

Bazı Koordinasyon Bileşiklerinde Ligand Alan Yarılması ve Spin Geçişlerinin İncelenmesi

Serdar ALTIN¹, Serkan DEMİREL^{2*}, Ali BAYRI¹

¹ İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 44280 Malatya, Türkiye

² Iğdır Üniversitesi, Elektrik ve Enerji Bölümü, 76002 Iğdır, Türkiye

¹ serdar.altin@inonu.edu.tr, ² demirel.srkn@gmail.com, ³ ali.bayri@inonu.edu.tr

(Geliş/Received: 18/05/2018;

Kabul/Accepted: 02/04/2019)

Öz: Metal içeren organik ve anorganik yapılarda elektron konfigürasyonu metalin çevresindeki ligand alan kuvvetine bağlı olarak değişebilmektedir. Bu durum üretilen malzemelerin spektroskopik özelliklerinin yanında manyetik ve elektriksel özelliklerini de güçlü bir şekilde etkilemektedir. Metal iyonunun yapısı ile birlikte son yörüngedeki elektronların dizilişi ve buna bağlı olarak metali çevreleyen ligandın kuvveti, orbitallerin yarılmasında en önemli parametrelerden biridir. Metal çevresindeki ligandların simetrik olmaması da eksensel olarak yarıma enerjilerini etkilemekte ve elde edilen komplekslerin özelliklerini değiştirmektedir. Metal-ligand bağ açısındaki çok küçük değişimler d orbitallerinin yarılmasını ve dolayısı ile elektronların dizilişini etkilemekte ve dolayısı ile manyetik ve UV özelliklerini kontrol etmektedir. Her iki açıdan da bu tür malzemelerin birçok teknolojik uygulamalarının ortaya çıkmasını sağlamaktadır.

Anahtar kelimeler: Spin geçişleri, renk, organometalik kompleksler.

Ligand Field Splitting and Spin Conditioning Transitions in Some Organometallic and Inorganic Compounds

Abstract: The configuration of electrons can change in metal-containing organic and inorganic structures depending on the ligand area around the metal. This strongly affects the magnetic and electrical properties as well as the spectroscopic properties of the produced materials. The arrangement of the electrons in the final orbit with the structure of the metal ion, and the strength of the ligands surrounding the metal is one of the most important parameters in the cleavage of electrons. The lack of symmetry of the ligands around the metal that affects axially splitting energies and changes the properties of the synthesized complexes. Very small changes in the metal-ligand bond angle affect the shape of the d-orbits and the location of the electrons and thus control the magnetic and UV properties. In both respects, it provides for the emergence of many technological applications of such materials.

Key words: Spin transitions, colour, organometallic complex

1. Giriş

Metal içeren anorganik ve organometalik bileşiklerin özellikleri bilim insanlarının dikkatini çekmektedir. Bu tür bileşikler genel olarak metal merkezi ve ligand olmak üzere iki farklı kısımdan oluşmaktadır. Burada ligandın kuvveti ve metal ile yaptığı bağ tipi, bağ uzunluğu metalin değerlik elektronlarının sayısı ve dizilişi elde edilen bileşiğin fiziksel ve kimyasal özelliklerini direk etkilemektedir [1-4].

Bunların yanında metalin çevresindeki ligandların uzaydaki yönelimleri metalin değerlik elektronlarının dizilişini direk etkileyen bir etken olarak karşımıza çıkmaktadır. Burada örnek olarak oktahedral, karedüzlem, tetragonal alanda metal merkezinin düzenlenimi metalin diğer özellikleri yanında spin konfigürasyonunu etkileyen, manyetik ve renk özelliklerini değiştiren bir özellik olarak görülür [5,6].

Bu çalışmada metal merkezlerinin ve ligandın özelliklerine göre renk ve spin özelliklerinin nasıl değiştiği tartışılacaktır.

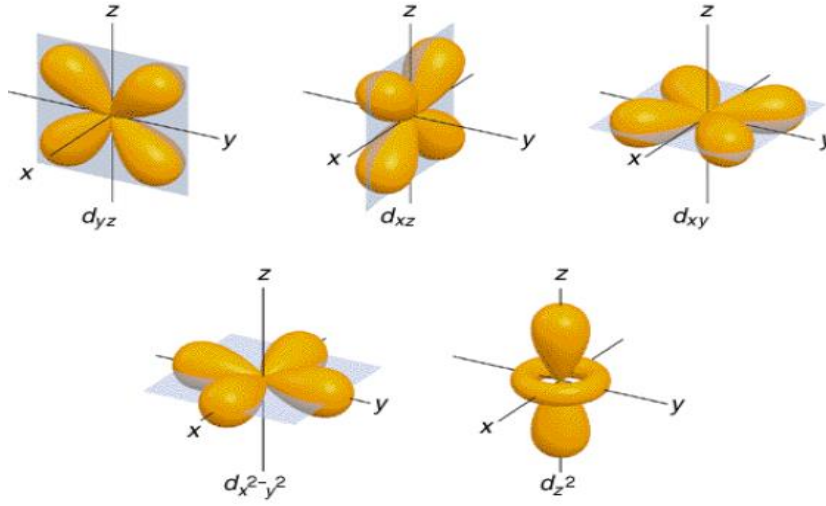
2. Metal ve Ligand Etkileşimi

Organometalik ve anorganik bileşik ve komplekslerin yapısını oluşturan en önemli yapıtaşlarından birisi olan metaller elektrik ve ısıyı iyi iletirler ve bu duruma en önemli katkı son yörüngelerindeki elektronların sayısı ve düzenlenimi olarak görülebilir. Manyetik açıdan metal iyonları incelendiğinde son yörüngelerindeki d-orbitalleri

* Sorumlu yazar: demirel.srkn@gmail.com. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0002-4590-907X, ² 0000-0003-1158-4956, ³ 0000-0002-8197-1604

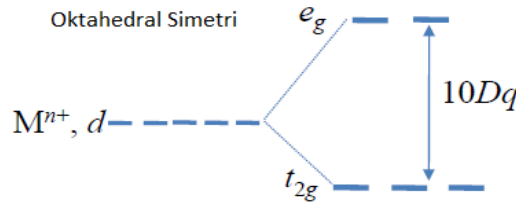
kısmen ve yarı dolu olanlar paramanyetik, çiftlenmiş şekilde tam dolu olanlar ise diyamanyetik özellik gösterir [7-10].

Burada organometalik ve anorganik bileşiklerde dikkat edilmesi gereken en önemli özelliklerinden birisi ise bunların metaldeki ligand kuvvetine bağlı olarak elektron dağılımının değişmesi ile farklı renkler sergilemesidir. Bunun temelinde ise değişik oksidasyon basamağında bulunabilmeleri olarak görülebilir. Geçiş metallerinde özellikle Mn elementinde tüm oksidasyon basamaklarını görmek mümkündür. Çoğu argümanlar 4d ve 5d geçiş metalleri için de geçerli olmakla beraber bazı parametrelerin değişeceği ve dolayısı ile 3d ye göre bazı sapmaların olası olması gerektiği göz ardı edilmemelidir. Birinci sıra geçiş metallerinde elektron konfigürasyonu genellikle $[Ar]4s^23d^n$ olacak şekilde orbitallere yerleşir. Tüm d orbitallerinde olduğu gibi 3d orbitalleri de 5'li dejeneredir. Yani serbest iyonda elektronların gezdiği bölgeleri temsil eden 5 farklı fonksiyon aynı enerjiye sahiptir. Bu fonksiyonlarda elektronlar yer almaya başlayınca toplam enerjiyi minimuma indirme koşulları devreye girer. Bunlar da bilindiği gibi Pauli dışarlama ilkesi ve Hund kurallarını içerir. Ancak eğer iyon serbest değil de bir ortam içerisinde ise durum biraz değişebilir. Bilindiği gibi d elektronları ortamdaki ligandların elektron bulutları ile etkileşir ve dolayısı ile de bu dejenerelik bozulur. Oluşan yapının geometrisine bağlı olarak dejenerelik azalır. Böyle bir durumda elektronların orbitallere yerleşmesi serbest iyona göre farklılıklar gösterecektir (Şekil 1).



Şekil 1. d-Orbitallerinin sınır yüzey diyagramları [11].

Eğer d orbitalleri tamamen dolu değil ise, daha düşük enerji seviyesinde hareket eden bir elektron uygun bir foton soğurarak daha yüksek enerjili duruma geçebilir. Bu geçiş sadece d orbitalleri için değil, ligandan metale ve metalden liganda doğru olabilir. Tüm bu geçişler genellikle görünür bölgeye düştüğü için çoğu komplekslerin renklerinin nedeni bu geçişlerdir. Dejenereliğin bozulmasının temel nedeni tamamen elektrostatik etkileşimlerdir. Oktahedral alanda d yörüngelerini göz önüne alalım. Bu durumda d-orbitalleri Şekil 2' de görüldüğü gibi ikiye yarılr.



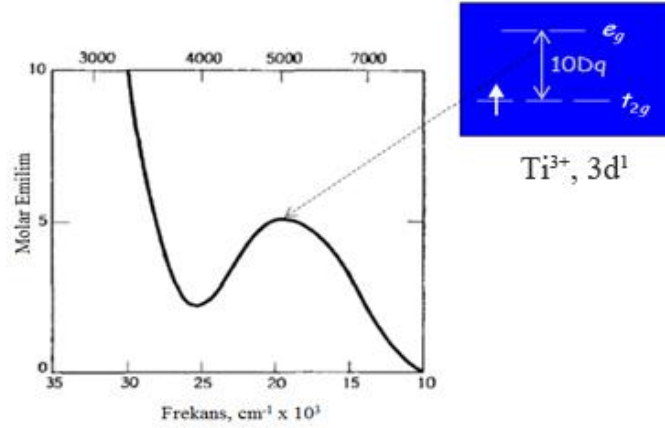
Şekil 2. Oktahedral alanda t_{2g} ve e_g orbitallerinin enerji değişimi [11,12].

Molekül içerisinde oktahedral alan için d-yörünge elektronlarının uzaysal bulunma bölgelerine bakılınca bu yörüngelerin neden bu şekilde yarılması gerektiği daha kolay sezilecektir. Ligand alan gücüne göre bu 5 eş enerjili durum 2'ye yarılacaktır. Oktahedral alanda 3'lü dejenerate t_{2g} orbitali 2'li dejenerate e_g orbitaline göre daha düşük

enerji durumunda olacaktır. Buradaki t_{2g} ve e_g isimlendirmeleri tamamen grup teoritiksel isimlendirmelerden gelmektedir. Tetrahedral bir alanda ise bu orbital isimleri t_2 ve e olup enerjilerindeki değişim oktahedraldeki durumun tersi olacaktır. İki enerji seviyesi arasındaki fark $10 Dq$ veya Δ_0 olarak adlandırılır. Tetrahedral alan oktahedral alana göre $4/9$ oranında daha zayıftır.

3. UV-Spektrumunda Ligand Alan Kuvvetine Bağlı Olan Değişimler

Elektronlar tam dolu olmayan d yörüngesine yerleşmeye başlarken serbest iyonla göre farklılıklar gösterecektir. Yukarıda bahsedildiği gibi iki enerji seviyesi arasındaki farka göre Hund kuralından sapmalar gözlemlenebilir. Bu durum daha çok d^4 - d^7 elektronu içeren metalalarda karşılaşılan bir durumdur. Bu durumdan önce bileşiklerin rengi ile ilgili durumlardan kısaca bahsedelim. Bilindiği gibi Ti^{3+} iyonu d^1 elektronuna sahiptir. Oktahedral bir alanda bu bir elektron t_{2g} orbitalinde yer alır. Eğer t_{2g} ve e_g enerji aralığına uyan bir elektromanyetik ışık böyle bir sistem tarafından soğrulursa t_{2g} 'deki elektron e_g orbitallerinden birinde hareket etmeye başlayacaktır. Böyle bir yapının üzerine beyaz ışık gönderilince genellikle ışık küresindeki bu bölgeye karşılık gelen frekans soğurulacağından beyaz ışık artık tam anlamıyla yansıtılmayacaktır. Dolayısıyla böyle bir bileşiğin rengi, soğurulan renk dışındaki bileşim olan bir renk ile gözükülecektir. Renkli gözükmesinin temel nedeni bu ve ya ligand-metal ya da metal-ligand yük geçişlerinden kaynaklıdır. İşte bu enerji farkı görünür bölgeye denk gelmekte olup gözümüzün bu bileşikleri farklı renkte görmesinin altındaki en temel neden budur. Genellikle metalin d elektronları arasındaki geçişler ligand-metal ya da metal-ligand geçişlerinden farklılıklar gösterir. Bu farklılıklar sadece frekans bazında değil aynı zamanda soğurulma şiddeti bakımında da farklılıklar gösterir. Genellikle d-d geçişlerinde operatif olan seçim kuralları ligand-metal veya metal-ligand geçişlerinde operatif olmayacaktır. Bu da özellikle soğurulma spektrumunda çok büyük absorpsiyon farklılıklarının doğmasına neden olacaktır. Ti^{3+} durumuna dönersek, bu bileşik için absorpsiyon spektrumunu Şekil 3'de vermişizdir.



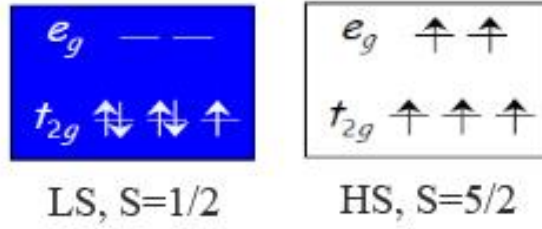
Şekil 3. $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ bileşiğinin optiksel absorpsiyon spektrumu [11,12].

4. Koordinasyon Bileşiklerinde Spin Konfigurasyonu

Özellikle d^4 - d^7 elektron sayılarına sahip iyonlar için ligand alan yarılması çok daha önemlidir. Çünkü alanın zayıf veya güçlü olmasına göre iki hatta simetri bozukluklarını da göz önüne alırsak üç farklı elektron konfigürasyonu ile karşılaşmak mümkündür. Simetri bozulmasını bir kenara bırakıp sadece O_h geometriye sahip bir bileşik için zayıf alan ve güçlü alan yarılmalarını göz önüne alalım. Alanın gücüne göre elektron konfigürasyonu iki şekilde olabilir:

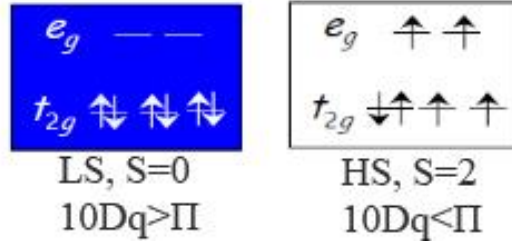
1-Düşük alan durumu: Bu durumda elektronlar tıpkı serbest iyonda olduğu gibi Pauli dışarlama ilkesi ve Hund kurallarına göre orbitallere yerleşecek ve dolayısıyla de maksimum spin (HS) manyetik momentine sahip olacaklardır. Bunlara yüksek spin kompleksleri de denmektedir.

2-Yüksek alan durumu: Bu durumda iki orbital arasındaki enerji farkı o kadar büyüktür ki Hund kurallarını işletmek artık mümkün değildir. Böyle bir durumda spin manyetik momenti serbest iyondakinden çok farklıdır. Böyle komplekslere düşük spin (LS) kompleksleri de denmektedir. 5 elektrona sahip d^5 iyonu için bu iki durum aşağıdaki şekilde özetlenebilir:



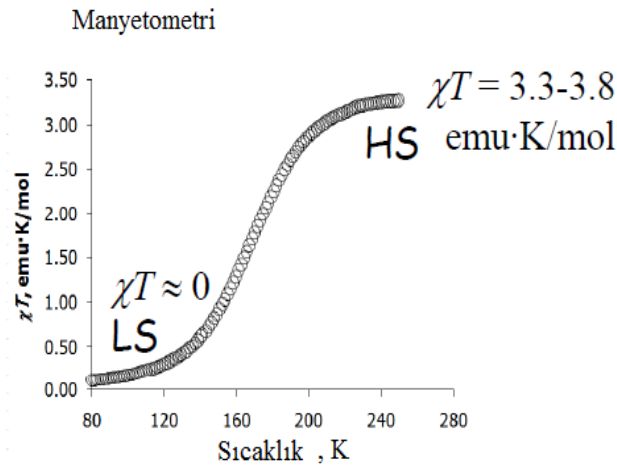
Şekil 4. d5 konfigürasyonlu iyon için LS ve HS durumları [12-14].

iki spin durumu arası geçiş spin geçişi (spin crossover) olarak adlandırılır. Bir bileşikte HS den LS'ye veya LS'den HS'ye geçiş gözlemlenebilir. Bu geçiş genellikle sıcaklık basınç veya fotouyarılmalar ile sağlanır. Literatürde daha çok demirli bileşikler ile ilgili çalışmalar karşımıza çıkmaktadır. Bunun da temel nedeni, hem demirin ucuzluğundan hem de pratik açıdan diğerlerine göre daha kolay spin-crossover gözlenmesinden kaynaklanmaktadır. Fe(II) için HS ve LS spin konfigürasyonu aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

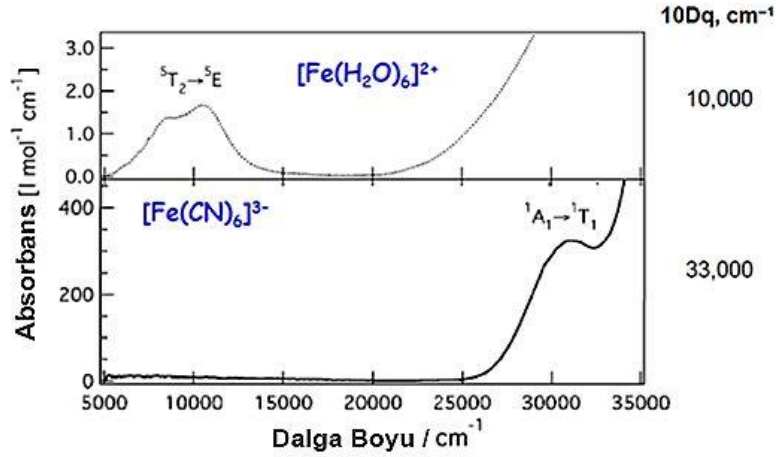


Şekil 5. Fe(II) için LS ve HS durumları [12-14].

Burada Π spin pairing (spin eşleme) enerji olarak adlandırılır. Düşük spinli durumlara bakıldığında genellikle demir-ligand bağ uzunlukları 1.9-1.95 Å iken yüksek spin durumlarında bu uzunluk 2.15-2.20 Å mertebesindedir. Dikkatli bir analiz yapıldığında $10Dq_{HS} < 10,000 \text{ cm}^{-1}$ veya $10Dq_{LS} > 23,000 \text{ cm}^{-1}$ ise, spin geçişinin (spin-crossover) mümkün olduğu gözlemlenmiştir [13,16]. Demir'in manyetik duyarlılığı ölçüldüğünde yüksek spin ve düşük spin durumları için aşağıdaki gibi bir değişim gösterir(Şekil 6). Buna ek olarak UV-spektrumundaki değişim de Şekil 7' de verilmiştir. Görüldüğü gibi spin konfigürasyonundaki değişim hem UV spektrumunda yani renginde değişime neden olurken manyetik özelliklerini de direkt etkilemektedir.

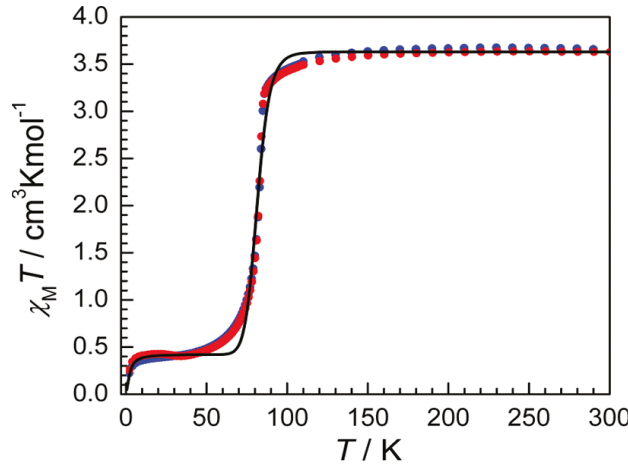


Şekil 6. Sıcaklığın fonksiyonu olarak duyarlılık değişimi [15].



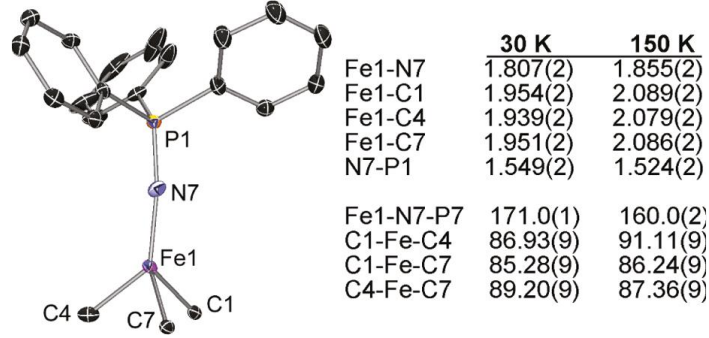
Şekil 7. Yüksek spin ve Düşük spin Fe(II) komplekslerinin UV-Viz spektrumu [16]. Burada $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ bileşiğinde izinsiz bir geçiş olduğu şiddet çok azdır ve y eksenindeki skala büyütülerek sunulmuştur.

Bu tür spin geçişleri daha çok 6'lı koordinasyona sahip bileşiklerde gözlenmekte olup 4'lü koordinasyonda çok fazla karşılaşılan bir durum değildir. Literatür çalışmaları incelendiğine spin geçiş özellikleri 4-lü koordinasyon bileşiklerinde nadiren gözlenmektedir. Bu duruma örnek olarak $\text{PhB}(\text{MesIm})_3\text{Fe-NdPPh}_3$ kompleksi verilebilir. Bu kompleksin üretim tekniği ve karakterizasyonu [17] nolu referansta detaylı olarak verilmektedir. Sentezlenen 4 koordinasyonlu bu bileşiğin 80K civarında bir spin crossover gözlemlendiği tespit edilmiştir ve bu durum Şekil 8' de açıkça gözlenmektedir [17].



Şekil 8. $\text{PhB}(\text{MesIm})_3\text{Fe-NdPPh}_3$ kompleksinde spin geçiş özelliği [17].

Burada manyetik duygunluk şeklinde görüldüğü gibi bir değişim göstermektedir. Her ne kadar spin crossover davranış önemli olsa bile bu kadar düşük bir sıcaklıkta gözlenmesi teknolojik olarak çok da kullanışlı bir durum değildir. Bu geçiş sıcaklığını oda sıcaklıklarına yaklaştırmak için bileşiğe ekstra eklemeler bu bileşiği teknolojik açıdan da popüler yapacağı kanaatindeyiz. Karakterizasyonu yapılan bu bileşikte demir ligand bağ uzunlukları ve bazı bağ açıları Şekil 9 da verildiği gibi tespit edilmiştir. Daha çok spin crossover'ın olduğu sıcaklık değerlerinde demir-karbon ve demir-azot bağlarının kısalacağı açıktır. Görüldüğü gibi Fe(II)'nin hem karbonlarla hem de azot ile yaptığı bağlarda anlamlı bir değişim söz konusudur. Magnetik açıdan bakıldığında, eğer bu bağları başka bir ligand takarak değiştirebilir isek bu magnetik spin crossover sıcaklığını pek ala farklı sıcaklıklarda görebilmemiz mümkün olabilecek gibi gözükmektedir. Özellikle Fe(II)'ye azotun olduğu bağ üzerinden N-Heterocyclic ligand bağlar isek demir üzerindeki yük yoğunluğunu değiştirme imkanımız olacaktır. Nümerik hesaplamalar bu bağların böyle bir ligand ile değişmesi durumunda bağ uzunluklarında anlamlı değişimler olacağını göstermektedir. Sentez çalışmaları devam etmekte olup yakın bir zamanda tamamlanıp manyetik analizi ile literatüre kazandırılacaktır.



Şekil 9. PhB(MesIm)₃Fe-NdPPh₃ kompleksinde spin-crossover sıcaklıklarında belirlenen bağ uzunlukları [17].

5. Sonuç ve Yorum

Çalışma kapsamında organometalik komplekslerde metal iyonunun elektronlarının ligand ile etkileşimleri tartışılarak bu etkileşimler sonucunda bileşiklerin fiziksel değişimleri incelenmiştir. Özellikle renk kavramının bu tür bileşiklerde nasıl oluştuğu, bir malzemenin renginin nasıl kontrol edileceği ve temel mekanizması tartışılmıştır. Bununla birlikte d-orbitallerinde elektronların dizilişi manyetik etkiler özellikler açısından sistemin paramanyetik ya da diyamanyetik olduğunu belirleyen bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durum aslında metal komplekslerinde kullanılan ligandın kuvvetli alan ya da zayıf alan ligandı olmasına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Yani metal-ligand bağ açısındaki çok düşük değişimler d-orbitallerinin yarılmaları ve elektronların dizilişini etkilemekte dolayısı ile manyetik ve UV özelliklerini kontrol etmektedir. Her iki açıdan da bu tür malzemelerin birçok teknolojik uygulamalarının ortaya çıkmasını sağlamaktadır.

Kaynaklar

- [1] Alfredo T-F, Whetten RL, and Miguel J-Y. Ligand Effects on the Structure and the Electronic Optical Properties of Anionic Au₂₅(SR)₁₈ Clusters. *J Phys Chem C* 2013; 117: 20867-20875.
- [2] Kitchin JR, Nørskov JK, Barteau MA, and Chen JG. Role of Strain and Ligand Effects in the Modification of the Electronic and Chemical Properties of Bimetallic Surfaces. *Phys Rev Lett* 2004; 93: 156801.
- [3] Cotton FA, Carlos AM, Walton RA. Multiple Bonds between Metal Atoms. Springer-Verlag New York, 2005.
- [4] Brill AS. Transition Metals in Biochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1977.
- [5] Poblet JM, López X and Bo C. Ab initio and DFT modelling of complex materials: towards the understanding of electronic and magnetic properties of polyoxometalates. *Chem Soc Rev* 2003; 32: 297-308.
- [6] Ohkoshi S-I, Imoto K, Tsunobuchi Y, Takano S and Tokoro H. Light-induced spin-crossover magnet. *Nature Chem* 2011; 3: 564-569.
- [7] Mazin II and Singh DJ. Electronic structure and magnetism in Ru-based perovskites. *Phys Rev B* 2006; 56: 2556.
- [8] Spain EM and Morse MD. Bond strengths of transition-metal dimers: titanium-vanadium(TiV), vanadium dimer, titanium-cobalt (TiCo), and vanadium-nickel (VNi). *J Phys Chem* 1992; 96: 2479-2486.
- [9] Ditchfield R. Molecular Orbital Theory of Magnetic Shielding and Magnetic Susceptibility. *J Chem Phys* 1972; 56: 5688.
- [10] Maki K. Effect of Pauli Paramagnetism on Magnetic Properties of High-Field Superconductors. *Phys Rev* 1996; 148: 362.
- [11] Manfred R. Challenges in Molecular Structure Determination. Friedrich-Schiller-Universität Jena, Springer, 2012.
- [12] Kallies B and Meier R. Electronic Structure of 3d [M(H₂O)₆]³⁺ Ions from ScIII to FeIII: A Quantum Mechanical Study Based on DFT Computations and Natural Bond Orbital Analyses. *Inorg Chem* 2001; 40: 3101-3112.
- [13] Launay J-P, Verdagner M. Electrons in Molecules. From Basic Principles to Molecular Electronics, Oxford University Press, Oxford, 2013.
- [14] Jørgensen CK. Absorption spectra and chemical bonding in complexes. Pergamon, Oxford UK, 1962.
- [15] König E and Madeja K. Unusual magnetic behaviour of some iron(II)-bis-(1,10-phenanthroline) complexes. *Chem Comm* 1966; 3: 61-62.
- [16] Hauser A. Ligand field theoretical considerations. *Top Curr Chem* 2004; 233: 49-58.
- [17] Scepaniak JJ, Harris TD, Vogel CS, Sutter J, Meyer K, and Smith JM. Spin Crossover in a Four-Coordinate Iron(II) Complex. *J Am Chem Soc* 2011; 133: 3824-3827