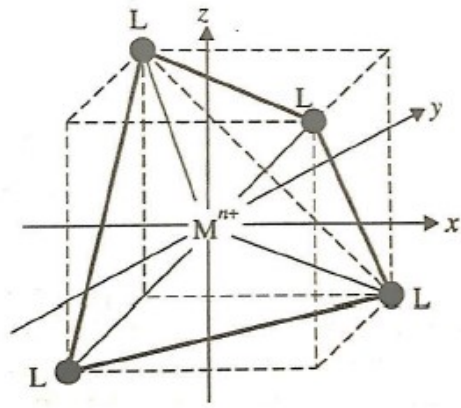
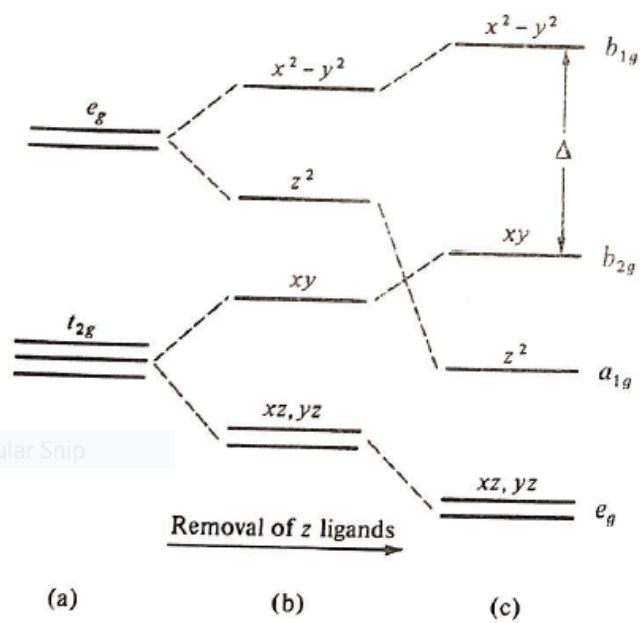


سؤال العلاقة بين رباعي السطوح والمكعب



Rectangular Snip

Typical low spin square planar complexes are $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, and $[\text{AuCl}_4]^-$, all d^8 species.



Rectangular Snip

Type of transition	Typical $\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Example
Spin-forbidden ' $d-d$ '	<1	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (high-spin d^5)
Laporte-forbidden, spin-allowed ' $d-d$ '	1-10	Centrosymmetric complexes, e.g. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (d^1)
	10-1000	Non-centrosymmetric complexes, e.g. $[\text{NiCl}_4]^{2-}$
Charge transfer (fully allowed)	1000-50 000	$[\text{MnO}_4]^-$

Types of Electronic Spectra of Complexes

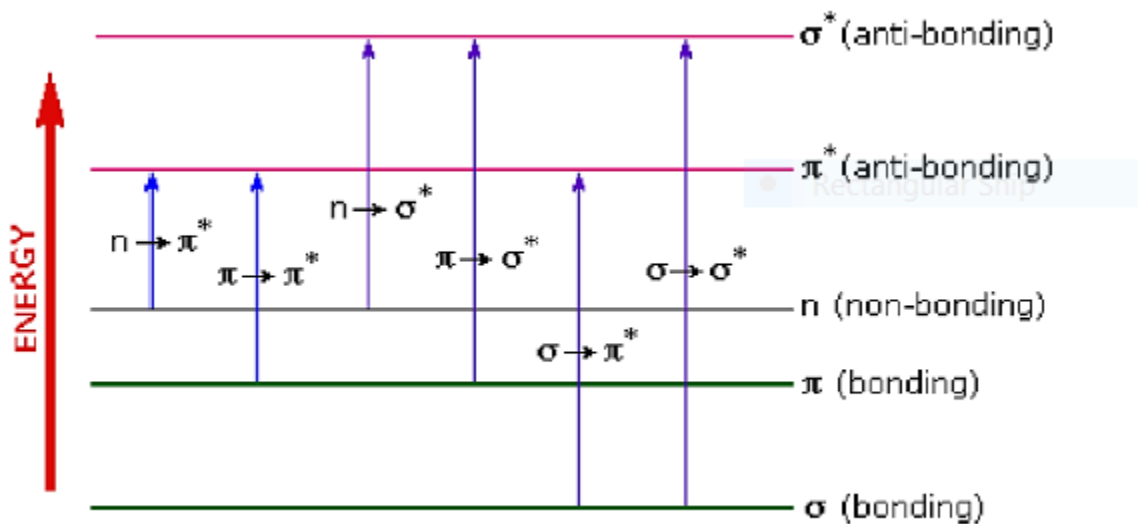
- 1) Ligand Spectra
- 2) Charge-transfer Spectra
- 3) d-d Spectra
- 4) Counter-ion Spectra

1) Ligand Spectra

Most of the organic ligand have absorption bands that usually appear in UV region, especially when these molecules contain π electron system.

All the (UV-Vis) spectra of the organic ligands show two absorption peaks:

- 1- $\pi \rightarrow \pi^*$ these transitions found in the molecules that have double or triple bonds and without atoms having nonbonding electrons. Examples olefins and aromatic system; benzene and diene.
- 2- $n \rightarrow \pi^*$ These transitions found in the molecules that have a lone pair and a π bond. Examples $R-C=O$ (keton) , $R-CHO$ (aldehyde) , $C \equiv N$ and pyridine.



2) Charge-transfer Spectra

There are cases where the absorption bands in the visible or ultraviolet regions ranges between ϵ value of 1000 to 55,000 $Lmol^{-1}cm^{-1}$. For these cases such high value of absorption has been suggested due to charge transfer bands which are so much intense since they are allowed transitions that transmit exceptionally deep colors to the respective transition metal complex. Examples include $KMnO_4$, K_2CrO_4 , $[Fe(bipy)_3]^{2+}$, $Cr(CO)_6$, $[Ir(Br)_6]^{2-}$, $[Ni(Cl)_4]^{2-}$, etc. In charge transfer transition either electron is donated from the low lying orbitals of the ligand to the metal or from orbitals of the metal to the ligand.

Types of Charge Transfer Spectra

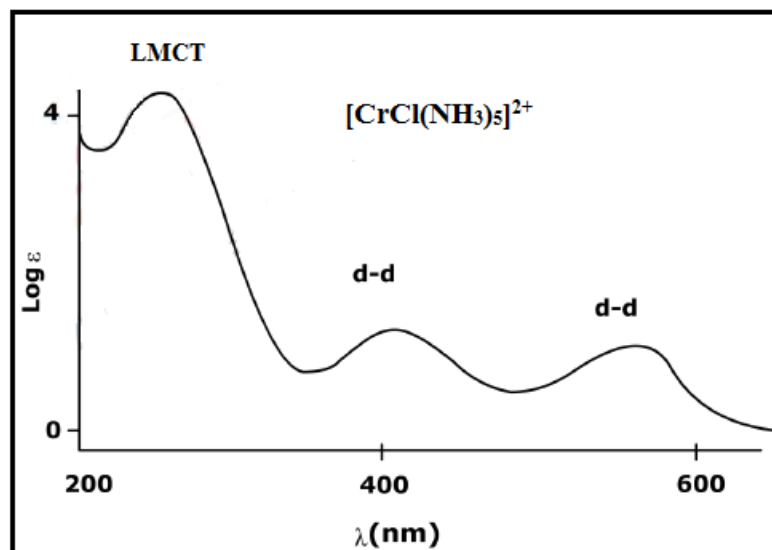
There are chiefly three types of charge transfer spectrum

- (a) Ligand to metal charge transfer spectrum (LMCT)
- (b) Metal to ligand charge transfer spectrum (MLCT)
- (c) Metal to metal charge transfer spectrum (MMCT)

a) Ligand to Metal Charge Transfer Spectrum (LMCT)

In these type of transitions, the transfer of electron occurs from the orbitals that are ligand based to the orbitals that are metal based. An example of these type of complexes includes

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$. The LMCT charge transfer spectrum has been shown in Figure below



mostly in these cases the ligands are good σ or π donors. Generally, the transitions lead to metal reduction takes place. Thus metal which is easily reduced combines with the ligand that is easily oxidized giving rise to a transition low in energy. Therefore, anions that are easily oxidized like I^- often form complexes where charge transfer absorption in the visible region is quite appreciable. The examples include TiI_4 which is bright violet, HgI_2 red and AgI that is vivid yellow in color.

b) Metal to Ligand Charge Transfer Spectrum (MLCT)

In these type of transitions basically the metal orbitals are involved that can easily supply their electrons present in the low lying molecular orbital to the empty π^* orbitals of the ligand.

Example of complexes showing these type of transitions is $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{bipy})]$, $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{phen})]$ etc. in all these cases the π^* empty orbital present on the ligand becomes the receptor of electrons with the introduction of light and the absorption process.

In the process of charge relocation, the metal is oxidized and the ligand is reduced, therefore for this type of charge transfer phenomenon, it is important that the metal oxidation as well as ligand reduction is quite feasible. Easily reducible ligands are those which have a low lying, vacant π^* orbital, such as pyridine, which then forms stable colored complexes with the metal ions that are easily oxidized such as Fe^{2+} and Cu

c) Metal to Metal Charge Transfer Spectrum (MMCT)

Some compounds possess metal ions in two different oxidation states. In these compounds, a charge transfer transition may occur when the electron moves from one metal ion to the other, with one metal ion acting as the reducing agent and the other acting as the oxidizing agent. Compounds of this nature are generally very intensely colored, such as Prussian Blue, $\text{KFeIII}[\text{FeII}(\text{CN})_6]$.

3) d-d Spectra

In case of transition metal complexes with octahedral geometry the most important type of electronic transition taking place is the *d-d* transition where transition of an electron takes place from the lower t_{2g} level to the upper e_g level. Mostly it is the transition which imparts the color to the complex since it occurs in the visible or ultraviolet part of the spectrum. But the value of molar extinction coefficient, ϵ for these transitions is quite low since, these are Laporte forbidden transitions. Hence for *d-d* transitions, the value of molar extinction coefficient, ϵ ranges from 0.5 up to 20 $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

4) Counter-ion Spectra

Counter ion is the ion (negative or positive) which bound to the complex ion to balance the charge.

There are many ions that have high intensity absorption bands in UV region (250-390 nm) like Oxyanions (NO_3^- , NO_2^-).

Most of ions do not have absorption peaks in UV region like SO_4^{2-} , Cl^- and ClO_4^- thus there is no interference with complex ion spectra, therefore these ions are preferred as counter- ions

Example: Identify all the expected electronic transitions in UV-Visible for the following ions: 1- $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 2- $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Solution:

1- $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

$\text{Cr}^{3+} [18\text{Ar}] 3d^3 4s^0$

a) Weak absorption bands in the visible region 400-800 nm attributed to *d-d* transitions of Cr^{3+} ion.

b) Very intensity absorption bands of charge transfer in the region 300-380 nm are attributed to LMCT.

c) Absorption bands in the region 200-350 nm are assigned to the ligand spectra

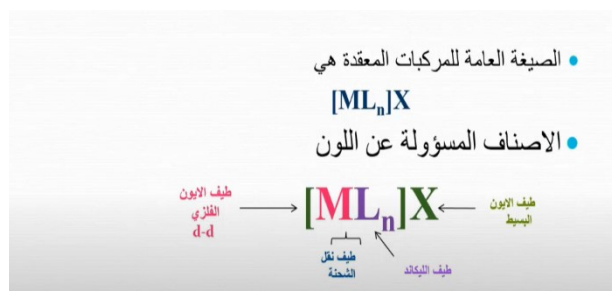
$\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$.

2- $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

$\text{Ti}^{3+} [18\text{Ar}] 3d^1 4s^0$

a) There are no transitions of electrons in UV region.

b) Electronic absorption in the visible region 400-800 nm is attributed to *d-d* of Ti^{3+} ion.



• 2- الانتقال نوع $\pi^* \rightarrow n$:

يقع عند 300 - 270 نانومتر وأحيانا يصل إلى 350 نانومتر معامل الامتصاص المولاري (10-100) مول⁻¹ سم⁻¹ يحصل في الأنظمة التي تحتوي على مزدوجات الكترونية وأواصر مزدوجة مثل الالديهيدات والكيونات.

• 3- الانتقال نوع $\pi^* \rightarrow \pi$:

الأنظمة التي تحتوي على أواصر مزدوجة وثلاثية ك (170-270) نانومتر وتزاح حزم الامتصاص إلى طول موجي أطول بوجود تعاقب في الأواصر المزدوجة ، معامل الامتصاص المولاري بين 1000 إلى 10000 مول⁻¹ سم⁻¹.

Term Sym

Absorptions result in the excitation from lower to higher states energy. Because these states are quantized, we observe absorption in bands. These bands can have determined from interactions or coupling of electrons in terms of their orbital angular momenta (their ml value) and spin angular momenta (their ms values).

This is called Russell-Saunders coupling (LS coupling).

In a free atom (one in absence of a ligand field) these interactions produce atomic states called microstates which are the detailed electronic configuration of atom or ion.

Term is denoted by symbol, nLj, where

n = (2S+1) and called the spin multiplicity.

S is the total spin of the electrons.

L is the total orbital angular momentum.

L	0	1	2	3	4	5	6	7
Term	S	P	D	F	G	H	I	K

In the interpretation of spectra of coordination compounds, it is often important to identify the lowest-energy term.

Example: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

$\text{Cr}^{3+} [18\text{Ar}] 3d^3 4s^0$

$L = +2+1+0 = 3$; therefore, F term

$S = 3/2$

Spin multiplicity = $2S+1 = 4$

Therefore, the ground term is 4F

The relationship between the number of unpaired electrons and multiplicity is shown in Table below

No. of unpaired e	S	Multiplicity 2S+1	symbol
0	0	1	Singlet
1	1/2	2	Doublet
2	2/2	3	Triplet
3	3/2	4	Quartet
4	4/2	5	Quintet
5	5/2	6	Sextet

Arranging the terms in the increasing order of energy

Hund's rules

Rule 1: Maximum multiplicity will have minimum energy, when we have 1S, 1D and 3P states, 3P state should be the ground state.

Rule 2: If two states have the same multiplicity, then the one with higher L value will have lower energy.

Example: 3P and 3F

$L = 1$ for P and 3 for F. Hence ${}^3F < {}^3P$

For d^2 configuration, these two rules allow us to order the terms according to increasing energy: ${}^3F < {}^3P < {}^1G < {}^1D < {}^1S$

We need a new way of writing electron configurations that allows us to not only describe the ground state, but any possible excited states as well.

We can do this by describing the electronic state according to its orbital and spin degeneracy.

Splitting of d^n Terms

Each of these free ion terms will be affected by the ligands in a complex and this will depend upon the geometry of the complex. As an example, d orbitals will be split into t_{2g} and e_g orbitals and in the same way, 2D terms will also be split into $2T_{2g}$ and $2E_g$ terms in an octahedral complex. In the same way, other terms arising from the free ion terms will be transformed and split as follows in an octahedral field.

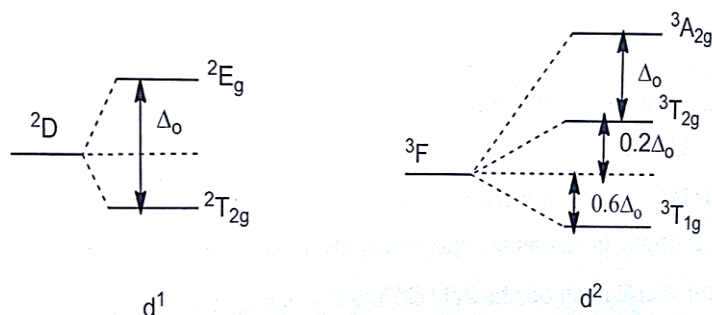
If

Splitting of Free-ion Terms In Octahedral Symmetry

<i>Term</i>	<i>Irreducible Representations</i>
<i>S</i>	A_{1g}
<i>P</i>	T_{1g}
<i>D</i>	$E_g + T_{2g}$
<i>F</i>	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
<i>G</i>	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
<i>H</i>	$E_g + 2T_{1g} + T_{2g}$
<i>I</i>	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$

If the ligands cause large splitting between the terms, it is called strong field case. If they cause small splitting between the terms, it is called weak field case. In strong field case, electrons will try to pair whenever possible and in weak field case, the electrons will try to remain unpaired.

The ground state terms obtained from $d1$ and $d2$ configurations are split by octahedral field and the resulting energy diagrams are shown below:



Spectra of Octahedral Complexes

Some important points shall be considered are that the electronic spectra of the complexes for the first transition series exhibit bands depending on the electron configuration (number of electrons of d orbital) as flow:

d^1 , d^4 , d^6 , and d^9 complexes consist of one broad absorption.

d^2 , d^3 , d^7 , and d^8 complexes consist of three broad absorptions.

$d5$ complexes consist of a series of very weak, relatively sharp absorptions.

The d^1 electronic configuration gives rise to only one term, that of 2D . On the other hand, d^9 configuration gives $2D$ ground term. (the d^9 configuration of Cu^{2+} could be treated as an inverted $d1$ configuration). Thus the spectrum of $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ shows a single peak corresponding to the ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ transition.

In octahedral Cu(II) complexes we might expect a single absorption band in the visible region corresponding to ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$.

For a $d2$ configuration gives 3F ground term, the spectra show three absorption bands corresponding to the following transitions:

$\nu_1: {}^3T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^3T_{2g}(\text{F})$

$\nu_2: {}^3T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$

$\nu_3: {}^3T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$

For a d^3 configuration the ground term is $4F$, the spectra show three bands due to the following transitions:

$\nu_1: {}^4A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{2g}(\text{F})$

$\nu_2: {}^4A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$

$\nu_3: {}^4A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$

قواعد الاختيار Selection Rules

1- الانتقالات المسموحة برميا : Spin Allowed

لا يتغير برم الالكترون قبل وبعد الانتقال $\Delta S=0$



2- قاعدة لابورتية : Laporte Rule

الانتقال الذي تكون فيه $\Delta L=0$ يكون محذور مداريا وعليه فان الانتقالات الالكترونية نوع (d-d) او (p-p) تكون محصورة مداريا ، كذلك الانتقالات (g-g) او (u-u) تكون محصورة مداريا .

وعلى ضوء ما سبق يمكن تصنيف انواع الانتقالات الالكترونية حسب شدتها واستنادا الى قواعد الاختيار الى

ت	نوع الانتقال	قيمة ϵ مول ⁻¹ سم ⁻¹	مثال
١	غير مسموح برميا - غير مسموح مداريا	< 5	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
٢	مسموح برميا . غير مسموح مداريا مسموح برميا . غير مسموح مداريا جزئيا	10 - 100 100 - 500	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{NiCl}_4]^{2-}$
٣	مسموح برميا . مسموح مداريا	1000 - 50000	MnO_4^-

رمز التيرم

امثله على Term symbol

ازدواج برم برم

+1	0	-1
↑	↑	
↑	↓	
↑↓		

+1	0	-1
↑		↑
↑		↓
	↑↓	

+1	0	-1
	↑	↑
	↑	↓
		↑↓

ازدواج رسل ساندروز Russell_Sauders Copling

أ- ازدواج مغزلي - مغزلي (S-S Copling)

$$S = (s_1 + s_2), (s_1 + s_2 - 1), \dots, (s_1 - s_2)$$

مثال ذلك

$$\begin{array}{ll}
 d^2 & S=1 \quad \uparrow\uparrow, \quad S=0 \quad \uparrow\downarrow \\
 d^3 & S=3/2 \quad \uparrow\uparrow\uparrow, \quad S=1/2 \quad \uparrow\uparrow\downarrow \\
 d^4 & S=2 \quad \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow, \quad S=1 \quad \uparrow\uparrow\uparrow\downarrow, \quad S=0 \quad \uparrow\uparrow\downarrow\downarrow
 \end{array}$$

ب- ازدواج مداري - مداري (L-L Copling)

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, (l_1 - l_2)$$

ال ذلك

$$\begin{array}{ll}
 p^2 & L=2, 1, 0 \\
 d^2 & L=4, 3, 2, 1, 0
 \end{array}$$

قيمة L	0	1	2	3	4	5
رمز التيريم	S	P	D	F	G	H

ج- ازدواج برم - اوربتال (S-L Copling)

$$J = (L + S), (L + S - 1), \dots, (L - S)$$

$$^{2S+1}L_J$$

كيفية اشتقاق الحالات الذرية

اشتقاق الحالات الذرية لنظام d^1

	+2	↑				
	+1		↑			
	0			↑		
	-1				↑	
	-2					↑
ML	+2	+1	0	-1	-2	

نلاحظ ان قيم ML تكون بشكل دورة تبدأ من +2 وتنتهي بـ -2 وهذا يعني ان قيمة L تساوي 2 والحالة الذرية هي **D** ، وهناك رمزان للتيريم هما $^2D_{3/2}$ و $^2D_{5/2}$.

وعند اهمال قيم J تكون تيرمات نظام d^2 هي $^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$ ، ولمعرفة اي هذه الرموز او التيرمات اكثر استقرارا نتبع قواعد هوند وكما يلي :

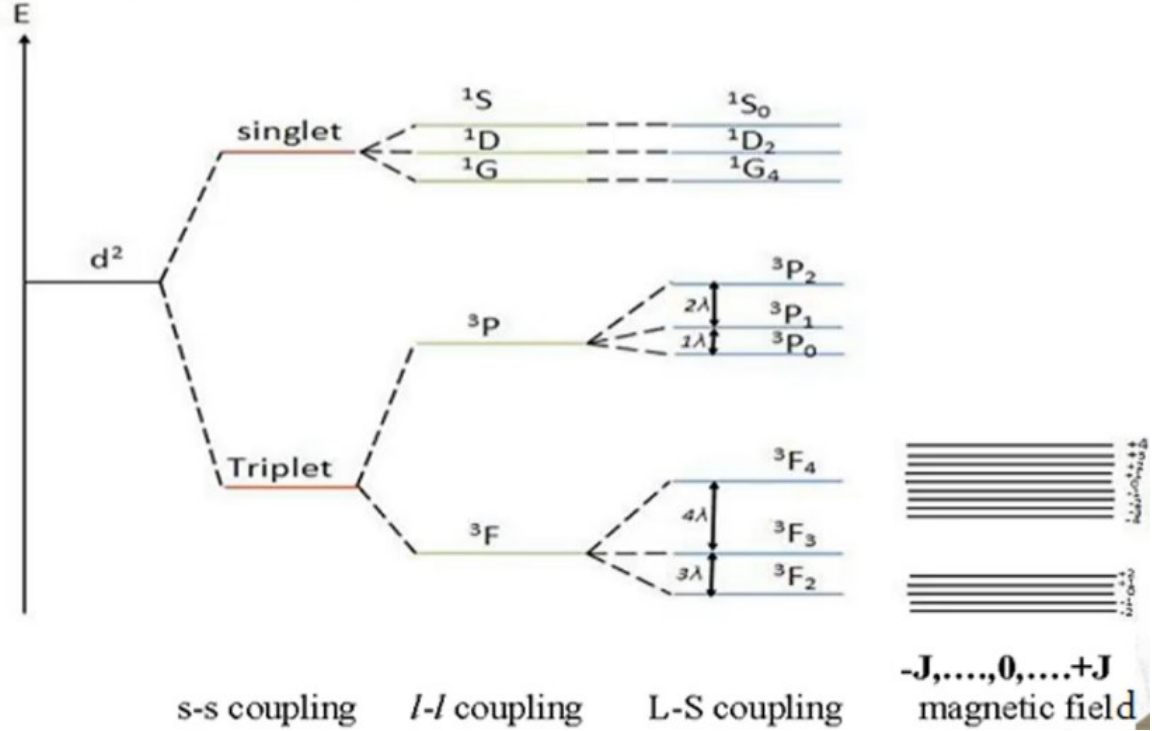
- 1- الحالة الاكثر استقرارا هي الحالة ذات التعددية الاعلى $(2S+1)$
- 2- في حالة تساوي التعددية تكون الحالة الاكثر استقرارا هي الحالة التي تمتلك قيمة لـ L اكبر .
- 3- في حالة تساوي قم التعددية وقيم L نلجأ الى قيم J ، حيث تكون الحالة الاكثر استقرارا هي التي تمتلك اعلى قيمة لـ J للأنظمة الاكثر من نصف مشبعة ، واقل قيمة لـ J للأنظمة الاقل من نصف مشبعة ،

- وبهذا يكون تسلسل استقراريه الحالات الذرية لنظام d^2 كم مبين ادناه
- $^3F > ^3P > ^1G > ^1D > ^1S$ الحالة الاكثر استقرارا

الحالات الاكثر استقرارا

- الشكل الاتي مخطط مستويات الطاقة للحالات الذرية الناتجة من ازدواج العزوم المختلفة لنظام d^2 . ((للاطلاع))

$$S-S > L-L > L-S > J-J$$



بالطريقة السابقة نسها يمكن تعيين جميع رموز الحالات الذرية او التيرمات للترتيبات الاليكترونية المختلفة للأنظمة من d^1 الى d^9 في الحالات المستقرة والمثارة

الترتيب الاليكتروني	عدد العناصر او احتمالات التوزيع	رموز الحالة المستقرة	رموز الحالة المستقرة والمثارة
d^1, d^9	10	2D	2D
d^2, d^8	45	$^3F, ^3P$	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3, d^7	120	$^4F, ^4P$	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, 2 \times ^2D, ^2P$
d^4, d^6	210	5D	$^5D, ^3H, ^3G, 2 \times ^3F, ^3D, 2 \times ^3P, ^1I, 2 \times ^1G, ^1F, 2 \times ^1D, 2 \times ^1S$
d^5	252	6S	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, 2 \times ^2G, 2 \times ^2F, 3 \times ^2D, ^2P, ^2S$

Table 9.26 Splitting of terms for d^n configurations in weak fields

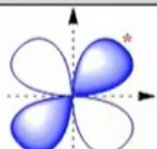
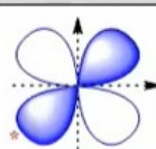


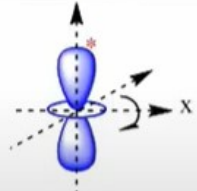
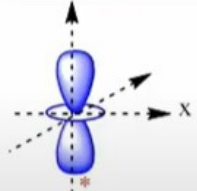
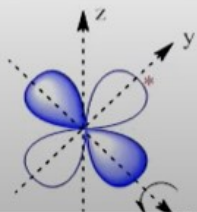
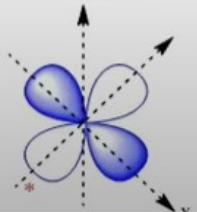
Configuration of free ion	Ground state of free ion	Configuration of complexed ion	Energy level diagram (Fig. 9.54)
d^1	2D	$t_{2g}^1 e_g^0$	(a)
d^2	3F	$t_{2g}^2 e_g^0$	(b)
d^3	4F	$t_{2g}^3 e_g^0$	Inverted (b)
d^4	5D	$t_{2g}^3 e_g^1$	Inverted (a)
d^5	6S	$t_{2g}^3 e_g^2$	No splitting
d^6	5D	$t_{2g}^4 e_g^2$	(a)
d^7	4F	$t_{2g}^5 e_g^2$	(b)
d^8	3F	$t_{2g}^6 e_g^2$	Inverted (b)
d^9	2D	$t_{2g}^6 e_g^3$	Inverted (a)
d^{10}	1S	$t_{2g}^6 e_g^4$	No splitting

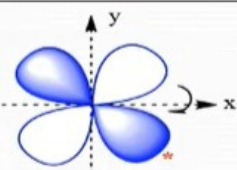
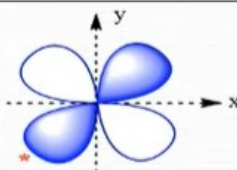
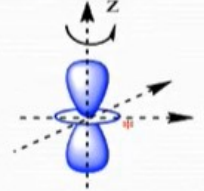
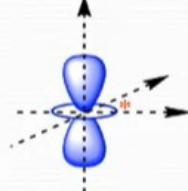
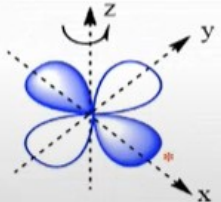
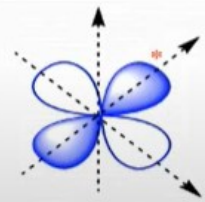
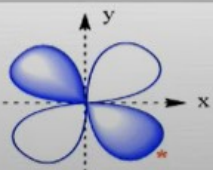
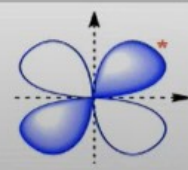
انقسام الحالات الذرية لنظام d^n في المجال الليكائدي

رمز الحالة الذرية	التضاعفية المدارية $2L+1$	انقسام الحالة في مجال ثنائي السطوح	انقسام الحالة في مجال رباعي السطوح
S	1	A_{1g}	A_1
P	3	T_{1g}	T_1
D	5	T_{2g}, E_g	T_2, E
F	7	T_{2g}, T_{1g}, A_{2g}	T_2, T_1, A_2
G	9	$T_{2g}, T_{1g}, E_g, A_{1g}$	T_2, T_1, E, A_1

رموز ليكان تعني **A** حالة احادية الطاقة single degenerate state
E حالة ثنائية للطاقة doubly degenerate state و **T** حالة ثلاثية للطاقة triply degenerate state
g و **u** تشير الى التماثل وعدم التماثل الحالة عند الانقلاب

معنى رموز مليكان

الاوربتال الذري	قبل عملية التماثل	عملية التماثل	بعد عملية التماثل	رمز التماثل
d_{xy}		انقلاب i		g
p_z		انقلاب I		U
d_{z^2}		دوران بزاوية 180 على محور x C_2		1
$d_{(x^2-y^2)}$		دوران بزاوية 180 على محور x C_2		1

الاوربتال الذري	قبل عملية التماثل	عملية التماثل	بعد عملية التماثل	رمز التماثل
d_{xy}		دوران بزاوية 180 على محور x C_2		2
d_{z^2}		دوران بزاوية 90 على محور z C_4		A
$d_{(x^2-y^2)}$		دوران بزاوية 90 على محور z C_4		B
d_{xy}		دوران بزاوية 90 على محور z C_4		B

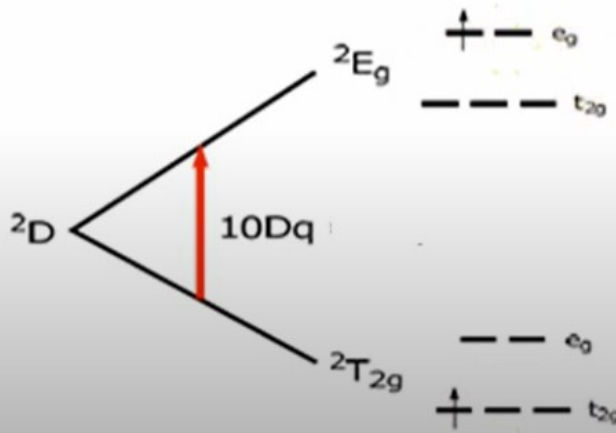
تماثل بعض الاوربتالات الذرية ورموز التماثل

الاوربتال الذري	قبل عملية التماثل	عملية التماثل	بعد عملية التماثل	رمز التماثل
d_{xy}		انقلاب i		G
p_z		انقلاب i		U
d_{z^2}		دوران بزاوية 180 على محور x C_2		1
$d_{(x^2-y^2)}$		دوران بزاوية 180 على محور x C_2		1

اوركل الاول

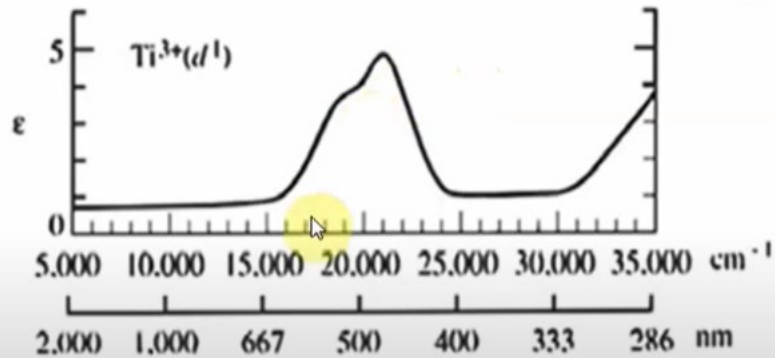
١- اطياف d^1 و d^9 في مجال ثماني السطوح

يمتلك نظام d^1 و d^9 الحالة الذرية المستقرة 2D والتي تنقسم في مجال ثماني السطوح الى 2E_g و ${}^2T_{2g}$ ،
 يكون مخطط اوركال لنظام d^1 كما في ادناه ، المستوي ${}^2T_{2g}$ هو المستوي الاساس و 2E_g هو مستوي الاثارة



اطياف d^1

مثال ذلك الطيف الالكتروني للايون $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ حيث تظهر حزمة الامتصاص عند الموقع 20300 سم⁻¹ تقريبا تمثل الانتقال الالكتروني ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$



حزمة امتصاص الايون $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ تكون غير متماثلة وهي عبارة عن عدة انتقالات متداخلة مع بعضها بسبب انفصام المستويات ${}^2T_{2g}$ و 2E_g الى مستويات ثانوية اخرى نتيجة لتأثير جان تيلر وكما في ادناه

توجد نوعين من المخططات لتفسير الأطياف الإلكترونية

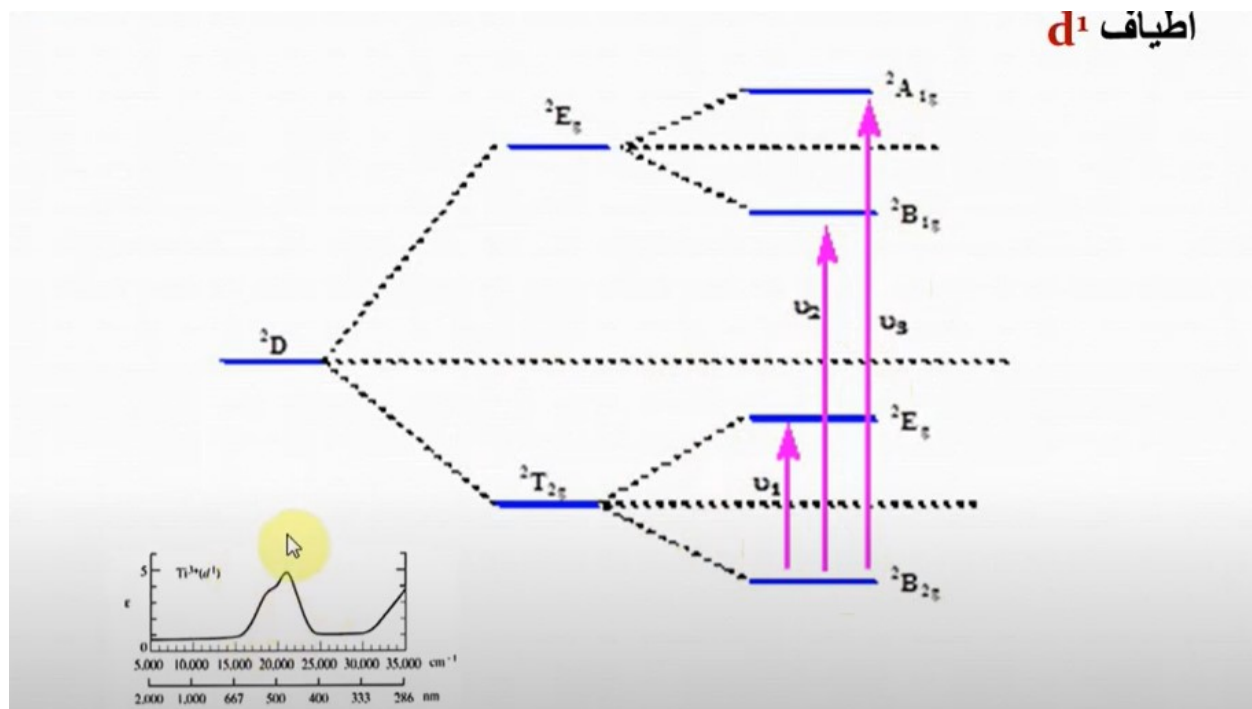
- **مخططات اوركال Orgel diagrams**

تفسر الطيف الإلكتروني وعدد حزم الانتقالات الإلكترونية المسموح بها لجميع انظمة اوربتال d في المجال البلوري رباعي وثمانى السطوح ويمكن من خلالها اجراء بعض الحسابات الكمية لمعرفة مواقع حزم الامتصاص ، تتعامل مع الحالات المستقرة للأنظمة الإلكترونية المختلفة الا انها لا تتطرق الى الحالات المثارة ولا تفسر حزم الانتقالات الغير مسموح بها برميا

- **مخططات تانابي - سوكانو Tanabe- Sugano diagrams** .

مخططات تعطي فكرة اوسع من مخططات اوركال عن الانتقالات الإلكترونية المسموح بها والغير مسموح بها في المجالين القوي والضعيف وطاقات تلك الانتقالات وعلاقتها بقيمة طاقة استقرار المجال البلوري ويمكن اجراء حسابات مختلفة في هذا المجال

اطیاف d^1

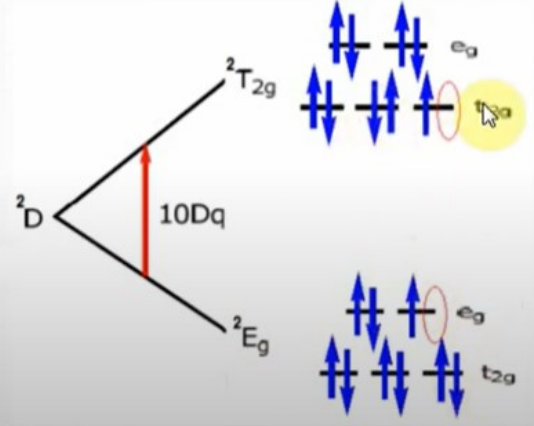


واجب

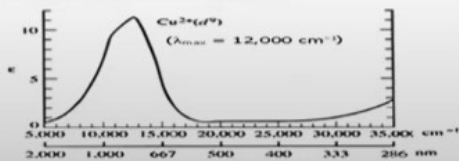
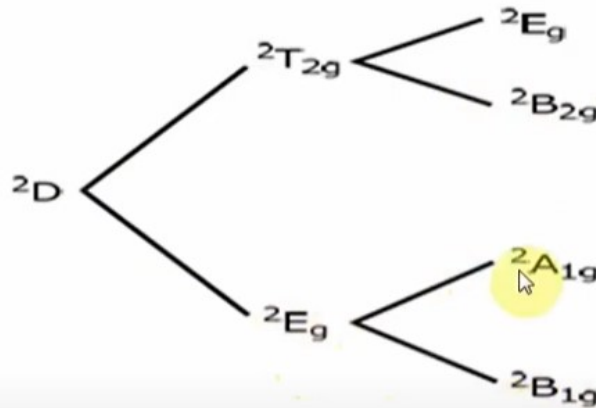
d⁹ في مجال ثماني السطوح

اما في حالة **d⁹** فيكون المستوي **²E_g** هو المستوي الاساس والمستوي **²T_{2g}** هو مستوي الاثارة اي عكس نظام **d¹**

بصورة عامة تنقسم الحالة الذرية لنظام **dⁿ** بشكل معكوس لنظام **d¹⁰⁻ⁿ**

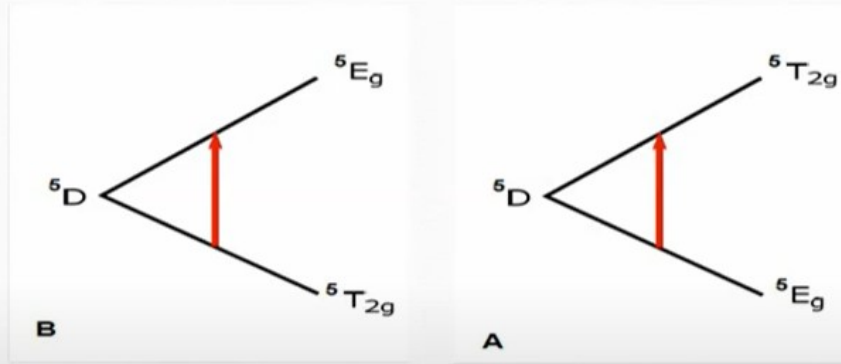


اطياف d⁹



اطياف d^4 و d^6 في مجال ثماني السطوح

يملك نظام d^4 و d^6 الحالة الذرية المستقرة 5D والتي تنقسم في مجال ثماني السطوح الى 5E_g و ${}^5T_{2g}$ بصورة مشابهة لنظامي d^1 و d^9 ، وكما في ادناه



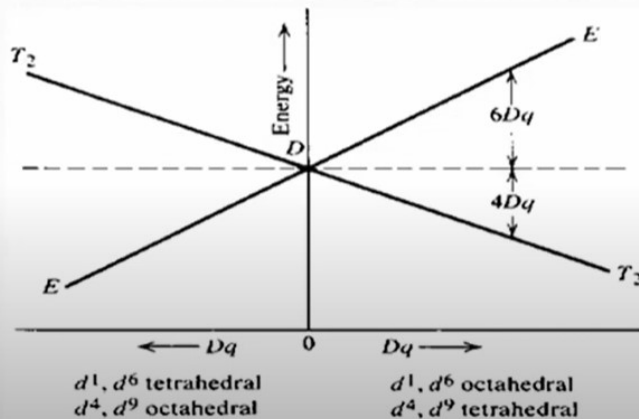
طريقة الانفصام لـ d^4 مشابهة لـ d^9 الشكل A

طريقة الانفصام لـ d^6 مشابهة لـ d^1 الشكل B

بصورة عامة يمكن القول ان طريقة انفصام d^n مشابه لـ d^{n+1}

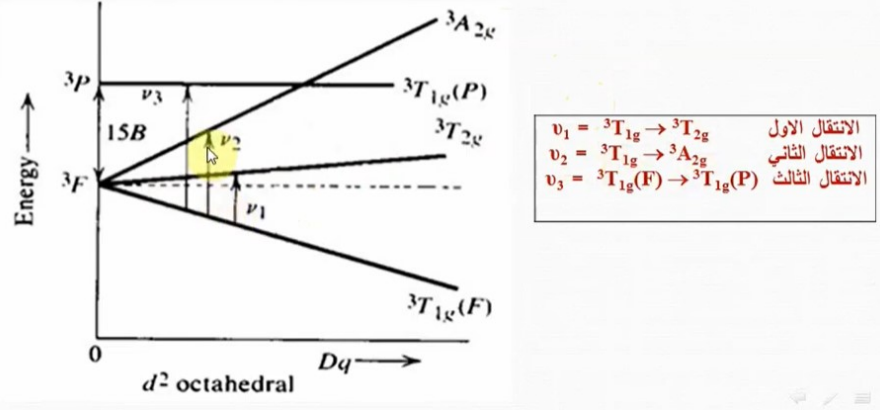
Orgel diagrams

مخطط اوركال للأنظمة d^1 و d^9 و d^4 و d^6 في مجال ثماني ورباعي السطوح
يمكن جمع مخططات اوركال للأنظمة d^1 و d^9 و d^4 و d^6 في مجال ثماني السطوح ورباعي السطوح بمخطط واحد مع ملاحظة ان انفصام الحالات الطاقية في نظام رباعي السطوح تكون بشكل معكوس لما هو عليه في ثماني السطوح



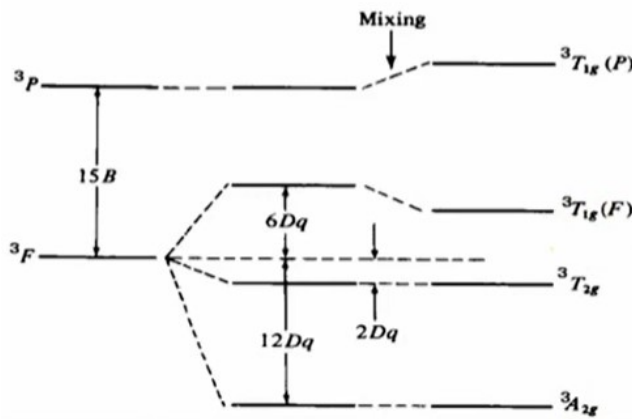
اطياف d^8 و d^2 في مجال ثماني السطوح

يمتلك نظام d^2 و d^8 الحالات الذرية المستقرة 3F و 3P ، تنقسم 3F في مجال ثماني السطوح الى $^3T_{1g}$ و $^3T_{2g}$ و $^3A_{2g}$ بينما تنقسم 3P الى $^3T_{1g}$ ، في نظام d^2 يكون مخطط انقسام هذه الحالات كما موضح

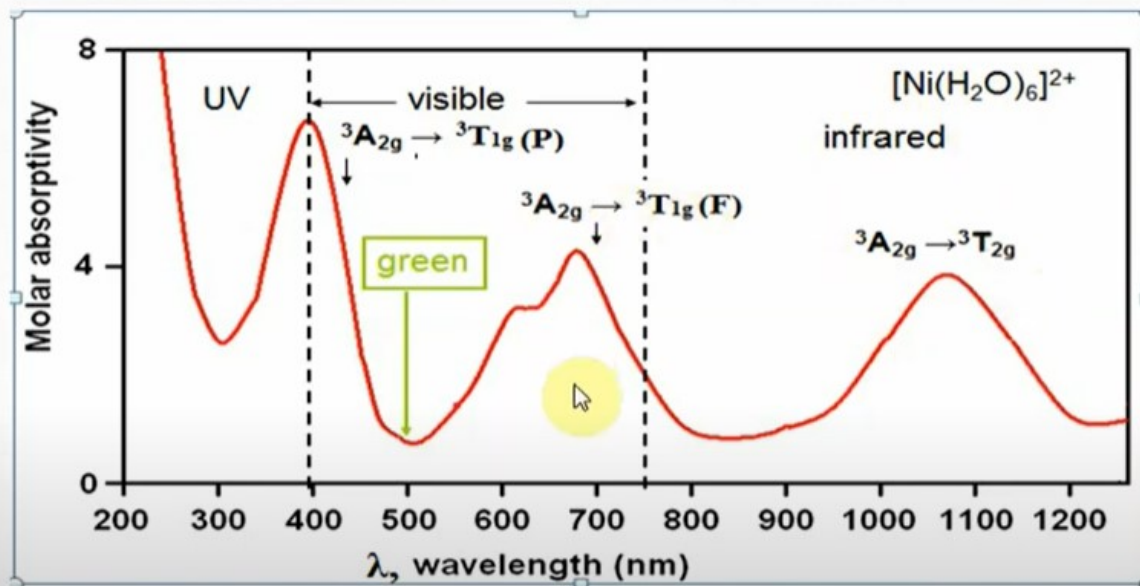


اطياف d^8 و d^2 في مجال ثماني السطوح

اما نظام d^8 تنعكس المستويات الطاقة للحالات الذرية 3F و 3P (معكوس d^{10-n}) فيكون المستوي $^3A_{2g}$ هو مستوي الاساس ويكون والمستوي $^3T_{1g}(F)$ هو المستوي ذو الطاقة الاعلى للحالة الذرية 3F



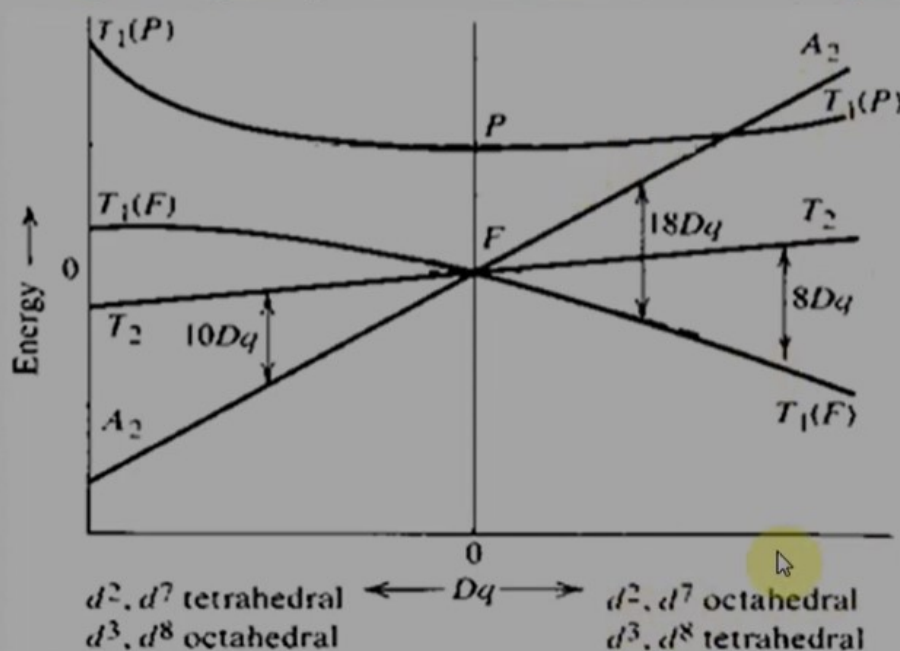
$\nu_1 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	الانتقال الاول
$\nu_2 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	الانتقال الثاني
$\nu_3 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	الانتقال الثالث



يمتلك نظام d^3 و d^7 الحالات الذرية المستقرة 4F و 4P ، يكون مخطط انفصام نظام d^3 مشابه لنظام d^8 ونظام d^7 مشابه لنظام d^3 مع الاخذ بنظر الاعتبار قيمة التعددية المغزلية

d^7	d^3	
$v_1 = ^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$	$v_1 = ^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$	الانتقال الاول
$v_2 = ^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$	$v_2 = ^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(F)$	الانتقال الثاني
$v_3 = ^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$	$v_3 = ^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$	الانتقال الثالث

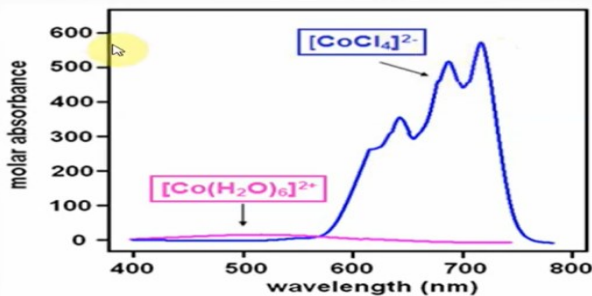
مخطط اوركال للأنظمة d^2 و d^8 و d^3 و d^7 في مجال ثماني ورباعي السطوح
 يمكن جمع مخططات اوركال للأنظمة d^2 و d^8 و d^3 و d^7 في مجال ثماني السطوح ورباعي السطوح بمخطط واحد مع ملاحظة ان انفصام الحالات الطاقية في نظام رباعي السطوح تكون بشكل **معكوس** لما هو عليه في ثماني السطوح



مقارنه بين الانتقالات الالكترونيه ثمانى السطوح ورباعى السطوح

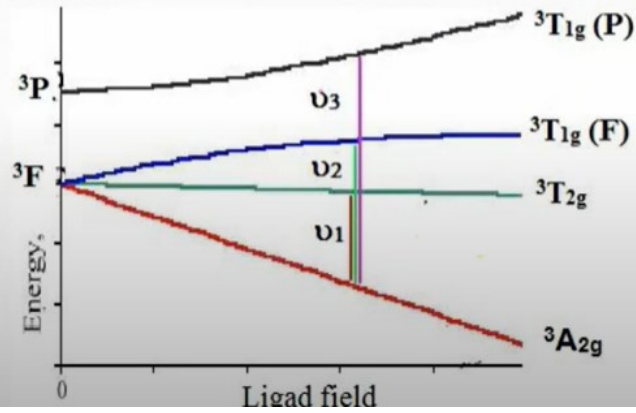
- تتميز معقدات رباعي السطوح بعدم امتلاكها مركز تماثل فهي لا تمتلك الرموز g و u ، وبذلك تكون الانتقالات الالكترونية $g \rightarrow g$ و $u \rightarrow u$ غير موجود وهذا يؤدي الى عدم خضوع معقدات رباعي السطوح لقاعدة لابورتية بشكل تام فتكون انتقالاتها الالكترونية محصورة اوربتاليا بشكل جزئي وتكون شدة هذه الانتقالات اكبر من معقدات ثماني السطوح بحوالي مئة مرة و ذات اللون اعمق ، ولصغر قيمة $10Dq$ في معقدات رباعي السطوح تكون طاقة انتقالاتها اقل من معقدات ثماني السطوح، فتحصل انتقالات رباعي السطوح في المنطقة القريبة من منطقة تحت الحمراء بينما تتجه الانتقالات في ثماني السطوح نحو المنطقة فوق بنفسجية ،

معقدات ثمانية السطوح تحتاج وقت اطول وطاقة اعلى للامتصاص كما ان طاقة الفصم Δ_0 لثماني السطوح اعلى من طاقة Δ_{th} لذلك يحتاج الالكترون طاقة اعلى للقفز من $t_{2g} \rightarrow e_g$ سوال امثله عن اطياف counter ion



مثال ١: يظهر الطيف الالكتروني للأيون المعقد $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ثلاث انتقالات الكترونية ($\nu_1 = 10750 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 17500 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 28200 \text{ cm}^{-1}$) شخض هذه الانتقالات ، اي من هذه الانتقالات يقع ضمن المنطقة المرئية ؟

الجواب : الأيون الفلزي هو Ni^{2+} نظام d^8 ، الحالات الذرية المستقرة هي ^3P و ^3F تنقسم في مجال ثماني السطوح



- الانتقال الاول $\nu_1 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g} = \Delta_o = 10750\text{cm}^{-1}$
- الانتقال الثاني $\nu_2 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F) = 1.8\Delta_o - X = 17500\text{cm}^{-1}$
- الانتقال الثالث $\nu_3 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P) = 1.2\Delta_o + 15B + X = 28200\text{cm}^{-1}$

• ولمعرفة اي من هذه الانتقالات يقع ضمن المنطقة المرئية نحول طاقة هذه الانتقالات بدلالة الطول الموجي بوحدات النانومتر nm من المعادلة $\lambda_{(\text{nm})} = (1/\nu) * 10^{-7}$

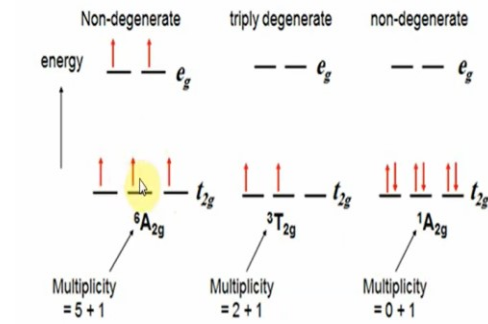
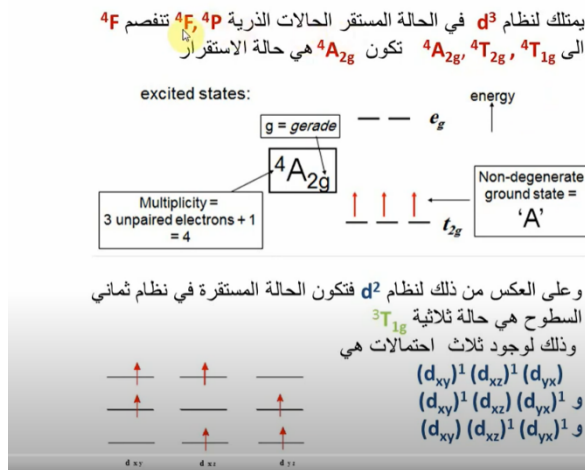
- الانتقال الاول $\nu_1 = (1/10750\text{cm}^{-1}) * 10^{-7} = 930 \text{ nm}$
- الانتقال الثاني $\nu_2 = (1/17500\text{cm}^{-1}) * 10^{-7} = 591 \text{ nm}$
- الانتقال الثالث $\nu_3 = (1/28200\text{cm}^{-1}) * 10^{-7} = 355 \text{ nm}$
- الانتقال الاول يقع في المنطقة تحت الحمراء القريبة والثاني يقع في المنطقة المرئية اما الثالث فيقع في المنطقة فوق البنفسجية

- ماهي الانتقالات الالكترونية الحاصلة لايون Fe^{2+} في محلوله المائي ((مجال ثماني السطوح))

- Fe^{2+} نظام d^6 وهذا النظام يمتلك الحالة الذرية $5D$ والتي تنقسم في مجال ثماني السطوح الى $5E_g, 5T_{2g}$ بطريقة مشابهة لـ d^1 (يرسم المخطط) ويكون الانتقال هو $5E_g \rightarrow 5T_{2g}$ وهو انتقال مسموح برميا

- ماهي الانتقالات الالكترونية الحاصلة لايون Fe^{3+} في محلوله المائي ((مجال ثماني السطوح))

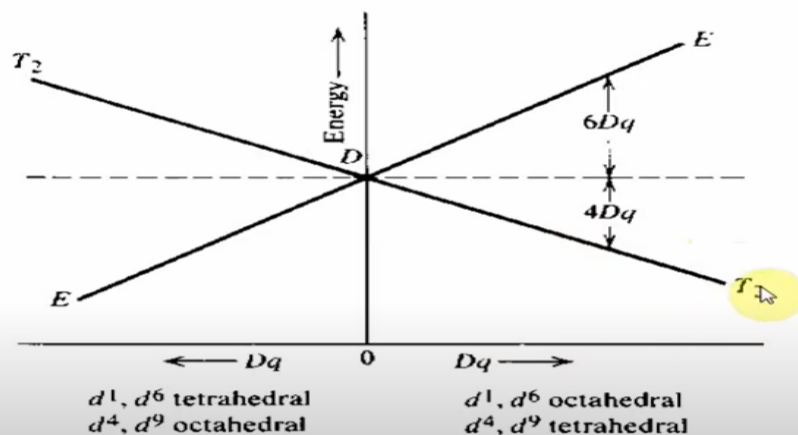
- Fe^{3+} نظام d^5 وهذا النظام يمتلك الحالة الذرية $6S$ والتي تنقسم في مجال ثماني السطوح الى حالة $6A_{1g}$ ولا توجد حالات اخرى
- اذا لا توجد انتقالات الكترونية مسموح بها لهذا الايون ولكن توجد انتقالات الكترونية غير مسموح بها برميا



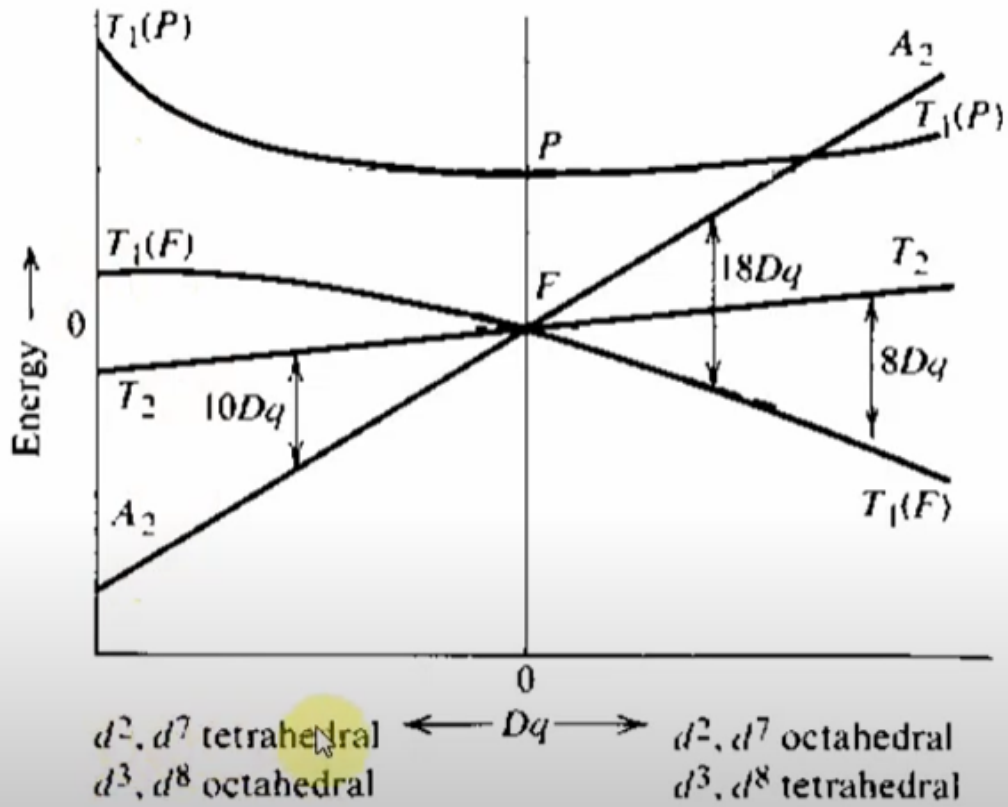


نظام d^4 في ثماني السطوح هي $5E_g$ وذلك بسبب كون الترتيب الإلكتروني المستقر هو t_{2g}^3, e_g^1 وجود الكترون واحد في المستوي e_g يعني ان هنالك احتمالين لتواجد هذا الالكترون بإحدى اوربتالات هذا المستوي ، وفي حالة الاثارة دون تغير برم الالكترون يصبح الترتيب الإلكتروني t_{2g}^2, e_g^2 يعني وجود الكترونين في المستوي t_{2g}^2 الذي يتكون من ثلاث اوربتالات وبهذا تكون ثلاث احتمالات لتوزيع هذين الالكترونين في الاوربتالات الثلاثة

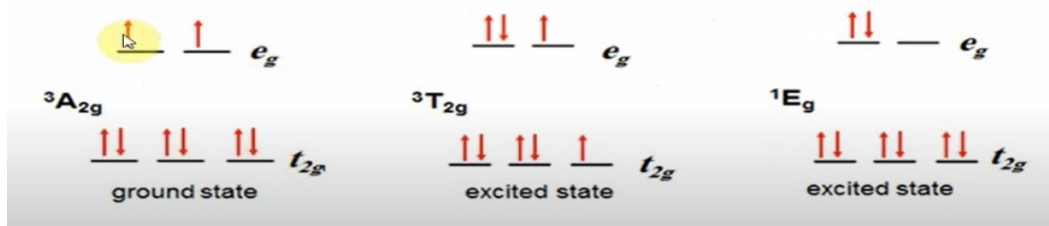
اطياف رباعي السطوح



اوركل الثاني



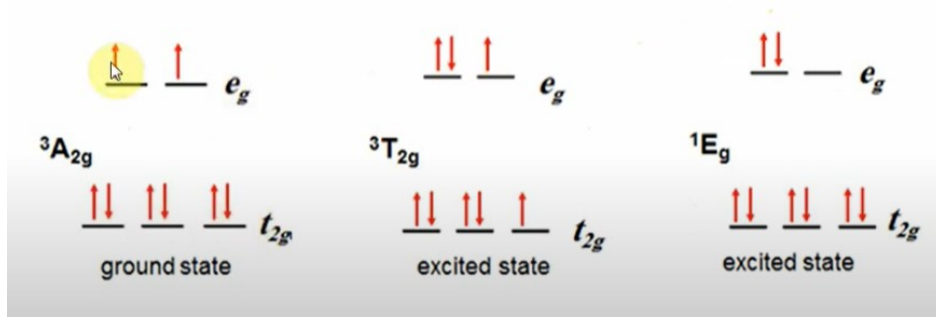
يمتلك نظام d^8 الترتيب الالكتروني المستقر t_{2g}^6, e_g^2 في مجال ثماني السطوح ويوجد احتمال واحد لتوزيع الالكترونات في اوربتالات هذه المستويات $^3A_{2g}$ وحالة الاثارة الاولى $^3T_{2g}$ اما الانتقال الغير مسموح يكون الى الحالة 1E_g



لماذا شدة اللون في الرباعي اغمق----- واجب

لان ليس له مركز تماثل وايضا-----

يمتلك نظام d^8 الترتيب الالكتروني المستقر t_{2g}^6, e_g^2 في مجال ثماني السطوح ويوجد احتمال واحد لتوزيع الالكترونات في اوربتالات هذه المستويات ${}^3A_{2g}$ وحالة الاثارة الاولى ${}^3T_{2g}$ اما الانتقال الغير مسموح يكون الى الحالة 1E_g



اسئلته معاده

LGO ligand group orbital

ماهي طاقة الازدواج paring energy

هو الفرق باطاقه بين البرم الواطىء وصيغة البرم العالي وهذا سببه عاملين رئيسيين ومهمين
الاول طاقه لازمه للتغلب على قوة التنافر بين الالكترونين وادخالهم بنفس الاوربييتال وهذا العامل ثابت عند الانتقال من فلز
الى اخر وليس له علاقه بالعوامل الاخرى
فمثلا الاوربييتال 5d والذي يكون له مساحه وسعه اكبر ويكون اكثر بعثره في السلسله الانتقاليه الثالثه
ومن المتوقع ادخال الكترونين في اوربييتال واحد اسهل

Pairing Energy (P) The electron-pairing energy is composed of two terms. One is the coulombic repulsion that must be overcome when forcing two electrons to occupy the same orbital. The second factor of importance is the loss of exchange energy that occurs as electrons with parallel spins are forced to have the antiparallel spins.

The exchange energy for a given configuration is proportional to the number of pairs of electrons having parallel spin

العامل الثاني وهوطاقة التبادل Exchange energy

تمثل الطاقه اللازمه لاجبار الالكترونات ذات البرم الواحد لان تكون في حالة برم متعاكس (لكي يبقى الالكترونين في اوربييتال واحد)

سؤال مهم

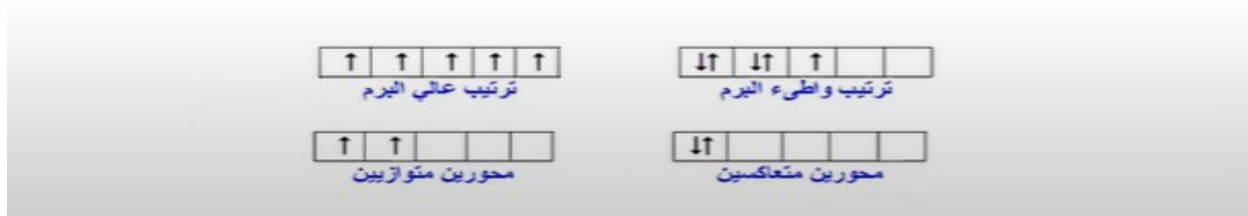
لماذا النحاس يتواجد بشكل ثنائى التاكسد بينما لا يوجد الذهب بحالة ثنائى التناكسد بالرغم من وجودهم بنفس ال المجموعه
Z(Out) والاثنان هم مشوهان

طاقة الازدواج Pairing Energy

طاقة الازدواج هي الفرق بالطاقة ما بين الترتيب العالي للبرم والترتيب الواطى للبرم ... عاملين يحددهما:

1- طاقة التنافر P_{coul} التنافر الذي يحصل بين إلكترونين (شحنتين سالبتين) يحتلان نفس الاوربتال

يعتمد هذا العامل حجم اوربتالات المدار الثانوي d
تزدوج الالكترونات في اوربتالات 5d بسهولة اكبر من ازدواجها في اوربتالات 3d
لكبر حجم اوربتالات 5d.



p coulomb انتبهوا على طاقة التنافر

ماهي معادلة يوركنيسن الخاصه بحساب $10Dq$

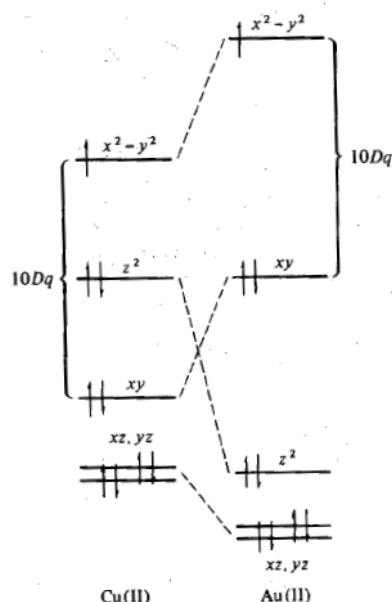
$$10Dq = g \times f$$

g مقدار ثابت الفلز , f هي معامل ثابت الليكند

طريقة التداخل الزاوي Angular over lap method A.O.M

The relation between tetragonal fields and square planar fields in conjunction with the effect of increased effectiveness of ligand fields is of value in rationalizing the chemistry of the coinage metals, Group IB. For copper, the Cu(II) ion is the most stable, existing, as we have seen, predominantly in tetragonal complexes. In contrast, gold is known almost exclusively as Au(I) and Au(III). Since gold is a 5d element, it experiences a splitting of the d orbitals some 80% greater than copper does. A d^9 Au(II) complex would be strongly distorted tetragonally and the ninth electron would occupy the highly unfavorable $x^2 - y^2$ orbital, which will be raised correspondingly higher in energy (Fig. 9.34). It is therefore much easier to ionize than the odd electron in Cu(II). As a result, Au(II) disproportionates into Au(I) and Au(III) species.

With respect to low-spin square planar complexes the valence bond theory and the crystal field theory agree in assigning the nonbonding d^8 electrons on the metal to the



لان في الذهب الثنائي Au+2 فان الالكترون التاسع يتاين بسرعه كبيره واكثر من الالكترون الاخيراي التاسع للنحاس الثنائي والموجود في المحور $x^2 - y^2$ وايضا انقسام اوربيتالات d في الذهب اكثر بمقدار 80% من النحاس الثنائي لذلك يعاني تشوها كبيرا وايضا قيمة 10Dq تكون كبيره بالذهب لذلك يسهل فقدان الالكترون الاخير في الذهب

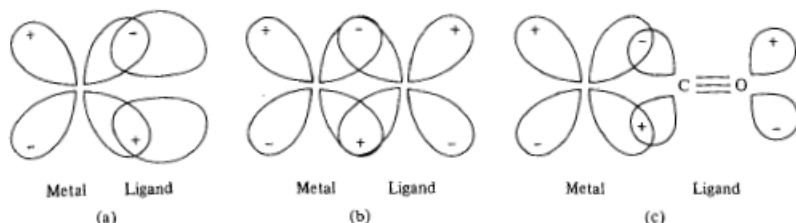


Fig. 9.47 π bonds between a metal d orbital and ligand (a) p orbitals, (b) d orbitals, and (c) π^* anti-bonding orbitals.

Molecular orbital theory thus contains the best aspects of both valence bond theory and crystal field theory, and as shown by Van Vleck almost 50 years ago,⁸⁷ the latter two are but special cases of the more general molecular orbital theory.

Q Comper between π acceptor and π doner ligand ?

π doner ligand	π acceptor ligand
<p>1. انتقال من الليكند الى الفلز</p> <p>$L \rightarrow M$</p> <p>2. طاقة انفصام نقل مع نقصان في قوة الاصره</p> <p>3. لا يحصل تاصر رجوعي لان الليكند هو الذي تمنح وتعطي الكترونات π ليزيد الكثافه الالكترونيه على ذرة الفلز مما يضعف قابلية الفلز على جذب الليكند وبالتالي تكون الاصره ضعيفه وسهلة الكسر والاستبدال</p> <p>4. يفضل ترتيب البرم العالي</p> <p>5. يحصل في الليكندات الضعيفه</p>	<p>1 انتقال من الفلز الى الليكند</p> <p>$M \rightarrow L$</p> <p>2. طاقة انفصام كبيره وزياده في قوة الاصره</p> <p>3. يحصل تاصر رجوعي حيث ان تمنح وتعطي الكترونات من اوربيتال d للفلز الى الليكند ويحصل زياده بالاستقراريه</p> <p>4. يفضل ترتيب البرم الواطي</p> <p>5. يحصل في الليكندات القويه والمضاغطه</p>

انواع اوصر π

$d\pi - d\pi$	$d\pi - d\pi^*$	$d\pi - p\pi$	$d-\pi - \pi \pi^*$
<p>$M \rightarrow L$</p> <p>L empty or orbital</p> <p>L = R3P, R3 As, R2S</p>	<p>$M \rightarrow L$</p> <p>L = Co, CN, N2 , pyridine</p>	<p>$L \rightarrow M$</p> <p>L = Br, F, Cl, I, RO-, RS-</p>	<p>الالكينات</p> <p>C</p> <p>II</p> <p>C</p>

Type	Description	Ligand examples ^b
$p_{\pi}-d_{\pi}$	Donation of electrons from filled p orbitals of ligand to empty d orbitals of metal	RO^{-} , RS^{-} , O^{2-} , F^{-} , Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} , R_2N^{-}
$d_{\pi}-d_{\pi}$	Donation of electrons from filled d orbitals of metal to empty d orbitals of ligand	R_3P , R_3As , R_2S
$d_{\pi}-\pi^{*}$	Donation of electrons from filled d orbitals of metal to empty π antibonding orbitals of ligand	CO , RNC , pyridine, CN^{-} , N_2 , NO_2^{-} , ethylene
$d_{\pi}-\sigma^{*}$	Donation of electrons from filled d orbitals of metal to empty σ^{*} orbitals of ligand	H_2 , R_3P , alkanes

Spectrochemical series (strength of ligand interaction)

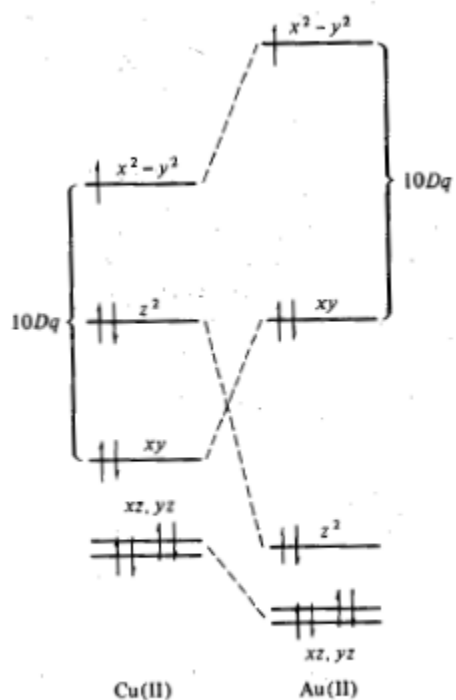
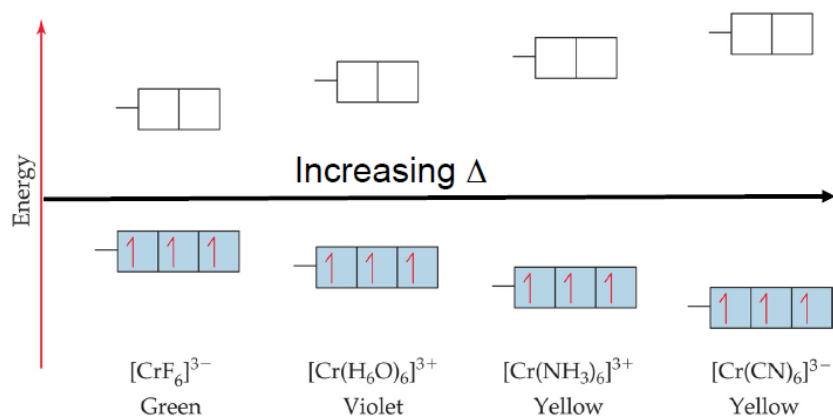
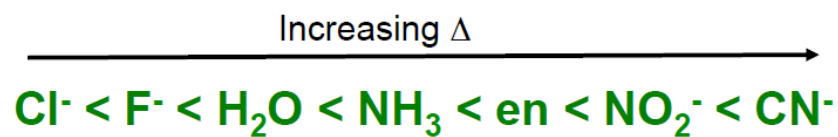
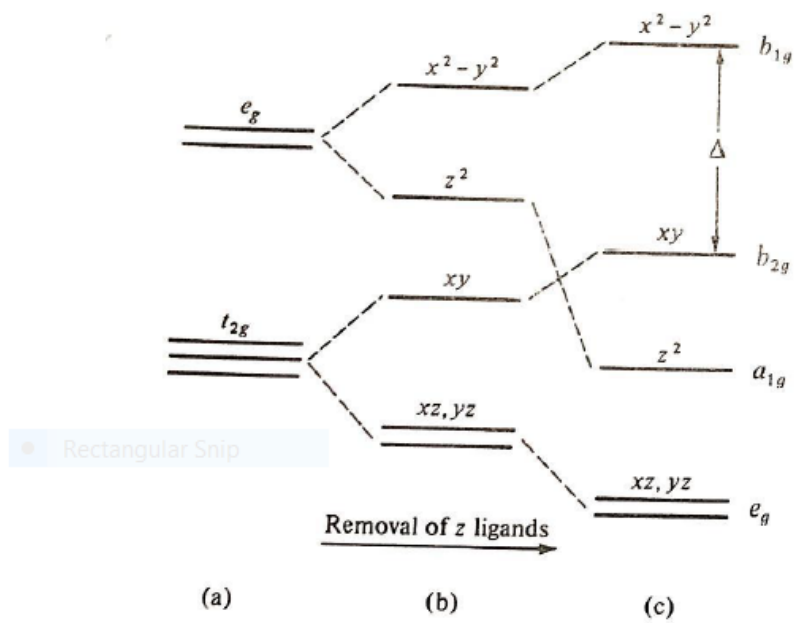


Fig. 9.34 Comparison of Cu(II) and Au(II) in tetragonal and square planar fields to illustrate the instability of Au(II) toward the removal (oxidation) of the odd electron.

$$\Delta_t = 4/9 \Delta_{oct}$$

Typical low spin square planar complexes are $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, and $[\text{AuCl}_4]^-$, all d^8 species.



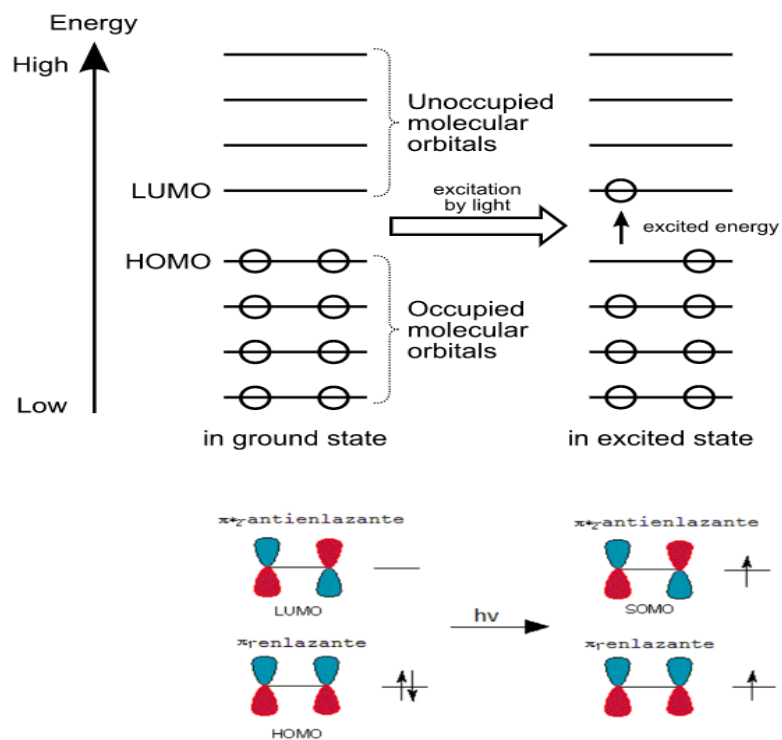
HOMO/LUMO

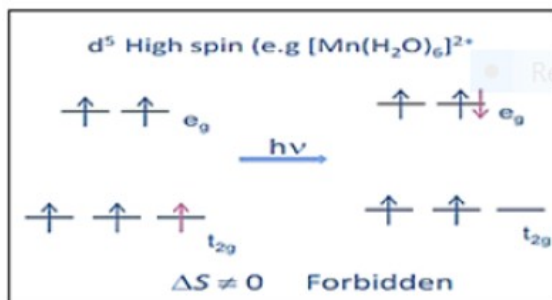
HOMO *highest occupied molecular orbital* and **LUMO** *lowest unoccupied n*

أعلى مدار جزيئي مشغول/أدنى مدار جزيئي غير مشغول

The HOMO is the highest energy MO that has any electrons in it. The LUMO is the next highest energy orbital (it will be empty). The LUMO is the lowest energy place to put or excite an electron.

Diagram of the HOMO and LUMO of a molecule. Each circle represents an electron in an orbital; when light of a high enough frequency is absorbed by an electron in the HOMO, it jumps to the LUMO.

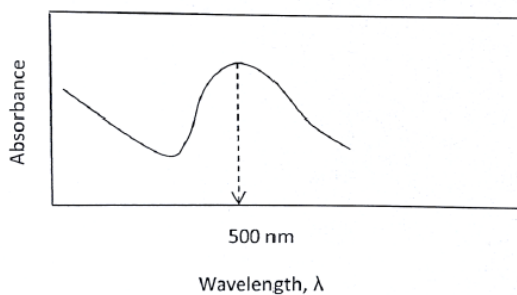




Type of transition	Typical $\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Example
Spin-forbidden ' $d-d$ '	<1	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (high-spin d^5)
Laporte-forbidden, spin-allowed ' $d-d$ '	1-10	Centrosymmetric complexes, e.g. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (d^1)
	10-1000	Non-centrosymmetric complexes, e.g. $[\text{NiCl}_4]^{2-}$
Charge transfer (fully allowed)	1000-50 000	$[\text{MnO}_4]^-$

There is only one absorption near 500 nm, which indicates that there is only one transition taking place in this complex. It means that the d orbitals are split into only two levels.
 **Note: To express the value of the crystal field splitting parameter (Δ) for this ion in cm^{-1} :

Example (1) : $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; its electronic spectrum is given in Figure below, which shows only one λ_{max} .



we know that:

$$\text{Wave number} = 1 / \text{Wavelength} = 1 / 500 \text{ nm}$$

$$[1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}] = 0.002 \times 10^7 = 20000 \text{ cm}^{-1}$$

****Note :** To obtain the crystal field splitting energy (Δ) of this complex compound from its absorption spectrum:

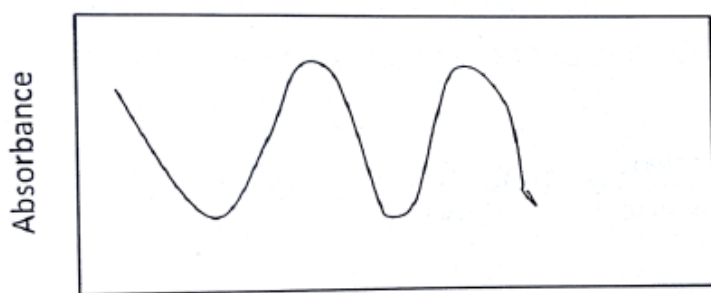
The wave number of 20000 cm^{-1} is associated with energy which is equal to $239.23\text{ KJ mol}^{-1}$ as shown below:

We know that since $83.6\text{ cm}^{-1} = 1\text{ KJ mol}^{-1}$

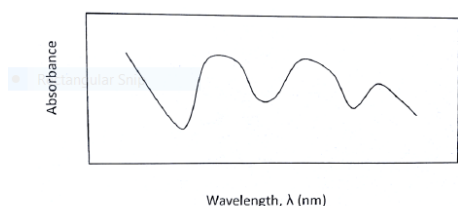
$$20000 / 83.6\text{ KJ mol}^{-1} = 239.23\text{ KJ mol}^{-1}$$

This energy is the energy difference between t_{2g} and e_g sets of orbitals

Example (2): $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$, its electronic spectrum (Figure below) shows two λ_{max} indicating two transitions. This shows that d -orbitals are split into more than one energy level.



Example (3): $[\text{CrF}_6]^{3-}$, the electronic spectrum of this complex (Figure below) Shows three absorptions indicating three transitions. This shows the splitting of d orbitals in a different way.



the difference in the number of absorptions is due to the nature of the ligands. Similarly, it can be shown that the number of absorptions will also vary depending up on the geometry of the complex as well as the oxidation state.

Types of Electronic Spectra of Complexes

- 1) Ligand Spectra
- 2) Charge-transfer Spectra

3) d-d Spectra

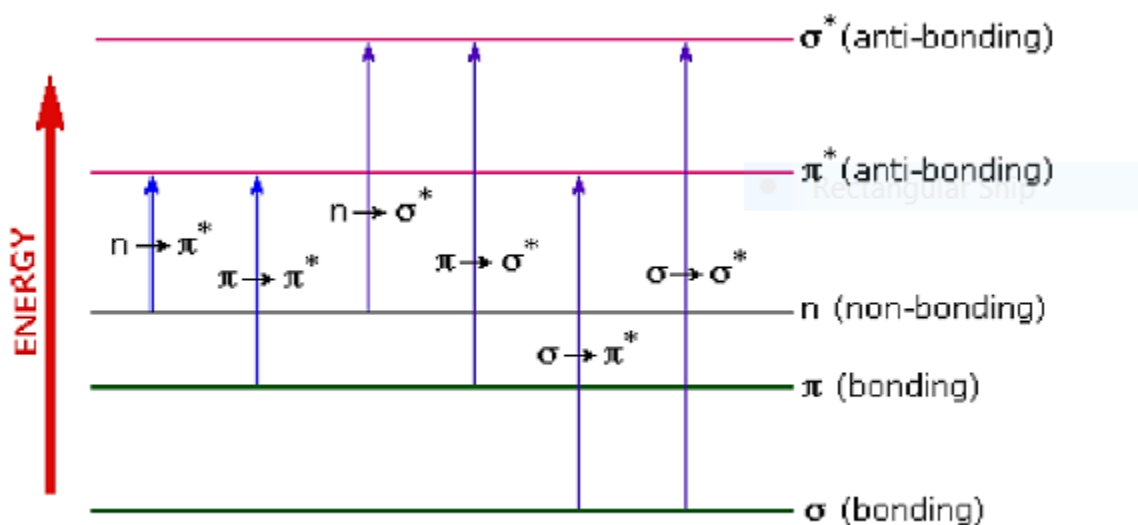
4) Counter-ion Spectra

1) Ligand Spectra

Most of the organic ligand have absorption bands that usually appear in UV region, especially when these molecules contain π electron system.

All the (UV-Vis) spectra of the organic ligands show two absorption peaks:

- 1- $\pi \rightarrow \pi^*$ these transitions found in the molecules that have double or triple bonds and without atoms having nonbonding electrons. Examples olefins and aromatic system; benzene and diene.
- 2- $n \rightarrow \pi^*$ These transitions found in the molecules that have a lone pair and a π bond. Examples $R-C=O$ (keton) , $R-CHO$ (aldehyde) , $C \equiv N$ and pyridine.



2) Charge-transfer Spectra

There are cases where the absorption bands in the visible or ultraviolet regions ranges between ϵ value of 1000 to 55,000 $Lmol^{-1}cm^{-1}$. For these cases such high value of absorption has been suggested due to charge transfer bands which are so much intense since they are allowed transitions that transmit exceptionally deep colors to the respective transition metal complex. Examples include $KMnO_4$, K_2CrO_4 , $[Fe(bipy)_3]^{2+}$, $Cr(CO)_6$, $[Ir(Br)_6]^{2-}$, $[Ni(Cl)_4]^{2-}$, etc. In charge transfer transition either electron is donated from the low lying orbitals of the ligand to the metal or from orbitals of the metal to the ligand.

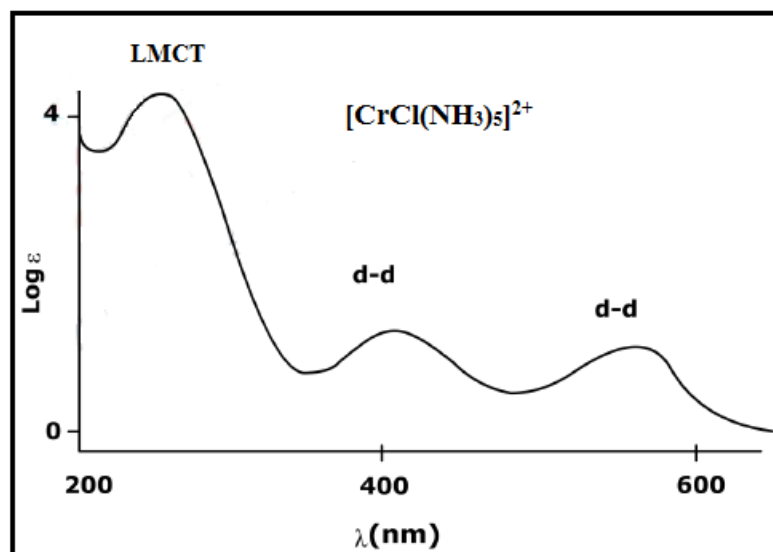
Types of Charge Transfer Spectra

There are chiefly three types of charge transfer spectrum

- (a) Ligand to metal charge transfer spectrum (LMCT)
- (b) Metal to ligand charge transfer spectrum (MLCT)
- (c) Metal to metal charge transfer spectrum (MMCT)

a) Ligand to Metal Charge Transfer Spectrum (LMCT)

In these type of transitions, the transfer of electron occurs from the orbitals that are ligand based to the orbitals that are metal based. An example of these type of complexes includes $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$. The LMCT charge transfer spectrum has been shown in Figure below



mostly in these cases the ligands are good σ or π donors. Generally, the transitions lead to metal reduction takes place. Thus metal which is easily reduced combines with the ligand that is easily oxidized giving rise to a transition low in energy. Therefore, anions that are easily oxidized like I^- often form complexes where charge transfer absorption in the visible region is quite appreciable. The examples include TiI_4 which is bright violet, HgI_2 red and AgI that is vivid yellow in color.

b) Metal to Ligand Charge Transfer Spectrum (MLCT)

In these type of transitions basically the metal orbitals are involved that can easily supply their electrons present in the low lying molecular orbital to the empty π^* orbitals of the ligand.

Example of complexes showing these type of transitions is $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{bipy})]$, $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{phen})]$ etc. in all these cases the π^* empty orbital present on the ligand becomes the receptor of electrons with the introduction of light and the absorption process.

In the process of charge relocation, the metal is oxidized and the ligand is reduced, therefore for this type of charge transfer phenomenon, it is important that the metal oxidation as well as ligand

reduction is quite feasible. Easily reducible ligands are those which have a low lying, vacant π^* orbital, such as pyridine, which then forms stable colored complexes with the metal ions that are easily oxidized such as Fe^{2+} and Cu

c) Metal to Metal Charge Transfer Spectrum (MMCT)

Some compounds possess metal ions in two different oxidation states. In these compounds, a charge transfer transition may occur when the electron moves from one metal ion to the other, with one metal ion acting as the reducing agent and the other acting as the oxidizing agent. Compounds of this nature are generally very intensely colored, such as Prussian Blue, $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$.

3) d-d Spectra

In case of transition metal complexes with octahedral geometry the most important type of electronic transition taking place is the $d-d$ transition where transition of an electron takes place from the lower t_{2g} level to the upper e_g level. Mostly it is the transition which imparts the color to the complex since it occurs in the visible or ultraviolet part of the spectrum. But the value of molar extinction coefficient, ϵ for these transitions is quite low since, these are Laporte forbidden transitions. Hence for $d-d$ transitions, the value of molar extinction coefficient, ϵ ranges from 0.5 up to $20 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

4) Counter-ion Spectra

Counter ion is the ion (negative or positive) which bound to the complex ion to balance the charge.

There are many ions that have high intensity absorption bands in UV region (250-390 nm) like Oxyanions (NO_3^- , NO_2^-).

Most of ions do not have absorption peaks in UV region like SO_4^{2-} , Cl^- and ClO_4^- thus there is no interference with complex ion spectra, therefore these ions are preferred as counter- ions

Example: Identify all the expected electronic transitions in UV-Visible for the following ions: 1- $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 2- $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Solution:

1- $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

$\text{Cr}^{3+} [18\text{Ar}] 3d^3 4s^0$

a) Weak absorption bands in the visible region 400-800 nm attributed to $d-d$ transitions of Cr^{3+} ion.

b) Very intensity absorption bands of charge transfer in the region 300-380 nm are attributed to LMCT.

c) Absorption bands in the region 200-350 nm are assigned to the ligand spectra

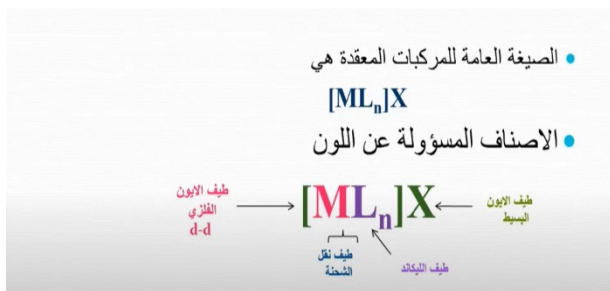
$\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$.

2- $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

$\text{Ti}^{3+} [18\text{Ar}] 3d^1 4s^0$

a) There are no transitions of electrons in UV region.

b) Electronic absorption in the visible region 400-800 nm is attributed to $d-d$ of Ti^{3+} ion.



• 2- الانتقال نوع $n \rightarrow \pi^*$:
يقع عند 300 - 270 نانومتر وحيانا يصل الى 350 نانومتر معامل الامتصاص المولاري (10-100) مول⁻¹ سم⁻¹ يحصل في الانظمة التي تحتوي على مزدوجات الكترونية واواصر مزدوجة مثل الالديهيدات والكيونات.

• 3- الانتقال نوع $\pi \rightarrow \pi^*$:
الانظمة التي تحتوي على اواصر مزدوجة وثلاثية ك (170-270) نانومتر وتزاح حزم الامتصاص الى طول موجي اطول بوجود تعاقب في الاواصر المزدوجة ، معامل الامتصاص المولاري بين 1000 الى 10000 مول⁻¹ سم⁻¹.

Term Symbol

Absorptions result in the excitation from lower to higher states energy. Because these states are quantized, we observe absorption in bands. These bands can have determined from interactions or coupling of electrons in terms of their orbital angular momenta (their ml value) and spin angular momenta (their ms values).

This is called Russell-Saunders coupling (LS coupling).

In a free atom (one in absence of a ligand field) these interactions produce atomic states called microstates which are the detailed electronic configuration of atom or ion.

Term is denoted by symbol, nL_j , where

$n = (2S+1)$ and called the spin multiplicity.

S is the total spin of the electrons.

L is the total orbital angular momentum.

L	0	1	2	3	4	5	6	7
Term	S	P	D	F	G	H	I	K

In the interpretation of spectra of coordination compounds, it is often important to identify the lowest-energy term.

Example: $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

$Cr^{3+} [18Ar] 3d^3 4s^0$

$L = +2+1+0 = 3$; therefore, F term

$S = 3/2$

Spin multiplicity $= 2S+1 = 4$

Therefore, the ground term is $4F$

The relationship between the number of unpaired electrons and multiplicity is shown in Table below

No. of unpaired e	S	Multiplicity 2S+1	symbole
0	0	1	Singlet
1	1/2	2	Doublet
2	2/2	3	Triplet
3	3/2	4	Quartet
4	4/2	5	Quintet
5	5/2	6	Sextet

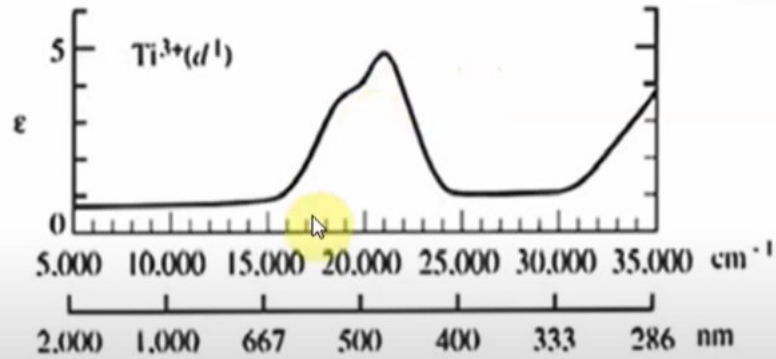
Free-Ion Terms for d^n Configurations

Configuration Free-ion Terms

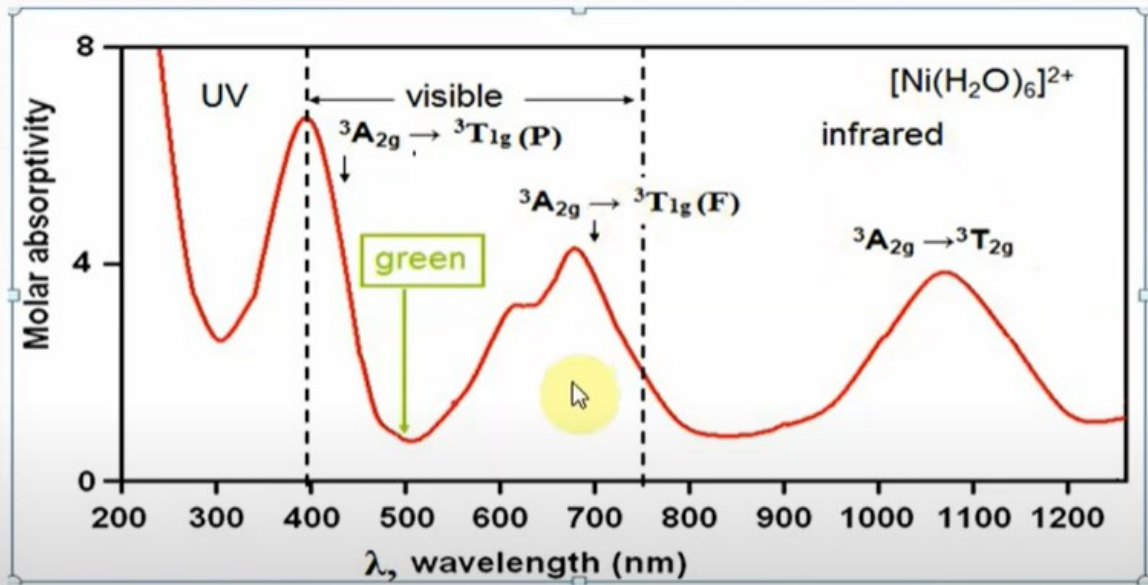
d^1	2D								
d^2		$^1S\ ^1D\ ^1G$	$^3P\ ^3F$						
d^3	2D		$^4P\ ^4F$	$^2P\ ^2D\ ^2F\ ^2G\ ^2H$					
d^4	5D	$^1S\ ^1D\ ^1G$	$^3P\ ^3F$	$^3P\ ^3D\ ^3F\ ^3G\ ^3H$	$^1S\ ^1D\ ^1F\ ^1G\ ^1I$				
d^5	2D		$^4P\ ^4F$	$^2P\ ^2D\ ^2F\ ^2G\ ^2H$	$^2S\ ^2D\ ^2F\ ^2G\ ^2I$	$^4D\ ^4G$	6S		
d^6	Same as d^4								
d^7	Same as d^3								
d^8	Same as d^2								
d^9	Same as d^1								
d^{10}	1S								

اطيف d¹

مثال ذلك الطيف الالكتروني للايون $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ حيث تظهر حزمة الامتصاص عند الموقع 20300 سم⁻¹ تقريبا تمثل الانتقال الالكتروني ${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$

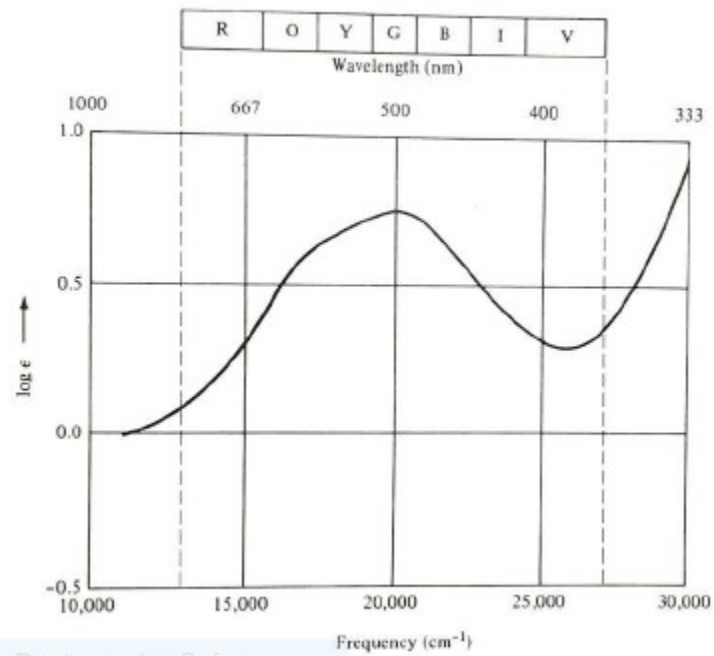


حزمة امتصاص الايون $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ تكون غير متماثلة وهي عبارة عن عدة انتقالات متداخلة مع بعضها بسبب انفصام المستويات ${}^2\text{T}_{2g}$ و ${}^2\text{E}_g$ الى مستويات ثانوية اخرى نتيجة لتأثير جان تيلر وكما في ادناه



يمتلك نظام d^3 و d^7 الحالات الذرية المستقرة 4F و 4P ، يكون مخطط انفصام نظام d^3 مشابه لنظام d^8 ونظام d^7 مشابه لنظام d^3 مع الأخذ بنظر الاعتبار قيمة التعددية المغزلية

d^7	d^3	
$v_1 = ^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$	$v_1 = ^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$	الانتقال الاول
$v_2 = ^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$	$v_2 = ^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(F)$	الانتقال الثاني
$v_3 = ^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$	$v_3 = ^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$	الانتقال الثالث



● Rectangular Snip

رمز التيريم لل d^5 , d^{10}

أطياف d^5 و d^{10} في مجال ثماني السطوح

الحالة الذرية المستقرة لنظام d^5 هي 6S ولنظام d^{10} هي 1S ، تنقسم في مجال ثماني السطوح إلى المستوي A_{1g} ، وهذه الحالة هي حالة أحادية ولا توجد فيها مستويات طاقة أخرى ، لذلك لا تمتلك أنظمة d^5 و d^{10} انتقالات إلكترونية مسموح بها وتكون ألوان محاليلها المائية عديمة اللون أو ملونة بألوان فاتحة جدا كما في المحلول المائي لأيون $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ نظام d^5 ذو اللون الوردي الفاتح جدا بسبب الانتقالات الإلكترونية الغير مسموحة ، والتي لا يمكن تفسيرها حسب مخططات أوركال

واجب مهم

$M \rightarrow M$ اسئله مهمه امثله عن انتقالات فلز الى فلز في نقل الشحنة

الارجواني ا متصاص عالي الشده MnO^- اسباب ظهور محلول البرمكينات