

RESUM T1 + T2

[COMPLEXOS] Enllaç covalent datiu. Àcid / Base de Lewis (L) té e⁻ per compartir.

Àcid dur (Ni²⁺) + Base dura (X⁻, O) Àcid tou (Pt²⁺) + Base touca (X⁻ + clifós)

Pseudorotació de Berry: (bpt) → (pbq) → (bpt)'
T ↑ molt ràpid T ↓ es 2.

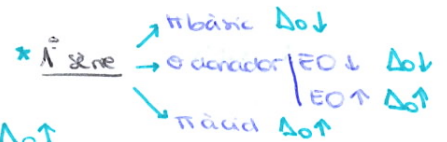
- σ-donador: Simètrics respecte la rotació de l'enllaç.
- π-bàsics: orbitals plens (e⁻) halurs. Parells d'e⁻ sense compartir.
- π-àcids: orbitals buits. Contribució σ + π. Orb (d) buits. 3d: dx²-y², dx_y, dx_z, dx_z, dz²

↳ Retrodonació: M té orb. d i f de π-àcid. + Retrodonació + força d'enllaç - d (M-L)
Si M^{M+}: d⁰ no hi ha. Reforcem l'enllaç σ amb la contribució π. + ne⁻ + fort

OE = $\frac{e - \star}{2}$ π-àcids: PR₃, CN⁻, CO, R-S⁺, RCOO⁻, Pyr, Amines, Aromàtics, bipy
N₂

$\Delta E = E^* - \bar{E}_{EF/MB} = \Delta_0 = 10 Dq$

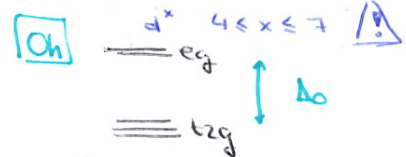
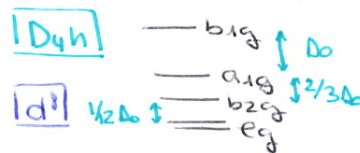
$\Delta_0 \gg P$ SPIN BAIX
 $\Delta_0 \ll P$ SPIN ALT



[M^{M+}] + grau d'oxidació + Δ₀ (+ Z_{eff})
+ radi (+ període) + Δ₀ (+ polaritzants)

* 2° sene → Δ₀ ↑

[L] Δ₀: π-bàsics < σ-donadors < π-àcids → enllaços múltiples, e⁻ deslocalitzats. Fort!!
↳ X⁻, S²⁻, S₂N⁻, ONO, N³⁻, F⁻, ROH → bpy < NO₂⁻ < H⁻ < Me₂Ph⁻ < PPh₃ < CN⁻ < CO



Distorsió de Jahn-Teller: ocupació desigual d'orbitals degenerats → distorsió.

t₂ ↑↑↑ (1 sol) distorsió RÒMBICA
e ↑↑ distorsió AXIAL

Terme electrònic: conjunt de Φ derivades de = config. e⁻ i amb igual rep. interelectrònica.

1. M: multiplicitat d'spin es conserva. → Rep. interelectrònica.

↳ Paràmetres de Racah: A, B, C (C ≥ 4B)

2. L: depèn geometria i naturalesa, σ, π, ... → Δ₀

$\Delta E = f(B) + f(\Delta_0)$

Situacions límits:

- Camp feble: repulsió interelectrònica \gg camp dels L. + estoble + mult. S.
- Camp fort: camp dels L \gg rep. interelectròniques.
↳ EF, 1° EE_x, 2° EE_x...

Diagrames de Tanabe-Sugano: ΔE en el complex EEF per a tot el rang Δ₀/B



d^x on 2 ≤ x ≤ 8 noués! d⁰, d¹, d⁹, d¹⁰ no hi ha repulsió!!

Llei de Lambert-Beer:

$A = \epsilon \cdot c \cdot l$
↳ coeficient d'extinció molar.

d = 2S + 1
d orbital maneres ≠ sense modificador S.
A(1), E(2), T(3)

Transició de càrrega TC: E ↑↑↑ ≈ 4000 → 10³

Bandes d-d E → normal (deixes)
Bandes prohibides RS spin E ↓↓ E = 0, 1

UV-VISIBLE: violeta 200nm vermell 800nm

$E = h\nu = hc/\lambda = hc \cdot \bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$
↑ nm
 $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

Si ↑ nivell la banda es desplaça (-λ) + E !!

Tipos de transicions electròniques: $L \rightarrow L$, $d \rightarrow d$, **MLCT** i **LMCT**, contracions.

• Bandes $L \rightarrow L$: $(OM L)^b \rightarrow (OM L)^* \circ (OM L)^{nb}$ L dobles enllaços (π)

Bandes $d \rightarrow d$:

- a) d^0 i d^{10} **NO!**
- b) M^{n+} : d^2, d^3, d^8 Oh DTS: $\Delta E = T_{2e}^* - T_{2g}$, RS SPIN \checkmark
- c) M^{n+} : d^x $4 \leq x \leq 7$ $S \uparrow / \downarrow$ Camp feble fort
- d) d^1 i d^9 no tenen DTS pq no hi ha repulsió.

REGLES DE SELECCIÓ: Transició permesa $E \uparrow$ Transició prohibida $E \downarrow$ no es veu o molt feble intensa.

1. SPIN: transicions entre termes = degeneració d'spin $2S_T + 1 \rightarrow 2S_F + 1 = d$
2. Laporte (orbital): deg orbital $g \leftrightarrow u$ Ok \checkmark Td: parcialment permeses, no t \in \odot
Oh tota són g \rightarrow sempre estan prohibides.

- \odot Laporte + SPIN (d^7) $E = 0,1$ \odot SPIN + \checkmark Laporte $E \approx 1$ Td (d^5)
- \odot Laporte + \checkmark SPIN $E = 10$
- \checkmark SPIN + \checkmark Parcialment permesa ~~g~~ $E = 100 \rightarrow$ mescla orb p, d \rightarrow \odot Td
- \checkmark Laporte + \checkmark SPIN $E = 10.000$ \odot \odot

Td: són bandes més intenses que Oh ($\uparrow E$) parcialment permeses.
 $\rightarrow \Delta E (\Delta E_1)$, $\Delta E \approx 4/9 \Delta_0 \rightarrow$ bandes desplaçades dreta ($-E$).

SÈRIE NEFELAUXÈTICA (SN) B' : cnt rep. interelectrònica de C.

$\left[\beta' = \frac{B'}{B} \right]$ β' : cnt nefelauxètica. $\beta = 1$ no hi ha \neq i lliure. $\beta = B'$
 $\beta < 1$ en el G la rep. intere * \downarrow i els e es deslocalitzen.
Sistemes \odot \uparrow grau de covalència
P \uparrow covalent $\downarrow \beta$

L: $F^- < H_2O < NH_3 < NCS^- < Cl^- < CN^- < Br^- < I^- < S^{2-}$
Ió: $Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Cr^{3+} < Fe^{3+} < Co^{3+} < Ni^{4+}$ \uparrow covalent $\downarrow \beta$

Efecte nefelauxètic \uparrow grau de covalència. \rightarrow \uparrow polaritzant covalent \rightarrow $R-SH < R-\dot{O}H < R-\bar{N}H$
 \rightarrow $\uparrow E + R$ π àcid.

Transferència de càrrega (CT)

MLCT: pe^- OM M^{n+} \rightarrow L (buits) π -àcid $\uparrow E \uparrow$ reductor $\uparrow n^o$ ox \uparrow Mitràmic $M \downarrow N$
 $d^x \times \neq 0$

LMCT: pe^- OM L: \rightarrow M ($d^x \times \neq d^{10}$) $E \geq 10^3$
 π -bàsic \odot \ominus -est \odot \odot NCS

LMCT

Si $\uparrow n^o$ ox. M $\downarrow E$ ($\uparrow \lambda$) + caràcter polaritzant accepta $+ pe^-$

Si \uparrow caràcter reductor $\downarrow E$ ($\uparrow \lambda$), + capacitat de ceder pe^- , $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$

S \uparrow NC $\uparrow E$ transició \downarrow Δ_0 reductor

Δ TTT o Δ_0 UVV surten del visible **BLANC** INCOLOR.

PAL·LID: bandes $d \rightarrow d$ prohibides RS (Spin i Laporte) \rightarrow $^6 A_1(g)$
Lap.