

## SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO COMPUTACIONAL DE COMPLEXO DE FERRO (II) COM LIGANTES HETEROCÍCLICOS NITROGENADOS

Jesyca Mayra Freitas Dias Santos<sup>1</sup>  
Kátia Meirelles Duarte de Sousa<sup>2</sup>  
Fabrício Tarso de Moraes<sup>3</sup>  
Wagner Batista dos Santos<sup>4</sup>

### Resumo:

O presente estudo apresenta a rota de síntese do complexo  $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e sua caracterização por espectroscopia na região do Infravermelho Médio (FTIR) e a análise dos dados espectrais por Cálculo Computacional. A caracterização inicial do complexo por infravermelho evidencia picos significativos do ligante isonicotinamida, como a deformação axial assimétrica e simétrica do grupo  $\nu$  (N-H),  $3148\text{-}3313\text{ cm}^{-1}$ , bem como uma intensa banda referente à deformação axial do grupo carbonila  $\nu$  (C=O),  $1711\text{ cm}^{-1}$ . É possível se verificar bandas correspondentes aos estiramentos simétricos e assimétricos  $\nu$  (C=C) e  $\nu$  (C=N) em torno de  $1631\text{-}1382\text{ cm}^{-1}$  coincidentes aos dois ligantes isonicotinamida (isn) e bipyridina (bipy). Devido as características de solubilidade do complexo e da possibilidade de formação de isômeros, foram realizados cálculos computacionais para auxiliar no processo de elucidação da geometria do complexo. A análise dos dados teóricos de espectroscopia na região do infravermelho médio, quando comparados aos experimentais, revelaram que o complexo tem a configuração *cis*- $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Este estudo demonstra a importância da ferramenta computacional no auxílio da elucidação de estruturas químicas quando métodos tradicionais, como a Difração de Raios-X, não podem ser aplicadas.

### Palavras chave:

Ferro. Ligantes N-heterocíclicos. Cálculo computacional. Síntese. Caracterização Infravermelho.

## SÍNTEISIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO COMPUTACIONAL DEL COMPLEJO DE HIERRO (II) CON LIGANTES HETEROCÍCLICOS NITROGENADOS

### Resumen:

El presente estudio presenta la ruta de síntesis del complejo  $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y su caracterización por espectroscopía en la región del infrarrojo medio (FTIR) y el análisis de datos espectrales por cálculo computacional. La caracterización inicial del complejo por infrarrojos muestra picos significativos del ligando de isonicotinamida, como la deformación axial asimétrica y simétrica del grupo  $\nu$  (N-H),  $3148\text{-}3313\text{ cm}^{-1}$ , así como una banda intensa que se refiere a la deformación axial del grupo carbonilo.  $\nu$  (C=O),  $1711\text{ cm}^{-1}$ . Es posible verificar las bandas correspondientes a los estiramientos simétricos y asimétricos  $\nu$  (C=C) y  $\nu$

<sup>1</sup> Mestre em Ciências de Materiais, ICET/CUA – LEMAT – Laboratório de Estudos de Materiais, Barra do Garças, MT. Email: jesycamayra@hotmail.com

<sup>2</sup> Mestre em Ciências de Materiais, ICET/CUA – LEMAT – Laboratório de Estudos de Materiais, Barra do Garças, MT. Email: katiams0@gmail.com

<sup>3</sup> Mestre em Ciências de Materiais, ICET/CUA – LEMAT – Laboratório de Estudos de Materiais, Barra do Garças, MT. Email: fabriciotarso@hotmail.com

<sup>4</sup> Doutor em Ciências, ICET/CUA – LEMAT – Laboratório de Estudos de Materiais, Barra do Garças, MT. Email: wbsantos@ufmt.br

(C=N) alrededor de 1631-1382  $\text{cm}^{-1}$  que coinciden con los dos ligandos de isonicotinamida (isn) y bipyridina (bipy). Debido a las características de solubilidad del complejo y la posibilidad de formación de isómeros, se realizaron cálculos computacionales para ayudar en el proceso de dilucidar la geometría compleja. El análisis de los datos de espectroscopía teórica en la región del infrarrojo medio, en comparación con los experimentales, reveló que el complejo tiene la configuración *cis*-[FeCl<sub>2</sub>(bipy)(isn)<sub>2</sub>].4H<sub>2</sub>O. Este estudio demuestra la importancia de la herramienta computacional para ayudar a dilucidar las estructuras químicas cuando los métodos tradicionales, como la Difracción de Rayos-X, no se pueden aplicar.

**Palabras clave:**

Hierro. Ligandos N-heterocíclicos. Cálculo computacional. Síntesis. Caracterización Infrarroja.

## SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND COMPUTER STUDY OF IRON COMPLEX (II) WITH NITROGENOUS HETEROCYCLIC LIGANDS

**Abstract:**

The present study presents the synthesis route of the compound [FeCl<sub>2</sub>(bipy)(isn)<sub>2</sub>].4H<sub>2</sub>O and its characterization by spectroscopy in the Middle Infrared region (FTIR) and the analysis of spectral data by computational calculation. The initial characterization of the infrared compound evidence significant peaks of the isonicotinamide ligand, such as the asymmetric and symmetric axial deformation of the  $\nu$  (N-H) group, 3148-3313  $\text{cm}^{-1}$ , as well as an intense band referring to the axial deformation of the carbonyl group.  $\nu$  (C=O), 1711  $\text{cm}^{-1}$ . It is possible to verify bands corresponding to the symmetrical and asymmetric stretches  $\nu$  (C=C) and  $\nu$  (C=N) around 1631-1382  $\text{cm}^{-1}$  coinciding with the two isonicotinamide (isn) and bipyridine (bipy) ligands. Due to the solubility characteristics of the compound and the possibility of the formation of isomers, computational calculations were performed to assist in the process of elucidating the geometry of the compound. The theoretical analysis of the data spectroscopy in the medium infrared region when compared to the experimental showed that the complex has the configuration *cis*-[FeCl<sub>2</sub>(bipy)(isn)<sub>2</sub>].4H<sub>2</sub>O. This study demonstrates the importance of the computational tool in helping to elucidate chemical structures when traditional methods, such as X-Ray Diffraction, cannot be applied.

**keywords:**

Iron. N-heterocyclic ligands. Computational calculation. Synthesis. Infrared characterization.

### Introdução

A produção de energia elétrica a partir da energia solar tem crescido bastante nos últimos anos se tornando um campo relevante de pesquisa (GALVÃO *et al.*, 2019; HAGFELDT *et al.*, 2010; KING *et al.*, 2007; ZHAO *et al.*, 1998) Dentre estas pesquisas, um tipo de célula que surgiu como inovação, principalmente pela promessa de diminuição dos custos de fabricação e de geração de energia e a dye-sensitized solar cell (DSSC). Muitos estudos tem centralizado a atenção na fotoquímica desses corantes sensibilizadores, já que eles possuem propriedades óticas específicas (HAO *et al.*, 2006; DOS SANTOS *et al.*, 2019).

Entre esses metais, podemos destacar o ferro que, em seus estados de oxidação II e III, apresentam uma química redox variada e versátil com propriedades cinéticas favoráveis. Esta característica credencia os complexos de ferro a serem precursores de novos sistemas, capazes de absorver energia luminosa e utilizar essa energia em processos em que a luz tem papel fundamental, tais como sistemas “antena” captadoras de luz (BONHÔTE *et al.*, 1999; CAMPUS *et al.*, 1999; CUMMINS *et al.*, 2000; KALYANASUNDARAM & GRÄTZEL, 1997), centros de reações artificiais (GUST, MOORE & MOORE, 1993; HARRIMAN & SAUVAGE, 1996; LIDDELL *et al.*, 1997; WASIELEWSKI, 1992), entre outras.

A utilização deste tipo de dispositivo, porém depende da interação entre a luz e a molécula e também de todos os processos induzidos por essa interação, e sendo assim, a determinação da geometria da molécula é extremamente importante. Em muitas oportunidades, no entanto, a determinação da estrutura geométrica de um complexo de coordenação, realizada normalmente pela técnica de difração por Raios-X (DRX), não é possível. Em função de situações como esta, a análise computacional surge como uma ferramenta importante no processo de determinação estrutural destas moléculas (BHATTACHARJEE *et al.*, 2016; DAS *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2016; SOUSA *et al.*, 2018; SHENG *et al.*, 2006). O uso de programas computacionais baseados em química quântica se deve, principalmente, aos resultados bastante significativos obtidos no estudo de vários sistemas organometálicos (FIGG, CUNDARI & GUNNOE, 2011; KÖNIG & NEUGEBAUER, 2012), fármacos (OLIVEIRA *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2017), polímeros (WANG *et al.*, 2016), biomoléculas (SHOJI *et al.*, 2015), sistemas de interações biológicas (LIU *et al.*, 2011; THAMILARASAN *et al.*, 2015), entre outros, desde os sistemas mais simples até os mais complexos.

Pesquisadores tem, nos últimos anos, utilizado o cálculo computacional como ferramenta auxiliar para uma melhor interpretação dos sistemas moleculares (BOYD, 2013; RAMACHANDRAN, GOPAKUMAR & NAMBOORI, 2008). Esta técnica utiliza-se de aproximações matemáticas para a obtenção dos valores teóricos, cujo os cálculos se baseiam nas energias de átomos e moléculas (ALMEIDA, GUIMARÃES & PRUDENTE, 2005). Valendo-se desta possibilidade, o presente trabalho apresenta a rota de síntese, a caracterização através da técnica espectroscópica na região do infravermelho próximo (FTIR) e um estudo computacional realizado para o complexo  $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2].4\text{H}_2\text{O}$ , para determinar teoricamente a distribuição das moléculas (isonicotinamida e 2,2'-bipiridina) e íons (cloro) em torno do átomo metálico central.

## Seção Experimental

### Síntese do complexo $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Em um balão reacional de 250,0 mL 0,500 g (4,02 mmol) de Cloreto de Ferro (II) foi suspendida em água destilada (10,0 mL) e deixada em atmosfera inerte de argônio durante 20 minutos sob aquecimento a 100°C e constante agitação magnética. Em seguida, 0,500g (3,21 mmol) do ligante bipy foi solubilizado em etanol (10,0 mL) e adicionado à solução de ferro, resultando em um volume de 20,0 mL. A seguir, 2,000 g (16,30 mmol) de isonicotinamida foram adicionados à solução e a reação prosseguiu por duas horas de síntese. Após esse período, mais 2,000g (16,30 mmol) de isn foram acrescentadas a solução e o volume da mistura foi elevada a 200,0 mL pela adição de água destilada. A solução final foi deixada sob refluxo por um período de 12 horas. Após esse tempo, a solução foi reduzida a 10 mL e a solução resultante foi adicionado 100,0 mL de cetona para precipitação do complexo. Em seguida a solução foi filtrada a vácuo, lavada com 30,0 mL de éter etílico, e deixada para secar em um dessecador. Rendimento: 75%.

**Análise Elementar:** A análise elementar de carbono nitrogênio e hidrogênio foi realizada no Instituto de Química da Universidade de São Paulo - Central Analítica:  $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . **Calc.:** C = 44,39; N = 14,12; H = 4,60 ; **Exp.:** C = 44,39; N = 13,90; H = 5,13.

## Caracterizações

### Teste qualitativo com nitrato de prata

Com o intuito de se verificar a presença de cloreto, como contra-íon, no complexo foram realizados testes qualitativos de precipitação utilizando o nitrato de prata. Uma pequena porção do complexo foi colocado em um tubo de ensaio, adicionado água e filtrado por gravidade. A solução resultante foi adicionada 3,0 mL de solução de nitrato de prata 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. O teste positivo é verificado mediante o aparecimento de um precipitado fotossensível de coloração branca.

## **Instrumentação**

Para a análise de espectroscopia na região do Infravermelho Médio (FTIR<sub>med</sub>) foi utilizado o equipamento da empresa Perkin Elmer®, modelo Spectrum-100 com sistema de ATR. As análises de FTIR<sub>med</sub> foi utilizado quantidade necessária para completar o porta amostra de sólido previamente pulverizado, e prensado em suporte de ATR, utilizando faixa de varredura nos números de onda (4000-600 cm<sup>-1</sup>).

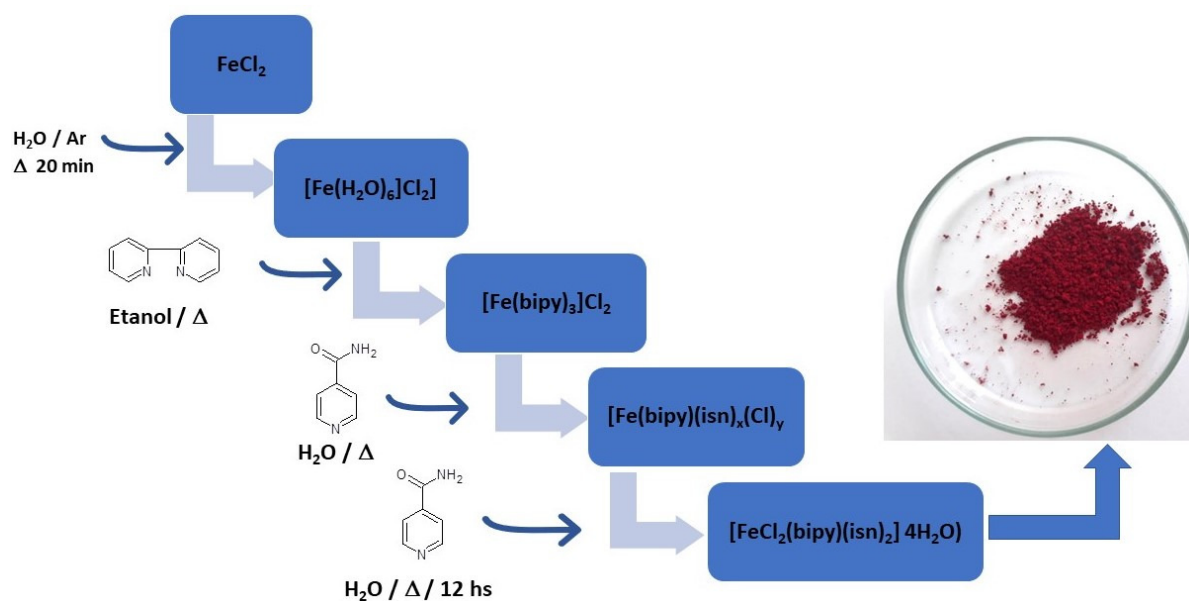
## **Cálculo teórico**

O computador utilizado foi do Modelo Intel (R)Core (TM) i7-2600 CPU@ 3.40 GHz, tipo de sistema 64 bits, memória Ram 4 GBs e sistema operacional Linux open sus 42.2.

Todos os cálculos foram realizados utilizando o pacote de programas Gaussian-09 (FRISCH *et al.*, 2009). As geometrias foram otimizadas pelo método DFT (Teoria do Funcional da Densidade) e o funcional B3LYP, sendo confirmadas pela análise vibracional (BECKE, 1993). O conjunto de base utilizada foi o DGDZVP (SOSA *et al.*, 1992). As frequências vibracionais harmônicas foram calculadas com segundas derivadas analíticas. Todos os cálculos foram realizados na Universidade Federal do Mato Grosso, Laboratório de Estudos de Materiais.

## **Resultados e Discussão**

**Rota de Síntese:** A rota de síntese pode ser descrita conforme a figura 1, e mostra as várias etapas realizadas durante o processo de obtenção do complexo.

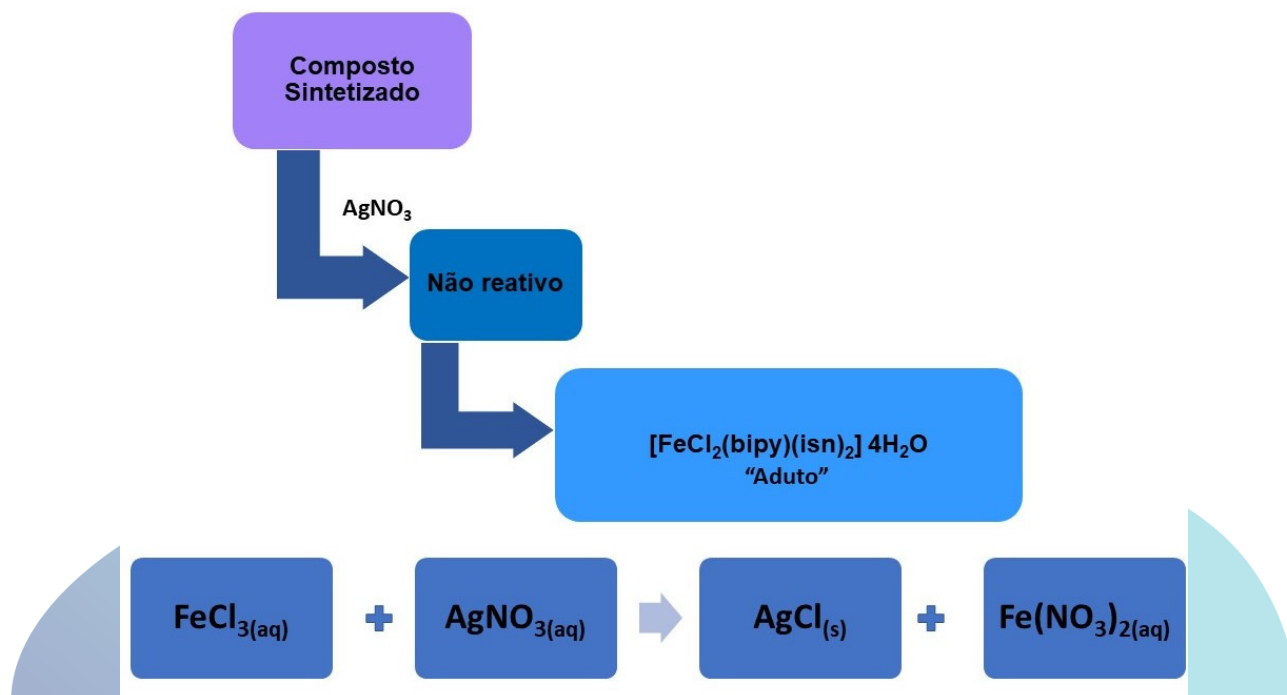


**Figura 1** - Rota de síntese do complexo  $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

**Fonte:** Autores.

### Análise qualitativa com Nitrato de Prata

Devido a possibilidade de formação de “aduto”, isto é, complexo que não apresenta um contra-íon em sua composição, foi realizado um teste qualitativo para a verificação da presença de cloro. O teste realizado revelou que não há a presença de ânions cloretos, no complexo final, isto é, fora da esfera de coordenação. Analisando esse resultado observamos que, os ligantes utilizados na síntese (bipiridina e isonicotinamida) são neutros, e o metal mantém o seu estado de oxidação durante a síntese ( $\text{Fe}^{+2}$ ), e assim sendo, a única forma de não ser observado a presença de íons cloreto fora da esfera de coordenação é quando esses íons coordenam ao centro metálico. A figura 2 apresenta um esquema que representa o teste realizado.



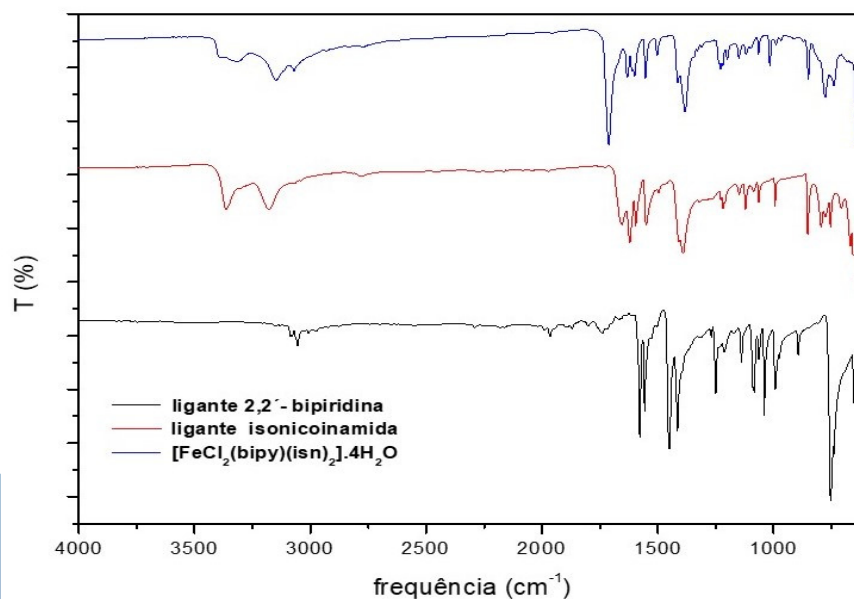
**Figura 2** - Esquema representando a reação de precipitação de cloro no complexo e no sal  $\text{FeCl}_3$  de partida através do nitrato de prata.

**Fonte:** Autores.

Essa hipótese parece plausível uma vez que não há durante a síntese a presença de outros ânions, que possa atuar como contra-íon para esse complexo. A literatura mostra que normalmente complexos “adutos” apresentam baixa ou nenhuma solubilidade (GREENWOOD & ROBINSON, 1967) o que justifica a insolubilidade observada para o complexo final. Essa característica aliada ausência do contra-íon, sugere a formação de um complexo de coordenação neutro “aduto”.

### **Espectroscopia na Região do Infravermelho**

A figura 3 apresenta a comparação dos espectros infravermelho dos ligantes livres isonicotinamida e 2,2'-bipiridina e do complexo  $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sintetizado segundo a energia de suas vibrações.



**Figura 3** - Espectro infravermelho médio dos ligantes isonicotinamida, 2,2'-bipiridina e do complexo  $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

**Fonte:** Autores.

A tabela 1 apresenta os valores dos deslocamentos das bandas do espectro de infravermelho médio experimental e os respectivos números de onda, dos complexos 2,2'-bipiridina, isonicotinamida e  $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

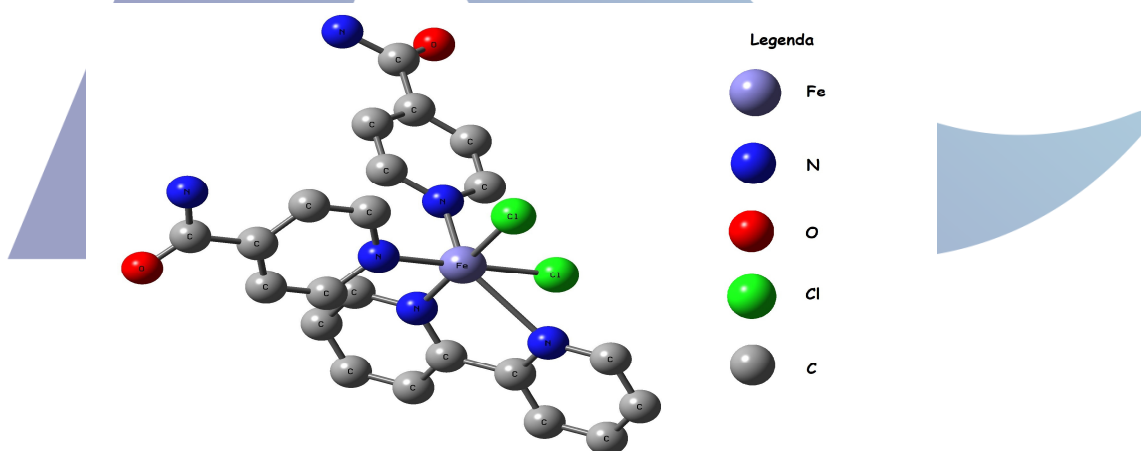
**Tabela 1** - Infravermelho experimental dos ligantes livres e do complexo.

Ligantes		Complexo $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Atribuições da banda $\text{cm}^{-1}$
2,2'-bipiridina	isonicotinamida		
*	3363 (F)	3313 (F)	$\nu_a(\text{NH}_2)$
*	3179 (F)	3148 (F)	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3054 (f)	3065 (f)	3069 (f)	$\nu_s(\text{C-H})$
*	1655 (F)	1711 (F)	$\nu(\text{C=O})$
*	1621 (F)	1631 (m)	$\nu(\text{NH}_2)$ amida
1578 (F)	1595 (m)	1600 (m)	$\nu_s(\text{C=N})$ anel
1557 (F)	1550 (m)	1552 (m)	$\nu_s(\text{C=C})$ anel
1450 (F)	1407 (F)	1414,6 (m)	$\nu_a(\text{C=C})$
1249 (m)	1218 (m)	1228 (m)	$\nu(\text{CC})$ anel
992 (m)	993 (m)	1016 (m)	$\Phi$ exp – cont anel

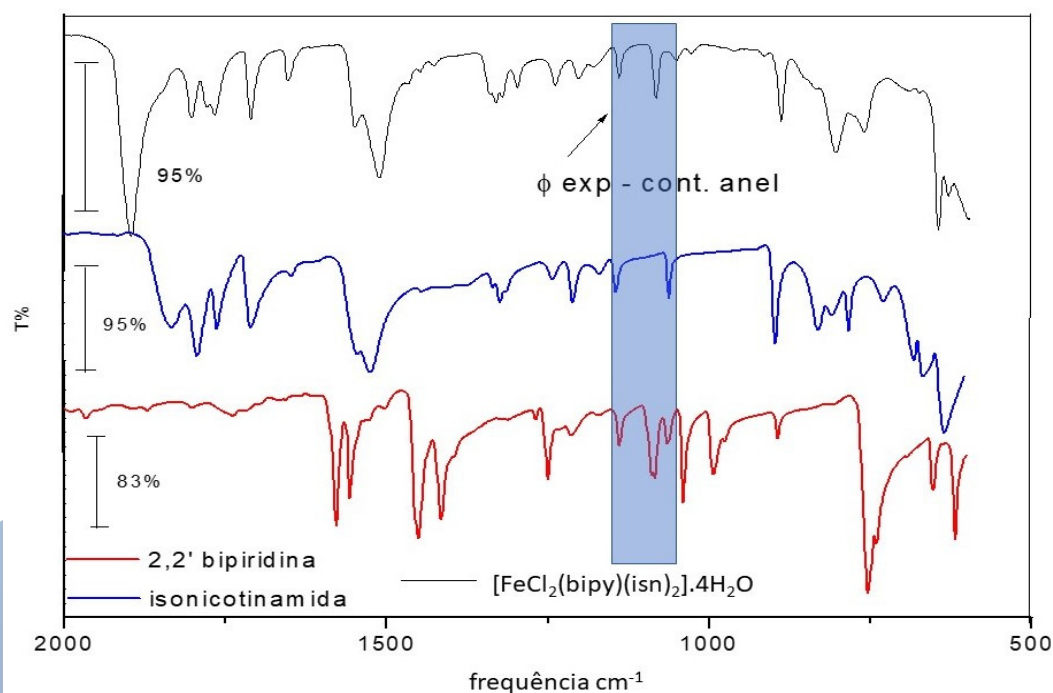
\* Não foi observado/  $\nu$ : Estiramento/  $\nu_a$ : Estiramento Assimétrico /  $\nu_s$ : Estiramento Simétrico /  $\square$  Dobramento / Forte (F); médio (m); fraco (f). **Fonte:** Autores.



A caracterização inicial do complexo  $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  evidência intensos picos significativos do ligante isonicotinamida livre na região do infravermelho médio, como à deformação axial assimétrica e simétrica do grupo  $\nu$  (N-H),  $3148\text{-}3313\text{ cm}^{-1}$ , bem como uma intensa banda referente à deformação axial do grupo carbonila  $\nu$  (C=O),  $1711\text{ cm}^{-1}$  (AKALIN, YILMAZ & AKYUZ, 2005; GALVÃO *et al.*, 2019). Além disso, foram verificadas bandas características em  $3069\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao  $\nu$  (C-H), bem como bandas correspondentes aos estiramentos simétricos e assimétricos  $\nu$  (C=C) e  $\nu$  (C=N) em torno de  $1631\text{-}1382\text{ cm}^{-1}$  coincidentes aos dois ligantes isonicotinamida e 2,2'-bipiridina. Em complexos contendo ligantes amidas ou grupos análogos contendo a carbonila, a coordenação pelo oxigênio a um centro metálico, provoca o deslocamento da banda  $\nu$  (CO) para frequências mais baixas do que as observadas para o ligante livre (XUE *et al.*, 2013). Podemos atribuir essa diminuição à coordenação do par eletrônico do átomo de oxigênio para o centro metálico, que provoca uma redução na força de ligação CO o que resulta no deslocamento da banda para regiões de menor energia. A análise do complexo  $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mostrou, no entanto, que o deslocamento ocorreu para regiões de maior energia  $1680\text{ cm}^{-1}$  (isonicotinamida livre) para  $1711\text{ cm}^{-1}$  (complexo), resultado análogo aos observados na literatura (ATAÇ, YURDAKUL & IDE, 2006; GALVÃO *et al.*, 2019; KWIATEK *et al.*, 2017; YURDAKUL *et al.*, 2003) o que evidencia que a ligação não ocorreu grupo amida e sim pelo nitrogênio piridínico. Na figura 4 mostra a estrutura geométrica do complexo  $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  evidenciando a região por onde ocorreu a coordenação dos ligantes bipy, isn.



**Figura 4** - Representação geométrica do complexo  $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .  
**Fonte:** Autores.

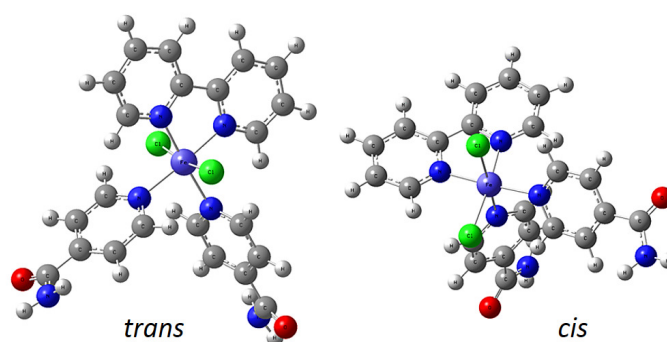


**Figura 5** - Sobreposição dos espectros das bandas correspondente à interação com o centro metálico.  
**Fonte:** Autores.

A figura 5 mostra os espectros na região próxima a  $990\text{ cm}^{-1}$  e, em destaque, as vibrações de contração do anel para derivados de benzeno e piridina. Esta região no espectro é evidente para ambos os ligantes isonicotinamida e 2,2'-bipiridina. No entanto, quando a coordenação ocorre pelo nitrogênio do anel, a banda se desloca para frequências mais altas, como observado no complexo ( $1016\text{ cm}^{-1}$ ). É esta característica, em concordância com estudos semelhantes observados na literatura (ATAÇ, YURDAKUL & IDE, 2006; LAU, HUFFMAN & KOCHI, 1982) que nos permite afirmar que a coordenação ocorreu pelo nitrogênio piridínico.

### Cálculo Computacional

Como não foi possível obter um monocristal para realização de análises por difração de Raios-X, em virtude da dificuldade em solubilizar o complexo sintetizado, o cálculo teórico foi utilizado para melhor compreensão da estrutura. Para o complexo obtido  $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2].4\text{H}_2\text{O}$  existem duas possibilidades de geometrias isoméricas, figura 6, que são *cis*- $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2].4\text{H}_2\text{O}$  e *trans*- $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2].4\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 6** - Estruturas dos isômeros da molécula  $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  otimizadas pelo programa pelo programa computacional Gauss 09®.

**Fonte:** Autores.

### Análise dos Espectros de Infravermelho obtidos na simulação teórica

A análise teórica para o infravermelho dos dois isômeros *cis* e *trans* mostraram resultados bastante próximos ao observado no espectro experimental, sendo que os valores de frequência observados para o isômero *cis* foram mais próximos aos observados experimentalmente. Trabalhos relatados na literatura (MATSUBARA *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2016) indicam que, em que moléculas semelhantes a proposta deste trabalho, no qual os dados de difração de Raios-X de monocristal foram obtidos, a estrutura geométrica observada foi do tipo *cis*, em conformidade com os dados teóricos observados neste trabalho. A tabela 2 apresenta os valores dos deslocamentos das bandas do espectro de infravermelho médio experimental e o calculado.

**Tabela 2** - Frequências calculadas por DFT dos isômeros  $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e FTIRmed (4000-600  $\text{cm}^{-1}$ ) com atribuição aproximada de bandas.

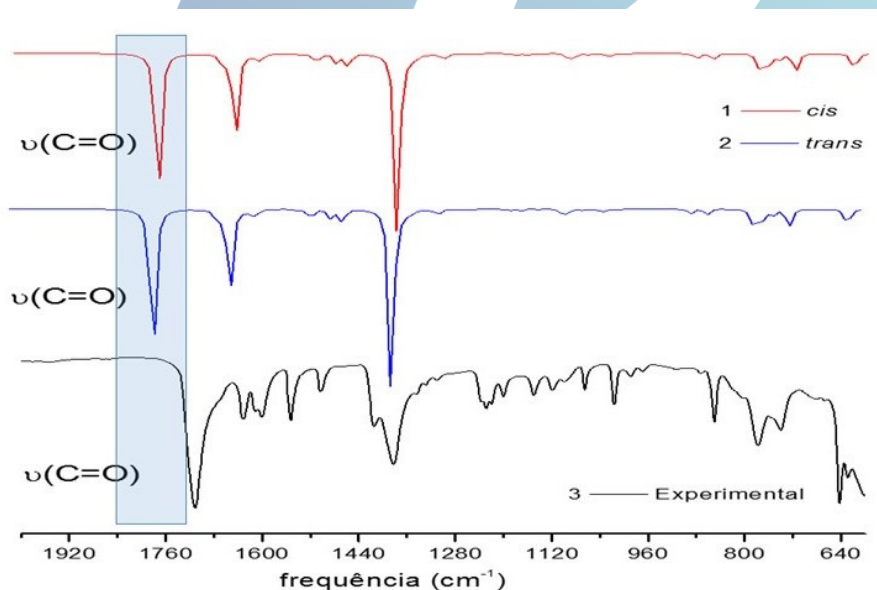
Geometrias		Experimental	Atribuições da
( <i>cis</i> )	( <i>trans</i> )	$[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	banda $\text{cm}^{-1}$
3685	3695	3313,58 (F)	$\nu_a(\text{NH}_2)$
3558	3566	3148,10 (F)	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3235	3226	3069,65 (f)	$\nu_s(\text{C-H})$
1765	1763	1711, 43 (F)	$\nu(\text{C=O})$
1637	1636	1631,73 (m)	$\nu(\text{NH}_2)$ amida
1622	1628	1600,66 (m)	$\nu_s(\text{C=N})$ anel
1657	1654	1552,71 (m)	$\nu_s(\text{C=C})$ anel
1504	1508	1414,67 (m)	$\nu_a(\text{C=C})$
1370	1371	1382,35 (F)	$\nu_s(\text{CN})$ amida
1142	1144	1064,92 (m)	$\square$ (CH)
1026	1029	1016,31 (m)	$\Phi$ exp – cont anel

$\nu_a$ : Estiramento Assimétrico /  $\nu_s$ : Estiramento Simétrico /  $\delta$ : Dobramento

**Fonte:** Autores.

A análise do espectro teórico em relação ao experimental exibiu o pico característico referente ao grupo  $\nu(\text{NH}_2)$  do complexo  $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2].4\text{H}_2\text{O}$  sendo que do experimental para o teórico houve um deslocamento de  $3300\text{ cm}^{-1}$  a  $3600\text{ cm}^{-1}$ .

Outra região de interesse no complexo sintetizado apresentado no espectro experimental é a intensa banda ao estiramento da carbonila (C=O) região esta característica do grupo amida (figura 7), no qual o espectro teórico revelou semelhança a este pico tanto para o isômero *cis* com deslocamento de  $1765\text{ cm}^{-1}$  quanto para o isômero *trans* com deslocamento de  $1763\text{ cm}^{-1}$  mostrando correlação ao espectro experimental. A figura 7 mostra a região de contração do anel por onde a coordenação dos ligantes ao metal ocorre e tal observação foi verificada no espectro teórico para as duas estruturas isoméricas *cis* e *trans* estando em concordância com o espectro experimental, embora, na imagem do espectro teórico dessa região apresente um pico de baixa intensidade o que pode ser atribuída ao fato de o cálculo ter sido realizado com uma única molécula, desconsiderando-se interações intermoleculares.



**Figura 7** - Espectros infravermelhos na região do  $\nu(\text{C}=\text{O})$  do complexo e dos isômeros obtidos teoricamente *cis* e *trans* e o experimental.

**Fonte:** Autores.

## Conclusão

O processo de síntese se mostrou reprodutível, e a análise elementar sugeriu a formação de um complexo obtendo a presença dos ligantes bipyridina e isonicotinamida juntos na esfera de coordenação. A análise do contra-íon, pelo método de precipitação por prata e a análise elementar sugerem que o complexo tem a fórmula molecular  $\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . O espectro de infravermelho revelou os deslocamentos das bandas dos ligantes, isonicotinamida e bipyridina. Indica também, que átomo doador nos dois ligantes no complexo final é o nitrogênio. A análise obtida a partir dos espectros de infravermelho médio (teórico e experimental) em comparação aos dados observados na literatura sugerem que a conformação espacial do complexo formado seja *cis*- $[\text{FeCl}_2(\text{bipy})(\text{isn})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

## Agradecimentos

À Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais (PPGMAT) e à CAPES.

## Referências

AKALIN, E.; YILMAZ, A.; AKYUZ, S. Vibrational analysis of isonicotinamide. **Journal of Molecular Structure**, v. 744, p. 881-886, 2005.

ALMEIDA, M. M.; GUIMARÃES, M. N.; PRUDENTE, F. V. Sobre o confinamento espacial de sistemas quânticos: o oscilador harmônico unidimensional e o átomo de hidrogênio. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, n. 3, p. 395-405, 2005.

ATAÇ, A.; YURDAKUL, Ş.; IDE, S. Synthesis and vibrational spectroscopic studies of isonicotinamide metal (II) halide complexes. **Journal of Molecular Structure**, v. 783, n. 1-3, p. 79-87, 2006.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 5648-5652, 1993.

BHATTACHARJEE, J.; DAS, S.; REDDY, T. D. N.; NAYEK, H. P.; MALLIK, B. S.; PANDA, T. K. Alkali metal and alkaline earth metal complexes with the bis (borane-diphenylphosphanyl) amido ligand—synthesis, structures, and catalysis for ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 642, p. 118-127, 2016.

BONHÔTE, P.; GOGNIAT, E.; GRÄTZEL, M.; ASHRIT, P. Novel electrochromic devices based on complementary nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  and  $\text{WO}_3$  thin films. **Thin Solid Films**, v. 350, p. 269-275, 1999.

BOYD, D. B. Quantum chemistry program exchange, facilitator of theoretical and computational chemistry in pre-internet history. *In: Pioneers of quantum chemistry*: ACS Publications, 2013.

CAMPUS, F.; BONHOTE, P.; GRÄTZEL, M.; HEINEN, S.; WALDER, L. Electrochromic devices based on surface-modified nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin-film electrodes. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 56, p. 281-297, 1999.

CUMMINS, D.; BOSCHLOO, G.; RYAN, M.; CORR, D.; RAO, S. N.; FITZMAURICE, D. Ultrafast electrochromic windows based on redox-chromophore modified nanostructured semiconducting and conducting films. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 11449-11459, 2000.

DAS, P.; SARMAH, P. P.; BORAH, M.; PHUKAN, A. K. Low-spin, mononuclear, Fe (III) complexes with P, N donor hemilabile ligands: a combined experimental and theoretical study. **Inorganica Chimica Acta**, v. 362, p. 5001-5011, 2009.

DE OLIVEIRA, R. S.; BOFFO, E. F.; REIS, F. C.; NIKOLAOU, S.; ANDRIANI, K. F.; CARAMORI, G. F.; DORO, F. G. A ruthenium polypyridyl complex with the antihypertensive drug valsartan: Synthesis, theoretical calculations and interaction studies with human serum albumin. **Polyhedron**, v. 114, p. 232-241, 2016.

DE SOUSA, K. M. D.; CHAGAS, M. A. S.; DOS SANTOS, J. M. F.; GALVÃO, A. D.; DE MORAES, F. T.; RIBEIRO, A. T. B. N.; AMORIM, K. A. E.; FORTALEZA, D. B.; DOS SANTOS, W. B. Theoretical and comparative study of the complex [RuCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Gly)] by density functional theory. **Open Journal of Inorganic Chemistry**, v. 8, p. 43, 2018.

DOS SANTOS, W. B.; AMORIM, K. A. E.; GALVÃO, A. D.; MORAES, F. T.; FORTALEZA, D. B.; PAVANIN, L. A. Photochemical properties of trans-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(bpa)(L)]<sup>2+</sup> (L= py, isn, 4-acpy or 4-pic). **Photochemistry and Photobiology**, v. 95, p. 1306-1310, 2019.

FIGG, T. M.; CUNDARI, T. R.; GUNNOE, T. B. Non-redox oxy-insertion via organometallic Baeyer-Villiger transformations: a computational Hammett study of platinum (II) complexes. **Organometallics**, v. 30, p. 3779-3785, 2011.

FRISCH, M. J. E. A.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; NAKATSUJI, H.. **Gaussian 09, Revision d. 01**. Gaussian, Inc. Wallingford CT, v. 201, 2009.

GALVÃO, A. D.; DE MORAES, F. T.; DE SOUSA, C. C.; DE SOUSA, K. M. D.; DE MARCHI, P. G. F.; FRANÇA, A. C. H.; FRANÇA, E. L.; DOS SANTOS, W. B. Synthesis and characterization of a new compound of cobalt II with isonicotinamide and evaluation of the bactericidal potential. **Open Journal of Inorganic Chemistry**, v. 9, p. 11-22, 2019.

GREENWOOD, N.; ROBINSON, B. The site of co-ordination in boron trihalide adducts of ureas and thioureas. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, p. 511-517, 1967.

GUST, D.; MOORE, T. A.; MOORE, A. L. Molecular mimicry of photosynthetic energy and electron transfer. **Accounts of Chemical Research**, v. 26, p. 198-205, 1993.

HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G.; SUN, L.; KLOO, L.; PETTERSSON, H. Dye-sensitized solar cells. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 6595-6663, 2010.

HAO, S.; WU, J.; HUANG, Y.; LIN, J. Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. **Solar Energy**, v. 80, p. 209-214, 2006.

HARRIMAN, A.; SAUVAGE, J.-P. A strategy for constructing photosynthetic models: porphyrin-containing modules assembled around transition metals. **Chemical Society Reviews**, v. 25, p. 41-48, 1996.

KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M. Photovoltaic performance of injection solar cells and other applications of nanocrystalline oxide layers. **Journal of Chemical Sciences**, v. 109, p. 447-469, 1997.

KING, R. R.; LAW, D. C.; EDMONDSON, K. M.; FETZER, C. M.; KINSEY, G. S.; YOON, H.; SHERIF, R.A.; KARAM, N. H. 40% efficient metamorphic GaInP/ GaInAs/ Ge multijunction solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 183516, 2007.

KÖNIG, C.; NEUGEBAUER, J. Quantum chemical description of absorption properties and excited-state processes in photosynthetic systems. **ChemPhysChem**, v. 13, p. 386-425, 2012.

KWIATEK, D.; KUBICKI, M.; BELTER, J.; JASTRZĄB, R.; WIŚNIEWSKA, H.; LIS, S.; HNATEJKO, Z. Synthesis, spectroscopic characterization and antifungal activity studies of five novel complexes with pyridine carboxamides. **Polyhedron**, v. 133, p. 187-194, 2017.

LAU, W.; HUFFMAN, J.; KOCHI, J. Electrochemical oxidation-reduction of organometallic complexes. Effect of the oxidation state on the pathways for reductive elimination of dialkyliron complexes. **Organometallics**, v. 1, p. 155-169, 1982.

LIDDELL, P. A.; KUCIAUSKAS, D.; SUMIDA, J. P.; NASH, B.; NGUYEN, D.; MOORE, A.L.; MOORE, T.A.; GUST, D. Photoinduced charge separation and charge recombination to a triplet state in a carotene– porphyrin– fullerene triad. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, p. 1400-1405, 1997.

LIU, H.; WALKER, L. A.; NANAYAKKARA, N. D.; DOERKSEN, R. J. Methemoglobinemia caused by 8-aminoquinoline drugs: DFT calculations suggest an analogy to H4B's role in nitric oxide synthase. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 1172-1175, 2011.

MATSUBARA, Y.; YAMAGUCHI, T.; HASHIMOTO, T.; YAMAGUCHI, Y. Iron (II) bipyridine complexes for the cross-coupling reaction of bromocyclohexane with phenylmagnesium bromide. **Polyhedron**, v. 128, p. 198-202, 2017.

RAMACHANDRAN, K. I.; GOPAKUMAR, D.; NAMBOORI, K. **Basic mathematics for computational chemistry**. Computational chemistry and molecular modeling: principles and applications, p. 311-341, 2008.

SHENG, H. W.; LUO, W. K.; ALAMGIR, F. M.; BAI, J. M.; MA, E. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. **Nature**, v. 439, p. 419, 2006.

SHOJI, M.; ISOBE, H.; YAMANAKA, S.; UMENA, Y. KAWAKAMI, K.; KAMIYA, N.; SHEN, J-R.; NAKAJIMA, T.; YAMAGUCHI, K. Theoretical modelling of biomolecular systems I. Large-scale QM/MM calculations of hydrogen-bonding networks of the oxygen evolving complex of photosystem II. **Molecular Physics**, v. 113, p. 359-384, 2015.

SOSA, C.; ANDZELM, J.; ELKIN, B. C.; WIMMER, E.; DOBBS, K. D.; DIXON, D. A. A local density functional study of the structure and vibrational frequencies of molecular transition-metal compounds. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, p. 6630-6636, 1992.

THAMILARASAN, V.; SENGOTTUVELAN, N.; SUDHA, A.; SRINIVASAN, P.; SIVA, A. Synthesis, molecular structure, theoretical calculation, DNA/protein interaction and cytotoxic activity of manganese (III) complex with 8-hydroxyquinoline. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 142, p. 220-231, 2015.

WANG, K.; SU, W.; GUO, X.; ZHANG, M.; LI, Y. Synthesis and photovoltaic properties of DA copolymers based on alkylthio-thiophene or alkylthio-selenophene-BDT donor unit and DPP acceptor unit. **Organic Electronics**, v. 33, p. 15-22, 2016.

WANG, Y.; JIN, S.; LI, J.; ZHOU, J.; ZHANG, L.; WANG, J.; ZHANG, S.; WEI, X.; JIANG, Z. HUANG, Y.; CUI, P.; ZHAO, H.; CHU, W. Investigation of the fine structure around the copper site in copper/zinc superoxide dismutase by XANES combined with ab initio calculations. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 137, p. 88-92, 2017.

WASIELEWSKI, M. R. Photoinduced electron transfer in supramolecular systems for artificial photosynthesis. **Chemical Reviews**, v. 92, n. 3, p. 435-461, 1992.

XUE, J.; HUA, X.; YANG, L.; XU, Y.; LI, W.; ZHAO, G.; ZHANG, G. WU, J. Spectroscopic characterization and the coordination behavior of isonicotinamide with lanthanide ions. **Journal of Molecular Structure**, v. 1052, p. 93-101, 2013.

YANG, L. J.; LIU, Q. L.; WANG, M. X.; GU, L. S.; LUO, Y. H.; SUN, B. W. Complexation of different transition metals with 4, 4'-dimethyl-2, 2'-bipyridine: crystal structure, UV spectra and hirshfeld surfaces. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 166, p. 1-7, 2016.

YURDAKUL, Ş.; ATAC, A.; ŞAHIN, E.; IDE, S. Synthesis, spectroscopic and structural studies on metal halide complexes of isonicotinamide. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, n. 1, p. 41-49, 2003.

ZHAO, J.; WANG, A.; GREEN, M. A.; FERRAZZA, F. 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 14, p. 1991-1993, 1998.