

Jahn-Tellerov efekt u bakrovim(II) koordinacijskim spojevima s halogenidnim ionima

N. Penić,^a O. Mišura,^b M. Novak^a i D. Vušak^b

^aSveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek, Zavod za eksperimentalnu fiziku, Bijenička cesta 32, 10 000 Zagreb

^bSveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Horvátovac 102a, 10 000 Zagreb

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Sažetak

Istražena je strukturna deformacija bakrovih(II) oktaedarskih koordinacijskih spojeva tipa CuX_4A_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{A} =$ definiran kao bilo koji nemetal) uslijed Jahn-Tellerova efekta. U fokusu analize su deformacije prisutne u kutovima veza, duljinama veza te razlikama između duljina veza, s posebnom usporedbom *cis*- i *trans*-izomera. Na temelju parametara odstupanja oktaedarske strukture od idealne geometrije predložen je način klasifikacije za procjenu razine strukturne deformacije oktaedra. Rezultati ukazuju na prisutnost manjih ili vrlo malih deformacija ponajprije u strukturama koje pretežno sadrže monomernu kompleksnu vrstu te ne sadrže didentatne ligande, dok strukture s većim ili vrlo velikim deformacijama uglavnom sadrže didentatne ligande ili se sastoje od dimernih, trimernih ili polimernih kompleksnih vrsta. Jahn-Tellerov efekt manifestira se uglavnom kroz deformacije duljina veza između bakrova(II) iona i halogenidnih iona u odnosu na veze s heteroatomom. Analiza skupa od 123 koordinacijska spoja pokazala je učestalost *trans*-izomernih naspram *cis*-izomernih struktura, što je korelirano s većim oktaedarskim deformacijama, odnosno ukazuje na povezanost *cis*- i *trans*-izomerije i stupnja geometrijske deformacije oktaedarske strukture.

Ključne riječi

Bakar(II), halogenidi, Jahn-Tellerov efekt, koordinacijski spojevi, kristalne strukture, oktaedarska geometrija

1. Uvod

Uloga Jahn-Tellerova efekta¹ u znanosti o materijalima presudna je za razumijevanje svojstava materijala s obzirom na to da objašnjava geometrijsku distorziju koordinacijskih spojeva. Geometrijskom distorzijom sustav se stabilizira, što značajno utječe na sama topološka svojstva materijala.² Detaljnije spoznaje o Jahn-Tellerovom efektu pružaju dodatno znanje primjenjivo za što uspješnije dobivanje specifičnih topologija, što još uvijek ostaje jedan od glavnih sintetskih izazova s kojima se suočava zajednica kristalnog inženjerstva. Zbog toga je razumijevanje Jahn-Tellerovog efekta u kontekstu strukturne kemije od presudne važnosti za razvoj supramolekularnih sintetskih strategija usmjerenih na dizajn novih materijala.

Jahn-Tellerov efekt objašnjava različita svojstva materijala koja su ključna za dizajniranje funkcionalnih materijala u područjima kao što su elektronika, supravodljivost, kataliza i tehnologije magnetorezistencije. Budući da je na fundamentalnoj razini Jahn-Tellerov efekt uzrokovan distorzijom elektronskog oblaka, posljedice fenomena odražavaju se na elektronska svojstva materijala. Efekt stoga ima poseban značaj u oblikovanju i razumijevanju magnetskih svojstava s obzirom na to da određuje vrstu magnetizma prisutnu u materijalu, primjerice feromagnetizam, anti feromagnetizam ili čak metamagnetizam.^{3–8} U materijalima poput metalnih oksida i perovskita, utjecaj Jahn-Tellerova efekta značajan je i s obzirom na električnu vodljivost odnosno mobilnost elektrona. U kompleksnim oksidima, osobito

onima koji su uključeni u visokotemperaturnu supravodljivost^{9–11} ili kolosalnu magnetorezistenciju (engl. *colossal magnetoresistance*, CMR),¹² Jahn-Tellerov efekt igra ključnu ulogu u interakcijama elektrona i kristalne rešetke koje su temeljne za te pojave. Također, distorzija geometrije kompleksne vrste u kristalu može utjecati i na optičke apsorpcijske spektre materijala, osobito u kristalima koji sadrže metalne ione elemenata *d*-bloka, jer se distorzijom mijenjaju elektronski prijelazi te posljedično optičke karakteristike materijala.^{13–15}

Geometrijska distorzija tipično se pojavljuje u koordinacijskim spojevima elemenata *d*-bloka s određenim elektronskim konfiguracijama, a neki od metalnih iona koji podliježu Jahn-Tellerovom efektu uključuju Cr^{2+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Ni^{3+} i Cu^{2+} .¹ Ovom studijom analizirani su bakrovi(II) koordinacijski spojevi oktaedarske geometrije uzimajući u obzir da je Jahn-Tellerov efekt u najvećoj mjeri izražen u strukturama koje sadrže bakrovi(II) ion te su posljedično prisutne geometrijske distorzije istražene na većem broju struktura. U koordinacijskim spojevima bakra(II) distorzija se uglavnom očituje produljenjem ili skraćanjem aksijalnih veza u oktaedarskim geometrijama. Razumijevanje distorzija ključno je za bolji uvid u značajke koje utječu na, primjerice, strukturnu stabilnost, elektronska i magnetska svojstva te reaktivnost bakrovih(II) kompleksa u katalizi, koordinacijskoj kemiji i biološkim sustavima. Analiza geometrijskih parametara provedena je na skupu bakrovih(II) koordinacijskih spojeva tipa CuX_4A_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{A} =$ definiran kao bilo koji nemetal). Zbog izazova u sintezi, nestabilnosti određenih konfiguracija, steričkih i elektronskih razmatranja te konkurencije s drugim magnetskim materijalima navedeni materijali rjeđe su istraživani.¹⁶ Upravo

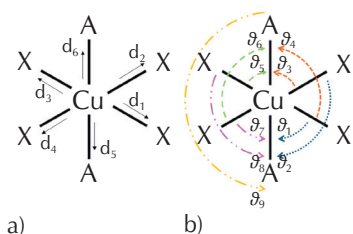
* Autor za dopisivanje: Nikolina Penić, mag. educ. phys. et chem.
E-pošta: penic@phy.hr

zbog toga, navedeni sustavi tipa CuX_4A_2 uzeti su kao presjek oktaedarskih koordinacijskih spojeva, tj. manji ciljani ispitivani uzorak u ovom istraživanju da bi omogućili dobiti uvid u fundamentalnu povezanost oktaedarske geometrijske distorzije i fizikalnih svojstava (magnetskih, električnih, optičkih, mehaničkih) materijala.

Strukturna analiza predstavljena u ovom radu temelji se na trenutačno dostupnim kristalnim strukturama iz kristalografske baze podataka (engl. *Cambridge Structural Database*, CSD)¹⁶ s fokusom na geometrijske aspekte Jahn-Tellerovih distorzija u bakrovim(II) koordinacijskim spojevima s obzirom na to da Jahn-Tellerov efekt ima presudnu ulogu u određivanju duljina veza, kutova veza i, općenito, simetrije samog spoja. Ta analiza geometrijskih parametara odabranih oktaedarskih kristalnih struktura halogenida bakra(II) prvo je istraživanje u kojem se strukturni parametri kvantitativno koreliraju s razinom deformacije kompleksne vrste oktaedarske geometrije što čini podlogu za daljnje statističke analize.

2. Pretraga kristalografske baze podataka (engl. *Cambridge Structural Database*, CSD)

Za istraživanje geometrijskih parametara u kristalnim strukturama gdje je Jahn-Tellerov efekt izražen provedeno je istraživanje strukturnih podataka pohranjenih u CSD bazi podataka za bakrove(II) koordinacijske spojeve tipa CuX_4A_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{A} =$ definiran kao bilo koji nemetal).¹⁶ Parametrima pretrage osigurano je da bakrov(II) ion ima koordinacijski broj šest, odnosno da je povezan s četiri halogenidna iona (X^-) i dva heteroatoma (A) s kojima ostvaruje oktaedarsku geometriju. Duljine veza $\text{Cu}-\text{X}$ definirane su kao duljine veza d_1-d_4 , dok su duljine veza $\text{Cu}-\text{A}$ definirane kao duljine veza d_5 i d_6 (slika 1a). Kutovi $\text{A}-\text{Cu}-\text{X}$ definirani su kao $\vartheta_1-\vartheta_8$, a kut $\text{A}-\text{Cu}-\text{A}$ definiran je kao kut ϑ_9 (slika 1b).



Slika 1 – Definirane veze (a) i kutovi (b) u modelu koordinacijskog spoja Cu(II) za pretragu oktaedarskih halogenidnih spojeva

Fig. 1 – Defined bonds (a) and angles (b) in the model of the Cu(II) coordination complex used in the search for octahedral halide compounds

Pretraga strukturnih podataka provedena je na temelju kriterija za definiranje veza u oktaedarskoj koordinaciji Cu(II)

kompleksa gdje su veze definirane kao kovalentne. Važno je napomenuti da rezultati pretrage strukturiranih podataka nisu ručno filtrirani. U analizu su uključeni skupovi podataka kojima su određene 3D koordinate atoma.

3. Rezultati i rasprava

Pretragom kristalografske baze podataka izdvojeno je 114 skupova podataka s oktaedarskom koordinacijom bakrovih(II) kompleksa od kojih su 123 simetrijski neovisna kompleksa (Dodatak, tablica TD1). Ustanovljeno je da se Jahn-Tellerov efekt češće javlja kroz deformaciju duljine veza između bakrova(II) iona i halogenidnih iona (110 simetrijski neovisnih kompleksa, 89,4 %) nego kroz deformaciju duljine veza između bakrova(II) iona i heteroatoma (13 simetrijski neovisnih kompleksa, 10,6 %).

3.1. Utjecaj Jahn-Tellerova efekta na kutnu deformaciju oktaedarskih kompleksnih vrsta

Kompleksnu vrstu čine središnji ion (Cu(II)) okružen sa šest atoma/iona ili skupina (X/A) smještenih u geometriji oktaedra. Konfiguracija u kojoj kutovi $\text{X/A}-\text{Cu}-\text{X}$ iznose 90° , a kutovi između aksijalnih veza $\text{A}-\text{Cu}-\text{A}$ 180° je konfiguracija idealne oktaedarske geometrije. Deformacija idealnog oblika oktaedra koju kompleks trpi uslijed Jahn-Tellerova efekta utvrđena je analizom strukturnih podataka odnosno analizom devijacije kuta u oktaedarskoj sferi bakrova(II) iona. Na temelju odstupanja od idealnog kuta (devijacije) definirana je razina deformacije (tablica 1).

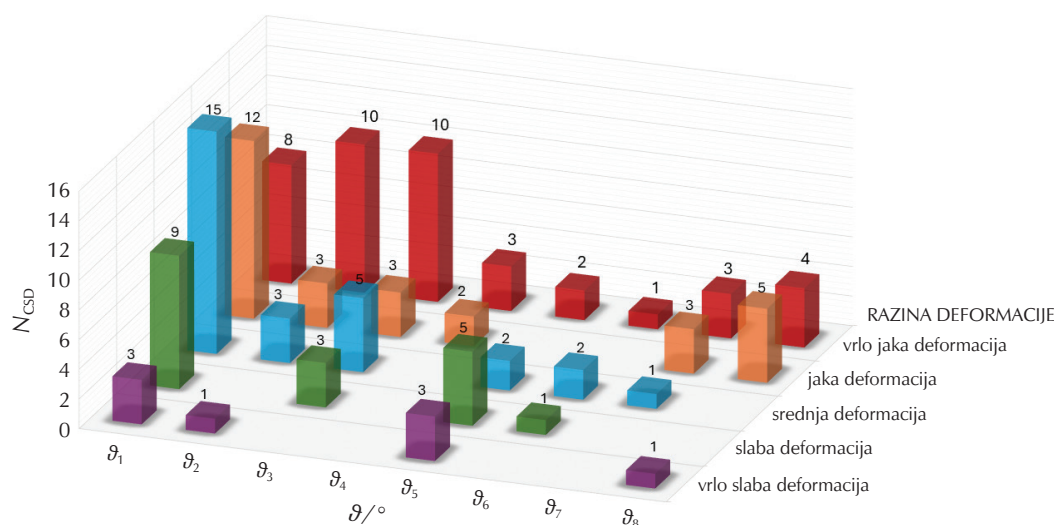
Prema predloženoj razini deformacije oktaedarske strukture (tablica 1), strukturnom analizom skupa bakrovih(II) kompleksa s oktaedarskom geometrijom (123 simetrijski neovisna kompleksa) može se izdvojiti osam struktura s vrlo slabom distorzijom, odnosno gotovo idealnom oktaedarskom geometrijom, 18 struktura vrlo slabe distorzije, po 28 struktura srednje i jake distorzije oktaedarske geometrije te 41 struktura koje pokazuju vrlo jaku distorziju, odnosno vrlo značajnu deformaciju oktaedarske sfere. Nadalje, analizom su slučajevi slabe, srednje i jake deformacije struktura korelirani s kutom ϑ_1 koji pokazuje najveće odstupanje od idealnog kuta. U slučaju vrlo jake deformacije najveće odstupanje od idealnog kuta pokazuju kutovi ϑ_2 i ϑ_3 , pri čemu su kutovi podjednake razine distorzije. Učestalost odstupanja kutova unutar gradacije utjecaja Jahn-Tellerova efekta na oktaedarsku geometriju prikazana je na slici 2.

Rezultati analize pokazuju da strukture s vrlo slabom ili slabom deformacijom uglavnom predstavljaju monomerne jedinice bez didentatnog liganda, no u većini slučajeva slabe deformacije primijećeno je da se molekula vode nalazi u aksijalnoj poziciji. Suprotno tome, uočeno je da strukture s jakim i vrlo jakim deformacijom oktaedarske sfere sadrže didentatni ligand ili se sastoje od monomernih, dimernih ili trimernih jedinica, pri čemu oktaedarska jedinica poprima značajniju kutnu deformaciju (slika 3). Prilikom analize podataka nije promatran utjecaj drugih parametara poput veličine kelatnog prstena, steričkog efekta i drugih, pri čemu treba istaknuti da oni nisu isključeni.

Tablica 1 – Razina kutne deformacije oktaedarskih kompleksnih vrsta bakra(II) uslijed Jahn-Tellerova efekta

Table 1 – Gradation of the increasing impact of the Jahn-Teller effect on the angular deformation of copper(II) coordination compounds

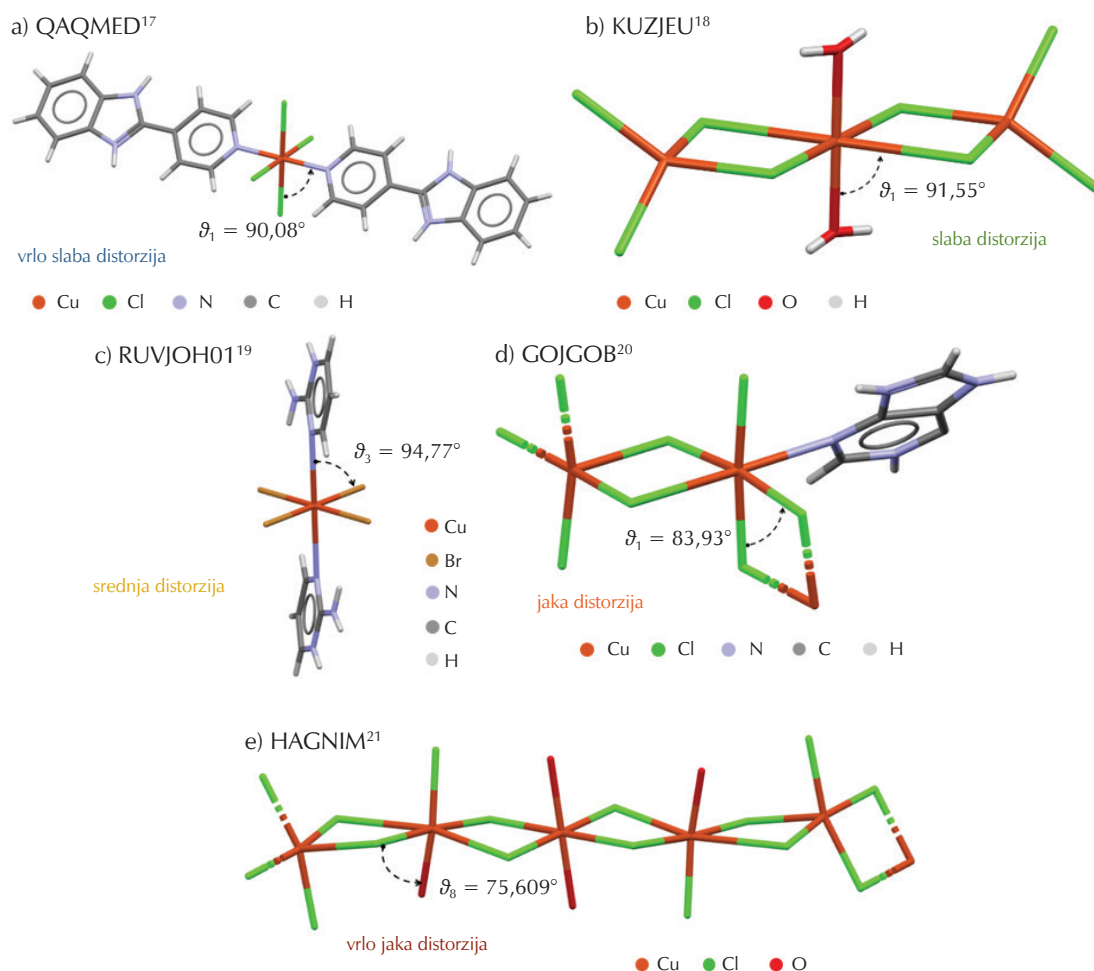
Razina deformacije	Opis	Odstupanje od idealnog kuta	Broj simetrijski neovisnih kompleksa
vrlo slaba distorzija	▶ oktaedarska struktura ostaje gotovo idealna	< 1°	8
slaba distorzija	▶ odstupanje od oktaedarske simetrije je minimalno s manjim razlikama u duljinama veza – oktaedarska struktura uglavnom očuvana	1° – 2°	18
srednja distorzija	▶ deformacija postaje izraženija, a kutovi odstupaju od 90° i 180° ▶ elektronska asimetrija zbog Jahn-Tellerova efekta postaje značajnija, utječući na ukupnu stabilnost kompleksa	2° – 5°	28
jaka distorzija	▶ oktaedarski oblik je jasno deformiran, sa značajno izduženim/skraćenim duljinama veza s obzirom na druge duljina veza u oktaedru ▶ Jahn-Tellerov efekt znatno utječe na elektronsku strukturu	5° – 10°	28
vrlo jaka distorzija	▶ velika elongacija/kompresija duljina veza koja dovodi do vrlo velikog odstupanja od idealne oktaedarske simetrije	> 10°	41

Slika 2 – Broj struktura u kristalografskoj bazi podataka (N_{CSD}) s najjačom Jahn-Tellerovom kutnom deformacijom u odnosu na kut deformacije ϑ i razinu deformacijeFig. 2 – Number of CSD-published cases (N_{CSD}) with the strongest Jahn-Teller angular distortion with respect to distortion angle ϑ and degree of angular deformation

3.2. Utjecaj Jahn-Tellerova efekta na duljine veza u oktaedarskim kompleksnim vrstama

Osim kutne deformacije, analizirane su deformacije duljina veza u bakrovim(II) oktaedarskim geometrijama. Duljine veza izravno su korelirane s elektronskom konfiguracijom i energijskim razinama d -orbitala u Cu(II) kompleksnim vrstama, stoga su analizirane duljine veza i vrste koordiniranih atoma na središnji metalni centar s obzirom na razinu deformacije geometrijske distorzije. Prije analize deformacije duljina veza istražena je kristalografska baza podataka na temelju duljina veza između bakra(II) i atoma X (X = F, Cl, Br) da bi se stekao opći uvid u distribuciju ra-

zličitih vrsta duljina veza i usporedili ih s onima u deformiranoj oktaedarskoj koordinaciji uzrokovanom Jahn-Tellerovim efektom. Istraživanje strukturalnih podataka provedeno je na temelju vrsta veza: Cu–F, Cu–Cl i Cu–Br. Tijekom pretrage odabrani kriterij bio je da kompleksna vrsta bakra(II) ima oktaedarsku geometriju. Provedene su dvije pretrage: u jednoj su pretraženi svi kompleksi bakra(II) s isključivo jednostrukim vezama, dok su u drugoj pretraženi kompleksi u kojima su samo Cu–X/A veze jednostruke, dok je preostalih pet moglo biti “bilo koja veza”. U obje pretrage uključeni su samo oni skupovi podataka kojima su određene 3D koordinate atoma. Rezultati pretrage prikazani su u tablici 2, gdje je prikazana duljina veze između



Slika 3 – Odabrani koordinacijski spojevi s različitim razinama kutnih deformacija; a) Struktura QAQMED, $[\text{CuCl}_4(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_6)]^{17}$ u kojoj ϑ_1 pokazuje najveće odstupanje od idealnog kuta od $0,08^\circ$, b) Struktura KUZJEU, $\{[\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2(15\text{C}5) \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ($15\text{C}5 = 15\text{-kruna-5 eter}$)¹⁸ u kojoj ϑ_1 pokazuje najveće odstupanje od idealnog kuta od $1,55^\circ$, c) Struktura RUVJOH01, $[\text{CuBr}_4(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3)_2]^{19}$ u kojoj ϑ_3 pokazuje najveće odstupanje od idealnog kuta od $4,77^\circ$, d) Struktura GOJGOB, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4)]_n^{20}$ u kojoj ϑ_1 pokazuje najveće odstupanje od idealnog kuta od $6,07^\circ$, e) Struktura HAGNIM, $(\text{H}_2\text{aza})_5[\text{Cu}_5\text{Cl}_{14}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}^{21}$ u kojoj ϑ_8 pokazuje najveće odstupanje od idealnog kuta od $14,39^\circ$

Fig. 3 – Selected coordination compounds with different levels of angular deformation; a) Structure QAQMED, $[\text{CuCl}_4(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_6)]^{17}$ where ϑ_1 shows the greatest deviation from the ideal angle by 0.08° , b) Structure KUZJEU, $\{[\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2(15\text{C}5) \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ($15\text{C}5 = 15\text{-Crown-5 ether}$)¹⁸ where ϑ_1 shows the greatest deviation from the ideal angle by 1.55° , c) Structure RUVJOH01, $[\text{CuBr}_4(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3)_2]^{19}$ where ϑ_3 shows the greatest deviation from the ideal angle by 4.77° , d) Structure GOJGOB, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4)]_n^{20}$ where ϑ_1 shows the greatest deviation from the ideal angle by 6.07° , e) Structure HAGNIM, $(\text{H}_2\text{aza})_5[\text{Cu}_5\text{Cl}_{14}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}^{21}$ where ϑ_8 shows the greatest deviation from the ideal angle by 14.39°

Tablica 2 – Distribucija duljina veza Cu–X (X = F, Cl, Br) u oktaedarskim kompleksnim vrstama bakra(III)

Table 2 – Occurrence of a specific type of bond length, Cu–X (X = F, Cl, Br), in structures, and their length distribution

Veza	Pretraga prema kovalentnoj vezi		Pretraga prema parametru "any bond"	
	Skupovi podataka	Približni raspon duljine veze	Skupovi podataka	Približni raspon duljine veze
Cu–F	122	2,2 Å – 2,79 Å	253	2,1 Å – 2,76 Å
Cu–Cl	680	2,2 Å – 2,9 Å	1 016	2,2 Å – 2,9 Å
Cu–Br	165	2,2 Å – 3,2 Å	269	2,2 Å – 3,2 Å

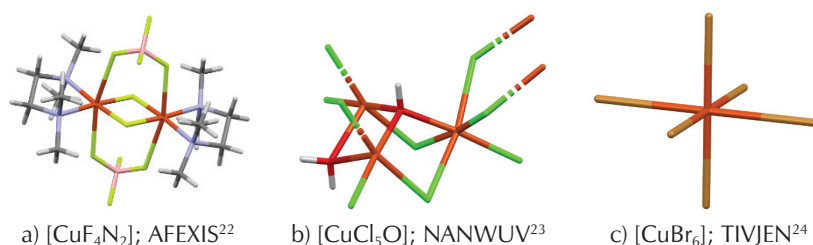
različitih kemijskih vrsta, koliko se struktura pojavljuje u CSD bazi podataka i raspon duljina veza.

Tablica prikazuje distribuciju odabranih duljina veza, međutim, važno je napomenuti da najčešće duljine Cu–F veza padaju unutar raspona 2,4 – 2,6 Å, Cu–Cl unutar 2,3 – 2,4 Å i oko 2,8 Å, Cu–Br unutar 2,4 – 2,5 Å i Cu–O oko 1,95 Å. U usporedbi s drugom pretragom, primjećuje se mala razlika u histogramima duljina veza, gdje su vrhovi u drugoj pretrazi ili pomaknuti ili koncentriraniji oko određene duljine veze. Dodatno, histogrami distribucije duljina veza prikazani su u dodatku (slike SD1 – SD6).

U slučaju kad Jahn-Tellerov efekt nastaje deformacijom duljina veza Cu–X (skraćanjem ili produljenjem), otkriveno je da od 110 simetrijski neovisnih kompleksa samo četiri kompleksa pokazuju Jahn-Tellerov efekt putem udaljeno-

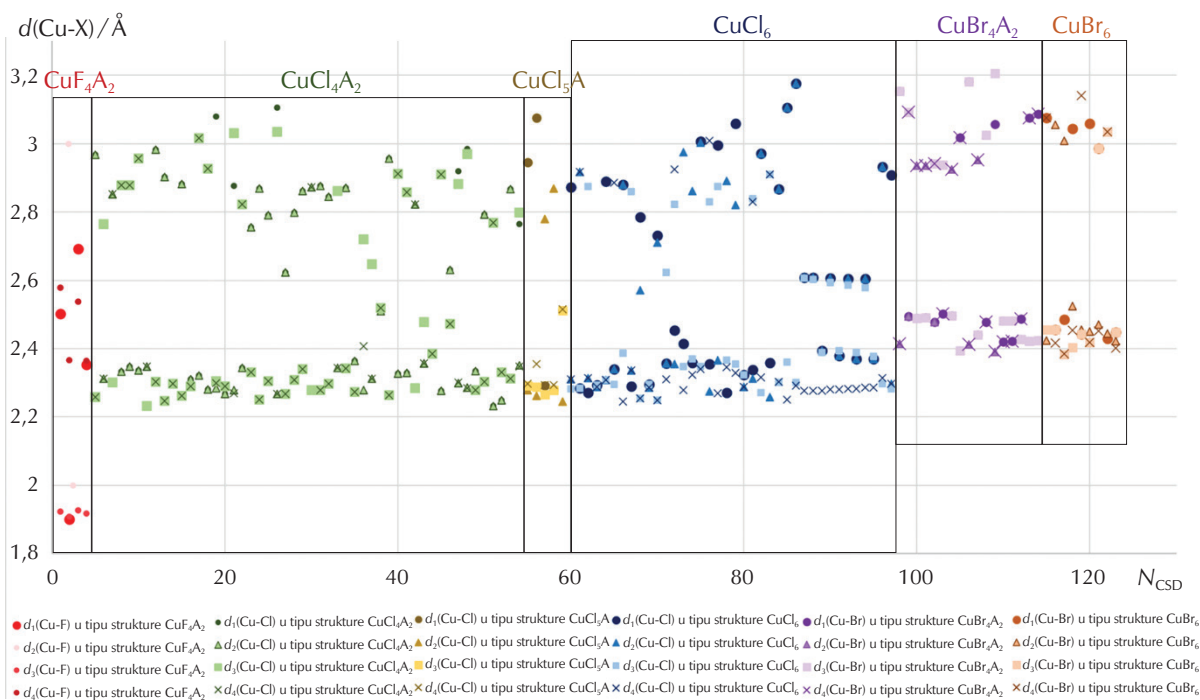
sti Cu–F (pronađen tip strukture CuF_4A_2), 84 kompleksa putem udaljenosti Cu–Cl (pronađeni tipovi strukture CuCl_4A_2 , CuCl_5A i CuCl_6) i 22 kompleksa putem udaljenosti Cu–Br (pronađeni tipovi strukture CuBr_4A_2 i CuBr_6) (slika 4). Konkretno, Jahn-Tellerov efekt je izražen u kompleksnim vrstama CuCl_6 (45 kompleksa) i CuBr_6 (8 kompleksa), a te strukture su se u analizi strukturnih podataka promatrale zasebno.

Distribucija duljina veza d_1 , d_2 , d_3 i d_4 između različitih kemijskih vrsta Cu–X (slika 5) u odabranim oktaedarskim koordinacijama bakrovih(II) spojeva pokazala je da duljine kraćih veza u prosjeku iznose između 2,2 i 2,6 Å, dok dulje duljine veza variraju od 2,8 do 3,2 Å. Analizirajući podatke, uočeno je da bilo da se radi o duljini d_1 , d_2 , d_3 i d_4 utvrđeno je da duljine veza Cu–F imaju prosjek oko 2,3 i 2,5 Å, Cu–Cl imaju prosjek između 2,2 i 2,4 Å i 2,8 do



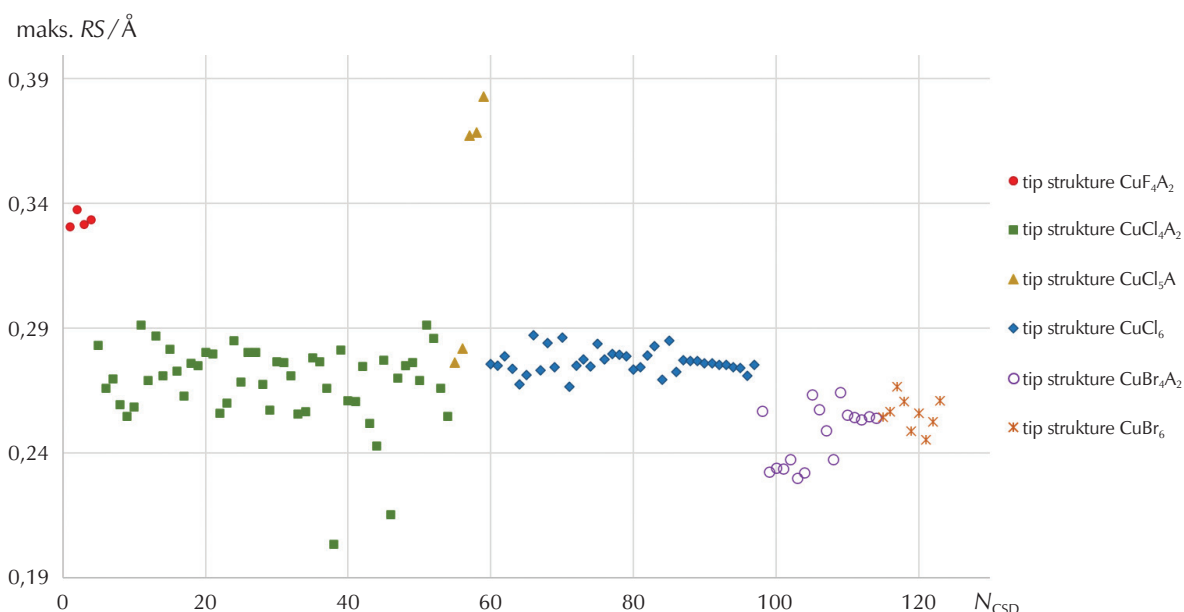
Slika 4 – Odabrane oktaedarske kompleksne vrste bakra(II) s različitim halogenim atomima: a) struktura tipa CuF_4A_2 ; AFEXIS²², b) struktura tipa CuCl_5A ; NANWUV²³, c) struktura tipa CuBr_6 ; TIVJEN²⁴

Fig. 4 – Selected octahedral complex species of copper(II) with different halogen atoms: a) structure type CuF_4A_2 ; AFEXIS²², b) structure type CuCl_5A ; NANWUV²³, c) structure type CuBr_6 ; TIVJEN²⁴



Slika 5 – Distribucija Cu–X veznih duljina ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) u svim pronađenim tipovima strukture CuF_4A_2 , CuCl_4A_2 , CuCl_5A i CuCl_6 , CuBr_4A_2 i CuBr_6

Fig. 5 – Four Cu–X bond distances d_1 , d_2 , d_3 and d_4 in all identified structure types of CuF_4A_2 , CuCl_4A_2 , CuCl_5A and CuCl_6 , CuBr_4A_2 and CuBr_6



Slika 6 – Maksimalno relativno skraćenje za duljine veza Cu–X (X = F, Cl, Br) u tipovima struktura CuF_4A_2 , CuCl_4A_2 , CuCl_5A i CuCl_6 , CuBr_4A_2 i CuBr_6

Fig. 6 – Maximum relative shortening of Cu–X (X = F, Cl, Br) bonds in the structure types of CuF_4A_2 , CuCl_4A_2 , CuCl_5A and CuCl_6 , CuBr_4A_2 and CuBr_6

3,0 Å neovisno radi li se o tipu strukture CuCl_4A_2 , CuCl_5A i CuCl_6 . Za duljine veza Cu–Br uočeno je da su malo dulje od Cu–F/Cl duljine veza te njihov prosjek iznosi između 2,4 i 2,5 Å i 2,9 i 3,1 Å. Za razliku od Cu–Cl duljine veza, Cu–Br duljine veza su poprilično jednako raspodijeljene za raspon 2,4 i 2,5 Å za oba tipa struktura (CuBr_4A_2 i CuBr_6), dok u rasponu između 2,9 i 3,1 Å duljine veza u tipu strukture CuBr_6 pokazuju veće duljine, samo iznad 3,0 Å. Sve navedeno u skladu je s distribucijom duljina veza prema pretrazi prema kovalentnoj vezi i prema parametru “bilo koja veza” (engl. *any bond*).

Nadalje, ispitivanje distribucije duljina veza u odabrana 123 simetrijski neovisna kompleksa provedeno je uzimajući u obzir i relativno skraćenje (RS) prema formuli:

$$RS = \frac{[r(\text{Cu}) + r(\text{X})] - d(\text{Cu} - \text{X})}{r(\text{Cu}) + r(\text{X})} \quad (1)$$

gdje su $r(\text{Cu})$ i $r(\text{X})$ van der Waalsovi radijusi atoma bakra i halogenih elemenata, dok je d duljina kemijske veze. Relativno skraćenje je koristan deskriptor za usporedbu jakosti kemijske veze između različitih kemijskih vrsta, jer se njime izuzima utjecaj vrste atoma (veličina). Cilj te analize strukturnih podataka bio je vidjeti postoji li utjecaj kemijske vrste na duljinu veze Cu–X (X = F, Cl, Br). Na slici 6 prikazano je maksimalno relativno skraćenje za tipove struktura CuF_4A_2 , CuCl_4A_2 , CuCl_5A i CuCl_6 , CuBr_4A_2 i CuBr_6 .

Iz slike 6, koja prikazuje maksimalno relativno skraćenje za Cu–X veznu duljinu navedenih tipova struktura uočeno je da postoji utjecaj kemijskog svojstva atoma na samu duljinu veze. Tako kod koordinacijskih spojeva tipa CuF_4A_2

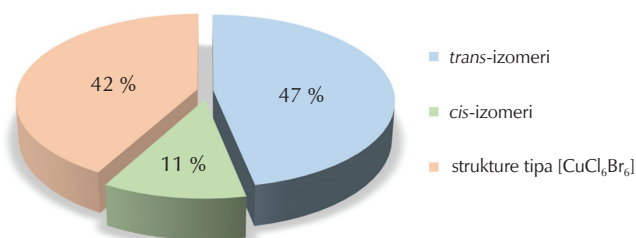
duljine veza Cu–F pokazuju najveće relativno skraćenje, što ukazuje na to da postoji utjecaj kemijskih svojstava fluora na samu duljinu veze. Kod Cu–Cl veznih duljina nije uočeno odstupanje maksimalnog relativnog skraćenja u ovisnosti o tipu strukture (CuCl_4A_2 , CuCl_5A i CuCl_6). Za razliku od navedenog, Cu–Br duljine veza pokazuju malo veće relativno skraćenje u tipovima struktura CuBr_6 u odnosu na CuBr_4A_2 .

Distribucija veznih duljina Cu–A u strukturama u kojima se Jahn-Tellerov efekt opaža kroz udaljenost između Cu i heteroatoma (A) nije detaljnije obrađena. Nadalje, pronađeno je da se u kompleksnim vrstama tipa CuX_4A_2 (u kojima je vezna distorzija ostvarena samo kroz Cu–A veze) distorzija javlja kroz udaljenosti O–Cu–O u četiri strukture, kroz udaljenosti N–Cu–N u četiri strukture, a kroz udaljenosti S–Cu–S u samo jednoj strukturi.

3.3. Utjecaj *cis*- i *trans*-izomera na Jahn-Tellerov efekt u oktaedarskim kompleksnim vrstama

U oktaedarskim kompleksima Jahn-Tellerov efekt značajno utječe na geometriju i stabilnost *cis*- i *trans*-izomera, ovisno o rasporedu identičnih liganada. Kada su dva identična liganda postavljena nasuprot jedan drugome (*trans*-), Jahn-Tellerov efekt obično se manifestira jače, osobito kad distorzija uzrokuje produljenje ili kompresiju duž osi definirane tim *trans*-ligandima. To omogućuje kompleksu da učinkovitije prilagodi distorziju, često rezultirajući stabilnijom strukturom. Sposobnost *trans*-izomera da se prilagode tom produljenju ili kompresiji, obično ih čini stabilnijima, jer je distorzija veza raspoređena duž osi,

smanjujući ukupno strukturno naprezanje. S druge strane, kad su dva identična liganda postavljena jedan do drugog (*cis*-), Jahn-Tellerova distorzija može biti manje povoljna. Ta distorzija može uzrokovati nejednake duljine veza između susjednih liganada, što dovodi do nejednakog naprezanja i destabilizira *cis*-oblik. Blizina liganada u *cis*-rasporedu stvara ograničenije okruženje, čineći da se kompleks teže prilagodi Jahn-Tellerovoj distorziji, što može rezultirati manjom stabilnošću u odnosu na *trans*-izomer.²⁵ Općenito, opseg Jahn-Tellerove distorzije ovisi o elektroničkoj konfiguraciji metalnog središta i prirodi liganada. Dok *trans*-izomeri obično bolje podnose distorziju i često su stabilniji, *cis*-izomeri mogu imati problema s prilagodbom distorziji, što dovodi do nejednakih duljina veza i strukturalnog naprezanja. To čini Jahn-Tellerov efekt ključnim faktorom u određivanju geometrije i stabilnosti *cis*- i *trans*-izomera u oktaedarskim kompleksima. Analiza strukturnih podataka pokazala je da od 123 identificirane simetrijski neovisne kompleksne vrste, 72 je tipa CuX_4A_2 (58 % promatranih kompleksnih vrsta). Njih 58 (47 %) pokazuje *trans*-izomeriju, dok samo 14 (11 %) pokazuje *cis*-izomeriju, što je u skladu s teorijskom osnovom koja podržava veću stabilnost *trans*-izomera.

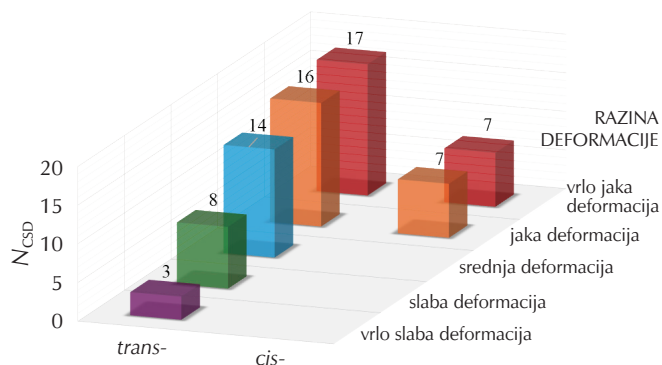


Slika 7 – Raspodjela *cis*- i *trans*-izomera u analiziranim kompleksnim vrstama

Fig. 7 – Distribution of *cis* and *trans* isomers in analysed structures

Jahn-Tellerov efekt obično uzrokuje značajniju strukturalnu distorziju u *trans*-izomerima u odnosu na *cis*-izomere, jer *trans*-izomeri bolje podnose produljenje ili kompresiju veza. Ta prilagodljivost poboljšava njihovu stabilnost i dovodi do izraženijih promjena u geometriji kompleksa, s većim odstupanjima od idealnog oktaedarskog oblika. Kao rezultat toga, očekuje se da će ukupno biti više struktura *trans*-izomera. Dodatno, *trans*-izomeri će vjerojatno podlijetati jačim distorzijama, što ih čini češćima u kategorijama s vrlo jakim i jakim distorzijama. S druge strane, teža prilagodba *cis*-izomera distorziji često se odražava u nejednakim duljinama veza i kutovima veza. To ih čini manje podložnima jakim distorzijama, rezultirajući manje deformiranim oktaedarskom geometrijom. Posljedično, očekuje se da će ukupno biti manje struktura *cis*-izomera.

Analiza podataka o strukturama otkrila je jasnu tendenciju povećanja broja *trans*-izomernih struktura kako se jačina oktaedarske distorzije povećava. Samo tri *trans*-izomera pokazuju vrlo slabu deformaciju zbog Jahn-Tellerova efekta, dok 16 prikazuju jaku deformaciju, a 17 vrlo jaku deformaciju. S druge strane, *cis*-izomeri pokazuju drugačiji



Slika 8 – Raspodjela *cis*- i *trans*-izomera s obzirom na razinu kutne deformacije

Fig. 8 – Distribution of *cis* and *trans* isomers concerning the degree of angular deformation

obrazac. Ne samo da je ukupno manje *cis*-izomera već više *cis*-strukture pokazuje vrlo jaku ili jaku distorziju u odnosu na ostale, što je u skladu s literaturnim podacima. Ta povezanost dodatno naglašava da Jahn-Tellerov efekt različito utječe na *trans*- i *cis*-izomere, kako u pogledu broja struktura, tako i u pogledu stupnja distorzije. Svaka-ko, zbog malog broja *cis*-izomernih struktura u odnosu na *trans*-izomere vrlo je teško donijeti značajniji zaključak o ovisnosti *cis*- i *trans*-izomera o razini kutne deformacije za koji bi bila potrebna veća količina podataka da bi se mogla dobiti bolja statistička raspodjela.

Budući da je Jahn-Tellerov efekt obično izraženiji u *trans*-izomerima, osobito kad dovodi do produljenja ili kompresije veza duž osi koju čine *trans*-ligandi, ti se kompleksi mogu učinkovitije prilagoditi distorziji, često rezultirajući povećanom stabilnošću. Stoga je provedena analiza kutova veza u strukturama s *trans*-ligandima. S obzirom na njihovu veću stabilnost, očekuje se da će ta stabilnost biti odražena u simetriji kutova veza ili duljina veza.

Tablica 3 – Simetrija kutova u *trans*-kompleksima deformiranim uslijed Jahn-Tellerova efekta

Table 3 – Symmetry of bond lengths and angles in *trans* complexes distorted due to the Jahn-Teller effect

Trans-izomeri					
37 struktura		14 struktura		2 strukture	1 struktura
$\vartheta_1 = \vartheta_6$		$\vartheta_1 = \vartheta_8$		$\vartheta_1 = \vartheta_7$	$\vartheta_1 = \vartheta_2$
$\vartheta_2 = \vartheta_5$	$d_1 = d_2$	$\vartheta_2 = \vartheta_7$	$d_1 = d_4$	$\vartheta_2 = \vartheta_8$	$\vartheta_3 = \vartheta_4$
$\vartheta_3 = \vartheta_8$	$d_3 = d_4$	$\vartheta_3 = \vartheta_6$	$d_2 = d_3$	$\vartheta_3 = \vartheta_5$	$\vartheta_5 = \vartheta_6$
$\vartheta_4 = \vartheta_7$	$d_5 = d_6$	$\vartheta_4 = \vartheta_5$	$d_5 = d_6$	$\vartheta_4 = \vartheta_6$	$\vartheta_7 = \vartheta_8$

U *trans*-kompleksima, opažena je simetrija kutova veza i duljina veza. U samo dvije strukture utvrđeno je da $\vartheta_1 = \vartheta_3 = \vartheta_6 = \vartheta_8$ i $\vartheta_2 = \vartheta_4 = \vartheta_5 = \vartheta_7$, dok su u dvije druge strukture svi kutovi veza bili različiti. Dodatno, kut ϑ_9 je uglavnom 180° , odstupajući od idealnih 180° u samo četiri

strukture. Suprotno *trans*-izomerima, u *cis*-izomerima nije pronađena simetrija u kutovima veza ili duljinama veza; u svih 14 struktura svi kutovi veza i duljine veza bili su različiti.

4. Zaključak

U ovom radu analizirane su deformacije izdvojenog skupa bakrovih(II) oktaedarskih kompleksa uslijed Jahn-Tellerova efekta. Jahn-Tellerov efekt u tim spojevima istraživan je promatrajući deformacije kutova veza i duljina veza, razlike u duljinama veza te *cis*- i *trans*-izomere. Studija predlaže metodu za procjenu razine deformacije u oktaedarskoj koordinaciji temeljem odstupanja od idealne oktaedarske geometrije. Utvrđeno je da strukture s vrlo slabom ili slabom deformacijom obično odgovaraju monomernim jedinicama koje ne sadrže didentatni ligand, dok strukture s jakom ili vrlo jakom deformacijom oktaedarske koordinacijske sfere sadrže didentatni ligand ili se sastoje od dimer-nih, trimernih ili polimernih jedinica.

Analiza strukturnih podataka pokazala je da se u promatranim strukturama Jahn-Tellerov efekt najčešće očituje u deformaciji duljina veza između bakra(II) i halogenida (110 simetrijski neovisnih kompleksa; 89,4 %), a znatno rjeđe u deformaciji duljina veza između bakra(II) i heteroatoma (13 simetrijski neovisnih kompleksa; 10,6 %). Osim toga, ustanovljena je češća prisutnost *trans*-izomerije (58; 47 %) naspram *cis*-izomerije (14; 11 %) prisutne u koordinacijskim spojevima bakra(II) i halogenida, pri čemu se povećanje broja *trans*-izomera može korelirati s povećanjem razine deformacije oktaedarske strukture.

Prema našim saznanjima, to je prva analiza Jahn-Tellerova efekta u koordinacijskim spojevima bakra(II) i halogenidnih iona koristeći se kristalografskom bazom podataka CSD s ciljem kvantitativnog opisa deformacije oktaedarskih struktura te koreliranja sa strukturnim parametrima poput duljine veza i deformacije kutova. Uvid u analizu geometrijskih parametara i analizu *cis*- i *trans*-izomera na skupu odabranih oktaedarskih kristalnih struktura omogućuje dodatan okvir za efikasne strategije dizajna i sinteze novih kristalnih čvrstih tvari sa željenim svojstvima odnosno razvoju novih materijala.

Literatura

References

1. H. A. Jahn, E. Teller, Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States I-Orbital Degeneracy, Proc. R. Soc. Lond. **A161** (1937) 220–235, doi: <https://doi.org/10.1098/rspa.1937.0142>.
2. J. Varignon, M. Bibes, A. Zunger, Origins versus fingerprints of the Jahn-Teller effect in *d*-electron ABX_3 perovskites, Phys. Rev. Res. **1** (2019) 033131, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.1.033131>.
3. M. A. Carpenter, C. J. Howard, Symmetry rules and strain/order-parameter relationships for coupling between octahedral tilting and cooperative Jahn-Teller transitions in ABX_3 perovskites. I. Theory, Acta Crystallogr. B **65** (2009) 134–146, doi: <https://doi.org/10.1107/S0108768109000974>.
4. K. Ji, Z. Wu, X. Shen, J. Wang, J. Zhang, Jahn-Teller distortion driven ferromagnetism in apervskite fluoride monolayer, Phys. Rev. B **107** (2003), doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.134431>.
5. N. Bingelli, M. Altarelli, Orbital ordering, Jahn-Teller distortion, and resonant x-ray scattering in $KCuF_3$, Phys. Rev. B **70** (2004) 085117, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.085117>.
6. S. Margadonna, G. Karotsis, Cooperative Jahn-Teller Distortion Phase Transitions, and Weak Ferromagnetism in the $KCrF_3$ Perovskite, J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 16436–16437, doi: <https://doi.org/10.1021/ja0669272>.
7. Y. Xiao, Y. Su, H.-F. Li, C. M. N. Kumar, R. Mittal, J. Persson, A. Senyshyn, K. Gross, Th. Brueckel, Neutron diffraction investigation of the crystal and magnetic structures in $KCrF_3$ perovskite, Phys. Rev. B **82** (2010) 094437, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.094437>.
8. Sh. B. Abdulvagidov, Sh. Z. Djabrailov, B. Sh. Abdulvagidov, A. I. Kurbakov, New Universality Class Associated with Jahn-Teller Distortion and Double Exchange, J. Exp. Theor. Phys. **130** (2020) 528–542, doi: <https://doi.org/10.1134/S1063776120020107>.
9. H. Keller, A. Bussmann-Holder, K. A. Muller, Jahn-Teller physics and high- T_c superconductivity, Mater. Today **11** (2008) 38–46, doi: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70178-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70178-0).
10. A. Bussmann-Holder, H. Keller, A. Bianconi, High- T_c Copper Oxide Superconductors and Related Novel Materials, Springer Cham, 2017, pp. 59–72, doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-52675-1>.
11. A. Bussmann-Holder, H. Keller, Superconductivity and the Jahn-Teller Polaron, Condens. Matter **7** (2022) 10, doi: <https://doi.org/10.3390/condmat7010010>.
12. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Colossal magnetoresistant materials: The key role of phase separation, Phys. Rep. **344** (2001) 1–153, doi: [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(00\)00121-6](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00121-6).
13. I. B. Bersuker, Jahn-Teller and Pseudo-Jahn-Teller Effects: From Particular Features to General Tools in Exploring Molecular and Solid State Properties, Chem. Rev. **121** (2021) 1463–1512, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00718>.
14. J. B. Goodenough, Jahn-Teller phenomena in solids, Annu. Rev. Mater. Res. **28** (1998) 1–27, doi: <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.28.1.1>.
15. F. Rodriguez, F. Aguado, Correlations between structure and optical properties in Jahn-Teller Mn^{3+} fluorides: A study of $TiMnF_4$ and $NaMnF_4$ under pressure, J. Chem. Phys. **118** (2003) 10867–10875, doi: <https://doi.org/10.1063/1.1569847>.
16. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, Acta Cryst. B **72** (2016) 171–179, doi: <https://doi.org/10.1107/s2052520616003954>.
17. Y.-Y. Liu, Z.-X. Wang, X. He, M. Shao, M.-X. Li, One unexpected mixed-valence $Cu(I,II)$ -cyanide coordination polymer *in situ* originating from the cleavage of acetonitrile, Inorg. Chem. Commun. **80** (2017) 46–48, doi: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.04.005>.
18. T. B. Rubtsova, O. K. Kireeva, B. M. Bulychev, N. P. Streltsova, V. K. Belsky, B. P. Tarasov, Complex formation of metal salts with macrocyclic polyethers in aprotic organic solvents: crystal structures of the molecular complex $[MeC-N-Mg:15C5(\mu_2-Cl)CuCl_3]$ and the ionic complexes $[(MeC-N)_2-Mg:15C5][Cu_2Cl_6]$, $\{[(MeC-N)_2-Mg:15C5][Cu_3Cl_8]\}_n$, $[(H_2O)_2-Mg:15C5][CuCl_4] \cdot H_2O$ and $\{[(H_2O)_2-Cu_3Cl_8]$

- [Mg·(H₂O)₆]·[2(15C5)]·H₂O_n, Polyhedron **11** (1992) 1929–1938, doi: [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)83742-0](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)83742-0).
19. R. Corzo-Suarez, S. Garcia-Granda, I. Diaz, V. Fernandez-Herrero, J. L. Martinez, Redetermination of Bis(2-amino-pyrimidinium) Tetrabromocopper(II) at 200 and 100 K, Acta Cryst. C **53** (1997) 1786–1789, doi: <https://doi.org/10.1107/S0108270197009876>.
 20. A. Hordvik, E. Sletten, J. Sletten, The Crystal and Molecular Structure of 2,4-Diphenyl-dithiofurophthene, Acta Chem. Scand. **23** (1969) 1377–1378.
 21. J. Poitras, M. Leduc, A. L. Beauchamp, Preparation and structure of 7-azaindolum salts containing unusual chloro-copper(II) anionic units, Can. J. Chem. **71** (1993) 549, doi: <https://doi.org/10.1139/v93-077>.
 22. D. A. Handley, P. B. Hitchcock, Ting Huei Lee, G. J. Leigh, Copper(II) adducts with N,N,N,N-tetramethylethane-1,2-di-amine and attempts to prepare trinuclear derivatives, Inorg. Chim. Acta **316** (2001) 59–64, doi: [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(01\)00378-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00378-4).
 23. T. Chivers, Z. Fu, L. K. Thompson, Structure and magnetic properties of a novel copper halide framework {[tBuN-H₃]₂[Cu₃(μ₃-OH)(μ₂-H₂O)Cl₇]}_n synthesized via *in situ* templation, Chem. Commun. (2005) 2339–2341, doi: <https://doi.org/10.1039/B501040C>.
 24. Z. A. Savel'eva, G. V. Romanenko, N. V. Podberezskaya, S. V. Larionov, First example of an isolated square-bipyramidal hexabromocuprate(II) anion in the crystal structure of the aminoguanidinium salt (CH₈N₄)₂[CuBr₆], Polyhedron **15** (1996) 3581–3584, doi: [https://doi.org/10.1016/0277-5387\(96\)00076-9](https://doi.org/10.1016/0277-5387(96)00076-9).
 25. J. Echeverria, E. Cremades, A. J. Amoroso, S. Alvarez, Jahn-Teller distortions of six-coordinate Cu^{II} compounds: *cis* or *trans*?, Chem. Commun. **28** (2009) 4242–4244, doi: <https://doi.org/10.1039/B903867A>.

Dodatak Supplementary data

Popis kodova CSD baze

Tablica D1 – Popis 123 simetrijski neovisna kompleksa i njihove pripadajuće vezne duljine, kutovi i kodovi u CSD bazi

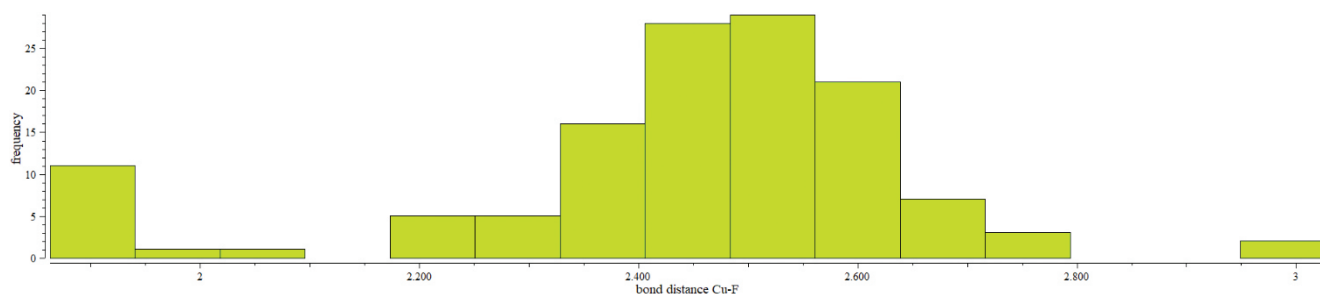
Table SD1 – List of 123 symmetry-independent complexes and their corresponding bond lengths, angles, and refcodes

N	kod u CSD bazi	ANG1 (A)	ANG2 (A)	ANG3 (A)	ANG4 (A)	ANG5 (A)	ANG6 (A)	ANG7 (A)	ANG8 (A)	ANG9 (A)	DIST1 (D)	DIST2 (D)	DIST3 (D)	DIST4 (D)	DIST5 (D)	DIST6 (D)
1	ACXACU	97.226	82.774	88.931	91.069	82.774	97.226	91.069	88.931	180	2.967	2.967	2.258	2.258	2.049	2.049
2	ADEHCU10	87.263	89.761	90.239	92.737	92.737	90.239	89.761	87.263	180	2.765	2.313	2.313	2.765	2.027	2.027
3	AEATCU01	91.785	180	90.003	89.997	180	91.785	87.422	92.578	88.215	2.872	2.282	2.31	2.31	2.282	2.872
4	AFEXIS	175.233	92.251	94.796	97.908	94.347	97.481	176.114	92.406	88.441	1.924	2.579	1.921	2.502	2.006	1.994
5	ANILCP	90.85	89.15	92.361	87.639	89.15	90.85	87.639	92.361	180	2.284	2.284	2.918	2.918	2.301	2.301
6	ANOGIU	93.842	93.79	96.259	176.819	178.05	94.056	95.284	95.396	87.78	1.909	2.366	2.413	1.902	1.952	1.965
7	AYUHOH	93.918	74.065	105.935	86.082	86.082	105.935	74.065	93.918	180	2.301	2.852	2.852	2.301	1.988	1.988
8	BARPES	94.612	85.388	74.026	105.974	85.388	94.612	105.974	74.026	180	2.333	2.333	2.879	2.879	1.955	1.955
9	BESPIC	89.387	90.613	89.613	90.387	90.613	89.387	90.387	89.613	180	2.348	2.348	2.879	2.879	1.998	1.998
10	BESTIG	89.771	90.229	88.999	91.001	90.229	89.771	91.001	88.999	180	2.336	2.336	2.957	2.957	1.984	1.984
11	CASYEA	169.627	89.297	88.578	100.883	88.188	100.96	168.44	87.216	102.037	1.927	2.537	1.919	2.692	1.952	1.926
12	CAWQOH	172.8	96.944	90.051	92.805	92.976	95.554	175.206	89.427	94.172	1.919	2.365	1.913	2.353	1.974	1.994
13	CIFUW	93.47	83.236	96.764	86.53	86.53	96.764	83.236	93.47	180	2.233	2.347	2.347	2.233	2.718	2.718
14	CIKGIM	89.171	90.829	88.555	91.445	90.829	89.171	91.445	88.555	180	2.982	2.982	2.303	2.303	2.022	2.022
15	COLVEE	86.356	85.338	91.841	168.839	85.338	86.356	168.839	91.841	77.198	2.903	2.903	2.247	2.247	1.991	1.991
16	CUCDOX01	83.819	96.181	83.819	96.181	96.181	83.819	96.181	83.819	180	2.297	2.297	2.297	2.297	2.433	2.433
17	CUCBUE	59.409	90.328	89.672	120.591	120.591	89.672	90.328	59.409	180	3.145	2.264	2.264	3.145	1.979	1.979
18	CUGCAL	59.404	89.716	90.284	120.596	120.596	90.284	89.716	59.404	180	3.154	2.415	2.415	3.154	1.969	1.969
19	DEPDEL	96.872	83.128	88.669	91.331	83.128	96.872	91.331	88.669	180	2.881	2.881	2.263	2.263	2.041	2.041
20	DEVVUZ	91.984	88.016	86.959	93.041	88.016	91.984	93.041	86.959	180	2.31	2.31	2.291	2.291	2.642	2.642
21	DEZWOW	90.241	97.289	89.759	82.711	89.759	82.711	90.241	97.289	180	2.495	3.092	2.495	3.092	1.968	1.968
22	DIBXIV	90.029	89.971	92.414	87.586	89.971	90.029	87.586	92.414	180	2.322	2.322	3.016	3.016	1.964	1.964
23	DIMTUS	94.857	85.143	109.41	70.59	85.143	94.857	70.59	109.41	180	2.281	2.281	2.926	2.926	2.002	2.002
24	EDIACU01	180	91.56	93.335	86.665	91.56	180	84.756	95.244	88.44	2.272	2.875	2.314	2.314	2.272	2.875
25	EDIACU11	91.935	88.065	91.767	88.233	88.065	91.935	88.233	91.767	180	2.294	2.294	2.288	2.288	2.882	2.882
26	EGOFAH	79.045	88.927	89.601	178.557	161.422	100.658	86.634	95.709	84.226	3.079	2.284	2.299	2.305	2.12	2.467
27	EKOQIW	88.118	88.118	95.589	95.589	95.885	80.378	80.378	174.397	2.267	2.267	2.291	2.291	2.248	2.704	2.704
28	EPAZOL	180	75.639	104.361	84.154	84.154	91.736	88.264	180	95.846	2.889	2.309	2.309	2.308	2.889	2.308
29	ERIXUB	75.832	175.67	91.222	91.442	169.501	89.698	95.503	90.477	93.672	2.945	2.298	2.28	2.293	2.308	2.547
30	EYIMAA	89.504	171.19	89.768	95.471	88.441	90.79	167.826	84.737	86.956	2.877	2.28	2.269	3.031	2.013	2.032
31	EYINIL	85.808	94.192	92.755	87.245	94.192	85.808	87.245	92.755	180	2.344	2.344	2.823	2.823	1.999	1.999
32	FEJLUE	86.395	106.41	73.59	93.605	93.605	73.59	106.41	86.395	180	2.49	2.935	2.935	2.49	1.991	1.991
33	FEJLUE	83.872	104.52	75.48	96.128	96.128	75.48	104.52	83.872	180	2.491	2.935	2.935	2.491	1.97	1.97
34	FEJLUE01	94.981	85.019	75.477	104.523	85.019	94.981	104.523	75.477	180	2.503	2.503	2.937	2.937	1.986	1.986
35	FEJLUE01	85.809	74.928	94.191	105.072	94.191	105.072	85.809	74.928	180	2.478	2.941	2.478	2.941	1.987	1.987
36	FEJMAL	96.206	76.464	103.536	83.794	83.794	103.536	76.464	96.206	180	2.496	2.924	2.924	2.496	1.972	1.972
37	FEKTAT	88.831	91.169	89.491	90.509	91.169	88.831	90.509	89.491	180	2.755	2.755	2.331	2.331	2.03	2.03
38	FIFZOJ10	83.566	83.728	93.369	172.918	83.728	83.566	172.918	93.369	80.086	3.018	3.018	2.394	2.394	2.066	2.066
39	FIFZUP10	84.526	83.472	92.65	172.027	83.472	84.526	172.027	92.65	80.05	2.869	2.869	2.252	2.252	2.061	2.061
40	FOJKAU	88.013	91.987	89.954	180	90.042	89.958	180	89.954	90.046	2.424	2.424	2.455	3.075	2.455	2.455
41	FOJKIC	86.36	93.049	176.698	90.121	89.377	85.971	90.693	176.994	87.988	3.085	3.008	2.384	2.385	2.485	2.52
42	FOJKIC	93.133	90.188	90.314	87.494	90.285	86.396	89.487	92.712	176.574	2.469	2.525	2.403	2.454	3.043	3.015
43	FOWCUP	91.666	92.05	180	88.334	89.507	180	92.05	90.493	87.95	2.34	2.296	2.885	2.34	2.885	2.296
44	GADWUD	98.435	81.565	89.452	90.548	81.565	98.435	90.548	89.452	180	2.791	2.791	2.305	2.305	1.992	1.992
45	GIDCEB	84.567	171.58	93.809	85.753	83.317	93.834	172.604	85.944	80.006	3.106	2.267	2.268	3.035	2.029	2.027
46	GIDCF	86.03	173.834	94.472	84.519	94.472	173.834	86.03	80.198	3.182	2.413	2.413	3.182	2.032	2.032	2.032
47	GOJGOB	89.334	174.769	94.147	92.472	175.244	88.553	92.264	88.046	87.529	3.076	2.356	2.262	2.288	2.254	2.561
48	GOKWUY	85.331	91.39	180	94.669	87.924	180	91.39	92.076	88.61	2.88	2.387	2.246	2.88	2.246	2.387
49	HAGNIM	92.149	87.851	88.481	91.519	87.851	92.149	91.519	88.481	180	2.624	2.624	2.267	2.267	2.187	2.187
50	HAGNIM	101.436	79.907	167.547	94.709	87.168	89.326	93.577	169.787	75.609	2.293	2.294	2.78	2.266	3.214	1.994
51	HAGNOS	99.645	80.534	167.092	97.27	87.602	89.275	92.882	173.118	76.25	2.281	2.294	2.868	2.279	3.142	1.99
52	HERWEK	81.532	98.468	90.251	89.749	98.468	81.532	89.749	90.251	180	2.798	2.798	2.308	2.308	1.993	1.993

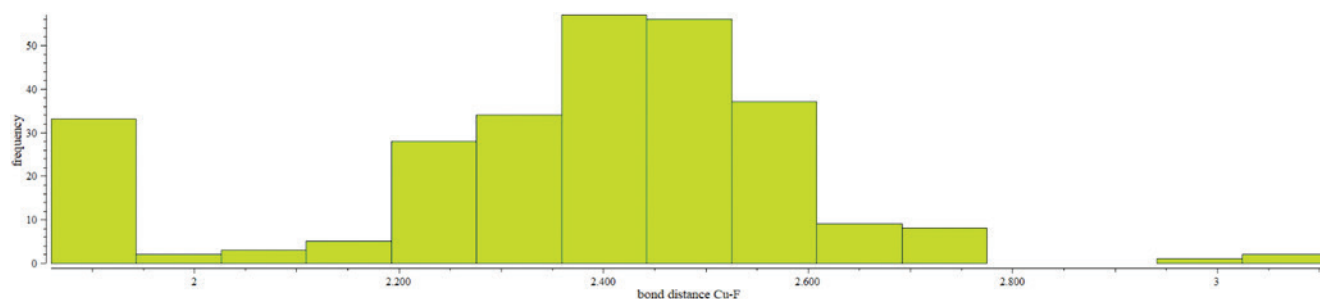
Tablica D1 – (nastavak)

Table SD1 – (continued)

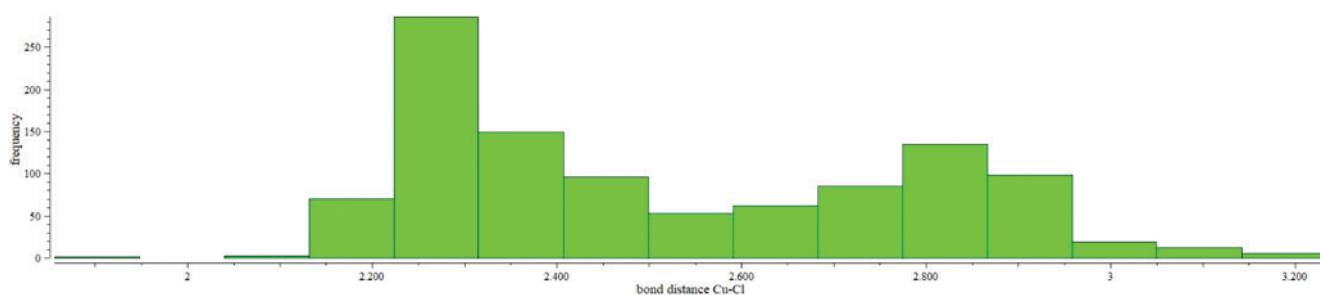
N	kod u CSD bazi	ANG1 (A)	ANG2 (A)	ANG3 (A)	ANG4 (A)	ANG5 (A)	ANG6 (A)	ANG7 (A)	ANG8 (A)	ANG9 (A)	DIST1 (D)	DIST2 (D)	DIST3 (D)	DIST4 (D)	DIST5 (D)	DIST6 (D)
53	HEYBET	91.149	88.851	90.381	89.619	88.851	91.149	89.619	90.381	180	2.862	2.862	2.34	2.34	1.935	1.935
54	HUPVOD	88.866	86.239	93.761	91.134	91.134	93.761	86.239	88.866	180	2.279	2.873	2.873	2.279	1.978	1.978
55	HUPVOD01	86.103	93.897	88.779	91.221	93.897	86.103	91.221	88.779	180	2.876	2.876	2.28	2.28	1.978	1.978
56	IPAMCU	86.884	180	76.559	103.441	180	86.884	90.91	89.09	93.116	2.29	2.86	2.337	2.337	2.86	2.29
57	JAPVOO	88.936	91.064	88.756	91.244	91.064	88.936	91.244	88.756	180	2.845	2.845	2.297	2.297	1.981	1.981
58	JEKCEL	94.954	90.301	180	85.046	91.548	180	90.301	88.452	89.699	3.141	2.456	2.442	3.141	2.442	2.456
59	JIZBUP	180	84.78	95.22	72.626	72.626	92.661	87.339	180	107.374	2.786	2.255	2.255	2.572	2.786	2.572
60	KEJCEH	88.407	91.593	90.138	89.862	91.593	88.407	89.862	90.138	180	2.296	2.296	2.286	2.286	2.9	2.9
61	KEJCIL	87.384	92.616	89.033	90.967	92.616	87.384	90.967	89.033	180	2.451	2.451	2.418	2.418	3.058	3.058
62	KUPHEI	87.283	89.776	90.224	92.717	92.717	90.224	89.776	87.283	180	2.862	2.345	2.345	2.862	1.933	1.933
63	KUPQIW	94.853	75.357	104.643	85.147	85.147	104.643	75.357	94.853	180	2.441	2.953	2.953	2.441	1.987	1.987
64	KUZHUI	180	86.203	93.797	71.687	71.687	95.044	84.956	180	108.313	2.731	2.249	2.249	2.71	2.731	2.71
65	KUZEJU	91.548	88.452	90.482	89.518	88.452	91.548	89.518	90.482	180	2.87	2.87	2.342	2.342	1.95	1.95
66	LALWOL	98.987	81.013	85.749	94.251	81.013	98.987	94.251	85.749	180	2.365	2.365	2.274	2.274	2.46	2.46
67	LALWUR	94.296	92.994	87.006	85.172	85.172	92.994	87.006	94.296	174.013	2.72	2.279	2.408	2.72	2.008	2.008
68	LODVEG	87.657	97.651	180	92.343	88.679	180	97.651	91.321	82.349	2.358	2.623	2.311	2.358	2.311	2.623
69	MATCCU	90.111	77.092	110.016	86.344	90.238	98.259	74.627	93.766	175.342	2.285	2.822	2.925	2.284	2.454	2.356
70	MATCCU	77.578	97.58	97.418	172.559	87.299	94.74	173.384	94.887	87.79	2.414	2.348	2.28	2.975	2.814	2.276
71	MATCCU	174.441	88.964	91.686	92.013	73.58	101.52	83.001	166.333	101.091	2.36	2.371	2.323	2.862	2.285	2.983
72	MATCCU	104.615	87.982	178.244	87.354	88.692	176.507	87.781	104.183	91.087	3.007	2.347	2.341	3.002	2.256	2.268
73	MATCCU01	90.203	93.558	72.376	90.55	87.041	91.82	102.085	92.742	173.215	2.356	2.829	3.009	2.276	2.333	2.282
74	MATCCU01	74.067	101.012	92.291	177.642	81.056	96.7	175.389	90.92	89.672	2.995	2.874	2.269	2.367	2.344	2.269
75	MATCCU01	170.809	87.476	94.103	86.74	82.434	115.126	75.19	168.072	90.421	2.272	2.367	2.346	2.891	2.27	2.932
76	MATCCU01	101.316	87.389	171.57	93.175	82.771	174.47	90.804	98.165	92.857	3.059	2.356	2.329	2.821	2.278	2.272
77	MATCCU04	180	100.382	93.039	86.961	100.382	180	93.039	86.961	79.618	2.324	2.324	2.289	2.289	2.324	2.324
78	NANWUV	170.131	88.837	95.553	87.561	89.321	81.041	175.192	89.321	81.041	2.512	2.516	2.246	2.512	2.516	1.944
79	NEYHOO	87.526	91.804	88.196	92.474	92.474	88.196	91.804	87.526	180	2.648	2.313	2.313	2.648	2.011	2.011
80	NIBCOU	85.159	94.841	107.912	72.088	94.841	85.159	72.088	107.912	180	2.478	2.478	3.026	3.026	1.982	1.982
81	NOKQUZ	80.148	171.463	96.536	86.752	87.38	96.12	168.919	83.882	78.992	3.056	2.393	2.391	3.206	2.026	2.021
82	PABWUN	102.766	77.234	106.429	73.571	77.234	102.766	73.571	106.429	180	2.509	2.509	2.519	2.519	2.524	2.524
83	PIOCUA	97.339	82.661	89.873	90.127	82.661	97.339	90.127	89.873	180	2.956	2.956	2.264	2.264	1.99	1.99
84	POCJAS	179.191	89.141	90.724	90.703	90.073	91.932	88.822	179.64	89.647	2.339	2.84	2.83	2.313	2.34	2.286
85	POLBUP	91.092	88.908	89.312	90.688	88.908	91.092	90.688	89.312	180	2.328	2.328	2.912	2.912	2.018	2.018
86	PULZOM	85.472	94.528	105.278	74.722	94.528	85.472	74.722	105.278	180	2.329	2.329	2.858	2.858	1.958	1.958
87	PULZUS	93.866	74.02	105.98	86.134	86.134	105.98	74.02	93.866	180	2.285	2.823	2.823	2.285	2.003	2.003
88	PUXBOZ	89.759	90.069	90.239	89.814	89.937	90.196	90.056	89.912	179.528	2.473	2.357	2.358	2.478	2.001	1.999
89	PZCLCU	86.794	90	180	93.206	90	180	90	90	90	2.972	2.271	2.317	2.972	2.317	2.271
90	QAQMED	90.077	89.923	90.077	89.923	89.923	90.077	89.923	90.077	180	2.385	2.385	2.385	2.385	2.004	2.004
91	QQQEZJ01	88.966	91.034	89.301	90.699	91.034	88.966	90.699	89.301	180	2.277	2.277	2.909	2.909	1.971	1.971
92	RUVJIE	84.333	95.667	93.971	86.029	95.667	84.333	86.029	93.971	180	2.631	2.631	2.472	2.472	1.955	1.955
93	RUVJOH	85.284	94.716	93.566	86.434	94.716	85.284	86.434	93.566	180	2.42	2.42	2.482	2.482	2.734	2.734
94	RUVJOH01	85.226	94.774	93.476	86.524	94.774	85.226	86.524	93.476	180	2.423	2.423	2.481	2.481	2.757	2.757
95	RUVJOH02	93.675	86.325	94.718	85.282	86.325	93.675	85.282	94.718	180	2.487	2.487	2.427	2.427	2.787	2.787
96	SIDTAA	180	75.015	104.985	88.165	88.165	94.277	85.723	180	91.835	2.359	2.909	2.909	2.259	2.359	2.259
97	TABNIT	88.433	93.697	180	91.567	90.948	180	93.697	89.052	86.303	2.867	2.302	2.304	2.867	2.304	2.302
98	TADVAV	103.651	88.288	91.833	83.502	80.761	91.114	89.082	92.072	175.573	2.919	2.3	2.301	2.882	2.012	2.001
99	TEMHAU	84.421	171.404	88.923	98.186	98.763	93.268	167.188	83.079	87.285	2.984	2.286	2.284	2.97	1.997	2.018
100	TIVJEN	90.253	88.818	180	89.747	91.578	180	88.818	88.422	91.182	2.453	2.47	2.987	2.453	2.987	2.47
101	TOJXAR	89.419	88.917	180	90.581	93.083	180	88.917	86.917	91.083	3.105	2.361	2.252	3.105	2.252	2.361
102	VABDUX	89.635	90.365	92.367	87.633	90.365	89.635	87.633	92.367	180	2.445	2.445	3.034	3.034	2.43	2.43
103	VEBCOU	94.729	90.082	180	85.271	91.072	180	90.082	88.928	89.918	3.175	2.301	2.292	3.175	2.292	2.301
104	VIRRIX	89.601	90.541	180	90.399	91.048	180	90.541	88.952	89.459	2.609	2.606	2.277	2.609	2.277	2.606
105	VIRRIX01	90.449	89.386	180	89.551	90.961	180	89.386	89.039	90.614	2.608	2.602	2.278	2.608	2.278	2.602
106	VIRRIX02	90.296	89.646	180	89.704	90.167	180	89.646	89.833	90.354	2.395	2.388	2.278	2.395	2.278	2.388
107	VIRRIX03	90.458	89.406	180	89.542	91.038	180	89.406	88.962	90.594	2.607	2.593	2.281	2.607	2.281	2.593
108	VIRRIX04	90.194	89.857	180	89.806	90.274	180	89.857	89.726	90.143	2.38	2.395	2.281	2.38	2.281	2.395
109	VIRRIX05	90.512	89.427	180	89.488	91.136	180	89.427	88.864	90.573	2.604	2.586	2.283	2.604	2.283	2.586
110	VIRRIX06	90.169	90.143	180	89.831	90.055	180	90.143	89.945	89.857	2.37	2.388	2.283	2.37	2.283	2.388
111	VIRRIX07	90.57	89.493	180	89.43	91.23	180	89.493	88.77	90.507	2.605	2.579	2.286	2.605	2.286	2.579
112	VIRRIX08	90.199	90.055	180	89.801	90.251	180	90.055	89.749	89.945	2.371	2.378	2.287	2.371	2.287	2.378
113	VOCROY	93.906	93.054	87.064	170.172	178.003	85.911	88.203	85.854	84.319	2.866	2.422	2.448	2.402	2.449	3.372
114	WIHCOF	92.747	87.253	96.968	83.032	87.253	92.747	83.032	96.968	180	2.334	2.334	2.28	2.28	2.85	2.85
115	WOQZIN	97.381	82.619	90.634	89.366	82.619	97.381	89.366	90.634	180	2.793	2.793	2.303	2.303	1.989	1.989
116	XADBOU	89.764	87.874	180	90.236	87.08	180	87.874	92.92	92.126	2.932	2.297	2.315	2.932	2.315	2.297
117	XETGIN	86.377	93.623	99.742	80.258	93.623	86.377	80.258	99.742	180	2.233	2.233	2.768	2.768	2.248	2.248
118	XUXLEH	87.619	92.381	89.706	90.294	92.381	87.619	90.294	89.706	180	2.25	2.25	2.332	2.332	2.064	2.064
119	YENYAS01	119.009	60.991	90.02	89.98	60.991	119.009	89.98	90.02	180	3.076	3.076	2.422	2.422	1.977	1.977
120	YIRCAH	93.865	86.135	86.665	93.335	86.135	93.865	93.335	86.665	180	3.087	3.087	2.425	2.425	2.037	2.037
121	YUVPUD	81.809	98.191	9												

Distribucija duljina veza Cu–X (X=F, Cl, Br) u oktaedarskim kompleksnim vrstama bakra(II)

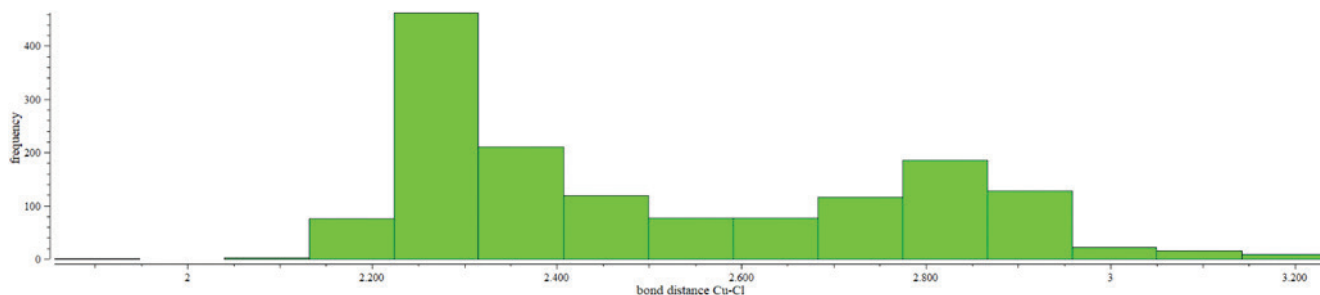
Slika D1 – Histogram duljina veza Cu–F u oktaedarskim kompleksnim vrstama bakra(II) za pretragu prema kovalentnoj vezi
Fig. SD1 – Histogram of bond lengths Cu–F in octahedral copper(II) complex species for investigation of the covalent bond



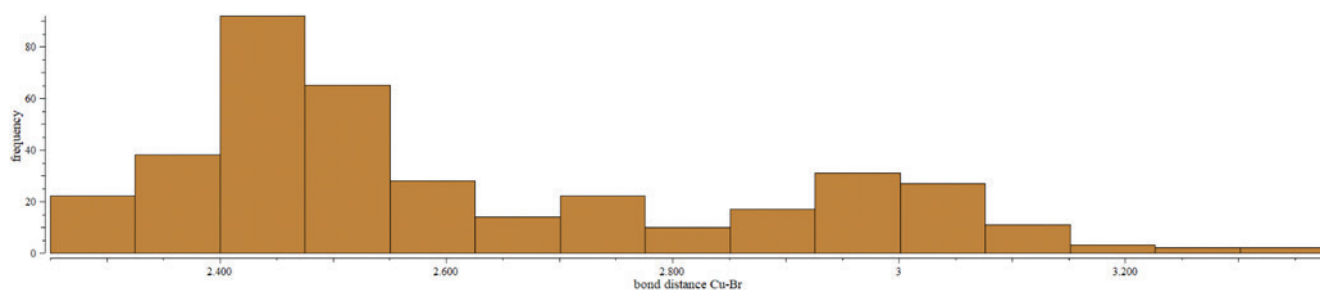
Slika D2 – Histogram duljina veza Cu–F u oktaedarskim kompleksnim vrstama bakra(II) za pretragu prema parametru “any bond”
Fig. SD2 – Histogram of Cu–F bond lengths in octahedral copper(II) complex species for search according to the ‘any bond’ parameter



Slika D3 – Histogram duljina veza Cu–Cl u oktaedarskim kompleksnim vrstama bakra(II) za pretragu prema kovalentnoj vezi
Fig. SD3 – Histogram of bond lengths Cu–Cl in octahedral copper(II) complex species for investigation of the covalent bond

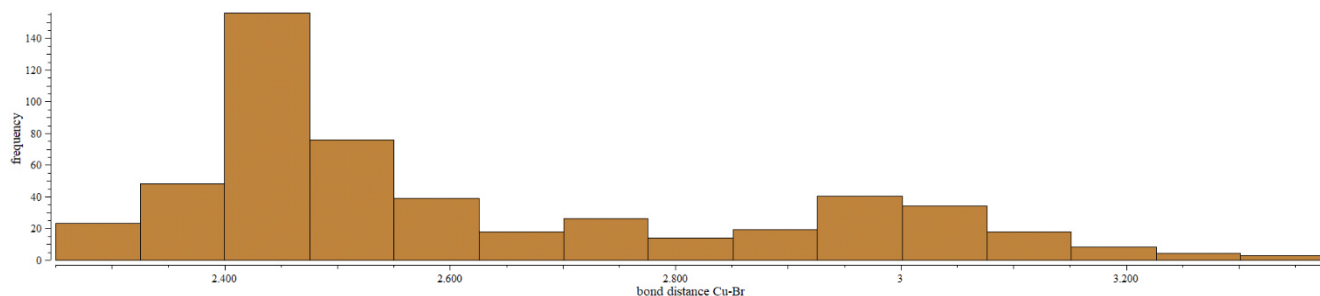


Slika D4 – Histogram duljina veza Cu–Cl u oktaedarskim kompleksnim vrstama bakra(II) za pretragu prema parametru “any bond”
Fig. SD4 – Histogram of Cu–Cl bond lengths in octahedral copper(II) complex species for search according to the ‘any bond’ parameter



Slika D5 – Histogram duljina veza Cu–Br u oktaedarskim kompleksnim vrstama bakra(II) za pretragu prema kovalentnoj vezi

Fig. SD5 – Histogram of bond lengths Cu–Br in octahedral copper(II) complex species for investigation of the covalent bond



Slika D6 – Histogram duljina veza Cu–Br u oktaedarskim kompleksnim vrstama bakra(II) za pretragu prema parametru “any bond”

Fig. SD6 – Histogram of Cu–Br bond lengths in octahedral copper(II) complex species for search according to the ‘any bond’ parameter

SUMMARY

Jahn-Teller Effect in Copper(II) Coordination Compounds with Halide Ions

Nikolina Penić,^{a*} Ozana Mišura,^b Mario Novak,^a and Darko Vušak^b

This study investigates the structural deformation of copper(II) octahedral coordination compounds caused by the Jahn-Teller effect. The analysis focuses on distortions in bond angles, bond lengths, and differences in bond lengths, with a specific comparison between *cis* and *trans* isomers. A classification system is proposed for assessing the level of octahedral distortion based on deviations from an ideal octahedron. The findings indicate that structures with weak or very weak distortions are primarily monomeric units lacking bidentate ligands, while those with strong or very strong distortions often contain bidentate ligands or consist of monomeric, dimeric, or trimeric units. The Jahn-Teller effect was found to manifest predominantly through bond distance deformations between copper and halide ions, as compared to heteroatom bonds. Additionally, elongated octahedral geometries were more prevalent than compressed ones. Of the 123 analysed structures, *trans* isomerism occurred more frequently, as opposed to *cis* isomerism. The occurrence of *trans* isomers increased with stronger octahedral distortions, highlighting a relationship between isomerism and the degree of geometric deformation.

Keywords

Copper(II), halides, Jahn-Teller effect, coordination compounds, crystal structures, octahedral geometry

^a University of Zagreb Faculty of Science, Department of Physics, Experimental Physics Division, Bijenička cesta 32, 10 000 Zagreb, Croatia

^b University of Zagreb Faculty of Science, Department of Chemistry, Division of General and Inorganic Chemistry, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper
Received April 2, 2025
Accepted June 3, 2025