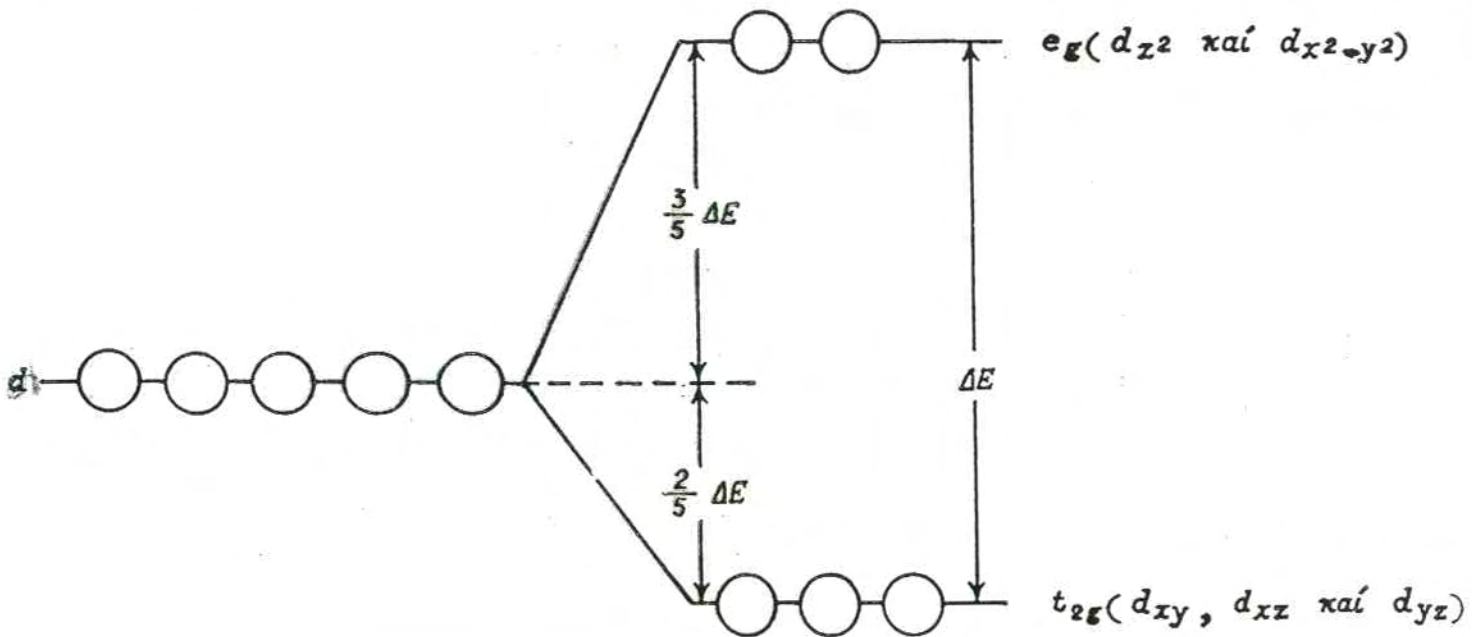
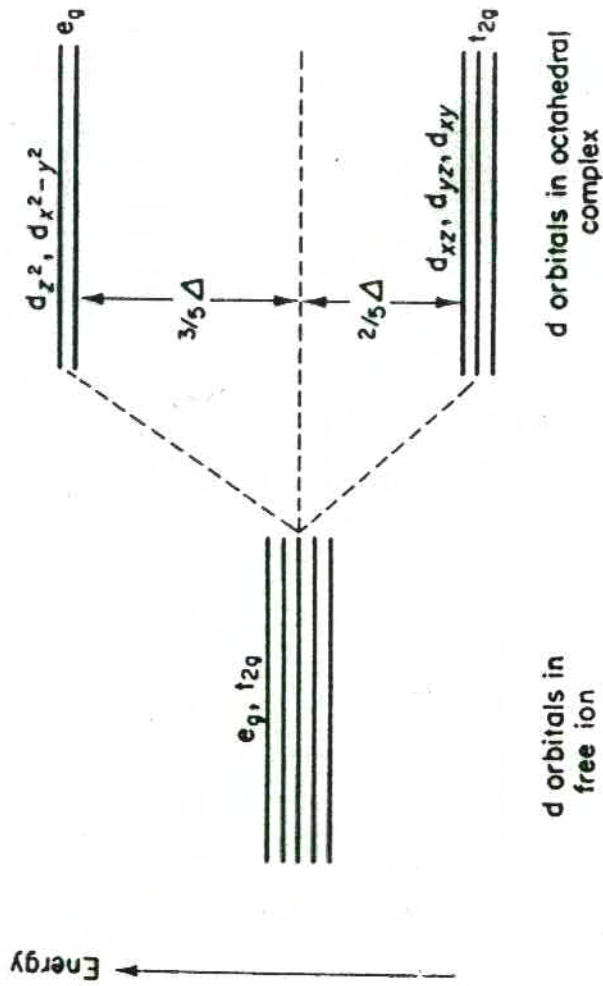
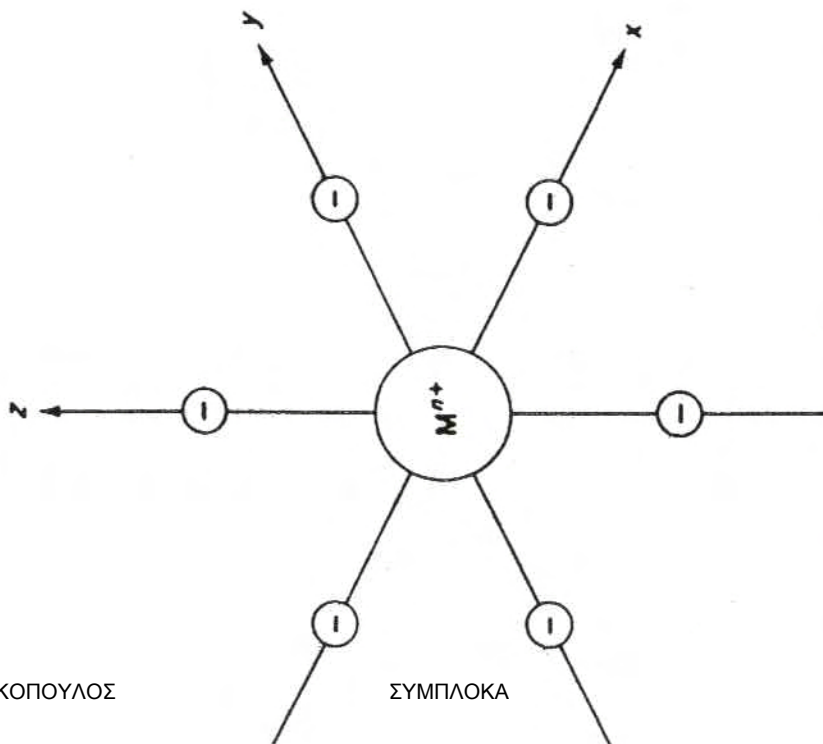


Υποκαταστάτες σε οκταεδρικό σύμπλοκο

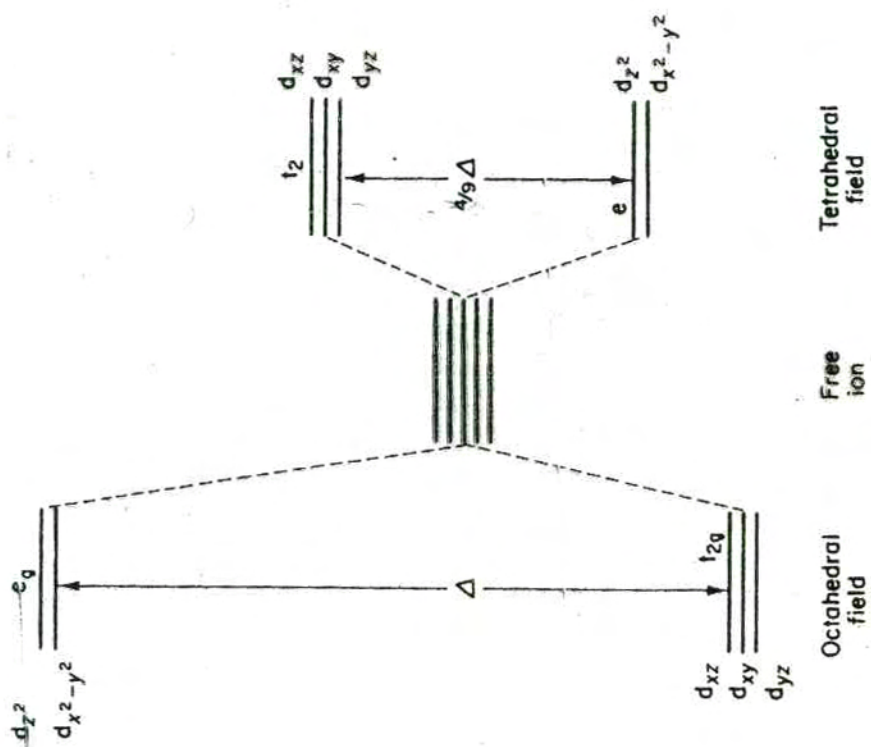


Διαχωρισμός τροχιακῶν d ἐντὸς κανονικοῦ ὀκταεδρικοῦ κρυσταλλικοῦ πεδίου (ἔξ ὑποκαταστάται). Ὄταν τὸ πεδίων εἶναι κανονικόν τετραεδρικόν (τέσσαρες ὑποκαταστάται), ὁ διαχωρισμός εἶναι ἀντίστροφος, ἤτοι τὰ τροχιακά t_{2g} εὐρίσκονται εἰς ὑψηλότεραν στάθμην τῶν e_g .

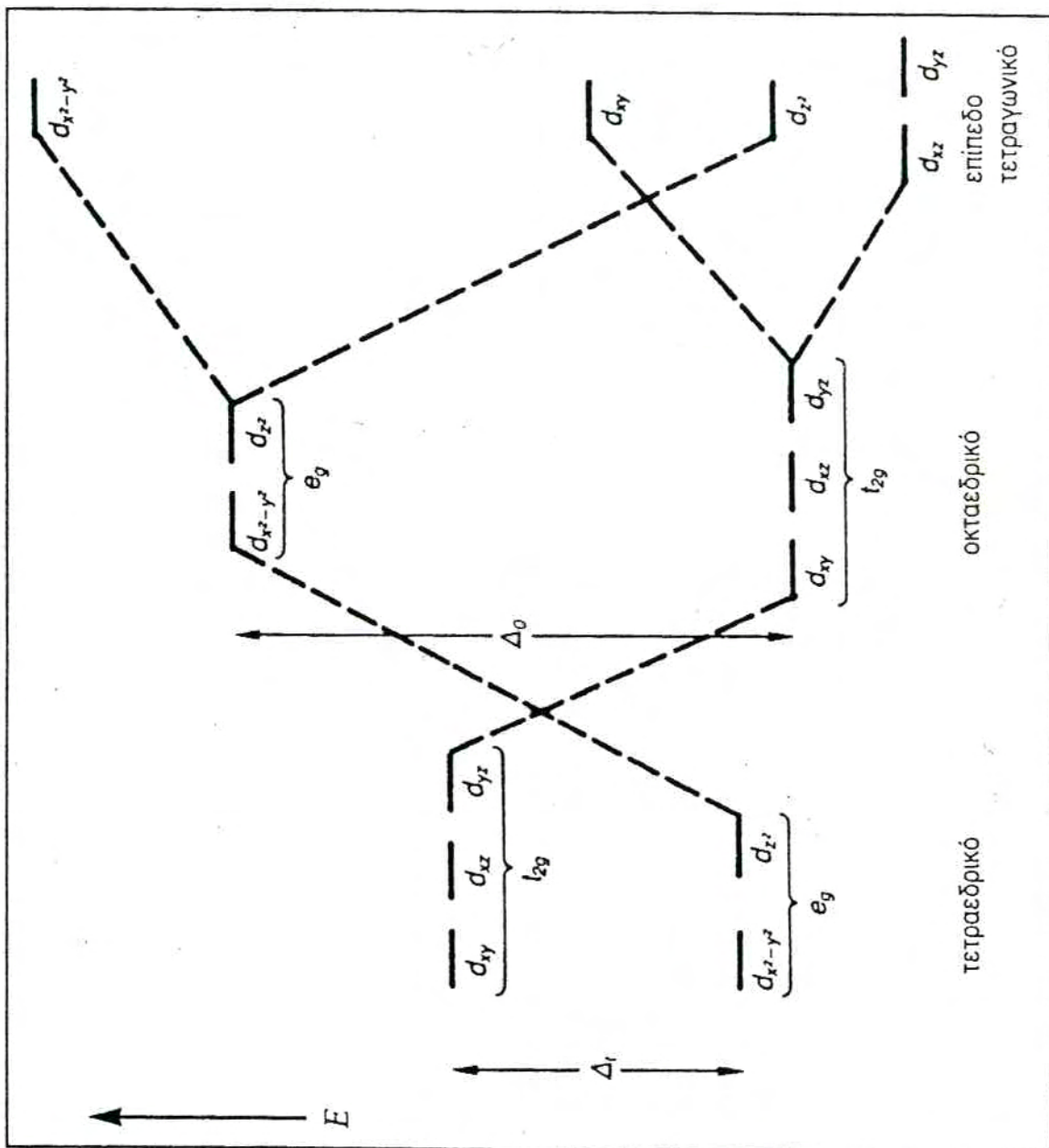


Crystal-field splitting diagram for an octahedral complex

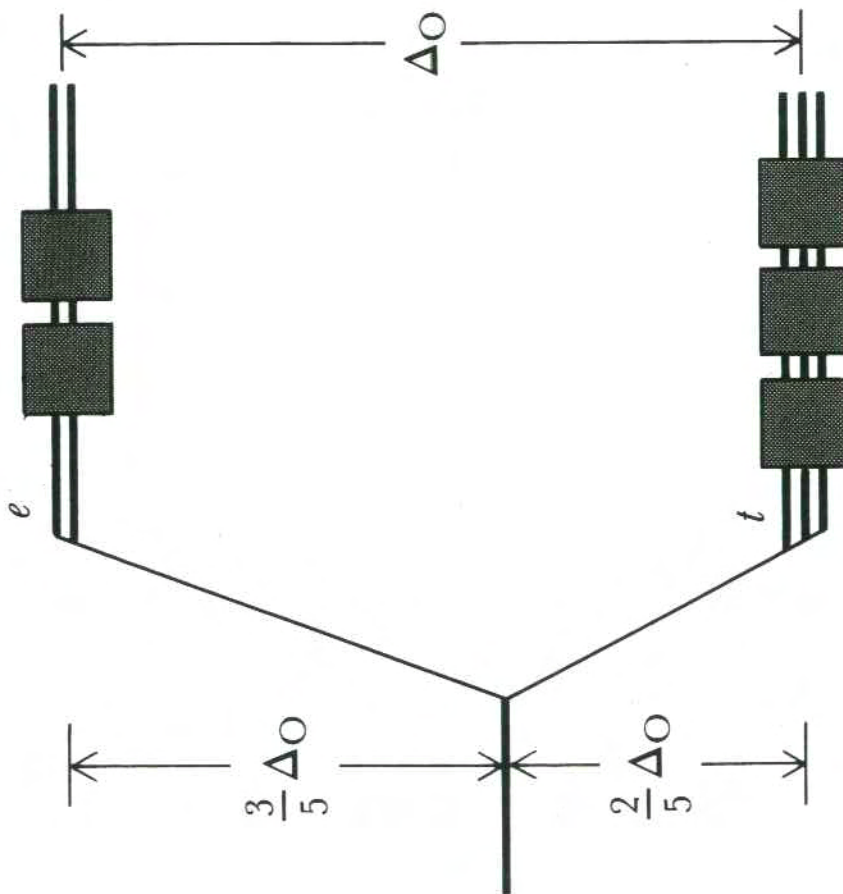
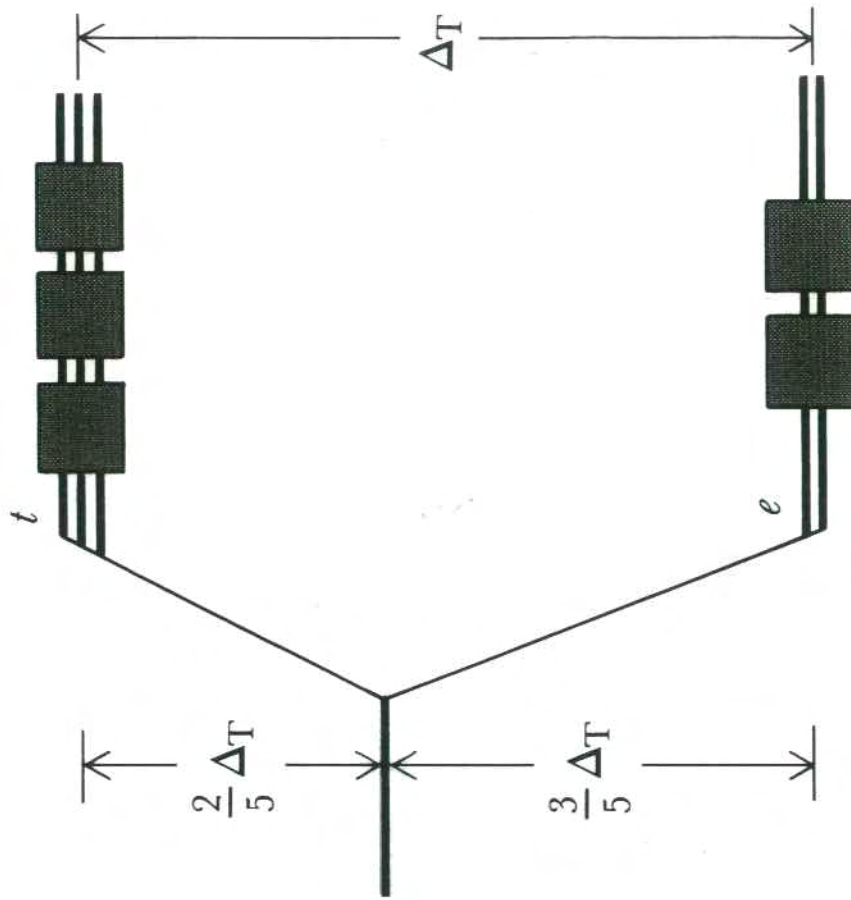
Crystal-field model of an octahedral complex

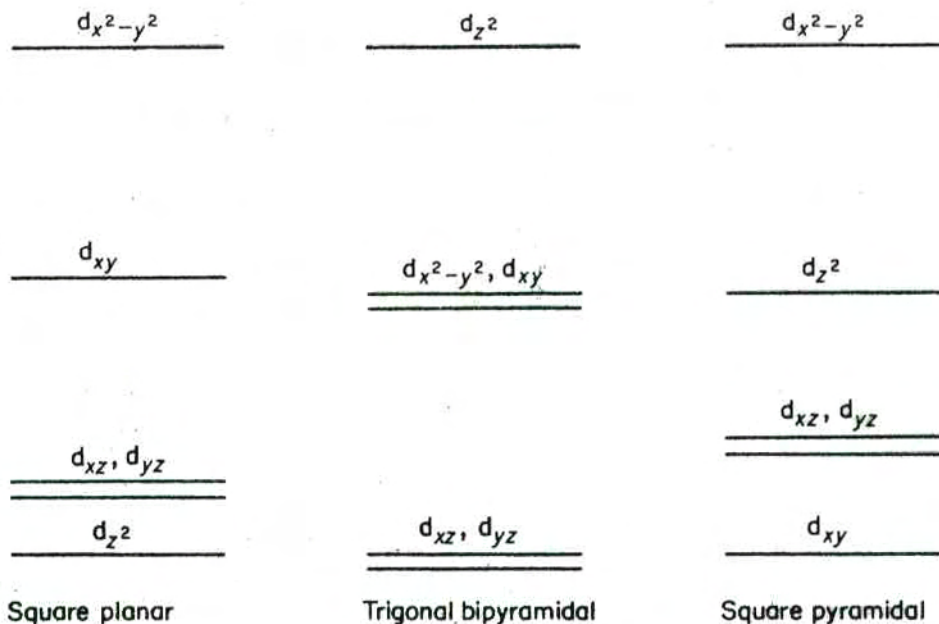


Comparison of crystal-field splitting diagrams for octahedral and tetrahedral fields.



Διαχωρισμός των d ενεργειακών επιπέδων σε διάφορα πεδία υποκαταστάτων.





Qualitative crystal-field splitting diagrams for different stereochemistries.

$$\underline{\underline{dz^2}}$$

$$\underline{\underline{dx^2 - y^2}}$$

$$\underline{\underline{dx^2 - y^2, dxz}}$$

$$\underline{\underline{dz^2}}$$

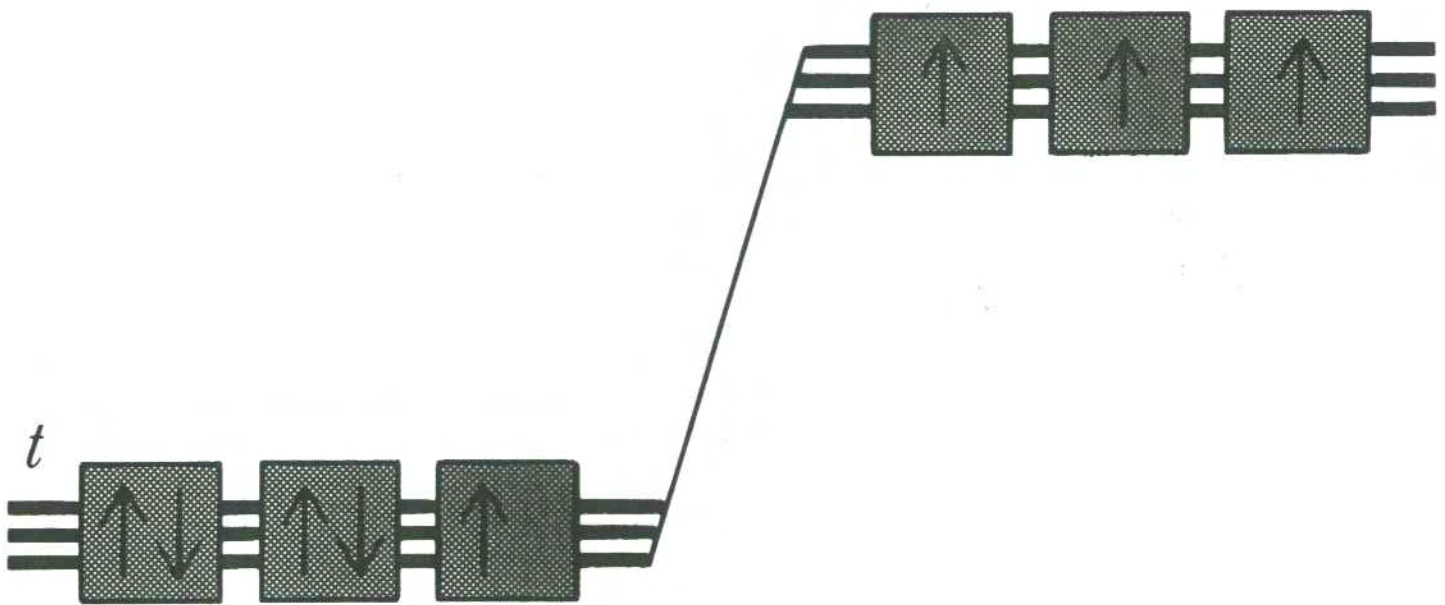
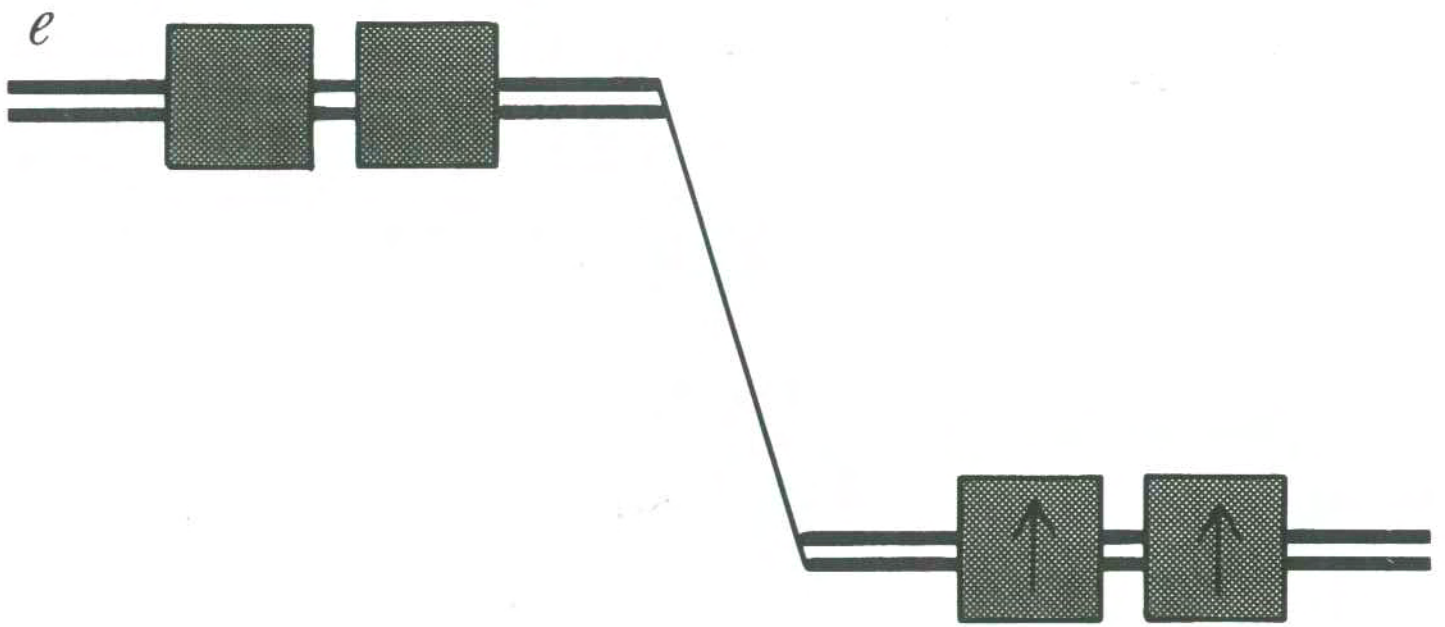
$$\underline{\underline{dxz, dyz}}$$

$$\underline{\underline{dxz, dyz}}$$

$$\underline{\underline{dxz}}$$

Τριγωνική
δι. πυραμίδα

Τετραγωνική
πυραμίδα

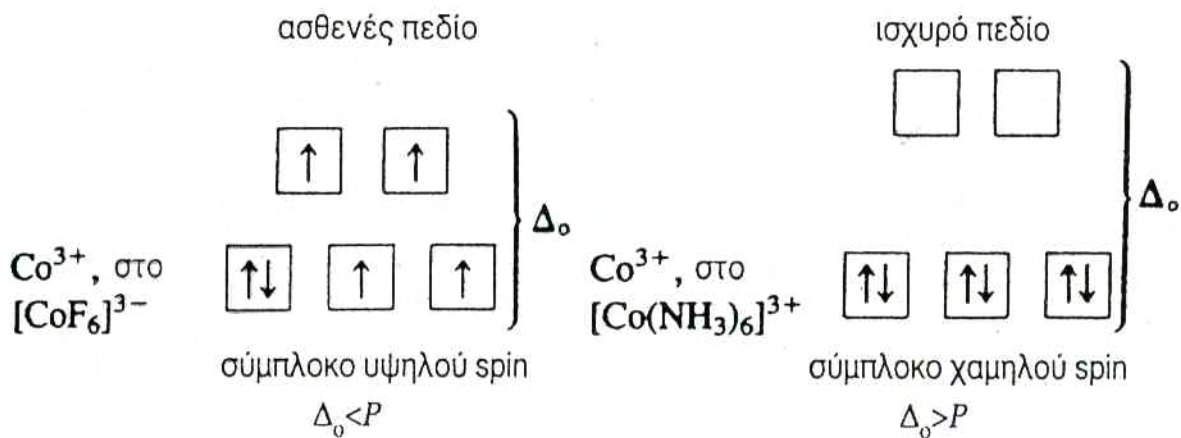


(a)

(b)

ηλεκτρονική διάταξη μεταλλοκατιόντος	καταστάσεις υψηλού spin	καταστάσεις χαμηλού spin
d^4	<div style="display: flex; justify-content: center; gap: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> <div style="border: 1px solid black; width: 15px; height: 15px;"></div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; gap: 10px; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> </div>	<div style="display: flex; justify-content: center; gap: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; width: 15px; height: 15px;"></div> <div style="border: 1px solid black; width: 15px; height: 15px;"></div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; gap: 10px; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> </div>
d^5	<div style="display: flex; justify-content: center; gap: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; gap: 10px; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> </div>	<div style="display: flex; justify-content: center; gap: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; width: 15px; height: 15px;"></div> <div style="border: 1px solid black; width: 15px; height: 15px;"></div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; gap: 10px; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> </div>
d^6	<div style="display: flex; justify-content: center; gap: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; gap: 10px; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> </div>	<div style="display: flex; justify-content: center; gap: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; width: 15px; height: 15px;"></div> <div style="border: 1px solid black; width: 15px; height: 15px;"></div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; gap: 10px; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑↓</div> </div>
d^7	<div style="display: flex; justify-content: center; gap: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; gap: 10px; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> </div>	<div style="display: flex; justify-content: center; gap: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">1</div> <div style="border: 1px solid black; width: 15px; height: 15px;"></div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; gap: 10px; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑↓</div> </div>

Διάταξη ηλεκτρονίων στα υψηλού και χαμηλού spin οκταεδρικά σύμπλοκα των ιόντων d^4 , d^5 , d^6 και d^7 .



φασματοχημική σειρά

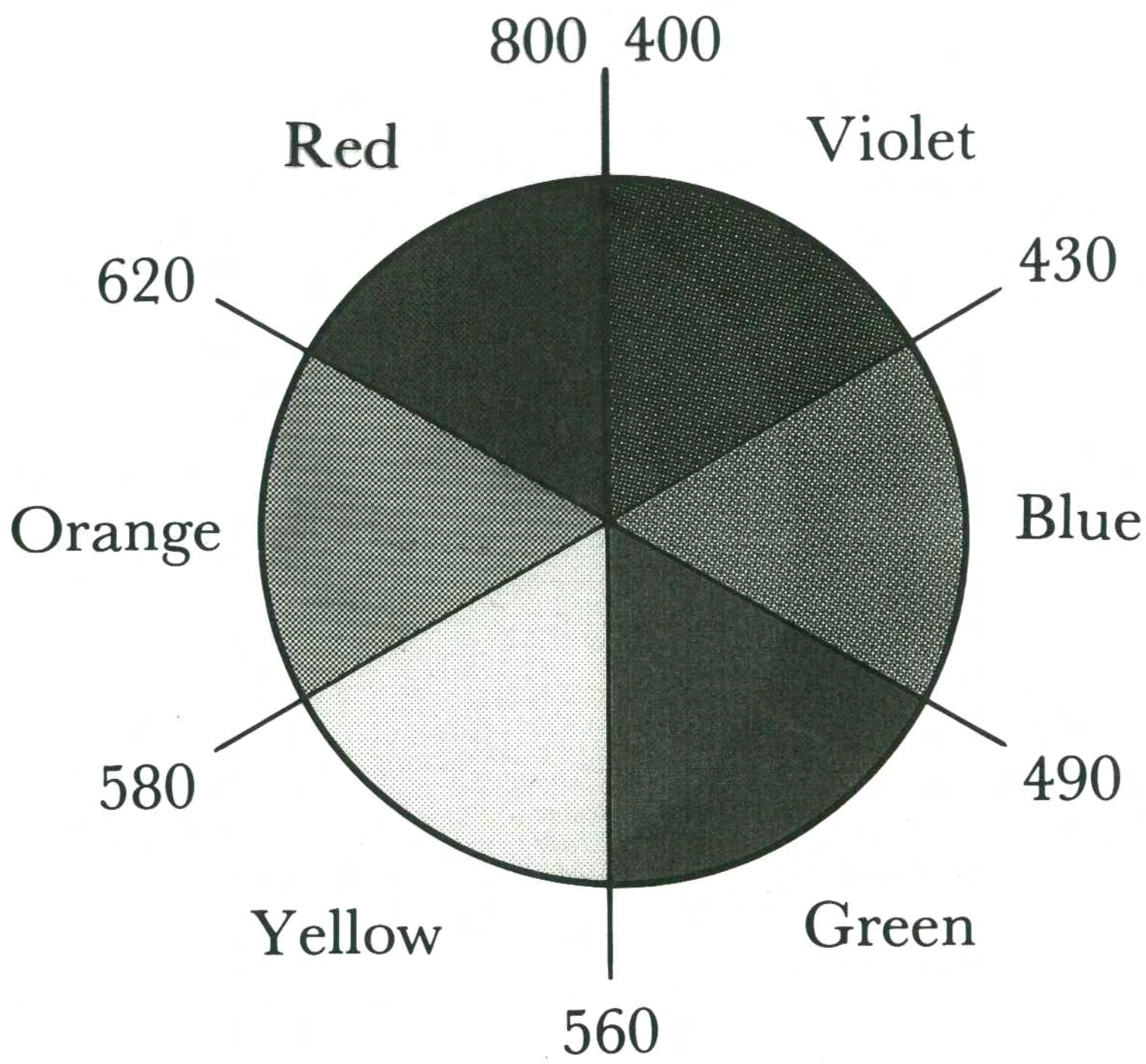
Ισχυρό πεδίο

(μεγάλο Δ)

$\text{CN}^- > -\text{NO}_2^- > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{SCN}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

Ασθενές πεδίο

(μικρό Δ)



Εμφανιζόμενο χρώμα

πράσινο κυαζούν ιώδες ερυθρό πορτοκαλί κίτρινο

Απορροφούμενο χρώμα

ερυθρό πορτοκαλί κίτρινο πράσινο κυανού ιώδες

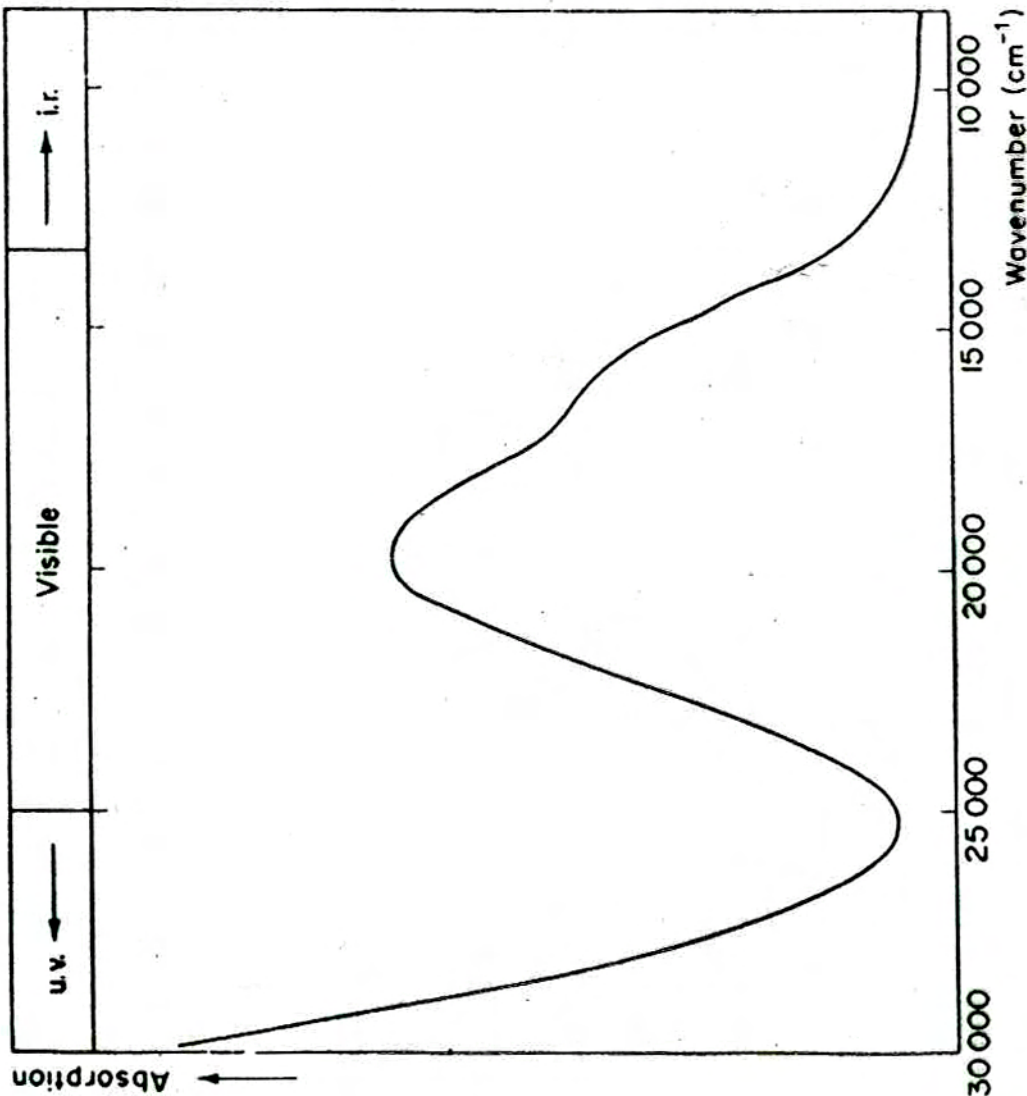


Σχέση μεταξύ χρώματος και μήκους κύματος απορροφούμενου φωτός.

Αν σε ορισμένο σώμα προσπέσει λευκό φως (400 – 800 nm) και ανακλασθεί πλήρως, το σώμα θα εμφανισθεί λευκό, αν όμως απορροφηθεί πλήρως το σώμα θα εμφανισθεί μαύρο. Αν το σώμα απορροφά σε μια ορισμένη περιοχή θα εμφανισθεί χρωματισμένο με το συμπληρωματικό χρώμα

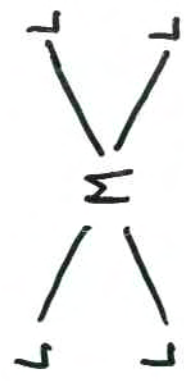
Συμπληρωματικά χρώματα

λ (nm)	Απορροφούμενο χρώμα	Συμπληρωματικό χρώμα
400–480	ιώδες	κίτρινο
480–560	πράσινο	κόκκινο
560–600	κίτρινο	ιώδες
600–750	κόκκινο	πράσινο

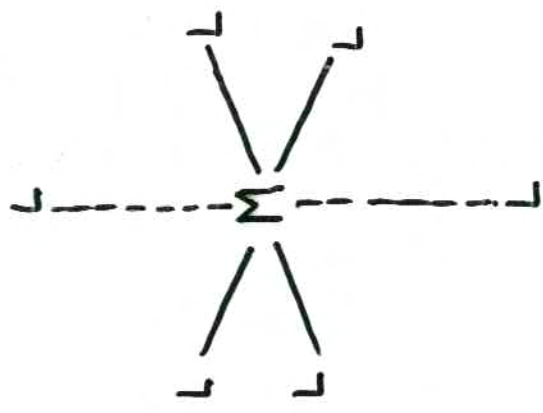


$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda (\text{nm})}$$

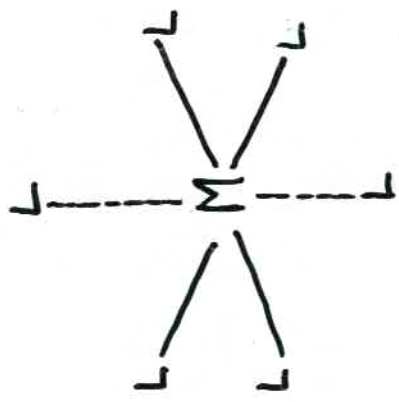
The visible absorption spectrum of the $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ion



Square
planar



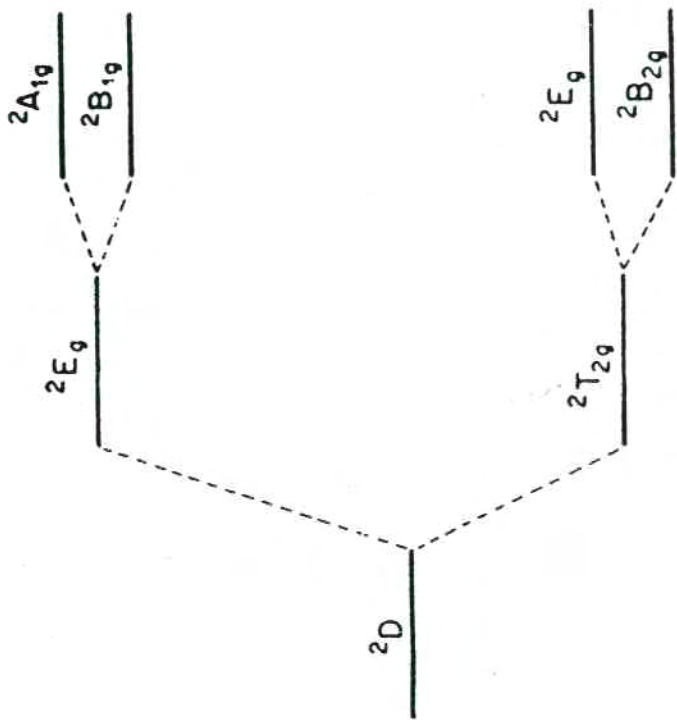
z-axis
elongation



octahedral



z-axis
compression



Tetragonal

Octahedral

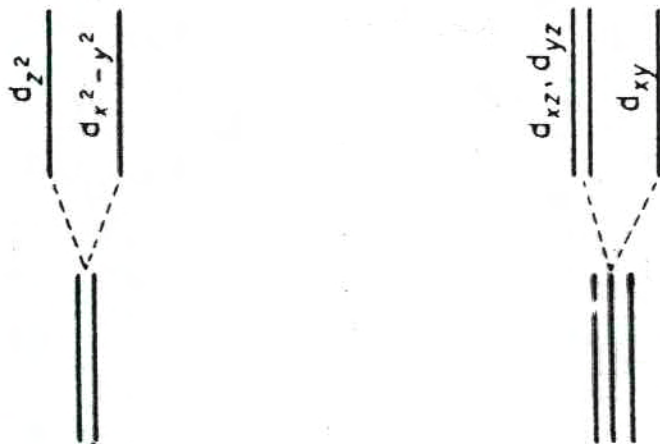
Free ion

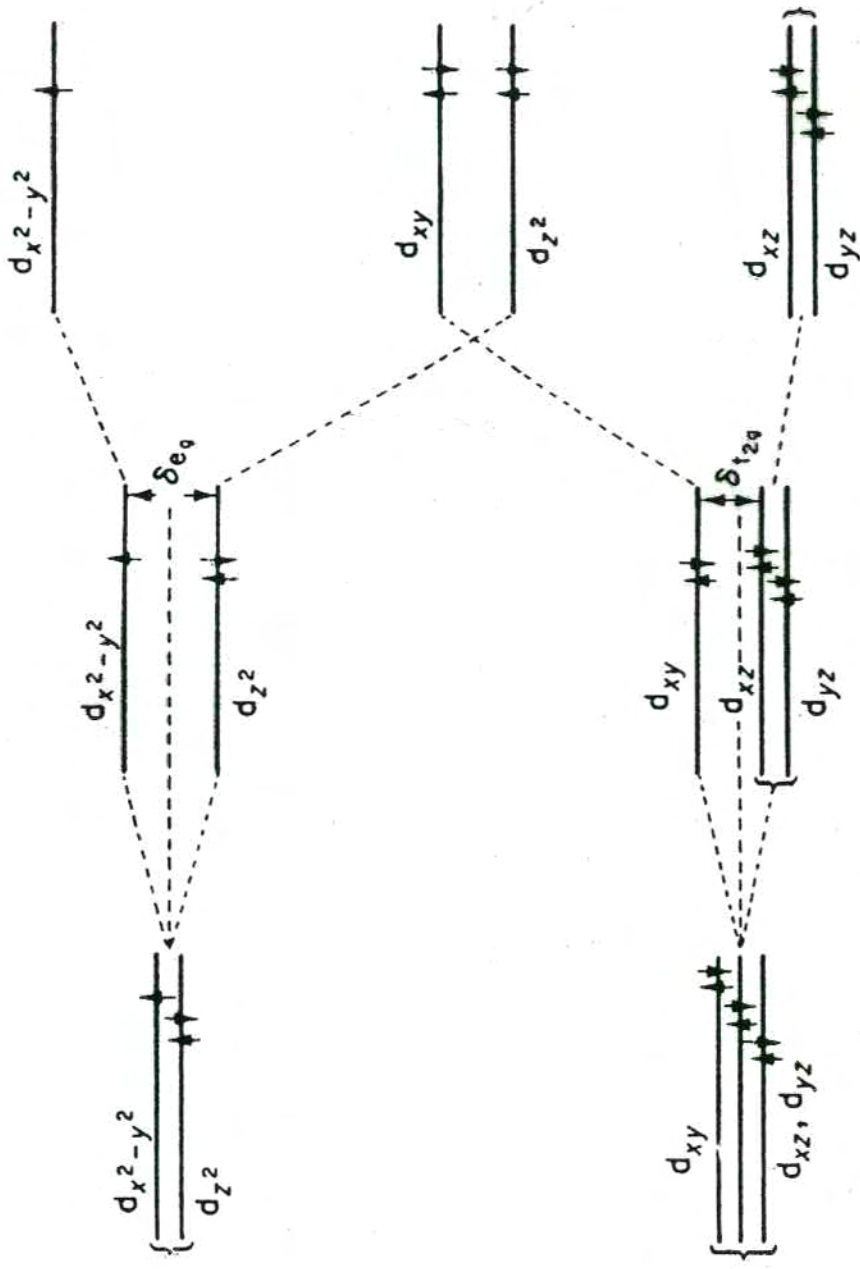
Tetragonal

Octahedral

Free ion

Splitting of the free-ion term for d^1 in octahedral and tetragonal fields, with the orbital splitting for comparison.





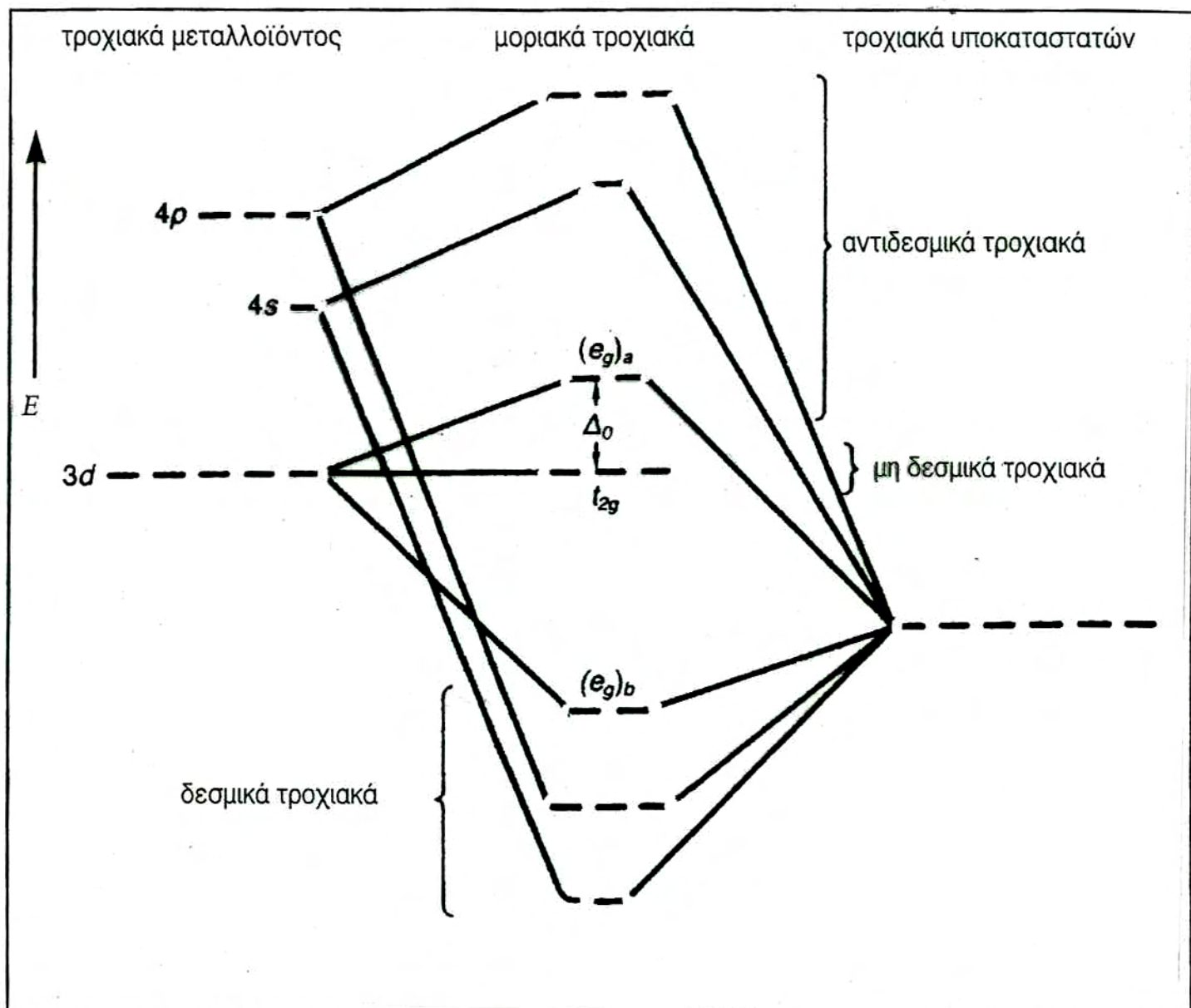
(a) Octahedral

(b) Small tetragonal distortion

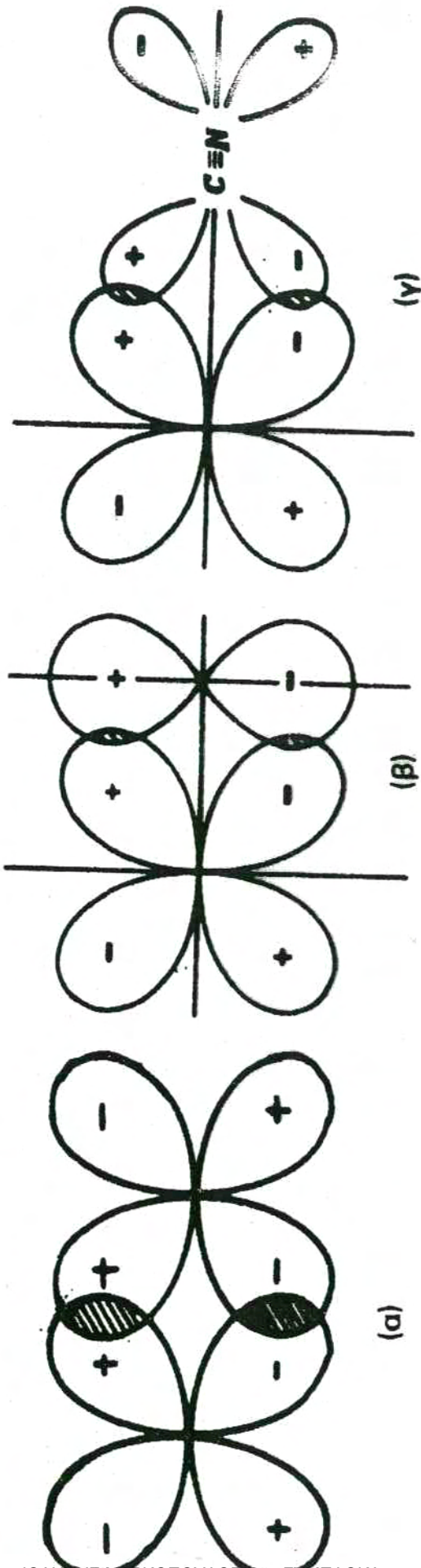
(c) Large tetragonal distortion

Tetragonal distortion of an octahedral d^9 complex; bracketed levels are degenerate.

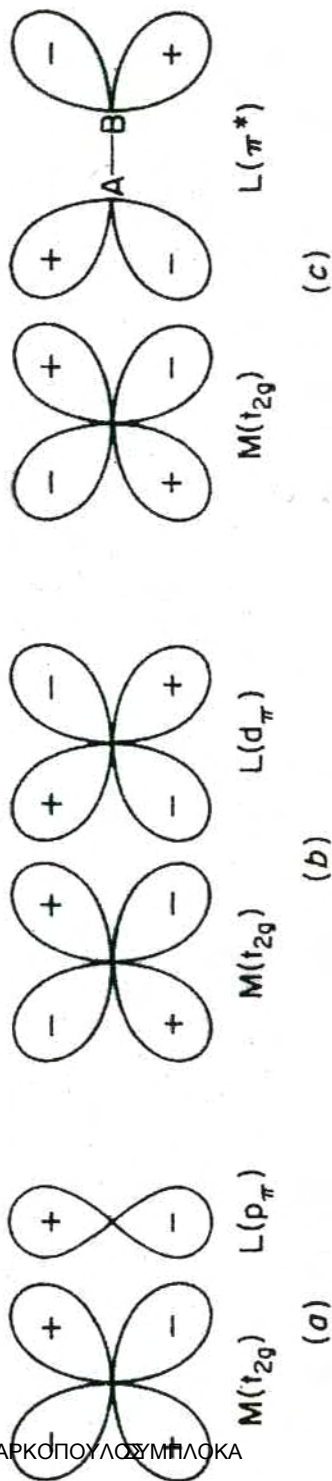
Φαινομενο Jahn-Teller (1937)



Ενεργειακό διάγραμμα MO για οκταεδρικά σύμπλοκα χωρίς π -δεσμούς (Επειδή τέτοια διαγράμματα είναι ημιεμπειρικά, δηλ. δεν βασίζονται σε πλήρη μαθηματική επεξεργασία, οι ενέργειες των έξι ενεργειακά χαμηλότερων MO μπορούν να διαφέρουν από σύμπλοκο σε σύμπλοκο. Επίσης, η ακριβής σειρά των αντιδεσμικών MO είναι άγνωστη).



Σχηματισμός δεσμών π με επικάλυψη τροχιακού d του κεντρικού ιόντος με τροχιακό του υποκαταστάτη (α) d, (β) p και (γ) π*. Η θετική επικάλυψη που εικονίζεται στο σχήμα συνοδεύεται και από σχηματισμό των αντιστοιχών αντιδεσμικών τροχιακών.



Some suitable combinations of metal and ligand π -bonding orbitals.