

# Química Inorgânica II

Prof. Sofia Nikolaou

**EECC, Complexos tetraédricos e distorções tetragonais**

**Efeito Jahn Teller**

## EECC para todas as configurações em Oh

configuração	Campo fraco*	Campo forte
$3d^0$	<b>0</b>	<b>0</b>
$3d^1$	4Dq	4Dq
$3d^2$	8Dq	8Dq
$3d^3$	12Dq	12Dq
$3d^4$	6Dq	16Dq - P
$3d^5$	<b>0</b>	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>
$3d^{10}$	<b>0</b>	<b>0</b>

$d^3$  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

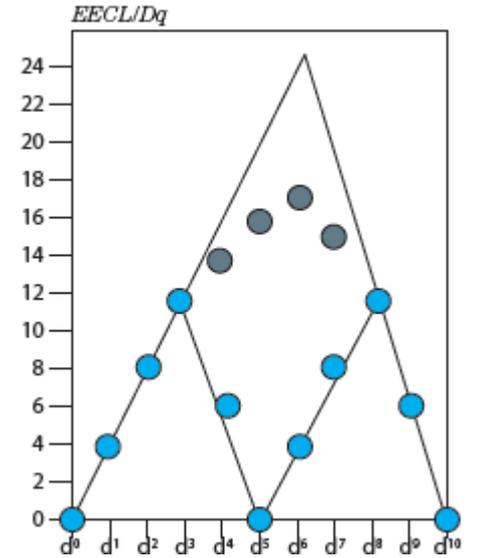
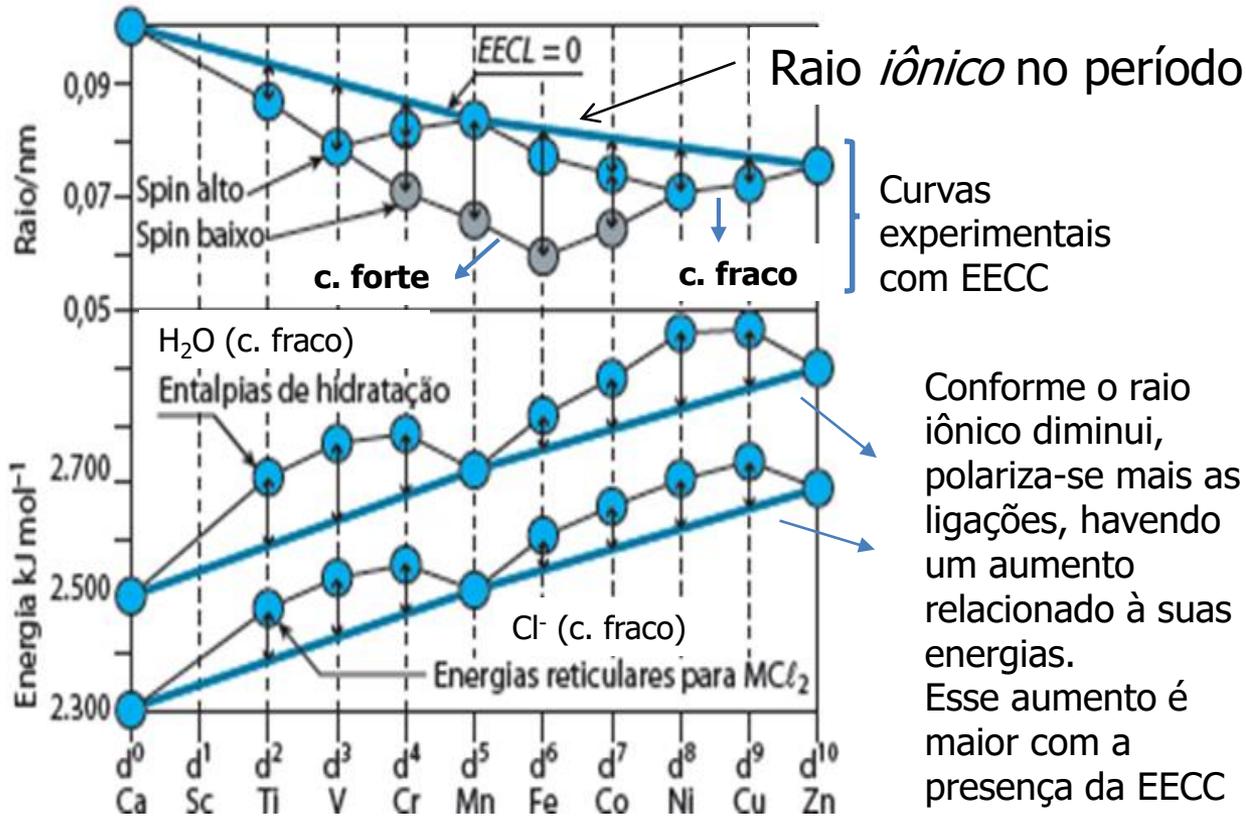
c. forte: 24Dq - 2P

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



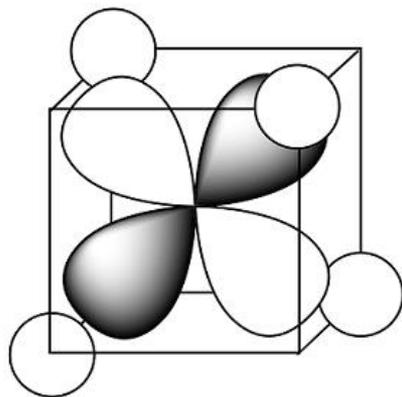
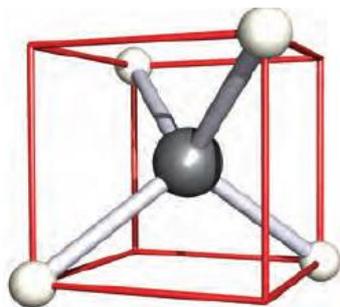
A EECC fortalece ligações químicas para as configurações com maior estabilização, encurtando o raio.

# Quando NC = 4

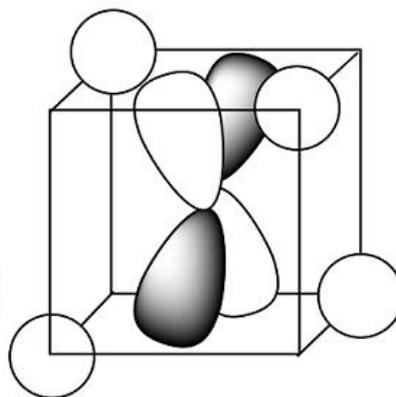
## GEOMETRIAS MAIS COMUNS

- 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 4d<sup>8</sup> e 5d<sup>8</sup>; configuração d<sup>8</sup>: **efeito eletrônico** favorecendo uma dada geometria.

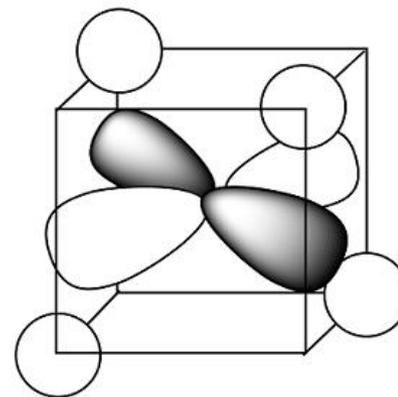
# Complexos Td



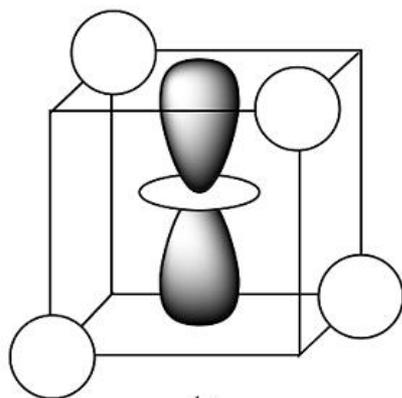
$d_{yz}$



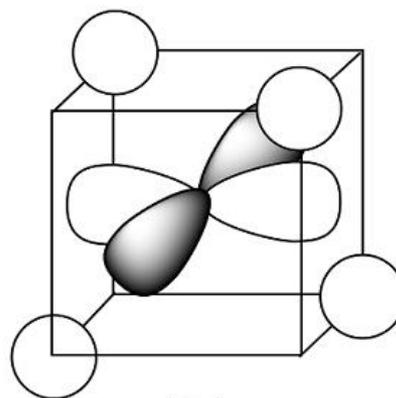
$d_{xz}$



$d_{xy}$



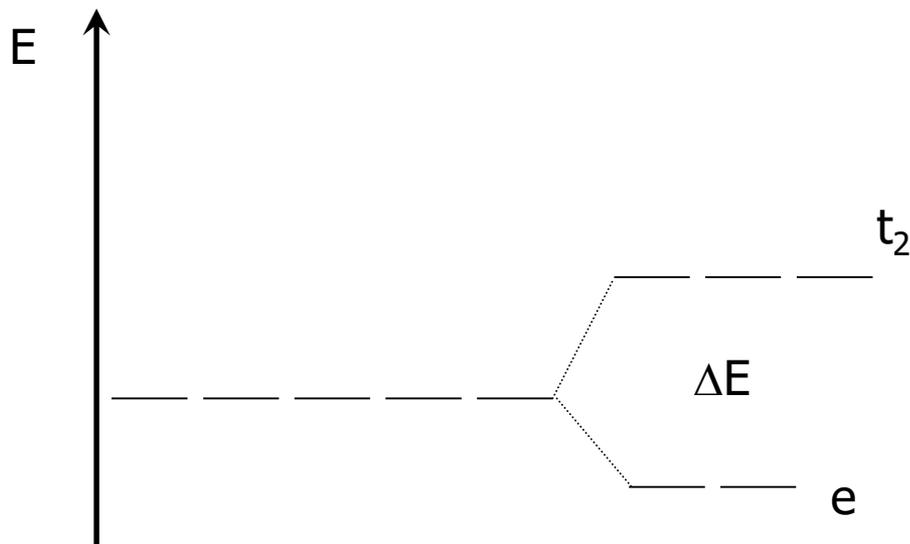
$d_{z^2}$



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

# 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**

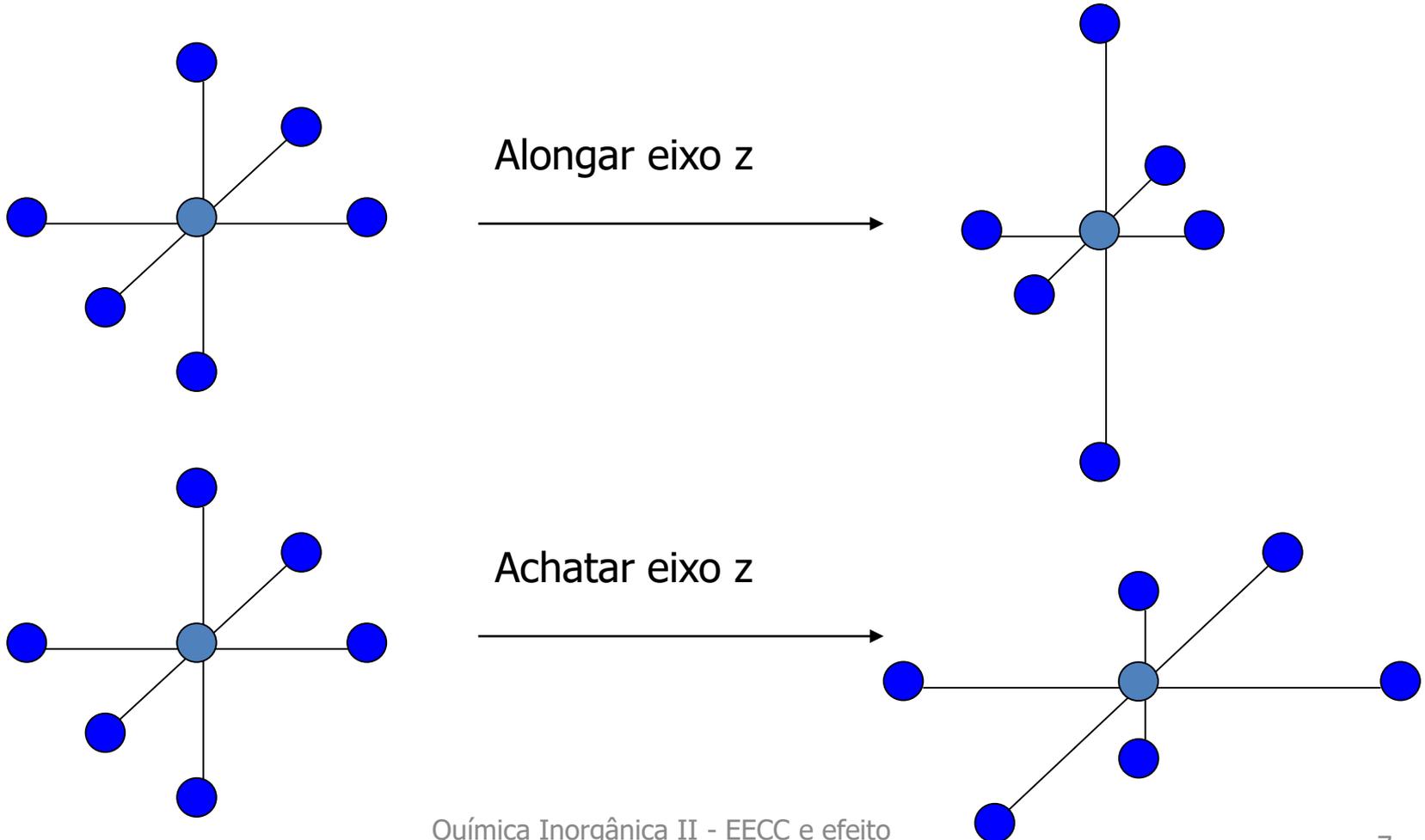
(cálculo de EECC = Oh)

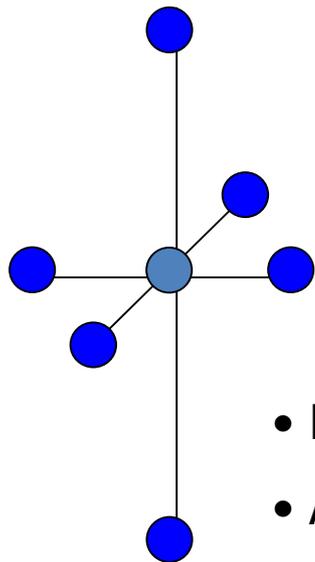
O desdobramento em ambiente Td é **menor** do que em ambiente Oh basicamente por que:

- 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 $O_h$

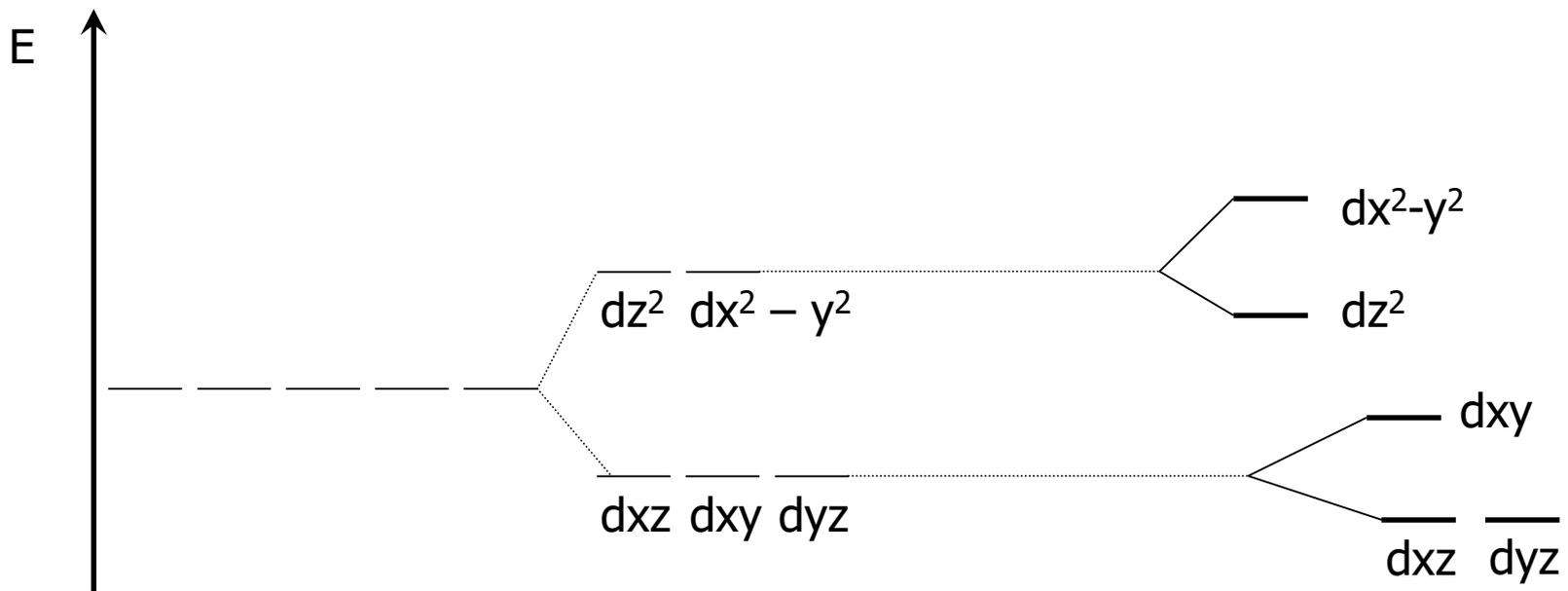
OBSERVAÇÃO IMPORTANTE: é uma distorção de geometria; não implica em quebra de ligações!

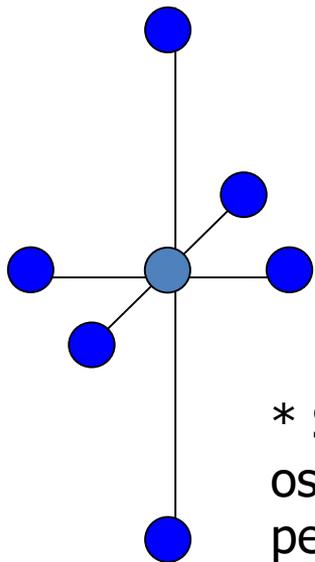




## $D_{4h}$ alongado

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

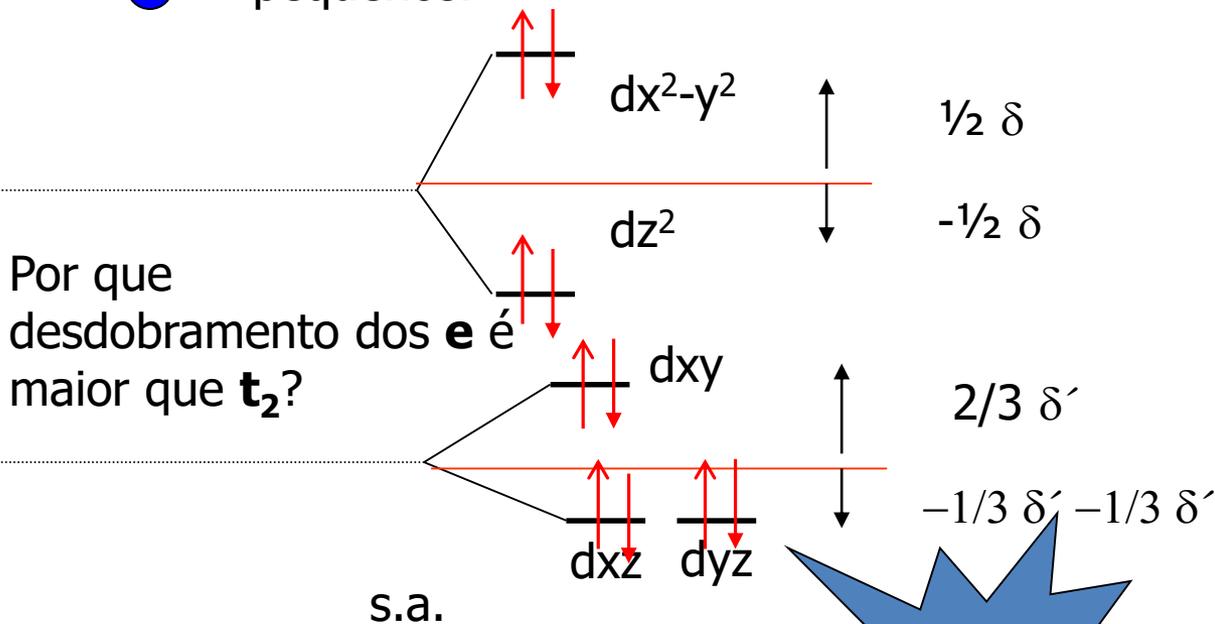




# D<sub>4h</sub> alongado

## Cálculo das Energias de Estabilização

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

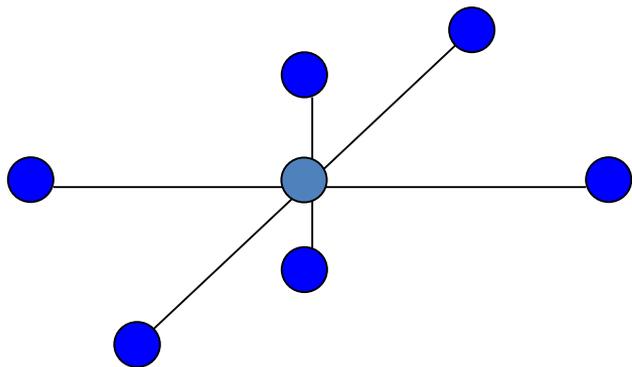


--- • Oh d<sup>3</sup> e d<sup>8</sup> > EECC

--- • D<sub>4h</sub> d<sup>4</sup> e d<sup>9</sup> > EEJT

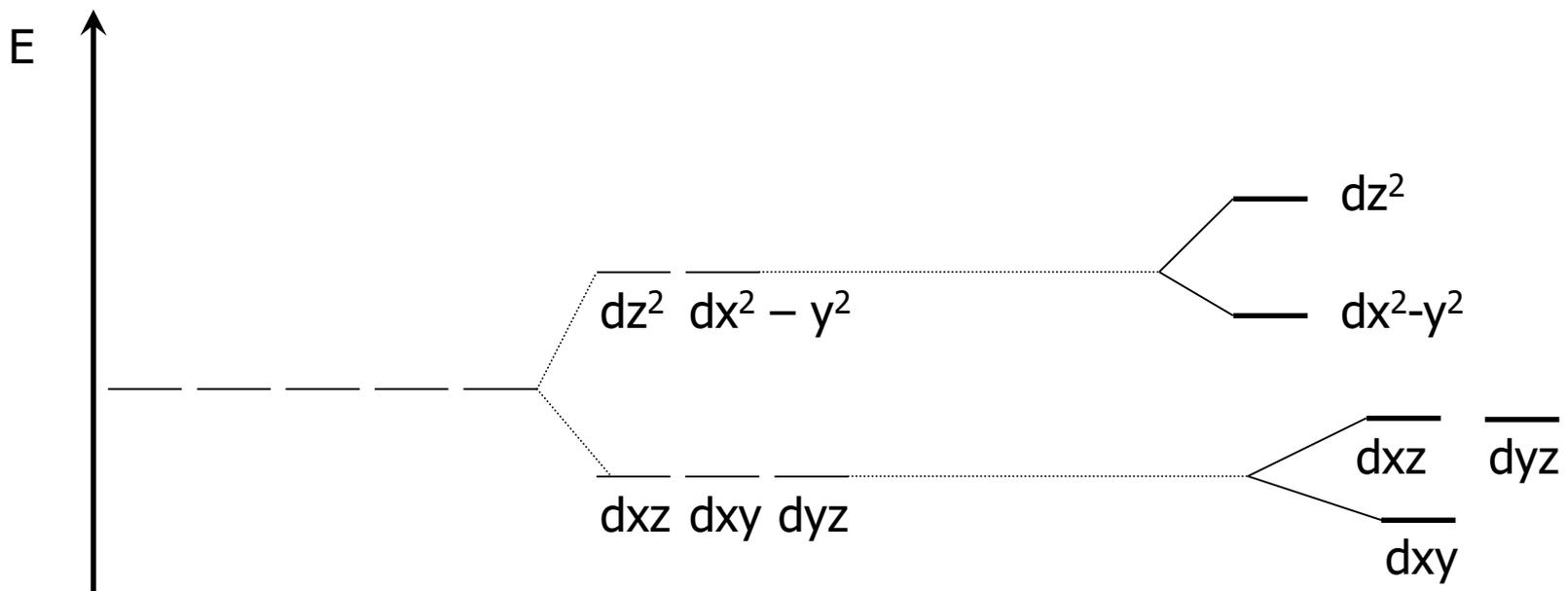
**EFEITO ELETRÔNICO**

d0	0
d1	1/3 δ'
d2	2/3 δ'
d3	0
d4	1/2 δ
d5	0
d6	1/3 δ'
d7	2/3 δ'
d8	0
d9	1/2 δ
d10	0



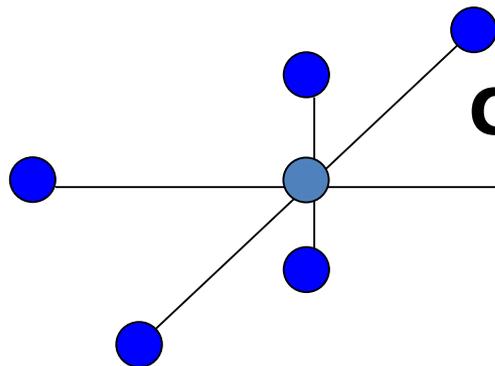
## $D_{4h}$ achatado

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

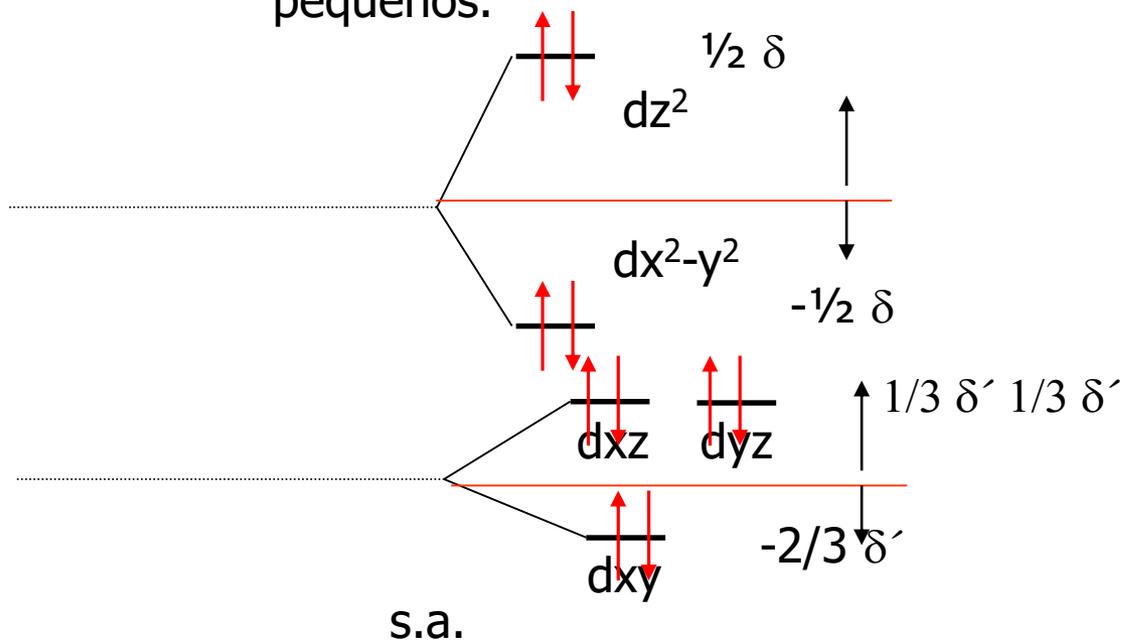


# D<sub>4h</sub> achatado

## Cálculo das Energias de Estabilização



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



--- • Oh d<sup>3</sup> e d<sup>8</sup> > EECC

--- • D<sub>4h</sub> d<sup>4</sup> e d<sup>9</sup> > EEJT

d0	0
d1	2/3 δ'
d2	1/3 δ'
d3	0
d4	1/2 δ
d5	0
d6	2/3 δ'
d7	1/3 δ'
d8	0
d9	1/2 δ
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



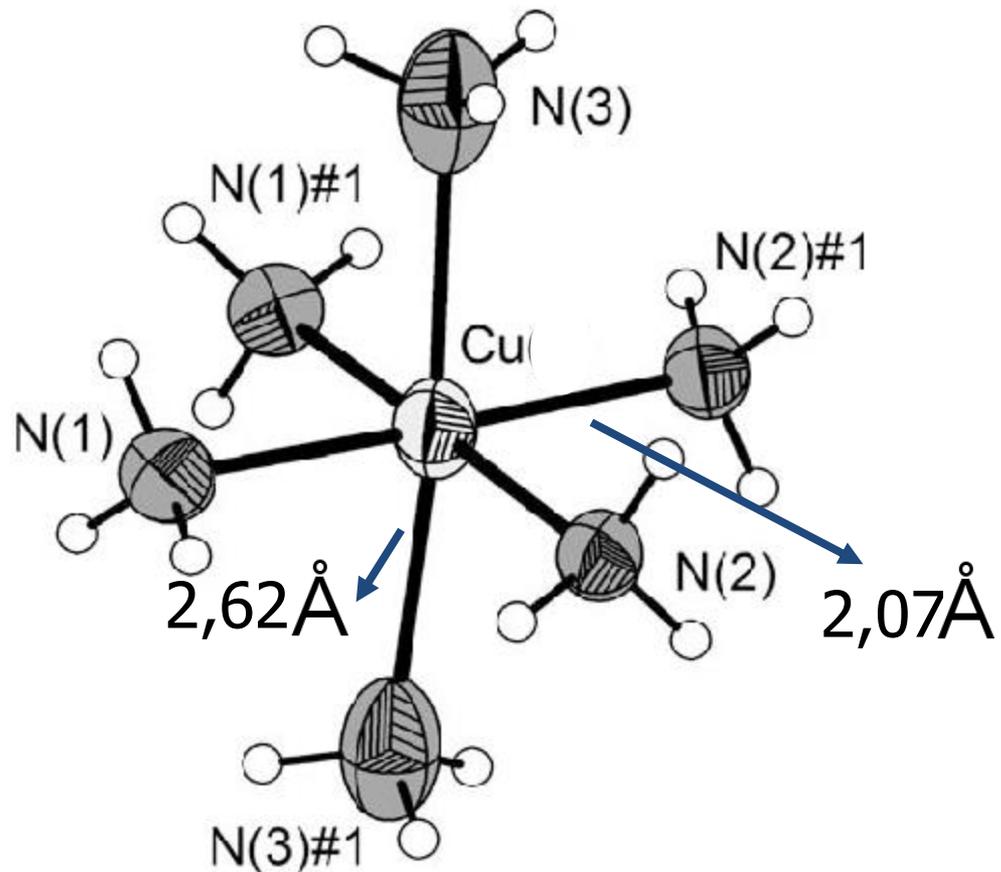
## OBSERVAÇÕES IMPORTANTES:

- 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 $[\text{Cu}(\text{II})(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ( $d^9$ )

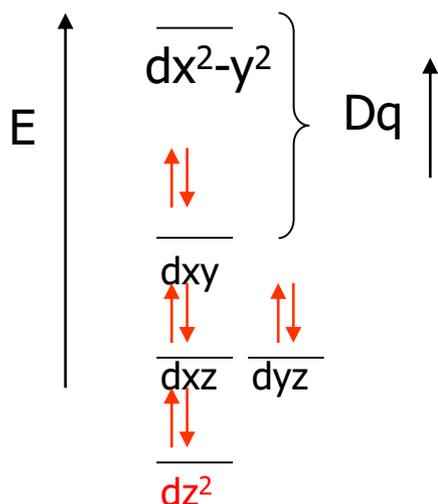


## EFEITO JAHN -TELLER

Caso especial:  $Q_d$  – 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:

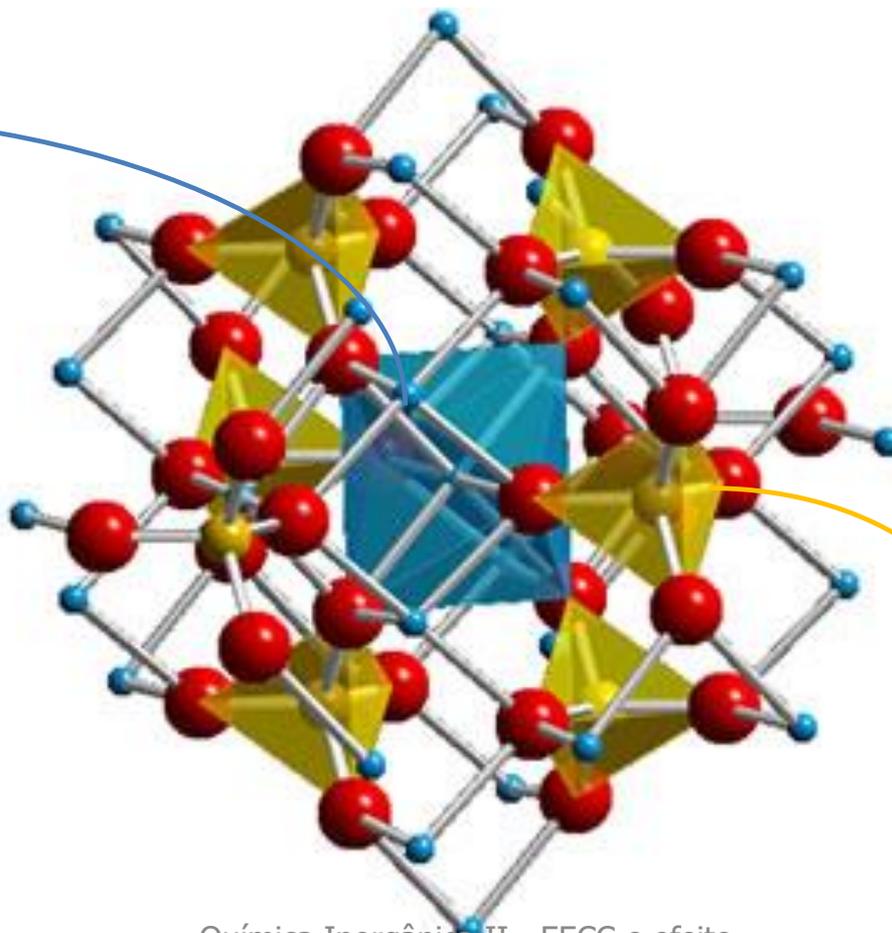
Fatores que determinam a estereoquímica:

- 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:  $\text{Ni}^{\text{II}}$  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:  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ocupa sítio Td e  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ocupa sítio Oh **ESPINÉLIO NORMAL**