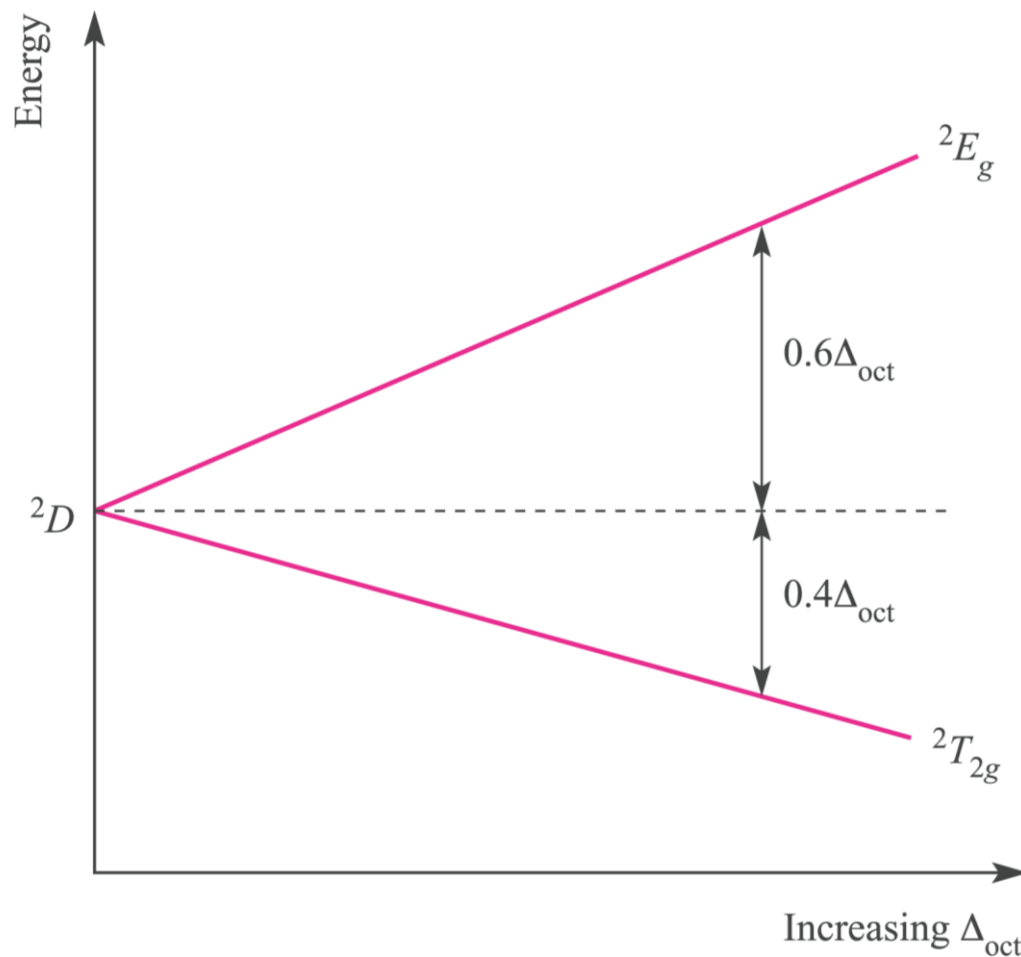


Table 19.7 The correlation of spectroscopic terms for d electrons in O_h complexes

Atomic term	Number of states	Terms in O_h symmetry
S	1	A_{1g}
P	3	T_{1g}
D	5	$T_{2g} + E_g$
F	7	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$
G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

Diagramma dei livelli di energia per uno ione d^1 in campo ottaedrico



ground term 2D ($L = 2$, $S = 1/2$)

Spettro di assorbimento elettronico del complesso d^1 $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$

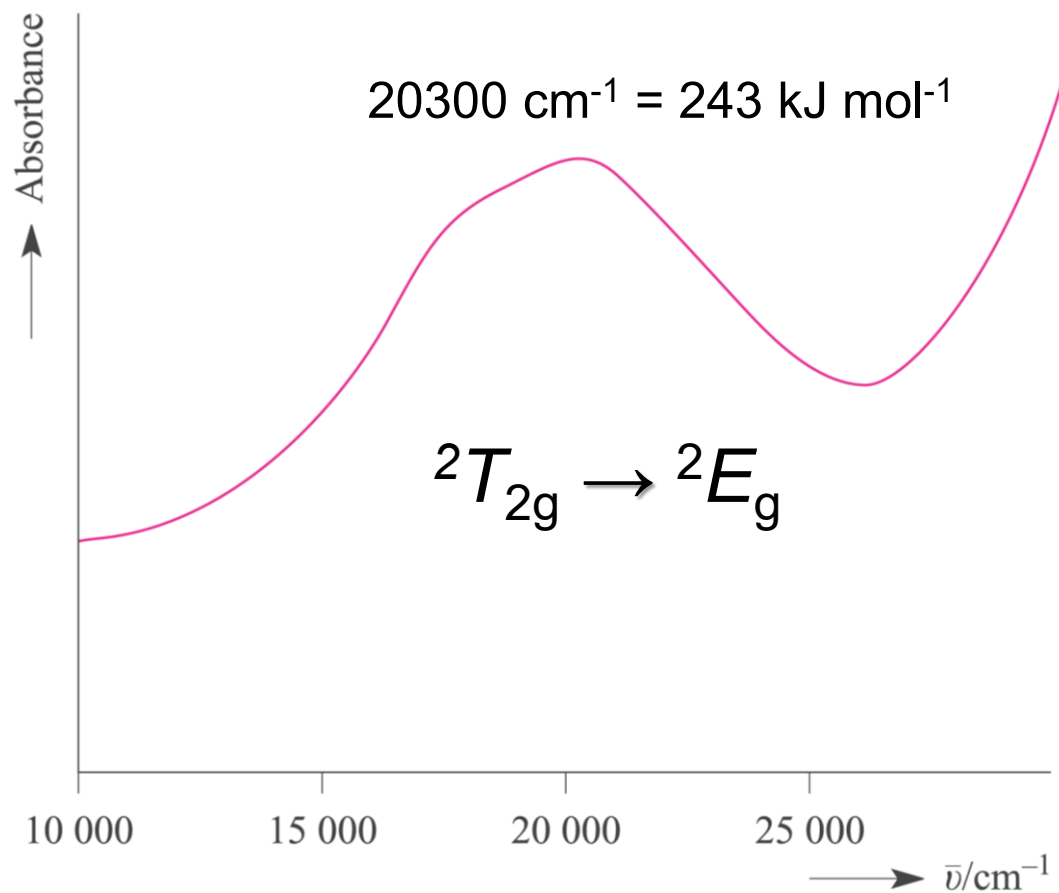
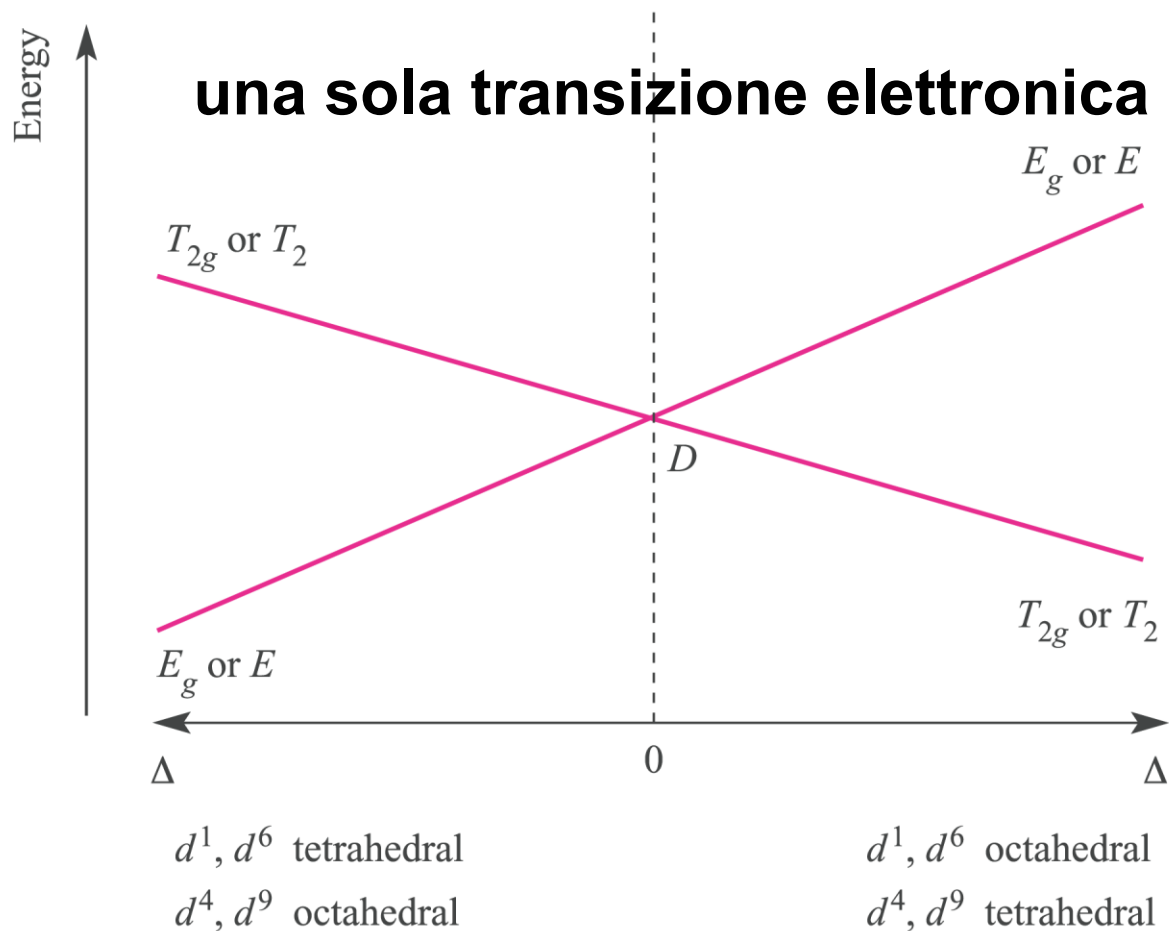


Diagramma di correlazione di Orgel per ioni d^1 , d^4 (h.s.), d^6 (h.s.) e d^9 in campo ottaedrico (debole) e tetraedrico



La molteplicità di spin dipende dalla configurazione elettronica

Per le configurazioni elettroniche d^1 , d^4 , d^6 e d^9 , sia in campo ottaedrico che tetraedrico, è possibile **una sola transizione elettronica**, e precisamente:

per ioni d^1 e d^6 ottaedrici, la transizione $T_{2g} \rightarrow E_g$

per ioni d^4 e d^9 ottaedrici, la transizione $E_g \rightarrow T_{2g}$

per ioni d^1 e d^6 tetraedrici, la transizione $E \rightarrow T_2$

per ioni d^4 e d^9 tetraedrici, la transizione $T_2 \rightarrow E$

L'energia della banda di assorbimento dà direttamente la misura di Δ_o

Ione libero o in campo sferico

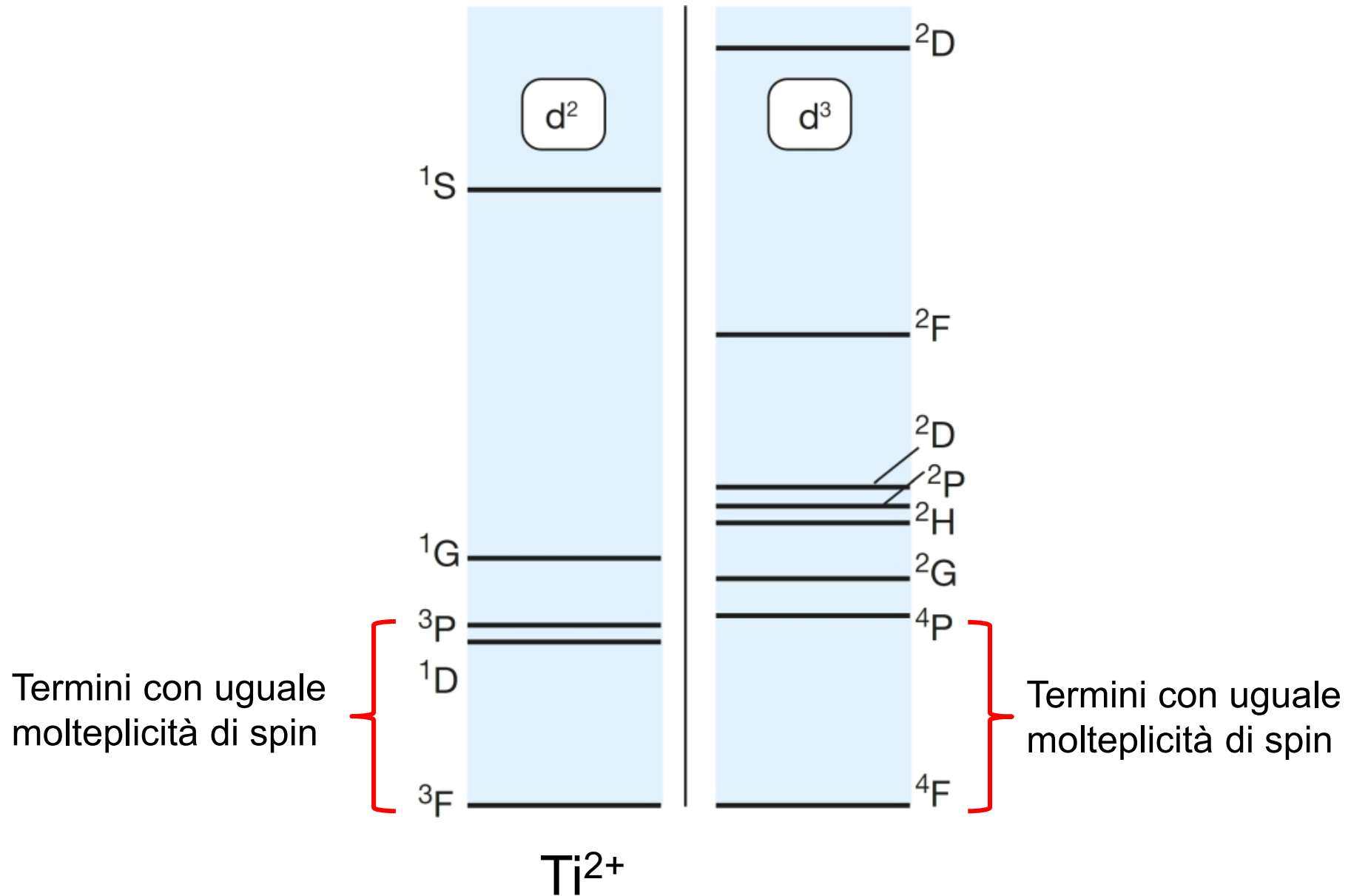
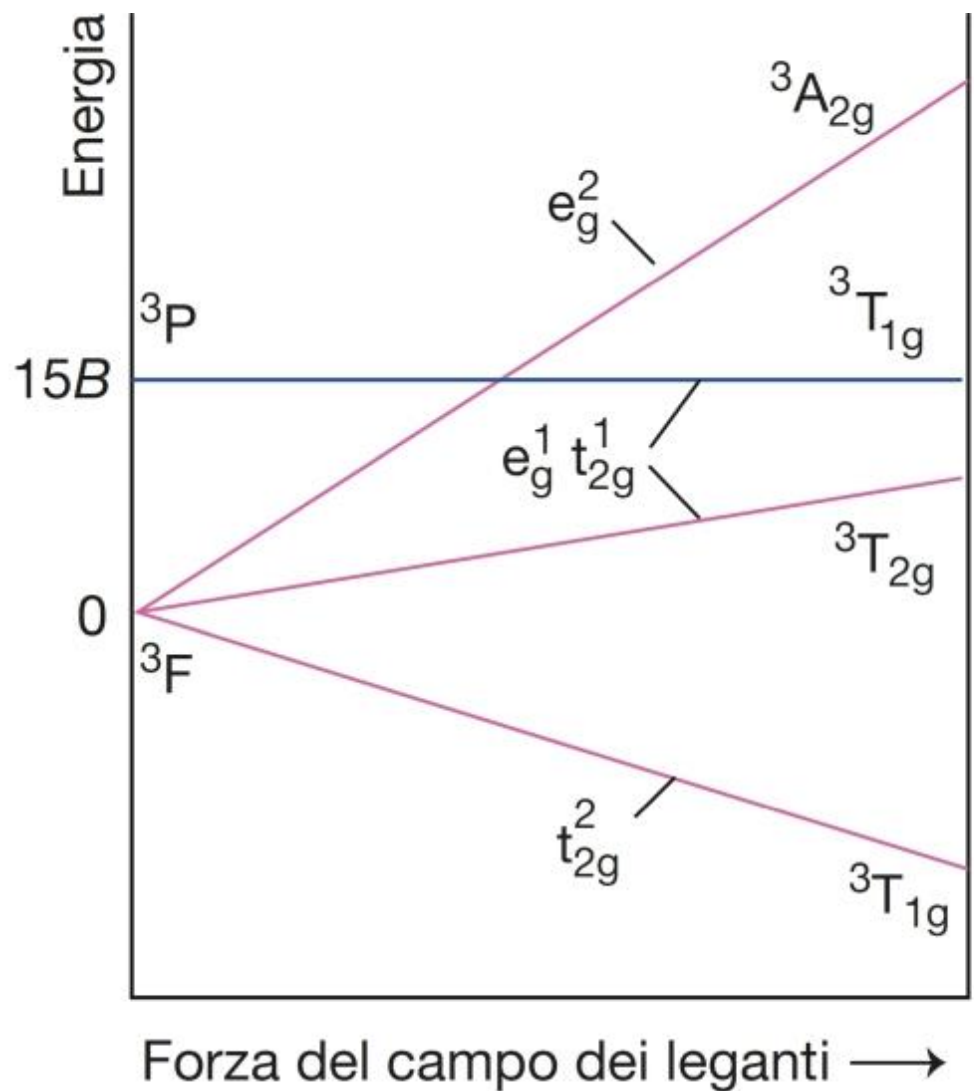


Table 19.7 The correlation of spectroscopic terms for d electrons in O_h complexes

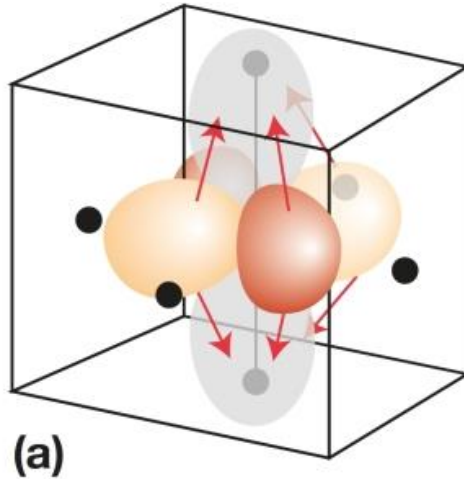
Atomic term	Number of states	Terms in O_h symmetry
S	1	A_{1g}
P	3	T_{1g}
D	5	$T_{2g} + E_g$
F	7	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$
G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

Diagramma di correlazione di Orgel per ioni d^2 in campo ottaedrico



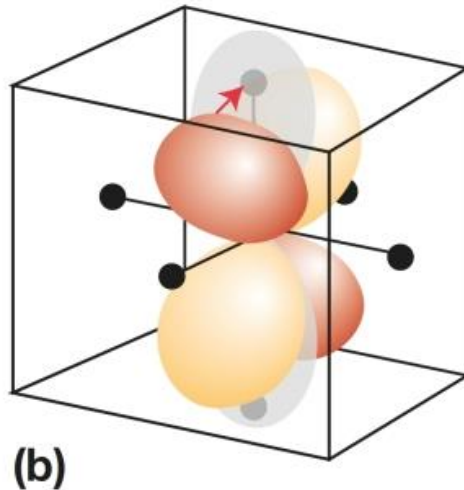
Due distribuzioni elettroniche $t_{2g}^1 e_g^1$ a differente energia

Energia minore ${}^3T_{2g}$



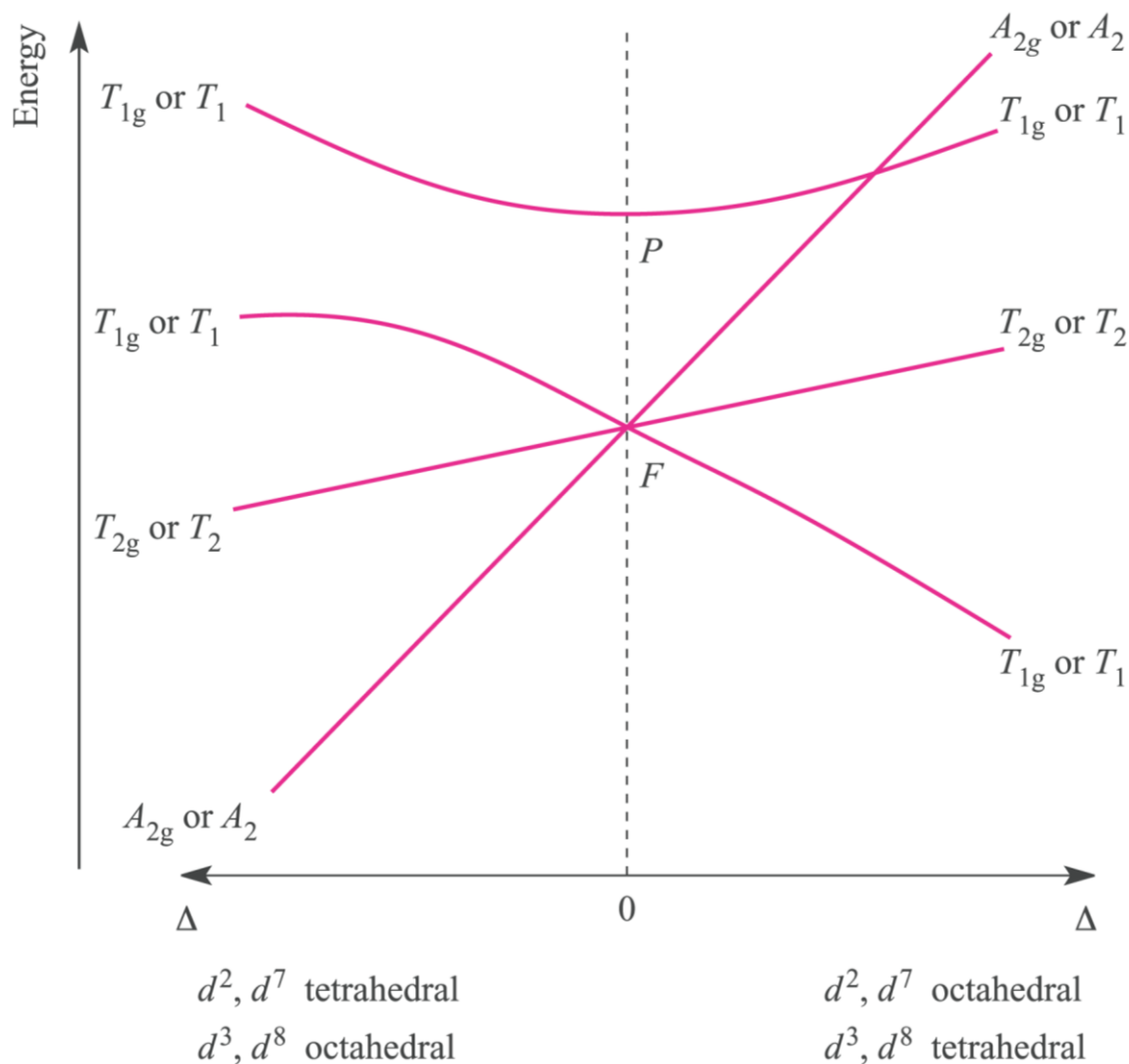
$$d_{xy}^1 d_{z^2}^1$$

Energia maggiore ${}^3T_{1g}$

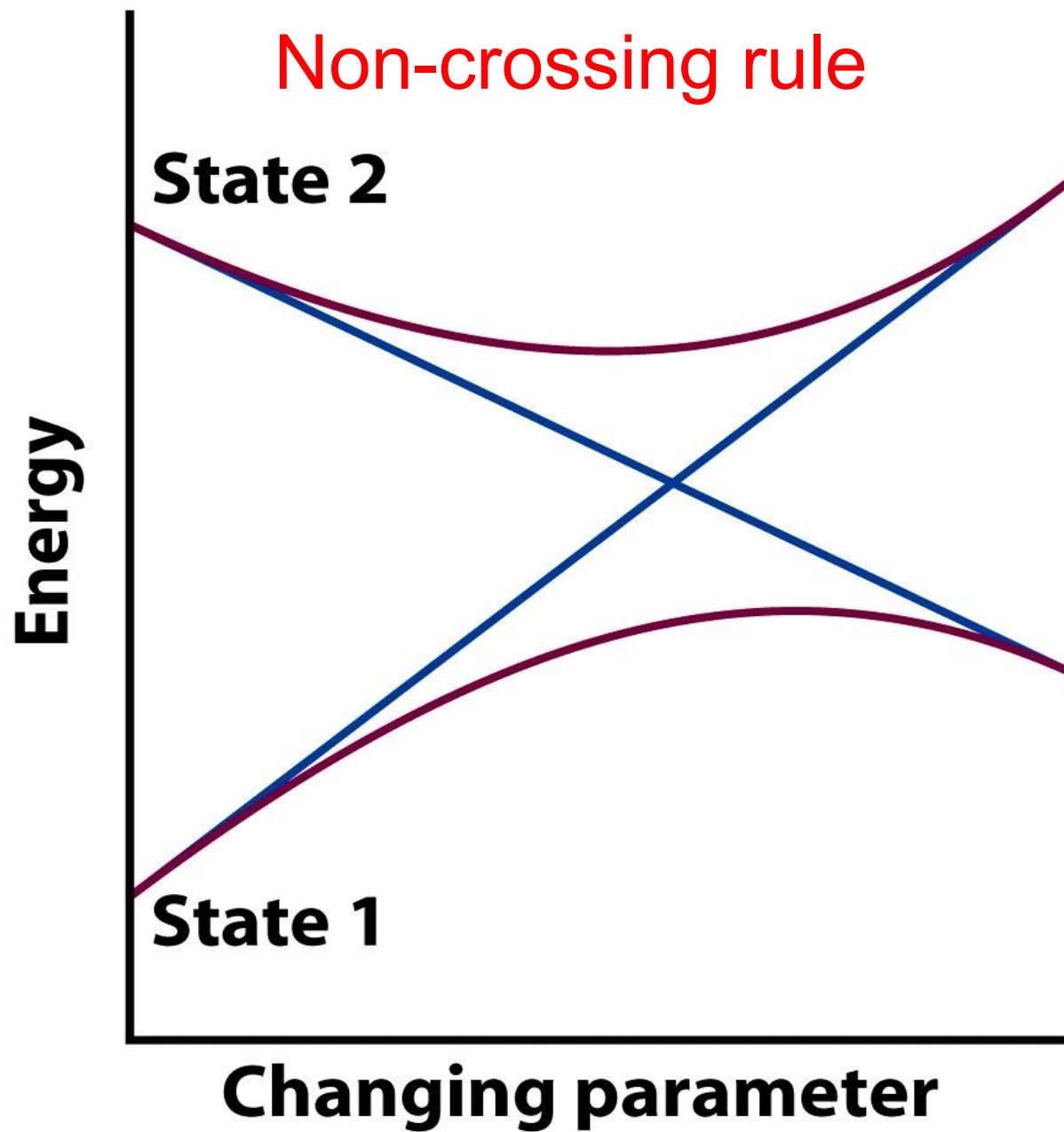


$$d_{xz}^1 d_{z^2}^1$$

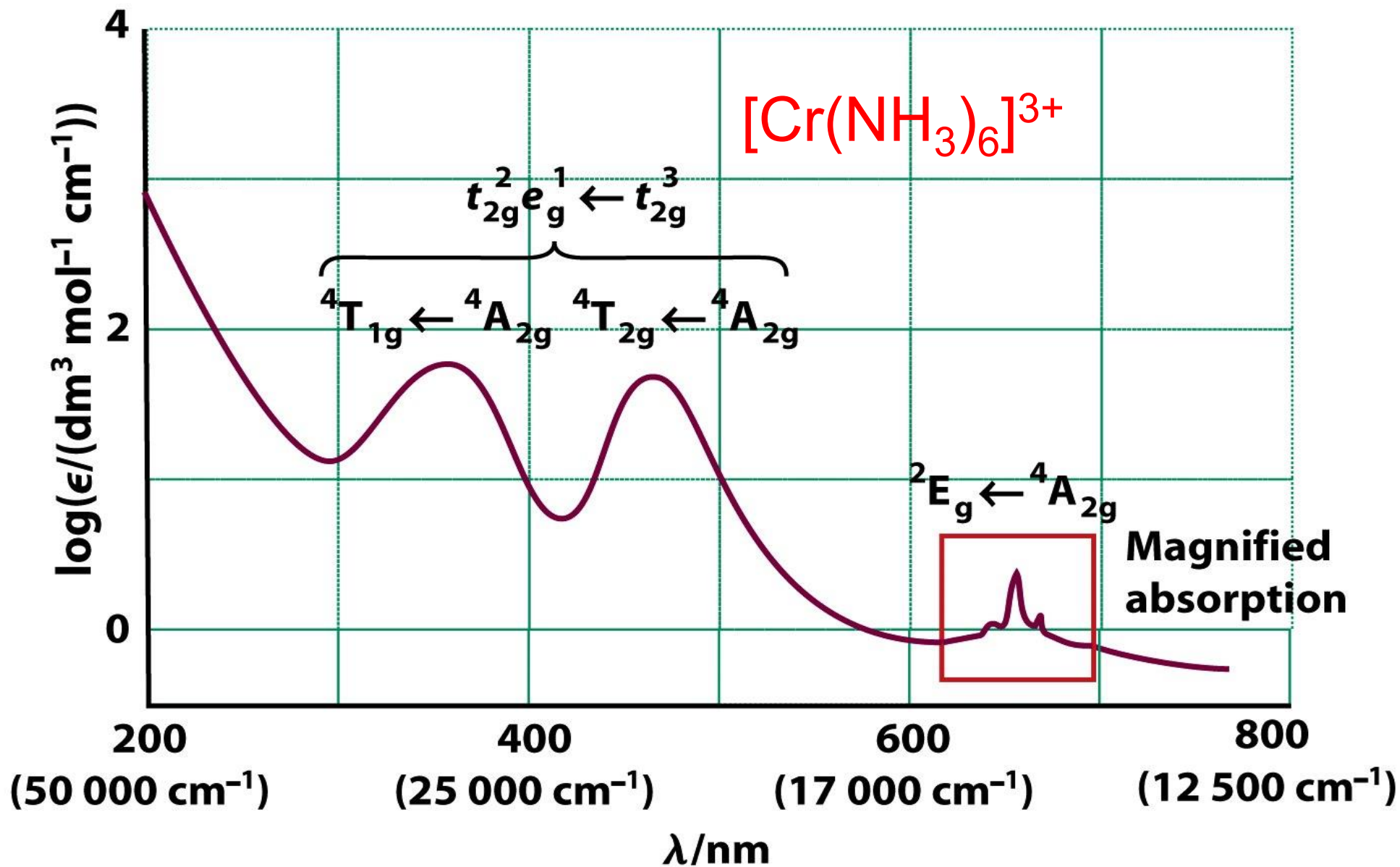
Diagramma di correlazione di Orgel per ioni d^2 , d^3 , d^7 e d^8 (tutti h.s.) in campo ottaedrico e tetraedrico



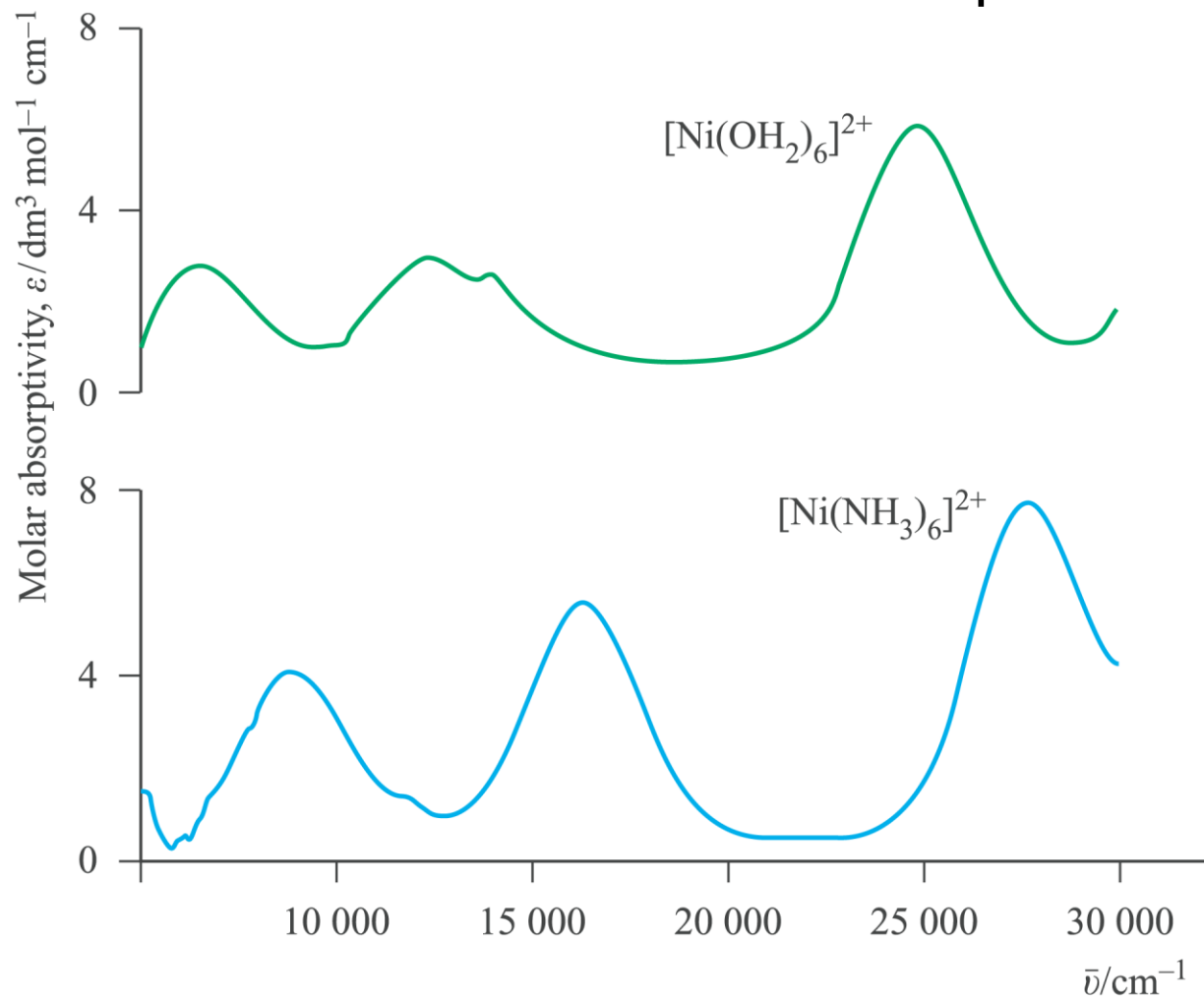
La molteplicità di spin dipende dalla configurazione elettronica



gli spettri elettronici di complessi ottaedrici (alto spin) o tetraedrici di ioni d^2, d^3, d^7 e d^8 presentano **3 transizioni d – d** spin-permesse dal *ground term* a quelli di stati eccitati. corrispondenti a 3 bande di assorbimento (una delle quali spesso cade nell'UV).

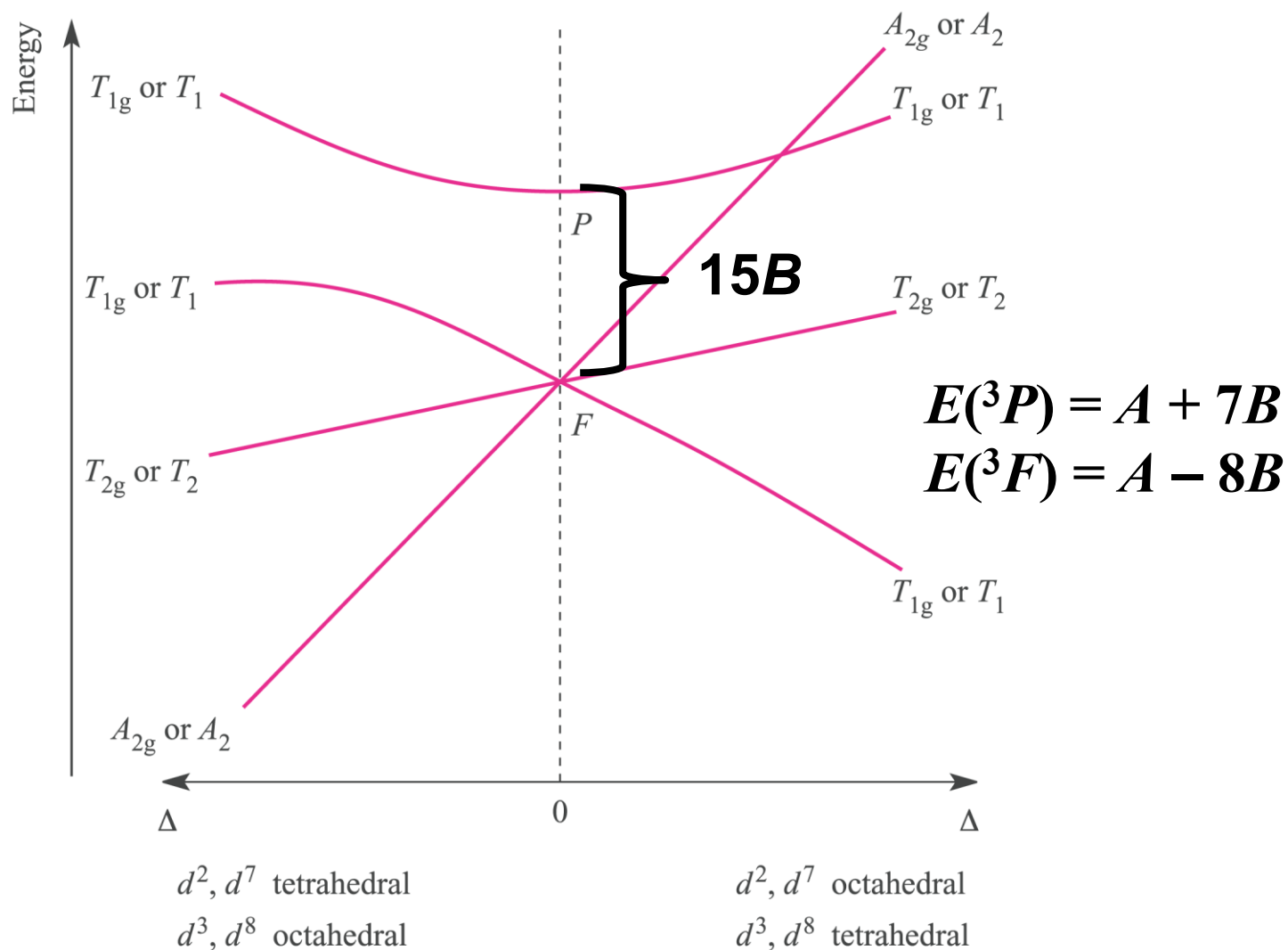


Le 3 bande di assorbimento per complessi d⁸ h.s.



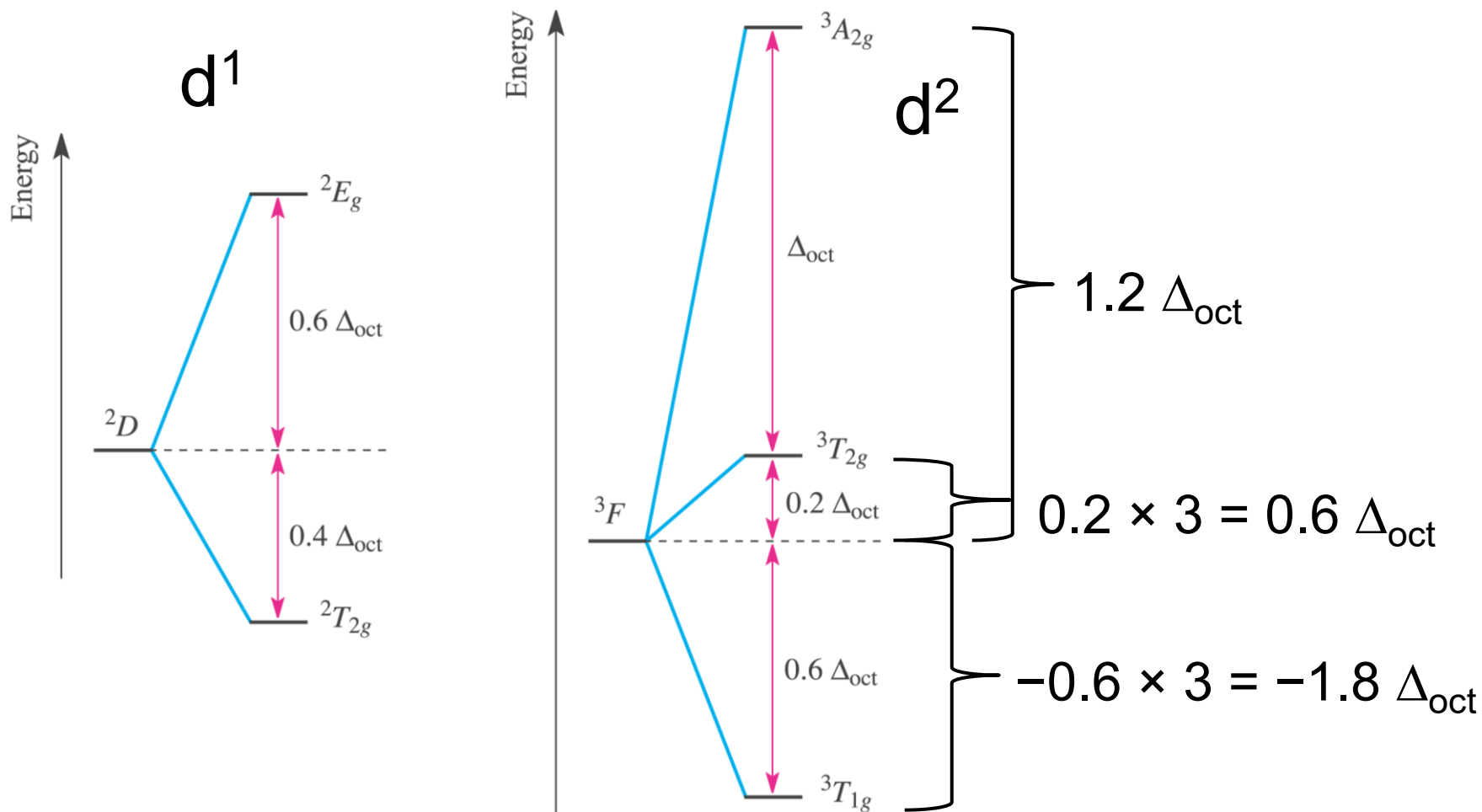
come si determina il valore di Δ_o dallo spettro a tre bande dei complessi ottaedrici d^2, d^3, d^7 e d^8 ?

Diagramma di correlazione di Orgel per ioni d^2 , d^3 , d^7 e d^8 (tutti h.s.) in campo ottaedrico e tetraedrico

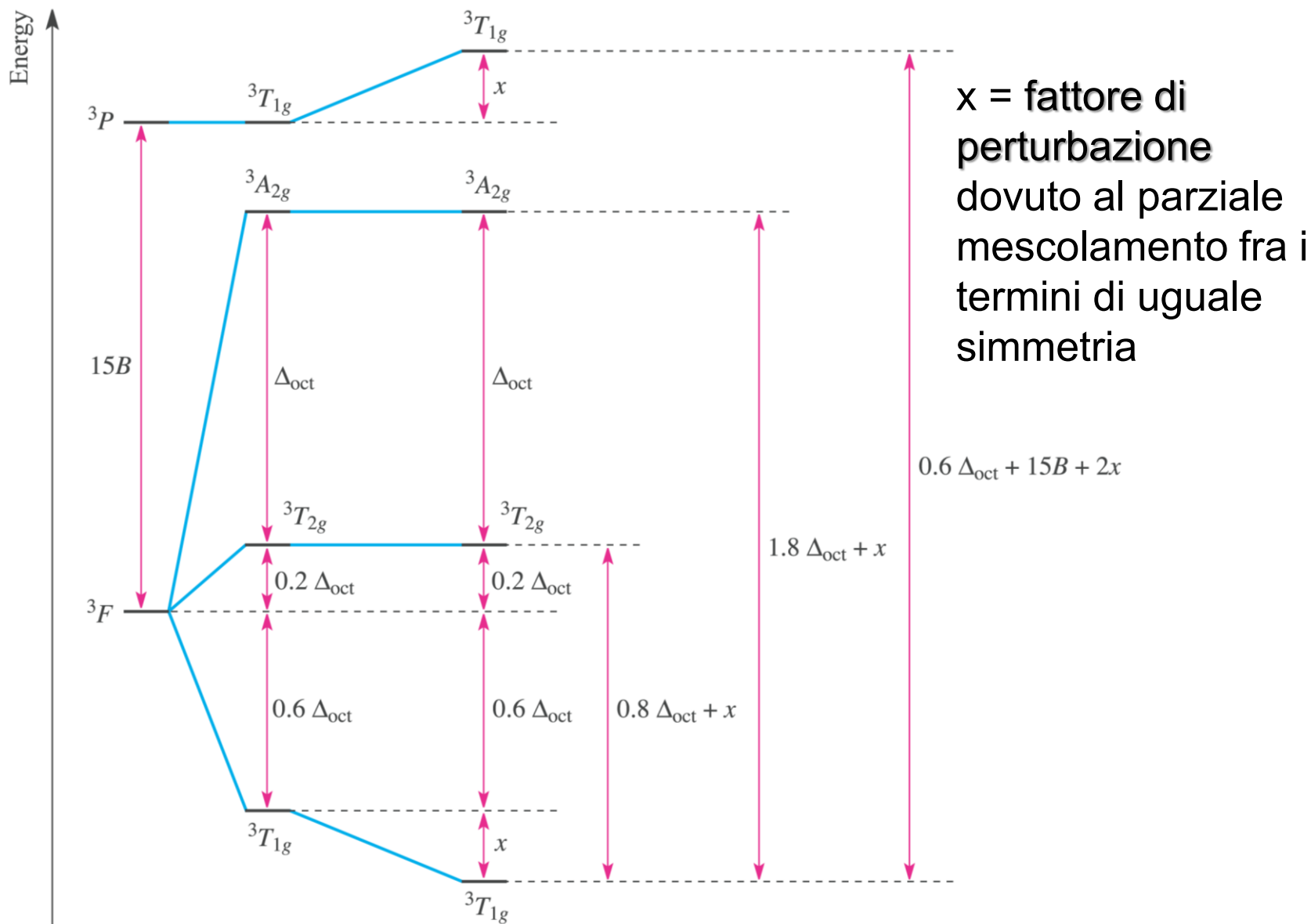


La molteplicità di spin dipende dalla configurazione elettronica

Dipendenza della separazione di energia fra i termini in funzione di Δ_O



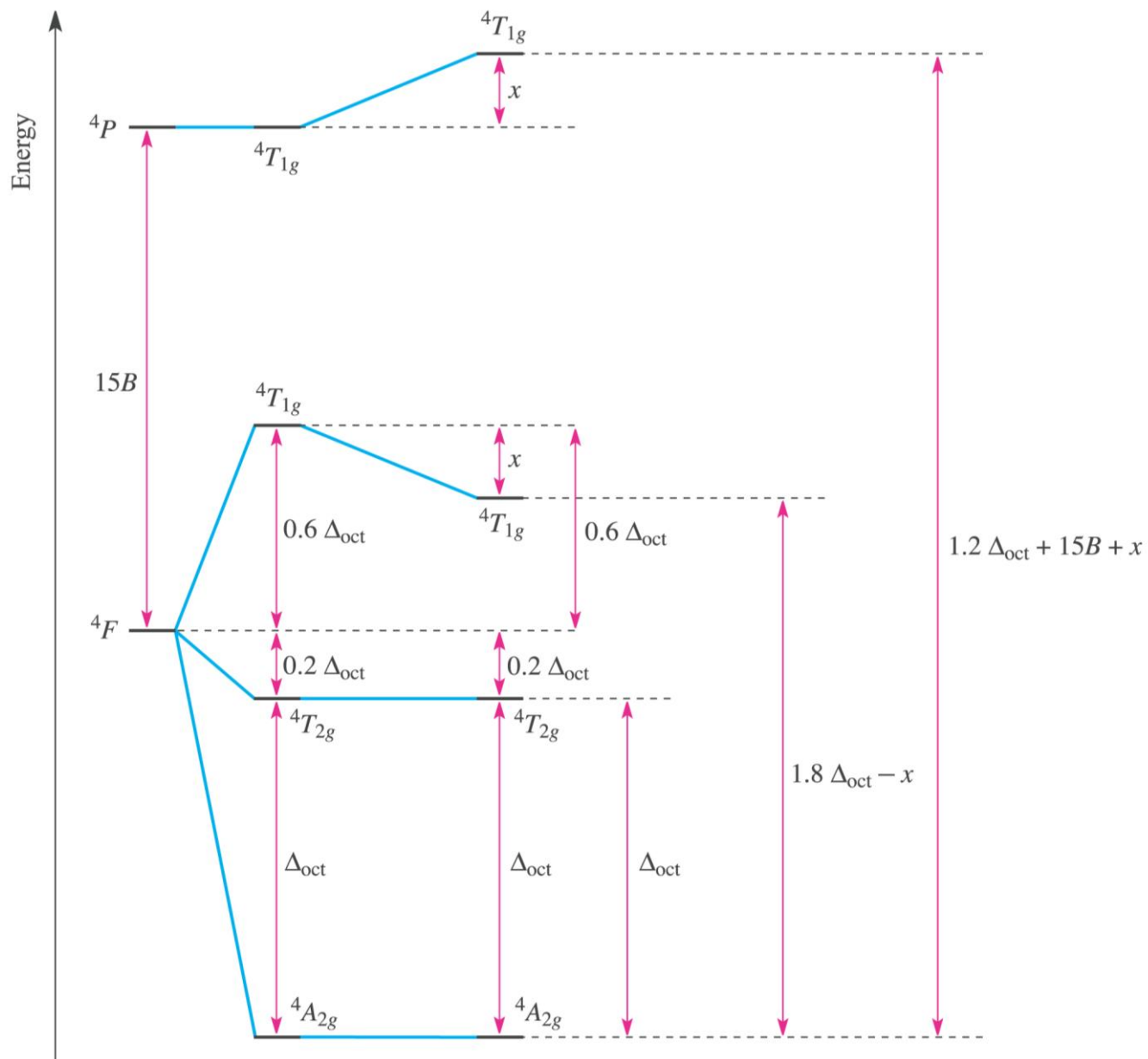
d^2, d^7



$$\Delta_o = 1.8\Delta_o + x - (0.8\Delta_o + x)$$

Il valore di Δ_o è dato dalla differenza di energia fra le due bande a energia minore

d^3, d^8



Il valore di Δ_o coincide con l'energia della banda a energia minore

Diagramma di Tanabe-Sugano per la configurazione d^2 in campo ottaedrico

$$C \approx 4B$$

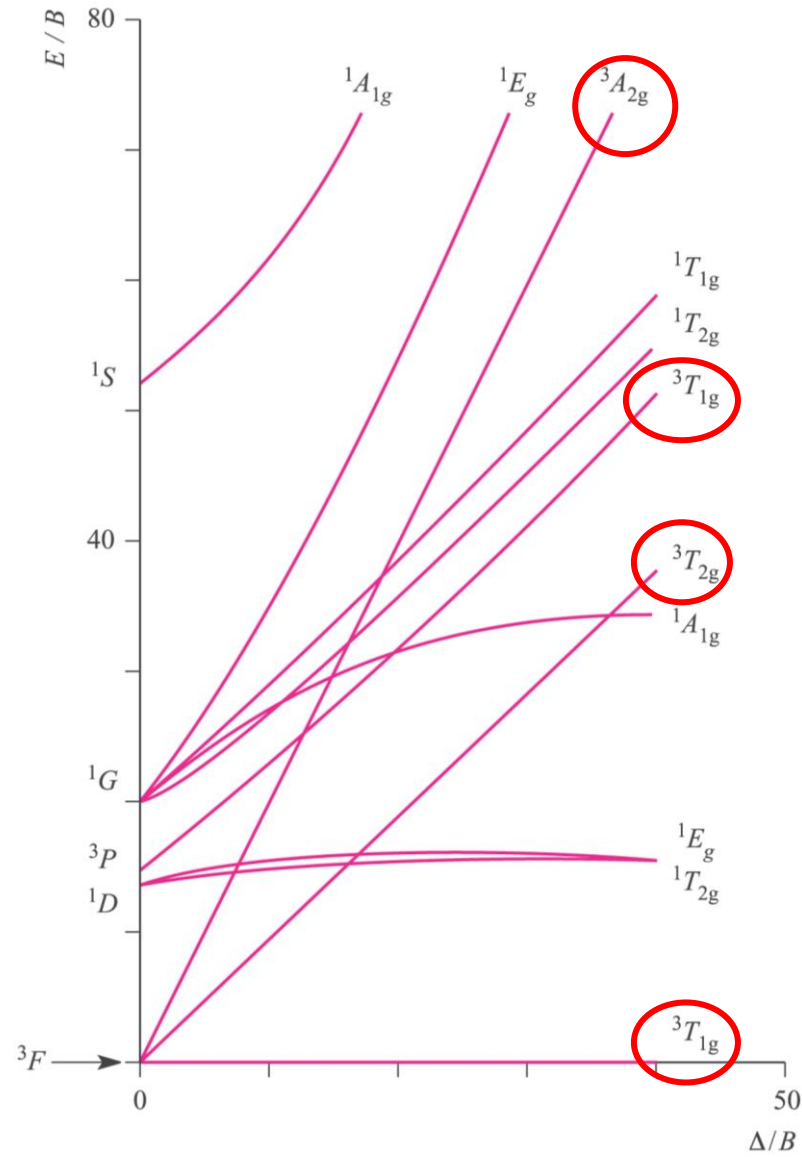
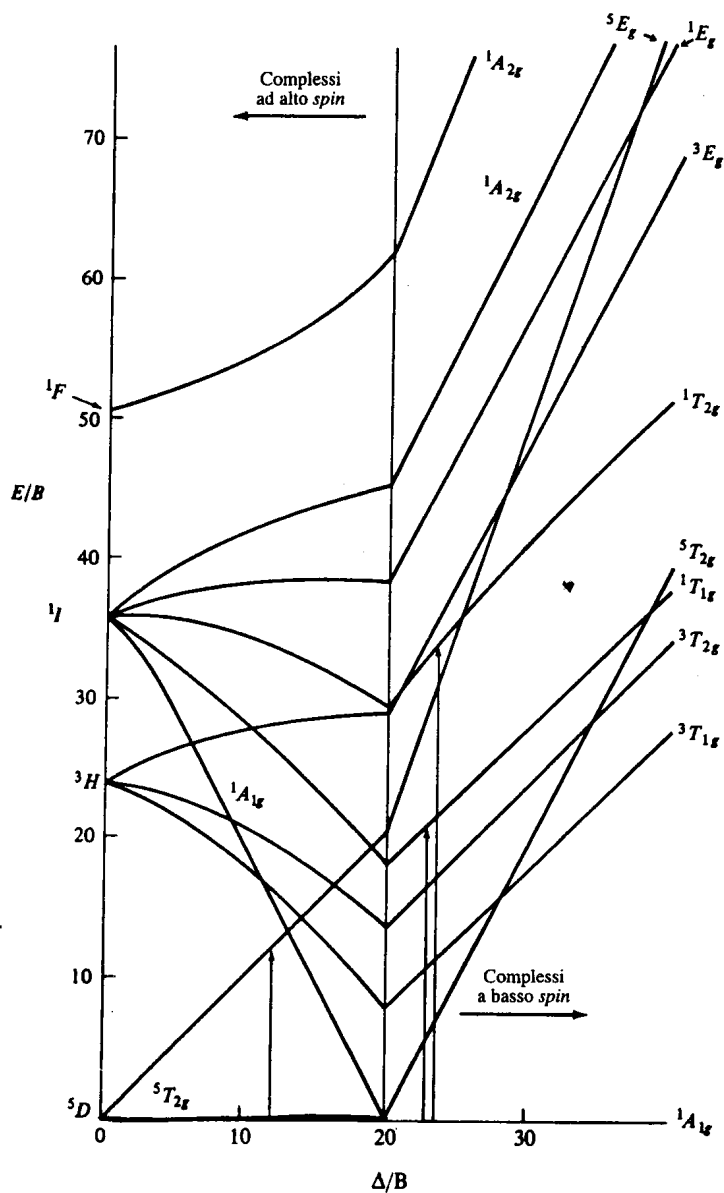
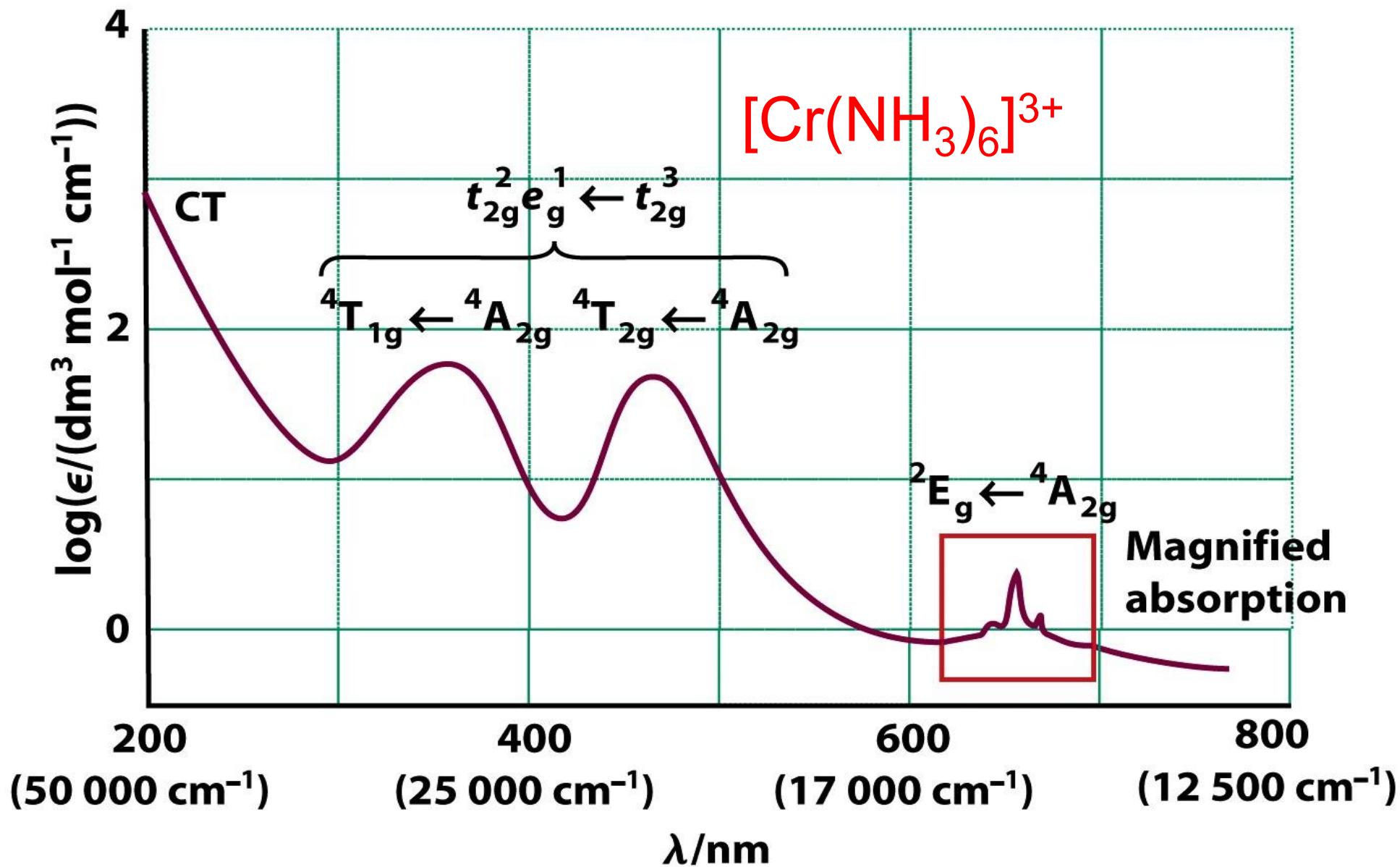


Diagramma di Tanabe-Sugano per la configurazione d^6 in campo ottaedrico



Discontinuità nel diagramma a $\Delta_o/B = 20$ dovuta al passaggio alto spin $\rightarrow$ basso spin al crescere del Δ_o





21550 e 28500 cm^{-1}

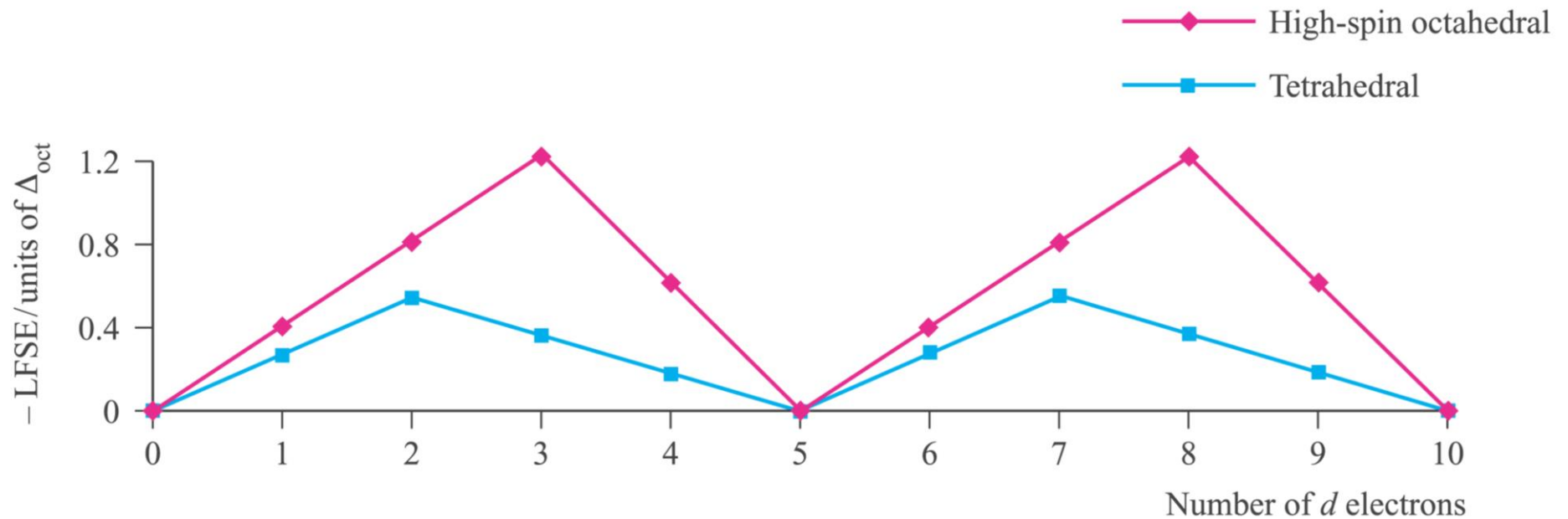
Effetto nefelauxetico

Metal ion	k	Ligands	h
Co(III)	0.35	6 Br ⁻	2.3
Rh(III)	0.28	6 Cl ⁻	2.0
Co(II)	0.24	6 [CN] ⁻	2.0
Fe(III)	0.24	3 en	1.5
Cr(III)	0.21	6 NH ₃	1.4
Ni(II)	0.12	6 H ₂ O	1.0
Mn(II)	0.07	6 F ⁻	0.8

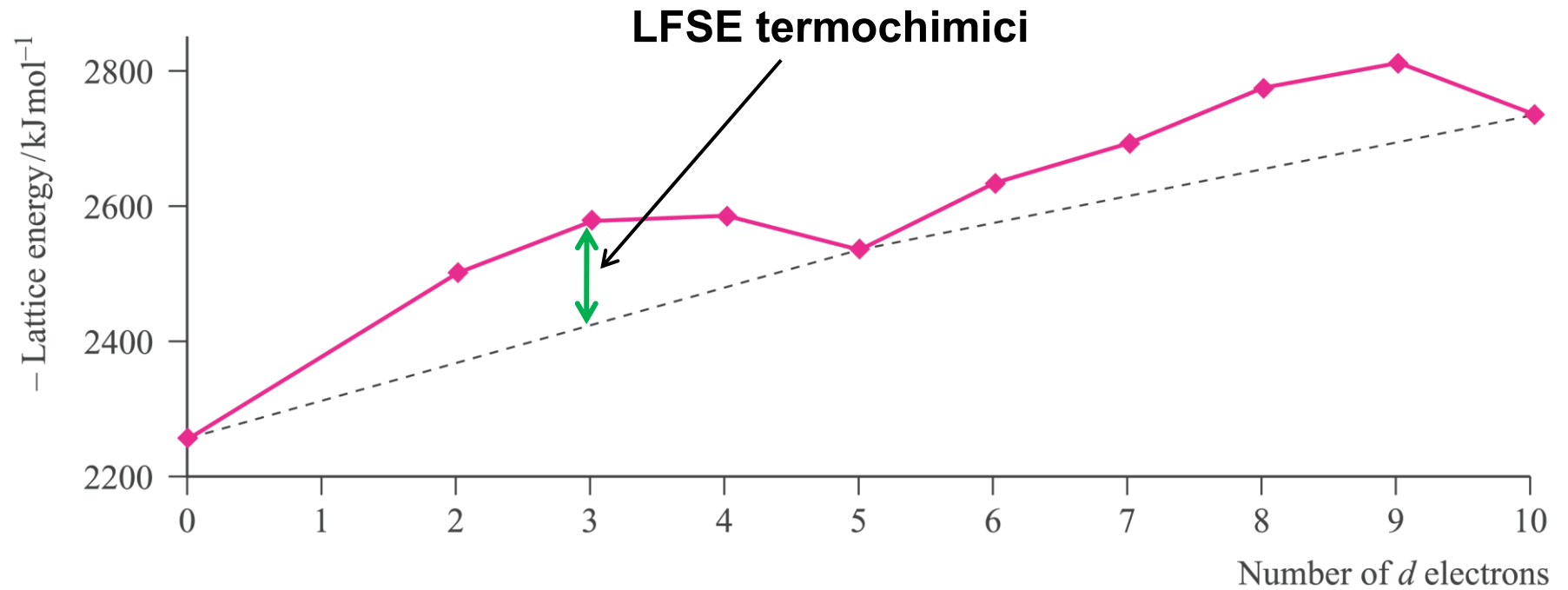
$$\frac{B^{\circ} - B}{B^{\circ}} \approx k \times h$$

$$\beta = \frac{B}{B^{\circ}} \text{ rapporto nefelauxetico } (< 1)$$

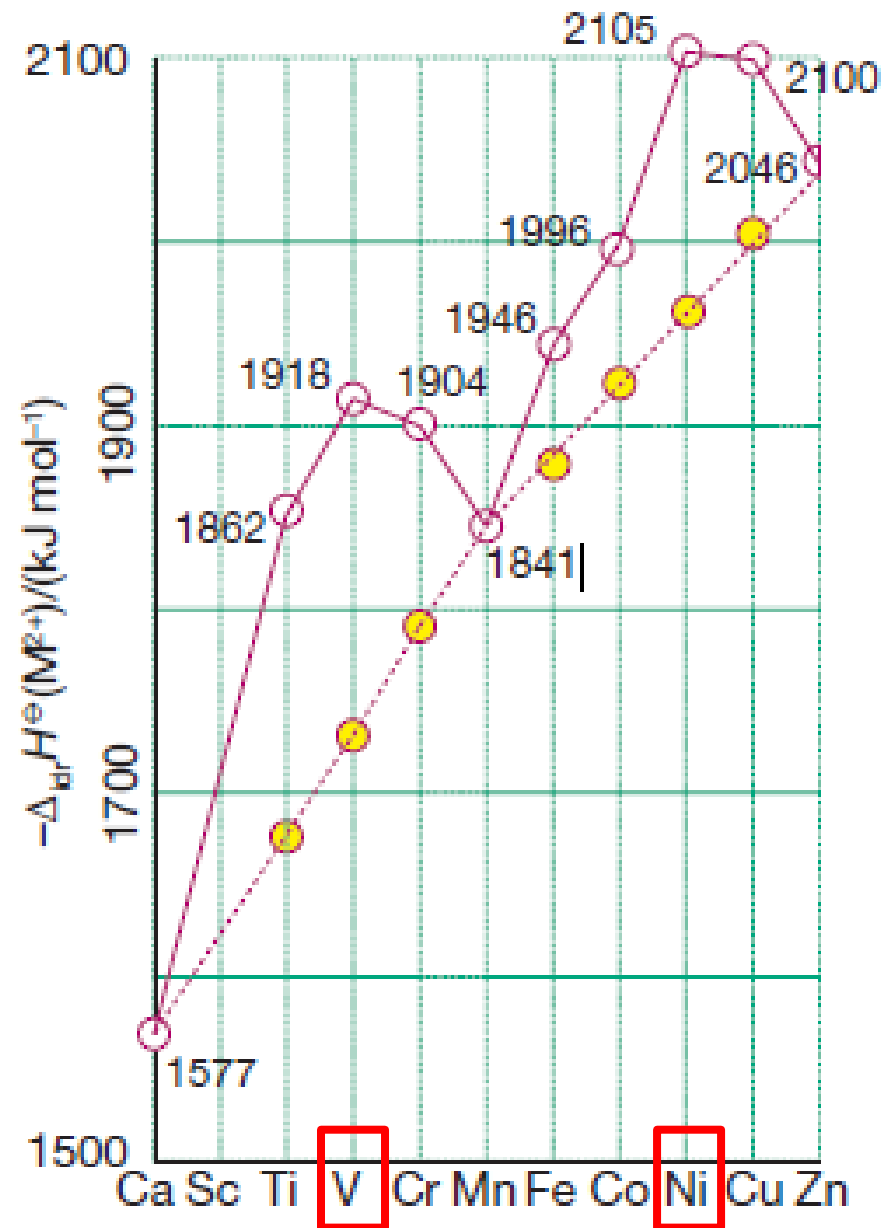
LFSE in funzione di $\Delta_{O/T}$



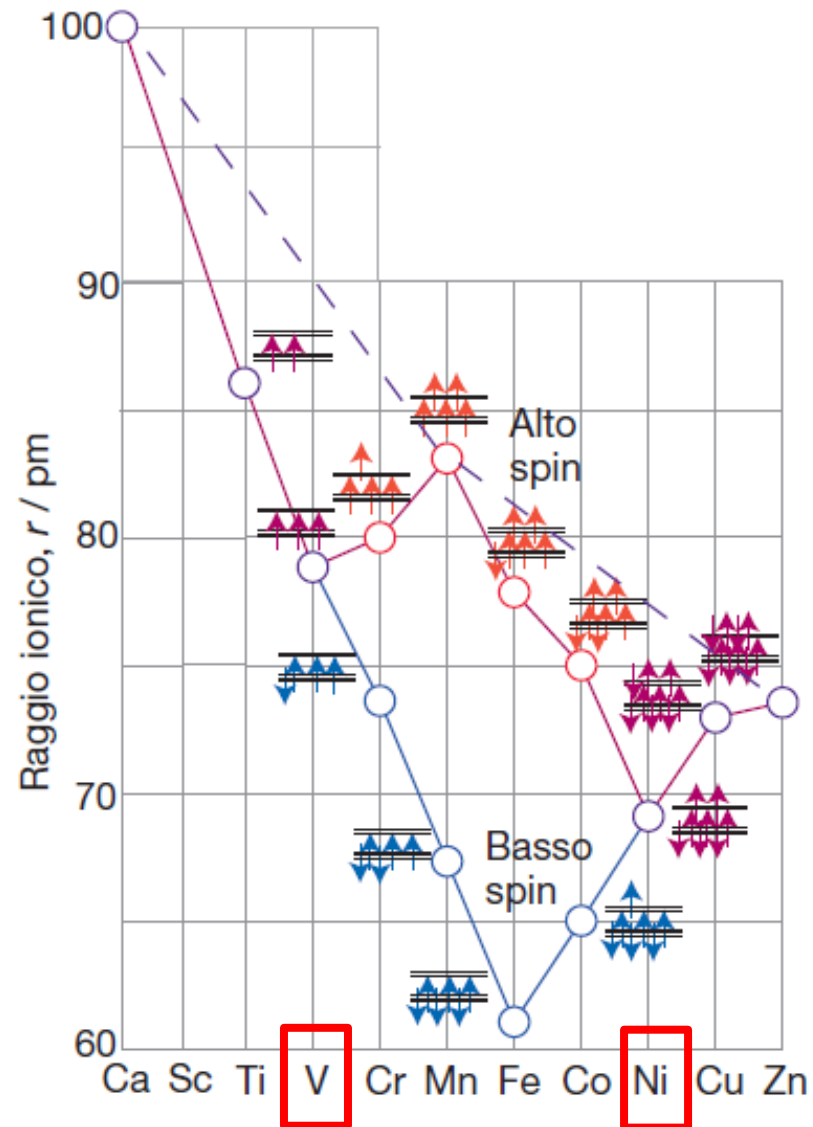
Energie reticolari per MCl_2



Entalpie di idratazione per ioni M^{2+}



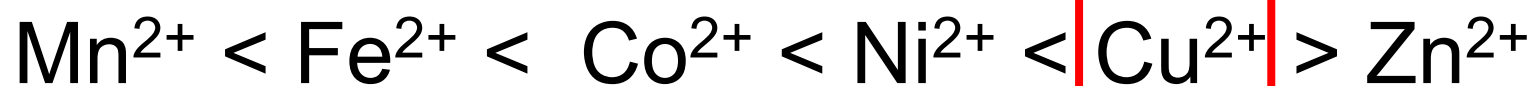
Andamento dei raggi degli ioni M^{2+} dei metalli 3d in complessi ottaedrici



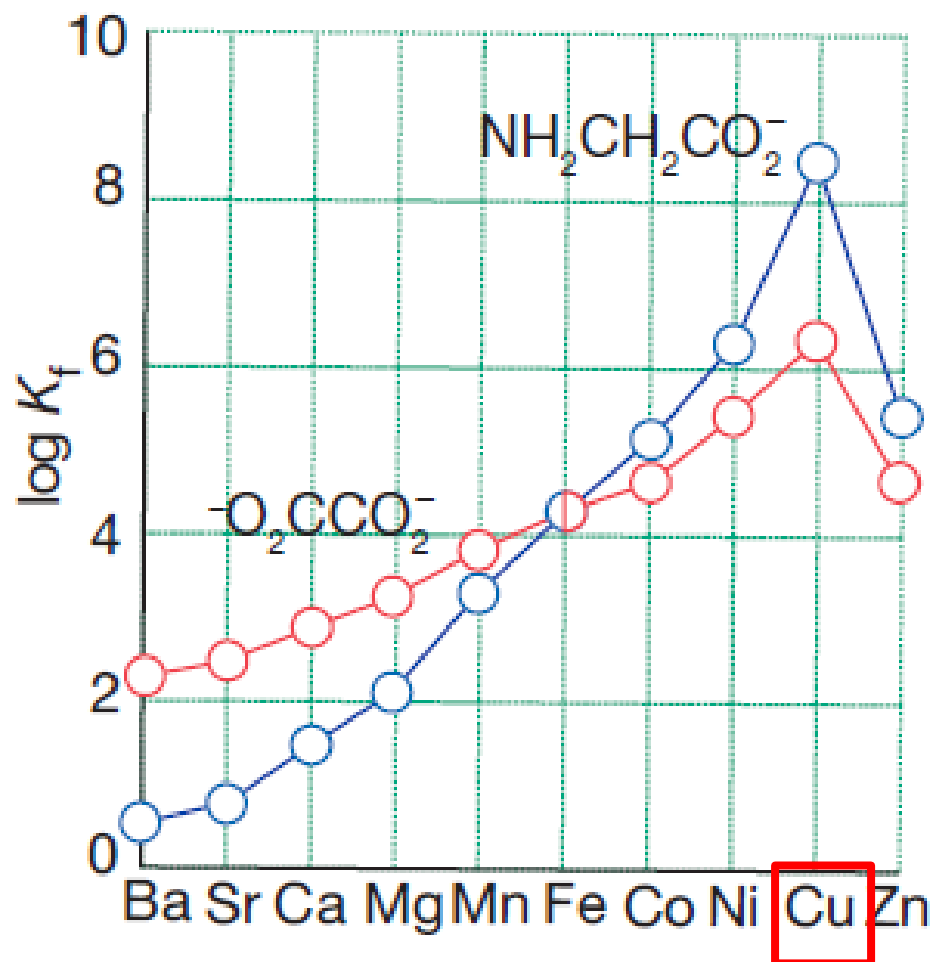
Costanti di stabilità per complessi ottaedrici alto spin per leganti chelanti

	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
Metal ion	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
log β_3 for [M(en) ₃] ²⁺	5.7	9.5	13.8	18.6	18.7	12.1
log β for [M(EDTA)] ²⁻	13.8	14.3	16.3	18.6	18.7	16.1

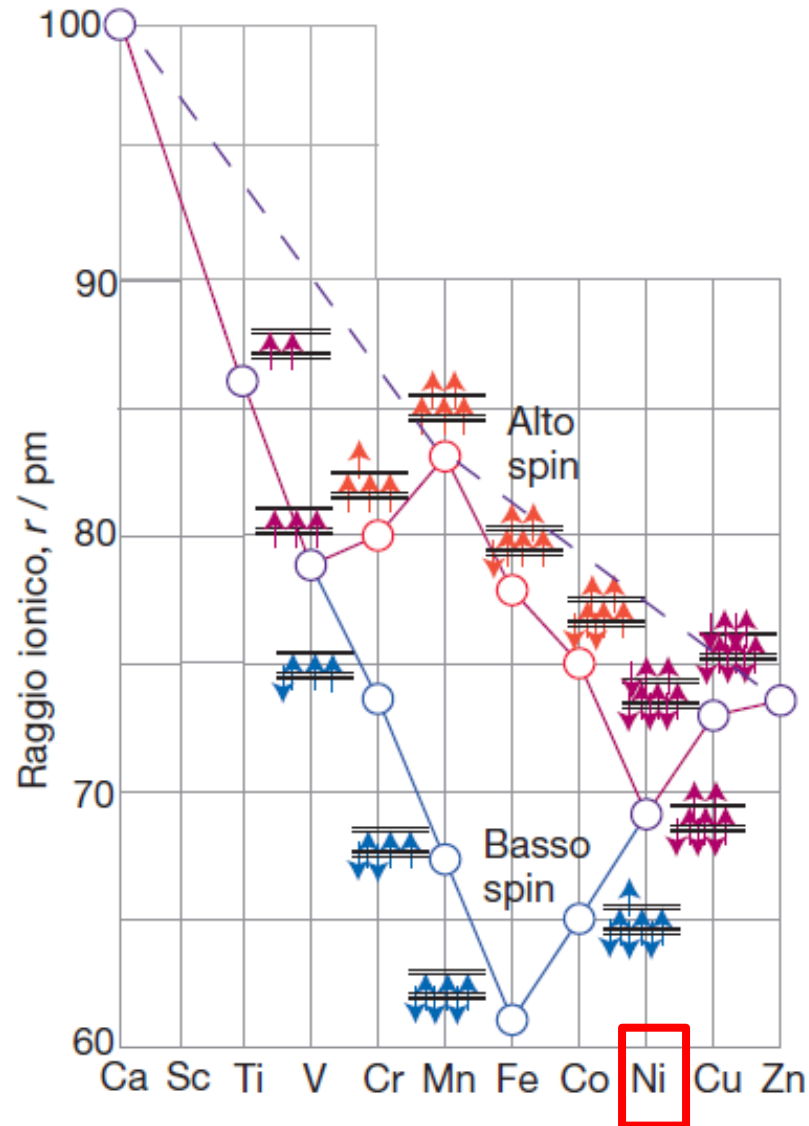
Serie di Irving – Williams



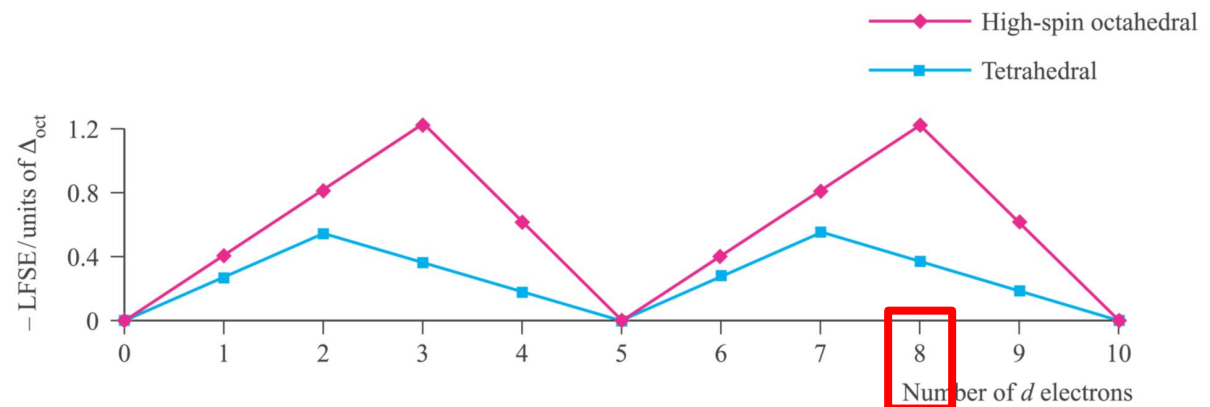
Serie di Irving – Williams per leganti chelanti



Andamento dei raggi degli ioni M^{2+} dei metalli 3d in complessi ottaedrici



Sia considerazioni di LFSE che di raggio ionico suggeriscono che la maggiore costante di formazione si dovrebbe avere con Ni(II), e non con Cu(II).



Costanti di stabilità progressive per la sostituzione di H_2O con NH_3 : conseguenza dell'effetto Jahn-Teller

