

ANÁLISIS DE COORDENADAS NORMALES PARA $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ Y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ CON SUBSTITUCIÓN ISOTÓPICA $^{50}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$, $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ Y H/D

CLÁUDIO TÉLLEZ*

RESÚMEN

En el problema vibracional inverso, mediante análisis de cuadrados mínimos, se ha determinado en las matrices de constantes de fuerza, las constantes más significativas para $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}$). Estos resultados se comparan con aquellos obtenidos por uso de la Teoría de Perturbaciones de Primer Orden (FOPT). Se discuten los valores de las constantes de fuerza de valencia interna $f_{(\text{MN})}$ y $f_{(\text{NH})}$.

INTRODUCCIÓN

Dentro de la validez del campo de fuerza de Urey-Bradley, se han realizado análisis de coordenadas normales para los hexammin-complejos de Cr (III) y Co (III)¹⁻⁶. En el marco del campo de fuerza de valencia general (GVFF), para la interpretación de las constantes de fuerza del esqueleto $[\text{MN}_6]^{3+}$, el modelo de masas puntuales (PMN), cuando usado junto a datos de desplazamientos isotópicos de las frecuencias vibracionales, ha suministrado resultados más fidedignos^{7, 8}. Se considera que en los iones complejos $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, los ligandos NH_3 presentan cierta libertad a través de los ejes M-N; se supone que estos iones poseen la simetría O_h . Se compara en el análisis de coordenadas normales el procedimiento de cálculo: Análisis de cuadrados mínimos (ACM) y la modificación al conjunto inicial de constantes de fuerza efectuado mediante el uso de la teoría de perturbaciones de primer orden (FOPT)⁹.

En base a la construcción del conjunto inicial de constantes de fuerza F_0 (ver sección subsiguiente) y al hecho de que dada la notable diferencia entre las frecuencias vibracionales de los ligandos y el esqueleto del complejo, es de interés comprobar si la aplicación de FOPT conduce a resultados coherentes. En el cálculo mediante ACM, se considera como datos experimentales, las frecuencias de vibración de los cationes complejos en la clase de simetría F_{1u} y los correspondientes corrimientos de frecuencias debido a sub-

titución isotópica. En FOPT se utiliza un conjunto de frecuencias para cada cación complejo.

Es de interés en el estudio del enlace metal-ligando, correlacionar las constantes de fuerza $f_{(\text{MN})}$ y $f_{(\text{NH})}$ de acuerdo a las evidencias químicas experimentales.

PARTE EXPERIMENTAL

Los hexammin-complejos de Co (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ y $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6] \text{Cl}_3$ se prepararon de acuerdo a síntesis descritas en la literatura¹⁰. Los espectros infrarrojo de los compuestos (en suspensiones de Nujol) se midieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer IR-621, calibrado de acuerdo a tablas standard¹¹. Las frecuencias de vibración correspondientes a los modos vibracionales en la especie de simetría F_{1u} dados da Tabla I, corresponden a un promedio de tres mediciones.

ANÁLISIS DE COORDENADAS NORMALES

Las vibraciones normales para los iones complejos $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{n+}$, se distribuyen en las clases de simetría del grupo puntual O_h como sigue:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{O}_h} = & 3A_{1g}(\text{R}) + A_{1u}(-) + \\ & 3E_g(\text{R}) + E_u(-) + \\ & 4F_{1g}(-) + 7F_{1u}(\text{IR}) + \\ & 4F_{2g}(\text{R}) + 4F_{2u}(-) \end{aligned}$$

Los espectros infrarrojo de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_3$ con substitución isotópica $^{50}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$ y de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ con substitución isotópica $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ fueron reportados por SCHMIDT et alii^{7, 8}. Los corrimientos de las frecuencias debido a substitución isotópica H/D son conocidos^{8, 12, 13}. Se corroboran en el presente trabajo las mediciones para $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ y $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6] \text{Cl}_3$.

En la Tabla I, se comparan las frecuencias de vibración experimentales de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ con aquellas calculadas mediante los procedimientos utilizados.

Las vibraciones normales de $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}$), en la clase de simetría F_{1u} pueden clasificarse como¹⁴:

- 1) Vibraciones de los ligandos NH_3
- 2) Vibración de acoplamiento ligando-esqueleto
- 3) Vibraciones de esqueleto.

El conjunto de coordenadas de simetría que se ha utilizado ha sido descrita por TERRASE, POULET, MATHIEU¹⁵. Como parámetros geométricos se consideran las distancias de enlace 2.06 Å para $d_{\text{Cr-N}}$ ^{16, 17}, 1.92 Å para $d_{\text{Co-N}}$ ¹⁸ y 1.0 Å para $d_{\text{N-H}}$. Los ángulos se suponen ser los de una estructura tetraédrica. Se espera que pequeñas diferencias en los valores geométricos no conduzcan a diferencias notables en los valores de las constantes de fuerza. La metodología de cálculo sigue las indicaciones pro-

*Prof. (Dr.rer.nat.) Adjunto do Departamento de Química, UEL, Paraná - Brasil.

puestas por CYVIN^{14, 19, 20}.

Se realizan las siguientes aproximaciones: En la matriz de constantes de fuerza $F(F_{1u})$, a las constantes de fuerza de interacción entre los distintos tipos de vibraciones clasificadas anteriormente se les da el valor cero. En la matriz inicial F_0 , las constantes que corresponden a los ligandos NH_3 en el complejo se traspasan del ligando libre¹⁹. La constante de fuerza "rocking" se considera como $F_{ij} = \lambda_j/G_{ij}$ y para el esqueleto, se traspasan las constantes obtenidas por la aproximación PMN^{7, 8}. Este conjunto inicial de constantes de fuerza (en total 10), se refina por ACM. En FOPT, el resultado final se obtiene mediante la ecuación matricial

$$F_f = (L_0^{-1})^t \Lambda_{exp.} (L_0^{-1})$$

donde L_0 es la matriz de los modos normales de vibración obtenidos mediante la matriz inicial de constantes de fuerza F_0 . $\Lambda_{exp.}$ es una matriz diagonal con elementos $\lambda_j = \omega_j^2 \times$

$$0.589141 \times 10^{-6}$$

Los conjuntos de constantes de fuerza finales para $[M(NH_3)_6]^{3+}$ ($M = Cr, Co$) se ilustran en la Tabla II. Las constantes de fuerza de valencia interna se dan en la Tabla III.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Las frecuencias de vibración y los corrimientos de las frecuencias debido a sustitución isotópica, calculadas, concuerdan con los valores experimentales dentro del error de determinación. Para los corrimientos de frecuencias experimentales⁷, $[^{50}Cr(NH_3)_6]^{3+} / [^{53}Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $\nu_{as}(F_{1u}) = 4.0 \pm 1.0 (cm^{-1})$ y $\delta_{as}(F_{1u}) = 3.0 \pm 1.0 (cm^{-1})$ se encuentran los siguientes valores calculados: $3.7 (cm^{-1})$ y $2.7 (cm^{-1})$ mediante FOPT; $4.0 (cm^{-1})$ y $2.6 (cm^{-1})$ respectivamente mediante ACM.

En la matriz de constantes de fuerza F_f obtenida mediante FOPT, no aparecen términos significativos fuera del

conjunto de las 10 constantes iniciales, además, los corrimientos de frecuencias debido a sustitución isotópica que involucran pequeños cambios de masa ($M/M; ^{14}N/^{15}N$), calculados, concuerdan con los observados en el rango de error experimental, lo que implica un aceptable grado de aplicabilidad de este procedimiento.

Para las constantes de fuerza de valencia interna se espera: (Compare las series de Irwing-Williams)

$$f_{(Co-N)} > f_{(Cr-N)}$$

y

$$f_{(N-N)}^{Co} < f_{(N-N)}^{Cr}$$

Estas tendencias tienen una explicación sencilla: La energía de estabilización de campo ligando para sistemas d^6 , complejos de bajo spín de Co (III), es mayor que la de los sistemas d^3 , complejos de alto spín de Cr (III). Es entonces razonable, esperar una mayor tenacidad en el enlace Co-N.

Tabla I. Frecuencias observadas y calculadas para $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ (H/D) y $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ($^{14}N/^{15}N$; H/D) (en cm^{-1}) (+).

$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$		$\Delta\nu: ([Cr(NH_3)_6]^{3+} / [Cr(ND_3)_6]^{3+})$		
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
$\nu_{as}(NH)$	3257.0 ^a	3266.2	842.0 ^a	857.3 (854.8)
$\nu_s(NH)$	3200.0 ^a	3244.6	853.0 ^{a, b}	929.6 (916.7)
$\delta_{as}(HNH)$	1603.0 ^a	1608.2	432.0 ^a	440.8 (439.4)
$\delta_s(HNH)$	1307.0 ^a	1302.8	300.0 ^a	288.1 (267.2)
$\rho_r(NH_3)$	748.0 ^a	767.9	145.0 ^a	182.2 (179.5)
$\nu_{as}(CrN)$	474.7 ^a	475.4	36.7 ^a	38.3 (47.4)
$\delta_{as}(NCrN)$	267.0 ^b	277.0	(7.2) ^c	28.3 (26.4)

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$		$\Delta\nu: ([Co(^{14}NH_3)_6]^{3+} / [Co(^{15}NH_3)_6]^{3+}) \quad \Delta\nu: ([Co(NH_3)_6]^{3+} / [Co(ND_3)_6]^{3+})$				
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
$\nu_{as}(NH)$	3240.0 ± 6.0 ^d	3269.6	10.0 ± 10.0 ^e	10.0 (9.2)	804.0 ± 10.0 ^d	849.6 (849.3)
$\nu_s(NH)$	3160.0 ± 5.0 ^d	3180.2	5.0 ± 6.0 ^e	1.7 (1.7)	864.0 ± 9.0 ^d	911.6 (905.2)
$\delta_{as}(HNH)$	1616.0 ± 7.0 ^d	1616.8	1.0 ± 5.0 ^e	2.6 (3.0)	460.0 ± 11.0 ^d	447.2 (443.9)
$\delta_s(HNH)$	1328.0 ± 4.0 ^d	1325.7	5.0 ± 2.0 ^e	8.8 (10.8)	309.0 ± 6.0 ^d	292.8 (274.1)
$\rho_r(NH_3)$	824.5 ± 3.0 ^d	842.9	2.0 ± 2.0 ^e	3.8 (3.6)	163.5 ± 6.0 ^d	196.0 (194.3)
$\nu_{as}(CoN)$	474.7 ± 1.0 ^d	476.1	9.8 ± 1.5 ^e	9.5 (8.8)	39.9 ± 2.0 ^d	38.7 (46.4)
$\delta_{as}(NCoN)$	327.0 ± 1.0 ^d	331.0	5.0 ± 2.0 ^e	4.6 (4.6)	41.0 ± 2.0 ^d	36.2 (36.0)

(+): Frecuencias calculadas mediante análisis de cuadrados mínimos (ACM). En paréntesis mediante FOPT.
 a. - Ver Ref. 12 Texto; b. - Ver Ref. 13 Texto; c. - Obtenido mediante la regla del producto de Teller-Redlich; d. - Este trabajo;
 e. - Ver Ref. 8 Texto; f. - Promedio del triplete: 502.0 ± 1.0, 475.0 ± 1.0 y 447.0 ± 1.0 (cm^{-1}).

Tabla II. Constantes de fuerza de simetría para $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (clase F_{1u}) (mdyn/Å)

		F_0		F_f (a)		
		$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_3$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$
$F(\text{NH})_s$	F_{11}	6.48	6.48	5.92 (5.92)	6.13 (5.96)	5.88 (5.81)
	F_{12}	-0.29	-0.29	-0.29 (-0.29)	-0.27 (-0.27)	-0.28 (-0.26)
$F(\text{HNH})_s$	F_{22}	0.24	0.24	0.42 (0.40)	0.43 (0.41)	0.44 (0.42)
$F(\text{NH})_{as}$	F_{33}	6.45	6.45	5.96 (5.96)	5.80 (5.77)	5.78 (5.71)
	F_{34}	-0.16	-0.16	-0.16 (-0.16)	-0.15 (-0.14)	-0.02 (-0.14)
$F(\text{HNH})_{as}$	F_{44}	0.59	0.59	0.58 (0.58)	0.57 (0.56)	0.57 (0.57)
$F(\text{NH}_3)_\rho$	F_{55}	0.32	0.38	0.34 (0.34)	0.34 (0.32)	0.40 (0.39)
$F(\text{MN})_{as}$	F_{66}	1.59 ^b 1.68 ^c	1.72 ^b	1.62 (1.73)	1.69 (1.76)	1.78 (1.89)
	F_{67}	0.26 ^b 0.63 ^c	0.33 ^b	0.26 (0.29)	0.60 (0.58)	0.36 (0.37)
$F(\text{NMN})_{as}$	F_{77}	0.24 ^b 0.40 ^c	0.33 ^b	0.24 (0.24)	0.35 (0.34)	0.38 (0.38)

(a). - Valores calculados mediante análisis de cuadrados mínimos. Em paréntesis, mediante FOPT.

b. - Ver ref. 8.

c. - Obtenido mediante PMM, sustitución isotópica H/D.

Tabla III. Constantes de fuerza de valencia interna para $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
M = Cr, Co) (en mdyn/Å)

	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
$f(\text{NH})$	5.91 ^a	5.81 ^a
$f(\text{NH}/\text{NH})$	0.11 ^a	0.03 ^a
$f(\text{MN})$	1.81 ^b (1.72) ^d	1.92 ^c
$f(\text{MN}/\text{MN})$	0.07 ^b (0.08) ^d	0.08 ^c

a. - Calculadas de los valores de las constantes de fuerza de simetría.
b. - Calculadas mediante los valores de las frecuencias en el espectro Raman $\nu_1 (A_{1g}) = \nu_s (\text{MN}) = 465 (\text{cm}^{-1})$ y $\nu_2 (E_g) = \nu (\text{MN}) = 412 (\text{cm}^{-1})$ (Ver ref. 7 y literatura citada allí), aproximación PMN con sustitución isotópica H/D.
c. - Ver ref. 8 texto.
d. - Ver ref. 7 texto.

ABSTRACT

By least square analysis were determined the most significative force constants for $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (M = Cr, Co). The results were compared with those obtained using First Order Perturbation Theory (FOPT). The valence force constants $f(\text{MN})$ and $f(\text{NH})$ were discussed.

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece al Servicio Alemán de Intercambio Académico (DAAD) por la beca otorgada y al Institut fuer Anorganische Chemie der Universitaet Dortmund (BRD) por su excelente acogida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NAKAGAWA, I. & SHIMANOUCI, T. *Spectrochim. Acta.*, 22: 759, 1966.
2. SHIMANOUCI, T. & NAKAGAWA, I. *Inorg. Chem.*, 3: 1805, 1964.
3. NAKAGAWA, I. & SHIMANOUCI, T. *Spectrochim. Acta.*, 22: 1707, 1966.
4. BERTIN, E.P.; NAKAGAWA, I.; MIZUSHIMA, S.I.; LANE, T.J.; QUAGLIANO, J.V. *J. Amer. Chem. Soc.*, 80: 525, 1958.
5. YERANOS, W.A. *Inorg. Chem.*, 7: 1259, 1968.
6. SHIMANOUCI, T. & NAKAGAWA, I. *Spectrochim. Acta.*, 18: 59, 1962.
7. SCHMIDT, K.H. & MÜLLER, A. *J. Mol. Structure*, 22: 343, 1974.
8. SCHMIDT, K.; HAUSWIRTH, W.; MÜLLER, A. *J. Chem. Soc. Dalton*: 2199, 1975.
9. WILSON, E.B.; DECIUS, J.C.; CROSS, P.C. *Molecular vibrations*. New York, McGraw-Hill, 1955.
10. BRAUER, G. *Handbuch der preparativen anorganischen Chemie*. 2.ed. Stuttgart, Enke-Verlag, 1962.

-
11. I.U.P.A.C. *Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infra-Red Spectrometers*. London, Butterworth, 1961.
12. TANAKA, N.; KAMADA, M.; FUJITA, J.; KYUNO, E. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 2: 222, 1964.
13. SIEBERT, H. & EYSEL, H.H. *J. Mol. Structure*, 4: 29, 1969.
14. MOHAN, N.; CYVIN, S.J.; MÜLLER, A. *Coord. Chem. Rev.*, 21: 221, 1976.
15. TERRASE, J.M.; POULET, H.; MATHIEU, J.P. *Spectrochim. Acta.*, 20: 305, 1964.
16. RAYMOND, K.N.; MEEK, D.W.; IBERS, J.A. *Inorg. Chem.*, 7: 1111, 1968.
17. GOLDFIELD, S.A. & RAYMOND, K.M. *Inorg. Chem.*, 10: 2604, 1971.
18. KIME, N.E. & IBERS, J.A. *Acta Crystallogr., Part B*, 25: 168, 1969.
19. CYVIN, S.J.; CYVIN, B.N.; ANDREASSEN, R.; MÜLLER, A. *J. Mol. Structure*, 25: 141, 1975.
20. CYVIN, B.N.; CYVIN, S.J.; SCHMIDT, K.H.; WIEGELER, W.; MÜLLER, A.; BRUNVOLL, J. *J. Mol. Structure*, 30: 315, 1976.
-