

Área Académica de Química

Programa Educativo: **Licenciatura en Química**

Nombre de la Asignatura: **Química de Coordinación**

Unidad de Trabajo: **2. Evidencia experimental y aspectos teóricos de los compuestos de coordinación**

Tema: **Teorema de Jahn-Teller**

Ciclo: Julio-Diciembre 2022

Profesor: **Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez**

Subtema: **2.2. Bases de la teoría del campo cristalino**

Objetivo del Subtema: *Revisar las bases de la Teoría del Campo Cristalino para comprender las propiedades de los compuestos de coordinación que contienen metales del bloque **d** así como conocer sus alcances y limitaciones de aplicabilidad a través de ejemplos selectos.*

Objetivo del Material Didáctico: *Comprender por qué la estructura de ciertos iones complejos hexacoordinados se aleja de una geometría octaédrica ideal mediante la aplicación del Teorema de Jahn-Teller.*

Keywords: *Coordination compounds; Crystal Field Theory; Crystal Field splitting diagrams; Crystal Field Stabilization Energy; Jahn-Teller Theorem.*

Palabras Clave: *Compuestos de Coordinación; Teoría del Campo Cristalino; Diagramas de desdoblamiento; Energía de estabilización de Campo Cristalino; Teorema de Jahn-Teller*

Contenido

1. Introducción
2. Evidencia experimental: Arreglos estructurales distorsionados
3. Teorema de Jahn-Teller
4. Casos límite de la distorsión Jahn-Teller
5. Comentarios finales
6. Bibliografía

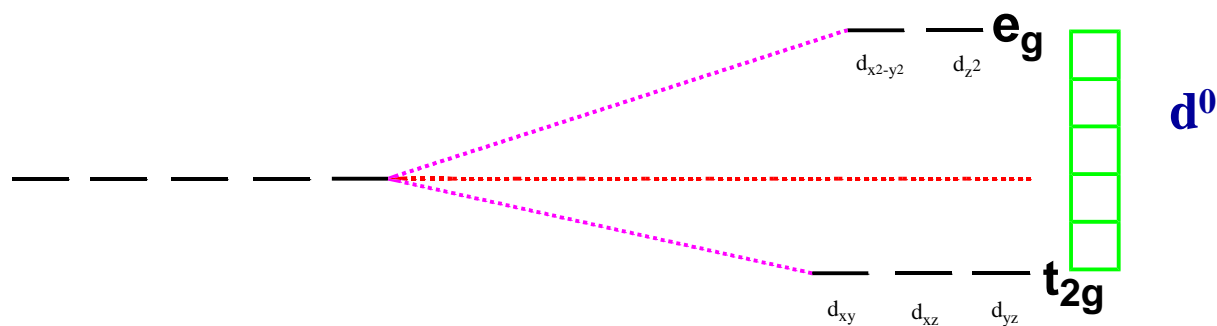
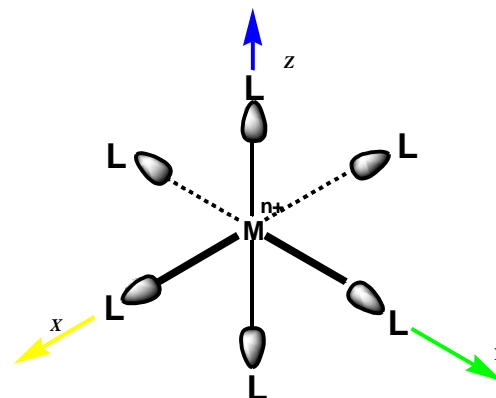
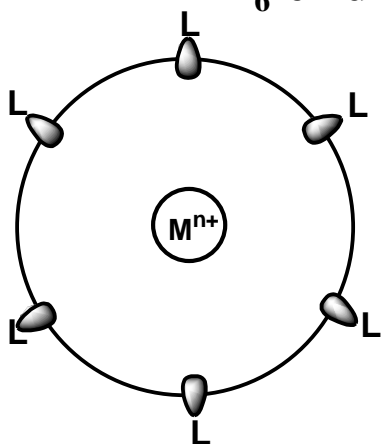
1. Introducción



Recordando diagramas de desdoblamiento...

Diagrama de desdoblamiento de orbitales d de un complejo

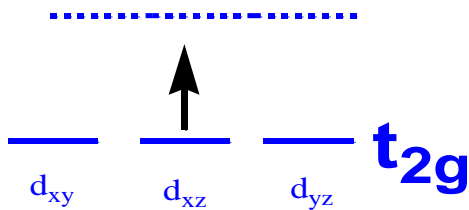
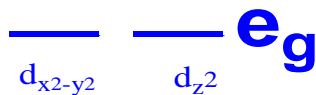
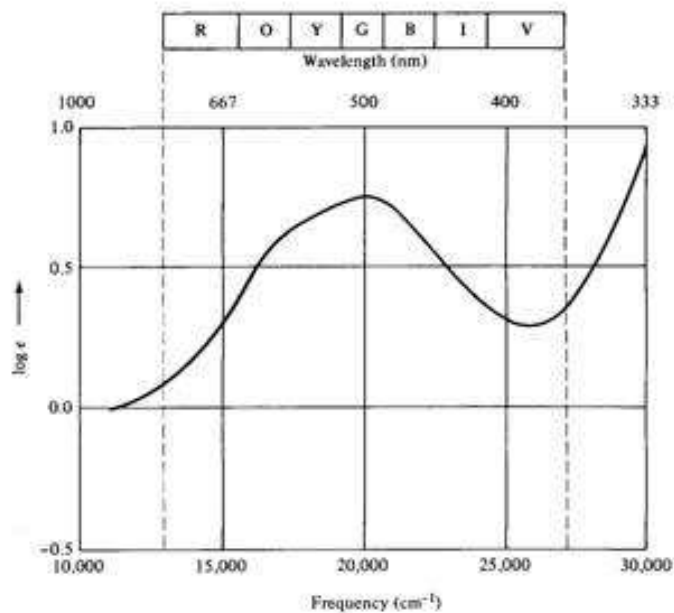
ML_6 en un campo de ligantes octaédrico



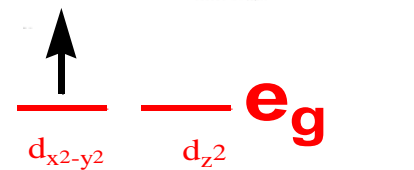
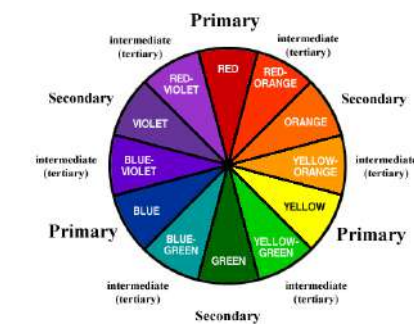
La interacción repulsiva orbitales d – ligantes da lugar al rompimiento de la degeneración quintuple de los orbitales d

Recordando llenado electrónico de diagramas...

Caso d¹: [Ti(H₂O)₆]³⁺



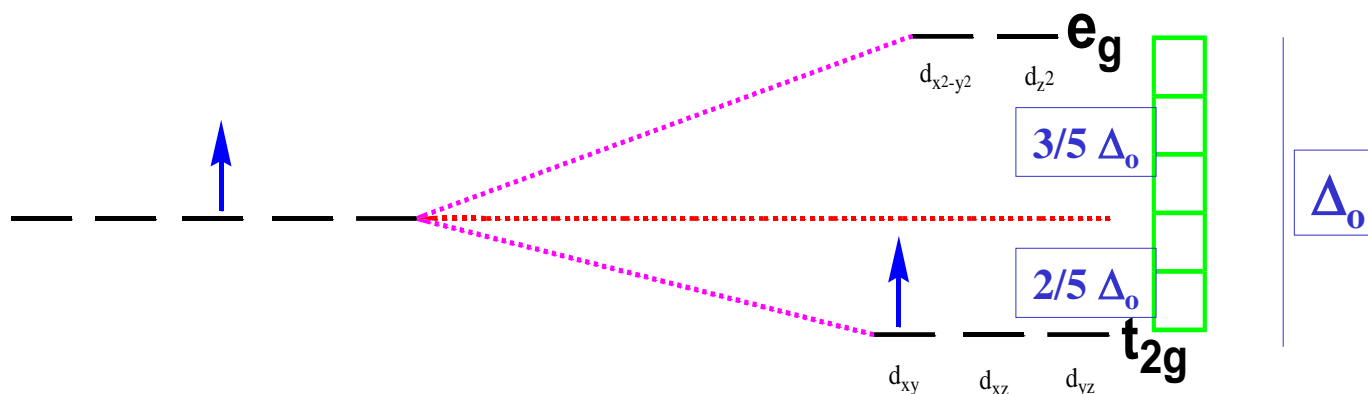
$$\Delta E \equiv 20,300 \text{ cm}^{-1}$$



Recordando concepto de EECC en $[ML_6] O_h$...

En el caso d^1 , el electrón ocupa un orbital t_{2g} .

Se dice que, con respecto al caso esférico, el complejo se estabiliza en $2/5 \Delta_o$:



$$EECC(d^1) = (2/5 \Delta_o)(1) - (3/5 \Delta_o)(0) = 2/5 \Delta_o$$

- La Energía de Desdoblamiento de Campo Cristalino Octaédrico (Δ_o) es la diferencia energética entre los orbitales d más energéticos (e_g) y los menos energéticos (t_{2g}).
- La Energía de Estabilización de Campo Cristalino (EECC) es la estabilidad que resulta de la unión M-L.

Recordando tipos de campos de ligantes en complejos octaédricos ideales...

Energía de Estabilización del Campo Cristalino (EECC) Para Complejos Con Geometría Octaédrica (N.C. = 6)

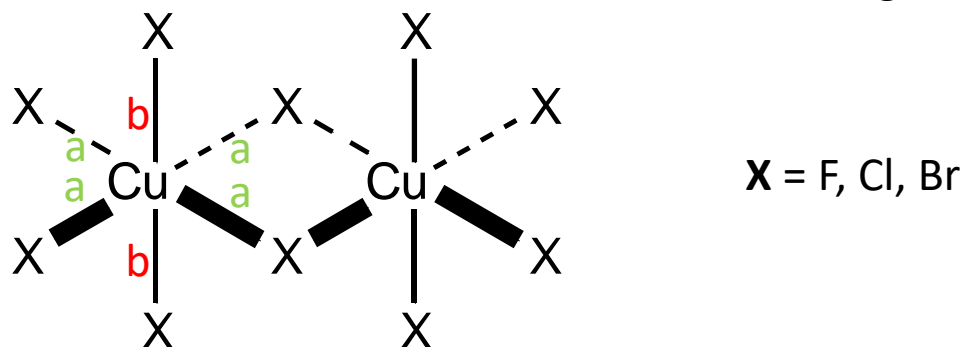
Configuración	Ejemplos	Campo Fuerte				Campo Débil			
		t_{2g}	e_g	No. de electrones desapareado	EECC	t_{2g}	e_g	No. de electrones desapareado	EECC
d^0	Ca^{2+}, Sc^{3+}	0	0	0	0	0	0	0	0
d^1	Ti^{3+}	1	0	1	$2/5 \Delta_o$	1	0	1	$2/5 \Delta_o$
d^2	V^{3+}	2	0	2	$4/5 \Delta_o$	2	0	2	$4/5 \Delta_o$
d^3	Cr^{3+}, V^{2+}	3	0	3	$6/5 \Delta_o$	3	0	3	$6/5 \Delta_o$
d^4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	4	0	2	$8/5 \Delta_o - EA$	3	1	4	$3/5 \Delta_o$
d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	5	0	1	$10/5 \Delta_o - 2EA$	3	2	5	0
d^6	Fe^{2+}, Co^{3+}	6	0	0	$12/5 \Delta_o - 2EA$	4	2	4	$2/5 \Delta_o$
d^7	Co^{2+}	6	1	1	$9/5 \Delta_o - EA$	5	2	3	$4/5 \Delta_o$
d^8	Ni^{2+}	6	2	2	$6/5 \Delta_o$	6	2	2	$6/5 \Delta_o$
d^9	Cu^{2+}	6	3	1	$3/5 \Delta_o$	6	3	1	$3/5 \Delta_o$
d^{10}	Cu^+, Zn^{2+}	6	4	0	0	6	4	0	0

EA: Energía de Apareamiento

2. Evidencia experimental:

Arreglos estructurales distorsionados

En el estado sólido, los halogenuros de cobre(II), en donde el Cu^{II} es un catión con configuración electrónica de valencia d^9 , muestran la estructura general:



con los siguientes datos estructurales*:

CuX_2	Cuatro enlaces Cu–X cortos (a en Å)	Cuatro enlaces Cu–X largos (b en Å)
CuF_2	1.93	2.27
CuCl_2	2.30	2.95
CuBr_2	2.40	3.18

¿Cómo es posible que haya diferentes longitudes de enlace Cu–X si todas son de la misma naturaleza?

CuCl₂ (Café-amarillo; monoclinico, C2/m)
Geometría octaédrica distorsionada (*en azul*)

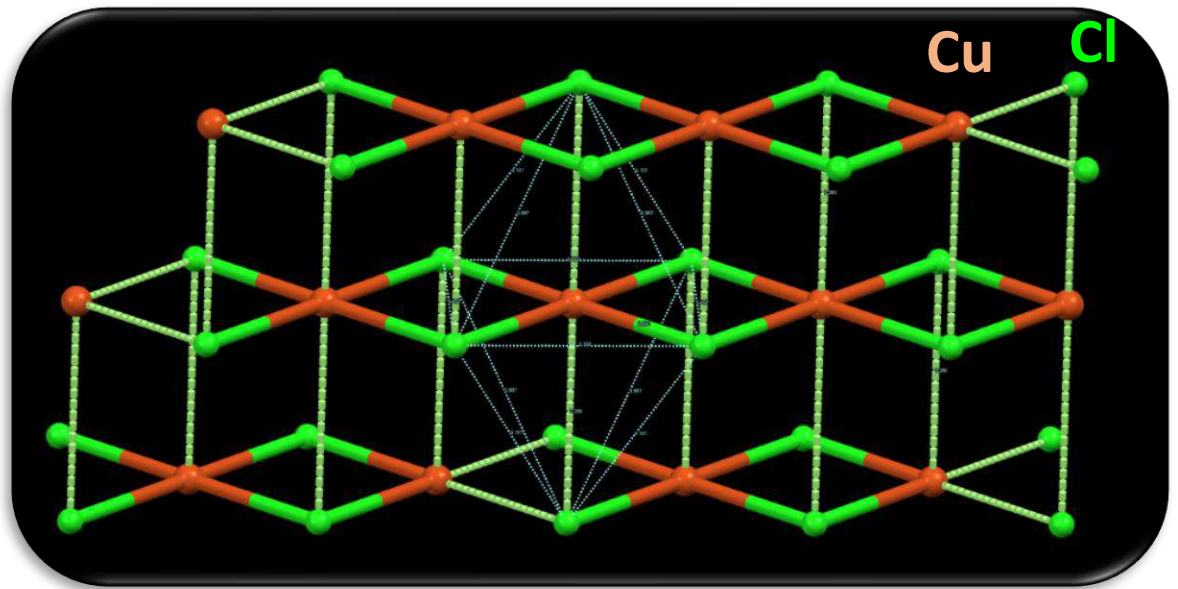


CuCl₂·2H₂O

120 °C
→



CuCl₂ anh



<https://materialsproject.org/materials/mp-30999/#>

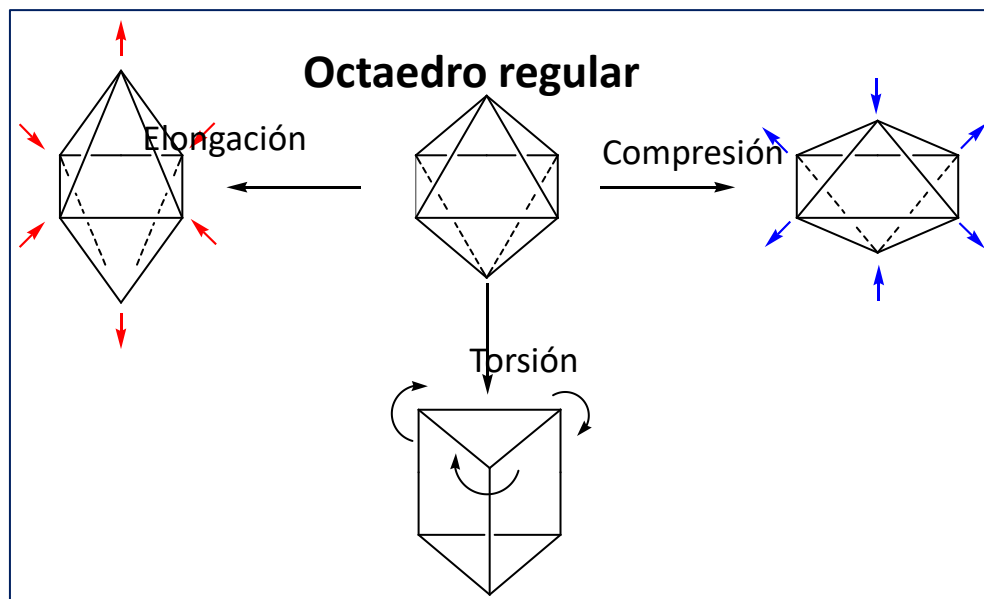
3. Teorema de Jahn-Teller



Teorema de Jahn-Teller (1937*)

Hermann Arthur Jahn y Edward Teller

“Cualquier molécula no lineal en un estado electrónico degenerado desigualmente ocupado será inestable y experimentará una distorsión hacia un sistema de menor simetría y menor energía rompiendo esa degeneración”



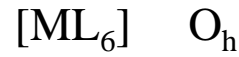
Distorsiones probables de un octaedro

* <https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rspa.1937.0142> (acceso octubre 2022)

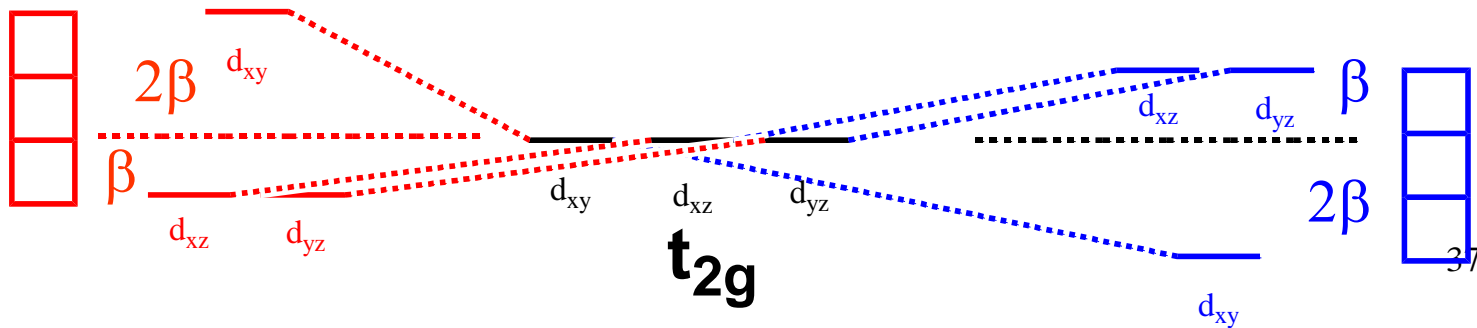
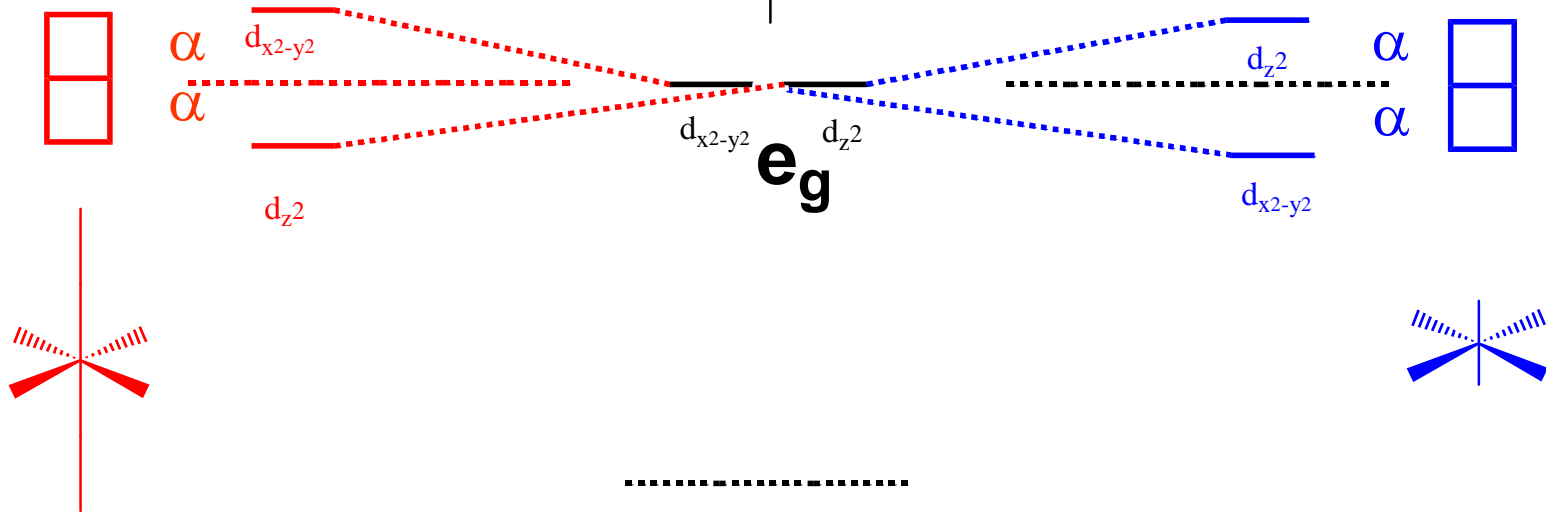
4. Casos límite

Aplicación de la TCC

Elongación a lo largo de z

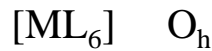


Compresión a lo largo de z

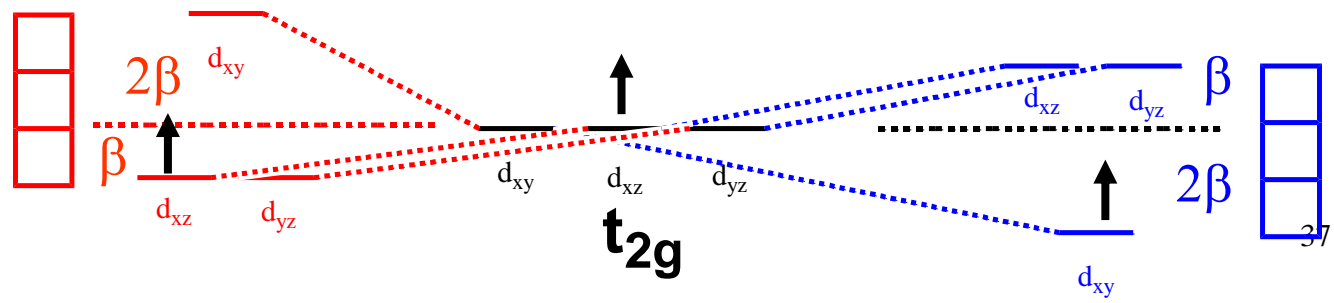
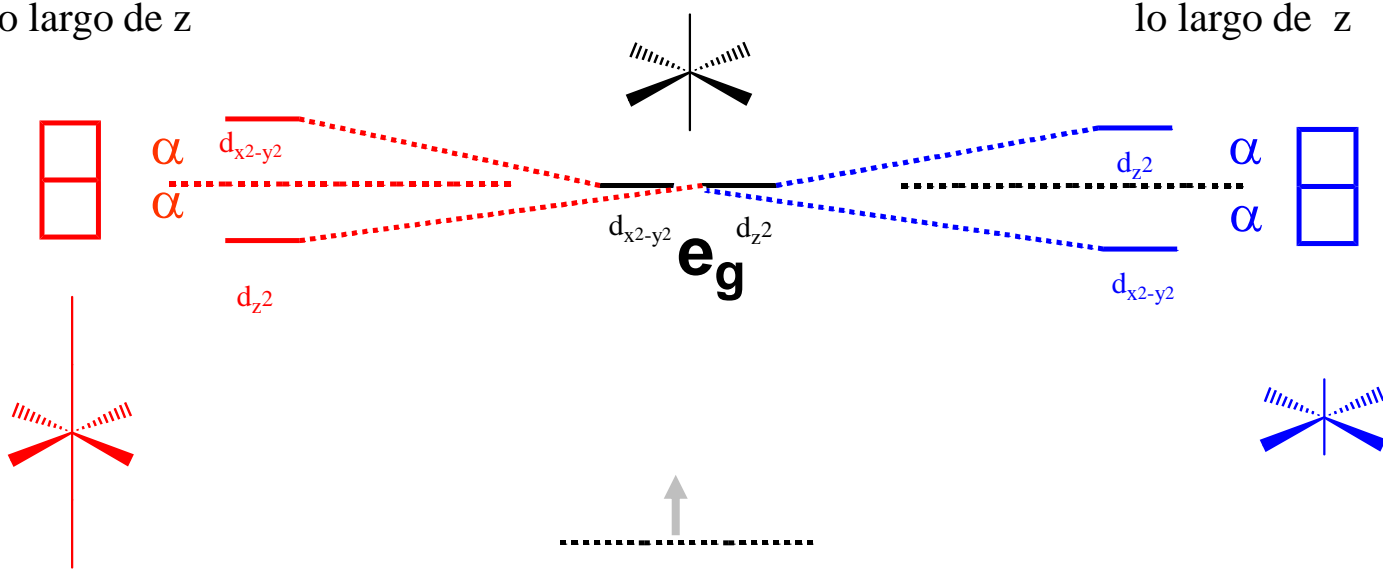


Aplicación de la TCC y llenado electrónico

Elongación a lo largo de z



Compresión a lo largo de z



¡más estable!

¡más estable!

Distorsiones esperadas en complejos $[ML_6]$ de acuerdo a la configuración d^n del ion metálico central

	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Efecto Jahn-Teller (campo débil)	dd	dd	ne	df	ne	dd	dd	ne	df	ne
Efecto Jahn-Teller (campo fuerte)	dd	dd	ne	dd	dd	ne	df	ne	df	ne

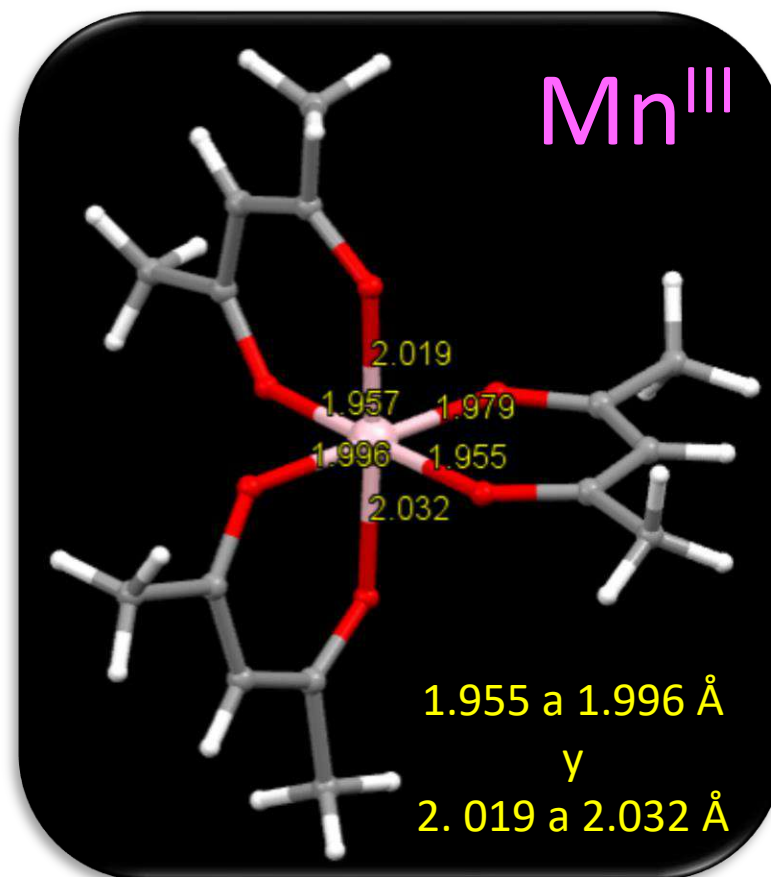
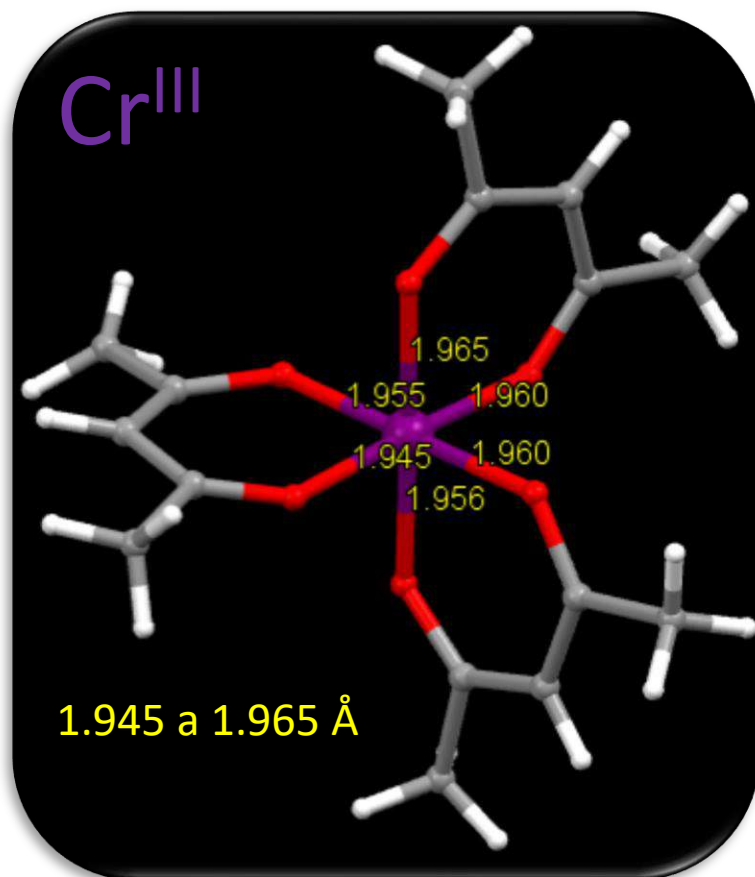
dd: Distorsión débil (puede ser observada o no)

df: Distorsión observada

ne: Distorsión no esperada debido al llenado electrónico

Los complejos de cobre(II) hexacoordinados (d^9) suelen presentar estructuras distorsionadas

Otro ejemplo de distorsión: Complejos $[M(\text{acac})_3]$
donde $M^{III} = \text{Cr} (d^3), \text{Mn} (d^4)$



Distancias M^{III} -O en Å

E. Arslan, R.A. Lalancette, I. Bernal (2017) *Struct.Chem.* **28**, 201

5. Comentarios finales



Puntos clave:

- La teoría de Jahn-Teller establece que, si hay orbitales degenerados con ocupación electrónica desigual, el sistema molecular experimentará una distorsión estructural (no predice si será **elongación** o compresión).
- Los ligantes en posición axial (*a lo largo del eje z*) de complejos de cobre(II) $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_6]$ suelen estar a una distancia más larga que los ligantes en el plano **xy** y experimentan reacciones de intercambio más rápidas.
- La geometría cuadrada de complejos de paladio(II) y platino(II) puede ser considerada como un caso extremo de la elongación de un arreglo octaédrico.

6. Bibliografía

Referencias para consultar:

Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M. y Armstrong, F. (2010) Shriver & Atkins Química Inorgánica (4a ed.). México: Mc Graw-Hill.

Huheey, J.E., Keiter, E.A. y Keiter, R.L. (1997) Química Inorgánica (4a ed). México: Oxford University Press.

Lawrance, G.A. (2010) Introduction to Coordination Chemistry. Reino Unido: John Wiley & Sons.

Li, W.K., Zhou, G.D. y Mak T. (2008) Advanced Structural Inorganic Chemistry. Reino Unido: Oxford University Press.

Miessler, G.L. y Tarr, D.A. (2011) Inorganic Chemistry (4a ed.). EUA: Prentice Hall.

Rodgers, G. E. (2011) Descriptive Inorganic, Coordination, and Solid State Chemistry (3a ed.). EUA: Brooks/Cole.

https://en.wikipedia.org/wiki/Jahn%E2%80%93Teller_effect#Historic_developments

<https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rspa.1937.0142>