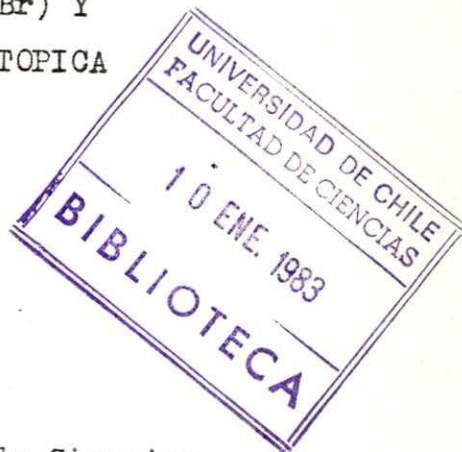


UCH-FC
Mag-Q
D542

ESTUDIO ESPECTROSCOPICO VIBRACIONAL DE LOS
COMPLEJOS: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ (X=Cl, Br) Y
 $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ CON SUSTITUCION ISOTOPICA
H/ D/ ^{14}N Y ^{15}N

T.T
ex

pentammincobalto III
diamminmercurio II



Tesis presentada a la Facultad de Ciencias
Básicas y Farmacéuticas- Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos para
optar al Grado de Magister en Ciencias Químicas
por

Guillermo Díaz Fleming

N isotopos 14 e isotopos 15 N

Enero 1983

01-0201105

Director de Tesis: Dr. Claudio Téllez Soto

FACULTAD DE CIENCIAS
BASICAS Y FARMACEUTICAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION
TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magister presentada por el Candidato

GUILLERMO DIAZ FLEMING

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito de Tesis para optar al Grado de Magister en Ciencias Químicas.

Patrocinante de Tesis:

Dr. Claudio Tellez Soto



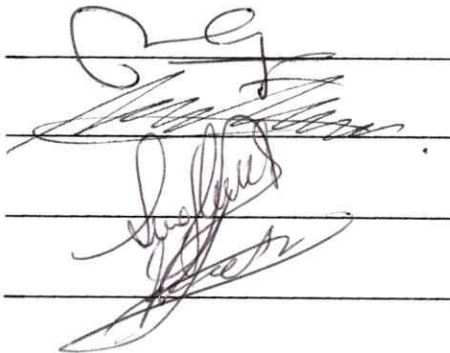
Comisión Informante de Tesis:

Dr. Marcelo Campos V.

Dr. Guillermo Contreras

Dra. Irma Crivelli P.

Dr. Fernando Zuloaga



RESUMEN

Se ha realizado un estudio espectroscópico vibracional de los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ (X= Cl, Br) y $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ con sustitución isotópica H/D/ ^{14}N y ^{15}N . Para ello se ha procedido a la síntesis de estas moléculas, se han registrado los espectros IR y Raman, se han asignado las bandas observadas y se ha realizado un análisis de coordenadas normales.

Como consecuencia de este estudio, ha sido posible aclarar la asignación de algunas bandas discutidas en la literatura, desarrollar un método de microsíntesis, sistematizar la construcción de coordenadas de simetría en moléculas complejas y obtener un campo potencial consistente que permite correlacionar las constantes de fuerza con parámetros físicos y teóricos.

Agradecimientos:

Deseo expresar mi sincero agradecimiento al Dr. Claudio Téllez S. por su constante guía y estímulo.

A los miembros de la Comisión Informante de la Tesis por sus valiosas sugerencias.

A la Comisión de Desarrollo Científico y Creación Artística de la Universidad de Chile y a la Coordinadora de Pos-graduação (CPG) de Fundação Universidade Estadual de Londrina por su apoyo financiero.

INDICE

RESUMEN.....	I
AGRADECIMIENTOS.....	II
LISTA DE TABLAS.....	III
1. Asignación experimental de las bandas del ligante y "rocking" en los complejos $[\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}]_2$	26
2. Asignación experimental de las bandas metal-ligante de los complejos $[\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}]_2$	31
3. Frecuencias observadas y asignación de las bandas IR y Raman del complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}/\text{D}$	46
4. Definición de coordenadas internas: Modelo CoN_5X	51
5. Caracteres de representaciones reducibles correspondientes a las coordenadas internas modelo CoN_5X	52
6. Clasificación de las vibraciones del modelo CoN_5X en las representaciones irreducibles del grupo C_{4v}	52
7. Transformación de coordenadas generatrices por las operaciones del grupo C_{4v}	53
8. Coordenadas de simetría del modelo CoN_5X	54
9. Matriz G simetrizada para el modelo CoN_5X	57
10. Matriz F del modelo CoN_5X	59
11. Matriz F simetrizada para el modelo CoN_5X	61
12. Matriz F inicial simetrizada moléculas CoN_5X	62
13. Matriz F refinada de las moléculas CoN_5X	62
14. Constantes de fuerza interna de las moléculas CoN_5X	64
15. Frecuencias observadas y calculadas de las moléculas CoN_5X	65
16. Distribución de energía potencial de las moléculas CoN_5X	66

17. Descripción de las coordenadas internas del modelo Co(NY ₃) ₅ X.....	69
18. Clasificación de las vibraciones del modelo Co(NY ₃) ₅ X.....	73
19. Coordenadas de simetría de la estructura Co-NY ₃	75
20. Transformación de las coordenadas sub-simétricas del modelo molecular Co(NY ₃) ₅ X.....	77
21. Coordenadas de simetría del modelo Co(NY ₃) ₅ X.....	79
22. Ordenamiento de las coordenadas de simetría del modelo Co(NY ₃) ₅ X.....	83
23. Matriz G diagonalizada de los cationes complejos [Co(NY ₃) ₅ X] ⁺²	86
24. Matriz F del grupo Co-NH ₃ axial.....	90
25. Matriz F simetrizada del grupo Co-NH ₃ axial.....	91
26. Matriz F simetrizada inicial de los complejos [Co(NH ₃) ₅ X]X ₂	93
27. Matriz F refinada (5 pasos iterativos) de los com- plejos [Co(NH ₃) ₅ X]X ₂	95
28. Constantes de fuerza internas iniciales y finales de los complejos [Co(NH ₃) ₅ X]X ₂	97
29. Frecuencias observadas y calculadas de las molécu- las [Co(NY ₃) ₅ X]X ₂	98
30. Distribución de energía potencial de las moléculas [Co(NY ₃) ₅ X]X ₂	100
31. Definición de las coordenadas internas del catión complejo [Hg(NH ₃) ₂] ⁺²	111
32. Coordenadas de simetría del catión complejo [Hg(NH ₃) ₂] ⁺²	112
33. Matriz G simetrizada de especies isotópicas del ca- tión complejo [Hg(NH ₃) ₃] ⁺²	113

34. Matriz F del catión complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$	115
35. Matriz F simetrizada en función de las constantes de fuerza interna del catión $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$	117
36. Matriz F inicial simetrizada del catión $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$	118
37. Constantes de fuerza internas iniciales y refinadas del catión $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$ (CFVM).....	119
38. Constantes de fuerza internas iniciales y refinadas del catión $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$ (CFUEM).....	119
39. Frecuencias observadas y calculadas para los isótopos del complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	120
40. Distribución de la energía potencial de los isótopos del complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	122

LISTA DE FIGURAS.....V

1. Sistema de vidrio para la síntesis de $[\text{Co}(\text{ND}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$	11
2. Sistema de vidrio para la síntesis de los complejos: $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Hg}(\text{ND}_3)_2]\text{Cl}_2$ y $[\text{Hg}(^{15}\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	14
3. Espectro IR del nujol.....	15
4. Bandas reticulares en la región de alta energía, producidas por la deformación de la red cristalina.....	16
5. Espectro IR de los complejos $[\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$	18
6a. Estiramiento asimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ y simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	20
6b. Deformación degenerada $\delta(\text{HNH})$ del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	21
6c. Deformaciones $\delta(\text{HNH})$ simétrica axial y ecuatorial del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	22
6d. Deformación $\rho(\text{HNC})$ ("rocking") del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	23
7a. Estiramiento $\nu(\text{NH})$ asimétrico y simétrico del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$	24
7b. Deformación degenerada $\delta(\text{HNH})$ de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$	24
7c. Deformación simétrica $\delta(\text{HNH})$ axial y ecuatorial de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$	25
7d. Deformación $\delta(\text{HNC})$ ("rocking") del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$	25

8a. Espectro IR de los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ en la región de baja energía.....	28
8b. Bandas correspondientes al estiramiento $\nu(\text{CoN})$	29
8c. Bandas correspondientes a la deformación $\delta(\text{NCoN})$, estiramiento $\nu(\text{CoX})$ y vibraciones reticulares de los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$	30
9. Espectro IR: $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Región de los estiramientos (NH) asimétrico y simétrico.....	33
10. Espectro IR (detalle) en la región de los estiramiento asimétrico y simétrico $\nu(\text{NH})$	34
11. Espectro IR (detalle). Bandas de deformación angular asimétrica $\delta(\text{HNH}) (E_u)$. $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	35
12. Espectro IR (detalle). Bandas de deformación angular simétricas $\delta(\text{HNH}) (A_{2u})$. $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	36
13. Espectro IR (detalle). Bandas de deformación angular "rocking" $\rho(\text{HNHg}) (E_u)$. $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	39
14. Espectro IR: vibraciones metal ligante $[\text{Hg}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2$...	40
15. Espectro Raman : estiramientos $\nu(\text{NH})$, deformaciones $\delta(\text{HNH})$ y "rocking" $\rho(\text{NH}_3)$: $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	42
16. Espectro Raman de $[\text{Hg}(\text{}^{15}\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, estiramientos $\nu(\text{NH})$, deformaciones $\delta(\text{HNH})$ y "rocking" $\rho(\text{NH}_3)$	43
17. Espectro Raman de $[\text{Hg}(\text{ND}_3)_2]\text{Cl}_2$, estiramientos $\nu(\text{ND})$, deformaciones $\delta(\text{DND})$ y "rocking" $\rho(\text{ND}_3)$	44
18. Detalle de la banda Raman correspondiente al estiramiento simétrico $\nu(\text{HgN})$	45
19. Geometría y coordenadas internas para el modelo $\text{CoN}_5\text{X} (C_{4v})$	50
20. Estructura del catión complejo $[\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}]^{+2}$	68
21. Geometría y coordenadas internas del modelo Co-NY_3	74
22. Coordenadas de subsimetría X, Y y Z del modelo $\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}$	76

23. Esquema de diagonalización de la matriz G.....	85
24. Estructura del catión complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$	110
1. INTRODUCCION	1
1.1. Aspectos generales.....	1
1.2. Análisis bibliográfico.....	3
1.3. Objetivos del trabajo.....	6
1.4. Método de trabajo.....	8
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	9
2.1. Síntesis de los complejos.....	9
2.1.1. Síntesis de $[\text{Co}(\text{ND}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ (X=Cl, Br).....	9
2.1.2. Síntesis de $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ y de $[\text{Hg}(^{15}\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	13
2.2. Registro de los espectros.....	15
2.3. Asignación de las bandas.....	17
2.3.1. Espectro IR de los complejos $[\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ (X=Cl, Br ; Y= H, D).....	17
2.3.2. Espectros IR y Raman de $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	32
3. ANALISIS DE COORDENADAS NORMALES.....	48
3.1. Introducción.....	48
3.2. Análisis de coordenadas normales de los complejos en estudio.....	50
3.2.1. $[\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ (Y= H, D ; X= Cl, Br).....	50
3.2.1.1. Modelo CoN_5X	50
3.2.1.2. Modelo $\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}$	68
3.2.2. $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (H, D, ^{15}N).....	108

4. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.....	128
5. CONCLUSIONES.....	135
6. BIBLIOGRAFIA.....	137

1. INTRODUCCION

1.1. Aspectos generales

Los compuestos de coordinación de metales de transición son de gran interés en el campo industrial, biológico y teórico. Desde el año 1893 en que Alfred Werner (1) comenzó los estudios sobre estas moléculas, se han realizado numerosas investigaciones sobre ellas utilizando las más variadas técnicas instrumentales (2).

Con el reciente avance tecnológico alcanzado en los instrumentos infrarrojo y Raman, la espectroscopía vibracional se ha convertido en una importante técnica complementaria para la determinación de estructuras moleculares, dado que a través de ella es posible el registro de frecuencias de baja energía que corresponden a los modos característicos de la unión metal-ligante. Con esta información es posible inferir sobre la fuerza de enlace (3) y estimar cualitativamente el grado de participación orbital.

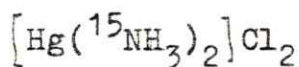
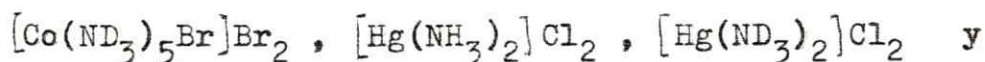
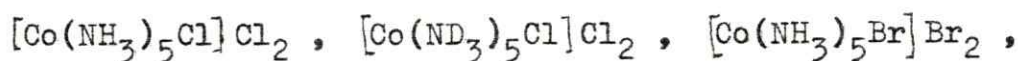
Por otra parte, la espectroscopía vibracional extiende su aplicación al estudio de los complejos que sólo son estables bajo condiciones extremas, por ejemplo: complejos formados en matrices de aislación a temperaturas criogénicas (4). Otros importantes ejemplos de aplicación lo constituyen la identificación de productos de reacción (5), efectos de la coordinación sobre la frecuencia de los ligantes (6,7), la caracterización de bandas y discusión de las constantes de fuerza (8).

En el análisis vibracional la determinación de un adecuado campo potencial juega un importante papel. Este no sólo debe reproducir las frecuencias experimentales, sino que también debe poseer un sentido físico para interpretar las características del enlace y permitir su transferibilidad a grupos moleculares semejantes. Para esto se han desarrollado métodos tales como

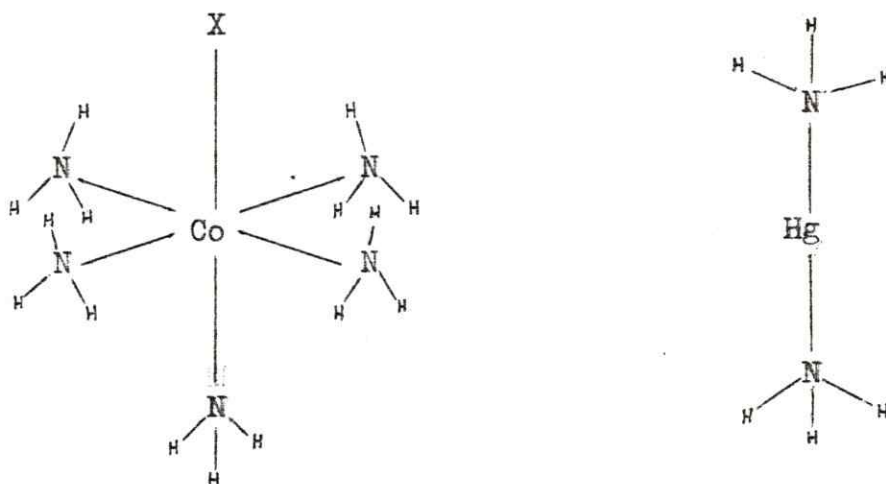
el formalismo de separación de alta y baja frecuencia (9), el modelo de masas puntuales (10) y el uso de simetría local (10) en la determinación del conjunto de constantes de fuerza.

En este sentido, la técnica de sustitución isotópica es importante por que entrega un mayor número de frecuencias para el refinamiento de las constantes de fuerza, al mismo tiempo que el desplazamiento de las bandas por efecto de la sustitución permite efectuar una mejor asignación de ellas.

En el presente trabajo se hará un estudio espectroscópico vibracional de los complejos:



Que poseen la siguiente estructura:



Aunque existe una gran cantidad de trabajos sobre compuestos con NH_3 como ligante (12), aquellos que se refieren a los complejos mencionados, son aún incompletos y existe discrepancia en la asignación de las bandas de baja energía y en los valores de las constantes de fuerza calculadas.

El estado actual de la investigación sobre estos compuestos, se indica en la sección siguiente.

1.2. Análisis bibliográfico.

En el caso de los complejos de Co (III), Svatos y col. (13) han estudiado el efecto de la coordinación sobre las bandas de estiramiento $\nu(\text{NH})$ (aproximadamente a 3400 cm^{-1}). Hill y Rosenberg (14) efectuaron el registro IR a menor frecuencia, reportando bandas a 850 y 1300 cm^{-1} , que fueron atribuidas erróneamente a vibraciones metal-ligante.

Mizushima y col. (15) informan frecuencias a aproximadamente 1600 , 1300 y 800 cm^{-1} , y sobre la base de un estudio de coordenadas normales asignaron las dos primeras bandas a la deformación angular $\delta(\text{HNH})$ asimétrica y simétrica respectivamente. La banda de menor energía fue atribuida a la deformación $\rho(\text{HNC})$ ("rocking"). Esto indicaría que las vibraciones metal ligante deben encontrarse en regiones de más baja energía. La asignación precedente ha sido confirmada por Powell y Sheppard (16), mediante un estudio de corrimiento isotópico para una serie de complejos aminados.

Shimanouchi y Nakagawa (17), registraron el espectro IR de los complejos cloro y bromo pentaaminocobalto (III) hasta 250 cm^{-1} , señalando bandas a 487 (Cl), 479 (Cl), 487 (Br), 283 (Cl), 457 (Cl), 462 (Br), 325 (Cl) y 324 cm^{-1} (Br). Las bandas de mayor energía fueron asignadas a la vibración $\nu(\text{Co-X})$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$). Las que se encuentran cerca de los 460 cm^{-1} fueron consideradas como debidas al estiramiento $\nu(\text{CoN})$ doblemente degeneradas y las que se ubican cerca de los 300 cm^{-1} fueron atribuidas a la interacción $\delta(\text{NCoN/NCoX})$. Un análisis de coordenadas normales en un esquema de campo de potencial de Urey-Bradley y considerando sólo el esqueleto molecular (ligantes como masas puntuales de 17 uma) reportado en la referencia 17, condujo a las constantes de fuerza 1.97 y 2.53 mdyn/\AA para el estiramiento $\nu(\text{Co-Cl})$ y $\nu(\text{Co-Br})$, respectivamente.

Watt y Klett (18) cuestionaron estos valores, considerando que no se encuentran en correlación con la electro-negatividad de los halógenos, según la cual la constante de fuerza para el estiramiento Co-Cl debiera ser mayor que la del Co-Br. Consecuentemente, la asignación de las bandas

$\nu(\text{Co-X})$ fue también criticada por los autores mencionados anteriormente, ya que no existen razones para las dos bandas $\nu(\text{Co-Cl})$ ni justificación del carácter isoenergético de las vibraciones $\nu(\text{Co-Cl})$ y $\nu(\text{Co-Br})$. Por otra parte, la frecuencia atribuida es alta comparada con valores observados en tetrahalometalatos (19). En base a estas consideraciones Watt y Klett (18) asignan la banda a 283 cm^{-1} a la vibración $\nu(\text{Co-Cl})$ y postulan que la correspondiente a $\nu(\text{Co-Br})$ debe encontrarse bajo 250 cm^{-1} .

La asignación anterior fue confirmada por un trabajo de Sacconi y col. (20), en el que se registró el espectro IR para un conjunto de moléculas con grupos análogos con sustitución isotópica H/D entre 2000 y 80 cm^{-1} . Estos autores asignan la frecuencia a aproximadamente 500 cm^{-1} al estiramiento $\nu(\text{CoN})$ y las bandas a $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ a la deformación $\delta(\text{NCoN})$. Las bandas a 284 y 205 cm^{-1} fueron atribuidas a los estiramientos $\nu(\text{Co-Cl})$ y (Co-Br) , respectivamente.

La región del espectro entre 2000 y 80 cm^{-1} también ha sido investigada por Nakagawa y col. (21), quienes han realizado un análisis de coordenadas normales para la molécula completa. Sin embargo, en este trabajo no se hace referencia a la diferencia entre las bandas $\nu(\text{CoN})$ en el plano axial y ecuatorial de los complejos halopentaaminados de Co(III) . Tampoco se informa de la frecuencia correspondiente a la interacción $\delta(\text{NCoN/NCoBr})$. En general, los valores observados por estos autores en la región de baja energía son menores que los reportados por Sacconi y col. (20). Por otra parte, la frecuencia propuesta para el estiramiento $\nu(\text{Co-N})$ en el complejo de Br es mayor que en el de Cl, al revés de lo informado en la referencia 20. El campo potencial usado (Urey-Bradley) conduce a valores de frecuencias que resultan en algunos casos muy diferentes a los experimentales. Además, las constantes de fuerza correspondientes a los estiramientos $\nu(\text{Co-Cl})$ y $\nu(\text{Co-Br})$ de 0.91 y 1.03 mdin/\AA respectivamente, se encuentran en la misma secuencia que ha sido cuestionada en la referencia 18.

El espectro Laser-Raman ha sido informado sólo para el complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ por Loehr y col. (22), observándose las bandas $\nu(\text{CoN})$ y $\delta(\text{NCoN})$ de simetría B_1 y B_2 , lo que da un elemento de juicio para la asignación de otras bandas. Sin embargo, se asignan las mismas bandas a las frecuencias Raman $\delta(\text{NCoN}/\text{NCoCl})$ (A_1) y $\delta(\text{NCoN})$ (B_2). Una situación similar se produce en las bandas $\nu(\text{CoN})$ (A_1) y $\nu(\text{CoN})$ (E). En el espectro IR las frecuencias asignadas a los modos normales $\delta(\text{NCoN})$ coinciden con las informadas por Sacconi y col. (20).

El espectro IR de los complejos cloro y bromopentamincobalto (III) y sus isómeros deuterados, ha sido registrado en la región de baja energía por Baranovskii y Mazo (23). Estos autores sólo reportan las frecuencias correspondientes a la deformación $\delta(\text{NCoN})$ y al estiramiento $\nu(\text{CoX})$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) y calculan en forma aproximada las constantes de fuerza del enlace M-X, cuya secuencia concuerda con el criterio de electronegatividad de los halógenos propuesto por Watt y Klett (18).

Respecto al complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, Barrow y col. (24) han registrado el espectro IR entre 4000 y 300 cm^{-1} , asignando tentativamente las bandas a ~ 3100 , 1600, 1200 y 700 cm^{-1} al estiramiento $\nu(\text{NH})$, deformación $\delta(\text{HNN})$ asimétrica, deformación $\delta(\text{HNN})$ simétrica y "rocking" $\rho(\text{HNNHg})$, respectivamente. Estas asignaciones fueron hechas sobre la base de la correlación con las vibraciones correspondientes del grupo CH_3 del propano. Además estos autores reportan una banda a 471 cm^{-1} , indicando que podría ser atribuida al estiramiento $\nu(\text{HgN})$.

Un estudio más detallado del espectro IR fue realizado por Brodersen y Becker (25), quienes informan de una banda a 3228 cm^{-1} atribuida al estiramiento $\nu(\text{NH})$ simétrico.

Bertin y col. (26) reportan asignaciones similares a las de la referencia anterior, y comunican una frecuencia a 513 cm^{-1} de muy baja intensidad, que ha sido considerada como debida al estiramiento $\nu(\text{HgN})$.

En base a las asignaciones de la referencia 26, Nakagawa y Shimanoushi (21) han realizado un análisis de coordenadas normales para esta molécula, usando un campo de potencial de tipo Urey-Bradley.

Por otra parte, la banda a 513 cm^{-1} señalada en las referencias 21 y 26 como perteneciente al estiramiento $\nu(\text{HgN})$ asimétrico, ha sido cuestionada por Clark y Williams (27) dado la baja intensidad de esta banda.

El espectro IR y Raman ha sido registrado por Miles y col. (28), quienes asignan una banda a 413 cm^{-1} en el espectro Raman al estiramiento simétrico $\nu(\text{HgN})$. Sin embargo, el correspondiente estiramiento asimétrico (activo en el IR) no ha sido informado por esos autores.

Como resultado de la ambigüedad en la asignación de la banda correspondiente al estiramiento $\nu(\text{HgN})$, los valores reportados en la literatura (21, 28) para la constante de fuerza del enlace Hg-N son muy diferentes y por lo tanto discutibles.

En ninguno de los trabajos anteriores se informa de la banda debida a la deformación angular $\delta(\text{NHgN})$. Tampoco se ha reportado un análisis vibracional de los derivados isotópicos de este complejo.

1.3. Objetivos del presente trabajo.

Los objetivos generales de la Tesis pueden ser resumidos en los siguientes puntos:

- 1.3.1. Desarrollar técnicas de microsíntesis y averiguar las condiciones experimentales para la obtención de los complejos isotopo-sustituídos de Co y Hg.
- 1.3.2. Asignar e interpretar los espectros vibracionales de estos complejos
- 1.3.3. Informar por primera vez la síntesis y espectros IR y Raman de los complejos de Hg deuterado y con ^{15}N .

- 1.3.4. Mediante sustitución isotópica, tratar de confirmar si la banda a 513 cm^{-1} es realmente debida al estiramiento asimétrico $\nu(\text{HgN})$, como ha sido postulado por Bertin y col. (26), e informar por primera vez sobre el modo correspondiente a la deformación angular $\delta(\text{NHgN})$.
- 1.3.5. En los complejos aminados de Co, correlacionar las constantes de fuerza correspondientes al enlace Co-X (X=Cl, Br) con la electronegatividad de los halógenos y tratar de resolver las controversias en la asignación de las bandas correspondientes al esqueleto molecular, esto es: si las bandas a aproximadamente 500 cm^{-1} son debidas al estiramiento $\nu(\text{CoN})$ y las bandas correspondientes al estiramiento $\nu(\text{CoX})$ son de menor energía que las debidas a la deformación $\delta(\text{NCoN})$. Se pretende además identificar las bandas de interacción $\delta(\text{NCoN/NCoX})$ y las frecuencias del estiramiento $\nu(\text{CoN})$ axial y ecuatorial.
- 1.3.6. Sistematizar el procedimiento de obtención de coordenadas de simetría en moléculas con gran número de átomos, mediante el uso de operadores de proyección (29).
- 1.3.7. Determinar y estudiar las características de las constantes de fuerza de los complejos de Co y Hg, con el objeto de sistematizar su transferencia a moléculas con grupos análogos.
- 1.3.8. Comparar diferentes métodos de refinamiento de constantes de fuerza en los modelos de campo de fuerza general de valencia y de Urey-Bradley(10).

1.4 Método de trabajo

Para cumplir los objetivos propuestos anteriormente, el trabajo se realizará en dos etapas: una experimental de síntesis de los complejos y registro de los espectros vibracionales, y otra teórica en que se evaluarán las constantes de fuerza y se verificarán las asignaciones experimentales.

En el caso de los complejos de Co se registrará el espectro IR, que entrega datos suficientes para cumplir los objetivos. En cambio en los complejos de Hg, será necesario registrar los espectros IR y Raman.

En cuanto a la sustitución isotópica, para los complejos de Co basta con H y D, mientras que el de Hg necesita además la sustitución $^{14}\text{N} / ^{15}\text{N}$.

El análisis de coordenadas normales para los complejos de Co, se realizará primero de acuerdo a un modelo simplificado CoN_5X (esqueleto molecular) y luego para la molécula completa, lo que permitirá hacer una adecuada transferencia de constantes de fuerza y sistematizar la construcción de coordenadas de simetría.

El campo de fuerzas general de valencia será usado en el presente trabajo, por ser el más adecuado en moléculas con gran cantidad de átomos. En los complejos de Hg, se usará además un campo de fuerzas de tipo Urey-Bradley, dado que se dispone de datos al respecto.

En cuanto al refinamiento de las constantes de fuerza, se usará el método iterativo autoconsistente (30) y de perturbación de primer orden (31), además de procedimientos matemáticos de minimización.

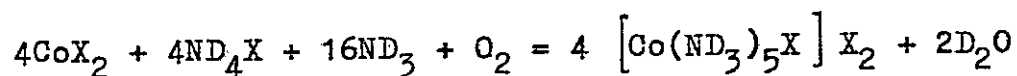
2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. Síntesis de los complejos.

La obtención de los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}] \text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) y $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}_2$ se realizó de acuerdo a los métodos descritos en la literatura (32). En estos métodos se hace uso de reactivos iniciales en gramos, lográndose un buen rendimiento (92-95%). Sin embargo, la síntesis de los derivados isotópicos $[\text{Co}(\text{ND}_3)_5\text{X}] \text{X}_2$, $[\text{Hg}(^{15}\text{NH}_3)_2] \text{Cl}_2$ y $[\text{Hg}(\text{ND}_3)_2] \text{Cl}_2$ en macrocantidades no es procedente, dado que el uso de sustancias tales como D_2O , ND_4OD , $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$, DCl y DBr requiere trabajar en orden de miligramos, con el objeto de bajar los costos a un precio razonable. Por esta razón, en el presente trabajo se han obtenido estos compuestos modificando los procedimientos tradicionales, en la forma que se describe a continuación.

2.1.1. Síntesis de $[\text{Co}(\text{ND}_3)_5\text{X}] \text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)

Para la preparación en microcantidades de estos complejos, la secuencia de reacción puede formularse como:



Precauciones adicionales:

- a.- Obtención de CoCl_2 y CoBr_2 anhidros
- b.- Secado del oxígeno en el proceso de oxidación
- c.- Trabajo en atmósfera inerte
- d.- Construcción de aparataje de vidrio para el proceso de síntesis.
- e.- Comprobación de las cantidades mínimas de reactivos necesarios para obtener una cantidad de muestra que permita el posterior estudio espectroscópico.

A continuación se describen cada una de estas etapas:

- a.1. Se coloca el $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en el centro de un tubo pyrex (longitud 20 cm y un diámetro $\sim 6,5$ mm) y se calienta directamente en la llama de un Bunsen. Cuando cesa el desprendimiento de vapor de agua y el color rojo de la sal se torna celeste, se sellan los extremos del tubo para preservar el CoCl_2 de la humedad.

a.2. El CoBr_2 puede obtenerse anhidro por el procedimiento anterior. Otro método es el siguiente: se disuelve la sal hidratada en metanol. Se evapora la solución a sequedad, repitiendo varias veces el proceso. La sal anhidra de color verde se guarda al vacío en desecador sobre ácido sulfúrico.

b.- En el proceso de oxidación de Co^{+2} a Co^{+3} , por carencia de D_2O_2 , se utilizó $\text{O}_2(\text{g})$. Es necesario que el O_2 esté exento de humedad. Para el secado se usaron frascos lavadores de sílica-gel.

c.- El aparataje de vidrio y los reactivos a utilizar se depositan en una cámara de vacío que contiene sílica-gel o pentóxido de fósforo como sustancias deshidratantes. Cuando el sistema es evacuado, se llena con $\text{N}_2(\text{g})$ que pasa por frascos lavadores. Los reactivos se colocan en las diferentes partes del aparato de vidrio (ver esquema en la figura 1). Se cierra el sistema y se retira de la cámara de vacío.

d.- La figura 1 ilustra el aparataje empleado (los dibujos no están a escala). El ensamble de las diferentes piezas se explica en las secciones siguientes.

e.- La comprobación de las cantidades mínimas de reactivos, se realiza sintetizando los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ en escala de miligramos. La efectividad de esta síntesis fue confirmada por comparación de sus espectros IR con otros publicados anteriormente.

Una vez realizadas estas etapas previas, se procedió a la obtención de los isótopos deuterio-sustituídos.

Reactivos usados:

- DCl, 20% en D_2O 99% de pureza (productos Alfa)
- D_2O , 99.8% pureza (productos Alfa)
- ND_4Cl , 98% pureza (productos Alfa)
- ND_4Br , 98% pureza (productos Aldrich)
- ND_4OD , 26% solución en D_2O , 99% deuteración (Aldrich)
- DBr, 47% solución en D_2O , 99% deuteración (Aldrich)

Las cantidades de reactivos usadas fueron:

ND_4Cl	0.25 g
ND_4OD	1.50 ml
CoCl_2	0.50 g
CoBr_2	0.50 g
ND_4Br	0.25 g
DCl	1.50 ml
DBr	1.50 ml

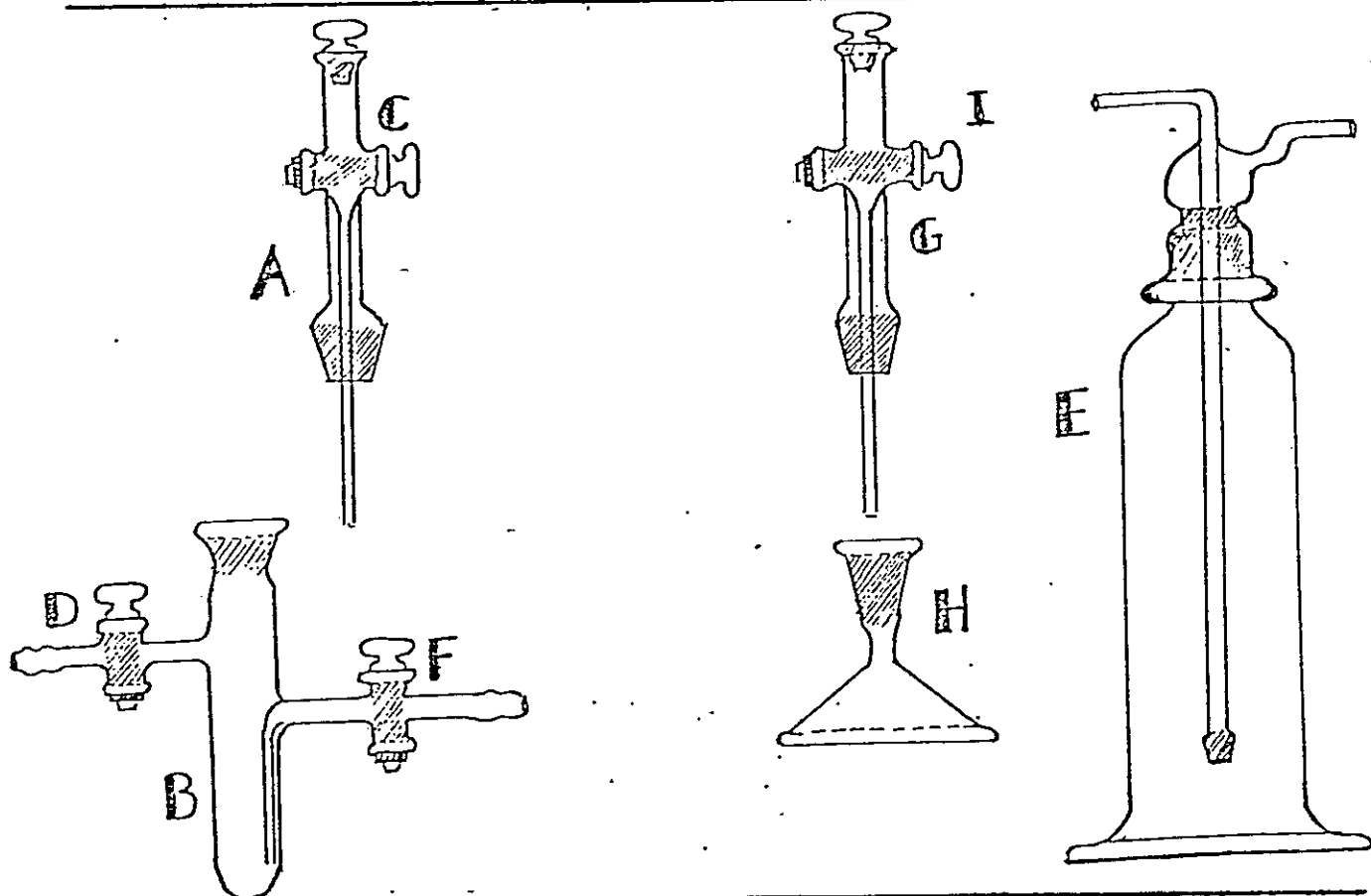


Figura 1

Sistema de vidrio para la síntesis de $[\text{Co}(\text{ND}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$

Los reactivos son colocados bajo atmósfera inerte en las distintas partes del aparato de vidrio para la reacción.

Parte A: contiene una solución de $\text{ND}_4\text{X}/\text{ND}_4\text{OD}$ en las cantidades indicadas.

Parte B: contiene CoX_2 .

Las llaves C, D y F permanecen cerradas. Se retira el aparato de reacción para trabajo bajo campana.

Trabajo bajo campana: La solución $\text{ND}_4\text{X}/\text{ND}_4\text{OD}$ se inyecta lentamente sobre el CoX_2 . Se observa la formación de un precipitado. Manteniendo el sistema cerrado, se conecta a los frascos lavadores (E) ya purgados con $\text{O}_2(\text{g})$. Abriendo la llave F se hace pasar el oxígeno a la solución reactante. Se abre la llave D y se mantiene el flujo de O_2 en la dirección de salida (D) por más de 30 minutos. Todo el complejo de $\text{Co}(\text{II})$ se disuelve con desprendimiento de calor. Se cierran las llaves de paso D y F, manteniéndose el sistema bajo atmósfera de O_2 . Luego se desconectan los frascos lavadores (E).

Adición de DX:

Se conecta el sistema por D al flujo de O_2 . Cuando la parte A del sistema es retirada, se hace pasar un flujo vigoroso de O_2 por D, de forma que el gas tenga dirección ascendente de salida. El sistema G y H ensamblado se coloca sobre B, y abriendo la llave I se agregan lentamente los 1.5 ml de DX. Se observa el desprendimiento de ND_4X durante la neutralización. Manteniendo el flujo de O_2 por D se enfría el sistema y precipitan los correspondientes productos.

Filtrado:

El sistema B previamente cerrado, se lleva a la cámara de vacío purgada con O_2 y se procede a filtrar, lavando el producto con pequeñas cantidades de D_2O y DX.

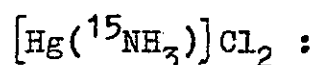
Secado:

El producto se guarda en desecador con pentóxido de fósforo bajo vacío.

2.1.2. Síntesis de $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ y de $[\text{Hg}(^{15}\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$

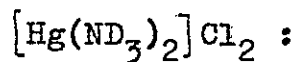
La síntesis se realiza por condensación de $^{15}\text{NH}_3$ (g) y de ND_3 (g) sobre HgCl_2 (s).

Las cantidades de reactivos empleados fueron las siguientes:



$^{15}\text{NH}_4\text{Cl} : 200 \text{ mg}$

$\text{HgCl}_2 : 80 \text{ mg}$



$\text{ND}_4\text{OD} : 3 \text{ ml}$

$\text{HgCl}_2 : 80 \text{ mg}$

(el reactivo $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ fue obtenido de la firma Stohler Isotope Chemical Inc.)

Se sintetiza primero el compuesto $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ con el objeto de probar las cantidades mínimas de reactivos a usar en la obtención de los complejos isotopo-sustituídos.

La pureza de los compuestos fue determinada cualitativamente por comparación de los espectros IR y Raman registrados por Miles y col. (28).

Sistema para la reacción:

El sistema de vidrio utilizado se muestra en la figura 2. Consta de 3 partes:

A:

Un tubo pequeño (contenido máximo 1 cc), unido a una llave de paso es prolongado mediante un capilar.

B:

Una llave de paso D permite la salida de NH_3 (g) generado. Para la obtención de ND_3 (g) se utiliza ND_4OD y leve calentamiento. Si la producción de ND_3 (g) fuese violenta por exceso de temperatura, se enfría el sistema mediante un Dewar con hielo seco o N_2 (l). La lana de vidrio impide el paso de ND_4OD al sistema de reacción (tubo C). En la producción de ND_3 (g) la parte A del sistema total no se emplea. Para la formación del

formación del complejo deuterado, la parte B del sistema no es sometido al vacío (contiene ND_4OD).

C; Sistema de reacción. HgCl_2 (s) es depositado en el fondo del tubo de reacción. Por el tubo de salida, llave de paso E, se hace el vacío sobre el sistema. Este vacío puede extenderse a la parte B cuando se trata de la síntesis del complejo con ^{15}N (utiliza reactivos sólidos en la parte B del sistema). Cuando el sistema es evacuado se mantiene el congelamiento mediante un Dewar. Para generar $^{15}\text{NH}_3$ (g) se empleó $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ y KOH , éste último reactivo se adiciona al $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ por F. Se cierra el sistema y se evacúa antes de agregar agua por la parte A. Manteniendo la llave D cerrada, se procede a agregar la mínima cantidad posible de agua (la caída es regulada por el diámetro del capilar y el vacío efectuado sobre el sistema B). Enfriando B se puede controlar el flujo de $^{15}\text{NH}_3$ (g). Por D se hace llegar el gas al tubo de reacción que permanece bajo enfriamiento. Puede observarse la formación de una solución opalescente de la mezcla reaccionante. Al aumentar la temperatura, el tono opalescente de la solución desaparece y se forma el complejo de color blanco y aspecto granulado.

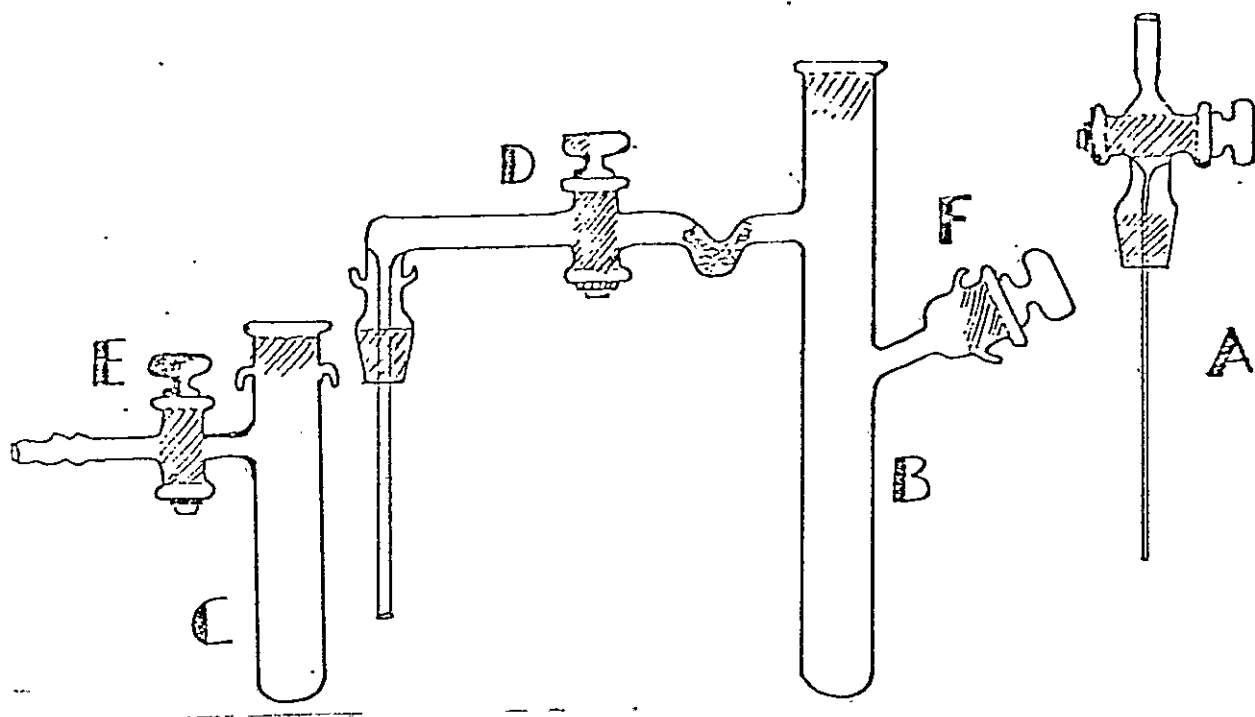
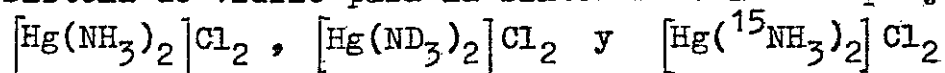


Figura 2.

Sistema de vidrio para la síntesis de los complejos:



2.2. Registro de los espectros^a

El espectro IR de los complejos fue registrado en un rango de 4000 a 160 cm^{-1} en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 180. Este aparato tiene la posibilidad de expansión de la ordenada (% de transmitancia) y de la abscisa (frecuencia en cm^{-1}), con el objeto de lograr una mayor precisión en la determinación del máximo de la banda. La expansión de las escalas permite minimizar el error en la lectura de las frecuencias y distinguir las bandas de intensidad débil.

Entre 4000 y 300 cm^{-1} se usaron emulsiones de los productos en nujol con ventanas de CsI para los complejos de Co y de KRS5 (bromuro-yoduro de talio) en los complejos de Hg. En regiones de menor energía se emplearon pastillas de polietileno.

El nujol tiene la ventaja de ser altamente transparente, como se observa en la figura 3. Posee 4 bandas de pequeña intensidad entre 4000 y 720 cm^{-1} , un doblete de intensidad apreciable a 2915 y 2849 cm^{-1} y dos bandas de intensidad mediana a 1468 y 1375 cm^{-1} . Estas bandas no interfieren con la de los complejos en estudio.

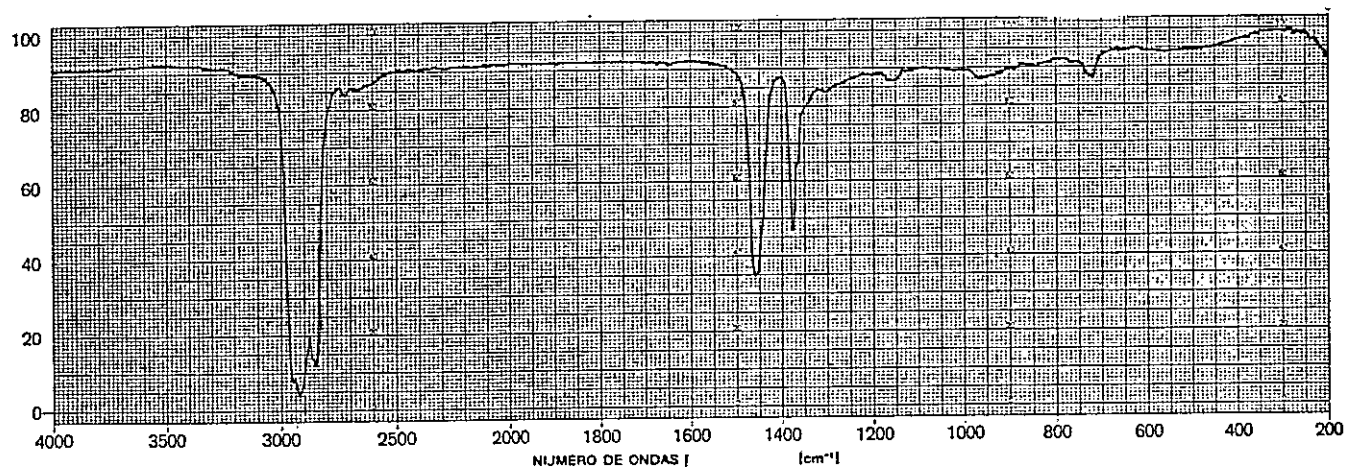


Figura 3.
Espectro IR del nujol

La técnica de pastillas de KBr (33) no fue usada porque muestra interferencia con las bandas de los complejos. Debido a la presión ejercida en la preparación de la pastilla, se pro-

^aLos espectros fueron registrados en el Laboratorio de Espectroscopía Molecular de la Universidad de San Pablo (Brasil)

ducen deformaciones en la red cristalina, apareciendo bandas de modos reticulares en regiones de mayor energía (figura 4).

Los espectros Raman de los complejos isotoposustituídos de Hg, se registraron en un espectrofotómetro Jarrell-Ash, utilizando las radiaciones a 514.5 , 459.9 y 488 nm de un láser de Ar^+ . En el registro de los espectros se empleó una celda rotatoria para sólidos.

Las condiciones experimentales de registro de los espectros, se anotan al pié de las figuras más representativas.

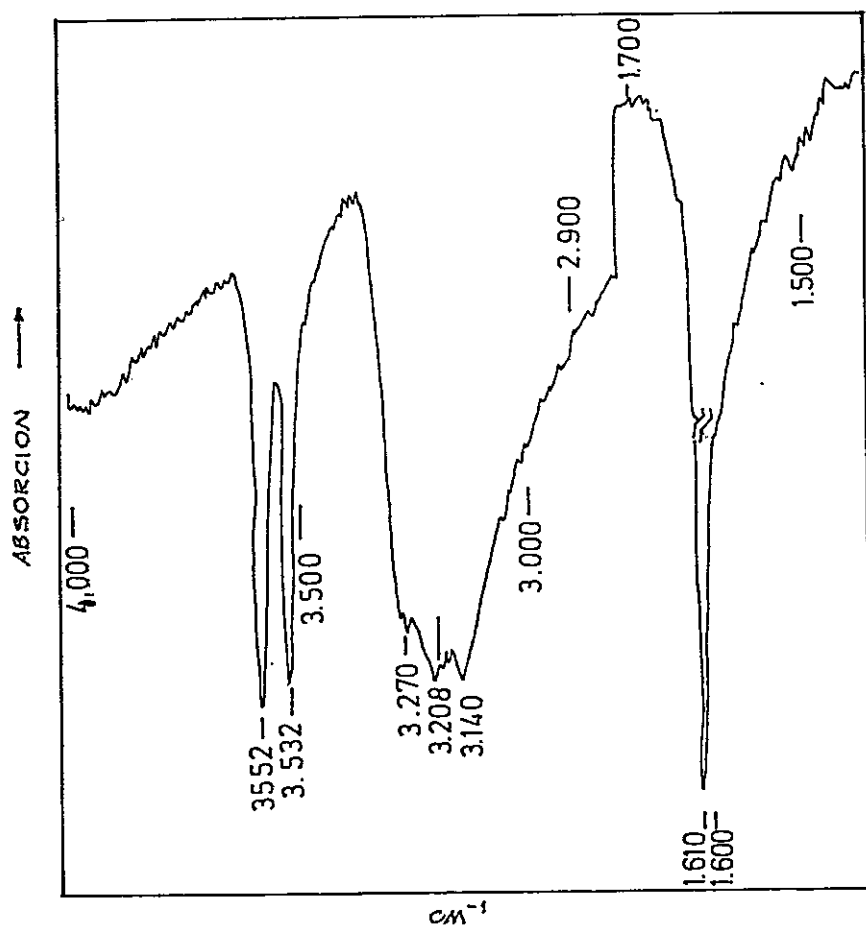


Figura 4.

Bandas reticulares en la región de alta energía, producidas por deformación de la red cristalina.

Espectro IR. complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Técnica pastilla de KBr. Las bandas a 3552 y 3522 cm^{-1} corresponden probablemente a combinaciones de modos internos de la red cristalina con vibraciones fundamentales del catión $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$. La banda a ~ 1612 cm^{-1} muestra la interferencia (aumento de intensidad) provocada a la banda de deformación angular $\delta(\text{HNH})$.

2.3. Asignación de las bandas.

2.3.1. Espectro IR de los complejos $[\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}]_2\text{X}_2$ (X= Cl, Br ; Y =H, D)

Considerando una simetría C_{4v} para estos complejos, los modos normales de vibración corresponden a las siguientes representaciones irreducibles:

$$13A_1 (\text{IR}, \text{R}) + 3A_2 (-) + 8B_1 (\text{R}) + 16E (\text{IR}, \text{R}) + 4B_2 (\text{R})$$

De las cuales sólo las de tipo A_1 y E son activas en el IR.

En la figura 5 se muestran los espectros IR de estos complejos entre 4000 y 300 cm^{-1} , observándose que las frecuencias correspondientes a las vibraciones del ligante NH_3 aparecen en las regiones características de los aminocomplejos (13,14). Para los complejos Cl/H y Br/H (figuras 5A y 5C), el estiramiento $\nu(\text{NH})$ se encuentra entre 3300 y 3100 cm^{-1} . La deformación degenerada $\delta(\text{HNH})$ (asimétrica) aparece entre 1600 y 1550 cm^{-1} . La correspondiente deformación simétrica se encuentra aproximadamente a 1310 cm^{-1} y la deformación $\rho(\text{H-N-Co})$ (rocking) entre 850 y 830 cm^{-1} .

La forma de las bandas es también característica. El estiramiento $\nu(\text{NH})$ es de gran intensidad y en forma de doblete, indicando la presencia de los modos simétrico y asimétrico. La deformación degenerada $\delta(\text{HNH})$ es ancha y de poca intensidad, en cambio la deformación simétrica $\delta(\text{HNH})$ es aguda y más intensa. La banda correspondiente al "rocking" $\rho(\text{H-N-Co})$ es ancha e intensa. Todos estos picos sufren un apreciable corrimiento hacia menores frecuencias por deuteración, como se observa en las figuras 5B y 5D.

En las figuras 6 y 7 se muestra el detalle de estas bandas, mediante expansión de la ordenada y la abscisa. Las figuras 6a y 7a muestran la resolución de la banda $\nu(\text{NH})$ en los modos asimétrico y simétrico. Por otra parte la expansión de la escala permite resolver la banda correspondiente a la deformación simétrica $\delta(\text{HNH})$ (fig.6c,7c). La existencia de estas dos

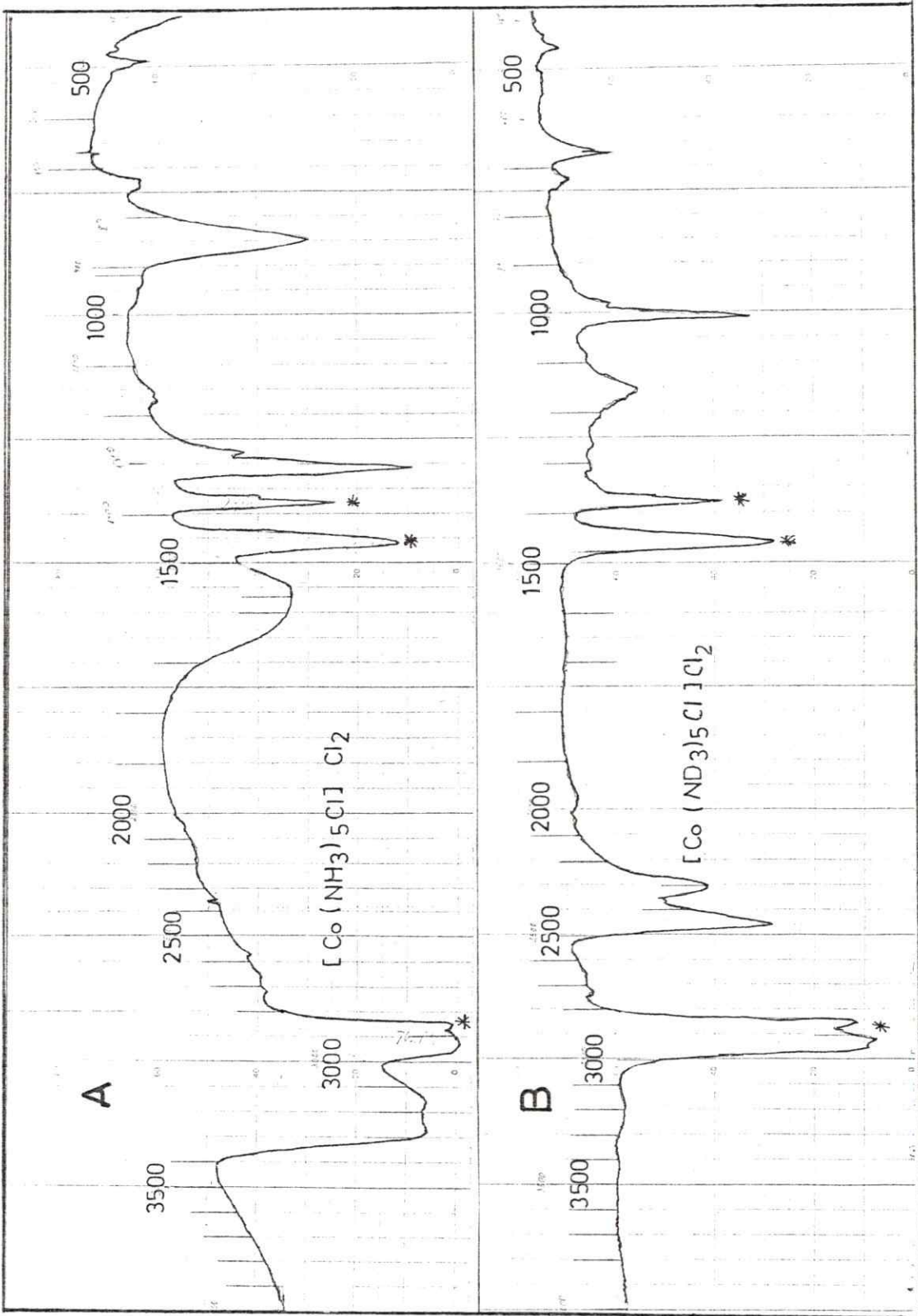


Figura 5. Espectro IR de los complejos $[\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{Y} = \text{H}, \text{D}$). Las bandas marcadas con asteriscos corresponden a las absorciones del nujol.

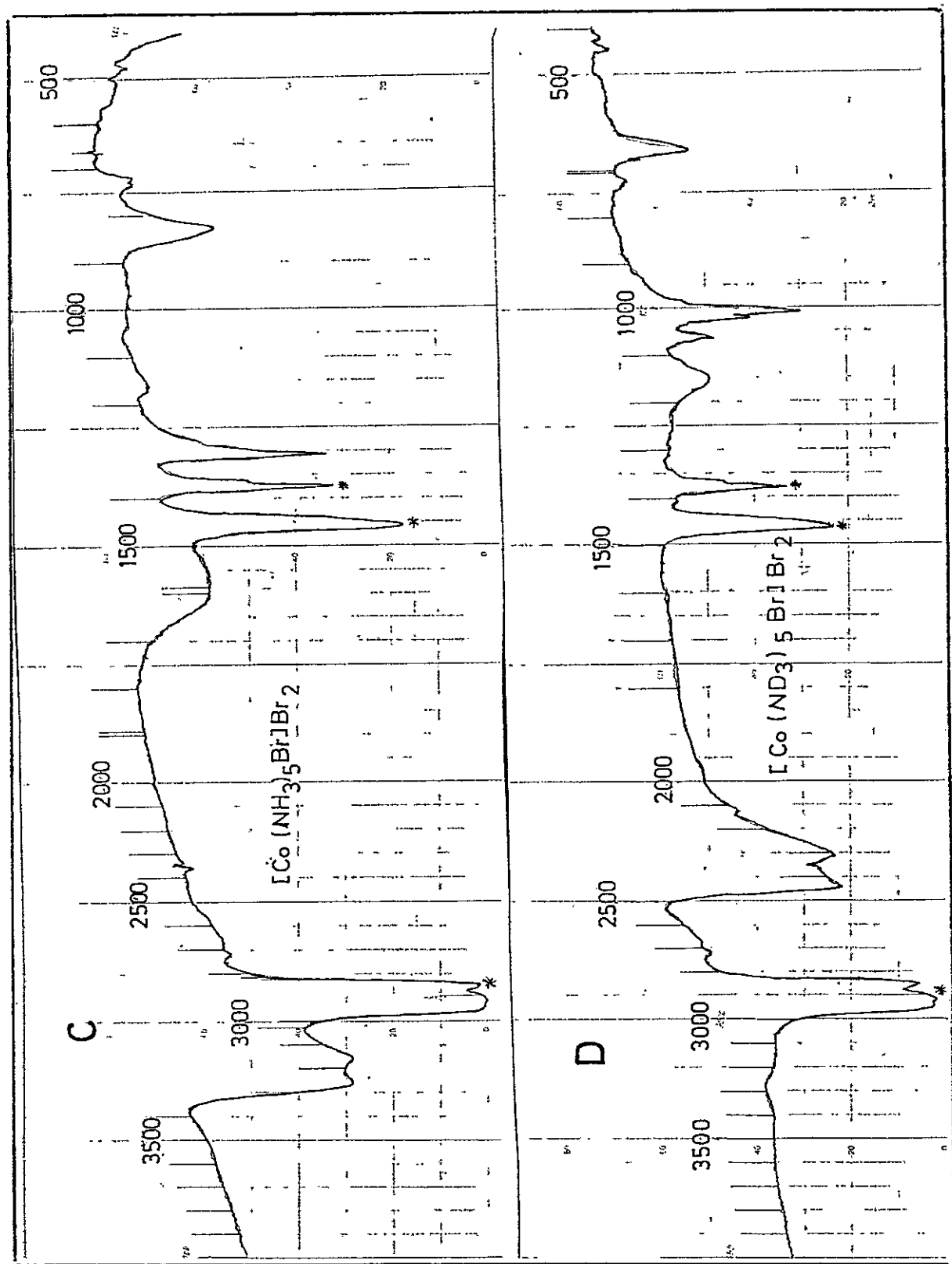


Figura 5. Espectro IR de los complejos $\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}_2$ (X=Cl, Br; Y = H, D). (.....Continuación)

frecuencias se interpreta como la resolución de este modo fundamental en dos tipos según la posición de los grupos NH_3 en la molécula. Existe entonces una banda de deformación simétrica (HNN) debida a los cuatro NH_3 situados en el plano (ecuatorial) y otra correspondiente al ligante NH_3 en posición trans con respecto al halógeno (axial). Esta situación no ocurre en los complejos con seis grupos NH_3 , dado que todos ellos son equivalentes. La asignación experimental de las bandas correspondientes al ligante y "rocking" para los complejos se presenta en la tabla 1.

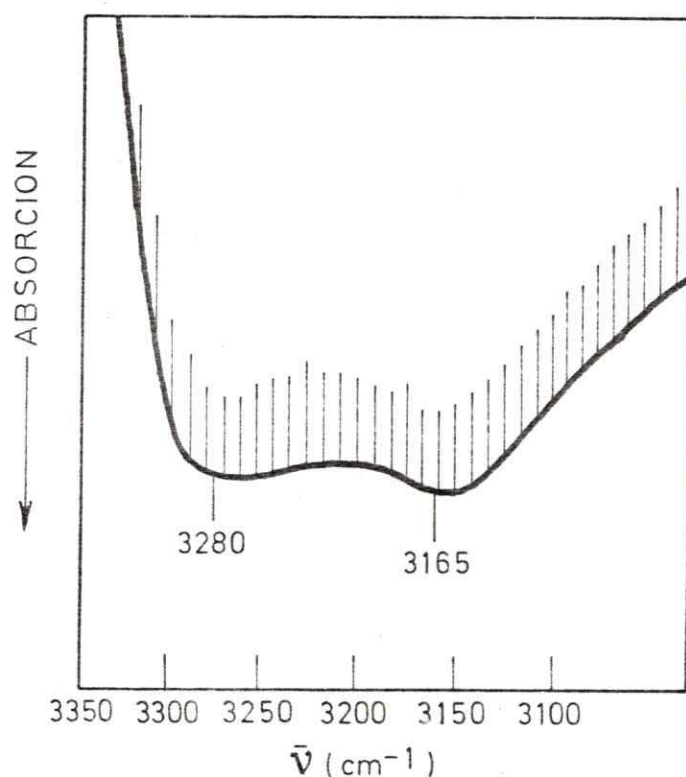


Figura 6a.

Estiramiento asimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ y simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.
 Exp. absc. x2.5 tiempos de barrido (t de b) 10x10x2 ; constante de tiempo (ct) 3. ; WM 10; KBr/nujol.

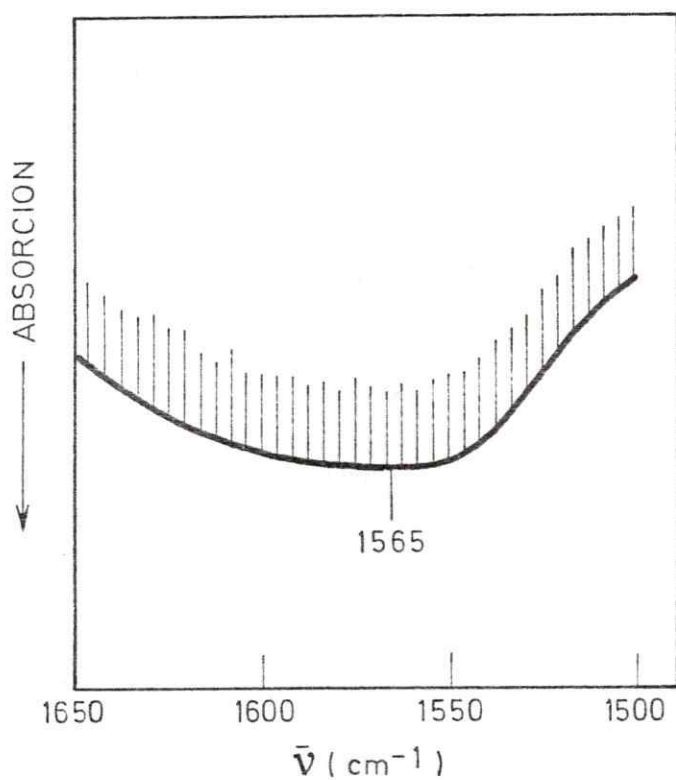


Figura 6b.

Deformación degenerada $\delta(\text{HNH})$ del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Exp. absc. x 2.5 ; t de b 10x10x2 ;
ct 3. ; WH 5 ; KBr/ nujol

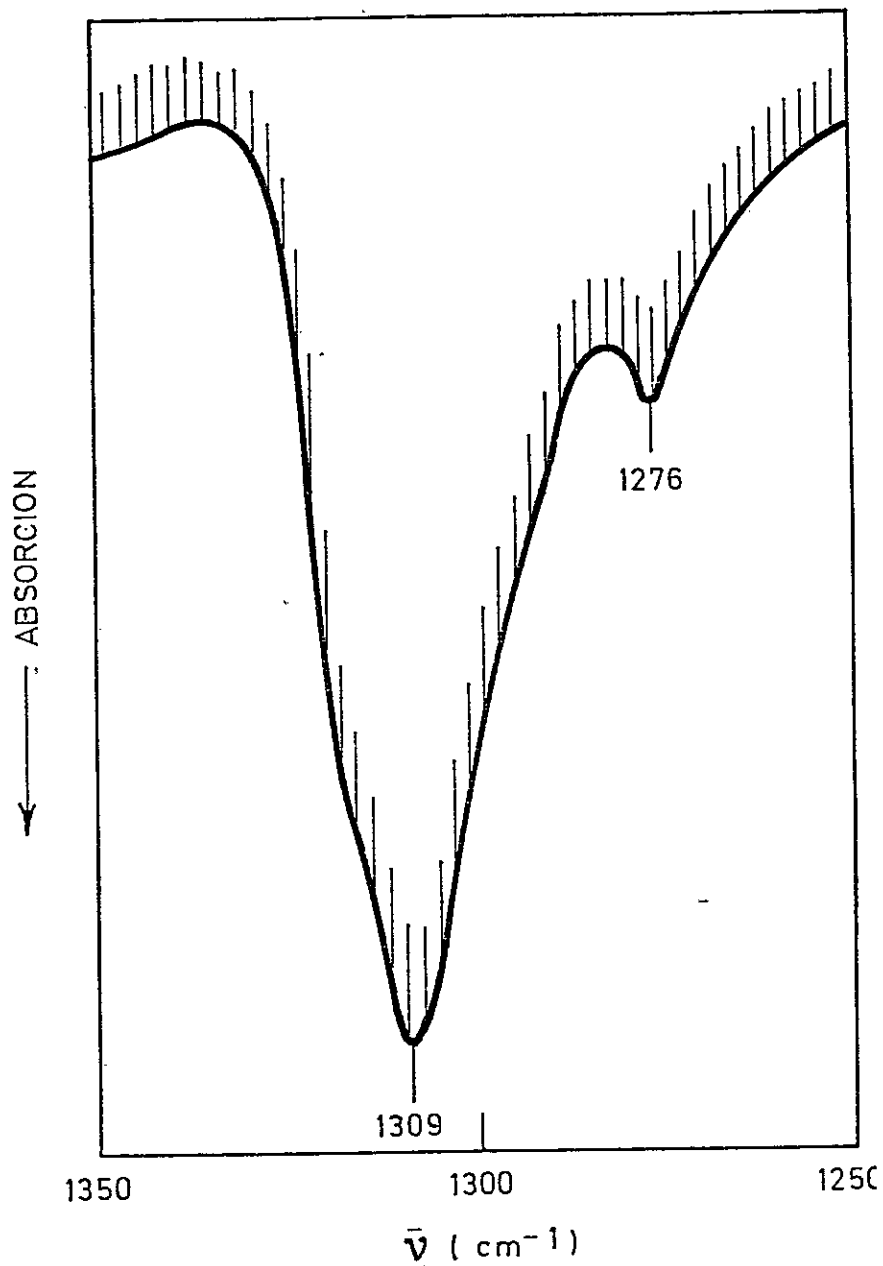


Figura 6c.

Deformaciones δ (HNH) simétrica axial y
 ecuatorial del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.
 Exp. abs. x 5, t de b 10x10x2 ; ct 4. ;
 WH 2 ; KBr/ nujol.

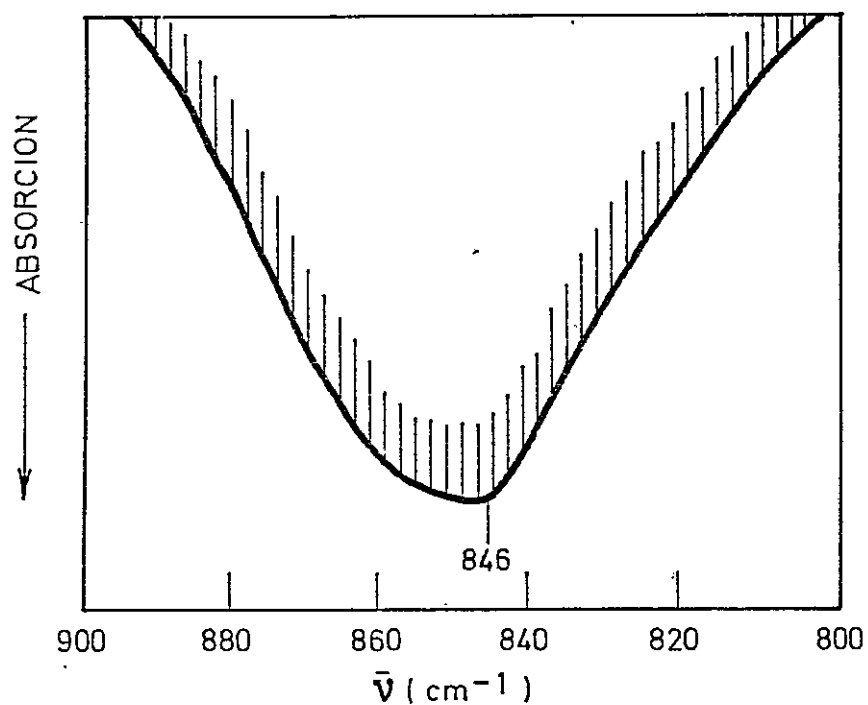


Figura 6d.

Deformación ρ (HNC_o) ("rocking") del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Exp. Abs. x5 ; t de b 10x10x2 ; ct 4 ;
WH 2 ; KBr/nujol

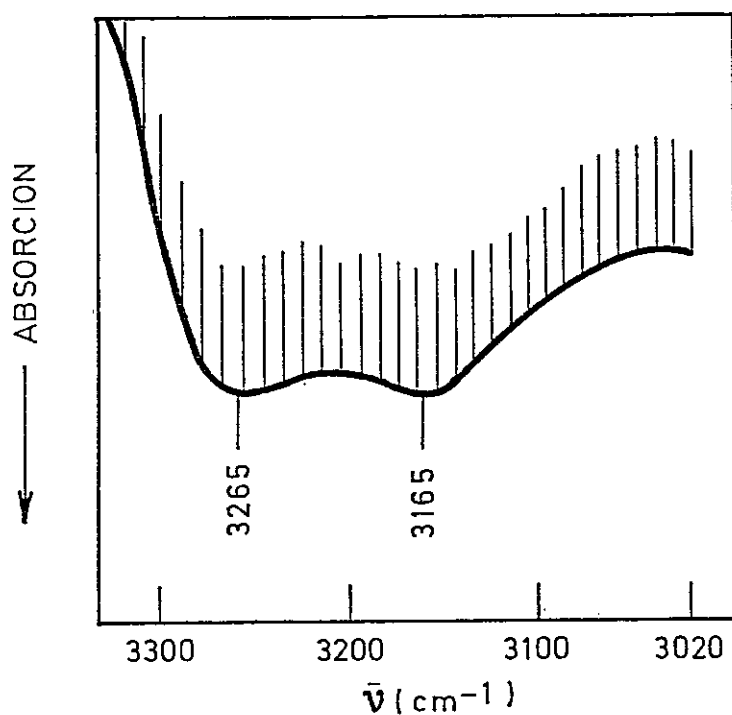


Figura 7a.

Estiramiento ν (NH) asimétrico y simétrico del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$
 Exp. Abs. $\times 2.5$; t de b $10 \times 10 \times 2$; ct 3. ; CsBr/nujol.

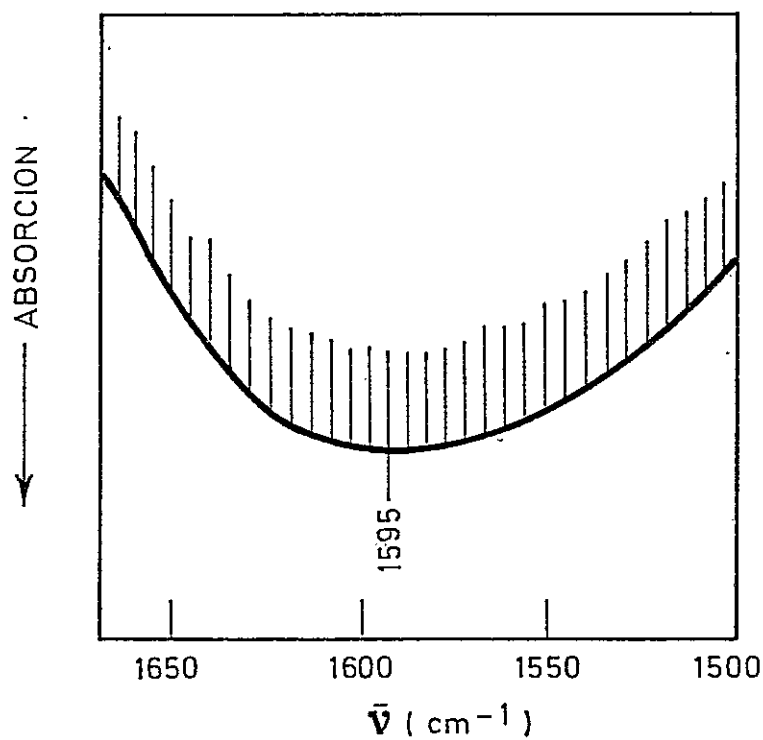


Figura 7b.

Deformación degenerada δ (HNH) del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$.
 Exp. Abs. $\times 2.5$; t de b $10 \times 10 \times 2$; ct 3. ; CsBr/nujol.

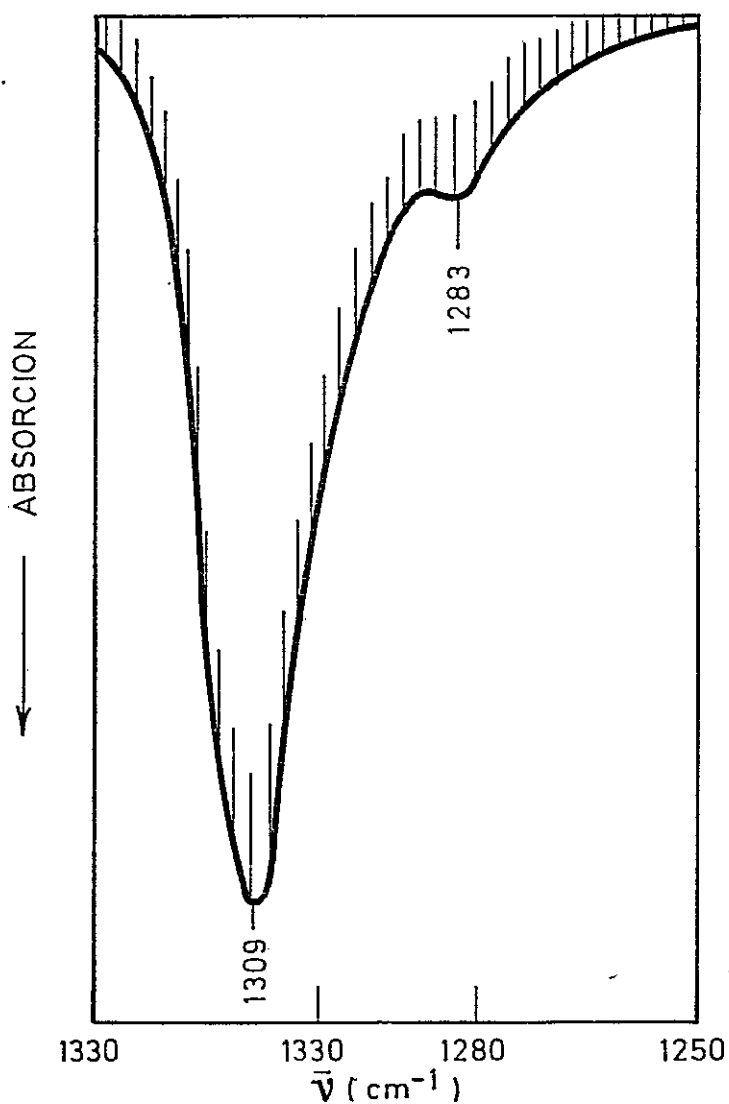


Figura 7c.

Deformaciones simétrica $\delta(\text{HNH})$ axial y ecuatorial $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$
 Exp. Abs. x5 ; t de b 10x10x5 ; ct 4. CsBr/nujol

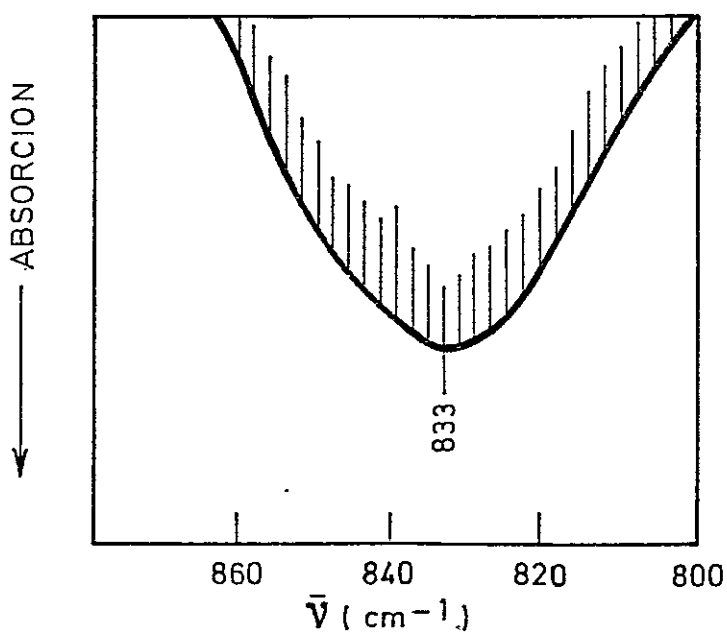


Figura 7d.

Deformación $\rho(\text{HNC})$ ("rocking") del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$.
 Exp. Abs. x5 ; t de b 10x10x5 ; ct 4. CsBr/nujol.

Tabla 1.

Asignación experimental de las bandas del ligante y "rocking" en los complejos $[\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}]_2$ (Y=H,D ; X= Cl, Br) (cm^{-1})

Asignación Propuesta	Cl/H	Cl/D	Br/H	Br/D
$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	3280.0 ± 5	2459.0 ± 5	3265.0 ± 5	2440.0 ± 5
$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	3165.0 ± 5	2307.0 ± 5	3167.0 ± 5	2308.0 ± 5
$\delta_{\text{as}}(\text{HNH})$	1565.0 ± 5	1155.0 ± 3	1595.0 ± 5	1151.5 ± 5
$\delta_{\text{s}}(\text{HNH})$	1309.0 ± 2	1008.0 ± 5	1309.0 ± 3	1008.0 ± 3
	1276.5 ± 1	981.0 ± 5	1282.0 ± 3	984.5 ± 3
$\rho(\text{HNC}_0)$	846.0 ± 3	669.0 ± 5	833.0 ± 2	660.0 ± 5

ν_{as} = estiramiento asimétrico

ν_{s} = estiramiento simétrico

δ_{as} = deformación asimétrica

δ_{s} = deformación simétrica

ρ = "rocking"

En regiones de menor energía, las bandas de estos complejos son de intensidad más baja y su desplazamiento por deuteración ocurre a diferencias de número de ondas menores. Estas vibraciones son atribuidas a los enlaces metal-ligante. En la figura 8a se muestra la forma general del espectro IR en la zona de baja energía de los complejos Cl/H y Br/H. En las figuras 8b y 8c se observa el detalle de las bandas en escala expandida.

Alrededor de los 500 cm^{-1} aparecen tres bandas que son asignadas al estiramiento $\nu(\text{Co-N})$. Los distintos valores se deben a la diferente simetría y posición de los enlaces. La banda de mayor energía a 497.0 cm^{-1} para el complejo Cl/H y a 492 cm^{-1} para el complejo Br/H (figura 8b) ha sido asignada a la vibración de los enlaces Co-N en posición ecuatorial de simetría E en base a atribuciones similares dadas en la literatura (21,22). Los picos de menor energía en la zona de los 500 cm^{-1} corresponderían entonces a las vibraciones Co-N axial o ecuatorial de simetría A_1 .

Las bandas correspondientes a la deformación $\delta(\text{N-Co-N})$ se encuentran bajo 350 cm^{-1} . En el presente trabajo se ha registrado una banda a 328 cm^{-1} para el complejo Cl/H y a 321 cm^{-1} para el Br/H (figura 8c), que ha sido asignada a la vibración $\delta(\text{NCoN/NCoX})$ de simetría A_1 . Al respecto Loehr y col. (22) han asignado a este modo normal una banda a 330 cm^{-1} , observada por ellos en el complejo Cl/H (espectro IR y Raman). Por otra parte, Nakagawa y col. (21) atribuyen a esta vibración bandas observadas en el IR a 325 y 319 cm^{-1} para los complejos Cl/H y Br/H, respectivamente.

Como se observa en la figura 8a, el complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ posee una banda a una frecuencia un poco menor de la mencionada anteriormente (280 cm^{-1}). La sustitución de Cl por Br produce la desaparición de esta banda y aparece una nueva alrededor de los 200 cm^{-1} . Desplazamientos parecidos se encuentran en otros halo-complejos (3,20,23,35,36). Esta situación confirma la asignación de estas bandas al estiramiento $\nu(\text{Co-X})$ ($X=\text{Cl},\text{Br}$).

En la figura 8c se observa que esta banda para el complejo Cl/H, ha sido resuelta en tres componentes. El pico central de mayor intensidad (283 cm^{-1}) se asigna al estiramiento $\nu(\text{Co-Cl})$ y las bandas laterales a 289 y 275 cm^{-1} se atribuyen tentativamente a las vibraciones $\delta(\text{NCoN/NCoCl})$ de simetría E. La banda

que aparece a $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ en el complejo Br/H es más estrecha y se ha podido resolver sólo en un pico a 199 cm^{-1} (estiramiento $\nu(\text{Co-Br})$) y un hombro a $\sim 195 \text{ cm}^{-1}$. Para este mismo complejo en la figura 8c se pueden apreciar dos bandas muy débiles a 284 y 274 cm^{-1} , que corresponderían a las vibraciones $\delta(\text{NCoN/NCoBr})$ de tipo E.

En regiones de menor energía, se observan bandas intensas a 150 y 122 cm^{-1} para los complejos Cl/H y Br/H, respectivamente. Estas bandas son atribuidas a vibraciones reticulares debido a su escaso corrimiento por deuteración y al efecto que tiene sobre ellas el contraíón. En la banda a 150 cm^{-1} del complejo Cl/H se observa un hombro a 198 cm^{-1} , que es asignado a la vibración de deformación angular $\delta(\text{NCoN})$ (simetría E). Al respecto, Loehr y col. (22) han asignado en forma dudosa una banda a 219 cm^{-1} a este modo fundamental. De acuerdo a esto, el hombro que aparece a 195 cm^{-1} en el complejo Br/H, podría ser asignado a la vibración $\delta(\text{NCoN})$ (E) de este compuesto. En la tabla 2 se resume la asignación experimental de estos complejos y sus isómeros deuterados.

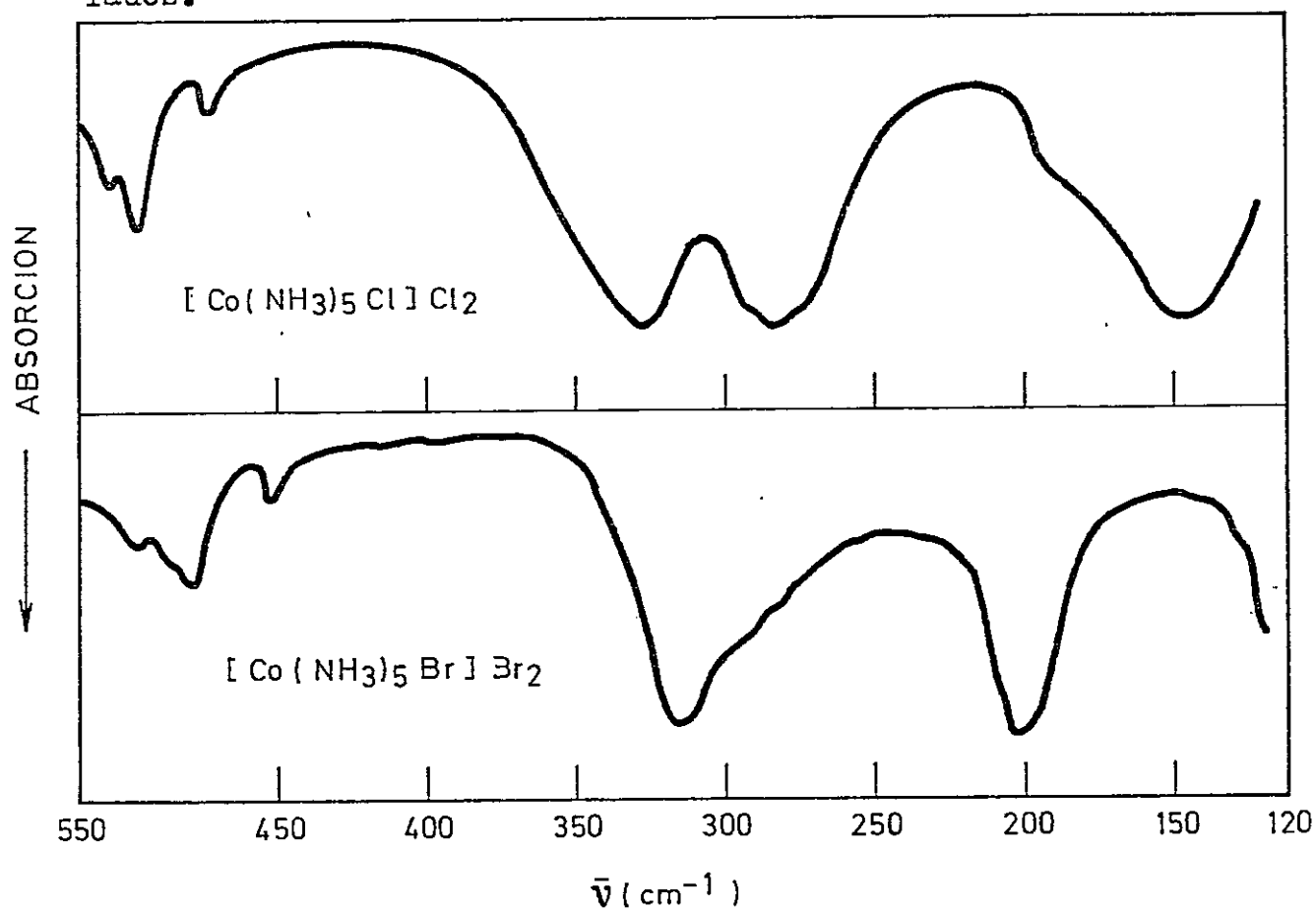


Figura 8a.

Espectro IR de los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]_2$ en la región de baja energía.

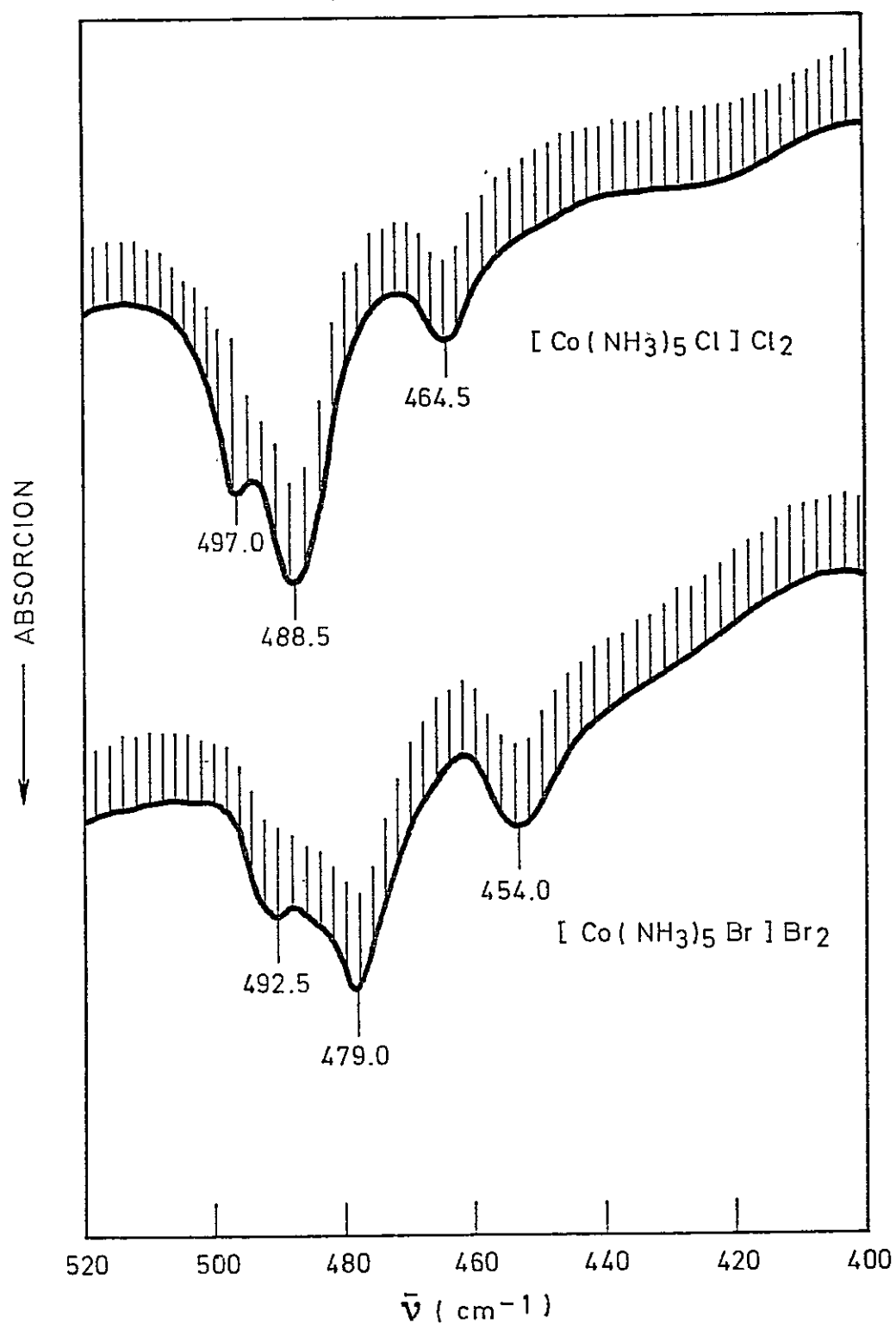


Figura 8b.

Bandas correspondientes al estiramiento $\nu(\text{Co-N})$. La semejanza en forma e intensidad de las bandas es un índice de complejos isoestructurales.

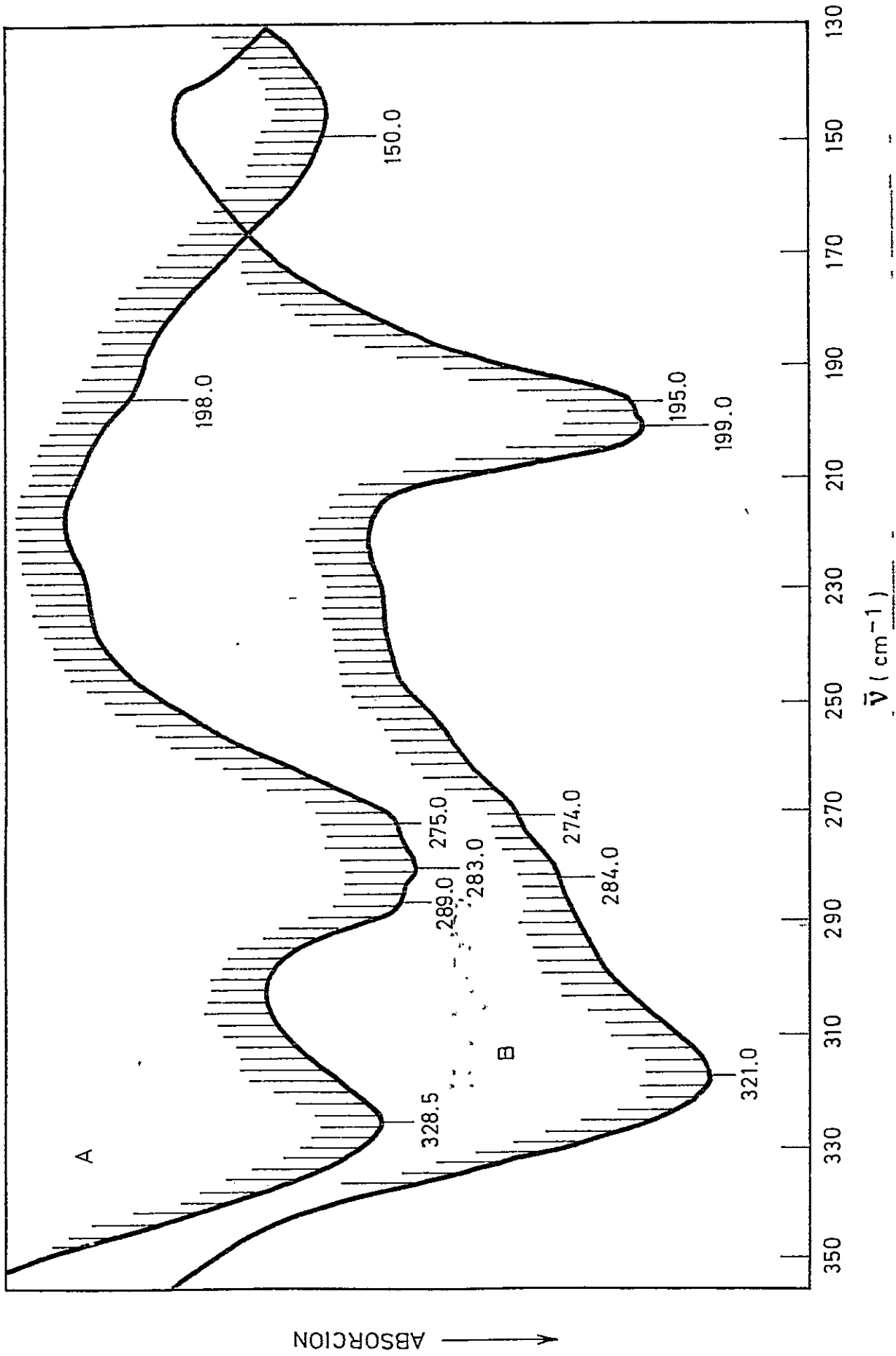


Figura 8c. Bandas correspondientes al doblamiento δ (NCoN), estiramiento ν (Co-X) y vibraciones reticulares de los complejos: A. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ y B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$

Tabla 2.

Asignación experimental de las bandas metal-ligante (cm^{-1}) de los complejos $[\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}]_2$ (Y=H,D ; X= Cl,Br)

	Cl/H	Cl/D	Br/H	Br/D
A_1				
$\nu(\text{CoN})$	488.5 ± 0.5	452.0 ± 1.0	479.0 ± 0.5	444.0 ± 0.5
$\nu(\text{CoN})$	464.5 ± 0.5	428.0 ± 1.0	454.0 ± 0.5	419.6 ± 0.5
$\nu(\text{CoX})$	283.0 ± 1.0	275.0 ± 1.0	199.0 ± 0.5	193.1 ± 0.5
$\delta(\text{NCoN/NCoX})$	328.5 ± 0.5	298.0 ± 1.0	321.0 ± 0.5	287.3 ± 0.5
E				
$\nu(\text{CoN})$	497.0 ± 0.5	458.0 ± 1.0	492.5 ± 0.5	453.5 ± 1.0
$\delta(\text{NCoN/NCoX})$	289.0 ± 1.0	(250) ?	284.0 ± 2.0	272.0 ?
$\delta(\text{NCoX/NCoN})$	275.0 ± 1.0	235.0 ± 2.0	274.0 ± 2.0	258.0 ?
$\nu(\text{NCoN})$	198.0 ± 5.0	171.0 ± 5.0	(195) ?	(165) ^a

^asupuesta

2.3.2. Espectros IR y Raman de $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, (H, D, ^{15}N)

Asumiendo una estructura de simetría D_{3d} para el catión complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$, los 21 modos normales de vibración se distribuyen en las siguientes representaciones irreducibles:

$$3A_{1g} (\text{R}) + A_{1u} (-) + 3A_{2u} (\text{IR}) + 3E_g (\text{R}) + 4E_u (\text{IR})$$

En el registro del espectro IR usando emulsiones de nujol, las bandas atribuidas a los estiramientos simétrico $\nu(\text{NH})$ y asimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, aparecen en la curva descendente de la banda de la parafina, dificultando la asignación de la banda a 3138 cm^{-1} , atribuida a la combinación de los modos fundamentales $\delta_{\text{as}}(\text{HNH})(E_u, \text{IR})$ y $\delta_{\text{as}}(E_g, \text{R})$. El registro del espectro usando Fluorolube en la emulsión de la muestra sólida elimina esta dificultad. Se logró una mejor resolución del espectro usando una pastilla de KCl como matriz. La figura 9 ilustra los espectros IR entre 3400 y 2600 cm^{-1} , donde se aprecia cualitativamente los diferentes grados de resolución según la técnica empleada. Al comparar los espectros, se observa que no hay desplazamientos de los máximos de absorción de las bandas.

La figura 10 presenta en escala ampliada (expansión de abscisa 5 veces), las bandas de estiramiento simétrico $\nu_s(\text{NH})$, $\nu_s(^{15}\text{NH})$, $\nu_s(\text{ND})$ y asimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, $\nu_{\text{as}}(^{15}\text{NH})$ y $\nu_{\text{as}}(\text{ND})$. Las bandas de absorción del complejo deuterado presentan notables diferencias en forma e intensidad con respecto a los complejos de H y ^{15}N . Estas diferencias pueden ser debidas a distorsión de la estructura cristalina por efecto de la deutera-ción. Esta distorsión se acentúa en la banda de combinación a 2297 cm^{-1} .

En la figura 11 se ilustra el espectro IR de las bandas de deformación angular asimétrica $\delta_{\text{as}}(\text{HNH})$ en los tres derivados isotópicos. Las bandas de intensidad débil a 1509 , 1508 y 1121 cm^{-1} , correspondientes a los isótopos NH_3 , $^{15}\text{NH}_3$ y ND_3 , no pudieron ser resueltas.

Las bandas a 1275 , 1268 y 971 cm^{-1} , son características del modo vibracional de deformación angular simétrica $\delta_s(\text{HNH})$, de los grupos NH_3 , $^{15}\text{NH}_3$ y ND_3 en aminocomplejos. El espectro se muestra en la figura 12.

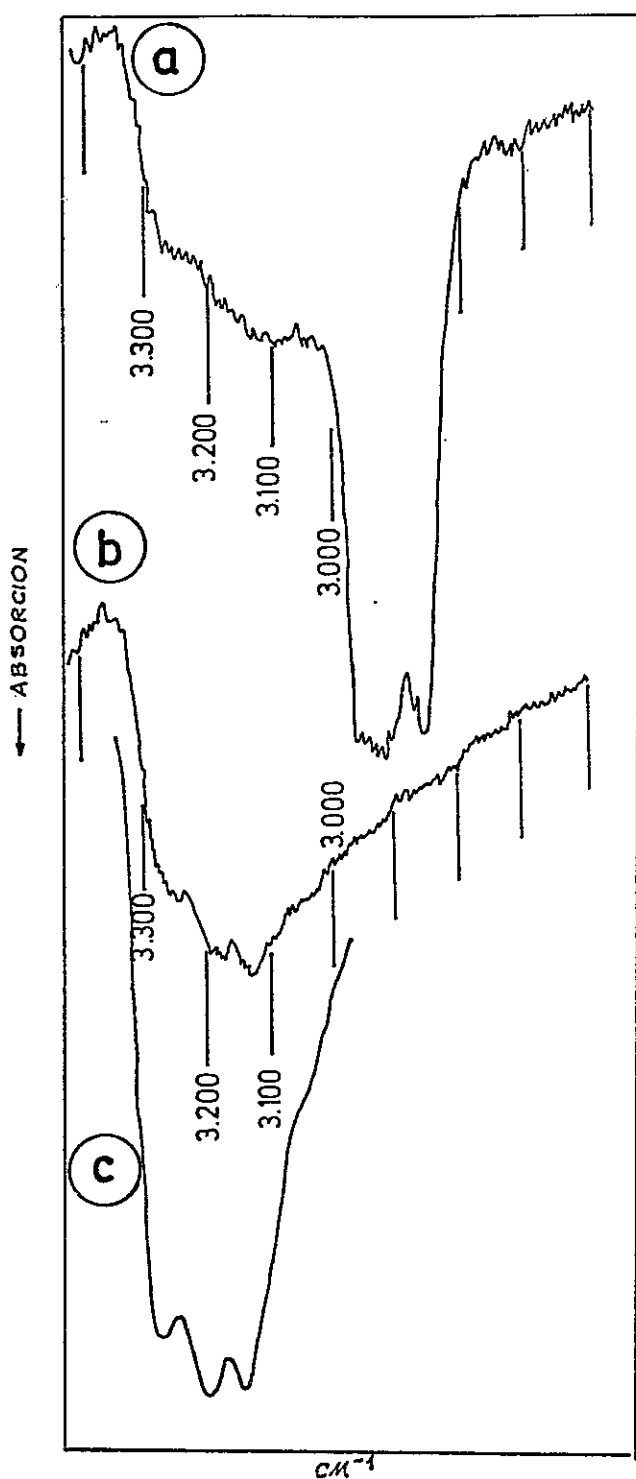


Figura 9.

Espectro IR: $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Región de los estiramientos $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$. a.- Emulsión en nujol, b.- Emulsión en Fluorolube. c.- Pastilla de KCl.

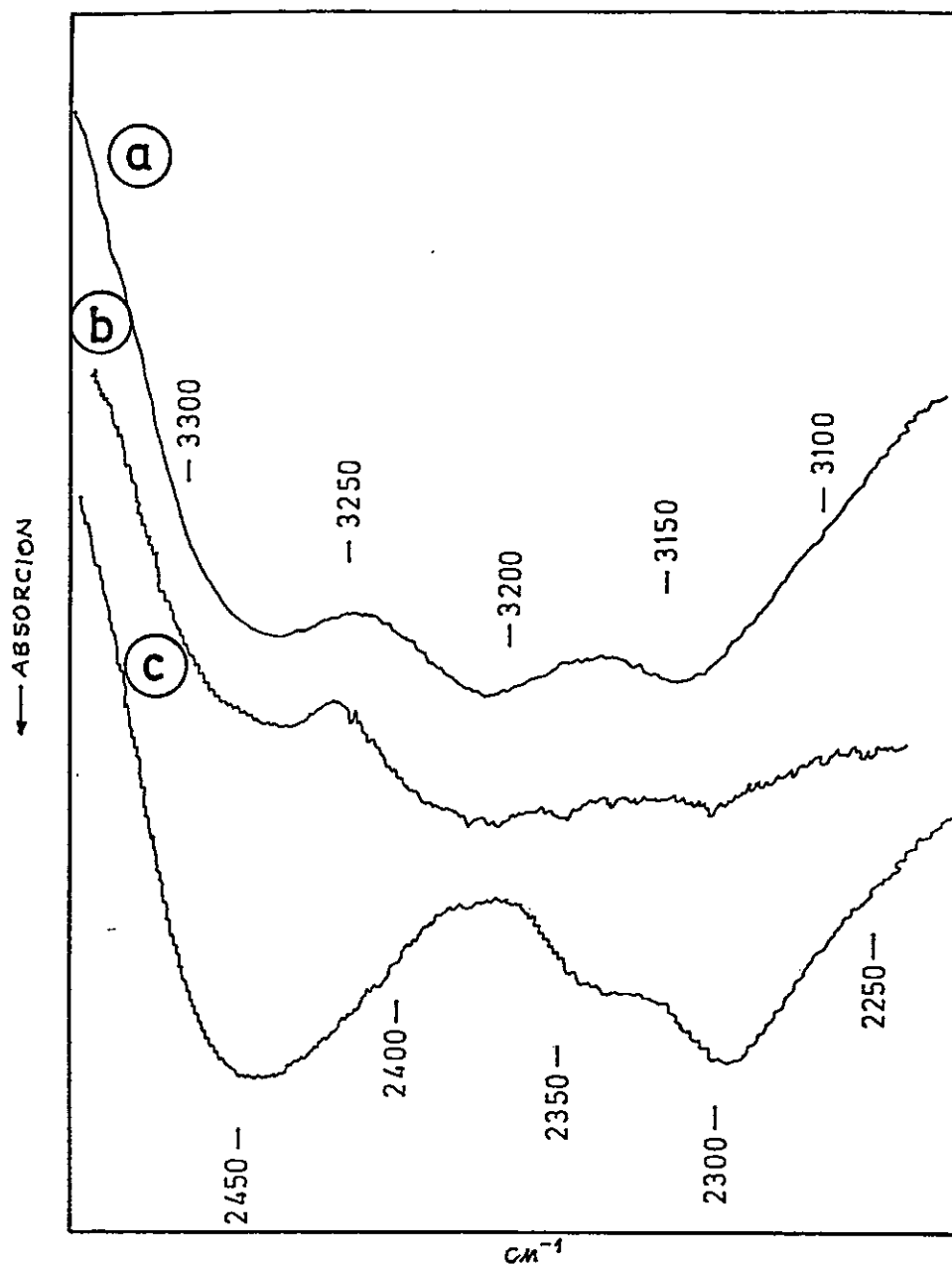


Figura 10.

Espectro IR (detalle), en la región de los estiramientos simétricos $\nu_s(\text{NH})$ y antisimétricos $\nu_{as}(\text{NH})$.

a.- $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, b.- $[\text{Hg}(^{15}\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, c.- $[\text{Hg}(\text{ND}_3)_2]\text{Cl}_2$

Condiciones experimentales: Exp. absc. x5, t de b : 100

a.- KCl, pastilla

b.- nujol/ KRS-5

c.- KCl, pastilla

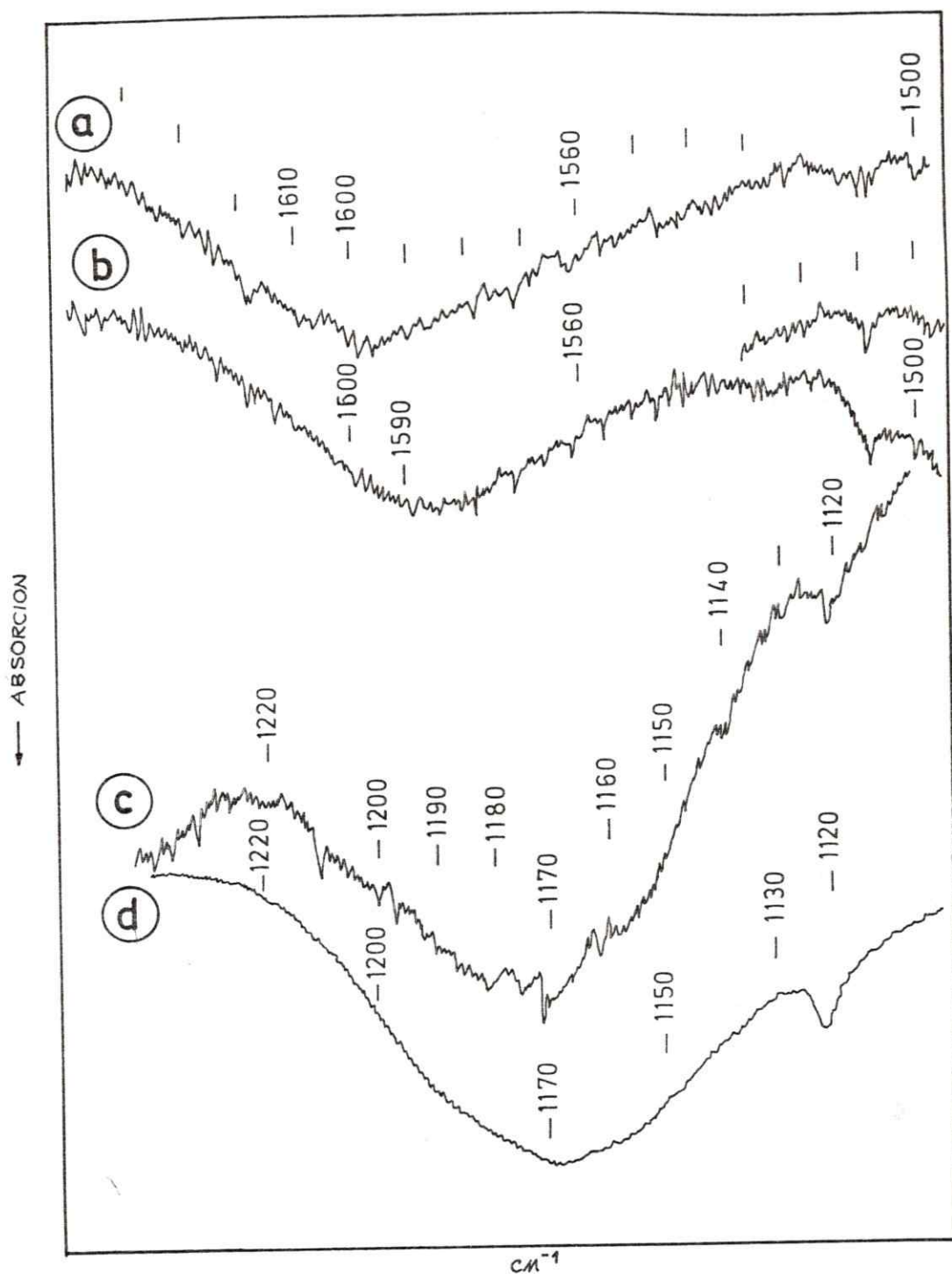


Figura 11.

Espectro IR (detalle). Bandas de deformación angular asimétricas $\nu_{as}(\text{HNH}) (E_u)$. a.- $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, b.- $[\text{Hg}({}^{15}\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, c.- y d.- $[\text{Hg}(\text{ND}_3)_2]\text{Cl}_2$. Condiciones experimentales: Exp. Absc. x5, t de b 100. a.- mujol/KRS-5, b.- mujol/KRS-5 c.- mujol/KRS-5, d.- KCl/pastilla.

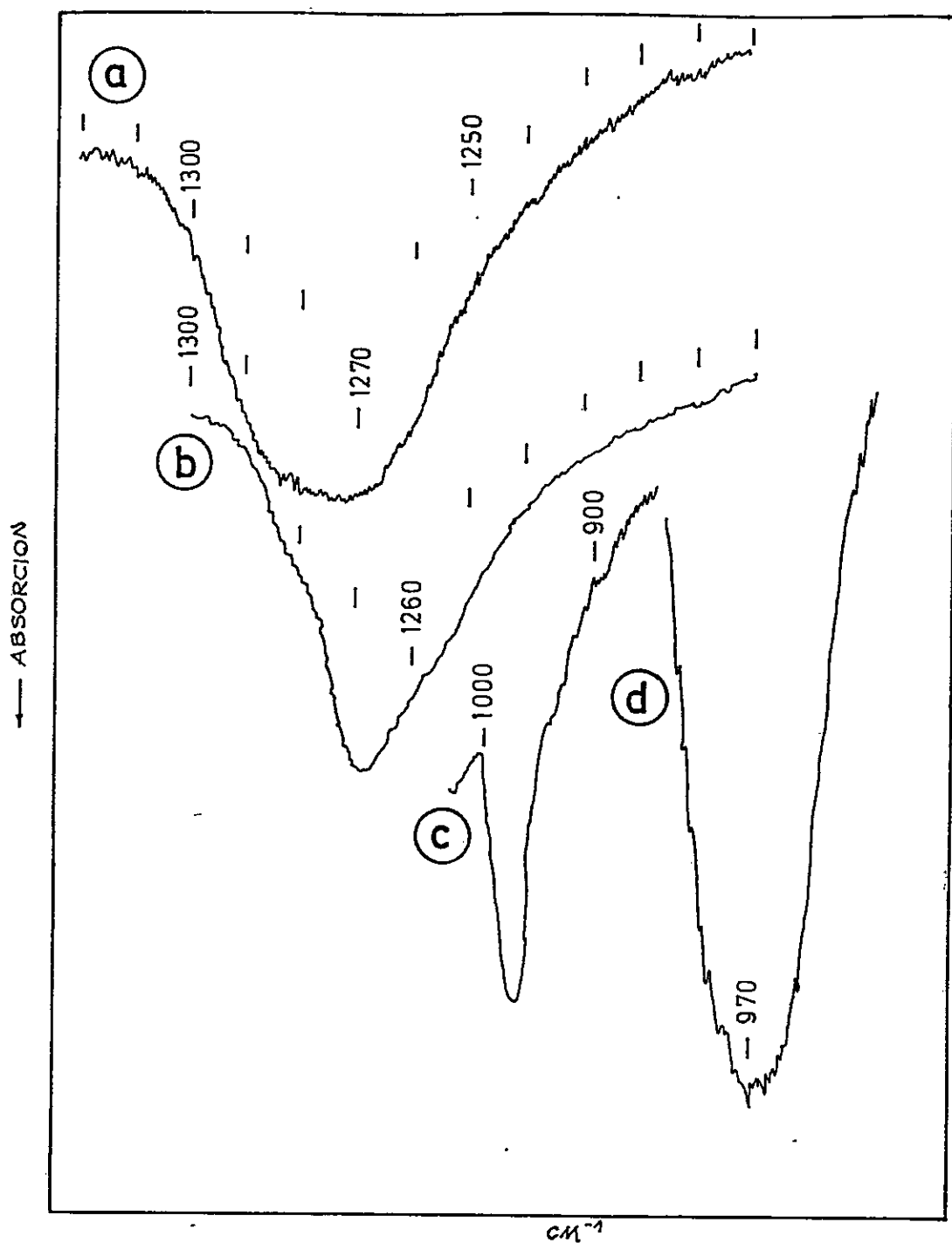


Figura 12.

Espectro IR (detalle). Bandas de deformación angular simétricas $\delta_s(\text{HNH}) (A_{2u})$. a.- $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, b.- $[\text{Hg}({}^{15}\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$
 c, d $[\text{Hg}(\text{ND}_3)_2]\text{Cl}_2$.-

Condiciones experimentales: a.- exp. ord. x1; exp. abs. x5
 t de b 100, nujol/KRS-5, b.- exp. ord. x1; exp. abs. x5,
 t de b 100, c.- exp. ord. 1; exp. abs. 5, t de b 10, nujol/KrS-5
 d.- exp. ord. 5; exp. abs. 5; t de b 100, nujol/KRS-5.

Las bandas de distorsión angular (acoplamiento de los grupos NH_3 al átomo central de Hg) "rocking" $\rho(\text{NH}_3)$, se sitúan a 720 , 692 y 554 cm^{-1} para los tres complejos isotópicos. En el caso de los complejos de Co, estas bandas se encuentran a 846 cm^{-1} $\rho(\text{HNCu})$ y 669 cm^{-1} $\rho(\text{DNCu})$. El desplazamiento de estas bandas de los complejos de Hg comparadas con los de Co se debe al efecto de masa del átomo central. El detalle de los espectros se presenta en la figura 13. En esta figura se observa la interferencia causada por la banda de intensidad débil del nujol a 720 cm^{-1} en el complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. La asignación a 720 cm^{-1} se comprobó en el espectro IR de este complejo, empleando KCl como soporte de la sustancia sólida.

Las bandas a 3138 , 3138 y 2297 cm^{-1} se asignan como bandas de combinación de los modos de deformación angular $\int_{\text{as}}(\text{HNH}) (E_u)$ y $\int_{\text{as}}(\text{HNH}) (E_g)$ para los tres derivados isotópicos. La actividad de estas bandas de combinación en el IR, se justifican por lo siguiente: para los complejos de Hg se asumió una simetría D_{3d} . Estos complejos poseen una vibración fundamental correspondiente al modo de deformación angular $\int_{\text{as}}(\text{HNH})$ en la clase de simetría E_u a los 1598 cm^{-1} , activa en el IR; y tienen además una vibración fundamental $\int_{\text{as}}(\text{HNH})$ en la clase de simetría E_g a los 1600 cm^{-1} , activa en el Raman. La representación del producto directo $E_u \times E_g$ es:

E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$
4	1	0	-4	-1	0

Esta representación es reducible a: E_u (IR) + A_{1u} (-) + A_{2u} (IR). Cuando E_u se combina con E_g ; la combinación es activa si una de las componentes es activa.

La componente A_{2u} interacciona con la fundamental activa en el IR A_{2u} , produciendo el fenómeno conocido como resonancia de Fermi (9), que se traduce en un aumento de intensidad de la banda.

Por otra parte, las bandas a 1409 , 1405 y 1045 cm^{-1} para los tres derivados isotópicos, son atribuidas tentativamente a la combinación de los modos $\rho(\text{NH}_3) (E_u)$ y $\rho(\text{NH}_3) (E_g)$.

En estos casos el criterio para la asignación está basado estrictamente en reglas de selección. Las bandas no presentan aumento de intensidad y por lo tanto no puede invocarse resonancia Fermi.

Como se observa a través de las figuras 10 a 13, tanto las bandas de absorción de los modos fundamentales de vibración como aquellas de las combinaciones, sufren un notable corrimiento por deuteración y un menor desplazamiento por la sustitución isotópica $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$.

En la región de menor energía, mediante la sustitución isotópica $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$, fue posible asignar las bandas de intensidad débil a 518.5 y 506 cm^{-1} al modo vibracional de estiramiento asimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{HgN})$, de tipo A_{2u} (figura 14). La asignación de esta banda al modo normal de estiramiento fue propuesta por Bertin y col. (26) y refutada por Clark y col. (27). El desplazamiento isotópico de 12.5 cm^{-1} está de acuerdo con los resultados obtenidos para los perrenatos aminocomplejos de Co, Zn (31) y Cd (37) con sustitución isotópica $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$: $\Delta\nu = 10.5 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu = 9.0 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$ y $\Delta\nu = 9.0 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

Para el complejo $[\text{Hg}(\text{ND}_3)_2]\text{Cl}_2$, la banda del modo vibracional $\nu_{\text{as}}(\text{HgN})$, está recubierta por la banda ancha y de mediana intensidad $\rho(\text{ND}_3)$ a 554 cm^{-1} . Mediciones bajo condiciones de extrema resolución muestran evidencia de una banda muy débil a $\sim 487 \text{ cm}^{-1}$. La asignación de esta banda al modo $\nu_{\text{as}}(\text{HgN})$ en el complejo de mercurio deuterado es incierta, a pesar que los cálculos basados en la regla del producto isotópico de Teller-Redlich (38,39) dan un valor de 475 cm^{-1} .

Las bandas IR a 200 cm^{-1} , 194 cm^{-1} y 182 cm^{-1} (figura 14) para los complejos $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Hg}(^{15}\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ y $[\text{Hg}(\text{ND}_3)_2]\text{Cl}_2$ respectivamente, son asignadas al modo de deformación angular

$\delta(\text{NHgN})$, dado que sus formas son similares a la de los complejos tetraaminoperrenato de Co y Zn (31) y Cd (37). Además este resultado es comparable al reportado por Geddes y Bottger (40), quienes han asignado bandas a 211 y 192 cm^{-1} a la deformación

$\delta(\text{NAgN})$ de los complejos $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$ y $[\text{Ag}(^{15}\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$, respectivamente.

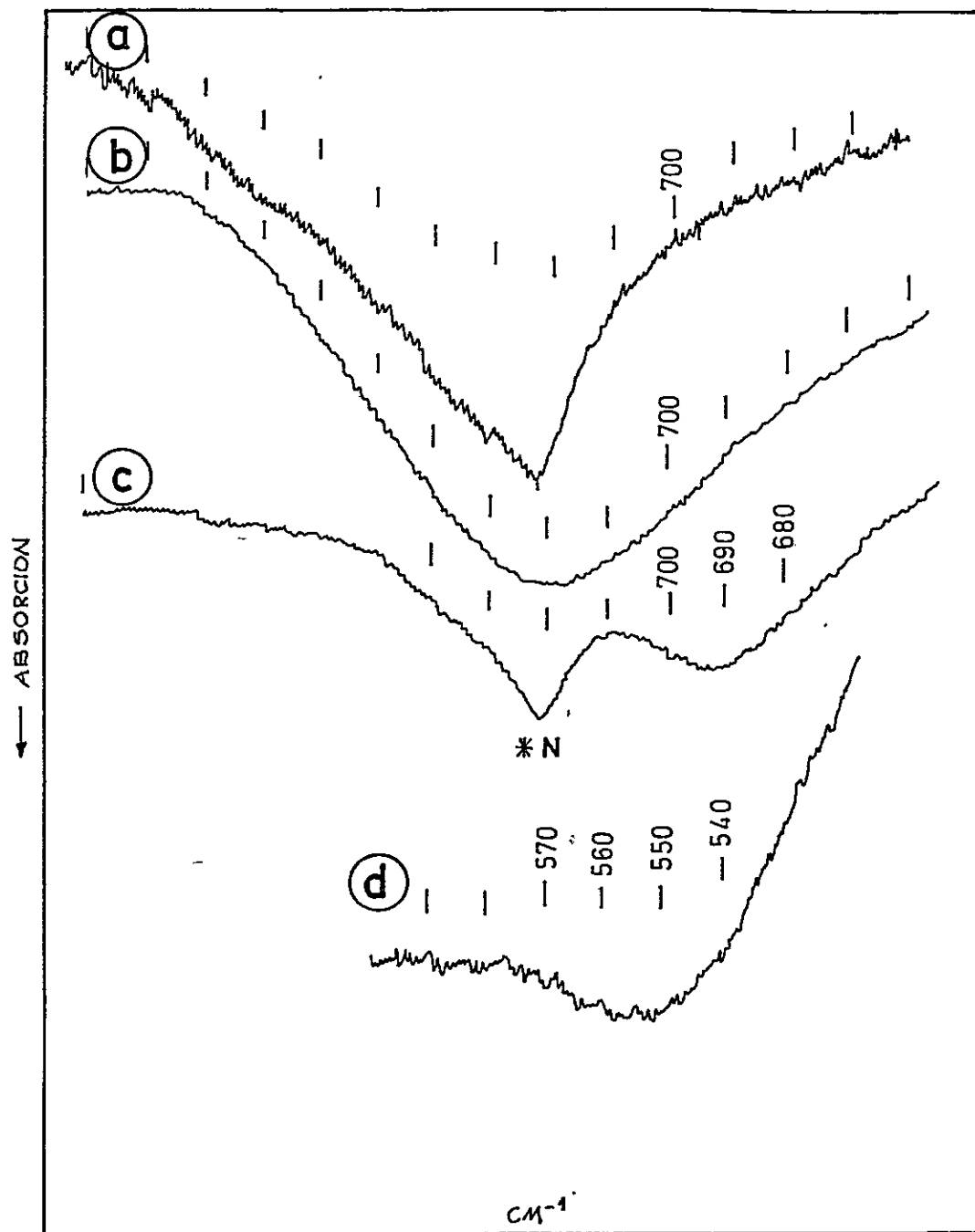


Figura 13

Espectro IR (detalle). Bandas de deformación angular "rocking"
 $\rho(\text{HnHg}) (E_u)$: a y b $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, c.- $[\text{Hg}({}^{15}\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$,
 d.- $[\text{Hg}(\text{ND}_3)_2]\text{Cl}_2$.

Condiciones experimentales:

Exp. absc. x5, t de b 100, nujol/KRS-5, (excepto en b.- pastilla de KCl)

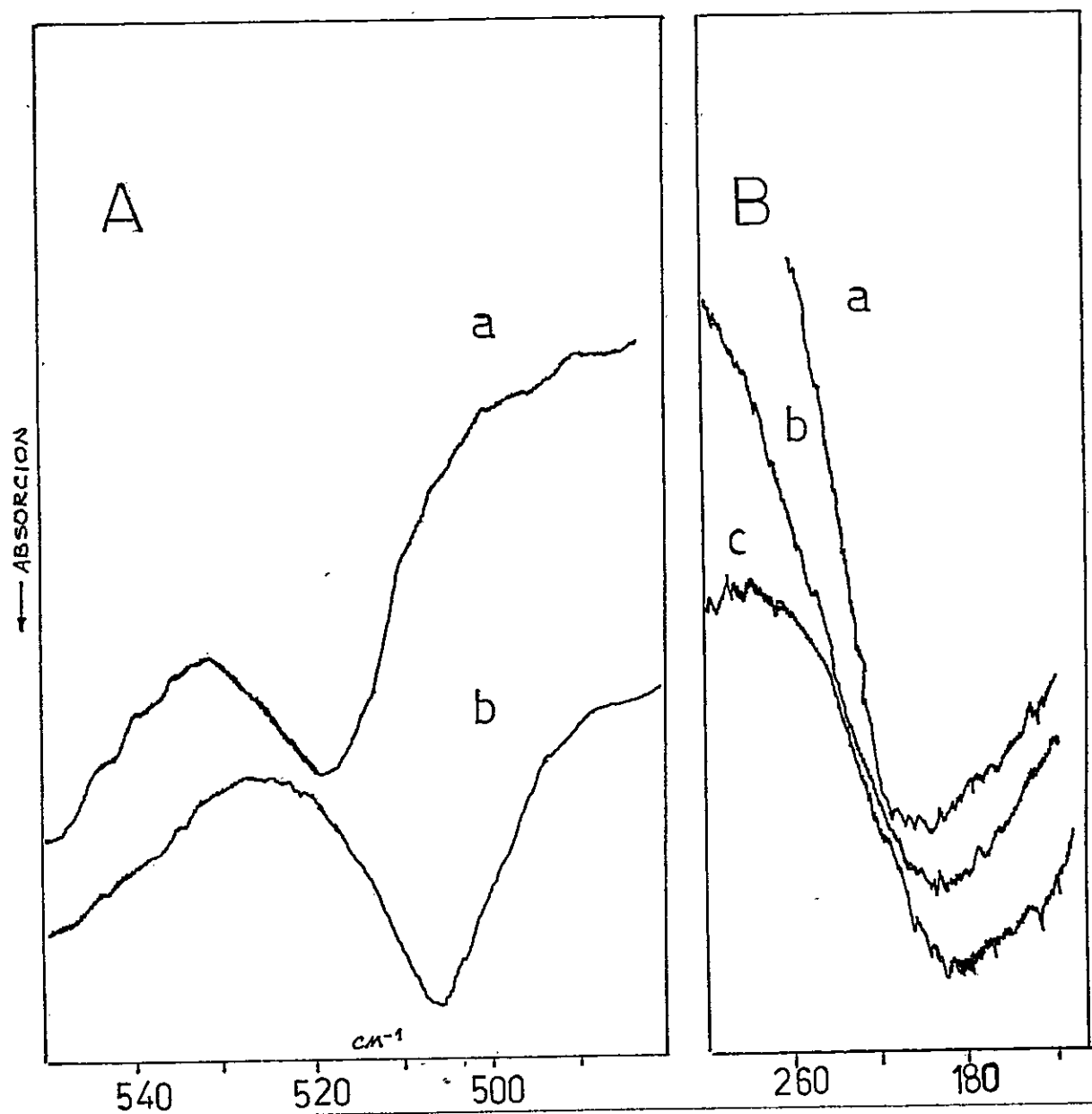


Figura 14.

Espectro IR de $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ y derivados isotópicos de ^{15}N y D. Vibraciones Metal-Ligante.

A.- a) $\nu_{as}(\text{HgN})$; b) $\nu_{as}(\text{Hg}^{15}\text{N})$; B.- a) $\delta(\text{NHgN})$; b) $\delta(^{15}\text{NHg}^{15}\text{N})$
 c) $\delta(\text{NHgN})$ deuterado.

Condiciones de registro: A: a) y b) Exp. ord.x5, exp. absc.x10, t. de b 100; ct 6. nujol/KRS-5. B: a), b) y c) Exp. ord.x1, exp. abs.x2.5; t de b 100, ct 4, pastilla de polietileno.

El espectro Raman de estos complejos (figuras 15-18), permite apreciar las bandas características de los ligantes, de tal forma que es posible hacer directamente la asignación de estas vibraciones. Esta asignación concuerda en general con la propuesta por Miles y col. (28) para el complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, con excepción del modo de deformación angular "rocking", que no ha sido informado por esos autores.

Las bandas Raman a 3155, 3154 y 2354 cm^{-1} que se ilustran en las figuras 15a, 16a y 17a en los tres derivados isotópicos, son asignadas a sobretonos correspondientes al doble de la deformación angular degenerada $\nu_{\text{as}}(\text{HNN}) (E_g)$ a 1600, 1595 y 1185 cm^{-1} respectivamente.

Estas bandas presentan una intensidad semejante a las fundamentales de estiramiento $\nu_{\text{as}}(\text{NH}) (E_g)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{NH}) (A_{1g})$. La representación de los caracteres del producto directo $E_g \times E_g$ se reduce a $A_{1g} + E_g$. Por lo tanto la componente Raman activa A_{1g} del sobretono, interacciona con la vibración fundamental activa A_{1g} , produciendo como en el caso del IR, resonancia Fermi.

En la región de más baja energía se observa una banda intensa a 407 cm^{-1} para el complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, que se desplaza a 399 y 381 cm^{-1} en los derivados isotópicos de ^{15}N y de deuterio, respectivamente. Esta banda se atribuye a la vibración simétrica $\nu_{\text{s}}(\text{HgN})$. Al respecto, Miles y col. (28) han asignado esta vibración en el complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ a una banda observada por ellos a 412 cm^{-1} . En la figura 18 se muestra el detalle de estas bandas. Se puede apreciar también picos de intensidad débil a 439, 432 y 410 cm^{-1} en los derivados isotópicos de ^{14}N , ^{15}N y D, respectivamente. Estas bandas han sido asignadas tentativamente a combinaciones de bandas del modo fundamental $\nu_{\text{s}}(\text{HgN})$ con vibraciones reticulares.

En la tabla 3 se presenta la asignación propuesta para los espectros IR y Raman de los complejos $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Hg}(^{15}\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ y $[\text{Hg}(\text{ND}_3)_2]\text{Cl}_2$.

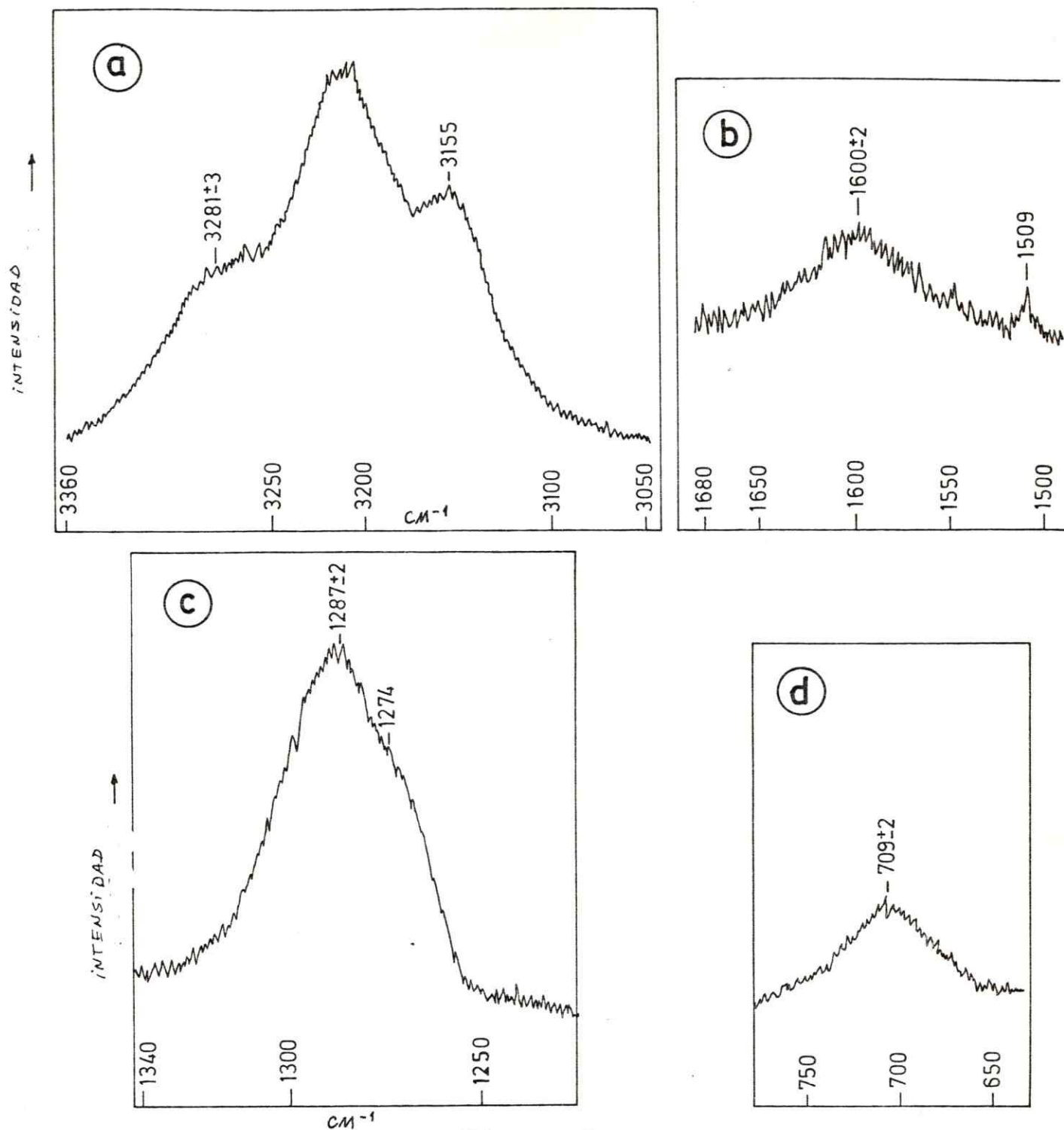


Figura 15

Espectro Raman de $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$: a) $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$, b) $\delta_{\text{as}}(\text{HNH})$
 c) $\delta_{\text{s}}(\text{HNH})$ d) $\rho(\text{NH}_3)$

Condiciones experimentales: $\lambda = 476.5 \text{ nm}$.

a) t de b 20; rango 1×10^{-9} ; ct 1; 1150 volts; aberturas 100/100/100

b) t de b 20; rango 1×10^{-9} ; ct 1; 1140 volts; aberturas 110/110/110

c) t de b 10; rango 3×10^{-9} ; ct 3; 1350 volts; aberturas 90/90/90

d) t de b 20; rango 3×10^{-9} ; ct 3; 1140 volts; aberturas 110/110/110

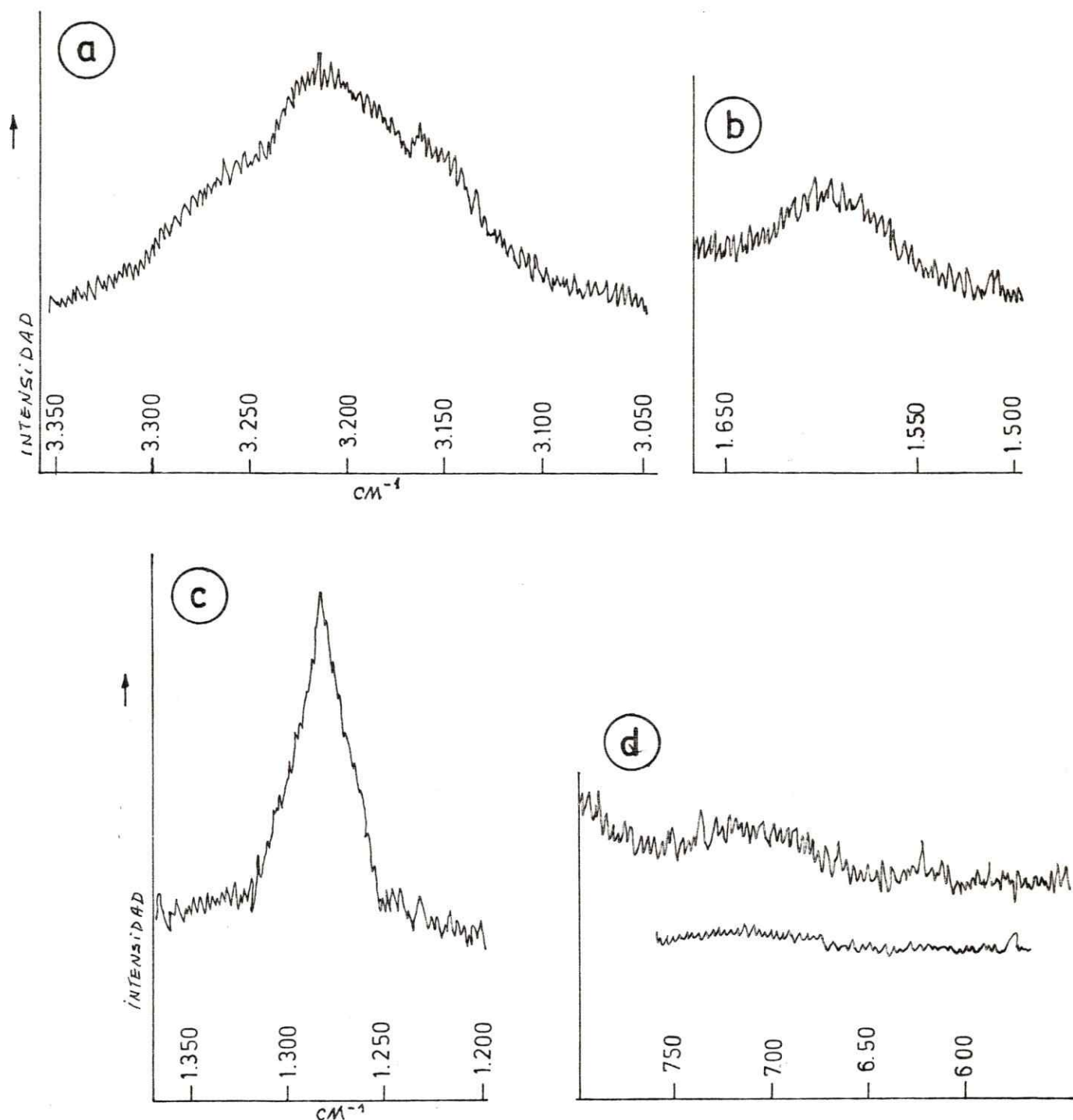


Figura 16.

Espectro Raman de $[\text{Hg}({}^{15}\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. a) $\nu_{\text{as}}({}^{15}\text{NH})$, $\nu_{\text{s}}({}^{15}\text{NH})$;
 b) $\delta_{\text{as}}(\text{H}^{15}\text{NH})$; c) $\delta_{\text{s}}(\text{H}^{15}\text{NH})$; d) $\rho({}^{15}\text{NH}_3)$

Condiciones experimentales:

- a) t de b 20; rango 3×10^{-9} ; ct 1 ; 1200 volts, aberturas 100/100/100
 b) T de b 20; rango 3×10^{-9} ; ct 1 ; 1100 volts, aberturas 100/100/100
 c) t de b 20; rango 1×10^{-9} ; ct 3 ; 1200 volts, aberturas 100/100/100
 d) t de b 20; rango 1×10^{-9} ; ct 3 ; 1200 volts, aberturas 100/100/100

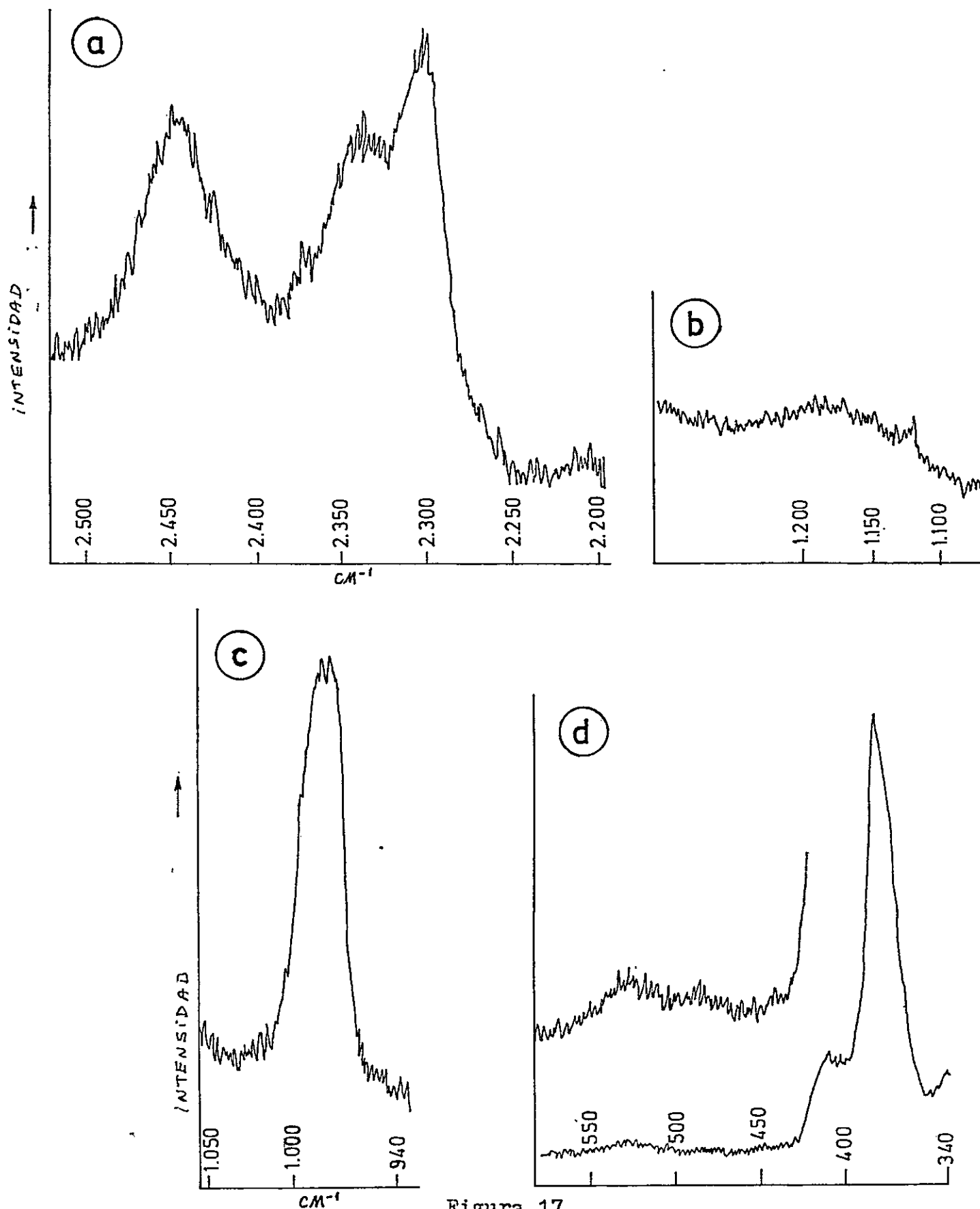


Figura 17.

Espectro Raman de $[\text{Hg}(\text{ND}_3)_2]\text{Cl}_2$:

a) $\nu_{\text{as}}(\text{ND})$, $\nu_{\text{s}}(\text{ND})$; $\delta_{\text{as}}(\text{DND})$; c) $\delta_{\text{s}}(\text{DND})$; d) $\rho(\text{ND}_3)$

Condiciones experimentales: $\lambda = 488.0 \text{ nm}$

a) t de b 20; rango 1×10^{-9} ; ct 3; 1250 volts, aberturas 130/130/130

b) t de b 20; rango 3×10^{-9} ; ct 3; 1100 volts, aberturas 130/130/130

c) t de b 20; rango 1×10^{-9} ; ct 3; 1230 volts, aberturas 130/130/130

d) t de b 20; rango 1×10^{-9}

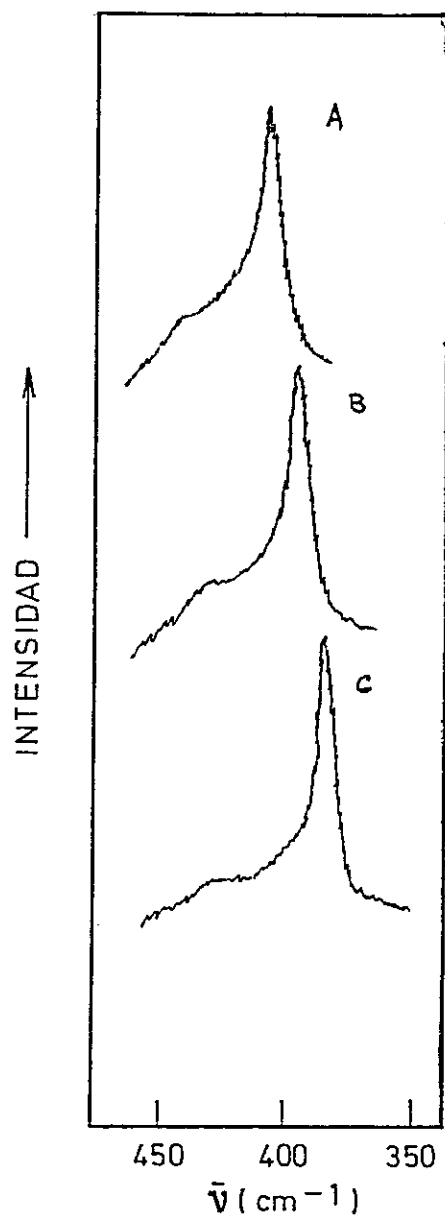


Figura 18

Detalle de la banda Raman correspondientes al estiramiento simétrico $\nu_s(\text{HgN})$.

- A) $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$
- B) $[\text{Hg}(^{15}\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$
- C.) $[\text{Hg}(\text{ND}_3)_2]\text{Cl}_2$

Tabla 3

Frecuencias observadas (en cm^{-1}) y asignación de las bandas IR y Raman del complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ y sus derivados isotópicos de ^{15}N y D.

$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Hg}(^{15}\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Hg}(\text{ND}_3)_2]\text{Cl}_2$	Asignación
Infrarojo			
3280.0 \pm 5.0(m)	3270.0 \pm 5.0(m)	2436.0 \pm 5.0(m)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})(e_u)$
3210.0 \pm 5.0(m)	3205.0 \pm 5.0(m)	2330.0 \pm 5.0(m)	$\nu_s(\text{NH})(a_{2u})$
3138.0 \pm 5.0(m)			1600+1598=3198
	3138.0 \pm 5.0(m)		1595+1589=3184
		2297.0 \pm 5.0(m)	1185+1170=2355
1598.0 \pm 3.0(d)	1589.0 \pm 3.0(d)	1170.0 \pm 4.0(d)	$\delta_{\text{as}}(\text{HNH})(e_u)$
(1509.0) (md)	(1508.0) (md)	(1121.0) (md)	?
1409.0 \pm 3.0(d)			709+ 720=1429
	1405.0 \pm 4.0(d)		707+ 692=1399
		1045.0 \pm 4.0(d)	526+ 554=1080
1275.0 \pm 1.0(mf)	1268.0 \pm 1.0(mf)	971.0 \pm 1.0(mf)	$\delta_s(\text{HNH})(a_{2u})$
720.0 \pm 1.0(f)	692.0 \pm 1.0(f)	554.0 \pm 1.0(f)	$\rho(\text{NH}_3)(e_u)$
518.5 \pm 0.5(md)	506.0 \pm 0.5(md)	487 ?	$\nu_{\text{as}}(\text{HgN})(a_{2u})$
200.0 \pm 1.0(m)	194.0 \pm 1.0(m)	182.0 \pm 1.0(m)	$\delta_{\text{as}}(\text{NHgN})(e_u)$

Raman

3281.0 \pm 1.0(m)	3273.0 \pm 1.0(m)	2445.0 \pm 1.0(m)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})(e_g)$
3215.0 \pm 1.0(f)	3213.0 \pm 1.0(f)	2335.0 \pm 1.0(m)	$\nu_s(\text{NH})(a_{1g})$
3155.0 \pm 1.0(m)			2x1600 = 3200
	3154.0 \pm 3.0(m)		2x1595 = 3190
		2304.0 \pm 3.0(m)	2x1185 = 2370
1600.0 \pm 3.0(d)	1595.0 \pm 3.0(d)	1185.0 \pm 5.0(d)	$\delta_{\text{as}}(\text{HNH})(e_g)$

Tabla 3: (continuación)

1287.0 \pm 2.0(m)	1281.0 \pm 3.0(m)	985.0 \pm 2.0(m)	δ_s (HNH)(e _g)
1274.0 \pm 2.0(m)		979.0 \pm 2.0(m)	
709.0 \pm 2.0(md)	707.0 \pm 3.0(md)	526.0 \pm 2.0(md)	ρ (NH ₃)(e _g)
439.0 \pm 1.0(d)	432.0 \pm 1.0(d)	410.0 \pm 1.0(d)	ν_s (HgN) + lattice ?
407.0 \pm 1.0(mf)	399.0 \pm 1.0(mf)	381.0 \pm 1.0(mf)	ν_s (HgN)(a _{1g})
115.0		122.0	modos reticulares

Entre paréntesis se indican las intensidades relativas de las diferentes bandas:

m = mediana

f = fuerte

d = débil

mf = muy fuerte

md = muy débil

3. ANALISIS DE COORDENADAS NORMALES

3.1 Introducción

El análisis de coordenadas normales de las moléculas en estudio se realizó mediante el método matricial de Wilson (9), que implica resolver la ecuación matricial:

$$GF\Lambda = L\Delta \quad 1)$$

En esta ecuación la matriz F está asociada a la energía potencial y la matriz G a la energía cinética. L y Λ son las matrices de autovectores y autovalores respectivamente. Dado que la ecuación secular representa un conjunto de ecuaciones simultáneas lineales y homogéneas, para los elementos de la matriz L existe una solución no trivial en el caso que el determinante de los coeficientes (determinante secular) sea cero, es decir:

$$|GF - E\lambda_j| = 0 \quad \delta \quad |H - E V_j| = 0 \quad 2)$$

En esta expresión, los parámetros de frecuencia λ_j representan las $3N-6$ raíces o autovalores de la matriz H ($H=GF$). Las columnas de los autovectores de L conducen a la transformación entre las coordenadas internas R_i y las coordenadas normales Q_i . E corresponde a la matriz identidad.

La construcción de la matriz G requiere de los parámetros geométricos de la molécula y de las masas de los átomos que la constituyen.

La matriz F representa el campo potencial. Aunque de éstos existen diferentes tipos, dos de ellos son los más corrientes. Uno es el campo de fuerza general de valencia, que consiste de constantes de estiramiento, deformación y sus correspondientes interacciones. El otro tipo es el campo potencial de Urey-Bradley, que considera no sólo las constantes de fuerza de estiramiento y deformación, sino también la repulsión entre átomos no enlazados directamente.

En la construcción de una matriz F inicial, se debe hacer una cuidadosa selección de las constantes de fuerza que se puedan transferir de grupos moleculares semejantes. Luego, es posible

proceder a un refinamiento de las constantes, para lo cual existen diferentes métodos (30, 41). Con un conjunto adecuado de estos parámetros, es posible calcular las frecuencias de los modos normales y compararlos con los valores experimentales.

El conocimiento de la matriz L , que corresponde físicamente a la forma de los modos normales de vibración, permite calcular la matriz de distribución de energía potencial, DEP (42), cuyos elementos vienen dados por la expresión:

$$DEP_{ij} = F_{ii} L_{ij}^2 / \sum_i L_{ij}^2 \quad 3)$$

Esta matriz representa la contribución de las distintas coordenadas internas a cada uno de los modos normales de vibración, lo que permite efectuar la asignación teórica de las distintas bandas.

Antes de resolver la ecuación del problema vibracional inverso, es conveniente considerar la simetría del sistema con el objeto de simplificar el determinante secular. Al respecto, es posible escoger una adecuada combinación lineal de las coordenadas internas R_i , de forma de construir las coordenadas de simetría S_j . Estas coordenadas de simetría transforman de acuerdo a las representaciones irreducibles del grupo de punto del sistema molecular y factorizan el determinante secular en bloques cuadrados más pequeños.

La simetrización de las matrices G y F se efectúa mediante las relaciones:

$$G_{sim} = UGU' \quad 4)$$

$$F_{sim} = UFU' \quad 5)$$

En estas expresiones, U es una matriz de transformación cuyos elementos corresponden a los coeficientes de las combinaciones lineales de las coordenadas internas, que constituyen las coordenadas de simetría. El signo U' indica la transposición de la matriz U .

3.2. Análisis de coordenadas normales de los complejos en estudio.

3.2.1. $[\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}] \text{X}_2$ (Y=H,D ; X=Cl,Br)

Para este sistema molecular se ha considerado en primer lugar un modelo simplificado que considera los ligantes NY_3 como un solo conjunto N, es decir, se toma en cuenta sólo las vibraciones del esqueleto molecular CoN_5X . Luego se ha realizado el estudio del catión complejo $[\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}]^{+2}$, que incluye las vibraciones de los ligantes, del esqueleto molecular y las correspondientes interacciones.

3.2.1.1 Modelo CoN_5X

1.- Definición de las coordenadas internas y clasificación de las vibraciones.

En este modelo de simetría C_{4v} existen $3N-6 = 15$ modos normales de vibración que son representados por las coordenadas internas de variación de las longitudes de enlace (estiramientos) y variación de los ángulos de enlace (doblamientos). La figura 19 muestra la geometría y coordenadas internas para el modelo CoN_5X . La definición de estas coordenadas se da en la tabla 4.

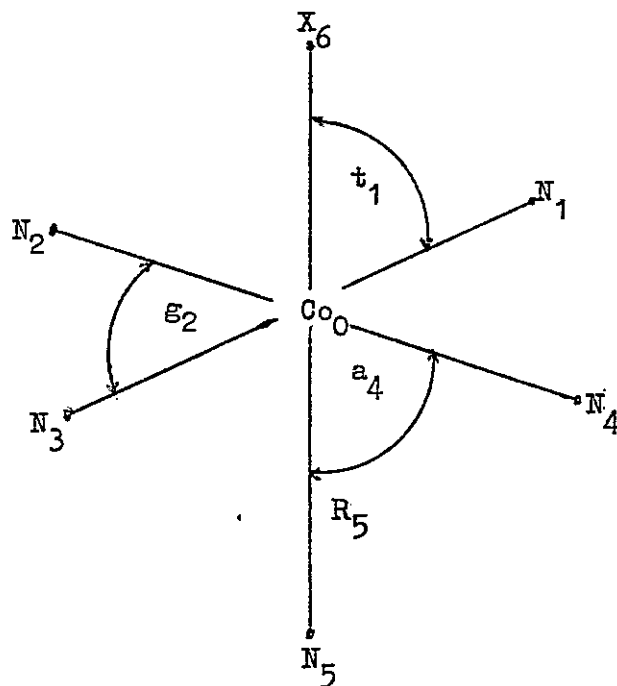


Figura 19. Geometría y coordenadas internas para el modelo CoN_5X (C_{4v})

Tabla 4

Definición de coordenadas internas: Modelo CoN_5X .

a Coordenadas internas	átomos		
	i	j	k
R_1	0	1	
R_2	0	2	
R_3	0	3	
R_4	0	4	
R_5	0	5	
R_6	0	6	
a_1	5	0	1
a_2	5	0	2
a_3	5	0	3
a_4	5	0	4
t_1	6	0	1
t_2	6	0	2
t_3	6	0	3
t_4	6	0	4
ε_1	1	0	2
ε_2	2	0	3
ε_3	3	0	4
ε_4	4	0	1

^a Estas coordenadas internas forman una base para representaciones reducibles del grupo de punto C_{4v} . En la tabla 5 se dan los caracteres de estas representaciones.

Tabla 5

Caracteres de representaciones reducibles correspondientes a las coordenadas internas del modelo CoN_5X

C_{4v}	E	$2B_1$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_{R_i}	6	2	2	4	2
Γ_{a_i, t_i}	8	0	0	4	0
Γ_{E_i}	4	0	0	0	2

El número m_α de veces que las representaciones reducibles contienen la α ésima representación irreducible se muestra en la tabla 6, y se obtiene aplicando la siguiente expresión deducida del teorema de gran ortogonalidad: (43)

$$m_\alpha = 1/g \sum_R n \chi(R) \chi_\alpha(R) \quad (6)$$

donde g elementos del grupo

n elementos de cada clase

$\chi(R)$ caracteres de cada representación reducible a través de las diferentes operaciones R

$\chi_\alpha(R)$ caracteres de cada representación irreducibles

Tabla 6

Clasificación de las vibraciones del modelo CoN_5X en las distintas representaciones irreducibles del grupo de punto C_{4v}

R_i	=	$3A_1$	+	B_1	+	E		
a_i, t_i	=	$2A_1$	+	$2B_1$	+	$2E$		
E_i	=	A_1	+	B_2	+	E		
Γ_{vib}	=	$6A_1$	+	$3B_1$	+	B_2	+	$4E$

De estas vibraciones las de tipo A_1 y E son activas en el IR y R, y las B_1 y B_2 son activas sólo en el Raman. El número de modos normales que resulta de este análisis es de 18, lo que indica que existen 3 representaciones redundantes relacionadas con la variación de los ángulos.

2. Coordenadas de simetría.

Estas coordenadas pertenecientes a los modos A_1 , B_1 , B_2 y E, se obtienen mediante el uso de operadores de proyección (43), a través de la relación:

$$S_j^\alpha = N \sum_R \chi_\alpha(R) R q_k \quad (7)$$

donde $\chi_\alpha(R)$ son los caracteres de la α ésima representación irreducible proyectadas sobre las transformaciones que las operaciones R del grupo de punto producen sobre una coordenada interna generatriz q_k , y N es una constante de normalización.

En la tabla 7 se observan las transformaciones que las diversas operaciones del grupo C_{4v} producen sobre las coordenadas generatrices R_i , a_i , t_i y ε_i . La proyección de los caracteres de la representación totalmente simétrica A_1 sobre las transformaciones de la coordenada R_6 conduce a la coordenada de simetría $S^{A_1} = R_6$, en cambio la proyección de los caracteres de A_1 sobre las transformaciones de la coordenada R_1 producen la coordenada de simetría $S^{A_1} = 1/2 (R_1 + R_2 + R_3 + R_4)$. El factor 1/2 corresponde a la constante de normalización. De una manera semejante se han obtenido las coordenadas de simetría que aparecen resumidas en la tabla 8.

Tabla 7

Transformación de coordenadas generatrices por las diversas operaciones del grupo de punto C_{4v}

	E	C_4	C_4	C_2	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_d(1)$	$\sigma_d(2)$
R_6	R_6	R_6	R_6	R_6	R_6	R_6	R_6	R_6
R_5	R_5	R_5	R_5	R_5	R_5	R_5	R_5	R_5
R_1	R_1	R_4	R_2	R_3	R_1	R_3	R_2	R_4
ε_1	ε_1	ε_4	ε_2	ε_3	ε_1	ε_3	ε_2	ε_4
a_1	a_1	a_4	a_2	a_3	a_1	a_3	a_2	a_4
t_1	t_1	t_4	t_2	t_3	t_1	t_3	t_2	t_4

Tabla 8

Coordenadas de simetría del modelo CoN_5X A_1

$$S_1 = R_6$$

$$S_2 = R_5$$

$$S_3 = 1/2 (R_1 + R_2 + R_3 + R_4)$$

$$S_4 = 1/2 \sqrt{2} (a_1 + a_2 + a_3 + a_4 - t_1 - t_2 - t_3 - t_4)$$

$$S_{\text{red}} = 1/2 \sqrt{2} (a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + t_1 + t_2 + t_3 + t_4) = 0$$

$$S_{\text{red}} = 1/2 (g_1 + g_2 + g_3 + g_4) = 0$$

 B_1

$$S_5 = 1/2 (R_1 - R_2 + R_3 - R_4)$$

$$S_6 = 1/2 \sqrt{2} (a_1 - a_2 + a_3 - a_4 - t_1 + t_2 - t_3 + t_4)$$

$$S_{\text{red}} = 1/2 \sqrt{2} (a_1 + a_3 + t_1 + t_3 - a_2 - a_4 - t_2 - t_4) = 0$$

 B_2

$$S_7 = 1/2 (g_1 - g_2 + g_3 - g_4)$$

 E

$$S_{8a} = 1/2 (R_1 - R_3)$$

$$S_{8b} = 1/2 (R_2 - R_4)$$

$$S_{9a} = 1/2 (a_1 - a_3 - t_1 + t_3)$$

$$S_{9b} = 1/2 (a_2 - a_4 - t_2 + t_4)$$

$$S_{10a} = 1/2 (a_1 - a_3 + t_1 - t_3)$$

$$S_{10b} = 1/2 (a_2 - a_4 + t_2 - t_4)$$

$$S_{11a} = 1/\sqrt{2} (g_1 - g_3)$$

$$S_{11b} = 1/\sqrt{2} (g_2 - g_4)$$

De acuerdo a los resultados que se dan en la tabla 8, las vibraciones del modelo CoN_5X se encuentran distribuidos en las siguientes representaciones irreducibles: $4A_1 + 2B_1 + B_2 + 4E$, lo que da un total de 15 modos normales de vibración, como consecuencia de la eliminación de las redundancias.

3. Construcción de la matriz G.

Las coordenadas internas y masas atómicas de un sistema molecular, que son necesarias en la construcción de la matriz G, se encuentran relacionados por la ecuación matricial:

$$G = BM^{-1}B'$$

B es una matriz rectangular cuyas filas corresponden a la primera derivada de cada coordenada interna con respecto a las $3N$ (N = número de átomos) coordenadas cartesianas. La matriz M^{-1} es una matriz diagonal cuyos elementos son los inversos de las $3N$ masas de los átomos (44).

Los parámetros geométricos del modelo CoN_5X usados en la construcción de la matriz B son los siguientes (21):

$$\begin{aligned} R(\text{Co-N}) &= 1.90 \text{ \AA} \\ R(\text{Co-Cl}) &= 2.21 \text{ \AA} \\ R(\text{Co-Br}) &= 2.36 \text{ \AA} \\ \text{ángulos} &: 90 \text{ grados} \end{aligned}$$

Las matrices G simetrizadas fueron calculadas mediante un programa de computación desarrollado por H. Fuhrer y col. (45). (tabla 9).

4. Construcción de la matriz F.

En la tabla 10 se muestra la matriz F para el sistema CoN_5X en función de las coordenadas internas f_{ij} . Esta matriz ha sido simetrizada mediante la ecuación 5) y los resultados se observan en la tabla 11.

Los valores de la matriz F_{sim} inicial fueron obtenidos mediante la relación:

$$F_{ii} = \lambda_i / G_{ii} \quad (8)$$

donde

$$\lambda_i = 0.589141 \times 10^{-6} \cdot \nu_i^2$$

con excepción del elemento F_{44} de simetría E, que fue transferido de la banda B_2 (R), registrada por Loehr y col. (22). Estos valores se dan en la tabla 12.-

La matriz F_{sim} ha sido refinada por dos procedimientos: uno iterativo autoconsistente (30), que hace uso de las frecuencias experimentales de los diferentes derivados isotópicos y otro de minimización estadística propuesto por Rousson y col. (46), que permite ajustar totalmente las frecuencias calculadas a las experimentales.

El objeto de usar estos dos métodos es comparar sus resultados y transferir las constantes de fuerza finales que posean mayor sentido físico al modelo molecular completo.

El primer paso en el método iterativo corresponde a una perturbación de primer orden (31).

Los resultados de la matriz F_{sim} se observan en la tabla 13. En la tabla 14 se comparan las constantes de fuerza iniciales con las refinadas por los dos procedimientos. La tabla 15 muestra las frecuencias calculadas con cada uno de los conjuntos de constantes de fuerza y en la tabla 16 se entrega la matriz de distribución de energía potencial.

Tabla 9

Matriz G simetrizada para el modelo CoN_5X ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Simetría C_{4v}

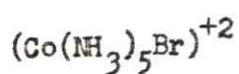
$$(\text{Co}(\text{H}_3)_5\text{Cl})^{+2}$$

A_1	0.045170	-0.016966	0.0	-0.025257
		0.075698	0.0	0.025257
			0.058732	0.0
				0.070137
B_1	0.058732	0.0		
			0.032538	
B_2	0.065077			
E	0.075698	0.000886	-0.011742	0.012628
		0.054675	-0.011721	0.001319
			0.038299	-0.017481
				0.051338

$$(\text{Co}(\text{ND}_3)_5\text{Cl})^{+2}$$

A_1	0.045170	-0.016966	0.0	-0.025257
		0.066853	0.0	0.025257
			0.049887	0.0
				0.065237
B_1	0.049887	0.0		
			0.027638	
B_2	0.055276			
E	0.066853	0.000886	-0.011743	0.012628
		0.047324	-0.009271	0.001319
			0.035848	-0.017481
				0.046437

Tabla 9 (continuación)

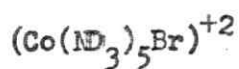


A_1	0.029480	-0.016966	0.0	-0.025257
		0.075698	0.0	0.025257
			0.058732	0.0
				0.070137

B_1	0.058732	0.0	
		0.032538	

B_2	0.065077		
-------	----------	--	--

E	0.075698	0.001231	-0.011398	0.012628
		0.051233	-0.015676	0.001832
			0.033830	-0.016967
				0.051338



A_1	0.029480	-0.016966	0.0	-0.025257
		0.066853	0.0	0.025257
			0.049887	0.0
				0.065237

B_1	0.049887	0.0	
		0.027638	

B_2	0.055276		
-------	----------	--	--

E	0.066853	0.001231	-0.011398	0.012628
		0.043882	-0.013226	0.001832
			0.031379	-0.016967
				0.046437

Tabla 10

Matriz F del modelo CoN_{5X} . Simetría C_{4V}

	R_5	R_1	R_2	R_3	R_4	R_6	a_1	a_2	a_3	a_4	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	t_1	t_2	t_3	t_4	
R_5	f_{Ra}	f_{RRp}	f_{RRp}	f_{RRp}	f_{RRp}	f_{ly}	f_{gR}	f_{gR}	f_{gR}	f_{gR}									
R_1		f_{Re}	f_{RRp}	f_{RRo}	f_{RRp}	f_{lx}	f_{gR}				f_{gR}				f_{gR}				
R_2			f_{Re}	f_{RRp}	f_{RRo}	f_{lx}		f_{gR}				f_{gR}				f_{gR}			
R_3				f_{Re}	f_{RRp}	f_{lx}			f_{gR}			f_{gR}					f_{gR}		
R_4					f_{Re}	f_{lx}				f_{gR}					f_{gR}				f_{gR}
R_6						f_{MX}													
a_1							f_B	f_{gR}		f_{gR}	f_{gR}								
a_2								f_B	f_{gR}	f_{gR}	f_{gR}								
a_3									f_B	f_{gR}	f_{gR}								
a_4										f_B	f_{gR}								
ξ_1											f_B				f_{gt}				
ξ_2												f_B				f_{gt}			
ξ_3													f_B				f_{gt}		f_{gt}
ξ_4														f_B				f_{gt}	f_{gt}
t_1															f_t				f_{gt}
t_2																f_{gt}			f_{gt}
t_3																	f_{gt}		f_{gt}
t_4																		f_{gt}	f_{gt}

Tabla 10 (continuación)

Definición de las constantes de fuerza interna del modelo



$$f_{Re} = f \text{ Co-N ecuatorial}$$

$$f_{Ra} = f \text{ Co-N axial}$$

$$f_{RRp} = f \text{ Co-N,Co-N perpendiculares}$$

$$f_{RRo} = f \text{ Co-N,Co-N opuestos}$$

$$f_{MX} = f \text{ Co-X}$$

$$f_{ly} = f \text{ Co-X,Co-N opuestos}$$

$$f_{lx} = f \text{ Co-X,Co-N perpendiculares}$$

$$f_g = f \text{ NCoN}$$

$$f_t = f \text{ NCoX}$$

$$f_{gr} = f \text{ NCoN,Co-N} = f \text{ NCoX,Co-N}$$

$$f_{gg} = f \text{ NCoN,NCoN} = f \text{ NCoX,NCoX}$$

$$f_{gt} = f \text{ NCoN,NCoX}$$

Tabla 11

Matriz F simetrizada para el modelo CoN_5X . ($F=UFU'$)

A_1	E
$F_{11} = f_{MX}$	$F_{11} = f_{Re} - f_{RRo}$
$F_{12} = f_{ly}$	$F_{12} = 0$
$F_{13} = 2f_{lx}$	$F_{13} = 2 f_{gR}$
$F_{14} = 2 f_{gR}$	$F_{14} = 0$
$F_{22} = f_{Ra}$	$F_{22} = 1/2 f_g + 1/2 f_t - 2 f_{gt}$
$F_{23} = 2f_{RRp}$	$F_{23} = 1/2 f_g - 1/2 f_t$
$F_{24} = - 2 f_{gR}$	$F_{24} = 0$
$F_{33} = f_{Re} + f_{RRo}$	$F_{33} = 1/2 f_g + 1/2 f_t + 2 f_{gt}$
$F_{34} = 0$	$F_{34} = 0$
$F_{44} = 1/2 f_g + 1/2 f_t + 2f_{gg}$	$F_{44} = f_g$
B_1	
$F_{11} = f_{Re} + f_{RRo} - 2f_{RRp}$	
$F_{22} = 1/2 f_g + 1/2 f_t - 2f_{gg}$	
B_2	
$F_{11} = f_g$	

Tabla 12

Matriz F inicial simetrizada para las moléculas CoN_5X (X= Cl, Br)

		CoN_5Cl	
A_1	$F_{11} = 1.04$	E	$F_{11} = 1.57$
	$F_{22} = 1.85$		$F_{22} = 0.90$
	$F_{33} = 2.16$		$F_{33} = 1.16$
	$F_{44} = 0.91$		$F_{44} = 0.98$

		CoN_5Br	
A_1	$F_{11} = 0.79$	E	$F_{11} = 1.54$
	$F_{22} = 1.79$		$F_{22} = 0.93$
	$F_{33} = 2.07$		$F_{33} = 1.31$
	$F_{44} = 0.87$		$F_{44} = 0.98$

Unidades: estiramientos: $\text{mdin}/\text{Å}$, deformación $\text{mdin}-\text{Å}$

Tabla 13

Matriz F refinada por procedimiento iterativo autoconsistente (10 pasos iterativos) para las moléculas CoN_5X (X = Cl, Br)

		CoN_5Cl							
A_1	1.3635	0.0	0.0	0.3533	E	1.3168	0.0140	0.0	-0.0300
		1.6133	0.0	-0.0902			0.7536	0.0300	-0.0370
			2.1638	0.0				1.0020	-0.0400
				1.1746					0.9131
		CoN_5Br							
A_1	1.2466	0.0654	0.0	0.2141	E	1.3874	0.0550	0.0712	-0.1220
		1.5734	0.0	-0.0547			0.8411	0.1178	-0.0752
			2.0733	0.0				1.2447	-0.0196
				1.0300					0.9702

Tabla 13 (continuación)

Matriz F_{sim} refinada por el procedimiento de minimización de Rousson y col. (46)

		CoN ₅ Cl		
A ₁	1.6800	0.3878	0.2700	0.3456
		1.7234	0.2345	0.1342
			2.2700	0.4500
				1.1800

E	1.6134	0.2567	0.2310	0.1234
		0.7489	0.1034	0.0987
			1.0300	0.1008
				0.9531

		CoN ₅ Br		
A ₁	1.3678	0.4564	0.3214	0.2867
		1.4812	0.5267	0.4532
			2.2310	0.2344
				1.0500

E	1.4100	0.1345	0.2343	0.4123
		1.2550	0.4845	0.2145
			1.3045	0.1345
				0.9809

Unidades: estiramientos mdin/A, deformaciones mdin-Å

Tabla 14

Constantes de fuerza interna para las moléculas CoN_5X según diferentes aproximaciones. (unidades: $\text{mdin}/\text{A}^\circ$)

	CoN_5Cl			CoN_5Br		
	a	b	c	a	b	c
f_{MX}	1.04	1.35	1.68	0.79	1.25	1.36
f_{Ra}	1.86	1.61	1.72	1.78	1.57	1.48
f_{Re}	1.82	1.74	1.94	1.77	1.73	1.77
f_{g}	0.27	0.25	0.27	0.27	0.27	0.27
f_{t}	0.26	0.20	0.25	0.28	0.25	0.26
f_{RRp}	0.05	0.05	0.04	0.03	0.04	0.05
f_{RRo}	0.25	0.37	0.33	0.23	0.30	0.36
f_{EG}	0.02	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01
f_{gt}	0.02	0.01	0.05	0.02	0.02	0.03

a) Matriz F inicial

b) Refinado método iterativo (10 pasos)

c) Refinado método de minimización de Rousson

Tabla 15

Frecuencias observadas y calculadas según los diferentes campos de fuerza para las moléculas CoN_5X . (cm^{-1})

CoN_5Cl				CoN_5Br					
Isótopo hidrogenado									
	a	b	c	d		a	b	c	d
A_1	522.1	515.8	480.2	488.5	A_1	507.8	500.7	471.9	479.0
	464.3	464.0	464.4	464.5		453.9	454.0	454.6	454.0
	321.2	322.8	323.2	328.2		301.3	310.0	313.4	321.0
	223.6	250.0	281.1	283.0		152.2	170.0	198.4	199.0
E	530.2	480.3	486.2	497.0		527.3	520.0	482.1	498.5
	308.1	300.9	279.6	289.0		315.2	310.7	288.2	284.0
	269.7	271.6	273.8	275.0		265.6	270.0	276.3	274.0
	205.5	200.8	199.3	198.0		186.9	190.0	195.6	195.0
Isótopo deuterado									
A_1	510.3	480.9	450.2	452.0		491.0	460.7	440.3	444.6
	425.2	422.0	432.5	428.0		418.0	419.0	419.8	419.6
	300.5	301.0	301.4	298.0		271.3	275.9	270.0	287.3
	213.0	250.5	273.9	275.0		148.3	175.7	192.0	193.0
E	480.5	470.6	449.2	458.0		486.0	460.6	451.2	453.5
	275.5	260.7	246.7	250.0		295.4	270.7	277.5	272.0
	223.9	227.5	235.9	235.0		250.3	255.9	260.6	258.0
	180.4	175.8	168.3	171.0		160.3	162.9	165.8	165.0

^aFrecuencias calculadas con campo de fuerza inicial

^bPerturbación de primer orden

^cMétodo iterativo

^dFrecuencias experimentales. Iguales a calculadas por el método de minimización de Rousson y col. (46).

Tabla 16

Distribución de energía potencial de las moléculas CoN_5X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

		Isótopos hidrogenados			
CoN_5Cl					
A_{-1}	Frecuencias	S_1	S_2	S_3	S_4
	488.0	0.07	0.79	0.0	0.14
	464.0	0.0	0.0	1.0	0.0
	328.0	0.02	0.18	0.0	0.79
	283.0	0.91	0.02	0.0	0.06
E		S_1	S_2	S_3	S_4
	497.0	0.81	0.0	0.09	0.09
	289.0	0.11	0.44	0.26	0.17
	275.0	0.06	0.42	0.01	0.50
	198.0	0.0	0.12	0.63	0.23
CoN_5Br					
A_{-1}		S_1	S_2	S_3	S_4
	479.0	0.04	0.80	0.0	0.15
	454.0	0.0	0.0	1.0	0.0
	321.0	0.07	0.19	0.0	0.74
	199.0	0.88	0.0	0.0	0.11
E		S_1	S_2	S_3	S_4
	498.5	0.85	0.0	0.08	0.06
	284.0	0.13	0.21	0.32	0.32
	274.0	0.0	0.48	0.0	0.50
	195.0	0.0	0.20	0.59	0.20

Tabla 16 (continuación)

Distribución de energía potencial de las moléculas CoN_5X (X = Cl, Br)

Isótopos deuterados					
CoN_5Cl A_1	Frecuencias	S_1	S_2	S_3	S_4
	452.0	0.05	0.81	0.0	0.14
	428.0	0.0	0.0	1.0	0.0
	298.0	0.01	0.19	0.0	0.79
	275.0	0.95	0.02	0.0	0.03
E		S_1	S_2	S_3	S_4
	458.0	0.80	0.0	0.10	0.09
	250.0	0.10	0.45	0.24	0.19
	235.0	0.04	0.44	0.0	0.51
	171.0	0.0	0.10	0.65	0.23
CoN_5Br A_1		S_1	S_2	S_3	S_4
	444.6	0.02	0.82	0.01	0.14
	419.6	0.0	0.0	1.0	0.0
	287.3	0.05	0.21	0.02	0.72
	193.0	0.86	0.03	0.0	0.10
E		S_1	S_2	S_3	S_4
	453.5	0.87	0.0	0.06	0.08
	272.0	0.15	0.19	0.30	0.34
	258.0	0.0	0.40	0.0	0.60
	165.0	0.0	0.18	0.60	0.22

3.2.1.2 Modelo $\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}$

1.- Descripción y clasificación de las coordenadas internas

Este modelo que se muestra en la figura 20, posee simetría C_{4v} si se considera rotación libre de los ligantes. El número total de vibraciones fundamentales para esta estructura es de $3N-6 = 60$, que se clasifican de la siguiente forma:

- a.- Vibraciones del esqueleto molecular CoN_5X
- b.- Vibraciones de los ligantes: estiramientos N-Y y deformaciones Y-N-Y
- c.- Vibraciones de acoplamiento entre los ligantes y el esqueleto molecular: deformaciones Co-N-Y ("rocking") y torsiones: Co-NY_3 .

Tanto las vibraciones debidas a los ligantes como las de acoplamiento pueden clasificarse de acuerdo a su posición en : ecuatoriales y axiales.

Las coordenadas internas correspondientes a estas vibraciones se encuentran descritas en la tabla 17.-

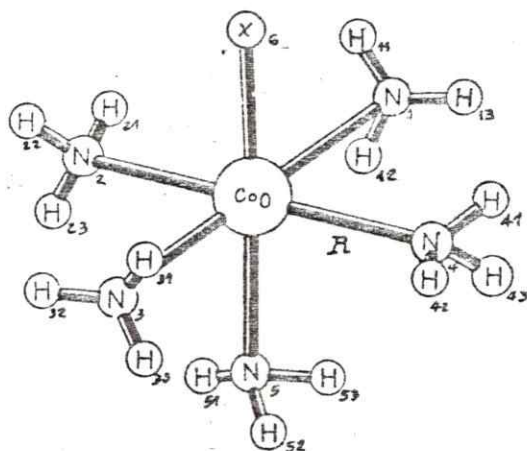


Figura 20.- Estructura del cation complejo:

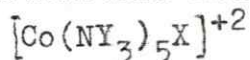


Tabla 17

Descripción de las coordenadas internas del modelo $\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}^a$

Coordenada	átomos		
	i	j	k
r_1	1	11	
r_2	1	12	
r_3	1	13	
r_4	4	41	
r_5	4	42	
r_6	4	43	
r_7	3	31	
r_8	3	32	
r_9	3	33	
r_{10}	2	21	
r_{11}	2	22	
r_{12}	2	23	
r_{13}	5	51	
r_{14}	5	52	
r_{15}	5	53	
d_1	12	1	13
d_2	11	1	13
d_3	11	1	12
d_4	42	4	43
d_5	41	4	43
d_6	41	4	42
d_7	32	3	33
d_8	31	3	33
d_9	31	3	32
d_{10}	22	2	23
d_{11}	21	2	23
d_{12}	21	2	22

(continúa)

Tabla 17 (continuación)

Descripción de las coordenadas internas del modelo $\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}$

Coordenada	átomos		
	i	j	k
d_{13}	52	5	53
d_{14}	51	5	53
d_{15}	51	5	52
b_1 ("rocking")	0	1	11
b_2	0	1	12
b_3	0	1	13
b_4	0	4	41
b_5	0	4	42
b_6	0	4	43
b_7	0	3	31
b_8	0	3	32
b_9	0	3	33
b_{10}	0	2	21
b_{11}	0	2	22
b_{12}	0	2	23
b_{13}	0	5	51
b_{14}	0	5	52
b_{15}	0	5	53
s_1 (torsiones)	0	1	11
s_2	0	4	41
s_3	0	3	31
s_4	0	2	21
s_5	0	5	51

^aLas coordenadas internas correspondientes al esqueleto molecular se encuentran descritas en la tabla 4.

Las vibraciones correspondientes al esqueleto molecular se clasifican de una manera análoga a la descrita en la sección 3.2.1.1. En cuanto a las vibraciones debidas a los ligantes (estiramiento NH y deformaciones HNH) y al acoplamiento entre el esqueleto y los ligantes ("rocking" CoNH y torsiones CoNH), su clasificación se realiza de acuerdo a la posición ecuatorial o axial que posean. Las vibraciones ecuatoriales se clasifican conforme a las operaciones del grupo C_{4v} y las axiales según el grupo C_{3v} . Esta situación es factible dado que el grupo C_{3v} es un subgrupo del C_{4v} .

Con este objeto se obtienen primero las trazas de las representaciones reducibles correspondientes a los estiramientos (Γ_v), deformaciones (Γ_δ), "rocking" (Γ_ρ) y torsiones (Γ_t):

a.- Vibraciones en el plano ecuatorial:

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2v$	$2d$
Γ_v	12	0	0	2	0
Γ_δ	12	0	0	2	0
Γ_ρ	12	0	0	2	0
Γ_t	4	0	0	2	0

b.- Vibraciones en el eje principal

C_{3v}	E	$2C_3$	$3v$
Γ_v	3	0	1
Γ_δ	3	0	1
Γ_ρ	3	0	1
Γ_t	1	1	1

La reducción de estas representaciones conduce a

las siguientes representaciones irreducibles:

a.- Vibraciones en el plano ecuatorial:

$$\Gamma_{\nu} = 2A_1 + A_2 + 2B_1 + B_2 + 3E$$

$$\Gamma_{\delta} = 2A_1 + A_2 + 2B_1 + B_2 + 3E$$

$$\Gamma_{\rho} = 2A_1 + A_2 + 2B_1 + B_2 + 3E$$

$$\Gamma_t = A_1 + B_1 + E$$

b.- Vibraciones en el eje principal

$$\Gamma_{\nu} = A_1 + E$$

$$\Gamma_{\delta} = A_1 + E$$

$$\Gamma_{\rho} = A_1 + E$$

$$\Gamma_t = A_1$$

En la tabla 18 se resumen las representaciones irreducibles de estas vibraciones, incluyendo las correspondientes al esqueleto molecular.

Tabla 18

Clasificación de las vibraciones correspondientes al esqueleto molecular, a los ligantes y acoplamiento del modelo $\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}$

$\Gamma_{\text{esqueleto:}}$	$4A_1 + 2B_1 + B_2 + 4E$
$\Gamma_{\text{NH}_3 \text{ ecuat.}}$	$4A_1 + 2A_2 + 4B_1 + 2B_2 + 6E$
$\Gamma_{\text{NH}_3 \text{ axial}}$	$2A_1 + 2E$
$\Gamma_{\text{acoplam. ecuatorial}}$	$3A_1 + A_2 + 3B_1 + B_2 + 4E$
$\Gamma_{\text{acoplam. axial}}$	$2A_1 + E$

$\Gamma_{\text{vib.}}$	$15A_1 + 3A_2 + 9B_1 + 4B_2 + 17E$
------------------------	------------------------------------

Los modos normales obtenidos de acuerdo a $\Gamma_{\text{vib.}}$ de la tabla 18 suman 65, lo que indica que existen 5 coordenadas de simetría redundantes en las vibraciones correspondientes a los ligantes y acoplamientos .

2.- Coordenadas de simetría del modelo $\text{Co}(\text{NY}_3)_5^X$

Las coordenadas de simetría que incluyen a las vibraciones del esqueleto molecular, se construyen de manera análoga a la indicada en la sección 3.2.2. . Las correspondientes a las vibraciones de los ligantes y de acoplamiento, se basan en combinaciones lineales de las coordenadas de simetría de una estructura Co-NY_3 (C_{3v}) (10,31,47,48). La geometría y coordenadas internas de esta estructura se muestran en la figura 21, y las coordenadas de simetría en la tabla 19.

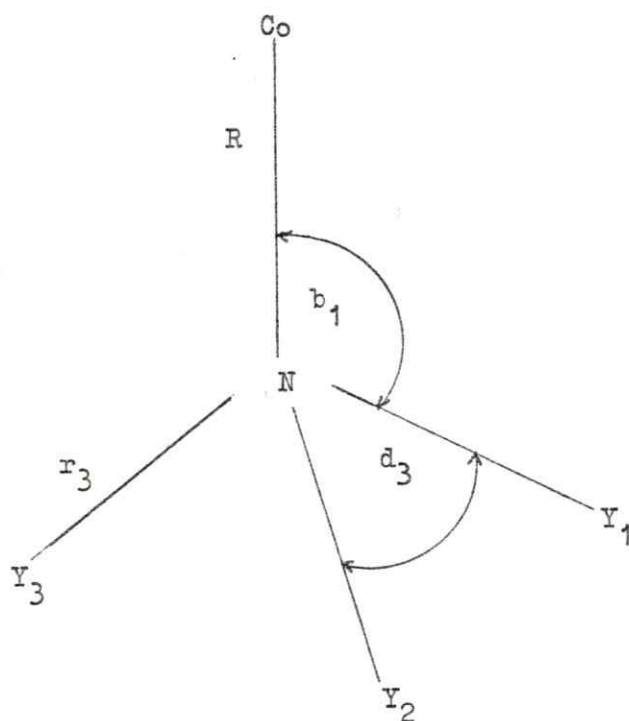


Figura 21. Geometría y coordenadas internas del modelo Co-NY_3

Tabla 19

Coordenadas de simetría de la estructura Co-NY_3

A_1 (Z)

$$S_1 = \sqrt{1/3} (r_1 + r_2 + r_3)$$

$$S_2 = \sqrt{1/6} (d_1 + d_2 + d_3 - b_1 - b_2 - b_3)$$

$$S_3 = \sqrt{1/6} (d_1 + d_2 + d_3 + b_1 + b_2 + b_3) = 0 \text{ (red.)}$$

$$S_4 = R$$

E (Y)

$$S_5 = \sqrt{1/6} (2r_1 - r_2 - r_3)$$

$$S_6 = \sqrt{1/6} (2d_1 - d_2 - d_3)$$

$$S_7 = \sqrt{1/6} (2b_1 - b_2 - b_3)$$

E (X)

$$S_8 = \sqrt{1/2} (r_2 - r_3)$$

$$S_9 = \sqrt{1/2} (d_2 - d_3)$$

$$S_{10} = \sqrt{1/2} (b_2 - b_3)$$

En el modelo que se representa en la figura 21, las coordenadas internas r_i y d_i corresponden a vibraciones de los ligantes y las b_i al acoplamiento ligante-esqueleto ("rocking").

Como se observa en la tabla 19, el vector de traslación Z transforma de acuerdo a la representación irreducible A_1 del grupo C_{3v} , mientras que los vectores X e Y son de tipo E. La coincidencia en la clasificación de los vectores y las coordenadas de simetría, hace posible que éstos puedan ser usados como coordenadas de sub-simetría en cada uno de los grupos NY_3 del modelo $60(\text{NY}_3)_5X$, como se muestra en la Figura 22..

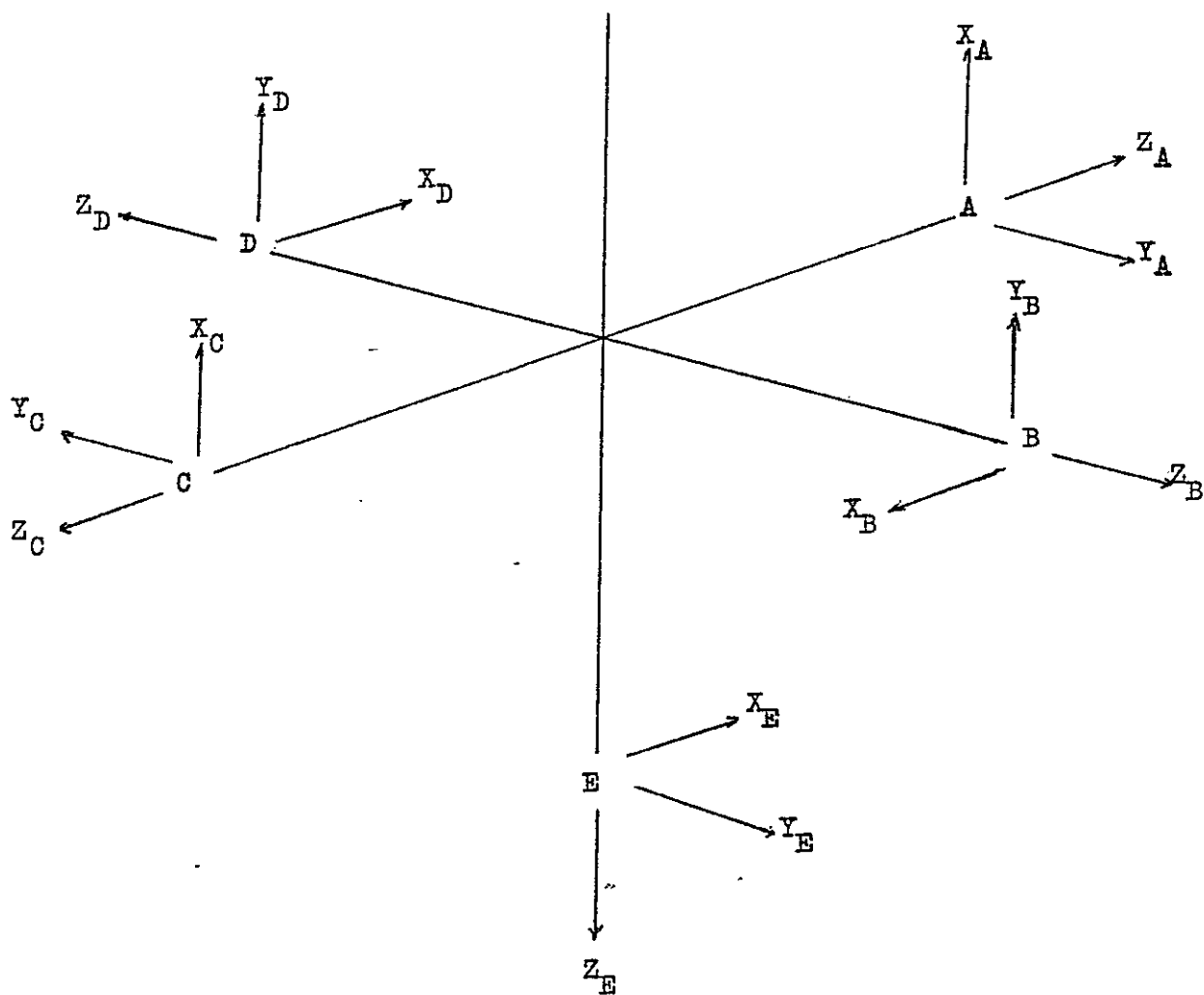


Figura 22

Coordenadas de subsimetría X, Y y Z del modelo $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}$

Estas coordenadas de sub-simetría son ahora las coordenadas generatrices, sobre cuyas transformaciones debidas a las operaciones del grupo C_{4v} (Tabla 20), se proyectan los caracteres de las representaciones irreducibles de este grupo (ecuación 7).

Tabla 20

Transformación de las coordenadas sub-simétricas del modelo molecular $Co(NY_3)_5X$

C_{4v}	E	C_4	C_4	C_2	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_d(1)$	$\sigma_d(2)$
R Z_A	Z_A	Z_B	Z_D	Z_C	Z_A	Z_C	Z_B	Z_D
R X_A	X_A	Y_B	Y_D	X_C	X_A	X_C	Y_B	Y_D
R Y_A	Y_A	X_B	X_D	Y_C	Y_A	$-Y_C$	$-X_B$	$-X_D$
R Z_E	Z_E	Z_E	Z_E	Z_E	Z_E	Z_E	Z_E	Z_E
R X_E	X_E	Y_E	$-Y_E$	$-X_E$	X_E	$-X_E$	Y_E	$-Y_E$
R Y_E	Y_E	$-X_E$	X_E	$-Y_E$	$-Y_E$	Y_E	$-X_E$	X_E
R Z_B	Z_B	Z_C	Z_A	Z_D	Z_D	Z_B	Z_A	Z_C
R X_B	X_B	Y_C	Y_A	X_D	$-X_D$	$-X_B$	$-Y_A$	$-Y_C$
R Y_B	Y_B	X_C	X_A	Y_D	Y_D	Y_B	X_A	X_C

La proyección de los caracteres de la representación totalmente simétrica A_1 sobre las transformaciones de la coordenada generatriz Z_A , conduce a:

$$S_{Z_A} = 1/N (Z_A + Z_B + Z_C + Z_D)$$

Reemplazando las coordenadas de simetría de la estructura

Co-NY₃ correspondiente a cada una de estas coordenadas de simetría, se obtiene:

$$S_1 (A_1) = 1/ (12) \sum_i r_i$$

De una manera similar se han construido las coordenadas de simetría del modelo Co(NY₃)₅X, correspondientes a las vibraciones de los ligandos y "rocking", que se indican junto a las coordenadas de torsión y del esqueleto molecular en la tabla 21.

Al eliminar las coordenadas de simetría redundantes que aparecen en la tabla 21, las vibraciones quedan reducidas a:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 13A_1 (\text{IR,R}) + 3A_2 (-) + 8B_1 (\text{R}) + 16E (\text{IR,R}) + 4B_2 (\text{R})$$

Dado que las vibraciones de los ligandos son características y conservan la simetría C_{3v} en el catión complejo, es suficiente considerar el problema bajo las representaciones irreducibles A₁ y E, ambas activas en el IR y Raman, que son comunes a los grupos C_{4v} y C_{3v}. Las vibraciones del tipo A₂ son inactivas en el IR y Raman, por lo que se excluyen. En cuanto a las vibraciones de torsión, éstas caen en un rango de frecuencia muy bajo (menos de 200 cm⁻¹) y pueden excluirse de acuerdo al formalismo de separación de altas y bajas frecuencias (9). Bajo estas condiciones, para el catión complejo Co(NY₃)₅X⁺², las vibraciones pueden clasificarse de la siguiente forma:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 11A_1 + 15E$$

En cada una de estas representaciones, las coordenadas de simetría se ordenan de acuerdo a las vibraciones de los ligantes, acoplamiento ("rocking") y del esqueleto molecular, en la forma que se observa en la tabla 22.

Tabla 21

Coordenadas de simetría del modelo $\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}$ Representación A_1

$$s_1 = (1/12)^{\frac{1}{2}} (r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6 + r_7 + r_8 + r_9 + r_{10} + r_{11} + r_{12})$$

$$s_2 = (1/24)^{\frac{1}{2}} (d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 + d_6 + d_7 + d_8 + d_9 + d_{10} + d_{11} + d_{12} - b_1 - b_2 - b_3 - b_4 - b_5 - b_6 - b_7 - b_8 - b_9 - b_{10} - b_{11} - b_{12})$$

$$s_3 = (1/24)^{\frac{1}{2}} (d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 + d_6 + d_7 + d_8 + d_9 + d_{10} + d_{11} + d_{12} + b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + b_5 + b_6 + b_7 + b_8 + b_9 + b_{10} + b_{11} + b_{12}) \equiv 0$$

(Red.)

$$s_4 = (1/16)^{\frac{1}{2}} (r_2 - r_3 + r_8 - r_9 + 2r_4 - r_5 - r_6 + 2r_{10} - r_{11} - r_{12})$$

$$s_5 = (1/16)^{\frac{1}{2}} (d_2 - d_3 + d_8 - d_9 + 2d_4 - d_5 - d_6 + 2d_{10} - d_{11} - d_{12})$$

$$s_6 = (1/16)^{\frac{1}{2}} (b_2 - b_3 + b_8 - b_9 + 2b_4 - b_5 - b_6 + 2b_{10} - b_{11} - b_{12})$$

$$s_7 = (1/3)^{\frac{1}{2}} (r_{13} + r_{14} + r_{15})$$

$$s_8 = (1/6)^{\frac{1}{2}} (d_{13} + d_{14} + d_{15} - b_{13} - b_{14} - b_{15})$$

$$s_9 = (1/6)^{\frac{1}{2}} (d_{13} + d_{14} + d_{15} + b_{13} + b_{14} + b_{15}) \equiv 0$$

(Red.)

$$s_{10} = R_5$$

$$s_{11} = 1/2 (R_1 + R_2 + R_3 + R_4)$$

$$s_{12} = (1/8)^{\frac{1}{2}} (a_1 + a_2 + a_3 + a_4 - t_1 - t_2 - t_3 - t_4)$$

$$s_{13} = R_6$$

$$s_{14} = 1/2 (s_1 + s_2 + s_3 + s_4)$$

$$s_{15} = s_5$$

Tabla 21 (continuación)

Coordenadas de simetría del modelo $\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}$ Representación A_2

$$s_1 = (1/16)^{\frac{1}{2}}(2r_1 \quad r_2 - r_3 + r_5 - r_6 + 2r_7 - r_8 - r_9 + r_{11} - r_{12})$$

$$s_2 = (1/16)^{\frac{1}{2}}(2d_1 - d_2 - d_3 + d_5 - d_6 + 2d_7 - d_8 - d_9 + d_{11} - d_{12})$$

$$s_3 = (1/16)^{\frac{1}{2}}(2b_1 - b_2 - b_3 + b_5 - b_6 + 2b_7 - b_8 - b_9 + b_{11} - b_{12})$$

Representación B_1

$$s_1 = (1/12)^{\frac{1}{2}}(r_1 + r_2 + r_3 - r_4 - r_5 - r_6 + r_7 + r_8 + r_9 - r_{10} - r_{11} - r_{12})$$

$$s_2 = (1/24)^{\frac{1}{2}}(d_1 + d_2 + d_3 - b_1 - b_2 - b_3 - d_4 - d_5 - d_6 + b_4 + b_5 + b_6 + d_7 + d_8 + d_9 - b_7 - b_8 - b_9 - d_{10} - d_{11} - d_{12} + b_{10} + b_{11} + b_{12})$$

$$s_3 = (1/24)^{\frac{1}{2}}(d_1 + d_2 + d_3 + b_1 + b_2 + b_3 - d_4 - d_5 - d_6 - (red.) \quad b_4 - b_5 - b_6 + d_7 + d_8 + d_9 + b_7 + b_8 + b_9 - d_{10} - d_{11} - d_{12} - b_{10} - b_{11} - b_{12}) \equiv 0$$

$$s_4 = (1/16)^{\frac{1}{2}}(r_2 - r_3 + r_8 - r_9 - 2r_4 + r_5 + r_6 - 2r_{10} + r_{11} + r_{12})$$

$$s_5 = (1/16)^{\frac{1}{2}}(d_2 - d_3 + d_8 - d_9 - 2d_4 + d_5 + d_6 - 2d_{10} + d_{11} + d_{12})$$

$$s_6 = (1/16)^{\frac{1}{2}}(b_2 - b_3 + b_8 - b_9 - 2b_4 + b_5 + b_6 - 2b_{10} + b_{11} + b_{12})$$

$$s_7 = 1/2 (R_1 - R_2 + R_3 - R_4)$$

$$s_8 = (1/8)^{\frac{1}{2}}(a_1 - a_2 + a_3 - a_4 - t_1 + t_2 - t_3 + t_4)$$

$$s_9 = 1/2 (s_1 - s_2 + s_3 - s_4)$$

Representación B_2

$$s_1 = (1/16)^{\frac{1}{2}}(2r_1 - r_2 - r_3 + 2r_7 - r_8 - r_9 - r_5 + r_6 - r_{11} + r_{12})$$

$$s_2 = (1/16)^{\frac{1}{2}}(2d_1 - d_2 - d_3 + 2d_7 - d_8 - d_9 - d_5 + d_6 - d_{11} + d_{12})$$

$$s_3 = (1/16)^{\frac{1}{2}}(2b_1 - b_2 - b_3 + 2b_7 - b_8 - b_9 - b_5 + b_6 - b_{11} + b_{12})$$

$$s_4 = 1/2 (s_1 - s_2 + s_3 - s_4)$$

Tabla 21 (continuación)

Coordenadas de simetría del modelo $\text{Co}(\text{NY}_3)_5^{\text{X}}$

Representación E

$$S_{1a} = (1/6)^{\frac{1}{2}} (r_1 + r_2 + r_3 - r_7 - r_8 - r_9)$$

$$S_{2a} = (1/12)^{\frac{1}{2}} (d_1 + d_2 + d_3 - b_1 - b_2 - b_3 - d_7 - d_8 - d_9 + b_7 + b_8 + b_9)$$

$$S_{3a} = 1/2 (r_2 - r_3 - r_8 + r_9)$$

$$S_{4a} = 1/2 (d_2 - d_3 - d_8 + d_9)$$

$$S_{5a} = 1/2 (b_2 - b_3 - b_8 + b_9)$$

$$S_{6a} = (1/12)^{\frac{1}{2}} (2r_1 - r_2 - r_3 - 2r_7 + r_8 + r_9)$$

$$S_{7a} = (1/12)^{\frac{1}{2}} (2d_1 - d_2 - d_3 - 2d_7 + d_8 + d_9)$$

$$S_{8a} = (1/12)^{\frac{1}{2}} (2b_1 - b_2 - b_3 - 2b_7 + b_8 + b_9)$$

$$S_{9a} = (1/2)^{\frac{1}{2}} (r_{14} - r_{15})$$

$$S_{10a} = (1/2)^{\frac{1}{2}} (d_{14} - d_{15})$$

$$S_{11a} = (1/2)^{\frac{1}{2}} (b_{14} - b_{15})$$

$$S_{12a} = (1/12)^{\frac{1}{2}} (d_1 + d_2 + d_3 + b_1 + b_2 + b_3 - d_7 - d_8 - d_9 - b_7 - b_8 - b_9) \equiv 0$$

(Red.)

$$S_{13a} = (1/2)^{\frac{1}{2}} (R_1 - R_3)$$

$$S_{14a} = 1/2 (a_1 - a_3 - t_1 + t_3)$$

$$S_{15a} = 1/2 (a_1 - a_3 + t_1 - t_3)$$

$$S_{16a} = (1/2)^{\frac{1}{2}} (s_1 - s_3)$$

$$S_{17a} = (1/2)^{\frac{1}{2}} (s_1 - s_3)$$

Tabla 21 (continuación)

Coordenadas de simetría del modelo $\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}$

Representación E

$$s_{1b} = (1/6)^{\frac{1}{2}} (r_4 + r_5 + r_6 - r_{10}^- - r_{11}^- - r_{12}^-)$$

$$s_{2b} = (1/12)^{\frac{1}{2}} (d_4 + d_5 + d_6 - b_4 - b_5 - b_6 - \begin{matrix} d_{10}^- & d_{11}^- & d_{12}^+ \\ b_{10}^+ & b_{11}^+ & b_{12}^- \end{matrix})$$

$$s_{3b} = 1/2 (r_5 - r_6 - r_{11}^+ - r_{12}^-)$$

$$s_{4b} = 1/2 (d_5 - d_6 - d_{11}^+ - d_{12}^-)$$

$$s_{5b} = 1/2 (b_5 - b_6 - b_{11}^+ - b_{12}^-)$$

$$s_{6b} = (1/12)^{\frac{1}{2}} (2r_4 - r_5 - r_6 - 2r_{10}^+ - r_{11}^+ - r_{12}^-)$$

$$s_{7b} = (1/12)^{\frac{1}{2}} (2d_4 - d_5 - d_6 - 2d_{10}^+ - d_{11}^+ - d_{12}^-)$$

$$s_{8b} = (1/12)^{\frac{1}{2}} (2b_4 - b_5 - b_6 - 2b_{10}^+ - b_{11}^+ - b_{12}^-)$$

$$s_{9b} = (1/6)^{\frac{1}{2}} (2r_{13}^- - r_{14}^- - r_{15}^-)$$

$$s_{10b} = (1/6)^{\frac{1}{2}} (2d_{13}^- - d_{14}^- - d_{15}^-)$$

$$s_{11b} = (1/6)^{\frac{1}{2}} (2b_{13}^- - b_{14}^- - b_{15}^-)$$

$$s_{12b} = (1/12)^{\frac{1}{2}} (d_4 + d_5 + d_6 + b_4 + b_5 + b_6 - \begin{matrix} d_{10}^- & d_{11}^- & d_{12}^- \\ b_{10}^- & b_{11}^- & b_{12}^- \end{matrix}) \equiv 0$$

(Red.)

$$s_{13b} = (1/2)^{\frac{1}{2}} (R_2 - R_4)$$

$$s_{14b} = 1/2 (a_2 - a_4 - t_2 + t_4)$$

$$s_{15b} = 1/2 (a_2 - a_4 + t_2 - t_4)$$

$$s_{16b} = (1/2)^{\frac{1}{2}} (g_2 - g_4)$$

$$s_{17b} = (1/2)^{\frac{1}{2}} (s_2 - s_4)$$

Tabla 22

^aOrdenamiento de las coordenadas de simetría del modelo $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}$ de acuerdo a las vibraciones del ligante, acoplamiento ("rocking") y esqueleto molecular

A_1

- 1.- Estiramiento NH ecuatorial (1)
- 2.- Deformación HNH ecuatorial (2)
- 3.- Estiramiento NH ecuatorial (4)
- 4.- Deformación HNH ecuatorial (5)
- 5.- Estiramiento NH axial (7)
- 6.- Deformación HNH axial (8)
- 7.- Acoplamiento ("rocking") NH_3 ecuatorial (6)
- 8.- Estiramiento CoN axial (10)
- 9.- Estiramiento CoN ecuatorial (11)
- 10.- Deformación NCoX (12)
- 11.- Estiramiento CoX (13)

E

- 1.- Estiramiento NH ecuatorial (1)
 - 2.- Deformación HNH ecuatorial (2)
 - 3.- Estiramiento NH ecuatorial (3)
 - 4.- Deformación HNH ecuatorial (4)
 - 5.- Estiramiento NH ecuatorial (6)
 - 6.- Deformación HNH ecuatorial (7)
 - 7.- Estiramiento NH axial (9)
 - 8.- Deformación HNH axial (10)
 - 9.- Acoplamiento NH_3 ecuatorial (5)
 - 10.- Acoplamiento NH_3 ecuatorial (8)
 - 11.- Acoplamiento NH_3 axial (11)
 - 12.- Estiramiento CoN ecuatorial (13)
 - 13.- Deformación NCoN/NCoX (14)
 - 14.- Deformación XCoN/NCoN (15)
 - 15.- Deformación NCoN (16)
-

^aLos números entre paréntesis corresponden a la numeración de las coordenadas de simetría que aparecen en la Tabla 21.

3.- Construcción de la matriz G para el modelo $\text{Co}(\text{NY}_3)_5^{\text{X}}$

En la construcción de esta matriz se usaron los siguientes parámetros geométricos (21):

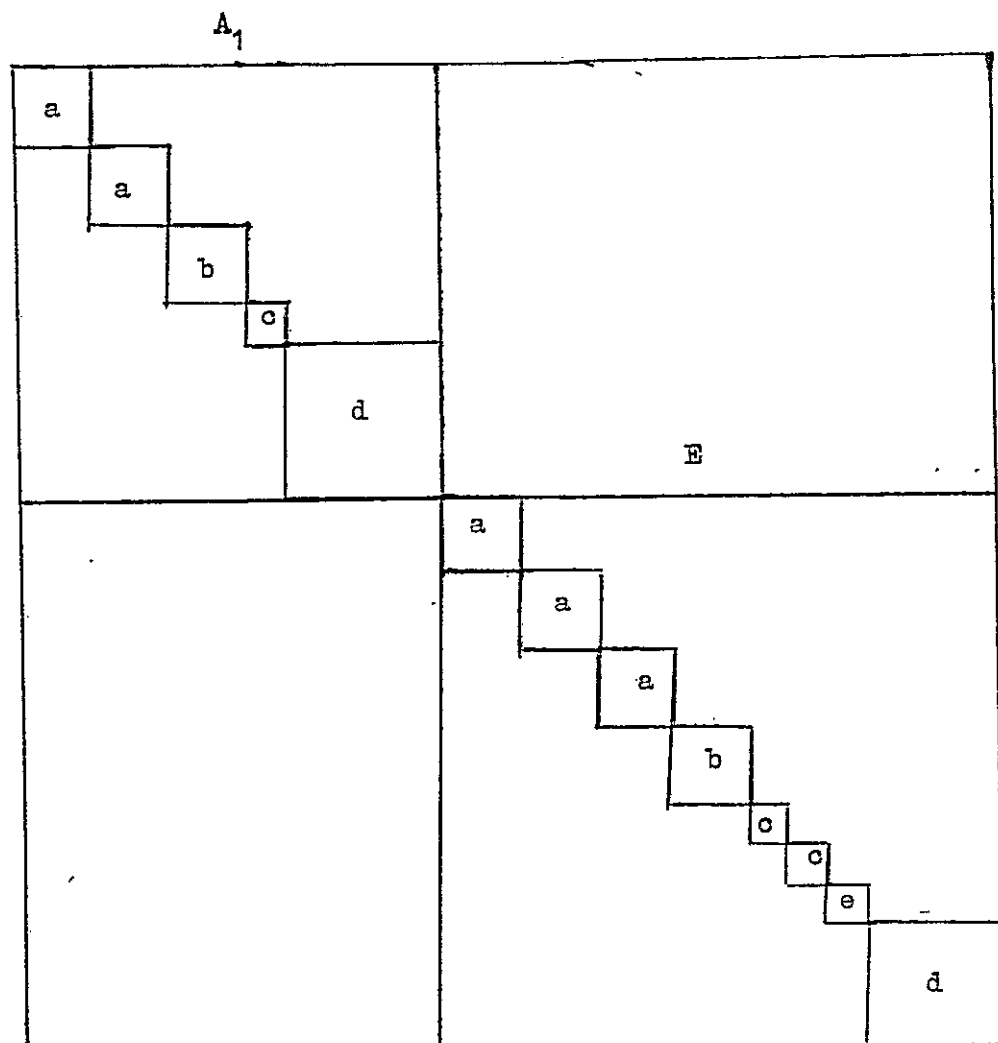
R Co-Cl	:	2.21 Å
R Co-Br	:	2.36 Å
R Co-N	:	1.90 Å
r N-H	:	1.0 Å
ángulo HNH	:	tetraédrico
ángulo NCoN	:	90°

Luego la matriz G fue simetrizada mediante la matriz U obtenida con los coeficientes de las coordenadas de simetría, dispuestas en el orden indicado en la Tabla 22. De esta forma las representaciones A_1 y E quedan diagonalizadas en bloques correspondientes a los ligantes, acoplamiento y esqueleto molecular. Algunos valores que aparecen fuera de estos bloques corresponden al acoplamiento cinemático mencionado por Cyvin et al. (49). En la Figura 23 se muestra un esquema de la diagonalización, y en la Tabla 23 se entregan los valores numéricos de la matriz G simetrizada para los cationes complejos $[\text{Co}(\text{NY}_3)_5^{\text{X}}]^{+2}$ (X = Cl, Br; Y = H, D).

4.- Construcción de la matriz F

De acuerdo a la estructura de la matriz G simetrizada, es posible tratar la matriz F como formada también por bloques correspondientes al ligante, acoplamiento y esqueleto molecular. Esta situación facilita la transferencia de las constantes de fuerza en la construcción de la matriz F inicial.

Para la transferencia de las constantes de fuerza del ligante NH_3 , se consideró el grupo Co-NH_3 axial de simetría C_{3v} . La matriz F para este grupo se observa en la Tabla 24 y la correspondiente matriz F simetrizada se da en la Tabla 25.



^aEstiramiento NH y deformación HNH ecuatorial (2x2)

^bEstiramiento NH y deformación HNH axial (2x2)

^cAcoplamiento Co-N-H ("rocking") ecuatorial (1 x 1)

^dEsqueleto molecular (4 x 4)

^eAcoplamiento Co-N-H ("rocking") axial (1 x 1)

Figura 23

Esquema de diagonalización de la matriz G

Tabla 23

Matriz G diagonalizada de los cationes complejos $\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}^{+2}$

(X= Cl, Br ; Y = H, D)

$(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})$

A_1 1.0160 -0.0952
2.3652

1.0874 0.1346
2.6711

1.0160 -0.0952
2.3652

-0.0868
0.3733

-0.0412
0.1649
-0.0218
0.0883

-0.0412
0.1649

-0.0613
-0.0868

0.0885 0.0218
-0.0252 -0.0169

0.0714 0.0771 0.0252
0.0451

E 1.0160 -0.0952
2.3653

1.0875 0.1347
2.6712

1.0875 0.1346
2.6711

-0.0868
0.3733

1.0875 0.1347
2.6711

0.0868
-0.3733

1.0714

1.0714

1.0785

0.1053 0.0018 -0.0235 -0.0253
0.0652 -0.0152 -0.0013
0.0418 0.0175
0.0584

-0.0614
-0.0868

Tabla 24

Matriz F del grupo Co-NH₃ axial

	r ₁₃	r ₁₄	r ₁₅	d ₁₃	d ₁₄	d ₁₅	b ₁₃	b ₁₄	b ₁₅
r ₁₃	f _r	f _{rr}	f _{rr}	f _{rd}	f _{rd'}	f _{rd'}	f _{rb}	f _{rb}	f _{rb}
r ₁₄		f _r	f _{rr}	f _{rd'}	f _{rd}	f _{rd'}	f _{rb}	f _{rb'}	f _{rb}
r ₁₅			f _r	f _{rd'}	f _{rd'}	f _{rd}	f _{rb}	f _{rb}	f _{rb'}
d ₁₃				f _d	f _{dd}	f _{dd}	f _{db}	f _{db'}	f _{db'}
d ₁₄					f _d	f _{dd}	f _{db'}	f _{db}	f _{db'}
d ₁₅						f _d	f _{db'}	f _{db'}	f _{db}
b ₁₃							f _b	f _{bb}	f _{bb}
b ₁₄								f _b	f _{bb}
b ₁₅									f _b

Definición de las constantes de fuerza internas del grupo Co-NH₃:

$$f_r = f \text{ N-H}$$

$$f_{rr} = f \text{ N-H, N-H}$$

$$f_d = f \text{ HNH}$$

$$f_b = f \text{ Co-N-H}$$

$$f_{dd} = f \text{ HNH, HNH}$$

$$f_{bb} = f \text{ Co-N-H, Co-N-H}$$

$$f_{rd'} = \text{interacción lado con ángulo adyacente}$$

$$f_{rb'} = \text{ " " " " "}$$

$$f_{rd} = \text{ " " " " opuesto}$$

$$f_{rb} = \text{ " " " " opuesto}$$

$$f_{db} = \text{interacción entre ángulos opuestos}$$

$$f_{db'} = \text{ " " " " adyacentes}$$

Tabla 25

Matriz F simetrizada del grupo Co-NH_3 axial A_1

$$F_{11} = f_r + 2f_{rr}$$

$$F_{12} = (1/2)^{\frac{1}{2}}(f_{rd} + 2f_{rd'}) - (1/2)^{\frac{1}{2}}(f_{rb'} + 2f_{rb})$$

$$F_{22} = 1/2 f_d + f_{dd} + 1/2 f_b + f_{bb} - f_{db} - 2f_{db'}$$

E

$$F_{33} = f_r - f_{rr}$$

$$F_{34} = f_{rd} - f_{rd'}$$

$$F_{44} = f_d - f_{dd}$$

$$F_{35} = f_{rb'} - f_{rb}$$

$$F_{45} = f_{db} - f_{db'}$$

$$F_{55} = f_b - f_{bb}$$

Los valores de estas constantes de fuerza se han transferido de los reportados por Cyvin et al. (50) para el NH_3 , haciendo igual a cero las interacciones f_{bb} , f_{db} , $f_{db'}$, f_{rb} y $f_{rb'}$. Los valores transferidos son los siguientes:

$$f_r = 6.462 \text{ mdin/\AA}$$

$$f_{rr} = 0.010 \quad "$$

$$f_{rd} = 0.034 \quad "$$

$$f_{rd'} = 0.190 \quad "$$

$$f_d = 0.551 \quad "$$

$$f_{dd} = -0.038 \quad "$$

Los valores de f_b ("rocking") han sido calculados mediante la relación 8) y las constantes de fuerza correspondientes al esqueleto molecular han sido transferidas del modelo simplificado CoN_5X . Las constantes transferidas fueron las refinadas por el método iterativo (30), dado que éstas son más consistentes que las calculadas por el método de minimización de Rousson y col.(46).

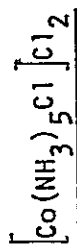
Con estas constantes de fuerza se completa la matriz F simetrizada inicial, que se muestra en la tabla 26. Esta matriz fue refinada por el método iterativo autoconsistente y los resultados obtenidos después de 5 pasos iterativos se dan en la tabla 27. No fue posible refinar estas constantes por el método de minimización por problema de capacidad del computador.

En la tabla 28 se comparan las constantes de fuerza interna iniciales con las refinadas. Las frecuencias experimentales y calculadas se indican en la tabla 29. La matriz de distribución de energía potencial para cada una de las moléculas se presenta en la tabla 30.

TABLA 26

Matriz F simetrizada inicial de los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]_2$

(X = Cl, Br)



A ₁	6.4810	0.2930							
	0.4330		6.4520	-0.1560					
		0.5890	6.4810	0.2930					
		0.4330	0.3934	1.6133	2.1638	1.1746	1.3635		
E	6.4810	0.2930							
	0.4330		6.4520	-0.1560					
		0.5890	6.4520	-0.1560					
		0.5890	0.3934	0.3934	0.3910	1.3168	0.7536	1.002	0.9131

TABLA 26 (continuación)

$[Co(NH_3)_5Br]Br_2$							
A1	6.4810	0.2930					
	0.4330						
	6.4520	-0.1560					
	0.5890		6.4810	0.2930			
			0.4330				
			0.3815	1.5734	2.0733	1.030	1.2466
E	6.4810	0.2930					
	0.4330						
	6.4520	-0.1560					
	0.5890		6.4520	-0.1560			
			0.5890				
			0.3814	0.3814	0.3789	1.3874	0.8411
						1.2447	0.9702

Unidades: estiramientos mdin/A, doblamientos mdin.A

TABLA 27 (continuación)



A ₁	5.9599	0.2514							
	0.4306	0.4306							
	5.8685	-0.1302							
	0.5517	0.5517	5.9602	0.2537					
			0.4103	0.4103	0.4016	1.6800	0.0		
							2.1384		
								0.0317	
								1.1472	0.0490
									1.4171
E	5.9671	0.2514							
	0.4306	0.4306							
	5.8671	-0.1200							
	0.5518	0.5518	5.8796	-0.1349					
			0.5506	0.5506	5.8785	-0.1322			
					0.5514	0.5514	0.4455	0.4137	0.4314
									1.2241
									0.0620
									0.6737
									0.1245
									1.0817
									0.0405
									0.0847
									0.0385
									0.8831

Unidades: estiramientos mdin/A; doblamientos mdin-Å

Tabla 28

Constantes de fuerza interna iniciales y finales de los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ (X= Cl, Br) (mdin/Å)

	Cl		Br	
	a	b	a	b
f_r	6.46	5.95	6.46	5.95
f_{rr}	0.01	0.0	0.01	0.03
f_{rd}	0.03	0.11	0.03	0.11
$f_{rd'}$	0.19	0.24	0.19	0.24
f_d	0.55	0.52	0.55	0.52
f_{dd}	-0.04	-0.03	-0.04	-0.03
f_b	0.17	0.18	0.17	0.17
$f_{\text{Co-X}}$	1.36	1.50	1.25	1.41
f_{Ra}	1.61	1.69	1.57	1.68
f_{Re}	1.74	1.72	1.73	1.70
f_{RRp}	0.05	0.07	0.04	0.05
f_{RRo}	0.37	0.49	0.30	0.44
f_g	0.25	0.23	0.27	0.24
f_{gg}	0.04	0.09	0.03	0.02
f_{gt}	0.01	0.01	0.02	0.03
f_t	0.20	0.15	0.25	0.19

^aConstantes de fuerza iniciales, ^b Finales (5 pasos iterativos)

Tabla 29

Frecuencias observadas y calculadas de las moléculas $[\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}]_2$
 (X=Cl, Br ; Y=H, D) (cm^{-1})

	Cl/H				Cl/D			
A_1	1)	2)	3)	4)	1)	2)	3)	4)
	3280.0	3453.0	3333.2	3306.9	2459.0	2548.2	2482.7	2439.6
	3165.0	3337.6	3233.4	3198.9	2307.0	2381.3	2340.6	2282.5
	3165.0	3337.5	3233.8	3198.9	2307.0	2380.3	2340.5	2282.5
	1565.0	1642.8	1592.5	1578.9	1155.0	1192.4	1181.8	1145.5
	1309.0	1316.6	1296.6	1302.8	1008.0	1030.4	1023.7	1012.2
	1276.5	1311.3	1266.8	1271.5	981.0	1020.0	1010.8	984.7
	846.0	831.5	860.1	855.3	669.0	647.4	653.3	666.1
	488.5	512.9	496.5	492.4	452.0	429.9	448.5	449.8
	464.5	457.4	474.0	469.6	428.0	409.9	420.6	423.5
	328.5	334.5	331.6	329.5	298.0	286.1	303.5	297.4
	283.0	249.4	285.6	284.2	275.0	235.6	250.8	273.5
E								
	3280.0	3445.5	3337.2	3308.8	2459.0	2541.5	2482.6	2439.5
	3280.0	3444.7	3336.8	3308.3	2459.0	2539.4	2482.6	2438.1
	3280.0	3443.9	3333.9	3306.5	2459.0	2537.6	2481.8	2437.8
	3165.0	3337.0	3235.7	3200.2	2307.0	2379.4	2340.8	2282.9
	1565.0	1641.8	1597.7	1581.6	1155.0	1191.4	1173.4	1145.5
	1565.0	1641.4	1596.7	1581.0	1155.0	1189.0	1172.8	1143.6
	1565.0	1641.4	1583.0	1578.5	1155.0	1187.0	1174.2	1143.1
	1309.0	1298.1	1324.8	1316.4	1008.0	988.4	995.7	1002.3
	846.0	826.0	830.3	840.5	669.0	620.5	648.0	652.9
	846.0	827.5	832.0	839.9	669.0	619.0	648.9	651.9
	846.0	825.7	831.9	840.8	669.0	621.9	647.9	650.2
	497.0	513.7	458.6	483.9	458.0	512.9	475.2	461.5
	289.0	311.3	251.8	270.4	^a 250.0	310.0	296.0	268.9
	275.0	230.0	241.9	259.0	235.0	258.0	255.9	251.9
	198.0	208.6	205.9	203.5	171.0	196.8	187.3	182.3

Tabla 29 (continuación)

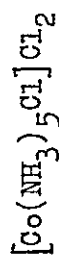
	Br/H				Br/D			
	1)	2)	3)	4)	1)	2)	3)	4)
A ₁	3265.0	3453.2	3302.5	3286.0	2440.0	2548.1	2503.7	2424.8
	3167.0	3337.6	3280.8	3200.8	2308.0	2381.2	2340.8	2284.1
	3167.0	3337.5	3280.6	3200.6	2308.0	2380.4	2340.6	2283.8
	1595.0	1642.5	1602.8	1591.8	1151.5	1192.3	1180.6	1153.6
	1309.0	1315.6	1313.8	1306.4	1008.0	1028.4	1018.9	1011.7
	1282.0	1213.6	1250.6	1274.6	984.0	1011.1	1001.8	986.4
	833.0	842.0	824.7	827.9	660.0	654.3	655.9	656.1
	479.0	498.5	490.0	482.2	444.0	417.1	430.7	440.8
	454.0	447.8	448.9	459.1	419.0	401.8	414.5	415.9
	321.0	296.9	305.9	318.4	287.0	282.4	285.7	287.6
	199.0	178.0	185.9	200.2	193.0	180.2	187.6	192.8
E	3265.0	3445.5	3302.9	3287.8	2440.0	2541.9	2502.9	2427.1
	3265.0	3444.7	3302.9	3287.5	2440.0	2539.4	2506.1	2423.3
	3265.0	3444.0	3304.1	3287.7	2440.0	2537.6	2508.0	2423.7
	3167.0	3337.0	3280.4	3201.9	2308.0	2379.4	2340.8	2283.2
	1595.0	1642.9	1607.7	1594.7	1151.0	1194.1	1180.6	1155.4
	1595.0	1641.9	1608.0	1593.8	1151.0	1189.0	1181.9	1152.1
	1595.0	1641.4	1604.9	1589.8	1151.0	1187.7	1183.9	1151.5
	1282.0	1298.1	1290.1	1287.6	984.0	988.4	981.8	982.3
	833.0	862.6	851.0	826.3	660.0	640.3	650.4	657.4
	833.0	856.0	845.0	840.0	660.0	641.4	648.3	656.4
	833.0	853.9	846.9	841.8	660.0	639.5	647.6	658.0
	492.0	527.6	516.4	472.7	453.0	519.4	511.5	473.0
	284.0	345.4	320.5	278.1	272.0 ^a	301.0	295.0	276.9
	274.0	263.5	265.6	268.8	258.0 ^a	262.5	260.0	259.5
	195.0 ^b	182.0	190.0	195.8	165.0 ^b	151.2	154.8	157.7

1) Experimentales 2) calculadas constantes de fuerza iniciales

3) calculadas con perturbación de primer orden 4) Calculadas con método iterativo (5 pasos) ^aDudosa ^bSupuesta.

Tabla 30

Distribución de energía potencial de las moléculas $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]_2\text{X}_2$ (X = Cl, Br; Y = H, D)



A_1	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5	s_6	s_7	s_8	s_9	s_{10}	s_{11}
Frec.			1.0								
3306.9					0.99						
3199.0											
3198.9	0.99										
1578.9				0.98							
1302.8		0.98									
1269.6						0.98					
855.3							0.92				
492.5								0.73		0.1	0.11
469.6									0.98		
329.5								0.20		0.70	0.07
284.2										0.16	0.81

Tabla 30 (continuación)

$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5	s_6	s_7	s_8	s_9	s_{10}	s_{11}	s_{12}	s_{13}	s_{14}	s_{15}
Frec.															
3308.8					1.0		1.0								
3308.8					1.0										
3306.5			1.0												
3200.2	0.99														
1581.6								0.97							
1581.0						0.97									
1578.5															
1316.4		1.0													
875.1								0.97							
868.8											0.97				
846.6										0.89					
487.7												0.85			
273.4												0.11	0.75	0.17	
260.1													0.20	0.10	0.58
189.1													0.11	0.57	0.30

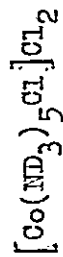


Tabla 30 (continuación)

λ_1	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5	s_6	s_7	s_8	s_9	s_{10}	s_{11}
Frec.											
2439.6			1.0								
2282.9					1.0						
2282.5	0.99										
1145.5				0.99							
1012.2		0.93									
982.1						0.93					
666.1							0.79				
449.7								0.63			0.12
423.5									0.92		
297.4								0.24		0.65	0.10
273.7										0.20	0.76

Tabla 30 (continuación)

$[\text{Co}(\text{ND}_3)_5\text{Cl}]_2$	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5	s_6	s_7	s_8	s_9	s_{10}	s_{11}	s_{12}	s_{13}	s_{14}	s_{15}
Frec.															
2439.0					1.0		1.0								
2438.1					1.0										
2437.1			1.0												
2282.0	0.98														
1145.5								0.98							
1143.6							0.99								
1143.1				0.97											
1002.3		0.96													
670.4									0.95						
652.5											0.93				
648.3										0.90					
465.9												0.85			
264.9													0.70	0.20	
248.9													0.23	0.13	0.52
181.3														0.61	0.30

Tabla 30 (continuación)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$	A_1	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5	s_6	s_7	s_8	s_9	s_{10}	s_{11}
Frec.												
3286.0			1.0									
3200.8					0.99							
3200.6		1.0										
1591.8				0.97								
1303.4			0.98									
1274.6						0.98						
840.7							0.92					
482.8								0.79				
459.1									0.17	0.98		
318.4									0.17		0.60	0.18
200.2											0.25	0.74

Tabla 30 (continuación)

[Co(NH ₃) ₅ Br]Br ₂	E															
	s ₁	s ₂	s ₃	s ₄	s ₅	s ₆	s ₇	s ₈	s ₉	s ₁₀	s ₁₁	s ₁₂	s ₁₃	s ₁₄	s ₁₅	
Frec.																
3287.8		1.0														
3287.5					1.0											
3287.7			1.0													
3201.9	1.0															
1594.7								0.97								
1593.8																
1589.8																
1287.6		1.0														
862.3																
856.0																
747.6																
472.7																
278.1											0.93					
268.8												0.85				
182.4													0.61	0.30		
													0.21	0.10	0.60	
													0.16	0.53	0.30	

Tabla 30 (continuación)

$[\text{Co}(\text{ND}_3)_5\text{Br}]^{2+}$	A_1	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9	S_{10}	S_{11}
Frec.												
2424.8			0.99									
2284.1				0.98								
2283.8	1.0				0.98							
1153.6												
1011.8		0.93										
986.4							0.94					
656.1								0.80				
440.8								0.12	0.71			
414.6										0.93		
287.6									0.18		0.50	0.25
192.8											0.33	0.67

Tabla 30 (continuación)

Frec.	$[Co(NH_3)_5Br]Br_2$														
	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5	s_6	s_7	s_8	s_9	s_{10}	s_{11}	s_{12}	s_{13}	s_{14}	s_{15}
2427.1			0.99												
2423.3			0.98												
2423.2		1.0													
283.2	0.99														
1155.4							0.96								
1152.1						0.99									
1151.5				1.0											
980.3		0.95													
757.4								0.96							
643.3										0.95					
639.1										0.94					
473.0											0.88				
276.9												0.63	0.20	0.12	
262.5												0.22		0.70	
151.7												0.14	0.76	0.10	

3.2.2. $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (^{15}N , H, D)

1.- Definición de las coordenadas internas y clasificación de las vibraciones.

En la figura 24 se presenta la estructura del catión complejo diaminomercurio (II), que corresponde al grupo D_{3d} . Las coordenadas internas se encuentran definidas en la Tabla 31. Estas coordenadas que corresponden como en el caso anterior a vibraciones del ligante (estiramiento N-H, deformación HNH), acoplamiento (Hg-N-H "rocking") y del esqueleto molecular (estiramiento Hg-N y deformación NHgN), se clasifican según las representaciones irreducibles del grupo D_{3d} en

$$3A_{1g} (R) + A_{1u} (-) + 3A_{2u} (IR) + 3E_g (R) + 4E_u (IR)$$

2.- Coordenadas de simetría

Estas coordenadas que se presentan en la Tabla 32, fueron construídas de forma similar a la descrita anteriormente.

3.- Matriz G

La matriz G fue construída usando los siguientes parámetros estructurales tomados de la literatura

$$R_{\text{Hg-N}} \quad 2.05 \text{ \AA} \quad (21)$$

$$r_{\text{N-H}} \quad 1.0 \text{ \AA} \quad (52)$$

ángulos HNH: tetraédricos (51)

La matriz G simetrizada para cada uno de los derivados isotópicos se muestra en la Tabla 33.

4.- Matriz F

La matriz que muestra el campo de valencia general modificado se da en la Tabla 34. La correspondiente matriz F simetrizada en función de las constantes de fuerza internas se indica en la Tabla 35. Los valores de las constantes de fuerza interna correspondientes

al ligante NH_3 se han transferido de los reportados por Cyvin et al. (50), haciendo igual a cero las interacciones f_{bb} , f_{db} , $f_{db'}$, f_{rb} y $f_{rb'}$, de manera análoga a lo realizado en los complejos pentaaminados de Co (III). Las constantes de fuerza correspondientes al acoplamiento f_p (Hg-N-H "rocking") y al esqueleto molecular: f_R (estiramiento Hg-N) y f_g (doblamiento N-Hg-N) se han calculado mediante la ecuación 8. Los valores de la matriz F inicial simetrizada se entregan en la Tabla 36. Este campo de fuerzas valencial modificado (CFVM), fue refinado mediante cuadrados mínimos y por el método iterativo. Las constantes de fuerza interna iniciales y las finales obtenidas en los dos procesos de refinación se muestran en la Tabla 37.

Además del campo de fuerzas valencial modificado, se construyó para el complejo diaminado de Hg (II), un campo de fuerzas de tipo Urey-Bradley modificado (CFUBM). Un conjunto inicial de 10 constantes de fuerza fue tomado de la referencia 21, incluyéndose las interacciones $f_{\text{NH,NH}}$ y $f_{\text{HgN,HgN}}$, además de la tensión intermolecular k . Estas constantes fueron refinadas mediante un proceso de cuadrados mínimos. El conjunto inicial y final se observa en la Tabla 38. En la Tabla 39 se comparan las frecuencias experimentales con las calculadas de acuerdo a los campos de fuerza valencial y Urey-Bradley modificados. La distribución de energía potencial obtenidos para los diferentes compuestos isotópicos, mediante los campos de fuerzas indicados anteriormente, se indican en la Tabla 40.

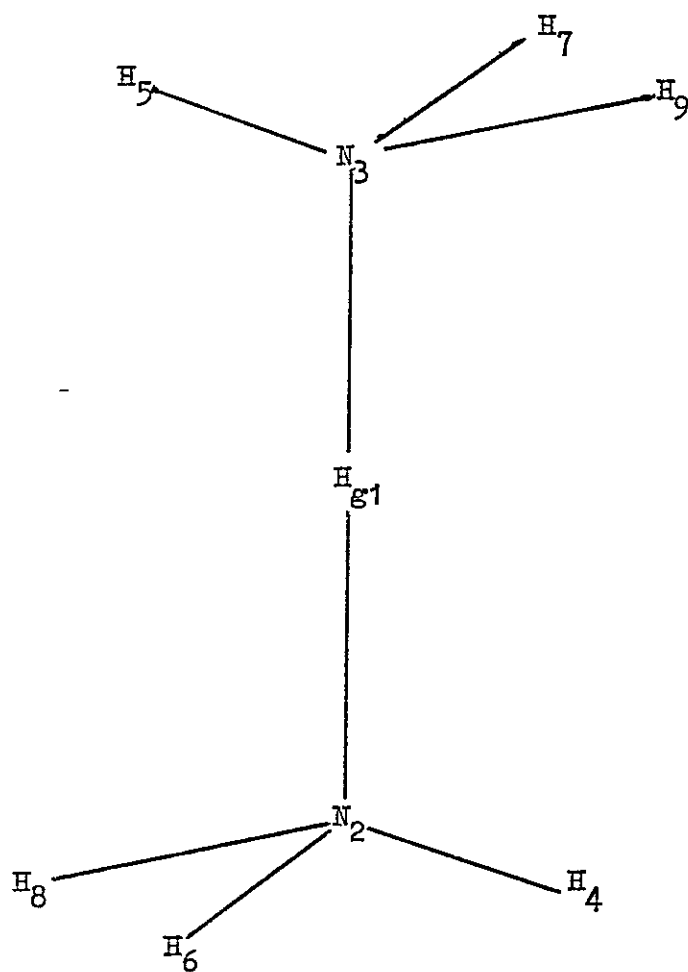


Figura 24
Estructura del catión complejo
 $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$

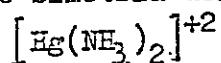
Tabla 31

Definición de las coordenadas internas del catión
 complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$

Coordenadas	átomos		
	i	j	k
R_1	1	2	
R_2	1	3	
r_1	2	4	
r_2	2	6	
r_3	2	8	
r_4	3	5	
r_5	3	7	
r_6	3	9	
a_1	6	2	8
a_2	4	2	8
a_3	4	2	6
a_4	7	3	9
a_5	5	3	9
a_6	5	3	7
b_1	1	2	4
b_2	1	2	6
b_3	1	2	8
b_4	1	3	5
b_5	1	3	7
b_6	1	3	9
g_1	3	1	2 (plano zx)
g_2	3	1	2 (plano zy)

Tabla 32

Coordenadas de simetría del catión complejo



A_{1g}

$$s_1 = (1/6)^{\frac{1}{2}} (r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6)$$

$$s_2 = (1/12)^{\frac{1}{2}} (d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 + d_6 - b_1 - b_2 - b_3 - b_4 - b_5 - b_6)$$

$$s_3 = (1/2)^{\frac{1}{2}} (R_1 + R_2)$$

A_{2u}

$$s_1 = (1/6)^{\frac{1}{2}} (-r_1 - r_2 - r_3 + r_4 + r_5 + r_6)$$

$$s_2 = (1/12)^{\frac{1}{2}} (-d_1 - d_2 - d_3 + d_4 + d_5 + d_6 + b_1 + b_2 + b_3 - b_4 - b_5 - b_6)$$

$$s_3 = (1/2)^{\frac{1}{2}} (R_1 - R_2)$$

E_g

$$s_{1a} = (1/12)^{\frac{1}{2}} (2r_1 - r_2 - r_3 + 2r_4 - r_5 - r_6)$$

$$s_{2a} = (1/12)^{\frac{1}{2}} (2d_1 - d_2 - d_3 + 2d_4 - d_5 - d_6)$$

$$s_{3a} = (1/12)^{\frac{1}{2}} (2b_1 - b_2 - b_3 + 2b_4 - b_5 - b_6)$$

$$s_{1b} = 1/2 (r_2 - r_3 + r_5 - r_6)$$

$$s_{2b} = 1/2 (d_2 - d_3 + d_5 - d_6)$$

$$s_{3b} = 1/2 (b_2 - b_3 + b_5 - b_6)$$

E_u

$$s_{1a} = (1/12)^{\frac{1}{2}} (-2r_1 + r_2 + r_3 + 2r_4 - r_5 - r_6)$$

$$s_{2a} = (1/12)^{\frac{1}{2}} (-2d_1 + d_2 + d_3 + 2d_4 - d_5 - d_6)$$

$$s_{3a} = (1/12)^{\frac{1}{2}} (-2b_1 + b_2 + b_3 + 2b_4 - b_5 - b_6)$$

$$s_{4a} = E_1$$

$$s_{1b} = 1/2 (-r_2 + r_3 + r_5 - r_6)$$

$$s_{2b} = 1/2 (-d_2 + d_3 + d_5 - d_6)$$

$$s_{3b} = 1/2 (-b_2 + b_3 + b_5 - b_6)$$

$$s_{4b} = E_2$$

Tabla 33

Matriz G simetrizada para las diferentes variedades isotópicas
del catión complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$

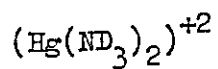
$(\text{Hg}(\text{NH}_3)_2)^{+2}$

A_{1g}	1.015886	-0.095178	-0.041216	
		2.364621	0.164868	
			0.071394	
A_{2u}	1.015886	-0.095178	0.041216	
		2.364621	-0.164868	
			0.081365	
E_g	1.087292	0.134634	-0.082904	
		2.670703	0.378697	
			1.064147	
E_u	1.087292	0.134634	-0.082904	-0.056873
		2.670703	0.378697	-0.080432
			1.067706	0.053638
				0.038722

$(\text{Hg}^{15}\text{NH}_3)_2^{+2}$

A_{1g}	1.014311	-0.088875	-0.038486	
		2.339407	0.153950	
			0.066666	
A_{2u}	1.014311	-0.088875	0.038486	
		2.339407	-0.153950	
			0.076637	
E_g	1.080987	0.125717	-0.077414	
		2.658093	0.386462	
			1.059365	
E_u	1.080987	0.125717	-0.077414	-0.053107
		2.658092	0.386462	-0.075106
			1.062923	0.050358
				0.036472

Tabla 33 (continuación)



A_{1g}	0.520293	-0.095178	-0.041216	
		1.373578	0.164868	
			0.071394	
A_{2u}	0.520293	-0.095178	0.041216	
		1.373578	-0.164868	
			0.081365	
E_g	0.591698	0.134634	-0.082905	
		1.431685	0.130951	
			0.568625	
E_u	0.591698	0.134634	-0.082905	-0.056873
		1.431685	0.130951	-0.080432
			0.572184	0.053638
				0.038722

Tabla 34
Matriz F del catión complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$

	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	R_1	R_2	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	t	
x_1	f_r																					
x_2	f_{rr}	f_{rr}	f_{rr}						f_{rd}	f_{rd}	f_{rd}				f_{rb}	f_{rb}	f_{rb}					
x_3	f_r	f_r	f_r						f_{rd}	f_{rd}	f_{rd}				f_{rb}	f_{rb}	f_{rb}					
x_4			f_r	f_r	f_{rr}	f_{rr}			f_{rd}	f_{rd}	f_{rd}			f_{rd}	f_{rb}	f_{rb}	f_{rb}		f_{rb}	f_{rb}	f_{rb}	
x_5					f_r	f_{rr}			f_{rd}	f_{rd}	f_{rd}								f_{rb}	f_{rb}	f_{rb}	
x_6						f_r			f_{rd}	f_{rd}	f_{rd}								f_{rb}	f_{rb}	f_{rb}	
R_1							f_R															
R_2								f_{RR}														
d_1									f_d	f_{dd}	f_{dd}				f_{db}	f_{db}	f_{db}					
d_2									f_d	f_{dd}	f_{dd}				f_{db}	f_{db}	f_{db}					
d_3									f_d	f_{dd}	f_{dd}				f_{db}	f_{db}	f_{db}					
d_4									f_d	f_{dd}	f_{dd}				f_{db}	f_{db}	f_{db}					
d_5									f_d	f_{dd}	f_{dd}				f_{db}	f_{db}	f_{db}					
d_6									f_d	f_{dd}	f_{dd}				f_{db}	f_{db}	f_{db}					
b_1									f_b	f_{bb}	f_{bb}				f_{db}	f_{db}	f_{db}					
b_2									f_b	f_{bb}	f_{bb}				f_{db}	f_{db}	f_{db}					
b_3									f_b	f_{bb}	f_{bb}				f_{db}	f_{db}	f_{db}					
b_4									f_b	f_{bb}	f_{bb}				f_{db}	f_{db}	f_{db}					
b_5									f_b	f_{bb}	f_{bb}				f_{db}	f_{db}	f_{db}					
b_6									f_b	f_{bb}	f_{bb}				f_{db}	f_{db}	f_{db}					
t																						f_g

Tabla 34 (continuación)

Definición de las constantes de fuerza interna del
 catión complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$

$$f_r = f_{\text{N-H}}$$

$$f_R = f_{\text{Hg-N}}$$

$$f_d = f_{\text{H-N-H}}$$

$$f_b = f_{\text{Hg-N-H}}$$

$$f_g = f_{\text{N-Hg-N}}$$

$$f_{rr} = f_{\text{NH, NH}}$$

$$f_{RR} = f_{\text{HgN, HgN}}$$

$$f_{dd} = f_{\text{H-N-H, H-N-H}}$$

$$f_{bb} = f_{\text{HgNH, HgNH}}$$

$$f_{db} = f_{\text{H-N-H, HgNH}} \text{ (ángulos adyacentes)}$$

$$f_{db'} = f_{\text{H-N-H, HgNH}} \text{ (ángulos opuestos)}$$

$$f_{rd} = f_{\text{NH, H-N-H}} \text{ (enlace con ángulo opuesto)}$$

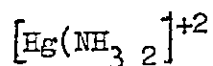
$$f_{rd'} = f_{\text{NH, H-N-H}} \text{ (enlace con ángulo adyacente)}$$

$$f_{rb} = f_{\text{NH, HgNH}} \text{ (enlace con ángulo opuesto)}$$

$$f_{rb'} = f_{\text{NH, HgNH}} \text{ (enlace con ángulo adyacente)}$$

Tabla 35

Matriz F simetrizada en función de las constantes
de fuerza interna del catión complejo


 A_{1g}

$$F_{11} = f_r + 2f_{rr}$$

$$F_{12} = (1/2)^{\frac{1}{2}} (f_{rd} + 2f_{rd'} - f_{rb'} - 2f_{rb})$$

$$F_{13} = 0$$

$$F_{22} = 1/2f_d + 1/2f_b + f_{bb} - f_{db} - 2f_{db'}$$

$$F_{23} = 0$$

$$F_{33} = f_R + f_{RR}$$

 A_{2u}

$$F_{11} = f_r + 2f_{rr}$$

$$F_{12} = (1/2)^{\frac{1}{2}} (f_{rd} + 2f_{rd'} - f_{rb'} - 2f_{rb})$$

$$F_{13} = 0$$

$$F_{22} = 1/2f_d + 1/2f_b + f_{bb} - f_{db} - 2f_{db'}$$

$$F_{23} = 0$$

$$F_{33} = f_R - f_{RR}$$

 E_g

$$F_{11} = f_r - f_{rr}$$

$$F_{12} = f_{rd} - f_{rd'}$$

$$F_{13} = f_{rb'} - f_{rb}$$

$$F_{22} = f_d - f_{dd}$$

$$F_{23} = f_{db} - f_{db'}$$

$$F_{33} = f_b - f_{bb}$$

Tabla 35 (continuación)

$$\begin{aligned}
 E_u \quad F_{11} &= f_r - f_{rr} \\
 F_{12} &= f_{rd} - f_{rd'} \\
 F_{13} &= f_{rb'} - f_{rb} \\
 F_{14} &= 0 \\
 F_{22} &= f_d - f_{dd} \\
 F_{23} &= f_{db} - f_{db'} \\
 F_{24} &= 0 \\
 F_{33} &= f_b - f_{bb} \\
 F_{34} &= 0 \\
 F_{44} &= f_g
 \end{aligned}$$

Tabla 36

Matriz F inicial simetrizada obtenida transfiriendo los valores de constantes de fuerza interna de la referencia 50.

A_{1g}	6.48	0.29	0.0	A_{2u}	6.48	0.29	0.0
		0.38	0.0			0.38	0.0
			1.32				2.00
E_g	6.45	-0.16	0.0	E_u	6.45	-0.16	0.0
		0.59	0.0			0.59	0.0
			0.29			0.29	0.0
							0.63

Unidades: estiramientos : mdin/A ; doblamientos : mdin.A ;
interacciones : mdin.

Tabla 37

Constantes de fuerza internas iniciales y refinadas del catión complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$ en la aproximación del campo de fuerza valencial modificado. (mdin/Å)

	(a)	(b)	(c)
f_R	1.66	2.06	2.01
f_r	6.46	5.90	5.99
f_d	0.55	0.54	0.57
f_b	0.14	0.16	0.15
f_g	0.15	0.19	0.19
f_{rr}	0.01	0.07	0.06
f_{RR}	-0.34	-0.31	-0.30
f_{dd}	-0.04	-0.03	-0.01
f_{bb}	0.0	0.0	0.0
f_{rd}	0.03	0.0	0.01
$f_{rd'}$	0.19	0.21	0.17
f_{db}	0.0	0.0	0.17
$f_{db'}$	0.0	0.0	0.0
$f_{rb'}$	0.0	-0.14	0.0
f_{rb}	0.0	0.04	0.0

^aIniciales, ^bRefinadas por cuadrados mínimos, ^cRefinadas por método iterativo (5 pasos iterativos)

Tabla 38

Constantes de fuerza interna iniciales y refinadas del catión complejo $(\text{Hg}(\text{NH}_3)_2)^{+2}$ en la aproximación del campo de fuerzas de Urey-Bradley modificado. (mdin/Å)

K (HgN)	2.05	1.99
K (NH)	5.36	5.80
H (HNH)	0.53	0.52
H (HNHg)	0.13	0.14
H (NHgN)	0.12	0.19
$f(\text{HgN}/\text{HgN})$	-0.30	-0.31
$f(\text{NH}/\text{NH})$	0.01	-0.03
F(H..H)	0.06	0.08
F(H..Hg)	0.10	0.02
k	0.0	-0.04

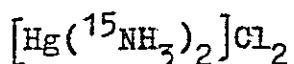
Unidades de k mdin-Å/ radianes²

Tabla 39

Frecuencias observadas y calculadas para las diferentes especies isotópicas del complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (cm^{-1})

$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$						
	a	b	c	d	e	f
A_{1g}	3215.0	3255.8	3248.5	3243.6	3219.2	3204.4
	1287.0	1295.5	1290.6	1284.7	1271.0	1279.9
	407.0	420.8	415.0	412.1	412.5	411.6
A_{2u}	3210.0	3245.9	3240.8	3236.5	3219.3	3204.7
	1275.0	1255.9	1260.6	1263.1	1277.9	1286.0
	518.5	508.6	510.7	517.1	515.9	515.2
E_g	3281.0	3315.8	3309.7	3299.5	3282.9	3295.1
	1600.0	1625.2	1620.5	1616.4	1600.0	1600.2
	709.0	720.8	715.3	711.4	708.6	705.2
E_u	3280.0	3325.7	3309.5	3299.3	3283.5	3295.7
	1598.0	1612.0	1610.7	1605.4	1601.0	1600.8
	720.0	743.3	740.5	731.3	713.7	710.7
	200.0	207.4	205.3	201.7	200.6	200.6
$[\text{Hg}(\text{ND}_3)_2]\text{Cl}_2$						
A_{1g}	2335.0	2325.7	2320.4	2314.6	2294.3	2295.2
	985.0	1005.6	1002.1	986.1	991.9	990.1
	381.0	365.9	370.8	376.6	371.1	371.7
A_{2u}	2330.0	2325.8	2320.6	2310.4	2294.8	2296.0
	971.0	1005.6	1002.7	979.8	1009.0	1005.4
	(472.0) ^E	485.6	480.5	473.4	464.6	466.3
E_g	2445.0	2420.7	2425.6	2431.3	2421.9	2434.6
	1185.0	1165.7	1170.7	1173.2	1163.0	1154.3
	526.0	514.9	520.8	524.4	521.0	521.4
E_u	2436.0	2415.8	2420.7	2426.7	2422.5	2436.2
	1170.0	1155.8	1160.5	1164.5	1164.9	1155.5
	554.0	535.7	540.7	545.6	530.1	531.5
	182.0	175.8	178.4	181.0	180.4	180.2

Tabla 39 (continuación)



A_{1g}	3213.0	3247.9	3245.6	3241.0	3217.7	3201.9
	1281.0	1270.5	1272.8	1277.6	1262.3	1272.0
	399.0	407.8	405.7	400.8	401.5	400.5
A_{2u}	3205.0	3245.8	3240.6	3234.6	3217.8	3202.1
	1268.0	1310.7	1305.6	1301.3	1268.4	1277.3
	506.0	478.9	480.1	487.4	504.6	503.8
E_g	3273.0	3300.0	3295.8	3290.4	3273.7	3285.0
	1595.0	1625.8	1620.8	1613.3	1596.9	1597.8
	707.0	720.6	715.9	709.1	706.4	702.7
E_u	3270.0	3295.8	3290.6	3283.1	3274.2	3285.8
	1589.0	1615.7	1610.8	1602.4	1597.7	1598.4
	692.0	735.6	730.5	727.5	711.1	707.8
	194.0	185.8	187.4	191.2	196.4	196.3

^aExperimental, ^bCalculadas con campo de fuerza inicial

^cCalculada con perturbación de primer orden, ^dCalculadas con método iterativo (5 pasos), ^eCalculadas mediante campo de fuerzas general de valencia, refinado por cuadrados mínimos, ^fCalculadas mediante campo de potencial de Urey-Bradley, refinado por cuadrados mínimos, ^gCalculada por la regla del producto de Teller-Redlich.

Tabla 40

Distribución de energía potencial para las diferentes especies isotópicas del complejo $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$

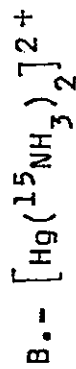
Campo de fuerza valencial modificado

A.- $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$

frecuencias		frecuencias	
especies a_{1g}	3219.2	1271.0	412.5
S_1	99.5	5.2	0.3
S_2	0.0	102.1	2.8
S_3	0.0	2.7	97.3
frecuencias		frecuencias	
especies a_{2u}	3219.3	1277.9	515.9
S_1	99.5	5.0	0.5
S_2	0.0	100.6	4.3
S_3	0.0	4.1	95.8
frecuencias		frecuencias	
especies e_g	3282.9	1600.1	708.6
S_1	99.4	1.6	2.2
S_2	0.0	100.0	1.3
S_3	0.0	1.6	100.1
frecuencias		frecuencias	
especies e_u	3283.5	1601.0	713.7
S_1	99.4	1.5	2.3
S_2	0.0	100.0	1.1
S_3	0.0	1.6	99.0
S_4	0.0	0.1	1.1
			98.7
			200.6
			0.0
			0.2
			1.0
			98.7

Tabla 40 (continuación)

Campo de fuerza valencial modificado



especies a _{1g}	frecuencias	especies a _{2u}	frecuencias
	3217.7	401.5	1262.3
S ₁	99.4	2.1	1.6
S ₂	0.0	2.5	102.4
S ₃	0.0	97.6	2.4
			frecuencias
	3217.8	1268.4	711.1
S ₁	99.4	5.1	2.2
S ₂	0.0	101.0	1.2
S ₃	0.0	3.7	99.1
			frecuencias
	1597.7	3274.2	711.1
			frecuencias
		especies e _u	196.4
		S ₁	99.3
		S ₂	0.0
		S ₃	0.0
		S ₄	0.0
especies e _g	3273.7	706.4	1596.9
S ₁	99.3	2.1	1.6
S ₂	0.0	1.3	100.0
S ₃	0.0	100.0	1.7
			frecuencias
	1597.7	711.1	196.4
			frecuencias
		especies e _u	196.4
		S ₁	99.3
		S ₂	0.0
		S ₃	0.0
		S ₄	0.0

Tabla 40 (continuación)

Campo de fuerza de Urey-Bradley modificado

A. -- $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$		frecuencias		frecuencias	
especies a_{1g}		3204.4	1279.9	411.6	
	S_1	100.0	0.0	0.0	
	S_2	0.0	98.1	1.9	
	S_3	0.0	2.4	97.6	
		3204.7	1286.0	515.2	
	S_{11}	100.0	0.0	0.0	
	S_2	0.0	96.9	3.1	
	S_3	0.0	3.7	96.3	
		3295.7	1600.8	710.7	200.6
especies e_g		3295.1	1600.2	705.2	
	S_1	99.9	0.0	0.0	
	S_2	0.2	95.2	5.2	
	S_3	0.0	2.3	98.2	
		1600.8	710.7	200.6	
	S_1	99.9	0.0	0.0	
	S_2	0.2	95.2	5.0	0.3
	S_3	0.0	2.3	97.0	1.2
	S_4	0.0	0.0	1.3	98.6

Tabla 40 (continuación)

Campo de fuerza de Urey-Bradley modificado

B.- [Hg(¹⁵ NH ₃) ₂] ²⁺		frecuencias		frecuencias			
especies a _{1g}	3201.9	1272.0	400.5	especies a _{2u}	3202.1	1277.3	503.8
S ₁	100.0	0.0	0.0	S ₁	100.0	0.0	0.0
S ₂	0.0	98.4	1.7	S ₂	0.0	97.3	2.8
S ₃	0.0	2.1	97.9	S ₃	0.0	3.2	96.7
especies e _g	3285.3	1597.8	702.7	especies e _u	3285.8	707.8	196.3
S ₁	99.9	0.0	0.0	S ₁	100.0	0.0	0.0
S ₂	0.2	95.1	5.4	S ₂	0.2	95.0	0.3
S ₃	0.0	2.4	98.1	S ₃	0.0	2.4	1.0
				S ₄	0.0	0.0	98.7

Tabla 40 (continuación)

Campo de fuerza de Urey-Bradley modificado

C.- $[\text{Hg}(\text{ND}_3)_2]^{2+}$

especies a_{1g}	frecuencias	371.7	especies a_{2u}	frecuencias	1005.0	466.3	
S_1	2295.2	990.1	S_1	2296.0	1005.0	466.3	
	99.9	0.1		99.8	0.2	0.2	
S_2	0.3	93.3	S_2	0.3	89.0	10.7	
S_3	0.2	7.2	S_3	0.3	11.5	88.3	
especies e_g	frecuencias	521.4	especies e_u	frecuencias	1155.7	531.5	180.2
S_1	2434.6	1154.3	S_1	2436.2	1155.7	531.5	180.2
	99.6	0.3		99.5	0.4	0.2	0.0
S_2	0.7	96.1	S_2	0.7	95.9	3.3	0.8
S_3	0.1	1.5	S_3	0.1	1.5	95.7	3.3
			S_4	0.1	0.3	3.6	96.1

4.- ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Las frecuencias calculadas con los campos potenciales refinados son en general bastante próximas a los valores experimentales y la matriz de distribución de energía potencial (tablas 16, 30 y 40) confirma la asignación propuesta en el presente trabajo, tanto para aquellas debidas a los ligantes, como para las correspondientes al esqueleto molecular.

En los complejos de Co(III) se confirma la asignación de la vibración $\nu(\text{CoN})$ de tipo E y A_1 . Por otra parte, los resultados obtenidos en las vibraciones metal-ligante de tipo A_1 indican que la frecuencia Co-N axial es mayor que la ecuatorial. El análisis vibracional también confirma la asignación experimental de las bandas atribuidas a los estiramientos Co-Cl y Co-Br.

En las vibraciones de tipo E, se observa que los picos menos energéticos correspondientes a las deformaciones NCoN y NCoX tienen un alto grado de acoplamiento, tanto en el modelo simplificado CoN_5X como en la molécula completa. Se confirma de esta manera la duda de Loehr y col. (22) respecto a la asignación experimental de estas vibraciones.

En cuanto al complejo de Hg (II), el tratamiento de coordenadas normales muestra que la banda a aproximadamente 513 cm^{-1} es debida al estiramiento Hg-N asimétrico, confirmando la hipótesis de Bertin y col.(26) en la controversia con Clark y Williams (27) respecto a la asignación de esta banda. Se confirma también la asignación de la banda cerca de los 200 cm^{-1} al doblamiento NHgN. Por otra parte, este análisis ha permitido diferenciar entre modos fundamentales y sobretonos del complejo de Hg(II).

El análisis de las constantes de fuerza obtenidas en el presente trabajo, indica que la correspondiente al estiramiento NH disminuye de 6.46 mdin/A en el amoniaco gaseoso (55) a aproximadamente 5.9 mdin/A en los complejos de Co(III) y de Hg(II) (Tablas 28 y 37). Este resultado concuerda con la disminución en la fuerza del enlace NH como consecuencia de la unión de coordinación M-N. Esta situación se refleja en la disminución de la frecuencia $\nu(\text{NH})$ del NH_3 coordinado a Co(III) y Hg (II) con respecto a la frecuencia $\nu(\text{NH})$ del NH_3 libre (3336 cm^{-1}) (3). (Tablas 29 y 39). La disminución

de esta constante de fuerza ha sido reportada por Cyvin y col. (50,53-57) para los complejos $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ y $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{+2}$.

La constante correspondiente al doblamiento HNH (f_d), no sufre mayores cambios como consecuencia del acomplejamiento. Esta misma situación se mantiene para la constante de fuerza "rocking" HNM (f_b), por lo que podrían ser transferidas directamente o bien mantenidas constantes en el proceso de refinamiento del campo de potencial de otros complejos amminados. Por otra parte, estas constantes son comparables a las calculadas por Nakagawa y col. (15,21) para hexammincomplejos de Co(III) y diammincomplejo de Hg(II), mediante un campo de potencial de tipo Urey-Bradley modificado. Estos autores reportan el valor 0.53 mdin/A para f_d y los valores 0.13 y 0.17 para la constante "rocking" de los complejos de Hg y Co respectivamente. Una relación análoga se observa en el presente trabajo. Respecto al complejo de Hg los valores calculados para f_b en el campo general de valencia y en el de Urey-Bradley (tablas 37 y 38) son muy parecidos, aproximadamente 0.15 mdin/A. Sin embargo, Miles y col. (28) reportan el valor 0.05 para esta constante, usando un campo de potencial de Urey-Bradley.

En cuanto al esqueleto molecular de los complejos de Co (III), una comparación de la matriz F simetrizada para el modelo simplificado CoN_5X (tabla 13), muestra que la matriz refinada por el método de minimización de Rousson (46) entrega valores muy altos de los elementos fuera de la diagonal en relación a la matriz refinada por el método iterativo. Estos valores carecen de sentido físico

dado que las interacciones entre constantes de fuerza distintas deben ser mucho menores que los elementos diagonales. Por otra parte el método de minimización de Rousson conduce a una gran diferencia entre los valores de las constantes de fuerza interna correspondientes a los estiramientos Co-N axial (f_{Ra}) y ecuatorial (f_{Re}), comparados también con los obtenidos por el método iterativo, como se observa en la tabla 14. Esta misma tabla muestra que con excepción de las constantes f_{MX} , f_{Ra} y f_{Re} , los demás valores son muy parecidos en las moléculas CoN_5Cl y CoN_5Br . También se observa que la constante correspondiente a la interacción entre enlaces lineales (f_{RRO}) es mayor que aquella producida por enlaces en ángulo recto (f_{RRp}), como ha sido puntualizado anteriormente (60,61).

Dado que las constantes de fuerza obtenidas por el método iterativo son más consistentes, han sido transferidas al modelo molecular completo y usadas como matriz F_0 (inicial) en el proceso de refinamiento por el proceso iterativo. Los resultados que se observan en la tabla 28, muestran que el refinamiento conduce a un aumento de las constantes f_{Co-X} , f_{Ra} , f_{Re} , f_{RRp} y f_{RRO} , aunque se mantiene la misma tendencia. En la constante f_g , correspondiente al doblamiento NCoN, se produce una leve disminución y en la constante f_t (NCoX) la disminución es mayor.

La constante f_{CoCl} (1.50 mdin/A) mayor que la correspondiente al estiramiento Co-Br (1.41), concuerda con el criterio de electronegatividad de Watt y Klett(18) y con la secuencia de las correspondientes vibraciones, descartándose

entonces la secuencia informada en las referencias 17 y 21, según la cual la constante de fuerza del enlace Co-Br es mayor que la del enlace Co-Cl. Por otra parte los valores calculados en el presente trabajo son comparables a los obtenidos para tetrahalometalatos de Co (II) por Edwards y col. (58), quienes informan los valores 1.51 y 1.30 mdin/A para las constantes $f_{\text{Co-Cl}}$ y $f_{\text{Co-Br}}$, respectivamente. Otras constantes que pueden ser comparadas con las del presente trabajo son las dadas por Baranofskii y Mazo (23). Estos autores reportan una secuencia correcta ($f_{\text{Co-Cl}} = 0.94$ mdin/A, $f_{\text{Co-Br}} = 0.79$ mdin/A). Los valores pequeños para estas constantes comparadas con los dados en la tabla 28, puede deberse al procedimiento muy simple usado, que considera solamente las masas del metal y el halógeno.

En cuanto al enlace Co-N, la tabla 28 muestra que la constante de fuerza ecuatorial (f_{Re}) es mayor que la axial (f_{Ra}) (1.69 y 1.72 mdin/A para el complejo CoN_5Cl y 1.68 y 1.70 mdin/A para el complejo CoN_5Br). Esta diferencia no es informada en las referencias 17 y 21, que son los únicos trabajos en que se realiza un análisis de coordenadas normales de complejos halopentaáminos de Co(III). De la literatura revisada solamente Itoh y col. (62) reportan una diferencia entre las constantes de fuerza correspondientes a los enlaces axial y ecuatorial, en un análisis vibracional de complejos halopentaaminados de Ru.

El menor valor de la constante f_{Ra} sugiere que el ligante haluro tiene un efecto translabilizador. Estos resultados están en correlación con el cálculo de orbitales mole-

culares (método INDO) realizado para estos complejos por S. Kohata (59). La correlación se puede apreciar mediante el índice E_{AB} calculado, que da la contribución del enlace A-B a la energía total de la molécula, tal como se muestra a continuación:

	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{+2}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{+2}$
E_{AB} (ev)		
Cis-Co-NH ₃	-13.24	-13.27
Trans Co-NH ₃	-12.95	-12.96
Co-X	-13.88	-13.43

Los datos dados arriba confirman también el menor valor de la constante $f_{\text{Co-Br}}$ comparada con $f_{\text{Co-Cl}}$.

Los valores obtenidos en el presente trabajo para la constante de fuerza correspondiente al estiramiento Co-N según el esquema del campo de fuerza general de valencia son mayores que el calculado en las referencias 17 y 21, usando un campo de potencial de tipo Urey-Bradley (1.07 mdin/A). Sin embargo, puede ser comparado con los valores de las constantes de fuerza reportados para el enlace Co-N en el complejo hexaaminado de Co(III) de 1.86 mdin/A (63) y en decamino- μ -peroxo-dicobalto (III) (64) de 1.63 mdin/A, donde la naturaleza del enlace Co-N es casi idéntica a la de la hexamina.

Por otra parte, el valor de $f_{\text{Co-N}}$ de este trabajo es menor que el calculado para $f_{\text{Hg-N}}$ de 2.06 mdin/A (tabla 37) y mayor que el reportado para $f_{\text{Cr-N}}$ (1.66) por

Schmidt y col. (63). Estos valores son todos comparables dado que se han obtenido en el esquema del campo de fuerza general de valencia y concuerdan con la secuencia dada por Nakamoto(3) con respecto al carácter covalente del enlace M-N, según la cual la unión Hg-N es más covalente que la Co-N, y esta a su vez mayor que la Cr-N.

Respecto a la constante $f_{\text{Hg-N}}$, los valores calculados en este trabajo según los campos de potencial general de valencia y de Urey-Bradley son muy semejantes (2.06 y 1.99 mdin/A, respectivamente). Estos resultados son parecidos al señalado por Nakagawa y col. (21) de 2.05 mdin/A, calculado con un campo de fuerza de Urey-Bradley. Sin embargo difiere bastante del calculado (0.85 mdin/A) por Miles y col. (28), también en un esquema Urey-Bradley. Desafortunadamente no se han reportado en la literatura valores de las constantes $f_{\text{Co-N}}$ y $f_{\text{Hg-N}}$ obtenidas con un campo de fuerza general de valencia, de los complejos estudiados en el presente trabajo, que permitan efectuar una adecuada comparación. Una situación similar ocurre con la constante correspondiente al doblamiento N-M-N. En el presente trabajo se han obtenido valores que no difieren mucho para los complejos de Co y Hg (0.23 y 0.19 mdin/A, respectivamente), no observándose para el complejo de Hg- diferencia entre el campo potencial general de valencia y de Urey-Bradley. En la referencia 21 se indican dos conjuntos de constantes de fuerza de tipo Urey-Bradley. Para el complejo de Hg los dos conjuntos dan el mismo valor para esta constante (0.12 mdin/A), sin embargo para el complejo hexaaminado de Co se dan dos valores muy distintos (0.40 y 0.20 mdin/A). En el trabajo de Miles y col. (28), esta constante de fuerza se ha mantenido como un

parámetro invariante (0.3 mdin/A), dado que la vibración correspondiente a la deformación NHgN no fue observada por esos autores.

Respecto a la deformación NCoX , las constantes de fuerza f_t informadas en el presente trabajo no difieren mucho en los complejos CoN_5Cl y CoN_5Br (0.15 y 0.19 mdin/A, respectivamente), en cambio Nakagawa y col.(21) reportan valores muy distintos para las constantes correspondientes a las deformaciones NCoCl y NCoBr (0.143 y 0.052 mdin/A, respectivamente).

5.- CONCLUSIONES

- 5.1. La congruencia del espectro IR de los complejos obtenidos por macrosíntesis con el de aquellos sintetizados en microescala, es un índice de la eficiencia del procedimiento de microsíntesis propuesto en el presente trabajo.
- 5.2. La sustitución isotópica en los complejos aminados de Co y Hg ha resultado útil en la asignación experimental de las bandas observadas. Esta situación es especialmente notable en el caso del complejo $[\text{Hg}(\text{}^{15}\text{NH}_3)_2]^{+2}$ cuyo espectro vibracional ha sido registrado por primera vez en este trabajo.
- 5.3. La aproximación entre las frecuencias calculadas y las experimentales es una consecuencia del campo de potencial usado.
- 5.4. El método de simetrización propuesto en el presente trabajo, permite sistematizar la construcción de las coordenadas de simetría y al mismo tiempo facilitar la transferencia de constantes de fuerza, a objeto de obtener un mejor campo de potencial.
- 5.5. En el caso de los complejos de Co, los resultados finales de las constantes de fuerza y la coincidencia entre la asignación experimental y la teórica, demuestra que el modelo simplificado CoN_5X resulta correcto para el posterior análisis de la molécula completa.
- 5.6. Las frecuencias calculadas con el campo de potencial modificado por perturbación de primer orden, son mejoradas mediante la iteración que hace uso de las frecuencias de los complejos con sustitución isotópica.

- 5.7. Los valores de las frecuencias y el campo potencial obtenidos por el método iterativo son similares a aquellos calculados por el método de cuadrados mínimos.
- 5.8. El método de minimización propuesto por Rousson para el campo potencial, aunque entrega frecuencias calculadas iguales a las experimentales, da valores de constantes de fuerza que poseen menor consistencia que los obtenidos por el método iterativo y de cuadrados mínimos.
- 5.9. Los valores de constantes de fuerza más importantes del esqueleto molecular obtenidos en este trabajo pueden ser correlacionados con el carácter covalente de los enlaces, la electronegatividad de los halógenos y con cálculos de densidades electrónicas.
- 5.10. Las constantes de fuerza calculadas con el campo potencial general de valencia obtenidas en este trabajo, sólo pueden ser comparadas con las calculadas en el esquema del campo potencial de Urey-Bradley, en el caso de aquellas que se refieran al ligante y acoplamiento ("rocking"). En cuanto al esqueleto molecular, los valores de las constantes de fuerza reportadas aquí tienen más consistencia y son menos variadas que las indicadas previamente en la literatura.

6.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- A. Werner, Z. Anorg. Chem. 3 , 267 (1893)
- 2.- H. A. D. Hill y P. Day (Editores), Physical methods in advanced inorganic chemistry, Interscience, London (1968).
- 3.- K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Chemistry, 3a. Ed. Wiley-Interscience, New York, (1978).
- 4.- H. Hallan, Vibrational Spectroscopy of Trapped Species, Wiley and Sons, New York (1973)
- 5.- P. Gans y B. C. Smith, J. Chem. Soc. 56, 4172 (1964)
- 6.- D. M. Adams, Metal-ligands and Related Vibrations, Edward Arnold, London (1967)
- 7.- S. F. A. Kettle, Spectrochim. Acta, 22, 1388 (1966)
- 8.- P. Gans, Vibrating Molecules. An Introduction to the interpretation of Infrared and Raman Spectra, Chapman and Hall Ltd. London, (1971)
- 9.- E. B. Wilson, J. C. Decius and P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw Hill, New York (1955)
- 10.- T. Shimanouchi, Physical Chemistry. An Advanced Treatise, Vol. IV, H. Eyring, J. Henderson and W. Jost, Ed. Academic Press, New York (1970).
- 11.- A. Müller en : Vibrational Spectroscopy. Modern Trends, Cap. 12, pág. 139-166. E. J. Barnes y Orville-Thomas Eds. Elsevier, Amsterdam, Oxford y New York (1977)
- 12.- K. H. Schmidt y A. Müller, Coord. Chem. Rev. 9 , 41 (1976)

- 13.- G. F. Svatos, C. Curran y J. V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.* 77 , 6159 (1955)
- 14.- D. G. Hill y A. F. Rosemberg, *J. Chem. Phys.* 22 , 148 (1954)
- 15.- S. Mizuchima, I. Nakagawa y J. V. Quagliano, *J. Chem. Phys.* 23 , 1367 (1955)
- 16.- D. B. Powell y N. Sheppard, *J. Chem. Soc.* 3108 (1956)
- 17.- T. Shimanouchi, I. Nakagawa, *Spectrochim. Acta*, 18 , 89 (1962)
- 18.- G. W. Watt y D. S. Klett, *Inorg. Chem.* 3 , 782 (1964)
- 19.- D. Nakamura, K. Ito y M. Kubo, *Inorg. Chem.* 3 , 61 (1963)
- 20.- L. Sacconi, A. Sabatini y P. Ganz, *Inorg. Chem.* 3 , 1772 (1964)
- 21.- I. Nakagawa y T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, 22, 759 (1966)
- 22.- T. M. Loehr, J. Zinich y T. V. Long II, *Chem. Phys. Letters*, 2 , 183 (1970)
- 23.- I. B. Baranovskii y G. Ya Mazo, *Russ. J. Inorg. Chem.* 17 , 870 (1972)
- 24.- G. M. Barrow, R. H. Krueger y F. Basolo, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2 , 340 (1956)
- 25.- K. Brodersen y H. G. Becker, *Chem. Ber.* 89 , 1487 (1956)
- 26.- E. D. Bertin, I. Nakagawa, S. Mizuchima, T. J. Lane y J. V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.* 80 , 525 (1958)
- 27.- R. J. Clark y C. S. Williams, *J. Chem. Soc. A* , 1425 (1966)
- 28.- M. G. Miles, J. H. Patterson, C. W. Hobbs, M. J. Hopper, J. Overend y R. S. Tobias, *Inorg. Chem.* 7 , 1721 (1968)

- 29.- P. O. Löwdin, Rev. Mod. Phys. 36 , 1966 (1964)
- 30.- Y. N. Panchenko, G. S. Koptev, N. F. Stepanov y U. M. Tatievskii, Opt. Spectr. 25 , 350 (1968)
- 31.- C. Téllez, Tesis, Universitat Dortmund, Alemania Federal 1978.
- 32.- G. G. Schlessinger, Inorganic Laboratory Preparations, Chem. Publishing Co. Inc., New York 1962.
- 33.- T. J. Lane, D. N. Sen y J. V. Quagliano, J. Chem. Phys. 22 , 1855 (1954)
- 34.- G. F. Svatos, D. M. Sweeny, S. Mizuchima, C. Curran y J. V. Quagliano, J. Am. Chem. Soc. 79 , 3313 (1957)
- 35.- M. J. Cleare, H. P. Fritz y W. P. Griffith, Spectrochim. Acta 28A, 2013 (1972)
- 36.- M. W. Bee, S. F. A. Kettle y D. B. Powell, Spectrochim. Acta 30A , 139 (1974)
- 37.- C. Téllez, Semina, 6, 73 (1980)
- 38.- O. Redlich, Z. Phys. Chem. (B), 28 , 371 (1935)
- 39.- Citado por W. R. Angus, C. R. Bayley, J. B. Hale, C. K. Ingold A. H. Leckie, C. G. Raisin, J. W. Thompson y C. L. Wilson en J. Chem. Soc., 971 (1936)
- 40.- A. L. Geddes y G. L. Bottger, Inorg. Chem. 7 , 802 (1968)
- 41.- A. J. P. Alix, H. H. Eysel, B. Jordanov, R. Kebabcioglu , N. Mohan y A. Müller, J. Mol. Struct. 27 , 1 (1975)
- 42.- Y. Morino y K. Kuchitsu, J. Chem. Phys., 20 , 1809 (1952)
- 43.- E. P. Wigner, Group Theory, Academic Press Inc. New York 1960.

- 44.- D. F. McIntosh y K. H. Michaelian, *Can. J. Spectr.* 24 , 35 (1979)
- 45.- H. Fuhrer, V. B. Kartha, K. G. Kidd, P. G. Krueger y H. H. Mantsch, *NRCC, Bulletin No. 15*, 1976.
- 46.- R. Rousson y P. Nectoux , *J. Mol. Spectr.* 59 , 1 (1976)
- 47.- J. M. Terrase, H. Poulet y J. P. Mathieu, *Spectrochim. Acta*, 20 , 305 (1964)
- 48.- H. Block, *Trans. Faraday Soc.*, 55 , 857 (1959)
- 49.- S. J. Cyvin, L. Schäfer y J. Brunvoll, *Tetrahedron* , 27 , 6177 (1971)
- 50.- S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, R. Andreassen y A. Müller, *J. Mol. Struct.*, 25 , 141 (1975)
- 51.- N. N. Lipscomb, *Analyt. Chem.* 25 , 737 (1953)
- 52.- S. J. Cyvin, L. Lyham , *J. Mol. Struct.* 25 , 151 (1975)
- 53.- S. J. Cyvin, B. N. Cyvin y I. Hargithai, *J. Mol. Struct.* 23 , 385 (1974)
- 54.- B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, K. H. Schmidt, W. Wiegeler y A. Müller, *J. Mol. Struct.* 30, 315 (1976)
- 55.- B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, K. H. Schmidt y A. Müller, *J. Mol. Struct.* 32 , 269 (1976)
- 56.- A. J. P. Alix, M. Manfait, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, B. J. Van der Veken y T. Theophanides, *J. Chim. Phys.* 77 , 367 (1980)
- 57.- A. J. P. Alix, M. Manfait, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, K. H. Schmidt y A. Müller, *J. Chim. Phys.* 76 , 475 (1979)

- 58.- H. Edward, L. A. Woodward, M. J. Gall, M. Ware, Spectrochim. Acta 26A , 287 (1970)
- 59.- S. Kohata, comunicación privada.
- 60.- K. Christie, E. C. Curtis y C. J. Schack, Spectrochim. Acta 33A , 69 (1977)
- 61.- D. F. Smith y G. M. Begun , J. Chem. Phys. 43, 2001 (1965)
- 62.- N. Itoh, S. Kohata y A. Ohyoshi, Spectrochim. Acta 36A , 433 (1980)
- 63.- K. H. Schmidt y A. Müller, Inorg. Chem. 14 , 2183 (1975)
- 64.- S. Ikawa, K. Hasebe y M. Kimura, Spectrochim. Acta 30A, 131 (1974)