

# Química de Coordenação (IQG-241)

## Química Inorgânica II (IQG-364)

QAT - Química - Licenciatura



### Aula 4

Roberto B. Faria

[faria@iq.ufrj.br](mailto:faria@iq.ufrj.br)

[www.iq.ufrj.br/~faria](http://www.iq.ufrj.br/~faria)

Departamento de Química Inorgânica



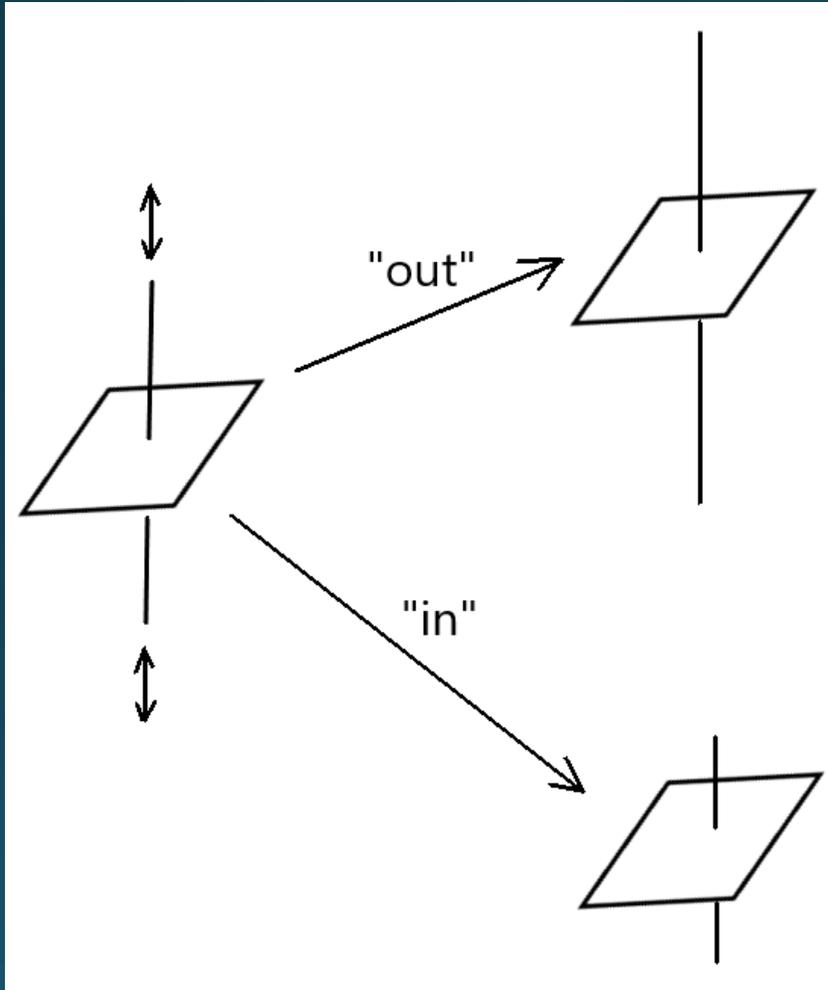
15/08/2024

# 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

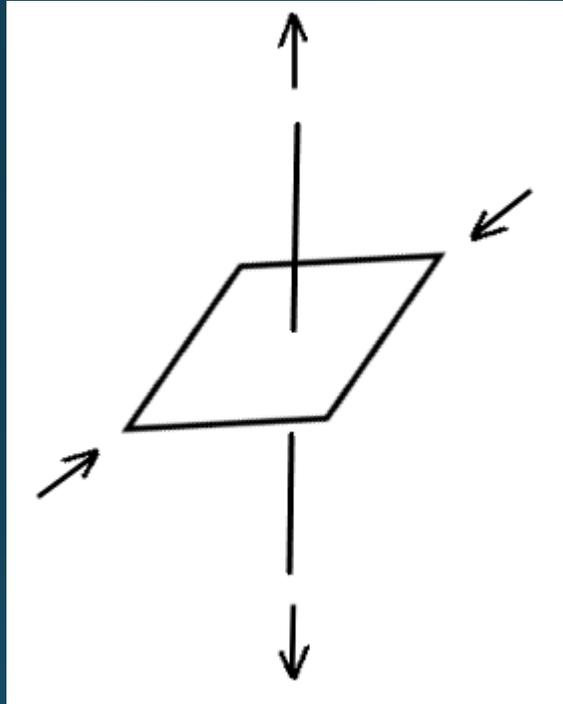
## Distorções da geometria octaédrica



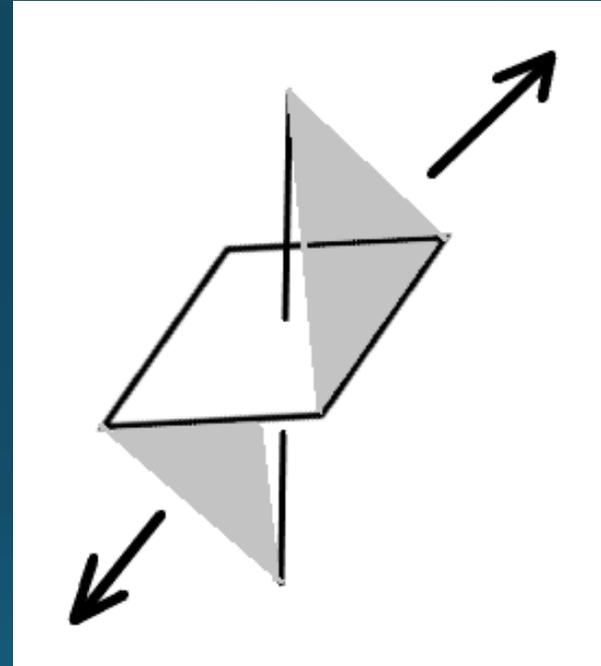
Deformação tetragonal

# Efeito Jahn-Teller

## Distorções da geometria octaédrica



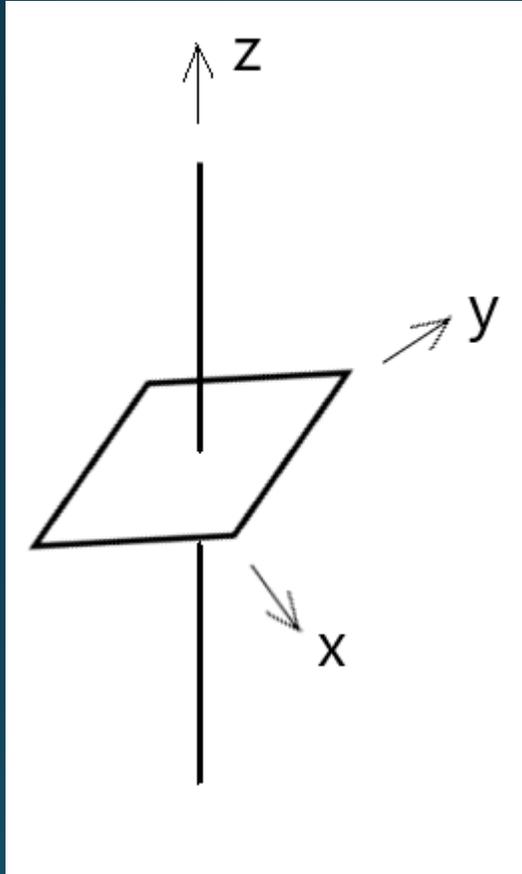
Resulta na geometria rômbrica



Resulta na geometria trigonal

# Efeito Jahn-Teller

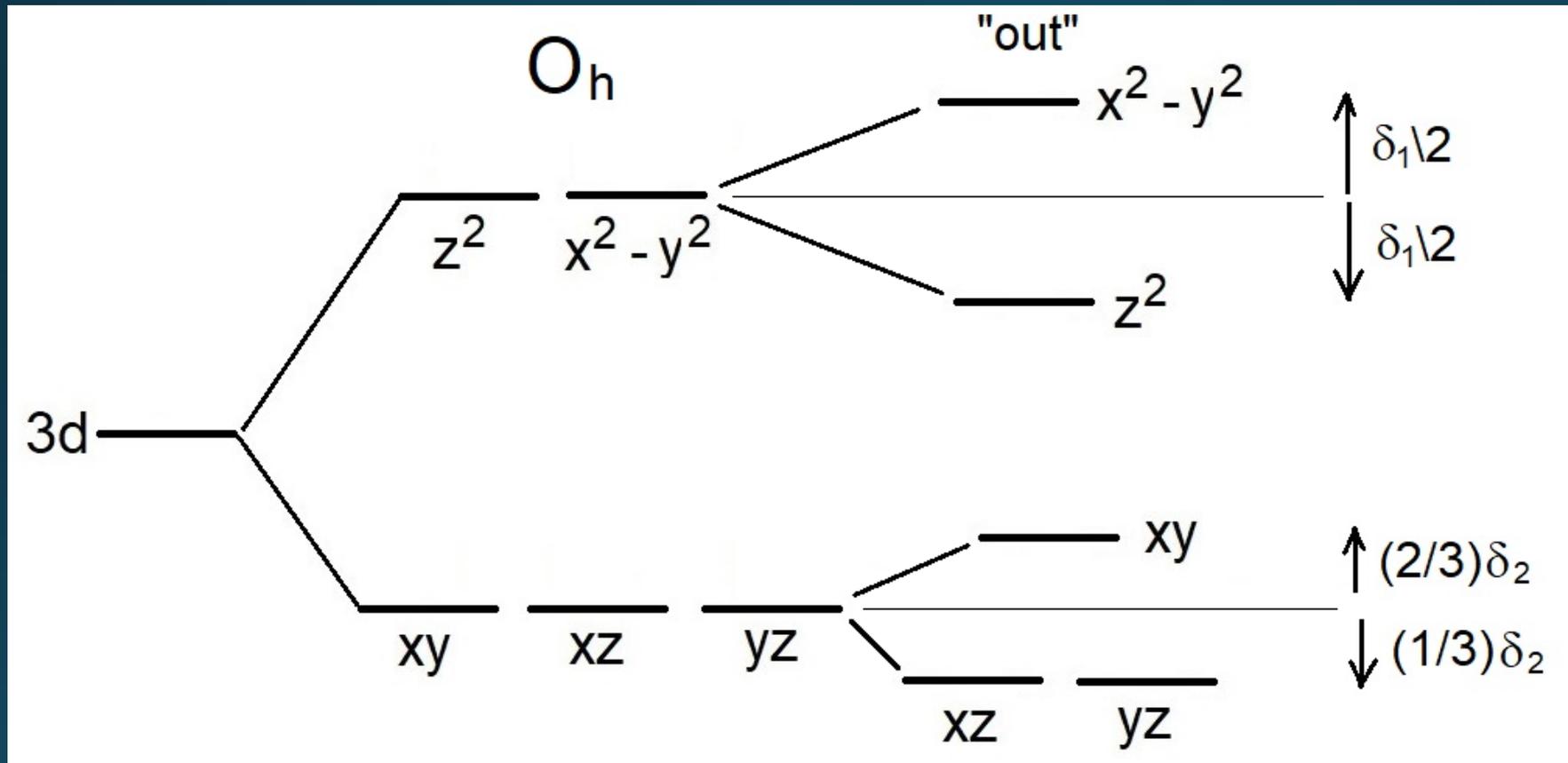
## Distorções da geometria octaédrica



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

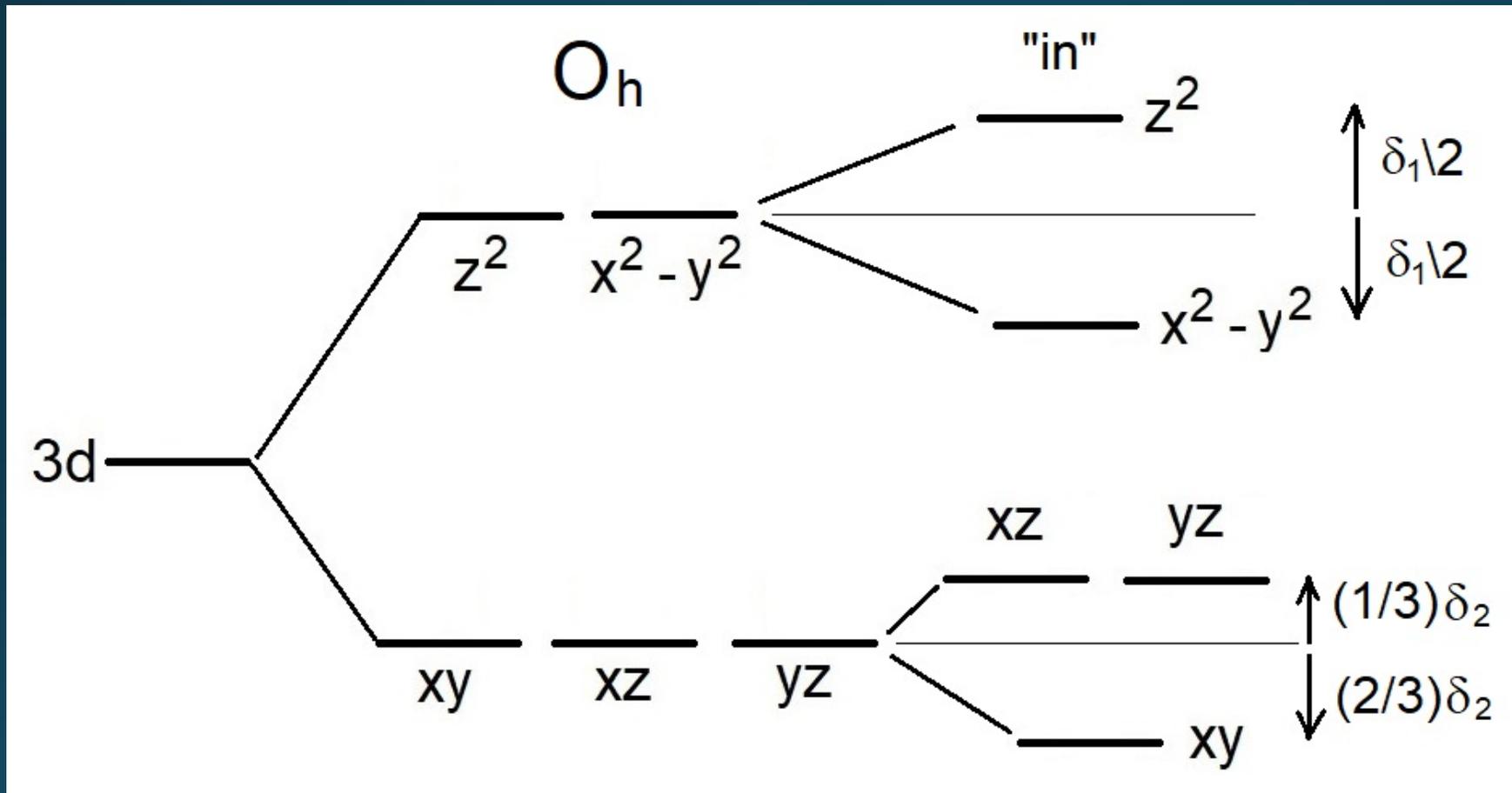


$$\delta_2 \ll \delta_1$$

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

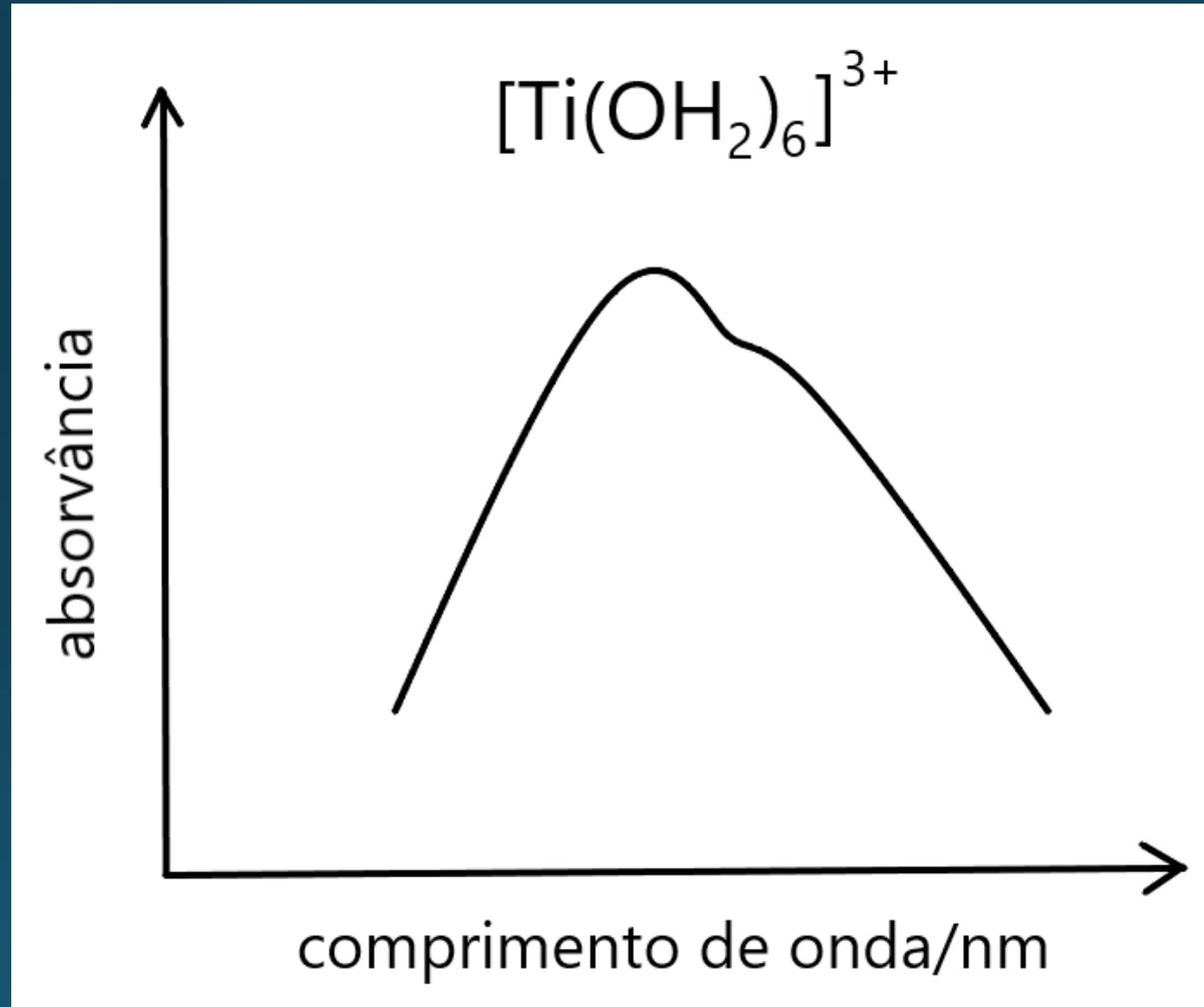


$$\delta_2 \ll \delta_1$$

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

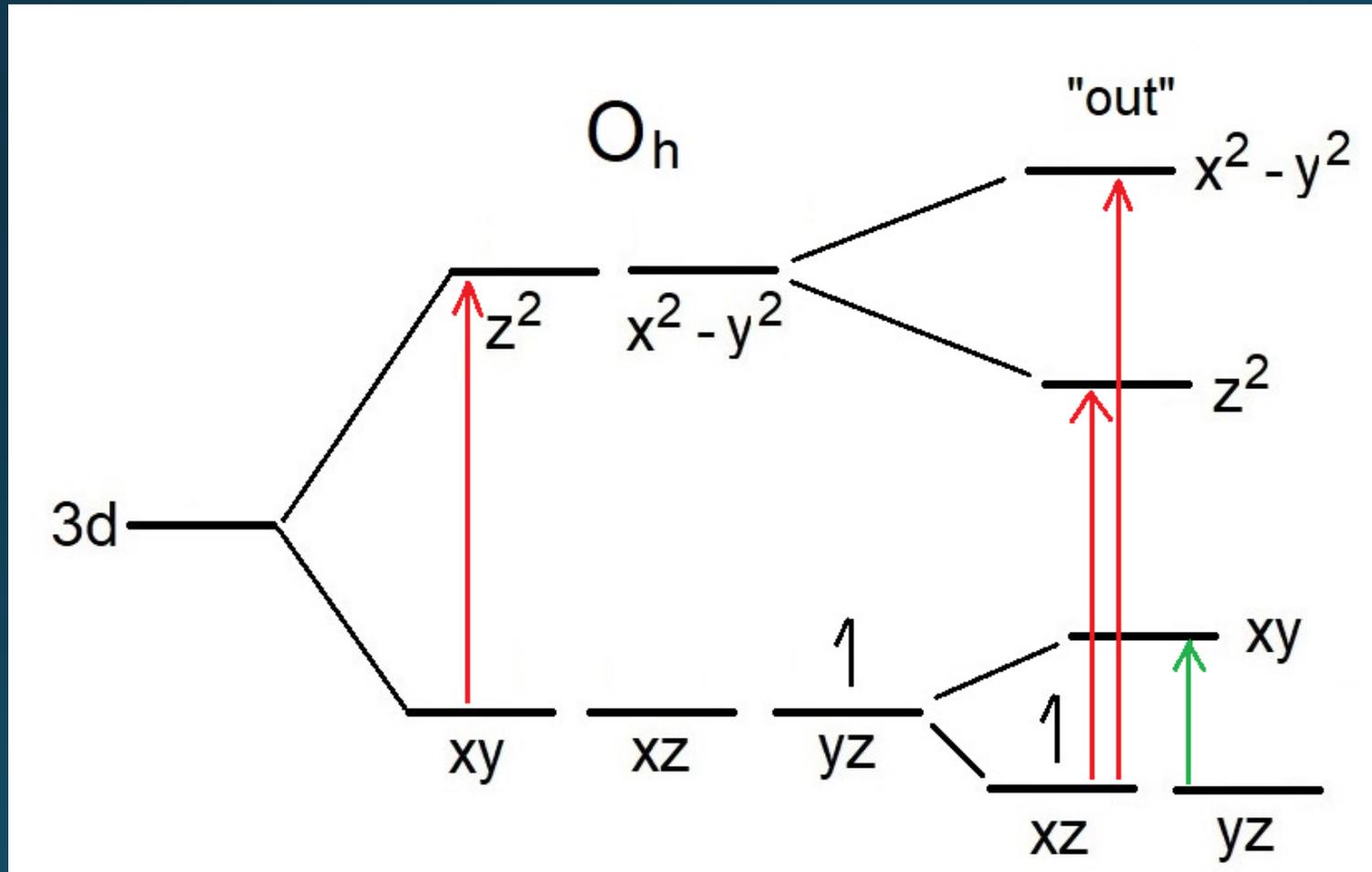
# Evidências da distorção Jahn-Teller

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



# Efeito Jahn-Teller

## Transições eletrônicas para um complexo $d^1$

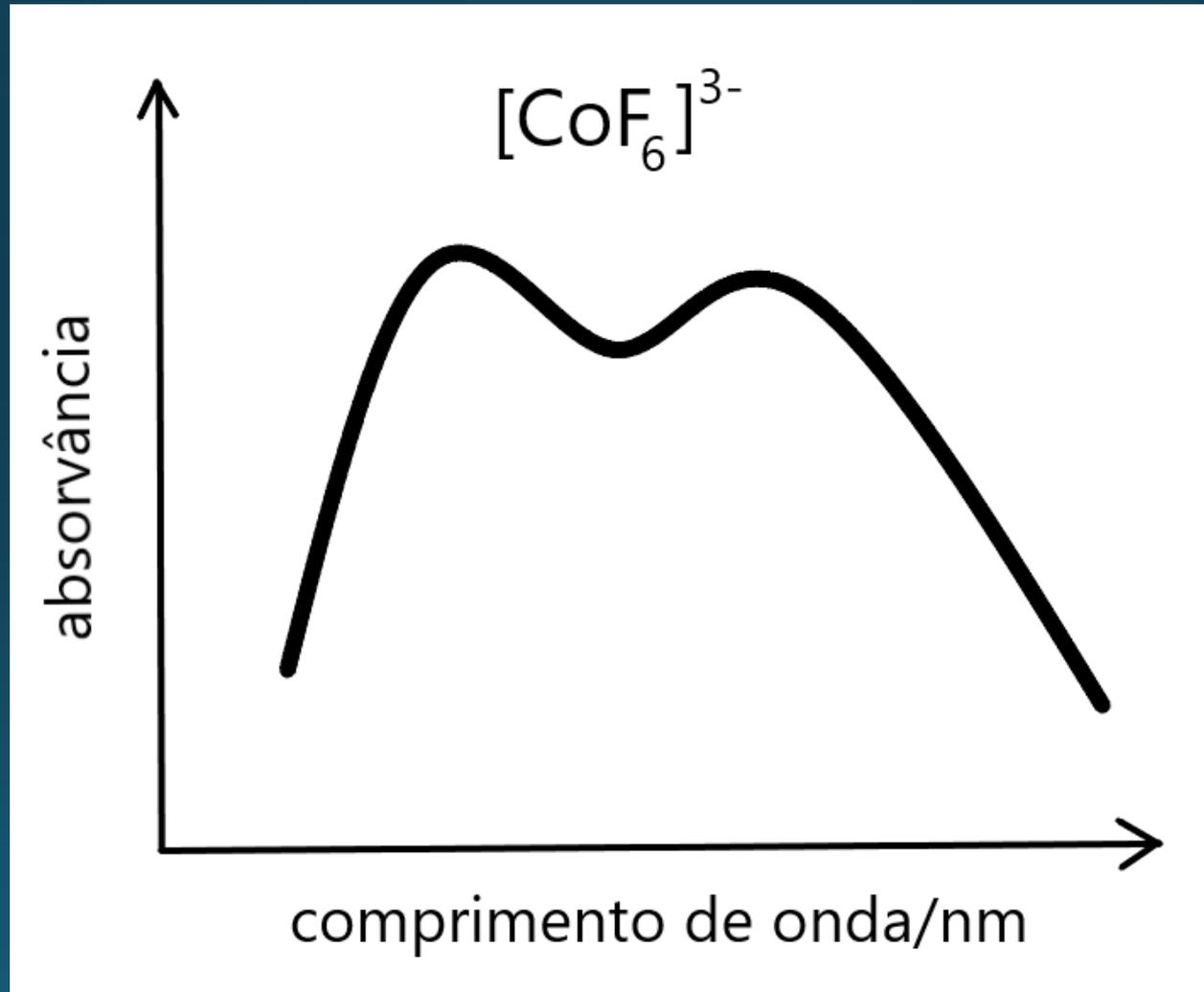


A deformação tetragonal "out", diminui a repulsão dos ligantes no eixo  $z$ , sobre os orbitais  $d(z^2)$ ,  $d(xz)$  e  $d(yz)$ .

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

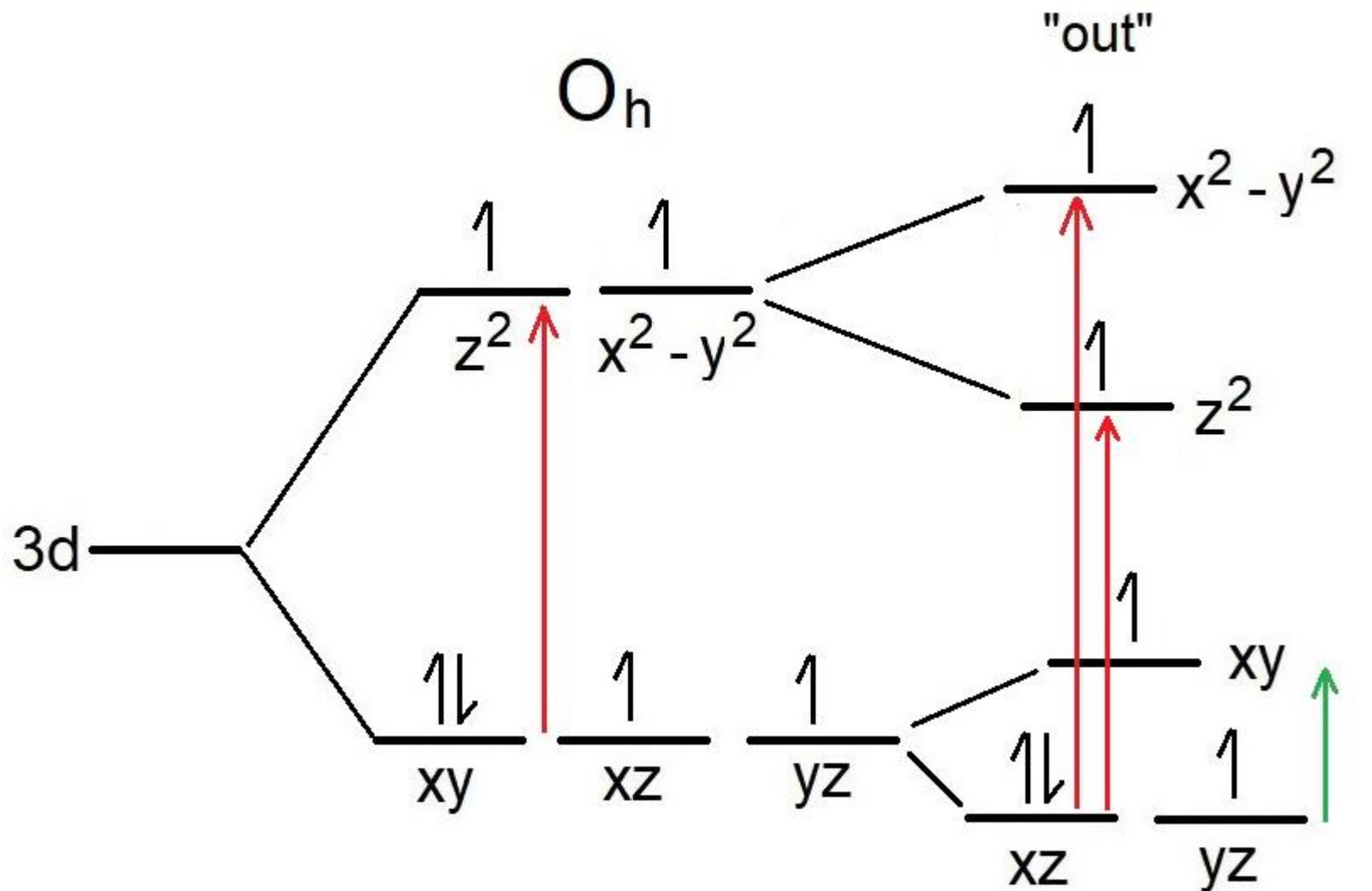
# Evidências da distorção Jahn-Teller

## Espectro ultravioleta-visível $\text{Co}^{3+}$ ( $d^6$ ) – 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.

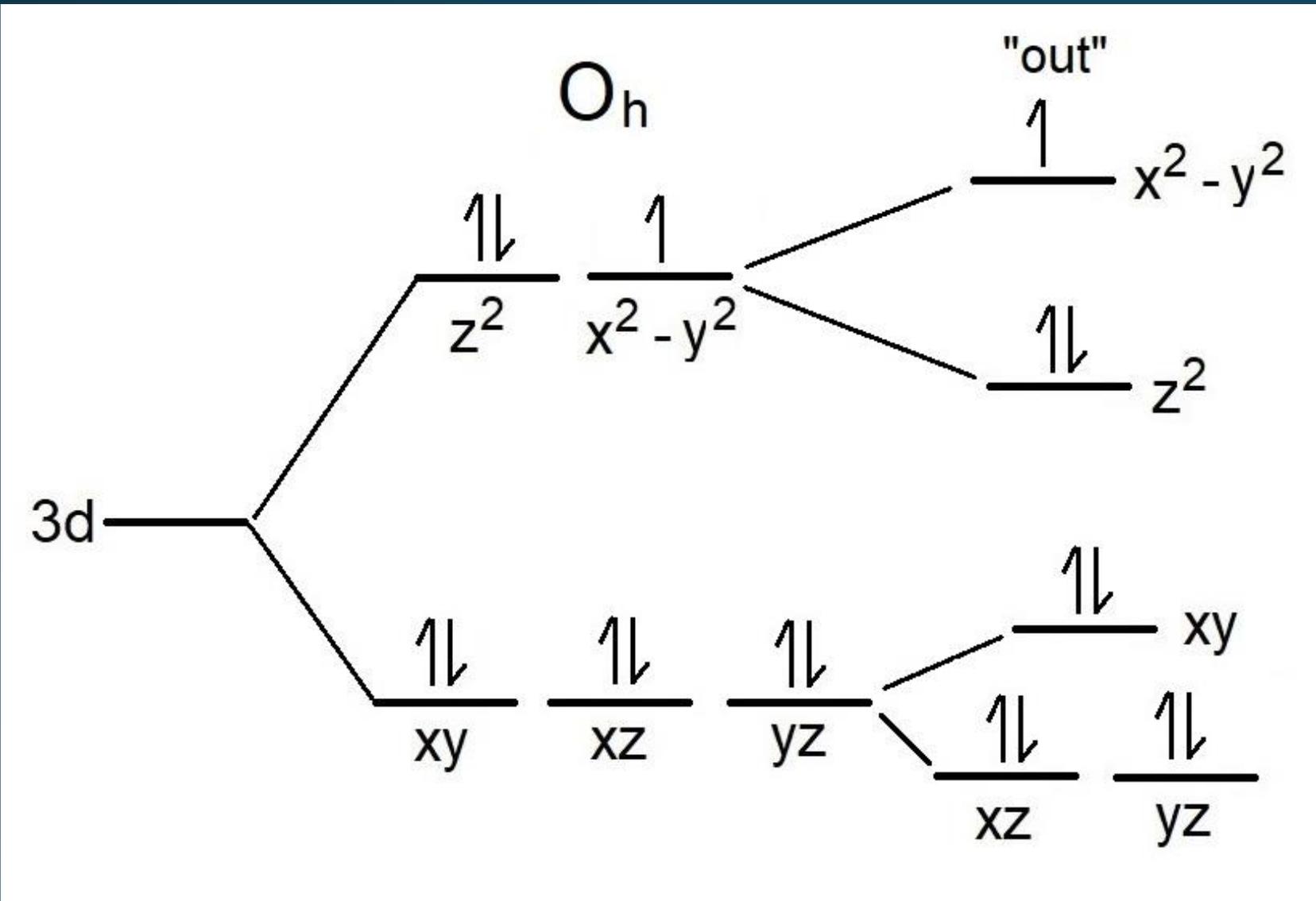
A banda da transição eletrônica  $(xz, yz) \rightarrow (xy)$ , só seria vista no infravermelho.

# Evidências da distorção Jahn-Teller

Distâncias de ligação (pm) em sólidos – campo fraco

	distâncias curtas	distâncias longas	$d^n$	distorção
$\text{CuF}_2$	$4 \times 193$	$2 \times 227$	9	tetragonal (out)
$\text{Na}_2\text{CuF}_4$	$4 \times 191$	$2 \times 237$	9	tetragonal (out)
$\text{K}_2\text{CuF}_4$	$4 \times 192$	$2 \times 222$	9	tetragonal (out)
$\text{NaCuF}_3$	$2 \times 188; 2 \times 197$	$2 \times 226$	9	rômbica
$\text{KCuF}_3$	$2 \times 189; 2 \times 196$	$2 \times 225$	9	rômbica
$\text{CuCl}_2$	$4 \times 230$	$2 \times 295$	9	tetragonal (out)
$\text{CrF}_2$	$4 \times 200$	$2 \times 243$	4	tetragonal (out)
$\text{KCrF}_3$	$2 \times 200$	$4 \times 214$	4	tetragonal (in)
$\text{MnF}_3$	$2 \times 179; 2 \times 191$	$2 \times 209$	4	rômbica

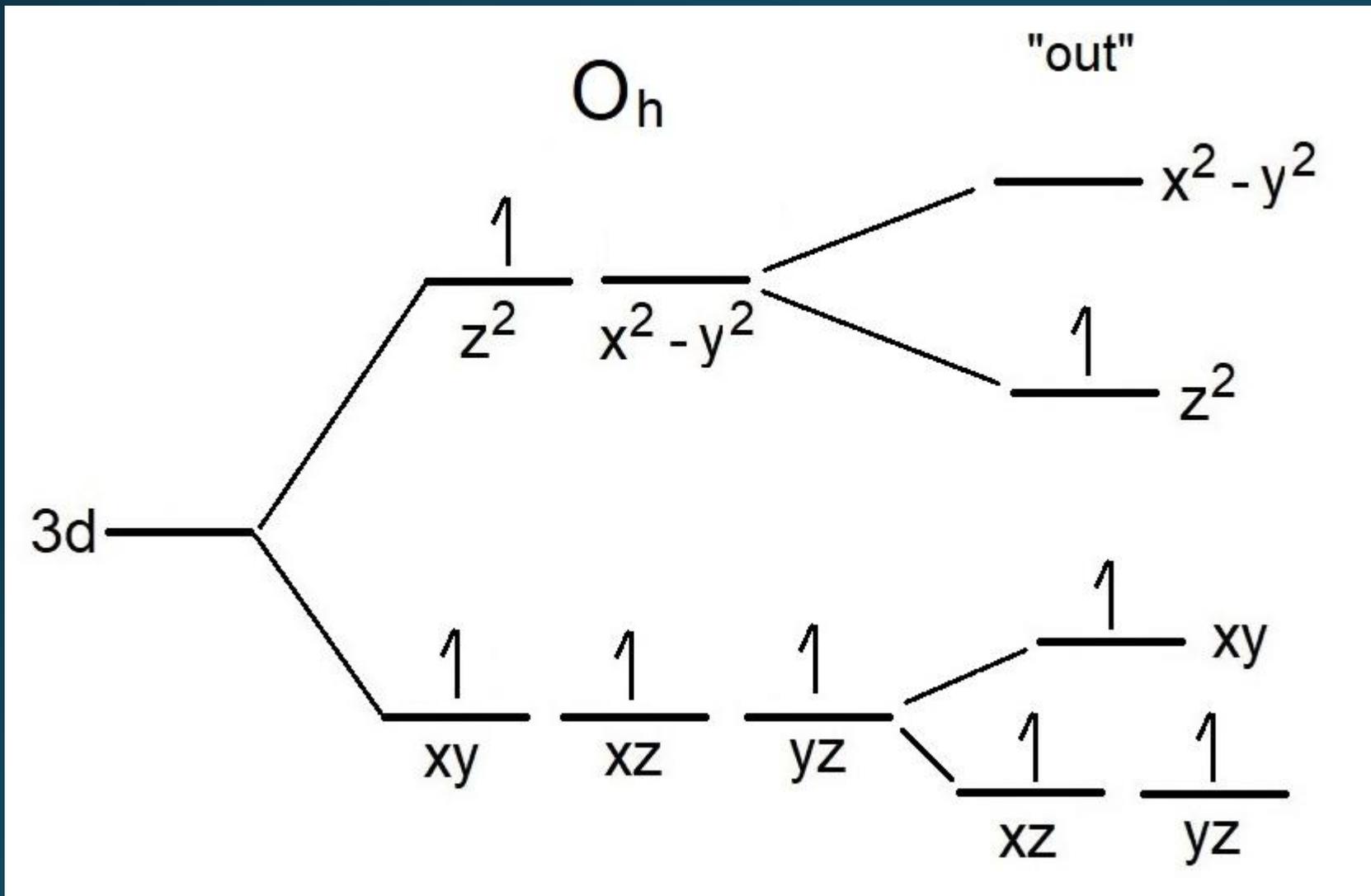
# Efeito Jahn-Teller



$d^9$

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

# Efeito Jahn-Teller

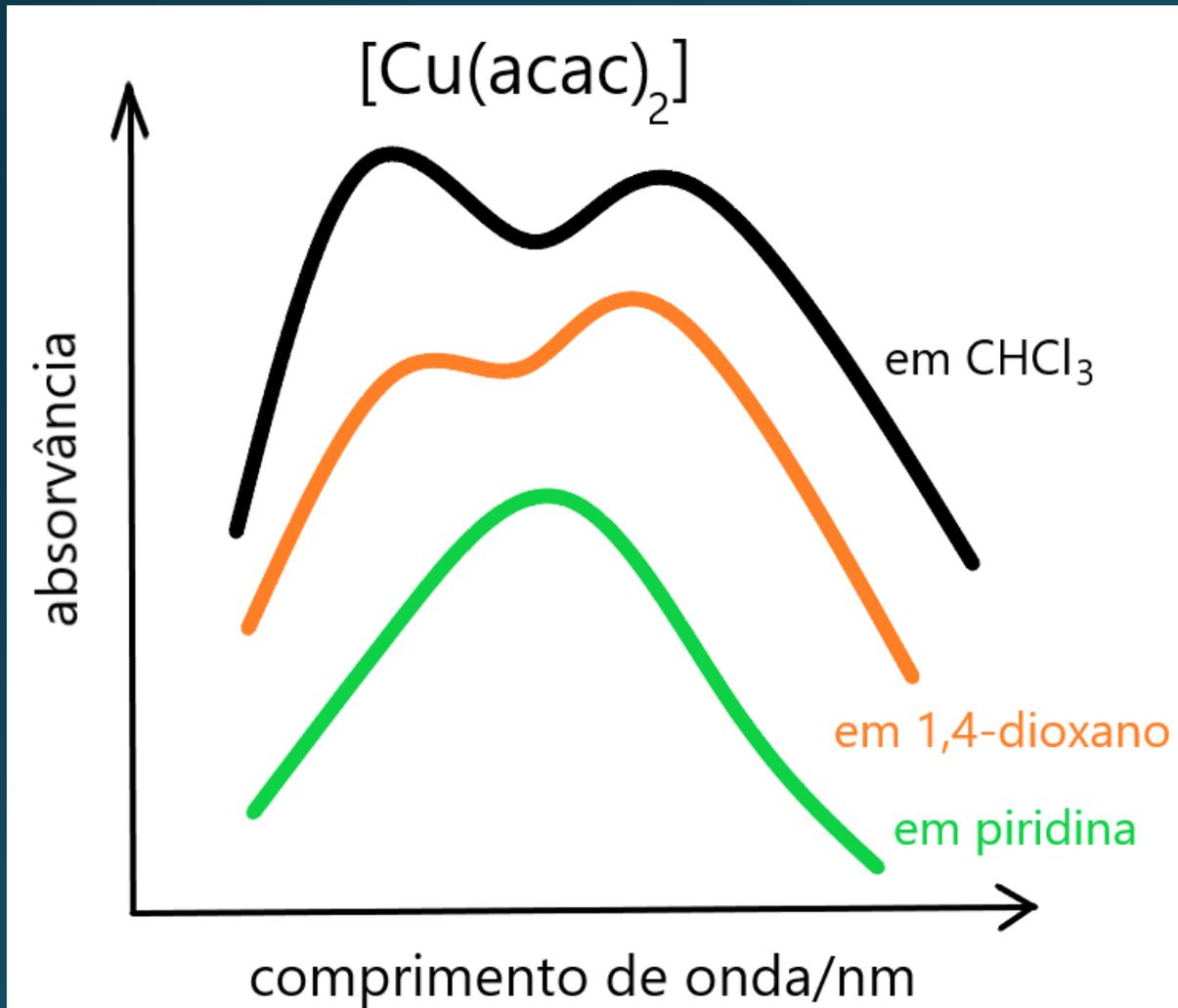


$d^4$

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

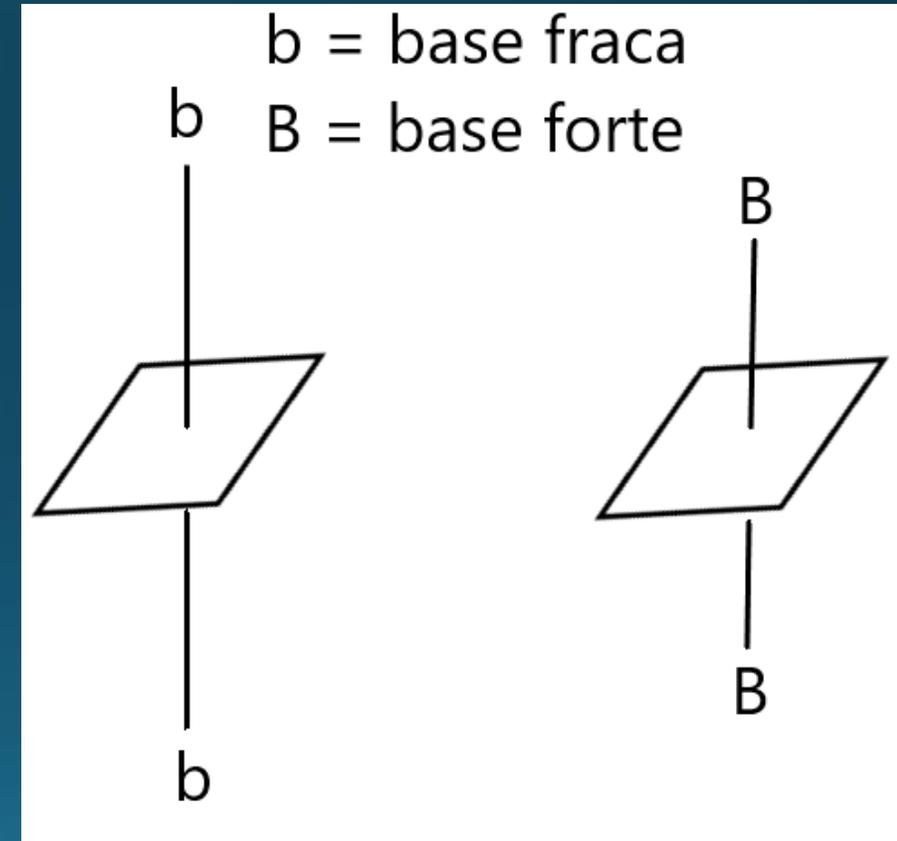
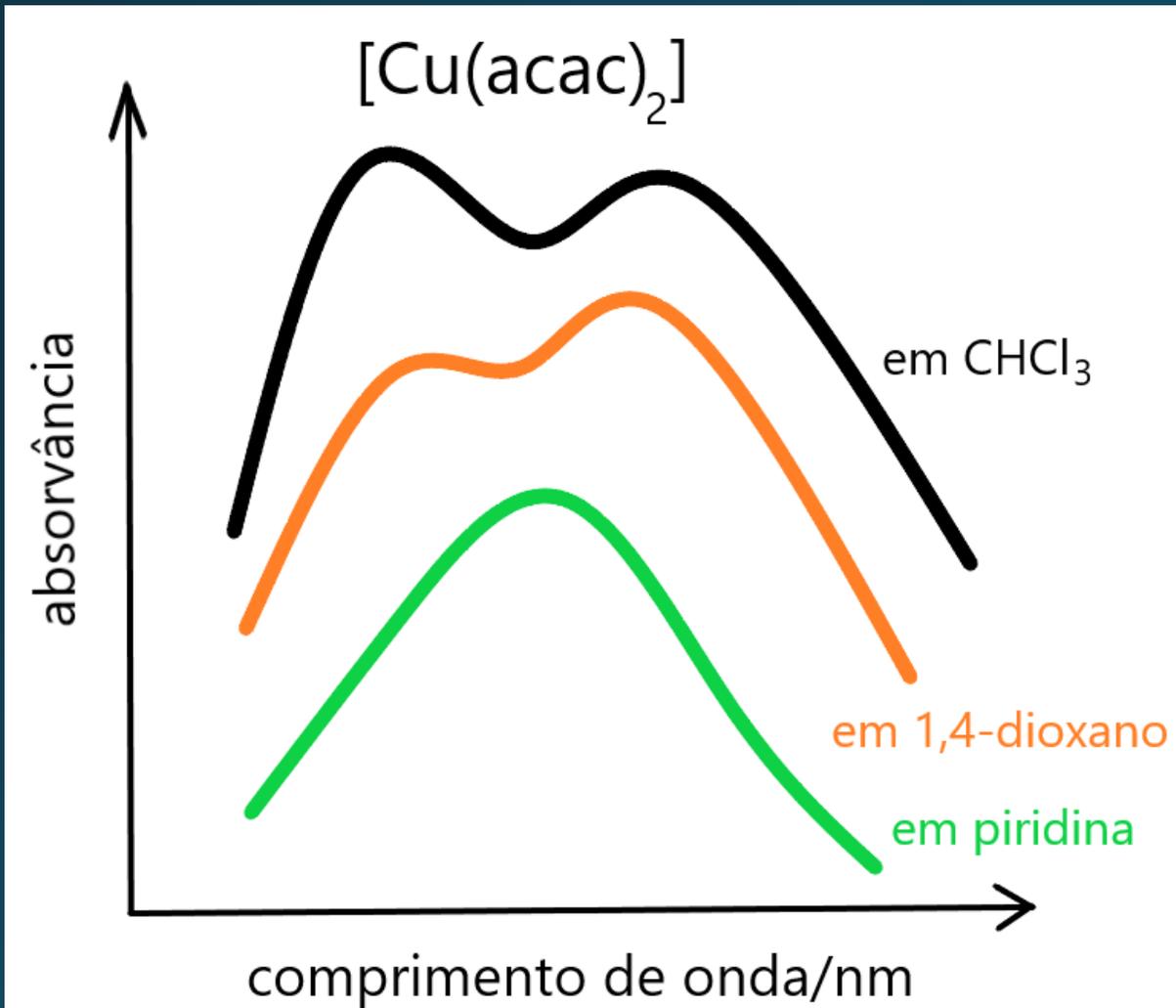
Espectros de  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$ ,  $d^9$ , em diferentes solventes



Basicidade:  
piridina > 1,4-dioxano >  $\text{CHCl}_3$

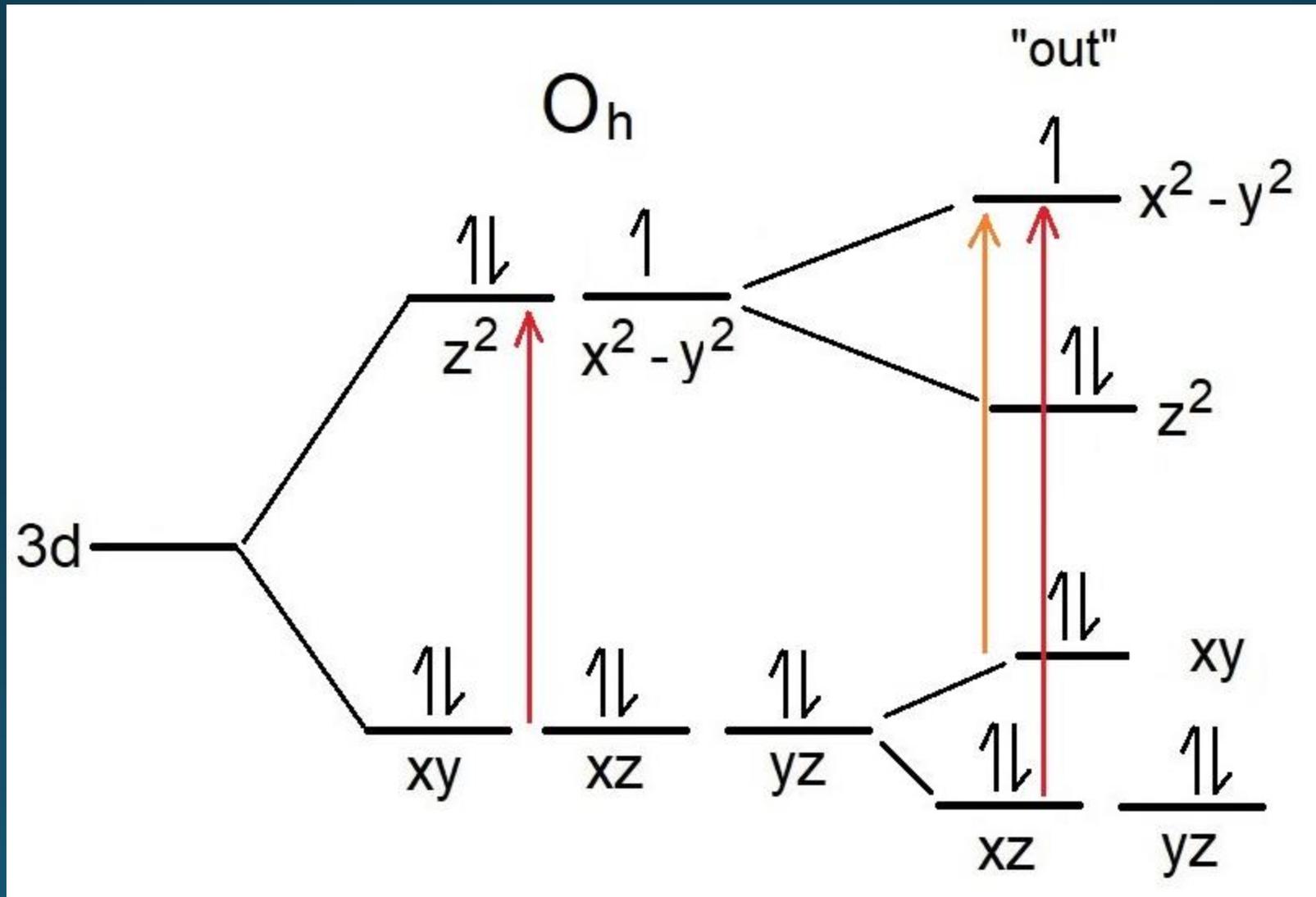
# Evidências da distorção Jahn-Teller

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



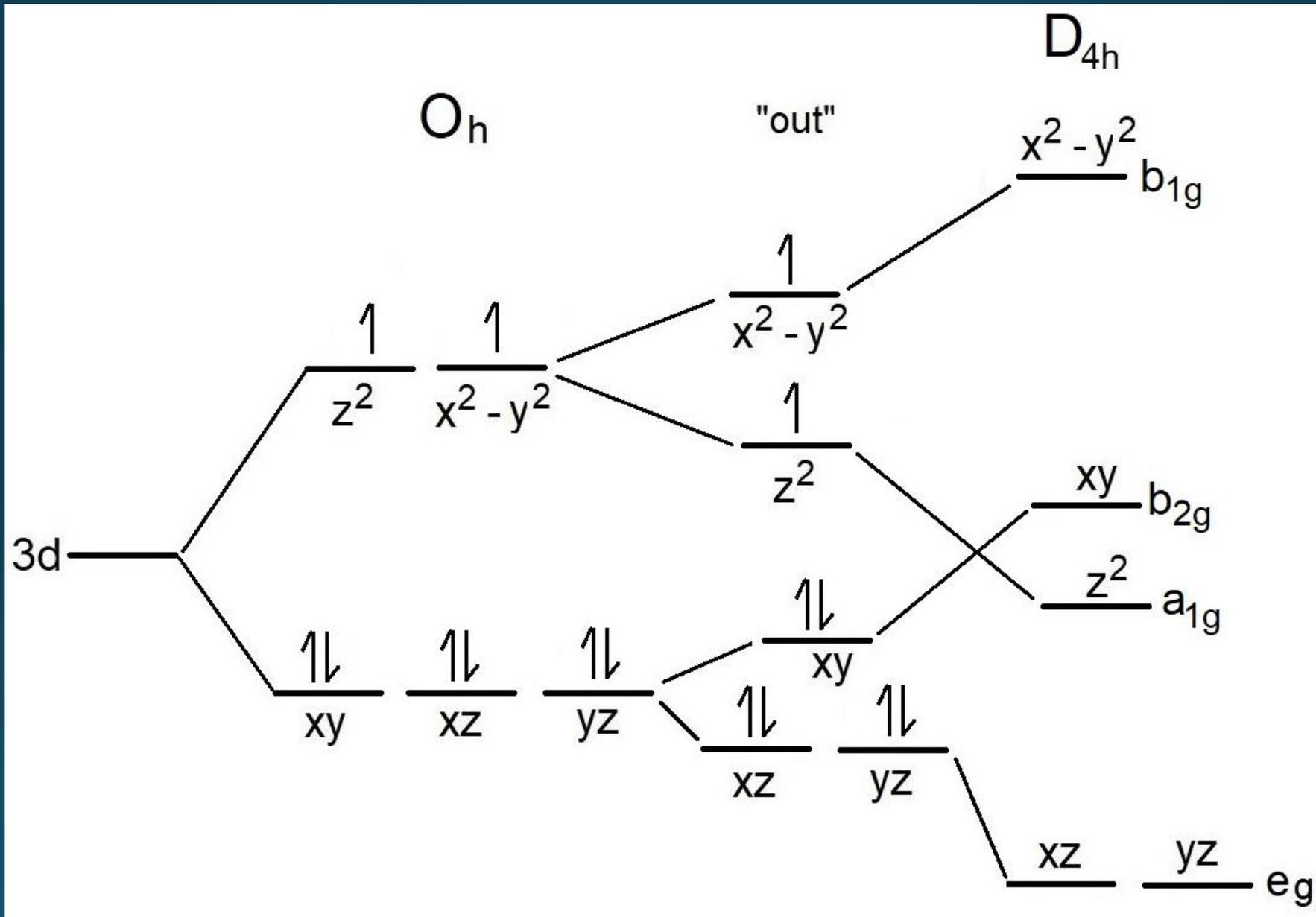
# Geometria quadrática plana – $D_{4h}$

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

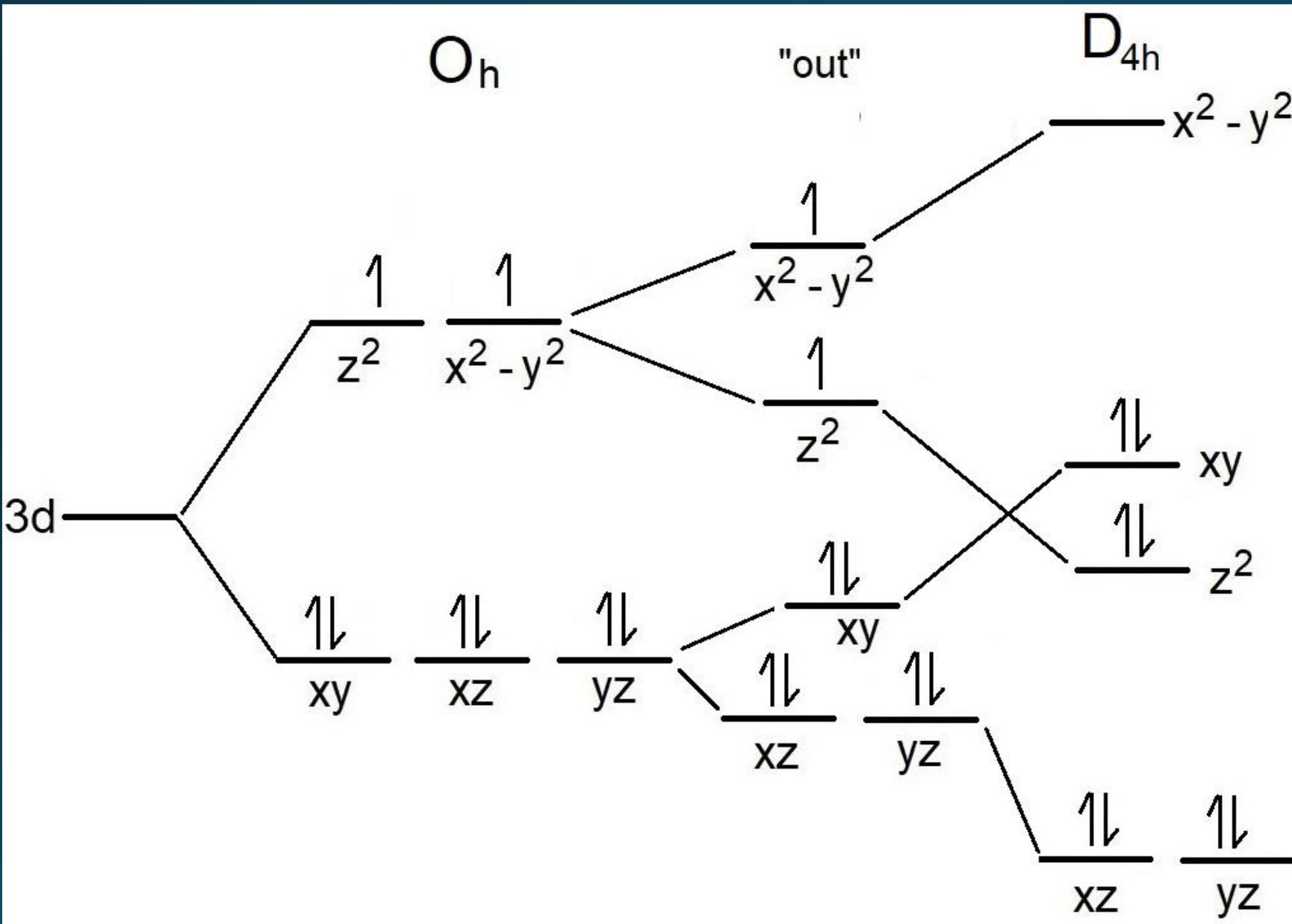
# Geometria quadrática plana – $D_{4h}$

$D_{4h}$	E	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_{1g}$	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.

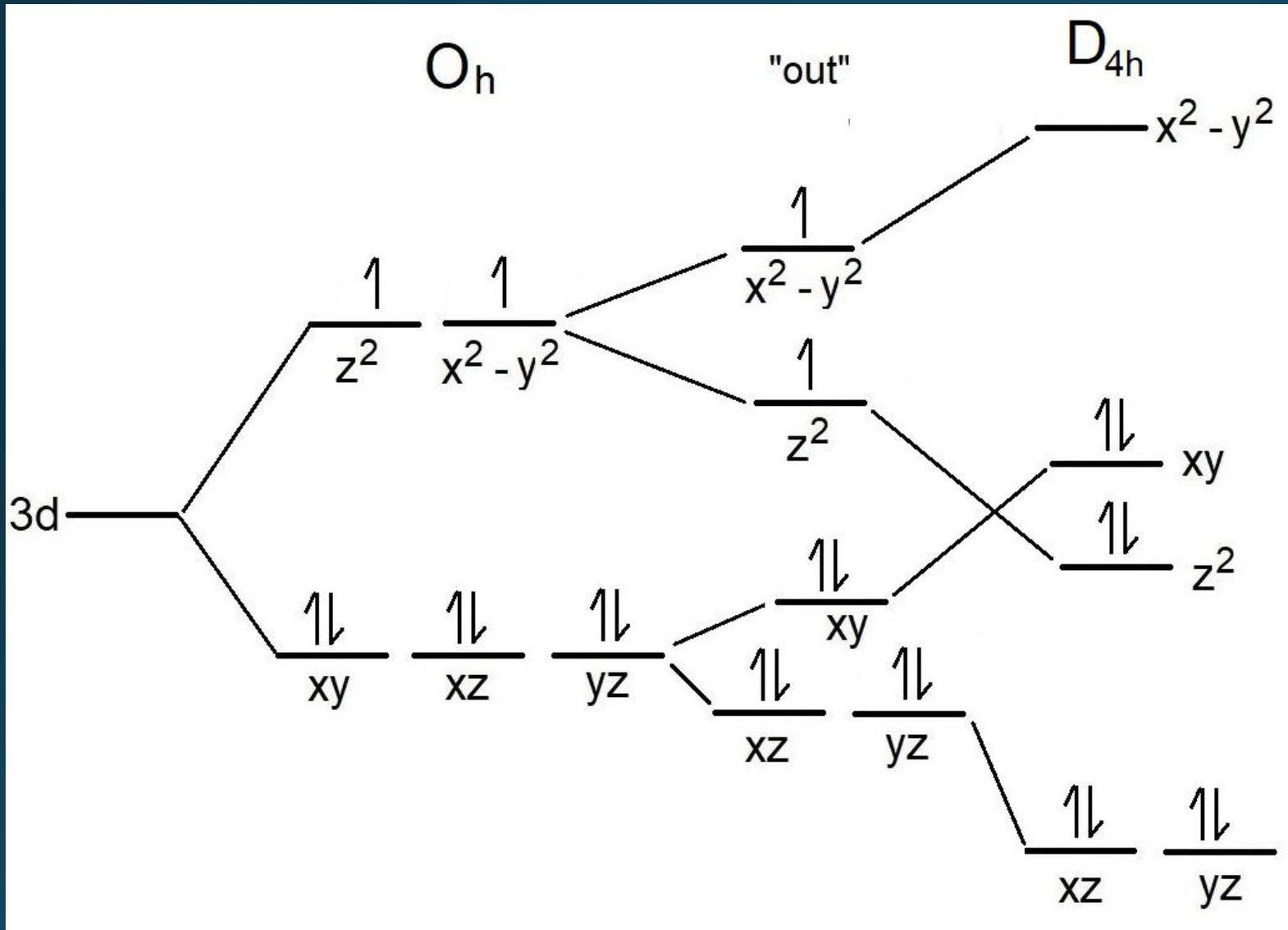
# Geometria quadrática plana

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):



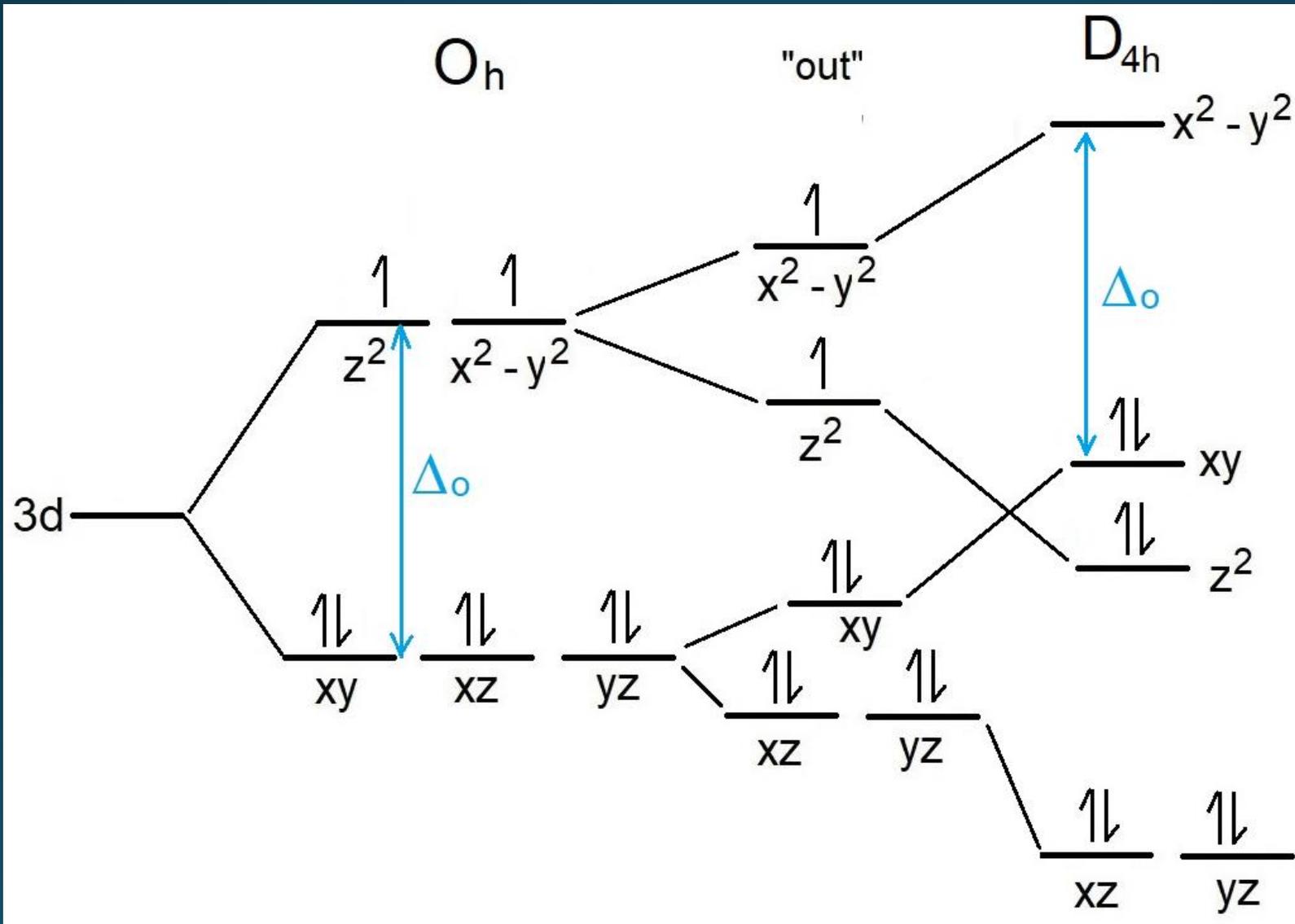
# Geometria quadrática plana



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

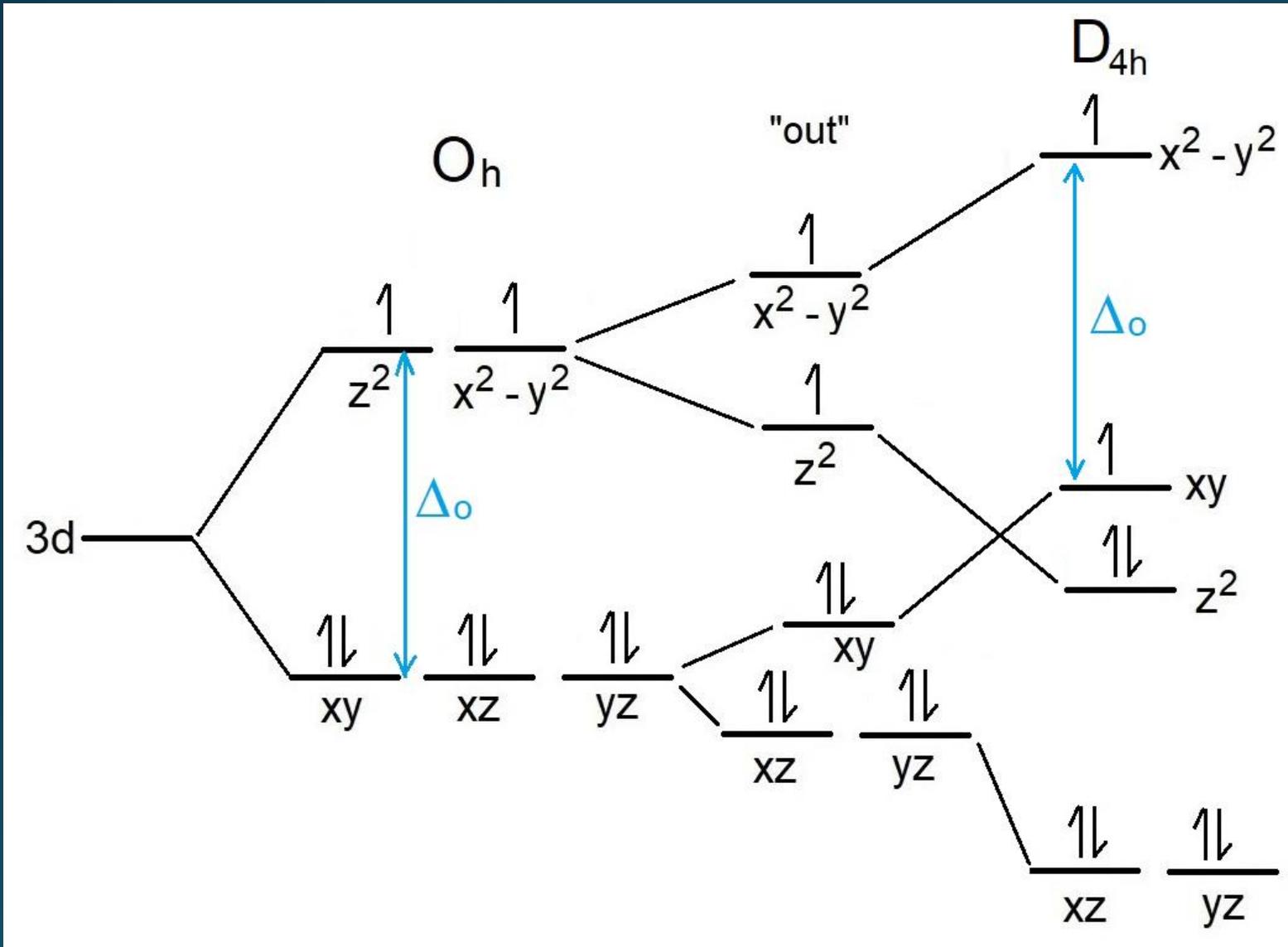
Explica também porque o  $Cu^{2+}$  ( $d^9$ ) não forma complexos quadráticos planos, e sim tetraédricos.

# Geometria quadrática plana



$d^8$  campo forte  
caso mais  
favorável para  
esta  
geometria

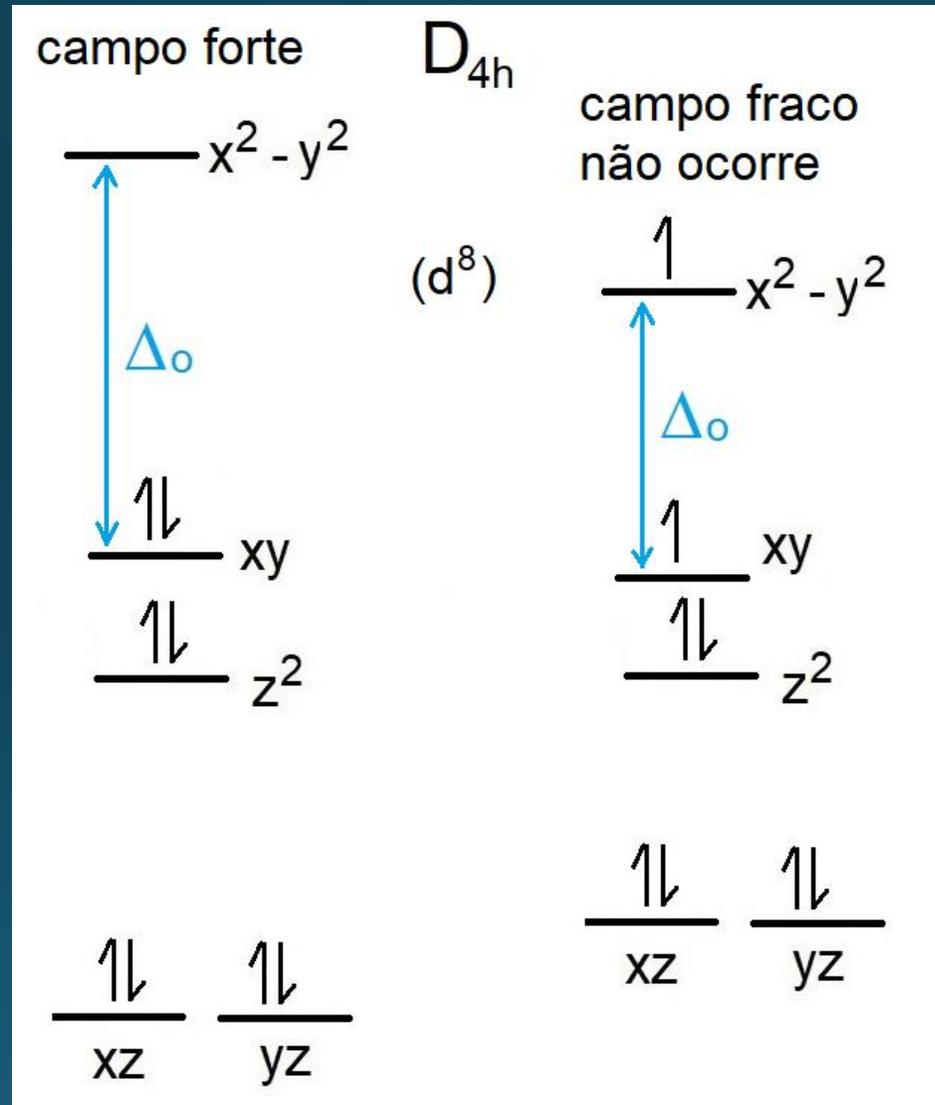
# Geometria quadrática plana



$d^8$  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.