UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

*Estudo dos espectros vibracionais de complexos do
íon prata (I) com piridina e piridinas substituídas.*

WANDA DE OLIVEIRA
Dissertação do Mestrado

Orientador:
Prof. Dr. OSWALDO SALA

São Paulo
1974

Agradecemos:

Ao Prof.Dr. Oswaldo Sala, pela orientação segura e amiga.

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano, pelos valiosas sugestões e discussões.

Aos colegas do Laboratório de Espectroscopia Molecular que colaboraram na realização do presente trabalho com úteis debates.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela concessão das bolsas de Aperfeiçoamento.

ÍNDICE

	Pág.
1. INTRODUÇÃO	1
2. PARTE EXPERIMENTAL	16
2.1 - Preparação dos complexos	16
2.2 - Obtenção dos espectros de absorção no infra- vermelho	19
2.3 - Obtenção dos espectros Raman	20
2.4 - Frequências vibracionais observadas	21
3. ATRIBUIÇÃO DAS FREQUÊNCIAS	28
3.1 - Estruturas possíveis para $[\text{Ag}(\text{py})_2]^+$	28
3.2 - Atribuição das frequências para Piridina e Piridina- d_5	31
3.3 - Atribuição das frequências para 2,4DMP e 2,6DMP	37
3.4 - Atribuição das frequências para $[\text{Ag}(\text{py})_2]^+$ e $[\text{Ag}(\text{py}-\text{d}_5)_2]^+$	41
3.5 - Atribuição das frequências para $[\text{Ag}(2,4\text{DMP})_2]^+$ e $[\text{Ag}(2,6\text{DMP})_2]^+$	52
4. DISCUSSÃO	61
5. SUMÁRIO	72
SUMMARY	73
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

1. INTRODUÇÃO

Alguns sais de prata (I) como AgNO_3 , AgClO_4 e Ag_2SO_4 quando dissolvidos em solventes como hidróxido de amônio (NH_4OH), acetonitrila (CH_3CN), piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) e outros contendo nitrogênio como átomo doador, formam compostos do tipo X-Ag-X , onde X é um ligante tal como CH_3CN , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ e NH_3 .

Dentre estes compostos estudamos os compostos de Ag(I) com piridina e piridinas substituídas.

Um dos primeiros objetivos quando iniciamos este trabalho era o estudo das frequências do esqueleto ligante-prata-ligante com determinação da estrutura, se linear ou angular.

Os primeiros espectros Raman que obtivemos para os complexos de bispiridina prata (I) indicaram uma banda na região de 100 cm^{-1} , que poderia ser atribuída ao estiramento do esqueleto py-Ag-py . Para obtermos resultados que poderiam levar a uma conclusão definitiva haveria necessidade de obtenção de espectros infravermelho nesta região; na impossibilidade de obter estes espectros, resolvemos com base na observação dos espectros preliminares continuar os estudos de complexos com piridina investigando as possíveis causas dos deslocamentos que certas bandas da piridina livre sofrem quando ocorre a complexação.

Na literatura consultada, relativa ao estudo dos deslocamentos das frequências do ligante pela complexação, en-

contramos uma longa série de trabalhos onde os espectros vibracionais são examinados e os deslocamentos são evidenciados sem contudo haver uma explicação para as razões destes deslocamentos.

Cientes da dificuldade que iríamos defrontar, resolvemos analisar estes deslocamentos tentando justificá-los de uma forma qualitativa. Com este objetivo obtivemos os espectros vibracionais de uma série de compostos de piridina e derivados com sais de prata. Para discussão dos resultados utilizamo-nos também de dados existentes na literatura, envolvendo outros metais e outros ligantes.

Muitos dos trabalhos publicados a respeito de complexos que envolvem piridina e piridinas substituídas como ligantes se preocupam em determinar as frequências vibracionais da ligação metal-nitrogênio; outros procuram observar o que acontece com as bandas dos ligantes, quando ocorre a complexação.

Achamos conveniente apresentar alguma literatura referente não só a complexos de sais de prata com vários ligantes como, também, complexos de outros íons metálicos e não metálicos, com piridina e piridinas substituídas, com o intuito de que estes trabalhos nos auxiliem na interpretação de nossos resultados.

ZINGARO e TOLBERG ⁽¹⁾ (1959) obtiveram os espectros infravermelho de sais do tipo $(IPy)X$ e $(IPy_2)X$ (X = halogênio) encontrando deslocamentos de bandas relacionadas às da piridina, correlacionando-os aos observados no espec-

tro infravermelho de soluções de iôdo-piridina.

BICELLI (2) (1959) examinando os espectros infravermelho de alguns complexos com piridina notou que os deslocamentos observados nas bandas espectrais dão evidências de que o nitrogênio da piridina funciona como um doador de elétrons.

Em outro trabalho, BICELLI (3) (1959) estudando os espectros infravermelho de alguns complexos de piridina, dentre eles o $\text{InCl}_3\text{-py}$, observou que há uma grande semelhança deste complexo e o da piridina livre, onde todas as bandas da piridina são encontradas no espectro do complexo, se bem que algumas deslocadas. A diferença entre os dois espectros é, em parte, devida à fraca ligação In-N e, em parte, à mudança de estado. As principais vibrações afetadas são as que envolvem respiração do anel, deformação do anel no plano e fora do plano.

Em trabalho posterior (4) (1960) estudando os espectros infravermelho de alguns complexos de piridina, onde figura o do complexo de AgClO_4 em piridina, observa que o espectro do complexo sólido é, em algumas regiões, a superposição do espectro do sal de prata e da piridina pura. As alterações podem ser atribuídas à ligação entre o átomo de nitrogênio da piridina e o íon de prata.

GREENWOOD e WADE (5) (1960), estudando complexos de boro com piridina e piperidina, observaram que com a complexação o espectro infravermelho da piridina é modificado quando o par de elétrons isolados no átomo de nitrogênio da

piridina é doado para um orbital vazio de um aceptor de eletrons. Segundo estes autores, o efeito nas frequências e intensidades das bandas dos ligantes, depende da simetria da vibração e da natureza química da ligação envolvida. Observaram, ainda, que com a complexação ocorre um decréscimo das frequências de deformação C-H fora do plano, em fase, enquanto que todas as outras frequências são deslocadas para frequências mais altas.

HULME, LEIGH e BEATTIE (6) (1960) através de dados infravermelho mostraram que os compostos de adição 1:2 de tetracloreto de silício, titânio e germânio com piridina são estruturalmente semelhantes. Sugerem que a piridina está envolvida na formação do complexo, devido a queda anormal da intensidade das bandas de estiramento C-H ($\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$). Considerando que os deslocamentos são relativamente pequenos, a conclusão que a ligação interna C-C e C-H tenha sido enfraquecida com a complexação não é necessariamente válida, e a interação eletrônica entre aceptor e piridina é pequena.

MITCHELL (7) (1961) estudou os espectros infravermelho de complexos de piridina com Fe, Ni, Cu e Cd, observando deslocamentos nas frequências que envolvem deformação do anel, deformação C-H no plano e respiração do anel, sendo que o deslocamento para frequências mais altas (comparando com a piridina livre), geralmente decresce na ordem $\text{H}^+ > \text{B} > \text{metal}$ de transição (especialmente para frequências de deformação do anel). Esta é a ordem esperada se o deslocamento for devido à retrodoação do átomo aceptor a um orbital antiligante da piridina.

As principais diferenças entre o espectro infravermelho da piridina, piridina coordenada e íon piridínio, são discutidas no estudo realizado por GILL e outros⁽⁸⁾ (1961), que apresentam uma atribuição para todas as bandas observadas no espectro da piridina coordenada. Em vista dos pequenos deslocamentos observados em comparação com o espectro da piridina livre, concluem que a densidade eletrônica no anel da piridina permanece quase que constante e sugerem que a retrodoação toma parte na ligação nestes complexos.

POPOV e outros⁽⁹⁾ (1961) estudaram a química de halogênios e polihaletos nos complexos com 4,4'-bipiridina, 2,2'-bipiridina e piridina através de dados de infravermelho. Considerando os complexos com piridina, observaram uma razoável concordância para a maioria das vibrações da piridina, sendo que as mesmas mostram deslocamentos menor do que 10%. As mudanças mais drásticas são nas intensidades das bandas, o mesmo ocorrendo nos complexos com 2,2'-bipiridina. Não parece haver qualquer interpretação simples, excepto que, provavelmente são devidas a redistribuição de cargas na formação do complexo. As mudanças nas frequências, da ordem de 5%, se justificam somente se a formação do complexo não muda radicalmente a ligação química na molécula doadora.

Os espectros de absorção no infravermelho de nitratos de amônia, lítio, prata e piridínio em solução saturada em piridina e em várias misturas de piridina-água, foram estudados, juntamente com tiocianato de potássio em piridina, por THOMPSON⁽¹⁰⁾ (1964), onde duas espécies de íons nitratos podem ser distinguidas em algumas destas soluções e suas

presenças são explicadas em termos de estruturas de cátions solvatados.

ALLAN e outros⁽¹¹⁾ (1965) apresentam uma série de espectros infravermelho de complexos de haletos de metais de transição com piridina e piridinas substituídas. Através da comparação com o espectro da piridina livre observam grande semelhança, porém com deslocamento de algumas bandas no espectro do complexo sólido, provavelmente devido ou a efeito de rede cristalina ou a ligeira distorção de sua simetria. O mesmo ocorrendo com o espectro de piridinas substituídas complexadas.

CLARK e WILLIAMS⁽¹²⁾ (1965) fizeram o espectro infravermelho afastado de complexos de haletos metálicos com piridina e uma série de outros ligantes com nitrogênio doador. Investigaram a região de 200 a 700 cm^{-1} e fizeram a atribuição de $\nu(\text{M-X})$ e $\nu(\text{M-L})$. Observaram, com a complexação, mudanças apreciáveis para valores mais altos nas frequências da piridina que envolvem deformação do anel fora do plano (405 cm^{-1}) e deformação do anel no plano (604 cm^{-1}). A magnitude deste deslocamento depende da estequiometria dos complexos e do átomo metálico, mas é independente do halogênio.

Em seus estudos sobre espectros infravermelho e estruturas de complexos de haletos de cobre (II) e bases heterocíclicas (piridina, 2-metil, 2-etilpiridina, 2,6dimetilpiridina e quinolina), GOLDSTEIN e outros⁽¹³⁾ (1965) procuraram determinar os efeitos da complexação nas frequências vibracionais dos ligantes, nas frequências de estiramento cobre-halogênio e o efeito estérico dos grupos em α na basicidade.

dade das aminas sobre os haletos.

FRANK e ROGERS ⁽¹⁴⁾ (1966) obtiveram os espectros infravermelho de complexos de metais (Cu, Ni, Co, Mn e Zn) com piridina, piridinas substituídas e quinolina, na região de 667 a 150 cm^{-1} , com o objetivo de determinar as frequências metal-ligante. Com relação às bandas da piridina, observaram deslocamentos das frequências em 404 cm^{-1} (deformação do anel, fora do plano) e em 602 cm^{-1} (deformação do anel no plano) para frequências mais altas.

Estudando o sistema nitrato de cobre (II)-piridina, BIAGETTI e outros ⁽¹⁵⁾ (1966) determinaram a existência no estado sólido dos compostos: $[\text{Cu}(\text{py})_2(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Cu}(\text{py})_4(\text{NO}_3)_2]$ e $[\text{Cu}(\text{py})_4(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{py}$. Com auxílio de dados infravermelho, observaram que o grupo nitrato está coordenado e que nos dois primeiros compostos toda a piridina está coordenada devido a mudança da banda em 600 cm^{-1} para $620\text{--}640\text{ cm}^{-1}$.

Através da espectroscopia no infravermelho, BROWN e outros ⁽¹⁶⁾ (1966) estudaram uma série de complexos de perclorato e tetrafluorboratos de metais de transição com piridina, γ -picolina e quinolina. Observaram deslocamentos significantes para os modos vibracionais de deformação do anel, atribuindo estes deslocamentos ou a estereoquímica dos complexos, ou ao metal em particular, ou, mais provavelmente, a combinação destes dois fatores.

ONELLETTTE e HAENDLER ⁽¹⁷⁾ (1969) estudaram os complexos de piridina com nitrato de zinco, cádmio e mercúrio (II), determinando a condutividade e os espectros no infravermelho. As frequências de absorção do grupo nitrato in-

dicam que os mesmos estão coordenados. A piridina coordenada é distinguida da piridina livre pelos deslocamentos da banda em 1578 cm^{-1} (vibração do anel) para $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ e das bandas em 600 e 400 cm^{-1} para respectivamente 625 e 420 cm^{-1} .

McKINNEY e POPOV ⁽¹⁸⁾ (1970), em seus estudos espectroscópicos da solvatação iônica de sais de lítio, amônia e sódio em solução de piridina, observaram que as bandas na região de baixa frequência são dependentes da natureza do cation, mas não do ânion, com exceção de NaI. As vibrações do esqueleto da piridina sofrem deslocamentos de $\sim 10\text{ cm}^{-1}$ na ordem $\text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Li}^+$.

NUTTALL e outros ⁽¹⁹⁾ (1971), estudaram os espectros infravermelho afastado de complexos do tipo: $\text{M}^{\text{II}}(\text{py})_x(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$ e Zn , $x = 2, 3, 4, 6$) com o objetivo de determinar a estequiometria exata destes complexos. Com base nos espectros obtidos e em dados de raios x, conseguiram determinar a existência de várias espécies.

CHOCA, FERRARO e NAKAMOTO ⁽²⁰⁾ estudaram por espectroscopia vibracional a série de compostos $\text{Cu}(\text{py})_n(\text{NO}_3)_2$ ($n = 2, 3, 4$) e $\text{M}(\text{py})_3(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$), fazendo uso da substituição isotópica do metal e do ligante (deuteração) e de técnicas de alta pressão com o objetivo de determinar as frequências metal-nitrogênio. Através da análise do espectro infravermelho ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) observaram que ambos, nitrato e piridina, estão coordenados ao metal.

SAITO, CORDES e NAKAMOTO ⁽²¹⁾ (1972) estudaram os espectros infravermelho afastado e Raman de complexos $\text{Zn}(\text{py})_2\text{X}_2$ atribuindo todos os modos normais do esqueleto baseados em

deslocamentos observados por substituição isotópica do metal ^{64}Zn por ^{68}Zn e da piridina por piridina deuterada.

HANDY e POPOV (22) (1972) obtiveram os espectros infravermelho afastado de sais de metais alcalinos em solução em piridina e observaram que as bandas de solvatação dos cátions não são influenciadas pelos ânions se forem poliatômicos: se porém forem haletos ocorre um deslocamento de $\sim 10\text{ cm}^{-1}$ para frequências mais baixas, indicando que o ânion está envolvido na vibração observada.

GOLDSTEIN e UNSWORTH (23) (1972) estudaram os espectros de infravermelho afastado ($450-80\text{ cm}^{-1}$) e alguns espectros Raman de complexos de haletos de metais de transição (Ni, Co, Mn) com piridina, piridina- d_5 , pirazol e hidrazina, fazendo atribuição para $\nu(\text{M-X})$, $\nu(\text{M-N})$ e alguns modos de deformação.

Além dos complexos envolvendo piridina e piridinas substituídas consultamos alguns trabalhos com outros ligantes envolvendo nitrogênio como átomo doador.

SVATOS e outros (24) (1955), em seus estudos sobre os espectros infravermelho de complexos inorgânicos, observaram que a coordenação com metais por moléculas contendo ligação N-H, resulta em um aumento na intensidade de absorção na região de 3μ e um decréscimo na frequência de estiramento N-H. Observaram que o deslocamento $\nu(\text{N-H})$ aumenta com a carga no complexo e com o caráter covalente da ligação metal-nitrogênio.

FUJITA e outros (25) (1956) estudaram o efeito da coordenação no espectro infravermelho de aminas, rodanatos e azido complexos, considerando o efeito de íons externos. A coordenação afeta não apenas as vibrações de estiramento, mas também os modos de deformações dos ligantes.

Estudando os espectros infravermelho de complexos metálicos, SCHILT e TAYLOR (26) (1959) observaram deslocamentos para frequências mais altas nas vibrações do anel na região de $1400-1600\text{ cm}^{-1}$ nos complexos de percloratos de metais alcalinos (Li, Na), metais alcalinos terrosos e metais pesados com 1,10 fenantrolina e 2,2' bipyridina, embora a magnitude dos deslocamentos para os metais alcalinos (Li, Na) e alcalinos terrosos não sejam tão grandes quanto a observada para os metais pesados.

MARTIN e outros (27) (1961) consideraram os complexos de 2,2' bipyridina de Co, Rh e Ir(III) e prepararam o perclorato de 2,2' bipyridina prata (I); os espectros são muito semelhantes aos obtidos por SCHILT e TAYLOR (26).

Examinando os espectros infravermelho de complexos de hexa, penta e transtetramin cobalto, SHIMANOCHI e NAKAGAWA (28) (1962) observaram que as frequências de estiramento (N-H), de deformação NH_3 , da ligação cobalto-ligante (estiramento e deformação do esqueleto) tem sido observadas em ~ 500 e 300 cm^{-1} . O efeito da coordenação no espectro do ligante depende do caráter covalente da ligação metal-ligante e tem sido investigado pela observação do deslocamento das frequências vibracionais do ligante.

Estudando os complexos metálicos [Cu(I), Ag(I) e Pt(II)] de 2-alil-piridina, YINGST e DOUGLAS⁽²⁹⁾ (1964) através da análise elementar e ausência da frequência de estiramento C=C do ligante livre no infravermelho dos complexos sugere que o ligante é coordenado pelo nitrogênio da piridina e pelo grupo olefínico. Fazem atribuição das bandas do ligante e complexos comparando com complexos de piridina.

MILES e outros⁽³⁰⁾ (1968) estudaram os espectros Raman de solução de nitrato e perclorato de prata em amônia e os espectros infravermelho dos respectivos complexos sólidos, fazendo a atribuição das frequências e cálculo das constantes de força com o campo de força de UREY-BRADLEY.

GEDDES e BOTTGER⁽³¹⁾ (1969) estudaram os espectros infravermelho de nitrato e sulfato de diamin prata (I) e seus análogos deuterados, fazendo a atribuição das frequências e cálculo das constantes de força utilizando o campo de força de valência.

JANZ e colab.^{(32) (33)} (1967) (1970) estudaram os espectros Raman e infravermelho de complexos de nitrato de prata com acetonitrila $\text{AgNO}_3\text{-CH}_3\text{CN}$ e $\text{AgNO}_3\text{.2CH}_3\text{CN}$ no estado sólido e solução em acetonitrila, observando em relação ao espectro de acetonitrila livre aumento dos valores das frequências de estiramento CN e CC, respectivamente da ordem de 18 e 12 cm^{-1} para o complexo 1:2 e de 11 e 7 cm^{-1} para o complexo 1:1.

Para discutir os deslocamentos das bandas do ligante com a complexação é necessário conhecer a atribuição das frequências do ligante livre. Na literatura consultada podemos considerar os principais trabalhos referentes a esta atribuição.

KLINE e TURKEVICH (34) (1944) obtiveram os espectros Raman e infravermelho da piridina e apresentam uma análise das vibrações com atribuição das frequências fundamentais baseando na semelhança existente entre os espectros da piridina e do benzeno.

CORRSIN e outros (35) (1953) obtiveram os espectros Raman e infravermelho para piridina e piridina- d_5 na região espectral de $300-4000\text{ cm}^{-1}$, interpretando os espectros em analogia aos do benzeno e benzeno- d_6 . Os resultados, com algumas diferenças, concordam com os de KLINE e TURKEVICH (34).

LONG e outros (36) (1957) fizeram um estudo espectroscópico e termodinâmico da piridina e α , β , γ picolinas e compararam seus espectros Raman e infravermelho com os obtidos por CORRSIN e colab (35), considerando a mesma atribuição destes.

Em seus estudos de complexos de tricloreto de boro com piridina e piperidina, GREENWOOD e WADE (5) (1960) apresentam uma atribuição da piridina baseados no trabalho de WILMSHURST e BERNSTEIN, usando a mesma nomenclatura adotada por KLINE e TURKEVICH (34), além de estudar os deslocamentos sofridos pelas bandas da piridina quando ocorre a complexação.

POPOV e outros ⁽⁹⁾ (1961) apresentam a atribuição de 2,2' bupiridina, 4,4' bupiridina e piridina baseados na atribuição feita para a piridina por CORRISIN e colab. ⁽³⁵⁾.

BEREZIN e outros ⁽³⁷⁾ (1961) apresentam o cálculo das frequências vibracionais fora do plano para a piridina e a série de seus derivados deuterados. Mostrando que os resultados dos cálculos concordam com os dados experimentais dos espectros vibracionais dos compostos mencionados e também com a regra de produto e soma.

ZERBI, BRYCE e OVEREND ⁽³⁸⁾ (1963) fizeram o cálculo das coordenadas normais das vibrações planares da piridina e seus derivados com o campo de força de UREY-BRADLEY modificado, apresentando uma atribuição para as frequências da piridina, piridina-d₅, piridina-2,6 d₂ e piridina-3,5 d₂.

Estudando os espectros vibracionais de piridinas monosubstituídas, GREEN e outros ⁽³⁹⁾ (1963) apresentam uma atribuição da piridina pura por comparação aos trabalhos anteriormente feitos e cita que em muitas frequências vibracionais há apreciável mistura de estiramento C-C e deformação C-H; apresenta ainda um cálculo aproximado das coordenadas normais.

LONG, MURFIN e THOMAS ⁽⁴⁰⁾ (1963) apresentam os cálculos para as frequências vibracionais e os deslocamentos atômicos para os 19 modos normais no plano e os 8 modos normais fora do plano para a piridina e piridina-d₅. As constantes de força foram transferidas do benzeno com a devida correção pela mudança de simetria.

THOMPSON ⁽¹⁰⁾ (1964) faz uma atribuição da piridina em analogia à do benzeno, visto que ambos apresentam espectros vibracionais semelhantes.

LOISEL e LORENZELLI ⁽⁴¹⁾ (1967) estudaram os espectros de absorção no infravermelho de compostos heterocíclicos a baixa temperatura e apresentam os resultados relativos à piridina. Comparam as atribuições da piridina feitas por vários autores com seus resultados e com os valores calculados por LONG e outros ⁽⁴⁰⁾, para as coordenadas normais.

STÂNOIN e outros ⁽⁴²⁾ (1972) apresentam os espectros infravermelho dos cátions pirílio, 2d-pirílio, 3d-pirílio e d₅-pirílio, discutindo-os em comparação com os espectros vibracionais de piridinas análogas. Consideram que a melhor atribuição feita a piridina e piridina-d₅ foi a realizada por WILMSHURST e BERNSTEIN.

Com relação a atribuição das frequências vibracionais para as piridinas substituídas (2,4-e 2,6-dimetilpiridina) podemos mencionar os trabalhos que seguem.

MEDHI e MURKHERJEE ⁽⁴³⁾ (1965) fizeram um estudo detalhado do espectro Raman e infravermelho da 2,4-dimetilpiridina (2,4-lutidine) e da 2,6-dimetilpiridina (2,6-lutidine) apresentando uma completa atribuição das frequências observadas em analogia à atribuição da piridina.

GREEN e colab ⁽⁴⁴⁾ (1970) em seus estudos dos espectros vibracionais, Raman e infravermelho, de seis di-

metilpiridina propõem uma atribuição das frequências fundamentais, baseados na atribuição do m-xileno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS

Os complexos em estudo, estão bem caracterizados na literatura quanto à sua obtenção, estequiometria e propriedades químicas.

Todos os complexos são muito sensíveis à luz, sendo portanto manipulados ao abrigo da mesma, e foram obtidos de acordo com os métodos descritos na literatura.

Os complexos: (1.) nitrato de bispiridina prata (I): $[Ag(py)_2] NO_3$, (2.) nitrato de bispenta(deutero piridina)prata (I): $[Ag(py-d_5)_2] NO_3$, (3.) nitrato de bis 2,4 dimetilpiridina prata (I): $[Ag(2,4DMP)_2] NO_3$ e (4.) nitrato de bis 2,6-dimetilpiridina prata (I): $[Ag(2,6 DMP)_2] NO_3$, foram obtidos guardando-se a relação estequiométrica de $1AgNO_3$ para 2 ligantes (py, py- d_5 , 2,4 DMP, 2,6 DMP), sendo que os complexos (1.), (2.) e (3.) foram recristalizados a partir de uma solução aquosa-alcoólica (50%, volume/volume). Para o complexo (1.) foi mantida, durante a sua obtenção a temperatura de 79°C. O complexo (4.), foi recristalizado de uma solução aquosa e durante a reação manteve-se a temperatura ao redor de 50-60°C.

O complexo (5.) $[Ag(py)_2] ClO_4$, ou seja, o perclorato de bispiridina prata (I), foi obtido partindo-se de uma solução aquosa de nitrato de prata na qual se juntou piridina em pequeno excesso, afim de dissolver o precipitado

inicialmente formado, sendo em seguida adicionada, lentamente e com agitação, uma solução aquosa de perclorato de sódio. A temperatura durante a reação foi mantida ao redor de 110°C. O complexo foi recristalizado de uma mistura de cloroformio-piridina (5:1 em volume, respectivamente), sob a qual se junta éter etílico anidro a fim de separar o complexo de perclorato de bispiridina prata (I).

Sendo os complexos bem caracterizados na literatura, foi dispensada uma análise completa, sendo feita apenas as análises da porcentagem de C, H e N para os compostos (1.), (3.), (4.) e (5.); para o composto (2.) foi feita apenas a análise da porcentagem de N, devido à semelhança observada entre os espectros deste composto com o do complexo (1.), sendo as diferenças causadas apenas pela diferença de massa devido a substituição do hidrogênio por deutério na molécula da piridina.

As análises de C e H foram feitas através das técnicas de microanálise, enquanto que para a análise da porcentagem de N, utilizou-se o método de DUMAS (45).

Na tabela 2.1 apresentamos as porcentagens de C, H e N calculadas e as obtidas, os pontos de fusão da literatura e obtidos e as referências bibliográficas correspondentes à preparação dos complexos.

TABELA 2.1

Resultados da análise de C, H e N, pontos de fusão e bibliografia sobre a preparação

dos compostos

Nº	Composto	%C		%H		%N		PF ^o C		Bibliografia
		Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Lit.	Obs.	
(1.)	[Ag(py) ₂] ⁺ NO ₃ ⁻	36.58	36.47	3.05	2.92	12.80	12.63	79 - 84 ^o	78 - 81 ^o	46, 47
(2.)	[Ag(py-d ₅) ₂] ⁺ NO ₃ ⁻	-	-	-	-	12.43	12.37	-	69 ^o	-
(3.)	[Ag(2,4DMP) ₂] ⁺ NO ₃ ⁻	43.75	43.52	4.69	4.63	10.94	10.90	120 ^o	118 ^o	48
(4.)	[Ag(2,6DMP) ₂] ⁺ NO ₃ ⁻	43.75	43.63	4.69	4.75	10.94	10.89	141-151 ^o	145-150 ^o	47, 49
(5.)	[Ag(py) ₂] ⁺ ClO ₄ ⁻	32.38	32.87	2.74	2.66	7.67	7.62	147 ^o	146 ^o	50

Consideramos, pelos resultados obtidos pelas análises e determinação dos pontos de fusão, que os compostos são suficientemente puros para fazermos um estudo vibracional dos mesmos.

2.2 - OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção no infravermelho, foram obtidos no espectrofotômetro Perkin-Elmer, IR 180 ($4000 - 180 \text{ cm}^{-1}$).

Usamos a técnica de emulsão em nujol, entre placas de NaCl e polietileno. Na região de 4000 a 1300 cm^{-1} , usamos emulsão em fluorelube, devido a presença de bandas do nujol. A escolha recaiu sobre as placas de NaCl, pois quando tentamos obter os espectros em KBr, CsI e KRS5 observamos que as placas eram quase que imediatamente atacadas, não sendo possível a obtenção de um espectro sem margem de dúvidas quanto a posição e intensidade relativas das bandas.

Os espectros foram repetidos várias vezes e observou-se que se as emulsões ficassem em contacto com as placas de NaCl, por mais de 30 minutos, estas eram atacadas. Não pudemos obter espectros em solução devido ao ataque rápido sofrido pelas janelas, indicando reação com os complexos.

Os espectros dos ligantes livres, no estado líquido, foram obtidos com uma cela de CsI, de espessura 0.025 mm .

2.3 - OBTENÇÃO DOS ESPECTROS RAMAN

Os espectros Raman foram obtidos com um espectrômetro Raman-Laser, duplomonocromador, Jarrell-Ash, modelo 25-300, utilizando-se as radiações de um laser de íon de argônio, 4880 e 5145 Å, (~200 mw) e de um laser de íon de criptônio, 6471 Å, (~60 mw) da Coherent radioation, modelo 54G para excitação.

Os espectros dos complexos sólidos, devido à grande sensibilidade à luz, foram obtidos com uma cela rotativa em forma de um disco com um sulco circular, onde a amostra era colocada e prensada, que girava com uma frequência da ordem de 2000rpm, evitando-se assim uma incidência localizada e o rápido escurecimento da amostra.

A fim de obtermos maiores informações a respeito do que ocorre com as bandas do ligante, após a sua complexação com a prata (I), obtivemos os espectros Raman de uma série de soluções de nitrato de prata em piridina e 2,4-dimetilpiridina, sendo as soluções obtidas a partir da solução de máxima concentração permitida para a piridina (2,0 M) e 2,4-dimetilpiridina (1,5 M), por diluição, variando-se a concentração de 0,5 em 0,5 molar.

Foram, também obtidas soluções de $[Ag(py)_2] ClO_4$ em piridina, variando-se as concentrações de 0.5 em 0.5 M entre 2,5 e 4,5 M.

Não foi possível obter soluções em 2,6-dimetilpiridina, visto que não é possível solubilizar nem nitrato de prata, nem nitrato de bis 2,6-dimetilpiridina prata (I) em

2,6-dimetilpiridina.

Para as amostras líquidas usamos celas de vidro de aproximadamente 2 ml, para o caso das soluções de AgNO_3 em py e 2,4 DMP, e para as soluções do composto $[\text{Ag}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ em piridina usamos um tubo capilar de vidro.

A escolha da radiação excitante depende de certas propriedades da amostra. No caso dos complexos de prata (I), por serem os mesmos fotosensíveis seria conveniente o uso da radiação excitante $6471 \text{ \AA}$, mas verificamos que a amostra suportava bem a radiação $5145 \text{ \AA}$ desde que a potência fosse reduzida para 50 mw, com a vantagem de não haver perda de sensibilidade da fotomultiplicadora na região de frequências Raman acima de 1000 cm^{-1} . Com a radiação $4880 \text{ \AA}$ há rápida decomposição da amostra, mesmo com potência reduzida.

Estimamos que os valores das frequências medidas estejam corretas dentro de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ para as bandas finas e $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ para os ombros e bandas largas.

2.4 - FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS OBSERVADAS

Encontram-se nas tabelas 2.2 a 2.6 as frequências vibracionais observadas nos espectros Raman e infravermelho dos complexos de prata (I) com os seguintes ligantes: piridina, 2,4-dimetilpiridina, 2,6-dimetilpiridina e piridina deuterada, bem como as frequências destes ligantes livres com exceção do da piridina deuterada, onde os valores são os da literatura (35).

Nestas tabelas os números após os valores das frequências Raman expressam as intensidades relativas, numa escala de 0 a 10, de acordo com a altura relativa das bandas. Para os espectros infravermelho usamos os símbolos convencionais (em ingles): vs, s, m, w, vw e sh, respectivamente para : muito forte, forte, média, fraca, muito fraca e ombro.

TABELA 2.2

Frequências Vibracionais (cm^{-1})

py líquida	AgNO ₃ em py				[Ag(py) ₂] NO ₃ sólido	py líquida	[Ag(py) ₂] NO ₃ sólido
	0,5 M	1,0 M	1,5 M	2,0 M		i.v.	i.v.
Raman	Raman	Raman	Raman	Raman	Raman		
.....					91 (1,0)		
.....					109 (3,5)		
.....					144 (0,0)		
.....					155 (0,0)		
.....							225w
.....							260vw
.....							272vw
381 (0,0)	380 (0,0)	382 (0,0)	387 (0,0)	384 (0,0)			375m
407 (0,0)	408 (0,5)	409 (0,5)	410 (0,5)	412 (0,5)	415 (0,0)	400s	413s
.....							535m
603 (1,0)	604 (1,0)	604 (1,0)	604 (1,0)	605 (0,5)		600s	
.....	618 (0,5)	620 (1,0)	621 (1,0)	621 (0,5)	633 (0,5)		630w
651 (1,5)	651 (2,0)	651 (3,0)	651 (3,0)	651 (2,0)	652 (2,0)	650w	645w
.....						670nh	668vw
710 (0,0)	709 (0,0)	708 (0,5)	708 (0,0)	708 (0,0)	711 (0,0)	700vs	692s
.....							715w
741 (0,0)	749 (0,0)	752 (0,0)	750 (0,0)	751 (0,0)	753 (0,0)	740s	750s
814 (0,0)	810 (0,0)	810 (0,0)	810 (0,0)	812 (0,0)	827 (0,0)		820m
887 (0,0)	885 (0,0)	885 (0,0)	885 (0,0)	886 (0,0)	890 (0,0)	875w	890w
942 (0,0)	943 (0,0)	945 (0,0)	945 (0,0)	945 (0,0)	949 (0,0)	935vw	935vw
990 (10,0)	991 (10,0)	992 (10,0)	992 (9,0)	991 (5,5)		982s	
.....	1004 (3,0)	1005 (7,0)	1007 (10,0)	1005 (10,0)	1013 (10,0)		1010m
1030 (7,5)	1031 (8,5)	1031 (10,0)	1032 (6,5)	1035 (6,5)	1041 (5,0)	1028s	1039m
.....					1059 (0,0)		
1066 (0,0)	1067 (0,5)	1069 (1,0)	1068 (1,0)	1068 (0,5)	1073 (0,0)	1065s	1069m
1147 (0,0)	1149 (0,5)	1150 (0,5)	1156 (0,5)	1151 (0,5)	1155 (0,0)	1142s	1150m
1217 (1,0)	1218 (1,0)	1219 (2,0)	1218 (2,0)	1218 (1,0)	1228 (1,0)	1212s	1214m
.....					1238sh		
.....						1290w	1290s
.....	1350 (0,0)	1350 (0,0)	1350 (0,0)	1350 (0,0)	1354 (0,0)	1368w	1375s
.....						1432vs	1445vs
1482 (0,0)	1483 (0,0)	1483 (0,5)	1483 (0,0)	1484 (0,0)	1486 (0,0)	1480s	1482ms
.....							1555vw
.....							1566w
1579 (0,5)	1574 (0,5)	1573 (1,0)	1572 (1,0)	1574 (1,0)	1573 (0,5)	1574vs	
1581sh	1580sh	1582sh	1581sh				
1598 (0,0)	1594 (0,5)	1595 (1,0)	1594 (0,5)	1595 (0,5)	1603 (1,5)	1592m	1598s
.....						1628m	1640wm
.....						1680m	1705vw
.....							1740w
.....						1913m	1925w
.....						1980m	
.....						2290w	
2991 (0,0)	2990 (0,0)	2990 (0,0)	2990 (0,0)			2998m	3000vw
3020 (0,0)	3021 (0,0)	3020 (0,0)	3020 (0,0)			3020s	3022vw
.....						3045m	3040vw
3057 (1,0)	3060 (1,0)	3060 (0,0)	3060 (0,0)	3063 (0,5)	3071sh	3070s	3070vw
3088sh	3093 (0,0)	3092 (0,0)	3090 (0,0)		3080 (2,5)		
.....					3150 (0,0)		

TABELA 2.3

Frequências Vibracionais (cm^{-1})

py líquida	[Ag(py) ₂] ClO ₄ em py					[Ag(py) ₂] ClO ₄ sólido	py líquida	[Ag(py) ₂] ClO ₄ sólido
	2,5 M	3,0 M	3,5 M	4,0 M	4,5 M	sólido	i.v.	i.v.
Raman	Raman	Raman	Raman	Raman	Raman	Raman		
.....						38 (1,0)		
.....						112 (1,0)		
.....								230vw
.....								260vw
.....								272vw
381 (0,5)	381 (0,0)							
407 (0,0)	408 (0,0)	407 (0,0)	409 (0,0)	407 (0,0)	408 (0,0)	415 (0,0)	400s	410s
.....	450 (0,0)	458 (0,0)	458 (0,0)	460 (0,0)	459 (0,0)	460 (1,0)		460wm
603 (1,0)	602 (0,0)	602 (0,0)	604 (0,0)	604 (0,0)	606 (0,0)		600s	
.....	618 (0,0)	618 (0,0)	622 (0,0)	620 (0,0)	620 (0,0)	624 (1,0)		615sh
.....								635sh
651 (1,5)	649 (0,5)	651 (0,5)	652 (0,5)	652 (0,5)	652 (1,0)	654 (2,0)	650w	650sh
.....							670sh	
710 (0,0)	710 (0,0)	710 (0,0)	711 (0,0)	711 (0,0)	712 (0,0)	710 (0,0)	700vs	690s
741 (0,0)	755 (0,0)	755 (0,0)	754 (0,0)	752 (0,0)	752 (0,0)	755 (0,0)	740s	745m
810 (0,0)	815 (0,0)	815 (0,0)	815 (0,0)	815 (0,0)		823 (0,5)		
887 (0,0)	885 (0,0)	890 (0,0)	884 (0,0)	886 (0,0)	887 (0,0)	886 (0,0)	875w	885vvw
.....	909 (0,0)	910 (0,0)	910 (0,0)	910 (0,0)	908 (0,0)	909 (0,5)		
942 (0,0)	930 (0,0)	930 (0,5)	930 (0,5)	929 (0,5)	930 (1,0)	930 (4,5)	935vw	920wm
990 (10,0)	991 (10,0)	990 (10,0)	992 (10,0)	991 (10,0)	992 (10,0)		982s	
.....	1005 (2,0)	1005 (2,5)	1005 (3,0)	1006 (4,0)	1004 (5,5)	1014 (10,0)		1010wm
1030 (7,5)	1030 (8,5)	1030 (8,0)	1030 (9,0)	1030 (8,0)	1030 (10,0)	1042 (1,5)	1028s	1039m
1066 (0,0)	1065 (0,0)	1065 (0,0)	1067 (0,0)	1069 (0,0)	1067 (0,0)	1073 (0,5)	1065s	1065m
.....								1095vs
1147 (1,0)	1148 (0,0)	1147 (0,0)	1148 (0,0)	1150 (0,0)	1150 (0,0)	1158 (0,0)	1142s	1150sh
1217 (0,0)	1217 (0,5)	1215 (0,5)	1217 (0,5)	1218 (0,5)	1215 (0,5)	1218sh	1212s	1220m
.....						1230 (1,0)	1290w	
.....							1368w	1365vw
.....							1432vs	1440m
.....								1450s
1482 (0,0)	1481 (0,0)	1481 (0,0)	1483 (0,0)	1483 (0,0)	1482 (0,0)		1480s	1489ms
1579 (0,5)	1572 (0,0)	1573 (0,5)	1573 (0,5)	1574 (0,5)	1572 (1,0)	1576 (1,5)	1574vs	1570w
1581 (sh)								
1598 (0,0)	1596 (0,0)	1595 (0,0)	1594 (0,0)	1596 (0,0)	1592 (0,5)		1592m	1590wm
.....						1605 (1,0)		1604s
.....							1628m	1650w
.....							1680m	
.....							1913m	
.....							1980m	
.....							22903	
2991 (0,0)	2990 (0,0)	2989 (0,0)	2990 (0,0)	2989 (0,0)	2990 (0,0)		2998m	3000vw
3020 (0,0)	3023sh	3022sh	3023sh	3025sh	3020sh		3020s	3025vw
.....								3040vw
3057 (1,0)	3055 (2,0)	3055 (3,0)	3057 (4,0)	3057 (2,5)	3058 (3,5)	3070sh	3070s	3070vw
3088sh	3087sh	3087sh	3090sh	3088sh	3089sh	3083 (3,0)		
.....						3147 (0,0)		3110vw

TABELA 2.4
Frequências Vibracionais (cm⁻¹)

py-d ₅ (35)		py-d ₅ (35)	
líquida	sólido	líquida	sólido
Raman	Raman	I.v.	I.v.
.....	232 (0,0)		228w
.....	242 (0,0)		
329 (1,0)		329vw	
371 (1,0)	375 (0,0)	371m	378s
530 (1,0)		530vs	535s
.....		567m	575w
582 (1,0)	606 (0,0)	582n	605w
625 (6,0)	623 (1,0)	625w	620w
.....			632w
.....	654 (0,0)		
690 (5,0)	694 (0,0)		700s
713 (0,0)	710 (0,0)		720w
.....			755m
768 (4,0)	775 (0,0)	762m	770w
798 (0,0)		798w	
824 (5,0)		823s	820s
817 (5,0)	838 (1,0)	833m	831s
887 (6,0)	894 (0,5)	886m	887m
908 (6,0)	915 (0,0)	908w	915w
962 (10,0)	981 (10,0)	963s	975n
1006 (7,0)	1014 (1,0)	1011m	1013wm
1046 (0,0)	1037 (6,0)	1043w	1040m
1086 (1,0)	1056 (0,0)		1072m
.....		1143vw	1155m
1223 (0,0)	1220 (0,0)	1228m	1227wm
1301 (0,0)		1302s	1310vs
.....		1322n	
1339 (1,0)		1340w	
.....	1390 (0,0)		
1375 (0,0)		1364m	1380vs
.....		1414w	
.....		1450w	1448wm
1537 (6,0)	1539 (0,5)	1530vs	1535ms
.....		1542s	
1552 (4,0)	1561 (1,0)	1550n	1558s
1587 (1,0)		1581vw	1588m
.....	1603 (0,0)		1600wm
1633 (0,0)		1645m	1647wm
1676 (0,0)			
.....			1742wm
.....		1806vw	
.....		1850vw	
.....		1863vw	
.....		1918vw	
1954 (1,0)			
.....		2042vw	
2083 (0,0)			
2117 (1,0)		2117w	
2160 (1,0)			
2222 (0,0)			
2251 (6,0)		2254vs	
2272 (0,0)		2270n	2265w
.....		2285n	2280w
2292 (10,0)	2296 (2,0)		2296w
.....	2310 (4,0)		2305w
.....			2340w
2370 (1,0)		2389w	
.....			2410w
2450 (1,0)		2460w	2470w
.....		2566w	
3066nh			
3077 (1,0)	3078 (0,0)		

Frequências Vibracionais (cm^{-1})

2,4 DMP líquido	AgNO ₃ en 2,4 DMP			[Ag(2,4 DMP) ₂] NO ₃ sólido	2,4 DMP líquido	[Ag(2,4 DMP) ₂] NO ₃ sólido
	0,5 M	1,0 M	1,5 M			
Raman	Raman	Raman	Raman	Raman	l. v.	l. v.
200(2,0)	197(1,5)	198(1,0)	196(1,0)	207(3,0)	210w	204m
229(2,0)	226(1,5)	225(1,0)	226(1,0)			228w
.....				248(4,5)		252m
.....					274w	270w
286(1,0)	286(0,5)	287(0,5)	286(0,5)	291(2,0)		290m
410(0,0)	412(0,0)				400m	424m
.....	442(0,0)		440(0,0)	440(1,0)	427w	439s
483(0,5)	477(0,0)	478(0,0)	476(0,0)	476(0,0)	478w	
525(2,0)	522(0,5)	520(1,0)	521(1,0)		512m	
.....	515(0,5)	514(1,0)	515(1,5)		510m	535m
.....				542(3,0)		545m
558(5,5)	558(4,0)	560(6,5)	559(5,5)	561(5,5)	552w	
.....					640w	
.....				712(0,0)		709m
.....					720m	720m
753(10,0)	755(10,0)	755(10,0)	753(10,0)	755(9,0)	750m	750m
.....					810vs	820s
843(0,5)	842(0,5)	840(0,5)	843(0,0)	846(0,0)		838s
.....					977w	988sh
.....						890m
.....					998s	922m
985sh	983sh	983sh	983sh		970w	987w
.....				994sh	995m	
1002(6,5)	1002(4,0)	1000(4,5)	1003(4,5)	1019(5,5)		1022s
1036s	1041(1,0)	1040(2,0)	1040(3,0)	1036(10,0)	1030m	1038m
1076(0,5)	1074(0,5)	1072(0,0)	1076(0,0)	1085(0,0)		
1120(0,5)	1118(0,5)	1114(0,5)	1116(0,0)		1110w	1116w
.....				1127(2,0)		1130w
1170(0,5)	1170(0,0)	1169(0,0)	1172(0,0)		1165m	1178m
.....						1181sh
1222(0,5)	1217(0,0)	1217(0,0)	1216(0,0)	1238(0,0)	1228w	1238m
1275(2,5)	1273(2,0)	1270(3,0)	1272(3,5)	1278(3,0)		
1298(0,0)	1295(0,0)	1295(0,0)	1298(0,0)	1297(0,0)	1297s	1304vs
1384(1,0)	1378(1,5)	1378(1,5)	1378(1,5)	1395(2,0)	1372m	1370vs
1400(1,0)	1395(0,5)	1395(0,5)	1394(0,5)	1408(1,0)	1397m	1390vs
.....						1430m
1454(0,0)	1450(0,0)	1452(0,0)	1452(0,0)		1448vs	1455m
.....					1475m	
.....					1485sh	1488m
.....					1505sh	
.....					1550sh	1555m
1569(0,5)	1567(0,0)	1564(0,5)	1564(0,0)	1563(0,0)	1560m	
1610(1,0)	1610(1,0)	1612(1,0)	1612(1,0)	1623(2,0)	1601vs	1615vs
.....					1625sh	
.....					1660w	
.....					1685w	
.....					1718w	1738m
.....					1755w	
.....					1912m	
.....					2460w	
.....					2725w	
.....					2860m	
2926(4,0)	2922(5,0)	2922(8,5)	2922(7,5)	2925(2,0)	2920s	2920w
2960(0,0)					2955m	2955w
2980(0,0)					3010s	2990w
3045(1,5)	3042(2,0)	3043(3,0)	3048(2,5)		3045m	3035w
3080(0,0)				3084(1,0)		3055w
.....					3080w	

TABELA 2.6

Frequências Vibracionais (cm^{-1})

2,6 DMP líquida	$[\text{Ag}(\text{2,6 DMP})_2] \text{NO}_3$ sólido	2,6 DMP líquida	$[\text{Ag}(\text{2,6 DMP})_2]^+ \text{NC}_3^-$ sólido
Raman	Raman	I.v.	I.v.
203 (5,0)	211 (2,0)	208ms	198vw
220sh	230 (1,5)		
.....	241 (3,0)		240ms
292 (1,0)		280wm	
.....	321 (3,0)		318m
430 (0,0)		412ms	440ms
543 (1,5)	543 (4,0)	535wm	540w
559 (3,0)	574 (7,0)	551m	572m
.....	712 (0,0)	712wm	
720 (10,0)	728 (8,5)	723wm	722wm
.....		768vs	764vw
781 (0,0)			789s
.....			822m
890 (0,0)	900 (0,0)	880w	895w
.....		965	
1000 (8,5)		995m	1002wm
.....	1017 (7,0)		1019m
1028 (0,0)	1040 (10,0)	1028ms	1040m
1096 (1,5)	1105 (1,5)	1092ms	1108m
1160 (0,0)	1174 (1,5)	1154s	1160m
.....		1222ms	
.....		1241m	
1264 (3,0)		1261m	
1280 (1,5)	1276 (5,5)	1276w	
1376 (1,5)	1380 (3,0)	1368s	1375vs
.....	1386 (4,0)		
1404 (0,0)	1406 (1,5)	1402sh	
1436 (0,0)		1449vs	1440m
1453 (0,0)		1465vs	1465vs
.....			1485m
.....		1510vw	
.....		1530w	1545m
.....			1555m
.....		1575s	1578s
1583 (1,5)	1580 (1,5)	1588s	
1597 (1,0)	1605 (0,5)		1600s
.....		1640w	
.....		1655w	
.....			1680w
.....			1738w
.....			1746w
.....		1765w	1795w
.....		1865w	1895w
.....		1955w	
.....		1990w	1995w
.....		2315w	2340w
.....			2405w
2728 (0,5)		2725w	2720w
2858 (0,0)		2855wm	
2925 (4,5)	2915 (5,5)	2920s	2910wm
2969 (0,0)	2952 (1,5)	2961s	2950vw
.....	2983 (0,0)	2980sh	2975vw
.....			2990vw
.....		3015sh	3040vw
3063 (1,5)	3073 (1,5)	3060ms	3065w

3. ATRIBUIÇÕES DAS FREQUÊNCIAS

3.1 - ESTRUTURAS POSSÍVEIS PARA $[\text{Ag}(\text{py})_2]^+$

Em seus estudos a respeito de complexos de íons metálicos com aminas heterocíclicas, PEARD e PFLAUM⁽⁴⁷⁾ (1958) prepararam e caracterizaram uma série de complexos de Ag(I) com aminas heterocíclicas, entre os quais, figura o da piridina. Determinaram, através da análise do composto por titulação potenciométrica, que o íon Ag(I) quando ligado a piridina possui $\text{NC} = 2$, apresentando a seguinte fórmula: $\text{Ag}(\text{py})_2\text{NO}_3$.

As evidências de que o esqueleto N-Ag-N tenha uma estrutura linear ao invés de angular se baseiam nos dados obtidos por MENCHETTI e outros⁽⁵¹⁾ (1971) na análise de raios X do nitrato de bispiridina prata (I) monohidratado, pertencendo ao grupo espacial C_3/C , com 4 moléculas por cela unitária ($Z = 4$). O resultado da análise indica que a ligação N-Ag-N forma um ângulo de 173° e a distância da ligação é $2,16 \text{ \AA}$. A água de cristalização está coordenada aos oxigênios do grupo nitrato.

Provavelmente a deformação observada no ângulo de equilíbrio N-Ag-N, 173° ao invés de 180° , é devida a interações no cristal.

Esta estrutura linear do esqueleto N-Ag-N é também a que se deve esperar por considerações teóricas. O íon Ag(I) tem uma estrutura do tipo: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s 5p$.

Podemos supor as seguintes hibridações (52) para a Ag(I):

O par de eletrons inicialmente no orbital dz^2 ocupa ψ_1 , dando uma região circular de densidade de eletrons relativamente alta, na qual os ligantes são algumas vezes repelidos, e regiões acima e abaixo deste anel nos quais as densidades de eletrons são relativamente baixas, onde os ligantes podem se ligar. Por uma mistura adicional de ψ_2 com o orbital p_z , dois orbitais híbridos convenientes, para formar uma ligação linear covalente, são formados, onde provavelmente as moléculas de piridina se ligam dando uma estrutura linear ao esqueleto N-Ag-N.

Supondo a linearidade do íon complexo haveria ainda a possibilidade, dependendo do ângulo formado entre os planos destes anéis no eixo das ligações do esqueleto ser de 0° , 90° ou entre 0° e 90° , da simetria pertencer, respectivamente, a um dos seguintes grupos de ponto: D_{2h} , D_{2d} ou D_2 .

As representações para estes grupos seriam:

$$D_{2h}: \Gamma_{\text{vibr.}} = 11 A_g(R) + 10 B_{1g}(R) + 3 B_{2g}(R) + 6 B_{3g}(R) + \\ + 4 A_{1u}(\text{in}) + 7 B_{1u}(\text{iv}) + 11 B_{2u}(\text{iv}) + 11 B_{3u}(\text{iv})$$

$$D_{2d}: \Gamma_{\text{vibr.}} = 11 A_1(R) + 3 A_2(\text{in}) + 4 B_1(R) + 11 B_2(R, \text{iv}) + \\ + 17 E(R, \text{iv}).$$

$$D_2: \Gamma_{\text{vibr.}} = 14 A_1(R) + 16 B_1(R, \text{iv}) + 15 B_2(R, \text{iv}) + 18 B_3(R, \text{iv})$$

onde os simbolos R, iv e in, entre parenteses significam respectivamente, ativas no Raman, ativas no infravermelho e inativas.

Para o grupo D_{2h} esperaríamos 30 frequências ativas no Raman, 29 ativas no infravermelho e 4 inativas, sem coincidências entre Raman e infravermelho.

Para o grupo D_{2d} esperaríamos 43 frequências ativas no Raman, 28 no infravermelho, todas coincidentes com as Raman e 3 inativas.

Para o grupo D_2 esperaríamos 63 frequências ativas no Raman, 49 no infravermelho, todas coincidentes com as Raman.

Para a piridina livre (molécula planar), a simetria pertence ao grupo de ponto C_{2v} , com a seguinte representação para os modos normais de vibração:

$$C_{2v}: \Gamma_{\text{vibr}} = 10 A_1(R,iv) + 3 A_2(R) + 9 B_1(R,iv) + 5 B_2(R,iv)$$

com 27 frequências ativas no Raman e 24 no infravermelho, todas coincidentes com as Raman.

O número de frequências observadas para os complexos foi menor do que o número previsto nas diferentes representações dos modos normais, ainda mais que estão incluídas bandas de combinação ou harmônicas. Este número é mais próximo ao previsto para a piridina livre.

Nossos espectros não são completos, no sentido de todas frequências previstas serem observadas, devido as dificuldades experimentais como decomposição das amostras com a radiação, diminuindo a relação sinal/ruído, mas foi possível observar as principais bandas que caracterizam a formação do complexo.

3.2 - ATRIBUIÇÃO DAS FREQUÊNCIAS PARA A PIRIDINA E PIRIDINA- d_5

Com o objetivo de investigarmos as bandas da piridina mais afetada pela complexação é conveniente analisarmos primeiro a atribuição da piridina livre.

Tendo em mente esta finalidade comparamos a atribuição feita por vários autores e nos pontos discordantes procuramos uma atribuição que nos parecesse mais correta. Discutiremos aqui apenas as frequências que suscitaram maior diver

gência quanto à sua atribuição. A numeração das frequências vibracionais é a usualmente utilizada, introduzida por LANGSETH-LORD em 1938 para derivados do benzeno que não apresentem bandas degeneradas, por analogia à estabelecida por WILSON (55) para o benzeno.

Para facilidade de discussão representamos na figura 3.1 os modos normais de vibração, com a respectiva numeração, para o benzeno.

Na Tabela 3.1 colocamos os valores de frequências de KLINE e TURKEVICH (34), CORRSIN e colab. (35), WILMSHURST e BERNSTEIN (40), os nossos e os obtidos através de cálculo dos modos normais de vibração por LONG e col (40).

Vemos nesta tabela que o trabalho de KLINE e TURKEVICH apresenta mais discordâncias na atribuição, em relação aos outros autores. CORRSIN e col. em seu trabalho apresentam melhor espectro da piridina e criticam a atribuição de KLINE e TURKEVICH.

Os valores obtidos dos cálculos dos modos normais de vibração por BEREZIN (37), ZERBI e col. (38) e LONG e col. (40), são bastante concordantes e mostram em relação a atribuição de CORRSIN e col. somente duas divergências na atribuição de ν_4 e ν_{10b} e uma perfeita concordância com a atribuição de WILMSHURST e BERNSTEIN.

STÂNOIN e col. (42) comparando as atribuições de CORRSIN e col., GREEN e col., WILMSHURST e BERNSTEIN e os resultados dos cálculos dos modos normais de vibração de LONG e col. e de BEREZIN e col., consideram que a atribuição de

WILMSHURT e BERNSTEIN é a mais plausível.

Em vista destes resultados adotamos para a piridina a atribuição de WILMSHURT e BERNSTEIN.

Com relação a piridina- d_5 , conforme anteriormente citado, os valores das frequências que utilizamos são os obtidos por CORRSIN e col. (35). Na tabela 3.2 comparamos a atribuição feita por estes autores com as apresentadas por WILMSHURST e BERNSTEIN (40) e os resultados obtidos através dos cálculos dos modos normais de vibração por LONG e col. (40)

Vemos nesta tabela que há divergência entre a atribuição de CORSSIN e col. e de WILMSHURST e BERNSTEIN para os modos normais de vibração ν_4 , ν_5 e ν_{10b} . Os resultados obtidos através dos cálculos dos modos normais de vibração por LONG e col., são mais consistentes com a atribuição de WILMSHURST e BERNSTEIN.

Adotamos a atribuição de WILMSHURST e BERNSTEIN, se bem que poderíamos pensar na troca mútua de ν_{8b} com ν_{8a} em comparação com a piridina, pois com a complexação a banda da piridina ν_{8a} (espécie a_1) sofre maior deslocamento para frequências altas do que a ν_{8b} . O mesmo deveria ocorrer com a piridina- d_5 , contudo, não se pode afirmar tal tentativa de atribuição sem cálculo de coordenadas normais, pois passando do complexo com piridina para o complexo com piridina- d_5 pode haver considerável mudança no acoplamento mecânico.

FIGURA 3.1

Modos normais de vibração do benzeno

+ e - referem-se aos movimentos perpendiculares ao plano do anel.

TABELA 3.1

Atribuição das Frequências Fundamentais para a Piridina

Espécie	Numeração	Ref. (34)	Ref. (35)	WILMSHURST e BERNSTEIN (40)	Nossos Resultados	Frequências Calculadas (40)
a ₁	1	990	992	992	990 P	981
	2	3054	3054	3054	3057 P	3069
	6a	604	605	605	603 P	605
	8a	1580	1580	1583	1581	1597
	9a	1139*	1218	1218	1217	1178
	12	1028	1029	1030	1030 P	1007
	13	(3054)	(3054)	(3054)	(3057)	3075
	18a	884*	1068	1068	1065	1030
	19a	1485	1482	1482	1480 P	1486
	20a	(3075)*	3036	3036	3020	3052
b ₁	3	1210	(1217)	(1218)	(1217)	1249
	6b	(604)*	652	652	651	615
	7b	(3054)	(3054)	(3036)	(3057)	3044
	8b	1570	1572	1572	1574	1575
	14	1723*	1375	1375	1368	1311
	15	1139	1148	1148	1142	1154
	18b	1037*	(1068)	1085	(1065)	1056
	19b	1440	1439	1439	1432	1420
	20b	3075	3083	3083	3070	3078
	10a	747*	886	886	887	852
a ₂	16a	404*	374	374	381	401
	17a	1061*	981	981	n.o.	961
	4	652*	675	749	741	756
b ₂	5	941	942	942	942	984
	10b	710*	749	{ 886 (981)	887	899
	11	669	703	700	700	712
	16b	374*	405	405	400	438

Bandas atribuídas a combinações ou harmônicas: 1290(2+6b); 1592(1+6a); 1628(6a+12); 1680(6b+12); 1913(9a+11); 1980(2x1); 2290(2x15).

* = Bandas cuja atribuição discordam dos outros autores

n.o. = Banda não observada

P = Banda polarizada no Raman

TABELA 3.2

Atribuição das Freqüências Vibracionais para a Piridina deuterada

Espécie	Numeração	Ref. (35)	WILMSHURST e BERNSTEIN (40)	Freqüências Calculadas (40)
a ₁	1	962	962	945
	2	2293	2293	2286
	6a	582	582	575
	8a	1530	1530	1553
	9a	887	887	869
	12	1006	1006	965
	13	2270	2270	2284
	18a	823	823	808
	19a	1340	1340	1336
	20a	2254	2254	2277
b ₁	3	908	908	989
	6b	625	625	585
	7b	2285	2285	2274
	8b	1542	1542	1518
	14	1322	1322	1294
	15	(887)	(887)	845
	18b	833	833	816
	19b	1301	1301	1246
	20b	(2293)	(2293)	2286
a ₂	10a	690	690	663
	16a	329	329	344
	17a	798	798	792
b ₂	4	(625)	567	648
	5	762	823	826
	10b	567	762	754
	11	530	530	530
	16b	371	371	387

Bandas atribuídas a combinações ou harmônicas: 713(2x16a); 1043(10a+16b); 1056(2x 11); 1143(5+16b); 1228(10a+11); 1375(2x10a); 1587(6a+12); 1645(2x18a); 1676(16b+19b); 1806(12+17a); 1850(1+9a); 1863(1+3); 1918(6a+19a); 1954(1+12); 2042(8a+11); 2083(17a+19b); 2117(18a+19b); 2160(18a+19a); 2222(8a+10a); 2370(8a+18b); 2450(3+8b); 2566(8b+12); 3077(2+8b).

3.3 - ATRIBUIÇÃO DAS FREQUÊNCIAS PARA 2,4 DMP e 2,6 DMP

A fim de obtermos maiores informações a respeito das bandas da piridina que se deslocam com a complexação, obtivemos os espectros Raman e infravermelho de complexos de seus derivados 2,4 DMP (2,4-dimetilpiridina) e 2,6 DMP (2,6-dimetilpiridina) com prata (I). Analisaremos primeira - mente as atribuições dos ligantes (2,4 DMP e 2,6 DMP) livres feitas por vários autores.

A atribuição feita por MEDHI e MURKHERJEE (43) é baseada na atribuição da piridina, enquanto que GREEN e col. (44) apresentam uma atribuição obtida por comparação com m-xileno.

Para facilidade de discussão, representamos na figura 3.2 os modos normais de vibração, com a respectiva numeração, para o m-xileno (56). A numeração das frequências vibracionais é a mesma estabelecida para a piridina.

Na tabela 3.3 colocamos as atribuições das frequências para 2,4 DMP e 2,6 DMP, de MEDHI e MURKHERJEE (43) de GREEN e col. (44) e nossa, bem como as atribuições de frequências para o benzeno (57), piridina (40) e m-xileno (56,58) que são as bases para a atribuição destas piridinas substituídas.

Analisamos a atribuição das frequências para o m-xileno apresentada por varios autores (56, 58, 59) e adotamos a de GREEN (57) e a de BOGOMOLOV (56), esta baseada em cálculo dos modos normais.

Estes autores discordam na atribuição de algumas frequências, ou melhor, há uma troca mútua entre as frequências ν_1 com ν_{12} , ν_3 com ν_{14} e ν_5 com ν_{17b} . Desde que BOGOMOLOV se baseia em cálculos dos modos normais de vibração, preferimos utilizar sua atribuição.

As atribuições das frequências para 2,4 DMP e 2,6 DMP feitas por MEDHI e MURKHEJEE (em analogia à piridina) e GREEN e col. (em analogia ao m-xileno) apresentam algumas divergências. Nossa tentativa de atribuição é baseada nos resultados dos cálculos para coordenadas normais de BOGOMOLOV (56). É de se esperar que nossos resultados possam diferir da atribuição de GREEN e col., nos pontos em que este autor discorda de BOGOMOLOV. Estas divergências ocorrem para as trocas de frequências ν_1 com ν_{12} , ν_3 com ν_{14} e ν_5 com ν_{17b} e na atribuição da frequência ν_{13} , que GREEN e col. atribuem a 3048 cm^{-1} para 2,6 DMP e 3007 cm^{-1} para 2,4 DMP e que atribuímos respectivamente para 1264 e 1275 cm^{-1} , por esta vibração envolver estiramento C-CH₃.

FIGURA 3.2
Modos Normais de Vibração do m-xileno

TABELA 3.3
Atribuição das Frequências Fundamentais para 2,4DMP e 2,6DMP

Exp ^a cie	Número ção	C ₆ H ₆	p _y	m-xileno			2,4 DMP			Exp ^a cie	GREEN e col. (44)	MEDHIE e MURKHER- JER (43)	NORMAN resultados
				NORMANOV (56) vibns.	calc.	GREEN (58)	GREEN e col. (44)	MEDHIE e MURKHER- JER (43)	NORMAN resultados				
a ₁	1	993	992	724	709	999*	996*	996	720 P		999	996	753 P
	2	1073	1054	1048	...	3052	3063	3064	3063 P		3043	3043	3043 P
	6a	606	605	535	506	537	556	555	559 P		560	518	525
	7a	3056	...	1032	...	...	...	...	...		...	...	...
	8a	1599	1583	1592	1604	1595	1593	1599	1597 P		1565	1604	1610 P
	9a	1178	1218	276	267	278	290	342	292	a ¹	282	316	286
	12	1010	1030	998	1002	724*	720*	718	1000 P		759	754	1002 P
	13	3057 (8054)	...	1247	1277	3032*	3048*	(1264)	(1264) P		3007	1298	1275 P
	18a	1037	1068	1094	1095	1094	1094	1094	1096 P		1112	1071	1076 P
	19a	1482	1482	1428	1418	1460	1411	1470	1402		1397	1480	1400
	20a	3064	3036	3072	...	3052	3048	3040	3015		3043	3065	3080
	H ₁	...	...	...	...	2923	2920	2921	2925 P		2918	2924	2926
	H ₂	...	...	...	...	(2970)	(2985)	(2973)	(2960)		(2975)	(2970)	(2960)
	H ₃	...	...	...	...	1379	1377	1374	1376 P		1378	1376	1383
b ₁	3	1350 (1218)	...	1267	1268	1303*	1326*	1245	1222		1294	1238	1290
	6b	606	652	517	500	515	539	519	543		520	558	558
	7b	3056 (9036)	...	1154	...	1154	1153	1225	1160		1166	1276	1170
	8b	1599	1572	1613	1618	1613	1579	1580	1583		1607	1566	1569
	9b	1178	...	1178	1166	1167	1153	...	1160		1166	...	1170
	14	1390	1375	1323	1325	1264*	1222*	1340	...		1273	1344	...
	15	1146	1148	404	418	404	430	1156	430	a ¹	408	1165	410
	18b	1037	1085	882	904	905	969	218	...		879	225	871
	19b	1482	1439	1490	1503	1492	1470	1418	1465		1479	1403	1475
	20b	3063	3083	3058	...	3052	3018	(3040)	(3015)		(3043)	(3065)	(3080)
	H ₁	...	...	...	...	(2923)	(2920)	(2921)	2925		2918	2924	2926
	H ₂	...	...	...	...	2970	2985	2973	2960		2975	2970	2960
	H ₃	...	...	...	...	1379	(1377)	(1374)	(1376)		(1378)	(1376)	(1383)
	H ₄	...	...	...	...	1458	1451	1455	1449		1449	1452	1448
a ₂	H ₆	...	...	...	...	(1079)	1028	1044	1028		976	1037	1030
	10a	846	886	230	223	226	201	289	220		225	283	229
	16a	404	374	476	482	(535)	(535)	430	...		(534)	407	...
	17a	967	981	890	910	(905)	(969)	940	...	a ²	879	978	908
	H ₂	...	...	...	...	(2953)	(2957)	2953	2962		2944	2970	2960
	H ₄	...	...	...	...	(1458)	1451	1445	1436		1449	1452	1454
	H ₆	...	...	...	...	(1079)	...	(1190)	...		1037	(1113)	...
	4	907	749	690	691	690	728	725	712		727	730	729
	5	990	942	875	893	968*	905*	890	890		951	911	970
	10b	846	886	770	773	760	772	770	768		815	813	810
	11	673	700	262	187	204	216	486	203	a ²	195	477	200
	16b	404	405	432	421	431	417	200	412		434	197	430
	17b	967	...	870	975	876*	905*	...	890		951	911	970
	H ₂	...	...	...	...	(2970)	(2985)	(2973)	(2960)		(2975)	(2970)	(2960)
	H ₄	...	...	...	...	(1458)	(1451)	(1455)	(1449)		(1449)	(1452)	(1448)
	H ₆	...	...	...	...	(1079)	...	1130	...		1037	1113	...

Banda atribuída a combinações ou harmônicas:

2,4DMP { 483(11+94); 512(9a+10a); 640(11+16b); 843(6b+9a); 1120(4+15); 1222(H₆+11); 1485(2x1); 1505(6a+12); 1550(4+10b);
1625(2x10b); 1660(1+17a); 1685(4+5); 1718(10b+17a); 1755(2x10b); 1912(6a+19a); 2460(12+19b); 2725(2xH₃);
2860(2xH₄); 2980(H₁+8a); 3040(H₄+8b).

3,6DMP { 565(11+10b); 1241(6b+11); 1280(6a+11); 1510(10b+11); 1530(2x10b); 1640(10b+5); 1655(13+16b); 1765(2x5);
1865(19b+10b); 1955(13+4); 1990(1+12); 2313(8a+11); 2725(2xH₃); 2858(2xH₄); 2980(H₃+8a).

* Bandas cuja atribuição discordam da referência (56).

P-Banda polarizada no Raman.

H₁ - estiramento simétrico CH₃; H₂ - estiramento anti-simétrico CH₃; H₃ - deformação anti-simétrica CH₃; H₆ - "rocking" do grupo CH₃.

3.4 - ATRIBUIÇÃO DAS FREQUÊNCIAS PARA $[\text{Ag}(\text{py})_2]^+$ e $[\text{Ag}(\text{py-d}_5)_2]^+$

Examinando as tabelas 2.2, 2.3 e 2.4 observamos que os espectros vibracionais dos complexos $[\text{Ag}(\text{py})_2]^+$ e $[\text{Ag}(\text{py-d}_5)_2] \text{NO}_3$ são semelhantes aos dos ligantes livres com deslocamento de algumas bandas mostrando que a interação entre as duas piridinas ligadas ao ion prata (I) é pequena desde que os espectros dos complexos são praticamente o mesmo dos ligantes. Os deslocamentos sofridos por algumas bandas evidenciam a formação do cátion complexo. Desde que os ligantes são líquidos e os complexos são sólidos, deslocamentos entre os valores das frequências correspondentes nos espectros dos mesmos podem também ser esperados pela diferença de estado entre o ligante e o complexo.

Assim o espectro do complexo poderia ser interpretado como constituído pelo espectro do ligante, com alguns deslocamentos, e mais as frequências de estiramento, deformação de ângulo e torção do esqueleto $[\text{N-Ag-N}]$.

Nos espectros Raman e infravermelho dos complexos $[\text{Ag}(\text{py})_2] \text{NO}_3$ e $[\text{Ag}(\text{py})_2] \text{ClO}_4$ e $[\text{Ag}(\text{py-d}_5)_2] \text{NO}_3$, observamos a presença de algumas bandas adicionais em relação aos da piridina e piridina-d₅, em 711(R), 715(iv), 820(iv), 1059(R), 1354(R) e 1375(iv) cm^{-1} para o complexo com nitrato, em 460(R), 615(iv), 624(R), 930(R), 1073(R) e 1095(iv) cm^{-1} para o complexo com perclorato, e em 710(R), 720(iv), 831(iv), 1056(R), 1350(R) e 1380(iv) para o complexo com nitrato e piridina-d₅. Estas bandas são provenientes respectivamente dos

ions nitrato e perclorato e suas identificações foram baseadas em dados existentes na literatura (53, 54).

Discutiremos a seguir a atribuição das frequências destes complexos, onde houver maior variação em relação ao espectro do ligante, sendo que para as outras frequências a atribuição segue exatamente a atribuição feita para o ligante. Quando não houver diferença apreciável entre as frequências dos complexos com nitrato e com perclorato usaremos os valores para o composto com nitrato. Os valores das frequências serão sempre dados em cm^{-1} , razão pela qual não mais escreveremos esta unidade após os valores das frequências.

Nas tabelas 3.4, 3.5 e 3.6 são apresentados os resultados destas atribuições.

Comparando-se os espectros da piridina e piridina- d_5 com os respectivos complexos, observamos na região de baixa frequência nos espectros infravermelho dos complexos, a presença de bandas em 225, 375 e 535 no complexo com nitrato, em 230, 260, 272 e 460 no complexo com perclorato e em 228, 378 e 535 no complexo com nitrato e piridina- d_5 . Nos espectros Raman dos complexos observamos bandas em 91, 109, 144 e 155 para o complexo com nitrato, em 38 e 112 para o complexo com perclorato e em 232 e 242 para o complexo com nitrato e piridina- d_5 . Estas bandas podem ser atribuídas ao esqueleto ou à vibração da rede cristalina.

A banda no infravermelho em 400 (ν_{16b}) na piridina aparece em 413 no espectro do complexo com nitrato e em 410 no espectro do complexo com perclorato. A sua correspon-

dente no espectro infravermelho da piridina- d_5 , 370 (ν_{16b}), no complexo se desloca para 378, com aparente aumento na intensidade; isto talvez possa ser devido que nesta região de baixa frequência podemos esperar a presença de bandas do esqueleto ou da rede, que poderiam se sobrepor a banda proveniente de 370. No espectro do complexo com piridina observamos a presença de uma banda em 375, com intensidade média, que poderia ser atribuída a uma banda do esqueleto ou da rede cristalina.

Com relação ao espectro Raman, observamos que a banda em 407 (ν_{16b}) é deslocada para 415 nos complexos com nitrato e perclorato. A banda correspondente no espectro Raman da piridina- d_5 , 371 (ν_{16b}), é deslocada com a complexação para 375.

A banda no infravermelho em 600 (ν_{6a}) da piridina, é deslocada para 630 no complexo com nitrato e 635 no complexo com perclorato. No Raman, a banda 603 (ν_{6a}) é deslocada para 633 no complexo com nitrato e 624 no complexo com perclorato. A banda correspondente na piridina- d_5 , 582 (ν_{6a}), é deslocada para 606 no espectro infravermelho do complexo e para 605 no espectro Raman do complexo.

A banda em 700 (ν_{11}) no espectro infravermelho da piridina, é deslocada para 692 no complexo com nitrato e 690 no complexo com perclorato. Esta banda no Raman permaneceu inalterada. A banda correspondente na piridina- d_5 , 530 (ν_{11}) com a complexação se desloca para 535 no espectro infravermelho, enquanto que no espectro Raman não é observada.

A banda no infravermelho em 740 (ν_4) na piridina é deslocada pela complexação para 750 no complexo com nitrato e 745 para o complexo com perclorato, enquanto que no Raman a mesma é deslocada para 753 no complexo com nitrato e 755 no complexo com perclorato. Observamos apenas no infravermelho a banda correspondente na piridina- d_5 , 567 (ν_4), que se apresenta deslocada para 575.

Na piridina a banda 887 no Raman e 875 no infravermelho, foi atribuída aos modos normais de vibração ν_{10a} e ν_{10b} . No Raman esta banda foi deslocada para 890 no complexo com nitrato, enquanto que no complexo com perclorato observamos duas bandas 886 e 909, que poderiam ser derivadas da banda 887 (ν_{10a} e ν_{10b}). Podemos pensar nestas duas bandas como desdobramento pela separação dos modos normais ν_{10a} e ν_{10b} no complexo. No espectro infravermelho observamos no complexo com nitrato a presença de uma banda em 890 e no complexo com perclorato a presença de uma banda em 885, que corresponderia a 875 deslocada com a complexação. As bandas correspondentes na piridina- d_5 , 690 (ν_{10a} , A_2) e 768 (ν_{10b} , B_2), no Raman são deslocadas com a complexação, respectivamente, para 694 e 775. No infravermelho a banda 762 (ν_{10b}) é deslocada para 770, não se observando a banda ν_{10a} por ser da espécie A_2 , inativa no infravermelho. Com esta observação no espectro do composto deuterado, podemos atribuir, por analogia, a frequência mais baixa, 886, a ν_{10a} e a 909 a ν_{10b} , na discussão que fizemos para o composto não deuterado.

As bandas da piridina em 982 (ν_1) e 1028 (ν_{12}), no infravermelho, vão corresponder no complexo às bandas 1010 (ν_1)

e 1039 (ν_{12}) e as bandas Raman 990 (ν_1) e 1030 (ν_{12}) vão corresponder no complexo às bandas 1013 (ν_1) e 1041 (ν_{12}), independentemente do ânion ser o nitrato ou o perclorato. As bandas correspondentes na piridina- d_5 962 (ν_1) e 1006 (ν_{12}) na complexação passariam às bandas 975 (ν_1) e 1013 (ν_{12}).

A banda 1065 (ν_{18a} e ν_{18b}) no espectro infravermelho da piridina é deslocada para 1069 no complexo com nitrato, não se observando deslocamento no complexo com perclorato. A banda em 1066 (ν_{18a} e ν_{18b}) no Raman é deslocada para 1073 nos complexos com nitrato e com perclorato. A banda correspondente na piridina- d_5 , 823 (ν_{18a}), praticamente não foi alterada com a complexação no infravermelho. Não observamos a banda correspondente no espectro Raman do complexo. A banda em 837 (ν_{18b}), praticamente não foi alterada com a complexação no Raman. No espectro infravermelho do complexo com piridina- d_5 a banda correspondente a 833 (ν_{18b}) seria encoberta pela banda do íon nitrato, em 831.

Na piridina a banda em 1217 no Raman, foi atribuída aos modos normais ν_{9a} e ν_3 . Aparecem duas bandas, 1228 e 1238 para o complexo com nitrato e 1218 e 1230 para o complexo com perclorato. Estas bandas poderiam ser atribuídas ao desdobramento dos modos ν_{9a} e ν_3 com a complexação. No infravermelho a banda 1212 (ν_{9a} , ν_3) na piridina praticamente não foi afetada no complexo com nitrato 1214, e se deslocou para 1220 no complexo com perclorato. Com piridina- d_5 não se observou deslocamento da banda correspondente 886 (ν_{9a}), no infravermelho, enquanto que no Raman ela se deslocou para 894. Com a complexação a banda 908 (ν_3) foi deslocada tanto

no Raman como no infravermelho para 915.

Em relação ao espectro infravermelho da piridina observamos deslocamento da banda 1368 (ν_{14}) para 1365 no complexo com perclorato, e da banda 1480 (ν_{19a}) para 1482 no complexo com nitrato e 1489 no complexo com perclorato. No complexo com nitrato a banda correspondente a 1368 (ν_{14}) seria encoberta pela banda do íon nitrato, em 1375.

A banda 1432 (ν_{19b}) da piridina deslocou-se para 1445 no complexo com nitrato e para o complexo com perclorato teríamos a possibilidade de atribuí-la a 1440cm ou 1450s; como a banda em 1440cm pode ser atribuída à combinação $\nu_{16b} + \nu_{12}$ (410 + 1039), atribuímos 1450 para ν_{19b} .

Das bandas correspondentes no espectro da piridina- d_5 , 1302 (ν_{14}), 1322 (ν_{19b}) e 1340 (ν_{19a}), observamos no complexo apenas a banda 1310 (ν_{14}).

As bandas da piridina 1579 (ν_{8b}) e 1581 (ν_{8a}) no Raman se deslocam para 1573 (ν_{8b}) e 1603 (ν_{8a}) no complexo com nitrato e para 1576 (ν_{8b}) e 1605 (ν_{8a}) no complexo com perclorato. No infravermelho a banda 1574 da piridina é atribuída por degenerescência accidental a ν_{8a} e ν_{8b} ; no complexo com nitrato observam-se as bandas 1566 e 1598, que poderiam ser atribuídas respectivamente, por rompimento da degenerescência a ν_{8b} e ν_{8a} . O mesmo acontece no complexo com perclorato com o aparecimento das bandas em 1570 (ν_{8b}) e 1604 (ν_{8a}), surgindo porém uma banda em 1590cm para a qual não encontramos explicação. A razão de considerarmos a 1570cm como ν_{8b} em vez da banda 1590cm é por analogia com o composto com nitrato.

As bandas correspondentes na piridina- d_5 1537 (ν_{8b}) e 1552 (ν_{8a}) no Raman e 1530 (ν_{8b}) e 1542 (ν_{8a}) no infravermelho com a complexação são deslocadas, respectivamente, para 1539 (ν_{8b}) e 1561 (ν_{8a}) no Raman e 1535 (ν_{8b}) e 1558 (ν_{8a}) no infravermelho.

A banda da piridina no infravermelho 1592 pode ser atribuída a combinação $\nu_1 + \nu_{6a}$ (982 + 600) e apresenta intensidade relativamente grande para uma banda de combinação, mas pode ser interpretada como ressonância de Fermi com a banda fundamental 1574. Com a complexação a banda 1592 passaria a ter como combinação $\nu_1 + \nu_{6a}$ o valor 1010 + 630, não mais dando origem a ressonância de Fermi. A banda correspondente na piridina- d_5 , 1550m, pode ser atribuída a combinação $\nu_1 + \nu_{6a}$ (963 + 582). Com a complexação daria a combinação (975 + 605). No espectro infravermelho do complexo com nitrato observamos uma banda forte em 1290 que não pudemos atribuir, pois nada foi observado no espectro com perclorato nesta região, e no espectro da piridina tínhamos apenas uma banda fraca em 1290 atribuída à harmônica $2\nu_{6b}$ (2 x 651).

Na região de frequências de estiramento C-H observamos que as bandas no espectro da piridina, 3057 (ν_2) e 3088 (ν_{20b}) no Raman e 3020 (ν_{20a}), 3045 (ν_{13}) e 3070 (ν_2) no infravermelho dão origem nos complexos, respectivamente as bandas em 3070 (ν_2), 3083 (ν_{20b}) no Raman e 3025 (ν_{20a}), 3040 (ν_{13}) e 3070 (ν_2) no infravermelho. Observamos nos complexos uma banda em 3147 no Raman e 3110 no infravermelho, que podemos atribuir à combinação $2\nu_{8b}$ (2 x 1576 e 2 x 1570).

No complexo com piridina-d₅ observa-se com a complexação os deslocamentos das bandas de estiramento C-D, 2272 (ν_{13}) e 2292 (ν_2) para 2296 (ν_{13}) e 2310 (ν_2) no Raman e 2254 (ν_{20a}), 2270 (ν_{13}) e 2285 (ν_{7b}) para 2265 (ν_{20a}), 2280 (ν_{13}) e 2295 (ν_{7b}) no infravermelho.

Examinando-se o espectro infravermelho do complexo com piridina-d₅ observamos a presença de varias bandas que podem ser identificadas, como pertencentes ao complexo com piridina não deuterada em 1600, 1448, 1155, 1072, 1040, 755, 700 e 632, e em 1037 e 654 no espectro Raman do complexo com piridina-d₅, indicando uma deuteração não completa da piridina.

TABELA 3.4.

Atribuição das Frequências Vibracionais para $[Ag(py)_2]NO_3$

Py líquida	Atribuição	Raman		Infravermelho			
		$[Ag(py)_2]NO_3$ sólido	Atribuição	py líquida	Atribuição	$[Ag(py)_2]NO_3$ sólido	Atribuição
....		41	**				
....		109	**				
....		144	**				
....		155	**				
....		...				225	**
381	ν_{16a}	...				375	**
407	ν_{16b}	415	ν_{16b}	400	ν_{16b}	413	ν_{16b}
....		...				535	**
603	ν_{6a}	...		600	ν_{6a}		
....		633	ν_{6a}			630	ν_{6a}
651	ν_{6b}	652	ν_{6b}	650	ν_{6b}	645	ν_{6b}
....		...		670	não atr.	668	não atr.
710	ν_{11}	711	$\nu_{11} + NO_3^-$	700	ν_{11}	692	ν_{11}
....		...		...		715	NO_3^-
741	ν_4	753	ν_4	740	ν_4	750	ν_4
814	$2x\nu_{16b}$	827	$2x\nu_{16b}$	...		820	NO_3^-
887	ν_{10a}, ν_{10b}	890	ν_{10a}, ν_{10b}	875	ν_{10a}, ν_{10b}	890	ν_{10a}, ν_{10b}
942	ν_5	949	ν_5	935	ν_5	935	ν_5
990	ν_1	...		982	ν_1		
...		1013	ν_1	...		1010	ν_1
1030	ν_{12}	1041	ν_{12}	1028	ν_{12}	1039	ν_{12}
....		1059	NO_3^-				
1066	ν_{18a}, ν_{18b}	1073	ν_{18a}, ν_{18b}	1065	ν_{18a}, ν_{18b}	1069	ν_{18a}, ν_{18b}
1147	ν_{15}	1155	ν_{15}	1142	ν_{15}	1150	ν_{15}
1217	ν_3, ν_{9a}	1228	ν_3, ν_{9a}	1212	ν_3, ν_{9a}	1214	ν_3, ν_{9a}
....		1238					
....				1290	$2x\nu_{6b}$	1290	não atr.
....		1350	NO_3^-	1368	ν_{14}	1375	$\nu_{14} + NO_3^-$
....				1432	ν_{19b}	1445	ν_{19b}
1482	ν_{19a}	1486	ν_{19a}	1480	ν_{19a}	1482	ν_{19a}
....						1555	$\nu_{16b} + \nu_{15}$
....						1566	ν_{8b}
1579	ν_{8b}	1573	ν_{8b}	1574	ν_{8a}, ν_{8b}		
1581	ν_{8a}						
1598	$\nu_1 + \nu_{6a}$	1603	ν_{8a}	1592	$\nu_1 + \nu_{6a}$	1598	ν_{8a}
....				1628	$\nu_{6a} + \nu_{12}$	1640	$\nu_{6a} + \nu_{12}$
....				1680	$\nu_{6b} + \nu_{12}$	1705	$\nu_{6b} + \nu_{12}$
....						1740	$\nu_1 + \nu_4$
....				1913	$\nu_{9a} + \nu_{11}$	1925	$\nu_{9a} + \nu_{11}$
....				1980	$2x\nu_1$		
....				2290	$2x\nu_{15}$		
2991	não atr.			2998	não atr.	3000	não atr.
3020	ν_{20a}			3020	ν_{20a}	3022	ν_{20a}
....				3045	ν_{13}	3040	ν_{13}
3057	ν_2	3071	ν_2	3070	ν_2	3070	ν_2
3088	ν_{20b}	3080	ν_{20b}				
....		3150	$2x\nu_{8b}$				

** Bandas atribuídas ou ao esqueleto ou a vibração da rede.

TABELA 3.5

Atribuição das Frequências Vibracionais para $[Ag(py)_2]ClO_4$

		Raman		Infravermelho			
py Líquida	Atribuição	$[Ag(py)_2]ClO_4$ sólido	Atribuição	py líquida	Atribuição	$[Ag(py)_2]ClO_4$ sólido	Atribuição
....		38	..	...		...	
....		112	..	...		...	
....		...		...		230	..
....		...		...		260	..
....		...		...		272	..
361	ν_{16a}	...		...		...	
407	ν_{18b}	415	ν_{16b}	400	ν_{16b}	410	ν_{16b}
....		460	ClO_4^-	...		460	..
602	ν_{6a}	...		600	ν_{6a}	...	
....		...		...		635	ν_{6a}
651	ν_{6b}	654	ν_{6b}	650	ν_{6b}	650	ν_{6b}
....		...		670	não atr.	...	
710	ν_{11}	710	ν_{11}	700	ν_{11}	690	ν_{11}
741	ν_4	755	ν_4	740	ν_4	745	ν_4
814	$2\nu_{16b}$	823	$2\nu_{16b}$	...		...	
887	ν_{10a}, ν_{10b}	886	ν_{10a}, ν_{19b}	875	ν_{10a}, ν_{10b}	885	ν_{10a}, ν_{10b}
....		909		...		...	
942	ν_5	930	$\nu_5 + ClO_4^-$	935	ν_5	920	ν_5
990	ν_1	...		982	ν_1	...	
....		1014	ν_1	...		1010	ν_1
1030	ν_{12}	1042	ν_{12}	1028	ν_{12}	1039	ν_{12}
1066	ν_{18a}	1073	$\nu_{18a} + ClO_4^-$	1065	ν_{18a}, ν_{18b}	1065	ν_{18a}, ν_{18b}
....		...		...		1095	ClO_4^-
1147	ν_{15}	1158	ν_{15}	1142	ν_{15}	1150	ν_{15}
1217	ν_3, ν_{9a}	1218	ν_3, ν_{9a}	1212	ν_3, ν_{9a}	1220	ν_3, ν_{9a}
....		1230				...	
....		...		1290	$2\nu_{6b}$	...	
....		...		1368	ν_{14}	1365	ν_{14}
....		...		1432	ν_{19b}	1440	ν_{16b}, ν_{12}
....		...		...		1450	ν_{19b}
1482	ν_{19a}	...		1480	ν_{19a}	1489	ν_{19a}
1579	ν_{8b}	1576	ν_{8b}	1574	ν_{8a}, ν_{8b}	1570	ν_{8b}
1581	ν_{8a}	...		...		...	
1598	$\nu_1 + \nu_{6a}$	...		1592	$\nu_1 + \nu_{6a}$	1590	ν_{8a}
....		1605	ν_{8a}	...		...	
....		...		1628	ν_{6a}, ν_{12}	1650	ν_{6a}, ν_{12}
....		...		1680	ν_{16}, ν_{12}	...	
....		...		1913	ν_{9a}, ν_{11}	...	
....		...		1980	$2\nu_1$	...	
....		...		2290	$2\nu_{15}$	...	
2998	não atr.	...		2998	não atr.	3000	não atr.
3020	ν_{20a}	...		3020	ν_{20a}	3025	ν_{20a}
....		...		3045	ν_{13}	3040	ν_{13}
3057	ν_2	3070	ν_2	3070	ν_2	3070	ν_2
3088	ν_{20b}	3083	ν_{20b}	...		...	
....		3152	$2\nu_{8b}$	...		3110	$2\nu_{8b}$

.. Bandas atribuídas ou ao esqueleto ou a vibração da rede.

TABELA 3.6
Atribuição das Frequências Vibracionais para $[Ag(py-d_5)_2]NO_3$

Raman				Infravermelho			
py líquida	Atribuição	$[Ag(py-d_5)_2]NO_3$ sólido	Atribuição	py líquida	Atribuição	$[Ag(py-d_5)_2]NO_3$ sólido	Atribuição
...	...	232	..	...	...	238	..
...	...	242	..	...	...	...	...
325	ν_{16a}	...	...	329	ν_{16a}	...	...
374	ν_{16b}	375	ν_{16b}	371	ν_{16b}	378	ν_{16b}
530	ν_{11}	...	...	550	ν_{11}	535	ν_{11}
...	...	...	...	567	ν_4	575	ν_4
588	ν_{6a}	606	ν_{6a}	582	ν_{6a}	605	ν_{6a}
625	ν_{6b}	623	ν_{6b}	625	ν_{6b}	620	ν_{6b}
...	...	...	...	...	...	632	..
...	...	654	..	...	...	...	...
690	ν_{10a}	694	ν_{10a}	...	...	700	..
713	$2\nu_{16a}$	710	$2\nu_{16a} + NO_3^-$	...	...	720	NO_3^-
...	...	...	...	...	...	755	..
760	ν_{10a}	775	ν_{10b}	762	ν_{10b}	770	ν_{10b}
798	ν_{17a}	...	...	798	ν_{17a}	...	...
824	$\nu_{18a} + \nu_5$	...	...	823	$\nu_{18a} + \nu_5$	820	$\nu_{18a} + \nu_5$
837	ν_{18b}	838	ν_{18b}	833	ν_{18b}	831	$\nu_{18b} + NO_3^-$
887	ν_{9a}	894	ν_{9a}	884	ν_{9a}	887	ν_{9a}
908	ν_3	915	ν_3	908	ν_3	913	ν_3
962	ν_1	981	ν_1	963	ν_1	975	ν_1
1006	ν_{12}	1014	ν_{12}	1011	ν_{12}	1013	ν_{12}
1046	$\nu_{10a} + \nu_{16b}$	1050	$\nu_{10a} + \nu_{16b}^*$	1041	$\nu_{10a} + \nu_{16b}$	1040	$\nu_{10a} + \nu_{16b}^*$
1096	$2\nu_{11}$	1054	$2\nu_{11} + NO_3^-$	...	...	1072	..
...	...	...	...	1143	$\nu_5 + \nu_{16b}$	1155	$\nu_5 + \nu_{16b}^*$
1228	$\nu_{10a} + \nu_{11}$	1229	$\nu_{10a} + \nu_{11}$	1228	$\nu_{10a} + \nu_{11}$	1220	$\nu_{10a} + \nu_{11}$
1341	ν_{19b}	...	...	1302	ν_{19b}	1310	ν_{19b}
...	...	...	...	1322	ν_{14}	...	...
1395	ν_{19a}	...	...	1340	ν_{13a}	...	...
...	...	1360	NO_3^-	...	...	...	...
1375	$2\nu_{10a}$	...	...	1344	$2\nu_{10a}$	1380	$2\nu_{10a} + NO_3^-$
...	...	...	...	1414	...	...	...
...	...	...	...	1450	...	1448	..
1537	ν_{8b}	1539	ν_{8b}	1530	ν_{8b}	1535	ν_{8b}
...	...	...	...	1542	ν_{8a}	...	...
1552	ν_{8a}	1561	ν_{8a}	1550	$\nu_{11} + \nu_{6a}$	1558	ν_{8a}
1587	$\nu_{6a} + \nu_{12}$	...	...	1581	$\nu_{6a} + \nu_{12}$	1588	$\nu_{11} + \nu_{6a}$
...	...	1603	$\nu_{6a} + \nu_{12}$	...	...	1600	..
1633	$2\nu_{18a}$	...	...	1645	$2\nu_{18a}$	1647	$2\nu_{18a}$
1676	$\nu_{16b} + \nu_{19b}$	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	1742	$\nu_{11} + \nu_{10b}$
...	...	...	...	1806	$\nu_{12} + \nu_{17a}$	...	...
...	...	...	...	1850	$\nu_{11} + \nu_{9a}$	...	...
...	...	...	...	1863	$\nu_{11} + \nu_{13}$	...	...
...	...	...	...	...	$\nu_{6a} + \nu_{19a}$	...	...
1954	$\nu_{11} + \nu_{12}$	...	...	1918	...	...	...
...	...	...	...	2042	$\nu_{8a} + \nu_{11}$	...	...
2085	$\nu_{17a} + \nu_{19b}$	...	...	...	...	...	...
2117	$\nu_{18a} + \nu_{19b}$	...	...	2117	$\nu_{18a} + \nu_{19b}$	...	...
2160	$\nu_{18a} + \nu_{19b}$	...	...	...	...	...	...
2222	$\nu_{8a} + \nu_{19a}$	...	...	...	...	...	...
2251	ν_{20a}	...	...	2254	ν_{20a}	...	...
2272	ν_{13}	...	...	2270	ν_{13}	2265	ν_{20a}
...	...	...	...	2285	ν_{7b}	2280	ν_{13}
2292	$\nu_{12} + \nu_{20b}$	2296	ν_{13}	...	...	2295	ν_{7b}
...	...	2310	$\nu_{12} + \nu_{20b}$	...	...	2305	$\nu_{19b} + \nu_{12}$
...	...	...	...	...	...	2340	$\nu_{8a} + \nu_{16b}$
2370	$\nu_{8a} + \nu_{19b}$	...	...	2389	$\nu_{8a} + \nu_{18b}$	...	...
...	...	...	...	...	...	2410	$\nu_{8a} + \nu_{18b}$
2450	$\nu_{11} + \nu_{8b}$	...	...	2480	$\nu_{11} + \nu_{8b}$	2470	$\nu_{11} + \nu_{8b}$
...	...	...	...	2566	$\nu_{8b} + \nu_{12}$	...	...
3066	não att.	...	...	...	...	...	...
3077	$2\nu_{8b}$	3076	$2\nu_{8b}$	...	...	...	...

* Bandas de piridina não deuturada

** Bandas atribuídas ou ao esqueleto ou a vibração de rede.

3.5 - ATRIBUIÇÃO DAS FREQUÊNCIAS PARA $[Ag(2,4\text{ DMP})_2]^+$ e $[Ag(2,6\text{ DMP})_2]^+$

Examinando as tabelas 2.5 e 2.6, observamos que os espectros vibracionais dos complexos $[Ag(2,4\text{-DMP})_2]^+$ e $[Ag(2,6\text{ DMP})_2]^+$ são semelhantes aos dos ligantes livres, com deslocamentos de algumas bandas que evidenciam a formação dos cátions complexos.

Nos espectros Raman e infravermelho dos complexos $[Ag(2,4\text{DMP})_2]NO_3$ e $[Ag(2,6\text{DMP})_2]NO_3$ observamos a presença de algumas bandas adicionais, em relação aos dos ligantes 2,4DMP e 2,6DMP, em 700(R), 712(iv), 820(iv), 1036(R), 1370(iv) e 1385(R) cm^{-1} para o complexo com 2,4DMP, e em 712(R), 722(iv), 822(iv), 1040(R), 1375(iv) e 1380(R) para o complexo com 2,6DMP: Estas bandas são provenientes do íon nitrato e sua identificação foi baseada em dados existentes na literatura (53).

Discutiremos a atribuição das frequências destes complexos onde houver maior variação em relação aos espectros dos respectivos ligantes, sendo que para as outras frequências a atribuição segue exatamente a atribuição feita para os respectivos ligantes. Os valores das frequências serão sempre dados em cm^{-1} , razão pela qual não mais escreveremos esta unidade após os valores das frequências. Como já foi mencionado em 3.4 deve-se considerar além dos deslocamentos das frequências devido a complexação, os deslocamentos pela diferença de estado entre o ligante (líquido) e o complexo (sólido). Nas tabelas 3.7 e 3.8 são apresentados os resultados destas atribuições.

Comparando-se na região de baixa frequência os espectros dos ligantes (2,4DMP e 2,6DMP) com os dos respectivos complexos, não nos foi possível fazer uma correlação completa entre as bandas observadas. Na 2,4 DMP observamos no Raman bandas em $200(\nu_{11})$, $229(\nu_{10a})$ e $286(\nu_{9a})$. No complexo em solução as duas primeiras se deslocam para valores mais baixos, 196 e 226, enquanto a última permanece inalterada. No complexo sólido observamos bandas em 207, 248 e 291. Esta última corresponde a $286(\nu_{9a})$, com deslocamento possivelmente devido a mudança de estado, desde que não foi alterada em solução. A 207 corresponderia a ν_{11} , que diminui em solução aumentando novamente no sólido. A 248 poderia ser atribuída ou a vibração do esqueleto ou a vibração da rede cristalina. No infravermelho são observadas bandas em 204, 228, 252, 270 e 290 para o complexo e $210(\nu_{11})$ e $274(\nu_{9a})$ para o ligante livre. A banda em 204 pode ser atribuída a ν_{11} . Para a ν_{9a} teríamos a possibilidade da 270 ou da 290, não havendo um critério para esta escolha. As demais bandas podem ser atribuídas as vibrações do esqueleto ou da rede cristalina.

Na 2,6 DMP observamos no Raman bandas em $203(\nu_{11})$, $220(\nu_{10a})$ e $292(\nu_{9a})$. No complexo temos 211, 230, 241 e 321 sendo que a 211 poderia ser atribuída a ν_{11} e a 230 a ν_{10a} . Quanto a 241 e 321 temos dúvida se uma delas poderia ser atribuída a ν_{9a} ou seriam as duas de vibração do esqueleto ou da rede cristalina. No infravermelho observamos bandas em $208(\nu_{11})$ e $280(\nu_{9a})$, a primeira dando no complexo a banda $198(\nu_{11})$. Para as bandas 240 e 318 correspondentes a 241 e 321 no Raman, persiste a dúvida já mencionada.

A banda no infravermelho em $412(\nu_{16b})$ na 2,6DMP a parece em 440 no complexo com 2,6DMP e a banda correspondente no infravermelho da 2,4DMP, $430(\nu_{16b})$, aparece em 439 no complexo com 2,4DMP. Não observamos esta banda nos espectros Raman dos ligantes 2,6DMP e 2,4DMP.

A banda Raman $410(\nu_{15})$ na 2,4DMP é deslocada pela complexação para 440; não observamos a banda correspondente à $430(\nu_{15})$ da 2,6DMP no espectro do complexo com 2,6DMP. Com relação ao infravermelho a banda em $400(\nu_{15})$ na 2,4DMP é deslocada para 424 no complexo com 2,4DMP; não observamos a banda correspondente na 2,6DMP.

As bandas no infravermelho em $530(\nu_{6a})$ da 2,4DMP e $551(\nu_{6a})$ da 2,6DMP se deslocam para $545(\nu_{6a})$ no complexo com 2,4DMP e $572(\nu_{6a})$ no complexo com 2,6DMP. No Raman, as bandas $525(\nu_{6a})$ da 2,4DMP e $559(\nu_{6a})$ da 2,6DMP se deslocam para 542 no complexo com 2,4DMP e 574 no complexo com 2,6 DMP. No espectro infravermelho da 2,4DMP a banda 512 poderia ser atribuída à combinação $\nu_{10a} + \nu_{9a}$ (229 + 286, valores no Raman), deslocando-se com a complexação para 535 (248 + 291).

As bandas da 2,4DMP em $750(\nu_1)$ e da 2,6DMP em $723(\nu_1)$ no infravermelho praticamente não foram afetadas com a complexação, aparecendo em 750 no complexo com 2,4DMP e em 722 no complexo com 2,6DMP. No Raman, as bandas da 2,4DMP em $753(\nu_1)$ e da 2,6DMP em $720(\nu_1)$ são deslocadas para 755 no complexo com 2,4DMP e para 728 no complexo com 2,6DMP.

As bandas $768(\nu_{10b})$ da 2,6DMP e $810(\nu_{10b})$ da 2,4 DMP no infravermelho são deslocadas para 789 no complexo com 2,6DMP e para 838 no complexo com 2,4DMP.

No infravermelho do complexo com 2,4DMP observamos duas bandas 888sh e 890m, enquanto que no ligante aparece nesta região só a banda em 871(ν_{18b}). Podemos atribuir a 888 à harmônica $2\nu_{16b}$ (2×439) e a 890 à ν_{18b} . A banda em 908(ν_{17a}) no infravermelho da 2,4DMP, com a complexação, é deslocada para 922.

A banda 880(ν_5, ν_{17b}) no espectro infravermelho da 2,6DMP é deslocada para 895 no complexo; no Raman a banda 890(ν_5, ν_{17b}) da 2,6DMP aparece em 895 no espectro do complexo. A banda correspondente na 2,4DMP, 985(ν_5, ν_{17b}) no Raman e 970(ν_5, ν_{17b}) no infravermelho, com a complexação foram deslocadas respectivamente para 994 e 980.

As bandas 995(ν_{12}) no infravermelho e 1002(ν_{12}) no Raman da 2,4DMP e 995(ν_{12}) no infravermelho e 1000(ν_{12}) no Raman da 2,6DMP foram deslocadas para 1022 no infravermelho e 1019 no Raman no complexo com 2,4DMP e para 1019 no infravermelho e 1017 no Raman no complexo com 2,6DMP. No espectro infravermelho do complexo com 2,6DMP, a banda em 1002 cm foi atribuída a uma combinação, $\nu_{16b} + \nu_{6a}$ ($440 + 572$), com a preferência da 1019m para ν_{12} .

As bandas no infravermelho em 1028(M_6) na 2,6DMP e em 1030(M_6) na 2,4DMP, que foram atribuídas ao "rocking CH_3 " no plano (M_6), aparecem em 1040 no complexo com 2,6DMP e em 1038 no complexo com 2,4DMP. No Raman observamos as bandas 1028(M_6) na 2,6DMP e 1036(M_6) na 2,4DMP [(M_6) , "rocking CH_3 no plano] que aparecem em 1040 no complexo com 2,6DMP e 1036 no complexo com 2,4DMP, coincidindo possivelmente com uma banda do íon nitrato.

Em relação ao espectro infravermelho da 2,6DMP observamos deslocamentos da banda em 1092(ν_{18a}) para 1108 e da banda em 1154(ν_{9b}, ν_{7b}) para 1160 no complexo com 2,6DMP. Para a banda correspondente na 2,4DMP, 1165(ν_{9b}, ν_{7b}), temos duas bandas, em 1178 e 1181, que poderiam ser derivadas da 1165; como a banda 1181 pode ser atribuída a combinação $\nu_1 + \nu_{16b}$ (750 + 439), atribuímos 1178 a (ν_{9b}, ν_{7b}). Não observamos a banda correspondente a ν_{18a} no infravermelho da 2,4DMP.

No Raman, as bandas em 1096 (ν_{18a}) e 1160 (ν_{9b}, ν_{7b}) da 2,6 DMP e as bandas em 1076 (ν_{18a}) e 1170(ν_{9b}, ν_{7b}) da 2,4DMP foram deslocadas para 1105 (ν_{18a}) e 1174 (ν_{9b}, ν_{7b}) no complexo com 2,6DMP e para 1085(ν_{18a}) no complexo com 2,4DMP; não observamos a banda correspondente à 1170 (ν_{9b}, ν_{7b}) no espectro do complexo com 2,4DMP.

A banda Raman em 1275(ν_{13}) na 2,4DMP foi deslocada pela complexação para 1278; não observamos a banda 1264 (ν_{13}) da 2,6 DMP no espectro Raman do complexo com 2,6DMP. No infravermelho, não observamos a banda correspondente a 1261(ν_{13}) da 2,6 DMP no espectro do complexo com 2,6DMP nem a banda ν_{13} da 2,4DMP.

Com relação às bandas 1298(ν_3) no Raman e 1290 (ν_3) no infravermelho da 2,4 DMP, com a complexação não observamos praticamente deslocamento no Raman (1297), enquanto que no infravermelho a banda 1290 foi deslocada para 1304(ν_3). Não observamos no complexo com a 2,6DMP a banda correspondente a banda no infravermelho 1222(ν_3), do ligante livre. No Raman não observamos a ν_3 nem no espectro do ligante nem no complexo.

As bandas no infravermelho em 1372(M_3) e 1448(M_4) na 2,4 DMP e em 1368(M_3) e 1449(M_4) na 2,6 DMP foram atribuídas respectivamente à deformação CH_3 simétrica (M_3) e deformação CH_3 anti-simétrica (M_4); com a complexação estas bandas aparecem em 1370(M_3), coincidindo com uma banda do íon nitrato e em 1455(M_4) no complexo com 2,4 DMP; no complexo com 2,6 DMP aparecem em 1375 (M_3), coincidindo com uma banda do íon nitrato, e em 1465(M_4).

As bandas Raman em 1400 (ν_{19a}) na 2,4 DMP e em 1404 (ν_{13a}) na 2,6 DMP são deslocadas para 1408 no complexo com 2,4 DMP e para 1406 no complexo com 2,6 DMP. No infravermelho a banda em 1397(ν_{19a}) na 2,4 DMP não é alterada com a complexação; no complexo com 2,6 DMP não foi observada a banda correspondente a 1402(ν_{19a}) da 2,6 DMP.

As bandas em 1475(ν_{19b}) na 2,4 DMP e em 1465(ν_{19b}) na 2,6 DMP no infravermelho são deslocadas, para 1488 no complexo com 2,4 DMP e para 1485 no complexo com 2,6 DMP. No Raman não observamos a banda correspondente à 1453(ν_{19b}) da 2,6 DMP no complexo com 2,6 DMP, nem a banda Raman ν_{19b} na 2,4 DMP.

As bandas da 2,4 DMP em 1569 (ν_{8b}) e 1610 (ν_{8a}) e da 2,6 DMP em 1583(ν_{8b}) e 1597(ν_{8a}), no Raman, se deslocam para 1583(ν_{8b}) e 1623(ν_{8a}) no complexo com 2,4 DMP e para 1580(ν_{8b}) e 1605(ν_{8a}) no complexo com 2,6 DMP. No infravermelho as bandas em 1560(ν_{8b}) e 1601(ν_{8a}) na 2,4DMP e em 1575 (ν_{8b}) e 1588(ν_{8a}) na 2,6 DMP foram deslocadas para 1555(ν_{8b}) e 1615(ν_{8a}) no complexo com 2,4 DMP e para 1578(ν_{8b}) e 1600 (ν_{8a}) no complexo com 2,6 DMP.

As bandas em 2926 no Raman e 2920 no infravermelho da 2,4 DMP e em 2925 no Raman e 2920 no infravermelho da 2,6 DMP, atribuídas ao estiramento CH_3 simétrico (M_1), são praticamente inalteradas com a complexação na 2,4 DMP aparecendo, respectivamente, em 2925 no Raman e 2920 no infravermelho do complexo com 2,4 DMP, sendo deslocadas para 2915 no Raman e 2910 no infravermelho no complexo com 2,6 DMP.

As bandas em 2960 no Raman e 2955 no infravermelho da 2,4 DMP e as bandas em 2962 no Raman e 2960 no infravermelho da 2,6 DMP foram atribuídas ao estiramento CH_3 anti-simétrico (M_2). No complexo com 2,4 DMP a 2955 (M_2) fica praticamente inalterada no infravermelho, enquanto que no Raman não se observa a banda correspondente a 2960 (M_2). No complexo com 2,6 DMP a banda Raman é deslocada para 2952 e a banda infravermelha para 2950.

Na região de frequências de estiramento C-H observamos que as bandas no espectro da 2,6DMP, 3063 (ν_2) no Raman e 3015 (ν_{20a}, ν_{20b}), 3060 (ν_2) no infravermelho dão origem as bandas em 3040 (ν_{20a}, ν_{20b}) e 3065 (ν_2) no infravermelho e 3073 (ν_2) no Raman do complexo com 2,6DMP. Com relação ao espectro da 2,4 DMP, na região de frequências de estiramento C-H observamos que as bandas 3045 (ν_2), 3060 (ν_{20a}) no Raman, e 3045 (ν_2), 3080 (ν_{20b}) no infravermelho com a complexação dão origem apenas as bandas em 3064 (ν_2) no espectro Raman e 3055 (ν_{20a}) no espectro infravermelho.

TABELA 3.8
Atribuição das Frequências Vibracionais para $[Ag(2,6DMP)_2]NO_3$

Raman				Infravermelho			
2,6DMP líquida	Atribuição	$[Ag(2,6DMP)_2]NO_3$ sólido	Atribuição	2,6DMP líquida	Atribuição	$[Ag(2,6DMP)_2]NO_3$ sólido	Atribuição
203	ν_{11}	211	ν_{11}	208	ν_{11}	198	ν_{11}
220	ν_{10a}	230	ν_{10a}	...	...	...	...
...	...	241	ν_{10a}	...	...	240	ν_{10a}
242	ν_{9a}	...	...	280	ν_{9a}	...	...
...	...	323	ν_{9a}	...	...	317	ν_{9a}
430	ν_{15}	...	...	412	ν_{16b}	440	ν_{16b}
543	ν_{6b}	543	ν_{6b}	836	ν_{6b}	540	ν_{6b}
509	ν_{6a}	574	ν_{6a}	561	ν_{6a}	532	ν_{6a}
...	...	712	NO_3^-	712	ν_1	...	...
720	ν_2	728	ν_1	723	ν_1	722	$\nu_1 + NO_3^-$
...	...	...	...	788	ν_{10b}	764	$\nu_{10b} + \nu_{10a}$
781	ν_{10b}	...	...	...	...	764	ν_{10b}
...	...	...	...	...	...	822	NO_3^-
890	ν_5, ν_{17b}	900	ν_5, ν_{17b}	880	ν_5, ν_{17b}	895	ν_5, ν_{17b}
...	...	...	...	965	$\nu_{10b} + \nu_{11}$	...	...
1000	ν_{12}	...	...	975	ν_{12}	1002	ν_{6a}, ν_{16b}
...	...	1017	ν_{12}	...	...	1019	ν_{12}
1028	H_6	1040	$H_6 + NO_3^-$	1028	H_6	1040	H_6
1096	ν_{18a}	1105	ν_{18a}	1092	ν_{18a}	1108	ν_{18a}
1160	ν_{9b}, ν_{7b}	1174	ν_{9b}, ν_{7b}	1154	ν_{9b}, ν_{7b}	1160	ν_{9b}, ν_{7b}
...	...	...	...	1222	ν_3	...	...
...	...	...	...	1341	$\nu_{6b} + \nu_1$	...	...
1264	ν_{13}	...	...	1261	ν_{13}	...	...
1280	$\nu_{6a} + \nu_2$	1276	ν_{13}	1276	$\nu_1 + \nu_{6a}$	...	...
1376	H_3	1380	NO_3^-	1368	H_3	1375	$H_3 + NO_3^-$
...	...	1386	H_3	...	...	...	...
1404	ν_{19a}	1408	ν_{19a}	1402	ν_{19a}	...	...
1436	H_4	...	...	1449	H_4	1440	$\nu_{12} + \nu_{16b}$
1453	ν_{9b}	...	...	1465	ν_{9b}	1465	H_4
...	...	...	...	...	...	1485	ν_{19b}
...	...	...	...	1510	$\nu_1 + \nu_{10b}$	...	...
...	...	...	...	1530	$2\nu_{10b}$	1545	$12 + \nu_{6b}$
...	...	...	...	...	...	1555	$2\nu_{10b}$
...	...	...	...	1575	ν_{8b}	1578	ν_{8b}
1581	ν_{8b}	1580	ν_{8b}	1588	ν_{8a}	...	...
1597	ν_{8a}	1605	ν_{8a}	...	...	1600	ν_{8a}
...	...	...	...	1640	$\nu_{10b} + \nu_5 + \nu_{17b}$	...	...
...	...	...	...	1655	$\nu_{12} + \nu_{16b}$	...	...
...	...	...	...	...	...	1680	$\nu_{6a} + \nu_{18a}$
...	...	...	...	...	...	1730	$\nu_1 + \nu_{12}$
...	...	...	...	...	...	1746	$H_6 + \nu_1$
...	...	...	...	1765	$2\nu_{6b} + \nu_{17b}$	1795	$2\nu_{6b} + \nu_{17b}$
...	...	...	...	1845	$\nu_{16b} + \nu_{19b}$	1895	$\nu_{16b} + \nu_{19b}$
...	...	...	...	1938	$\nu_4 + \nu_{13}$	...	...
...	...	...	...	1990	$\nu_1 + \nu_{13}$	1995	$\nu_1 + \nu_{13}$
...	...	...	...	2015	$\nu_1 + \nu_{8a}$	2000	$\nu_1 + \nu_{8a}$
...	...	...	...	...	...	2005	$H_6 + H_3$
2728	$2\nu_{13}$	...	...	2728	$2\nu_{13}$	2720	$2\nu_{13}$
2850	$2\nu_{11}$	...	...	2835	$2\nu_{11}$	...	...
2925	H_1	2915	H_1	2920	H_1	2910	H_1
2962	H_2	2952	H_2	2960	H_2	2950	H_2
...	...	2983	$H_3 + \nu_{8a}$	2980	$H_3 + \nu_{8a}$	2975	$H_3 + \nu_{8a}$
...	...	...	...	...	...	2970	$H_4 + \nu_{8b}$
...	...	...	...	3015	$\nu_{20b} + \nu_{20b}$	3000	$\nu_{20a} + \nu_{10b}$
3063	ν_2	3071	ν_2	3060	ν_2	3045	ν_2

** Bandas atribuídas ao esqueleto ou a vibração da rede.

4. DISCUSSÃO

Uma análise dos resultados apresentados nas tabelas 2.2, 2.3 e 2.5 nos mostra que os valores das frequências da piridina e 2,4 DMP complexadas sofrem deslocamentos em relação aos destes ligantes livres. Examinando-se os valores das frequências dos complexos em solução vemos que são poucas as vibrações que sofrem deslocamento de frequências embora no complexo sólido quase todas se desloquem. Temos portanto dois fatores que podem provocar deslocamento das frequências do ligante, um devido a complexação e o outro devido a mudança de estado. Conseqüentemente nos espectros em solução os deslocamentos observados são devidos ao primeiro fator, embora deva-se considerar que em solução as frequências do soluto possam apresentar deslocamentos por efeito do solvente.

Nas considerações que iremos fazer desprezaremos o efeito do solvente, de modo que a diferença entre o espectro do ligante livre e o do complexo em solução será atribuída ao efeito de complexação; a diferença entre o espectro do complexo em solução e em sólido será atribuída ao efeito de mudança de estado.

Esta comparação só pôde ser feita com os espectros Raman, pois não foi possível obter os espectros infravermelho em solução devido a reação da amostra com a cela. Assim o estudo dos espectros em solução será baseado nos resultados dos espectros Raman.

Podemos constatar como algumas bandas Raman da piridina são deslocadas com a complexação observando na figura 4.1 o que ocorre com as bandas em $603\text{ cm}^{-1}(\nu_{6a})$ e $990\text{ cm}^{-1}(\nu_1)$ à medida que aumentamos a concentração do complexo. Observa-se o aparecimento de uma banda em $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ cuja intensidade aumenta com a concentração do complexo. Esta frequência provém do deslocamento da banda em 603 cm^{-1} , pois ela desaparece no complexo puro (sólido). No complexo sólido observamos duas bandas, uma em $603\text{ cm}^{-1}(\nu_{6a})$ no complexo com nitrato e $624\text{ cm}^{-1}(\nu_{6a})$ no complexo com perclorato derivadas de $603\text{ cm}^{-1}(\nu_{6a})$ da piridina e outra em $652\text{ cm}^{-1}(\nu_{6b})$ no complexo com nitrato e $654\text{ cm}^{-1}(\nu_{6b})$ no complexo com perclorato que permaneceu inalterada com a complexação.

Algo semelhante ocorre na região de respiração do anel com as bandas da piridina em $990\text{ cm}^{-1}(\nu_1)$ e $1030\text{ cm}^{-1}(\nu_{12})$; observamos com o aumento da concentração o aparecimento nos espectros dos complexos (com nitrato e perclorato) de uma banda em $\sim 1005\text{ cm}^{-1}$, ao mesmo tempo em que diminui a intensidade da banda $990\text{ cm}^{-1}(\nu_1)$ da piridina. A $1030\text{ cm}^{-1}(\nu_{12})$ permanece inalterada. No complexo sólido temos novamente duas bandas, uma em $1013\text{ cm}^{-1}(\nu_1)$ no complexo com nitrato e $1014\text{ cm}^{-1}(\nu_1)$ no complexo com perclorato, derivadas da $990\text{ cm}^{-1}(\nu_1)$, e outra em $1041\text{ cm}^{-1}(\nu_{12})$ no complexo com nitrato e $1042\text{ cm}^{-1}(\nu_1)$ no complexo com perclorato, derivadas da banda em $1030\text{ cm}^{-1}(\nu_{12})$ da piridina. Estes deslocamentos da banda em $1030\text{ cm}^{-1}(\nu_{12})$ da piridina ocorrem, somente, quando passamos dos espectros em solução para o espectro do sólido e podemos considerá-los devido mais à mudança de estado do que à complexação.

Podemos constatar o deslocamento das bandas da 2,4 DMP com a complexação observando-se na figura 4.1 os deslocamentos das bandas 525 cm^{-1} (ν_{6a}) (def. do anel no plano) e 1002 cm^{-1} (ν_{12}) (respiração do anel). Com o aumento da concentração de nitrato de prata observamos o aparecimento de uma banda em $\sim 530\text{ cm}^{-1}$ em detrimento da 525 cm^{-1} (ν_{6a}). A banda 558 cm^{-1} (ν_{6b}) da 2,4 DMP no complexo sólido aparece em 561 cm^{-1} (ν_{6b}) tendo permanecido inalterada com a complexação. A banda 1002 cm^{-1} (ν_{12}), se desloca para 1019 cm^{-1} no espectro do complexo sólido, não sendo, deslocada no espectro em solução. A banda em 1036 cm^{-1} , atribuída ao "rocking CH_3 " no plano com uma possível coincidência com uma banda do íon nitrato, com aumento da concentração de nitrato de prata sofre pronunciado aumento de intensidade.

Observamos no infravermelho dos complexos com piridina que nas frequências de deformação C-H fora do plano em fase, 700 cm^{-1} (ν_{11}), há um decréscimo de 8 cm^{-1} em seu valor com relação ao valor da piridina livre, enquanto as demais frequências ou permanecem inalteradas ou são deslocadas para valores mais altos.

Observamos que as frequências na região de estiramento C-H ($3000-3100$) se mantêm em valor mas há grande queda em suas intensidades.

Com relação aos espectros dos complexos $[\text{Ag}(\text{py-d}_5)_2]\text{NO}_3$ e $[\text{Ag}(2,6\text{ DMP})_2]\text{NO}_3$ como não temos espectros Raman em solução não podemos afirmar como ocorrem os deslocamentos das bandas da piridina- d_5 e da 2,6 DMP com a complexação.

Na tabela 4.1 apresentamos as bandas dos complexos que em solução são deslocadas em relação as bandas da piridina ou da 2,4 DMP. Nesta tabela indicamos os deslocamentos das bandas do complexo em solução: (1.) em relação ao ligante livre, (2.) em relação ao complexo sólido.

Observamos na tabela 4.1 que com exceção das bandas que envolvem respiração do anel, ν_1 e ν_{12} , as demais envolvem sempre deformação de ângulo.

É interessante observar, nesta tabela, a coincidência dos valores dos deslocamentos $\Delta\nu_{\text{solução}}$ entre $[\text{Ag}(\text{py})_2]\text{NO}_3$ e $[\text{Ag}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$, com exceção da ν_{16b} e ν_{12} . A soma $\Delta\nu_{\text{solução}}$ com $\Delta\nu_{\text{sólido}}$ para estas duas bandas é praticamente a mesma, levando por coincidência ao mesmo valor de deslocamento do sólido em relação ao ligante livre.

BICELLI (3) estudando o espectro infravermelho de $\text{InCl}_3.\text{py}$, observou uma semelhança entre o espectro do complexo e o da piridina livre, com deslocamentos nas bandas que envolvem respiração do anel (ν_1), deformação do anel no plano (ν_{6a}, ν_{8a}) e deformação do anel fora do plano (ν_{16b}). Atribue os deslocamentos em parte a formação da ligação In-N e em parte à mudança de estado.

GREENWOOD e WADE (5) estudaram os complexos de BCl_3 com piridina, observando considerável modificação no espectro do ligante com a complexação. O efeito nas frequências e na intensidade, segundo os autores, podem ser esperados como dependentes da simetria da vibração e da natureza química da ligação envolvida. Em resumo, observaram que a coordenação

TABELA 4.1

Atribuição	py	[Ag(py) ₂][NO ₃]		[Ag(py) ₂][ClO ₄]		2-4DMP	[Ag(2,4DMP) ₂][NO ₃]		Descrição
		Δ ^v Solução	Δ ^v Sólido	Δ ^v Solução	Δ ^v Sólido		Δ ^v Solução	Δ ^v Sólido	
ν _{16b}	407	5	3	1	7	n.o.	-	-	Def.do anel fora do plano
ν _{6a}	603	18	12	17	4	525	10	7	Def.do anel do plano
ν ₄	741	10	2	11	3	n.o.	-	-	Def.do anel fora do plano
ν ₁	990	15	8	14	10	753	0	2	Respiração do anel
ν ₁₂	1030	5	6	0	12	1002	1	16	Respiração do anel
ν ₁₅	1147	4	4	3	8	410	30	0	Def.C-H no plano
ν _{8a}	1581	14	8	11	13	1610	2	12	Def.do anel no plano

Δ^v Solução = ν Complexo em solução - ν py ou ν Complexo em solução - ν 2-4 DMP

Δ^v Sólido = ν Complexo sólido - ν Complexo em solução.

n.o. = Banda não Observada.

Def. = Deformação

denação diminui o valor das frequências de deformação C-H no plano em fase (ν_{11}) mas aumenta todas as outras; o aumento é maior para as frequências que envolvem deformação C-H no plano, menor para respiração do anel e é mínimo para deformação do anel fora do plano. Estes deslocamentos são, em média, da ordem de 50 cm^{-1} , portanto muito maior do que os observados por nós nos complexos com prata (I).

GILL e col (8) estudaram os espectros de complexos metálicos com piridina e observaram que cada banda do espectro infravermelho da piridina é reproduzida com somente pequenos deslocamentos ou desdobradas no espectro do complexo. Segundo os autores a semelhança observada entre os espectros da piridina coordenada a vários íons metálicos e não metálicos (5) está em favor de uma densidade eletrônica semelhante sobre o anel, em todos os complexos, desde que para o benzeno, mudanças na densidade eletrônica no anel produz grande diferença no espectro observado. Não encontram uma evidência positiva para a retrodoação nos complexos com piridina mas acreditam que o espectro infravermelho é melhor explicado com base neste modelo. Observaram deslocamentos nas frequências que envolvem deformação do anel no plano (ν_{8a} , ν_{6a}) e fora do plano (ν_{16b}) para frequências mais altas e a deformação C-H fora do plano (ν_{11}) para frequência mais baixa para o complexo $\text{Ag(py)}_2\text{BF}_4$.

MITCHELL (7) estudando os espectros de complexos metálicos com piridina e tiocianato observou deslocamento para frequências mais altas nas bandas que envolvem deformação do anel no plano, respiração do anel e deformação C-H no pla-

no. Segundo o autor o deslocamento para frequências mais altas, com a complexação, geralmente decresce na ordem $H^+ > B >$ metais de transição (especialmente para deformação do anel). Esta é a ordem esperada, segundo MITCHELL, se os deslocamentos fossem provenientes da retrodoação do átomo aceptor a um orbital antiligante da piridina.

POPOV e col. (9) estudaram a química dos halogênios e polihaleto nos complexos com 4,4' bipyridina, 2,2' bipyridina e piridina através de dados infravermelhos. O objetivo destes autores era verificar quais as bandas mais deslocadas com a complexação. Nos complexos com piridina, POPOV e col. observaram uma grande consistência nas frequências para a maioria das vibrações da piridina, sendo que as frequências que envolvem deformação do anel no plano e fora do plano, deformação C-H no plano e fora do plano (ν_{11}), mostram deslocamento nas frequências menor que 10%. Isto, segundo os autores, é o esperado para estes complexos π fracos envolvendo o par de eletrons isolados do átomo de nitrogênio. Mudanças destas ordem de grandeza, segundo POPOV e col., são esperadas apenas se a formação do complexo não muda a ligação química na molécula doadora. Estes autores observaram que a maior mudança nos espectros é na variação de intensidade. Julgamos conveniente comentar que estas variações de intensidade não podem ser levadas em conta sem uma análise mais profunda, pois como se observa nos espectros da piridina em temperatura ambiente e em baixa temperatura (41) há sensível variação na intensidade das bandas, como por exemplo o decréscimo de intensidade nas bandas de estiramento C-H, que poderia ser de-

vido a temperatura ou a mudança de estado.

Na Tabela 4.2 apresentamos os deslocamentos das bandas dos complexos sólidos em relação a piridina livre observados por BICELLI (3), GREENWOOD e WADE (5), GILL e col. (8), MITCHELL (7) em comparação com os nossos.

Nesta tabela notamos que com exceção dos deslocamentos observados para o BCl_3 -py por GREENWOOD e WADE, os deslocamentos por nós observados estão de acordo com os obtidos pelos demais autores.

Fazendo uma análise geral dos nossos resultados e os da literatura chegamos as seguintes conclusões:

(1.) Os deslocamentos das frequências vibracionais da piridina complexada depende da forma da vibração. Os deslocamentos são apreciáveis para as vibrações envolvendo deformação do anel no plano e fora do plano, respiração do anel e deformação C-H no plano.

(2.) O valor destes deslocamentos depende da natureza do aceptor.

(3.) Os deslocamentos podem ser devidos a complexação propriamente dita, como seria observado em solução, ou a mudança de estado no complexo sólido.

(4.) Com algumas exceções, os deslocamentos não dependem do ânion, em solução, mas no sólido dependem.

TABELA 4.2

Atribuição	νComplexo sólido - νpiridina					Descrição
	Média de nos- sos resultados	InCl ₃ ·py BICELLI (3)	Ag(py) ₂ BF ₄ (8) GILL e col.	Znpy ₂ (NCS) ₂ MITCHELL (7)	BCl ₃ ·py GREENWOOD e WADE (5)	
ν _{16b}	8	16;20	18	-	-	Def.do anel fora do plano
ν _{6a}	26	32	25	-	-	Def.do anel no plano
ν ₄	13	-	3	8	3;21	Def.do anel fora do plano
ν ₁	24	22	*	26	39	Respiração do anel
ν ₁₂	12	-	*	14	23	Respiração do anel
ν _{18a}	-	-	*	1	97	Def.C-H no plano
ν ₁₅	9	-	*	8	73	Def.C-H no plano
ν _{3,ν9a}	-	-	1	-	42	Def.C-H no plano
ν _{19b}	-	-	1	11	23	Def.do anel no plano
ν _{8a}	23	23	23	35	41	Def.do anel no plano

* Encobertas por absorção do BF₄

Def. = Deformação

(5.) Os deslocamentos em piridinas substituídas quando complexam se restringem aos mesmos tipos de vibração, mas com magnitudes diferentes.

(6.) Poderia-se pensar numa redistribuição de carga do anel da piridina, com a complexação, com consequente estabilização do mesmo. Esta redistribuição deve existir quando o anel é plano, assim, para deformação do anel fora do plano não haveria redistribuição de carga e não seria de se esperar modificação de frequência, ao contrário do que se observa.

(7.) Não há nenhuma explicação definitiva sobre estes deslocamentos em termos de ligação química. Uma retrodoação pode ser pensada, mas não há evidência experimental que a justifique. O fato do pequeno valor do deslocamento para o complexo com prata (I) e valores mais altos para outros aceptores pode ser interpretado pelo mecanismo de interação doador-aceptor e a uma diferente participação dos orbitais do nitrogênio.

5. SUMÁRIO

São estudados por espectroscopia Raman e infravermelho os complexos de prata (I) com ligantes orgânicos monodentados do tipo $[Ag(L)_2]NO_3$ (L= piridina, piridina- d_5 , 2,4-dimetilpiridina e 2,6-dimetilpiridina) e $[Ag(py)_2]ClO_4$. Com o objetivo de investigar os deslocamentos de algumas frequências dos ligantes quando os complexos são formados, obtivemos os espectros no estado sólido e, em alguns complexos, em solução do ligante.

É revista a atribuição das frequências dos ligantes e, com base a esta, é apresentada uma tentativa de atribuição para os complexos acima citados.

Os deslocamentos observados nos espectros dos complexos de prata(I) com piridina têm a mesma ordem de grandeza dos obtidos nos correspondentes complexos de metais de transição, porém diferentes dos obtidos por outros autores nos compostos de boro com piridina.

Observa-se que os deslocamentos são devidos não só à complexação mas, principalmente, à mudança de estado.

A análise dos espectros indicam bem que as bandas deslocadas da piridina e da 2,4-dimetilpiridina, nos complexos, podem ser atribuídas às vibrações de deformação do anel do plano e fora do plano, respiração do anel e deformação C-H no plano.

SUMMARY

The complexes of silver(I) with monodentates organic ligands of the type $[\text{Ag}(\text{L})_2]\text{NO}_3$ (L= pyridine , pyridine- d_5 , 2,4-dimethylpyridine and 2,6-dimethylpyridine) and $[\text{Ag}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ are studied by Raman and infrared spectroscopy. In order to investigate the displacement of some frequencies of the ligands when the complexes are formed, the spectra were obtained in the solid state and, in some complexes, in solution of the ligand.

Previous assignments of the ligand frequencies are reviewed and, based on this, a tentative assignment for the above complexes is presented.

The observed displacement in the spectra of the complex of silver(I) with pyridine have the same order of magnitude as those obtained in the correspondent transition metals complexes but different from those obtained by other authors in boron compounds with pyridine.

It is observed that displacements are not due only to complexation but mainly due to the change of physical state.

The analysis of the spectra shows that the changes in the pyridine and 2,4-dimethylpyridine bands in the complexes can be assigned to the in plane and out-of-plane ring deformation, to the ring breathing vibration and to the C-H in plane deformation.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) R.A. Zingaro e W.E. Tolberg, J. Am. Chem. Soc. 81,1,1353 (1959).
- (2) L.P. Bicelli, Chem. Abstr. 53, 3883d (1959).
- (3) L.P. Bicelli, Chem. Abstr. 53, 4907g (1959).
- (4) L.P. Bicelli, Chem. Abstr. 54, 9494f (1960).
- (5) N.N. Greenwood e K. Wade, J. Chem. Soc. 1130 (1960).
- (6) R. Hulme, G.J. Leigh e I.R. Beattie, J. Chem. Soc. 366 (1960).
- (7) P.C.H. Mitchell, J. Inorg. Nucl. Chem. 21, 383 (1961).
- (8) N.S. Gill, R.H. Nuttall, D.E. Scaife e D.W.A. Sharp, J. Inorg. Nucl. Chem. 18, 79 (1961).
- (9) A.I. Popov, J.C. Marshall, F.B. Stute e W.B. Person, J. Am. Chem. Soc. 83, 3586 (1961).
- (10) W.K. Thompson, J. Chem. Soc. 4028 (1964).
- (11) J.R. Allan, D.H. Brown, R.H. Nuttall e D.W.A. Sharp, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1305 (1965).

- (12) R.J.H. Clark e C.S. Williams, Inorg. Chem. 4,350 (1965).
- (13) M. Goldstein, E.F. Mooney, A. Anderson e H.A. Gebbie,
Spectrochim. Acta 21, 105 (1965).
- (14) C.W. Frank e L.B. Rogers, Inorg. Chem. 5, 615 (1966).
- (15) R.V. Biagetti, W.G. Bottjer e H.M. Haendler, Inorg.Chem.
5, 379 (1966).
- (16) D.H. Brown, R.H. Nuttall, J. McAvoy e D.W.A. Sharp, J.
Chem. Soc. A, 892 (1966).
- (17) T.J. Onellette e H.M. Haendler, Inorg. Chem. 8, 1777
(1969).
- (18) W.J. McWhinnie e A. I. Popov, J. Phys. Chem. 74, 535
(1970).
- (19) R.H. Nuttall, A.F. Cameron e D.W. Taylor, J Chem Soc
A(20), 3103 (1971).
- (20) M. Choca, J.R. Ferraro e K. Nakamoto, J Chem Soc,Dal-
ton trans, 26, 2297 (1972).
- (21) Y. Saito, M. Cordes e K. Nakamoto, Spectrochim Acta
28A, 1459 (1972).

- (22) P.R. Handy e A.I. Popov, *Spectrochim Acta* 28A,1545
(1972).
- (23) M. Goldstein e W.D. Unsworth, *Spectrochim Acta* 28A,1297
(1972).
- (24) G.F. Svatos, C. Curran e J.V. Quagliano, *J Am Chem Soc* 77, 6159 (1955).
- (25) J. Fujita, K. Kakamoto e M. Kobayashi, *J Am Chem Soc* 78, 3295 (1956).
- (26) A.A. Schilt e R.C. Taylor, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9, 211
(1959).
- (27) B. Martin, W.R. McWhinnie e G.M. Waing, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 23, 207 (1961).
- (28) T. Shimanouchi e I. Nakagawa, *Spectrochim Acta* 18, 89
(1962).
- (29) R.E. Yingst e B.E. Douglas, *Inorg. Chem.* 3, 1170
(1964).
- (30) M.G. Miles, J.H. Patterson, C.W. Hobbs, M.J. Hopper, J. Overend e R.S. Tobias, *Inorg Chem* 7, 1721 (1968).
- (31) A.L. Geddes e G.L. Bottger, *Inorg Chem* 8, 802 (1969)

- (32) G.J. Janz, M.J. Tait e J. Meier, J. Phys. Chem. 71, 4, 963 (1967).
- (33) K. Balasubrahmanyam e G.J. Janz, J. Am. Chem Soc 92, 14, 4189 (1970).
- (34) C.H. Kline e J. Turkevich, J. Chem. Phys. 12, 7, 300 (1944).
- (35) L. Corrsin, B.J. Fax e R.C. Lord, J. Chem. Phys. 21, 7, 1170 (1953).
- (36) D.A. Long, F.S. Murfin, J.L. Hales e W. Kynaston, Trans. Faraday Soc 53, 1171 (1957).
- (37) M.A. Kovner, Yu. S. Korostelev e V.I. Berezin, Opt. and Spectr. 10, 233 (1961).
- (38) G. Zerbi, B. Crawford, Jr. e J. Overend, J. Chem. Phys. 38, 1, 127 (1963).
- (39) J.H.S. Green, W. Kynaston e H.M. Paisley, Spectrochim Acta 19, 549 (1963).
- (40) D.A. Long, F.S. Murfin e E.L. Thomas, Trans Faraday Soc 59, 12 (1963).
- (41) J. Loisel e V. Lorenzelli, J. Molec Struct 1, 157 (1967-68).

- (42) I.I. Stânoiu, M. Bucharest, E. Romas e A.T. Balaban, Spectrochim Acta 28A, 5, 1001 (1972).
- (43) K.C. Medhi e D.K. Murkherjee, Spectrochim Acta 21, 5, 895 (1965).
- (44) J.H.S. Green, D.J. Harrison, W. Kynaston e H. M. Paisley, Spectrochim Acta 26A, 11, 2139 (1970).
- (45) J.B. Niederl e J.A. Sozzi, Microanálisis Elemental Organico, 2^a ed, 184 (1958).
- (46) R.A. Zingaro e W.B. Witmer, Inorg Synt. II, 172 (1960).
- (47) W.J. Peard e R.T. Pflaum, J. Am Chem Soc 80, 1593 (1958).
- (48) A. Akhavein e J.E. House, Jr., J. Inorg. Nucl. Chem 32, 1479 (1970).
- (49) J.E. House, Jr. Chem. Abstr. 68, 45815q (1968).
- (50) G.B. Kauffman e R.P. Pinnell, Inorg Synt VI, 6 (1960).
- (51) S. Menchetti, G. Rossi e V. Tazzoli, Chem. Abstr. 74, 80763s (1971).
- (52) F.A. Cotton e G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3^a ed. 1046 (1972).

- (53) C.C. Addison e N. Logan, Adv Inorg Chem. Radiochem. 6, 71 (1964).
- (54) B.J. Hathaway e A.E. Underhill, J Chem Soc 3091 (1961).
- (55) E.B. Wilson, Jr., Phys Rev 45,706 (1934).
- (56) A.M. Bogomolov, Opt. and Spectr. 13, 90 (1962).
- (57) G. Varsányi, Vibrational Spectra of benzene derivates, (1969).
- (58) J.H.S. Green, Spectrochim Acta 26A, 1523 (1970).
- (59) K.S. Pitzer e D.W. Scott, J. Am Chem Soc 65, 803 (1943).