomlar için çok daha büyüktür. Schrödinger denkleminin çokelektronlu sistemler için çözümünde karşılaşılan bu güçlüklerin nedenleri şu şekilde özetlenebilir:

1. Her elektron için üçer tane olmak üzere çok sayıda koordinat değişkeninin olması.
2. Elektronlararası itme kuvvetleri nedeniyle elektronların hareketinin birbirine bağımlı olması.

Problemin çözümüne en basit yaklaşım, her defasında yalnızca bir elektronun ele alınması olabilir. Bu durumda incelenen elektronun, diğer elektronların oluşturduğu bir elektrik alanı içinde hareket ettiği düşünülür. Hesaplamaları kolaylaştırmak için, elektronlararası etkileşimlerin ortalaması uygun şekilde alınarak, küresel simetrisi olan bir eksi elektrik alanı elde edilir. Küresel simetriye sahip eksi elektrik alanı merkezde eksi yük olarak düşünüldüğünde, elektronu çeken çekirdek yükünü azaltacağı söylenebilir. Dolayısıyla incelenen elektron, çekirdek merkezinde azalmış bir yük tarafından çekilir. Böylece her elektron, sadece kendi koordinatlarının kullanıldığı bir dalga fonksiyonu ile gösterilebilir. Diğer elektronların etkisi sadece potansiyel enerji fonksiyonunda görülür. Bu yapıldığı takdirde orbitallerin *s*, *p*, *d* ve *f* şeklinde sınıflandırılması geçerliliğini korur ve elde edilen dalga fonksiyonları hidrojenin dalga fonksiyonlarına benzer. Diğer bir deyişle, çokelektronlu atomların orbital şekilleri, hidrojen atom orbitallerininkine benzer. Ancak elektronu etkileyen çekirdek yükü azaldığından, orbitallerin büyüklükleri hidrojen atom orbitallerininkinden farklı olacaktır.

Bu yaklaşımın uygulanmasında da güçlükler vardır. Çünkü diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilinmesi gerekir. l928 de Hartree bu güçlüğü yenmek için bir yöntem önermiştir. Bu yöntemde n sayıda elektronu bulunan bir sistemde, incelenecek elektronun dışındaki n−1 elektronun herbiri için bir dalga fonksiyonu önerilir. Sınama amacıyla önerilen bu fonksiyonlar kullanılarak n ninci elektron için bir dalga fonksiyonu hesaplanır. Hesaplanan bu fonksiyon diğer elektronlar için önerilen fonksiyonlarla birleştirilerek bu kez ikinci elektron için bir dalga fonksiyonu hesaplanır. İkinci elektron için hesaplanan fonksiyon, bu elektron için önerilen ilk fonksiyondan farklıdır. Hesaplanan bu fonksiyona ikinci elektronun birinci geliştirilmiş fonksiyonu denir. İki elektron için hesaplanmış bu dalga fonksiyonlarını diğer önerilen fonksiyonlara katarak üçüncü elektron için birinci geliştirilmiş fonksiyon hesaplanır. İşlem bütün elektronlar için yapılarak birinci geliştirilmiş fonksiyonlar hesaplanır.

Diğer elektronların birinci geliştirilmiş fonksiyonlarını kullanarak ilk elektron için ikinci geliştirilmiş fonksiyon hesaplanır. Bu elektronun ikinci geliştirilmiş fonksiyonu birinci fonksiyondan farklıdır. Hesaplama yinelenerek bütün elektronların ikinci, üçüncü, dördüncü,... geliştirilmiş fonksiyonları hesaplanır. Yinelemeler sonucunda birbirini izleyen geliştirilmiş fonksiyonlar arasındaki fark giderek küçülür. Aradaki fark yeterince küçüldüğünde, çokelektronlu sistem için aranılan fonksiyonların bulunduğu düşünülür. Sonuca fonksiyonların uyumuyla varıldığı için, bu yönteme Kendi İçinde Uyumlu Alan Modeli denir.

Bu tür hesaplamalar sonucunda çokelektronlu atomlar için bulunan orbitaller, hidrojen atom orbitallerinden pek farklı değildir. Tek fark, diğer elektronların çekirdeğin çekme yükünü azaltmasıdır. Bu

etki, orbitallerin enerjilerinin sıralanmasında, baş kuvantum sayısı *n* den başka açısal momentum kuvantum sayısı ℓ nin de bilinmesini gerektirir.

l.6.2 Aufbau İlkesi ve Elementlerin Elektron Dizilişleri

Bir atomda elektronların orbitallere dağılışı elektron dizilişi diye bilinir. Çokelektronlu atomların temel hal elektron dizilişleri deneysel olarak XPS (X-Işınları fotoelektron spektroskopisi) ile belirlenir. Deneysel olarak belirlenen elektron dizilişlerini açıklayabilmek için iki kavramın daha bilinmesine gereksinim vardır. Bunlardan birincisi, elektron için dördüncü bir kuvantum sayısının gerekliliğidir. Dirac (l928) elektronların çekirdek çevresindeki dönme hareketinden başka kendi eksenleri çevresinde de döndüklerini varsaymıştır. Elektron yüklü parçacık olduğuna göre, bu dönmeden dolayı da bir açısal momentuma ve dolayısıyla bir manyetik momente sahiptir. Elektronun spin denilen bu dönmesi *s* ve m_s kuvantum sayıları ile tanımlanır. Spin açısal momentumun büyüklüğünü belirleyen *s* kuvantum sayısının değeri elektron için ½ dir. Dolayısıyla bir elektron için spin açısal momentum vektörünün büyüklüğü sabittir, ancak uzayda farklı yönelmelere sahip olabilir. İkinci kuvantum sayısı m_s ise açısal momentumun yönelmesini, yani dönmenin yönünü belirler ve bu nedenle de spin manyetik kuvantum sayısı veya kısaca spin kuvantum sayısı olarak bilinir. Bir eksen çevresinde elektron saat yönünde veya karşıt yönde dönebilir. Buna göre spin manyetik kuantum sayısı, $m_s = +\,½$ ve $-\,½$ olmak üzere iki değer alabilir. Klasik anlamda bu iki spin hali, elektronun kendi ekseni çevresinde saat yönünde ve saat yönüne ters dönüşü gibi düşünülebilir. İki hal çoğunlukla iki okla ↑ (spin-yukarı, $m_s = +½$) ve ↓ (spin aşağı, $m_s = -½$) ile gösterilir.

Bir elektron için spin kuvantum sayısı $m_s = \pm½$ olmak üzere iki değer alabildiğine göre, bir orbital en çok iki elektron alabilir. Bu elektronlar karşıt spinli olmalıdır. Diğer bir deyişle, bir atomdaki elektronlar dört kuantum sayısıyla (n, l, m_l ve m_s) tanımlanır. Bu bilgilerden giderek Pauli kendi adıyla bilinen ilkesini önermiştir. Pauli ilkesine göre, bir atomda aynı dört kuvantum sayısına (n, ℓ, m_ℓ ve m_s) sahip birden fazla elektron bulunamaz.

Atomların temel haldeki elektron dizilişleri yazılırken elektronlar atom orbitallerine en düşük enerjili orbitalden başlayarak yerleştirilir. Böylece atom en kararlı yapıya kavuşmuş olur. Elektron dizilişleri yazılırken orbitallerin Aufbau sırası olarak bilinen ve aşağıdaki kurallar uygulanarak çıkarılan enerji sıralaması kullanılır:

1. Orbitallerin enerjileri $n+\ell$ değerinin artmasıyla yükselir.

	$1s$ <	$2s$ <	$3s$ <	$4s$	$3s$ <	$3p$ <	$3d$	$4p$ <	$5d$	$6s$ <	4f
$n+\ell$ =	1	2	3	4	3	4	5	5	7	6	7

2. $n+\ell$ değerlerinin aynı olması halinde n sayısı büyük olan orbitalin enerjisi yüksektir.

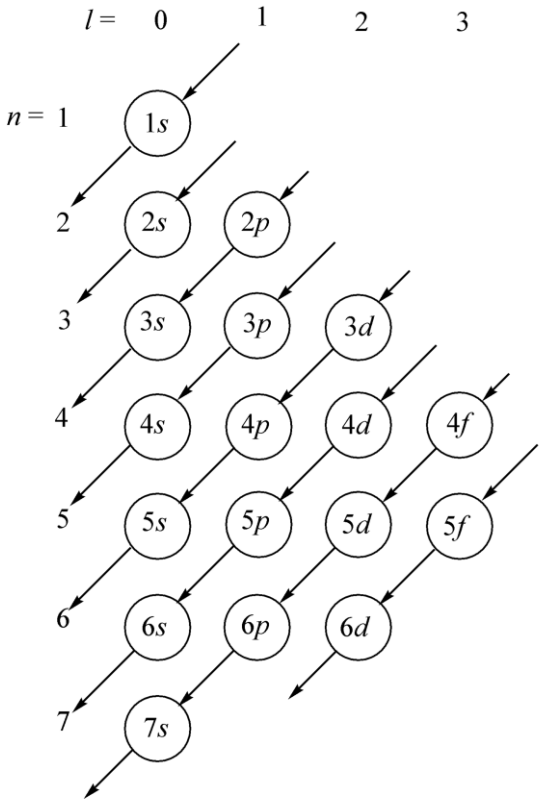
	$3d$ <	$4p$ <	$5s$	$4d$ <	$5p$ <	$6s$
$n+\ell$ =	5	5	5	6	6	6

Bu iki kural kullanılarak orbitallerin enerji sıralaması aşağıdaki şekilde yapılır:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s...$

n =	1	2	2	3	3	4	3	4	5	4	5	6	4	5	6	7 ...
ℓ =	0	0	1	0	1	0	2	1	0	2	1	0	3	2	1	0 ...
$n+\ell$ =	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7	7	7 ...

Yalıtılmış atomlar için geçerli olan atom orbitallerinin yukarıda çıkarılan Aufbau enerji sıralaması Şekil 1.16 da şema halinde verilmektedir. Elementlerin elektron dizilişleri yazılırken orbitallerin bu enerji sırası izlenir. Temel haldeki yalıtılmış bir atomda elektronlar, olası en düşük enerjili orbitale yerleşir. En küçük atom olan hidrojende tek elektron, enerjisi en düşük olan 1*s* orbitalindedir. Bu orbitaldeki elektronun spin kuvantum sayısı m_s, –½ veya +½ değerlerini alabilir. Elektronun iki spine yaklaşık olarak eşit dağıldığı söylenir. Temel halde hidrojen atomunun elektron dizilişi $1s^1$ şeklindedir. Burada olduğu gibi, bir altkabuktaki elektronların sayısı, altkabuk sembolünün sağ üstüne yazılan rakamla gösterilir. Sonra gelen helyum atomunda ikinci elektron yine 1*s* orbitalinde bulunur. Helyumun 1*s* orbitalindeki iki elektron karşıt spinlidir ve elektron dizilişi $1s^2$ dir. Helyumla 1*s* orbitali dolmuş olur. $_3$Li ve $_4$Be da benzer şekilde 2*s* orbitali dolar. Elektron dizilişleri lityumun $1s^2 2s^1$ ve berilyumun $1s^2 2s^2$ dir. Sonra gelen bor elementinde 1*s* ve 2*s* orbitalleri dolu olduğundan beşinci elektron 2*p* orbitallerinden birine yerleşir. 2*p* altkabuğundaki üç orbital $2p_x$, $2p_y$ ve $2p_z$ eşenerjili olduğundan, elektronun bu orbitallerin hangisinde olduğu belirtilemez. Borun elektron dizilişi $1s^2 2s^2 2p^1$ dir. Altıncı element karbonun elektron dizilişi, borun elektron dizilişine bir elektron eklenerek elde edilir. Ancak bu elektron için iki olasılık vardır. Elektron ya 2*p* orbitallerinin birindeki tek elektronla çiftleşir, ya da boş 2*p* orbitallerinden birine yerleşir. Bu olasılıklardan hangisinin yeğlendiğini Hund kuralı belirler.



Şekil 1.16 Elementlerin elektron dizilişinde izlenen orbitallerin enerji sırası.

Hund Kuralı: Hund kuralına göre elektronlar bir altkabuktaki eşenerjili orbitallere paralel spinli tek elektronların sayısı en büyük olacak şekilde dağılır. Paralel spinli deyimi, tek elektronların spinlerinin aynı yönde, yani hepsinin spin kuvantum sayılarının aynı işaretli olduğunu belirtmektedir. Hund kuralına göre, karbon atomunun temel halinde 2*p* altkabuğundaki iki elektron ayrı orbitallerde bulunur. Elektronların

Çizelge 1.5 Elementlerin temel haldeki elektron dizilişleri.

Z	Element	Dizilişi	Z	Element	Dizilişi	Z	Element	Dizilişi	Z	Element	Dizilişi
1	H	$1s^1$	27	Co	$[Ar]3d^7 4s^2$	53	I	$[Kr]4d^{10}5s^2 5p^1$	79	Au	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$
2	He	$1s^2$	28	Ni	$[Ar]3d^8 4s^2$	54	Xe	$[Kr]4d^{10}5s^2 5p^6$	80	Hg	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
3	Li	$[He]2s^1$	29	Cu	$[Ar]3d^{10}4s^1$	55	Cs	$[Xe]6s^1$	81	Tl	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^1$
4	Be	$[He]2s^2$	30	Zn	$[Ar]3d^{10}4s^2$	56	Ba	$[Xe]6s^2$	82	Pb	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^2$
5	B	$[He]2s^2 2p^1$	31	Ga	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^1$	57	La	$[Xe]5d^1 6s^2$	83	Bi	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^3$
6	C	$[He]2s^2 2p^2$	32	Ge	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^2$	58	Ce	$[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$	84	Po	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^4$
7	N	$[He]2s^2 2p^3$	33	As	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^3$	59	Pr	$[Xe]4f^3 6s^2$	85	At	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^5$
8	O	$[He]2s^2 2p^4$	34	Se	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^4$	60	Nd	$[Xe]4f^4 6s^2$	86	Rn	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^6$
9	F	$[He]2s^2 2p^5$	35	Br	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^5$	61	Pm	$[Xe]4f^5 6s^2$	87	Fr	$[Rn]7s^1$
10	Ne	$[He]2s^2 2p^6$	36	Kr	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^6$	62	Sm	$[Xe]4f^6 6s^2$	88	Ra	$[Rn]7s^2$
11	Na	$[Ne]3s^1$	37	Rb	$[Kr]5s^1$	63	Eu	$[Xe]4f^7 6s^2$	89	Ac	$[Rn]6d^1 7s^2$
12	Mg	$[Ne]3s^2$	38	Sr	$[Kr]5s^2$	64	Gd	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	90	Th	$[Rn]6d^2 7s^2$
13	Al	$[Ne]3s^2 3p^1$	39	Y	$[Kr]4d^1 5s^2$	65	Tb	$[Xe]4f^9 6s^2$	91	Pa	$[Rn]5f^2 6d^1 7s^2$
14	Si	$[Ne]3s^2 3p^2$	40	Zr	$[Kr]4d^2 5s^2$	66	Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$	92	U	$[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$
15	P	$[Ne]3s^2 3p^3$	41	Nb	$[Kr]4d^3 5s^2$	67	Ho	$[Xe]4f^{11}6s^2$	93	Np	$[Rn]5f^4 6d^1 7s^2$
16	S	$[Ne]3s^2 3p^4$	42	Mo	$[Kr]4d^5 5s^1$	68	Er	$[Xe]4f^{12}6s^2$	94	Pu	$[Rn]5f^6 7s^2$
17	Cl	$[Ne]3s^2 3p^5$	43	Tc	$[Kr]4d^5 5s^2$	69	Tm	$[Xe]4f^{13}6s^2$	95	Am	$[Rn]5f^7 7s^2$
18	Ar	$[Ne]3s^2 3p^6$	44	Ru	$[Kr]4d^7 5s^1$	70	Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$	96	Cm	$[Rn]5f^7 6d^1 7s^2$
19	K	$[Ar]4s^1$	45	Rh	$[Kr]4d^8 5s^1$	71	Lu	$[Xe]4f^{14}5d^1 6s^2$	97	Bk	$[Rn]5f^9 7s^2$
20	Ca	$[Ar]4s^2$	46	Pd	$[Kr]4d^{10}$	72	Hf	$[Xe]4f^{14}5d^2 6s^2$	98	Cf	$[Rn]5f^{10}7s^2$
21	Sc	$[Ar]3d^1 4s^2$	47	Ag	$[Kr]4d^{10}5s^1$	73	Ta	$[Xe]4f^{14}5d^3 6s^2$	99	Es	$[Rn]5f^{11}7s^2$
22	Ti	$[Ar]3d^2 4s^2$	48	Cd	$[Kr]4d^{10}5s^2$	74	W	$[Xe]4f^{14}5d^4 6s^2$	100	Fm	$[Rn]5f^{12}7s^2$
23	V	$[Ar]3d^3 4s^2$	49	In	$[Kr]4d^{10}5s^2 5p^1$	75	Re	$[Xe]4f^{14}5d^5 6s^2$	101	Md	$[Rn]5f^{13}7s^2$
24	Cr	$[Ar]3d^5 4s^1$	50	Sn	$[Kr]4d^{10}5s^2 5p^2$	76	Os	$[Xe]4f^{14}5d^6 6s^2$	102	No	$[Rn]5f^{14}7s^2$
25	Mn	$[Ar]3d^5 4s^2$	51	Sb	$[Kr]4d^{10}5s^2 5p^3$	77	Ir	$[Xe]4f^{14}5d^7 6s^2$	103	Lr	$[Rn]5f^{14}6d^1 7s^2$
26	Fe	$[Ar]3d^6 4s^2$	52	Te	$[Kr]4d^{10}5s^2 5p^4$	78	Pt	$[Xe]4f^{14}5d^9 6s^1$	104	Rf	$[Rn]5f^{14}6d^2 7s^2$

orbitallere yerleşimi, aşağıdaki orbital gösterimi ile verilir:

$_6C : 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ 

Orbital gösteriminde elektronlar oklarla gösterilir. Bu yerleşim, karbonun $1s^2 2s^2 2p^2$ elektron dizilişinde ayırdedilemez. Çünkü bu tür elektron dizilişi, elektronların orbitallere değil, altkabuklara dağılımını verir. Azot atomunda yedinci elektron boş olan 2*p* orbitaline girer. Sonra gelen elementler oksijen, flor ve neonda eklenen elektronlar, yarı dolu 2*p* orbitallerindeki tek elektronlarla karşıt spinli olarak çiftleşir.

Yukarıdaki gibi, elektronların en düşük enerji düzeyinden başlayarak artan enerjilerine göre orbitallere yerleştirilmesiyle, yalıtılmış atomların temel hal elektron dizilişleri elde edilir. Elementlerin deneysel olarak bulunan elektron dizilişleri Çizelge 1.5 de toplu olarak verilmektedir.

Çizelge 1.5 de bazı elementlerin elektron dizilişlerinin Aufbau ilkesine uymadığı görülmektedir. Aykırılık gösteren bütün elementlerde, farka neden olan orbitallerin enerjileri birbirine çok yakındır. Örneğin $(n-1)d$ ve ns orbitallerinin enerjileri arasındaki fark çok küçüktür. Aufbau ilkesine göre ns orbitali $(n-1)d$ orbitallerinden önce doldurulmalıdır. Fakat yarı dolu veya tam dolu altkabukların kararlı olmaları nedeniyle, elektronlar ns ve $(n-1)d$ orbitallerine yarı veya tam dolu altkabuklar oluşturacak şekilde dağılabilir. Örneğin kromun elektron dizilişi Aufbau ilkesine dayanılarak bulunduğu gibi $[Ar]3d^4 4s^2$ değil, $[Ar]3d^5 4s^1$ şeklindedir. Kromun elektron dizilişinde Aufbau ilkesinden sapmanın nedeni, yarı dolu 3*d* ve 4*s* altkabuklarının kararlılığıdır. Benzer nedenle molibdenin elektron dizilişi $[Kr]4d^5 5s^1$ dir. Bakır, gümüş ve altın elemetlerinin elektron dizilişleri de tam dolu $(n-1)d$ altkabuklarının kararlılığı nedeniyle Aufbau ilkesinden sapma gösterir:

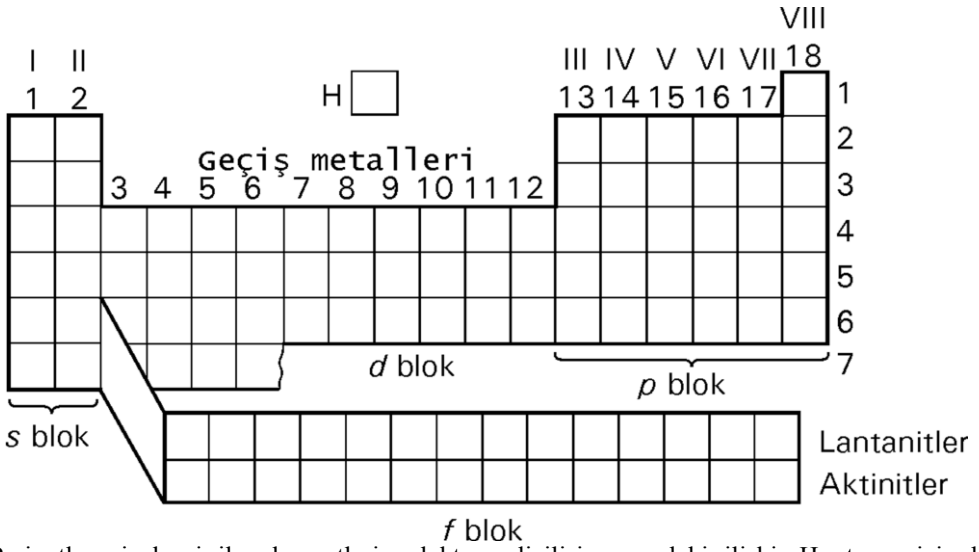
$_{29}Cu : [Ar]3d^{10}4s^1$
$_{47}Ag : [Kr]4d^{10}5s^1$
$_{79}Au : [Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$

Atom numarası yüksek olan elementlerde, Aufbau ilkesinden başka sapmalar da görülmektedir.

Elementlerin temel haldeki elektron dizilişlerini yazmak için düşünsel olarak geliştirilmiş olan Aufbau ilkesi, iyonların elektron dizilişi için geçerli değildir. Aufbau ilkesine göre elektron dizilişlerinin yazılmasında, bir elementten diğerine geçerken atom çekirdeğine bir proton ve çekirdek çevresine de bir elektron eklenmektedir. İyonlaşma ise tamamen farklı bir olaydır. Atomdan elektron koparıldıktan sonra çekirdekteki proton sayısı değişmez. İyonlaşmada elektron koparma sırasını, atomun başlangıç halindeki kararlılığı ile elektron kaybettikten sonra oluşan iyonun kararlılığı belirler. Bu nedenle iyonlaşma olayında elektronların kaybedilme sırası Aufbau ilkesine uymaz. Atomdan koparılan ilk elektron, baş kuvantum sayısı en yüksek olan orbitaldeki elektrondur. Baş kuvantum sayısı n nin aynı olması halinde açısal momentum kuvantum sayısı ℓ nin en yüksek olduğu orbitalden elektron koparılır. İyonların elektron dizilişleri için aşağıdaki örnekler verilebilir:

$_{30}Zn : [Ar]3d^{10}4s^2 \Rightarrow {}_{30}Zn^{+2} : [Ar]3d^{10}$
$_{32}Ge : [Ar]3d^{10}4s^2 4p^2 \Rightarrow {}_{32}Ge^{+} : [Ar]3d^{10}4s^2 4p^1$

Şekil 1.16 da görülen yedi *s* altkabuğunun herbiri periyotlar çizelgesinin bir periyoduna karşılıktır. *s* altkabukları ikişer elektron alabileceğine göre, en dış *s* orbitallerinde elektron bulunan 2×7 = l4 element periyotlar çizelgesinde iki sütun oluşturur. Periyotlar çizelgesinin bu bölgesine *s* bloku denir. *s* blokunun birinci sütununda alkali ve ikinci sütununda toprak alkali metaller bulunur (Şekil 1.17). *s* Altkabuğuna



Şekil 1.17 Periyotlar çizelgesi ile elementlerin elektron dizilişi arasındaki ilişki. H atomu için bir grup seçilmediğine dikkat ediniz.

benzer şekilde altı elektron alabilen *p* altkabukları da periyotlar çizelgesinde altı sütun oluşturur. Şekil 1.16 daki beş *p* altkabuğunun her biri periyotlar çizelgesinin bir periyotuna karşılıktır. Böylece periyotlar çizelgesinin altı sütun ve beş periyotlu bölgesine *p* bloku denir. *p* blokunda 5×6 = 30 element bulunur. Şekil 1.16 daki üç *d* altkabuğunun herbiri l0 elektron alabileceğinden periyotlar çizelgesinde üç periyot ve on sütundan oluşan *d* bloku vardır. Beklendiği gibi *d* blokunda 3×10 = 30 element vardır. Bu elementlere geçiş metalleri denir. Şekil 1.16 daki iki *f* altkabuğunun herbiri ondört elektron aldığından periyotlar çizelgesinde iki periyot ve ondört sütundan oluşan *f* bloku vardır. Şekil 1.17 deki periyotlar çizelgesinin alt kısmında ayrı olarak verilen *f* blokunun ilk periyodunda lantanitler, ikinci periyodunda aktinitler bulunur.

1.6.3 Etkin Çekirdek Yükü

Yukarıda açıklanan nedenler, çokelektronlu en basit sistem olan helyum için bile, problemin çözümünün ne kadar güç olduğunu ve kesin bir çözümün bulunamayacağını göstermektedir. Böyle durumlarda deneysel gerçeklerden yararlanılır. Çünkü doğada gözlenen herşey gerçektir. He atomunun potansiyel enerjisinin hesaplanmasında karşılaştığımız bu güçlüğü, denel gerçeklere dayanarak çözebiliriz. İyonlaşma enerjilerinin deneysel değerleri bu konuda bize yardımcı olur. İyonlaşma enerjisi, atomdan elektron koparmak için gereken enerji olduğuna göre, bu enerji elektronun temel haldeki enerjisine eşit olmalıdır. Bir elektronlu sistemler için elektronun enerjisi çekirdek yükünün karesi ile doğru orantılıdır. Helyum atomunda ikinci elektronun etkileşim yapmadığını varsayarsak, atomdan bir elektron koparmak için gereken enerji hidrojeninkinden $2^2 = 4$ kat büyük olmalıdır. Denel gerçekler bunun böyle olmadığını göstermektedir. Hidrojenin denel olarak bulunan iyonlaşma enerjisi 1316,7 kJ/mol, helyumunki ise 2374,2 kJ/mol dur.

Helyum için beklediğimiz l3l6,7×4 = 5266,8 kJ/mol den daha küçük bir iyonlaşma enerjisinin gözlenmesi, yukarıda açıkladığımız nedenlerle, çekirdek yükünün +2 ve elektron yükünün −1 den farklı etkin değerlere sahip olmasından ileri gelmektedir. Bu uyuşmazlık, çekirdek için bir etkin yük önermekle çözülebilir. Denel gerçeklere dayandığımıza göre helyum çekirdeğinin etkin yükü,

$$Z^*(\mathrm{He}) = \sqrt{\frac{\mathrm{IE(He)}}{\mathrm{IE(H)}}} = \sqrt{\frac{2374,2}{1316,7}} = 1,34 \qquad (1.38)$$

olarak bulunur. Görüldüğü gibi etkin yük kavramı sadece çekirdek yükünün etkinliğindeki azalmayı değil, elektronların etkinliğindeki değişikliği de içermektedir.

Perdeleme Sabiti: Probleme başka bir açıdan bakıldığında çekirdeğin iç elektronlar tarafından perdelendiğini ve dıştaki elektronun çekirdeğin ancak bir kısmından etkilendiğini söyleyebiliriz. Ancak bu perdeleme etkisi orbitalden orbitale değişmektedir. Örneğin 3*s*, 3*p* ve 3*d* orbitallerinin Şekil 1.10 da verilen radyal dağılım eğrilerini karşılaştırdığımızda 3*s* de iki düğüm noktası 3*p* de bir düğüm noktası bulunduğunu, 3*d* de ise düğüm noktası bulunmadığını görürüz. 3*s* de bu düğüm noktalarını çevreleyen üç, 3*p* de ise iki maksimum vardır. Beklendiği gibi 3*d* de tek bir maksimum vardır. Çekirdeğe yakın maksimumların bulunması nedeniyle 3*s* orbitalinin iç elektron bulutunu geçerek çekirdeğin yakınına girebilme özelliği vardır. Bu özelliğe girginlik denir. Girginliklerine göre bu orbitalleri sıraladığımızda, 3*s* > 3*p* > 3*d* olduğu görülür. Girginliği büyük olan orbitaller için iç elektronların perdelemesi küçük olur. Perdelemenin büyüklüğü perdeleme sabiti *S* ile gösterilir. *S* nin değeri dış elektronun bulunduğu orbitalin türüne göre değişir. Çekirdeğin Z^* etkin yükünü bulmak için, çekirdeğin *Z* gerçek yükünden *S* perdeleme sabiti çıkarılmalıdır.

$$Z^* = Z - S \qquad (1.39)$$

Etkin yükün hesaplanması için perdeleme sabitinin değerinin bilinmesi gerekir. Perdeleme sabitini bulabilmek için ise çeşitli yöntemler vardır. Biz burada en basit yöntem olan Slater Kuralını inceleyeceğiz.

Slater Kuralı: *np* veya *ns* orbitalinde bulunan bir elektron için S perdeleme sabitinin hesaplanmasında şu kurallar uygulanır:

1. Elementin elektron dizilişi yazılır ve aşağıdaki şekilde gruplandırılır:
   (l*s*)(2*s*,2*p*)(3*s*,3*p*)(3*d*)(4*s*,4*p*)(4*d*)(4*f*)(5*s*,5*p*)...
2. (*ns*,*np*) grubunun sağında bulunan gruplardaki elektronların, bu gruptaki bir elektronun perdeleme sabitine bir katkısı yoktur.
3. (*ns*,*np*) grubundaki diğer elektronların her birinin bu gruptaki bir elektronun perdeleme sabitine katkısı 0,35 tir.
4. *n*-1 kabuğundaki elektronların herbirinin (*ns*,*np*) grubundaki bir elektronun perdeleme sabitine katkısı 0,85 tir.
5. *n*-2 veya daha iç kabuklardaki elektronların (*ns*,*np*) grubundaki bir elektronun perdeleme sabitine katkısı l,00 dir.

Perdelenen elektron bir *nd* veya *nf* elektronu ise yukarıdaki 2. ve 3. kurallar aynen uygulanır. Ancak 4. ve 5. kurallar aşağıdaki şekli alır.

6. *nd* veya *nf* grubunun solunda kalan elektronların herbirinin, bu gruptaki bir elektronun perdeleme sabitine katkısı l,00 olur.

Örnekler:

1. Azot atomunun ($_7$N= $1s^2 2s^2 2p^3$) değerlik elektronları için etkin çekirdek yükünü hesaplayalım. Orbital grupları: $(1s)^2(2s,2p)^5$. Parantezlerin dış üstlerine yazılan rakamlar, o gruptaki elektron sayısını belirtmektedir.

$S = (2\times0{,}85) + (4\times0{,}35) = 3{,}10$

$Z^* = Z - S = 7{,}0 - 3{,}1 = 3{,}9$

2. Çinko atomundaki ($_{30}$Zn= $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$) değerlik elektronu (4*s*) için etkin çekirdek yükünü hesaplayalım. Gruplandırılmış elektron dizilişi:

$(1s)^2(2s,2p)^8(3s,3p)^8(3d)^{10}(4s)^2$

$S = (10\times1{,}00) + (18\times0{,}85) + (1\times0{,}35) = 25{,}65$

$Z^* = 30 - 25{,}65 = 4{,}35$ tir.

3. Çinko atomundaki 3*d* elektronlarından biri için etkin çekirdek yükünü hesaplayalım. 2. örnekteki gruplandırma düşünüldüğünde perdeleme sabiti:

$S = (18\times1{,}00) + (9\times0{,}35) = 21{,}15$ dir. Çekirdek etkin yükü ise,

$Z^* = 30 - 21{,}15 = 8{,}85$ tir.

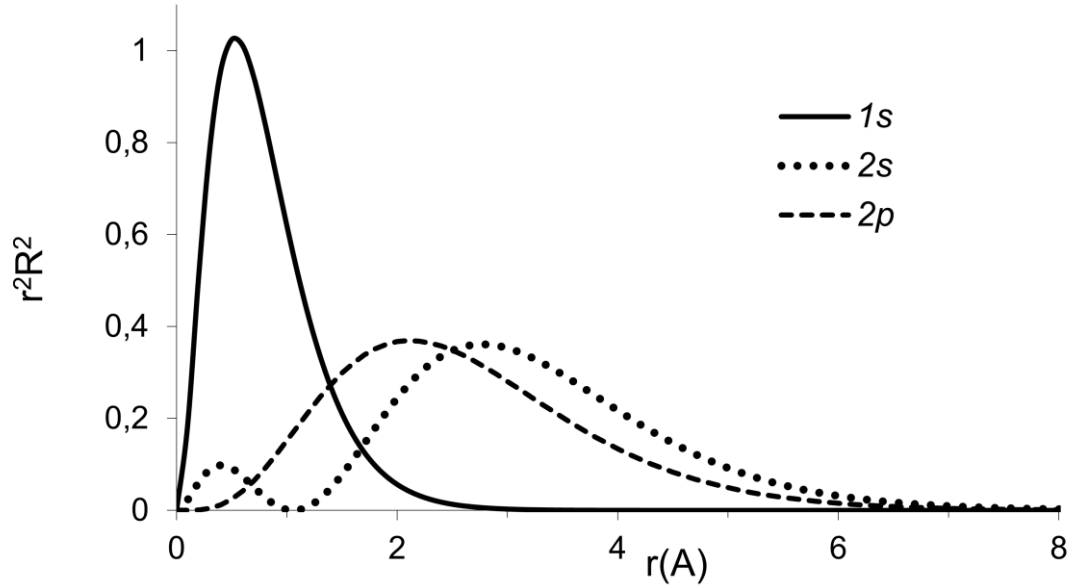
Slater Kurallarının Yetersizlikleri: Slater kuralları hakkında aşağıdaki sakıncalar söylenebilir:

1. *s* ve *p* orbitallerinin çekirdek yükünden aynı şekilde etkilendikleri belirtilmektedir. Halbuki elektron dağılım fonksiyonları bunun böyle olmadığını göstermektedir.
2. *s, p, d* ve *f* orbitallerindeki bütün elektronların dışarda kalan elektronları aynı şekilde perdelediği varsayılmaktadır. Uzaydaki dağılımlar farklı olduğuna göre, bu orbitallerin perdeleme etkilerinin de farklı olması gerekir.
3. Dışarıdaki orbitallerin (özellikle *s* orbitalleri) iç orbitallere girginliği tamamen ihmal edilmektedir.

Bu yetersizlikleri gidermek amacıyla Clementi ve Raimondi (1963) kendi içinde uyumlu dalga fonksiyonlarını kullanarak, helyumdan kriptona kadar atomların perdeleme sabiti *S* nin hesaplanması için bir dizi kural geliştirmişlerdir. Bu yöntemde dış elektronların da perdeleme sabitine katkısı dikkate alınmıştır.

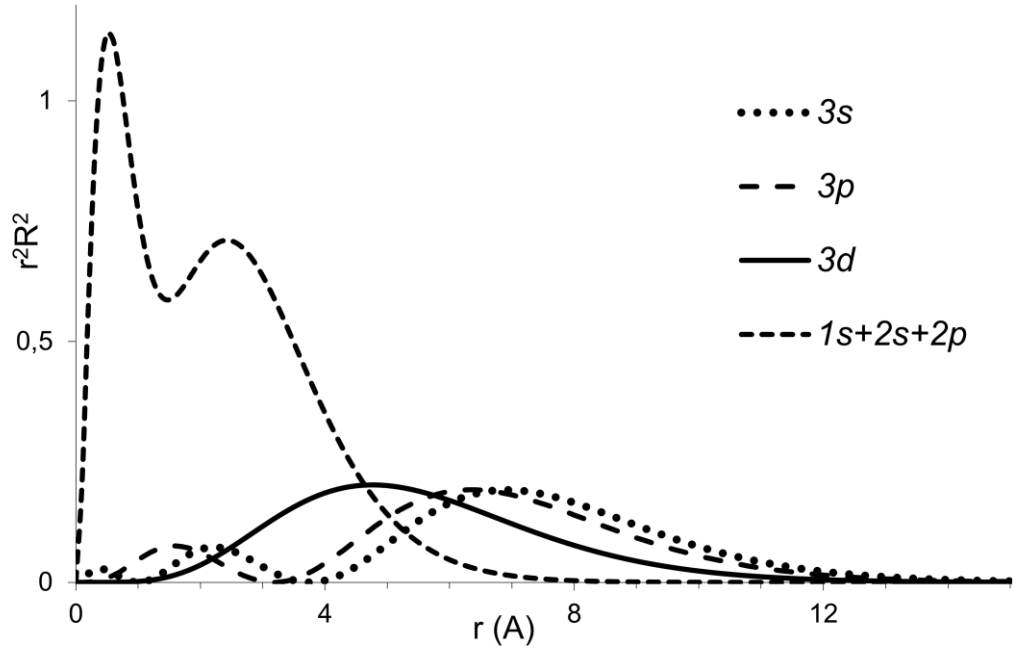
1.6.4 Orbital Enerjilerinin Atom Numarası ile Değişimi

Hidrojene benzer tekelektronlu sistemlerde baş kuvantum sayısı aynı olan bütün orbitaller eşenerjilidir. Çokelektronlu atomlarda, dış orbitallerin iç orbitallere girginliği nedeniyle eşenerjili olma özelliği bozulur. Örnek olarak lityum atomunu alalım. Şekil 1.l8 de lityumun iç elektron küresinin (l*s*) radyal dağılım eğrisi ve 2*s* ile 2*p* orbitallerinin radyal dağılım eğrileri görülmektedir. 2*p* orbitalinin maksimumu 2*s* orbitalinin



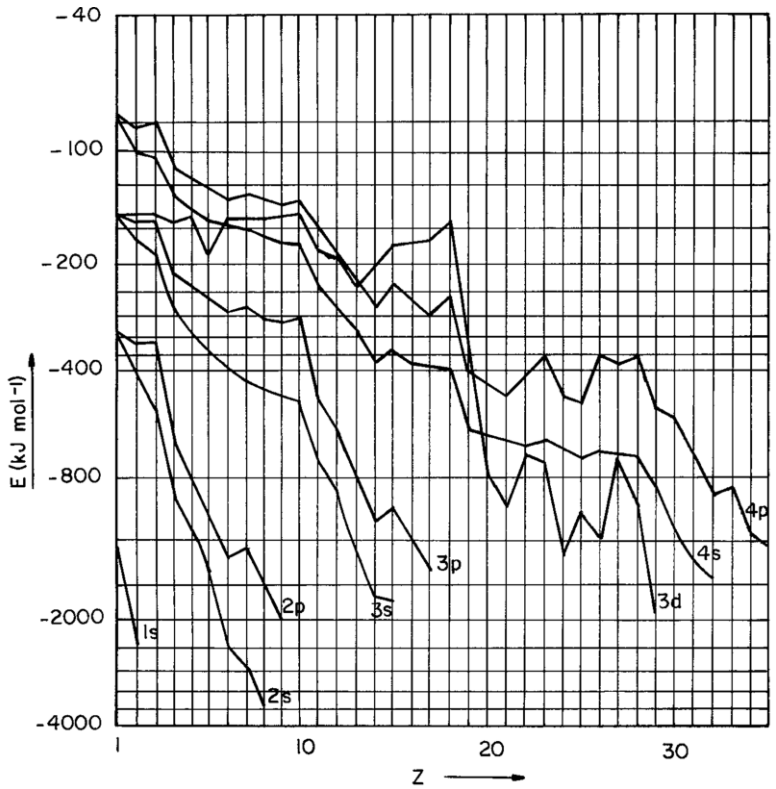
Şekil 1.l8 Lityum atomunda iç elektron küresi ile 2*s* ve 2*p* orbitallerinin radyal dağılımı.

temel maksimumundan daha içeride olduğu halde 2*s* nin enerjisi 2*p* ninkinden daha düşüktür. Çünkü 2*s* nin radyal dağılım eğrisinde bir düğüm noktası vardır ve bu noktanın çekirdeğe doğru olan bölgesinde küçük bir maksimum daha vardır. Böylece 2*s* orbitalinin lityumun iç elektron küresine girginliği daha büyüktür. Bu nedenle 2*s* elektronu çekirdek yükünden daha çok etkilenir ve enerjisi düşer. Benzer davranış daha dış orbitallerde de görülür. Örneğin sodyumda 3*s* orbitalinin iç elektron küresine girginliği 3*p* ninkinden, 3*p* ninki ise 3*d* ninkinden büyüktür (Şekil 1.19).



Şekil 1.19 Sodyumun iç elektron küresi ile 3*s*, 3*p* ve 3*d* orbitallerinin radyal dağılım eğrileri.

Orbitallerin enerjileri atom numarası *Z* ile değişmektedir. Bazı hallerde farklı baş kuvantum sayısı olan orbitallerin enerjilerindeki değişim çaprazlaşmaktadır. Örneğin kalsiyum atomunda 4*s* orbitalinin enerjisi 3*d* orbitalinkinden düşük iken skandiyum atomunda 3*d* orbitalinin enerjisi 4*s* orbitalinkinden daha düşüktür. Şekil 1.20 de bazı orbitallerin enerjilerinin atom numarasına göre değişimi görülmektedir. Bulunan sayısal değerlerin tekelektronlu orbitaller için olduğu unutulmamalıdır. *p, d* ve *f* altkabuklarında sırasıyla üç, beş ve yedi orbital bulunduğundan, enerji hesaplanırken bu orbitallerin sadece birinde bir elektronun bulunması halinin ele alındığı unutulmamalıdır.



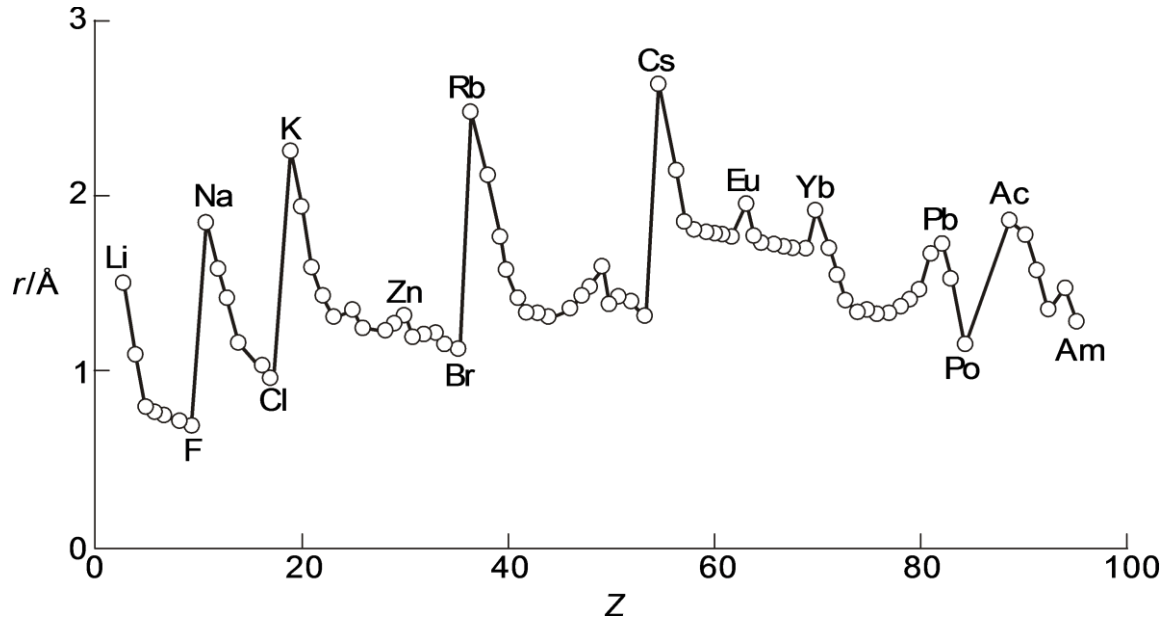
Şekil 1.20 ls, 2*s*, 3*s*, 3*p*, 3*d* ve 4*p* orbitallerinin enerjilerinin atom numarası ile değişimi.

l.7 Elementlerin Periyodik Özellikleri

Elementlerin atoma özgün bazı özellikleri, atom numarasıyla düzenli değişimler sergiler. Atom büyüklüğü, atomdan elektronun uzaklaştırılması ya da atoma elektron eklenmesi ile ilgili enerji bu özelliklerdendir. Elementlerin periyodik özellikleri olarak bilinen bu özellikler, elementler veya bileşikleri ile ilgili bazı gözlemlerin açıklanmasında sıkça kullanılır. Söz konusu özelliklerdeki değişimin bilinmesi, kimyasal ve yapısal davranışların öngörülmesinde kimyacıya yetenek kazandırır.

1.7.1 Atom Yarıçapı

Bir elementin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen etmenlerden biri de atomun büyüklüğüdür. Ancak bir atomun büyüklüğünü tanımlamak güçtür. Kuvantum kuramı, çekirdek çevresinde belirli bir uzaklıktan



Şekil 1.21 Periyodik çizelgede atom yarıçapının değişimi.

sonra elektron yoğunluğunun giderek azaldığını ve sonsuz uzaklıkta sıfır olduğunu belirtmektedir. Dolayısıyla yalıtılmış bir atomun büyüklüğünden söz etmek anlamsızdır. Bu nedenle atom yarıçapları çoğunlukla, birbirine bağlı atomların çekirdekleri arasındaki uzaklık ölçülerek hesaplanır. Metalik bir elementin metalik yarıçapı, katı haldeki en yakın iki komşu atomun çekirdekleri arasındaki deneysel uzaklığın yarısı olarak tanımlanır. Benzer şekilde ametalik bir elementin kovalent yarıçapı, bir moleküldeki aynı elementin komşu atomlarının çekirdekleri arasındaki uzaklığın yarısı olarak tanımlanır. Metalik ve kovalent yarıçapların ikisine birden atom yarıçapı diyeceğiz. Atom yarıçapı, artan atom numarası ile periyodik değişmeler gösterir (Şekil 1.21, Çizelge 1.6). Atomda etkin çekirdek yükünün artması, çekirdeğin değerlik elektronlarını çekme gücünü artıracağından atom yarıçapının küçülmesine neden olur.

1. Periyotlar çizelgesinin bir sütunu (grup) içerisinde aşağıya doğru inildikçe atom yarıçapı artar. Bunun nedeni, baş kuvantum sayısı arttığı halde, etkin çekirdek yükünün büyük ölçüde artmamasıdır. Çünkü son elektron yeni bir kabuğa konur ve iç kabuktaki elektronların bu yeni elektron üzerine etkin bir perdeleme uygulaması söz konusudur. Aşağıda alkali metaller için başkuvantum sayısındaki (n) ve Slater kuralına göre hesaplanan etkin çekirdek yükü Z^* daki değişim görülmektedir.

	H	Li	Na	K	Rb	Cs
n:	1	2	3	4	5	6
Z^*:	1,0	1,3	2,2	2,2	2,2	2,2

2. Periyotlar çizelgesinin yatay sırası (periyot) boyunca sağa gidildikçe atom yarıçapı küçülür. Bunun nedeni baş kuvantum sayısı n aynı kaldığı halde çekirdek etkin yükü Z^* ın artmasıdır. Çünkü yeni

Çizelge 1.6 Atom yarıçapları (Angström biriminde verilmektedir).*

Li	Be											B	C	N	O	F
1,57	1,12											0,88	0,77	0,74	0,66	0,64
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
1,91	1,60											1,43	1.18	1.10	1,04	0,99
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
2,35	1,97	1,64	1,47	1,35	1,29	1,37	1,26	1,25	1,25	1,28	1,37	1,53	1,22	1,21	1,04	1,14
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
2,50	2,15	1,82	1,60	1,47	1,40	1,35	1,34	1,34	1,37	1,44	1,52	1,67	1,58	1,41	1,37	1,33
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
2,72	2,24	1,72	1,59	1,47	1,41	1,37	1,35	1,36	1,39	1,44	1,55	1,71	1,75	1,82		

* Değerler 12 koordinasyon sayısı içindir (Bakınız Kesim 4.2.6). 1 Å = 100 pm

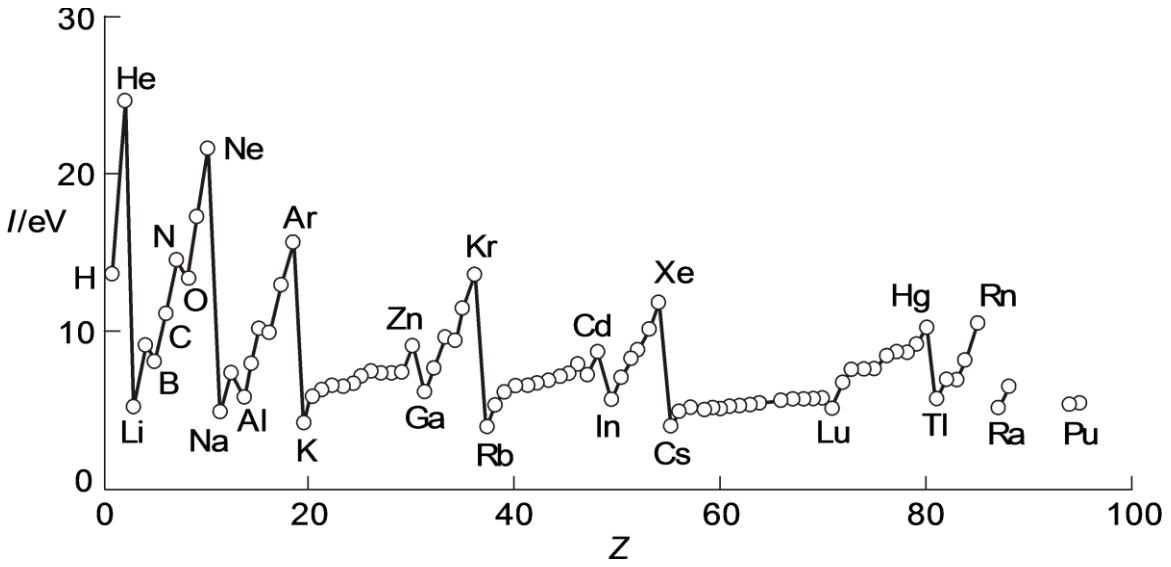
elektron aynı kabuğa eklenmektedir ve aynı kabuktaki elektronlar bu yeni elektrona etkin bir perdeleme yapamazlar. Aşağıda ikinci sıra elemenlerinde Z^* ın değişimi görülmektedir:

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
n:	2	2	2	2	2	2	2	2
Z^*:	1,30	l,95	2,60	3,25	3,90	4,55	5,20	5,85

Atom büyüklüklerinin ölçülmesinde kullanılan en önemli yöntem X ışınları kristalografisidir. Bu yöntemle atom çekirdekleri arasındaki uzaklık ölçülür. Geliştirilmiş yöntemlerle çekirdeklerin çevresindeki elektron yoğunlukları da ölçülebilmektedir. Bu nedenle maddenin yoğun fazı, atom büyüklüklerinin belirlenmesinde önemli yer tutar. Katı fazda, farklı kristal yapılar içinde atom büyüklükleri de farklı olur. Ayrıca atomların üzerindeki elektrik yükü de atom çapını etkiler. Beklendiği gibi aynı bir element için yarıçap, katyon < atom < anyon sırasında değişir. Yoğun fazda madde moleküller halinde olabilir. Bu taktirde dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol veya van der Waals kuvvetleri etkili olabilir. Tanecikler arasındaki farklı kuvvetler, atom büyüklüğünün farklı olmasına neden olur. Bu etkiler, ileride ilgili bölümlerde yeniden tartışılacaktır.

1.7.2 İyonlaşma Enerjisi

Gaz fazında bulunan temel haldeki bir atomdan bir elektronun koparılarak yine gaz fazda temel haldeki artı bir yüklü iyonunun oluşturulması için gereken enerjiye birinci iyonlaşma enerjisi ($İE_1$) denir. Elektronun koparılması için elektrik alanı kullanıldığından bu enerjiye iyonlaşma potansiyeli de denir. $n = \infty$ orbitalin sonsuz uzaklıkta olması anlamında olduğundan bu orbitaldeki bir elektron çekirdekten tamamiyle koparılmış durumdadır. Bu nedenle iyonlaşma enerjisi, elektronun bulunduğu orbitalin enerjisi ile $n = \infty$ orbitalinin enerjisi arasındaki farka eşittir. İyonlaşma hep ısıalan bir olaydır ve iyonlaşma enerjisi daima artı (+) işaretlidir. Enerjinin artı işaretli olması termodinamik kurallara da uymaktadır. Artı bir yüklü iyondan elektron koparmak için gereken enerjiye atomun ikinci iyonlaşma enerjisi ($İE_2$) denir. Benzer şekilde üçüncü, dördüncü,... iyonlaşma enerjileri tanımlanır.



Şekil 1.22 Elementlerin birinci iyonlaşma enerjilerinin atom numarası ile değişimi.

$M(g) \rightarrow M^{+}(g) + e^{-}$ $\quad İE_1$

$M^{+}(g) \rightarrow M^{+2}(g) + e^{-}$ $\quad İE_2$

Elementlerin birinci iyonlaşma enerjilerinin atom numarası ile değişimi Şekil 1.22 de görülmektedir. Atom büyüklüğü konusunda tartıştığımız etkenler, iyonlaşma enerjisi için de geçerlidir. Elektronun bulunduğu orbitalin baş kuvantum sayısı *n* nin büyük olması elektronun uzakta olması veya çekirdek tarafından küçük bir kuvvetle çekilmesi anlamında olacağından iyonlaşma enerjisinin küçük olmasına neden olur. Z^{*} Etkin çekirdek yükünün büyük olması durumunda elektron çekirdek tarafından büyük bir kuvvetle çekileceğinden iyonlaşma enerjisi büyük olur. Buna göre periyotlar çizelgesinin her grubunda aşağı doğru inildikçe iyonlaşma enerjisi küçülür, periyot boyunca soldan sağa doğru ilerledikçe büyür. İyonlaşma enerjisinin periyotlar boyunca artması düzenli değildir. Bunun nedeni yarı dolu altkabukların orbitallerinde paralel spinli elektronların bulunmasının atomun kararlılığını artırmasıdır. Pauli ilkesine göre paralel spinli elektronlar birbirinden uzakta olmalıdır. Bunun sonucunda elektronlar arası itme kuvveti küçülür ve atom kararlılık kazanır. Böyle atomlardan elektron koparmak güçtür. Sonuç olarak eşleşmemiş elektronların sayısının büyük olması halinde iyonlaşma enerjisi büyük olur. Aufbau ilkesine aykırılık gösteren krom ve bakırın elektron dizilişlerinin açıklanmasına bu etki yardımcı olur. Ayrıca azot atomunun iyonlaşma enerjisinin kendisinden sonra gelen oksijen atomununkinden büyük olması bu etki ile açıklanabilir.

En dış altkabuğun tam dolu olması halinde atom kararlılık kazanır. Bu kararlılık, yarı dolu altkabuğun verdiği kararlılıktan daha büyüktür. Dolayısıyla altkabuğu dolu olan atomların birinci iyonlaşma enerjileri de yüksek olur. Örneğin en dış *s* altkabuğu dolu olan berilyumun birinci iyonlaşma enerjisi kendisinden sonra gelen borunkinden büyüktür. Benzer şekilde 3*d* ve 4*s* altkabukları dolu olan çinkonun da birinci iyonlaşma enerjisi kendisinden sonra gelen galyumunkinden büyüktür. En dış *s* ve *p* altkabuklarının dolu olması halinde atom çok büyük kararlılık kazanır. Böyle elektron dizilişine sahip olan soy gazlar çok kararlıdır ve birinci iyonlaşma enerjileri de diğer elementlerinkinden çok daha yüksektir. Yarı ve tam dolu

altkabukların ve soy gaz yapısının atomlara kazandırdığı kararlılığın birinci iyonlaşma enerjisine etkisi Şekil 1.22 de görülmektedir.

Çizelge 1.7 Kriptona kadar elementlerin iyonlaşma enerjileri ($kJ \cdot mol^{-1}$). Dönüşüm çarpanı: 1 eV = 96,485 $kJ \cdot mol^{-1}$.

Z	Element	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	H	1312						
2	He	2372	5250					
3	Li	520	7298	11815				
4	Be	900	1757	14849	21006			
5	B	801	2427	3660	25026	32827		
6	C	1086	2353	4620	6223	37830	47277	
7	N	1402	2856	4578	7475	9445	53266	64360
8	O	1314	3388	5300	7469	10990	13326	71334
9	F	1681	3374	6050	8408	11023	15164	17868
10	Ne	2081	3952	6122	9370	12178	15238	19999
11	Na	496	4562	6912	9544	13353	16610	20115
12	Mg	738	1451	7733	10540	13628	17995	21704
13	Al	578	1817	2745	11578	14831	18378	23295
14	Si	786	1577	3232	4356	16091	19785	23786
15	P	1012	1903	2912	4957	6274	21269	25397
16	S	1000	2251	3361	4564	7013	8496	27106
17	Cl	1251	2297	3822	5158	6540	9362	11018
18	Ar	1520	2666	3931	5771	7238	8781	11995
19	K	419	3051	4411	5877	7976	9649	11343
20	Ca	590	1145	4912	6474	8144	10496	12320
21	Sc	631	1235	2389	7089	8844	10720	13320
22	Ti	658	1310	2652	4175	9573	11517	13590
23	V	650	1414	2828	4507	6299	12362	14489
24	Cr	653	1496	2987	4740	6690	8738	15540
25	Mn	717	1509	3248	4940	6990	9200	11508
26	Fe	759	1561	2957	5290	7240	9600	12100
27	Co	758	1646	3232	4950	7670	9840	12400
28	Ni	736	1753	3393	5300	7280	10400	12800
29	Cu	746	1958	3554	5330	7710	9940	13400
30	Zn	906	1733	3833	5730	7970	10400	12900
31	Ga	579	1979	2963	6200			
32	Ge	762	1537	3302	4410	9020		
33	As	944	1798	2736	4837	6043	12310	
34	Se	941	3045	2974	4144	6590	7883	14990
35	Br	1140	2100	3500	4560	5760	8550	9938
36	Kr	1351	2350	3565	5070	6240	7570	10710

İyonlaşma olayında enerjisi en yüksek olan elektron koparılır. Çünkü bu elektronu koparmak için gereken enerji en küçüktür. Bu açıklamaya göre elektronlar koparılırken elektron dizilişinde izlenen sıranın tersinin izlenmesi beklenir. Gerçekte iyonlaşma olayı, baş kuvantum sayısı en büyük olan orbitaldeki elektronun koparılmasıyla başlar. Buna göre geçiş elementlerinde önce *ns* elektronları, daha sonra (*n*–1)*d* elektronları koparılır. Lantanid ve Aktinidlerde önce ns elektronları, daha sonra (*n*–2)*f* elektronları koparılır. Nötr haldeki atomda *ns* orbitallerinin enerjisi ile (*n*–1)*d* orbitallerinin enerjisi birbirine çok yakındır. Atomun iyon haline geçmesiyle çekirdek etkin yükü Z^* artar. Oluşan iyonda altkabukların enerjileri arasındaki fark azalır. Böylece hidrojende olduğu gibi altkabuklar eşenerjili olmaya başlar. Örneğin çinkoda Zn^{+2} iyonunun oluşmasıyla baş kuvantum sayısı 3 olan orbitallerin enerjileri birbirine yaklaşır. Bu durumda 4*s* orbitalinin enerjisi ile baş kuvantum sayısı 3 olan 3*s*, 3*p* ve 3*d* orbitallerinin enerjisi arasındaki fark giderek artar. Bu nedenle çinkonun iyonlaşmasında 4*s* deki elektron önce koparılır.

Birinci iyonlaşma enerjisinin büyüklüğü ile ilgili olarak yukarıda açıklanan kurallar, ikinci, üçüncü,... iyonlaşma enerjileri için de geçerlidir. Çizelge 1.7 incelendiğinde, sodyumun ikinci iyonlaşma enerjisinin birincisinden çok büyük olduğu, buna karşılık magnezyumun birinci ve ikinci iyonlaşma enerjileri arasındaki farkın büyük olmadığı görülmektedir. Çünkü bir elektronunu kaybeden sodyum, soygaz yapısı kazandığı halde, magnezyum bu yapıyı ancak ikinci elektronunu yitirdikten sonra kazanır. Çizelge 1.7 incelendiğinde, atomların elektron dizilişleri ile iyonlaşma enerjileri arasında buna benzer ilişkilerin bulunduğu görülür.

İyonlaşma enerjisine ilişkin çok kullanışlı bir büyüklük daha vardır. Değerlik orbitali iyonlaşma enerjisi denilen bu büyüklük, kuvantum mekanik hesaplamalardan elde edilen atom orbitallerinin enerjisi ile doğrudan ilgilidir. İyonlaşma enerjisinden farklı olarak değerlik orbitali iyonlaşma enerjisi, atomdan bir elektron uzaklaştırılarak ölçülmez. Onun yerine atomun iyonlaşmadan önceki ve sonraki elektronik halleri arasındaki enerji farkından hesaplanır. Çizelge 1.8 de kriptona kadar elementlerin değerlik orbitali iyonlaşma enerjileri verilmektedir. Değerler farklı olmasına karşın, değerlik orbitali iyonlaşma enerjileri, elementlerin birinci iyonlaşma enerjilerine benzer bir değişim eğilimi gösterirler. Değerlik orbitali

Çizelge 1.8 Kriptona kadar elementlerin değerlik orbitali iyonlaşma enerjileri (eV).

	H																	He
1*s*=	13.6																	24.5
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
2*s*=	5,5	9,3											14,0	19,5	25,5	32,4	46,4	48,5
2*p*=													8,3	10,7	13,1	15,9	18,7	21,6
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
3*s*=	5,2	7,7											11,3	15,0	18,7	20,7	25,3	29,3
3*p*=													6,0	7,8	7,8	11,7	13,8	15,8
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4*s*=	4,3	6,1	5,7	6,1	6,3	6,6	6,8	7,1	7,3	7,6	7,7	9,4	12,7	15,6	17,6	20,8	24,0	27,5
3*d*=			4,7	5,6	6,3	7,2	7,9	8,7	9,4	10,0	10,7							
4*p*=				5,3	3,5	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0	5,0	6,0	7,6	9,1	10,8	12,5	14,0

iyonlaşma enerjileri, atom orbitallerinden başlayarak molekül orbital enerji düzeyi diyagramı oluşturulmasında sıkça kullanılacaktır.

1.7.3 Elektron İlgisi

Gaz fazdaki bir atom veya iyona bir elektron eklenmesine eşlik eden enerji değişimi elektron ilgisi olarak tanımlanır. Elektron ilgisi, iyolaşmanın tersi yönde oluşan tepkimede alınan veya verilen enerjidir. Termodinamik olarak düşünüldüğünde elektron kazanımı ısıveren bir tepkime ise entalpi değişimi eksi işaretli, ısıalan ise artı işaretlidir. Örneğin gaz fazda flor atomuna elektron eklenmesi ısıveren bir tepkimedir.

$$F(g) + e^- \rightarrow F^-(g) \quad Eİ = -337\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

Elektron kazanımı çoğunlukla ısıveren bir tepkime olduğu için, elektron ilgisi de genellikle eksi işaretlidir. Kimi çevreler, elektron ilgisini elektron kazanım tepkimesinin tersi yöndeki tepkimenin enerji değişimi olarak tanımlar ve elektron ilgisini elektron kazanım entalpisinin eksi işaretlisi ($-\Delta H°_{ek}$) olarak verir. Örneğin florun elektron ilgisi $Eİ = -\Delta H°_{ek} = 337\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ şeklinde yazılır. Karşıt yönde yazılan tepkime, F^- iyonunundan elektron kopmasını gösterir. Dolayısıyla elektron ilgisi, eksi yüklü iyonun iyonlaşma enerjisi olarak düşünülür. Bu nedenle de elektron ilgisi, iyonlaşma enerjisine benzer eğilim gösterir. Çizelge 1.9 da elementlerin birinci elektron ilgileri görülmektedir. Genel eğilim olarak elektron ilgisinin değeri periyot boyunca artarken, gruplarda aşağı doğru azalır.

Çizelge 1.9 Elementlerin birinci elektron ilgileri ($kJ{\cdot}mol^{-1}$). Çizelgedeki işaretler tanıma göre değil termodinamik kurallara göre verilmiştir.

IA																	**0**
1																	**18**
1 H -74,5	**IIA** **2**											**IIIA** **13**	**IVA** **14**	**VA** **15**	**VIA** **16**	**VIIA** **17**	2 He +21,2
3 Li -59,8	4 Be -36,7											5 B -17,3	6 C -122	7 N +20,1	8 O -141	9 F -337	10 Ne +28,9
11 Na -52,2	12 Mg +21,2	**IIIB** **3**	**IVB** **4**	**VB** **5**	**VIB** **6**	**VIIB** **7**	← **8**	**VIII** **9**	→ **10**	**IB** **11**	**IIB** **12**	13 Al -19,3	14 Si -131	15 P -68,5	16 S -197	17 Cl -349	18 Ar +35,7
19 K -45,4	20 Ca +186	21 Sc +70,5	22 Ti +1,93	23 V -60,8	24 Cr -93,5	25 Mn +93,5	26 Fe -44,5	27 Co -102	28 Ni -156	29 Cu -173	30 Zn -8,7	31 Ga -35,3	32 Ge -139	33 As -103	34 Se -203	35 Br -324	36 Kr +40,5
37 Rb -37,6	38 Sr +145	39 Y +38,6	40 Zr -43,5	41 Nb -109	42 Mo -114	43 Tc -95,5	44 Ru -145	45 Rh -162	46 Pd -98,5	47 Ag -193	48 Cd +26,1	49 In -19,3	50 Sn -99,5	51 Sb -90,5	52 Te -189	53 I -295	54 Xe +43,5
55 Cs -36,7	56 Ba +46,4	57 La -53,1	72 Hf +60,8	73 Ta -14,4	74 W -119	75 Re -36,7	76 Os -139	77 Ir -190	78 Pt -247	79 Au -270	80 Hg +18,6	81 Tl -30,4	82 Pb -99,5	83 Bi -91,5	84 Po -127	85 At -270	86 Rn

Beklenileceği gibi ikinci elektron ilgisi birincisinden daha büyük değere sahiptir. Eksi yüklü bir anyona elektron eklenmesi daha fazla enerji gerektireceğinden, ikinci elektron ilgisi çoğu element için artı değerlidir. Örneğin oksijenin birinci elektron ilgisi −141,3 kJ·mol^{-1} iken ikinci elektron ilgisi + 844 kJ·mol^{-1} değerine sahiptir. Dolayısıyla O^{-2} anyonunun oluşumu için 703 kJ·mol^{-1} enerji gereklidir. Buradan ancak gerekli olan 703 kJ·mol^{-1} değerindeki enerji sağlandığında O^{-2} iyonunun oluşabileceği sonucu çıkarılabilir. Deneysel gözlemler, kristal yapıdaki yüksek örgü enerjilerinin O^{-2} iyonunu kararlı yaptığını göstermektedir, dolayısıyla iyonik yapıdaki metal oksitler kararlıdır. Sulu çözeltilerde ise, oksit anyonunun çözücü su molekülleri ile etkileşimi gerekli enerjiyi sağlayamadığı için O^{-2} iyonu kararlı değildir ve bir proton bağlayarak OH^- iyonuna dönüşür.

Elementlerin birinci elektron ilgileri, iyonlaşma enerjilerinde olduğu gibi, periyotlar çizelgesinin gruplarında aşağı doğru inildikçe azalır. Ama bu genel eğilime uymayan bir çok element vardır. Elekton ilgisinin ölçülmesindeki güçlüklerden dolayı elektron ilgisine ait deneysel veriler iyolaşma enerjisi kadar doğru değildir. Ancak burada ikinci periyot elementleri aykırı davranmaktadır. Bunun nedeni, atom yarıçaplarının küçük, elektronlararası itme kuvvetinin büyük olması ve dolayısıyla elektron katılmasının güç olmasıdır. Bu nedenle yedinci grubun üçüncü periyodunda bir maksimum gözlenmektedir. Bu maksimum 3., 4., 5. ve 6. gruplarda dördüncü periyoda kaymaktadır. Periyotlar çizelgesinde soygaz yapısına yaklaştıkça elektron ilgisi artmaktadır. Bu eğilim 5., 6. ve 7. grup elementlerinin elektron ilgileri karşılaştırıldığında görülmektedir. Ayrıca, geçiş metallerinden $(n\text{-}1)d^{10}$ elektron yapısına sahip olan Zn, Cd ve Hg nin elektron ilgilerinin çok düşük olduğu görülmektedir.

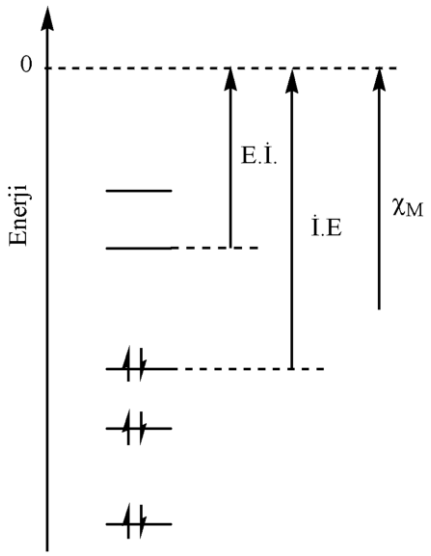
1.7.4 Elektronegatiflik

Kitabın ilerleyen konularında görüleceği gibi bir moleküldeki atomlar elektronları farklı derecede kendilerine doğru çeker. Elektronegatiflik, bir atomun moleküldeki bağ elektronlarını kendine doğru çekme gücü olarak tanımlanır. Bu tanıma göre elektronegatiflik, bir atomun yalnız başına bulunduğu hale ait bir özelliği değildir. Aksine molekül içinde bulunan atomun özelliğidir.

Bir elementin elektronegatifliği, bu element atomunun bir bileşikte elektronları kendine doğru çekme kuvvetidir ve χ sembolü (ksi diye okunur) ile gösterilir. Bir atomun elektron kazanma eğilimi büyükse (tıpkı flora yakın elementler gibi), çok elektronegatif olduğu söylenir. Elektron kaybetme eğilimi varsa (alkali metalleri gibi) elektropozitif olduğu söylenir. İlerideki tartışmalarda da görüleceği gibi elektronegatifliğin kimyada birçok uygulaması vardır. Bu uygulamaların en önemlileri, bağ enerjisi irdelenmesi, bağ ve molekül polarlığının öngörülmesi ve elementlerin katıldığı tepkime türlerinin açıklanmasıdır. Bir elementin elektronegatifliği çok farklı şekilde tanımlanır. Bunlardan önemlileri aşağıda kısaca verilecektir:

Pauling Elektronegatifliği, χ_P: En geniş ölçüde kullanılan tanım, Pauling'in elektronegatiflik tanımıdır (l932). Pauling elektronegatifliği, Bölüm 2 de ele alınacak bağ oluşum enerjilerine ilişkin kavramlara dayanır. Pauling bağ enerjilerinde gözlenen farklılıklardan çok sayıda elementin elektronegatiflikleri arasındaki farkı hesaplamış ve bu verilere uyum sağlaması amacıyla periyotlar çizelgesinin ikinci periyodundaki elementlere sırasıyla Li = 1, Be = 1,5, B = 2,0 ... F = 4,0 elektronegatiflik değeri vererek çok sayıda element için elektronegatiflik değeri hesaplamıştır. Çizelge 1.9 da Pauling elektronegatiflik değerleri verilmektedir.

Mulliken Elektronegatifliği, χ_M: Atom özelliklerine dayalı ve bu bölümün ruhuna daha uygun bir tanım Robert Mulliken tarafından önerilmiştir. Mulliken'a göre, bir atom yüksek iyonlaşma enerjisi (İ.E.) ve yüksek elektron ilgisine (E.İ.) sahipse, bir molekül haline dönüştüğünde elektron kazanır, kaybetmez. Dolayısıyla, yüksek elektronegatiflikli olarak sınıflandırılır. Tersine, hem iyonlaşma enerjisi, hem de elektron ilgisi düşükse, bu atom elektron kazanma yerine elektron kaybetme eğilimi sergiler ve dolayısıyla elektropozitif olarak sınıflandırılır. Bu gözlemlerden yola çıkan Mulliken, elektronegatifliği iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisinin aritmetik ortalaması olarak tanımlamıştır:



Şekil 1.23 Sınır orbitallerin (en yüksek enerjili dolu ve en düşük enerjili boş atom orbitalleri) enerjilerinin ortalaması olarak Mulliken elektronegatifliğinin tanımı. Sınır orbitalleri düşük enerjili ise elektronegatiflik yüksektir.

$$\chi_M = \tfrac{1}{2}(\text{İ.E.} + \text{E.İ.}) \qquad (1.39)$$

Bir elementin iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi büyükse, elektronegatifliği de büyüktür; eğer her ikisi de küçükse elektronegatiflik de küçüktür. Flora yakın elementlerin hem iyonlaşma hem de elektron ilgileri büyük olduğundan, bunlar yüksek Mulliken elektronegatifliğine sahiptir. Bir elementin iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi atomun sınır orbitallerine ait enerji düzeyleri ile verilebilir (Şekil 1.23). Atomun sınır orbitallerinin enerjileri ne kadar düşükse, elementin elektronegatifliği o kadar yüksektir.

Mulliken elektronegatiflik tanımı önündeki engel iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisinin değerlik haliyle ilişkili olmasıdır. Değerlik halinden, kimyasal bağ oluşmadan hemen önceki hal anlaşılmalıdır. Değerlik hali elementin oluşturacağı bileşiğin geometrisine göre farklı olabilir. Oysa, söz konusu atomun bir molekülün bileşeni olarak elektron dizilişi önerilmektedir. Bu nedenle bazı hesaplamalar gerekir. Çünkü, χ_M hesaplarında kullanılan iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi atomun gerçek durumuna ilişkin değerler karışımıdır. Burada bu hesaplara girilmeyecektir. Fakat bu hesaplamalar sonucunda elde edilen Mulliken elektronegatiflik değerleri Çizelge 1.9 da Pauling değerleriyle birlikte verilmektedir. Her iki tanıma göre verilen elektronegatiflik değerleri paralellik göstermektedir. İki ölçekteki elektronegatiflik değerleri Eşitlik 1.40 yardımıyla birbirine dönüştürülebilir:

$$\chi_p = 1{,}35\,\chi_M^{1/2} - 1{,}37 \qquad (1.40)$$

Çizelge 1.9 Pauling (χ_P, üstte italik) ve Mulliken (χ_M, altta düz) elektronegatiflikleri.

H							He
2,20							
3,06							5,5
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0,98	*1,57*	*2,04*	*2,55*	*3,04*	*3,44*	*3,98*	
1,28	1,99	1,83	2,67	3,08	3,22	4,43	4,60
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0,93	*1,31*	*1,61*	*1,90*	*2,19*	*2,58*	*3,16*	
1,21	1,63	1,37	2,03	2,39	2,65	3,54	3,36
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0,82	*1,00*	*1,81*	*2,01*	*2,18*	*2,55*	*2,96*	*3,0*
1,03	1,30	1,34	1,95	2,26	2,51	3,24	2,98
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0,82	*0,95*	*1,78*	*1,96*	*2,05*	*2,10*	*2,66*	*2,6*
0,99	1,21	1,30	1,83	2,06	2,34	2,88	2,59
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
0,79	*0,89*	*2,04*	*2,33*	*2,02*			

Allred-Rochow Elektronegatifliği: Elektronegatiflik için başka ölçekler de önerilmiştir. A.L. Allred ve E. Rochow tarafından önerilen ve çok kullanılan ölçek, bir atom yüzeyindeki elektrik alanıyla belirlenen elektronegatiflik görüşüne dayanmaktadır. Daha önce gördüğümüz gibi, atomdaki bir elektron etkin çekirdek yükünün etkisi altındadır. Kovalent yarıçapı r olan bir atomun yüzeyindeki Coulomb potansiyeli Z^*/r ile; elektrik alanı ise Z^*/r^2 ile doğru orantılıdır. χ_{AR} Allred-Rochow elektronegatifliğinin bu alanla doğru orantılı olduğu varsayılır. Elektronegatiflik değerleri Z^*/r^2 cinsinden Eşitlik 1.41 de verilmektedir:

$$\chi_{AR} = 0{,}359\frac{Z^*}{r^2} + 0{,}744 \qquad (1.41)$$

Bağıntıda r kovalent yarıçapı, Å (1 Angström = 1×10^{-10} m) birimindedir. Eşitlikteki sabitler, Pauling elektronegatiflikleriyle karşılaştırılabilecek değerler elde etmek üzere seçilmiştir. Allred-Rochow tanımına göre, etkin çekirdek yükü büyük ve kovalent yarıçapı küçük olan elementler yüksek elektronegatifliğe sahiptir. Bu elementler flora yakın yerlerde bulunur. Allred-Rochow değerleri Pauling elektronegatiflikleriyle iyi uyum gösterir ve bileşiklerdeki elektron dağılımını tartışırken kullanışlıdır. Bu tanıma göre bir atomun elektronegatifliği, atom çekirdeğinin kovalent yarıçap kadar uzaklıktaki bir elektrona karşı uyguladığı çekme kuvvetidir.

PROBLEMLER

1. Biri birinci Bohr yörüngesinde, diğeri dördüncü Bohr yörüngesinde birer elektron içeren iki hidrojen atomundan

a) Hangisi temel haldedir?

b) Hangi atomda elektron daha hızlı hareket etmektedir?

c) Hangisinde iyonlaşma enerjisi daha büyüktür?

d) Hangi atomun potansiyel enerjisi daha düşüktür?

2. Bohr modelini kullanarak He^+ iyonunun M kabuğundaki (n=3) bir elektronun hızını, kinetik enerjisini ve yörünge yarıçapını hesaplayınız.

3. Hidrojenin iyonlaşma enerjisi 1312 $kJ \cdot mol^{-1}$ ise birinci ve altıncı kabukları arasındaki enerji farkı ne kadardır?

4. Be^{3+} iyonunun ışıma spektrumunda n = 4 halinden n = 2 haline geçişe karşılık gelen çizginin dalgasayısını cm^{-1} biriminde ve dalgaboyunu nm biriminde hesaplayınız. R (Rydberg sabiti) = $1{,}097 \times 10^5$ cm^{-1}.

5. Bir elektronun momentumundaki belirsizlik $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ $g \cdot cm \cdot s^{-1}$ ise konumundaki belirsizlik ne olur?

6. Bir pozitron (artı yüklü elektron) ile bir elektronun birleşerek ışık enerjisine dönüşmesi sonucunda elde edilen fotonun dalgaboyu kaç pikometredir?

7. Bağ enerjileri sırasıyla 250, 200, 150 ve 160 $kJ \cdot mol^{-1}$ olan Cl–Cl, Br–Br, I–I ve F–F bağlarının kırılması için gerekli ışınların dalgaboylarını nanometre olarak bulunuz.

8. Çizelge 1.2 den yararlanarak hidrojenin $2p_x$ orbitali için aşağıdaki grafikleri çiziniz.

a) Dalga fonksiyonunun radyal kısmı

b) Radyal yoğunluk dalga fonksiyonu

c) Radyal dağılım fonksiyonu

d) Dalga fonksiyonunun açısal kısmı

9. Çekirdeğe olan uzaklık r ye 0 ile 2 Å arasında yarımşar Bohr yarıçapı ($a_o/2$) değerler vererek hidrojenin 1s orbitali için aşağıdaki eğrileri çiziniz.

a) Radyal fonksiyon eğrisi

b) Radyal yoğunluk dağılım eğrisi

c) Radyal dağılım eğrisi

10. Düğüm noktası veya düğüm düzlemi kavramını tanımlayınız ve düğüm noktası sayısının aşağıdakilere etkisini tartışınız.

a) Perdeleme

b) Girginlik

c) Etkin çekirdek yükü

d) Orbitalin enerjisi

11. Hidrojen atomunda 3*s* ve 3*p* orbitallerinin enerji düzeyleri aynı olduğu halde klor atomunda 3*s* orbitalinin enerjisi 3*p* orbitallerininkinden daha düşüktür. Nedenini açıklayınız.

12. a) Lityumun üçüncü iyonlaşma enerjisini hesaplayınız.

b) Slater kurallarını uygulayarak lityumun birinci ve ikinci iyonlaşma enerjilerini hesaplayınız.

13. Hidrojenin iyonlaşma enerjisi 1312 $kJ \cdot mol^{-1}$ olarak verildiğine göre Slater kurallarını uygulayarak S, Cl, Ar, K ve Ca atomlarının birinci iyonlaşma enerjilerini hesaplayınız ve bulduğunuz değerleri Çizelge 1.7 de verilen iyonlaşma enerjileri ile karşılaştırınız. İyonlaşma enerjileri arasındaki farklarda benzer bir değişim eğilimi var mıdır? Tartışınız.

14. Slater kurallarını uygulayarak flor ve klorun elektron ilgilerini hesaplayınız ve Çizelge 1.9 daki değerlerle karşılaştırınız.

15. Aşağıdaki atom veya iyonların en dış elektronları için çekirdek etkin yükünü hesaplayınız.

a) Fe, b) Fe^{+2}, c) S^{-2}, d) Ar

16. Slater kurallarını uygulayarak brom atomunda 4*p*, 3*d*, 4*s*, 2*p*, 2*s* ve 1*s* orbitalleri için etkin çekirdek yükünü hesaplayınız.

17. Aşağıdakilerden hangisinin birinci iyonlaşma enerjisi yüksektir?

a) Li veya Cs, b) Li veya F, c) Cs veya F, d) F veya I.

18. Flor atomunun iyonlaşma enerjileri sırasıyla 1681, 3374, 6050, 8408, 11023, 15164, 17868, 92038 ve 106434 $kJ \cdot mol^{-1}$ dür. Bu değerler ile florun elektron dizilişi arasında ilişki kurabilir misiniz?

19. Hidrojenin iyonlaşma enerjisi 1312 $kJ \cdot mol^{-1}$, helyumun birinci iyonlaşma enerjisi 2370 $kJ \cdot mol^{-1}$ dür. Bir mol helyum çekirdeği ve iki mol elektronun birleşmesi ile temel halde bir mol helyumun oluşturulmasında açığa çıkan enerjiyi hesaplayınız.

20. Fosforun birinci iyonlaşma enerjisi 1050, kükürtünki ise 1014 $kJ \cdot mol^{-1}$ dir. Fosfordan kükürte geçildiğinde iyonlaşma enerjisinde görülen bu değişiklik genel eğilime uyuyor mu? Tartışınız.

21. Aşağıdaki elementleri artan birinci iyonlaşma enerjilerine göre sıraya koyunuz:

a) Sodyum, b) Sezyum, c) Flor, d) İyot, e) Argon.

22. Aşağıdakilerden hangisinin elektron ilgisi yüksektir?

a) C veya F, b) F veya I, c) Te veya I, d) C veya Si.

23. Aşağıdaki elementleri azalan elektron ilgilerine göre sıraya koyunuz:

a) Klor, b) Sodyum, c) Fosfor, d) Kükürt, e) Sezyum.

24. Aşağıdaki tepkimelerden hangileri kendiliğinden olur?

a) $Kr + He^{+} \rightarrow Kr^{+} + He$

b) $Si + Cl^{+} \rightarrow Si^{+} + Cl$

c) $I + Cl^{-} \rightarrow I^{-} + Cl$

25. Fe^{+2}, As^{-3}, Cr^{+3}, Hg ve Ag için elektron dizilişlerini yazınız ve herbirindeki çiftlenmemiş elektron sayısını belirtiniz.

26. Sb, Br, Cd, Eu, Hf, Ir, Cr, Cu, Os ve Pu atomlarının temel haldeki elektron dizilişlerini yazınız.

27. ns^2np^6 elektron dizilişine sahip bir atomun küresel simetrik olduğunu gösteriniz. ns^2np^3 elektron dizilişine sahip bir atom için de aynı şey söylenebilir mi?

28. Aşağıdaki elementlerin periyotlar çizelgesindeki gruplarını belirtiniz.

a) Sezyum, b) Kalsiyum, c) Radon, d) Oksijen, e) Fosfor, f)Iridyum, g)Tellur, h) Selenyum, i) Altın, j) Hafniyum.

29. Herhangi bir kaynak kullanmaksızın bir periyotlar çizelgesi çizerek grup ve periyotları numaralandırınız ve *s*, *p*, *d* ve *f* bloklarını gösteriniz. Olabildiğince fazla sayıda elementin çizelgedeki yerini tanımağa çalışınız.

30. Be atomunun sınır orbitallerini belirleyiniz.

31. İyonlaşma enerjisi, atomik yarıçap ve elektronegatiflikteki genel eğilimleri karşılaştırınız. Benzerlikleri açıklayınız.

32. $(n\text{-}1)d^5ns^2$ dizilişindeki bir atomda elektron yoğunluğu dağılımının küresel simetrik olduğunu gösteriniz.

33. İyonlaşma enerjisinin bir periyot boyunca soldan sağa gidildikçe artmasına karşın kükürdün birinci iyonlaşma enerjisi fosforunkinden daha düşüktür. Nedenini açıklayınız.

34. Lityumdan flora, 2. periyot boyunca, elektronegatiflikteki değişimi tartışınız. Farklılığı, iyonlaşma enerjisindeki eğilim ile açıklayabilir misiniz?

Bölüm 2

MOLEKÜL YAPISI

Belirli sayıda atom, belirli geometrik düzende birleşerek molekülleri oluşturur. Atomların türü, sayısı ve düzenlenme şekli moleküllerin özelliğini belirler. Yüzbinlerce çeşit bileşiğin çok büyük bir çoğunluğu moleküllerden oluşmuştur. Bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenebilmesi için molekül yapısının bilinmesi gerekir. Bileşikleri oluşturan atomların türü ve sayısını gösteren kapalı formüller, özelliklerin sezinlenmesi için yeterli değildir. Örneğin, karbon dioksit ve kükürt dioksit kapalı formülleri yönünden birbirine benzer. Her iki molekülde de merkez atomunun iki yanında oksijen atomları vardır. Ancak CO_2 molekülü doğrusal olduğu halde, SO_2 molekülü açısal bir yapıya sahiptir. Bu yapı farkı nedeniyle SO_2 nin erime ve kaynama noktaları CO_2 den daha yüksektir ve kimyasal tepkimelere yatkınlığı daha fazladır.

Bu bölümde moleküllerin geometrik şekillerinin nasıl belirlendiği incelenecektir. Önce, molekülleri çok basit olarak gösteren ve şekillerinin kabaca belirlenmesine yardımcı olan Lewis nokta yapısı incelenecektir. Sonra, Lewis nokta yapısı ile yakın ilişkisi olan Değerlik Kabuğu Elektron Çifti İtme Kuramı açıklanacaktır. Son olarak, moleküller için düşünülebilen geometrilerin simetri özellikleri incelenecektir ve simetri kavramının molekül özelliklerinin belirlenmesinde nasıl kullanıldığı örneklerle verilecektir.

2.1 Lewis Nokta Yapısı ve Rezonans

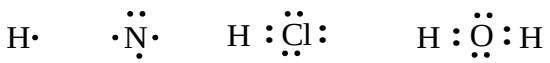
Kimyasal olaylarda atomların çekirdeğe yakın elektronlarının etkilenmediğini düşünen G. N. Lewis l9l6 yılında, atom ve moleküller için bir yapı şekli önermiştir. Lewis'in nokta yapısı olarak bilinen bu gösterim biçiminde atom çekirdeği ve iç elektronlar sembollerle, değerlik elektronları ise noktalarla gösterilmektedir.

Değerlik Elektronları: Lewis nokta yapılarının yazılabilmesi için değerlik elektronlarının sayısının belirlenmesi gerekir. Kimyasal tepkimelerde atomların değişikliğe uğrayan elektronlarına değerlik elektronları denir. Bunlar, çekirdek tarafından kuvvetle çekilmeyen elektronlardır. Atom çekirdeklerinin elektronları çekme gücü iyonlaşma enerjileri ile belirlenir. Atomlardan elektron koparmak için ışık enerjisinden veya atomun yüksek enerjili elektronlarla bombardımanından yararlanılır. Bu yöntemlerle atomun bütün elektronlarını koparmak mümkündür. Ancak kimyasal olaylarda elektronların değişikliğe uğratılması için gereken enerji, atomlararası etkileşimlerden sağlanır. Bu etkileşimlerde az sayıda elektron değişikliğe uğrar. Değişikliğe uğrayan bu elektronlara değerlik elektronları denir. Değerlik elektronlarının sayısının belirlenmesinde kullanılan değişik ölçütlerden bazıları aşağıda açıklanmaktadır.

1. Birbirini izleyen iyonlaşma enerjileri giderek büyür. Bu artışlarda ani yükselme, iç kabuklardaki elektronlara geçişi gösterir. Bu nedenle ilk ani yükselmeden önceki iyonlaşma enerjilerine karşılık olan elektronlar değerlik elektronları olarak sayılır. Çok kaba bir yaklaştırmayla, değerlik elektronlarından ileri gelen iyonlaşma enerjileri $İE_1$, $İE_2 = 2İE_1$, $İE_3 = 3İE_1$, ... sırasında artış gösterir. Çizelge 1.6 daki iyonlaşma enerjileri karşılaştırıldığında sodyumun değerlik elektronları sayısının bir, magnezyumun iki, alüminyumun üç olduğu görülmektedir.
2. Başkuvantum sayısı en yüksek olan orbitallerdeki (*ns, np*) elektronlar değerlik elektronlarıdır. Geçiş elementlerinde başkuvantum sayısı bir eksik olan (*n*-l)*d* orbitallerindeki elektronlar da değerlik elektronu sayılabilir. Örneğin klorun ($3s^2 3p^5$) değerlik elektronlarının sayısı yedi, skandiyumunki ($3d^1 4s^2$) üçtür.
3. Periyotlar çizelgesinde A grubu elementlerinin grup numaraları değerlik elektronlarının sayısına eşittir. Örneğin IA grubundan potasyumun değerlik elektronları sayısı bir, VA grubundan azotunki beştir.

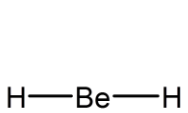
2.1.1 Nokta Yapısı ve Oktet Kuralı

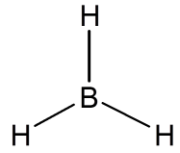
Atomlar kimyasal tepkimelere girerken, elektron dizilişlerini kendilerinden sonra gelen soygazın kararlı yapısına benzetmeye çalışır. Bunun için değerlik elektronları sayısını soygazınkine çıkarırlar. Helyum $1s^2$, diğer soygazlar ns^2np^6 yapısında olduğuna göre, molekül oluşurken hidrojen değerlik elektronlarını ikiye, diğer atomlar sekize tamamlamalıdır. Moleküllerde atomlar bağ elektronlarını ortaklaşa kullanarak elektron eksikliklerini gidermeye çalışır. Oktet kuralı denilen bu kurala uyan bileşiklere örnek olarak HCl ve H_2O



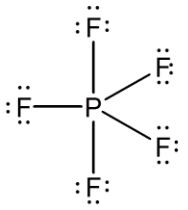
verilebilir. Örneklerin ikisinde de atomlar soygaz elektron dizilişine kavuştukları için kararlı durumdadır. Oktet kuralına periyotlar çizelgesinin birinci ve ikinci sırasındaki elementler uyar. Bu elementlerden atom numarası karbonunkinden küçük olan atomların bileşiklerinde değerlik elektronlarının sayısı 8 den küçüktür.

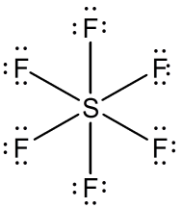
Aşağıdaki bileşiklerde, berilyumun çevresinde 4, borun çevresinde 6 elektron vardır. Bu moleküllerde elektron eksikliği olduğu söylenir.





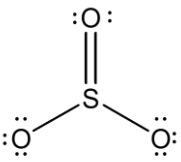
Üçüncü sıra elementlerinin temel halinde boş 3*d* orbitallerinin enerjisi 3*s* ve 3*p* orbitallerinin enerjisine yakındır. 3*d* orbitalleri değerlik orbitalleri olarak davranabildiklerinden, bu elementlerin bileşiklerinde merkez atomun çevresinde oktet kuralına göre beklenenden daha fazla sayıda elektron bulunabilir. Örneğin yanda verilen bileşiklerde fosforun çevresindeki değerlik elektronlarının sayısı 10, kükürtün çevresindekilerin sayısı 12 dir.





Bileşiklerin Nokta Yapılarının Belirlenmesi: Aykırı örneklerin bulunmasına karşın oktet kuralı bir çok molekülün yapısının aydınlatılmasına katkıda bulunmaktadır. Bir molekülün nokta yapısının belirlenmesinde izlenecek yöntem, SO_3 molekülü örnek alınarak aşağıda açıklanmaktadır:

1. Atomların bağıl konumları bilinmelidir. Eğer deneysel olarak atomların konumları bilinmiyor ise, elektropozitifliği en yüksek olan atom merkeze konur. SO_3 de kükürt merkez atomudur.
2. Moleküldeki değerlik elektronlarının toplam sayısı olan V hesaplanır. SO_3 de toplam değerlik elektronları sayısı $V = 1\times6 + 3\times6 = 24$ tür.
3. Moleküldeki bütün atomların oktet kuralına uymaları için gerekli değerlik elektronlarının sayısı hesaplanır. Molekülde h sayıda hidrojen atomu ve q sayıda hidrojenden başka atom varsa, 2h+8q kadar değerlik elektronu gereklidir. SO_3 molekülünde bütün atomların soygaz elektron dizilişine sahip olabilmeleri için $2\times0 + 8\times4 = 32$ değerlik elektronu gereklidir.
4. Molekülde (2h+8q)–V sayıda değerlik elektronu açığı vardır. Bu açık elektronların atomlar tarafından ortaklaşa kullanılması ile kapatılır. Yani molekülde (2h+8q)–V = BE kadar bağ elektronu olmalıdır. SO_3 molekülünde 32–24 = 8 bağ elektronu vardır. Her bağın bir çift elektrondan oluştuğu düşünülürse, bu da molekülde dört bağın varlığına işaret etmektedir.
5. Moleküldeki bağ yapmayan yani ortaklanmamış elektronların sayısı OE, toplam değerlik elektronları sayısından bağ elektronları sayısı çıkarılarak hesaplanır (OE = V–BE). SO_3 molekülünde bağ yapmayan elektronların sayısı OE = 24–8 =16 dır.
6. Bağ elektronları önce atomlar arasında birer tek bağ olacak şekilde dağıtılır. Sonra artan bağ elektronları yine atomlar arasına birer çift bağ olacak şekilde yerleştirilir. SO_3 molekülünde kükürt atomunun çevresinde üç atom olduğundan dört bağın üçü kükürt ile oksijenler arasına birer tek bağ olarak konur. Kalan bir bağ da kükürt ile bir oksijen atomu arasında



bir çift bağ olacak şekilde yerleştirilir.

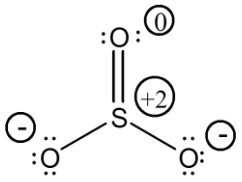
7. Bağ yapmayan elektronlar moleküldeki atomların çevresine her atomun okteti sağlanacak şekilde konur.

2.1.2 Formal Yük

Bağı oluşturan elektronların iki atom tarafından eşit olarak bölüşüldüğü varsayıldığında, bazı atomların çevresinde elektron fazlalığı, bazılarında ise elektron noksanlığı görülür. Bir varsayıma dayandığı için molekül içindeki elektron dağılımı bu yöntemle bulunamaz. Bu nedenle ortak elektronların eşit olarak bölüşülmesi varsayımına dayanarak hesaplanan yüklere formal yük denir. Moleküldeki bir atomun formal yükünün hesaplanmasında

Formal Yük = Grup Numarası - Ortaklanmamış Elektron Sayısı - Bağ Sayısı

bağıntısı kullanılır. Buna göre SO_3 molekülünde S ve O atomlarının formal yükleri aşağıdaki gibi hesaplanır.



S : 6 - 0 - 4 = + 2

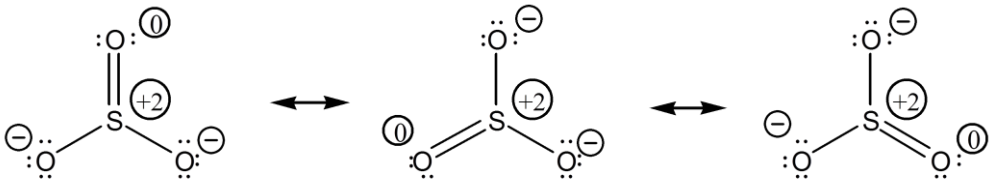
O (Tek bağlı) : 6 - 6 - 1 = - 1

O (Çift bağlı) : 6 - 4 - 2 = 0

Nötr moleküllerde formal yüklerin toplamı sıfıra eşittir. İyonlarda toplam formal yük, iyon üzerindeki elektrik yüküne eşittir.

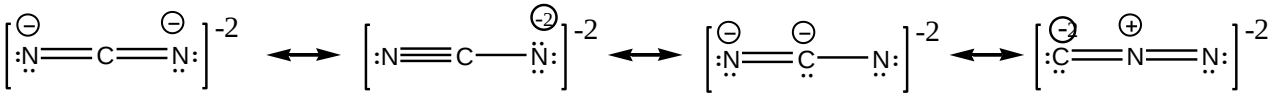
2.1.3 Rezonans

SO_3 molekülünün nokta yapısına göre S–O bağlarından biri çift bağdır. Çift bağ tek bağdan kuvvetli olduğundan S–O bağlarından biri, diğer ikisinden kısa olmalıdır. Yapılan ölçümler, SO_3 molekülünde S–O bağlarının eşit uzunlukta olduğunu, bağ açılarının 120° olduğunu göstermektedir. Denel ölçümler gerçek olduğuna göre, yukarıda verilen Lewis nokta yapısı SO_3 molekülünün yapısını açıklamada yetersiz kalmaktadır. Kükürtün üç oksijen atomundan herhangi biri ile çift bağ yapabileceği düşünülebilir ve üç ayrı nokta yapısı çizilebilir. Molekülün gerçek yapısı, bu üçünün bir karışımıdır.



SO_3 de olduğu gibi bir molekülün iki veya daha çok sayıda nokta yapısının bir karışımı olarak gösterilmesine rezonans denir. Rezonans şekillerinde bağ sayısı aynı fakat, bağ yapan veya ortaklanmamış elektronların yerleri farklıdır. Yukarıdaki rezonans yapılarının molekül yapısına katkısı birbirine eşittir. Bazı moleküllerin gösteriminde nokta yapılarının rezonansa katkıları birbirinden farklı olabilir. Rezonans hallerinin önerilmesi ve katkılarının belirlenmesi yöntemini açıklamak üzere siyanamit iyonunu, CN_2^{-2}, örnek olarak alalım.

Rezonans hallerini belirleyebilmek için atomların bağıl konumları bilinmelidir. Siyanamit CN_2^{-2} iyonunda azota göre daha elekltropoizitif olan karbon merkez atomudur ve azot atomları karbona bağlıdır. İkinci önemli husus, değerlik elektronlarının sayısının bilinmesidir. Örneğimizde karbondan 4, azot atomlarının herbirinden 5 ve iyon yükünden 2 olmak üzere toplam olarak l6 elektron vardır. Nokta yapılarının yazılmasında oktet kuralına uyulması zorunluğu yoktur. Ancak, her rezonans halinin ağırlığını tartışırken oktet kuralından büyük ölçüde sapan yapıların katkılarının çok az olduğu görülecektir. Bu bilgilere göre aşağıdaki rezonans halleri önerilebilir.



I II III IV

Rezonans hallerinin ağırlıklarının karşılaştırılmasında kullanılabilecek kurallar üç grupta toplanabilir.

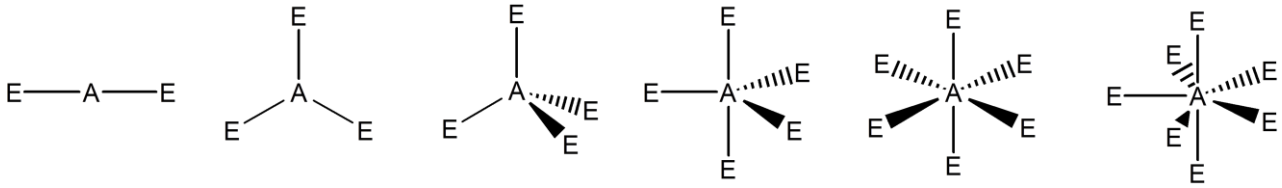
1. Atomların bağıl konumları ve molekül geometrisini etkileyen yapılar: CN_2^{-2} iyonunda karbonun merkez atomu olduğu belirtilmişti. Bu bakımdan IV numaralı yapı rezonans hali değildir, ayıklanmalıdır. Merkez atomu üzerinde ortaklanmamış elektronlar varsa, bu elektronlar bağ elektronlarını iterler ve yapının bükülmesine neden olurlar. Diğer rezonans halleri doğrusal olduğu halde III numaralı yapı açısaldır, ayıklanmalıdır.
2. Bağ sayıları: Bağ sayısının çok olması, molekülün kararlılığını artırır. Diğer yapılarda dörder bağ olduğu halde III numaralı yapıda üç bağ vardır. Bu nedenle böyle yapıların katkısı diğerlerininkinden azdır.
3. Formal yükler: Aynı işaretli yükler birbirine komşu olmamalı, karşıt yükler birbirine yakın olmalıdır. Bir atom üzerindeki formal yük büyük olmamalıdır. Ayrıca eksi yük, elektronegatifliği yüksek atom üzerinde olmalıdır.

Bu koşullar dikkate alındığında molekül yapısına katkıda bulunabilecek yapıların I ve II olduğu görülmektedir. Formal yüklerin karşılaştırılmasından I şeklinin katkısının II den daha büyük olacağı sonucu çıkarılabilir. Rezonans ağırlıklarının bu şekilde nitel karşılaştırması yapılabilmektedir.

2.2 VSEPR Kuramı

VSEPR (kolaylık için vesper diye okunur), Değerlik Kabuğu Elektron Çiftleri İtmesi kelimelerinin İngilizce karşılıklarının baş harflerinden türetilmiştir (Valence Shell Electron Pair Repulsion). l940 ta Sidgwick ve Powel, sadece tekli bağ içeren AB_n genel formülündeki bileşiklerin geometrisinin bağ elektronlarının birbirini en az itecek şekilde oluştuğunu söylemişlerdir. Buna göre merkez atomunun çevresinde iki tane tek bağ olduğunda molekül doğrusal, üç bağda düzlem üçgen, dört bağda düzgün dörtyüzlü, beş bağda üçgen çiftpiramit, altı bağda düzgün sekizyüzlü, yedi bağda beşgen çiftpiramit olmalıdır. Bu geometrilere ideal

geometriler denir (Şekil 2.1). Merkez atomunun çevresinde ortaklanmamış elektron çiftlerinin bulunması halinde ideal geometriden sapmalar olur. İdeal geometriden sapmaları inceleyen Nyholm ve Gillepsie (1957),



Şekil 2.1 İdeal molekül geometrileri: A merkez atomunu, E ise onun çevresindeki değerlik elektron çiftlerini gösterir.

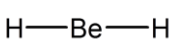
Sidgwick ve Powel tarafından önerilen kuralları geliştirerek bugün VSEPR kuramı olarak bilinen aşağıdaki kuralları önerdiler:

1. Molekülün şekli moleküldeki atomların bağıl konumları ile verilir. Ancak molekülün şeklinin belirlenmesinde merkez atomu çevresindeki değerlik elektron çiftleri arasındaki itme dikkate alınır. Merkez atomu çevresindeki ortaklanmamış (OEÇ) veya bağ yapan (BEÇ) tüm değerlik elektron çiftleri arasındaki itme kuvvetleri molekülün şeklini belirler. Molekül, merkez atomu çevresindeki elektron çiftleri arasında en az itmenin olduğu en kararlı şekli alır.
2. Elektron çiftleri arasındaki itme kuvveti OEÇ-OEÇ > OEÇ-BEÇ > BEÇ-BEÇ sırasında azalır.
3. Ayrıca çift bağlar arasındaki itme tekli bağlar arasındakinden daha kuvvetlidir. Benzer şekilde üçlü bağlar arasındaki itme ikili bağlar arasındakinden daha kuvvetlidir.
4. Bir molekül veya iyonda bağ yapan elektron çiftleri arasındaki itme kuvveti merkez ve uç atomların ortak bağ elektronlarını çekmesindeki farka da bağlıdır. Uç atomlar bağ elektronlarını ne kadar kuvvetli çekerse, merkez atom çevresinde bulunan bağ elektron çiftleri arasındaki itme de o kadar azdır.

VSEPR kuramındaki kuralları, merkez atomun çevresindeki değerlik elektron çiftlerinin sayısına göre seçilen örnekleri inceleyerek açıklayalım.

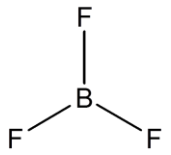
2.2.1 İki Elektron Çifti

BeH_2 molekülünde merkez atomu çevresindeki elektron çiftlerinin ikisi de bağ elektron çiftidir. Bu bağlar, elektron çiftleri arasındaki itme en az olacak şekilde düzenlenerek doğrusal bir molekül oluşturur. $HgCl_2$ molekülü de doğrusaldır. Civa atomunun değerlik kabuğunda iki elektron vardır. Klor atomlarının herbiri bir elektron verdiğinden civa atomunun çevresinde iki çift değerlik elektronu bulunur. Benzer şekilde berilyum, çinko ve kadmiyumun diğer molekülleri de doğrusaldır.



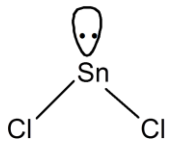
2.2.2 Üç Elektron Çifti

BF_3 molekülünde merkezdeki bor atomunun çevresinde üç elektron çifti vardır ve üçü de bağ elektron çiftidir. Bu nedenle molekül düzlem üçgen şeklindedir.



BF_3
Düzlem üçgen

Elektron çiftlerinden biri ortaklanmamış ise, molekül V şeklini alır. $SnCl_2$ örneğinde bu durum görülmektedir. Ortaklanmamış elektron çifti ile bağ elektron çifti arasındaki itme kuvveti iki bağ elektron çifti arasındaki itme kuvvetinden daha büyük olduğundan Cl–Sn–Cl bağ açısı 120° den küçüktür.

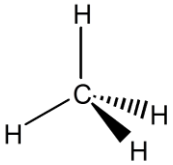


$SnCl_2$
V şekli

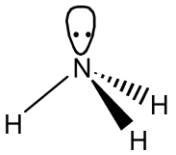
2.2.3 Dört Elektron Çifti

Merkez atomu çevresindeki dört elektron çiftinin hepsi de bağ elektronu ise molekülün şekli düzgün dörtyüzlüdür. Böyle moleküllere en çok bilinen örnek metandır. Metanda H–C–H bağ açıları 109,5° dir.

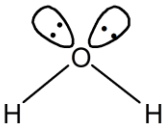
Bağlardan biri veya daha çoğu yerine ortaklanmamış elektron çiftlerinin bulunması halinde düzgün dörtyüzlü geometriden sapma görülür. Ortaklanmamış elektron çiftleri bağ elektron çiftlerini iteceğinden, bağ açıları küçülür. Böyle moleküllere NH_3 ve H_2O örnek olarak verilebilir. Amonyak ve su moleküllerinin her ikisinin de merkez atomun çevresindeki dört elektron çiftinin düzgün dörtyüzlü ideal geometrisinde dağılması beklenir. Ancak şekilde görüldüğü gibi atomlarının konumu ile tanımlanan molekül şekli NH_3 için üçgen piramit, H_2O için açısaldır (V şekli). Ortaklanmamış elektron çifti ile bağ elektron çifti arasındaki itme bağ elektronları arasındaki itmelerden daha fazla olduğu için amonyakta H–N–H bağ açısı 107° ve suda H–O–H bağ açısı 104,5° dir.



CH_4
Düzgün dörtyüzlü



NH_3
Üçgen piramit

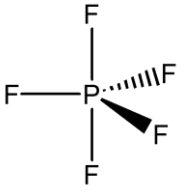


H_2O
Açısal (V şekli)

Amonyak molekülünde olduğu gibi NF_3 molekülünde de merkez atomunun çevresinde bir ortaklanmamış elektron çifti ve üç bağ elektron çifti vardır. Molekülün geometrisi NH_3 ünkü gibi üçgen piramittir. Flor atomlarının hidrojenlerden büyük olması nedeniyle FNF bağ açılarının HNH bağ açılarından büyük olması gerekir. Yapılan ölçümler bunun tersinin (F–N–F bağ açısı 102° ve H–N–H bağ açısı 107°) doğru olduğunu göstermektedir. Çelişkinin nedeni bağ elektronlarının atomlar tarafından farklı kuvvetlerle çekilmesidir. Flor atomları ortak elektronları azottan daha çok çeker. Merkez atomu çevresindeki elektron yoğunluğu azalacağından itme kuvveti küçülür ve bağ açısı daralır.

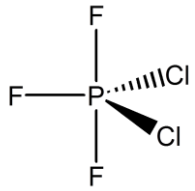
2.2.4 Beş Elektron Çifti

Beş elektron çiftinin hepsi de bağ elektronu ise, molekül üçgen çiftpiramit şeklindedir. Bu yapıya fosfor pentaflorür örnek olarak verilebilir. Üçgen çiftpiramitin simetrisi düzgün dörtyüzlü veya düzgün sekizyüzlü kadar yüksek değildir. Bu yapıda farklı bağ açıları vardır. Bağ açılarından altısı 90°, üçü 120° dir.



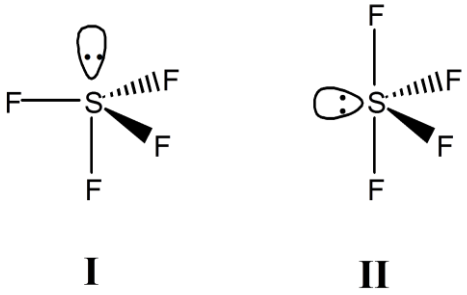
PF_5
Üçgen çiftpiramit

Bu nedenle geometri, ekvator düzlemi (üç konum) ve eksen doğrultusu (iki konum) olmak üzere iki bölgede incelenir. Bağ elektron çiftleri arasındaki itme, eksen üzerindeki konumlarda ekvator düzlemindeki konumlara oranla daha fazla olduğundan, eksen üzerindeki flor atomları fosfor atomuna ekvator düzlemindekiler kadar yaklaşamazlar. Dolayısıyla eksen doğrultusundaki P–F bağları, ekvator düzlemindeki P–F bağlarından daha uzundur.



PF_3Cl_2

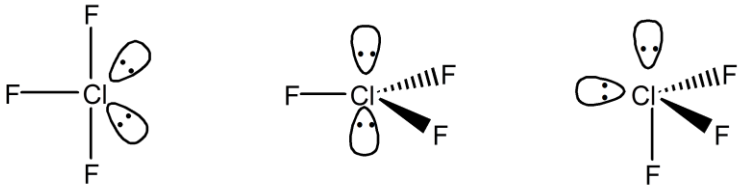
Bağ elektron çiftleri arasındaki itmenin eksen doğrultusunda ve ekvator düzleminde farklı olması, farklı atomların merkez atomu çevresine yerleştirilme düzenini belirler. Bağ açılarının büyük olması nedeniyle ekvator düzlemindeki konumlara hacmi büyük atomlar veya gruplar bağlanır. Eksen doğrultusundaki konumlara ise hacmi küçük olanlar bağlanır. Ayrıca atomların bağ elektronlarını çekme kuvvetlerindeki fark da, konumlara yerleştirilmelerinde dikkate alınması gereken bir husustur. Bağ elektronlarını kuvvetli çeken atomlar, merkez atom çevresindeki elektron çiftlerini merkezden uzaklaştıracağından, değerlik elektronları arasındaki itmeyi azaltır. Bu nedenle, böylesi atomlar 90° lik itmenin en büyük olduğu eksen üzerindeki konumlara gelmelidir. Böylece eksen üzerindeki konumlarda itme azaltılmış olur. Bağ elektronlarını çekme gücü zayıf olan atom veya gruplar ekvator düzlemindeki konumlara konur. PF_3Cl_2 molekülünde merkezdeki fosfor atomuna bağlanan atomlar farklıdır. Klor atomları çaplarının büyük olması ve ortak elektronları flordan daha zayıf çekmeleri nedeniyle ekvator düzlemindeki konumlara bağlanır.



I **II**

SF_4

SF_4 molekülünde olduğu gibi merkez atomunun çevresinde bir ortaklanmamış elektron çifti ve dört bağ elektron çifti olması halinde, molekül şekli üçgen çiftpiramitteki ortaklanmamış elektron çiftinin konumuna bağlıdır. Ortaklanmamış elektron çifti eksen doğrultusundaki veya ekvator düzlemindeki konumlardan birine yerleştirilebilir (I ve II). 90° de OEÇ-BEÇ itmesi I yapısında üç, II yapısında ise yalnızca iki tanedir. İtmenin daha az olması nedeniyle II yapısı daha kararlıdır ve molekül tarafından yeğlenir.

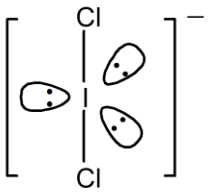


I **II** **III**

ClF_3

ClF_3 molekülünde olduğu gibi beş elektron çiftinden ikisinin ortaklanmamış olması halinde, bunların yerleştirilmesi üç farklı şekilde yapılabilir. Ortaklanmamış elektron çiftleri iki ekvator konuma (I), iki eksen konuma (II) veya bir ekvator ve bir eksen konuma (III) konulabilir. III yapısı, 90° de bir OEÇ-OEÇ itmesinin

bulunması nedeniyle hemen ayıklanır. I yapısında dört, II yapısında ise altı tane 90° OEÇ-BEÇ itmesi vardır. Daha az elektron çifti itmesi bulunan I yapısı daha kararlıdır ve molekül tarafından yeğlenir. Bu nedenle molekül T şeklini alır.

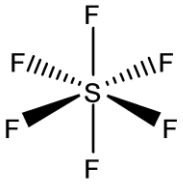


ICl_2^-
Doğrusal

ICl_2^- iyonunda olduğu gibi merkez atomu çevresindeki beş elektron çiftinden üçü ortaklanmamış ise, üçgen çift piramitteki konumlara elektron çiftlerinin dağılımı üç şekilde yapılabilir. Bu üç farklı yerleşimden 90°de OEÇ-OEÇ itmesi içermeyen yanda verilen yapı en kararlı olanıdır ve molekül tarafından yeğlenir. Molekülün şekli doğrusaldır.

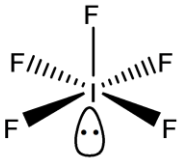
2.2.5 Altı Elektron Çifti

Merkez atomun çevresindeki altı elektron çiftinin hepsi de bağ elektronu ise, molekül düzgün sekizyüzlüdür. SF_6 molekülü düzgün sekizyüzlü yapıdadır. IF_5 molekülünde olduğu gibi merkez atomun çevresindeki altı elektron çiftinden biri ortaklanmamış ve diğerleri bağ elektron çifti ise, molekülün şekli kare piramittir. Ortaklanmamış elektron çifti düzgün sekizyüzlünün köşelerinden birinde bulunur. OEÇ-BEÇ itmeleri BEÇ-BEÇ itmelerinden daha kuvvetli olduğundan, bağ açılarının 90° den küçük olması ve merkez atomun kare piramitin taban düzleminin biraz altında bulunması beklenir.



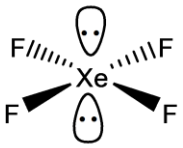
SF_6

Düzgün sekizyüzlü



IF_5

Kare piramit



XeF_4

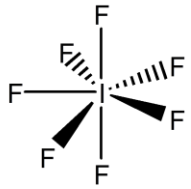
Kare düzlem

XeF_4 molekülünde merkez atom çevresindeki altı elektron çiftinden ikisi ortaklanmamıştır. Bu iki ortaklanmamış elektron çifti düzgün sekizyüzlü geometride birbirine *cis* veya *trans* olacak şekilde yerleştirilebilir. OEÇ-OEÇ itmesi olmayan *trans* yapısı, bir OEÇ-OEÇ itmesi içeren *cis* yapısından daha kararlıdır ve molekül tarafından yeğlenir. Böylece molekülün şekli kare düzlemdir.

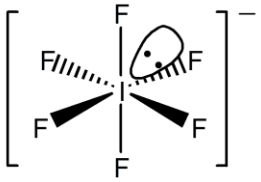
2.2.6 Yedi Elektron Çifti

Merkez atomu çevresinde yedi bağ elektron çifti içeren moleküller beşgen çiftpiramit yapısındadır. IF_7 molekülü bu geometriye sahiptir.

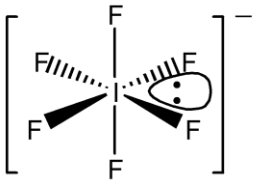
IF_6^- iyonunda veya XeF_6 molekülünde olduğu gibi merkez atom çevresindeki yedi elektron çiftinden biri ortaklanmamış ise, molekül şekli için düşünülen düzgün sekizyüzlü geometride ortaklanmamış elektron çifti için iki olasılık vardır. Bu olasılıkların birinde yalnız elektron çifti üçgen yüzeylerden birinin ortasından, diğerinde ise kenarlardan birinin ortasından çıkar. Denel veriler ikinci olasılığın daha doğru olduğunu göstermektedir. Bu durumda geometri, beşgen çift piramide yaklaşan bozulmuş bir düzgün sekizyüzlüdür.



IF_7



IF_6^- yüzey merkezli

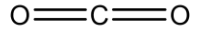


IF_6^- kenar merkezli

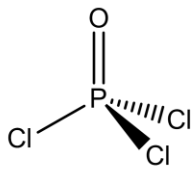
SbX_6^{-3} ve TeX_6^{-2} iyonlarının merkez atomları çevresinde de yedi elektron çifti vardır. Bu yapılar için de altı bağ ve bir ortaklanmamış elektron çifti düşünülmelidir. Yapılan ölçümler, bu iyonların düzgün sekizyüzlü yapıda olduklarını ve şekil bozulmasına uğramadıklarını göstermektedir. Bu fark şu şekilde açıklanmaktadır: Merkez atomları büyük olduğu için ortaklanmamış elektron çifti en dış *s* orbitaline yerleşmektedir. *s* orbitali küresel olduğu için molekülün şeklini etkilememektedir.

2.2.7 Çoklu Bağ İçeren Yapılar

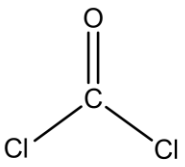
İkili veya üçlü bağlar içeren molekül veya grupların yapılarını öngörmek için VSEPR kuramında itme yönünden çoklu bağların da tekli bağlar gibi davrandığı varsayılır. Tekli bağlardaki gibi çoklu bağlarda da elektron çiftleri iki atom arasında yoğunlaştığından, molekül yapısını etkileme bakımından pek farklı davranmazlar. Yalnızca elektron yoğunluğunun daha fazla olması nedeniyle çoklu bağlar tekli bağlara oranla daha fazla itmeye maruz kalırlar, fakat bu molekülün temel yapısını etkilemez. Örneğin CO_2 molekülünde iki tane C=O ikili bağı vardır. Herbir ikili bağdaki iki bağ elektron çifti karbon ile oksijen atomları arasında yoğunlaşmıştır. Bunları tekli bağlarmış gibi düşünürsek, molekülün doğrusal olması gerektiği sonucuna varabiliriz. $HgCl_2$ gibi CO_2 molekülü de doğrusaldır.



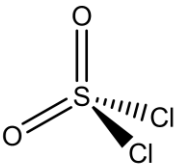
CO_2, doğrusal



$OPCl_3$, yaklaşık düzgün dörtyüzlü



$OCCl_2$, yaklaşık düçgen düzlem



O_2SCl_2, yaklaşık düzgün dörtyüzlü

$OPCl_3$ molekülünde P–Cl bağları tekli iken fosfor ve oksijen atomları arasında bir ikili bağ vardır. Molekülün temel yapısını belirlemek için bu ikili bağ da tekli bağ gibi düşünülür. Böylece fosfor atomu çevresindeki dört bağ elektron çifti düzgün dörtyüzlü düzenlemeye sahiptir. Molekül yaklaşık düzgün dörtyüzlü yapıdadır. İkili bağ daha fazla itmeye maruz kaldığından Cl–P–Cl bağ açıları Cl–P=O bağ açılarına oranla biraz daha küçüktür. Benzer şekilde $OCCl_2$ molekülü yaklaşık üçgen düzlem ve O_2SCl_2 molekülü yaklaşık düzgün dörtyüzlü yapıdadır. İkili bağın daha fazla itmeye maruz kalması nedeniyle bağ açılarında farklılıklar olması beklenir.

2.2.8 Eşelektronlu Sistemler

Eşelektronlu yerine kullanılan izoelektronik sözcüğü, elektron sayıları birbirine eşit anlamındadır. Örneğin CH_4 molekülünde toplam olarak on elektron vardır. NH_4^+ iyonunda da elektron sayısı ondur. Eşelektronlu molekül ve iyonların geometrileri de birbirinin aynıdır. Metanın düzgün dörtyüzlü yapıya sahip olduğu bilindiğine göre NH_4^+ iyonunun da düzgün dörtyüzlü yapıda olması gerekir.

Toplam elektron sayıları yönünden eşelektronlu olmadıkları halde, merkez atomlarının çevresindeki değerlik elektronlarının sayısı aynı olan molekül ve iyonların şekilleri de birbirinin aynıdır. BF_4^- iyonu toplam elektron sayısı yönünden CH_4 ile eşelektronlu değildir. Ancak merkez atomlarının çevresinde aynı sayıda elektron bulunur. Bu nedenle BF_4^- iyonunun şekli de düzgün dörtyüzlüdür.

CO_2 ve NO_2 moleküllerinde merkez atomları C ve N dir. CO_2 de toplam elektron sayısı 22, NO_2 de 23 tür. CO_2 doğrusal olduğu halde, NO_2 molekülü V şeklindedir. NO_2 molekülü bir elektron kaybederek NO_2^+ iyonu haline geçebilir. CO_2 ile eşelektronlu olduğundan NO_2^+ iyonu da doğrusal yapıdadır.

Eşelektronlu sistemlere çeşitli örnekler verilebilir. Bu örnekler arasında eşelektronlu olan CO_3^{-2} ve NO_3^- iyonlarının düzlem üçgen, SO_4^{-2} ve PO_4^{-3} iyonlarının da düzgün dörtyüzlü olmaları sayılabilir.

2.3 Bağ Enerjisi

Kimyasal bağların kuvveti bağ uzunluğu veya bağ enerjisi ile ölçülür. Kimyasal bağ ne kadar kuvvetli ise bağ uzunluğu o kadar kısa ve bağ enerjisi de o kadar büyüktür. Bu kısımda kimyasal bağın kuvvetinin bir ölçüsü olarak ele alınan bağ enerjisini kısaca anlatacağız.

Kimyasal tepkimelerde atomlar farklı şekillerde düzenlenerek yeni moleküller oluşturur. Tepkimeye giren moleküllerdeki kimyasal bağlar kopar, farklı kimyasal bağlar oluşarak yeni moleküller meydana gelir. Kimyasal bağların koparılması için gereken enerjiye bağ enerjisi denir. Buna göre koparılan bağlar için gerekli bağ enerjilerinin toplamı ile oluşan bağların bağ enerjilerinin toplamı arasındaki fark tepkime ısısını vermelidir. Bu fark, bir tepkimenin ısıveren veya ısıalan olduğunu belirler.

Kimyasal tepkimeleri termokimyasal yönden incelenmek ve oluşup oluşmayacakları hakkında öngörüde bulunulabilmek için bağ enerjilerinin bilinmesi gerekir. Ancak kimyasal bağlar, içinde bulundukları molekülün geometrisine ve diğer atomların konumları, büyüklükleri ve elektronegatiflikleri gibi özelliklerine bağlıdır. Termokimyasal hesaplarda kullanılabilecek bağ enerjilerinin belirlenmesinde karşılaşılan güçlükleri, C–H bağ enerjisi örneği ile açıklayalım. Metan molekülünde dört C–H bağı vardır. Bu bağların koparılması için gereken enerjiler aşağıda verilmektedir.

$$CH_4 \rightarrow H_3C + H \qquad BE_1 = 421{,}1\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$H_3C \rightarrow H_2C + H \qquad BE_2 = 469{,}9\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$H_2C \rightarrow HC + H \qquad BE_3 = 415{,}0\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$HC \rightarrow C + H \qquad BE_4 = 334{,}7\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Görüldüğü gibi bütün bağlar C–H bağları olduğu halde koparılmaları için gereken enerji miktarları farklıdır. Bağ enerjisi önce yükselmekte, daha sonra düşmektedir. Bağ enerjisi her iki atomun değerlik durumuna

bağlıdır. Bağ oluşumunda kullanılan atom orbitallerinin *s* karakteri bağ enerjisini etkiler. İkinci bağ enerjisinin birincisinden yüksek olması şu şekilde açıklanabilir. Metan molekülünde karbon atomu sp^3 hibritleşmesi yapar. $H_3C\cdot$ radikalinde de karbon atomu için yaklaşık sp^3 hibritleşmesi düşünülebilir. Ancak burada hibrit orbitallerinden biri tek elektron tarafından kullanılmaktadır ve *p* karakterinin fazla olması beklenir. Bunun sonucu olarak C-H bağ oluşumunda kullanılacak diğer hibrit orbitallerinin *s* karakteri yüksek olmalıdır. *s* karakteri fazla olan hibrit orbitali, hidrojenin *s* orbitali ile daha büyük orbital örtüşmesi yapar. Bu nedenle $H_3C\cdot$ radikalindeki C–H bağı CH_4 molekülündekinden daha kuvvetlidir (Hibritleşme ve orbital örtüşmesi kavramları bir sonraki bölümde ele alınacaktır). H_2C ve HC de bağ enerjilerinin azalması, tek elektronlar arasındaki artan itmelere bağlanabilir. Bu durumda metan için bağ enerjisi olarak yukarıdaki değerlerin ortalaması alınmalıdır. Bulunan 4l0 $kJ\cdot mol^{-1}$ değeri, ortalama bağ enerjisidir.

Bağ enerjisi diğer atomların özelliklerinden de etkilenir. Karbon atomuna flor, klor gibi farklı atomların bağlanmış olması C–H bağını etkiler. Bu nedenle, bağ enerjilerini kullanarak yapılan hesaplamaların yaklaşık değerler vereceğini unutmamak gerekir.

Bağ enerjileri, bağların tek, çift veya üçlü bağ olmasına göre de değişir. Bağ sayısı arttıkça bağ kuvveti dolayısı ile bağ enerjisi artar. Bu durum O–O ve N–N bağ enerjilerinin belirlenmesinde güçlük

Çizelge 2.1 Bazı tekli bağ enerjileri ($kJ\cdot mol^{-1}$)

H	435												
C	414	347											
N	389	305	167										
O	464	351	201	142									
F	564	489	276	184	159								
Si	318	318	326	451	564	222							
P	326	263	209	344	489	213	213						
S	368	272	205	268	284	226	230	213					
Cl	431	326	192	205	255	380	326	255	242				
Br	368	242	242	209	255	409	263	213	217	192			
I	297	238	176	201	372	213	184	180	209	180	150		
Ge	230	305	309	435	594	205	209	247	339	276	213	188	
As	297	247	163	359	464	184	178	201	293	242	180	171	146
	H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	Ge	As

çıkarır. O_2 ve N_2 moleküllerinin bağ enerjileri tek bağ enerjileri değildir. Oksijen molekülünde çift bağ, azot molekülünde de üçlü bağ vardır. Bu nedenle N–N tekli bağ enerjisini belirlerken hidrazin ($H_2N–NH_2$)

molekülünden yararlanılır. Molekülün atomlar halinde parçalanması, yani bütün bağların kırılması için gereken enerji atomlaşma enerjisidir. Buna göre hidrazinin atomlaşma enerjisinden dört N–H bağ enerjisinin çıkarılması sonucunda bulunan değer N–N bağ enerjisi olmalıdır ($1703 - 4\times386 = 159$ kJ·mol^{-1}). Burada N–H bağ enerjisi için amonyak molekülündeki N–H bağ enerjileri kullanılmıştır. Benzer hesaplama $F_2N–NF_2$ molekülünün atomlaşma enerjisi ve NF_3 molekülünden hesaplanan N–F bağ enerjisi kullanılarak yapıldığında, N–N bağ enerjisi 172 kJ·mol^{-1} olarak bulunmuştur. Diğer hesaplamalarda kullanılmak üzere ortalama N–N bağ enerjisi olarak bu iki değerin ortalaması 166 kJ·mol^{-1}alınmıştır.

O–O tekli bağ enerjisinin hesaplanmasında H_2O_2 ve O_2F_2 moleküllerinin bağ enerjilerinden yararlanılmış ve bağ enerjisi 142 kJ·mol^{-1} olarak bulunmuştur. Çizelge 2.1de bazı tekli bağların enerjileri verilmektedir.

Çoklu bağlar tekli bağlardan daha kuvvetlidir. Böyle bağların bağ uzunlukları daha kısadır. Çoklu bağların bağ enerjileri, tekli bağların bağ enerjilerinin tam sayılı katlarına eşit değildir. Örneğin C=C çift bağının enerjisi 418 kJ·mol^{-1} iken C–C tek bağının enerjisi 347 kJ·mol^{-1} dir. Görüldüğü gibi tek bağın bağ enerjisi çift bağın bağ enerjisinin yarısından çok daha büyüktür. Bunun nedeni tekli ve çoklu bağların farklı orbital türlerinden oluşmalarıdır.

Bir sonraki bölümde görüleceği gibi tekli bağlar σ bağlarıdır. Orbitallerin bağ ekseni boyunca örtüşmesinden oluşan bu bağ kuvvetlidir. Çift bağlar, bir σ ve bir π bağından oluşur. π simetrisindeki orbitallerin örtüşmesinden oluşan π bağı daha zayıftır. Üçlü bağlar ise bir σ ve iki π bağından oluşur. Çizelge 2.2 de karbon ve azotun homonükleer tekli ve çoklu bağ enerjileri verilmektedir.

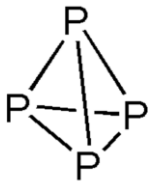
Çizelge 2.2 Karbon ve azotun homonükleer bağ enerjileri (kJ·mol^{-1}).

C–C	347	N–N	159
C=C	418	N=N	418
C≡C	514	N≡N	945

Bağ enerjileri kullanılarak bir tepkimenin entalpi değişimi hesaplanabilir. Tepkimeye giren maddelerin bağları kırılırken, ürünlerde yeni bağlar oluşur. Bağların kırılması enerji gerektiren, oluşması ise enerji veren olaylar olduğuna göre, bir tepkimenin entalpi değişimi tepkimeye giren maddelerin bağ enerjileri ile ürünlerin bağ enerjileri arasındaki farka eşittir. Örnek olarak

$$P_4(g) + 6H_2(g) \rightarrow 4PH_3(g)$$

tepkimesi için ΔH entalpi değişimini hesaplayalım. Düzgün dörtyüzlü yapıdaki P_4 molekülünde altı P–P bağının olduğu dikkate alınarak entalpi değişimi oluşan bağların enerjisi ile kırılan bağların enerjisi arasındaki farka eşit yazılır:



P_4 Molekülü

$$\Delta H = 6\text{BE(P–P)} + 6\text{BE(H–H)} - 12\text{BE(P–H)}$$

Çizelge 2.1 den bağ enerjilerinin değeri bulunup yerine konulduğunda

$$\Delta H = 6\times213 + 6\times435 - 12\times326 = -24 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

bulunur. Buna göre fosfinin elementlerinden oluşması, ısıveren bir tepkimedir.

Bağ enerjisi, bağın kuvvetinin bir ölçüsüdür. Bağ ne kadar kuvvetli ise, bağ enerjisi de o kadar büyüktür. Bağın kuvveti ise kendini bağ uzunluğunda gösterir. Bağ uzunluğu, bağın kuvveti ile ters orantılıdır. Yani kuvvetli bağlar kısa, zayıf bağlar uzundur.

Bağ Enerjisi ve Pauling Elektronegatifliği: Elektronegatiflik kavramı Bölüm 1 de verilmişti. Elektronegatiflik, atomun bir bileşiğin parçasıyken bağ elektronlarını kendine çekme gücü olarak tanımlanmıştı. En yaygın olarak kullanılan Pauling'in elektronegatiflik (χ_p) tanımı, birbirine bağlı atomlar üzerinde oluşan tikel artı ve eksi yüklerin bağ enerjisini artırmasından yararlanılarak yapılmıştır. A ve B atomlarının birbirine bağlı olduğu A–B molekülünü ele alalım. A ve B elementleri arasındaki elektronegatiflik farkı ne kadar büyük olursa, A–B bağındaki A ve B atomları üzerindeki tikel artı ve eksi yük o kadar fazla olacaktır. Bağın kovalent bağ kuvvetine ek olarak, tikel artı ve eksi yükler arasındaki çekim kuvvetinden kaynaklanan bir kuvvet daha olacaktır. Elektronegatiflik farkı ne kadar büyükse, bağın iyonik karakterinden kaynaklanan bu ek kuvvet de o kadar büyük olacaktır. Pauling, tikel yüklerin oluşması nedeniyle bağ enerjisindeki artışın atomlar arasındaki elektronegatiflik farkının karesine eşit olduğunu varsaymıştır.

$$\left|\chi_p(A) - \chi_p(B)\right| = 0{,}102\ (\Delta/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}))^{1/2} \qquad (2.1)$$

$$\Delta = BE(\text{A—B}) - \tfrac{1}{2}\{BE(\text{A—A}) + BE(\text{B—B})\} \qquad (2.2)$$

Pauling'e göre, A–A ve B–B bağ enerjileri ortalaması ile A–B bağ enerjisi arasındaki Δ farkı, kovalent bağlanmaya iyonik katkıların varlığından kaynaklanmaktadır. Böylece, eğer A–B bağ enerjisi, polar olmayan kovalent A–A ve B–B bağ enerjilerinin ortalamasından önemli derecede farklılık gösterirse, önemli bir iyonik katkı olduğu ve böylece iki atomun elektronegatiflikleri arasındaki farkın büyük olduğu varsayılır. Bağ enerjisindeki Δ farkı, iyonik rezonans enerjisi olarak bilinir. Çünkü bu enerji iyonik karakter nedeniyle bağa kazandırılan ek kararlıktan ileri gelir. Bağ enerjilerinden giderek çeşitli atomlar arasındaki elektronegatiflik farkı yukarıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanabilir. Pauling hesaplamalarında bağ enerjileri için elektron volt birimini (1 eV/tanecik = 96,49 kJ/mol) kullanmıştır. Örnek olarak HF molekülünü alalım. H–H, F–F ve H–F denel bağ enerjileri sırasıyla 4,44, 2,80 ve 6,39 eV dir.

$$\Delta(H-F) = 6{,}39 - \frac{1}{2}(4{,}44 + 2{,}80) = 2{,}77\,eV \qquad (2.3)$$

$$|\chi_p(H) - \chi_p(F)| = 0{,}102 \times \sqrt{\Delta(H-F)} = \sqrt{2{,}77} = 1{,}67 \qquad (2.4)$$

Görüldüğü gibi, elektronegatiflikler arasındaki farkın mutlak değeri 1,67 dir. Bu aşamada atomlardan hangisinin elektronegatifliğinin daha yüksek olduğu belli değildir.

2.4 Moleküllerde Simetri

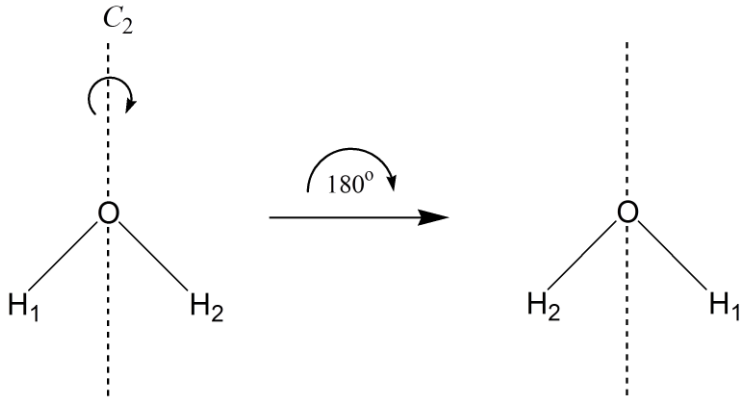
Bu kısımda molekül simetrisinden çok kısa olarak söz edeceğiz. Moleküller veya daha genel olarak bütün cisimler simetri özelliklerine göre gruplandırılır. Bu gruplandırmada, bir simetri işlemi uygulanınca molekülün durumunda ve özelliklerinde bir değişme olup olmadığı dikkate alınır. Örneğin bir molekülün, merkezinden

geçen bir eksen boyunca döndürülmesi böyle bir simetri işlemidir. Simetri işlemi uygulandığında molekül ilk durumu ile ayırdedilemeyen bir duruma getirilebiliyorsa, molekülün bu işleme göre bakışımlı olduğu söylenir.

Moleküllerde simetri işlemleri için kullanılan sembollere Schonflies Sembolleri denir. Bu semboller kristallerin yapılarını aydınlatmak için kullanılan sembollerden farklıdır. Kristallerin simetrilerini belirleyen sembollere uzay grup sembolleri veya Hermann - Mauguin Sembolleri denir. Kristallerle ilgili simetri sembolleri burada tartışılmayacaktır.

2.4.1 Simetri İşlemi ve Simetri Elemanı

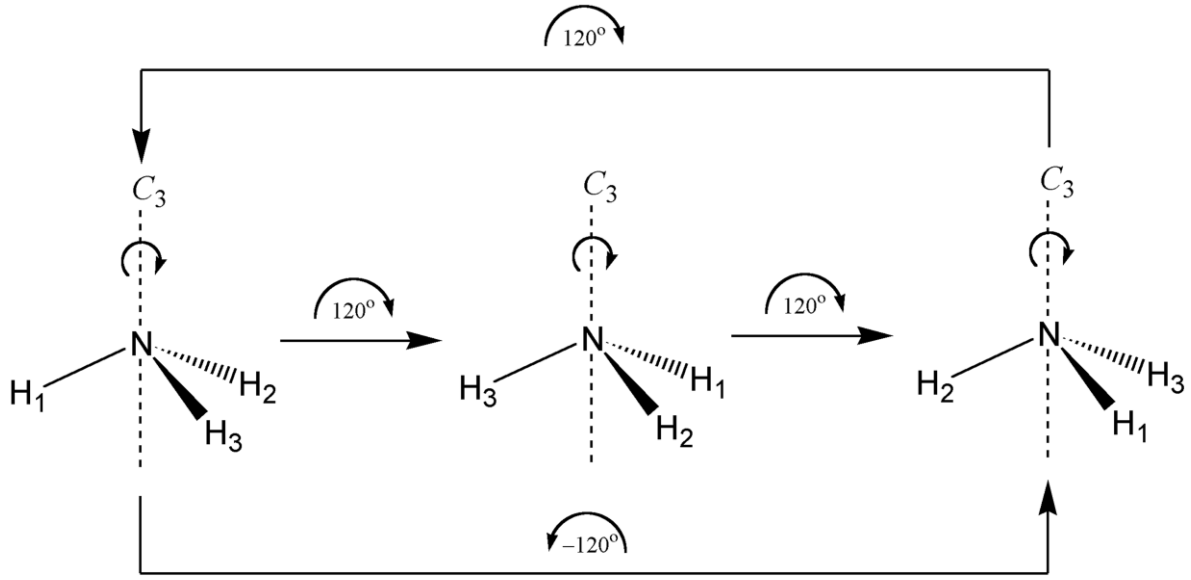
Bir molekül veya iyonu, başlangıç durumundan ayırdedilemeyen başka bir duruma getiren işleme simetri işlemi denir. Üzerinde simetri işlemi uygulanan nokta, eksen veya düzleme de simetri elemanı denir. Örneğin su molekülü oksijenden geçen bir eksen çevresinde 180° döndürüldüğü zaman, ilk durumu ile ayırdedilemeyen başka bir duruma gelir (Şekil 2.2). Dönme işlemi sonucunda birinci hidrojen ikinci hidrojenin yerine, ikinci de birincinin yerine geçer. Hidrojen atomları birbirine eşdeğer olduğu için, molekülün başlangıçtaki durumu ile dönme işleminden sonraki durumu, birbirinden ayırdedilemeyen iki ayrı durumdur.



Şekil 2.2 Su molekülünde iki katlı C_2 dönmesi. Molekül oksijen atomundan geçen düşey eksen etrafında 180° döndürüldüğünde ilk durumundan ayırdedilemeyen yeni bir duruma gelir.

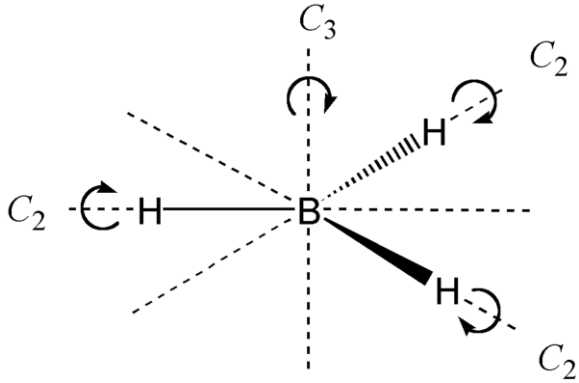
Dönme işlemi C_n simgesi ile gösterilir. Dönme açısı, tam açı 360° nin tam sayılı askatlarıdır ve $\theta = 360°/n$ bağıntısı ile bulunur. Burada n sayısı, 360° ye varılması yani başlangıç durumuna dönülmesi için dönme işleminin kaç kez yineleneceğini, diğer bir deyimle dönme işleminin kaç katlı olduğunu gösterir. n sayısı dönme sembolü *C* nin ön altına yazılır. Su molekülünde eksen çevresinde dönme işlemi iki kez yinelendiğinde 360° tamamlanır ve molekül başlangıç durumuna döner. Buna göre simetri işlemi iki katlı dönmedir ve C_2 sembolü ile gösterilir. Çevresinde dönme işleminin yapıldığı eksen bir simetri elemanıdır. Aşağıda açıklanacağı gibi, beş tür simetri işlemi (özdeşlik, dönme, yansıma, evirtim ve dönme-yansıma) ve bunlara karşılık yalnızca üç simetri elemanı (dönme ekseni, yansıma düzlemi ve evirtim merkezi) vardır.

n-Katlı dönme işlemi ve dönme ekseni, C_n: Dönme ekseni, çevresinde yalnızca dönme işleminin yapıldığı eksendir. Su molekülünde oksijen atomundan geçen ve HOH açısının ortayı olan eksen bir dönme eksenidir. Su molekülü bu eksen çevresinde 180° döndürüldüğünde molekül başlangıçtaki ile ayırdedilemeyen yeni bir duruma gelir (Şekil 2.2). Su molekülü C_2 dönme işleminde değişmeden kalır ve molekülün C_2 eksenine göre bakışımlı olduğu söylenir. Su molekülü C_2 ekseni çevresinde saat yönünde 180° döndürülebildiği gibi ters yönde de döndürülebilir. Her iki dönmede de molekül başlangıçtaki ile ayırdedilemeyen aynı duruma gelir. Su molekülünde saat yönünde ve ters yöndeki 180° lik dönmeler özdeştir ($C_2^+ \equiv C_2^-$).



Şekil 2.3 NH_3 molekülünde dönme işlemleri. Dönme işlemini izleyebilmek için hidrojen atomlarının konumları numaralandırılmıştır. Ancak üç hidrojen atomu eşdeğerdir.

Üçgen piramit şeklindeki NH_3 molekülü, piramitin tepe noktasından geçen düşey eksen çevresinde saat yönünde 120° döndürüldüğünde molekülün kendisi ile ayırdedilemeyen bir durum elde edilir (Şekil 2.3). Bu, bir C_3 dönme işlemidir. Molekül aynı yönde 120° daha döndürüldüğünde yine başlangıçtaki ile ayırdedilemeyen bir duruma gelir. Üç katlı dönme ekseni çevresinde molekülü saat yönünde ardarda iki kez 120° döndürme işlemi, C_3^2 ile gösterilir. Bu işlemde toplam dönme açısı 240° dir. Molekül saat yönünün tersi yönünde bir kez 120° döndürüldüğünde de aynı duruma gelir. Dolayısıyla molekülü saat yönünde 2×120 = 240° döndürmek ile tersi yönde 120° döndürmek molekülü aynı duruma getirir. Bu iki işlemin özdeş olduğu söylenir: $C_3^- \equiv C_3^2$. Molekül saat yönünde üçüncü kez 120° daha döndürüldüğünde başlangıçtaki durumuna döner. Üç katlı dönme ekseni çevresinde molekülü saat yönünde ardarda üç kez 120° döndürme işlemi, C_3^3 ile gösterilir ve bu işlem molekülü başlangıç durumuna getirir.

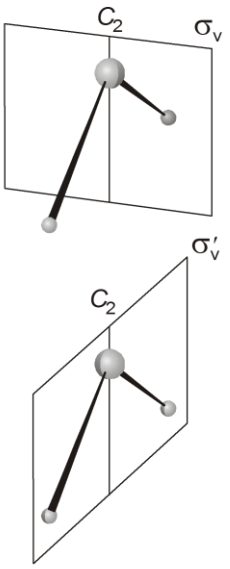


Şekil 2.4 BH_3 molekülünde dönme işlemleri. Molekül düzlemine dik olan üç katlı C_3 dönme ekseni ana eksendir. Ana eksene dik ve herbiri bir B–H bağı ile çakışık üç tane de iki katlı C_2 dönme ekseni vardır.

Üçgen düzlem yapıdaki BH_3 molekülünde üç katlı C_3 dönme ekseninden başka buna dik üç tane de iki katlı C_2 dönme ekseni vardır (Şekil 2.4). Bir molekülde mevcut dönme eksenlerinden katlılığı en

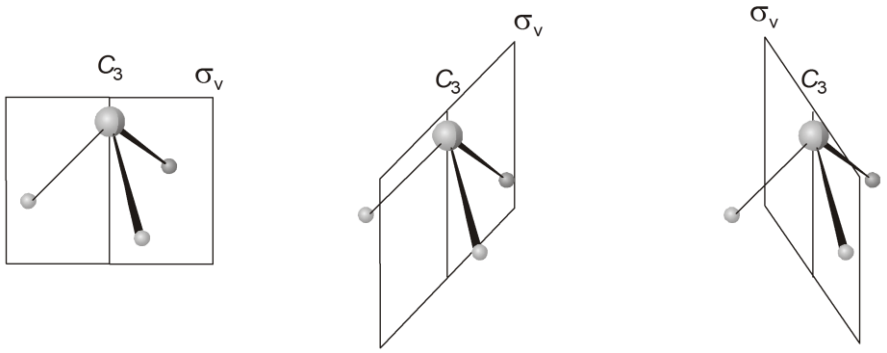
yüksek olanı ana eksen olarak seçilir. BH_3 molekülünde C_3 ana eksendir.

Simetri düzleminden yansıma σ: Eğer bir molekülün bütün kısımlarının bir düzleme göre yansıması alındığında başlangıç durumu ile ayırdedilemeyen bir durumu elde edilebiliyorsa, bu düzlemin simetri düzlemi olduğu söylenir. Simetri işlemi yansımadır, simetri elemanı ise düzlemdir. Simetri düzlemi ana ekseni içeriyorsa bu düzleme düşey düzlem denir ve σ_v sembolü ile gösterilir. Su molekülünde birbirine dik iki tane düşey düzlem vardır (Şekil 2.5). Her ikisi de ikikatlı dönme eksenini içeren bu iki düzlem birbirinden farklıdır: Düzlemlerden biri molekül düzlemidir, diğeri ise molekül düzlemine diktir. Molekül düzlemine dik olan düzlem σ_v sembolü ile, diğeri ise σ_v' sembolü ile gösterilir.



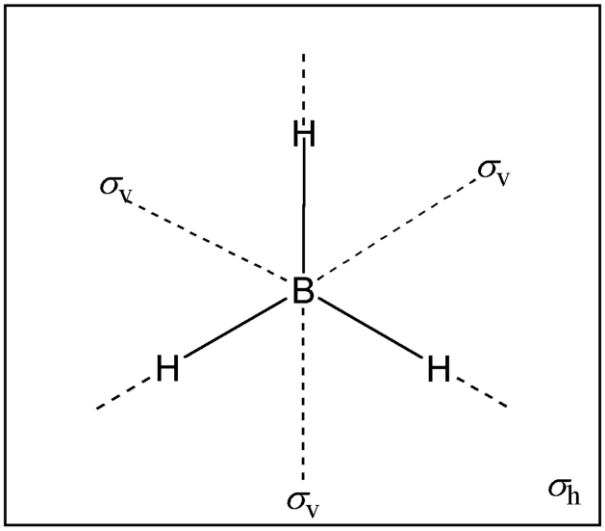
Şekil 2.5 Su molekülünde simetri düzlemleri. Her ikisi de ikikatlı C_2 dönme ekseninden geçen, birbirine dik iki simetri düzlemi vardır. Biri (σ_v') molekül düzlemidir, molekülün tüm atomlarını içerir. Diğeri (σ_v) molekül düzlemine dik düzlemdir.

Üçgen piramit yapıdaki amonyak molekülünde üçkatlı dönme ekseninden geçen üç tane düşey simetri düzlemi vardır (Şekil 2.6). Bunlardan herbiri bir N–H bağını içerirken diğer iki bağın oluşturduğu H–N–H bağ açısının açıortayından geçer. Bu üç düşey simetri düzlemi birbirinin benzeridir ve σ_v sembolü ile gösterilir.

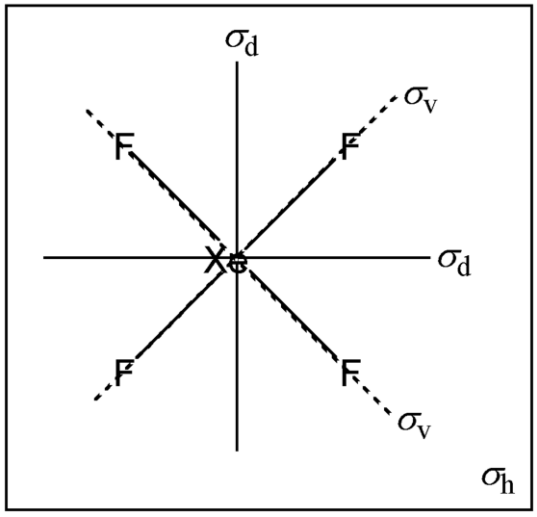


Şekil 2.6 NH_3 molekülünde simetri düzlemleri. Üçkatlı C_3 dönme ekseninden geçen, herbiri bir N–H bağını içeren ve diğer iki bağın oluşturduğu H–N–H bağ açısının açıortayından geçen üç σ_v düşey simetri düzlemi vardır.

Ana eksene dik olan simetri düzlemine yatay düzlem denir ve σ_h ile gösterilir. Su ve amonyak moleküllerinde böyle bir düzlem yoktur. BH_3 molekülünde molekül düzlemi yatay düzlemdir (Şekil 2.7). Amonyakdakine benzer şekilde BH_3 molekülünde de üçkatlı C_3 dönme ekseninden geçen üç tane düşey σ_v simetri düzlemi vardır. Bu düzlemlerden herbiri C_3 eksenini ve ona dik olan C_2 eksenlerinden birini içerir.

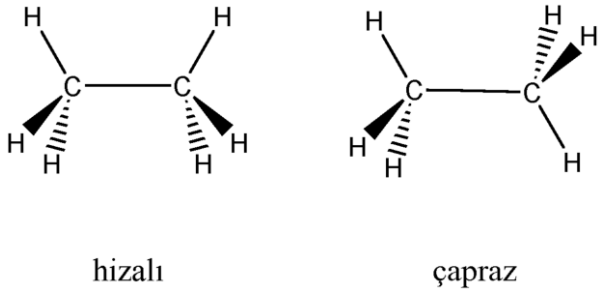


Şekil 2.7 BH_3 molekülünde simetri düzlemleri. Molekül iki boyutlu düzlemde gösterilmektedir. Üçkatlı C_3 dönme ekseni düzleme diktir. C_3 ekseninden geçen, herbiri bir B–H bağını içeren ve diğer iki bağın oluşturduğu H–B–H bağ açısının açıortayından geçen üç σ_v düşey simetri düzlemi vardır. Molekül düzlemi ise σ_h yatay simetri düzlemidir.



Şekil 2.8 Kare düzlem yapıdaki XeF_4 molekülünde simetri düzlemleri. Molekül iki boyutlu düzlemde gösterilmektedir. Dörtkatlı C_4 dönme ekseni düzleme diktir. C_4 dönme ekseninden geçen dört simetri düzlemi doğrularla gösterilmektedir. İki σ_v düşey simetri düzlemi uç atomları da içermektedir. İki σ_d dihedral simetri düzlemi uç atomları içermemektedir. Molekül düzlemi ise σ_h yatay simetri düzlemidir.

Kare düzlem yapıdaki XeF_4 molekülünde farklı bir tür simetri düzlemi daha vardır. Molekül düzlemi, σ_h yatay simetri düzlemidir. Molekül düzlemine dik dörtkatlı C_4 dönme ekseninden geçen dört tane düşey simetri düzlemi vardır (Şekil 2.8). Bu düzlemlerden iki tanesi uç atomları içerirken diğer ikisi uç atomlardan geçmemektedir. Uç atomları içerenler bildiğimiz σ_v düşey simetri düzlemleridir. Uç atomları içermeyenler ise, dihedral simetri düzlemleridir ve σ_d sembolü ile gösterilir.

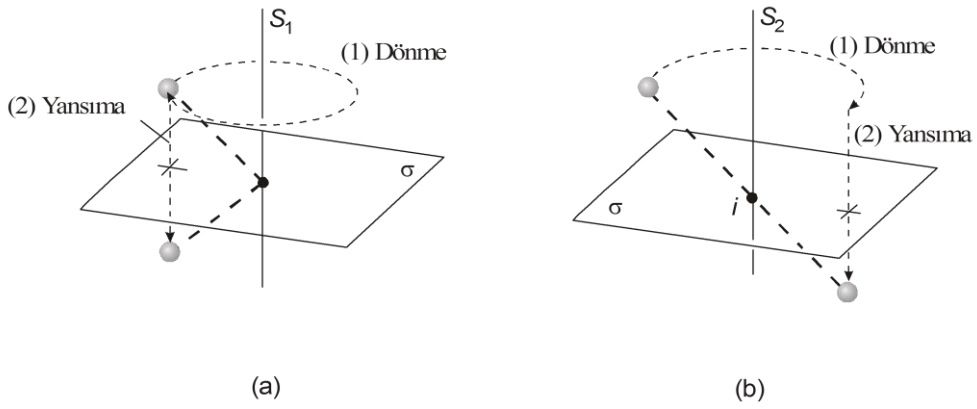


Şekil 2.9 Etan molekülünün hizalı ve çapraz şekilleri. Çapraz düzenlenmede C–C bağının orta noktası evirtim merkezidir.

Evirtim merkezi ve evirtim *i*: Eğer molekülün herhangi bir noktasından başlayıp merkezden geçen bir doğru üzerinde, bu merkezi geçtikten sonra eşit uzaklıkta ilerlendiğinde ilki ile ayırdedilemeyen bir noktaya geliniyorsa, molekülün bir evirtim merkezi olduğu söylenir. Uygulanan işleme de evirtim denir. Evirtim merkezi ve evirtim işlemi *i* sembolü ile gösterilir. Şekil 2.9 da etan molekülünün biri hizalı, diğeri çapraz olmak üzere iki şekli görülmektedir. Adından

da anlaşıldığı gibi, C–C bağ ekseni doğrultusunda moleküle bakıldığında, hizalı şekilde birinci karbona bağlı olan hidrojenler ikinci karbona bağlı olan hidrojenlerin hizasındadır. Çapraz şekilde, birinci karbona bağlı hidrojenler, ikinci karbona bağlanan hidrojenlerin yaptığı HCH bağ açılarının açıortayları hizasındadır. Şekilde görüldüğü gibi, çapraz şekil bir evirtim merkezine sahip olduğu halde, hizalı şekilde evirtim merkezi yoktur. Karbonlar arasında tek bağ olması etan molekülünde metil gruplarının bu eksen etrafında birbirlerine göre kolaylıkla dönmesini sağlar. Böylece molekül bir şekilden diğerine dönüşebilir. Gaz fazındaki dengede molekülün her iki şekli de bulunur.

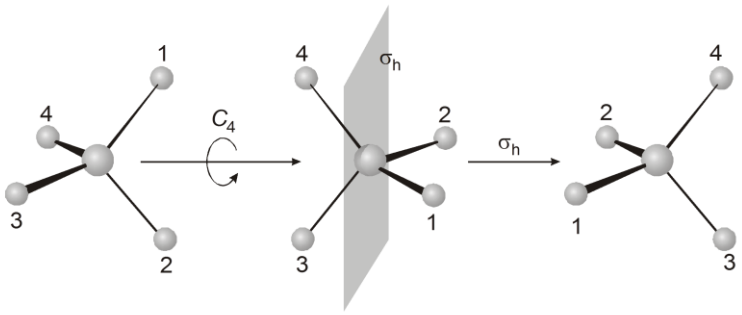
Dönme-Yansıma S_n: Bu simetri işleminde molekül önce bir eksen çevresinde belirli bir açı kadar döndürülür, ardından bu eksene dik bir düzlem üzerinde yansıması alınır. İki aşamalı böyle bir işlem sonucunda molekül başlangıçtakiyle ayırdedilemeyen bir duruma geliyorsa, molekülde bir dönme-yansıma ekseni olduğu söylenir. Dönme-yansıma işlemi S_n sembolü ile gösterilir. Sembolde görülen n harfi, dönme ekseninde olduğu gibi bu işlemdeki dönme açısının 360° nin kaçta biri olduğunu gösterir. Şekil 2.10 da S_1 ve S_2 dönme-yansıma işlemlerinin uygulanışı görülmektedir. S_1 işlemi eksen çevresinde 360° dönme ve ardından eksene dik düzlemde yansımayı içermektedir. 360° dönme molekülü ilk durumuna getireceğine göre, S_1 işlemi düzleme göre yansıma ile özdeştir: $S_1 = C_1 \times \sigma \equiv \sigma$. S_2 işlemi ise eksen çevresinde 180° dönme ve ardından eksene dik düzlemde yansımayı içermektedir ki, bu evirtimle özdeştir: $S_2 = C_2 \times \sigma \equiv i$.



Şekil 2.10 a) S_1 ve b) S_2 dönme-yansıma işlemlerinin uygulanışı.

Şekil 2.11 de düzgün dörtyüzlü CH_4 molekülünde S_4 dönme-yansıma işleminin uygulanışı görülmektedir. Molekül C_2 ekseni çevresinde 90° döndürüldükten sonra, bu eksene dik düzleme göre yansıması alınmaktadır. Ardarda uygulanan bu iki işlem sonunda molekül başlangıçtaki durum ile ayırdedilemeyen yeni bir duruma gelmektedir. Dolayısıyla bu bir simetri işlemidir ve molekül S_4 dönme-

yansıma işleminde değişmeden kalır, yani bakışımlıdır. Dönme açısı 90° olduğuna göre simetri elemanı S_4 olmalıdır.



Şekil 2.11 Düzgün dörtyüzlü CH_4 molekülünde S_4 dönme-yansıma işleminin uygulanışı. Molekül önce C_2 ekseni çevresinde 90° döndürülüyor, sonra bu eksene dik düzleme göre yansıması alınıyor.

Özdeşlik, *E*: Özdeşlik işlemi sonucunda molekül ilk durumuna gelir, başka bir deyişle değişikliğe uğramaz. Örneğin C_1 tekkatlı dönmesi böyle bir işlemdir. Simetri işlemi sembolünün önaltında 1 sayısı olduğuna göre, molekül eksen çevresinde 360° döndürülür. Bir cisim kendi ekseni çevresinde 360° döndürüldüğünde ilk durumuna gelir. Buna göre C_1 dönmesi bir özdeşlik işlemidir. Bütün cisimlerde bir özdeşlik işlemi vardır.

Su molekülünde olduğu gibi, C_2 dönmesi uygulandığında molekül başlangıçtaki ile ayırdedilemeyen bir duruma gelir (Şekil 2.2). C_2 işlemi ikinci kez uygulandığında molekül ilk durumuna geri gelir. Molekül üzerinde birbiri ardı sıra uygulanan simetri işlemleri çarpım halinde gösterilir. Arka arkaya uygulanan iki C_2 işlemi molekülü kendisine dönüştürdüğüne göre, bu iki simetri işleminin çarpımı özdeşliğe eşit olmalıdır: $C_2 \times C_2 = C_2^2 \equiv E$. Amonyak molekülüne üçkatlı C_3 dönmesi bir kez uygulandığında, yani molekül eksen çevresinde 120° döndürüldüğünde, başlangıçtaki ile ayırdedilemeyen bir duruma dönüşür (Şekil 2.3). C_3 dönmesi yinelendiğinde toplam dönme açısı 240° olduğundan molekül yine başlangıçtaki ile ayırdedilemeyen bir duruma dönüşür. Ancak işlem üçüncü kez yinelenirse molekülün ilk durumuna varılır. Buna göre, üç kez arka arkaya uygulanan C_3 dönmesi özdeşlik işlemi ile aynıdır: $C_3 \times C_3 \times C_3 = C_3^3 \equiv E$. Bir düzleme göre yansımanın arka arkaya iki kez uygulanması da bir özdeşlik işlemidir. $\sigma \times \sigma = \sigma^2 \equiv E$

2.4.2 Nokta Grupları

Molekül geometrileri nokta grupları ile tanınır. Eğer cisim üzerinde uygulanan simetri işlemleri, cismin bir noktasını, örneğin ağırlık merkezini değiştirmiyorsa bu simetri işlemlerinden oluşan gruba nokta grubu denir. Simetri işleminde ağırlık merkezi yer değiştiriyorsa nokta grubu oluşmaz. Ortak bir noktada kesişen simetri işlemleri bir nokta grubu oluşturur. Bir molekülün nokta grubu verilmişse bu molekülün geometrisinin ne olduğu, üzerinde hangi simetri işlemlerinin yapılabileceği biliniyor demektir. Örneğin su molekülü E, C_2, σ_v ve σ_v' simetri işlemlerine sahiptir (Şekil 2.5). Bu dört simetri işlemini içeren nokta grubu C_{2v} sembolü ile gösterilir.

C_{2v}: E, C_2, σ_v, σ_v'

Amonyak molekülünde E özdeşlik işlemine ek olarak, $2C_3$ dönmesi ve dönme ekseninden geçen üç düzleme göre üç σ_v yansıması vardır (Şekil 2.6). Molekülün nokta grubu C_{3v} dir.

C_{3v}: E, $2C_3$, $3\sigma_v$

Düzlem üçgen şeklindeki BH_3 molekülünde (Şekil 2.4) ana eksen üçkatlı C_3 dönme eksenidir. Bu eksene dik üç tane ikikatlı C_2 dönme ekseni daha vardır. Ana eksene dik bir σ_h yatay düzlemi vardır. Ayrıca C_3 ana ekseninden ve C_2 eksenlerinin herbirinden geçen üç tane σ_v düşey düzlemi vardır. Ana eksen C_3 e dik σ_h yatay düzlemi olduğu için iki tane üçkatlı S_3 dönme-yansıma işlemi vardır. Özdeşlikle birlikte bu simetri işlemlerinin oluşturduğu nokta grubu D_{3h} sembolü ile gösterilir.

D_{3h} : E, $2C_3$, $3C_2$, σ_h, $2S_3$, $3\sigma_v$

BH_3 molekülünde olduğu gibi C_n ana eksenine dik n sayıda C_2 ekseni varsa, nokta grubunun sembolü büyük harf D ile gösterilir. Görüldüğü gibi C_2 eksenlerinin sayısı ana eksenin katsayısına eşittir. Örneğimizde C_3 eksenine dik üç tane C_2 ekseni vardır. Nokta grubunda σ_h yatay düzleminin bulunması, sembolün önalt kısmına h yazılarak gösterilir.

2.4.3 Nokta Gruplarının Sınıflandırılması

Nokta grupları C grubu, D grubu ve özel grup olmak üzere sınıflandırılır. Özel grup, yüksek simetrili düzgün dörtyüzlü T_d, düzgün sekizyüzlü O_h ve düzgün yirmiyüzlü I_h nokta gruplarını içerir. Şekil 2.12 de bu üç yapı görülmektedir. Düzgün dörtyüzlü (tetrahedron) dört köşe ve dört yüzeye, düzgün sekizyüzlü (oktahedron) altı köşe ve sekiz yüzeye, düzgün yirmiyüzlü (ikozahedron) ise 12 köşe ve 20 yüzeye sahiptir. Düzgün yirmiyüzlü yapı, biri düz diğeri ters iki düzgün beşgen piramitin tabanları düşey eksen etrafında birbirlerine göre 36° döndürüldükten sonra üstüste kapatılarak beşgen köşelerinin birleştirilmesi ile elde edilebilir. Çizelge 2.3 de nokta gruplarının temel simetri işlemleri ve elemanları verilmektedir.



Şekil 2.12 Yüksek simetrili yapılar: düzgün dörtyüzlü (tetrahedron), düzgün sekizyüzlü (oktahedron), düzgün yirmiyüzlü (ikozahedron).

Çizelge 2.3 Nokta gruplarının temel simetri işlemleri.

Nokta Grubu		**Temel simetri işlemleri ve elemanları**
C Grupları	C_1	*E* özdeşlik
	C_s	σ yansıma düzlemi
	C_i	*i* evirtim merkezi
	C_n	n katlı C_n dönme ekseni
	C_{nv}	n katlı C_n dönme ekseni, n sayıda σ_v düşey düzlemi
	C_{nh}	n katlı C_n dönme ekseni, σ_h yatay düzlemi
	$C_{\infty v}$	∞ katlı C_∞ dönme ekseni, ∞ sayıda σ_v düşey düzlemi
D Grupları	D_n	n katlı C_n dönme ekseni ve ona dik n sayıda C_2 dönme ekseni
	D_{nh}	n katlı C_n dönme ekseni, ona dik n sayıda C_2 dönme ekseni ve σ_h yatay düzlemi
	D_{nd}	n katlı C_n dönme ekseni, ona dik n sayıda C_2 dönme ekseni ve bunların açıortaylarından geçen σ_d dihedral düzlem
	$D_{\infty h}$	∞ katlı C_∞ dönme ekseni, ona dik ∞ sayıda C_2 dönme ekseni ve σ_h yatay düzlemi
Özel Gruplar	T_d	Dört C_3 ekseni, üç S_4 ekseni, bir kenar ve karşı kenarortayını içeren altı tane σ düzlemi
	O_h	Üç C_4 ekseni, dört C_3 ekseni ve altı σ düzlemi
	I_h	O_h grubundakilere ek olarak altı C_5 ekseni

Bir nokta grubu belirli sayıda simetri elemanı ve simetri işlemine sahiptir. Nokta grupları içerdikleri simetri işlemleri ile belirlenir. Çizelge 2.4 de bazı nokta gruplarının simetri elemanları veya simetri işlemleri ve bu nokta gruplarına örnekler verilmektedir.

2.4.4 Nokta Grubu Tayini

Verilen bir molekülün nokta grubunu bilmekle o molekül üzerinde yapılabilecek simetri işlemleri belirlenmiş olur. Böylece molekülün kimyasal ve spektroskopik davranışlarının çoğu açıklanabilir. Bir molekülün ait olduğu nokta grubu belirlenirken aşağıda verilen sıra izlenir (Şekil 2.13):

1. Molekülde yüksek simetri var mı? Molekülün simetri elemanları incelenerek molekülün T_d, O_h veya I_h nokta grubuna ait olup olmadığına karar verilir.
2. Çok katlı C_n ekseni var mı? Varsa 3. maddeye geçilir. Yoksa C_s, C_i veya C_1 nokta gruplarından hangisine ait olduğu şöyle bulunur: σ düzlemi varsa molekül C_s nokta grubuna aittir, yoksa ve *i* evirtim merkezi bulunuyorsa C_i, bulunmuyorsa C_1 nokta grubuna aittir.
3. Ana eksene dik C_2 eksenleri var mı? Varsa 6. maddeye, yoksa 4. maddeye geçilir.
4. σ_h Yatay düzlemi var mı? Varsa nokta grubu C_{nh} olarak belirlenir, yoksa 5. maddeye geçilir.
5. σ_h Yatay düzlemi yoksa, σ_v düşey düzlemlerine bakılır. Varsa nokta grubu C_{nv}, yoksa C_n dir.

Çizelge 2.4 Bazı nokta gruplarının simetri elemanları veya simetri işlemleri ve bu nokta gruplarına örnekler.

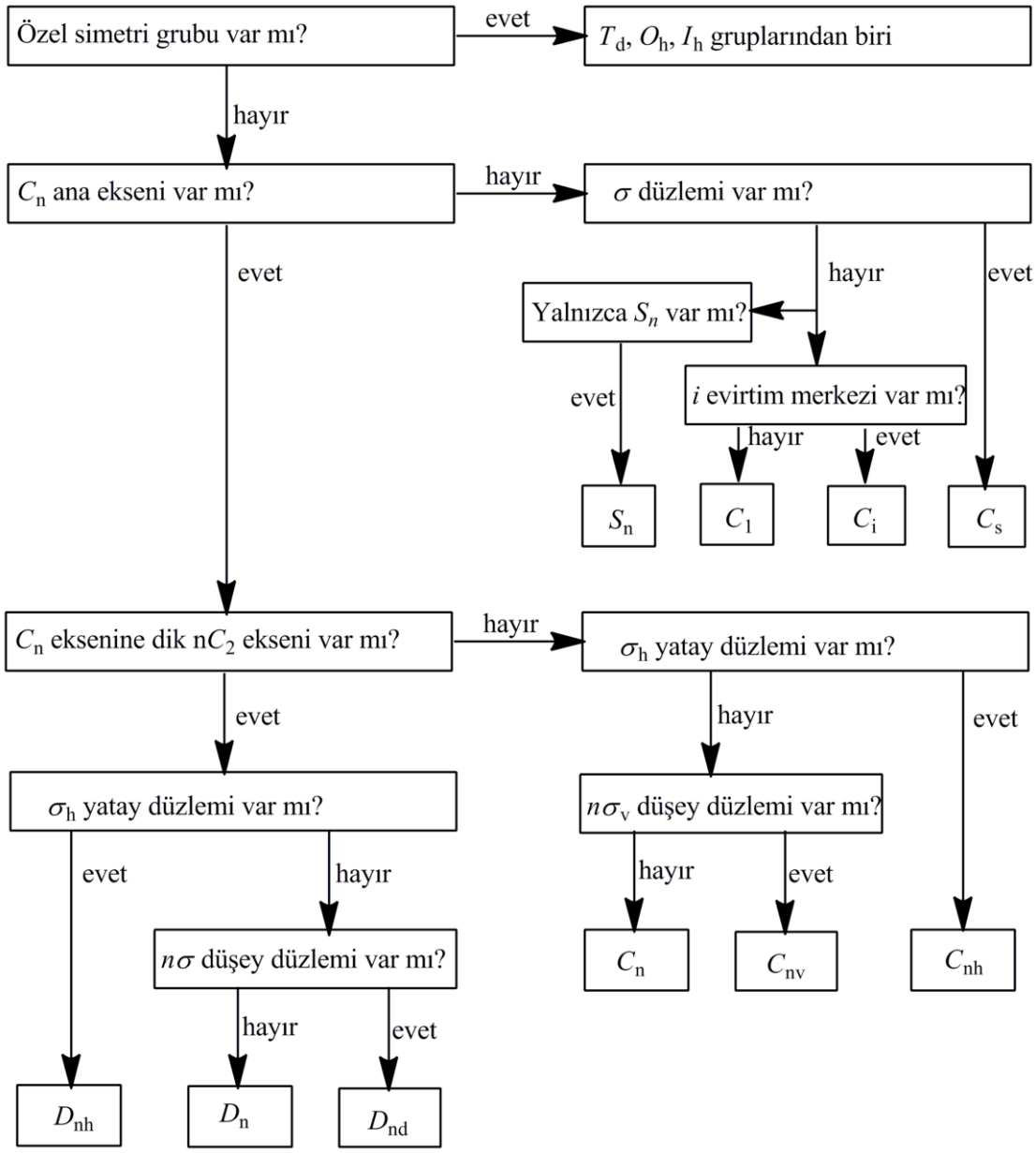
Nokta grubu	Simetri elemanı/işlemi	Örnek
C_1	E	SiBrClFI
C_s	E, σ	NHF_2, SiH_2ClBr
C_i	E, i	Çapraz ClBrHSi–SiHBrCl
C_2	E, C_2	H_2O_2 (düzlemsel olmayan)
S_4	E, S_4	1,3,5,7-tetrametilsiklooktatetraen
C_{2v}	E, C_2, σ_v, σ_v'	H_2O, SiH_2Cl_2, SO_2Cl_2
C_{3v}	E, $2C_3$, $3\sigma_v$	NH_3, PCl_3, $SiHCl_3$, $POCl_3$
C_{4v}	E, $2C_4$, C_2, $2\sigma_v$, $2\sigma_d$	BrF_5, SF_5Cl
$C_{\infty v}$	E, $2C_\infty$, $\infty\ \sigma_v$	CO, HCl, OCS
C_{2h}	E, C_2, i, σ_h	*trans*-$C_6H_2Cl_2Br_2$
C_{3h}	E, $2C_3$, σ_h, $2S_3$	$B(OH)_3$ (düzlemsel)
D_2	E, C_2, $2C_2$	burkulmuş $H_2C{=}CH_2$
D_{2h}	E, C_2, $2C_2$, i, σ_h, $2\sigma_v$	N_2O_4, B_2H_6
D_{3h}	E, $2C_3$, $3C_2$, σ_h, $2S_3$, $3\sigma_v$	BF_3, PCl_5
D_{4h}	E, $2C_4$, C_2, $2C_2'$, $2C_2''$, i, $2S_4$, σ_h, $2\sigma_v$, $2\sigma_d$	XeF_4, $[PtCl_4]^{-2}$, *trans*-MA_4B_2
D_{5h}	E, $2C_5$, $2C_5^2$, $5C_2$, σ_h, $2S_5$, $2S_5^2$,$5\sigma_v$	Ferrosen (hizalı)
D_{6h}	E, $2C_6$, $2C_3$, C_2, $3C_2'$, $3C_2''$, i, σ_h, $2S_6$, $2S_3$, $3\sigma_v$, $3\sigma_d$	Benzen
$D_{\infty h}$	E, $2C_\infty$, ∞C_2, i, σ_h, $2S_\infty$, $\infty\sigma_v$	H_2, CO_2, C_2H_2
D_{2d}	E, C_2, $2C_2'$, $2S_4$, $2\sigma_d$	$H_2C{=}C{=}CH_2$
D_{3d}	E, $2C_3$, $3C_2$, i, $2S_6$, $3\sigma_d$	Çapraz Si_2Cl_6
D_{4d}	E, $2C_4$, C_2, $4C_2'$, $2S_8$, $4\sigma_d$	S_8(taç şekli)
D_{5d}	E, $2C_5$, $2C_5^2$, $5C_2$, i, $2S_{10}$, $2S_{10}^3$, $5\sigma_d$	Ferrosen (çapraz)
T_d	E, $8C_3$, $3C_2$, $6S_4$, $6\sigma_d$	CH_4, $GeCl_4$
O_h	E, $6C_4$, $8C_3$, $6C_2$, i, $8S_6$, $6S_4$, $3\sigma_h$, $6\sigma_d$	SF_6
I_h	E, $12C_5$, $15C_2$, $20C_3$, i, $12S_{10}$, $12S_{10}^3$, $20S_6$, 15σ	$[B_{12}H_{12}]^{-2}$

6. C_n ve nC_2 eksenleri varsa aşağıdaki işlemler izlenir.

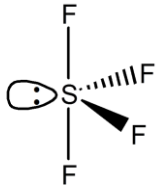
7. σ_h Yatay düzlemi var mı? Varsa, nokta grubu D_{nh} dir.

8. σ_h Yatay düzlemi yoksa, n σ_v düşey düzlemi var mı? Varsa, nokta grubu D_{nd} dir.

9. Hiçbir düzlem yoksa, nokta grubu D_n dir.



Şekil 2.13 Moleküllerin nokta grubunun belirlenmesinde izlenen yolu gösteren şema.

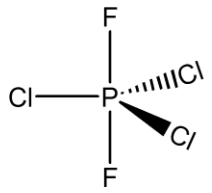


SF_4, C_{2v}

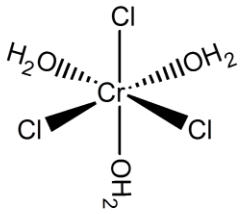
VSEPR modeli kullanılarak molekül şekillerinin bulunmasına örnek olarak verdiğimiz SF_4 molekülünün nokta grubu yukarıdaki sıra izlenerek bulunabilir:

Yan tarafta verilen şeklinden görüldüğü gibi molekül T_d, O_h veya I_h yüksek simetrili özel nokta gruplarına ait değildir. S atomu ve FSF açı ortayından geçen eksen, C_2 ana eksenidir. Ana eksene dik C_2 ekseni yoktur. σ_h yatay düzlemi yoktur. İki σ_v düşey düzlemi vardır. Bu düzlemlerden herbiri S atomu ile karşılıklı iki F atomunu

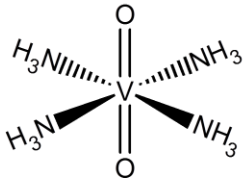
içermektedir. Buna göre SF_4 molekülünün nokta grubu C_{2v} dir. Bu nokta grubundaki SF_4 molekülünde E, C_2 ve $2\sigma_v$ simetri işlemleri yapılabilir. Aşağıda başka örnekler de verilmektedir.



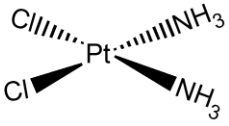
PF_2Cl_3, D_{3h}



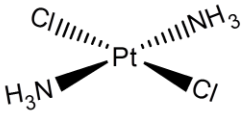
$Cr(H_2O)_3Cl_3$, C_{3v}



$V(O)_2(NH_3)_4$, D_{4h}



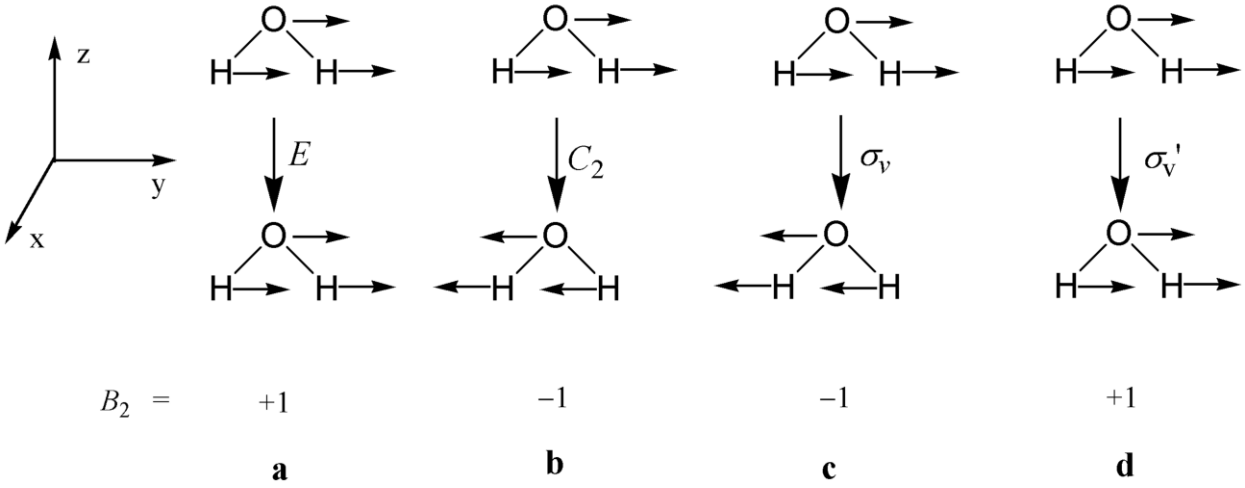
cis-$Pt(NH_3)_2Cl_2$, C_{2v}



trans-$Pt(NH_3)_2Cl_2$, D_{2h}

2.4.5 İndirgenemeyen Gösterimler ve Karakter Çizelgeleri

Bir molekülün nokta grubunun bilinmesi o molekülde hangi simetri işlemlerinin uygulanabileceğini gösterir. Bir nokta grubundaki simetri işlemleri matematiksel bir grup oluşturur ve belirli ölçütlere göre aralarında belirgin ilişkiler vardır. Bu matematiksel ilişkilerin önemli bir sonucu olarak, her grup simetri desenlerine ayrıştırılabilir. Bu simetri desenlerinden her biri indirgenemeyen gösterim olarak bilinir. İndirgenemeyen



Şekil 2.14 Su molekülünün y ekseni doğrultusundaki ötelenmesine C_{2v} nokta grubundaki simetri işlemlerinin uygulanması a) özdeşlik, b) C_2 ekseni etrafında ikikatlı dönme, c) σ_v düşey düzleminde yansıma, d) σ_v' düşey düzleminde yansıma.

gösterimler moleküllerin elektronik ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesinde kullanılır. Aşağıda su molekülü örneğinde C_{2v} nokta grubu için indirgenemeyen gösterimler verilecektir.

Bir molekülde simetri işlemleri noktalara ve atomlara uygulandığı gibi molekülün devinimlerine de uygulanabilir. Örnek olarak su molekülünün öteleme devinimlerinin simetri işlemleri uygulandığında nasıl davrandığını inceleyelim. Molekül, x, y ve z eksenleri doğrultusunda ötelenebilir. Molekülün ötelenmesi, bütün atomların aynı doğrultuda ve yönde eşit miktarda yerdeğiştirmesini içerir. Atomların konum değiştirmelerini birer vektörle gösterelim ve simetri işlemleri uygulandığında bu vektörlerle gösterilen öteleme deviniminin nasıl davrandığına bakalım. Şekil 2.14 de su molekülünün y ekseni doğrultusundaki ötelenmesinin simetri işlemlerinin uygulanmasıyla nasıl etkilendiği görülmektedir. Özdeşlik işlemi uygulandığında ötelenme aynen kaldığından karakterinin +1 olduğu söylenir (Şekil 2.14a). İkikatlı C_2 dönme işlemi uygulandığında molekülün ötelenmesi aynı doğrultuda kaldığı halde yönü değişmektedir (Şekil 2.14b). Yalnızca işaret değiştiren böylesi davranışlar –1 karakteri ile gösterilir. Molekül düzlemine dik σ_v düşey düzleminde yansıma uygulandığında, molekülün y ekseni doğrultusundaki ötelenmesi yine yalnızca yön değiştirdiğinden, karakteri –1 dir (Şekil 2.14c). Molekül düzleminde (σ_v' düşey düzlemi) yansıma uygulandığında y ekseni doğrultusundaki ötelenme aynen kalır ve dolayısıyla karakteri +1 dir (Şekil 2.14d). Su molekülünün y ekseni doğrultusundaki ötelenmesinin C_{2v} nokta grubundaki simetri işlemleri altında davranışını gösteren karakterler kümesi (Γ) şöyle verilebilir:

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
Γ	1	-1	-1	1

Γ Karakterler kümesi özgündür ve daha basit altkümelere indirgenemez. Simetri işlemleri altında molekülün y ekseni doğrultusundaki ötelenmesinin davranışını sergileyen bu indirgenemez gösterim B_2 sembolü ile gösterilir.

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
B_2	1	-1	-1	1

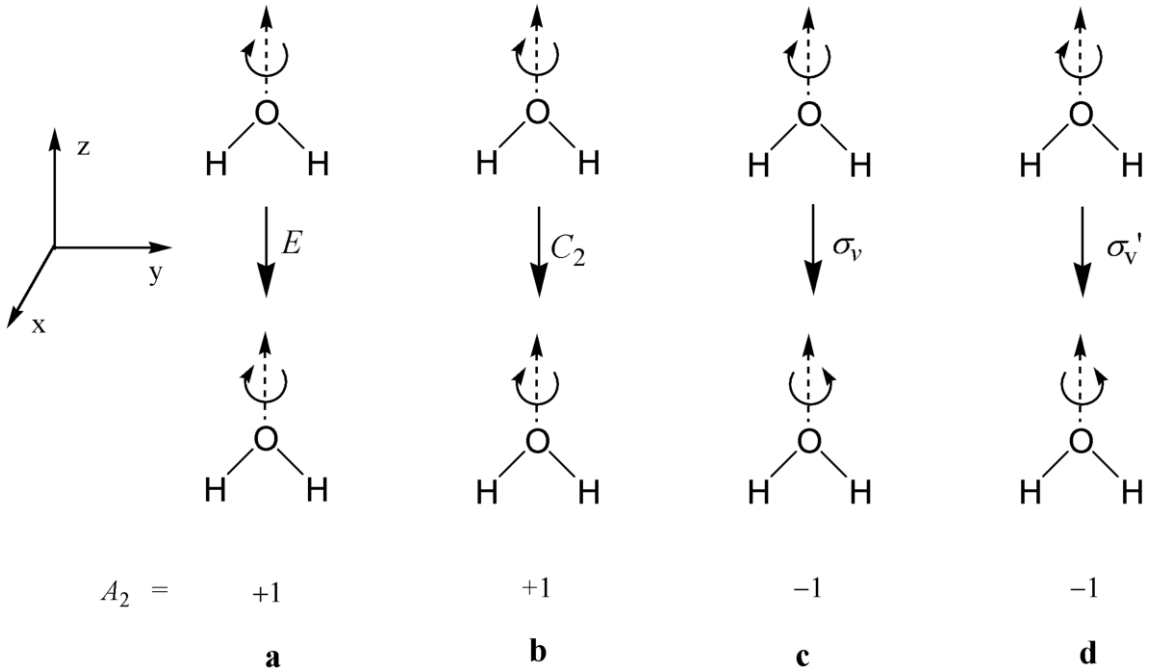
Benzer şekilde x ve z eksenleri doğrultusunda molekülün ötelenmesinin simetri işlemleri altındaki davranışlarını gösteren karakterler bulunabilir. Bu karakter kümeleri de özgün ve indirgenemez gösterimlerdir; sırasıyla B_1 ve A_1 sembolleri ile gösterilir.

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
B_1	1	-1	1	-1

Su molekülünün x ekseni doğrultusunda ötelenmesinin simetri işlemleri altındaki davranışını sergileyen karakterler kümesi.

C_{2v}	E	C_2(z)	σ_v(xz)	σ_v'(yz)
A_1	1	1	1	1

Su molekülünün z ekseni doğrultusunda ötelenmesinin simetri işlemleri altındaki davranışını sergileyen karakterler kümesi.



Şekil 2.15 Su molekülünün z ekseni çevresindeki dönmesine C_{2v} nokta grubundaki simetri işlemlerinin uygulanması a) özdeşlik, b) C_2 ekseni etrafında ikikatlı dönme, c) σ_v düşey düzleminde yansıma, d) σ_v' düşey düzleminde yansıma.

Bir nokta grubunda indirgenemez simetri gösterimlerinin sayısı, gruptaki simetri sınıflarının[1] sayısı ile aynıdır. C_{2v} nokta grubunda herbiri birer işlemden oluşan dört simetri sınıfı olduğuna göre, indirgenemez gösterimlerin sayısı dört olmalıdır. Molekülün üç doğrultudaki ötelenmesinden çıkarılan üç indirgenemez gösterime ek olarak A_2 sembolü ile gösterilen dördüncü bir indirgenemez gösterim daha vardır. Bu A_2 indirgenemez gösterimini çıkarmak için su molekülünün z ekseni çevresinde saat yönünde dönme devinimini inceleyelim (Şekil 2.15). Özdeşlik işlemi uygulandığında dönmede bir değişiklik olmayacağına göre, karakteri +1dir. İkikatlı C_2 dönme işlemi uygulandığında molekülün dönmesi yine aynı kaldığından karakter yine +1 dir. σ_v ve σ_v' düşey düzlemlerinde yansıma uygulandığında molekülün dönme ekseni aynı kalmakla birlikte yönü değişmektedir ve molekül saat yönününün tersi yönde dönmeye başlar. Dolayısıyla bu iki yansıma işlemi altında molekülün z ekseni çevresindeki dönmesine ait karakterler –1 dir. Molekülün z ekseni çevresinde

[1] Bir nokta grubunda aynı etkiyi gösteren simetri işlemleri bir sınıfı oluşturur. C_{2v} nokta grubunun herbiri bir işlemden oluşan dört sınıfı vardır.

dönmesinin simetri işlemleri altındaki davranışlarını gösteren karakterler toplu olarak yazıldığında yeni bir indirgenemez gösterim elde edilir. Bu indirgenemez göserim A_2 sembolü ile verilir.

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
A_2	1	1	-1	-1

Molekülün z ekseni çevresinde dönmesinin simetri işlemleri altındaki davranışını sergileyen karakterler kümesi.

Bir nokta grubundaki indirgenemez gösterimler, karakterleri ilgili simetri işlemlerinin altında olacak şekilde bir çizelge halinde yazılır. Bu şekilde oluşturulan çizelgeler karakter çizelgeleri olarak adlandırılır. C_{2v} nokta grubu için karakter çizelgesi aşağıda verilmektedir.

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2,z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Bir karakter çizelgesinde ilk satır nokta grubunu ve ardından simetri işlemlerinin sınıflarını verir. Ondan sonra gelen satırlar ise indirgenemez simetri gösterimlerini verir. +1 ve –1 sayıları, sırasıyla bakışımlı veya bakışımsız davranışlara karşı gelen karakterlerdir. İleride verilecek örneklerde görüleceği gibi 0 ile gösterilen karakter de vardır. 0 ile verilen karakter, simetri işlemi uygulandığında fonksiyonun başka bir şeye dönüştüğünü gösterir. İndirgenemez gösterimlerin simetri özelliklerini taşıyan bazı temel fonksiyonlar son iki sütunda verilmektedir. x, y, z sembolleri bu eksenler doğrultusunda birinci dereceden bileşenleri olan fonksiyonları göstermektedir. Örneğin p_x, p_y ve p_z orbitalleri yalnızca x, y ve z eksenleri doğrultusunda değişim gösterir. Bu fonksiyonlar, bulundukları satırdaki indirgenemez gösterimlerin simetri özelliklerine sahiptir. R_x, R_y ve R_z sembolleri, altyazıda belirtilen eksen çevresindeki dönmeyi göstermektedir. Son sütunda ise ikinci dereceden bileşenlere sahip olan fonksiyonlar verilmektedir. Bu tür fonksiyonlara örnek olarak *d* orbitalleri verilebilir. Bir *d* orbitali son sütunda verilen bileşenlerden hangisine sahipse, o bileşenin bulunduğu satırdaki indirgenemez gösterimin simetri özelliğine sahiptir. Buna göre C_{2v} nokta grubundaki bir molekülün merkez atomundaki d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x2-y2} ve d_{z2} orbitalleri sırasıyla A_2, B_1, B_2, A_1 ve A_1 simetrisine sahiptir. Küresel simetrideki *s* orbitali, bir karakter çizelgesindeki en yüksek simetrili gösterimdedir. Örneğin C_{2v} nokta grubundaki bir molekülün merkez atomunun *s* orbitali, A_1 simetrisine sahiptir.

Diğer nokta gruplarına ait karakter çizelgeleri Ek-2 de verilmektedir. İleriki kısımlarda bu karakter çizelgelerinden yararlanılacaktır.

Moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında kırmızıötesi (IR) spektroskopisinden yararlanılır. IR spektrumlarında gözlenen soğurma bandları, molekülün değişik titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişlerden

ileri gelir. Farklı atom ve grupların titreşimleri farklı enerjilerde soğurma bandı verecekleri gibi, aynı grubun farklı titreşim hareketleri de farklı enerjilerde soğurmalara neden olabilir. Moleküllerin titreşim hareketleri ile ilgili enerjiler elektromanyetik spektrumunun kırmızıötesi bölgesindedir. Hangi titreşim hareketlerinin spektrumdaki hangi bandlara karşılık olduğunu bulabilmek için molekül simetrisinin bilinmesi gerekir. Bu nedenle özellikle IR spektrumlarının açıklanmasında molekülün nokta grubunun ve simetri elemanlarının bilinmesinin önemi büyüktür.

2.5 Simetri Uygulamaları

Simetrinin kimyanın birçok alanında uygulaması vardır. Burada bazılarını kısaca göreceğiz. En önemli uygulama, molekül orbitallerinin oluşturulmasında simetrinin kullanılmasıdır. Bu uygulama örnekleri ile birlikte bir sonraki bölümde incelenecektir. Burada simetrinin kimyadaki diğer uygulamaları üzerinde durulacaktır. Bu uygulamalardan biri, bir molekülün polarlığının ve kiralliğinin belirlenmesinde simetrinin kullanılmasıdır. Diğer bir uygulama alanı ise IR ve Raman spektrumlarının yorumlanmasında simetrinin kullanılmasıdır.

2.5.1 Polar Moleküller

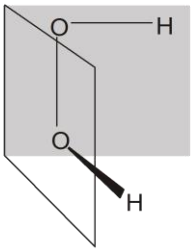
Kalıcı elektrik dipol momenti olan bir molekül polardır. Belirli simetri elemanlarına sahip moleküllerde kalıcı elektrik dipolünün olamayacağı veya bazı doğrultularda bulunamayacağı hemen söylenebilir. Örneğin, evirtim merkezine sahip bir molekül polar olamaz. Evirtim merkezine sahip bir molekülde, merkeze göre karşıt bütün noktalarda birbirine eşit elektrik yükü dağılımı vardır. Böylesi bir simetri, dipol momentin olamayacağını belirtir. Simetri düzlemine sahip bir molekülde, düzleme dik dipol moment olamaz. Molekülde düzlemin iki tarafında da aynı atomların olması gerektiğinden, düzlemi kesen hiçbir dipol momenti olamaz. Aynı şekilde, bir simetri ekseni, dönmenin ilişkilendirdiği noktalarda aynı atomların varlığına işaret eder ki, bu da eksene dik dipol moment oluşumunu önler. Özet olarak:

1. Evirtim merkezine sahip bir molekül polar olamaz.
2. Bir molekül, herhangi bir simetri düzlemine dik dipol momente sahip olamaz.
3. Bir molekül, herhangi bir dönme eksenine dik dipol momente sahip olamaz.

Bir simetri ekseni, kendisine dik düzlemde molekülün dipol momentinin bulunmasına izin vermez. Bir düzlem de, kendisine dik eksen doğrultusunda molekülün dipol momentinin bulunmasına izin vermez. Bir molekülde birden fazla simetri elemanının bulunması, molekülün polar olmamasıyla sonuçlanabilir. Örneğin, C_n ekseni ile buna dik bir C_2 ekseni veya bir σ_h düzlemi olan bir molekülün hiçbir yönde dipol momenti olamaz. Buna göre *D* nokta gruplarından birine sahip moleküller polar olamaz. Örneğin, D_{3h} nokta grubundaki BF_3 molekülü polar değildir. Evirtim merkezi olan nokta gruplarında ve *D* gruplarında bulunan moleküller polar değildir. Aynı şekilde, düzgün dörtyüzlü, düzgün sekizyüzlü ve düzgün yirmiyüzlü gruplarına ait moleküllerin her üç yönde dipol momenti önleyen birden fazla dönme ekseni olduğundan, bu tür moleküller polar değildir. Örneğin O_h simetrisindeki SF_6 ve T_d simetrisindeki $SiCl_4$ molekülleri polar değidir.

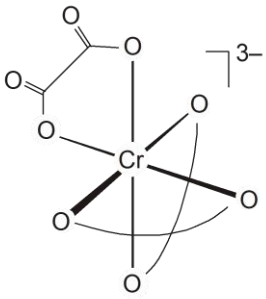
2.5.2 Kiral Moleküller

Bir molekül ayna görüntüsü ile çakışmıyorsa kiral olduğu söylenir.[2] Sol ve sağ eller, birbirlerinin çakışmayan ayna görüntüsüdür ve kiraldir. Kiral molekülün birbiriyle çakışmayan ayna görüntüleri enantiyomerler olarak bilinir.[3] Enantiyomerler, polarize ışığın düzlemini zıt yönlerde eşit açılarda döndürür. Kiral bir molekül enantiyomerlerinden biri olarak bulunuyorsa, polarize ışığın düzlemini bir yöne döndüreceğinden optikçe etkindir. Eğer iki enantiyomer eşit derişimde bulunuyorsa (rasemik karışım) karışım optikçe etkinlik göstermez.

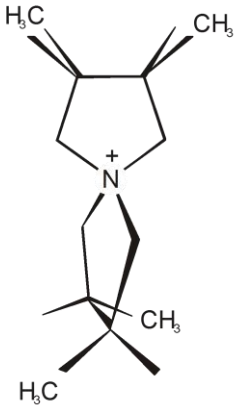


Çarpık hidrojen peroksit

Bir molekülün kiral olup olmadığı simetri kullanılarak kolaylıkla belirlenebilir. S_n dönme-yansıma işlemine sahip olmayan moleküller kiraldir. Başka bir değişle S_n dönme-yansıma işlemine sahip bir molekül kiral olamaz. S_n içeren D_{nh}, D_{nd}, T_d ve O_h gibi gruplara ait moleküller kiral olamazlar. Örneğin, T_d grubuna ait olan $SiCl_4$ veya $Ni(CO)_4$ gibi moleküller kiral değildir. Kiralliğin ölçütü olan S_n dönme-yansıma işleminin bulunmaması koşulu daha kolay uygulanabilir hale getirilebilir. S_n dönme-yansıma işleminin bulunmaması koşulu molekülde S_1 ve S_2 işlemlerinin bulunmamasını da içerir. Moleküllerin kiral olup olmadığını anlamak için çoğunlukla S_1 ve S_2 işlemlerinin bulunup bulunmadığına bakmak yeterlidir. S_1 dönme-yansıma işlemi düzleme göre yansımaya özdeştir ($S_1 \equiv \sigma$). Aynı şekilde S_2 dönme-yansıma işlemi evirtim ile özdeştir ($S_2 \equiv i$). Buna göre bir molekülün kiralliğine karar verirken molekülde bir düzlem ve bir evirtim merkezinin olup olmadığına bakılır. Bir simetri düzlemi veya bir evirtim merkezine sahip moleküller kiral olamaz. Bir simetri düzlemi veya bir evirtim merkezi olmayan moleküller (S_1 veya S_2 işlemleri bulunmayan), çoğunlukla kiraldir. Örnek olarak yanda şekli verilen çarpık hidrojen peroksit molekülünü ele alalım. Bu yapıdaki hidrojen peroksit molekülü ne bir simetri düzlemine (S_1) ne de bir evirtim merkezine (S_2) sahiptir ve molekül kiraldir. Yanda yapısı verilen $[Cr(ox)_3]^{3-}$ (ox, $O_2CCO_2^{2-}$ okzalat iyonunu gösterir) kompleks iyonu E, C_3, $3C_2$ simetri işlemlerine sahiptir ve D_3 nokta grubuna aittir; S_n dönme-yansıma işlemi olmadığından molekül kiraldir. Kirallik testi basitleştirilmiş haliyle kullanılırken daha yüksek dereceden bir dönme-yansıma ekseninin olabileceği de unutulmamalıdır. Örneğin, yanda verilen halkalı alkilamonyum iyonunun ne bir simetri düzlemi (S_1) ne de bir evirtim merkezi (S_2) vardır, fakat bir S_4 işlemine sahip olduğu için molekül kiral değildir. Bu tür örneklerin sayısı çok az olmakla birlikte kirallik testinde dikkatli olmakda yarar vardır.



$[Cr(ox)_3]^{3-}$



[2] Kiral sözcüğü Yunanca el anlamındadır.

[3] Enantiyomer sözcüğü Yunanca herikisi anlamındadır.

2.5.3 Molekül Titreşimlerinin Simetrisi

Molekül titreşimleri, moleküllerin denge geometrisinden küçük periyodik sapmalarıdır. Kırmızıötesi (IR) ışınımla uyarılmaları IR spektroskopisinin ve görünür-morötesi fotonlarla uyarılmaları Raman spektroskopisinin temelini oluşturur. IR ve Raman spektrumlarını yorumlayabilmek için molekül titreşimlerinin simetrisinin bilinmesi gerekir.

Molekülde bir bağ, helezon şeklinde telden yapılmış yay olarak düşünülebilir. Yay bir x uzunluğu kadar gerilip bırakılınca, yayı denge durumuna getirmeye çalışan bir F kuvveti oluşur. Dengeden küçük uzaklaşmalar için geri gelme kuvveti uzaklıkla orantılıdır: $F = -kx$, orantı sabiti k, bağın kuvvet sabiti olarak bilinir ve bağ kuvvetinin bir ölçüsüdür. Bu geri gelme kuvvetinin altında bağ titreşir (uyumlu salıngaç). Bir uyumlu salıngaç için Schrödinger denkleminin çözümü, izinli enerjileri ν titreşim frekansı cinsinden verir:

$$E_n = (n+\tfrac{1}{2})h\nu \qquad \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad n = 0, 1, 2,... \qquad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \qquad (2.5)$$

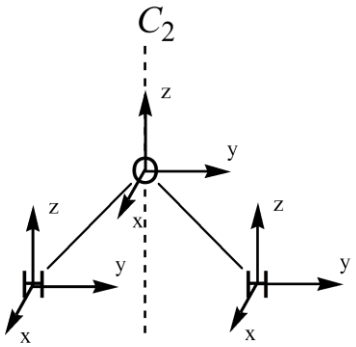
Burada μ, salıngacın indirgenmiş kütlesidir ve atomların m_A ve m_B kütlelerinden hesaplanır.

Uyumlu salıngacın enerji düzeyleri ile igili olarak iki nokta dikkati çekmektedir. Birincisi, en düşük enerji olan sıfır nokta enerjisidir ($E_o = \frac{1}{2}h\nu$). İkincisi ise, bitişik enerji düzeyleri arasındaki farkın hep aynı değere sahip olmasıdır ($\Delta E = h\nu$). Bu fark, titreşim düzeyleri arasındaki geçiş enerjilerine eşittir. Titreşim geçiş enerjileri çoğunlukla dalgasayısı (dalgaboyunun tersi) $\bar{\upsilon} = \nu / c$ ile ifade edilir.[4] $\bar{\upsilon}$ için tipik değerler 400 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} arasındadır ve buna karşılık gelen geçişler, elektromanyetik spektrumun kırmızıötesi bölgesinde bulunur.

Normal Titreşim Biçimleri

N atomlu bir molekülün bağımsız titreşim biçimlerinin sayısı, moleküldeki her atomun üç konum yerdeğiştirmesi cinsinden tanımlanabileceği benimsenerek hesaplanabilir. Bir atomun hareketi birbirine dik doğrultuda üç yerdeğiştirme ile tanımlanabilir. N atomlu bir molekülde atomların hareketi $3N$ yerdeğiştirmesi cinsinden verilebilir. Bu yerdeğiştirmelerin üç birleşimi molekülün toplu ötelenmesini ve diğer bir üç bileşimi molekülün toplu olarak dönmesini tanımlamak için kullanılır. Geri kalan $3N-6$ sayıda yerdeğiştirme birleşimi molekülün titreşim biçimlerini tanımlamak için kullanılır. Doğrusal bir molekülde

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	h = 4	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2,z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
Γ	9	-1	1	3		



[4] Bu ilişki ω = 2πν ile $\bar{\upsilon} = 1/\lambda = \nu/c$ den gelir

molekül ekseni çevresinde dönme olmayacağı için, molekülün toplu dönmesini tanımlamak için yalnızca iki yerdeğiştirme birleşimi yeterlidir. Bundan dolayı doğrusal bir molekülün $3N - 5$ titreşim biçimi vardır. Böylece, üçatomlu doğrusal CO_2 molekülünün dört titreşim biçimi ($3\times3-5 = 4$), üçatomlu açısal H_2O molekülünün üç titreşim biçimi ($3\times3-6 = 3$) ve düzgün sekizyüzlü SF_6 molekülünün onbeş titreşim biçimi vardır ($3\times7-6 = 15$).

Karakter çizelgeleri kullanılarak bir molekülün titreşim biçimlerinin simetrisi bulunabilir ve bu titreşimlerin IR ve Raman etkinlikleri belirlenebilir. Örnek olarak H_2O molekülünü inceleyelim. Molekül C_{2v} nokta grubuna ait olduğuna göre, üç atomlu molekülün $3\times3 = 9$ yerdeğiştirme vektörünün simetri işlemleri altındaki davranışlarını gösteren toplam karakterleri bulunarak karakter çizelgesinde ilgili simetri işleminin altına yazılır. E özdeşlik işlemi uygulanınca bütün yerdeğiştirme vektörleri kendisine dönüşeceğinden herbirinin karakteri 1 ve toplam karakter 9 olur. İkikatlı C_2 dönme işlemi altında oksijen atomunun z yerdeğiştirmesi kendisine dönüşürken (karakter 1) x ve y yerdeğiştirmeleri yön değiştirir (karakter -1) ve hidrojen atomlarının yerdeğiştirmeleri başka şeye dönüşür (karakter 0). Karakterler toplamı –1 olur. σ_v(xz) düzlemine göre yansıma uygulanınca oksijen atomunun z ve x yerdeğiştirmeleri kendisine dönüşürken (karakter 1) y yerdeğiştirmesi yön değiştirir (karakter -1) ve hidrojen atomlarının yerdeğiştirmeleri başka şeye dönüşür (karakter 0), karakterler toplamı 1 olur. σ_v'(yz) düzlemine göre yansıma uygulanınca oksijen atomunun z ve y yerdeğiştirmeleri kendisine dönüşürken (karakter 1) x yerdeğiştirmesi yön değiştirir (karakter -1), hidrojen atomlarının y yerdeğiştirmeleri kendisine dönüşür (karakter 1) ve diğerleri başka şeye dönüşür (karakter 0), karakterler toplamı 3 olur. Su molekülünün toplam karakterleri karakter çizelgesinin Γ ile başlayan en alt satırında yazılıdır. Karakterler kümesi Γ indirgenebilir bir gösterimdir.

Şimdi bu indirgenebilir Γ gösteriminin indirgenmesi, yani indirgenemeyen gösterimler cinsinden yazılması gerekir. Bunun için, indirgenemez gösterimlerden herbirinin indirgenebilir gösterim içerisinde bulunma sayısını veren şu formül uygulanır:

$$n_i = \frac{1}{h}\sum g \times \chi \times \chi' \qquad (2.6)$$

Formülde n_i, indirgenemez gösterimin indirgenebilir gösterimdeki sayısı; h, grubun derecesi; g, sınıftaki işlem sayısı; χ, indirgenemez gösterimin karakteri; χ', indirgenebilir gösterimin karakteridir. Şimdi bu formülü kullanarak indirgenebilir gösterimdeki indirgenemez gösterimlerin sayısını sırasıyla bulalım:

$$n(A_1) = \frac{1}{4}\left[(1)(1)(9) + (1)(1)((-1) + (1)(1)(1) + (1)(1)(3)\right] = 3$$

$$n(A_2) = \frac{1}{4}\left[(1)(1)(9) + (1)(1)((-1) + (1)(-1)(1) + (1)(-1)(3)\right] = 1$$

$$n(B_1) = \frac{1}{4}\left[(1)(1)(9) + (1)(-1)((-1) + (1)(1)(1) + (1)(-1)(3)\right] = 2$$

$$n(B_2) = \frac{1}{4}\left[(1)(1)(9) + (1)(-1)((-1) + (1)(-1)(1) + (1)(1)(3)\right] = 3$$

İndirgenemez gösterimlerin indirgenebilir gösterimde bulunma sayıları bilinince, indirgenebilir gösterim indirgenemezler cinsinden yazılabilir:

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

Su molekülünün üç yöndeki (x, y, z) ötelenmesine ait simetri gösterimlerinin $A_1 + B_1 + B_2$ ve üç eksen çevresindeki dönme devinimine (R_x, R_y, R_z) ait indirgenemez gösterimlerinin de $A_2 + B_1 + B_2$ olduğu karakter çizelgesinden görülmektedir. Bunlar toplamdan çıkarılınca geri kalanlar su molekülünün titreşim hareketlerinin indirgenemez gösterimleridir. Çizelge 2.5 de su molekülünün indirgenemez gösterimlerinin devinim türlerine göre dağılımı görülmektedir. Su molekülünün üç titreşim biçimi $2A_1 + B_2$ simetrisindedir.

Çizelge 2.5 H_2O molekülünün indirgenemez gösterimlerinin devinim türlerine göre dağılımı.

Toplam	Öteleme	Dönme	Titreşim
$3A_1$	A_1		$2A_1$
A_2		A_2	
$2B_1$	B_1	B_1	
$3B_2$	B_2	B_2	B_2

Diğer moleküllerin titreşim biçimlerinin simetrisi benzer şekilde bulunur. Bundan sonraki iş, bu titreşimlerin IR veya Raman etkinliklerinin belirlenmesidir. Bu, aşağıdaki kurallar uygulanarak yapılır:

Bir titreşim biçimi, ancak molekülün dipol momentinde bir değişikliğe neden olabiliyorsa IR etkindir. Molekülün dipol momentinde değişikliğe neden olmayan titreşim biçimleri IR atıldır. Basit titreşim biçimlerinin molekülün dipol momentini değiştirip değiştiremeyeceği hemen görülebilir. Fakat karmaşık moleküller için bu kolay olmayabilir. Hele titreşim biçiminin şekli bilinmiyorsa bu olanaksızdır. Ancak bir titreşim biçiminin simetrisi biliniyorsa, IR etkinliği karakter çizelgesinden kolaylıkla anlaşılabilir. Dipol moment, yük ile uzaklık çarpımına eşit olduğuna göre, uzaklığın birinci dereceden fonksiyonudur. Bir indirgenemez gösterimin bulunduğu satırın sondan bir önceki sütununda birinci dereceden x, y, z fonksiyonlarından biri varsa, bu indirgenemez simetri gösterimine sahip titreşim IR etkindir. C_{2v} karakter çizelgesine bakıldığında, su molekülünün $2A_1 + B_2$ simetrisindeki titreşim biçimlerinin üçünün de IR etkin olduğu görülmektedir. Zira A_1 indirgenemez gösteriminde z ve B_2 indirgenemez gösteriminde ise x fonksiyonları görülmektedir.

Titreşimin Raman etkin olabilmesi için ise, sözkonusu titreşimin molekülün polarlanabilirliğinde bir değişime neden olması gerekir. Bunu görmek, dipol momentteki değişimi görmekten biraz daha zordur. Fakat titreşimin simetrisi biliniyorsa karakter çizelgesinden Raman etkinliği de kolaylıkla bulunabilir. Polarlanabilirlik uzaklığın ikinci dereceden fonksiyonudur. Bu nedenle titreşimin indirgenemez gösterimi son sütunda ikinci dereceden bir fonksiyona sahipse, titreşimin Raman etkin olduğu söylenir. C_{2v} karakter çizelgesine bakıldığında, su molekülünün $2A_1 + B_2$ simetrisindeki titreşim biçimlerinin üçünün de aynı zamanda Raman etkin olduğu görülmektedir. Zira A_1 indirgenemez gösteriminde x^2, y^2, z^2 ve B_2 indirgenemez gösteriminde ise yz ikinci derece fonksiyonları görülmektedir. Dolayısıyla su molekülünün her üç titreşimi de, hem IR hem de Raman etkindir. Bu titreşimler her iki spektrumda da soğurma bantlarının görülmesine neden olur.

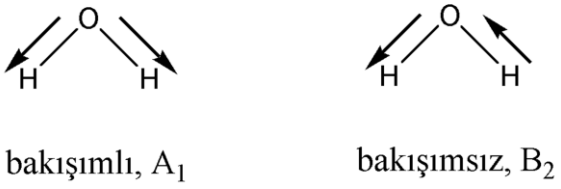
Karmaşık moleküllerin bütün titreşim biçimlerinin bulunması ve bunların IR ve Raman etkinliklerinin belirlenmesi zor olabilir. Onun için bazı durumlarda molekülün geri kalan kısmıyla etkileşmeyen gerilme

titreşimleri bağımsız olarak ele alınabilir. Örneğin yine su molekülünü ele alalım. Su molekülünde iki O–H bağının gerilme titreşimleri birer vektörle gösterilebilir. Gerilme titreşiminde bağlar uzamakta veya kısalmaktadır. İki O–H bağı aynı anda birlikte uzayıp kısalabilir veya biri uzarken diğeri kısalabilir. Birincisi bakışımlı bir titreşim biçimi, ikincisi ise bakışımsız bir titreşim biçimidir. Su molekülüne ait bu iki gerilme tireşim biçimi Şekil 2.16 da vektörlerle gösterilmektedir. Karakter çizelgesi kullanılarak gerilme titreşim biçimlerinin uygulanan simetri işlemleri altındaki karakterleri bulunur. Örneğin özdeşlik işlemi bakışımlı gerilme titreşim biçimindeki iki eşit vektörü kendilerine dönüştürdüğünden karakteri 1dir. C_2(z) ve σ_v(xz) işlemleri vektörleri birbirine dönüştürür karakterleri 1 dir. σ_v'(yz) işlemi vektörleri kendilerine dönüştürür ve karakter 1 dir. Bakışımsız titreşim biçiminde de özdeşlik işleminde karakter 1 dir. C_2(z) ve σ_v(xz) işlemleri, vektörleri işaretlerini değiştirerek birbirine dönüştürür ve karakterleri -1 dir. σ_v'(yz) işlemi vektörleri kendilerine dönüştürür ve karakter 1 dir. Böylece, su molekülünün bakışımlı gerilme titreşim biçimi için

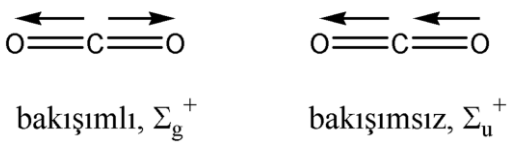
C_{2v}	E	C_2(z)	σ_v(xz)	σ_v'(yz)
Γ(bakışımlı)	1	1	1	1

ve bakışımsız gerilme titreşim biçimi için

C_{2v}	E	C_2(z)	σ_v(xz)	σ_v'(yz)
Γ(bakışımsız)	1	-1	-1	1



Şekil 2.16 Açısal H_2O molekülünün gerilme titreşimleri. Vektörlerin yönü bağıl olarak kısalma veya uzamayı göstermektedir.



Şekil 2.17 Doğrusal CO_2 molekülünün gerilme titreşimleri. Vektörlerin yönü bağıl olarak kısalma veya uzamayı göstermektedir.

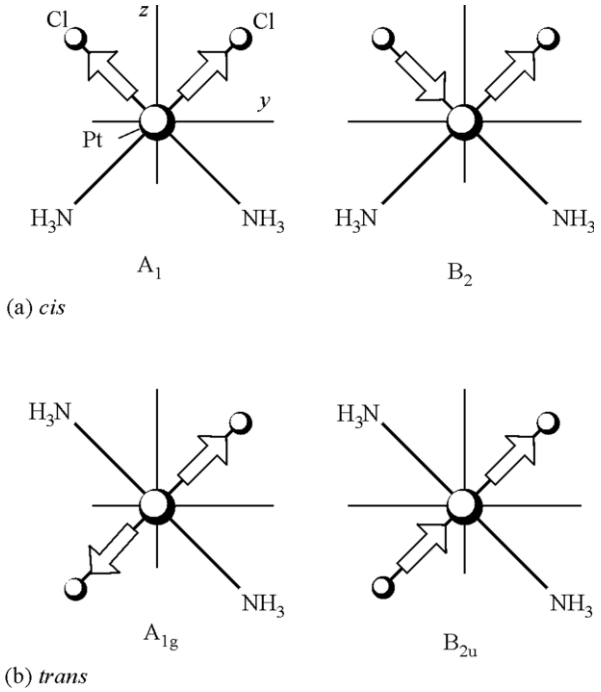
karakterler cümlesi elde edilir. Bu karakter cümleleri C_{2v} nokta grubuna ait karakter çizelgesindeki indirgenemez gösterimlerinkilerle karşılaştırıldığında, bakışımlı gerilme titreşim biçimine ait karakterlerin A_1 indirgenemez gösteriminkilerle aynı ve bakışımsız gerilme titreşim biçimine ait karakterlerin de B_2 indirgenemez gösteriminkilerle aynı olduğu görülür. Dolayısıyla bakışımlı gerilme titreşim biçiminin A_1 ve bakışımsız gerilme titreşim biçiminin de B_2 simetrisinde olduğu sonucu çıkarılır. Yine karakter çizelgesinin son iki sütunundaki fonksiyonlara bakılarak, bu iki gerilme titreşim biçiminin hem IR etkin ve hem de Raman etkin olduğu görülür.

Benzer şekilde doğrusal karbon dioksit molekülünün de gerilme titreşim biçimleri

bulunabilir. Yine üç atomlu CO_2 molekülünde de iki bağın kısalıp uzaması vektörlerle gösterilebilir. İki gerilme titreşiminden biri bakışımlı, diğeri değildir (Şekil 2.17). $D_{\infty h}$ Nokta grubu için karakter çizelgesinden (Ek-2) bakışımlı titreşim biçiminin Σ_g^+ ve bakışımsız titreşim biçiminin ise Σ_u^+ indirgenemez gösterime sahip olduğu görülür. Yine karakter çizelgesinden Σ_g^+ simetrisindeki gerilme titreşim biçiminin yalnızca Raman etkin ve Σ_u^+ simetrisindekinin ise yalnızca IR etkin olduğu görülmektedir.

Karakter çizelgesine gerek kalmadan da karbon dioksit molekülüne ait gerilme titreşim biçimlerinin IR ve Raman etkinlikleri belirlenebilir. Gerilme titreşimlerinin vektöriyel gösteriminden (Şekil 2.17) bakışımlı olanın molekülün dipol momentinde net bir değişime neden olamayacağı anlaşılır. Buna karşılık bakışımsız gerilme titreşim biçimi molekülün dipol momentinde bir değişime neden olur. Dolayısıyla yalnızca bakışımsız gerilme titreşim biçimi IR etkindir, bakışımlı olan değildir. Raman etkinlik için dışlama kuralından yararlanılır: Bir molekülün evirtim merkezi varsa, bu molekülün hiçbir titreşim biçimi hem IR hem de Raman etkin olamaz (Bir titreşim biçimi her ikisinde de atıl olabilir). Karbon dioksit molekülünün bakışımlı gerilme titreşim biçimi, molekülün elektrik dipol momentini değiştirmeden sıfırda bırakır ve bundan dolayı IR atıldır ve Raman etkin olabilir (gerçekte olduğu gibi). Bakışımsız gerilme biçiminde ise bağlardan biri kısalırken diğeri uzar. Sonuçta elektrik dipol momenti titreşim sırasında sıfırdan farklı değerler alır ve bundan dolayı bu biçim IR etkindir. CO_2 molekülünün bir evirtim merkezi olduğu için, dışlama kuralından, bu biçimin Raman etkin olamayacağı sonucu çıkarılır.

Şimdi biraz daha karışık gibi görünen bir örneği ele alalım. Kare düzlem yapıdaki $PtCl_2(NH_3)_2$ kompleksi için iki geometrik izomer sözkonusudur (Şekil 2.18). Kompleksin *cis* izomeri C_{2v} nokta grubuna ait olduğu halde, *trans* izomeri D_{2h} nokta grubundadır. Kompleksin Pt–Cl gerilme titreşimleri, molekülün geri kalan titreşimlerinden bağımsız olarak incelenebilir. Pt-Cl gerilme titreşim biçimleri her iki izomer için vektörlerle Şekil 2.18 de gösterilmektedir. İlgili karakter çizelgeleri kullanılarak her iki izomer için de gerilme titreşim biçimlerinin simetrileri ve bu biçimlerin IR ve Raman etkinlikleri bulunur. Sonuçlar Şekil 2.18 de toplu olarak verilmektedir. Simetri



Şekil 2.18 $PtCl_2(NH_3)_2$ Kompleksinin a) *cis*, b) *trans* izomerlerine ait Pt-Cl gerilme titreşim biçimleri ve simetrileri. *cis* izomerine ait A_1 ve B_2 simetrisindeki gerilme titreşim biçimlerinin ikisi de hem IR ve hem de Raman etkindir. *trans* izomerine ait A_{1g} gerilme titreşim biçimi yalnızca Raman etkin ve B_{2u} simetrisindeki gerilme titreşim biçimi ise yalnızca IR etkindir.

kullanmaksızın kompleksin iki izomerine ait Pt–Cl gerilme titreşim biçimlerinin IR etkinliği belirlenebilir. *cis* izomerinin her iki titreşim biçimi de molekülün dipol momentinde değişime neden olacağı için IR etkindir. *trans* izomerinde ise bakışımlı olan gerilme titreşimi molekülün dipol momentinde bir değişime neden olmayacağından IR atıldır, fakat bakışımsız gerilme titreşimi molekülün dipol momentinde değişime neden olacağı için IR etkindir. Böylece molekülün *cis* izomeri IR spektrumunda Pt–Cl gerilme titreşimleri için iki soğurma bandı verirken *trans* izomer yalnızca bir soğurma bandı verecektir. Bu basit tartışmadan, IR spektrumunun Pt–Cl gerilme titreşimleri bölgesinde (400–200 cm^{-1}) bir veya iki soğurma bandı gözlenmesiyle molekülün iki izomerden hangisinde bulunduğunun kolaylıkla anlaşılabileceği sonucu çıkar.

PROBLEMLER

1. Aşağıdaki moleküllerin Lewis nokta yapılarını yazınız, geometrilerini belirleyiniz ve kalıcı dipol momentlerinin olup olmadığını belirtiniz.

a) SO_2, b) CO_2, c) BF_3, d) NF_3, e) SiF_4, f) SF_4, g) O_3, h) SiH_3Cl

2. Fosforöz asidin $P(OH)_3$ yapısında olmadığı hangi deneysel gözlem ile anlaşılır.

3. N_2O molekülünde atomların NNO, CO_2 de ise OCO düzeninde olduğu bilinir. Bu moleküllerin NON ve COO düzeninde olmaları beklenebilir mi? Böyle yapılar kararlı mıdır?

4. HN_3, HNNN dizilişinde doğrusal bir moleküldür. Molekül için rezonans yapıları öneriniz ve ağırlıklarını tartışınız.

5. VSEPR kuramını kullanarak aşağıdaki moleküllerin yapılarını belirleyiniz.

a) BCl_3, b) $BeCl_2$, c) $SnCl_2$, d) $SnCl_4$, e) PCl_5, f) $TeCl_6$

6. VSEPR kuramını kullanarak aşağıdakilerin şekillerini belirleyiniz.

a) ICl_2^+, b) ICl_2^-, c) ICl_3, d) $TeCl_4$, e) $SeCl_2$

7. N_2O, NNO düzeninde doğrusal bir moleküldür. Molekül için rezonans yapıları öneriniz ve ağırlıklarını tartışınız.

8. VSEPR kuramını kullanarak ClF_2^+ katyonu ile ClF_2^- anyonunun yapılarını belirleyiniz.

9. VSEPR kuramını kullanarak $(CH_3)_2PF_3$ ve $(CH_3)_3PF_2$ moleküllerinin herbiri için en kararlı yapıyı tahmin ediniz.

10. VSEPR kuramını kullanarak aşağıdaki molekül veya iyonların yapılarını belirleyiniz.

a) PF_3, b) SF_4, c) XeF_4, d) BF_4^-, e) BrF_4^-, f) SF_6

11. $TeCl_4$ dipol momente sahip olduğu halde, $SnCl_4$ değildir. Nedenini açıklayınız.

12. VSEPR kuramını kullanarak $BrCl_3$ molekülünün geometrisini belirleyiniz. Molekülün sahip olduğu simetri elemanlarını yazınız ve nokta grubunu bulunuz.

13. VSEPR kuramını kullanarak PCl_5 molekülünün geometrisini belirleyiniz. Molekülün sahip olduğu simetri elemanlarını yazınız ve nokta grubunu bulunuz.

14. VSEPR kuramını kullanarak CH_4, CH_3F, CH_2F_2, CHF_3 ve CF_4 moleküllerinin geometrisini belirleyiniz. Moleküllerin sahip olduğu simetri elemanlarını yazınız ve nokta gruplarını bulunuz.

15. Aşağıdaki molekül veya iyonların nokta grubunu belirleyiniz.

a) CO, b) NO_3^-, c) Benzen, d) Klorobenzen, e) Piridin, f) $POCl_3$

16. Aşağıdaki nokta grupları için Çizelge 2.4 dekilerin dışında birer örnek veriniz.

a) D_{5h}, b) $D_{\infty h}$, c) C_1, d) C_{4v}, e) C_s

17. Aşağıdaki çiftlerin herbirinde hangi molekül veya iyonda bağ açısının daha büyük olduğunu belirtiniz.

a) CH_4 ve NH_3, b) NO_2^- ve H_2O, c) PCl_3 ve NCl_3, d) NF_3 ve NCl_3

18. Aşağıdaki moleküllerden hangisinde evirtim merkezi, hangisinde dönme-yansıma işlemi vardır, hangisinde yoktur?

a) CO_2, b) C_2H_2, c) BF_3, d) CH_4, e) PCl_3, f) PCl_5

19. Serbest bir atomdaki p_x, d_{xy} ve d_{z2} orbitallerinin simetri işlemlerini bulunuz.

20. Aşağıdaki simetri elemanlarını şekil çizerek gösteriniz.

a) NH_3 molekülünde C_3 ekseni ve σ_v düzlemi,

b) $[PtCl_4]^{-2}$ iyonunda C_4 ekseni ve σ_h düzlemi.

21. CO_2 ve CO_3^{-2} den hangisinde ortalama karbon-oksijen bağ enerjisi daha büyüktür? Açıklayınız.

22. CH_3NCO ve CH_3OCN moleküllerinin hangisinde karbon-azot bağı daha kısadır? Açıklayınız.

23. SO_2 ve $SOCl_2$ moleküllerinden hangisinde kükürt-oksijen bağı daha kısadır? Açıklayınız.

24. Aşağıdakilerden herbiri için aynı sayıda atom içeren iki eşelektronlu iyon veya molekülü örnek olarak yazınız.

a) CO, b) OH^-, c) BH_4^-, d) NO_3^-

25. Gaz halindeki XeF_4 molekülünün elementlerinden oluşum entalpisi -229 $kJ \cdot mol^{-1}$ olarak verilmiştir. Buna göre F-F bağ enerjisinin Çizelge 2.1 deki değerini de kullanarak Xe-F bağ enerjisini hesaplayınız.

26. Gaz halindeki H_2S ve PCl_3 moleküllerinin oluşma entalpilerini bilinen bağ enerjilerinden yararlanarak hesaplayınız.

27. Bir bağın gerilme titreşim frekansının bağ kuvvetinin kareköküyle doğru orantılı olduğunu hatırlayarak, KCN ve KNCS bileşiklerinin kırmızıötesi spektrumlarında C–N gerilme titreşimleri için beklenen soğurma bantlarının frekanslarını karşılaştırınız ve farkı açıklayınız.

28. Bir molekülün polar olmadığını belirleyen simetri elemanlarını veriniz ve simetri ölçütünü kullanarak şu örneklerden herbirinin polar olup olmadığını belirleyiniz: (a) NH_2Cl, (b) CO_3^{2-}, (c) SiF_4, (d) HCN, (e) SiFClBrI, (f) BF_4^-

29. Kirallık için simetri ölçütünü veriniz ve simetri ölçütünü kullanarak şu örneklerden herbirinin optikçe etkin olup olmadığını belirleyiniz: (a) NH_2Cl, (b) CO_3^{2-}, (c) SiF_4, (d) HCN, (e) SiFClBrI, (f) BF_4^-

30. SO_3^{2-} iyonunun ait olduğu nokta grubunu belirleyiniz.

31. SbF_5 molekülünün ait olduğu nokta grubunu belirleyiniz. (geometriyi belirlemek için gerekirse VSEPR kullanınız.).

32. $[MH_4L_2]$ metal kompleksinde (L bir ligant) dört H atomu merkez atom çevresinde bir kare düzlem dizin oluşturuyor. Kompleksin nokta grubunu belirleyiniz.

33. SO_3 molekülünün (a) toplam kaç titreşim biçimi vardır? (b) Molekül düzleminde kaç titreşim biçimi vardır? (c) Molekül düzlemine dik kaç titreşim biçimi vardır?

34. (a) SF_6, (b) BF_3 ün hem IR hem de Raman etkin titreşim biçimlerinin simetrileri nedir?

35. Bir C_{6v} molekülünün ne IR ne de Raman etkin olan titreşim biçimlerinin simetrileri nedir?

36. (a) $B(OH)_3$ molekülünün en bakışımlı düzlem ve düzlem olmayan biçimlenmelerinin nokta gruplarını bulunuz. Bütün biçimlenmelerinde B–O–H bağ açılarının hepsinin 109,5º olduğunu varsayınız. (b) $B(OH)_3$ ün kiral bir biçimlenmesini çiziniz, yine B–O–H bağ açılarının hepsini 109,5º olarak alınız.

37. MA_3B_3 formülündeki (A ve B tekatomlu ligantlar) düzgün sekizyüzlü moleküller için kaç izomer vardır? Her izomerin nokta grubu nedir? İzomerlerden kiral olan var mıdır? Bu alıştırmayı $MA_2B_2C_2$ formülündeki bir molekül için yineleyiniz.

38. IR ve Raman etkin gerilme titreşim sayılarının bir gaz örneğin BF_3, NF_3, ClF_3 gazlarından hangisini içerdiğini kesin olarak saptamakta kulanılıp kullanılmayacağını belirtiniz.

39. Bir benzen molekülünün kaç simetri düzlemi vardır? $C_6H_nCl_{6-n}$ formülündeki bir molekülde tam olarak dört simetri düzlemi varsa Cl atomlarının sayısı nedir?

Bölüm 3

KOVALENT BAĞ

3.1 Giriş

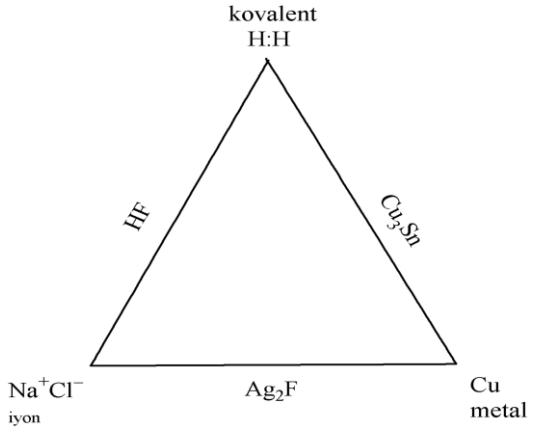
Maddeyi oluşturan tanecikler, kimyasal kuvvetler denilen kuvvetlerle birarada tutulur. Bu kuvvetler iyon bağı, kovalent bağ, metal bağı, hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimi, iyon-dipol etkileşimi, van der Waals etkileşimi gibi kuvvetlerdir. Bu kuvvetleri yenmek için gereken enerji yaklaşık 40 $kJ \cdot mol^{-1}$ den büyük ise bu etkileşimlere kimyasal bağ denir. Kimyasal bağın oluşumu maddenin özelliklerinde köklü değişiklikler yapar.

Kimyasal bağlar üç grupta toplanabilir: İyon bağı, kovalent bağ ve metal bağı. İyon bağının oluşmasında, atomlardan birinin bir veya daha çok sayıda elektronunu tamamen kaybederek artı yüklü iyon haline geçtiği, diğerinin bu elektronları alarak eksi yüklü iyon oluşturduğu varsayılır. Böylece oluşan artı ve eksi yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik Coulomb çekme kuvveti, iyon bağı olarak adlandırılır. İyonların oluşturduğu elektrik alanı her yönde etkili olduğu için iyon bağları yöne bağımlı değildir.

Aynı tür atomlar arasındaki kimyasal bağlar elektron alışverişi ile açıklanamaz. Böyle hallerde, bağın oluşmasına neden olan elektronların atomlar tarafından ortaklaşa kullanıldığı varsayılır. Kimyasal bağ doğrultusunda etkin olan bu bağlara kovalent bağ denir.

Element halindeki metallerde, sonsuz sayıda diyebileceğimiz kadar çok sayıda atomdan oluşan sürekli bir yapı vardır. Bu yapıda, değerlik elektronlarından oluşan sürekli bir eksi yük bulutu içinde, atomların geri kalan kısımlarının oluşturduğu artı yüklü iyonlar vardır. Böyle bağlara da metal bağları denir.

Maddelerin bir çoğunda bu üç kimyasal bağ türünün karışımlarına rastlanır (Şekil 3.1). Örneğin iyon-kovalent karışımı bağlara çok sık rastlanır. Bölüm 2 deki açıklamalarla çok yakından ilgili olduğu için bu bölümde kovalent bağ ve Bölüm 4 de de iyon bağı ve metal bağı incelenecektir.



Şekil 3.1 Kimyasal bağlar arasındaki ilişki.

3.2 Değerlik Bağı Kuramı

Moleküllerde atomları birarada tutan, atomlar arasındaki kovalent bağlardır. Kovalent bağ, atomların değerlik elektronlarını ortaklaşa kullanmasıyla oluşur. Ortaklaşmadan sonra bağ elektronları atomlardan hiçbirine tamamen ait değildir. Atomlar bağ elektronlarını ortaklaşa kullanarak, kararlı bir asal gazın elektron dizilişini kazanabilmek için gerekli elektron eksikliklerini giderirler. Elektronlar atom orbitallerinde bulunduğuna göre, bir kovalent bağda elektronların atomlar tarafından ortaklaşa kullanılabilmesi için, elektronları içeren atom orbitallerinin örtüşmesi gerekir. Bu ise atomların birbirine yeterince yaklaşması ile sağlanır.

Kovalent Bağları açıklamak üzere önerilmiş iki kuram vardır. Bunlardan biri değerlik bağı (DB) kuramı, diğeri molekül orbitali (MO) kuramıdır. Adından da anlaşıldığı gibi, DB kuramına göre moleküllerin oluşmasında atomların değerlik elektronları etkilenmektedir. Kimyasal bağlar bu elektronların ortaklaşa kullanılmasıyla oluşmaktadır. Molekül orbitali kuramında ise molekülü oluşturan atomların çekirdeklerinin denge konumlarında bulundukları hal ele alınmakta ve bu durumda iken farklı atomların orbitallerinin birbiriyle örtüşmesi sonucunda kovalent bağın oluştuğu düşünülmektedir. Kuramsal olarak MO kuramına göre bağ oluşurken atomun bütün orbitallerindeki değişim dikkate alınmalıdır. Ancak atom çekirdeklerine yakın olan elektronlardaki değişim, az olduğu düşünülerek çoğu kez ihmal edilmektedir.

DB ve MO kuramlarının her ikisi de kuvantum mekaniksel hesaplamaları gerektirmektedir. Bu kuramlardan hangisinin daha iyi olduğu sorusunu yanıtlamak güçtür. Uygulayıcının amacına göre metodlardan biri veya diğeri yeğlenebilir. Ancak MO kuramının daha kapsamlı olduğu ve spektroskopik bulguların açıklanmasında yeğlendiği söylenebilir.

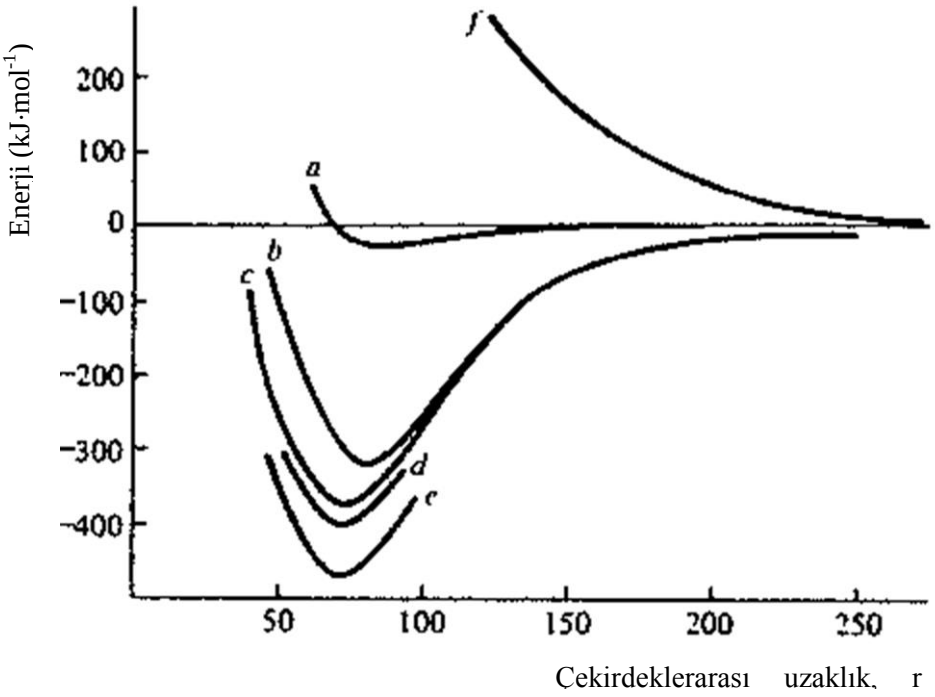
3.2.1 Hidrojen Molekülü

1927 de Heitler ve London, hidrojen molekülündeki kovalent bağ hakkında ilk kuvantum mekaniksel açıklamayı yapmışlardır. Değerlik bağı (DB) yaklaşımı olarak adlandırılan bu çalışma, L. Pauling ve J.C. Slater tarafından büyük ölçüde geliştirilmiştir.

A ve B ile gösterilen iki hidrojen atomunun olduğunu varsayalım. Bu atomların temel haldeki 1*s* orbitalleri sırasıyla Ψ_A ve Ψ_B fonksiyonları ile tanımlanıyor olsun. Atomlar birbirinden yeterince uzak ise, etkileşimlerin olmadığı bu ikiatomlu sistem

$$\Psi = \Psi_{A(1)}\Psi_{B(2)} \qquad (3.1)$$

bağıntısı ile gösterilebilir. Burada 1 ve 2, sırasıyla A ve B atomları üzerindeki elektronları temsil etmektedir. A ve B atomları birbirine yeterince yakınlaştığında, elektronların birbirini etkileyeceklerini ve elektronların Ψ_A ile Ψ_B arasında yerdeğiştireceğini biliyoruz. Ancak 3.1 bağıntısını ilerde geliştirilecek bir sınama fonksiyonu olarak kabul edebiliriz. Bu fonksiyon çizildiğinde, Şekil 3.2 deki a eğrisi elde edilir. Eğriden en düşük enerjiye karşı gelen çekirdeklerarası uzaklığın 90 pm olduğu ve toplam enerjinin 24 kJ·mol^{-1} kadar düştüğü görülmektedir. Deneysel olarak, H_2 molekülünün oluşmasında enerji düşmesinin 458 kJ·mol^{-1}, çekirdeklerarası uzaklığın da 74,1 pm olduğu bilinmektedir. Buna göre 3.1 bağıntısının çözümünden elde edilen değerler, deney sonuçlarından çok uzaktır.



Şekil 3.2 H_2 molekülünün oluşmasında enerji ve çekirdeklerarası uzaklık ilişkisi. a düzeltilmemiş, b, c ve d ise geliştirilmiş dalga fonksiyonları ile elde edilen eğrileri, e denel eğriyi, f aynı spinli elektronların itmesi nedeniyle enerji yükselmesini göstermektedir.

Hidrojen molekülü oluştuktan sonra elektronların kendi çekirdekleri çevresinde kalmadığı ve diğer çekirdek çevresinde de bulunabileceği düşünülerek, elektronların atomlar arasında yerdeğiştirebileceğini ifade atmek için

$$\Psi = \Psi_{A(1)}\Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)}\Psi_{B(1)} \qquad (3.2)$$

bağıntısı yazılabilir. Bu bağıntı ile verilen fonksiyon çizildiğinde, Şekil 3.2b deki eğri elde edilir. Çizelge 3.1 den de görüldüğü gibi, bu gelişmenin etkisi enerjide çok büyük (303 kJ·mol^{-1}), çekirdeklerarası uzaklıkta ise çok küçüktür (86,9 pm). Elektronların yer değiştirebileceğinin varsayılması sonucunda hesaplanan bu enerji

düşmesine değişim enerjisi denir. Diğer bir gelişme de Z atom numarası yerine Z^* çekirdek etkin yükünün kullanılmasıdır. Bu gelişme Şekil 3.2 deki c eğrisinde ve Çizelge 3.1 de görülmektedir.

Son olarak elektronların her ikisinin de yalnızca bir atomda olması, yani atomlardan birinin eksi yüklü diğerinin artı yüklü iyon halinde bulunmasının toplam fonksiyona katkısı ele alınabilir. Bu durumda bağıntı

$$\Psi = \Psi_{A(1)}\Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)}\Psi_{B(1)} + \lambda\Psi_{A(1)}\Psi_{A(2)} + \lambda\Psi_{B(1)}\Psi_{B(2)} \qquad (3.3)$$

şeklinde yazılabilir. Elektronların her ikisinin de bir çekirdek etrafında bulunma olasılığı ortaklaşa kullanılma olasılığından daha düşük olduğu için, λ katsayısı birden küçüktür. Bu son gösterim şekli ile hidrojen molekülünde kovalent yapı ile iyon yapısı rezonans halindedir denebilir. Ancak molekülün tek bir yapısı vardır. Molekülün bu yapılar arasında gidip gelmesi gibi bir olay söz konusu değildir.

L.Pauling ve J.C.Slater, kuramı diğer moleküllere uygularken kovalent bağların yöne bağımlı olma özelliğini içerecek şekilde Heitler-London kuramını değiştirdiler. Pauling ve Slater'in geliştirdikleri kurama göre

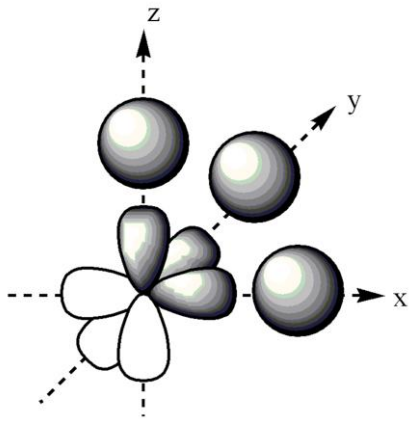
Çizelge 3.1 Hidrojenin değişik DB dalga fonksiyonları için denge uzaklıkları ve enerjileri.

Dalga fonksiyonu türü	Enerji ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Uzaklık (pm)
Düzeltilmemiş $\Psi=\Psi_A\Psi_B$	24	90
Heitler-London	303	86,9
Z* kullanılması	365	74,3
İyonik katkının katılması	388	74,9
Denel değerler	458	74,1

1. Kovalent bağlar atom orbitallerinin büyük ölçüde örtüşmesiyle oluşur.

2. Kovalent bağ, bağ elektronlarının bulunduğu doğrultuda oluşur.

Örneğin azot atomunun birbirine dik p_x, p_y ve p_z orbitalleri hidrojen atomlarının 1*s* orbitalleri ile birleşerek aralarında 90° olan üç bağ oluşturmalıdır (Şekil 3.3). Ancak molekülde atomları çevreleyen elektronların birbirini itmesi nedeniyle bağ açısının büyüdüğü söylenebilir.



Şekil 3.3 Azotun 2*p* orbitalleri ve hidrojen atomlarının 1*s* orbitalleri arasında kimyasal bağların oluşması.

3.2.2 Hibritleşme

Aynı tür atomlar arasında kimyasal bağların oluşması, ortaklanmış elektron kavramını getirmiştir. Kovalent bağ olarak adlandırılan bu bağlarda, ortaklanmış elektron çiftleri bağı oluşturan atomlar tarafından sağlanmalıdır. Daha önce belirtildiği gibi, kovalent bağın oluşumu atom orbitallerinin örtüşmesi ile gerçekleşir. Pauli ilkesine göre bir orbitalde en fazla iki elektron bulunabileceğinden, örtüşme ile oluşan orbitalde de en fazla iki elektron bulunabilir. Bunun için örtüşmeye katılan atom orbitallerinden her biri birer elektron içermelidir. Bu yaklaşıma göre, her atom sahip olduğu çiftleşmemiş elektron sayısı kadar kovalent bağ yapabilir sonucu çıkarılabilir. Aşağıdaki örneklerde görüldüğü gibi, bu yaklaşım kovalent bağların açıklanmasında yetersiz kalmaktadır.

Berilyum atomunun ($1s^2 2s^2$) çiftleşmemiş elektronu bulunmadığından kovalent bağ yapmaması beklenir. Berilyumun BeH_2 molekülünde bir doğru boyunca yer alan iki kovalent bağı vardır. Bor atomunun ($1s^2 2s^2 2p^1$) ise çiftleşmemiş bir elektronu olduğundan, yalnızca bir kovalent bağ yapması beklenir. Halbuki BH_3 molekülünde aralarında 120° olan üç kovalent bağ bulunduğu bilinmektedir. Karbon atomunun ($1s^2 2s^2 2p^2$) *p* orbitallerinin ikisinde birer elektron bulunmaktadır. *p* orbitalleri birbirine dik olduğuna göre, karbon atomunun birbirine dik iki kovalent bağ yapması beklenir. Halbuki CH_4 molekülünde aralarında 109,5° olan birbirine eşit dört kovalent bağ vardır. Dolayısıyla metan molekülündeki 109,5° lik bağ açısı, karbonun *p* orbitalleri arasındaki 90° lik açılarla açıklanamaz. Bu durumda kovalent bağların açıklanmasındaki yetersizlik, yalnızca atom orbitallerindeki çiftleşmemiş elektron sayısının azlığından değil, atom orbitallerinin uzaydaki yönelmelerinin kovalent bağlarınkinden farklı olmasından da kaynaklanmaktadır.

Atomların elektron yapısı ile molekül geometrileri arasındaki bu uyuşmazlığı gidermek amacıyla hibritleşme kavramı önerilmiştir. Hibrit kelimesi melez anlamındadır. Bu öneriye göre molekülün gerçek yapısındaki bağların oluşumunu açıklayabilmek için, iki veya daha çok sayıda atom orbitalinin birbiri ile karışarak bağ oluşumuna uygun simetride melez orbitaller oluşturduğu düşünülür. Böyle atom orbitallerinin karıştırılarak amaca uygun orbitaller oluşturulmasına hibritleşme ve oluşturulan melez orbitallere de hibrit orbitalleri denir. Hibrit orbitallerinin sayısı kendilerini oluşturan atom orbitallerinin sayısına eşittir. Hibritleşmenin olabilmesi için hibritleşmeye katılan orbitallerin enerjilerinin birbirine yakın olması gerekir. Bu nedenle genellikle baş kuvantum sayıları aynı olan orbitaller (2*s* ve 2*p* gibi) hibritleşir. Ama bazı hallerde baş kuvantum sayısı bir farklı olan orbitaller de (örneğin *d* orbitalleri) hibritleşmeye katılır. Bu (*n*-1)*d* orbitallerinin enerjisinin *ns* orbitalinin enerjisine oldukça yakın olduğu bilinen bir gerçektir.

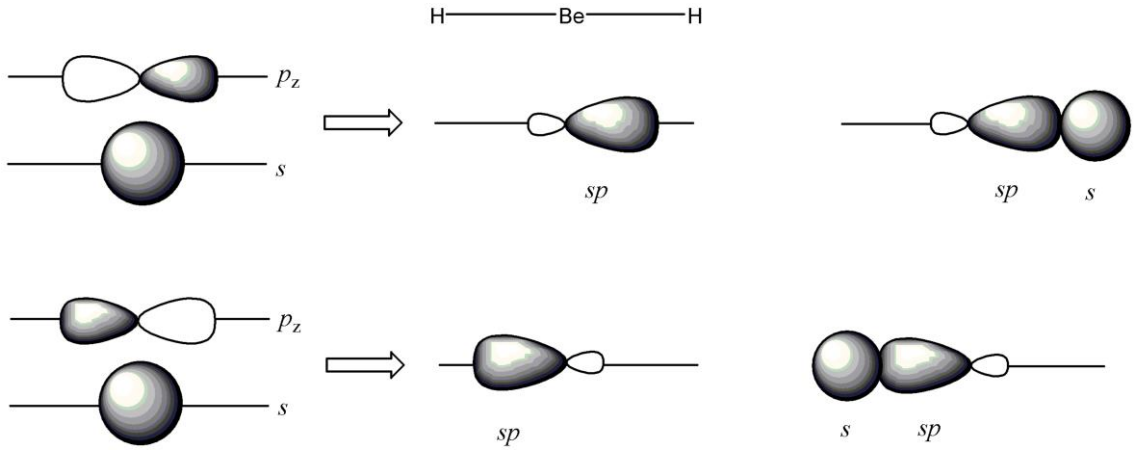
Matematiksel düşünüldüğünde hibrit orbitalleri, atom orbitallerinin doğrusal birleşimiyle (LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals) elde edilir. Orbitaller birer dalga fonksiyonu ile tanımlandığına göre, LCAO yöntemiyle hibrit orbitallerine ait Ψ_i dalga fonksiyonlarını bulmak için, atom orbitallerinin normalize edilmiş Φ_j dalga fonksiyonları, hibritleşmeye katkı paylarını gösteren c_{ij} katsayıları ile çarpılarak toplanır (Bağıntı 3.4).

$$\Psi_i = \sum c_{ij} \Phi_j \qquad (3.4)$$

LCAO yöntemi ileride daha geniş olarak anlatılacak ve c_{ij} katsayılarının hibrit orbitali dalga fonksiyonunun normalize olma koşulunu da sağlayacak şekilde nasıl hesaplanacağı gösterilecektir. Ancak burada c_i katsayılarının atom orbitallerinin hibritleşmeye katkılarını gösterdiğini, hibrit orbitalleri sayısının hibritleşmeye katılan atom orbitallerinin sayısına eşit olduğunu ve hibrit orbitallerine ait Ψ_i dalga fonksiyonlarının da normalize olduğunu vurgulamakta yarar vardır.

***sp* Hibritleşmesi:** BeH_2 molekülü, merkezde berilyum atomu iki uçta hidrojen atomu bulunan doğrusal bir yapıya sahiptir. Molekülü oluşturmak için berilyumun iki atom orbitali hidrojen atomlarının 1*s* orbitali ile örtüşerek iki bağ oluşturmalıdır. Bunun için berilyumun ($1s^2 2s^2$) iki değerlik elektronundan birinin 2*p* orbitallerinden birine geçtiği, böylece $1s^2 2s^1 2p^1$ dizilişi ile berilyumun bağ yapabilecek tek elektronlu iki orbitale sahip olduğu düşünülebilir. Ancak berilyumun 2*s* ve 2*p* orbitalleri birbirinden farklı olduğundan, farklı iki bağın oluşması beklenir. Oysa doğrusal BeH_2 molekülünde iki Be–H bağının birbirinin aynı olduğu bilinmektedir. İki eşit Be–H bağının oluşabilmesi için, berilyum atomunda iki eşit orbitalin varlığı düşünülmelidir. Bu iki eşit orbital berilyumun 2*s* ve $2p_z$ orbitallerinin karıştırılmasıyla türetilebilir (Şekil 3.4). Berilyumun hibrit orbitallerinden her biri, bir hidrojenin 1*s* atom orbitali ile örtüşecek şekilde türetilir. Bunun için 2*s* ve $2p_z$ orbitalleri toplam veya fark şeklinde birleştirilir (Bağıntı 3.5).

(3.5)

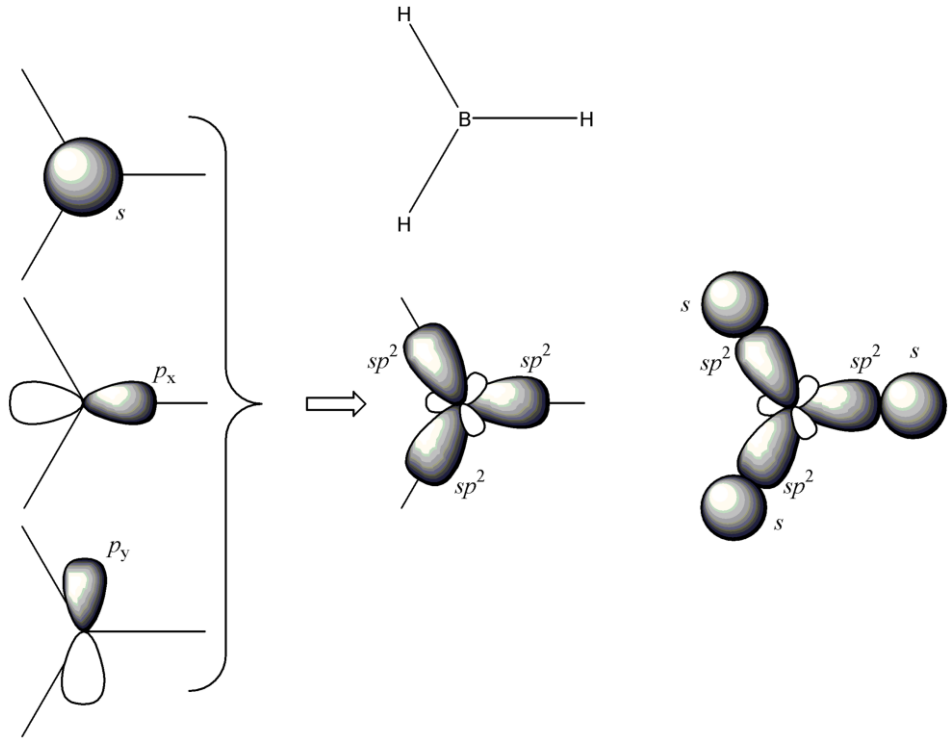


Şekil 3.4 Berilyumda 2*s* ve $2p_z$ atom orbitallerinin hibritleşmesi ve oluşan *sp* hibrit orbitallerinin hidrojenlerin 1*s* atom orbitalleriyle örtüşerek bağ yapması. Kimyasal bağlar *z* ekseni doğrultusundadır.

$$\Psi_1(sp) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(2s) + \Phi(2p_z)]$$

$$\Psi_2(sp) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(2s) - \Phi(2p_z)]$$

Dalga fonksiyonlarının karesi elektronun bulunma olasılığı ile ilgili olduğuna göre, c_i katsayılarının karesi de atom orbitallerinin herbirinin elektron yoğunluğunun hibrit orbitalinin elektron yoğunluğuna katkısını vermelidir. Buna göre, berilyumda hibrit orbitallerinin oluşmasına 2*s* ve $2p_z$ atom orbitalleri eşit katkıda bulunur. Atom orbitallerinin hibritleşmeye katkı oranları orbital sembolleri üzerine yazılan sayılarla belirtilir. Berilyum atomundaki hibritleşme $s^1 p^1$ anlamında *sp* ile gösterilir.



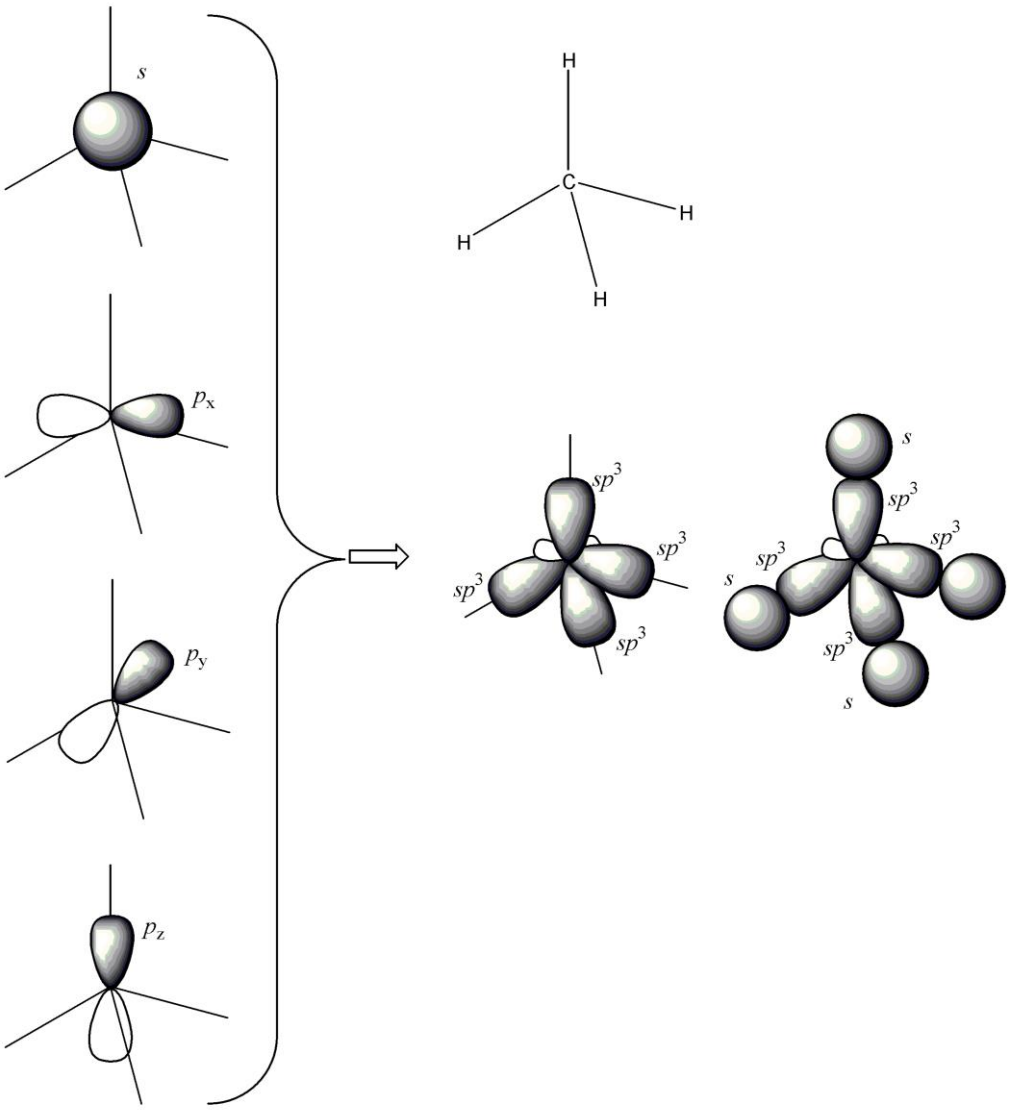
Şekil 3.5 BH_3 molekülünde bor atomunun sp^2 hibritleşmesi ve hibrit orbitallerinin hidrojenin 1*s* orbitalleri ile örtüşmesi.

***sp*^{2} Hibritleşmesi:** BH_3 molekülü, merkezinde bor atomu köşelerinde hidrojen atomları bulunan üçgen düzlem yapıya sahiptir. B–H bağları birbirine eşittir ve aralarındaki bağ açıları 120° dir. Bor atomunun birbirine eşit üç B–H bağı yapabilmesi için, çiftleşmemiş elektron içeren üç eşit orbitale sahip olması gerekir. Oysa temel halde bor atomu $[He]2s^2 2p^1$ elektron dizilişine sahiptir. Bu elektron dizilişi ile molekül yapısı açıklanamayacağından, bor atomunun uyarılmış haldeki $[He]2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ elektron dizilişi düşünülüp, çiftleşmemiş elektron içeren üç atom orbitalinin birleşerek üç eşit hibrit orbitali oluşturduğu varsayılır (Şekil 3.5). Hibritleşmeye bir *s* orbitali ile iki *p* orbitali katıldığından, hibrit orbitalleri sp^2 ile gösterilir. Atom orbitallerinin doğrusal birleştirmesiyle sp^2 hibrit orbitallerinin oluşturulması aşağıdaki denklemlerde görülmektedir.

$$\Psi_1(sp^2) = \frac{1}{\sqrt{3}}\Phi(2s) + \sqrt{\frac{2}{3}}\Phi(2p_x)$$
$$\Psi_2(sp^2) = \frac{1}{\sqrt{3}}\Phi(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}\Phi(2p_x) + \frac{1}{\sqrt{2}}\Phi(2p_y) \qquad (3.6)$$
$$\Psi_3(sp^2) = \frac{1}{\sqrt{3}}\Phi(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}\Phi(2p_x) - \frac{1}{\sqrt{2}}\Phi(2p_y)$$

Matematiksel ifadelerdeki katsayılar incelendiğinde, her hibrit orbitaline *s* orbitalinin %33, *p* orbitallerinin de %67 katkı yaptığı görülür. Şekilleri aynı olan bu üç hibrit orbitalin dilimleri üçgenin köşelerine doğru yönelmiştir. Oluşan üç sp^2 hibrit orbitalinden her biri, bir hidrojenin 1*s* orbitali ile örtüşerek bir B–H bağı yapar (Şekil 3.5). Böylece oluşan B–H bağları birbirine eşit ve aralarındaki açılar 120° dir.

***sp*^{3} Hibritleşmesi**: CH_4 molekülü merkezinde karbon atomu, köşelerinde hidrojen atomları bulunan düzgün dörtyüzlü yapıdadır. Aralarında 109,5° açı bulunan dört C–H bağı birbirine eşittir. Bu molekülün geometrisini açıklayabilmek için uyarılmış haldeki karbonun çiftleşmemiş elektron içeren dört atom orbitalinin ($2s^1$, $2p_x^1$,

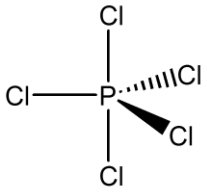


Şekil 3.6 Metanda karbon atomunun sp^3 hibrit orbitallerinin düzgün dörtyüzlünün merkezinden köşelerine doğru yönelmesi.

$2p_y^1$ ve $2p_z^1$) birleşerek dört eşit hibrit orbitali oluşturduğu düşünülür (Şekil 3.6). Şekilleri aynı olan bu dört hibrit orbitalinin dilimleri düzgün dörtyüzlünün merkezinden köşelerine doğru yönelmiştir. Atom orbitallerinin katkı oranlarından dolayı bu hibritleşme sp^3 ile gösterilir. Metanda, karbonun dört sp^3 hibrit orbitalinden her birinin bir hidrojenin 1*s* orbitali ile örtüşmesinden birbirine eşit dört C–H bağı oluşur. Bağlar arasındaki açılar eşit ve 109,5°dir. Bağıntı 3.7 de atom orbitallerinin doğrusal birleştirilmesiyle sp^3 hibrit orbitallerinin oluşturulması görülmektedir.

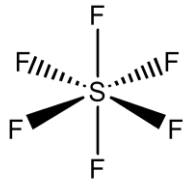
$$\begin{aligned}
\Psi_1(sp^3) &= \frac{1}{2}[\Phi(2s) + \Phi(2p_x) + \Phi(2p_y) + \Phi(2p_z)] \\
\Psi_2(sp^3) &= \frac{1}{2}[\Phi(2s) + \Phi(2p_x) - \Phi(2p_y) - \Phi(2p_z)] \\
\Psi_3(sp^3) &= \frac{1}{2}[\Phi(2s) - \Phi(2p_x) + \Phi(2p_y) - \Phi(2p_z)] \\
\Psi_4(sp^3) &= \frac{1}{2}[\Phi(2s) - \Phi(2p_x) - \Phi(2p_y) + \Phi(2p_z)]
\end{aligned} \qquad (3.7)$$

***dsp*^{3} Hibritleşmesi**: PCl_5 molekülü üçgen çiftpiramit yapıya sahiptir. Üçgen çiftpiramit geometride eksen doğrultusundaki bağların ekvator düzlemindeki bağlardan farklı olduğu daha önce belirtilmişti. Bu yapı fosforun temel durumundaki [Ne]$3s^2 3p^3$ elektron dizilişi ile açıklanamaz. 3*s* orbitalindeki elektronlardan biri 3*d* orbitaline uyarıldığında, elde edilen beş yarı dolu orbital klor atomlarının tek elektronlu sp^3 hibrit orbitalleriyle (klor atomu çevresindeki elektron çiftlerinin düzgün dörtyüzlü şekilde dağıldığı varsayılır) örtüşerek beş P–Cl bağı yapar. Ancak üçgen çiftpiramit geometrisine sahip fosfor pentaklorürdeki iki P–Cl bağının diğer üçünden farklı oluşunu açıklayabilmek için dsp^3 hibritleşmesinin iki kısımdan oluştuğu düşünülür: Eksen doğrultusunda $d_{z2}p_z$, ekvator düzleminde ise sp_xp_y hibritleşmesi oluşur. *s* orbitalinin enerjisi *p* ve *d* orbitallerine oranla daha düşük ve yapacağı örtüşme de daha fazla olduğundan merkez atomunun ekvator düzlemindeki sp^2 hibrit orbitalleri klorun atom orbitalleri ile daha fazla örtüşür. Örtüşmedeki bu farklılık, ekvator düzlemdeki P–Cl bağlarının eksen doğrultusundaki P–Cl bağlarından daha kuvvetli ve dolayısıyla daha kısa olmasını açıklar.



PCl_5

***d*^{2}*sp*^{3} Hibritleşmesi**: SF_6 molekülü düzgün sekizyüzlü yapıya sahiptir ve bütün S–F bağları birbirine eşittir. Bu molekül yapısı kükürt atomunun temel haldeki [Ne]$3s^2 3p^4$ elektron dizilişi ile açıklanamaz. Kükürtün altı bağ yapabilmesi için gerekli olan tek elektronlu altı atom orbitalinin kükürtün uyarılmış haldeki [Ne]$3s^1 3p^3 3d^2$ elektron dizilişi ile elde edilebileceği düşünülür. Ancak kükürtün tek elektronlu atom orbitallerinin florun atom orbitalleriyle örtüşerek yapacağı bağlar birbirinden farklı olacaktır. Bağların eşitliğini açıklayabilmek için kükürtün yarı dolu altı atom orbitalinin hibritleşerek altı eşit hibrit orbitali oluşturduğu varsayılır. Hibritleşmeye katılan atom orbitallerinin sayısını belirtmek üzere, hibritleşme d^2sp^3 ile gösterilir. Hibrit orbitalleri eşdeğer olup, bir düzgün sekizyüzlünün köşelerine doğru yönelmişlerdir.



SF_6

Çizelge 3.2 Yaygın molekül geometrilerini açıklayan hibritleşme türleri.

Merkez atom çevresindeki elektron çifti sayısı	Geometri	Hibritleşme	Örnek
2	Doğrusal	sp	BeH_2, $HgCl_2$
3	Üçgen düzlem	sp^2	BH_3, BF_3, $[HgCl_3]^-$
	Açısal	sp^2	$SnCl_2$, NO_2^-
4	Düzgün dörtyüzlü	sp^3	CH_4, BF_4^-, NH_4^+
	Üçgen piramit	sp^3	NH_3, PH_3
	Açısal	sp^3	H_2O, ICl_2^+
5	Üçgen çiftpiramit	dsp^3	PCl_5, $SnCl_5^-$
	Bozulmuş dörtyüzlü	dsp^3	$TeCl_4$, IF_4^+, SF_4
	T-şekli	dsp^3	ClF_3, ICl_3, BrF_3
	Doğrusal	dsp^3	XeF_2, ICl_2^-
6	Düzgün sekizyüzlü	d^2sp^3	SF_6, PF_6^-
	Kare piramit	d^2sp^3	IF_5, BrF_5, SbF_5^{-2}
	Kare düzlem	d^2sp^3	XeF_4, BrF_4^-, ICl_4^-

Çizelge 3.2 de sık rastlanan yapıların açıklanmasında kullanılan hibritleşme türleri örneklerle birlikte verilmektedir. Çizelge 3.2 de verilen örnekler merkez atom çevresindeki elektron çifti sayısına göre sınıflandırılmıştır. Elektron çiftlerinin tümünün bağ oluşturması gerekmez. Bazı elektron çiftleri ortaklanmamış olarak kalabilir. Bu nedenle merkez atomu çevresindeki elektron çifti sayısı aynı olduğu halde, molekül geometrileri farklı olabilir. Örneğin BH_3 molekülünde bor atomu sp^2 hibritleşmesine uğrar. Hibrit orbitallerinin her biri B–H bağı oluşturduğundan molekülün şekli üçgendir. $SnCl_2$ molekülünde Sn atomu yine sp^2 hibritleşmesine sahiptir. Ancak bu molekülde iki Sn–Cl bağı vardır. Üç elektron çiftinden biri ortaklanmamış olarak kaldığından, molekül V şeklindedir. Molekülün geometrisi ile merkez atom çevresindeki elektron çifti sayısı arasındaki ilişki Bölüm 2 de ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Burada vurgulanması gereken nokta, farklı geometrilerde bulunan fakat merkez atom çevresinde eşit sayıda elektron çifti içeren moleküllerin aynı hibritleşmeye sahip olabilmesidir.

Hibritleşme ve Bağ Açıları: Hibrit orbitalleri arasındaki açı, hibriti oluşturan farklı atom orbitallerinin hibritleşmeye katkısına bağlı olarak değişir. *s* ve *p* atom orbitallerinin oluşturduğu hibritlerde *p* orbitalinin katkısı büyüdükçe, hibrit orbitalleri arasındaki açı 180° den 90° ye doğru küçülür. Çünkü *p* atom orbitalleri arasındaki açı 90° dir. Bu tür hibritleşmelerde *s* orbitalinin katkısı büyüdükçe, açının büyüyeceği, *p* orbitalinin artan katkısıyla da küçüleceği söylenebilir. Bir atom orbitalinin hibritleşmeye katkısı, onun hibrit orbitaldeki toplam orbitallere oranı olarak verilir. Örneğin sp^2 hibritleşmesinde *s* nin katkısı 1/3 tür ve hibritin *s* karakterinin 1/3 olduğu söylenir. Aynı atomlar arasındaki bağ açıları için

$$\cos\theta = \frac{s}{s-1} = \frac{p-1}{p} \qquad (3.8)$$

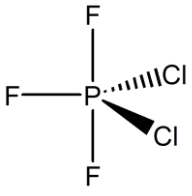
bağıntısı önerilmiştir. Burada θ bağ açısı, *s* ve *p* sırasıyla hibrit orbitalin *s* ve *p* karakteridir. Örnek olarak sp^2 hibritleşmesi alınırsa, hibrit orbitallerinin her birinin *s* karakteri 1/3, *p* karakteri ise 2/3 tür. Bu bilgiler Bağıntı 3.8 de kullanıldığında cosθ = -0,5 ve θ = 120° bulunur. sp, sp^2 ve sp^3 hibritleşmelerinde *s* karakteri sırasıyla 1/2, 1/3 ve 1/4 tür. Ancak gerçek moleküllerde bu karakterler farklı değerlerde bulunabilir ve bağ açıları da buna göre değişebilir.

Hibritleşme ve Elektronegatiflik: Farklı hibritleşmeye uğrayan bir atomun elektronegatifliği farklı değerler alır. *s* ve *p* orbitallerinin hibritleşmesini düşünelim. Başkuvantum sayıları aynı olan *s* ve *p* orbitallerinden *s* nin enerjisi düşüktür. Bu orbitallerin oluşturduğu hibritin *s* karakteri arttıkça hibrit orbitalinin enerjisi düşer. Hibrit orbitalinin enerjisinin düşük olması, o orbitale kolaylıkla elektron konulabileceğini gösterir. Başka bir deyişle orbitalin elektronegatifliği yüksektir. Sonuç olarak hibrit orbitalinin *s* karakteri arttıkça, elektronegatifliği yükselir.

Hibritleşmenin elektronegatifliğe etkisi, ozon molekülünde rahatlıkla görülmektedir. Ozon üç oksijen atomundan oluşan V şeklinde bir moleküldür. Molekülü oluşturan atomlar aynı olduğuna göre elektronegatiflik farkının olmaması ve molekülde O–O bağlarının polar olmaması beklenir. Bunun sonucunda da molekülün dipol momentinin küçük olması beklenir. Çünkü dipol momente yalnızca merkez atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti katkı yapacaktır. Gerçekte ise ozon molekülününün dipol momenti oldukça büyüktür (0,53 D). Bunun nedeni, merkezdeki oksijen atomunun sp^2 hibritleşmesi yapmasına karşın, uç atomlardan birinin sp^3 diğerinin sp^2 orbitali ile bağlanmaya katılmasıdır. Bağlanmada kullandığı hibrit orbitalinin *s* karakteri fazla olduğu için merkezdeki oksijenin elektronegatifliği yüksektir. Merkez oksijen atomu üzerinde tikel eksi yük, uç oksijenler üzerinde ise tikel artı yük oluşacağından bağ dipolleri molekülün polarlığına katkıda bulunur.



Hibritleşmenin elektronegatifliğe etkisini PCl_5 molekülünde de görmüştük. Üçgen çiftpiramit yapıda eksen doğrultusundaki ve ekvator düzlemindeki P–Cl bağlarının farklı olmasını merkez atomun farklı hibrit orbitalleri kullanmasıyla açıklamıştık. P atomu eksen doğrultusunda *pd* ve ekvator düzleminde ise sp^2 hibrit orbitallerini kullanır. Şimdi yine üçgen çiftpiramit yapıdaki PF_3Cl_2 molekülünü ele alalım. Deneysel gözlemler, üçgen çiftpiramit yapıda elektronegatifliği yüksek olan atomların eksen doğrultusundaki konumları, düşük olanların ise ekvator düzlemindeki konumları tercih ettiklerini göstermektedir. Molekülün deneysel olarak gözlenen kararlı yapısında, eksen doğrultusundaki konumlarda elektronegatifliği yüksek olan flor atomlarının bulunduğu görülmektedir. Bu gözlem, merkez atomun hibrit orbitallerinin farklı elektronegatifliği ile açıklanır. Eksen doğrultusundaki *pd*



hibrit orbitalinin *s* karakteri olmadığından elektronegatifliği düşüktür. Ekvator düzlemindeki sp^2 hibrit orbitalinin *s* karakteri % 33 olduğundan elektronegatifliği yüksektir. O halde fosforun, ekvator konumunda elektronegatifliği yüksek üç orbitali bulunmaktadır. Elektronegatifliği düşük orbitallere, elektronegatifliği yüksek atomlar, elektronegatifliği yüksek orbitallere de elektronegatifliği düşük atomlar bağlanır. Bu, Bent kuralı olarak bilinir.

Daha önce açıklandığı gibi elektron çiftlerinden bazıları ortaklanmamış olsa bile, beş elektron çifti merkez atomu çevresinde üçgen çiftpiramitin köşelerine dağılır. Ortaklanmamış elektron çiftlerinin ekvator düzleminde bulunması, bu düzlemdeki sp^2 hibrit orbitallerinin eksen doğrultusundaki *dp* hibrit orbitallerine oranla daha elektronegatif olmasıyla açıklanır. Bilindiği gibi, *s* orbitali *p* ve *d* orbitallerinden daha düşük enerjili olması nedeniyle daha elektronegatiftir. Ortaklanmamış elektron çiftleri elektronegatifliği fazla olan hibrit orbitalini yeğler. Bu, $TeCl_4$, ICl_3 ICl_2^- örneklerinde ortaklanmamış elektron çiftlerinin üçgen çiftpiramitin ekvator düzleminde bulunmasını açıklar.

3.3 Molekül Orbitali Kuramı

Kovalent bağı oluşturan elektron çiftinin iki atom tarafından ortaklaşa kullanıldığı daha önce belirtilmişti. Atomlar tarafından ortaklaşa kullanılan bu elektron çiftinin bulunduğu orbitalin her iki atoma da ait olması beklenir. Böyle, değerlik elektronlarının moleküldeki atomların tümüne ait orbitallerde bulunması, molekül orbital (MO) düşüncesinin temelini oluşturur. MO kuramı, Hund ve Mullikan tarafından geliştirilmiştir. Bu kurama göre, moleküllerde atom orbitalleri özelliklerini yitirir ve yerlerini molekül orbitallerine bırakır. MO kuramında atom çekirdekleri denge konumlarında iken atom orbitallerinin birbiri ile örtüşmesi sonucunda molekül orbitallerinin oluştuğu varsayılır. Atom orbitallerine benzer şekilde molekül orbitalleri de dalga fonksiyonları ile tanımlanır ve farklı enerji değerlerine, farklı şekillere sahip olabilir. Molekül orbitallerinin sayısı, kendilerini oluşturan atom orbitallerinin sayısına eşittir. Atom orbitallerinin elektron dizilişinde kullanılan Pauli ilkesi ve Hund kuralı, elektronların molekül orbitallerine dağılımına da uygulanır. Yani bir molekül orbitali en fazla iki elektron alabilir ve bunların spinleri birbirine zıt olmalıdır. Elektronlar önce olası en düşük enerjili molekül orbitaline yerleşir. Eşenerjili molekül orbitalleri varsa, önce bunların her biri birer elektronla paralel spinli olarak dolar. Açısal momentum kuvantum sayısına bağlı olarak atom orbitalleri için kullanılan *s, p, d, f*,... gösterimlerine benzer şekilde, molekül orbitalleri de σ, π, δ,... ile gösterilir.

3.3.1 Atom Orbitallerinin Doğrusal Birleşimi (LCAO) Yöntemi

Moleküldeki elektronların hareketini tanımlamak için Schrödinger denkleminin yazılabileceği ve bu denklemin çözümünden de MO dalga fonksiyonlarının bulunabileceği düşünülebilir. Ancak, bir moleküldeki elektronların davranışını incelemek için yazılacak Schrödinger denkleminde potansiyel enerji ifadesinin çıkarılışı oldukça zordur. Çünkü böyle bir potansiyel enerji ifadesi, elektron-elektron, elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek etkileşimleri dikkate alınarak yazılmalıdır. Çok elektronlu atomlarda olduğu gibi, büyük moleküllerde de enerji ifadesi yazılsa bile Schrödinger denkleminin kesin çözümü mümkün değildir. Fakat bazı yaklaştırmalar yaparak doğruya yakın çözümler bulunabilir. Kimyacılar için çok uygun MO dalga fonksiyonlarını veren yaklaşımlardan biri LCAO (Atom Orbitallerinin Doğrusal Birleşimi) yöntemidir. Bu

yöntemde, bir moleküldeki elektronların belirli atomlar üzerindeymiş gibi davrandıkları varsayılır. Elektron bir atoma yakın konumlarda o atoma ait bir orbitaldeymiş gibi düşünülebilr. Bir süre sonra başka bir atoma yakın olduğunda o atomun orbitalindeymiş gibi düşünülebilir. Böylece, her elektron için MO dalga fonksiyonu, moleküldeki atomlar için bilinen AO dalga fonksiyonlarının doğrusal birleşimi olarak yazılabilir.

$$\Psi_i = \sum_j c_{ij}\phi_j = c_{i1}\phi_1 + c_{i2}\phi_2 + c_{i3}\phi_3 + \ldots \tag{3.9}$$

Burada Ψ_i molekül orbitalini tanımlayan dalga fonksiyonu, ϕ_j molekül orbitalinin oluşumuna katılan atom orbitallerinin dalga fonksiyonlarını, c_{ij} katsayıları ise atom orbitallerinin söz konusu molekül orbitalinin oluşumuna katkı payını göstermektedir. Molekül orbitallerinin oluşturulmasında ne kadar çok atom orbitali hesaba katılırsa, elde edilecek sonucun doğruluğu o kadar yüksek olur. Ancak kimyasal açıdan değerlik orbitallerinin hesaba katılması yeterlidir. Öteyandan yalnızca birbirleri ile etkileşime girebilen atom orbitallerini hesaba katmak ve etkileşime katkısı küçük olan atom orbitallerinin katkılarının sıfır olduğunu varsaymak hesaplamaları oldukça kolaylaştırır. Atom orbitalleri bilindiğine göre, MO dalga fonksiyonlarını elde edebilmek için c_{ij} katsayılarını hesaplamak gerekir. Her molekül orbitali için farklı olan bu katsayıların hesabında varyasyon teoreminden yararlanılır. Teoreme göre, yaklaşık olarak bulunan MO dalga fonksiyonlarından hesaplanan molekül orbital enerjisi gerçek MO enerjisinden daima büyüktür. Yapılan yaklaştırmanın doğruluğu ne kadar yüksek ise, bulunan molekül orbitallerinin enerjisi gerçek değere o ölçüde yakın olur. Matematiksel olarak MO dalga fonksiyonunun hesabındaki c_{ij} katsayıları, molekül orbitalinin enerjisi en küçük olacak şekilde bulunmalıdır. Yani MO enerjisinin c_{ij} katsayılarının herbirine göre birinci türevi sıfır olmalıdır. Bu koşul, bilinmeyen c_{ij} katsayılarının sayısı kadar denklem türetir. Denklemlerin ortak çözümü, bilinmeyen c_{ij} katsayılarının değerlerini verir. Her katsayı için atom orbitallerinin sayısı kadar farklı değer bulunur. Böylece atom orbitallerinin sayısı kadar farklı çözüm seti elde edilir. Bu, atom orbitallerinin sayısı kadar molekül orbitali oluşur anlamındadır.

Atom orbitalleri gibi, molekül orbitalleri de normalize olmalıdır:

$$\int \Psi^2 d\tau = 1 \tag{3.10}$$

MO dalga fonksiyonu AO dalga fonksiyonlarının birleşimi olarak yazılıp 3.9 bağıntısında yerine konur ve gerekli işlemler yapılırsa toplam olasılık şu şekilde yazılabilr.

$$\int \Psi^2 d\tau = \int \left(\sum c_i \phi_i\right)^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 + \ldots + 2c_1c_2 \int \phi_1\phi_2 d\tau + \ldots \tag{3.11}$$

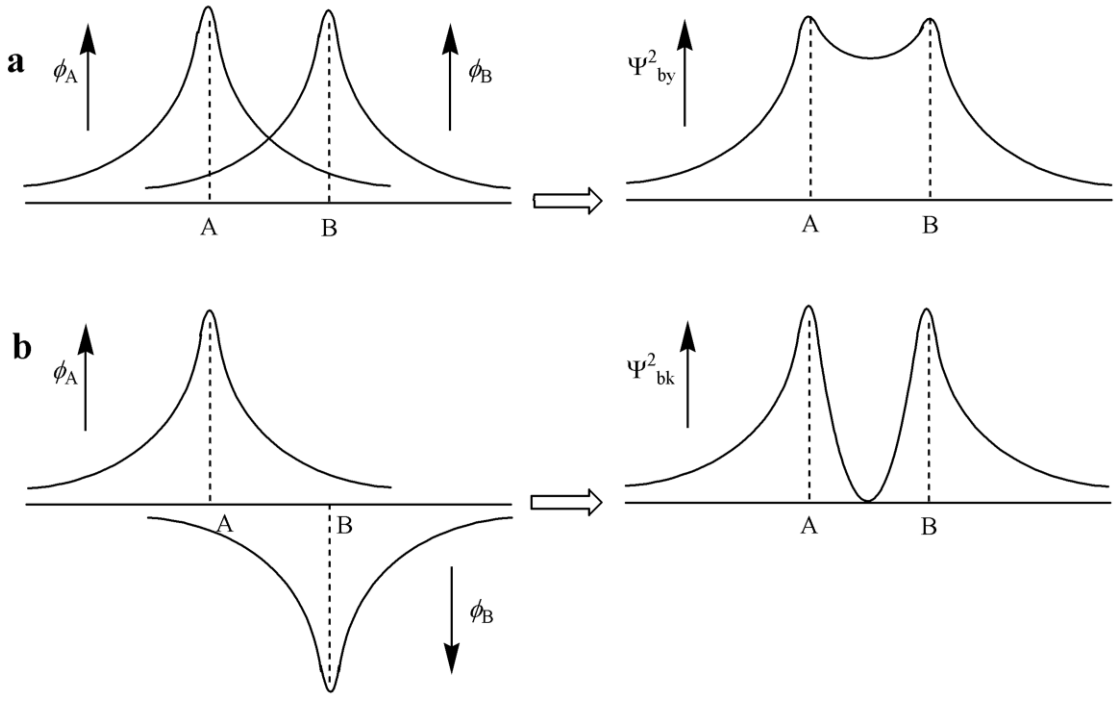
ϕ_1 ve ϕ_2 atom orbitalleri normalize olduklarından, $\int \phi_1^{\,2} d\tau = \int \phi_2^{\,2} d\tau = 1$ olur. 3.11 Eşitliğindeki $S_{12} = \int \phi_1\phi_2 d\tau$ integraline, ϕ_1 ve ϕ_2 atom orbitallerinin örtüşme integrali denir. Bir elektron için molekülde toplam bulunma olasılığı bire eşit olduğundan, toplam olasılık ifadesindeki (Bağıntı 3.11) terimler şu şekilde anlamlandırılır: c_1^2, elektronun ϕ_1 atom orbitalinde bulunma olasılığı; c_2^2, elektronun ϕ_2 atom orbitalinde bulunma olasılığı; $2c_1c_2S_{12}$ çarpımı ise ϕ_1 ve ϕ_2 atom orbitallerinin örtüşme olasılığını, yani elektronun iki atom

arasındaki bölgede bulunma olasılığını verir. Bu çarpımın değeri ne kadar büyük ise, örtüşme bölgesinde elektronun bulunma olasılığı o kadar fazladır. Bu da, atomlar arasındaki bağın kuvvetini gösterir.

3.3.2 Hidrojen Molekülü

Şimdi yukarıda anlatılan genel yöntemi kullanarak hidrojen molekülünde MO dalga fonksiyonlarının atom orbitallerinden nasıl türetildiğini görelim.

Hidrojen molekülünü oluşturan iki hidrojen atomundan her biri tek elektronlu 1*s* orbitaline sahiptir. İki hidrojen atomu birbirine yeterince yaklaştığında bunların 1*s* orbitalleri birbiri ile örtüşerek iki molekül orbitali oluşturur. İki molekül orbitalinden biri aynı işaretli atom orbitallerinin, diğeri farklı işaretli atom orbitallerinin örtüşmesi sonucu oluşur. Şekil 3.7 de hidrojen molekülünde atom orbitallerinin radyal kısımlarının birleştirilmesi görülmektedir. Eğer örtüşen iki atom orbitali aynı işaretli ise, örtüşen atom orbitalleri atomlar arasında birbirlerine eklenir, yani örtüşme atomlar arasında elektron yoğunluğunu artırır (Şekil 3.7a). Atomlar arasında elektron yoğunluğunun artması çekirdeklerin birarada tutulmasını sağladığından, atom orbitallerinin aynı işaretli örtüşmesiyle oluşan bu molekül orbitaline bağ yapan molekül orbitali denir. Eğer iki atom orbitali



Şekil 3.7 Hidrojen molekülünde atom orbitallerinin a) bağ yapan, b) bağa karşı molekül orbitalini oluşturmasının radyal kısımda gösterilişi. Bağ yapan molekül orbitalini oluşturmak üzere atom orbitalleri aynı işaretli olarak birleştirildiğinden oluşan molekül orbitalinde çekirdekler arasında elektron yoğunluğu artmıştır. Bağa karşı molekül orbitalini oluşturmak üzere atom orbitalleri zıt işaretli olarak birleştirildiğinden oluşan molekül orbitalinde çekirdekler arasında elektron yoğunluğu azalır ve tam ortada sıfırlanır.

zıt işaretli ise, örtüşme bölgesinde birbirlerini yok ederler ve örtüşme çekirdekler arasında elektron yoğunluğunun azalmasına neden olur (Şekil 3.7b). Aralarındaki elektron yoğunluğunun azalması nedeniyle çekirdekler birbirini iteceğinden, böyle bir örtüşme sonucu oluşan orbitale bağa karşı molekül orbitali denir.

Hidrojen molekülündeki bağ yapan ve bağa karşı molekül orbitallerinin dalga fonksiyonları atom orbitallerine ait ϕ_A ve ϕ_B dalga fonksiyonlarının doğrusal birleşimi şeklinde yazılabilir. Birleşime katılan iki atom orbitali aynı olduğundan, bu atom orbitallerinin birleşime katkılarını gösteren katsayılar birbirine eşittir. Bağ yapan molekül orbitaline ait Ψ_{by} dalga fonksiyonu, aynı işaretli atom orbitallerinin dalga fonksiyonları toplanarak elde edilir. Bağa karşı molekül orbitalinin Ψ_{bk} dalga fonksiyonu ise atom orbitali dalga fonksiyonlarının farkı alınarak bulunur. Denklem 3.12 de atom orbitallerinin doğrusal bileşimi alınarak bu molekül orbitallerinin oluşturulması görülmektedir. Ψ_{by} ve Ψ_{bk} dalga fonksiyonlarından her birine atom orbitallerinin katkıları eşit olacağından ortak katsayılar sırasıyla N_{by} ve N_{bk} olarak gösterilmektedir.

$$\Psi_{by} = N_{by}(\phi_A + \phi_B)$$
$$\Psi_{bk} = N_{bk}(\phi_A - \phi_B) \qquad (3.12)$$

Şekil 3.7a da hidrojenin 1s atom orbitallerinin radyal kısmının bağ yapan molekül orbitali oluşturması örnek olarak verilmektedir. Elektronun bulunma olasılığı dalga fonksiyonunun karesi tarafından belirlendiğine göre, fonksiyonların karesi incelenmelidir. Bağ yapan molekül orbitalinin çekirdeklerarası bölgedeki elektron yoğunluğu, atom orbitallerinin elektron yoğunlukları toplamından daha büyüktür. Bu durum matematiksel olarak $(\phi_A + \phi_B)^2 > \phi_A^2 + \phi_B^2$ eşitsizliğinden de görülmektedir.

Hidrojen atomlarının orbital dalga fonksiyonları normalize edilmiştir. Yani fonksiyonların karesinin bütün uzay için integrali alındığında bire eşit olur. Normalize olmuş bu orbital fonksiyonlarının doğrusal birleşimi alınarak elde edilen MO dalga fonksiyonlarının da normalize olması gerekir. Bunun için doğrusal birleşimdeki katsayıların normalizasyon koşulunu sağlayacak şekilde seçilmesi gerekir. Hidrojenin bağ yapan molekül orbitalinde (Eşitlik 3.12) atom orbitallerinin katkılarını gösteren katsayılar birbirine eşit olduğundan bir normalleştirme çarpanına (N_{by}) gerek vardır.

$$\Psi_{by} = N_{by}(\phi_A + \phi_B) \qquad (3.13)$$

Böylece normalizasyon koşulu yazılarak normalizasyon çarpanı hesaplanabilir.

$$\int \Psi_{by}^2 d\tau = \int N_{by}^2(\phi_A + \phi_B)^2 d\tau = N_{by}^2\left[\int \phi_A^2 d\tau + \int \phi_B^2 d\tau + 2\int \phi_A \phi_B d\tau\right] = 1 \qquad (3.14)$$

Atom orbitallerinin her biri normalize olduğuna ve eşitliğin son terimi örtüşme integrali (S) olduğuna göre, 3.14 Bağıntısı

$$N_{by}^2(1+1+2S) = 1 \qquad (3.15)$$

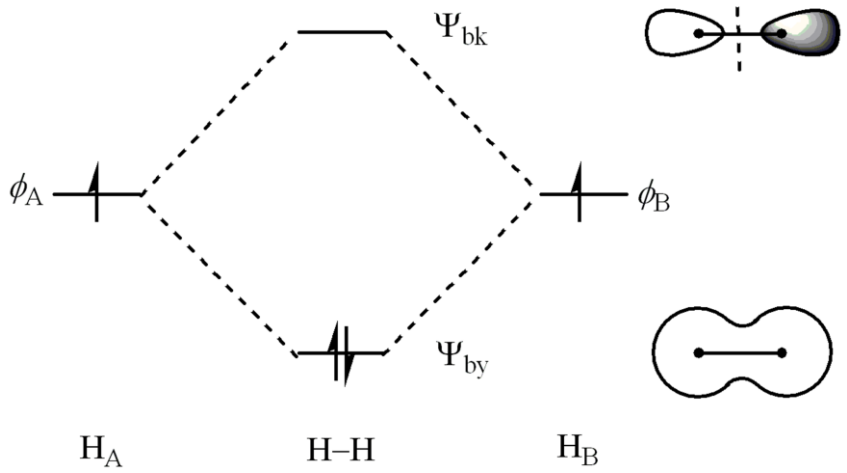
şeklinde yazılabilir. Buna göre normalleştirme çarpanı 3.16 bağıntısı ile hesaplanabilir.

$$N_{by} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \qquad (3.16)$$

Bağa karşı molekül orbitalinin dalga fonksiyonu benzer şekilde elde edilebilir. Şekil 3.7b de bağa karşı molekül orbitalinin radyal kısmının oluşması ve orbitalde elektron yoğunluğunun bağ ekseni boyunca değişimi görülmektedir. Çekirdeklerarası bölgede bağa karşı molekül orbitalinin elektron yoğunluğunun atom orbitallerinin elektron yoğunlukları toplamından daha az olduğu, dolayısıyla $(\phi_A - \phi_B)^2 < \phi_A^2 + \phi_B^2$ olduğu görülmektedir. Bağa karşı molekül orbitalinde iki çekirdek arasındaki orta noktada elektron yoğunluğu sıfırdır. Bağ yapan molekül orbitalinin oluşturulmasındakine benzer işlemler izlenerek bağa karşı molekül orbitalinin dalga fonksiyonu için de normalleştirme çarpanı hesaplanır.

$$N_{bk} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \qquad (3.17)$$

Şekil 3.7 de verilen elektron yoğunluğu değişimi incelendiğinde, bağ yapan ve bağa karşı molekül orbitallerinin özellikle çekirdeklerarası bölgedeki elektron yoğunluğu bakımından birbirinden farklı olduğu görülür. Çekirdeklerarası elektron yoğunluğu bağ yapan molekül orbitalinde fazla, bağa karşı molekül orbitalinde ise azdır. Bu fark, iki molekül orbitalinde örtüşme integralinin elektron yoğunluğuna farklı katkısından kaynaklanır. Bağ yapan molekül orbitalinde bu katkı artı, bağa karşı molekül orbitalinde ise eksidir. Bu nedenle bağ yapan molekül orbitalinin enerjisi atom orbitallerinin enerjisinden düşük, bağa karşı molekül orbitalininki ise yüksektir. Molekül orbitallerinin enerjilerinin atom orbitallerinin enerjilerine oranla ne kadar düşük veya yüksek olduğu normalleştirme çarpanı ile belirlenir. Bağıntı 3.16 ve 3.17 de S artı bir değer olduğundan $N_{by} < N_{bk}$ olduğu görülür. Hidrojen molekülünde örtüşme integrali için yapılan hesaplamalar



Şekil 3.8 İkiatomlu H_2 molekülünde molekül orbitallerinin bağıl enerjileri ve şekilleri. Bağ yapan Ψ_{by} molekül orbitalinin enerjisi atom orbitallerinin enerjisinden ΔE_k kadar daha düşük, bağa karşı molekül orbitalinin enerjisi ise ΔE_k kadar daha büyüktür. Çekirdeklerarası bölgede elektron yoğunluğu bağ yapan molekül orbitalinde artarken, bağa karşı molekül orbitalinde azalır. Bağa karşı molekül orbitali, zıt işaretli iki dilimden oluşur ve iki dilim arasında bağ eksenine dik bir düğüm düzlemi vardır.

N_{by} ve N_{bk} değerlerinin sırasıyla 0,56 ve 1,11 olduğunu göstermiştir. Buna göre bağa karşı molekül orbitalinin enerjisi ile atom orbitallerinin enerjisi arasındaki fark, bağ yapanınkinden daha büyüktür. Ancak tartışmaların çoğunda bu enerji farklarının birbirine eşit olduğu varsayılır. Buna göre; atom orbitallerinin enerjisine oranla bağ yapan molekül orbitalinin enerjisindeki düşüş ve bağa karşı molekül orbitalinin enerjisindeki yükseliş yaklaşık olarak birbirine eşittir. Birbirine eşit olan düşüş ve yükseliş enerjileri ΔE_k (kovalent enerji) ile gösterilir. Şekil 3.8 de hidrojenin molekül orbitallerinin atom orbitallerine göre bağıl enerjileri görülmektedir. Bağ yapan molekül orbitalinin enerjisi atom orbitallerinin enerjisinden ΔE_k (kovalent enerji) kadar daha düşük, bağa karşı molekül orbitalinin enerjisi ise ΔE_k kadar daha büyüktür. Kovalent enerji atom orbitallerinin örtüşmesiyle orantılıdır. Hidrojen molekülü için kovalent enerji ΔE_k = 458 kJ·mol^{-1} dir. Bir bağın kuvveti, atom orbitalleri arasındaki örtüşmenin derecesi ile doğru orantılıdır. Atom orbitallerinin örtüşmesi ne kadar fazla olursa, örtüşme integralinin değeri de o kadar büyük olur. Örtüşme integralinin büyüklüğü ölçüsünde bağ yapan molekül orbitalinin enerjisi atom orbitallerininkine oranla daha düşük, bağa karşı molekül orbitalininki ise daha yüksek olur. Oluşan hidrojen molekülündeki iki değerlik elektronu daha düşük enerjili bağ yapan molekül orbitaline yerleşir. Böylece bağın oluşumu ile sistemin enerjisi düşer. Enerjideki düşüş ne kadar fazla ise sistem o kadar kararlı ve dolayısıyla bağ da o kadar kuvvetli olur. Bu ilişkinin bir sonucu olarak, bir bağın oluşumu atom orbitalleri arasındaki örtüşme en büyük olacak şekilde gerçekleşir. Örtüşmenin olmadığı (S = 0) durumlarda atom orbitalleri arasında etkileşim yoktur ve bunlar bağ yapmayan molekül orbitalleri diye adlandırılır.

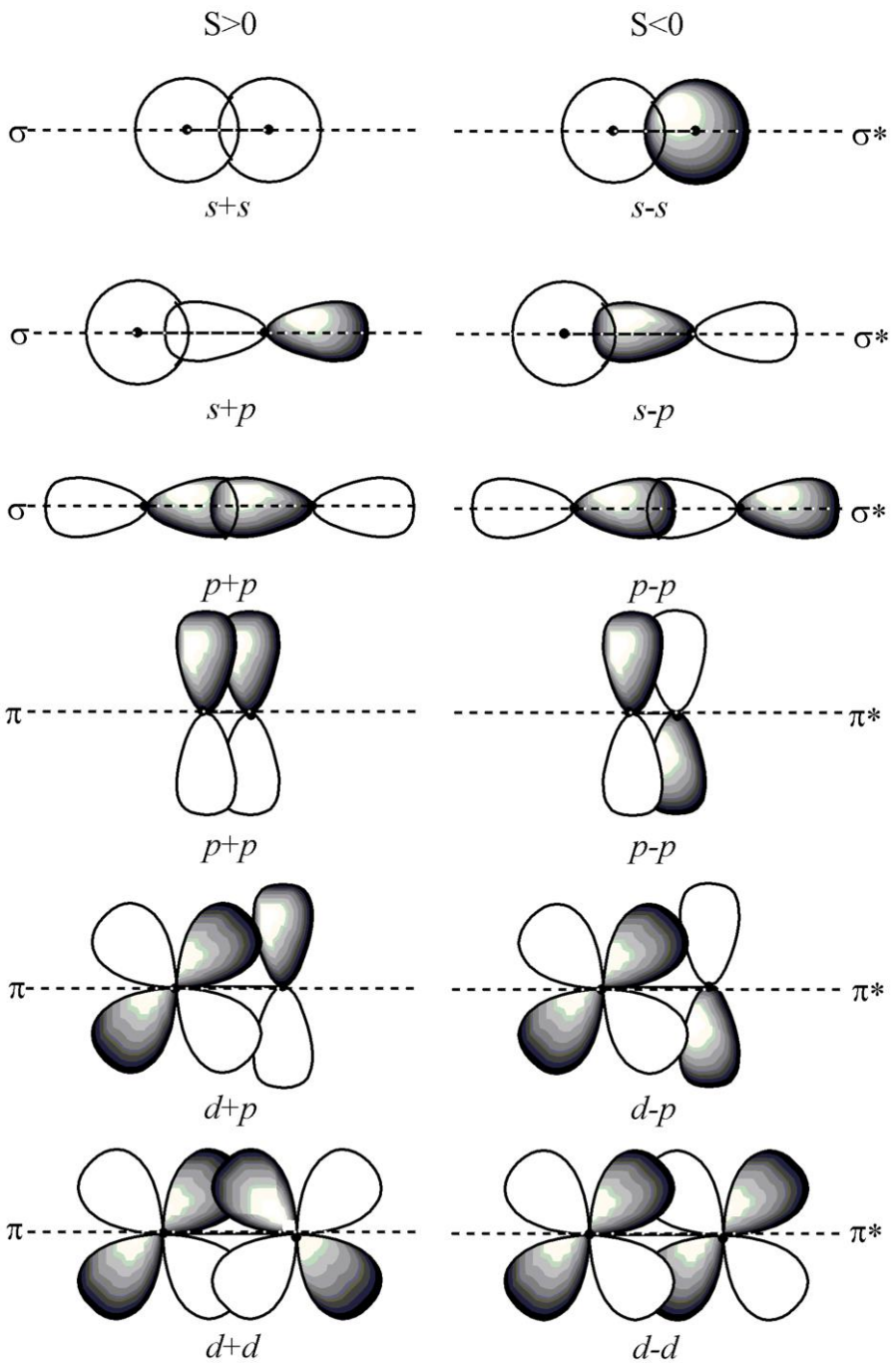
Hidrojenin 1*s* atom orbitalleri gibi başka atomların orbitalleri de birbiriyle örtüşme yapabilir. Birbirine yeterince yakın iki atom üzerindeki orbitallerin örtüşebilmesi için aşağıdaki iki koşulun sağlanması gerekir:

1. Enerjileri birbirine yakın atom orbitalleri örtüşebilir. Aradaki enerji farkı arttıkça örtüşme zayıflar. Enerjileri çok farklı atom orbitalleri arasında örtüşme yoktur.

2. Yaklaşım eksenine göre aynı simetriye sahip atom orbitalleri örtüşebilir.

Simetrileri dikkate alınarak atom orbitallerinin önemli örtüşme türleri Şekil 3.9 da verilmektedir. Hidrojen molekülünün oluşmasında olduğu gibi iki *s* orbitalinin örtüşmesiyle oluşan bağ yapan ve bağa karşı molekül orbitalleri bağ eksenine göre bakışımlı olduklarından sigma orbitalleri olarak adlandırılır ve sırasıyla σ_{ss} ve σ_{ss}* ile gösterilir. Bağ yapan molekül orbitalinde çekirdeklerarası bölgede elektron yoğunluğu arttığı halde, bağa karşı molekül orbitalinde elektron yoğunluğu azalır ve çekirdeklerden eşit uzaklıkta sıfır olur. Çekirdeklerden eşit uzaklıkta elektron yoğunluğunun sıfır olduğu bölge düğüm düzlemi diye adlandırılır. Molekül orbitalini tanımlayan dalga fonksiyonu düğüm düzleminde işaret değiştirir. Molekül orbitalinin enerjisi ile düğüm düzlemi arasında bir ilişki vardır: Düğüm düzlemi sayısı arttıkça molekül orbitalinin enerjisi de artar. Dolayısıyla σ_{ss}* molekül orbitalinin enerjisi σ_{ss} molekül orbitalinden daha yüksektir.

İki atom birbirine yeterince yaklaşınca *p* atom orbitalleri birbirleriyle uçuca veya yanyana etkileşerek molekül orbitalleri oluşturabilir. İki *p* atom orbitalinin uçuca örtüşmesiyle oluşan bağ yapan ve bağa karşı molekül orbitalleri molekül eksenine göre σ simetrisindedir. Bağ yapan σ_{pp} molekül orbitalinin örtüşmeden ileri gelen bir düğüm düzlemi yoktur. Bağa karşı σ_{pp}* molekül orbitalinin ise örtüşmeden ileri gelen bir düğüm



Şekil 3.9 Atom orbitallerinin önemli örtüşme türleri. S>0 ise bağ yapan (σ veya π), S<0 ise bağa karşı (σ∗ veya π∗) molekül orbitalleri oluşur.

düzlemi vardır. İki *p* atom orbitalinin uçuca örtüşmesi iki *s* atom orbitalinin örtüşmesinden daha az olduğundan σ_{pp} molekül orbitalinin enerjisi σ_{ss} molekül orbitalininkinden daha yüksektir. Buna paralel olarak σ_{pp}* molekül

orbitali σ_{ss}* molekül orbitalinden daha düşük enerjilidir.

İki *p* atom orbitalinin yanyana örtüşmesiyle oluşan bağ yapan ve bağa karşı molekül orbitalleri bağ eksenine göre bakışımlı olmadıklarından sırasıyla π_{pp} ve π_{pp}* ile gösterilirler. Atom orbitallerinin π etkileşmesi σ etkileşmesine oranla daha zayıf olduğundan π_{pp} molekül orbitalinin enerjisi σ_{pp} molekül orbitalinin enerjisinden daha yüksek ve π_{pp}* molekül orbitalinin enerjisi de σ_{pp}* molekül orbitalininkinden daha düşüktür.

Şekil 3.9 da görüldüğü gibi bağ eksenine göre bakışımlı olmayan *d* atom orbitalleri benzer simetrideki *p* veya *d* atom orbitalleri ile örtüşerek π molekül orbitalleri oluşturabilir. Böyle π etkileşimleri geçiş metal bileşiklerinde gözlendiğinden koordinasyon kimyası bölümünde incelenecektir.

Molekül orbitallerindeki elektron sayısı atom orbitallerindeki elektronların toplamı kadardır. Molekülün elektron dizilişini yazabilmek için önce molekül orbitallerinin enerji sıralamasını bilmek gerekir. Molekül orbitallerinin enerjilerinin bağıl olarak sıralanmasında aşağıdaki genel kurallar uygulanır:

3. Molekül orbitalinin enerjisi onu oluşturan atom orbitallerinin enerjisine bağlıdır. *s* atom orbitallerinin enerjisi *p* atom orbitallerininkinden daha düşük olduğundan σ_{ss} molekül orbitali σ_{pp} molekül orbitalinden daha düşük enerjilidir.

4. Sigma etkileşimi pi etkileşiminden daha kuvvetlidir. Bu nedenle aynı atom orbitallerinden türetilen σ molekül orbitallerinin enerjisi π molekül orbitallerinin enerjisinden daha düşüktür. Bağa karşı orbitallerde sıralama bunun tersidir. Aynı atom orbitallerinden türetilen π* molekül orbitalinin enerjisi σ* molekül orbitalininkinden daha düşüktür.

3.3.3 Homonükleer İkiatomlu Moleküller

Atomları aynı olan moleküllere homonükleer moleküller denir. Atomların farklı olması halinde molekül heteronükleerdir. İkinci sıra elementlerinin atomlarında *s* orbitallerine ek olarak *p* değerlik orbitalleri de vardır. İki atomlu bir molekülde molekül orbitalleri oluşturulurken bu atom orbitallerinin σ ve π örtüşmeleri dikkate alınır. Yukarıda verilen kurallar kullanılarak birinci ve ikinci sıra elementlerinin homonükleer iki atomlu molekülleri için MO enerji düzeyi diyagramı çizilebilir ve elektron dizilişleri yazılabilir. Elektron dizilişleri moleküllerin manyetik özellikleri hakkında bilgi verir. Molekülde çiftleşmemiş elektronların bulunması halinde madde paramanyetik, bulunmaması halinde ise diyamanyetiktir. Bilindiği gibi paramanyetik maddeler manyetik kuvvet çizgilerini kendilerine doğru çekerler, diyamanyetik maddeler ise uzaklaştırırlar.

İleride görüleceği gibi molekül orbitalleri simetri yaklaşımı kullanılarak oluşturulacak ve yaftalanacaktır. Bu genel yaklaşıma hazırlık amacıyla homonükleer ikiatomlu moleküllerde molekül orbitalleri merkeze göre simetrileri dikkate alınarak etiketlenecektir. Homonükleer ikiatomlu moleküllerde bir simetri merkezi vardır. Bağ yapan sigma molekül orbitali merkeze göre bakışımlıdır ve σ_g etiketi[1] ile gösterilir. Bağa karşı sigma molekül orbitali merkeze göre bakışımsızdır ve σ_u etiketi ile gösterilir. Pi molekül orbitallerinde durum tersinedir. Bağ yapan pi molekül orbitali evirtim merkezine göre bakışımsızdır ve π_u ile yaftalanır. Bağa karşı pi molekül orbitali evirtim merkezine göre bakışımlıdır ve π_g etiketi ile

[1] Merkeze göre bakışımlı fonksiyonlar g (çift, Almanca gerade), bakışımsızlar da u (tek, Almanca ungerade) altyazısı ile yaftalanır.

gösterilir. Aynı yaftalı molekül orbitalleri etiketten önce yazılan ve enerji sırasında artan rakamlarla numaralandırılır.

En küçük iki atomlu molekül olan hidrojende iki elektron karşıt spinli olarak düşük enerjili bağ yapan σ_g molekül orbitaline yerleşir (Şekil 3.8). Hidrojen molekülünün elektron dizilişi $(\sigma_g)^2$ dir. İki elekron zıt spinli olarak bir orbitalde bulunduğundan, molekül diyamanyetiktir. Bağ yapan molekül orbitalindeki elektronlar bağı kuvvetlendirir, bağa karşı molekül orbitalindeki elektronlar ise zayıflatır. Buna dayanarak bağ derecesi aşağıdaki gibi tanımlanır:

Bağ derecesi = ½(bağ yapan elektronların sayısı - bağa karşı elektronların sayısı)

Hidrojen molekülünün bağ derecesi 1 dir. Bu, iki hidrojen atomu arasında tek bağ olduğunu gösterir. Hidrojen molekülünden bir elektronun uzaklaştırılması ile oluşan H_2^+ iyonunda bağ derecesi ½ dir ve iki hidrojen atomu arasındaki bağ, bir tek bağın yarısı kuvvetindedir.

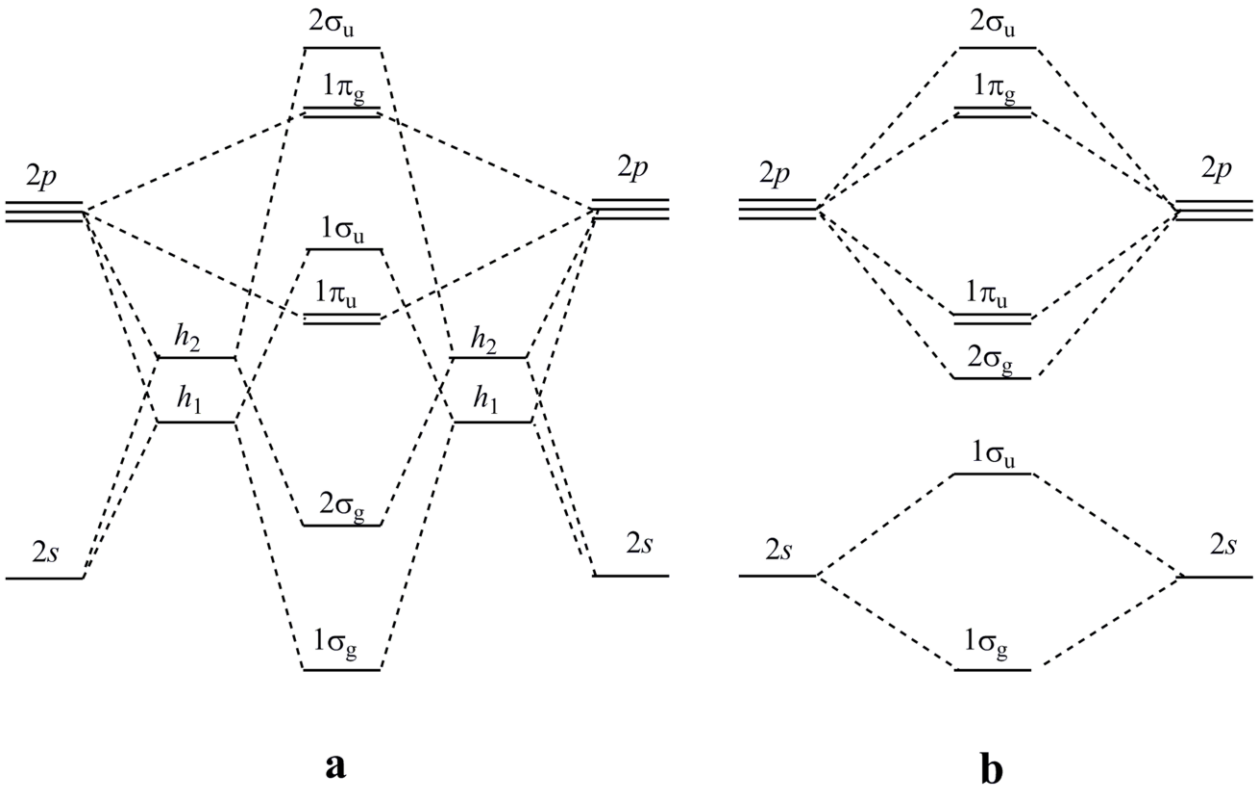
He_2 molekülünde dört elektron, bağ yapan ve bağa karşı molekül orbitallerini doldurur. Elektron dizilişi $(\sigma_g)^2(\sigma_u)^2$ şeklindedir. Buna göre helyum molekülünün bağ derecesi sıfırdır. Helyum atomlarını birarada tutan herhangi bir bağ olmadığından helyum molekülü oluşamaz. Fakat elektron dizilişi $(\sigma_g)^2(\sigma_u)^1$ ve bağ derecesi ½ olan He_2^+ molekül iyonu elde edilebilmektedir.

Lityum atomunda 1*s* ve 2*s* atom orbitallerinin enerjileri birbirinden çok farklı olduğundan, iki atomlu molekülde 1*s* ve 2*s* atom orbitalleri arasındaki etkileşim önemsenmeyecek derecededir. 1*s* atom orbitallerinin örtüşmesinden σ_{1s} ve σ_{1s}*, 2*s* atom orbitallerinin örtüşmesinden ise σ_{2s} ve σ_{2s}* molekül orbitalleri oluşur. Li_2 molekülünde σ_{1s} ve σ_{1s}* molekül orbitalleri tamamen dolu olduklarından Li-Li bağına katkıda bulunmazlar. Bu nedenle molekül incelenirken iç kabuk orbitalleri dikkate alınmaz. Lityum atomlarının değerlik elektronları, 2*s* atom orbitallerinin örtüşmesinden oluşan σ_g molekül orbitalini doldurur. Lityum molekülünün elektron dizilişi $(\sigma_g)^2(\sigma_u)^0$ şeklindedir. Buna göre lityum molekülü diyamanyetik olup bağ derecesi 1 dir. Bir sonraki element olan berilyumun elektron dizilişi $(\sigma_g)^2(\sigma_u)^2$ olacağından Be_2 molekülü oluşamaz. Çünkü bağ derecesi sıfırdır.

Berilyumdan sonra gelen elementlerin iki atomlu moleküllerinde MO enerji düzeyi diyagramları, *p* atom orbitallerinin de etkileşime katılması nedeniyle biraz daha karmaşıktır. 2*p* atom orbitallerinin uçuca ve yanyana örtüşmesinden oluşan σ_g ve π_u molekül orbitallerinin enerji sıralamasına göre, bordan neona kadar olan elementlerin iki atomlu molekülleri için iki tür enerji düzeyi diyagramı söz konusudur (Şekil 3.10).

Bölüm 1 de açıklandığı gibi, bir periyot boyunca atom numarası arttıkça atom orbitallerinin enerjisi düşer. Çünkü çekirdek yükünün artması elektronların çekirdeğe yaklaşmasına ve enerjilerinin düşmesine neden olur. Ancak bu değişme bütün orbitallerde aynı şekilde olmaz. Bu farklılığın nedeni iç elektronların perdelemesinin ve söz konusu orbitalin girginliğinin farklı olmasıdır. Örneğin 2*s* atom orbitalinin enerjisi 2*p* atom orbitalininkinden daha hızlı düşer. Bu nedenle 2s ile 2p arasındaki enerji farkı başlangıçta küçük iken giderek açılır. Atom orbitalleri arasındaki enerji farkının küçük olması, orbitallerarası etkileşmeler bakımından önemlidir. Azota kadar olan atomlarda 2*s* ve 2*p* atom orbitalleri arasındaki enerji farkı yeterince küçük olduğundan, bunlar arasındaki etkileşim önemlidir. 2s atom orbitali ile bağ eksenine göre aynı simetrili

2*p* atom orbitali arasındaki etkileşme sonucunda melez orbitaller oluşur. DB kuramındaki adı hibritleşme olan bu etkileşime MO kuramında orbital karışması denir. Orbital karışmasının olabilmesi için orbitallerin birbirine yakın enerjili ve aynı simetride olmaları gerekir. Bu yönüyle, aynı simetride molekül orbitalleri oluşturacak olan *s* ve bağ ekseni boyunca uzanan *p* orbitali birbiri ile karışabilir.

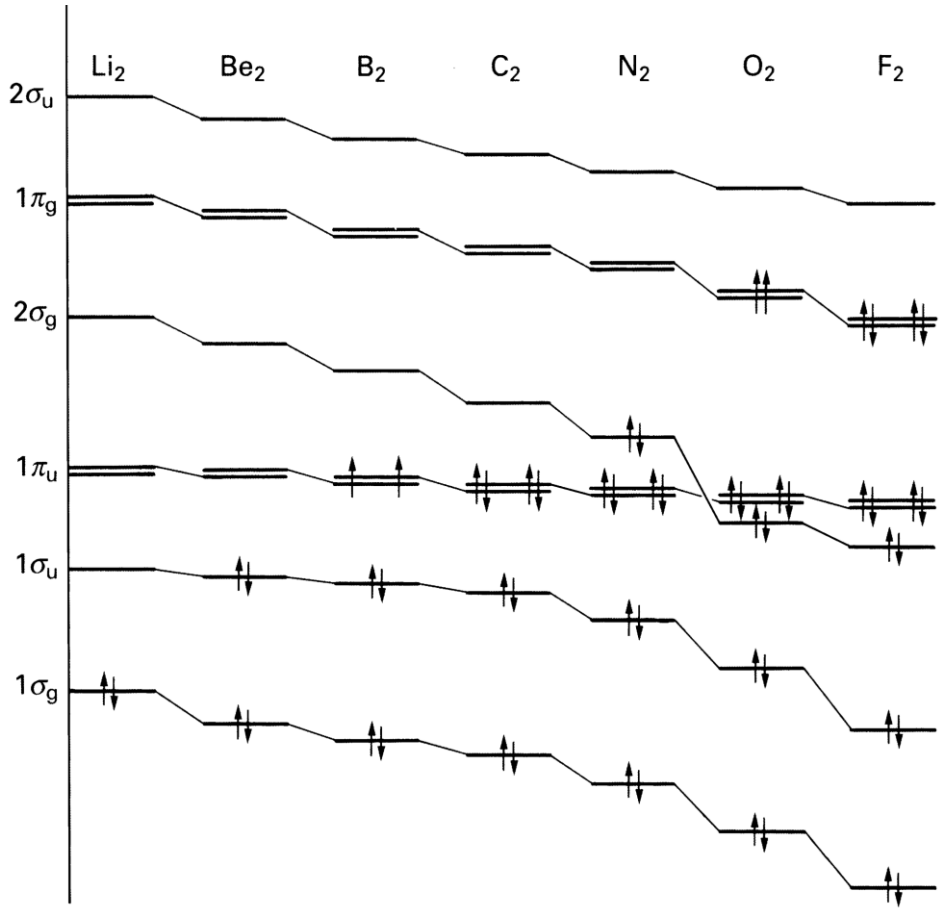


Şekil 3.10 İkinci periyot elementlerinin iki atomlu molekülleri için MO enerji düzeyi diyagramı: a) Önemli miktarda *s*-*p* karışımı vardır ve $2\sigma_g$ ile $1\pi_u$ enerji düzeylerinin bağıl sırası değişmiştir. *s* ve *p* orbitallerinin karışmasıyla molekül orbitallerinin simetri gösteriminde bir değişiklik olmadığı varsayılmaktadır. b) *s*-*p* karışımı MO enerji düzeylerinin sırasını değiştirecek kadar fazla değildir.

DB kuramına göre *s* ve *p* orbitallerinin katkısı birbirine eşittir. Bu durumda %50 *s*, %50 *p* karakterine sahip iki tane *sp* hibrit orbitali oluşur. Beklendiği gibi bu hibrit orbitallerinin enerjileri birbirine eşittir. MO kuramına göre katkının eşit olması koşulu yoktur. Orbitallerin birinde *s* karakteri yüksek (örneğin %70 *s*, %30 *p*), diğerinde ise *p* karakteri yüksek (%70 *p* ve %30 *s*) olabilir. Bu durumda bu iki hibrit orbitalinin enerjileri birbirinden farklıdır. Düşük enerjili *s* orbitalinin büyük katkıda bulunduğu orbitalin enerjisi düşük, daha yüksek enerjili *p* orbitalinin büyük katkı yaptığı orbitalin enerjisi yüksek olur. Farklı atomlardaki yüksek enerjili sp hibrit orbitalleri (h_2) kendi aralarında, düşük enerjili sp hibrit orbitalleri (h_1) ise yine kendi aralarında molekül orbitalleri oluşturur.

Bu etkileşimler de dikkate alınarak homonükleer iki atomlu moleküller için çizilen enerji düzeyi diyagramı Şekil 3.10a da görülmektedir. Şekil 3.10b ise *sp* karışımı dikkate alınmadan çizilen enerji düzeyi

diyagramını vermektedir. Şekildeki iki diyagram tekli $2\sigma_g$ ve ikili $1\pi_u$ molekül orbitallerinin bağıl enerji sıralamasında farklılık göstermektedir. Şekil 3.10b deki diyagramda tekli $2\sigma_g$ molekül orbitali ikili $1\pi_u$ molekül orbitallerinin altında olduğu halde, Şekil 3.10a daki diyagramda tekli $2\sigma_g$ orbitali ikili $1\pi_u$ molekül orbitallerinin üzerindedir. Bazı hallerde bu iki diyagrama göre çizilen elektron dizilişleri moleküllerin farklı



Şekil 3.11 İkinci periyot elementlerinin homonükleer ikiatomlu moleküllerinin MO enerji düzeyi diyagramları ve elektron dizilişleri. Orbital enerji düzeyleri soldan sağa ilerledikçe düşmektedir.

manyetik özellik göstermesini gerektirmektedir. Denel gözlemler dikkate alınarak, molekülün elektron dizilişi için hangi diyagramın esas alınacağına karar verilebilir. İkinci periyot elementlerinin homonükleer ikiatomlu moleküllerinin MO enerji düzeyi diyagramları Şekil 3.11 de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

B_2 molekülünün elektron dizilişi Şekil 3.10a daki diyagrama göre $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2$ ve Şekil 3.10b deki diyagrama göre ise $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$ dir. Orbital karışması düşünülmeden çizilen birinci diyagrama göre bütün elektronlar çiftleşmiş olduğundan molekülün diyamanyetik, ikinci diyagrama göre $1\pi_u$ orbitallerindeki iki elektron çiftleşmemiş olduğundan molekülün paramanyetik olması beklenir. Gerçekte molekül paramanyetik olduğuna göre, B_2 molekülünde orbital karışması önemlidir ve ikinci diyagrama göre çizilen

elektron dizilişi geçerlidir (Şekil 3.11). Bu dizilişte iki elektron eşenerjili $1\pi_u$ molekül orbitallerine birer birer dağıldığından molekül paramanyetiktir. B_2 molekülünün bağ derecesi 1 dir.

Şekil 3.11 de verildiği gibi, C_2 molekülünün elektron dizilişi $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$ dir. Diyamanyetik olan C_2 molekülünün bağ derecesi 2 dir. Bu, karbon atomları arasında iki bağ olduğunu göstermektedir. C_2^{-2} iyonunun elektron dizilişi C_2 molekülününkine iki elektron eklenerek elde edilebilir. Bu iki elektron bağ yapan $2\sigma_g$ molekül orbitaline yerleştiğinden molekülün bağ derecesi bir artar ve C_2^{-2} iyonu bir üçlü bağa sahip olup diyamanyetik özellik gösterir.

Karbon elementinin ikiatomlu C_2 molekülünden iki fazla elektron içeren N_2 molekülünün elektron dizilişi için Şekil 3.10a ve b de verilen iki diyagrama göre sırasıyla $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4$ ve $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(2\sigma_g)^2$ elde edilir. Her iki elektron dizilişi de molekülün diyamanyetik olduğunu göstermektedir. Fotoelektron spektroskopisi ile deneysel olarak gözlenen enerji düzeyi diyagramı orbital karışmasının dikkate alındığı dizilişe göredir (Şekil 3.11). N_2 molekülünün bağ derecesi üç olarak hesaplanır. Bu, deneysel olarak bilinen azot molekülündeki atomların birbirine üç bağ ile bağlı olması gerçeğine uygundur. N_2^- ve N_2^{-2} molekül iyonları azot molekülüne sırasıyla bir ve iki elektron eklenerek elde edilir. Her ikisinde de eklenen elektron bağa karşı $1\pi_g$ orbitallerine yerleştiğinden bağ derecesi düşer.

Oksijen, flor ve neon atomlarında 2*s* ve 2*p* elektronları için etkin çekirdek yükleri arasındaki fark arttığından, 2*s* ve 2*p* orbitalleri arasındaki enerji farkı büyüktür. Bu nedenle orbital karışması o kadar önemli değildir. Bundan dolayı da $2\sigma_g$ molekül orbitali $1\pi_u$ molekül orbitalinden daha düşük enerjilidir. Oksijen ve flor moleküllerinin elektron dizilişleri için Şekil 3.10a daki enerji düzeyi diyagramı kullanılır. Şekil 3.11 de

Çizelge 3.3 Birinci ve ikinci sıra elementlerinin homonükleer iki atomlu moleküllerinin elektron dizilişi, bağ derecesi ve manyetik özelliği.

Molekül	Elektron Dizilişi	Bağ Derecesi.	Manyetik Özellik
H_2	$(\sigma_g)^2(\sigma_u)^0$	1	diyamanyetik
He_2	$(\sigma_g)^2(\sigma_u)^2$	0	oluşamaz
Li_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^0$	1	diyamanyetik
Be_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$	0	oluşamaz
B_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$	1	paramanyetik
C_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$	2	diyamanyetik
N_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(2\sigma_g)^2$	3	diyamanyetik
O_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$	2	paramanyetik
F_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$	1	diyamanyetik
Ne_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4(2\sigma_u)^2$	0	oluşamaz

verildiği gibi, O_2 molekülünün elektron dizilişi $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$ dir. Eşenerjili iki $1\pi_g$ orbitali yarı dolu olduğundan molekül paramanyetiktir ve bağ derecesi 2 dir. Süperoksit O_2^- iyonunda eklenen elektron bağa karşı $1\pi_g$ molekül orbitallerinden birine girdiğinden bağ derecesi 1½ dir. Peroksit O_2^{-2} iyonunda eşenerjili $1\pi_g$ molekül orbitalleri tamamen dolu olduğundan, iyon diyamanyetik olup bağ derecesi 1 dir.

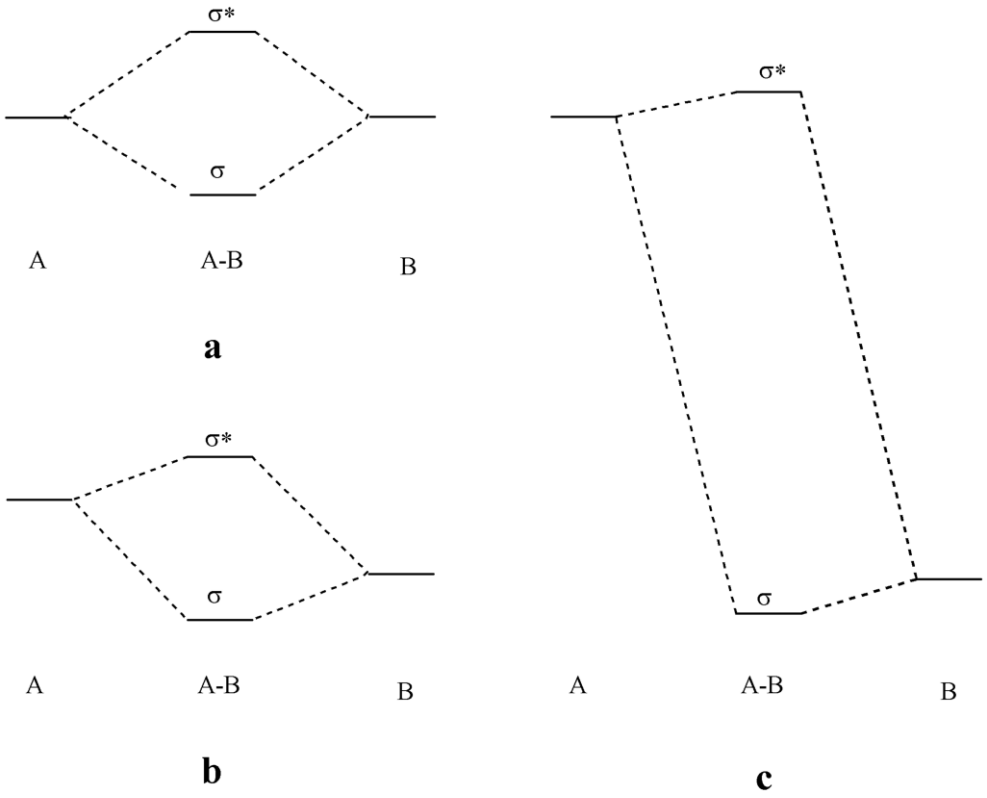
Şekil 3.11 de görüldüğü gibi, F_2 molekülünde $1\pi_g$ molekül orbitalleri tamamen doludur. Molekülün elektron dizilişi $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$ dir. Diyamanyetik olan F_2 molekülünün bağ derecesi 1 dir.

İkinci periyodun son elementi olan neonun ikiatomlu molekülünde bütün molekül orbitalleri dolu olacağından bağ derecesi sıfırdır. Yani Ne_2 molekülü oluşamaz.

Çizelge 3.3 de birinci ve ikinci sıra elementlerinin homonükleer ikiatomlu moleküllerinin elektron dizilişleri toplu olarak verilmektedir. Bağ derecesinin sıfır olması halinde molekül oluşmaz. Bunun nedeni, bağ yapıcı orbitallere konulan elektronlarla sağlanan kararlılığın, bağa karşı orbitallerdeki elektronlar tarafından yok edilmesidir.

3.3.4 Heteronükleer İkiatomlu Moleküller

Homonükleer moleküllerde atom orbitallerinin molekül orbitaline katkıları birbirine eşittir. Çünkü örtüşen atom orbitallerinin enerjileri birbirine eşittir. Şekil 3.12a da σ-etkileşimi yapan iki atom orbitalinin oluşturduğu



Şekil 3.12 a) Homonükleer ikiatomlu moleküllerde kovalent bağ, b) heteronükleer iki atomlu moleküllerde polar kovalent bağ, c) iyon bağı için MO enerji düzeyi diyagaramının oluşturulması.

molekül orbitallerinin enerjileri görülmektedir. Molekül orbitallerinin enerjisi ile atom orbitallerinin enerjileri arasındaki farklar da birbirine eşittir. Bu durumda molekül orbitalindeki elektronların her iki atom çekirdeğinden eşit şekilde etkilendiği söylenebilir.

Heteronükleer iki atomlu moleküller için de homonükleer iki atomlu moleküllerdekine benzer enerji düzeyi diyagramı oluşturulabilir. Ancak atomların farklı olmaları nedeniyle etkileşime giren atom orbitallerinin enerjileri birbirinden farklıdır. Atom orbitallerinin farklı enerjiye sahip olmalarının molekül orbitallerinin enerjilerine etkisini görebilmek için, bir AB molekülünde atomların birer orbital ile σ-etkileşimine katıldığını düşünelim (Şekil 3.12b). A atomunun orbitali yüksek, B atomununki düşük enerjili olsun. Atom orbitallerinin enerjileri arasındaki farkın çok büyük olmaması halinde bu orbitaller birbiriyle örtüşebilir ve molekül orbitali oluşturabilir. Bağ yapan molekül orbitalinin enerjisi düşük enerjili atom orbitalininkinden daha düşük, bağa karşı molekül orbitalinin enerjisi ise yüksek enerjili atom orbitalinkinden daha yüksektir. Bu durumda bağ yapan molekül orbitalindeki elektronlar B atomuna daha yakındır. Diğer bir deyişle bağ elektronları zamanlarının büyük bir kısmını B atomu çevresinde geçirir. Bunun için bağ elektronlarının bulunduğu bağ yapan molekül orbitali B atomu üzerinde, bağa karşı molekül orbitali ise A atomu üzerinde daha ağırlıklı olmalıdır. Bunun sonucu olarak bağ yapan molekül orbitalinin enerjisi B atom orbitalininkine, bağa karşı molekül orbitalinin enerjisi de A atom orbitalininkine daha yakındır. Bağ elektronlarının eşit olarak dağılmaması B atomu üzerinde tikel bir eksi yükün oluşmasına neden olur. Buna karşılık, A atomu üzerinde tikel bir artı yük oluşur. Böyle bağlara polar kovalent bağlar denir.

A ve B orbitallerinin enerjileri arasındaki fark çok büyükse, bağ yapan molekül orbitalinin enerjisi, düşük enerjili B atom orbitaline o kadar yaklaşır ki kovalent bağın oluşması yerine, A orbitalinden B orbitaline elektron aktarıldığı ve iyon bağının oluştuğu düşünülür (Şekil 3.12c).

Hidrojen florür: Bu genel noktaların bir örneklemesi olarak, basit bir heteronükleer ikiatomlu molekül olan hidrojen florürü inceleyelim. Molekül orbital oluşumu için değerlik orbitalleri, H nin 1*s* orbitali ve F nin 2*s* ile 2*p* orbitalleridir; molekül orbitallerine yerleştirilmek üzere 1+7 = 8 değerlik elektronu vardır.

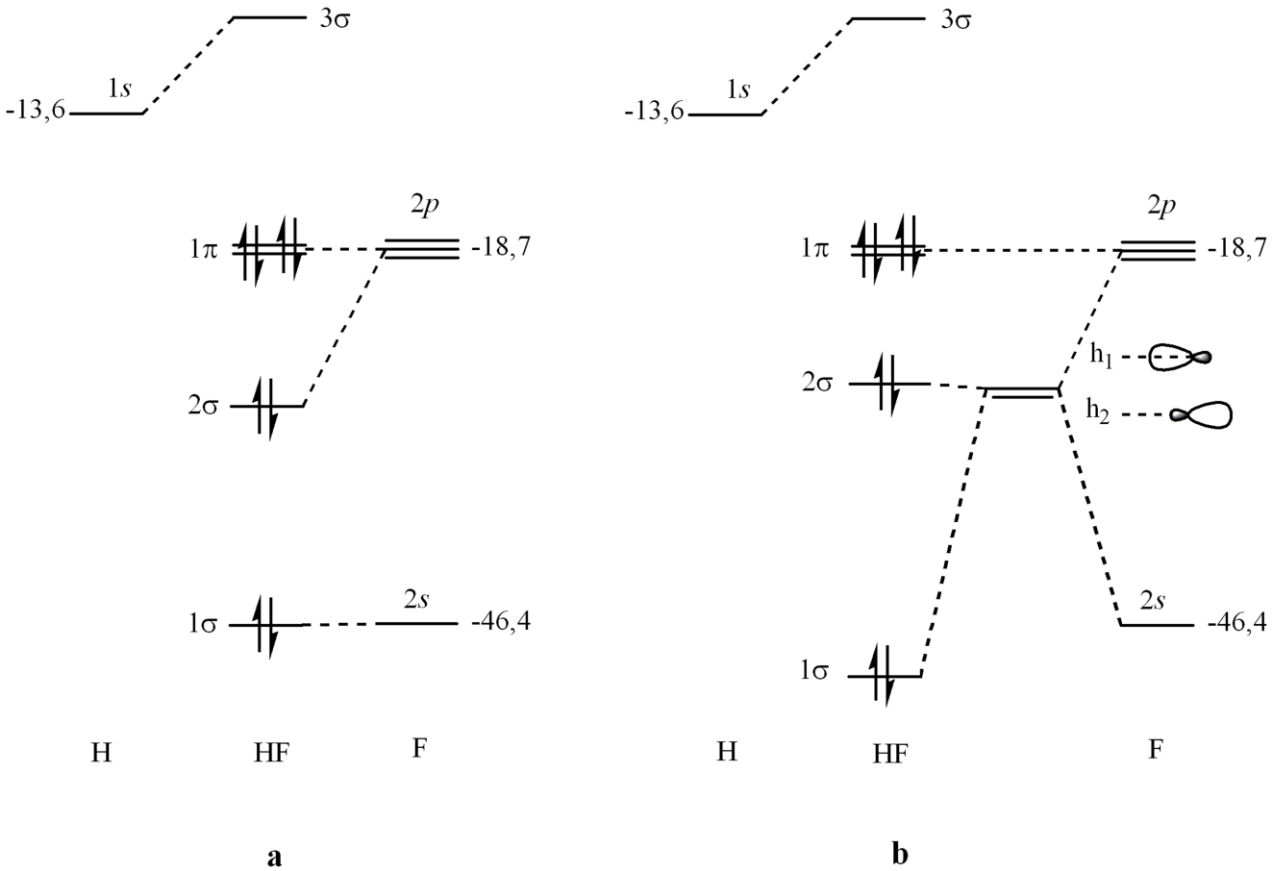
Hidrojenin 1*s* atom orbitali ile florun 2*s* ve $2p_z$ (*z* çekirdeklerarası eksen) orbitalleri, bağ eksenine göre bakışımlıdır ve birbirleri ile örtüşerek σ molekül orbitallerini oluşturabilir. Üç atom orbitalinin etkileşiminden üç molekül orbitalinin oluşmasını açıklayan iki yaklaşım vardır. Aşağıda anlatılacak yaklaşımlara göre çizilen molekül orbitali enerji düzeyi diyagramları Şekil 3.13 de görülmektedir. İki yaklaşımda da bu üç orbital dışında kalan kısım aynıdır. Florun $2p_x$ ve $2p_y$ orbitalleri π simetrisinde olduğundan ve hidrojenin π simetrisinde değerlik orbitali olmadığından bu π orbitalleri etkileşime katılmazlar. Böyle bağ oluşumuna katılmadan kalan orbitallere bağ yapmayan molekül orbitali denir.

Birinci yaklaşım, florun 2*s* atom orbitallerinin etkileşime katkısını ihmal eder. Florun yüksek elektronegatifliğine uygun olarak 2*s* atom orbitalinin enerjisi (-46.4 eV) hidrojenin 1*s* atom orbitalininkine (-13.6 eV) oranla çok düşüktür. Bu nedenle F(2*s*) atom orbitalinin molekül orbital oluşumuna katkısı küçüktür. Bunun sonucu olarak 1σ bağ yapmayan molekül orbitali baskın bir şekilde F2*s* karakteri taşır. Enerjisi hidrojenin 1*s* atom orbitalininkine nisbeten yakın olan F($2p_z$) atom orbitali molekül orbitallerin oluşumuna daha etkin bir şekilde katılır. 2σ orbitali büyük oranda bağ yapan bir orbitaldir ve genellikle F

atom orbitali karakteri taşır. 3σ orbitali bağa karşı orbitaldir ve ağırlıklı olarak H(1*s*) karakterine sahiptir. 1*s* orbitalinin (flor orbitalleri ile karşılaştırıldığında) oldukça yüksek bir enerjisi vardır ve bu yüzden baskın olarak yüksek enerjili bağa karşı molekül orbitaline katkı yapar. Bu yaklaşıma göre çizilen enerji düzeyi diyagramı Şekil 3.13a da verilmektedir.

H(1*s*), F(2*s*) ve F($2p_z$) atom orbitallerinin molekül orbitallerini oluşturmasını inceleyen ikinci yaklaşımda, F2*s* ve F$2p_z$ atom orbitallerinin karışarak iki hibrit orbitali oluşturduğu düşünülür. Bu hibrit orbitallerinden biri H atomuna doğru yönelmişken diğeri zıt yöndedir. Birincisi H(1*s*) atom orbitali ile örtüşerek bağ yapan 1σ ve bağa karşı 3σ molekül orbitallerini oluşturur, ikincisi uygun olmayan yönelmesinden dolayı bağ yapmayan 2σ molekül orbitali olarak kalır. Bu yaklaşım da yukarıda anlatılan ilk yaklaşıma benzer enerji düzeyi diyagramı vermektedir (Şekil 3.13b).

Sekiz elektronun 1σ, 2σ ve 1π molekül orbitallerine yerleştirilmesiyle molekülün elektron dizilişi



Şekil 3.13 Hidrojen florürün iki yaklaşıma göre çizilmiş MO enerji düzeyi diyagramı: a) Florun 2*s* atom orbitalinin enerjisinin düşük olması nedeniyle etkileşime katılmadığını varsayan yaklaşım, b) florun 2*s* ve $2p_z$ atom orbitallerinin hibrit orbitali oluşturarak etkileşime katıldığını varsayan yaklaşım. Değerlik orbitallerinin iyonlaşma enerjileri Çizelge 1.7 den alınmıştır.

$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4$ olarak elde edilir. Bütün elektronların, F ağırlıklı molekül orbitallerinde bulunduğu görülüyor. Bunun sonucu olarak molekülün F atomu üzerinde tikel bir eksi yüke sahip olması ve molekülün polar olması beklenebilir. Gerçekten de molekülün gözlenen dipol momenti 1,91 D dir.[2]

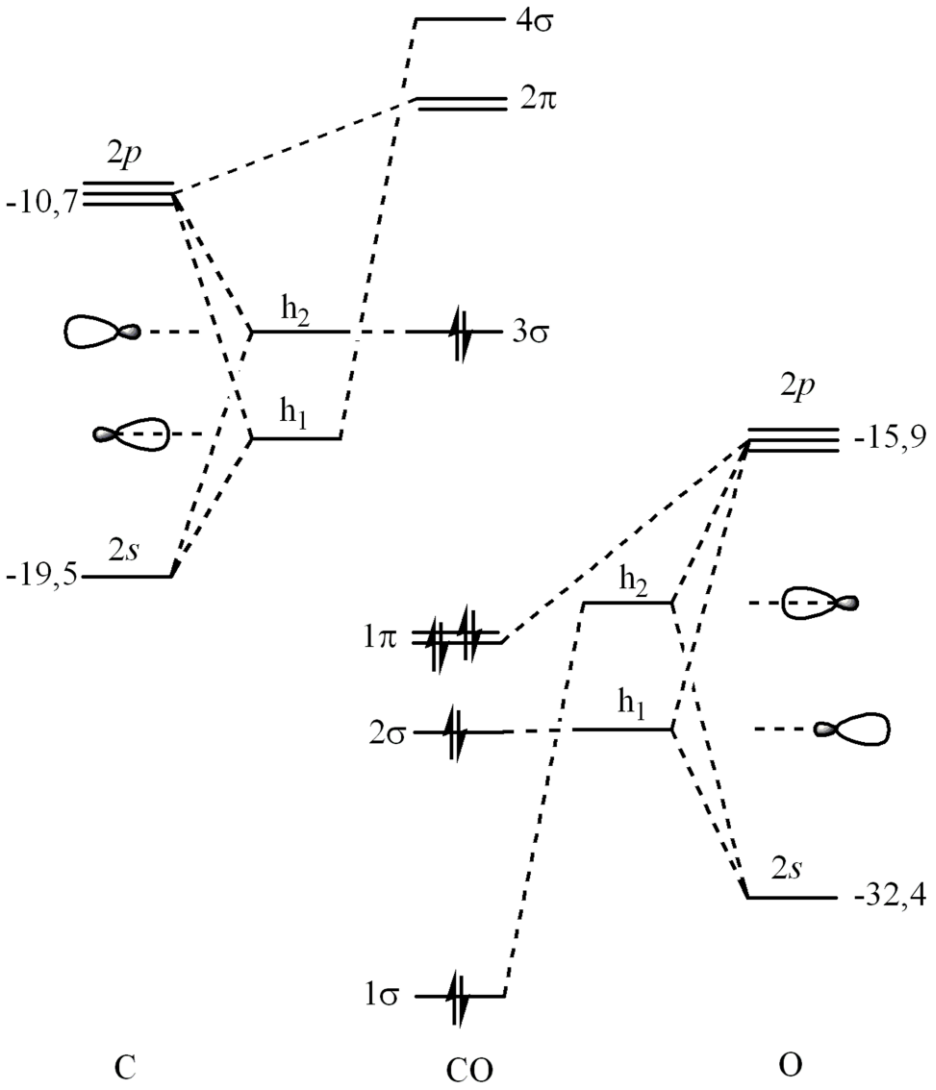
Bir molekülün MO enerji düzeyi diyagramından molekülün kimyasal davranışları hakkında bazı bilgiler elde etmek mümkündür. İleride anlatılacağı gibi kimyasal tepkimelerin büyük bir kısmı moleküller arasında elektron alışverişi şeklinde (asit/baz tepkimeleri) olmaktadır. Böyle tepkimelerde bir baz molekülü elektronu elbetteki en yüksek dolu molekül orbitalinden (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) verecektir. Yine bir asit molekülü aldığı elektronu en düşük boş molekül orbitaline (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) koyacaktır. MO enerji düzeyi diyagramından hidrojen florürürün en yüksek dolu molekül orbitalinin (HOMO) flor üzerindeki bağ yapmayan 1π molekül orbitalleri olduğu, en düşük boş molekül orbitalinin (LUMO) ise hidrojen üzerinde yoğunlaşmış bulunan bağa karşı 3σ molekül orbitali olduğu görülmektedir. Buna dayanarak hidrojen florürürün baz olarak F atomu üzerinden, asit olarak da H atomu üzerinden tepkimeye gireceği söylenebilir. Deneysel gözlemler bu beklentileri doğrulamaktadır.

Karbon Monoksit: Heteronükleer ikiatomlu moleküllere en yaygın örnek karbon monoksittir. Karbon monoksitin MO enerji düzeyi diyagramı, iki atom arasındaki elektronegatiflik farkından ileri gelen polarlaşma dikkate alınarak eşelektronlu (izoelektronik) N_2 molekülünün enerji düzeyi diyagramından türetilebilir. Elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomu ile elektronegatifliği düşük olan karbon arasında molekül orbitalleri oluşmaktadır. Elektronegatiflik, ortaklaşa kullanılan elektronları çekme eğilimidir. Elektronegatifliği yüksek olan elementler ortaklaşa kullanılan elektronları daha büyük bir kuvvetle çekerler. Bu orbitaller elektronları kolaylıkla alabildiğine göre, enerjileri karşı atomun orbitallerinden daha düşüktür. CO için molekül orbital enerji düzeyi diyagramı çizilmeden önce, bu husus dikkate alınmalıdır. Elektronegatifliği yüksek olan oksijenin 2*s* ve 2*p* atom orbitalleri karbonun aynı orbitallerinden daha düşük enerjilidir. Bunun ötesinde Bölüm 1 de tartışıldığı gibi, oksijenin 2*s* ve 2*p* atom orbitalleri arasındaki enerji farkı karbon atomundakinden daha büyüktür.

Bağıl enerjilerini dikkate alarak karbon ve oksijenin atom orbitallerini enerji diyagramına yerleştirdikten sonra, her iki atomda da 2*s* ve 2*p* atom orbitalleri arasındaki etkileşme gözönünde tutularak karbon monoksit için MO enerji düzeyi diyagramı çizilir. Bu etkileşimi göstermek için, her atomun bağ ekseni doğrultusundaki 2*p* orbitali ile 2*s* orbitali arasındaki orbital karışmasından yararlanılır. Buna göre CO molekülünde her atom üzerinde *s-p* karışımından dolayı iki hibrit orbitali oluştuğu düşünülür. Karbon monoksit için bu hibritleşmeyi de içerecek şekilde çizilen MO enerji düzeyi diyagramı Şekil 3.14 de görülmektedir. Her atom üzerinde düşünülen iki *sp* hibrit orbitalinden biri karşı atoma doğru yönelmişken diğeri zıt yönde yönelmiştir. Zıt yönde yönelmiş olanlar karşı atom orbitalleri ile örtüşme olanağına sahip değildir. Bunlar C atomunda h_2 orbitali ve O atomunda da h_1 orbitalidir. Bu iki orbital değişikliğe uğramadan bağ yapmayan molekül orbitalleri (2σ ve 3σ) olarak kalır. Karbon ve oksijenin örtüşme yapamayan bu hibrit orbitalleri kimyasal bağın dışına doğru ve

[2] Dipol moment için SI birimi, coulomb biriminde yük ile metre cinsinden uzaklığın çarpımı coulomb-metredir (Cm). Bununla birlikte, ilk olarak elektrostatik birimler bakımından tanımlanmış olan Sl dışındaki Debye birimini (D) kullanmak daha uygundur. Dönüşüm şöyledir: $1\ D = 3.336\times10^{-30}$ Cm. 1 Å (100 pm) ile ayrılmış *e* ve *–e* yükleri ihtiva eden bir dipolün dipol momenti 4,8 D dir. Çoğu durumlarda dipol moment tikel yüklerden kaynaklandığı için biraz küçüktür: Tipik değerler 1 D civarındadır.

birbirine karşıt yönde yönelmişlerdir. Bağ yapmayan orbitallerde ortaklanmamış elektron çiftleri bulunur. Karbonun h_1 orbitali ile oksijenin h_2 orbitali hem enerji hem de simetri yönünden örtüşmeye uygundur. Bunlar birbirleri ile etkileşerek bağ yapan 1σ ve bağa karşı 4σ molekül orbitallerini oluşturur. Atomlardan her biri üzerinde hibritleşmeye katılmadan kalan iki 2*p* atom orbitali bağ eksenine diktir ve π simetrisine sahiptir. İki atomun π simetrisindeki 2*p* orbitalleri birbirleriyle yanyana örtüşerek bağ yapan iki 1π ve iki de bağa karşı 2π orbitali oluşturur. π etkileşimi σ etkileşiminden daha zayıf olduğundan 1π molekül orbitalleri 1σ molekül orbitalinden daha yüksek enerjilidir. Buna paralel olarak bağ yapan 1π ile bağa karşı 2π molekül orbitalleri arasındaki enerji farkı küçüldüğünden 2π molekül orbitalleri 4σ molekül orbitalinden daha düşük enerjili olur.



Şekil 3.14 Karbon monoksit için molekül orbital enerji düzeyi diyagramı. Değerlik orbitallerinin iyonlaşma enerjileri Çizelge 1.7 den alınmıştır.

CO molekülünün on değerlik elektronu artan enerji sırasına göre molekül orbitallerine yerleştirilerek molekülün elektron dizilişi elde edilir. Enerji düzeyi diyagramından karbon monoksitin biri karbon diğeri oksijen üzerinde olmak üzere dolu iki tane bağ yapmayan σ molekül orbitali (2σ ve 3σ), bir σ ve iki π bağ yapan molekül orbitali (1σ ve 1π), bir σ ve iki π bağa karşı molekül orbitaline (4σ ve 2π) sahip olduğu görülmektedir. Bağ yapan molekül orbitalleri, elektronegatiflik farkı nedeniyle daha çok oksijen atomu, bağa karşı molekül orbitalleri ise daha çok karbon atomu ağırlıklıdır. Yine MO enerji düzeyi diyagramından karbon monoksitin bağ derecesinin üç olduğu bulunur. Bunun biri σ, diğer ikisi ise π bağlarına karşı gelir. MO enerji düzeyi diyagramından elde edilen bu bilgiler karbon monoksitin Lewis nokta yapısı (:C≡O:) ile uyum içindedir.

MO enerji düzeyi diyagramından karbon monoksitin en yüksek dolu molekül orbitalinin (HOMO) karbon üzerindeki bağ yapmayan 3σ molekül orbitali olduğu, en düşük boş molekül orbitalinin (LUMO) ise yine karbon üzerinde yoğunlaşmış bulunan bağa karşı 2π molekül orbitali olduğu görülmektedir. Buna dayanarak karbon monoksitin hem asit hem de baz olarak karbon atomu üzerinden tepkimeye gireceği söylenebilir. Deneysel gözlemler karbon monoksitin hep karbon ucundan tepkimelere girdiğini göstermektedir.

Azot monoksit molekülü de karbon monoksitinkine benzer bir MO enerji düzeyi diyagramına sahiptir. Karbon monoksite göre fazladan bulunan bir elektron, bağa karşı 2π molekül orbitalinde bulunur. Elektronegatiflik farkı nedeniyle bağa karşı 2π molekül orbitali daha çok azot atomu üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu tek elektron enerjisi yüksek olan bir bağa karşı molekül orbitalinde bulunduğundan, NO molekülü kolaylıkla elektron vererek NO^+ nitrozil katyonuna yükseltgenir. NO^+, karbon monoksit ile eşelektronlu olup diyamanyetiktir. NO da 2½ olan bağ derecesi, yükseltgenme ile oluşan nitrozil katyonunda 3 tür.

3.4 Çokatomlu Moleküller

Aynı ya da farklı cins atom orbitallerinin örtüşmesi sonucunda sigma ve pi simetrisinde molekül orbitallerinin oluştuğunu biliyoruz. Molekül orbitallerinin bağ ekseni çevresindeki simetrisine göre yapılan σ ve π şeklindeki sınıflandırma ancak iki atomlu moleküller ve çok atomlu doğrusal moleküller için geçerlidir. Eğer aynı sınıflandırma diğer çok atomlu moleküller için yapılıyorsa, bunun molekülün tümü için değil ancak bir bölgesi için geçerli olacağı düşünülmelidir. İki veya daha çok atomlu doğrusal moleküllerin simetri nokta grupları birbirinin aynıdır; homonükleer ve simetri merkezi olan heteronükleer moleküller $D_{\infty h}$, simetri merkezi bulunmayan heteronükleer moleküller ise $C_{\infty v}$ nokta grubuna sahiptir.

Çokatomlu doğrusal mollekküllere ait molekül orbitalleri, molekülü oluşturmak üzere bağlanmaya katılan atom orbitallerinin doğrusal birleşimi olarak hesaplanabilir. Oluşan molekül orbitallerinin bağıl enerjilerinin belirlenmesi için aşağıdaki kurallar uygulanır:

1. Düğüm sayısının çok olması, molekül orbitalinin bağa karşı olma karakterinin büyük ve enerjisinin yüksek olduğunu gösterir. Radyal dağılım eğrileri için geçerli düğüm noktası terimi, dalga fonksiyonlarının tümü söz konusu olduğunda düğüm düzlemi veya düğüm yüzeyi anlamındadır. Bu

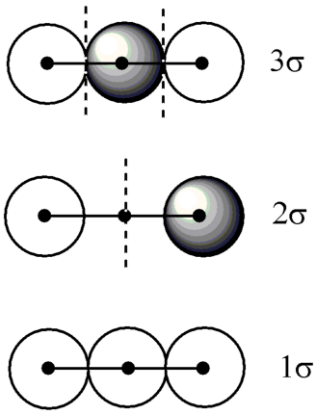
nedenle kavram karışıklığının olmaması için bundan böyle düğüm sözcüğü kullanılacaktır. Molekül orbitallerinin enerjisi, artan düğüm sayısı ile yükselir.

2. Birbirine komşu olmayan atom orbitallerinin birbiriyle etkileşimi, komşu orbitallerden oluşan molekül orbitallerinin enerjisini düşürücü veya yükseltici yönde olur. Beklendiği gibi bakışımlı etkileşimin düşürücü, bakışımsız etkileşimin yükseltici etkisi olur.

3. Düşük enerjili atom orbitallerinden oluşan molekül orbitallerinin enerjisi düşük olur. Örneğin *s* orbitallerinden oluşan molekül orbitalinin enerjisi, başkuvantum sayısı aynı olan *p* orbitalinden oluşan molekül orbitalinin enerjisinden düşüktür.

3.4.1 Homonükleer Çokatomlu Doğrusal Moleküller

Doğrusal H_3 Molekülü: H_3 molekülü için doğrusal ve düzlem üçgen olmak üzere iki yapı düşünülebilir. Bu iki yapının enerjsi birbirine yakındır. Ancak H_3^+ iyonunun düzlem üçgen yapıda olduğu kesinlikle bilinmektedir. En basit çokatomlu molekül olması nedeniyle ve molekül orbitallerinin oluşmasındaki temel kavramları açıklayıcı olacağı düşüncesiyle doğrusal H_3 molekülü seçilmiştir. İkiatomlu moleküllerle ilgili tartışmalarda bakışımlı birleşimde bağ yapıcı, bakışımsız birleşimlerde bağa karşı molekül orbitallerinin oluştuğu açıklanmıştı. Molekül orbitallerinin çok olması nedeniyle bu kez molekül orbitalleri en düşük enerjili molekül orbitalinden başlayarak numaralandırılacaktır. Buna göre hidrojen atomlarının ls orbitallerinin doğrusal birleşimi için üç olasılık vardır.



Şekil 3.15 Doğrusal H_3 molekülünde MO oluşması.

$$1\sigma = \phi_{1s}(A) + \phi_{1s}(B) + \phi_{1s}(C)$$

$$2\sigma = \phi_{1s}(A) - \phi_{1s}(C) \qquad (3.18)$$

$$3\sigma = \phi_{1s}(A) - \phi_{1s}(B) + \phi_{1s}(C)$$

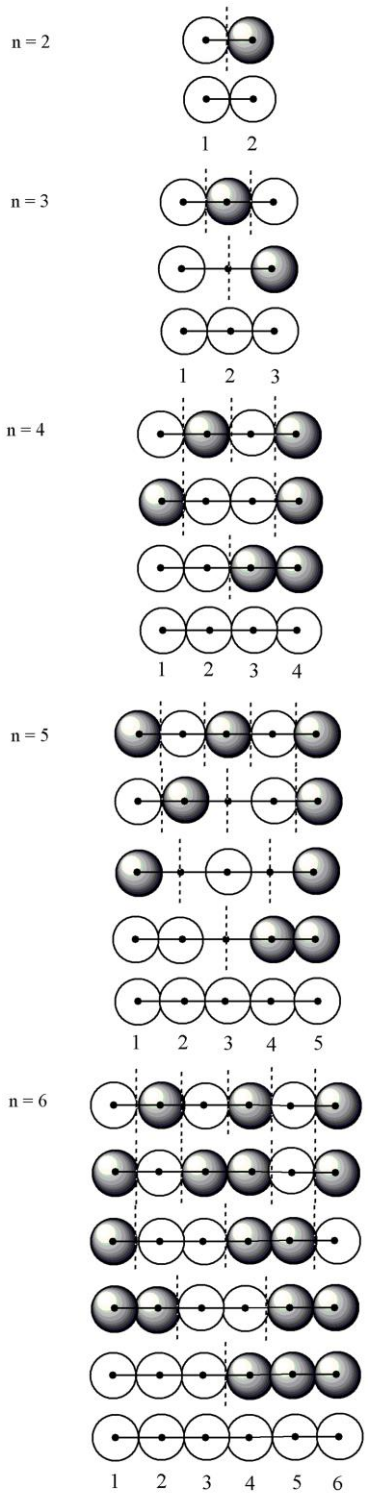
Denklem 3.18 de hidrojen atomlarının orbitalleri ϕ_{1s} sembolü ile gösterilmektedir. Şekil 3.15 de artı işaretli dalga fonksiyonları beyaz küreler, eksi işaretliler de gri kürelerle gösterilmektedir. En düşük enerjili 1σ molekül orbitalinde düğüm yoktur. Daha yüksek enerjili 2σ ve 3σ orbitallerinde sırasıyla 1 ve 2 düğüm vardır.

Diğer Doğrusal Moleküller: Üçatomlu hidrojen molekülüne benzer şekilde daha çok sayıda hidrojen atomu içeren doğrusal moleküller için de molekül orbitalleri oluşturulabilir. Şekil 3.16 da yalnızca küresel *s* orbitali içeren atomlardan oluşan doğrusal çokatomlu moleküller için atom orbitallerinin birleştirilmesi görülmektedir. Bu şekilde elde edilen MO desenleri diğer çokatomlu doğrusal moleküller için de kullanılır. Örnekleri basitleştirmek için, *s* orbitallerinin σ etkileşimi veya *p* orbitallerinin π etkileşimi sonucunda molekül orbitallerinin oluştuğunu varsayalım. Şekil 3.16 da görülen küreler *s* orbitallerini veya *p* orbitallerinin kağıt düzleminin üstünde kalan dilimlerini göstermektedir.

Bu açıklamalardan sonra homonükleer çokatomlu doğrusal moleküllerin enerji düzeylerinin belirlenmesinde dikkate alınan kuralları aşağıda özet olarak yeniden verelim:

1. Molekül orbitallerinin enerjisi artan düğüm sayısı ile yükselir.
2. Bir molekül orbitalinde düğümler simetrik dağılır.
3. Üzerinden düğüm geçen atomun molekül orbitaline katkısı sıfırdır.

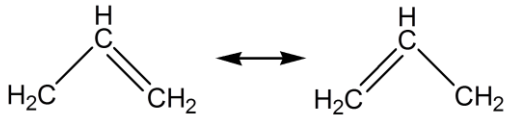
Şekil 3.16 da verilen homonükleer çokatomlu moleküllere ait molekül orbitallerinin oluşturulmasında bu kurallardan yararlanılmıştır. Gerçek moleküller arasında, bir doğru boyunca dizilen atomlardan oluşan moleküller bulmak güçtür. Böyle moleküllere uygun örnek olarak düşünülen alil radikali bile V şeklindedir. Fakat moleküle ait MO enerji düzeyinin tamamını olmasa bile cephe orbitallerini içeren kısmını basit bir şekilde çıkarmak için bu desenlerden yararlanılır. Örnek olarak alil radikalinin karbon iskeletini doğrusal bir molekül olarak ele alalım. Alil radikalinde her karbon atomunun eksene dik olan ve π simetrisine sahip bir *p* orbitali vardır. Bu üç *p* orbitalinin birleştirilmesi Şekil 3.15 deki desenlere benzer şekilde yapılır. Şekil 3.17 de alil radikaline ait üç *p* orbitalinin birleştirilmesiyle elde edilen π molekül orbitalleri verilmektedir. Alil radikalinin π molekül orbitalleri artan enerjiye göre sıralanır ve üç π elektronu orbitallere yerleştirilirse 2π enerji düzeyinin yarı dolu olduğu görülür (Şekil 3.17). Dolayısıyla alil radikaline ait HOMO ve LUMO bu 2π molekül orbitalidir. Alil radikali tepkimelerinde bu 2π orbitalini kullanır. Bu orbital yalnızca uç atomlar üzerinde bulunduğundan, alil radikalinin uç karbon atomları üzerinden tepkimeye girmesi beklenir. Deneyler de bunu göstermektedir.



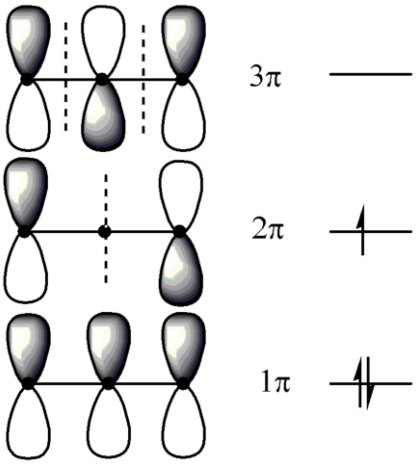
Şekil 3.16 Homonükleer çokatomlu doğrusal moleküllerde atom orbitallerinin birleştirilmesiyle elde edilen molekül orbitalleri.

3.4.2 Homonükleer Çokatomlu Halkasal Moleküller

Doğrusal olmayan moleküllerin orbitalleri sınıflandırılırken bağ eksenine göre simetriyi incelemek yeterli değildir. Böyle hallerde molekülün simetri özelliklerini özetleyen nokta grubu



V şeklindeki alil radikali



Şekil 3.17 Alil radikalinde etkileşim eksenine dik *p* orbitallerinin birleşerek π molekül orbitallerini oluşturması ve π MO enerji düzeyi diyagramı.

bilinmelidir. Molekül orbitalleri sınıflandırılırken eşenerjililik de dikkate alınır. Eşenerjililiği farklı orbitaller için şu semboller kullanılır:

a, b : eşenerjili olmayan (tekli) orbitaller

e : ikili eşenerjili orbitaller

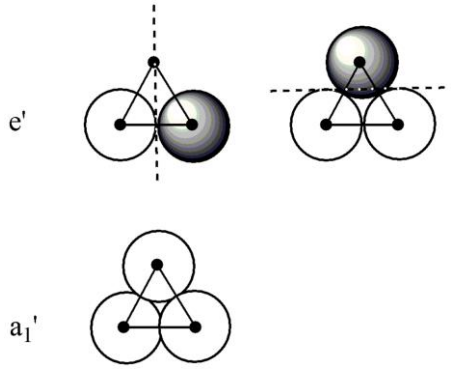
t : üçlü eşenerjili orbitaller

Simetri merkezi bulunan moleküllerin *i* evirtimine göre bakışımlı orbitallerinin sembolünde g (gerade: çift), bakışımsız orbitallerinkinde ise u (ungerade: tek) altyazısı kullanılır. Eşenerjili olmayan orbitallerden ana eksene göre simetrik olanlar için a sembolü, olmayanlar için b sembolü kullanılır. Ayrıca ana eksenden sonra gelen simetri elementine (genellikle C_2 ekseni) göre simetrik olanlarda 1, olmayanlarda 2 öntakısı kullanılır (a_1, a_2, b_1, b_2 gibi). Varsa ana eksene dik düzleme (σ_h) göre bakışımlı olan orbitallerin sembollerine bir üssü işareti, olmayanlarınkine ise iki üssü işareti konur (a_1', a_2'' gibi).

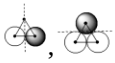
Düzlem Üçgen H_3 Molekülü: Düzlem üçgen moleküller D_{3h} nokta grubundadır. Bu geometrideki H_3 molekülü için düşünülen molekül orbitalleri Şekil 3.18 de görülmektedir. Bu orbitallerin birincisinde düğüm yoktur. Diğer ikisinde ise birer düğüm vardır. Buna göre düğümü olmayan molekül orbitali en düşük enerjilidir. Düğüm sayısı bir olan diğer iki orbital eşenerjilidir ve enerji düzeyleri daha yüksektir.

Açıklandığı gibi eşenerjili olmayan orbital a, ikili eşenerjili orbitaller ise e sembolü ile gösterilir. Orbitallerin hangi simetride olduğunu belirlemek için karakter çizelgeleri kullanılır. Bölüm 2 de açıklandığı gibi, karakter çizelgeleri Grup Kuramının kuralları kullanılarak hazırlanır. Ancak burada karakter çizelgelerinin nasıl kullanıldığı üzerinde durulacaktır. Aşağıda D_{3h} nokta grubu için karakter çizelgesi verilmektedir. Çizelgenin sol üst köşesine nokta grubu yazılır. Bu nokta grubuna ait simetri işlemleri başlıklar olarak ilk yatay sıraya yazılır. Nokta grubu sembolünün altında, yukarıdan aşağıya doğru indirgenemez gösterimler (A_1', A_2', E', A_1'', A_2'', E'') yer almaktadır. Bu gösterimler aynı zamanda çizelgedeki yatay sıraların başlıklarıdır. Yatay sıraların herbirinde 1, -1, 0, 2 gibi simetri işlemi altındaki davranışı belirten karakterler vardır. Simetri işlemi sonucunda orbitalin işareti değişmiyorsa karakter 1, değişiyorsa -1 dir. Örneğin Şekil 3.18 deki en düşük enerjili orbitale C_3 işlemi uygulandığında orbitalde işaret değişikliği olmadığından karakteri 1 dir. Buna karşılık eşenerjili orbitallerden herhangi birine C_3 işlemi uygulandığında işaret değişikliği olduğundan karakter -1 dir.

Şekil 3.18 deki orbitallerin karakterlerini bulmak için D_{3h} nokta grubundaki bütün simetri işlemlerini uygulamak gerekir. En düşük enerjili orbitale bütün işlemler uygulandığında işaret değişikliği olmaz. Buna göre karakterlerin hepsi 1 dir. Bütün karakterleri 1 olan orbitalin simetri gösterimi A_1' dür. Simetri gösterimleri büyük harflerle gösterildiği halde molekül orbitalleri küçük harflerle gösterilir. Buna göre en düşük enerjili molekül orbitalinin simetri gösterimi a_1' dür.



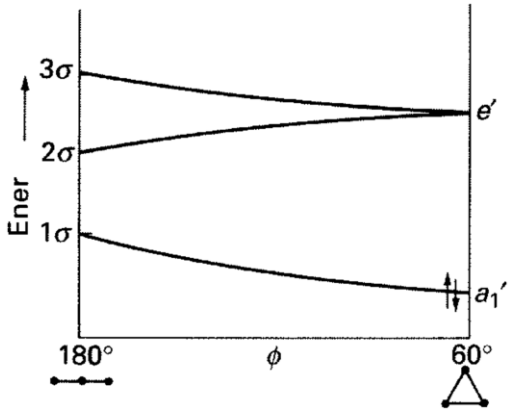
Şekil 3.18 Düzlem üçgen H_3 molekülünde atom orbitallerinin birleştirilmesiyle oluşturulan molekül orbitalleri.

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x,y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x,R_y)	(xz, yz)
	1	1	1	1	1	1		
	2	-1	0	2	-1	0		

İkili eşenerjili orbitallerin herbirinde bir düğüm noktası olduğundan eşenerjili olarak yaftalanmıştır. Karakter çizelgesinde simetri işlemleri altındaki karakterleri bulunurken aynı simetri işlemi ikisine birden uygulanır ve karakterler toplanır. Bu iki eşenerjili orbitale C_3 işlemi uygulandığında işaret değişikliği olur (-1). C_2 işlemi uygulandığında orbitallerden birinin işareti değişmekte diğerininki değişmemektedir. Bu bakımdan (+1) + (–1) = 0 karakteri bulunur. Karakter olarak sıfırın kullanılması simetri işleminin +1 veya –1 ile ifade edilemeyecek kadar karmaşık olduğunu da gösterir. σ_h işlemi orbitallerden hiç birinde değişiklik yapmaz. Bu bakımdan karakter 1 + 1 = 2 dir. S_3 işleminde işaret değiştiğinden karakter -1, σ_v de orbitallerden birinin işareti değişip diğerinin değişmediğinden karakter sıfırdır. Özdeşlik işlemi her orbitali ilk haline getireceğinden karakter 1 + 1 = 2 dir. Buna göre özdeşlik işlemi ile ilgili karakterler aynı zamanda eşenerjili orbital sayısını vermektedir. Bütün bu karakterlerin karşıtı E′ simetri gösterimi olduğundan bu iki orbital e′ ile yaftalanır.

Doğrusal Yapıdan Düzlem Üçgen Yapıya Geçişin Molekül Orbitalleri Üzerine Etkisi: Doğrusal H_3 molekülünden, düzlem üçgen moleküle geçişte en önemli değişim 2σ ve 3σ orbitallerinin eşenerjili iki orbital halinde e′ nü oluşturmasıdır. Şekil 3.15 ve 3.18 karşılaştırıldığında 2σ orbitalinde birbirinden uzakta olan uç atom orbitalleri halka yapıda işaretleri farklı komşu iki orbital haline gelmektedir. Bağa karşı karakteri artan 2σ orbitalinin enerjisi böylece e′ ye yükselmektedir. 3σ ve 1σ molekül orbitalleri oluşurken birbirinden uzakta olan uç atom orbitalleri, düzlem üçgen yapıya geçildiğinde işaretleri aynı ve birbirine komşu iki orbital haline gelir. Bağ yapıcı karakteri artan 3σ nın enerjisi e′ ye 1σ nın enerjisi de a_1' ne düşer. Molekül orbitallerinin şekil

değişiminden nasıl etkilendiklerini gösteren grafiklere ilişkilendirme diyagramları denir. Şekil 3.19 da orbital enerjilerinin kuramsal olarak hesaplanmasıyla elde edilen bir ilişkilendirme diyagramı görülmektedir. Bu diyagrama göre elektron dizilişleri yazıldığında, doğrusal ve düzlem üçgen H_3 moleküllerinin kararlılıklarının birbirine yakın olduğu, H_3^+ iyonunda ise düzlem üçgen yapının daha kararlı olduğu görülür.



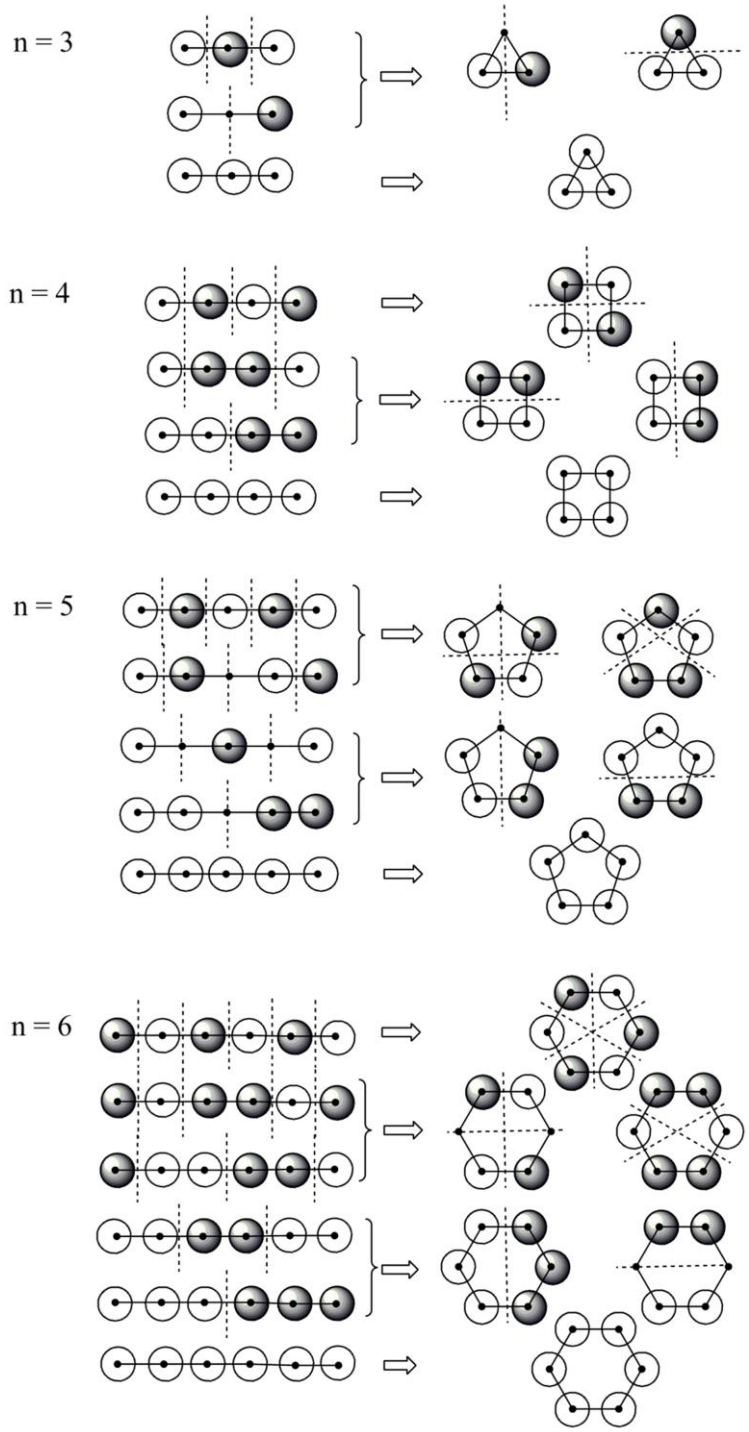
Şekil 3.19 H_3 molekülünde yapının doğrusaldan düzlem üçgene dönüşümünü gösteren ilişkilendirme diyagramı. İkielektronlu H_3^+ iyonu düzlem üçgen yapıda daha kararlıdır.

Diğer Halkasal Düzlem Moleküller: Çokatomlu moleküllere ait orbitallerin bağıl enerji düzeylerinin belirlenmesinde düğüm sayısının önemini belirtmek amacıyla homonükleer çokatomlu doğrusal molekülleri inceledik. Bu bilgilerden yararlanarak halkasal moleküllerin orbitalleri de sezinlenebilir. Çeşitli geometrik şekillerde halkasal moleküller düşünülebilir. Ancak burada, atomları aynı düzlem üzerinde bulunan halkasal bileşikleri inceleyeceğiz. Böylece molekül orbitalleri yönünden tek boyutlu moleküller ile iki boyutlu moleküller arasındaki ilişkiyi görmüş olacağız.

Doğrusal moleküllerin kıvrılarak iki ucunun birleştirilmesiyle halkasal moleküllerin oluştuğu düşünülebilir. Bu düşünceyle hareket edilerek halkasal moleküllere ait orbitaller aynı sayıda atom içeren doğrusal moleküllerin MO desenlerinden türetilebilir. Doğrusal molekülün iki ucu birleştirilirken molekül orbitalindeki bazı düğüm düzlemleri çakışabilir veya bir düğüm düzlemi zorunlu olarak halkadaki bir atomdan geçebilir. Halka oluşurken bu gibi durumlar, ilgili molekül orbitalinde düğüm sayısının azalmasına veya düğüm geçen atomun orbitale katkı yapmamasına neden olur. Şekil 3.20 de doğrusal moleküle ait molekül orbitallerden oluşturulan halkasal moleküle ait molekül orbital desenleri görülmektedir. Burada da küreler *s* orbitallerini veya *p* orbitalinin kâğıt düzlemi üzerindeki dilimini temsil etmektedir.

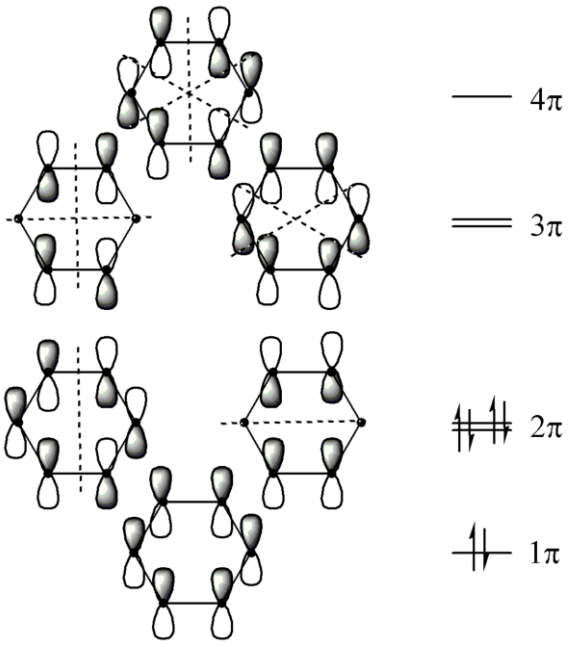
Doğrusal moleküllerin bağıl enerji düzeyleri ile halkasal moleküllerinkini karşılaştırmak için her iki yapıdaki düğüm sayılarını karşılaştırmak gerekir. Şekil 3.20 de doğrusal ve halkasal moleküllere ait orbitaller karşılaştırılmaktadır. Orbital desenlerinin basitleştirilmesi amacıyla atom orbitalleri birer küre ile gösterilmektedir. Görüldüğü gibi doğrusal molekül halkasal hale dönüştürülürken, molekül önce kıvrılmakta ve sonra da iki ucu birleştirilmektedir. Bu dönüşüm bazen eşenerjili orbitallerin oluşmasına neden olmaktadır. Örneğin dört atomlu doğrusal molekül halkasal hale dönüştürülürken eşenerjili orbitaller meydana gelmektedir. Doğrusal molekülün düğüm sayısı iki olan orbitali, halkasal molekülde düğüm sayısı bir olan orbital haline dönüşmektedir. Böylece halkasal molekülde tekdüğümlü iki molekül orbitali oluşmaktadır.

Şekil 3.20 incelendiğinde doğrusal moleküllerdeki orbitallerin düğüm sayıları farklı olduğu halde, halkasal moleküllerde aynı düğüm sayısına sahip birden fazla orbitalin olduğu görülmektedir.



Şekil 3.20 Halkasal moleküllere ait molekül orbitallerin doğrusal molekül orbital desenlerinden türetilmesi. Doğrusal molekül kıvrılarak iki ucu birleştirilince halkasal molekül elde edilir. Aynı işlem doğrusal molekülün MO desenlerine uygulanınca halkasal moleküle ait MO desenleri elde edilir.

Halkasal düzlem bileşiklere siklopentadienil anyonu ve benzen molekülü gibi aromatikler örnek olarak verilebilir. Aromatik bileşiklerde atomları aynı düzlem üzerinde bulunmaya zorlayan neden, bütün moleküle yayılan π bağlarıdır. Molekül düzlemine dik *p* orbitalleri örtüşerek, dilimleri molekül düzleminin üstünde ve altında bulunan π orbitallerini oluşturur. Bu orbitallerdeki elektronlar atomları aynı düzlem üzerinde bulunmaya zorlar. Halkasal moleküllere ait MO desenlerinin kullanımına bir örnek olarak benzene ait π molekül orbitalleri Şekil 3.21 de verilmektedir. Daha önce incelediğimiz altı atomlu doğrusal molekülde altı farklı enerji düzeyi varken, benzendeki π orbitallerinin dört farklı enerji düzeyi vardır. Bunlardan düğüm sayısı sıfır olan 1π orbitalinin enerjisi en düşüktür. Düğüm sayısı bir olan iki orbital vardır. Enerjileri aynı olan bu orbitallere (2π) eşenerjili orbitaller denir. Aynı enerjide iki orbital bulunduğu için böyle hallere ikili eşenerjili hal denir. 3π orbitallerinin de ikişer düğüm düzlemi vardır. Düğüm sayısı yüksek olan bu iki orbital de ikili eşenerjili düzey oluşturur. Düğüm sayısı üç olan 4π orbitalinin enerjisi en yüksektir. Benzendeki toplam altı π elektronu artan enerji sırasına göre molekül orbitallerine yerleştirilir. Bağ yapan 1π ve 2π molekül orbitalleri dolu, diğerleri boştur.



Şekil 3.21 Benzende düzleme dik karbon *p* orbitallerinin birleştirilmesiyle elde edilen π molekül orbitalleri. Toplam altı elektron düşük enerjili bağ yapan 1π ve 2π molekül orbitallerini doldurur.

3.4.3 Heteronükleer Çokatomlu Moleküller

Heteronükleer çok atomlu moleküllere örnek olarak bir merkez atomuna bağlı uç atomlardan oluşan moleküller alınacaktır. Bu kitabın kapsamının elverdiği ölçüye indirgeyebilmek için uç atomları aynı olan bileşikler seçilmiştir. Tartışmanın daha da basitleştirilmesi amacıyla önce uç atomları hidrojen olan moleküller incelenecektir.

Molekül orbitalleri oluşturulurken ilk aşamada uç atomlar simetrilerine göre gruplandırılır. Merkez atomuna bağlı uç atom veya atom gruplarına ligant denildiği için bu uç atom gruplarına ait orbitallere Ligant Grup Orbitalleri de denir. Ligant Grup Orbitallerinin simetrisinin bulunmasında karakter çizelgelerinden yararlanılır. Bir moleküle ait molekül orbital enerji düzeyi diyagramının oluşturulmasında sırasıyla şu işlemler uygulanılır:

1. Molekülün nokta grubu belirlenir, bu nokta grubunun karakter çizelgesinde hangi simetri işlemlerinin olduğu incelenir ve ilgili simetri gösterimleri belirlenir (Ek 2: Karakter Çizelgeleri).
2. Merkez atomun değerlik orbitallerinin simetrileri karakter çizelgesinden bulunur.
3. Uç atomlar eşdeğer takımlara ayrılır. Her takımdaki uç atom orbitallerinin simetrileri bulunur. Bunun için uçatom orbitallerine ilgili simetri işlemleri uygulanarak bunların indirgenebilir gösterimleri bulunur ve bu gösterimler indirgenerek ligant grup orbitallerinin simetrileri belirlenir. Merkez atom orbitalleri ile etkileşime girebilecek uygun simetride ligant grup orbitallerinin bulunmasında doğrusal ve halkalı moleküller için Şekil 3.16 ve 3.20 de verilen orbital desenlerinden yararlanılır. Bu işlemde yardımcı olması amacıyla farklı nokta gruplarında *s* ve *p* orbitalleri ile ilgili simetriye uyarlı orbitallerin şekilleri kitabın sonundaki Ek 3 de (Simetriye Uyarlı Orbitaller) verilmektedir.
4. Benzer simetriye sahip olan merkez atom orbitalleri ile ligant grup orbitalleri seçilir. Aynı simetriye sahip merkez atom orbitalleri ile ligant grup orbitalleri birleştirilerek bağ yapan ve bağa karşı molekül orbitalleri oluşturulur. Benzer simetride karşılığı olmayan merkez atom orbitali veya ligant grup orbitali etkileşime katılmadan bağ yapmayan molekül orbitali olarak kalır.
5. Grup kuramı molekül orbitallerinin enerjisini belirlemez. Bu bakımdan orbital enerjileri, kuvantum mekaniğinin öngördüğü hesaplamalar ile bulunur. Ancak molekül orbitallerinin bağıl enerji sıralamasında şu etmenler dikkate alınır:
6. Molekül orbitalinin oluşumuna katkıda bulunan atom orbitallerinin enerjilerinin yakınlığı. Etkileşen atom orbitallerinin enerjileri birbirine ne kadar yakınsa, etkileşim o denli kuvvetli olur ve bağ yapan molekül orbitali ile bağa karşı molekül orbitali arasındaki enerji farkı o kadar büyük olur.
7. Etkileşimin tür ve derecesi. Genelde σ etkileşimi π etkileşiminden daha kuvvetlidir. *s-s* etkileşimi *s-p* etkileşiminden, o da *p-p* etkileşiminden daha kuvvetlidir. İlgili molekül orbitalinin enerjisi de etkileşimin derecesine bağlı olarak değişir. Etkileşimin şiddeti arttıkça bağ yapan molekül orbitalinin enerjisi düşer, bağa karşı molekül orbitalinin enerjisi yükselir.
8. Molekül orbitalindeki düğüm sayısı arttıkça molekül orbitalinin enerjisi yükselir
9. Molekülün değerlik elektronları molekül orbitallerine artan enerji sırasında dağıtılarak elektron dizilişi elde edilir.

Elde edilen MO enerji düzeyi diyagramı molekül ile ilgili bir çok değerli bilgiler içerir. Örneğin, diyagramdan molekülün kararlılığı veya tepkinliği hakkında bilgi edinilebilir. Örnekler üzerinde bu bilgiler tartışılacaktır.

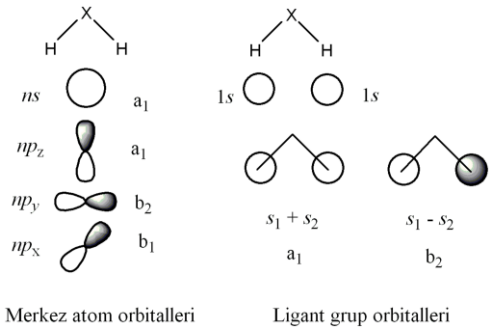
3.4.4 Koordinasyon Sayısı İki Olan XH_2 Molekülleri

Koordinasyon sayısı iki olan moleküller için biri doğrusal diğeri açısal olmak üzere iki olası geometri vardır. Molekülün bu iki yapıdan hangisine sahip olacağı, VSEPR kuramı kullanılarak veya her iki haldeki molekül orbitallerinin enerjileri karşılaştırılarak ögörülebilir. Burada ikinci yöntemin izlenişi açıklanacaktır.

A.D.Walsh l953 te yayınlanan bir dizi makalesinde, bir şekilden diğerine dönüşüm sırasında molekül orbitallerinin ne şekilde değiştiğini diyagramlarla açıklamıştır. Walsh diyagramları olarak adlandırılan bu diyagramlar H_3 molekülünün açıklanmasında kullanılmış olan ilişkilendirme diyagramının geliştirilmiş şeklidir. Önce açısal XH_2 ile doğrusal XH_2 nin molekül orbitallerinin oluşturulmasını sırasıyla inceleyelim.

Açısal XH_2 Molekülü: Molekülün nokta grubu C_{2v} dir. Karakter çizelgesine bakıldığında, merkez atomunun np_z orbitalinin a_1 simetrisinde olduğu görülür. *s* orbitalleri küresel simetriye sahip olduğu için, bütün nokta gruplarında en yüksek simetrili gösterimle yaftalanır. C_{2v} nokta grubunda merkez atomun *ns* orbitalinin de a_1 simetrisinde olacağı açıktır. Yine karakter çizelgesinden np_x orbitalinin b_1 ve np_y orbitalinin ise b_2 simetrisinde olduğu görülür.

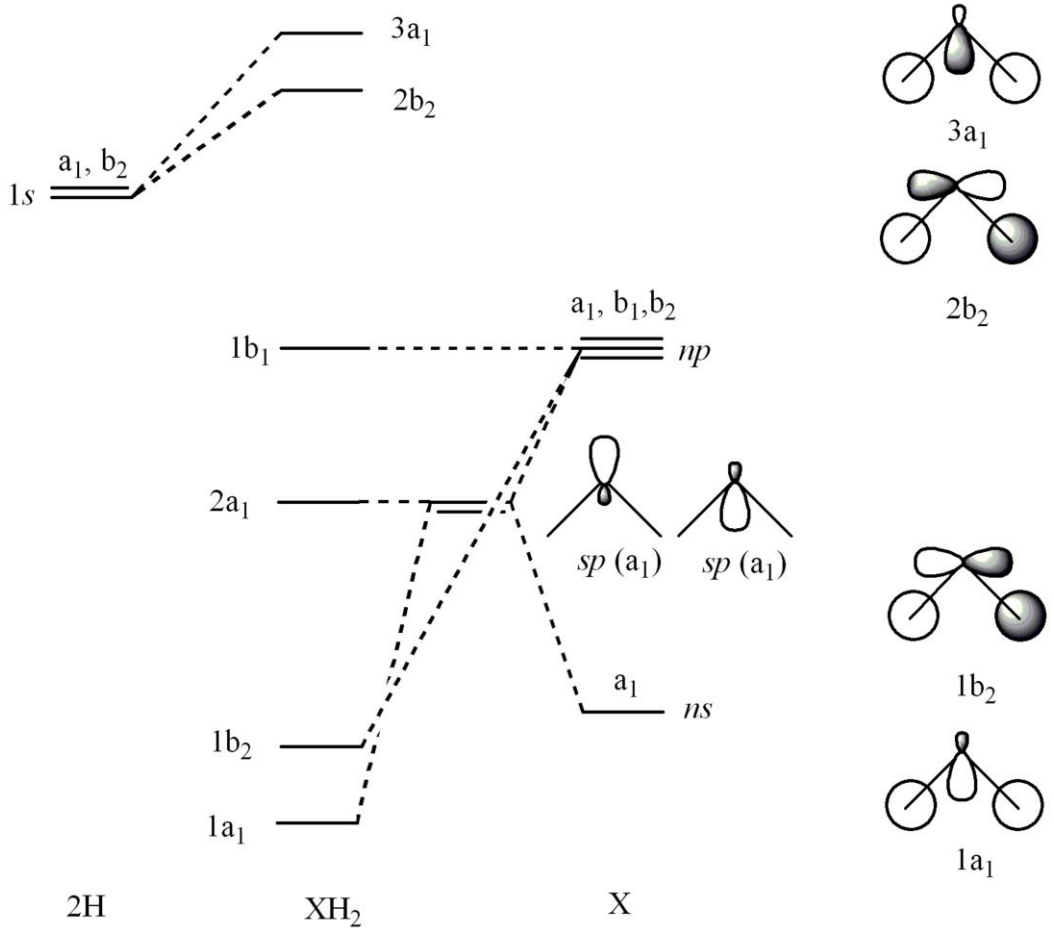
C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	h = 4	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2,z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
$\Gamma(s_1+s_2)$	1	1	1	1		
$\Gamma(s_1-s_2)$	1	-1	-1	1		



Uç atom orbitallerinin merkez atom orbitalleri ile örtüşebilmesi için simetrilerinin aynı olması gerekir. Bunu sağlamak için uç atom orbitalleri gruplandırılır. Bu, merkez atom orbitalleri ile uygun simetride uç atom orbitallerinin oluşturulmasıdır. C_{2v} simetrisindeki açısal XH_2 molekülünde iki hidrojenin 1*s* atom orbitalleri, doğrusal moleküllerdekine (Şekil 3.16) benzer şekilde bakışımlı ve bakışımsız olarak birleştirilir. Bu bakışımlı ve bakışımsız birleşimlerin C_{2v} nokta grubundaki karakterleri karakter çizelgesinin alt satırında verilmektedir. Bu karakterler C_{2v} nokta grubundaki karakterler ile karşılaştırıldığında, s_1+s_2 nin gösteriminin a_1 ve s_1-s_2 ninkinin ise b_2 olduğu görülür. Buna göre s_1+s_2 ligant grup orbitali merkez atomun aynı a_1 simetrisine sahip *ns* ve np_z orbitalleri ile örtüşebilir. Bu üç orbitalin etkileşimini basit olarak anlamak için merkez atomun *ns* ve np_z orbitallerinin birbiri ile karışarak iki *sp* hibrit orbitali oluşturduğu düşünülebilir.

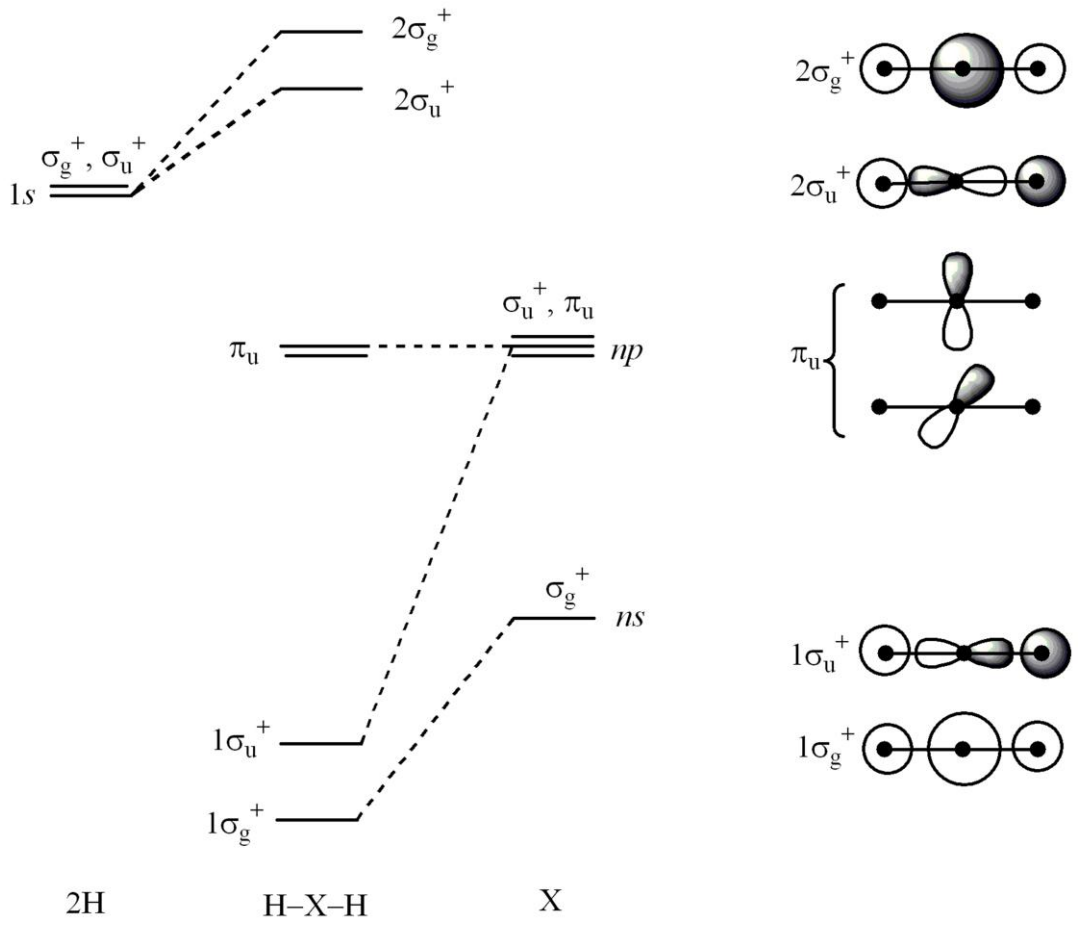
İki *sp* hibrit orbitalinden uç atomlara doğru yönelmiş olanı, s_1+s_2 ligant grup orbitaliyle örtüşerek, bir bağ yapan ($1a_1$) ve bir de bağa karşı ($3a_1$) molekül orbitali oluşturur (Şekil 3.22). Merkez atomun diğer hibrit

orbitali bağ yapmayan molekül orbitali ($2a_1$) olarak kalır. b_2 simetrisindeki s_1-s_2 ligant grup orbitali ile merkez atomun np_x orbitali örtüşerek bağ yapan $1b_2$ molekül orbitali ile bağa karşı $2b_2$ molekül orbitalini oluşturur (Şekil 3.22). Merkez atomun b_1 simetrisindeki np_x orbitali, aynı simetride ligant grup orbitali bulunmadığından bağ yapmayan molekül orbitali ($1b_1$) olarak kalır.



Şekil 3.22 Açısal XH_2 molekülüne ait MO enerji düzeyi diyagramı ve molekül orbitallerinin etkileşime katılan atom orbitallerinin birleşimi olarak gösterilişi. X atomunun hidrojenden daha elektronegatif olması nedeniyle enerji düzeyleri hidrojeninkine oranla daha düşüktür.

Açısal XH_2 moleküllerine örnek olarak su verilebilir. H_2O Molekülünde toplam sekiz değerlik elektronu Şekil 3.22 de verilen diyagramdaki molekül orbitallerine artan enerji sırasında yerleştirildiğinde $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(1b_1)^2$ elektron dizilişi elde edilir. Elektron dizilişi incelendiğinde oksijen üzerinde bulunan bağ yapmayan orbitalin HOMO olduğu görülür. Bu nedenle su molekülü baz olarak etkidiğinde oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kullanır.



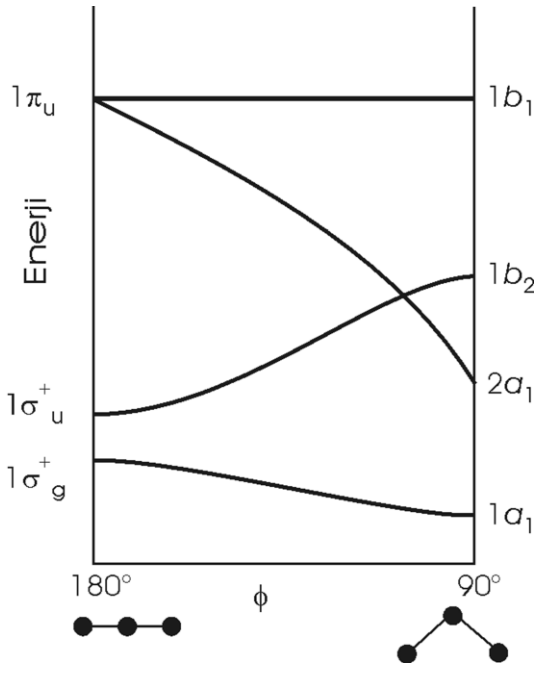
Şekil 3.23 Doğrusal XH_2 molekülüne ait MO enerji düzeyi diyagramı ve merkez atom orbitalleri ile uygun simetrideki ligant grup orbitallerinin örtüşmesinden oluşan molekül orbitallerinin gösterilişi.

Doğrusal XH_2 Molekülü: Molekülün nokta grubu $D_{\infty h}$ dir. Molekül ekseni, z koordinat ekseni olarak seçilir. Kitabın sonundaki ekte verilen $D_{\infty h}$ nokta grubuna ait karakter çizelgesine bakıldığında merkez atomunun *n*s orbitalinin σ_g^+, np_z orbitalinin σ_u^+, np_x ve np_y orbitallerinin ise π_u simetrisinde olduğu görülür.[3] Doğrusal XH_2 molekülünde iki hidrojenin 1*s* atom orbitalleri, doğrusal moleküllerdekine (Şekil 3.16) benzer şekilde bakışımlı ve bakışımsız olarak birleştirilir. Bu bakışımlı ve bakışımsız birleşimlerin $D_{\infty h}$ nokta grubundaki karakterleri bulunduğunda, s_1+s_2 için σ_g^+ ve s_1-s_2 için ise σ_u^+ olduğu görülür. σ_g^+ simetrisindeki s_1+s_2 ligant grup orbitali merkez atomun *ns* orbitaliyle örtüşerek, bağ yapan $1\sigma_g^+$ molekül orbitali ile bağa karşı $2\sigma_g^+$

[3] Doğrusal moleküllerde bağ eksenine göre simetri önemlidir. Bu nedenle böyle moleküllerin karakter çizelgelerinde Σ, Π ve Δ simetri yaftaları sırasıyla molekül orbitallerinin σ, π ve δ simetrilerinin karşılığıdır. Sembolün üstüne yazılan + veya - işareti ise, orbitalin ana ekseni içeren σ_v düzlemine göre bakışımlı olup olmadığını gösterir.

molekül orbitalini oluşturur (Şekil 3.23). σ_u^+ simetrisindeki s_1-s_2 ligant grup orbitali ile merkez atomun np_z orbitali örtüşerek bağ yapan $1\sigma_u^+$ molekül orbitali ile bağa karşı $2\sigma_u^+$ molekül orbitalini oluşturur (Şekil 3.23). Merkez atomun π_u simetrisindeki np_x ve np_y orbitalleri, aynı simetride ligant grup orbitali bulunmadığından bağ yapmayan molekül orbitalleri (π_u) olarak kalır. Moleküle ait enerji düzeyi diyagramı Şekil 3.23 de verilmektedir. Doğrusal XH_2 molekülüne örnek olarak berilyum hidrür (BeH_2) molekülü verilebilir. Berilyum hidrürün dört değerlik elektronu Şekil 3.23 de verilen MO enerji düzeyi diyagramındaki molekül orbitallerine artan enerji sırasında yerleştirildiğinde molekülün elektron dizilişi $(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2$ olarak elde edilir. Elektron dizilişinden berilyum üzerindeki bağ yapmayan boş π_u orbitallerinin LUMO olduğu görülür. Bu nedenle berilyum hidrür merkez atomu üzerindeki boş π_u orbitallerine elektron alarak asit davranışı gösterebilir. HOMO bağ yapan $1\sigma_u^+$ orbitalidir ve bu orbitalin enerjisi çok düşük olduğundan berilyum hidrürün baz olarak etkimesi güçtür.

Walsh Diyagramı: Açısal XH_2 molekülünün doğrusal XH_2 molekülüne dönüşmesi sırasında molekül orbitallerindeki değişim Şekil 3.24 de açıklanmaktadır. V şeklindeki yapıda merkez atomun a_1 simetrisindeki *sp* hibrit orbitali s_1+s_2 ligant grup orbitali ile örtüşerek bağ yapan $1a_1$ molekül orbitalini oluşturur. Doğrusal yapıda ise s_1+s_2 ligant grup orbitali merkez atomun *ns* orbitaliyle örtüşerek, bağ yapan σ_g^+ molekül orbitalini oluşturur. Merkez atomun uygun yönelmeye sahip *sp* hibrit orbitalinin s_1+s_2 ligant grup orbitali ile örtüşmesi *ns* orbitalinin örtüşmesinden daha fazla olduğundan, açısal moleküldeki $1a_1$ orbitalinin enerjisi doğrusal moleküldeki σ_g^+ orbitalininkinden daha düşüktür. Çünkü merkez atomunun *sp* hibrit orbitali uç atomlara doğru yönelmiştir ve ligant orbitalleri ile daha iyi örtüşür. Dönüşme sırasında açısal yapının $1b_2$ orbitalinin enerjisi, doğrusal yapının $1\sigma_u^+$ orbitalinin enerjisine düşer. Çünkü doğrusal yapıda merkez atomun np_y orbitali aynı doğrultaki hidrojenlerin *s* orbitalleri ile daha iyi örtüşerek düşük enerjili $1\sigma_u^+$ orbitalini oluşturur. Molekül şeklinin dönüşümü sırasında en büyük değişiklik açısal molekülün bağ yapmayan $2a_1$ orbitalinde olur. Çünkü açısal molekülde bağ yapmayan $2a_1$ orbitali merkez atomun bir *sp* hibrit orbitali iken, doğrusal moleküldeki bağ yapmayan π_u orbitalleri merkez atomun np_x ve np_y



Şekil 3.24 XH_2 molekülü için Walsh diyagramı. Doğrusaldan açısal yapıya geçişte molekül orbitallerine ait enerji düzeylerinin ϕ bağ açısı ile değişimi.

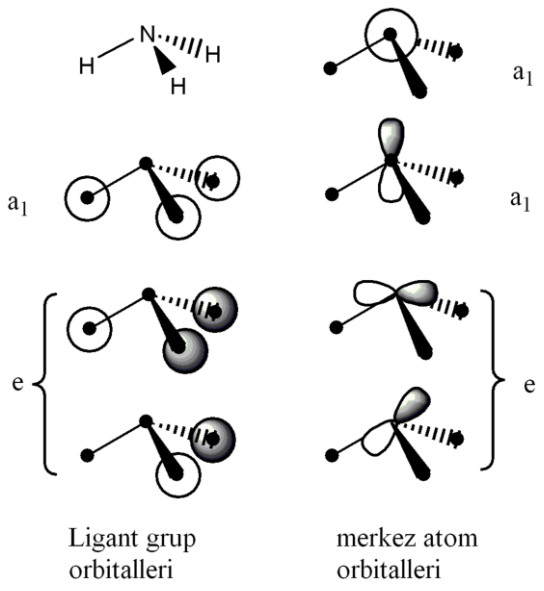
orbitalleridir. Merkez atomun *np* orbitallerinin enerjisi, *sp* hibrit orbitalinin enerjisinden daha yüksektir. Açısal yapıdaki $1b_1$ molekül orbitalinin enerjisi, dönüşümden sonra oluşan doğrusal molekülün π_u orbitallerinin enerjisi ile aynıdır. Çünkü merkez atomun np_x orbitalinin bağıl konumu her iki yapıda da aynıdır.

Şekil 3.24 de verilen Walsh diyagramı dikkate alınarak BeH_2 ve H_2O moleküllerinin doğrusal veya açısal olacağı tahmin edilebilir. BeH_2 ve H_2O moleküllerinde değerlik elektronlarının sayısı sırasıyla 4 ve 8 dir. Walsh diyagramına göre elektron dizilişleri yazılır ve enerjileri karşılaştırılırsa, BeH_2 molekülünün doğrusal H_2O molekülünün ise açısal olması gerektiği görülür.

3.4.5 Üçgen Piramit XH_3 Molekülü

Koordinasyon sayısı üç olan moleküller için düzlem üçgen ve üçgen piramit yapılarından biri düşünülebilir. Düzlem üçgen yapıya boran (bor trihidrür, BH_3), üçgenpiramit yapıya ise amonyak (NH_3) molekülü örnek olarak verilebilir. XH_3 genel formülü ile gösterilen üçgen piramit molekülünün nokta grubu C_{3v} dir. Nokta grubunun karakter çizelgesi yan tarafta verilmektedir. Molekülde z koordinat ekseni C_3 ana ekseni olarak seçilmiştir. Karakter çizelgesi incelendiğinde, merkez atomun 2*s* orbitali ile $2p_z$ orbitalinin aynı a_1 simetri gösterimine sahip oldukları görülür. Merkez atomun $2p_x$ ve $2p_y$ orbitalleri ise ikili eşenerjili olup e simetri gösterimine sahiptir. Birbirinin aynı olan üç hidrojen atomu aynı düzlem üzerinde bulunur. Hidrojen atomlarının 1*s* orbitallerinin doğrusal birleşiminden uç atom simetri orbitallerinin oluşturulması, halkasal üç atomlu moleküllerdekine (Şekil 3.20) benzer şekilde yapılır. Buna göre ligant grup orbitalleri a_1 ve e simetri gösterimine sahiptir.

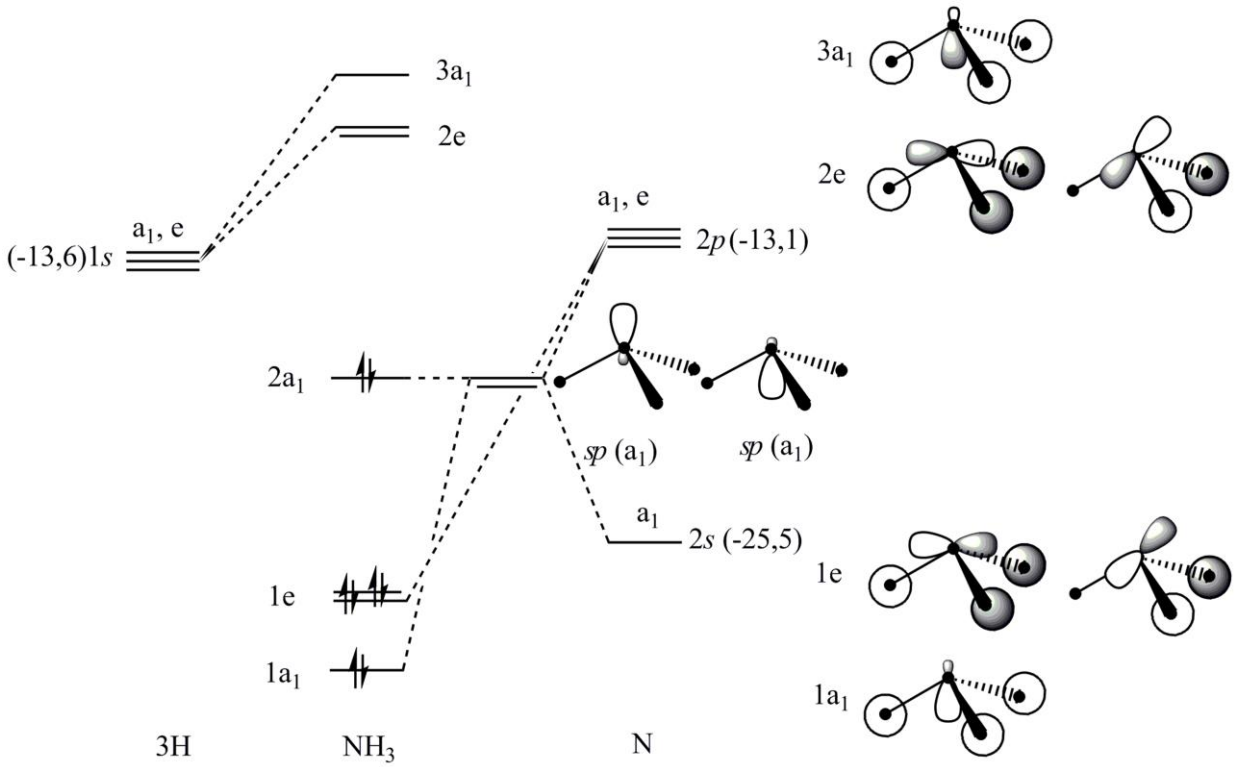
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z,	x^2+y^2,z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	(x, y) (R_x,R_y)	$(x^2-y^2,xz)(xy,yz)$



Merkez atomun aynı a_1 simetrisine sahip iki orbitali (2*s* ve $2p_z$) bulunduğundan, bu orbitallerin karışarak *sp* hibritleşmesi yaptığı düşünülür. Bu iki *sp* hibrit orbitalinden ligantlara doğru yönelmiş olanı a_1 simetrisindeki ligant grup orbitali ile örtüşerek bağ yapan $1a_1$ molekül orbitali ile bağa karşı $3a_1$ molekül orbitalini oluşturur (Şekil 3.25). Ligantlara karşı yönde yönelmiş *sp* hibrit orbitali ise bağ yapmayan $2a_1$ molekül orbitalini oluşturur. Merkez atomun $2p_x$ ve $2p_y$ orbitalleri e simetrisindeki ligant grup orbitalleri ile örtüşerek bağ yapan 1e molekül orbitalleri ile bağa karşı 2e molekül orbitallerini oluşturur (Şekil 3.25). Amonyak molekülü için çizilen molekül orbitalleri enerji düzeyi diyagramı ve elektron dizilişi molekül orbitallerinin şekli ile birlikte Şekil 3.25 de görülmektedir.

Amonyakta değerlik elektronlarının sayısı

8 dir. Buna göre amonyağın elektron dizilişi $(1a_1)^2(1e)^4(2a_1)^2$ dir. Elektronik spektrumlardaki elektron geçişlerinin büyük bir çoğunluğu en yüksek dolu molekül orbitali (HOMO) ile en düşük boş molekül orbitali (LUMO) arasında olur. Spektrumlarda gözlenen piklerin açıklanmasında bu orbitallerin bilinmesinin yararı vardır. Şekil 3.25 de verilen enerji düzeyi diyagramına göre amonyak molekülünde HOMO bağ yapmayan $2a_1$ orbitali, LUMO ise bağa karşı 2e orbitalleridir. İki molekül orbitalinin enerjileri arasındaki fark büyük olduğundan, elektron geçişinin enerjisi de büyüktür. Büyük enerjili elektron geçişiyle soğurulan ışık spektrumun morötesi bölgesinde olduğundan, amonyak molekülü renksizdir. Amonyağın tepkimelerinde baz olarak davrandığı bilinmektedir. Baz davranışı elektron verme anlamında olduğuna göre, bu elektronlar molekülün en yüksek dolu molekül orbitalinden verilmelidir. Amonyak molekülünde bu orbital, azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti içeren $2a_1$ orbitalidir.



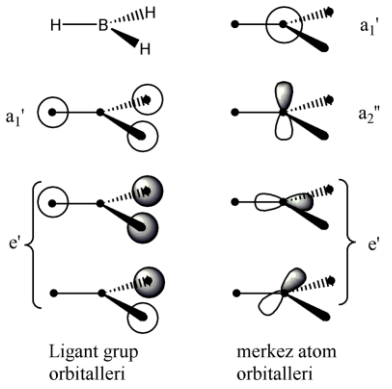
Şekil 3.25 Amonyağın molekül orbital enerji düzeyi diyagramı ve elektron dizilişi. Molekül orbitalleri atom orbitallerinin birleştirilmesi şeklinde gösterilmektedir. Değerlik orbitallerinin iyonlaşma enerjileri Çizelge 1.7 den alınmıştır.

3.4.6 Düzlem Üçgen XH_3 Molekülü

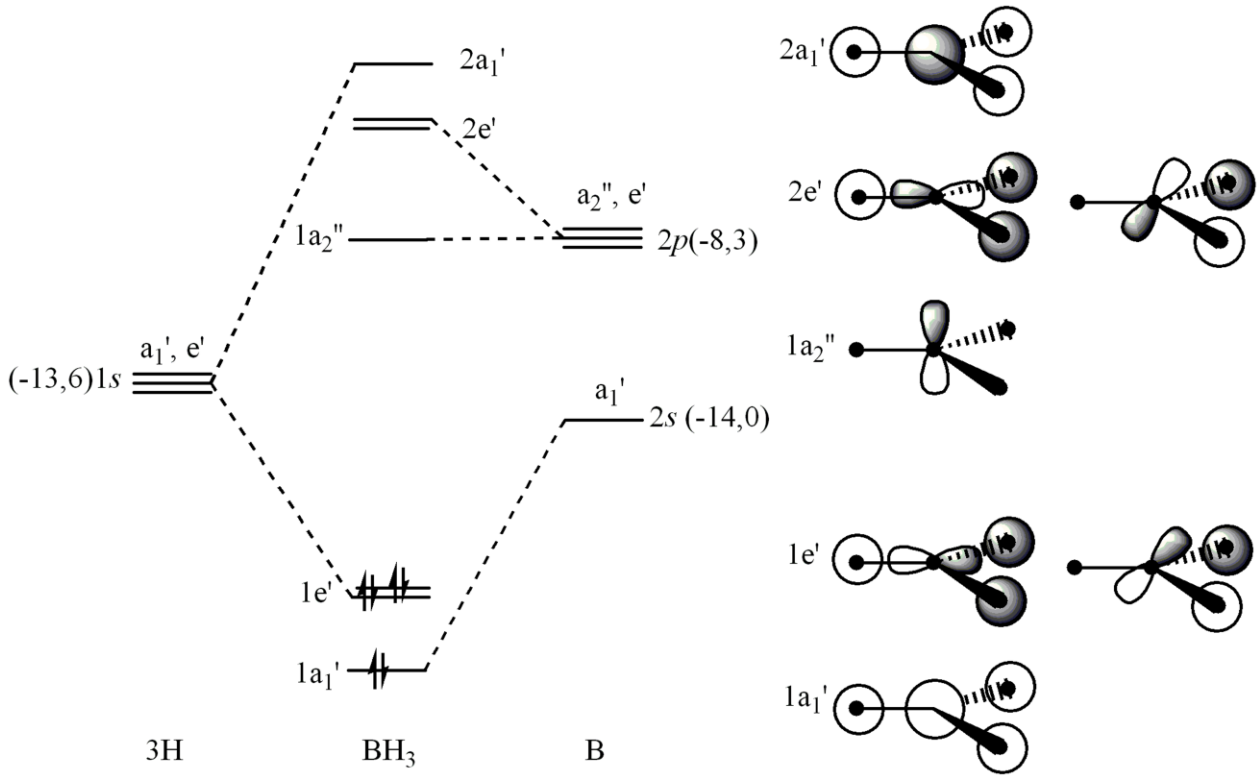
Düzlem üçgen XH_3 molekülünün nokta grubu D_{3h} dir. Nokta grubunun karakter çizelgesi aşağıda bir kez daha verilmektedir. Örnek olarak BH_3 molekülünü inceleyelim. Molekülde z koordinat ekseni C_3 ana ekseni olarak seçilmiştir. Karakter çizelgesi incelendiğinde, merkez atomunun $2s$ orbitalinin a_1', $2p_z$ orbitalinin a_2'' simetri gösterimine sahip olduğu görülür. Merkez atomun $2p_x$ ve $2p_y$ orbitalleri ise ikili eşenerjili olup e' simetri gösterimine sahiptir. Birbirinin aynı olan üç hidrojen atomu aynı düzlem üzerinde bulunur. Hidrojen

atomlarının 1*s* orbitallerinin doğrusal birleşiminden uç atom simetri orbitallerinin oluşturulması, halkasal üç atomlu moleküllerdekine (Şekil 3.20) benzer şekilde yapılır. Buna göre ligant grup orbitalleri a_1' ve e′ simetri gösterimine sahiptir. Benzer simetrideki ligant grup orbitallerinin merkez atomun orbitalleri ile örtüşmesinden molekül orbitalleri oluşur.

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E′	2	-1	0	2	-1	0	(x,y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E″	2	-1	0	-2	1	0	(R_x,R_y)	(xz, yz)



Merkez atomun a_1' simetrisine sahip 2*s* orbitali, hidrojenlerin aynı simetrideki ligant grup orbitalleri ile örtüşerek bağ yapan $1a_1'$ ve bağa karşı $2a_1'$ molekül orbitalini oluşturur. Merkez atomun a_2'' simetri



Şekil 3.26 BH_3 için molekül orbital enerji düzeyi diyagramı ve elektron dizilişi. Değerlik orbitallerinin iyonlaşma enerjileri Çizelge 1.7 den alınmıştır.

gösterimine sahip $2p_z$ orbitali, molekül düzlemine dik olduğu ve zıt işaretli dilimler içerdiği için *s* orbitallerinden oluşan ligant grup orbitalleri ile net bir örtüşme yapamaz ve bağ yapmayan $1a_2''$ molekül orbitali olarak kalır. Merkez atomun $2p_x$ ve $2p_y$ orbitalleri, e′ simetrisindeki ligant grup orbitalleri ile örtüşerek bağ yapan 1e′ molekül orbitalleri ile bağa karşı 2e′ molekül orbitallerini oluşturur. BH_3 molekülü için çizilen molekül orbitalleri enerji düzeyi diyagramı ve elektron dizilişi Şekil 3.26 da görülmektedir.

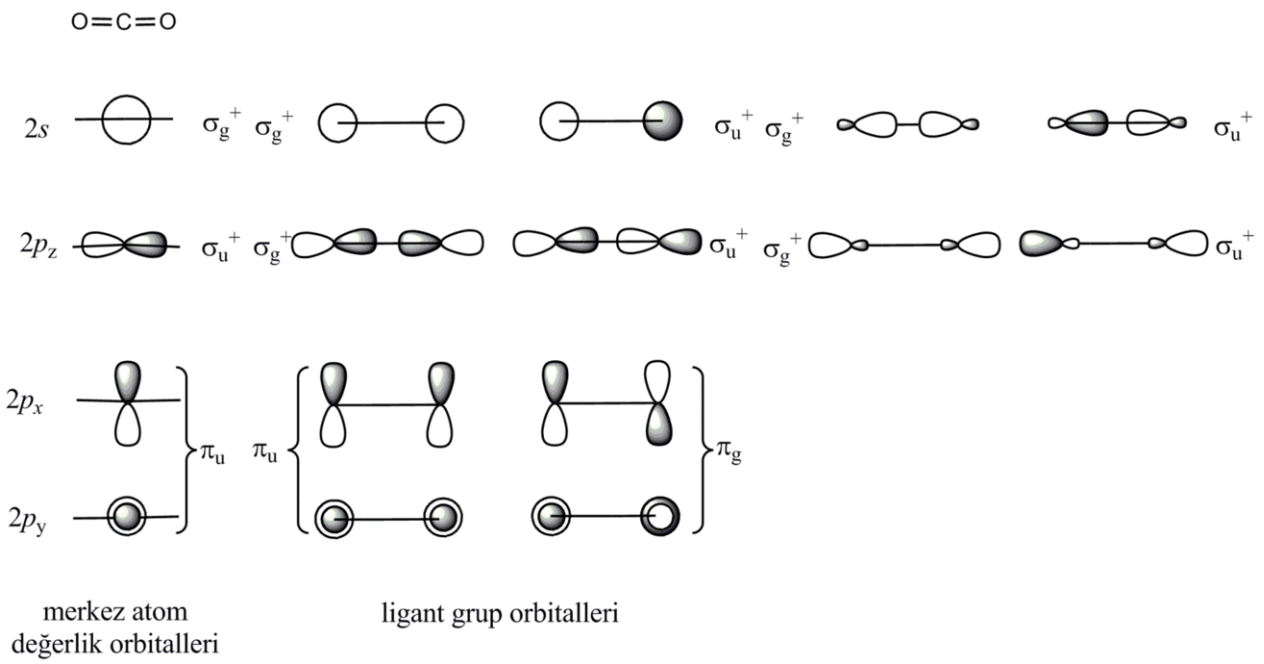
BH_3 molekülünde değerlik elektronlarının sayısı 6 dır. Buna göre molekülün elektron dizilişi $(1a_1')^2(1e')^4$ tür. Şekil 3.26 daki elektron dizilişinden 1e′ orbitalinin HOMO, $1a_2''$ orbitalinin ise LUMO olduğu görülmektedir. LUMO oldukça düşük enerjili bağ yapmayan $1a_2''$ orbitali olduğundan BH_3, elektron alıcı veya asit olarak davranır. LUMO bor atomu üzerinde bulunduğundan, BH_3 molekülü tepkimelerinde başka moleküllere bor atomu üzerinden bağlanır.

3.4.7 Diğer Çokatomlu Moleküller

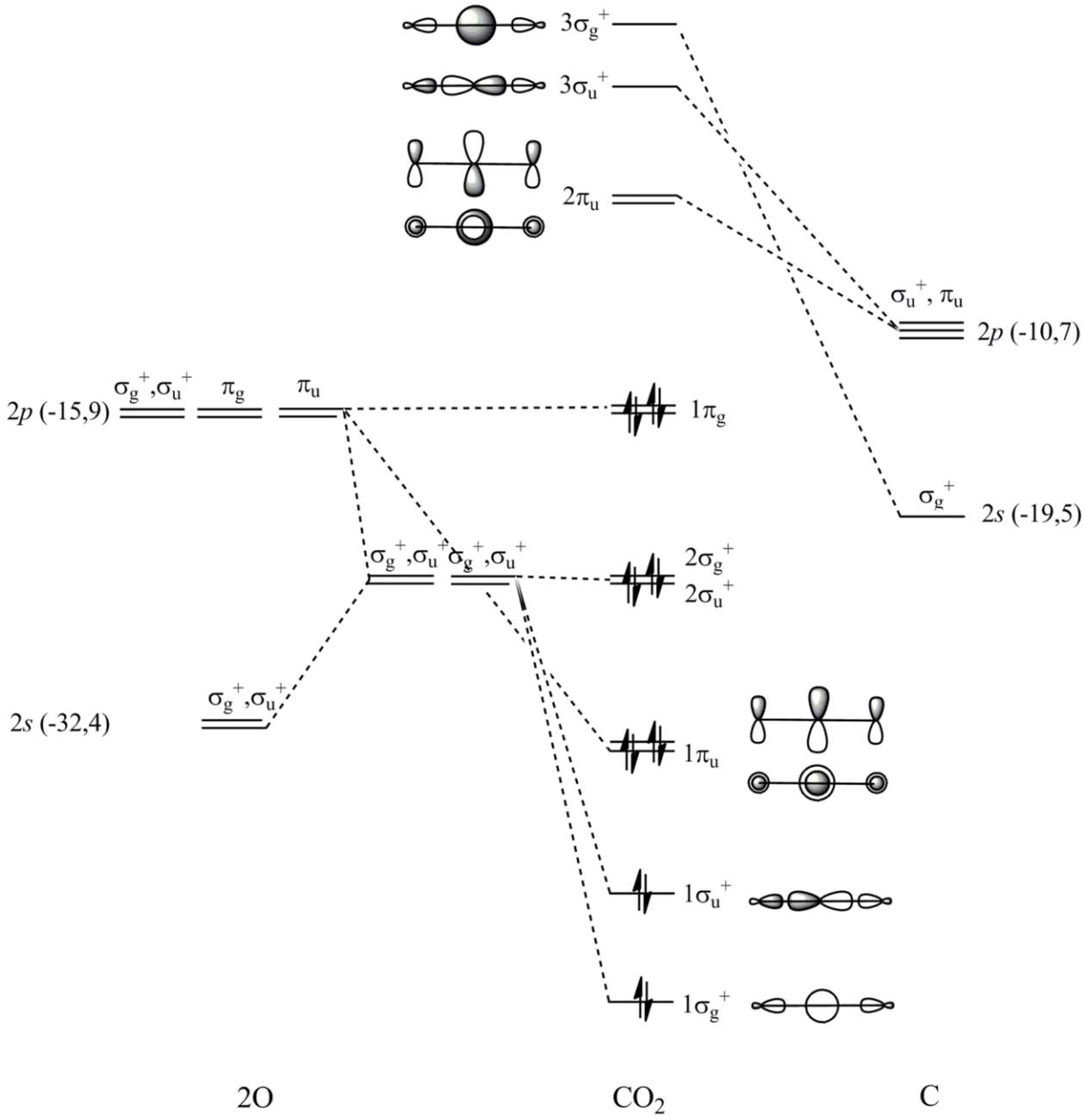
Buraya kadar incelediğimiz moleküller bir merkez atom çevresinde yalnızca hidrojen atomlarını içermekteydi. Hidrojen atomunun yalnız 1*s* değerlik orbitali olduğu için, orbital etkileşimlerini incelemek oldukça kolay bir şekilde yapılabildi. Özellikle molekül orbital enerji düzeyi diyagramı çiziminde izlenen yöntemin çok rahat ve basit bir şekilde anlatılmasına olanak sağlaması bakımından, böyle bir seçimin yararlı olduğu açıktır. Ancak hidrojenden başka uç atomlar içeren çok sayıda bileşik olduğu da bir gerçektir. Hidrojenden başka uç atomların *s* değerlik orbitaline ek olarak *p* değerlik orbitalleri de vardır ve bunların da merkez atom orbitalleri ile etkileşebilmesi sözkonusudur. Bu etkileşimler de, buraya kadar izlediğimiz yöntem uygulanarak incelenir. Yani önce uç atomların orbital grupları oluşturulur. Bu orbitallerin doğrusal birleşimleri yapılarak merkez atom orbitalleri ile örtüşebilecek uygun simetrili ligant grup orbitalleri elde edilir. Sonra da uygun simetrili merkez atom orbitalleri ile ligant grup orbitalleri birleştirilerek bağ yapan ve bağa karşı molekül orbitalleri oluşturulur. Gerek merkez atom üzerinde ve gerekse ligantlar üzerinde herhangi bir nedenle örtüşmeye katılmayan değerlik orbitalleri bağ yapmayan molekül orbitalleri olarak kalır. Kitabın kapsamını gereğinden fazla genişletmemek için hidrojenden başka uç atom içeren moleküllerin incelenmesine burada yalnızca iki örnek verilecektir. Ancak bu konu, Bölüm 8 de dörtten büyük koordinasyonlu bileşiklerin molekül orbital incelenmesi anlatılırken yeniden ele alınacaktır.

Burada inceleyeceğimiz ilk örnek, CO_2 molekülüdür. Doğrusal karbon dioksit molekülü, $D_{\infty h}$ nokta grubuna sahiptir. Nokta grubuna ait karakter çizelgesi ve atomların değerlik orbitallerinin simetrileri aşağıda verilmektedir. Karakter çizelgesine bakıldığında, karbon atomunun 2*s* orbitalinin σ_g^+ simetrisinde olduğu görülür. Zira *s* orbitalleri küresel simetriye sahip olduğu için, bütün nokta gruplarında en yüksek simetrili gösterimle yaftalanır. Karbon atomunun $2p_z$ orbitalinin σ_u^+ ve eşenerjili $2p_x$ ve $2p_y$ orbitallerinin ise π_u simetrisinde olduğu yine karakter çizelgesinden görülür. Hem karbon atomu hem de her bir oksijen atomunun bağ eksenlerine dik iki 2*p* orbitali vardır. Bunlardan biri kâğıt düzleminde, diğeri ise kâğıt düzlemine diktir. Kâğıt düzlemindekilerin gösteriminde şekilsel bir güçlük yoktur. Kâğıt düzlemine dik olan *p* orbitallerinin şekillerinde ise, kâğıt düzleminin önünde bulunan dilim koyu renkli, arkadaki ise açık çember olarak çizilmiştir. Orbitallerin işaretini değiştirmek gerektiğinde, koyuluk ve açıklık değiştirilecektir. Yani gerektiğinde kâğıt düzleminin önündeki dilim açık, arkasındaki dilim koyu gösterilecektir.

$D_{\infty h}$	E	$2\,C_\infty^{\Phi}$	...	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty^{\Phi}$	...	∞C_2		
$\sum_g^+$	1	1	···	1	1	1	···	1		x^2+y^2, z^2
$\sum_g^-$	1	1	···	-1	1	1	···	-1	R_z	
$\prod_g$	2	2cosΦ	···	0	2	-2cosΦ	···	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Δ_g	2	2cos2Φ	···	0	2	2cos2Φ	···	0		(x^2-y^2, xy)
...	...	...	...	...	...	...	...	...		
$\sum_u^+$	1	1	···	1	-1	-1	···	-1	z	
$\sum_u^-$	1	1	···	-1	-1	-1	···	1		
$\prod_u$	2	2cosΦ	···	0	-2	2cosΦ	···	0	(x, y)	
Δ_u	2	2cos2Φ	···	0	-2	-2cos2Φ	···	0		
...	...	...	...	...	...	...	...	...		



Yönelmeleri dikkate alındığında oksijen atomlarının orbitalleri üç sınıfta gruplandırılır. Her bir oksijen atomundaki bağ eksenine dik olan iki *p* orbitalinin eşenerjili olması nedeniyle aynı sınıfa konulduğuna dikkat edelim. Oksijen atomlarının 2*s* orbitalleri bakışımlı ve bakışımsız olarak iki şekilde birleştirilerek, σ_g^+ ve σ_u^+ simetrisinde iki ligant grup orbitali elde edilir. Oksijen atomlarının bağ eksenleri doğrultusunda yönelmiş 2*p* orbitalleri de bakışımlı ve bakışımsız şekilde birleştirilerek, σ_g^+ ve σ_u^+ simetrisinde iki ligant grup orbitali elde edilir. Oksijen atomlarının bağ eksenleri doğrultusuna dik yönelmiş 2*p* orbitalleri eşenerjilidir. Bu orbitaller de bakışımlı ve bakışımsız şekilde birleştirilerek, π_u ve π_g simetrisinde yine eşenerjili olan iki ligant grup orbitali elde edilir. Oksijen atomlarının bağ eksenleri doğrultusundaki 2*p* orbitalleri ile 2*s* orbitalleri sigma simetrisinde olduklarından merkez atomun sigma orbitalleri (2*s* ve 2*p*) ile sigma etkileşimi yapacaklardır.



Şekil 3.27 Doğrusal CO_2 molekülünün MO enerji düzeyi diyagramı ve molekül orbitallerinin etkileşime katılan atom orbitallerinin birleşimi olarak gösterilişi. Bağ yapmayan molekül orbitallerinin şekilleri kendisini oluşturan atom orbitalleriyle aynı olduğundan diyagramda gösterilmemiştir. Değerlik orbital iyonlaşma enerjileri Çizelge 1.7 den alınmıştır.

Karbon atomunun σ_g^+ simetrisideki 2*s* orbitali oksijen atomlarının σ_g^+ simetrisindeki 2*s* ve 2*p* ligant grup orbitalleri ile etkileşebilir. Karbon atomunun σ_u^+ simetrisideki 2*p* orbitali de yine oksijen atomlarının σ_u^+ simetrisindeki 2*s* ve 2*p* ligant grup orbitalleri ile etkileşebilir. Bundan dolayı her bir oksijen atomu üzerinde 2*s*

ve 2*p* orbitallerinin karışımı alınarak oluşturulacak *sp* hibrit orbitallerinden biri merkez atoma doğru yönelmiş olacağından merkez atom orbitalleri ile etkileşecektir, diğeri ise dışa doğru yöneldiğinden merkez atom orbitalleri ile bir etkileşime girmeyecektir.

Oksijen atomarının merkez atoma doğru yönelmiş olan *sp* hibrit orbitallerinin bakışımlı ve bakışımsız bileşimlerinden elde edilecek ligant grup orbitalleri σ_g^+ ve σ_u^+ simetrisidedir. Bu ligant grup orbitalleri, merkez atomun sırasıyla σ_g^+ ve σ_u^+ simetrisindeki 2*s* ve 2*p* orbitalleri ile sigma etkileşimi yaparak birer bağ yapan ve birer bağa karşı molekül orbitali oluşturacaklardır. Dışa doğru yönelmiş dilimlere sahip diğer iki ligant grup orbiali ise, σ_g^+ ve σ_u^+ simetrisine sahip olmalarına karşın merkez atom orbitalleri ile etkileşime katılmadan bağ yapmayan molekül orbitali olarak kalacaktır. Oksijen atomlarının π_u simetrisindeki eşenerjili iki ligant grup orbitali, merkez atomun aynı simetrideki eşenerjili iki 2*p* orbitali ile pi etkileşimi yaparak yine eşenerjili iki tane bağ yapan ve iki tane de bağa karşı molekül orbitali oluşturur. Oksijen atomlarının π_g simetrisindeki eşenerjili iki ligant grup orbitali ise merkez atomunda benzer simetrili orbitaller olmadığı için bağ yapmayan molekül orbitali olarak kalır.

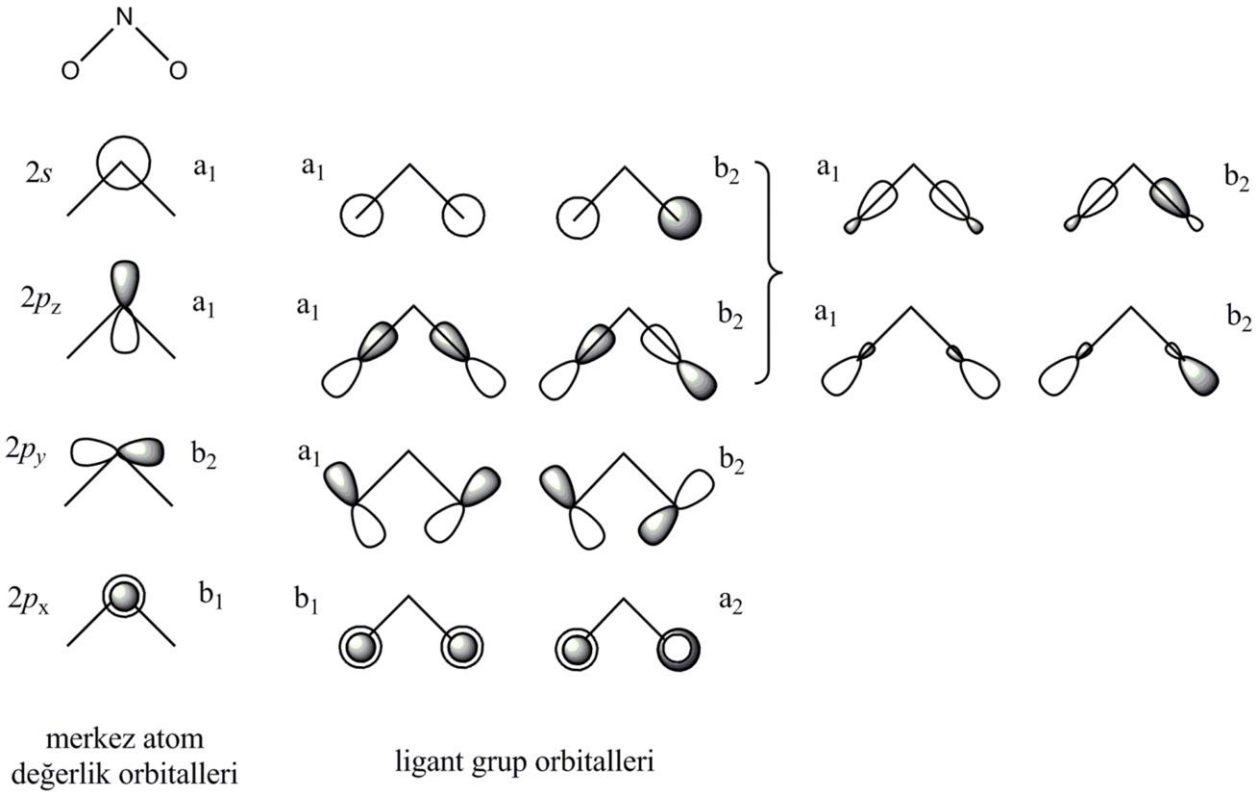
Şimdi uygun simetrideki merkez atom orbitalleri ile ligant grup orbitalleri örtüşerek bağ yapan ve bağa karşı molekül orbitalleri oluşturur. Merkez atom veya uç atomlar üzerinde etkileşime katılmayan orbitaller ise bağ yapmayan orbitaller olarak kalır. Bu şekilde oluşturulan molekül orbital enerji düzeyi diyagramı Şekil 3.27 de verilmektedir.

Uç atomların merkeze doğru yönelmiş *sp* hibrit orbitallerinin bakışımlı bileşiminden oluşan σ_g^+ ve bakışımsız bileşiminden oluşan σ_u^+ simetrisindeki ligant grup orbitalleri sırasıyla merkez atomun aynı simetrideki 2*s* ve $2p_z$ orbitalleri ile örtüşerek bağ yapan $1\sigma_g^+$ ve $1\sigma_u^+$ orbitalleri ile bağa karşı $3\sigma_g^+$ ve $3\sigma_u^+$ molekül orbitallerini oluşururur. Bağ yapan $1\sigma_g^+$ molekül orbitali, *s*-*s* örtüşmesi içerdiğinden *s*-*p* örtüşmesiyle oluşan $1\sigma_u^+$ molekül orbialinden daha düşük enerjilidir. Bağa karşı molekül orbitallerinin enerji sıralaması ise karşıt yöndedir ve $3\sigma_g^+$ enerji düzeyi $3\sigma_u^+$ enerji düzyinden daha yüksektir. Pi etkileşimi sigma etkileşiminden daha zayıf olduğu için bağ yapan $1\pi_u$ molekül orbitali $1\sigma_u^+$ molekül orbitalinden daha yüksek enerjilidir. Buna karşılık $2\pi_u$ molekül orbitali $3\sigma_u^+$ molekül orbitalinden daha düşük enerjilidir.

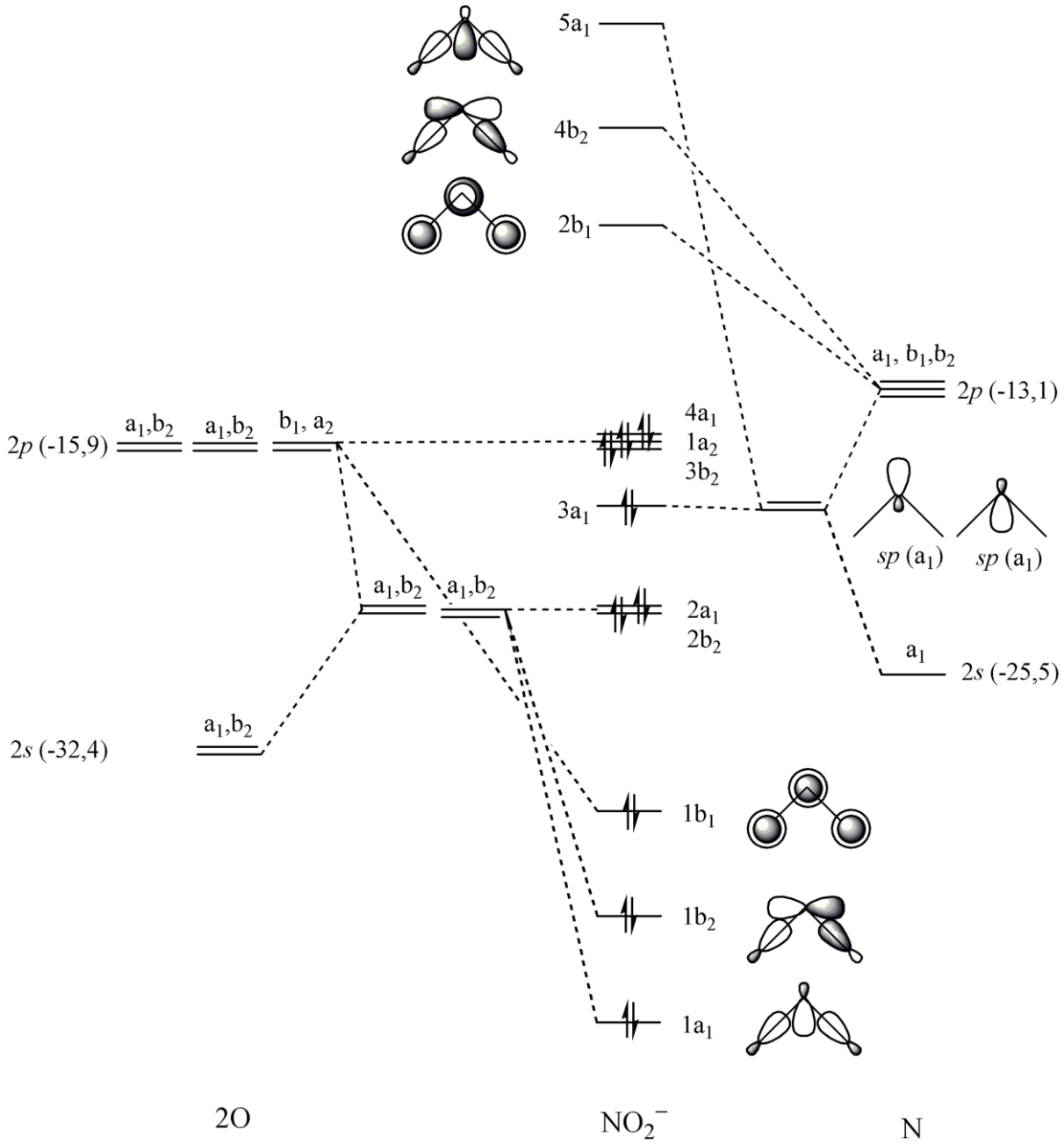
Karbon dioksit molekülündeki toplam onaltı değerlik elektronu enerji düzeylerine artan enerji sırasına göre yerleştirildiğinde, molekülün elektron dizilişi elde edilir. Şekil 3.27 de verilen elektron dizilişi incelenndiğinde en yüksek dolu molekül orbitalinin (HOMO), oksijen atomları üzerindeki bağ yapmayan $1\pi_g$ molekül orbitallerinden biri olduğu görülür. En düşük boş molekül orbitali (LUMO) ise ağırlıklı olarak karbon atomu üzerinde bulunan bağa karşı $2\pi_u$ molekül orbitallerinden biridir. Şekil 3.27 de verilen enerji düzeyi diyagramından karbon dioksit molekülünün bağ derecesinin dört olduğu görülmektedir. Karbon dioksit molekülündeki bu dört bağdan ikisi sigma, diğer ikisi ise pi bağıdır. HOMO oksijen atomları üzerinde olduğu için karbon dioksit tepkimelerinde oksijen atomları üzerinden elektron verir. LUMO ise ağırlıklı olarak karbon atomu üzerinde bulunduğundan karbon dioksit tepkimelerinde karbon atomuna elektron alır.

Burada inceleyeceğimiz son örnek ise, NO_2^- iyonudur. Açısal nitrit anyonu C_{2v} nokta grubuna sahiptir. Nokta grubuna ait karakter çizelgesi ve atomların değerlik orbitallerinin simetrileri aşağıda verilmektedir. Karakter çizelgesine bakıldığında, azot atomunun 2*s* ve 2p_z orbitallerinin a_1 simetrisinde olduğu görülür. *s* orbitalleri küresel simetriye sahip olduğu için, bütün nokta gruplarında en yüksek simetrili gösterimle yaftalanır. Yine karakter çizelgesinden 2p_x orbitalinin b_1 ve 2p_y orbitalinin ise b_2 simetrisinde olduğu görülür.

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2,z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz



Yönelmeleri dikkate alındığında oksijen atomlarının orbitalleri dört sınıfta gruplandırılır. 2*s* orbitalleri bakışımlı ve bakışımsız olarak iki şekilde birleştirilerek, a_1 ve b_2 simetrisinde iki ligant grup orbitali elde edilir. Oksijen atomlarının bağ eksenleri doğrultusunda yönelmiş 2*p* orbitalleri de bakışımlı ve bakışımsız şekilde birleştirilerek, a_1 ve b_2 simetrisinde iki ligant grup orbitali elde edilir. Oksijen atomlarının bağ eksenleri doğrultusundaki 2*p* orbitalleri ile 2*s* orbitalleri sigma simetrisinde olduklarından merkez atom orbitalleri ile sigma etkileşimi yapacaklardır. Bundan dolayı her bir oksijen atomu üzerinde ikisinin karışımını alarak oluşturulacak *sp* hibrit orbitallerinden biri merkez atoma doğru yönelmiş olacağından merkez atom orbitalleri ile etkileşecektir, diğeri ise dışa doğru yöneldiğinden merkez atom orbitalleri ile bir etkileşime girmeyecektir.



Şekil 3.28 Açısal NO_2^- iyonunun MO enerji düzeyi diyagramı ve molekül orbitallerinin etkileşime katılan atom orbitallerinin birleşimi olarak gösterilişi. Bağ yapmayan molekül orbitallerinin şekilleri kendisini oluşturan atom orbitalleriyle aynı olduğundan diyagramda gösterilmemiştir. Değerlik orbital iyonlaşma enerjileri Çizelge 1.7 den alınmıştır.

Şimdi etkileşime giren ve girmeyen hibrit orbitalleri kendi aralarında birleştirilerek yine a_1 ve b_2 simetrisinde iki takım ligant grup orbitali elde edilir. Her oksijen atomunun bağ eksenlerine dik iki 2*p* orbitali daha vardır. Bunlardan biri molekül düzleminde, diğeri ise molekül düzlemine diktir. Molekül düzlemindekiler birleştirilerek a_1 ve b_2 simetrisinde iki ligant grup orbitali elde edilir. Molekül düzlemine dik olanlar (orbital şekillerinde molekül düzleminin önünde bulunan dilim koyu renkli, arkadaki ise açık çember olarak çizilmiştir) birleştirilerek b_1 ve a_2 simetrisinde iki ligant grup orbitali elde edilir.

Şimdi uygun simetrideki merkez atom orbitalleri ile ligant grup orbitalleri örtüşerek bağ yapan ve bağa karşı molekül orbitalleri oluşturur. Merkez atom veya uç atomlar üzerinde etkileşime katılmayan orbitaller ise bağ yapmayan orbitaller olarak kalır. Bu şekilde oluşturulan molekül orbital enerji düzeyi diyagramı Şekil 3.28 de verilmektedir. Uç atomların eksenler doğrultusunda yönelmiş *sp* hibrit orbitallerinin bakışımlı birleşiminden oluşan a_1 simetrisindeki ligant grup orbitali merkez atomun aynı a_1 simetrisine sahip 2*s* ve $2p_z$ orbitalleri ile örtüşebilir. Bu üç orbitalin etkileşimini basit olarak anlamak için merkez atomun 2*s* ve $2p_z$ orbitallerinin birbiri ile karışarak a_1 simetrisinde iki *sp* hibrit orbitali oluşturduğu düşünülebilir. İki *sp* hibrit orbitalinden uç atomlara doğru yönelmiş olanı, bakışımlı ligant grup orbitaliyle örtüşerek, bir bağ yapan ($1a_1$) ve bir de bağa karşı ($5a_1$) molekül orbitali oluşturur (Şekil 3.28). Merkez atomun diğer hibrit orbitali bağ yapmayan molekül orbitali ($3a_1$) olarak kalır. Uç atomların eksenler doğrultusunda yönelmiş *sp* hibrit orbitallerinin bakışımsız birleşiminden oluşan b_2 simetrisindeki ligant grup orbitali merkez atomun b_2 simetrisindeki $2p_y$ orbitali ile örtüşerek bağ yapan $1b_2$ molekül orbitali ile bağa karşı $4b_2$ molekül orbitalini oluşturur (Şekil 3.28). Uç atomların düzleme dik 2*p* orbitallerinin bakışımlı birleşiminden oluşan b_1 simetrisindeki ligant grup orbitali merkez atomun b_1 simetrisindeki $2p_x$ orbitali ile örtüşerek bağ yapan $1b_1$ ve bağa karşı $2b_1$ molekül orbitallerini oluşturur. Uç atomlara ait diğer ligant grup orbitalleri ($2a_1$, $4a_1$, $1a_2$, $2b_2$, $3b_2$) bağ yapmayan molekül orbitali olarak kalır. Uç atomların bağ eksenlerine dik fakat molekül düzlemindeki 2*p* orbitallerinin bakışımlı ve bakışımsız birleşimleri olan ligant grup orbitalleri (sırasıyla $4a_1$ ve $3b_2$), simetrileri uygun olmasına karşın merkez atom orbitalleriyle etkileşime sokulmamışlardır. Çünkü uygun olmayan yönelmelerinden dolayı bunların merkez atom orbitalleri ile etkileşimleri ihmal edilebilecek düzeydedir.

Nitrit iyonunundaki toplam onsekiz değerlik elektronu enerji düzeylerine artan enerji sırasına göre yerleştirildiğinde, iyonun elektron dizilişi elde edilir. En yüksek dolu molekül orbitali (HOMO), oksijen atomları üzerindeki bağ yapmayan orbitallerden biridir. En düşük boş molekül orbitali (LUMO) ise, ağırlıklı olarak azot atomu üzerinde bulunan bağa karşı $2b_1$ orbitalidir. Enerji düzeyi diyagramından nitrit iyonunun bağ derecesinin üç olduğu görülmektedir. Nitrit iyonundaki üç bağdan biri pi, diğer ikisi ise sigma bağıdır.

PROBLEMLER

1. sp^2 hibritleşmesi ile ilgili aşağıdaki soruları yanıtlayınız:

a) Her hibrit orbitaline ilgili atom orbitallerinin katkıları nedir?

b) Atom orbitallerinin her birinin hibritleşmenin tümüne katkısı nedir?

2. A, B ve C atom numaraları sırasıyla *Z*, *Z*+1 ve *Z*+2 olan ardışık üç elementtir. C nin bir alkali metal olduğu bilindiğine göre aşağıdaki soruları yanıtlayınız.

a) A ve C nin oluşturduğu bileşikte kimyasal bağın türü nedir?

b) A ve B periyotlar çizelgesinde hangi grupların elementleridir?

c) A atomu, periyotlar çizelgesinde kendi grubunda bir üstteki element olan X atomu ile bir bileşik oluşturmaktadır. AX bağının türü nedir?

3. Aşağıdaki hibrit orbitallerinin şekillerini gösteriniz.

a) $s+ p_z$

b) $s+d_{x2-y2}$

c) $d_{z2}+p_z$

4. Siyanojendeki (C_2N_2) karbon–karbon bağ uzunluğu etandakinden % 10 kadar daha kısadır. Nedenini açıklayınız

5. Propin molekülünde H–C–H bağ açılarının 109,5° den büyük mü, yoksa küçük mü olacağını beklersiniz? Açıklayınız.

6. CH_3F molekülünde H–C–H bağ açısı 112° dir. Karbon atomunun C–H bağını oluşturan hibrit orbitali ile aynı atomun C–F bağını oluşturan hibrit orbitalinin elektronegatifliklerini karşılaştırınız.

7. a) CH_3F de H-C-H bağ açısı 110,2° olduğuna göre karbonun C–F bağını oluşturan hibrit orbitalinin % *s* karakterini hesaplayınız.

b) CH_2F_2 molekülünde F–C–F bağ açısı 108,3° olduğuna göre karbonun C–H bağını oluşturan hibrit orbitalinin % *s* karakterini hesaplayınız.

c) CH_2F_2 molekülünde F–C–F bağ açısı 108,3° olduğuna göre H–C–H bağ açısı kaç derecedir?

8. Bağ açısı 104,5° olan su molekülü için aşağıdaki soruları yanıtlayınız.

a) O–H bağının oluşumunda kullanılan hibrit orbitalinin % s karakteri nedir?

b) Ortaklanmamış elektron çiftlerinin bulunduğu hibrit orbitallerinin % *p* karakterini hesaplayınız.

c) Ortaklanmamış elektron çiftleri arasındaki açı nedir?

9. Amonyak molekülünde N–H bağının oluşumunda kullanılan hibrit orbitalinin % *p* karakterini hesaplayınız (H–N–H bağ açısı 107,5° dir).

10. C_2H_4 molekülünde karbon-karbon σ bağının C_2H_6 molekülündekinin aynı olduğu varsayılır. Bu varsayımın doğruluğunu tartışınız.

11. Aşağıdaki çiftlerden hangisinde bağ açısının daha büyük olacağını tahmin edersiniz? Yanıtınızın nedenini açıklayınız.

a) Metan ve amonyak,

b) Nitrit iyonu ve ozon molekülü.

12. H_3NBH_3 molekülünde, katı bor nitrürde (BN, grafit yapısı) ve borazin ($B_3N_3H_6$, benzen yapısı) molekülünde B-N bağ uzunlukları sırasıyla 160, 145 ve 144 pm dir. Bağ uzunluklarındaki farklılığı molekül yapıları ile açıklayınız.

13. Aşağıdaki kavramları tanımlayınız veya açıklayınız.

a) Örtüşme integrali,

b) Normalizasyon faktörü,

c) Değişim enerjisi

d) Düğüm düzlemi,

e) İyonik rezonans enerjisi.

14. a) Homonükleer iki atomlu bir molekülde, atomların *d* orbitallerinin oluşturduğu molekül orbitallerinin şekillerini çiziniz ve z ekseninin bağ ekseni olduğunu varsayarak sembollerini belirtiniz.

b) Molekül orbitali enerji düzeyi diyagramını çiziniz.

15. Aşağıdaki moleküllerin her birinden bir elektron koparılması veya her birine bir elektron katılması ile bağ enerjileri ve bağ uzunluklarında meydana gelecek değişikliklerin nedenini açıklayınız.

a) O_2, b) N_2, c) CO, d) NO

16. NO, NO^+ ve NO^- yi bağ derecesi, bağ uzunluğu ve manyetik özellikleri yönünden karşılaştırınız.

17. İzole edilmiş yalnız başına duran bir atomda aşağıdaki orbitallerin hangi simetri işlemlerine sahip olduklarını belirtiniz

a) *s*, b) *p*, c) d_{xy}, d) d_{x2-y2}, e) d_{z2}

18. Karbon monoksit molekülü hem oksijen atomu üzerinde hem de karbon atomu üzerinde birer ortaklanmamış elektron çifti bulundurduğu halde, tepkimelerinde karbon üzerindeki elektron çiftini vermektedir. Nedenini açıklayınız.

19. CN^- iyonu bir Lewis bazıdır. İyonun molekül orbitali enerji düzeyi diyagramını çiziniz. Diyagramdan yararlanarak elektron dizilişini yazınız ve iyonun hangi ucu ile Lewis bazı olarak etki edeceğini belirtiniz.

20. Siklobutadien için aşağıdaki soruları yanıtlayınız.

a) Nokta grubu nedir? b) π orbitallerinin oluşmasını şematik olarak gösteriniz ve bu orbitalleri enerjilerine göre sıralayınız.

21. Üçgen piramit yapıdaki sülfit iyonu için aşağıdaki soruları yanıtlayınız.

a) Nokta grubu nedir?

b) En yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO) hangisidir?

c) Molekül orbitallerinin oluşmasına kükürtün 3*s* ve 3*p* orbitallerinin katıldığı varsayıldığında, bu en yüksek enerjili dolu molekül orbitaline kükürtün hangi orbitalleri katılmaktadır?

22. $NO[ClO_4]$ bileşiğinde NO gerilme titreşimi 2313 cm^{-1} de görüldüğü halde, azot monoksitte 1876 cm^{-1} de gözlenir. Bu değişikliğin nedeni nedir?

23. Şekil 3.14 de karbon monoksitin molekül orbitallerinin enerji düzeyleri görülmektedir. Aynı molekülü değerlik bağı kuramı ile açıklayınız ve Şekil 3.14 deki molekül orbitalleri ile karşılaştırınız.

24. H_2F^+ iyonu $D_{\infty h}$ simetrisine sahiptir. Bu iyon için molekül orbitali enerji düzeyi diyagramı çiziniz ve elektron dizilişini gösteriniz.

25. Potasyum iyodür elementel iyot ile birleşerek KI_3 kompleksini oluşturmaktadır. Doğrusal I_3^- iyonunun molekül orbital enerji diyagramını çiziniz ve elektron dizilişini gösteriniz.

26. Kare düzlem geometrideki düşünsel H_4 molekülü için aşağıdaki soruları yanıtlayınız.

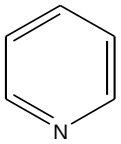
a) Nokta grubu nedir?

b) Simetri işlemleri nelerdir?

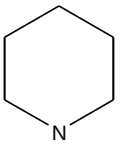
c) Simetriye uyarlı kaç molekül orbitali düşünülebilir?

d) Bu orbitallerin simetrilerini gösteriniz ve en düşük enerjiden başlayarak sıralayınız.

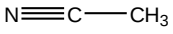
27. Aşağıdakileri bazlık kuvvetlerine göre sıralayınız ve cevabınızı açıklayınız.



piridin



piperidin



asetonitril

28. CH_3^+ için molekül orbital enerji düzeyi diyagramını çiziniz ve orbitallerin simetrilerini gösteriniz. Molekül orbitallerini atom orbitallerinin doğrusal birleşimi olarak gösteriniz.

29. NH_4^+ için molekül orbital enerji düzeyi diyagramını çiziniz ve orbitallerin simetrilerini gösteriniz. Molekül orbitallerini atom orbitallerinin doğrusal birleşimi olarak gösteriniz.

30. NH_2^- için molekül orbital enerji düzeyi diyagramını çiziniz ve orbitallerin simetrilerini gösteriniz. Molekül orbitallerini atom orbitallerinin doğrusal birleşimi olarak gösteriniz.

31. CH_2 formülündeki karben grubunun olası iki yapısı (doğrusal ve açısal) için molekül orbital enerji düzeyi diyagramlarını çiziniz ve orbitallerin simetrilerini gösteriniz. Molekül orbitallerini atom orbitallerinin doğrusal birleşimi olarak gösteriniz. İki yapı için molekül orbitallerini bir ilişkilendirme diyagramı üzerinde gösteriniz ve molekülün hangi yapıda daha kararlı olacağını tartışınız.

32. XH_3 molekülü için üçgen düzlem ve üçgen piramit yapıda molekül orbital enerji düzeyi diyagramlarını çiziniz ve orbitallerin simetrilerini gösteriniz. Molekül orbitallerini atom orbitallerinin doğrusal birleşimi olarak gösteriniz. İki yapı için molekül orbitallerini bir ilişkilendirme diyagramı üzerinde gösteriniz ve molekülün hangi yapıda daha kararlı olacağını tartışınız.

Bölüm 4

İYON BAĞI ve METAL BAĞI

Kimyasal bağların kovalent bağ, iyon bağı ve metal bağı olmak üzere üç ana grupta toplanabileceğini açıklamıştık. Bu bölümde iyon bağı ve metal bağını inceleyeceğiz. Kovalent bağın oluşturduğu moleküller ile iyon bağı ve metal bağının oluşturduğu maddelerin özellikleri arasında büyük farklar vardır. Kovalent bağlı moleküller oda sıcaklığında katı, sıvı veya gaz halinde bulunabilen maddelerdir. Buna karşın, iyon bağı ve metal bağı içeren maddeler oda sıcaklığında çoğunlukla katı haldedir. Sıvı haldeki civa gibi bu kurala uymayan çok az sayıda da olsa örnek bulunabileceği unutulmamalıdır. Bu maddelerin erime ve kaynama sıcaklıkları, sertlikleri, kırılganlıkları, ısı ve elektrik iletkenlikleri gibi özellikleri önemli farklılıklar göstermektedir.

En basit kimyasal bağ olan metal bağında, metal atomları değerlik elektronlarından bazılarını ortak bir havuza verir. Metal bağının kuvveti, ortak havuzdaki elektronlar ile geride kalan katyonlar arasındaki çekimden kaynaklanır. İyonlaşma enerjileri düşük olan elementlerin metal bağı oluşturma yatkınlığı fazladır. Bu nedenle de periyodik çizelgenin solundaki elementler daha çok metal bağı oluşturur. Metallerin bilinen özellikleri bu bağın doğasından kaynaklanır: Metaller dövülebilir, çekilebilir, ince tel ve varak haline getirilebilir, çünkü elektronlar katyonların yeni konumlanmasına göre kendilerini hızlı bir şekilde ayarlayabilir. Metaller parlaktır, çünkü ortak havuzdaki elektronlar metal üzerine düşen elektromanyetik ışımayla her dalgaboyunda etkileşir ve onu yansıtır.

4.1 İyon Bağı

Elektronegatiflikleri birbirinden çok farklı atomlar arasında elektron aktarımının tam olduğu ve sonuçta iyonların oluştuğu varsayılır. Bu şekilde oluşan artı ve eksi yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik çekme kuvvetine iyon bağı denir. Elektrik yüklü taneciklerin çevresindeki alan her yönde aynı etkiyi gösterdiğinden, iyon bağları yöne bağlı değildir. Kovalent bağların kimyasal bağ doğrultusunda etkili olduğu düşünülecek olursa, bu özelliğin iyon bağlarını kovalent bağlardan ayıran en önemli özellik olduğu söylenebilir.

İyon bağları gaz fazında da gözlenir. Örneğin katı sodyum klorür buharlaştırıldığında, çeşitli sayıda iyonlardan oluşan gruplar halinde gaz fazına geçer. Bunlardan en küçüğü iyon çiftidir. Bu iyon çiftinde iyonların çevresindeki alan simetrik değildir. Bu nedenle, Na^+ iyonu ile Cl^- iyonu arasında bir dereceye kadar orbital örtüşmesi olur ve bağ bir miktar kovalent karakter taşır.

Katı fazında her Na^+ iyonunun çevresinde altı tane Cl^- iyonu vardır. Aynı şekilde, her Cl^- iyonu da altı Na^+ iyonu ile çevrilidir. Bu nedenle, her iyonun çevresinde oluşan elektrik alan büyük ölçüde simetriktir. Sonuç olarak katı fazdaki Na^+Cl^- iyon bağında kovalent karakter, gaz fazındaki $Na^+Cl^-(g)$ iyon çiftine göre çok daha küçüktür. Elektrostatik etkileşim nedeniyle iyonik maddeler, sonsuz sayıda artı ve eksi iyondan oluşan sürekli kristal örgüsü halindedir. Bu nedenle iyon bağları incelenirken, katılara ait özellikler gözönünde bulundurulmalıdır.

İyonik katıların elektrik iletkenliği çok düşüktür. Katılarda elektrik, elektronların göçü ile iletilir. Akışkanlarda (sıvılar ve gazlar) elektrik, iyonların karşıt yönde göçü ile iletilir. Artı ve eksi yüklü iyonlarda elektronlar, çekirdekler tarafından kuvvetle çekildiklerinden, katı içinde bir bölgeden diğerine kolaylıkla göç edemezler. Ancak iyonik katı, eritildiğinde veya bir çözücüde çözüldüğünde iyonlar hareket serbestliği kazanır ve madde elektriği iletir. İyonik kristaller kırılgandır. Dövülerek veya basınç uygulanarak şekilleri değiştirilemez. Kristallerde artı ve eksi iyonlar, en büyük çekme kuvvetini sağlayacak şekilde düzenlenmişlerdir. Basınç uygulandığında bu düzen bozulur ve birbirine doğru yaklaşan aynı yüklü iyonlar arasındaki itme kuvveti nedeniyle katı, kristal düzlemi denilen belirli yüzeyler boyunca kırılır.

Her yöne doğru olan elektrostatik çekme kuvveti oldukça büyüktür. İyonlararası çekme kuvvetini yenmek kolay olmadığından, düzenli örgü yapısından, düzensiz sıvı haline geçiş güçlükle olur. Dolayısıyla iyonik kristallerin erime sıcaklıkları oldukça yüksektir. Yarıçapları küçük, elektrik yükleri büyük olan iyonlar arasında Coulomb çekme kuvveti büyük olacağından, böyle iyonlardan oluşan iyonik katıların erime noktaları çok yüksektir.

İyonik maddeler, polar çözücülerde çözünür. Çözünme olayında kristalin örgü enerjisi ile solvasyon enerjisinin bağıl değerleri önem kazanır. Örgü enerjisi, katı kristali gaz halindeki iyonlara parçalamak için gereken enerjiye denir. Solvasyon enerjisi ise, kristaldeki iyonlar ile çözücü molekülleri arasındaki etkileşim nedeniyle açığa çıkan enerjidir. Çözünmenin olabilmesi için, solvasyon enerjisinin örgü enerjisini karşılayacak büyüklükte olması gerekir. Polar moleküllerin dipolü ile iyonların yükleri arasındaki etkileşim daha büyük olduğundan polar çözücülerde solvasyon enerjisi de büyük olur. Çözünme olayının bu kadar basit bir açıklamayla yetinilmeyecek kadar karmaşık olduğunun bilinmesinde yarar vardır. Ancak elektrik yükleri

arasında polar maddeler bulunursa ortamın dielektrik sabiti (ε) artar. Dielektrik sabiti Coulomb kuvveti ile ters orantılı olduğundan (Eşitlik 4.1), q+ ve q– iyonları arasındaki F çekme kuvvetinin azalmasına ve maddenin çözünmesine neden olur.

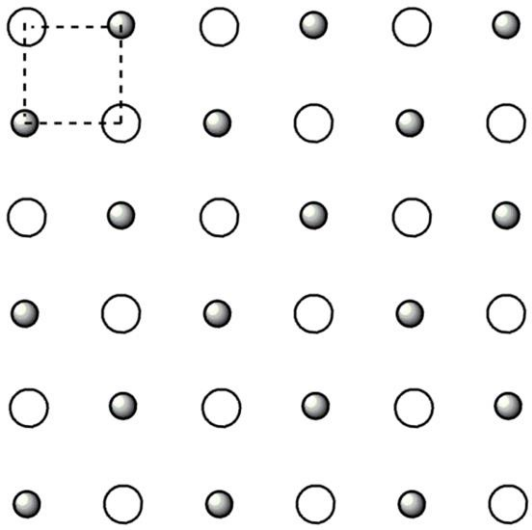
$$F = \frac{q^+ q^-}{4\pi\varepsilon r^2} \qquad (4.1)$$

Burada *r* iyonlararası uzaklıktır. Boşluğun dielektrik sabiti ε_o olarak alındığında, suyun dielektrik sabiti boşluğunkinden 79 kat, asetonitrilinki 33 kat, amonyağınki ise 25 kat büyüktür. Bu çözücüler arasında su, iyonik maddeler için en iyi çözücüdür.

Yukarıda özelliklerini açıkladığımız iyon bağlarının oluşması için atomlardan birinin kolaylıkla elektron vermesi, diğerinin de bu elektronu kuvvetle çekmesi gerekir. Belirleyici ölçütler olarak iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi düşünülebilir. İyonlaşma ısıalan bir olay olduğuna göre, katyon oluşturacak atomların iyonlaşma enerjileri düşük olmalıdır. Bu elementler, alkali metaller, toprak alkali metaller, Grup 13 elementlerinin bazıları ve bazı düşük değerlikli geçiş metalleridir. Anyon oluşmasında da ölçüt elektron ilgisidir. Elektron ilgileri eksi (ısıveren) olan halojenler, bu yönleri ile en uygun elementlerdir. Ancak elektron ilgileri artı (ısıalan) olan bazı elementler de anyon oluşturabilir. Örneğin oksijenin ikinci elektron ilgisi artı olduğu halde O^{-2} iyonu haline geçerek iyonik katı oluşturur. Bunun nedeni, kristalin oluşması sırasında açığa çıkan örgü enerjisinin yeterince büyük olmasıdır.

4.2 Kristal Yapıları

Metallerin ve iyonik bileşiklerin en çarpıcı özelliği, katı kristaller oluşturmasıdır. Bir kristali oluşturan atomlar ve iyonlar, üçboyutlu uzayda düzenli bir diziliş gösterir. Bir element veya bileşiğin kristali, atom, molekül veya iyonları kapsayan ve bakışımsız birimlerin düzenli yinelenmesi olarak düşünülebilir. Böylesi bir kristali oluşturan yapı taşları (atom, molekül veya iyonlar) çok çeşitli şekillerde düzenlenirler. Bir kristaldeki yapı taşlarının konumlarını gösteren noktaların oluşturduğu desenler, uzay örgüleri olarak bilinir. Katıların farklı yapılarını tanımlamak amacıyla birim hücre kavramı önerilmiştir. Birim hücre, üç boyutta yinelenince örgüyü oluşturan en küçük birim olarak tanımlanır. Şekil 4.1 de büyük boş ve küçük dolu halkaların ardışık dizilmesi ile oluşan iki boyutlu bir örgü görülmektedir. İki boyutta yinelenince bu örgüyü oluşturan en küçük birim, ardışık köşelerinde iki büyük boş halkanın ve iki küçük dolu halkanın bulunduğu ve kesikli çizgi ile belirtilen karedir. Bu

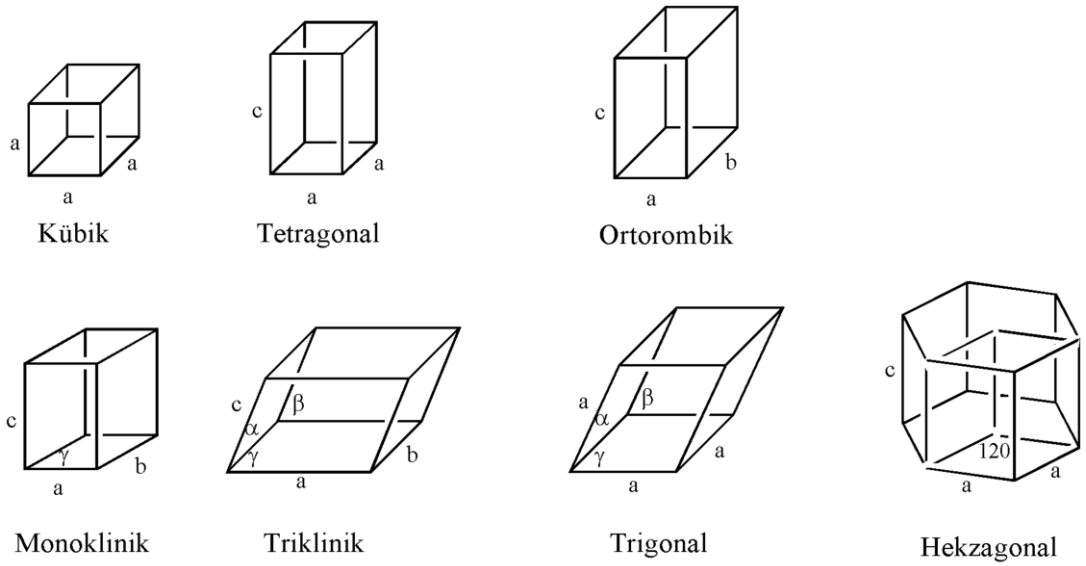


Şekil 4.1 Boş büyük ve dolu küçük halkaların ardışık dizilmesi ile oluşan iki boyutlu bir örgüde birim hücre.

Çizelge 4.1 Temel Birim Hücreleri. a,b,c üç eksen boyunca birim hücre kenar uzunluklarını gösterir. α, b kenarı ile c kenarı arasındaki açıyı; ß a ile c arasındaki açıyı; γ, a ile b arasındaki açıyı gösterir.

Sistem	Hücre kenar uzunlukları	Hücre açıları
Kübik	a=b=c	α=ß=γ=90°
Tetragonal	a=b≠c	α=ß=γ=90°
Ortorombik	a≠b≠c	α=ß=γ=90°
Trigonal	a=b=c	α=ß=γ≠90°
Hekzagonal	a=b≠c	α=ß=90°, γ=120°
Monoklinik	a≠b≠c	α=ß=90°, γ≠90°
Triklinik	a≠b≠c	α≠ß≠γ≠90°

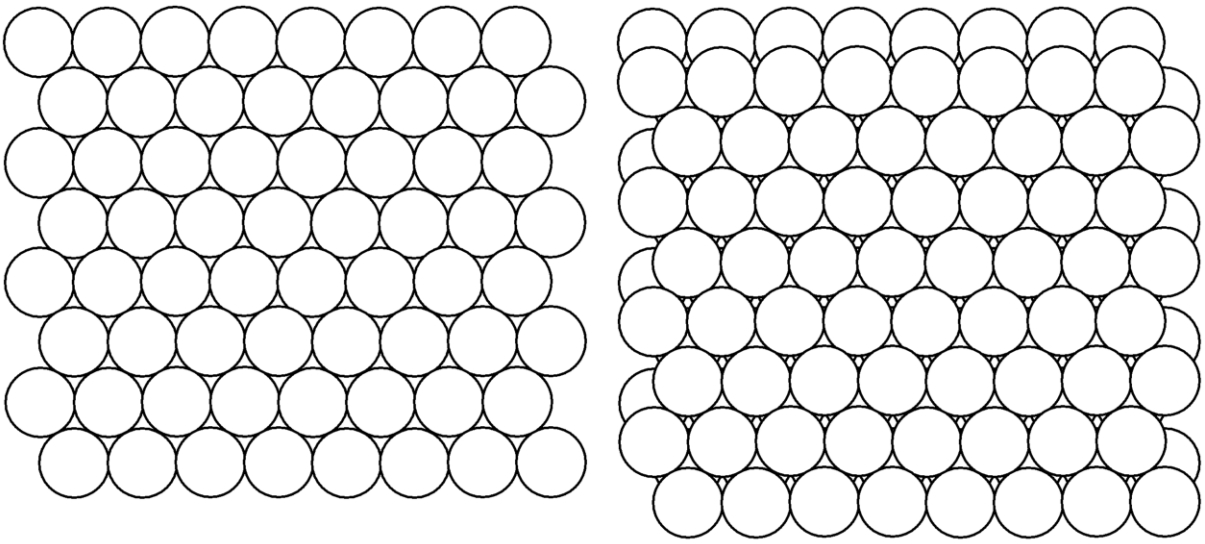
birim, yatay ve dikey olarak yinelendiğinde iki boyutlu örgüyü oluşturur. Bir kristalin birim hücresi, üç eksen (x, y ve z) boyunca ötelendiğinde kristalin bütününü oluşturabilen sanal paralel kenarlı en küçük kristal bölgesidir. Bir birim hücrenin büyüklüğünü ve şeklini, birbirini kesen üç eksen boyunca a,b,c uzaklıkları ve bu eksenler arasındaki α, β ve γ açıları belirler. Yedi temel birim hücre vardır (Şekil 4.2). Bu birim hücrelerin kenar ve açı ilişkileri Çizelge 4.1 de görülmektedir. Temel birim hücrelerde a kenarı ile b kenarı arasındaki açı α ile, a ile c arasındaki açı β ile, b ile c arasındaki açı ise γ ile gösterilmektedir.



Şekil 4.2 Yedi temel kristal birim hücresi.

4.2.1 Sıkı İstiflenme

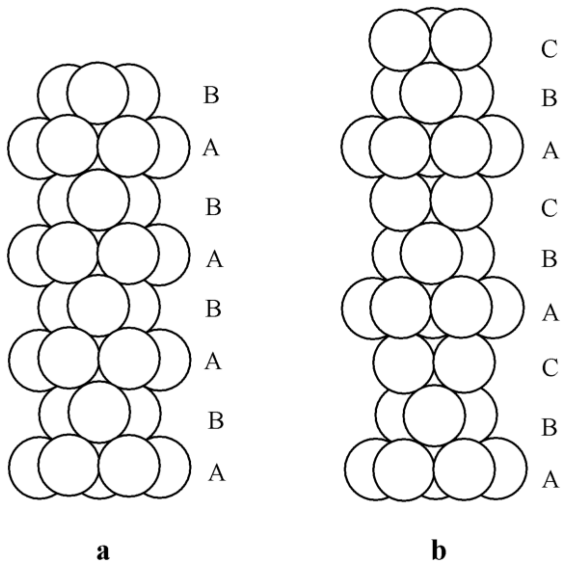
Metalik ve iyonik katıların örgü yapılarının açıklanmasında, atom veya iyonların katı küreler şeklinde olduğu düşünülür. Örgüde belirli bir doğrultuda yönelmiş kovalent bağlar yoksa, elektrik yükü olmayan küreler, geometrinin izin verdiği ölçüde birbirine yakın olacak şekilde dizilir. Bunun sonucu olarak oluşan dizilişte küreler arasında en az boşluk kalır. İyonları gösteren yüklü küreler arasındaki çekimlerin ve itmelerin de istiflenmeye etkisi büyüktür. Bununla birlikte, iyonik kristallerin yapılarının açıklanmasında sıkı istiflenme düzeninden yararlanılır. Adından da anlaşılacağı gibi sıkı istiflenme düzeninde küresel tanecikler,



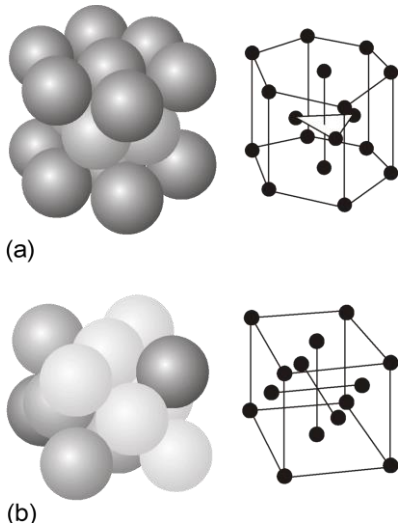
a b

Şekil 4.3 Özdeş kürelerin sıkı istiflenmesi. a) Bir düzlemde kürelerin sıkı istiflenmesiyle ilk katmanın oluşması; her küre altı küre tarafından çevrilidir. b) İkinci katman kürelerinin birinci katmanın üstüne ardışık boşluklara yerleştirilmesi. İkinci katmandan sonra iki tür boşluk görülmektedir: Birinci tür boşluğun tam altında ilk katmanın bir küresi vardır, ikinci tür boşluğun tam altında ise küre yoktur. Üçüncü katmanın küreleri birinci tür boşlukların üstüne yerleştirilirse, küreleri ilk katmanın kürelerinin tam üstüne geleceğinden üçüncü katman ilk katmanın bir yinelenmesi olacaktır (hekzagonal sıkı istiflenme). Üçüncü katmanın küreleri ikinci tür boşlukların üstüne yerleştirilirse, bu kürelerin altında hiç bir küre olmadığından bu yeni bir katman olacaktır (kübik sıkı istiflenme).

aralarında en az boşluk bırakacak şekilde düzenlenirler. İki tür sıkı istiflenme vardır. Kürelerarası boşlukların büyüklüğü bakımından birbirinin aynı olan bu türlerden birine kübik sıkı istiflenme diğerine hekzagonal sıkı istiflenme denir. Sıkı istiflenmenin nasıl oluştuğunu bir örnekle açıklayalım. Bir masa üzerine bir küre koyalım. Aynı büyüklükteki kürelerden hem bu küreye hem de birbirine değebilecek şekilde ancak altı küre konulabilir. Bu şekilde masa üzerine konulan küreler kristalin birinci katmanını oluştursun (Şekil 4.3a). Bu katmana A diyelim. Çevredeki kürelerle merkez küre arasında altı boşluk oluşur. Bu boşluklardan birinin üzerine bir küre, yandaki boşluğu atlayarak üçüncü boşluğun üzerine ikinci küre, yine bir atlayarak beşinci boşluğun üzerine üçüncü küre konur. Bu üç kürenin çevresine diğer küreler konularak kristalin ikinci katmanı B oluşturulur (Şekil 4.3b). İkinci katmandan sonra iki tür boşluk görülmektedir: Birinci tür boşluğun tam



Şekil 4.4 a) Hekzagonal ve b) kübik sıkı istiflenmede katmanların sıralanışı.

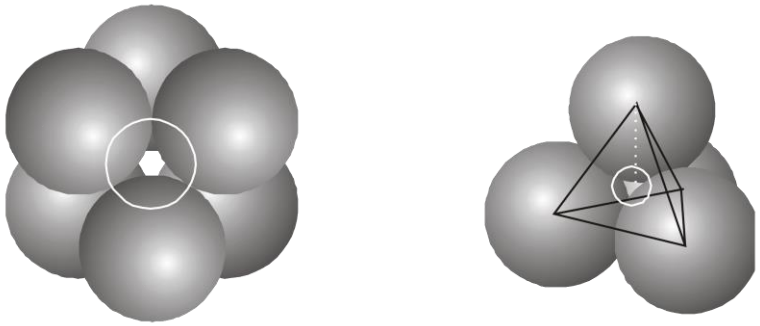


Şekil 4.5 (a) Hekzagonal sıkı istiflenmede birim hücre, (b) Kübik sıkı istiflenmede birim hücre. Kübik sıkı istiflenmede birim hücrenin yüzey merkezli bir küp olduğu görülmektedir.

altında ilk katmanın bir küresi vardır, ikinci tür boşluğun tam altında ise küre yoktur. Eğer üçüncü katmanın küreleri A katmanındaki kürelerin tam hizasına gelecek şekilde dizilirse, ABAB... şeklinde yinelenen katmanlar elde edilir (Şekil 4.4a). Bu katman deseni hekzagonal birim hücreli yapı verir ve bu nedenle hekzagonal sıkı istiflenme (hsi) adını alır. Hekzagonal sıkı istiflenmede üçüncü katmanın küreleri birinci katman kürelerinin tam üstüne yerleşmiştir.

Kübik sıkı istiflenme ile hekzagonal sıkı istiflenme arasındaki fark, yalnızca üçüncü katmanın düzenlenişindedir. Kübik istiflenmede üçüncü katmandaki küreler yerleştirilirken A katmanındaki kürelerin üst hizalarına konulmazlar. Üçüncü katman küreleri birinci katmandaki boşlukların üzerine gelecek şekilde yerleştirilir. İkinci katman B hazırlanırken kürelerin konulması sırasında A katmanında atlayarak bırakılan boşlukların hizasına üçüncü C katmanının küreleri konur. Bu diziliş ABCABC... deseniyle sonuçlanır. C küreleri ne A ne de B katman kürelerinin üzerine gelmeyen üçüncü bir katmana aittir. Bu desen, kübik birim hücreli bir yapıya karşılıktır (Şekil 4.4b). Dolayısıyla, kübik sıkı istiflenme (ksi), başka bir deyişle yüzey merkezli kübik (ymk) adını alır. Şekil 4.4 de hekzagonal ve kübik sıkı istiflenme düzeninde katmanların sıralanışı görülmektedir.

Şekil 4.5 de ise hekzagonal ve kübik sıkı istifleme birim hücreler verilmektedir. Kübik sıkı istiflenmenin, yüzey merkezli kübik yapıyı oluşturduğu daha açık olarak görülmektedir. Bir atom veya iyonu çevreleyen diğer atom veya iyonların (en yakın komşuların) sayısına koordinasyon sayısı denir. Hekzagonal ve kübik sıkı istiflenmiş yapıların her ikisinde de kürelerin koordinasyon sayısı 12 dir. Yani her küre 12 küre ile çevrilidir.

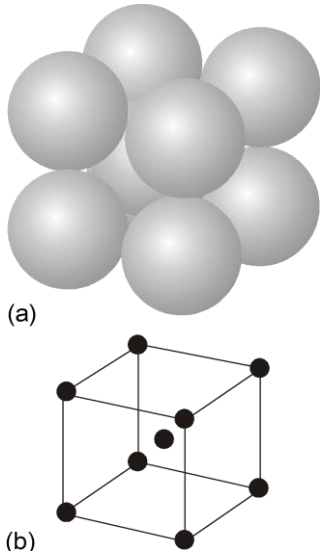


Düzgün sekizyüzlü boşluk Düzgün dörtyüzlü boşluk

Şekil 4.6 Düzgün sekizyüzlü ve düzgün dörtyüzlü boşlukların oluşumu.

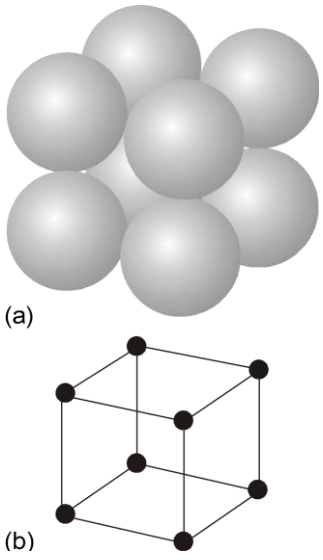
4.2.2 Sıkı İstiflenmede Boşluklar

Katı kürelerin sıkı istiflenmesinde, toplam hacmin % 26 sı doldurulamayan boşluktur.[1] Her iki sıkı istiflenme düzeninde kürelerarası belirgin boşluklar kalmaktadır. Bu boşluklar iki türdür. Bunlardan birincisi altı küre arasında kalan düzgün sekizyüzlü boşluk, diğeri dört küre arasında kalan düzgün dörtyüzlü boşluktur. Şekil 4.6 de bu boşlukların oluşumu görülmektedir. Sıkı istiflenmede düzgün sekizyüzlü boşlukların sayısı kürelerin sayısına eşittir. Şekil 4.4 de verilen kürelerin istiflenmesinden görüleceği gibi, bir küre komşu altı düzgün sekizyüzlü boşluğun oluşumuna katılmaktadır. Şekil 4.6 da görüldüğü gibi, bir düzgün sekizyüzlü boşluk da altı küreden oluştuğuna göre, düzgün sekizyüzlü boşlukların sayısı kürelerin sayısına eşit olmalıdır. Yine şekilden görüleceği gibi bir küre komşu sekiz düzgün dörtyüzlü boşluğun oluşumuna katılmaktadır. Bir düzgün dörtyüzlü boşluk da dört küreden oluştuğuna göre, düzgün dörtyüzlü boşlukların sayısı kürelerin sayısının iki katı olmalıdır.



Şekil 4.7 Cisim merkezli kübik (cmk) birim hücre (a) birbirine değen küreler, (b) örgü nokta gösterimi.

İyon kristalleri artı ve eksi yüklü iyonlardan oluşur. Eşelektronlu iyonlardan katyonların yarıçapları anyonlarınkinden daha küçüktür. Çünkü elektron sayıları aynı olduğu halde, katyonlarda çekirdek yükü daha büyüktür. Atomlara elektron katılması, elektronlararası itme kuvveti nedeniyle yarıçapın büyümesine neden olur. Genel olarak tek atomlu iyonlarda katyonların yarıçaplarının anyonlarınkinden küçük olduğunu söyleyebiliriz. Kristali oluşturan iyonların büyüklükleri farklı olduğundan kürelerarası boşluklar önem kazanır. Yapı tayininde, bütün kristalin büyük iyon (örneğin anyon) tarafından kurulduğu, kürelerarası boşluklara da küçük iyonun (örneğin katyon) girdiğini düşünmenin yararı vardır. Sodyum klorür kristali bu yaklaşıma bir örnek olabilir. Sodyum klorür kristali yüzey merkezli küp yapısındadır. Bir sıkı istiflenme düzeni olan bu yapıda düzgün dörtyüzlü ve düzgün sekizyüzlü boşluklar vardır. Kristal örgünün büyük iyonlar olan klorürlerden oluştuğu ve düzgün sekizyüzlü boşlukların küçük iyonlar olan sodyum katyonları tarafından



Şekil 4.8 Basit kübik birim hücre (a) birbirine değen küreler, (b) örgü nokta gösterimi.

[1] Gerçek bir katıda boşluk diye gösterilen kısım gerçekte boş değildir. Çünkü, elektron yoğunluğu katı küre modelinin önerdiği kadar kesin sınırlarla sonlanmaz.

doldurulduğu düşünülür. Düzgün sekizyüzlü boşlukların sayısı, kristali oluşturan kürelerin sayısına eşit olduğuna göre, bu yapı NaCl formülüne uymaktadır. Ayrıca, bu yapıda her sodyum iyonunun çevresinde altı klorür iyonu, her klorür iyonunun çevresinde de altı sodyum iyonu vardır. NaCl kristal yapısında her iki iyonun da koordinasyon sayısı altıdır.

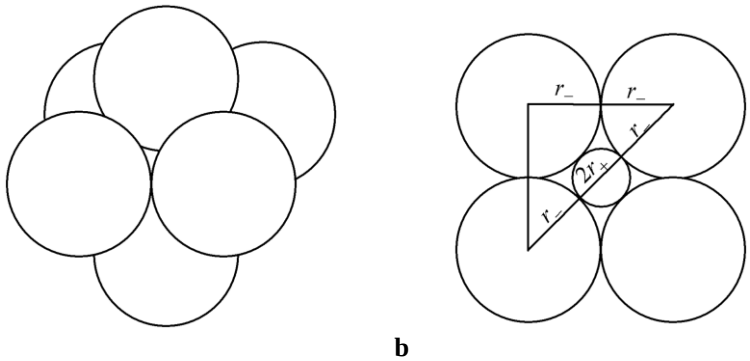
4.2.3 Sıkı İstiflenmemiş Yapılar

Metaller çoğunlukla sıkı istiflenir. Fakat sıkı istiflenmeyenler de vardır. Diğer istiflenme desenlerinde de boşluklar hemen hemen aynı etkinlikte kullanılabilir. Sıkı istiflenmiş metaller bile ısıtıldıklarında gevşek istiflenmiş yapılara doğru faz geçişine uğrar. Yaygın olan bir gevşek istifleme türü, küp merkezinde ve köşelerinde küreler bulunan cisim merkezli kübik istiflenmedir (Şekil 4.7). Bu yapıya uyan metallerin koordinasyon sayısı sekizdir. Cisim merkezli kübik (cmk) yapı sıkı istiflenmeden daha gevşek istiflenmiştir. Sıkı istiflenmede %26 lık kullanılmayan hacim kalırken bu dizilişte %32 boşluk bırakmaktadır. En az rastlanan metalik yapı, kürelerin küp köşelerine yerleştiği, basit kübik yapıdır (Şekil 4.8). Basit kübik yapıda koordinasyon sayısı yalnızca altıdır. Basit küp, hacim merkezli küp ve yüzey merkezli küp yapıları arasında küreler arası boşluğu en az olanı yüzey merkezli küptür.

4.2.4 Sıkı İstiflenmede Boşlukların Yarıçapları

Aynı büyüklükteki kürelerden oluşan kübik veya hekzagonal sıkı istiflenme düzenlerinde düzgün dörtyüzlü ve düzgün sekizyüzlü boşluklar vardır. Örgüyü oluşturan kürelerin birbirine değme koşulu bozulmadan boşluklara konulabilecek en büyük kürenin yarıçapı r_+, örgüyü oluşturan kürelerin yarıçapı da r_- ise, boşluklar için r_+/r_- oranları hesaplanabilir.

Düzgün Sekizyüzlü Boşluk için r_+/r_- Oranı: Şekil 4.9a da düzgün sekizyüzlünün köşelerine yerleşmiş birbirine değen altı küre görülmektedir. Düzgün sekizyüzlü geometride ekvator düzleminden bir kesit alınca elde edilen karenin köşelerinde birbirine değmekte olan r_- yarıçaplı küreler vardır (Şekil 4.9b). Düzgün sekizyüzlü boşluk kare kesitin merkezindedir. Kare merkezindeki boşluğa konulacak en büyük küre, karenin



a **b**

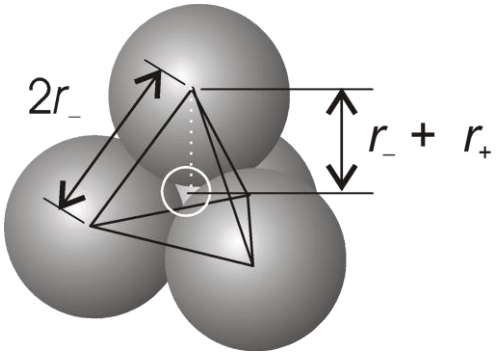
Şekil 4.9 a) Altı kürenin düzgün sekizyüzlü dizilişi, b) düzgün sekizyüzlünün ekvator düzleminden geçen bir kesit alınınca elde edilen karede r_- yarıçaplı dört çemberin ortasındaki boşluğa girebilecek kürenin yarıçapı r_+.

köşelerindeki dört büyük küreye dokunmaktadır. Boşluktaki bu kürenin yarıçapı r_+ olsun. Şekil 4.9b den yararlanılarak yarıçaplar oranı bulunur.

$$\frac{2r_-}{2r_- + 2r_+} = \cos 45 = 0{,}707$$

$$\frac{r_+}{r_-} = 0{,}414$$

Düzgün Dörtyüzlü Boşluk için r_+/r_- Oranı: Şekil 4.10 da düzgün dörtyüzlünün köşelerinde bulunan r_- yarıçaplı dört kürenin oluşturduğu boşluğa girebilecek en büyük küre görülmektedir. Bu kürenin yarıçapı r_+ olsun. Geometrik ilişkilerden yararlanılarak yarıçaplar oranı bulunur.



Şekil 4.10 Düzgün dörtyüzlünün köşelerinde bulunan r_- yarıçaplı dört kürenin oluşturduğu boşluğa girebilecek en büyük kürenin yarıçapı r_+.

$$\frac{2r_-}{2(r_- + r_+)} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

$$\frac{r_+}{r_-} = 0{,}225$$

Koordinasyon sayısı 4 olan düzgün dörtyüzlü ve 6 olan düzgün sekizyüzlü boşluklarınkine benzer hesaplamalar, diğer koordinasyon sayıları için de yapılabilir. Çizelge 4.2 de değişik koordinasyon sayılı boşlukların r_+/r_- oranları görülmektedir.

Çizelge 4.2 Değişik koordinasyon sayılı boşluklara girebilecek küre için r_+/r_- oranları.

Koordinasyon Sayısı	Boşluk Türü	r_+/r_-
3	Üçgen düzlem	0,155
4	Düzgün dörtyüzlü	0,225
4	Kare düzlem	0,414
6	Düzgün sekizyüzlü	0,414
6	Kare antiprizma	0,645
8	Kübik	0,732
12	Kübooktahedron	1,000

4.2.5 Metallerin Örgü Yapısı

Bütün kristal katılarda olduğu gibi metallerin kristal yapısı da X-ışınları kırınımı ile belirlenir. Yapılan çalışmalar metallerin çoğunun sıkı istiflenmiş yapıda olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.3). Sıkı istiflenmenin bir sonucu olarak metallerin yoğunluğu yüksektir. Özellikle 5*d* sırasının ortalarındaki metaller (iridyum ve osmiyum gibi) normal sıcaklık ve basınçta yoğunluğu en yüksek olan elementlerdir.

Bir metalin iki sıkı istiflenme türünden hangisini benimseyeceği, öncelikle elementin elektronik yapısına bağlıdır. Fakat bir metal yapısında katmanların mutlaka sıkı istiflenme desenlerine uyması gerekmez, katmanlar rastgele de sıralanabilir. Örneğin, kobalt 500 °C nin üstündeki sıcaklıklarda ymk yapıdadır, fakat soğutulduğunda değişime uğrar ve katmanlar rastgele sıralanır. Genelde sıkı istiflenmiş metaller, ısıtıldıklarında gevşek istiflenmiş yapılara doğru faz geçişine uğrar, çünkü metal atomlarının yüksek sıcaklıktaki uzun genlikli titreşimleri gevşek yapılarda daha olasıdır.

Çizelge 4.3 Bazı metallerin 25 °C ve 1 bar basınçta benimsediği kristal örgü yapıları.

Kristal örgü yapısı	Elementler
Hekzagonal sıkı istiflenme (hsi)	Be, Cd, Co, Mg, Ti, Zn
Kübik sıkı istiflenme (ymk)	Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ni, Pb, Pt
Cisim merkezli kübik (cmk)	Ba, Cr, Fe, W, alkali metaller
Basit kübik (kübik)	Po

Cisim merkezli kübik yapı da metaller arasında yaygın bir istiflenmedir (Çizelge 4.3). Bu yapıya sahip metallerin koordinasyon sayısı 8 dir. Her ne kadar cmk yapı koordinasyon sayısı 12 olan sıkı istiflenmiş yapılardan (ymk veya hsi) daha gevşek istiflenmişse de, aradaki fark çok büyük değildir. Çünkü, cisim merkezindeki bir atom köşelerdeki sekiz en yakın komşuya ek olarak ikinci derecede yakın altı komşuya daha sahiptir ve bitişik birim hücrelerin merkezindeki bu atomlar birinci komşulardan yalnızca %15 kadar daha uzaktadır. Cisim merkezli kübik yapıda %32 kullanılamayan boş hacim vardır. Deneyler, orbital başına düşen değerlik elektron sayısının düşük olması durumunda cmk yapının yeğlendiğini göstermektedir. Yeterli sayıda değerlik elektronu bulunmayan alkali metallerin sıkı istiflenmiş yapı yerine cmk yapıyı göstermeleri (Çizelge 4.3) buna bir örnektir.

Metaller arasında en az rastlanan istiflenme türü, basit kübik yapıdır. Basit kübik yapıda koordinasyon sayısı yalnızca 6 dır. Normal koşullarda metaller arasında bu yapıya tek örnek polonyumdur (α-polonyum).

Çizelge 4.4 Bazı metallerde kristal yapısı. ymk: yüzey merkezli küp (kübik sıkı istiflenme), hsi: hekzagonal sıkı istiflenme, cmk: cisim merkezli küp.

3 **Li** cmk	4 **Be** hsi										
11 **Na** cmk	12 **Mg** hsi	13 **Al** ymk									
19 **K** cmk	20 **Ca** cmk ymk	21 **Sc** cmk hsi	22 **Ti** cmk hsi	23 **V** cmk	24 **Cr** cmk	25 **Mn** cmk ymk	26 **Fe** cmk ymk	27 **Co** ymk hsi	28 **Ni** ymk	29 **Cu** ymk	30 **Zn** hsi
37 **Rb** cmk	38 **Sr** cmk hsi	39 **Y** cmk hsi	40 **Zr** cmk hsi	41 **Nb** cmk	42 **Mo** cmk	43 **Tc** hsi	44 **Ru** hsi	45 **Rh** ymk	46 **Pd** ymk	47 **Ag** ymk	48 **Cd** hsi
55 **Cs** cmk	56 **Ba** cmk	57 **La** cmk ymk	72 **Hf** cmk hsi	73 **Ta** cmk	74 **W** cmk	75 **Re** hsi	76 **Os** hsi	77 **Ir** ymk	78 **Pt** ymk	79 **Au** ymk	80 **Hg**

Ancak benzer yapıya sahip başka metaller de vardır: Örneğin, katı cıvanın yapısı bir köşegeni boyunca çarpıtılmış basit kübikdir. Bizmut, normal koşullarda katmanlı yapıya sahiptir, fakat basınç altında basit kübik yapıya ve çok yüksek basınçlarda ise cmk yapıya dönüşür.

Oluşma koşullarına bağlı olarak aynı metalin farklı yapıda kristalleri olabilir. Çizelge 4.4 de görüldüğü gibi bir çok metal farklı yapılarda kristallenebilmektedir. Beklenildiği gibi, bu farklı yapıların kararlılıkları farklıdır. Çizelgede oda sıcaklığında en kararlı olan yapılar önce yazılmıştır.

Metaller sıcaklık ve basınca bağlı olarak farklı kristal örgüleri benimseyebilir. Genellikle, düşük sıcaklıklarda sıkı istiflenmiş fazların, yüksek sıcaklıklarda ise gevşek istiflenmiş yapıların termodinamik yönden yeğlendiği bilinir. Bir metalin farklı yapı türleri, genellikle artan sıcaklıktaki kararlılık sırasına göre α, β, γ... olarak etiketlenir. Örneğin demir, 906 °C nin altındaki sıcaklıklarda cmk yapı (α-demir), 906-1401°C arasında ymk yapı (γ-demir) ve 1401-1530 °C aralığında ise yeniden cmk yapı (α-demir) gösterir. Yüksek basınçlarda ise hsi yapıda (β-demir) bulunur. Demir örneğinde olduğu gibi bazı metaller artan sıcaklıklarda düşük sıcaklıktaki şekline yeniden dönüşür. Bir metalin yüksek basınç altında sıkı istiflenmiş yapıyı benimsemesi beklenir. Sıcaklığa bağlı olarak yapı değişmesine diğer bir örnek olarak kalay verilebilir. Kalay oda sıcaklığında beyaz kalay (β-Sn), 14,2°C nin altındaki sıcaklıklarda ise gri kalay (α-Sn) şeklinde bulunur.

Kovalent bağlar ve iyon bağlarıyla karşılaştırıldığında, metal bağlarının daha zayıf olduğu görülür. Metal bağları için karakteristik elementler alkali metallerdir. Çizelge 4.5 de görüldüğü gibi bu elementlerin erime noktaları düşük, atomlaşma ısıları küçüktür. Toprak alkali metallerin erime noktaları daha yüksektir.

Çizelge 4.5 Bazı metallerin erime noktası (°C) ve atomlaşma enerjisi (kJ·mol^{-1}). Sembolden sonraki ilk değer erime noktası, ikinci değer atomlaşma enerjisidir.

3 **Li** 180 159	4 **Be** 1283 324										
11 **Na** 97,5 107	12 **Mg** 650 146	13 **Al** 660 329									
19 **K** 63,4 89	20 **Ca** 850 178	21 **Sc** 1539 377	22 **Ti** 1725 470	23 **V** 1730 514	24 **Cr** 1900 397	25 **Mn** 1247 283	26 **Fe** 1535 415	27 **Co** 1493 425	28 **Ni** 1455 430	29 **Cu** 1083 337	30 **Zn** 420 130
37 **Rb** 38,8 81	38 **Sr** 770 165	39 **Y** 1509 422	40 **Zr** 1852 604	41 **Nb** 1487 732	42 **Mo** 2610 659	43 **Tc** 660	44 **Ru** 2400 651	45 **Rh** 1960 556	46 **Pd** 1550 376	47 **Ag** 961 285	48 **Cd** 321 112
55 **Cs** 28,7 76	56 **Ba** 704 182	57 **La** 920 431	72 **Hf** 2300 621	73 **Ta** 2997 782	74 **W** 3380 859	75 **Re** 3150 775	76 **Os** 2700 788	77 **Ir** 2454 670	78 **Pt** 1769 564	79 **Au** 1063 368	80 **Hg** -38,9 64

Geçiş metallerinde d^5 elektron dizilişine yakın metallerin erime noktalarının çok yüksek ve atomlaşma enerjilerinin büyük olduğu görülmektedir.

4.2.6 Metallerin yarıçapı

Kesim 1.7.1 de atom yarıçapı periyodik bir özellik olarak incelenmiş ve katı metalde bitişik atomların merkezleri arasındaki uzaklığın yarısı metalik yarıçap olarak tanımlanmıştı. Bununla birlikte, sözkonusu uzaklık örgüdeki koordinasyon sayısına da bağlıdır. Bir metal atomunun yarıçapı, koordinasyon sayısı ile artar. V. Goldschmidt değişik örgü yapılarındaki metal ve alaşımlarda çekirdeklerarası uzaklıkları ölçerek Çizelge 4.6 da görülen ortalama yarıçapları bulmuştur.

Çizelge 4.6 Metal yarıçapının koordinasyon sayısıyla değişimi.

Koordinasyon Sayısı	Bağıl yarıçap
12	1
8	0,97
6	0,96
4	0,88

Metallerin yarıçapları karşılaştırılırken onların aynı koordinasyon sayısına sahip olması gerektiği unutulmamalıdır. Çoğunlukla metalik yarıçaplar sıkı istiflenmiş yapıdaki (12-koordinasyon sayılı) değerlere uyarlanarak karşılaştırılır veya rapor edilir. Örneğin, sodyumun cisim merkezli kübik yapıdan ölçülen metalik yarıçapı 1,85 Å dir. Ancak bu değer 8 koordinasyonlu bir yapıya aittir ve 12-koordinasyonluya uyarlanırsa 1,85/0,97=1,91 Å olarak bulunur.

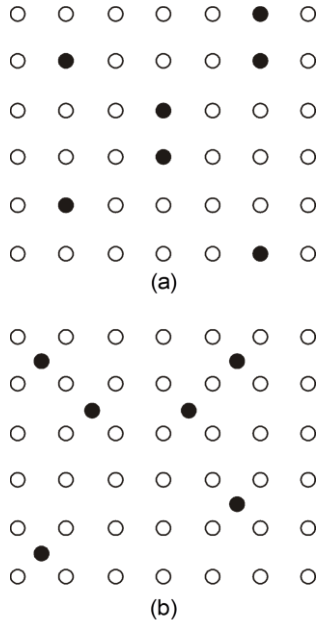
4.2.7 Alaşımlar

Alaşım, yüksek sıcaklıkta ergimiş bileşenlerin karıştırılmasıyla hazırlanmış sıvının soğutulmasından elde edilen katı metal homojen karışımlarıdır. Alaşımlar, bir metalin atomları arasında diğer bir metale ait atomların rastgele dağıldığı homojen katı çözeltiler veya belirli bileşimdeki bileşikler olabilir. Alaşımların yaygın örnekleri; pirinç (bakır-çinko), bronz (bakır-çinko-nikel ve kalay, kurşun gibi başka bir metal) ve paslanmaz çelik (demir-karbon-krom).

Katı çözeltiler, yerdeğiştirme veya konumlararası alaşımlar olmak üzere iki sınıfta incelenir. Yerdeğiştirme alaşımları, çözücü metal atomlarından bazılarının yerini çözünen metal atomlarının aldığı katı bir çözeltidir (Şekil 4.11a). Konumlararası alaşımlar ise, çözücü metal atomları arasındaki boşluklara çözünen metal atomlarının yerleşmesiyle oluşan katı çözeltilerdir (Şekil 4.11b). Yerdeğiştirme alaşımlarının oluşabilmesi için iki metalin aynı kristal örgü yapısına sahip olması, yarıçaplarının birbirine yakın olması (%15 den daha az farklı) ve elektronegatifliklerinin benzer olması gerekir. Örneğin, sodyum ve potasyum kimyasal yönden birbirine benzer ve cmk yapıdadır. Fakat sodyumun yarıçapı (1,91 Å) potasyumunkinden (2,35 Å) %19 küçüktür ve bu nedenle iki metal katı çözelti oluşturmaz. Öteyandan bakır ve nikel benzer elektronegatifliğe sahiptir, ikisi de ymk kristal yapısındadır ve metalik yarıçapları birbirine yakındır (Ni 1,25 Å, Cu 1,28 Å, fark yalnızca %2,3). Bunun sonucu olarak da bakır ve nikel geniş bir bileşim aralığında alaşım oluştururlar.

Çözücü metal atomları arasındaki boşluklara yerleşebilecek kadar küçük atomlara sahip bor ve karbon gibi ametaller metallerle konumlararası katı çözeltiler oluşturur. Küçük ametal atomları, metalin ana kristal örgüsünü bozmadan boşluklara yerleşir. Bunun için metal içerisinde çözünen ametal atomlarının göreli büyüklüğü önemlidir. Örneğin, sıkı istiflenmiş bir metalin örgü yapısını bozmadan düzgün sekizyüzlü boşluklara girebilecek ametalin yarıçapı metalinkinin 0,414 kadarı olmalıdır. Kendi kristal örgü yapısını bozmaksızın H, B, C veya N atomlarını konumlararası düzgün sekizyüzlü boşluklarda barındırabilecek metal atomlarının yarıçapları sırasıyla 0,90, 1,95, 1,88 veya 1,80Å den küçük olmamalıdır. Fe_3C de olduğu gibi çözücü metal atomlarının çözünen ametal atomlarına oranı tam sayılar olabilir veya küçük ametal atomları düzenli metal yapıdaki konumlararası boşluklara rastgele dağılabilir. Birinci tür maddeler gerçek bileşiktir ve ikinci gruptakiler katı çözeltilerdir.

İki metal atomu arasındaki elektronegatiflik farkının büyük olması durumunda, metallerarası bileşikler oluşabilir. Aralarındaki elektronegatiflik farkı büyük olan metallerin sıvı karışımları soğutulduğunda, metallerin kendi örgülerinden farklı yapıda fazlar oluşur. Böyle fazlara metallerarası bileşikler denir ve bunların gerçek bir bileşik gibi düşünülmesi gerekir. β-Pirinç (CuZn), $MgZn_2$, Cu_3Au ve Na_5Zn_{21} bileşimindeki bileşikler bilinen en yaygın örneklerdir.



Şekil 4.11 Alaşım oluşumun örgü yapısı ile gösterilmesi: (a) Çözücü metal atomlarından bazılarının yerine çözünen metal atomlarının girmesiyle oluşan yerdeğiştirme alaşımı, (b) çözücü metalin kristal örgüsündeki boşluklara çözünen metal atomlarının girmesiyle oluşan konumlararası alaşım.

4.3 İyonik Katıların Yaygın Kristal Türleri

Bu kesimde iyonik katıların yapılarına temel olabilecek örgü türleri anlatılacaktır. Anlatılacak yapıların çoğu, ilgili türün ilk örnekleridir. Örneğin kaya tuzu yapısı, adını sodyum klorür mineralinden almakla birlikte, birçok katının (Çizelge 4.7) yapısına ilişkin temel özellikleri yansıtır. Anlatılacak örnek yapıların büyük çoğunluğu, yüzey merkezli kübik veya hekzagonal sıkı istiflenmiş desende düzenlenmiş anyonların (bazen katyonlar) oluşturduğu örgüdeki düzgün sekizyüzlü veya düzgün dörtyüzlü boşluklarda katyonları (karşıt iyonları) içerir. Karşıt yüklü iyonu yerleştirebilmesi için sıkı istiflenmiş anyon deseninin çoğu kez biraz esnemesi veya genişlemesi gerekebilir. Ancak bu genişleme, genellikle anyon düzeninde önemli bir değişikliğe neden olmaz. Dolayısıyla, iyonik yapıların tartışılmasında sıkı istiflenmiş yapı genellikle iyi bir başlangıç noktasıdır.

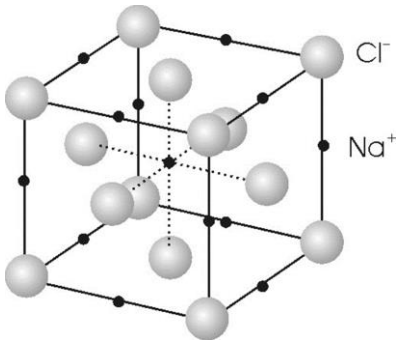
Çizelge 4.7 Bazı iyonik katıların özgün kristal yapıları.

Kristal yapısı	Örnek
Kaya tuzu (sodyum klorür)	NaCl, LiCl, KBr, RbI, AgCl, AgBr, MgO, CaO, TiO, FeO, NiO, SnAs, UC, ScN
Sezyum klorür	CsCl, CaS, TlSb, CsCN, CuZn
Florit	CaF_2, UO_2, $BaCl_2$, HgF_2, PbO_2
Antiflorit	K_2O, K_2S, Li_2O, Na_2O, Na_2Se, Na_2S
Nikel arsenür	NiAs, NiS, FeS, PtSn, CoS
Çinkoblend	ZnS, CuCl, CdS, HgS, GaP, InAs
Vurtzit	ZnS, ZnO, BeO, MnS, AgI, AlN, SiC, NH_4F
Perovskit	$CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$
Rutil	TiO_2, MnO_2, SnO_2, WO_2, MgF_2, NiF_2

4.3.1 Sodyum Klorür Yapısı

Kaya tuzu yapısı olarak da bilinen bu kristal yapısında büyük olan klorür anyonları yüzey merkezli kübik örgüyü (kübik sıkı istiflenme) oluşturur. Örgüdeki düzgün sekizyüzlü boşlukların tamamı sodyum katyonları tarafından doldurulur (Şekil 4.12).

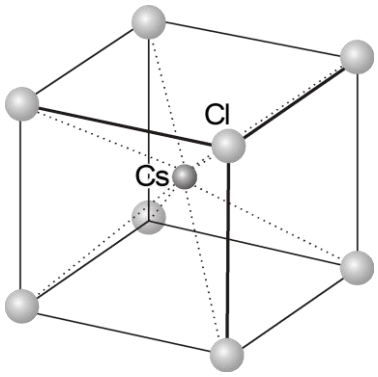
Birim hücredeki anyon ve katyonların sayısını hesaplarken, yüzey merkezlerindeki anyonların iki küp tarafından, köşelerdeki anyonların sekiz küp ve kenar merkezlerindeki katyonların dört küp tarafından paylaşıldığını dikkate almak gerekir. Birim hücre içerisindeki (örneğin merkezindeki) bir iyon bütünüyle o hücreye aittir. Yüzeydeki bir iyon iki hücre tarafından paylaşılır ve söz konusu hücreye katkısı $\frac{1}{2}$ dir. Kenardaki bir iyon dört hücre tarafından paylaşılır ve katkısı $\frac{1}{4}$ dür. Köşedeki bir iyon sekiz hücre tarafından paylaşılır ve katkısı $\frac{1}{8}$ dir. Buna göre bir birim hücrede, biri kübün köşelerinden üçü yüzey merkezlerinden olmak üzere dört Cl^- anyonu ve biri hacim merkezinden üçü kenar merkezlerinden olmak üzere dört Na^+ katyonu vardır. Böylece her birim hücrede dört NaCl formül birimi vardır. Kübik sıkı istiflenmede düzgün sekizyüzlü boşlukların sayısı örgüyü oluşturan kürelerin sayısına eşit olduğuna göre, birim hücredeki dört düzgün sekizyüzlü boşluk dört Na^+ katyonu tarafından doldurulur. Anyon ve katyonun koordinasyon sayısı 6 dır ve bu yapının (6, 6) koordinasyonlu olduğu söylenir. Bu gösterimde parantez içindeki ilk rakam katyonun, ikinci ise anyonun koordinasyon sayısıdır. Çizelge 4.2 de kübik sıkı istiflenme için verilen yarıçap oranının 0,414 değeri, anyon ve katyonların katı küreler halinde oldukları ve birbirlerine değdikleri varsayılarak hesaplanmıştır. Bu nedenle gerçek kristallerde yarıçap oranı, bu değerden biraz daha küçük veya biraz daha büyük olabilir. Kristal yapısını tahmin ederken yarıçap oranını kesin bir değer değil belirli bir aralıkta dikkate almak gerekir. NaCl yapısı adını kaya tuzundan (sodyum klorür) almış olmasına rağmen, çok sayıda tek değerlikli metal halojenür ve iki değerlikli metal oksitte görülmektedir (Çizelge 4.7).



Şekil 4.12 Kaya tuzu yapısı. Cl^- Anyonları yüzey merkezli kübik örgüyü oluşturur, Na^+ katyonları düzgün sekizyüzlü boşlukların tamamını doldurur.

4.3.2 Sezyum Klorür Yapısı

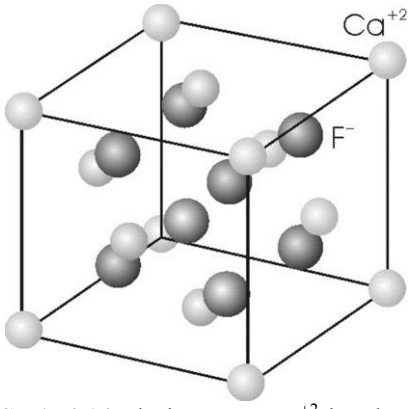
Hacim merkezli küp olan sezyum klorür yapısında Cl^- iyonları basit kübik örgüyü oluşturur, Cs^+ katyonları da hacim merkezindeki kübik boşlukları doldurur. Kübün sekiz köşesi olduğuna ve her köşedeki anyon sekiz küp tarafından paylaşıldığına göre, bir birim hücrede bir Cl^- anyonu ve bir Cs^+ katyonu vardır (Şekil 4.13). Her iki iyon için de koordinasyon sayısı 8 dir ve yapı (8,8) koordinasyonludur. Yarıçapların oranı $r_+/r_- = 0{,}732$ dir. Çizelge 4.7 de görüldüğü gibi, bu yapıya büyüklükleri birbirine yakın iyonların tuzlarında rastlanır.



Şekil 4.13 Sezyum klorür yapısı. Cl^- iyonları basit kübik örgüyü oluşturur, Cs^+ katyonları da hacim merkezindeki kübik boşlukları doldurur.

4.3.3 Florit ve Antiflorit Yapısı

Florit yapısının adı CaF_2 mineralinden gelmektedir. Ca^{+2} katyonlarının oluşturduğu yüzey merkezli kübik yapıda bütün düzgün dörtyüzlü boşluklar F^- anyonları tarafından doldurulur (Şekil 4.14). Buna göre F^- anyonunun koordinasyon sayısı 4, Ca^{+2} katyonunun koordinasyon sayısı ise 8 dir. Bir birim hücrede dört Ca^{+2} katyonu ve sekiz F^- anyonu vardır. Kübik sıkı istiflenmede düzgün dörtyüzlü boşlukların sayısı, örgüyü oluşturan kürelerin sayısının iki katı kadar olduğuna göre, florit yapısında bir birim hücredeki sekiz düzgün dörtyüzlü boşluk sekiz F^- anyonu tarafından tamamen doldurulur. Birim hücredeki iyon sayıları ve koordinasyon sayıları ile bileşiğin formülü uyum içindedir.

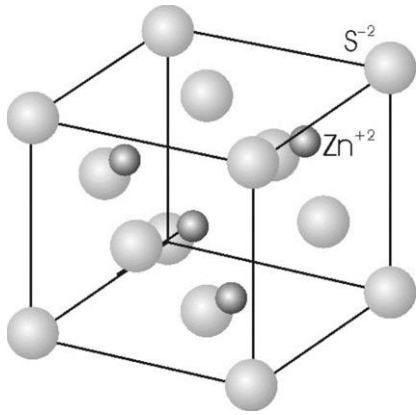


Şekil 4.14 Florit yapısı. Ca^{+2} iyonları yüzey merkezli kübik örgüyü oluşturur, F^- iyonları ise düzgün dörtyüzlü boşlukların tamamını doldurur.

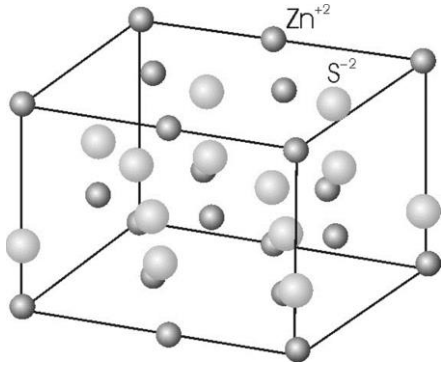
Antiflorit yapısı ise anyonlarla katyonların karşılıklı yer değiştirdiği florit yapısıdır. Yani anyonların oluşturduğu yüzey merkezli kübik yapının düzgün dörtyüzlü boşlukları katyonlar tarafından tamamen doldurulur. Dolayısıyla anyonun koordinasyon sayısı 8, katyonun koordinasyon sayısı ise 4 dür. Bazı alkali metal oksit ve sülfürler antiflorür yapısına sahiptir (Çizelge 4.7).

4.3.4 Çinkoblend Yapısı

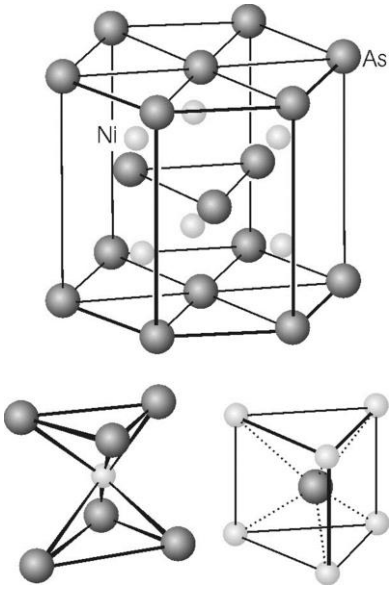
ZnS formülünde iki mineral vardır: Çinkoblend ve vurtzit. Çinkoblend yapıda S^{-2} anyonları yüzey merkezli kübik örgüyü oluşturur. Zn^{+2} katyonları düzgün dörtyüzlü boşlukların yarısını doldurur (Şekil 4.15). Her iyon dört komşu ile çevrilidir. Dolayısıyla, katyon ve anyonun koordinasyon sayısı 4 tür; yani yapı (4,4) koordinasyonludur. Yüzey merkezli kübik birim



Şekil 4.15 Çinkoblend yapısı. S^{-2} iyonları yüzey merkezli kübik örgüyü oluşturur, Zn^{+2} iyonları ise düzgün dörtyüzlü boşlukların yarısını doldurur.



Şekil 4.16 Vurtzit yapısı. S^{-2} iyonları hekzagonal sıkı istiflenmiş örgüyü oluşturur, Zn^{+2} iyonları ise düzgün dörtyüzlü boşlukların yarısını doldurur.



Şekil 4.17 Nikel arsenür yapısı. Arsenür anyonları hekzagonal sıkı istiflenmiş örgüyü oluşturur, nikel katyonları da düzgün sekizyüzlü boşlukların tamamını doldurur. Her Ni atomu altı As atomunun oluşturduğu düzgün sekizyüzlü boşluktadır. Her As atomu da altı Ni atomunun oluşturduğu bir üçgen prizmanın merkezindedir.

hücredeki sekiz düzgün dörtyüzlü boşluğun yalnız ardışık dört tanesi katyonlar tarafından doldurulur.

4.3.5 Vurtzit Yapısı

Adını çinko sülfürün bir başka mineralinden alır. Çinkoblend yapısından farklı olarak S^{-2} anyonları, hekzagonal sıkı istiflenmiş örgüyü oluşturur. Zn^{+2} katyonları ise çinkoblend yapıda olduğu gibi yine düzgün dörtyüzlü boşlukların yarısını doldurur (Şekil 4.16). Yine her iyon dört komşu ile çevrilidir. Dolayısıyla, katyon ve anyonun koordinasyon sayısı 4 tür; yani bu yapı da (4,4) koordinasyonludur. Hekzagonal sıkı istiflenmiş birim hücredeki sekiz düzgün dörtyüzlü boşluğun yalnız ardışık dört tanesi katyonlar tarafından doldurulur. (4,4) koordinasyonlu vurtzit yapıya ZnO, AgI ve SiC gibi birçok bileşikte rastlanmaktadır (Çizelge 4.7). Katyon ve anyonun yerel simetrisi en yakın komşuları için vurtzit ve çinkoblend yapılarında aynıdır. Fakat, ikinci en yakın komşuları için iki yapı farklılık gösterir.

4.3.6 Nikel Arsenür Yapısı

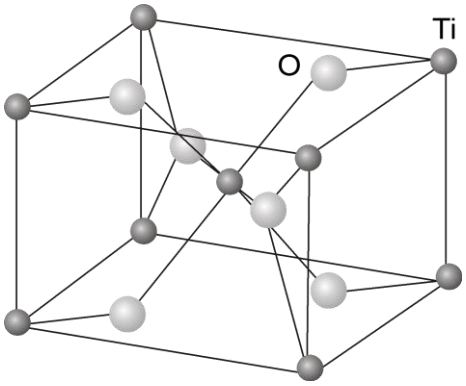
Sodyum klorür yapısına çok benzeyen nikel arsenür yapısı farklı olarak hekzagonal sıkı istiflenmiş anyon yığını üzerine kuruludur, fakat Ni atomları yine düzgün sekizyüzlü boşluklara yerleşir (Şekil 4.17). Her As atomu Ni atomlarınca oluşturulan üçgen prizmanın merkezindedir. Benzer şekilde her Ni atomu As atomlarının oluşturduğu düzgün sekizyüzlünün merkezindedir. Dolayısıyla katyon ve anyonun koordinasyon sayıları 6 dır. Bu yapı NiS, FeS gibi sülfürler tarafından benimsenir (Çizelge 4.7).

4.3.7 Rutil Yapısı

Rutil yapısı adını titan(IV) oksit mineralinden alır. TiO_2 yapısında da oksit anyonları hekzagonal sıkı istiflenmiş örgüyü oluşturur. Fakat katyonlar düzgün sekizyüzlü boşlukların ancak yarısını doldurur (Şekil 4.18). Bu örgü düzeni, Ti atomunun düzgün sekizyüzlü koordinasyona katılma eğiliminin bir sonucudur. Her Ti atomu altı O atomu ile ve her O atomu üç Ti atomu ile çevrilidir. Dolayısıyla rutil yapısı (6,3) koordinasyonludur. Bir çok florür gibi, kalayın temel filizlerinden kasiterit (SnO_2) rutil yapıyı yeğler (Çizelge 4.7).

4.3.8 Perovskit Yapısı

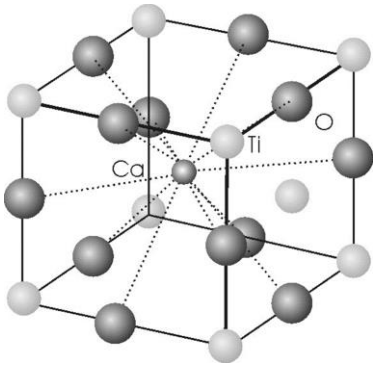
Adını $CaTiO_3$ mineralinden alan Perovskit yapısı ABX_3 formülündeki oksitlerce benimsenir (Çizelge 4.7). Formülde A +2 değerlikli ve B ise +4 değerlikli metal katyonlarını simgeler. Şekil 4.19 de görüldüğü gibi, Ca^{+2} katyonları kübün cisim merkezinde, Ti^{+4} katyonları kübün köşelerinde ve O^{-2} anyonları da kübün kenar merkezlerindedir. Ca^{+2} katyonları 12 O^{-2} anyonu ve Ti^{+4} katyonları da 6 O^{-2} anyonu ile çevrilidir. Perovskit yapı piezoelektrik, ferroelektrik ve yüksek sıcaklıkta süperiletkenlik gibi ilginç elektrik özellikleri sergileyen maddelerle yakından ilişkilidir.



Şekil 4.18 TiO_2 Rutil yapısı. O^{-2} anyonları hekzagonal sıkı istiflenmiş örgüyü oluşturur, Ti^{+4} katyonları düzgün sekizyüzlü boşlukların yarısını doldurur.

4.4 İyon Yarıçapları

İyonik katıların kristal yapısının öngörülebilmesi için iyon yarıçaplarının bilinmesine gerek vardır. İyon yarıçaplarının ölçülmesinde X ışınları kırınımı yaygın olarak kullanılır. Ancak bu yöntemle atom çekirdekleri arasındaki uzaklık kesinlikle ölçüldüğü halde, bu uzaklığın ne kadarının katyona ne kadarının anyona ait olduğu bilinemez. Bu güçlüğü yenmek için A. Landé l920 de bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntemin ilk aşamasında Li^+ iyon çapının çok küçük olması nedeniyle LiI kristalinde iyodür iyonlarının birbirine değmekte olduğu varsayılmıştır. Lityum iyodürde I^- anyonları kübik sıkı istiflenme düzenindedir ve düzgün sekizyüzlü boşluklarda Li^+ iyonları vardır. Landé Li^+ iyonlarının bu düzgün sekizyüzlü boşluklardan küçük olduğunu, dolayısı ile çevredeki iyodür iyonlarının birbirine değmekte olduğunu varsaymıştır. İyodür iyonlarının çekirdekleri arasındaki uzaklık 426 pm olarak ölçülmüştür. Bu durumda I^- iyonunun yarıçapı 426/2 = 2l3 pm olmalıdır. İkinci aşamada alkali metal halojenürlerde katyon–anyon uzaklıkları derlenmiştir. Alkali metal halojenürlerdeki anyon–katyon uzaklıklarından bütün alkali metal ve halojenür iyonlarının yarı çapları hesaplanmıştır. 1926 da Goldschmidt ve 1927 de Bragg, benzer bir yöntemi metal oksitlere uygulamışlardır.



Şekil 4.19 Perovskit yapısı. Ca^{+2} katyonları kübün cisim merkezinde, Ti^{+4} katyonları kübün köşelerinde ve O^{-2} anyonları da kübün kenar merkezlerindedir.

Soruna kesin çözüm bir iyonun yarıçapını referans almakla bulunmuştur. Diğer iyonların yarıçapları bu iyonun yarıçapına dayanarak ölçülen iyonlararası uzaklıklardan hesaplanır. Böylece bütün iyonlar için karşılaştırılabilir değerler elde edilir. Bir çok elementle bileşik yaptığı için oksit iyonu referans olarak

Çizelge 4.8 İyon yarıçapı (pm), koordinasyon sayıları değerlerden sonra parantez içerisinde verilmektedir.

Ag^{+}	81 (2)	Fe^{+3}	63 (4)	P^{-3}	200 (6)
	114 (4)		79 (6)	P^{+3}	58 (6)
	129 (6)	Ga^{+3}	61 (4)	P^{+5}	52 (6)
	142 (8)	Ge^{+2}	87 (6)	Pb^{+2}	112 (4)
Al^{+3}	53 (4)	Ge^{+4}	53 (4)		133 (6)
	60 (6)		67 (6)	Pb^{+4}	79 (4)
As^{-3}	222 (6)	H^{-}	140		92 (6)
As^{+5}	47 (6)	Hf^{+4}	72 (4)	Pd^{+2}	78 (4)
Au^{+}	151 (6)		85 (6)		100 (6)
B^{+3}	25 (4)	Hg^{+2}	83 (2)	Ra^{+2}	162 (8)
Ba^{+2}	149 (6)		110 (4)	Rb^{+}	166 (6)
	156 (8)		116 (6)		175 (8)
Be^{+2}	41 (4)	I^{-}	206 (6)	S^{-2}	170 (6)
	59 (6)	In^{+}	132 (6)	Sb^{-3}	245 (6)
Br^{-}	182 (6)	In^{+3}	76 (4)	Sb^{+3}	90 (6)
C^{-4}	260 (4)		96 (6)	Sb^{+5}	74 (6)
C^{+4}	15 (4)		106 (8)	Sc^{+3}	89 (6)
Ca^{+2}	114 (6)	K^{+}	151 (4)		101 (8)
	126 (8)		152 (6)	Se^{-2}	184 (6)
Cd^{+2}	92 (4)		165 (8)	Sr^{+2}	132 (6)
	109 (6)	La^{+3}	117 (6)		140 (8)
	124 (8)		130 (8)	Sn^{+2}	112
Ce^{+3}	115 (6)	Li^{+}	73 (4)	Sn^{+4}	69 (4)
Ce^{+4}	101 (6)		90 (6)		83 (6)
Cl^{-}	167 (6)	Lu^{+3}	100 (6)	Te^{-2}	207 (6)
Co^{+2}	72 (4)		112 (8)	Ti^{+2}	100 (6)
	79 (6)	Mg^{+2}	71 (4)	Ti^{+3}	81 (6)
Co^{+3}	75 (6)		86 (6)	Ti^{+4}	56 (4)
Cr^{+2}	87 (6)	Mn^{+2}	80 (4)		75 (6)
Cr^{+3}	76 (6)		86 (6)	Tl^{+}	164 (6)
Cs^{+}	181 (6)	Mn^{+3}	72 (6)	Tl^{+3}	103 (6)
	188 (8)	Mo^{+3}	83 (6)	U^{+5}	90 (6)
Cu^{+}	60 (2)	N^{-3}	132 (4)	U^{+6}	87 (6)
	74 (4)	N^{+5}	27 (6)	V^{+2}	93 (6)
	91 (6)	Na^{+}	113 (4)	V^{+3}	78 (6)
Cu^{+2}	71 (4)		116 (6)	V^{+4}	72 (6)
	87 (6)	NH_4^{+}	151 (4)	W^{+4}	80 (6)
Eu^{+3}	103 (6)		161 (6)	Y^{+3}	104 (6)
F^{-}	115 (2)	Ni^{+2}	69 (4)	Zn^{+2}	74 (4)
	117 (4)		83 (6)		88 (6)
	119 (6)	O^{-2}	140	Zr^{+4}	73 (4)
Fe^{+2}	77 (4)		124 (4)		86 (6)
	92(6)		128 (6)		98 (8)

seçilmiştir. Polarlanabilirliğinin düşük olması nedeniyle O^{-2} iyonunun yarıçapı, eşleştiği katyona pek bağlı değildir. Dolayısıyla, iyonların yarıçapları oksit iyonunun yarıçapı $r(O^{-2})$ = 140 pm (1,40 Å) temel alınarak verilmektedir.

Pauling l960 da r_+/r_- oranını hesaplamak için kuramsal bir yöntem önerdi. Bu yöntemde iyonların birbirine değmekte olduğu ve yarıçaplarının etkin çekirdek yükü Z^* ile ters orantılı olduğu varsayılmaktadır. Yöntem, NaF, KCl, RbBr ve CsI gibi eşelektronlu iyonlardan oluşan sistemlerde gerçeğe en yakın değerleri vermektedir. Örneğin NaF kristalinde iyonlararası uzaklık $r_+(Na^+) + r_-(F^-)$ = 231 pm dir. Bu toplam uzaklığı anyon ve katyona bölebilmek için önce, Slater kuralları uygulanarak iyonlardan her biri için etkin çekirdek yükü hesaplanır. $Z^*(Na^+)$ = 6,85 ve $Z^*(F^-)$ = 4,85 değerlerinden $r_+(Na^+)/r_-(F^-) = Z^*(F^-)/Z^*(Na^+)$ = 4,85/6,85 = 0,71 bulunur. Oranları ve toplamları bilinen iyon yarıçapları $r_+(Na^+)$ = 95 ve $r_-(F^-)$ = 136 pm olarak bulunur. Bu yöntem, iyon yüklerinin +1 veya –1 olduğu bileşiklerde uygulanabilmektedir. Bu nedenle bulunan yarıçaplara, bir değerlikli iyon yarıçapları denir. Pauling, yöntemi çok değerlikli iyonlara uygulayabilmek için bir düzeltme çarpanına gerek duymuştur. Ayrıca farklı kristal yapıları için sonuçların düzeltilmesi gerekmiştir.

Çizelge 4.8 de deneysel olarak belirlenmiş iyon yarıçapları verilmektedir. İyon yarıçapları iyonlar üzerindeki yüke göre değişir. Katyonlarda yarıçap, yük arttıkça küçülür, anyonlarda ise büyür. Ayrıca iyonun çevresindeki diğer iyonların sayısı, yani koordinasyon sayısı da yarıçapı etkiler. Koordinasyon sayısı arttıkça yarıçap büyür. Buna göre yarıçaplar karşılaştırılırken iyonların koordinasyon sayılarının aynı olmasına dikkat etmek gerekir. Çizelge 4.8 de iyon yarıçapları iyonun koordinasyon sayısı ile birlikte verilmektedir.

İyon yarıçapları oranı, anorganik kimyada iyon yapılarının incelenmesinde yaygın kullanılan bir parametredir. Belirli bir koordinasyon sayılı yapıya uyum gösterebilecek en küçük yarıçaplar oranı farklı büyüklükteki kürelerin istiflenme geometrisi dikkate alınarak hesaplanabilir. Çizelge 4.9 da koordinasyon sayısına göre yarıçaplar oranının alabileceği değerler verilmektedir. Yarıçaplar oranı verilen en küçük değerin altına düşerse, küçük iyon (genellikle katyon) bulunduğu boşluğu dolduramayacaktır. Bu durumda zıt yüklü iyonlar birbirlerine dokunamazken, yalnızca büyük iyonlar (genellikle anyonlar) birbirine dokunacaklardır. Böyle bir yapı elektrostatik bakımdan kararlı olmayacaktır. Bu durumda zıt yüklü iyonların birbiriyle temasta olacağı daha küçük boşluklara sahip düşük koordinasyon sayılı yapılar, elektrostatik açıdan daha kararlı olacağından yeğlenir. Katyonun yarıçapı boşluktan büyükse, anyonlar itileceğinden birbirlerine dokunamazlar. Katyonun boşluktan daha büyük olmasından kaynaklanan bu kararsızlık nedeni, yapının esnemesiyle bir ölçüye kadar karşılanabilir. Ancak yapısal esnemenin de bir kararlılık sınırı vardır. Eğer kararsızlık aşırı artarsa, daha büyük boşluklara sahip yüksek koordinasyonlu yapılar yeğlenir.

Katyonun yarıçapı arttıkça, katyon çevresine daha çok anyon istiflenebilmektedir. Yarıçaplar oranı kuralı olarak, büyük katyonlar genellikle büyük koordinasyonludur.

Çizelge 4.9 Koordinasyon sayısına uygun yarıçaplar oranı aralığı.

Koordinasyon Sayısı	Yarıçaplar Oranı	Çizimle Gösterim
8	>0,7	
6	0,4-0,7	
4	0,2-0,4	
3	0,1-0,2	

4.5 Örgü Enerjisi

İyonik bir bileşik, gaz haldeki iyonlarından oluşurken en düşük Gibbs enerjisini veren en kararlı yapıyı benimser.

$$M^+(g) + X^-(g) \rightarrow MX(k) \qquad (4.2)$$

Dolayısıyla, bir kristalin kararlılığı, oluşumundaki serbest enerji değişiminin ($\Delta G°$) değerine bağlıdır. Bir kristalin gaz halindeki iyonlarından oluşum Gibbs serbest enerji değişimi ne kadar eksi büyük değere sahip ise, örgünün oluşumu o kadar istemlidir. $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$ bağıntısına göre, serbest enerji değişimine iki terim katkıda bulunmaktadır. Bunlardan biri kristalin oluşumundaki entalpi değişimi ($\Delta H°$), diğeri entropi değişimi ($\Delta S°$) dir. Gaz fazından katı fazına geçerken, düzensiz bir yapıdan düzenli bir yapıya geçildiğinden kristal oluşmasında entropi azalır, yani değişimi daima eksi işaretlidir. Bu yönüyle entropi değişimi kristal oluşumundan yana değildir. Kristal oluşumu ısıveren bir tepkime olduğundan entalpi değişimi daima eksi işaretlidir ve kristal oluşumunu istemli kılar. Gaz haldeki iyonlardan katının oluşumu o kadar fazla ısıveren bir tepkimedir ki, çok yüksek olmayan sıcaklıklarda entropinin Gibbs serbest enerjisine katkısı bunun yanında çok küçük kalır. Gibbs serbest enerjisine entalpi katkısının yanında küçük olan entropi terimi çoğu kez yok sayılabilir. Dolayısıyla, katıların termodinamik özelliklerinin tartışılması entalpi değişiklikleri üzerinde odaklanır. Bu nedenle, oluşumunda en fazla ısıveren yapının en kararlı yapı olması beklenir. Entalpi değişimi kristalin örgü enerjisi ile ilgilidir.

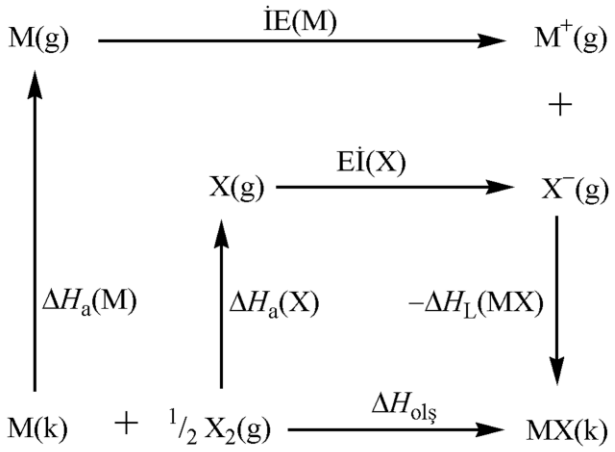
Örgü enerjisi ($\Delta H°_L$), kristal katıdan gaz iyonlarının oluşumuna ilişkin standart molar entalpi değişimi olarak tanımlanır.

$$MX(k) \rightarrow M^+(g) + X^-(g) \qquad (4.3)$$

Bir kristalin parçalanarak gaz halindeki iyonlarına dönüşebilmesi için örgü enerjisi kadar enerjiye gerek vardır. Kristal örgünün bozulması her zaman ısı gerektirdiği için, örgü entalpisi ΔH_L her zaman artı işaretlidir. Örgü enerjisi büyük olan kristallerin kararlı olduğu söylenebilir.

4.5.1 Örgü Enerjisinin Denel Tayini ve Born–Haber Çevrimi

Bir kristalin örgü enerjisi, deneysel olarak bulunan termodinamik verilerden Born–Haber çevrimi kullanılarak hesaplanabilir. Element halindeki metal ve ametalden bir iyon bileşiğinin oluşmasındaki enerji ilişkileri Born–Haber çevrimi ile gösterilir. Born–Haber çevrimi Hess yasasının bir uygulamasıdır. Bu yasaya göre, bir kimyasal tepkimedeki entalpi değişimi tepkimenin izlediği yola bağlı değildir. Şekil 4.19 da MX genel formülündeki bir kristalin oluşumu ile ilgili Born–Haber çevrimi görülmektedir.



Şekil 4.20 MX Kristalinin oluşmasına ait Born-Haber çevrimi.

Şekil 4.20 de görüldüğü gibi, MX katısının elementlerinden oluşmasının iki yolu vardır: Birinci yolda katı MX, elementlerinden doğrudan oluşmaktadır. Bu tepkimenin entalpi değişimi, MX katısının oluşum entalpisidir ve $\Delta H_{olş}$ olarak gösterilmektedir. İkinci yolda öncelikle katı haldeki metal atomlaşmalıdır. Metalin atomlaşması ısıalan bir olaydır ve $\Delta H_a(M)$ entalpi değişimi sıfırdan büyüktür. Atomlaşma enerjisini süblimleşme enerjisi ile karıştırmamak gerekir. Çünkü süblimleşme olayında katı, buhar fazına geçerken iki veya daha çok metal atomundan oluşan kümeler halinde bulunabilir. Atomlaşma olayında metal atomlarına tamamiyle ayrışacağından, atomlaşma enerjisi süblimleşme enerjisinden biraz daha büyüktür. Ancak uygulamada atomlaşma enerjisi olarak kolaylıkla ölçülebilen süblimleşme entalpisi değerleri kullanılır.

Benzer şekilde molekül halindeki X_2 ametali X atomları haline geçmelidir. Bunun için X–X bağı kırılmalıdır. Buna göre X atomu başına gereken enerjinin X–X bağ enerjisinin yarısına eşit olacağı düşünülebilir. Ancak olayda bir mol karşılığında iki mol X(g) atomu oluştuğunu unutmamak gerekir. Dış basınca karşı yapılan iş RT ye eşit olduğundan $\Delta H_a(X) = ½[BE(X) + RT]$ dir. Hesaplamalarda çok küçük olan

RT terimi önemsenmeyerek ametalin atomlaşma entalpisi bağ enerjisinin yarısına eşit, ΔH_a (X) = ½BE(X) olarak alınır.

Sonraki iki basamağın enerjileri, metalin iyonlaşma enerjisi İE(M) ve ametalin elektron ilgisi Eİ(X) dir. İyonlaşma, kesinlikle ısıalan bir olaydır. Elektron alma ise ametalin türüne göre ısıveren veya ısıalan olabilir.

Bu aşamalardan sonra gaz halinde $M^+(g)$ ve $X^-(g)$ iyonları elde edilmiş olur. Bu iyonların biraraya gelerek MX kristalini oluşturması ile ilgili enerji, örgü enerjisinin eksi işaretlisi, yani $-\Delta H_L$ dir. Born–Haber çevrimi kullanılarak kristalin elementlerinden oluşma enerjisi için

$$\Delta H_{olş}(MX) = \Delta H_a(M) + ½BE(X) + İE(M) + Eİ(X) - \Delta H_L(MX) \quad (4.4)$$

bağıntısı yazılır. Aşamaların ısıalan veya ısıveren olmasına göre terimlerin değeri konulurken işaretine dikkat edilmelidir. Kristalin elementlerinden oluşum entalpisi ölçülebilir ve diğer enerji değerleri de biliniyorsa, ΔH_L örgü enerjisi hesaplanabilir.

Born–Haber Çevrimi, bilinen değerleri kullanarak bilinmeyen bir değerin bulunmasını sağlar. Böyle hesaplamalarda kullanılan her değerin bilinmesi gerekir. Bu değerler, deneysel verilerden veya hesaplama sonuçlarından yararlanılarak elde edilmişlerdir ve yazılı kaynaklardan (örneğin Kimya ve Fizik Elkitabı) bulunabilir.

Örnek olarak potasyum klorürürün örgü enerjisinin Born–Haber çevrimi kullanılarak hesaplanmasını görelim (Şekil 4.21). Katı potasyumun standart atomlaşma entalpisi $\Delta H°_a$(K) yaklaşık olarak standart süblimleşme entalpisidir:

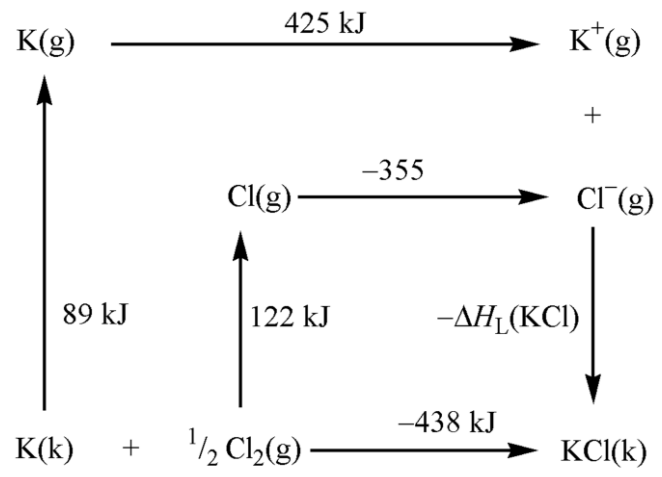
$K(k) \rightarrow K(g) \quad \Delta H°_a(K) = +89\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

Gaz haldeki Cl_2 molekülü için standart atomlaşma entalpisi, bağ enerjisinin yarısıdır.

$½\ Cl_2(g) \rightarrow Cl(g)$

$\Delta H°_a(Cl) = ½\ (+244) = 122\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

Standart iyonlaşma entalpileri, potasyumun iyonlaşma enerjisi ile klorun elektron ilgisidir.



Şekil 4.21 KCl Kristalinin oluşmasına ait Born-Haber çevrimi.

$K(g) \rightarrow K^+(g) + e^-(g) \quad İE(K) = +425\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

$Cl(g) + e^-(g) \rightarrow Cl^-(g) \quad Eİ(Cl) = -355\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

Potasyum klorürün elementlerinden standart oluşum entalpisi $\Delta H°_{olş}$(KCl)

$K(k) + ½\ Cl_2(g) \rightarrow KCl(k) \quad \Delta H°_{olş}(KCl) = -438\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

Potasumyum klorürün oluşumu için şu enerji denkliği yazılabilir:

$\Delta H°_{olş}(\mathrm{KCl}) = \Delta H°_{süb}(\mathrm{K}) + \Delta H°_{iyon}(\mathrm{K}\rightarrow\mathrm{K}^{+}) + \Delta H°_{a}(\mathrm{Cl}) + \mathrm{Eİ}(\mathrm{Cl}) - \Delta H_L(\mathrm{KCl})$

Yukarıdaki değerler denklemde yerine konulduğunda elde edilen

$-438 = 89 + 425 + 122 - 355 - \Delta H_L$

eşitliğinden potasyum klorürün örgü enerjisi $\Delta H_L = 719\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ olarak bulunur.

Örnek: Şu verilerden yararlanarak magnezyum bromürün örgü enerjisini hesaplayınız: Magnezyumun süblimleşme entalpisi +148 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, magnezyumun birinci ve ikinci iyonlaşma enerjilerinin toplamı +2187 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, bromun gaz fazına buharlaşma entalpisi +31 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, Br-Br bağ enerjisi +193 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, bromun elektron ilgisi -331 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, magnezyum bromürün oluşum entalpisi -524 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

Şekil 4.20 dekine benzer bir Born-Haber çevrimi magnezyum bromür için çizilebilir ve bu çevrimden yararlanılarak magnezyum bromürün oluşumu için şu enerji denkliği yazılabilir:

$\Delta H°_{olş}(\mathrm{MgBr_2}) = \Delta H°_{süb}(\mathrm{Mg}) + \Delta H°_{iyon}(\mathrm{Mg}\rightarrow\mathrm{Mg^{2+}}) + \Delta H°_{a}(\mathrm{Br}) + 2\ \mathrm{Eİ}(\mathrm{Br}) - \Delta H_L(\mathrm{MgBr_2})$

$-524 = 148 + 2187 + 31 + 193 - 2\times331 - \Delta H_L$

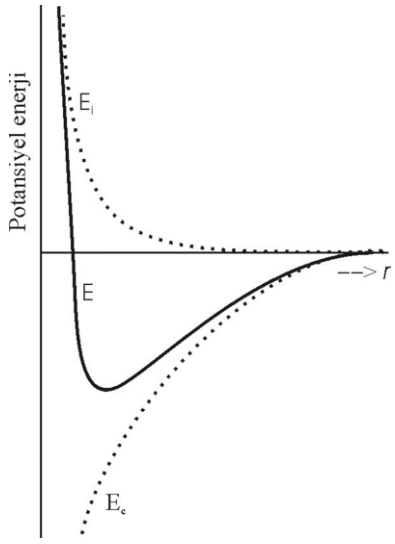
Magnezyum bromürün örgü enerjisi, $\Delta H_L = 2421\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ olarak bulunur.

4.5.2 Örgü Enerjisinin Hesaplanması: Örgü Enerjisine Coulomb Etkileşimlerinin Katkısı

Örgü enerjisi büyük ölçüde iyonlar arasındaki Coulomb etkileşiminin sonucudur. En basit bir sistem olarak artı ve eksi yüklü iki küresel iyonun birbirine yaklaştığını düşünelim. Aralarında r uzaklığı bulunan bu iki iyon arasındaki elektrostatik çekmenin potansiyel enerjisi E

$$E = \frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_o r} \qquad (4.5)$$

bağıntısı ile verilir. Burada e elektron yükünü, Z_+ ve Z_- iyon yüklerini, ε_o boşluğun dielektrik sabitini göstermektedir ($\varepsilon_o = 8{,}85\times10^{-12}\ \mathrm{C^2\cdot J^{-1}\cdot m^{-1}}$). Bağıntıya göre, iyonlar birbirine yaklaştıkça sistemin potansiyel enerjisi düşer (eksi işaretli olan potansiyel enerjinin mutlak değeri büyür). Karşı koyan herhangi bir etki olmaması halinde bu iyonların birbiri üzerine düşmesi gerekir. Ancak artı ve eksi yüklü iyonların her birinin merkezinde artı yüklü bir çekirdek ve çevresinde elektronlar vardır. İyonların birbirine çok yaklaşması halinde elektron–elektron ve çekirdek–çekirdek itme kuvvetleri etkin olmaya başlar. Oluşan itme kuvvetleri potansiyel enerjiyi büyük bir hızla yükseltmeye başlar. Her iki etkinin birbirini dengelediği yerde (r_o denge uzaklığında) potansiyel enerji en küçük değere sahiptir. Şekil 4.22 de zıt yüklü iki iyonun birbirine

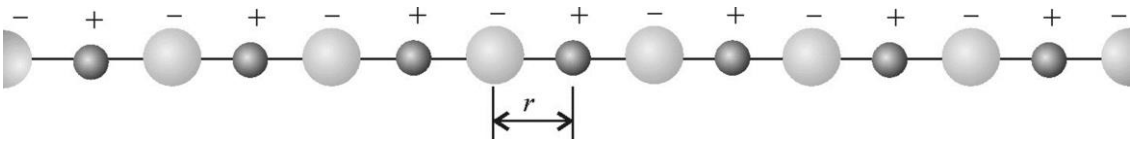


Şekil 4.22 $\mathrm{M^+X^-}$ iyon çiftinde potansiyel enerjinin iyonlararası uzaklıkla değişimi. E_c çekim enerjisini, E_i itme enerjisini ve E ise toplam potansiyel enerjiyi göstermektedir. Toplam potansiyel enerji denge uzaklığında en küçük değere sahiptir.

yaklaşması sürecinde potansiyel enerjinin iyonlar arasındaki uzaklıkla değişimi görülmektedir.

4.5.3 Kristal Yapısı ve Örgü Enerjisi

İyonik kristallerde Coulomb etkileşimleri bir iyon çiftindekinden çok daha karmaşıktır. İyonik bir katının örgü entalpisini hesaplamak için, iyonlar arasındaki çekimler ve itmeleri de kapsayan birçok katkıyı dikkate almak zorundayız. Bir kristalde çok sayıda artı ve eksi yüklü iyon belirli bir düzende dizilmişlerdir. Karşıt yüklü iyonlar arasında çekme, aynı yüklü iyonlar arasında da itme vardır. İyonların birbirlerine göre bağıl konumları kristalin türüne göre değişik olduğundan bu etkileşimlerin büyüklüğü ve etkileşime katılan iyonların sayısı kristalin geometrisine bağlıdır. Kristal yapısını dikkate alarak iyonlar arasındaki itme ve çekme



Şekil 4.22 Bir doğru boyunca ardışık dizilmiş +1 ve –1 yüklü iyonlardan oluşan sanal tek boyutlu kristal. *r* iyonlararası uzaklıktır.

kuvvetlerinin örgü enerjisine katkılarını incelemek üzere bir doğru boyunca ardışık dizilmiş +1 ve –1 yüklü sanal tek boyutlu bir kristali ele alalım (Şekil 4.22). Yüklerin +1 ve –1 olduğu ve bir iyonun eşit uzaklıkta aynı işaretli iki iyonun etkisinde olduğu dikkate alınarak bir iyon için itme ve çekme potansiyel enerjilerinin toplamı alınır:

$$E = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o}\left[-\frac{2}{r}+\frac{2}{2r}-\frac{2}{3r}+\frac{2}{4r}-\ldots\right] = -2\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r}\left(1-\frac{1}{2}+\frac{1}{3}-\frac{1}{4}+\ldots\right)$$

Örneğin -1 yüklü iyona diğer iyonların uyguladığı çekme ve itme enerjilerini veren toplamın ilk terimi, *r* uzaklıktaki +1 yüklü iki iyon tarafından uygulanan çekim enerjisini vermektedir ve işareti eksidir. İkinci terim, aynı iyona 2*r* uzaklıktaki -1 yüklü iyonlar tarafından uygulanan itmenin enerjisini vermektedir ve işareti artıdır. Üçüncü terim 3*r* uzaklıktaki +1 yüklü iyonların uyguladığı çekmenin, dördüncü terim 4*r* uzaklıktaki -1 yüklü iyonların uyguladığı itmenin,... enerjisini göstermektedir. Parantez içindeki yakınsak dizinin değerinin ln2 olduğu hesapla bulunabilir.

$$E = -\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_o r}\ln 2$$

Görüldüğü gibi, iyonlararası uzaklık ve iyon yüklerinden başka, toplam potansiyel enerji örgü türünden ileri gelen bir sabite daha bağlıdır. Şimdi benzer şekilde NaCl kristalinde potansiyel enerjiyi inceleyelim. Örgü yapısı Şekil 4.11 de verilen bu kristalde de yükler $Z_+ = +1$ ve $Z_- = -1$ dir. Birim hücrenin merkezindeki Na^+ katyonuna kristaldeki diğer iyonların elektrostatik etkisini inceleyelim. Merkezdeki Na^+ iyonuna en yakın iyonlar, yüzey merkezlerindeki altı Cl^- iyonudur. Bu iyonların merkeze uzaklığı *r* olsun. En yakındaki bu altı iyon birinci koordinasyon küresini oluşturur. Merkezdeki Na^+ katyonu ile *r* uzaklığındaki bu altı Cl^- anyonu

birbirlerini çekerler. Merkezdeki Na^+ katyonunun ikinci en yakın komşusu ise küpün kenar merkezlerinde bulunan Na^+ iyonlarıdır. Yani ikinci koordinasyon küresinde $\sqrt{2}r$ uzaklığında 12 tane Na^+ katyonu vardır. Bu katyonlar ile merkezdeki Na^+ iyonu arasında elektrostatik itme vardır. Daha dıştaki üçüncü koordinasyon küresinde $\sqrt{3}r$ uzaklığında 8 Cl^- anyonu vardır. Bu anyonlar ile merkezdeki Na^+ katyonu arasında yine elektrostatik çekme vardır. Hesaplamaya dördüncü ve beşinci koordinasyon kürelerini katabilmek için birim hücrenin yinelenerek örgünün genişletilmiş haliyle düşünülmesinde yarar vardır. Açıklanan etkileşimler dikkate alınarak, merkezdeki Na^+ iyonu üzerindeki toplam potansiyel enerji

$$E = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r}\left[-\frac{6}{1}+\frac{12}{\sqrt{2}}-\frac{8}{\sqrt{3}}+\frac{6}{\sqrt{4}}-\frac{24}{\sqrt{5}}+\ldots\right] = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r}\left[\frac{6}{1}-\frac{12}{\sqrt{2}}+\frac{8}{\sqrt{3}}-\frac{6}{\sqrt{4}}+\frac{24}{\sqrt{5}}-\ldots\right]$$

şeklinde yazılabilir. Köşeli parantez içindeki terimler kristalin türüne bağlı yakınsak bir dizi oluşturur. Bu dizinin değeri Madelung sabiti olarak bilinir ve M ile gösterilir. NaCl kristali için Madelung sabitinin değeri, köşeli parantez içindeki dizinin toplamından M = 1,7476 olarak bulunur. Bu bağıntı bir iyon için potansiyel enerjiyi vermektedir. Yukarıdaki bağıntı, iyon yükleri de yazılarak Avogadro sayısı N ile çarpılırsa, kristalin mol başına örgü enerjisini verir.

Çizelge 4.10 Bazı kristallerde Madelung sabitinin değeri.

Örgü Yapısı	M
NaCl	1,7476
CsCl	1,7627
ZnS (çinko blend)	1,6381
ZnS (vurtzit)	1,6413
CaF_2 (florit)	2,5194
TiO_2(Rutil)	2,408

$$-\Delta H_L = \frac{NZ_+Z_-e^2}{4\pi\varepsilon_o r}M \qquad (4.6)$$

Burada ΔH_L örgü enerjisi, N Avogadro sayısı, M ise bu yöntemle hesaplanan Madelung sabitidir. Madelung sabitinin değeri kristalin örgü yapısına, iyonların yüklerine ve sayılarına bağlı olarak değişir. Çizelge 4.10 da bazı kristaller için Madelung sabitinin değerleri verilmektedir. CsCl ve NaCl kristallerinin karşılaştırılmasından görüleceği gibi, Madelung sabiti koordinasyon sayısı ile artma eğilimi göstermektedir. Bu da, koordinasyon sayısı arttıkça yakın komşuların potansiyel enerjiye katkısının arttığı gerçeğini yansıtmaktadır. Ancak Madelung sabitindeki bu artış, CsCl kristalinde etkileşimin NaCl kristalindekinden daha kuvvetli olacağı anlamına gelmez. Sodyumdan sezyuma geçerken iyon yarıçapındaki büyüme, Madelung sabitindeki küçük artışı yok edecek kadar fazladır.

4.5.4 Örtüşmeden Kaynaklanan İtmenin Örgü Enerjisine Katkısı

Yukarıda verilen örgü enerjisi hesaplamasında, yalnızca iyonlar arasındaki elektrostatik itme ve çekmeler dikkate alındı. Oysa iyonlar kristal örgüde birbirlerine yeterince yakın bulunduğundan, bu iyonların elektronları arasında da bir itme mevcuttur. Farklı iyonların elektronları arasındaki bu itmenin potansiyel enerjiye katkısı her zaman ihmal edilecek kadar küçük olmayabilir. Born, kristal örgü enerjilerinin hesaplanmasında bu itmenin potansiyel enerji ifadesine katılması gerektiğini belirtmiştir.

$$E = \frac{NZ_+Z_-e^2}{4\pi\varepsilon_o r}M + \frac{NB}{r^n} \qquad (4.7)$$

Burada B ve n, Born parametreleri olarak bilinir. Örgü enerjisindeki iki terimden ilki iyonlar birbirlerine yaklaştıkça azalırken, ikincisi artar. Kristal, örgü enerjisi en küçük olduğu zaman en kararlı olacağı için, sistem dengede olduğunda ($r = r_o$), örgü enerjisinin uzaklığa göre birinci türevi sıfır olmalıdır.

$$\frac{d\mathrm{E}}{dr} = -\frac{\mathrm{N}Z_+Z_-\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_o r^2}\mathrm{M} - \frac{\mathrm{n}\mathrm{N}\mathrm{B}}{r^{\mathrm{n}+1}} = 0 \tag{4.8}$$

$$-\Delta H_{\mathrm{L}} = \frac{\mathrm{N}Z_+Z_-\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_{\mathrm{o}} r_{\mathrm{o}}}\mathrm{M}\left(1-\frac{1}{\mathrm{n}}\right) \tag{4.9}$$

Bağıntı 4.8 den B parametresinin değeri bulunup Bağıntı 4.7 de yerine konursa, kararlı haldeki kristalin örgü enerjisi ($\mathrm{E_o} = -\Delta H_{\mathrm{L}}$) için 4.9 bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıya Born–Landé denklemi denir. Görüldüğü gibi örgü enerjisinin hesaplanmasında B parametresinin bilinmesine gerek yoktur. Elektronlararası itme ile ilgili olduğu için n parametresi iyonların elektron sayılarına göre değişik değerler alır (He 5, Ne 7, Ar 9, Cu^+ 9, Kr 10, Ag^+ 10, Xe 12, Au^+ 12). Örgü enerjisi hesaplanmasında değişen bu n parametresinin iyonlar arasındaki uzaklık r_o cinsinden yazıldığında sabit bir sayıya dönüştürülebileceğini bulan Mayer, Born–Landé denklemini basitleştirerek aşağıdaki şekilde yazmıştır.

$$-\Delta H_{\mathrm{L}} = \frac{\mathrm{N}Z_+Z_-\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_{\mathrm{o}} r_{\mathrm{o}}}\mathrm{M}\left(1-\frac{\rho}{r_{\mathrm{o}}}\right)$$

Born–Mayer denklemi denilen bu bağıntıda, ρ iyonların elekton kabukları arasındaki itme kuvvetlerini ifade eden bir sabit olup çoğu kristaller için 34,5 pm değerine sahiptir.

Örnek: CsCl için örgü enerjisini Born-Mayer eşitliğini kullanarak hesaplayınız.

N = $6{,}023\times10^{23}$; Z_+ = 1; Z_- = -1; e = $1{,}602\times10^{-19}$ C; $\varepsilon_o = 8{,}854\times10^{-12}$ $J^{-1}C^2m^{-1}$; r_o = 178 + 168 = 356 pm ve M = 1,7627; değerleri kullanırlısa ΔH_{L} = 657 kJ/mol değeri bulunur.

Çizelge 4.11 Bazı iyonların termokimyasal yarıçapları (pm).

İyon	r_o	İyon	r_o	İyon	r_o
Katyonlar		O_2^-	144	HSe^-	191
NH_4^+	151	O_2^{-2}	159	IO_3^-	108
Me_4N^+	215	OH^-	119	$IO_2F_2^-$	163
PH_4^+	171	$PbCl_6^{-2}$	334	$IrCl_6^{-2}$	221
Anyonlar		$PdCl_6^{-2}$	305	PtI_6^{-2}	328
$AlCl_4^-$	281	$PtBr_6^{-2}$	328	$SbCl_6^-$	337
BCl_4^-	296	$PtCl_4^{-2}$	279	SeO_3^{-2}	225
BF_4^-	218	$PtCl_6^{-2}$	299	SeO_4^{-2}	235
BH_4^-	179	PtF_6^{-2}	282	SiF_6^{-2}	245
BrO_3^-	140	$CoCl_4^-$	305	$SnBr_6^{-2}$	349
CH_3COO^-	148	CoF_6^{-2}	230	$SnCl_6^{-2}$	335
ClO_3^-	157	CrF_6^{-2}	238	SnI_6^{-2}	382
ClO_4^-	226	CrO_4^{-2}	242	SO_4^{-2}	244
CN^-	177	$CuCl_4^{-2}$	307	$TiBr_6^{-2}$	338
CNS^-	199	$FeCl_4^-$	344	$TiCl_6^{-2}$	317
CO_3^{-2}	164	$GaCl_4^-$	275	TiF_6^{-2}	275
$MnCl_6^{-2}$	308	$GeCl_6^-$	314	VO_3^-	168
MnF_6^{-2}	242	GeF_6^-	252	VO_4^{-3}	246
MnO_4^-	215	HCl_2^-	187	$ZnBr_4^{-2}$	285
N_3^-	181	HCO_2^-	155	$ZnCl_4^{-2}$	272
NCO^-	189	HCO_3^-	142	ZnI_4^{-2}	309
NO_2^-	178	HF_2^-	158		
NO_3^-	165	HS^-	193		

4.5.5 Kapustinskii Denklemi

Yukarıda verilen basitleştirilmiş denklemi kullanarak bir kristalin örgü enerjisini hesaplayabilmek için o kristale ait Madelung sabitini bilmek gerekmektedir. Rus kimyacısı A. F. Kapustinskii, değişik

bileşikler için Madelung sabitinin basit formüldeki iyonların sayısına bölümünden hep aynı yaklaşık bir değerin elde edildiğini bulmuş ve örgü enerjisi için kendi adıyla bilinen aşağıdaki basit denklemi önermiştir.

$$-\Delta H_{\mathrm{L}} = \frac{\mathrm{n}_i Z_+ Z_-}{r_{\mathrm{o}}} \mathrm{K}\left(1 - \frac{\rho}{r_{\mathrm{o}}}\right) \qquad (4.11)$$

Burada n_i basit formüldeki iyonların toplam sayısı, K Kapustinski sabiti olup değeri K = $1{,}21\times10^5$ kJ·pm·mol^{-1} dir. Kapustinski denklemi kullanılarak yapısını bilmeden bütün iyonik bileşikler için örgü enerjisi hesaplanabilir. Bu hesaplarda iyonlar arasındaki uzaklık anyon ve katyonun iyon yarıçaplarının toplamı olarak alınır ($r_o = r_+ + r_-$). Bu şekilde hesapla bulunan örgü enerjileri, deneysel termodinamik verilerden elde edilen örgü enerjilerine yakın değerlerdir. Kapustinskii denklemi bir iyon modeli kullanılarak türetildiğinden, bu denklem ile hesaplanan örgü enerjilerinin deneysel değerlere yakın olması, bileşiğin iyonik olduğunu gösterir. Deneysel değer ile hesaplanan örgü enerjisi arasındaki farkın büyüklüğü, bileşikteki bağların kovalent karakterinin fazla olduğunu gösterir.

Asetat veya karbonat gibi küresel olmadığı bilinen çokatomlu iyonların tuzlarına ait kristal örgü enerjileri Born–Haber çevriminden yararlanarak hesaplanabilir. Bu deneysel örgü enerjisi değerleri kullanılarak Kapustinskii denkleminden iyonlararası uzaklık hesaplanabilir. Bu uzaklıktan bilinen iyonun yarıçapı çıkartılarak küresel olmayan çokatomlu iyonun yarıçapı bulunur. Küresel olmayan iyonların bu şekilde termokimyasal verilerden giderek bulunan yarıçapları termokimyasal yarıçap veya ilk kez bulan Rus bilginin ismine atfen Yatsmirskii yarıçapı olarak bilinir. Çizelge 4.11 de bazı küresel olmayan iyonlara ait Yatsmirskii yarıçapları verilmektedir.

Örnek: Potasyum nitratın örgü enerjisinin hesaplanmasını Kapustinskii denkleminin kullanılmasına örnek olarak görelim: KNO_3 için formül birimine düşen iyon sayısı $n_i = 2$, iyonların yükleri $Z_+ = +1$ ve $Z_- = -1$, iyonlararası uzaklık $r_o = 152 + 165 = 317$ pm ve $\rho = 34{,}5$ pm alarak örgü enerjisi hesaplanır:

$$-\Delta H_{\mathrm{L}} = \frac{(2)(+1)(-1)}{317} 1{,}21\times10^5 \left(1 - \frac{34{,}5}{317}\right)$$

$\Delta H°_{\mathrm{L}}(KNO_3) = 680$ kJ·mol^{-1}

Born–Haber çevriminin ve Kapustinskii denkleminin kullanılmasına ait bir örnek aşağıda verilmektedir.

Örnek: Sodyum klorürün örgü enerjisinden ve diğer termokimyasal verilerden klorun elektron ilgisinin hesaplanması.

Kaynaklardan sodyumun atomlaşma enerjisi $\Delta H°_a(Na) = +109$ kJ·mol^{-1}, birinci iyonlaşma enerjisi İE(Na) = 496 kJ·mol^{-1} olarak bulunur. Klorun atomlaşma enerjisi $\Delta H°_a(Cl) = 122$ kJ·mol^{-1} (Cl–Cl bağ enerjisi 244 kJ·mol^{-1}) dir. NaCl(k) nın oluşma entalpisi $\Delta H°_{olş}(NaCl) = -411$ kJ·mol^{-1} dir. Born-Haber çevriminden klorun elektron ilgisini hesaplayabilmek için bu değerlerden başka NaCl kristalinin örgü enerjisinin bilinmesine gerek vardır. Örgü enerjisi Kapustinskii denklemi (4.10) kullanılarak hesaplanabilir. NaCl kristali için $n_i = 2$, $r_o = 281$ pm ve $Z_+ = -Z_- = 1$ değerleri K ve ρ sabitleri ile birlikte Kapustinskii denkleminde yerine konursa NaCl kristalinin örgü enerjisi

$$-\Delta H_{\mathrm{L}} = \frac{(2)(+1)(-1)}{281} 1{,}21\times 10^{5}\left(1-\frac{34{,}5}{281}\right)$$

$\Delta H°_{\mathrm{L}}(\mathrm{NaCl})$ = 756 kJ·mol^{-1} olarak bulunur. Şimdi bilinen bütün değerler Born-Haber çevriminde kullanılarak klorun elektron ilgisi

–411 = 109 + 122 + 496 + Eİ(Cl) –756

Eİ(Cl) = –382 kJ·mol^{-1} olarak bulunur.

4.5.6 Örgü Enerjisinin Kullanılması

Örgü enerjisinin deneysel değeri Born-Haber çevriminden yararlanılarak bulunur. İyonik modele dayanan değeri ise, Born Mayer veya Kapustinskii denkleminden hesaplanabilir. Hesaplanan değerin deneysel değere yakınlığı iyonik modelin geçerliliğini gösterir. Diğer bir deyişle katının ne kadar iyonik olduğunu gösterir. Deneysel değerin modele dayanılarak hesaplanandan büyük olması, katıda iyonları birarada tutan ek kuvvetlerin varlığını gösterir. Bu ek kuvvetler, genellikle kovalent bağın katkısından kaynaklanır. Böylece örgü enerjisinin deneysel ve iyonik modele dayanarak hesaplanan değerleri karşılaştırılarak katının ne kadar iyonik karaktere sahip olduğu belirlenebilir. İyonik bir katıda kovalent karakterin artması iyonların polarlanmasının bir sonucudur. Kovalent karakterdeki artmanın bir yansıması, tam iyon örgülü katılara oranla kovalent karakterli katıların daha düşük erime noktasına sahip olmasıdır. Örneğin $CaCl_2$ bileşiğinin erime noktası 782 °C iken $BeCl_2$ ninki 405 °C dir. Bu konu Bölüm 5 de ayrıntılı olarak ele alınacaktır. Yine Bölüm 5 de incelenecek olan iyonik katıların suda çözünürlüğündeki eğilimler de örgü enerjisi ile açıklanabilmektedir. Örgü enerjisi iyonik katıların başka özelliklerini açıklamakta da kullanılır. Çarpıcı örneklerden biri olan metal karbonatların bozunma sıcaklıklarındaki eğilim ise burada anlatılacaktır.

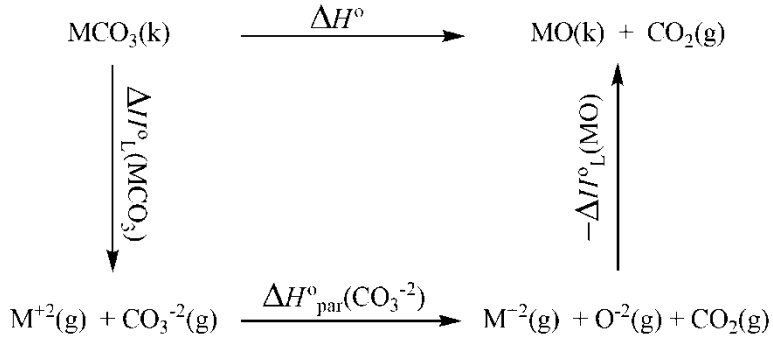
Metal karbonatların ısıl bozunma sıcaklıklarındaki eğilim örgü enerjisindeki değişimle açıklanabilir. Örneğin toprak alkali metal karbonatlar belirli bir sıcaklığa ısıtılınca metal oksit ve karbon dioksite ayrışır.

$$MCO_3(k) \rightarrow MO(k) + CO_2(g) \qquad (4.12)$$

Berilyum karbonat zaten oda sıcaklığında kararlı değildir. Diğerlerinin bozunma sıcaklıkları $MgCO_3$ 350, $CaCO_3$ 900, $SrCO_3$ 1290 ve $BaCO_3$ 1360 °C dir. İkinci grupta yukarıdan aşağı gidildikçe metal karbonatların bozunma sıcaklığındaki bu artışın metal iyonunun büyüklüğündeki artışa koşut olduğu görülmektedir. Kararlılığa etki eden başka nedenler de olabilir. Örneğin küçük katyonların karbonat iyonunu daha fazla polarlaştırarak ayrışmasını kolaylaştırdığı düşünülebilir. Fakat toprak alkali metal karbonatların bozunma sıcaklıklarında katyon yarıçapına koşut artış burada örgü enerjisi ile açıklanacaktır.

Denklem 4.12 de verilen metal karbonatların ısıl bozunma tepkimesi normal koşullarda istemli değildir. Tepkimenin istemli olabilmesi için Gibbs serbest enerjisindeki değişimin sıfırdan küçük olması gerekir ($\Delta G° < 0$). $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$ bağıntısına göre, Gibbs serbest enerjisindeki değişim entalpi ve entropideki değişimlere bağlıdır. Metal karbonatların bozunmasında karbon dioksit gazı açığa çıktığına göre, entropi değişiminin artı işaretli olduğu açıktır. Bozunma ısıalan bir tepkime olduğuna göre, entalpi değişimi de artı işaretlidir. Dolayısıyla sıcaklığın artmasıyla entropi terimi artacağından belirli sıcaklığın üstünde serbest enerji değişimi eksi olabilir. $\Delta G° = 0$ olduğu sıcaklık bozunma sıcaklığı T_b olarak alınırsa,

$T_b = \frac{\Delta H^o}{\Delta S^o}$ bulunur. Karbon dioksit gazı oluşumunun tepkimenin entropi değişiminde baskın olduğu düşünülünce, bütün toprak alkali metal karbonatlar için bozunma entropisinin hemen hemen aynı olduğu varsayılabilir. Dolayısıyla, bozunma sıcaklığı tepkime entalpisiyle doğru orantılı olarak artar. Tepkimenin entalpi değişimini örgü enerjileri cinsinden hesaplayabilmek için tepkimenin üç aşamada oluştuğu düşünülür:



(4.13)

Eşitlik 4.13 te görüldüğü gibi, önce katı metal karbonat gaz fazdaki iyonlarına ayrışır. Bu ayrışmanın entalpisi metal karbonatın örgü enerjisine eşittir. İkinci aşamada gaz fazdaki karbonat anyonu, kabon dioksit ve oksit iyonuna parçalanır. Bu parçalanma ısıalan bir tepkimedir ve entalpi değişimi artı işaretli olmalıdır. Üçüncü aşamada gaz fazdaki metal katyonu ile oksit anyonu birleşerek katı metal oksiti oluşturur. Bu son aşamanın entalpi değişimi, metal karbonatın örgü enerjisinin eksi işaretli değerine eşittir. Toplam tepkimenin entalpi değişimi bu aşamalardaki entalpi değişimlerinin toplamına eşit olmalıdır.

$\Delta H° = \Delta H°_L(MCO_3) - \Delta H°_L(MO) + \Delta H°_{par}(CO_3^{-2})$

Karbonatın parçalanma entalpisi metale bağlı değildir ve sabit bir artı değere sahiptir. Tepkime entalpisinin değeri $\Delta H°_L(MCO_3) - \Delta H°_L(MO)$ farkına bağlıdır. Metal karbonatın örgü entalpisi ile metal oksitin örgü entalpisi arasındaki farkın metale bağlı olarak nasıl değiştiğine bakmak gerekir. Şimdi bu farkı belirleyen örgü entalpilerinin iyon yarıçapı ile nasıl değiştiğini inceleyelim. Örgü entalpisi iyonlar arasındaki uzaklıkla ters orantılıdır. Dolayısıyla uzaklık artıkça örgü entalpisinin azalması beklenir. Karbonat iyonunun oksitten daha büyük olması nedeniyle, metal karbonatın örgü entalpisi metal oksitten daha küçüktür, bunun sonucu olarak örgü entalpileri arasındaki fark da eksidir. İyonlararası uzaklık iyonların yarıçapları toplamına eşittir. Metal oksitin örgü entalpisi M^{+2} katyonunun yarıçapı ile O^{-2} anyonunun yarıçapı toplamına, metal karbonatınki ise M^{+2} katyonunun yarıçapı ile CO_3^{-2} anyonunun yarıçapı toplamına bağlıdır. Karbonat anyonunun yarıçapı büyük olduğu için metal katyonunun yarıçapındaki artış, metal karbonatın örgü entalpisinde önemli bir değişime neden olmaz. Fakat oksit anyonu küçük olduğundan metal katyonunun yarıçapındaki artış metal oksitin örgü entalpisinde önemli azalmaya neden olur. Metal katyonunun yarıçapı arttıkça, oksitin örgü entalpisi karbonatınkinden daha fazla azalmaktadır ve örgü entalpileri arasındaki fark

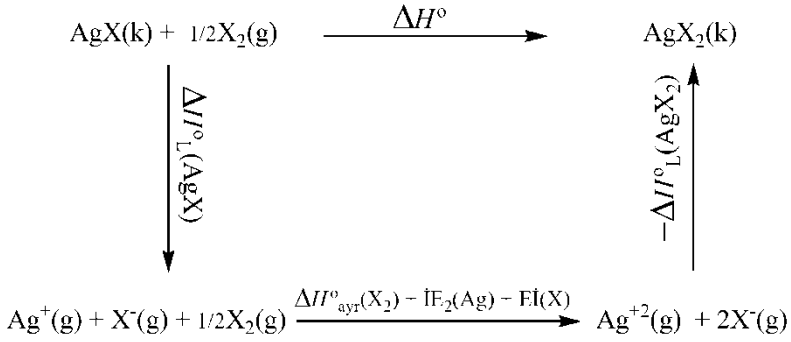
büyüdüğünden tepkime entalpsi de artmaktadır. Sonuç olarak da metal katyonunun yarıçapı arttıkça metal karbonatın bozunma sıcaklığı da artmaktadır.

Metal oksit ile metal karbonatın entalpileri arasındaki fark, katyon üzerindeki yükle katlanarak artar. Bunun sonucu olarak, yükü fazla olan metal karbonatların ısıl bozunması düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Metal katyonunun yüküne bağımlılığın bir sonucu olarak toprak alkali metal (M^{2+}) karbonatın ısıl bozunması, aynı sıradaki alkali metal (M^{+}) karbonatınkinden daha düşük sıcaklıkta gerçekleşir.

Örgü enerjisi kullanılarak açıklanabilen diğer bir gözlem de, yüksek değerlikli metal iyonlarının küçük anyonlarla birlikte kararlı olmasıdır. Diğer halojenlerle karşılaştırıldığında, özellikle florun yüksek değerlikli metalleri kararlı kılma yeteneğinin çok fazla olduğu gözlenmektedir. Örneğin gümüşün +1 değerliğinde halojenürleri bilindiği halde +2 değerliğinde yalnızca florürü kararlıdır. Gümüş(II) florürün kararlı olduğunu göstermenin bir yolu, aşağıda verilen gümüş(II) halojenürlerin oluşum tepkimesinin flor için istemli olduğunun gösterilmesidir.

$$AgX(k) + \tfrac{1}{2}\, X_2(g) \rightarrow AgX_2(k) \qquad (4.14)$$

Burada X bir halojendir. Entropi teriminin bütün halojenler için yaklaşık olarak aynı olduğunu varsayarsak entalpi değişiminin serbest enerjiyi belirleyen etmen olduğu anlaşılır. Tepkime entalpisi ne kadar fazla eksi değere sahipse, serbest enerji terimi de o kadar sıfırdan küçük, yani tepkime de o kadar istemli olur. Dolayısıyla tepkimenin istemli olup olmadığını anlamak için tepkime entalpisinin halojene bağlı olarak nasıl değiştiğini görmek gerekmektedir. Bu amaçla tepkimenin üç aşamada gerçekleştiği düşünülür:



(4.15)

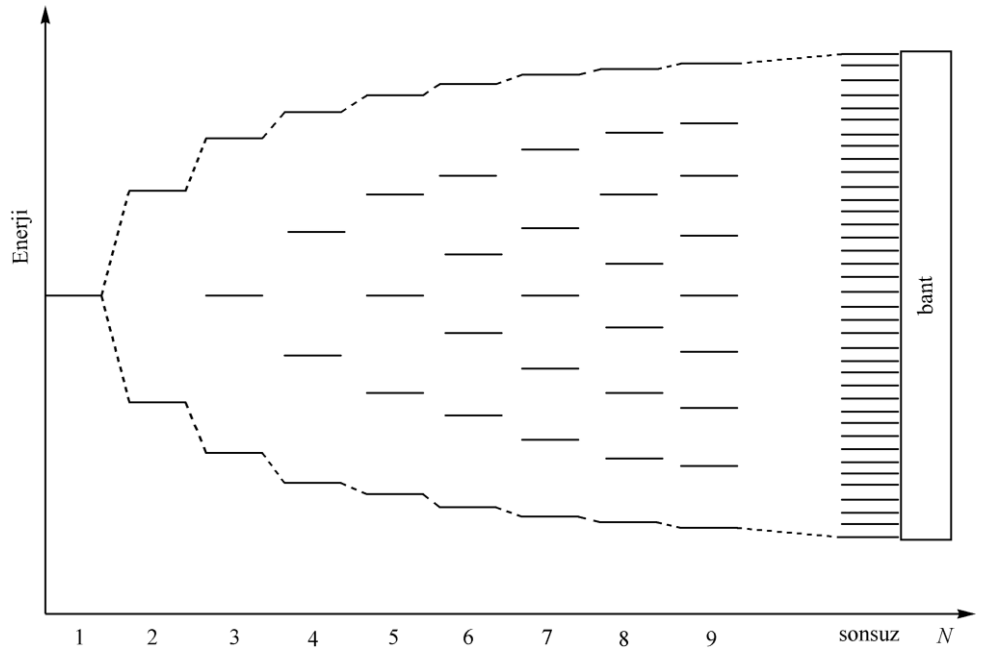
Eşitlik 4.15 te görüldüğü gibi, önce katı gümüş(I) halojenür gaz fazdaki iyonlarına ayrışır. Bu ayrışmanın entalpisi gümüş(I) halojenürün örgü enerjisine eşittir. İkinci aşamada gaz fazdaki gümüş(I) katyonu yükseltgenmekte (gümüşün ikinci iyonlaşma enerjisi), halojen molekülü atomlarına ayrışmakta (ayrışma entalpisi) ve halojen atomu halojenür iyonuna dönüşmektedir (halojenin elektron ilgisi). Üçüncü aşamada gaz fazdaki gümüş(II) katyonu ile halojenür anyonları birleşerek katı gümüş(II) halojenürü oluşturur. Bu son aşamanın entalpi değişimi, gümüş(II) halojenürün örgü enerjisinin eksi işaretli değerine eşittir. Toplam tepkimenin entalpi değişimi bu aşamalardaki entalpi değişimlerinin toplamına eşit olmalıdır.

$$\Delta H° = \Delta H°_L(AgX) - \Delta H°_L(AgX_2) + \Delta H°_{ayr}(X_2) + İE_2(Ag) + Eİ(X)$$

Halojenin elektron ilgisinin ve X-X bağı ayrışma enerjisinin tepkime entalpisine katkılarının halojenler için çok az farklı olduğunu varsayarsak, tepkime entalpisine asıl katkının AgX ve AgX_2 bileşiklerinin örgü entalpileri arasındaki farktan kaynaklandığı açıktır. Katyonun yük farkından dolayı AgX_2 için örgü entalpisi AgX den daha büyüktür. Bu farkın eksi işaretli olması sonucu, tepkimenin entalpi değişimi sıfırdan küçüktür. Halojenür anyonu büyüdükçe örgü entalpileri ve dolayısıyla aralarındaki fark azalır. Yani halojenür iyonunun yarıçapı arttıkça tepkime entalpisinin eksi değeri küçülür ve tepkime daha az istemli olur. Halojenürler arasında en küçük olan F^- anyonu için tepkime en istemlidir. Gümüşte olduğu gibi diğer metallerin de yüksek değerlikte kararlı florür bileşikleri oluşturması benzer şekilde örgü enerjisi kullanılarak açıklanabilir.

4.6 Metal Bağı

Periyotlar çizelgesindeki elementlerin yaklaşık yüzde seksenbeşi metaldir. Metaller elektrik ve ısı iletkenliklerinin yüksek olması ile tanınır. Basınç uygulayarak şekillendirilebilirler. Ayrıca kendilerine özgü parlaklıkları vardır. Bütün bu özellikler metal bağı denilen bir bağ türünün sonucudur. 1900 de Drude tarafından önerilen 1923 de Lorentz tarafından geliştirilen serbest elektron kuramına göre, metal katılar, bir elektron denizi içinde bulunan katyonlardan oluşur. Böyle bir yapı metal atomlarının elektronegatifliklerinin düşük olmasından, başka bir deyişle değerlik elektronlarını yeterince çekememelerinden ileri gelmektedir. Kuramda sözü edilen elektron denizi değerlik elektronlarından oluşmaktadır. Katyonlar ise değerlik elektronlarını vermiş olan artı yüklü atomlardır.

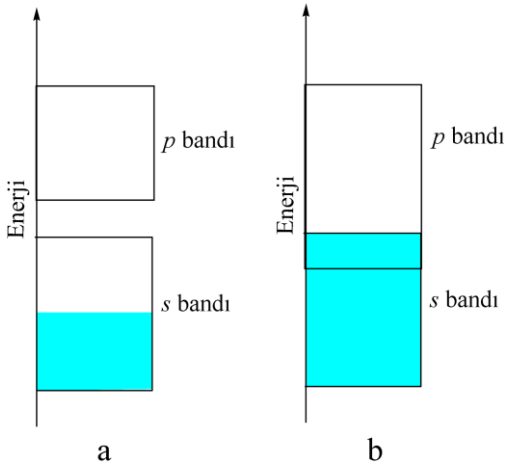


Şekil 4.23 Her biri bir s atom orbitali ile etkileşime katılan *N* sayıda atomdan oluşan doğrusal bir zincirde molekül orbitallerinin bir bant oluşturması.

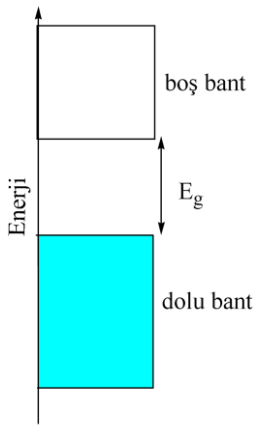
4.6.1 Molekül Orbitali Kuramına Göre Metal Bağları ve Metallerin İletkenliği

Metalik katıların elektronik yapıları, atomların verdiği değerlik elektronlarının bütün yapıya yayılması fikrine dayanır. Bu kavram, metalik katının sonsuz büyüklükte bir molekül gibi görüldüğü Molekül Orbital Kuramı biraz daha genişletilerek verilebilir. Çok sayıda atom orbitalinin örtüşmesi, enerjileri birbirlerine yakın molekül orbitallerini oluşturur ki, bu molekül orbitalleri topluluğu bir bant olarak adlandırılır. Bantların oluşumunu anlamak için, doğrusal bir atom zinciri düşünelim. Zincirde her atomun bir *s* orbitaline sahip olduğunu ve atom orbitallerinin örtüşebildiğini varsayalım. Bölüm 3 de ikiatomlu homonükleer moleküller konusunda açıklandığı gibi, en küçük atomlu metal olan lityumun iki atomu yan yana geldiğinde 2*s* orbitalleri bağ yapan ve bağa karşı molekül orbitallerini oluşturur (Şekil 4.23). Üçüncü bir atom bunlara eklenirse, üç molekül orbitali oluşur. Dizinin merkez orbitali bağ yapmayan ve daha dıştaki iki orbital sırasıyla düşük enerjili bağ yapan ve yüksek enerjili bağa karşı molekül orbitalleridir. Dört lityum atomunun etkileştiği düşünülürse, dört molekül orbitalinin oluşacağı söylenebilir. Daha fazla atom eklendikçe, eklenen her atom etkileşime bir atom orbitali ile katkı yapar ve böylece bir molekül orbitali daha oluşur. Dizide N atom varsa, N molekül orbitali vardır. En düşük enerjili molekül orbitalinde komşu atomlar arasında hiç bir düğüm düzlemi yokken, en yüksek enerjili molekül orbitalinde komşu atom orbitalleri arasında birer düğüm düzlemi vardır. Geri kalan orbitaller, sırasıyla 1, 2, 3,... düğüm düzlemine sahiptir. Böylesi molekül orbitalleri enerjilerine göre sıralandığında, en alttaki bağ yapan, en üstteki ise bağa karşı orbitaldir. Aşağıdan yukarıya gidildikçe aradaki orbitallerin bağ yapma karakteri azalır ve bağa karşı olma özelliği artar. En alt ve en üstteki molekül orbitalleri arasındaki enerji farkı etkileşimin derecesine bağlı olduğundan, etkileşime katılan orbitallerin sayısıyla pek fazla değişmez. Özellikle etkileşime katılan atom orbitallerinin sayısı sonsuza yaklaşırken, en alttaki ve en üstteki molekül orbitalleri arasındaki enerji aralığı sabit bir değere doğru yaklaşır. Buna karşılık orbitallerin sayısı arttıkça, orbitaller arasındaki enerji farkı azalır. Etkileşime katılan atom orbitallerinin sayısı sonsuza yaklaşırken, etkileşimden sonsuz sayıda molekül orbitali elde edilir ve molekül orbitalleri arasındaki enerji farkı ayırdedilemeyecek kadar küçük olur. Molekül orbitallerinin enerjileri arasındaki fark pratik olarak sıfırdır. Sonsuz sayıdaki molekül orbital enerjilerini artık çizgiler halinde göstermek olanaksızdır. Onun yerine molekül orbitallerinin kalın bir şerit oluşturdukları düşünülür. Molekül orbitallerinin oluşturduğu bu şerite bant denir. Enerji düzeyleri arasındaki farkın sonsuz küçük olması nedeniyle, orbitalleri bağ yapan veya bağa karşı diye ayırmak mümkün değildir. Sonsuz sayıda lityum atomundan oluşan molekülde orbital sayısı kadar elektron olduğundan bantdaki enerji düzeylerinin ancak yarısı doludur. Buna göre katı lityumda 2*s* bandı yarı doludur. İleride açıklanacağı gibi, kısmen dolu bantlar elektriksel iletkenliği sağlar.

Yukarıda açıklanan *s* orbitallerinden elde edilen bant, *s* bandı diye adlandırılır. Eğer varsa *p* orbitallerinin örtüşmesiyle bir *p* bandı oluşturulabilir. *p* orbitalleri, aynı değerlik kabuğunun *s* orbitallerinden daha yüksek enerjiye sahip olduğu için, *s* bandı ile *p* bandı arasında genellikle bir enerji aralığı vardır (Şekil 4.24a). Bununla birlikte, eğer bantlar geniş bir enerji aralığına yayılıyorsa ve atomun *s* ve *p* enerjileri de birbirine yakınsa (çoğu zaman olduğu gibi), bu iki bant üst üste çakışır (Şekil 4.24b). Örneğin $1s^2 2s^2$ elektron dizilişindeki berilyum metalinde 2*s* bandının dolu ve 2*p* bandının da boş olması beklenir. Buna göre berilyumun elektrik iletkenliğinin olmaması beklenirdi. Halbuki berilyum metali lityum gibi iletkendir.



Şekil 4.24 a) Yarı dolu *s* bandı ile boş *p* bandı bir enerji aralığı ile ayrılmış. b) Dolu *s* bandı ile boş *p* bandı üstüste çakışarak kısmen dolu bir bant oluşturmuş.



Şekil 4.25 Bir yalıtkanda düşük enerjili dolu bant ve yüksek enerjili boş bant bir E_g enerji aralığı ile birbirinden ayrılmıştır.

Çünkü 2*s* ve 2*p* bantları üste üste çakışır ve kısmen dolu tek bir bant oluşturur. Bu bant tam dolu olmayacağı için berilyum metali elektriği iletir. Aynı şekilde *d* orbitallerinin örtüşmesiyle de *d* bandı oluşur. Genelde değerlik elektronları ile dolu olan düşük enerjili banda değerlik bandı, yüksek enerjili boş banda ise iletkenlik bandı denir.

4.6.2 Yalıtkanlar

Eğer bir maddede enerji bantlarından biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise, madde yalıtkandır. Örneğin NaCl kristalinde Cl^- iyonları birbirlerine dokunduklarından klor atomlarının 3*s* ve 3*p* değerlik orbitalleri birbirleri ile etkileşerek bir bant oluşturur. Na^+ iyonlarının değerlik orbitalleri de birbirleri ile uzak etkileşime girerek bir bant oluşturur. Cl^- iyonunun değerlik orbitalleri dolu olduğundan, klor bandı tamamen dolu ve sodyum bandı ise boştur. Klorun elektronegatifliği sodyuma oranla çok büyük olduğundan, klor bandı ile sodyum bandı arasındaki enerji farkı büyüktür (E_g = 7 eV). Oda sıcaklığındaki termal enerji (kT = 0,03 eV), dolu banttaki elektronları boş banda uyarmaya yeterli değildir. Kısmen dolu bant oluşmadığından sodyum klorür, normal sıcaklıklarda elektriği iletmez. Yalıtkanlarda dolu ve boş enerji bantları ve bunları ayıran enerji aralığı Şekil 4.25 de gösterilmektedir.

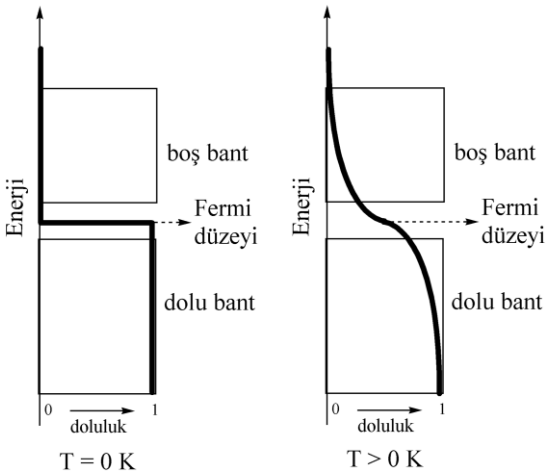
Yalıtkan maddelere başka bir örnek elmastır. Elmasta karbon atomları birbirlerine düzgün dörtyüzlü düzende bağlıdır. Karbon atomlarının değerlik orbitallerinin birbirleri ile etkileşimi sonucu, elmasta tamamen dolu bir bant ile tamamen boş bir bant oluşur. Karbonun bağ yapan orbitalleri dolu bant oluştururken, bağa karşı orbitalleri boş bant oluşturur. Dolu bant ile boş bant arasındaki enerji farkı E_g = 5.5 eV dir. Normal sıcaklıklarda termal enerji düşük banddaki elektronları üstteki banda uyarmaya yetmeyeceğinden, elmas bir yalıtkandır.

4.6.3 Yarıiletkenler

Elementlerin iletkenlikleri incelendiğinde, ilk bakışta metallerin iletken ve ametallerin yalıtkan olduğu görülür. Ancak, metaller ile ametaller arasında kesin bir sınır yoktur. Arada her iki özelliği göstermeye de

yatkın elementler vardır. Bunlara yarımetaller denir. Yarımetallere örnek olarak silisyum, germanyum, arsenik, kalay, tellur, polonyum ve astatin verilebilir. Bunlar arasında, aynı metalin bir allotrop hali metal özelliği gösterirken, başka bir allotropu ametal özelliği gösterebilir. Örneğin kalayın iki allotropundan biri metal, diğeri ametaldir. Oda sıcaklığında kararlı beyaz kalay metal özelliği gösterir ve yüksek iletkenliğe sahiptir. 13.1°C nin altında kararlı allotrop olan gri kalay ise elmas gibi düzgün dörtyüzlü düzende kristaller oluşturur ve iletkenliği düşüktür. Elektrik iletkenliği metallere oranla düşük olan maddelere yarıiletken maddeler denir. Fakat yarıiletken maddeleri metallerden ayıran en belirgin özellik, iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimidir. Metallerin iletkenlikleri sıcaklıkla azalırken, yarıiletkenlerinki artar. Yarıiletkenlik, öz yarıiletkenlik ve safsızlık yarıiletkenliği olmak üzere iki grupta incelenebilir.

Öz Yarıiletkenlik: Silisyum elmas yapısına sahiptir. Elmasta olduğu gibi silisyum orbitallerinin etkileşiminden biri tamamen dolu diğeri tamamen boş iki bant oluşur. Silisyumda bantlar arasındaki enerji farkı E_g = 1,1 eV dir. Bantlardan birinin tamamen dolu diğerinin tamamen boş olması nedeniyle silisyumun elektriği iletmemesi beklenir. Şekil 4.26, yarıiletkenler için bantlardaki elektron dağılımının sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Mutlak sıfırda Fermi enerji düzeyinin altındaki bütün düzeyler dolu ve üstündekiler boştur. Bu dağılıma göre, silisyum mutlak sıfıra yakın sıcaklıklarda elektriği iletmez. Ancak sıcaklık yükseldikçe termal enerjiden dolayı bazı elektronlar daha yüksek enerjili düzeylere geçebilir ve boş bantta bazı düzeyler kısmen dolu hale gelirken, dolu bantta bazı düzeyler boş hale gelir. Örneğin oda sıcaklığında termal enerji elektronların dolu banttan boş değerlik bandına uyarılmasını sağlayacak büyüklüktedir. Dolu banttaki elektronların bazıları uyarılarak boş banda geçer. Böylece düşük bantta elektron eksikliği (boşluk) oluşurken, üstteki bantta elektron bulunur. Bunların her ikisi de maddeye iletkenlik kazandırır. İletkenlik üst banttaki elektronların ve düşük banttaki boşlukların sayısı ile orantılı olarak artar. Bu elektronların sayısı ise termal enerjiye, dolayısıyla sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık arttıkça uyarılan elektronların sayısı arttığından iletkenlik de artar. Yarıiletkenlerin iletkenliğinin sıcaklığa bağımlı değişiminden yararlanılarak yarıiletkenler, sıcaklık ölçümünde ve kontrolünde termistör (direnci sıcaklıkla değişen malzeme) olarak kullanılır.



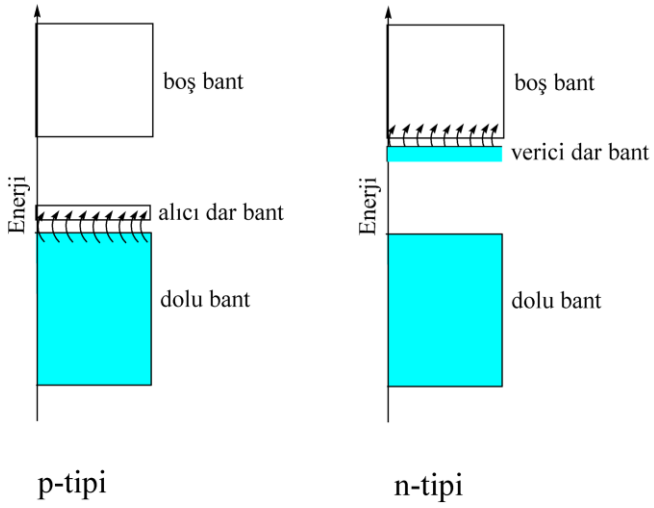
Şekil 4.26 Yarıiletken bantlarındaki elektron dağılımının sıcaklıkla değişimi. T = 0 K de Fermi düzeyinin altındaki bütün düzeyler dolu üstündekiler boştur. Yüksek sıcaklıklarda ısıl enerjiden dolayı bazı elektronlar boş banttaki enerji düzeylerine geçer.

Elektronların dolu banttan boş banda uyarılması ışık enerjisi ile de sağlanabilir. Böyle olan maddeler ışığa tutulduklarında elektrik iletkenlikleri yükselir. Fotosellerde kullanılan bu maddelere fotoiletkenler denir.

Metaller ile yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi farklılık gösterir. Metallerde, elektrik alanı yönünde elektron dolgunluğunun daha fazla olması nedeniyle elektrik iletilir. Başka bir deyişle elektron bir bölgeden diğerine akar. Elektronlar bu akış sırasında atomlara çarparak saçılırlar. Böyle çarpışmalar iletkenliğin azalmasına neden olur. Sıcaklığın yükselmesiyle atomların titreşimleri artar. Metal atomları yüksek sıcaklıklarda hem daha hızlı titreşirler, hem de daha büyük titreşim genliğine sahiptirler. Bundan dolayı da elektronların metal atomlarıyla çarpışarak saçılmaları sıcaklıkla artar. Diğer bir deyişle metallerin iletkenliği sıcaklıkla azalır. Oysa yarıiletkenlerin iletkenliği yukarıda anlatıldığı gibi, sıcaklıkla artar. Yarıiletkenler düşük sıcaklıklarda elektriği çok az iletirler. Sıcaklık yükseldiğinde dolu banttan daha çok sayıda elektron boş banda geçer ve iletkenlik artar. Sonuç olarak yarıiletkenlerde iletkenlik sıcaklıkla artar.

Safsızlık Yarıiletkenleri: Elektriksel iletkenliğin sağlanabilmesi için dolu değerlik bandı ile boş iletkenlik bandının birbirine bitişik olması gerektiğini biliyoruz. Bu bantlar arasındaki enerji aralığının büyük olması halinde madde yalıtkan olur. Çok yüksek basınçlar uygulayarak bantlar arasındaki enerji aralığını küçülterek yalıtkan bir madde iletken hale dönüştürülebilir. Birer yalıtkan olan fosforun l00 000 atm, elmasın 600 000 atm basınç altında iletken olarak davranacağı hesaplanmıştır.

Boş ve dolu bantlar arasındaki enerji aralığının göreceli olarak küçük olması halinde, termal enerji ile uyarılan elektronların boş banda geçebildiklerini ve dolayısı ile iletkenlik sağladıklarını açıklamıştık. Buna göre düşük sıcaklıklarda maddenin iletkenliği düşüktür. Sıcaklık yükseldikçe iletkenliği yükselir. Sıcaklığı değiştirmeden bir yarıiletkenin iletkenliğini başka yollarla arttırmak uygulama açısından büyük önem taşımaktadır. Bu yollardan biri, yarıiletken malzemeye uygun safsızlık katarak onun iletkenlik özelliğinin değiştirilmesidir. Dolu bant ile boş bant arasındaki elektron geçişini kolaylaştırmak için enerji aralığına başka bir bant konulabilir. Bu da maddeye başka bir madde katmakla olur. Örneğin dördüncü grup elementlerinden germanyum yarıiletken bir maddedir. Bunun içine çok az miktarda üçüncü grup elementlerinden galyum katıldığında enerji aralığına boş bir bant konulmuş olur (Şekil 4.27). Galyum seyreltik olduğundan galyum atomları birbirleri ile büyük ölçüde etkileşime girmez. Onun için de galyum orbitallerinin oluşturduğu bant çok dardır. Galyumun üç değerlik elektronu olduğu için galyumun bu dar bandı tam dolu değildir. Bu dar bandın enerjisi germanyumun dolu bandının biraz üstündedir. Galyumun boş dar bandına germanyumun dolu bandından elektron geçer. Geride elektron noksanlığı veya artı yüklü boşluklar oluşur. Böyle yarıiletkenlere p–tipi yarıiletkenler denir.



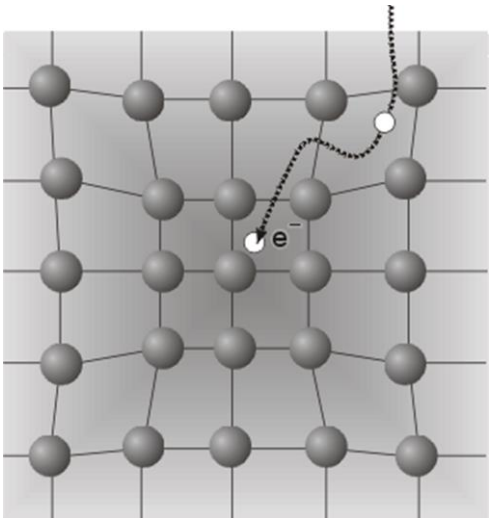
Şekil 4.27 p–tipi ve n-tipi yarıiletkenlerin şematik bant diyagramları.

Safsızlık yarıiletkenlerinin bir üstünlüğü, yarıiletkenin özelliğinin safsızlık derişimi ile değişebilmesidir. Böylece istenilen özellikte yarıiletken hazırlanabilir.

Germanyuma beşinci grup elementlerinden arsenik katıldığında, enerji aralığına bu kez dolu bir bant konulmuş olur (Şekil 4.27). Çünkü arseniğin değerlik elektronlarının sayısı germanyumdan bir fazladır. Yine arsenik atomlarının birbirleri ile yeterince etkileşmemesi sonucu arsenik bandı çok dardır ve enerjisi de germanyumun boş bandının biraz altındadır. Arseniğin dolu bandından germanyumun boş bandına elektron geçerek kısmen dolu bant oluşur ve iletkenlik sağlanır. Dışardan dolu bant eklemek suretiyle elde edilen bu yarıiletkenlere n–tipi yarıiletken denir.

Oksijen atomu eksikliği olan bazı geçiş metal oksitleri de n-tipi yarıiletken olarak davranır. Oksijen azlığında hazırlanan ZnO ve Fe_2O_3 gibi metal okistlerinde oksijen eksikliği MO_{1-x} formülü ile gösterilir. Bu formülde x çok küçük bir sayıdır. Stokiyometrik olmayan bu metal oksitlerinde oksjen eksikliğinden kaynaklanan eksi yük eksikliğini karşılamak için metal atomlarının bir kısmı olduğundan daha düşük değerlikli hale geçer. Bu durumda formül $M^{+}_{2x}M^{+2}_{1-2x}O_{1-x}$ şeklinde yazılabilir. Düşük değerlikli bu metal katyonları dar bir verici bant oluşturur ve oksit n-tipi yarıiletkenlik gösterir. Katı metal oksit, oksijen atmosferinde yüksek sıcaklığa ısıtıldığı zaman O atomu eksikliği giderilir ve iletkenlik azalır.

Düşük değerlikli bazı geçiş metal oksit, sülfür, selenür ve halojenürleri p-tipi yarıiletkenlik gösterir. Cu_2O, FeO ve CuI gibi anyon fazlalığına sahip stokiyometrik olmayan bileşiklerde eksi yük fazlalığı metal atomlarının bir kısmının olduğundan daha yüksek değerliklere geçmesiyle karşılanır. Yüksek değerlikli bu metal katyonları dar bir alıcı bant oluşturur ve bileşik p-tipi yarıiletkenlik gösterir. Bu tür oksitler oksijen atmosferinde ısıtıldıkları zaman iletkenlik artar çünkü yükseltgenme ilerledikçe metal iyonu bandında daha fazla boşluklar oluşur.



Şekil 4.28 Cooper çiftinin oluşumu. Örgüde bir elektronun bulunması örgü düzeninde yerel bozulmaya neden olur. Bu bozulmadan dolayı o yörede artı yük yoğunlaşması olur. Yerel artı yük fazlası çevredeki ikinci bir elektronu o yöreye doğru çeker. Böylece ikinci bir elektronun artı yük fazlası olan o yöreye gitmesiyle sistemin enerjisi düşer. Bu enerji düşmesi, iki elektronun birbirine bağlıymış gibi birlikte davranmasını sağlar.

4.6.4 Üstüniletkenlik

Bazı metal oksitleri ve halojenürleri belirli bir sıcaklığın altında aşırı iletkenlik vermektedir. Hemen hemen hiç bir direnç göstermeden elektriği ileten bu maddeler üstüniletken olarak anılır. 1987 ye kadar bilinen üstüniletkenlerin bu özellikleri yaklaşık 20 K nin altındaki sıcaklıklarda gözleniyordu. 1987 de yüksek sıcaklık üstüniletkenleri keşfedildi; bunların 120 K de de üstüniletken oldukları belirlendi ve zamanla daha yüksek

sıcaklıklarda üstüniletkenlik gösterebilecek maddelerin olabileceği yönünde söylentiler de ortaya çıktı. Burada yalnızca üstüniletkenliğin nasıl olduğu hakkındaki fikirleri kısaca vereceğiz.

Düşük sıcaklık üstüniletkenliğinin ana kavramı, Cooper elektron çiftinin varlığına dayanır. Cooper çifti, iki elektronun örgüdeki atomların çekirdekleri üzerinden dolaylı etkileşmeleri ile ortaya çıkan bir elektron çiftidir. Eğer bir elektron katının belli bir bölgesinde ise oradaki çekirdekler bozulmuş bir yerel yapı oluşturmak için ona doğru hareket eder (Şekil 4.28). Yerel bozulma artı yük bakımından zengin olduğu için, ikinci bir elektronun birincisine katılmasına uygundur. Bu yüzden, iki elektron arasında gerçek bir çekim vardır ve birlikte bir çift olarak hareket ederler. Yüksek sıcaklıklarda yerel bozulma iyonların ısıl hareketi ile kolaylıkla engellenir, dolayısıyla Cooper çifti çok düşük sıcaklıklarda oluşur.

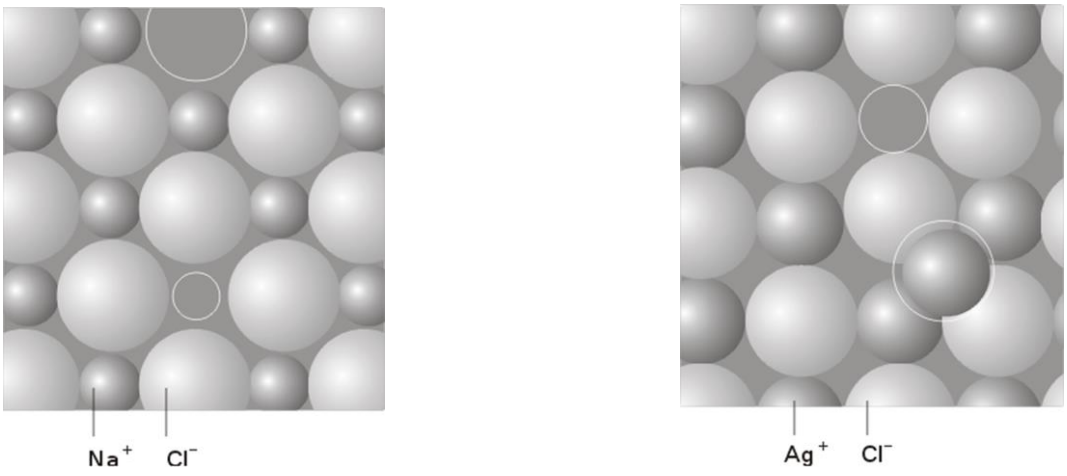
Bir Cooper çifti, katıda ilerlerken tek bir elektrondan daha az bir saçılmaya uğrar, çünkü bir elektronun neden olduğu bozulma diğer elektronu geri çeker. Onun için, eğer elektronlardan biri çarpışma ile yolundan saptırılmış ise, diğeri tarafından çekileceğinden bu sapma en az düzeyde olur. Cooper çifti saçılmaya karşı kararlı olduğu için, katı boyunca yükü serbest olarak taşıyabilir ve böylece üstüniletkenliğe neden olur.

4.7 Kristallerde Düzensizlik

Gaz halindeki iyonlar bir araya gelerek katı kristallerini oluştururken, çok büyük örgü enerjisi nedeniyle düşük enerjili katı haline dönüşür. Bilindiği gibi olaydaki entalpi değişimi eksi işaretlidir. Sistem düzensiz bir yapıdan düzenli yapıya geçtiğinden entropi de düşer. Bu iki karşıt etmen birbirini dengelediğinde kristalin oluşması tamamlanır. Çok düzenli bir yapıya kavuştuğu halde, kristalde bir denge entropisi vardır. Bu nedenle bütün gerçek kristallerde bir düzensizliğin olması kaçınılmazdır. Tam anlamıyla düzenli yapıdaki ideal kristalde entropi sıfırdır. Bu düşsel kristalin ancak sıfır Kelvinde var olabileceği düşünülür. Daha yüksek sıcaklıklardaki kristallerin düzenlerinde entropinin artmasına neden olan kusurlar vardır.

Başlıca iki tür kristal kusuru vardır. Bunlardan biri Schottky kusuru, diğeri Frenkel kusurudur. Schottky kusurunda ideal kristalde bulunması gereken yerde tanecik yoktur. Eğer sözkonusu madde bir iyonik kristal ise, bazı konumlarda iyon yoktur. Kristalin herhangi bir bölgesinde bir iyonun bulunmaması elektrik yükü dengesini bozar. Başka bir bölgede karşıt yüklü bir iyonun da yok olması gerekir. Şekil 4.29a da verilen NaCl örgüsünde bir sodyum iyonu ve buna karşılık başka bir bölgede de bir klorür iyonu eksiktir. Bir noktada bir iyonun bulunmaması, çevredeki iyonların konumlarının bozulmasına neden olur. Merkezdeki çekici güç kaybolduğundan, bu iyonlar birbirinden uzaklaşırlar ve boşluğu büyütürler. Eşit sayıda katyon ve anyon eksikliği olduğu için Schottky kusuruyla bileşiğin toplam stokiyometrisi genellikle değişmez.

Frenkel kusuru daha çok, yarıçapı büyük anyonlar ve yarıçapı küçük katyonlardan oluşan kristallerde görülür. Çünkü katyonlar küreleraası boşluğa kolaylıkla kayabilir. Şekil 4.29b de görüldüğü gibi bir gümüş katyonu, bulunmaması gereken bir boşluğa kaymıştır. Bu düzensizlik kristalin başka bir bölgesinde karşıt bir düzensizlikle yani, bulunması gereken yerde katyonun bulunmamasıyla dengelenmiştir. Frenkel kusurunda da bileşiğin toplam stokiyometrisinde genellikle bir değişiklik olmaz.



Şekil 4.29 a) Schottky kusuru: NaCl örgüsünde bir noktada sodyum katyonu eksiktir, yük dengesi için başka bir nokta da bir klorür iyonu eksiktir. b) Frenkel kusuru: AgCl örgüsünde gümüş iyonu bulunması gereken konumdan başka bir konumdadır.

Schottky ve Frenkel kusurları kristalin bütününde değil yalnızca belirli noktalarında görülür ve bu nedenle nokta kusurları olarak bilinirler. Örgünün daha geniş bir bölgesine yayılmış düzensizlikler de vardır. Böyle kristal düzensizliklerine bilinen iki örnek düzlem kayma ve burgu kaymadır. Adlarından anlaşıldığı gibi, bunlardan birincisinde örgünün bir kısmı geri kalan kısmına göre bir düzlem boyunca kaymış ve bir düzensizliğe neden olmuştur. Diğerinde ise kristal yüzeyindeki kayma bir vidanın yivlerinde olduğu gibi dönerek devam eder.

Kristallerde düzensizlik yarıiletkenliğe neden olabilir. Örneğin bir NiO kristaline Li_2O katıldığında bazı Ni^{+2} katyonlarının yerini Li^{+} katyonları alır. Elektrik yükü dengesini sağlamak için Li^{+} katyonlarına eşit sayıda Ni^{+2} iyonu Ni^{+3} haline yükseltgenir. Ni^{+3} iyonunun bulunması elektron noksanı olan merkez demektir. Bu merkeze komşu Ni^{+2} den elektron gelir ve onu eski haline indirger. Bu kez komşu iyon Ni^{+3} haline yükseltgenmiştir. O da komşu iyondan elektron alarak indirgenir. Böylece kristal içinde bir elektron akımı oluşur.

Kristallerde düzensizlik, katı hal diffüzyonunu kolaylaştırır. Katı içinde atomlar kristal düzensizliğinden yararlanarak bir bölgeden diğerine gidebilir. Örneğin Schottky kusurundaki boşluk komşu iyon tarafından doldurulur. Bu kez iyonun eski yerinde bir boşluk oluşur. O boşluğa da çevreden iyon gelir. Böylece katı içinde boşluklar dolayısı ile iyonlar sürekli olarak hareket ederler

PROBLEMLER

1. KCl için verilen 314 pm değerindeki iyonlararası uzaklıktan Pauling yöntemini uygulayarak K^+ katyonunun yarıçapını hesaplayınız.

2. Bir düzlem üzerine eşit aralıklarla dizilmiş M^+ katyonları ve X^-anyonlarından oluşan bir kristal için Madelung sabitinin değerini ilk beş terimini dikkate alarak hesaplayınız.

3. Düzlem üçgen yapıda boşluklardaki katyonların yarıçapının anyonların yarıçapına oranının 0,155 olduğunu gösteriniz.

4. Sodyum klorür, sezyum klorür, florür ve çinko blend yapılarından her biri için aşağıdaki soruları yanıtlayınız:

a) Birim hücredeki katyon ve anyon sayıları nedir?

b) Anyon ve katyonların koordinasyon sayısı nedir?

c) Birim hücredeki düzgün sekizyüzlü, düzgün dörtyüzlü ve kübik boşlukların sayısını bulunuz ve bu boşlukların doluluk oranlarını belirtiniz.

5. MgO sodyum klorür yapısında bir katıdır. Mg^{+2} ve O^{-2} iyonlarının yarıçaplarının 81 ve 131 pm olduğunu düşünerek katının yoğunluğunu hesaplayınız.

6. Kapustinskii denklemini kullanarak LiCl kristalinin örgü enerjisini hesaplayınız ve Born−Haber çevriminden yararlanarak deneysel verilerden bulunmuş olan 828 $kJ \cdot mol^{-1}$ değeri ile karşılaştırınız.

7. CaS kristali sodyum klorür yapısındadır. Kitaptaki bilgilerden yararlanarak ve Denklem 4.10 ile 4.11 i kullanarak CaS kristalinin örgü enerjisini hesaplayınız. Bu denklemlerden elde edilen sonuçları karşılaştırınız.

8. Florür yapısındaki CaF_2 için aşağıdaki soruları yanıtlayınız:

a) Birim hücrede kaç Ca^{+2} ve kaç F^- iyonu vardır?

b) Kristalin yoğunluğu $3{,}18 \times 10^3$ $kg \cdot m^{-3}$ ve iyonlararası uzaklık 237 pm olduğuna göre Avogadro sayısını hesaplayınız.

9. Alkali metal florürlerde oluşma entalpisinin değeri LiF > NaF > KF > RbF > CsF sırasında azalırken iyodürlerinki LiI < NaI < KI < RbI < CsI sırasında artar. Bu farklılığın nedenini açıklayınız.

10. LiF ve MgO aynı kristal yapısına sahiptir. İki kristaldeki iyon yarıçapları da birbirinden çok farklı değildir. Ancak MgO kristali LiF kristalinden daha serttir. Sertlikteki bu farklılığı açıklayınız.

11. Kristal yapıları birbirinin aynı olan toprak alkali metal sülfatların $MSO_4(k) \rightarrow MO(k) + SO_3(g)$ ayrışma tepkimesine karşı kararlılığı Ca < Sr < Ba sırasında artmaktadır. Nedenini açıklayınız.

12. Magnezyumun ikinci iyonlaşma enerjisi birincinin yaklaşık iki katıdır. Oksijenin birinci elektron ilgisi ısıveren, ikinci elektron ilgisi ise ısıalandır. Böyle olmasına rağmen katı haldeki magnezyum oksitin formülü Mg^+O^- değil, $Mg^{+2}O^{-2}$ şeklinde gösterilir. Nedenini açıklayınız. İkinci formülün doğruluğunu basit bir deneyle nasıl gösterirsiniz?

13. Bazı tuzlar CsCl veya NaCl yapısında kristallendirilebilir. Yüksek basınç altında bu yapılardan hangisi tercih edilir?

14. Toprak alkali metal oksitlerinden BeO dışındakilerin hepsi NaCl yapısındadır. Bu farklılığın nedenini açıklayınız.

15. NaCl kristalinin yoğunluğu 2,167 $g \cdot cm^{-3}$ tür. Bu bilgiyi kullanarak Na^+ ve Cl^- iyonları arasındaki uzaklığı hesaplayınız.

16. Kripton soğutulduğunda kübik sıkı istiflenme düzeninde kristallenmektedir. Kristalin yoğunluğu 3,50 $g \cdot cm^{-3}$ olduğuna göre kripton atomunun yarıçapı nedir?

17. Born–Haber çevriminden yararlanarak KCl kristalinin oluşma entalpisini hesaplayınız. Gerekli bilgiler kitabın değişik yerlerinde verilmiştir.

18. NaF kristalinin oluşma entalpisi –571 $kJ \cdot mol^{-1}$ dir. Florun elektron ilgisinin –328 $kJ \cdot mol^{-1}$ olduğu bilindiğine göre, Born–Haber çevriminden yararlanarak NaF kristalinin örgü enerjisini hesaplayınız. Diğer bilgiler kitabın değişik yerlerinde verilmiştir.

19. Alkali metaller, erime noktaları oldukça düşük, yumuşak metallerdir. Buna karşılık volfram gibi bazı geçiş metalleri yüksek erime noktalı ve serttir. Bu farklılığın nedenini açıklayınız.

20. Sodyum ve magnezyum metal, karbon ametal, germanyum ise yarımetaldir. Bu elementlerin iletkenliklerini bant kuramına göre şekillerle açıklayınız.

21. Yarıçap oranlarını kullanarak aşağıdakilerin geometrilerini tahmin ediniz. Pt^{+2} nin yarıçapını 74 pm olarak alınız. Diğer iyonların yarıçapları bölüm içerisinde verilmiştir. Tahminlerinizin daha doğru olabilmesi için nelere dikkat edilmesi gerektiğini tartışınız.

a) Tetrakloroplatinat(II), $[PtCl_4]^{-2}$

b) Triiyodomerkürat(II), $[HgI_3]^-$

c) Hekzasiyanokromat(III), $[Cr(CN)_6]^{-3}$

d) Sezyum bromür, CsBr.

22. a) NaCl yapısındaki KCl kristalinde birim hücrenin hacmini hesaplayınız.

b) KCl kristalinin yoğunluğunu hesaplayınız ve denel değer olan 1,98 $g \cdot cm^{-3}$ ile karşılaştırınız.

23. Anyonların oluşturduğu bir kristal örgüde, katyonlar kürelerarası boşluktan daha küçük ise, örgü enerjisi Kapustinski denklemi ile hesaplanandan farklı olur mu?

24. Aşağıdakilere ikişer örnek veriniz:

a) İletken element

b) İletken bileşik veya alaşım

c) Yarıiletken element

d) Yarıiletken bileşik

e) Yalıtkan element

f) Yalıtkan bileşik.

25. Aşağıdaki safsızlık yarıiletkenlerinin n–tipi veya p–tipi olduğunu belirtiniz.

a) Ga katılmış germanyum,

b) As katılmış germanyum,

c) Si katılmış germanyum.

26. Kadmiyum sülfür ışık ölçen aletlerde fotoiletken olarak kullanılmaktadır. CdS yarıiletkenin enerji aralığı E_g = 2,4 eV dir. Kadmiyum sülfürün değerlik bandındaki bir elektronu iletkenlik bandına uyarabilecek en büyük dalga boylu ışığın frekansını hesaplayınız.

27. Vanadyum(II) oksitin denel yoğunluğunun hesaplanan yoğunluğun ancak %91 i olduğu görülmüştür. Bu farklılığın nedeni için bir açıklama düşününüz.

28. TiO nun elektrik iletkenliği sıcaklıkla azalmakta, NiO nunki ise artmaktadır. Titan ve nikelin aynı kristal yapısına sahip oksitlerinin iletkenliklerindeki bu farklılığı açıklayınız.

29. WO_3 bir yarıiletkendir. Oksijen ile volframın elektronegatiflikleri birbirinden çok farklı olduğundan, O^{-2} iyonunun dolu atom orbitalleri kendi aralarında etkileşerek dolu değerlik bandını, W^{+6} iyonunun boş atom orbitalleri kendi aralarında etkileşerek boş iletkenlik bandını oluştururlar. Saf WO_3 de bir elektronun dolu değerlik bandından boş iletkenlik bandına uyarılması için kullanılan ışığın dalga boyunun 380 nm den küçük olması gerektiğine göre yarıiletkenin enerji aralığı nedir?

30. Saf WO_3 vakumda ısıtıldığında, mavi bir renk oluştuğu görülür. Bu kırmızı ışığın madde tarafından soğurulduğunu göstermektedir. Optik özellikteki bu değişmenin nedeni, ısıtma sırasında bir kısım volfram atomunun indirgenerek WO_{3-x} bileşiğini oluşturmasıdır. Vakumda ısıtma sonucu oluşan katı bileşiğin n–tipi veya p–tipi bir yarıiletken olduğunu belirtiniz.

31. Elmas, silisyum, germanyum, gri kalay ve kurşunda değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığı sırasıyla 750, 117, 48, 9 ve 0 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ dir. Bu elementleri elektrik iletkenlikleri yönünden sınıflandırınız ve elektrik iletkenliklerinin sıcaklıkla nasıl değişeceğini belirtiniz.

32. Konumlararası alaşım olan volfram karbür (WC) kaya tuzu yapısındadır. Bunu sıkı istiflenmiş yapıdaki boşluklar kavramı ile açıklayınız.

Bölüm 5

TANECİKLERARASI ETKİLEŞİMLER

Atom yarıçapının atomları birarada tutan kuvvetlere bağlı olduğunu ve bu nedenle atom büyüklüğünün atomlar arasındaki etkileşimlere göre metalik, iyonik, kovalent yarıçap şeklinde tanımlandığını Bölüm 1 de görmüştük. Atomlar arasındaki uzaklıkları belirleyen taneciklerarası etkileşimler, iki grupta toplanabilir: Kimyasal bağlar ve diğer etkileşimler. Bunlardan birincisinde özellikleri farklı yeni maddeler oluşur. Üçüncü ve dördüncü bölümde incelediğimiz kovalent bağ, iyon bağı ve metal bağı böyle bağlardır. Çok düşük sıcaklıklarda katı argon atomlarını birarada tutan kuvvetler ise kimyasal bağ olarak nitelendirilemeyecek kadar zayıftır. Biraz ısıtılınca argon atomları birbirinden uzaklaşır. Katı halde argon atomları arasındaki kuvvetler, ikinci gruptaki taneciklerarası etkileşimlere bir örnektir. Taneciklerarası etkileşimlerin dikkate alınması gereken iki önemli özelliği vardır: Bunlardan biri, taneciklerarası etkileşimlerin büyüklüğü ile taneciklerarası uzaklığın ilişkili olması, diğeri ise taneciklerarası etkileşimin yöne bağlı olmasıdır. Etkileşim enerjileri, taneciklerarası uzaklığa bağlı olarak incelenecektir. Yine ileride görüleceği gibi bazı etkileşimler yönden bağımsızdır, bazıları ise yöne bağlıdır. Örneğin metalik bağ yöne bağımlı olmadığı halde, hidrojen bağı yöne bağlıdır. Taneciklerarası etkileşimin yöne bağımlı olmasının maddeye ne tür özellikler kazandırdığını örnekleriyle inceleyeceğiz.

5.1 Kimyasal Bağlar

Kovalent bağ, iyon bağı ve metal bağı kimyasal bağ türleridir. Elektronegatiflikleri birbirine yakın olan atomların değerlik orbitallerinin örtüşmesi ile oluşan kovalent bağlar kuvvetlidir. Çizelge 2.1 de görüldüğü gibi homonükleer H–H bağının bağ enerjisi 435 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ iken I–I bağınınki l50 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ dir. Elektronegatiflikleri farklı atomlar arasındaki bağlar, elektrostatik çekme kuvvetinin de katkısıyla daha kuvvetlidir. Ayrıca ikili ve üçlü bağlar tekli bağlardan daha kuvvetlidir. Kovalent bağlara ortalama bağ enerjileri yaklaşık 400 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ olan bağlardır denilebilir.

İyon bağları da kuvvetli bağlardır. Örneğin gaz fazda sodyum klorür iyon çiftinin oluşumunu gösteren aşağıdaki tepkimeyi inceleyelim.

$$Na^{+}(g) + Cl^{-}(g) \rightarrow Na^{+}Cl^{-}(g)$$

Tepkimede $Na^{+}Cl^{-}(g)$ iyon çiftinin oluşması sonucunda 450,2 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ açığa çıkar. İyon çiftlerinden katı sodyum klorür oluşması basamağında da 336,8 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ kadar enerji daha açığa çıkar. İyon çiftinin kırılarak gaz halinde $Na^{+}(g) + Cl^{-}(g)$ iyonlarına dönüşmesi için gereken enerjiyi bağ enerjisi olarak kabul edersek, iyon bağı enerjisinin 450,2 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ olduğunu söyleyebiliriz. İyon yüklerinin büyük olması halinde elektrostatik çekme kuvveti büyük olacağından iyon bağı daha büyük olur. Küçük iyonlar arasında çekme kuvveti büyük olacağından böyle iyonların oluşturduğu bağlar da kuvvetli olur. Ayrıca normal koşullarda katı halde bulunmaları nedeniyle iyonik katıların geometrisinin de bağ enerjisine katkısı vardır. Bütün bu faktörleri göz önüne alarak iyon bağları için belirli bir değer vermek doğru değildir. Ancak ortalama olarak yine 400 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ kadarlık bir bağ enerjisi düşünülebilir.

Bu açıklamaya göre kovalent veya iyon bağlarından birinin diğerine göre daha kuvvetli olduğunu söylemek doğru değildir. Kuvvetli bir kovalent bağ, zayıf bir iyon bağından kuvvetli olabildiği gibi, kuvvetli bir iyon bağı da zayıf bir kovalent bağdan kuvvetli olabilir. Kovalent bağları iyon bağlarından ayıran en belirgin özellik, yöne bağımlılıktır. İyon bağlarının yönden bağımsız olmalarına karşın, kovalent bağlar yöne bağımlılık gösterir. Kovalent bağlar, atom orbitallerinin örtüşmesi sonucunda oluştuklarından, orbitallerin örtüşme doğrultusunda etkilidir. Belirli doğrultuda yönelmiş bulunan atom orbitallerinin örtüşmesiyle kovalent bağ oluşur. Diğer bir değişle kovalent bağ ancak belirli bir doğrultuda etkindir. Bu doğrultudan herhangi bir sapma, kovalent bağın zayıflamasına neden olur. İyonlar üzerindeki elektrik yükleri ise genelde küresel dağılıma sahiptir ve bu nedenle her yöne doğru aynı etkiyi gösterir. Bu bakımdan elektrostatik çekme kuvveti veya iyon bağı yöne bağımlı değildir.

Metal bağları, iyon ve kovalent bağlardan daha zayıftır. Karakteristik metal bağlarına örnek olarak element halindeki alkali metalleri katı halde tutan etkileşimler düşünülebilir. Geçiş metallerinde kısmen dolu *d* alt kabuğu olduğundan, metal bağının yanında kovalent etkileşim de vardır. Bu nedenle böyle metallerde bağlar özgün metal bağından daha kuvvetlidir. Ortalama bir değer için potasyumun atomlaşma enerjisi 89,4 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ düşünülebilir. Buna göre metal bağlarının kuvveti, kovalent veya iyon bağlarınınkinin yaklaşık dörtte biri kadardır.

5.2 Diğer Etkileşimler

Taneciklerarası etkileşimlerin ikinci grubuna kimyasal bağların dışındaki bütün etkileşimler girer. Bu etkileşimler kimyasal bağlarda olduğu gibi yeni maddelerin oluşmasına neden olmaz ancak onların özelliklerini etkiler. Örneğin bir gazdaki moleküllerarası çekme kuvveti, gazın ideal gaz davranışından sapmasına neden olur.

İdeal gazlar için geçerli genel gaz denklemi moleküller arası çekimden dolayı gerçek gazlara uygulanamaz. Gerçek gazlar için bu çekim kuvvetlerini dikkate alan çeşitli denklemler önerilmiştir. Bunlar arasında en çok bilineni van der Waals denklemidir.

$$(P + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT \qquad (5.1)$$

Bu denklemdeki iki parametreden biri olan a, moleküllerarası çekme kuvvetleri ile ilgilidir. Bu nedenle gaz molekülleri arasındaki çekme kuvvetlerine van der Waals kuvvetleri denir. b parametresi ise, diğer moleküllerin bulunması nedeniyle bir molekülün serbestçe dolaşamayacağı hacimdir ve değeri bir molekülün gerçek hacminin dört katına eşittir.

İdeal gaz davranışından sapmanın bir örneği de gazların çok büyük bir çoğunluğunun genleşme sonucunda sıcaklıklarının düşmesidir. Bu olay moleküllerarası çekme kuvvetinden ileri gelir.

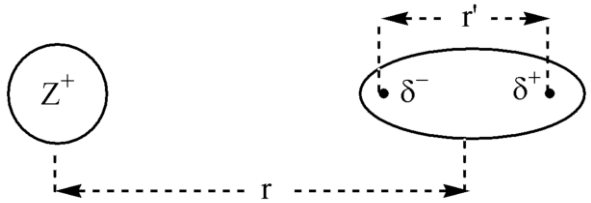
Erime ve kaynama sıcaklıkları, moleküllerarası çekme kuvveti ile ilgili özelliklerdir. Örneğin N_2 molekülünde azot atomları arasında üçlü bağ vardır. Bu bağı kırmak için gereken enerji 945 $kJ \cdot mol^{-1}$ dir. Bu enerji kovalent bağlar için önerdiğimiz ortalama bağ enerjisinin iki katından da büyüktür. Ancak azot çok düşük bir sıcaklıkta, -195,8 °C de sıvılaşır. Azotun sıvılaşması olayında N_2 molekülleri arasındaki çekme kuvveti etkindir. Bu kuvvet de çok küçük olan London kuvvetidir. Erime ve buharlaşma gibi hal değişmesi olaylarında moleküliçi bağlar kırılmaz, ancak moleküllerarası kuvvetler etkili olurlar.

Maddelerin özelliklerini etkileyen bu kuvvetler sırasıyla incelenecektir. Bu kuvvetler hem büyüklükleri hem de etkinliklerinin geçerli olduğu uzaklıklar yönünden karşılaştırılacaktır.

Gaz molekülleri arasında van der Waals çekim kuvvetlerinin bulunduğu belirtilmişti. Örneğin tek atomlu argon molekülleri arasında zayıf van der Waals çekim kuvvetleri vardır. Argon -189 °C nin altına soğutulduğunda katılaşır. Katı argonda atomları birarada tutan, van der Waals çekim kuvvetleridir. Aslında van der Waals çekim kuvvetleri, tek tür etkileşimin sonucunda oluşan kuvvetler değildir. Argonda olduğu gibi moleküllerin polar olmaması halinde kuvvet, ileride açıklayacağımız London kuvvetidir. Moleküllerin polar olması halinde bu kuvvet dipol-dipol etkileşiminden ileri gelir. Dipol-dipol etkileşiminden ileri gelen kuvvet London kuvvetinden çok daha kuvvetlidir. Bazı yazarların van der Waals çekim kuvveti terimini London kuvveti ile eşanlamlı olarak kullandığı görülmektedir. Ancak bilimcilerin çoğu tarafından benimsenen van der Waals çekim kuvvetleri kavramı, hem London kuvvetlerini hem de dipol-dipol etkileşimlerini kapsar.

5.2.1 İyon-Dipol Etkileşimi

Bu etkileşime örnek olarak, iyonik katıların polar çözücülerde çözünmeleri olayını verebiliriz. Örneğin bir sodyum klorür kristali suya atıldığında polar su molekülleri karşıt yüklü uçları ile iyonlara yaklaşır ve onları kristal örgüsünden koparark su içerisinde dağıtır. İşte bu etkileşim iyon-dipol etkileşimidir. Şekil 5.1 de görüldüğü gibi, bir Z^+ yüklü iyona polar bir molekül eksi ucu ile yaklaşmış olsun. δ, polar molekülün uçlarındaki tikel yükü göstermektedir. Polar molekülün eksi ucu artı yüklü iyon tarafından çekilecek, artı ucu ise itilecektir. Bu elektrostatik etkileşimin potansiyel enerjisi şöyle yazılır:



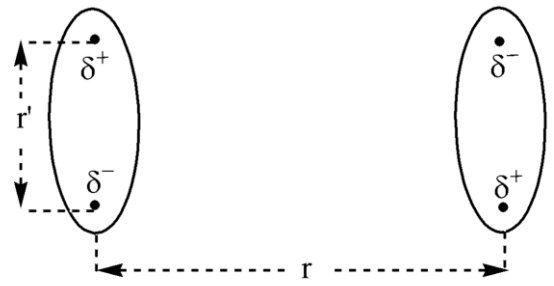
Şekil 5.1 İyon dipol etkileşimi. Polar molekülün eksi ucu artı yüklü iyon tarafından çekilecek, artı ucu ise itilecektir.

$$E = -\frac{Z\delta}{r-\frac{r'}{2}} + \frac{Z\delta}{r+\frac{r'}{2}} = -\frac{Z\delta r'}{r^2-\frac{r'^2}{4}} \approx -\frac{Z\mu}{r^2} \qquad (5.2)$$

Bu bağıntıda r » r′ olduğu varsayılmıştır. Ayrıca bilinen μ = δr′ (dipol moment = yük×uzaklık) bağıntısından yararlanılmıştır. İyon bağının enerjisi uzaklıkla birinci dereceden ters orantılı olduğu halde, iyon-dipol etkileşimi uzaklığın karesi ile ters orantılıdır. İyon-dipol etkileşimi bu yönüyle uzaklığın büyümesiyle daha büyük bir hızla sönmektedir. Etkileşim enerjisi yaklaşık olarak 40 $kJ\cdot mol^{-1}$ kadardır. Bu enerjinin kabaca, kovalent bağ enerjisi veya iyon bağı enerjisinin onda biri kadar olduğunu söyleyebiliriz.

5.2.2 Dipol-Dipol Etkileşimi

Bu etkileşime polar moleküllerden oluşan sıvıların birbiri içinde çözünmesi örnek olarak verilebilir. Etil alkol ve su birbiri içinde çözünerek her oranda çözelti meydana getirebilirler. Bu maddelerde moleküllerin her ikisi de polardır. Ayrıca suyun oda sıcaklığında sıvı halde bulunmasında, hidrojen bağına ek olarak su molekülleri arasındaki dipol-dipol etkileşiminin de katkısı vardır.



Şekil 5.2 İki dipol arasında elektrostatik etkileşim. İki dipolün birbirine koşut yöneldikleri ve karşıt yüklerin birbirine yakın olduğu varsayılıyor.

Dipoller çeşitli şekillerde yönlenebilir. İki dipolün birbirine koşut yönlendiklerini ve karşıt yüklerin birbirine yakın olduğunu varsayalım (Şekil 5.2). İki dipol arasındaki elektrostatik etkileşimden ileri gelen potansiyel enerji şöyle yazılabilir.

$$E = -\frac{2\delta^2}{r} + \frac{2\delta^2}{\sqrt{r^2+r'^2}} = \frac{2\delta^2 r\sqrt{r^2+r'^2} - 2\delta^2 r^2 - 2\delta^2 r'^2}{r^3 + r r'^2} \qquad (5.3)$$

r » r′ olması halinde bağıntı şu şekli alır:

$$E = -\frac{2\delta^2 r'^2}{r^3} = -\frac{2\mu^2}{r^3} \qquad (5.4)$$

Bu etkileşimden ileri gelen potansiyel enerjinin büyüklüğü kabaca tayin edilebilir. % 20 iyon karakteri taşıyan polar bir molekülde tikel yükler arasındaki uzaklık 200 pm = $2{,}00\times10^{-8}$ cm olsun. Böyle bir molekülün dipol momenti,

$\mu = \delta r' = (0{,}20 \times 4{,}80\ 10^{-10}\ \text{esyb})\ (2{,}00\ 10^{-8}\ \text{cm}) = 1{,}92 \times 10^{-18}\ \text{esyb.cm} = 1{,}92\ \text{Debye}$

olur. Böyle iki molekülün, aralarındaki uzaklık 500 pm olacak şekilde, yaklaştıklarını düşünelim. Dipol-dipol etkileşiminden ileri gelen potansiyel enerji

$$E = -\frac{2\mu^2}{r^3} = \frac{2\times(1{,}92\times10^{-18}\,\text{esyb.cm})^2}{(5\times10^{-8}\,\text{cm})^3} = 1{,}13\times10^{-13}\ \text{erg/molekül} = 6{,}8\ \text{kJ/mol}$$

olur.

Dipollerin birbirinden uzaklıkları ve dipol momentlerinin büyüklüğü dipol-dipol etkileşim enerjisini değiştirir. Bu hesaplamaya göre dipol-dipol etkileşimi kovalent veya iyon bağlarından (400 $kJ\cdot mol^{-1}$) çok daha küçüktür. Bu enerji, sistemin ısısı veya moleküllerinin kinetik enerjisi nedeniyle sahip olduğu ısıl enerjiye yakındır (25°C deki ısıl enerji RT = 8,3l4× 298 = 2478 $J\cdot mol^{-1}$ = 2,5 $kJ\cdot mol^{-1}$).

Görüldüğü gibi örneğimizdeki dipol-dipol etkileşim enerjisi, ısıl enerjinin iki katından biraz fazladır. Isıl enerji moleküllerin kinetik enerjilerinden ileri geldiği için, sistemin daha düzensiz bir yapıya varmasına veya daha yüksek entropiye sahip olmasına neden olur. Dipol-dipol etkileşimi sıcaklıktan büyük ölçüde etkilenir. Yüksek sıcaklıkta moleküller her yöne doğru yöneleceklerinden dipol-dipol etkileşimi küçülür.

5.2.3 İndüklenme ile Elektriklenme ve Buna Bağlı Etkileşimler

Moleküllerarası etkileşimin çok önemli bazı türleri etki ile elektriklenmeye dayanır. Bu tür elektriklenme ile ilgili bilgilerimizi hatırlayalım. Elektrik yüklü bir cisim çevresinde elektrik alanı oluşturur. Yüksüz cisimler de bu alandan etkilenirler. Örneğin artı yüklü bir kürenin yakınında yüksüz bir cisim olsun. Cisim atomlardan oluştuğuna göre içinde atom çekirdekleri ve elektronlar vardır. Elektronlar artı yük tarafından çekileceğinden cismin artı yüke yakın bölgesinde elektron toplanır. Bu elektronlar cismin artı yüke uzak olan bölgesinden geldiğinden uzak olan bölgede de elektron noksanlığı veya artı yük oluşur. Bu olay moleküller ve iyonlar arasında da gözlenir. Moleküler düzeydeki bu etkileşimi, iyon-indüklenmiş dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol etkileşimleri olarak gruplandırabiliriz.

5.2.4 İyon-İndüklenmiş Dipol Etkileşimi

İyonik bir maddenin polar olmayan bir çözücüde çözünmesi olayı bu etkileşimden ileri gelir. Etkileşimin çok zayıf olması nedeniyle iyonik maddeler polar olmayan çözücülerde çok az çözünürler. Sodyum klorürün, karbon tetraklorür veya benzen gibi polar olmayan çözücülerdeki çözünürlüğü tartım yöntemiyle kolaylıkla belirlenemeyecek kadar küçüktür.

İyonların polar olmayan moleküllere etkisi, büyük cisimlerde indüklenme ile oluşan elektrik alanın etkisine benzer. Moleküllerde de elektronlar bir dış elektrik alanın etkisinde bir bölgeden başka bir bölgeye

göç eder ve dipol oluşur. Böylece oluşan dipollere indüklenmiş dipol denir. İndüklenmiş dipol momentinin büyüklüğü elektrik alanı kuvveti (E) ile doğru orantılıdır.

$$\mu = \alpha E \qquad (5.5)$$

Bağıntıdaki α orantı katsayısına polarlanabilirlik sabiti denir. Polarlanabilirlik, moleküllerin elektrik alandan etkilenmelerinin bir ölçüsüdür. Beklendiği gibi elektronları çekirdekler tarafından kuvvetle çekilen moleküllerde elektron göçü güç olacağından, bu moleküllerin polarlanabilmeleri güçtür ve α sabiti küçüktür. Elektronların çekirdekler tarafından kuvvetle tutulması halinde atomun elektronegatifliği yüksektir. Elektronegatifliği yüksek flor atomlarının oluşturduğu F_2 molekülünün polarlanabilirliği düşüktür.

Çekirdeklerin dış elektronları zayıf bir kuvvetle tuttuğu büyük atomlarda polarlanabilirlik yüksektir. Böyle atomlara iyodu örnek olarak verebiliriz. I_2 molekülünün polarlanabilirliği F_2 molekülününkinden çok daha yüksektir. Denklem 5.5 den yararlanarak polarlanabilme, birim elektrik alan kuvveti başına indüklenmiş dipol momenti olarak tanımlanabilir. Polarlanabilme hacim birimi ile ifade edilir. Denklem 5.5 te birim analizi yapıldığında, μ nün birimi (yük)(uzaklık), E nin birimi (yük)/(uzaklık)^2 olduğuna göre α nın birimi (uzaklık)^3 veya hacim olmalıdır. Örneğin hidrojenin polarlanabilmesi 4,5 a_o^3 e eşittir. a_o Bohr yarıçapı olup değeri $0{,}529 \times 10^{-8}$ cm dir. Temel haldeki hidrojen için hacim $4/3\pi a_o^3 = 4{,}19\ a_o^3$ olarak hesaplanabilir. Buna göre hidrojenin polarlanabilirliği sayısal olarak hacmine yakın bir değer taşımaktadır. Böylece polarlanabilirliğin atom hacminin bir ölçüsü olduğu söylenebilir.

İndüklenmiş dipoller bir dış etki nedeniyle oluştuklarından daima çekme yönünde etki yaparlar. İndüklenmiş dipolün başka bir yüklü molekülü itmesi düşünülemez. İyonlarla polar olmayan moleküller arasındaki çekme kuvvetinden oluşan potansiyel enerji

$$E = -\frac{Z^2\alpha}{2r^4} \qquad (5.6)$$

bağıntısı ile gösterilebilir. Burada Z iyon yükü, α polarlanabilirlik sabiti, r etkileşim uzaklığıdır. Bu enerjinin büyüklüğünü kabaca saptayabilmek için polarlanabilirliğin atom büyüklüğü boyutunda olduğunu, etkileşim uzaklığının yine bu boyutlarda (örneğin 400 pm = 4×10^{-8} cm) olduğunu varsayalım. Buna göre birim yüklü bir iyonun etkileşim enerjisi,

$$E = -\frac{Z^2\alpha}{2r^4} = -\frac{(4{,}8\times10^{-10}\text{esyb})^2(1{,}0\times10^{-24}\text{cm}^{-3})}{2(4{,}0\times10^{-8}\text{cm})^4} = -4{,}5\times10^{-14}\text{erg/molekül}$$

$$E = -(4{,}5\times10^{-14}\text{erg/molekül})(10^{-7}\text{J/erg})(6{,}02\times10^{23}\text{molekül/mol}) = -2{,}71\text{kJ/mol}$$

olarak bulunur. Dipol-dipol etkileşimi için hesaplanan enerji ile karşılaştırıldığında, bu etkileşimin daha zayıf olduğu görülmektedir. Ayrıca uzaklığın dördüncü kuvveti ile ters orantılı olması nedeniyle, uzaklık arttıkça etkileşim enerjisi daha büyük bir hızla sönmektedir.

5.2.5 Dipol-İndüklenmiş Dipol Etkileşimi

Bu etkileşime bir polar maddenin polar olmayan bir çözücüde çözünmesi veya bunun tersi örnek olarak verilebilir. İyot, I_2 moleküllerinden oluşan siyah (gaz fazda menekşe) renkli bir maddedir. Etil alkol içinde

çözündüğü zaman kahverengi bir çözelti oluşur. İyot polar olmadığına ve etil alkol polar olduğuna göre çözünme olayı bir dipol-indüklenmiş dipol etkileşimidir.

Dipol-indüklenmiş dipol etkileşiminde indüklenmeyi yapan polar moleküldür. Polar molekülün dipol momenti ile polar olmayan molekülün polarlanabilirliği, bu etkileşimin derecesini belirler. Etkileşim, uzaklığın altıncı kuvveti ile ters orantılıdır. Bu nedenle dipol-indüklenmiş dipol etkileşimi ancak çok kısa uzaklıklar için geçerlidir.

$$E = -\frac{\mu^2 \alpha}{r^6} \qquad (5.7)$$

Burada μ polar molekülün dipol momenti, α polar olmayan molekülün polarlanabilirlik sabiti, r ise etkileşim uzaklığıdır. Bu etkileşimin de büyüklüğünü kabaca hesaplayabiliriz. % 20 iyon karakteri gösteren polar bir molekülde tikel yükler arasındaki uzaklık 200 pm ise dipol momenti

$$\mu = \delta\ell = 0{,}2(4{,}8\times10^{-10}\,\text{esyb})(2\times10^{-8}\,\text{cm}) = 1{,}92\times10^{-18}\,\text{esyb.cm}$$

olur. Polar olmayan molekülün polarlanabilirliğinin yine atomsal büyüklükte olduğu varsayılırsa, bu polar molekül ile 400 pm uzaklıktaki polar olmayan bir molekül arasındaki etkileşimin enerjisi,

$$E = -\frac{\mu^2 \alpha}{r^6} = -\frac{(1{,}92\times10^{-18}\,\text{esyb.cm})^2(1{,}0\times10^{-24}\,\text{cm}^3)}{(4{,}0\times10^{-8}\,\text{cm})^6} = -9{,}00\times10^{-16}\,\text{erg/molekül}$$

veya -0,054 kJ/mol olarak bulunur. Görülüyor ki dipol-indüklenmiş dipol etkileşimi iyon-indüklenmiş dipol etkileşiminden yaklaşık yüz kat zayıftır.

5.2.6 İndüklenmiş Dipol-İndüklenmiş Dipol Etkileşimi

Bu etkileşim polar olmayan moleküller arasındadır. İyonlar veya polar moleküller arasındaki çekme kuvvetleri elektrostatik etkileşim ile kolaylıkla açıklanabildiği halde, polar olmayan moleküller arasındaki çekme kuvvetlerinin açıklanmasında güçlük vardır. Fakat bu tür moleküller arasında da çekim kuvvetlerinin bulunduğu bir gerçektir. Aksi halde, soygazlar, hidrojen, azot veya metan gibi apolar maddelerin sıvı hale geçmesi mümkün olmazdı. Aynı nedenle polar olmayan moleküllerden oluşan gazlar ideal gaz davranışından sapmazlardı.

İndüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol kuvvetlerine London kuvvetleri de denir. Çünkü bu kuvvetler Fritz London tarafından ilk kez kuvantum mekaniksel olarak açıklanmıştır. Bu açıklama, elektronların potansiyel ve kinetik enerjiye sahip olmalarına dayanır. Elektronların hareket halinde olduğu düşünülürse, bu hareketin herhangi bir anında moleküldeki elektron dağılımı düzgün olmayabilir ve molekülde anlık bir dipol oluşur. Bu dipol elektronların hareketinden ileri geldiğine göre, başka bir anda anlık dipolün yönü farklı olabilir; yani bir atomda veya polar olmayan molekülde yönü sürekli olarak değişen anlık dipol vardır. Bu dipolün zaman içindeki ortalaması sıfırdır. Böyle moleküller polar değildir. Ancak molekülün anlık dipolü çevre moleküllerde anlık indüklenmiş dipol oluşturur. Anlık dipolü olan molekül ile çevredeki indüklenmiş dipol arasında bir çekme kuvveti oluşur. İndüklenmiş dipoller arasında sadece çekme kuvvetinin olduğunu hatırlamalıyız. Bu etkileşimde molekülleri, etkileyenler ve etkilenenler olarak

gruplandırmak mümkün değildir. Çünkü anlık dipol her molekülde oluşur ve çevresindeki molekülleri etkiler.

London kuvvetleri elektron göçünden ileri geldiğine göre moleküllerin polarlanabilmesine bağlıdır. Polarlanabilirliği yüksek olan moleküllerde elektron göçü daha kolay, dolayısıyla London kuvveti büyük olur. Ayrıca anlık dipolün büyüklüğü de London kuvvetini etkiler. Aynı tür moleküller için indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol etkileşim enerjisi

$$E = -\frac{2\mu\alpha}{r^6} \qquad (5.8)$$

bağıntısı ile gösterilebilir. Burada μ anlık dipol moment, α polarlanabilme sabiti, r ise moleküllerarası uzaklıktır. Enerjinin kolaylıkla hesaplanabilmesi için

$$E = -\frac{3(I.E.)\alpha^2}{4r^6} \qquad (5.9)$$

bağıntısı kullanılır. Bağıntıda İ.E. molekülün iyonlaşma enerjisidir. Örnek olarak F_2 molekülleri arasındaki indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol enerjisini hesaplayalım. F_2 molekülünün iyonlaşma enerjisinin flor atomunun iyonlaşma enerjisine (1700 kJ/mol) yakın bir değer olduğunu varsayalım. Polarlanabilme molekülsel boyutlarda 10^{-24} cm^3, moleküllerarası uzaklık da 300 pm olsun. Buna göre flor moleküllerinin London enerjisi

$$E = -\frac{3(1700kJ/mol)(10^{24}cm^3)^2}{4(3\times10^{-8}cm)^6} = -1,75kJ/mol$$

dir. Bu hesaplamada çok kaba yaklaşımlar yaptığımız için sonuç da yaklaşık bir değerdir.

Bağıntı 5.8 ve 5.9 da görüldüğü gibi bu etkileşim, uzaklığın altıncı kuvveti ile ters orantılı olduğundan, ancak çok kısa uzaklıklarda geçerlidir. Uzaklıktaki çok küçük artışlar etkileşimde çok büyük düşüşlere neden olur. London kuvvetlerinin büyüklüğü elektron sayısı az olan küçük moleküllerde çok küçüktür. Elektron sayısı arttıkça London kuvvetleri artar. Bu kuvvet, moleküllerin ısıl enerjisi (RT) tarafından yenildiğinde, madde buhar fazına geçer. Bu bakımdan moleküllerarası etkileşim enerjisi ile kaynama noktaları arasında ilişki vardır. Soy gazlar, He, Ne, Ar, Kr ve Xe in kaynama noktaları sırasıyla -272,2, -245,9, -l85,7, -152,3 ve -107,1 °C dir. Buna göre London etkileşim enerjisi, elektron sayısı en az olan helyumda en küçük, ksenonda ise en büyüktür. Kaynama noktasında helyum molekülleri arasındaki London enerjisi bu sıcaklıktaki ısıl enerjiye eşit olup 8,15 J/mol dür. Bu enerji bazı polar olmayan moleküllerde o kadar büyüktür ki, maddeler oda sıcaklığında sıvı veya katı halde bulunur. Örneğin kaynama noktası 76,8 °C olan karbontetraklorür oda sıcaklığında sıvı, erime noktaları 80,2 °C ve 113,7 °C olan naftalin ve iyot oda sıcaklığında katı haldedir.

5.2.7 İtme Kuvvetleri

Buraya kadar olan açıklamalarda sadece çekme kuvvetinden söz ettik. Ancak buna karşı bir kuvvetin olmaması düşünülemez. Böyle bir kuvvetin olmaması halinde tanecikler birbirine tümüyle çakışır. Gerçekte ise, atom ve iyonların birbirine çok yaklaşmaları halinde çekirdekler ve iç elektronlar birbirini iterler. Bu itme çok kısa uzaklıklarda geçerlidir. Uzaklıktaki çok küçük bir azalma itme kuvvetinde çok büyük artmaya neden olur.

İtme kuvvetinden ileri gelen enerji için

$$E = \frac{k}{r^n} \qquad (5.10)$$

bağıntısı yazılabilir. Burada taneciklerarası uzaklık r ile gösterilmektedir. n ise Born-Landé denklemindeki (Denklem 4.9) n parametresine benzer bir tam sayıdır. Bu sayı helyum için 5, ksenon için 12 dir.

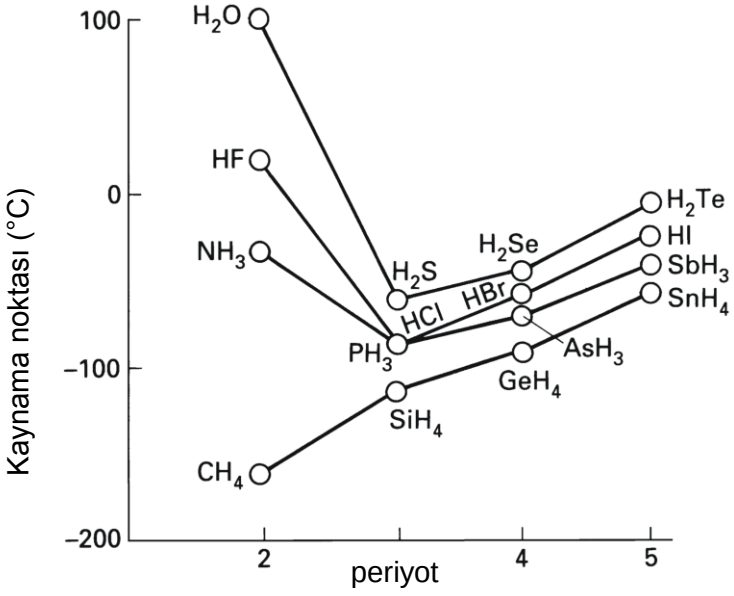
Taneciklerarası etkileşim türleri ve enerjileri örneklerle birlikte Çizelge 5.1 de toplu olarak verilmektedir.

Çizelge 5.1 Taneciklerarası etkileşim türleri.

Etkileşim	Bağıntı	Enerji ($kJmol^{-1}$)	Örnek
Kovalent bağ	-	400	CO_2, H_2O
İyon bağı	$\frac{Z^+Z^-e^2}{r}$	400	NaCl, $CaCl_2$
Metal bağı	-	100	Cu, Fe, Al
İyon-dipol	$-\frac{Z\mu}{r^2}$	40	NaCl-H_2O
Dipol-dipol	$-\frac{2\mu^2}{r^3}$	10	CH_3OH-H_2O
İyon-indüklenmiş dipol	$-\frac{Z^2\alpha}{2r^4}$	1	NaCl-CCl_4
Dipol-indüklenmiş dipol	$-\frac{\mu^2\alpha}{r^6}$	0,01	H_2O-CCl_4
İndüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol (London etkileşimi)	$-\frac{3(I.E.)\alpha^2}{4r^6}$	-	He, I_2, CCl_4

5.3 Hidrojen Bağı

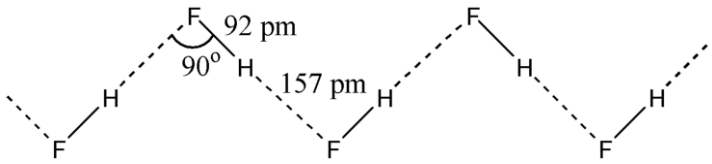
Bazı yazarlar hidrojen bağının bir tür dipol-dipol etkileşimi olduğunu söylemektedir. Bu kavram, sıvı haldeki su ve amonyak gibi



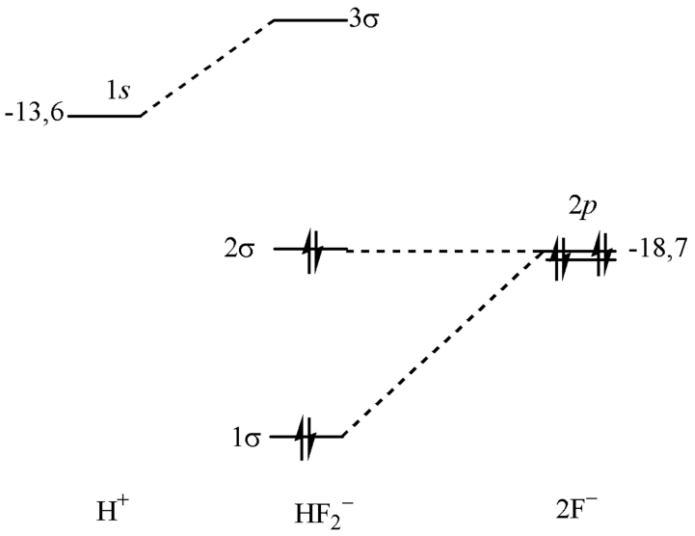
Şekil 5.3 Hidrojenli bileşiklerin normal kaynama noktaları.

Çizelge 5.2 Hidrojen bağı enerjilerinin kovalent bağı enerjileri ile karşılaştırılması ($kJ \cdot mol^{-1}$)

Hidrojen bağı (···)		Kovalent bağ (–)	
$HS–H\cdots SH_2$	7	S–H	363
$H_3N–H\cdots NH_3$	17	N–H	386
$HO–H\cdots OH_2$	22	O–H	464
$F–H\cdots F–H$	29	F–H	565
$HO–H\cdots Cl^-$	55	Cl–H	428
$F–H\cdots F^-$	165	F–H	565



Şekil 5.4 Katı hidrojen florürün kırık çizgi şeklindeki zincir yapısı ve atomlararası uzaklıkları (pm).



Şekil 5.5 HF_2^- deki hidrojen bağına ait molekül orbital enerji düzeyi diyagramı. Florür iyonlarının yalnızca etkileşime katılan bağ ekseni doğrultusundaki *p* orbitalleri gösterilmektedir

maddelerin beklenenden yüksek kaynama sıcaklıklarının olması, H^+ ve OH^- iyonlarının aşırı yüksek hızla göç etmeleri gibi bazı özelliklerinin açıklanması amacıyla Latimer ve Rodebush tarafından l920 de önerilmiştir.

Bir tanıma göre hidrojen bağı, hidrojen atomunun elektronegatifliği yüksek bir atoma kovalent bağ ile bağlandıktan sonra başka bir atom ile elektrostatik etkileşime girmesi ve bir tür köprü atomu haline gelmesiyle oluşmaktadır. Hidrojen atomu, flor, oksijen ve azot gibi elektronegatif bir atoma bağlandığında polarlanma nedeniyle tikel artı yük kazanır. Diğer atomun ortaklanmamış elektron çiftleri, artı yüklü hidrojen ile etkileşime girerek hidrojen bağını oluşturur.

Hidrojen bağının en belirgin etkilerinden biri, periyotlar çizelgesinin Grup 15 (VA), 16 (VIA) ve 17 (VIIA) elementlerine ait hidrojenli bileşiklerinin erime ve kaynama noktalarında görülmektedir. Erime ve kaynama noktaları moleküllerarası çekim kuvvetlerinin bir ölçüsüdür. Şekil 5.3 de 14, 15, 16 ve 17. Grup elementlerinin kaynama noktaları karşılaştırılmaktadır. Grup 14 elementlerinin hidrojenli bileşiklerinin kaynama noktaları beklenildiği gibi artan molekül büyüklüğü ile artmaktadır. Çünkü bu grup elementlerinin hidrojenli bileşikleri düzgün dörtyüzlü yapıya sahiptir ve polar olmadıkları için moleküllerarası

kuvvetler yalnızca London kuvvetleridir. Bu tür moleküllerarası kuvvetler molekülün büyüklüğü ile arttığı için grupta yukarıdan aşağı gidildikçe hidrojenli bileşiğin kaynama noktası da artar. Buna karşılık 15., 16. ve 17. Grubun ilk elementleri olan azot, oksijen ve florun hidrojenli bileşiklerinin kaynama noktalarının aynı gruptaki diğer elementlerin hidrojenli bileşiklerininkinden çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu elementlerin bir altındaki elementlerin hidrojenli bileşiklerinin kaynama noktaları en düşüktür. İlk elementlerin hidrojenli bileşiklerinin kaynama noktasındaki yüksekliğin nedeni hidrojen bağıdır. Grupta yukarıdan aşağıya doğru inildikçe hidrojenli bileşiklerin kaynama noktaları giderek yükselmektedir. Bu yükselmenin nedeni, giderek büyüyen merkez atomundaki elektron sayısının artması sonucu moleküller arası van der Waals kuvvetlerinin artmasıdır.

Moleküllerarası kuvvetlerin bir ölçüsü de buharlaşma ısısıdır. Hidrojen bağları ile kuvvetlenmiş moleküller arası kuvvetler, moleküllerin birbirinden ayrılmasını güçleştirir. Başka bir deyişle maddenin daha yüksek buharlaşma ısısına sahip olmasını gerektirir. Yukarıdaki hidrojenli bileşiklerin buharlaşma ısılarında da kaynama noktalarındakine benzer eğilimler vardır.

Hidrojen bağlarının uzunlukları X ışınları ve nötron kırınımı yöntemleriyle ölçülebilmektedir. Buz, esas itibariyle Vurtzit yapısında su kristalidir. Bu yapıda çinko ve kükürt atomlarının yerinde oksijen atomları vardır. 0°C de yapılan ölçümlerde oksijenler arası uzaklığın 274 pm olduğu görülmüştür. Hidrojen atomları oksijenleri birleştiren doğruların biraz dışında kalırlar. Buz kristalinde ölçülen O–H bağ uzunluğu (101 pm), buhar fazındaki su moleküllerinde ölçülen O–H bağ uzunluğundan (96 pm) biraz daha uzundur. Bunun nedeni hidrojen atomunun komşu oksijen ile hidrojen bağı oluşturması ve O–H bağını zayıflatmasıdır. O–H bağının zayıflaması kırmızıötesi (IR) spektrumlarında da gözlenmektedir. Buzun IR spektrumunda O–H gerilme titreşimine ait bandın frekansı (3250 cm^{-1}), su buharının O–H frekansından (3750 cm^{-1}) daha düşüktür. Ayrıca hidrojen bağı (H···O) uzunluğu da 274-101 = l73 pm olmalıdır. Görülüyor ki elektrostatik etkileşimle oluşan hidrojen bağı, kovalent O–H bağından uzundur. Böyle hidrojen bağlarına bakışımsız hidrojen bağları denir.

Hidrojen bağları genelde alışılmış kimyasal bağlardan çok zayıftır. Hidrojen bağlarının enerjisi, bağ ile ilgili atomlara veya moleküllere göre değişir. Çizelge 5.2 de değişik hidrojen bağlarının enerjileri kimyasal bağ enerjileri ile karşılaştırılmaktadır. Ortalama bir değer olarak hidrojen bağları için 20-30 $kJ \cdot mol^{-1}$ lik bir enerji düşünülebilir. Böylece hidrojen bağlarının enerjileri, normal kovalent bağ enerjilerinin yaklaşık %5 - 10 nu kadardır.

Hidrojen florür, katı hale geçtiğinde kırık çizgi halinde zincir oluşturur (Şekil 5.4). Bu zincirde kovalent H–F uzunluğu 92 pm, H···F hidrojen bağı 157 pm dir. Görüldüğü gibi burada da hidrojen bağı bakışımsızdır.

Alkali metal florürleriyle hidrojen florürün yapmış olduğu komplekslerde $M[HF_2]$, çok kuvvetli hidrojen bağı gözlenir. Örneğin $K[HF_2]$ de F–H–F bağları doğrusal ve bakışımlıdır. İki flor atomu arasındaki uzaklık 226 pm olduğuna göre, her H–F hidrojen bağı 226/2 = 113 pm dir. Bu durumda hidrojen bağı normal kovalent bağın uzunluğuna 92 pm oldukça yakındır. Arada yalnızca 21 pm lik bir fark vardır.

Böyle bağlara bakışımlı hidrojen bağı denir. Örneği çok az olan bakışımlı hidrojen bağlarının enerjisi (≈200 kJ/mol), diğer hidrojen bağlarındakinden çok daha yüksektir. Bakışımlı hidrojen bağlarının çok merkezli kovalent bağlar olduğu düşünülmektedir. $[HF_2]^-$ örneğinde hidrojenin 1*s* orbitali ile flor atomlarının bağ ekseni doğrultusundaki 2*p* orbitalleri arasında etkileşimden bir bağ yapan, bir bağa karşı ve bir de bağ yapmayan olmak üzere toplam üç σ molekül orbitali oluşur (Şekil 5.5).

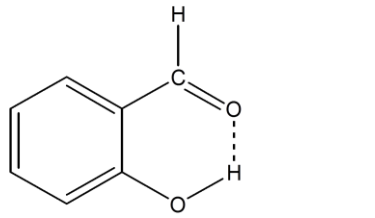
Hidrojen bağları, moleküllerarası olabildiği gibi aynı molekülün atomları arasında da olabilir. Örneğin salisilaldehit bileşiğinde moleküliçi hidrojen bağı oluşumu gözlenir.

Hidrojen bağının en etkin olduğu atomlar, elektronegatifliği yüksek olan flor, oksijen ve azottur. Ancak bazı hallerde metil grubu protonları da elektronegatif atomlar ile çok zayıf hidrojen bağı oluşturabilir.

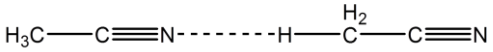
Allen l923 te, hidrojen bağlarında bağ kuvvetlerinin tahmin edilmesi için bir bağıntı önermiştir. Buna göre A–H···B deki hidrojen bağını kırabilmek için gereken enerji şu formülle hesaplanır:

$$E = k\,\mu_{H\text{-}A}\,\frac{\Delta I}{R} \qquad (5.11)$$

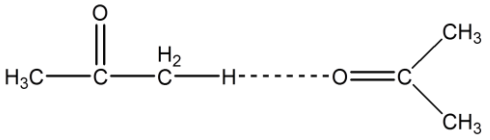
Burada k bir sabit olup değeri $2{,}44\times10^{18}\ C^{-1}$ dir. $\mu_{H\text{-}A}$, H–A bağına ait dipol momenti, ΔI ise verici atomdan elektronun koparılabilme kolaylığını göstermektedir. R ise, H···B hidrojen bağının uzunluğudur. $\mu_{H\text{-}A}$, hidrojen üzerindeki artı yükün, dolayısı ile elektron çekme yeteneğinin bir ölçüsüdür. ΔI, B atomunun iyonlaşma enerjisi ile en yakın soygazın iyonlaşma enerjisi arasındaki farka eşittir.



Salisilaldehit



Asetonitril



Aseton

Hidrojen bağları, sudan başka bazı çözücülerin özelliklerini de etkiler. Örneğin yağ asitleri, karbon tetraklorürde çözünmedikleri halde kloroform içinde çözünürler. Çünkü kloroformun C–H bağındaki hidrojen tikel artı yüklüdür ve yağ asitlerinin karboksil grubundaki oksijenlerle hidrojen bağı yapar. $Cl{-}H\cdots OR_2$ bağı nedeniyle hidrojen klorür eter içinde çözünür. Buna benzer şekilde $H{-}C{\equiv}C{-}H\cdots O{=}C(CH_3)_2$ etkileşimi nedeniyle asetilen aseton içinde çözünür. Büyük şeker moleküllerinin su içinde çözünmesinin nedeni, şekerin yapısındaki hidroksil gruplarının su ile hidrojen bağı oluşturmasıdır.

Hidrojen bağının bir etkisi de, organik bileşiklerin yapısını kuvvetlendirmesi, buna karşılık iyon bileşiklerinin yapısını zayıflatmasıdır. Bunun nedeni, hidrojen bağlarının van der Waals etkileşiminden kuvvetli, iyon bağlarından zayıf olmasıdır. Örneğin organik bileşiklerde karboksil grupları ve amit grupları

arasındaki hidrojen bağları yapıyı kuvvetlendirdiği halde, iyon bileşiklerinde hidratlaşma suyu örgü enerjisini azaltmaktadır.

5.4 Taneciklerarası Etkileşimin Etkileri

5.4.1 Erime ve Kaynama Noktaları

Erime ve kaynama noktaları molekül içi kimyasal bağlara değil, taneciklerarası kuvvetlere bağlıdır. Örneğin soy gazlarda taneciklerarası kuvvetler London kuvvetidir. Maddenin sıcaklığı yükseltildiğinde moleküllerin kinetik enerjisi artar. Kinetik enerji moleküllerarası kuvveti yenecek düzeye geldiğinde, sıvı kaynamaya başlar. O halde kaynama sıcaklığından moleküllerarası etkileşim enerjisini tahmin etmek mümkündür. Karbon tetraklorür ve metan polar olmayan moleküllerdir. Bu maddelerin her ikisinde de moleküllerarası kuvvetler London kuvvetleridir. Karbon tetraklorürün kaynama noktası (76,8 °C), metanınkinden (-164 °C) çok yüksek olduğuna göre, CCl_4 molekülleri arasındaki London çekim kuvveti, CH_4 molekülleri arasındakinden çok daha yüksektir. Bunun iki önemli nedeni vardır: Birincisi CCl_4 molekülünün CH_4 molekülünden daha büyük olmasıdır. İkincisi ise CCl_4 molekülünün polarlanabilirliğinin CH_4 molekülüninkinden daha yüksek olmasıdır.

Taneciklerarası çekme kuvvetinin en büyük olduğu hallerden biri iyonik katılardır. Elektrostatik çekme kuvveti, iyonların yüküne ve iyonlararası uzaklığa bağlıdır. Bu kuvvet, iyonlararası uzaklığın sadece birinci kuvveti ile ters orantılı olduğundan oldukça büyük uzaklıklarda da geçerliliğini sürdürür. NaF ve MgO eşelektronludur. Her iki katı da sodyum klorür yapısındadır. İyonlararası uzaklık yönünden NaF (251 pm) ile MgO (212 pm) arasında büyük fark yoktur. Ancak iyon yüklerinin iki kat büyük olması nedeniyle mağnezyum oksitin erime ve kaynama noktası çok daha yüksektir.

	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
NaF	933	1695
MgO	2800	3600

İyon yükleri aynı olduğu halde iyonlararası uzaklığın farklı olması elektrostatik çekme kuvvetini etkiler. İyonlararası uzaklık yönünden NaF (251 pm), KCl (319 pm) ve RbBr (348 pm) birbirinden farklıdır. Bu nedenle erime ve kaynama noktaları da farklıdır.

	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
NaF	933	1695
KCl	770	1500 (Sübl.)
RbBr	693	1340

İyonların polarlanması da erime ve kaynama noktalarını etkiler. İyon bağı modelinde iyonlar, elektrik yüklü katı küreler veya noktasal yükler olarak tanımlanır. Tam iyonik davranıştan sapma, iyonlarda küresel elektron dağılımının bozulmasıyla olur. Sonuçta iyonun küresel simetrisi bozulur ve iyon bağı kovalent bağ karakteri taşımaya başlar. Bu değişme, iyonların birbirine etkisi ile bağın polarlanması sonucunda olur.

İyon örgülü katılarda, her yöne doğru aynı etkileşimi gösteren sonsuz büyüklükte bir kristal örgünün varlığından söz edilebilir. Bu örgü içinde kovalent karakterin olması, örgünün diğer bölgelerinden ayrılan kovalent katkılı moleküle benzer bölgelerin oluşmasına neden olur. Bu bölgeler arasındaki etkileşim tam iyonik bağdan zayıftır. Erime ve kaynama olayında bu bölgeler birbirinden ayrılacağından, kovalent karakterli iyon bileşikleri daha düşük sıcaklıklarda erir veya buharlaşır.

Alkali metal (örneğin potasyum) halojenürlerinki ile karşılaştırıldığında, gümüş halojenürlerin erime ve kaynama noktalarının daha düşük oldukları görülmektedir. Altılı koordinasyona göre potasyum ile gümüşün iyon yarıçapları (sırasıyla 152 ve 129 pm) arasında büyük fark görülmemektedir. Ayrıca iki iyonun yükleri de birbirine eşittir. Fark, gümüş iyonunun potasyuma göre daha büyük ölçüde polarlanmaya katılmasından ileri gelmektedir. Gümüş atomunun 4*d* orbitallerinde on elektron vardır. Bu orbitallerin girginliği (çekirdeğe yaklaşma özelliği) düşüktür. Böylece bu orbitallerdeki elektronlar dış alandan kolaylıkla etkilenirler ve polarlanmaya uğrarlar. Sonuçta gümüş halojenürlerin alkali metal halojenürlerinden daha yüksek kovalent karaktere sahip olduklarını söyleyebiliriz.

		Erime noktası (°C)	
Anyon	Anyonun Yarıçapı (pm)	Potasyum Halojenür	Gümüş Halojenür
Florür	119	880	435
Klorür	167	776	455
Bromür	182	730	434

Polarlanma etkisi üçüncü periyot metallerinin halojenürlerinde açık şekilde görülmektedir. Na^{+}, Mg^{+2} ve Al^{+3} neon yapısında eşelektronlu iyonlardır. İyon yarıçapı yukarıdaki sırada küçülmekte, elektrik yükü büyümektedir. Elektrik yükü yüksek ve çapı küçük katyonların yakınlarındaki atom veya iyonları polarlama güçleri yüksektir. Katyonlarda yük/yarıçap oranı polarlama gücünün bir ölçüsüdür. İyonlararası polarlanmada her iki iyon da karşılıklı olarak birbirini etkiler. Ancak katyonların polarlama gücünün fazla, anyonların ise polarlanabilmelerinin fazla olduğu söylenebilir. Anyonların polarlanmaya uğrama yetenekleri veya polarlanabilmeleri katyonun yükü ile doğru, yarıçapı ile ters orantılıdır. Yük/yarıçap oranı en büyük olan Al^{+3} iyonu, Br^{-} iyonlarını fazla polarlaştırır. Bu nedenle Al–Br bağının kovalent karakteri çok yüksektir. İlgili bromürlerin erime noktaları,

$NaBr$ (747 °C) > $MgBr_2$ (711 °C) > Al_2Br_6 (97,5 °C)

sırasını izler. Görüldüğü gibi alüminyum bromür çok düşük sıcaklıkta sıvı hale geçmektedir.

Polarlanmanın çok yüksek olması halinde bağların tümüyle kovalent olduğu düşünülür. Örneğin, SO_4^{-2} iyonunun +6 yüklü kükürt ile O^{-2} iyonlarından oluştuğunu varsayalım. +6 yüklü kükürt iyonu O^{-2} iyonlarını o kadar kuvvetle polarlaştırır ki S–O bağının iyon bağı değil kovalent bağ olduğu düşünülür.

Kovalent bağlardan oluşan kristal örgülerin kırılması da çok güçtür. Kovalent bağlarla birbirine bağlı karbon atomlarından oluşan elmas ve grafitin erime ve kaynama sıcaklıkları çok yüksektir. Karbon dioksit ve silisyum dioksit, merkez atomları karbon ve silisyumun oksijen atomlarına bağlı olduğu bileşiklerdir.

Bunlardan CO_2 de karbon-oksijen bağları çok kuvvetlidir. Katı halde iken molekül yapısı bozulmaz. Katı karbon dioksitin kristal konumlarında CO_2 molekülleri vardır. Kristali birarada tutan kuvvet CO_2 molekülleri arasındaki London kuvvetidir. London kuvvetinin zayıf olması nedeniyle karbon dioksitin erime ve kaynama sıcaklıkları çok düşüktür. Silisyum dioksitte, merkezinde silisyum atomu ve çevresinde dört oksijenin kovalent bağlarla düzgün dörtyüzlü geometride birbirine bağlandığı sürekli bir örgü vardır. Sıvı veya gaz haline geçerken bu kovalent örgü kırılır ve SiO_2 molekülleri oluşur. Yapıdaki bu büyük değişikliğin gerçekleşmesi için büyük miktarlarda enerjiye gerek vardır. Bu nedenle silisyum dioksitin erime ve kaynama sıcaklıkları çok yüksektir. Erime ve kaynama sıcaklığını belirleyen etkenlerden biri yapı değişikliğidir. Silisyum dioksit örneğinde olduğu gibi hal değişimi, büyük bir yapı değişikliğini gerektiriyorsa erime ve kaynama sıcaklıkları yüksek olur. Kırmızı fosforun köşelerinde fosfor atomları bulunan düzgün dörtyüzlülerden oluşan bir polimer yapıda olduğu söylenebilir. Kırmızı fosfor gaz haline geçerken düzgün dörtyüzlü P_4 yapısı bozulmaz. Ancak düzgün dörtyüzlü birimler arasındaki bağlar kırılır. Katı halden gaz haline geçişte büyük bir yapı değişikliği olmadığından, kırmızı fosfor düşük sıcaklıkta süblimleşir.

	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)
Elmas	>3550	4827
Grafit	3652	4827
Karbon dioksit	-56,6 (5 atm.)	-78,5 (Süblim.)
Silisyum dioksit	1713	2230
Kırmızı fosfor	-	280 (Süblim.)

Maddelerin bir çoğunda birden fazla etkileşim türü söz konusu olabilir. Örneğin HCl, NH_3 ve H_2O da moleküllerarası etkileşimler dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve London kuvvetleri olarak özetlenebilir. Kaynama noktasını bu etkileşimlerin toplamı belirler. Çizelge 5.3 de bu moleküller arasındaki etkileşimler ve kaynama noktaları verilmektedir. Hidrojen bağlarının etkisi dipol-dipol etkileşimi içinde düşünülmüştür.

Çizelge 5.3 HCl, NH_3 ve H_2O da moleküllerarası etkileşim enerjileri ($kJ \cdot mol^{-1}$) ve kaynama noktaları. E_{DD}: Dipol-Dipol Enerjisi, E_{DI}: Dipol-İndüklenmiş Dipol Enerjisi, E_L: London Enerjisi, E_T: Toplam Enerji, k.n.: Kaynama noktası (K, Kelvin derecesi).

Madde	E_{DD}	E_{DI}	E_L	E_T	k.n.
HCl	3,23	1,07	16,8	21,1	188
NH_3	13,2	1,49	15,0	29,7	240
H_2O	37,1	1,90	8,7	47,7	373

5.4.2 Çözünürlük

Homojen karışımlara çözelti denildiğini biliyoruz. Bir maddenin başka bir madde içinde dağılarak homojen karışım oluşturması olayına çözünme denir. Maddelerin çözünebilme veya başka bir madde içerisinde dağılabilme özelliği çözünürlük ile belirlenir. Çözünürlüğün yüksek olması halinde çok miktarda madde çözünebilir. İçinde başka maddelerin çözündüğü maddelere çözücü denir. Daha genel olarak homojen

karışım olan çözeltide, çoğunlukta olan bileşen çözücü, azınlıkta olan bileşen ise çözünen olarak tanımlanır. Tuzun su içinde çözünmesi olayında, tuz çözünen madde, su çözücü, tuzlu su ise çözeltidir. Homojen karışımlar olduğuna göre, gaz karışımları da çözeltidir. Maddelerin birbiri içinde çözünmesinde moleküllerarası etkileşimin büyük etkisi vardır. Aralarında çekme kuvveti olan moleküller daha kolay karışırlar. Molekülleri arasında hiçbir çekme kuvvetinin olmadığı varsayılan ideal gazlar da birbirine karışırlar. Böyle olaylarda enerji faktörü veya entalpi değişimi etkin değildir. İdeal gazların karışmasında entropi değişimi itici güçtür. Entropi düzensizliğin bir ölçüsüdür. Gaz karışımlarının düzensizliği veya entropisi saf gazlarınkinden büyüktür. Doğada maddeler, daha düzensiz yapıya, yani daha yüksek entropiye varma eğilimindedir. Bu nedenle ideal gazlar hiçbir dış yardım olmaksızın kendiliklerinden karışırlar.

Taneciklerarası etkileşimin büyük olduğu karışma olaylarına, iyon kristallerinin polar çözücülerde, örneğin sodyum klorürünün su içinde çözünmesini örnek olarak verebiliriz. Bu olayda kristal yapının su içinde dağılarak daha düzensiz yapıya vardığını ve entropinin yükseldiğini söyleyebiliriz. Bu durumda entropi değişimi çözünmenin olmasından yanadır.

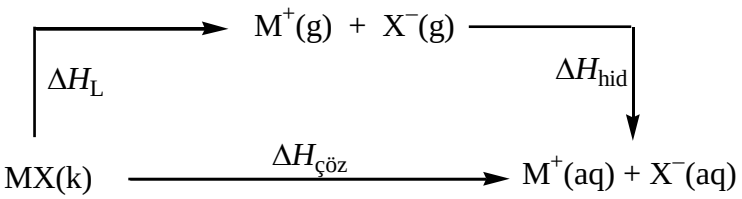
Enerji faktörünü incelerken çeşitli etkileşimlerin düşünülmesi gerekir. Birinci basamakta, iyon kristalinin parçalanması veya gaz halindeki iyonlara ayrılması gerekecektir. Bunun için gereken enerjiye örgü enerjisi diyoruz. Örgü enerjisi iyonlararası elektrostatik çekme kuvvetinin yenilmesi için gereken enerjidir. Bu enerjiyi sağlayan etkileşim sodyum klorürdeki iyonlarla polar su molekülleri arasındaki iyon-dipol etkileşimidir. Koparılan iyonların su içinde dağılabilmeleri için su fazında su molekülleri arasındaki çekme kuvveti yenilmeli ve yeni gelen iyonlara yer açılmalıdır. O halde enerji faktörünün üç bileşeninin olduğu söylenebilir.

$$\Delta H_{\text{çöz}} = \Delta H_{\text{çözünen-çözünen}} + \Delta H_{\text{çözünen-çözücü}} + \Delta H_{\text{çözücü-çözücü}}$$

Örneğimizde $\Delta H_{\text{çözünen-çözücü}}$, iyon-dipol etkileşiminden ileri gelir. Karşıt yüklerin yaklaşması söz konusu olduğundan bu basamak ısıverendir. $\Delta H_{\text{çözünen-çözünen}}$ örgü enerjisi olup ısıalandır. $\Delta H_{\text{çözücü-çözücü}}$ su moleküllerinin birbirinden uzaklaşarak yeni gelen iyonlara yer hazırlaması olayıdır. Bu basamak da ısıalandır. Çözücü-çözücü etkileşimi için su örnek olarak verildiğinde, dipol-dipol etkileşimi, hidrojen bağı ve London kuvveti düşünülür (Çizelge 5.3).

Çözücü moleküllerinin çözünen maddedeki iyon veya moleküllerle etkileşerek onların çözücü içinde dağılmalarını sağlayan enerjiye solvasyon enerjisi denir. Çözücünün su olması halinde bu enerjiye hidrasyon enerjisi denir. Bu tanıma göre solvasyon enerjisi ΔH_{sol}, $\Delta H_{\text{çözünen-çözücü}}$ ve $\Delta H_{\text{çözücü-çözücü}}$ basamaklarını içermektedir.

İyonik katıların su içinde çözünmeleri, iki basamaklı bir olay olarak düşünülebilir ve enerji ilişkilerinde Hess yasası uygulanabilir.



$$\Delta H_{\text{çöz}} = \Delta H_{\text{L}} + \Delta H_{\text{hid}}$$

Kristal örgüsünün kırılması ısıalan ve hidrasyon ısıveren olduğuna göre, çözünmenin ısıalan veya ısıveren olması bu iki basamaktaki enerjilerin büyüklüğü ile belirlenir. Bazı iyonik bileşiklerin suda çözünmesi olayında $\Delta H_{\text{çöz}}$ artıdır. Örneğin, KNO_3 suda çözünürken çevresinden ısı alır ve içinde bulunduğu deney tüpü soğur. Bu tuzun çözünürlüğü sıcaklıkla büyük ölçüde artar. Çözünme ısıalan olduğuna göre entalpi değişimi çözünmeden yana değildir. Bu durumda çözünmeyi, entropideki artış destekler.

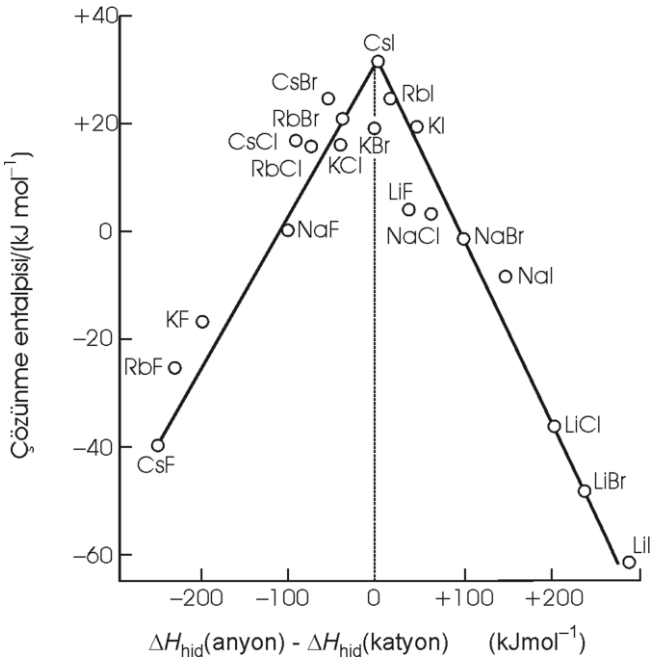
Çözünme entalpisinin eksi olması çözünmeyi kolaylaştıran bir etkendir. Buna göre ısıalan basamak olan örgü enerjisi oldukça küçük, ısıveren basamak olan hidrasyon enerjisi oldukça büyük olmalıdır. Bu faktörleri yalnız başlarına karşılaştırarak çözünürlüğü tahmin etmek mümkün değildir. İyonlar üzerindeki yük ne kadar büyük, iyonlararası uzaklık ne kadar küçük olursa örgü enerjisi o kadar büyük olur. Böyle katıların çözünürlüğünün az olması beklenir. Ancak yükün büyük, yarıçapın küçük olması aynı zamanda iyon-dipol etkileşiminin de büyük olmasına neden olur. Çözünmeye karşı örgü enerjisi ile çözünmeden yana hidrasyon enerjilerinden hangisinin daha ağırlıklı olduğu incelenmelidir.

Örgü enerjisi ile hidrasyon enerjisinin uzaklığa bağımlılığı farklıdır. Örgü enerjisi iyonlararası uzaklıkla ters orantılı olduğu halde, hidrasyon enerjisi anyon ve katyon yarıçapları ile ayrı ayrı ters orantılıdır.

$$\Delta H_{\text{L}} = f\left(\frac{1}{r_+ + r_-}\right) \tag{5.12}$$

$$\Delta H_{\text{hid}} = f\left(\frac{1}{r_+}\right) + f\left(\frac{1}{r_-}\right) \tag{5.13}$$

İlk bakışta bu farkın önemli olmadığı düşünülebilir. Anyon ve katyon yarıçaplarının birbirine göre büyüklükleri örgü enerjisini etkilemediği halde hidrasyon enerjisini etkiler. Anyon ve katyon yarıçapları birbirine yakın olan kristallerde belirli bir örgü enerjisi ve yine belirli bir hidrasyon enerjisi vardır. İyonlararası uzaklığı aynı olan, fakat katyon yarıçapı anyon yarıçapından çok küçük olan başka bir tuz düşünelim. Bu taktirde örgü enerjisi değişmeyecektir. Ancak hidrasyon enerjisi ile ilgili 5.13 bağıntısındaki birinci terim çok büyük olacaktır. Sonuçta hidrasyon enerjisi karşılaştırılabilir büyüklükteki iyonların hidrasyon enerjisinden çok daha büyük bir değer alacaktır. Aynı tartışma $r_- << r_+$ olması durumunda da geçerlidir.



Şekil 5.6 Alkali halojenürlerin çözünme entalpisinin ($\Delta H_{Çöz}$), anyon ve katyon hidrasyon entalpilerindeki fark ΔH_{hid}(anyon) - ΔH_{hid}(katyon) ile değişimi.

Şekil 5.6 da alkali halojenürlerinin çözünme entalpilerinin, anyon ve katyon hidrasyon enerjileri arasındaki fark ΔH_{hid}(anyon) - ΔH_{hid}(katyon) ile değişimi görülmektedir. ΔH_{hid}(anyon) - ΔH_{hid}(katyon) farkının büyümesi halinde çözünme entalpisi daha ısıveren olmaktadır. Örneğin, lityum iyodürün çözünme entalpisi yaklaşık -60 kJ·mol^{-1} iken sezyum iyodürünki yaklaşık +30 kJ·mol^{-1} dir. Buna göre farklı büyüklükteki iyonlara sahip katı lityum iyodürün çözünürlüğünün büyük, benzer büyüklükteki iyonlara sahip katı sezyum iyodürün çözünürlüğünün küçük olması beklenir.

Bazı maddelerin sentezinde, anyon ve katyon yarıçapları birbirine yakın olan iyonik katıların çözünürlüğünün az olması özelliğinden yararlanılır. Örneğin çözelti içinde oluştuğu bilinen $[Ni(CN)_5]^{-3}$ iyonu uzun süre, çöktürülüp çözeltiden ayrılamamıştır. Ancak çözeltiye yarıçapı büyük $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$ katyonu katılıp, $[Cr(NH_3)_6][Ni(CN)_5]$ kompleksi çöktürülerek kristaller halinde elde edilebilmiştir.

PROBLEMLER

1. Aşağıdakileri yarıçapları ve polarlanabilmeleri yönünden karşılaştırınız: N^{-3}, O^{-2}, F^- ve Ne.

2. Denklem 5.1 deki b parametresi He için 0,0237 dm^3·mol^{-1} olduğuna göre, helyumun van der Waals yarıçapını hesaplayınız.

3. N_2, NO ve O_2 moleküllerinin bağ enerjileri sırasıyla 942, 678 ve 494 kJ·mol^{-1} dir. Bu gazları kaynama noktalarına göre sıralayınız ve yanıtınızın nedenini açıklayınız.

4. van der Waals yarıçaplarına ait değerlerin bilinmemesi durumunda, onların yerine iyon yarıçaplarının mı, yoksa kovalent yarıçapların mı alınması daha uygun bir yaklaşım olur?

5. Aşağıdakilerin hangisinde daha yüksek iyon karakteri vardır?

a) $CaCl_2$, $MgCl_2$

b) NaCl, $CaCl_2$

c) NaCl, CuCl

d) VCl_3, $TiCl_4$

6. Aşağıdakileri artan kaynama noktalarına göre sıralayınız:

a) LiF, LiBr, LiI

b) NH_3, CH_4, CCl_4

c) NaCl, CaO, BeO

7. Aşağıdaki maddeleri taneciklerarası etkileşim kuvvetleri yönünden karşılaştırınız.

a) Neon, ksenon

b) Karbon tetraklorür, metan

c) Klor, iyot

8. Aşağıdakileri kimyasal bağ veya diğer etkileşim kuvvetleri yönünden karşılaştırınız ve yanıtınızı nedenleri ile açıklayınız.

a) O=O, O–O

b) C–C, Si–Si

c) LiF (iyon çifti), MgO (iyon çifti)

d) He, Xe

e) LiF(k), C (elmas)

9. Aşağıdaki olaylarda ne tür taneciklerarası etkileşim olduğunu belirtiniz:

a) Şekerin suda çözünmesi,

b) İyotun karbon tetraklorürde çözünmesi,

c) Suyun buharlaşması,

d) Silisyum dioksitin buharlaşması,

e) Sodyum klorürün buharlaşması,

f) Benzenin buharlaşması.

10. İyon bağından kovalent bağa geçişe örnek olmak üzere AlF_3 ile SiF_4 bileşiklerinin erime noktaları arasındaki büyük fark verilir. Aşağıda verilen üçüncü periyot florürlerinin erime noktalarındaki değişimi açıklayınız.

NaF 997, MgF_2 1396, AlF_3 1040, SiF_4 −90, PF_5 −83, SF_6 −56°C.

11. Aşağıdaki bileşikleri kaynama noktaları artacak şekilde sıralayınız:

H_2O, Xe, LiF, LiI, H_2, BaO, CCl_4, SiO_2

12. a) Bir kovalent bağın iyon karakterindeki artışın bağ uzunluğunu nasıl etkileyeceğini açıklayınız.

b) Bir iyon bağının kovalent karakterindeki artışın bağ uzunluğunu nasıl etkileyeceğini açıklayınız.

13. PF_6^- anyonu içeren bir çözeltiye bu iyonu çöktürmek için aşağıdaki tuzlardan hangisinin eklenmesi gerekir? Açıklayınız.

NH_4Cl, Li_2CO_3, $KClO_4$, Bu_4NNO_3.

14. Su, etilalkol ve dietileterin normal kaynama noktaları sırasıyla 100, 78,5 ve 34,5 °C dir. Kaynama noktalarını belirleyen etkileşimleri açıklayınız. (Bileşiklerin dipol momentleri sırasıyla 1,85, 1,69 ve 1,30 D dir).

15. LiI ve KCl kübik sıkı istiflenme düzeninde kristallenmektedir. Bu tuzları oluşturan iyonları örgü enerjisi ve hidrasyon yönünden karşılaştırınız. Tuzlardan hangisinin çözünürlüğü daha fazladır?

16. Katı halde birbirine değmekte olan SF_6 molekülleri arasındaki S···S uzaklığını hesaplamak için gerekli olanları aşağıdaki verilerden seçiniz ve sonucu bildiriniz:

S–F kovalent bağ uzunluğu: 156 pm

İyon yarıçapları: S^{+6} 43 pm, F^- 119 pm

van der Waals Yarıçapları: S 180 pm, F 147 pm.

17. Raoult yasasına göre ideal bir sıvı karışımının bileşenlerinden her birinin tikel buhar basıncı o bileşenin sıvı fazdaki mol kesri ile doğru orantılıdır. Taneciklerarası etkileşim bakımından farklılık gösteren bileşenlerin karışımında Raoult yasasından artı veya eksi sapmalar görülür. Aşağıdaki karışımların Raoult yasasından artı veya eksi sapma gösterdiklerini belirtiniz.

a) $HCl–(CH_3)_2O$

b) $H_2O–C_6H_{14}$

c) $HCCl_3–(C_2H_5)_3N$

18. Maddelerin bir çoğu ısıtıldığında genleşir ve yoğunluğu azalır. Buna karşın su en yüksek yoğunluğa 4 °C de sahiptir. Suyun bu özelliğini nasıl açıklarsınız?

19. Daha elektronegatif olması nedeniyle flor atomunun oksijene oranla daha kuvvetli hidrojen bağı yapması beklenir. Buna rağmen HF nin buhar basıncı H_2O nunkinden düşüktür. Farklılığın nedenini açıklayınız.

20. Su, metanol ve dimetileterin viskoziteleri sırasıyla 10,02, 5,45 ve 2,33 milipoise dir. Viskozitedeki bu değişikliğin nedenini açıklayınız.

Bölüm 6

ASİTLER ve BAZLAR

Kimyasal tepkimelerin çok önemli bir kısmı asit–baz tepkimeleridir. Bilim insanları asit–baz tepkimelerine öteden beri ilgi duymuşlardır. Günümüzde de bu ilgi devam etmektedir. Fransız bilim adamı Boyle, 1664 te "Renklerin Denel Tarihi" adlı kitabında asitlerin tatlarının ekşi olduğunu, turnusolun rengini kırmızıya çevirdiğini, suda çözünmeyen hidroksit ve karbonatları çözünür hale getirdiğini yazmıştır. 1766 da Cavendish, asitlerin kalay, çinko veya demir gibi aktif metallere etkisi sonucunda hidrojen gazı çıktığını göstermiştir. Ayrıca bu dönemde, kaygan ve sabunumsu olan bazların turnusolun rengini maviye çevirdikleri ve asitleri nötürleştirerek tuz oluşturdukları bilinmekteydi. Lavoisier 1783 te asitlerin ametal oksitleri olduklarını söylemiştir. Ancak Davy 1810 da hidroklorik asidin özellikleri ile ilgili çalışması sonucunda, bunun doğru olmadığını belirtmiştir.

Bu konudaki çok çeşitli çalışma ve önerileri bir düzen içinde inceleyebilmek için, asit ve bazların bazı önemli tanımlarının incelenmesinin yararı vardır.

6.1 Arrhenius Asit–Baz Tanımı

Arrhenius'un 1883 de önerdiği asit–baz tanımı suyun iyonlaşma dengesine dayanmaktadır. Bugünkü bilgilerimizle su,

$$2H_2O(s) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \quad (6.1)$$

dengesine göre iyonlaşmaktadır. Suyun iyonlaşması için denge bağıntısı,

$$K_{su} = [H_3O^+][OH^-] \quad (6.2)$$

olarak gösterilmektedir. K_{su} 0°C de $0{,}114\times10^{-14}$, 60°C de ise $9{,}55\times10^{-14}$ tür. Ancak en çok kullanılan, 25°C deki $1{,}00\times10^{-14}$ değeridir. Yine bugünkü bilgilerimizle $[H_3O^+] > [OH^-]$ olması halinde çözelti asidik, $[H_3O^+] < [OH^-]$ halinde bazik, $[H_3O^+] = [OH^-]$ halinde ise nötürdür.

Arrhenius, hidronyum iyonu yerine proton kullanarak, asitleri hidrojen içeren ve suda çözündüklerinde H^+ iyonu verecek şekilde iyonlaşabilen maddeler, bazları da hidroksil grubu içeren ve iyonlaştıklarında OH^- iyonu veren maddeler olarak tanımlamıştır. Görüldüğü gibi bu tanıma HCl, H_2SO_4, CH_3COOH gibi hidrojen içeren asitler ve NaOH, NH_4OH gibi hidroksil grubu taşıyan bazlar girmektedir.

$$HCl(g) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq) \quad (6.3)$$

$$NaOH(k) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq) \quad (6.4)$$

Arrhenius'un bu tanımı, proton içermediği halde çözeltilerinde H^+ iyonu oluşturabilen asitler ile OH^- oluşturan bazları içerecek şekilde değiştirilmiştir. Böylece tanım, asitler sudaki çözeltilerinde H^+ iyonu oluşturabilen maddeler, bazlar da OH^- iyonu oluşturabilen maddeler şekline getirilmiştir. Yeni tanıma göre birçok ametal oksit asit, metal oksit de baz olarak tanımlanabilmiştir.

$$SO_2(g) + H_2O(s) \rightleftharpoons H^+(aq) + HSO_3^-(aq) \quad (6.5)$$

$$CaO(k) + H_2O(s) \rightleftharpoons Ca^{+2}(aq) + 2OH^-(aq) \quad (6.6)$$

6.2 Brönsted–Lowry Asit–Baz Tanımı

1923 de J. N. Brönsted ve T. M. Lowry birbirinden bağımsız olarak asit ve baz tepkimesinin en önemli özelliğinin protonun (hidrojen iyonu, H^+) bir türden diğer bir türe aktarımı olduğunu öne sürmüşlerdir. Brönsted ve Lowry tanımına göre, asitler proton veren maddeler, bazlar ise proton alan maddelerdir. Hidrojen florür (HF) molekülü Brönsted asitlerine örnek olarak verilebilir. Hidrojen florür suda çözündüğü zaman su molekülüne proton vererek hidronyum iyonunu oluşturur.

$$HF(g) + H_2O(s) \rightarrow H_3O^+(aq) + F^-(aq) \quad (6.7)$$

Amonyak (NH_3) molekülü ise Brönsted bazlarına örnek olarak verilebilir. Amonyak suda çözündüğünde sudan bir proton alarak hidroksit iyonunu oluşturur.

$$H_2O(s) + NH_3(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \quad (6.8)$$

Bu iki örnek asit baz tepkimesi dikkatle incelendiğinde suyun birinde Brönsted asidi, diğerinde ise Brönsted bazı olarak davrandığı görülmektedir. Böyle hem Brönsted asidi hem de Brönsted bazı gibi davranan

bileşiklere amfiprotik maddeler denir. Su, amfiprotik maddelere bir örnektir; HF asidine karşı baz, NH_3 bazına karşı asit olarak davranır. İleride başka örnekler de göreceğiz.

6.2.1 Eşlenik Asitler ve Bazlar

Brönsted-Lowry asit baz tanımına göre nötürleşme, bir asitten bir baza proton aktarımı olayıdır. Genel olarak bir asit ile baz arasındaki tepkime denklemini şöyle yazabiliriz:

$$HA(aq) + B(aq) \rightleftharpoons HB^+(aq) + A^-(aq) \qquad (6.9)$$

Bu denge tepkimesinde HA asidi, B ise bazı göstermektedir. İleri doğru tepkimede proton asitten baza aktarılmaktadır. Geri tepkime düşünüldüğünde HB^+ nın bir asit, A^- nin bir baz olduğu kolaylıkla görülür. Yani geri tepkimede proton HB^+ asidinden A^- bazına aktarılmaktadır. Tepkimede HA ile A^- arasındaki fark yalnızca protonlanmış olmak veya olmamaktır. Aynı maddenin protonlanmış haline asit, protonlanmamış haline de baz denir. Böylece oluşan HA ve A^- çiftine eşlenik asit–baz çifti denir. Benzer şekilde B ve HB^+ da eşlenik asit–baz çiftidir. Buna göre nötürleşme tepkimeleri genel olarak şu şekilde yazılabilir:

$$(Asit)_1 + (Baz)_2 \rightleftharpoons (Asit)_2 + (Baz)_1 \qquad (6.10)$$

$(Baz)_1$ türü, $(Asit)_1$ in eşlenik bazı ve $(Asit)_2$, $(Baz)_2$ nin eşlenik asidi olarak adlandırılır. Örnek olarak HCl ile NH_3 arasındaki nötürleşme tepkimesi alındığında,

$$HCl(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad (6.11)$$

$(Asit)_1$ $(Baz)_2$ $(Asit)_2$ $(Baz)_1$

HCl ile Cl^- nin ve NH_3 ile NH_4^+ nın eşlenik asit–baz çiftleri olduğu görülür.

Suyun iyonlaşması olayında H_2O molekülünün hem asit hem de baz olarak davranabildiği görülmektedir.

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \qquad (6.12)$$

$(Asit)_1$ $(Baz)_2$ $(Asit)_2$ $(Baz)_1$

Poliprotik (çok değerlikli) asitlerin ayrışma dengelerinde aynı iyon hem asit hem de baz olarak davranabilir.

$$H_2SO_4(aq) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq) \qquad (6.13)$$

$(Asit)_1$ $(Baz)_2$ $(Asit)_2$ $(Baz)_1$

$$HSO_4^-(aq) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_4^{-2}(aq) \qquad (6.14)$$

$(Asit)_1$ $(Baz)_2$ $(Asit)_2$ $(Baz)_1$

Birinci denge basamağı için bir baz olan HSO_4^- iyonu, ikinci denge basamağı için bir asittir. Dolayısıyla HSO_4^- iyonu da su gibi amfiprotiktir.

Brönsted–Lowry'nin asit–baz tanımı yalnızca sudaki çözeltiler için değil, proton içeren diğer çözücülerdeki veya gaz fazındaki tepkimeler için de geçerlidir. Örneğin 6.11 denklemindeki tepkime sulu çözeltide değil gaz fazında da gerçekleşebilir.

$$HCl(g) + NH_3(g) \rightleftharpoons NH_4^+(g) + Cl^-(g) \qquad (6.15)$$

Asetik asit sıvı amonyak içinde, aşağıdaki denkleme göre iyonlaşır.

$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + CH_3COO^- \quad (6.16)$$

Kimyasal tepkimelerin büyük bir çoğunluğu, suyun çözücü olduğu çözeltilerde gerçekleşir. Ancak suyun dışındaki çözücüler içinde gerçekleşen bir çok tepkime vardır. NH_3, CH_3COOH, SO_2 veya CCl_4 gibi sudan başka çözücüler için bu kitapta diğer çözücüler deyimi kullanılacaktır.

6.2.2 Asitlik ve Bazlık Kuvveti

Asitler ve bazlar için kullanılan en önemli özellik asitlik veya bazlık kuvvetidir. Asitlik veya bazlık kuvveti iyonlaşma denge sabiti ile ilgili özelliktir. Tam olarak iyonlaşan asit veya bazlara kuvvetli asit veya baz denir. Kuvvetli asitlerin sudaki çözeltilerinin denge sabitinin sonsuz büyüklükte olduğu söylenebilir.

HA asidinin kuvveti, asitlik sabiti veya "asit iyonlaşması sabiti" K_a ile verilir.

$$HA(aq) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq) \quad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (6.17)$$

$K_a >> 1$ olması asidin proton verdiğini, dolayısıyla kuvvetli olduğunu gösterir. $K_a << 1$ olması, asit tarafından proton tutulmasının yeğlendiğini, yani asidin zayıf olduğunu gösterir. Örneğin sudaki hidrojen florür için $K_a = 3{,}5\times10^{-4}$ olması, normal koşullarda HF moleküllerinin çok küçük miktarının suda protonu kaybettiğini gösterir. Asidin iyonlaşan kısmı, K_a nın sayısal değerinden asit derişimine bağlı olarak hesaplanabilir.

B bazının kuvveti de sudaki bazın proton aktarımı denge sabiti (K_b) ile verilir.

$$H_2O(s) + B(aq) \rightleftharpoons BH^+(aq) + OH^-(aq) \quad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (6.18)$$

$K_b >> 1$ olması bazın kuvvetli bir proton alıcı olduğunu gösterir. Eğer $K_b << 1$ ise, baz zayıf bir proton alıcısıdır ve eşlenik asidi çözeltide düşük oranda bulunur. Sudaki amonyak için $K_b = 1{,}8\times10^{-5}$ değeri normal koşullarda sadece çok küçük miktarda NH_3 molekülünün protonlandığını gösterir. Asit hesaplamalarında olduğu gibi, protonlanmış bazın oranı K_b değerinden hesaplanabilir.

Su amfiprotik olduğu için proton aktarım dengesi asit veya baz olmaksızın da gerçekleşebilir (Bağıntı 6.1). Suyun iyonlaşma sabiti 25 ºC de $K_{su} = 1{,}00\times10^{-14}$ dir. Bu değer, saf suda su molekülünün çok küçük bir kısmının iyon halinde olduğunu gösterir. Bağıntı 6.1 de verilen denge kullanılarak bir bazın iyonlaşma sabiti ile eşlenik asidinin iyonlaşma sabiti arasındaki ilişki yazılabilir. Bağıntı 6.18 de iyonlaşma dengesi verilen B bazının eşlenik asidi olan BH^+ asidinin iyonlaşma sabiti şöyle yazılır:

$$BH^+(aq) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + B(aq) \quad K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]} \quad (6.19)$$

Bağıntı 6.18 ve 19 daki tepkimeler toplandığında suyun iyonlaşma dengesi elde edilir. Tepkimeler toplanarak elde edilen suyon iyonlaşma denge saiti de tepkimelerin denge saitlerinin çarpımına eşittir.

$$2H_2O(s) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \quad K_aK_b = K_{su} \quad (6.20)$$

Bu bağıntı, bir bazın iyonlaşma sabiti ile eşlenik asidinin iyonlaşma sabitinin çarpımının suyun iyonlaşma sabitine eşit olduğunu göstermektedir. Eşitlikte görüldüğü gibi K_b nin değeri ne kadar büyükse, K_a nın değeri

o kadar küçüktür. Diğer bir deyişle, baz ne kadar kuvvetliyse onun eşlenik asidi o kadar zayıftır. Buna dayanarak bazların kuvveti, bunların eşlenik asitlerinin asitlik sabitiyle de verilebilir.

Asitlik sabitleri ve molar derişimler birkaç üstel kuvvette geniş bir yelpazeye dağılabildiklerinden, pH kavramına benzer şekilde 10 tabanına göre logaritma ile verilebilir:

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

$$pK = -\log K \qquad (6.21)$$

Burada K yukarıda belirtilen denge sabitlerinden biri olabilir. Örneğin 25 ºC $pK_{su} = 14$ dür. Bağıntı 6.20 yeni kavrama göre şöyle yazılır:

$$pK_a + pK_b = pK_{su} \qquad (6.22)$$

Çizelge 6.1, çok bilinen bazı asitlerin ve bazların eşlenik asitlerinin asitlik sabitlerini vermektedir. Eğer proton aktarım dengesi suya proton verilmesi yönünde ağır basıyorsa, asit kuvvetli olarak sınıflandırılır. Diğer bir değişle, $pK_a < 0$ ($K_a > 1$ veya genellikle $K_a >> 1$) olan bir asit kuvvetlidir. Kuvvetli asitlerin çözeltide tamamen iyonlaşarak protonlarını suya verdiği varsayılır. $pK_a > 0$ ($K_a < 1$) olan bir madde zayıf asittir. Zayıf asitlerin proton aktarım dengesi iyonlaşmamış asit tarafına doğrudur. Hidrojen florür bir zayıf asittir ve sulu çözeltisinde H_3O^+, F^- iyonları ve yüksek oranda HF molekülü bulunur.

Çizelge 6.1 Bazı asitlerin sulu çözeltide 25 ºC de asitlik sabitleri. Bazların kuvveti (pK_b değeri), eşlenik asidinin pK_a değerinden bulunabilir.

	Asit	**Eşlenik baz**	**K_a**	**pK_a**
Hidroiyodik asit	HI	I^-	10^{11}	–11
Perklorik asit	$HClO_4$	ClO_4^-	10^{10}	–10
Hidrobromik asit	HBr	Br^-	10^9	–9
Hidroklorik asit	HCl	Cl^-	10^7	–7
Sülfürik asit	H_2SO_4	HSO_4^-	10^2	–2
Hidronyum iyonu	H_3O^+	H_2O	1	0,0
Klorik asit	$HClO_3$	ClO_3^-	10^{-1}	1
Sülfüröz asit	H_2SO_3	HSO_3^-	$1{,}5\times10^{-2}$	1,81
Hidrojensülfat iyonu	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1{,}2\times10^{-2}$	1,92
Fosforik asit	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$7{,}5\times10^{-3}$	2,12
Hidroflorik asit	HF	F^-	$3{,}5\times10^{-4}$	3,45
Piridinyum iyonu	$HC_5H_5N^+$	C_5H_5N	$5{,}6\times10^{-6}$	5,25
Karbonik asit	H_2CO_3	HCO_3^-	$4{,}3\times10^{-7}$	6,37
Hidrojen sülfür	H_2S	HS^-	$9{,}1\times10^{-8}$	7,04
Borik asit	$B(OH)_3$	$B(OH)_4^-$	$7{,}2\times10^{-10}$	9,14
Amonyum iyonu	NH_4^+	NH_3	$5{,}6\times10^{-10}$	9,25
Hidrosiyanik asit	HCN	CN^-	$4{,}9\times10^{-10}$	9,31
Hidrojenkarbonat iyonu	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$4{,}8\times10^{-11}$	10,32
Hidrojenarsenat iyonu	$HAsO_4^{2-}$	AsO_4^{3-}	$3{,}0\times10^{-12}$	11,53
Hidrojensülfür iyonu	HS^-	S^{2-}	$1{,}1\times10^{-19}$	19
Hidrojenfosfat iyonu	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$2{,}2\times10^{-13}$	12,67
Dihidrojenfosfat iyonu	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	$6{,}2\times10^{-8}$	7,21

Kuvvetli baz suda tamamen protonlanan maddedir. Buna örnek olarak suda tamamen OH^- iyonlarına dönüşen O^{2-} verilebilir. Diğer taraftan zayıf baz suda kısmen protonlanır. Buna örnek olarak NH_3 verilebilir. Amonyağın sulu çözeltisinde büyük oranda NH_3 molekülü ve az miktarda NH_4^+ ile OH^- iyonları bulunur. Yukarıda belirtildiği gibi, kuvvetli bir asidin eşlenik bazı zayıftır, çünkü termodinamik olarak böyle bir bazın protonlanması yeğlenmez.

6.2.3 Suyun Düzeyleme Etkisi

Herhangi bir asidin sudaki iyonlaşması, Eşitlik 6.17 de verilen denkleme göre olur. Bu denge denklemine göre HA asidi, proton verme açısından suyun H_3O^+ asidi ile yarışmaktadır. Hidronyum iyonundan daha zayıf asitler suda tam iyonlaşmazlar. Göreli asitlik kuvvetine göre bir denge oluşur ve denge sabiti asidin kuvvetini ölçmekte kullanılabilir. Dolayısıyla H_3O^+ iyonundan daha zayıf asitlerin sulu çözeltilerdeki asitlik kuvvetleri birbiri ile karşılaştırılabilir. Örneğin ikisi de hidronyum iyonundan daha zayıf asit olan H_3PO_4 ve HF bileşiklerinin sulu çözeltideki asitlik kuvvetleri karşılaştırılabilir.

$$H_3PO_4(aq) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + H_2PO_4^-(aq) \quad K_a = 7{,}5\times10^{-3} \quad pK_a = 2{,}1 \qquad (6.23)$$

$$HF(g) + H_2O(s) \rightarrow H_3O^+(aq) + F^-(aq) \quad K_a = 3{,}5\times10^{-4} \quad pK_a = 3{,}5 \qquad (6.24)$$

Sulu çözeltilerde ayrışma sabiti daha büyük olan H_3PO_4 bileşiğinin asitlik kuvveti, HF bileşiğininkinden daha büyüktür. Her ikisi de H_3O^+ iyonundan daha zayıf asit olan H_3PO_4 ve HF bileşiklerinin asitlikleri sulu çözeltilerinde karşılaştırılabilir ve ayırdedilebilir. Bir genelleme yapmak isenirse, hidronyum iyonundan daha zayıf olan asitler sulu çözeltilerinde farklılandırılabilir, yani asitlik kuvvetlerine göre birbirinden ayırdedilebilir.

Ancak hidronyum iyonundan daha kuvvetli bir asit için, iyonlaşma dengesi H_3O^+ oluşması yönünde ilerler ve asidin tümü iyonlaşır. Diğer bir değişle hidronyum iyonundan daha kuvvetli bir asit, H_2O molekülüne proton verir ve H_3O^+ iyonunu oluşturur. $HClO_4$, HCl, H_2SO_4 ve HNO_3 böyle asitlerdir ve sudaki çözeltilerinde tam olarak iyonlaşırlar, yani tamamen H_3O^+ iyonuna dönşürler. Tam iyonlaşmanın ötesinde bir iyonlaşma söz konusu olmadığına göre, bütün bu asitler kuvvetli asitlerdir. Bu asitlerden hangisinin diğerlerinden daha kuvvetli olduğunu söylemek sudaki çözeltileri için olanaksızdır. Sudaki çözeltilerinde H_3O^+ iyonundan daha kuvvetli olan bütün asitler % l00 oranında iyonlaşırlar ve hangisinin daha kuvvetli olduğu söylenemez. Diğer bir deyişle, hidronyum iyonundan kuvvetli olan bütün asitler sulu çözeltilerinde hidronyum iyonuna dönüşür ve hidronyum iyonunun asitliğini gösterir. Sulu çözeltilerde gözlenen bu olaya suyun düzeyleme etkisi denir.

Hidronyum iyonundan daha kuvvetli olan böylesi asitlerin kuvvetini ayırt etmek için, su yerine ondan daha az bazik olan bir çözücü kullanmak gerekir. Örneğin sudan daha az bazik (yani daha asidik) olan asetik asit içerisinde bu asitler zayıf asit olarak davrandıkları için ayırt edilebilir. Suya benzer şekilde genel bir HSol çözücüsünün iyonlaşması yazılabilir.

$$HSol(s) + HSol(s) \rightleftharpoons H_2Sol^+(sol) + Sol^-(sol) \qquad (6.25)$$

Asit düzeyleme etkisi asidin pK_a sı ile verilebilir. HA asidi HSol ile gösterilen çözücüye proton vererek onun protonlanmış H_2Sol^+ iyonunu oluşturur (Denklem 6. 26).

$$HA(sol) + HSol(s) \rightleftharpoons H_2Sol^+(sol) + A^-(sol) \qquad K_a = \frac{[H_2Sol^+][A^-]}{[HA]} \qquad (6.26)$$

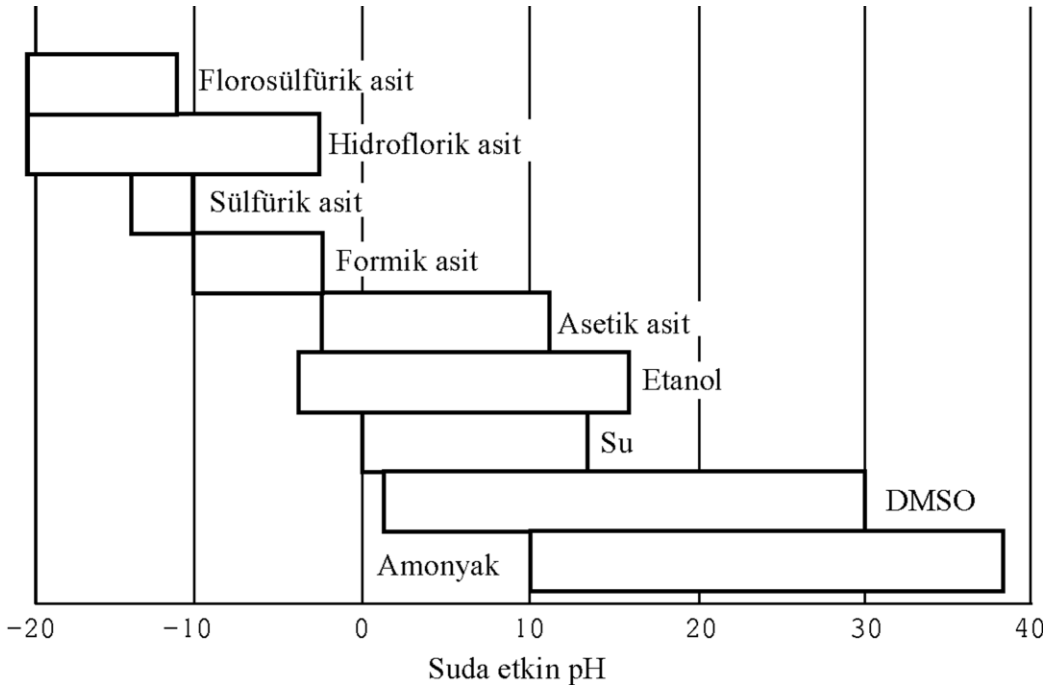
Eğer HA asidinin HSol çözücüsündeki iyonlaşma sabiti $K_a < 1$ yani $pK_a > 0$ ise, HA H_2Sol^+ iyonunundan daha zayıf bir asittir ve asitlik kuvveti ölçülebilir. Eğer $K_a > 1$ yani $pK_a < 0$ ise HA asidi H_2Sol^+ iyonunundan daha kuvvetli asittir. Yani HA asidi HSol çözücüsünde çözündüğünde tamamen H_2Sol^+ iyonununa dönüşür ve H_2Sol^+ iyonunun asitliğini gösterir. Diğer bir deyişle HA asidi HSol çözücüsünde kuvvetli bir asittir ve çözücü tarafından düzeylenir.

Benzer etki sudaki bazlar için de gözlenir. Hidroksit iyonundan daha kuvvetli olan bütün bazlar da kuvvetli bazlardır ve su molekülünden proton alarak OH^- iyonu oluştururlar. Dolayısıyla sudaki çözeltilerinde bu bazlar hidroksit iyonununun bazlığını gösterir ve bazlık kuvvetleri ayırdedilemez. Diğer bir deyişle hidroksit iyonundan daha kuvvetli bazlar, sulu çözeltilerinde düzeylenir.

Hidroksit iyonundan daha kuvvetli böylesi bazların kuvvetini ayırt etmek için su yerine ondan daha az asidik olan bir çözücü kullanmak gerekir. Örneğin sudan daha az asidik (yani daha bazik) olan amonyak içerisinde bu bazlar zayıf baz olarak davrandıkları için ayırt edilebilir. Baz düzeyleme etkisi bazın pK_b si ile verilebilir. B bazı HSol ile gösterilen çözücüden proton alarak onun protonsuzlaştırılmış Sol^- iyonunu oluşturur (Denklem 6. 27).

$$B(sol) + HSol(s) \rightleftharpoons BH^+(sol) + Sol^-(sol) \qquad K_b = \frac{[BH^+][Sol^-]}{[B]} \qquad (6.27)$$

Eğer B bazının HSol çözücüsündeki iyonlaşma sabiti $K_b < 1$ yani $pK_b > 0$ ise, B bazı Sol^- iyonunundan daha zayıf bir bazdır ve bazlık kuvveti ölçülebilir. Eğer $K_b > 1$ yani $pK_b < 0$ ise, B bazı Sol^- iyonunundan daha



Şekil 6.1 Bazı protonlu çözücülerin asit-baz ayırım pencereleri. Çözücünün etkin pH aralığını gösteren pencerenin genişliği çözücünün iyonlaşma sabitinin eksi logaritması olan pK değeri ile orantılıdır.

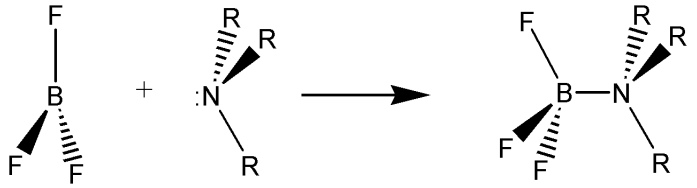
kuvvetlidir. Yani B bazı HSol çözücüsünde çözündüğünde tamamen Sol^- iyonununa dönüşür ve Sol^- iyonunun bazlığını gösterir. Diğer bir deyişle B bazı HSol çözücüsünde kuvvetli bir bazdır ve çözücü tarafından düzeylenir.

Bu tartışmanın sonucuna göre düzeyleme etkisi, çözücüden çözücüye değişir. Şekil 6.1 de değişik çözücüler için ayırt edilebilir asit baz aralıkları görülmektedir. Bir çözücü için pencerenin dışında kalan asitler ve bazlar kuvvetlidir ve çözücü tarafından düzeylenir. Yani çözücünün protonlanmış katyonundan daha kuvvetli asitler ve çözücünün protonu alınmış anyonundan daha kuvvetli bazlar tamamen iyonlaşır ve çözücü tarafından düzeylenir. Örneğin sıvı amonyağın çözücü olması halinde, NH_4^+ iyonundan daha kuvvetli olan bütün asitler düzeylenir. Buna göre sudaki çözeltisinde zayıf bir asit olan H_2S, amonyaktaki çözeltisinde kuvvetli bir asittir. Benzer şekilde NH_2^- iyonundan daha kuvvetli bazlar amonyak çözeltilerinde düzeylenir. HSol genel çözücüsünde, $pK_a < 0$ ise asit düzeylenmiş ve $pK_a > pK_{sol}$ ise aynı çözücü içerisinde baz düzeylenmiş olduğundan $pK_a = 0$ dan $pK_a = pK_{sol}$ aralığına kadar olan pencerede asitlik ve bazlık kuvvetleri incelenebilir. Örneğin su için $pK_{su} = 14$, sıvı amonyak için $pK_{am} = 33$, dimetilsülfoksit (DMSO) için $pK_{DMSO} = 37$ dir. Buna göre çözücülerin asit ve bazların kuvvetlerini ayırdedebilme aralıkları farklıdır. Örneğin DMSO, su ve amonyağa oranla daha geniş bir aralığa sahiptir ve H_2SO_4 den PH_3 e kadar olan asitleri çalışmak için kullanılabilir. İleride değişik çözücülerin düzeyleme etkileri tartışılacaktır.

6.3 Lewis Asit–Baz Tanımı

Brönsted-Lowry asit-baz tanımı, türler arasındaki proton aktarımı özelliğine odaklanır. Bu kavram daha önceki kuramlardan daha kapsamlı olmasına karşın hiçbir proton aktarımının yeralmadığı tepkimeler gözönüne alındığında yetersiz kalır. Bu eksiklik Brönsted-Lowry ile aynı yıllarda (1923) G.N. Lewis tarafından önerilen daha kapsamlı bir asit-baz tanımı ile giderilmeye çalışılmıştır. Lewis asit baz tanımı ancak 1930 lardan itibaren etkin olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Lewis asit baz tanımında, elektron çifti alan maddeler asit ve elektron çifti veren maddeler de baz olarak tanımlanır. Lewis asidi A ile, Lewis bazı da :B ile gösterilirse, bazın elektron çifti vermesi ve asidin elektron çiftini almasıyla bir A-B katılma bileşiği oluşur. A-B bağının oluşumunda bazın verdiği elektron çifti iki tür tarafından ortaklaşa kullanılır. Lewis asit baz tanımı kapsam olarak Brönsted–Lowry tanımından daha geniştir. Proton içermeyen bileşikler arasındaki tepkimeler de bu tanıma göre asit–baz tepkimeleridir. Brönsted–Lowry'ye göre asitler artı yüklü tanecik (proton) veren maddeler olduğu halde, Lewis'e göre asitler eksi yüklü tanecikler (elektron çifti) alan maddeler olarak tanımlanmaktadır. Lewis sistemine göre karakteristik asit–baz tepkimesine örnek olarak trialkilamin ile bor triflorür arasındaki tepkime verilebilir.



(6.28)

Trialkilaminde azot atomu üzerinde ortaklanmamış bir elektron çifti vardır. Bor triflorürde ise bor atomu oktetini tamamlayamamıştır ve bir elektron çifti eksikliği vardır. Moleküller birleşirken azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti N–B kovalent bağının oluşmasında kullanılır. Tepkime sırasında azot atomu elektron verdiği için bu atomu içeren R_3N molekülü Lewis bazı, elektron alan B atomunu içeren BF_3 molekülü de Lewis asididir. Azot atomuna elektron veren anlamında verici atom, bor atomuna da elektron alan anlamında alıcı atom denir.

Lewis asit-baz tanımının en güzel uygulamalarından biri koordinasyon bileşiklerinin oluşumudur. Koordinasyon bileşiklerinin oluşmasında merkez atomu veya iyonu elektron aldığından, Lewis asididir. Merkez atomuna bağlı ligantlar ise, elektron verdiklerinden Lewis bazıdır.

$$4\,CO + Ni \rightarrow Ni(CO)_4 \qquad (6.29)$$

$$2\,NH_3 + Ag^+ \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ \qquad (6.30)$$

tepkimelerinde CO ve NH_3 elektron çifti verdiklerinden Lewis bazı, Ni ve Ag^+ elektron çifti aldıklarından Lewis asididir. Lewis asit-baz tepkimeleri, faza bağlı değildir. Lewis asit ve bazları her koşulda elektron alabilir veya verebilir. Bu nedenle Lewis asit-baz tepkimeleri için yazılan tepkimelerde tepkenlerin ve ürünlerin fazları gerekmedikçe verilmeyecektir.

Lewis asitlerinin üç tür olduğu söylenebilir:

Elektron çifti alabildiklerinden bütün katyonlar birer Lewis asididir.

$$Fe^{+3} + 6\,CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-3} \qquad (6.31)$$

$$Cr^{+3} + 6\,NH_3 \rightarrow [Cr(NH_3)_6]^{+3} \qquad (6.32)$$

Değerlik kabuğunda elektron noksanı olan ve koordinasyon sayısını artırabilen merkez atomu içeren bileşikler Lewis asidi olarak davranır.

$$AlF_3 + 3\,F^- \rightarrow [AlF_6]^{-3} \qquad (6.33)$$

$$SnCl_4 + 2\,Cl^- \rightarrow [SnCl_6]^{-2} \qquad (6.34)$$

$$SbF_5 + F^- \rightarrow [SbF_6]^- \qquad (6.35)$$

Merkez atomlarında bir veya daha çok sayıda çoklu bağı olan CO_2 ve SO_3 gibi moleküller Lewis asidi olarak davranır.

$$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^- \qquad (6.36)$$

Lewis bazları için de genel gruplandırmalar yapılabilir:

Bütün anyonlar Lewis bazıdır. Yük yoğunluğunun artması baz kuvvetini artırır.

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \qquad (6.37)$$

tepkimesinde OH^- bir Lewis bazıdır.

Su, alkol, eter gibi ortaklanmamış elektron çifti bulunan moleküller Lewis bazı olarak davranır.

$$Cu^{+2} + 4\ H_2O \rightarrow [Cu(H_2O)_4]^{+2} \quad (6.38)$$

tepkimesinde H_2O bir Lewis bazıdır.

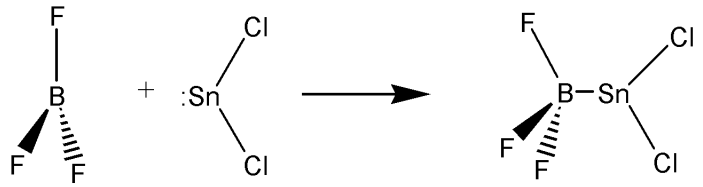
Metal iyonları ile koordinat kovalent bağ oluşturabilen alken ve alkinler Lewis bazı olarak davranır.

$$Ag^{+} + C_2H_4 \rightarrow [Ag(C_2H_4)]^{+} \quad (6.39)$$

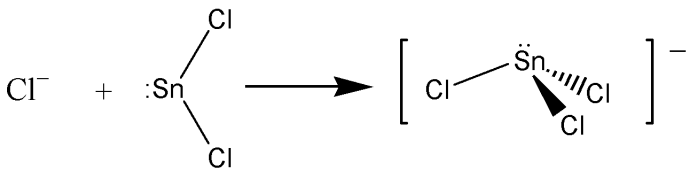
tepkimesinde C_2H_4 bir Lewis bazıdır.

Lewis asit-baz tanımında asitler elektron alan, bazlar da elektron veren maddelerdir. Bu tanım, molekül orbitali kuramı ile daha rahat bir şekilde açıklanabilmektedir. Bir maddenin asit olarak davranabilmesi için aldığı elektronları koyabileceği düşük enerjili boş bir orbitale sahip olması gerekir. Yani LUMO'su düşük enerjili maddeler asit olarak davranırlar.

Benzer şekilde bir maddenin baz olarak davranabilmesi için kolaylıkla verebileceği elektronlara sahip olması gerekir. Madde ancak yüksek enerjili dolu molekül orbitalinden elektron verebileceğine göre, yüksek enerjili dolu molekül orbitaline sahip olan maddeler baz olarak davranırlar. Yani HOMO su yüksek enerjili maddeler bazdır. Örneğin BH_3 molekülünde LUMO (bor atomu üzerindeki bağ yapmayan boş molekül orbitali) düşük enerjili olduğu için, molekül elektron alabilir ve dolayısıyla asit olarak davranabilir. NH_3 molekülü ise yüksek enerjili HOMO ya (azot atomu üzerindeki bağ yapmayan dolu molekül orbitali, Şekil 3.25) sahiptir ve gerektiğinde bu orbitaldeki elektronlarını vererek baz olarak davranır. Amonyak molekülünde LUMO bağa karşı σ* molekül orbitalidir ve enerjisi çok yüksektir (Şekil 3.25). Amonyağın bu yüksek enerjili molekül orbitaline elektron alması çok fazla enerji gerektiren bir olay olduğundan, asit olarak etkimesi zordur. Maddelerin asitliği ve bazlığı HOMO ve LUMO orbitallerinin enerjisine bağlıdır. Bir maddenin HOMO'su ne kadar yüksek enerjili ise, madde o kadar kuvvetli bazdır. LUMO ne kadar düşük enerjili ise, madde o kadar kuvvetli asittir.



(6.40)



Bütün moleküllerde HOMO ve LUMO'nun bulunması, onların hem asit hem de baz olarak davranabilecekleri sonucunu doğurmaktadır. Gerçekten de maddeler ortama ve koşullara göre asit veya baz olarak etki edebilirler. Bir madde kuvvetli asit karşısında baz olarak davrandığı halde, kuvvetli baz karşısında asit olarak davranabilir. Eşitlik 6.40 da görüldüğü gibi, $SnCl_2$ molekülü BF_3 molekülüne karşı baz,

Cl^- iyonuna karşı asit olarak davranır. İlkinde kalay üzerindeki bağ yapmayan dolu molekül orbitali (sp^2 hibrit orbitali), ikincisinde de yine kalay üzerindeki bağ yapmayan boş molekül orbitali (kalay atomunun molekül düzlemine dik 5p orbitali) kullanılır. Bölüm 8 de görüleceği gibi bir molekül bir maddeye karşı aynı anda hem asit, hem de baz olarak etkiyebilir. Buna en güzel örnek karbon monoksitin geçiş metallerine bağlanmasıdır. Karbon monoksit aynı geçiş metal atomuna hem baz hem de asit olarak bağlanmaktadır. İlkinde metale elektron verirken, ikincisinde metalden elektron almaktadır.

6.4 Lux–Flood Asit–Baz Tanımı

Demir elde etmekte kullanılan yüksek fırınlardaki tepkimeler yüksek sıcaklıklarda oluşur. Böyle tepkimeler için su fazı söz konusu değildir. Tepkimeye giren maddelerin özelliklerini proton alışverişi ile açıklamak mümkün olmaz. Bu nedenle özellikle yüksek sıcaklık kimyasında kullanılmak üzere Lux l939 yılında bir asit–baz tanımı önermiştir. Bu tanım daha sonra Flood (l947) tarafından geliştirilmiştir. Lux–Flood tanımı olarak bilinen bu tanıma göre, asitler oksit iyonu alan, bazlar da oksit iyonu veren maddelerdir. Kalsiyum oksit ile silisyum dioksit arasındaki tepkimede kalsiyum oksit baz, silisyum dioksit asittir.

$$CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 \qquad (6.41)$$

Lux–Flood asidinin mutlaka bir oksit olması gerekmez, herhangi bir oksijenli bileşik de olabilir. Aşağıdaki tepkimelerin birincisinde SO_3 bir oksit olduğu halde, $Na_2S_2O_7$ değildir.

$$PbO + SO_3 \rightarrow PbSO_4 \qquad (6.42)$$

$$TiO_2 + Na_2S_2O_7 \rightarrow Na_2SO_4 + TiOSO_4 \qquad (6.43)$$

Lux–Flood tanımı, Lewis ve Brönsted–Lowry tanımları ile uyum içindedir. Lewis tanımında olduğu gibi Lux–Flood tanımında da eksi yüklü bir parçacık veren madde baz olarak nitelendirilmektedir. Brönsted–Lowry tanımında alınıp verilen artı yüklü parçacık olduğuna göre, proton alan maddelerin baz olarak tanımlanması beklenmelidir.

Bu benzerliklerden giderek asit ve baz tanımları halojenür, sülfür gibi diğer anyonların alınıp verilmesine göre de yapılabilir. Nitekim l952 ile l960 yılları arasında Gutmann ve arkadaşları, bazları klorür iyonu veren maddeler, asitleri de klorür iyonu alan maddeler olarak tanımlamışlardır. Aşağıda denklemleri verilen tepkimelerde $OPCl_2^+$, Me_4N^+ ve $FeCl_3$ asit, $OPCl_3$, Me_4NCl ve $FeCl_4^-$ bazdır.

$$OPCl_3 \rightarrow OPCl_2^+ + Cl^- \qquad (6.44)$$

$$Me_4NCl \rightarrow Me_4N^+ + Cl^- \qquad (6.45)$$

$$OPCl_3 + FeCl_3 \rightarrow OPCl_2^+ + FeCl_4^- \qquad (6.46)$$

6.5 Usanovich Asit–Baz Tanımı

Rus bilgini Usanovich l939 yılında, Lewis'in asit–baz tanımını redoks tepkimelerini de kapsayacak şekilde genişletmiştir. Lewis'e göre asit ve bazlar, ortaklanmamış elektron çiftinin alınıp verilmesi esas alınarak

tanımlanmaktadır. Alınıp verilenin ortaklanmamış elektron çifti olması yönündeki kısıtlama kaldırıldığında, asit-baz tanımı bütün elektron alışverişlerine, dolayısı ile redoks tepkimelerine genişletilmiş olmaktadır.

Usanovich'e göre asitler, katyon veren, anyon veya elektron alan maddelerdir. Bazlar da anyon veya elektron veren, katyon alan maddelerdir. Bu tanım, asit–baz tepkimelerini bütün kimyasal tepkimeleri içerecek şekilde genişlettiği için, bir çok bilim adamı tarafından eleştirilmektedir. Ancak Lewis'in tanımı ile redoks tepkimeleri arasında bir ilişkinin olduğu unutulmamalıdır. Redoks tepkimelerindeki indirgen maddeler elektron vermeleri nedeniyle bazlara, yükseltgen maddeler de asitlere benzetilebilir.

Örnek olarak sodyum metali ile su arasındaki tepkimeye bakılabilir:

$$Na(k) + H_2O(s) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq) + H_2(g) \qquad (6.47)$$

Bu örnekte indirgen sodyum metali baz ve yükseltgen su molekülü asit olarak düşünülebilir.

6.6 Çözücü Sistemine Göre Asit-Baz Tanımı

Kuvvetli bir asidin eşlenik bazının zayıf olması zorunluluğu, asit–baz özelliğinin maddenin yalnız başına iken sahip olduğu bir özellik olmadığını, başka maddelerle etkileşimi sonucunda ortaya çıkan bir özellik olduğunu göstermektedir. Gaz fazındaki

$$HCl(g) \rightleftharpoons H^+(g) + Cl^-(g) \qquad (6.48)$$

tepkimesinde denge sabitinin büyük olması HCl nin kuvvetli asit olduğunu gösterir. Denge sabitinin değerini sadece HCl molekülü değil, aynı zamanda Cl^- iyonu da belirler. HCl nin kolaylıkla proton vermesi ve Cl^- nin güçlükle proton alması özelliklerinin ortak bir sonucu olarak HCl kuvvetli bir asit özelliği kazanmaktadır.

Su fazında ise HCl önce çözücü ile etkileşime girmektedir.

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^- \qquad (6.49)$$

Çözücü olarak başka bir sıvı, örneğin sıvı amonyak olsaydı, HCl, amonyak ile etkileşecek veya başka bir deyişle asit–baz tepkimesine girecekti.

$$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + Cl^- \qquad (6.50)$$

Tepkimelerin büyük bir çoğunluğu sıvı fazda olur. Bu nedenle asit–baz tepkimelerinde çözücülerin önemi büyüktür. Sulu çözeltide çok yaygın olarak kullanılan kuvvetli asit–kuvvetli baz titrasyonu için tepkime denklemi kısaca şöyle yazılabilir:

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(s) \qquad (6.51)$$

Sulu ortamdaki bu tepkime sisteminde bütün iyonlar hidratlaşmışlardır. Hidratlaşma olayı, bir yönüyle asit–baz (Lewis) etkileşimi demektir. Bu basit örnekte bile sadece H^+ ve OH^- iyonlarının değil çözücü moleküllerinin de tepkimeyi etkilediği görülmektedir.

Çözücülerin asit–baz tepkimelerindeki etkisini belirtmek amacıyla, çözücü sistem tanımı denilen bir tanım önerilmiştir. Bu tanıma göre asitler, çözücünün karakteristik katyon derişimini artıran, bazlar da karakteristik anyon derişimini artıran maddelerdir. Bu tanım çözücülerin iyonlaştıkları varsayımına

dayanmaktadır. Gerçekte iyonlaşmayan C_6H_6, CCl_4 gibi çözücüler de vardır. Bu çözücüler içinde de kimyasal tepkimeler olmaktadır. İyonlaşabilen çözücüler iki grupta toplanabilir: H^+ iyonu oluşturacak şekilde iyonlaşabilen protonlu (protik) çözücüler ve H^+ iyonu oluşturacak şekilde iyonlaşmayan protonsuz (aprotik) çözücüler.

Çözücü sistemi tanımı yapılırken suyun ayrışma dengesine benzer şekilde diğer çözücülerin de ayrışma dengelerinin olduğu varsayılmıştır.

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad (6.52)$$

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^- \quad (6.53)$$

$$2CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^- \quad (6.54)$$

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^- \quad (6.55)$$

$$2Cl_3PO \rightleftharpoons Cl_2PO^+ + Cl_4PO^- \quad (6.56)$$

$$2SO_2 \rightleftharpoons SO^+ + SO_3^{-2} \quad (6.57)$$

Yukarıda verilen örneklerin ilk dördünde proton aktarımı olmakta, diğer ikisinde olmamaktadır. Bu nedenle ilk dört çözücü protonlu, kalan ikisi protonsuz çözücüdür.

Diğer çözücülerin kullanılmasının çeşitli nedenleri vardır. Bu nedenlerden belki de en önemlisi tepkime sıcaklığıdır. Sudaki tepkimelerin sıcaklığının 0 °C ile 100 °C arasında olması gerekir; çünkü su ancak bu sıcaklık aralığında sıvı haldedir. Eğer 0 °C den düşük veya 100 °C den yüksek bir sıcaklıkta tepkime olması gerekiyorsa, istenilen sıcaklıkta sıvı halde olan başka bir çözücü düşünülmelidir. Çözücü seçiminde önemli olan fiziksel özelliklerden biri de dielektrik sabitidir. İyonlararası çekim enerjisinin ortamın dielektrik sabiti ile ters orantılı olduğu, 6.58 bağıntısında görülmektedir.

$$E_c = \frac{q_+ q_-}{4\pi\varepsilon r} \quad (6.58)$$

Dielektrik sabiti büyük olan sıvılar iyonik maddeleri kolaylıkla çözerler. Örneğin suyun bağıl dielektrik sabiti (78,5) amonyağınkinden (25) daha büyüktür. Buna göre iyonik maddelerin sudaki çözünürlükleri amonyaktakinden yüksektir. Tepkimeye giren moleküller polar değilse, su veya amonyak gibi polar çözücülerde çözünmezler. Bu nedenle organik bileşiklerin bir çoğunun tepkimesi için benzen veya karbon tetraklorür gibi polar olmayan çözücüler kullanılır. Ayrıca bu çözücülerin, çözünen madde molekülleri ile etkileşimi çok zayıftır. Çözücü etkisinin az olması istendiğinde, böyle çözücüler kullanılır.

Çözücülerin seçiminde elektrik iletkenliği ve viskositenin bilinmesinin yararı vardır. Diğer koşullara uyduğu halde sülfürik asit, viskositesinin yüksek olması (0,245 din·s·cm^{-1}, 20 °C) nedeniyle seçilmeyebilir. Çünkü kütle iletiminin az olması nedeniyle böyle çözeltilerle çalışmak güçtür. Sıvı yapışkandır, içinde bulunduğu kaba ve aletlere yapışır. Çözeltiyi karıştırmak ve çözelti içerisinde oluşan kristalleri ortamdan ayırmak güçtür. Çizelge 6.2 de protonlu çözücülerden bazılarının fiziksel özellikleri verilmektedir.

6.6.1 Protonlu Çözücüler

Eşlenik asit–baz çiftlerinden asit veya bazdan birinin kuvvetli olması, diğerinin zayıf olması ile ilgilidir şeklindeki genel kural çözücü sistemine uygulanabilir. Kolaylıkla proton verebilen veya asit ağırlıklı

Çizelge 6.2 Bazı protonlu çözücülerin fiziksel özellikleri.

Çözücü	Erime noktası (°C)	Kaynama nokta. (°C)	Dielektrik sabiti ($\varepsilon/\varepsilon_o$)	İletkenlik (ohm·cm)	pK_a	Viskozite$\times 10^3$ (din·s·cm^{-1})
H_2SO_4	10,4	330	100	$1{,}04\times10^{-2}$	3,4	245
HNO_3	–41,6	86		$8{,}9\times10^{-3}$	1,7	8,9
HF	–89,4	19,5	60	$1{,}4\times10^{-5}$	12	2,4
HCOOH	8,3	100,5	57,9	6×10^{-5}	6,2	18,0
CH_3COOH	16,6	117,9	6,2	4×10^{-4}	4,7	13,0
HCN	–13,2	25,7	106,8	5×10^{-7}	18,7	2,0
H_2S	–85,5	–60,3	10,2	3×10^{-11}		4,3
H_2O	0,0	100,0	78,5	4×10^{-8}	14,0	10,0
CH_3OH	–97,9	64,7	32,6	$1{,}5\times10^{-9}$	16,6	5,5
C_2H_5OH	–114,6	78,5	24,3	$1{,}35\times10^{-9}$	18,9	10,8
N_2H_4	1,5	113,5	51,7	$2{,}3\times10^{-6}$	24,7	9,0
NH_3	–77,7	33,4	25	1×10^{-11}	27	2,5

çözücülerin içinde çözünen maddelerin asitlik özelliğinin azalması beklenir. Bu etkiye örnek olarak asetik asidin su, amonyak ve sülfürik asit içinde çözünmesi verilebilir. Çözücüler asitlikleri yönünden $H_2SO_4 > H_2O > NH_3$ şeklinde sıralanabilir. Bilindiği gibi asetik asit, sudaki çözeltisinde bir zayıf asittir.

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \qquad (6.59)$$

Ayrışma dengesi iyonlaşmamış asetik asit yönündedir. Aynı madde sıvı amonyak içinde çözündüğünde kuvvetli asit olarak davranır.

$$CH_3COOH + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + CH_3COO^- \qquad (6.60)$$

Bunun nedeni amonyağın, sudan daha kuvvetli baz olması veya asetat iyonunun protonunu daha kuvvetle çekmesidir. Asetik asit, kuvvetli bir asit olan sülfürik asit içinde çözündüğünde ise baz olarak davranır.

$$CH_3COOH + H_2SO_4 \rightleftharpoons CH_3OOH_2^+ + HSO_4^- \qquad (6.61)$$

Kuvvetli asit olan H_2SO_4, asetik asidi proton almaya zorlar. Çözeltileri asit veya baz olarak nitelerken çözücülerin karakteristik katyon veya anyon derişimlerinin dikkate alındığı unutulmamalıdır. Asetik asit su ve amonyak içinde çözündüğünde, bu çözücülerin karakteristik katyonları olan H_3O^+ ve NH_4^+ iyonlarının derişimini artırdığından asit olarak davranmaktadır. Sülfürik asit içinde ise karakteristik anyon HSO_4^- nin derişimini artırdığı için baz olarak davranmaktadır

6.6.2 Amonyak

Sıvı amonyak, bazik bir çözücü olarak sınıflandırılabilir. Su ile benzetme yapacak olursak,

$$2\ NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^- \quad (6.62)$$

dengesine göre iyonlaşır. Buna göre amonyum klorür ile potasyum amit arasındaki

$$NH_4Cl + KNH_2 \rightleftharpoons KCl + 2\ NH_3 \quad (6.63)$$

tepkimesi bir nötürleşmedir. Su içinde düşünülen asit ve baz halleri, amonyak içinde de düşünülebilir. H_3O^+ su içinde asit, NH_4^+ ise amonyak içinde asittir. OH^- ve O^{-2} iyonları suda baz özellik gösterirken NH_2^-, NH^{-2} ve N^{-3} iyonları amonyak içinde bazdır.

Sulu çözeltilerle amonyaklı çözeltiler arasındaki diğer bir benzerlik de, ikisinde de bazı maddelerin amfoter özellik göstermesidir. Bilindiği gibi amfoter maddeler, bazlara karşı asit ve asitlere karşı da baz gibi davranır. Yani amfoter bir madde, hem bazlarla hem de asitlerle tepkime verir.

$$Zn^{+2} \xleftarrow{NH_4^+} Zn(NH_2)_2 \xrightarrow{NH_2^-} Zn(NH_2)_4^{-2} \quad (6.64)$$

$$Zn^{+2} \xleftarrow{H_3O^+} Zn(OH)_2 \xrightarrow{OH^-} Zn(OH)_4^{-2} \quad (6.65)$$

$Zn(OH)_2$ su içinde, $Zn(NH_2)_2$ de sıvı amonyakta amfoter özellik gösterir.

Amonyak çözeltilerinde solvoliz tepkimeleri olur. Bildiğimiz gibi çözücü ile çözünen madde arasındaki etkileşim iki grupta toplanabilir. Bunlardan birincisi olan solvasyonda, çözeltinin pH değeri değişmez ve çözücü moleküllerinde bağ kırılması olmaz. İkincisi olan solvolizde ise pH değişir ve çözücü moleküllerinde bağ kırılması olur. Çözücünün su olması halinde solvasyona hidrasyon, solvolize hidroliz denir. Aşağıda fosforil klorürün su içinde hidrolizi ve amonyak içinde solvolizi ile ilgili denklemler verilmektedir.

$$OPCl_3 + 6H_2O \rightarrow OP(OH)_3 + 3H_3O^+ + 3Cl^- \quad (6.66)$$

$$OPCl_3 + 6NH_3 \rightarrow OP(NH_2)_3 + 3NH_4^+ + 3Cl^- \quad (6.67)$$

Dielektrik sabitinin küçük olması nedeniyle amonyakta, iyonik maddeler sudakine göre daha az çözünürler. Özellikle sülfat ve karbonat gibi iyon yükü yüksek olan iyonlar içeren katıların çözünürlüğü çok düşüktür. Ancak bazı tuzların amonyak içindeki aşırı çözünürlükleri dielektrik sabiti ile açıklanamaz. Ag^+, Cu^{+2}, Ni^{+2} ve Zn^{+2} gibi iyonlar amonyak ile kompleks oluşturur. Bu nedenle bu metallerin tuzları amonyakta kolaylıkla çözünür. Bu özellik, sudaki çözelti ile amonyaktaki çözelti arasında karşıt davranışa neden olur. Örneğin Cl^- iyonunun Ag^+ ile çöktürülmesi olayı sıvı amonyakta gerçekleştirilemez.

Sudaki çözeltilere benzer şekilde sıvı amonyak için de bir pH eşeli düşünülebilir. Amonyak çözeltilerinde pH aralığı çok daha geniştir.

Su		Amonyak	
$[H_3O^+] = 1$ M	pH = 0	$[NH_4^+] = 1$ M	pH = 0
$[H_3O^+] = [OH^-]$	pH = 7	$[NH_4^+] = [NH_2^-]$	pH = 13,5
$[OH^-] = 1$ M	pH = 14	$[NH_2^-] = 1$ M	pH = 27

Elektrokimyasal davranışlar açısından da su ile amonyak arasında benzerlikler vardır. Sudaki çözeltilerdeki hidrojen elektroduna

$$H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2O + \tfrac{1}{2} H_2(g) \qquad E° = 0.0 \text{ V} \tag{6.68}$$

dayanarak hazırlanan indirgenme potansiyellerine benzeyen ve

$$NH_4^+ + e^- \rightarrow NH_3 + \tfrac{1}{2} H_2(g) \qquad E° = 0.0 \text{ V} \tag{6.69}$$

hidrojen elektroduna dayanarak indirgenme potansiyel değerleri hesaplanabilir.

Alkali metaller, sıvı amonyak içinde çözünür. Bütün alkali metallerin sıvı amonyak içerisindeki seyreltik çözeltileri mavi renklidir ve kırmızıötesi spektrumları birbirine çok yakındır. Mavi rengin oluşması ve IR spektrumlarındaki benzerlik solvatlaşmış elektrona özgü olduğundan, metalin solvatlaşmış iyon ile solvatlaşmış elektrona ayrıştığı düşünülür.

$$M(k) \xrightarrow{NH_3} M^+(sol) + e^-(sol) \tag{6.70}$$

Eksi yüklü olmak elektron verme yatkınlığının fazla olması anlamına geldiğine göre, elektron en kuvvetli baz olmalıdır. Beklenildiği gibi solvatlaşmış elektron içeren çözeltiler kararlı değildir. Geçiş metal bileşiklerinin (örneğin Fe_2O_3) katalizörlüğünde solvatlaşmış elektron, çözücü amonyak molekülünü amit iyonuna indirger.

$$e^-(NH_3)_x \xrightarrow{Fe_2O_3} NH_2^- + \tfrac{1}{2} H_2 + (x-1)NH_3 \tag{6.71}$$

Böylece solvatlaşmış elektronun bazlığı, amonyak sisteminin en kuvvetli bazı olan NH_2^- ye göre düzeylenmiş olur.

6.6.3 Sülfürik Asit

Asidik çözücülere örnek olarak sülfürik asit verilebilir. Sülfürik asit, 10,4–330 °C gibi geniş bir sıcaklık aralığında sıvı halde bulunur. Bu nedenle bir çok tepkime için çözücü olarak kullanılabilir. Dielektrik sabiti suyunkinden bile yüksektir. Sülfürik asit içinde iyonik maddeler kolaylıkla iyonlarına ayrışır. Suyun viskositesi ile karşılaştırıldığında sülfürik asidin viskositesinin yaklaşık 25 kat yüksek olduğu görülmektedir. Bu özellik, laboratuvar çalışmalarında güçlük çıkarır. Madde sentezinin en önemli aşamalarından biri elde edilen maddeyi ayırmaktır. Bu amaçla çözelti buharlaştırılır ve çözücünün uçurulmasından sonra geri kalan katı, çoğu kez istenen maddedir. Molekülleri polar olduğundan ve geniş ölçüde hidrojen bağları ile bağlandıklarından, sülfürik asitin buhar basıncı düşük ve buharlaşması güçtür. Bu

bakımdan ayırma işleminde buharlaştırma yönteminin kullanılması da zor olur. Ayırma yöntemlerinden bir diğeri de kristallendirmedir. Viskositenin yüksek olması nedeniyle sülfürik asit, içinde bulunduğu kaba, kullanılan aletlere ve elde edilen kristallere yapışır ve kristallendirme yöntemiyle ayırmayı güçleştirir.

Sülfürik asit

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^- \quad K = 2{,}7x10^{-4} \ (25\ ºC) \qquad (6.72)$$

denklemine göre iyonlaşır. Beklenildiği gibi su, sülfürik asit içinde baz özelliği gösterir.

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^- \qquad (6.73)$$

Su, çözücünün karakteristik anyonu olan HSO_4^- derişimini artırdığına göre baz özelliği göstermektedir. Aynı denklem sülfürik asidin su içinde çözünmesi için de kullanılır. Ancak bu kez sülfürik asit, çözücünün karakteristik katyonu olan H_3O^+ derişimini artırdığı için asit olarak davranmış olur.

Tepkime 6.74 de görüldüğü gibi, nitrik asit sülfürik asit içerisinde baz olarak davranır.

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^- \qquad (6.74)$$

Sülfürik asit çözeltilerinde asit–baz tepkimelerinin ürünlerinin belirlenmesinde başlıca iki yöntemden yararlanılır. Bunlardan biri kriyoskopi (donma noktası alçalması) ölçümleri ve diğeri ise iletkenlik ölçümleridir. Sülfürik asitin molal donma noktası alçalma sabiti k = 6,12 kg·°C·mol^{-1} dir. Bilindiği gibi ideal çözeltiler için donma noktası düşmesi $\Delta t = kmv$ eşitliği ile verilir. Burada Δt sıcaklık düşmesi, m molalite cinsinden derişim, ν ise bir mol maddenin çözünmesiyle oluşan molekül veya iyonların mol sayılarının toplamıdır. Çözeltinin donma noktası ölçülerek, oluşan taneciklerin toplam mol sayısı hesaplanabilir. Tepkime 6.74 den nitrik asidin sülfürik asitteki çözeltisi için ν = 4 olacağı görülmektedir.

İletkenlik ölçümleri de oluşan iyonların sayısı hakkında fikir verir. Sülfürik asit çözeltisinde iletkenlik, viskositesi yüksek ortamda iyonların göçü ile değil proton aktarım mekanizması ile olur. Nötürleşme tepkimelerinde iletkenliğin en düşük olduğu nokta, eşdeğerlik noktası olarak belirlenir.

Sülfürik asit içinde asitlik özelliğini koruyan bileşikler de vardır. En kuvvetli asitlerden biri olarak nitelenen perklorik asit, sülfürik asit içinde zayıf asit etkisi gösterir.

$$HClO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + ClO_4^- \qquad (6.75)$$

Kükürt trioksitin sülfürik asit içinde çözünmesinden elde edilen pirosülfürik asit de zayıf asit olarak davranır.

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2S_2O_7 \qquad (6.76)$$

$$H_2S_2O_7 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HS_2O_7^- \qquad (6.77)$$

6.6.4 Süper Asitler

Kuvvetli asitlerin, kuvvetli asit çözücülerindeki çözeltileri çok yüksek proton verme yeteneğine sahiptir. Bu nedenle böyle çözeltilere süper asit denir. Örneğin antimon pentaflorürün hidrojen florür veya florosülfürik asit içindeki çözeltilerine süper asit denir.

$$SbF_5 + 2\,HF \rightarrow SbF_6^- + H_2F^+ \qquad (6.78)$$

$$SbF_5 + 2HSO_3F \rightarrow H_2SO_3F^+ + [(SO_3F)SbF_5]^- \quad (6.79)$$

Süper asitler protona karşı ilgisi az olan hidrokarbonlara bile proton verebilir. Örneğin neopentan süper asitlerle protonlanabilir.

$$(CH_3)_3C\text{-}CH_3 \xrightarrow{süperasit} (CH_3)_3C\text{-}CH_4^+ \rightarrow (CH_3)_3C^+ + CH_4 \quad (6.80)$$

Süper asitler, Cl_2, Br_2, CO ve Xe gibi proton ilgisi çok düşük bileşikleri bile protonlayabilir.

6.6.5 Protonlu Çözücülerin Etkin pH Bölgeleri

Sülfürik asit ve amonyak örneğinde olduğu gibi protonlu çözücülerin kendiliğinden iyonlaştıkları varsayılmaktadır. Önerilen iyonlaşma dengeleri suyun iyonlaşma dengesine benzemektedir. Olayda molekülden moleküle proton aktarılmakta ve çözücünün özgün katyon ve anyonu oluşmaktadır. İyonlaşma dengesi moleküllere özgü bir özelliktir. pK_{su} nun değeri 14 olduğuna göre özgün katyon/anyon derişim oranı 10^{14} olabilir. Buna göre, örneğin 1 M lık kuvvetli asit çözeltisinde hidronyum iyonu derişimi 1 M ve hidroksit iyonu derişimi 10^{-14} M dir. Sıvı amonyakta ise pK değeri 27 dir. Buna göre karakteristik katyon/anyon derişim oranı 10^{27} olabilir.

Şekil 6.1 de görüldüğü gibi farklı çözücülerde asit baz aralığının büyüklüğü de farklıdır. Sülfürik asitte karakteristik katyon/anyon derişim oranı ancak 10^5 kadardır. Çözücülerin birbirine göre asitlikleri farklıdır. Sülfürik asidin, asitliği yüksek bir çözücü olduğu açıklıkla görülmektedir. Asetik asidin asitliği de suyunkinden yüksek, sülfürik asidinkinden düşüktür. Sıvı amonyak ise bazik bir çözücüdür.

Şekil 6.1, farklı çözücülerin asitlikleri yönünden bir sıraya konulması amacıyla hazırlanmıştır. Farklı çözücüler içindeki asit–baz tepkimeleri farklı şekillerde yürüyebilir. Çözücü–çözücü ve çözücü–çözünen etkileşimleri bakımından farklılıklar olabilir. Bu bakımdan bütün çözücüleri aynı eşel altında toplamak güçtür. Sudaki çözeltiler temel alındığında, suyun çözünenin asitlik ve bazlık kuvvetini ayırdedebildiği pH = 0–14 aralığında bulunan diğer çözücüler hakkında bilgi edinilebilir. Şekilde görüldüğü gibi bu çözücüler arasında, asetik asit, etil alkol ve dimetil sülfoksit vardır. Florosülfürik asit, sülfürik asit ve formik asit bu aralığın altında kaldıkları için suyun karakteristik katyonu H_3O^+ tarafından düzeylenmektedirler.

Bütün bu güçlükler nedeniyle etkin pH kavramı şöyle tanımlanmıştır. Çözücüsü su olmayan bir çözeltideki asit/anyon oranına eşit asit/anyon oranına sahip düşünsel sulu çözeltinin pH sına susuz çözeltinin etkin pH sı denir. Böyle bir varsayıma dayanması nedeniyle çizelgede etkin pH için yaklaşık değerler verilmektedir. Diğer çözeltiler konusu bu kitabın kapsamı dışında kalmaktadır. Ancak böyle bir karşılaştırmanın yapılabilmesi için etkin pH kavramından başka asitlik fonksiyonu adında farklı bir kavramdan da yararlanıldığını söylemeliyiz.

Şekil 6.1 de değişik çözücüler için görülen pencereler, o çözücüde asitlik veya bazlık kuvvetlerinin ölçülebildiği pH aralıklarını göstermektedir. Örneğin su, pH = 0-14 aralığındaki asit ve bazların ayırdedilmesine olanak verir. Sulu çözelti pH = 0 ile pH = 7 arasında asit, pH = 7 ile pH = 14 arasında bazdır. Benzer şekilde sıvı amonyak pH = 10 ile pH = 23,5 arasında asit, pH = 23,5 ile pH = 37 arasında

bazdır. Çizelgenin bir uygulaması olarak HCl (pK ≈ −6) ve HBr (pK ≈ −9) için formik asit ayırdedici bir çözücüdür. Sıvı amonyak, PH_3 (pK ≈ 27) ve GeH_4 (pK ≈ 25) için ayırdedici bir çözücüdür.

6.6.6 Protonsuz Çözücüler

Protonlu çözücülerin dışında kalan çözücülerde, asit−baz tepkimelerini proton alışverişi ile açıklamak olanaksızdır. Protonsuz çözücüler üç grupta toplanabilir; polar olmayan çözücüler, polar çözücüler ve iyonlaşabilen çözücüler. Polar olmayan çözücüler moleküllerarası kuvvetleri zayıf olan çözücülerdir.

Çizelge 6.3 Bazı protonsuz çözücülerin fiziksel özellikleri. e.n. erime noktası, k.n. kaynama noktası, $\varepsilon/\varepsilon_o$ bağıl dielektrik sabiti, η viskozite.

Çözücü	Formül	e.n. (°C)	k.n. (°C)	$\varepsilon/\varepsilon_o$	η×1000 din·s/cm
Kükürt dioksit	SO_2	−72,7	−10,2	12,3	4,28
Brom triflorür	BrF_3	8,8	127,6		22,2
Karbonil klorür	$COCl_2$	−104	1,3 8,3	4,3	
Fosforil klorür	$POCl_3$	97	105,3	13,9	11,5
Antimuan tribromür	$SbBr_3$	−94,3	280	20,9	68,1
n−Hekzan	$n-C_6H_{14}$	−95	69	1,9	2,94
Toluen	$C_6H_5CH_3$	−22,8	110,6	2,4	5,90
Karbon tetraklorür	CCl_4	−63,5	76,8	2,2	9,69
Kloroform	$CHCl_3$	−95,4	61,3	4,7	5,42
Aseton	$(CH_3)_2CO$	−45,7	56,2	20,7	3,12
Asetonitril	CH_3CN	−41,8	81,6	36,2	3,45
Piridin	C_5H_5N	−61	115,5	12,3	9,45
Dimetilformamit	$HC(O)N(CH_3)_2$	−111,6	153	36,7	7,96
Karbon disülfür	CS_2	18,6	46,3	2,6	3,76
Dimetilsülfoksit	$(CH_3)_2SO$		189	47,6	19,8

Karbon tetraklorür, siklohekzan ve benzen polar olmayan çözücülere örnek olarak verilebilir. Polar olmayan çözücülerde iyonik maddelerin ve polar bileşiklerin çözünürlükleri çok düşüktür. Bu nedenle polarlığı düşük olan organik bileşiklerin tepkimelerinde polar olmayan çözücüler kullanılır. Ayrıca gaz fazı tepkimelerine benzer şekilde çözücü etkisinin en aza indirilmesinin arzu edildiği hallerde polar olmayan çözücüler kullanılır.

Ayrı bir grup olarak düşündüğümüz polar çözücülerde moleküllerarası kuvvetler göreceli olarak daha büyüktür. Bu çözücülerde iyonik maddeler ve polar bileşikler daha kolay çözünür. Asetonitril, dimetilasetamit, kükürtdioksit ve aseton polar çözücülere örnek olarak verilebilirler. Çözünen maddelerle etkileşen bu çözücüler önemli ölçüde iyonlaşmazlar.

Son olarak iyonlaşabilen çözücülere örnek olan brom triflorür ve fosforil klorürü verebiliriz. Bu çözücülerin kendiliğinden iyonlaştığı kabul edilmekte ve asit−baz tepkimeleri karakteristik katyon ve anyon

oluşumuna göre açıklanmaktadır. Çizelge 6.3 de bazı protonsuz çözücülerin fiziksel özellikleri verilmektedir.

6.6.7 Çözücülerin Asitliği ve Bazlığı

Çözeltilerdeki solvasyon, solvoliz ve iyonik ayrışma olaylarında Lewis'in asit–baz tanımına uygun bir etkileşim vardır. Maddelerin çeşitli çözücülerdeki çözünürlük, redoks potansiyeli, iyonlaşma dereceleri gibi

Çizelge 6.4 Çeşitli çözücülerin verici sayıları (DS, kcal/mol) ve bağıl dielektrik sabitleri ($\varepsilon/\varepsilon_o$) ile bazı çözücülerin alıcı sayıları (AS) ve Et_3PO ile birleştiğinde ^{31}P NMR kimyasal kaymasında (δ, ppm) neden olduğu değişiklik.

Çözücü	DS	$\varepsilon/\varepsilon_o$	Çözücü	AS	$-\delta$
Benzen	0,1	2,3	Hekzan (Referans)	0	0
Sülfüril klorür	0,1	10,0	Dietil eter	3,9	1,64
Tiyonil klorür	0,4	9,2	Tetrahidrofuran	8,0	3,39
Asetil klorür	0,7	15,8	Benzen	8,2	3,49
Benzoil florür	2,3	23,0	Karbon tetraklorür	8,6	3,64
Benzoil klorür	2,3	23,0	Diglim	9,9	4,20
Nitrometan	2,7	35,9	Glim	10,2	4,35
Nitrobenzen	4,4	34,8	Hekzametilfosforamit	10,6	4,50
Asetik anhidrit	10,5	20,7	Dioksan	10,8	4,59
Fosforil klorür	11,7	14,0	Aseton	12,5	5,33
Benzonitril	11,9	25,2	N,N–Dimetilasetamit	13,6	5,80
Asetonitril	14,1	38,3	Piridin	14,2	6,04
Dioksan	14,8	2,2	Nitrobenzen	14,8	6,32
İzobutironitril	15,4	20,4	Benzonitril	15,5	6,61
Propiyonitril	16,1	27,7	Dimetilformamit	16,0	6,82
Metil asetat	16,5	6,7	Asetonitril	18,9	8,04
n–Butironitril	16,6	20,3	Dimetilsülfoksit	19,3	8,22
Aseton	17,0	20,7	Metilen klorür	20,4	8,67
Etil asetat	17,1	6,0	Nitrometan	20,5	8,74
Su	18,0	81,0	Kloroform	23,1	9,83
Dietil eter	19,2	4,3	İzopropanol	33,5	14,26
Tetrahidrofuran	20,0	7,6	Etanol	37,1	15,80
Trimetilfosfat	23,0	20,6	Formamit	39,8	16,95
Dimetoksietan	24,0	7,2	Metanol	41,3	17,60
Dimetilformamit	26,6	36,1	Asetik asit	52,9	22,51
N,N–Dimetilasetamit	27,8	37,8	Su	54,8	23,35
Dimetil sülfoksit	29,8	45,0	Trifloroastik asit	105	44,83
N,N–Dietilformamit	30,9	-	Metilsülfonik asit	126	53,77
N,N–Dietilasetamit	32,2	-	Antimuan pentaklorür	100	42,58
Piridin	33,1	12,3	(Referans, Dikloretan)		
Hidrazin	44,0	51,7			
Etilendiamin	55,0	14,2			
Etilamin	55,5	6,9			
Amonyak	59,0	17,0			
Trietilamin	61,0	-			

özellikleri arasında ilişki kurabilmek amacıyla çözücüler için verici sayısı denilen bir kavram geliştirilmiştir. Burada çözücüler Lewis bazı olarak düşünülmekte ve elektron çifti verebilme (verici) yatkınlıkları karşılaştırılmaktadır. l966 da V.Gutmann bir bazın (çözücü) verici sayısını, o bazın bir referans asit olarak aldığı antimon pentaklorür ile verdiği tepkimenin eksi entalpisi (kcal/mol) olarak tanımlamıştır. Çizelge 6.4 de çeşitli çözücülerin verici sayıları (DS) verilmektedir. Verici sayısı, bir çözücünün elektron çifti vererek çözünen madde (asit) ile bağ yapabilme yatkınlığını göstermektedir. Çizelge incelendiğinde, DS ile bağıl dielektrik sabiti ($\varepsilon/\varepsilon_o$) arasında herhangi bir ilişki olmadığı görülmektedir. Örneğin dielektrik sabiti düşük (4,3) olan dietileterin verici sayısı oldukça yüksektir (19,2). Buna karşılık dielektrik sabiti yüksek olan nitrometanın (35,9) verici sayısı düşüktür (2,7). Buna göre, çözünürlük, iyonlaşma derecesi gibi özelliklere götüren çözücü−çözünen etkileşimleri yalnızca elektrostatik etkileşim ile açıklanamaz. Bu etkileşimlerde kovalent bağ oluşumu da dikkate alınmalıdır.

Bağların elektron çifti verme yatkınlıklarının sadece bir referans asit ile belirlenmesi sakıncalı görülmüştür. I_2, PhOH, $(Me)_3SnCl$ ve $SbBr_3$ ün referans asit olarak kullanıldığı tepkimelerde tepkime ısıları ile bazların verici sayıları arasında doğrusal bir ilişki görülmüştür. Bazların yukarıdaki asitlerle verdiği tepkimelerin eksi entalpileri ile verici sayıları grafiğe geçirildiğinde doğrusal bir ilişki bulunmuştur. Böylece $SbCl_5$ e göre yapılan eşel, başka referans asitlere de iletilmiş olmaktadır.

U. Mayer ve V. Gutmann (l975) asidik çözücüler için de benzer bir kavram önermişlerdir. Alıcı sayısı denilen bu kavramda çözücü bu kez elektron çifti alıcısıdır. Alıcı sayısının belirlenmesinde, bazın $^{31}P-NMR$ (nükleer manyetik rezonans) kimyasal kaymasında etkileşimin neden olduğu değişikliğin miktarı esas alınmıştır. Referans baz olarak Et_3PO kullanılmıştır. Bir çözücünün alıcı sayısı, referans bazın $^{31}P-NMR$ kimyasal kaymasında neden olduğu değişiklik ile orantılıdır. Bağıl değerleri kullanabilmek için, kimyasal kaymada hiçbir değişikliğe neden olmayan hekzanın alıcı sayısı 0 ve 1,2−dikloretandaki antimon pentaklorürün alıcı sayısı da 100 olarak seçilmiştir. Bu eşelde çözücülerin alıcı sayıları, Et_3PO nun $^{31}P-NMR$ kimyasal kaymasında neden olduğu değişiklik ile orantılı bir şekilde bağıl olarak hesaplanır. Çizelge 6.4 te bazı çözücülerin alıcı sayıları görülmektedir. Verici sayılarında olduğu gibi, Et_3PO nun baz olarak kullanılmasıyla elde edilen alıcı sayıları sırasının, bütün diğer bazlar için de geçerli olduğu varsayılmaktadır.

6.6.8 Bazı Protonsuz Çözücüler

Kükürt Dioksit: Sıvı SO_2 nin oldukça geniş sıvı faz sıcaklık aralığı (~60 °C) vardır. Polar bir bileşik olan kükürt dioksidin dielektrik sabiti (12,3) suyunkinden (78,5) çok daha küçüktür. Bu nedenle kükürt dioksitin çözünen maddeler ile elektrostatik etkileşimden çok kovalent etkileşime girmesi beklenir. Örnek olarak alkali metal klorürlerinin kükürt dioksit içinde çözünürlüğü, grupta aşağıya doğru inildikçe azalır. Çünkü yukarıdan aşağı inildikçe klorürün iyon karakteri artar ve dielektrik sabiti küçük olan kükürt dioksit içinde çözünmesi güçleşir.

Kükürt dioksit içindeki asit−baz tepkimeleri için

$$2SO_2 \rightleftharpoons SO^{+2} + SO_3^{-2} \qquad (6.81)$$

dengesi düşünülmüştür. Ancak ^{35}S radyoizotopu içeren $SOCl_2$ ile yapılan deneyler, böyle bir dengenin olmadığını göstermiştir. Zira bu deneylerde ^{35}S radyoizotopunun kükürt dioksite geçmediği gözlenmiştir.

Kükürt dioksit içinde, sulu çözeltilerdeki hidroliz tepkimelerine benzer solvoliz tepkimeleri olmaktadır.

$$PCl_5 + H_2O \rightarrow POCl_3 + 2HCl \quad (6.82)$$

$$PCl_5 + SO_2 \rightarrow POCl_3 + SOCl_2 \quad (6.83)$$

Sudaki çözeltide olduğu gibi alüminyum sıvı kükürt dioksit içinde de amfoter özellik gösterir.

$$Al^{+3} \xleftarrow{H_3O^+} Al(OH)_3 \xrightarrow{OH^-} [Al(OH)_6]^{-3} \quad (6.84)$$

$$2Al^{+3} \xleftarrow{SO^{+2}} Al_2(SO_3)_3 \xrightarrow{SO_3^{-2}} 2[Al(SO_3)_3]^{-3} \quad (6.85)$$

Brom Triflorür: Brom triflorür, 9 °C de donan, 128 °C de buharlaşan açık sarı renkli bir sıvıdır. Bu sıvının

$$2BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^- \quad (6.86)$$

denklemine göre iyonlaştığı, iletkenlik titrasyon yöntemi ile kanıtlanmış ve anyon ile katyon X ışınları yapı analizi ile tanımlanmıştır. Bu tepkimeye göre brom triflorürde çözündüklerinde BrF_2^+ katyonu oluşturan maddeler asit, BrF_4^- anyonu oluşturan maddeler de bazdır. Alkali metal florürleri, brom triflorürde çözündüklerinde çözücü ile birleşerek kare düzlem yapıdaki BrF_4^- iyonlarını oluşturduklarından bazdır. Aşağıdaki tepkimelerde 1:1 ve 1:2 mol oranlarında madde kullanılması halinde iletkenliğin en düşük olduğu görülmüştür.

$$[BrF_2][SbF_6] + Ag[BrF_4] \rightarrow Ag[SbF_6] + 2BrF_3 \quad (6.87)$$

$$[BrF_2]_2[SnF_6] + 2K[BrF_4] \rightarrow K_2[SnF_6] + 4BrF_3 \quad (6.88)$$

Bunlar birer nötürleşme tepkimesidir.

Fosforil Klorür: Fosforil klorür, tepkimeye girme yatkınlığı brom triflorürünkinden daha az olan bir çözücüdür. Gutmann ve arkadaşlarının bu çözücü ile ilgili yaptıkları çalışmalar hakkında çok sayıda makale vardır. Bu makalelerdeki veriler

$$OPCl_3 \rightleftharpoons OPCl_2^+ + Cl^- \quad (6.89)$$

iyonlaşma dengesine göre açıklanmıştır. Çözündüklerinde klorür iyonu derişiminin yükselmesine neden olan maddeler baz olarak nitelendirilmiştir.

$$KCl \xrightarrow{OPCl_3} K^+ + Cl^- \quad (6.90)$$

$$Et_3N \xrightarrow{OPCl_3} [Et_3NP(O)Cl_2]^+ + Cl^- \quad (6.91)$$

Moleküler yapıdaki klorürlerin birçoğu fosforil klorürde asit olarak davranırlar.

$$FeCl_3 \xrightarrow{OPCl_3} [OPCl_2]^+ + [FeCl_4]^- \quad (6.92)$$

$$SbCl_5 \xrightarrow{OPCl_3} [OPCl_2]^+ + [SbCl_6]^- \quad (6.93)$$

6.7 Gaz Fazında Asitler ve Bazlar

Gaz fazındaki tepkimelerde çözücünün etkisi söz konusu değildir. Bu bakımdan elde edilen sonuçlar, tepkimeye giren maddelerin kendilerine özgü özellikleriyle doğrudan ilgilidir. Bir HA asidi için yazılabilen

$$HA(g) \rightarrow H^+(g) + A^-(g) \quad (6.94)$$

tepkimesinin entalpisi HA asidinin iyonlarına ayrışma enerjisidir. HA bileşiği kararlı olduğuna göre, iyonlarına ayrışması ısıalan olmalıdır. Elektron ilgisine benzer şekilde, bir bazın gaz fazında proton ile birleşme tepkimesindeki entalpinin eksi işaretlisi bazın proton ilgisi olarak tanımlanır. Bu tanıma göre, 6.94 denkleminde verilen tepkimenin entalpisi aynı zamanda A^- bazının proton ilgisidir. Çizelge 6.5 de bazı protonlu asitlerin iyonlarına ayrışma entalpileri verilmektedir.

Çizelge 6.5 Bazı protonlu asitlerin iyonlarına ayrışma entalpileri (Asit anyonlarının proton ilgileri, ΔH_{iyon}, kJ/mol).

Asit	ΔH_{iyon}	Asit	ΔH_{iyon}
CH_4	1741	$HCCl_3$	1513
H_2	1674	GeH_4	1508
NH_3	1670	CH_3SH	1501
H_2O	1634	AsH_3	1500
CH_3OH	1585	CH_3NO_2	1499
$C_6H_5CH_3$	1584	C_2H_5SH	1494
C_2H_5OH	1572	Siklopentadien	1488
HCF_3	1570	H_2S	1477
C_2H_2	1569	HCN	1476
n–C_3H_7OH	1566	C_6H_5OH	1469
CH_3CN	1556	CH_3COOH	1457
HF	1553	HCOOH	1443
SiH_4	1553	H_2Se	1416
PH_3	1548	HCl	1393
CH_3COCH_3	1542	HNO_3	1357
$C_6H_5NH_2$	1534	HBr	1353
$CH_3SO_2CH_3$	1532	CF_3COOH	1349
CH_3CHO	1531	HI	1314

HA asidinde A içerisindeki grupların asit kuvvetine olan etkisini inceleyebilmek için 6.94 denkleminde verilen tepkimenin iki aşamada yürüdüğünü düşünmenin yararı vardır. Birinci aşamada

$$HA(g) \rightarrow H^+(g) + A^{-*}(g) \quad (6.95)$$

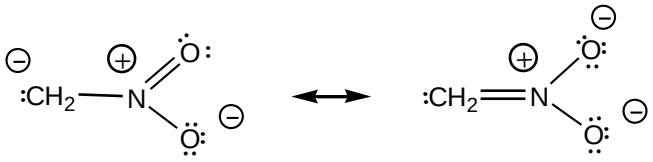
asit proton kaybetmekte, ancak geri kalan anyon, yeni bir elektronik düzenlemeye girmeden dondurulmuş bir halde kalmaktadır. A^{-*} halindeki iyon yüksek enerjili olup kararsızdır. Birinci aşamadaki bu tepkime, elektrostatik çekme kuvvetinin yenilmesini gerektirdiğinden ısıalandır. İkinci aşamada,

$$A^{-*}(g) \rightarrow A^-(g) \quad (6.96)$$

kararsız haldeki iyon yeni bir elektronik düzenlemeye uğramakta ve en düşük enerjili kararlı hale dönüşmektedir. Bu basamağa gevşeme (relaksasyon) denir. Gevşeme basamakları ısıveren olmak zorundadır. Bir asidin iyonlaşmasında, ısıalan birinci basamağın enerjisi ne kadar küçük ve ısıveren ikinci basamağın enerjisi ne kadar yüksek olursa, bileşiğin proton vermesi o kadar kolaylaşır ve asitliği o kadar kuvvetli olur.

Floroformda elektronegatifliği yüksek olan flor atomları merkezdeki karbon atomu üzerinde tikel artı yük oluşturur. Buna göre bileşiğin kolaylıkla proton vermesi ve asitliğinin yüksek olması beklenir. Gerçekte HCF_3 oldukça zayıf bir asittir. Merkezdeki karbon atomu üzerinde yüksek bir tikel artı yükün olması, iyonlaşmanın birinci basamağını kolaylaştırır ve dolayısıyla asit kuvvetini artırır. Ancak ikinci basamaktaki gevşeme enerjisi de küçüktür. Çünkü elektronegatifliği yüksek, çapı küçük flor atomlarıyla yine çapı küçük merkez karbon atomunda elektron göçü kolay değildir. Isıveren gevşeme enerjisinin küçük olması asit kuvvetini azaltıcı yönde etki eder.

Nitrometan CH_3NO_2 oldukça kuvvetli bir asittir. Bunun nedeni, protonun kaybedilmesi sonucunda karbon üzerinde kalan ortaklanmamış elektron çiftinin gruptaki π^* orbitali vasıtasıyla kolaylıkla taşınmasıdır.



Isıveren gevşeme basamağının ağırlığının büyük olması, nitrometanın asitliğini yükseltici yönde etki eder.

Metil grubu elektron verici olarak bilinir. Merkez atomu üzerinde elektron yoğunluğunu artıracağından protonun verilmesi güçleşir. Elektrostatik etkileşimle ilgili birinci basamağın enerjisini yükselteceğinden, metil grubunun bulunmasının asitliği azaltıcı yönde etki etmesi beklenir. Merkez atomunun kükürt olması halinde, metil grubunun asitliği azaltıcı etkisinin olduğu görülmektedir. Etil grubu da elektron verici olarak etki eder. Çizelge 6.5 incelendiğinde C_2H_5SH ve CH_3SH nin H_2S den daha zayıf asit oldukları görülmektedir.

Merkez atomunun oksijen olması halinde durum farklıdır. Yine Çizelge 6.5 e bakıldığında C_2H_5OH ve CH_3OH nın H_2O dan daha kuvvetli asit oldukları görülmektedir. Bunun nedeni, oksijen üzerindeki eksi yükün metil grubu üzerine kayabilmesi ve gevşeme enerjisinin yüksek olmasının asitliği artırıcı yönde etki etmesidir. CH_3SH de karbon ve kükürt atomlarının çok farklı büyüklükte olmaları nedeniyle, baş kuvantum sayıları farklı olan ilgili orbitallerin çakışması çok zayıftır. Sonuçta elektron göçü güç olacağından, gevşeme enerjisinin asitliği artırıcı etkisi yetersiz kalmaktadır.

Bu tartışma asitliğin veya proton verme olayının sadece elektrostatik etkileşim ile açıklanamayacağını göstermektedir.

6.8 Asitlerde ve Bazlarda Sertlik ve Yumuşaklık

6.8.1 Drago'nun Dört Parametre Bağıntısı

Asit ve bazlarda sertlik ve yumuşaklık kavramlarını tartışmadan önce, asit−baz tepkimelerinin yalnızca elektrostatik etkileşimlerle açıklanamayacağını gösteren Drago Bağıntısı üzerinde durulmalıdır. 1965

yılında R.S.Drago ve B.B.Wayland, asit-baz tepkimelerini katılma ürünlerinin oluşum entalpileri ile incelemek amacıyla asit–baz katılma ürünlerinin oluşum entalpileri için

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \qquad (6.97)$$

bağıntısını önermişlerdir. Burada E parametresi, asit veya bazın elekrostatik (iyonik veya dipol–dipol) etkileşime yatkınlığının, C parametresi ise yine asit veya bazın kovalent bağ oluşturmaya yatkınlığının tepkime entalpisine katkısını göstermektedir. Bu parametreler çok sayıda katılma ürünününe ait tepkime ısısının incelenmesi sonucunda bulunmuştur. Çizelge 6.6 da bazı asit ve bazların E ve C parametreleri verilmektedir. Çizelge 6.6 daki parametreler kullanılarak

$$C_5H_5N : +I_2 \rightarrow C_5H_5N - I_2 \qquad \Delta H_{denel} = -32{,}6\,kJ/mol \qquad (6.98)$$

katılma tepkimesinin entalpisi hesaplanabilir.

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B = 2{,}05x2{,}39 + 2{,}05x13{,}09 = 31{,}65\,kJ/mol \qquad (6.99)$$

Bu örnekte hesaplanan entalpinin denel entalpiye çok yakın olduğu görülmektedir. Asit–baz katılma ürünlerinin oluşum entalpileri yukarıdaki örnekte olduğu gibi Çizelge 6.6 daki C ve E parametrelerinden Denklem 6.97 kullanılarak hesaplanabilir. Bu katılma oluşum entalpileri kullanılarak, örneğin bir yer değiştirme tepkimesinin olup olmayacağı öngörülebilir. Asit ve bazların katıldığı yer değiştirme tepkimeleri genel olarak aşağıdaki denklem ile gösterilebilir:

$$A - B + A' - B' \rightarrow A - B' + A' - B \qquad (6.100)$$

Bir tepkimenin kendiliğinden olup olmayacağı konusunda karar verebilmek için tepkimenin serbest enerji değişimine bakmak gerekir. Yukarıdaki tepkimede parçacık sayısında bir değişiklik olmadığı için entropi değişimi önemsizdir ve entalpi değişiminin eksi olması tepkimenin kendiliğinden yürüyeceğini göstermek için yeterlidir. Çizelge 6.6 kullanılarak

$$CHCl_3 \cdot NH_3 + B(CH_3)_3 \cdot C_6H_6 \rightarrow CHCl_3 \cdot C_6H_6 + B(CH_3)_3 \cdot NH_3 \qquad (6.101)$$

tepkimesinin entalpisi hesaplanabilir. Ancak burada tepkimeye giren bileşikler ve tepkimeden çıkan bileşiklerin hepsi, birer asit–baz katılma ürünüdür ve herbiri için katılma oluşum entalpileri ayrı ayrı hesaplanmalıdır. Bu durumda tepkimenin entalpisi, ürünlerin katılma oluşum entalpileri toplamından tepkimeye giren maddelerin katılma oluşum entalpileri toplamı çıkartılarak bulunur. Böylece yapılan hesaplamalar sonunda tepkime entalpisi $\Delta H = -28{,}8$ kJ olarak bulunur. Tepkime entalpisi eksi olduğundan Denklem 6.101 deki yerdeğiştirme tepkimesinin kendiliğinden gerçekleşmesi beklenir.

Gaz fazında asitlerin iyonlarına ayrışması olayında, tepkimenin iki aşamalı olarak düşünülmesi yaklaşımı ile Drago'nun parametreleri arasında bir ilişki bulunabilir. Proton ilgisi için düşünülen elektrostatik basamak Drago'nun E parametresi ile ve gevşeme basamağı da C parametresi ile ilgilidir.

6.8.2 Sert ve Yumuşak Asitler ve Bazlar

Asit ve bazlar için sert ve yumuşak kavramlarının getirilmesi, koordinasyon bileşiklerinde bağ oluşumu ile ilgili gözlemlere dayanmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinde bir merkez atomu vardır. Merkez atomu büyük bir çoğunlukla artı yüklü metal iyonudur. Elektron çifti aldığı varsayılarak merkez atomuna Lewis asidi denilebilir. Merkezin çevresinde ligantlar vardır. Ligantlar eksi yüklü iyonlar, nötür moleküller veya atomlar olabilir. Merkez atomuna elektron çifti verdikleri varsayılarak ligantlara Lewis bazı denilebilir. Yapılan incelemelerde bazı ligantların, *d* orbitalleri dolu veya doluya yakın merkez iyonları ile bağ yapmaya yatkın oldukları gözlenmiştir. Ag^{+}, Hg^{+2} ve Pt^{+2} gibi böyle iyonlara B sınıfı asitler denilmiştir. Bazı ligantlar

Çizelge 6.6 Bazı asit ve bazların E ve C Parametreleri.

Asit	C_A	E_A	Baz	C_B	E_B
İyot	2,05	2,05	Piridin	13,09	2,39
İyot klorür	1,70	10,43	Amonyak	7,08	2,78
İyot bromür	3,19	4,93	Metilamin	12,03	2,66
Tiyofenol	0,41	2,03	Dimetilamin	17,86	2,23
p-tert-Butilfenol	0,80	8,30	Trimetilamin	23,52	1,66
p-metilfenol	0,82	8,55	Etilamin	12,31	2,80
Fenol	0,90	8,86	Dietilamin	18,06	1,78
p-Florofenol	0,92	8,53	Trietilamin	22,70	2,03
p-Klorofenol	0,98	8,88	Asetonitril	2,74	1,82
m-Triflorometilfenol	1,08	9,16	n-Butil eter	6,75	2,17
tert-Butilalkol	0,61	4,17	p-Dioksan	4,87	2,23
Trifloroetanol	0,92	7,94	Tetrahidrofuran	8,73	2,00
Pirol	0,61	5,20	Tetrahidropiran	8,00	1,94
İzosiyanik asit	0,53	6,59	Dimetil sülfoksit	5,83	2,74
İzotiyosiyanik asit	0,47	10,84	Dimetil sülfür	15,26	0,70
Bor triflorür (gaz)	3,31	20,21	Dietil sülfür	15,14	0,70
Trimetilbor	3,48	12,56	Piridin N-oksit	9,25	2,74
Trimetilalüminyum	2,93	34,57	Tetrametilüre	6,34	2,45
Trietilalüminyum	4,17	25,57	Trimetilfosfin	13,40	1,72
Trimetilgalyum	1,80	27,20	Kloroasetonitril	1,08	1,92
Trietilgalyum	1,21	25,77	Dimetilsiyanamit	3,70	2,25
Trimetilindiyum	1,33	31,30	Dimetilformamit	5,07	2,52
Trimetilkalay klorür	0,06	11,66	Dimetilasetamit	5,28	2,70
Kükürt dioksit	1,66	1,88	Etilasetat	3,56	2,00
Antimonpentaklor	10,49	15,10	Metilasetat	3,29	1,84
Kloroform	0,33	6,18	Aseton	4,77	2,03
Metilkobaloksim	3,13	18,70	Dietil eter	6,65	1,96
			İzopropil eter	6,53	2,27
			Benzen	1,39	1,08
			p-Ksilen	3,64	0,86
			Mesitilen	4,48	1,17
			Dimetil selenür	17,04	0,45
			Trimetil fosfit	12,25	2,11
			Piperidin	19,06	2,07

ise, *d* orbitallerinde az sayıda elektron bulunduran ve elektrik yükü yüksek olan küçük merkez iyonlarına yatkınlık duymaktadır. Al^{+3} ve Ti^{+4} gibi böyle iyonlara A sınıfı asitler denilmiştir. Bazlar da bu iyonlara olan yatkınlıklarına göre sınıflandırılmıştır. A sınıfı iyonlarla bağ yapmaya yatkın olan ligantlara A sınıfı, B sınıfı iyonlara yatkın olan ligantlara da B sınıfı bazlar denilmiştir. Hg^{+2}, Pd^{+2} gibi iyonlara yatkın olan fosfin ve tiyoeter gibi ligantlar B sınıfı bazlara, Be^{+2}, Ti^{+4} gibi iyonlara yatkın amonyak, su ve florür iyonu gibi ligantlar da A sınıfı bazlara dahil edilmişlerdir. Çizelge 6.7 de ligantlardaki verici atomların (merkez iyonuna bağlanan atomlar) A ve B sınıfı metal iyonlarına yatkınlıkları görülmektedir.

Benzer davranışlar koordinasyon bileşiklerinin dışındaki bileşiklerde de gözlenmektedir. R. S. Drago l964 yılında yaptığı bir çalışmada, birer Lewis asidi olan I_2 ve C_2H_5OH nin, birer Lewis bazı olan $(C_2H_5)_2S$ ve $(C_2H_5)_2O$ ile tepkimelerini incelemiştir. İyodun tiyoeterle yaptığı tepkimenin ısısının eterinkinden daha büyük olduğunu, buna karşılık etilalkolün tiyoeterle verdiği tepkimenin ısısının eterinkinden daha küçük olduğunu göstermiştir.

Bu gözlemler R. G. Pearson'u l963 yılında sert ve yumuşak kavramlarını önermeye yöneltmiştir. Sert kavramı, asit ve bazların her ikisi için, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, başka bir deyişle polarlanabilirliği düşük olan atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Benzer şekilde yumuşak kavramı da, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan, polarlanabilirliği yüksek olan, atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Bu genel tanıma göre A sınıfı asit ve bazlar sert, B sınıfı asit ve bazlar ise yumuşaktır.

Çizelge 6.7 Bazı verici atomların A ve B sınıfı metal iyonlarına yatkınlığı.

A sınıfı metal iyonlarına yatkınlık	B sınıfı metal iyonlarına yatkınlık
N >> P > As > Sb	N << P < As < Sb
O >> S > Se > Te	O < S < Se ≈ Te
F > Cl > Br > I	F < Cl < Br < I

Sert asitler sınıfına giren iyonların artı yükü yüksek olmalı ve çapları küçük olmalıdır. Kimyasal kuvvetler konusunda iyonlar için söz ettiğimiz yük/çap oranı büyük olmalıdır. Böyle iyonlar elektrostatik etkileşim yapmaya daha yatkındır. Yumuşak asitlerde ise d orbitallerinde elektronun bulunma olasılığı diğer orbitallere göre daha geniş bir uzaklık aralığına yayılmıştır. d orbitallerinin girginliği veya çekirdeğe yaklaşma olasılığı küçüktür ve bu orbitallerdeki elektronlar göç etmeye daha yatkındırlar. Bu nedenle *d* orbitalleri dolu veya doluya yakın iyonlar, yumuşak asit özelliğine yatkındırlar. Yarı çapları büyük, yükleri küçük ağır metal iyonlarının yumuşak asit olarak davranmaları beklenir. Bu iyonlar bağ oluştururken kovalent ağırlıklı etkileşim gösterirler.

Sert bazlar için de benzer özellikler düşünülebilir. Bu bazların çapları küçük, üzerlerindeki eksi yük düşük olmalıdır. Elektron verici olmaları nedeniyle Lewis bazlarının yüksüz veya eksi yüklü, Lewis asitlerinin de yüksüz veya artı yüklü olacakları hatırdan çıkarılmamalıdır. Elektron göçü güç olan sert bazların, Lewis asitleriyle yaptığı bağlarda elektrostatik etkileşime yatkın oldukları söylenebilir. Elektron

göçü kolay, polarlanabilirliği yüksek olan yumuşak bazlar da, beklendiği gibi eksi yükü yüksek, çapı büyük iyonlar olmalıdır. Böyle iyonlar da kovalent etkileşim yapmaya yatkındırlar.

Pearson'un sert ve yumuşak asit–baz kavramının daha önce incelediğimiz kuramsal yaklaşımlarla ilişkisi vardır. Örneğin Drago'nun dört parametre denklemindeki E_AE_B terimi elektrostatik etkileşimi göstermektedir ve Pearson'un sert–sert etkileşimine benzemektedir. Aynı şekilde kovalent etkileşimlerin C_AC_B terimi de yumuşak–yumuşak etkileşimine benzemektedir. Gaz fazında asitlerin iyonlaşmasının veya ilgili bazların proton ilgisinin açıklanmasında sözünü ettiğimiz birinci basamakta elektrostatik etkileşim vardır. Bu yönüyle birinci basamaktaki elektrostatik etkileşim, sert asit–sert baz etkileşimine benzetilebilir. İkinci basamak, gevşemede elektron göçü ile ilgilidir ve yumuşak asit–baz etkileşiminde olduğu gibi kovalent ağırlıklıdır. Pearson'un sert ve yumuşak şeklindeki sınıflandırmasında bir sınır yoktur. Sert ve yumuşak asit ve bazlar kendi içlerinde az sert, sert, çok sert olarak derecelendirilebilir. Çizelge 6.8 de asit ve bazların sınıflandırılması görülmektedir. Bu sınıflandırmada, sert ve yumuşak arasındaki sınırda olan asit ve bazlar da görülmektedir.

Pearson asit ve bazlar için sert ve yumuşak kavramlarını önerirken, sert asitlerin sert bazlarla, yumuşak asitlerin de yumuşak bazlarla tepkimeye girme yatkınlığında oldukları ilkesini getirmiştir. Bu yatkınlığı karşılaştırabilmek için referans asit tanımlanmıştır. Referans asit hem çok sayıda değişik baz ile tepkimeye girmeli, hem de ölçü olarak kullanılacağı kavramı iyi temsil etmelidir. Bu amaçla sert asitler için H^+ iyonu, yumuşak asitler için de CH_3Hg^+ iyonu seçilmiştir. Görüldüğü gibi H^+ iyonunda elektron göçü söz konusu değilken, CH_3Hg^+ iyonunda elektronlar kolaylıkla göç edebilir. Bu iki referans kullanılarak bir bazın

Çizelge 6.8 Asit ve bazların sert ve yumuşak olarak sınıflandırılması.

ASİTLER	BAZLAR
Sert Asitler	**Sert Bazlar**
H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, K^+	NH_3, RNH_2, N_2H_4
Be^{+2}, $Be(CH_3)_2$, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Sr^{+2}, Sc^{+3}, La^{+3}, Th^{+4}, U^{+4}, UO_2^{+2}, Pu^{+4}	H_2O, OH^-, O^{-2}, ROH, RO^-, R_2O
Ti^{+4}, Zr^{+4}, Hf^{+4}, VO^{+2}, Cr^{+3}, Cr^{+6}, MoO^{+3}, WO^{+4}, Mn^{+2}, Fe^{+3}, Co^{+3}	CH_3COO^-, CO_3^{-2}, NO_3^-, PO_4^{-3}, SO_4^{-2}, ClO_4^-
BF_3, BCl_3, $B(OR)_3$, Al^{+3}, $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3, Ga^{+3}, In^{+3}, CO_2, RCO^+, NC^+, Si^{+4}, As^{+3}, SO_3, Cl^{+3}, I^{+5}, HX (hidrojen bağı yapan moleküller)	F^-, Cl^-
Ara Asitler	**Ara Bazlar**
Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Os^{+2}, Rh^{+3}, Ir^{+3}, Ru^{+3}, $B(CH_3)_3$, GaH_3 R_3C^+, $C_6H_5^+$, Sn^{+2}, Pb^{+2}, NO^+, Sb^{+3}, Bi^{+3}, SO_2	$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N, N_3^-, N_2, NO_2^-, SO_3^{-2}, Br^-
Yumuşak Asitler	**Yumuşak Bazlar**
$[Co(CN)_5]^{-3}$, Pd^{+2}, Pt^{+2}, Pt^{+4}, Cu^+, Ag^+, Au^+, Cd^{+2}, Hg^+, Hg^{+2}, CH_3Hg^+, BH_3, $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3, Tl^+, $Tl(CH_3)_3$, CH_2 (karbenler)	H^-
	R^-, C_2H_4, C_6H_6, CN^-, RNC, CO
	SCN^-, R_3P, $(RO)_3P$, R_3As
π Alıcılar: trinitrobenzen, kinon, HO^+, RO^+, RS^+, RSe^+, Te^{+4}, RTe^+, Br_2, Br^+, I_2, I^+, ICN, O, Cl, Br, I, N, M^o (metaller)	R_2S, RSH, RS^-, $S_2O_3^{-2}$, I^-

(B) sert veya yumuşak olduğu belirlenebilir. B bazı H^+ yı tercih ettiğinde sert baz, CH_3Hg^+ yı tercih ettiğinde de yumuşak baz olarak nitelendirilebilir.

$$BH^+ + CH_3Hg^+ \rightleftharpoons H^+ + CH_3HgB^+ \quad (6.102)$$

tepkimesinde K denge sabitinin büyük olması, B bazının CH_3Hg^+ ya karşı yatkın, dolayısıyla yumuşak baz olduğunu gösterir. K denge sabitinin küçük olması halinde de B sert bazdır. Yukarıdaki tepkimenin iki aşamalı olduğu düşünülebilir. Birinci aşamada CH_3HgB^+ nın oluşma dengesi (K_{ols}) ve ikinci aşamada da BH^+ asidinin iyonlaşma dengesi (K_a) vardır.

$$K = \frac{[CH_3HgB^+][H^+]}{[BH^+][CH_3Hg^+]} = \frac{[CH_3HgB^+]}{[CH_3Hg^+][B]} \times \frac{[H^+][B]}{[BH^+]} = K_{ols} \times K_a \quad (6.103)$$

Sert bazlarda K_a nın ağırlığı K_{ols} ninkinden daha büyük, yumuşak bazlarda ise K_{ols} daha büyüktür.

Sert bazlara örnek olarak aminler, su, florür ve klorür iyonları, yumuşak bazlara da örnek olarak siyanür ve tiyosülfat iyonları, tiyoalkoksi grupları ve iyodür iyonları verilebilir. Lewis bazları olarak halojenür iyonları sıraya konulduğunda, en sert baz F^- dir. Bunu Cl^- iyonu izler. En büyük halojenür iyonu I^- ise, en yumuşak baz olmalıdır. Br^- ise bir ara bazdır.

Sertlik veya yumuşaklık özelliklerini etkileyen nedenlerden biri de π bağlarının varlığıdır. π bağları elektronların yayılmasına yardım ettiği için, yumuşaklık özelliğini artırır. CN^- iyonu ve CO molekülünün yumuşak baz olmasının nedeni yapılarında π bağlarının bulunmasıdır. Aminler sert bazlar olarak sınıflandırılır. Ancak anilin (fenilamin), yumuşak baz etkisi gösterir ve ara bölgede yer alır. Çünkü fenil grubundaki aromatik halka, elektronların yayılmasına yardım etmekte ve yumuşaklık özelliğini artırmaktadır. Aynı nedenle piridin (C_5H_5N) de ara bölgede bir bazdır.

Trimetil borda olduğu gibi alıcı atom olarak bor ara bölgede yer alır. Ancak elektronegatif flor atomlarına bağlandığında, bor üzerindeki elektronlar flor atomları tarafından çekilir ve kuvvetle tutulur. Bu nedenle bor triflorür sert asit etkisi gösterir. Alıcı atom olan borun asitliğindeki bu farklılık, kendisine bağlanan yan grupların farklı olmasından ileri gelmektedir. Aşağıdaki tepkimelerde BF_3, bir sert baz olan R_2O ile birleşmeye yatkın olduğu halde, BH_3 yumuşak bir baz olan R_2S ile birleşmeye yatkındır.

$$R_2S \cdot BF_3 + R_2O \rightarrow R_2O \cdot BF_3 + R_2S \quad (6.104)$$

$$R_2O \cdot BH_3 + R_2S \rightarrow R_2S \cdot BH_3 + R_2O \quad (6.105)$$

Tepkimelerde sert asitlerin sert bazlarla, yumuşak asitlerin yumuşak bazlarla birleşmeye yatkınlığı kuralı, aslında sert–sert etkileşiminin kuvvetli olmasından ileri gelmektedir. Aşağıdaki tepkimenin entalpisi –442 kJ dür ve tepkime sert–sert, yumuşak–yumuşak kuralına uymaktadır.

$$HgF_2(535) + BeI_2(577) \rightarrow BeF_2(1262) + HgI_2(292) \quad (6.106)$$

Tepkime denkleminde parantez içinde verilen sayılar ilgili bileşiklerin kJ/mol cinsinden atomlaşma (bileşiğin atomlarına ayrışma) enerjileridir. Sert–sert etkileşim sonunda oluşan BeF_2 en kararlı bileşik,

yumuşak–yumuşak etkileşim sonucunda oluşan HgI_2 ise en kararsız bileşiktir. Bu durumda tepkimeyi ürünler yönüne sürükleyen güç sert–sert etkileşimi sonunda oluşan BeF_2 nin getirdiği kararlılıktır.

Sert–sert, yumuşak–yumuşak kuralına uymayan tepkimeler de vardır. Böyle hallerde asit–baz kuvvetinin sert–sert, yumuşak–yumuşak kuralı ile yarıştığı söylenir. Asit veya baz kuvveti, H^+ veya OH^- iyonuna karşı olan asit–baz dengesinin denge sabiti ile ölçülür. Bu bakımdan asit veya baz kuvveti sert–sert etkileşiminin sonucudur. İyonların bazlık kuvvetleri $OH^- > SO_3^{-2} > F^-$ sırasında azalır. Baz kuvvetlerinin etkisi nedeniyle aşağıdaki tepkimeler sert–sert, yumuşak–yumuşak kuralına aykırı olarak oluşmaktadır.

Çizelge 6.9 Ametal hidrürlerin sulu çözeltilerdeki pK_a değerleri.

CH_4	NH_3	H_2O	HF
~44	39	15,74	3,15
SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
~35	27	6,89	–6,3
GeH_4	AsH_3	H_2Se	HBr
25	<23	3,7	–8,7
		H_2Te	HI
		2,6	–9,3

$$SO_3^{-2} + HF \rightarrow HSO_3^- + F^- \qquad K = 10^4 \qquad (6.107)$$

$$OH^- + [CH_3HgSO_3]^- \rightarrow CH_3HgOH + SO_3^{-2} \qquad (6.108)$$

Yukarıdaki örneklerde yumuşak SO_3^{-2} bazı, sert asit H^+ ile ve yumuşak asit CH_3Hg^+ ise sert baz OH^- ile birleşmektedir. Bu tepkimelerde itici kuvvet bazlık kuvvetleri arasındaki farktır. Bazlık kuvvetlerinin birbirine yakın olması halinde sert–sert, yumuşak–yumuşak kuralı geçerli olur. Aşağıdaki tepkimeler bu nedenle sert–sert, yumuşak–yumuşak kuralına uymaktadır.

$$CH_3HgF + HSO_3^- \rightleftharpoons [CH_3HgSO_3]^- + HF \qquad K = 10^3 \qquad (6.109)$$

$$CH_3HgOH + HSO_3^- \rightleftharpoons [CH_3HgSO_3]^- + H_2O \qquad K = 10^7 \qquad (6.110)$$

6.9 Asit ve Baz Kavramlarıyla İlgili Uygulamalar

6.9.1 Ametal Hidrürleri

Ametal hidrürlerinin asit kuvvetlerini açıklamak amacıyla Çizelge 6.9 da verilen pK_a değerlerinden yararlanacağız. Çizelgede verilen pK_a değerleri sulu çözeltiler içindir. Bu değerlerin belirlenmesinde, elektrokimyasal, termodinamik ve kinetik veriler kullanılmıştır. Çizelgede görüldüğü gibi metan için verilen 44 değeri, suyun pK_a sından çok daha büyük bir değer olduğundan ancak kuramsal bir anlam taşımaktadır. Periyotlar çizelgesinde dördüncü gruptan yedinci gruba gidildikçe pK_a da azalma görülmektedir. Buna göre periyotlar boyunca daha yüksek atom numarasına doğru gidildikçe ametal hidrürlerinin asitliğinin arttığı söylenebilir. Bu davranışa hidrasyon enerjisindeki artış bir neden olarak gösterilebilir. Periyot boyunca ilerledikçe merkez atomunun elektronegatifliği ve dolayısı ile hidrojen üzerindeki tikel artı yük artmaktadır. Yüksek artı yüklü hidrojen, su molekülleri tarafından daha kolaylıkla koparılmaktadır.

Periyotlar çizelgesinin gruplarında yukarıdan aşağı inildikçe ametal hidrürün asitliği yine artmaktadır. Bu kez merkez atomunun elektronegatifliği artmamakta, aksine azalmaktadır. Çözücünün etkisi olmadan bir molekülden protonun ayrılması olayını iki aşamada düşündüğümüzü hatırlayalım. Bunlardan birincisi elektrostatik etkileşim ile ilgili ısıalan basamak, diğeri polarlanabilirlik ile ilgili ısıveren basamaktır. Periyotlar çizelgesinin gruplarında yukarıdan aşağı inildikçe elementin polarlanabilirliği artar. Bu nedenle

ikinci basamaktaki ısıveren gevşemenin tepkimenin entalpisindeki ağırlığı artacağından proton daha kolaylıkla koparılır.

Çizelge 6.9 incelediğinde, pK_a değeri suyunkinden küçük olan bileşiklerin sulu çözeltideki asitliklerinin farkedilebileceği anlaşılmaktadır. pK_a değerleri eksi olan HCl, HBr, HI kuvvetli, H_2S, H_2Se, H_2Te ve HF zayıf asitlerdir.

6.9.2 Hidroksi Asitler

Suda ele alınabilecek en büyük asit grubu merkez atoma, bağlı OH^- grubundan proton veren türlerden oluşur. Bu şekilde verilebilen bir hidrojen, asidik proton olarak bilinir ve bu özelliği ile moleküldeki diğer hidrojen atomlarından ayırt edilir. Örneğin CH_3COOH molekülünde hidroksil hidrojeni asidik proton olduğu halde metil hidrojenleri değildir. Hidroksi asitler üç sınıfta ele alınabilir:

Akua asitler: Bir merkez metal iyonuna bağlı su molekülleri içeren türler akua asit olarak bilinir. Merkez iyona ligant olarak bağlı su molekülü hidrojenlerinden birini proton olarak verebilir ve Brönsted asitliği gösterebilir. Örneğin hekzaakuademir(III) iyonu bir Brönsted asididir.

$$[Fe(OH_2)_6]^{3+}(aq) + H_2O(s) \rightleftharpoons [Fe(OH_2)_5(OH)]^{2+}(aq) + H_3O^+(aq) \qquad (6.111)$$

Akua asitlerin kuvveti metal iyonundaki artı yükün artması ve iyon yarıçapının azalmasıyla artar. İyonik modele göre, metal iyonu ile akua ligandı arasındaki etkileşim ağırlıklı olarak iyon-dipol etkileşimidir. Bu etkileşim ne kadar kuvvetli ise O–H bağ elektronları oksijene doğru o kadar fazla çekilir ve hidrojenin proton olarak verilmesi de o denli kolay olur. İyon-dipol etkileşiminin enerjisi, iyonun artı yükü ile doğru orantılı ve iyon-dipol uzaklığı ile ters orantılıdır. İyon-dipol uzaklığı iyon yarıçapı ile bir su molekülü çapının toplamına eşittir. Dolayısıyla iyon yarıçapı azaldıkça iyon-dipol etkileşim enerjisi artar. Buna göre asitlik, iyonun artan yükü ve azalan yarıçapı ile artar. İyonik modele uyan akua iyonlarının asitliği bu modele göre öngörülebilir. Örneğin sulu çözeltilerinde Fe^{2+} iyonu, Cr^{3+} iyonundan daha zayıf bir asittir. Yine modele göre, bazı akua asitlerin öngörülen asitlik sıralaması şöyledir: $[Na(OH_2)_n]^+ < [Mn(OH_2)_6]^{2+} < [Fe(OH_2)_6]^{2+} < [Ni(OH_2)_6]^{2+} < Fe(OH_2)_6]^{3+} < [Al(OH_2)_6]^{3+}$. Büyük yarıçaplı ve düşük yüklü iyonlar, zayıf akua asitlerdir. Yarıçapları küçük ve yükleri fazla olan iyonlar ise, kuvvetli akua asitlerdir. Ancak kovalent bağ oluşumuna yatkın iyonların akua asitliği öngörülenden farklı olabilir. Örneğin $[Hg(OH_2)_n]^{2+}$ iyonu, yükünün daha düşük ve yarıçapının daha büyük olmasına karşın yukarıdaki bütün iyonlardan daha kuvvetli akua asittir. Çünkü bu kompleks iyonda kovalent bağlanmanın sonucu olarak suyun oksijen atomuna büyük bir artı yük aktarımı vardır. Akua asitler *s* ve *d*-blok metallerin düşük yükseltgenme basamaklarında ve *p*-blokunun sol tarafındaki metallerin karakteristik özelliklerini oluşturur.

Hidrokso asitler: Okso grubu (çift bağlı oksijen atomu) taşımayan bir merkez atoma bağlı hidroksil grubu içeren asitlerdir. Hidroksil grubuna bağlı hidrojen atomu asidik proton olarak verilebilir. Örnek olarak $Si(OH)_4$ bileşiği verilebilir. Hidroksil gruplarındaki hidrojenlerin asidik proton olarak verilebilmeleri nedeniyle, $Si(OH)_4$ bir Brösted asididir. Hidroksil grupları sırayla proton vererek silisyum atomları arasında oksijen köprüsü oluşmasına neden olur. Bu şekilde kondensazyon ile oluşan üç boyutlu kovalent ağ, değişik silikat minarellerinin örgü yapısının temelini oluşturur.

Oksoasitler: Hidrokso asitlerde olduğu gibi oksoasitlerde de asidik proton bir merkez atomuna bağlı hidroksil üzerindedir. Ancak farklı olarak merkez atomuna bağlı okso grupları da içerirler. Oksoasitlere verilebilecek en güzel örnek sülfirik asittir. H_2SO_4 formülü ile bilinen sülfürik asit için biraz daha ayrıntılı açık formülü $(O_2S)(OH)_2$ şeklinde yazıldığında, molekülün merkez kükürt atomuna bağlı iki okso grubu ve iki hidroksil grubu içerdiği görülür. Hidroksil üzerindeki hidrojenler asidik protonlardır.

6.9.3 Oksoasitlerin Asitliği

Basit oksoasitler periyodik çizelgenin sağ üst tarafındaki elektronegatif elementleri merkezinde bulunduran, okso (çift bağlı oksijen) ve hidroksi grubu içeren bileşiklerdir. Çizelge 6.10 da, $(HO)_qEO_p$ genel formülündeki bazı oksoasitlerin pK_a değerleri verilmektedir. Genel formüldeki E merkez atomu, p ve q ise tam sayılardır. Tek merkezli oksoasitlerin asitlik kuvveti L. Pauling tarafından önerilen aşağıdaki kurallar kullanılarak öngörülebilir:

Çizelge 6.10 $(HO)_qEO_p$ genel formülündeki tek merkezli bazı okso asitlerin pK_a değerleri.

p = 0	*p* = 1		*p* = 2	*p* = 3
HOCl	$HOC(=O)OH$		$ON(=O)OH$	
7.2	3.6		−1.4	
† $Si(OH)_4$	$OP(OH)_3$	$ClO(OH)$	$OS(=O)(OH)_2$	$OClO_2(OH)$
10	2.1, 7.4, 12.7	2.0	−2.0, 1.9	−10
$Te(OH)_6$	$OI(OH)_5$	$OP(OH)_2H$	$OClO(OH)$	
7.8, 11.2	1.6, 7.0	1.8, 6.6	−1.0	
$B(OH)_3$	$OAs(OH)_3$	$SeO(OH)_2$		
9.1†	2.3, 6.9, 11.5	2.6, 8.0		

1. $(HO)_qEO_p$ Genel formülündeki herhangi bir oksoasit için $pK_a \approx 8 - 5p$ dir. Hiç okso grubu bulunmayan (p = 0) hidrokso asitler için $pK_a \approx 8$, bir okso grubu içeren (p = 1) asitler için $pK_a \approx 3$ ve iki okso grubu içeren (p = 2) asitler için $pK_a \approx -2$ dir.
2. Çok değerlikli (q > 1) oksoasitlerin birbirini izleyen pK_a değerleri arasındaki fark 5 birimdir. $pK_{a2} = pK_{a1} + 5$, $pK_{a3} = pK_{a2} + 5$

Çizelge 6.10 daki pK_a değerleri incelendiğinde yukarıdaki kurallar kullanılarak yapılan öngörülerin denel sonuçlarla ±1 sapma ile uyum içinde olduğu görülür.

6.9.4 Metal Oksitlerin Bazlığı

Metal oksitler baz özelliği gösterir. Metal oksitlerin bazlığı, periyotlar çizelgesinin gruplarında yukarıdan aşağı inildikçe artar. Alkali metal oksitlerin hepsi suda kuvvetli baz olduğu için bu eğilim gözlenemez. Toprak alkali metal oksitlerden BeO amfoter, MgO, CaO, SrO ve BaO bazdır. Berilyum bu bileşikte artı iki yüklü, çapı küçük bir iyon halindedir. Yük/çap oranı büyük olduğundan oksijeni polarlaştırır ve elektron çiftinin verilmesini güçleştirir. Benzer nedenlerle üçüncü grup oksitlerinden B_2O_3 asit, Al_2O_3 amfoter, Ga_2O_3 ise bazdır.

6.9.5 Aminlerin Bazlığı

Amonyak baz özelliği gösteren bir bileşiktir. Hidrojenler yerine başka grupların bağlanması halinde bazlıkta değişiklik olur. Elektron çekici gruplar bazlığı azaltıcı yönde, elektron veren gruplar ise artırıcı yönde etki ederler. Çizelge 6.11 de amonyak ve bazı aminlerin pK_b değerleri verilmektedir. OH grubu NH_2 den daha kuvvetli elektron çekici olduğundan hidroksilamin hidrazinden daha zayıf bir bazdır. Metil ve etil grupları elektron verici gruplar olduğundan azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu yükseltir ve bazlığı artırırlar. Bu eğilim ikinci metil veya etil grubunun bağlanmasına kadar görülmektedir. Üçüncü grubun bağlanmasıyla bazlık artmamakta, aksine azalmaktadır. Bu çelişki iki yönden açıklanabilir. Geri gerginlik olarak adlandırılan birinci nedende, merkez atomu azotun hibritleşmesinde değişiklik olmasıdır. Amonyak molekülünde azot atomu sp^3 hibritleşmesi yapmaktadır. Yan grupların girmesi aralarındaki bağ açılarında büyümeye ve hibritleşmenin sp^3 ten sp^2+p ye doğru yaklaşmasına ve ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu orbitalin p orbitali haline dönüşmesine neden olmaktadır. Alkil karbonuyla π etkileşimine katılan p orbitalinden elektron çiftinin verilmesi güçleşmektedir.

Çizelge 6.11 Amonyak ve bazı aminlerin pK_b değerleri

NH_3	4,74	$MeNH_2$	3,36	$EtNH_2$	3,25
NH_2NH_2	5,77	Me_2NH	3,29	Et_2NH	2,90
$HONH_2$	7,97	Me_3N	4,28	Et_3N	3,25

Trialkilaminde bazlığın azalması solvasyon etkisiyle de açıklanmaktadır. Asit baz tepkimesi sonucunda oluşan iyonların çözücü ile etkileşimi ne kadar kuvvetli olursa, tepkime o kadar kolay olur. Çözücü–çözünen etkileşiminde en önemli nedenlerden biri hidrojen bağının oluşmasıdır. Amonyum iyonunda su ile hidrojen bağı yapabilecek dört hidrojen atomu vardır. Bu hidrojenlerin yerine alkil

gruplarının gelmesi hidrojen bağı yapma şansını azaltır. Dolayısı ile maddenin bazlığını azaltır. Hidrojen bağı yapma yönünden

$NH_4^+ > NRH_3^+ > NR_2H_2^+ > NR_3H^+$

sırası yazılabilir. Gaz fazında aminler arasında trialkilaminin bazlığının en yüksek olması geri gerginlik etkisi olarak açıkladığımız etkinin o kadar büyük olmadığını göstermektedir. Trialkilaminde sıvı fazında gözlenen bazlık azalması, hidrojen bağı etkisinin daha önemli olduğunu kanıtlamaktadır.

Büyük yan grupların bulunması asit–baz birleşmesini güçleştirmektedir. Örneğin NH_3 ile BH_3 arasındaki asit–baz tepkimesine göre $(n\text{–}Pr)_3N$ ile $B(Et)_3$ arasındaki tepkime daha güç olmaktadır. Çünkü alıcı ve verici atomları üzerindeki büyük gruplar arasındaki itme, alıcı ve donor atomları arasındaki orbital örtüşmesini engelleyici yönde etki yapar. Büyük yan grupların bu etkisine ön gerginlik denir.

6.9.6 Hibrit Orbitalinin *s* Karakterinin Asitlik Üzerine Etkisi

Hidrojen atomunun bağlı olduğu atomdaki hibritleşme türü, bileşiğin asitliğini etkiler. Örneğin aşağıdaki hidrokarbonların asit kuvveti

$C_2H_6 < C_2H_4 < C_2H_2$

sırasını izler. Bu bileşiklerdeki karbon atomları sırasıyla sp^3, sp^2 ve *sp* hibritleşmesi yapmışlardır. Orbitallerdeki *s* karakteri arttıkça elektronegatiflik artacağına göre, asetilenin karbon atomlarındaki % 50 *s* karakterli *sp* hibrit orbitalleri en yüksek elektronegatifliğe sahiptir. Böylece asetilendeki hidrojen üzerinde en yüksek tikel artı yük oluşacağından, asetilen en kuvvetli asit olacaktır. Asetilen o kadar kuvvetli asittir ki, kalsiyum metali ile $CaCl_2$ ye benzer CaC_2 tuzunu oluşturur.

Bazı azot bileşiklerinin bazlıkları da benzer şekilde açıklanabilir. Örneğin metilamin, piridin ve asetonitrilin bazlıkları yazılış sırasında azalmaktadır.

$CH_3NH_2 > C_5H_5N > CH_3CN$

Bu bileşiklerde azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu hibrit orbitalin *s* karakteri ve dolayısıyla elektronegatifliği aynı sırada artmaktadır. Asetonitrildeki azotun elektronegatifliği en yüksektir. Bu nedenle bazlığı en zayıf olan asetonitril su ile hidroliz tepkimesine girmez. Metilamin ve piridinin sudaki çözeltileri baz özelliği gösterir.

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^- \quad pK_b = 3{,}1 \qquad (6.112)$$

$$C_5H_5N: + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^- \quad pK_b = 8{,}8 \qquad (6.113)$$

6.9.7 Organik Asitler

Organik asitlerin asitliklerini etkileyen başlıca iki etken vardır: Bunlar indüktif etki ve rezonans etkisidir. İndüktif etki, elektron çekici veya elektron verici grupların elektrostatik etkisidir. Örneğin asetik asidin metil grubundaki hidrojenlerden birisi yerine elektronegatifliği yüksek flor geçtiğinde, florun bağlı bulunduğu karbonun üzerindeki tikel artı yük artar. Bu karbon atomu da kendisine komşu olan (COOH grubundaki) karbonun tikel artı yükünü artırır. Böylece oksijenin elektronları karbona doğru olacağından O–H bağı daha iyonik olur. Daha yüksek artı yük kazanan hidrojen daha kolaylıkla kopar. Birbirini izleyen atomlarda

giderek zayıflayan bu etkiye indüktif etki denir. İndüktif etki genellikle üç atomdan sonra söner. Benzer şekilde CH_3 veya $(CH_3)_3C$ gibi elektron verici gruplar asitliği azaltır.

	pK_a
$(CH_3)_3CCH_2COOH$	5,05
CH_3COOH	4,76
CH_3OCH_2COOH	3,53
FCH_2COOH	2,66

Rezonans etkisine örnek olarak nitrofenol verilebilir. Nitro grubu elektron çekici olduğundan, fenolün asitliğine etkisi artırıcı yöndedir. Nitro grubunun bu etkisi iki bileşenden oluşmaktadır. Birincisi, nitro grubundan uzaklaştıkça sönen indüktif etkidir. Bu özelliği nedeniyle indüktif etki konumlara göre orto > meta > para sırasını izler. İkincisi ise rezonans etkisidir. Rezonans halleri nedeniyle O–H bağ elektronları oksijen atomuna doğru çekilir. Hidrojen atomu daha fazla tikel artı yük kazanır. Böylece fenolün asitliği artar.

PROBLEMLER

1. a) Aşağıdaki asitlerin eşlenik bazlarını yazınız:
HF, HSO_4^-, $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$, NH_4^+.
b) Aşağıdaki bazların eşlenik asitlerini yazınız:
HSO_4^-, PH_3, NH_2^-, $VO(OH)^+$.

2. a) Aşağıdaki tepkimeler ok yönünde ilerlediğine göre, herbirindeki molekül ve iyonları asit kuvvetleri yönünden sıralayınız.

$$HCN + OH^- \rightarrow H_2O + CN^-$$

$$H_2O + NH_2^- \rightarrow NH_3 + OH^-$$

b) Yukarıdaki bilgilerden yararlanarak aşağıdaki tepkimelerin ok yönünde yürüyüp yürümeyeceğini belirtiniz.

$$H_3O^+ + CN^- \rightarrow$$

$$NH_3 + CN^- \rightarrow$$

3. BH_3 ve $B(CH_3)_3$ bileşiklerinin asitliklerini karşılaştırınız ve yanıtınızı açıklayınız.

4. BF_3 ve BH_3 den hangisi daha kuvvetli Lewis asitidir? Açıklayınız.

5. Bor halojenürlerin asitliği $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$ sırasında artar. Bu sıra beklenmeyen bir sonuç mudur? Açıklayınız.

6. $2SO_2 \rightleftharpoons SO^{+2} + SO_3^{-2}$ dengesinin varlığını kabul ederek, sıvı kükürt dioksitte çözündüğünde asit veya baz olarak davranacak maddelere örnekler veriniz.

7. Aşağıdaki denel gözlemi açıklayınız: Tetrametilamonyum sülfitin tiyonil klorür ile iletkenlik titrasyonunda iki noktada kesiklilik görülmektedir. Bunlardan biri 0,5 mol sülfit ile 1 mol tiyonil klorüre, diğeri ise 1 mol sülfit ile 1 mol tiyonil klorüre karşılıktır.

8. Sodyum metalinin sıvı amonyak içerisindeki seyreltik çözeltisinin paramanyetik olmasının nedenini açıklayınız.

9. Aşağıdaki maddelerin parantez içinde verilen çözücülerdeki iyonlaşma tepkimelerini yazarak asit veya baz olduklarını belirtiniz.

a) H_2SO_4 (asetik asit),

b) H_2SO_4 (su),

c) H_2SO_4 (amonyak),

d) $CH_3(CO)CH_3$ (amonyak),

e) $CH_3(CO)CH_3$ (su),

f) $CH_3(CO)CH_3$ (asetik asit),

g) $C_6H_5NH^-$ (amonyak),

h) $C_6H_5NH^-$ (su),

i) $C_6H_5NH^-$ (asetik asit),

j) $C_6H_5NH^-$ (sülfürik asit).

10. Aşağıdaki asitleri artan asitlik kuvvetlerine göre sıralayınız ve yanıtınızın nedenini açıklayınız

a) H_2SO_4, H_2SeO_4, H_2TeO_4

b) HClO, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$

c) H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{-2}

11. Çizelge 6.6 daki parametreleri kullanarak trimetilbora karşı piridin, dimetilamin, tetrahidrofuran ve dietiltiyoeterin bazlıklarının bağıl sırasını gösteriniz.

12. Aşağıdaki asit–baz ürünlerinin katılma oluşum entalpisini uygun gördüğünüz parametreleri kullanarak hesaplayınız. Bulduğunuz sonuçları parantez içinde verilen denel değerler ile karşılaştırınız. Denel ve hesaplanan değerler arasında uyumsuzluk var mıdır? Varsa açıklama getirebilir misiniz?

a) $H_3N{\cdot}B(CH_3)_3$ (–57,48 kJ/mol)

b) $CH_3NH_2{\cdot}B(CH_3)_3$ (–73,73 kJ/mol)

c) $(CH_3)_2NH{\cdot}B(CH_3)_3$ (–80,50 kJ/mol)

d) $(CH_3)_3N{\cdot}B(CH_3)_3$ (–73,65 kJ/mol)

13. Asit–baz özellikleri hakkında en güvenilir veriler genellikle gaz fazı tepkimelerinden elde edilir. Özellikle polar çözücülerin kullanıldığı çözeltilerdeki tepkimelerden elde edilecek verilerde hatalara neden olabilecek kaynaklar nelerdir?

14. Metil grupları elektron verici olduklarından yalnızca elektrostatik etkileşim düşünüldüğünde asitlik yönünden $CH_3SH < H_2S$ ve $CH_3OH < H_2O$ olmalıdır. Bu eğilime CH_3SH uyduğu halde CH_3OH uymamaktadır. Bu farklı davranışın nedenini açıklayınız.

15. $[AlF_6]^{-3}$ ve $[TlI_6]^{-3}$ iyonlarının kararlı oldukları bilinmektedir. Aynı nedeni düşünerek $[Al(H_2S)_6]^{+3}$, $[Tl(PMe_3)_6]^{+3}$, $[TlF_6]^{-3}$ ve $[Al(NH_3)_6]^{+3}$ iyonlarının kararlılıklarını tartışınız.

16. Na^+ ve Mg^{+2} iyonlarının hangisi daha kolay hidroliz olur? Açıklayınız.

17. 0,1 M $FeCl_3$ ve 0,1 M $ScCl_3$ çözeltilerinden hangisinin daha yüksek pH değerine sahip olduğunu belirtiniz ve açıklayınız.

18. Dimetiletere benzeyen $H_3C–O–SiH_3$ eteri sentezlenmiştir. Bu eterin $(CH_3)_2O$ dan daha zayıf bir baz olduğu bilinmektedir.

a) Bu gözlem, ilgili atomların elektronegatiflikleri ile uyum içinde midir?

b) C–O–Si bağlarının yapıları incelenerek oksijen atomunun bazlığındaki farklılık açıklanabilir mi?

c) $(CH_3)_2O$ daki C–O–C bağ açısı ile $H_3C–O–SiH_3$ deki C–O–Si bağ açısını karşılaştırınız.

19. Aşağıdaki tepkimelerin hangi yöne doğru ilerlemesini beklersiniz? Açıklayınız.

a) $HI + NaF = HF + NaI$

b) $AlI_3 + 3NaF = AlF_3 + 3NaI$

c) $CaS + H_2O = CaO + H_2S$

d) $CuI_2 + 2CuF = CuF_2 + 2CuI$

e) $TiF_4 + 2TiI_2 = TiI_4 + 2TiF_2$

f) $COF_2 + HgBr_2 = COBr_2 + HgF_2$

20. Amonyak sert baz olarak davranırken piridinin davranışı yumuşak bazlarınkine yakındır. Bu farkın nedenini açıklayınız

21. a) Amonyak, su ve sülfürik asitin iyonlaşma denge denklemlerini yazınız.

b) Bu maddelerin bazlıklarını karşılaştırınız.

c) Asetik asitin bu üç çözücüdeki davranışını denklemlerle gösteriniz.

22. Buzun süblimleşme enerjisi 49,74 kJ/mol olduğuna göre, O–H···O hidrojen bağının enerjisini tahmin ediniz ve H–O kovalent bağ enerjisi (464 kJ/mol) ile karşılaştırınız.

23. $FeCl_3$ ün sıvı HCN deki çözeltisine trietilamonyum siyanür eklenildiğinde $Fe(CN)_3$ çökelmektedir. Trietilamonyum siyanür eklenmesine devam edildiğinde elde edilen çökelek yeniden çözünmektedir. Olayın nedenini açıklayınız.

24. Aşağıdakileri azalan bazlık sırasına koyunuz:

a) Amonyak, trimetilamin, trietilamin, tris(izobutil)amin

b) Piridin, 2–metilpiridin, 3–kloropiridin

c) Piridin, piperidin.

25. Aşağıdaki Lewis bazlarını artan bazlık kuvvetlerine göre sıralayınız ve yanıtınızın nedenini açıklayınız.

a) NH_3, PH_3, AsH_3

b) NH_3, NCl_3, NF_3

c) NH_3, Me_2NH, $MeNH_2$, Me_3N

26. Aşağıdakileri artan bazlık kuvvetlerine göre sıralayınız ve yanıtınızın nedenini açıklayınız.

a) $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$

b) PO_4^{-3}, SO_4^{-2}, ClO_4^{-}

c) HCO_3^{-}, CO_3^{-2}

27. a) Fosforik asit ve arsenik asitin yaklaşık pK_a değerlerini bulunuz.

b) Gerçekte bu asitlerden hangisi daha kuvvetlidir?

28. BH_3 ve BF_3 nün ikisi de $(CH_3)_2PNCl_2$ ile katılma ürünü vermektedir. Ancak bu katılma ürünlerinden birinde bor atomu azota, diğerinde ise fosfora bağlanmaktadır. Farklılığın nedenini sert-sert ve yumuşak-yumuşak ilişkisi ile açıklayabilirmisiniz?

29. Grup VIIA (17) elementlerinin hidrürlerinin asitliklerini karşılaştırınız ve Çizelge 6.9 da verilen asitlik sırasını açıklayınız.

30. Sulu çözeltide H_3PO_4 ve Na_2HPO_4 karıştırıldığında bir tepkime olmasını beklermisiniz? Varsa denkleştirilmiş tepkime denklemini yazınız.

31. Sulu çözeltide CO_2 ve $CaCO_3$ arasında bir tepkime olmasını beklermisiniz? Varsa denkleştirilmiş tepkime denklemini yazınız.

32. Aşağıdaki gözlemleri açıklayınız:

a) Anilin, asitlerin sudaki çözeltileri ile titrasyon yapılamayacak kadar zayıf bir bazdır. Ancak anilin, asetik asitte çözünmüş perklorik asit ile titrasyon yapılabilir.

b) Çinko, sodyum amidin sıvı amonyaktaki çözeltisinde hidrojen gazı çıkararak çözünür. Elde edilen çözeltiye yavaş yavaş amonyum iyodür eklenirse beyaz bir çökelek oluşur. Amonyum iyodür eklenmesine devam edildiğinde bu çökelek çözünür.

33. Aşağıdaki alkollerin asitliklerini karşılaştırınız:

CH_3OH, C_2H_5OH, $n–C_3H_7OH$.

Bölüm 7

GEÇİŞ METALLERİ

ve

KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

7.1 Geçiş Metalleri

Geçiş metalleri periyotlar çizelgesinin *d* bloku olarak adlandırılan bölgesinde bulunur. Bu metallerin sık rastlanan değerliklerinde kısmen dolu *d* orbitalleri vardır. Birinci sıra geçiş elementleri için $[Ar]3d^n4s^2$ genel elektron dizilişi verilebilir. Ağır geçiş metalleri olarak da adlandırılan ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri sırasıyla $[Kr]4d^n5s^2$ ve $[Xe]4f^{14}5d^n6s^2$ elektron dizilişindedir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş elementlerinin atomlaşma enerjileri birinci sıra elementlerininkinden yüksektir. Buna göre, ikinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinde atomlararası etkileşim birinci sıra metallerine oranla daha kuvvetli olmalıdır. Birinci sıra geçiş metallerine göre ikinci ve üçüncü sıra metallerinin bileşiklerinde metallerarası bağlara daha sık rastlanır.

Geçiş metalleri, bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılır. Bu nedenle geçiş metallerini ayrı bir konu başlığı altında incelemenin yararı vardır. Ayırıcı geçiş metallerinin genel özellikleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1. Geçiş metalleri çoğunlukla birden fazla farklı değerlikte bulunabilir.

2. Geçiş metal bileşikleri genellikle renklidir.

3. Geçiş metal bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir.

4. Geçiş metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir.

5. Geçiş metalleri veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir.

7.1.1 Değerlik

Geçiş metallerinin sahip olabilecekleri değerliklerin çok çeşitli olması *d* orbitalindeki elektronları verebilmelerinden ileri gelmektedir. Periyotlar çizelgesinde geçiş metallerinin her sırası incelendiğinde, sıraların orta bölgesindeki geçiş metallerinin çok daha fazla sayıda değişik değerliklere sahip olabildiği görülmektedir. Örneğin mangan, bileşiklerinde sekiz farklı değerlikte bulunabilirken, skandiyum yalnızca +3, çinko ise yalnızca +2 değerliğinde olabilmektedir (Çizelge 7.1).

Değerlik konusunda ilgi çekici diğer bir husus da ikinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinde yüksek değerliklerin daha kararlı olmasıdır. Bu yüksek değerlikler, basit iyon bileşiklerinden çok kovalent moleküler

Çizelge 7.1 Geçiş metallerinin değerlikleri (En yaygın değerlikler koyu puntolarla gösterilmiştir).

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
		0	0	0	0	0	0	0	
				1	1	1	1	**1**	
	2	**2**	**2**	**2**	**2**	**2**	**2**	**2**	**2**
3	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	3	3	
	4	**4**	4	4	4	4	4	4	
		5	5	5					
			6	6	6				
				7					

Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
			0	0	0	0	0		
				1		1		**1**	
			2	**2**	2	2	**2**	2	**2**
3	3	3	3	**3**	**3**	**3**		3	
	4	4	**4**	4	**4**	4	**4**	4	
		5	**5**	5	5	5			
			6	6	**6**	6			
				7	7				
					8				

La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
			0	0	0	0	0		
				1		1		**1**	**1**
			2	**2**	2		**2**		**2**
3	3		3	**3**	3	**3**		**3**	
	4	4	**4**	4	**4**	**4**	**4**		
		5	**5**	5	5	5	5	5	
			6	6	**6**	6	6		
				7	7				
					8				

veya makromoleküler yapılarda görülmektedir. Birinci sıra geçiş metallerinde genellikle artı iki veya artı üç yüklü iyonlar ve daha yüksek değerliği olan okso iyonlar oluşur. İkinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinin düşük değerlikli bileşiklerinde genellikle metal–metal bağları vardır.

7.1.2 Renk

Geçiş metallerinin hidratlaşmış iyonları genellikle renklidir. Ancak d^0 ve d^{10} yapısındaki iyonlar renksizdir. Renkli iyonlara örnek olarak gök mavisi $[Cr(H_2O)_6]^{+2}$, soluk pembe $[Mn(H_2O)_6]^{+2}$, soluk yeşil $[Fe(H_2O)_6]^{+2}$, pembe $[Co(H_2O)_6]^{+2}$, yeşil $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ ve soluk mavi $[Cu(H_2O)_4]^{+2}$ verilebilir. Elektron dizilişinde çinkonun *d* orbitalleri tamamen dolu olduğu için, $[Zn(H_2O)_6]^{+2}$ renksizdir.

Geçiş metal bileşiklerinin renkli olmalarının *d* orbitallerindeki elektron geçişlerinden ileri geldiği söylenebilir. Elektron geçişleri ile ilgili enerjinin, ışık spektrumunun görünür bölgesine (380–760 nm) rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görülür. Elektron geçişleri başlıca iki türdür: Bunlardan birincisinde metalin *d* orbitallerinin birindeki elektron, yine metalin diğer bir *d* orbitaline geçer. Böyle geçişlere *d–d* geçişi denir. *d–d* geçişlerinde, atomdan atoma elektron aktarımı söz konusu değildir. İkinci tür elektron geçişlerine yük aktarım geçişi denir. Bu geçişler iki türdür. Birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligant ağırlıklı bir orbitale (M→L) elektron geçişi olur. Diğerinde ise ligant ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale (L→M) elektron geçişi vardır. Bir atomdan diğerine elektron aktarımı söz konusu olduğundan, bu geçişlere yük aktarım geçişleri denir. Yük aktarım geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli ölçüde değişiklik olur. Yük aktarım geçişleri izinli geçişler olduğundan olasılığı fazladır ve bunlara karşı gelen ışık soğurması çok şiddetlidir. *d–d* geçişleri ise genelde yasaklı geçişlerdir. Onun için de ışık soğurması zayıftır. Kaba bir karşılaştırma yapılırsa, *d–d* geçişleri soluk renklere, yük aktarım geçişleri de belirgin renklere neden olur.

7.1.3 Manyetik Özellikler

Eksi yüklü parçacık olan elektronun spin deviniminden dolayı bir manyetik momente sahip olduğu daha önce belirtilmişti. Elektronun spininden ileri gelen manyetik moment dış manyetik alandan etkileneceğinden, elektronların orbitallere dağılımı maddenin manyetik özelliğini belirler. Pauli ilkesine göre bir orbitalde iki elektron zıt spinli olarak bulunacağından, çiftlenmiş elektronların spin manyetik momentleri karşıt yönlüdür ve birbirinin etkisini yok eder. Orbitallerinde çiftlenmemiş elektronları bulunan maddeler paramanyetik, bütün elektronları orbitallerde çiftlenmiş olarak bulunan maddeler ise diyamanyetik özellik gösterir. Paramanyetik maddeler manyetik kuvvet çizgilerini çeker, diyamanyetik maddeler de iter. Bir kristal yapıda yinelenen paramanyetik atomların çiftlenmemiş elektronları paralel spinli olarak yönelirse, birbirine paralel olan spin manyetik moment vektörlerinin bileşkesinden çok kuvvetli bir manyetik alan oluşur. Böyle maddelere ferromanyetik madde denir. Kristal yapıdaki paramanyetik atomlar, spin manyetik momentleri birbirinin etkisini yok edecek şekilde dizilmişlerse, madde antiferromanyetik özellik gösterir. Geçiş metallerinin kısmen dolu *d* orbitallerindeki elektronlar bu özelliklere sahip maddelerin oluşmasına neden olur. Bir geçiş metal bileşiğinin manyetik özelliğinin bilinmesi, maddenin yapısı hakkında aydınlatıcı bilgi verir.

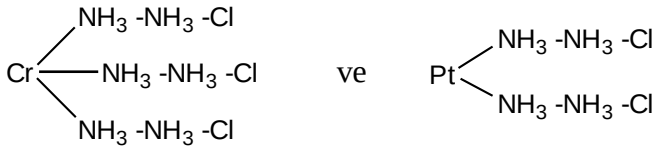
7.1.4 Bileşiklerin Geometrisi

Geçiş metalleri bileşiklerinin yapısının öğrenilmesi ancak çeşitli aşamalardan geçildikten sonra mümkün olmuştur. Geçiş metali bileşiklerinin birçoğu değerlik kavramıyla kolaylıkla açıklanamayacak kadar karmaşık yapılara sahiptir. Geçiş metal bileşiklerinin yapılarının anlaşılması yönündeki çalışmaları ile ünlü iki isim A.Werner ve S. M. Jorgensen'dir. S.M.Jorgensen,

$$CrCl_3 + 6\ NH_3 \rightarrow CrCl_3 \cdot 6NH_3 \qquad (7.1)$$

$$PtCl_2 + 4\ NH_3 \rightarrow PtCl_2 \cdot 4NH_3 \qquad (7.2)$$

tepkimelerinde oluşan bileşikler için



formüllerini önermiştir. Bugünkü bilgiler, azot çevresinde beş bağın bulunması nedeniyle, yapının kabul edilmesindeki güçlüğü göstermektedir. Fakat yaklaşık yüz yıl önce, önerilen bu yapı bir çok kimyacı tarafından kabul görmüştü.

A. Werner'in geçiş metal bileşiklerinin yapısı konusundaki önerisi bugün de kabul edilmektedir. Bu alandaki çalışmaları, ona 1913 yılında Nobel Kimya Ödülünü kazandırmıştır. Kobalt(III) klorürün amonyakla oluşturduğu dört farklı bileşik konusundaki araştırmaları, bir problemin çözümü için bilimsel yaklaşımın nasıl yürütüldüğünü göstermesi bakımından ilgi çekicidir. Werner zamanında bu bileşiklerin kapalı formülleri ve renklerine dayanarak verilen adlar bilinmekteydi.

Bileşik	Adı
$CoCl_3.6NH_3$	Sarı kompleks
$CoCl_3.5NH_3$	Mor kompleks
$CoCl_3.4NH_3$	Yeşil kompleks
$CoCl_3.4NH_3$	Menekşe kompleks

O zaman için şaşırtıcı olan husus, son iki bileşiğin formüllerinin aynı olmasına karşın özelliklerinin farklı olmasıydı. Werner, sarı, mor, yeşil ve menekşe renkli bu bileşiklerin birer molünün gümüş nitrat çözeltisi ile sırasıyla 3, 2, 1 ve 1 mol gümüş klorür çökeltisi verdiğini gözlemiştir. Bu sonuçlara göre, bileşimlerinde aynı sayıda klor atomu bulunduğu halde, bileşiklerin herbirinde çözeltiye geçebilen farklı sayıda serbest klorür iyonu vardır. Werner ayrıca bu bileşiklerin sudaki çözeltilerinin iletkenliklerini incelemiştir. Beklendiği gibi, serbest klorür iyonu en fazla olan çözeltinin iletkenliğinin en yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu deneyler sonucunda Werner, merkez iyonu çevresine altı molekül veya iyonun bağlanmış olduğunu ve çözünme

sırasında bu bağların kırılmadığını söylemiştir. Werner'e göre bileşiklerin bu davranışlarını açıklayabilen formülleri olmalıdır. Böylece Werner, değerlik kavramının dışında koordinasyon sayısı ve birincil koordinasyon küresi kavramlarını önermiştir. Birincil koordinasyon küresinde altı molekül veya iyonun bulunması, geometrinin belirlenmesi zorunluğunu getirmiştir. Altılı koordinasyon için düzlem altıgen, üçgen prizma ve düzgün sekizyüzlü düşünülmüştür. Bu yapıların herbiri için amonyak ve klor atomlarının dağılımından ileri gelen olası izomerlerin sayısı belirlenmiş ve denel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Deney sonuçlarının düzgün sekizyüzlü yapı ile uyum içinde olduğunu gören Werner, temel yapının düzgün sekizyüzlü olduğu sonucuna varmıştır.

Werner'in önerdiği formül	İzomer sayısı
$[Co(NH_3)_6]^{+3}\cdot 3Cl^-$	1
$[Co(NH_3)_5Cl]^{+2}\cdot 2Cl^-$	1
$[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+}\cdot Cl^-$	2

7.1.5 Koordinasyon Bileşikleri ile İlgili Bazı Kavramlar

Her bilim dalında olduğu gibi koordinasyon kimyasının da kendine özgü bir dili vardır. Araştırmalar ilerleyip yeni bileşikler elde edildikçe yeni terimlerin kullanılmasına gerek duyulmuştur. Açıklamalarımızda anlam birliğine varabilmek için, çok kullanılan bazı kavramlar üzerinde durmanın yararı olacaktır.

Merkez Atomu veya Merkez İyonu: Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyona merkez atomu veya merkez iyonu denir. Bunlar genellikle metal atomu veya katyonlarıdır. Koordinasyon bileşiğinin merkezinde eksi yüklü bir iyon yer alamaz. Bilinen elektrostatik kurallara göre, eksi yükler cisimlerin çevresine doğru yayılmak zorundadır. Merkezde daima metal atomu veya tek atomlu katyonu bulunur. Bu genel gözleme aykırı çok az örnek vardır (UO_2^{+2} gibi). Yan gruplara bağlanırken elektron çifti aldıkları düşünüldüğünden merkez atomları veya iyonları Lewis asididir.

Ligant: Merkez atomuna bağlı olan nötür molekül veya anyonlara ligant denir. Ligantlara örnek olarak NH_3, H_2O ve CO gibi nötür moleküller, Cl^-, OH^- ve CN^- gibi anyonlar verilebilir. Merkez atomuna bağlı olarak kararlılığını sürdüren artı yüklü ligant yoktur. Ligant moleküllerinde merkez atomuna bağlanan atoma verici atom denir. Verici sözcüğü, elektron veren anlamındadır. Bu sözcüğün kullanılmasının nedeni ligantların Lewis bazları olarak elektron çifti verdiklerinin düşünülmesidir.

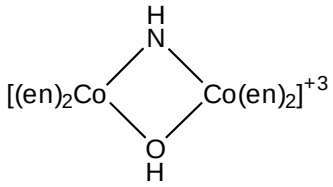
Birincil Koordinasyon Küresi: Merkez atomuna kimyasal bağlarla bağlı ligantların oluşturduğu bölgeye birincil koordinasyon küresi denir. Bileşiklerin formülleri yazılırken birincil koordinasyon küresini oluşturan atom ve moleküller köşeli parantez içine alınır. $[Ni(CO)_4]$, $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ ve $[Fe(CN)_6]^{-4}$ örneklerinde olduğu gibi birincil koordinasyon küresi nötür, artı yüklü veya eksi yüklü olabilir. Birincil koordinasyon küresinin dışında, çözücü moleküllerinin oluşturduğu ikincil, üçüncül koordinasyon kürelerinin olabileceği düşünülmelidir.

Koordinasyon Sayısı: Merkez atoma bağlı verici atomların sayısına koordinasyon sayısı denir. Yukarıda verilen örneklerde nikel ve bakırın koordinasyon sayısı dört, demirinki ise altıdır. Değerlik ile koordinasyon sayısı farklı anlamlar taşımaktadır. Yine yukarıda verilen örneklerde koordinasyon sayıları dört olan komplekslerde nikelin değerliği 0, bakırınki +2 dir. Koordinasyon sayısı 6 olan –4 yüklü komplekste demirin değerliği +2 dir.

Tekdişli ve Çokdişli Ligantlar: Ligantlarda bir veya daha çok sayıda verici atom bulunabilir. Tek verici atomlu ligantlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligantlara tekdişli ligant denir. Tekdişli ligantlara NH_3, CO ve F^- örnek olarak verilebilir.

Bazı ligantlarda iki veya daha çok sayıda verici atom bulunur. Böyle ligantlara, iki veya daha çok sayıda uçları ile merkez atomuna bağlanabileceklerinden, ikidişli, üçdişli,... çokdişli ligantlar denir. İki veya daha çok dişli ligantlara şelat denir. Böyle hallerde ligant sözcüğü yerine ikidişli şelat, üçdişli şelat gibi terimler daha çok kullanılır. $[Co(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]^{+3}$ kompleksi, ikidişli bir şelat olan etilendiaminin Co^{+3} iyonu ile oluşturduğu bir komplekstir. Etilendiamin için "en" kısaltması kullanılarak kompleksin formülü $[Co(en)_3]^{+3}$ şeklinde yazılabilir. Görüldüğü gibi kobaltın çevresinde üç ligant molekülü olduğu halde koordinasyon sayısı 6 dır. Çünkü her ligant iki verici atom içermektedir. Sık kullanılan çokdişli şelatlar kitabın sonundaki Ek–1 de kısaltmaları ile birlikte verilmektedir.

Koordinasyon Bileşiklerinin İsimlendirilmesi: Koordinasyon bileşikleri, çok sayıda atomun belirli bir düzende yer aldığı karmaşık yapılı bileşiklerdir. Bileşiklerin yapısını bir ölçüde yansıtabilen isimlerin de uzun ve oldukça karmaşık olması kaçınılmazdır. Örneğin aşağıda formülü verilen bileşiğin adı bis(etilendiamin)kobalt(III)–μ–imido–μ–hidroksobis (etilendiamin)kobalt(III) tür.



Ek–1 de anorganik bileşiklerin isimlendirilmesi ile ilgili kurallar verilmektedir. Ek–1 deki açıklamalar bu bölümün çok önemli bir parçasıdır. İsimlendirme ile ilgili kurallar dikkatle okunmalı, örnekler incelenmeli ve yeterince uygulama yapılmalıdır.

7.2 Koordinasyon Bileşiklerinin Geometrisi

Geçiş metalleri komplekslerinin formüllerinin belirlenmesindeki esasları ortaya koyan Werner'den beri bilim insanları, organik kimyadaki karbon atomuna benzeterek belirli bir değerlikteki metal atomunun belirli koordinasyon sayısına ve geometriye sahip olması gerektiğini düşünmüşlerdir. Oldukça geniş bir uygulama alanı bulunan Değerlik Kabuğu Elektron Çifti İtmesi (VSEPR) Kuramına göre *d* orbitallerinde farklı sayıda elektron bulunan merkez atomlarının oluşturdukları komplekslerin geometrileri farklı olmalıdır. Halbuki

$[V(H_2O)_6]^{+3}$ (d^2), $[Mn(H_2O)_6]^{+3}$ (d^4), $[Co(H_2O)_6]^{+3}$ (d^6), $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ (d^8) ve $[Zn(H_2O)_6]^{+2}$ (d^{10}) iyonlarının merkez atomlarının *d* orbitallerinde farklı sayıda elektron olduğu halde hepsi düzgün sekizyüzlü yapıdadır.

Geçiş metal komplekslerinin yapılarını etkileyen faktörler olarak şunlar düşünülebilir.

a) Metalin elektron dizilişi, değerliği ve enerjileri bakımından bağ oluşumuna katılabilecek orbital sayısı,

b) Elektronların çiftlenmiş veya çiftlenmemiş olmaları,

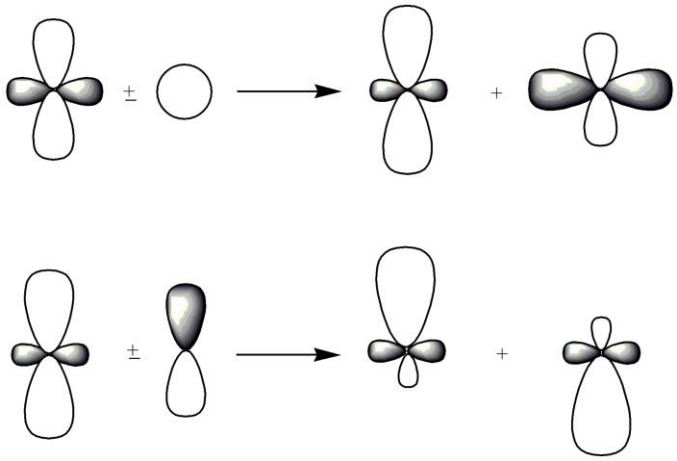
c) Ligantların özellikleri,

d) Ligantların büyüklükleri ve sterik etkileri.

Geçiş metal komplekslerinin geometrilerini açıklarken verilen örneklerin, X–ışınları kırınımı yöntemi ile yapılarının belirlenmiş olması yeğlenecektir. Spektroskopik yöntemlerle yapı hakkında önemli bulgu ve kanıtlar elde edildiği halde, mutlak yapı X–ışınları kırınımı ile belirlenir. Bileşiklerin geometrisi, merkez atomun koordinasyon sayısı ile yakından ilgilidir. Bu bakımdan bileşiklerin geometrisini, onları koordinasyon sayılarına göre gruplandırarak inceleyeceğiz.

7.2.1 Koordinasyon Sayısı 2

Periyotlar çizelgesinde Grup IB (11) elementlerinin +1 değerlikli iyonları ve Hg^{+2} bileşiklerinde koordinasyon sayısı esas itibariyle ikidir. $[Cu(NH_3)_2]^+$, $[AgCl_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Au(CN)_2]^-$ ve $[Hg(CN)_2]$ kompleksleri bu yapıya örnek olarak verilebilir. Doğrusal olan bu bileşiklerin merkez atomlarında *sp* hibritleşmesinin olduğu varsayıldığında koordinasyon sayısının kolaylıkla artacağı düşünülebilir. Ancak bu iyonlarda $d^{10} \rightarrow d^9s^1$ geçiş enerjisi düşük olduğundan *d* orbitalleri hibritleşmeye katılır. d_{z2} orbitalinin *s* ile hibritleşmesi sonucunda, z ekseni doğrultusundaki elektron yoğunluğu xy düzlemine kayar. Şekil 7.1 de d_{z2} orbitalinin *s* ve p_z orbitalleri ile hibritleşmesi görülmektedir. Bu hibritleşmenin iki aşamalı olduğu varsayılmaktadır. Birinci aşamada iki *sd* hibrit orbitali oluşmaktadır. Bunlardan biri xy düzlemi üzerinde ağırlığı olan orbital, diğeri ise z doğrultusunda ağırlığı olan orbitaldir. İkinci aşamada ise z ekseni doğrultusundaki *sd* hibrit orbitali ile p_z orbitali birleşerek z ekseni üzerinde birbirine eşdeğer iki hibrit orbitali oluşturmaktadır. Bu iki hibrit orbitali eşenerjili olup z ekseni doğrultusunda zıt yönlere yönelmişlerdir. d_{z2} orbitalindeki elektron yoğunluğu birinci aşamada xy düzlemine aktarıldığından z ekseni doğrultusundaki bu iki eşenerjili orbital boştur ve z ekseni doğrultusunda yaklaşan ligantların dolu orbitalleri ile



Şekil 7.1 (n–l)d_{z2}, ns ve np_z orbitallerinin iki aşamalı hibritleşmesi. Orbitallerin iki boyutlu düzlemdeki kesitleri verilmektedir.

etkileşime girerek doğrusal yapıda iki metal–ligant bağı oluşturur.

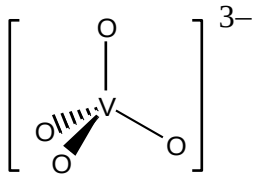
7.2.2 Koordinasyon Sayısı 3

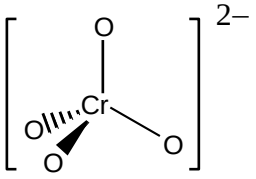
Bu koordinasyon sayısına metal komplekslerinde çok az rastlanır. Kapalı formüllerinde merkez atomu başına üç ligant görünmesine karşın koordinasyon sayısı değişik olan bileşikler vardır. Örneğin $CrCl_3$ ün kristal yapısında her krom iyonu çevresinde altı klorür iyonu vardır. $Cs[CuCl_3]$ bileşiğinde sonsuz uzunluktaki zincir içinde her Cu atomu dört Cl atomuna bağlıdır ($-Cl-CuCl_2-Cl-CuCl_2-$). Altın klorür düzlemsel Au_2Cl_6 molekülleri halinde bulunur. Bu bileşikte her altın atomu, ikisi uç ve ikisi köprü atomu olmak üzere dört kloro ligandına bağlıdır. Hacmi büyük ligantlar koordinasyon sayısı üç olan kompleksler oluşturur. $[Cr\{N(Si(CH_3)_3)_2\}_3]$, $[Fe\{N(Si(CH_3)_3)_2\}_3]$, $[Pt(P(C_6H_5)_3)_3]$ ve $[Cu(SC(NH_2)_2)_3]Cl$ bileşiklerinde merkez atomu ve ligantlar bir düzlem üçgen oluştururlar. Bu komplekslerde merkez atomunun sp^2 hibritleşmesi yaptığı düşünülmektedir. Temel elementlerin üç koordinasyonlu bileşiklerinde rastlanan T şeklindeki yapıya, geçiş metal komplekslerinde rastlanmamaktadır.

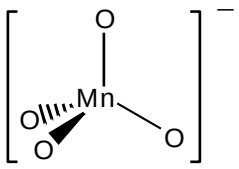
7.2.3 Koordinasyon Sayısı 4

Koordinasyon sayısı dört olan çok sayıda kompleks vardır. Altılı koordinasyondan sonra en sık rastlanan koordinasyon sayısıdır. Koordinasyon sayısı dört olan bileşikler için iki geometri vardır. Bunlardan biri düzgün dörtyüzlü, diğeri kare düzlemdir. Düzgün dörtyüzlü yapıda merkez atomunun sp^3 hibritleşmesi, kare düzlem yapıda ise dsp^2 hibritleşmesi yaptığı varsayılır. dsp^2 hibritleşmesinde hibritleşmeye d_{x2-y2} orbitali katılır.

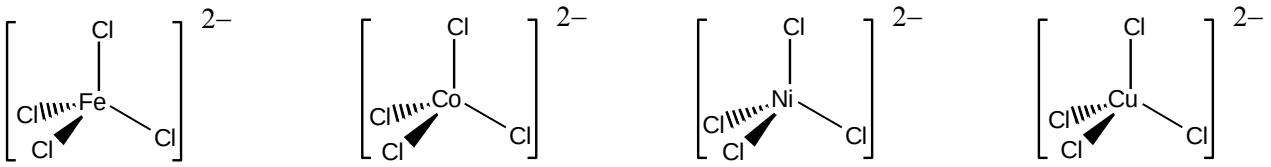
Düzgün dörtyüzlü yapı, kare düzleme göre daha bakışımlı ve bağ açılarının daha büyük olduğu bir yapıdır. Bu bakımdan küçük metal iyonları çevresinde Cl^-, Br^-, I^- gibi büyük ligantların olması halinde düzgün dörtyüzlü yapı yeğlenir. Merkez iyonu yönünden de soygaz elektron dizilişine (ns^2np^6) sahip Be^{+2} gibi iyonlar, ($ns^2np^6nd^{10}$) elektron dizilişindeki Zn^{+2} ve Ga^{+3} gibi iyonlar ve düşük kristal alan kararlılık enerjisi nedeniyle başka bir geometriye yatkınlığı olmayan Co^{+2} gibi iyonlar düzgün dörtyüzlü yapıyı yeğler. $[CrO_4]^{2-}$ iyonunda olduğu gibi *d*-blokunun sol tarafındaki yüksek değerlikli metal atomlarının oksoanyonları için düzgün dörtyüzlü kompleksler yaygındır.



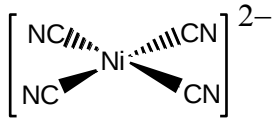


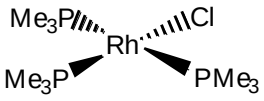


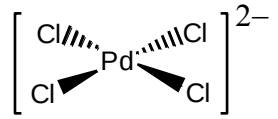
$[NiCl_4]^{2-}$ iyonunda olduğu gibi 3*d* serisinin sağ tarafındaki M^{2+} iyonlarının halojenür kompleksleri genellikle düzgün dörtyüzlüdür.



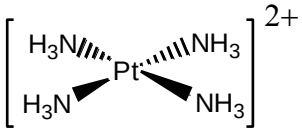
Kare düzlem yapı, sterik yönden hacmi büyük ligantların bağlanmasına o kadar elverişli değildir. Ancak küçük ligantların olması halinde büyük bir enerji gereksinimi olmadan altı koordinasyonlu düzgün sekizyüzlü geometriye dönüşebilir. Bu bakımdan kare düzlem yapı, oldukça az sayıda merkez iyonu tarafından oluşturulur. Bunların hemen hepsi d^8 iyonudur (Rh^+, Ir^+, Ni^{+2}, Pd^{+2}, Pt^{+2} ve Au^{+3}). Ni^{+2} İyonu kural dışı davranış sergiler ve halojenür gibi büyük hacimli ligantlarla düzgün dörtyüzlü kompleksleri oluşturuken, ciyanür gibi küçük kuvvetli ligantlarla kare düzlem kompleksler oluşturur.

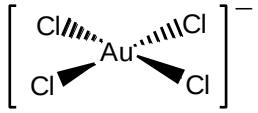












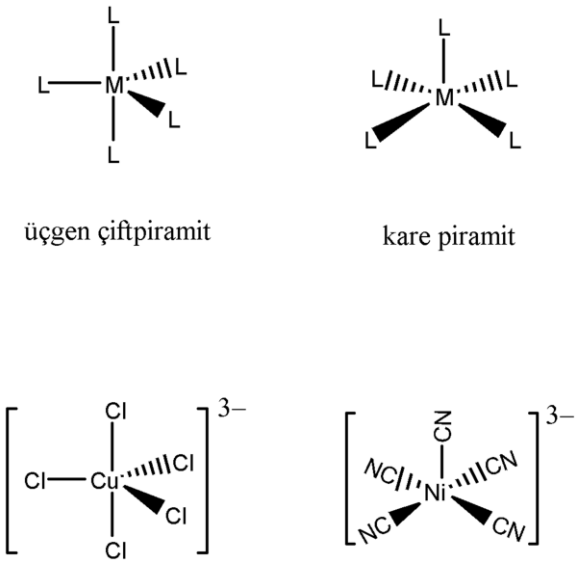
Co^{+2} gibi d^7 yapısındaki bazı merkez iyonlarının kare düzlem yapısında kompleksleri vardır. Ancak bunlar çoğunlukla ikidişli şelatların zorlaması ile oluşan komplekslerdir.

7.2.4 Koordinasyon Sayısı 5

Beş koordinasyonlu komplekslere bilinen örneklerin sayısı son zamanlarda büyük bir hızla artmaktadır. Dörtlü ve altılı koordinasyon arasında geçiş olması ve katalitik tepkimelerde kısa ömürlü ara bileşikler olarak gözlenmeleri beş koordinasyonlu bileşiklerin önemini artırmaktadır. Beşli koordinasyonda ligantlar, iki farklı geometride düzenlenebilir. Bunlardan biri üçgen çiftpiramit, diğeri kare piramittir (Şekil 7.2). Üçgen çiftpiramit yapısında merkez atomunun dsp^3 hibritleşmesi yaptığı düşünülür. Bölüm 3 de anlatıldığı gibi bu hibritleşme iki kısımda düşünülür. Eksen doğrultusundaki iki *dp* hibrit orbitalinin d_{z2} ve p_z orbitallerinden, ekvator düzlemi üzerindeki üç sp^2 hibrit orbitalinin *s*, p_x ve p_y orbitallerinden oluştuğu varsayılır.

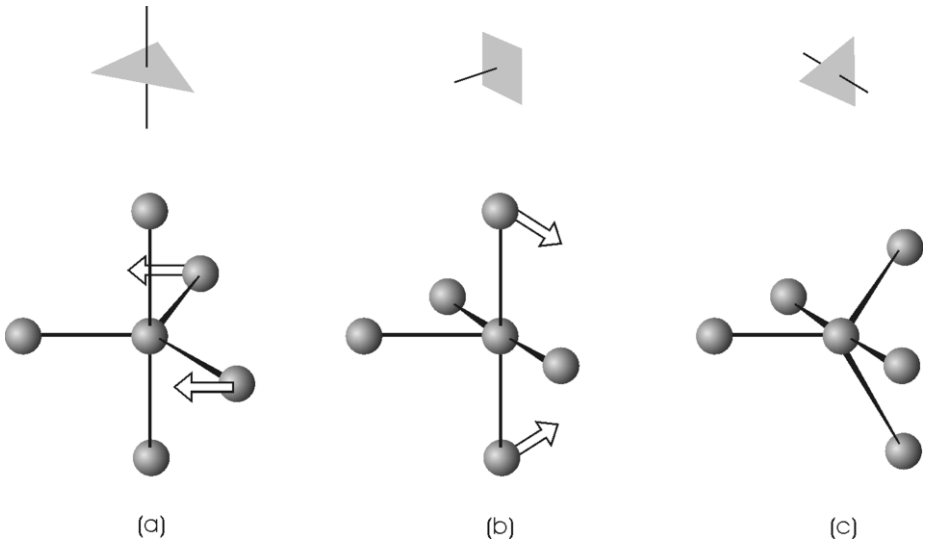
Kare piramit yapısında merkez atomunun yine dsp^3 hibritleşmesi yaptığı düşünülür. Burada hibritleşmeye katılan d orbitali d_{x2-y2} dir. Taban düzlemi üzerinde dsp^2 hibrit orbitallerinin, düşey doğrultuda ise esas itibariyle p_z orbitalinin bulunduğu varsayılır.

Beşli koordinasyonda üçgen çiftpiramit yapıya $[CuCl_5]^{-3}$ iyonu, kare piramit yapıya da $[Ni(CN)_5]^{-3}$ iyonu örnek olarak verilebilir.



Şekil 7.2 Üçgen çiftpiramit ve kare piramit yapılar. Üçgen çiftpiramit yapıya $[CuCl_5]^{-3}$ iyonu, kare piramit yapıya da $[Ni(CN)_5]^{-3}$ iyonu örnek olarak verilebilir.

Üçgen çiftpiramit yapısında eksen konumları ile ekvator konumlarının birbirinden farklı olduğu Bölüm 2 de belirtilmişti. Buna göre üçgen çiftpiramit yapıdaki pentakarbonildemir(0) bileşiğinde iki farklı karbonil ligandının bulunması beklenir. Örneğin ^{13}C–NMR spektrumunda bu iki farklı konumdan ileri gelen iki pik görülmesi beklenir. Oda sıcaklığında alınan ^{13}C–NMR spektrumunda pentakarbonildemir(0) tek bir pik vermektedir. Ancak çok düşük sıcaklıklarda alınan ^{13}C–NMR spektrumunda 2:3 şiddet oranında iki pik gözlenir. Bu gözlem, karbonil ligantlarının eksen konumları ile ekvator konumları arasında çok hızlı yer değiştirmeye girdiğini ve yer değiştirme hızının sıcaklığa bağlı olduğunu göstermektedir. Oda



Şekil 7.3 Üçgen çiftpiramit yapıdaki $[Fe(CO)_5]$ kompleksinde ligant yerdeğiştirmesinin kare piramit arayapı üzerinden gerçekleşmesi. (a) Üçgen çiftpiramit, (b) kare piramit, (c) üçgen çiftpiramit. Başlangıçta eksen doğrultusunda bulunan iki karbonil ligandı, son durumda ekvator düzlemindedir.

sıcaklığında yer değiştirme NMR spektroskopisi ile izlenemeyecek kadar hızlı olduğundan karbonil ligantları tek bir pik vermektedir. Üçgen çiftpiramit yapıdaki ligant yer değiştirmelerinin moleküldeki bağlar kırılmadan gerçekleştiği bilindiği için, kare piramit üzerinden yürüyen bir mekanizma önerilmiştir (Şekil 7.3). Bu mekanizmada bir üçgen çiftpiramit molekülde eksen doğrultusundaki bir ligandın başka bir üçgen çiftpiramit moleküldeki ekvator konumuna bir kare piramit arayapı üzerinden geçebildiği düşünülmektedir.

Bu öneri, üçgen çiftpiramit yapı ile kare piramit yapı arasındaki enerji farkının küçük olması gözlemine dayanmaktadır. Kuramsal hesaplamalar da, iki yapı arasındaki enerji farkının ve birbirine dönüşüm enerji eşiğinin küçük olduğunu göstermektedir. İki yapı arasındaki enerji farkının küçük olması, beşkoordinasyonlu bileşiklerin koşullara bağlı olarak bu iki yapıdan birini seçmesine olanak sağlar. Hatta aynı koşullarda iki geometrik yapıyı gösteren beşkoordinasyonlu bileşikler bile vardır. Örneğin $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5]$ kompleks bileşiği, kristal yapısında hem üçgen çiftpiramit hem de kare piramit $[Ni(CN)_5]^{-3}$ iyonu içermektedir. Yine iki yapı arasındaki enerji farkının küçük olması nedeniyle beş koordinasyonlu bileşiklerin çoğu bu iki uç arasında bozulmuş yapılar gösterir.

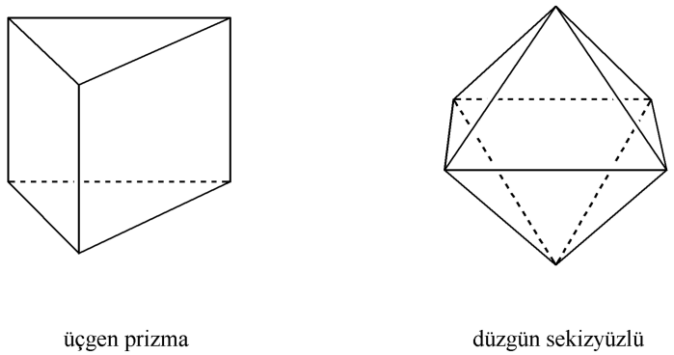
Beşli koordinasyonun dörtlü ve altılı koordinasyon kadar kararlı olmadığı bilinmektedir. Sadece iyonik etkileşimin olması halinde beşli koordinasyonun kendiliğinden dörtlü ve altılı koordinasyona dönüşeceği bildirilmiştir.

$$2[MX_5]^{n-5} \rightarrow [MX_4]^{n-4} + [MX_6]^{n-6} \qquad (7.3)$$

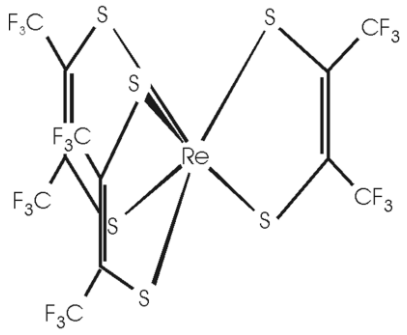
Ancak koordinasyon bileşiklerinin oluşmasını etkileyen diğer faktörler de vardır. Bunlar, *d* orbitallerindeki elektronların sayısı, kristal alan kararlılık enerjisi, şelatların belirli bir geometrik yapıyı yeğlemesi gibi faktörlerdir.

7.2.5 Koordinasyon Sayısı 6

Altı koordinasyonlu bileşikler için üçgen prizma ve düzgün sekizyüzlü geometriler (Şekil 7.4) akla gelir. Ancak ligantlararası itmenin kuvvetli olması nedeniyle koordinasyon bileşikleri arasında üçgen prizma yapısına çok az rastlanır. Üçgen prizma yapısındaki koordinasyon bileşikleri için bilinen çok az sayıdaki örneklerden biri tris(*cis*–1,2–dialkileten-1,2–ditiyolato)-renyum(VI) kompleksidir. Bu örnekte, iki dişli şelatlardaki C=C çift bağlarından ileri gelen gerginlik, kompleksi üçgen prizma yapısını benimsemeye zorlamaktadır (Şekil 7.5). Bazı bileşiklerde, üçgen prizma ile düzgün sekizyüzlü geometriler arasında yapılar gözlenir.



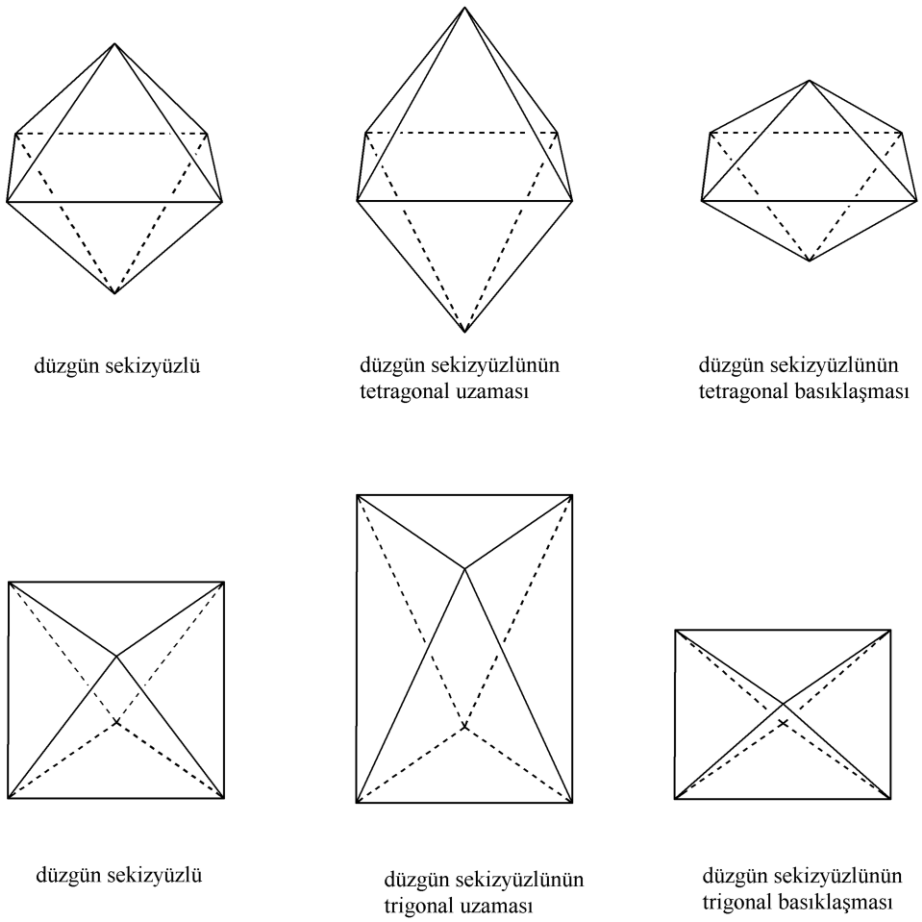
Şekil 7.4 Altı koordinasyonlu bileşikler için üçgen prizma ve düzgün sekizyüzlü yapılar.



$[Re(S_2C_2(CF_3)_2)_3]$

Şekil 7.5 Üçgen prizma yapısındaki *tris*(*cis*−1,2−bis(triflorometil)difenil-eten−1,2−ditiyolato)renyum(VI).

Üçgen prizma ve düzgün sekizyüzlü yapılar birbirine kolaylıkla dönüşebilmektedir. Şekil 7.4 de görüldüğü gibi, üçgen prizmanın üçgen yüzeylerinden biri diğerine göre düşey C_3 ekseni etrafında 60° derece döndürüldüğünde düzgün sekizyüzlü elde edilir. Düzgün sekizyüzlü geometride bütün kenarlar birbirine eşittir. Bütün yüzle eşkenar üçgendir ve birbirine eşittir. Bölüm 2 den anımsanacağı gibi, düzgün sekizyüzlü yapı en yüksek simetriye sahip üç yapıdan (düzgün dörtyüzlü, düzgün sekizyüzlü ve düzgün yirmiyüzlü) biridir. Düzgün sekiz yüzlüde bütün ligantlar birbirinin aynı ve elektron dizilişinden ileri gelen bir zorlama yok ise, genellikle düzgün yapı bozulmaz. Ancak ligantların farklı olması halinde, bağ açıları ve



Şekil 7.6 Düzgün sekizyüzlü geometriden tetragonal ve trigonal bozulma.

uzunlukları farklı olur ve yapıda bozulma gözlenir. Düzgün sekizyüzlü yapıda başlıca iki tür bozulma olabilir: Tetragonal bozulma ve trigonal bozulma (Şekil 7.6). Tetragonal bozulmada molekül C_4, trigonal bozulmada ise C_3 ekseni boyunca uzar veya basıklaşır.

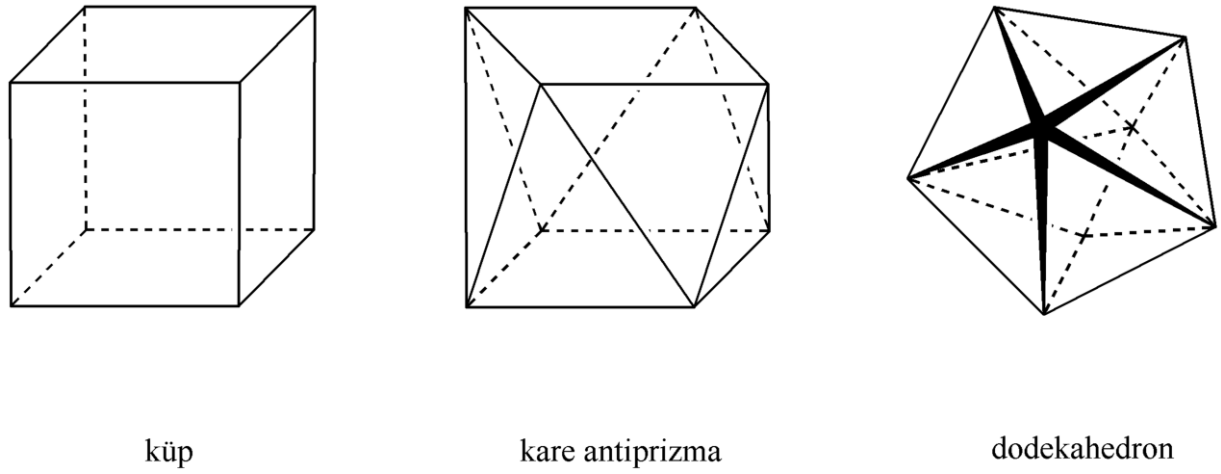
7.2.6 Yüksek Koordinasyon Sayıları

Ligantlararası sterik itmeden dolayı, altıdan fazla ligant içeren komplekslerin sayısı oldukça azdır. Ancak hacmi büyük ve değerliği yüksek olan ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri, yüksek koordinasyon sayılı kompleksler oluşturur. Yedili koordinasyon için üç geometri düşünülebilir. Bunlardan biri beşgen çiftpiramit, diğer ikisi ise şapkalı düzgün sekizyüzlü ve şapkalı üçgen prizmadır (Şekil 7.7). Şapkalı düzgün sekizyüzlüde yedinci ligant, düzgün sekizyüzlünün yüzeylerinden birinin üst ortasından metale bağlanır. Şapkalı üçgen prizmada ise yedinci ligant prizmanın dörtgen yüzeyinin üst ortasından metale bağlanır. Beşgen çiftpiramit yapıya ReF_7, $[Mo(CN)_7]^{-5}$, şapkalı düzgün sekizyüzlü yapısına $[Mo(CO)_3(PEt_3)_2Cl_2]$, $[W(CO)_4Br_3]^-$ ve tek şapkalı üçgen prizma yapısına $[NbF_7]^{-2}$ örnek olarak verilebilir.

Koordinasyon sayısı 8 yaygın değidir, ama bilinen örneklerin sayısı hızla artmaktadır. Özellikle lantanit ve aktinit elementlerinin bileşikleri arasında koordinasyon sayısı 8 oldukça sık görülmektedir. Sekizli koordinasyonun tercih edilmesine neden olan iki faktörden biri metal iyonunun büyüklüğü, diğeri ise metalin yüksek değerlikte olmasıdır. Bu nedenle sekizli koordinasyona yüksek değerlikli ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri (zirkonyum, hafniyum, niyobiyum, tantal, molibden ve volfram gibi) ile lantanit ve aktinit metallerinin bileşiklerinde sık rastlanır. Sekizli koordinasyon için akla ilk gelen düzgün kübik yapıya, koordinasyon bileşikleri arasında bilinen örnek yoktur. Geçiş metallerinin sekiz koordinasyonlu bileşikleri için iki yaygın geometri vardır; kare antiprizma ve dodekahedron (Şekil 7.8). Bu şekillerden her ikisinde de köşe



Şekil 7.7 Yedili koordinasyon için olası geometrik yapılar.



Şekil 7.8 Sekizli koordinasyon için olası geometrik yapılar

sayısı sekizdir ve ikisi de küpten türetilebilir. Küpün, yüzeylerinden biri sabit tutulup karşısındaki yüzey C_4 ekseni etrafında 45° döndürüldüğünde kare antiprizma elde edilir. Küpün köşeleri uygun şekilde hareket ettirilerek dodekahedron da oluşturulabilir. $[TaF_8]^{-3}$, $[ReF_8]^{-3}$ ve $[MoF_8]^{-3}$ iyonları kare antiprizma, $[Mo(CN)_8]^{-4}$ ve $[Zr(C_2O_4)_4]^{-4}$ iyonları ise dodekahedron yapısındadır.

Koordinasyon sayısı dokuz olan bileşiklerin sayısı çok azdır. Dokuz koordinasyonlu bileşikler için bilinen yapı üç şapkalı üçgen prizmadır. Bu yapıda üçgen prizmanın yan yüzeylerine birer şapka koymak suretiyle üç köşe daha elde edilmiştir. Böylece köşe sayısı dokuz olmuştur. Bu yapıya örnek olarak $[Ln(H_2O)_9]^{+3}$ ve $[ReH_9]^{-2}$ iyonları verilebilir.

Dokuzdan daha yüksek koordinasyon sayıları, ender olarak aktinit ve lantanit elementlerinin bileşiklerinde görülmektedir.

7.3 Koordinasyon Bileşiklerinde İzomerlik

Bilindiği gibi izomerlik, aynı tür ve sayıdaki atomların farklı düzenlenmesiyle farklı özellikte bileşikler oluşturmasıdır. Koordinasyon bileşiklerinde izomerliğin önemli yeri vardır. Bu bileşiklerdeki izomerlik iki grupta toplanabilir; yapısal izomerlik ve stereoizomerlik. Yapısal izomerlik aynı kapalı formüle sahip birden fazla molekülde atom veya grupların farklı düzenlenmesinden kaynaklanır. Yani yapısal izomerlerde atomların birbirlerine bağlanma sıralarında farklılık vardır. Stereoizomerlik ise kapalı formülleri ve atomların birbirine bağlanma sıraları aynı olan bileşiklerde atomların uzayda farklı düzenlenmesinden kaynaklanır. Aşağıdaki şema koordinasyon bileşiklerinde izomerleşme türlerini özetlemektedir.

İzomerlik

1. Yapısal İzomerlik

a. Hidrat izomerliği
b. İyonlaşma izomerliği
c. Koordinasyon izomerliği
d. Polimerleşme izomerliği
e. Bağlanma izomerliği

2. Stereoizomerlik
   a. Enantiyomerlik
   b. Diyastereoizomerlik
      i. Geometrik izomerlik
      ii. Konformasyon izomerliği

7.3.1 Yapısal İzomerlik

Aynı kapalı formüle sahip bileşiklerde atomların birbirine bağlanma sıralarındaki farklılıktan ileri gelen yapısal izomerleşmenin çok değişik türleri vardır. Ancak bu kitabın kapsamında, yalnızca koordinasyon bileşiklerinde sık rastlanan aşağıdaki türlerini incelemekle yetineceğiz.

Hidrat izomerliği: Kristal halindeki bazı komplekslerde su molekülü birincil koordinasyon küresinin içinde veya dışında olabilir. Örneğin $CrCl_3.6H_2O$ formülündeki bileşiğin üç izomeri bilinmektedir:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$	$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$
(mor)	(mavimsi yeşil)	(yeşil)

İzomerlerin renklerinin farklı olmasının nedeni değişik ligantlarla çevrili merkez atomundaki *d* orbitalinin farklı şekilde etkilenmesidir.

İyonlaşma izomerliği: İyonlaşma izomerliği hidrat izomerliğine benzemektedir. Ancak bu izomerlik, birincil koordinasyon küresinin içindeki iyonlarla dışındaki iyonların yer değiştirmesinden kaynaklanır.

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$	ve	$[Co(NH_3)_5SO_4]Br$
(morkırmızı)		(kırmızı)

Bu iki iyonlaşma izomeri suda çözündüklerinde farklı iyonlar verir. Biri kompleks katyonun yanında sülfat iyonu verirken, diğeri kompleks katyonu ve bromür iyonunu oluşturur. Dolayısıyla birinin sulu çözeltisi baryum nitrat ile çökelek verirken, diğerinin sulu çözeltisi gümüş nitrat ile çökelek verir. Böylece iki izomer kimyasal yolla da kolaylıkla birbirinden ayırdedilebilir.

Koordinasyon izomerliği: Bu tür izomerlere, hem anyonu hem de katyonu kompleks iyon olan tuzlarda rastlanılır. Koordinasyon izomerliği ligantların kompleks anyon ile kompleks katyon arasında farklı dağılımından kaynaklanır. Aşağıdaki iki bileşik birbirinin koordinasyon izomeridir.

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ ve $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$

Ligantların kısmen yer değiştirdiği haller de dikkate alındığında yukarıdaki sistemin altı izomerinin olacağı kolaylıkla görülür.

Polimerleşme izomerliği: Bu tür izomerleşmeye polimerleşme adının verilmiş olması yanıltıcıdır. Bu izomer türünde basit formüldeki atom sayıları tam sayılı katlarına arttığı halde, polimerleşmede olduğu gibi basit formülle gösterilen birim tekrarlanmamaktadır. Örneğin $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ nin polimerleşme izomeri $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ dir. Görüldüğü gibi ikinci birincinin dimeri değildir. Birinci izomer nötür bir molekül olduğu halde, ikincisi iyonik yapıdadır.

Bağlanma izomerliği: Birden fazla verici atomu olan bazı ligantlar merkez atomuna bunlardan biri veya diğeri ile bağlanarak farklı özelliklere sahip izomerler oluşturur. Genelde bu verici atomlardan biri, diğerine göre bağ yapmaya çok daha yatkındır. Örneğin CO ligandı geçiş metallerine yalnızca karbon atomu ile bağlanır. Eğer ligandın iki verici atomunun metal ile bağ yapma yatkınlıkları birbirine yakın ise, ligant mevcut koşullara göre metale, verici atomlardan biri veya diğeri üzerinden bağlanarak izomerler oluşturabilir. Örneğin NO_2^- ligandı azot atomu üzerinden metale bağlandığında nitro (*N*–bağlı), oksijen atomu üzerinden bağlandığında nitrito (*O*–bağlı) adını alır. Benzer şekilde tiyosiyanat anyonu, tiyosiyanato (–SCN) ve izotiyosiyanato (–NCS) ligandı olarak bağlanabilir.

$[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$	Pentaaminnitrokobalt(III) klorür (Kirli sarı, asit ortamda kararlı)
$[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$	Pentaaminnitritokobalt(III) klorür (Kırmızı, asit ortamda kararsız)
$[Pd(bpy)(SCN)_2]$	Bipiridinbis(tiyosiyanato)palladyum(II) (Katı halde oda sıcaklığında kararlı)
$[Pd(bpy)(NCS)_2]$	Bipiridinbis(izotiyosiyanato)palladyum(II) (Çözeltide ve yüksek sıcaklıklarda kararlı)

7.3.2 Stereoizomerlik

Stereoizomerler, kapalı formülleri ve atomların birbirlerine göre bağlanma sıraları aynı, fakat atomların uzaydaki düzenlenmeleri farklı olan moleküllerdir. Stereoizomerler iki ana sınıfta toplanır; enantiyomerler ve diyastereoizomerler. Diyastereoizomerler, enantiyomer olmayan stereoizomerler olarak tanımlanır. Onun için önce enantiyomerliğin tanımını yapmak gerekir. Enantiyomerler, üst üste çakıştırılamayan ve biri diğerinin ayna görüntüsü olan moleküllerdir. Örneğin sağ ve sol eller, üst üste çakıştırılamayan ayna görüntüleridir ve biri diğerinin enantiyomeridir. Kiral moleküller enantiyomerlik gösterir. Bölüm 2.5 de görüldüğü gibi, bir molekülün kiral olabilmesi için molekülde S_n dönme–yansıma işleminin olmaması gerekir.

Diyastereoizomerlerin enantiyomer olmayan stereoizomerler olduğu yukarıda belirtilmişti. Diyastereoizomerler iki ana sınıfta toplanabilir; geometrik izomerler ve konformasyon izomerleri. Geometrik izomerlik, ligantların merkez atomu çevresinde farklı geometrilerde düzenlenmelerinden kaynaklanabildiği gibi, aynı geometrik şekilde ligantların farklı sıralanmalarından da kaynaklanabilir. Birinciye örnek olarak, dört koordinasyonlu komplekslerin düzgün dörtyüzlü veya kare düzlem yapıda olmaları verilebilir. Kompleks, koşullara göre bu iki geometrik izomerden birini seçebilir. Aynı geometrik yapıda ligantların farklı sıralanmasından ileri gelen geometrik izomerlere örnek olarak da, aşağıda açıklanacağı gibi kare düzlem yapıda gözlenen *cis* ve *trans* izomerler verilebilir.

Konformasyon izomerleri, molekülün bir kısmının geri kalan kısmına göre bir bağ ekseni etrafında döndürülmesi ile birbirine dönüştürülebilen diyastereoizomerlerdir. Koordinasyon bileşiklerinde çok az rastlanan konformasyon izomerleri üzerinde fazla durulmayacaktır.

7.3.3 Dörtlü Koordinasyonda Stereoizomerlik

Geçiş metal komplekslerinde en sık rastlanan koordinasyon sayıları 4 ve 6 dır. Bu nedenle önce dört, sonra da altı koordinasyonlu komplekslerde stereoizomerliği inceleyeceğiz. Koordinasyon sayısının dört olması halinde düzgün dörtyüzlü ve kare düzlem olmak üzere iki geometrik izomer vardır. Düzgün dört yüzlü yapıda bütün konumlar birbirine aynı derecede komşu olduklarından, dört liganttan biri veya ikisinin farklı olması komplekse izomerlik kazandırmaz. Düzgün dörtyüzlü yapıdaki Ma_2b_2 kompleksi için yalnızca bir geometrik izomer sözkonusudur. Düzgün dörtyüzlü komplekslerin kiral olabilmeleri için molekülde dört farklı ligandın bulunması gerekir. Bunun dışında ligantların kiralliği nedeniyle düzgün dörtyüzlü kompleksler kiral olabilir.

Kare düzlem yapıda dört konum eşit olmakla birlikte, birbirlerine komşulukları aynı derecede değildir. Bu nedenle de farklı ligantların girmesi komplekse izomerlik kazandırır. Örneğin kare düzlem yapıdaki Ma_2b_2 kompleksinde ligantlar iki şekilde düzenlenebilir. Ligantların farklı düzenlenmesinden ileri gelen bu iki geometrik izomer *cis* (birbirine komşu konumlarda) ve *trans* (birbirine karşıt konumlarda) önekleri ile gösterilir. Örneğin diamindikloroplatin(II) kompleksinin *cis* ve *trans* olmak üzere iki geometrik izomeri vardır.

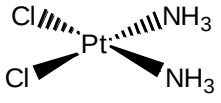


cis

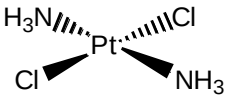


trans

kare düzlem Ma_2b_2 kompleksi



cis



trans

diamindikloroplatin(II)

Diaminkloropiridinplatin(II) kompleksinde olduğu gibi, Ma_2bc türü kare düzlem komplekslerde de yine iki geometrik izomer vardır.



cis



trans

kare düzlem Ma_2bc kompleksi

Mabcd türü kare düzlem komplekslerde üç geometrik izomer olasıdır. Bu komplekslerin izomerleri verilirken birbirine *trans* konumundaki iki ligandın belirtilmesi yeterli olur.

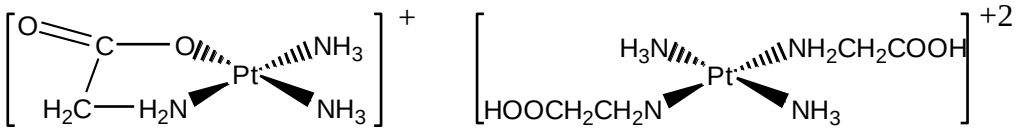


trans a-b *trans* a-c *trans* a-d

kare düzlem Mabcd kompleksi

$[PtClBrNH_3py]$ kompleksinin üç izomeri de elde edilmiştir.

Kare düzlem komplekslerin *cis* izomerlerinin dipol momentleri *trans* izomerlerininkinden daha büyüktür. Örneğin kare düzlem yapıdaki $[PtBr_2(PEt_3)_2]$ kompleksinin *cis* izomerinin dipol momenti 11,2 Debye iken *trans* izomerininki sıfırdır. *cis/trans* izomerlerinde moleküllerarası çekim kuvvetleri farklı olduğundan donma noktası, kaynama noktası ve yoğunluk gibi bu kuvvetlerle ilgili özelliklerinde de farklılık gözlenir. X–ışınları kırınımı, elektron kırınımı gibi yöntemler, atomların bağıl konumları hakkında bilgi verdiklerinden *cis* ve *trans* izomerlerin ayırdedilmesinde kullanılır. Bu amaçla kimyasal yöntemlerden de yararlanılır. İkidişli şelatlar metal iyonuna genellikle *cis* konumlarda bağlanır. İkidişli ligant olan glisin, *cis*–$[PtCl_2(NH_3)_2]$ kompleksi ile 1:1 oranında tepkime verdiği halde, *trans*–$[PtCl_2(NH_3)_2]$ kompleksi ile 1:2 oranında verir. Oluşan ürünlerin yapıları aşağıdadır:



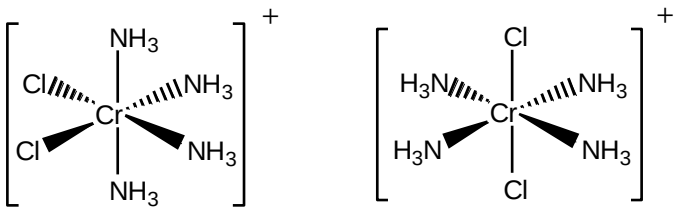
cis *trans*

Kare düzlem komplekslerde simetri düzlemi bulunduğu için ligantların düzenlenmesiyle molekül kirallık kazanamaz. Ancak kiral ligandın girmesiyle kompleks enantiyomerlik gösterebilir.

7.3.4 Düzgün Sekizyüzlü Komplekslerde Stereoizomerlik

Bütün ligantları aynı olan düzgün sekizyüzlü Ma_6 kompleksinde tek bir izomer söz konusudur. Düzgün sekizyüzlü yapıda bütün konumlar aynı olduğundan bir ligandın farklı olması kompleksin izomer sayısını artırmaz. Ma_6 ve Ma_5b komplekslerinin ikisi de kiral değildir ve enantiyomerlik göstermez.

Düzgün sekizyüzlü yapıdaki Ma_4b_2 komplekslerinde *cis/trans* izomerleri olabilir. Bu tür komplekslere örnek olarak $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$ iyonu verilebilir.



cis *trans*

tetramindiklorokrom(III)

$[Rh(py)_3Cl_3]$ örneğinde olduğu gibi, düzgün sekizyüzlü yapıdaki Ma_3b_3 komplekslerinde ligantlar merkez atomu çevresinde iki şekilde düzenlenebilir.

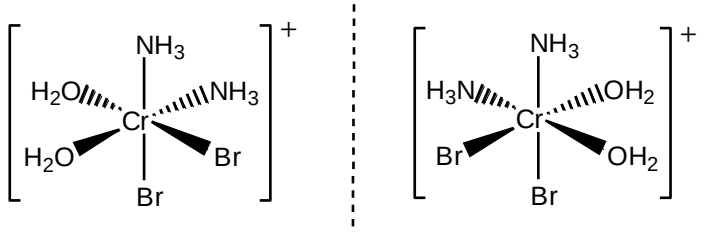


fac *mer*

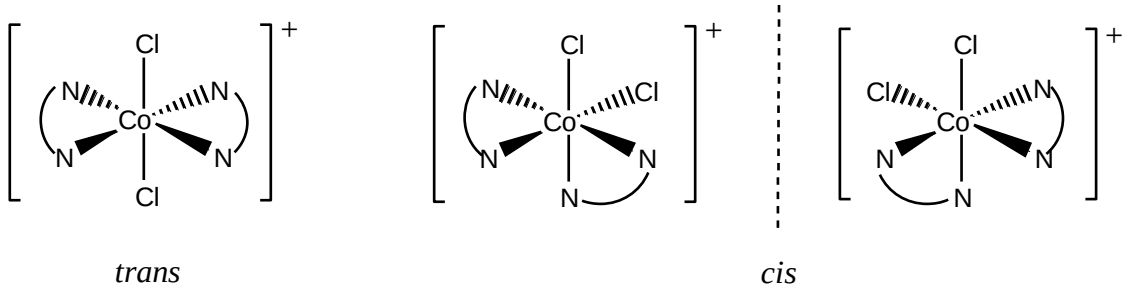
triklorotripiridinrodyum(III)

Birinci izomerde üç eşit ligant merkez atomdan geçmeyen bir düzlem üzerinde bulunmaktadır. Bu düzlem düzgün sekizyüzlünün bir yüzeyi olduğu için bu izomer, yüz anlamına gelen fasiyal (facial) kelimesinin kısaltılması olan *fac* öneki ile belirtilir. İkinci izomerde ise üç eşit ligant merkez atomundan geçen bir düzlem üzerindedir. Bu düzlem düzgün sekizyüzlüyü çevreleyen kürenin bir boylamı olduğundan, bu izomer meridiyonal kelimesinin kısaltılması olan *mer* öneki ile belirtilir.

Düzgün sekizyüzlü yapıdaki $Ma_2b_2c_2$ komplekslerinde, ligantların merkez atomu çevresindeki değişik düzenlenmesinden beş geometrik izomer elde edilir. Bu geometrik izomerlerden dördünde, en az iki eşit ligandın birbirine *trans* konumlarda bulunması moleküle bir simetri düzlemi kazandırdığından enantiyomerlik yoktur. Eşit ligant çiftlerinin hepsinin birbirine göre *cis* konumlarda bulunduğu beşinci izomer yansıma düzlemi ve yansıma merkezi içermediğinden kiraldir ve enantiyomerlik gösterir. Aşağıda düzgün sekizyüzlü $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_2Br_2]^+$ iyonu için bu izomerin enantiyomerleri verilmektedir.



Yukarıdaki örnekte olduğu gibi tek dişli ligantların oluşturduğu düzgün sekizyüzlü kompleksler enantiyomerlik gösterebilmektedir. İki dişli şelatlar içeren düzgün sekizyüzlü kompleksler de kiral olabilir. Örneğin düzgün sekizyüzlü yapıdaki tris(etilendiamin)kobalt(III) kompleksi kiraldir ve iki enantiyomerden birinde bulunabilir. İki şelat ve iki tane tek dişli ligandın oluşturduğu karma kompleksler de kiral olabilir. Eğer bu iki tek dişli ligant birbirine *trans* konumlarda bulunursa, molekülün bir simetri düzlemi olacağından kompleks kiral olamaz. Ancak iki tek dişli ligant birbirine *cis* konumlarda bulunuyor ise molekül kiraldir ve enantiyomerlik gösterir. Örneğin düzgün sekizyüzlü yapıdaki $[Co(en)_2Cl_2]^+$ iyonunda tekdişli iki ligandın konumuna göre cis veya trans düzenlemeye sahip olabilir. Ancak *cis*–$[Co(en)_2Cl_2]^+$ izomeri kiraldir ve iki enantiyomerden biri şeklinde bulunur.

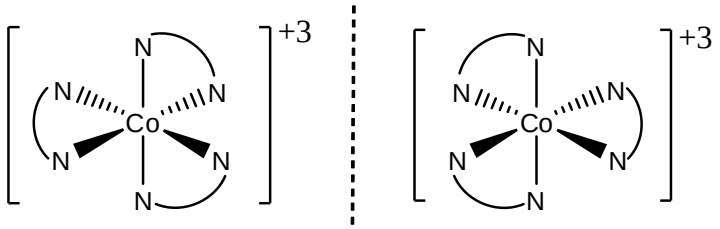


trans *cis*

7.3.5. Kiral Komplekslerde Optikçe Etkinlik ve Enantiyomerlerin Yapıları

Ayna görüntüsü ile üst üste çakışmayan komplekslerin kiral olduğunu görmüştük. Kiral kompleksler biri diğerinin üstüste çakışmayan ayna görüntüsü olan iki enantiyomerden biri şeklinde bulunur. Sağ ve sol eller gibi, birbirinin çakışmayan ayna görüntüsü olan enantiyomerleri birbirinden ayırdetmekte kullanılan özelliklerinden biri, içinden geçen düzlem polarize ışığın düzlemini eşit miktarda fakat zıt yönlere çevirmeleridir. Enantiyomerlerden biri düzlem polarize ışığın düzlemini sağa döndürürken, diğeri sola döndürür. Bir yönde dönmenin gözlenmesi, ancak ortamda enantiyomerlerden birinin diğerinden daha fazla miktarda olduğunu gösterir. Böylesi bir gözlem, dönmeyi veren türün hangi enatiyomer olduğu hakkında bilgi vermez. Diğer bir değişle dönmenin yönüne bakılarak enantiyomerlerin mutlak yapısı tayin edilemez. Enantiyomerlerin mutlak yapıları ancak X–ışınları kırınımı yöntemi ile tayin edilebilir. Mutlak yapıyı tayin etmek için, yapısı bilinen maddelerle karşılaştırmaya dayanan optik yöntemlerden de yararlanılmaktadır.

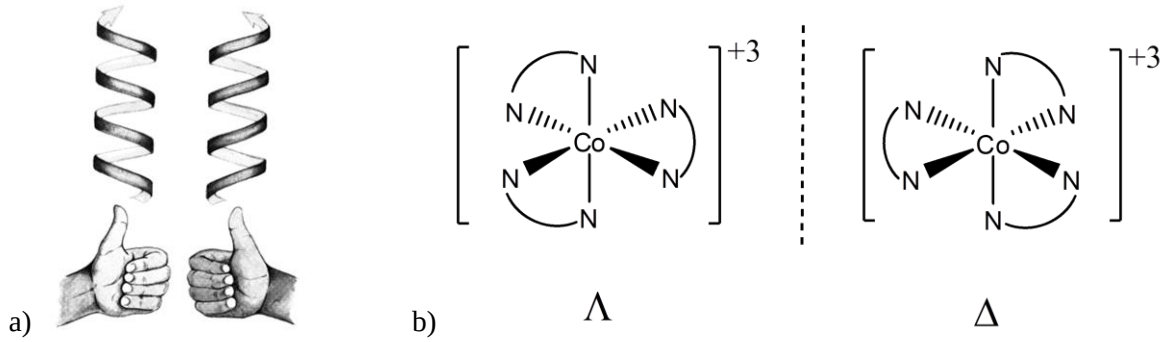
Örnek olarak, sulu çözeltide kobalt(III) iyonu ile etilendiaminin tepkimesinden oluşan sarı renkli tris(etilendiamin)kobalt(III), $[Co(en)_3]^{3+}$ kompleks iyonunu inceleyelim. Yukarıda da belirtildiği gibi, kiral olan $[Co(en)_3]^{3+}$ kompleks iyonu iki enatiyomer şeklinden birinde bulunabilir. Bütün enantiyomerler gibi, bunlar da birbiri ile üstüste çakışmayan ayna görüntüleridir.



tris(etilendiamin)kobalt(III), $[Co(en)_3]^{3+}$ kompleks iyonunun iki enantiyomeri

Bu enantiyomerlerden biri polarize ışığın düzlemini sola diğeri sağa döndürür. Hangisinin sağa ya da sola döndüreceği bilinmediği için böylesi bir ölçüm enatiyomerlerin tanımlanmasında yeterli değildir. Enantiyomerlerin mutlak yapıları ancak tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözümlenebilir. Burada üzerinde durulması gereken bu enatiyomerlerin nasıl ayırdedileceğidir. IUPAC Kurallarına göre enantiyomerler sağ ve sol sarmallara benzetilerek betimlenmektedir. Şekil 7.9 da biri solak diğeri sağlak iki sarmal görülmektedir. Solak sarmal yarı yumuk sol elin parmakları yönünde dödürüldüğünde, sağlak sarmal ise sağ elin parmakları yönünde döndürüldüğünde başparmak doğrultusunda ilerler. Bu iki sarmal sol ve sağ vidalar gibi düşünülebilir. Bildiğimiz sağ vida, sağa döndürüldüğünde delik boyunca ilerler. Çok ender kullanılan sol vida ise, sola döndürüldüğünde delik boyunca ilerler. Sol ve sağ ellerin birbiri ile çakışmayan ayna görüntüleri olduğunu biliyoruz. Benzer şekilde solak ve sağlak sarmallar da birbirinin enatiyomeridir. Solak sarmal Λ (lamda) ile sağlak sarmal ise Δ (delta) ile betimlenir.

$[Co(en)_3]^{3+}$ kompleks iyonuna ait iki enantiyomer, sol ve sağ sarmallara benzerliklerine dayanarak sırasıyla Λ ve Δ ile tanımlanır. Düzgün sekizyüzlü $[Co(en)_3]^{3+}$ kompleks iyonu için Şekil 7.9b de verilen iki enantiyomerden her birine C_3 ekseni doğrultusunda bakıldığında, bize yakın olan öndeki üçgen yüzeyin



Şekil 7.9 a) Birbirinin üstüste çakışmayan ayna görüntüsü olan solak ve sağlak sarmalın sırasıyla sol ve sağ elin parmakları yönünde döndürülmesiyle başparmak doğrultusunda ilerlemesi. b) Düzgün sekizyüzlü $[Co(en)_3]^{3+}$ kompleks iyonunun Λ ve Δ enantiyomerleri.

köşelerinde üç etilendiamin ligandının birer azot atomu bulunmaktadır. Bize uzak olan arkadaki üçgen yüzeyin köşelerinde ise üç etilendiamin ligandının diğer azot atomları bulunmaktadır. Öndeki üçgen yüzeyden arkadakine gitmek için enantiyomerlerin birinde sol ele göre döndürmek, diğerinde ise sağ ele göre döndürmek gerekmektedir. Solak sarmala uygun şekilde sol ele göre döndürülerek ilerleyen enantiyomer Λ ile ve sağlak sarmala uygun şekilde sağ ele göre döndürülerek ilerleyen enantiyomer Δ ile betimlenir. Λ ve Δ enantiyomerlerinden biri polarize ışığın düzlemini sağa diğeri sola çevirir. Hangisinin sola hangisinin sağa çevireceği önceden kestirilemez, ancak deneysel olarak gözlenebilir.

PROBLEMLER

1. Alfred Werner, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ basit formülünde dokuz bileşiği polimerleşme izomerliğine örnek olarak göstermiştir. Bu izomerlerden üçünün formüllerini ve isimlerini yazınız.

2. $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ bileşiğinin koordinasyon izomerlerinin formüllerini yazınız.

3. $[Cu_2Br_9]^{-5}$ iyonunun bir yüzleri ortak iki düzgün sekizyüzlüden oluştuğu bilinmektedir. Bu şekli çiziniz ve iyonun nokta grubunu bulunuz.

4. Düzgün sekizyüzlü yapıdaki $[Cr(H_2O)_2(NH_3)_2Br_2]$ kompleksi için kaç izomer düşünürsünüz? Bu izomerlerin yapılarını çiziniz ve isimlerini yazınız.

5. $Co(en)_2(NO_2)_2Cl$ bileşiğinin üç izomeri elde edilmiştir. Bunlardan birincisi $AgNO_3$ ve etilendiamin ile tepkime vermemektedir ve kiral değildir. İkinci izomer $AgNO_3$ ile tepkime vermekte, etilendiamin ile vermemektedir ve kiral değildir. Üçüncü izomer hem $AgNO_3$ ile hem de etilendiamin ile tepkime vermektedir ve kiraldir. Bu üç izomerin yapılarını çiziniz ve isimlerini yazınız.

6. Üçgen çiftpiramit, kare piramit, şapkalı üçgen prizma, kare antiprizma geometrilerinin nokta gruplarını bulunuz.

7. Aşağıdaki düzgün sekizyüzlü kompleks iyonların bütün izomerlerinin yapılarını çiziniz.
a) $[Co(en)_2C_2O_4]^+$,
b) $[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{+2}$,
c) $[Co(en)(NH_3)_2Cl_2]^+$

8. Kare düzlem yapıdaki $[PtBrCl(PR_3)_2]$ kompleksinin izomerlerinin ^{31}P–NMR spektrumları birbirinden farklıdır. Bunlardan biri bir pik diğeri iki pik vermektedir. İzomerlerin yapı formüllerini çiziniz ve ait oldukları spektrumları belirleyiniz.

9. Kare düzlem yapıdaki $[IrCl(PPh_3)_3]$ kompleksi Cl_2 ile tepkimeye girdiğinde düzgün sekizyüzlü yapıda $[IrCl_3(PPh_3)_3]$ oluşmakta, bu arada iridyum yükseltgenmektedir. Ürün için hangi izomerleri düşünürsünüz?

10. Bir aminoasit olan glisinin anyonu $H_2NCH_2COO^-$, kobalt(III) iyonu ile tepkimeye girdiğinde N ve O uçlarıyla metale bağlanarak düzgün sekizyüzlü yapıdaki kompleksin *fac* ve *mer* izomerleri oluşturmaktadır. Bu izomerlerin şekillerini çiziniz.

11. $CrCl_3.6H_2O$ mavi renkli bir katıdır. Sudaki çözeltisi de mavi renklidir. Çözeltisinin iletkenliği $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ çözeltisininkine yakındır. Buna karşılık $CrCl_3.5H_2O$ yeşil renklidir ve çözeltisinin iletkenliği de daha düşüktür. Yeşil kompleksin asitlendirilmiş çözeltisi birkaç saat dinlendirildiğinde maviye dönüşmektedir. Bu dönüşümün nedenini açıklayınız.

12. a) Aşağıdaki bileşiklerin hangileri kiraldir?

$[Cr(ox)_3]^{-3}$, *cis*–$[PtCl_2(en)]$, $[Co(edta)]^-$, *mer*–$[Co(NO_2)_3(dien)]$

b) Kiral olarak seçtiğiniz bileşiklerin enantiyomerlerini çiziniz.

13. Aşağıdaki kompleksler için kaç izomer düşünülebilir?

a) Üçgen prizma yapısındaki MX_4Y_2 ve MX_3Y_3,

b) Kare antiprizma yapısındaki MX_6Y_2.

14. Düzgün dörtyüzlü, kare düzlem ve düzgün sekizyüzlü yapıların oluşmasına ligant büyüklüğünün etkisini açıklayınız ve aşağıdakilerin komplekslerine birer örnek veriniz.

a) Düzgün dörtyüzlü kobalt(II),

b) Kare düzlem kobalt(II),

c) Düzgün sekizyüzlü kobalt(III),

d) Kiral düzgün sekizyüzlü kobalt(II).

15. Aşağıdaki bileşikleri isimlendiriniz.

a) $K_4[Fe(CN)_6]$

b) $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$

c) $K_2[FeO_4]$

d) K[Co(edta)]

e) $[Cr(NH_3)(H_2O)_3(OH)_2]NO_3$

f) $[Pt(py)_4][PtCl_4]$

g) $[Ni(en)_2Cl_2]$

h) $K[PtCl_3(C_2H_4)]$

i) $[(NH_3)_5Cr–OH–Cr(NH_3)_5]Cl_5$

j) $[Co(en)_3]_2(SO_4)_3$

16. Aşağıdakilerin formüllerini yazınız.

a) Di–μ–klorobis(dikloroaltın(III))

b) Bis(tiyosülfato)arjantat(I)

c) Triakuahidroksobakır(II)

d) Hekzanitrokobaltat(III)

e) Hekzaaminnikel(II) hidroksit

f) Bis(pentakarbonilmangan(0))

g) Bis(μ–dimetilsülfür)bis(dibromoplatin(II))

h) Baryum tetraflorobromat(III)

i) Amonyum triakuatrikloromanganat(II)

j) Pentaaminnitritokrom(III) sülfat

17. Aşağıdaki izomerlik türlerine birer örnek veriniz:

a) Hidrat izomerliği,

b) Koordinasyon izomerliği,

c) Bağlanma izomerliği,

d) İyonlaşma izomerliği,

e) Geometrik izomerliği.

18. Düzgün sekizyüzlü $[Cr(ox)_3]^{-3}$ kompleks iyonunun Λ ve Δ enantiyomerlerini çiziniz.

19. Düzgün sekizyüzlü *cis*-$[Ru(en)_2Cl_2]$ kompleks molekülünün Λ ve Δ enantiyomerlerini çiziniz.

20. Düzgün sekizyüzlü *cis*-$[Rh(en)Br_2Cl_2]^-$ kompleks iyonunun Λ ve Δ enantiyomerlerini çiziniz.

Bölüm 8

KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNDE KİMYASAL BAĞ

Werner'in koordinasyon bileşiklerinin yapıları konusundaki çalışmalarından sonra, bu tür bileşiklerde kimyasal bağların aydınlatılması için çeşitli kuralllar önerilmiş ve kuramlar geliştirilmiştir. Bunlardan etkin atom numarası (EAN) kuralı ve 18 elektron kuralı gözlemlere dayanarak önerilmiştir. Koordinasyon bileşiklerinin kararlı olup olmadığını gösteren bu kurallara ancak bazı kararlı bileşikler uymaktadır.

Kimyasal bağların aydınlatılması amacıyla önerilen üç büyük kuram vardır: Değerlik bağı (DB) kuramı, kristal alan (KA) kuramı ve molekül orbitali (MO) kuramı. DB kuramının bugün yalnızca tarihsel önemi vardır. Kristal alan ve molekül orbitali kuramlarının ikisi de halen kullanılmaktadır.

Bugün geçerli olan kuramlara hangi aşamalardan geçilerek varıldığına bir örnek olmak üzere, değerlik bağı kuramından da kısaca bahsedilecektir. Bu düşünceyle, önce EAN ve 18 elektron kuralları üzerinde durulacak, daha sonra yukarıda sözü edilen kuramların açıklanmasına geçilecektir.

Çizelge 8.1 Ligantların etkin atom numarasına katkıları.

Ligant	Katkı
Hidrojen : H	1
Alkil, aril: R, Ar	1
Karbonil: CO	2
Nitrozil: NO	3
Basit Lewis bazları: Cl^-, PR_3, NR_3	2
Olefin (çift bağ başına): -CH=CH-	2
Alil, CH_2=CH-CH_2	3
Siklopentadienil, C_5H_5	5
Benzen, C_6H_6	6

8.1 EAN ve 18 Elektron Kuralları

Koordinasyon bileşiklerinde kimyasal bağları açıklayabilmek amacıyla Sidgwick l927 yılında, Lewis'in kimyasal bağ modelini geliştirmiştir. Bildiğimiz gibi Lewis (l9l6) moleküllerin yapısını açıklarken, hidrojen dışındaki atomların çevresindeki değerlik elektronlarının sayısının en çok sekiz olabileceğini söylemiştir. Oktet kuralı denilen kurala göre atomlar böylece kendisine en yakın soygazın elektron dizilişine ulaşmaktadır.

Sidgwick, koordinasyon bileşiklerinin de kararlı yapı kazanabilmeleri için soygaz yapısına varmaları gerektiğini düşünmüştür. Koordinasyon bileşiklerinde kararlılığın ölçütü olarak merkez atomunun elektron dizilişini almıştır. Daha sonra etkin atom numarası (EAN) olarak adlandırılan kurala göre, merkez atomundaki elektronlar ve birer Lewis bazı olan ligantlardan gelen elektronların sayısının toplamı en yakın soygazın elektron sayısına eşit olmalıdır. Kurala göre, bu elektronların sayısı 36 (Kr), 54 (Xe), veya 86 ya (Rn) eşit olmalıdır. Çizelge 8.1 de bazı ligantların koordinasyon bileşiklerindeki etkin atom numarasına katkıları verilmektedir.

Çizelge 8.2 de bazı kompleksler, etkin atom numarası kuralına göre incelenmektedir. Bu komplekslerden ilk beşi kurala uymakta, geri kalan beş tanesi ise uymamaktadır. Oktet kuralıyla Lewis, atomun ns^2np^6 elektron

Çizelge 8.2 EAN kuralının bazı koordinasyon bileşiklerine uygulanışı.

Bileşik	Metalin Atom Numarası	İyonun Elektron Sayısı	Ligant	Katkısı	EAN
$[Co(NO_2)_6]^{-3}$	27	24	6×2	= 12	36
$[Cd(NH_3)_4]^{+2}$	48	46	4×2	= 8	54
$[PtCl_6]^{-2}$	78	74	6×2	= 12	86
$[Fe(CO)_2(NO)_2]$	26	26	2×2+2×3	= 10	36
$[Mn(CO)_5(C_2H_4)]^+$	25	24	5×2+1×2	= 12	36
$[Cr(NH_3)_6]^{+3}$	24	21	6×2	= 12	33
$[FeCl_4]^-$	26	23	4×2	= 8	31
$[Fe(CN)_6]^{-3}$	26	23	6×2	= 12	35
$[Cu(NH_3)_4]^{+2}$	29	27	4×2	= 8	35
$[Ni(C_5H_5)_2]$	28	28	2×5	= 10	38

dizilişine vararak kararlılık kazanacağını düşünmüştür. Bu kural ikinci periyot elementleri için uygulanabilmektedir. Daha büyük atomlu elementlerde soygaz yapısına varabilmek için *d* orbitallerinin de tamamen doldurulması, dolayısıyla hesaplamaya *d* orbitalleri için 10 elektron daha katılması gerekir. Böylece oktet kuralı, 18 elektron kuralı haline genişletilmiş olmaktadır.

Aslında EAN ve 18 elektron kuralları aynı temele dayanmaktadır. 18 elektron kuralında merkez atomunun çevresindeki değerlik elektronlarının sayısının 18 olması beklenmektedir. Değerlik elektronları deyimi, bağ yapmaya katkıda bulunabilecek elektronlar anlamındadır. Geçiş metallerinin komplekslerinde bu elektronlar merkez atomunun (*n*–1)*d*, *ns* ve *np* orbitallerinden ve ligantlardan gelir.

EAN veya 18 elektron kuralına uymaları yönünden geçiş metallerinin bileşikleri üç grupta toplanır. Birinci grup koordinasyon bileşiklerinde merkez atomu düşük veya orta değerliktedir. Ligantların merkez atomunun *d* orbitalleri ile etkileşimi azdır. Bu etkileşim, esas itibariyle σ etkileşimidir. Bu bileşikler 18 elektron kuralına pek uymazlar. Merkez atomu çevresinde 12 den 22 ye kadar çeşitli sayılarda değerlik elektronu vardır. Çizelge 8.3 deki ilk altı bileşik bu gruba örnek olarak verilmiştir. Bu altı bileşikten yalnızca bir tanesi kurala uymaktadır.

İkinci grup bileşiklerde metalin *d* orbitalleri ile ligantların uygun orbitalleri arasında kuvvetli σ etkileşimi vardır. Ancak bu bileşiklerde de yine π etkileşimi önemsenmeyecek kadar küçüktür. Çizelge 8.3 de bu ikinci gruba verilen örneklerdeki merkez atomları, periyotlar çizelgesinin beşinci ve altıncı periyodundaki 4*d* ve 5*d* serisi geçiş metalleridir. Bu geçiş metallerinin değerliklerinin yüksek olduğu görülmektedir. Çizelge 8.3 de görüldüğü gibi, bu gruba örnek olarak verilen yedi bileşikten ancak bir tanesi ($[PtF_6]^{-2}$ kompleks iyonu) etkin atom numarası kuralına uymaktadır.

Çizelge 8.3 Bazı koordinasyon bileşikleri ve EAN veya 18 elektron kuralı.

Kompleks	*d* elektron sayısı	Değerlik elektron sayısı	EAN
$[TiF_6]^{-2}$	0	12	18 + 12 = 30
$[V(C_2O_4)_3]^{-3}$	2	14	20 + 12 = 32
$[Mn(CN)_6]^{-3}$	4	16	22 + 12 = 34
$[Fe(H_2O)_6]^{+2}$	6	18	24 + 12 = 36
$[Cu(NH_3)_6]^{+2}$	9	21	27 + 12 = 39
$[Zn(en)_3]^{+2}$	10	22	28 + 12 = 40
$[ZrF_6]^{-2}$	0	12	36 + 12 = 48
$[Zr(C_2O_4)_4]^{-4}$	0	16	36 + 8 = 44
$[TcF_6]^{-2}$	3	15	39 + 12 = 51
$[OsCl_6]^{-2}$	4	16	72 + 12 = 84
$[PtF_6]$	4	16	72 + 12 = 84
$[PtF_6]^{-2}$	6	18	74 + 12 = 86
$[V(CO)_6]^{-}$	6	18	24 + 12 = 36
$[Mo(CO)_3(PF_3)_3]$	6	18	42 + 12 = 54
$[HMn(CO)_5]$	7	18	25 + 1 + 10 = 36
$[Ni(CN)_5]^{-3}$	8	18	26 + 10 = 36
$[Fe(CO)_5]$	8	18	26 + 10 = 36
$[CH_3Co(CO)_4]$	9	18	27 + 1 + 8 = 36
$[Co(CO)_4]^{-}$	10	18	28 + 8 = 36
$[Ni(CNR)_4]$	10	18	28 + 8 = 36

* H ve CH_3 ligantlarının yüksüz ve tekelektron verici olduğu varsayılmaktadır. Metalin yükü ve değerlik elektronlarının sayısı da buna göre hesaplanmaktadır.

Üçüncü grup bileşiklerde merkez atomunun değerliği düşüktür. Merkez atomu ile ligantlar arasındaki etkileşim kuvvetlidir. Ligant orbitalleri ile metalin *d* orbitalleri arasında σ etkileşiminden başka kuvvetli π etkileşimi vardır. Çizelge 8.3 ün son grubundaki sekiz bileşiğin tümü EAN kuralına uymaktadır. Bu bileşiklerde görülen CO ve CN^- ligantları, bağa karşı boş π* orbitallerinin olması nedeniyle merkez atomunun dolu *d* orbitalleri ile π etkileşimi yapabilir. Bu ligantların oluşturduğu koordinasyon bileşikleri büyük bir çoğunlukla EAN ve dolayısı ile 18 elektron kuralına uyar. Çizelge 8.3 de merkez atomu çevresindeki elektronlar hem EAN, hem de 18 elektron kuralına göre hesaplanmıştır. EAN kuralını uygulamak için ilgili soygazın atom numarasını bilmek gerekirken, 18 elektron kuralında buna gerek yoktur. Kural her üç periyottaki geçiş metallerinin komplekslerine uygulanabilir.

Bilinen kararlı metal karboniller büyük bir çoğunlukla EAN kuralına uyar. Ancak tekelektronlu metallerin tekmerkezli karbonillerinin EAN kuralına uyması mümkün değildir. Örneğin $[Mn(CO)_5]$ bileşiğinin EAN kuralına göre kararlı olmaması beklenir (EAN = 25 + 10 = 35). Kararsız olan bu bileşik kararlı kripton yapısına (36) varabilmek için bir elektrona daha gereksinim duymaktadır. Bu elektronu sağlamak için kompleks çeşitli tepkimelere girer ve kararlı bileşiklere dönüşür. Örneğin hidrojen veya klor gibi tek elektron veren bir atomla birleşerek kararlı $[HMn(CO)_5]$ veya $[Mn(CO)_5Cl]$ komplekslerine dönüşür. Bir elektron alarak $[Mn(CO)_5]^-$ anyonunu oluşturabilir. İki $[Mn(CO)_5]$ birimi birleşerek yine kararlı olan $[Mn_2(CO)_{10}]$ dimerini oluşturabilir. Dimerleşme olayında metaller arası Mn–Mn bağı oluşur. Böylece her metal atomu değerlik kabuğuna diğer metal atomundan ortaklaşa kullanmak üzere bir elektron almış olur. Dimerde her mangan atomu için EAN hesaplanırken, bir elektron da Mn–Mn bağından eklenir. Bütün bu bileşiklerde mangan atomu için EAN = 36 dır ve hepsi de 18 elektron kuralına göre kararlıdır. $[Co(CO)_4]$ bileşiğinin de EAN kuralına göre kararlı olmaması beklenir ve bu bileşik de benzer değişikliklere uğrayarak kararlı bileşiklere dönüşür.

Aşağıda $[Mn_2(CO)_{10}]$, $[Co_2(CO)_8]$ ve $[Fe_2(CO)_9]$ dimerlerde merkez atomlarının herbiri için EAN kuralının uygulanışı görülmektedir.

$[Mn_2(CO)_{10}]$		$[Co_2(CO)_8]$		$[Fe_2(CO)_9]$	
Mn	25	Co	27	Fe	26
10/2 CO	10	8/2 CO	8	9/2 CO	9
Mn–Mn bağı	1	Co–Co bağı	1	Fe–Fe bağı	1
EAN =	36	EAN =	36	EAN =	36

Az sayıda olmakla birlikte EAN kuralına uymayan metal karboniller de vardır. Örneğin $[V(CO)_6]$ yeterince kararlı olmasına karşın bu kurala uymaz (EAN = 23 + 12 = 35). Sterik gerginlik nedeniyle, vanadyumun koordinasyon sayısını artırarak EAN kuralına uyan bir bileşiğe dönüşmesi güçtür. Ancak bileşik bir elektron alarak $[V(CO)_6]^-$ anyonuna dönüşür. Bu anyon kararlıdır ve EAN kuralına uyar. Yine dimerleşme

ürünü de EAN kuralına uymaktadır. Çizelge 8.4 de birinci sıra geçiş metallerinin bilinen ikili karbonil bileşikleri görülmektedir.

Çizelge 8.4 Birinci sıra geçiş metallerinin bilinen kararlı karbonil bileşikleri.

$V(CO)_6$	$Cr(CO)_6$		$Fe(CO)_5$		$Ni(CO)_4$
$V_2(CO)_{12}$		$Mn_2(CO)_{10}$	$Fe_2(CO)_9$	$Co_2(CO)_8$	
			$Fe_3(CO)_{12}$		
				$Co_4(CO)_{12}$	

Hekzakarbonilvanadyum(0) dışındaki bütün birinci sıra geçiş metal karbonilleri EAN kuralına uymaktadır. Çok merkezli metal karbonillerde her metal–metal bağı, metalin değerlik kabuğuna bir elektron kazandırmaktadır. Bu nedenle, çok merkezli metal karbonillerde metalin değerlik elektronları sayılırken, her metal–metal bağı için bir elektron eklenir. İleride görüleceği gibi çoklu metal–metal bağı içeren metal karbonil bileşikleri de vardır. Bu bileşiklerde metal–metal bağının, metalin değerlik kabuğuna birden fazla elektron ile katkıda bulunduğu dikkate alınır.

8.2 Değerlik Bağı Kuramı

8.2.1 Değerlik Bağı Kuramının Koordinasyon Bileşiklerine Uygulanması

Değerlik Bağı (DB) Kuramı Linus Pauling tarafından l930 lu yıllarda önerilmiş ve geliştirilmiştir. Kurama göre, ligantlar ile merkez atomu arasında kovalent bağlar oluşmaktadır. Ortaklaşa kullanılan elektron çiftinin ligantlardan geldiği varsayıldığından, bağlara koordine kovalent bağlar denilmiştir. Buna göre ligantlar Lewis bazı, merkez atomu veya iyonu ise Lewis asitidir. Ayrıca değişik sayıda ligantlarla belirli yönlerde bağ yapabilmek için merkez atomunda hibritleşmenin olduğu varsayılmıştır. Çizelge 8.5 de hibritleşmeye bazı örnekler verilmektedir.

En sık rastlanan koordinasyon sayıları 4 ve 6 olduğu için, bu bileşiklerden örnekler vererek DB kuramının nasıl uygulandığını açıklayacağız. 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 $[NiCl_4]^{-2}$ kompleksini yaparken, aynı grubun üçüncü sıra geçiş metali platin(II) diyamanyetik kare düzlem $[PtCl_4]^{-2}$ kompleksini yapar. Bu iki kompleksin farklı yapı ve özellikte olması DB kuramına göre şöyle açıklanır:

Çizelge 8.5 Bazı geometrik yapıları açıklamak için öngörülen hibritleşmeler.

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	$[Co(NH_3)_6]^{+3}$

Platin atomunun ve platin(II) iyonunun temel haldeki elektron dizilişleri aşağıdadır.

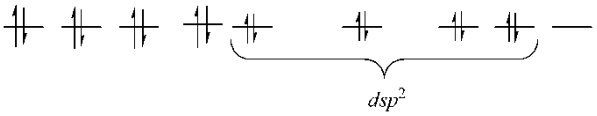
Pt [Xe] $4f^{14}$ $5d^9$ $6s^1$ $6p^0$

Pt^{+2} [Xe] $4f^{14}$ $5d^8$ $6s^0$ $6p^0$



Klorür ligantlarının etkisinde kalan platin(II) iyonunda *d* elektronları çiftlenir ve tamamen boş bir *d* orbitali oluşur. Boşalan bu 5*d* orbitali ile birlikte 6*s* ve iki 6*p* orbitaline ligantlardan gelen elektronlar yerleşir. Aşağıda $[PtCl_4]^{-2}$ kompleks iyonu için verilen elektron dizilişinde, ligantlardan sağlanan elektronlar metalin elektronlarına oranla biraz daha küçük oklarla gösterilmiştir.

$[PtCl_4]^{-2}$



Böylece kare düzlem $[PtCl_4]^{-2}$ kompleksinde dört metal–ligant koordinat kovalent bağının oluşması için platin(II) iyonu dsp^2 hibritleşmesi yapmış olur. Çiftlenmemiş tek elektronu olmadığına göre $[PtCl_4]^{-2}$ iyonu diyamanyetik olmalıdır.

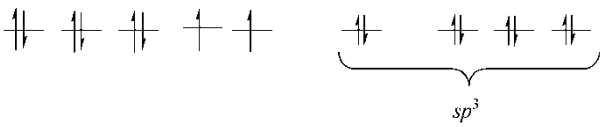
$[NiCl_4]^{-2}$ kompleksinin paramanyetik ve düzgün dörtyüzlü yapıda olması da benzer şekilde açıklanır.

Ni [Ar] $3d^8$ $4s^2$ $4p^0$

Ni^{+2} [Ar] $3d^8$ $4s^0$ $4p^0$



$[NiCl_4]^{-2}$



$[NiCl_4]^{-2}$ kompleksinde klorür iyonlarının etkisi, 3*d* orbitallerindeki elektronları çiftlenmeye zorlayacak kadar büyük değildir. Komplekste dört koordinat kovalent metal–ligant bağının oluşması için nikel(II) iyonu 4*s* ve

4*p* orbitallerini kullanır. Böylece oluşan sp^3 hibrit orbitalleri ligant elektronları tarafından doldurulur. Çiftlenmemiş elektronları olduğuna göre $[NiCl_4]^{-2}$ iyonu paramanyetik olmalıdır.

Değerlik bağı kuramına göre komplekslerin manyetik özellikleri, onların elektron dizilişleri ve geometrileri hakkında bilgi verir. Bilindiği gibi Bohr magnetonu cinsinden spin manyetik momenti μ_s

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \qquad (8.1)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Burada *n* çiftlenmemiş elektronların sayısıdır. Bir bileşiğin manyetik momentinin ölçülmesinde en çok kullanılan tekniklerden biri, Gouy terazisi yöntemidir.

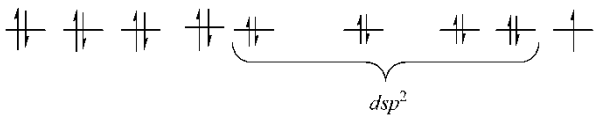
$[NiCl_4]^{-2}$ ve $[PtCl_4]^{-2}$ örneklerinde olduğu gibi, spin manyetik momentinin denel verilerden hesaplanması ile kompleksin düzgün dörtyüzlü veya kare düzlem olduğu öngörülebilir. Ancak bazı komplekslerde böyle bir tahminde bulunmak mümkün değildir. Örneğin $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ kare düzlem yapısındadır. Değerlik bağı kuramı, bu kompleksin geometrisinin öngörülmesinde yetersiz kalmaktadır. Değerlik bağı kuramına göre kompleks, kare düzlem yapısında olmalıdır.

Cu [Ar] $3d^{10}$ $4s^1$ $4p^0$

Cu^{+2} [Ar] $3d^9$ $4s^0$ $4p^0$



$[Cu(NH_3)_4]^{+2}$



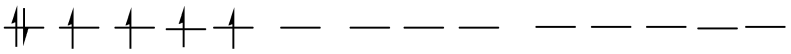
Kare düzlem yapısını sağlamak için bakır(II) iyonunda 3*d* elektronlarından biri 4*p* orbitallerinden birine yükseltilmiştir. Linus Pauling, elektronun 4*p* orbitaline geçmesi için gereken enerjinin ligantların merkez atomuyla bağ yapmaları sonucunda kazanılan kararlılık tarafından fazlasıyla karşılandığını bildirmiştir. Değerlik bağı kuramındaki ilkeleri kullanarak, kompleks için sp^3 hibritleşmesi önerilebilir. Her iki durumda da bir çiftlenmemiş elektron olduğuna göre, geometri hakkında herhangi bir tahminde bulunmak mümkün değildir.

Düzgün sekizyüzlü kompleksler için $[Fe(CN)_6]^{-4}$ ve $[Fe(H_2O)_6]^{+2}$ iyonları örnek olarak verilebilir. Her iki iyonda da demirin değerliği +2 dir. Birinci iyon diyamanyetik iken ikincisi paramanyetiktir. Değerlik bağı kuramına göre yapıların açıklanması, aşağıda görülmektedir.

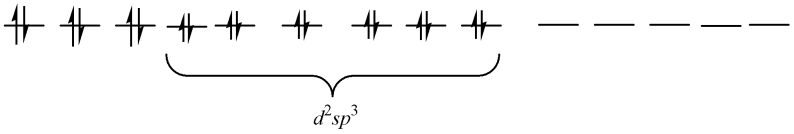
Her iki kompleks de düzgün sekizyüzlüdür ve aynı sayıda hibrit orbitali vardır. Ancak hibritleşmeye katılan orbitaller farklıdır. Birinci komplekste *s* ve *p* orbitallerinden daha içerideki *d* orbitalleri hibritleşmeye katıldığı halde, ikincisinde dışardaki *d* orbitalleri katılmıştır.

Fe [Ar] $3d^6$ $4s^2$ $4p^0$

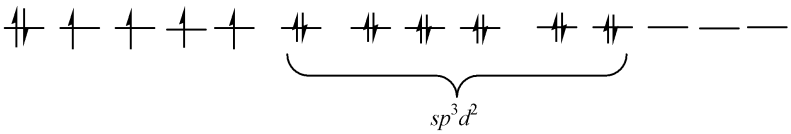
Fe^{+2} [Ar] $3d^6$ $4s^0$ $4p^0$ $4d^0$



$[Fe(CN)_6]^{-4}$



$[Fe(H_2O)_6]^{+2}$



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

Yüksek spin ≡ İyonik bağlı ≡ Dış orbital kompleksi

Düşük spin ≡ Kovalent bağlı ≡ İç orbital kompleksi

8.2.2 Pauling'in Değerlik Bağı Kuramında Gelişmeler

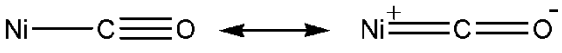
Değerlik bağı kuramı çeşitli koordinasyon bileşiklerine uygulandıkça, yeterli olmadığı konularda bazı değişikliklerin yapılması gerekli görülmüştür. Bunlardan elektronötralite ilkesinin uygulanması ve geri bağlanma kavramının getirilmesi önemlidir.

Elektronötralite İlkesi: Değerlik bağı kuramına göre ligantlar Lewis bazı, merkez iyonu ise Lewis asidi olduğuna göre, ligantlardan merkez atomuna elektron göçü olmalıdır. Örneğin $[Fe(CN)_6]^{-4}$ kompleksinde demirin değerliği +2 dir. Her siyanürden –l geleceğine göre merkez atomu üzerinde –4 lük bir elektrik yükü toplanmalıdır. Elektrostatik yasalarına göre eksi yükler merkezde toplanamaz, çevreye yayılmak zorundadır.

Pauling bu düşünceyle, koordinasyon bileşiklerinde, ligantların elektronegatifliklerinin, merkez atomunu nötrale yakın bir halde tutacak değerlerde olması halinde en yüksek kararlılığa varılacağı ilkesini getirmiştir. Bu ilkeye elektronötralite ilkesi denilmiştir.

Geri Bağlanma: Karbonil ve nitrozil gibi ligantların oluşturduğu komplekslerde merkez atomlarının değerliği düşüktür. Ligantların elektronegatifliği de o kadar yüksek değildir. Bu ligantlar Lewis bazı olarak σ bağları vasıtasıyla merkez atomuna elektron verir. $Ni(CO)_4$ kompleksi böyle bir bileşiktir. Merkez atomunda toplanan elektronların çevreye dağıtılmasının bir yolu olmalıdır. Linus Pauling, σ bağı yoluyla ligandın merkez atomuna verdiği elektronların, merkez atomunun dolu *d* orbitali ile karbonil grubunun boş bağa karşı π* orbitali arasında oluşan π bağı yoluyla liganda geri dönebileceğini söylemiştir. Bu bağlanma türüne geri bağlanma denir. Molekül orbitali kuramı incelenirken geri bağlanma ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

Geri bağlanmada çift ve üçlü bağlar arasında rezonansın olduğu düşünülebilir.



(8.2)

Böylece elektron yoğunluğunun nikelden oksijene doğru kayması sağlanmış olur.

8.2.3 Değerlik Bağı Kuramının Yetersizlikleri

Koordinasyon bileşiklerinde kimyasal bağların açıklanmasında uzun yıllar geçerliliğini korumuş olan değerlik bağı kuramının zamanla ortaya çıkan yetersizlikleri şu şekilde özetlenebilir:

1. Nitel açıklamalarla sınırlı kalmaktadır.
2. Geometrinin belirlenmesinde, manyetik özellikler hakkındaki verilere gereğinden çok ağırlık verilmektedir. Manyetik özellikler yalnızca çiftlenmemiş elektronların sayısının bulunmasında kullanılmaktadır. Bunun dışında manyetik özellikler hakkında herhangi bir açıklama verilmemektedir.
3. Dış orbital kompleksi, iyonik gibi açıklanması güç kavramlar getirmektedir.
4. Elektronik uyarılmalar ve enerji düzeyleri hakkında herhangi bir açıklama getirmemektedir. Dolayısı ile spektroskopik özelliklerin açıklanmasına yardımcı olamamaktadır.

Tarihsel önemi olan ve bugün de bazı sınırlı amaçlar için kullanılan bu kuramdan sonra, denel gözlemlere daha yakın sonuçlar veren Kristal Alan ve Molekül Orbitali Kuramlarını inceleyeceğiz.

8.3 Kristal Alan Kuramı

Pauling'in değerlik bağı kuramını geliştirdiği dönemde H.Bethe l929 da Kristal Alan kuramını önermiştir. Bu kuramda ligantlar, eksi yüklü noktalar olarak düşünülmektedir. Ligantlar ile merkez atomu arasındaki etkileşim sadece elektrostatik etkileşimdir. Bu nedenle bazı yazarlar kurama elektrostatik alan kuramı demişlerdir. Kristal alan kuramını geliştiren bilginlerden biri de J.H.Van Vleck'tir (l932). Elektrostatik etkileşim yanında kovalent etkileşime yer verilerek geliştirilen kurama, Ligant Alan Kuramı denilmektedir. Van Vleck l935 yılında, Değerlik Bağı Kuramı ve Kristal Alan Kuramı'nın daha kapsamlı bir kuramın birer parçası olduğunu söylemiştir.

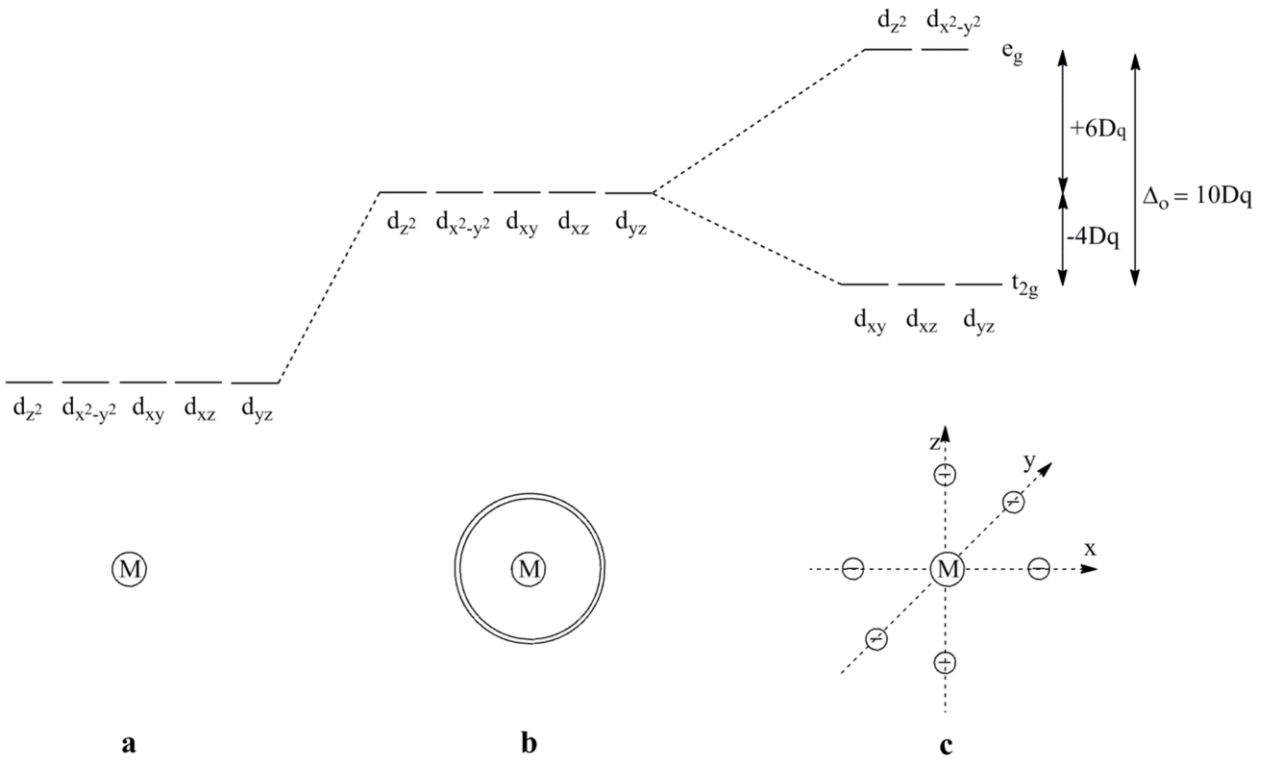
Kristal Alan Kuramı l950 yılına kadar gerekli ilgiyi görmemiştir. Bu süre içinde, kimyacıların o zaman ilgilendikleri soruları açıklayabilen Değerlik Bağı Kuramı geçerliliğini korumuştur. Koordinasyon bileşiklerinin gözlenen yapısal ve spektroskopik özelliklerini açıklayabilmek için bilim adamları Kristal Alan Kuramı'nı kullanmaya başlamışlardır. Dayandığı fiziksel temeller pek güvenilir olmadığı halde, Kristal Alan Kuramı birçok denel veriyi açıklayabilmiştir. Bugün de Kristal Alan Kuramı, koordinasyon bileşiklerinin birçok fiziksel ve kimyasal özelliklerini açıklamada kullanılmaktadır. Ancak daha ayrıntılı açıklamalar için, daha gelişmiş molekül orbitali kuramına gerek duyulmaktadır.

Kristal Alan Kuramı'nda ligantların iç yapıları dikkate alınmaz. Onlar sadece noktasal eksi yüklerdir. Eksi yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alanı ile merkez atomunun *d* orbitallerinde bulunan elektronlar arasındaki itme, *d* orbitallerinin bağıl enerjilerini belirleyen tek etkileşimdir. Bu itmenin merkez atomunun d orbitallerine etkisini anlayabilmek için *d* orbitallerinin uzaydaki yönelmelerini hatırlamalıyız (Bölüm 1). Beş *d* orbitalinden ikisinin (d_{z2}, d_{x2-y2}) dilimleri koordinat eksenleri boyunca yönelmişken diğer üçünün (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) dilimleri koordinat eksenlerinin açı ortayları boyunca yönelmiştir.

8.3.1 Düzgün Sekizyüzlü Alanda Yarılma

Yalıtılmış bir geçiş metal atomunda beş *d* orbitali eşenerjilidir (Şekil 8.1a). Bu metal atomu merkezinden eşit uzaklıkta bulunan sonsuz sayıda noktasal eksi yükün oluşturduğu küresel bir elektrik alan içerisine konulduğunda, *d* orbitalleri elektrik alanın itmesinden etkilenir. *d* orbitallerindeki elektronlarla eksi elektrik alanı arasındaki elektrostatik itmeden dolayı *d* orbitallerinin enerjisi yükselir. Ancak sonsuz sayıda noktasal yükün oluşturduğu küresel bakışımlı bir elektrik alan beş *d* orbitalini de eşit şekilde etkiler. Yani küresel elektrik alan içerisinde beş *d* orbitalinin eşenerjili olma özelliği bozulmaz (Şekil 8.1b).

Küreselden daha düşük simetrili elektrik alanda bulunan bir atomun *d* orbitallerinin elektrik alandan farklı etkileneceği ve enerjilerindeki yükselmenin de farklı olacağı beklenir. Örnek olarak koordinat eksenleri boyunca merkezden eşit uzaklıkta bulunan noktasal eksi yüklü altı ligandın oluşturduğu düzgün sekizyüzlü elektrik alanını ele alalım (Şekil 8.1c). Toplam elektrik alan şiddeti yönünden, düzgün sekizyüzlü alanın küresel alana eşit olduğunu varsayalım. Bu varsayıma göre, *d* orbitallerinin toplam enerjisi küresel simetridekinin aynıdır. Ancak yönelmeleri farklı olan *d* orbitalleri ligantlardan farklı etkileneceğinden, *d* orbitallerinin birbirlerine göre bağıl enerjileri farklı olur. Ligantlar koordinat eksenleri üzerinde olduğuna göre, eksenler doğrultusunda dilimleri bulunan d_{z2} ve d_{x2-y2} orbitalleri elektrik alandan en fazla etkilenir. Bu orbitallerin enerjileri küresel alandakine oranla yükselir (Şekil 8.1c). Dilimleri koordinat eksenleri arasına yönelmiş bulunan d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri düzgün sekizyüzlü alandan daha az etkilenir ve bu orbitallerin enerjisi de küresel alandakinden daha düşük olur (Şekil 8.1c). Böylece küresel bakışımlı elektrik alanda eşenerjili olan beş *d* orbitali, düzgün sekizyüzlü alanda yüksek enerjili iki orbital ve düşük enerjili üç orbitalden oluşan iki gruba ayrılır. Bu iki grup enerji düzeyleri arasındaki enerji farkına kristal alan yarılma enerjisi denir ve Δ_o ile gösterilir. İmgenin sağ altına konan o harfi, yarılmanın düzgün sekizyüzlü alanda olduğunu göstermek için kullanılır. Beş *d* orbitalinde en çok on elektron bulunacağından yarılma enerjisi Δ_o = 10Dq ile gösterilir. Küresel alandan düzgün sekizyüzlü alana geçerken *d* orbitallerinin toplam enerjisi



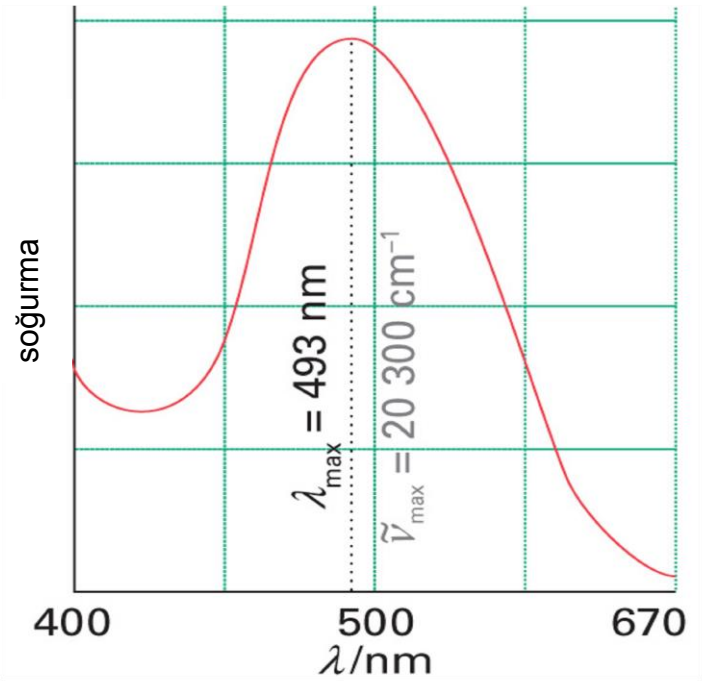
Şekil 8.1 Merkez atomunun *d* orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi: a) hiç bir alanın bulunmadığı yalıtılmış atomda, b) küresel alanda, c) düzgün sekizyüzlü alanda.

değişmediğinden, d_{z2} ve d_{x2-y2} orbitallerinin enerjisindeki artışın, d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin enerjisindeki azalmaya eşit olması gerekir. Buna göre enerji düşmesi $-0{,}4\Delta_o$ (-4Dq), enerji yükselmesi de $+0{,}6\Delta_o$ ($+6$Dq) kadardır (Şekil 8.1c).

Düzgün sekizyüzlü alanda ikiye yarılmış *d* orbitalleri O_h nokta grubuna göre irdelendiğinde, yüksek enerjili d_{z2} ve d_{x2-y2} orbitallerinin e_g (ikili eşenerjili) ve düşük enerjili d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin de t_{2g} (üçlü eşenerjili) simetrisinde oldukları görülür.

8.3.2 Kristal Alan Yarılma Enerjisinin Büyüklüğü

Kristal alan yarılma enerjisinin büyüklüğünü ölçmek için spektroskopik yöntemlerden yararlanılır. Orbitaller arasında elektron geçişlerinden ileri gelen foton soğurulması veya ışıması elektromanyetik spektrumun UV−görünür bölgesine düşer. Yarılma enerjisinin ölçülmesine örnek olarak $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ iyonunun elektronik soğurma spektrumunu inceleyelim (Şekil 8.2). Bu iyonun seçilmesinin nedeni, *d* orbitallerinde yalnızca bir elektronun bulunmasıdır. Başka bir deyişle Ti^{+3} bir d^1 iyonudur. Elektronlararası etkileşimin olmaması, spektrumdan alınan bilgiden kristal alan yarılma enerjisinin hesaplanmasını kolaylaştırır. 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



Şekil 8.2 $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ iyonunun UV–görünür bölge elektronik soğurma spektrumu.

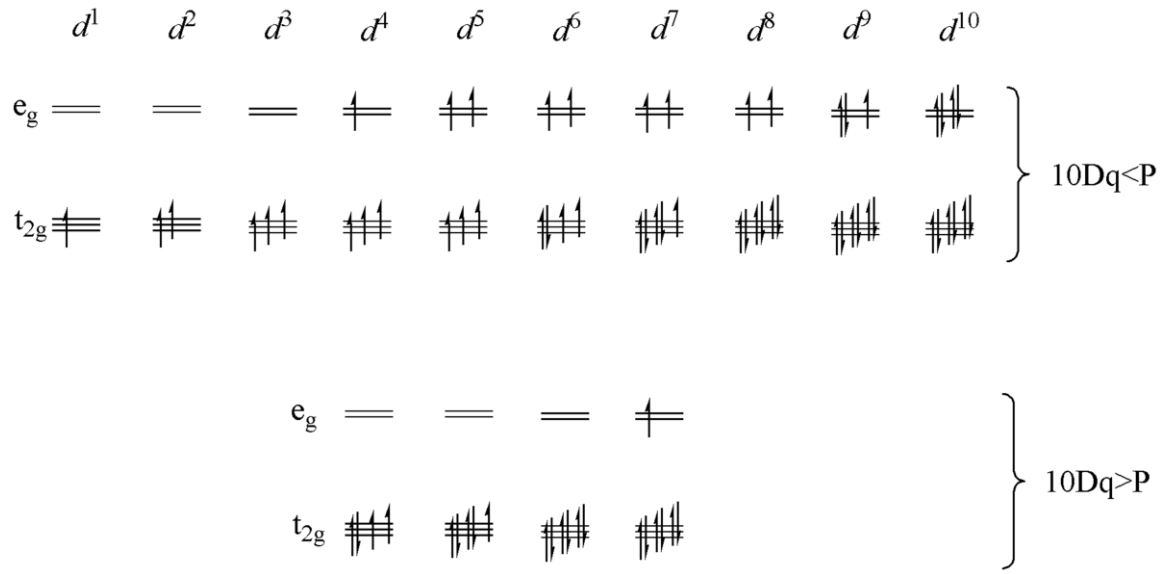
enerji soğurması, UV–görünür bölge spektrumunda bir soğurma bandının oluşmasına neden olur. Şekil 8.2 deki spektrum incelendiğinde 20300 cm^{-1} deki soğurma bandının bu elektron geçişinden ileri geldiği görülür. t_{2g} ile e_g düzeyleri arasındaki farka eşit olan kristal alan yarılma enerjisi, spektrumdaki soğurma bandının enerjisine eşittir. Spektrumun düşey ekseninde bağıl soğurma vardır. Soğurma, geçiş yapan elektronların sayısı ile orantılıdır. Bütün elektron geçişleri 20300 cm^{-1} lik enerjiye karşılık olsaydı, yatay eksen üzerindeki bu enerjiye karşılık soğurmayı gösteren tek bir çizgi oluşurdu. Spektrumda çizgi yerine oldukça yayvan bir band gözlenmektedir. Banttaki bu genişleme, titreşim nedeniyle su moleküllerinin merkez iyonuna yaklaşıp uzaklaşmasından kaynaklanır. Böylece yarılma enerjisi 20300 cm^{-1} çevresinde çeşitli değerler almaktadır. Spektrumda maksimum soğurmanın gözlendiği enerjinin yarılma enerjisine eşit olduğu kabul edilir.

$$10Dq = 20300\,cm^{-1} \times \frac{1\,kJ \cdot mol^{-1}}{83{,}6\,cm^{-1}} = 243\,kJ \cdot mol^{-1} \qquad (8.3)$$

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

8.3.3 Kristal Alan Kararlılık Enerjisi

$[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ iyonunun merkez atomunda bir değerlik elektronu vardır. Düzgün sekizyüzlü d^1 iyonundaki tek elektron t_{2g} orbitallerinden birine girer. Elektron ortalama enerjiden 4Dq kadar düşük enerjili bir orbitale yerleştiğinden, iyon kararlılık kazanır. Bu nedenle –4Dq değerine kristal alan kararlılık enerjisi (KAKE) denir. Şekil 8.3 de düzgün sekizyüzlü yapıdaki koordinasyon bileşiklerinde merkez iyonun *d* elektron dizilişleri verilmektedir. Bu elektron dizilişleri incelendiğinde d^2 iyonunda ikinci elektronun diğer bir t_{2g} orbitaline gireceği ve kristal alan kararlılık enerjisinin KAKE = 2×(–4Dq) = –8Dq olacağı görülür. Benzer şekilde düzgün sekizyüzlü d^3 iyonu için kristal alan kararlılık enerjisi KAKE = 3×(–4Dq) = –12Dq olur. Görüldüğü gibi elektronlar, eşenerjili orbitallere Hund Kuralı'na göre yerleşmektedir.



Şekil 8.3 Düzgün sekizyüzlü yapıdaki koordinasyon bileşiklerinde merkez atomuna ait *d* elektron dizilişleri.

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 elektronların çiftlenme enerjisi denir ve P ile gösterilir. Düzgün sekizyüzlü iyonda bir elektron, e_g orbitallerinden biri yerine t_{2g} orbitallerinden birine yerleşmekle iyonun enerjisini 10Dq kadar düşürmüş olur. Eğer kazanılan bu enerji elektronun 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 yarılma enerjisinin çiftlenme enerjisine göre bağıl değeri belirler.

10Dq > P olması halinde dördüncü elektron düşük enerjili t_{2g} orbitallerinden birine ikinci elektron olarak girer, 10Dq < P olması halinde ise yüksek enerjili e_g orbitallerinden birine yerleşir. 10Dq > P olması haline kuvvetli alan denir. Elektronların çiftlenmesi nedeniyle, çiftlenmemiş tek elektronların sayısı azalacağından bu hale düşük spin hali de denir. Kuvvetli alan (düşük spin) d^4 yapısında kristal alan kararlılık enerjisi KAKE = 4(–4Dq) + 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.

Çizelge 8.6 Düzgün sekizyüzlü d^n iyonları için zayıf ve kuvvetli alan komplekslerinde kristal alan kararlılık enerjileri.

	Zayıf Alan		Kuvvetli Alan	
d^n	Elektron Dizilişi	KAKE	Elektron Dizilişi	KAKE
d^1	t_{2g}^1	–4Dq	t_{2g}^1	–4Dq
d^2	t_{2g}^2	–8Dq	t_{2g}^2	–8Dq
d^3	t_{2g}^3	–12Dq	t_{2g}^3	–12Dq
d^4	$t_{2g}^3e_g^1$	–6Dq	t_{2g}^4	–16Dq + P
d^5	$t_{2g}^3e_g^2$	0	t_{2g}^5	–20Dq + 2P
d^6	$t_{2g}^4e_g^2$	–4Dq	t_{2g}^6	–24Dq + 2P
d^7	$t_{2g}^5e_g^2$	–8Dq	$t_{2g}^6e_g^1$	–18Dq + P
d^8	$t_{2g}^6e_g^2$	–12Dq	$t_{2g}^6e_g^2$	–12Dq
d^9	$t_{2g}^6e_g^3$	–6Dq	$t_{2g}^6e_g^3$	–6Dq
d^{10}	$t_{2g}^6e_g^4$	0	$t_{2g}^6e_g^4$	0

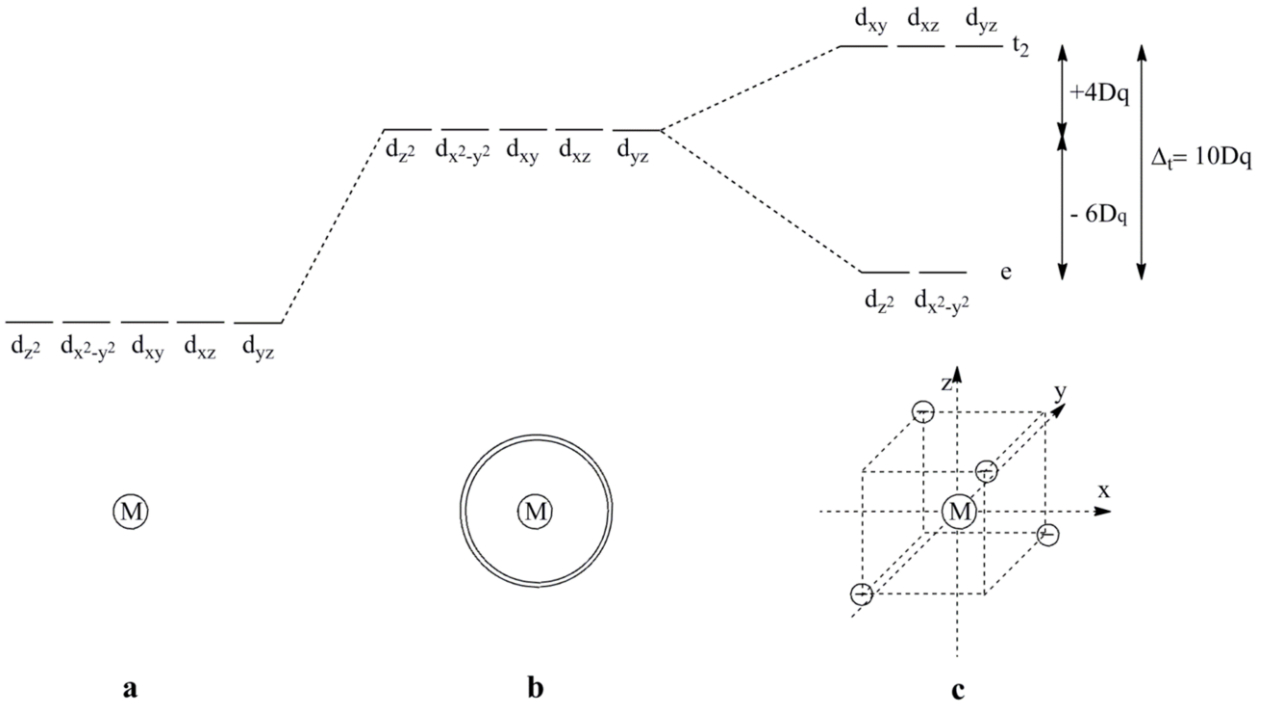
10Dq < P olması haline zayıf alan denir. Çiftlenmemiş elektron sayısı büyük olduğundan bu hale aynı zamanda yüksek spin hali denir. Zayıf alan (yüksek spin) d^4 yapısında kristal alan kararlılık enerjisi 3(–4Dq) + (+6Dq) = –6Dq dur. Benzer şekilde yarılma enerjisinin elektronların çiftlenme enerjilerine göre bağıl değeri dikkate alınarak 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. Her iki hal için de kristal alan kararlılık enerjisi ifadesi aynıdır. Çizelge 8.6 da düzgün sekizyüzlü d^n iyonları için zayıf ve kuvvetli alan komplekslerinde kristal alan kararlılık enerjileri verilmektedir.

Bir komplekseki iyonun kuvvetli veya zayıf alanda bulunduğu, *d* orbitallerinin yarılma enerjisi ile elektronların çiftlenme enerjisinin karşılaştırılmasıyla anlaşılır. Çiftlenme enerjisi P merkez atomuna ve değerliğine göre değiştiğinden zayıf alanı kuvvetli alandan ayıran belirli bir 10Dq değerinden sözedilemez.

8.3.4 Düzgün Dörtyüzlü Alanda Yarılma

Düzgün dörtyüzlü komplekslerde koordinasyon sayısı dörttür. Sadece bu fark dikkate alınsa bile düzgün dörtyüzlü kristal alanın düzgün sekizyüzlününkinden zayıf olduğu söylenebilir. Ayrıca düzgün dörtyüzlü geometri d orbitallerinin ligantlardan fazla etkilenmesine olanak vermez. Düzgün dörtyüzlü geometri küpten türetilebilir. Küpün ardışık dört köşesine dört ligant yerleştirilerek düzgün dörtyüzlü elde edilir (Şekil 8.4c).

Koordinat eksenlerinin küpün yüzey merkezlerinden geçtiği düşünülürse, *d* orbitallerinin hiç birinin ligantlar ile doğrudan etkileşmediği görülür. Ancak koordinat eksenlerinin açı ortayları doğrultusunda yerleşmiş olan d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri ligantlara, dilimleri koordinat eksenlerinde bulunan d_{z2} ve d_{x2-y2} orbitallerinden daha yakındır. Bu nedenle, d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri ligantlardan daha fazla etkilenir ve enerjileri yükselir. d_{z2} ve d_{x2-y2} orbitalleri ligantlardan daha az etkilendiğinden enerjileri daha düşüktür. Böylece küresel bakışımlı elektrik alanda eşenerjili olan beş *d* orbitali, düzgün dörtyüzlü alanda yüksek enerjili üç orbital ve düşük enerjili iki orbitalden oluşan iki gruba ayrılır. Bu iki grup enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı, düzgün dörtyüzlü alan yarılma enerjisidir ve Δ_t ile gösterilir. İmgenin sol altına konan t harfi, yarılmanın düzgün dörtyüzlü alanda olduğunu göstermek için kullanılır.



Şekil 8.4 Merkez atomunun *d* orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi: a) hiç bir alanın olmadığı yalıtılmış atomda, b) küresel alanda, c) düzgün dörtyüzlü alanda.

Düzgün sekizyüzlü kompleksler için kullanılan yaklaşım düzgün dörtyüzlü komplekslere de uygulanabilir. Küresel bakışımlı alan, beşli eşenerjili orbitallerin enerjisini yükseltir. Enerji yükselmesi düzgün sekizyüzlü sistemdekinden küçüktür. Merkez atomu düzgün dörtyüzlü alana girdiğinde, d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin enerjisi 4 Dq kadar yükselir. d_{z2} ve d_{x2-y2} orbitallerinin enerjisi de 6 Dq kadar azalır. Şekil 8.4 te düzgün dörtyüzlü alanda bulunan bir geçiş metal atomunun *d* orbitallerinin enerjisindeki yarılma görülmektedir. Düzgün sekizyüzlü yapı ile karşılaştırıldığında düzgün dörtyüzlü yapıda altı yerine dört ligandın olduğu, ayrıca ligantların koordinat eksenleri doğrultusunda olmadığı görülür. Bu nedenle düzgün dörtyüzlü kristal alan yarılması düzgün sekizyüzlü kristal alan yarılmasından çok daha küçüktür. Bu iki faktör dikkate alındığında, düzgün dörtyüzlü kristal alan yarılma enerjisi $(10Dq)_t$ ile düzgün sekizyüzlü kristal alan yarılma enerjisi $(10Dq)_o$ arasında

Çizelge 8.7 Düzgün dörtyüzlü alanda bulunan d^n iyonları için elektron dizilişleri ve kristal alan kararlılık enerjileri (KAKE).

d^n	Elektron Dizilişi	KAKE
d^1	e^1	–6Dq
d^2	e^2	–12Dq
d^3	$e^2t_2^1$	–8Dq
d^4	$e^2t_2^2$	–4Dq
d^5	$e^2t_2^3$	0
d^6	$e^3t_2^3$	–6Dq
d^7	$e^4t_2^3$	–12Dq
d^8	$e^4t_2^4$	–8Dq
d^9	$e^4t_2^5$	–4Dq
d^{10}	$e^4t_2^6$	0

Çizelge 8.8 Bazı iyonların çiftlenme enerjileri (kJ·mol^{-1}).

d^n	İyon	P_c	P_s	P
d^4	Cr^{+2}	71,2	173,1	244,3
	Mn^{+3}	87,9	213,7	301,6
d^5	Cr^{+}	67,3	144,3	211,6
	Mn^{+2}	91,0	194,0	285,0
	Fe^{+3}	120,2	237,1	357,4
d^6	Mn^{+}	73,5	100,6	174,2
	Fe^{+2}	89,2	139,8	229,1
	Co^{+3}	113,0	169,6	282,6
d^7	Fe^{+}	87,9	123,6	211,5
	Co^{+2}	100	150	250

$$(10Dq)_t \approx \frac{4}{9}(10Dq)_o \qquad (8.4)$$

bağıntısı bulunur. Düzgün dörtyüzlü yarılma enerjisi genellikle elektronların çiftlenme enerjisinden küçük olduğundan, düzgün dörtyüzlü komplekslerde yalnızca zayıf alan (yüksek spin) hali görülür. Başka bir deyişle, bütün düzgün dörtyüzlü kompleksler yüksek spinlidir. Çizelge 8.7 de düzgün dörtyüzlü komplekslerin kristal alan kararlılık enerjileri verilmektedir.

8.3.5 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 elektronlararası itme kuvvetinin daha küçük olması gerekir. Bu nedenle, periyotlar çizelgesinin aynı grup elementleri için Coulomb bileşeni 3*d* den 5*d* ye gidildikçe küçülür. Çiftlenme enerjisinin spin bileşeni P_s, olası çiftlenmelerin sayısı ile doğru orantılıdır.

$$P_s = \frac{n(n-1)}{2} K \qquad (8.5)$$

Burada K, merkez iyonuna özgü bir sabit, n çiftlenmemiş elektronların sayısıdır. n(n−1)/2 olası çiftlenmelerin sayısını göstermektedir. Çiftlenmemiş elektron sayısı beş 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. Çizelge 8.8 de bazı iyonların çiftlenme enerjileri spin ve Coulomb bileşenleri ile birlikte verilmektedir. Çizelgede görüldüğü gibi, iyon yükü arttıkça çiftlenme enerjisi büyür.

8.3.6 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 etkilenmesi de 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 sayıları 4 olan düzgün dörtyüzlü kompleksler yüksek spinli, kare düzlem kompleksler ise düşük spinlidir.

Çizelge 8.9 Birinci sıra geçiş metallerinin düzgün sekizyüzlü ve düzgün dörtyüzlü akua komplekslerinin kristal alan yarılma enerjileri ($kJmol^{-1}$).

d^n	İyon	Düzgün sekizyüzlü alan		Düzgün dörtyüzlü alan	
		Elektron Dizilişi	$(10Dq)_o$	Elektron Dizilişi	$(10Dq)_t$
d^1	Ti^{+3}	t_{2g}^1	243	e^1	108
d^2	V^{+3}	t_{2g}^2	215	e^2	100
d^3	V^{+2}	t_{2g}^3	141	$e^2t_2^1$	62
d^3	Cr^{+3}	t_{2g}^3	210	$e^2t_2^1$	93
d^4	Cr^{+2}	$t_{2g}^3e_g^1$	168	$e^2t_2^2$	74
d^4	Mn^{+3}	$t_{2g}^3e_g^1$	251	$e^2t_2^2$	111
d^5	Mn^{+2}	$t_{2g}^3e_g^2$	90	$e^2t_2^3$	39
d^5	Fe^{+3}	$t_{2g}^3e_g^2$	168	$e^2t_2^3$	74
d^6	Fe^{+2}	$t_{2g}^4e_g^2$	120	$e^3t_2^3$	53
d^6	Co^{+3}	t_{2g}^6	–	$e^3t_2^3$	93
d^7	Co^{+2}	$t_{2g}^5e_g^2$	120	$e^4t_2^3$	53
d^8	Ni^{+2}	$t_{2g}^6e_g^2$	103	$e^4t_2^4$	45
d^9	Cu^{+2}	$t_{2g}^6e_g^3$	156	$e^4t_2^5$	69
d^{10}	Zn^{+2}	$t_{2g}^6e_g^4$	0	$e^4t_2^6$	0

Geometrinin ve koordinasyon sayısının ortak etkisine örnek olarak düzgün dörtyüzlü ve düzgün sekizyüzlü yapılar verilebilir. Düzgün sekizyüzlü yapıda koordinasyon sayısı 6 dır ve bütün ligantlar koordinat eksenleri üzerinde yerleşmişlerdir. Düzgün dörtyüzlü yapıda ise koordinasyon sayısı 4 tür ve ligantlar koordinat eksenleri üzerinde değildir. Düzgün sekizyüzlü yapıda ligantlar, koordinat eksenleri doğrultusunda dilimleri bulunan e_g orbitallerini çok etkilediği halde, açı ortaylar doğrultularındaki t_{2g} orbitallerini az etkiler. Bu farklılık, *d* orbitallerindeki enerji yarılmasının büyük olmasına neden olur. Düzgün dörtyüzlü yapıda ligantlar ne e orbitallerini, ne de t_2 orbitallerini doğrudan etkiler. Tikel bir etki söz konusudur. Bu yapıda e ve t_2 arasındaki etkilenme farkı düzgün sekizyüzlü yapıdaki kadar büyük değildir. Bütün bu faktörler dikkate alındığında, düzgün dörtyüzlü yarılma enerjisi ile düzgün sekizyüzlü yarılma enerjisi arasında yaklaşık 4/9 oranı elde edilmiştir (Bağıntı 8.4).

Merkez atomunun kristal alan yarılma enerjisine etkisi değerlik ve periyotlar çizelgesindeki konum bakımından incelenebilir. Merkez iyonunun yükü arttıkça, ligantlar merkez atomuna daha fazla yaklaşır ve ligantlar ile *d* orbitalleri arasındaki itme büyür. Bu nedenle merkez iyonunun yükü arttıkça yarılma enerjisi de artar. Çizelge 8.9 da birinci sıra geçiş metallerinin düzgün sekizyüzlü ve düzgün dörtyüzlü akua komplekslerinin kristal alan yarılma enerjileri görülmektedir. Coulomb etkileşimi düşünüldüğünde, merkez iyonunun yükünün +2 den +3 e çıkmasıyla, yarılma enerjisinin % 50 kadar artacağı kolaylıkla tahmin

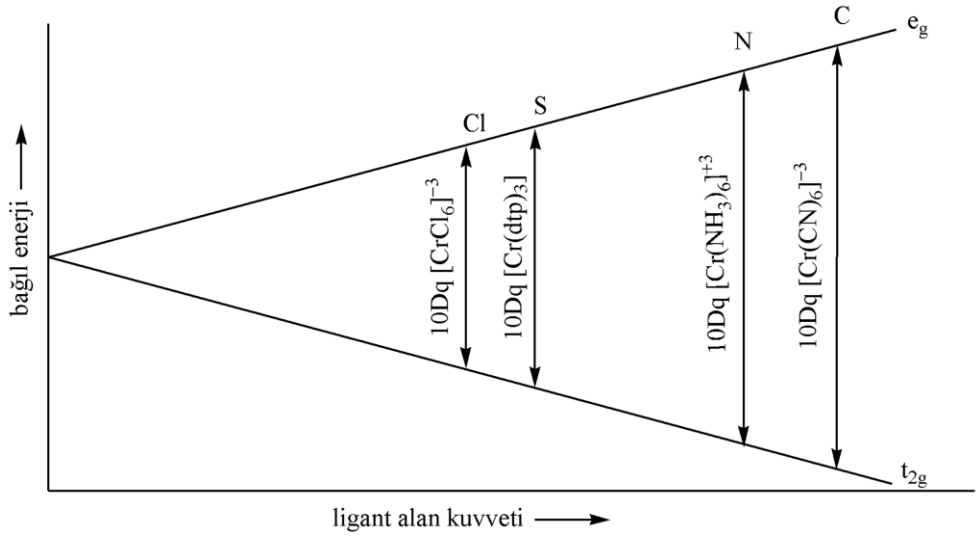
Çizelge 8.10 Bazı komplekslerde kristal alan yarılma enerjisi ($kJ \cdot mol^{-1}$).

Kompleks	10Dq
$[CrCl_6]^{-3}$	158
$[Cr(dtp)_3]$	172
$[Cr(NH_3)_6]^{+3}$	258
$[Co(dtp)_3]$	170
$[Co(CN)_6]^{-3}$	401
$[MoCl_6]^{-3}$	230
$[Rh(dtp)_3]$	263
$[Rh(NH_3)_6]^{+3}$	408
$[Ir(dtp)_3]$	318
$[Ir(NH_3)_6]^{+3}$	490

edilebilir. Çizelgedeki değerler karşılaştırıldığında artışın yaklaşık olarak bu oranda olduğu görülmektedir. Merkez atomunun periyotlar çizelgesindeki yeri de kristal alan yarılma enerjisini etkiler. Bir grupta yukarıdan aşağı inildikçe kristal alan yarılma enerjisinin değeri büyür. Çizelge 8.10 incelendiğinde, birinci sıra geçiş metallerinden (3*d*) ikinci sıra geçiş metallerine (4*d*) gidildiğinde, kristal alan yarılma enerjisinin yaklaşık % 50 kadar arttığı görülmektedir. İkinci sıradan (4*d*) üçüncü sıraya (5*d*) gidildiğinde bu artış % 20 kadar olmaktadır. Çizelgede birinci sıraya örnek olarak Cr ve Co, ikinci sıraya örnek olarak Mo ve Rh, üçüncü sıraya örnek olarak da Ir verilmiştir. Grupta aşağı doğru inildikçe büyüklüğü artan *d* orbitalleri ligantlarla daha kuvvetli etileştiğinden kristal alan yarılma enerjisi de artar.

Değerlik bağı kuramına göre ligantlar Lewis bazı, merkez atomlar da Lewis asidi olarak davranır. Bu varsayıma göre, kuvvetli baz olan ligantların büyük kristal alan yarılmasına neden olacağı beklenir. Oysa kuvvetli bir baz olan OH^- iyonunun, çok daha zayıf bir baz olan CO dan daha zayıf bir alan oluşturduğu gözlenmektedir.

Çizelge 8.10 daki verilerden yararlanarak hazırlanan Şekil 8.5, kristal alan yarılma enerjisinin alan şiddeti ile nasıl değiştiğini göstermektedir.



Şekil 8.5 Kristal alan yarılma enerjisinin ligant alan kuvveti ile değişimi.

Kristal alan kuramına göre kristal alan yarılmasının nedeni, ligantlar ile merkez atomunun *d* orbitallerindeki elektronlar arasındaki elektrostatik etkileşimdir. Bu varsayıma göre, elektron yoğunluğu çok yüksek olan F^- iyonunun oluşturduğu kristal alan yarılması en büyük olmalıdır. Gerçekte ise F^- iyonunun oluşturduğu kristal alan yarılması H_2O molekülünün oluşturduğundan bile küçüktür.

Bu çelişki, ligantlar ile merkez atomu arasındaki kimyasal bağların sadece elektrostatik etkileşimlerle açıklanamayacağını, kovalent etkileşimin de dikkate alınmasının gerektiğini göstermektedir. Sert ve yumuşak asit–baz kavramları, bu çelişkilere nitel açıklama getirmektedir. Ligantların, kristal alan yarılma enerjisine katkıları yönünden, karşılaştırılması büyük ölçüde spektroskopik verilere dayanmaktadır. Çünkü, daha önce belirtildiği gibi kristal alan yarılma enerjisi komplekslerin soğurma spektrumlarından ölçülebilir. Ligantların kuvveti, neden olduğu kristal alan yarılma enerjisinin değeri ile verilebilir. Ancak böyle bir karşılaştırma yapabilmek için, komplekslerin merkez iyonu ve geometrisi aynı olmalıdır. Bu koşulları sağlamak kolay değildir. Bu nedenle az sayıda ligandı karşılaştıran serileri birbiri ile çakıştırarak daha uzun seriler hazırlanmıştır. Ligantların, kristal alan yarılmasına olan katkıları yönünden karşılaştırıldığı seriye spektrokimyasal seri denir. Sık rastlanan ligantlar için spektrokimyasal seri şöyledir:

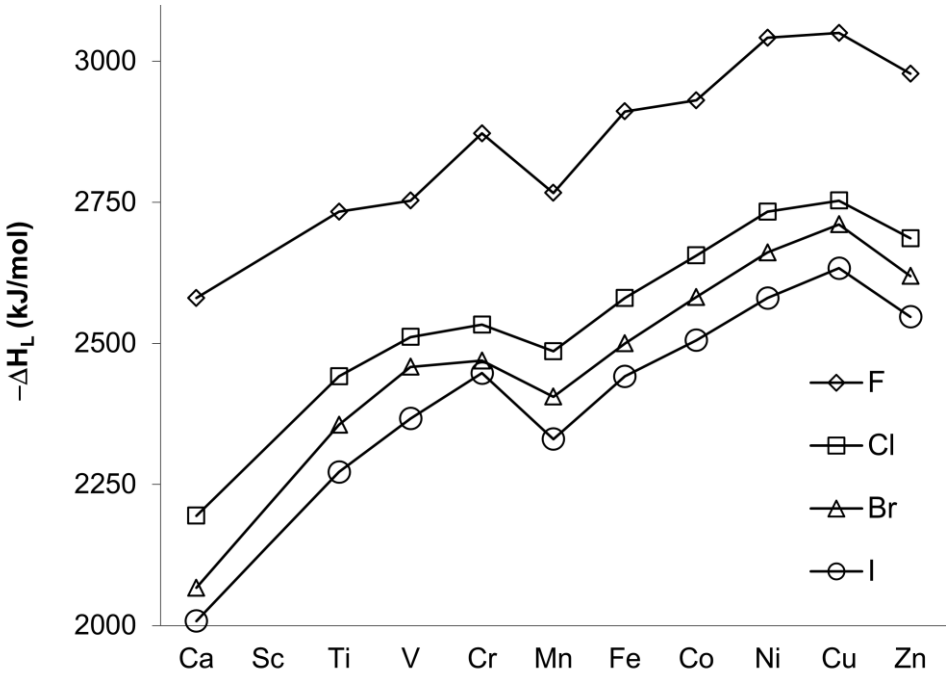
$I^- < Br^- < S^{-2} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < H_2O < NCS^- < CH_3CN < NH_3 < en < NO_2^- < CN^- < CO$

8.3.7 Kristal Alan Kararlılık Enerjisinin Kullanımı

Kristal alan kararlılık enerjisi, kristal alandaki bir iyonun elektron dizilişinde eşit şiddetli küresel alandaki sisteme göre gözlenen kararlılıktır. Bu kararlılık, geçiş metal bileşiklerinin örgü enerjisi, hidratlaşma enerjisi, iyon yarıçapı ve indirgenme potansiyellerinde çok açık olarak kendini gösterir.

Örgü Enerjisi: İyonik kristallerin koordinasyon bileşikleri oldukları düşünülebilir. Örneğin NaCl kristalinde her sodyum iyonunun çevresinde altı klorür iyonu düzgün sekizyüzlü düzende yer almaktadır. Çinko blendde her Zn^{+2} iyonunun, çevresinde düzgün dörtyüzlü düzende dört S^{-2} iyonu vardır. Bu nedenle örgü enerjileri aynı zamanda koordinasyon bileşiklerinde ligant–merkez iyonu bağ enerjileri ile de ilgili olmalıdır. Şekil 8.6 da +2 değerlikli birinci sıra geçiş metal halojenürlerinin örgü enerjilerinin *d* elektronları sayısı ile değişimi görülmektedir. Örgü enerjisinin hesaplanmasında kullanılan Born–Landé denkleminde (4.9 Bağıntısı) iyonların küresel oldukları varsayılmıştır. Bu varsayıma göre örgü enerjisinin, aynı periyotta ilerledikçe metalin iyon yarıçapının küçülmesi nedeniyle düzenli bir şekilde artması beklenir. Şekil 8.6 daki eğriler incelendiğinde, Ca^{+2}, Mn^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının bu düzenli artışa uydukları görülür. Metal iyodürlerine ait grafikte bu düzenli değişimi gösteren üç metal iyonunun noktaları yaklaşık bir doğru üzerindedir. Ca^{+2} (d^0), Mn^{+2} (d^5) ve Zn^{+2} (d^{10}) iyonları küresel bakışımlı elektron yoğunluğu dağılımına sahiptir ve örgü enerjileri Born–Landé bağıntısına uyar. Bütün iyonların küresel bakışımlı olması halinde, Born–Landé bağıntısına uyan örgü enerjilerinin kalsiyum ve çinko iyonlarına ait noktaları birleştiren bir doğru üzerinde olması beklenirdi. Kalsiyum, mangan ve çinko dışındaki diğer metal halojenürlerinin örgü enerjilerinde bu düzenli değişimden sapmalar görülmektedir. Gözlenen sapmaların nedeni kristal alan kararlılık enerjisidir.

Spektrokimyasal seride halojenürler, kristal alan yarılma enerjisine katkıları yönünden zayıf ligantlar olarak yer alır. Bu bakımdan +2 değerlikli metal halojenürler yüksek spinli koordinasyon bileşikleri oluşturur.

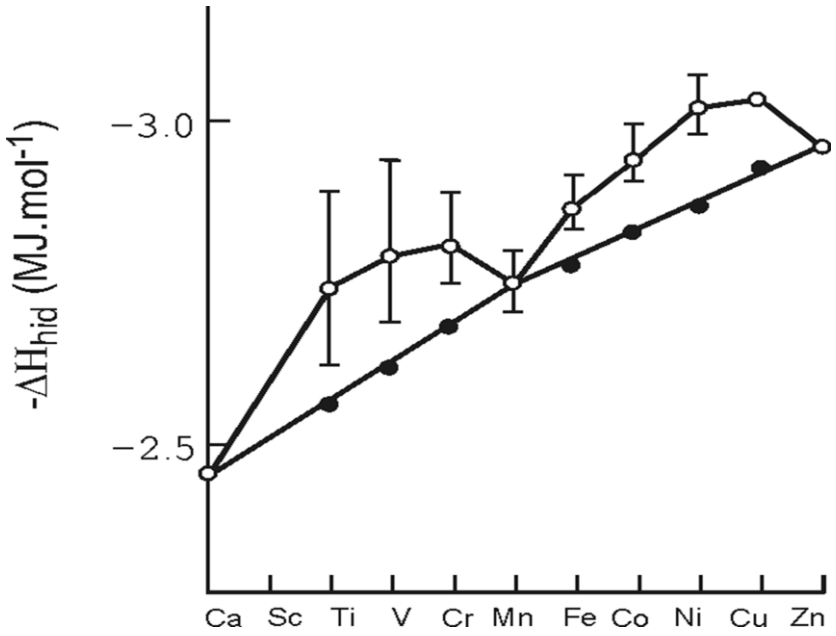


Şekil 8.6 +2 değerlikli birinci sıra geçiş metal halojenürlerinde örgü enerjisinin *d* elektronları sayısı ile değişimi. Sc^{+2} iyonu bilinmemektedir.

Ca^{+2} (d^0), Mn^{+2} (d^5) ve Zn^{+2} (d^{10}) iyonları küresel bakışımlı elektron yoğunluğu dağılımına sahiptir ve kristal alan kararlılık enerjileri sıfırdır. Üçü dışındaki birinci sıra geçiş metallerinin +2 değerlikli iyonları sıfırdan farklı kristal alan kararlılık enerjisine sahiptir. Kristal alan yarılması bileşiklerin kararlılığını artırdığına göre, örgü enerjisi Born–Landé denklemine göre hesaplanan örgü enerjisinden daha büyük olmalıdır. Şekil 8.6 da örgü enerjisinden beklenen sapmanın, bu iyonlar için bilinen kristal alan kararlılık enerjileri ile uyum içinde olduğu görülmektedir. Kararlılık enerjisinin en yüksek olduğu V^{+2} (d^3) ve Ni^{+2} (d^8) iyonlarının halojenürlerinde, sapmanın en büyük olduğu gözlenmektedir.

Hidratlaşma Enerjisi:[1] Katyonların hidratlaşma enerjisi yük/çap oranı ile artar. Şekil 8.7 de birinci sıra geçiş metallerinin +2 değerlikli iyonlarının hidratlaşma enerjilerinin *d* elektronları sayısı ile değişimi görülmektedir. Elektrik yükü aynı kaldığı halde periyot boyunca çap küçüleceğinden, hidratlaşma enerjisi büyür. Katyonun elektron yükü dağılımının küresel bakışımlı olması halinde, bu artış düzenli olur. Küresel bakışımlı Ca^{+2} (d^0), Mn^{+2} (d^5) ve Zn^{+2} (d^{10}) iyonlarında hidratlaşma enerjileri beklenildiği gibi düzenli bir değişim göstermektedir. Diğer metal iyonlarının hidratlaşma enerjilerinde görülen sapmalar kristal alan kararlılık enerjisi kadardır.

[1] Hidratlaşma enerjisi, gaz fazdaki bir iyonun yeterli sayıda (genellikle altı) su molekülü ile etkileşime girerek düzgün sekizyüzlü yapıdaki akua kompleksini oluşturmasıyla açığa çıkan enerji olarak tanımlanır.

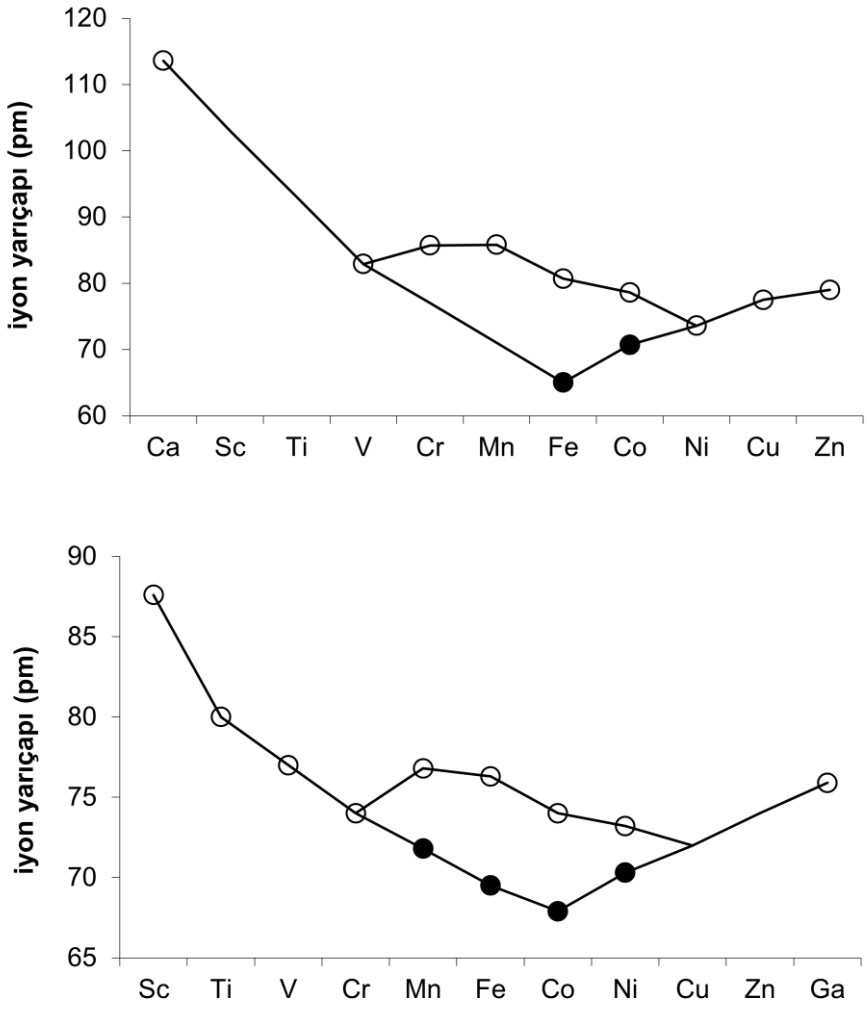


Şekil 8.7 +2 değerlikli birinci sıra geçiş metal iyonlarının hidratlaşma enerjilerinin *d* elektronları sayısı ile değişimi. Düz doğru üzerindeki içi dolu daireler, deneysel değerlerden kristal alan kararlılık enerjisinin çıkarılmasından sonra kalan değerleri göstermektedir.

Hidratlaşma enerjisi, düzgün sekizyüzlü akua kompleksinin gaz fazdaki altı su molekülünden ve metal iyonundan oluşma enerjisidir ve sonsuz seyreltik çözeltiler için ekstrapolasyon ile bulunur. Spektrokimyasal serideki konumundan ve denel sonuçlardan su moleküllerinin ligant olarak +2 değerlikli geçiş metalleri ile yüksek spinli düzgün sekizyüzlü kompleksler oluşturduğu söylenebilir. Kristal alan kararlılık enerjisi komplekslere fazladan kararlılık kazandırdığı için hidratlaşma enerjisi beklenenden yüksek olur. Şekil 8.7 de birer yüksek spinli düzgün sekizyüzlü akua kompleksi olan hidratlaşmış iyonlarda hidratlaşma enerjisinin kristal alan kararlılık enerjisinden nasıl etkilendiği gösterilmektedir. Beklendiği gibi, kristal alan kararlılık enerjisi en yüksek olan V^{+2} (d^3) ve Ni^{+2} (d^8) iyonlarında sapma en büyüktür.

İyon Yarıçapı: Bir iyonda kararlılığın artması, elektronların iyon çekirdeği tarafından daha büyük bir kuvvetle çekilmiş olması anlamındadır. Böyle iyonların yarıçapları küçük olur. Şekil 8.8 de +2 ve +3 değerlikli birinci sıra geçiş metal iyonlarının kuvvetli ve zayıf düzgün sekizyüzlü alandaki yarıçaplarının değişimi görülmektedir. Şekilde içi boş daireler zayıf alan, içi dolu daireler kuvvetli alan için kullanılmıştır. Kristal alan kararlılığının en yüksek olduğu kuvvetli alan d^6 iyonu olan Fe^{+2} ve Co^{+3} de yarıçaplar en küçüktür. Ca^{+2} (d^0), Sc^{+3} (d^0), Mn^{+2} (d^5, yüksek spin), Fe^{+3} (d^5, yüksek spin), Zn^{+2} (d^{10}) ve Ga^{+3} (d^{10}) iyonlarının yarıçaplarında fazladan bir küçülme yoktur. Bu iyonlar küresel bakışımlı elektron yoğunluğu dağılımına sahiptir ve kristal alan kararlılık enerjileri de sıfırdır.

İndirgenme Potansiyelleri: Metal iyonlarının kararlılıkları, ilgili indirgenme potansiyelleri ile belirlenir. Sulu çözeltilerdeki tepkimeler, gaz fazındaki olaylar kadar basit değildir. Çözücünün bulunması, olayları



Şekil 8.8 Üstteki grafikte +2 ve alttakinde +3 değerlikli birinci sıra geçiş metal iyonlarının kuvvetli ve zayıf düzgün sekizyüzlü alandaki yarıçaplarının değişimi. İçi boş daireler zayıf alan, içi dolu daireler kuvvetli alan için kullanılmıştır.

daha da karmaşıklaştırır. Böyle olmasına rağmen, birçok metal iyonuna ait indirgenme potansiyelleri bilinmektedir. İndirgenme potansiyellerinden bazı metal iyonlarının sulu çözeltilerinde kararlı oldukları anlaşılmaktadır. Bu kararlılığın kristal alan kararlılık enerjisi ile açıklanması mümkündür. Örneğin Co^{+2} iyonu, sulu ortamda Co^{+3} iyonundan daha kararlıdır. Buna karşılık, düzgün sekizyüzlü yarılma enerjisinin artmasına neden olan ligantların bulunması halinde Co^{+3} iyonu daha kararlı olmaktadır.

$[Co(H_2O)_6]^{+2} \rightleftharpoons [Co(H_2O)_6]^{+3} + e$ $E^o = -1{,}84$ V

$[Co(C_2O_4)_3]^{-4} \rightleftharpoons [Co(C_2O_4)_3]^{-3} + e$ $E^o = -0{,}75$ V

$[Co(NH_3)_6]^{+2} \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{+3} + e$ $E^o = -0{,}10$ V

$[Co(en)_3]^{+2} \rightleftharpoons [Co(en)_3]^{+3} + e$ $E^o = +0{,}26$ V

$[Co(CN)_5]^{-3} + CN^- \rightleftharpoons [Co(CN)_6]^{-3} + e$ $E^o = +0{,}83$ V

Yukarıdaki ilk üç dengede Co^{+2} kararlı olduğu halde, son iki dengede Co^{+3} kararlıdır. Kararlılıktaki bu değişiklik, ligantların spektrokimyasal serideki konumları ile paralellik göstermektedir.

8.3.8 Düzgün Sekizyüzlü Konum Kararlılık Enerjisi

Bir merkez iyonunun çevresinde kaç ligandın olacağı ve geometrisinin ne olacağı hakkında bazı tahminlerde bulunmak mümkündür. Burada düzgün dörtyüzlü ve düzgün sekizyüzlü yapılar karşılaştırılarak bir iyonun belirli koşullar altında hangisini yeğleyeceğinin öngörülmesine çalışılacaktır. Sadece iyonik etkiler düşünüldüğünde düzgün sekizyüzlü yapı yeğlenmelidir. Çünkü merkez iyonun dört yerine altı ligant ile etkileşime girmesi daha fazla kararlılık getirir. Ligantlar ile merkez iyonu arasındaki etkileşimin kovalent olarak düşünülmesi halinde de sonuç değişmez. Çünkü dört bağ yerine altı kovalent bağ, daha kararlı bileşik oluşturur. Düzgün dörtyüzlü yapıdan yana olan etken sterik etkidir. Düzgün sekizyüzlü düzende bağ açıları 90° olduğu halde düzgün dörtyüzlü düzende 109,5° dir. Ligantların büyük hacimli olması halinde, ligant–ligant etkileşiminin daha az olacağı düzgün dörtyüzlü yapı yeğlenebilir.

Düzgün sekizyüzlü ve düzgün dörtyüzlü yapılardan hangisinin yeğleneceğini belirlemek için kristal alan kararlılık enerjileri karşılaştırılmalıdır. Bu karşılaştırmayı yapabilmek için düzgün dörtyüzlü yarılma enerjisinin düzgün sekizyüzlü yarılma enerjisinin 4/9 u kadar olduğu unutulmamalıdır. Ayrıca yarılma enerjisinin küçük olması nedeniyle düzgün dörtyüzlü komplekslerin hepsi yüksek spinli komplekslerdir.

Bu dönüşümler yapıldıktan sonra yüksek spinli d^5 hariç bütün iyonlarda düzgün sekizyüzlü yapının düzgün dörtyüzlü yapıya oranla daha kararlı olduğu görülmektedir. Bu kararlılık farkına düzgün sekizyüzlü

Çizelge 8.11 Yüksek ve düşük spinli iyonların düzgün sekizyüzlü konum kararlılık enerjileri. P elektronların çiftlenme enerjisidir. Kristal alan kararlılık enerjileri ve düzgün sekizyüzlü konum kararlılık enerjilerinin artı değerlerinin verilmektedir.

			Yüksek Spin		Düşük Spin	
	$(KAKE)_t$		$(KAKE)_o$	OKKE	$(KAKE)_o$	OKKE
d^n	$(Dq)_t$	$(Dq)_o$	$(Dq)_o$	$(Dq)_o$	$(Dq)_o$	$(Dq)_o$
d^1	6	2,67	4	1,33	4	1,33
d^2	12	5,33	8	2,67	8	2,67
d^3	8	3,55	12	8,45	12	8,45
d^4	4	1,78	6	4,22	16-P	14,22-P
d^5	0	0	0	0	20-2P	20,00-2P
d^6	6	2,67	4	1,33	24-2P	21,33-2P
d^7	12	5,33	8	2,67	18-P	12,67
d^8	8	3,55	12	8,45	12	8,45
d^9	4	1,78	6	4,22	6	4,22

konum kararlılık enerjisi (OKKE) denir. Düzgün sekizyüzlü konum kararlılık enerjisi ne kadar yüksek olursa kompleksin düzgün sekizyüzlü yapıda olma şansı o kadar artar. Çizelge 8.11 de yüksek ve düşük spinli kompleksler için düzgün sekizyüzlü konum kararlılık enerjileri verilmektedir. Çizelgeyi incelemek için *d* orbitallerinin düzgün dörtyüzlü, yüksek spin düzgün sekizyüzlü ve düşük spin düzgün sekizyüzlü alanda yarılmalarını gösteren birer şema çizmenin yararı vardır.

Örnek olarak d^1 iyonunu alalım. İkinci sütun düzgün dörtyüzlü yapı içindir. −6Dq enerjili e düzeyindeki orbitallerinden birine (Şekil 8.4) bir elektronun girmesi ile 6Dq luk bir kararlılık oluşur. Burada Dq değerleri düzgün dörtyüzlü yarılma enerjisi cinsindendir. Karşılaştırma yapabilmek için düzgün sekizyüzlü Dq değerine çevrilmesi gerekir. Bunun için $(6Dq)_t(4/9) = 2{,}67(Dq)_o$ dönüşümü yapılmalıdır. Çizelgedeki üçüncü sütunda dönüşümden sonraki değerler yazılıdır. Dördüncü sütunda yüksek spin düzgün sekizyüzlü kristal kararlılık enerjileri verilmektedir. Düzgün sekizyüzlü yapıda t_{2g} orbitallerinden birine (Şekil 8.3) bir elektron girmesiyle kazanılan kararlılık $4(Dq)_o$ kadardır. Düzgün sekizyüzlü ve düzgün dörtyüzlü yapılardaki kararlılık enerjileri farkı, düzgün sekizyüzlü konum kararlılık enerjisidir. OKKE = $4(Dq)_o - 2{,}67(Dq)_o = 1{,}33(Dq)_o$. Bu değerler çizelgenin beşinci sütununda verilmektedir. Altıncı ve yedinci sütunlar düşük spinli kompleksler içindir. d^1 iyonunda yüksek ve düşük spinli hallerin elektron dağılımı değişmediği için çizelgede aynı değerler tekrarlanmıştır.

d^5 iyonunda yüksek spin hali için OKKE sıfırdır. Çiftlenme enerjisinin spin bileşeni büyük olduğu için d^5 iyonları zayıf alan (yüksek spin) kompleksi oluşturma eğilimindedir. Ancak CN^- gibi çok kuvvetli ligantlarla kuvvetli alan (düşük spin) düzgün sekizyüzlü kompleksi yapabilirler. Düzgün sekizyüzlü konum kararlılık enerjisinin sıfır olması nedeniyle, d^5 iyonu $[MnCl_4]^{-2}$ gibi düzgün dörtyüzlü kompleksler de yapar. Mn^{+2} gibi Fe^{+3} de d^5 iyonudur. Ancak Fe^{+3} iyonu, yüksek yükü nedeniyle kuvvetli alan kompleksi yapma eğilimindedir. Düzgün sekizyüzlü komplekslerinin büyük kısmı düşük spinlidir. Düzgün sekizyüzlü konum kararlılık enerjisinin sıfır olması nedeniyle Fe^{+3}, düzgün dörtyüzlü kompleksler de oluşturur ($[FeCl_4]^-$ gibi).

Co^{+3} bir d^6 iyonudur. İyonun elektrik yükü yüksek olduğu için bütün bileşikleri düzgün sekizyüzlü kuvvetli alan kompleksleridir. Co^{+3} iyonunun az sayıdaki zayıf alan komplekslerine bir örnek $[CoF_6]^{-3}$ tür.

8.3.9 Düzgün Sekizyüzlü Konum Kararlılık Enerjisi ve Spinel Yapıları

Bölüm 4 te gördüğümüz gibi, sıkı istiflenme düzeninde kristali oluşturan küreler arasında küre sayısının iki katı düzgün dörtyüzlü boşluk, küre sayısına eşit sayıda da düzgün sekizyüzlü boşluk vardır. Anyonlardan oluşan bir kristal örgüde boşluklara katyonların yerleştiği düşünüldüğünde, kristal örgüde katyonun koordinasyon çevresinden bahsedilebilir ve böylece koordinasyon bileşiklerine ait bazı tanım ve kavramlar katılar için de uygulanabilir.

Adını $MgAl_2O_4$ mineralinden alan spinel yapısında oksit iyonları yüzey merkezli kübik örgü oluşturmakta, düzgün dörtyüzlü boşluklarda Mg^{+2} ve düzgün sekizyüzlü boşluklarda da Al^{+3} iyonları bulunmaktadır. Yüzey merkezli kübik kristalin birim hücresinde dört oksit iyonu olduğuna göre düzgün dörtyüzlü boşlukların sayısı sekiz, düzgün sekizyüzlü boşlukların sayısı da dört olmalıdır. Mineralin formülüne göre düzgün dörtyüzlü boşlukların 1/8 inde Mg^{+2} iyonları, düzgün sekizyüzlü boşlukların 1/2 sinde de Al^{+3} iyonları bulunur. Değerliği +2 olan metal A ile değerliği +3 olan metal B ile gösterildiğinde

spinel yapı için verilen AB_2O_4 genel formülünde iyonların elektrik yüklerinin denkleştiği görülmektedir. $MgAl_2O_4$ için yukarıda açıklanan yapıya normal spinel denir.

Bazı spinel yapılarda düzgün dörtyüzlü boşluklardaki +2 yüklü iyonların tümü düzgün sekizyüzlü boşluklara, buna karşılık düzgün sekizyüzlü boşluklardaki +3 değerlikli iyonların yarısı düzgün dörtyüzlü boşluklara geçmiştir. Böyle yapılara ters spinel denir.

Bir spinel yapının normal veya ters spinel olduğu katyonların konum kararlılık enerjileri hesaplanarak öngörülebilir. Spinel yapısında kristali oluşturan oksit iyonları spektrokimyasal seride oldukça zayıf ligantlar olarak bilinir. Buna göre boşluklardaki katyonların zayıf alanda bulunduğu düşünülmelidir.

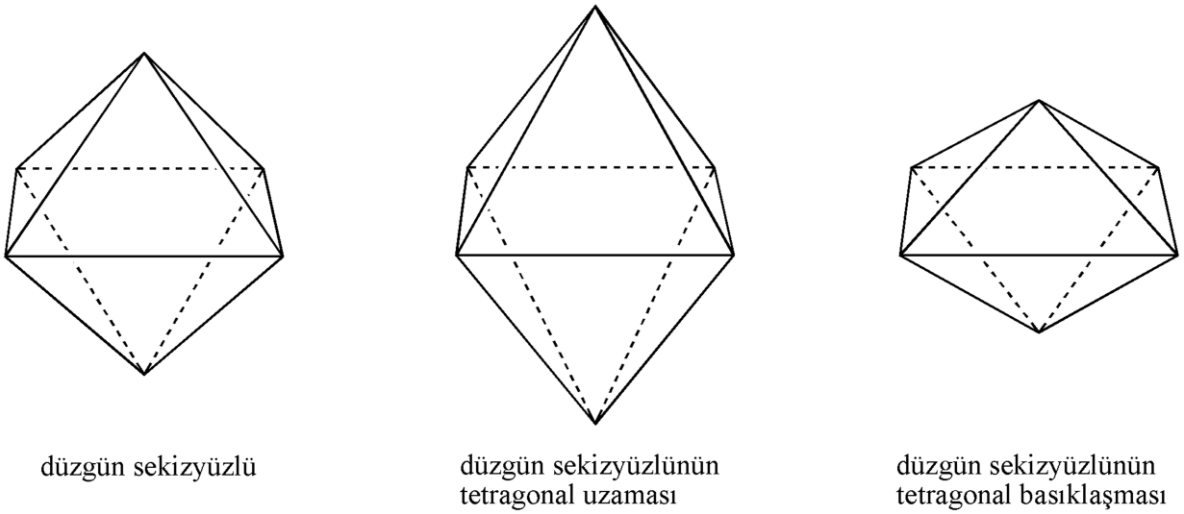
Örnek olarak $ZnCr_2O_4$ alalım. Zn^{+2} bir d^{10} iyonu olduğundan düzgün sekizyüzlü konum kararlılık enerjisi sıfırdır. Düzgün sekizyüzlü konuma gelmek, çinko iyonu için önemli değildir, zira enerjide bir değişiklik olmaz. Cr^{+3} ise bir d^3 iyonu olup düzgün sekizyüzlü konum kararlılık enerjisi OKKE = 8,45Dq dur. Cr^{+3} iyonunun düzgün sekizyüzlü konuma girmesiyle kristal ek bir kararlılık kazanacağından, Cr^{+3} iyonları düzgün sekizyüzlü boşluklara, Zn^{+2} iyonları da düzgün dörtyüzlü boşluklara girer. Buna göre, $ZnCr_2O_4$ bileşiğinin normal spinel yapısında olması beklenir. Deneysel gözlemler bu beklentiyi doğrulamaktadır.

İkinci örnek $NiFe_2O_4$ de Ni^{+2} (d^8) iyonunun düzgün sekizyüzlü kararlılık enerjisi OKKE = 8,45Dq, Fe^{+3} (d^5) iyonununki ise sıfırdır. Buna göre Ni^{+2} iyonlarının düzgün sekizyüzlü boşluğa geçmesi kristale kararlılık kazandırır. Fe^{+3} iyonlarının düzgün dörtyüzlü boşluğa geçmesi kararlılıkta herhangi bir değişiklik yapmaz. Kristale kararlılık kazandıracağından Ni^{+2} iyonları, düzgün sekizyüzlü boşluklardaki Fe^{+3} iyonlarının yarısı ile yer değiştirir. Böylece düzgün sekizyüzlü boşlukların 1/4 ü Ni^{+2} ve 1/4 ü Fe^{+3} iyonlarının yarısı tarafından doldurulur. Düzgün dörtyüzlü boşlukların 1/8 i ise Fe^{+3} iyonlarının diğer yarısı tarafından doldurulur. Bu durumda yapı ters spineldir. Düzgün sekizyüzlü konum kararlılık enerjileri hesaplanarak bulunan yapılar büyük bir çoğunlukla denel gerçeklere uymaktadır. Normal spinel yapılara örnek olarak $MgMn_2O_4$, MnV_2O_4, $NiCo_2O_4$, $CuCr_2O_4$ ve $FeCr_2O_4$, ters spinel yapılara örnek olarak da $MgFe_2O_4$, Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$, NiV_2O_4 ve $NiGa_2O_4$ verilebilir.

8.3.10 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 sürmüşlerdir. Bu teorem koordinasyon bileşiklerine de başarıyla uygulanmaktadır.

Altılı koordinasyon için düzgün sekizyüzlü yapı, dörtlü koordinasyon için de düzgün dörtyüzlü yapı en yüksek simetrili geometrilerdir. Merkez atomlarında elektron yoğunluğu dağılımının bakışımlı olması ve aynı ligantların bulunması halinde moleküllerin bu en yüksek simetrili yapılarda bulunması gerekir. Düşük spinli düzgün sekizyüzlü d^7 iyonunda e_g düzeyinde bir elektron vardır. Bu tek elektron eşenerjili iki orbitalden birinde bulunabilir. Her orbitalin de enerjileri aynı olduğundan, iki hal de eşenerjilidir. Bu nedenle düşük spinli düzgün sekizyüzlü d^7 iyonunda elektronik bir eşenerjililik vardır. Şimdi e_g düzeyindeki tek elektronun d_{z2} orbitalinde olduğunu, diğer d_{x2-y2} orbitalinin de boş olduğunu düşünelim. d_{z2} orbitalindeki

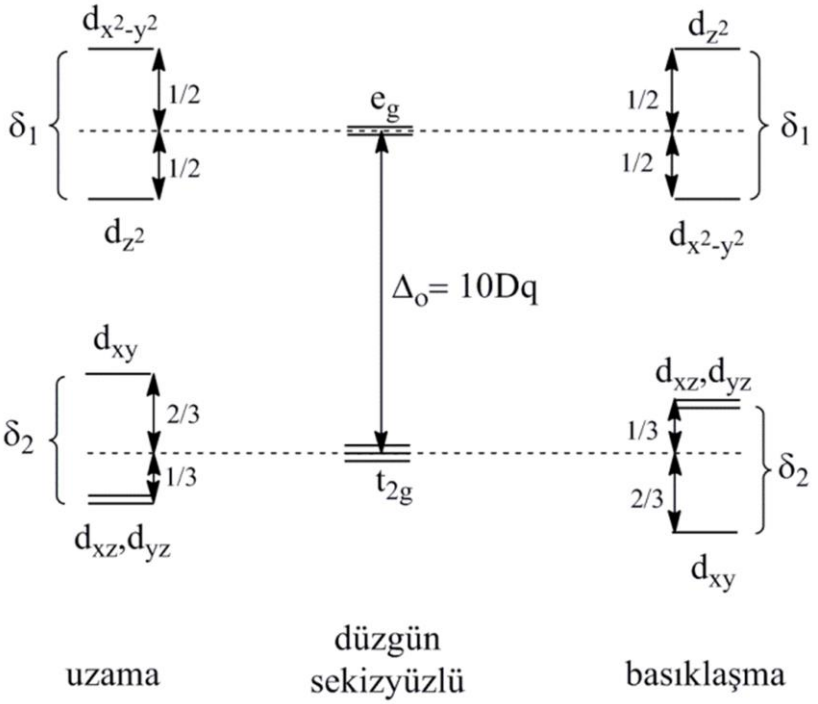


Şekil 8.9 Düzgün sekizyüzlü geometriden tetragonal uzama ve yassılaşma.

elektronun itmesi nedeniyle, z doğrultusundaki iki ligant merkez atomuna güçlükle yaklaşacak, x ve y doğrultularındaki 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 ekseni boyunca uzar. Elektronun d_{x2-y2} orbitalinde bulunması halinde, z doğrultusundaki iki ligant merkez atomuna daha kolay yaklaşır ve basıklaşma olur (Şekil 8.9).

Bölüm 7 de gördüğümüz gibi düzgün sekizyüzlü geometride dört katlı C_4 ekseni boyunca ligantların yaklaşıp uzaması ile oluşan değişime tetragonal bozulma denir. Düzgün sekizyüzlünün birbirine karşıt iki yüzünün üç katlı C_3 ekseni boyunca birbirine yaklaşması ve uzaklaşmasına da trigonal bozulma denir. Trigonal bozulma metal–ligant bağ uzunluklarında birbirlerine göre bir farklılık yaratmaz. Buna karşılık tetragonal bozulma düzgün sekizyüzlü komplekste iki metal–ligant bağının diğer dördüne oranla uzamasına veya kısalmasına neden olur. Biz burada yalnızca tetragonal bozulmayı inceleyeceğiz.

Bir düzgün sekizyüzlü yapıda z ekseni doğrultusundaki ligantları merkez atomundan uzaklaştırdığımızı düşünelim. Bu eksen doğrultusundaki ligantlar metalden uzaklaştığı için, eksene doğru yönelmiş dilimleri olan d_{z2}, d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri bu ligantlardan daha az etkilenecektir ve enerjileri düşecektir. Ortalama enerjinin korunabilmesi için d_{x2-y2} 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 yarılmalardan e_g düzeyindeki $d_{z2} - d_{x2-y2}$ yarılması (δ_1), t_{2g} düzeyindeki yarılmadan (δ_2) daha büyüktür (Şekil 8.10). Çünkü e_g orbitallerinden z doğrultusunda dilimi olan d_{z2} orbitali, ligantların uzaklaşmasından doğrudan etkilenirken, d_{x2-y2} etkilenmemektedir. Oysa t_{2g} düzeyindeki d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri eksenlerin açı



Şekil 8.10 Düzgün sekizyüzlü geometrinin tetragonal bozulmasında enerji düzeylerindeki yarılmalar

ortayları doğrultusunda yönelmiş olduklarından ligantların uzaklaşmasından ancak dolaylı olarak etkilenmektedir.

Düzgün sekizyüzlü yapıda, z ekseni doğrultusundaki ligantların merkez atoma yaklaştırılması da e_g ve t_{2g} düzeylerinde benzer yarılmalara neden olur. Ancak bu kez d_{z2}, d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin enerjisi yükselirken, d_{x2-y2} ve d_{xy} orbitallerininki azalır. Şekil 8.10 da düzgün sekizyüzlü yapının uzaması ve basıklaşması şeklindeki tetragonal bozulmalarda enerji yarılmaları görülmektedir.

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.

Jahn–Teller teoremi molekülün eşenerjililik durumuna bakarak bir bozulmanın olacağını bildirir, ama genelde tetragonal bozulmanın uzama mı yoksa basıklaşma mı olacağını söylemez. Ancak bazı durumlarda, bozulmadan sonraki elektronik eşenerjililik durumuna ve kazanılan kararlılık enerjisine bakarak tetragonal bozulmanın yönü tahmin edilebilir. Şekil 8.10 daki yarılmalar incelenerek düzgün sekizyüzlü d^1 iyonunda tetragonal bozulmanın yönü belirlenebilir. Uzama olması halinde tek elektron eşenerjili d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinden birine girer ve sistem $\delta_2/3$ kadar kararlılık kazanır. Basıklaşmada ise, tek elektron d_{xy} orbitaline girer ve sistem $2\delta_2/3$ kadar bir kararlılık kazanır. Sisteme getirilen kararlılık daha büyük olduğundan, düzgün sekizyüzlü d^1 iyonunda basıklaşma türünde bir tetragonal bozulma beklenir. Ayrıca uzama ile eşenerjililik üçlüden ikiye indirgenirken, basıklaşmada eşenerjililik tamamen kalkmaktadır. Böylece eşenerjililiğin

kalkması yönünden de düzgün sekizyüzlü d^1 iyonunun basıklaşmaya uğrayacağını söyleyebiliriz. Aksi halde, Jahn–Teller teoremindeki eşenerjililiğin kalkması koşulu sağlanmamış olur. Şekil 8.2 de spektrumu verilen $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ kompleksindeki merkez Ti^{+3} bir d^1 iyonudur. Düzgün sekizyüzlü d^1 iyonunda üçlü bir elektronik eşenerjililik vardır. Elektron t_{2g} düzeyindeki üç orbitalden herhangi birine girebilir. Bu eşenerjililikten dolayı düzgün sekizyüzlü d^1 iyonu tetragonal basıklaşmaya uğrar. Benzer şekilde diğer düzgün sekizyüzlü d^n iyonları için öngörülen tetragonal bozulma yönleri Çizelge 8.12 de verilmektedir.

Düzenli düzgün sekizyüzlü yapıdaki d^1 iyonu için yalnızca bir elektronik geçiş ($t_{2g}^1e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0e_g^1$) beklenirken, tetragonal basıklaşmaya uğramış düzgün sekizyüzlü yapıdaki d^1 iyonunda birden fazla elektronik geçiş sözkonusu olabilir. Gerçekten de Şekil 8.2 deki spektrum dikkatli incelendiğinde, ana soğurma bandından başka bir de omuz şeklinde bir soğurmanın olduğu görülür. Omuz şeklinde de olsa böyle fazladan bir soğurmanın görülmesi, düzgün sekizyüzlü d^1 iyonunun tetragonal bozulmaya uğradığının bir kanıtıdır. Tetragonal bozulmanın en belirgin sonucu ise, eksen doğrultusundaki metal–ligant bağ uzunluklarının ekvator düzlemindeki metal–ligant bağ uzunluklarından farklı olmasıdır.

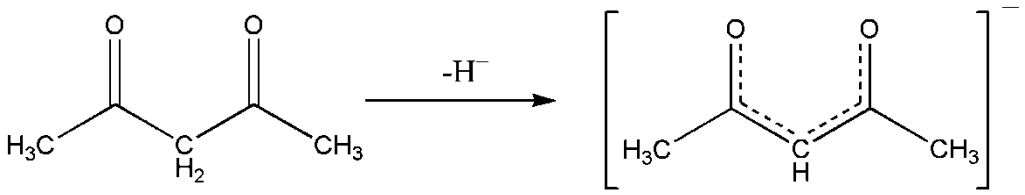
Jahn–Teller enerji yarılması konusundaki Şekil 8.10 u açıklarken tam bakışımlı düzgün sekizyüzlü yapının bir eksen (örneğin z) doğrultusunda uzatılıp kısaltıldığını varsaydık. Bu olaylar, merkez atomundaki elektron dağılımının bakışımlı olmayışı nedeniyle, ligantların belirli doğrultulardaki orbitalleri az veya çok etkilemesinden ileri gelir. Bir doğrultuda zayıf ligandın bulunması da uzama türünde bozulmaya neden olur. Ligantları değiştirerek, uzamanın az veya çok olması sağlanabilir.

R.L. Belford ve arkadaşlarının (l957) bis(asetilasetonato)bakır(II) kompleksi ile yaptığı deney,

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

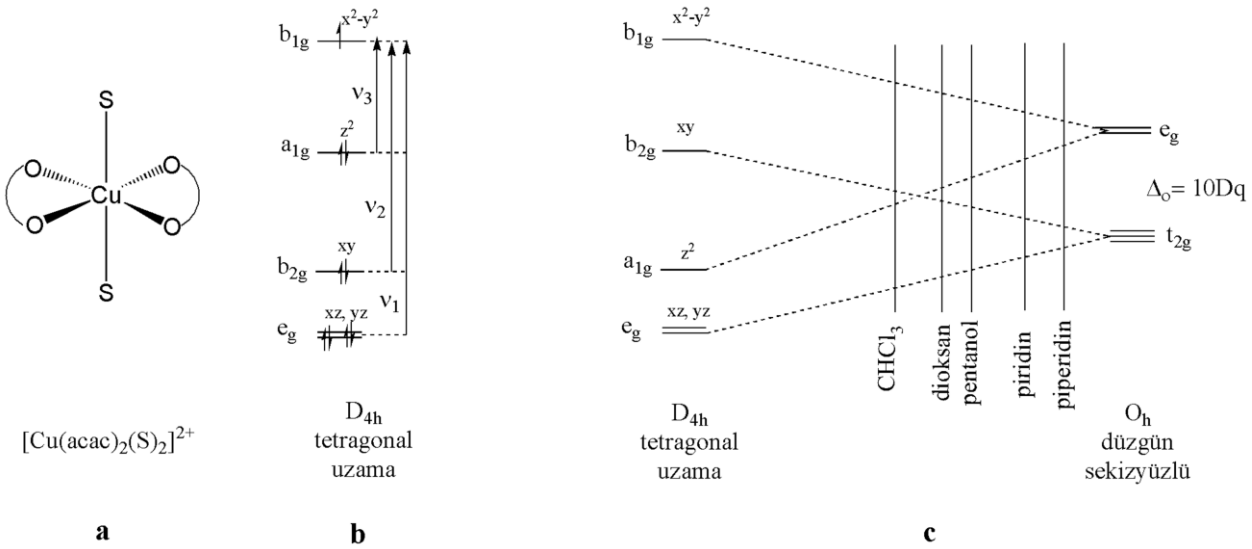
d^n	Elektron Dizilişi	Elektronik Eşenerjili Düzey	Tetragonal Bozulma
d^1	t_{2g}^1	t_{2g}	basıklaşma
d^2	t_{2g}^2	t_{2g}	uzama
d^3	t_{2g}^3	yok	yok
d^4	$t_{2g}^3e_g^1$	e_g	uzama veya basıklaşma
	t_{2g}^4	t_{2g}	basıklaşma
d^5	$t_{2g}^3e_g^2$	yok	yok
	t_{2g}^5	t_{2g}	uzama
d^6	$t_{2g}^4e_g^2$	t_{2g}	basıklaşma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

ligantların Jahn–Teller bozulmasına etkisini gösteren açıklayıcı bir örnektir. Asetilasetonat, asetilasetonun bazik ortamda bir proton vermesiyle oluşan anyondur ve iki dişli ligant olarak geçiş metallerine bağlanır.



Asetil asetonat, bakır(II) ile kare düzlem yapısında bir kompleks oluşturur. Bu madde çeşitli çözücülerde çözündüğünde çözücü molekülleri, molekül düzlemine dik eksen (örneğin z) doğrultusunda bağlanır ve tetragonal bozulmuş düzgün sekizyüzlü yapı oluşturur (Şekil 8.11a). Asetilasetonat kuvvetli bir ligant ve çözücüler de genelde asetil asetonattan daha zayıf ligant olduklarından, tetragonal bozulma uzama şeklindedir. Bozulmanın derecesi, çözücü moleküllerinin spektrokimyasal serideki yerine göre değişir. Belford bozulmanın derecesini UV–görünür bölge spektroskopisi ile izlemiştir.

Şekil 8.11b de tetragonal bozulmuş düzgün sekizyüzlü (D_{4h}) yapıdaki d^9 iyonu için olası elektron geçişleri gösterilmektedir. En yüksek enerjili elektron geçişi, d_{xz} veya d_{yz} (e_g) orbitalinden d_{x2-y2} (b_{1g})



Şekil 8.11 a) Kare düzlem bis(asetilasetonato)bakır(II) kompleksinin çözücü molekülleri (S) ile etkileşmesi, b) tetragonal bozulmuş düzgün sekizyüzlü d^9 iyonu (D_{4h}) için olası elektron geçişleri, c) geçiş enerjilerinin çözücünün ligant kuvveti ile değişimi. Uzamadan kaynaklanan yarılmanın büyük olması durumunda d_{z2} (a_{1g}) düzeyinin d_{xy} (b_{2g}) düzeyinin altına düşebileceğine dikkat ediniz.

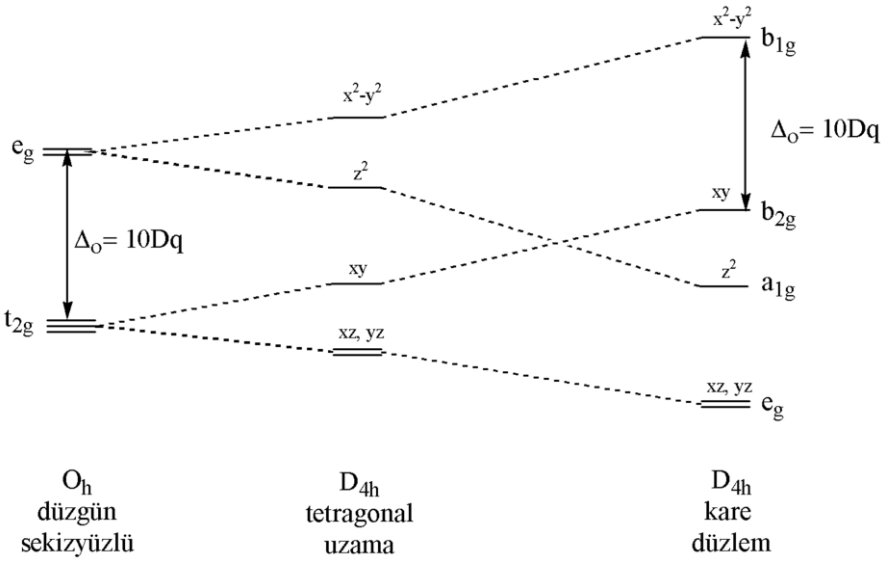
orbitaline olan ν_1 geçişidir. İkincisi d_{xy} (b_{2g}) orbitalinden d_{x2-y2} (b_{1g}) orbitaline olan ν_2, en düşük enerjili olanı ise d_{z2} (a_{1g}) den d_{x2-y2} (b_{1g}) ye ν_3 geçişidir.

Uzama z doğrultusunda olduğundan, xy düzleminde dilimleri bulunan d_{xy} ve d_{x2-y2} orbitalleri arasındaki ν_2 geçişi, bozulmadan etkilenmemelidir. Uzama arttığında enerji aralıkları artacağından ν_1 ve ν_3 geçişleri daha yüksek frekanslara veya daha küçük dalga boylarına kaymalıdır. Bozulmanın olmaması halinde, d_{z2} ve d_{x2-y2} orbitalleri arasındaki enerji farkı kalkacağından ν_3 koybolur, ν_1 ve ν_2 geçişleri de birbirine eşit olur (Şekil 8.11c).

Araştırmacılar bakır asetilasetonatı, piperidin, piridin, pentanol, dioksan ve kloroform gibi çeşitli çözücülerde çözerek UV−görünür bölge spektrumlarını incelemişlerdir. Şekil 8.11c de bu ligantların oluşturduğu Jahn−Teller yarılmaları karşılaştırılmaktadır. UV−görünür bölge spektrumlarının incelenmesinden, ν_2 geçişinin çözücünün ligant kuvvetine bağlı olmadığı görülmüştür. Çözücünün ligant kuvveti azaldıkça uzama artmakta, ν_1 ve ν_3 geçişlerine karşılık olan pikler yüksek frekanslara doğru kaymaktadır.

8.3.11 Kare Düzlem Yapı

Uzama yönündeki tetragonal bozulmanın aşırı büyük olması, z doğrultusundaki ligantların sonsuz uzağa gitmesi veya merkez atomundan kopması anlamındadır. Beklendiği gibi, düzgün sekizyüzlü yapıda z doğrultusundaki ligantların kopmasından sonra geri kalan yapı kare düzlemdir. Şekil 8.12 de düzgün sekizyüzlü yapıdan uzama şeklindeki tetragonal bozulma ile kare düzlem yapının nasıl oluştuğu görülmektedir.



Şekil 8.12 Düzgün sekizyüzlü yapıdan uzama şeklindeki tetragonal bozulma ile kare düzlem yapının oluşması.

Şekil 8.12 de görüldüğü gibi, düzgün sekizyüzlü yapıdan tetragonal bozulma sırasında d_{xy} ve d_{x2-y2} orbitalleri arasındaki enerji farkı aynı kalmaktadır. Bu nedenle, kare düzlem yapıda bu orbitaller arasındaki fark yarılma enerjisi 10Dq olarak kabul edilir. Deneysel bulgular kare düzlem yapıdaki bütün komplekslerde 10Dq yarılma enerjisinin elektronların çiftlenme enerjisinden büyük olduğunu göstermektedir. Şekil 8.12 de kare düzlem yapı için verilen *d* orbitalleri enerji düzeyi diyagramı incelendiğinde, 10Dq yarılmasının altında dört *d* orbitali bulunduğu görülür. Bu orbitaller düşük enerjili olduğundan, elektronların bu orbitallere yerleşmesi komplekse kararlılık kazandırır. Düşük enerjili bu dört orbital sekiz elektron ile tam dolu olduğunda kompleksin kazanacağı kararlılık en fazla olur. Bunun sonucu olarak, kararlı kare düzlem kompleksleri d^8 iyonları tarafından oluşturulur. Bilinen kare düzlem komplekslerini oluşturan metal iyonlarının hemen hepsinin d^8 iyonu olması, bu elektronik yapının bir sonucudur. Bu d^8 iyonları Ni^{+2}, Pd^{+2}, Pt^{+2}, Rh^{+}, Ir^{+} ve Au^{+3} tür.

Kare düzlem yapıdaki komplekslere örnek olarak $[Ni(CN)_4]^{-2}$, $[PdCl_4]^{-2}$, $[Pt(NH_3)_4]^{+2}$, $[PtCl_4]^{-2}$ ve $[AuCl_4]^{-}$ verilebilir. Birinci sıra geçiş elementlerinin merkez atomu olduğu komplekslerde, ancak CN^{-} gibi kuvvetli ligantlar kare düzlem kompleksler oluşturdukları halde, ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri kare düzlem yapıya daha yatkındır. Bunun nedeni 4*d* ve 5*d* orbitallerinin kristal alan yarılmasına katkılarının daha büyük olmasıdır.

8.3.12 Diğer Geometrilerde Kristal Alan Yarılması

Buraya kadarki açıklamalarımızda düzgün sekizyüzlü, düzgün dörtyüzlü ve kare düzlem yapılarında *d* orbitallerinin enerjilerindeki kristal alan yarılmalarını inceledik. Kristal alan kuramına göre ligantların

Çizelge 8.13 Çeşitli geometrilerde kristal alan yarılmasından sonra *d* orbitallerinin $(Dq)_o$ cinsinden bağıl enerjileri.

Koord. sayısı	Geometri	d_{z2}	d_{x2-y2}	d_{xy}	d_{xz}, d_{yz}
1	Doğrusal (M-L z ekseni)	5,14	–3,14	–3,14	0,57
2	Doğrusal (z ekseni)	10,28	–6,28	–6,28	1,14
3	Üçgen düzlem (xy düzlemi)	–3,21	5,46	5,46	–3,86
4	Düzgün dörtyüzlü	–2,67	–2,67	1,78	1,78
	Düzlem kare (xy düzlemi)	–4,28	12,28	2,28	–5,14
5	Üçgen çiftpiramit	7,07	–0,82	–0,82	–2,72
	Kare piramit	0,86	9,14	–0,86	–4,57
6	Düzgün sekizyüzlü	6,00	6,00	–4,00	–4,00
	Üçgen prizma	0,96	–0,84	–5,84	2,86
7	Pentagonal çiftpiramit	4,93	2,82	2,82	–5,28
8	Küp	–5,34	–5,34	3,56	3,56
	Kare antiprizma	–5,34	–0,89	–0.89	3,56
9	ReH_9 yapısı (üç şapkalı üçgen prizma)	–2,25	–0,38	–0,38	1,51
12	Düzgün yirmiyüzlü	0,00	0,00	0,00	0,00

noktasal eksi yükleri farklı geometrilerde düzenlendiğinde, merkez iyonunun *d* orbitalleri farklı olarak etkilenir. Bu farklı etkileşimler *d* orbitallerinin farklı enerji düzeylerine sahip olmasına neden olur. Çizelge 8.13 de çeşitli geometrilerde kristal alan yarılmasından sonra *d* orbitallerinin enerjileri verilmektedir. Çizelgedeki enerji düzeyleri düzgün sekizyüzlü yarılma enerjisi $(Dq)_o$ cinsinden verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi, bütün geometrilerde d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri eşenerjilidir.

8.3.13 Kristal Alan Kuramının Yetersizlikleri

Koordinasyon bileşiklerinin bir çok özelliklerini açıklayabilmesine karşın kristal alan kuramı bazı özelliklerin açıklanmasında yetersiz kalmaktadır. Bu yetersizlik, ligantların birer noktasal eksi yük olarak varsayılmasından ileri gelmektedir. Gerçekte ligantlar noktasal olmayıp, belirli bir hacime sahiptir.

Yalnızca elektrostatik etkileşiminin olduğu varsayımına dayanan kristal alan kuramına göre, eksi yüklü iyonların kristal alan oluşturma güçleri büyük olmalıdır. Oysa denel gözlemler bunun böyle olmadığını göstermektedir. Eksi yüklü bir iyon ve kuvvetli bir baz olan OH^- iyonu, H_2O dan zayıf bir liganttır. Dipol momenti çok küçük (0,112 D) olan CO molekülü, beklenenin tersine çok kuvvetli bir liganttır.

Koordinasyon bileşiklerinin spektrumlarından edinilen bilgilere göre, koordinasyon bileşiğinde merkez iyonunun elektronları arasındaki itme kuvveti, serbest iyondaki elektronlararası itme kuvvetinden küçüktür. Metal iyonunun *d* orbitallerinin, ligantların orbitalleri ile çakışması sonucunda elektronlar için daha geniş yer oluştuğundan aralarındaki itme kuvveti küçülmektedir. Bu etkiye bulut genişlemesi anlamına nefeloksetik etki (nephelauxetic effect) denir. Elektronik spektrumlarda kendini gösteren bu etki kristal alan kuramınca açıklanamamaktadır.

Kristal alan kuramı, merkez atomu ile ligantlar arasındaki π etkileşimini açıklayamamaktadır. Benzer şekilde metalden liganda veya liganttan metale yük aktarımları ile ilgili spektrumların açıklanmasında yetersiz kalmaktadır.

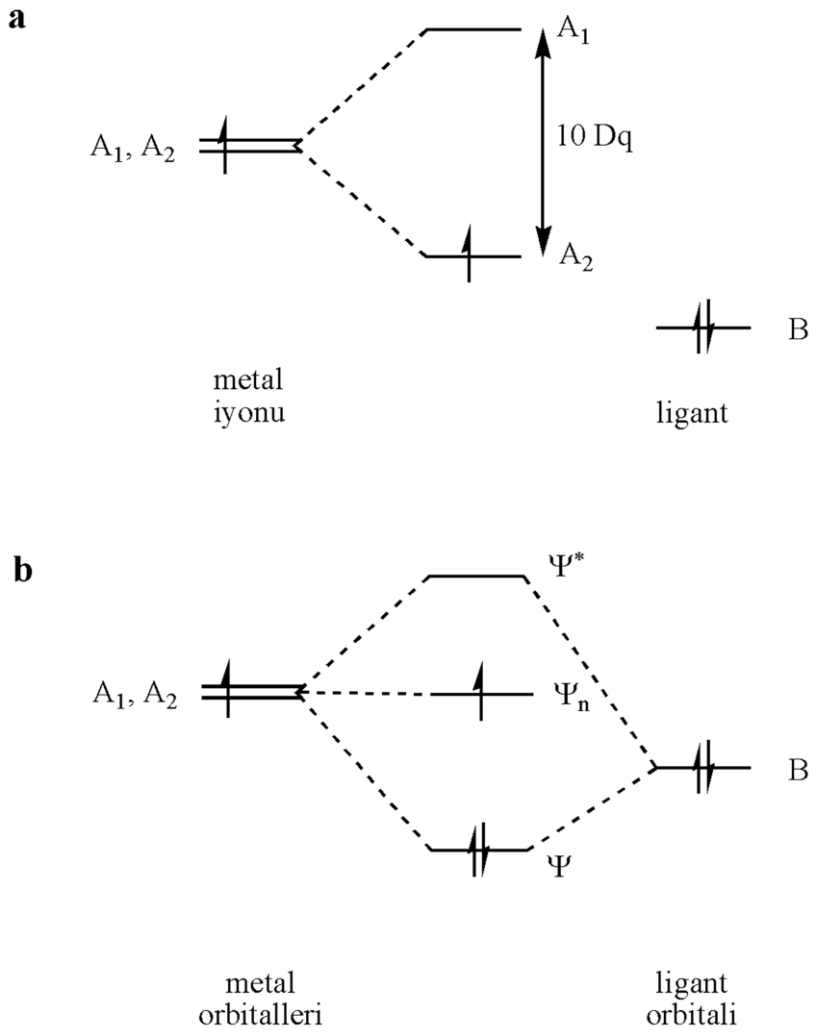
8.4 Molekül Orbitali Kuramı

Kristal alan kuramının yetersizliklerinin bir kısmı, merkez atom orbitalleri ile ligant orbitalleri arasındaki örtüşmenin dikkate alınmamasından ileri gelmektedir. Molekül orbitali (MO) kuramında, metal orbitalleri ile ligant orbitalleri arasındaki etkileşimler dikkate alınarak kristal alan kuramının yetersizlikleri giderilmektedir. Basit bir örnek olarak bir A atomu ile bir B atomu arasındaki etkileşimin açıklanmasında iki kuramın uygulanmasını karşılaştırmalı olarak görelim. A atomunda eşenerjili iki orbitalden birinde bir elektron bulunsun. B atomu iki elektronla dolu bir orbitale sahip olsun. A atomundaki eşenerjili orbitaller, aynı doğrultuda, fakat karşıt yönlerde yönelmiş *sp* hibrit orbitalleri olsun. Kristal alan kuramına göre, iki elektron ile dolu orbitali olan B atomu ligant, A atomu ise merkez iyonu olarak düşünülebilir. B atomunun A ya yaklaşması ile A atomunun eşenerjili iki orbitali kristal alan yarılmasına uğrar (Şekil 8.13a). Yarılma sonucu oluşan yüksek enerjili orbital ligant yönünde, düşük enerjili orbital ise karşıt yöndedir. Beklendiği gibi, A atomunun tek elektronu düşük enerjili orbitale girer.

Molekül orbitali kuramında A atomunun ligant yönündeki orbitali ile B atomunun orbitali örtüşerek bir bağ yapan ve bir de bağa karşı molekül orbitali oluşturur. Liganda karşıt yöndeki A orbitali de bağ

yapmayan molekül orbitali olarak kalır (Şekil 8.13b). Bağ yapan molekül orbitaline ligandın elektron çifti girer. A atomunun tek elektronu ise bağ yapmayan molekül orbitaline girer.

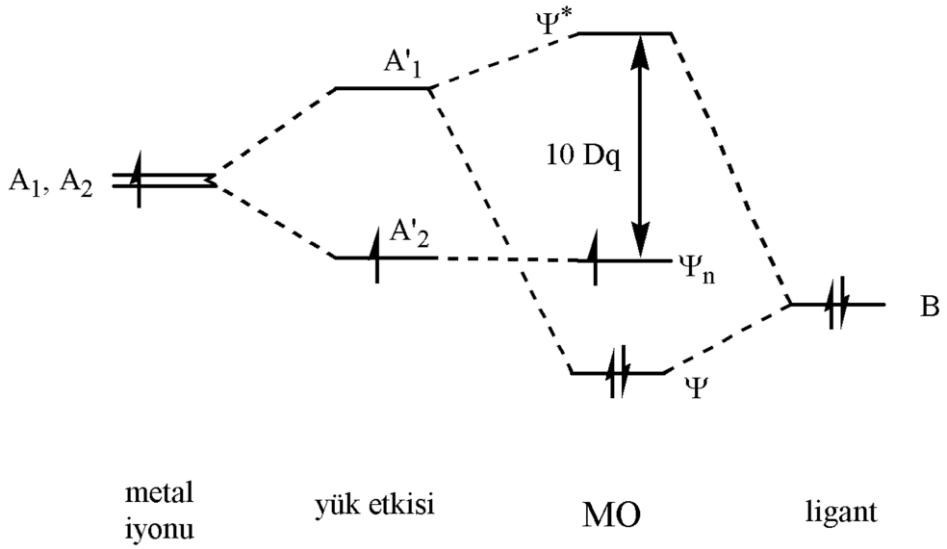
Her iki kuramda da etkileşim sonunda üç orbital görülmektedir. Kristal alan kuramında bu orbitallerden ikisi metal orbitali, biri ligant orbitalidir. Etkileşimden sonra da ligandın elektronları ligant orbitalinde, metalin elektronu ise metal orbitalinde kalmaktadır. Molekül orbitali kuramında ise, etkileşimden sonra atom orbitalleri yerlerini molekül orbitallerine bırakmaktadır. Enerjisi ligant orbitalininkine yakın olan bağ yapan molekül orbitaline ligant ağırlıklı molekül orbitali denir. Enerjileri metal orbitallerininkine yakın olan bağ yapmayan ve bağa karşı molekül orbitallerine de metal ağırlıklı molekül orbitali denir. Molekül orbitali kuramında elektronlar, artan enerjilerine göre molekül orbitallerine yerleştirildiğinde, metal ağırlıklı



Şekil 8.13 Basit bir koordinasyon bileşiğinde metal ligant etkileşimi: a) kristal alan kuramında, b) molekül orbital kuramında.

molekül orbitallerinden düşük enerjili bağ yapmayan orbitalde tek elektron bulunduğu görülür. Bu sonuç, metalin tek elektronunun kristal alan kuramındaki yarılmadan sonra, düşük enerjili metal orbitalinde bulunmasına benzemektedir.

Molekül orbitali kuramı kristal alan kuramından daha kapsamlıdır. Molekül orbitali kuramında elektrostatik etkileşimi içeren yük etkisi basamağı, kristal alan yarılmasının karşılığı olarak düşünülebilir. Şekil 8.14 de molekül orbitalleri oluşturulurken, önce A atomunun orbitallerinin elektrostatik etki altında ikiye yarıldığı görülmektedir. Kristal alan kuramında açıklandığı gibi, bu orbitallerden yüksek enerjili olanı, ligant yönündeki orbital olmalıdır. Bu nedenle yüksek enerjili orbital ligant orbitali ile örtüşme yapar. Düşük enerjili orbital ise, liganda karşıt yönde yönelmiş olduğundan bağ yapmayan molekül orbitali olarak kalır.



Şekil 8.14 Molekül orbitali kuramı ile kristal alan kuramı arasındaki ilişki. A atomunun orbitalleri elektrostatik etki altında ikiye yarılır. Yüksek enerjili olanı, ligant yönündedir ve ligant orbitali ile örtüşme yapar. Düşük enerjili orbital ise, liganda karşıt yöndedir ve bağ yapmayan molekül orbitali olarak kalır.

Geçiş metal komplekslerindeki bağlanma, yukarıdaki örnekte olduğu kadar basit değildir. Molekül orbitali kuramının karmaşık koordinasyon bileşiklerine uygulamasındaki temel güçlük, etkileşime giren çok sayıda atom orbitalinin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Molekül orbitalleri oluşturulurken etkileşime katılan bütün atom orbitallerinin dikkate alınması gerekmektedir. Bölüm 3 de çokatomlu moleküllerde izlediğimiz yaklaşımı, koordinasyon bileşiklerinde molekül orbitallerinin oluşturulmasında da kullanabiliriz. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atom orbitallerinin uygun simetride ve enerjide ligant grup orbitalleri ile örtüşerek molekül orbitalleri oluşturduğu düşünülür.

Bunun için önce, moleküle ait karakter çizelgesi kullanılarak merkez atom orbitallerinin simetrileri belirlenir. İkinci iş olarak da ligantlara ait atom orbitalleri simetrilerine göre gruplandırılır. Burada ligantların aynı olduğu varsayılmaktadır. Eğer bir komplekste farklı ligantlar varsa aynı ligantlar bir sınıfta toplanır ve her sınıftaki ligant atom orbitalleri simetrilerine göre gruplandırılır. Ligantlara ait atom orbitallerinin simetrilerine göre gruplandırılmasında da molekülün nokta grubuna ait karakter çizelgesinden yararlanılır. Karakter çizelgesi kullanılarak ligantların atom orbitalleri, simetrilerine göre gruplandırıldığında ligant grup orbitalleri (LGO) elde edilmiş olur. Bu ligant grup orbitallerinden uygun simetride olanlar, merkez atom orbitalleri ile örtüşmeye girerek bağ yapan ve bağa karşı molekül orbitalleri oluşturur. Gerek merkez atom orbitallerinden ve gerekse ligant grup orbitallerinden uygun simetride karşıtı olmadığı için etkileşime katılmayanlar bağ yapmayan molekül orbitalleri olarak kalır. Son olarak, etkileşime giren atom orbitallerinin bağıl enerjileri ve etkileşim derecesi dikkate alınarak molekül orbitalleri enerjilerine göre sıralanır ve komplekse ait molekül orbital enerji düzeyi diyagramı çizilir.

Bu yaklaşımla molekül orbitalleri oluşturulurken, ligantların sahip oldukları atom orbital türleri dikkate alınarak işlemler biraz daha kolaylaştırılır. Örneğin yalnızca σ simetrisindeki (metal–ligant bağ eksenine göre) atom orbitallerine sahip ligantların komplekslerinde yalnızca sigma etkileşimleri dikkate alınarak molekül orbitalleri oluşturulur. Kolaylık olsun diye, π orbitalleri içeren ligantların komplekslerinde de önce yalnızca σ etkileşimi dikkate alınarak molekül orbital enerji düzeyi diyagramı çizilir, sonra bunun üzerinde π etkileşiminin yarattığı değişiklikler yapılır ve böylece her iki etkileşimi de içeren molekül orbitali enerji düzeyi diyagramı elde edilir.

8.4.1 Düzgün Sekizyüzlü Komplekslerde Sigma Etkileşimi

Geçiş metal kompleksleri arasında en yaygın olanı düzgün sekizyüzlü bileşiklerdir. Düzgün sekizyüzlü yapıda ligantların koordinat eksenleri doğrultusunda bulunması, merkez atom orbitalleri ile ligant orbitalleri arasındaki etkileşimin açıklanmasında büyük kolaylık sağlar. Bu bakımdan yukarıda anlatılan yaklaşımın düzgün sekizyüzlü komplekslerde molekül orbitali enerji düzeyi diyagramının elde edilişine uygulanması görülecektir. Örnek olarak da, merkez atomu ile yalnızca σ etkileşimi yapan ligantları içeren düzgün sekizyüzlü $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ kompleksi incelenecektir.

Merkez iyonu Co^{+3} de beşi 3*d*, biri 4*s* ve üçü 4*p* olmak üzere dokuz değerlik orbitali vardır. Kompleksin O_h nokta grubuna ait karakter çizelgesine (Ek 2) bakıldığında 4*s* orbitalinin a_{1g}, 4*p* orbitallerinin t_{1u}, 3*d* orbitallerinin ise e_g ve t_{2g} simetrisinde oldukları görülür.

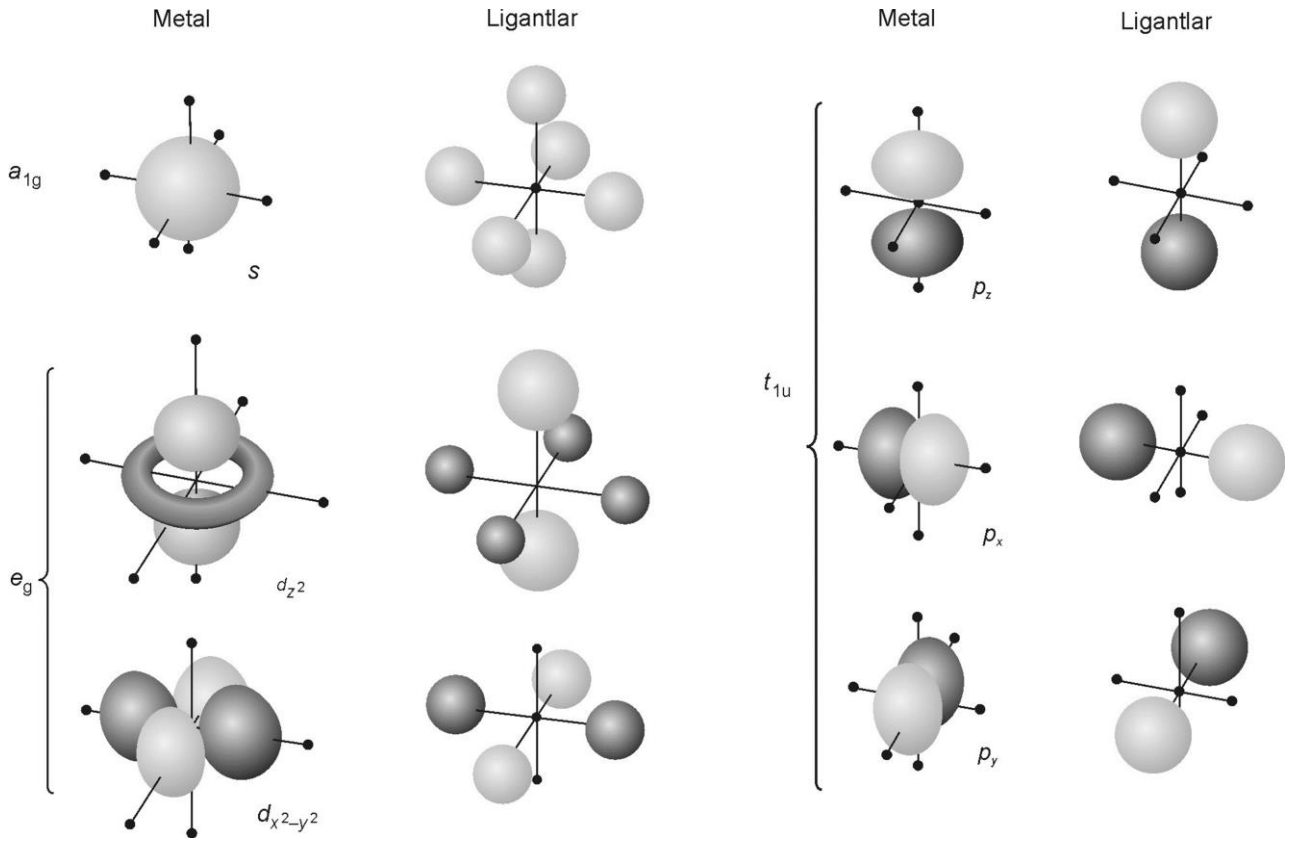
$[Co(NH_3)_6]^{+3}$ kompleksinde birbirinin aynı olan altı amonyak ligandı vardır. Her amonyak molekülünde verici atom azotta dört sp^3 hibrit orbitali vardır. Bunlardan üçü amonyak molekülündeki N–H bağlarının oluşumunda kullanılmıştır. Dördüncü sp^3 hibrit orbitalinde ise ortaklanmamış elektron çifti bulunmaktadır. Amonyak ligandının metal iyonu ile etkileşime girecek olan orbitali işte bu sp^3 hibrit orbitalidir ve bu orbital metal–ligant bağ eksenine göre σ simetrisindedir. Bu nedenle bundan sonraki tartışmalarda ligandın yalnızca metal ile etkileşime giren orbitali dikkate alınacaktır. Böyle orbitaller ligant orbitali olarak adlandırılır. Altı ligant orbitali O_h nokta grubuna ait karakter çizelgesi (Ek 2) kullanılarak gruplandırıldığında, a_{1g}, e_g ve t_{1u} simetrisinde ligant grup orbitalleri elde edilir.

Ligant grup orbitalleri ve merkez iyonunun orbitalleri simetrileri yönünden karşılaştırıldığında, a_{1g}, e_g ve t_{1u} simetrisindeki orbitallerin örtüşeceği görülür (Şekil 8.15). Ligant grup orbitalleri arasında t_{2g} simetrisinde herhangi bir orbital bulunmadığından merkez iyonunun t_{2g} orbitalleri örtüşme yapamazlar ve bağ yapmayan molekül orbitali olarak kalırlar. Bu nedenle Şekil 8.15 de t_{2g} orbitalleri gösterilmemektedir.

Şekil 8.15 deki ligant grup orbitalleri ile benzer simetrideki merkez atom orbitalleri dikkatle incelendiğinde, ligant grup orbitallerinin nasıl oluşturulduğu konusunda aydınlatıcı bilgiler elde edilir.

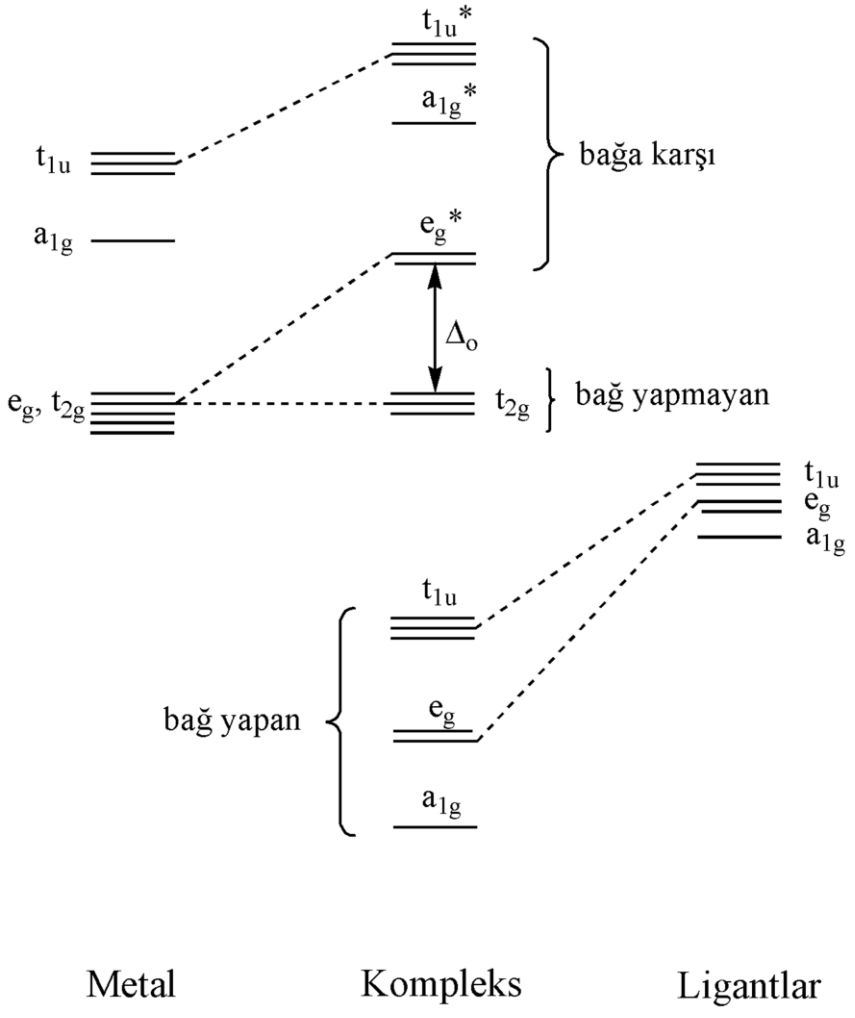
Ligant grup orbitalleri, ligant orbitallerinin doğrusal bileşimidir. Merkez atomun bir orbitali ile örtüşmeye katılan ligant orbitalleri merkez iyonunun ilgili orbitalininkine uygun simetride olacak şekilde birleştirilir. Örnek olarak a_{1g} simetrisindeki merkez atom orbitali ile etkileşime girecek ligant grup orbitalinin oluşturulmasını inceleyelim (Şekil 8.15). a_{1g} ligant grup orbitali için

$$\Sigma(a_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z}) \qquad (8.6)$$



Şekil 8.15 Düzgün sekizyüzlü komplekslerde merkez atomunun sigma orbitalleri ile uygun simetrideki ligant grup orbitalleri. Ligant orbitalleri kolaylık için küresel *s* orbitalleri olarak gösterilmektedir. Çünkü *s* ve hibrit orbitalleri metal-ligant etkileşim eksenine göre aynı simetrilidir ve σ etkileşimi bakımından aralarında bir fark yoktur. Uygun simetrideki ligant grup orbitalleri bulunmadığından metal iyonunun t_{2g} orbitalleri gösterilmemektedir.

bağıntısı yazılır. Bu bağıntıda Σ sigma simetrisindeki ligant grup orbitalini, σ ise sigma simetrisindeki ligant orbitalini göstermektedir. Bileşime katılan ligant orbitallerinin doğrultu ve yönü öntakılarla (σ_x, σ_{-x} gibi) belirtilmektedir. Merkez atom orbitalinin simetrisine uyacak şekilde ligant orbitalinin işareti değişiyor ise doğrusal bileşimdeki katkıyı gösteren katsayının işareti eksidir. a_{1g} ligant grup orbitalinin oluşumu için böyle bir işaret değişikliğine gerek olmadığından bütün ligant orbitallerinde katsayıların işareti artıdır. Denklemde görüldüğü gibi, ligant orbitallerinin ağırlık katsayıları birbirine eşit ve $1/\sqrt{6}$ dır. Dalga fonksiyonun karesi elektronun bulunma olasılığını verdiğine göre, bu katsayının karesi ligant orbitalinin ligant grup orbitaline katkısını gösterir. Buna göre, ligant orbitallerinin katkıları toplamının 1 olması gerekir.



Şekil 8.16 Düzgün sekizyüzlü komplekslerde yalnızca σ etkileşimini gösteren molekül orbital enerji düzeyi diyagramı.

İkinci açıklayıcı örnek olarak e_g simetrisindeki orbitallerden birini alalım. Bu, merkez iyonunun d_{z2} orbitali ile etkileşime girecek ligant grup orbitali olsun. Bu ligant grup orbitalinin oluşumu için

$$\Sigma(e_g) = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_z + 2\sigma_{-z} - \sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y}) \qquad (8.7)$$

bağıntısı yazılır. z doğrultusundaki ligant orbitallerine ait katsayısının diğerlerinin iki katı olmasının nedeni, etkileşime gireceği d_{z2} orbitalinin d_{z2-x2} ve d_{z2-y2} orbitallerinin doğrusal bileşimi olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumda z doğrultusundaki ligant orbitallerinin herbirinin ligant grup orbitaline katkısı 1/3, diğer dört orbitalin herbirininki ise 1/12 dir.

Merkez atomunun orbitalleri ile uygun simetrideki ligant grup orbitalleri birleştirilerek bağ yapan ve bağa karşı molekül orbitalleri elde edilir. Merkez atomunun a_{1g}, e_g ve t_{1u} simetrisindeki altı orbitali, uygun ligant grup orbitalleri örtüşerek altı bağ yapan a_{1g}, e_g ve t_{1u} molekül orbitali ve altı bağa karşı a_{1g}*, e_g* ve t_{1u}* molekül orbitali oluşturur. Merkez atomunun t_{2g} orbitalleri ise uygun ligant grup orbitali bulunmaması nedeniyle bağ yapmayan molekül orbitali olarak kalır.

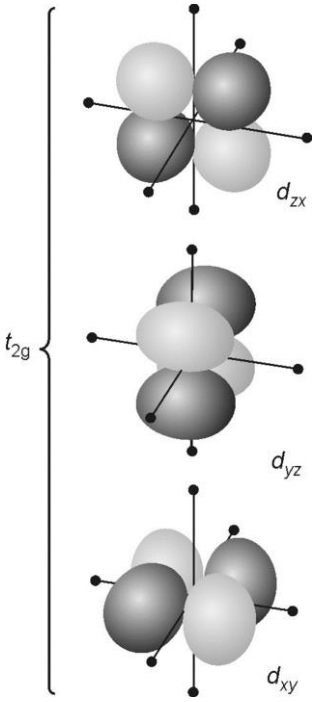
Merkez atomunun orbitalleri ile ligant grup orbitallerinin etkileşimleri Şekil 8.16 da verilen molekül orbital enerji düzeyi diyagramında görülmektedir. Molekül orbitallerinin enerji düzeyleri, kendilerini oluşturan atom orbitallerinin enerjileri ve örtüşme dereceleri dikkate alınarak göreceli olarak sıralanmıştır. Bağ yapmayan t_{2g} molekül orbitallerinin enerjisi değişmeden kalır. En kuvvetli etkileşim *s* orbitallerinin katıldığı örtüşmede olduğu için bağ yapan a_{1g}, en düşük enerjili molekül orbitalidir. *p* orbitallerinin katıldığı σ örtüşmeleri *d* orbitallerininkinden daha kuvvetli olduğundan, a_{1g} düzeyinin hemen üstünde t_{1u} ve onun üstünde de e_g molekül orbitalleri vardır. Bağa karşı molekül orbitallerinin enerjisi ise t_{2g} düzeyinin üstündedir. En zayıf σ etkileşimi yapan düşük enerjili *d* orbitallerinden oluşan e_g* orbitalleri, bağa karşı orbitaller arasında enerjisi en düşük olanıdır. Metal iyonunda *s* orbitalinin enerjisinin *p* orbitallerininkinden düşük olması nedeniyle, a_{1g}* düzeyi t_{1u}* düzeyinin altındadır.

Ligandın verici atomu metal iyonuna oranla daha elektronegatif olduğundan ligant grup orbitalleri metalin atom orbitallerinden daha düşük enerjilidir. Bunun sonucu olarak da, bağ yapan molekül orbitalleri ligant ağırlıklı, bağa karşı molekül orbitalleri ise metal ağırlıklıdır. Şekil 8.16 da görüldüğü gibi, metalin *d* orbitalleri bağ yapmayan t_{2g} molekül orbitalleri ile bağa karşı e_g* molekül orbitallerine dönüşmüştür. Bu iki düzey arasındaki enerji farkı kristal alan yarılmasına (Δ_o = 10Dq) karşı gelmektedir.

Düzgün sekizyüzlü komplekste merkez iyonu çevresindeki değerlik elektronları molekül orbitallerine yerleştirilerek elektron dizilişi elde edilir. Co^{+3} bir d^6 iyonudur. Bu iyonun çevresindeki 6 liganttan 12 elektron gelir. Bu durumda moleküldeki değerlik elektronlarının sayısı 18 dir. Bu elektronlardan onikisi ligant ağırlıklı a_{1g}, e_g ve t_{1u} molekül orbitallerine ve geri kalan altısı ise metal ağırlıklı bağ yapmayan t_{2g} molekül orbitallerine yerleşir. $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ kompleksinde ligantlar kuvvetli alan yarattığından, 10Dq elektronların çiftlenme enerjisinden büyüktür. Bu nedenle de altı elektron t_{2g} düzeyini doldurur. Buna göre $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ kompleksinde HOMO bağ yapmayan t_{2g}, LUMO ise bağa karşı e_g* molekül orbitalleridir. Her ikisi de metal ağırlıklıdır.

8.4.2 Düzgün Sekizyüzlü Komplekslerde Pi Etkileşimi

Spektrokimyasal seride halojenürlerin zayıf, fosfin ve karbonil gibi grupların kuvvetli ligant olmalarının nedeni olarak, metal ile ligant arasında pi etkileşiminin bulunması düşünülmektedir. Şekil 8.16 da düzgün sekizyüzlü kompleksler için verilen molekül orbitali enerji düzeyi diyagramındaki bağ yapmayan t_{2g} molekül orbitalleri, metal–ligant bağ eksenine göre π simetrisindedir (Şekil 8.17).

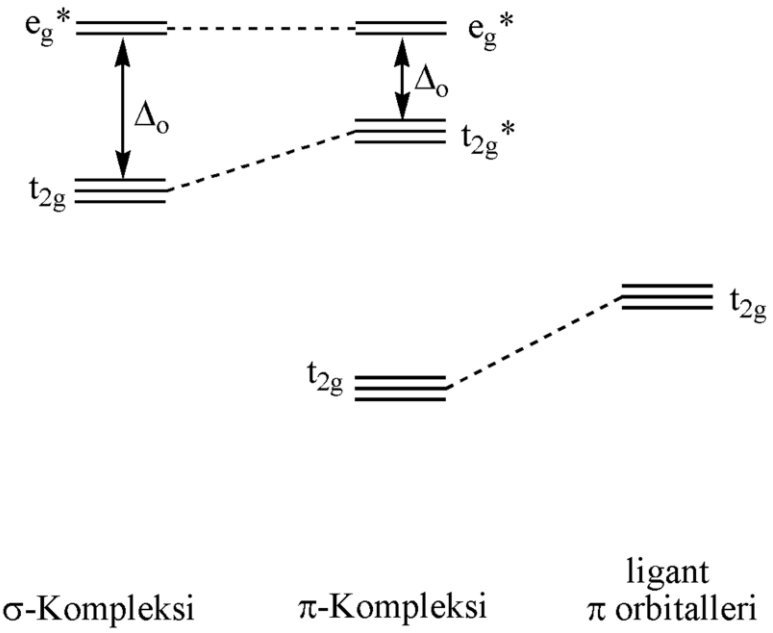


Şekil 8.17 Düzgün sekizyüzlü geometride metal–ligant bağ eksenine göre π simetrisinde olan t_{2g} orbitalleri.

Halojenür, fosfin ve karbonil gibi uygun simetride orbital bulunduran ligantlar σ etkileşimi yanında metalin t_{2g} orbitalleri ile π etkileşimi de yapabilir. Metal–ligant bağ eksenine göre bakışımsız olan üç tür ligant orbitali düşünülebilir. Halojenürlerde olduğu gibi metal–ligant bağ eksenine dik *p* orbitalleri, fosfor içeren ligantlarda olduğu gibi metal–ligant bağ eksenine göre π simetrisindeki *d* orbitalleri veya karbonilde olduğu gibi metal–ligant bağ eksenine göre π simetrisindeki bağa karşı π* orbitalleri. Şimdi bu üç tür ligant orbitalinin düzgün sekizyüzlü geometride metalin t_{2g} orbitalleri ile nasıl π etkileşimi yaptığını örnekler vererek görelim.

Düzgün sekizyüzlü yapıdaki $[CoF_6]^{-3}$ kompleksinde florür ligantları σ orbitallerine ek olarak π simetrisinde orbitallere de sahiptir. Her florür ligandının *s* orbitali ile metal–ligant bağ ekseni doğrultusunda yönelmiş bulunan *p* orbitali σ simetrisindedir. Bu orbitallerden biri veya ikisinin karışımından elde edilen *sp* hibrit orbitallerinden biri metal ile σ etkileşimine girer. Komplekse ait molekül orbitali enerji düzeyi diyagramının yalnızca σ etkileşimini gösteren kısmı Şekil 8.16 daki gibidir. Co^{+3} bir d^6 iyonu olduğundan bu iskelette t_{2g} düzeyi dolu bağ yapmayan orbitallerdir. Bu iskelet üzerine π etkileşiminden ileri gelen değişiklikler konularak kompleksin tamamlanmış molekül orbital enerji düzeyi diyagramı elde edilir.

Her florür ligandı metal–ligant bağ eksenine dik iki *p* orbitaline sahiptir. Bu *p* orbitalleri metal ile π etkileşimine girebilir. Buna göre komplekste π etkileşimine katılabilecek toplam oniki ligant orbitali vardır. Bu ligant orbitalleri, O_h nokta grubuna ait karakter çizelgesi (Ek 2) kullanılarak gruplandırıldığında, t_{1g}, t_{1u}, t_{2g} ve t_{2u} simetrisinde ligant grup orbitalleri elde edilir. Metal iyonunun yalnızca t_{2g} simetrisinde üç orbitali bulunduğundan, bu oniki ligant grup orbitalinden yalnızca t_{2g} simetrisindeki üçü π etkileşimine katılır, diğer dokuzu bağ yapmayan molekül orbitali olarak kalır.

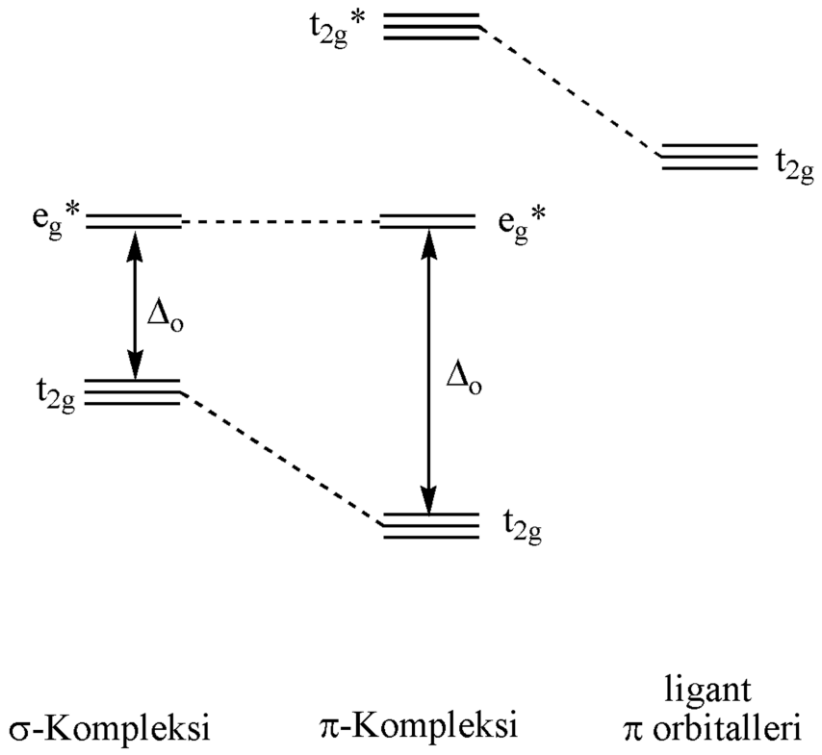


Şekil 8.18 π verici ligantların komplekslerine örnek olarak $[CoF_6]^{-3}$ kompleksine ait π etkileşimini gösteren molekül orbitali enerji düzeyi diyagramı.

Onun için Şekil 8.18 de $[CoF_6]^{-3}$ kompleksi için verilen π etkileşiminde yalnızca etkileşime katılan t_{2g} simetrisindeki ligant grup orbitalleri gösterilmiştir. π bağlanmasından hiç etkilenmeyen ve bundan dolayı da enerji düzeyindeki değişiklikleri görmek için referans olarak alınan e_g* düzeyi de diyagrama katılmıştır. Flor atomu metale oranla daha elektronegatif olduğundan ligant grup orbitalleri metalin t_{2g} orbitallerinden daha düşük enerjilidir. Metal orbitallerinin ligant grup orbitalleri ile etkileşimleri sonucu üç bağ yapan t_{2g} molekül orbitali ve üç bağa karşı t_{2g}* molekül orbitali oluşur. Elektronegatiflik farkı nedeniyle bağ yapan molekül orbitalleri ligant ağırlıklı, bağa karşı molekül orbitalleri de metal ağırlıklıdır. Florür ligandının orbitalleri dolu olduğundan, ligant elektronları ligant ağırlıklı t_{2g} molekül orbitallerini doldururken, metal elektronları metal ağırlıklı t_{2g}* molekül orbitallerine yerleşir. Metalin σ etkileşimine katılmayan t_{2g} orbitalleri, π etkileşiminde bağa karşı t_{2g}* molekül orbitallerine dönüşmektedir ve enerjisi yükselmektedir. Dolu olan orbitallerin enerjisinin artması kompleksin kararlılığını azaltır. Metalin *d* orbital yarılma enerjisini gösteren e_g* ve t_{2g}* düzeyleri arasındaki enerji farkı da π etkileşimi ile azalmaktadır. Kristal alan kuramından 10Dq değerinin küçülmesinin kompleksin kararsızlaşması anlamına geldiğini biliyoruz. $[CoF_6]^{-3}$ kompleksinin kararsızlığı π bağlanmasından ileri gelmektedir. Buna göre elektronlarla dolu düşük enerjili π orbitalleri içeren ligantların komplekslerinde π bağlanmasının kompleksin kararlılığını azalttığı söylenebilir.

İkinci örnek olarak $[Cr(CO)_6]$ kompleksini inceleyelim. Bölüm 3 de karbon monoksit için verilen molekül orbital enerji düzeyi diyagramından (Şekil 3.14) hatırlanacağı gibi, karbon monoksit molekülüne ait HOMO karbon atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini taşıyan *sp* hibrit orbitali, LUMO ise yine ağırlıklı olarak karbon atomu üzerinde bulunan bağa karşı π* orbitalleridir. Dolayısıyla karbon monoksit metal ile bu iki tür orbitallerini kullanarak etkileşime girecektir. Bu komplekste karbonil ligandının karbon

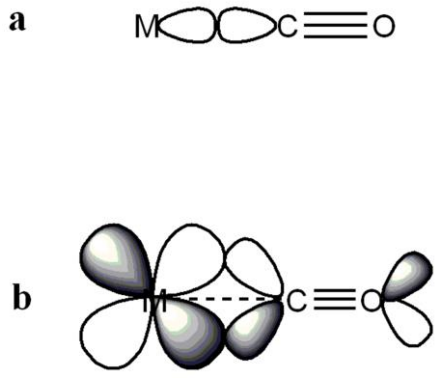
atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini taşıyan *sp* hibrit orbitali metal–ligant bağ eksenine göre σ simetrisindedir. Kompleksin yalnızca σ etkileşimine ait molekül orbital enerji düzeyi diyagramı Şekil 8.16 daki gibidir. Cr^0 bir d^6 iyonu olduğundan, şekilde bağ yapmayan molekül orbitali olarak görünen t_{2g} düzeyi metal elektronları ile doludur. Her karbon monoksit molekülünde ayrıca iki tane boş bağa karşı π* molekül orbitali vardır. Bu orbitallerin ikisi de metal–ligant bağ eksenine diktir ve metal ile π etkileşimine girebilir. Altı karbonil ligandının oniki boş π* orbitali, O_h nokta grubuna ait karakter çizelgesi (Ek 2) kullanılarak gruplandırıldığında, t_{1g}, t_{1u}, t_{2g} ve t_{2u} simetrisinde ligant grup orbitalleri elde edilir. Metal iyonunun yalnızca t_{2g} simetrisinde üç orbitali bulunduğundan bu oniki ligant grup orbitalinden yalnızca t_{2g} simetrisindeki üçü π etkileşimine katılır, diğer dokuzu bağ yapmayan molekül orbitali olarak kalır. Şekil 8.19 da $[Cr(CO)_6]$ kompleksine ait π etkileşimini gösteren diyagramda yalnızca t_{2g} simetrisindeki ligant grup orbitalleri gösterilmiştir. Ligant grup orbitalleri, karbon monoksitin bağa karşı boş π* orbitali olduğundan metalin t_{2g} orbitallerinden daha yüksek enerjilidir. Metal orbitallerinin ligant grup orbitalleri ile π etkileşimleri sonucu, üç bağ yapan t_{2g} molekül orbitali ve üç bağa karşı t_{2g}* molekül orbitali oluşur. Elektronegatiflik farkı nedeniyle bağ yapan molekül orbitalleri metal ağırlıklı, bağa karşı molekül orbitalleri de ligant ağırlıklıdır. Metalin değerlik elektronları, düşük enerjili metal ağırlıklı bağ yapan t_{2g} molekül orbitaline yerleşir. Metalin σ etkileşimine katılmayan t_{2g} düzeyi π etkileşiminde bağ yapan t_{2g} molekül orbitallerine dönüşmektedir ve



Şekil 8.19 π alıcı ligantların komplekslerine örnek olarak $[Cr(CO)_6]$ kompleksine ait π etkilişimini gösteren molekül orbitali enerji düzeyi diyagramı.

enerjisi düşmektedir. Dolu olan orbitallerin enerjisinin düşmesi, kompleksin kararlılığını artırmaktadır. Metalin *d* orbital yarılma enerjisini gösteren e_g* ve t_{2g} düzeyleri arasındaki enerji farkı da π etkileşimi ile büyümektedir. Kristal alan kuramından 10Dq değerinin büyümesinin kompleksin kararlılık kazanması anlamına geldiğini biliyoruz. $[Cr(CO)_6]$ kompleksinin kararlılığı π bağlanmasından ileri gelmektedir. Sonuç olarak yüksek enerjili boş π orbitalleri içeren ligantların komplekslerinde π bağlanmasının kompleksin kararlılığını artırdığı söylenebilir.

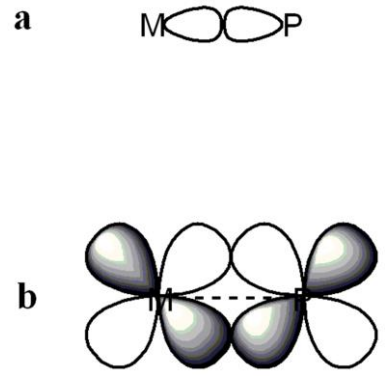
Metal ile karbonil ligandı arasında gözlenen ve geri bağlanma olarak da adlandırılan π bağlanmasını daha kolay anlayabilmek için Şekil 8.20 de verilen MO gösterilişi kullanılabilir. Şekilde görüldüğü gibi karbon monoksitin karbon üzerindeki dolu *sp* hibrit orbitali ile metalin uygun simetrideki boş orbitali arasında σ etkileşimi oluşmaktadır. Bu etkileşimde karbon monoksitten metale elektron yoğunluğu akmaktadır. Metalin π simetrisindeki dolu *d* orbitali ile karbon monoksitin boş π* orbitali arsındaki π etkileşiminde ise metal elektron yoğunluğunu karbon monoksite vermektedir. Böylece π etkileşiminde metal, bir anlamda σ etkileşiminde aldığı elektron yoğunluğunu liganda geri vermektedir. Bundan dolayı da bu π etkileşimi geri bağlanma olarak adlandırılır. σ ve π etkileşimleri sinerjiktir. Biri diğerini bir dereceye kadar kuvvetlendirir. Karbon monoksit σ etkileşiminde metale ne kadar çok elektron yoğunluğu verirse, metal de o ölçüde fazla elektron yoğunluğunu π etkileşimi ile liganda geri verir. Öteyandan karbon monoksit geri bağlanma ile metalden ne kadar çok elektron alırsa, σ bağlanmasında metale o oranda fazla elektron verir. Artımlı etkiden dolayı metal–karbonil bağı kuvvetlenir ve karbon-oksijen bağı zayıflar.



Şekil 8.20 Metal–karbonil bağı oluşumunun basit olarak MO gösterilişi: a) σ, b) π etkileşimi.

Metal ile π etkileşimine girebilecek üçüncü tür ligant orbitaline örnek, fosfor atomunun *d* orbitalleri olabilir. Trialkilfosfin ligantlarında fosfor atomu, metal–ligant bağ eksenine göre π simetrisinde *d* orbitallerine sahiptir. Yüksek enerjili ve boş olan bu *d* orbitalleri ile metalin uygun simetrideki *d* orbitalleri arasında π etkileşimi olabilir. Fosforun π simetrisindeki *d* orbitalleri, boş olması ve yüksek enerjili olmaları bakımından karbon monoksitin bağa karşı π* molekül orbitaline benzemektedir. Bu nedenle metal–fosfor π etkileşimi için Şekil 8.19 daki molekül orbitali enerji düzeyi diyagramına benzer bir diyagram kullanılabilir. Bu π etkileşiminin, metal–karbonil bağında olduğu gibi, metalin t_{2g} orbitallerinin enerjisini düşürdüğü ve komplekse kararlılık kazandırdığı söylenebilir. Metal–fosfor bağlanması metal–karbonil bağlanmasına benzer şekilde basit bir MO gösterilişi ile açıklanabilir (Şekil 8.21). Şekil 8.21a da görüldüğü gibi, fosforun dolu sp^3 hibrit orbitali ile metalin uygun simetrideki boş orbitali arasında σ etkileşimi olmaktadır. Bu etkileşimde fosfordan metale elektron akmaktadır. Fosforun metal–ligant bağ eksenine göre π simetrisindeki boş *d* orbitalleri ile metalin uygun simetrideki dolu *d* orbitalleri arasında π etkileşimi olur (Şekil 8.21b). π etkileşiminde, elektron

metalden liganda akar. Metal–karbonil bağında olduğu gibi, böyle bir geri bağlanma metal–ligant bağını kuvvetlendirir.



Şekil 8.21 Metal–fosfor bağı oluşumunun basit olarak MO gösterilişi: a) σ, b) π etkileşimi.

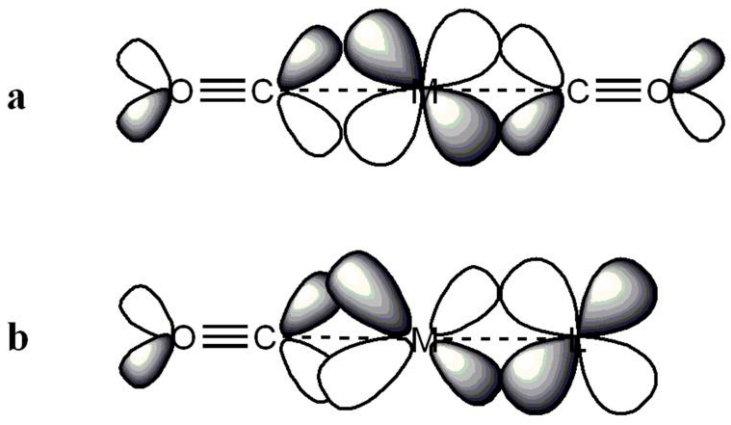
Karbonil ve fosfin komplekslerinde olduğu gibi, metalin π simetrisindeki dolu *d* orbitalleri ile etkileşime girebilecek uygun simetride ve enerjide boş orbitali olan ligantların kompleksleri, geri bağlanma nedeniyle daha kararlıdır. Diğer bir deyişle, metal–ligant bağının kuvveti ligandın π asitliği ile orantılı olarak artar. Ligandın π simetrisindeki LUMO su ne kadar düşük enerjili ise, metalden o kadar fazla elektron alma yeteneğine sahiptir. Metal–ligant bağının kuvvetini yalnızca geri bağlanma ile açıklamak doğru olmaz. Ligandın σ verici özelliğinin de metal–ligant bağının kuvvetini etkilediğini biliyoruz. σ verici özelliği fazla olan ligantlar metal ile kuvvetli σ bağı yapar. Dolayısıyla metal–ligant bağının kuvvetini incelerken ligandın hem σ verici, hem de π alıcı özelliğine bakmak gerekir. Hem σ verici hem de π alıcı özelliği fazla olan ligantlar metal ile kuvvetli bağ yapar. Bu tür ligantlar kristal alan kuramında gördüğümüz spektrokimyasal serinin kuvvetli alan ucunda bulunur. Karbon monoksit, azot monoksit ve siyanür gibi guruplar σ verici ve π alıcı özellikleri fazla olduğundan kuvvetli ligantlardır. Su ve amonyak gibi yalnızca σ verici özelliğine sahip ligantlar spektrokimyasal seride ortalarda bulunur. Halojenür gibi aynı zamanda π verici özelliğine sahip guruplar ise zayıf ligantlardır.

Koordinasyon bileşiklerinde geri bağlanmanın olduğunu gösteren çok sayıda deneysel gözlem vardır. Bunların başında, metal–ligant bağ uzunluğunun normal σ bağından daha kısa oluşunun gözlenmesi gelir. Ancak bağın kısalığının çok kuvvetli σ etkileşiminden ileri gelebileceği düşünülebilir. Geri bağlanmanın varlığını gösteren daha açık kanıtlar, onun ligant ve kompleks üzerinde yarattığı etkilerin gözlenmesidir. Örneğin metal–karbonil bağının önemli derecede π bileşenine sahip olduğu, karbon–oksijen bağı üzerindeki etkisinden kolaylıkla anlaşılmaktadır. Karbon monoksit bir metale bağlanınca karbon–oksijen bağ uzunluğu önemli derecede artmaktadır. Bu, karbon monoksitin koordinasyonu ile karbon–oksijen bağının zayıfladığını göstermektedir. Kırmızıötesi ve Raman spektrumlarındaki soğurmalara karşı gelen CO gerilme titreşim frekanslarından da koordinasyon ile karbon–oksijen bağındaki zayıflama gözlenmektedir. Karbon monoksit gazında CO gerilme titreşim frekansı 2143 cm^{-1} iken, örneğin $[Cr(CO)_6]$ da CO gerilme titreşim frekansı 2000 cm^{-1} dir. Karbon monoksitin koordinasyonu ile karbon–oksijen bağında gözlenen bu değişiklik yalnızca σ etkileşimi dikkate alınarak açıklanamaz. Metal ile karbon monoksit arasındaki σ etkileşimine karbon monoksit molekülünün karbon ağırlıklı bağ yapmayan orbitali katılmaktadır. Bir molekülün bağ yapmayan bir orbitali başka moleküllerle etkileşime giriyor ise, böyle bir etkileşimin moleküldeki bağları fazla değiştirmesi beklenmez. Ancak karbon monoksitin bu bağ yapmayan orbitali koordinasyondan önce ortaklanmamış elektron çifti ile dolu iken, koordinasyondan sonra karbon atomu bir metal atomuna bağlı olduğundan karbon atomunun hibrit orbitallerindeki *s* karakter dağılımında bir

değişiklik meydana gelebilir. Bent kuralına göre (Bölüm 3) karbonun oksijen ile bağ oluşumunda kullandığı *sp* hibrit orbitalinin *s* karakteri koordinasyon ile bir miktar artacağından, σ etkileşiminden dolayı karbon–oksijen bağının bir miktar kuvvetlenmesi beklenebilir. Oysa deneysel gözlemler karbon–oksijen bağının koordinasyonla zayıfladığını göstermektedir. Metal→CO geri bağlanmasını dikkate alarak bu gözlem kolaylıkla açıklanabilmektedir. Metal→CO π etkileşiminde metalden karbon monoksitin bağa karşı boş molekül orbitaline elektron akmaktadır. Bağa karşı boş molekül orbitaline elektron girdiğinden, ilgili karbon–oksijen bağı zayıflar. Karbon monoksitin bu orbitali π* olduğundan enerjisi pek yüksek değildir ve metalden önemli ölçüde elektron alır. Bu nedenle de karbon–oksijen bağında koordinasyonla önemli derecede zayıflama gözlenir.

Geri bağlanmanın etkisi, ligantların π alıcı özelliklerinin incelenmesinde de kullanılabilir. Bir komplekste birbirine *trans* konumunda olan iki ligant π etkileşimi için metalin aynı *d* orbitalini kullanır. Eğer bu iki ligant aynı ise (örneğin CO), metalin *d* orbitali ikisi tarafından eşit paylaşılır (Şekil 8.22a). Her iki yönde de metal→ligant geri bağlanması aynı derecededir.

Eğer ligantlardan biri diğerinden farklı π alıcı özelliğe sahip ise, ligantların metalin *d* orbitalini kullanma payları ve dolayısıyla iki yöndeki metal→ligant geri bağlanması da farklı olacaktır (Şekil 8.22b). Örneğin ligantlardan biri CO, diğeri L ile gösterilen ve π alıcı özelliği karbon monoksitten az olan bir ligant olsun. Şimdi $[Mo(CO)_6]$ kompleksindeki metal→karbonil geri bağlanmasını *fac*–$[Mo(CO)_3L_3]$ kompleksindeki metal→karbonil geri bağlanması ile karşılaştıralım. İkinci komplekste karbon monoksitin karşısında ondan daha az π alıcı özelliğe sahip bir ligant olduğu için, karbon monoksit metalin *d* orbitalini L ligandından daha fazla kullanacak ve metal→CO geri bağlanması birinci komplekstekinden daha kuvvetli olacaktır. Bunun sonucu olarak da ikinci komplekste birinciye oranla C-O bağı daha zayıf ve CO gerilme titreşim frekansları daha küçük olacaktır. Komplekslerin IR spektrumlarında gözlenen CO gerilme titreşim frekansları beklenen sıradadır. $[Mo(CO)_6]$ kompleksinde CO gerilme titreşim frekansı 2002 cm^{-1} iken



Şekil 8.22 Metalin bir *d* orbitalinin birbirine trans iki ligant tarafından ortaklaşa kullanılması: a) Aynı iki ligant, b) farklı iki ligant.

fac–$[Mo(CO)_3(PPh_3)_3]$ kompleksinde 1949 ve 1835 cm^{-1} dir. Bu gözleme dayanarak trifenilfosfinin karbon monoksitten daha az π alıcı özelliğe sahip olduğu söylenebilir. Benzer şekilde bu tür etkiler incelenerek ligantların π alıcı özellikleri karşılaştırılabilir. Ancak metal→CO geri bağlanmasının ve dolayısıyla CO gerilme titreşim frekansının diğer ligandın σ verici özelliğinden de etkilenebileceğini unutmamak gerekir. L ligandı σ etkileşimi ile metale ne kadar fazla elektron verirse, metal de o ölçüde π etkileşimi ile ligantlara (karbonil de dahil) elektron aktarır. Dolayısıyla metal→CO geri bağlanması diğer ligandın π alıcı özelliğine olduğu kadar σ verici özelliğine de bağlıdır. Onun için CO gerilme titreşim frekansında gözlenen değişiklikler L ligandının her iki özelliği dikkate alınarak açıklanmalıdır.

Molekül orbital kuramının en kapsamlı kuram olduğunu daha önce belirtmiştik. Yukarıda da kristal alan yarılmasının molekül orbital enerji düzeyi diyagramından görüldüğünü anlattık. Şimdi molekül orbital kuramından EAN veya 18 elektron kuralının nasıl çıkarılacağını görelim. Molekül orbital kuramından bağ yapan molekül orbitallerine elektron yerleşmesinin moleküle kararlılık kazandıracağını, bağa karşı molekül orbitallerine elektron girmesinin ise molekülü kararsızlaştırdığını biliyoruz. Şekil 8.16 daki molekül orbitali enerji düzeyi diyagramından, kompleksin altı tane bağ yapan molekül orbitali (a_{1g}, e_g ve t_{1u}) ve altı tane de bağa karşı molekül orbitali (a_{1g}*, e_g* ve t_{1u}*) olduğu görülmektedir. Yalnızca σ etkileşimine sahip komplekslerde π etkileşimi olmadığı için t_{2g} orbitalleri bağ yapmayan molekül orbitalleri olarak kalmaktadır. Bağ yapan altı molekül orbitaline oniki elektron yerleşirse molekül kararlılık kazanır. Dolayısıyla kararlı bir kompleks oluşması için oniki elektrona gereksinim vardır ve bu elektronlar ligantlar tarafından karşılanmaktadır. Bağ yapmayan molekül orbitallerine elektron girmesi molekülün kararlılığını pek etkilemez. Onun için t_{2g} orbitallerine altı elektron daha konulsa kompleksin kararlılığında bir değişme olmaz. Dolayısıyla yalnızca σ etkileşimi yapan komplekslerde merkez iyonu çevresindeki elektron sayısı 12 ile 18 arasında olursa kompleks kararlıdır.

σ ve π etkileşimi bulunan komplekslerde ise toplam dokuz tane bağ yapan molekül orbitali (a_{1g}, e_g, t_{1u} ve t_{2g}) ve dokuz tane de bağa karşı molekül orbitali (a_{1g}*, e_g*, t_{1u}* ve t_{2g}*) vardır. Kararlı bir kompleks oluşması için bağ yapan molekül orbitallerinin 18 elektron ile dolması gerekir. Onsekizden fazla her elektron bağa karşı molekül orbitallerine gireceğinden komplekse kararsızlık getirir. π etkileşimi yapan düzgün sekizyüzlü komplekslerin çoğu bu 18 elektron kuralına uymaktadır.

PROBLEMLER

1. $[CoCl_4]^{-2}$ kompleksi düzgün dörtyüzlü yapıya sahip olduğu halde $[CuCl_4]^{-2}$ kompleksi basıklaşmış dörtyüzlü yapıdadır. Bu farklılığın nedenini açıklayınız.

2. Manyetik süseptibilite ölçümlerinde kullanılan Gouy terazileri genellikle $Hg[Co(SCN)_4]$ kompleksi ile kalibre edilir. Bunun nedeni bu kompleksin manyetik momentinin belirli bir değere (4,5 Bohr magnetonu) sahip olmasıdır. Bu bilgiye dayanarak kompleks anyon için yüksek spin T_d, düşük spin T_d, yüksek spin D_{4h} ve düşük spin D_{4h} yapılarından hangilerinin mümkün olamayacağını belirtiniz.

3. Manyetik momentleri deneysel olarak ölçülmüş bulunan aşağıdaki düzgün sekizyüzlü komplekslerin yüksek veya düşük spinli olduğunu belirleyiniz. Hesaplanan değerlerden sapmaların nedenini açıklayınız.

a) $[Co(NH_3)_6]^{+2}$ (μ=5,0 B.M.)

b) $[Co(NO_2)_6]^{-4}$ (μ=1,9 B.M.)

c) $[CoF_6]^{-3}$ (μ=5,0 B.M.)

d) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (μ=0,0 B.M.)

e) $[Fe(CN)_6]^{-3}$ (μ=2,3 B.M.)

f) $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ (μ=5,3 B.M.)

4. Aşağıdaki kompleks iyonların spin manyetik momentlerini B.M. cinsinden bulunuz:

a) $[RuF_6]^{-3}$ (O_h)

b) $[Pd(CN)_4]^{-2}$ (D_{4h})

c) $[AuCl_4]^{-}$ (D_{4h})

d) $[AlF_6]^{-3}$ (O_h)

5. UV–görünür bölge soğurma spektrumlarından düzgün sekizyüzlü yüksek spinli $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ ve $[Mn(H_2O)_6]^{+3}$ katyonlarının kristal alan yarılma enerjileri sırasıyla 8400 ve 21000 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Oksit iyonların oluşturduğu bir örgüde bu değerlerin aynı olduğu varsayıldığında $NiMn_2O_4$ spinelinin normal veya ters olduğunu tahmin ediniz. Yaptığınız tahminin güvenilirliliğini etkileyen etmenleri tartışınız.

6. Mn^{+3}/Mn^{+2} indirgenme potansiyeli Cr^{+3}/Cr^{+2} ve Fe^{+3}/Fe^{+2} indirgenme potansiyellerinden çok daha büyük artı değere sahiptir. Bu gözlem için bir açıklama getirebilir misiniz?

7. Aşağıdaki yapılarda *d* orbitallerinin yarılmasını gösteren enerji düzeyi diyagramını çiziniz:

a) Doğrusal,

b) Üçgen çiftpiramit,

c) Kare piramit,

d) Üçgen prizma.

8. Kristal alan yarılma enerjisinin $[CrCl_6]^{-3} < [Cr(NH_3)_6]^{+3} < [Cr(CN)_6]^{-3}$ sırasında artmasının nedenini metal$\rightarrow$ligant π etkileşimini dikkate alarak açıklayınız.

9. Kristal alan yarılma enerjisinin $[Co(H_2O)_6]^{+2} < [Co(H_2O)_6]^{+3} < [Rh(H_2O)_6]^{+3}$ sırasında artmasını nasıl açıklarsınız?

10. $[Fe(CN)_6]^{-3}$ kompleksinde tam bir geri bağlanmanın olduğu varsayıldığında Fe–C ve C–N bağlarının derecesi ne olur? İlgili atomların formal yükleri ne olur?

11. Düzgün sekizyüzlü yapıdaki bir d^5 iyonunun manyetik özelliğinde yüksek basınç altında bir değişiklik bekler misiniz? Açıklayınız.

12. Düzgün sekizyüzlü $[MnCl_6]^{-4}$ kompleks iyonunda klor atomlarının, metal–ligant eksenine göre π simetrisindeki *p* orbitallerinin metalin t_{2g} orbitalleri ile nasıl örtüşeceğini gösteriniz.

13. Aşağıdaki dönüşümlerde metal–metal bağ uzunluğunun nasıl değişeceğini beklersiniz?

$$[Mo_2(SO_4)_4]^{-4} \rightarrow [Mo_2(SO_4)_4]^{-3}$$

$$[Tc_2Cl_8]^{-3} \rightarrow [Tc_2Cl_8]^{-2}$$

14. Aşağıdaki komplekslerin spin manyetik momentlerini B.M. cinsinden hesaplayınız:

a) $[NiCl_4]^{-2}$ (D_{2d})

b) $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{+2}$ (D_{4h})

c) $[Ru(CO)_5]$ (D_{3h})

d) $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]^{+3}$ (C_{3v})

e) $[Fe(NO)(CN)_5]^{-2}$ (C_{4v})

f) $[AuCl_4]^{-}$ (D_{4h})

15. –78°C de karbon disülfür içinde çözünmüş bulunan nikel(II) bromüre trifenilfosfin katıldığında $(PPh_3)_2NiBr_2$ bileşiminde kırmızı renkli bir kompleks oluşur. Bu kompleksin rengi oda sıcaklığında yeşile dönüşmektedir. Kırmızı kompleks diyamanyetik, yeşil kompleks paramanyetiktir ve ölçülen manyetik momenti de 3,2 B.M. dir.

a) Bu komplekslerin geometrileri hakkında ne söylenebilir? Yanıtınızı açıklayınız.

b) Komplekslerin rengini nasıl açıklayabilirsiniz?

16. Florür elektronegatifliği yüksek liganttır. $[CoF_6]^{-3}$ kompleksinde florun *p* orbitalleri ile metalin t_{2g} orbitalleri arasında π etkileşimi vardır. Bu etkileşimin kristal alan yarılması üzerine etkisi nedir? Açıklayınız.

17. Fe_3O_4 spinelinin normal veya ters olduğunu belirtiniz ve yanıtınızı açıklayınız.

18. a) $[Fe(CN)_6]^{-3}$ kompleksinde Fe–CN π etkileşimine ait MO gösterilişini çiziniz.

b) Bu komplekste π etkileşimi için molekül orbital enerji düzeyi diyagramı çizerek kristal alan yarılma enerjisinin nasıl etkileneceğini gösteriniz.

19. Tetrahidroksonikelat(II) paramanyetik bir iyondur. Değerlik bağı kuramını kullanarak aşağıdaki soruları yanıtlayınız:

a) Metal atomunda ne tür bir hibritleşme vardır?

b) Kompleks iyonun geometrisi nedir?

c) Kompleks iyonun spin manyetik momentini hesaplayınız.

20. Elektronların çiftlenme enerjisini tanımlayınız ve aşağıdaki iyonların çiftlenme enerjilerini karşılaştırınız:

a) Cr^{+2} ve Mn^{+2}

b) Fe^{+2} ve Co^{+3}

c) Fe^{+2} ve Ru^{+2}

21. Altın(III) iyonunun nitrit iyonları ile oluşturduğu kompleksin düzgün dörtyüzlü, kare düzlem veya düzgün sekizyüzlü yapılardan hangisine sahip olması beklenir?

22. Kristal alan kuramını kullanarak potasyum hekzasiyanokobaltat(III) kompleksinin paramanyetik mi yoksa diyamanyetik mi olduğunu tahmin ediniz.

23. $CoCr_2O_4$ ve $CoFe_2O_4$ spinellerinin yapılarını belirtiniz ve aralarındaki farkı açıklayınız.

24. Yalnızca kristal alan kuramındaki kavramlara dayanarak aşağıdaki varsayımlara göre $[Mn(CN)_6]^{-4}$ ve $[Fe(CN)_6]^{-4}$ düzgün sekizyüzlü iyonlarından hangisinin daha labil (yerdeğiştirme tepkimesine kinetik yönden yatkın) olduğunu söyleyiniz.

a) Beş koordinasyonlu bir geçiş kompleksinin oluşması,

b) Yedi koordinasyonlu bir geçiş kompleksinin oluşması.

25. Aşağıdaki tepkimenin standart entalpi değişimi ölçülmüştür:

$$[Fe(CN)_6]^{-4} + H_3O^+ \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2(g) + H_2O + [Fe(CN)_6]^{-3} \qquad \Delta H° = -112kJ$$

$[Fe(CN)_6]^{-4}$ ve $[Fe(CN)_6]^{-3}$ kompleksleri için 10Dq değerleri sırasıyla 401 ve 416 kJ/mol dür. Tepkimede kristal alan kararlılık enerjisindeki değişimi hesaplayınız ve $\Delta H°$ değeri ile karşılaştırınız.

26. Düzgün sekizyüzlü $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ iyonunun deneysel olarak bulunan manyetik momenti 3,8 B.M. dur.

a) Bu iyon için d elektron dizilişini çiziniz.

b) Kompleksin sudaki çözeltisinden alınan UV–görünür bölge spektrumunda 10000 cm^{-1} de bir soğurma bandı görüldüğüne göre kompleks için kristal alan kararlılık enerjisini hesaplayınız.

c) Spektroskopik bulgunun manyetik ölçüm ile uyumlu olup olmadığını belirtiniz.

27. Hekzasiyanoferrat(III) kompleksinin yapısını tahmin ediniz ve merkez iyonun spin durumunu belirtiniz. Komplekseki Fe–C bağ uzunluklarında bir farklılık bekler misiniz? Açıklayınız.

28. Eşelektronlu $[V(CO)_6]^-$, $[Cr(CO)_6]$ ve $[Mn(CO)_6]^+$ komplekslerinin hidrokarbon çözeltilerinden alınan IR spektrumlarından ölçülen CO gerilme titreşim frekansları sırasıyla 1859, 1981 ve 2101, M–C gerilme titreşim frekansları ise aynı sırada 460, 441 ve 416 cm^{-1} dir. Merkez atomunun değerliğine göre frekanslardaki değişimin nedenini açıklayınız.

29. Aşağıdaki düzgün sekizyüzlü iyonların bütün izomerlerinin şekillerini çiziniz:

a) $[Co(en)_2C_2O_4]^+$,

b) $[Co(en)_2NH_3Cl]^{+2}$,

c) $[Co(en)(NH_3)_2Cl_2]^+$

30. Aşağıdaki komplekslerde düzgün sekizyüzlü geometriden herhangi bir bozulma bekler misiniz? Varsa bozulmanın yönünü belirtiniz.

a) $[Cr(CO)_6]$

b) $[Fe(CN)_6]^{-3}$

c) $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$

d) $[CoF_6]^{-3}$

e) $[V(NH_3)_6]^{+3}$

Bölüm 9

KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ ve ELEKTRONİK SPEKTRUM

Bundan önceki bölümde kristal alan yarılması ile oluşan enerji düzeyleri arasında elektron geçişleri olacağı ve bu geçişlerin morötesi ve görünür bölgede soğurmalara neden olabileceğini görmüştük. Gerçekte durum göründüğü kadar basit değildir. Çünkü şimdiye kadar incelediğimiz enerji düzeyi diyagramlarını oluştururken elektron-elektron etkileşimini hiç dikkate almadık. Dolayısıyla incelemiş olduğumuz bütün enerji düzeyi diyagramları tek elektron enerji düzeyi diyagramlarıdır. Elektron-elektron etkileşimini dikkate almamakla işleri oldukça basitleştirmiş olduk. Buraya kadarki incelemelerimiz ve tartışmalarımız nitel olduğundan, böyle bir yaklaşım herhangi bir problem yaratmadı. Aksine tartışmalarımızın kolay anlaşılmasını sağladı. Bu bölümde koordinasyon bileşiklerinin elektronik spektrumlarını inceleyecek ve spektrumların yorumundan komplekslerin enerji düzeyi diyagramını çıkarmaya çalışacağız. Bunun için de daha doğru hesaplanmış enerji düzeyi diyagramlarına gereksinim duyacağız. Önce elektron-elektron etkileşimi dikkate alınarak düzeltilmiş enerji düzeyi diyagramlarının nasıl oluşturulacağını, sonra da bu enerji düzeyi diyagramlarının elektronik spektrumların yorumunda nasıl kullanılacağını göreceğiz.

9.1 Elektronik Spektrum

Enerjinin korunumu ilkesine göre kütlenin bir enerji karşılığı vardır. Maddedeki enerji, kütlesinde kendisini oluşturan tanecikler arasındaki çekme ve itme kuvvetlerinin oluşturduğu potansiyel enerjiden, dönme, titreşim ve yerdeğiştirme hareketleri nedeniyle kinetik enerjiden ileri gelir. Çevre ile madde arasında enerji alışverişi olur. Örneğin madde ısıtıldığında enerjisi yükselir. Isı alışverişi nedeniyle enerji değişimi özellikle kinetik enerjide olur. Madde ile çevre arasındaki enerji alışverişi ışık veya elektromanyetik dalga ile de olur. Madde ile ışığın etkileşimini inceleyen bilim dalına spektroskopi denir.

Beyaz ışıkta olduğu gibi elektromanyetik dalganın sürekli spektrumu bütün frekanslarda fotonlar içerir. Bu fotonlar taşıdıkları enerjinin büyüklüğüne göre maddeyi çeşitli yönlerden etkiler. Örneğin düşük frekanslı mikrodalga, maddedeki taneciklerin dönme hareketlerini, daha yüksek enerjili kırmızıötesi ışınları titreşim hareketlerini, daha yüksek enerjili görünür bölge ve morötesi ışınları elektronların, özellikle değerlik elektronlarının enerjilerini, daha yüksek enerjili X ışınları da iç elektronların enerjilerini etkiler. Böylece maddeyi çeşitli yönleri ile inceleyebilmek için, spektrumun değişik bölgelerini inceleyen uygun spektroskopi yöntemleri seçilir.

Görünür bölge ve morötesi ışınlarının enerjisi, değerlik orbitalleri arasındaki elektron geçişlerinin enerjileri düzeyinde olduğundan, bu bölgedeki fotonların soğurulması ile elektronik enerji düzeyleri arasında geçiş olur ve madde uyarılır. Bundan dolayı da maddenin bu bölgedeki spektrumlarına genel olarak elektronik spektrumlar denir. Elektronların en düşük enerjili dizilişine temel hal denir. Elektromanyetik dalgaların uygun enerjili fotonunu soğuran maddenin bir elektronu, daha yüksek enerjili bir düzeye çıkar. Daha yüksek enerjili elektron dizilişine, uyarılmış hal denir. Elektronun uyarılması için gereken enerji, uygun enerjili fotonun soğurulmasından sağlanır. Madde tarafından enerji soğurulduğu için, spektrumun buna karşı gelen dalga boyunda bir soğurma bandı oluşur. Spektrumlarda yatay eksen fotonların enerjisini (frekans veya dalga boyu biriminde), düşey eksen ise soğurma şiddetini gösterir. Soğurma şiddeti, uyarılan atom veya moleküllerin sayısı ile orantılıdır. Böylece spektrumda, geçiş yapan elektronların azlığı veya çokluğu bant yüksekliği ile, elektron geçişinin enerjisi ise bandın yatay eksendeki konumu ile belirlenir.

Elektron geçişlerinin açıklanmasında baş kuvantum sayılarının tanımladığı enerji düzeylerinin bilinmesi yeterli değildir. Örneğin, 2*s* orbitalinde tek elektronu bulunan bir sistem (atom veya iyon) düşünelim. Bu sistem için alışageldiğimiz enerji düzeyi diyagramını çizdiğimizde 2*s* den sonra enerjisi daha yüksek olan 2*p* düzeyinin geldiğini görürüz. 2*p* düzeyinde eşenerjili üç *p* orbitali vardır. Sistem uygun enerjide foton soğurduğunda, 2*s* düzeyindeki elektron 2*p* düzeyine geçer. Spektrumda buna karşı gelen dalgaboyunda bir soğurma bandı beklenir. Sistemin kabaca alınmış spektrumunda da bu enerjide bir bant görülür. Fakat ayırma gücü yüksek bir spektrometre kullanılarak alınan bir spektrumda, bu bandın ikiye yarıldığı görülür. Spektrumda böyle bir yarılmanın gözlenmesi, iki geçişin sözkonusu olduğunu göstermektedir. Bu yarılmayı anlayabilmek için elektronun iki tür hareketi dikkate alınmalıdır. Bunlardan biri elektronun orbitaldeki hareketi, diğeri ise kendi ekseni etrafında yaptığı spin hareketidir. Elektron, bu hareketlerin her birinden ileri gelen açısal momentuma sahiptir. Bu açısal momentumlar birer vektördür. Dönen taneciğin elektrik yüklü olması nedeniyle açısal momentum doğrultusunda manyetik moment vektörü de vardır. Manyetik momentler

birbirleriyle etkileşir ve atom veya molekülün toplam momentini oluşturur. Toplam moment, atom veya molekülün enerji düzeyini tanımlar. İşte bu enerji düzeyleri arasındaki geçişler, spektrumda gözlenen soğurma bantlarına karşı gelir. Bir sonraki kısımda bu enerji düzeylerini belirten terim sembolleri kısaca anlatılacaktır.

9.2. Terim Sembolleri

9.2.1 Elektronun Devinimleri ve Açısal Momentumları

Hareket eden elektrik yükleri çevrelerinde manyetik alan oluşturur. Elektron da hareket eden eksi yüklü parçacık olduğuna göre, bir manyetik alan oluşturmalıdır. O halde elektron için manyetik momentten ve onunla eş yönlü açısal momentumdan söz edilebilir. Bir atom veya molekül içindeki elektronun iki tür hareketi vardır. Bunlardan biri orbitaldeki hareketi, diğeri ise kendi ekseni çevresindeki dönmesidir. Elektronun orbitaldeki hareketinden ileri gelen bir orbital açısal momentumu ve kendi ekseni çevresinde dönmesinden ileri gelen bir spin açısal momentumu vardır. Kısaca orbital momentum ve spin momentum olarak bilinen bu açısal momentumlar birer vektördür. Dönen taneciğin elektrik yüklü olması nedeniyle açısal momentum doğrultusunda manyetik moment vektörü de vardır. Manyetik momentler birbirleriyle etkileşirler ve atom veya molekülün toplam momentini oluştururlar. Toplam moment atom veya molekülün enerji düzeyini tanımlar. Manyetik momentler elektronların dönme hareketleri nedeniyle açısal momentumlarıyla birlikte oluştuklarından, toplama işlemlerinde kolaylık sağlamak amacıyla enerji düzeylerini belirleyen manyetik momentler yerine açısal momentum vektörleri kullanılır.

Açısal momentumların kuvantlaşmış oldukları ve ancak belirli değerler aldıkları varsayılır. Orbital açısal momentum $\ell(h/2\pi)$ ve spin açısal momentum da $s(h/2\pi)$ kuvantlaşmış değerlerine sahip olabilir. Burada h Planck sabiti, ℓ ve s ise sırasıyla orbital ve spin açısal momentum kuvantum sayılarıdır. Açısal momentum vektörlerinin bir eksen üzerindeki izdüşümlerini incelemek daha kolaydır. Bu eksen, uygulanan dış manyetik alan ekseni olabileceği gibi, sistem içindeki elektronlar tarafından elektron çevresinde oluşturulan manyetik alan ekseni de olabilir. Tartışmalarda bu eksen, koordinat sisteminin z ekseni olarak alınır. Açısal momentum vektörlerinin z ekseni üzerindeki izdüşümleri de kuvantlaşmıştır. Orbital açısal momentumun z izdüşümü, orbital manyetik kuvantum sayısı m_ℓ, spin açısal momentumunki ise spin manyetik kuvantum sayısı m_s ile belirlenir. Orbital manyetik kuvantum sayısı $-\ell$, $-(\ell-1)$,..., 0,..., $+(\ell-1)$, $+\ell$ değerlerini, spin manyetik kuvantum sayısı ise ±½ değerlerini alabilmektedir.

Tekelektronlu atomlarda elektron orbitallere artan enerji sırasına göre yerleşir. Temel halde en düşük enerjili orbitalde bulunan elektron uyarıldığında daha yüksek enerjili orbitallere geçer. Dolayısıyla tekelektronlu atomlarda atomun enerji düzeyleri orbital enerjileri ile aynıdır. Çokelektronlu atomlarda ise elektron-elektron etkileşmesinden dolayı atomun elektronik enerji düzeyi elektronların orbitallerdeki düzenlenmesine bağlıdır. Çokelektronlu atomlarda belirli bir elektron dizilişi için elektronlar orbitallerde birden fazla şekilde düzenlenebilir ve herbir düzenlenme belirli enerji düzeyine karşı gelebilir. Elektronların orbitallerdeki herbir düzenlenmesi mikrohal olarak bilinir. Örneğin $1s^2 2s^2 2p^1$ dizilişinde $2p$ altkabuğundaki tek elektronun üç p orbitalinden birine yukarı veya aşağı spinli olarak yerleşmesinden kaynaklanan altı mikrohal vardır. $1s^2 2s^2 2p^2$ dizilişinde ise $2p$ altkabuğundaki iki elektron için onbeş düzenleme olasılığı, yani

onbeş mikrohal vardır. Çok elektronlu atomlarda elektronların farklı düzenlenmesinden kaynaklanan mikrohallerin enerjilerine göre sınıflandırılması gerekmektedir. Bazı mikrohaller eşenerjili olabilir. Mikrohallerin enerjilerine göre en iyi sınıflandırılması, elektronun orbital ve spin açısal momentumlarının etkileşimi incelenerek yapılır. Orbital ve spin açısal momentumları birbiriyle birleştirilerek toplam açısal momentum bulunur ve bu toplam açısal momentum düzenlemenin enerjisini tanımlar.

Toplam açısal momentum iki şekilde bulunabilir: Russel-Saunders kenetlenmesi denilen birinci yöntemde, orbital ve spin açısal momentum vektörleri kendi aralarında ayrı ayrı toplanır ve sonra bulunan toplam orbital momentum ile toplam spin momentum vektörleri birleştirilir. Spin-orbital kenetlenmesi (*j-j* kenetlenmesi) denilen ikinci yöntemde ise, önce her elektronun orbital ve spin açısal momentum vektörleri birleştirilerek bu elektron için toplam açısal momentum vektörü bulunur ve sonra bütün elektronlar için bulunan bu vektörler toplanır. Russel-Saunders kenetlenmesi elektronlararası etkileşimin kuvvetli olduğu küçük atomlarda, *j-j* kenetlenmesi ise elektronları birbirinden çok daha bağımsız olan büyük atomlarda daha doğru sonuç verir. Küçük atomlarda elektronlar arasındaki etkileşimlere daha sık rastlandığı için, Russel-Saunders kenetlenmesi daha çok kullanılır. Biz burada yalnızca Russel-Saunders kenetlenmesini kullanarak bir sistem için toplam orbital ve spin açısal momentum vektörlerinin bulunuşunu ve bunların atomik enerji düzeylerinin tanımlanmasında kullanılışını göreceğiz.

Açısal momentum vektörlerinin birleştirilmesinde, bu vektörleri belirleyen kuvantum sayıları toplanır. Orbital açısal momentum kuvantum sayıları birleştirilerek toplam orbital açısal momentum kuvantum sayılarının alabileceği değerler (L), spin açısal momentum kuvantum sayıları birleştirilerek de toplam spin açısal momentum kuvantum sayılarının alabileceği değerler (S) bulunur. Çokelektronlu bir atom için toplam orbital açısal momentum kuvantum sayısı,

$$L = (\ell_1+\ell_2+\ell_3+...), (\ell_1+\ell_2+\ell_3+...-1), (\ell_1+\ell_2+\ell_3+...-2), ... \quad (9.1)$$

değerlerini, örneğin iki elektronlu bir sistem için

$$L = (\ell_1+\ell_2), (\ell_1+\ell_2-1), (\ell_1+\ell_2-2), ..., |\ell_1-\ell_2| \quad (9.2)$$

değerlerini alabilir. Toplam orbital açısal momentumun z izdüşümünü belirleyen toplam manyetik orbital kuvantum sayıları M_L ise şu bağıntı ile bulunur.

$$M_L = \Sigma m_\ell \quad (9.3)$$

Burada m_ℓ, her elektronun orbital açısal momentumunun z izdüşümünü belirleyen manyetik orbital kuvantum sayısıdır. M_L nin en büyük değeri L dir. Toplam spin açısal momentumunu veren S kuvantum sayısı ise

$$S = (s_1+s_2+s_3+...), (s_1+s_2+s_3+...-1), (s_1+s_2+s_3+...-2), ... \quad (9.4)$$

değerlerini alabilir. Elektron sayısının tek olması halinde S nin en küçük değeri ½, zıt spinli çift olması halinde de 0 dır. Toplam spin açısal momentumunun z izdüşümünü belirleyen toplam manyetik spin kuvantum sayıları M_S de

$$M_S = \Sigma m_s \quad (9.5)$$

bağıntısıyla bulunur. m_s her elektronun manyetik spin kuvantum sayısıdır. Burada da M_S nin en büyük değeri S dir.

Toplam açısal momentum kuvantum sayısı J ise, L ve S nin birleştirilmesi ile elde edilir. Toplam açısal momentum kuvantum sayısı

$$J = (L+S), (L+S-1), (L+S-2),... \; |L-S| \tag{9.6}$$

değerlerini alabilir.

Kenetleme işlemleri sonucunda bulunan toplam momentumlar, elektron dizilişine ait mikrohallerin oluşturduğu atomik enerji düzeylerini tanımlar. Bu enerji düzeylerinin gösterilmesinde kullanılan simgelere terim sembolleri denir. Atomik enerji hallerini tanımlayan terim sembolü L, S ve J büyüklükleri cinsinden

$$^{2S+1}L_J \tag{9.7}$$

şeklinde verilir. Terim sembolü için L = 0, 1, 2, 3, 4,... değerlerinin karşılığı olan *S, P, D, F, G,...* harflerinden biri kullanılır. Bu harflerin küçük karşılıkları olan *s, p, d, f,...* harfleri, bilindiği gibi atom orbitallerinin belirtilmesinde kullanılır. Terim sembolünün sol üst kısmına yazılan $2S+1$ ifadesine spin çokluğu denir. Çokluk, bir haldeki eşenerjili düzeylerin sayısını gösterir. Semboldeki öntakı J ise toplam momentum kuvantum sayısıdır. $L > S$ olduğunda J için olası değerlerin sayısı $2S+1$ kadardır.

Karşılaştırma amacıyla bir elektronun ve çokelektronlu bir atomun açısal momentumları ve enerji düzeylerini belirleyen kuvantum sayıları Çizelge 9.1 de verilmektedir.

9.2.2 Terim Sembollerinin Belirlenmesi

Terim sembolleri atomik enerji düzeylerini tanımladığına ve atomik enerji düzeyleri de orbital ve spin açısal momentumlarının toplamına bağlı olduğuna göre, terim sembolleri açısal momentumların toplamı alınarak

Çizelge 9.1 Bir elektronun ve bir atomun açısal momentumlarını ve enerji düzeylerini belirleyen kuvantum sayıları

<table>
<tr><th></th><th>Orbital açısal momentum kuvantum sayısı</th><th>Orbital açısal momentumu</th><th>Orbital açısal momentumun z eksenindeki izdüşümü</th><th colspan="3">Spin açısal momentum kuvantum sayısı</th><th>Spin açısal momentumu</th><th>Spin açısal momentumun z eksenindeki izdüşümü</th></tr>
<tr><td>elektron</td><td>ℓ= 0, 1, 2, 3, ….
s, p, d, f, ….</td><td>$\vec{\ell} = \sqrt{\ell(\ell+1)}\,\hbar$</td><td>$m_\ell$=-$\ell$,…,0,...+$\ell$</td><td colspan="3">s = ½</td><td>$\vec{s} = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar$</td><td>$m_{s\,=\,-1/2,\,+1/2}$</td></tr>
<tr><td rowspan="7">atom</td><td rowspan="7">L = 0, 1, 2, 3, …
S, P, D, F,...</td><td rowspan="7">$\vec{L} = \sqrt{L(L+1)}\,\hbar$
$\vec{L} = \sum_i (\vec{\ell})_i$</td><td rowspan="7">$M_L$ = -L,…0,…+L
$M_L = \sum_i (m_\ell)_i$</td><td>S</td><td>2S+1</td><td>Spin çokluğu</td><td rowspan="7">$\vec{S} = \sqrt{S(S+1)}\,\hbar$
$\vec{S} = \sum_i (\vec{s})_i$</td><td rowspan="7">$M_S$=−$S$,..0,..+$S$
$M_s = \sum_i (m_s)_i$</td></tr>
<tr><td>0</td><td>1</td><td>Tekli</td></tr>
<tr><td>½</td><td>2</td><td>İkili</td></tr>
<tr><td>1</td><td>3</td><td>Üçlü</td></tr>
<tr><td>3/2</td><td>4</td><td>Dörtlü</td></tr>
<tr><td>2</td><td>5</td><td>Beşli</td></tr>
</table>

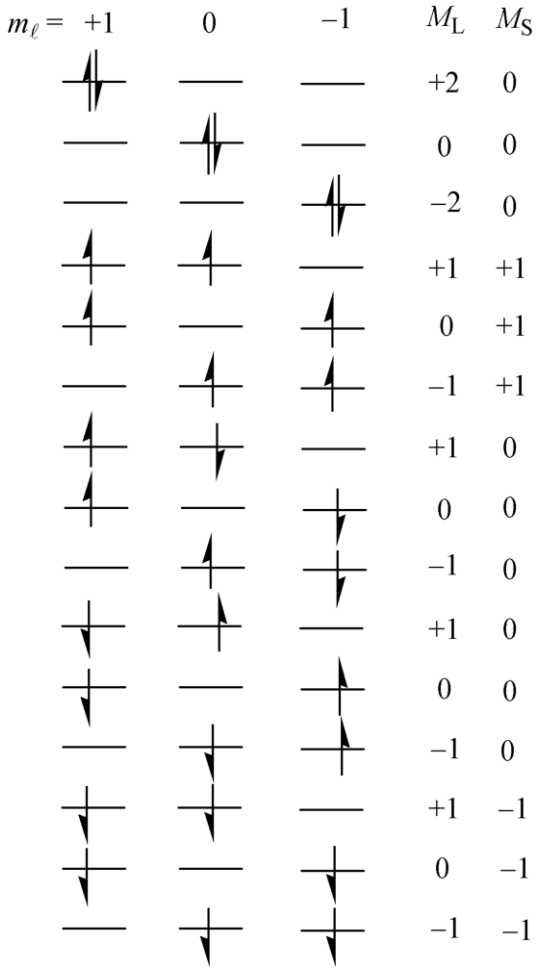
belirlenir. Bir atom veya iyonda dolu altkabuklardaki elektronların toplam orbital ve spin açısal momentumları sıfır olduğundan terim sembollerinin belirlenmesi işleminde dikkate alınmazlar.

Bir atom veya iyonda terim sembollerini belirleyen elektronların n ve ℓ kuvantum sayıları aynı ise, Pauli ilkesinin getirdiği kısıtlamaların dikkate alınması zorunludur. Elektronların aynı n ve ℓ kuvantum sayılarına sahip olması, bu elektronların belirli bir altkabukta bulunduğunu gösterir. Pauli ilkesine göre bir orbitalde en fazla iki elektron bulunabilir ve bu elektronların spinleri de birbirine zıt olmalıdır. Elektronların orbitallere dağılımı yapılırken Pauli ilkesine aykırı olan olasılıklar ayıklanmalıdır. Elektronların orbitallere dağılımını veren olası düzenlemelerin her birine mikrohal denir. Belirli bir elektron dizilişi için mikrohallerin sayısı 9.8 formülü ile bulunur.

$$\text{Mikrohallerin sayısı} = \frac{N!}{e!(N-e)!} \qquad (9.8)$$

Bu formülde e elektronların sayısını, N ise elektron için olası konumların sayısını gösterir. Bir orbital en fazla iki elektron alabileceğine göre, N orbital sayısının iki katına eşittir.

Belirli bir elektron dizilişi için mikrohalleri belirlerken altkabuktaki orbitaller azalan m_ℓ değerine göre sıralanır. Elektronların bu orbitallere olası dağılımları yapılarak elde edilen her bir mikrohal için M_L ve M_S kuvantum sayıları sırasıyla 9.3 ve 9.5 formülleri kullanılarak bulunur. Örnek olarak p^2 elektron dizilişi için olası onbeş mikrohal Şekil 9.1 de gösterilmektedir. Orbitallerin m_ℓ değerleri azalan sırada yazılır. Her bir düzenlemede elektronlar aşağı ve yukarı doğru yönelmiş oklarla gösterilmektedir. Okların yönü elektronun spin yönünü belirtmektedir. Yukarı ok m_s değerinin +½, aşağı ok ise -½ olduğunu gösterir. Yukarıdaki olası her mikrohal için M_L kuvantum sayısı tüm elektronların m_ℓ değerleri toplanarak bulunur. Her mikrohal için M_S kuvantum sayısı ise, tüm elektronların m_s değerleri toplanarak bulunur. Onbeş mikrohalin her biri için bulunan M_L ve M_S kuvantum sayıları düzenlemenin sağ tarafında

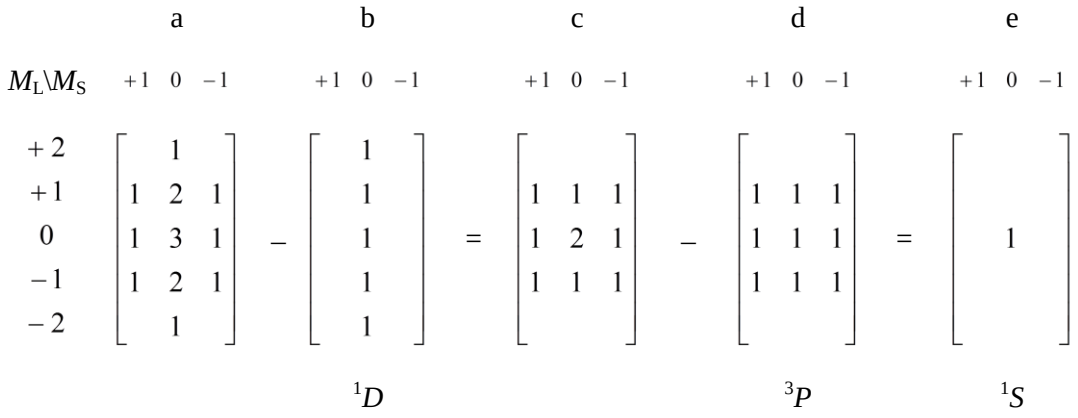


Şekil 9.1 p^2 elektron dizilişi için olası düzenlemeler. Altkabuktaki orbitaller azalan m_ℓ değerine göre sıralanır. Okların yönü elektronun spin yönünü belirtmektedir. Yukarı ok m_s değerinin +½, aşağı ok ise -½ olduğunu gösterir. Elektronların bu orbitallere olası dağılımları yapılırken Pauli dışlama ilkesine uyulur. Elde edilen her bir mikrohal için M_L ve M_S kuvantum sayıları bulunarak sağdaki sütuna yazılır.

yazılıdır.

Belirli bir elektron dizilişi için olası düzenlemeler listesinde belirli M_L ve M_S değerlerine sahip olan mikrohallerin sayısı dağılım çizelgesinde verilir. Şekil 9.2a p^2 dizilişi için böyle bir dağılım çizelgesini vermektedir. Dağılım çizelgesindeki mikrohaller gruplandırılarak ilgili terim sembolleri bulunur. Bir terimdeki mikrohallerden biri en büyük M_L değerine sahiptir ki, bu $+L$ değerine eşit olmalıdır. Dolayısıyla çizelgedeki mikrohallerden en büyük M_L değerine sahip olanlar seçilir. Bunlar arasından en büyük M_S değerine sahip olan bulunur ve bu değer $+S$ olmalıdır. Öncelik en büyük M_L değerinin seçilmesidir. Daha sonra bu M_L değeriyle birlikte en büyük M_S değeri bulunur. En büyük M_L değeri bize L kuvantum sayısını ve en büyük M_S değeri de S kuvantum sayısını verir. L ve S kuvantum sayıları bilinince, mikrohallerden bazılarının oluşturduğu bir terim sembolü yazılabilir. p^2 dizilişi için en büyük M_L değeri +2 dir. Bu değere sahip olan bir mikrohal vardır ve onun $M_S = 0$ değeri de en büyük M_S olarak alınır. Dolayısıyla $L = 2$ ve $S = 0$ dır. $L = 2$ değerine karşı gelen terim simgesi D ve spin çokluğu da $2S + 1 = 1$ dir. Terimin sembolü ^1D dir.

Şimdi ^1D teriminde hangi mikrohallerin bulunduğunu bulmak gerekir. Bu pek zor değildir. Çünkü ^1D terimindeki mikrohalleri belirleyen M_L ve M_S kuvantum sayılarının alabileceği değerler L ve S ile sınırlıdır. ^1D terimi için $L = 2$ ve $S = 0$ olduğuna göre; M_L = +2, +1, 0, -1, -2 ve $M_S = 0$ değerlerini alabilir. Olası M_L ve M_S değerlerinden her bir çifti bir mikrohal tanımladığına göre, ^1D terimindeki beş mikrohalin M_L ve M_S değerleri Şekil 9.2b de belirtildiği gibidir. ^1D terimindeki beş mikrohal p^2 dizilişi için toplam onbeş mikrohalden çıkarılırsa geriye on mikrohal kalır. Şekil 9.2 de a çizelgesindeki mikrohallerden b deki mikrohaller çıkarılınca kalan on mikrohal c de verilmektedir.



Şekil 9.2 p^2 elektron dizilişi için onbeş mikrohalin sınıflandırılması: a) onbeş mikrohalin M_L ve M_S değerlerine göre dağılımı, b) ^1D terimindeki beş mikrohalin M_L ve M_S değerlerine göre dağılımı, c) ^1D terimindeki beş mikrohalin çıkarılmasından sonra kalan on mikrohalin M_L ve M_S değerlerine göre dağılımı, d) ^3P terimindeki dokuz mikrohalin M_L ve M_S değerlerine göre dağılımı, e) ^3P terimindeki dokuz mikrohalin de çıkarılmasından sonra kalan bir mikrohalin M_L ve M_S değerleri, bu mikrohal ^1S terimini oluşturur. Köşeli parantez içine yazılan rakamlar, M_L ve M_S değerlerine sahip kaç tane mikrohal olduğunu göstermektedir.

Kalan on mikrohalin sınıflandırılması bir önceki aşamaya benzer şekilde yapılır. Bu mikrohaller için en büyük $M_L = +1$ ve en büyük $M_S = +1$ dir. Bu mikrohali de içeren terim için $L = 1$ ve $S = 1$ olmalıdır. Yani bu, bir P terimidir ve çokluğu $2S + 1 = 3$ dür. ^3P terimi için $L = 1$ ve $S = 1$ olduğuna göre; $M_L = +1, 0, -1$ ve $M_S = +1, 0, -1$ değerlerini alabilir. ^3P teriminde herbiri farklı M_L ve M_S değer çiftine sahip dokuz mikrohal vardır (Şekil 9.2d). Bu dokuz mikrohal de çıkarılınca geriye $M_L = 0$ ve $M_S = 0$ olan bir mikrohal kalır (Şekil 9.2e). Bu mikrohal için $L = 0$ ve $S = 0$ olduğuna göre terim sembolü ^1S dir. Böylece p^2 elektron dizilişi için onbeş mikrohal sınıflandırılınca ^1D, ^3P ve ^1S terimleri elde edilir. Bu terimlerdeki mikrohallerin sayıları sırasıyla 5, 9 ve 1 dir. Bir terimin içerdiği mikrohallerin sayısı $(2L + 1)(2S + 1)$ formülünden bulunur.

9.2.3 Terimlerin Enerjileri

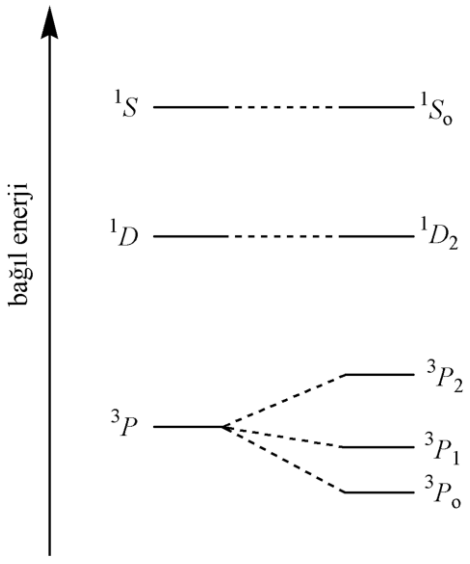
Bir elektron dizilişinde terim sembolleri enerji düzeylerini tanımlar. Ancak terim sembolleri enerjilerin mutlak değerini vermez; yalnızca düzeylerin enerjilerine göre bağıl sıralamasını belirtir. Bu bağıl sıralama şu kurallara göre yapılır:

1. Çokluğu en yüksek olan terimin enerjisi en düşüktür.

2. Çokluğu aynı olan terimler arasında büyük L değerine sahip olan düşük enerjilidir.

Şekil 9.3 de p^2 elektron dizilişine ait terimlerin bağıl enerji sıralaması görülmektedir. Bu sıralamada ^3P teriminin en düşük enerjili terim olduğu görülmektedir. Dolayısıyla p^2 elektron dizilişi için ^3P terimi temel hali (en düşük enerjili hal) simgelemektedir.

Her terimin enerjisinde J değerine bağlı olarak yarılmalar olabilir. Terimlerin J değerleri 9.6 bağıntısı kullanılarak terim sembolü için kullanılan harf ve çokluktan kolaylıkla hesaplanabilir. Yukarıda verilen p^2 elektron dizilişine ait terimlerden ^1S için $J = 0 + 0 = 0$, ^1D için $J = 2 + 0 = 2$ ve ^3P terimi için $J = 1+ 1= 2$, $J = 1 + 1 –1 = 1$ ve $J = 1 + 1 – 2 = 0$ olarak bulunur. Buna göre ilk iki terimin sembolü ^1S_o ve $^1D_2$ olarak yazılır, ^3P terimi için üç sembol sözkonusudur: $^3P_2$, $^3P_1$ ve ^3P_o. J değerleri dikkate alınarak enerji düzeyleri Şekil 9.3 de yan tarafa yeniden çizilmiştir. İlk iki terimde tek J değeri olduğu için enerji düzeylerinde bir değişiklik olmamasına karşılık ^3P teriminin enerjisinin üçe yarıldığı görülmektedir. J değerinden kaynaklanan bu yarılmadan sonra enerjiler şu kurala göre belirlenir:



Şekil 9.3 p^2 elektron dizilişine ait terimlerin bağıl enerjileri.

3. Elektron dizilişinde altkabuktaki elektronların sayısı yarı doludan fazla ise, büyük J değerine sahip olan terim sembolünün enerjisi düşüktür. Altkabuktaki elektron sayısının yarı doludan az olması halinde ise küçük J değeri düşük enerjiyi gösterir.

Çizelge 9.2 Bazı elektron dizilişleri için serbest iyon terim sembolleri.

Diziliş	Serbest iyona ait terim sembolleri
s^2, p^6 ve d^{10}	^1S
p^1 ve p^5	^2P
p^2 ve p^4	^3P,^1D, ^1S
p^3	^4S, ^2D, ^2P
d^1 ve d^9	^2D
d^2 ve d^8	^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S
d^3 ve d^7	^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2D, ^2P
d^4 ve d^6	^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3F, ^3D, ^3P, ^3P, ^1I, ^1G, ^1G, ^1F, ^1D, ^1D, ^1S, ^1S
d^5	^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2G, ^2F, ^2F, ^2D, ^2D, ^2D, ^2P, ^2S

Diğer elektron dizilişlerine ait terim sembolleri de yukarıda verilen yöntem izlenerek bulunabilir. Çizelge 9.2 de serbest (izole) iyonlara ait terim sembolleri verilmektedir.

9.2.4 Temel Hal Terim Sembolleri

Yalıtılmış serbest atom ve iyonların temel hal terim sembolleri, yukarıda verilen uzun hesaplamalara gerek kalmaksızın kolaylıkla bulunabilir. Bunun için aşağıdaki yöntem izlenir:

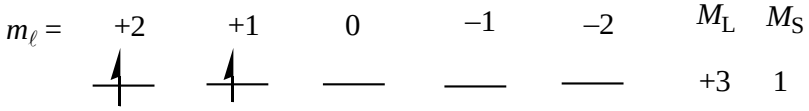
1. Kısmen dolu altkabuğun elektron dizilişi yazılır.
2. Bu altkabuğun orbitalleri m_ℓ değerleri soldan sağa azalacak şekilde sıralanır. Örneğin *d* altkabuğu şu şekilde gösterilir:

$m_\ell =$ +2 +1 0 −1 −2

3. Hund kuralına göre elektronlar, yüksek m_ℓ değerinden başlanarak orbitallere yerleştirilir.
4. Elde edilen dizilişte çiftlenmemiş elektronların m_ℓ değerleri toplanarak M_L ve dolayısıyla *L* bulunur.
5. Çiftlenmemiş elektronların toplam sayısı ½ ile çarpılarak, *S* değeri bulunur ve çokluk 2*S* +1 ile hesaplanır.
6. Altkabuk yarıdan fazla dolu ise $J = L + S$, yarı doludan az ise $J = L - S$ bağıntısı kullanılarak temel halin toplam açısal momentum kuvantum sayısı bulunur. Altkabuğun yarı dolu olması halinde $L = 0$ olduğundan $J = S$ dir.

Temel hal terim sembolünün bulunması yöntemine örnek olarak Ti atomunu alalım:

$_{22}$Ti: [Ar]3d^{2}4s^2



M_L = (+2) + (+1) = +3, L = 3

$S = 2 \times ½ = 1$, $2S + 1 = 3$

Alt kabuk yarı doludan az olduğu için $J = |L - S| = 3 - 1 = 2$

Temel hal terim sembolü: $^3F_2$

Çizelge 9.3 birinci sıra geçiş metal atomlarının temel hal terim sembollerinin bulunuşunu göstermektedir.

9.2.5 Elektronlararası İtmeler ve Terimlerin Enerjileri

Bir elektron dizilişinde terim sembolleri enerji düzeylerini tanımlar. Yukarıda terim sembollerin tanımladığı enerjilerin bağıl sıralamasını gördük. Bu bağıl sıralamanın ötesinde terimlerin enerji değerlerini hesaplamak için, elektronlararası itmeler dikkate alınır. Sonderece karmaşık olan integral hesaplar, belirli bir diziliş için üç özel bileşende toplanabilir ve bir dizilişin her teriminin itme enerjisi bu üç büyüklüğün doğrusal birleşimi olarak verilebilir. İntegrallerin birleşiminde kullanılan bu üç büyüklük Racah parametreleri olarak bilinir ve *A*, *B* ve *C* harfleri ile gösterilir. Parametrelerin kuramsal çıkarılışlarını veya ifadelerini bilmemiz gerekmez. *A*, *B* ve *C* parametrelerinin değerleri gaz fazdan alınan spektrumlardan deneysel olarak bulunabilir. Bir

Çizelge 9.3 Birinci sıra geçiş metal atomlarının temel hal terim sembolleri. m_ℓ ve m_s değerleri yalnızca çiftlenmemiş elektronlar için yazılıdır.

Element	m_ℓ	m_s	S	L	J	$^{2S+1}L_J$
Sc: [Ar] 3$d^1$4s^2	+2	+½	1/2	2	3/2	$^2D_{3/2}$
Ti: [Ar] 3$d^2$4s^2	+2,+1	+½,+½	1	3	2	$^3F_2$
V: [Ar] 3$d^3$4s^2	+2,+1,0	+½,+½,+½	3/2	3	3/2	$^4F_{3/2}$
Cr: [Ar] 3$d^5$4s^1	+2,+1,0,-1,-2,0	+½,+½,+½,+½,+½,+½	3	0	3	$^7S_3$
Mn: [Ar] 3$d^5$4s^2	+2,+1,0,-1,-2	+½,+½,+½,+½,+½	5/2	0	5/2	$^6S_{5/2}$
Fe: [Ar] 3$d^6$4s^2	+1,0,-1,-2	+½,+½,+½,+½	2	2	4	$^5D_4$
Co: [Ar] 3$d^7$4s^2	0,-1,-2	+½,+½,+½	3/2	3	9/2	$^4F_{9/2}$
Ni: [Ar] 3$d^8$4s^2	-1,-2	+½,+½	1	3	4	$^3F_4$
Cu: [Ar] 3d^{10}4s^1	0	+½	1/2	0	1/2	$^2S_{1/2}$
Zn: [Ar] 3d^{10}4s^2			0	0	0	$^1S_0$

dizilişin her terimi, üç Racah parametresinin doğrusal birleşimi olarak belirtilen bir enerjiye sahiptir. Örneğin d^2 dizilişine ait beş terimin enerjisi Racah parametreleri cinsinden şöyle verilir:

$E(^1S) = A + 14B + 7C$

$E(^1G) = A + 4B + 2C$

$E(^1D) = A - 3B + 2C$

$E(^3P) = A + 7B$

$E(^3F) = A - 8B$

A, B ve *C* değerleri, bu ifadelerin terimler için gözlenen enerjilere uyarlanmasıyla belirlenebilir. *A* nın bütün terimlerde ortak olduğuna dikkat ediniz; onun için, eğer bağıl enerji değerleri ile ilgileniyorsak *A* değerini bilmemiz gerekmez.

9.3 Elektronik Geçişler

9.3.1 Elektronik Geçişlerin Enerjileri

Atomların veya tek atomlu serbest iyonların terim sembollerinin nasıl bulunduğunu yukarıda gördük. Serbest iyonlar veya atomlar küresel simetriye sahiptir. İyon ligantlarla çevrelendiğinde, simetrisi ve dolayısıyla enerji düzeylerini gösteren terim sembolleri değişir. İyon bir dış manyetik alan içine konulduğunda, manyetik momentler alandan etkilenir ve terim sembolleri atom orbitallerine benzer şekilde yarılmalar gösterir. Örneğin altı koordinasyonlu bir iyonun terim sembolleri düzgün sekizyüzlü alanın etkisinde atom orbitalleri gibi yarılır. Düzgün sekizyüzlü alanda *s* atom orbitalinin a_{1g} simetrisinde olduğunu biliyoruz. *p* atom orbitallerinin üçü de düzgün sekizyüzlü alandan aynı derecede etkilendiğinden üçlü eşenerjilidir ve t_{1u} ile gösterilir. Serbest iyonda eşenerjili olan beş *d* orbitali ise düzgün sekizyüzlü alanda e_g ve t_{2g} olmak üzere ikiye yarılır. Yine serbest iyonda eşenerjili olan yedi *f* orbitali de düzgün sekizyüzlü alanda t_{1u}, t_{2u} ve a_{2u} olmak üzere üçe yarılır. Serbest iyon terim sembolleri de düzgün sekizyüzlü alanda benzer şekilde yarılır. *S* terimi düzgün sekizyüzlü alanda A_{1g}, *P* terimi de T_{1g} terimine dönüşür. Serbest iyon *D* terim sembolü ise düzgün sekizyüzlü alanda E_g ve T_{2g} terim sembollerine yarılır. Serbest iyon *F* terim sembolü ise düzgün sekizyüzlü alanda T_{1g}, T_{2g} ve A_{2g} olmak üzere üçe yarılır. Simetri merkezine sahip yapıdaki d^n iyonlarının terim sembollerinde g öntakısı vardır. Çizelge 9.4 de serbest iyon terimlerinin düzgün sekizyüzlü alandaki yarılmaları görülmektedir. Düzgün sekizyüzlü yarılma sonucunda bir terimdeki enerji düzeyi sayısı değişmez. Örneğin serbest iyon için ^3F terimindeki enerji düzeylerinin sayısı $2L + 1 = 2 \times 3 + 1 = 7$ dir. Düzgün sekizyüzlü alandaki $^3A_{2g}$, $^3T_{1g}$ ve $^3T_{2g}$ terimlerinin enerji düzeyi sayısı da $1 + 3 + 3 = 7$ dir.

Çizelge 9.4 Serbest iyon terimlerinin düzgün sekizyüzlü alanda yarılması.

Terim	Düzgün sekizyüzlü alandaki bileşenler
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$E_g + T_{2g}$
F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	$E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

9.3.2 Elektronik Geçişlerde Seçicilik Kuralları

Terim sembollerinin tanımladığı enerji düzeylerinin birinden diğerine elektron geçişi olabilir. Elektron düşük enerjili halden yüksek enerjili hale yükselirken enerji soğurulur, yüksek enerjili halden düşük enerjili hale düşerken de enerji yayılır. Soğurma ve ışınım spektrumlarında gözlenen piklerin nedeni bu geçişlerdir. Geçişlerden bazıları yasaklanmıştır. Hangi geçişlerin yasaklı, hangilerinin izinli olduğunu belirlemek için aşağıdaki seçicilik kuralları uygulanır:

1. Bütün başkuvantum sayıları arasında elektronik geçişler izinlidir.
$\Delta n = n_2 - n_1 = 0, 1, 2, 3,...$

2. Toplam spinleri (S) veya spin çoklukları ($2S+1$) aynı olan düzeyler arasında geçişler izinlidir.
$\Delta S = 0$
Çokluğu farklı olan düzeyler arasındaki geçişler yasaklıdır.

3. Toplam orbital momentum kuvantum sayıları (L) arasındaki farkın bire eşit olduğu düzeyler arasında geçiş izinlidir.
$\Delta L = \pm 1$
Farkın birden büyük veya sıfır olduğu düzeyler arasındaki geçişler yasaklıdır.

4. Toplam momentum kuvantum sayıları (J) aynı veya bir farklı olan düzeyler arasında geçiş izinlidir.
$\Delta J = 0, \pm 1$
$\Delta J = 0$ olmasına rağmen $J = 0$ düzeyleri arasındaki geçişler yasaklıdır.

5. Simetri merkezi bulunan iyon veya moleküllerde g→g ve u→u geçişleri yasaklı, g→u ve u→g geçişleri izinlidir. Bu kural Laporte denklik kuralı olarak bilinir. Düzgün dörtyüzlü yapıda olduğu gibi simetri merkezi bulunmayan iyon ve moleküllerde bu kural uygulanmaz.

Titreşim hareketleri nedeniyle molekül simetrisinde bozulmalar olabilir. Simetrinin bozulması nedeniyle yasaklanmış geçişler de meydana gelebilir. Ancak bu geçişlerin olasılığı, dolayısıyla neden olduğu soğurma bandının şiddeti izinli geçişlerinkinden yaklaşık yüz kat küçüktür.

Koordinasyon bileşiklerinin elektronik spektrumları, elektronların *d* orbitallerinin birinden diğerine geçişi ve yük aktarımı ile oluşur. *d-d* geçişi olarak adlandırılan birinci geçişler orbital momentum kuvantum sayıları yönünden yasaklanmıştır. Yukarıda açıklandığı gibi n ve ℓ kuvantum sayıları aynı olan haller arasındaki geçişler yasaklıdır. Titreşim hareketleri nedeniyle molekülün simetrisinde bozunma olduğundan az da olsa yasaklanmış geçişler olabilir. *d-d* geçişleri Laporte yasaklıdır. Bir komplekste simetri merkezinin olmaması halinde Laporte yasaklanması olmaz, geçiş yapan elektronların sayısı ve spektrumun ilgili pikinin şiddeti yüksek olur. Düzgün sekizyüzlü yapıda bir simetri merkezi olduğu halde düzgün dörtyüzlü yapıda yoktur. Bu nedenle düzgün dörtyüzlü komplekslerde $d \rightarrow d$ geçişleri şiddetli soğurma pikleri verirken, düzgün sekizyüzlü komplekslerde $d \rightarrow d$ geçişlerinden ileri gelen soğurma bantları zayıftır. Bunun sonucu olarak örneğin düzgün dörtyüzlü yapıdaki $[CoCl_4]^{-2}$ iyonu koyu renkli olduğu halde düzgün sekizyüzlü $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ açık renklidir. Düzgün dörtyüzlü komplekslerde simetri merkezi olmaması, Laporte kuralının bu komplekslerde uygulanamayacağı anlamına gelmez. Molekülde simetri merkezinin olmaması saf *p, d* veya *f* orbitallerinin

karışmasına olanak verir. Düzgün dörtyüzlü komplekslerde de $d \rightarrow d$ geçişleri tamamen izinli olmadığı için çok şiddetli değildir.

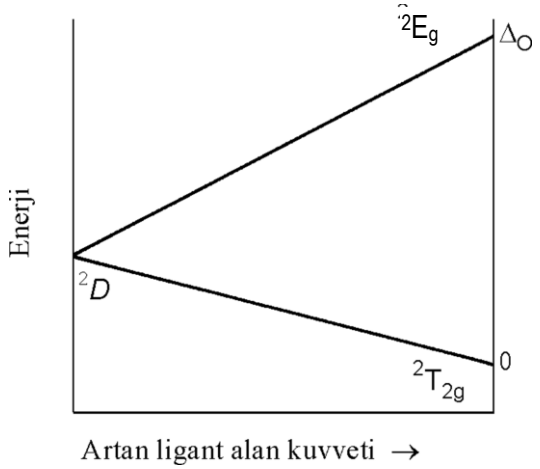
Spin çoklukları (çiftlenmemiş elektron sayıları) farklı olan haller arasındaki geçişler de yasaklıdır. Örneğin bir zayıf alan d^5 iyonu olan $[Mn(H_2O)_6]^{+2}$ kompleksinin temel halinde beş çiftlenmemiş elektron vardır ve elektronlardan birinin t_{2g} düzeyinden e_g düzeyine geçmesiyle çiftlenmemiş elektron sayısı üçe düşer. Bu bakımdan böyle geçişler spin yönünden yasaklanmıştır. Spin yönünden yasaklanmış geçişlerin şiddetleri çok düşüktür. Bu nedenle $[Mn(H_2O)_6]^{+2}$ iyonu içeren çözelti uçuk pembedir. Hatta seyreltik çözeltiler renksiz bile görülebilir.

Bu tür *d-d* elektron geçişlerinden başka, metal ağırlıklı bir molekül orbitalinden ligant ağırlıklı bir molekül orbitaline (metalden liganda, M→L) veya bunun karşıtı yönde (liganttan metale, M←L) elektron geçişleri olabilir. Elektron yoğunluğunun metalden liganda veya liganttan metale aktarıldığı böyle geçişlere yük aktarımı geçişleri denir. Yani bir merkeze ait orbitallerdeki elektronların başka bir merkeze ait orbitallere geçişleri yük aktarımı geçişleridir. Yük aktarımı geçişleri, Laporte ve spin yasaklı olmadığından, elektronik spektrumda şiddetli soğurma bantları verir. İleride anlatılacağı gibi yük aktarım geçişlerinin enerjisi *d-d* geçişlerinden daha büyük olduğundan, spektrumda bunlardan kaynaklanan bantlar da daha düşük dalgaboyunda görülür.

9.4 İlişkilendirme Diyagramları

9.4.1 d^1, d^4, d^6 ve d^9 İyonlarında İlişkilendirme Diyagramları

Koordinasyon bileşiklerinin elektronik spektrumuna başlarken en basit tek elektronlu sistem olan d^1 iyonunu inceleyelim. $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ iyonunun Şekil 8.2 de verilen UV-görünür bölge spektrumu incelendiğinde tek bir soğurma bandının olduğu görülür. Ti^{+3} bir d^1 iyonudur. Çizelge 9.2 de görüldüğü gibi bu iyonun temel hal terim sembolü ^2D dir. Toplam momentum kuvantum sayısı da katılırsa, temel hal terim sembolü $^2D_{3/2}$ olarak yazılır. Düzgün sekizyüzlü alanda *D* terimi E_g ve T_{2g} terimlerine yarılır (Çizelge 9.4). Temel halde elektron T_{2g} düzeyindedir. Bilindiği gibi T_{2g} terim sembolü üçlü eşenerjiyi gösterir. Üçlü eşenerjili hal, elektronun t_{2g} orbitallerinden birinde olabileceğini gösterir. Bu elektron ikili eşenerjili olan e_g orbitallerinden birine geçebilir. Bu nedenle uyarılmış hal, ikili eşenerjili E_g dir. Bir d^1 için serbest iyondan kuvvetli düzgün sekizyüzlü alana geçişi gösteren ilişkilendirme



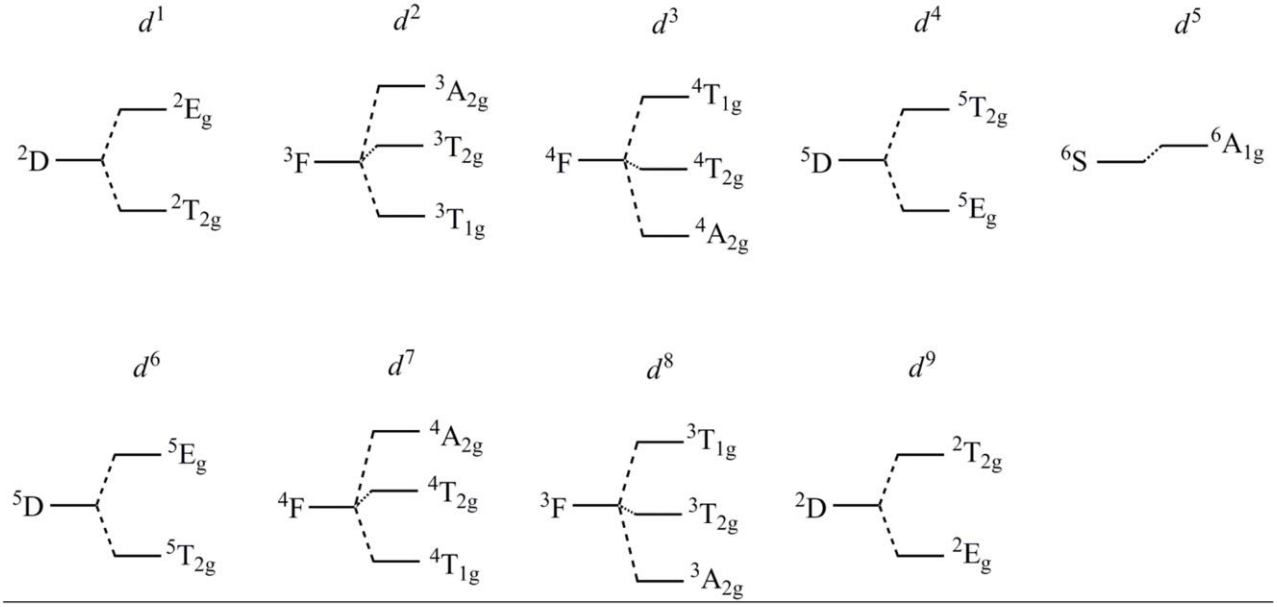
Şekil 9.4 d^1 dizilişi için serbest iyon (solda) ve düzgün sekizyüzlü alan (sağda) terimleri ilişkilendirme diyagramı. Düzgün dörtyüzlü alanda terimlerin yalnızca enerji sıralaması değişir. Düşük enerjili temel hal ile yüksek enerjili uyarılmış hal terimleri arasındaki enerji farkı $\Delta_o = 10Dq$ kadardır.

diyagramı Şekil 9.4 de verilmektedir. Bu tür ilişkilendirme diyagramları Orgel diyagramı olarak da bilinir. İlişkilendirme diyagramının solunda serbest iyon terim sembolleri ve sağında ise kuvvetli düzgün sekizyüzlü alandaki terim sembolleri vardır. İki uçtaki sembolleri birleştiren doğrular artan alan kuvvetiyle enerji düzeylerinin nasıl değiştiğini gösterir.

d^n iyonunun elektron geçişleri ile d^{10-n} iyonunun elektron geçişleri arasında bir ilişki vardır. Örneğin d^9 iyonunun elektron geçişleri, d^1 iyonununki ile ilişkilidir. d^9 ($t_{2g}^6 e_g^3$) iyonunda elektronlar orbitallere, d_{xy}^2, d_{xz}^2, d_{yz}^2, d_{x2-y2}^2, d_{z2}^1 şeklinde veya d_{xy}^2, d_{xz}^2, d_{yz}^2, d_{x2-y2}^1, d_{z2}^2 şeklinde dağılırlar. Buna göre çiftlenmemiş elektron d_{x2-y2} veya d_{z2} orbitallerinin birinde olabilir. Bu durumda temel hal, ikili eşenerji hali E_g dir. Temel halin t_{2g} orbitallerindeki elektronlardan birinin e_g orbitaline çıkmasıyla oluşan uyarılmış hal için üç olası elektron dizilişi sözkonusudur: d_{xy}^1, d_{xz}^2, d_{yz}^2, d_{x2-y2}^2, d_{z2}^2; d_{xy}^2, d_{xz}^1, d_{yz}^2, d_{x2-y2}^2, d_{z2}^2; d_{xy}^2, d_{xz}^2, d_{yz}^1, d_{x2-y2}^2, d_{z2}^2. Bu durumda uyarılmış hal üçlü eşenerjili T_{2g} halidir.

Görüldüğü gibi d^1 ve d^9 iyonlarının terim sembolleri aynıdır, ancak enerji sıralamaları birbirinin tersidir. Birinin temel hal terim sembolü, diğerinin uyarılmış hal terim sembolü ile aynıdır. d^0, yüksek spin d^5 ve d^{10} iyonları küresel simetriye sahiptir. Küresel simetrik halden bir fazla elektronu olan d^1 ve d^6 iyonlarının terim sembolleri ve bunların enerji sıralaması birbirinin aynıdır. Elektron sayısı küresel simetrik halden bir eksik olan d^4 ve d^9 iyonlarının terim sembolleri ve enerji sıralaması birbirinin aynıdır. d^4 ve d^9 iyonlarının terim sembollerinin bağıl enerji sıralaması, d^1 ve d^6 iyonlarının terim sembollerininkinin tersidir. Çizelge 9.5 te d^1 – d^9 iyonlarına ait temel hal terim sembollerinin düzgün sekizyüzlü alanda yarılma sıraları verilmektedir.

Çizelge 9.5 d^1 – d^9 iyonlarına ait temel hal terim sembollerinin düzgün sekizyüzlü alanda yarılma sıraları.



Düzgün dörtyüzlü ligant alan yarılmasıyla düzgün sekizyüzlü ligant alan yarılması karşılaştırıldığında, orbitallerin enerji sıralamasının birbirinin tersi olduğu görülür. Bu ilişki terim sembollerinde de vardır. Düzgün sekizyüzlü d^1 ve d^6 iyonlarının terim sembolleri, düzgün dörtyüzlü d^4 ve d^9 iyonlarının terim sembolleri ile aynıdır. Düzgün sekizyüzlü ve düzgün dörtyüzlü iyonların terim sembolleri arasındaki bu ilişki incelenirken, düzgün dörtyüzlü yarılma enerjisinin, düzgün sekizyüzlü yarılma enerjisinin ancak 4/9 u kadar olduğu unutulmamalıdır.

Böylece, d^1, d^4, d^6 ve d^9 olmak üzere dört farklı iyonun düzgün sekizyüzlü ve düzgün dörtyüzlü yapıdaki terim sembolleri ve bunların bağıl enerji sıralamaları belirlenmiş olmaktadır. Bu elektron dizilişlerine sahip iyonların düzgün sekizyüzlü veya düzgün dörtyüzlü komplekslerinin spektrumlarında, E_g ve T_{2g} düzeyleri arasındaki elektron geçişinden ileri gelen yalnızca bir soğurma bandı gözlenir.

9.4.2 d^2, d^3, d^7 ve d^8 İyonlarında İlişkilendirme Diyagramları

Tek elektronlu d^1 iyonundan başlayarak d^4, d^6 ve d^9 iyonlarındaki elektron geçişlerini inceledikten sonra, şimdi daha karmaşık olan d^2 iyonunu inceleyelim. Çizelge 9.2 den d^2 iyonu için ^3F, ^3P, ^1G, ^1D ve ^1S serbest iyon terim sembollerinin olduğunu ve Şekil 9.3 den de bunların enerjilerinin bağıl sırasını biliyoruz. Çoklukları aynı olan terimler arasındaki ve temel hal terim sembolünden başlayan geçişler önemli olduğundan sadece ^3F ve ^3P terimlerini inceleyeceğiz. Çizelge 9.5 de gösterildiği gibi ^3F terimi düzgün sekizyüzlü alanda $^3A_{2g}$, $^3T_{1g}$ ve $^3T_{2g}$ terimlerine ayrılır. ^3P terimi ise düzgün sekizyüzlü alanda sadece bir $^3T_{1g}$ terimine dönüşür.

Bu terimlere düzgün sekizyüzlü alanda elektronların *d* orbitallerine yerleştirilmesi olasılığından gidilerek de varılabilir. Temel halde düzgün sekizyüzlü d^2 iyonunun elektron dizilişi $t_{2g}^2e_g^0$ dır. Bu temel hal elektron dizilişi için üç olasılık vardır: d_{xy}^1, d_{xz}^1, d_{yz}^0, d_{x2-y2}^0, d_{z2}^0; d_{xy}^1, d_{xz}^0, d_{yz}^1, d_{x2-y2}^0, d_{z2}^0; d_{xy}^0, d_{xz}^1, d_{yz}^1, d_{x2-y2}^0, d_{z2}^0. Bu düzeyler üçlü eşenerjili $^3T_{1g}$ terim sembolü ile gösterilir. Elektronlardan birinin e_g orbitallerinden birine uyarılması ile, elektronlardan biri için iki eşenerjili, diğeri için üç eşenerjili orbitalden birine yerleşme olasılığı ortaya çıkar. Toplam altı olasılığın her biri için elektron dizilişi, sadece elektronu olan orbitaller dikkate alınarak yazıldığında, $d_{xz}^1d_{x2-y2}^1$, $d_{yz}^1d_{x2-y2}^1$, $d_{xy}^1d_{x2-y2}^1$, $d_{xz}^1d_{z2}^1$, $d_{yz}^1d_{z2}^1$ ve $d_{xy}^1d_{z2}^1$ şeklinde gösterilebilir. Bu altı elektron dizilişi iki grupta toplanabilir.

Birinci gruptaki $d_{xy}^1d_{x2-y2}^1$, $d_{xz}^1d_{z2}^1$ ve $d_{yz}^1d_{z2}^1$ dizilişlerin her birinde iki orbitalin bütün dilimleri arasındaki açılar 45° dir. Elektronlararası itme kuvveti aynı olan bu üç dizilişin oluşturduğu üçlü eşenerjili düzeyin terim sembolü $^3T_{1g}$ dir. İkinci gruptaki $d_{xy}^1d_{z2}^1$, $d_{xz}^1d_{x2-y2}^1$ ve $d_{yz}^1d_{x2-y2}^1$ dizilişlerin her birinde orbitallerden birinin dilimlerinin yarısı diğer orbitalin dilimleri ile 90° lik, diğer yarısı ise 45° lik açı yapar. Elektronlararası itme kuvveti aynı olan bu üç dizilişin de terim sembolü de $^3T_{2g}$ dir.

$^3T_{2g}$ terimindeki dizilişlerde elektronlararası itme kuvveti $^3T_{1g}$ terimindekinden küçüktür. Bu nedenle $^3T_{2g}$ teriminin enerji düzeyi $^3T_{1g}$ terimininkinden düşüktür.

Son olarak her iki elektronun da e_g düzeyine uyarıldığı $d_{x2-y2}^1d_{z2}^1$ ($^3A_{2g}$) hali vardır. Beklendiği gibi bu terim sembolünün gösterdiği düzeyin enerjisi en yüksektir. Görüldüğü gibi serbest iyon terim sembollerinden başlayarak bulunan düzgün sekizyüzlü terim sembollerine, elektronların diziliş olasılıkları dikkate alınarak da varılabilmektedir.

Daha önce gördüğümüz gibi, d^2 dizilişi için serbest atomda üçlü terimler ^3F ve ^3P dir ve düşük terime (^3F) göre bağıl enerjileri, $E(^3F) = 0$ ve $E(^3P) = 15B$ dir. Serbest iyonda bu iki üçlü terimin enerjisi Şekil 9.5 de görülmektedir. Düzgün sekizyüzlü alanda d^2 iyonu şu dizilişlere sahiptir:

$$t_{2g}^2 < t_{2g}^1 e_g^1 < e_g^2$$

Kristal alan yarılmasına ait bilgilerimizden bu dizilişler için enerjileri şöyle yazabiliriz:

$$E(t_{2g}^2, \mathrm{T}_{1g}) = 2(-\tfrac{2}{5}\Delta_\mathrm{o}) = -0{,}8\Delta_\mathrm{o}$$ Type equation here.

$$E(t_{2g}^1 e_g^1, \mathrm{T}_{2g}) = (-\tfrac{2}{5} + \tfrac{3}{5})\Delta_\mathrm{o} = +0{,}2\Delta_\mathrm{o}$$

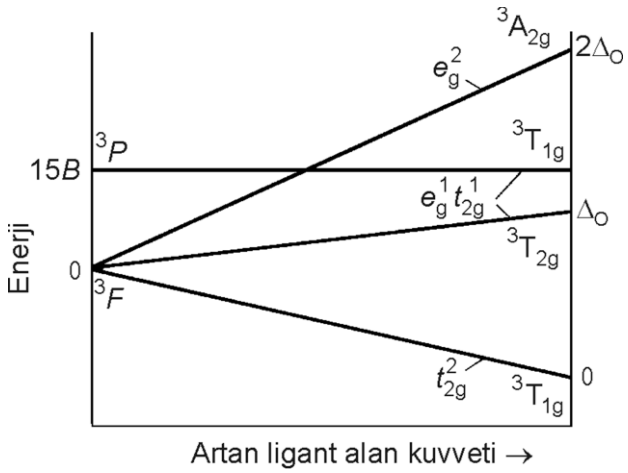
$$E(e_g^2, \mathrm{A}_{2g}) = 3(\tfrac{2}{5})\Delta_\mathrm{o} = +1{,}2\Delta_\mathrm{o}$$

Bundan dolayı, düşük terimin enerjisine göre bağıl enerjiler şöyledir:

$$E(t_{2g}^2, \mathrm{T}_{1g}) = 0\,,$$

$$E(t_{2g}^1 e_g^1, \mathrm{T}_{2g}) = +\Delta_\mathrm{o}\,,$$

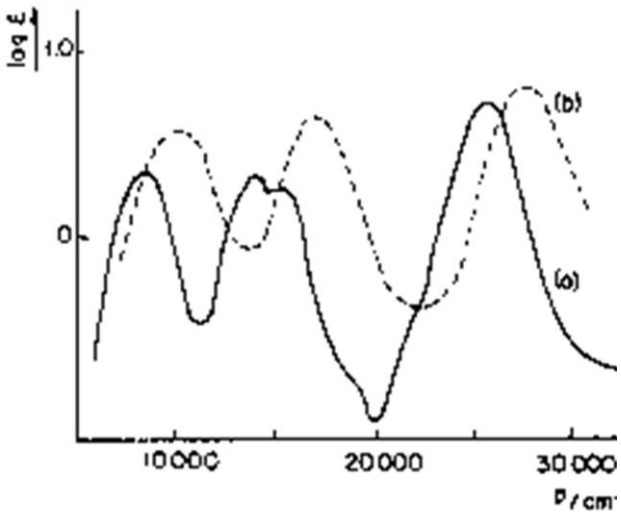
$$E(e_g^2, \mathrm{A}_{2g}) = +2\Delta_\mathrm{o}$$



Şekil 9.5 d^2 dizilişi için serbest iyon (solda) ve düzgün sekizyüzlü alan (sağda) terimleri ilişkilendirme diyagramı.

Şekil 9.5 de d^2 dizilişi için serbest iyon ve düzgün sekizyüzlü üçlü terimlerin ilişkilendirmeleri görülmektedir. d^1 iyonunda $^2T_{2g}$ ve ^2E_g düzeyleri arasındaki fark düzgün sekizyüzlü yarılma enerjisi Δ_o = 10Dq iken, d^2 iyonunda bu enerji $^3T_{2g}$ ile $^3A_{2g}$ arasındaki farka eşittir. d^1 iyonunun terim sembolleri ile ilişkili iyonların terim sembollerinin bulunmasında olduğu gibi, d^2 ve d^7 iyonlarının terim sembolleri ve bağıl enerji sıralamaları aynı; d^3 ve d^8 iyonlarının terim sembolleri aynı, fakat bağıl enerji sıralamaları d^2 iyonununkinin tersidir. d^1 iyonunda açıklandığı gibi düzgün dörtyüzlü yapıda terim sembollerinin bağıl enerji sıralaması düzgün sekizyüzlü yapıdakinin tersidir.

Düzgün sekizyüzlü alanda d^3 iyonuna ait terim sembollerinin enerji sıralaması d^2 iyonununkinin tersidir. Sadece en düşük ve en yüksek enerjili terimler yer değiştirir. Serbest iyon *P* teriminin yarılmasından gelen T_{1g} ile T_{2g} nin bağıl enerji sıralaması aynı kalır. d^3 iyonunda, ^4F den gelen $^4T_{1g}$ ile ^4P den gelen $^4T_{1g}$ terimleri enerji sıralamasında birbirine yakındır. Simetrileri aynı olan bu terimler d^2 iyonunda birbirinden uzaktır. Bu nedenle d^2 iyonunda T_{1g} terimleri arasında önemli ölçüde bir karışma olmadığı halde d^3 iyonunda vardır. Orbital karışması sonucunda düşük enerjili terim daha düşük enerjiye, yüksek enerjili terim de daha yüksek enerjiye kayar.



Şekil 9.6 a) $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ ve b) $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$ iyonlarının sudaki çözeltiden alınmış elektronik soğurma spektrumları.

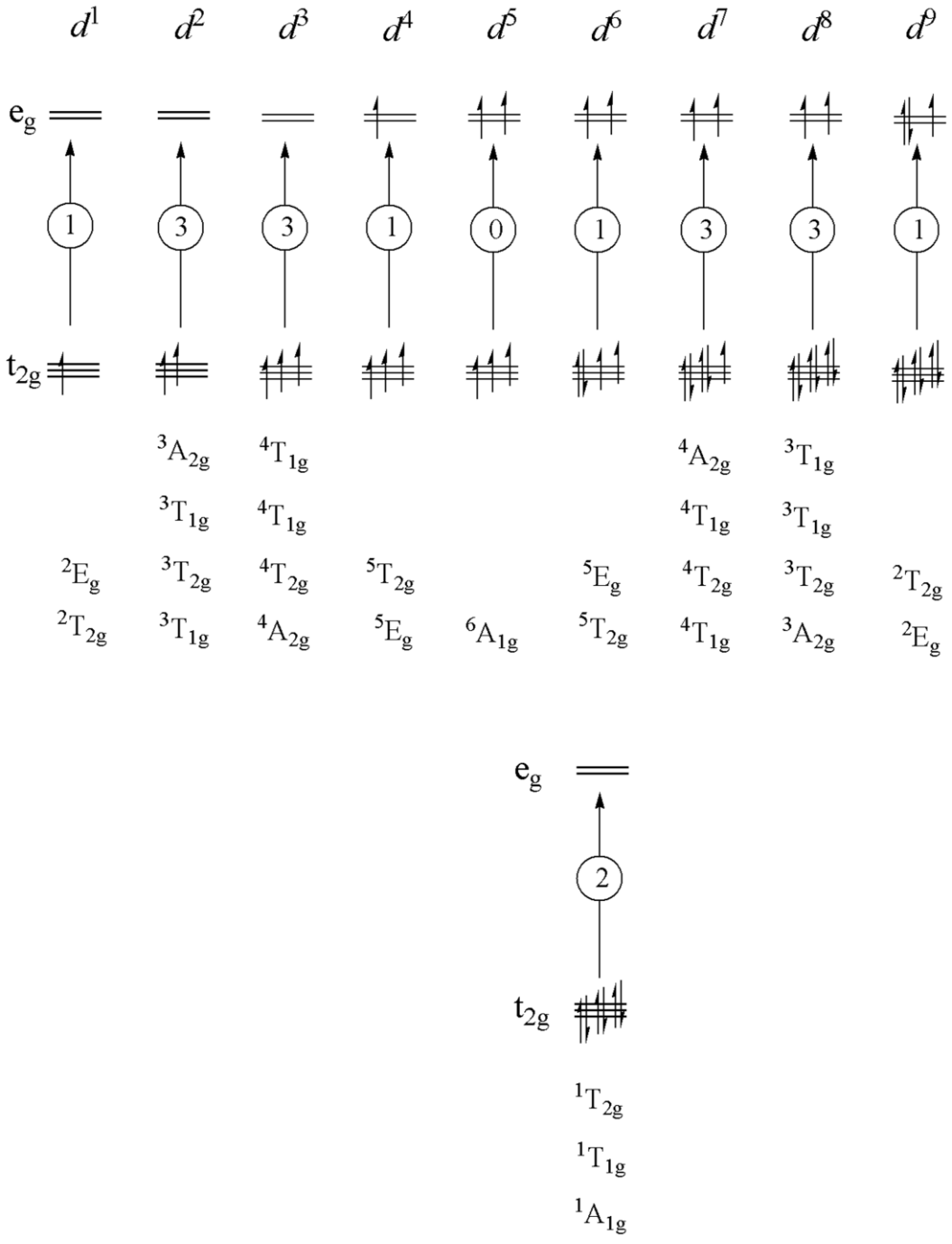
Düzgün sekizyüzlü alanda d^7 iyonuna ait terim sembolleri, d^2 iyonuna ait terim sembollerinin bağıl sırasını izler. Benzer şekilde d^8 iyonuna ait terim sembolleri, d^3 iyonuna ait terim sembollerinin bağıl sırasını izler.

Elektronik spektrumlara örnek olarak $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ ve $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$ iyonlarının spektrumları Şekil 9.6 da verilmektedir. Ni^{+2}, bir d^8 iyonudur. Şekil 9.5 deki d^2 terim sembollerinin ters enerji sıralamasına sahip d^8 terim sembolleri (Çizelge 9.5) arasında üç elektron geçişi beklenir. Bu geçişler en düşük enerjiliden başlayarak $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(^3F)$, $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(^3P)$ olmalıdır. Parantez içine yazılan terimler, $^3T_{1g}$ lerin hangi serbest iyon terim sembolünden geldiğini belirtmektedir.

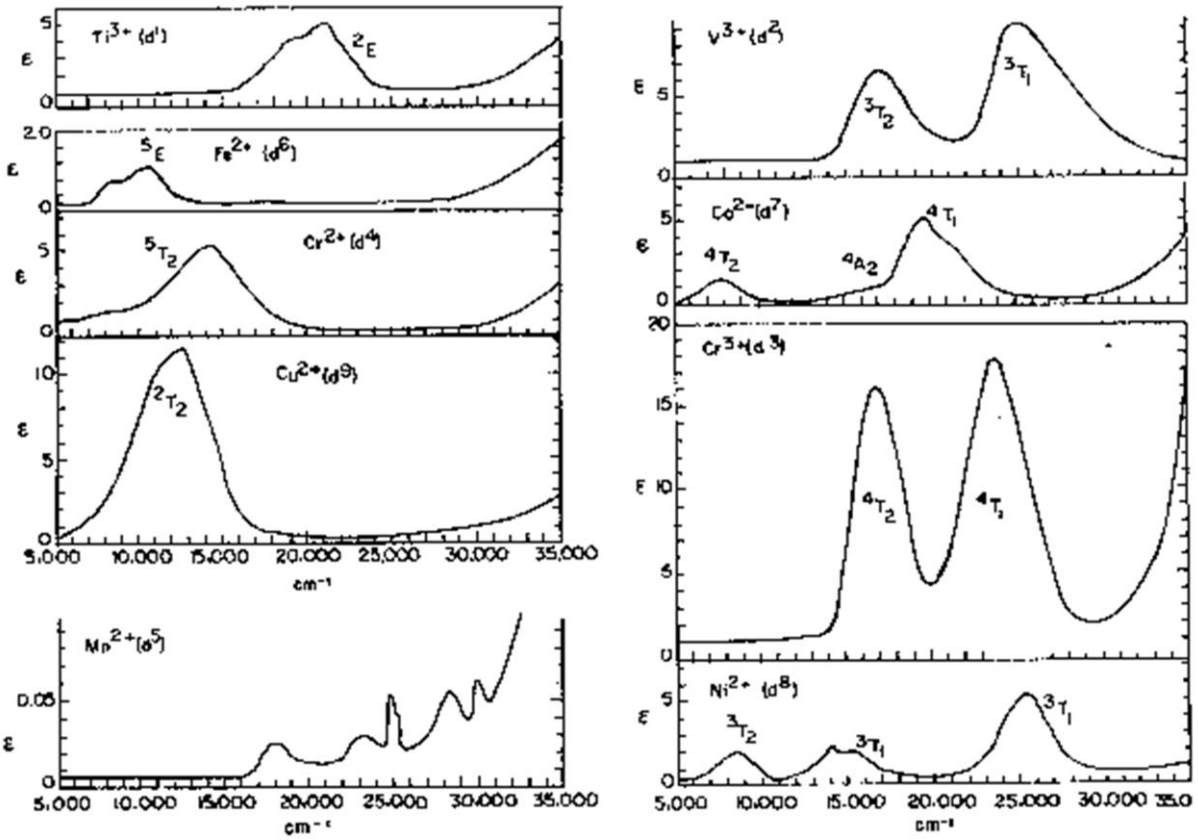
Şekildeki spektrumlarda 7000, 15000 ve 25000 cm^{-1} civarında üç soğurma bandı görülmektedir. Spektrokimyasal seride amonyak suya göre daha kuvvetli bir ligant olduğundan, amonyaklı komplekste bantlar daha yüksek enerjiye doğru kaymıştır.

Düzgün sekizyüzlü zayıf alan komplekslerinde elektronik spektrum için önemli olan geçişler Çizelge 9.6 da özetlenmektedir. Çizelgede d^1, d^4, d^6 ve d^9 iyonları için bir, d^2, d^3, d^7 ve d^8 iyonları için üç elektron geçişi önerilmekte, d^5 iyonu için elektron geçişi önerilmemektedir. Ayrıca terim sembollerinin bağıl sıralaması yönünden, d^n, d^{5-n} ve d^{10-n} iyonları arasındaki ve d^n ve d^{5+n} iyonları arasındaki ilişkiler görülmektedir. Kuvvetli alan olması halinde yukarıdakilere ek olarak d^4, d^5, d^6 ve d^7 dikkate alınmalıdır. Bunlardan d^4, d^5 ve d^7 iyonları elektron geçişleri yönünden sırasıyla d^1, d^2 ve zayıf alan d^4 iyonlarına benzer. Geri kalan kuvvetli alan d^6 iyonu için terim sembolleri ve bağıl enerjileri Çizelge 9.6 ya eklenmiştir.

Çizelge 9.6 Zayıf düzgün sekizyüzlü alanda d^n iyonlarının terim sembolleri ve bağıl enerjileri. Elektron geçiş sayıları ok üzerine çizilmiş daireler içerisinde verilmiştir. Ayrıca kuvvetli düzgün sekizyüzlü alanda d^6 iyonu için de elektron geçişleri gösterilmiştir.



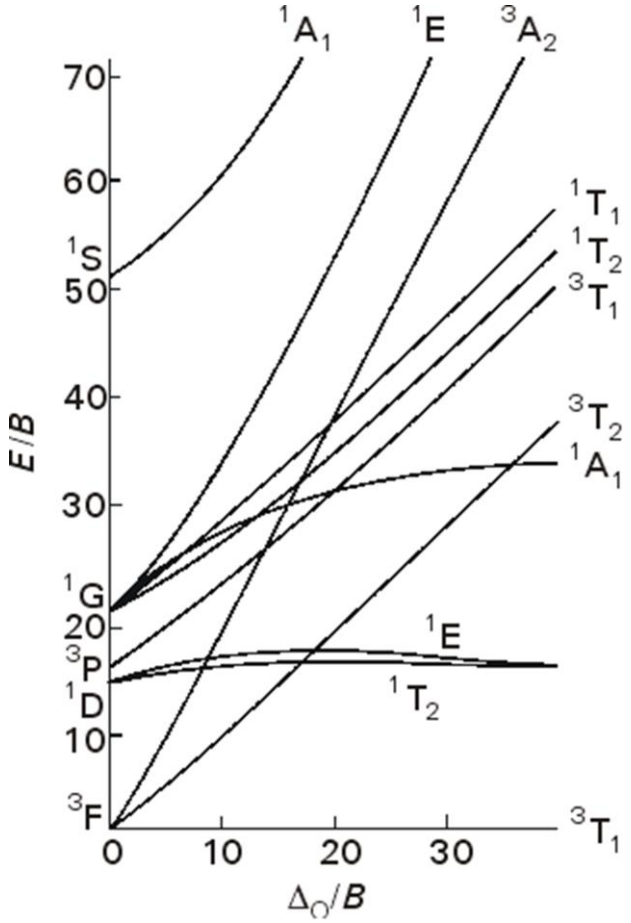
Şekil 9.7, elektron geçişlerinin morötesi-görünür bölge spektrumlarında ne şekilde belirdiğini özetlemektedir. Spektrumlar, bazı birinci sıra geçiş metallerinin +2 veya +3 değerlikli iyonlarının hekzaakua



Şekil 9.7 Bazı birinci sıra geçiş metallerinin +2 ve +3 değerlikli iyonlarının düzgün sekizyüzlü akua komplekslerinin morötesi görünür bölge spektrumları.

komplekslerine aittir. Şekildeki ilk dört spektrum d^1, d^4, d^6 ve d^9 iyonlarına aittir ve beklendiği gibi birer bant gözlenmektedir. Beşinci spektrum $[Mn(H_2O)_6]^{+2}$ kompleksine aittir. Bu düzgün sekizyüzlü zayıf alan akua kompleksindeki Mn^{+2}, yüksek spinli d^5 iyonu olduğundan spektrumunda herhangi bir soğurma bandı gözlenmemesi gerekir. Beşinci spektrumda görülen pikler spin ve orbital yönünden yasaklı geçişlere aittir. Bu geçişlerin olasılığı dolayısıyla bantların şiddeti o kadar küçüktür ki, spektrumdaki bantlar ancak düşey eksendeki soğurma eşeli 100 kez büyütülmek suretiyle gözlenebilmiştir.

Şekil 9.7 deki son dört spektrum d^2, d^3, d^7 ve d^8 iyonlarına aittir. Bu iyonlara ait spektrumların herbirinde üç soğurma bandı görülmelidir. Sonuncu spektrumda bu üç bant görüldüğü halde sondan evvelki üç spektrumda ancak iki bant görülmektedir. Bunun nedeni yük aktarım piklerinin oluşmasıdır. Yük aktarım geçişleri spin ve orbital yönünden izinli olduklarından çok şiddetli soğurma bantları verir. Bu nedenle $d \rightarrow d$ elektron geçişleri için spektrumun yüksek enerji bölgesinde beklenen üçüncü bandın yük aktarım pikleri tarafından örtüldüğü söylenebilir.



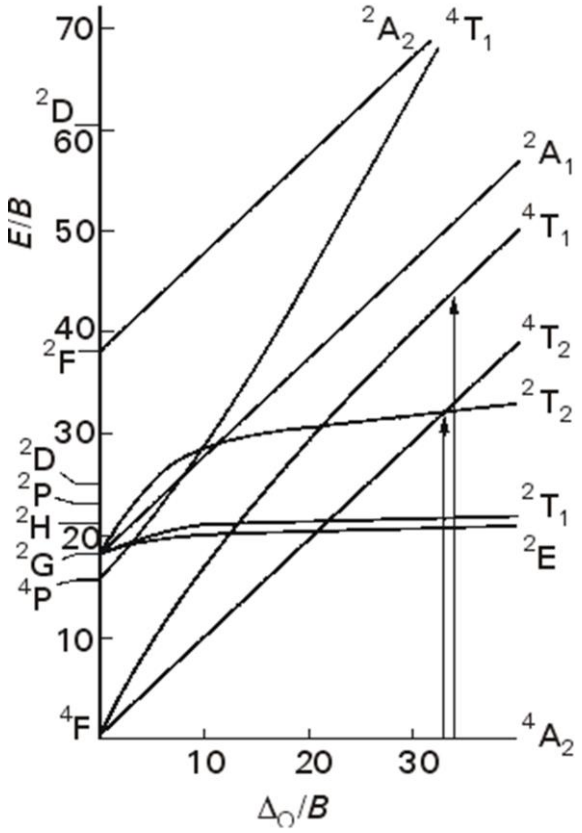
Şekil 9.8 d^2 iyonu için Tanabe-Sugano diyagramı. Bütün Tanabe-Sugano diyagramlarında olduğu gibi, terim sembollerinde çift değer için kullanılan g altyazısı basitlik için yazılmamıştır.

9.4.3 Tanabe-Sugano Diyagramları

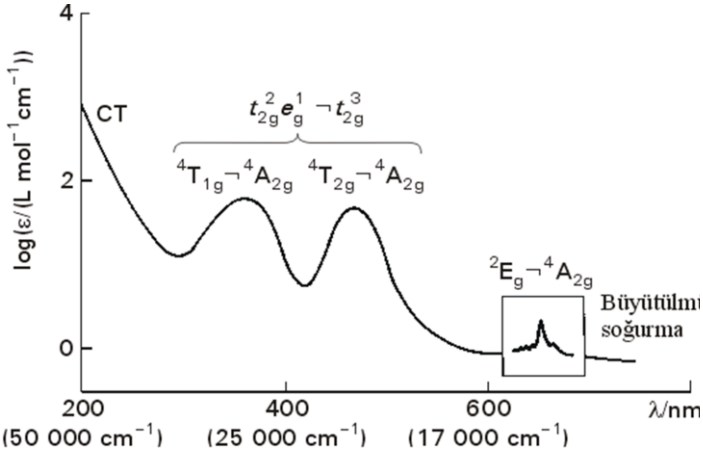
Orgel diyagramlarında serbest iyon terimlerinin ligant alan şiddetine göre yarılmaları gösterilmekteydi. Bu diyagramlar sadece zayıf alan kompleksleri için çizilmişlerdi. l954 yılında Japon bilim adamları Y.Tanabe ve S.Sugano kuvvetli alan kompleksleri için de kullanılabilecek diyagramlar geliştirdiler. Bu diyagramlarda düşey eksen terim sembollerinin enerjilerini, yatay eksen de yarılma enerjisini göstermektedir. Elektronlararası etkileşim enerjisinin bir ölçüsü olan *B* parametresi ile bölmek suretiyle koordinat eksenlerindeki enerjiler birimsiz değerler haline getirilmişlerdir. Yani bu diyagramlarda terim enerjileri *E/B* olarak verilir ve Δ_o/B ye karşı çizilir. Ayrıca en düşük enerjili temel hal teriminin enerjisi referans olarak kabul edilip yatay eksen üzerine alınmıştır. Böylece bütün enerjiler, temel hal enerjileri başlangıç kabul edilerek gösterilmiştir. Zayıf alan komplekslerinden kuvvetli alan komplekslerine geçiş, çiftlenme enerjisinin büyüklüğüne bağlı olduğuna ve çiftlenme enerjisi de kompleksten komplekse değiştiğine göre, farklı yarılma enerjilerinde olmalıdır. Bu güçlük yarılma enerjisini *B* parametresine bölerek giderilmiştir. Çünkü *B*, elektronlararası etkileşimin, dolayısıyla çiftlenme enerjisinin bir ölçüsüdür.

Ek-4 de bütün düzgün sekizyüzlü d^n iyonları için Tanabe-Sugano diyagramları verilmektedir. Düzgün sekizyüzlü d^2 iyonu için Tanabe-Sugano diyagramı Şekil 9.8 de görülmektedir. d^2 dizilişine ait serbest iyon terim sembolleri ^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ve ^1S dir. Çizelge 9.4 den görüleceği gibi, serbest iyon ^3F terimi düzgün sekizyüzlü alanda $^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$ ve $^3A_{2g}$ terimlerine yarılır. Serbest iyon ^3P terimi düzgün sekizyüzlü alanda $^3T_{1g}$ terimine dönüşür. Serbest iyon ^1D terimi düzgün sekizyüzlü alanda $^1T_{2g}$ ve ^1E_g terimlerine yarılır. Serbest iyon ^1G terimi düzgün sekizyüzlü alanda $^1A_{1g}$, $^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ ve ^1E_g terimlerine yarılır. Serbest iyon ^1S terimi düzgün sekizyüzlü alanda $^1A_{1g}$ terimine dönüşür. Tanabe-Sugano diyagramları soğurma spektrumlarında gözlenen bantların hangi geçişlere karşı geldiğini bulmak ve kristal alan yarılma enerjisini hesaplamak için kullanılır.

Şimdi Tanabe-Sugano diyagramı kullanılarak bir spektrumdan Δ_o ve B değerlerinin nasıl bulunduğunu $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ örneğinde inceleyelim. Cr^{+3} bir d^3 iyonudur ve d^3 iyonu için Tanabe-Sugano diyagramı Şekil 9.9 da verilmektedir. Şekil 9.10 da ise $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ kompleks iyonuna ait morötesi-görünür bölge elektronik soğurma spektrumu görülmektedir. Şekil 9.10 daki spektrumda 21550 cm^{-1} ($^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$) ve 28500 cm^{-1} de ($^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$) düşük enerjili iki *d-d* geçişi görülmektedir. Bu soğurma bantlarının enerjilerinin oranı 1,32 dir. Şekil 9.9 da $^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ve $^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ geçişlerinin enerjileri artan alan kuvveti ile büyümektedir. Diyagramda bu enerji oranını (1,32) sağlayan tek nokta deneme yanılma ile bulunur. Bunun için önce değişik alan şiddetlerinde ölçülen iki geçişin enerjilerinin oranı alan şiddetine karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen grafikten 1,32 oranına karşı gelen alan şiddeti için Δ_o/B = 32,9 değeri bulunur. Şimdi Tanabe-Sugano diyagramından bu alan şiddetinde iki geçişin enerjileri okunabilir. Düşük enerjili geçişi simgeleyen okun ucuna düşey eksende karşı gelen 32,7B enerji değeri, 32,7B = 21550 cm^{-1} eşitlenmesinden B = 657 cm^{-1} ve Δ_o/B = 32,9 oranından ise Δ_o = 21550 cm^{-1} bulunur. Düşey ve yatay eksende okunan değerlerin birbirine yakın olması bir rastlantıdır.



Şekil 9.9 d^3 dizilişi için Tanabe-Sugano diyagramı. Terim simgelerinde çift değer için kullanılan g altyazısı basitlik için gösterilmemiştir.



Şekil 9.10 $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ kompleks iyonunun morötesi-görünür bölge elektronik soğurma spektrumu. Düşük dalgaboyunda yük aktarım (CT) bandının eteği görülüyor. Uzun dalgaboyundaki bant çok zayıf şiddetlidir ve yasaklı bir geçişe karşı gelir. Düşük enerjili orta şiddetli iki soğurma bandı izinli *d-d* geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

9.5 Elektronlararası Etkileşimler

Elektronik enerji düzeylerini ligant alanlarının etkilediğini ve serbest iyon terimlerinin düzgün sekizyüzlü ve düzgün dörtyüzlü simetrilerde olduğu gibi uygun terimlere ayrıldığını biliyoruz. Ayrılmanın ligant alan yarılma enerjisinin büyüklüğü ile arttığını Orgel ve Tanabe-Sugano diyagramlarında görmekteyiz. Bu yarılmalarda oluşan terimlerden aynı simetride olanlara ait doğruların artan alan kuvveti ile bükülerek birbirinden uzaklaştığı görülmektedir. Orbital karışması dediğimiz bu olayda düşük enerjili terim daha düşük enerjiye, yüksek enerjili terim daha yüksek enerjiye kayar. Şekil 9.8 deki Tanabe-Sugano diyagramında serbest iyon ^1S ve ^1G terimlerinden $^1A_{1g}$ terimlerinde orbital karışmasının etkisi açıkça görülmektedir. Alan kuvveti arttıkça bu iki terimin enerjilerini gösteren doğrular bükülerek birbirinden uzaklaşmaktadır.

Elektronik soğurma spektrumlarının incelenmesinde nitel tartışmalar için elektronlararası etkileşimler bazen önemsenmeyebilir. Ancak spektrumlardan elde edilen sayısal verilerin açıklanmasında elektronlararası etkileşimin de dikkate alınması gerekir. Elektronlararası etkileşimin bir ifadesi olan orbital karışmasının büyüklüğü Racah'ın *B* ve *C* parametreleri ile belirlenir. Spin çoklukları aynı olan terimler arasındaki elektron geçişlerinde *B* parametresinin bilinmesi yeterlidir. Spin çoklukları farklı olan terimler arasındaki geçişlerin açıklanmasında ise *B* ve *C* parametrelerinin her ikisinin de bilinmesi gereklidir. Kaba ölçümler için Racah'ın *B* parametresinin değeri yaklaşık olarak 1000 cm^{-1} alınabilir. *C* parametresinin de *B* nin yaklaşık 4,5 katı olduğu düşünülür.

Elektronlararası etkileşime uğrayan T_{1g} terim sembolleri serbest iyonların *F* ve *P* terimlerinden geldiği için bu terimler arasındaki enerji farkı 15*B* olarak kalır. Atom spektrumları verilerinden yararlanarak bazı geçiş metal iyonları için hesaplanan *B* değerleri Çizelge 9.7 de verilmektedir.

Racah parametrelerini açıklamak için, düzgün sekizyüzlü $[CrF_6]^{-3}$ kompleksinin spektrumunu inceleyelim. Bir zayıf alan d^3 iyonu olan komplekse ait elektron geçişlerinin neler olduğu ve bu geçişlerin nasıl hesaplanması gerektiği Çizelge 9.8 de gösterilmektedir. Elektronlararası etkileşim nedeniyle enerji düzeylerinde yapılan düzeltme, x ile gösterilmiştir. Bu verilerin değerlendirilmesi için daha önce çıkarılan enerji düzeylerine ve ilgili terimlere başvurulmalıdır. Bu çizelgenin birinci sütununda, serbest iyon terimleri ^4F ve ^4P den ileri gelen düzgün sekizyüzlü enerji düzeyleri ve bunların terim sembolleri görülmektedir. Serbest iyon terimleri ^4F ile ^4P arasındaki enerji farkı 15*B* olarak tanımlanmıştır. Çizelge 9.8 in ikinci sütununda, elektronlararası etkileşim dikkate alınarak düzeylerin enerjilerinin nasıl hesaplanması gerektiği gösterilmektedir. Enerji düzeylerinin sayısal değerleri son üç sütunda verilmektedir. I başlığı altındaki birinci kısımda, ikinci sütundaki bağıntılardan yararlanılarak hesaplanan enerjiler verilmektedir. Hesaplamalarda $\Delta_o = 1{,}49 \cdot 10^4$ cm^{-1} ve $B = 0{,}918 \cdot 10^3$ cm^{-1} değerleri kullanılmıştır. Görüldüğü gibi, Δ_o değeri

Çizelge 9. 7 Bazı geçiş metal iyonları için *B* parametresinin değerleri (cm^{-1}).

Metal	M^{+2}	M^{+3}
Ti	695	-
V	755	861
Cr	810	918
Mn	860	965
Fe	917	1015
Co	971	1065
Ni	1030	1115

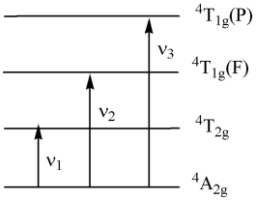
$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ geçişinin enerjisi $\Delta_o = 1{,}49 \cdot 10^4$ cm^{-1} den hesaplanmıştır. *B* değeri ise, Çizelge 9.7 den alınmıştır. II Başlığı altındaki kısmında, nefeloksetik etki dikkate alınarak ($B' = 0{,}827 \cdot 10^3$ cm^{-1}) yapılan hesapların sonuçları verilmektedir. Görüldüğü gibi bu sonuçlar, çizelgede verilen deneysel değerlere yakındır.

Serbest iyondaki elektronlar arası etkileşimi gösteren Racah parametresi *B*, kompleksin oluşması ile daha düşük bir *B′* değeri alır. *B* değerindeki bu düşüş, merkez atom orbitalleri ile ligant orbitalleri arasında daha fazla etkileşimden dolayı büyük hacimli molekül orbitallerinin oluşması ve böyle yayvan orbitallerde elektronlararası etkileşimin az olmasından ileri gelmektedir. Daha önce de söz edildiği gibi, bu etkiye nefeloksetik etki denir. Bu etkinin büyüklüğü nefeloksetik oran $\beta = B'/B$ ile gösterilir. Burada *B* parametresinin serbest iyona ve *B′* parametresinin de düzgün sekizyüzlü komplekse ait olduğuna dikkat edilmelidir. Dolayısıyla nefeloksetik oran şöyle de yazılabilir:

$$\beta = \frac{B(\text{kompleks})}{B(\text{serbest iyon})}$$

β değerleri metal iyonu ve ligantın kimliğine bağlıdır. Küçük β değeri, *d* elektronlarının ligantlara doğru fazla yayıldığını ve dolayısıyla komplekste kovalent karakterin fazla olduğunu gösterir. Örneğin F^- komplekslerine oranla Br^- komplekslerinde nefeloksetik değerin daha küçük olması, Br^- ligandının iyondaki elektron itmelerini F^- iyonuna oranla daha büyük ölçüde azalttığını gösterir. Bu da, bromo komplekslerinde benzer floro komplekslerindekine oranla kovalent karakterin daha fazla olmasıyla uyumludur. Nefeloksetik oran ligandın sertliğine de bağlıdır. Ligant ne kadar yumuşaksa nefeloksetik oran o kadar küçüktür.

Çizelge 9.8 $[CrF_6]^{-3}$ kompleksinde deneysel verilerden yararlanılarak geçiş enerjilerinin hesaplanması. Enerjiler 1000 cm^{-1} biriminde verilmektedir.

Enerji Düzeyi Diyagramı	Tahmin edilen enerji	I	II	Deneysel
	$1{,}2\Delta_o + 15B + x$	$31{,}7 + x$	34,8	34,4
	$1{,}8\ \Delta_o - x$	$26{,}8 - x$	22,4	22,7
	$1{,}0\ \Delta_o$	14,9	14,9	14,9
	0	0	0	0

Serbest iyon d^3 dizilişi için Çizelge 9.8 de verilen düzeyler arasındaki geçişler spektrumda elde edilen verilere uymalıdır. Çizelge 9.8 deki geçiş enerjilerinden, nefeloksetik etki yönünden düzeltilmiş Racah Parametresi *B′* için şu ifade bulunur:

$$15B' = \nu_3 + \nu_2 - 3\nu_1 \qquad (9.9)$$

Burada ν_1, ν_2 ve ν_3 geçiş enerjilerinin deney sonuçlarından elde edilen değerler olduğuna dikkat edilmelidir. Böylece B' değerleri spektrumlardan ölçülen verilerden hesaplanabilir. Çizelge 9.8 in son sütununda ν_1, ν_2 ve ν_3 için denel değerler verilmektedir. Bu değerler kullanılarak B' parametresi hesaplanabilir.

$B' = [34400 + 22700 - 3(14900)]/15 = 827\ cm^{-1}$

Nefeloksetik oran β, ligantlar ve merkez iyonları ampirik olarak bulunmuş nefeloksetik h ve k parametrelerinden de hesaplanabilir. Çizelge 9.9 da bazı merkez iyonu ve ligantların h ve k parametreleri görülmektedir. Nefeloksetik h ve k parametrelerinden nefeloksetik oran

$$\beta = 1 - h.k \qquad (9.10)$$

bağıntısı kullanılarak hesaplanabilir. Çizelge 9.9 daki verilerden $[CrF_6]^{-3}$ kompleksi için nefeloksetik oran

β = 1 - h.k = 1 - (0,8).(0,20) = 1 - 0,16 = 0,84

olarak bulunur. Çizelge 9.3 teki B = 918 değeri ve yukarıda hesaplanan B' = 827 değeri kullanılarak da nefeloksetik oran hesaplanabilir.

ß = B'/B = 827/918 = 0,90

Her iki yöntemle bulunan oranlar arasında yüzde yedilik bir fark görülmektedir.

Bir ligandın nefeloksetik karakteri, t_{2g} ve e_g orbitallerindeki elektronlar için farklıdır. e_g nin σ örtüşmesi genellikle t_{2g} nin π örtüşmesinden daha büyük olduğu için, bulut genişlemesi birinci için daha fazladır. $e \leftarrow t$ geçişi için ölçülen nefeloksetik parametre, iki orbital türündeki etkilerin ortalamasıdır.

Çizelge 9.9 Bazı merkez iyonu ve ligantlara ait h ve k nefeloksetik parametreleri.

Ligant	h	Metal	k
F^-	0,8	Mn^{+2}	0,07
H_2O	1,0	V^{+2}	0,10
dmf	1,2	Ni^{+2}	0,12
üre	1,2	Mo^{+3}	0,15
NH_3	1,4	Cr^{+3}	0,20
en	1,5	Fe^{+3}	0,24
$C_2O_4^{-2}$	1,5	Rh^{+3}	0,28
Cl^-	2,0	Ir^{+3}	0,28
CN^-	2,1	Tc^{+4}	0,30
Br^-	2,3	Co^{+3}	0,33
N_3^-	2,4	Mn^{+4}	0,50
I^-	2,7	Pt^{+4}	0,60
dtp^-	2,8	Pd^{+4}	0,70
$dscp^-$	3,0	Ni^{+4}	0,80

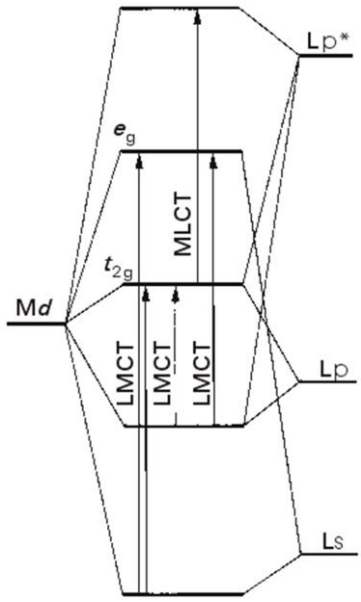
9.6 Yük Aktarım Bantları

Daha önce de belirtildiği gibi metal d orbitallerinin ligant alanında yarılmalarından ileri gelen d-d geçişlerine ek olarak yük aktarım geçişleri vardır. Yük aktarım geçişlerinde uyarılmayla elektron bir atomdan başka bir atoma geçmektedir. Koordinasyon bileşiklerinde bu yük aktarımı metalden liganda veya liganttan metale olabilir. Şekil 9. 11 de yük aktarım geçişleri özetlenmektedir. Gerçekte saf atom orbitallerinden söz edemeyiz. Çünkü bütün orbitaller molekül orbitalidir. Fakat elektronun metal ağırlıklı bir molekül orbitalinden ligant ağırlıklı bir molekül orbitaline veya ligant ağırlıklı bir molekül orbitalinden metal ağırlıklı bir molekül orbitaline aktarıldığı düşünülürse, birinci de metalden liganda yük aktarımı (MLCT), ikincisinde de liganttan metale yük aktarımı (LMCT) gerçekleşir. Yük aktarım geçişlerinden ileri gelen soğurma bantları, d-d geçişlerinden kaynaklanan bantlara oranla çok daha yüksek şiddetlidir. Örneğin

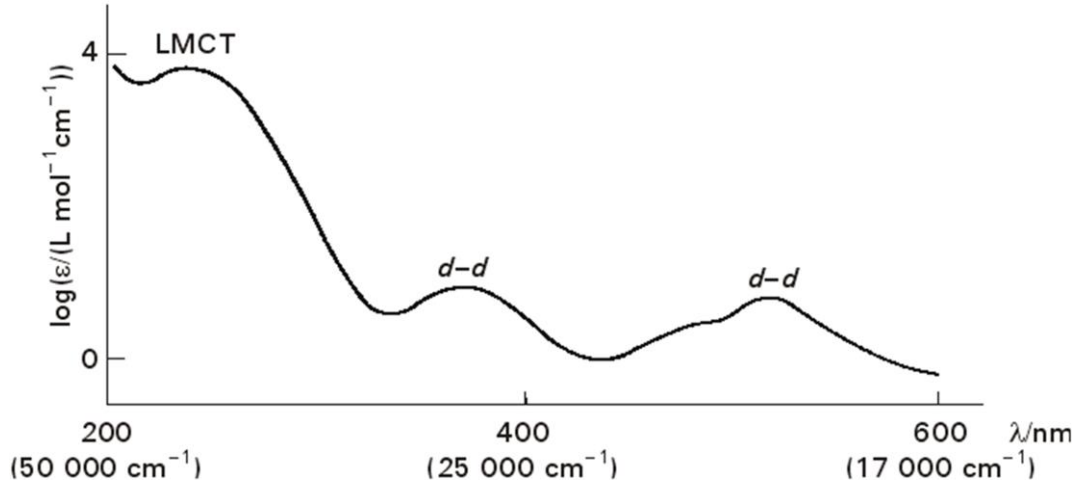
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ kompleks iyonunun spektrumunda (Şekil 9.12) 42000 cm^{-1} civarında görülen kuvvetli soğurma bandının yüksek şiddetli olması nedeniyle bir yük aktarım geçişinden kaynaklandığı söylenebilir. MLCT geçişlerine bir örnek, Fe(II) nin kolorimetrik tayininde kullanılan tris(bipiridin)demir(II) kompleksinin kırmızı renginden sorumlu olan geçiştir.

Bir bandın yük aktarım geçişinden kaynaklandığını belirtmek için bazı bulgular kullanılır. Şekil 9.12 de açıkça görüldüğü gibi bir bandın yüksek şiddeti, yük aktarım geçişinden kaynaklandığını belirten kuvvetli bir göstergedir. Özellikle komplekse yeni sokulan özel bir ligant ile böyle bir kuvvetli soğurma bandı ortaya çıkarsa, bunun yük aktarımından ileri geldiği hemen söylenebilir. Başka bir gösterge de yük aktarım geçişlerinden kaynaklanan soğurma bantlarının frekanslarının çözücüye bağlı olarak değişmesidir.

Şekil 9.12 de olduğu gibi, yük aktarım geçişlerinden kaynaklanan soğurma bantları genellikle *d-d* geçişlerinden ileri gelen soğurma bantlarına oranla daha şiddetlidir. Eğer ligantların ortaklanmamış elektron çiftleri nisbeten yüksek enerjili orbitallerde bulunuyorsa veya metal düşük enerjili boş



Şekil 9.11 Düzgün sekizyüzlü komplekste yük aktarım geçişlerinin basit gösterimi. LMCT: liganttan metale yük aktarım geçişi, MLCT: metalden liganda yük aktarım geçişi.

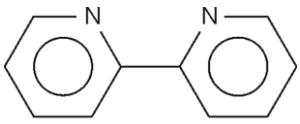


Şekil 9.12 $[Cr(NH_3)_6]^{2+}$ kompleks iyonunun sulu çözeltiden alınan morötesi-görünür bölge soğurma spektrumu. *d-d* geçişlerinden kaynaklanan soğurma bantlarına ek olarak yüksek enerjili morötesi bölgede 42000 cm^{-1} civarında gözlenen soğurma bandı liganttan metale yük aktarım geçişinden ileri gelmektedir.

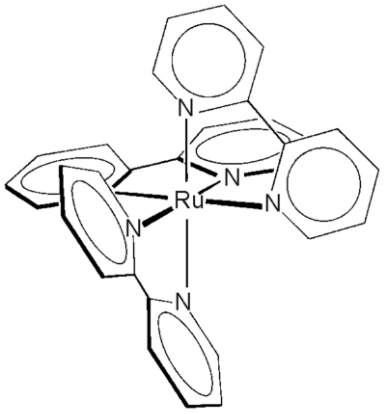
orbitale sahipse yük aktarım bantları spektrumun görünür bölgesinde görülür. Örneğin ressamların kullandığı kadmiyum sarısı pigmentinin (CdS) rengi, $Cd^{2+}(5s)\leftarrow S^{2-}(p)$ geçişinden kaynaklanır. Benzer şekilde, $Hg^{2+}(5s)\leftarrow S^{2-}(p)$ geçişinin bir sonucu olarak HgS kırmızıdır ve aşıboyası, $Fe(3d)\leftarrow O^{2-}(p)$ geçişiyle kırmızı ve sarı renk kazanan demir oksitlerdir.

CrO_4^{-2}, MnO_4^- gibi yüksek değerlikli metallerin oksoanyonları, görünür bölgede LMCT bantlarının gözlendiği bilinen örneklerdir. Bu anyonlarda O atomunun ortaklanmamış elektron çifti metalin düşük enerjili boş bir *d* orbitaline uyarılır. Metal yüksek değerlikli olduğundan *d*-orbitalleri boştur. Zaten bu metal iyonlarının çoğu d^0 iyonudur. Metalin yüksek değerlikli olması nedeniyle *d* orbitallerinin enerjileri düşüktür. Bu nedenle metal(*d*)←O(*p*) yük aktarım geçişinin enerjisi küçük olduğundan bundan kaynaklanan soğurma bandı görünür bölgede gözlenir. Oksoanyonlarda yük aktarım geçişlerinin enerjileri bir grupta yukarıdan aşağı inildikçe artar:

Değerlik	
+7	$MnO_4^- < TcO_4^- < ReO_4^-$
+6	$CrO_4^{2-} < MoO_4^{2-} < WO_4^{2-}$
+5	$VO_4^{3-} < NbO_4^{3-} < TaO_4^{3-}$



2,2′–Bipiridin (bipy)



$[Ru(bipy)_3]^{2+}$

Oksoanyonların yük aktarım geçişlerinin enerjileri, oksoanyonun elektrokimyasal serideki konumlarıyla ilişkilidir; en düşük enerjili geçişler en kolay indirgenen oksoanyonlarda gözlenir.

Metalden liganda yük aktarım geçişleri düşük enerjili bağa karşı π* orbitallerine sahip ligantların komplekslerinde sıklıkla gözlenir. Metal iyonu düşük değerlikliyse, metalden liganda yük aktarım geçişinin enerjisi düşük olur ve bundan ileri gelen soğurma bandı görünür bölgede gözlenir. MLCT geçişlerinin çok yaygın gözlendiği komplekslere örnek diimin ligantlarını içerenlerdir. 2,2′-bipiridin ve 1,10-fenantrolin gibi iki verici azot atomu içeren diiminlerin kompleksleri metalden liganda yük aktarım geçişlerinden kaynaklanan kuvvetli soğurma bantları verir. Bu bantlar çoğunlukla görünür bölgededir. Bundan dolayı da bu tür bileşikler canlı renklere sahiptir. Örneğin tris(2,2′-bipiridil)rutenyum(II) kompleks iyonu turuncu renktedir.

PROBLEMLER

1. Mn^{+2} iyonunun sudaki çözeltileri uçuk pembe renklidir. Nedenini açıklayınız.

2. Şekil 9.7 de verilen Ni^{+2} iyonunun sudaki çözeltisine ait spektrumda 8800, 14000 ve 25200 cm^{-1} de üç soğurma piki görülmektedir. Bu piklerin hangi elektron geçişlerinden ileri geldiğini bulunuz.

3. Bir düzgün sekizyüzlü d^3 iyonunun morötesi-görünür bölge spektrumu için önemli olan dörtlü terimler nelerdir? Bunların herbirinin eşenerjililik sayılarını ve bağıl enerji sıralamasını veriniz.

4. Spektrumun görünür bölgesi yaklaşık 15000-25000 cm^{-1} aralığındadır. Bu aralıkta en düşük frekanstan başlayarak kırmızı, turuncu, sarı, yeşil ve mavi renklerin eşit aralıklarla sıralandığını varsayarak, Şekil 9.7 de spektrumları verilen Cu^{+2}, Cr^{+3} ve Ni^{+2} iyonlarının sudaki çözeltilerinin renklerini tahmin ediniz.

5. NH_3 ve Cl^- ligantlarından oluşan sekizyüzlü Co(III) kompleksi, ε değeri 60 ve 80 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ olan iki bant, ε = 2 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ olan bir zayıf bant ve daha yüksek enerjide ε = 2×10^4 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ olan bir kuvvetli bant verir. Bu bantların ne tür geçişlerden kaynaklandığını belirtiniz.

6. CrO_4^{-2} ve MnO_4^- iyonları, ligantları oksit olan düzgün dörtyüzlü komplekslerdir. Bu komplekslerdeki Cr^{+6} ve Mn^{+7} birer d^0 iyonu olduğu halde, bu komplekslerin renkli olmalarının nedenini açıklayınız. Bu komplekslerin hangisinde elektron geçişinin daha yüksek enerjili olduğunu tahmin edersiniz? Yanıtınızın nedenini açıklayınız.

7. MnO_4^- iyonunun spektrumunda 18500 ve 32200 cm^{-1} iki soğurma bandı gözleniyor. Δ_T doğrudan gözlenemediği halde, iki yük aktarım geçişinin tanımlanmasından Δ_t nin nasıl tahmin edileceğini açıklayınız.

8. $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ iyonları soluk mavi yeşildir, fakat kromat iyonu CrO_4^{2-} keskin sarıdır. Geçişlerin kaynağını tanımlayınız ve bağıl şiddetleri açıklayınız.

9. $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ kompleksinde en yüksek enerjili elektron geçişi hangi terimler arasında olur? en düşük enerjili geçiş ν_1 = 8500 cm^{-1} olduğuna göre en yüksek enerjili elektron geçişinin (ν_3) enerjisini hesaplayınız.

10. a) Morötesi-görünür bölge spektrumlarında *d-d* elektron geçişlerinden ileri gelen tek ve üç pik veren düzgün sekizyüzlü komplekslerin merkez iyonunda kaçar elektron olduğunu belirtiniz.
b) Bu elektron dizilişlerinde hangi terimler arasında elektron geçişleri izinlidir?

11. a) Düzgün sekizyüzlü alandaki bir d^2 iyonunun hangi terim sembollerinin tanımladığı düzeyler arasında izinli elektron geçişleri vardır?
b) Elektron dizilişlerindeki olasılıkları dikkate alarak bu terimlerin nasıl oluştuğunu açıklayınız.

12. Elektron geçişleri yönünden düzgün sekizyüzlü d^1 ve d^9 iyonlarına ait terim sembollerinin tanımladığı enerji düzeylerinin bağıl sıralaması birbirinin tersidir. Bu farklılığı elektron dizilişlerindeki olasılıkları dikkate alarak açıklayınız.

13. a) Co^{+2} için serbest iyon terim sembolleri nelerdir?
b) Düzgün sekizyüzlü $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ kompleksindeki Co^{+2} iyonu için terim sembolleri nelerdir?

c) $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ kompleksindeki Co^{+2} iyonu için yazdığınız terim sembollerinden hangileri elektronik spektrum için önemlidir?

14. $Ti^{+2}(g)$ iyonunda 3*d* elektronlarından birinin 4*p* orbitallerine sıçradığını varsayarak oluşan uyarılmış $Ti^{+2}(g)$ iyonunun terim sembollerini bulunuz.

15. Aşağıdaki atom veya iyonların temel hal terim sembollerini bulunuz.
O^{-2}, Ne, S^{-2}, Cu^{+2}, Cr, Fe^{+3}, Zn^{+2}

16. $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ iyonunda hangi elektron geçişi kompleksin menekşe renginde olmasının nedenidir?

Bölüm 10

ANORGANİK TEPKİME MEKANİZMALARI

10.1 Önbilgiler

10.1.1 Kararlılık ve İnertlik

Maddelerin kimyasal tepkimelere girme yatkınlıkları iki yönden incelenir. Bunlardan birincisi termodinamik, diğeri kinetiktir. Termodinamik, tepkimelerin başlangıç ve son halleri ile ilgilenir. Ürünlerin serbest enerjileri giren maddelerinkinden düşükse tepkime kendiliğinden oluşur. Serbest enerji değişimi sıfırdan küçük olan böyle olaylara istemli olaylar denir. Termodinamik yasalar çok sayıda olayın incelenmesi sonucunda konulmuş yasalardır. Bu nedenle termodinamik yasalara göre istemli olarak yürütülmesi mümkün olmayan bir deneyi laboratuvarda denemek gereksizdir. Deneniyorsa termodinamik yasalarını değiştirebilecek güçte bir sonuç bekleniyor demektir. Buna göre istemli olarak yürüyen bir tepkimeye giren maddeler termodinamik yönden kararsız, ürünler ise termodinamik yönden kararlı maddelerdir.

Termodinamik, olayların sadece başlangıç ve son halleri ile ilgilenir, izlenen yolu dikkate almaz. Bir tepkimenin istemli olarak yürüyeceğini termodinamik yasaları belirtiyorsa, olay oluşur. Ancak, olayın hangi

hızla ilerleyeceği belirli değildir. İstemli olayların bazıları normal koşullarda izlenemeyecek kadar yavaştır. Tepkimelerin hangi hızda ilerleyeceğini inceleyen bilim dalı kimyasal kinetiktir. Buna göre maddelerin tepkime yatkınlıkları bir de kinetik yönden incelenmelidir. Hızlı olarak tepkimeye giren maddelere kinetik yönden kararsız anlamında labil (oynak), yavaş tepkime verenlere de inert (atıl) denir. Örnek olarak karbon tetraklorürün hidrolizini ele alalım:

$$CCl_4(s) + 2H_2O(s) \longrightarrow CO_2(g) + 4HCl(g) \qquad (10.1)$$

Hidroliz tepkimesi termodinamik açıdan istemlidir. Ancak su ve karbon tetraklorür karıştırılıp çalkalandığında herhangi bir tepkime gözlenmez, çünkü tepkime oda sıcaklığında çok yavaştır. Buna göre karbon tetraklorür termodinamik yönden kararsız, fakat kinetik yönden inert bir bileşiktir. Bileşiklerin labil veya inert olarak nitelendirilmesi için tepkimelerin hangi hızda olması gerektiği kimyacılar tarafından farklı şekilde yorumlanabilen bir konudur. Ancak H.Taube 1952 de koordinasyon bileşikleri için bir dakika içinde tam olarak tepkime veren komplekslere labil, daha uzun sürede tepkime verenlere de inert denilebileceğini önermiştir. ^{14}C izotopunun izleyici olarak kullanıldığı aşağıdaki yerdeğiştirme tepkimelerinden birincisi labil, diğer ikisi inert olarak düşünülebilir.

$$[Ni(CN)_4]^{2} + 4\,{}^{14}CN^{-} \rightarrow [Ni({}^{14}CN)_4]^{2} + 4CN^{-} \qquad t_{1/2} = 30\,\text{saniye} \qquad (10.2)$$

$$[Mn(CN)_6]^{3} + 6\,{}^{14}CN^{-} \rightarrow [Mn({}^{14}CN)_6]^{3} + 6CN^{-} \qquad t_{1/2} = 1\,\text{saat} \qquad (10.3)$$

$$[Cr(CN)_6]^{3} + 6\,{}^{14}CN^{-} \rightarrow [Cr({}^{14}CN)_6]^{3} + 6CN^{-} \qquad t_{1/2} = 24\,\text{dakika} \qquad (10.4)$$

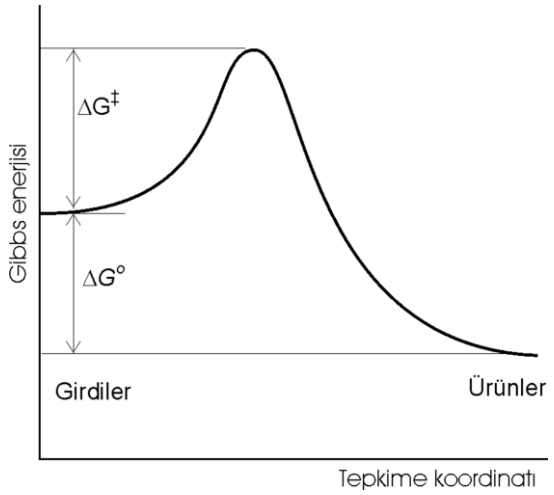
Denklemlerin sonundaki $t_{1/2}$, bir maddenin başlangıçtaki miktarının yarısının tepkimeye girmesi için geçen süreyi göstermektedir ve yarı ömür olarak adlandırılmaktdır.

10.1.2 Enerji Profilleri

Termodinamik ve kinetik kararlılığı açıklamak için tepkimelerin enerji profilleri yararlı olabilir. Şekil 10.1 de

$$A + B \rightleftharpoons C + D \qquad (10.5)$$

tepkimesi için enerji profili görülmektedir. Profilde düşey eksen Gibbs serbest enerjisini, yatay eksen de tepkime koordinatını göstermektedir. Bilindiği gibi tepkime koordinatı, tepkimenin ne derecede ilerlediğini gösterir. Diyagramdaki ΔG^o, giren maddelerle ürünlerin temel hal serbest enerjileri arasındaki fark olduğundan termodinamik kararlılığı gösterir. Aktivasyon serbest enerjisi $\Delta G^{\ddagger}$ ise kinetik inertliği gösterir. Çünkü aktivasyon serbest enerjisi $\Delta G^{\ddagger}$, tepkimenin olabilmesi için aşılması gereken enerji eşiğidir. $\Delta G^{\ddagger}$ değeri



Şekil 10.1 İstemli bir tepkime için enerji profili.

küçükse tepkime hızlı, büyükse yavaş olur.

10.1.3 Tepkime Hızları ve Mekanizmaları

Moleküllerin tepkime verebilmek için çarpışmaları gerektiği düşünülecek olursa, tepkime hızlarının maddelerin derişimleri ile orantılı olacağı sonucuna varılabilir. Tepkime hızları, giren maddelerin derişimlerindeki azalma hızı olarak gösterilecek olursa,

$A \rightarrow$ ürünler (10.6)

tepkimesi için

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (10.7)$$

bağıntısı ve

$A + B \rightarrow$ ürünler (10.8)

tepkimesi için de

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B] \quad (10.9)$$

bağıntısı yazılabilir. Bu genel görüşe göre

$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ (10.10)

tepkimesinde hidrojen bromürün oluşma hızı

$$\frac{d[HBr]}{dt} = -2\frac{d[H_2]}{dt} = -2\frac{d[H_2]}{dt} = k[H_2][Br_2] \quad (10.11)$$

bağıntısına uymalıdır. Denel veriler bu bağıntının doğru olmadığını göstermektedir. M. Bodenstein ve S.C. Lind l906 da tepkime hızının

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + m[HBr]/[Br_2]} \quad (10.12)$$

bağıntısına uyduğunu belirtmişlerdir. Tamamen denel verilere dayanılarak önerilen bu bağıntının nedeni uzun süre açıklanamamıştır. 1919 da J.A. Christiansen, K.F. Heuzfeld ve M.Polanzi, tepkimelerin basamaklar halinde ilerlediğini söylemişlerdir. Bir tepkimenin izlediği düşünülen basamakların tümüne tepkime mekanizması denir. Önerilen tepkime basamakları denel olarak elde edilen hız bağıntısına uymalıdır. Hidrojen bromürün oluşumu için önerilen mekanizmaya göre tepkime basamakları şöyledir:

$$Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br \quad (10.13)$$

$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H \quad (10.14)$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br \quad (10.15)$$

$$H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br \quad (10.16)$$

$$Br + Br \xrightarrow{k_5} Br_2 \quad (10.17)$$

Bu mekanizmaya göre türetilen hız bağıntısı da şöyledir:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2(k_1/k_5)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{1+(k_4/k_3)[HBr]/[Br_2]} \quad (10.18)$$

Önerilen mekanizmaya göre türetilen bu hız bağıntısı, Bodenstein'in hız bağıntısına uymaktadır.

Görüldüğü gibi denge bağıntılarında madde derişimleri kimyasal denklemlere uydukları halde, hız bağıntılarında uymamaktadır. Hız bağıntılarının açıklanabilmesi için tepkime mekanizmalarının önerilmesi gerekir. Bu bağıntılara konumuzun kapsamı dışında olduğu için girilmeyecektir. Yukarıda verilen bağıntının türetilmesi de, bu bölümdeki tartışmaları izleyebilmek için gerekli değildir.

10.1.4 Moleküllerlik

Tepkime mekanizmalarında en yavaş ilerleyen basamak, hızı belirleyen basamaktır. Enerji profilinde en yavaş basamağın aktivasyon serbest enerjisi en yüksektir. Bu basamakta, kovalent bağ oluşturma yönünden değişikliğe uğrayan molekül sayısına moleküllerlik denir. Ünimoleküler bir tepkimede sadece bir molekül, bimoleküler bir tepkimede ise iki molekül değişikliğe uğrar. Hız bağıntısı ile ilgili bağıntıların bulunmasında, diğer basamakların hız belirleyen basamağa etkisi dikkate alınır. Bu bakımdan tepkime hızı ile ilgili tepkime derecesi kavramı, tepkime mekanizması ile ilgili moleküllerlik kavramından farklıdır.

10.2 Yerdeğiştirme Tepkimeleri

Koordinasyon bileşiklerinde bir ligandın başka bir ligant ile yerdeğiştirmesi sık rastlanan tepkime türlerinden biridir ve genel olarak yerdeğiştirme tepkimeleri diye bilinir. Yerdeğiştirme tepkimeleri şu genel denklem ile verilebilir:

$$L_nM{-}X + Y \rightarrow L_nM{-}Y + X \quad (10.19)$$

Burada M merkez metal atomunu, X ayrılan ligandı, Y giren grubu, L yerdeğiştirmeye katılmayan diğer ligantları ve n ise diğer ligantların sayısını gösterir. Ligant yerdeğiştirme tepkimeleri, çoğunlukla artı yüklü merkeze bir ligantın bağlanması şeklinde gerçekleştiğinden, nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleridir. Nükleofil kelimesi çekirdek sever veya artı yük sever anlamındadır. Eksi yüklü bölgeye ilgi duyulmasından dolayı yürüyen tepkimeler ise elektrofilik yerdeğiştirme tepkimeleri olarak bilinir.

Yerdeğiştirme tepkimeleri, izledikleri yol bakımından ikiye ayrılır. Hız belirleyen basamakta ayrılan ligant, merkez atomundan kopuyor ve merkez atomun koordinasyon sayısı düşüyorsa, tepkime ayrışmalı (D, disosiyasyon) mekanizmaya sahiptir.

$$L_nM{-}X \xrightarrow{-X} [L_nM] \xrightarrow{+Y} L_nM{-}Y \qquad (10.20)$$

Görüldüğü gibi [L_nM] ara kompleksinde merkez atomunun koordinasyon sayısı, L_nMX başlangıç kompleksindekinden bir eksiktir. Giren ligant, elektron eksikliği bulunan merkeze bağlanacağı için tepkime nükleofiliktir. Geçiş basamağında sadece bir molekülde kimyasal bağlar değişikliğe uğradığından, tepkime aynı zamanda ünimolekülerdir. Böyle yerdeğiştirme tepkimelerine, ünimoleküler nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri (S_{N1}) denir.

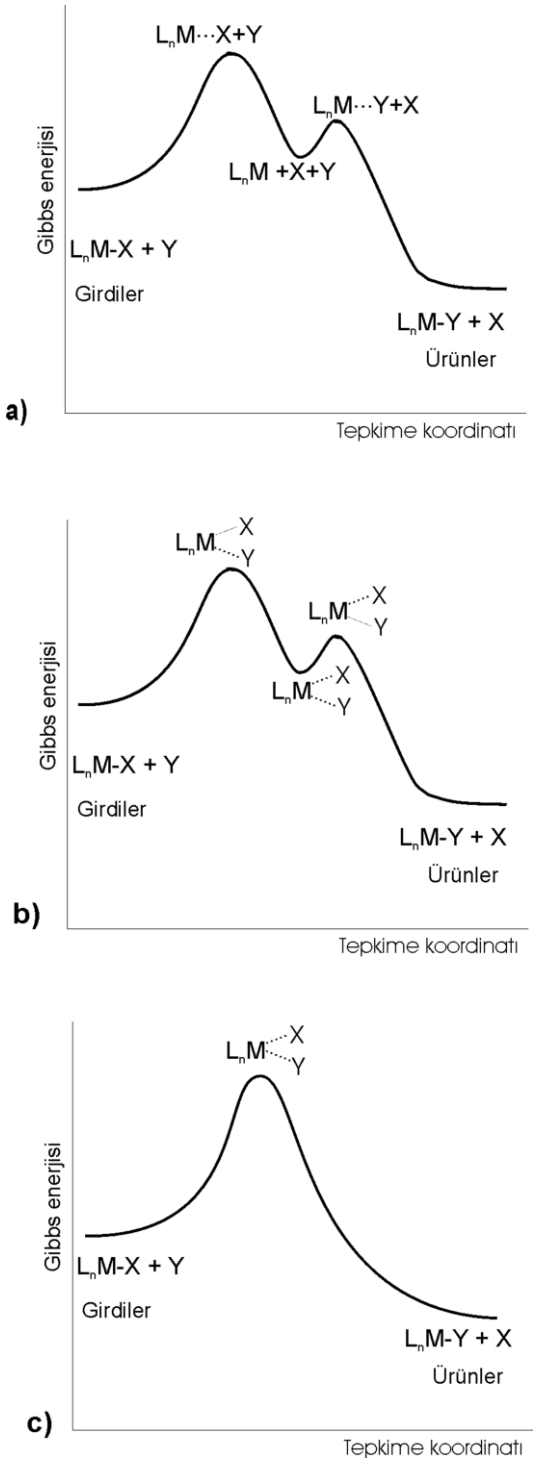
Hız belirleyen basamakta merkez atomunun koordinasyon sayısı artıyorsa,

$$L_nM{-}X \xrightarrow{+Y} \left[L_nM\begin{matrix}X\\Y\end{matrix} \right] \xrightarrow{-X} L_nM{-}Y \qquad (10.21)$$

tepkime birleşmeli (A, birleşmeli) mekanizmaya sahiptir. Geçiş kompleksinde iki molekülün kimyasal bağlarında değişiklik olacağından tepkime aynı zamanda bimoleküler nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesidir (S_{N2}).

Şekil 10.2 de üç tür yerdeğiştirme tepkimesi için enerji profilleri görülmektedir. Şekil 10.2a daki birinci profil, ayrışmalı yerdeğiştirme mekanizmaları içindir. Hız belirleyen basamakta ayrılan ligant merkez atomundan kopmaktadır. Bu basamağın aktivasyon serbest enerjisinin yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 2b deki ikinci profil, birleşmeli yerdeğiştirme mekanizmaları içindir. Hız belirleyen basamakta giren ligant merkez atomuna bağlanmaktadır. Şekil 10.2c de, bağ kopması ve bağ oluşmasının uyum içinde olduğu tepkimelerin enerji profili görülmektedir. Ara maddenin gözlenmediği böyle mekanizmaların eşzamanlı olduğu söylenir.

Ara maddenin gözlenebilmesi için, belirli bir süre bozulmadan varlığını sürdürebilmesi gerekir. Ancak çok yavaş ilerleyen, çok az sayıdaki tepkimenin ara maddesinin ömrü klasik yöntemlerle ayırma ve tanımlama yapmaya yetecek kadar uzundur. Tanımlamalar büyük bir çoğunlukla



Şekil 10.2 Yerdeğiştirme tepkimeleri için enerji profilleri: a) ayrışmalı, b) birleşmeli, c) eşzamanlı.

spektroskopik yöntemlerle yapılır. Bu yöntemlerden bazıları için saniyenin çok küçük bir kesri kadar bir ara madde ömrü yeterli olabilir.

Bu açıklamalara göre geçiş halindeki (veya etkin komplekstekı) olaylar yönünden tepkimeler eşzamanlı olanlar ve olmayanlar diye iki grupta toplanabilir. Eşzamanlı tepkimelerde bağ kopması ve bağ oluşması birbirine uyumlu olarak aynı zamanda olmaktadır. Eşzamanlı olmayan olaylarda, bağ kopması ve oluşması olaylarının zamanlaması farklıdır. Eşzamanlı olmayan tepkimelerden birleşmeli mekanizmada bağ oluşması, ayrışmalı mekanizmada da bağ kopması hız belirleyen basamaktadır.

Tam birleşmeli ve tam ayrışmalı haller, aslında aşırı uçlardır. Gerçek tepkimelerde ara maddeler pek gözlenemezler. Ara maddelerin gizli olduğu bu tür mekanizmalara, saklı mekanizmalar denir. Ara madde gözlenemediği halde birleşmeli ağırlıklı olduğu belirlenen mekanizmalar saklı birleşmeli (I_a), ayrışmalı ağırlıklı olanlar da saklı ayrışmalı (I_d) mekanizmalar olarak bilinir. Bir tepkimenin I_a veya I_d mekanizmasına göre yürüdüğü, tepkime hızının giren maddenin türü ve derişimine bağımlı olup olmamasına bakılarak anlaşılır. Ara madde gözlenmediği halde, tepkime hızının giren maddenin türü ve derişimine bağımlı olduğu saptanmış ise, tepkime I_a mekanizmasını izliyor demektir.

10.3 Düzgün Dörtyüzlü Bileşiklerde Yerdeğiştirme Tepkimeleri

Düzgün dörtyüzlü geometri, birçok bileşikte rastlanan bir yapıdır. Oktet kuralının geçerli olduğu ikinci sıra elementlerinin (Li - Ne) kovalent bileşiklerinde düzgün dörtyüzlü yapı temel olarak alınır. Bu bileşiklere karakteristik örnek olarak karbon bileşikleri alınabilir. Tekli bağların çevrelediği karbon atomlarının düzgün dörtyüzlü yapı oluşturduğu bilinir.

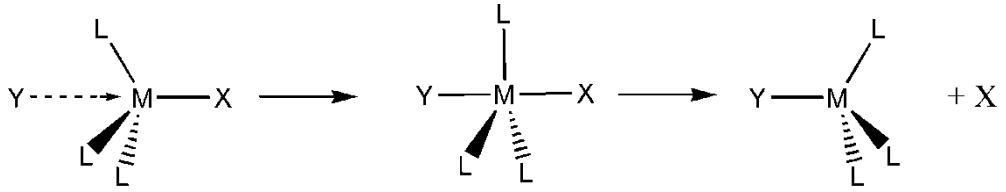
Geçiş metallerinde ise düzgün dörtyüzlü geometriye aşağıdaki hallerde rastlanır:

1. $[MX_4]^{-n}$ ($n \geq 0$) türü bileşiklerde X genellikle klorür veya bromür gibi tek dişli bir liganttır ve merkez atomuyla X ligandının oluşturduğu bağ polardır. Merkez atomu M, elektron dağılımı yönünden tamamiyle veya yaklaşık olarak küreseldir. Bu koşullara uygun komplekslere $[TiCl_4]$, $[MnCl_4]^{-2}$, $[FeCl_4]^{-}$, $[CoCl_4]^{-2}$, $[NiCl_4]^{-2}$ örnek olarak verilebilir. Bu tür komplekslere ikinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinde çok az rastlanır.
2. Okso anyonlar veya bunların basit türevleri düzgün dörtyüzlü yapıdadır. Örnek: MnO_4^{-}, CrO_4^{-2}, $Cr_2O_7^{-2}$.
3. $[Ni(PPh_3)_2X_2]$ komplekslerinde hem merkez atomundaki elektron dizilişi, hem ligantların sterik etkisi düzgün dörtyüzlü yapıdan yanadır. Düzgün sekizyüzlü ve kare düzlem yapılarda bağ açıları 90° olduğu halde düzgün dörtyüzlü yapıda 109,5° dir. Bu nedenle büyük hacimli ligantlar düzgün dörtyüzlü yapıyı tercih ederler.

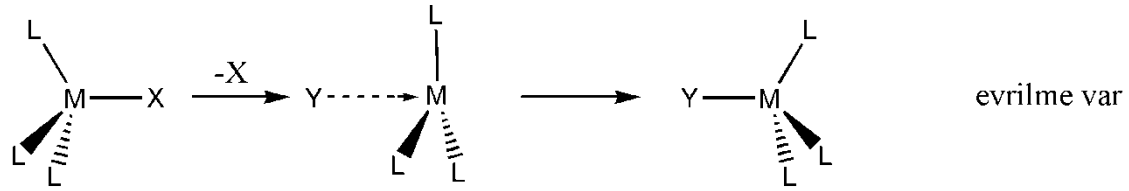
Etkin atom numarası veya 18 elektron kuralına uyan ve merkez atomu d^{10} elektron dizilişine sahip olan kovalent bileşikler düzgün dörtyüzlü yapıyı yeğler. Bu bileşiklere örnek olarak $Ni(CO)_4$, $Pt(PPh_3)_4$ ve $Cu(PPh_3)_3I$ verilebilir. Lantanit ve aktinitlerde düzgün dörtyüzlü geometriye az rastlanır. Çünkü bu metaller daha yüksek koordinasyonu yeğler.

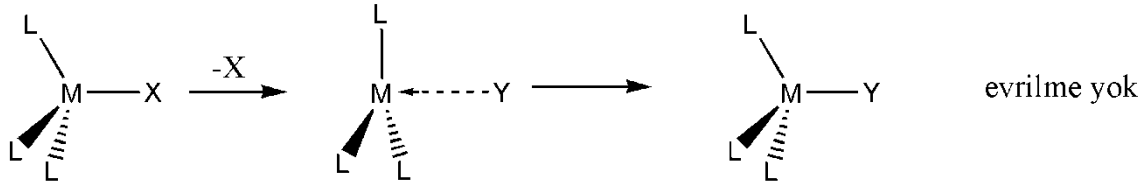
10.3.1 Düzgün Dörtyüzlü Karbon Bileşiklerinde Nükleofilik Yerdeğiştirme

Düzgün dörtyüzlü karbon bileşiklerinin yerdeğiştirme tepkimeleri için iki mekanizma düşünülür. Bunlardan biri S_{N2}, diğeri S_{N1} mekanizmasıdır. Bimoleküler nükleofilik yerdeğiştirme için, merkez atomunun çevresine fazladan konulacak elektron çiftine yer hazırlamak üzere, üçgen çiftpiramit geometrisi düşünülür. Giren ligandın, ayrılan liganda karşıt yönde yaklaştığı düşünülen bu mekanizmada, yerdeğiştirme tamamlandığında giren ligandın konumunun ayrılan ligandınkine karşıt olduğu görülür. Bu takdirde yapıda bir değişiklik olmuştur. Bir şemsiyenin sapına göre ters çevrilmesine benzetilebilecek olan bu olaya evrilme denir. 1930 lu yıllarda açıklanan karbon bileşiklerindeki bu yapı değişikliğine Walden evrilmesi denir.



Nükleofilik yerdeğiştirmenin unimoleküler olması veya başka bir deyişle ayrışmalı mekanizmanın izlenmesi halinde aramaddenin koordinasyon sayısı üçe düşer. Aramadde için düzlem üçgen yapısı düşünülür. Bu yapıya giren ligant merkez atoma iki yönden yaklaşabilir. Eğer giren ligant metal ile bağ oluştururken ayrılan ligandın ayrılmış olduğu yüzeyi kullanırsa, evrilme olmaz. Giren liganda karşıt yönden yaklaşması halinde evrilme olur.

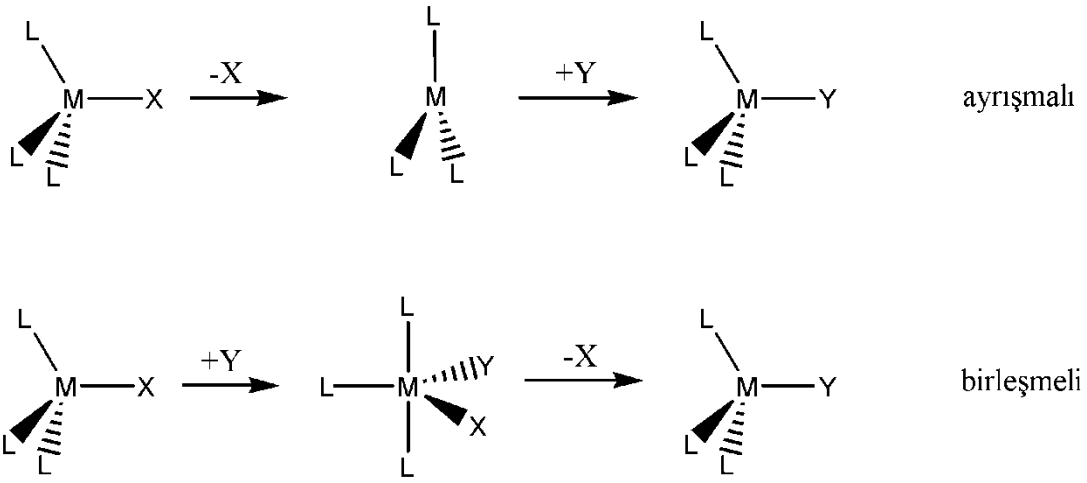




Sadece istatistik açıdan düşünülürse, ürünlerin yarısının evrilmeye uğraması, diğer yarısının aynen kalması beklenir. Tepkimeye giren maddelerin özelliklerine göre ürünlerde evrilmeye uğrayanların oranı değişir. Örneğin COOH grubu içeren bileşiklerde, ayrılan grup kopmadan önce COOH karşıt konumu bloke eder. Bu nedenle ürünün çok büyük bir kısmı evrilmeye uğramadan kalır.

10.3.2 Düzgün Dörtyüzlü Geçiş Metal Komplekslerinde Yerdeğiştirme

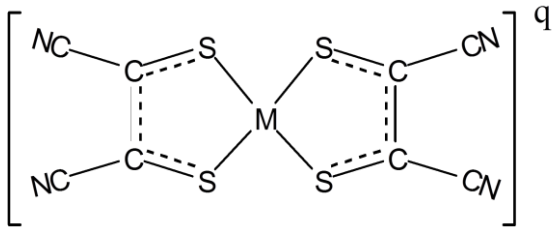
Geçiş metallerinin düzgün dörtyüzlü komplekslerinin tepkimeye girme yatkınlıklarının çok yüksek olduğu bilinir. Bu nedenle tepkime mekanizması yönünden bu bileşiklerle çok az çalışma yapılmıştır. Düzgün dörtyüzlü geçiş metal komplekslerinin yerdeğiştirme tepkimeleri ayrışmalı veya birleşmeli mekanizmaya göre yürüyebilir.



$Ni(CO)_4$ ve $Ni(CO)_2(PR_3)_2$ gibi koordinasyon sayısı bakımından doymuş 18 elektronlu kompleksler ayrışmalı mekanizmaya göre ligant yerdeğiştirmesi verirler. Bu komplekslerin yerdeğiştirme tepkimelerinin hızının giren liganttan bağımsız olduğu ve tepkimenin giren komplekse göre birinci dereceden olduğu gözlenmiştir. Yerdeğiştirme tepkime hızının giren ligant derişimine bağlı olduğu gözlenen ve birleşmeli mekanizma izledikleri düşünülen komplekslere örnek olarak $[CoCl_4]^{-2}$, $[CoCl_3py]^-$, $[CoCl_2py_2]$ ve $[CoCl_2(2\text{-}Mepy)_2]$ bileşikleri verilebilir. Bütün bu düzgün dörtyüzlü kompleksler koordinasyon sayısı bakımından doymamışlardır ve koordinasyon sayısını artırma eğilimindedirler.

10.4 Kare Düzlem Bileşiklerde Yerdeğiştirme Tepkimeleri

Kare düzlem yapıya *p* ve *d* bloku elementlerinin merkez atomu olduğu molekül ve iyonlarda rastlanır. *p* bloku elementlerinin oluşturduğu kare düzlem yapılarda, merkez atomunun çevresinde dört bağ ve ortaklanmamış iki elektron çifti vardır. Bu bileşiklere örnek olarak ICl_4^- ve XeF_4 verilebilir. Geçiş metallerinin merkez atomu olduğu komplekslerde bazı iki uçlu şelatlar, geometrinin kare düzlem olmasını zorlayıcı etken olabilir. Örneğin yandaki yapıda karbon ve kükürt atomları arasında yayılan pi orbitalleri düzlem yapıyı zorlayıcı etkendir.



Jahn-Teller bozulmasının etkisi ile d^4 ve d^9 iyonları da, kare düzlem kompleksler oluşturmaya yatkındır. Eksen konumları yerdeğiştirmeye açık olduğundan bu komplekslerin tepkime yatkınlıkları yüksektir. Örneğin $Cr^{+2}(aq)$ ve $Cu^{+2}(aq)$ iyonlarının yerdeğiştirme tepkimeleri çok hızlıdır (yarı ömrü, $t_{½} = 10^{-8}$ s). Dörtlü koordinasyon için d^8 karakteristik bir iyondur. Bu iyonların yüksek spin kompleksleri düzgün dörtyüzlü, düşük spin kompleksleri ise kare düzlemdir. Ni, Pd ve Pt in bulunduğu grupta aşağı inildikçe, ligant alan yarılma enerjisi artar. Bu nedenle Pd^{+2} ve Pt^{+2} iyonlarının kompleksleri büyük bir çoğunlukla kare düzlemdir. Tepkime yatkınlığı ve redoks kararlılığı gibi özelliklerinin deney yapmaya elverişli olması nedeniyle, en çok incelenen kare düzlem bileşikler platin(II) kompleksleridir.

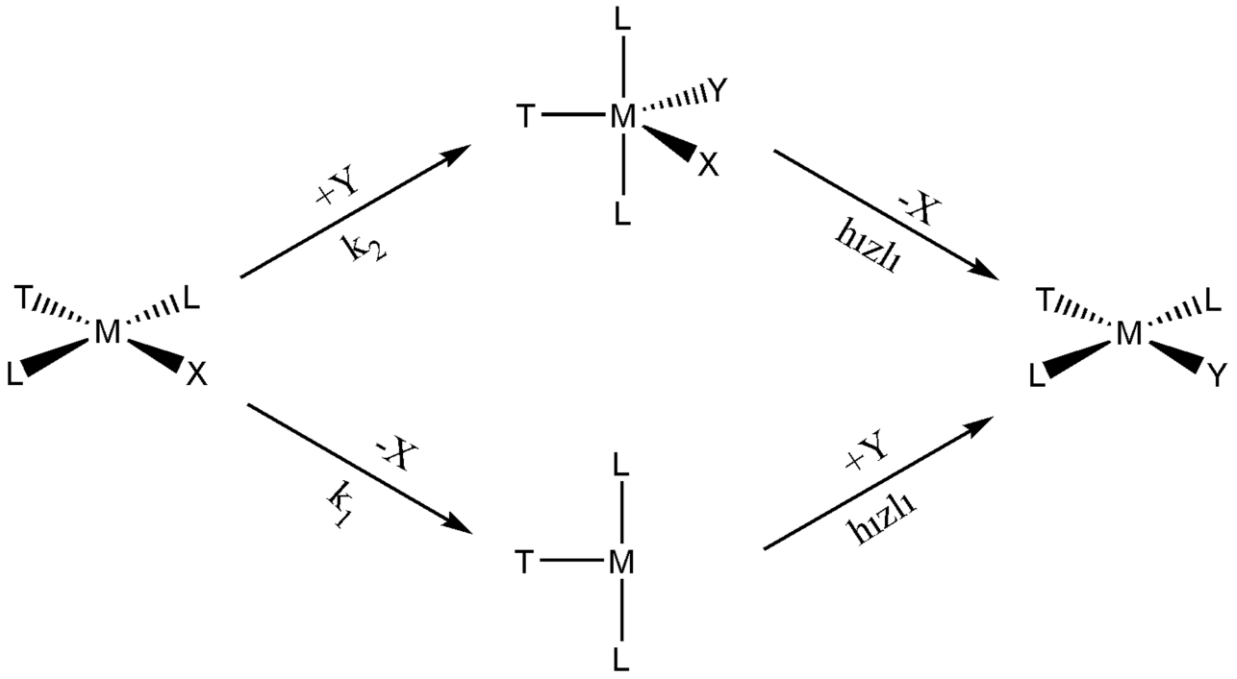
10.4.1 Tepkime Kinetiği ve Mekanizma

Madde derişimlerinin tepkime hızına etkisi, tepkime mekanizmasını belirler. Kare düzlem bileşiklerde yerdeğiştirme tepkimeleri için

$$[L_3MX] + Y \rightarrow [L_3MY] + X \tag{10.23}$$

$$-\frac{d[L_3MX]}{dt} = (k_1 + k_2[Y])[L_3MX] \tag{10.24}$$

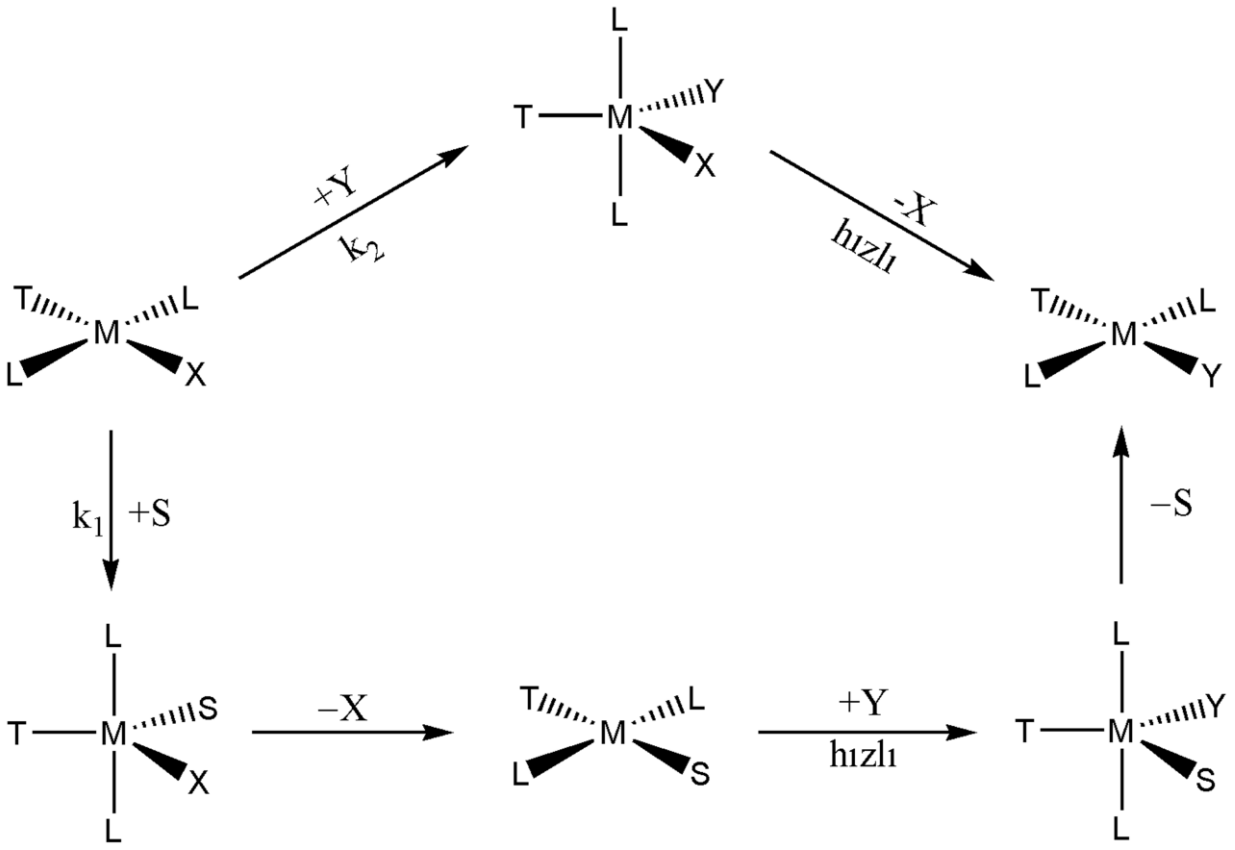
genel denklemi verilebilir. Burada M merkez atomu, X, Y ve L sırasıyla ayrılan, giren ve diğer ligantlardır. Bu tepkime için genel bir hız bağıntısı olarak 10.24 denklemi yazılabilir. Görüldüğü gibi, burada k_1 terimi giren ligandın derişimine bağımlı olmadığından ayrışmalı mekanizmayı, k_2 terimi ise giren liganda bağımlı olduğu için birleşmeli mekanizmayı temsil eder. Bazı hallerde k_1 gözlenemeyecek kadar küçük olur. Bu tepkimelere



Şekil 10.3 Karem düzlem komplekslerde ligant yerdeğiştirme tepkimeleri için paralel yürüyen birleşmeli ve ayrışmalı mekanizmalar.

örnek olarak, çözücü moleküllerinin katılmadığı tepkimeler ile altın(III) komplekslerinin tepkimeleri verilebilir. Diğer bazı tepkimelerde de k_2 terimi çok küçüktür ve ayrışmalı mekanizma izlenir. Şekil 10.3 te paralel olarak yürüyen bu iki mekanizma görülmektedir.

Çözücünün tepkimeye katılması, mekanizmayı etkiler. Bu tür tepkimelerde, çözücü molekülü (S) kare düzlem bileşik ile yerdeğiştirme tepkimesine girerek bir ara madde oluşturur. Bu ara maddedeki çözücü molekülü, yerini giren liganda bırakarak kompleksten ayrılır ve böylece ara madde ürüne dönüşür. Şekil 10.4 te çözücünün katıldığı tepkime mekanizması, çözücü etkisinin olmadığı mekanizma ile karşılaştırılmaktadır. Şekilde ayrılan X ligandına *trans* konumundaki ligant T harfi ile gösterilmektedir. Üçgen çiftpiramit araüründe T ligandı ile giren ve çıkan ligantlar ekvatoryal düzlemde bulunur. Kare düzlem komplekste ayrılan liganda *cis* konumdaki L ligantları ise üçgen çiftpiramit araüründe eksenel konumlarda bulunur. Ayrılan ligant ekvatoryal konumdan kompleksi terk ederek geride kare düzlem yapıdaki ürünü bırakır. Bu mekanizmaya göre yerdeğiştirme tepkimesinde kare düzlem kompleksde ligantların düzenlenmesi değişmeden kalmaktadır. Deneyler de kare düzlem komplekslerin yerdeğiştirme tepkimelerinde biçimin korunduğunu göstermektedir. Şekil 10.3 ve 10.4 de verilen ayrışmalı ve birleşmeli mekanizmalarda kare düzlem kompleksin ligant



Şekil 10.4 Kare düzlem komplekslerin ligant yerdeğiştirme tepkimelerinde çözücü etkisi olan ve olmayan mekanizmaların karşılaştırılması.

biçimlenmesinde bir değişiklik olmadığı görülmektedir.

Çözücü derişimi tepkimeye giren maddelerin ve ürünlerinkinden çok daha büyük olduğu için değişmediği varsayılarak hız sabitine katılır. Tepkime esas itibariyle birleşmeli olduğu halde, hız bağıntısında bu özellik belirgin değildir.

Kare düzlem komplekslerinin bir çoğunda, özellikle platin(II) komplekslerine ait yerdeğiştirme tepkimelerinde standart mekanizma birleşmeli (A) veya saklı birleşmeli (I_a) dir. Bu tepkimeler için önerilen ara madde yapısı, üçgen çiftpiramittir.

10.4.2 Yerdeğiştirme Tepkimesini Etkileyen Faktörler

Kare düzlem komplekslerin yerdeğiştirme tepkimelerini etkileyen faktörler şunlardır:

1. Giren ligandın özellikleri
2. Diğer ligantların özellikleri
   a) trans ligantlar
   b) cis ligantlar
3. Ayrılan ligandın özellikleri
4. Tepkime merkezinin özellikleri

Aşağıda bu faktörlerin her biri kısaca anlatılacaktır.

10.4.3 Giren Ligandın Etkisi

Birleşmeli mekanizmalarda tepkime hızı giren ligandın özelliklerinden etkilenir. Giren grubun etkinliği, Denklem 10.24 deki k_2 nin büyüklüğü ile ölçülebilir. Giren grup, artı yüklü merkez atomuna bağlandığı için bir nükleofildir. Buna göre yerdeğiştirme tepkimesinde giren grubun tepkime yatkınlığına nükleofillik denir. Nükleofillik, termodinamik baz kavramının kinetik karşılığıdır. Kare düzlem komplekslerde nükleofilliği sayısal olarak karşılaştırabilmek için

$$\textit{trans}\text{-}[PtCl_2(Py)_2] + Y \rightarrow \textit{trans}\text{-}[PtClY(Py)_2]^+ + Cl^- \qquad (10.25)$$

tepkimesini ele alalım. Bu tepkime için ayrışmalı ve birleşmeli mekanizmalar dikkate alınarak hız ifadesi yazılabilir. Ayrışmalı mekanizmada hız, kompleksin derişimine birinci dereceden ve birleşmeli mekanizmada hem kompleksin hem de giren grubun derişimine birinci dereceden, toplam ikinci derecedendir. Her iki tepkime yolu dikkate alınarak hız yasası 10.24 Eşitliğine benzer şekilde aşağıdaki gibi yazılır:

$$\text{hız} = (k_1 + k_2 [Y])[PtCl_2(Py)_2] \qquad (10.26)$$

Bu tür tepkimeler önce komplekse oranla giren ligandın aşırı yüksek derişimlerinde gerçekleştirilerek görünürde birinci derece hız sabiti ölçülür. Giren Y ligandının değişik yüksek derişimlerinde elde edilen görünürde birinci derece hız sabiti ($k_{göz}$) değerleri

$$k_{göz} = k_1 + k_2 [Y] \qquad (10.27)$$

bağıntısına uygun olarak giren ligant derişimi [Y] ye karşı grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi k_2 değerini, düşey ekseni kestiği nokta ise k_1 değerini verir.

İkinci derece kinetiğiyle sonuçlanan birleşmeli yola ait k_2 hız sabitinin değeri giren ligandın cinsine bağlıdır. Başka bir değişle giren ligandın tepkinliği, k_2 hız sabitinin değeri ile ölçülebilir. Eşitlik 10.25 de verilen tepkime için giren ligandın tepkinliği aşağıda tanımlanan nükleofillik parametresi n_{Pt} ile verilebilir:

$$n_{Pt} = \log \frac{k_2}{k_2^0} \qquad (10.28)$$

burada k_2 Eşitlik 10.25 de verilen tepkimeye ilişkin ikinci derece hız sabitidir ve k_2^0 aynı tepkimenin çözücü olarak kullanılan metanol için elde edilen ikinci derece hız sabitidir. n_{Pt} nükleofillik parametresinin değeri ne kadar yüksek ise giren ligandın nükleofilliği o kadar yüksektir. Çizelge 10.1 de bazı ligantların 10.25 tepkimesindeki tepkenliğini gösteren n_{Pt} nükleofillik parametresi değerleri verilmektedir. Giren grupların hepsi basit olmakla birlikte hız sabitleri yaklaşık dokuz kat değişmektedir. İlginç bir nokta, giren grubun platin kompleksine göre nükleofilliğinin yumuşak bazlık sırasıyla ($Cl^- < I^-$, O < S ve $NH_3 < PR_3$) uyum göstermesidir. Platin(II) iyonunun yumuşak bir asit olduğunu hatırlayalım.

Çizelge 10.1 Bazı nükleofillerin 10.25 tepkimesine göre belirlenmiş n_{Pt} nükleofillik parametre değerleri.

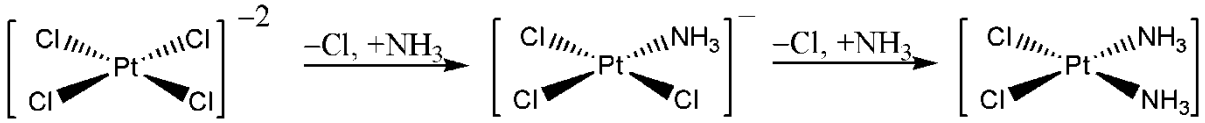
Nükleofil	Verici atom	$n°_{Pt}$	Nükleofil	Verici atom	$n°_{Pt}$
CH_3OH	O	0,00	C_6H_5-SH	S	4,15
CH_3O^-	O	<2,4	$(CH_3)_2S$	S	4,73
NH_3	N	3,06	SCN^-	S	5,65
NO_2^-	N	3,22	SO_3^{-2}	S	5,79
NH_2OH	N	3,85	$C_6H_5S^-$	S	7,17
NH_2NH_2	N	3,85	$S_2O_3^{-2}$	S	7,34
F^-	F	<2,4	CN^-	C	7,00
Cl^-	Cl	3,04	$(C_6H_5)_3P$	P	8,79
Br^-	Br	3,98	$(C_4H_9)_3P$	P	8,82
I^-	I	5,42	$(C_2H_5)_3P$	P	8,85

Nükleofillik parametresi özel bir platin kompleksinin tepkime hızıyla tanımlanır. Bu kompleksin kendisi değiştirildiğinde, tepkime hızları giren gruptaki değişikliklere farklı duyarlılık sergiler. Bazı kompleksler için tepkime hızı giren ligandın nükleofilliğine çok duyarlı, bazıları için az duyarlı olabilir.

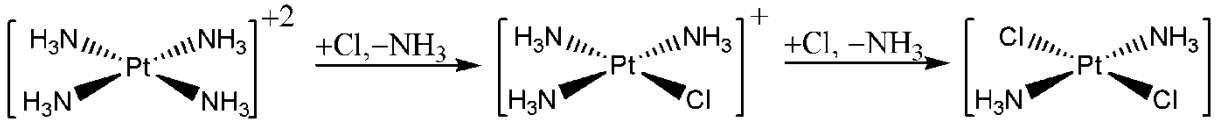
10.4.4 Diğer Ligantların Etkisi

Bir kare düzlem yapıda ayrılan liganda göre diğer ligantlardan biri *trans*, ikisi *cis* konumundadır. Üçgen çiftpiramit yapısındaki ara komplekste de bu ligantlar birbirlerine göre bağıl konumlarını korurlar. Bu nedenle yerdeğiştirme tepkimelerine *cis* ve *trans* ligantların etkisi ayrı ayrı incelenmelidir.

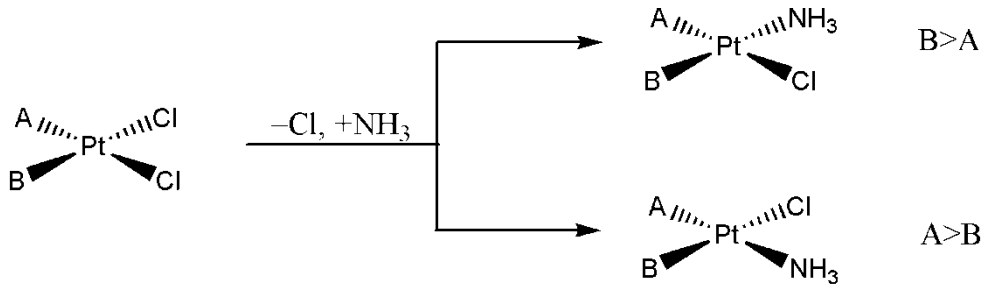
Trans Etkisi: Bir ligandın kendisine *trans* konumundaki başka bir ligandın merkez atomundan kolaylıkla kopmasına neden olmasına trans etkisi denir. Bu etki ilk kez Rus kimyacılar tarafından gözlenmiştir. Geniş platin yataklarına sahip olan Rusya'da platin bileşikleri üzerine çalışmalar ileri düzeydedir. Trans etkisine örnek olarak $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ kompleks bileşiğinin elde edilmesini inceleyelim. Başlangıç maddesi olarak $[PtCl_4]^{-2}$ iyonu kullanıldığında



mekanizmasına göre *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ elde edilir. Başlangıç maddesi olarak $[Pt(NH_3)_4]^{+2}$ kullanıldığında ise



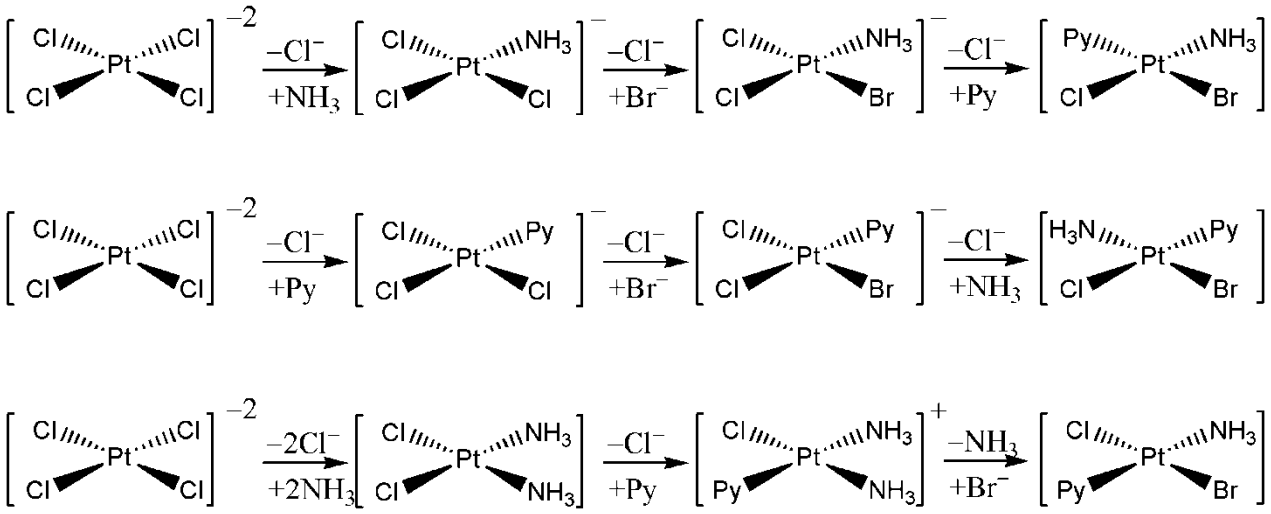
mekanizmasına göre *trans*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ elde edilir. Bu farklılığın nedeni, Cl^- iyonunun NH_3 molekülüne göre daha güçlü trans yönlendirici olmasıdır. Ligantların trans yönlendirme güçleri yönünden karşılaştırılabilmesi için aşağıdaki tepkime düzenlenebilir.



Görüldüğü gibi birinci tepkimede B ligandının trans yönlendirme gücü A ligandınınkinden büyüktür. İkinci tepkimede ise A ligandı, B ligandından daha kuvvetli bir trans yönlendiricidir. Çok sayıda benzer deney sonuçlarından yararlanarak ligantların trans yönlendirme güçlerini karşılaştıran diziler elde edilmiştir. Sadece nitel karşılaştırma amacıyla kullanılabilen böyle bir dizi aşağıda verilmektedir.

$CN^- \approx CO \approx NO \approx H^- > CH_3^- \approx SC(NH_2)_2 \approx SR_2 \approx PR_3 > SO_3H^- > NO_2^- \approx I^- \approx SCN^- > Br^- > Cl^- > py > RNH_2 \approx NH_3 > OH^- > H_2O$

Görüldüğü gibi CN^-, CO ve H^- ligantları çok kuvvetli trans yönlendiriciler olduğu halde, NH_3, OH^- ve H_2O ligantlarının trans yönlendirme güçleri zayıftır. Trans yönlendirme güçleri arasındaki farktan yararlanarak bir kompleksin belirli bir izomerinin sentezi mümkündür. $[PtNH_3pyClBr]$ kompleksinde ligantların birbirine göre farklı konumlarda olması sonucunda üç farklı izomer oluşur. Bu farklı izomerlerin elde edilmesinde ligantların trans yönlendirme güçlerindeki farklılıktan yararlanılır.

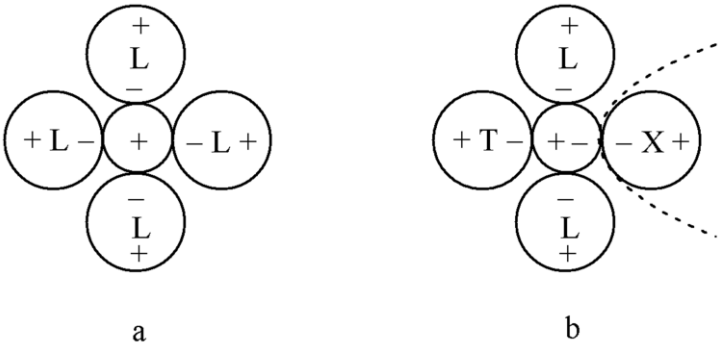


Birinci ve ikinci izomerlerin sentezinde yerdeğiştirme basamaklarının seçiminde izlenen trans yönlendirme sırasının $Br^- > Cl^- > py > NH_3$ olduğu kolaylıkla görülmektedir. Üçüncü izomerde Cl^- ligandının karşısında en güçlü trans yönlendirici Br^- bulunmaktadır. Bu nedenle bu ligant en son yerleştirilmelidir. Piridinin yerleştirilmesinde klorür iyonunun kendine özgü tepkinliğinden yararlanılmaktadır. Cl^- iyonu, NH_3 molekülünden daha tepkin olduğundan, amonyağın karşısındaki klorür iyonunun yerine piridin geçmektedir.

Trans etkisini açıklamak üzere üç kuram geliştirilmiştir. Bunlar, Grinberg'in polarlaşma kuramı, π bağı kuramı ve σ bağı kuramıdır. Bu kuramları sırasıyla inceleyelim.

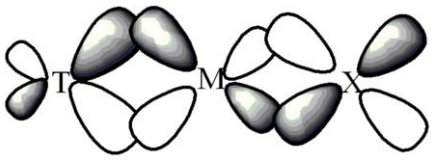
Grinberg'in Polarlaşma Kuramı: Grinberg l935 de trans etkisinin polarlaşmadan ileri geldiğini söylemiştir. Bu kurama göre, polarlanabilirliği yüksek olan ligant ve merkez iyonlarında trans etkisi kuvvetli olur. Şekil 10.5 de Grinberg'in polarlaşma kuramı şematik olarak açıklanmaktadır.

Şekil 10.5a da trans etkisi altında olmayan bir kompleks görülmektedir. Bu komplekste bütün ligantlar artı yüklü merkez iyonunun etkisi altında kalarak polarlanmaya uğramakta ve merkez iyonuna bakan kısımları eksi yük ile yüklemektedir. Şekil 10.5b de ise trans etkisi altındaki bir kompleks vardır. Burada trans yönlendirici ligandın polarlanabilirliği yüksek olduğundan, bu ligant artı yüklü merkez iyonunun etkisi altında kuvvetle polarlanmakta ve merkez iyonuna yakın kısmı yüksek eksi yük kazanmaktadır. Merkez iyonunun da polarlanabilirliği yüksek olduğundan, bu iyonda da elektron göçü olmakta, merkez iyonunun trans ligant yönündeki artı yük artmakta ve ayrılan ligant yönündeki artı yük ise



Şekil 10.5 Grinberg'in polarlaşma ile trans etkisini açıklaması. a) Kare düzlem komplekste bütün ligantların aynı olması hali. b) Trans yönlendirici ligandın bulunması hali. T trans yönlendirici ligant, X ayrılan ligant, L diğer ligantları göstermektedir.

azalmaktadır. Şekilde merkez iyonunun artı yükündeki artma +, azalma ise - işareti ile gösterilmiştir. Sonuçta merkez iyonu ile ayrılan ligant arasındaki çekim kuvveti azalmakta ve ligant kolaylıkla kopmaktadır.



Şekil 10.6 M→T π etkileşiminin M-X bağını zayıflatması.

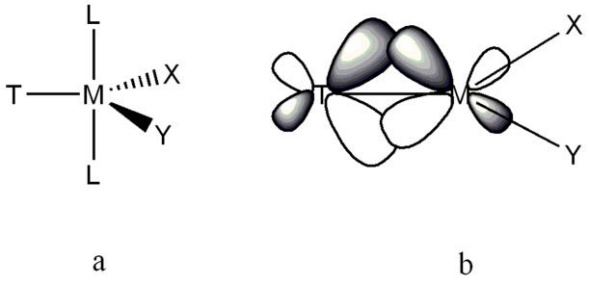
π Bağı Kuramı: π Bağının etkisi kompleksin temel halinde ve etkin komplekste görülür. Trans yönlendirici T ligandının merkez atomu ile kuvvetli bir π etkileşimine girmesi, M merkez atomu ile ayrılan X ligandı arasındaki π etkileşimini zayıflatır ve M-X bağının zayıflamasına neden olur (Şekil 10.6).

Üçgen çiftpiramit yapısındaki geçiş kompleksinde elektronegatifliği yüksek olan diğer ligantların eksen konumlarında, trans yönlendirici, ayrılan ve giren ligandın da ekvator düzlemindeki üç konumda bulunacağı varsayılır. Ekvator konumundaki ligandın merkez atomu ile π etkileşimi yaparak geri bağlanma yoluyla merkez atomundan elektron çekmesi, giren ligandın metale bağlanmasını kolaylaştırır. Geçiş kompleksindeki bağlanma aktifleşme enerjisini düşüreceğinden, yerdeğiştirme tepkimesinin daha hızlı olmasına neden olur (Şekil 10.7). Bu tür etkiye, kuvvetli trans yönlendirici CN^- ve CO nun bağa karşı boş π orbitallerinin merkez atomu ile π bağı oluşturmaları örnek olarak verilebilir.

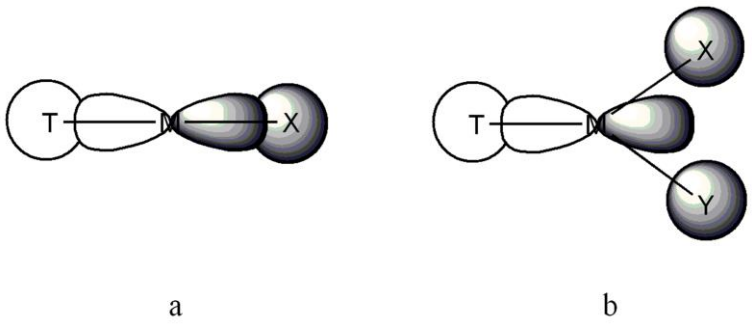
σ Bağı Kuramı: Kuvvetli trans yönlendiriciler olarak CH_3^- ve H^- iyonlarının bulunması π bağı kuramının yeterli olmadığını, σ bağlarının da trans yönlendirmede etkin olduğunu göstermektedir. Merkez atomunun *p* orbitalinin trans yönlendirici ligant ve ayrılan ligant tarafından paylaşıldığını düşünelim. Elektronegatifliği düşük olan trans yönlendirici ligant daha kuvvetli kovalent etkileşim yapar ve elektronegatifliği daha yüksek olan ayrılan ligandın merkez atomuyla yaptığı bağı zayıflatır.

σ Etkisi üçgen çiftpiramit yapıdaki geçiş kompleksinde de görülür. Ekvator konumundaki trans ligant, merkez atomunun *p* orbitali ile daha kuvvetli olarak etkileşir. σ Bağının temel hal ve geçiş kompleksine etkisi Şekil 10.8 de görülmektedir.

cis Etkisi: Cis etkisi trans etkisinden çok daha zayıftır. Bu nedenle tepkime mekanizmaları bakımından o kadar önemli değildir. Komplekste kuvvetli bir trans yönlendiricisinin bulunması halinde, cis konumundaki ligandın ayrılan liganda ait M-X bağının kopmasına katkısı gölgelenir. Ancak kuvvetli bir trans yönlendiricisinin bulunmaması halinde, cis ligantların ayrılan liganda etkisi, bu ligantların trans konumunda gösterecekleri etkiye paraleldir.



Şekil 10.7 M→T π etkileşiminin geçiş kompleksine etkisi. a) üçgen çiftpiramit geçiş kompleksinde ligantların dağılımı, b) Ekvatoryal düzlemde M→T π etkileşiminin metal ligant bağlarına etkisi.



a b

Şekil l0.8 M←T σ etkileşiminin a) temel haldeki, b) üçgen çiftpiramit geçiş kompleksindeki metal-ligant bağlarına etkisi.

Ligandın trans yönlendirici etkisinin zayıf ve giren ligandın nükleofilliğinin az olması halinde cis etkisi daha belirgin olur. Örneğin $[M(NH_3)_nCl_{4-n}]^{n-2}$ (M = Pd, Pt; n = 0, 1, 2, 3, 4) dizisinde merkez atomunun Pd olması halinde amonyağın cis etkisinin klorürünkinden daha büyük olduğu gözlenmiştir.

Sterik faktörler cis etkisinin belirgin olmasını sağlar. Sterik etkiler, σ veya π etkileşimleri gibi elektronik nedene dayanan cis etkisinden daha büyüktür. Sterik etkiler, bir tepkimenin birleşmeli veya ayrışmalı olduğunu belirlemede çok kullanılır. Sterik etki, ayrışmalı ayrışmalı mekanizma ile yürüyen tepkimeleri hızlandırır, birleşmeli mekanizmayla yürüyen tepkimeleri ise yavaşlatır. Kare düzlem komplekslerin yerdeğiştirme tepkimelerinde sterik etkiyi incelemek üzere yapılan ve

$$[Pt(PEt_3)_2LCl]^+ + py \rightarrow [Pt((PEt_3)_2Lpy]^{+2} + Cl^- \qquad (10.29)$$

genel denklemi ile gösterilen deneylerden elde edilen hız sabitleri Çizelge 10.2 de verilmektedir. Çizelge 10.2 deki değerlere göre, cis konumundaki ligantların sterik etkisi nedeniyle hız ≈ 10000 kat azalırken, trans konumundaki ligantların etkisiyle ancak ≈ 100 kat azalmaktadır. cis konumundaki ligantların sterik etkisinin daha büyük olmasının nedeninin, üçgen çiftpiramit yapısındaki geçiş halinden ileri geldiği söylenebilir. Geçiş kompleksinde trans ligant, giren ve ayrılan ligantlar ekvator düzlemindeki konumlarda, cis ligantlar ise eksen üzerindeki konumlardadır.

Geçiş kompleksinde bağ açısının büyük olması (120°) nedeniyle trans konumundaki L ligandı piridin ve klorür ligantlarını daha az etkiler. Bağ açısının daha küçük olması (90°) durumunda, cis konumundaki L ligandının piridin ve klorür üzerindeki sterik etkisi daha büyüktür.

Çizelge 10.2 $[Pt(PEt_3)_2LCl]^+$ kompleksinin Denklem 10.26 da verilen yerdeğiştirme tepkimesine ait k hız sabitinin L ligandına bağlı olarak değişimi.

L	cis	trans
Fenil	8×10^{-2} s^{-1}	$1{,}2\times10^{-4}$ s^{-1}
o-tolil	2×10^{-4} s^{-1}	$1{,}7\times10^{-5}$ s^{-1}
mesitil	1×10^{-6} s^{-1}	$3{,}4\times10^{-6}$ s^{-1}

10.4.5 Ayrılan Ligandın Etkisi

Ayrılan ligandın etkisinin kurallar halinde açıklanması güçtür. Çünkü ayrılan ligandın etkisi, trans yönlendirici liganda ve giren liganda bağlıdır. Tepkinlik herhangi bir ligandın yalnız başına sahip olabileceği bir özellik değildir. Bileşikteki diğer ligantlar ve merkez atomunun etkisi altında iken ortaya çıkan bir davranıştır. Ayrılan ligandın etkisi ayrışmalı mekanizmada bir dereceye kadar belirgindir. Böyle olması halinde de çözücünün etkisi her zaman görülür. Tepkimeye giren maddelerin ve ürünlerin

solvasyon yatkınlıkları tepkimeyi etkiler. Bütün bu koşulları bir dereceye kadar düzene koymak üzere

$$[Pt(dien)X]^{+} + py \rightarrow [Pt(dien)py]^{+2} + X^{-} \quad (10.30)$$

tepkimesi seçilmiş ve incelenmiştir. Burada dien, üçdişli dietilentriamin ligandını göstermektedir. Böylece ayrılan ligandın kompleksteki çevresi aynı tutulmuştur. Bu taktirde X ligandının kompleksten ayrılma hızları

$$H_2O >> Cl^{-} > Br^{-} > I^{-} > N_3^{-} > SCN^{-} > NO_2^{-} > CN^{-}$$

sırasını izlemektedir. Bu sıra ilgili ligantların merkez atomla yaptıkları bağların kuvveti ile uyum içindedir. Ancak ayrılan ligandın etkisinin her zaman bağ kuvveti ile açıklanmasının mümkün olmadığı da unutulmamalıdır.

10.4.6 Merkez Atomunun Etkisi

Yerdeğiştirme tepkimesine merkez atomunun etkisi büyüktür. Ancak bu etkinin izlenmesi çok güçtür. Eğer sadece merkez atomunun farklı, diğer koşulların aynı olduğu bir dizi kompleksi karşılaştırmak istiyorsak merkez atomlarının değerliklerinin aynı olması gerekir. Ayrıca bu merkez atomları dört koordinasyonlu kare düzlem kompleksler yapmalıdır. Sonuçta d^8 iyonları ile kısıtlı kaldığımız görülmektedir. Bu durumda Ni^{+2}, Pd^{+2} ve Pt^{+2} ile Co^{+}, Rh^{+} ve Ir^{+} dizileri akla gelmektedir. Yalnız aynı grupta aşağıya doğru inildikçe tepkime hızlarında görülen büyük değişme, sağlıklı bir karşılaştırmayı engellemektedir. Tepkime hızları karşılaştırıldığında $Ni^{+2} >> Pd^{+2} >> Pt^{+2}$ sıralaması görülür. Bu sıralamada yaklaşık hız oranları $10^7/10^5/1$ dir. Görüldüğü gibi platin(II) komplekslerinin kinetiği kolaylıkla izlenebildiği halde, nikel(II) komplekslerinin tepkime kinetiğini izlemek güçtür.

Aynı ligantların bulunması ve elektrik yüklerinin aynı olması mümkün değildir. Yükün farklı olması yerdeğiştirme tepkimesinin farklı olmasına neden olur. Örneğin

$$[Pt(py)Cl_3]^{-} + N_3^{-} \rightarrow [Pt(py)Cl_2N_3]^{-} + Cl^{-} \quad (10.31)$$

$$[Au(py)Cl_3] + N_3^{-} \rightarrow [AuCl_3N_3]^{-} + py \quad (10.32)$$

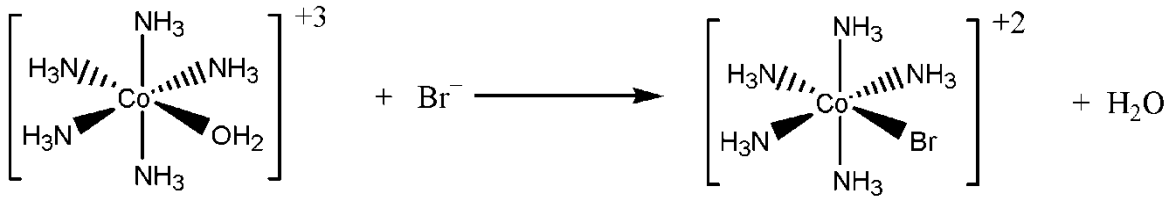
tepkimelerinde, komplekslerin yükleri farklıdır. Bu tepkimelerden birinde ayrılan ligant klorür iyonu, diğerinde ise piridindir.

10.5 Düzgün Sekizyüzlü Komplekslerde Yerdeğiştirme Tepkimeleri

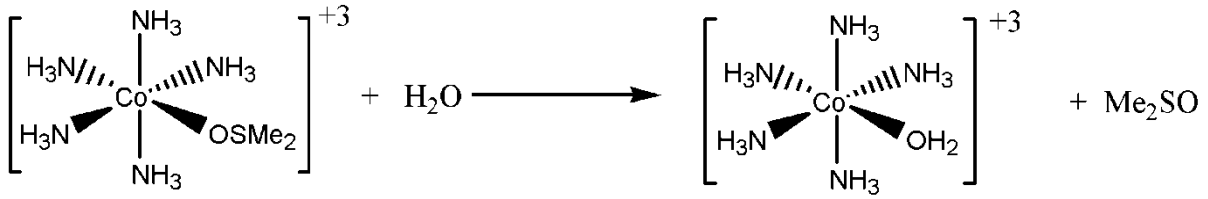
Geçiş metallerinin oluşturduğu komplekslerin büyük bir çoğunluğu düzgün sekizyüzlü yapıdadır. Bu bakımdan düzgün sekizyüzlü komplekslerin yerdeğiştirme tepkimelerinin incelenmesi önemlidir. Düzgün sekizyüzlü bileşiklerin tepkimeleri ile kare düzlem komplekslerin tepkimeleri arasında bazı benzerlikler ve farklılıklar vardır. Kare düzlem komplekslerin yerdeğiştirme tepkimelerinin hızları ve mekanizmaları konusundaki araştırmaların büyük bir çoğunluğu platin(II) kompleksleri ile yapılmıştır. Bu kompleksler, kolaylıkla elde edilebildiklerinden ve tepkimeleri klasik yöntemlerle izlenebilecek kadar yavaş olduğundan kinetik çalışmalara çok uygun bileşiklerdir. Benzer şekilde düzgün sekizyüzlü komplekslerin tepkime kinetiklerinin incelenmesinde kobalt(III) kompleksinin yeri büyüktür.

Kare düzlem komplekslerin çoğunun birleşmeli mekanizmayı izlediği görülür. Birinci sıra geçiş metallerinin iki değerlikli iyonlarının ve kobalt(III) iyonunun düzgün sekizyüzlü kompleksleri, yerdeğiştirme tepkimelerinde ayrışmalı mekanizma izler. Kare düzlem, koordinasyon sayısı yönünden doygun olmayan bir yapıdır. Molekül düzlemine dik eksen üzerinde bağ yapmaya yatkın orbitaller vardır. Bu bakımdan giren ligant kare düzlem yapıya kolaylıkla katılır. Düzgün sekizyüzlü yapı kare düzleme göre koordinasyon sayısı yönünden doygundur ve bu yapıya dışardan ligant katılması güçtür. Ancak son zamanlarda Co(III) hariç diğer bazı üç değerlikli metal iyonlarının düzgün sekizyüzlü komplekslerinde birleşmeli yerdeğiştirme gözlenmiştir. Beklendiği gibi giren ligant +3 yüklü merkez iyonuna daha kolay bağlanmaktadır.

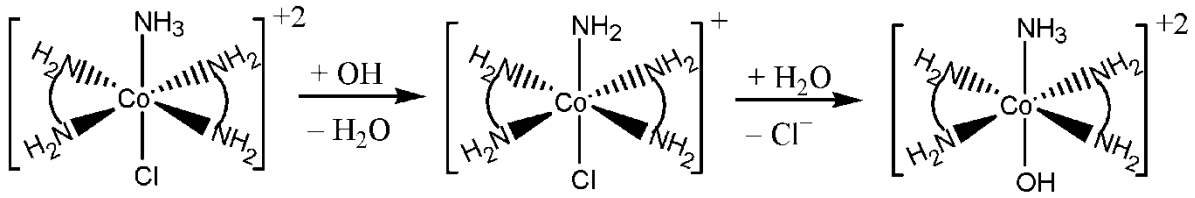
Düzgün sekizyüzlü komplekslerin tepkimeleri ile ilgili çalışmalar başlıca iki alanda yoğunlaşmıştır. Bunlardan biri koordinasyon küresindeki çözücü molekülün bir ligantla yerdeğiştirmesi, diğeri solvoliz veya sudaki çözeltiler için hidrolizdir. Koordinasyon küresindeki çözücü molekülünün bir anyon ile yer değiştirmesi tepkimesine anyonlaşma denir.



Hidroliz tepkimeleri asit veya baz ortamlarda olabilir. Asit ortamdaki tepkimelere örnek olarak suyun dimetil sülfoksit ile yerdeğişmesi verilebilir.

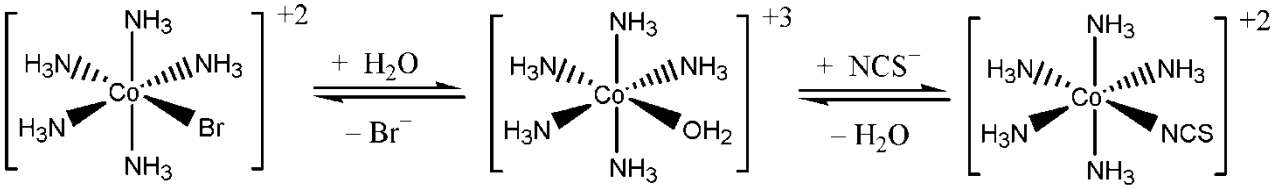


Cl^- İyonunun OH^- iyonu ile yerdeğiştirmesi, bazik ortamdaki hidrolize örnek olarak verilebilir.



Görüldüğü gibi ilk aşamada komplekste NH_3 ligandı bir proton kaybederek NH_2^- anyonik ligandına dönüşmektedir. Böylece kompleksin eşlenik bazı oluşmakta, ikinci basamakta H_2O molekülü (H^+ ve OH^- iyonları) katılmakta ve Cl^- ligandı ayrılmaktadır. Bu nedenle yukarda açıklanan bazik hidroliz mekanizmasına eşlenik baz (EB) mekanizması denir.

Düzgün sekizyüzlü komplekslerin yerdeğiştirme tepkimelerinin önemli bir farklılığı da, kare düzlem komplekslerde olduğu gibi doğrudan doğruya yerdeğiştirme olmamasıdır. Bu kompleksler genellikle önce hidroliz olur, daha sonra giren ligantla tepkime verir.

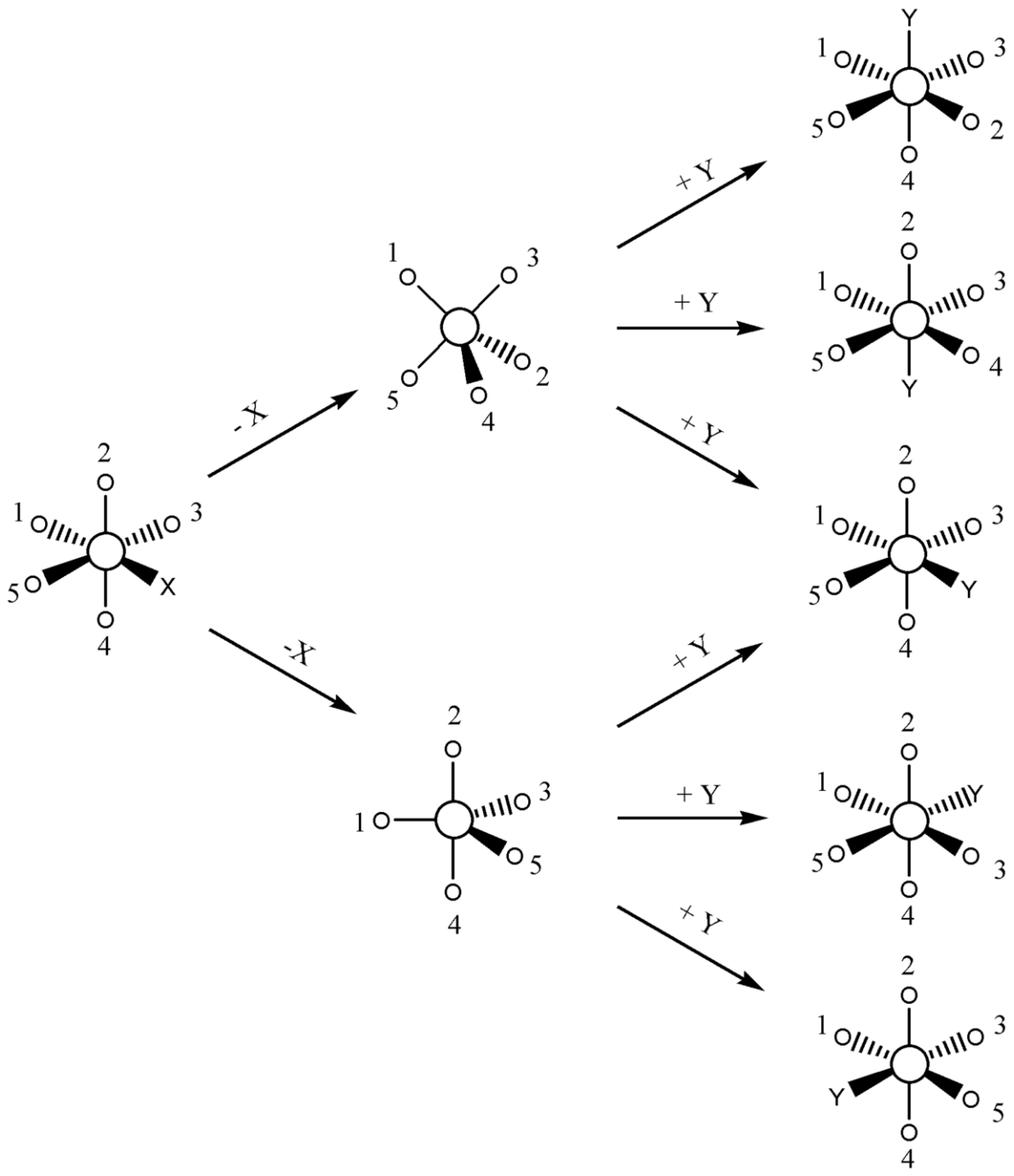


10.5.1 Yerdeğiştirme Tepkimelerinde Stereokimyasal Değişme

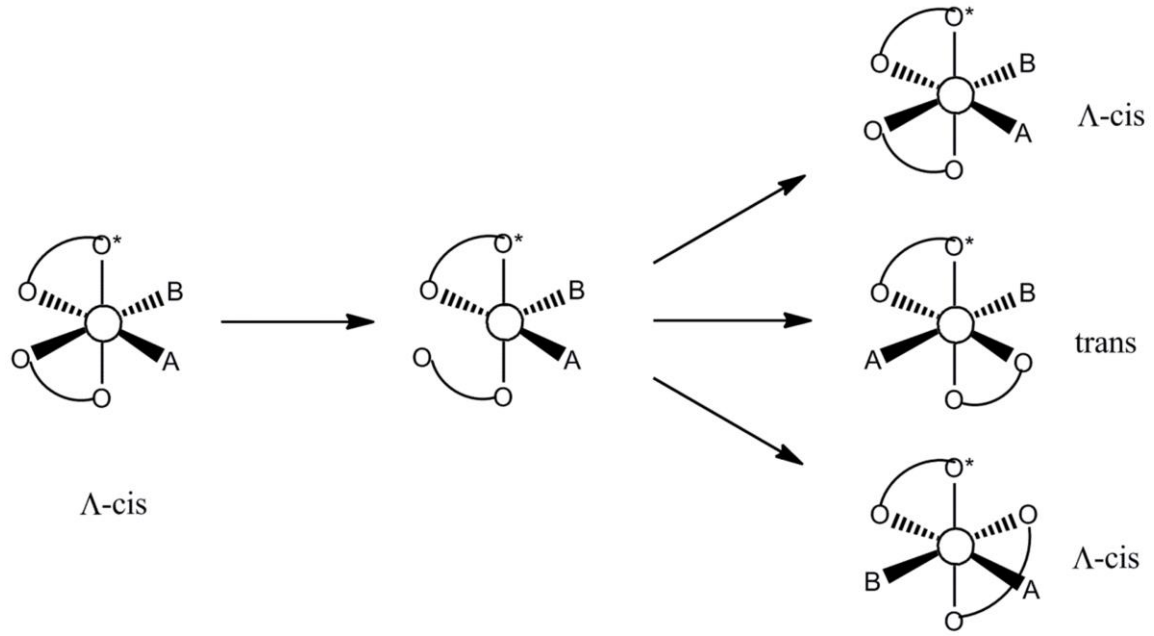
Düzgün sekizyüzlü komplekslerin yerdeğiştirme tepkimelerinde stereokimyasal değişimlere çok rastlanır. Bunlardan bir çoğu molekül içinde ligantların yeniden düzenlenmesi ile gerçekleşir. Bazıları da yerdeğiştirme tepkimelerinin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Bu tür tepkimelere, su ile yerdeğiştirme ve bazik hidroliz tepkimeleri örnek olarak verilebilir. Bu tür tepkimelerin, üçgen çiftpiramit yapısında bir ara madde üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir. Düzgün sekizyüzlü komplekste giren ligant (Y), ayrılan ligandın (X) konumuna girdiğinde yapı korunmuş olur. Giren ligant, ayrılan liganda *cis* konumundaki diğer dört ligandın her birinin karşısına girdiğinde dört ayrı izomer oluşur. Böylece beş farklı konum izomeri elde etmek mümkündür. Şekil 10.9 da görüldüğü gibi ayrılan ligandın kopmasından sonra, üçgen çiftpiramit yapıda iki farklı ara maddenin oluştuğu düşünülebilir. Bunlardan birinde başlangıç kompleksinde birbirine *trans* olan 3 ve 5 ligantları eksen konumundadır, diğerinde ise 2 ve 4 ligantları eksen konumundadır. Birinci üçgen çiftpiramidin ekvator düzlemindeki 4, 2 ve 1 numaralı ligantlardan her birinin karşısına Y ligandının girmesi ile üç izomer oluşur. İkinci üçgen çiftpiramit ara maddesinden de benzer şekilde üç izomer daha oluşur. Ancak bu izomerlerden ikisi aynı izomer yapısını verdiğinden toplam izomer sayısı beştir.

10.5.2 Moleküliçi Düzenlemenin Oluşturduğu Stereoizomerler

Bu tür stereokimyasal değişmeler iki grupta toplanabilir: Bağ kopması ile oluşan stereokimyasal değişmeler ve bağ kopması olmadan oluşan stereokimyasal değişmeler. Bağ kopması ile oluşan stereokimyasal değişmelere *cis*-$[Co(diars)_2Cl_2]^+$ kompleksinin asidik metanolde *trans*-$[Co(diars)_2Cl_2]^+$ izomerine dönüşümü örnek olarak verilebilir. Bu komplekste diars iki dişli bir şelat olan o-fenilenbis(dimetilarsin) ligandıdır. Şekil 10.10 da bu tür değişimlerin mekanizması görülmektedir. Mekanizmaya göre şelatın uçlarından birisi merkez iyonundan kopmakta ve üçgen çiftpiramit yapısında bir ara madde oluşmaktadır. Kopmuş olan uç, ekvator düzlemindeki üç liganttan her birinin karşısındaki kenar ortay konumuna girerek, üç farklı stereoizomer oluşturmaktadır.

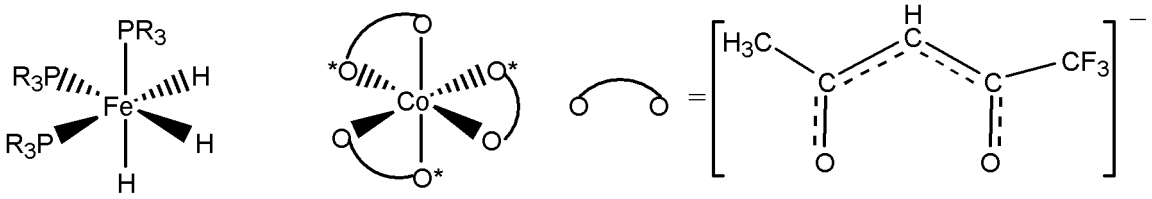


Şekil 10.9 Düzgün sekizyüzlü komplekslerde yerdeğiştirme ile oluşabilecek stereoizomerler.

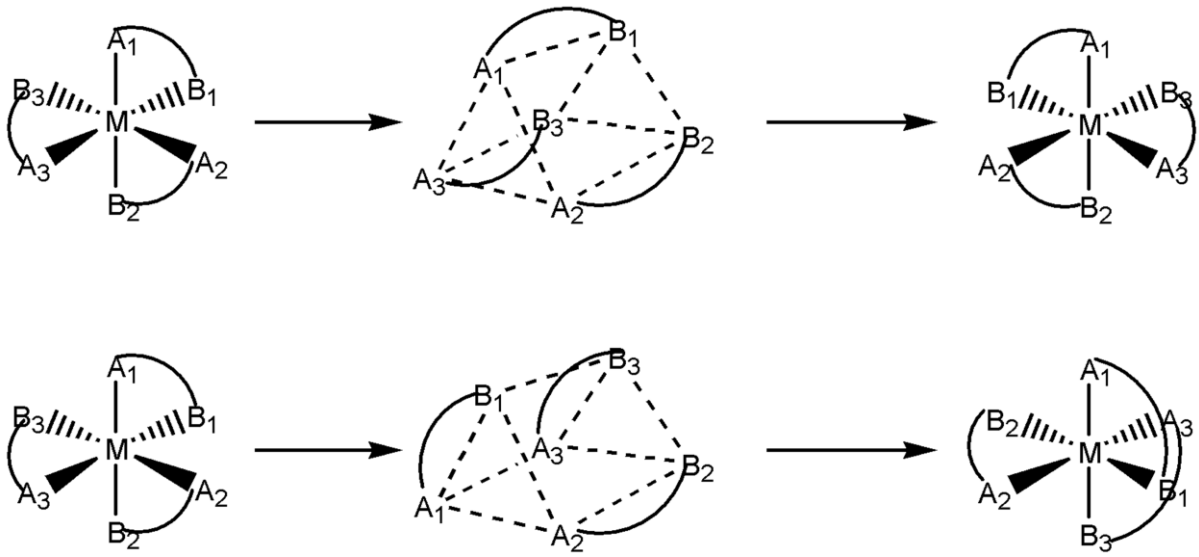


Şekil 10.10 Bağ kopması ile yürüyen moleküliçi düzenlemelerin oluşturduğu stereoizomerler. İki dişli ligant bir yay parçası ile gösterilmektedir.

Bağ kopması olmadan yürüyen stereokimyasal değişmelere $[MA_3B_3]$ ve $[M(AB)_3]$ türü komplekslerin izomerleşmesi örnek olarak verilebilir. Örneğin



bileşikleri, bağ kopması olmaksızın stereokimyasal değişmeye uğrayabilirler. Şekil 10.11 de bu tür dönüşüm için iki mekanizma görülmektedir. Bunlardan birinde C_{3v} nokta grubunda üçgen prizma yapısına sahip bir ara madde oluşmaktadır. Bakışımlı şelatlar olması halinde, ara maddenin nokta grubu D_{3h} olur. Üçgen prizmada ikidişli ligantlar, dörtgenin kenarlarında iki üçgen yüzey arasında köprü olarak bağlanmışlardır. Bu düzenleme ile iki enantiyomer, üçgen prizma yapısındaki bir ara kompleks üzerinden birbirine dönüşmektedir. Diğer mekanizmada ise daha düşük simetrili üçgen prizma yapısına sahip bir ara kompleks oluşmaktadır. Bu ara komplekste şelatlardan yalnızca biri dörtgen kenarda, diğer ikisi ise üçgen kenarlarında köprü olarak bağlanmıştır. Bu düzenleme ile örneğin A_1 vericisinin karşısındaki verici atom, B_2 den B_3 e değişmiş olmaktadır. Böylece enantiyomerliği de farklı yeni bir izomer oluşmaktadır.



Şekil 10.11 M(AB)3 türü komplekslerde bağ kopması olmaksızın stereokimyasal değişme için iki mekanizma.

PROBLEMLER

1. $[PtX_4]^{-2}$ kompleksinde merkez iyonuna bağlı X^- ligandı ile çözeltideki serbest X^- iyonu arasındaki yer değiştirme hızı $Cl^- < Br^- < I^- < CN^-$ sırasını izlemektedir. Komplekslerin termodinamik kararlılıkları da aynı sırada artmaktadır. Termodinamik kararlılıkla kinetik kararlılık arasındaki bu zıtlığı nasıl açıklarsınız?

2. Hız sabitinin sıcaklığa bağımlılığı konusunda yapılan deneylerden çıkarılan sonuçlar neler olabilir? Deneysel verilerden termodinamik parametreler nasıl elde edilir? Anlatınız.

3. Radyoizotoplar tepkime mekanizmalarının belirlenmesinde nasıl kullanılabilir? Açıklayınız.

4. Aşağıdaki tepkimelerin

I. Katılma,

II. Eliminasyon,

III. Yerdeğiştirme,

IV. İzomerleşme,

V. Redoks

türlerinden hangisine girdiğini belirtiniz:

a) $[Co(en)_2(NH_2CH_2COCOOEt)Cl]^{+2} + OH^- \rightarrow [Co(en)_2(NH_2CH_2COCOO)]^{+2} + EtOH + Cl^-$

b) $2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$

c) $[Co(CN)_5Cl]^{-3} + H_2O \rightarrow [Co(CN)_5(H_2O)]^{-2} + Cl^-$

d) $[IrCl(CO)(PPh_3)_2] + HCl \rightarrow [IrCl_2(H)(CO)(PPh_3)_2]$

e) $cis\text{-}[Co(en)_2(OH)_2]^+ \rightarrow trans\text{-}[Co(en)_2(OH)_2]^+$

f) $[Os(bipy)_3]^{+2} + [Ru(bipy)_3]^{+3} \rightarrow [Os(bipy)_3]^{+3} + [Ru(bipy)_3]^{+2}$

g) $[PtCl(CO)(PPh_3)_2]^+ + CH_3O^- \rightarrow [PtCl(COOCH_3)(PPh_3)_2]$

h) $BF_3 + (CH_3CH_2)_2O \rightarrow F_3BO(CH_3CH_2)_2$

5. Molekülerlik ve tepkime derecesi kavramlarını karşılaştırınız.

6. Nükleofilik yerdeğiştirme tepkimelerine örnek olarak verilen aşağıdaki tepkimelerden birincisinin S_{N1}, ikincisinin ise S_{N2} olduğu bilinmektedir. Bu tepkimeler için birer mekanizma öneriniz.

$(CH_3)_3CBr + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + H^+ + Br^-$

$CH_3CH_2Cl + I^- \rightarrow CH_3CH_2I + Cl^-$

7. Sudaki çözeltisinde sodyum α-bromopropiyonat, hidroliz olarak sodyum laktata dönüşmektedir. Bazik ortamda tepkime hızı

Hız = $(k_1 + k_2 [OH^-])$[α-bromopropiyonat]

bağıntısını izlemektedir. Ürünlerin analizi, k_1 yolunda ürünün %85 ten fazlasının evrilmeye uğramadan kaldığını ve k_2 yolunda ise ürünün %80 den fazlasının evrilmeye uğradığını göstermektedir. Bu gözlemleri tepkime mekanizmaları ile açıklayınız.

8. Benzer silisyum bileşiklerine göre düzgün dörtyüzlü karbon bileşiklerinin yerdeğiştirme tepkimeleri daha yavaştır. Bu kurala uymayan tepkime, $(C_6H_5)_3CCl$ ve $(C_6H_5)_3SiCl$ bileşiklerinin su ile hidrolizleridir. Birincisinin tepkime hızı ikincisinden çok daha hızlıdır. Bu farklılığın nedenini açıklayınız. Baz ilâvesinin hidroliz tepkime hızına etkisi ne olabilir?

9. Siyanür ve hidrür iyonları trans yönlendirme güçleri yüksek olan ligantlardır. Bu ligantların trans etkisi hangi kuramsal model ile daha iyi açıklanabilir?

10. ^{19}F NMR spektrumu $(CH_3)_2PF_3$ için yüksek sıcaklıklarda bile iki farklı flor atomunun varlığını göstermektedir. Cl_2PF_3 ve Br_2PF_3 bileşiklerinin flor atomlarında bu farklılık ancak -60°C de alınmış ^{19}F NMR spektrumunda gözlenebilmektedir. Gözlenen bu farklılığın nedeni için ne düşünülebilir?

11. Düzgün sekizyüzlü yapıdaki $[Co(dien)(NH_3)_2Cl]^+$ kompleks iyonunun bütün izomerlerini çiziniz ve izomerlerin birbirine dönüşebilirliklerini tartışınız.

12. İki mol R_3P nin $K_2[PtCl_4]$ ile tepkimesinden oluşan bileşikteki ligantların konumu R_3N nin aynı madde ile oluşturduğu bileşikteki ligantların konumundan farklıdır. Nedenini açıklayınız.

13. Kare düzlem komplekslerin yerdeğiştirme tepkimlerinin genellikle S_{N2} mekanizması izlediği gözlenmektedir. Nedenini açıklayınız.

14. $[M(Et_4dien)SCN]^+$ kompleks iyonlarında (M: Pd^{+2}, Pt^{+2}, Au^{+3}), SCN^- ligandının X^- iyonları ile yerdeğiştirmesi birinci derece tepkimedir. Bu tepkime mekanizmasını açıklayınız.

15. $[Pt(NH_3)(py)(NO_2)Br]$ kompleksinin üç izomeri için elde ediliş yöntemi öneriniz.

16. $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$, $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$, $[Y(H_2O)_6]^{+3}$, $[Al(H_2O)_6]^{+3}$, $[Sr(H_2O)_6]^{+2}$, $[K(H_2O)_6]^{+}$ kompleks iyonları, sudaki çözeltilerinde çözücü su molekülleri ile koordinasyon küresindeki su ligantları arasındaki yerdeğiştirme tepkimelerine yatkınlıkları yönünden sıralayınız ve yanıtınızın nedenini açıklayınız.

17. $[Ni(CO)_4] + L \rightarrow [Ni(CO)_3L] + CO$

tepkimesi $Ni(CO)_4$ için birinci, L için sıfırıncı derecedendir.

$[Co(CO)_3(NO)] + L \rightarrow [Co(CO)_2(NO)L] + CO$

tepkimesi ise her iki maddeye göre birinci derecedendir. Böylece tepkime ikinci derecedendir. Bu farklılığın nedenini açıklayınız.

18. $F_3B\text{-}OH_2$ den HF ayrılması $Cl_3B\text{-}OH_2$ den HCl ayrılmasından daha yavaş ilerleyen bir tepkimedir. Nedenini açıklayınız.

Bölüm 11

ORGANOMETALİK KİMYA

11.1 Giriş

Organometalik kimya, organik ve anorganik kimya dallarını biraraya getiren önemli bir disiplindir. Adından da anlaşılacağı gibi organometalik kimya, metal ve organik birimleri birarada içeren bileşiklerin kimyasıdır. Bazı bilim adamlarının tanımına göre, organometalik bileşikler en az bir metal-karbon bağı içermelidir. Bu metal, geçiş metali olabileceği gibi, ana grup metallerinden biri de olabilir. Böylece metal karboniller, metal alkiller, metal-aren bileşikleri organometalikler sınıfına girer. Silisyum ve germanyum gibi elementlerin organik bileşikleri de organometalik sayılırlar. Organik birimlerin metale azot, fosfor, oksijen veya kükürt gibi başka bir atomla bağlandığı bileşikler, bu tanımda organometalik kimya kapsamına girmedikleri halde, tanımı daha geniş tutulan metal-organik kimya kapsamına girerler. Metal-organik bileşikler metali ve organik birimi birlikte bulundurdukları halde, organik birimin metale mutlaka karbon üzerinden bağlanmış olması gerekmez.

Bilinen ilk organometalik bileşik, Zeise tarafından 1827 yılında keşfedilen $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ tuzudur. Zeise bu bileşiği potasyum tetrakloroplatinat(II) çözeltisinden etilen gazı geçirerek elde etmiştir.

$$K_2[PtCl_4] + C_2H_4 \rightarrow K[PtCl_3(C_2H_4)] + KCl \quad (11.1)$$

Bu komplekste etilenin metale nasıl bağlandığı, ancak 1950 lerde yapılan X-ışınları yapı analizinden sonra anlaşılabilmiştir.

Organometalik kimyada bundan sonraki en önemli gelişme, 1848 de Franklin tarafından gerçekleştirilen dietilçinko sentezidir.

$$2Zn + 2C_2H_5I \rightarrow (C_2H_5)_2Zn + ZnI_2 \quad (11.2)$$

Organometalik kimyada büyük gelişmelere yol açan önemli bir aşama da, Grignard bileşikleri olarak bilinen alkilmagnezyum halojenürlerin sentezinin keşfidir. Grignard, susuz ortamda gerçekleştirdiği alkilmagnezyum halojenür sentezinden dolayı 1912 Nobel kimya ödülünü kazanmıştır.

$$Mg + C_2H_5Br \rightarrow C_2H_5MgBr \quad (11.3)$$

Organometalik kimyada asıl gelişmeler 1950 lerden sonra başlamıştır. X-ışınları yapı analizleri ve yeni spektroskopik tekniklerin kullanılması ile organometalik bileşiklerin yapıları incelenmiş ve bağlanma şekilleri daha iyi anlaşılmıştır. Buna paralel olarak bilim adamları organometalik bileşikleri kullanarak yeni maddeler sentezlemenin yollarını aramaya başlamışlardır. Organometalik bileşiklerin bir çok organik maddenin sentezinde katalizör olarak kullanılması büyük ilgi çekmiştir. Bu ilgi, değişik özelliklere sahip yeni organometalik bileşiklerin bulunmasını ve bunların uygulama alanlarının genişlemesini hızlandırmıştır.

1950 lerden sonra organometalik kimyada çok hızlı gelişmeler gözlenmektedir. Bu tarihten sonra kimyada Nobel ödüllerinden dördü daha organometalik kimyacılara verilmiştir. K. Ziegler ve G. Natta organometalik katalizörler kullanarak izotaktik (metil gruplarını zincirin aynı tarafında bulunduran) polipropilen sentezini gerçekleştirdikleri için 1963 Nobel Kimya Ödülünü almışlardır. 1973 Nobel Kimya Ödülü de iki aren halkasını birbirine paralel olarak metale bağlayıp sandviç şeklindeki organometalik komplekslerin sentezini gerçekleştiren ve metal-karben ve metal-karbin komplekslerini sentezleyen E.O. Fischer ve G. Wilkinson'a verilmiştir. 1983 teki Nobel Kimya Ödülünü de organometalikleri kullanarak C-H etkinleştirmesini gerçekleştiren R.G. Bergman ve W.A.G. Graham almışlardır. Organometalik tepkimelerin kuramsal hesaplamalarını gerçekleştiren K. Fukui ve R. Hoffmann 1984 yılı Nobel Kimya Ödülünü almışlardır. Boranlar üzerine yaptığı çalışmalarından dolayı W.N. Lipscomb'a 1976 da, organoboranların organik sentezlerde kullanımını gerçekleştiren H.C.Brown ve G.Wittig'e 1979 da, kiral katalizörlerle hidrojenlenme gerçekleştiren W. S. Knowles ve R. Noyori'ye 2001 de, metatez tepkimelerini kullanarak organiz sentezler gerçekleştiren Y. Chauvin, R. H. Grubbs ve R. R. Schrock'a 2005 de ve palladyum katalizli çapraz kenetleşme tepkimelerini organik sentezlerde kullanan R. F. Heck, E. Negishi ve A. Suzuki'ye 2010 da verilen Nobel Kimya Ödüllerini de organometalik kimya alanında saymak gerekir.

Başlangıçta yeni organometalik bileşiklerin sentezi doğrultusunda yoğunlaşmış olan çalışmalar bugün, organometalik bileşiklerin daha çok kullanım alanlarının genişletilmesine doğru kaymıştır. Yeni kullanım

alanları arasında biyokimya ve yarıiletken malzeme teknolojisi sayılabilir. Bu bölümde önce metal-karbon bağı anlatılacak, sonra da ana grup elementlerinin ve geçiş metallerinin organometalik bileşikleri hakkında temel sayılabilecek kısa bilgiler verilecektir.

11.2 Metal-Karbon σ Bağı İçeren Organometalikler

11.2.1 Bağlanma ve Yapı

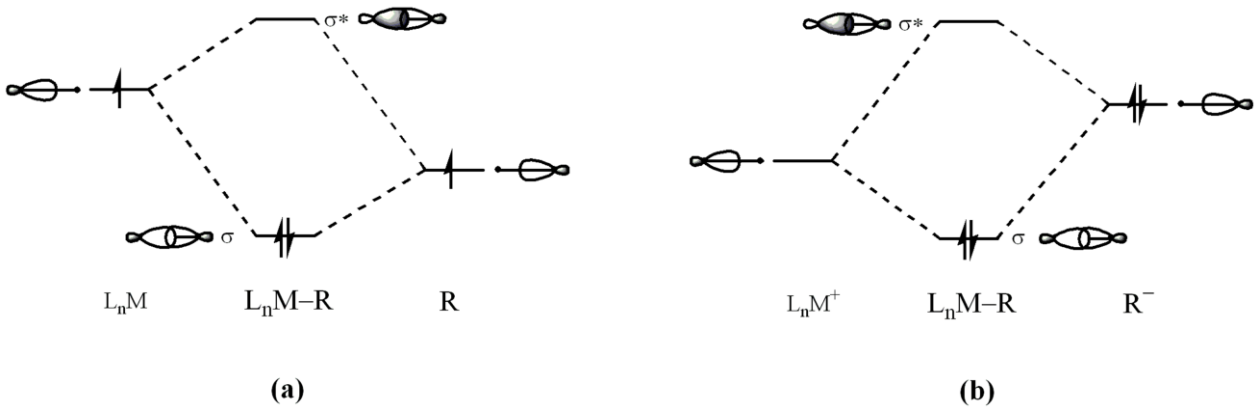
Organometalik bileşiklerde metal-karbon bağı, yalnızca σ bağı veya hem σ ve hem π bağından oluşabilir. Organometalik bileşikleri, metal-karbon bağına göre sınıflandırmak mümkündür. Organik ligandın metale yalnızca σ etkileşimi ile bağlı olduğu organometalik bileşiklere metal-alkiller örnek olarak verilebilir. Bu grup organometalik bileşiklerde metal-karbon σ bağı, metal atomu ile karbon atomu arasında elektronların ortaklaşa kullanılmasıyla oluşur. Metalin σ simetrisindeki bir orbitali ile karbon atomunun σ simetrisindeki bir orbitali etkileşir. Şekil 11.1a da L_nM ile alkil radikali arasındaki σ etkileşimi için MO enerji düzeyi diyagramı görülmektedir. Metal ve karbon atomları bağ oluşumuna birer elektron ile katkıda bulunmaktadır. Aynı metal-alkil bağı, L_nM^+ ile alkil anyonu R^- arasındaki etkileşimden de oluşabilir (Şekil 11.1b). Karbanyonik alkil grubu, metale iki elektron veren bir liganttır. Karbanyonik alkil ligandının σ orbitaline ait başlangıçtaki enerji düzeyi alkil radikalininkinden daha yüksektir. L_nM^+ iyonunun enerji düzeyi de L_nM ninkinden daha düşüktür. Bu farklılık Şekil 11.1a ve b de dikkate alınmıştır. Fakat oluşan L_nM-R bağına ait σ ve σ* orbitallerinin enerjileri her iki şekilde de aynıdır. Metal-alkil bağının bu farklı iki MO tanımlanması Şekil 11.1 a ve b de verilmektedir.

Değerlik bağı kuramında metal-alkil σ bağı iki rezonans şekli ile gösterilir.

$$M\text{-}R \leftrightarrow M^+R^- \qquad (11.4)$$

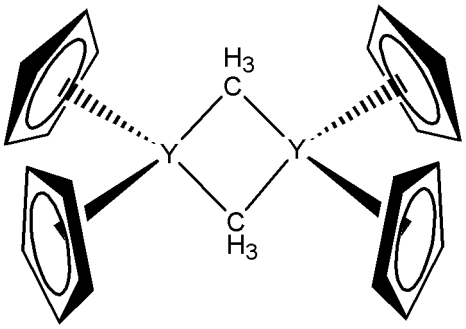
İyonik şeklin katkısı alkil grubuna ve metale bağlı olarak değişebilir.

Bu basit metal alkillere ek olarak, alkilin iki geçiş metal atomu arasında köprü olarak bağlandığı metal alkiller de vardır. Aşağıdaki örneklerden birincisi olan $[(C_5H_5)_2YCH_3]_2$ bileşiğinde metil grubu iki yitriyum atomu arasında köprü vazifesi görmektedir.

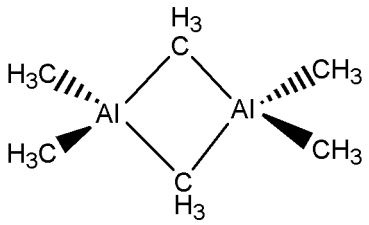


(a) **(b)**

Şekil 11.1 Metal-alkil bağına ait molekül orbitallerinin oluşması: a) L_nM ile R grubunun etkileşmesinden, b) L_nM^+ iyonunun R^- karbanyonu ile etkileşmesinden.



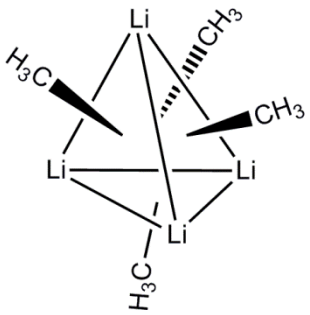
$[(C_5H_5)_2YCH_3]_2$

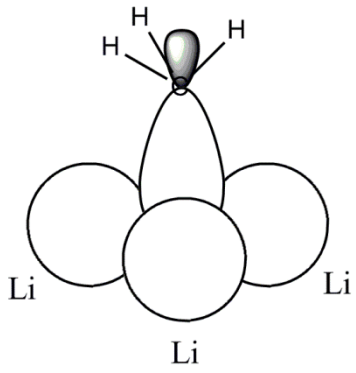


$[Al(CH_3)_3]_2$

Bu bağlanma, ikinci örnekte verilen dimerik $[Al(CH_3)_3]_2$ bileşiğindekinin aynıdır. Metil grubu iki metal arasındaki bağlanma için bir elektronlu sp^3 hibrit orbitalini kullanmaktadır. Metal atomları da birer σ orbitali ile bağlanmaya katılır. İki metal atomu bir elektron ile bağa katkıda bulunur. Böylece üç merkezli iki elektronlu bir bağlanma sözkonusudur. Köprüdeki metal-karbon bağının kuvveti de normal iki merkezli iki elektronlu bağın yarısı kadardır. Bundan dolayı tepkimelerde, metal-karbon-metal köprü bağları uç bağlardan daha önce kırılır.

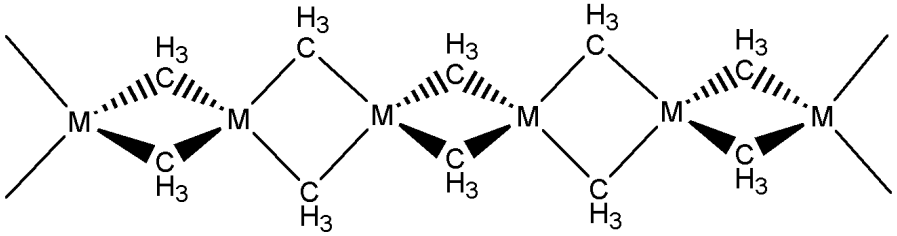
Bu tür alkil köprüleri ikinci ve üçüncü sıra *s* grubu elementlerinin organometalik bileşiklerinde de görülmektedir. Lityum, sodyum, berilyum ve magnezyum dışındaki *s* grubu elementlerinin organometalik bileşikleri iyonik kristal yapıdadır. Metillityum ve metilsodyum moleküler kristaller oluşturur. Metillityum $[LiCH_3]_4$ tetrameri şeklindedir ve dört lityum atomunun oluşturduğu düzgün dörtyüzlünün her yüzeyinde bir metil grubu üç lityum atomu arasında köprü oluşturmaktadır. Bağlanmayı, yerel molekül orbitalleriyle açıklamak uygundur. Li_4 düzgün dörtyüzlüsünün her yüzündeki üç Li 2*s* orbitalinin CH_3 deki bir sp^3 melez orbitaliyle birleşmesi sonucu bir elektron çiftini barındırabilen bir orbital oluşur. Böylece dört merkezli iki elektronlu bir bağlanma sözkonusudur. Elektron çiftinin bulunduğu bağ yapan molekül orbitali, lityumdan daha elektronegatif olan karbon karakterlidir. Bu da molekülün karbanyonik niteliği ile uyumludur.





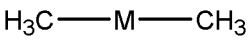
$[LiCH_3]_4$

Berilyum ve magnezyumun alkil bileşikleri, alkil köprüleri üzerinden oluşan düz zincir şeklinde polimerlerdir. Köprü üç merkezli iki elektronlu bağlanma ile oluşmaktadır.



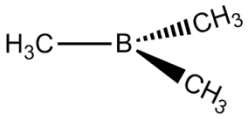
M: Be veya Mg

Group 12 (IIB) elementlerinin alkil bileşikleri doğrusal molekül yapısındadır. Örneğin $Zn(CH_3)_2$, $Cd(CH_3)_2$ ve $Hg(CH_3)_2$ molekülleri doğrusaldır ve katı, sıvı, gaz halde veya çözeltide kümelenmeden monomerik yapılarını korurlar. 12. Grup elementleri iki değerlik elektronuna sahiptir. Alkil bileşiklerinin monomerik doğrusal yapıları, bu elektronları yerel iki merkezli iki elektronlu bağ oluşturmada kullandıklarını gösterir.

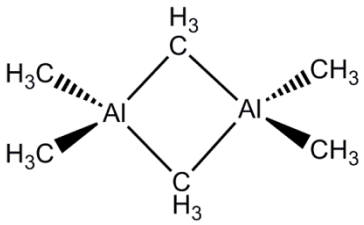


M: Zn, Cd, Hg

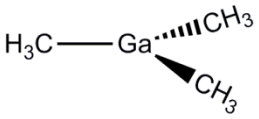
Üçüncü grup elementlerinden borun alkillerle yaptığı bileşikleri monomeriktir ve üçgen düzlem molekül yapısına sahiptir. Trimetilalüminyum dimerdir ve bu yapıda metil köprüleri üç merkezli iki elektronlu bağlanmayı sağlarlar.



$B(CH_3)_3$



$[Al(CH_3)_3]_2$

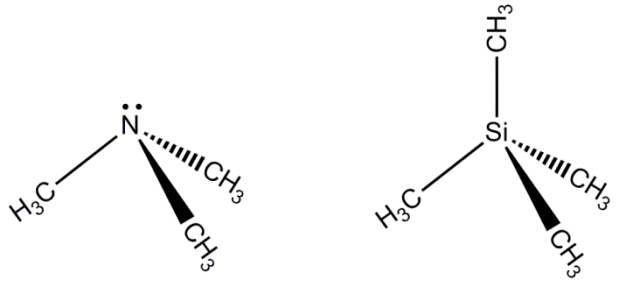


$Ga(CH_3)_3$

Trimetilborun monomer, trimetilalüminyumun dimer olması borun alüminyumdan daha küçük olmasıyla açıklanabilir. Metil köprüsünün sterik itmesinin, onun iki küçük bor atomu arasına girmesine engel olduğu düşünülebilir. Büyük alüminyum atomlarında metilin sterik etkisi önemini yitirdiğinden, trimetil alüminyum dimer halde bulunur. Ancak daha büyük olan bir sonraki element galyumun trimetil bileşiği yine monomer

halde bulunur ve bunu merkez atomun büyüklüğü veya küçüklüğü ile açıklamak mümkün değildir. Belki metal atomunun büyüklüğü nedeniyle orbital örtüşmelerinin az olmasından dolayı metal-karbon etkileşiminin zayıf olduğu ve bu nedenle köprü bağların oluşamadığı düşünülebilir.

Karbon ve azot grubu (14. ve 15. Grup) elementlerinin alkil bileşiklerindeki bağlar iki elektronlu iki merkezli normal kovalent bağlardır ve yapıları VSEPR kuramı ile açıklanabilir. Örnek olarak trimetilamin ve tetrametilsilan aşağıda görülmektedir.



$N(CH_3)_3$ **$Si(CH_3)_4$**

11.2.2 Alkilmetal Bileşiklerinin Sentezi

Alkilmetal bileşikleri, M-C bağ oluşumunu sağlayan dört yöntemden biri kullanılarak sentezlenebilir. Bu yöntemler aşağıda kısaca anlatılacaktır.

Metalin Alkil Halojenürlerle Tepkimesi: Elektropozitif metal ile alkil halojenür arasındaki net tepkime şöyledir:

$$2\,M + RX \rightarrow MR + MX \qquad (11.5)$$

Burada M metali, RX ise alkil veya aril halojeni göstermektedir. Örneğin metillityum endüstride bu yolla lityum ve metilklorürden üretilmektedir. Magnezyum, çinko ve alüminyum gibi diğer tepkin metaller alkilhalojenürler ile organometal halojenürleri oluştururlar. Buna bilinen örnek, Grignard bileşiklerinin sentezidir.

$$Mg + CH_3Br \xrightarrow{\text{dietil eter}} CH_3MgBr \qquad (11.6)$$

Bu tepkimelerde gerek metalin ve gerekse oluşan organometalik bileşiğin son derece tepkin olduğunu unutmamak gerekir. Bundan dolayı da, bu tepkimeler susuz ortamda gerçekleştirilir. Kullanılan eter gibi çözücülerin nemden iyice arındırılmış olması ve havaya kapalı sistemlerde çalışılması gerekir.

Metal Değişimi (Transmetalleme Tepkimesi): Bu tür tepkimelerde bir metal, bileşikteki diğer metalin yerini alır.

$$M + M'R \rightarrow M' + MR \qquad (11.7)$$

Burada M ile gösterilen metal M′ metalinden daha elektropozitiftir. Böylece tepkimede bir metal, kendisinden daha az elektropozitif olan başka bir metali bileşiğinden çıkararak yerini almaktadır. M metali, elektrokimyasal seride M′ den (genellikle Hg) üstte ise, tepkimenin olasılığı yüksektir. Dolayısıyla transmetalleme tepkimesinin olası sonucu, bağıl elektronegatiflikten öngörülebilir: Elektronegatifliği düşük

bir metal yüksek elektronegatiflikli metali bileşiğinden çıkarma eğilimindendir. M′ metali genellikle cıvadır. Grup 1 (IA), 2 (IIA) ve 13 (IIIA) elementleri cıvadan daha elektropozitif olduklarından bunların metil bileşikleri dimetilcıvadan transmetalleme ile sentezlenebilir.

$$2Ga + 3Hg(CH_3)_2 \rightarrow 3Hg + 2Ga(CH_3)_3 \qquad (11.8)$$

Tepkime, dimetilcıva ve fazla miktarda galyum içeren kapalı bir tüpün 60°C de bir gün tutulmasıyla gerçekleştirilir. Tepkime sırasında yoğunlukları farklı üç sıvı tabakası (galyum, cıva ve organometalik bileşikler karışımı) mevcuttur. Tepkime ilerledikçe, en alttaki cıva fazı artar, ortadaki galyum fazı azalır. Üstteki organometalik bileşikler fazının miktarında önemli bir değişiklik gözlenmez.

Çiftyerdeğiştirme (Metatez) Tepkimeleri: Çift yerdeğiştirme tepkimelerinde organometalik MR ile EX halojenürü arasında karşılıklı metal yerdeğiştirmesi olur.

$$MR + EX \rightarrow MX + ER \qquad (11.9)$$

Bu tepkime, karbanyon (R^-) ile halojenür (X^-) arasındaki yerdeğiştirme olarak düşünülebilir. Hidrokarbonun kuvvetli kovalent bağı, halojenürün de elektropozitif metallerle kuvvetli iyonik bağ yaptığı bilindiğine göre, alkil grubu elektronegatifliği küçük olan bir elementten büyük olan bir elemente göç eder. Bu yöntem ile trialkilarsin, trialkilboran, tetraalkilsilan ve trialkilfosfan örneğin lityum, magnezyum, alüminyum veya çinkonun alkil bileşiklerinden elde edilebilir.

$$Li_4(CH_3)_4 + SiCl_4 \rightarrow 4\,LiCl + Si(CH_3)_4 \qquad (11.10)$$

$$Al_2(CH_3)_6 + 2\,BF_3 \rightarrow 2\,AlF_3 + 2\,B(CH_3)_3 \qquad (11.11)$$

$$3Mg(CH_3)_2 + 2\,AsCl_3 \rightarrow 3\,MgCl_2 + 2\,As(CH_3)_3 \qquad (11.12)$$

$$3Zn(CH_3)_2 + 2\,PCl_3 \rightarrow 3\,ZnCl_2 + 2\,P(CH_3)_3 \qquad (11.13)$$

Tepkime eğilimi çoğu kez elektronegatiflik kavramı ile veya sert ve yumuşak asit-baz kavramı ile öngörülebilir. Elektronegatiflikler birbirine yakınsa, yumuşak elementin organik grupla sert elementin florür veya klorürle birleşeceği kuralından sonuca gidilebilir. Fakat elektronegatiflik ve sert yumuşak nitelikleri dikkatle kullanılmalıdır. Örneğin çözünmeyen bir ürün veya tepken, aşağıdaki tepkimede olduğu gibi, sonucu değiştirebilir.

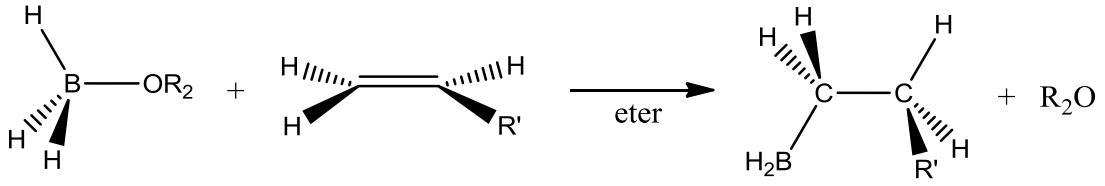
$$SnPh_4\,(thf) + HgBr_2\,(thf) \rightarrow HgPhBr\,(k) + Ph_3SnBr\,(thf) \qquad (11.14)$$

Burada HgPhBr tetrahidrofuranda çözünmediğinden tepkime ürünü olarak çökmektedir.

C=C Bağına Metal-Hidrojen Katılması (Hidrometalleme): Alkenlere metal-hidrojen katılması ile organometalik bileşikler elde edilebilmektedir.

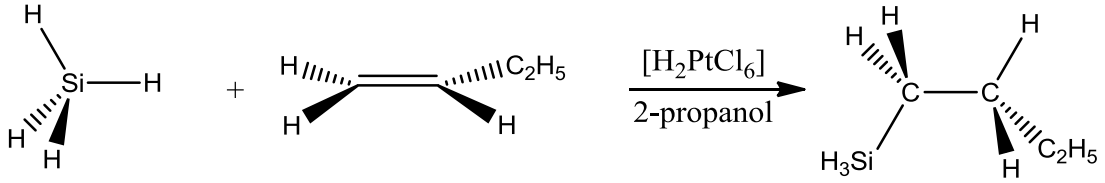
$$M\text{-}H + H_2C{=}CH_2 \rightarrow MCH_2\text{-}CH_3 \qquad (11.15)$$

Bu tepkime C-H bağının M-H bağından daha kuvvetli olduğu için yürür. Çok örnek bilinmesine rağmen en önemli ikisini vermekle yetineceğiz. Bunlardan biri hidrosilillenme, diğeri ise hidroboranlamadır.



(11.16)

Boran, eter çözeltisinde eterle Lewis asit-baz kompleksi oluşturmaktadır.



(11.17)

11.2.3 Alkilmetal Bileşiklerinin Özellikleri

Alkali metallerin alkil bileşikleri su ve oksijene karşı kararlı değildir ve hemen hızlı bir şekilde tepkimeye girer. Onun için de, alkali metallerin alkil bileşikleri çoğunlukla eter gibi inert bir çözücü içinde saklanır.

Toprak alkali metallerden berilyum ve magnezyumun alkil bileşiklerinde, bu metallerin dörtlü koordinasyona olan yatkınlıkları görülmektedir. Örneğin dimetil bileşiklerinde metil köprüleri ile oluşan polimer zincirinde metal, düzgün dörtyüzlü olarak dört metil karbonuna bağlıdır. Doğrusal molekül yapıya sahip olan diğer dialkil bileşiklerinde de metal, eter gibi çözücü moleküllerini bağlayarak koordinasyon sayısını artırır.

Geri kalan elementlerin alkil bileşiklerinin kararlılığı hakkında bilgi vermesi bakımından standart oluşum entalpi değerlerine bakmak çok yararlı olacaktır. Çizelge 11.1 de 12. Grup ve *p* bloku elementlerinin metil türevlerinin gaz halde standart oluşum entalpileri verilmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi, 13. (IIIA), 14. (IVA) ve 15. (VA) grupların hafif elementlerinin metil türevlerinin oluşumu ısıverendir. Bundan dolayı bu bileşikler, elementlerine oranla oldukça kararlıdır. Ancak kararlılık grup içerisinde yukarıdan aşağı doğru gidildikçe azalmaktadır. Ağır metal elementlerinin (kurşun ve bizmut) metil bileşiklerinin oluşumu ısıalandır. Kararlılıktaki bu azalma, metal karbon bağının kuvveti ile yakından ilgilidir. Hafif elementlerin küçük olan atomları benzer büyüklükteki karbon atomu ile kuvvetli bağlar oluşturabildiği halde, büyük atomlar küçük karbon atomu ile zayıf bir orbital etkileşimine girerler ve metal-karbon bağları zayıf olur. Bu kararsızlığın bir sonucu olarak ağır metallerin metil türevleri ısıtıldıklarında metal-karbon bağı homolitik olarak (metal ve karbon üzerinde birer elektron kalacak şekilde) kırılır ve metil radikali oluşur. Örneğin tetrametilkurşun, gaz fazda ısıtıldığında parçalanarak kurşun metaline ve metil radikallerine dönüşmektedir.

$$Pb(CH_3)_4(g) \xrightarrow{\Delta} Pb(s) + 4 \cdot CH_3(g) \qquad (11.18)$$

Bu parçalanma alkilkurşun bileşiklerinin uzun yıllardan beri benzine oktan sayısını ayarlayıcı olarak katılmasının nedenidir. Motorda yakıtın yanması sırasında tetraalkilkurşunun yüksek sıcaklıkta parçalanması

ile oluşan alkil radikalleri, radikal zincir tepkimelerini sona erdirerek yakıtın patlamalı yanmaya karşı olan eğilimini azaltırlar. Ancak kurşunun toksik etkileri nedeniyle tetraalkilkurşun bileşiklerinin benzine katılması uygulamasından bir çok gelişmiş ülkede vazgeçilmiş bulunmaktadır. Gelişmekte olan ülkelerde de havayı daha fazla kirletmemek amacıyla kurşunsuz benzin kullanımının hızla arttığı gözlenmektedir.

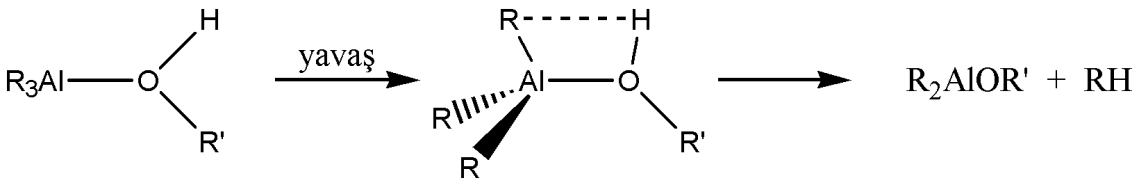
Çizelge 11.1 Grup 12 (IIB) ve *p* bloku elementlerinin metil türevlerinin standart oluşum entalpisi (kJ/mol).

12 (IIB) $M(CH_3)_2$	13 (IIIA) $M(CH_3)_3$	14 (IVA) $M(CH_3)_4$	15 (VA) $M(CH_3)_3$
	B (-124)	C (-167)	N (-24)
	Al (-74)	Si (-239)	P (-101)
Zn (+53)	Ga (-45)	Ge (-71)	As (+13)
Cd (+101)	In (?)	Sn (+21)	Sb (+32)
Hg (+94)	Tl (?)	Pb (+136)	Bi (+194)

Bütün alkilmetal bileşikleri indirgen maddelerdir. Bu indirgen özellik, metalin elektropozitifliği ile orantılı olarak artar. Elektropozitif metallerin alkil bileşikleri kuvvetli indirgendir. Bunlar havanın oksijeni ile şiddetli olarak tepkimeye girer ve alevlenerek yanarlar. Onun için de, alkali metal alkillerin hava ile temasa gelmeleri engellenmelidir. Bu bileşikler diğer oksitleyici maddelerle de şiddetli tepkime verirler.

Elektropozitif bir metal atomuna bağlı bir karbon atomu tikel bir eksi yük kazanır. Bu tikel eksi yükten dolayı alkilmetal bileşiklerindeki organik grup kuvvetli bir nükleofildir (kuvvetli bir Lewis bazı). Metal-alkil bağı iyonik olmadığı halde elektropozitif bir metal atomuna bağlı alkil grubunun bu bazlığı onun karbanyonik karakteri olarak bilinir. Karbanyonik karakter, lityum ve magnezyum gibi elektropozitif metallerde en fazladır ve metalin elektropozitifliği azaldıkça azalır. Örneğin bor ve silisyum gibi elementlerin metil bileşiklerinde metilin karbanyon karakteri çok düşüktür.

Kuvvetli karbanyon karakterinin en önemli sonuçlarından biri, alkilmetal bileşiklerinin çok zayıf Brönsted asitleri ile bile tepkime vermeleridir. Örneğin birer zayıf Brönsted asidi olan su ve alkol ile tepkimeye girerler. Aslında bu tepkimede su veya alkol, metal alkile karşı doğrudan asit olarak davranmaz. Su veya alkol önce oksijen atomu ile organometalik bileşiğin metaline bağlanarak bir geçiş kompleksi oluşturur. Geçiş kompleksinde proton, alkol veya sudan karbanyona aktarılır. Geçiş kompleksinin oluşumu, tepkimenin hız belirleyen basamağıdır. Geçiş kompleksinin oluşumunda alkol veya su, Lewis bazı olarak davranmakta ve oksijen üzerindeki elektron yoğunluğu metal alkilin LUMO suna akmaktadır. Tepkimenin hızı tamamen organometalik bileşiğin LUMO enerji düzeyine bağlıdır. Düşük enerjili LUMO ya sahip organometalik bileşik, ilk geçiş kompleksinin oluşumunda aktivasyon enerjisinin küçülmesine ve böylece tepkime hızının artmasına neden olur. Bu geçiş kompleksinde proton asitten alkile aktarılarak alkan açığa çıkar.



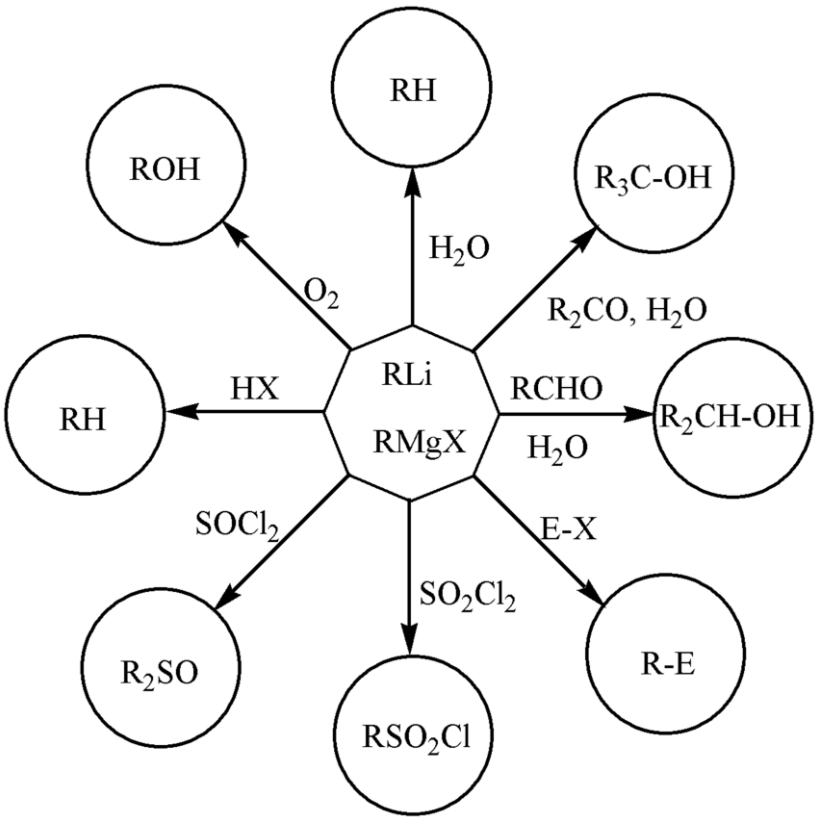
Elektron eksikliği bulunan organometalik bileşikler, düşük enerjili LUMO nedeniyle Lewis asidi olarak etki ederler. Buna bir örnek trifenilborun fenillityum ile tepkimeye girerek lityum tetrafenilboratı oluşturmasıdır.

$$B(C_6H_5)_3 + Li(C_6H_5) \rightarrow Li[B(C_6H_5)_4] \quad (11.19)$$

Burada trifenilbor Lewis asidi olarak etki etmiş ve lityuma bağlı $C_6H_5^-$ bazını kendine bağlamıştır. Kuvvetli bir Lewis bazı olan $C_6H_5^-$ karbanyonu zayıf bir Lewis asidi olan Li^+ dan kuvvetli bir Lewis asidi olan bor(III) atomuna aktarılmıştır.

Alkilmetal bileşikleri gerek sanayide, gerekse laboratuvar düzeyindeki sentezlerde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle alkillityum ve Grignard bileşikleri, birçok organik maddenin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Şekil 11.2 de alkillityum ve Grignard bileşiklerinin verdiği tepkimeler şematik olarak gösterilmektedir.

Tetraalkilkurşunun benzine oktan sayısını yükseltmek amacıyla katıldığı, ancak kurşunun zehirli olması nedeniyle bu uygulamanın kalkmak üzere olduğu daha önce belirtilmişti. Benzer bir durum dimetilcıva(II) için sözkonusudur. Dimetilcıva(II) de sonderece zehirli bir sıvıdır ve kaynama noktası 92 °C



Şekil 11.2 Alkillityum ve Grignard bileşiklerinin bazı tepkimeleri. X: halojen, E: B, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb.

dir. Doğal su kaynaklarında cıva kirlenmesinden ileri gelen tehlike artık çok iyi bilinmektedir. Deniz, göl veya akarsulara verilmekte olan bazı sanayi atıkları cıva veya onun anorganik bileşiklerini içermektedir. Özellikle sodyum klorürün elektrolizinde cıvayı sıvı elektrot olarak kullanan klor-alkali sanayiinin cıvalı atık çözeltileri çoğunlukla doğrudan denize verilmektedir. Su altındaki tortularda bulunan bazı bakteriler, zehirli cıvadan kurtulmak için onu metilleyerek $Hg(CH_3)_2$ veya $[CH_3Hg]^+$ şekline çeviririr ve çevreye verirler. Suda çözünür olan $[CH_3Hg]^+$ iyonu hücre zarından kolaylıkla geçerek besin zincirine katılır. Cıvanın zehirli olmasının nedeni, onun yumuşak bir asit olarak enzimlerdeki sülfhidril gruplarını bağlayarak etkinliklerini durdurmasıdır.

Galyum, indiyum, arsenik, silisyum, germanyum ve fosforun alkil bileşikleri yarıiletken malzeme teknolojisinde artan bir hızla kullanılmaktadır. Organometalik bileşikler önce yüksek sıcaklığa ısıtılarak buharlaştırılır. Sonra yüksek sıcaklıkta metal ve organik gruba ayrıştırılarak, metalin bir yüzeyde yoğunlaşması sağlanır. Bu şekilde birden fazla bileşen içeren yarıiletken malzemeler elde edilebilmektedir.

Organosilisyum bileşikleri de artan bir hızla sanayide kullanılmaktadır. Belki en önemlisi, R_2SiCl_2 bileşiklerinin siloksan polimerlerinin $(-R_2Si-O-)_n$ sentezinde kullanılmasıdır. Örneğin dimetildiklorosilan hidrolizlendiğinde, halkalı ve uzun zincirli büyük moleküller oluşur:

$$n(CH_3)_2SiCl_2 + (2n+1)H_2O \rightarrow HO[-Si(CH_3)_2O]_nH + 2nHCl \qquad (11.20)$$

Siloksan polimerleri, yüksek sıcaklığa ve kimyasal aşınmaya dayanıklı olup gres, kaydırıcı, kauçuk ve köpüklenmeyi önleyici malzeme olarak bir çok alanda kullanılmaktadır.

11.3 Metal Karboniller

Zeise tuzundaki $Pt-C_2H_4$ bağı, ferrosendeki $Fe-C_5H_5$ bağı ve metal karbonillerdeki metal-CO bağları basit metal-alkil bağlarından farklıdır. Geçiş metal komplekslerine özgü olan bu tür bağlar metal ile karbon arasında σ etkileşimine ek olarak π etkileşimi de içerir. Bu tür bağlara sahip bileşikler genel olarak π kompleksleri diye adlandırılır. π Komplekslerindeki metal-karbon bağlarının oluşumunu anlamak için büyük ölçüde kuramsal çalışmalar ve buradan çıkan sonuçları destekleyecek deneysel gözlemler gerçekleştirilmiştir. Bugün, π komplekslerindeki metal-ligant bağlanması MO gösterimi ile rahatlıkla açıklanabilmektedir. π Komplekslerine ilk örnek olarak burada metal karboniller incelenecektir. Daha sonra karbonil benzeri ligantların kompleksleri ve arkasından da olefin kompleksleri anlatılacaktır. Aşağıda, karbonil, karbonil benzeri ve olefin ligantlarında bu bağların oluşumu molekül orbitali kuramı ile incelenecektir.

11.3.1 Metal Karbonillerin Sentezi ve Yapısı

Geçiş metallerinin özgün özelliklerinden biri, bazı yüksüz moleküllerle kompleks oluşturmasıdır. Bu moleküllerin en önemlisi karbon monoksittir. Hemen hemen bütün geçiş metalleri ligant olarak karbon monoksit içeren bileşikler oluştururlar. Geçiş metallerinin karbon monoksit ile oluşturduğu bileşikler metal karboniller olarak adlandırılır. Metal karboniller, geçiş elementlerinin organometalik kimyasında çok önemli bir yer tutar. Özellikle organometalik kimyanın tarihsel gelişiminde metal karbonillerin önemi büyüktür. Bu önem hem yapısal araştırmalar için ilgi çekici maddeler olmasından, hem de geniş endüstriyel uygulama bulmalarından ileri gelmektedir. Bilinen ilk metal karbonil olan tetrakarbonilnikel(0), 1890 yılında Mond

tarafından bulunmasının ardından teknolojide hemen uygulama bulmuştur. Düşük tenörlü nikel cevherlerinden nikel elde edilmesi için, cevherin karbon monoksitle tepkimeye girmesi sağlanır. Oluşan uçucu tetrakarbonilnikel(0) kompleksi, cevherden kolaylıkla ayrılır. Yaklaşık 180 ºC de tetrakarbonilnikel(0) ayrıştırılarak saf nikel metali elde edilir.

$$Ni(k) + 4CO(g) \rightarrow Ni(CO)_4(g) \quad (11.21)$$

Bu yöntem Mond süreci olarak bilinir. Tetrakarbonilnikel(0) kompleksinin hemen endüstriyel uygulama bulması üzerine diğer geçiş metallerinin karbonilleri araştırılmaya başlanmış ve sırasıyla 1891 de $Fe(CO)_5$, 1905 te $Fe_2(CO)_9$, 1907 de $Fe_3(CO)_{12}$, 1910 da $Co_2(CO)_8$, $Co_4(CO)_{12}$ ve $Mo(CO)_6$ sentezlenmiştir. 1910 yılından sonra uzunca bir süre yeni bir metal karbonil bulunamamıştır. 1927 yılında $Cr(CO)_6$, arkasından 1928 de $W(CO)_6$ sentezlenmiştir. Bundan sonra yeni karbonillerin bulunmasındaki gelişmeler oldukça yavaş olmuştur. Geçiş elementlerinin bilinen ikili metal karbonilleri Çizelge 11.2 de verilmektedir. Bunlar ligant olarak yalnızca karbon monoksit içeren bileşiklerdir. Hemen hemen bütün geçiş metallerinin CO yanında başka ligantları da içeren kompleksleri vardır.

Çizelge 11.2 Geçiş elementlerinin bilinen ikili metal karbonilleri.

5 (VB)	6 (VIB)	7 (VIIB)	8 (VIII)	9 (VIII)	10 (VIII)
$V(CO)_6$	$Cr(CO)_6$	$Mn_2(CO)_{10}$	$Fe(CO)_5$ $Fe_2(CO)_9$ $Fe_3(CO)_{12}$	$Co_2(CO)_8$ $Co_4(CO)_{12}$	$Ni(CO)_4$
	$Mo(CO)_6$	$Tc_2(CO)_{10}$ $Tc_3(CO)_{12}$	$Ru(CO)_5$ $Ru_3(CO)_{12}$	$Rh_2(CO)_8$ $Rh_4(CO)_{12}$ $Rh_6(CO)_{16}$	
	$W(CO)_6$	$Re_2(CO)_{10}$	$Os(CO)_5$ $Os_3(CO)_{12}$	$Ir_2(CO)_8$ $Ir_4(CO)_{12}$	

Bazı metal karboniller, ince toz hale getirilmiş metal ile karbon monoksitin tepkimesinden elde edilebilir.

$$Ni(k) + 4CO(g) \xrightarrow{40^oC} Ni(CO)_4 \quad (11.22)$$

$$Fe(k) + 5CO(g) \xrightarrow{200^oC,100atm} Fe(CO)_5 \quad (11.23)$$

Diğer geçiş metallerinin çoğu karbon monoksite karşı etkin değildir. Bu metallerin karbonilleri metal halojenürlerden elde edilir. Genel yöntemde metal halojenürlerin tetrahidrofuran (THF) gibi bir organik çözücüdeki süspansiyonu, 200-300 atm basınç altında ve 300°C de çok değişik indirgenler kullanılarak karbon monoksit ile tepkimeye sokulur. Yaygın olarak kullanılan indirgenler sodyum, magnezyum ve alüminyum gibi elektropozitif metallerdir.

$$CrCl_3 + 3Na + 6CO(g) \xrightarrow{THF} Cr(CO)_6 + 3NaCl \quad (11.24)$$

$$2CoI_2 + 2Cu + 8CO(g) \xrightarrow{THF} Co_2(CO)_8 + 2CuI_2 \quad (11.25)$$

Bazı metal karboniller metal oksitlerin yüksek sıcaklıkta (300°C) ve yüksek basınç (300 atm) altında karbon monoksit ile indirgenmesinden elde edilebilir.

$$Re_2O_7 + 17CO \rightarrow Re_2(CO)_{10} + 7CO_2 \quad (11.26)$$

$$OsO_4 + 9CO \rightarrow Os(CO)_5 + 4CO_2 \quad (11.27)$$

Karbon monoksit-hidrojen karışımı, hem çok kuvvetli bir indirgen hem de CO ligandını içermesi nedeniyle bazı metal karbonillerin elde edilmesinde kullanılır.

$$2CoCO_3 + 2H_2 + 8CO \xrightarrow{200^oC,\ 300atm} Co_2(CO)_8 + 2CO_2 + 2H_2O \quad (11.28)$$

İkili metal karboniller, $M_m(CO)_n$ genel formülü ile gösterilen nötür moleküllerdir. Bunlar, tek merkezli (m = 1) veya çok merkezli (m > 1) olabilir.

Bilinen bazı metal karbonillerin yapıları ve bazı özellikleri Çizelge 11.3 de verilmektedir. Bu liste, bilinen bütün metal karbonilleri içermemektedir. Özellikle çok merkezli metal karbonillerin sayısı her geçen gün artmaktadır. Metal karbonillerin çoğu erime ve kaynama noktaları oldukça düşük uçucu bileşiklerdir ve vakumda kolaylıkla süblimleşirler. Özellikle tetrakarbonilnikel(0) ve pentakarbonildemir(0) gibi uçucu olan sıvı metal karboniller son derece zehirlidir. Bu bileşiklerle çok dikkatli ve kapalı sistemlerde çalışmak gerekir. Zehirli olmalarının nedeni, kararlı olmamalarından kaynaklanır. Kolaylıkla parçalanarak karbon monoksit gazı oluştururlar. Karbon monoksitin hemoglobindeki demiri bloke ederek kanda oksijen taşınmasını engellediği çok iyi bilinmektedir. Bu bileşiklerin solunan havaya karışmaması için çok dikkatli olmak gerekir.

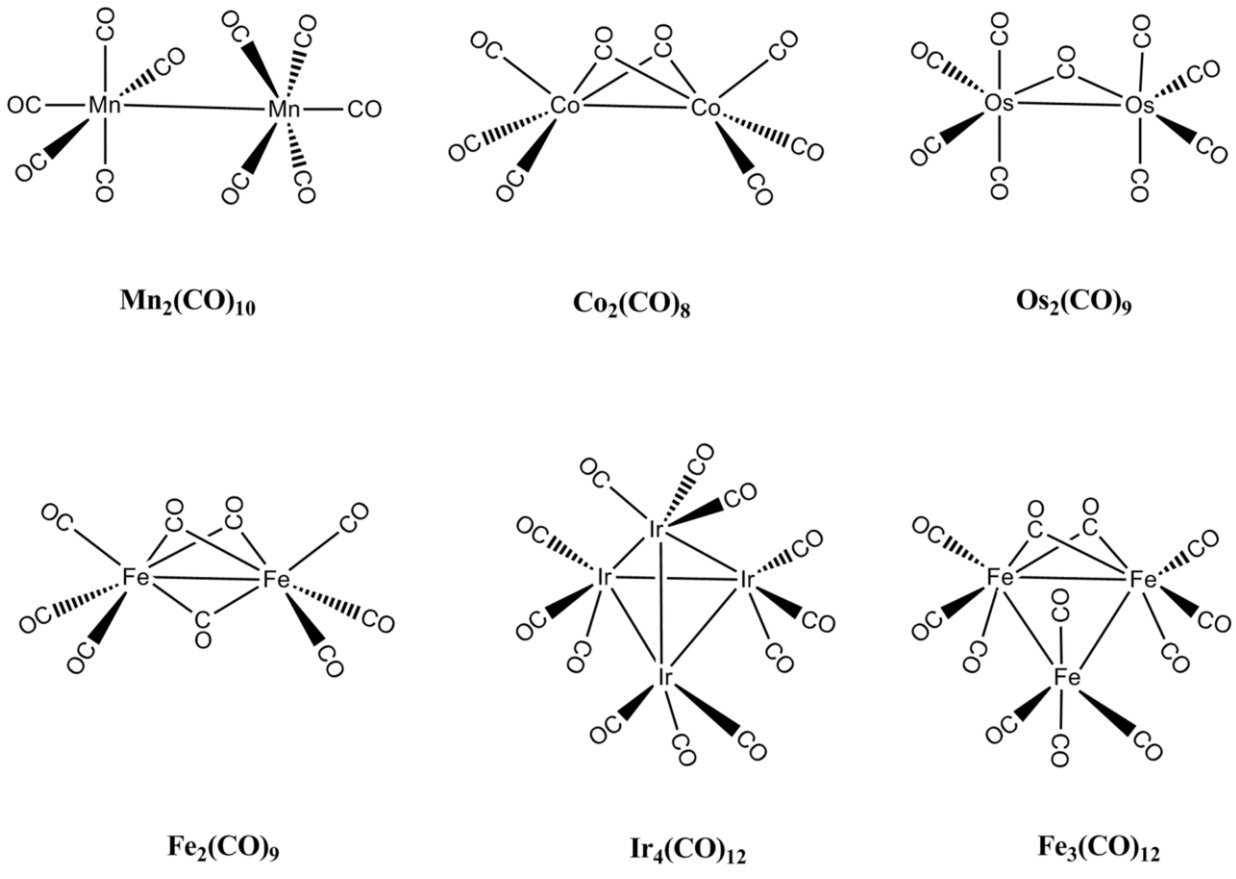
Çizelge 11.3 Bilinen metal karbonillerin yapısı ve bazı özellikleri. Erime noktaları sütunundaki p parçalanmayı göstermektedir.

Bileşik	Yapı	Renk	e.n. (°C)	M-C bağ uzunluğu (pm)	$\nu_{CO}(cm^{-1})$
$V(CO)_6$	O_h	Siyah- yeşil	70 p	200	1976
$Cr(CO)_6$	O_h	Renksiz	130 p	191	2000
$Mo(CO)_6$	O_h	Renksiz	-	206	2002
$W(CO)_6$	O_h	Renksiz	-	207	1998
$Mn_2(CO)_{10}$	D_{4d}	Sarı	154	179 eks, 183 ekv	2044, 2013, 1983
$Tc_2(CO)_{10}$	D_{4d}	Beyaz	160	-	2065, 2017, 1984
$Re_2(CO)_{10}$	D_{4d}	Beyaz	177	-	2070, 2014, 1976
$Fe(CO)_5$	D_{3h}	Renksiz	-20	181 eks, 183 ekv	2034, 2013
$Ru(CO)_5$	D_{3h}	Renksiz	-22	-	2035, 1999
$Os(CO)_5$	D_{3h}	Renksiz	-15	-	2034, 1991
$Fe_2(CO)_9$	D_{3h}	Sarı	-	183 uç, 201 köpr	2082, 2019, 1829
$Co_2(CO)_8$	C_{2v}	Turuncu	51 p	180 uç, 190 köpr	2112-2001 (6 bant), 1886, 1857
$Co_2(CO)_8$	D_{3d}	Çözelti			2107-1991 (6 bant)
$Ni(CO)_4$	T_d	Renksiz	-25	184	2057

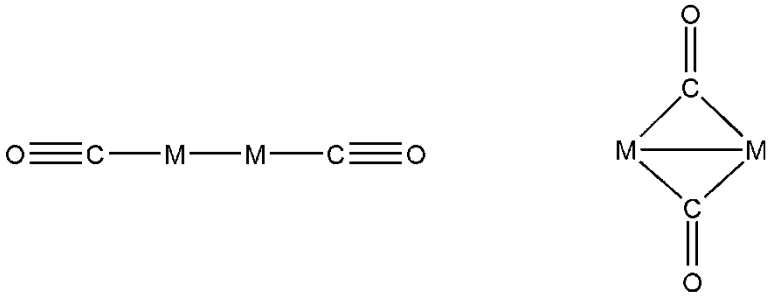
Tek merkezli metal karbonillerde M-C-O bağı doğrusaldır. Çizelge 11.3 de görüldüğü gibi, $Ni(CO)_4$ düzgün dörtyüzlü, $M(CO)_5$ (M: Fe, Ru, Os) üçgen çiftpiramit, $M(CO)_6$ (M: V, Cr, Mo, W) düzgün sekizyüzlü yapıya sahiptir. Çok merkezli metal karbonillerde metal-metal bağı vardır. Bazılarında bu metal-metal bağına ek olarak karbonil köprüleri de bulunmaktadır. Bazı çok merkezli metal karbonillerin yapıları Şekil 11.3 de verilmektedir.

Çokmerkezli metal karbonillerde uç karbonil gruplarından başka, iki metal arasında köprü olan karboniller de vardır. Karbon monoksit ligandı iki elektron vericidir. Diğer bir deyişle karbon monoksit, metal ile koordinasyona iki elektron ile katılır. Köprü olması bu gerçeği değiştirmez. Yine iki elektron ile koordinasyona katılır. Ancak bu sefer iki metale birden bağlanır. İkili köprü yapısı gösteren karbonil ligandı keto grubuna benzer. Keto grubunun iki metal atomunu birarada tutmaya yetmediği düşünülürse, köprü karbonillerin mutlaka metal-metal bağı eşliğinde bulunmasının nedeni anlaşılabilir.

Bir çift ikili köprü yapan karbonil grubuna karşı düşünülebilecek başka bir seçenek, birbirine metal-metal bağı ile bağlı iki doğrusal M-CO grubudur.



Şekil 11.3 Bazı çokmerkezli metal karbonillerin yapıları.

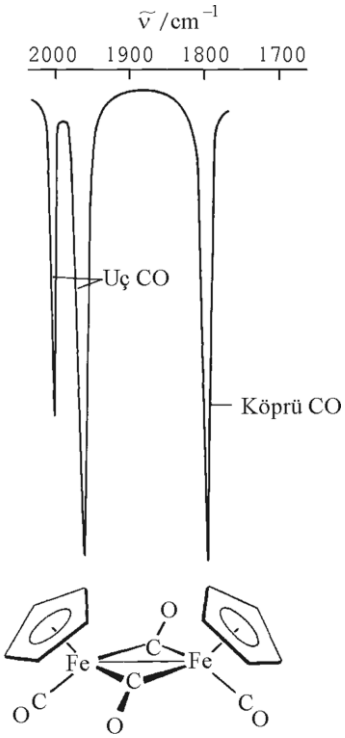


Yukarıdaki iki seçenekten hangisi daha kararlı ise, kompleks onu yeğler. Seçeneklerin bağıl kararlılığı ise, metal atomunun büyüklüğüne bağlıdır. Karbonil ligandının iki büyük metal atomu arasında köprü olması güçtür. Çünkü köprü ile oluşacak metal-karbon bağları gereğinden fazla uzun olmak zorunda kalır. Böyle bir durumda bağ zayıf olur. Dolayısıyla metal atomu ne kadar büyükse, doğrusal yapı o derece yeğlenir. Örneğin, $Fe_3(CO)_{12}$ kompleksinde iki karbonil köprü yaparken, $Ru_3(CO)_{12}$ ve $Os_3(CO)_{12}$ komplekslerinde köprü yapan CO grubu yoktur. Yine $Co_4(CO)_{12}$ ve $Rh_4(CO)_{12}$ komplekslerinde üç CO grubu köprü yaparken $Ir_4(CO)_{12}$ deki tüm karboniller doğrusaldır.

11.3.2 Metal-Karbonil Bağı ve IR Spektroskopisi

Metal-karbonil bağlanması ve bu bağlanmanın etkileri Bölüm 8 in sonunda ayrıntılı olarak anlatılmıştı. Metal ile karbon monoksit arasında σ ve π bağlarının oluştuğu, birincisinde karbonilden metale, ikincisinde ise metalden karbonile elektron aktarıldığı sonucu, çizilen MO enerji düzeyi diyagramından çıkarılmıştı. Özellikle π bağlanmasındaki metalden karbon monoksitin boş π* orbitaline elektron akması nedeniyle karbon-oksijen bağının zayıfladığını burada hatırlatmakta yarar vardır.

Karbon-oksijen bağında, π geri bağlanmasından dolayı ortaya çıkan zayıflama, kırmızıötesi spektroskopisinin metal karbonillerin incelenmesinde kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Daha önce belirtildiği gibi, CO gerilme titreşim frekansı metal ile karbon monoksit arasındaki π geri bağlanmasına çok duyarlıdır. π geri bağlanmasındaki küçük bir değişiklik, CO gerilme titreşim frekansında değişikliğe neden olmaktadır. Böylece IR spektrumlarında CO gerilme titreşimlerine ait soğurma bantlarının frekansları gözlenerek metal karbonildeki yapısal ve elektronik değişimleri izlemek mümkündür. IR spektroskopisi metal karbonillerin kimyasında bugün vazgeçilmez bir

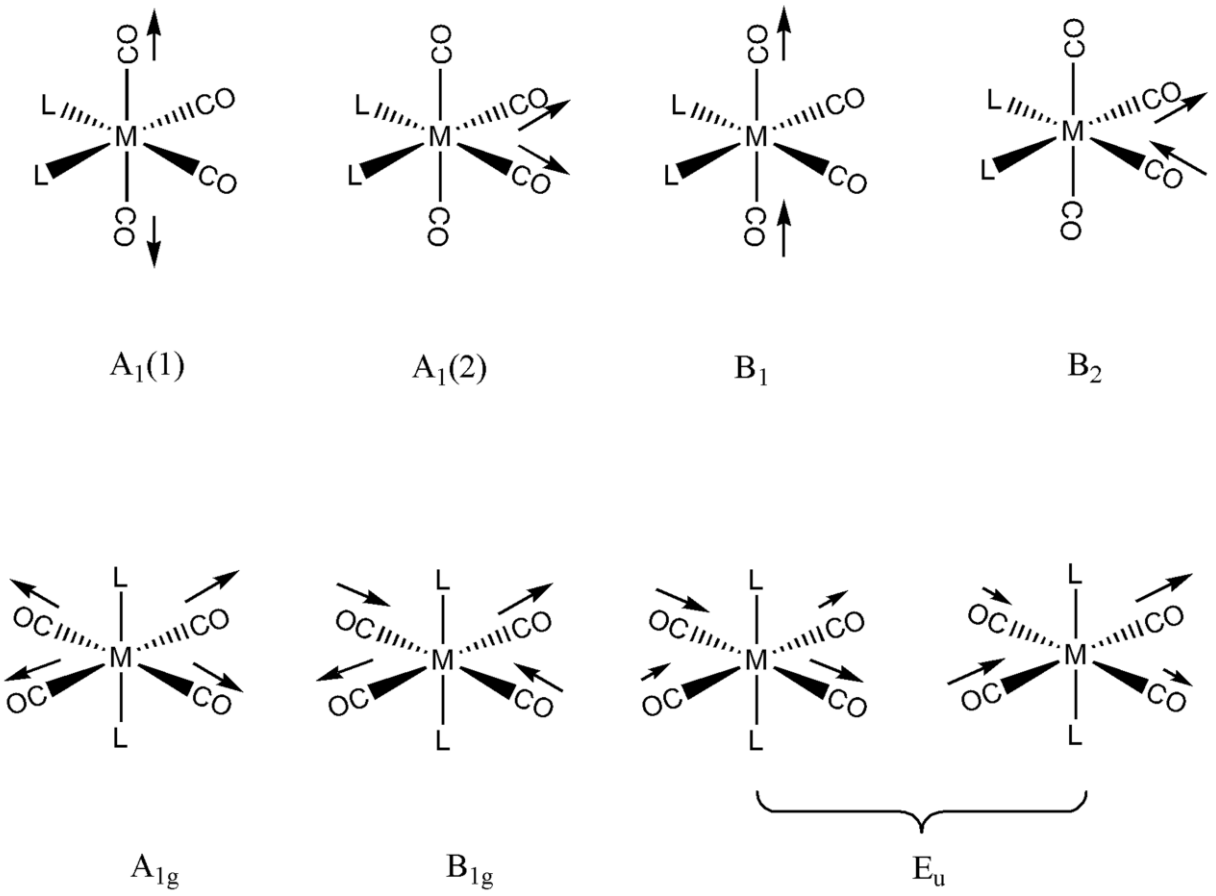


Şekil 11.4 $[Fe_2(C_5H_5)_2(CO)_4]$ bileşiğinin IR spektrumu. Uç karboniller için iki ve köprü karboniller için bir soğurma bandının görülmesi, molekülde köprü karbonillerin aynı doğrultuda yöneldiklerini fakat uç karbonillerin açısal düzenlendiklerini göstermektedir.

analitik yöntem olarak kullanılmaktadır. Aslında metal karbonillerin kimyasındaki hızlı gelişmenin bir nedeni de, IR spektroskopisi gibi çok rahat ve hızlı uygulanabilen bir analitik tekniğin tepkimeleri izlemede ve yapısal açıklamalarda kullanılabilmesidir.

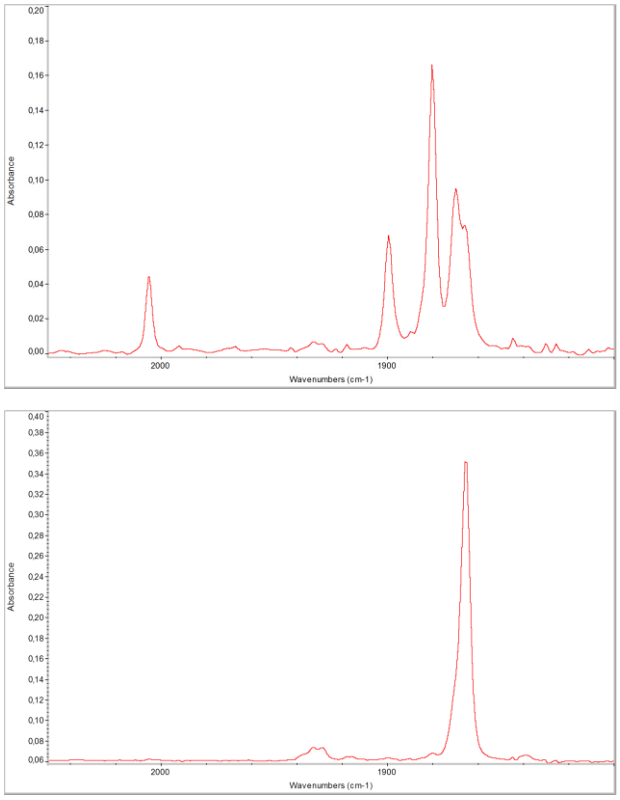
Bölüm 8 in sonunda CO gerilme titreşim frekansının karbon-oksijen bağının kuvvetine bağlı olarak değiştiği belirtilmişti. Karbon-oksijen bağı da metal→karbonil π bağlanmasından etkilendiği için, metal→karbonil bağı üzerindeki yapısal ve elektronik etkiler kendini CO gerilme titreşim frekanslarında gösterir. Örneğin sırf CO gerilme titreşim frekanslarına bakarak bir molekülün köprü karboniller içerip içermediğini anlamak çok kolaydır. Çünkü uç karbonillerin titreşim soğurma bantları 2100-1800 cm^{-1} bölgesinde görülürken, ikili köprü karboniller 1850-1700 cm^{-1} ve üçlü köprü karboniller 1700-1600 cm^{-1} arasında soğurma bantları verirler. Şekil 11.4 de verilen $[Fe_2(C_5H_5)_2(CO)_4]$ bileşiğinin IR spektrumunda uç ve köprü karbonil gruplarının gerilme titreşim soğurma bantları kolaylıkla ayırt edilebilmektedir.

IR spektroskopisinde CO gerilme titreşim frekansları, molekülün yapısı ve bağları hakkında bilgi veren tek kaynak değildir. IR spektrumlarında gözlenen CO gerilme titreşimlerinin frekansları kadar, soğurma



Şekil 11.5 Düzgün sekizyüzlü *cis*-$M(CO)_4L_2$ ve *trans*-$M(CO)_4L_2$ komplekslerinde CO gerilme titreşim biçemleri. Titreşim biçemlerinin simetri gösterimleri sırasıyla C_{2v} ve D_{4h} nokta gruplarına ait karakter çizelgelerinden bulunabilir.

bantlarının sayısı ve bağıl şiddetleri de molekül yapısı hakkında önemli bilgiler verir. Soğurma bantlarının sayısı ve bağıl şiddeti molekülün simetrisine bağlıdır. Yapı hakkında bilgi edinebilmek için, molekülün toplam simetrisini dikkate alarak, bütün titreşim biçemlerini ve bu arada da CO gerilme titreşim biçemlerini bulmak gerekir. Bu, son derece güç, hatta çoğu büyük moleküller için imkânsızdır. Onun için, molekülün tümü yerine yalnızca $M(CO)_n$ kısmının simetrisi dikkate alınarak, CO gerilme titreşim biçemleri hesaplanır ve bu titreşimlerin IR etkin olup olmadığına bakılır. Örneğin düzgün sekizyüzlü yapıdaki *cis*-$M(CO)_4L_2$ kompleksinde $M(CO)_4$ kısmı C_{2v} yerel simetrisine sahiptir. Bu simetriye sahip $M(CO)_4$ birimi grup kuramı kullanılarak analiz edildiğinde, CO gerilme titreşimleri için $2A_1$, B_1 ve B_2 biçemleri elde edilir (Şekil 11.5). Bu CO titreşim biçemlerinin dördü de IR etkindir. Dolayısıyla düzgün sekizyüzlü bir *cis*-$M(CO)_4L_2$ kompleksi IR spektrumunda dört şiddetli soğurma bandı verir. Buna karşılık, düzgün sekizyüzlü *trans*-$M(CO)_4L_2$ kompleksinde $M(CO)_4$ parçası D_{4h} yerel simetrisine sahiptir ve CO gerilme titreşimleri için A_{1g}, B_{1g} ve E_u biçemleri vardır. Bunlardan yalnızca E_u titreşim biçemi IR etkindir ve düzgün sekizyüzlü *trans*-$M(CO)_4L_2$ kompleksi IR spektrumunda bir şiddetli soğurma bandı verir. Örnek olarak Şekil 11.6 da *cis*-$W(CO)_4[P(C_6H_{11})_3]_2$ ve *trans*-$W(CO)_4[P(C_6H_{11})_3]_2$ komplekslerinin IR spektrumları görülmektedir. *trans*-$W(CO)_4[P(C_6H_{11})_3]_2$ kompleksi için bir şiddetli soğurma bandı gözlenirken, *cis*-$W(CO)_4[P(C_6H_{11})_3]_2$ kompleksi dört şiddetli soğurma bandı vermektedir. *cis*-$W(CO)_4[P(C_6H_{11})_3]_2$ Kompleksi çözeltide pek kararlı değildir ve yavaş da olsa *trans*-$W(CO)_4[P(C_6H_{11})_3]_2$ izomerine dönüşür. O nedenle *cis*-$W(CO)_4[P(C_6H_{11})_3]_2$ kompleksinin IR spektrumunda gözlenen omuz şeklindeki zayıf bant, izomerleşme sonucu oluşan *trans*-$W(CO)_4[P(C_6H_{11})_3]_2$ kompleksine aittir. Çizelge 11.4 de yaygın olarak bilinen metal karbonil türevlerinin IR etkin CO gerilme titreşim biçemleri verilmektedir.

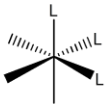
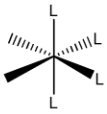
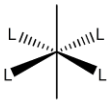
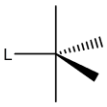
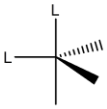
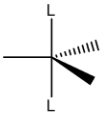


Şekil 11.6 *cis*-$W(CO)_4[P(C_6H_{11})_3]_2$ (üstte) ve *trans*-$W(CO)_4[P(C_6H_{11})_3]_2$ (altta) komplekslerinin toluen çözeltisinden alınmış IR spektrumları. Üstteki spektrumda en sağda görülen omuz, eser miktardaki *trans*-$W(CO)_4[P(C_6H_{11})_3]_2$ kompleksinden ileri gelmektedir.

11.3.3 Metal Karbonillerin Tepkimeleri

Karbon monoksit çok yaygın bir liganttır ve metal karbonillerin kimyası üzerinde o kadar çok çalışma vardır ki, metal karbonillerin bilinen başlıca tepkimelerini vermek için bir bölüm bile yetmez. Burada, yalnızca önemli tepkimelerini özet olarak vermekle yetineceğiz.

Çizelge 11.4 Metal karbonil türevlerinin IR etkin CO gerilme titreşim biçemlerinin sayı ve simetrileri. L karbonilden başka bir ligandı göstermektedir. CO ligantları ve metal atomu basitlik için gösterilmemiştir.

Molekül	Yapı	Nokta Grubu	ν_{CO} Sayısı	IR Etkin ν_{CO} Biçemleri
$ML(CO)_5$		C_{4v}	3	$2A_1$, E
cis-$[ML_2(CO)_4]$		C_{2v}	4	$2A_1$, B_1, B_2
trans-$[ML_2(CO)_4]$		D_{4h}	1	E_u
fac-$[ML_3(CO)_3]$		C_{3v}	2	A_1, E
mer-$[ML_3(CO)_3]$		C_{2v}	3	$2A_1$, B_2
cis-$[ML_4(CO)_2]$		C_{2v}	2	A_1, B_2
trans-$[ML_4(CO)_2$		D_{4h}	1	B_{1u}
eks-$[ML(CO)_4]$		C_{3v}	3	$2A_1$, E
ekv-$[ML(CO)_4]$		C_{2v}	4	$2A_1$, B_1, B_2
cis-$[ML_2(CO)_3]$		C_{2v}	3	$2A_1$, B_1
cis-$[ML_2(CO)_3]$		C_s	3	2A´, A´´
trans-$[ML_2(CO)_3$		D_{3h}	1	E´

Yerdeğiştirme: Metal karbonillerde CO grupları Lewis bazları, olefinler ve arenler ile ısıl veya fotokimyasal olarak yerdeğiştirme tepkimelerine girer. Bu tür yerdeğiştirme tepkimeleri, düşük değerlikli metal komplekslerinin sentezinde genel yöntem olarak kullanılır.

$$Ni(CO)_4 + PR_3 \xrightarrow{hv} Ni(CO)_3(PR_3) + CO \quad (11.29)$$

$$Cr(CO)_6 + C_6H_6 \xrightarrow{\text{kaynatma}} Cr(CO)_3(C_6H_6) + 3CO \quad (11.30)$$

$$Cr(CO)_6 + \text{olefin} \xrightarrow{hv} Cr(CO)_5(\text{olefin}) + CO \quad (11.31)$$

Bir çok yerdeğiştirme tepkimesinin ısıl yürümesine karşın, bazen özel kompleksler elde etmek için fotokimyasal yöntem daha uygun olabilir. Örneğin hekzakarbonilkrom(0) ile trialkilfosfinin ısıl tepkimesi $Cr(CO)_5(PR_3)$, $Cr(CO)_4(PR_3)_2$ ve $Cr(CO)_3(PR_3)_3$ komplekslerinin bir karışımını verir. $Cr(CO)_5(PR_3)$ kompleksini saf olarak elde etmek için, fotokimyasal olarak üretilen $Cr(CO)_5$(siklookten) kompleksi PR_3 ile tepkimeye sokulur. Olefin yerini, trialkilfosfine bırakır. Burada $Cr(CO)_5$(siklookten) kompleksi, $Cr(CO)_5$ birimi sağlayan bir ara bileşiktir. Çok yaygın kullanılan diğer bir $M(CO)_5$ birimi sağlayıcılarından biri de, Grup 6 (VIB) elementlerinin $M(CO)_5$(THF) kompleksleridir. Bu kompleksler, hekzakarbonilmetal(0) bileşiklerinin tetrahidrofuranda ışınlanması ile üretilir.

$$M(CO)_6 \xrightarrow{hv/-CO,+THF} M(CO)_5(THF) \xrightarrow{-THF,+PR_3} M(CO)_5(PR_3) \quad (11.32)$$

Redoks Tepkimeleri: Metal karboniller çok değişik redoks tepkimeleri verirler. Örneğin çokmerkezli metal karbonillerde metal-metal bağı indirgen bir madde ile kırılabilir.

$$Co_2(CO)_8 + 2Na \rightarrow 2Na[Co(CO)_4] \quad (11.33)$$

Bu tepkimenin tersi olan metal-metal bağının oluşumu da şöyle gerçekleştirilir.

$$Mn(CO)_5Br + Na[Mn(CO)_5] \rightarrow Mn_2(CO)_{10} + NaBr \quad (11.34)$$

Elektron eksikliği veya fazlalığı olan kompleksler de kolaylıkla redoks tepkimeleri verir.

$$V(CO)_6 + Na \rightarrow Na[V(CO)_6] \quad (11.35)$$

Metal karbonillerin halojenlerle verdiği tepkimeler de yükseltgenme-indirgenme tepkimeleridir. Bu tepkimelerde çok merkezli bir metal karbonilin metal-metal bağı kopabileceği gibi, tek merkezli bir metal karbonil de yükseltgenebilir.

$$Co_2(CO)_8 + I_2 \rightarrow 2[Co(CO)_4I] \quad (11.36)$$

$$Fe(CO)_5 + I_2 \rightarrow [Fe(CO)_4(I)_2] + CO \quad (11.37)$$

Her iki tür tepkimenin ürünü de karbonil halojenürlerdir. Karbonil halojenürler sentetik kimyada çok kullanılan metal karbonil türevleridir.

Kuvvetli Bazlarla Tepkimeleri: Diğer önemli bir metal karbonil türevi de karbonil metalat anyonlarıdır. Karbonil metalat anyonlarının elde edilmesi, çok merkezli metal karbonillerin sodyum gibi kuvvetli bir indirgeyici ile redoks tepkimesine örnek olarak verilmişti (Eşitlik 11.33). Karbonil metalat anyonları metal karbonillerin kuvvetli bazlarla tepkimesinden de elde edilebilir.

$$Fe(CO)_5 + 3NaOH \rightarrow Na[HFe(CO)_5] + Na_2CO_3 + H_2O \quad (11.38)$$

$$3Mn_2(CO)_{10} + 12py \rightarrow 2[Mn(py)_6]^{+2} + 4[Mn(CO)_5]^- + 10CO \quad (11.39)$$

Karbonil metalat anyonları havada kolaylıkla yükseltgenirler. Alkali metal tuzları suda çözünür. Sulu çözeltilerinden, tetrafenilarsonyum gibi büyük katyonlarla çöktürülürler. Karbonil metalat anyonları diğer metal karbonil türevlerinin sentezinde kullanılır.

Metal Karbonil Hidrür Oluşumu: Çok merkezli metal karboniller H_2 ile tepkimeye girdiğinde metal-metal bağı kırılarak metal-hidrür bağları oluşur.

$$Mn_2(CO)_{10} + H_2 \rightarrow 2[HMn(CO)_5] \quad (11.40)$$

Metal karbonil hidrürler, karbonil metalat anyonlarının asitle hidrolizinden de elde edilebilmektedir.

$$[Co(CO)_4]^- + H^+ \rightarrow [HCo(CO)_4] \quad (11.41)$$

Metal karbonil hidrürler genellikle kararsız bileşiklerdir, suda pek çözünmezler, fakat asitler gibi suda iyonlarına ayrışarak karbonil metalat anyonları verirler. Metal karbonil hidrürler kırmızıötesi spektrumunda M-H gerilme titreşimi soğurma bantları verirler. Bu soğurma bantlarının frekansları 2300-2100 cm^{-1} bölgesindedir.

Karbonile Nükleofilik Katılma: Metal karbonillerde CO ligandına nükleofilik katılma ile değişik metal karbonil türevleri oluşur. Bunlardan biri yukarıda verilen karbonil metalat anyonunun oluşumudur (Eşitlik 11.38 ve 39). Diğer bir örnek ilerde anlatılacak olan metal-karben bağlarının oluşumudur. Aşağıda verilen örnek ise, karbonile nükleofilik katılma ile metal karbonillerden formil komplekslerinin elde edilişini göstermektedir.

$$Fe(CO)_5 + Na[(MeO)_3BH] \rightarrow Na[(CO)_4FeC(O)H] + B(OMe)_3 \quad (11.42)$$

Bu tepkimede nükleofil, hidrür iyonudur. Hidroksit anyonu da bir nükleofil olarak CO ligandına bağlanabilir.

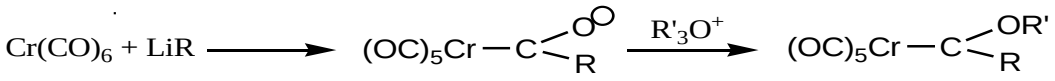
$$Fe(CO)_5 + OH^- \rightarrow Fe(CO)_4(COOH) \quad (11.43)$$

Benzer şekilde alkoksit grubu da bir nükleofil olarak CO ligandına bağlanabilir.

$$M(CO)_5 + MeO^- \rightarrow M(CO)_4(COOMe) \quad (11.44)$$

11.4 Metal Karben ve Karbin Kompleksleri

M=C bağı içeren kompleksler ilk olarak E.O. Fischer tarafından sentezlenmiştir. CR_2 grubu içermeleri nedeniyle bu tür bileşikler, metal karbenler diye adlandırılır. Metal karbenler genellikle karbonil ligantları da içerir. En iyi bilinen metal karbenler krom, molibden ve wolfram metallerine aittir. Metal karbenlerin, metal karbonillerde bir CO ligandının yerine $:CR_2$ grubunun girmesiyle oluştuğu düşünülebilir. Ancak $:CR_2$ tek başına kararlı olmadığından, metal karbenler basit bir CO yerdeğiştirmesi ile elde edilemezler. CO ligandına nükleofilik katılma ile metal karbonillerden sentezlenirler.

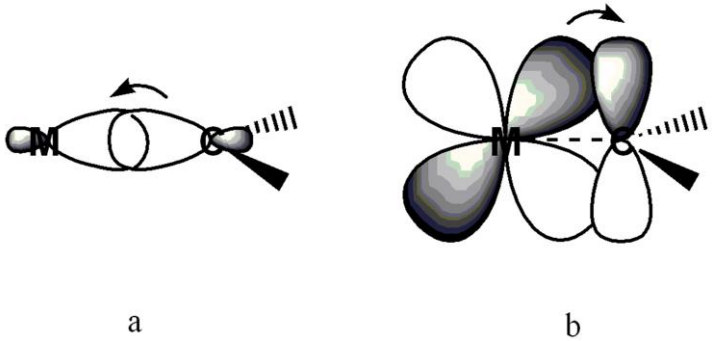


(11.45)

İki alkil grubunun da karbona doğrudan bağlı olduğu metal karbenler, karben karbonundaki OR´ grubunun yerdeğiştirmesi ile elde edilir.

M=CR_2 bağı metal-karbonil bağına çok benzer. Metal-karben bağının oluşumu Şekil 11.7 de görülmektedir. $:CR_2$ grubundaki ortaklanmamış elektron çifti karbon atomunun bağa katılmayan bir sp^2 hibrit orbitalindedir. Metal karbon bağ eksenine göre σ simetrisinde olan bu hibrit orbitali, metalin uygun simetrideki bir orbitali ile etkileşime girerek σ bağı oluşturur. Tıpkı metal-karbonil bağında olduğu gibi bu etkileşimde karbondan metale elektron yoğunluğu akar. $:CR_2$ grubunda karbon atomunun *p* orbitallerinden biri hibritleşmeye katılmamıştır. Bu *p* orbitali metal-karbon bağ eksenine diktir, yani π simetrisindedir. Karben karbonunun boş olan bu *p* orbitali metalin uygun simetrideki dolu *d* orbitallerinden biri ile π etkileşimi yapar. π etkileşiminde metal, karben karbonuna elektron yoğunluğu verir. Metal ile karben karbonu arasındaki bu iki etkileşim metal-karbonil bağında olduğu gibi sinerjiktir. Oldukça kuvvetli olan metal-karben bağı pratik olarak bir çift bağdır. Metal-karbende π etkileşimine giren orbitaller CR_2 düzlemine diktir. Bu, sterik etkilerle birlikte, CR_2 grubunun kompleks moleküldeki bağıl yönelmesini belirler.

CR_2 grubu iki elektron veren bir liganttır. Yukarıdaki bağlanma modelinden kolaylıkla görüleceği gibi, karben aynı zamanda bir π alıcı ligant olarak da etki etmektedir. Karbonil ligandında π etkileşimine katılan bağa karşı π* orbitali olduğu halde, karbende karbonun *p* orbitalidir. Bu iki orbitalin enerjileri karşılaştırıldığında, karbenin *p* orbitalinin karbonilin π*



Şekil 11.7 Metal-karben bağının oluşumu: a) σ etkileşimi, b) π etkileşimi.

orbitalinden daha düşük enerjili olduğu açıkça görülür. Çünkü birincisi karbonun bağ yapmayan atom orbitali, ikincisi ise bağa karşı molekül orbitalidir. Buna göre karbenin π alıcı özelliğinin karbonilden daha fazla olması beklenir. Ancak karbende bir π orbitali varken, karbonilde birbirine dik iki π* orbitali vardır ve ikisi de metalin *d* orbitalleri ile etkileşime girer. Onun için de karbonil zaman zaman karben grubundan daha kuvvetli bir π alıcı olarak davranır.

Metal karbenler, bir çok metal karbonil türevinin sentezinde kullanılmaktadır. Bunun yanında metal karbenler katalitik önemi olan bileşiklerdir. Olefinlerin metatez tepkimelerinde metal karbenlerin etkin katalizör olduğu bilinmektedir.

M≡CR bağı içeren bileşikler metal karbenlere çok benzer. Metal ile karbon arasında üçlü bağ içeren bu tür bileşikler metal karbinler diye adlandırılır. Metal karbinlerde bağlanma metal karbenlerdekine benzer. Yalnız karbenden farklı olarak karbin karbonu, metal ile π etkileşimine girebilen iki *p* orbitaline sahiptir. Bu *p* orbitalleri birbirine diktir ve metalin birbirine dik iki *d* orbitali ile π etkileşimine girer. Böylece metal ile karbon arasında biri σ, diğer ikisi π olmak üzere üç bağ oluşur. Asetilende olduğu gibi, karbin karbonunun *sp* hibritleşmesinden dolayı M-C-C bağının doğrusal olması beklenir. Ancak, yapı analizleri metal karbinlerde M-C-C bağının her zaman tam doğrusal olmadığını göstermektedir. Örneğin *trans*-$(CO)_4ICr{\equiv}CPh$ kompleksinde Cr-C-C bağı doğrusal olduğu halde, *trans*-$(CO)_4IW{\equiv}CPh$ kompleksinde W-C-C bağ açısı 162° dir.

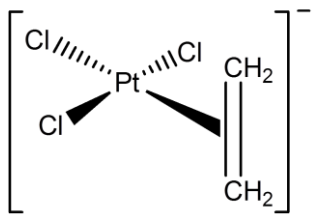
Metal karbinler, metal karbenin karbonuna bağlı iki gruptan birinin kompleksten uzaklaştırılmasıyla elde edilir.

$$cis\text{-}(CO)_4(Me_3P)Cr=CMe(OMe)\xrightarrow{BX_3}(CO)_3(Me_3P)Cr\equiv CMe+BX_2OMe \qquad (11.46)$$

11.5 Doymamış Organik Ligantların Geçiş Metal Kompleksleri

Doymamış hidrokarbonları içeren organometalik bileşikler, bugün gerek sentetik kimyada ve gerekse endüstride büyük öneme sahiptir. Çünkü bu kompleksler organik bileşiklerin sentezinde ya etkin katalizördür, ya da katalizörü içeren bir ara maddedir. Organometalik komplekslerin geometrisi, bağ yapısı, kararlılığı ve özellikleri üzerinde toplanan bilgiler, doymamış hidrokarbonların katalitik tepkimelerine ait mekanizmaların anlaşılmasında büyük önem taşımaktadır. Organik bileşiklerin sentezinde kullanılabilirliği nedeniyle, çok sayıda doymamış hidrokarbonun geçiş metalleriyle yaptığı kompleksler sentezlenmiş, yapısal ve kimyasal özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bugün, alkenler, alkinler, siklopentadien ve arenleri ligant olarak içeren organometalik komplekslerin sayısı çok büyüktür ve hızla da artmaktadır. Burada ancak önemli türlerine göre doymamış organik ligantların geçiş metal kompleksleri kısaca anlatılabilecektir.

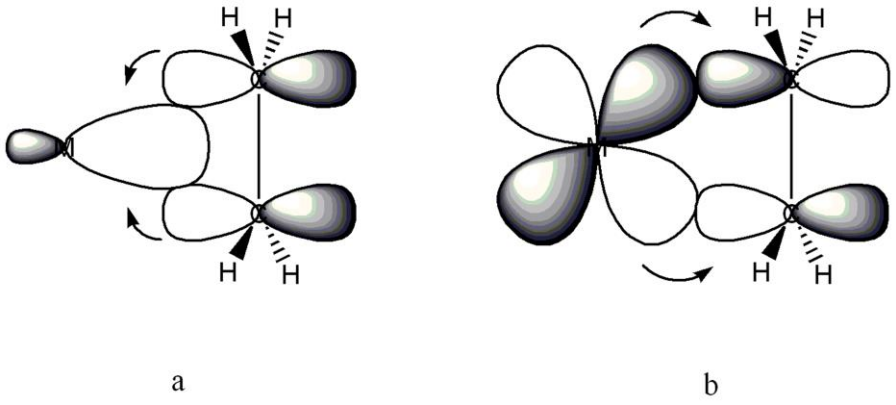
11.5.1 Metal Olefin Kompleksleri



Bilinen ilk organometalik kompleks Zeise tuzu olmasına rağmen, bu komplekste etilenin platin metaline nasıl bağlandığı 1950 yılına kadar bilinmiyordu. Ancak X-ışınları yapı analizleri sonuçları alınınca, kare düzlem yapıdaki $[PtCl_3C_2H_4]^-$ kompleksinde C=C bağının molekül düzlemine dik olduğu görülmüştür.

Fakat bu komplekste olefinin metale nasıl bağlandığı sorusu ile ilgili olarak daha da önemli olan yapısal sonuç ise, etilenin molekül düzleminin metal ile etkileşim eksenine dik olduğunun bulunmuş olmasıdır. Etilen molekülü metale o şekilde bağlanmaktadır ki, molekül düzlemi bu bağlanma eksenine diktir ve metal, etilenin her iki karbon atomuna eşit uzaklıktadır. Metal ile etilenin karbon atomları arasındaki uzaklık, bunlar arasında bir kimyasal bağın varlığını zorunlu kılacak kadar kısadır. Bunun üzerine etilenin her iki karbonunun da metale bağlandığı söylenmiştir. Bu gözlemi dikkate alan üç bilim adamı, Dewar, Chatt ve Duncanson, metal olefin bağını MO kuramı ile açıklamak üzere kendi adları ile bilinen bir model geliştirmişlerdir. Şekil 11.8 de Dewar-Chatt-Duncanson modeli ile metal-olefin bağının MO tanımı görülmektedir.

Dewar-Chatt-Duncanson modeline göre metal-olefin bağı, metal-karbonil bağına benzer şekilde σ ve π olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Birincisi olefinin dolu bağ yapan π molekül orbitali ile metalin σ simetrisindeki bir orbitalinin etkileşimidir. Olefinin bağ yapan π molekül orbitali metal-ligant etkileşim eksenine göre bakışımlıdır. Yani olefinin bağ yapan π orbitali metal ile etkileşim söz konusu olduğunda σ simetrisindedir ve metalin uygun simetrisindeki bir orbitali etkileşerek σ bağı yapar. σ etkileşiminde olefinin dolu orbitalinden metalin boş orbitaline elektron yoğunluğu akar. Yani olefin π elektron yoğunluğunu metale verir. Dolayısıyla olefin bir σ verici olarak etki eder. Olefinin bağa karşı π* orbitali ise metal-olefin bağlanma eksenine göre π simetrisindedir ve metalin uygun simetrisindeki bir *d* orbitali ile π etkileşimine girer. π etkileşiminde metalin dolu *d* orbitalinden olefinin boş π* orbitaline elektron yoğunluğu akar. Yani olefin ligandı bir π alıcı olarak davranır. Metalden olefine elektron verilmesini sağlayan π etkileşimi, metal karbonildekine benzer bir geri bağlanmadır. Bu iki etkileşimin sinerjik olduğu hemen söylenebilir. Olefin σ etkileşimi ile metale ne kadar fazla elektron verirse, metal de o kadar fazla elektron yoğunluğunu π bağlanması ile olefine geri verir. Olefin geri bağlanma ile ne kadar fazla elektron alırsa, o kadar fazla elektron yoğunluğunu σ etkileşimi ile metale verecektir. Böylece bu iki ekileşim birbirlerini belirli bir dereceye kadar kuvvetlendirir. Bu iki etkileşim sonucu metal ile olefin arasında oldukça kuvvetli bir bağ oluşur.



Şekil 11.8 Dewar-Chatt-Duncanson modeline göre metal-olefin bağının oluşumu: a) σ etkileşimi, b) π etkileşimi.

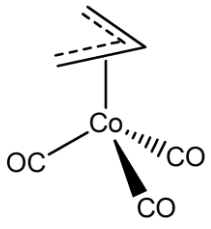
Her nekadar metal ile olefinin C=C bağı arasında bir etkileşimden bahsedilse de, metalin olefinin iki karbonuna birden bağlandığı açıkça görülmektedir. Böyle bir ligantta metale bağlanan atomların sayısı ligandın haptisitesi diye adlandırılır. Bir alkil ligandının haptisitesi bir iken, olefin ligandının haptisitesi ikidir. Haptisiteyi gösteren rakam, ligandın adı veya formülünden önce konulan η harfinin üssü olarak yazılır. Buna göre etilen ligandı η^2-C_2H_4 şeklinde yazılır.

Metal-olefin bağlanmasında hem σ hem de π etkileşimleri olefinin C-C bağını zayıflatmaktadır. Çünkü, σ etkileşiminde olefin bağ yapan π orbitalinden metale elektron verirken, π etkileşiminde bağa karşı π* orbitaline metalden elektron almaktadır. Bağ yapan molekül orbitalinden elektron alınması ve bağa karşı molekül orbitaline elektron konması bağı zayıflatacağına göre, metale bağlanan olefindeki C-C bağı zayıflamalıdır. Gerçekten de deneysel gözlemler olefinin metale bağlanmasıyla C-C bağının zayıfladığını göstermektedir. Örneğin olefinin metale bağlanmasıyla C-C bağ uzunluğunda bir artış gözlenmektedir. Metal karbonillerde olduğu gibi, π bağlanmasının etkisi en rahat olarak C=C gerilme titreşim frekanslarında gözlenen değişim ile izlenmektedir. Çizelge 11.5 de bazı etilen komplekslerinde C=C gerilme titreşim frekansları verilmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi, C=C gerilme titreşim frekansı etilenin metale bağlanması ile azalmaktadır. Bu azalmanın miktarı ise, metal ile etilen arasındaki σ ve π bağlanmalarının derecesine bağlı olarak kompleksten komplekse değişmektedir. Burada metal-olefin bağlanmasının kompleksin geometrisine, diğer ligantlara ve metaldeki elektron yoğunluğuna bağlı olarak nasıl değiştiğine dikkat edilmelidir.

Olefinin metale bağlanması ile C=C bağının zayıflaması, C=C bağının katıldığı tepkimelerde koordinasyonun katalitik etki yapacağı sonucunu vermektedir. Nitekim olefin tepkimelerinde geçiş metal komplekslerinin katalizör olarak kullanılmasının nedeni de, olefine ait C=C bağının koordinasyonuyla olefin tepkimesinin aktivasyon enerjisinin düşmesidir. Böylece katalitik etki altında tepkime daha hızlı yürümektedir.

Çizelge 11.5 Etilenin C=C gerilme titreşim frekansının koordinasyon ile değişimi.

Kompleks	ν(C=C) cm^{-1}	Kompleks	ν(C=C) cm^{-1}
$[Ag(C_2H_4)_2]BF_4$	1584	$[Fe(C_2H_4)(CO)_4]$	1551
$[Re(C_2H_4)_2(CO)_4]PF_6$	1539	$[CpFe(C_2H_4)(CO)_2]PF_6$	1527
$[Pd(C_2H_4)Cl_2]_2$	1525	$K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$	1516
$[CpMn(C_2H_4)(CO)_2]$	1508	$[Pt(C_2H_4)Cl_2]_2$	1506
$[CpRh(C_2H_4)_2]$	1493	C_2H_4, serbest	1623

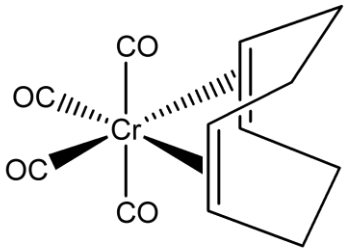


$Co(\eta^3\text{-}C_3H_5)(CO)_3$

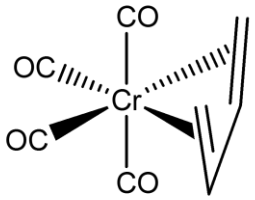
Monoolefinler iki elektron veren ligantlardır. Üç π elektronlu alil grubunun geçiş metallerine bağlanması oldukça ilginçtir. Alil molekülü geçiş metaline normal bir alkil ligandı olarak η^1-$CH_2CH{=}CH_3$ şeklinde bağlanabildiği gibi, üç elektron verici olarak da davranabilmektedir. Bu durumda metal, alil grubunun üç karbonuna da bağlanmaktadır, yani haptisitesi üçtür ve η^3-C_3H_5 şeklinde gösterilir. Alil ligandı düzlemseldir ve $(\eta^3\text{-}C_3H_5)Co(CO)_3$ örneğinde görüldüğü gibi ligandın düzlemi

metal-ligant etkileşim eksenine hemen hemen diktir.

Dienler, iki çift bağın yalnızca biri ile veya ikisi ile birden metale bağlanabilir. Yani bir dien, hapto iki veya hapto dört ligandı olarak etkiyebilir. İzole dienlerde çift bağların her biri ayrı bir olefin gibi metale bağlanır. η^4-1,5-siklooktadien (COD) ligandında birbirine paralel olan çift bağların her biri metal ile etkileşim eksenine dik olacak şekilde koordine olur.



$Cr(CO)_4(\eta^4\text{-}C_8H_{12})$



$Cr(CO)_4(\eta^4\text{-}C_4H_6)$

Konjuge dienlerin hapto dört ligandı olarak bağlanması biraz farklıdır. Koordinasyon ile dien birimi düzlemsellik kazanır ve bu düzlem metal ile etkileşim eksenine diktir. Yani metal, konjuge dienin dört karbonuna da yaklaşık eşit kuvvette bağlanır. Başka bir deyişle metal, dienin dört karbonundan yaklaşık eşit uzaklıktadır. Metal olefin komplekslerinin sentezinde üç yöntemden biri izlenir. Bunlardan ilki, CO gibi bir ligandın olefin ile yerdeğiştirmesidir. Yerdeğiştirme ısıl veya fotokimyasal yürüyebilir.

$$Cl_2Pd(NCR)_2 + COD \rightarrow Cl_2Pd(COD) + 2RCN \quad (11.47)$$

$$Cr(CO)_6 + C_4H_6 \xrightarrow{h\nu} (CO)_4Cr(\eta^4\text{-}C_4H_6) + 2CO \quad (11.48)$$

Olefin komplekslerinin sentezinde izlenebilecek ikinci yöntem ise, bir indirgenin eşliğinde metalin tuzu ile olefini tepkimeye sokmaktır.

$$(R_3P)_2PtCl_2 + C_2H_4 \xrightarrow{NaBH_4} (R_3P)_2Pt(\eta^2\text{-}C_2H_4) \quad (11.49)$$

$$Ni(acac)_2 + COD \xrightarrow{Al(t-Bu)_3} Ni(COD)_2 \quad (11.50)$$

Üçüncü yöntem ise, metal atomu buharları ile olefini gaz fazdan soğuk bir yüzey üzerine birlikte yoğunlaştırmaktır.

$$Fe + 2COD \rightarrow Fe(COD)_2 \quad (11.51)$$

Olefin komplekslerinin en karakteristik tepkimelerinden biri yerdeğiştirmedir. Olefin ligandı bir çok molekül ile normal koşullar altında yer değiştirebilir. Böylece, pek kararlı olmayan düşük değerlikli metal komplekslerinin elde edilmesinde kullanılır.

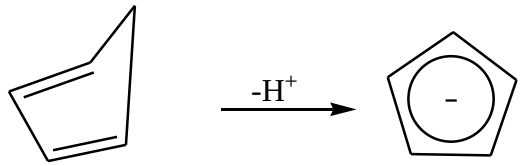
$$(R_3P)_2Ni(C_2H_4) + O_2 \rightarrow (R_3P)_2Ni(O_2) + C_2H_4 \quad (11.52)$$

Metal olefin komplekslerinin nükleofilik maddelere karşı tepkime yatkınlıkları, sentetik bakımdan büyük öneme sahiptir. Örnek olarak vinil asetat, olefin kompleksinden sentezlenebilir.

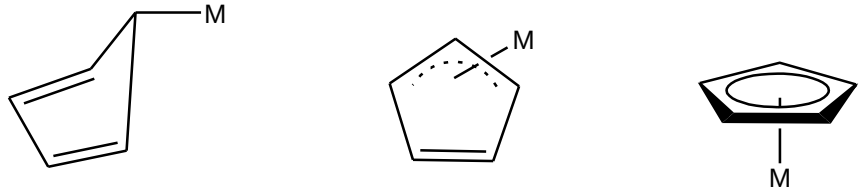
$$[(C_2H_4)PdCl_2]_2 \xrightarrow{NaOAc} CH_2 = CHOAc \qquad (11.53)$$

11.5.2 Siklopentadienil Metal Kompleksleri

Siklopentadien molekülünde metilen protonlarından birinin molekülden uzaklaştırılmasıyla siklopentadienil anyonu elde edilir.

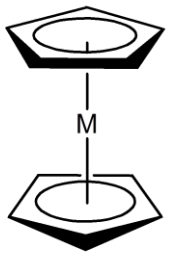


Bu anyonik beşli halka, geçiş metallerine koordine olarak son derece önemli olan siklopentadienil metal bileşiklerini oluşturur. Siklopentadienil halkası metale hapto bir, hapto üç ve hapto beş ligandı olarak bağlanabilir.



η^1-C_5H_5 η^3-C_5H_5 η^5-C_5H_5

η^1-C_5H_5 ligandı normal bir metal alkil bileşiği oluşturmaktadır ve bu bileşiklerin özellikleri daha önce incelediğimiz metal alkillerinkine benzemektedir. η^3-C_5H_5 kompleksleri ise pek fazla bilinmemekle birlikte yapı ve özellikleri bakımından hapto üç alil komplekslerine benzemektedir. Burada organometalik kimyada önemli bir yer tutan hapto beş siklopentadienil ligandının kompleksleri üzerinde kısaca durulacaktır. η^5-C_5H_5 ligandı kısaca Cp olarak gösterilir. Siklopentadienil halkası metale bağlanırken, halka düzlemi metal-ligant etkileşim eksenine diktir. Siklopentadienil halkasının beş π molekül orbitali metalin uygun simetrideki *d* orbitalleri ile etkileşerek metal ile Cp arasında σ ve π bağları oluşturur. Dolayısı ile metale bağlanırken Cp halkası yalnızca π orbitallerini kullanmaktadır. Metal atomu halkadaki beş karbon atomuna eşit uzaklıktadır.



$M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$

Bir metal atomuna bir veya iki tane Cp halkası bağlanabilir. İki Cp halkasını içeren $M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ formülündeki bileşikler metalosenler olarak bilinir ve organometalik kimyanın gelişmesinde önemli yer tutar. Metalosenlerde metal atomu, birbirine paralel iki Cp halkası arasında ve her

iki halkadan eşit uzaklıktadır. Bu yapıdan dolayı metalosenler sandviç türü komplekslere örnek olarak verilir. Çözeltide Cp halkasının metal-ligant bağ ekseni etrafında hızlı döndüğü NMR spektrumlarından bilinmektedir. Çünkü kompleksin geri kalan kısmından bağımsız olarak Cp halkası ^{1}H- ve ^{13}C-NMR spektrumlarında yalnızca birer pik vermektedir. Katı halden elde edilen yapı analizi sonuçları iki Cp halkasının birbirine çapraz olduğunu göstermektedir.

Metalosenler metalin tuzu ile siklopentadienilsodyumun tepkimesinden elde edilir.

$$CoCl_2 + 2NaC_5H_5 \rightarrow Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2 + 2NaCl \qquad (11.54)$$

Çizelge 11.6 da birinci sıra geçiş elementlerinin metalosenlerine ait bazı özellikler liste halinde verilmektedir. Görüldüğü gibi ferrosen en kararlı olan metalosendir. Ferrosen 18 elektron kuralına göre kararlı olması gereken bir bileşiktir. Fe^{+2} iyonunun altı değerlik elektronuna ek olarak herbir Cp^{-} anyonundan da altı elektron gelmektedir ve toplam değerlik elektronlarının sayısı onsekizdir. Buna karşılık kobaltosen ondokuz elektrona sahip olduğu için kararlı değildir ve kolaylıkla yükseltgenerek kararlı olan $[Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]^+$ katyonunu oluşturur.

Ferrosen dışında bütün metalosenler paramanyetiktir. Yani metalosenlerde çiftlenmemiş elektronlar vardır. Bu, metalin *d* orbitalleri ile siklopentadienil halkalarının π orbitalleri arasındaki etkileşim dikkate alınarak MO enerji düzeyi diyagramı çizildiğinde kolaylıkla görülebilir. Ölçülen manyetik momentler Çizelge 11.6 da verilmiştir.

Metalosenlerdeki siklopentadien halkasının C–C bağ kuvveti benzendekine çok yakındır. Onun için metalosenlerin aromatiklerin bilinen tepkimelerini vermesi beklenir. Ancak metalosenlerin çoğu benzenin tepkime koşullarında kararlı olmadığından bu tepkimeleri bilinmemektedir. Kararlı olan ferrosenin Friedel-Crafts açillenmesi, sulfolanması ve butil lityum ile metalasyonu bilinen tepkimelerine örnektir. Özellikle ferrosenin karbon dioksit ile Friedel-Crafts açillenmesi benzeninkinden çok daha hızlı yürümektedir.

$$FeCp_2 + CO_2 \xrightarrow{AlCl_3} CpFe(\eta^5\text{-}C_5H_4COOH) \qquad (11.55)$$

Çizelge 11.6 Birinci sıra geçiş elementlerinin metalosenlerine ait bazı özellikler. (e.n. da p parçalanmayı gösterir.)

Metalosen	Değerlik Elektron Sayısı	M–C Bağ Uzunluğu (pm)	Renk	e.n. (°C)	Magnetik moment μ (BM)	Oksitlenmeye Karşı Kararlılık
$TiCp_2$	14	-	Koyu yeşil	200(p)	-	Çok kararsız
VCp_2	15	228	Mor	167	3,84	Havaya duyarlı
$CrCp_2$	16	217	Bordo	173	3,20	Havaya duyarlı
$MnCp_2$	17	211	Kahve	173	5,86	Havaya duyarlı
$FeCp_2$	18	206	Turuncu	173	0	Kararlı
$CoCp_2$	19	212	Koyu mor	174	1,73	Havaya duyarlı
$NiCp_2$	20	220	Koyu yeşil	173	2,86	Az kararlı

Ferrosendeki siklopentadienil halkasının verdiği elektrofilik yerdeğiştirmelerde, elektrofilik grup önce metal atomuna bağlanır sonra halkadaki protonlardan birini çıkartarak yerine geçer.

$$FeCp_2 \xrightarrow{E^+} [Cp_2Fe-E]^+ \longrightarrow [CpFe(\eta^4-C_5H_5E)]^+ \xrightarrow{-H^+} CpFe(\eta^5-C_5H_4E) \quad (11.56)$$

Siklopentadienil halkası ile birlikte başka ligantlar içeren kompleksler de oldukça fazla sayıdadır ve çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle siklopentadienil metal karbonil komplekslerinin kimyası çok iyi bilinmektedir. Bu bileşikler genellikle metalosenin karbon monoksit veya metal karbonil ile tepkimesinden elde edilir.

$$TiCp_2 + 2CO \xrightarrow{\text{benzen,1atm, 25}^\circ\text{C}} Cp_2Ti(CO)_2 \quad (11.57)$$

$$VCp_2 + CO \xrightarrow{\text{heptan, 1atm, 25}^\circ\text{C}} Cp_2V(CO) \quad (11.58)$$

$$VCp_2 + 4CO \xrightarrow{\text{60 atm, 117}^\circ\text{C}} CpV(CO)_4 \quad (11.59)$$

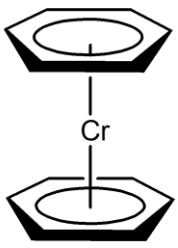
$$2CrCp_2 + 6CO \xrightarrow{\text{100 atm, 160}^\circ\text{C}} [CpCr(CO)_3]_2 \quad (11.60)$$

$$CoCp_2 + 2CO \xrightarrow{\text{THF, 100 atm, 130}^\circ\text{C}} CpCo(CO)_2 \quad (11.61)$$

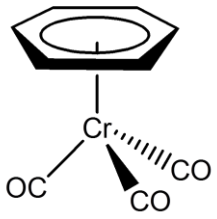
$$NiCp_2 + Ni(CO)_4 \xrightarrow{\text{benzen, 70}^\circ\text{C}} [CpNi(CO)]_2 + 2CO \quad (11.62)$$

Siklopentadienil metal karbonil bileşikleri bunun dışında çok değişik yöntemlerle çeşitli maddelerden sentezlenebilmektedir. Bu bileşiklerin gerek yapıları ve gerekse kimyasal özellikleri konusunda ayrıntılı araştırmalar yapılmıştır. Kitabın dar kapsamına bu bilgileri sığdırmak mümkün değildir.

11.5.3 Aren Metal Kompleksleri



$Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2$



$Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)(CO)_3$

Siklopentadienil anyonu gibi benzen halkası da altı π elektronuna sahiptir ve geçiş metallerine benzer şekilde bağlanmaktadır. Yani benzen, molekül düzlemi metal ile etkileşim eksenine dik olacak şekilde π orbitalleri ile metale bağlanarak η^6-benzen metal kompleksleri oluşturur. Benzenin π molekül orbitalleri, metal orbitalleri ile σ ve π etkileşimine girer. σ etkileşiminde benzen metale elektron verirken, π etkileşiminde elektron alır. σ etkileşiminde benzen bağ yapan özelliği fazla olan molekül orbitallerinden metale elektron verdiği ve π etkileşiminde metalden

bağa karşı özelliği fazla olan molekül orbitallerine elektron aldığı için halkadaki C–C bağları bir miktar zayıflar. σ ve π etkileşimleri ile metal ve benzen arasında kuvvetli bir bağ oluşur. Benzenin bütün karbon atomları metalden eşit uzaklıktadır ve metal karbon bağları eşit kuvvettedir. Aren komplekslerinde metale bağlı bir veya iki aromatik halka bulunabilir.

Metale bağlı iki aromatik halka içeren bileşiklere sandviç kompleksleri denir. Bu komplekslerde metal atomu birbirine paralel iki aromatik halka arasında ve tam ortada bulunmaktadır. İki halka arasındaki uzaklık oldukça kısadır. Bu da metal atomu ile aromatik halka arasında kuvvetli bir bağ oluştuğunu göstermektedir. Bir aromatik halka içeren aren metal bileşikleri yarım sandviç kompleksleri olarak bilinir.

Aren komplekslerinde aromatik halka metal-aren bağ ekseni çevresinde hızlı bir şekilde döner. Bu nedenle de, molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak metale bağlı benzen halkasındaki karbon atomları birbirine eşittir. Benzenin yarım sandviç komplekslerindeki diğer ligantlar farklı da olsa, benzenin karbonları eşittir. Örneğin NMR spektrumunda yalnızca bir pik verirler.

Aren metal komplekslerinin sentezi için bugün oldukça fazla sayıda yöntem vardır. İlk aren metal kompleksi olan bis(η^6-benzen)krom(0) kompleksi 1919 yılında Hein tarafından krom(III) klorür ve fenilmagnezyum bromürden sentezlenmiştir. Bugün en yaygın uygulanan yöntem, Fischer-Hafner tepkimesidir (11.63).

$$CoCl_2 + 2C_6H_6 + 2AlCl_3 \xrightarrow{NH_4PF_6,\,120^oC} [Co(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2][PF_6]_2 \qquad (11.63)$$

Grignard bileşikleri de indirgeyici olarak kullanılabilir.

$$MnCl_2 + (C_5H_5)MgBr + C_6H_6 \xrightarrow{KI,\ THF} [Mn(\eta^6\text{-}C_6H_6)(\eta^5\text{-}C_5H_5)] \qquad (11.64)$$

Burada siklopentadienil ve benzen halkalarını birlikte içeren mangan kompleksi, karışık sandviç komplekslerine iyi bir örnektir. Metal atom buharları ile benzenin gaz fazdan soğuk bir yüzeye birlikte yoğunlaştırılmaları da sandviç komplekslerin oluşumunda kullanılmaktadır.

$$Cr(g) + 2C_6H_6(g) \rightarrow [Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2] \qquad (11.65)$$

Bu yöntem özellikle Fischer-Hafner tepkimesi ile elde edilemeyen Ti(η^6-C_6H_6)$_2$ ve Cr(η^6-C_6F_6)(η^6-C_6H_6) gibi komplekslerin sentezinde kullanılır. Yarım sandviç kompleksleri genellikle yerdeğiştirme ile elde edilir.

$$M(CO)_6 + \text{aren} \rightarrow (\eta^6\text{-aren})M(CO)_3 + 3CO \qquad (11.66)$$

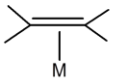
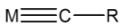
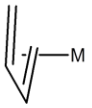
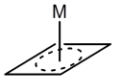
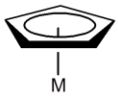
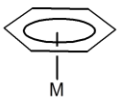
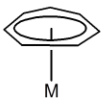
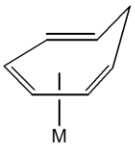
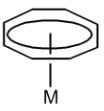
Burada M: Cr, Mo, W dır.

Koyu kahverengi dibenzenkrom(0), ferrosen ile izoelektronik olmasına karşın havaya karşı daha duyarlıdır ve aromatik yerdeğiştirme tepkimelerinin olduğu koşullarda pek kararlı değildir. Onun için de sandviç komplekslerindeki halkaların aromatik yerdeğiştirme tepkimeleri pek bilinmemektedir.

11.6 Organometalik Bileşiklerde 18 Elektron Kuralı

Organometalik bileşiklerin çoğunda metal düşük değerliklidir ve σ etkileşimi ile kendisine gelen elektron yoğunluğunu ligantlara geri verme eğilimindedir. Bu nedenle de π etkileşimi yapabilen organik ligantların

Çizelge 11.7 Organik ligantların metale bağlanma türleri ve metale verebildikleri elektron sayıları.

Organik Ligant	Elektron Sayısı	Haptisite η^n	Metal-Ligand Bağlanması
Alkil, metil	1	1	
Karben	2	2	
Alken	2	2	
Alil	3	3	
Karbin	3	1	
1,3-Butadien	4	4	
Siklobutadien	4	4	
Siklopentadienil	5	5	
Benzen	6	6	
Tropilyum	6	7	
Sikloheptatrien	6	6	
Siklooktatetraen	8	8	

kompleksleri kararlıdır. Bölüm 8 de 18 elektron kuralının kompleksin MO enerji düzeyi diyagramı ile ilişkisini kurmuştuk. Burada organometalik komplekslerin çoğunlukla 18 elektron kuralına uyduğunu gösterip, nedenini açıklamaya çalışacağız.

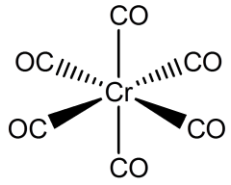
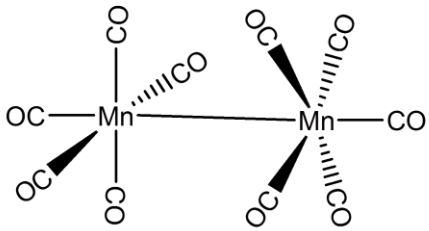
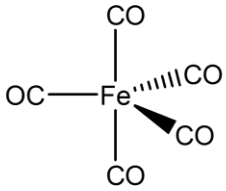
Düzgün sekizyüzlü yapıdaki organometalik bileşikler için Bölüm 8 de verilen ve π etkileşimini de içeren MO enerji düzeyi diyagramı kullanılabilir. Bu enerji düzeyi diyagramına göre dokuz tane bağ yapan molekül orbitali ve dokuz tane de bağa karşı molekül orbitali vardır. Tanım gereği, bağ yapan molekül orbitallerindeki elektronların bağı kuvvetlendirdiği ve bağa karşı molekül orbitallerindeki elektronların bağı zayıflattığı bilindiğine göre, kompleksin kararlı olabilmesi için bağ yapan molekül orbitallerinin dolu ve bağa karşı molekül orbitallerinin boş olması gerekir. Eğer komplekste düşük enerjili bağ yapan molekül orbitallerinden biri boş ise, bu kompleks kararlı olamaz. Zira bu düşük enerjili boş molekül orbitaline elektron alacağından kompleks başka maddelerle kolaylıkla tepkimeye girer. Benzer şekilde kompleks yüksek enerjili bağa karşı molekül orbitallerinden birinde elektron bulunduruyor ise, onu kolaylıkla verebileceği tepkimelere girer. Dolayısıyla her iki halde de kompleks kararlı değildir. Kompleksin kararlı olabilmesi için yalnızca bağ yapan molekül orbitallerini dolduracak sayıda değerlik elektronuna sahip olması gerekir. Yani komplekste metal atomu çevresindeki değerlik elektronları sayısı 18 ise, molekül kararlıdır.

Komplekste metal atomu çevresindeki değerlik elektronlarını sayarken metalin değerlik elektronlarına ek olarak ligantların koordinasyon için kullandıkları elektronları da dikkate almak gerektiğini Bölüm 8 den biliyoruz. Organometalik komplekslere 18 elektron kuralını uygulayabilmek için metalin değerliğini ve her ligandın kaç elektron verdiğini bilmek gerekiyor. Organometalik bileşiklerde değerlik elektronları sayılırken genellikle metal ve ligantların nötür oldukları varsayılır. Varsa kompleksin yüküne karşı gelen sayıda elektron eklenir veya çıkarılır. Organik ligantların kaçar elektron ile koordinasyona katıldıkları Çizelge 11.7 de liste halinde verilmektedir. Çizelgeden

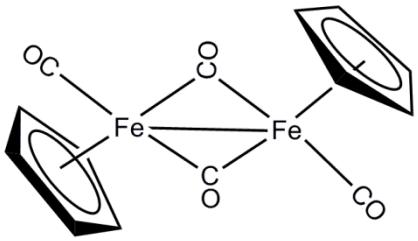
görüldüğü gibi, organik ligandın verebildiği elektron sayısı ile ligandın haptisitesi aynı değildir. Organik ligandın verebildiği elektron sayısı için olası en büyük değer verilmiştir. Organik ligant bundan daha küçük sayıda elektron vererek de metale bağlanabilir. Örneğin 1,3-butadien iki çift bağı (4 elektron verici) veya bir çift bağı (2 elektron verici) ile metale bağlanabilir.

Metal karbonillerin 18 elektron kuralına uyduğunu Bölüm 8 de görmüştük. Çizelge 11.8 de bazı metal karbonillere 18 elektron kuralının uygulanışı bir kez daha verilmektedir. İkili metal karbonillerde metalin değerlik elektronlarının sayısı tek ise, tekmerkezli kararlı bir kompleks elde edilemez. Her metal atomuna bir elektron sağlamak üzere metal-metal bağı oluşur. Böylece her metalin çevresindeki değerlik elektron sayısı çift olur. Bu çift sayı 18 ise oluşan ikimerkezli kompleks kararlıdır.

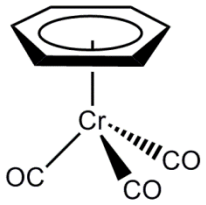
Çizelge 11.8 Bazı metal karbonillere 18 elektron kuralının uygulanışı.

		
$Cr(CO)_6$	$[Mn_2(CO)_{10}]$	$Fe(CO)_5$
Cr 6	Mn 7	Fe 8
6 CO 12	10 CO 10	5 CO 10
Toplam 18	Mn–Mn bağı 1	Toplam 18
	Toplam 18	

Diğer organik ligantları içeren kompleksler de 18 elektron kuralına uyarlar. Aşağıda yapıları verilen iki örneği inceleyelim.



$[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$



$Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)(CO)_3$

Disiklopentadieniltetrakarbonildidemir(0) kompleksinde her demir atomundaki değerlik elektronlarını hesaplayalım. Sıfır değerlikli demir atomu 8, siklopentadienil ligandı 5, uç karbonil 2, köprü karboniller birer ve metal-metal bağı 1 elektron vereceğinden toplam 8 + 5 + 2 + 2×1 + 1 = 18 elektron vardır. Benzentrikarbonilkrom kompleksinde sıfır değerlikli krom 6, benzen 6 ve karboniller de ikişer elektron vereceğinden toplam 6 + 6 + 3×2 = 18 elekron vardır.

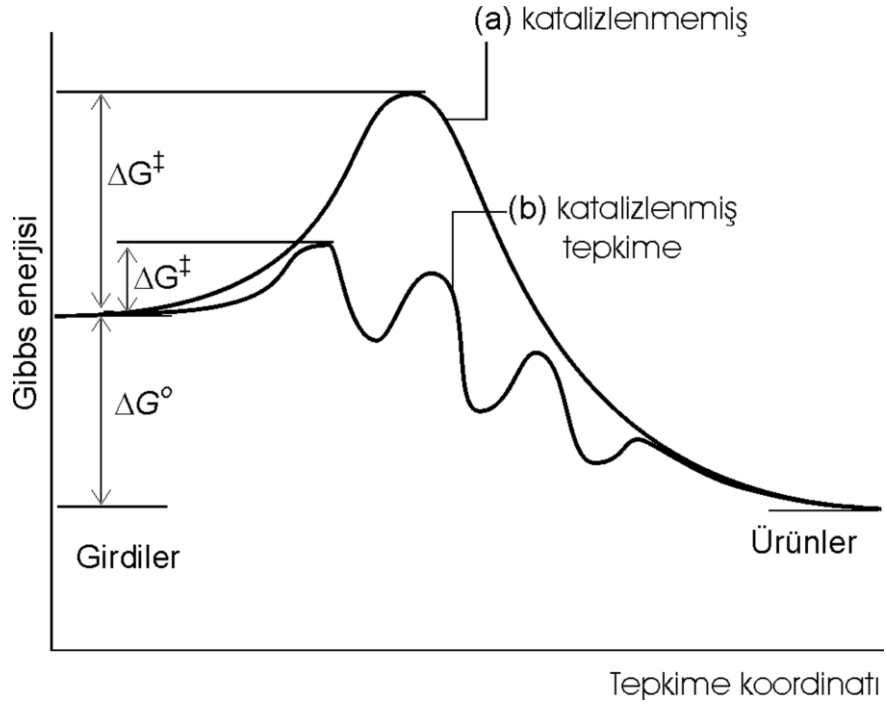
16 değerlik elektronuna sahip kararlı organometalik bileşiklerin sayısı az değildir. Özellikle 9. ve 10. grup elementlerinin Rh(I), Ir(I), Pd(II) ve Pt(II) gibi d^8 iyonları kararlı 16 elektron kompleksleri oluştururlar. $[IrCl(CO)(PR_3)_2]$ ve $[PtCl_3(\eta^2\text{-}C_2H_4)]^-$ kompleksleri 16 elektrona sahip olmalarına rağmen oldukça kararlıdır. Bölüm 8 den hatırlanacağı gibi, kare düzlem yapıdaki bu komplekslerde metalin *d* orbitallerinin yarılma enerjisi 10Dq çok büyük olduğundan metalin *d* orbitallerinden biri çok yüksek enerjiye sahiptir ve d^8 iyonunda boş kalmaktadır. Böyle yüksek enerjili bir orbitalin dolu olması kompleksi kararsız kılar. Dolayısıyla bu komplekslerde sekiz elektron da ligantlar tarafından sağlanacağından toplam 16 elektron vardır.

11.7 Kataliz

Daha önce de belirtildiği gibi, organometalik bileşiklerin önemi onların birçok anorganik veya organik maddenin sentezinde katalizör olarak kullanılabilmelerinden ileri gelmektedir. Bugün sanayide birçok anorganik veya organik madde homojen veya heterojen katalitik tepkimelerle sentezlenmektedir. Hidrojen ve azottan amonyağın sentezinde demir oksitin heterojen katalizör olarak kullanılması ve para-ksilenden terefitalik asidin sentezinde mangan bileşiklerinin homojen katalizör olarak kullanılması, bilinen çok sayıdaki örneklerden yalnızca iki tanesidir. Organometalik bileşikler çok sayıda katalitik tepkimede ara maddeler olarak da gözlenmektedir.

Katalizör, bir kimyasal tepkimeye katılıp tepkimenin hızını değiştirdiği halde, kendisi tepkime sonunda değişmeden kalan madde olarak tanımlanır. Katalizör bir tepkimenin termodinamiğini değiştirmez. Yani termodinamik olarak kendiliğinden yürümeyen bir tepkimeyi kendiliğinden yürür hale getirmez. Katalizör, yürüyen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha hızlı yürümesini sağlar. Bir tepkimede katalizörün rolünü daha iyi anlayabilmek için, Şekil 11.9 da verilen enerji profilini incelemek yararlı olacaktır. Bilindiği gibi enerji profilinin düşey ekseninde Gibbs serbest enerjisi, yatay ekseninde ise tepkime koordinatı vardır. Tepkimenin kendiliğinden yürüyebilir olması için tepkimeye ait serbest enerji değişiminin eksi işaretli ($\Delta G^o < 0$) olması gerektiğini termodinamikten biliyoruz. Profilde bunun için ürünlerin toplam serbest enerjisinin tepkimeye giren maddelerin toplam serbest enerjisinden daha düşük olduğuna dikkat edilmelidir. Tepkimenin aktivasyon serbest enerjisi $\Delta G^{\ddagger}$, geçiş halinin serbest enerjisi ile giren maddelerin serbest enerjisi arasındaki farka eşittir. Bu enerji farkı tepkimenin hızını belirlemektedir. Eyring eşitliğine göre, bu serbest enerji farkı ne kadar küçükse, tepkime o kadar hızlı ilerler. İşte katalizör bir tepkimede daha düşük enerjili yeni geçiş halleri oluşturarak, bu aktivasyon enerjisinin düşmesine, dolayısıyla tepkime

hızının artmasına neden olur. Yoksa katalizör tepkimeye giren maddelerin veya ürünlerin serbest enerjilerini değiştirmez.



Şekil 11.9 Bir tepkimenin aktivasyon serbest enerjisine katalizörün etkisi. Katalizör tepkimenin termodinamiğini değiştirmez. ΔG^{o} değerinin aynı kaldığına dikkat ediniz. Katalizör tepkimenin aktivasyon serbest enerjisi $\Delta G^{\ddagger}$ değerini düşürmekte, dolayısıyla tepkimenin hızını artırmaktadır.

Bir tepkimenin aktivasyon enerjisinin katalizör kullanılmasıyla düşmesinin nedenini anlayabilmek için, katalizör ile tepkimeye giren maddeler arasındaki etkileşimi incelemek gerekir. Katalitik tepkimelerde tepkimeye giren maddelerin katalizör olarak kullanılan bileşikteki metale koordine olduğu deneysel gözlemlerden bilinmektedir. Bu koordinasyon bağları incelendiğinde ligant olarak bağlanan maddedeki bağların nasıl etkilendiği rahatlıkla görülmektedir. Bölüm 8 de metal-karbonil bağını incelerken, karbon monoksitteki karbon-oksijen bağının koordinasyonla zayıfladığını görmüştük. Karbon-oksijen bağında koordinasyonla oluşan bu zayıflama, karbon monoksitin bu bağına yapılacak bir katılma tepkimesini kolaylaştıracaktır. Başka bir deyişle, karbon monoksitin çift bağı metale koordinasyonundan dolayı katılma tepkimelerine karşı aktiflenmiştir. Yani tepkimenin aktivasyon enerjisi küçülmüştür.

Metal-olefin bağını incelerken C=C bağının koordinasyonla zayıfladığını belirtmiştik. Metal-olefin bağını oluşturan σ ve π etkileşimlerinin ikisi de C=C bağını zayıflatmaktadır. Zira σ etkileşiminde olefinin bağ yapan π molekül orbitalinden metale elektron verilirken, π etkileşiminde metalden olefinin bağa karşı π orbitaline elektron akmaktadır. Katalitik tepkimelerinde olefinin bir geçiş metaline bağlandığı

gözlenmektedir. Koordine olan olefinin karbon-karbon bağı zayıfladığı için başka maddeler ile kolaylıkla tepkimeye girebilir. Olefinlerin izomerleşme, hidrojenlenme, polimerleşme, karbonillenme, hidroformillenme ve diğer katılma tepkimelerinde geçiş metal kompleksleri katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu tepkimelerin hepsinde ilk basamak olefinin komplekstеki boş bir konuma bağlanması, son basamak ise oluşan ürünün kompleksten ayrılmasıdır. Kitabın dar tutulması gereken kapsamında katalitik tepkimelerin mekanizmalarına girilmeyecektir. Burada amaç koordinasyon ile kataliz arasındaki ilişkiyi vermekti.

PROBLEMLER

1 Aşağıdaki bileşiklerden hangilerinin neden organometalik olarak nitelendirilemeyeceğini açıklayınız:

a) $B(CH_3)_3$,

b) $B(OCH_3)_3$,

c) $Na_4(CH_3)_4$,

d) $SiCl_3CH_3$,

e) $N(CH_3)_3$,

f) $Na[B(C_6H_5)_4]$,

g) $Cr(CO)_6$,

h) CH_3COONa.

2 Aşağıdaki bileşiklerin sentezi için uygun tepkime denklemlerini yazınız:

a) Dietilçinko

b) Etilmagnezyumbromür

c) Trimetilgalyum

d) Dimetilmagnezyum

e) Trimetilfosfin

f) Tetrametilgerman

g) *n*-Propilsilan

3 Hekzametildialüminyumun tepkimelerinde önce köprü metil gruplarına ait Al-C bağları kopmaktadır. Nedenini açıklayınız.

4 13 (IIIA) Grubu elemenlerinin metil bileşiklerinin ayrışmaya olan yatkınlıklarının grupta yukarıdan aşağıya doğru inildikçe nasıl değiştiğini açıklayınız.

5 Metillityum, dimetilberilyum, trimetilbor, trimetilalüminyum, trimetilgalyum, tetrametilsilan ve trimetilarsin bileşiklerinin yapılarını çiziniz.

6 Metil bileşiklerinde metal-karbon bağının oluşum entalpisinde ve alkilin karbanyonik karakterindeki periyodik eğilimi kısaca belirtiniz.

7 Alkilmetal bileşiklerinin hidroliz tepkimelerinin hızının organometaliğin Lewis asitliğine nasıl bağlı olduğunu açıklayınız.

8 Cıvanın neden zehirli olduğunu ve çevreye verilen cıvanın besin zincirine nasıl karıştığını kısaca anlatınız.

9 $Co_2(CO)_8$ bileşiğinin Şekil 11.3 te verilen yapısı incelendiğinde, sekiz karbonilden ikisinin köprü ligandı olarak bulunduğu görülmektedir. Çözeltide köprü karbonillerin varlığını gösteren deneysel bir gözlem ne olabilir? Açıklayınız.

10 Aşağıdaki bileşiklerin sentezi için uygun tepkime denklemlerini yazınız:

a) Pentakarbonildemir(0)

b) Pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0)

c) Benzentrikarbonilkrom(0)

d) Dekakarbonildimangan(0)

e) Bromotetrakarbonilkobalt(I)

f) Pentakarbonilhidridomangan(I)

g) Metoksimetilkarbenpentakarbonilwolfram(0)

h) Metilkarbinpentakarbonilwolfram(0)

i) Ferrosen

11 π Alıcı özellikleri bakımından karbonil ve karben ligantlarının bir karşılaştırmasını yapınız. Bu iki ligandın π alıcı özelliklerini bağıl olarak ölçmek için ne tür deneysel verilere bakılabilir?

12 Aşağıdaki moleküllerin yapılarını çizerek nokta gruplarını belirleyiniz.

a) Benzentrikarbonilmolibden(0)

b) Tetrakis(tiyokarbonil)nikel(0)

c) Pentakarbonil(selenokarbonil)krom(0)

d) Trikarbonilsiklobutadiendemir(0)

e) Pentakarboniltrimetilfosfinkrom(0)

f) Tetrakarbonil(1,5-siklooktadien)krom(0)

g) Pentakarbonil(dimetilkarben)krom(0)

h) Siklopentadienildikarbonilkobalt(I)

13 Aşağıdaki bileşiklerden hangisinde merkez atomu 18 elektron kuralına uymaz?

a) $CpMn(CO)_3$

b) $(COD)Fe(CO)_3$

c) $CpRu(CO)_2)(COCH_3)$

d) $Co_2(CO)_8$

e) $W(CH_3)_6$

f) $Sn(CH_3)_4$

14 a) Sıfır değerlikli kromun siklopentadienil ve nitrozil ligantları içeren kararlı bileşiklerinin formüllerini yazınız.

b) Sıfır değerlikli kromun siklopentadienil, karbonil ve nitrozil ligantları içeren kararlı bileşiklerinin formüllerini yazınız.

15 Olefinde C=C bağının koordinasyondan nasıl etkilendiğini anlatınız ve bu etkiyi gösterecek deneysel gözlemleri veriniz.

16 Metalosenlerdeki siklopentadienil halkasının aromatik olduğunu gösteren nükleofilik ve elektrofilik yerdeğiştirme tepkimelerine birer örnek yazınız.

17 Amonyak sentezinde kırılması gereken N≡N bağının enerjisi çok yüksektir. Bu nedenle de tepkimenin aktivasyon enerjisi yüksek ve dolayısıyla hızı çok düşüktür. Aktivasyon enerjisini düşürmek için demir atomu içeren katalizörler kullanılmaktadır. Diazot molekülünün geçiş metaline bağlanmasına ait MO gösterilimini veriniz ve koordinasyonun N≡N bağını nasıl zayıflattığını anlatınız.

18 Etilendekine benzer şekilde, dihidrojen H_2 molekülünün metale bağlanmasıyla H–H bağının nasıl etkilendiğini açıklayınız.

Bölüm 12

PERİYOTLAR ÇİZELGESİ ve ELEMENTLERİN ÖZELLİKLERİ

12.1 Periyotlar Çizelgesi

Anorganik kimyanın ilgi çeken bir bilim dalı olmasının nedeni, çok sayıda elementin özelliklerini incelemesidir. Bu kadar geniş bir alana yayılmış olması, anorganik kimyanın karşılaştığı değişik problemlerin çözümündeki güçlükleri göstermektedir. Yaklaşık yüz elementin özellikleri arasında ilişki kurmak ve onları belirli bir düzen içinde inceleyebilmek için Periyotlar Çizelgesinden yararlanılır. Elementlerin elektron dizilişleri ile özellikleri arasındaki ilişkiler temel alınarak hazırlanan bu çizelge, kimyacılar için yol göstericidir ve onları yeni araştırmalara yöneltmektedir.

Bu bölümde Periyotlar Çizelgesinde elementlerin genel eğilimleri özetlenecek ve bu eğilimlerden sapmalar incelenecektir. Temel davranışlar, bir ressamın yaptığı tablodaki temel renklerin dağılımına benzer. Bu aşamada atomlar hakkında bildiklerimizin kaba bir yansıması vardır. Periyotlar Çizelgesindeki temel davranışlardan sapmalar ise, örnek olarak verdiğimiz çizelgedeki ayrıntılara karşılıktır. Ayrıntıların incelenmesi, atomun yapısındaki ayrıntıların bilinmesini gerektirir. Bu yönüyle ayrıntılar, bilim adamlarını yeni çalışmalara yöneltir.

Periyotlar çizelgesinin genel olarak incelenmesinden sonra elementlerin özellikleri çok kısa olarak özetlenecektir. Özellikleri yönünden elementler iki büyük gruba ayrılır: metaller ve ametaller. Elementlerin yaklaşık %85 i metal %15 i ametaldir. Metaller ile ametalleri ayıran sınır bölgesinde her iki grubun özelliklerini taşıyan elementler bulunur. Bu elementlere yarımetaller denir. Periyotlar çizelgesinde *s, d* ve *f* bloklarındaki elementlerin tümü ve *p* bloku elementlerinin bir kısmı metaldir. *p* Blokundaki elementlerin bir kısmı ile hidrojen ametaldir. Bu genel özellikler dikkate alınarak, elementlerin incelenmesine önce ametaller ele alınarak başlanacaktır. Çok değişik özellikler göstermesi nedeniyle hidrojen oldukça kapsamlı olarak ele alınacaktır. Daha sonra *p* bloku incelenerek ametallerin incelenmesi tamamlanacak ve gruplarda metal özelliğin, ağır elementlere doğru gidildikçe arttığı gösterilecektir. Bu arada kalay ve kurşun gibi geçiş metalleri sonrası elementlerin özellikleri açıklanacaktır. Metallerin toplu olarak incelenmesini sağlamak üzere *s* bloku, *d* ve *f* bloku elementleri incelenecektir.

Periyotlar çizelgesindeki gruplar A grupları ve B grupları olarak ikiye ayrılır. A gruplarında *s* ve *p* bloku elementleri vardır. *p* blokunun son grubundaki soygazlar sıfır grubu elementleri olarak adlandırılır. B gruplarında *d* bloku elementleri (geçiş metalleri) vardır. *f* bloku elementleri (Lantanitler ve Aktinitler), geçiş metallerinden skandiyumun ilk element olduğu grupta yer almaktadır. Geçiş metallerine grup numaraları verilirken A grupları ile ilişkileri dikkate alınır. Örneğin, alkali ve toprak alkalilere hiç değilse değerlik yönünden benzerlik gösteren onbirinci ve onikinci gruplar, IB ve IIB olarak numaralandırılır. Geçiş metallerinin ilk grubu, IIIA ya benzediğinden IIIB olarak, diğer gruplar da benzer şekilde IVB, VB,... olarak numaralandırılır. Sekiz, dokuz ve onuncu gruptaki elementler birbirlerine benzer. Yatay benzerlik nedeniyle bu üç gruba A ve B harfleri kullanılmaksızın sadece Grup VIII denir.

Periyotlar çizelgesinin sınıflandırılmasında bir yöntem de *s, p* ve *d* bloku şeklindeki sınıflandırma ile ilişkisi dikkate alınmadan, ilk gruptan başlayarak, gruplar IA, IIA, IIIA,... VIIA ve demir üçlüsü VIII olarak gruplandırılır. Demir üçlüsünden sonra gruplar IB, IIB,... VIIB ve soygazlar grubu da 0 olarak numaralandırılır. Bu tür gruplandırmanın bir çok yazar tarafından yapıldığı görülmüştür. Ancak bu kitabın yazarı ilk açıklanan yöntemi, elektron dizilişleri ile ilişkiyi daha açık bir şekilde belirtmesi nedeniyle yeğlemektedir.

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından belirlenen kurallara göre, periyotlar çizelgesindeki gruplar (n-1)*d*, n*s* ve n*p* değerlik orbitallerindeki elektronların toplam sayısı dikkate alınarak 1 den 18 e kadar Arap rakamları ile numaralandırılır. Bugün geçerli olan numaralandırma sistemi de budur. Periyotlar çizelgesinde grupların her iki numaralandırma şekli gösterilmektedir.

12.2 Temel Eğilimler

Atomların davranışlarını belirleyen temel özellikler olarak iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi gösterilebilir. Bu özelliklere yakından bağımlı elektronegatiflik de bir temel özelliktir. Sözünü ettiğimiz bu özellikler atomların büyüklüğünden etkilenir. Periyotlar çizelgesindeki yatay sıralar boyunca çekirdek etkin yükü arttığından atom çapı giderek küçülür. Gruplarda aşağıya inildikçe etkin çekirdek yükünde gözlenen artış önemli ölçüde değildir. Ancak her basamakta yeni bir elektron kabuğu eklendiğinden atom çapı büyür.

ELEMENTLERİN PERİYOTLAR ÇİZELGESİ

IA 1	IIA 2											IIIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17	0 18
1 H 1,0																	2 He 4,0
3 Li 6,9	4 Be 9,0											5 B 10,8	6 C 12,0	7 N 14,0	8 O 16,0	9 F 19,0	10 Ne 20,2
11 Na 23,0	12 Mg 24,3	IIIB 3	IVB 4	VB 5	VIB 6	VIIB 7	← 8	VIII 9	→ 10	IB 11	IIB 12	13 Al 27,0	14 Si 28,1	15 P 31,0	16 S 32,1	17 Cl 35,5	18 Ar 39,9
19 K 39,1	20 Ca 40,1	21 Sc 45,0	22 Ti 47,9	23 V 50,9	24 Cr 52,0	25 Mn 54,9	26 Fe 55,8	27 Co 58,9	28 Ni 58,7	29 Cu 63,5	30 Zn 65,4	31 Ga 69,7	32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 79,0	35 Br 79,9	36 Kr 83,8
37 Rb 85,5	38 Sr 87w	39 Y 88,9	40 Zr 91,2	41 Nb 92,9	42 Mo 95,9	43 Tc 98,6	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57 La 138,9	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 208,2	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226,0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													

58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm (145)	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,2	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0
90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np 237,0	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)

İyonlaşma enerjisi (İE), elektron ilgisi (Eİ) ve elektronegatiflik (χ), değerlik elektronları dediğimiz en dıştaki elektronların çekirdeğe olan uzaklığı ile ilgilidir. Bu bakımdan çap küçüldükçe İE, Eİ ve χ büyür. Sonuç olarak bu özelliklerle ilgili değerlerin periyotlar (yatay sıralar) boyunca gidildikçe büyüyeceği, gruplarda aşağı inildikçe küçüleceği söylenebilir.

İkinci sıra geçiş metallerinden Zr, Nb, Mo,... nun özellikleri, hemen altlarındaki Hf, Ta, W,... nin özelliklerine benzer. Bu benzerliğin 4*f* orbitallerinin doldurulmasından ileri gelen ve lantanit büzülmesi olarak adlandırılan bir etkinin sonucu olduğu bilinmektedir. Lantanit büzülmesi aslında bir alttaki elemente geçildiğinde beklenen büyümenin azalması veya durması anlamındadır. Atom yarıçapları birbirine yakın olan bu elementlerin diğer özellikleri de birbirine benzer.

d Orbitallerinin değerlik orbitalleri olarak kullanılıp kullanılmaması da özellikleri etkiler. İkinci sıra elementlerinin atomlarında boş 3*d* orbitalleri, enerjileri çok yüksek olduğundan değerlik orbitalleri olarak kullanılamazlar. Üçüncü sıra elementlerinde ise, boş 3*d* orbitalleri değerlik orbitalleri olarak kullanılabilir. Bu nedenle birinci ve ikinci periyot elementlerinin özellikleri periyotlar çizelgesinin diğer elementlerinden farklıdır.

Atom büyüklükleri ile yakından ilgili olan iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi yatay sıra boyunca artar, gruplarda aşağı inildikçe azalır. Atomda elektron dağılımının küresel simetriye sahip olup olmaması, bu temel eğilimden sapmaya neden olur. Örneğin oksijenin iyonlaşma enerjisi, beklenenin aksine azotunkinden küçüktür. Çünkü yarı dolu *p* orbitalleri azota kararlılık getirdiğinden, bu atomdan elektron koparılması güçtür. Elektron ilgisinde de benzer sapmalar görülür. Örneğin azottan bir önceki element olan karbonun elektron ilgisi daha büyüktür. Çünkü azot, küresel elektron dağılımının getirdiği kararlılık nedeniyle elektrona karşı daha az ilgi duyar.

12.3 Temel Eğilimden Sapmalar

12.3.1 Birinci ve İkinci Sıra Elementleri

Periyotlar çizelgesinin birinci ve ikinci sırasındaki ilk 10 elementi, geri kalan elementlerden çok farklıdır. Örneğin hidrojen kendisine özgü bir elementtir. Hidrojen +1 değerliği ile alkali metallere, -1 değerliği ile halojenlere, kovalent bağ yapma özelliği ile de dördüncü grup elementi karbona benzer. Hidrojenin +1 yüklü iyonunu yalnız başına düşünmek güçtür. H^+ iyonu, bir protondan oluşan atom çekirdeği anlamındadır. Çekirdek çapı atom çapından 10^5 kez küçük olduğuna göre H^+ yük/çap oranı en yüksek olan bir iyondur. Asitler ve Bazlar bölümünde incelediğimiz gibi H^+ iyonu en sert asittir.

Hidrojenin -1 yüklü haline hidrür denir. H^- iyonunda proton çevresinde iki elektron vardır. Çekirdeğin çekme kuvvetine oranla elektronlararası itme kuvveti çok etkin olduğundan iyon yarıçapı çok büyüktür. Serbest haldeki H^- iyonunun yarıçapı (208 pm), I^- iyonunun yarıçapına (216 pm) yakındır. İyonik hidrür bileşiklerinde H^- iyonunun yarıçapı, birlikte bulunduğu katyonun büyüklüğüne bağlı olarak 112-154 pm arasında değişir. Beklendiği gibi, bu iyonun polarlanabilirliği yüksektir. İyon bileşiği olarak sınıflandırılan lityum hidrür büyük ölçüde kovalent karakter taşır. Yük/çap oranı yüksek olan Li^+ iyonu H^- iyonunu kolaylıkla polarlaştırır.

Lityumdan flora kadar ikinci sıra elementleri aynı gruptaki diğer elementlerden farklıdır. Çünkü bu elementlerin herbiri gruplarındaki elementlerin en küçüğüdür ve elektronegatiflikleri en yüksektir. Buna göre halojenler içinde tepkime yatkınlığı en yüksek element flordur. Alkali metaller içinde tepkime yatkınlığı en düşük olan element de lityum olmalıdır. Bu özellik gaz fazı tepkimelerinde görülür. Ancak Li^+

iyonunda yük/çap oranı yüksek olduğundan kolaylıkla hidrasyona uğrar ve tepkimelere yatkınlık gösterir. Yük/çap oranının yüksek olması, LiH, Li_2O ve Li_2S gibi bileşiklerin kararlılığının artmasına neden olur. Sonuçta aynı gruptaki sodyumun bileşiklerinden farklı davranış gösterir.

$$LiH \xrightarrow{\Delta} \text{Tepkime vermez} \quad (12.1)$$

$$2NaH \xrightarrow{\Delta} Na_2 + H_2 \quad (12.2)$$

$$2LiOH \xrightarrow{\Delta} Li_2O + H_2O \quad (12.3)$$

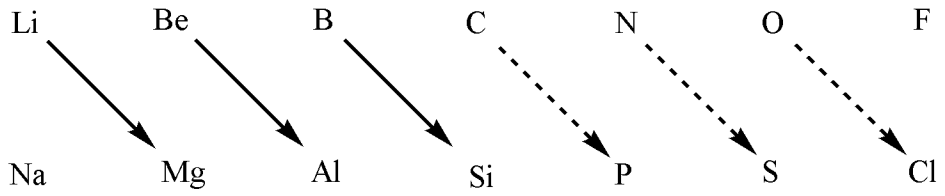
$$NaOH \xrightarrow{\Delta} \text{Tepkime vermez} \quad (12.4)$$

$$2LiSH \xrightarrow{\Delta} Li_2S + H_2S \quad (12.5)$$

$$Li_2CO_3 \xrightarrow{\Delta} Li_2O + CO_2 \quad (12.6)$$

12.3.2 Çapraz İlişkiler

İkinci ve üçüncü sıra elementlerinin özellikleri arasındaki benzerlikler, aynı grup elementlerinden çok, birbirini izleyen grupların elementleri arasında görülmektedir.



Çapraz ilişkinin en belirgin nedeni, yük/çap oranındaki benzerliktir. Bileşikleri büyük ölçüde kovalent etkileşime dayanan element çiftlerinde benzerlik daha çok elektronegatifliklerin yakın olmasına dayandırılmaktadır. Yukarıda yük/çap oranı ilişkisi kesiksiz çizgi ile elektronegatiflik ilişkisi ise kesikli çizgi ile gösterilmiştir.

Lityum-Magnezyum: Lityum ve magnezyum azot ile tepkime vererek nitrür oluşturduğu halde diğer alkali metaller tepkime vermezler.

$$6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N \quad (12.7)$$

$$3Mg + N_2 \rightarrow Li_3N_2 \quad (12.8)$$

Organik kimyada Grignard bileşikleri (alkil magnezyum halojenür) çok önemlidir. Alkil ve aril lityum bileşikleri de organik bileşiklerin sentezinde kullanılmaktadır.

Berilyum-Alüminyum: Bu iki elementin de yük/çap oranları birbirine yakındır. Bu nedenle polarlaştırabilme güçleri benzerdir. Bunun sonucu olarak, karbonatları kararsızdır; ısıtıldıklarında daha kararlı oksitler haline dönüşür. Her iki elementin halojenürlerinin Lewis asitlikleri de birbirine yakındır. Yükseltgenme potansiyelleri birbirine yakın olan bu elementler benzer redoks tepkimeleri verir.

Termodinamik yönden asitlerle kolaylıkla tepkimeye girmeleri gerekirken, üzerlerindeki oksit katmanı engelleyici etki gösterir.

Bor-Silisyum: Alüminyumun aksine bor metal özelliği göstermez. Özellikleri yönünden silisyuma daha yakındır. Örneğin alüminyum hidrürleri polimer yapısında olduğu halde, bor ve silisyum hidrürleri uçucu bileşiklerdir. Bor ve silisyum halojenürleri hidrolize uğrayarak borik asit ve silisik asidi oluşturur. Bor halojenürlerinden yalnızca BF_3 hidrolize uğramaz.

Diğer element çiftlerinde metal özelliği tamamiyle kaybolur. Bu çiftlerde benzerliğin elektronegatiflikten ileri geldiği düşünülmektedir. Ancak benzerlik ilk üç çift elementteki kadar belirgin değildir.

12.3.2 Diğer Elementlerde Aykırılıklar

***d* Orbitallerinin Etkisi:** Lityumdan flora kadar elementler için maksimum koordinasyon sayısı dörttür. Bu elementlerin atomları en çok sp^3 hibritleşmesi yapabilir. Üçüncü sıra elementleri ve diğer ağır elementlerin koordinasyon sayısı 5, 6 ve 7 olabilir. Örneğin PF_5 de fosforun koordinasyon sayısı 5 tir. Bu bileşikte fosforun 3*s* ve 3*p* orbitallerinden başka uygun simetrideki 3d orbitali de bağ yapımına katılmaktadır. Üçüncü periyot elementlerinde koordinasyon sayısının yüksek olabilmesine *d* orbitallerinin σ bağlarına katkısından başka, atom büyüklüğünün artmasının da etkisi vardır.

d orbitallerinin katılması koordinasyon sayısını artırdığı gibi, bağ türünü de etkiler. *d* orbitalleri atomlar arasında π bağlarının oluşmasına neden olur. σ bağlarının oluşması atom yarıçaplarının Van der Waals yarıçaplarından küçük olmasıyla anlaşılır. π bağlarının oluşması ise daha dikkatli bir incelemeyi gerektirir. Bağ uzunluğunun ortalama tek bağdan kısa olması π bağının varlığına işaret eder. İkinci önemli özellik π bağlarının elektronların yayılmasına yardım etmesi ve elektron dağılımındaki düzensizliği giderici yönde etkili olmasıdır.

Fosfor bileşiklerinde *d* orbitallerinin katkısına fosfin oksit örnek olarak verilebilir. Fosfor ile oksijen arasında çift bağın oluşması nedeniyle fosfin oksitler, amin oksitlerden çok daha kararlı bileşiklerdir. Bu nedenle fosfinler açık havada fosfin oksitlere dönüştükleri halde, aminler dönüşmezler.

$$2R_3P + O_2 \rightarrow 2R_3P = O \qquad (12.9)$$

Aminlerin, amin oksitlere dönüşebilmesi için hidrojen peroksit gibi bir yükseltgene gerek vardır.

$$R_3N + H_2O_2 \rightarrow [R_3NOH]OH \xrightarrow{-H_2O} R_3N = O \qquad (12.10)$$

Triarilfosfinler trialkilfosfinlerden daha kararlı bileşiklerdir. Örneğin trifenilfosfini, fosfin oksit haline dönüştürmek için bir yükseltgene gerek vardır.

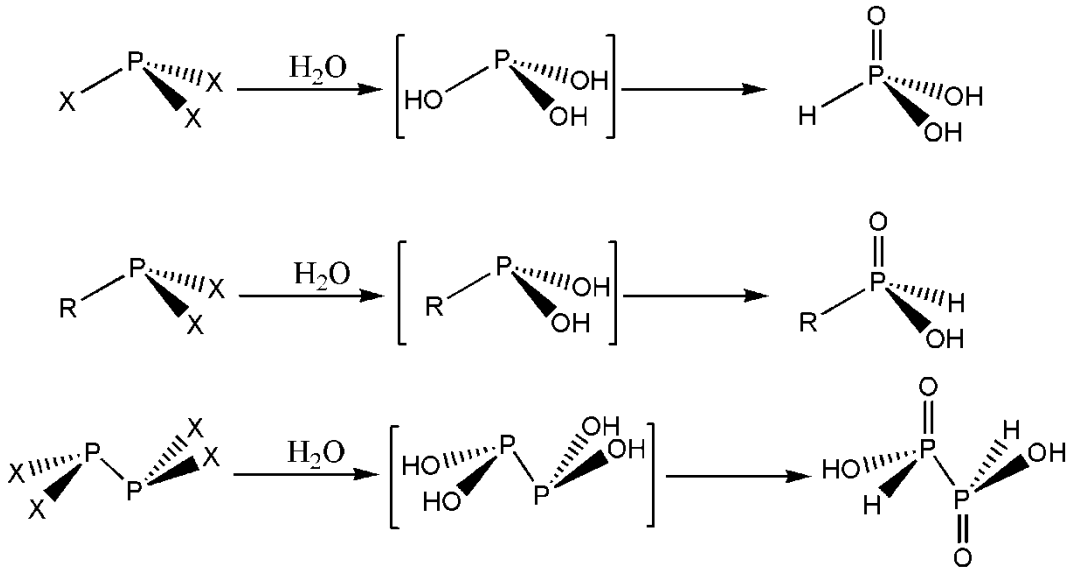
$$Ph_3P \xrightarrow{HNO_3} Ph_3P = O \qquad (12.11)$$

Trifenilfosfinin alifatik fosfinlerden daha kararlı olmasının nedeni, fosfor üzerindeki elektron yoğunluğunun π etkileşimiyle aromatik halkalara yayılmasıdır.

Beklendiği gibi, fosfin oksitler ısıya dayanıklı bileşiklerdir. Buna karşılık amin oksitler termal ayrışmaya uğrarlar.

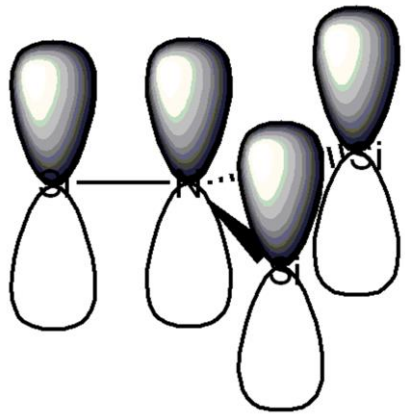
$$Et_3NO \xrightarrow{\Delta} Et_2NOH + CH_2 = CH_2 \qquad (12.12)$$

Fosfin oksitler indirgenmeye karşı da kararlı bileşiklerdir. Sodyum metali ile ısıtıldıkları halde indirgenmezler. Fosforun oksijen atomuyla, P→O koordinat kovalent bağı veya P=O çift bağı oluşturma eğiliminden bazı fosfor bileşiklerinin sentezinde yararlanılır. Örneğin üç koordinasyonlu fosfor halojenürlerin hidrolizinden dört koordinasyonlu oksoasitler oluşur.



π Bağı ve IR Spektrumu: Fosfor ile oksijen arasında çift bağın varlığı, kırmızıötesi spektrumlarında P-O gerilme titreşimlerinin verdiği soğurma bantlarının gözlenmesi ile de kanıtlanır. Fosfin oksitlerle yapılan bir dizi ölçümde fosfora bağlı atom veya grupların elektronegatifliği arttıkça P-O gerilme titreşim frekanslarında yükselme görülmektedir. Örneğin F_3PO bileşiğinin P-O gerilme titreşim frekansı 1404, Me_3PO bileşiğininki 1176 cm^{-1} dir. Fosfor ile oksijen arasında tek bağın olması halinde bu σ bağı olmalıdır. Koordinat kovalent olan bu bağda fosfor bir Lewis bazı olarak davranır. Bu nedenle fosfora bağlı elektronegatifliği yüksek grupların bu bağı zayıflatması beklenir. Ancak IR spektrumlarında gözlendiği gibi P-O bağının kuvvetlenmesi, oksijenden fosfora elektron aktarılması ile olabilir. Fosfor ile oksijen arasında π bağının olması ve oksijenin dolu 2*p* orbitallerinden fosforun boş 3*d* orbitallerine elektron göçü, P-O bağının kuvvetlenmesine neden olur. Çok sayıda fosfin oksitin P-O gerilme titreşim frekanslarının karşılaştırılmasıyla, grup elektronegatifliklerinin karşılaştırılması mümkün olmuştur.

π Bağı ve Bağ Açıları: Trimetilamin molekülü piramit şeklinde ve amonyağa benzeyen bir moleküldür. Bu molekülde C-N-C bağ açısı 107,8° dir. Trisililamin molekülü ise üçgen düzlemdir ve Si-N-Si bağ açıları 120° dir. (Şekil 12.1). Yan grupların büyük olmasının bağ açılarının büyümesine neden olduğu



Şekil 12.1 Düzlem yapıya sahip trisililaminde π etkileşimi.

düşünülebilir. Ancak azot üzerindeki ortaklanmamış elektronun bütün moleküle yayılması, azotun 2*p* orbitali ile silisyumun 3*d* orbitalleri arasında π etkileşiminin varlığı ile açıklanabilir.

Benzer değişiklik metilizotiyosiyanat ile silil izotiyosiyanatta görülmektedir (Şekil 12.2). Metilizotiyosiyanat azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle açısal bir moleküldür. Silisyum ile azot arasındaki π bağı sililizotiyosiyanat molekülünü doğrusal hale getirmektedir.

π Bağı ve Lewis Bazlığı: π Bağının bulunması ortaklanmamış elektronların moleküle yayılmasına neden olmaktadır. Sonuçta verici atomun Lewis bazlığı azalmaktadır. Örneğin dimetileter, bor triflorür ile katılma ürünü verirken disilileter vermemektedir.

$$(CH_3)_2O + BF_3 \rightarrow (CH_3)_2O\text{-}BF_3 \qquad (12.13)$$

$$(SiH_3)_2O + BF_3 \rightarrow \text{Tepkime vermez} \qquad (12.14)$$



Şekil 12.2 Metilizotiyosiyanat ve sililizotiyosiyanat moleküllerinin yapıları.

Disilileter molekülünde oksijenin *p* orbitalleri silisyum atomlarının *d* orbitalleri ile π etkileşimine girer ve böylece oksijenin ortaklanmamış elektron çiftleri bağ elektronlarına dönüşmüş olur. Bu da molekülün Lewis bazlığının düşmesine nden olur.

Benzer nedenle trialkilaminler amonyum iyonu oluştururken trisililamin oluşturmamaktadır.

$$(CH_3)_3N + HCl \rightarrow (CH_3)_3NH^+ + Cl^- \qquad (12.15)$$

$$(SiH_3)_3N + 4HCl \rightarrow NH_4Cl + 3SiH_3Cl \qquad (12.16)$$

***d*$_\pi$-*p*$_\pi$ Etkileşiminin Tepkime Yatkınlığına Etkisi:** Karbon tetraklorür su ile tepkime vermemektedir. Buna karşılık silisyum tetraklorür ve fosfor pentaklorür hidroliz olmaktadır.

$$CCl_4 + H_2O \rightarrow \text{Tepkime vermez} \qquad (12.17)$$

$$SiCl_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4HCl \qquad (12.18)$$

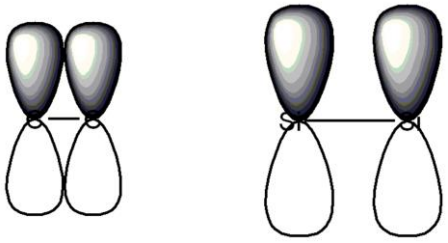
$$PCl_5 \xrightarrow{+H_2O,\,-2HCl} OPCl_3 \xrightarrow{+3H_2O,\,-3HCl} OP(OH)_3 \qquad (12.19)$$

Üçüncü sıra elementlerinden silisyum ve fosforun hidroliz tepkimelerine 3*d* orbitallerinin bağ yapımına katkısının neden olduğu söylenebilir. Açil halojenürleri de hidroliz olmaktadır. Bu bileşiklerin tepkime yatkınlığı, karbon ile oksijen arasında π bağının bulunmasından ileri gelmektedir.

$$RC(O)Cl + H_2O \rightarrow RC(O)OH + HCl \quad (12.20)$$

Grup 14 Elementleri: Doymamış hidrokarbonlardan alkenlerde çift bağlı karbon atomları vardır. Periyotlar çizelgesinde karbonun hemen altındaki silisyum elementinin de Si=Si çift bağını yapması beklenir. Böyle bileşiklerin elde edilmesi ancak 1981 de mümkün olmuştur. Bu bileşikler pek kararlı değildir ve Si-Si tek bağları içeren bileşiklere kolaylıkla dönüşmektedir.

Silisyum atomlarının çift bağ oluşturmaya karşı isteksizliği için iki neden düşünülebilir. Bunlardan biri, yarıçapları büyük silisyum atomları arasında oluşan σ bağının uzun olması ve bağ eksenine dik *p* orbitallerinin yeterince π örtüşmesi yapamamasıdır (Şekil 12.3). Mulliken tarafından önerilen ikinci neden ise *d* orbitallerinin varlığının, çift bağ yerine iki tane tek bağ oluşması eğilimini artırmasıdır.



C–C Si–Si

Şekil 12.3 Karbon ve silisyumda *p* orbitalleri arasındaki π etkileşimlerinin karşılaştırılması.

Grupta aşağı doğru inildikçe özelliklerdeki değişimlerde düzensizlikler görülmektedir. Örneğin germanyumun özellikleri hemen üstündeki silisyumunkinden çok karbonun özelliklerine benzemektedir. Silisyumun özellikleri de kalayınkine benzemektedir. Aşağıdaki tepkimeler bu benzerliği göstermektedir.

$$-C-X \xrightarrow{Zn,HCl} -C-H \quad (12.21)$$

$$-Si-X \xrightarrow{Zn,HCl} -Si-H \text{ (oluşmaz)} \quad (12.22)$$

$$-Ge-X \xrightarrow{Zn,HCl} -Ge-H \quad (12.23)$$

$$-Sn-X \xrightarrow{Zn,HCl} -Sn-H \text{ (oluşmaz)} \quad (12.24)$$

Organolityum bileşikleri ile tepkimelerde de yukarıdaki benzerlikler görülmektedir.

$$Ph_3CH + LiR \rightarrow LiCPh_3 + RH \quad (12.25)$$

$$Ph_3SiH + LiR \rightarrow Ph_3SiR + LiH \quad (12.26)$$

$$Ph_3GeH + LiR \rightarrow LiGePh_3 + RH \quad (12.27)$$

$$Ph_3SnH + LiR \rightarrow Ph_3SnR + LiH \quad (12.28)$$

Hidroliz tepkimeleri yönünden karşılaştırıldığında silisyum tetrahalojenürün hidroliz olduğu, diğer elementlerin tetrahalojenürlerinin tepkime vermediği görülmektedir.

12.4 Hidrojen

12.4.1 Bulunuşu ve Bazı Özellikleri

Evrende en çok bulunan element hidrojendir. Evrendeki diğer elementlerin de hidrojenin nükleer tepkimeleri ile oluştukları varsayılmaktadır. Yeryüzünde hidrojenin hemen tümü, bileşikler halinde bulunur. Bu bileşiklerin en başta geleni sudur. Hidrojen içeren diğer bileşikler olarak organik bileşikleri sayabiliriz. Hidrojenin üç izotopu vardır; protyum ^{1}H, döteryum ^{2}H ve trityum ^{3}H. Doğadaki hidrojen elementi bu üç izotopun bir karışımıdır. Döteryum ve trityum için D ve T sembolleri de kullanılır.

Protyum: Normal hidrojen veya hafif hidrojen olarak da adlandırılan protyum, doğadaki hidrojenin % 99.98 ini oluşturur. Protyumun atom kütlesi 1,008 akb dir.

Döteryum: Kütlesi 2,015 akb olan döteryum, doğada ancak % 0.02 oranında bulunur. Elde edilmesinde döteryumca zenginleştirilmiş suyun elektrolizinden yararlanılır. Zenginleştirme işlemi için ise izotop etkisinin rol oynadığı

$$HSD(g) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_2S(g) + HOD(g) \qquad (12.29)$$

gibi dengelerden yararlanılır.

Trityum: Kütlesi 3,017 akb olan trityum doğada % 10^{-17} gibi çok küçük bir oranda bulunur. Protyum ve döteryum radyoaktif olmadığı halde, trityum radyoaktiftir ve beta ışıması ile helyuma dönüşür.

$$^{3}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He + ß \quad (t_{1/2} = 12{,}4\ y) \qquad (12.30)$$

Trityumun atmosferin üst katmanlarındaki hidrojenin kozmik ışınlarla bombardımanından oluştuğu ve yukarıdaki denkleme göre helyuma dönüştüğü, böylece doğal bir trityum dengesinin bulunduğu varsayılmaktadır. Trityum termonükleer silahların yapımında kullanılmaktadır. Bu amaçla nükleer reaktörlerde lityumun nötronlarla bombardımanından elde edilmektedir.

Döteryum ve trityum, tepkime mekanizmalarının belirlenmesinde, biyoloji ve tıpta izleyici olarak kullanılır. ^{1}H-NMR spekrumlarının alınmasında döteryumlu bileşikler çözücü olarak kullanılır. Bu bileşikler, döteryum oksit (ağır su) kullanılarak elde edilir.

$$P_2O_5 + 3D_2O \rightarrow 2D_3PO_4 \qquad (12.31)$$

$$SO_3 + D_2O \rightarrow D_2SO_4 \qquad (12.32)$$

12.4.2 İzotop Etkisi

Molekülde aynı elementin farklı izotoplarının bulunmasının molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerinde neden olduğu değişikliklere, izotop etkisi denir. Elementlerin büyük bir çoğunluğunda izotop etkisi önemsenmeyecek kadar küçüktür.

Çizelge 12.1 Döteryumun izotop etkisi.

	H_2	D_2	H_2O	D_2O
Kaynama noktası (°C)	-252,8	-249,7	100,00	101,42
Bağ enerjisi (kJ/mol)	436,0	443,3	463,5	470,9

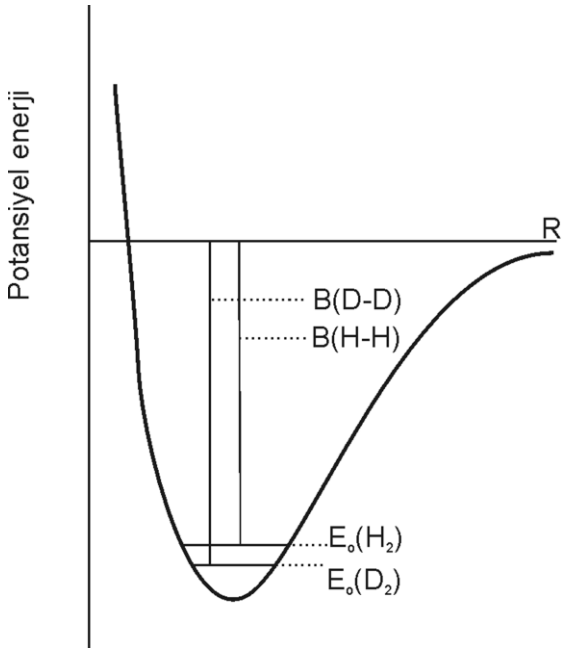
Hidrojende ise izotop etkisi önemli derecede büyüktür. Çünkü bir izotoptan diğerine geçerken atom kütlesi iki veya üç kat artmaktadır. Çizelge 12.1 de hidrojen yerine döteryum izotopunun geçmesinin kaynama noktası ve bağ enerjisi üzerine etkileri görülmektedir. Kaynama noktasındaki fark, kütle farkından ileri gelmektedir. Bağ enerjilerindeki fark ise, sıfır noktası titreşim enerjileri arasındaki farktan ileri gelmektedir. Uyumlu salıngaç olarak düşünülen iki atomlu hidrojen molekülü için potansiyel enerji diyagramı Şekil 12.4 de verilmektedir. Bir uyumlu salıngacın titreşim enerji düzeylerini belirleyen

$$E = (\nu + ½)\frac{h}{2\pi}\omega \qquad (12.33)$$

bağıntısında kuvantum sayısı $\nu = 0$ olması halindeki enerjiye sıfır noktası enerjisi denir. Burada $\omega = (k/\mu)^{1/2}$ (titreşimin açısal hızı), k kuvvet sabiti, μ indirgenmiş kütledir. Kütleleri m_A ve m_B olan iki atomlu bir molekül için indirgenmiş kütle,

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \qquad (12.34)$$

bağıntısıyla bulunur. Kütleleri aynı olan atomlardan oluşan iki atomlu molekül için indirgenmiş kütle $\mu = ½m$ dir. Kütlesi iki kat büyük olan döteryumun oluşturduğu D_2 molekülünün indirgenmiş kütlesi, H_2 molekülününkinin iki katıdır. Buna göre D_2 molekülünde sıfır noktası enerjisi H_2 molekülününkinden küçük olmalıdır. Şekil 12.4 de sıfır noktası enerjisi düşük olan D_2 molekülünde bağ enerjisinin H_2 molekülününkinden daha büyük olması gerektiği görülmektedir. Benzer izotop etkisi su molekülündeki bağ enerjilerinde de gözlenmektedir.



Şekil 12.4 Hidrojen molekülü için potansiyel enerji diyagramı. H_2 ve D_2 molekülleri için sıfır nokta enerjisi (E_o) ve dolayısıyla bağ enerjisi (B) farklıdır.

Su ve ağır suda olduğu gibi hidrojenin diğer elementlerle yaptığı bağın enerjisi de döteryumunkinden daha küçüktür. Onun için de element-hidrojen bağına oranla element-döteryum bağının kopması daha güçtür. Bu fark hidrojenli bileşiklerin tepkime hızlarında kendini gösterir. Hidrojenli bileşiklerin tepkime hızları hidrojen yerine döteryum sokulduğunda yaklaşık ondabirine iner. Hidrojen yerine döteryum girmesiyle hidrojenli bileşiklerin tepkimelerinde gözlenen bu azalmaya kinetik izotop etki denir. Bu etkiye en güzel örnek suyun elektrolizidir. Suyun elektrolizinde H_2 açığa çıkması D_2 oluşumundan çok daha hızlıdır. H_2 ve D_2 nin oluşum hızları arasındaki farktan uygulamada yararlanılır ve elektrolizle sudaki D_2O derişikleştirilebilir.

12.4.3 Hidrojenin Periyotlar Çizelgesindeki Yeri

Hidrojen atomu, tek protonlu çekirdeği ve bir elektronuyla en küçük atomdur. Hidrojenin elektronunu kaybederek katyon haline geçmesi, yarıçapta çok büyük bir değişmeye neden olur. Yarıçap, atom boyutlarından (≈40 pm), çekirdek boyutlarına (≈10^{-3} pm) iner. Bu kadar büyük değişikliğe karşın iyonlaşma enerjisi diğer atomlarınki ile karşılaştırılabilecek ölçüdedir. Çizelge 12.2 de hidrojenin bazı temel özellikleri verilmektedir. Hidrojen atomu yarı dolu 1*s* orbitaline bir elektron daha alarak eksi yüklü iyon haline geçebilir. Çizelge 12.2 de verilen elektron ilgisinin eksi olması hidrojenin elektron kazanmasının güç olmadığını göstermektedir.

Diğer elementlerle karşılaştırıldığında hidrojenin elektronegatifliğinin ortalama bir değerde (Pauling ölçeğinde 2,1) olduğu görülmektedir. Bu nedenle hidrojen kovalent bağ yapmaya yatkın bir elementtir. Element halindeki hidrojen, ikiatomlu H_2 molekülleri halinde bulunur. H_2 molekülünün ayrışma enerjisi oldukça yüksektir. Bu bakımdan oda sıcaklığında diğer elementlerle hemen tepkimeye girmez. Örneğin H_2 ve O_2 karışımı bir katalizörün veya bir kıvılcımın yardımı olmadan uzun süre tepkime vermeden kalır.

H^+ iyonunun yarıçapı, atom çekirdeği boyutlarında iken H^- iyonu, yarıçapı çok büyük iyonlardandır. H^- için hesaplanan 208 pm lik yarıçap, iyodür iyonunun yarıçapına yakındır. H^- nin iyon bileşiklerindeki yarıçapının 112 ile 154 pm arasında değiştiği gözlenmiştir. Çevredeki atomların türüne ve kristal yapısına göre yarıçapının bu kadar değişmesi H^- nin çok yumuşak bir iyon olduğunu göstermektedir. Çekirdekteki tek protonun iki elektronu zayıf kuvvetle çekmesi ve elektronlararası itme kuvveti iyonun yumuşak olmasına neden olmaktadır.

Çizelge 12.2 Hidrojenin bazı temel özellikleri.

İyonlaşma enerjisi	1309 kJ/mol
Elektron ilgisi	-74,5 kJ/mol
Elektronegatiflik (Pauling)	2,1
H^- Anyonunun yarıçapı	112-154 pm (iyonik hidrürlerde)
	208 pm (serbest H^- için)
H^+ Katyonunun yarıçapı	10 pm
Kovalent yarıçap	37 pm (H_2 molekülünde)
	28 pm (hidrojen halojenürlerde)
H_2 nin ayrışma enerjisi	435,9 kJ/mol

Hidrojen +1 yüklü katyon oluşturmasıyla alkali metallere, -1 yüklü anyon oluşturmasıyla da halojenlere benzer. Ayrıca elektronegatifliği yönünden karbon atomuna benzer. Bu bakımdan hidrojenin periyotlar çizelgesinde herhangi bir grubun elementi olduğunu söylemek güçtür. Ancak periyotlar çizelgesinde hidrojenin, birinci grubun en küçük elementi olarak gösterilmesi alışılagelmiş bir uygulamadır.

12.4.4 H^+ Katyonu

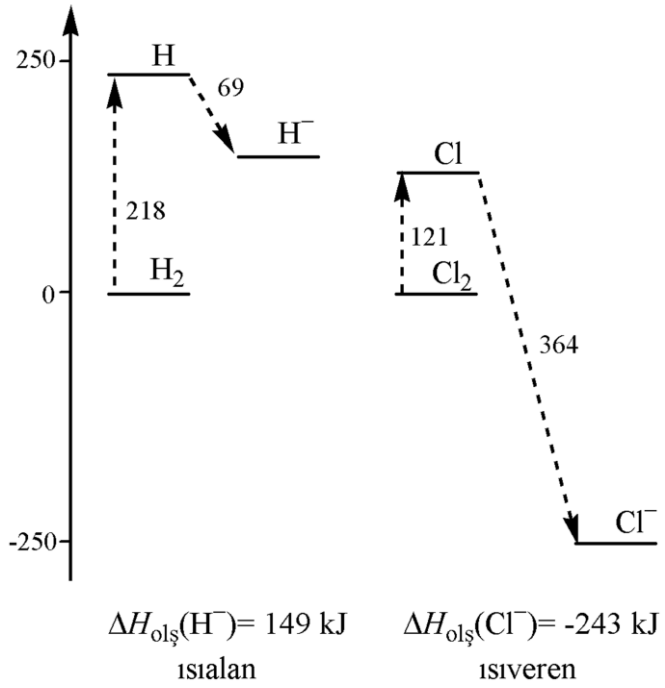
Tek atomlu H^+ katyonu proton olarak adlandırılır. Yük/çap oranı en yüksek olan bu iyon, oda koşullarında yalnız başına var olamaz. Asit-baz tepkimelerini gösteren denklemlerde H^+ yazıldığı halde, su fazında H^+ iyonu bir su molekülüne bağlanmış olarak gösterilir. Hidronyum iyonu olarak adlandırılan iyon H_3O^+, hidratlaşmış protondur. Sudaki çözeltilerde protona birden fazla su molekülünün bağlandığı da ($H_5O_2^+$, $H_9O_4^+$ gibi) gözlenmiştir.

Yüksek gerilim altında gaz fazında H_2^+ ve H_3^+ iyonları bulunabilmektedir. H_2^+ iyonu doğrusal olmak zorundadır. H_3^+ iyonu ise üçgen düzlem şeklindedir. Bu iyon üç merkezli iki elektronlu sistemler için en basit örnektir. Bu iyonlar da yalnız başına bulunamazlar, başka moleküllerle tepkimeye girerler.

12.4.5 Hidrürler

Hidrojenin diğer elementlerle oluşturduğu ikili bileşiklere hidrür denir. Burada ikili bileşik sözcüğü yalnız iki tür elementin oluşturduğu bileşik anlamındadır. Hidrürler iyonik, metalik ve kovalent olmak üzere üç grup halinde toplanabilir.

İyonik Hidrürler: İyonik hidrürlerin oluşmasında hidrojen atomu halojen gibi davranır. Bu bileşiklerde hidrojen, metal katyonları ile iyon bağları oluşturan eksi yüklü iyonlar halindedir. Ancak hidrojenin eksi yüklü iyon haline dönüşmesi halojenlerinki kadar kolay değildir. Element halindeki hidrojenin anyon haline dönüşmesi ısıalan bir olaydır. Bunun nedeni hidrojenin bağ enerjisinin yüksek, elektron ilgisinin düşük olmasıdır. Şekil 12.5 de bu dönüşüm, klorun klorür haline dönüşmesi ile karşılaştırılmaktadır. Görüldüğü gibi klorürün oluşması ısıveren bir olaydır. Bu nedenle hidrojen az sayıda element ile iyon bileşikleri oluşturabilmektedir. Bunlar alkali metaller, ağır toprak alkalilerdir (Ca, Sr, Ba). Küçük atomlu toprak alkaliler berilyum ve magnezyumun hidrürleri, iyon bileşikleri ile kovalent bileşikler arasında yer alır. Benzer şekilde üçüncü grup elementi alüminyum ile geçiş metallerinden bakır ve çinkonun hidrürleri iyon ve kovalent hidrürler arasındadır. Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının d^9 ve d^{10} elektron dizilişinde oldukları hatırlanmalıdır. d^3, d^4 ve d^5 dizilişindeki geçiş metal iyonlarının hidrürleri ve kadmiyum hidrür metaliktir. Hidrürleri belirlenen diğer elementlerin kovalent hidrürler oluşturdukları söylenebilir. Lantanitlerden europyum ve yiterbiyumun hidrürleri iyoniktir. Eu^{+2} ve Yb^{+2} iyonlarının elektron dizilişlerinde s^2p^6 oktetinin altında küresel f^7 ve f^{14} elektronları vardır. Bu yapılarıyla iyonlar, iki değerlikli toprak alkali metal iyonlarına benzemektedir.



Şekil 12.5 Hidrür ve klorürün oluşum entalpilerinin karşılaştırılması.

Hidrürlerin iyonik olup olmadığının anlaşılmasında elektriksel iletkenliğin ölçülmesi, elektron dağılım haritalarının incelenmesi, kimyasal bağların yöne bağımlı olup olmadığının araştırılması gibi yöntemler izlenir. Eritilmiş LiH nin iyonik iletkenlik gösterdiği gözlenmektedir. Ayrıca sıvı haldeki LiH nin elektrolizi sonucunda anotta hidrojen çıkmaktadır. Bu gözlem hidrojenin yükseltgenebilir bir iyon halinde olduğunu göstermektedir. Diğer metal hidrürler ısıtıldıklarında erimeden önce ayrışmaktadır. Bu hidrürler, sıvı haldeki alkali halojenürleri içinde çözünürler ve ayrışmaya uğramadan elektroliz edilirler. Bu çözeltilerin elektrolizinde anotta hidrojen elde edilmesi halinde hidrürün iyonik olduğuna karar verilir.

X-ışınları ve nötron kırınım yöntemlerinin birarada kullanılmasıyla katıların elektron dağılım haritaları çıkarılır. Katı LiH de 0,8-l,0 elektronun lityumdan hidrojene geçmiş olduğu gözlenmiştir. Yük/çap oranı yüksek olan Li^+ iyonunun polarlaştırabilme gücü yüksektir. Hidrojene yüksek oranlarda elektronun göç etmiş olması, diğer alkali ve toprak alkali metallerin daha kolaylıkla iyonik hidrür oluşturacaklarını göstermektedir. X ışınları yapı analizlerinin zincir, levha yapıları veya bağımsız moleküller göstermemesi halinde bileşiğin bir iyonik hidrür olduğuna karar verilir. Çünkü böyle hallerde yöne bağımlı olmayan iyon yapısı bulunmaktadır.

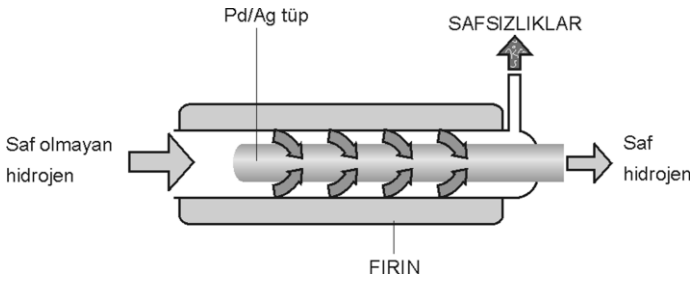
Metalik Hidrürler: Geçiş metallerinin stokiyometrik olmayan hidrürler oluşturduğu uzun süredir bilinmektedir. Ancak bu bileşiklerdeki kimyasal bağlar yeterince açıklanmış değildir. Bu bileşikler metal görünümünde kırılgan katılardır. Elektrik iletkenlikleri ve manyetik özellikleriyle metallere benzemektedir. Bileşiklerde metal atomu başına düşen hidrür iyonlarının sayısı azdır. Örnek olarak $TiH_{1,8}$, $ZrH_{1,75}$, $NbH_{0,7}$ ve $PdH_{0,6}$ verilebilir. Geçiş metallerinin ilk üç grubu dışında krom ve palladyumun hidrürü vardır. Geçiş metallerinin orta bölgesinde hidrürlere rastlanmamaktadır. Bunun nedeni, oluşumlarının yeterince ısıveren olmamasıdır. Örneğin demir hidrürün oluşum entalpisi sıfır civarındadır. d^8 yapısındaki geçiş metalleri hidrojen ile etkileşime kolaylıkla girdikleri ve katalizör olarak kullanıldıkları halde bunlardan sadece palladyumun hidrürü vardır. Nikel ancak çok yüksek basınç altında hidrür oluşturmaktadır. Platin yüzeyine, kimyasal etkileşimle hidrojen bağlanabildiği halde, platinin bilinen bir hidrürü yoktur.

Hidrürlerin birçoğu kübik sıkı istiflenmiş yapıya sahip katılardır. Bu katılarda hidrür iyonları, düzgün dörtyüzlü boşluklara yerleşir ve florür yapısı oluşturur. Böyle yapılarda metal katyonu başına hidrür anyonu sayısı 1 ile 2 arasındadır. Lantanit ve aktinit hidrürlerinin bazılarında, hidrür anyonları düzgün dörtyüzlü boşluklardan başka düzgün sekizyüzlü boşluklara da girerler. Böylece formülleri MH_3 limit formülüne yaklaşır. Krom ve palladyumun hidrürlerinde hidrojenler sadece düzgün sekizyüzlü boşluklara girer. CrH ve PdH gibi örneklerde metal atomu başına hidrojen sayısı daima 1 den küçüktür. Dolayısıyla yazılan limit formüller, metal atomu başına hidrojen miktarının en üst değerini gösterir.

Geçiş metallerinin hidrürleri konusunda çeşitli açıklamalar vardır. Bunlardan birinde katı haldeki metalin, M^{+n} katyonları ile metal iyonu başına n sayıda elektronun oluşturduğu bir elektron bulutundan yapılmış olduğu düşünülür. Metale hidrojen katıldığında, MH_x hidrürü oluşur. Sonuçta metal hidrürde M^{+n} iyonları, x sayıda H^- iyonları ve elektron bulutu oluşturan n-x sayıda elektron vardır. Buna göre hidrojenle doymuş bir katıda n = x olacağından elektron bulutu oluşmaz ve metal iletkenliği kaybolur. Buna göre metal hidrürlerde metal atomu başına hidrojen sayısı limit formüle yaklaştıkça elektrik iletkenliği düşer.

Geçiş metal hidrürleri genelde, metal ve hidrojenin doğrudan birleşmesiyle elde edilirler. Bu tepkimeler yüksek basınç ve orta sıcaklıkta yürütülür. Tepkimelerin çoğu tersinirdir. Sıcaklığın yükseltilmesiyle hidrojen çıkışı olur. Bu özelliği nedeniyle metal hidrürler çok saf hidrojen gazı elde edilmesinde kullanılır. Şekil 12.6 da bu yolla hidrojenin saflaştırmasında kullanılan düzeneğin şeması görülmektedir. Pd-Ag alaşımından yapılmış kapalı tüpün çevresine yüksek basınç ve sıcaklıkta hidrojen gazı gönderilmektedir. Gazdaki hidrojen, metal ile hidrür oluştururken safsızlıklar tepkimeye katılmamaktadır. Tersinir olan tepkime sonucunda tüpün daha düşük basınçlı iç yüzeyinde hidrür ayrışmakta ve çok saf hidrojen gazı elde edilmektedir. Metalik hidrürler, saf metale göre çok daha kırılgandır ve kolaylıkla toz haline getirilebilir. Toz haline getirilmiş hidrürlerden hidrojenin ayrılması ile kimyasal etkinliği yüksek toz metaller elde edilir.

Metalik hidrürler, ayrıca hidrojen gazının depolanmasında da kullanılır. Çevre kirliliği yönünden en temiz yakıt hidrojendir. Hidrojenin özellikle şehiriçi taşıtlarda enerji üreten yakıt pilinde kullanılabilmesini sağlamak amacıyla araştırmalar yapılmaktadır. Bu konuda en büyük sorun, hidrojen gazının normal basınç altında olduğunca küçük bir hacime konulabilmesindeki güçlüktür. Bildiğimiz gibi standart koşullarda; 2 g (1 mol) hidrojenin hacmi 22,4 litredir. Sıvı halindeki hidrojenin yoğunluğu 0,070 g/cm^3 olduğuna göre aynı miktar hidrojen, sıvılaştırıldığında çok küçük bir hacime sıkıştırılabilir. Ancak hidrojenin sıvı hale getirilebilmesi için, çok düşük sıcaklıklara (kaynama noktası -252,8°C) soğutulması gerekir. Bu problem, araştırmacıların dikkatini metalik hidrürlere çekmiştir. Bir metallerarası bileşik olan $LaNi_5$, hidrür oluşturmakta ($LaNi_5H_6$) ve bu hidrürün birim hacminde depo edilen hidrojen miktarı ayni hacimdeki sıvı hidrojenden daha fazladır. Çok pahalı olan bu katı yerine daha ucuz olan $FeTiH_x$ ($x < 1,95$), düşük basınçlı hidrojen depolamak için daha uygundur. Bu ve benzeri sistemler, hidrojenin araç yakıtı olmasını araştıran çalışmalarda kullanılmaktadır.



Şekil 12.6 Metal hidrürlerden yararlanılarak H_2 gazının saflandırılmasında kullanılan düzenek.

Kovalent Hidrürler: En küçük atom çekirdeği proton anlamındaki H^+ iyonu, normal koşullarda varlığını sürdüremez. En kuvvetli asit olarak tanımlanan bu iyon karşısında, hemen bütün bileşikler Lewis bazı olarak davranırlar ve kovalent bağ oluştururlar. Bu bağların büyük bir çoğunluğunda hidrojen tikel artı yük taşır. Pauling ölçeğinde hidrojenin elektronegatifliği 2,1 dir. Elektronegatifliği hidrojeninkinden düşük olan elementlerle oluşturduğu bağlarda tikel eksi yük taşır. Bağlandığı elementin elektronegatifliğinin 1,5 den düşük olması halinde H^- iyonunun oluştuğu söylenir. Bu yönüyle alüminyum hidrür (AlH_3) bir sınır teşkil eder. Hidrojenin elektronegatiflikleri yüksek, çapları küçük elementler (N, O, F) ile yaptığı bağların

polarlığı büyüktür. Bu bağlarda hidrojenin üzerindeki tikel artı yük o kadar yüksektir ki, hidrojen komşu moleküllerle etkileşime girer. Bölüm 3 de incelediğimiz hidrojen bağları bu tür etkileşimlerin sonucudur.

Hidrojen *p* bloku elementleri ile hidrürler oluşturur (Çizelge 12.3). Hidrürler noksan elektronlu, yeterli elektronlu ve fazla elektronlu olmak üzere üç grupta toplanabilir. Burada noksan, yeterli veya fazla elektron deyimi, bileşikte merkez atomu çevresindeki değerlik elektronlarının sayısının bağ oluşumuna yetmemesi, yeterli olması veya fazla olması anlamındadır. Hidrojenin grup 13 elementleri ile oluşturduğu hidrürler noksan elektronlu, grup 14 elementleri ile oluşturdukları yeterli elektronlu ve grup 15, 16 ve 17 elementleri ile oluşturdukları fazla elektronludur.

Noksan elektronlu hidrürlere diboran örnek olarak verilebilir. Bileşiği oluşturan atomların değerlik elektronlarının toplam sayısı 12 dir. Gözlenen yapı formülüne göre bileşikteki 8 bağ için 16 elektrona gerek vardır. Yapı formülünde görülen köprü hidrojenlerinin üç merkezli (BHB) ve iki elektronlu (3c,2e) bağ oluşturduğu düşünülür. Noksan elektronlu bileşikler kimyasal etkinlikleri yüksek olan bileşiklerdir.

Yeterli sayıda değerlik elektronuna sahip olan hidrürler, ortaklanmamış elektron bulunmadığından Lewis bazı olarak davranmazlar. Ayrıca bu hidrürlerde hidrojen bağı da oluşmaz. Bu tür hidrürlere en çok bilinen örnek, ondördüncü grup elementlerinden karbonun oluşturduğu doymuş hidrokarbonlardır. Alkan olarak adlandırılan doymuş hidrokarbonlarda karbonun değerlik orbitali olarak düşünülebilecek boş orbitali yoktur. Bu nedenle doymuş hidrokarbonlar Lewis asidi olarak da davranamazlar. Alkanlar, çok çeşitli organik bileşiklerin temelini oluşturur. Bu bileşiklerin özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Periyotlar çizelgesinde karbonun bir altındaki element olan silisyumun da benzer bileşikler oluşturabileceği düşünülmüş ve araştırmalar bu alana yoğunlaştırılmıştır. Değerlik elektronları yönünden karbon yapısında olan silisyumda, daha çok sayıda iç elektronların bulunması ve *d* orbitallerinin bağ oluşturabilmesi nedeniyle silisyum farklı özellikler taşımaktadır. Silisyumun hidrürlerine silan denir. Silanlarda moleküllerarası kuvvetler, benzer alkanlardakinden kuvvetlidir. Örneğin trisilan (Si_3H_8) normal koşullarda sıvı haldedir ve 53 °C de kaynar. Propanın (C_3H_8) kaynama noktası ise -44 °C dir ve normal koşullarda gaz halindedir. Ayrıca hidrokarbonlarda ikili ve üçlü bağı olan kararlı bileşikler olduğu halde basit yapılı silanlar çoklu bağ oluşturmazlar.

Çizelge 12.3 Bazı kovalent hidrürler

13	14	15	16	17
B_2H_6 diboran	CH_4 metan	NH_3 amonyak	H_2O su	HF hidrojen florür
	SiH_4 silan	PH_3 fosfin	H_2S sülfan	HCl hidrojen klorür
	GeH_4 german	AsH_3 arsin	H_2Se selan	HBr hidrojen bromür
	SnH_4 stanan	SbH_3 stibin	H_2Te tellan	HI hidrojen iyodür

Fazla elektronlu hidrürlere NH_3, H_2O ve HF örnek olarak verilebilir. Bu bileşiklerde, merkez atomları çevresinde değerlik elektronlarının düzgün dörtyüzlü düzendeki dört sp^3 orbitaline yerleştiği düşünülür. Ortaklanmamış elektronları olan bu bileşikler Lewis bazı olarak davranırlar ve aralarında hidrojen bağı oluşturabilirler. Lewis bazlığı, periyot boyunca ilerledikçe azalır. Düzgün dörtyüzlü yapı ikinci sıra elementlerinin oluşturduğu hidrürlerde belirgindir. Gruplarda aşağıya doğru inildikçe bağ açıları küçülür. Sonuçta sp^3 hibritleşmesinin önemsenmeyeceği bir değere düşer (Çizelge 12.4).

Çizelge 12.4 Grup 15 ve 16 elementlerinin hidrürlerinde bağ açısı (°).

NH_3	106,6	H_2O	104,5
PH_3	93,8	H_2S	92
AsH_3	91,8	H_2Se	91
SbH_3	91,3	H_2Te	89

Fazla elektronlu hidrürlerin oluşum serbest enerjileri karşılaştırıldığında kararlılıklarının, gruplarda aşağı doğru inildikçe azaldığı, periyotlar boyunca ilerledikçe arttığı görülmektedir.

12.5 *p* Bloku Elementleri

Periyotlar çizelgesinin *s* ve *d* bloklarına göre *p* bloku elementleri fiziksel ve kimyasal özellikler yönünden büyük bir çeşitlilik göstermektedir. Periyotlar boyunca soygazlara doğru ilerledikçe ametalik özellik artmakta, gruplarda aşağı doğru inildikçe azalmaktadır. Bunun sonucu olarak üçüncü grubun sadece ilk elementi bor ametal iken halojenlerin bütün elementleri ametaldir.

Periyotlar boyunca ilerledikçe elementlerin kazanabilecekleri değerlik çeşidi artmaktadır. *p* Blokunun soygazlara en yakın grubu olan halojenlerdeki elementlerin çok çeşitli değerlikleri vardır. Bu elementler için redoks tepkimeleri çok önemlidir. Periyotların başlangıcındaki *p* bloku elementleri bor, karbon ve silisyumun kazanabileceği değerlik sayısı azdır. Bu elementler kovalent bileşikler yapmaya, açık zincirli ve halkasal büyük moleküller oluşturmaya yatkındırlar.

p Bloku elementlerinin ilk periyodundaki B, C, N, O ve F nin özellikleri grupların diğer elementlerininkinden çok farklıdır. Çünkü bu elementlerin atomlarında 2*p* nin dışındaki orbitallerin enerjileri çok yüksektir ve değerlik orbitali olarak davranmamaktadır. Küçük yarıçaplı atomları olan bor, alüminyum, karbon ve silisyum elementleri oksijen ve flor gibi sert bazlara karşı ilgi duyarken, talyum ve kurşun gibi büyük yarıçaplı olanlar, sülfür ve iyodür gibi yumuşak bazlara ilgi duyarlar. Bu bakımdan örnek olarak verilen ilk dört elementin sert, son iki elementin yumuşak olduğu söylenebilir.

Çizelge 12.5 13. ve 14. Grup elementlerinin bazı özellikleri. İyon yarıçapı 6 koordinasyonlu iyon içindir. Koyu puntolu rakam en çok rastlanan değerliktir.

Element	İ.E. (kJ/mol)	χ(P)	r_{kov} (pm)	r_{ion} (pm)	Yaygın Değerlik	Fiziksel Özellikler
B	801	2,04	88	-	**3**	siyah, yarıiletken
Al	578	1,61	126	54	**3**	metal
Ga	579	1,81	126	62	1, **3**	metal
In	558	1,78	144	80	1, **3**	metal, yumuşak
Tl	589	2,04	147	89	**1**, 3	metal, yumuşak
C	1086	2,55	77	-	**4**	elmas ve grafit
Si	786	1,90	117	40	**4**	sert, yarıiletken
Ge	760	2,01	122	53	2, **4**	sert, yarıiletken
Sn	708	1,96	140	69	2, **4**	metal
Pb	715	2,33	146	92	**2**, 4	metal, yumuşak

En yüksek değerliğin kazanılması yönünden, gruplarda aşağı doğru inildikçe farklılıklar vardır. Küçük elementler en yüksek değerliğe varmaya yatkın iken büyük elementlerde bu yatkınlık giderek azalmaktadır. En yüksek değerliğe varma, değerlik elektronlarının tümünü kaybetme anlamındadır. Örneğin IVA grubunun ilk elementi olan karbonda değerlik +4 iken, grubun son elementi olan kurşunun değerliği +2 veya +4 olabilmektedir. Bu değerliklerden en çok rastlanan +2 dir. Özellikle büyük atomlarda, girginliğinin yüksek olması nedeniyle en dıştaki *s* orbitalinin enerjisi düşmekte ve bu orbitaldeki elektron çifti, diğer değerlik elektronlarına göre daha büyük bir kararlılık kazanmaktadır. Böyle elektronların kaybedilmesi kolay olmamaktadır. Büyük atomlarda değerliğin farklı olmasına neden olan bu etkiye, kararlı elektron çifti etkisi denir. Elementlerin özelliklerinin komşu grupların elementlerinin özellikleri ile ilişkisi vardır. Bu ilişkiyi bir dereceye kadar açıklayabilmek için *p* bloku elementleri, IIIA ve IVA grupları, VA ve VIA grupları, halojenler ve soygazlar olmak üzere ikişerli gruplar halinde incelenecektir.

12.6 Grup 13 ve 14 Elementleri

13 14

	B	**C**	N
	Al	**Si**	P
Zn	**Ga**	**Ge**	As
Cd	**In**	**Sn**	Sb
Hg	**Tl**	**Pb**	Bi

Yeryüzünde bulunma bolluğu bakımından bu iki grubun elementleri büyük bir çeşitlilik göstermektedir. Karbon, alüminyum ve silisyum çok bol bulunurken, bor ancak çok az miktarda vardır. Bor mineralleri yönünden ülkemizin çok şanslı olduğunu belirtmekte yarar vardır. Dünya bor rezervlerinin yaklaşık %70 kadarı Türkiye'dedir.

Bu iki grup elementlerinin özellikleri arasındaki benzerlikler incelendiğinde, çapraz benzerliklerin önemli olduğu görülmektedir. Örneğin 13. grubun ilk elementi olan bor, özellikleri bakımından 14. grubun ikinci ve üçüncü elementleri silisyum ve germenyuma benzemektedir. Borun hemen altındaki element bir metal olan alüminyumdur. Alüminyum, metallerin belirgin bir özelliği olan sıkı

istiflenme düzeninde kristallenmektedir. Bor, alüminyum, karbon ve silisyum gibi hafif elementler oksijen ve flora karşı ilgi gösterirken, talyum ve kurşun gibi ağır elementler sülfür ve iyodür gibi büyük yarıçaplı anyonlara ilgi göstermektedir.

Çizelge 12.5 deki özellikler, periyotlar çizelgesindeki eğilimlere büyük ölçüde uyulduğunu göstermektedir. Ancak her iki grubun ilk ve son elementlerinin en çok rastlanan değerliklerinde farklılık vardır. Bu farklılık kararlı elektron çifti etkisi ile açıklanmaktadır.

12.6.1 Bor

Katı haldeki bor yapısal farklılıklar gösterir. Bütün bu yapılarda düzgün yirmiyüzlü (ikozahedral) B_{12} birimleri vardır. İkozahedral birimlerde bor atomları arasında 3 merkezli 2 elektronlu bağlar vardır.

Borun, azot, oksijen ve flor gibi elektronegatifliği yüksek elementlerle yaptığı bileşikler önemlidir. Bor, flor ve diğer halojenlerle düzlem üçgen yapısında BX_3 moleküllerini oluşturur. Bu bileşikler Lewis asiti olarak davranırlar. Aşağıdaki tepkime, BX_3 molekülünün Lewis asidi olarak davrandığı tepkimelere bir örnektir.

$$BF_3(g) + NH_3(g) \rightarrow F_3B\text{-}NH_3(k) \qquad (12.35)$$

Bor halojenürler hidroliz olurlar.

$$BCl_3 + 3H_2O \rightarrow B(OH)_3 + 3HCl \qquad (12.36)$$

Bor halojenürler alkolde de benzer şekilde solvoliz olurlar. Borun bağlandığı halojen atomu büyüdükçe solvolize yatkınlık artar.

Borun oksijenli bileşiklerinden en basiti, borik asittir. Borik asit zayıf bir asittir ve proton aktarımı tepkimelerinde esas itibariyle bir Brönsted asidi olarak davranır.

$$B(OH)_3 + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + [B(OH)_4]^- \qquad (12.37)$$

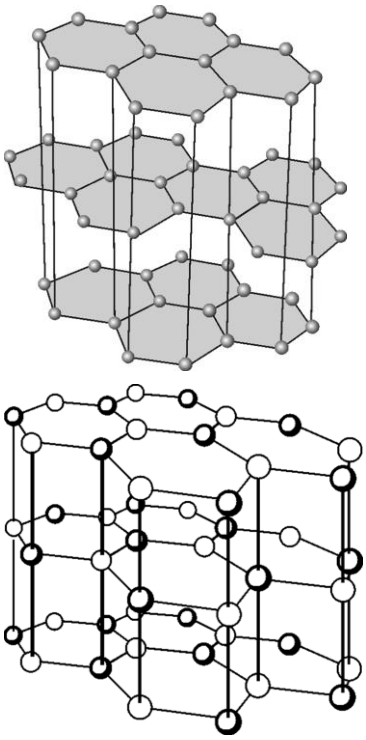
Borik asit alkollerle birleşerek borat esterleri oluşturur. Su çekici olması nedeniyle sülfürik asit, tepkimenin ürünler yönüne kaymasını sağlar.

$$B(OH)_3 + 3CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4} B(OCH_3)_3 + 3H_2O \qquad (12.38)$$

Borat esterleri, bor halojenürlerden daha zayıf Lewis asididir. Bor ile yaptıkları bağlarda oksijen ve halojen atomları elektron verici olarak davranırlar. Halojenlere göre oksijen daha kuvvetli π elektron vericisi olduğundan, esterlerin Lewis asitliği daha zayıftır.

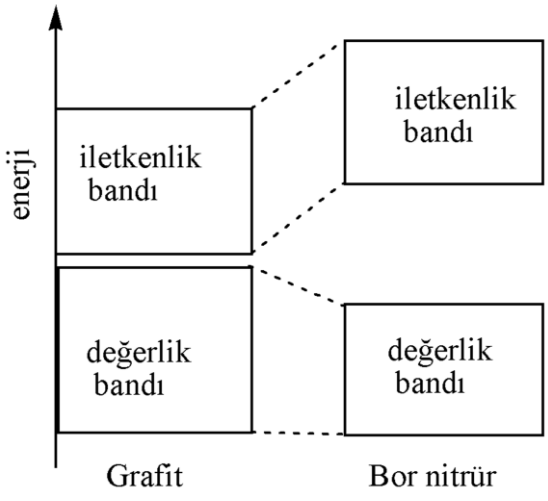
Bor, azot ile de tepkime vermeye yatkındır. En basit azotlu bileşik olan bor nitrür, bor oksitin amonyakla tepkimesi sonucunda elde edilir.

$$B_2O_3 + 2NH_3 \xrightarrow{1200^\circ C} 2BN + 3H_2O \qquad (12.39)$$



(a) **(b)**

Şekil 12.7 a) Grafitin, b) bor nitrürün katmanlı yapıları. Kalın çizgili küreler bor atomlarını, boş küreler ise azot atomlarını göstermektedir.



Şekil 12.8 Değerlik ve iletkenlik bantlarının grafit ve bor nitrürde şematik gösterilimi.

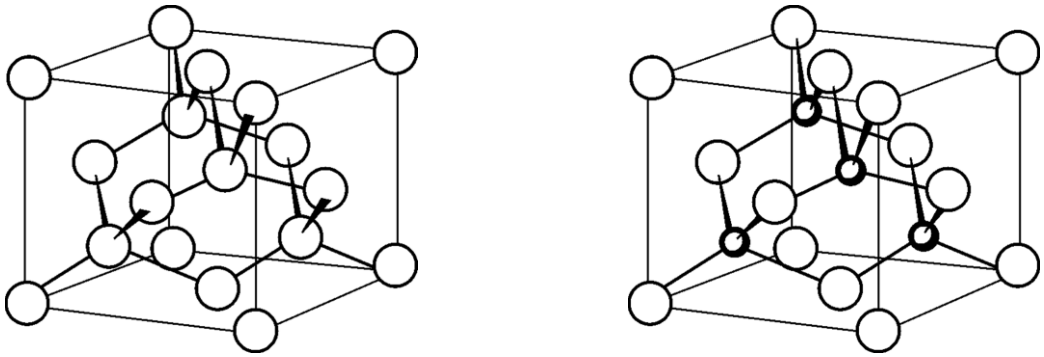
BN birimi, C_2 molekülü ile eşelektronludur. Bu nedenle katı haldeki bor nitrürün yapısı ile katı haldeki karbon arasında büyük benzerlikler vardır. Laboratuvar koşullarında bor nitrür, grafit yapısında bir katı oluşturur. Grafitte birbirini izleyen düzlemlerdeki karbon atomları çapraz konumlardadır. Bor nitrürde ise birbirini izleyen düzlemlerdeki bor atomları ile azot atomları aynı hizadadır. Grafitte olduğu gibi düzlemlere dik *p* orbitallerinin oluşturduğu çok zayıf bağlar vardır. Bu nedenle düzlemler birbiri üzerinde kolaylıkla kayabilirler. Grafit yapısındaki BN, renksiz ve kaygan bir maddedir. Makinelerin hareket eden parçaları arasındaki sürtünmeyi azaltmak amacıyla kaydırıcı madde olarak kullanılır. Şekil l2.7 de grafit ile bor nitrürün yapıları karşılaştırılmaktadır. Grafit elektriği iyi ilettiği halde, bor nitrür yalıtkandır. Bu farklılığın nedeni, *p* orbitallerinin oluşturduğu değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığının bor nitrürde büyük olmasıdır (Şekil 12.8).

Yüksek basınç (60 kbar) altında ve yüksek sıcaklıkta (2000 °C) grafit yapısındaki bor nitrür, elmas yapısı kazanır. Yüzey merkezli küpten türetilen bu yapıdaki bor nitrür çok sert bir katıdır (Şekil 12.9). Sertliği elmasınkine yakındır. Bu nedenle aşındırıcı zımpara ve taşlarla kesici aletlerin yapımında kullanılır.

Elmas kullanıldığında karbürlerin oluşmasının istenmediği hallerde aşındırıcı olarak bor nitrür kullanılır.

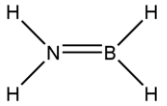
Azotun Lewis bazı, borun Lewis asidi olarak davrandığı tepkimelerde B-N bağları oluşur.

$$B_2H_6 + 2N(CH_3)_3 \rightarrow 2H_3B\text{-}N(CH_3)_3 \qquad (12.40)$$

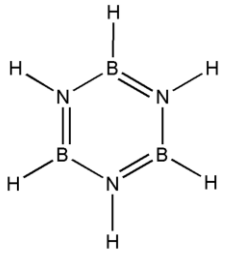


Şekil 12.9 a) Kübik elmas yapısı, b) bor nitrürün çinko blend (sfalerit) yapısı. Küçük küreler bor atomlarını, büyük küreler ise azot atomlarını göstermektedir.

Amin-boranlar hidrokarbonlarla eşelektronludur. Ancak özellikleri birbirinden çok farklıdır. Örneğin katı haldeki $H_3N\text{-}BH_3$ ile eşelektronlu olan etan $H_3C\text{-}CH_3$ gaz halindedir. Bu farklılığın çok önemli nedeni iki moleküldeki bağ polarlığının farklı olmasıdır. Etan apolar bir bileşik, amin-boran ise polar (μ = 5,2 D) bir bileşiktir. Aminoboran ($H_2N{=}BH_2$), doymamış BN bileşiklerine örnek olarak verilebilir. Etilen ile izoelektronik olan bu bileşik çok kararsızdır ve tepkime mekanizmalarında ara madde olarak belirir. Doymamış BN bileşiğinin kararlı hale gelebilmesi için, azot üzerine büyük hacimli alkil grupları, bor üzerine de yine oldukça büyük klor atomları bağlanır. Örneğin $(i\text{-}Pr)_2N{=}BCl_2$ bu şekilde oluşturulan kararlı bir bileşiktir. Halkasal yapıdaki BN bileşikleri de kararlıdır. Bu bileşiklere benzen ile eşelektronlu olan borazin örnek olarak verilebilir.



aminoboran



borazin

12.6.2 Alüminyum ve Galyum

Alüminyum ve galyum elektrik iletkenlikleri yüksek gümüş beyazı renginde metallerdir. Alüminyumun erime sıcaklığı oldukça yüksek (659,7 °C) olduğu halde galyum çok düşük sıcaklıkta sıvı hale geçer (30 °C). Kaynama sıcaklığı (2403 °C) olan galyumun sıvı halde bulunduğu sıcaklık aralığı çok geniştir.

Alüminyum ve galyum +3 değerlikli bileşikler oluşturmakla birbirine benzer. Ancak alüminyumun +l değerlikli olduğu hiçbir basit bileşik yokken, galyumun +l ve +2 değerlikli bileşikleri vardır.

Alüminyum, boksit denilen alüminyum oksit mineralinden elde edilir. Alüminyum oksitin en kararlı şekli olan α-alümina, çok sert ve sıcaklığa dayanıklı bir malzemedir. Korandum yapısındaki bu Al_2O_3 minerali, değerli taş olarak da kullanılır. Mineral içerisinde safsızlıkların bulunması minerale çekici renkler kazandırır. Mücevher taşı safirin mavi rengi safsızlık olarak bulunan Fe^{2+} ve Ti^{4+} iyonları arasındaki yük aktarım geçişlerinden ileri gelir. α-Alümina, düzgün sekizyüzlü boşluklarının üçte ikisi metal iyonlarıyla dolu hekzagonal sıkı istiflenmiş O^{2-} örgüsündedir. Yakut, çok az Al^{3+} iyonlarının Cr^{3+} ile yer değiştirdiği α-alüminadır. Cr(III), mor $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ veya yeşil Cr_2O_3 ün tipik renkleri yerine kırmızı rengi alır. Çünkü küçük yarıçaplı Al^{3+} iyonu yerine Cr^{3+} geçtiğinde O^{2-} ligantları tarafından sıkıştırılır. Bu sıkışma kristal alan yarılma enerjisinin değerini artırır ve spin izinli *d-d* geçişleri nedeniyle daha yüksek frekanslardaki foton soğurması, tamamlayıcı rengi kırmızıya kaydırır.

Alüminyum hidroksidin 900 ^oC sıcaklığın altında suyunun giderilmesiyle alüminyum oksitin diğer bir şekli olan γ-alümina elde edilir. Yarı kararlı γ-alümina çok yüksek yüzey alanına sahiptir. Kısmen yüzey asitliği ve bazik konumları nedeniyle bu madde, kromatografide dolgu malzemesi ve katalizörler için taşıyıcı destek olarak kullanılır.

12.6.3 İndiyum ve Talyum

Alüminyumun karmaşık moleküller dışındaki değerliği +3 tür. Grupta daha aşağılara inildikçe +1 değerliği önem kazanmaya başlar. İndiyum ve talyum metallerinin +1 ve +3 değerlikli olduğu bileşikler vardır. Talyum için en yaygın değerlik +1 dir. Hernekadar TlI den başka, TlI_3 bileşiği de biliniyorsa da, bu sonuncusu Tl^{+3} iyonunun I^- iyonu ile oluşturduğu basit bir halojenür değildir. X ışınları yapı analizi, bileşiğin Tl^+ ile I_3^- iyonlarından oluştuğunu göstermektedir.

$$Tl^{+3} + 2e \rightleftharpoons Tl^+ \quad E^o = 1{,}26\ V \qquad (12.41)$$

yarı tepkimesi Tl^{+3} ün oldukça kuvvetli bir yükseltgen olduğunu göstermektedir.

12.6.4 Karbon

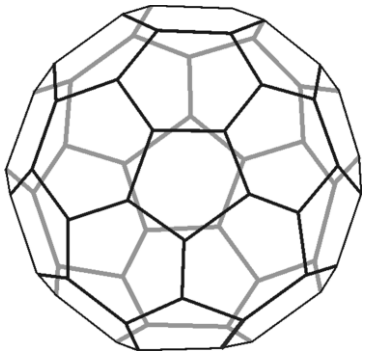
Karbonun grafit, elmas ve fullerenler olmak üzere üç allotropu vardır. Bu allotroplar arasında özkütlesi en yüksek olan elmastır (3,51 g/cm^3). Grafit (2,25 g/cm^3) ve kısmen kristal yapılı karbon siyahının (1,88 g/cm^3) özkütleleri daha küçüktür. Elmasta karbon atomları, düzgün dörtyüzlü düzen içinde birbirlerine bağlanmışlardır. Bu yapının, bütün atomları karbon olan çinko blend yapısına benzediği söylenebilir. Bu yönüyle elmas, yüzey merkezli küp yapısından türemiştir (Şekil 12.9). Elmasta C-C bağ uzunluğu 154 pm dir. Bu değer C-C tekli bağ için standart değer olarak alınır. Elmas çok sert bir katıdır. Elmas sertliği en

yüksek madde olarak kabul edilir ve diğer katıların sertlikleri buna göre derecelendirilir. Kovalent bağlardan oluşan bu katı beklendiği gibi elektriği iletmez.

Grafit, elektrik iletkenliği olan yumuşak, kaygan, siyah renkli bir katıdır. Grafit kristallerinin iletkenliği doğrultuya göre değişir (anizotropik iletkenlik). İletkenlik katmanlar içinde yüksek (metalik), katman düzlemlerine dik doğrultuda düşüktür (yarıiletken). Grafitte hekzagonal düzende yerleşmiş karbon atomlarından oluşan katmanlar vardır. Bu katmanlardaki bağ açıları 120° ve bağ uzunlukları 142 pm dir. Bağ uzunluğu benzendeki C-C bağ uzunluğundan (139 pm) biraz büyüktür. Bu nedenle bağların, karbonun sp^2 hibrit orbitallerinin örtüşmesiyle oluştuğu kabul edilir. Katmanlar arası uzaklık 335 pm dir. Karbon atomlarının katmanlara dik *p* orbitallerinin örtüşmesiyle oluşan bu delokalize bağ, çok zayıftır ve elektronların kolaylıkla aktığı bir bölge oluşturur. Ayrıca birbirini izleyen katmanlardaki karbonlar çapraz konumdadırlar (Şekil 12.7).

Karbon siyahına şekilsiz anlamında amorf karbon da denir. Ancak karbon siyahı tam anlamıyla şekilsiz değildir. Grafit yapısındaki hekzagonal düzlemlerin birbiri üzerine kıvrılması ile oluşan çok küçük kristaller karbon siyahını oluşturur. Aktiflenmiş karbon da kısmen kristal yapısı gösteren bir maddedir. Aktiflenmiş karbon, tohum kabukları gibi organik maddelerin ısıtılarak kömürleştirilmesinden elde edilir. Aktif karbon, birim kütle başına çok geniş bir yüzey gösterir. Bir gram aktif karbonun gösterdiği yüzey 1000 m^2 dir. Bu nedenle, zehirli gazların tutulması amacıyla kullanılır.

Fullerenler yeni keşfedilen bir karbon şeklidir. En küçük fulleren C_{60} molekülüdür. Altmış karbon atomundan oluşan C_{60} molekülü tam bir futbol topu şeklindedir (Şekil 12.10). İçi boş olan bu kürenin yüzeyinde düzgün altıgen ve beşgen halkalar vardır. Moleküldeki bütün karbon atomları birbirinin aynıdır. C_{60} molekülü bazı özellikleri nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. Bunlar arasında, küre şeklindeki molekülün içinde boşluk bulunması en önemlisidir. Bu boşluğa potasyum katyonu yerleştirilerek moleküle iletkenlik kazandırmak mümkündür. C_{60} molekülü alkanlarda bile kolayca çözünür. Benzenin elektrik arkında yanması sırasında çok az miktarda elde edilebilen C_{60} molekülü halen bir çok güncel araştırmanın odak noktasıdır.



Şekil 12.10 Futbol topu şeklindeki C_{60} molekülü. Ardışık olarak sıralanmış beşgen ve altıgen halkalara dikkat ediniz. Karbon atomları arasındaki çift bağlar gösterilmemiştir.

Karbon fiberler de kısmen kristal katılar grubundadır. Karbon fiberler, asfalt fiberlerin veya sentetik fiberlerin karbonlaştırılmasıyla elde edilirler. Bu fiberlerin gerilmeye karşı dirençleri yüksektir. Kısmen kristal karbonlar otomobil lastiklerinin dayanıklılığını artırmak amacıyla katkı maddesi olarak kullanılır.

Karbonun üç tür oksijenli bileşiği vardır. Bunlardan ikisi iyi bilinen CO ve CO_2 molekülleridir. Üçüncüsü ise daha az bilinen karbon suboksittir (O=C=C=C=O). Her üç bileşiğin bazı fiziksel özellikleri

Çizelge 12.6 da verilmektedir. Karbon monoksitteki bağın kısa oluşu dikkati çekmektedir. Bu, C≡O üçlü bağı ile uyum içindedir.

Karbon monoksit indirgeyici olarak örneğin yüksek fırınlarda metal oksitlerin indirgenmesinde ve H_2 üretiminde kullanılır.

$$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g) \qquad (12.42)$$

Karbon monoksit düşük değerlikli metal atomlarına karşı çok iyi bir liganttır. İyi bilinen toksisitesi bu davranışın bir sonucudur. Hemoglobindeki demir merkezine bağlanarak oksijen taşınmasını engeller ve boğulmaya neden olur. CO, çok düşük Brönsted bazlığı ve zayıf Lewis asitliği gösterir. Zayıf Lewis asitliğine karşın, karbon monoksit yüksek basınç ve yüksek sıcaklıklarda kuvvetli bazlar ile tepkimeye girer. Örneğin, hidroksit ile tepkimesinden format (HCO_2^-) iyonu oluşur:

$$CO(g) + OH^-(aq) \rightarrow HCO_2^-(aq) \qquad (12.43)$$

Benzer şekilde, metoksit (CH_3O^-) ile tepkimesinden asetat ($CH_3CO_2^-$) iyonu oluşur.

Çizelge 12.6 Karbon oksitlerinin bazı özellikleri.

Oksit	e.n. (ºC)	k.n. (ºC)	ν(CO) (cm^{-1})	Bağ uzunluğu (pm)	
				CC	CO
CO	-199	-191,5	2145		1,13
OCO		-78 *	2349, 1318		1,16
OCCCO	-111	7	2200, 2290	1,28	1,16

* Süblimleşme.

Karbon dioksit, karbon monoksitten önemli farklılıklar gösterir. CO_2 deki ikili C=O bağı CO daki üçlü bağdan daha uzundur. CO_2, suda çözünür ve tepkimeye girerek karbonik asit oluşturur. Kuvvetli baz olan OH^- ile tepkimeye girerek hidrokarbonat (HCO_3^-) iyonunu oluşturur.

$$CO_2(g) + OH^-(aq) \rightarrow HCO_3^-(aq) \qquad (12.44)$$

Karbon dioksit, küresel ısınmaya neden olan sera gazlarından en etkin olanıdır. Sera gazı etkisi gösteren moleküller yeryüzünden yayılan kırmızıötesi ışığın atmosferden geçmesine izin vermezler. Sera gazları IR etkin titreşimleri nedeniyle kırmızıötesi ışığı soğururlar ve yeryüzüne ısı olarak geri verirler. Dolayısıyla yeryüzünden ısının ışıma ile yayılmasını engellerler. Sanayileşme nedeniyle atmosfere verilen karbon dioksit miktarı uzun zamandan beri sürekli artmaktadır. Buna paralel olarak atmosferdeki CO_2 derişimi de artmaktadır. Yeryüzü sıcaklığında gözlenen artışın en önemli nedeninin atmosferdeki karbon dioksit artışı olduğu, artık herkes tarafından kabul edilmektedir. Küresel ısınmayı önlemek için şimdi atmosfere karbon dioksit salımını azaltmanın yolları aranmaktadır.

Karbonun oksitlerine benzer sülfürleri ise CS ve CS_2 molekülleridir. Bunlardan birincisi kararsızdır ve ancak bazı tepkimelerde kararsız ara madde olarak gözlenebilmektedir. Karbon monoksite benzer şekilde geçiş metallerine tiyokarbonil ligandı olarak bağlanır ve kararlı kompleksler oluşturur.

Karbonun azotlu bileşiklerinin en basiti hidrojen siyanür HCN dir. Bu bileşik katalizörlerin etkisi altında amonyak ile metanın tepkimesi sonucunda oluşmaktadır. Hidrojen siyanür, poli(metilmetakrilat),

poliakrilonitril gibi polimerlerin elde edilmesinde ara madde olarak kullanılır. Hidrojen siyanür çok zehirli bir gazdır, çünkü siyanür (CN^-) iyonu kaynağıdır. Siyanür iyonu karbon monoksit ile eşelektronludur. Bu maddelerin zehirli olmasının nedeni, kanda elektron taşınmasını sağlayan demir porfirin komplekslerinde demiri bloke etmesidir. Karbon monoksit ve siyanür ligandı oksijenden daha kuvvetli ligant olduklarından kandaki demir ile kompleks oluşturarak oksijen ve elektron taşınmasını engellemektedirler. CO, hemoglobindeki demire bağlanır ve kanın oksijen taşımasını engeller. CN^- ise sitokrom C deki demire bağlanarak elektron taşınmasını engeller.

12.6.5 Silisyum ve Germanyum

Bu iki element elektronik endüstrisi için çok önemlidir. Silisyum, silisyum dioksitin karbon veya kalsiyum karbür ile elektrik fırınlarında indirgenmesiyle elde edilir. Germanyum da germanyum dioksitin hidrojen veya karbon ile indirgenmesiyle elde edilir. Ancak elektronik endüstrisinde çok saf silisyum ve germanyuma gereksinim vardır. Bunun için önce silisyum veya germanyumun tetraklorür veya tetra iyodürü elde edilir. Fraksiyonlu damıtma yöntemiyle madde bor ve fosfor safsızlıklarından arındırılır. Daha sonra halojenür ısıtılarak ayrıştırılır veya hidrojenle indirgenir. Elde edilen katının elektronik araçlar için daha da saflaştırılması gerekir. Çok saf katı elde etmek için bölgesel arıtma yöntemi uygulanır. Bu yöntemde katının bir bölgesi mikrodalga ısıtıcı ile eritilir. Safsızlıklar sıvı bölgede katıya göre daha çok çözünürler. Isıtıcıyı hareket ettirerek eritilmiş bölge bir uçtan diğer uca kadar götürülür. Böylece safsızlıklar sıvı fazda bir uca doğru hareket eder. Olay yinelendiğinde safsızlıklar bir uçta toplanır. Bugün kullanılan bir yöntem de, çok saf olarak hazırlanmış silan veya germanın yüksek sıcaklıkta ayrıştırılmasıdır.

12.6.6 Kalay ve Kurşun

Element halinde kalayın elde edilmesi, kalay dioksitin karbon ile indirgenmesiyle olur. Kurşun ise doğada en çok sülfür mineralleri halinde bulunur. Kurşun sülfür karbon ile indirgenemez. Bunun için kurşun sülfür önce yakılır ve kurşun oksit haline çevrilir ve sonra indirgenir. Kurşun sülfürün yakılması sırasında sınırlı ölçüde hava kullanıldığında oluşan kurşun oksit ile kurşun sülfür tepkimeye girer ve element halinde kurşun oluşur.

$$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2 \qquad (12.45)$$

$$PbS + 2PbO \rightarrow 3Pb + SO_2 \qquad (12.46)$$

Kalay 14 °C nin altındaki sıcaklıklarda gri kalay (α-kalay), üstünde ise beyaz kalay (ß-kalay) halinde bulunur. Gri kalayda atomlar elmasta olduğu gibi düzenlenmişlerdir. Silisyum ve germanyum da elmas yapısındadır. Bu dörtlü grupta elmas yalıtkan olduğu halde silisyum, germanyum ve gri kalay yarı iletken olarak davranırlar. Grupta aşağıya doğru inildikçe iletkenlik, metal iletkenliğine doğru yaklaşır. Bunun nedeni değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığının giderek küçülmesidir. Elmas, silisyum, germanyum ve gri kalayda enerji aralığı sırasıyla 6,0 eV, 1,1 eV, 0,7 eV ve 0,1 eV dur. Beyaz kalayda her kalay atomunun çevresinde 6 atom vardır. Bunlar bozulmuş düzgün sekizyüzlü yapı oluştururlar. Beyaz kalayda atomlar arası uzaklık (302 pm), gri kalaydakinden (280 pm) daha büyük olmasına karşın, beyaz kalayın özkütlesi daha büyüktür. Bunun nedeni kristal yapılarında atomların düzenlenmesindeki farklılıktır.

Kurşun sadece kübik sıkı istiflenme düzeyinde kristaller oluşturur. Sıkı istiflenme yapısı metallere özgü bir özelliktir. Böylece grupta aşağıya doğru inildikçe metal özelliğinin arttığı görülmektedir.

Kalay yüksek sıcaklıklarda oksijen ile dioksit, kükürt ile disülfür oluşturur. Oda sıcaklığında halojenlerle tetrahalojenürler oluşturur. Derişik hidroklorik asit kalay ile tepkimeye girerek kalay(II) klorür oluşturur. Buna göre en çok rastlanan değerliğin kalay(IV) olduğu söylenebilir.

Diğer yandan kurşun, moleküler oksijen ile sadece kurşun monoksit oluşturur. Yüksek sıcaklıklarda Pb(II) ve Pb(IV) ün bulunduğu bir karışık oksit olan Pb_3O_4 oluşur. Kurşun, kükürtle kurşun monosülfür PbS oluşturur. Halojenlerle tepkimesinde, florla ve klorla tetraflorür ve tetraklorür oluşturur. Kurşun tetraklorür kararsızdır, kurşun(II) klorür ve klora ayrışır. Kurşun(II) klorürün kurşun(IV) klorürden daha kararlı olması, kararlı elektron çifti etkisi ile açıklanabilir. Kurşun, brom ve iyot ile de $PbBr_2$ ve PbI_2 oluşturur.

12.7 Grup 15 ve 16 Elementleri

	15	16	
C	**N**	**O**	F
Si	**P**	**S**	Cl
Ge	**As**	**Se**	Br
Sn	**Sb**	**Te**	I
Pb	**Bi**	**Po**	At

Periyotlar çizelgesinin ikinci periyotundaki elementlerin diğer periyotlardaki elementlerden çok farklı olması kuralı bu gruplar için de geçerlidir. Grupların ilk elementleri azot ve oksijen doğada gaz halinde bulunurken, diğer elementler katı haldedir. 13 ve 14 gruplarının ağır elementleri metal özelliği taşırken, 15 ve 16 daki elementlerin hiçbiri gerçek metal değildir. Bu gözlem, periyotlar çizelgesinde soygazlara doğru ilerledikçe metal özelliğindeki azalma eğilimine uymaktadır.

Bu iki gruptaki elementlerin bir çoğu çok çeşitli değerliklerde olabilmektedir. Bu nedenle tepkimelerde zengin ve çeşitli redoks kimyası gözlenir. Çizelge 12.7 de Grup 15 ve 16 elementlerinin temel özellikleri verilmektedir.

15. Grubun ilk elementi olan azot, bu grubun en yüksek değerliği olan +5 değerini kazanabilmektedir. Grubun son elementi bizmutun en yüksek değerliğe varabilmesi için çok kuvvetli yükseltgen maddeler

Çizelge 12.7 Grup 15 ve 16 elementlerinin bazı özellikleri. İyon yarıçapı -2 değerlikli iyon içindir. Koyu puntolu rakam en çok rastlanan değerliktir.

Element	İ.E. (kJ/mol)	χ(P)	r_{kov} (pm)	r_{ion} (pm)	Yaygın Değerlik	Fiziksel Özellikler
N	1410	3,04	70	-	-3,+1,+3,+5	gaz, N_2
P	1020	2,06	110	-	-3, +3, +5	katı
As	953	2,18	121	-	+3,+3	katı
Sb	840	2,05	141	-	**+3**,+5	katı, kırılgan
Bi	710	2,05	151	-	**+3**,+5	katı, kırılgan
O	1320	3,44	66	124	**-2**,-1	gaz, O_2
S	1005	2,44	104	170	-2,**+4**,+6	katı
Se	947	2,55	117	184	-2,**+4**,**+6**	katı
Te	875	2,10	137	207	-2,**+4**,+6	katı
Po	-	-	-	-	-2,+2,+4,+6	katı, radyoaktif

gereklidir. Bunun nedeni büyük atomlu elementlerde gözlenen kararlı elektron çifti etkisidir.

16. Grubun ilk elementi olan oksijenin +6 değerlikli bileşiği yoktur. Grubun diğer elementlerinin en yüksek değerlikte (+6) olduğu bileşikler vardır. Ayrıca ilk elementler olan azot ve oksijen, moleküllerinde koordinasyon sayısının 4 ten yüksek olduğu çok az sayıda bileşik yapar. Her iki grubun diğer elementlerinde koordinasyon sayısı 5 ve 6 olan hallere sık rastlanmaktadır.

12.7.1 Azot

Azot elementi iki atomlu N_2 molekülü halinde bulunur. Atmosferin hacimce %78,09 u azottur. Azot için en önemli kaynak havadır. Sıvı havanın fraksiyonlu damıtılmasından azot, oksijen ve soygazlar elde edilir. Azot -195,8°C de, oksijen -183,0°C de kaynar. Buna göre havanın damıtılmasında önce azot sonra oksijen buharlaşır. Halen sanayide kullanılan azotun hemen tümü havanın damıtılmasından elde edilir. Bu işlem için çok düşük sıcaklıklara inilmesi gerekmektedir. Oda sıcaklığında oksijeni azottan ayırarak ucuz bir yöntem geliştirmeye çalışılmaktadır. Bu çalışmaların yoğunlaştığı alan, gazlardan birini geçiren fakat diğerini tutan bir yarıgeçirgen zarın bulunmasıdır. Uygun büyüklükte gözenekleri olan zeolitler de azot ve oksijeni birbirinden ayırmak için kullanılmaktadır.

N_2 molekülü tepkime vermeye yatkın değildir. Bunun çeşitli nedenleri arasında şunlar söylenebilir. Azot molekülündeki üçlü bağın kırılması için gereken enerji yüksektir. Yüksek aktifleşme enerjisi, molekülün tepkimelere girme yatkınlığını azaltır. İkinci neden de HOMO ve LUMO düzeyleri arasındaki enerji aralığının büyük olmasıdır. N_2 molekülü, elektron aktarımının olduğu redoks tepkimelerine kolaylıkla giremez. Küçük atomlardan oluşan N_2 molekülünde elektronlar çekirdekler tarafından kuvvetle tutulur. Polarlanabilirliği düşük olan molekülün polar hale geçmesi ve böylece tepkime yatkınlığının artması güçtür.

Azot, canlı organizmaları oluşturan çeşitli proteinlerin temel elementidir. Canlılar azot bileşiklerine gereksinim duyar. Bu bakımdan azot bileşikleri, gübre ve ilaç endüstrisi başta olmak üzere çok çeşitli alanlarda kullanılır. Diazot molekülünün çeşitli değerliklerde azot bileşiklerine dönüştürülmesi önem taşır.

Haber yöntemiyle azot ve hidrojenden sentezlenen amonyak, Ostwald yöntemiyle yükseltgenerek NO_2 haline dönüştürülür. Bu yöntemler azot bileşiklerinin elde edilmesinde başlangıç basamaklarını oluşturur. Amonyakta azot en düşük değerliği olan -3 değerliğindedir. Tepkime yatkınlığı düşük olan azotun hidrojenlenebilmesi için yüksek sıcaklığa ve yüksek basınca gerek vardır. Demir oksit katalizörleri kullanılarak tepkimenin sıcaklık ve basıncı önemli ölçüde düşürülmüş olmasına rağmen, oldukça pahalı olan bu yöntem yerine oda sıcaklığında yürütülebilecek sentez yöntemleri aranmaktadır.

Doğada azot bakterileri havadaki azotu oda sıcaklığında azot bileşikleri haline dönüştürebilmektedir. Bu dönüşüm için bakteriler, nitrojenaz enzimi kullanmaktadır. Bu enzimdeki aktif merkezlerde Fe ve Mo atomlarının bulunduğu gözlenmiştir. Doğadaki dönüşüme benzeterek, bilim adamlarının dikkati, moleküler azotun metal komplekslerine çevrilmiştir. Moleküler azot kompleksleri 1965 yılında keşfedilmiştir. Bugün de benzer kompleksler üzerinde araştırmalar yürütülmektedir.

12.7.2 Fosfor

Doğada fosfor, tortul kayaçlarda eski organizmaların artıkları olarak bulunur. Fosfat kayaçlarında başlıca florapatit $Ca_5(PO_4)_3F$ ve hidroksiapatit $Ca_5(PO_4)_3OH$ mineralleri vardır. Bu minerallerin 1300- 1450 °C de

karbon ile indirgenmesiyle element halinde fosfor elde edilir. Kalsiyumu silikat olarak çöktürmek üzere, tepkime karışımına SiO_2 katılır.

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 10C + 6SiO_2 \rightarrow 6CaSiO_3 + 10CO + P_4 \quad (12.47)$$

Tepkimede oluşan P_4 buharları yoğunlaştırılarak beyaz fosfor (erime noktası 44°C) elde edilir. Beyaz fosfor su içerisinde saklanır. Bunun nedeni, havanın oksijeni ile birleşmesini engellemektir. Bu yöntemle elde edilen saf fosfor, çeşitli bileşiklerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Örneğin oksijenle birleşmesinden fosfor(III) oksit ve fosfor(V) oksit elde edilir.

Fosfor bileşiklerinin en geniş olarak kullanıldığı alan gübre sanayiidir. Gübre sanayiinde, fosfat kayaçlarından elde edilen fosfor bileşiği suda çözünür hale getirilir. Bunun için suda çözünmeyen fosfat mineralsi sülfürik asit ile tepkimeye sokularak süperfosfat haline çevrilir.

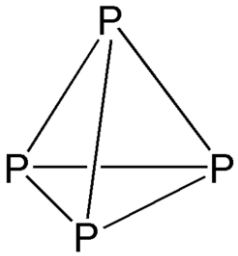
$$2Ca_5(PO_4)_3F + 7H_2SO_4 + 10H_2O \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 7CaSO_4 \cdot H_2O + 2HF \quad (12.48)$$

Süperfosfat

Fosfat kayacı sulu fosforik asitle tepkimeye sokularak fosfor yüzdesi yüksek süperfosfat elde edilir.

$$Ca_5(PO_4)_3F + 7H_3PO_4 + 5H_2O \rightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF \quad (12.49)$$

Bazı hallerde fosfat kayacı toz haline getirilir ve gübre olarak tarlalara doğrudan püskürtülür.



P_4 molekülü

Fosfor elementi çeşitli allotroplar halinde bulunur. Bunlardan beyaz fosfor ve kırmızı fosfor önemlidir. Beyaz fosfor, düzgün dörtyüzlü yapıda P_4 moleküllerinden oluşur. Açık sarı renkli beyaz fosfor, oda sıcaklığında havanın oksijeni ile birleşerek yanar. Termodinamik verilere göre beyaz fosfor, diğer allotroplar kadar kararlı olmadığı halde yapısının belirgin olması nedeniyle fosforun standart hali olarak kabul edilir.

Kırmızı fosfor, beyaz fosforun 300 °C de oksijensiz atmosferde birkaç gün ısıtılmasıyla elde edilir. Kırmızı fosfor genellikle amorf katı halinde elde edilir. Bu madde, üç boyutlu karmaşık ağ örgülü kristaller haline dönüştürülebilir. Beyaz fosforun aksine, kırmızı fosfor açık havada kendiliğinden yanmaz.

Fosfor yüksek basınç altında ısıtıldığında siyah fosfor denilen bir dizi faz oluşur. Bu fazlarda, üç koordinasyonlu fosfor atomlarından oluşan tüpler vardır. Fosfor atomlarının herbirinde üç bağdan başka ortaklanmamış bir elektron çifti olduğundan yapının üçgen piramit olduğu söylenebilir.

12.7.3 Arsenik, Antimon ve Bizmut

Arsenik, antimon ve bizmut, sülfür filizlerinden elde edilir. Filizler kavrularak elementler oksit haline yükseltgenir. Sonra oksitler karbon ile indirgenir. Buhar fazında üç element de dörtatomlu molekül halinde bulunur. Antimon ve arseniğin sarı renkli katı hallerinde de dörtatomlu moleküller vardır. Sarı renkli katılar kararlı değildir. Elementlerin kararlı hali gri renkli katılardır. Bu katılarda atomlar altıgenlerden oluşan

katmanlar halindedir. Altıgenlerde atomlar aynı düzlem üzerinde değildir, üç koordinasyonlu bir örgü oluştururlar. Arsenikten bizmuta gidildikçe atomlar arası uzaklık artar. Katmanlar arası uzaklıktaki artış büyük değildir. Bu elementlerin hepsi havada yanarlar ve trioksitleri oluştururlar. Halojenlerle birleşerek ikili bileşikler oluştururlar ve yükseltgen olmayan asitlerden etkilenmezler. Derişik nitrik asitle birleşerek As_2O_5, Sb_2O_5 ve $Bi(NO_3)_3$ ü oluştururlar.

Bizmut metal parlaklığı olan bir katıdır. Su gibi, katılaştığında genleşen çok az sayıdaki maddelerden biridir. Bizmutun elektrik iletkenliği metallerinki kadar yüksek değildir. Ayrıca metalik katıların aksine bizmut kristallerinde yöne bağımlılık vardır. Bu yönüyle bizmuta metal yerine yarımetal demek daha doğru olur.

12.7.4 Azot Grubu Bileşikleri ve Tepkimeleri

Azot, hidrojenle bir dizi uçucu ikili bileşik oluşturur. Bunlar, amonyak NH_3, hidrazin H_2NNH_2, diimin HNNH, tetrazen N_4H_4 ve hidrojen azür (hidrazoik asit) HN_3 tür. Amonyak, hidrojenli azot bileşikleri içinde en önemlisidir. Toprağa doğrudan katılarak azot gübresi olarak kullanılabilir. Daha önemlisi amonyak, diğer azot bileşiklerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılır.

Beşinci grup elementleri içinde fosfor, arsenik ve antimonun halojenürleri, azot ve bizmutunkinden daha zengindir. Fosfor, arsenik ve antimon halojenli bileşiklerinde +3 ve +5 değerliğe sahip olabildiği halde azot ve bizmutun değerlikleri sadece +3 olmaktadır. Azotun en yüksek değerliği alamamasının nedeni elektronegatifliğinin yüksek olmasıdır. Bizmutun en yüksek değerliği alamamasının nedeni ise, kararlı elektron çifti etkisidir.

Azotun halojenürleri arasında sadece NF_3 ün oluşum serbest enerjisi eksidir. Oluşum serbest enerjisi artı olan diğerleri kararsız bileşiklerdir. Örneğin azot triklorür uçucu ve patlayıcı bir bileşiktir. Azot triflorür tepkime yatkınlığı az olan kararlı bir bileşiktir. Amonyak bir Lewis bazı olduğu halde NF_3 değildir. Çünkü azot üzerindeki ortaklanmamış elektronlar, elektronegatifliği yüksek flor atomları tarafından çekilmektedir. Azotun değerliğinin +5 olduğu NF_5 bileşiği bilinmemekle birlikte, bu değerlikteki azotun bulunduğu NF_4^+ iyonu oluşturabilir.

$$NF_3 + 2F_2 + SbF_5 \rightarrow [NF_4][SbF_6] \qquad (12.50)$$

Azotun bir dizi oksiti vardır. Bunlar N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_4, ve N_2O_5 tir. Diazot monoksit, amonyum nitratın pek yüksek olmayan sıcaklıklarda ısıtılmasından elde edilir. Isıtırken çok dikkatli olmak gerekir. Çünkü amonyum nitrat patlayıcı bir maddedir. Amonyum nitratın patlayıcı olmasının nedeni, aynı bileşikte azotun iki farklı değerlikte (-3 ve +5) bulunmasıdır. Bu nedenle kendi içinde ısıveren bir redoks tepkimesi olabilir.

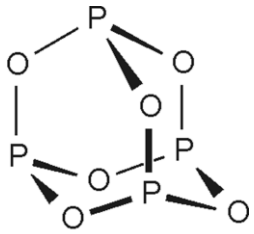
$$NH_4NO_3 \xrightarrow{\approx 250^\circ C} N_2O + 2H_2O \qquad (12.51)$$

Azot monoksit, tepkimelere yatkınlığı yüksek olmayan bir bileşiktir. Eskiden anestezi amacıyla kullanılan bu gaz, seyreltik nitrik asitin bakır ile indirgenmesinden elde edilir.

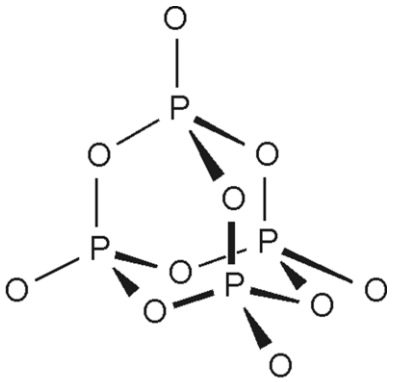
$$8HNO_3 + 3Cu \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO \qquad (12.52)$$

Azot monoksit ve azot dioksit çiftlenmemiş elektronu olan bileşiklerdir. NO_2 çiftlenmemiş elektronunu kullanarak N_2O_4 dimerine kolaylıkla dönüşebildiği halde, NO gaz fazında kararlı dimer oluşturmaz. Bunun nedeni, çiftlenmemiş tek elektronun azot üzerinde yoğunlaşmayıp iki atom üzerine yayılmış olmasıdır. Bu molekülün tek elektronu, iki atom üzerine dağılmış olan bağa karşı π* molekül orbitalinde bulunmaktadır.

NO ve N_2O_4 gazlarının tepkimesi ile oluşan diazot trioksit, sıvı ve katı halde iken mavi renklidir. 3,5 °C de esmer kırmızı renkli buhara dönüşen N_2O_3, 30 °C nin üstünde NO ve N_2O_4 e ayrışır.



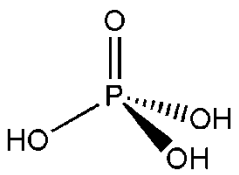
P_4O_6



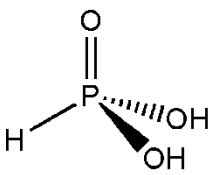
P_4O_{10}

Fosforun tam olarak yanması fosfor(V) oksiti P_4O_{10} oluşturur. Bu bileşikte fosfor atomları bir düzgün dört yüzlünün köşelerindedir. Her fosfor atomunda bir uç oksijen atomu vardır. Ayrıca kenar ortalarında da birer köprü oksijeni bulunmaktadır.

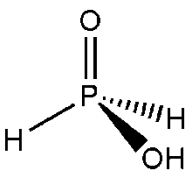
Fosforun kısıtlı oksijen ortamında yanmasından fosfor(III) oksit P_4O_6 oluşur. Bu yapıda fosfor(V) oksitinkinden farklı olarak uç oksijen atomları yoktur. Fosfor(III) oksit, fosforöz asitin H_3PO_3 anhidritidir. Düzgün dörtyüzlü yapıdaki fosforöz asitte sadece oksijenlere bağlı olan hidrojenler protik karakterdedir ve asit olarak davranırlar. Bu nedenle fosforöz asit iki değerli bir asittir. Aynı nedenle hipofosforöz asit H_3PO_2 bir değerli bir asittir.



Fosforik asit



Fosforöz asit



Hipofosforöz asit

Fosfor(V) oksitin su ile tepkimesinden son ürün olarak ortofosforik asit oluşur. Fosfor(V) oksite katılan su miktarına bağlı olarak bir çok ara ürünler de oluşmaktadır. Bu ara maddelerden en önemlileri metafosforik asit ve difosforik asittir.

12.7.5 Oksijen

Yerkabuğunun ağırlıkça % 46,6 sı oksijendir. Ağırlığının yaklaşık yarısını oluşturduğu yerkabuğunda oksijen, hidrojen, silisyum ve metallerin oksitleri halinde bulunur. Element halinde oksijen elde etmek için yerkabuğundaki oksit kaynakları yerine atmosferden yararlanılır. Hacimce % 20,9 u oksijen olan havanın sıvılaştırıldıktan sonra fraksiyonlu damıtılmasıyla azot ve oksijen elde edilir.

Oksijenin sadece iki allotropu vardır. Dioksijen O_2 ve ozon O_3. Dioksijen, oda koşullarında renksiz bir gazdır. Oksijen gazı, -183 °C de soluk mavi renkli bir sıvı halinde yoğunlaşır. Katı haldeki oksijen de soluk mavi renklidir. Dioksijen kuvvetli bir yükseltgendir. Asit ve baz çözeltilerdeki indirgenme potansiyelleri, oksijenin kuvvetli bir yükseltgen olduğunu göstermektedir.

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O \quad E^o = +\,1{,}229\ V \qquad (12.53)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^- \quad E^o = +\,0{,}401\ V \qquad (12.54)$$

Ancak dioksijenin tepkimeleri yavaş ilerler. Çünkü bu tepkimelerin aktivasyon enerjisi oldukça yüksektir. Dioksijen molekülündeki çift bağın kırılması için gereken enerji 494 kJ/mol dür.

Oksijenin diğer allotropu ozon, dioksijen moleküllerinin morötesi ışınları soğurması veya şimşek ve yüksek gerilim kaynaklarından elektriksel enerji kazanması sonucunda oluşur. Ozon, kaynama sıcaklığı -112 °C olan mavi renkli bir gazdır. Enerji soğurulması sonucunda oluştuğundan ozon, tepkime yatkınlığı yüksek, patlayıcı bir gazdır. Ozon atmosferin yüksek katmanlarında (stratosfer, 10-50 km arası) bulunur, yaklaşık 25 km yükseklikte en yüksek derişime ulaşır. Güneş ışığının morötesi ışınlarını soğuran ozon katmanı, insan ve diğer canlıları bu ışınların zararlı etkisinden korur. Atmosferin üst katmanlarına ulaşan kloroflorokarbonların fotolizi sonucunda oluşan halojen radikallerinin ve çiftlenmemiş elektronları bulunan azot oksitlerin ozon tabakasının incelmesine neden olduğu bilinmektedir. Bilim adamları ozon tabakasındaki bu değişikliğin getireceği zararların büyüklüğü konusunda uyarılarda bulunmuşlar ve ozon tabakasının korunması için gerekli önlemler alınmıştır. Atmosferde ozon azalmasına neden olan kloroflorokarbon gazlarının kullanımı 1996 yılından beri yasaklanmıştır. Ancak atmosfere daha önce salınmış olan gazlar halen daha atmosferde bulunmaktadır ve ozonu azaltıcı etkinliklerini sürdürmektedir. Dolayısıyla atmosferdeki ozon derişimindeki azalma devam etmektedir. Ancak ozon azaltıcı gazların atmosferdeki derişimleri giderek azalmaktadır ve ozon derişimindeki düşme de giderek yavaşlamaktadır. Atmosferdeki ozon derişiminin 2010 yılında en düşük düzeyine ineceği ve 2050 yılında da eski doğal denge değerine ulaşacağı öngörülmektedir.

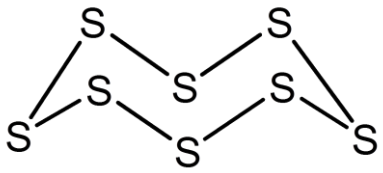
12.7.6 Kükürt

Kükürt, yerkabuğunda sülfürler halinde bulunur. Tortul kayalarda bulunan sülfatlar (örneğin $CaSO_4$), sülfürlerin oksitlenmesiyle oluşmuştur. Sülfatların bakteriler tarafından indirgenmesi sonucunda H_2S oluşur, H_2S de çevredeki sülfatlar ile etkileşerek element halinde kükürtü oluşturur. Kükürtün büyük bir çoğunluğu,

element halinde kükürt içeren yataklardan elde edilir. Elde edilen kükürtün yaklaşık %85 i sülfürik asit üretiminde kullanılır.

16. Grubun büyük atomlu elementleri, oksijende olduğu gibi çift bağ oluşturma eğiliminde değildir. Kükürt de, oda koşullarında tekli bağlarla birbirine bağlı atomlardan oluşan moleküller halinde bulunur. Ancak yüksek sıcaklıkta kükürt buharları çift bağlı S_2 molekülleri içerir. Bu moleküller O_2 de olduğu gibi paramanyetiktir.

Kükürt çok çeşitli allotroplar halinde bulunur. Kükürtün en kararlı allotropu, ortorombik α-kükürttür. α-Kükürt S_8 birimlerinden oluşmaktadır. Ortorombik kükürt 113°C de erir ve sarı renkli sıvı haline dönüşür.



Taç şeklindeki S_8 molekülü

Isıtılmaya devam edildiğinde sıvı kükürtün rengi 160 °C nin üstünde koyulaşır ve akışkanlığı giderek azalır. Akışkanlıktaki azalmanın nedeni halkaların açılması ve helis şeklinde S_n polimerlerinin oluşmasıdır. Bu koyu sıvı, soğuk suya akıtılarak birdenbire soğutulursa esnekliği yüksek amorf kükürt elde edilir. Amorf kükürt oda sıcaklığında bekletildiğinde α-kükürte dönüşür.

12.7.7 Selenyum, Tellür ve Polonyum

Selenyum ve tellür, metal sülfür filizlerinde bulunur. Bu elementler başlıca, bakırın elektrolizle saflaştırılmasında yan ürün olarak elde edilir. Selenyum çeşitli allotroplar halinde bulunur. Bunlardan birinde kükürtte olduğu gibi Se_8 molekülleri vardır. Kükürtten farklı olarak, selenyumun en kararlı allotropu helis şeklindeki zincirlerden oluşan gri selenyumdur. Gri selenyumun fotoiletken olması, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığının oldukça küçük (2,6 eV) olmasından ileri gelmektedir. Amorf selenyumda bu aralık daha da küçüktür (1,8 eV). Tecimsel selenyum, amorf haldeki siyah selenyumdur. Selenyum buharlarının yoğunlaştırılmasıyla elde edilen diğer bir amorf selenyum, ışığa duyarlı olması nedeniyle fotokopi makinalarında kullanılmaktadır.

Tellür, gri selenyuma benzer şekilde kristallenir. Bu kristaller polimer zincirlerden oluşur. Tellür, çeşitli amaçlar için kullanılan kurşunun sertleştirilmesinde kullanılır. Tellürün fiziksel ve kimyasal özellikleri selenyumunkine benzer.

Polonyum hakkında bilgiler kısıtlıdır. Çünkü polonyumun radyoaktif olmayan izotopu yoktur. Elementin en kolay bulunan izotopu olan ^{210}Po, bir α-yayıcısıdır. Yarı ömrü 138 gün olan bu izotopun 1 gramı, saatte 520 kJ kadar enerji yayar. Bu nedenle yapay uydularda enerji kaynağı olarak kullanılır. Sürekli olarak enerji yayan bu izotop, suyun ayrışmasına neden olduğundan sudaki çözeltilerinde kolaylıkla incelenemez.

12.7.8 Oksijen Grubu Bileşikleri ve Tepkimeleri

Oksijenin hidrojen ile yaptığı bileşikler H_2O ve H_2O_2 dir. Bunlardan su çok önemlidir. Yüksek dielektrik sabiti, büyük dipol momenti ve hidrojen bağı yapmaya yatkınlığı ile su olağanüstü bir çözücüdür. Hidrojen peroksit, asit çözeltilerde kuvvetli bir yükseltgen, baz çözeltilerde ise zayıf bir indirgendir. Hidrojen peroksitin bu özelliği ilgili redoks potansiyellerinden kolaylıkla görülür.

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O \quad E^o = +1{,}77\ V$ (12.55)

$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^- \quad E^o = +0{,}87\ V$ (12.56)

İkinci tepkimenin standart indirgenme potansiyelinin düşük olması, hidrojen peroksitin bazik ortamda ancak kuvvetli yükseltgenler karşısında indirgen olarak davranabileceğini göstermektedir.

Kükürtün hidrojenli bileşiklerinin en önemlisi hidrojen sülfür, H_2S dir. Hidrojen sülfür kötü kokulu, zehirli bir gazdır; sudaki çözeltisi zayıf asittir. Altıncı grubun diğer elementleri de hidrür oluştururlar. Bu hidrürlerin asitliği, aşağıdaki sırayı izler.

$H_2S < H_2Se < H_2Te$

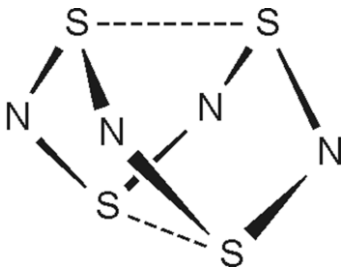
Asitliğin bu sıraya göre artmasının nedeni, proton kaybetme olayında gevşeme basamağındaki entalpinin giderek büyüyen eksi değer almasıdır. Gevşeme basamağındaki bu değişiklik, grupta aşağıya doğru inildikçe, merkez atomunun çapının büyümesinden, dolayısı ile polarlanabilirliğinin artmasından ileri gelir.

Hidrojen sülfür, sıvı kükürtte çözünerek polisülfanlar H_2S_n oluşturur. Polisülfanlar bazı kimyasal tepkimeler sonucunda da oluşurlar.

$2H_2S + SCl_2 \rightarrow H_2S_3 + 2HCl$ (12.57)

$2H_2S + S_2Cl_2 \rightarrow H_2S_4 + 2HCl$ (12.58)

Oksijen ve Kükürtün Azotlu Bileşikleri: Diazot ve dioksijen moleküllerinin her ikisinin de bağ enerjileri yüksek olduğu halde çeşitli oksitler oluştururlar. Bu oksitler sırasıyla N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_4, ve N_2O_5 tir. Kükürt, azot ile büyük moleküllü nitrürler oluşturur. Karbon tetraklorürün çözücü olduğu ortamda disülfürdiklorür, S_2Cl_2, amonyak ile birleştiğinde tetrasülfürtetranitrür, S_4N_4 oluşur. Erime noktası 185 °C olan bu katının rengi sıcaklıkla değişir. Madde sıvı azot sıcaklığında renksiz, oda sıcaklığında sarı, 100°C nin üstünde kırmızıdır. Sıcaklıkla renk değişiminin molekül yapısından ileri geldiği söylenebilir. Molekülde azot atomları aynı düzlemde bulunur. Kükürtlerden ikisi düzlemin üstünde diğer ikisi altında köprü atomu konumundadır. S_4N_4, düşük basınç altında, gümüş yünü (ince gümüş teller) üzerinden geçirildiğinde disülfürdinitrür S_2N_2 oluşur. Kare düzleme yakın yapıda molekülleri olan bu madde kristallendirilebilir. Kristaller patlayıcıdır; ısıtıldıklarında patlarlar. S_2N_2, 0 °C de birkaç gün bırakıldığında $(SN)_n$ şeklinde polimerleşir. Bronz renkli $(SN)_n$ polimerleri metal iletkenliğine sahiptir. 0,26 K de süper iletkenlik özelliği kazanır. Metal olmayan ilk süper iletken olması nedeniyle $(SN)_n$ önemlidir.



S_4N_4 Molekülü

Oksijen ve Kükürtün Halojenürleri: Oksijen, flor ve klor ile oksitler oluşturur. O_2F_2 ve OF_2 oksijenin florla oluşturduğu ikili bileşiklerdir. Oksijen ve florun oluşturduğu ikili bileşiklerin en kararlısı olan OF_2 de oksijen en yüksek değerliğine (+2) ulaşmıştır. Bileşik, baz çözeltisinden F_2 gazı geçirilerek elde edilir.

$$2F_2 + 2OH^- \rightarrow OF_2 + 2F^- + H_2O \qquad (12.59)$$

OF_2 (e.n. = -224 °C, k.n. = -145 °C) oda sıcaklığının üzerinde kararlı bir gazdır. F_2 cama etki ettiği halde OF_2 etki etmez. Oksijen diğer halojenlerle değişik değerliklerde bileşikler oluşturur. Örneğin klor ile yaptığı bileşiklerde klorun değerliği değişmektedir.

Cl_2O	ClO_2	ClO_3	Cl_2O_7
Sarı esmer gaz	Sarı gaz	koyu kırmızı sıvı	Renksiz sıvı

Bu oksitler içinde sadece ClO_2 büyük ölçüde üretilir.

Kükürt, selenyum ve tellür halojenler ile çok çeşitli bileşikler oluşturur. Halojenlerden küçük ve elektronegatifliği yüksek olan flor ikili bileşiklerinde, bu elementleri en yüksek değerliğine yükseltir. Kükürtün düşük değerlikli florürleri olduğu halde selenyum ve tellürün düşük değerlikli olduğu florürleri kararlı değildir. Sert-sert ve yumuşak-yumuşak etkileşimine örnek olarak, kükürt ve selenyumun iyotla ikili bileşik oluşturmamasına karşılık, tellürün ikili bileşik oluşturması verilebilir. Kükürtün ikili florürleri olan S_2F_2, SF_4, SF_6 ve S_2F_{10} bileşiklerinin yapıları VSEPR kuramı ile kolaylıkla açıklanabilmektedir.

Metal Oksitleri ve Sülfürleri: Oksijen, alkali ve toprak alkali metaller ile oksitler, peroksitler ve süper oksitler oluşturur. Bu oksitlere örnek olarak Li_2O, Na_2O_2 ve KO_2 verilebilir. Bu oksitlerdeki oksit, peroksit ve süperoksit iyonlarının yükleri sırasıyla -2, -2 ve -1 dir. Buna göre, oksijenin değerliği de sırasıyla -2, -1 ve -½ olur. Kısıtlı oksijen sağlanması halinde, oksijenin değerliğinin çok düşük olduğu süboksitler elde edilir. Cs_3O, Cs_4O, Cs_7O ve Rb_6O süboksitlere örnek olarak verilebilir. Süboksitler metal iletkenliği gösterirler.

Geçiş metalleri çeşitli oksitler oluşturur. Skandiyum ve krom dışındaki birinci sıra geçiş metalleri monoksit oluşturular. TiO, VO, MnO ve FeO monoksitleri kuvvetli indirgen maddelerdir. Bu maddeler oksijenle kolaylıkla birleştiklerinden, oksijen temizleyici olarak kullanılır. Özellikle MnO nun, üzerinden geçirilen gazlardaki oksijen derişimini milyarda bir düzeyine indirdiği bildirilmiştir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri dioksit oluşturmaya daha yatkındırlar. Bu yatkınlık alt sıralardaki geçiş metallerinde yüksek değerliklerin daha kararlı olmasından ileri gelmektedir.

Kükürt, oksijene göre daha az elektronegatif ve yumuşaktır. Burada yumuşak deyimi atomların polarlanabilirliklerinin yüksek olması anlamındadır. Bu nedenle kükürt, geçiş metalleri blokunun sağında kalan yumuşak metallerle daha kararlı sülfürler oluşturur. Örneğin Cu^{+2} çözeltisinden H_2S geçirildiğinde CuS hemen çöktüğü halde, Sc^{+3} çözeltisinden H_2S geçirildiğinde çökelme olmaz.

Metal sülfürlerinde, örgü enerjisine kovalent katkı büyüktür. Bu nedenle suyun çözücü olduğu ortamlarda sülfürlerin kristal örgüsü, hidrasyon enerjisi tarafından kolaylıkla kırılamaz. Geçiş metalleri kükürt ile disülfürler de oluşturur. Bu bileşikler iki türdür. Birincisinde +2 değerlikli metal S_2^{-2} iyonları ile, diğerinde ise +4 değerlikli metal S^{-2} iyonları ile sülfür oluşturur. Metallerin iyonlaşma enerjilerine bakılarak hangi tür disülfür oluşacağı tahmin edilebilir. Pirit FeS_2, demirin bir disülfürüdür. Demir +2 değerliğini kolaylıkla kazanabildiği halde +4 değerliğini kazanamaz. Bu nedenle piritte S_2^{-2} iyonları bulunur.

12.8 Halojenler ve Soygazlar

17	18
	He
O	**F** **Ne**
S	**Cl** **Ar**
Se	**Br** **Kr**
Te	**I** **Xe**
Po	**At** **Rn**

Halojenler, kimyasal özellikleri en iyi bilinen elementlerdir. Bu elementlerin tekatomlu anyonları -1 yüklü iyonlardır. Kovalent bileşiklerinde halojenler, büyük bir çoğunlukla tekli bağ oluşturur. Bu bileşiklerin molekül yapılarının belirlenmesinde VSEPR kuramı kolaylıkla uygulanabilir.

Halojenlerin iyonlaşma enerjileri ve elektron ilgileri büyük, elektronegatiflikleri yüksektir. Çünkü bu elementlerde en dış kabukta ns^2np^5 elektronları vardır. Elektron dizilişinin kararlı soygaz yapısına varması için sadece bir elektrona gereksinimi vardır. Halojenler -1 değerliğinden başka çeşitli artı değerlikler de (+1, +3, +5 ve +7) kazanabilir. Bütün elementler içinde en yüksek elektronegatifliğe sahip olan florun artı değerliği yoktur. Çizelge 12.8 de halojen ve soygazların bazı özellikleri verilmektedir.

p Blokunun diğer elementlerinde olduğu gibi halojenlerin ilk elementi diğerlerinden farklı özellikler göstermektedir. Florun elektronegatifliği en yüksek olmasına karşın, elektron ilgisi klorunkinden küçüktür. Bu aykırılığın nedeni, atom yarıçapının küçük olması ve elektronlararası itme kuvvetinin büyük olmasıdır. Elektron ilgisi küçük olduğu halde flor, iyonik yapıda kararlı bileşikler oluşturur. Çünkü yarıçapı küçük florür iyonlarının bulunduğu yapıda örgü enerjisi büyüktür. Örgünün oluşması ile açığa çıkan enerji, elektron ilgisinin küçük olmasının getirdiği güçlüğü fazlasıyla karşılar.

Halojenlerde genel eğilimden gözlenen sapmalardan biri de bromda görülür. Halojenler grubunda

Çizelge 12.8 Halojen ve soy gazların bazı özellikleri. İyon yarıçapı -1 değerlikli iyon içindir.

Element	**İ.E. (kJ/mol)**	**E.İ. (kJ/mol)**	**χ(P)**	**r_{kov} pm**	**r_{ion} pm**	**Yaygın Değerlik**	**Fiziksel Özellikler**
F	1681	328,0	4,0	70,9	119	-1	gaz, açık sarı
Cl	1251	348,0	3,0	99,4	167	-1,1,3,5,7	gaz, açık yeşil
Br	1140	324,6	2,8	114	182	-1,1,3,5,7	sıvı, kırmızı
I	1008	295,4	2,5	133 -	206	-1,1,3,5,7	katı, mor-siyah
At	920	270	2,2		-	-	katı, radyoaktif
				-			
He	2378	-48	-	-	-	0	gaz
Ne	2087	-120	-	-	-	0	gaz
Ar	1527	-96	-	-	-	0	gaz
Kr	1357	-96	-	-	-	0,2	gaz
Xe	1177	-77	2,6	-	-	0,2,4,6,8	gaz
Rn	1043	-	-		-	0	gaz, radyoaktif

aşağıya doğru inildikçe elektronegatiflikteki düşme bromda beklenen ölçüde olmaz. Klor ve bromun elektronegatifliği birbirine yakındır. Bunun nedeni, dolu 3*d* orbitallerindeki elektronların çekirdeği *s* ve *p* elektronları kadar perdeleyememesidir. Bu nedenle değerlik elektronlarına karşı etkin çekirdek yükü beklenenden büyüktür. 3*d* elektronlarının bu etkisine, lantanit büzülmesinin bir benzeri olduğundan skandit büzülmesi denir.

Küçük yarıçaplı halojen atomları, kararlı bileşiklerinde yüksek değerliktedir. Büyük yarıçaplı halojenlerin ise düşük artı değerlikli olduğu bileşikleri daha kararlıdır. Bu farklılığın, küçük yarıçaplı halojenlerin elektronegatifliğinin yüksek olmasından ileri geldiği söylenebilir. Halojenler çok çeşitli oksijenli bileşikler oluştururlar. Bu bileşiklerin redoks tepkimeleri genelde oksijen atomu aktarımı ile olur.

Elementler arasında halojenler tepkime vermeye en yatkın elementlerdir. Soygazların tepkime yatkınlığı en düşüktür. Yakın zamanlara kadar soygazların kimyasal bağ oluşturabileceği bilinmemekteydi. Her iki grup arasında bu kadar büyük aykırılık olduğu halde, bileşiklerinin yapısı birbirine benzer. Bileşikleri elde edilen soygazlar büyük atomlu kripton, ksenon ve radondur. Bunların içinde en çok bileşik oluşturan ksenondur. Radyoaktif bir gaz olan radonun kimyasal tepkimelerinin izlenmesi güçtür.

12.8.1 Halojenler

Element olarak halojenler ikiatomlu X_2 molekülleri şeklinde bulunurlar. Element halindeki halojenlerin dikkat çeken özelliklerinden biri de grup boyunca inildikçe renklerin düzenli bir biçimde değişmesidir. Element halinde flor renksiz, klor sarı-yeşil, brom kırmızı-kahverengi ve iyot mor renklidir. X_2 halojen molekülünde π_g^* orbitalleri HOMO, σ_g^* orbitali ise LUMO dur. Grup boyunca inildikçe bu orbitaller arasındaki enerji farkı azalmaktadır. Bu nedenle bu orbitaller arasındaki elektron geçişlerinden ileri gelen soğurma bandı kırmızıya kaymakta, maddenin görüldüğü tamamlayıcı renk ise mora kaymaktadır.

Grup 17 elementleri, doğada halojenürler halinde bulunur. Kolaylıkla yükseltgenebilen iyot, iyodatlar halinde bulunur. Klorür, bromür ve iyodürlerin birçoğu, suda çözündüklerinden denizlerde ve tuzlu sularda bulunur. Flor için en önemli kaynak olan CaF_2, suda çok az çözündüğünden tortul kayalarda bulunur.

Tepkime yatkınlıkları yüksek olan halojenler doğada serbest halde bulunmazlar, anyon olarak bulundukları iyonik bileşikler halindedir. Bu bileşiklerden element halinde halojenlerin elde edilebilmesi için çok kuvvetli yükseltgen maddelere gerek vardır. Halojen iyonlarını yükseltgeyebilen maddeler, hem pahalı, hem de büyük ölçüde sağlanması güç olan maddelerdir. Bu nedenle yükseltgenme elektrik enerjisinden yararlanılarak yapılır. Klor, sodyum klorürün sudaki çözeltisinin elektrolizinden elde edilir.

$$2Cl^-(aq) + 2H_2O \rightarrow Cl_2(g) + 2OH^-(aq) + H_2(g) \qquad (12.60)$$

Brom, deniz suyundaki Br^- iyonlarının klor ile yükseltgenmesiyle elde edilir. Bunun için deniz suyunun pH sı 1-4 arasında ayarlanır ve sudan klor geçirilir. Serbest kalan Br_2 bir hava akımı ile alınır ve bir dizi işlemle derişimi artırılır. İyotun deniz suyundaki derişimi çok düşüktür. Ancak bazı deniz yosunları iyotu, organik bileşikler haline getirirler. İyot, bu organik maddelerden ve iyodatlardan kimyasal yöntemlerle elde edilir.

$$2NaIO_3 + 5NaHSO_3 \rightarrow 3NaHSO_4 + 2Na_2SO_2 + H_2O + I_2 \qquad (12.61)$$

Kimyasal etkinliği çok yüksek olan flor, sudaki çözeltilerinden elde edilemez. Bunun için flor, eritilmiş KF de çözünmüş HF in demir katotlu ve grafit anotlu bir elektroliz kabında havasız ve nemsiz ortamda elektrolizinden elde edilir.

Hidrojen Halojenürler: Hidrojen halojenürler, uçucu olmayan asitlerin halojenür tuzlarına katılmasıyla elde edilir. Sülfürik asit HF ve HCl nin elde edilmesinde kullanılabilir; yükseltgen olması nedeniyle HBr ve HI nun elde edilmesinde kullanılamaz.

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF \qquad (12.62)$$

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl \qquad (12.63)$$

HBr ve HI yukarıdakine benzer bir tepkime ile elde edilir. Ancak bu kez sülfürik asit yerine fosforik asit kullanılır. Hidrojen halojenürler tepkime yatkınlığı yüksek gazlardır, çelik kaplarda saklanırlar. İçinde bulundukları kap ile tepkimeye girmeleri sonucunda böyle kaplarda saklanan hidrojen halojenürlerde safsızlık halinde H_2 bulunur.

İkinci periyot elementlerindeki özellik farklılığı hidrojen halojenürlerinde de görülür. Elektronegatifliği yüksek ve çapı küçük florun oluşturduğu HF molekülleri arasında hidrojen bağları oluşur. Bu nedenle erime ve kaynama noktaları beklenenden çok daha yüksektir. HCl den HI ya inildikçe özelliklerdeki değişimin, periyotlar çizelgesinde beklenen genel eğilime uyduğu görülmektedir.

Halojenlerarası Bileşikler: Hemen bütün halojenler arasında iki atomlu bileşikler oluşmaktadır. Bu bileşiklerin çoğu ısıya karşı dayanıklı değildir. ClF en kararlı halojenlerarası bileşiktir. ICl ve IBr de saf kristaller halinde elde edilmişlerdir. Halojenlerarası bileşiklerin özelliklerinin kendilerini oluşturan elementlerin özellikleri arasında olduğu söylenebilir. Örneğin koyu kırmızı renkli ICl nin özellikleri (e.n. 27°C, k.n. 97°C) sarı yeşil renkli Cl_2 (e.n. -101°C, k.n. -35°C) ile mor-siyah renkli I_2 (e.n. 114°C, k.n. 184°C) arasındadır.

Merkez atomunun +7 değerliğinde olduğu halojenlerarası bileşiklere örnek olarak yalnızca ClF_6^+ bilinmektedir. Klorun koordinasyon sayısı 7 olan bileşiğinin olmaması, 3. periyot *p* bloku elementlerinin en yüksek koordinasyon sayısının 6 olduğu şeklindeki genel gözleme uymaktadır. BrF_7 nin de bulunmaması, 4. periyot *p* bloku elementlerinde en yüksek değerliğin kazanılmasındaki güçlükle açıklanabilir.

Halojenlerarası bileşiklerin geometrileri VSEPR kuramı ile açıklanabilmektedir. Örneğin ClF_3 ve BrF_5 moleküllerinin simetri nokta grupları sırasıyla C_{2v} ve C_{4v} dir. Halojenlerarası bileşiklerden ICl_3 ün yapısı aykırılık göstermektedir. Bu bileşik iki klor atomunun köprü atomu olduğu ve bütün atomların bir düzlem üzerinde olduğu bir dimer halindedir ve nokta grubu D_{2h} dir.

Halojenlerarası bileşiklerin hepsi yükseltgen maddelerdir. Oluşum serbest enerjileri eksi olduğundan, tepkime yatkınlıklarının kendilerini oluşturan elementlerinkinden düşük olması beklenir. Tepkimelerinde, bu bileşiklerin izlediği mekanizmaların daha düşük aktifleşme enerjileri üzerinden olması nedeniyle tepkime yatkınlıkları yüksektir. Oluşum serbest enerjisi eksi işaretli olduğu halde ClF_3 kuvvetli bir florür vericisidir. Metal oksitlerinden oksijenin çıkarılması tepkimesine örnek olarak,

$$2Co_3O_4 + 6ClF_3 \rightarrow 6CoF_3 + 3Cl_2 + 4O_2 \quad (12.64)$$

tepkimesi verilebilir.

Brom triflorür sıvı halde iken kendiliğinden iyonlaşır.

$$2BrF_3(s) \rightleftharpoons BrF_2^+(çöz) + BrF_4^-(çöz) \quad (12.65)$$

Lewis asit-baz davranışı nedeniyle brom triflorür, florür tuzlarını çözebilir.

$$CsF(k) + BrF_3(s) \rightarrow CsBrF_4(çöz) \quad (12.66)$$

Yükseltgenme koşullarında iyonik tepkimelerin yürütülebilmesinde brom triflorür çözücü olarak kullanılır.

12.8.2 Soygazlar

Tepkime yatkınlıklarının çok düşük olması ve doğada çok seyreltik olarak bulunmaları nedeniyle, soygazlar ondokuzuncu yüzyılın sonlarına kadar bilinmemekteydi. Mendeleev de periyotlar çizelgesinde soygazlara yer vermemiştir. Soygazlar atmosferde çok düşük oranlarda bulunur. En yüksek oranda bulunan argon, atmosferde hacimce %0,9 oranında vardır. Bu oran ksenonda 9×10^{-6} ya düşer. Helyum bazı petrol alanlarındaki doğal gazda ve bazı kayalarda sıkışmış halde bulunur. Her iki halde de helyumun, α-yayıcısı radyoaktif maddeler tarafından oluşturulduğuna inanılmaktadır. Diğer soygazlar, havanın ayrımsal damıtılmasıyla elde edilirler. En ağır soygaz radon radyoaktiftir ve uranyum, toryum minerallerindeki radyoaktif ağır metallerin bozunması sonucunda oluşur.

Soygazların kaynama noktaları çok düşüktür. Tekatomlu moleküllerden oluşan soygazlarda moleküllerarası etkileşim sadece London dağılım kuvvetleridir. Kaynama noktalarının çok düşük olması dağılım kuvvetlerinin çok zayıf olmasından ileri gelir. Dağılım kuvvetleri moleküllerin büyüklüğü ve elektron sayıları ile arttığından, grupta aşağı doğru inildikçe soygazların kaynama noktası yükselir. Bütün maddeler içinde en düşük kaynama noktasına sahip olan helyum 4,18 K de kaynar. Sıcaklık 2,178 K nin altına düşürüldüğünde helyumda beklenmedik özellikler belirmeye başlar. Viskositesi ölçülemeyecek kadar küçük olan, süperiletken olarak davranan bu maddeye helyum II denir. Helyum II sürtünmesiz ince katmanlar halindedir ve yukarı doğru akabilme özelliği göstermektedir. Havadan hafif ve yanmayan bir gaz olarak helyum meteoroloji balonlarında kullanılır. Argon, havaya karşı duyarlı maddelerin korunması için, metallere kaynak yapılması sırasında yükseltgenmeyi engellemek için koruyucu gaz olarak kullanılır. Ayrıca soygazlar neon lambaları, floresan lambaları gibi çeşitli aydınlatma araçlarında kullanılır. Neon, argon ve kripton lazer ışınlarında kullanılır. Radyoaktif olan radonun doğaya saldığı ışımalar, kozmik ışınların ve diğer ışımaların oluşturduğu doğal ışıma düzeyinin üstünde değildir. Ancak önemli ölçüde uranyum içeren kayalardan hazırlanan yapı malzemelerinde normal sınırların üzerinde radon çıkışı gözlenir.

1962 yılına kadar, soygaz bileşiklerinin elde edilmesiyle ilgili çalışmalar başarılı olmamıştı. Bu tarihten önce HHe gibi bileşikler, elektrik boşalma tüplerinde kısa ömürlü bileşikler olarak gözlenmiştir. Soygazların ayrıca, $3C_6H_4(OH)_2.0{,}74Kr$ gibi bazı katıların bileşiminde olduğu belirlenmiştir. Ancak bu bileşikler gerçek soygaz bileşikleri değildir. Katı oluşumunda, bazı moleküllerin arasında kalan uygun büyüklükteki boşluklara soygazların kapatılmasıyla oluşmuşlardır. Böyle bileşiklere kafes bileşikleri denir. Kafes bileşiklerinde kapatılan atom veya molekül ile çevredeki atomlar arasında kimyasal bağ yerine zayıf

hidrojen bağları veya Van der Waals etkileşimi vardır. Yukarıda formülü yazılan bileşik p-kinolün oluşturduğu boşluklara kripton atomlarının girmesiyle oluşmuştur. Beklendiği gibi kapatılan molekülün, çevredeki moleküllere oranı değişebilmektedir.

Ksenon Bileşikleri: 1962 de Neil Bartlett, ksenonun PtF_6 ile tepkimesi sonucunda $Xe[PtF_6]$ bileşiğinin oluştuğunu bildirmiştir. Bartlett platin hekzaflorür ile yapmakta olduğu deneyler sırasında $O_2[PtF_6]$ bileşiğini oluşturmuştur. O_2 nin iyonlaşma enerjisi ile Xe nin iyonlaşma enerjilerinin birbirine yakın olduğunu düşünen Bartlett ilk soygaz bileşiğini sentezleyebilmiştir. Bartlett'in sentezinden sonra, çalışmalar ksenon bileşiklerinin elde edilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Bugün ksenonun flor bileşikleri, nikelden yapılmış tepkime kaplarında element halindeki ksenon ve florun doğrudan tepkimesiyle yapılmaktadır. Kapların iç yüzü NiF_2 ile kaplanarak florun kap ile etkileşmesi önlenir. Aşağıdaki denklemlerde gösterildiği gibi flor derişimi arttıkça ve basınç yükseltildikçe ksenonun koordinasyon sayısı artmaktadır.

$$Xe(g) + F_2(g) \xrightarrow{400^\circ C,1atm} XeF_2(g) \quad (12.67)$$

$$Xe(g) + 2F_2(g) \xrightarrow{600^\circ C,6atm} XeF_4(g) \quad (12.68)$$

$$Xe(g) + 3F_2(g) \xrightarrow{300^\circ C,\ 60atm} XeF_6(g) \quad (12.69)$$

Ksenonun diğer bileşiklerinin çoğu, florürlerin hidrolizi sonucunda oluşur.

$$XeF_6 + 2H_2O \rightarrow XeOF_4 + 2HF \quad (12.70)$$

Suyun aşırı olması halinde ksenon oksit oluşur.

$$XeF_6 + 3H_2O \rightarrow XeO_3 + 6HF \quad (12.71)$$

$$2XeF_4 + 4H_2O \rightarrow Xe + ½O_2 + XeO_3 + 8HF \quad (12.72)$$

İkinci tepkimede Xe(IV) ün yarısı sıfır değerlikli ksenona ve kalanı ise altı değerlikli ksenona dönüşür. Ksenon florürlerin hepsi yükseltgen bileşiklerdir ve florür vericileri olarak davranırlar. Tepkimelerinde element halinde ksenon ve yükseltgenme ürünleri verirler.

$$XeF_4 + 4KI \rightarrow Xe + 2I_2 + 4KF \quad (12.73)$$

$$XeF_2 + H_2O \rightarrow Xe + ½O_2 + 2HF \quad (12.74)$$

$$XeF_4 + Pt \rightarrow Xe + PtF_4 \quad (12.75)$$

$$XeF_4 + 2SF_4 \rightarrow Xe + 2SF_6 \quad (12.76)$$

Diğer Soygaz Bileşikleri: Radonun iyonlaşma enerjisi ksenonunkinden düşüktür ve kimyasal tepkimelere daha yatkındır. RnF_2 ve diğer bileşiklerin oluştuğuna dair kanıtlar vardır. Ancak radonun radyoaktif olması nedeniyle bu bileşiklerin yapılarının ve özelliklerinin belirlenmesi güçtür.

Kriptonun iyonlaşma enerjisi ksenonunkinden çok daha büyük olduğundan oluşturduğu bileşiklerin sayısı çok daha kısıtlıdır. Kripton diflorür, düşük sıcaklıklarda (-196 °C) kripton ve flor gazları karışımından yüksek gerilimli elektrik boşalması sağlanarak elde edilir. KrF_2, doğrusal moleküllerden oluşan beyaz renkli

bir katıdır. Isıalan tepkime sonucunda elde edilen bu bileşik çok kararsızdır ve düşük sıcaklıklarda saklanmalıdır.

12.9 *s*-Bloku Elementleri

1	2	
Li	**Be**	
Na	**Mg**	
K	**Ca**	Sc
Rb	**Sr**	Y
Cs	**Ba**	La
Fr	**Ra**	Ac

Periyotlar çizelgesinde ametal özellik soygazlara doğru gidildikçe artmakta, gruplarda aşağı doğru inildikçe azalmaktadır. Bu nedenle *p*-blokunun birinci grubu olan 13. grup elementlerinden yalnızca bor ametal diğerleri metal iken, 17. grup halojenlerinin hepsi ametaldir. Soygazlar da ametaldir. *s*-Bloku, periyotlar çizelgesinin en sol kısmında yer alır. Bu nedenle en belirgin metal özellikleri bu elementlerde görülür.

Metallerde periyodik özellikler oldukça düzenli olarak değişir. Metallerin erime noktaları ve sertlikleri, alkali metallerden başlayarak geçiş metallerinin ortalarına (Grup 6) kadar yükselir. Geçiş metallerinde sertlik ve erime noktası daha sonra düşmeye başlar. Geçiş metallerinin son grubu olan 12. grup elementlerinin erime sıcaklıkları düşük ve sertlikleri azdır. Geçiş metallerinden hemen sonra gelen elementler de düşük erime noktaları olan yumuşak metallerdir. Örneğin 14. gruptaki Sn ve Pb, 15. gruptaki Sb ve Bi metalleri erime noktası düşük alaşımların yapımında kullanılır. Bu arada dikkat çekici bir örnek olarak, bütün elementler içinde en geniş sıvı hal sıcaklık aralığı olan 13. grup elementi galyum (e.n. = 29,8°C, k.n. = 2250°C) hatırlanmalıdır.

Metallerin tepkime yatkınlığının iyonlaşma enerjileri ile açıklanabileceği şeklinde genel bir kanı vardır. Nitekim birinci iyonlaşma enerjileri düşük olan alkali metallerin tepkime yatkınlıkları yüksektir. Bununla beraber metallerin yüksek değerlikli olduğu kararlı bileşikler vardır. İyonlaşma olayı enerji gerektiren bir olaydır. Çok sayıda elektronun koparılması büyük miktarlarda enerjiyi gerektirir. Ancak oluşan iyonun elektrik yükü yüksek, çapı küçük olduğundan yük/çap oranı yüksektir. Böyle iyonların oluşturduğu iyon bileşiklerinde örgü enerjisi ve sudaki çözeltilerinde hidratlaşma enerjisi yüksek olur. Bu iki enerji de bileşiklere kararlılık getirici yöndedir. Bu nedenle metallerin kimyasal etkinlikleri tartışılırken sadece iyonlaşma enerjisinin düşünülmesi yeterli değildir; örgü enerjisi ve hidratlaşma enerjisi de dikkate alınmalıdır. İlgili atomların sadece iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi dikkate alındığında kalsiyum klorürün bileşiminin CaCl olması gerektiği düşünülebilir. Örgü enerjisinin getirdiği kararlılık sonucu, katı halde kalsiyum klorürün bileşimi $CaCl_2$ dir.

İyonlaşma enerjisi, örgü ve hidratlaşma enerjilerinin karşılıklı etkileşimleri sonucunda metallerin iyon bileşiklerinde en çok rastlanan değerlikler +l, +2 ve +3 tür. İyon bileşiklerinde +4 değerliğine çok az rastlanır. Daha yüksek değerlikler için gereken iyonlaşma enerjisi, örgü enerjisi veya hidratlaşma enerjisi tarafından karşılanamayacak kadar yüksektir.

Yüksek artı değerlikli atomlarda yük/çap oranı, dolayısı ile polarlaştırma gücü çok yüksektir. Böyle atomlar etkileşime girdikleri atom veya grupları polarlaştırabilir ve kovalent bağ oluşturur. Manganın

değerliğinin +7 olduğu MnO_4^- iyonunda ve kromun değerliğinin +6 olduğu CrO_4^{-2} iyonunda metal ile oksijen arasındaki bağ kovalenttir.

12.9.1 Alkali Metaller

Alkali metaller erime noktası düşük, yumuşak metallerdir; çünkü katı halde bağlar çok zayıftır. Atomlarında, soygaz elektron dizilişinin dışında sadece bir elektron bulunduğundan, katı halde iken elektron bulutu ile + yüklü iyonlar arasındaki çekme kuvveti zayıftır. Grupta aşağıya doğru inildikçe erime ve kaynama noktaları düşmekte ve sertlik azalmaktadır. Beklendiği gibi büyük çaplı iyonlar ile elektron bulutu arasındaki çekim kuvveti küçüktür. Metallerin yoğunluğu yukarıdan aşağıya doğru artmaktadır. Yoğunluğu sodyumunkinden küçük olan potasyum aykırı davranmaktadır. Çizelge 12.9 da alkali metallerin özelliklerinden bazıları verilmektedir.

Çizelge 12.9 Alkali metallerin bazı özellikleri.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Yerkabuğundaki bolluğu (%)	0,0065	2,83	2,59	0,028	0,0003
Yoğunluğu (g/cm^3)	0,534	0,97	0,87	1,53	1,87
Erime noktası (°C)	179	97,9	63,7	38,5	28,5
Kaynama noktası (°C)	1317	883	760	668	705
İyonlaşma enerjisi (kJ/mol)					
Birinci	520	516	419	403	370
İkinci	7283	4563	3052	2632	2422
Atom yarıçapı (pm)	152	185	231	246	263
İyon yarıçapı (pm, altı koordinasyon)	90	116	152	166	188
Hidratlaşma enerjisi (kJ/mol)	515	406	322	293	264
İndirgenme potansiyeli (V)	-3,04	-2,71	-2,93	-2,93	-3,08

Yerkabuğunda en çok bulunan alkali metaller sodyum ve potasyumdur. Bu elementler yerkabuğunun önemli bir bölümünü oluşturan alüminosilikatlarda bulunur. Yer kabuğunda çok az bulunan rubidyum ve sezyumun mineralleri çok azdır; çoğunlukla potasyum minerallerinin içinde bulunur. Yarıçapının çok küçük olması nedeniyle, lityum iyonu minerallerde sodyum veya potasyumun yerine geçemez. Yerkabuğunda lityum, alüminosilikatlarda magnezyum ile birlikte bulunur. Bu özellik periyotlar çizelgesinde gözlenen çapraz ilişkilerin bir sonucudur.

Alkali metaller için genel elde edilme yöntemi, eritilmiş tuzların veya hidroksitlerin elektrolizidir. Sodyum, erimiş sodyum klorürün elektroliziyle elde edilir. Lityum da erimiş klorür tuzunun elektrolizi ile elde edilir. Lityum klorürün erime noktasının düşürülmesi için içine bir miktar potasyum klorür katılır. Ağır alkali metaller de elektroliz ile elde edilebilir. Bu metallerin elde edilmesinde indirgenme tepkimeleri de

önemlidir. Potasyum, KF nin CaC_2 ile indirgenmesiyle elde edilir. Potasyum klorürün sodyum ile indirgenmesinden elde edilen K-Na alaşımları ısı değiştiricileri olarak kullanılır. Ağır alkali metaller, oksitlerinin Al, Mg, Ca, Zn veya Fe ile indirgenmesiyle elde edilir.

$$2KF(k) + CaC_2 \rightarrow CaF_2(k) + 2K(g) + 2C(k) \quad (12.77)$$

$$3Cs_2O(k) + 2Al(k) \rightarrow Al_2O_3(k) + 6Cs(g) \quad (12.78)$$

Bu yöntemde indirgen olarak kullanılan metal oksitleri yüksek örgü enerjisi ve elde edilen alkalinin gaz haline geçerek sistemden uzaklaşmasından yararlanılır. Sezyum, sezyum karbonatın karbon ile indirgenmesiyle de elde edilir.

$$Cs_2CO_3(k) + 2C(k) \rightarrow 2Cs(g) + 3CO(g) \quad (12.79)$$

Azürlerin ısıtılarak ayrıştırılmasından yüksek saflıkta alkali metaller elde edilir. Ancak çok kararlı bir bileşik olan lityum azürün ısıtılmasıyla lityum elde edilemez.

Grupların ilk elementlerinin diğerlerinden farklı olması alkali metallerde de görülür. Lityumun özellikleri diğer alkali metallerinkinden farklıdır. Lityum bir çok özellikleri yönünden toprak alkalilerin ikinci elementi magnezyuma benzer. Bu benzerliğin temel nedeni bu iki elementin bileşiklerinde yük/çap oranının birbirine yakın olmasıdır. Lityum ve magnezyum doğrudan tepkimeyle nitrür ve karbür oluştururlar. Her iki element havada yandıklarında normal oksit oluştururlar. Ayrıca yük/çap oranlarının büyük, polarlaştırma güçlerinin yüksek olması nedeniyle organik bileşikler oluşturmaya yatkındırlar. Bu iki element, bileşiklerinin ısıya karşı dayanıklılıkları yönünden birbirine benzemekte, gruplarının diğer ağır elementlerinden ayrılmaktadırlar. Örneğin lityum nitrat ısıtıldığında N_2O_4 oluşturduğu halde diğer alkali metaller nitrit oluşturmaktadır.

$$2LiNO_3(k) \xrightarrow{\Delta} Li_2O(k) + N_2O_4(g) + ½O_2(g) \quad (12.80)$$

$$NaNO_3(k) \xrightarrow{\Delta} NaNO_2(k) + ½O_2(g) \quad (12.81)$$

Birinci grup elementleri arasında yalnızca lityumun karbonat bileşiği ısıtılınca metal oksit ve karbon dioksite ayrışır. Halbuki magnezyum dahil ikinci grup metal karbonatlarının hepsi ısıl bozunmaya uğrar.

$$Li_2CO_3(k) \xrightarrow{\Delta} Li_2O(k) + CO_2(g) \quad (12.82)$$

$$MCO_3(k) \xrightarrow{\Delta} MO(k) + CO_2(g) \quad (12.83)$$

İyonlarında yük/çap oranının küçük olması nedeniyle alkali metallerin kompleks oluşturma yatkınlıkları küçüktür. Alkali metaller diketonlarla kompleks oluşturmaktadır. Alkali metallerin kimyasında polieter kompleksleri (kriptatlar) önemli yer tutar. Büyük halkalı polieter molekülleri alkali metal iyonlarına karşı seçicilik göstermektedir. Taç eterleri denilen bu polieterlerde oksijen atomları metal iyonu ile yaklaşık aynı düzlemde bulunurken oksijenler arasındaki karbon zincirleri kırık çizgi yapıları ile değişik büyüklüklerde boşluklar oluşturmaktadır. 4 oksijenli taç eterler Li^+ iyonu için, 5 oksijenli eterler Na^+ için ve 6 oksijenli eterler ise K^+ için seçicidir. Kriptatlar, koordinasyon küresinin hidrokarbonlarla çevrili olması ve

organik çözücülerde çözünebilmeleri yönünden önemlidir. Ayrıca, hücre içinde ve dışında Na^+-K^+ iyon dengesini sağlayan hücre zarının yapısı için de bir model oluşturmaktadırlar.

Alkali metaller sıvı amonyak içinde çözündüğünde solvatlaşmış metal katyonu ve solvatlaşmış elektrona ayrılır. Sıvı amonyaktaki sezyum yüksek derişimlerde biraz farklı davranış göstermektedir. Sezyum derişimi artınca solvatlaşmış katyon ile birlikte solvatlaşmış anyon oluşmaktadır. Termodinamik verilere göre alkali metallerin sıvı amonyaktaki çözeltilerinde Ag, Pb, Bi, Tl ve Te anyon oluşturabilirler. Metaller arası bağların kararlılık getirmesi nedeniyle Sn_5^{-2}, Sn_9^{-4}, Pb_5^{-2}, Pb_9^{-4}, Sb_7^{-3}, Bi_4^{-2} ve Te_2^{-2} gibi çokatomlu anyonlar oluşabilmektedir.

12.9.2 Toprak Alkali Metaller

Bu gruptaki metaller, alkali metallere göre daha serttir; yoğunlukları daha büyük, erime noktaları daha yüksektir. Çünkü toprak alkali metallerin atomlarında soygaz yapısının dışında iki değerlik elektronu vardır. Katı halde elektron bulutu ile artı iki yüklü iyonlar arasındaki etkileşim daha kuvvetlidir. Alkali metallerde olduğu gibi bu etkileşim, grupta aşağı doğru inildikçe azalmaktadır.

Çizelge 12.10 Toprak alkali metallerin bazı özellikleri.

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Yerkabuğundaki bolluğu (%)	0,0006	2,09	3,63	0,015	0,04
Yoğunluğu (g/cm^3)	1,85	1,74	1,54	2,6	3,5
Erime noktası (°C)	1284	651	842	800	1150
Kaynama noktası (°C)	2970	1107	1240	1380	1140
İyonlaşma enerjisi (kJ/mol)					
Birinci	900	738	590	550	503
İkinci	1757	1451	1146	1064	965
Üçüncü	14851	7734	4913	3426	217
Atom yarıçapı (pm)	111	160	197	215	188
iyon yarıçapı (pm, altı koordinasyon)	41	86	114	132	149
Hidratlaşma enerjisi (kJ/mol)	2385	1940	1600	1460	1320
İndirgenme potansiyeli (V)	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,92

Toprak alkali metallerde, birbirini izleyen iyonlaşma enerjileri incelendiğinde 1. ve 2. iyonlaşma enerjileri arasındaki farkın küçük, 2. ve 3. iyonlaşma enerjileri arasındaki farkın çok büyük olduğu görülmektedir. Çünkü üçüncü elektron soygaz yapısındaki iyondan koparılmaktadır. İkinci elektronun kopartılması birinci elektronun kopartılmasından daha güç olduğu halde; toprak alkali metaller kararlı bileşiklerinde +2 değerliklidir. Yük/çap oranının yüksek olması, örgü enerjisi ve hidratlaşma enerjisini artırarak ikinci iyonlaşma için gereken enerjiyi fazlasıyla karşılamaktadır.

Yük/çap oranının çok yüksek olması, iyon bileşiğinde polarlanmayı, dolayısı ile kovalent karakteri artırır. Bu etki toprak alkali metallerin eritilmiş tuzlarının iletkenliğinde görülür. Eritilmiş berilyum tuzlarının elektrik iletkenliği düşüktür. Magnezyumun, polarlanabilirliği yüksek büyük hacimli anyonlarla oluşturduğu tuzlar, sıvı halde zayıf iletkendirler. Diğer toprak alkali metallerin eritilmiş tuzlarının iletkenliği yüksektir. Çizelge 12.10 da toprak alkali metallerin bazı özellikleri verilmektedir.

Toprak alkali metaller arasında yerkabuğunda en çok bulunan elementler magnezyum ve kalsiyumdur. Mineraller içinde ve deniz suyunda magnezyum, kalsiyum, stronsiyum ve baryum yaygın olarak bulunur. Önemli mineraller olarak dolomit $CaMg(CO_3)_2$, karnalit $KMgCl_3.H_2O$, kireçtaşı ve mermer $CaCO_3$, stronsiyonit $SrSO_4$ ve barit $BaSO_4$ sıralanabilir. Radyumun izotopu ^{226}Ra bir α yayıcısıdır ve ^{238}U bozunma serisinde bir ara üründür. Radyoaktif bozunma ürünlerinden radyumu ayırmak için baryum sülfat ile birlikte çöktürme yöntemi izlenir. Kanser tedavisinde kullanılan ^{226}Ra yerine bugün başka izotoplar kullanılmaktadır. Yerkabuğunda berilyum çoğunlukla silikat minerallerinde bulunur. Alümünosilikat minerallerindeki SiO_4 birimlerinin bazılarında Si atomlarının yerini Al atomları almıştır. Si(IV) yerine Al(III) iyonlarının girmesiyle elektrik yükünde oluşan dengesizlik, yapıya katyonların girmesiyle giderilir. En önemli berilyum minerali olan berilin formülü $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$ şeklindedir. Safsızlık halinde bulunan bazı metal katyonlarının bulunmasıyla mavi renk kazanan emerald, akuamarin gibi mineraller kıymetli taş olarak kullanılırlar.

Endüstriyel ölçekte üretimi yapılan tek toprak alkali metal magnezyumdur. Bunun için dolomit ısıtılarak CaO ve MgO karışımı haline getirilir. Karışım nikel kaplarda silisyum ile indirgenir.

$$2MgO(k) + 2CaO(k) + Si(k) \xrightarrow{1200^{\circ}C} 2Mg(s) + Ca_2SiO_4(k) \qquad (12.84)$$

Magnezyum vakumda damıtılarak saf hale getirilir. Metal ayrıca magnezyum oksitin CaC_2 veya C ile indirgenmesiyle de elde edilir. Deniz suyundan da magnezyum elde edilir. Bunun için, deniz suyunun buharlaştırılması ile elde edilen tuz karışımına kireç suyu katılır. Yöntem, $Mg(OH)_2$ nin çözünürlüğünün $Ca(OH)_2$ ninkinden az olmasına dayanır. Çöken magnezyum hidroksit, karışımdan ayrılır ve üzerine hidroklorik asit katılarak $MgCl_2$ haline getirilir. Kristallendirilen $MgCl_2$ ye bir miktar KCl katılır. Karışım eritilir ve elektroliz ile magnezyum elde edilir. KCl nin katılmasının nedeni $MgCl_2$ nin erime sıcaklığının düşürülmesidir.

Berilyum, eritilmiş klorür tuzlarının elektrolizi ile ve BeF_2 nin Mg ile, indirgenmesiyle elde edilir. Diğer toprak alkali metaller, eritilmiş tuzların elektrolizi ile ve oksitlerinin veya klorürlerinin alüminyum ile indirgenmesiyle elde edilir.

Periyotlar çizelgesinin diğer gruplarında olduğu gibi toprak alkali metaller grubunun ilk elementi berilyumun özellikleri grubun diğer elementlerinkinden farklıdır. Bu farklılığın temel nedeni Be^{+2} nin çapının küçük olması, dolayısı ile elektrik yükünün yoğunluğunu gösteren yük/çap oranının büyük olmasıdır. Be^{+2}, Mg^{+2} ve Al^{+3} iyonlarının yük/çap oranları (koordinasyon sayısı 6 için) sırasıyla 0,039, 0,023 ve 0,044 tür. Bu değerlere göre Be^{+2} nin özellikleri Al^{+3} inkine daha yakındır.

Bu bölümde, ilgi çekici olması nedeniyle berilyumun bazı özelliklerinin açıklanması ile yetineceğiz. Polarlaştırma gücünün yüksek olması nedeniyle berilyum bileşikleri genellikle kovalent bileşiklerdir. Eritilmiş berilyum klorürün iletkenliği düşüktür. Berilyum oksit sert ve ısıya dayanıklı bir katıdır; bu özelliği ile alüminyum oksite benzer. Alüminyum bileşiklerine bir benzerlik de karbürlerinde görülür. Al_4C_3 de olduğu gibi Be_2C nin hidrolizi sonucunda metan oluşur.

$$Be_2C(k) + 4H_2O(s) \rightarrow 2Be(OH)_2(k) + CH_4(g) \qquad (12.85)$$

Berilyum, florür ve oksoanyonlarla kararlı kompleksler oluşturur. $NaBeF_3$ türündeki komplekslerde yinelenen BeF_3^- birimlerinden oluşan uzun zincirler vardır. Metasilikatlar $(SiO_3^{-2})_m$ ve metafosfatlara $(PO_3^{-2})_m$ benzeyen bu komplekslerde berilyum, flor atomları ile düzgün dörtyüzlü olarak çevrilidir. Toprak alkali metaller grubundaki diğer elementler kompleks oluşturmaya yatkınlık göstermezler. Ancak etilendiamintetraasetat (edta) gibi çok özel ligantlarla kompleksler oluştururlar.

12.10 Geçiş Metalleri

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Ac	Rf	Ha							

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

12.10.1 Grup 11 Elementleri

Cu, Ag ve Au nun bulunduğu bu grupta atomların en dış elektron kabuklarında sadece bir elektron vardır. Elektron dizilişleri yönünden alkali metallere benzeyen bu metallerin özellikleri çok farklıdır. Örneğin K ile Cu nun özellikleri arasında büyük farklar vardır. Bu fark, potasyumda iç elektronlar arasında *d* elektronları bulunmadığı halde bakırda bulunmasından ileri gelir. Bunun bir sonucu olarak bakırın yarıçapı potasyumunkinden küçüktür. Çünkü *d* elektronlarının perdelemesi zayıftır ve değerlik elektronuna karşı etkin çekirdek yükü yüksektir. Sonuçta bakırın iyonlaşma enerjisi ve süblimleşme enerjisi daha yüksektir. Bu özellikler, grup 11 metallerinin tepkime yatkınlığının alkali metallerinkinden çok daha düşük olmasına neden olur. Başka bir farklılık da, alkali metallerde grup boyunca inildikçe tepkime yatkınlığının artmasına karşın, grup 11 metallerinde azalmasıdır. Grup 11 metallerinin en ağır elementi olan altına, tepkime yatkınlığının çok düşük olması nedeniyle soy metal denir. Bu özellikleri ve kolaylıkla şekillendirilebilmeleri nedeniyle tarih boyunca Cu, Ag ve Au para yapımında kullanılmışlardır.

Alkali metaller bütün bileşiklerinde +1 değerliğindedir. En dıştaki elektronun kaybedilmesinden sonra geriye soygaz elektron dizilişindeki iç elektronlar kalır. Kararlı soygaz yapısından elektron koparılması için

gereken enerji, kimyasal tepkimelerin sağlayabileceğinden çok daha büyük olduğundan alkali metallerde daha yüksek değerliğe rastlanmaz. Grup 11 metallerinde ilk üç iyonlaşma enerjisi arasındaki fark büyük olmadığından farklı değerliklere rastlanabilir. En çok rastlanan değerlikler olarak bakır için +2, gümüş için +1, altın için +3 tür. +1 değerlikli bakır CuCl, CuBr ve CuI gibi bazı bileşiklerde katı halinde veya CN^-, SCN^- gibi ligantlarla oluşturduğu komplekslerde kararlıdır. Bakır(I) kompleksleri olefinlerle birleşir. Bu tepkimeler, monoolefinleri diğer hidrokarbonlar veya poliolefinlerden ayırmakta kullanılır.

+2 Değerliği bakırın kararlı tuzlarının bir çoğunda ve komplekslerinde görülür. Bakır(II) kompleksleri genellikle kare düzlem yapısındadır. Çözeltilerinde bozulmuş düzgün sekizyüzlü yapı gösterir; çünkü çözücü molekülleri, molekül düzlemine dik koordinasyon konumlarına girer.

Gümüş, en kararlı bileşiklerinde +1 değerliğindedir. Bu bileşiklerden AgF, $AgNO_3$ ve $AgClO_4$ ün sudaki çözünürlüğü yüksektir. Gümüşün AgF dışındaki halojenürlerinin çözünürlükleri düşüktür. Çözünürlük AgCl > AgBr > AgI sırasını izler. Gümüşün diğer değerliklerine çok az rastlanır. Gümüş(II) iyonu, elektron yoğunluğu yüksek ve yarıçapı küçük olan florür ve oksit iyonları ile kararlı bileşikler oluşturur. Değerliğin +2 olarak göründüğü AgO aslında bir Ag(I)-Ag(III) bileşiğidir ve Ag_2O_2 şeklinde yazılmalıdır. Gümüşün +2 değerliği, $[Ag(py)_4](NO_3)_2$ kompleksinde olduğu gibi piridin veya piridin türevleriyle kararlı hale getirilir.

Altının en çok rastlanan değerliği +3 tür. Az sayıda aykırı örneğin dışında bütün altın(III) bileşikleri kare düzlem yapıdadır. +5 değerlikli altın bileşiklerine örnek olarak $Cs[AuF_6]$ verilebilir. Düzgün sekizyüzlü yapıdaki hekzafloroaurat(V) kompleksi tetrafloroaurat(III) ün florlanması sonucunda elde edilir.

$AuCl_3$ ve $AuBr_3$ çok dikkatli olarak yavaş yavaş ısıtılırlarsa Au(I) halojenürlerine dönüşür. AuI_3 kararsız bir bileşiktir; ısıtmaya gerek kalmadan kendiliğinden ayrışır.

$$AuX_3 \rightarrow AuX + X_2 \qquad X: Cl, Br, I \tag{12.86}$$

Altın(I) halojenürleri sudaki çözeltilerinde kararsızdır, metal halinde altına ve Au(III) halojenürlerine dönüşür.

$$3AuX(aq) \rightarrow AuX_3(aq) + 2Au(k) \tag{12.87}$$

12.10.2 Grup 12 Elementleri

Grup 12 elementleri, toprak alkali metaller grubundaki karşılıklarına göre yoğunlukları daha yüksek olan metallerdir. Yoğunluğun yüksek olması, *d* orbitallerindeki elektronların perdelemesinin düşük olması nedeniyle etkin çekirdek yükünün yüksek ve yarıçapın küçük olmasından ileri gelir. Bu metallerin erime ve kaynama sıcaklıkları da düşüktür. Çünkü elektron dizilişlerinde *d* orbitallerinin dışındaki *s* orbitallerinin de dolu olması, kapalı elektron kabukları oluşturur ve metal-metal bağlarını zayıflatır.

Grup 12 metallerinin tepkime yatkınlığının grup 11 metallerinkinden yüksek olması, süblimleşme enerjilerinin düşük ve +2 değerlikli iyonlarının hidratlaşma enerjilerinin yüksek olmasından kaynaklanır. Grup 11 metallerinde olduğu gibi grup 12 metallerinin tepkime yatkınlığı grupta aşağı doğru inildikçe azalır. Alkali ve toprak alkali metallerin davranışına ters olan bu davranış, grup 11 ve 12 metallerinde grup boyunca inildikçe Z* etkin çekirdek yükünde gözlenen artışın yarıçaptaki artıştan daha büyük olmasından

ileri gelir. Lantanit büzülmesi nedeniyle ikinci sıra geçiş metallerinin özelliklerinin üçüncü sıra geçiş metallerine daha yakın olduğu bilinmektedir. Bu etki Grup 11 ve 12 elementlerinde giderek azalmaktadır. Zn ve Cd tepkime yatkınlıklarının yüksek olmasıyla birbirine benzer, Hg ise düşük tepkime yatkınlığı ile aykırı davranış gösterir.

Grup 12 metallerinde en çok rastlanan değerlik +2 dir. Civa(II) genellikle düzgün dörtyüzlü kompleksler oluşturur. İlk iki ligandın bağlanmasıyla ilgili oluşum denge sabitlerinin diğerlerinden büyük olması civa(II) nin, koordinasyon sayısı 2 olan doğrusal kompleksler oluşturmaya yatkın olduğunu göstermektedir. Ayrıca civa(II) yumuşak asit olarak davranmaktadır. Kompleks oluşumunda civa(II), oksijen atomlarına göre kükürt atomlarına daha büyük bir ilgi göstermektedir. Ayrıca civa(II) halojenürlerin kararlılığının Cl < Br < I sırasında artması, bu yumuşaklığın bir sonucudur.

Grup 12 metallerinin O, S, Se ve Te ile yaptığı bileşiklerin hemen hepsi çinko blendi veya wurtzit yapısındadır. Bu genel kurala, sodyum klorür yapısındaki CdO ile ortorombik yapıdaki HgO uymamaktadır.

Çinko(I) ve kadmiyum(I) bileşikleri bilinmektedir. Ancak bu bileşikler kararsızdır ve kolaylıkla ayrışır. Civa +l değerliğinde bileşikler oluştururken iki atomlu iyon Hg_2^{+2} halinde bulunur. Bileşiklerin diyamanyetik olması, bileşimlerinde tekatomlu katyonun bulunmadığını göstermektedir.

12.10.3 Grup 3 Elementleri

Grup 3 metalleri kimyasal tepkimelere kolaylıkla girerler. İlk üç iyonlaşma enerjileri ve süblimleşme enerjileri oldukça yüksek olan bu metallerin tepkime yatkınlığı, +3 yüklü iyonlarının hidratlaşma enerjileri ve örgü enerjilerinin büyük olmasından ileri gelmektedir. Bu metallerin bileşiklerinde en çok rastlanan değerlik +3 tür. Grubun ilk elementi skandiyum, diğer elementler Y, La ve Ac dan çok alüminyuma benzer. Skandiyum metali asit ve bazlarda çözünmekte, halojenler ve azotla yüksek sıcaklıkta birleşmektedir. Alüminyumda olduğu gibi skandiyum, suda çözünmeyen $Sc(OH)_3$ oluşturur. Skandiyum hidroksit, bazik ortamda $[Sc(OH)_4]^-$ oluşturarak çözünür. Skandiyum florür ScF_3, suda çözünmeyen bir maddedir. Ancak amonyum veya alkali florürler katıldığında $[ScF_6]^{-3}$ kompleksi oluşturarak çözünür. Alüminyum klorür gibi dimer yapıdaki $ScCl_3$ suda hidroliz olur ve yine alüminyumda olduğu gibi sudaki çözeltilerinden organik çözücüler kullanılarak ayrılabilir.

Bu grubun üçüncü elementi lantan ve kendisinden sonra gelen ondört *f* bloku elementi benzer özelliklere sahiptir. Bu 4*f* bloku elementlerine lantanitler denir. Grubun dördüncü elementi aktinyum da aktinitler denilen ondört 5*f* bloku elementi ile birliktedir.

Lantanitleri içeren mineraller, gadolonit ve serit ilk kez, onsekizinci yüzyılın sonlarına doğru İsveç'te bulunmuştur. Özellikleri birbirine çok yakın olan bu metaller daha sonra bir dizi araştırma sonucunda bulunmuşlardır. Lantanitleri birbirinden ayırmak için izlenen yöntem ayrımsal kristallendirme olmuştur. Uzun süreli işlemleri gerektiren bu yöntem yerine bugün iyon değiştiriciler kullanılmaktadır. Lantanitler içinde prometyum doğada bulunmayan tek metaldir. Prometyumun en kararlı izotopu ^{147}Pm ($t_{1/2}$ = 2,6 yıl) bir ß yayıcısıdır ve ağır çekirdeklerin parçalanması sonucunda oluşmaktadır.

Lantanitlerde bir elementten diğerine gidildikçe, atom yarıçapında önemsenmeyecek ölçüde küçülme gözlenir. Ancak lantanitler grubunun sonuna varıldığında bu küçülme önemli büyüklüklere varır. Lantanit büzülmesi denilen bu etki geçiş metallerinin ve bazı geçiş metali sonrası metallerin özelliklerini etkiler.

Geçiş metallerinde olduğu gibi lantanitler dizisinde farklı elektron dizilişleri vardır. Ancak +3 değerli lantanit iyonlarının hepsinde değerlik elektronları 4*f* orbitallerindedir. Geçiş metallerinin *d* orbitallerindeki düzgün sekizyüzlü alan yarılma enerjisi 200-400 kJ/mol kadar iken, lantanit iyonlarının *f* orbitallerindeki düzgün sekizyüzlü alan yarılma enerjisi yaklaşık 1 kJ/mol dir. Bu bakımdan +3 değerlikli lantanit iyonları ligant alanından pek etkilenmezler.

Diğer elementlerin kimyasal özelliklerinde olduğu gibi lantanitler, oksijen ve flor bileşiklerinde yüksek değerliğe varırken, diğer halojenlerle özellikle iyot ile yaptığı bileşiklerde düşük değerliktedir. Bu bileşiklere örnek olarak, metal iletkenliğe sahip olmasıyla dikkat çeken LaI_2 verilebilir.

Lantanitler için kararlı değerlik olarak +3 düşünülebilir. Ancak *f* alt kabuğundaki elektron dağılımının küresel olması kararlılığı etkiler. Örneğin $4f^0$ ve $4f^7$ elektron dizilişine sahip Ce^{+4} ve Tb^{+4} kararlıdır ve +4 değerlikli diğer lantanit iyonlarına göre daha güç indirgenirler. Aynı nedenle Eu^{+2} ($4f^0$) ve Yb^{+2} ($4f^{14}$), +2 değerlikli diğer lantanitlere göre daha güç yükseltgenirler.

Aktinyum ve onu izleyen 14 element aktinitler olarak bilinir. Aktinitler ve aktinitleri izleyen elementlerin tümü radyoaktiftir. Bunlar arasında doğada en çok bulunan aktinitler olan ^{232}Th ve ^{238}U izotoplarının yarı ömürleri ($1{,}4\times10^{10}$ ve $4{,}5\times10^{3}$ yıl) o kadar uzundur ki, radyoaktiflikleri kimyasal özelliklerini büyük ölçüde etkilemez. Diğer elementlerin bileşiklerinde radyoaktiflikten ileri gelen güçlükler vardır. Bu bileşikler suda çözündüklerinde, radyoaktiflikleri nedeniyle suyu atomlarına ayrıştırırlar.

Aktinitler için en kararlı değerliğin +3 olduğu söylenebilir. Bu, aktinitlerin ikinci yarısındaki elementler için daha belirgindir. Aktinitlerin birinci yarısındaki elementler çok çeşitli değerlikler kazanmalarıyla lantanitler ve diğer aktinitlerden ayrılır. Örneğin neptünyumun altı farklı değerliği vardır. Bu değerliklerden +4 ve +6 en kararlı olanıdır. Aktinitlerin bazıları taşınması kolay güç kaynakları olarak kullanılırlar. Sadece α ışıması yapan bu izotoplarda, α tanecikleri diğer atomlar tarafından kolaylıkla durdurulur. Durdurulan α taneciklerinin kinetik enerjisi ısıya dönüşür. Bu ısıdan elektrik üretilir. İzotopun α tanecikleri üretmesi düzenli ve çok uzun süreli olduğu için elektrik üretimi de düzenli ve uzun süreli olur. Bu özellikleri nedeniyle aktinitlerin bazıları, kalp atışlarını düzenleyen küçük pillerde kullanılır.

12.10.4 Grup 4-7 Elementleri

Geçiş metallerine, alkali ve toprak alkali metallerle benzerlikleri olması nedeniyle 11 ve 12 den başladık. Grup 3 elementleri ise çeşitli değerlikler almaya yatkın olmayan ve en çok rastlanan değerlikleri +3 olan elementler olarak incelendi. Ayrıca bu grubun içinde, *f* blokunun lantanitleri ve aktinitleri olmak üzere 28 element daha vardı. Bundan sonraki tartışmamızda grupları teker teker değil ilişkileri yönünden karşılaştırmak üzere topluca inceleyeceğiz. Bu gruplardaki elementlerin en önemli özelliği çeşitli değerliklere sahip olabilmeleridir. Grup 4 elementlerinin sahip olabilecekleri en yüksek değerlik +4 tür. Diğer grupların elementlerinin en yüksek değerlikleri grup numaralarına eşittir. Yaygın olan +2 değerliği en dış kabuktaki *s* orbitalinde bulunan iki elektronun kaybedilmesiyle oluşur.

Geçiş metallerinde ilk iki iyonlaşma enerjisi birbirinden çok farklı değildir. Grupların özellikle ilk elementlerinde 3. ve 4. iyonlaşma enerjileri yüksektir. Ayrıca aynı gruptaki elementlerde iyonlaşma enerjileri karşılaştırıldığında, ilk elementte birbirini izleyen iyonlaşma enerjileri arasındaki farkın büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle grubun ikinci ve üçüncü elementlerinde yüksek değerliklerin kararlı olduğu görülmektedir.

4. Grubun ilk elementi olan titanda +2 ve +3 değerlikleri kararlıdır. İkinci element zirkonyum ve üçüncü element hafniyumda +4 değerliği kararlıdır. Lantanit büzülmesinin etkisi bu grupta çok belirgindir. Örneğin; grupta aşağı doğru inildikçe atom yarıçaplarının büyümesi gerekirken lantanit büzülmesi nedeniyle hafniyumun yarıçapı, zirkonyumunkine yakındır (Hf: 144 pm, Zr: 145 pm). Atom ve iyon yarıçapları, elementlerin iyonlaşma enerjileri, örgü enerjileri gibi birçok özelliklerini etkiler. Bu nedenle zirkonyum ile hafniyum benzer özelliklere sahiptir ve doğada aynı minerallerde bulunurlar. Bu iki metalin birbirinden ayrılmaları oldukça güçtür. Kullanım alanlarının bir çoğunda küçük safsızlıklar önemli değildir. Ancak bu iki element arasında çok önemli bir fark vardır. Zirkonyum düşük nötron kesiti nedeniyle atom pillerinde kullanılmasına karşın, hafniyum yüksek nötron kesiti nedeniyle nötron soğurucu olarak kullanılır. Bu kullanım alanları için metal safsızlıkları önemli bir engeldir.

5. Grubun ilk elementi olan vanadyumun en kararlı değerliği +3 tür. Bu nedenle vanadyum +2 değerliğinde kuvvetli bir indirgendir. Vanadyumun +3 değerlikli bileşikleri çözelti halinde de kararlıdır. Genel eğilime uyarak grubun ikinci ve üçüncü elementleri niyobyum ve tantalın kararlı oldukları değerlik +5 tir.

6. Grubun ilk elementi kromun çok çeşitli değerlikleri vardır. Krom(II) bileşikleri kuvvetli indirgen maddelerdir. Çünkü yükseltgenme ürünü olan krom(III) bileşikleri kararlıdır. Son zamanlarda, kromun +4 değerlikli olduğu CrO_2, yüksek nitelikli ses kaydeden şeritleri kaplamada manyetik malzeme olarak kullanılmaktadır. Kromun +6 değerlikli olduğu CrO_3, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$ gibi bileşikler kuvvetli yükseltgen maddeler olarak davranırlar. Bu etkilerinin görüldüğü çözeltilerde krom, +3 dğerliğe indirgenir. Genellikle metalin yüksek değerlikli olduğu oksoanyonları haline dönüşme, bazik çözeltilerde daha kolay olur. Bu nedenle bazik çözeltilerde oksoanyonlar kolaylıkla indirgenmezler ve zayıf yükseltgenler olarak davranırlar.

Lantanit büzülmesinin etkisi, üçüncü sıra geçiş metallerinde soldan sağa gidildikçe azalmaktadır. Bu nedenle molibdenin özellikleri ile volframın özellikleri birbirinden oldukça farklıdır. Bu metaller, yerkabuğunda farklı minerallerde bulunur. Molibden kükürtle MoS_2 bileşiğini oluşturur. Bu bileşikte atomlar grafit yapısına benzer katmanlar oluşturur. Kükürt atomlarının oluşturduğu iki katman arasında molibden iyonları bulunur. Bunun dışında katmanlar arasında etkileşim zayıftır ve katmanlar birbirine göre kayabilirler. Bu özelliği nedeniyle MoS_2, hareketli makina parçalarındaki sürtünmeyi önlemek amacıyla katı yağlayıcılar olarak kullanılır. İlgi çekici bir husus da, bir sonraki grubun son elementi renyumun da benzer yapıda bir sülfürünün (ReS_2) olmasıdır.

7. Grubun ilk elementi manganın +1 değerlikli olduğu bileşik, $K_5[Mn(CN)_6]$ kompleksidir. Manganın çözeltilerindeki karakteristik değerliği +2 dir. Ancak mangan(III), $K_3[Mn(CN)_6]$, $K_3[Mn(C_2O_4)_3]$, $K_3[MnF_6]$

gibi komplekslerde kararlıdır. Mangan doğada volkanik kayalarda Fe^{+2} ve Mg^{+2} ile yer değiştirmiş olarak Mn^{+2} halinde bulunur. Atmosferdeki oksijen ile yükseltgenen Mn^{+2}, mangan dioksit halinde depolanır.

Manganın +7 değerlikte olduğu en önemli bileşik $KMnO_4$, elektroliz sonucunda veya K_2MnO_4 ün klor gazı ile yükseltgenmesi sonucunda elde edilir. K_2MnO_4 ise $Mn(OH)_2$ veya $Mn(OH)_3$ ün baz ortamda yükseltgenmesiyle oluşur. Potasyum permanganat kuvvetli yükseltgen bir maddedir. Asit ortamda mor renkli permanganat iyonunun renksiz Mn^{+2} iyonuna dönüşerek gösterdiği keskin renk değişimi nedeniyle yükseltgenme-indirgenme titrasyonlarında kullanılır. Kuvvetli asit veya baz ortamının bulunmaması halinde permanganat iyonu mangan dioksite kadar indirgenir. Derişik NaOH veya KOH çözeltilerinde permanganat iyonu, parlak yeşil renkli manganat iyonuna dönüşür. Manganın +6 değerlikli olduğu MnO_4^{-2} tuzları, ancak baz ortamda veya katı halde kararlıdır. Teknesyum ve renyum için karateristik değerlik +7 dir. Bu değerlikte kararlı bileşikler oluşturduklarından $KTcO_4$ ve $KReO_4$ kuvvetli yükseltgen değildirler. Bu iki elementin uçucu oksitleri Tc_2O_7 ve Re_2O_7 ile sülfürleri Tc_2S_7 ve Re_2S_7 kararlı bileşiklerdir.

12.10.5 Grup 8-10 Elementleri

Grup VIII, üç düşey gruptan oluşur. Bu gruplardaki elementler yatay sıra boyunca incelendiğinde benzerlikler görülür. Örneğin grupların ilk elementleri demir, kobalt ve nikelin yarıçapları sırasıyla 126, 125 ve 125 pm dir. Bu elementlere demir üçlüsü denir. Aynı benzerlik diğer elementlerde de vardır. Ru, Rh, Pd ve Os, Ir, Pt de üçerli gruplar halinde incelenir. Lantanit büzülmesi nedeniyle son iki üçerli grup birbirine benzemekte ve demir üçlüsünden ayrılmaktadır. Bu nedenle ikinci üçlüdeki Ru, Rh ve Pd ye hafif platin üçlüsü metalleri, üçüncü üçlüdeki Os, Ir ve Pt ye ağır platin üçlüsü metalleri denir.

Demir Üçlüsü (Fe, Co ve Ni): Demir üçlüsü metalleri doğada genellikle bir arada bulunur. Artı iki değerlikte oldukları basit tuzları birbirine çok benzer. Bu metallerden sadece demir, +2 nin dışında +3 değerlikte olduğu basit tuzlar oluşturur. Demir(II) tuzları kolaylıkla demir(III) tuzları haline yükseltgenirler. Buna karşılık kobalt(III) iyonları sudaki çözeltilerin de kobalt(II) ye indirgenerek suyu yükseltger. Nikel ise basit tuzlarında daima +2 değerliktedir.

Demir(II) d^6 iyonudur ve $[Fe(CN)_6]^{-4}$ gibi düşük spinli kararlı kompleksler oluşturur. Ligantların birçoğu, yüksek elektrik yükü nedeniyle d^5 iyonu olan demir(III) ile $[Fe(CN)_6]^{-3}$ gibi düşük spinli kompleksler oluşturur. $[FeF_6]^{-3}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$ ve $[Fe(acac)_3]$ komplekslerinde olduğu gibi bir çok kompleks de yüksek spinlidir.

Kobalt(II), $[Co(NH_3)_6]^{+2}$ de olduğu gibi düzgün sekizyüzlü, $[CoCl_4]^{-2}$ de olduğu gibi düzgün dörtyüzlü kompleksler oluşturur. Bazı şelatların koordinasyon konumlarını belirli geometride tutması nedeniyle oluşan kare düzlem kompleksleri de vardır. Kuvvetli ligantların bulunması halinde kobalt(II) kolaylıkla kobalt(III) haline yükseltgenir ve $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ ve $[Co(CN)_6]^{-3}$ gibi düşük spinli düzgün sekizyüzlü kompleksler oluşturur.

Komplekslerinin çoğunda nikel, +2 değerliklidir. Nikel(II) nin kuvvetli ligantlarla oluşturduğu $[Ni(CN)_4]^{-2}$ gibi kare düzlem kompleksler diyamanyetiktir. $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ ve $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$ gibi düzgün sekizyüzlü kompleksleri de diyamanyetiktir. $[NiCl_4]^{-2}$ de olduğu gibi bazı halojenürler ve trifenilfosfin veya trifenilfosfit gibi büyük hacimli ligantlarla oluşturduğu düzgün dörtyüzlü kompleksler paramanyetiktir.

Hafif ve ağır platin üçlüleri elementleri Ru-Os, Rh-Ir ve Pd-Pt olmak üzere aynı *d* elektron dizilişine sahip ikililer halinde incelenebilir. Çünkü bu üçlülerde yatay benzerliklerden çok düşey benzerlikler önemlidir.

Rutenyum ve Osmiyum: Rutenyum ve osmiyum demir(II) ve demir(III) iyonlarınınkilere benzer kompleksler oluşturur. Komplekslerinin bir çoğunda bu metaller +4 değerliğe yükseltgenir. Rutenyum metali oksitlendiğinde RuO_2 oluşur. Bazik ortamda rutenyum tuzları kuvvetle yükseltgendiğinde RuO_4 oluşur. Rutenyumun kararlı oksoanyonları olarak rutenat RuO_4^{-2} ve perrutenat RuO_4^- vardır. Osmiyum metali veya bileşiklerinin yükseltgenmesinden OsO_4 oluşur. RuO_4 ve OsO_4 erime ve kaynama noktaları düşük uçucu bileşiklerdir. Osmiyumun oksoanyonları kararlı OsO_4 haline dönüşmeleri nedeniyle, rutenyumun oksoanyonlarından daha kararsızdır.

Rodyum ve İridyum: Rodyum ve iridyum, kararlı bileşiklerinde +3 değerliklidir. Düzgün sekizyüzlü yapıdaki bazı halojenürlerinde +4 değerliğe yükseltgenebilirler. Son zamanlarda rodyum(I) ve iridyum(I) bileşiklerinin sayısı hızla artmaktadır.

Palladyum ve Platin: Önemli bileşiklerinde palladyum ve platin +2 ve +4 değerliklerindedir. Palladyum bileşikleri genellikle $[PdCl_4]^{-2}$ ve $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ de olduğu gibi kare düzlem palladyum(II) kompleksleridir. Katı haldeki palladyum(II) klorürde bile kare düzlem $PdCl_4$ birimleri vardır. $K_2[PdCl_4]$ ün Cl_2 ile veya kral suyu (HCl-HNO_3 karışımı) ile yükseltgenmesi sonucunda $K_2[PdCl_6]$ oluşur.

Platin kompleksleri palladyum komplekslerine benzerler. Platin(II) iyonu kararlı kare düzlem kompleksler verir. Bu komplekslerde cis-trans izomerleri önemlidir. Platin(IV) kompleksleri palladyum(IV) komplekslerinden daha kararlıdır. Düzgün sekizyüzlü platin(IV) kompleksleri çeşitli cis-trans ve optik izomerlere örnek teşkil ederler. Platin(II) klorürün bir şekli benzende çözünür. Bu özelliğin nedeni çok merkezli Pt_6Cl_{12} molekülleri halinde olmasıdır. Apolar Pt_6Cl_{12} nin apolar benzende çözünmesi beklenen bir özelliktir.

PROBLEMLER

1. Beşinci grup elementlerinden azot(V) ve bizmut(V), grubun diğer üç elementinden daha kuvvetli yükseltgendir. Bu farklılık ile periyotlar çizelgesindeki genel eğilim arasında nasıl bir ilişki vardır?

2. Aşağıdaki metal hidroksitlerinin çöktürmeden hemen sonraki renk değişimini açıklayınız.

a) $Mn(OH)_2$, beyazdır, açık havada siyahlaşır.

b) $Co(OH)_2$, mavidir, ısıtılınca renk pembeye döner.

c) $Cu(OH)_2$, mavidir, ısıtılınca renk siyaha döner.

3. Aşağıdaki tepkimelerin denklemlerini yazınız.

a) Sodyum klorür çözeltisinden elektroliz ile klor elde edilmesi,

b) Sodyum iyodattan iyot elde edilmesi,

c) Kalsiyum florürden hidrojen florür elde edilmesi,

d) Sodyum klorürden hidrojen klorür elde edilmesi.

4. *p* Blokunda grupların ilk elementi fiziksel ve kimyasal özellikleri yönünden diğerlerinden farklıdır. Bu genel eğilimi de dikkate alarak aşağıdaki elementler arasındaki benzerlik ve farklılığı tartışınız.

a) Bor ile alüminyumun elektrik iletkenlikleri,

b) Karbon ile silisyumun elektrik iletkenlikleri,

c) Karbon ve silisyumun oksitlerinin yapıları ve fiziksel özellikleri,

d) Bor ve alüminyumun halojenürlerinin yapısı.

5. Sert Lewis bazlarına karşı asitlik kuvvetlerine göre BF_3, BCl_3, SiF_4 ve $AlCl_3$ bileşiklerini sıralayınız ve bu sıralamayı kullanarak aşağıdaki tepkimelerin olup olmayacağını söyleyiniz.

a) $F_4Si\text{-}N(CH_3)_3 + BF_3 \rightarrow$

b) $F_3B\text{-}N(CH_3)_3 + BCl_3 \rightarrow$

c) $Al_3Si\text{-}N(CH_3)_3 + BCl_3 \rightarrow$

6. Lityum florürün suda çözünürlüğü lityum klorürünkinden küçük, gümüş florürün suda çözünürlüğü ise gümüş klorürünkinden büyüktür. Nedenini açıklayınız.

7. BeO dışındaki bütün toprak alkali metal oksitleri sodyum klorür yapısındadır. Bu farklılığın nedenini açıklayınız.

8. $AlCl_3$, $BaCl_2$, $BeCl_2$, $CaCl_2$, CsCl, LiCl ve NaCl bileşiklerini metal-klor bağındaki iyonik karakterin artışına göre sıralayınız ve nedenini açıklayınız (İyon yarıçapları: Al^{+3} 50, Ba^{+2} 135, Be^{+2} 31, Ca^{+2} 99, Cs^{+} 169, Li^{+} 60 ve Na^{+} 95 pm dir).

9. Fosfor(V) oksitin molekül formülü P_4O_{10} dur. Bu molekülün yapısında oniki PO bağının uzunluğu 163 pm, dört PO bağının uzunluğu ise 139 pm dir. Molekülün şeklini çizerek PO bağ uzunluğundaki farkın nedenini açıklayınız.

10. Cl_3PO, Br_3PO ve Ph_3PO bileşiklerinde P-O gerilme titreşim frekansları sırasıyla 1295, 1261 ve 1190 cm^{-1} dir. Bu değişikliğin nedenini açıklayınız.

11. Karbonun allotroplarının yapılarını ve özelliklerini karşılaştırınız.

12. VSEPR kuramını kullanarak halojenler arası $IClBr^{-}$, ICl_3, BrF_6^{-}, BrF_6^{+} iyon ve bileşiklerinin geometrisini tahmin ediniz.

13. VSEPR kuramını kullanarak IF_2^{+}, IF_4^{+} ve IF_6^{+} iyonlarının geometrilerini belirleyiniz ve yaklaşık bağ açılarını yazınız.

14. Klor hemen hemen bütün metallerle klorürleri oluştururken hidrojen ancak alkali ve toprak alkali metallerle iyonik hidrürler oluşturmaktadır. Nedenini açıklayınız.

15. VSEPR kuramını kullanarak SbF_3 ve SbF_5 bileşiklerinin geometrilerini ve simetri nokta gruplarını belirleyiniz.

16. VSEPR kuramını kullanarak XeF_2, XeF_4 ve XeF_6 bileşiklerinin geometrilerini belirleyiniz.

17. P_4, P_4O_6 ve P_4O_{10} moleküllerinin yapıları arasında bir benzerlik var mıdır? Açıklayınız.

18. a) Hidroklorik, hidrobromik ve hidroiyodik asitler nasıl elde edilir? Kısaca açıklayınız.

b) Bu asitleri asitlik kuvvetine göre sıralayınız ve sıralamanın nedenini açıklayınız.

19. XeF_6 bileşiğinin HF deki çözeltisi elektriği iletir ve bazik özellik gösterir. Buna göre XeF_6 in HF içinde iyonlarına ayrışma tepkimesinin denklemini yazınız.

20. Aşağıdakileri formülleri ve merkez atomlarının değerlikleri yönünden karşılaştırınız.

a) Azot ve fosforun klorürleri,

b) Oksijen ve kükürtün florürleri.

21. Aşağıdakilerin nedenlerini açıklayınız.

a) Toprak alkali metaller, alkali metallerden daha serttir ve erime noktaları daha yüksektir.

b) Toprak alkali hidroksitlerinin bazlığı alkali metallerinkinden daha zayıftır.

c) Toprak alkali metallerin karbonatlarının karbon dioksit ve metal oksite ayrışma sıcaklığı alkali metal karbonatlardan daha düşüktür.

22. Geçiş metalleri kavramını kısaca açıklayınız. Birinci sıra geçiş metallerinde sertlik, değerlik ve spin manyetik momentin soldan sağa gidildikçe nasıl değiştiğini anlatınız.

23. Aşağıdakilerden eşelektronlu olanları gruplandırınız ve bu gruplardaki molekül veya iyonları Lewis bazlıklarına göre sıralayınız.

C_2^-, O_2, O_2^-, O_2^{-2}, N_2, NO, NO^+, CN^-, $N_2H_3^-$

24. Altının Au^- anyonu oluşturabileceğini bekler misiniz? Nedenini açıklayınız.

25. Pembe renkli bir katı olan $CoCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$ formülündeki maddenin sudaki çözeltisi de pembe renklidir. Bu çözelti gümüş nitrat ile titre edildiğinde 1 mol kompleks başına 3 mol gümüş klorür çökmektedir. Pembe renkli katı ısıtıldığında 1 mol su kaybederek mor renkli bir katıya dönüşmektedir. Bu iki katının yapı formüllerini yazınız.

26. Hidratlaşmış krom(III) klorür mavi renkli $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ tuzu olarak satılmaktadır. Bu tuzun sudaki çözeltisinin elektrik iletkenliği, yeşil renkli $CrCl_3 \cdot 5H_2O$ tuzununkinden yüksektir. Bu iki tuzun yapı formüllerini yazınız. Yeşil renkli tuzun asitlendirilmiş çözeltisinin rengi bir kaç saat içerisinde maviye dönüşmektedir. Bu dönüşümün nedenini açıklayınız ve dönüşüm denklemini yazınız.

27. Alkali metallerin aşağıdaki özelliklerinin nedenini açıklayınız.

a) Yumuşak metallerdir, erime noktaları düşük ve elektrik iletkenlikleri yüksektir.

b) Çözeltileri renksizdir, iyonları +1 yüklüdür, kompleks oluşturma yatkınlıkları düşüktür.

c) Tuzları genellikle suda çözünür.

d) Suda çözünen hidroksitlerinin bazlığı grupta aşağı doğru inildikçe artar.

e) Metalik halde kuvvetli indirgendirler.

28. CsI_3 bileşiğinin NaI_3 den daha kararlı olmasının nedenini açıklayınız.

29. Aşağıdaki ölçütleri sağlayabilmek için hangi soygazı seçerdiniz?

a) En düşük sıcaklık sıvı soğutucusu olarak,

b) Işık kaynağı olarak kullanılan elektrik boşalma tüplerinde iyonlaşma potansiyeli düşük bir gaz olarak,

c) Oksijensiz ortamda yürütülecek tepkimeler için en ucuz koruyucu gaz olarak.

EK 1

ANORGANİK BİLEŞİKLERİN İSİMLENDİRİLMESİ

Anorganik kimya dalında incelenen bileşiklerin sayısı ve karmaşıklığı arttıkça, isimlendirme konusu da giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Bir bileşiğe verilen isim, o bileşiğin bileşimini ve mümkünse yapısını açık bir biçimde yansıtmalıdır. İsimlendirme konusunda bilim adamlarının görüş birliğine varabilmelerini sağlamak amacıyla Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) çalışmalar yapmaktadır. Bu çalışmalarda kurallar geliştirilmekte ve duyurulmaktadır. İsimlendirme konusunda kabul edilmiş bazı önemli kuralları hatırlamak yararlı olacaktır.

Bileşiklerin İsimlendirilmesinde ve Formüllerin Yazılmasında Genel Kurallar:

Katyonlar veya tikel artı yükü olan atomların isimleri önce yazılır. Anyonların veya tikel eksi yükü olan atomların ismi ise daha sonra yazılır.

NaCl	Sodyum klorür
$CaCl_2$	Kalsiyum klorür
SO_2	Kükürt dioksit
CO	Karbon monoksit

İki ametalin oluşturduğu bileşiklerin formüllerinin yazılmasında hangi ametalin sembolünün önce yazılması gerektiği konusunda kural koymak güçtür. Ancak kullanılagelen formüller incelendiğinde, elementler için bir sıralama yapmak mümkündür. Bu sıralamada önce gelen elementin sembolü, bileşik formülünde önce yazılır.

Xe, Kr, B, Si, C, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, O, F.

Bu sıralama için bazı örnekler verilebilir.

BF_3, NH_3, CCl_4, H_2S, HCl, Cl_2O, OF_2, SCl_2.

İkili ametal bileşiklerinde, sembolü önce yazılan elektronegatifliği düşük elementin adı aynen kalır. Sonra yazılan ve elektronegatifliği yüksek olan elementin adının önüne **ür** takısı getirilir.

HF Hidrojen flor**ür**

CCl_4 Karbon tetraklor**ür**

H_2S Hidrojen sülf**ür**

Hidrojenin Grup l7 (VIIA) elementleri dışındaki elementlerle yaptığı ikili bileşiklerinin isimlendirilmesinde elementin kök ismi **an** takısı alır.

B_2H_6 Dibor**an**

SiH_4 Sil**an**

PbH_4 Plumb**an**

HS_n Polisülf**an**

Ancak bazı bileşiklerde bu kuralın dışına çıkılarak alışılagelmiş isimler kullanılır.

NH_3 Amonyak (az**an**)

H_2O Su (oks**an**)

PH_3 Fosfin (fosf**an**)

H_2S Hidrojen sülfür (sülf**an**)

N_2H_4 Hidrazin

İyonların ve Radikallerin isimlendirilmesi:

Tekatomlu katyonlar, elementin ismi ile adlandırılır ve değerliği parantez içinde Roma Rakamları ile belirtilir.

Fe^{+2} Demir(II) iyonu

Co^{+3} Kobalt(III) iyonu

I^{+} İyot(I) katyonu

Çokatomlu katyonlar için de yukarıdaki kural geçerlidir. Katyonun türetildiği radikalin veya grubun ismi aynı kalır.

NO^{+} Nitrozil katyonu

NO_2^{+} Nitril katyonu

Poliatomik katyon, bir nötür moleküle proton katılmasıyla oluşuyorsa, molekülün kök ismi sonuna **onyum** takısı gelir.

Amonyak	NH_3	NH_4^{+}	Am**onyum**
Fosfin	PH_3	PH_4^{+}	Fosf**onyum**
Arsin	AsH_3	AsH_4^{+}	Ars**onyum**
Metilamin	CH_3NH_2	$CH_3NH_3^{+}$	Metilam**onyum**

Azot kökenli ismi amin eki ile bitmeyen bileşiklerden oluşan katyonların isminin sonuna **yum** takısı getirilir.

Hidrazin	H_2NNH_2	$H_2NNH_3^+$	Hidraz**inyum**
Anilin	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5NH_3^+$	Anil**inyum**
Piridin	C_5H_5N	$C_5H_5NH^+$	Pirid**inyum**

Oksijen dışındaki elementlerin tekatomlu anyonlarında elementin isminin sonuna **ür** takısı eklenir.

H^-	Hidr**ür**	F^-	Flor**ür**
N^{-3}	Nitr**ür**	O^{-2}	Oksit

Bazı çokatomlu anyonların isimlerinde de **ür** takısı kullanılır. Ancak bu kurala uymayan örnekler vardır.

S_2^{-2}	Disülfür	HF_2^-	Hidrojen diflorür
OH^-	Hidroksit	CN^-	Siyanür
I_3^-	Triiyodür	N_3^-	Azid
O_2^{-2}	Peroksit	C_2^{-2}	Asetilenür (karbür)
O_2^-	Süperoksit	NH_2^-	Amid

Radikallerin isimlendirilmesinde **il** takısı kullanılır.

OH	Hidroksil	SO	Sülfinil (Tiyonil)
CO	Karbonil	SO_2	Sülfonil (Sülfüril)
NO	Nitrozil	SeO	Seleninil
NO_2	Nitril	SeO_2	Selenonil
PO	Fosforil	VO	Vanadil
ClO	Klorozil	CrO_2	Kromil
ClO_2	Kloril	UO_2	Uranil
ClO_3	Perkloril	NpO_2	Neptünil

Oksoasitler

Oksoasitlerin isimlendirilmesi, anyondaki merkez atomun ismi esas alınarak yapılır. Anyondaki merkez atomun değerliğine uygun bir takı eklenmiş isminden sonra asit sözcüğü konulur. Merkez atomun yüksek değerliği için **ik**, düşük değerliği için **öz** takısı kullanılır. Düşük değerlikten daha düşük bir değerlik varsa **hipo** öntakısı, yüksek değerlikten daha yüksek değerlik için de **per** öntakısı kullanılır.

HClO	**Hipo**klor**öz** asit
$HClO_2$	Klor**öz** asit
$HClO_3$	Klor**ik** asit
$HClO_4$	**Per**klor**ik** asit
$H_2N_2O_2$	**Hipo**nitr**öz** asit
HNO_2	Nitr**öz** asit
HNO_3	Nitr**ik** asit

H_2SO_3 Sülfür**öz** asit

H_2SO_4 Sülfür**ik** asit

Oksoasitlerin kondenzasyonu (moleküller polimerleşirken bileşimden H_2O moleküllerinin ayrılması) ile oluşan asitlerin ismi **meta** öntakısı alır. Normal oksoasit ise orto öntakısı ile belirtilir.

H_3BO_3	**Orto**borik asit	$(HBO_2)_n$	**Meta**borikasit
H_4SiO_4	**Orto**silisik asit	$(H_2SiO_3)_n$	**Meta**silisik asit
H_3PO_4	**Orto**fosforik asit	$(HPO_3)_n$	**Meta**fosforik asit

İki oksoasit molekülünün bir molekül su kaybederek dimerleşmesi sonucunda oluşan asidin ismi **di** öntakısı alır. Benzer şekilde trimerleşme ile oluşan asitin ismi **tri** öntakısı alır.

H_2SO_4	Sülfürik asit	$H_2S_2O_7$	**Di**sülfürik asit		
H_3PO_4	Fosforik asit	$H_4P_2O_7$	**Di**fosforik asit	$H_5P_3O_{10}$	**Tri**fosforik asit

Oksoasitlerde okso gruplarından birinin yerine kükürt atomu girerse asitin ismi **tiyo** öntakısı, selenyum atomu girerse **seleno** öntakısı, perokso grubu girerse **perokso** öntakısı alır.

$H_2S_2O_3$	**Tiyo**sülfürik asit	$H_2S_2O_8$	**Perokso**disülfürik asit
H_2SO_5	**Perokso**monosülfürik asit	H_3PSO_3	**Tiyo**fosforik asit

Yukarıdaki kuralların dışında kalan oksoasitler de vardır.

H_2CO_3 Karbonik asit

HOCN Siyanik asit

HNCO İzosiyanik asit

HONC Fulminik asit

$H_2S_2O_6$ Ditiyonik asit

$H_2S_2O_4$ Ditiyonöz asit

Oksoasitlerden oluşan anyonların isimlendirilmesinde asitin kök ismine uygun bir takı eklenir. İsmi öz ile biten asitlerin anyonlarının ismine **it**, ik ile biten asitlerin anyonlarının ismine de **at** takısı konulur.

HClO	Hipoklor**öz** asit	ClO^-	Hipoklor**it**
$HClO_2$	Klor**öz** asit	ClO_2^-	Klor**it**
$HClO_3$	Klor**ik** asit	ClO_3^-	Klor**at**
$HClO_4$	Perklor**ik** asit	ClO_4^-	Perklor**at**
HNO_2	Nitr**öz** asit	NO_2^-	Nitr**it**
HNO_3	Nitr**ik** asit	NO_3^-	Nitr**at**
H_2SO_3	Sülfür**öz** asit	SO_3^{-2}	Sülf**it**
H_2SO_4	Sülfür**ik** asit	SO_4^{-2}	Sülf**at**

Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon bileşiklerinin formülleri yazılırken önce merkez atomu sonra da ligantlar yazılır. İsimlerinde ise önce ligantlar, sonra merkez atomu yazılır. Formüller yazılırken birincil koordinasyon küresi köşeli parantez içine alınır. Merkez iyonu ve ligantların elektrik yüklerinin toplamı birincil koordinasyon küresinin yükünü verir. Elektrik yükü köşeli parantezin üstüne yazılır. Formülde karşıt iyonlar varsa katyonlar önce, anyonlar sonra yazılır. Koordinasyon bileşiklerinin isimlendirilmesinde merkez atomunun değerliğinin belirtilmesine dikkat edilir. Merkez atomunun değerliği iki türlü verilebilir. Stock sisteminde merkez iyonunun değerliği, komplekste metalin adının sonuna parantez içinde Roma Rakamı ile işaret belirtilmeksizin yazılır. Ewen-Basset sisteminde ise, birincil koordinasyon küresi üzerindeki elektrik yükü, metalin adının sonuna parantez içinde eksi veya artı işareti ile birlikte Arap Rakamları ile yazılır.

$[Co(NH_3)_6]^{+3}$ Hekzaminkobalt(III) iyonu
Hekzaminkobalt(+3) iyonu

$[Ni(CO)_4]$ Tetrakarbonilnikel(0)
Tetrakarbonilnikel

$K_4[Fe(CN)_6]$ Potasyum hekzasiyanoferrat(II)
Potasyum hekzasiyanoferrat(-4)

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ Hekzaakuakrom(III) klorür
Hekzaakuakrom(+3) klorür

Eğer bileşik iki kompleks iyondan oluşuyorsa benzer şekilde katyonun formülü önce yazılır ve adı önce okunur.

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ Hekzaminkobalt(III) hekzasiyanokromat(III)
Hekzaminkobalt(+3) hekzasiyanokromat(-3)

Yukarıdaki isimlendirmede görüldüğü gibi, birincil koordinasyon küresinin adı ve değerliği aralıksız olarak tek bir kelime halinde yazılır. Birincil koordinasyon küresi yüksüz veya artı yüklü ise metalin adı aynen yazılır, eksi yüklü ise metalin latin kökenli adının sonuna **at** takısı getirilir.

Al	Alüminyum	Alüminat	Cr	Krom	Kromat
Mn	Mangan	Manganat	Fe	Demir	Ferrat
Co	Kobalt	Kobaltat	Ni	Nikel	Nikelat
Zn	Çinko	Çinkat	Ag	Gümüş	Arjantat
Au	Altın	Aurat	Pt	Platin	Platinat
Sn	Kalay	Stannat	Pb	Kurşun	Plumbat
Hg	Civa	Merkürat			

Ligantların isimlendirilmesinde **o** takısı kullanılır. Nötral molekül ve radikallerin ismi aynı kalır. Bu kurala uymayan örnekler de vardır. Örneğin su için akua, amonyak için amin sözcükleri kullanılır.

F^-	Floro	Cl^-	Kloro	Br^-	Bromo	I^-	İyodo
NH_2^-	Amido	N_3^-	Azido	NH^-	İmido	NO_3^-	Nitrato
NO_2^-	Nitro	ONO^-	Nitrito	O^{-2}	Okso	H^-	Hidro (hidrido)
OH^-	Hidrokso	S^{-2}	Sülfido	SO_4^{-2}	Sülfato	SO_3^{-2}	Sülfito
$S_2O_3^{-2}$	Tiyosülfato	ClO_3^-	Klorato	ClO_2^-	Klorito	O_2^-	Perokso
OCN^-	Siyanato	SCN^-	Tiyosiyanato	CN^-	Siyano	CH_3COO^-	Asetato
CO_3^{-2}	Karbonato	$C_2O_4^{-2}$	Oksalato	H_2O	Akua	NH_3	Amin
CO	Karbonil	NO	Nitrozil	N_2	Diazot	$(C_6H_5)_3P$	Trifenilfosfin
CH_3	Metil	C_6H_5	Fenil	C_2H_4	Etilen		

Birincil koordinasyon küresindeki ligantların sayılarını belirtmek için di, tri, tetra, penta, hekza, hepta, okta, nona, deka, undeka, dodeka,... öntakıları kullanılır. Ligant sayısının bir olması halinde bir anlamına gelen mono öntakısı kullanılmaz. Ligandın isminde bu öntakılardan biri varsa veya bu öntakıların kullanılması bir farklı anlamaya neden oluyorsa, ligantların sayılarını belirtmek üzere bis, tris, tetrakis, pentakis, hekzakis,... öntakıları kullanılır. Ligandın ismi, bu öntakıdan sonra parantez içine yazılır.

İsimlendirmede, ligant adlarının baş harfinin alfabedeki yerine göre sıralama yapılır. Ancak sıralamada sayı bildiren öntakı dikkate alınmaz. Örneğin birincil koordinasyon küresinde iki amonyak molekülünün olması halinde diamin sözcüğü sıralamada d harfine göre değil a harfine göre yazılır. Eğer ligant molekülünün adında di öntakısı varsa bu takıdaki harf sıralamada dikkate alınır. Örneğin dimetilamin molekülü bir ligant ise, sıralamada d harfi kullanılır. Bu liganttan iki tane varsa sayıyı belirtmek için di değil bis ön takısı kullanılır.

$[CrCl_4(NH_3)_2]^-$ Diamintetraklorokromat(III)

$[CrCl_4((CH_3)_3N)_2]^-$ Tetraklorobis(trimetilamin)kromat(III)

Çok dişli ligantların kullanılması halinde sayı belirtmek için bis, tris, tetrakis gibi ön takılar kullanılır. Çok dişli ligantlardaki verici atomların hepsi bağlanmaya katılmayabilir. Çizelge Ek 1.1 de etilendiamin gibi ikidişli şelattan, altıdişli şelat etilendiamintetraasetata kadar çeşitli çokdişli ligantlar örnek olarak kullanılan kısaltmaları ile birlikte verilmektedir.

Çizelge Ek 1.1 de verilen dişlilik ve kısaltmalar kullanılarak aşağıdaki örnek bileşiklerin adları yazılmaktadır.

$[Co(ox)_3]^{-3}$ Trioksalatokobaltat(III) iyonu

$[Ag(NH_3)_2]^+$ Diamingümüş(I) iyonu

$[Co(NH_3)_6]Br_2$ Hekzaminkobalt(II) bromür

$[Co(en)_3)]_2(SO_4)_3$ Tris(etilendiamin)kobalt(III) sülfat

$[Pt(NH_3)_4(NO_2)Cl]CO_3$	Tetraminkloronitroplatin(IV) karbonat
$[Pd(H_2O)_2(ONO)_2I_2]$	Diakuadiiyododinitritopalladyum(IV)
$[Cu(acac)_2]$	Bis(asetilasetonat)bakır(II)
$NH_4[Cr(SCN)_4(NO)_2]$	Amonyum dinitroziltetrakis(tiyosiyanato)kromat(III)
$[Pt(phen)_2][Pt(CO_3)_2]$	Bis(fenantrolin)platin(II) bis(karbonato)platinat(II)
$Na_3[CrOF_4]$	Sodyum tetraflorooksokromat(III)
$K_3[Ag(S_2O_3)_2]$	Potasyum bis(tiyosülfato)arjantat(I)
$[Fe(Cp)_2]$	Bis(siklopentadienil)demir(II)
$[Co(N_3)(NH_3)_5]SO_4$	Pentaminazidokobalt(III) sülfat
$NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$	Amonyum diamintetrakis(tiyosiyanato)kromat(III)
$Na_2[Fe(CN)_5NO]$	Sodyum nitrozilpentasiyanoferrat(III)

Çizelge Ek 1.1 Bazı çok dişli ligantlar (şelatlar).

Ligant	Dişlilik	Kısaltma
Asetilasetonat	2	acac
Benzen	6	bz
Benzoilasetat	2	bzt
1,2-Bis(difenilfosfino)etan	2	diphos
Siklopentadienil	5	Cp
Dietilentriamin	3	dien
Dietiltiyokarbamat	1	dtc
Dietiltiyofosfat	2	dtp
Dimetilglioksim	2	dmg
Bipiridin	2	bpy
Etilendiamin	2	en
Etilendiamintetraasetat	6	edta
Oksalat	2	ox
1,10-Fenantrolin	2	phen
o-Fenilenbis(dimetilarsin)	2	diars
Propilendiamin (1,2-diaminopropan)	2	pn
Trietilentetramin	4	trien
2,2˜,2"-Tripiridin	3	tripy
Üre	1	ur

Köprü ligantlar içeren çokmerkezli komplekslerin adı köprü ligandın ismiyle başlar ve iki metal merkezini birbirine bağlayan ligandın ismine μ- öneki konulur. μ- öneki almış köprü ligandın ismi, kompleksin adından bir çizgi ile ayrılır. Aşağıda köprü ligandı içeren çokmerkezli komplekslerin adlandırmalarına örnekler verilmektedir.

$[(NH_3)_5Cr\text{-}O\text{-}Cr(NH_3)_5]Cl_4$	μ–Okso-bis(pentaminkrom(III)) klorür
$[\{(NH_3)_5Cr\}_2(\mu\text{–}OH)]Cl_5$	μ–Hidrokso-bis(pentaminkrom(III)) klorür
$[\{PtCl(P(CH_3)_3\}_2]$	di–μ–kloro-bis(klorotrimetilfosfinplatin(II))
$[\{Fe(CO)_3\}_2(\mu\text{–}CO)_3]$	tri–μ–karbonil-bis(trikarbonildemir(0))

EK 2
KARAKTER ÇİZELGELERİ

Karakter çizelgeleri, farklı geometrilerdeki molekülleri oluşturan atom orbitallerinin veya ligant grup orbitallerinin simetri işlemlerinde nasıl davrandıklarını gösterir. Çizelgelerin sol üst köşesinde molekülün nokta grubu vardır. Nokta grubu ile ilgili E, C_3, σ_v gibi simetri işlemleri sütun başlıkları olarak verilmektedir. Sütunlarda karakter adı verilen 1, -1, 0, 2 gibi sayılar bulunmaktadır. Karakterler, bir orbital veya orbital grubunun simetri işlemlerindeki davranışlarını göstermektedir. Karakterin 1 olması, orbitalin simetri işleminden sonra ayırdedilemeyen bir duruma geldiğini ve dolayısıyla orbitalin işaretinin değişmediğini gösterir. Karakterin -1 olması ise, orbitalin işaretinin değiştiğini gösterir. İkili eşenerjili hallerde her iki orbitalin de işareti aynı kalıyorsa 2, ikisi de değişiyorsa -2, yalnız biri işaret değiştiriyorsa 0 karakteri kullanılır. Daha karmaşık davranışlarda trigonometrik fonksiyonlar içeren karakterler vardır. Özdeşlik işlemi E nin altındaki sütunda görülen karakterler eşenerjililik sayısını gösterir.

Atom orbitalleri, orbital grupları veya molekül orbitalleri simetri davranışları yönünden belirli gruplar oluşturur. Bu simetri davranışları gruplarına simetri gösterimi denir. Büyük harflerle (A, B, E,...) gösterilen simetri gösterimleri, karakter çizelgesindeki yatay sıraların başında bulunur. Simetri gösterimi için kullanılan harfler şu anlamlardadır:

A, B	Eşenerjili olmayan tekli orbitaller
E	İkili eşenerjili orbitaller
T	Üçlü eşenerjili orbitaller
A	Ana simetri işlemine göre bakışımlı olan
B	Ana simetri işlemine göre bakışımlı olmayan

Önalta konulan

1 (A_1 gibi)	Ana simetri işleminden sonra gelen simetri işlemine göre bakışımlı olan
2 (A_2 gibi)	Ana simetri işleminden sonra gelen simetri işlemine göre bakışımlı olmayan
g (E_g gibi)	Evirtim işlemine göre bakışımlı olan (gerade)
u (E_u gibi)	Evirtim işlemine göre bakışımlı olmayan (ungerade)

Çizelgelerin son sağ sütununa konulan x, y, z, xy gibi semboller orbitallerin yerdeğiştirme hareketinin hangi koordinat ekseni ağırlıklı olduğunu göstermektedir. R_x, R_y, R_z sembolleri ise hangi eksen çevresinde dönme hareketi olabileceğini göstermektedir.

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2,z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	xz, yz

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz
A_u	1	-1	x, y, z,	

C_n Grupları

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	xz, yz

C_3	E	C_3	C_3^2	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$	
A	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E	1	ε	ε^*	(x, y) (R_x,R_y)	(x^2-y^2, xy)(xz, yz)
	1	ε^*	ε		

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1		x^2-y^2, xy
E	1	i	-1	-i	(x, y) (Rx,Ry)	(xz, yz)
	1	-i	-1	i		

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4		$\varepsilon = \exp(2\pi i/5)$
A	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε		
E_2	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}		x^2-y^2, xy
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2		

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i/6)$
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	1	ε	-ε^*	-1	-ε	ε^*	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	-ε	-1	-ε^*	ε		
E_2	1	-ε^*	-ε	1	-ε^*	-ε		x^2-y^2, xy
	1	-ε	-ε^*	1	-ε	-ε^*		

C_7	E	C_7	C_7^2	C_7^3	C_7^4	C_7^5	C_7^6		$\varepsilon = \exp(2\pi i/7)$
A	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	1	ε	ε^2	ε^3	ε^{3*}	ε^{2*}	ε^*	(x, y)(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^{3*}	ε^3	ε^2	ε		
E_2	1	ε^2	ε^{3*}	ε^*	ε	ε^3	ε^{2*}		x^2-y^2, xy
	1	ε^{2*}	ε^3	ε	ε^*	ε^{3*}	ε^2		
E_3	1	ε^3	ε^*	ε^2	ε^{2*}	ε	ε^{3*}		
	1	ε^{3*}	ε	ε^{2*}	ε^2	ε^*	ε^3		

C_8	E	C_8	C_4	C_8^3	C_2	C_8^5	C_4^3	C_8^7		$\varepsilon = \exp(2\pi i/8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	1	ε	i	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	$-i$	ε^*	(x, y)(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	$-i$	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	i	ε		
E_2	1	i	-1	$-i$	1	i	-1	$-i$		x^2-y^2, xy
	1	$-i$	-1	i	1	$-i$	-1	i		
E_3	1	$-\varepsilon$	i	ε^*	-1	ε	$-i$	$-\varepsilon^*$		
	1	$-\varepsilon^*$	$-i$	ε	-1	ε^*	i	$-\varepsilon$		

D_n Grupları

D_2	E	C_2(z)	C_2(y)	C_2(x)		
A_1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$(z)	$3C_2$		
A_1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	z, R_z	
E	2	-1	0	(x, y) (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy)(xz, yz)

D_4	E	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	xz, yz

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	z, R_z	
E_1	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	xz, yz
E_2	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0		(x^2-y^2, xy)

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	xz, yz
E_2	2	-1	-1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)

C_{nv} Grupları

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z,	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4(z)$	$C_2(z)$	$2\sigma_v(xz)$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	(x, y), (R_x , R_y)	(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	R_z	
E_1	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	(x, y), (R_x , R_y)	(xz, yz)
E_2	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0		(x^2-y^2, xy)

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	(x, y), (R_x , R_y)	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		(x^2-y^2 , xy)

C_{nh} Grupları

C_{2h}	E	$C_2(z)$	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$	
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E'	1	ε	ε^*	1	ε	ε^*	(x, y)	x^2-y^2 , xy
	1	ε^*	ε	1	ε^*	ε		
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E''	1	ε	ε^*	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		x^2-y^2, xy
E_g	1	i	-1	$-i$	1	i	-1	$-i$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	$-i$	-1	i	1	$-i$	-1	i		
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	1	i	-1	$-i$	-1	$-i$	1	i	(x, y)	
	1	$-i$	-1	i	-1	i	1	$-i$		

D_{nh} Grupları

D_{2h}	E	C_2(z)	C_2(y)	C_2(x)	i	σ(xy)	σ(xz)	σ(yz)		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$(z)	$3C_2$	σ_h	$2S_3$(z)	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	Z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_4(z)$	$C_2(z)$	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4(z)$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	1	-1	1	1	1	-1	R_z	
E_1'	2	2cos72°	2cos144°	0	2	2cos72°	2cos144°	0	(x, y)	
E_2'	2	2cos144°	2cos72°	0	2	2cos144°	2cos72°	0		x^2-y^2, xy
A_1''	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z	
E_1''	2	2cos72°	2cos144°	0	-2	-2cos72°	-2cos144°	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2''	2	2cos144°	2cos72°	0	-2	-2cos144°	-2cos72°	0		

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		x^2-y^2, xy
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

D_{nd} Grupları

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1	z	xy
E	2	0	-2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2,z^2
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)	

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	z	
E_1	2	√2	0	-√2	2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	-2	0	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	-√2	0	√2	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	-1	1	1	1	-1	R_z	
E_{1g}	2	2cos72°	2cos144°	0	2	2cos72°	2cos144°	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	2cos144°	2cos72°	0	2	2cos144°	2cos72°	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z	
E_{1u}	2	2cos72°	2cos144°	0	-2	-2cos72°	-2cos144°	0	(x, y)	
E_{2u}	2	2cos144°	2cos72°	0	-2	-2cos144°	-2cos72°	0		

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C_2'$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	-1	$-\sqrt{3}$	-2	0	0	(x, y)	
E_2	2	1	-1	-2	-1	1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	0	-2	0	2	0	-2	0	0		
E_4	2	-1	-1	2	-1	-1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	-1	$\sqrt{3}$	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

S_n Grupları

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	z	x^2-y^2, xy
E	1	i	-1	$-i$	(x, y) (R_x,R_y)	(xz, yz)
	1	$-i$	-1	i		

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_g	1	ε	ε^*	1	ε	ε^*	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (xz, yz)
	1	ε^*	ε	1	ε^*	ε		
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E_u	1	ε^*	ε	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	(x, y)	
	1	ε	ε^*	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$		

Kübik Gruplar

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		$E = (\exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
E	1	ε	ε^*	1		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
	1	ε^*	ε	1		
T	3	0	0	-1	(R_x, R_y, R_z) (x, y, z)	(xy, xz, yz)

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2 , x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_z, R_x, R_y)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xz, yz, xy)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_z, R_x, R_y)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

Doğrusal Gruplar

$C_{\infty v}$	E	$2\,C_\infty^{\Phi}$	...	$\infty\sigma_v$		
$A_1\equiv\sum^+$	1	1	···	1	z	x^2+y^2, z^2
$A_2\equiv\sum^-$	1	1	···	-1	R_z	
$E_1\equiv\prod$	2	$2\cos\Phi$	···	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
$E_2\equiv\Delta$	2	$2\cos2\Phi$	···	0		(x^2-y^2, xy)
$E_3\equiv\Phi$	2	$2\cos3\Phi$	···	0		
...	...	...	...	...		

$D_{\infty h}$	E	$2\,C_\infty^{\Phi}$	...	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty^{\Phi}$	...	∞C_2		
$\sum_g^+$	1	1	···	1	1	1	···	1		x^2+y^2, z^2
$\sum_g^-$	1	1	···	-1	1	1	···	-1	R_z	
$\prod_g$	2	$2\cos\Phi$	···	0	2	$-2\cos\Phi$	···	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Δ_g	2	$2\cos2\Phi$	···	0	2	$2\cos2\Phi$	···	0		(x^2-y^2, xy)
...	...	...	...	...	...	...	...	...		
$\sum_u^+$	1	1	···	1	-1	-1	···	-1	z	
$\sum_u^-$	1	1	···	-1	-1	-1	···	1		
$\prod_u$	2	$2\cos\Phi$	···	0	-2	$2\cos\Phi$	···	0	(x, y)	
Δ_u	2	$2\cos2\Phi$	···	0	-2	$-2\cos2\Phi$	···	0		
...	...	...	...	...	...	...	...	...		

EK 3
SİMETRİYE UYARLI ORBİTALLER

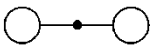
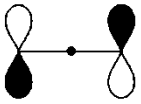
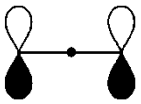
Bu ekte verilen orbital şekilleri, AB_n molekülünde uç atomlarına ait orbitallerin doğrusal birleşimlerini göstermektedir. Merkez atomları nokta ile belirtilmiştir. Şekillerin merkezindeki noktalar, D nokta gruplarında merkez atomunun kâğıt düzleminde olduğunu, C nokta grubunda ise kâğıt düzleminin üzerinde olduğunu göstermektedir. Merkezin dışındaki noktalar düğüm düzleminin geçtiği atom veya orbitalleri belirtmektedir.

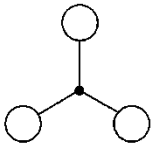
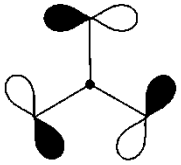
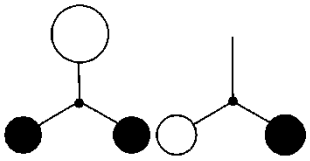
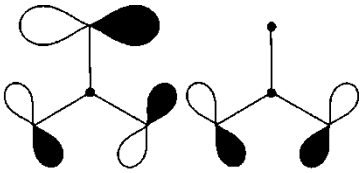
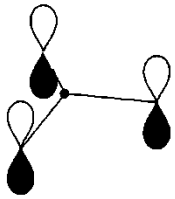
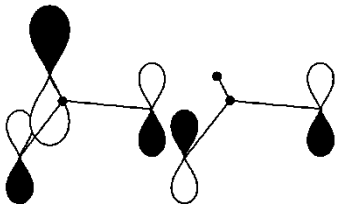
Atom orbitallerinin farklı fazları (+ veya - işaretler) koyu ve açık gölgelerle belirtilmiştir. Doğrusal birleşimlerin alınmasında farklı ağırlıkların olduğunu belirtmek için orbitaller farklı büyüklüklerde çizilmiştir.

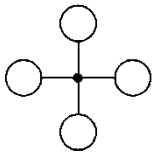
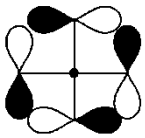
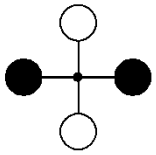
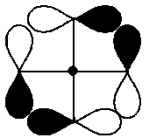
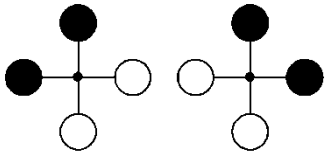
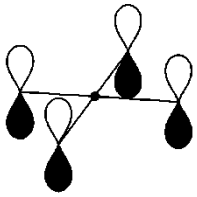
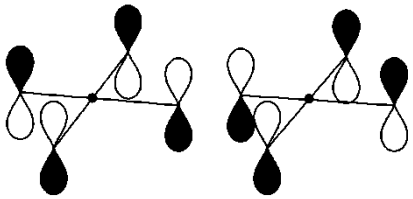
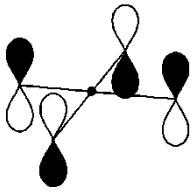
Şekillerle gösterilen doğrusal birleşimlerin simetri gösterimleri D ve C nokta grupları için ayrı ayrı verilmiştir. Örneğin aynı doğrusal bileşimin C_{4v} nokta grubundaki gösterimi A_1 iken D_{4h} de A_{1g} dir.

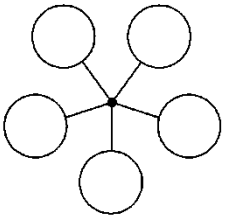
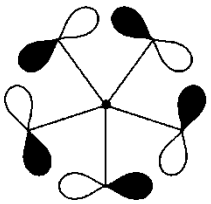
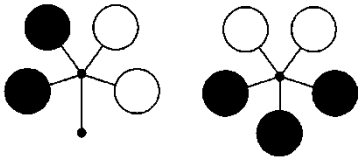
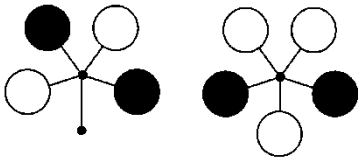
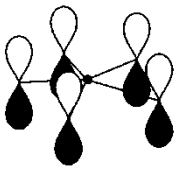
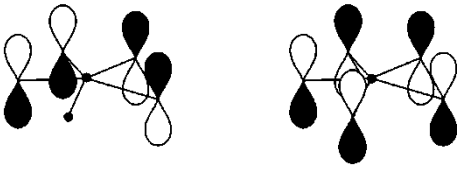
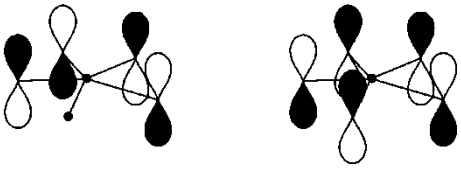
Molekül orbitalleri, uç atom orbitallerinin doğrusal birleşiminin (ligant grup orbitalleri) merkez atomunun uygun simetrideki orbitalleri ile örtüşmesi sonucunda oluşur. Bu nedenle merkez atomunun *s*, *p* ve *d* değerlik orbitallerinin farklı nokta gruplarındaki simetri gösterimleri aşağıdaki çizelgede verilmektedir. Çizelgede verilen bu gösterimler karakter çizelgelerinden çıkarılmıştır. ´

Orbital	$D_{\infty h}$	C_{2v}	D_{3h}	C_{3v}	D_{4h}	C_{4v}	D_{5h}	C_{5v}	D_{6h}	C_{6v}	T_d	O_h
s	σ	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}
p_x	π	B_1	E´	E	E_u	E	E_1'	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_y	π	B_2	E´	E	E_u	E	E_1'	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_z	σ	A_1	A_2''	A_1	A_{2u}	A_1	A_2''	A_1	A_{2u}	A_1	T_2	T_{1u}
d_{z2}	σ	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	E	E_g
d_{x2-y2}	δ	A_1	E´	E	B_{1g}	B_1	E_2'	E_2	E_{2g}	E_2	E	E_g
d_{xy}	δ	A_2	E´	E	B_{2g}	B_2	E_2'	E_2	E_{2g}	E_2	T_2	T_{2g}
d_{yz}	π	B_2	E´´	E	E_g	E	E_1''	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}
d_{xz}	π	B_1	E´´	E	E_g	E	E_1''	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}

$D_{\infty h}$	C_{2v}	
σ_g	A_1	
π_g	A_2	
π_u	B_1	
σ_u	B_2	
	A_1	
	B_2	

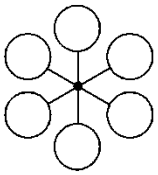
D_{3h}	C_{3v}	
A_1'	A_1	
A_2'	A_2	
E'	E	
E'	E	
A_2''	A_1	
E''	E	

D_{4h}	C_{4v}	
A_{1g}	A_1	
A_{2g}	A_2	
B_{1g}	B_1	
B_{2g}	B_2	
E_u	E	
A_{2u}	A_1	
E_g	E	
B_{2u}	B_2	

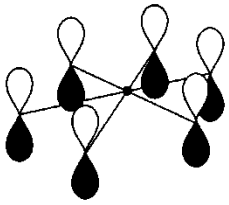
D_{5h}	C_{5v}	
A_1'	A_1	
A_2'	A_2	
E_1'	E_1	
E_2'	E_2	
A_2''	A_1	
E_1''	E_1	
E_2''	E_2	

D_{6h} C_{6v}

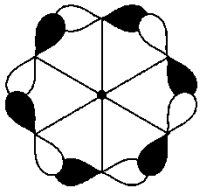
A_{1g} A_1



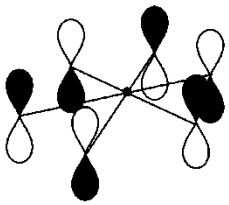
A_{2u} A_1



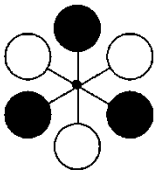
A_{2g} A_2



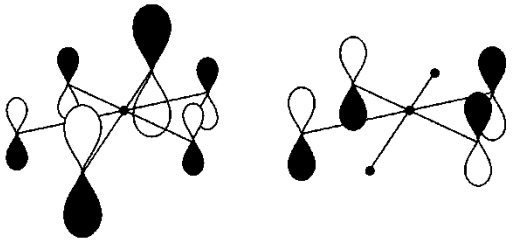
B_{2g} B_1



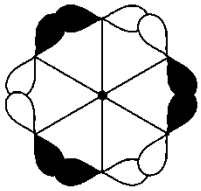
B_{1u} B_1



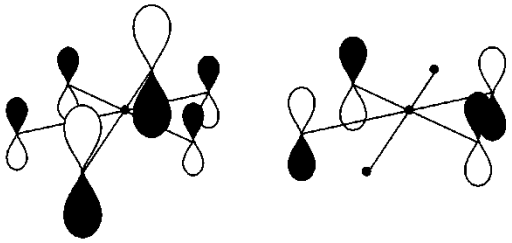
E_{1g} E_1



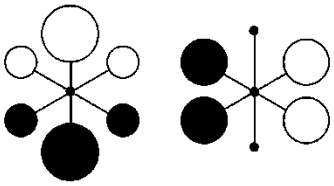
B_{2u} B_2



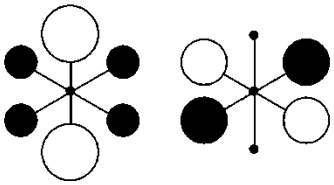
E_{2u} E_2



E_{1u} E_1

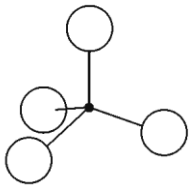


E_{2g} E_2

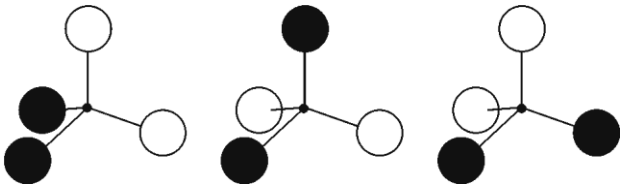


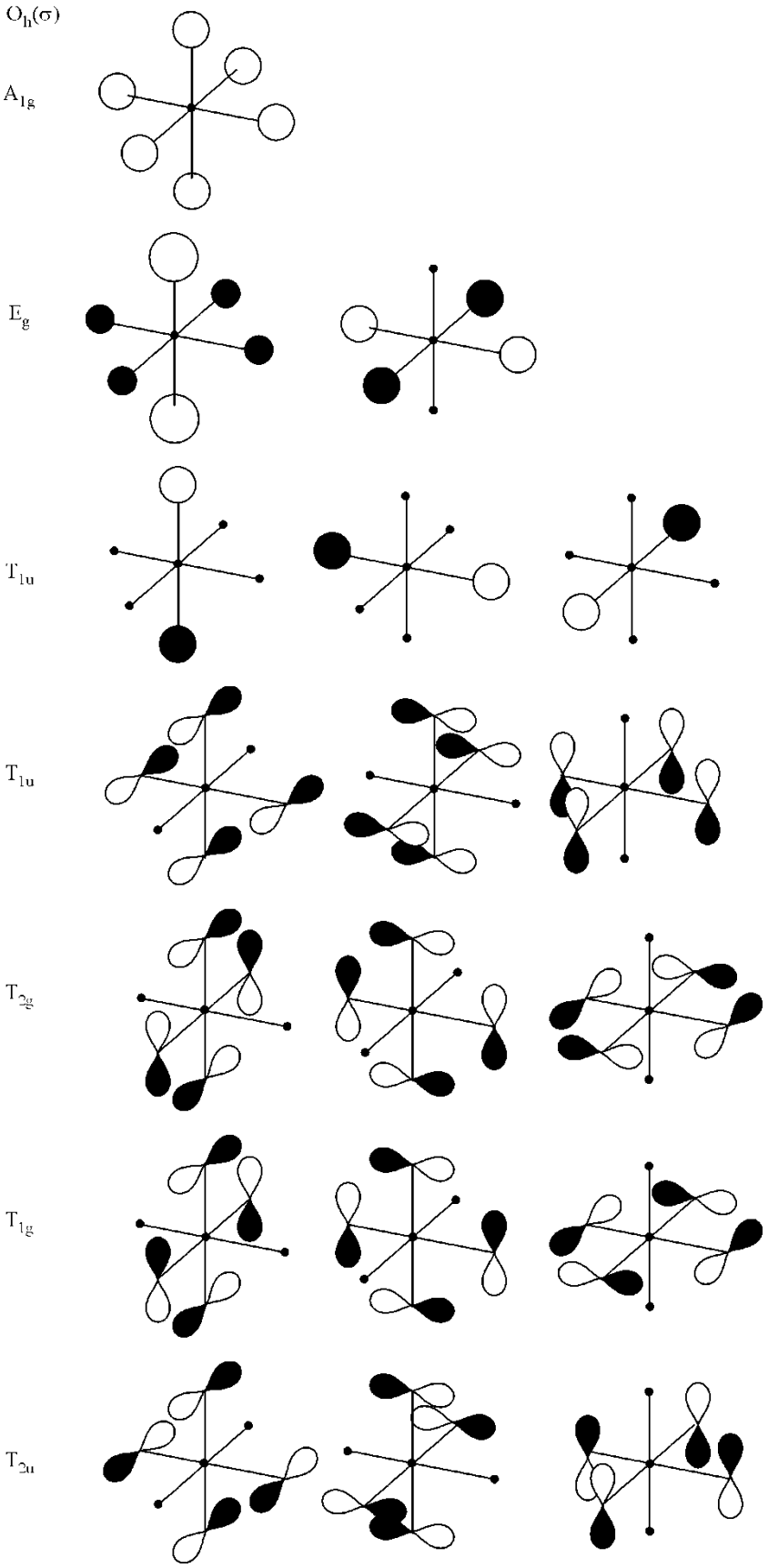
T_d

A_1



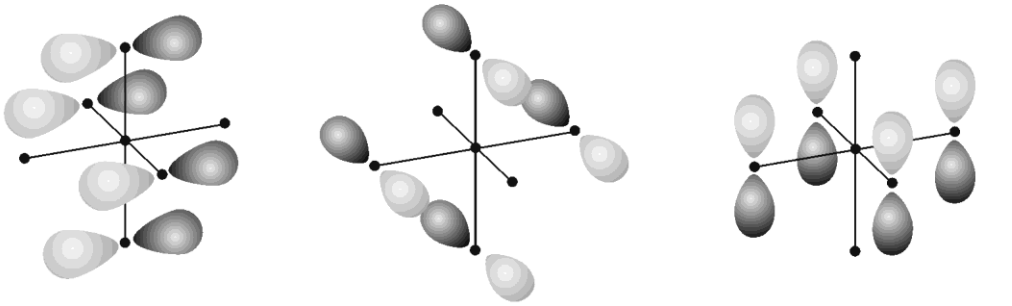
T_2



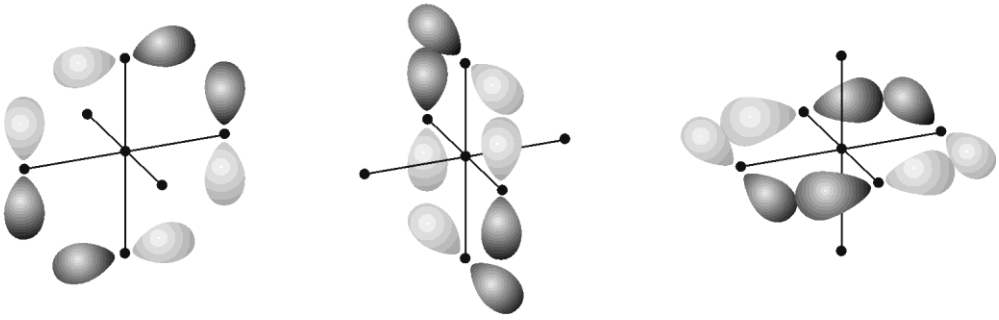

$O_h(\sigma)$
A_{1g}
E_g
T_{1u}
T_{1u}
T_{2g}
T_{1g}
T_{2u}

$O_h(\pi)$

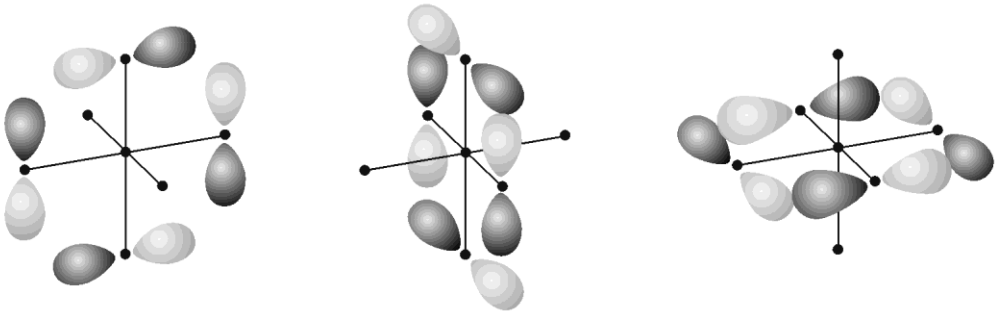
T_{1u}



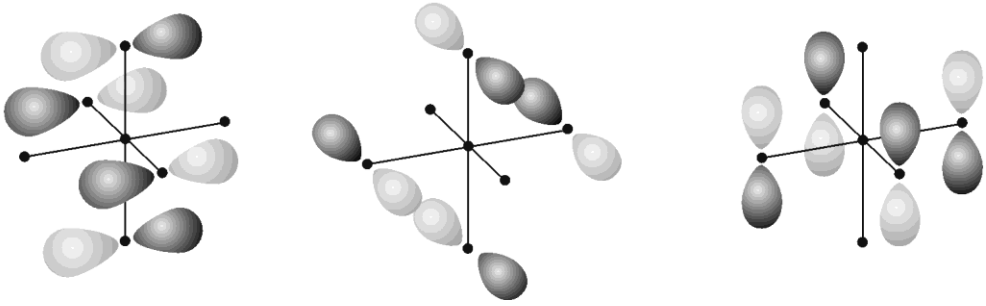
T_{2g}



T_{1g}



T_{2u}



Ek 4

TANABE-SUGANO DİYAGRAMLARI

Bu ekte düzgün sekizyüzlü yapıdaki d^2-d^8 iyonları için Tanabe-Sugano diyagramları verilmektedir. Diyagramlar ilk kez Japon bilim adamları Y. Tanabe ve S. Sugano tarafından 1954 yılında önerilmiştir (J.Phys.Chem., 9 (1954) 753). Diyagramların düşey ekseninde enerji E, yatay ekseninde düzgün sekizyüzlü yarılma enerjisi Δ_o vardır. Ancak bu enerjiler Racah parametresi *B* ye bölünerek birimsiz değerler haline getirilmişlerdir.

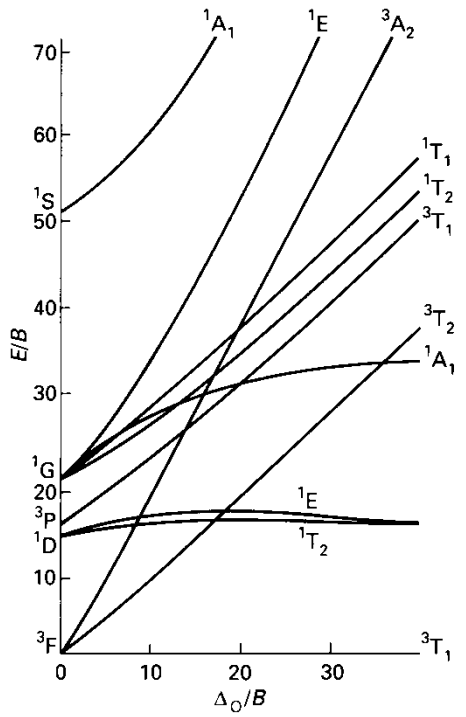
Eğrilerin herbirinin sonuna ilgili terim sembolü yazılmıştır. Terimlerin enerjileri, temel hal teriminin enerjisi başlangıç kabul edilerek verildiğinden, yatay eksen üzerinde temel hal terim sembolleri yer almaktadır. Düzgün sekizyüzlü yarılma enerjisinin sıfır olduğu düşey eksen üzerinde, merkez atomunun *d* orbitallerinin terim sembolleri yer almaktadır. Küresel simetri için verilen bu serbest iyon terim sembolleri Ek 2 deki terim sembolleri ile karşılaştırılmalıdır. Diyagramlarda merkez atomunun düzgün sekizyüzlü yarılmadan önceki (Ek 2) ve sonraki (Çizelge 9.1) terimlerinin tümü değil, yalnızca elektron geçişleri için önemli olabileceği düşünülen terimler yer almaktadır.

d^2-d^8 İyonlarının diyagramlarındaki eğriler, belirli bir Δ_o/B değerinde kesiklilik göstermektedir. Bu değer, komplekslerin zayıf alandan kuvvetli alana dönüşünün hangi yarılma enerjisinde olduğunu belirtmektedir. Örneğin d^6 iyonunun diyagramında temel hal teriminin zayıf alanda $^5T_2$, kuvvetli alanda $^1A_1$ olduğu görülmektedir.

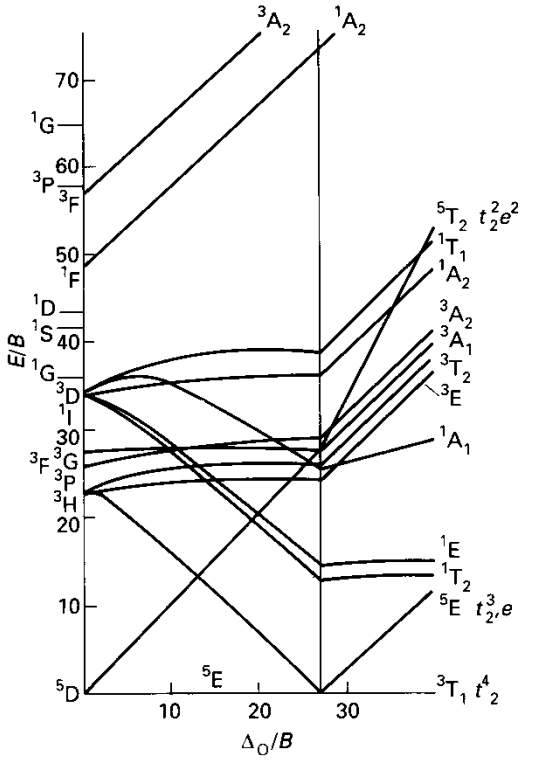
Diyagramdaki eğrilerin sayısal sonuçlar verebilmesi için Racah parametresi C nin bilinmesi gerkir. Bunun için her diyagramda C nin B parametresi cinsinden değeri verilmiştir.

Elektron geçişleri için spektrumlardan elde edilen enerjiler bu diyagramlarda kullanılarak Δ_o ve B parametreleri hesaplanır. Parametrelerin bilinmesi halinde, spektrumlardaki elektron geçişlerinin enerjileri öngörülebilir.

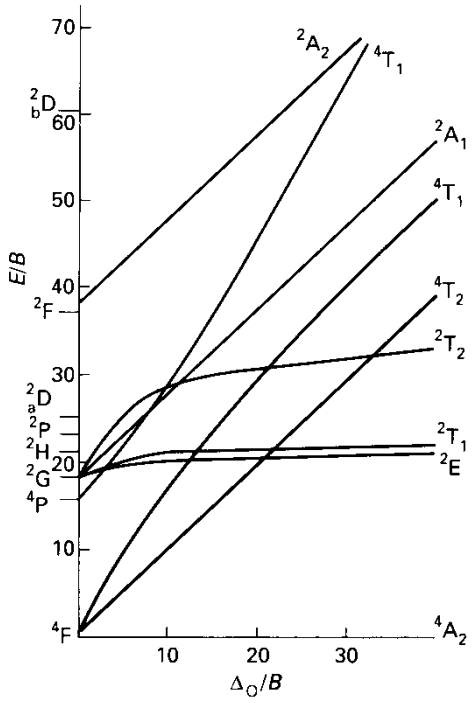
d^2, $C = 4{,}42B$



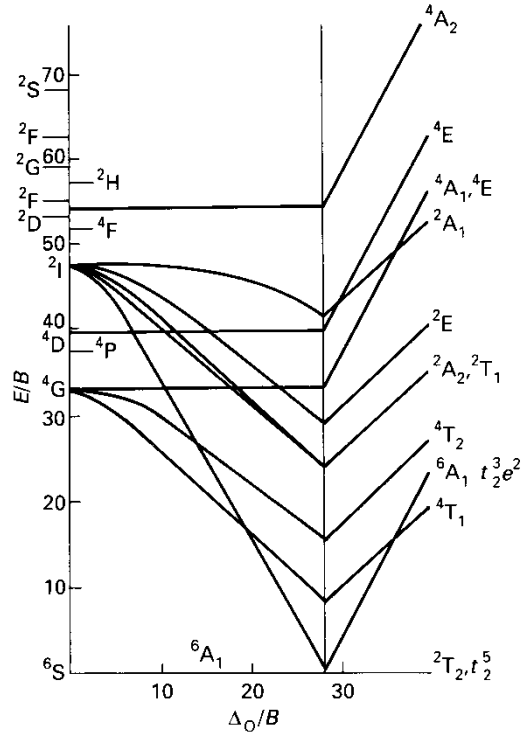
d^4, $C = 4{,}61B$



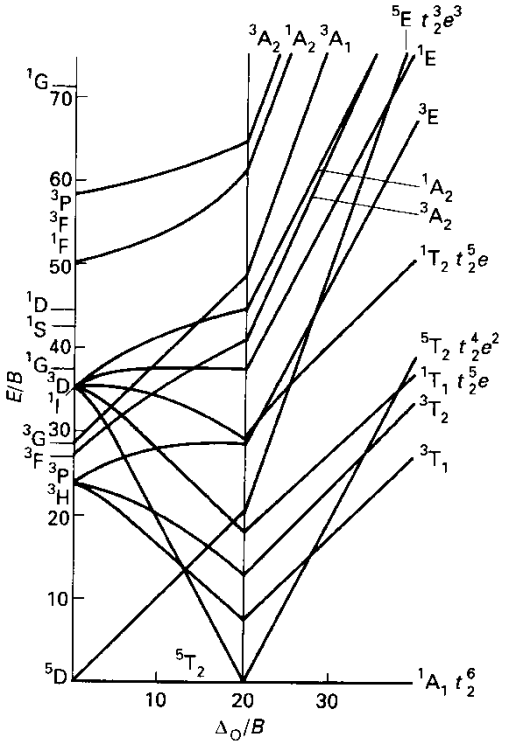
d^3, $C = 4{,}5B$



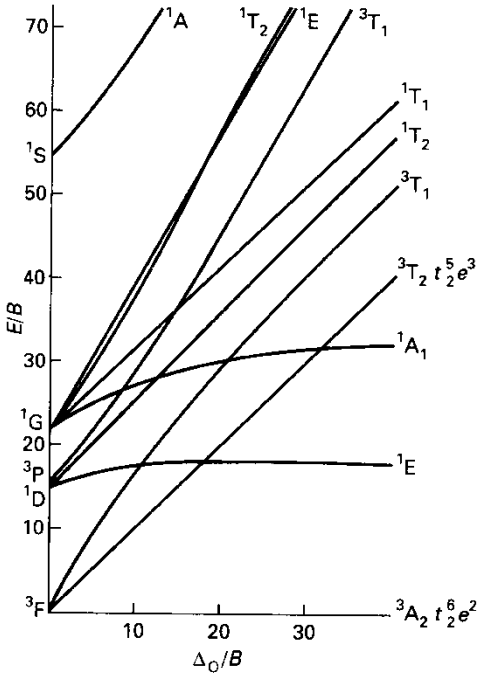
d^5, $C = 4{,}477B$



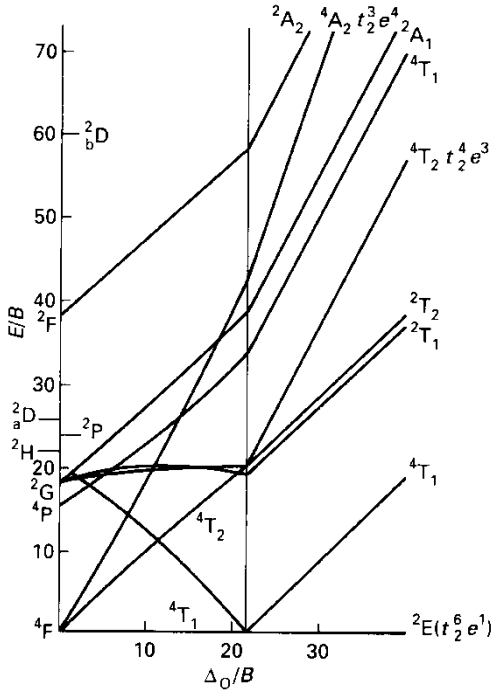
d^6, $C = 4{,}8B$



d^8, $C = 4{,}709B$



d^7, $C = 4{,}633B$



EK 5

BİRİMLER VE SABİTLER

Temel SI Birimleri (SI: Uluslararası Standart)

Fiziksel Büyüklük	**Birimin Adı**	**Birimin Sembolü**
Uzunluk	Metre	m
Kütle	Kilogram	kg
Zaman	Saniye	s
Elektrik Akımı	Amper	A
Sıcaklık	Kelvin	K
Işık Şiddeti	Kandil	cd
Madde Miktarı	Mol	mol

Türetilmiş SI Birimleri

Fiziksel Büyüklük	**Birimin Adı**	**Birimin Sembolü**	**Birimin Tanımı**
Enerji	Joule	J	$kg\ m^2s^{-2}$
Kuvvet	Newton	N	$kg\ m\ s^{-2}$
Güç	Watt	W	$kg\ m^2s^{-3} = J\ s^{-1}$
Basınç	Pascal	Pa	$kg\ m^{-1}s^{-2} = N\ m^{-2}$
Elektrik Yükü	Coulomb	C	A s
Elektrik Gerilimi	Volt	V	$kg\ m^2s^{-3}A^{-1} = J\ A^{-1}s^{-1} = J\ C^{-1}$
Elektrik Direnci	Ohm	Ω	$kg\ m^2s^{-3}A^{-2} = V\ A^{-1}$
Frekans	Herz	Hz	s^{-1}

Dönüşüm Çarpanları

1 Å = 10^{-8} cm = 100 pm

1 erg = 10^{-7} J

1 cal = 4,184 J

1 eV = 96,49 kJ mol^{-1}

1 cm^{-1} = 0,011962 kJ mol^{-1}

1 poise = 1 g cm^{-1} s^{-1} = 0,1 kg m^{-1} s^{-1}

1 debye (D) = $3{,}36 \times 10^{-30}$ C m

1 atm = $1{,}013 \times 10^5$ Pa

Birimler için Kullanılan Öntakılar.

Öntakı	Sembol	Çarpan	Öntakı	Sembol	Çarpan
Atto	a	10^{-18}	Deka	da	10
Fempto	f	10^{-15}	Hekto	h	10^{2}
Piko	p	10^{-12}	Kilo	k	10^{3}
Nano	n	10^{-9}	Mega	M	10^{6}
Mikro	μ	10^{-6}	Giga	G	10^{9}
Mili	m	10^{-3}	Tera	T	10^{12}
Santi	c	10^{-2}	Peta	P	10^{15}
Desi	d	10^{-1}	Eksa	E	10^{18}

Temel Sabitler

Büyüklük	Sembol	Değer (SI Birimi)
Işığın Boşluktaki Hızı	c	$2{,}998\times10^{8}$ m s^{-1}
Elementer Yük	e	$1{,}602\times10^{-19}$ C
Planck Sabiti	h	$6{,}626\times10^{-34}$ J s
Avogadro Sayısı	N	$6{,}022\times10^{23}$ mol^{-1}
Atomik Kütle Birimi	akb	$1{,}661\times10^{-27}$ kg
Elektronun Kütlesi	m_e	$0{,}911\times10^{-30}$ kg
Protonun Kütlesi	m_p	$1{,}673\times10^{-27}$ kg
Nötronun Kütlesi	m_n	$1{,}675\times10^{-27}$ kg
Faraday Sabiti	F	96485 C mol^{-1}
Rydberg Sabiti	R	$1{,}097\times10^{7}$ m^{-1}
Bohr Yarıçapı	a_o	$0{,}529\times10^{-10}$ m
Bohr Magnetonu	μ_B (BM)	$9{,}274\times10^{-24}$ J T^{-1}
Gaz Sabiti	R	8,314 J mol^{-1} K^{-1}
Boltzmann Sabiti	k	$1{,}381\times10^{-23}$ J K^{-1}

EK 6

PROBLEMLERİN ÇÖZÜMÜ

1.

1. a) Birinci, b) birinci (Bağıntı 1.8), c) birinci, d) birinci.
2. $\upsilon = 2{,}13\times10^{8}$ cm/s, K.E. = $2{,}06\times10^{-11}$ erg, r = $2{,}38\times10^{-8}$ cm.
3. E_6-E_1=1276 kJ/mol.
4. $\bar{\nu} = 3{,}291\times10^{5}$ cm^{-1}, λ = 30,39 nm.
5. $\Delta x \geq 5{,}15\times10^{-24}$ cm.
6. Pozitron ve elektronun toplam kütlesi ışık enerjisine dönüşür. λ = 1,21 pm.
7. Cl-Cl: 479 nm, Br-Br: 599 nm, I-I: 798 nm, F-F: 748 nm.
10. Düğüm noktası sayısı arttıkça; a) azalır, b) artar, c) yükselir, d) düşer.
11. Klorda iç elektronların 3s ve 3p ye uyguladığı perdeleme farklıdır.
12. a) İ.E.(3) = $1{,}96\times10^{-17}$ J, b) İ.E.(1) = $9{,}2\times10^{-19}$ J, c) İ.E.(2) = $1{,}53\times10^{-17}$ J.
13. S: 4330, Cl: 5425, Ar: 6642, K: 397, Ca: 667 kJ/mol.
14. Atomun elektron ilgisi, anyonunun iyonlaşma enerjisine eşittir. F: 7715, Cl: 4819 kJ/mol.
15. a) 3,75, b) 6,25, c) 4,75, d) 6,75.
16. 4p: 7,60, 3d: 13,85, 4s: 7,60, 2p: 30,55, 2s: 30,55, 1s: 34,65.
17. a) Li, b) F, c) F, d) F.
18. Birbirini izleyen iyonlaşma enerjileri arasındaki farklar karşılaştırılmalıdır. Yarı dolu $2p^3$ nedeniyle İ.E.(3)-İ.E.(2) büyük, dolu $2s^2$ nedeniyle İ.E.(6)-İ.E.(5) büyük, iç kabuk nedeniyle İ.E.(8)-İ.E.(7) çok büyüktür.
19. ET = İ.E.(1)+İ.E.(2) = 2370+5248 = 7618 kJ/mol.
20. Yarı dolu 3*p* altkabuğunun kararlılığı nedeniyle uymuyor.
21. Cs<Na<I<Ar<F.
22. a) F, b) F, c) I, d) Si.
23. Cl>S>P>Na>Cs.
24. Birinci ve ikinci kendiliğinden olur, üçüncü olmaz.
25. Fe^{+2}, As^{-3}, Cr^{+3}, Hg ve Ag için çiftlenmemiş elektron sayıları sırasıyla 4, 0, 3, 0 ve 1 dir.

26. Çizelge 1.5
27. ns^2np^3 elektron dizilişine sahip bir atomun elektron yoğunluğu dağılımı küresel simetriktir.
30. 2*s* ve 2*p*.
32. *d* altkabuğunun yarı dolu olması nedeniyle küresel simetriktir.
33. Yarı dolu altkabuğun kararlılığı nedeniyle iyonlaşma daha zordur.
34. Soldan sağa gidildikçe elektronegatiflikde gözlenen değişim, iyonlaşma enerjisindeki artışa paraleldir.

2.

1. a) V şekli, dipol momenti var, b) doğrusal, yok, c) oktet kuralına uymuyor, düzlem üçgen, yok, d) üçgen piramit, var, e) düzgün dörtyüzlü, yok, f) oktet kuralına uymuyor, ekvator konumunda ortaklanmamış elektron çifti olan üçgen çiftpiramit, var, g) V şekli, var, h) düzgün dörtyüzlü, var.
2. $HPO(OH)_2$ yapısında, iki değerli asit; asit-baz titrasyonu, iletkenlik ölçümü.
3. Beklenemez; kararlı moleküllerin merkezinde daha elektropozitif atom bulunur.
5. a) Düzlem üçgen, b) doğrusal, c) V şekli, d) düzgün dörtyüzlü, e) üçgen çiftpiramit, f) düzgün sekizyüzlü.
6. a) V şekli, b) doğrusal, c) T-şekli, d) ekvator konumunda ortaklanmamış elektron çifti bulunan üçgen çiftpiramit, e) V şekli.
8. Katyon V şeklinde, anyon ise doğrusaldır.
9. Kararlı üçgen çiftpiramit yapılarda büyük hacimli, düşük elektronegatifli metil grupları ekvator konumlarına girer.
10. a) Üçgen piramit, b) ekvator konumunda ortaklanmamış elektron çifti bulunan üçgen çiftpiramit, c) kare düzlem, d) düzgün dörtyüzlü, e) kare düzlem, f) düzgün sekizyüzlü.
11. $TeCl_4$ ekvator konumunda ortaklanmamış elektron çifti bulunan üçgen çiftpiramit, $SnCl_4$ ise düzgün dörtyüzlü yapıdadır.
12. T şekli; C_{2v}: E, C_2, σ(xy), σ(zy).
13. Üçgen çiftpiramit; D_3h: E, C_3, $3C_2$, 3σv, σh, i, S_3.
14. CH_4, düzgün dörtyüzlü, T_d: E, $4C_3$, $3C_2$, $3\sigma_v$, $3S_4$; CH_3F, üçgen piramit, C_{3v}: E, $2C_3$, 3σv; CH_2F_2, bozulmuş düzgün dörtyüzlü, C_{2v}: E, C_2, $2\sigma_v$; CF_3H, üçgen piramit, C_{3v}; CF_4, düzgün dörtyüzlü, T_d.
15. a) $C_{\infty v}$, b) D_{3h}, c) D_{6h}, d) C_{2v}, e) C_{2v}, f) C_{3v}.
17. a) CH_4, b) NO_2^-, c) NCl_3, d) NCl_3.
18. a) i, b) i, c) S_3, d) S_4, e) yok, f) S_3.
19. p_x, $C_{\infty v}$: E, C_∞, ∞C_2, $\infty\sigma_v$; d_{xy}, D_{2h}: E, C_2, $2C_2$, $2\sigma_v$, i, σ_h; d_{z2}, $D_{\infty h}$: E, C_∞, ∞C_2, $\infty\sigma_v$, σ_h, i.
21. CO_2. Bağ derecesi karbon dioksitte 2, karbonatta 1,33 tür.

22. Metilsiyanatta C≡N bağı, metilizosiyanattaki N=C bağından daha kısadır.
23. S-O bağ derecesi SO_2 de 1,5, $SOCl_2$ de 2 dir. $SOCl_2$ deki daha kısadır.
25. -137 kJ/mol.
26. H_2S: -194, PCl_3: -296 kJ/mol.
27. KCN deki C≡N bağı, KNCS deki N=C bağından daha kuvvetli olduğundan IR soğurma bandının frekansı daha yüksektir.
28. Evirtim merkezi, dönme ekseni ve buna dik dönme ekseni veya yansıma düzlemi. a) polar, b) değil, c) değil, d) polar, e) polar, f) değil.
29. S_n işleminin bulunmaması. a) değil, b) değil, c) değil, d) değil, e) kiral, f) değil.
30. C_{3v}.
31. D_{3h}.
32. D_{4h}.
33. a) 9, b) 7, c) 2
34. a) yoktur, b) E′.
35. A_2, B_1, B_2.
36. a) düzlem yapı C_{3h}, düzlem olmayan yapı C_3.
37. İki izomer, C_{2v} ve C_{3v}.
38. Simetrileri farklı olduğu için kullanılabilir.
39. Yedi düzlem vardır. Cl atomlarının sayısı 3.

3.

1. a) *s*: 1/3, *p*: 2/3, b) 1.
2. a) İyon bağı, b) A: 17 (halojenler), B: 18 (soy gazlar), c) polar kovalent.
4. Siyanojendeki C-C bağı *sp*, etandaki C-C bağı ise sp^3 hibrit orbitallerinin örtüşmesinden oluşmaktadır.
5. Propin, metandaki bir hidrojen yerine HC≡C- grubunun girmesi ile oluşturulabilir. HC≡C- deki elektronegatif *sp* hibrit orbitali metil karbonunun elektronlarını çeker ve C-C-H bağ açısının küçülmesine, dolayısıyla H-C-H bağ açılarının büyümesine neden olur.
6. H-C-H bağ açısı 109,5° den büyük olduğuna göre; C-H bağını oluşturan hibrit orbitalinin *s* karakteri 0,25 ten büyük, C-F bağını oluşturanınki 0,25 ten küçüktür. *s* karakteri büyük olan orbitalin elektronegatifliği büyüktür.
7. a) %22,6, b) %26, c) H-C-H bağ açısı 110,5° dir.

8. a) %20, b) %70, c) 114,5°.
9. %77.
10. Etilendeki C-C σ bağı daha kuvvetlidir. Çünkü etilendeki sp^2 hibrit orbitallerinin örtüşmesi etandaki sp^3 hibrit orbitallerinin örtüşmesinden daha kuvvetlidir. Ayrıca etilendeki π etkileşimi de σ örtüşmesini artırır.
11. a) CH_4, b) NO_2^- ve O_3 izoelektroniktir ve merkez atomları sp^2 hibritleşmesi yapar. Azottan daha elektronegatif olan oksijen merkez atomun çevresinden elektronları uzaklaştırdığından nitritteki bağ açısı daha küçüktür.
12. H_3NBH_3 te N-B bağı sp^3 hibrit orbitallerinin, katı bor nitrürde ve borazinde sp^2 hibrit orbitallerinin örtüşmesiyle oluşur.
14. d_{z2} orbitalleri σ, d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri π, d_{x2-y2} ve d_{xy} orbitalleri de δ etkileşimi yapar. Enerji düzeyleri $\sigma<\pi<\delta<\delta^*<\pi^*<\sigma^*$
15. Moleküle konan veya uzaklaştırılan elektronun bağ yapan ve bağa karşı orbitallerdeki elektron sayılarında yaptığı değişiklik dikkate alındığında, a) O_2^+ da bağ kısalır, bağ enerjisi büyür, O_2^- de bağ uzar, bağ enerjisi azalır, b)N_2^+ ve N_2^- d bağ uzar, bağ enerjisi azalır, c) CO^+ da değişme olmaz, CO^- de bağ uzar, bağ enerjisi azalır, d) NO^+ da bağ kısalır, bağ enerjisi büyür, NO^- de bağ uzar, bağ enerjisi azalır.
16. NO^+, NO, NO^- sırasında bağ enerjisi azalır, bağ uzunluğu artar. NO^+ diyamanyetik, NO ve NO^- paramanyetiktir.
17. a) K (küresel), b) $C_{\infty v}$, c) D_{2h}, d) D_{2h}, e) $D_{\infty h}$ nokta gruplarının simetri işlemleri.
18. Şekil 3.14 de CO için verilen MO enerji düzeyi diyagramında karbon üzerindeki bağ yapmayan molekül orbitalinin HOMO olduğu görülmektedir. Karbondan daha elektronegatif olan oksijen üzerindeki bağ yapmayan molekül orbitalinin enerjisi çok düşüktür.
19. CN^- iyonu CO ile eşelektronludur. Elektron dizilişi: $\sigma_n^2\sigma^2\pi^4\sigma_n^{*2}$.
20. a) D_{4h}, b) Şekil 3.20.
21. a) C_{3v}, b) kükürt üzerindeki bağ yapmayan molekül orbitali, c) 3*s* ve 3*p*.
22. NO^+ iyonun bağ derecesi NO dan daha büyük olduğundan N-O gerilme titreşim frekansı daha yüksektir.
23. Değerlik bağı kuramına göre :C≡O: molekülünde karbon ve oksijen atomları üzerinde birer ortaklanmamış elektron çifti ile iki atom arasında bir σ ve iki π bağı vardır. Bunlar Şekil 3.14 deki MO enerji düzeyi diyagramında da görülmektedir.
24. MO enerji düzeyi diyagramı Şekil 3.23 dekine benzer. Elektron dizilişi: $\sigma_g^2\sigma_u^2\pi_n^4\sigma_u^{*0}\sigma_g^{*0}$.
25. σ molekül orbitalleri dolu olacağından π değerlik orbitalleri dikkate alınır. Şekil 3.16 dakine benzer şekilde *p* orbitallerinin π etkileşimi dikkate alındığında üç molekül orbitali elde edilir. İyot atomlarından birer elektron ve eksi yükten de bir elektron geldiğine göre, π etkileşimi için toplam dört elektron vardır. Elektron dizilişi: $\pi^2\pi_n^2\pi^{*0}$.
26. a) D_{4h}, b) E, C_4, $4C_2$, $4\sigma_v$, σ_h, i, S_4, c) 4, d) Şekil 3.20 ye göre a_{1g}, e_u ve b_{1g}.

27. Bazlık kuvveti piperidin, piridin ve asetonitril sırasında azalır. Bu bileşiklerde azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu hibrit orbitalleri sırasıyla sp^3, sp^2 ve *sp* dir. Hibrit orbitalinin *s* karakteri arttıkça elektronegatifliği artar ve elektron vermesi güçleşir.
28. Şekil 3.26 daki MO enerji düzeyi diyagramına benzer.
29. T_d nokta grubu dikkate alınarak çizilir.
30. Şekil 3.22 deki MO enerji düzeyi diyagramına benzer.$CHF_3 > CHCl_3 > CH_4$.
31. Şekil 3.22, 3.23 ve 3.24 dekine benzer diyagramlar çizilir.
32. Şekil 3.24 dekine benzer bir ilişkilendirme diyagramı çizilir.

4.

1. $r_+ = 134$ pm.
2. M = 1,17.
4. a) 4 Na^+ ve 4 Cl^-; 1 Cs^+ ve 1 Cl^-; 4 Ca^{+2} ve 8 F^-; 4 Zn^{+2} ve 4 S^{-2}, b) NaCl: Na^+ 6, Cl^- 6; CsCl: Cs^+ 8, Cl^- 8; CaF_2: Ca^{+2} 8, F^- 4; ZnS: Zn^{+2} 4, S^{-2} 4, c) NaCl: 4 düzgün sekizyüzlü boşluk (Na^+ ile dolu) ve 8 düzgün dörtyüzlü, CsCl: 1 kübik (Cs^+ ile dolu), CaF_2: 4 düzgün sekizyüzlü, 8 düzgün dörtyüzlü (F^- ile dolu), ZnS: 4 düzgün sekizyüzlü, 8 düzgün dörtyüzlü (yarısı Zn^{+2} ile dolu).
5. $d = 3{,}49\ g{\cdot}cm^{-3}$.
6. Deneysel değerin 1,76 katı.
7. 3052 ve 3004 kJ/mol (İyonlar argon elektron dizilişine sahip olduğundan n = 9).
8. a) 4 Ca^{+2} ve 8 F^-, b) Avogadro sayısı = $5{,}94\times10^{23}$.
9. Florürlerde F^- iyonunun polarlaştırılabilirliği düşük olduğundan polarlaşma ve kovalent katkı azdır. İyonik katkı iyonlararası uzaklık arttıkça azalır ve entalpi küçülür. İyodürlerde I^- iyonunun polarlaştırılabilirliği yüksek olduğundan kovalent katkı vardır. LiI den CsI e gidildikçe kovalent katkı azalır, iyonik katkı artar. Bu değişim, oluşum entalpisini artırır.
10. MgO in örgü enerjisi LiF ünkinin yaklaşık dört katıdır.
11. Büyük sülfat iyonunun polarlaştırılabilirliği yüksektir. Yük/yarıçap oranı en yüksek olan Ca^{+2} iyonunun polarlaştırma gücü en yüksektir. Ca^{+2} ile sülfatın oksijenlerinden biri arasındaki kovalent etkileşim kuvvetli olur ve böylece zayıflayan O-S bağı kolaylıkla kırılır.
12. $Mg^{+2}O^{-2}$ nin kararlılığının nedeni, örgü enerjisinin Mg^+O^- ninkinden çok daha büyük olmasıdır.
13. Kürelerarası boşlukların az olduğu sıkı istiflenmiş NaCl yapısı.
14. 1. r_+/r_- oranı 0,414 ten çok küçüktür. 2. Küçük olan Be^{+2} iyonunun polarlaştırma gücü yüksek olduğundan Be-O bağının kovalent karakteri yüksektir. Kovalent bağın yöne bağımlı olması nedeniyle simetrik örgüden sapma olur.

15. $2{,}82\times10^{-8}$ cm.
16. $1{,}92\times10^{-8}$ cm.
17. -405 kJ/mol.
18. -927 kJ/mol.
19. Geçiş metallerinin orta kısmında kısmen dolu *d* orbitalleri kovalent bağ oluştururlar. Metal bağının yanında yöne bağımlı kovalent bağın oluşması metale sertlik kazandırır.
20. Metallerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı bitişiktir. Yalıtkanlarda bu iki enerji bandı arasındaki aralık büyük, yarıiletkenlerde küçüktür.
21. a) Kare düzlem, b) düzlem üçgen, c) düzgün sekizyüzlü, d) CsCl yapısı.
22. a) $2{,}48\times10^{-22}$ cm^3, b) 2,00 $g\cdot cm^{-3}$.
23. Hesaplanan örgü enerjisi gerçek değerden büyüktür.
25. a) p-tipi, b) n-tipi, c) hiçbiri.
26. 539 nm.
27. Schottky kusuru.
28. TiO metal, NiO yarıiletken.
29. 3,26 eV.
30. Oksit iyonları dolu bant, volfram(VI) iyonları (d^0) ise boş bant oluşturur. İndirgenme ile bir kısım volfram atomu elektron alır ve dar bir dolu bant oluşturur. Dolu oksit bandı ile boş volfram(VI) bandı arasına bu dolu volfram(VI-x) bandı girer ve n-tipi yarı iletken oluşturur.
31. Elmas yalıtkan, kurşun metalik iletken, silisyum, germanyum ve gri kalay ise yarıiletkendir.
32. Kaya tuzu yapısındaki volfram karbürde, büyük volfram atomları yüzey merkezli kübik yapıyı oluşturur ve küçük karbon atomları da düzgün sekizyüzlü boşlukları doldurur.

5.

1. Ne atomu ve diğer iyonlar eşelektronludur. Çekirdek yükü en küçük olan N^{-3} iyonunun yarıçapı en büyük, polarlanabilmesi en yüksektir.
2. 133 pm.
3. $NO>O_2>N_2$. Erime ve kaynama noktasını moleküliçi kuvvetler değil, moleküllerarası kuvvetler belirler. Aynı büyüklükteki moleküller arasındaki dipol-dipol etkileşimi London kuvvetlerinden daha büyük olduğundan, polar NO nun kaynama noktası en yüksektir. O_2 de daha çok sayıda elektron bulunduğundan London kuvvetleri N_2 dekinden daha büyüktür.
4. Dış kabuk dolu olduğundan iyon yarıçapları yeğlenir.
5. a) $CaCl_2$, b) NaCl, c) NaCl, d) VCl_3.

6. a) LiF>LiBr>LiI, b) CCl_4>NH_3>CH_4, c) BeO>CaO>NaCl.
7. a) Xe>Ne, b) CCl_4>CH_4, c) I_2>Cl_2. Hepsinde London kuvvetleri vardır.
8. a) O=O > O-O, bağ sayısı; b) C-C > Si-Si, bağ uzunluğu; c) MgO > LiF, Coulomb çekmesi, d) Xe deki London kuvvetleri He dekinden büyüktür, e) elmastaki atom örgüsü LiF deki iyon örgüsünden kuvvetlidir.
9. a) dipol-dipol, hidrojen bağı, b) London kuvvetleri, c) dipol-dipol, hidrojen bağı, d) kovalent örgünün kırılması, e) iyon örgüsünün kırılması, f) van der Waals etkileşimi.
10. İlk üçü iyonik, diğerleri kovalenttir. Katyonun yükü arttığından MgF_2 ün erime noktası NaF den yüksektir. AlF_3 de ise çok küçük olan katyon polarlanmaya neden olur ve iyonik karakter bir miktar zayıflar. İyonik yükün artmasıyla erime noktasında beklenen artış, iyonik karakterin azalmasının etkisinden daha az olduğundan erime noktası MgF_2 ünkinden biraz düşüktür. Polar olmayan son üç bileşikte van der Waals kuvvetleri etkindir. PF_5 molekül büyüklüğü sırasına göre beklenenden düşük erime noktasına sahiptir. Bunun nedeni, üçgen çiftpiramit yapıda eksen konumundaki florürlerin ekvator konumlardaki florürlerden farklı olması olabilir.
11. H_2<Xe<CCl_4<H_2O<LiI<LiF<BaO<SiO_2. H_2, Xe, ve CCl_4 apolardır. H_2O polar ve hidrojen bağı yapar. LiI deki kovalent karakter LiF den daha yüksektir. BaO de iyon yükleri büyüktür. SiO_2 atom örgüsüne sahiptir.
12. a) Artan elektrostatik etki bağı kuvvetlendirir ve bağ kısalır. b) Her yönde etkin olan iyonik etkileşime ek olarak yöne bağlı kovalent karakterin artması bağı kuvvetlendirir ve bağ kısalır.
13. PF_6^- anyonu büyük olduğundan, büyük olan $[Bu_4N]^+$ katyonu katılmalıdır.
14. Dipol-dipol etkileşimi: H_2O > C_2H_5OH > $O(C_2H_5)_2$, hidrojen bağı: H_2O > C_2H_5OH > $O(C_2H_5)_2$, van der Waals: H_2O < C_2H_5OH < $O(C_2H_5)_2$. Kaynama noktalarını bu etkileşimler belirler.
15. İyon yarıçapları (Çizelge 4.8) dikkate alındığında, LiI ün örgü enerjisinin KCl ünkinden büyük olduğu görülür. Anyon ve katyon yarıçapları arasında çok büyük fark olan LiI de hidrasyon enerjisi çok daha büyüktür. Buna göre LiI ün çözünürlüğü daha fazladır.
16. 606 pm.
17. Karışımdaki moleküllerarası etkileşimin saf bileşenlerinkinden büyük olması halinde eksi sapma olur. a) ve c) eksi sapma, bileşenlerde hidrojen bağı yok, bileşenler arasında var. b) artı sapma, suda hidrojen bağı var, bileşenler arasında yok.
18. Buz, hidrojen bağı nedeniyle O ve H atomlarının düzgün dörtyüzlü düzende bulunduğu bir kristal örgüye sahiptir. Kristalde boşluklar nedeniyle buzun yoğunluğu sudan daha düşüktür. Erime sırasında örgü kırılır, boşluklar azalır ve yoğunluk artar. Örgünün düzensiz hale dönüşmesi +4°C de tamamlanır.
19. HF de hidrojen bağı sayısı mol başına 1, H_2O da 2 dir.
20. Viskozitesi en yüksek olan suda hidrojen bağı ve dipol-dipol etkileşimi en yüksektir.

6.

1. a) F^-, SO_4^{-2}, $[Fe(H_2O)_5OH]^{+2}$, NH_3, b) H_2SO_4, PH_4^+, NH_3, $V(OH)_2^{+2}$.
2. a) $HCN > H_2O > CN^- > OH^-$; $H_2O > NH_3 > OH^- > NH_2^-$, b) birinci tepkime yürür, ikincisi yürümez.
3. $BH_3 > B(CH_3)_3$. Her iki bileşikte de Lewis asitliğinin nedeni, bor atomunun elektron eksikliğidir. Metil grubu hidrojene oranla daha elektron verici olduğundan bor üzerindeki elektron eksikliğini azaltır.
4. $BH_3 > BF_3$. Bir molekülün Lewis asitliği, molekülün LUMO enerjisinin yükselmesiyle azalır. BH_3 te LUMO, bor üzerindeki bağ yapmayan *p* orbitalidir (Şekil 3.26). Çünkü bor ile hidrojenler arasında π etkileşimi yoktur. BF_3 te ise borun bu *p* orbitali, flor atomlarının düzleme dik *p* orbitalleri ile π etkileşimi yapar. Oluşan π* LUMO dur ve enerjisi BH_3 molekülünün LUMO sundan yüksektir.
5. $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$ sırası beklenmeyen bir sonuç değildir. Çünkü halojenin yarıçapı arttıkça bor atomu ile yaptığı π etkileşimi zayıflar.
6. Asit: $SOCl_2$, SOF_2; baz: Na_2SO_3, $(NH_4)_2SO_3$.
7. Bu, SO_3^{-2} ile SO^{+2} arasında bir asit-baz titrasyonudur. Birinci basamakta $SO^{+2} \rightarrow SO^+$, $SO^+ \rightarrow SO_2$ dönüşümü vardır.
8. Sodyum metali iyonlaşarak solvatlaşmış sodyum katyonu ile solvatlaşmış elektron oluşturur. Solvatlaşmış elektron nedeniyle çözelti paramanyetiktir.
9. H_2SO_4 (asetik asit): asit, H_2SO_4 (su): asit, H_2SO_4 (amonyak): asit, $CH_3(CO)CH_3$ (amonyak): asit, $CH_3(CO)CH_3$ (su): nötür, $C_6H_5NH^-$ (amonyak): baz, $C_6H_5NH^-$ (su): baz, $C_6H_5NH^-$ (asetik asit): baz, $C_6H_5NH^-$ (sülfürik asit): baz.
10. a) $H_2TeO_4 > H_2SeO_4 > H_2SO_4$: Merkez atomu büyüdükçe polarlanabilirlik ve bununla ilgili gevşeme enerjisi artar. Isıalan gevşeme basamağı asitliği artırır. b) $HClO_4 > HClO_3 > HClO_2 > HClO$: Okso gruplarının sayısı arttıkça asitlik artar. c) $H_3PO_4 > H_2PO_4^- > HPO_4^{-2}$: Çok değerlikli asitlerde birbirini izleyen denge sabitleri giderek küçülür ve asitlik azalır.
11. Hesaplanan ΔH_{AB} (kJ/mol) değerlerine göre bazlık sırası: dimetilamin (-90,00) > piridin (-75,49) > dietiltiyoeter (-61,28) > tetrahidrofuran (-55,51).
12. Denklem 6.97 kullanılarak hesaplanan ΔH_{AB} (kJ/mol) değerleri: a) –59,48 b) -75,16 c) –90,00 d) -102,50. Geri gerginlik nedeniyle en belirgin fark trimetilaminin katılma ürününde görülmektedir.
13. Çözünen maddelerin eşlenik asit veya bazları ile çözücünün karakteristik anyon veya katyonları arasında asit-baz tepkimeleri olabilir (solvoliz). Kimyasal değişime neden olmayan solvasyon da etkiler.
14. Asitlik elekrostatik etkiden başka, molekül içi elektron göçü ile ilgili olan gevşeme enerjisine de bağlıdır. C ve S atomlarının büyüklüğü çok farklı olduğundan değerlik orbitallerinin örtüşmesi zayıftır. Elektron göçü güç olduğundan asitlik daha çok elektrostatik etkileşim tarafından belirlenir. C ve O atomlarının büyüklükleri birbirine yakın olduğundan metanolda elektron göçü kolay olur ve asitlik gevşeme enerjisi ile belirlenir.

15. Asit-baz etkileşimlerinde sert-sert, yumuşak-yumuşak ilişkisi dikkate alındığında: $[Al(H_2S)_6]^{+3}$ kararsız, $[Tl(PMe_3)_6]^{+3}$ kararlı, $[TlF_6]^{-3}$ kararsız ve $[Al(NH_3)_6]^{+3}$ kararlı.
16. Yük/çap oranı büyük olan magnezyum iyonu daha kolay hidroliz olur.
17. Her iki tuz da suda çözünerek $[M(H_2O)_6]^{+3}$ iyonlarını oluşturur. Bu komplekstekı su moleküllerinden birinin suya proton vermesi (hidroliz) çözeltinin pH değerini etkiler. Yük/çap oranı büyük olan Fe^{+3} iyonu daha kolay hidroliz olduğundan demir(III) klorür çözeltisinin pH sı daha düşüktür.
18. a) Hayır, b) oksijenin dolu *p* orbitalleri ile silisyumun boş *d* orbitalleri arasındaki π etkileşimi oksijenin elektron yoğunluğunu azaltır ve bazlığını düşürür, c) π etkileşimi nedeniyle C-O-Si bağ açısı C-O-C bağ açısından daha büyüktür. Çünkü π bağının oluşması ile OEÇ-BEÇ itmesi azalırken BEÇ-BEÇ itmesi artmaktadır.
19. Asit-baz etkileşimlerinde sert-sert, yumuşak-yumuşak ilişkisi dikkate alındığında: a) sağa, b) sağa, c) sola, d) sağa, e) sola, f) sağa.
20. Yumuşak olan asit veya bazlarda elektron göçü kolaydır. π elektronlarının yayılabilmesi nedeniyle piridindeki azot yumuşak baz olarak davranır.
21. b) $NH_3 > H_2O > H_2SO_4$, c) asetik asit sülfürik asitten zayıf amonyak ve sudan kuvvetli asit olduğuna göre tepkime denklemleri yazılır.
22. 24,87 kJ/mol, H-O bağ enerjisi H···O bağ enerjisinden 19 kat büyüktür.
23. Fazla CN^- eklenmesi ile çözünür $[Fe(CN)_6]^{-3}$ iyonu oluşur.
24. a) Alkil gruplarının elektron vericiliği ve sterik etki dikkate alındığında: $Et_3N > (i\text{-}Bu)_3N > Me_3N > NH_3$; b) Metil elektron verici, klor elektron çekici olduğundan: 2-Metilpiridin > piridin > 3-kloropiridin.
25. a) Merkez atomunun artan elektronegatifliği nedeniyle $NH_3 > PH_3 > AsH_3$; b) Uç atomların elektronegatifliği dikkate alındığında $NH_3 > NCl_3 > NF_3$ c) Metil gruplarının elektron vericiliği ve geri gerginlik dikkate alındığında dimetilamin > metilamin > trimetilamin > amonyak.
26. a) $Al(OH)_3 < Ga(OH)_3 < In(OH)_3$, b) merkez atomun elektronegatifliği ve iyonların yükü dikkate alındığında: $PO_4^{-3} > SO_4^{-2} > ClO_4^-$. Bu sıra ilgili asitlerin asitlik sırasının tersidir. c) Eşlenik asitlerin asitlik sırasına ters olarak anyonların bazlık sırası: hidrojenkarbonat < karbonat.
27. a) Okso asitlerin asitlikleri ile ilgili Pauli kurallarına göre fosforik asit ve arsenik asit için $pK_a = 2$ dir, b) merkez atomunun elektronegatifliği ve büyüklüğü (gevşeme enerjisinin büyüklüğü) nedeniyle asitlik sırası: $H_3AsO_4 > H_3PO_4$
28. Sert-sert yumuşak-yumuşak ilişkisi nedeniyle BH_3 P ye, BF_3 N ye bağlanır.
29. Halojenlerin elektronegatiflik sırasına göre asitlik için HF > HCl > HBr > HI sırası beklenir. Ancak atomların büyüklüğü ve polarlaştırılabilirliği dikkate alındığında gevşeme enerjisi grupta yukarıdan aşağıya inildikçe artacağından asitlik sırası HF < HCl < HBr < HI olur.
30. Evet, tepkime beklenir ve NaH_2PO_4 oluşur.
31. Evet, tepkime olur ve $Ca(HCO_3)_2$ oluşur.

32. a) Anilin asetik asit içerisinde kuvvetli bazdır, b) çinkonun amonyakta çözünmesi olayında çinko amit oluşur. Amonyum iyodür eklenmesi ile çinko iyodür çöker. İyodür eklenmesine devam edildiğinde çözünür $[ZnI_4]^{-2}$ iyonu oluşur.
33. n-C_3H_7OH > C_2H_5OH > CH_3OH. Alkil grubundaki karbon sayısının artması gevşeme enerjisini büyütür.

7.

1. $[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$ hekzaminkobalt(III) hekzanitrokobaltat(III);
   $[Co(NH_3)_5NO_2][CoNH_3(NO_2)_5]$ pentaminnitrokobalt(III) aminpentanitrokobaltat(III);
   $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ tetramindinitrokobalt(III) diamintetranitrokobaltat(III);
   $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ triamintrinitrokobalt(III).
2. $[Cu(NH_3)_3Cl][PtNH_3Cl_3]$, $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$, $[Pt(NH_3)_3Cl][Cu(NH_3)Cl_3]$.
3. D_{3h}
4. Altı izomer vardır. Bunlardan ikisi birbirinin enantiyomeridir.
5. Birinci izomer *trans*-$[Co(en)_2ClNO_2]NO_2$; gümüş nitrat ile tepkime vermediğine göre Cl^- koordinasyon küresinin içindedir, etilendiamin ile tepkime vermediğine göre Cl^- ve NO_2^- ligantları trans konumlardadır. İkinci izomer *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)_2]Cl$; gümüş nitrat ile tepkime verdiğine göre Cl^- koordinasyon küresinin dışındadır, etilendiamin ile tepkime vermediğine göre NO_2^- ligantları trans konumlardadır. Üçüncü izomer *cis*-$[Co(en)_2(NO_2)_2]Cl$.
6. Üçgen çiftpiramit D_{3h}, karepiramit C_{4v}, tekşapkalı üçgen prizma C_{2v}, kare antiprizma D_{4d}.
8. cis izomer iki, trans bir pik verir.
9. mer veya fac izomerler oluşabilir.
11. Asit çözeltide $[Cr(H_2O)_5Cl]^{+2}$ katyonu $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$ katyonuna dönüşür.
12. a) $[Cr(ox)_3]^{-3}$ ve $[Co(edta)]^-$ kiraldir.
13. a) MX_4Y_2 üç, MX_3Y_3 üç; b) dört.
14. Büyük ligantlar düzgün dörtyüzlü yapıyı yeğler.
15. a) Potasyum hekzasiyanoferrat(II), b) hekzaminkrom(III) klorür, c) potasyum tetraoksoferrat(II), d) potasyumetilendiamintetraasetatkobaltat(III), e) triakuaamindihidroksokrom(III) nitrat, f) tetrapiridinplatin(II) tetrakloroplatinat(II), g) bis(etilendiamin)dikloronikel(II), h) potasyum etilentrikloroplatinat(II), i) μ-hidrokso-bis(pentaminkrom(III)) klorür, j) tris(etilendiamin)kobalt(III) sülfat.
16. a) $Cl_2AuCl_2AuCl_2$, b) $[Ag(S_2O_3)_2]^{-3}$, c) $[Cu(H_2O)OH]^+$, d) $[Co(NO_2)_6]^{-3}$, e) $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$, f) $[Mn(CO)_5]_2$, g) $Br_2Pt(SMe_2)_2PtBr_2$, h) $Ba[BrF_4]_2$, i) $[(NH_3)_5Cr\text{-}OH\text{-}Cr(NH_3)_5]Cl_5$, j) $[Cr(NH_3)_5ONO]SO_4$.

17. a) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ ve $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$, b) $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ ve $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$, c) $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ ve $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$, $[Ir(NH_3)_5NCS]Cl_2$ ve $[Ir(NH_3)_5SCN]Cl_2$, d) $[Pt(NH_5)_4Cl_2]Br_2$ ve $[Pt(NH_5)_4Br_2]Cl_2$, e) *cis*-$[CrCl_2(NH_3)_4]^+$ ve *trans*-$[CrCl_2(NH_3)_4]^+$.

8.

1. Kobalt kompleksinde düzgün dörtyüzlüden kare düzleme dönüşüm KAKE yi değiştirmediği halde, bakır kompleksinde artırır.
2. Verilen değerden çiftlenmemiş elektron sayısı 3 olacağından, düşük spin D_{4h} mümkün olmaz.
3. Hesaplanan değerden sapma, orbital manyetik momentin katkısından ileri gelir. a) yüksek, b) düşük, c) yüksek, d) düşük, e) düşük, f) yüksek.
4. a) 5,92 b) 0 c) 1,73 d) 0.
5. Suyun oksijeni ile spinel yapıdaki oksijenlerin aynı ligant kuvvetine sahip olduğu varsayılarak OKKE Ni^{+2} için 7098 ve Mn^{+3} için 8862 cm^{-1} bulunur. Mn^{+3} düzgün sekizyüzlü boşluğu tercih edeceğinden yapı normal spineldir. Güvenirliliği ekileyen etmenler: Varsayım geçerli olmayabilir, yapının enerjisi OKKE den başka faktörlere de bağlıdır.
6. Sudaki çözeltilerinde zayıf alan düzgün sekizyüzlü akua kompleksleri için diğer etkenlerin aynı olduğu varsayıldığında Mn^{+3} (d^4) $\rightarrow$ Mn^{+2} (d^5) dönüşümü yarı dolu altkabuk kararlılığı getirir.
7. bkz. Çizelge 8.13.
8. Klorür π verici, siyanür π alıcı olduğu halde amonyak π etkileşimi yapmaz. π vericiler yarılma enerjisini küçültürken π alıcılar büyültür.
9. Merkez iyonun yükü arttıkça ve gruplarda inildikçe yarılma enerjisi artar.
10. Bağ derecesi her ikisi için de ikidir.
11. Yüksek basınç altında metal-ligant bağı kısalır, yarılma enerjisi büyür, düşük spine dönüşüm olur, spin manyetik momenti küçülür.
12. bkz. Şekil 8.20b.
13. Her ikisinde de uzar.
14. a) 2,83 b) 1,73 c) 0 d) 0 e) 1,73 f) 0.
15. a) Diyamenyetik olan kırmızı kompleksin kare düzlem, paramanyetik olan yeşil kompleksin düzgün dörtyüzlü olması beklenir. b) Yarılma enerjisi daha büyük olan kare düzlem yapıda $d \rightarrow d$ geçişi görünür bölgenin yüksek enerjili kısmını soğurduğundan düşük enerjili kırmızı renk gözlenir.
16. bkz. Şekil 8.18.
17. Ters spinel.
18. a) CN^- iyonu CO ile eşelektronludur. bkz. Şekil 8.20. b) bkz. Şekil 8.19.
19. a) sp^3, b) düzgün dörtyüzlü, c) 2,83 B.M.

20. a) Cr^{+2} < Mn^{+2} çiftlenmemiş elektron sayısı , b) Fe^{+2} < Co^{+3} iyonun yükü, c) Fe^{+2} > Ru^{+2} *d* orbitallerinin büyüklüğü.
21. Altın(III) kuvvetli nitrit ligandı ile düzgün dörtyüzlü kompleks oluşturmaz. d^8 iyonu kare düzlem kompleks yapmaya yatkındır.
22. Düşük spinli, diyamanyetiktir.
23. $CoCr_2O_4$ normal, $CoFe_2O_4$ ters spineldir.
24. İkisi de düşük spinlidir. Demir kompleksinin KAKE si manganınkinden daha büyüktür. Fe-CN bağı daha kuvvetlidir. a) Bağ kopması daha kolay olacağından mangan kompleksi, b) bağ oluşumu daha kolay olacağından demir kompleksi.
25. KAKE değişim -423,6 ve +130 kJ/mol dür. Birinci tepkime daha ısıverendir.
26. a) $t_{2g}^5e_g^2$, b) -95,8 kJ/mol, c) uyumludur. Çizelge 8.8 den P = 250 kJ/mol dür. 10Dq = 119,7 kJ/mol dür. 10Dq < P.
27. Düşük spinli düzgün sekizyüzlü. Jahn-Teller bozulması nedeniyle farklıdır.
28. Merkez iyonundaki elektron yoğunluğu arttıkça M→CO geri bağlanması artacağından, M-C bağı kuvvetlenir, C-O bağı zayıflar.
30. a) yok, b) uzama, c) yassılaşma, d) yassılaşma, e) uzama.

9.

1. $t_{2g}^3e_g^2$ elektron dizilişine sahip Mn^{+2} iyonunda elektron geçişleri orbital ve spin yönünden yasaklıdır. Yasaklı geçişlerin olasılığı düşük ve soğurma bantları zayıftır.
2. $^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{2g}$, $^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{1g}$, $^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{1g}$.
3. Terimlerin enerjisi: $^4A_{2g}$ < $^4T_{2g}$ < $^4T_{1g}$ < $^4T_{1g}$.
4. Cu^{+2} mavi, Cr^{+3} yeşil, Ni^{+2} yeşil.
5. İlk üç bant *d*→*d* geçişlerinden, yüksek enerjili şiddetli bant yük aktarım geçişinden ileri gelir.
6. *d*→*d* geçişleri olmadığı halde, L→M yük aktarım geçişleri renge neden olur. Etkin çekirdek yükü daha büyük olan Mn^{+7} iyonunun 3*d* orbitalleri daha düşük enerjilidir. Oksijenlerin aynı kaldığı varsayıldığında L→M geçişinin enerjisi permanganatta daha düşüktür.
7. L→M geçişlerinden biri okso grubundan metalin e düzeyine, diğeri t_2 düzeyine olduğundan, aralarındaki fark Δ_t ye eşit olmalıdır.
8. $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ iyonları soluk mavi yeşil rengi *d*→*d* geçişlerinden, CrO_4^{2-} iyonunun keskin sarı rengi L→M geçişlerinden ileri gelir.
9. $^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{1g}$. 24984 cm^{-1}.

10. Tek pik verenler: d^1, d^6, d^4, d^9; üç pik verenler: d^2, d^7, d^3, d^8. b) d^1 ve d^6: $T_{2g}\rightarrow E_g$; d^4 ve d^9: $E_g\rightarrow T_{2g}$; d_2 ve d_7: $T_{1g}\rightarrow T_{2g}$, $T_{1g}\rightarrow T_{1g}(F)$, $T_{1g}\rightarrow A_{2g}$; d^3 ve d^8: $A_{2g}\rightarrow T_{2g}$, $A_{2g}\rightarrow T_{1g}(F)$, $A_{2g}\rightarrow T_{1g}$.
11. a) $T_{1g}\rightarrow T_{2g}$, $T_{1g}\rightarrow T_{1g}(F)$, $T_{1g}\rightarrow A_{2g}$.
13. a) bkz. Çizelge 9.2, b) bkz. Çizelge 9.4, c) $^4A_{2g}$, $^4T_{1g}$, $^4T_{1g}(P)$, $^4T_{2g}$.
14. bkz. Çizelge 9.2
15. $^1S_0$, $^1S_0$, $^1S_0$, $^2D_{5/2}$, $^7S_3$, $^6S_{5/2}$, $^1S_0$.
16. d^1 iyonunda $T_{2g}\rightarrow E_g$ geçişidir. Gözlenen menekşe rengi yüksek enerjili olduğundan soğurulan ışıma düşük enerjili olmalıdır.

10.

1. Termodinamik kararlılık yerdeğiştirme hızıyla paralellik gösterdiğine göre tepkime birleşmeli mekanizma izlemelidir. Giren ligandın bağlanarak beş koordinasyonlu ara madde oluşturması hız belirleyen basamak olmalıdır.
4. a) II, b) V, c) III, d) I, e) IV, f) V, g) I, h) I.
7. Sayfa 331 deki şekiller.
8. C atomunun küçük olması nedeniyle karbon-ligant bağı daha kuvvetlidir. Hidrolizde karbon ayrışmalı, silisyum birleşmeli mekanizma izler. Ayrışmalı mekanizmada hız belirleyen basamak C-Cl bağının kırılması, birleşmeli suyun silisyuma bağlanmasıdır. Fenil grupları ile karbon arasındaki π etkileşimi C-Cl bağının zayıflamasına neden olduğundan karbonda hız belirleyen basamak hızlıdır. Büyük olan silisyumda π etkileşimi etkin değildir.
9. CN^-: π bağı kuramı, H^-: σ bağı kuramı.
10. Üçgen çiftpiramit yapıdaki bileşiklerde üç flor atomundan ikisi eksen konumlarında, diğeri ekvator konumundadır. Metil gruplarının sterik etkisi nedeniyle florların yerdeğiştirmesi güçleşir.
11. fac ve mer izomerleri. fac izomeri enantiyomeriktir. fac→mer dönüşümü olmaz. Enantiyomerler üçgen prizma üzerinden birbirine dönüşür.
12. Trans yönlendirme sırası $R_3P > Cl^- > R_3N$ olduğundan R_3P trans, R_3N ise cis izomeri oluşturur.
13. Kare düzlem yapısı koordinasyonca doygun değildir.
14. Boş koordinasyon konumları büyük etil grupları tarafından bloke edildiğinden tepkime ayrışmalı mekanizma izler.
15. Trans yönlendirme sırasının $NO_2^- > Br^- > py > NH_3$ olduğu dikkate alınır.
16. $[K(H_2O)_6]^+ > [Sr(H_2O)_6]^{+2} > [Y(H_2O)_6]^{+3} > [Fe(H_2O)_6]^{+3} > [Cr(H_2O)_6]^{+3} > [Al(H_2O)_6]^{+3}$. Koordinasyon sayıları altı olduğundan ayrışmalı mekanizma beklenir. M-OH_2 bağının kuvvetli olması yerdeğiştirme yatkınlığını azaltır. Yük/çap oranı büyük olan iyonlarda M-OH_2 bağı kuvvetlidir. Yarıçapları birbirine

yakın olan Cr^{+3} ve Fe^{+3} iyonlarından kromun KAKE si daha büyük olduğundan Cr-OH_2 bağı daha kuvvetlidir.

17. Birinci tepkime ayrışmalı, ikinci tepkime ise birleşmeli mekanizma izler.
18. B ve F atomlarının büyüklüklerindeki yakınlık nedeniyle B-F bağı kuvvetlidir. Aktivasyon enerjisinin yüksek olması nedeniyle B-F bağının kopması yavaştır.

11.

1. $B(OCH_3)_3$ ve CH_3COONa, metal-karbon bağı içermezler.
2. a) Denklem 11.2, b) Denklem 11.3, c) Denklem 11.8, d) Denklem 11.13, e) Denklem 11.7 ile dimetilcıvadan, f) Denklem 11.10 a benzer, g) Denklem 11.15.
3. İki elektronlu üç merkezli köprü bağı, uç Al-C bağından daha zayıftır.
4. Artan atom büyüklüğü nedeniyle M-C bağı zayıfladığından, metil bileşiğinin ayrışmaya olan yatkınlığı artar.
5. Metillityum: Tetramer, Dimetilberilyum: Düz zincir, Trimetilbor: Düzlem üçgen, Trimetilalüminyum: Dimer, Trimetilgalyum: Düzlem üçgen, Tetrametilsilan: Düzgün dörtyüzlü, Trimetilarsin: Üçgen piramit.
6. Gruplarda yukarıdan aşağı inildikçe metil bileşiğinin oluşum entalpisi artı değerlere doğru artar. Karbanyonik karakter ise metalin elektropozitifliği ile artar.
7. Hidroliz olayında hız belirleyen basamak olan su molekülünün metale bağlanmasında su Lewis bazı, alkilmetal ise Lewis asitidir. Alkilmetalin asitliği ne kadar kuvvetli (LUMO ne kadar düşük) ise, geçiş kompleksinin oluşum aktivasyon enerjisi o kadar düşük, dolayısıyla tepkime hızı o kadar fazla olur.
8. Cıva enzimlerdeki sülfhidril gruplarını bloke etmesi nedeniyle zehirlidir. Çevreye verilen cıva, bakteriler tarafından metil bileşiğine dönüştürülür. Bu da hücre zarından geçebildiği için besin zincirine karışır.
9. IR spektrumunda köprü karboniller için 1850-1700 cm^{-1} bölgesinde soğurma bantları görülür. Uç karboniller ise 2100-1800 cm^{-1} de soğurma verir.
10. a) Denklem 11.23, b) Denklem 11.32, c) Denklem 11.30, d) Denklem 11.34, e) Denklem 11.36, f) Denklem 11.40, g) Denklem 11.45, h) Denklem 11.46, i) Denklem 11.54.
11. π alıcı özellik ligandın LUMO sunun enerjisi ile doğrudan ilgilidir. LUMO karbende karbonun *p* orbitali, karbon monoksitte ise yine karbon üzerindeki π* orbitalidir. *p* orbitali π* orbitalinden daha düşük enerjili olduğundan karbenin π alıcı özelliğinin karbonilinkinden daha fazla olması beklenir. Ancak karbende bir *p*(π) orbitali, karbon monoksitte ise iki π* orbitali olduğundan karbonil daha kuvvetli bir π alıcı olabilir. Karben veya karbonilin karşısında bulunan CO grubunun gerilme titreşim frekansını incelemek, bu iki ligandın π alıcı özelliğinin karşılaştırılmasına olanak sağlayabilir.
12. a) C_{3v}, b) T_d, c) C_{4v}, d) C_s, e) C_{4v}, f) C_{2v}, g) C_{2v}, h) C_s.
13. a) 18, b) 18, c) 18, d) 18, e) 12, f) 26

14. a) EAN kuralına göre kararlı bir bileşiği olamaz, b) $(C_5H_5)Cr(NO)(CO)_2$.
15. Koordinasyon ile C=C bağı zayıflar. Çünkü σ bağlanması ile olefinin bağ yapan π orbitalinden elektron çekilmekte, π etkileşimi ile olefinin bağa karşı π* orbitaline elektron konulmaktadır. C-C bağ uzunluğunun veya C-C gerilme titreşim frekanslarının ölçülmesi bu etkiyi gösterebilir.
16. Denklem 11.55 ve 56.
17. M-N≡N etkileşimi M-C≡O etkileşimine benzer (Şekil 8.22). π Bağlanması ile diazot molekülünün bağa karşı π* orbitaline elektron konulduğundan N≡N bağı zayıflar.
18. $M-H_2$ bağlanması olefinin metale koordinasyonuna benzer. Tek fark olefindeki π ve π* orbitalleri yerine hidrojende σ ve σ* orbitallerinin olmasıdır. Koordinasyon ile H-H bağı zayıflar. Çünkü σ bağlanması ile hidrojenin bağ yapan σ orbitalinden elektron çekilmekte, π etkileşimi ile hidrojenin bağa karşı σ* orbitaline elektron konulmaktadır.

12.

1. Grupta inildikçe elektronegatifliğin düşmesi nedeniyle +5 değerlikli atomun yükseltgen özelliğinin azalması beklenir. Bu genel eğilimin tersine bizmut(V) in kuvvetli bir yükseltgen olmasının nedeni, kararlı elektron çifti etkisidir. Bu etki nedeniyle Bi^{+3} kararlıdır ve $Bi^{+5} \rightarrow Bi^{+3}$ indirgenmesi kolaydır.
2. a) MnO_2 ye yükseltgenir, b) Co^{+3} e yükseltgenir, c) CuO ya dönüşür.
4. a) Bor yarıiletken, aluminyum metalik, b) karbon yalıtkan, silisyum yarıiletken, c) karbon oksijen ile çoklu bağ yaptığı halde, silisyum yapmaz, karbon oksitleri gazdır, silisyum oksitleri katıdır, d) bor halojenürleri monomerik, alüminyum halojenürleri ise dimerik veya polimeriktir.
5. $BF_3 > BCl_3 > AlCl_3 > SiF_4$, a) olur, b) olmaz, c) olur.
6. Büyüklükleri birbirine yakın anyon ve katyonların oluşturduğu tuzların suda çözünürlüğü azdır.
7. Be^{+2} iyonunun yarıçapının çok küçük olması.
8. $AlCl_3 < BeCl_2 < CaCl_2 < LiCl < BaC_{l2} < NaCl < CsCl$. Katyonun yük/çap oranı yükseldikçe polarlaştırma gücü artar, M-X bağının kovalent karakteri artar.
9. Sayfa 414 deki şekil.
10. P-O π etkileşiminde P alıcı, O vericidir. Diğer grupların elektronegatifliği arttıkça P-O π etkileşimi artar, bağ kuvvetlenir.
11. Şekil 12.7a ve 12.9a.
12. $IClBr^-$: doğrusal, ICl_3: T şekli, BrF_6^-: bozulmuş düzgün sekizyüzlü, BrF_6^+: düzgün sekizyüzlü.
13. IF_2^+: V şekli, 109,5° den küçük; IF_4^+: ortaklanmamış elektron çifti ekvator konumunda olan üçgen çiftpiramit, 120° den küçük, 180° den büyük ve 90°den küçük; IF_6^+: düzgün sekizyüzlü, 90°.
14. bkz. Şekil 12.5.
15. SbF_3: üçgen piramit, C_{3v}; SbF_5: üçgen çiftpiramit, D_{3h}.

16. XeF_2: doğrusal, XeF_4: kare düzlem, XeF_6: bozulmuş düzgün sekizyüzlü.
17. Hepsinde de P atomları bir düzgün dörtyüzlünün köşelerindedir (Sayfa 414).
18. a) Alkali tuzlarının uçucu olmayan kuvvetli bir asit ile tepkimesinden; HCl için sülfürik asit kullanılırken HBr ve HI için fosforik asit kullanılır. b) HCl < HBr < HI ısıveren gevşeme basamağı bu sırada ağırlık kazanmaktadır.
19. $XeF_6 + HF \rightarrow XeF_5^+ + HF_2^-$
20. a) NCl_3 ve PCl_3, PCl_5, b) OF_2 ve SF_2, SF_4, SF_6.
21. a) M^{+2} iyonlarını içeren metal bağları daha kuvvetlidir, b) M^{+2}-OH bağı daha kuvvetlidir, c) M^{+2}-OCO_2 bağında polarlanma daha yüksektir.
23. Artan bazlık sırası: $N_2H_3^- < O_2^{-2}$, $NO^+ < N_2 < CN^- < C_2^{-2}$.
24. Beklenir. Yarıçapı büyük elektron sayısı yüksek atomlar kolaylıkla elektron verebildiği gibi, elektron da alabilir.
25. $[Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3$ ve $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.
26. $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ ve $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$. Asitlendirilmiş çözeltide yeşil kompleksteki klor yerine su girer.
28. Büyük I_3^- anyonu büyük olan Cs^+ katyonu ile daha kararlı bileşik yapar.
29. a) He, b) Xe, c) Ar.

DİZİN

Açısal molekül 51
Açısal momentum kuvantum sayısı 15
Açısal momentum vektörü 308
Açısal momentum 6, 308
Açısal XH_2 molekülü 120
Aktinitler 442
Aktivasyon 367, 382, 390
Aktivasyon serbest enerjisi 336
Alıcı atom 205, 217
Alıcı sayısı 217
Alaşım 148
Alil 113, 382
Alkali metaller 435
Alkilmetal bileşikleri 364
Allen 188
Allotrop 169, 416
Allred-Rochow 41
Altın 440
Altkabuk 15
Alüminyum 416
Aminlerin bazlığı 229
Amonyak 60, 124, 198, 211
Anhidrit 424
Anizotropik iletkenlik 417
Anlık dipol 183, 184
Antiferromanyetik 237
Antiflorit yapısı 151
Antimon 422
Ara madde 339,340,343
Argon 432
Arrhenius 198
Arrhenius asit-baz tanımı 198
Arsenik 422
Aseton 188
Asetonitril 188
Asit 198
Asit baz ayırım penceresi 203
Asitlik kuvveti 200, 202
Asit iyonlaşma sabiti 200, 203
Atom orbitalleri 23
Atom orbitallerinin doğrusal birleşimi 94
Atom yarıçapı 32
Atomlaşma 156
Aufbau ilkesi 27
Ayırdedilemeyen durum 59
Ayrışmalı mekanizma 338
Azot 423

Bağ derecesi 102, 105
Bağ elektronları 39, 46
Bağ elektron çifti 50
Bağ enerjisi 55
Bağ yapan MO 96
Bağ yapmayan MO 99, 107
Bağa karşı MO 97
Bağlanma izomerliği 249, 250
Bakır 440
Balmer 4
Bant kuramı 166
Bartlett N. 433
Baryum 438
Basit küp 144
Baş kuvantum sayısı 15
Baz 198
Bazlık kuvveti 200
Belford R.L. 286
Belirsizlik ilkesi 9
Benzen molekül orbitalleri 118
Bergman R.G. 360
Berilyum 362, 366, 438
Beşgen çiftpiramit 50, 53, 247
Bethe H. 267
Beyaz kalay 147, 169
Bimoleküler tepkime 338
Birim hücre 139
Birincil koordinasyon küresi 239
Birleşmeli mekanizma 339
Bizmut 422
Bodenstein M. 338
Bohr N. 5
Bohr modeli 6
Bohr yarıçapı 6
Bohr yörüngeleri 6
Bor 400, 413
Borik asit 413
Bor nitrür 414
Borazin 415
Born-Haber çevrimi 156, 158, 162
Born-Lande denklemi 161
Born-Mayer denklemi 161
Boş bant 168
Boşluk yarıçapı 144
Boyle 197
Bölgesel arıtma 419
Bragg 153
Brom 430
Brom triflorür 218
Brönsted J.N. 198
Brönsted-Lowry asit-baz tanımı 198
Brown H.C. 360
Burgu kayma 173

Cavendish 197
Christiansen J.A. 337
Cıva 441
cis etkisi 349
cis izomer 251, 252
Cisim merkezli küp 144
Clementi-Raimondi 30

Cooper çifti 172
Çapraz ilişkiler 435
Çapraz şekil 62
Çiftlenme enerjisi 271
Çift yerdeğiştirme 365
Çinko 408, 416, 441
Çinkoblend yapısı 151
Çizgi spektrumu 4
Çokelektronlu atomlar 9
Çokatomlu moleküller 111, 127
Çokdişli ligantlar 240
Çokluk 311
Çözücü 208
Çözücü sistemi tanımı 208
Çözünme entalpisi 193
Çözünürlük 191

d-d geçişleri 318
Dalgaboyu 9
Dalga fonksiyonu 11, 12, 15
  radyal kısım 17
  açısal kısım 15
Dalga sayısı 2
Davy 197
De Broglie dalgaboyu 9
Değerlik 236
Değerlik bağı kuramı 84, 263
Değerlik bandı 168
Değerlik elektronları 46
Değişim enerjisi 86
Dewar-Chatt-Dunconson modeli 381
Dış orbital kompleksi 266
Dielektrik sabiti 209
Dipol momenti 73, 180
Dipol-dipol etkileşimi 180, 182
Dipol-indüklenmiş dipol 182
Dirac 24
Diyamanyetik 101, 237
Diyastereoizomer 249, 250
Dodekahedron 248
Doğrusal H_3 molekülü 112
Doğrusal moleküller 50, 112, 241
Doğrusal XH_2 molekülü 122
Dönme 59
Dönme işlemi 59
Dönme ekseni 59
Dönme-yansıma işlemi 63
Dört parametre bağıntısı 220
Döteryum 404
Drago R.S. 221
Drude 166
Düğüm düzlemi 99
Düşey düzlem 61
Düşük spin 266
Düzeyleme etkisi 202
Düzgün dörtyüzlü 51, 242
Düzgün dörtyüzlü boşluk 143
Düzgün sekizyüzlü 53, 243
Düzgün sekizyüzlü boşluk 143
Düzgün sekizyüzlüden bozulma 246
Düzgün yirmiyüzlü 65
Düzlem kayma 173
EAN kuralı 260
  18 elektron kuralı 260, 385
Einstein A. 4, 11
Elektrik iletkenliği 138, 167
Elektrofilik yerdeğiştirme 338
Elektromanyetik dalga 2
Elektromanyetik spektrum 3
Elektron dizilişi 23
Elektron yoğunluğu eşdeğer eğrisi 21
Elektron ilgisi 38
Elektronegatiflik 39
Elektronik geçişler 317
Elektronik spektrum 308
Elektronik soğurma spektrumları 323, 328
Elektronlararası etkileşimler 328
Elektronötralite ilkesi 266
Elektronun bulunma olasılığı 11
Elektrostatik alan kuramı 267
Elmas 414, 415
Enantiyomer 250
Enerji profili 336
Erime noktaları 184, 189
Eşelektronlu 55
Eşenerjili orbital 94, 114, 118
Eşlenik asit ve baz 199
Eşlenik baz mekanizması 353
Etkin çekirdek yükü 28
Etkin pH 214
Evirtim 62
Evirtim merkezi 62

fac izomer 253
Farklandırma etkisi 200
Ferromanyetik 237
Ferrosen 376
Fischer E.O. 360
Fischer-Haffner tepkimesi 387
Florit yapısı 151
Formal yük 48
Fosfor 421
Fosforil klorür 54, 211, 218
Fotoelektrik olay 4
Foton 4
Franklin 360
Frekans 2
Frenkel kusuru 172
Friedel-Craft açillenmesi 385
Fukui K. 360

Galyum 416
Geçiş metalleri 235, 439
Genlik 2
Gerade 114
Geri bağlanma 267, 300
Gerilme titreşimleri 78
Germanyum 419
Gevşeme 221
Gillepsie 50
Giren ligant 339
Girginlik 29
Goldschmidt 148
Görünür bölge 2, 3
Graham W.A.G. 360
Gri kalay 169
Grignard 360
Grinberg polarlaşma kuramı 348
Gutmann V. 207, 217, 218

Haber 421
Hacim merkezli küp 144
Halkasal moleküller 113, 116
Halojenler 429
Halojenlerarası bileşikler 431
Hamilton işlemcisi 14
Haptisite 382
Hartree 23
Hein 387
Heisenberg 9
Heitler-London 84
Hekzagonal sıkı istiflenme 138
Helyum 432
Hess yasası 156
Heteronükleer moleküller 106
Heuzfeld K.F. 337
Hibrit orbitalleri 87
Hibritleşme 86
Hidrasyon enerjisi 192
Hidratlaşma enerjisi 278
Hidrat izomerliği 249
Hidrojen 404
Hidrojen atomu 13

Hidrojen atomu spektrumu 5
Hidrojen bağı 185
Hidrojen benzeri atomlar 13
Hidrojen florür 107, 184
Hidrojen halojenürler 431
Hidrojen molekülü 84, 96, 403
Hidroliz 209
Hidrometalleme 365
Hidrürler 407
Hipofosforöz asit 424
Hizalı şekil 62
Hoffman R. 360
HOMO 109
Homonükleer çokatomlu moleküller 113
Homonükleer ikiatomlu moleküller 101
Hund kuralı 25

IR etkinlik 76
IR spektroskopisi 75
Işığın foton modeli 4
Işık ve madde 2
Işıma spektrumu 4

İç orbital kompleksi 266
İkozahedron 65
İletkenlik bandı 168
İlişkilendirme diyagramı 116, 319
İndirgenebilir gösterim 76
İndirgenemeyen gösterim 69
İndiyum 414
İndüklenme ile elektriklenme 181
İndüklenmiş dipol 182
İndüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol 181
İnertlik 328
İridyum 445
İsimlendirme 238, 449
İtme kuvvetleri 185
İyon bağı 83, 107
İyon-dipol etkileşimi 180
İyon-indüklenmiş dipol 181
İyon yarıçapları 153
İyonik hidrürler 405
İyonik katılar 138, 140, 149, 163
İyonlaşma enerjisi 34
İyonlaşma izomerliği 249
İyot 428, 430
İzinli geçişler 318
İzoelektronik 55
İzomerlik 248
İzotaktik 360
İzotop etkisi 404

Jahn H.A. 283
Jahn-Teller teoremi 283
Jörgensen S.M. 238

Kabuk 5
Kalay 419
Kalsiyum 438
Kapustinskii denklemi 161
Karakter 69, 457
Karakter çizelgeleri 69, 457
Kararlılık 334
Kararlı elektron çifti etkisi 412, 420
Karbanyonik alkil 361
Karbanyonik karakter 367
Karben kompleksleri 379
Karbin kompleksleri 379
Karbon 416
Karbon dioksit 45, 78, 418
Karbon fiberler 417
Karbon monoksit 109, 418
Karbon siyahı 416
Karbonatların bozunması 163
Karbonil 296
Karbonil gerilme titreşimleri 374
Kare antiprizma 247
Kare düzlem 53, 241, 288
Kare piramit 53, 243
Kataliz 390
Katalizör 390
Katalitik tepkime 380, 390
Katı çözelti 148
Kaya tuzu yapısı 149
Kaynama noktaları 189
Kenar merkezli 53
Kendi içinde uyumlu alan modeli 23
Kırmızıötesi 3
Kimyasal bağ 83, 137
Kinetik enerji işlemcisi 13
Kiral molekül 74
Klor 430
Kobalt 444
Koordinasyon sayısı 240
Koordinasyon izomerliği 249
Kovalent bağ 83
Kovalent enerji 99
Kovalent hidrürler 409
Kriptatlar 436
Kripton 430
Kristal alan kararlılık enerjisi 270
Kristal alan kuramı 267
Kristal alan yarılma enerjisi 268
Kristal türleri 149
Kristal yapıları 139
Kristallerde düzensizlik 172
Ksenon 430
Ksenon bileşikleri 433
Kurşun 419
Kuvantum modeli 9
Kuvantum sayısı 6, 15
Kuvvetli alan 271
Kübik sıkı istiflenme 141
Kükürt 425
Kükürt dioksit 217
Küp 248
Küresel polar koordinat 14

Lande A. 151
Lantanitler 441
Laporte denklik kuralı 318
Latimer 186
Lavoisier 196
LCAO 87, 94
Lewis asit-baz tanımı 204
Lewis G.N. 46, 204
Lewis nokta yapısı 46
Ligant grup orbitalleri 119
Ligant 205, 222, 233
Lipscomb W.N. 360
London F. 183
London kuvvetleri 183
Lorentz 166
Lowry T.M. 198
LUMO 109
Lux-Flood asit-baz tanımı 207

Madelung sabiti 160
Mangan 443
Magnezyum 399
Manyetik kuvantum sayısı 15
Manyetik moment 265
Manyetik özellik 237
Max Planck 4
Mayer U. 161
Merkez atom 239
Merkez iyon 239
mer izomer 253
Metal aren kompleksleri 386
Metal bağı 83, 163
Metal değişimi 364
Metal karboniller 369
Metal karbonil bağı 376

Metal olefin kompleksleri 380
Metal oksit 428
Metal sülfür 428
Metal yarıçapı 148
Metalik hidrürler 408
Metallerin örgü yapısı 145
Metalosenler 384
Metatez tepkimesi 360, 363, 380
Mikrohal 309
Millikan 1
MO enerji düzeyi diyagramı 101, 109
MO kuramı 94
Molekül geometrileri 49
Molekül orbitali kuramı 84, 94, 290
Molekül titreşimleri 75
Molekülerlik 338
Momentum işlemcisi 13
Mond prosesi 370
Monokromatik ışık 2
Morötesi ışın 3
Mulliken elektronegatifliği 40
Mulliken 40

Nikel arsenür yapısı 152
n-tipi yarıiletken 170
Natta G. 360
Nefeloksetik etki 290
Nefeloksetik oran 329
Nefeloksetik parametreler 330
Neon 432
Nikel 444
Nitrit iyonu 133
Nitrojenaz 421
Nokta grupları 64
Nokta grubu tayini 66
Nokta yapıları 46
Normal spinel 283
Normal titreşimler 75
Normalizasyon çarpanı 97
Normalize fonksiyon 87, 97
Nükleofilik yerdeğiştirme 338
Nükleofilik katılma 378
Nyholm 50

OKKE 282
Oksijen 425
Oksoasitler 222
Oktet kuralı 46
Olasılık 12
Orbital 15
  s-orbitali 20
  p-orbiali 20
  d-orbitali 21
Orbital açısal momentumu 309
Orbital enerjileri 30
Orbital örtüşmesi 84, 96, 100
Organik asitler 228
Organometalik bileşik 258
Organometalik kimya 359
Ortaklanmamış elektron çifti 47, 50, 51, 52
Osmiyum 445
Ostwald 421

Örgü enerjisi 138, 155, 277
Örgü yapısı 145
Örtüşme 84, 96
Örtüşme integrali 95
Öteleme 70
Öz yarıiletkenlik 167
Özdeğer 13
Özdeşlik 64
Özfonksiyon 13

p-bloku elementleri 411
p-tipi yarıiletken 170
Palladyum 445
Paramanyetik 101, 237
Pauli ilkesi 24
Pauling elektronegatifliği 39, 58
Pauling L. 39, 84, 154, 263
Pearson R.G. 223
Perdeleme sabiti 29
Periyodik özellikler 32
Periyot 2
Periyotlar çizelgesi 28, 395
Perovskit yapısı 153
Pi etkileşimi 101, 295
Planck sabiti 4
Planck M. 4
Platin 445
Polanzi M. 337
Polar moleküller 73
Polarlanabilirlik sabiti 182
Polikromatik ışık 2
Polimerleşme izomerliği 250
Poliprotik asit 199
Polonyum 426
Potansiyel enerji diyagramı 405
Proton ilgisi 214, 219
Protonlu çözücüler 210
Protonsuz çözücüler 215
Protyum 404

Racah parametreleri 316
Radyal dağılım eğrisi 17
Radyal yoğunluk dağılım eğrisi 17
Raman etkinlik 76
Renk 197
Rezonans 46
Rodebush 186
Russel-Saunders kenetlenmesi 310
Rutenyum 445
Rutherford 1
Rutherford modeli 5
Rutil yapıs 152
Rydberg sabiti 16

Safsızlık yarıiletkenliği 168
Saklı birleşmeli 338
Saklı ayrışmalı 338
Saklı mekanizma 338
Salisilaldehit 188
s-bloku elementleri 434
s-orbitali 19
Schottky kusuru 172
Schrödinger denklemi 11
Seçicilik kuralları 316
Selenyum 426
Serbest iyon terim sembolleri 309
Sert asit-baz 222
Sezyum klorür yapısı 151
Sıkı istiflenme 140, 141
Sıkı istiflenmede boşluklar 143
Sıkı istiflenmemiş yapılar 144
Sınır orbitalleri 40
Sidgwick 49,
Sigma etkileşimi 101, 293
Siklopentadienil anyonu 384
Silisyum 419
Simetri 58
Simetri düzlemi 61
Simetri elemanı 59
Simetri gösterimi 77
Simetri işlemi 59
Simetriye uyarlı orbitaller 467
Sinerjik etki 300
Siyah cisim ışıması 4
Slater J.C. 29, 84, 86
Slater kuralı 29
S_{N1} tepkimeleri 341
S_{N2} tepkimeleri 341
Sodyum klorür yapısı 150
Soğurma spektrumu 3

Solvoliz 211
Sommerfeld 9
Soygazlar 429, 432
Spektrokimyasal seri 277
Spektroskopi 3
Spin açısal momentum 309, 313
Spin çokluğu 311
Spin manyetik moment 265
Spin-orbital kenetlenmesi 310
Spinel yapıları 282
Stereokimyasal değişme 353
Stereoizomerlik 250
Stronsiyum 435
Su 121, 180, 185
Sugano S. 324
Süblimleşme 156
Sülfürük asit 212
Sürekli spektrum 3
Süper asit 213

Şapkalı düzgün sekizyüzlü 247
Şapkalı üçgen prizma 247
Şelat 252

Talyum 414
Tanabe Y. 326
Tanabe-Sugano diyagramları 326, 471
Taneciklerarası etkileşimler 175
Taube H. 336
Tekdişli ligantlar 240
Tekelektronlu atom 7, 13
Teller E. 283
Tellür 426
Temel eğilimler 396
Temel hal elektron dizilişi 24
Temel hal terim sembolleri 315
Tepkime hızı 337
Tepkime kinetiği 343
Tepkime mekanizması 337
Terim sembolleri 301
Termokimyasal yarıçap 159
Ters spinel 283
Tetragonal bozunma 247
Thompson J.J. 1
Titreşimler 75
Titreşim biçimleri 75
Toplam enerji işlemcisi 13
Toprak alkali metaller 437
Trans etkisi 346
trans izomer 250, 251
Trans yönlendirici 347
Trigonal bozunma 247
Trityum 404

Ungerade 114
Usanovich asit-baz tanımı 205
Uyumlu salıngaç 75

Üçgen çiftpiramit 51, 243
Üçgen düzlem 51
Üçgen düzlem XH_3 molekülü 125
Üçgen piramit 51
Üçgen piramit XH_3 molekülü 124
Üçgen prizma 245
Ünimoleküler tepkime 338
Üstün iletkenlik 169

van der Waals denklemi 179
van der Waals kuvvetleri 179
Varyasyon teoremi 95
Verici atom 205, 230
Verici sayısı 217
Vleck J.H. 267
VSEPR kuramı 49
Vurzit yapısı 152

Walden evrilmesi 341
Walsh A.D. 120
Walsh diyagramları 123
Wayland B.B. 221
Werner A. 238
Wilkinson G. 360
Wittig G. 360

Yalıtkan 168
Yansıma işlemi 61
Yapısal izomerlik 248
Yarı ömür 338
Yarıçap oranı 150
Yarıiletken 168
Yarımetal 169
Yasaklanmış geçişler 318
Yatay düzlem 61
Yatsmirskii 162
Yerdeğiştirme tepkimeleri 338
Yumuşak asit-baz 222
Yük aktarımı geçişleri 330
  $M \rightarrow L$ 330
  $L \rightarrow M$ 330
Yük etkisi basamağı 343
Yüksek değerliğin kararlılığı 165
Yüksek spin 266
Yüzey merkezli küp 142, 149
Yüzey merkezli 142

Zayıf alan 272
Zeise 360
Ziegler K. 360