

Química Inorgânica II

Prof. Sofia Nikolaou

EECC, Complexos tetraédricos e distorções tetragonais

Efeito Jahn Teller

EECC para todas as configurações

configuração	Campo fraco*	Campo forte
$3d^0$	0	0
$3d^1$	4Dq	4Dq
$3d^2$	8Dq	8Dq
$3d^3$	12Dq	12Dq
$3d^4$	6Dq	16Dq - P
$3d^5$	0	20Dq - 2P
$3d^6$	4Dq - P <i>4Dq</i>	24Dq - 3P <i>24Dq - 2P</i>
$3d^7$	8Dq - 2P <i>8Dq</i>	18Dq - 3P <i>18Dq - P</i>
$3d^8$	12Dq - 3P <i>12Dq</i>	12Dq - 3P <i>12Dq</i>
$3d^9$	6Dq - 4P <i>6Dq</i>	6Dq - 4P <i>6Dq</i>
$3d^{10}$	0	0

d^3 e d^8 : máxima
EECC para ligantes
de campo fraco

d^5 e d^6 : máxima
EECC para
ligantes de campo
forte

Para $3d^6$ (ex.
 Fe^{2+}),

c. fraco: 4Dq

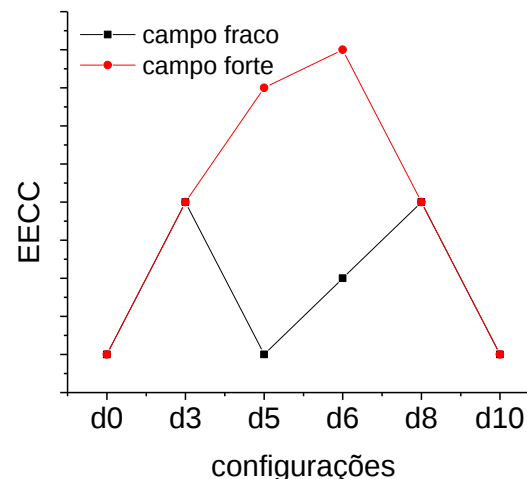
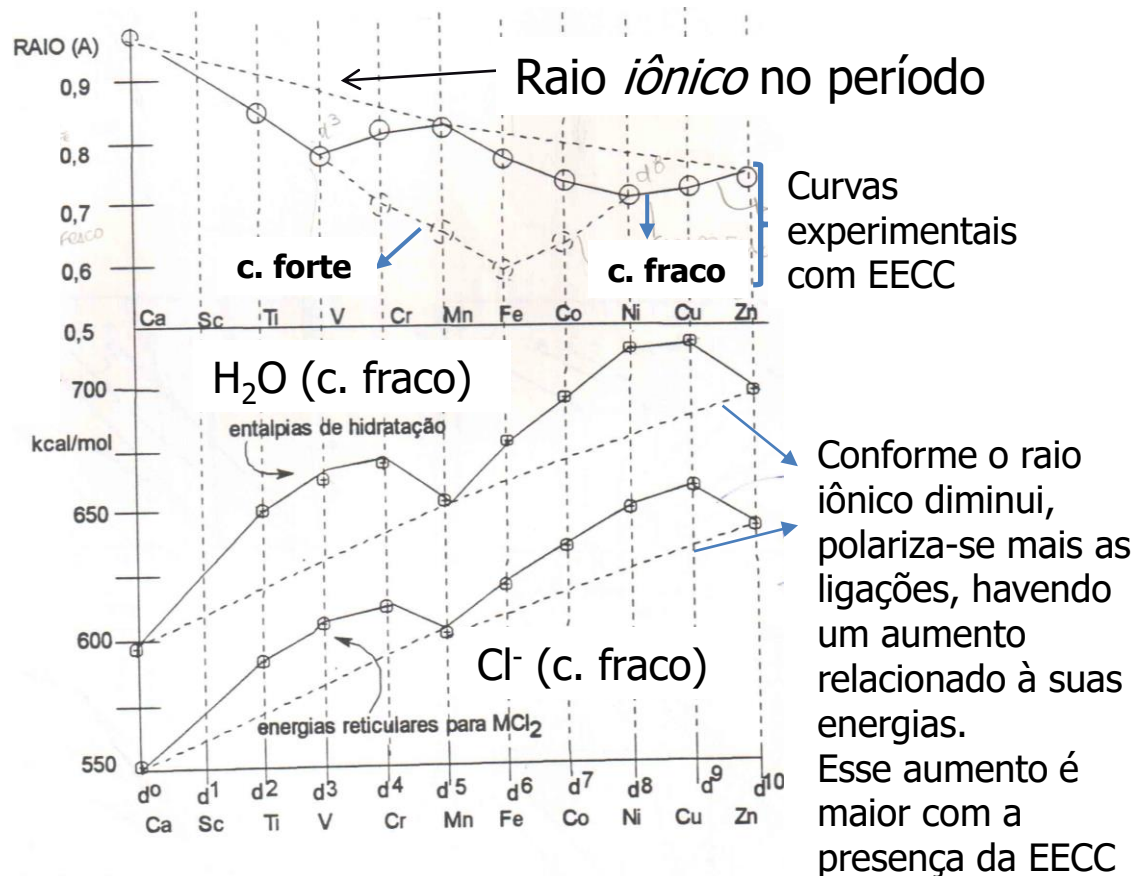
c. forte: 24Dq - 2P

No equilíbrio de
spin:

4Dq = 24Dq - 2P;
10 Dq = P!!!

* Na comparação cancela-se P, pois é parâmetro de repulsão intereletrônica intrínseco do metal. Porém Dq é diferente nas duas situações pois é característico do ligante!

Dependência da EECC com a configuração e dependência de parâmetros com o raio e energia de hidratação



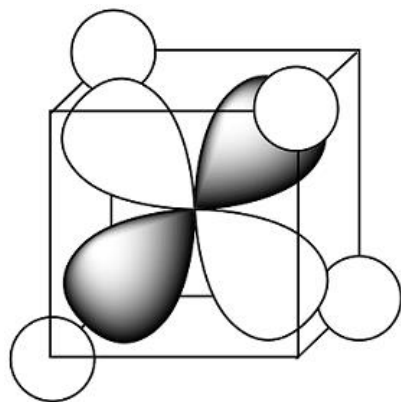
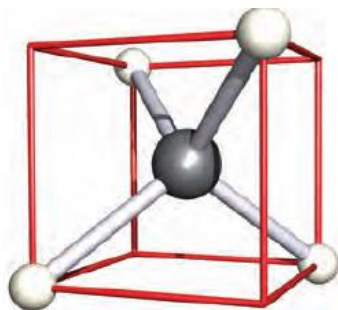
A EECC fortalece ligações químicas para as configurações com maior estabilização, encurtando o raio.

Quando NC = 4

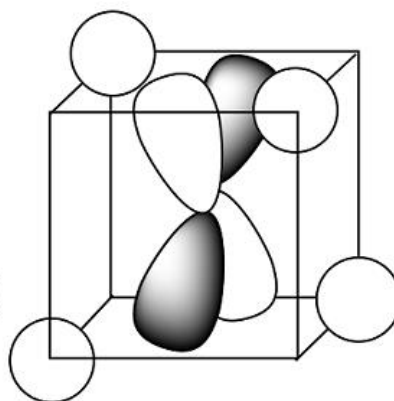
GEOMETRIAS MAIS COMUNS

- Tetraédrica (Td) para íons 3d de nox +2 com haletos – **prevalece efeito de tamanho e repulsão eletrostática da carga dos ligantes**, ou seja, efeito estérico. (lembrar que o ângulo entre as ligações em Td > ângulo em Oh)
- Quadrado planar (Qd) para íons 4d⁸ e 5d⁸; configuração d⁸: **efeito eletrônico** favorecendo uma dada geometria.

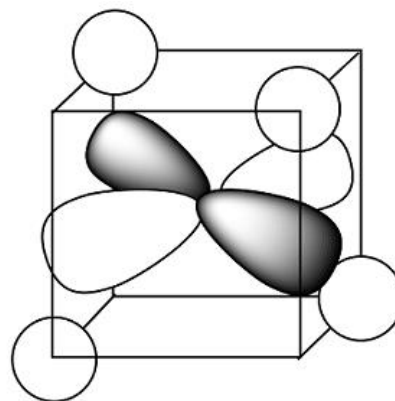
Complexos Td



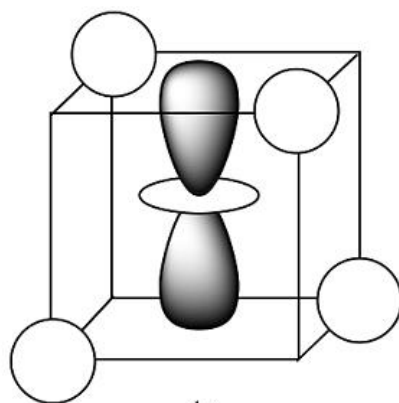
d_{yz}



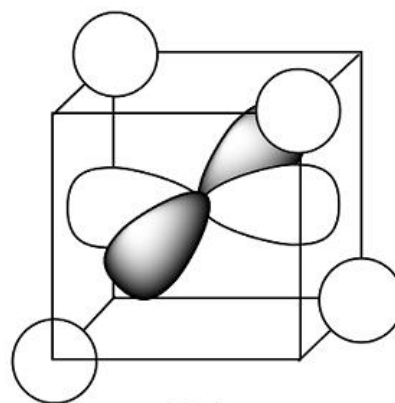
d_{xz}



d_{xy}



d_{z^2}



$d_{x^2-y^2}$

Complexos Td.

Inversão na energia dos orbitais desdobrados e e t_2



Como $10 Dq$ é relativamente pequeno, pode-se dizer que TODOS os compostos Td são de **spin alto** ou **campo fraco**

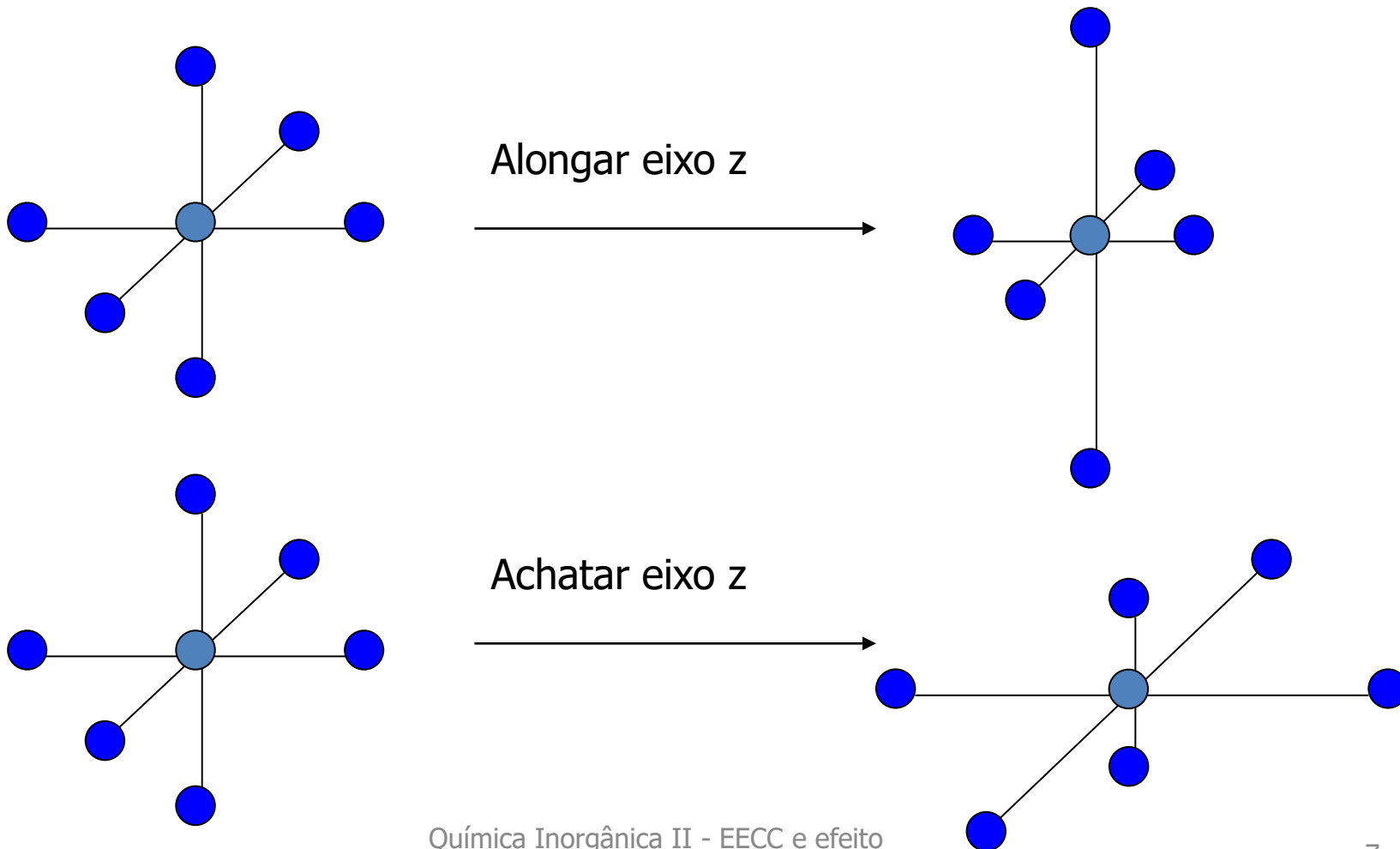
(cálculo de EECC = 0h)

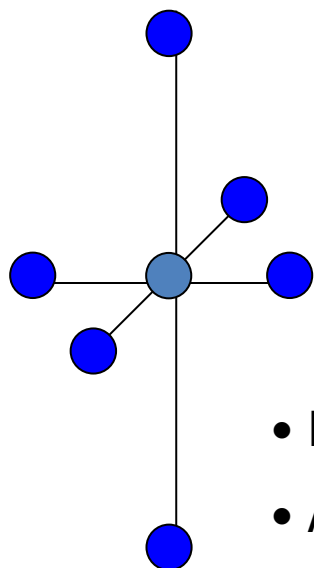
O desdobramento em ambiente Td é **menor** do que em ambiente Oh basicamente por que:

- o número de ligantes é menor (menor repulsão)
- embora os ligantes se aproximem do centro metálico na direção dos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , os ângulos da geometria Td não coincidem exatamente com nenhum orbital d

Distorções tetragonais da geometria O_h

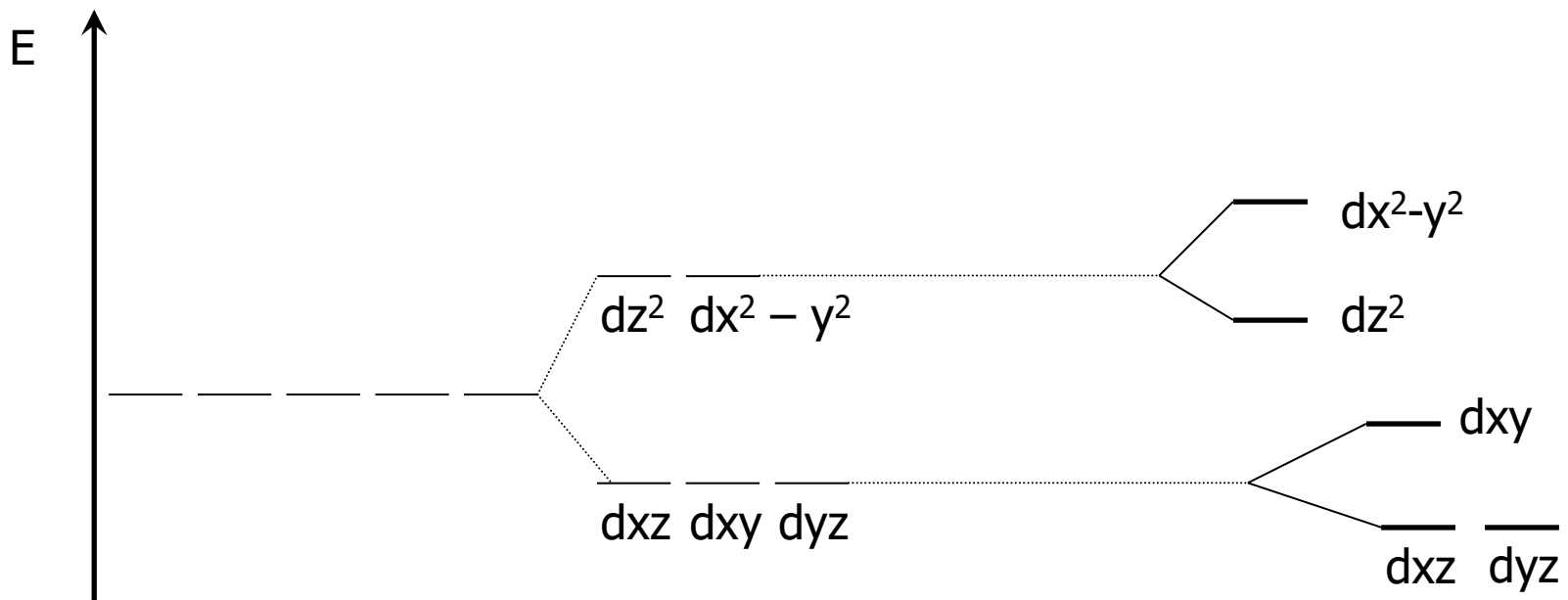
OBSERVAÇÃO IMPORTANTE: é uma distorção de geometria; não implica em quebra de ligações!

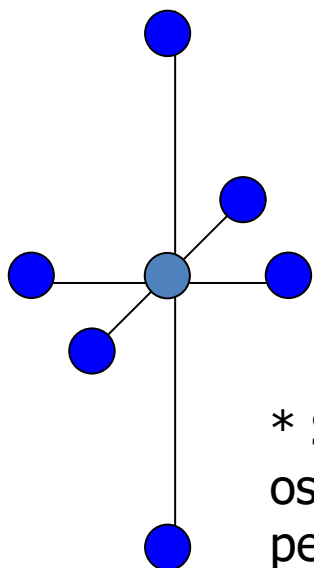




D_{4h} alongado

- Diminuição da repulsão em z;
- Aumento da repulsão em xy



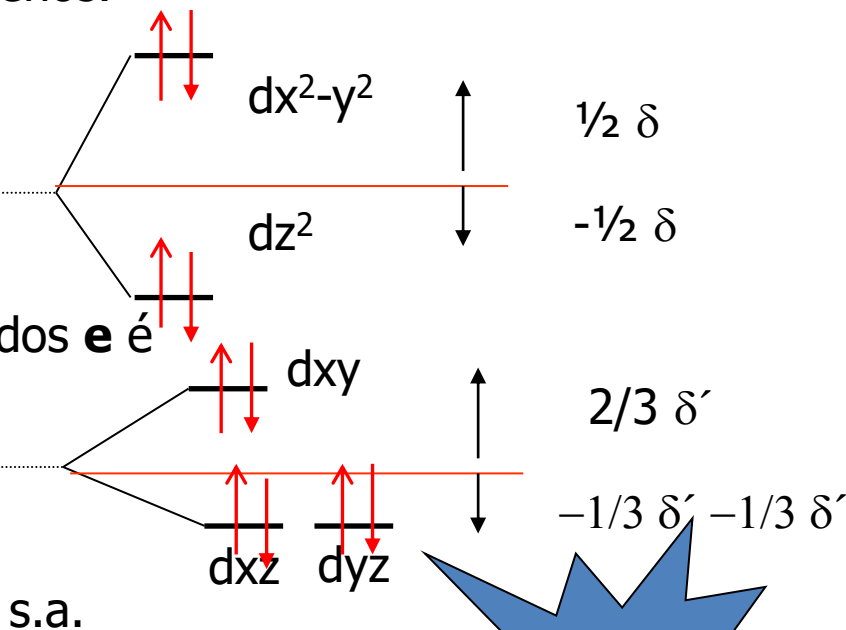


D_{4h} alongado

Cálculo das Energias de Estabilização

* Sempre **spin alto** nas distorções pois os desdobramentos são relativamente pequenos.

Por que desdobramento dos **e** é maior que **t₂**?



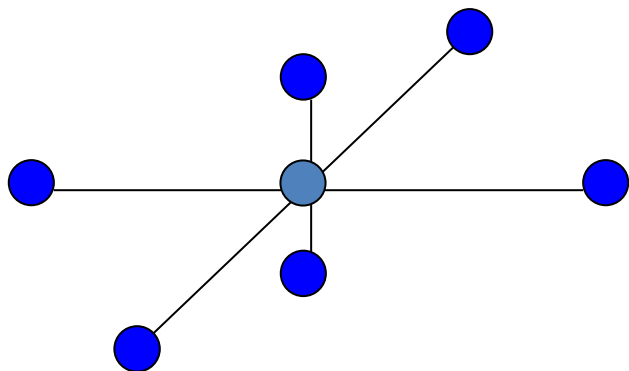
--- • Oh d^3 e $d^8 > EECC$

--- • D_{4h} d^4 e $d^9 > EEJT$

EFEITO ELETRÔNICO

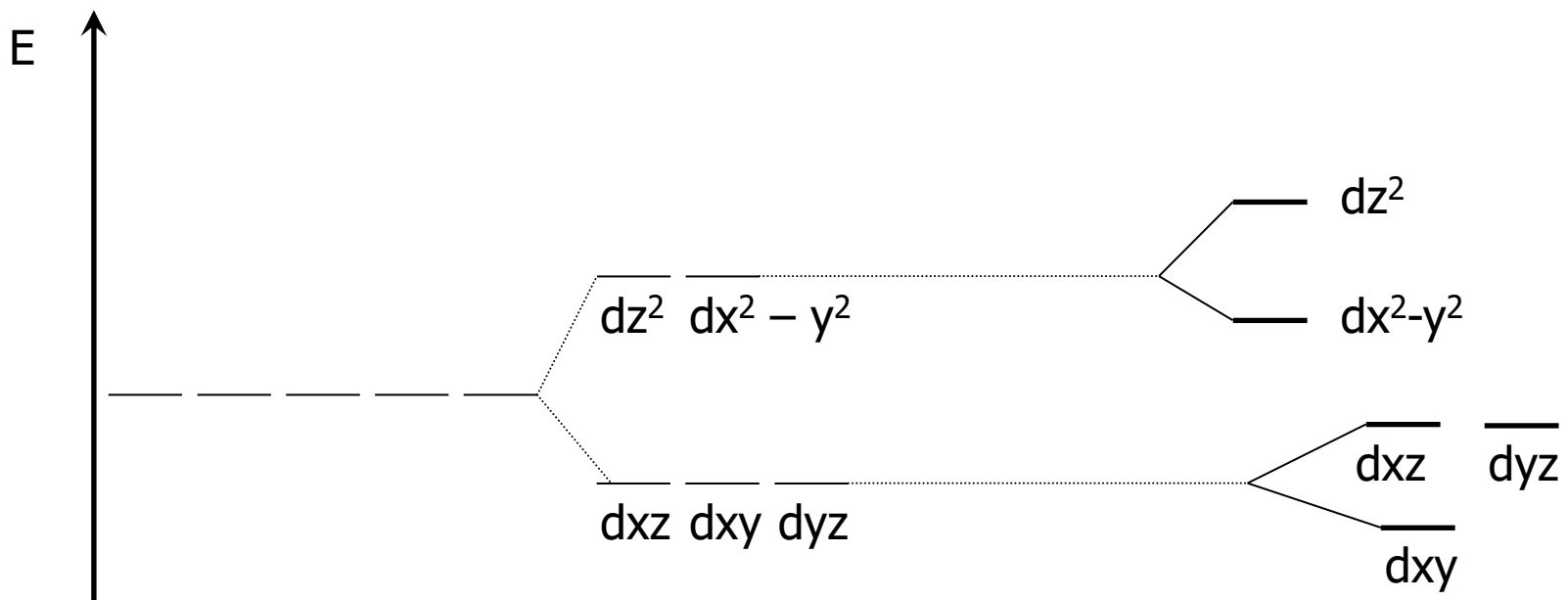
Química Inorgânica II - EECC e efeito Jahn Teller - Prof. Sofia Nikolaou

d0	0
d1	$\frac{1}{3} \delta'$
d2	$\frac{2}{3} \delta'$
d3	0
d4	$\frac{1}{2} \delta$
d5	0
d6	$\frac{1}{3} \delta'$
d7	$\frac{2}{3} \delta'$
d8	0
d9	$\frac{1}{2} \delta$
d10	0



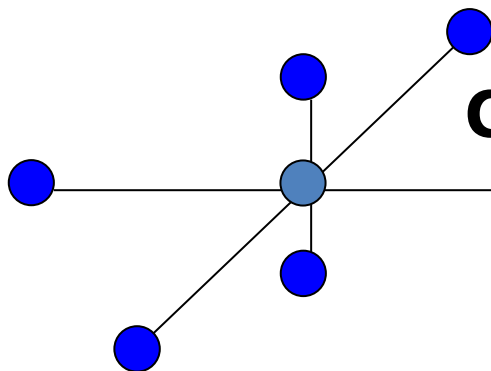
D_{4h} achatado

- Aumento da repulsão em z;
- Diminuição da repulsão em xy

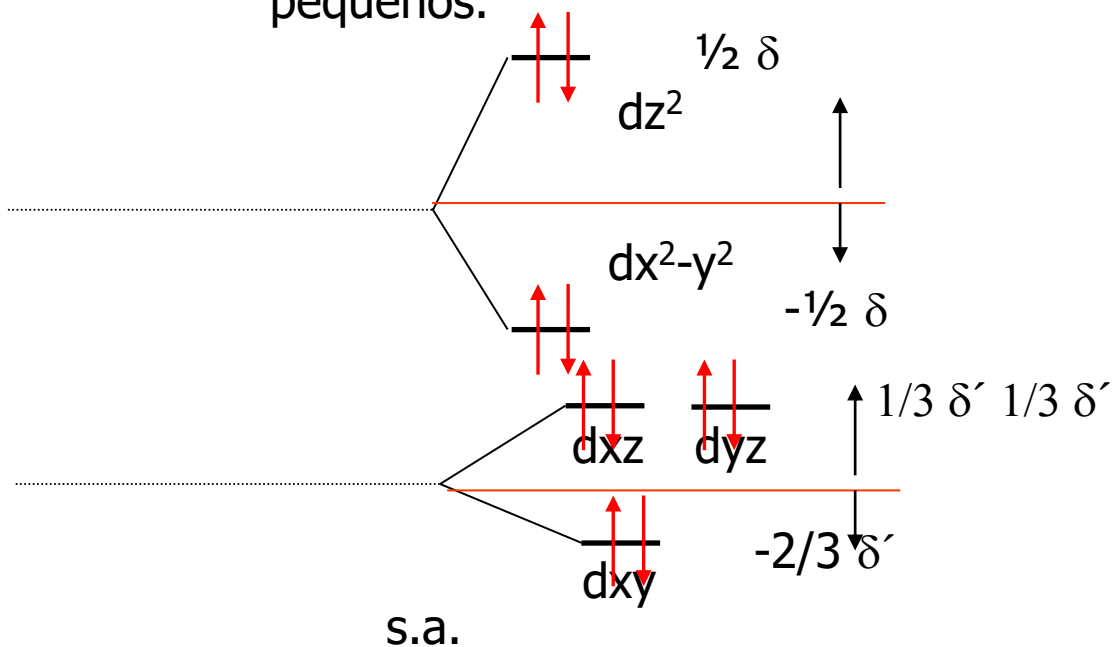


D_{4h} achatado

Cálculo das Energias de Estabilização



* Sempre spin alto nas distorções pois os desdobramentos são relativamente pequenos.



--- • Oh d³ e d⁸ > EECC

--- • D_{4h} d⁴ e d⁹ > EEJT

d0	0
d1	$\frac{2}{3} \delta'$
d2	$\frac{1}{3} \delta'$
d3	0
d4	$\frac{1}{2} \delta$
d5	0
d6	$\frac{2}{3} \delta'$
d7	$\frac{1}{3} \delta'$
d8	0
d9	$\frac{1}{2} \delta$
d10	0

EFEITO JAHN -TELLER



- O abaixamento de simetria (O_h para D_{4h}) desdobra os níveis de energia degenerados

ENUNCIADO: Todo sistema não linear em estado degenerado tende a perder a degenerescência mediante abaixamento de simetria (ganha estabilidade!!!!).

Caso extremo para distorções D_{4h} alongado OU achatado: d^4 e d^9

configurações que garantem a menor população possível (0 ou 1 elétron)
no orbital de maior energia do sistema

Portanto: configurações que favorecem D_{4h} em detrimento de O_h



EFEITO JAHN -TELLER



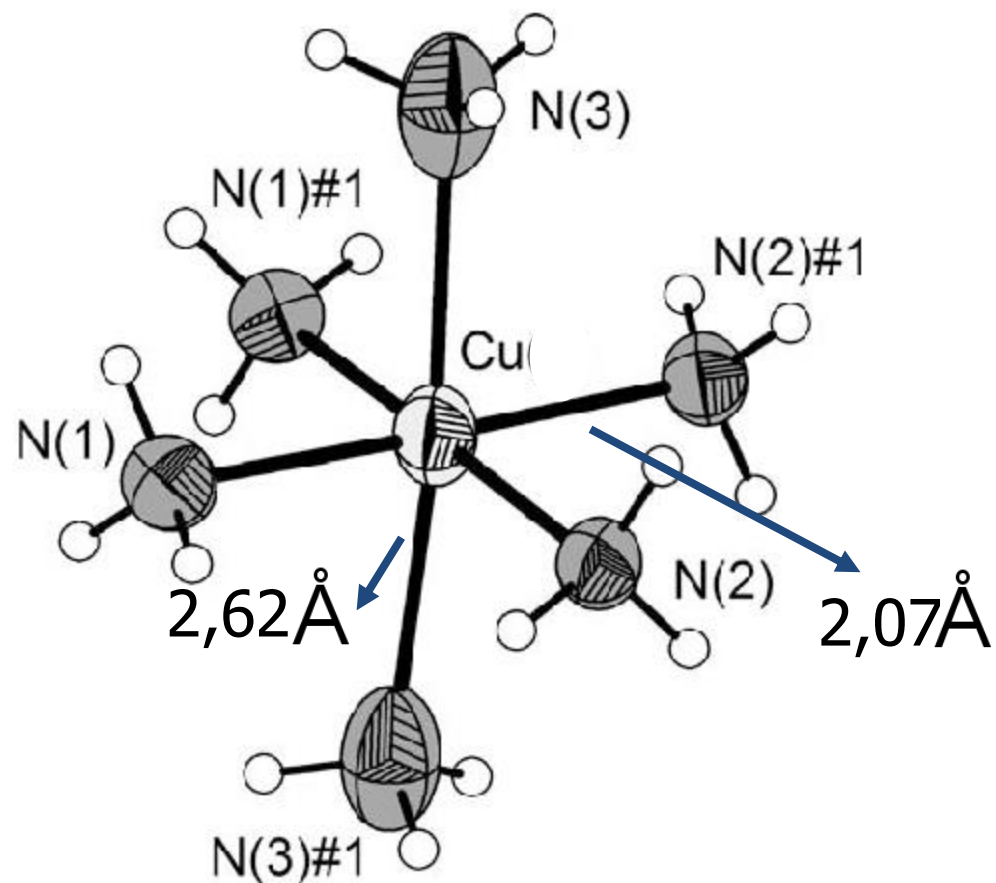
OBSERVAÇÕES IMPORTANTES:

- de uma modo geral, o efeito Jahn-Teller identifica geometrias mais ou menos estáveis, mas ele **NÃO SE PRESTA A PREVER QUAL A DISTORÇÃO PREFERENCIAL**
- de modo geral observa-se **PREDOMINÂNCIA DAS DISTORÇÕES DE ALOGAMENTO**, em detrimento das distorções de achatamento

ALONGADO: enfraquece DUAS ligações

ACHATADO: enfraquece QUATRO ligações

Estrutura de raio-X de monocristal do complexo $[\text{Cu}(\text{II})(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (d^9)

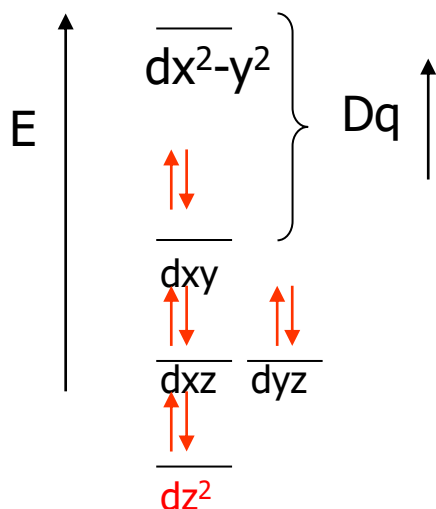


EFEITO JAHN -TELLER

Caso especial: Qd – geometria quadrado planar na qual há ausência de ligantes no eixo z, portanto o orbital mais estabilizado será o dz^2 .

Consequência: a grande estabilização de dz^2 proporciona uma desestabilização proporcionalmente grande em $dx^2 - y^2$, o que aumenta muito o valor de Dq.

Sendo assim, quando nenhum elétron ocupa o orbital $dx^2 - y^2$, o sistema como um todo fica bastante estabilizado. **Configuração d^8 !!!!**



Porém.....

- $3d^8$: equilíbrio de spin e EECC máxima
- $4d^8$ e $5d^8$: Dq já é grande (periodicidade), assim a estabilização pela distorção favorece ainda mais a geometria quadrado planar

EFEITOS ELETRÔNICOS OU CONFIGURACIONAIS

Então:

- $3d^8$ s. b. / campo forte **Dq grande**

$10Dq > P$ Ex. $Ni(CN)_4$ Qd



- $3d^8$ s.a. / campo fraco **Dq pequeno**

Lig. Pequeno: $Ni(F)_6$ Oh

Lig. Grande: $Ni(I)_4$ Td



- $4d^8$ e $5d^8$ **Dq sempre grande**

Sempre Qd



EFEITO JAHN -TELLER

Concluindo:

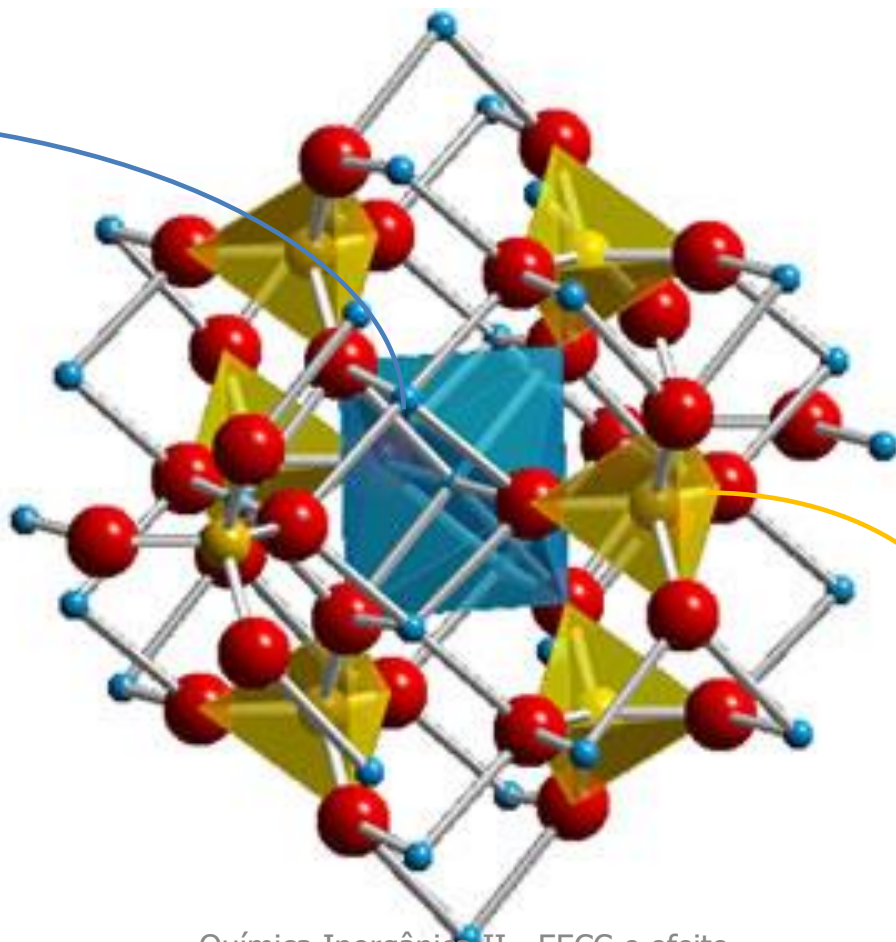
Fatores que determinam a estereoquímica:

- EECC
- EEJT
- Fatores estéricos (tamanho e carga ligante / metal)

ESPINÉLIOS

Os espinélios são óxidos de fórmula geral $A^{II}B^{III}O_4$ cuja estrutura mais comum é o íon A^{II} ocupando sítios Td e o íon B^{III} ocupando sítios Oh, uma vez que o ligante O^{2-} é pequeno e de campo fraco, favorecendo um NC maior e a estabilização de cargas maiores.

Íon III



Íon II

ESPINÉLIOS

Ex. $\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$ (d^{10} e d^5), não tem EECC, prevalece efeito estérico.

ESPINÉLIO NORMAL

Espinélio invertido: quando tem efeito eletrônico EECC

Ex (1). $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$ d^8 : EECC s.a. e d^5 sem EECC s.a.

portanto: Ni^{II} ocupa sítio Oh! **ESPINÉLIO INVERTIDO**

Ex. (2) $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_4$, d^8 e d^3 tem EECC, porém d^8 tem possibilidade de distorção tetragonal e tender para $\text{NC} = 4$

$Dq_{\text{Ni}} > Dq_{\text{Cr}}$ (tabela periódica) o que favorece a distorção tetragonal

Portanto: Ni^{II} ocupa sítio Td e Cr^{III} ocupa sítio Oh **ESPINÉLIO NORMAL**