

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO VIBRACIONAL DOS COMPLEXOS
[Co (NH₃)₅ X] X₂ (X = Cl, Br) COM SUBSTITUIÇÃO ISOTÓPICA H/D.(I):
ANÁLISE DA REGIÃO DE BAIXA ENERGIA**

GUILLERMO DÍAZ F.*
CLAUDIO A. TÉLLEZ S.**

RESUMO

Os espectros infravermelhos dos complexos [Co (NH₃)₅ X] X₂ (X = Cl, Br) com substituição isotópica H/D, têm sido registrados nas regiões de baixa energia. Discute-se a atribuição vibracional dos modos metal-ligante e determinam-se por diferentes procedimentos de cálculo as constantes de força do esqueleto dos complexos.

INTRODUÇÃO

SHIMANOUCI & NAKAGAWA⁽¹³⁾, tem registrado o espectro infravermelho dos complexos cloro e bromo de pentamincobalto (III) até os 250cm⁻¹, indicando bandas de absorção aos 487, 479 (Cl), 487 (Br), 283 (Cl), 457(C1), 462(Br), 325(C1) e 324 cm⁻¹ (Br). As bandas de maior energia neste conjunto de frequências tem sido atribuídas aos modos vibracionais $\nu(\text{Co-X})$ (X = Cl, Br). Aquelas que situam-se na região dos 460 cm⁻¹, tem sido atribuídas aos modos vibracionais de estiramento $\nu(\text{Co-N})$ duplamente degenerados (simetria E) e as que localizam-se perto dos ~ 300 cm⁻¹ tem sido consideradas como pertencentes ao modo $\delta(\text{NCoN/NCoX})$. Com o propósito de confirmar a atribuição das bandas, estes autores desenvolveram a análise de coordenadas normais para o esqueleto molecular considerando aos ligantes NH₃ como massas puntuais (17u.m.a.). No esquema do campo de potencial de Urey Bradley obtiveram as constantes de força 1,97 e 2,53 mdyn/Å para os estiramento Co-C1 e Co-Br respectivamente.

A sequência destes valores foi questionada por WATT & KLETT⁽¹⁵⁾ devido a que não existe correlação com a eletronegatividade dos halogênios. A atribuição das bandas para os modos vibracionais $\nu(\text{Co-X})$ também foi criticada por estes autores indicando que não há argumentos para a existência de duas bandas para o modo de

estiramento $\nu(\text{Co-Cl})$, resultando ainda surpreendente que os modos de estiramento $\nu(\text{Co-X})$ (X = Cl, Br), possuam a mesma energia. Por outro lado, as frequências atribuídas a estes modos é elevada comparada com valores observados para os halometalatos⁽⁹⁾. Baseado nestas considerações WATT & KLETT⁽¹⁵⁾ atribuem a banda aos 283cm⁻¹ à vibração $\nu(\text{Co-Cl})$ e postulam que a correspondente ao modo $\nu(\text{Co-Br})$ deve situar-se baixo 250 cm⁻¹.

Os argumentos expostos anteriormente foram confirmados no trabalho de SACCONI et alii⁽¹²⁾, os quais atribuem as frequências aos ~ 500cm⁻¹ como pertencentes aos modos de estiramento $\nu(\text{Co-N})$ e as bandas aos ~ 300cm⁻¹ pertencentes aos modos de deformação angular $\delta(\text{NCoN})$. As bandas aos 284 e 205 cm⁻¹ atribuíram-se aos modos de estiramento $\nu(\text{Co-Cl})$ e $\nu(\text{Co-Br})$, respectivamente.

NAKAGAWA et alii⁽⁷⁾ não reportam a banda correspondente ao modo de estiramento $\nu(\text{Co-N})$ do plano equatorial dos complexos halopentaminados de Co(III) e também não informam a frequência vibracional correspondente ao modo vibracional de deformações $\delta(\text{NCoN/NCoBr})$. Em geral, os valores observados por estes autores na região de baixa energia são menores que os indicados por SACCONI et alii⁽¹²⁾. Por outra parte, as frequências propostas para os modos de estiramento $\nu(\text{Co-N})$ no complexo bromado são maiores que no complexo clorado, ao

invés do informado na referência (12). O campo de potencial usado (Urey-Bradley), conduz a valores de frequências que resultam em alguns casos muito diferentes das experimentais, por outra parte, as constantes de força correspondentes aos estiramentos Co-C1 e Co-Br de 0.91 e 1.03 mdyn/Å respectivamente, estão na mesma sequência que foi questionada na referência (15).

LOHER et alii⁽⁶⁾ informaram o espectro Raman-laser para o complexo [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂, observando bandas correspondentes aos modos $\nu(\text{Co-N})$ e $\delta(\text{NCoN})$ de simetrias B₁ e B₂ respectivamente, fato que proporciona um elemento de juízo para a atribuição de outras bandas. Este autores consideram duvidosa a atribuição das deformações angulares na classe de simetria E, $\delta(\text{NCON/NCoCl})$ e $\delta(\text{NCoN})$, no entanto atribuem iguais valores de frequências Raman para os modos $\delta(\text{NCoN/NCoCl})$ (A₁) e $\delta(\text{NCoN})$ (B₂). Uma situação similar se produz nas bandas atribuídas aos modos $\nu(\text{Co-N})$ (A₁) e $\nu(\text{Co-N})$ (E). No espectro IV as frequências atribuídas aos modos normais $\delta(\text{NCoN})$ coincidem com as informadas por SACCONI et alii⁽¹²⁾.

BARANOVSKII & MAZO⁽¹⁾ registram na região de baixa energia o espectro IV para os complexos cloro e bromopentamincobalto (III) e seus deuteroisótopos. Estes autores reportam somente frequências correspondentes aos modos de deformação angular $\delta(\text{NCoN})$

* M.Sc. — Profesor del Departamento de Ciencias Naturales. Academia Superior de Ciencias Pedagógicas de Valparaíso. Valparaíso - Chile.
** Dr. rer. nat. — Professor Adjunto do Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina.

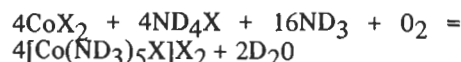
e ao estiramento $\nu(\text{Co-X})$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).

O objetivo deste trabalho centraliza-se na intenção de correlacionar nos complexos de Co (III) pentaminados, a constante de força correspondente à ligação Co-X ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) de acordo com a eletronegatividade do halogênio, tentar resolver as controvérsias na atribuição dos modos normais pertencentes ao esqueleto destes complexos e proporcionar o conjunto de constantes de força para os modos vibracionais nas classes de simetria A_1 e E, para um estudo posterior do sistema na sua totalidade.

EXPERIMENTAL

a) Síntese

A síntese dos complexos realizou-se de acordo com os métodos descritos na literatura (14). Para o preparo em microquantidades dos complexos isótopo-deuterados, a sequência de reação pode formular-se como:



Precauções adicionais:

i) obtenção de CoCl_2 e CoBr_2 anidros

ii) Secagem do O_2 no processo de oxidação

iii) Trabalho em atmosfera inerte. Os isótopos deutero-substituídos foram obtidos usando os seguintes reagentes: DCl (20% em D_2O , 99% pureza), D_2O (99,8% pureza), ND_4Cl (98% pureza) dos laboratórios ALFA. ND_4Br (98% pureza), ND_4OD (26% solução em D_2O , 99% deuteração), DBr (47% solução em D_2O , 99% deuteração) dos laboratórios ALDRICH.

Os espectros foram registrados num espectrofotômetro Perkin-Elmer 180. Na faixa de baixa energia 550-120 cm^{-1} , os espectros foram registrados num espectrofotômetro Far-IR da firma HITACHI.

b) Análise dos espectros infravermelho na região de baixa energia.

Nas regiões de menor energia, as bandas destes complexos são de intensidade fraca para os modos de estiramento $\nu(\text{Co-N})$ e de fraca intensidade para os modos de deformação angular adscritos na classe de simetria E. O deslocamento por deuteração acontece com diferenças de número de ondas menores comparado às bandas dos ligantes. Estas vibrações são atribuídas às ligações

metal-ligante. Nas figuras 1 e 2 observa-se o detalhe das bandas em escala expandida para os complexos Cl/H e Br/H .

Em torno dos 500 cm^{-1} aparecem três bandas que são atribuídas aos modos de estiramento $\nu(\text{Co-N})$. As bandas de maior energia aos 497 cm^{-1} para o complexo Cl/H e aos 492 cm^{-1} para o complexo Br/H (fig. 1) tem sido atribuída aos modos vibracionais de estiramento assimétrico $\nu(\text{Co-N})$ (E), que acontecem no plano equatorial na estrutura do cátion complexo, indicando acordo com as atribuições dadas nas referências 6 e 7. As bandas de menor energia na região dos 500 cm^{-1} correspondem aos modos $\nu(\text{Co-N})$ (A_1) axial e $\nu(\text{Co-N})$ (A_1) equatorial.

As bandas pertencentes ao modo de deformação angular $\delta(\text{NCoN})$ localizam-se sob 350 cm^{-1} . No presente trabalho tem se registrado uma banda aos 328 cm^{-1} para o complexo Cl/H e aos 321 cm^{-1} para o complexo Br/H (Fig. 2), que tem sido atribuídas ao modo $\delta(\text{NCoN/NCoX})$ (A_1). A respeito, LOEHR et alii⁽⁶⁾ tem atribuído este modo vibracional no complexo Cl/H a uma banda observada aos 330 cm^{-1} . Por outro lado, NAKAGAWA et alii⁽⁷⁾ atribuem este modo às bandas no IV aos 325 cm^{-1} e 319 cm^{-1} para os complexos Cl/H e Br/H , respectivamente.

Como se observa na fig. 2, o complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ possui uma banda localizada aos ~ 280 cm^{-1} . A substituição de Cl por Br produz o desaparecimento desta banda e observa-se uma nova em torno dos ~ 200 cm^{-1} no complexo Br/H . Este deslocamento previsto teoricamente é confirmado também em outros halocomplexos (1, 2, 3, 8, 9), fato que confirma a atribuição destas bandas ao estiramento $\nu(\text{Co-X})$ (A_1) ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).

Na figura 2, observa-se que a banda ~ 280 cm^{-1} no complexo Cl/H possui três componentes, devido provavelmente à sobreposição dos modos $\delta(\text{NCoN/NCoCl})$ (E). O pico central de maior intensidade (283 cm^{-1}) atribui-se ao modo $\nu(\text{Co-Cl})$ e os picos laterais aos 289 cm^{-1} e 275 cm^{-1} atribuem-se tentativamente aos modos $\delta(\text{NCoN/NCoCl})$ (E). No entanto, no complexo Br/H , a banda pertencente ao modo $\nu(\text{Co-Br})$ acha-se deslocada a regiões de mais baixa energia. Observa-se no contorno da banda aos 321 cm^{-1} dois ombros de intensidade fraca aos 289 cm^{-1} e 274 cm^{-1} os que se atribuem tentativamente aos modos degenerados $\delta(\text{NCoN/NCoBr})$ (E).

Em regiões de menor energia, observa-se bandas intensas nos 150 cm^{-1} e 122 cm^{-1} nos complexos Cl/H e Br/H , respectivamente. Estas bandas são atribuídas a modos reticulares devido ao pouco deslocamento por deuteração e ao efeito que tem sobre elas o contra-íon. Na banda aos 150 cm^{-1} , do complexo Cl/H , observa-se um ombro aos 198 cm^{-1} o qual é atribuído tentativamente à deformação angular $\delta(\text{NCoN})$ (E). LOEHR et alii⁽⁶⁾, tem atribuído uma banda aos 219 cm^{-1} para o modo fundamental $\delta(\text{NCoN})$ (E). De acordo com isto, o ombro que aparece aos ~ 195 cm^{-1} no complexo Br/H , poderia em princípio e com certas reservas ser atribuído ao modo $\delta(\text{NCoN})$ (E).

No complexos Cl/D e Br/D as bandas atribuídas aos modos de estiramento Co-N, tanto na classe de simetria A_1 quanto na classe E, aparecem com contorno similar à dos complexos Cl/H e Br/H , observando-se melhor esta semelhança para o complexo Br/D .

A atribuição para os modos $\nu(\text{Co-X})$ nos complexos deuterados não oferece dificuldades, porém a atribuição para os dois modos de deformação angular $\delta(\text{NCoN/NCoX})$ (E) é incerta. As bandas para os modos de deformação angular $\delta(\text{NCoN/NCoX})$ (A_1), são porém claramente distinguíveis.

As frequências vibracionais correspondentes aos diferentes modos vibracionais metal-ligante dos complexos $[\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}]_2$ ($Y = \text{H}, \text{D}; X = \text{Cl}, \text{Br}$) apresentam-se na Tabela 1.

ANÁLISE DE COORDENADAS NORMAIS PARA O ESQUELETO $[\text{MY}_5\text{X}]^{2+}$ ($Y = \text{NH}_3, \text{ND}_3$)

a) Generalidades

As coordenadas de simetria usadas na análise de coordenadas normais foram reportadas anteriormente na literatura (13,4). Para o esqueleto $[\text{MY}_5\text{X}]^{2+}$, assumindo simetria C_{4v} , os diferentes modos vibracionais classificam-se de acordo com a representação irreduzível:

$$\Gamma C_{4v} = 6A_1 + 3B_1 + B_2 + 4E,$$

indicando a existência de três modos redundantes relacionados com as variações angulares e agrupados na representação $2A_1 + B_1$.

Os parâmetros geométricos usados na análise de coordenadas normais foram: $d(\text{Co-N}) = 1.90 \text{ \AA}$, $d(\text{Co-Cl}) = 2.36 \text{ \AA}$,

$d(\text{Co-Br}) = 2.36 \text{ \AA}$ e ângulos de 90° entre as diferentes ligações (5).

As matrizes G simetrizadas foram calculadas mediante um programa de computação desenvolvido por FUHRER et alii⁽⁵⁾.

b. Construção da Matriz F inicial e refinamento do Campo de potencial.

Os valores da matriz F_0 inicial obtidos mediante a relação:

$$F_{ij} = \lambda_i / G_{ij}$$

onde $\lambda_i = 0,589141 \times 10^{-6} \nu_i^2$ (ν_i em cm^{-1}), com exceção do elemento F_{44} (E), para o qual foi transferido o valor da constante de força correspondente ao modo vibracional da banda $B_2(\text{R})$, registrada por LOEHR et alii⁽⁶⁾. A matriz inicial F_0 tem sido refinada indistintamente por dois procedimentos: O método iterativo autoconsistente (10) que faz uso das frequências experimentais dos diferentes derivados isotópicos, e o procedimento estatístico proposto por ROUSSON et alii⁽¹¹⁾ que permite ajustar as frequências calculadas as experimentais. O objetivo de usar estes dois procedimentos é comparar seus resultados e transferir as constantes de força finais que possuam maior sentido físico ao esqueleto do complexo para um estudo posterior do sistema total.

Na tabela 2, comparam-se constantes de força iniciais com as refinadas pelos dois métodos. A Tabela 3, apresenta as frequências calculadas com cada um dos conjuntos de constantes de força e na Tabela 4, indica-se as matrizes da distribuição da energia potencial para as diferentes espécies isotópicas.

CONCLUSÕES

A análise de coordenadas normais revela que os modos vibracionais $\nu(\text{Co-N})$ (A_1) axiais possuem maior energia que os modos $\nu(\text{Co-N})$ (A_1) equatoriais, tanto nos cloro, quanto nos bromopentamin complexos de Co(III) , porém apresentam um certo grau de acoplamento com os modos de deformação angular $\delta(\text{NCoN/XCoN})$, no entanto os modos $\nu(\text{Co-X})$ apresentam-se puros. Referente aos modos $\nu(\text{Co-X})$ a análise revela que estes são os de mais baixa energia, confirmando a atribuição vibracional de SACCONI et alii⁽¹²⁾. Na classe de simetria E, os modos energeticamente superiores correspondem à vibração assimétrica $\nu(\text{Co-N})$ equatorial, apresentando acoplamento com os modos de deformação angular $\delta(\text{NCoN/XCoN})$ e $\delta(\text{NCoN})$. Por sua

vez, os diferentes modos de deformação angular $\delta(\text{NCoN/XCoN})$ apresentam forte acoplamento, devido provavelmente, à proximidade dos seus estados energéticos. Os modos de menor energia dentro da classe de simetria E são atribuídos em maior percentagem à deformação angular $\delta(\text{NCoN})$ equatorial.

Referente às constantes de força, as calculadas no presente trabalho para a ligação Co-X ($X = \text{Cl, Br}$) estão em correta relação ao critério da eletronegatividade do halogênio. Revela-se ademais que as constantes de força correspondentes as ligações Co-N equatoriais são ligeiramente maiores que as corres-

pondentes ligações Co-N axiais, tanto nos cloro quanto nos bromopentamin complexos de Co(III) . Uma explicação para este fato, reside provavelmente na diferente participação dos orbitais do Cobalto na formação das ligações químicas.

Com relação aos procedimentos de cálculos usados no presente trabalho, o método iterativo autoconsistente⁽¹⁰⁾ proporciona constantes de força mais consistentes que o método de minimização de ROUSSON⁽¹¹⁾ que gera valores muito elevados para as constantes de força de interação nas matrizes F simetrizadas.

TABELA 1. - Espectro IV na região de baixa energia para os complexos $[\text{Co}(\text{NY}_3)_5\text{X}] \text{X}_2$ ($\text{Y} = \text{H,D}; \text{X} = \text{Cl, Br}$) (cm^{-1}). Atribuição aproximada.

		Cl(H)	Cl(D)	Br(H)	Br(D)
A_1	$\nu(\text{Co-N})$	$488,5 \pm 0,5$	$452,0 \pm 1,0$	$479,0 \pm 0,5$	$444,0 \pm 0,5$
	$\nu(\text{Co-N})$	$464,5 \pm 0,5$	$428,0 \pm 1,0$	$454,0 \pm 0,5$	$419,6 \pm 0,5$
	$\nu(\text{Co-X})$	$283,0 \pm 1,0$	$275,0 \pm 1,0$	$199,0 \pm 0,5$	$193,1 \pm 0,5$
	$\delta(\text{NCoN/NCoX})$	$328,5 \pm 0,5$	$298,0 \pm 1,0$	$321,0 \pm 0,5$	$287,3 \pm 0,5$
E	$\nu(\text{Co-N})$	$497,0 \pm 0,5$	$458,0 \pm 1,0$	$492,5 \pm 0,5$	$453,5 \pm 1,0$
	$\delta(\text{NCoN/NCoX})$	$289,0 \pm 1,0$	$(250,0) ?$	$284,0 \pm 2,0$	$(272,0) ?$
	$\delta(\text{NCoX/NCoN})$	$275,0 \pm 1,0$	$235,0 \pm 2,0$	$274,0 \pm 2,0$	$(258,0) ?$
	$\delta(\text{NCoN})$	$198,0 \pm 5,0$	$171,0 \pm 5,0$	$(195,0) ?$	$(165,0)^a$

(a) Suposta

TABELA 2 - Constantes de força de simetria do esqueleto $[\text{CoN}_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$)
Matrizes F refinadas pelo método iterativo autoconsistente (10)

	$[\text{CoN}_5\text{Cl}]^{2+}$				$[\text{CoN}_5\text{Br}]^{2+}$			
	S_1	S_2	S_3	S_4	S_1	S_2	S_3	S_4
A_1	1.3635	0.0	0.0	0.3533	1.2466	0.0654	0.0	0.2141
		1.6133	0.0	-0.0902		1.5734	0.0	-0.0547
			2.1638	0.0			2.0733	0.0
				1.1746				1.0300
E	1.3168	0.0140	0.0	-0.0300	1.3874	0.0550	0.0712	-0.1220
		0.7536	0.0300	-0.0370		0.8411	0.11.78	-0.0752
			1.0020	-0.0400			1.2447	-0.0196
				0.9131				0.9702

Matrizes F refinadas pelo procedimento de minimização (11)

	$[\text{CoN}_5\text{Cl}]^{2+}$				$[\text{CoN}_5\text{Br}]^{2+}$			
	S_1	S_2	S_3	S_4	S_1	S_2	S_3	S_4
A_1	1.6800	0.3878	0.2700	0.3456	1.3678	0.4564	0.3214	0.2867
		1.7234	0.2345	0.1342		1.4812	0.5267	0.4532
			2.2700	0.4590			2.2310	0.2344
				1.1800				1.0500
E	1.6134	0.2567	0.2310	0.1234	1.4100	0.1345	0.2343	0.4123
		0.7489	0.1034	0.0987		1.2550	0.4845	0.2145
			1.0300	0.1008			1.3045	0.1345
				0.9531				0.9809

Unidades: (Estiramentos, mdyn/\AA ; deformações angulares, mdyn. \AA)
Coordenadas: $S_1(A_1)$, estiramento Co-X ($X = \text{Cl, Br}$); $S_2(A_1)$, estiramento Co-N axial; $S_3(A_1)$, estiramento Co-N equatorial; $S_4(A_1)$, deformação angular NCoN/NCoX ; $S_1(E)$, estiramento Co-N equatorial; $S_2(E)$, deformação angular NCoN/NCoX ; $S_3(E)$, deformação angular NCoN/NCoX ; $S_4(E)$, deformação angular NCoN .

TABELA 3 - Freqüências observadas e calculadas segundo os diferentes campos de força para os complexos $[\text{CoN}_5\text{X}]^{2+}$ (X = Cl, Br) (cm^{-1}).

	$[\text{CoN}_5\text{Cl}]^{2+}$				ISOTOPOS: H				$[\text{CoN}_5\text{Br}]^{2+}$			
	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d
A ₁	522.1	515.8	480.2	488.5	507.8	500.7	471.9	479.0	464.3	464.0	464.4	464.5
	464.3	464.0	464.4	464.5	453.9	454.0	454.6	454.0	321.2	322.0	323.2	328.2
	321.2	322.0	323.2	328.2	301.3	310.0	313.4	321.0	226.6	250.0	281.1	283.0
	226.6	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
	308.1	300.9	279.6	289.0	315.2	310.7	288.2	284.0	269.7	271.6	273.8	275.0
	269.7	271.6	273.8	275.0	265.6	270.0	276.3	274.0	205.5	200.8	199.3	198.0
	205.5	200.8	199.3	198.0	186.9	190.0	195.6	195.0				
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
	425.2	422.0	432.5	428.0	418.0	419.0	419.8	419.6	300.5	301.0	301.4	298.0
	300.5	301.0	301.4	298.0	271.3	275.9	270.0	287.3	213.0	250.5	273.9	275.0
	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
	275.5	260.7	246.7	250.0	295.4	270.7	277.5	272.0	223.5	227.5	235.9	235.0
	223.5	227.5	235.9	235.0	250.3	255.9	260.6	258.0	180.4	175.8	168.3	171.0
	180.4	175.8	168.3	171.0	160.3	162.9	165.8	165.0				

a: Freqüências calculadas com campo de força inicial
 b: Perturbação 1a. ordem
 c: Método iterativo autconsistente (10)
 d: Freqüências experimentais (iguais as calculadas pelo método de minimização (11))

TABELA 4. - Distribuição da energia potencial: $[\text{CoN}_5\text{X}]^{2+}$ (X = Cl, Br)

	$[\text{CoN}_5\text{Cl}]^{2+}$					$[\text{CoN}_5\text{Br}]^{2+}$				
	Freq.	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	Freq.	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
A ₁	488.0	0.07	0.79	0.0	0.14	479.0	0.04	0.80	0.0	0.15
	464.0	0.0	0.0	1.0	0.0	454.0	0.0	0.0	1.0	0.0
	328.0	0.02	0.18	0.0	0.79	321.0	0.07	0.19	0.0	0.74
	283.0	0.91	0.02	0.0	0.06	199.0	0.88	0.0	0.0	0.11
E	497.0	0.81	0.0	0.09	0.09	498.5	0.85	0.0	0.08	0.06
	289.0	0.11	0.44	0.26	0.17	284.0	0.13	0.21	0.32	0.32
	275.0	0.06	0.42	0.01	0.50	274.0	0.0	0.48	0.0	0.50
	198.0	0.0	0.12	0.63	0.23	195.0	0.0	0.20	0.59	0.20
A ₁	452.0	0.05	0.81	0.0	0.14	444.6	0.02	0.82	0.01	0.14
	428.0	0.0	0.0	1.0	0.0	419.6	0.0	0.0	1.0	0.0
	298.0	0.01	0.19	0.0	0.79	287.3	0.05	0.21	0.02	0.72
	275.0	0.95	0.02	0.0	0.03	193.0	0.83	0.03	0.0	0.10
E	458.0	0.80	0.0	0.10	0.09	453.5	0.87	0.0	0.06	0.08
	250.0	0.10	0.45	0.24	0.19	272.0	0.15	0.19	0.30	0.34
	235.0	0.04	0.44	0.0	0.51	258.0	0.0	0.40	0.0	0.60
	171.0	0.0	0.10	0.65	0.23	165.0	0.0	0.18	0.60	0.22

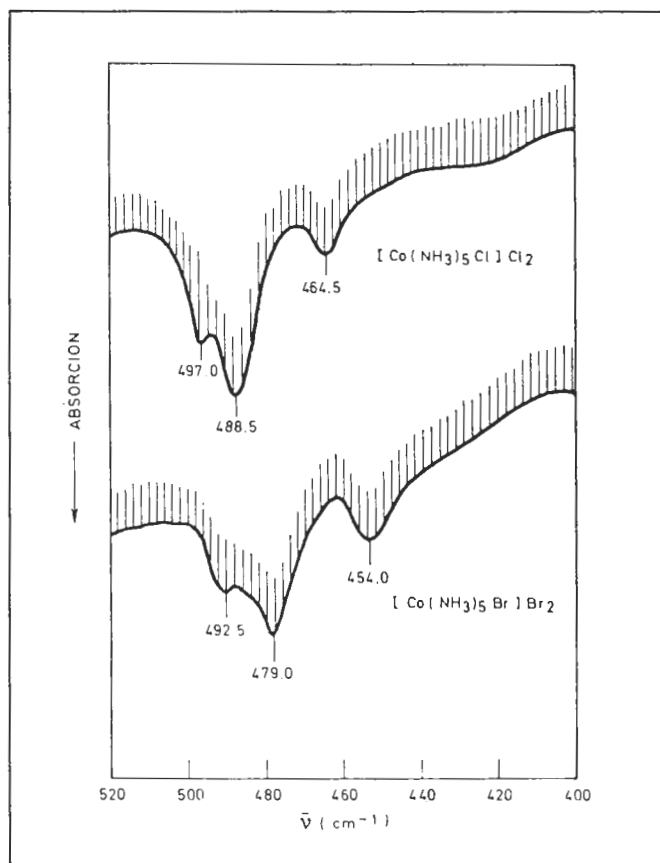


Figura 1. Bandas correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{Co-N})$. A semelhança em forma e intensidade é um índice de complexos isoestruturais.

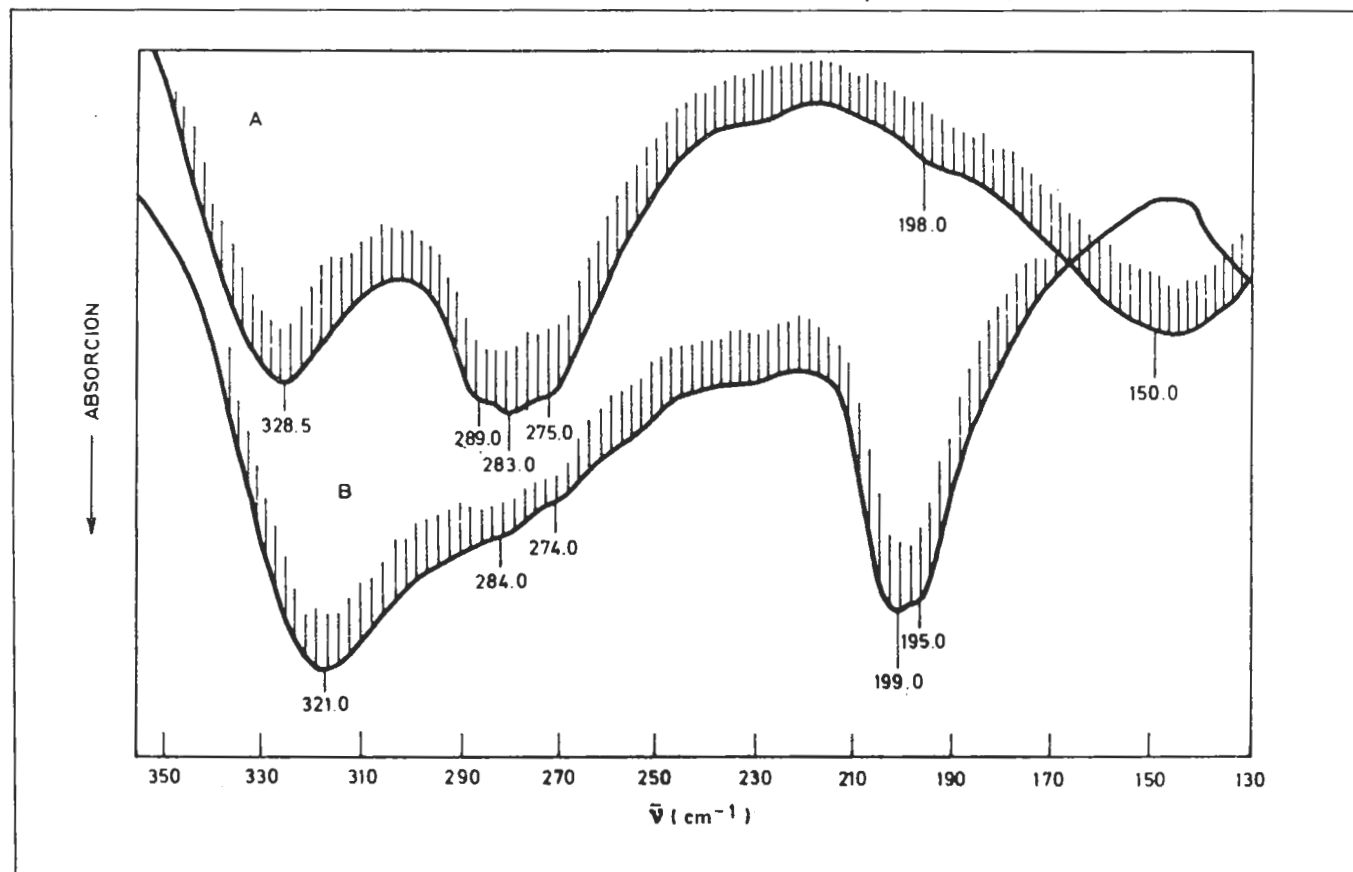


Figura 2 - Bandas correspondentes aos modos $\delta(\text{NCoN})$, $\nu(\text{Co-X})$ e modos reticulares. A: $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl} \cdot \text{Cl}_2$. B: $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br} \cdot \text{Br}_2$.

ABSTRACT

The infrared spectra of the complexes $[Co(NH_3)_5X]X_2$ ($X = Cl, Br$) with H/D isotopic substitution have been recorded in the regions of low energy. The assignment of the vibrational metal-ligand modes have been discussed and the force constants for the framework of these complexes were calculated using different procedures of calculus.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Serviço de Desenvolvimento Científico, Artístico y de Cooperación Internacional de la Universidad de Chile, pelo financiamento otorgado. C.T. agradece à Coordenadoria de Pesquisa e Pós-Graduação (CPG) da Universidade Estadual de Londrina pelo apoio recebido, (Projeto protocolado sob o n. 70.651/80).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) BARANOVSKII, I.B.; MAZO, G.Y. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 17 (870): 1972.
- 2) BEE, M.V.; KETTLE, S.F.A.; POWELL, L.D.B. *Spectrochim. Acta.*, 30(A) (139): 1974.
- 3) CLEARE, M.J.; FRITZ, H.P. GRIFFITH W.P. *Spectrochim Acta.*, 28(2013) 1972.
- 4) DÍAZ, F.G.; TÉLLEZ, S.C. *Semina.*, 7(2): 127-130, 1981.
- 5) FUHRER, H.; KARTHA, V.B.; KIDD, K.G.; KRUEGER, P.G.; MANTSCH, H.H. *NRCC. Bulletin*, (15): 1976.
- 6) LOEHR, T.M.; ZINICH, J.; LONG, T.V. *Chem. Phys. Letters.*, 2(183): 1970.
- 7) NAKAGAWA, I.; SHIMANOUCI, T. *Spectrochim. Acta.*, 22(759): 1966.
- 8) NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2. ed. Wiley, New York, 1970.
- 9) NAKAMURA, D.; ITO, K.; KUBO, M. *Inorg. Chem.*, 3(61): 1963.
- 10) PANCHENKO, Y.N.; KOPTEV, G.S.; STEPANOV, N.F.; TATIEVSKII, V.M. *Opt. Spectrosc.*, 25(350): 1968.
- 11) ROUSSON R.; NECTOUX, P. *J. Mol. Spectroscopy.*, 59(1): 1976.
- 12) SACCONI, L.; SABATINI, A.; GANS, P. *Inorg. Chem.* 3(1772): 1964.
- 13) SHIMANOUCI T.; NAKAGAWA, I. *Spectrochim Acta.*, 18(89): 1962.
- 14) SCHLESSINGER, G.G. *Inorganic Laboratory Preparations*. Chem. Publishing, 1962.
- 15) WATT, G.W.; KLETT, D.S. *Inorg. Chem.*, 3(782): 1964.