

Química de Coordenação (IQG-241)

Química Inorgânica II (IQG-364)

QAT - Química - Licenciatura



Aula 4

Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria

Departamento de Química Inorgânica



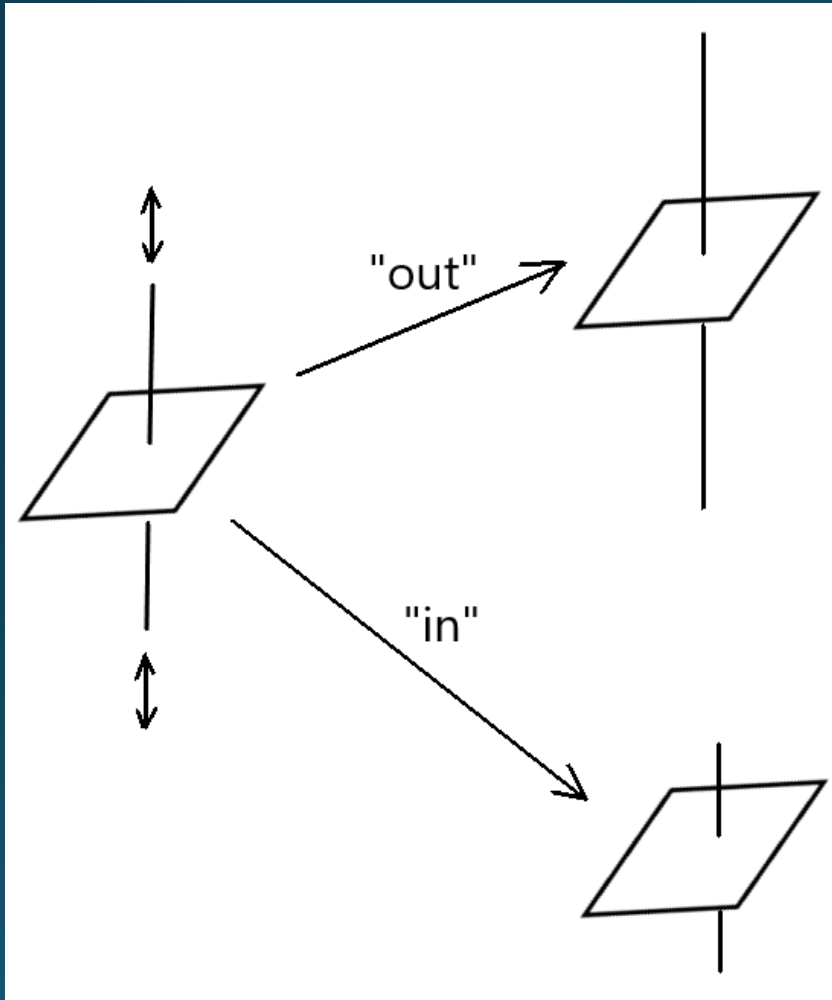
15/08/2024

Efeito Jahn-Teller

Para uma molécula em um estado eletrônico degenerado, sempre ocorrerá distorção da geometria molecular para uma simetria menor, removendo assim a degeneração e levando a uma redução da energia do sistema.

Efeito Jahn-Teller

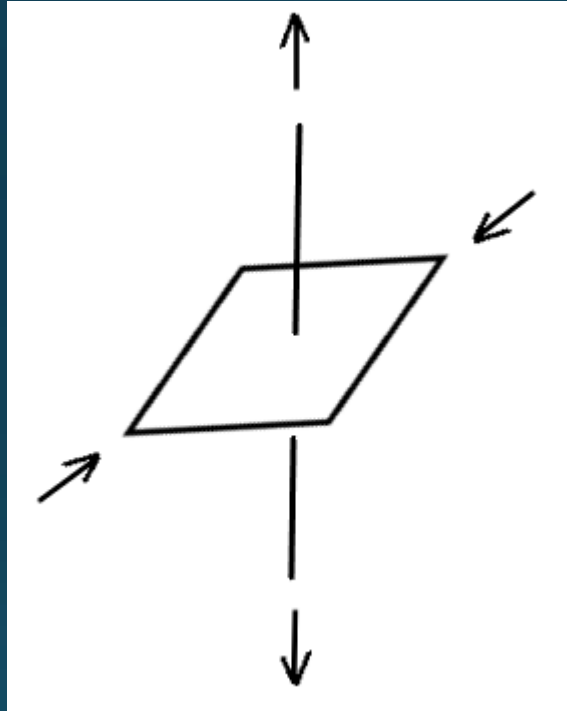
Distorções da geometria octaédrica



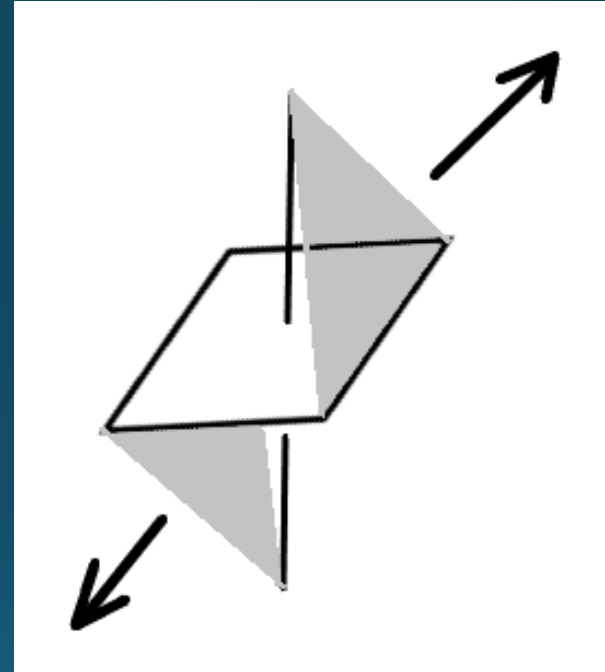
Deformação tetragonal

Efeito Jahn-Teller

Distorções da geometria octaédrica



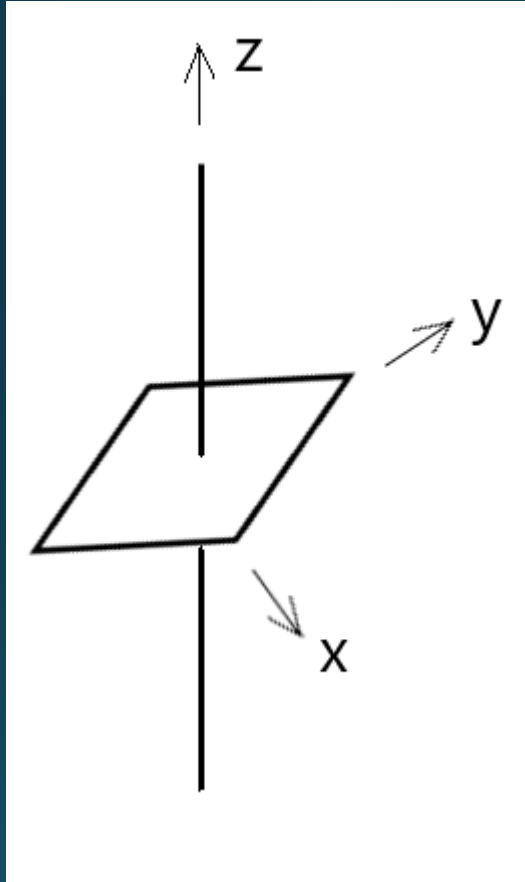
Resulta na geometria rômbrica



Resulta na geometria trigonal

Efeito Jahn-Teller

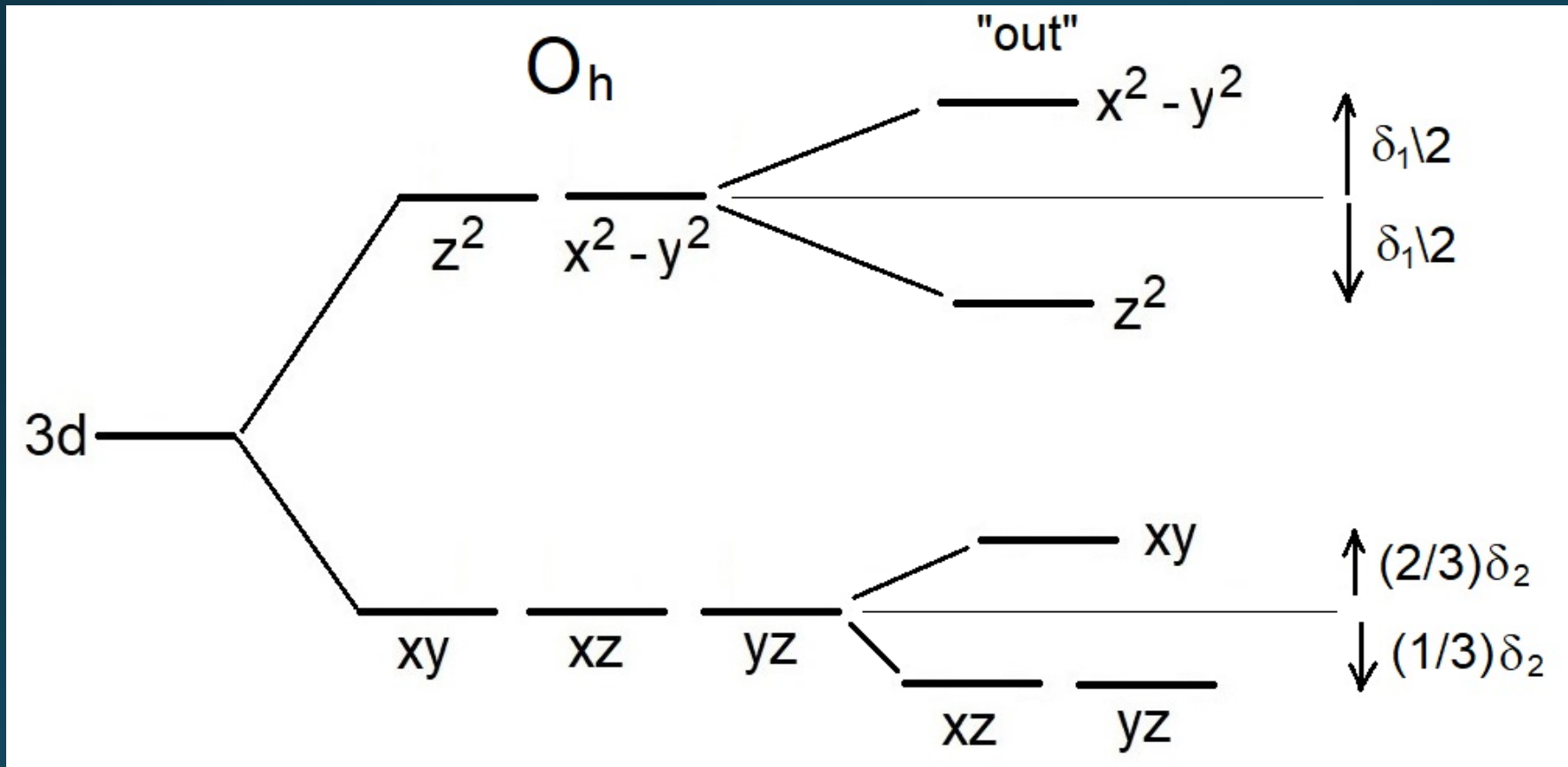
Distorções da geometria octaédrica



A deformação tetragonal "out", diminui a repulsão dos ligantes no eixo z, sobre os orbitais $d(z^2)$, $d(xz)$ e $d(yz)$.

Efeito Jahn-Teller

Distorções da geometria octaédrica

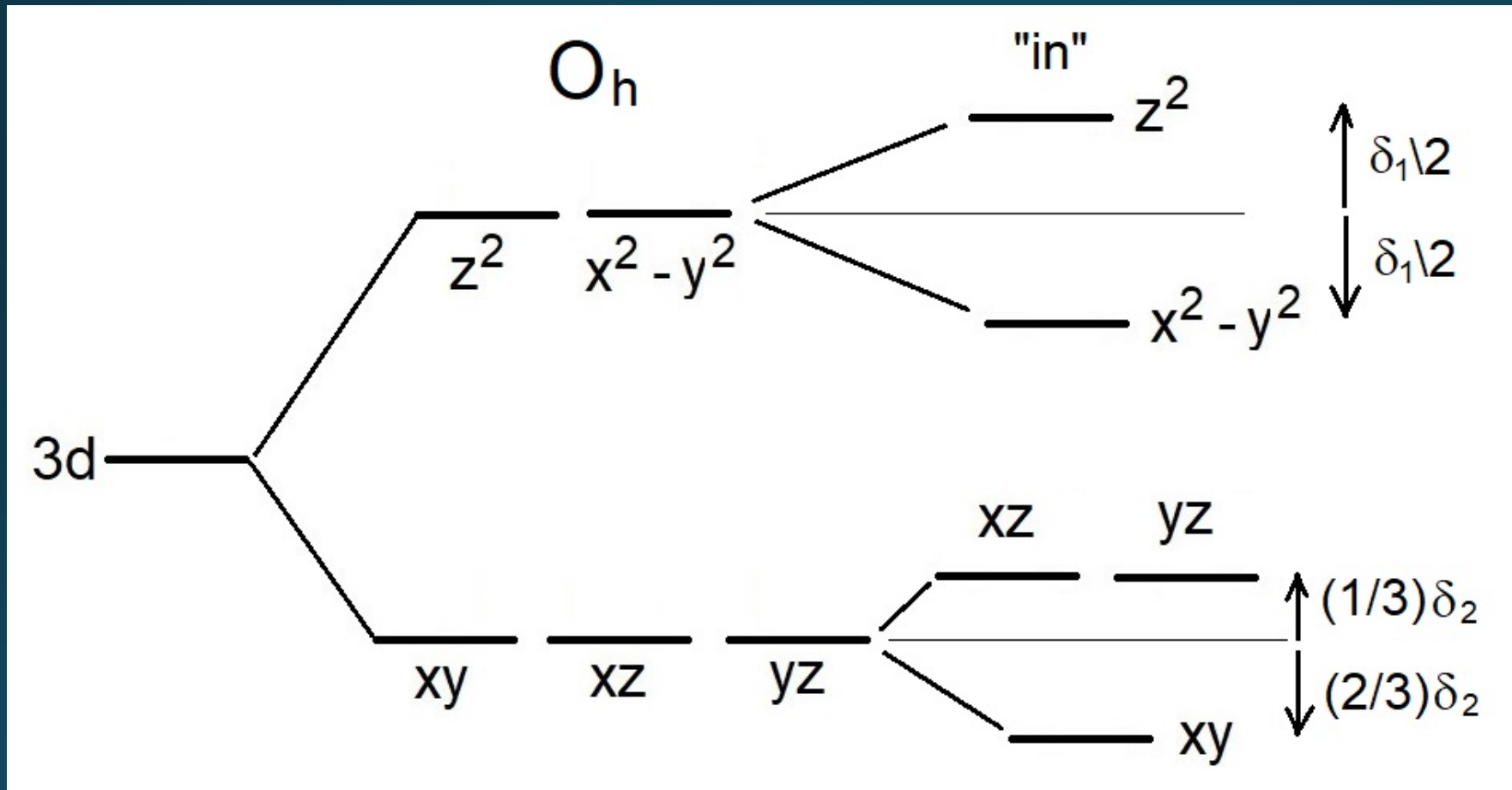


$$\delta_2 \ll \delta_1$$

A deformação tetragonal "out", diminui a repulsão dos ligantes no eixo z, sobre os orbitais $d(z^2)$, $d(xz)$ e $d(yz)$.

Efeito Jahn-Teller

Distorções da geometria octaédrica

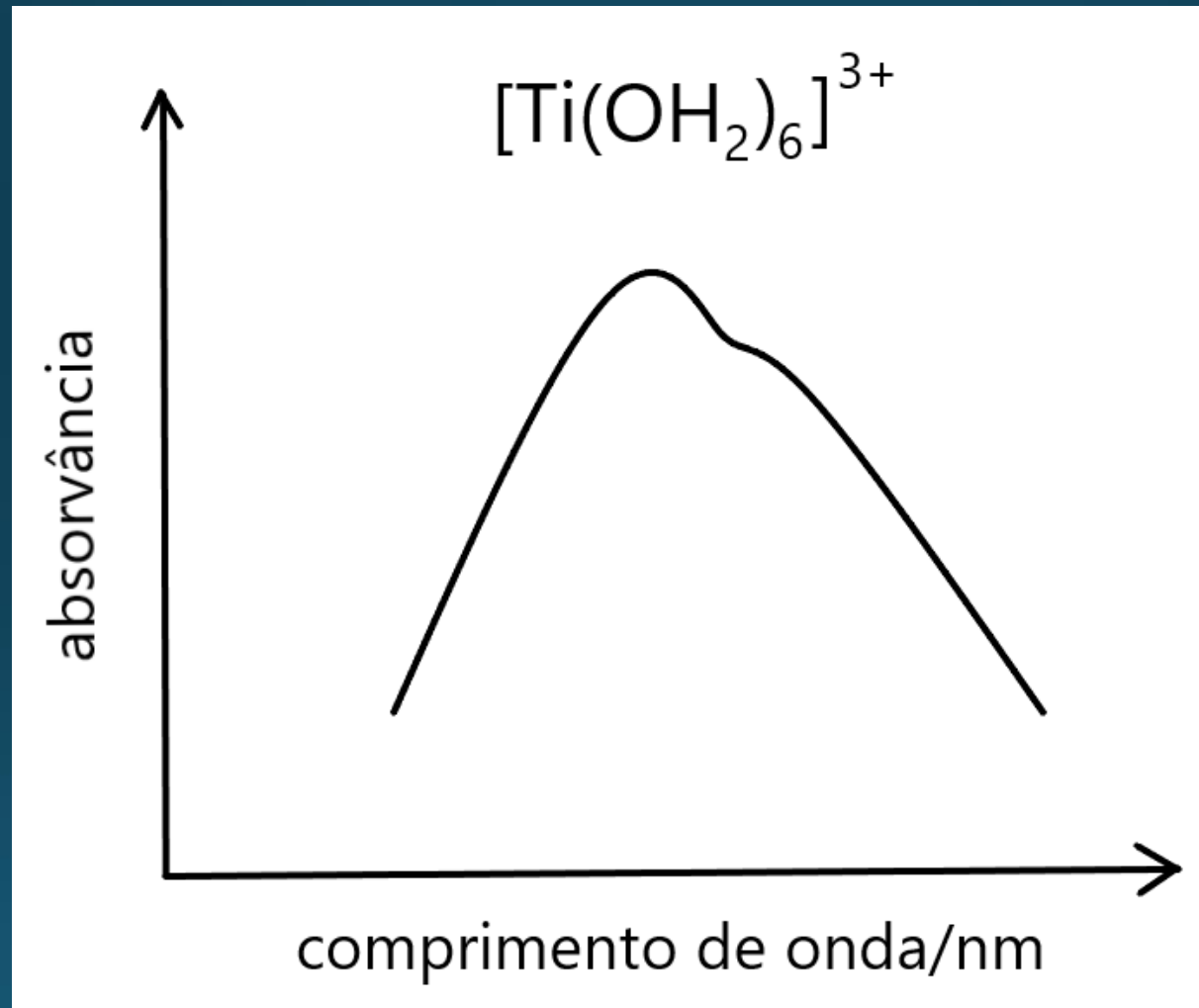


$$\delta_2 \ll \delta_1$$

A deformação tetragonal "in", aumenta a repulsão dos ligantes no eixo z, sobre os orbitais $d(z^2)$, $d(xz)$ e $d(yz)$.

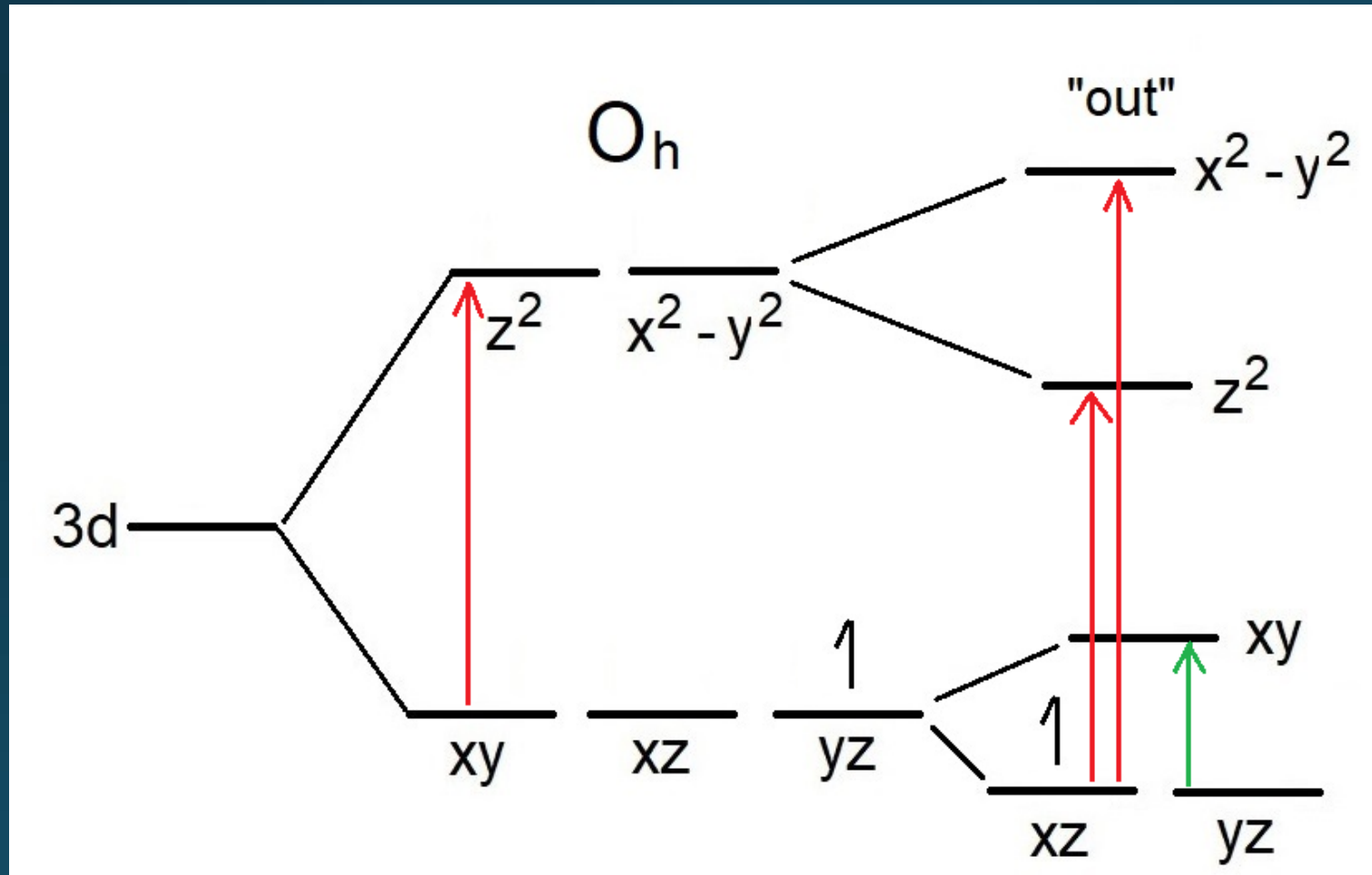
Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectro ultravioleta-visível Ti^{3+} (d^1)



Efeito Jahn-Teller

Transições eletrônicas para um complexo d^1

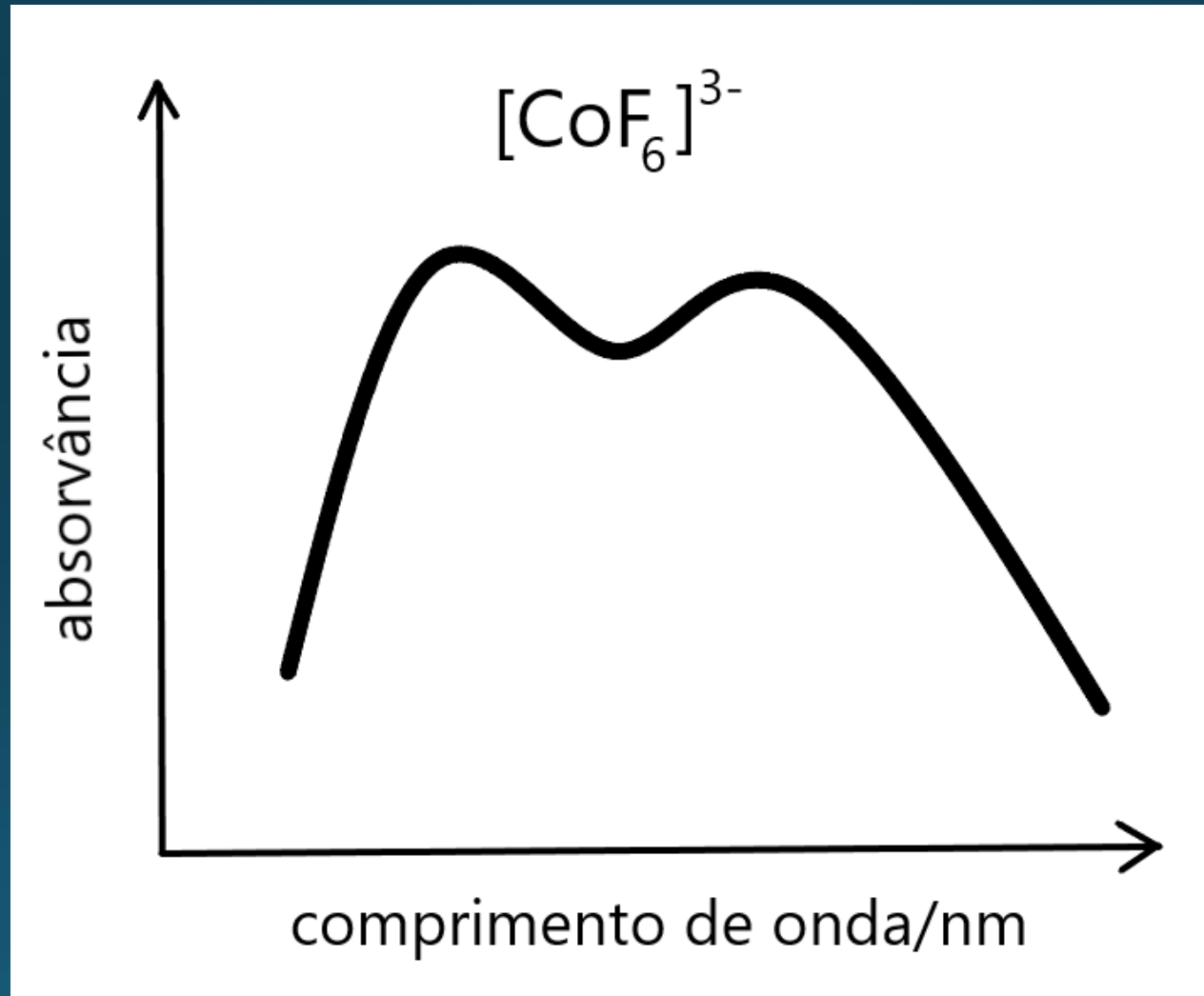


A deformação tetragonal "out", diminui a repulsão dos ligantes no eixo z , sobre os orbitais $d(z^2)$, $d(xz)$ e $d(yz)$.

A banda da transição eletrônica $(xz, yz) \rightarrow (xy)$, só seria vista no infravermelho.

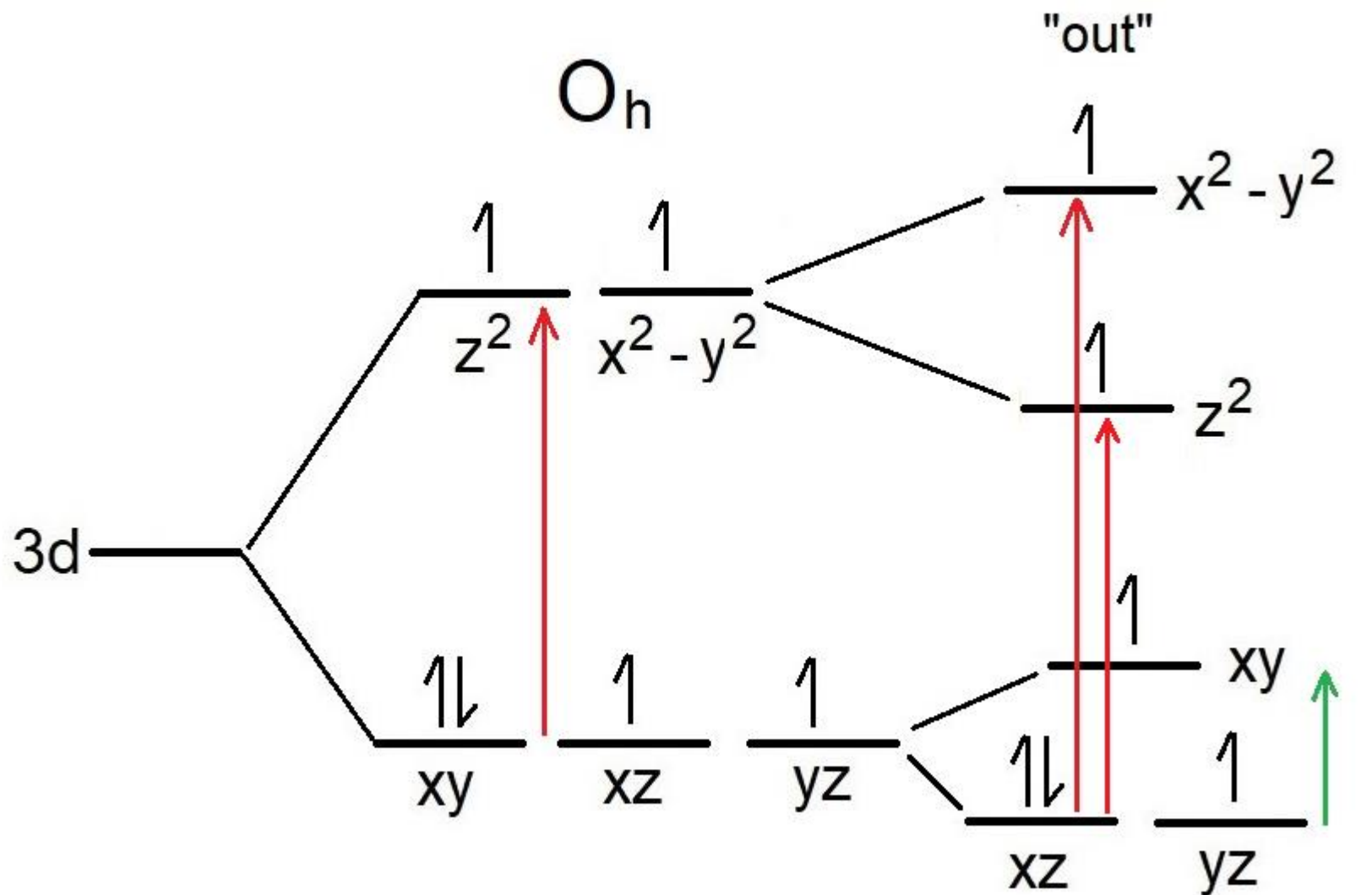
Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectro ultravioleta-visível Co^{3+} (d^6) – campo fraco



Efeito Jahn-Teller

Transições eletrônicas para um complexo d^6 – campo fraco



Somente as transições eletrônicas partindo dos orbitais (xz, yz) estão indicadas devido à restrição da regra de multiplicidade de spin.

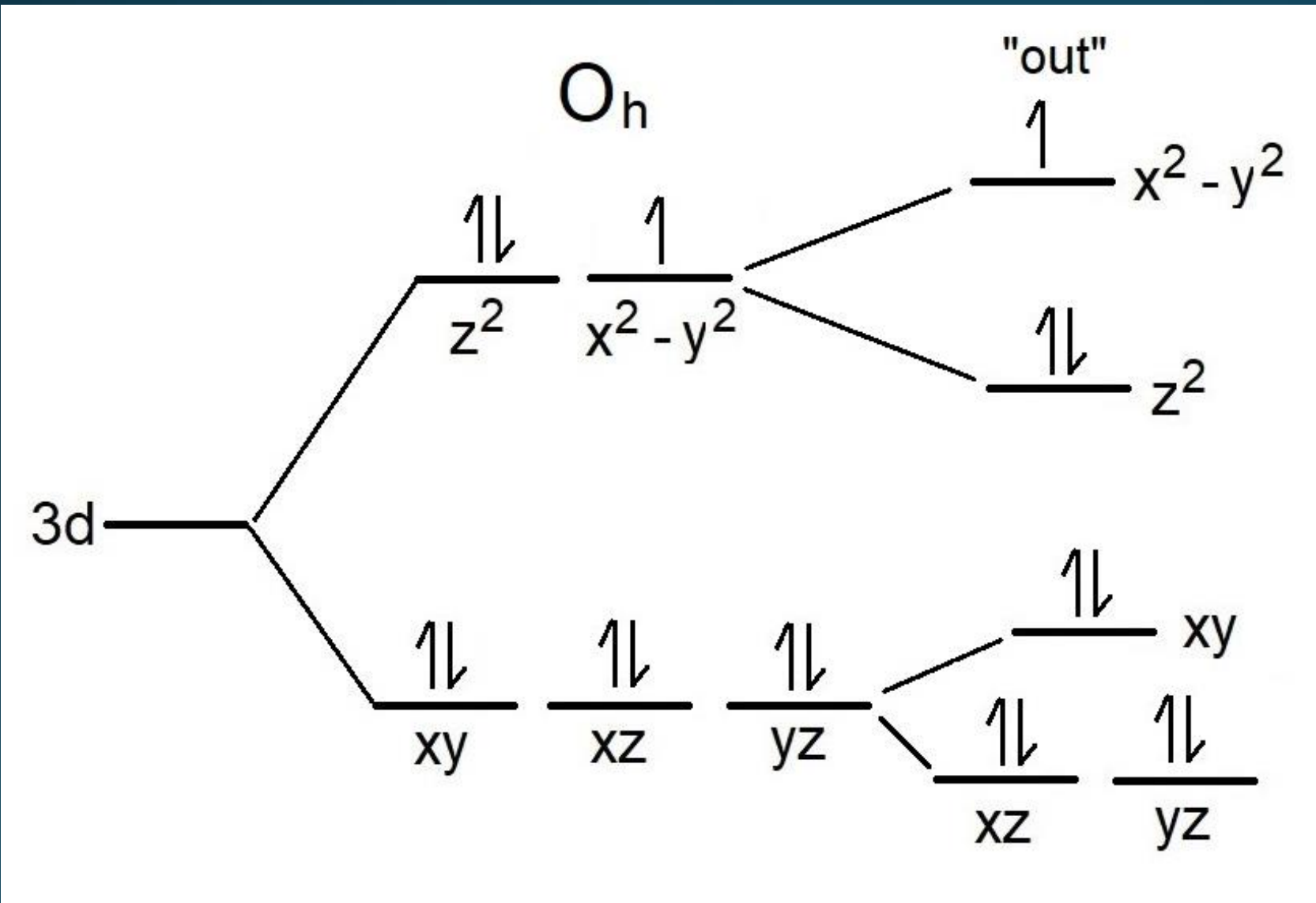
A banda da transição eletrônica $(xz, yz) \rightarrow (xy)$, só seria vista no infravermelho.

Evidências da distorção Jahn-Teller

Distâncias de ligação (pm) em sólidos – campo fraco

	distâncias curtas	distâncias longas	d^n	distorção
CuF_2	4×193	2×227	9	tetragonal (out)
Na_2CuF_4	4×191	2×237	9	tetragonal (out)
K_2CuF_4	4×192	2×222	9	tetragonal (out)
NaCuF_3	$2 \times 188; 2 \times 197$	2×226	9	rômbica
KCuF_3	$2 \times 189; 2 \times 196$	2×225	9	rômbica
CuCl_2	4×230	2×295	9	tetragonal (out)
CrF_2	4×200	2×243	4	tetragonal (out)
KCrF_3	2×200	4×214	4	tetragonal (in)
MnF_3	$2 \times 179; 2 \times 191$	2×209	4	rômbica

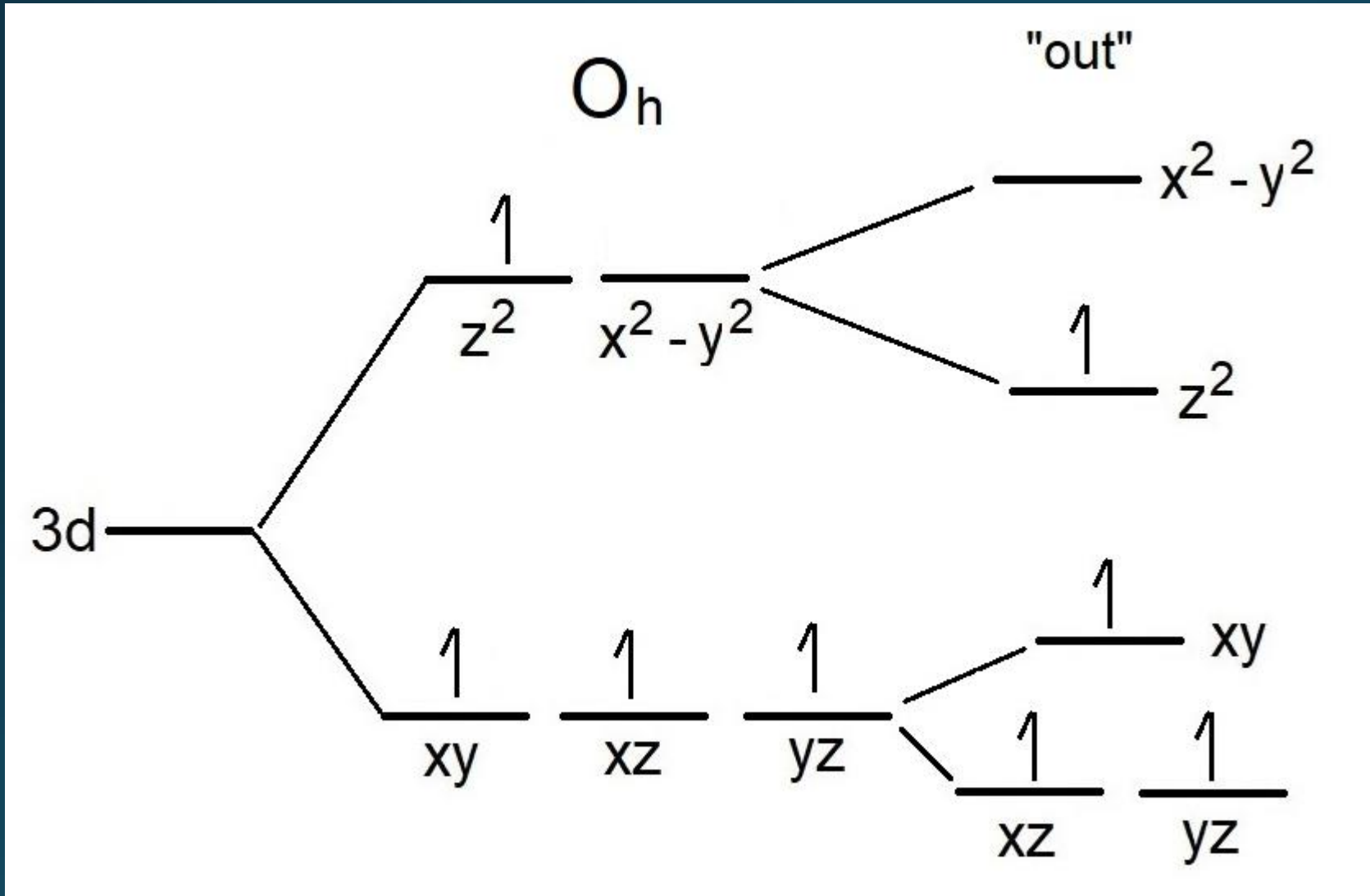
Efeito Jahn-Teller



d^9

Como $\delta_1 \gg \delta_2$, o caso d^9 é um dos mais favoráveis à deformação Jahn-Teller.

Efeito Jahn-Teller

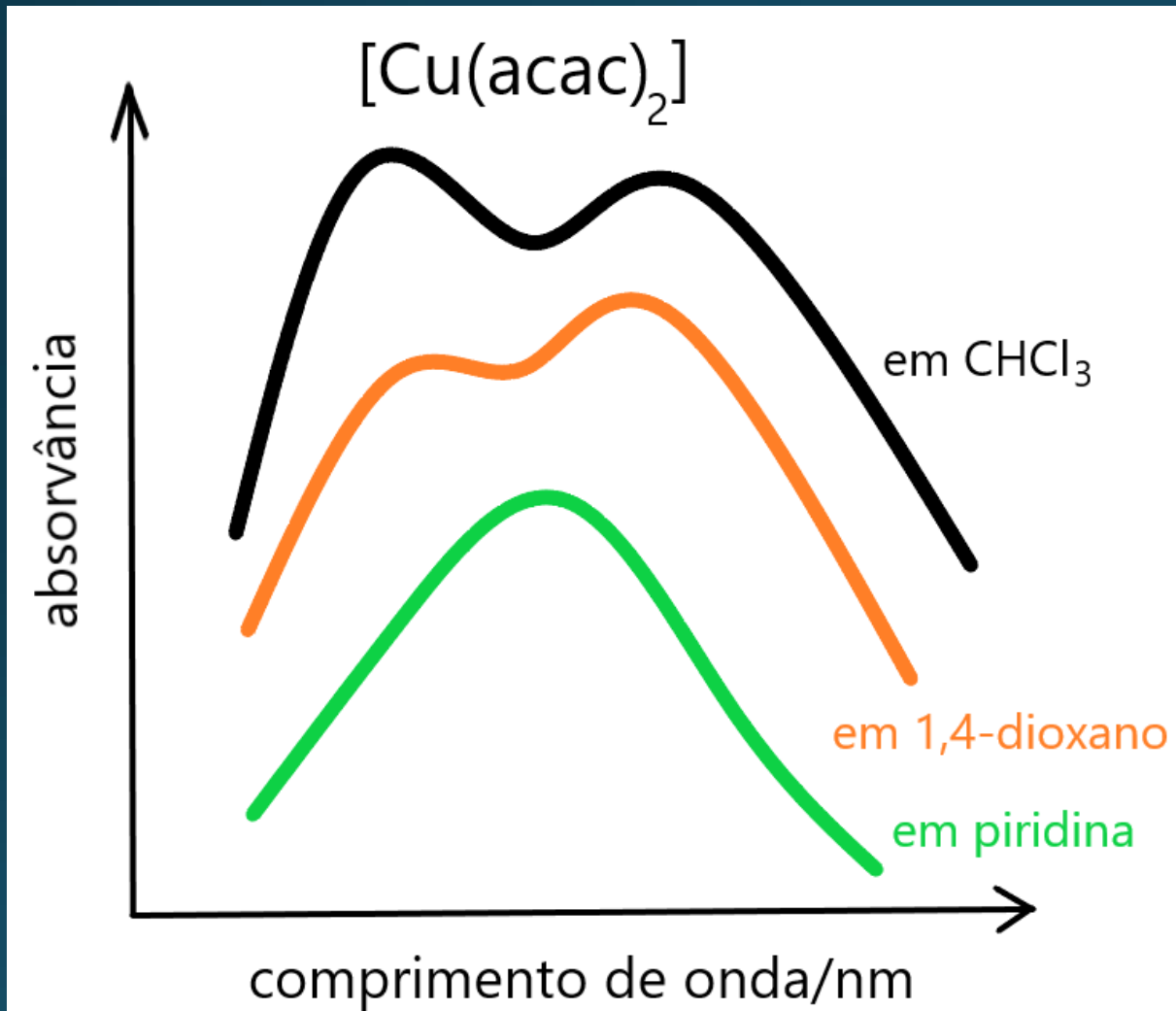


d^4

Como $\delta_1 \gg \delta_2$, o caso d^4 (campo fraco) é também muito favorável à deformação Jahn-Teller.

Evidências da distorção Jahn-Teller

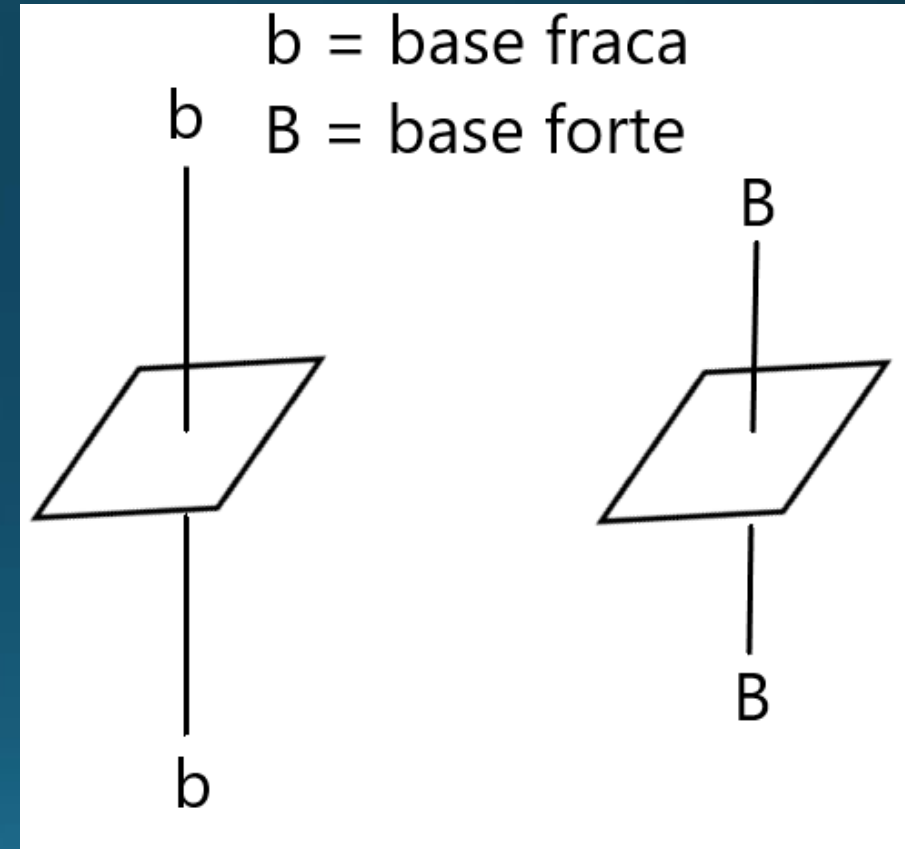
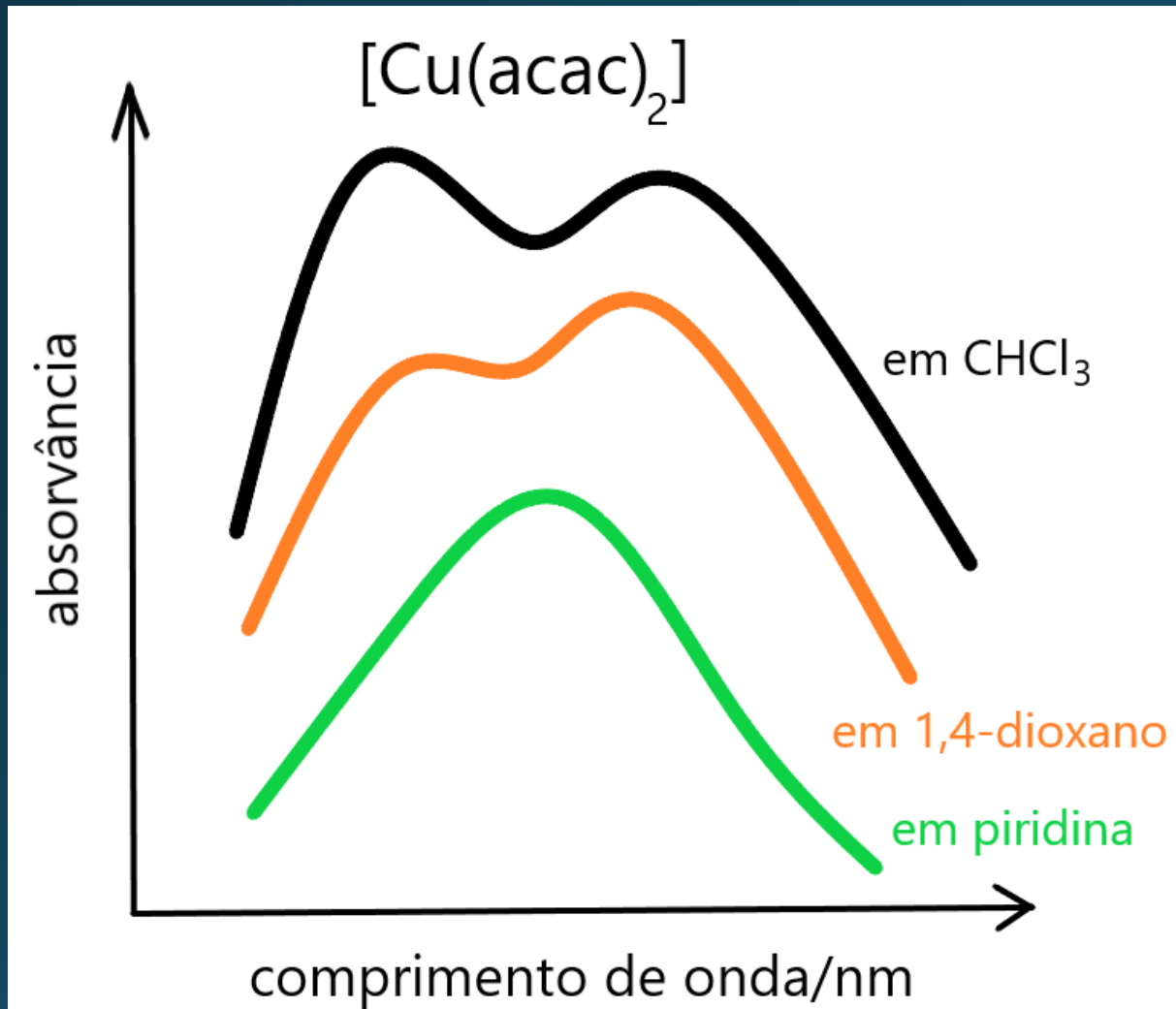
Espectros de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$, d^9 , em diferentes solventes



Basicidade:
piridina > 1,4-dioxano > CHCl_3

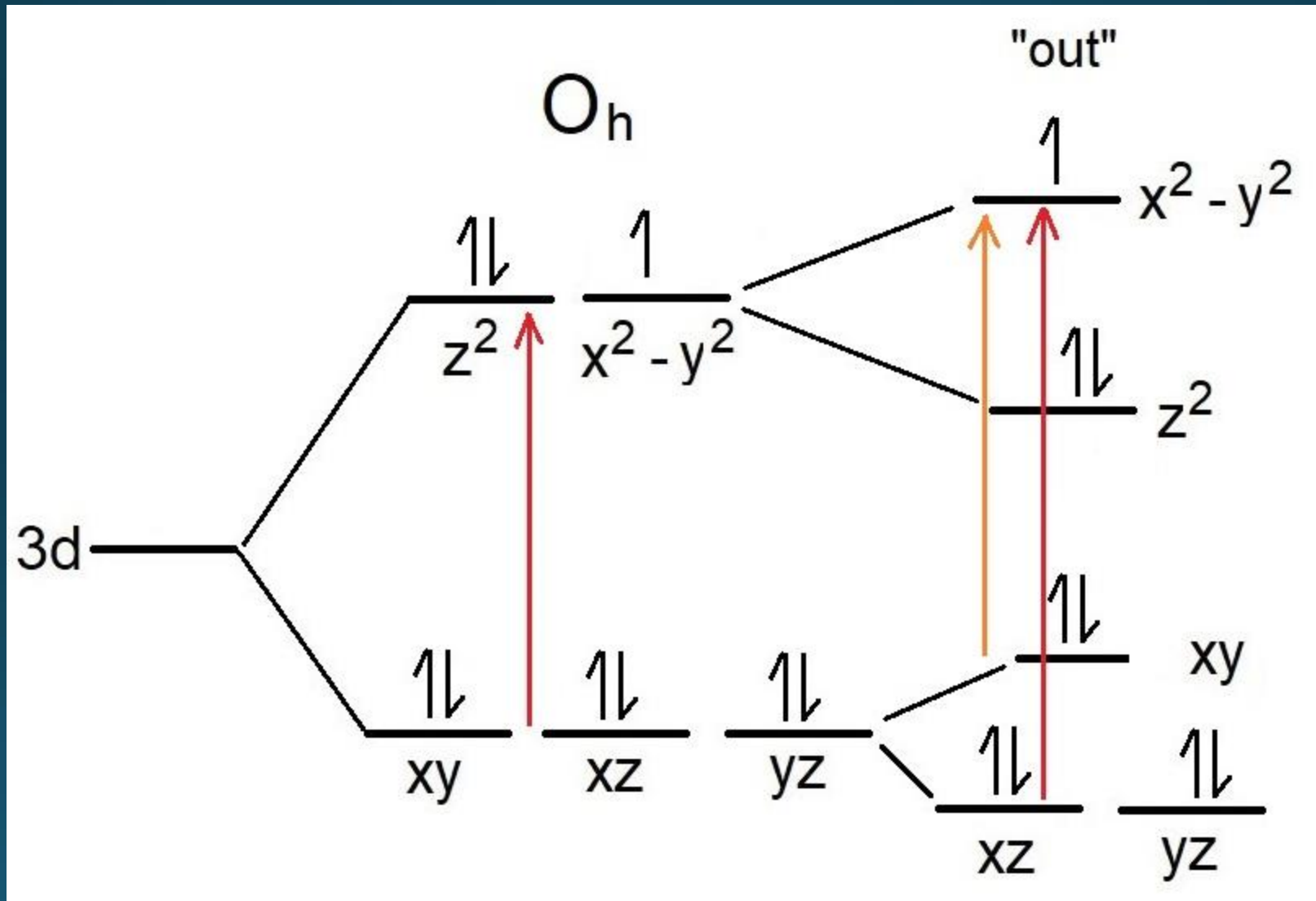
Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectros de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$, d^9 , em diferentes solventes



Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectros de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$, d^9 , em diferentes solventes



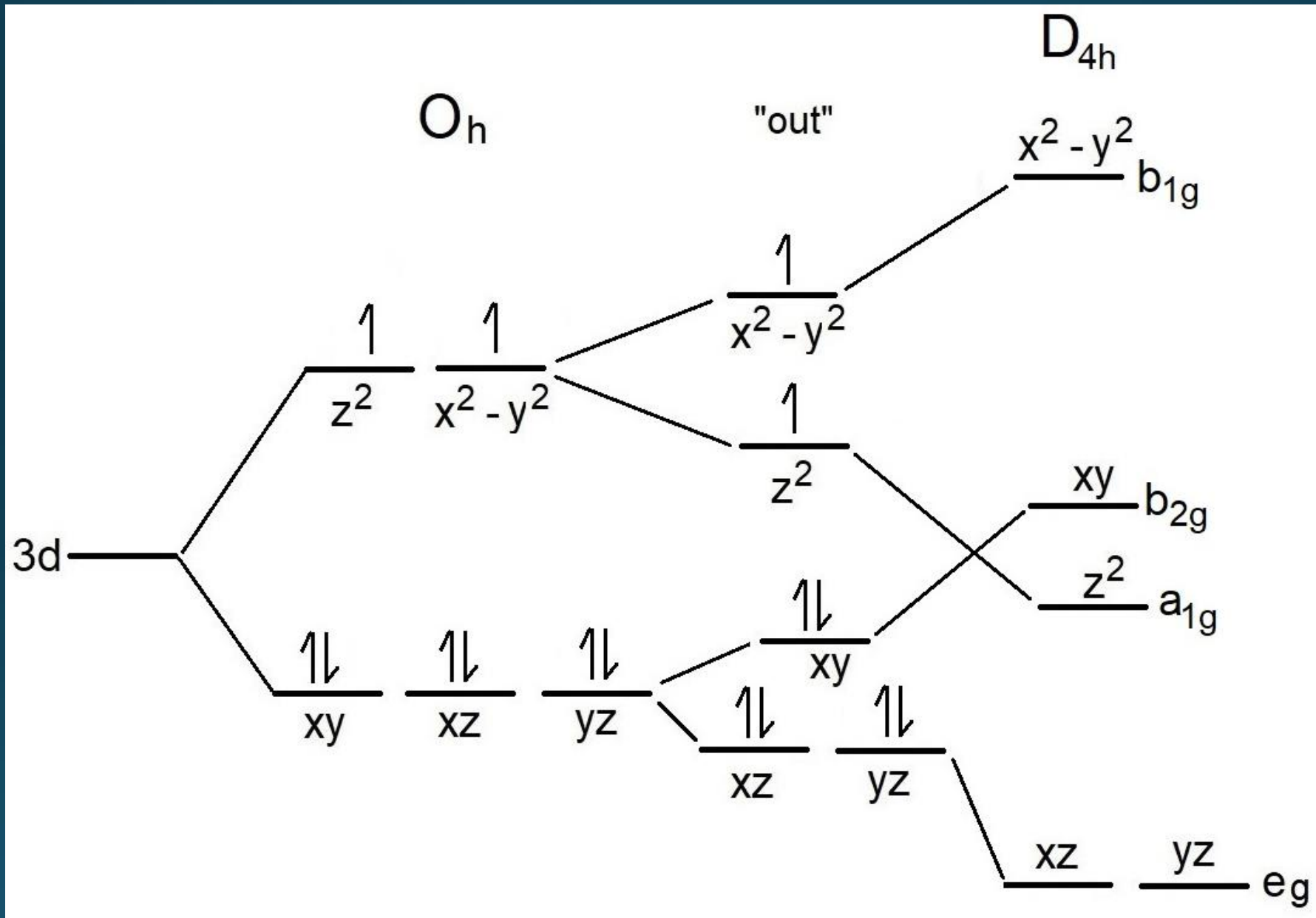
Geometria quadrática plana – D_{4h}

Pode ser entendida como uma continuação da deformação Jahn-Teller tetragonal, onde o caso os ligantes no eixo z são totalmente retirados.

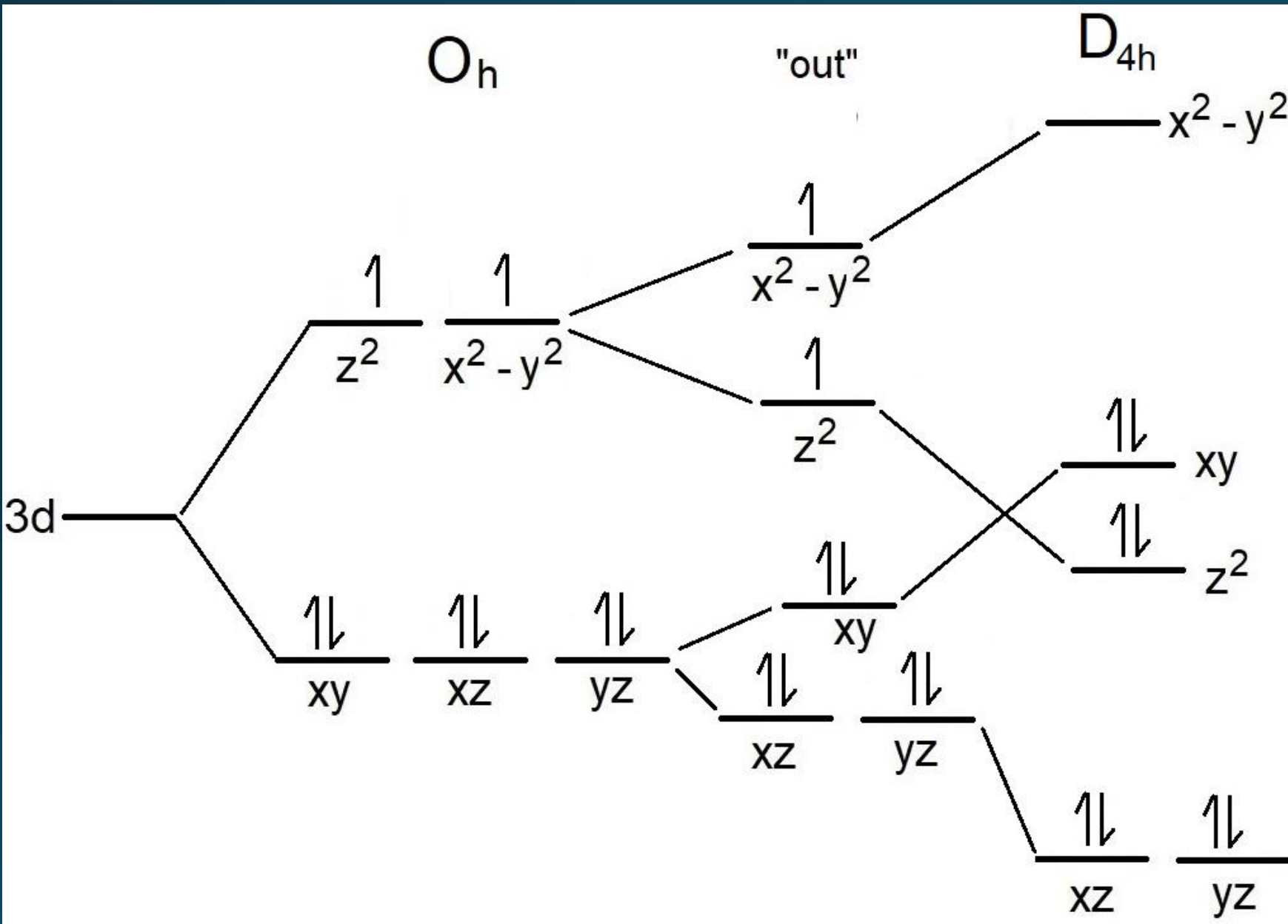
Geometria quadrática plana – D_{4h}

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		z^2
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0		(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x,y)	

Geometria quadrática plana – D_{4h}



Geometria quadrática plana



O caso d^8 , campo forte, é o mais favorável à geometria quadrática plana, pois o orbital $d(x^2 - y^2)$, de alta energia, fica vazio, e os outros orbitais de baixa energia ficam ocupados, produzindo uma alta EECC.

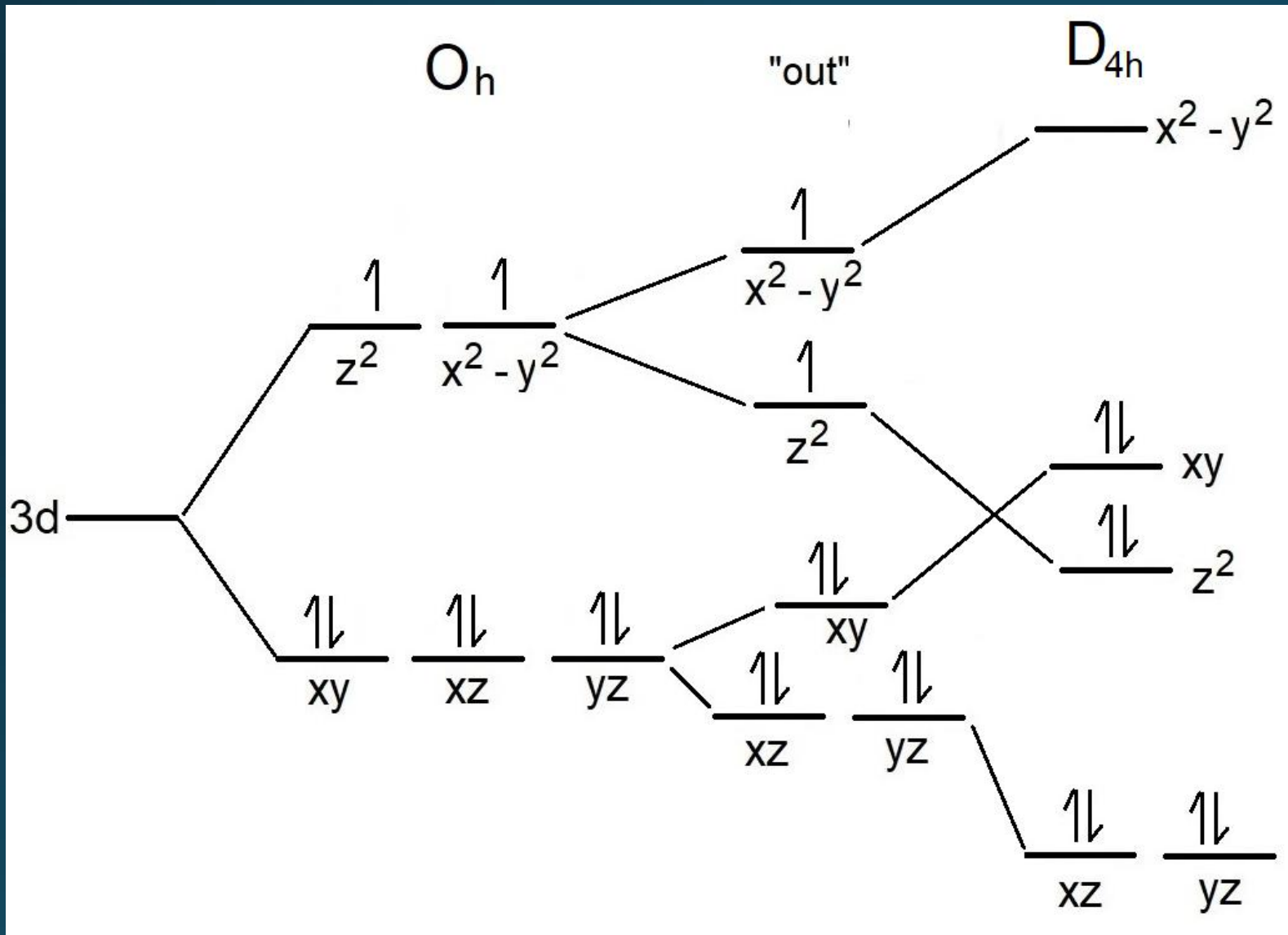
Geometria quadrática plana

O caso d^8 , campo forte, é o mais favorável à geometria quadrática plana, pois o orbital $d(x^2-y^2)$, de alta energia, fica vazio, e os outros orbitais de baixa energia ficam ocupados, produzindo uma alta EECC.

Exemplos (todos d^8 , campo forte):



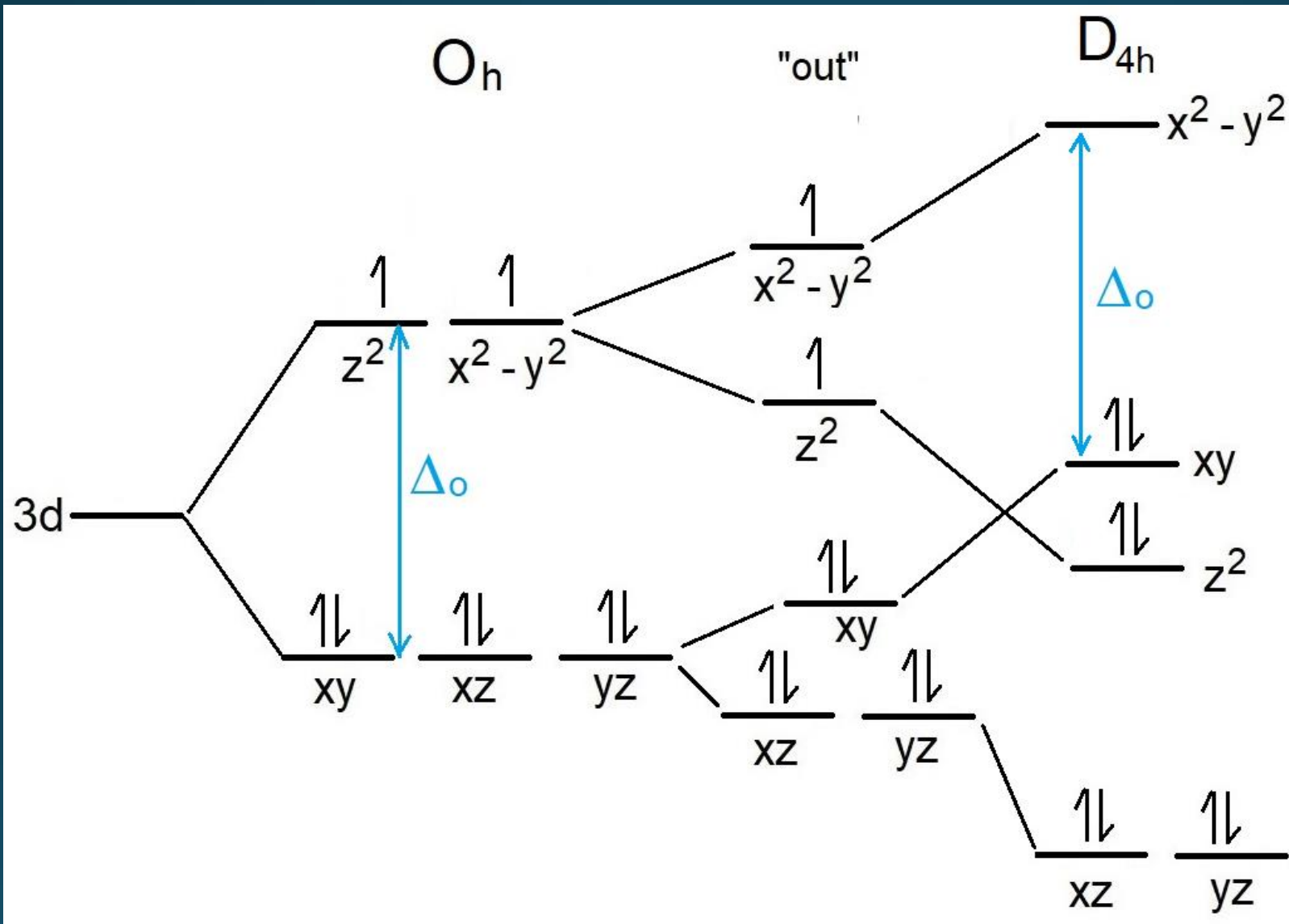
Geometria quadrática plana



Este diagrama explica porque os complexos de Au^{2+} (d^9) são instáveis, formando complexos de Au^{3+} (d^8).

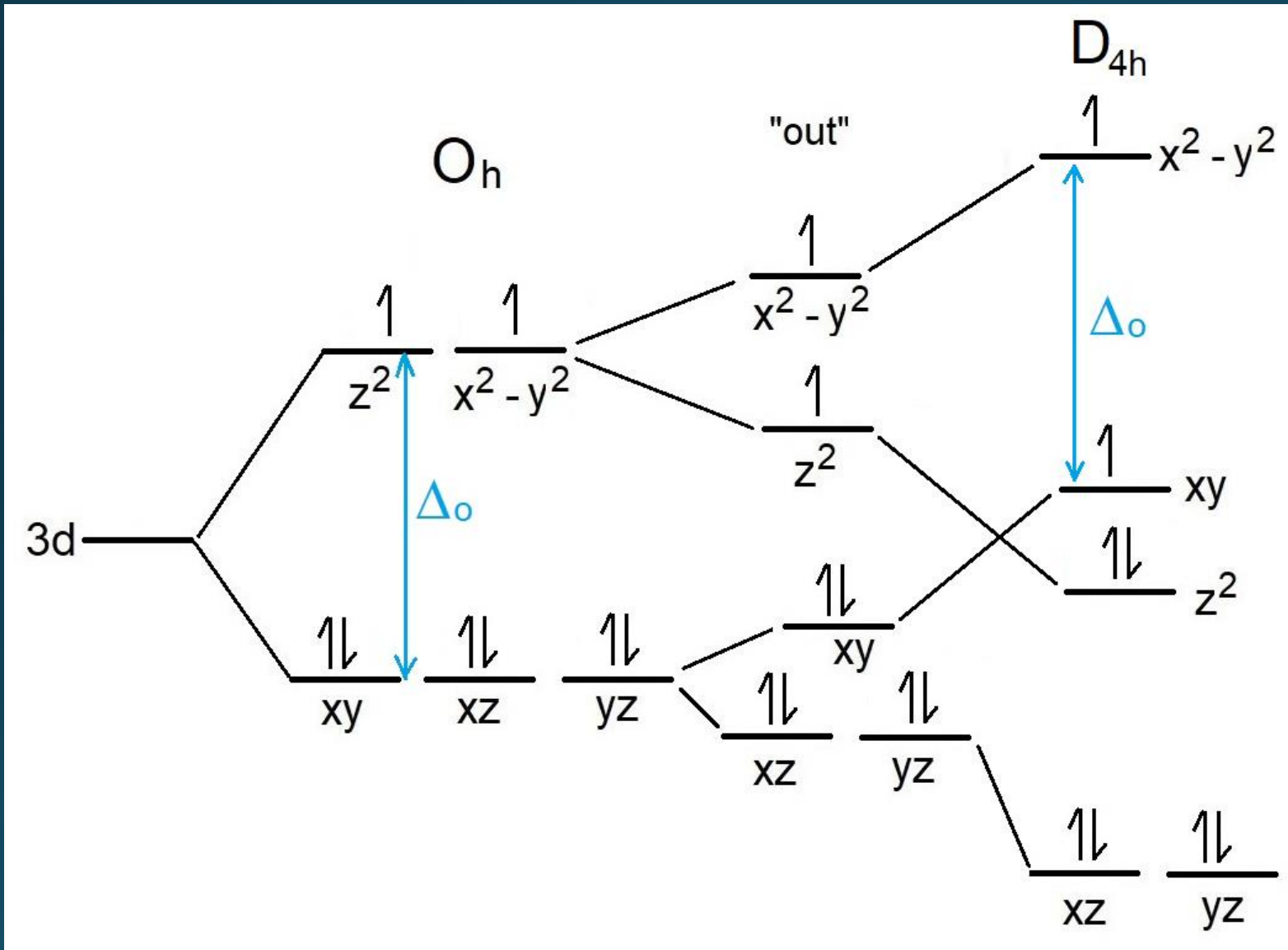
Explica também porque o Cu^{2+} (d^9) não forma complexos quadráticos planos, e sim tetraédricos.

Geometria quadrática plana



d^8 campo forte
caso mais
favorável para
esta
geometria

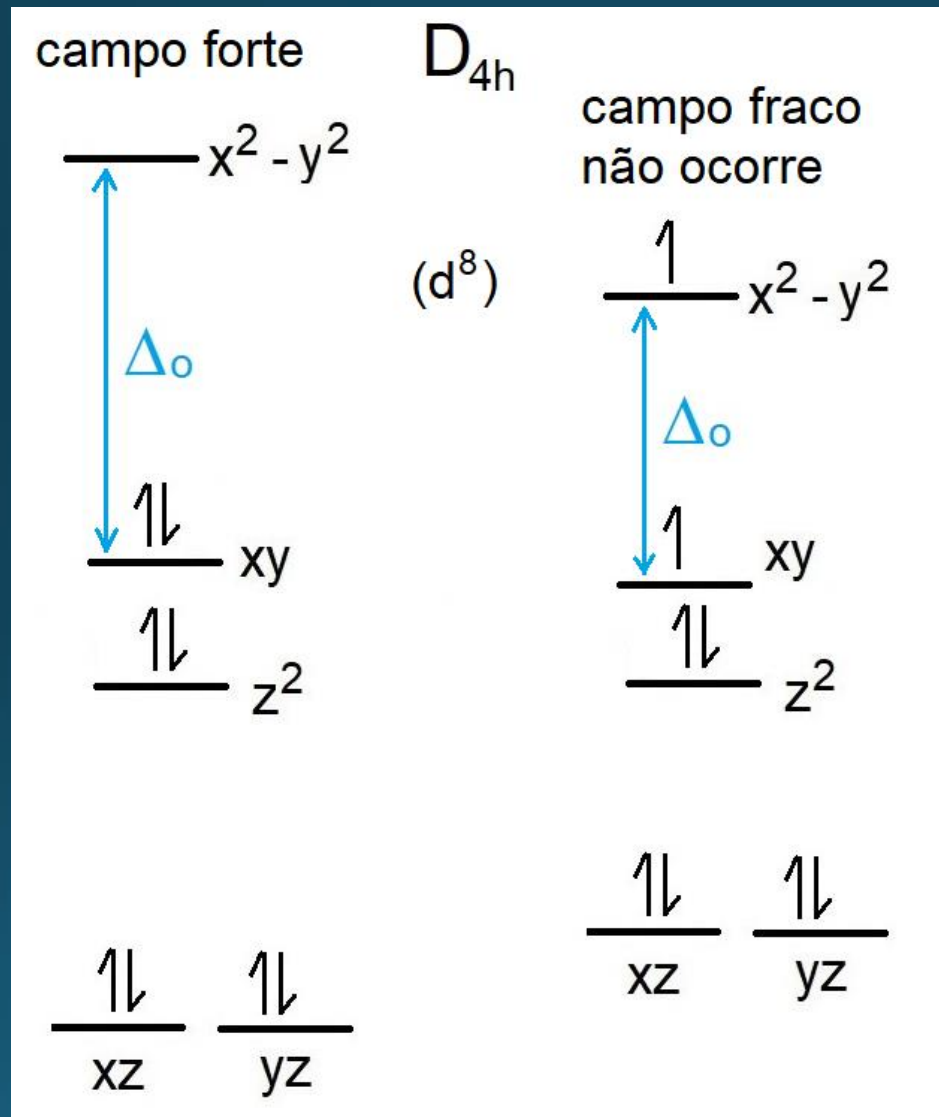
Geometria quadrática plana



d^8 campo fraco

Este caso não ocorre porque o elétron no orbital $d(x^2 - y^2)$ torna esse arranjo energeticamente desfavorável.

Geometria quadrática plana



d^8 campo fraco não ocorre porque o elétron no orbital $d(x^2 - y^2)$ torna esse arranjo energeticamente desfavorável.