

M.Hilmi EREN

04 - 98 - 3636

www.mhilmieren.cjb.net

Anorganik Kimya III Lab.

1.Deney Grubu

DENEY RAPORU

DENEY ADI UV ve Görünür Bölge Spektroskopisi (7.deney)

DENEY TARİHİ 04 Aralık 2003 Perşembe

AMAÇ UV ve GB Spektroskopisinin Anorganik Bileşiklere Uygulanarak d-d elektron geçişlerinin incelenmesi ve $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ kompleksinde CFSE'nin hesaplanması

TEORİK BİLGİ

UV Görünür Bölge Spektroskopisi UV ve Görünür Bölge ışınlarının soğrulma ölçümlerinin kullanıldığı spektroskopik bir analiz yöntemidir. Elde edilen soğurma spektrumlarındaki pik maksimumlarına karşılık gelen dalga boyları moleküldeki bağ tipleri ile ilgilidir. Bunlar;

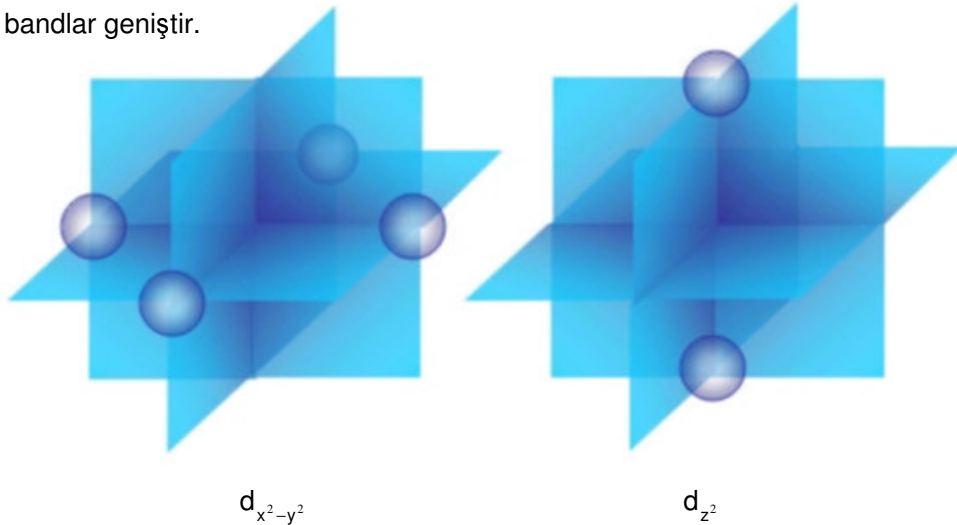
1- σ , π ve n tipi molekül orbitalerindeki elektronların uyarılmaları,

2-d ve f tipi molekül orbitalerindeki elektronların uyarılmaları,

3-Yük aktarım elektronlarının uyarılmaları

d Elektronlarının Uyarılmaları

Çoğu geçiş metal iyonları mor ötesi ve görünür bölgedeki ışınları soğururlar. Bu soğurma 1. ve 2. geçiş metallerinde 3d ve 4d elektronlarının uyarılmalarıyla, lantanit ve aktinit serisinde 4f ve 5f elektronlarının uyarılmalarıyla gerçekleşir. Geçiş metallerinin iyonları ve kompleksleri görünür bölgede soğurma yaparlar. 3d-4d geçişlerinde, de elektronları çevresindeki molekül ve iyonlardan etkilendikleri için, bandlar genişler.



Geçiş metallerinde bilindiği gibi 5 tane d atomik orbitaline sahiptir. Bunlar herhangi bir alan etkisi yokken aynı enerji düzeyindedirler. Kompleksleşme durumunda, ligandların alan etkisi nedeniyle yarılmalara uğrarlar ve farklı enerji düzeylerinde olurlar. Bu yarılmaların şekli ve büyüklüğü, oluşan kompleksin geometrisine ve ligandın türüne bağlı olarak değişir. Soğurma, kompleksteki elektronların düşük enerjili d orbitallerinden yüksek enerjili bir başka d orbitaline uyarılması ($d \rightarrow d$ geçişleri) sonucu oluşur. Bu geçişler ve yarımlarda d orbitallerinin uzayda yönelimleri önemlidir.

d orbitallerinin üçü d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} eksenler arasındaki bölgelerde bulunurlar ve yük yoğunlukları eksenler doğrultusunda en az köşegenler doğrultusunda en fazladır. Diğer iki orbitali de $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} eksenler boyunca yük yoğunlukları en fazla olan d orbitalleridir.

Bu orbitallerin uzayda yönelimleri farklı olmasına karşın, herhangi bir alan etkisi yokken hepsi aynı enerji düzeyindedir, ve bu durumda moleküller üzerine ışınlar düşürüldüğünde, d orbitallerinden birindeki bir elektron bir başka d orbitaline geçmez. Kompleks oluşumunda ancak yarıma nedeniyle d-d geçişleri olabilmektedir.

Altı tane ligand oktahedral yapıdaki komplekste eksenlerin uçlarına yaklaştığında metalin d orbitalindeki tüm elektronlara elektrostatik bir itme uygula. Böylece d orbitallerinin enerjileri artar. $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} orbitallerinin yük yoğunlukları eksenler boyunca olduğu için bunlar daha çok etkilenirler ve böylece d orbitalleri enerjiler ifarklanır. Bu enerji farkı Δ ile gösterilir. 10 Dq veya CFSE Krsital Alan Yarıma Enerjisi Olarak adlandırılır.

d orbitallerindeki bu tür yarımlar d elektronlarının enerji soğurabileceğini gösterir. Soğurma enerjisi yarıma enerjisine eşittir.

Soğurma veya CFSE Nelere Bağlıdır

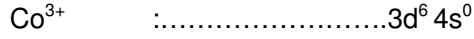
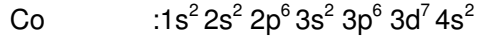
1. Metalin iyon sal yükü: Yük artışı % 50 arttırır.
2. Kompleksin Geometrisi: Oktahedral veya tetrahedral olması
3. Ligandın Tabiatı: Ligand alan kuvveti ve spektrokimyasal seri
4. Metalin Cinsi: Sertlik yumşaklık, çap, 3d, 4d ve 5d metali olması, elektronların eşleşme enerjileri.

Spektrumda en uzun dalga boylu geçişin enerjisi hesaplanarak CFSE bulunur.

DENEYİN YAPILIŞI

10^{-3} M $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ kompleksinin 50 ml sulu çözeltisi hazırlanır. Spektrumu alınarak en uzun dalga boylu geçişten CFSE hesaplanır. Spektrum EK'tedir.

Alınan spektrumda pikler 256 nm, 346 nm ve 478 nm de çıkmıştır. Aşağıdaki hesaplamalara göre 2 tane pik gözlememiz gerekmektedir.



Co³⁺ d⁶ yapısındadır ve NH₃ kuvvetli alan ligandıdır. Kuvvetli alanda temel halde tek durum söz konusudur. Elektronlar eşleşerek yerleşmiştir.

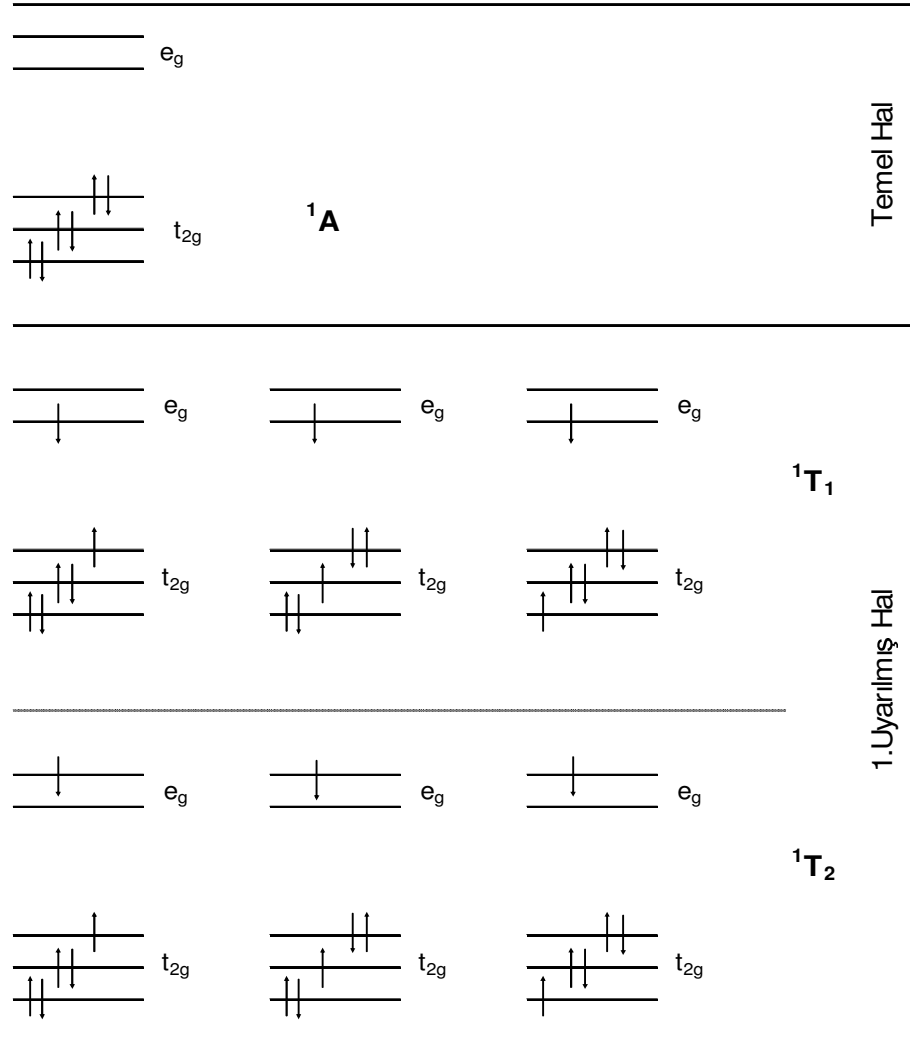
Çok katlılık = $2S+1 = 2.0.(1/2) + 1 = 1$

Eş enerjili durumlar için Tekli A, ikili E ve üçlü T sembolü ile gösterilirse temel hal terim sembolü ¹A olur.

1. Uyarılmış halde t_{2g} de bulunan elektronlardan biri e_g ye geçer ve bunun için üç eşenerjili durum söz konusudur.

Bunlar ¹T₁ ve ¹T₂ terim embolleri ile ifade edilir.

Sonuç olarak ¹A → ¹T₁ ve ¹A → ¹T₂ geçişleri gözlenir.



En uzun dalga boylu pik olan 478 nm'lik pik ile hesaplamaaya geçersek;

$\lambda = 478 \text{ nm} = 0,000478 \text{ cm}$ Bunu dalga dayısına çevirelim.

$\bar{\nu} = 1/\lambda$ ise $\bar{\nu} = 20920,502 \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunur.

Dönüşüm formüllerinden; $83,6 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ kJ/mol}$ ise

$20920,502 \text{ cm}^{-1} = 250,245 \text{ kJ/mol}$ olarak bulunur.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ kompleksi için 10Dq değeri veya **CFSE = 250,245 kJ/mol**

SONUÇ

Kuvvetli alan ligandı olan NH_3 'ün kobalt ile oluşturduğu komplekste $\text{Co}^{3+} d^6$ yapısındadır. d^6 da zayıf alanda 1 geçiş gözlenirken kuvvetli alanda 2 geçiş gözlenmektedir. Ancak bu geçişlerde elektronların spin çevirmeleri için de enerji harcadığı için spektrumda alınan soğrulan enerjinin tamamı CFSE 'ye ait değildir. Spin evirme için de enerji harcanmıştır. Bu nedenle bulunan sonuç yaklaşıktır. Bu d^6 ya ve de kuvvetli alanla ilgili özel bir durumdur. Buradaki CFSE' nin tam değeri daha başka hesaplamalarla yapılabilir.