



Universidade Federal do Rio de Janeiro

Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza

Instituto de Química

Programa de Pós-graduação em Química

**Espectroscopias vibracional e eletrônica aplicadas ao estudo das
interações entre Cu(II) e amidas simples**

Aaron Inacio Freire

Dissertação de Mestrado

Orientador: Wagner de Assis Alves

Rio de Janeiro

Outubro/2014

Aaron Inacio Freire

Espectroscopias vibracional e eletrônica aplicadas ao estudo das interações entre Cu(II) e amidas simples.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciência.

Orientador: Wagner de Assis Alves

Rio de Janeiro

F863

Freire, Aaron Inacio

Espectroscopias vibracional e eletrônica aplicadas ao estudo das interações entre Cu(II) e amidas simples. / Aaron Inacio Freire. – Rio de Janeiro : UFRJ, 2014.

76 f., il., color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2014.

Orientador: Wagner de Assis Alves.

1. Química de coordenação. 2. Espectroscopia vibracional. 3. Espectroscopia eletrônica. 4. Cobre(II). 5. Amidas próticas e apróticas. I. Alves, Wagner de Assis. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Pós Graduação em Química. III. Título.

CDD 541.224 2

Aaron Inacio Freire

Espectroscopias vibracional e eletrônica aplicadas ao estudo das interações entre Cu(II) e amidas simples.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciência.

Aprovado por:

Prof. Dr. Wagner de Assis Alves – IQ/UFRJ – Orientador

Prof. Dr. Herbert Winnischofer – DQ/UFPR

Prof. Dr. Sérgio de Paula Machado – IQ/UFRJ

DEDICATÓRIA

*Dedico essa dissertação a
minha noiva, Ariany Sousa.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus.

Agradeço a minha noiva, Ariany Sousa, pelo amor, pela paciência e por sempre estar ao meu lado incentivando e apoiando.

Sou grato a minha mãe, Marcia Inácio, que me apoiou e ajudou durante todo o curso.

Agradeço aos colegas de laboratório Elaine, Felipe e Thiago, aos colegas de curso Emily e Diego, que foram ótimos amigos e companhias dês da graduação.

Agradeço os bons professores com que tive contato, Roberto de Barros Faria, Sergio de Paula Machado, Monica Costa Padilha, Viviane Gomes Teixeira e, em especial, o professor Wagner de Assis Alves, a quem sou extremamente grato, que me aceitou em seu grupo de pesquisa de braços abertos, sempre esteve empenhado em me ensinar e orientar.

Por último, agradeço aos membros da banca por terem acolhido o convite para avaliar o presente trabalho e, também, o Programa de Pós-Graduação em Química (PGQu-IQ-UFRJ), pelo curso oferecido.

RESUMO

FREIRE, Aaron Inácio. **Espectroscopias vibracional e eletrônica aplicadas ao estudo das interações entre Cu(II) e amidas simples**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

A quebra de proteínas e peptídeos é de grande importância biológica e, muitas vezes, é catalisada por metaloenzimas. A compreensão das interações entre o metal e o grupo – CONH– pode então ser alcançada a partir dos estudos de sistemas contendo amidas próticas simples, tais como formamida (FA) e *N*-metilformamida (NMF), e metais biologicamente ativos. Deste modo, uma parte deste trabalho é dedicada às investigações vibracional (IV e Raman) e eletrônica (UV-Vis-NIR) de soluções de Cu (II) com essas amidas. O “downshift” do modo ν_{CO} e o “upshift” da vibração ν_{CN} , na presença deste íon metálico, sugerem a estabilização de uma estrutura iônica da amida, que é a espécie ativa no processo de catálise. Sua formação é confirmada a partir da região característica das vibrações metal-ligante, evidenciando assim uma interação através do átomo de oxigênio, que é o único sítio de coordenação desta estrutura. O estudo Raman quantitativo, na região ν_{CN} , revela que seis moléculas de FA estão coordenadas ao Cu (II), enquanto que apenas quatro moléculas de NMF estão ao redor deste íon. As mudanças espectrais observadas nesta região foram combinadas com os dados eletrônicos e mostraram que $[\text{Cu}(\text{FA})_6]^{2+}$ e $[\text{Cu}(\text{NMF})_4]^{2+}$ podem ser descritos como complexos octaédrico distorcido e quadrático planar.

Análises por IV, Raman e UV-Vis-NIR do sistema Cu(II)/*N,N*-dimetilformamida (DMF) foram feitas na segunda parte deste trabalho. Neste caso, o “downshift” do modo ν_{CO} tem sido combinado com o “upshift” da vibração δ_{OCN} e ambos os deslocamentos também apontam para a formação de uma estrutura iônica. A distorção tetragonal do complexo $[\text{Cu}(\text{DMF})_6]^{2+}$ é evidenciada com base na presença de duas novas bandas nas regiões r_{metil} e δ_{OCN} , e os resultados são muito bem suportados pelos espectros eletrônicos. Embora existam duas ligações axiais mais longas no complexo $[\text{Cu}(\text{DMF})_6]^{2+}$, o contra-íon não é capaz de afetar a sua estabilidade por toda faixa de concentração investigada.

Palavras chave: espectros Raman, espectros de IV, espectros de UV-Vis, amidas próticas, amidas apróticas, cobre(II).

ABSTRACT

FREIRE, Aaron Inácio. **Espectroscopias vibracional e eletrônica aplicadas ao estudo das interações entre Cu(II) e amidas simples**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

The rupture of proteins and peptides is of biological interest and is often catalyzed by metalloenzymes. The understanding of the interactions between the metal and –CONH– group may be then achieved from the studies on systems containing simple protic amides, such as formamide (FA) and *N*-methylformamide (NMF), and biologically active metals. Thus, one part of this work is devoted to vibrational (IR and Raman) and electronic (UV-Vis-NIR) investigations of Cu(II) solutions with these amides. The downshift of the ν_{CO} mode and the upshift of the ν_{CN} vibration, in the presence of this metal ion, suggest the stabilization of an ionic amide structure, which is the active species for catalysis. Its formation is confirmed by the characteristic region of the metal-ligand vibrations, whose interaction through the oxygen atom, which is the only coordination site at this structure, is evidenced. The quantitative Raman study at the ν_{CN} region revealed that six FA molecules coordinate to Cu(II) while only four NMF molecules are around this ion. The spectral changes observed at this region were combined to the electronic data and showed that $[\text{Cu}(\text{FA})_6]^{2+}$ and $[\text{Cu}(\text{NMF})_4]^{2+}$ may be described as distorted octahedral and square planar complexes.

Analyses by IR, Raman and UV-Vis-NIR spectroscopies of the Cu(II)/ *N,N*-dimethylformamide (DMF) system were carried out at the second part of this study. The downshift of the ν_{CO} mode has been now combined to the upshift of the δ_{OCN} vibration and both shifts also point out to the formation of an ionic structure. The tetragonal distortion of $[\text{Cu}(\text{DMF})_6]^{2+}$ is evidenced by the presence of two new bands at the ν_{metil} e δ_{OCN} regions, and the results are very well supported by the electronic spectra. Although two axially longer bonds are suggested for the $[\text{Cu}(\text{DMF})_6]^{2+}$ complex, the counter-ion is not capable of affecting its stability for the whole studied concentration range.

Keywords: Raman spectra, IR spectra, UV-Vis spectra, protic amides, aprotic amides, copper(II).

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Reagentes de grau analítico.	40
Tabela 4.1. Dados obtidos a partir do gráfico de $I_o \times c_{Cu}$ para as soluções de FA e NMF.	52
Tabela 4.2. Deslocamentos ($\Delta\nu$) observados nas regiões ν_{CO} e ν_{CN} de FA e NMF.	54
Tabela 4.3. Valores de raios para os íons em função do número de coordenação.	56
Tabela 4.4. Dados obtidos a partir do gráfico de $I_o \times c_{Cu}$ para as soluções de DMF.	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Ligação-H na FA líquida: (a) trímero em cadeia; (b) dímero cíclico.	17
Figura 1.2. Ligação-H na NMF líquida: (a) trímero em cadeia; (b) dímero.	18
Figura 1.3. Mapa do potencial eletrostático para os confôrmeros cis e trans da NMF.	18
Figura 1.4. Etapa inicial dos três mecanismos de interação metal-amida e formação do intermediário ativo à reação de hidrólise.	20
Figura 1.5. Estruturas de Ressonância para amidas simples.	21
Figura 1.6. Reação do complexo $[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]$ com uréia.	22
Figura 1.7. Coordenação via o átomo de nitrogênio.	23
Figura 1.8. Reação de hidrólise das amidas FA e NMF com o complexo cis-diaquaCu(II).	25
Figura 1.9. Complexo formado pela interação de Cu(II) com NMF.	26
Figura 1.10. Interações intermoleculares na DMF líquida: (a) dímero linear; (b) dímero cíclico.	27
Figura 1.11. Complexos presentes no sistema (a) Cu(II)/DMF e (b) Cu(II)/DMF/ACN.	28
Figura 1.12. Representação de uma transição no infravermelho.	31
Figura 1.13. Esquema do espalhamento Raman normal ($ g\rangle$ e $ e\rangle$ representam os estados eletrônicos fundamental e excitado, espectralmente).	33
Figura 1.14. Espalhamentos Rayleigh; Raman Stokes e anti-Stokes.	34
Figura 1.15. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.	37
Figura 1.16. Desdobramento dos orbitais num complexo octaédrico regular, octaédrico distorcido e quadrático planar.	37

Figura 4.1. Espectros Raman de FA (a) e NMF (b) líquidas. As bandas empregadas nesta dissertação estão assinaladas.	43
Figura 4.2. Espectros de IV de FA pura (a) e de sua solução contendo 1,0 mol kg ⁻¹ de Cu(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O(b).	44
Figura 4.3. Espectros de IV de NMF pura (a) e de sua solução contendo 1,0 mol kg ⁻¹ de Cu(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O(b).	45
Figura 4.4. Espectro de IV (preto) e sua segunda derivada (vermelho): FA líquida pura (topo) e sua solução 1,0 molal de Cu(ClO ₄) ₂ (abaixo).	46
Figura 4.5. Espectro de IV (preto) e sua segunda derivada (vermelho): NMF líquida pura (topo) e sua solução 1,0 molal de Cu(ClO ₄) ₂ (abaixo).	47
Figura 4.6. Espectros Raman de soluções de Cu(ClO ₄) ₂ /FA nas regiões δ_{CH} e ν_{CN} . Concentrações (mol kg ⁻¹): (a) solvente puro; (b) 0,5; (c) 1,5; (d) 3,0.	49
Figura 4.7. Espectros Raman de soluções de Cu(ClO ₄) ₂ /NMF nas regiões ν_{CN} . Concentrações (mol kg ⁻¹): (a) solvente puro; (b) 0,5; (c) 0,7; (d) 1,2.	49
Figura 4.8. Espectros Raman de NMF e suas soluções de Cu(ClO ₄) ₂ na região δ_{OCN} . Concentrações (mol kg ⁻¹): (a) solvente puro; (b) 0,5; (c) 0,7; (d) 1,2.	50
Figura 4.9. Gráfico de $I_o \times c_{Cu}$ obtido a partir da vibração ν_{CN} de FA (a) e NMF (b).	52
Figura 4.10. Espectros Raman de FA líquida e de suas soluções contendo Cu(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O, na região metal-ligante. Concentrações (mol kg ⁻¹): (a) solvente; (b) 1,0; (c) 2,0; (d) 3,0.	54
Figura 4.11. Espectro UV-Vis-NIR da solução 0,1 molal de Cu(ClO ₄) ₂ em FA (preto) e NMF (vermelho).	55
Figura 4.12. Desdobramento dos orbitais <i>d</i> do metal num complexo tetraédrico.	55
Figura 4.13. Espectro Raman de DMF líquida. As bandas empregadas nesta dissertação estão assinaladas.	58
Figura 4.14. Espectros de IV de DMF pura (a) e de sua solução contendo 2,0 mol kg ⁻¹ de Cu(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O(b).	59

- Figura 4.15.** Espectros Raman de soluções de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2/\text{DMF}$ na região δ_{OCN} .
Concentrações (mol kg^{-1}): (a) solvente; (b) 0,5; (c) 1,0; (d) 2,0. 60
- Figura 4.16.** Espectros Raman de soluções de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2/\text{DMF}$ na região ν_{metil} .
Concentrações (mol kg^{-1}): (a) solvente; (b) 0,5; (c) 1,0; (d) 2,0. 61
- Figura 4.17.** Correlação entre as intensidades integradas normalizadas das
bandas de DMF fracamente (a) e fortemente (b) ligadas ao $\text{Cu}(\text{II})$. 62
Concentrações (mol kg^{-1}): 0,5; 1,0; 1,5; 2,0.
- Figura 4.18.** Gráfico de $I_o \times c_{\text{Cu}}$ obtido a partir da vibração ν_{metil} de DMF. 63
- Figura 4.19.** Espectro de UV-Vis-NIR de uma solução $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$
em DMF. 64
- Figura 4.20.** Espectro Raman de uma solução $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ em DMF,
na região ν_1 de ClO_4^- . 65

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ACN	Acetonitrila
DTA	Análise Térmica Diferencial
C'	Átomo de carbono do grupo metil (-CH ₃)
E	Campo Elétrico
q	Carga (Coulomb)
h	Constante de Planck
Q	Coordenada normal de deslocamento
δ_{OCN}	Deformação angular do grupo OCN
δ_{metil}	Deformação angular do grupo metil (-CH ₃)
$\delta_{\text{CH(fórmico)}}$	Deformação angular do grupo CH
$\delta_{\text{C'NC'}}$	Deformação angular do grupo C'NC'
δ_{HNN}	Deformação angular do grupo HNN
$\delta_{\text{HNC'}}$	Deformação angular do grupo HNC'
$\delta_{\text{NC'H}}$	Deformação angular do grupo NC'H
Γ_{metil}	Deformação angular do grupo metil (“rocking”)
Γ_{HNN}	Deformação angular do grupo HNN (“rocking”)
$\Gamma_{\text{C'NC'}}$	Deformação angular do grupo C'NC' (“rocking”)
π_{CH}	Deformação angular do grupo CH (“twisting”)
$\omega_{\text{C'NC'}}$	Deformação angular do grupo C'NC' (“wagging”)
dien	Dietilenotriamina
r	Distância
ν_{CO}	Estiramento do oscilador CO
ν_{CN}	Estiramento do oscilador CN
$\nu_{\text{C'N}}$	Estiramento do oscilador C'N
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FA	Formamida
IV	Infravermelho
P	Momento de dipolo induzido

μ	Momento de dipolo intrínseco
DMA	<i>N,N</i> -Dimetilacetamida
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
NMF	<i>N</i> -Metilformamida
N.A.	Número Aceptor de Gutmann
N.C.	Número de Coordenação
ν_{\max}	Número de Onda Máximo
$n_{\text{amida-Cu}}$	Número médio de moléculas de amida na esfera de coordenação do cátion Cu(II)
pm	Picometro
α	Polarizabilidade
Ψ	Potencial de Atração Eletrostática
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
$\tau_{\text{NC}'}$	Torsão do grupo NC'
UV-Vis-NIR	Ultravioleta-Visível-Infravermelho próximo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. AMIDAS PRÓTICAS	16
1.2. AMIDA APRÓTICA	26
1.3. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	30
1.3.1. Espectroscopia de IV	30
1.3.2. Espectroscopia Raman	32
1.4. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA	36
2. OBJETIVO	38
2.1. OBJETIVO GERAL	38
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38
2.2.1. Soluções de Cu(II) em FA e NMF	38
2.2.2. Soluções de Cu(II) em DMF	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1. REAGENTES E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	40
3.2. DETALHES INSTRUMENTAIS	40
3.3. TRATAMENTO DE DADOS	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. SISTEMA Cu(II)/AMIDAS PRÓTICAS	42
4.1.1. Investigação Vibracional	42

4.1.1.1. Determinação do número médio de moléculas de FA e NMF ao redor de Cu(II)	50
4.1.1.2. Variação espectral exibida na região metal-ligante	53
4.1.2. Investigação eletrônica	54
4.1.3. Estabilização do híbrido da amida em função do íon metálico – Comparação com sistemas análogos	56
4.2. SISTEMA Cu(II)/AMIDA APRÓTICA	57
4.2.1. Determinação do número médio de moléculas de DMF ao redor de Cu(II)	62
4.2.2. Investigação da influência do ânion	64
5. CONCLUSÃO	66
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
7. ANEXOS	77

1. INTRODUÇÃO

1.1. AMIDAS PRÓTICAS

Íons metálicos e seus complexos são utilizados na clivagem da estrutura de polipeptídios em condições não desnaturantes de temperatura e pH. Uma vez que condições brandas podem ser empregadas, esses reagentes tornam-se muito promissores para o uso na análise da estrutura de proteínas, na engenharia de proteínas (geração de proteínas semi-sintéticas e quebra proteolítica de proteínas), e em terapêuticos. Assim, a síntese de complexos metálicos dedicados à quebra de proteínas tem se tornado uma área de intenso estudo nos últimos anos (GRANT & KASSAI, 2006).

A clivagem de polipeptídios está relacionada ao potencial catalítico de alguns complexos metálicos frente à hidrólise da ligação peptídica. Nesse contexto, amidas próticas simples, tais como Formamida (FA) e *N*-metilformamida (NMF), têm sido empregadas como modelos da ligação peptídica em estudos que visam uma melhor compreensão das estruturas de seus complexos metálicos (SILVA & ALVES, 2012; CHIN *et al.*, 1990). Tais estudos podem nos ajudar a interpretar melhor a quebra de peptídeos promovida por íons metálicos, assim como a atividade de metaloenzimas, tais como a urease e a carboxipeptase A, que possuem, respectivamente, Ni(II) e Zn(II) como sítios ativos (BARRIOS & LIPPARD, 2000; REBELO *et al.*, 2003). Contudo, antes de situar o leitor sobre o estado da arte no campo das interações entre metais e amidas é importante comentar sobre as interações presentes no solvente puro e sua estabilidade.

A estrutura de FA líquida foi extensivamente investigada por estudos teóricos, em nível *ab initio* (BAKÓ *et al.*, 2010; PUHOVSKI *et al.*, 2003), e experimentais (OHTAKI *et al.*, 2000; NIELSEN *et al.*, 1982; NIELSEN, 1988; TORII & TASUMI, 1998), que empregaram difração de raios X e de Neutrons, espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), espectroscopia de infravermelho e Raman. A estrutura dessa amida tem sido usualmente descrita como uma mistura contínua, tridimensional, de uma rede de ligações-H, onde as ligações em cadeia são predominantes e a presença de dímeros contribui com apenas, aproximadamente, 10% da estrutura (Figura 1.1). Adicionalmente, a existência de hexâmeros

cíclicos tem sido identificada por Ludwig *et al.* (1995), que realizaram ambas as investigações, teórica (cálculos *ab initio*) e experimental (RMN), para descrever a estrutura de FA líquida.

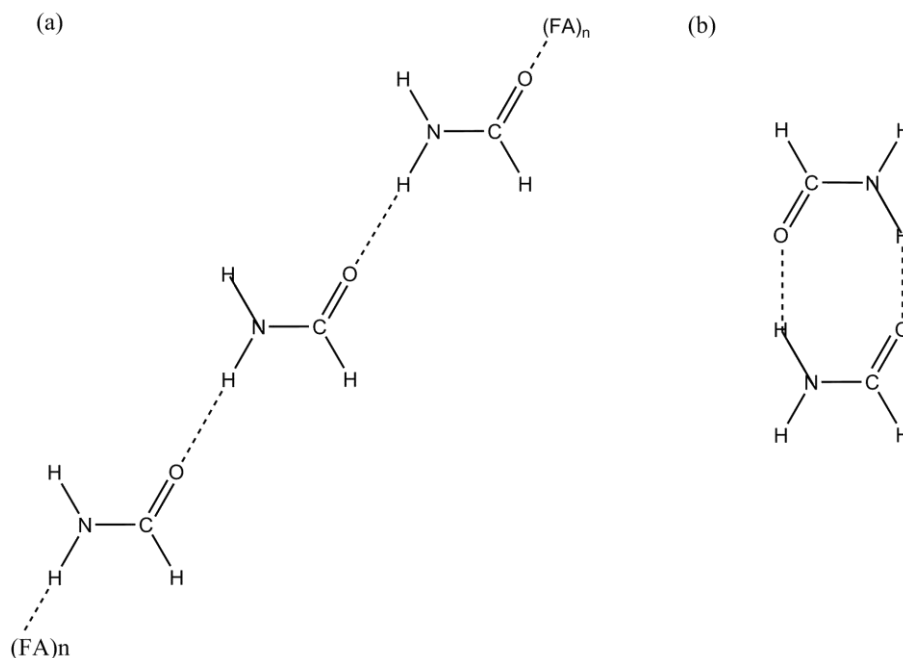


Figura 1.1. Ligação-H na FA líquida: (a) trímero em cadeia; (b) dímero cíclico.

A estrutura de NMF líquida possui um arranjo semelhante ao de FA, com exceção do menor grau de associação e da inexistência de uma estrutura tridimensional. As interações presentes na amida substituída têm sido reportadas num trabalho conduzido por Hammami *et al.* (2002), que observaram a presença de dois domínios no solvente, em pressão atmosférica e 298 K, através do emprego da difração de raios X. O primeiro domínio é constituído por moléculas ligadas através de apenas uma ligação de hidrogênio, na posição cis ao átomo de oxigênio, formando preferencialmente dímeros. O segundo arranjo é formado por moléculas de NMF que possuem a ligação de hidrogênio na posição trans ao átomo de oxigênio, em uma estrutura em cadeia constituída principalmente por trímeros lineares, que são predominantes no líquido (Figura 1.2). De fato o isômero trans é o mais abundante em solução e a relação cis:trans de 1:9 comprova isto (SHIN *et al.*, 2006). Sua maior abundância foi estudada por Cordeiro *et al.* (2006), através de cálculos *ab initio*, que observaram uma maior distribuição eletrônica nesse confôrmero em relação a espécie cis (Figura 1.3). Por meio de cálculos teóricos, em mesmo nível, Headley & Nam (2002) observaram que a distância entre o grupamento metila e o átomo de oxigênio é menor do que o esperado para o confôrmero trans, sugerindo uma interação entre esses dois grupamentos.

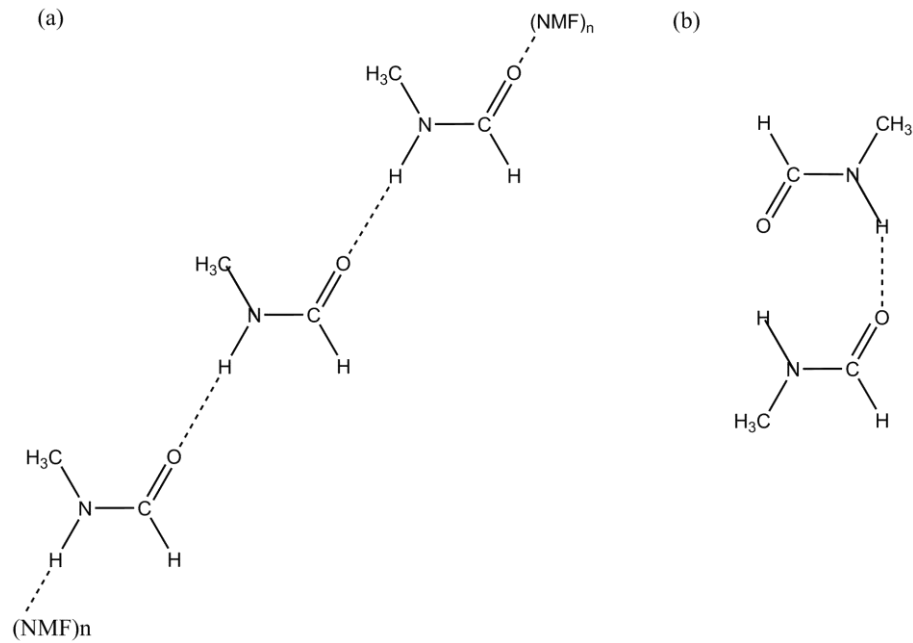


Figura 1.2. Ligação-H na NMF líquida: (a) trímero em cadeia; (b) dímero.

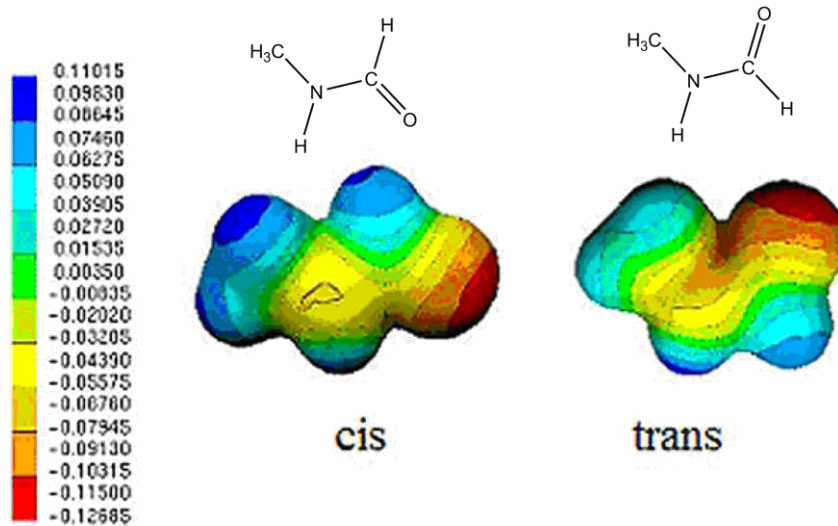


Figura 1.3. Mapa do potencial eletrostático para os confôrmeros cis e trans da NMF.

Nesse contexto, a estabilidade de amidas em solução aquosa, em temperaturas amenas e em pH próximo da neutralidade, é atribuída, principalmente, ao sistema π conjugado que se estende sobre a ligação N-C-O, diminuindo a carga parcial positiva situada sobre o átomo de carbono, tornando-o menos suscetível a um ataque nucleofílico (McMURRY, 2000;

BRUICE, 2011). A baixa reatividade do grupo peptídico frente à reação de hidrólise foi constatada por alguns pesquisadores, conforme detalhado a seguir.

Kahne & Still (1988) foram os primeiros a determinar a taxa de hidrólise da ligação peptídica em condições neutras. A metodologia adotada envolveu o monitoramento da liberação, para a solução, do produto da hidrólise do tetrapeptídeo RCOPhePhePheGlyOH, o qual estava imobilizado em uma resina de poliacrilamida e marcado com ^{14}C . A constante de velocidade encontrada foi igual a $3,0 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$, o que leva a uma meia vida de aproximadamente sete anos.

Gorb *et al.* (2005) investigaram a cinética da reação de hidrólise de FA, através de cálculos baseados na Teoria Funcional de Densidade e *ab initio* combinados a Simulação de Dinâmica Molecular, prevendo um valor de $3,9 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ para a constante de velocidade dessa reação, o que se traduz em uma energia livre de ativação igual a 146 kJ mol^{-1} . Resultados semelhantes foram obtidos a partir de experimentos realizados por Slebocka-Tilk *et al.* (2002), que encontraram, em meio neutro, valores de $1,1 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ e 130 kJmol^{-1} , para a constante de velocidade e energia livre de ativação, respectivamente. Por outro lado a hidrólise não catalisada de NMF nunca foi estudada em condições neutras.

Uma alternativa para aumentar a reatividade do grupamento N-C-O, em pH neutro, consiste na adição de alguns íons metálicos que formam complexos com essas amidas. Três mecanismos básicos são comumente encontrados na literatura para representar a interação metal-amida, a etapa inicial de cada proposta é apresentada na figura 1.4 (SAYRE, 1986).

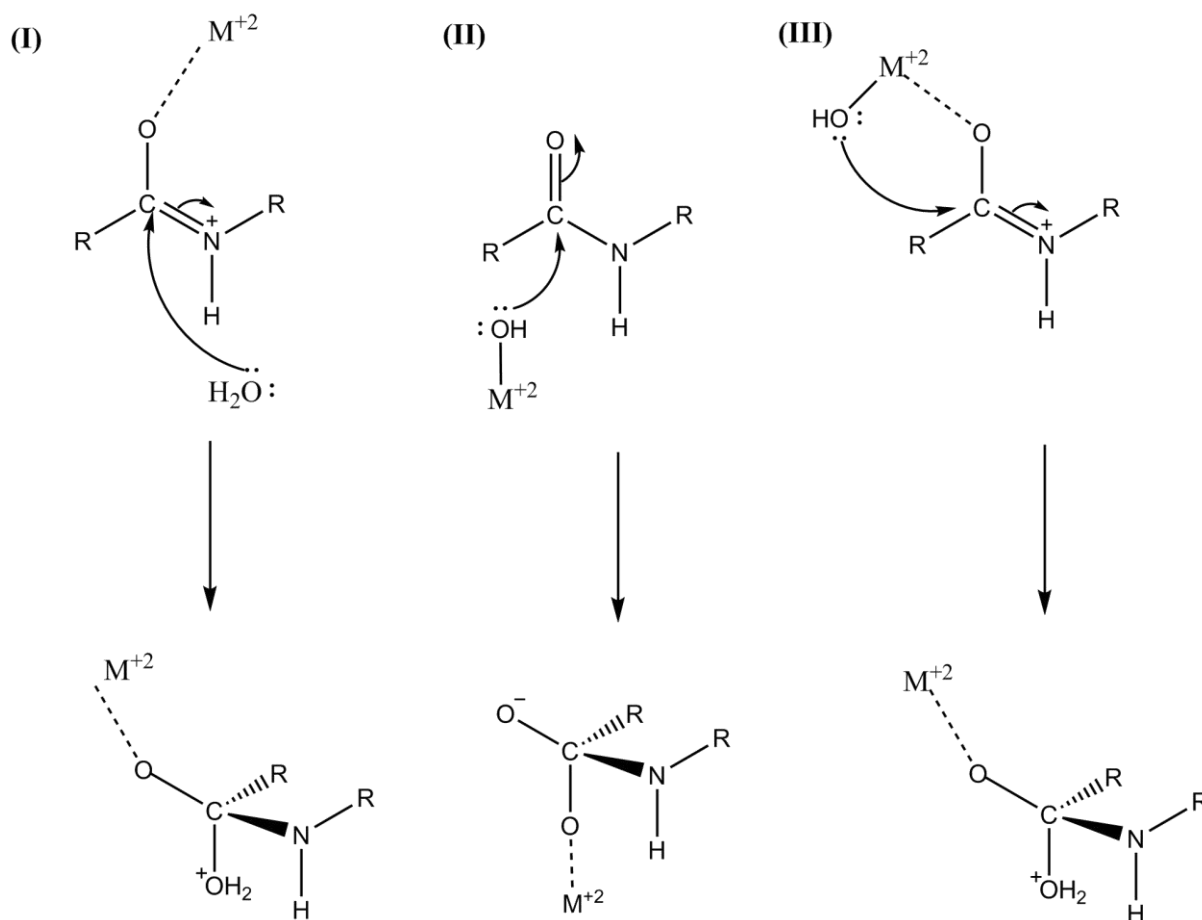


Figura 1.4. Etapa inicial dos três mecanismos de interação metal-amida e formação do intermediário ativo à reação de hidrólise.

Na primeira etapa do mecanismo (I), o metal ativa o grupo carbonila, aumentando assim a carga parcial positiva sobre o átomo de carbono, seguido de um ataque nucleofílico por um íon hidróxido (ou água). No segundo caso (mecanismo II), o metal está coordenado por um íon hidróxido (ou água), que então ataca à carbonila da amida não ativada. E por último (mecanismo III), ocorre à mistura dos dois primeiros mecanismos, onde a carbonila é ativada pelo metal coordenado por um íon hidróxido (ou água), que concomitantemente ataca o átomo de carbono parcialmente positivo. Em comum às três propostas de mecanismo está a formação do intermediário tetraédrico, que ocorre na etapa determinante da reação de hidrólise (SAYRE, 1986; CHIN, 1991; GRANT & KASSAI, 2006).

Avaliando as três propostas de mecanismo, observa-se que a ligação entre o metal e a amida ocorre através do átomo de oxigênio, porém, o átomo de nitrogênio também constitui um sítio de coordenação do grupo $-CONH-$, como será mostrado nos próximos parágrafos. De fato, a maioria dos complexos do tipo metal-amida são formados através da coordenação via o

átomo de oxigênio, visto que este sítio é o mais básico, em virtude da ressonância que compromete os elétrons do nitrogênio, estabilizando a carga negativa sobre o átomo de oxigênio (Figura 1.5). Isto implica na contribuição significativa do confôrmero iônico para o híbrido de ressonância, levando a ordem da ligação CO a se aproximar de um e da ligação CN de dois. A alta barreira rotacional em torno da ligação CN aliada à sua distância de ligação ($d_{\text{CN}} = 135 \text{ pm}$ para FA), que é intermediária a de uma ligação simples e uma dupla ligação, são evidências do caráter parcial de dupla ligação entre os átomos de carbono e nitrogênio. Nesse contexto, a contribuição relativa da estrutura iônica (I) e neutra (II) para o híbrido de ressonância foi determinado através de cálculos *ab initio*, como sendo igual, aproximadamente, a 30:70 para FA e 40:60 para NMF (SIGEL & MARTIN, 1982; BASCH & HOZ, 1998; KANG & PARK, 2004). A maior contribuição da estrutura iônica na molécula de NMF é confirmada pelo maior valor de energia rotacional da ligação CN (80 kJmol^{-1}) quando comparado aquele reportado para a molécula de FA (70 kJmol^{-1}) (KAMEI, 1968; KANG & PARK, 2004).

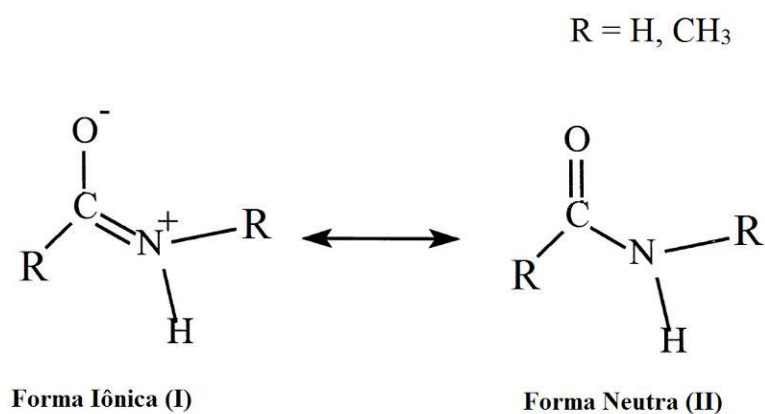


Figura 1.5. Estruturas de Ressonância para amidas simples.

Watson & Farlie (1995) empregaram espectrometria de RMN multinuclear (^{13}C , ^{15}N , ^1H) na investigação do potencial catalítico do complexo $[\text{Pt}(\text{dien})(\text{OH}_2)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ frente à decomposição da uréia, na presença de H_2O . Foi observado que essa amida se liga ao metal através do átomo de oxigênio e, posteriormente, se isomeriza a uma espécie ligada através do átomo de nitrogênio, que sofre decomposição formando os produtos de hidrólise.

Kaminskaia & Kostic (1997) também utilizaram RMN de ^{13}C e ^{15}N para investigar a cinética e o mecanismo de decomposição da uréia. Naquele trabalho, quatro complexos diferentes de Pd (II) foram testados e os resultados mostraram que a constante de formação determinada para o complexo ligado pelo oxigênio é cerca de 400 vezes maior do que aquela

determinada quando nitrogênio é o sítio de coordenação (Figura 1.6). Embora ambos os isômeros de ligação catalisem a reação de hidrólise, o mecanismo ocorre preferencialmente através da coordenação pelo átomo de oxigênio.

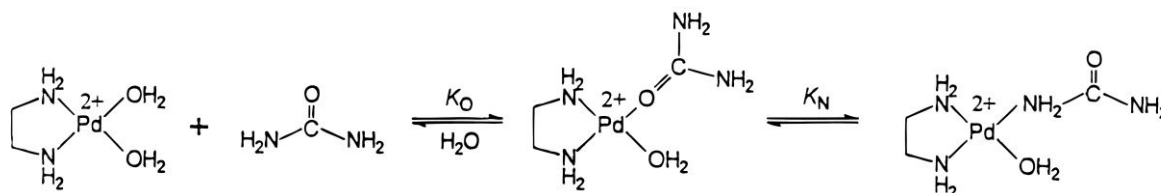


Figura 1.6. Reação do complexo $[Pd(en)(H_2O)_2]$ com uréia.

O trabalho pioneiro de Powell & Woolins (1985), sobre síntese e caracterização de complexos de amidas com metais de transição, empregou as espectroscopias de infravermelho (IV), Raman e UV-Vis, além de medidas magnéticas, para monitorar os prováveis sítios de coordenação, bem como determinar as geometrias dos complexos no estado sólido. Segundo aqueles autores, coordenação para o metal, via o átomo de oxigênio, só pode ser considerada quando ocorrem deslocamentos de bandas para menores números de onda (“downshift”) do modo ν_{CO} , combinados com deslocamentos para maiores números de onda (“upshift”) das vibrações ν_{CN} e δ_{OCN} . De fato, tais deslocamentos foram observados para a maioria dos complexos estudados, indicando uma estabilização da forma iônica da amida, e posteriormente corroborados pela presença de bandas características das vibrações metal-oxigênio.

Embora menos comuns, complexos metálicos contendo o átomo de nitrogênio da amida como sítio de coordenação, têm sido também reportados na literatura. Malask *et al.* (1991) sintetizaram complexos metálicos com ligantes piridínicos derivados da uréia, os quais foram caracterizados através da espectroscopia de IV e difração de raios X, e suas propriedades catalíticas foram avaliadas por meio de experimentos cinéticos. A vibração ν_{CO} dos ligantes exibiu um “upshift” na presença de Cu(II), sugerindo uma estabilização da forma neutra da amida. Os dados obtidos por difração de raios X confirmaram a tendência observada a partir dos espectros de IV, cujas distâncias Cu-N do anel piridínico e do grupo amida indicaram fortemente ligações efetivas, com formação de um anel quelato, numa geometria quadrática planar (Figura 1.7). O efeito quelato e a estabilização da forma neutra da amida foram interpretados como os fatores responsáveis pela inibição da reação de hidrólise, como apontado pelos dados cinéticos.

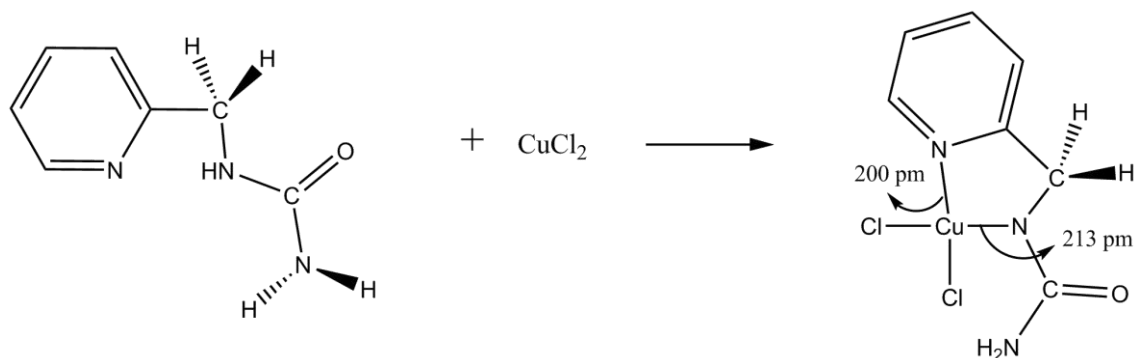


Figura 1.7. Coordenação via o átomo de nitrogênio.

Evidência de coordenação através dos átomos de oxigênio e nitrogênio da amida tem sido demonstrada por alguns autores. Campos *et al.* (2013) realizaram um estudo Raman dependente da concentração e temperatura, para o sistema AlCl_3/FA . Os modos ν_{CO} e ν_{CN} de FA sofreram “upshifts” significativos mediante coordenação ao metal trivalente, sugerindo a estabilização de sua forma neutra, uma vez que a formação do quelato tenciona as ligações existentes entre os átomos de O, C e N, resultando no comportamento espectral observado, ao contrário da forma iônica, onde o átomo de nitrogênio não possui elétrons livres para coordenar o centro metálico. Bandas em 547 e 295 cm^{-1} foram também observadas e atribuídas aos respectivos modos $\nu_{\text{Al-O}}$ e $\nu_{\text{Al-N}}$, que confirmaram a estabilização da forma neutra de FA, onde ambos O e N podem atuar como sítios de coordenação. A análise quantitativa, realizada na região ν_{CO} , mostrou que cinco moléculas de FA estão ao redor do cátion, resultando no complexo $[\text{Al}(\text{FA})_5]\text{Cl}_3$, que é estável por toda faixa de concentração e até a temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Em temperaturas mais elevadas, ocorre a distorção da esfera de coordenação e complexos como $[\text{Al}(\text{FA})_3\text{Cl}_2]^+$ e $[\text{AlCl}_4]^-$ são formados. A alta estabilidade de $[\text{Al}(\text{FA})_5]\text{Cl}_3$ pode estar relacionada com a sua baixa atividade catalítica frente a reações de hidrólise.

Evidência de coordenação através dos átomos de oxigênio e nitrogênio da amida tem sido demonstrada por alguns autores. Campos *et al.* (2013) realizaram um estudo Raman dependente da concentração e temperatura, para o sistema AlCl_3/FA . Os modos ν_{CO} e ν_{CN} de FA sofreram “upshifts” significativos mediante coordenação ao metal trivalente, sugerindo a estabilização de sua forma neutra, uma vez que a formação do quelato tenciona as ligações existentes entre os átomos OCN resultando no comportamento espectral observado e na forma iônica o átomo de nitrogênio não possui elétrons livres para coordenar o centro metálico.

Bandas em 547 e 295 cm^{-1} foram também observadas e atribuídas aos respectivos modos $\nu_{\text{Al-O}}$ e $\nu_{\text{Al-N}}$, que confirmaram a estabilização da forma neutra de FA, onde ambos os átomos podem atuar como sítios de coordenação. A análise quantitativa, realizada na região ν_{CO} , mostrou que cinco moléculas de FA estão ao redor do cátion, resultando no complexo $[\text{Al}(\text{FA})_5]\text{Cl}_3$, que é estável por toda faixa de concentração e até a temperatura de 100 °C. Em temperaturas mais elevadas, ocorre a distorção da esfera de coordenação e complexos como $[\text{Al}(\text{FA})_3\text{Cl}_2]^+$ e $[\text{AlCl}_4]^-$ são formados. A alta estabilidade de $[\text{Al}(\text{FA})_5]\text{Cl}_3$ pode estar relacionada com a sua baixa atividade catalítica frente a reações de hidrólise.

Considerando que os “upshifts” das vibrações ν_{CO} e ν_{CN} , de amidas próticas simples, sugerem a formação de estruturas estáveis e, portanto, inativas à reação de hidrólise, nosso grupo de pesquisa decidiu investigar o comportamento dessas amidas frente a íons sabidamente conhecidos como catalisadores de tal reação. Pereira & Alves (2011) e Freire & Alves (2012) investigaram as interações presentes no sistema FA/ ZnCl_2 e FA/ NiCl_2 , respectivamente. O “downshift” do modo ν_{CO} e o “upshift” da vibração ν_{CN} , em ambos os sistemas, foram interpretados como evidência de coordenação através do átomo de oxigênio e estabilização da forma iônica da amida, que eleva o caráter simples e duplo da ligação CO e CN, respectivamente, em acordo com resultados previamente reportados por Powell & Woollins (1985). Por outro lado, o modo δ_{OCN} de FA mostrou-se insensível à presença do íon metálico. A análise quantitativa na região ν_{CN} permitiu determinar um número médio de moléculas de FA, ao redor de cada íon, como sendo igual a quatro e as duas outras posições do octaedro foram então ocupadas pelo íon cloreto, com formação de $[\text{Zn}(\text{FA})_4\text{Cl}_2]$ e $[\text{Ni}(\text{FA})_4\text{Cl}_2]$. As novas bandas em 284 e 305 cm^{-1} , observadas para o primeiro complexo, estão em acordo com as vibrações ν_{ZnCl} . Da mesma forma, as bandas em 487 e 440 cm^{-1} são atribuídas aos modos ν_{NiCl} , e suportam a nossa interpretação. Desde que o átomo de oxigênio é o único sítio de coordenação na estrutura iônica de FA, a formação deste híbrido é condição para que a reação de hidrólise seja catalisada, como observado em processos de catálise enzimática envolvendo protease (Zn(II)) e urease (Ni(II)).

Cu(II) é também um metal eficiente na promoção da hidrólise de ligações peptídicas. Por exemplo, no estudo cinético realizado por Kroll (1952), a reação de hidrólise do peptídeo Glicina, na presença dos íons Cu, Co, Mn, Ca e Mg(II), foi acompanhada em pH neutro e temperatura ambiente, e os resultados claramente mostraram a maior atividade catalítica do íon cúprico. Dentro desse contexto, Chin *et al.* (1990) investigaram a cinética de hidrólise de

soluções aquosas de FA e NMF, na presença do complexo cis-diaqua Cu(II), em pH neutro e temperatura de 100 °C (Figura 1.8). A partir dos dados de espectrometria de RMN (^1H), a velocidade de hidrólise seguiu a ordem FA > NMF.

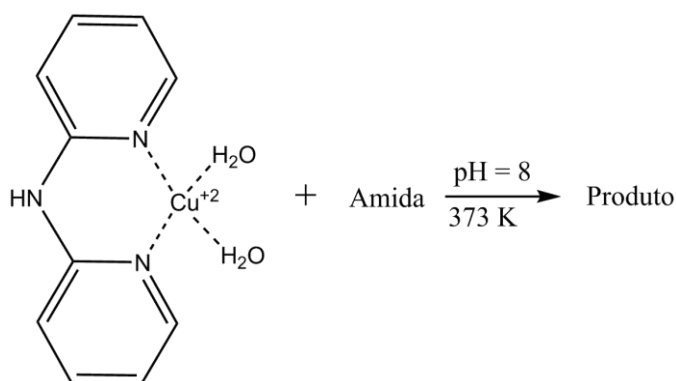


Figura 1.8. Reação de hidrólise das amidas FA e NMF com o complexo cis-diaquaCu(II).

Frolova *et al.* (2011) utilizaram as técnicas de difração de raios X de pó, análise térmica diferencial (DTA) e IV para investigar os sólidos obtidos a partir de soluções aquosas de Cu (II) e FA. Os dados por difração de raios X de pó evidenciaram uma coordenação por meio do átomo de oxigênio da amida, assim como uma geometria octaédrica, obtida a partir das soluções mais concentradas, com formação de um complexo neutro em que os ânions nitrato também coordenam o centro metálico ($[\text{Cu}(\text{FA})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$). Baseado no espectro de IV, o “downshift” do modo ν_{CO} e o “upshift” da vibração ν_{CN} suportaram a coordenação via o átomo de oxigênio de FA. O composto apresenta também grande atividade biológica, aumentando significativamente o crescimento do poder de germinação de sementes, acelerando o crescimento de plantas e aumentando a produtividade da cultura.

Espectroscopias vibracional e eletrônica, além de medidas de condutividade e magnetismo, foram empregadas por Mackay & Poziomek (1968) para um estudo sobre as interações de NMF com íons bivalentes de Cu, Co, Ni, Zn, Mg e Mn. Coordenação ao metal, através do átomo de oxigênio, tem sido sugerida por aqueles autores com base no “downshift” do modo ν_{CO} de NMF, somente. Todos os complexos apresentaram geometria octaédrica, com exceção do complexo contendo Cu(II), que apresentou uma geometria quadrática planar, proposta pelos autores com base no seu espectro eletrônico (Figura 1.9). Adicionalmente, os complexos se apresentaram inertes frente ao cloreto de p-toluenosulfonil (eletrófilo) e tal resultado foi interpretado como sendo consequência dos elétrons que residem sobre o átomo

de oxigênio, que estariam então comprometidos na ligação com o íon metálico, impossibilitando a reação ácido-base com a espécie aromática.

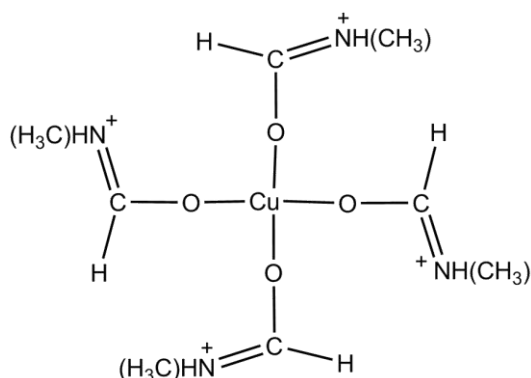


Figura 1.9. Complexo formado pela interação de Cu(II) com NMF.

1.2. AMIDA APRÓTICA

Em contraste com amidas próticas, *N,N*-dimetilformamida (DMF) não pode ser usada como um modelo da ligação peptídica (-CONH-). A ausência do hidrogênio prótico não permite a formação de ligações de hidrogênio e, conseqüentemente, a formação de estruturas intermoleculares complexas, como usualmente observado nos peptídeos. Contudo, outras interações intermoleculares estão presentes nesse líquido, como as forças de van der Waals e dipolo-dipolo, sendo essa última reconhecida como predominante, figura 1.10 (PUHOVSKI *et al.*, 2003). Na literatura, a estrutura de DMF líquida tem sido interpretada como segue: (i) a ordenação das moléculas ocorre através de agregados lineares, como observado a partir dos espectros de RMN (¹³C) na temperatura ambiente (KONRAT & STERCK, 1990). A diferença observada nos tempos de relaxação entre os dois grupos metilas, ligados ao átomo de nitrogênio, levou aqueles autores a propor que o grupo metila, na posição trans ao átomo de oxigênio, está comprometido com uma outra molécula de DMF, formando um dímero linear; (ii) através da Dinâmica Molecular, Yashonath & Rao (1991) determinaram que cada molécula de DMF encontra-se emparelhada com uma outra, por meio de dipolos alinhados em direções opostas, levando à existência de dímeros cíclicos. A Figura 1.10 representa esses dois dímeros.

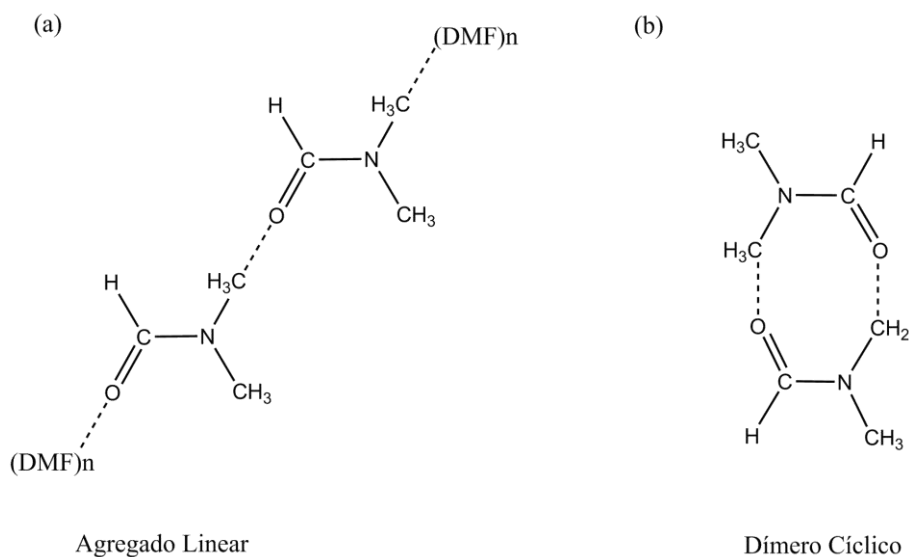


Figura 1.10. Interações intermoleculares na DMF líquida: (a) dímero linear; (b) dímero cíclico.

Desde que o modo ν_{CN} de DMF está substancialmente misturado a outras vibrações, a combinação dos modos ν_{CO} e ν_{CN} não pode ser feita seguramente para determinar o sítio envolvido no processo de coordenação (JAMES & MAYES, 1984). Uma alternativa, embora de alto custo, é a utilização do solvente deuterado, que causa um desacoplamento do modo ν_{CN} (DURGAPRASAD *et al.*, 1971) e permite tal estudo. Contudo, a participação dos átomos de oxigênio, nitrogênio ou ambos, na interação com metais, tem sido determinada através de outras técnicas espectroscópicas e/ou da investigação na região característica das vibrações metal-ligante.

Ozutsumi *et al.* (1988) investigaram a estrutura cristalina das espécies formadas a partir de soluções de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ em DMF e na mistura DMF-Acetonitrila (ACN). Para o primeiro sistema, os dados obtidos revelam a formação do complexo $[\text{Cu}(\text{DMF})_6]^{2+}$, onde quatro moléculas de DMF estão situadas na posição equatorial a uma distância de 203 pm ($\text{Cu}-\text{O}_{\text{eq}}$), e as outras duas estão a 243 pm do centro metálico, na posição axial ($\text{Cu}-\text{O}_{\text{ax}}$), figura 2.11(a). Em contra partida, $\text{Cu}(\text{II})$ está cercado por apenas 4 moléculas de DMF a uma distância de 200 pm, nos cristais obtidos a partir da mistura DMF-ACN, formando uma estrutura quadrática planar, figura 1.11(b). A nova geometria foi interpretada como sendo oriunda da interação entre as moléculas de ACN e DMF, na posição axial do complexo $[\text{Cu}(\text{DMF})_6]^{2+}$. Tal interação enfraquece ainda mais a ligação $\text{Cu}-\text{DMF}_{(\text{ax})}$, levando ao seu rompimento e conseqüente formação do complexo tetracoordenado.

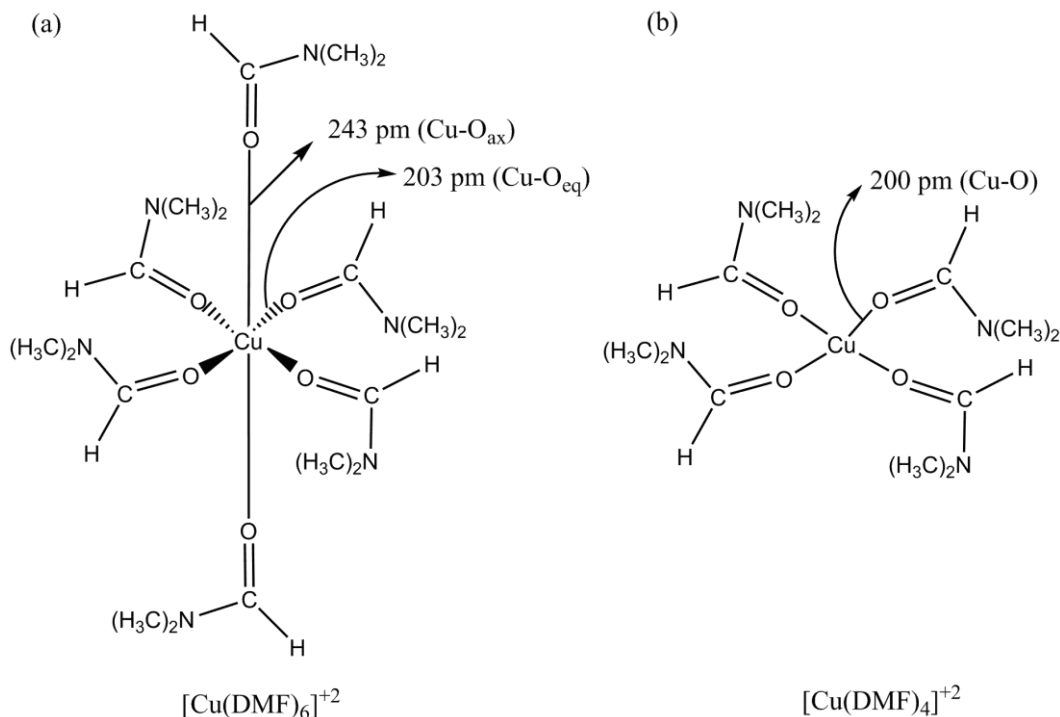


Figura 1.11. Complexos presentes no sistema (a) Cu(II)/DMF e (b) Cu(II)/DMF/ACN.

As estruturas de solvatação dos íons Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn(II) em DMF e *N,N*-dimetilacetamida (DMA) foram investigadas por Ozutsumi *et al.* (1993), através da técnica de “EXAFS” (“Extended X-Ray Absorption Fine Structure”). Coordenação via o átomo de oxigênio foi evidenciada para os complexos estudados, devido à presença de um pico intenso na região de 200 pm, que é característico da distância de ligação M-O (M = metal). Um número de coordenação próximo a seis foi encontrado em ambos os solventes, sugerindo uma geometria octaédrica ao redor dos íons. Para o sistema contendo Cu(II), dois picos em 196 pm (Cu-O_{eq}) e 229 pm (Cu-O_{ax}) foram observados nos espectros e mostram excelente concordância com a formação de um complexo octaédrico distorcido, comumente interpretado com base no efeito Jahn-Teller.

Waghorne & Rubalcava (1982) empregaram a espectroscopia de IV na investigação de complexos metálicos contendo DMF totalmente deuterada ($[\text{}^2\text{H}_7]\text{DMF}$) e DMA. O “upshift” de ν_{CN} e o “downshift” de ν_{CO} foram observados em todos os sistemas estudados, sugerindo coordenação através do átomo de oxigênio e estabilização da estrutura iônica de DMF e DMA. Foi também demonstrado que os “upshifts” dos modos ν_{CN} e δ_{OCN} , de $[\text{}^2\text{H}_7]\text{DMF}$ ligada ao metal, são diretamente proporcionais ao potencial de atração eletrostática (ψ) e, por sua vez, inversamente proporcionais ao raio dos íons metálicos investigados.

A vibração δ_{OCN} de DMF é bastante sensível a mudanças no ambiente local e tem sido usualmente empregada para suprir as dificuldades encontradas na região ν_{CN} (JAMES & MAYES, 1984). A presença de uma nova banda, deslocada para maior número de onda, tem sido observada quando Mn e Ni(II) são adicionados a este solvente. Similar ao trabalho de Waghorne & Rubalcava (1982), o “upshift” desta vibração mostrou uma relação inversamente proporcional ao raio daqueles íons. Na presença de Cu(II), ao invés de apenas uma, duas novas bandas foram observadas em maiores valores de número de onda e têm sido interpretadas como sendo devido à existência de moléculas do solvente ligadas fortemente (posição equatorial) e fracamente (posição axial) a este íon, no octaedro (UMEBAYASHI *et al.*, 2001). Curiosamente, a região δ_{OCN} também mostra duas novas bandas deslocadas para maiores valores de número de onda, quando LiClO_4 é adicionado a DMF (JAMES & MAYES, 1984). Considerando que a análise quantitativa nesta região revelou a presença de quatro moléculas ao redor do íon metálico, a explicação baseada na distorção tetragonal não pôde ser empregada. Contudo, a existência de moléculas de DMF fortemente e fracamente ligadas ao Li(I) tem sido suportada pelas mudanças observadas na região ν_{ClO} de ClO_4^- , que mostrou bandas atribuídas a pares iônicos. Essas espécies causariam então a distorção da esfera de solvatação do metal, levando à formação de uma nova entidade, $[\text{Li}(\text{DMF})_4]^+\text{ClO}_4^-$.

Embora existam poucos relatos, a região ν_{metil} de DMF é também útil para monitorar interações com este solvente. Alía & Edwards (2000) empregaram a espectroscopia Raman para investigar soluções de LiCF_3SO_3 em DMF e observaram, além desta vibração original, uma outra banda deslocada para maior valor de número de onda. O aumento da concentração do sal produziu um decréscimo no número de moléculas de DMF ao redor do íon metálico (4 para 3), sugerindo uma distorção inicial e, posteriormente, a substituição do ligante.

A importância das interações de Cu(II) e outros íons metálicos, com amidas é indiscutível (GRANT & KASSAI, 2006), contudo, a estrutura dos complexos formados, bem como suas contribuições para a catálise da reação de hidrólise da ligação peptídica, ainda não foram completamente elucidadas, principalmente ao se considerar sistemas em solução. Nesse contexto, a espectroscopia vibracional é uma ferramenta poderosa capaz de fornecer informações acerca do ambiente ao redor do cátion metálico e das mudanças na estrutura do solvente. Considerando que essas informações podem também ser combinadas com dados de espectroscopia eletrônica, uma breve revisão de ambas as espectroscopias será apresentada.

1.3. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

A espectroscopia vibracional é constituída pelas técnicas de absorção no IV e espalhamento Raman. Esta modalidade espectroscópica investiga as transições entre os níveis vibracionais de uma molécula em virtude da interação com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética incidente, que pode ser originada por uma fonte policromática (IV) ou monocromática (Raman). As frequências (ν) de um dado oscilador são dependentes da massa reduzida (m) dos átomos e da constante de força (κ) da ligação que os une (FERRARO *et al.*, 2003):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \quad (1.1)$$

As frequências das vibrações moleculares normalmente se situam na região do espectro eletromagnético entre 10^2 e 10^4 cm^{-1} . Embora um determinado modo vibracional possa aparecer na mesma frequência, nos espectros de IV e Raman, a intensidade será diferente em virtude do fenômeno físico que governa cada técnica. Isto faz com que as espectroscopias de IV e Raman sejam complementares na investigação das vibrações moleculares e ambas são comumente empregadas na obtenção de informações acerca da estrutura molecular e sua dinâmica (FERRARO *et al.*, 2003; SALA, 2008).

1.3.1. Espectroscopia de IV

A espectroscopia de IV tem como base o processo de absorção de fótons da radiação eletromagnética incidente por uma molécula, levando-a a um estado vibracional excitado, conforme demonstrado na Figura 1.12.

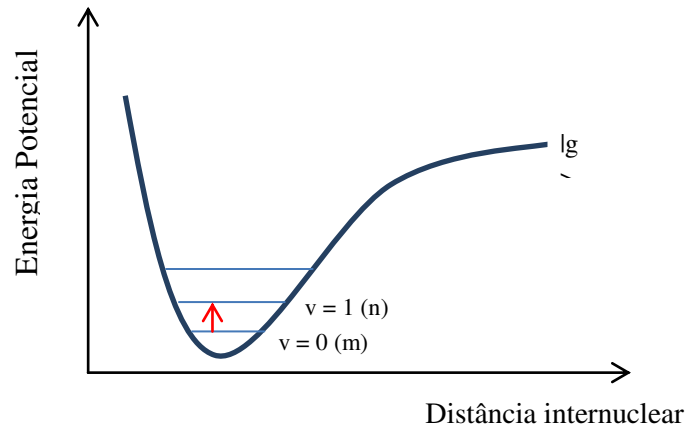


Figura 1.12. Representação de uma transição no infravermelho.

Para que tal transição ocorra, é necessário que a energia do fóton incidente corresponda à diferença de energia (ΔE) de dois auto-estados vibracionais, ou seja:

$$\Delta E = (E_f - E_i) = h\nu \quad (1.2)$$

Onde E_f e E_i são as energias final e inicial dos auto-estados vibracionais, n e m , respectivamente, que se encontram no estado eletrônico fundamental, $lg>$, ν é a frequência da radiação eletromagnética que atende à condição de ressonância e h é a constante de Planck.

Segundo a física clássica, a absorção ou emissão da radiação por uma molécula é devida à variação periódica de seu momento de dipolo elétrico, sendo a frequência absorvida idêntica à da oscilação do dipolo. O momento de dipolo intrínseco é uma grandeza vetorial, orientada do centro de massa das cargas positivas em direção ao centro das cargas negativas, cujo módulo é definido pelo produto das cargas (q) pela distância (r) entre elas, como demonstrado matematicamente abaixo:

$$\mu = q \cdot r \quad (1.3)$$

O momento de dipolo elétrico pode sofrer variação durante o movimento vibracional da molécula, matematicamente a dependência dessa grandeza com a coordenada normal de deslocamento (Q) da vibração k pode ser expressa pela série de Taylor abaixo, em primeira ordem:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (1.4)$$

Onde μ_0 é o momento de dipolo na posição de equilíbrio. Portanto, a condição de variação do momento de dipolo com a vibração, para haver absorção no infravermelho, implica em $(\partial \mu / \partial Q) \neq$ zero pelo menos para um dos componentes μ_x, μ_y, μ_z .

O tratamento quântico condiciona a atividade de uma vibração no espectro de IV ao momento de transição vibracional ($\hat{\mu}_{mn}$), que é descrito pela equação 1.5 e pode ser interpretado como a medida do dipolo associado com o movimento dos elétrons durante a transição entre dois estados envolvidos.

$$\hat{\mu}_{mn} = \mu_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \psi_n d\tau + \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right)_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* Q_k \psi_n d\tau \quad (1.5)$$

Em que ψ_m e ψ_n correspondem às funções de onda vibracionais associadas aos níveis inicial e final e $\hat{\mu}$ é o operador momento de dipolo. Portanto, para que haja uma transição entre dois níveis vibracionais, é necessário que o segundo termo desta expressão seja diferente de zero, uma vez que o primeiro é anulado pela ortogonalidade das funções de onda vibracionais. Desta forma, as únicas transições permitidas no espectro de IV são aquelas em que $\Delta v = \pm 1$, para o oscilador harmônico, onde o sinal positivo corresponde à absorção da radiação e o sinal negativo, à emissão. Isto ocorre porque o produto $\psi_m^* Q_k \psi_n$ (* = complexo conjugado) tem de ser uma função par, o que só é possível se as duas funções que representam níveis vibracionais distintos possuírem diferentes paridades, uma vez que Q_k é função ímpar (HARRIS & BERTOLUCCI, 1989; SALA, 2008).

1.3.2. Espectroscopia Raman

O efeito Raman é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide em uma molécula e a promove a um estado virtual, caracterizado por não ser um auto-estado molecular. Na verdade, o estado virtual é um auto-estado da entidade formada pela molécula e a radiação conjuntamente, que se origina da perturbação que a função de onda eletrônica da molécula sofre mediante interação com a radiação, a qual ocorre em uma escala de tempo pequena o suficiente ($\sim 10^{-15}$ s) para que o fóton perca sua identidade e se torne indistinguível das energias cinética e potencial dos elétrons perturbados. Após o espalhamento do fóton, a molécula retorna para um de seus estados estacionários, conforme demonstrado na Figura 1.13.

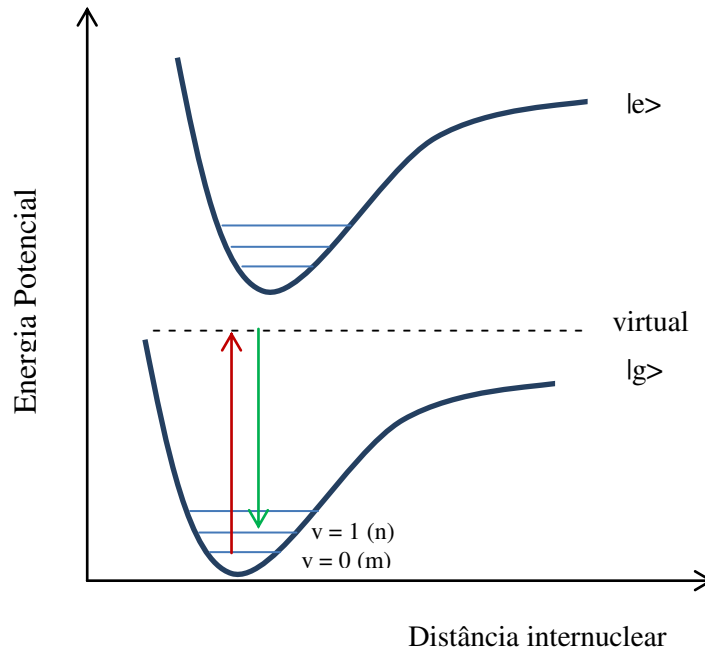


Figura 1.13. Esquema do espalhamento Raman normal ($|g\rangle$ e $|e\rangle$ representam os estados eletrônicos fundamental e excitado, respectivamente).

Deste modo, a energia de uma transição vibracional no espectro Raman é dada por:

$$\Delta E = h\nu_0 - h\nu_k = h(\nu_0 - \nu_k) \quad (1.6)$$

Segundo a física clássica, a atividade de um modo vibracional na espectroscopia Raman está condicionada à variação do momento de dipolo induzido (P) na molécula, por ação do campo elétrico (E) da radiação incidente, o qual é capaz de deformar a sua nuvem eletrônica ($\alpha =$ polarizabilidade), como representado a partir da expressão:

$$P = \alpha E \quad (1.7)$$

Onde α é uma grandeza tensorial que estabelece uma relação linear entre P e E , onde, para este último, a variação em função do tempo é fornecida por:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (1.8)$$

Em que E_0 é a amplitude do campo elétrico incidente. Se a molécula está em movimento vibracional de frequência ν_k , a variação da coordenada normal com o deslocamento nuclear em um dado instante pode ser expressa por:

$$Q = Q_0 \cos 2\pi\nu_k t \quad (1.9)$$

Onde Q_0 é a amplitude vibracional. Para valores em que o deslocamento nuclear é pequeno e menor que Q_0 , α varia linearmente com Q , e pode ser expresso pela série de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (1.10)$$

Nesta expressão, α_0 é a polarizabilidade avaliada na posição de equilíbrio, que é não-nula para qualquer molécula, diferentemente do momento de dipolo intrínseco. Assim, para que uma transição seja ativa na técnica Raman, é necessário que a polarizabilidade varie durante o deslocamento nuclear. Matematicamente, isto equivale à:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (1.11)$$

Combinando as equações 2.7 - 2.10, teremos:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_0 E_0 \{ [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t] + [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t] \} \quad (1.12)$$

O primeiro termo da equação acima representa o espalhamento elástico de luz (espalhamento Rayleigh), que expressa um momento de dipolo induzido que varia com a frequência da radiação incidente e, portanto, não traz nenhuma informação vibracional. Já o outro termo trata do processo da colisão inelástica dos fótons. A parcela $(\nu_0 + \nu_k)$ representa os fótons que são espalhados com frequência maior do que a da radiação incidente (espalhamento anti-Stokes) e $(\nu_0 - \nu_k)$ representa os fótons que são espalhados com frequência menor do que a da radiação incidente (espalhamento Stokes), conforme mostrado na Figura 1.14.

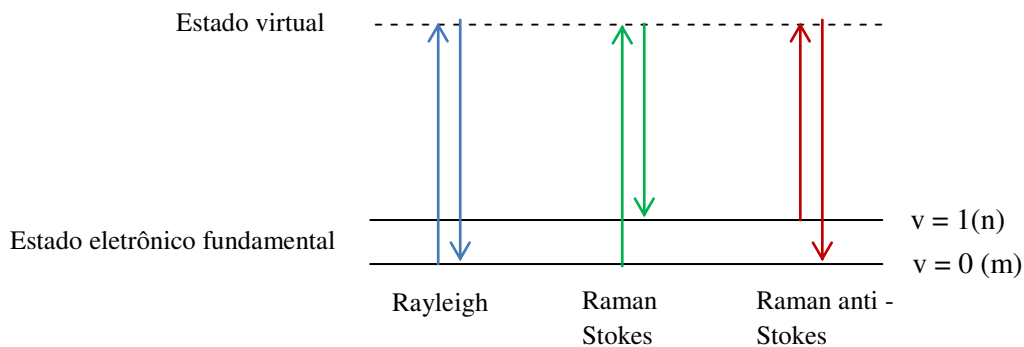


Figura 1.14. Espalhamentos Rayleigh; Raman Stokes e anti-Stokes.

Vale mencionar que para uma mesma vibração molecular, o espalhamento Raman na região Stokes é sempre mais intenso do que o da região anti-Stokes, em temperaturas ordinárias, e tal fato não pode ser explicado com base no tratamento clássico apenas. Por outro lado, isto é satisfatoriamente alcançado a partir do tratamento quanto-mecânico, se a distribuição populacional de Maxwell-Boltzmann, que prevê uma população no primeiro estado excitado menor do que no estado fundamental, for considerada.

No tratamento quântico, a relação matricial das componentes do momento de dipolo induzido com aquelas do campo elétrico estabelece que:

$$\begin{bmatrix} \vec{P}_x \\ \vec{P}_y \\ \vec{P}_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{E}_x \\ \vec{E}_y \\ \vec{E}_z \end{bmatrix} \quad (1.13)$$

Onde as componentes α_{ij} , que relacionam os dois vetores, formam um tensor simétrico no efeito Raman normal, ou seja, $\alpha_{xy}=\alpha_{yx}$, $\alpha_{xz}=\alpha_{zx}$, $\alpha_{yz}=\alpha_{zy}$. Assim, para uma transição $m \rightarrow n$ ser permitida, é necessário que pelo menos uma das seis integrais seja diferente de zero. Portanto, a combinação entre as equações 1.10 e 1.14 produz a equação 1.15:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m \alpha_{ij} \psi_n d\tau \quad (1.14)$$

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \psi_n d\tau + \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right)_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* Q_k \psi_n d\tau \quad (1.15)$$

O primeiro membro da equação equivale à zero para a transição entre os estados m e n , devido à ortogonalidade das funções de onda. Deste modo, para que uma banda seja ativa no espectro Raman, é necessário que haja variação da polarizabilidade com o deslocamento da coordenada Q e que o produto $\psi_m^* Q_k \psi_n$ seja função par. Tal condição é obedecida para transições em que $\Delta v = \pm 1$, no oscilador harmônico, onde o valor negativo se aplica ao espalhamento anti-Stokes e o positivo ao espalhamento Stokes (SALA, 2008).

1.4. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

Esta técnica espectroscópica investiga as transições que ocorrem entre os níveis eletrônicos de uma molécula, em virtude de sua interação com a radiação eletromagnética incidente. Neste caso, as bandas são comumente observadas na região do espectro eletromagnético situada entre 10^4 e 10^6 cm^{-1} , que abrange as regiões do infravermelho próximo (NIR), visível (Vis) e ultravioleta (UV). Devido às diferentes cores exibidas pela maioria dos compostos de coordenação, informações acerca de suas estruturas eletrônicas são tipicamente obtidas a partir de seus espectros de UV-Vis.

A origem de uma banda no espectro de UV-Vis é interpretada com base em duas regras de seleção: A primeira, conhecida como regra de Laporte, afirma que apenas as transições entre estados de diferentes paridades são permitidas. Por exemplo, as transições entre orbitais d são proibidas por ocorrerem entre estados de mesma paridade ($g \rightarrow g$), mas transições entre orbitais d e p são permitidas ($g \rightarrow u$). A segunda, chamada regra de seleção de spin, estabelece que a transição entre estados de diferentes multiplicidades é proibida. Por exemplo, transições entre os estados 4A_2 e 4T_1 são permitidas, mas entre 4A_2 e 2A_2 são proibidas por spin.

Em particular, muitos complexos de Cu(II) apresentam cores variando entre azul e verde, devido às fortes absorções que ocorrem entre 700 e 600 nm. Figura 1.15 mostra o espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e, como pode ser visto, os maiores valores de coeficiente de extinção molar (ϵ) são observados para as cores vermelho e laranja. Além disto, a banda presente neste espectro é assimétrica, em contraste com a única transição permitida por spin ($e_g \leftarrow t_{2g}$), esperada para um complexo octaédrico regular com final de configuração d^9 .

A distorção tetragonal se manifesta no espectro por meio de uma assimetria da banda, similar àquela exibida na Figura 1.15, sugerindo a ocorrência de transições com energias próximas. Ela ocorre mesmo quando todos os ligantes são iguais e é comumente interpretada, nos livros textos de química inorgânica, com base no teorema de Jahn-Teller. Tal teorema afirma que para uma molécula não linear em um estado eletrônico degenerado, uma distorção deve ocorrer para reduzir a simetria, remover a degenerescência, e diminuir a energia (HUHEEY *et al.*, 1993; MIESSLER & TARR, 2003). Dessa forma, as transições envolvendo

os orbitais com representações do tipo $b_{1g} \leftarrow a_{1g}$ e $b_{1g} \leftarrow b_{2g}$ levam à assimetria da banda no espectro de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, como representado na Figura 1.16.

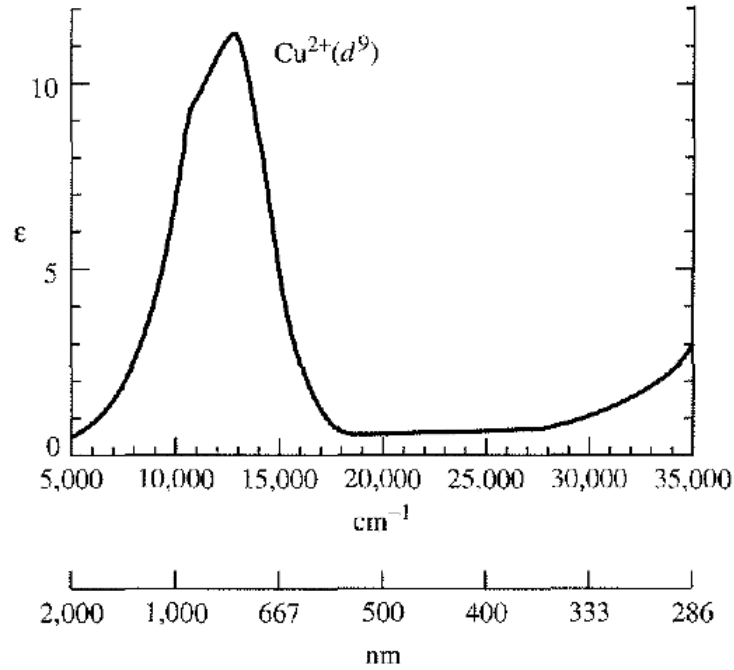


Figura 1.15. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

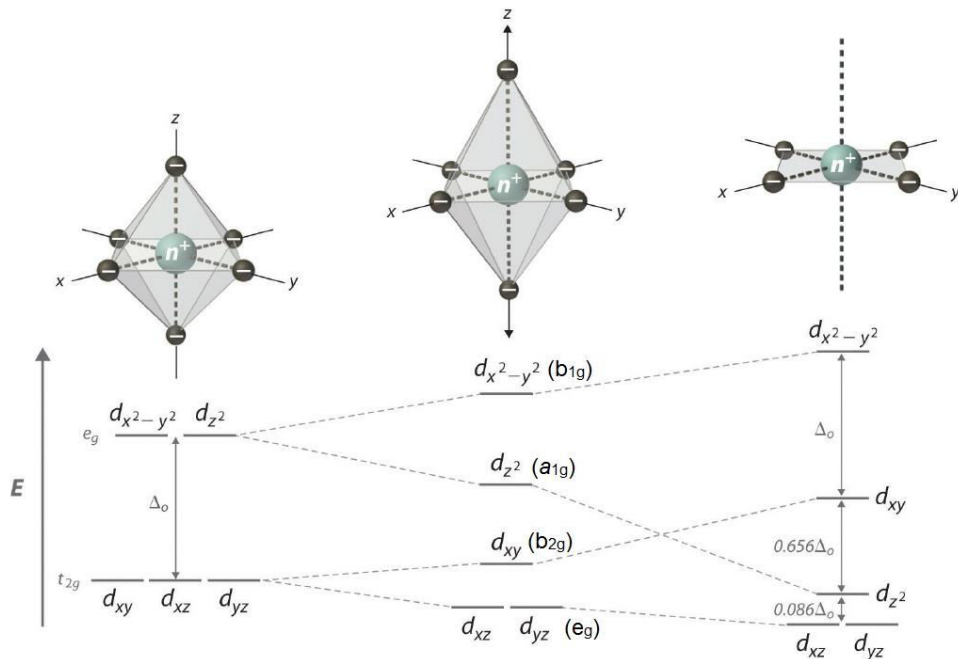


Figura 1.16. Desdobramento dos orbitais num complexo octaédrico regular, octaédrico distorcido e quadrático planar.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal desta dissertação é empregar as espectroscopias de IV e Raman nos estudos sobre as estruturas de solvatação dos complexos de Cu(II) com as amidas simples FA, NMF e DMF. Os dados vibracionais serão também combinados com os dados eletrônicos, obtidos com base nos espectros de UV-Vis dos complexos em solução.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.2.1. Soluções de Cu(II) em FA e NMF

Investigar as interações presentes entre compostos modelo da ligação peptídica, FA e NMF, com Cu(II), a fim de alcançar um melhor entendimento acerca do poder catalítico desse cátion frente à reação de hidrólise do grupo –CONH-. As mudanças espectrais observadas nas regiões ν_{CO} e ν_{CN} serão úteis para a determinação do sítio de coordenação envolvido e, assim, para a definição da estrutura de ressonância majoritária da amida. A região característica das vibrações metal-ligante será também investigada com o propósito de correlacionar essas informações. Os resultados obtidos serão comparados com aqueles reportados em estudos semelhantes, onde interações entre FA e Zn(II) e Ni(II), que são sítios sabidamente ativos de metaloenzimas, foram estudadas. A determinação do número de coordenação do íon em cada sistema será complementada pelos espectros de UV-Vis dos complexos formados.

2.2.2. Soluções de Cu(II) em DMF

Monitorar os espectros vibracionais nas regiões ν_{CO} , δ_{OCN} e r_{metil} de DMF em diferentes concentrações de $Cu(ClO_4)_2$. A combinação dos modos ν_{CO} e δ_{OCN} será, neste caso, importante para a proposição do sítio de coordenação envolvido na interação metal-amida. O número médio de moléculas da amida ao redor de Cu(II) complementarará nossa interpretação acerca da geometria do complexo e de sua estrutura eletrônica a partir dos espectros de UV-

Vis. A região v_{ClO} do contra-íon será também investigada com o propósito de verificar a sua influência sobre a estrutura de solvatação do complexo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os reagentes empregados e suas respectivas purezas, informações físico-químicas e fabricantes encontram-se dispostos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Reagentes de grau analítico.

Reagente	Pureza (%)	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Fabricante
Formamida	99,5%	45,041	Vetec
<i>N</i> -metilformamida	99%	59,068	Sigma-Aldrich
<i>N,N</i> -dimetilformamida	99%	73,095	Vetec
Perclorato de Cobre hexahidratado	98%	370,53	Sigma-Aldrich

Todos os reagentes foram utilizados sem nenhuma purificação adicional. As soluções foram preparadas por peso e as concentrações expressas em mol kg⁻¹, tornando constante a concentração das amidas nas soluções e dessa forma possibilitando determinar com acurácia, o número médio de moléculas na primeira esfera de coordenação do metal ($n_{\text{amida-Cu}}$). As concentrações empregadas do sal variaram de 0,1 a 3,0 em FA, 0,1 a 1,2 em NMF e de 0,1 a 2,0 mol kg⁻¹ em DMF.

3.2. DETALHES INSTRUMENTAIS

37

Os espectros vibracionais foram obtidos a partir de equipamentos da marca Bruker. Um espectrômetro FT - modelo Vertex 70, usando uma janela de NaCl, foi empregado para os dados de IV. Os espectros Raman foram registrados em um Microscópio Raman dispersivo SENTERRA, equipado com um detector CCD, termoeletricamente refrigerado, e uma lente

objetiva de longa distância de trabalho (20x). Uma linha de excitação em 532 nm, de um laser de diodo, foi empregada com uma potência de 20 mW e as radiações espalhadas foram coletadas a 180°. As soluções foram inseridas em tubos de RMN e os espectros adquiridos na temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Uma resolução de 4 cm^{-1} foi empregada para ambos os espectros Raman e IV.

Os espectros eletrônicos foram adquiridos num instrumento da marca Perkin Elmer, modelo UV-Vis-NIR Lambda 950, duplo feixe, e as amostras foram inseridas em cubetas de quartzo de tamanho padrão.

3.3. TRATAMENTO DE DADOS

Os espectros das soluções foram normalizados para o tratamento quantitativo, dividindo-se os pontos experimentais pelo valor da altura do pico de maior intensidade. Para o ajuste de curvas, empregou-se o software OMNIC, versão 7.3, e os melhores resultados foram obtidos a partir do uso de funções Voigt. Vale ressaltar que este tipo de função resulta da combinação das funções Lorentziana e Gaussiana em igual proporção e, normalmente, é recomendada para sistemas onde interações intermoleculares, tais como ligação de hidrogênio e dipolo-íon, estão presentes (MEIER, 2005; BRAUNS & MEIER, 2009).

Após o usuário especificar o número de componentes, o programa utiliza um ajuste de curvas não-linear, conhecido como algoritmo de Levenberg-Marquadt (PRESS *et al.*, 1988). A posição de cada componente é selecionada manualmente, nos espectros das diferentes soluções, finalizando com o ajuste fino do programa. Deste modo, apenas as intensidades integradas (áreas) tornam-se as variáveis do algoritmo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. SISTEMA Cu(II)/AMIDAS PRÓTICAS

4.1.1. Investigação Vibracional

Figura 4.1 (a) mostra o espectro Raman de FA pura, onde, na região característica da vibração ν_{CO} , duas bandas estão presentes em 1685 e 1720 cm^{-1} . A primeira é usualmente atribuída à população de moléculas fortemente associadas por ligações de hidrogênio, enquanto que a segunda corresponde às moléculas contendo um menor grau de associação (MORTENSEN *et al.*, 1994). Essas atribuições parecem pertinentes, uma vez que a região ν_{CO} mostra apenas uma banda em 1755 cm^{-1} , no estado gasoso (KING, 1971), indicando que a nuvem eletrônica sobre esse oscilador não está mais compartilhada com outras moléculas de FA. Outras bandas podem também ser observadas no espectro em 1600 (δ_{HNH}), 1390 (δ_{CH}), 1307 (ν_{CN}), 1090 (τ_{HNH}), 1056 (π_{CH}) e 605 cm^{-1} (δ_{OCN}) (SUZUKI, 1960). Na Figura 4.1 (b) é também possível observar, na região ν_{CO} de NMF pura, duas bandas em 1665 e 1692 cm^{-1} . De forma análoga à FA, a banda localizada em menor número de onda é originada a partir da população de moléculas de NMF em um maior grau de ligações de hidrogênio e o componente em maior número de onda corresponde às moléculas de NMF em um menor grau de associação (TORII & TASUMI, 2000). A observação de apenas uma banda em 1727 cm^{-1} (MIYAZAWA *et al.*, 1956), proveniente desse modo vibracional no estado gasoso, mostra excelente concordância com a interpretação dada por King em 1971, para FA. Bandas em 1543 ($\delta_{\text{HNC}'}$), 1454 ($\delta_{\text{NC}'\text{H}}$), 1392 (δ_{CH}), 1247 (ν_{CN}), 1151 (τ_{metil}), 962 ($\nu_{\text{NC}'}$), 771 (δ_{OCN}) e 620 cm^{-1} ($\tau_{\text{NC}'}$) podem também ser observadas no espectro Raman de NMF.

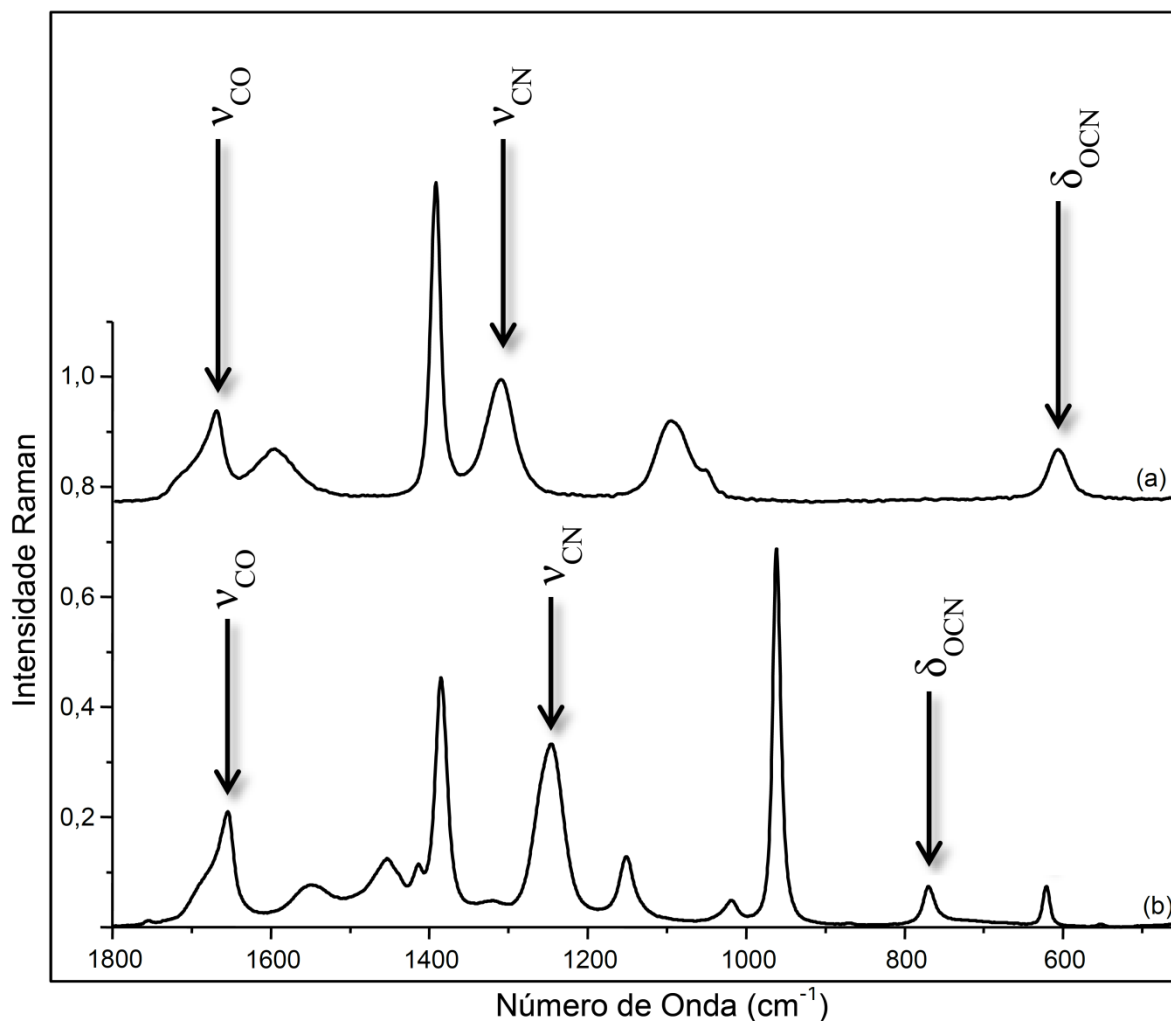


Figura 4.1. Espectros Raman de FA (a) e NMF (b) líquidas. As bandas empregadas nesta dissertação estão assinaladas.

A discussão vibracional sobre os sistemas Cu(II)/amidas próticas será baseada principalmente na investigação dos modos ν_{CO} e ν_{CN} , uma vez que a vibração δ_{OCN} de FA mostrou-se insensível à coordenação ao metal, em solução. Sabe-se que o dipolo presente na ligação C=O de amidas é alto e responsável pelo aparecimento de bandas mais intensas no espectro de IV, quando comparadas ao espectro Raman. Assim, os deslocamentos de bandas provocados pela adição do sal, na região ν_{CO} , foram monitorados a partir desta técnica de absorção. Os espectros de IV de FA e de sua solução 1,0 mol kg⁻¹ de Cu(ClO₄)₂ são apresentados na Figura 4.2 para as regiões ν_{CO} e δ_{HNH} . Uma nova banda é observada em 1640 cm⁻¹, no espectro da solução, indicando a presença de uma terceira população de moléculas de FA, na qual a ordem de ligação C-O é inferior à das demais espécies originalmente observadas em 1720 e 1685 cm⁻¹. Além disto, a banda de FA em 1600 cm⁻¹ (já atribuída) sofre um “downshift” muito pequeno no espectro de sua solução (5 cm⁻¹).

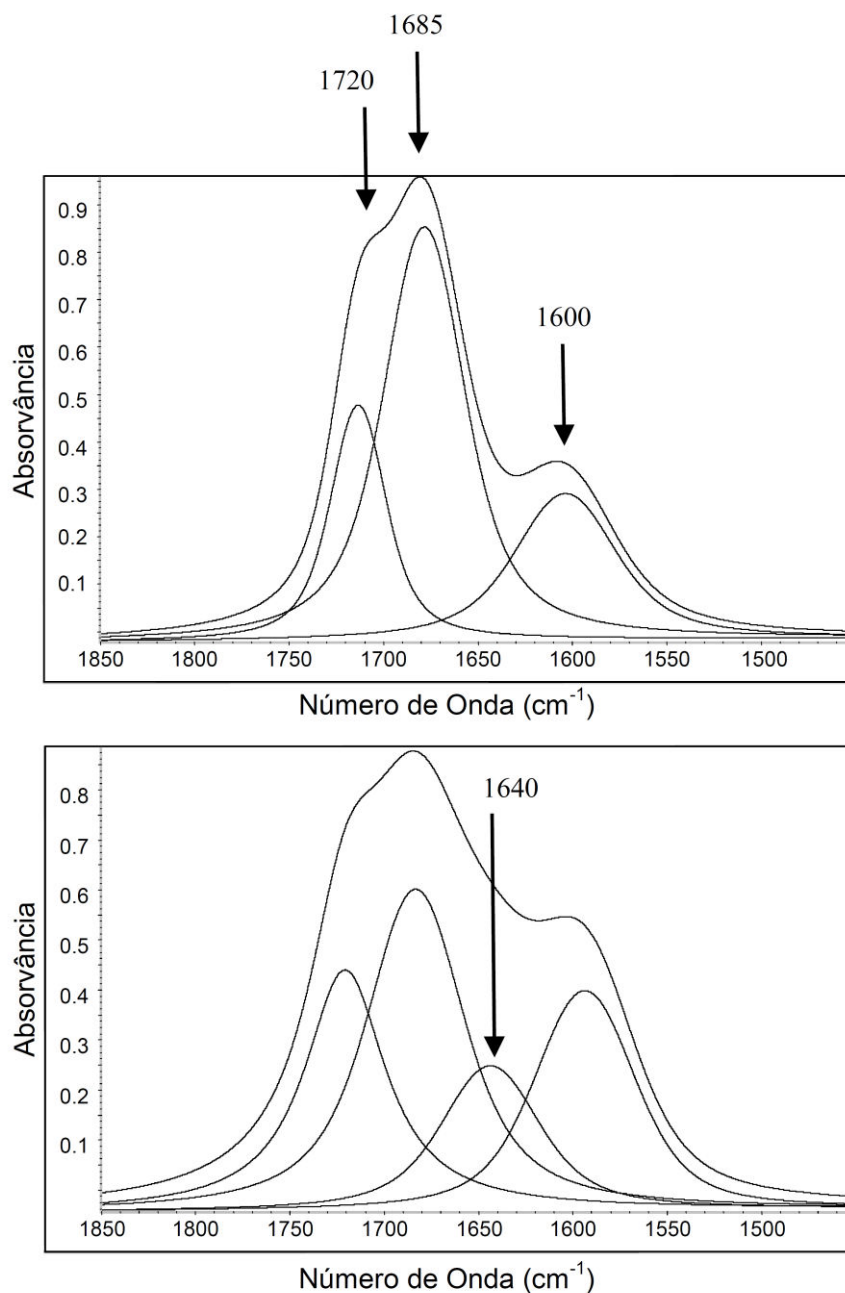


Figura 4.2. Espectros de IV de FA pura (a) e de sua solução contendo $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b).

Figura 4.3 ilustra os espectros de IV de NMF e de sua solução $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ nas regiões ν_{CO} e δ_{HNC} . Novamente, uma nova banda é observada em menor número de onda, exatamente em 1645 cm^{-1} , quando comparada às bandas originais em 1665 e 1692 cm^{-1} , caracterizando a presença de moléculas de NMF com constante de força da ligação C-O mais baixa, na presença do cátion metálico. A banda atribuída ao modo δ_{HNC} , em 1543 cm^{-1} , tem sua posição constante em ambos os espectros.

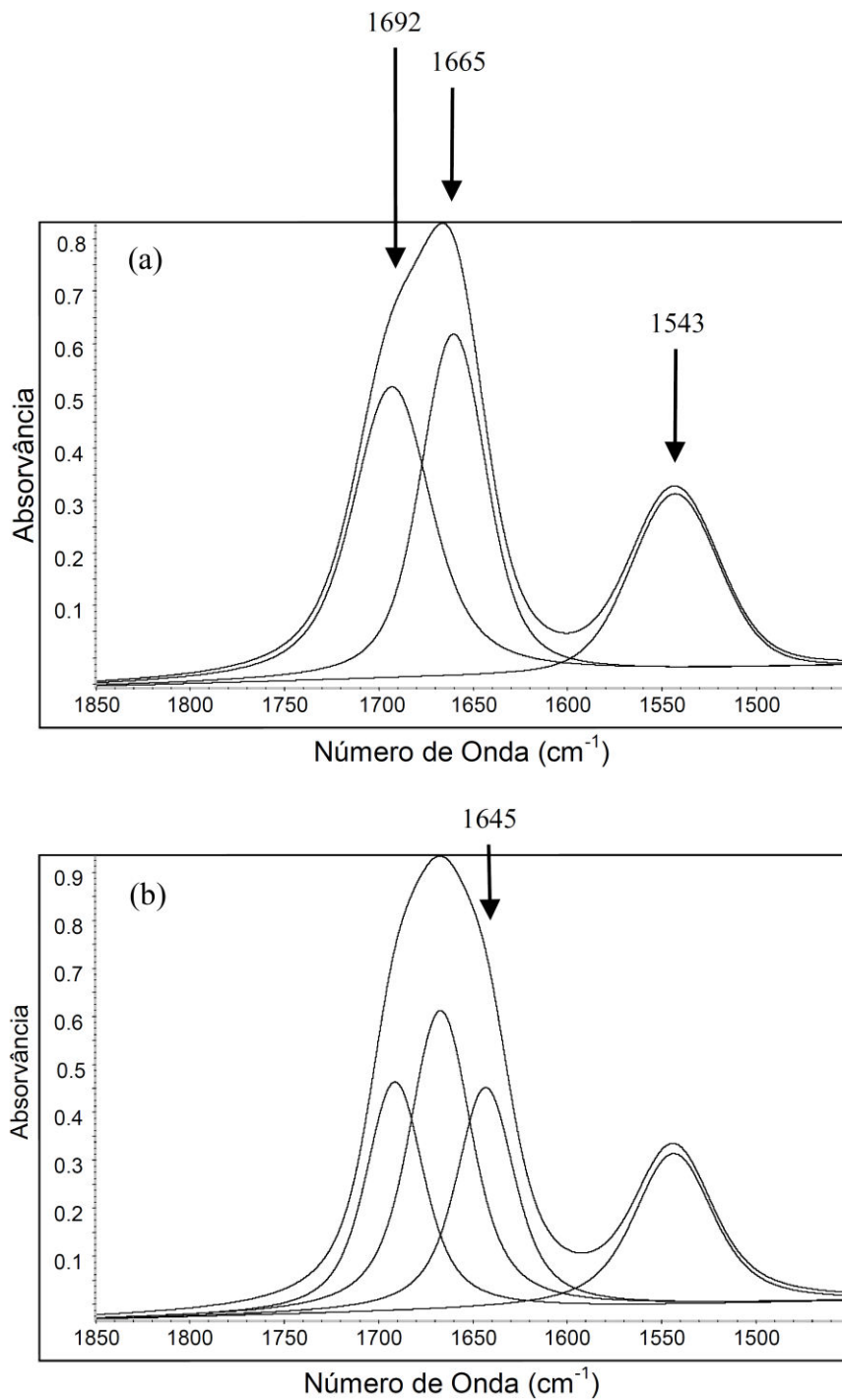


Figura 4.3. Espectros de IV de NMF pura (a) e de sua solução contendo $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b).

Com relação ao número de componentes sob as curvas, cada um obedeceu a uma série sistemática de ajustes manuais dos parâmetros de bandas (largura à meia altura, intensidade e posição), até que o contorno do espectro de diferentes soluções fosse combinado com apenas a mudança na altura do componente, sendo então finalizado pelo ajuste fino do programa dentro dos limites estabelecidos. Tais ajustes demonstram que o número de componentes sob

as curvas parece representar adequadamente as mudanças provocadas pela adição do sal. De fato, essas análises são muito bem suportadas pelos espectros de segunda derivada, como pode ser visto nas Figuras 4.4 e 4.5. A utilização da segunda derivada é conveniente porque o centro de simetria do pico positivo, no espectro original, aparecerá como o centro de um pico negativo, cuja largura à meia altura é reduzida e torna-o bem mais nítido que o original.

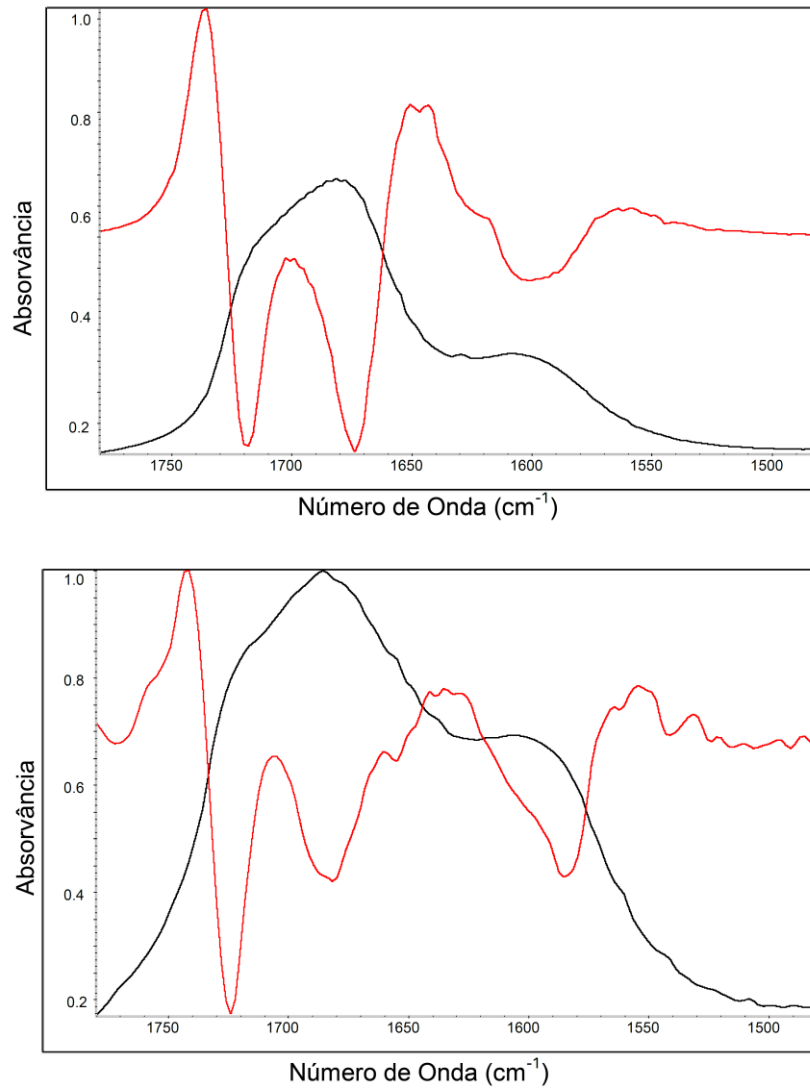


Figura 4.4. Espectros originais de IV (preto) e de segunda derivada (vermelho): FA líquida (acima) e sua solução 1,0 mol kg⁻¹ de Cu(ClO₄)₂ (abaixo).

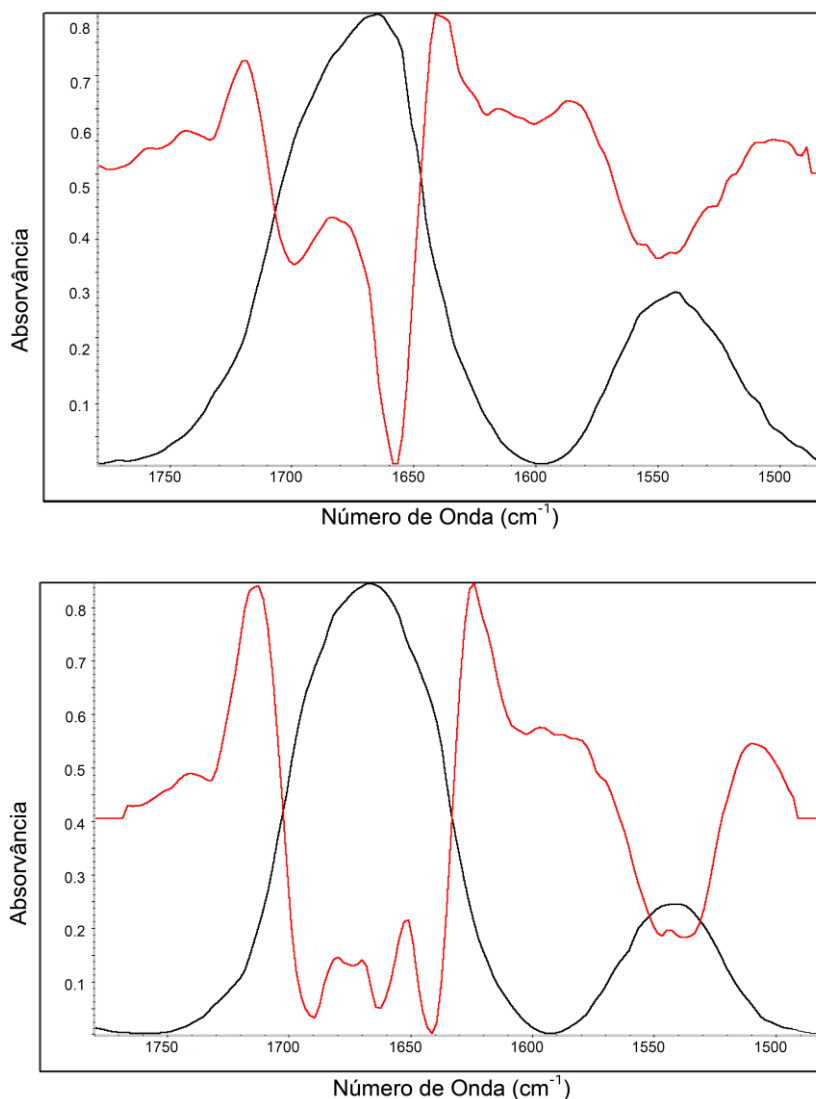


Figura 4.5. Espectros originais de IV (preto) e de segunda derivada (vermelho): NMF líquida (acima) e sua solução 1,0 mol kg⁻¹ de Cu(ClO₄)₂ (abaixo).

Os espectros Raman das soluções de FA com diferentes concentrações do sal são mostrados na Figura 4.6 para as regiões δ_{CH} e ν_{CN} . O solvente tem duas bandas em 1390 e 1307 cm⁻¹, mas à medida que a concentração de Cu(ClO₄)₂ aumenta de 0,5 para 3,0 mol kg⁻¹, novas bandas surgem em 1378, 1351 e 1326 cm⁻¹ e suas intensidades aumentam em detrimento das bandas originais. A primeira nova banda foi também observada para os sistemas ZnCl₂/FA e NiCl₂/FA, e é atribuída ao modo δ_{CH} de FA coordenada ao Cu(II), cujo modo vibracional sofre influência da deslocalização eletrônica causada pela coordenação ao metal, que então estabiliza a estrutura iônica (I) de FA (PEREIRA & ALVES, 2011; FREIRE & ALVES, 2012). As outras novas bandas são atribuídas ao modo ν_{CN} de FA coordenada, mas em um ambiente onde algumas moléculas estão mais fortemente ligadas do que outras ao

Cu(II). É também importante destacar que apenas uma nova banda foi observada nessa região para os sistemas contendo Zn^{2+} (d^{10}) e Ni^{2+} (d^8). Em contra partida, Cu^{2+} (d^9) forma diversos complexos octaédricos distorcidos, o que pode levar à presença de duas bandas nessa região. Adicionalmente, as bandas em 1351 e 1326 cm^{-1} estão deslocadas por $+44$ e $+19\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, em relação à banda original.

Figuras 4.7 e 4.8 ilustram os espectros Raman de NMF e suas soluções contendo diferentes quantidades do sal de Cu(II), para as regiões ν_{CN} e δ_{OCN} , respectivamente. A banda de NMF em 1247 cm^{-1} (ν_{CN}) está agora acompanhada por uma outra em 1273 cm^{-1} . Comportamento similar é observado na região δ_{OCN} , onde a banda original do solvente em 771 cm^{-1} está acompanhada por uma nova banda em 797 cm^{-1} . As novas bandas têm suas intensidades aumentadas em detrimento das bandas originais e à medida que a concentração do sal muda de $0,5$ para $1,2\text{ mol kg}^{-1}$. Portanto, as novas bandas podem ser atribuídas aos modos ν_{CN} e δ_{OCN} do solvente coordenado ao Cu(II), e a presença de apenas uma nova banda em cada região sugere que a geometria ao redor do metal é modificada quando moléculas de FA são substituídas por NMF.

O “downshift” do modo ν_{CO} e o “upshift” da vibração ν_{CN} (bem como δ_{OCN} de NMF) claramente mostram que a forma iônica das amidas investigadas (estrutura I) é estabilizada pelo Cu(II), em excelente acordo com o comportamento espectral exibido por essa amida na presença de Zn e Ni(II).

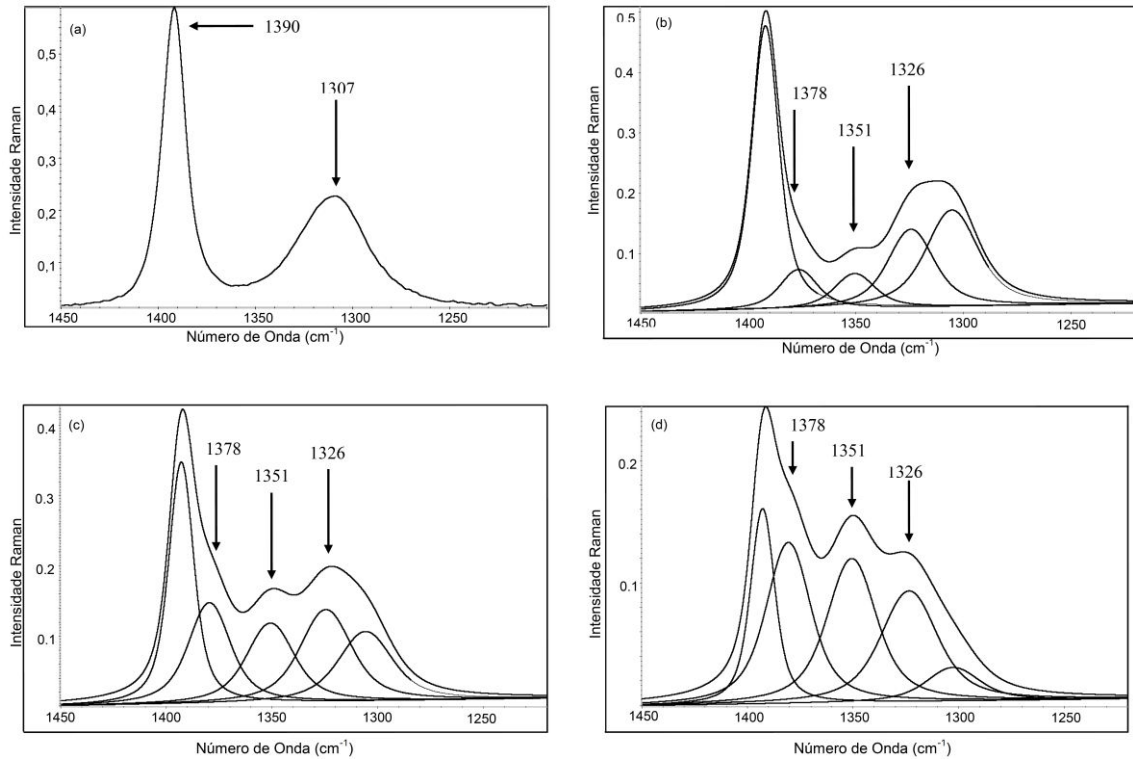


Figura 4.6. Espectros Raman de FA e sua soluções de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ nas regiões δ_{CH} e ν_{CN} . Concentrações (mol kg^{-1}): (a) solvente puro; (b) 0,5; (c) 1,5; (d) 3,0.

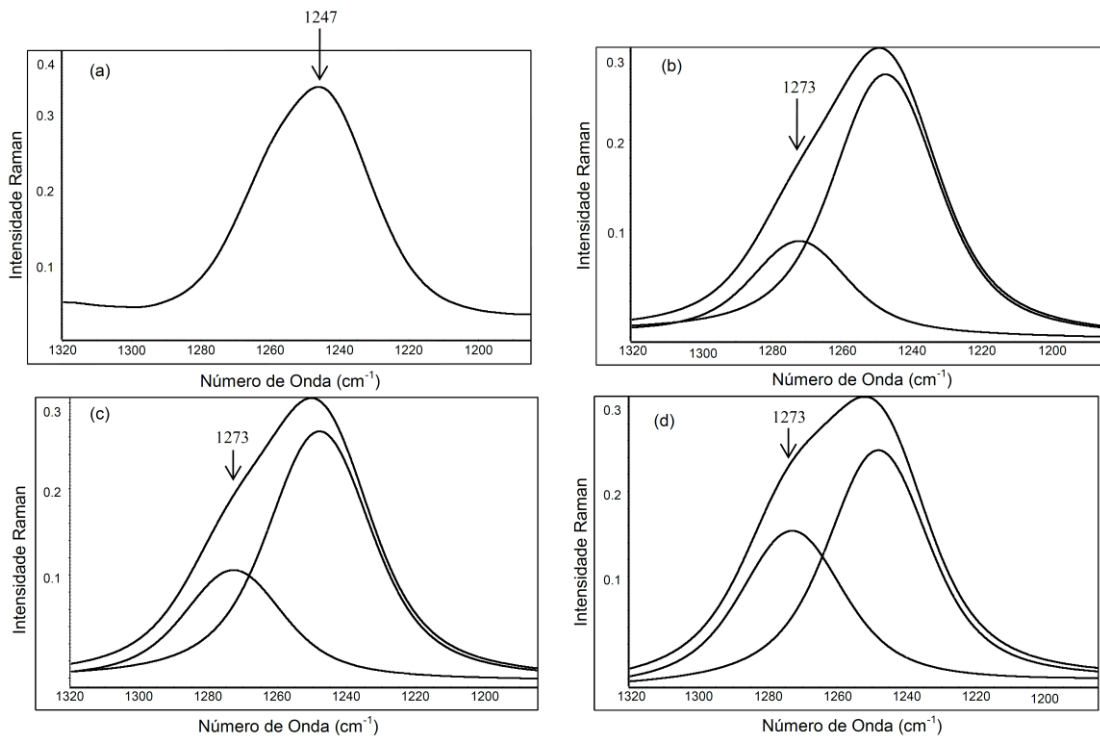


Figura 4.7. Espectros Raman de NMF e suas soluções de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ na região ν_{CN} . Concentrações (mol kg^{-1}): (a) solvente puro; (b) 0,5; (c) 0,7; (d) 1,2.

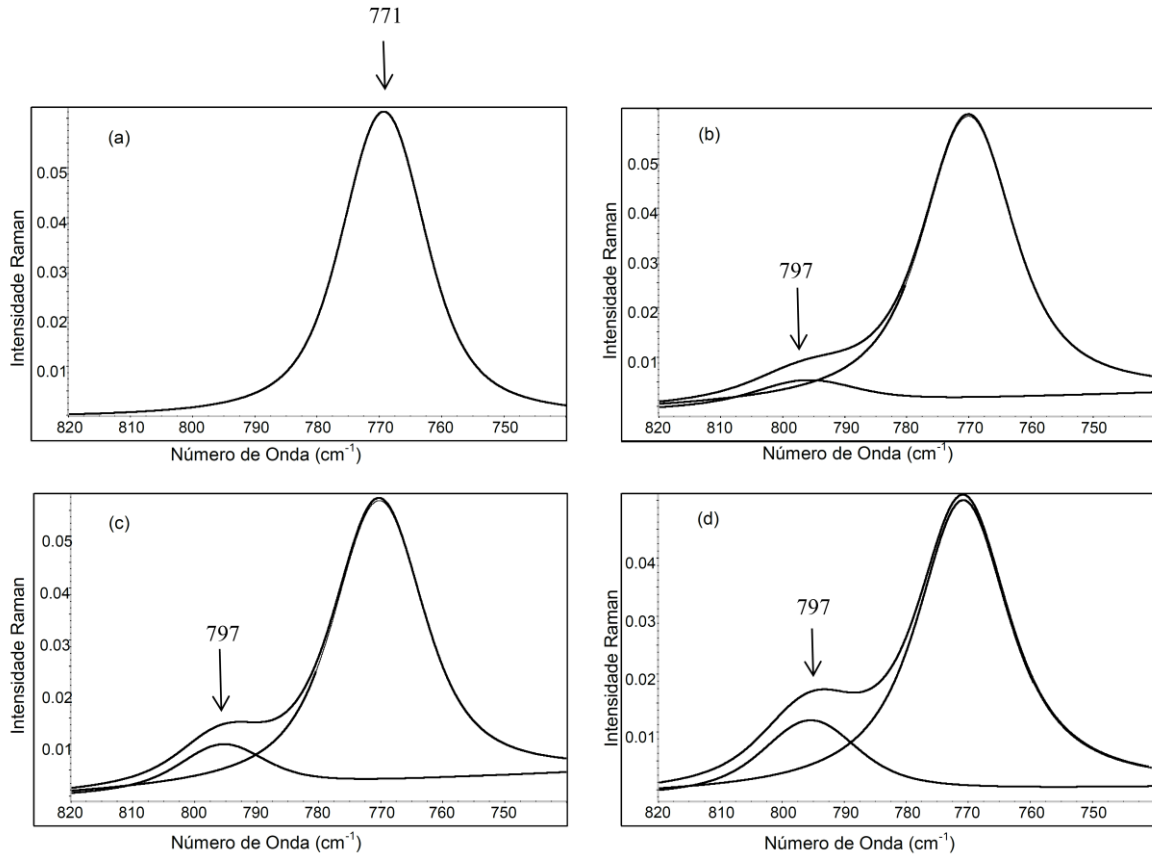


Figura 4.8. Espectros Raman de NMF e suas soluções de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ na região δ_{OCN} . Concentrações (mol kg^{-1}): (a) solvente puro; (b) 0,5; (c) 0,7; (d) 1,2.

4.1.1.1. Determinação do número médio de moléculas de FA e NMF ao redor de Cu(II)

Com o propósito de verificar se a diferença no número de bandas, observada na região ν_{CN} das soluções de FA e NMF, é devido a uma mudança na geometria, o número médio de moléculas de cada amida na primeira esfera de solvatação do íon metálico ($n_{\text{amida-Cu}}$) foi determinado. Para isto, é necessário utilizar as intensidades integradas das bandas das amidas não-coordenada (I_o) e coordenada (I_i). Como mostrado na equação 5.1, as concentrações de cada espécie ($[\text{Amida}]$ e $[\text{Amida-Cu}]$) podem ser obtidas através dos respectivos valores de intensidade específica (J_o e J_i). Assim, a intensidade integrada total (I_T) pode ser representada como:

$$I_T = (I_o + I_i) = J_o[\text{Amida}] + J_i[\text{Amida-Cu}] \quad (4.1)$$

Realizando o balanço de massa:

$$[\text{Amida}]_T = [\text{Amida}] + [\text{Amida-Cu}] \quad (4.2)$$

Logo, a equação 5.1 pode ser reescrita em função da concentração total da amida ($[\text{Amida}]_T$):

$$I_T = (1 - J_o/J_i)I_i + J_o[\text{Amida}]_T \quad (4.3)$$

O número médio de moléculas de cada amida ao redor do íon metálico é definido como:

$$n_{\text{amida-Cu}} = I_i/(c_{\text{Cu}}J_i) = [\text{Amida-Cu}]/c_{\text{Cu}} \quad (4.4)$$

Onde c_{Cu} corresponde à concentração analítica do sal de cobre. Combinando então as equações (5.3) e (5.4) podemos obter:

$$I_o = -n_{\text{amida-Cu}}J_o c_{\text{Cu}} + J_o[\text{Amida}]_T \quad (4.5)$$

Como $[\text{Amida}]_T$ é praticamente constante na escala de molalidade, I_o varia como uma função linear de c_{Cu} , produzindo $I_o = \alpha c_{\text{Cu}} + \beta$. O gráfico de I_o em função de c_{Cu} produz uma linha reta com coeficiente linear $\beta = J_o[\text{Amida}]_T$ e angular $\alpha = -n_{\text{amida-Cu}}J_o$.

As intensidades integradas normalizadas das bandas ν_{CN} de FA e NMF não-coordenadas (I_o), localizadas em 1307 e 1247 cm^{-1} , respectivamente, foram lançadas num gráfico em função de c_{Cu} para cada solução (Fig. 4.9).

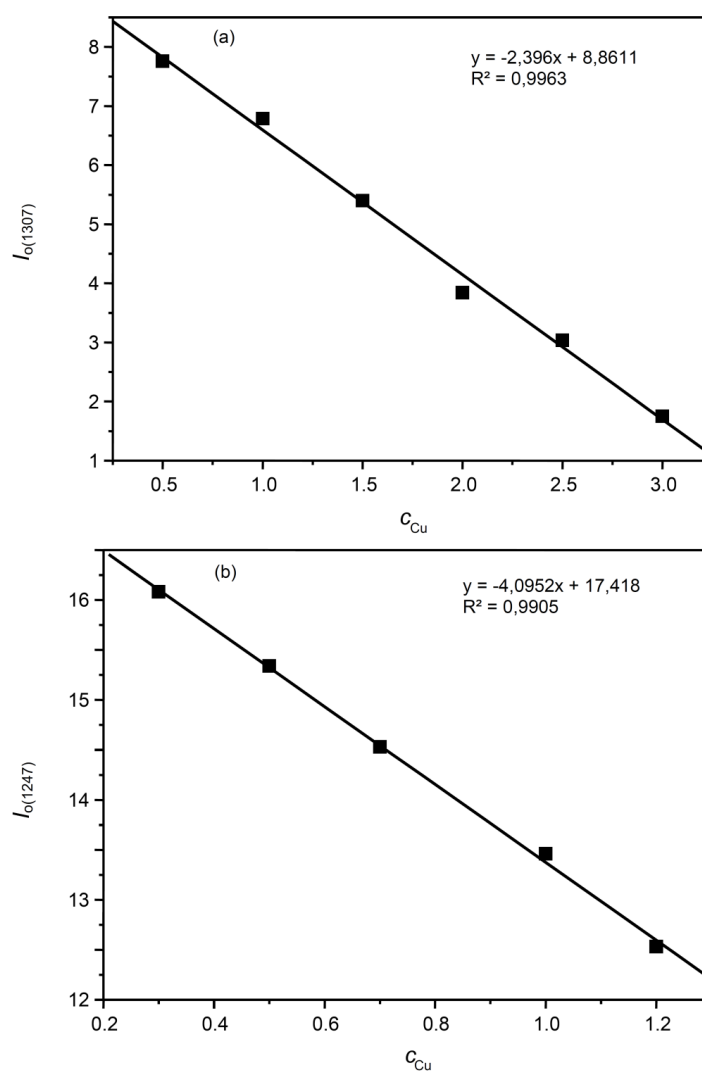


Figura 4.9. Gráfico de I_o x c_{Cu} obtido a partir da vibração ν_{CN} de FA (a) e NMF (b).

Tabela 4.1. Dados obtidos a partir do gráfico de I_o x c_{Cu} para as soluções de FA e NMF.

Amida	Vibração	α	β	$[\text{Amida}]_T/\text{mol kg}^{-1}$	J_o	$n_{\text{amida-Cu}}$
FA	ν_{CN}	-2,39	8,86	22,1	0,41	5,97
NMF	ν_{CN}	-4,09	17,4	16,9	1,02	3,98

Como pode ser visto na Tabela 4.1, o valor de $n_{\text{FA-Cu}}$ foi igual a 6 e demonstra que Cu(II) está num arranjo octaédrico. Provavelmente, duas moléculas de FA ao longo do eixo axial estão mais fracamente ligadas ao metal quando comparadas às outras moléculas no plano equatorial, devido ao efeito Jahn-Teller. Conseqüentemente, duas novas bandas são observadas na região ν_{CN} , onde a banda em 1326 cm^{-1} corresponde às moléculas axialmente

coordenadas ao metal, enquanto a banda em 1351 cm^{-1} descreve as moléculas localizadas na posição equatorial. Tal atribuição está de acordo com aquela realizada por Umebayashi *et al.* (2001), que atribuíram as bandas em 670 e 704 cm^{-1} (δ_{OCN}) às moléculas de DMF coordenadas ao metal nas posições axial e equatorial do octaedro, respectivamente. Entretanto, Sano *et al.* (1988) empregaram a técnica de EXAFS no estudo de soluções de $\text{CuBr}_2\text{-LiBr}$ em FA e constataram que a principal espécie em solução é o complexo $[\text{Cu}(\text{FA})_4]\text{Br}_2$, muito embora nenhuma informação sobre sua geometria tenha sido apresentada. Nesta dissertação, a análise vibracional revela que $\text{Cu}(\text{II})$ forma complexos tetra-coordenados quando NMF é o solvente, como pode também ser visto na Tabela 4.1 ($n_{\text{NMF-Cu}} = 4$). Este resultado quando combinado à presença de apenas uma nova banda, nas regiões ν_{CN} e δ_{OCN} , confirmam a existência de um ambiente regular ao redor do íon metálico. Adicionalmente, deve-se mencionar que a análise realizada na região δ_{OCN} mostra também a presença de 4 moléculas de NMF na primeira esfera de solvatação de $\text{Cu}(\text{II})$. Considerando que este valor pode estar relacionado à geometria tetraédrica ou quadrática planar, essas duas possibilidades serão avaliadas e discutidas no subcapítulo referente à investigação eletrônica.

4.1.1.2. Variação espectral exibida na região metal-ligante

O “downshift” do modo ν_{CO} e o “upshift” da vibração ν_{CN} , observado nas soluções de amidas próticas, quando combinados com o valor de $n_{\text{amida-Cu}}$ permite-nos concluir que $\text{Cu}(\text{II})$ estabiliza a estrutura iônica da amida (I), cujo o único sitio de coordenação é o átomo de oxigênio. Deste modo, com o objetivo de confirmar esta informação a região caracterizada pela vibração metal-ligante também foi monitorada. Como pode ser visto na Figura 4.10, a adição de sal à FA causa o aparecimento de uma banda Raman em 313 cm^{-1} e sua intensidade mostra forte dependência da concentração do sal. Sua atribuição, como devido ao estiramento Cu-O , parece pertinente, uma vez que tal vibração foi observada em 304 cm^{-1} para um complexo de cobre com FA, na fase sólida (POWELL & WOOLLINS, 1984). Em contraste, nenhuma nova banda tem sido observada para as soluções de NMF. Uma possível explicação para essa diferença pode estar relacionada com os maiores deslocamentos ($\Delta\nu$) observados nas regiões ν_{CO} e ν_{CN} de FA (Tabela 4.2). Em outras palavras, uma vez que a grandeza dos deslocamentos observados estão diretamente relacionados a interação metal-ligante, a perturbação causada pelo metal é maior em FA do que em NMF e permite a observação de uma nova banda nessa região.

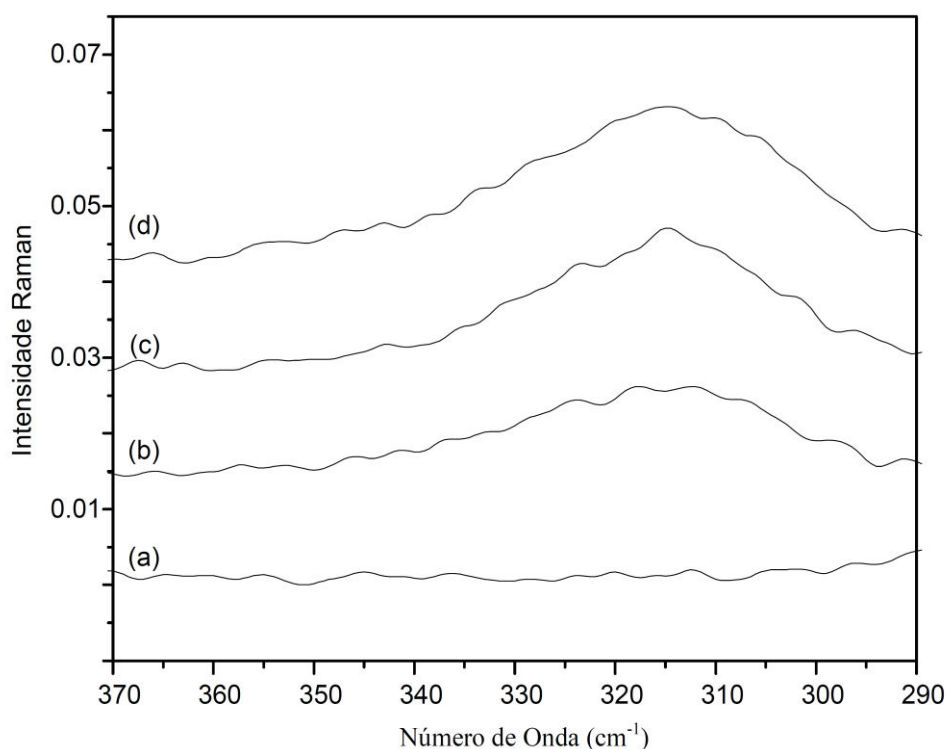


Figura 4.10. Espectros Raman de FA líquida e de suas soluções contendo $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, na região metal-ligante. Concentrações (mol kg^{-1}): (a) solvente; (b) 1,0; (c) 2,0; (d) 3,0.

Tabela 4.2. Deslocamentos ($\Delta\nu$) observados nas regiões ν_{CO} e ν_{CN} de FA e NMF.

Íon Metálico	Amida	NC	$\Delta\nu_{\text{CN}}$	$\Delta\nu_{\text{CO}}$
$\text{Cu}(\text{II})_{\text{eq}}$	Formamida	6	+44	-45
$\text{Cu}(\text{II})$	N-Metilformamida	4	+26	-20
$\text{Cu}(\text{II})_{\text{ax}}$	Formamida	6	+19	–

4.1.2. Investigação eletrônica

Os espectros de UV-Vis-NIR dos complexos estudados serão muito úteis para confirmar os dados de IV e Raman, por fornecerem informações acerca da geometria dos complexos e da força das interações amida-metal. Soluções diluídas de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ exibem cores que variam de azul claro a escuro, na presença de NMF e FA, respectivamente. Esta pequena variação é também observada na Figura 4.11, onde a banda de $[\text{Cu}(\text{FA})_6](\text{ClO}_4)_2$ está levemente deslocada para o azul quando comparada à banda de $[\text{Cu}(\text{NMF})_4](\text{ClO}_4)_2$ ($\nu_{\text{max}} =$

12500 cm^{-1}). Além disto, pode-se observar que o perfil de bandas é muito similar, com uma assimetria do lado de menor número de onda, sugerindo que transições $d-d$ com energias próximas devem ocorrer (veja Figura 1.17). Portanto, os espectros eletrônicos desses complexos estão de acordo com os dados vibracionais e suportam a formação de estruturas octaédrica distorcida e quadrática planar, quando o sal de Cu(II) é adicionado à FA e NMF, respectivamente. Uma geometria quadrática planar foi também determinada por Mackay & Poziomek (1968), para sistemas metálicos contendo NMF como solvente. Finalmente, a possibilidade do complexo $[\text{Cu}(\text{NMF})_4](\text{ClO}_4)_2$ apresentar uma geometria tetraédrica parece não existir, uma vez que espera-se apenas uma transição do tipo $t_2 \leftarrow e$, como representado na Figura 4.12.

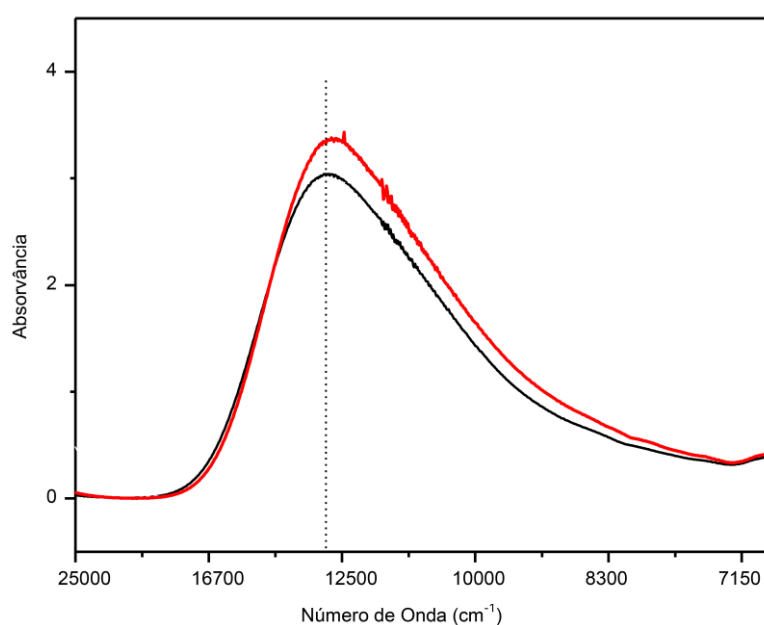


Figura 4.11. Espectros de UV-Vis-NIR de soluções $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ em FA (preto) e NMF (vermelho).

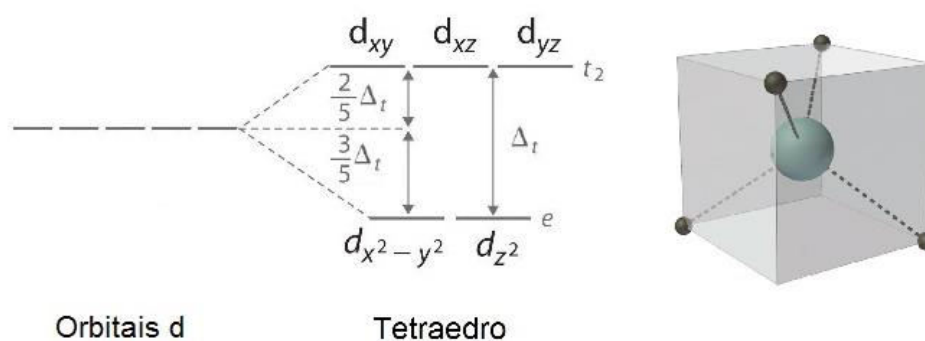


Figura 4.12. Desdobramento dos orbitais d do metal num complexo tetraédrico.

4.1.3. Estabilização do híbrido da amida em função do íon metálico – Comparação com sistemas análogos

Nessa seção será feita uma comparação dos resultados obtidos com aqueles presentes na literatura. Os sistemas contendo Ca(II) e Al(III) reconhecidamente não catalisam a reação de hidrólise da ligação peptídica e tal informação parece estar relacionada com a estabilização da estrutura neutra da amida (II), que é inativa. A Tabela 4.3 reúne todos esses dados e claramente mostra que a estrutura iônica (I), espécie ativa, é estabilizada quando o raio iônico do metal está na faixa entre 76 e 88 pm. Nessa faixa estão presentes os íons Ni e Zn(II), reconhecidamente promotores da reação de hidrólise da ligação peptídica, indicando que a estabilização da estrutura (I) esta diretamente relacionada com a ação catalítica dos íon metálicos. Certamente, a análise de outros íons metálicos será fundamental para uma atualização da faixa aqui reportada.

Tabela 4.3. Valores de raios para os íons em função do número de coordenação.

Íon	NC	Raio iônico (pm)*	Híbrido de FA
Al(III)	6	67	II
Cu(II)	4	76	I
Ni(II)	6	83	I
Mg(II)	6	86	I
Cu(II)	6	87	I
Zn(II)	6	88	I
Ca(II)	8	126	II

* Huheey *et al.*, 1993

4.2. SISTEMA Cu(II)/AMIDA APRÓTICA

Figura 4.13 ilustra o espectro Raman de DMF líquida, onde, de modo similar à FA e NMF, a banda ν_{CO} exibe um perfil assimétrico. O componente em 1660 cm^{-1} corresponde à população de moléculas de DMF associadas por um maior grau de interações do tipo dipolo-dipolo, enquanto o ombro, observado em 1685 cm^{-1} , é atribuído à população que contém tais interações em menor proporção (TUKHVATULLIN *et al.*, 2003). A interpretação para esta região é corroborada pelo trabalho de Jao & Scott (1982), que observaram apenas uma banda simétrica em 1715 cm^{-1} , no estado gasoso. Além da região ν_{CO} , Figura 4.13 mostra bandas em 1440 (δ_{metil}), 1405 ($\delta_{\text{CH(fórmico)}}$), 1097 e 1064 (r_{metil}), 870 ($\nu_{C'N}$) e 660 cm^{-1} (δ_{OCN}). O movimento de deformação angular do grupo $C'NC'$ dá origem às componentes observadas em 405 ($\delta_{C'NC'}$), 355 ($w_{C'NC'}$) e 319 cm^{-1} ($r_{C'NC'}$) (DURGAPRASAD *et al.*, 1971).

Os espectros de IV de DMF e de sua solução $2,0\text{ mol kg}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ são exibidos na Figura 4.14 para a região ν_{CO} . Uma nova banda no espectro da solução, exatamente em 1629 cm^{-1} , indica à presença de uma terceira população de moléculas de DMF, na qual a ordem de ligação C-O é inferior à das outras duas espécies. Este resultado está de acordo com aquele reportado por Waghorne & Rubalcava (1982), para o sistema $\text{Cu(II)}/[^2\text{H}_7]\text{DMF}/\text{Propanol}$, no qual um “downshift” de aproximadamente 30 cm^{-1} tem sido observado no espectro de IV daquelas soluções.

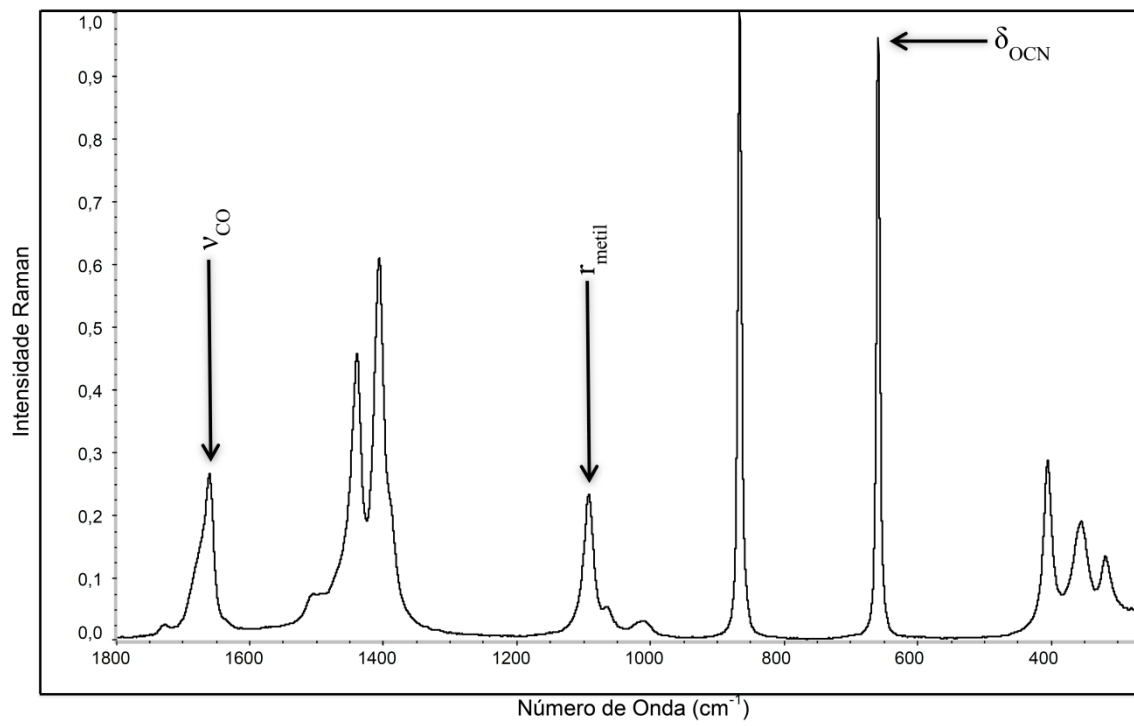


Figura 4.13. Espectro Raman de DMF líquida. As bandas empregadas nesta dissertação estão assinaladas.

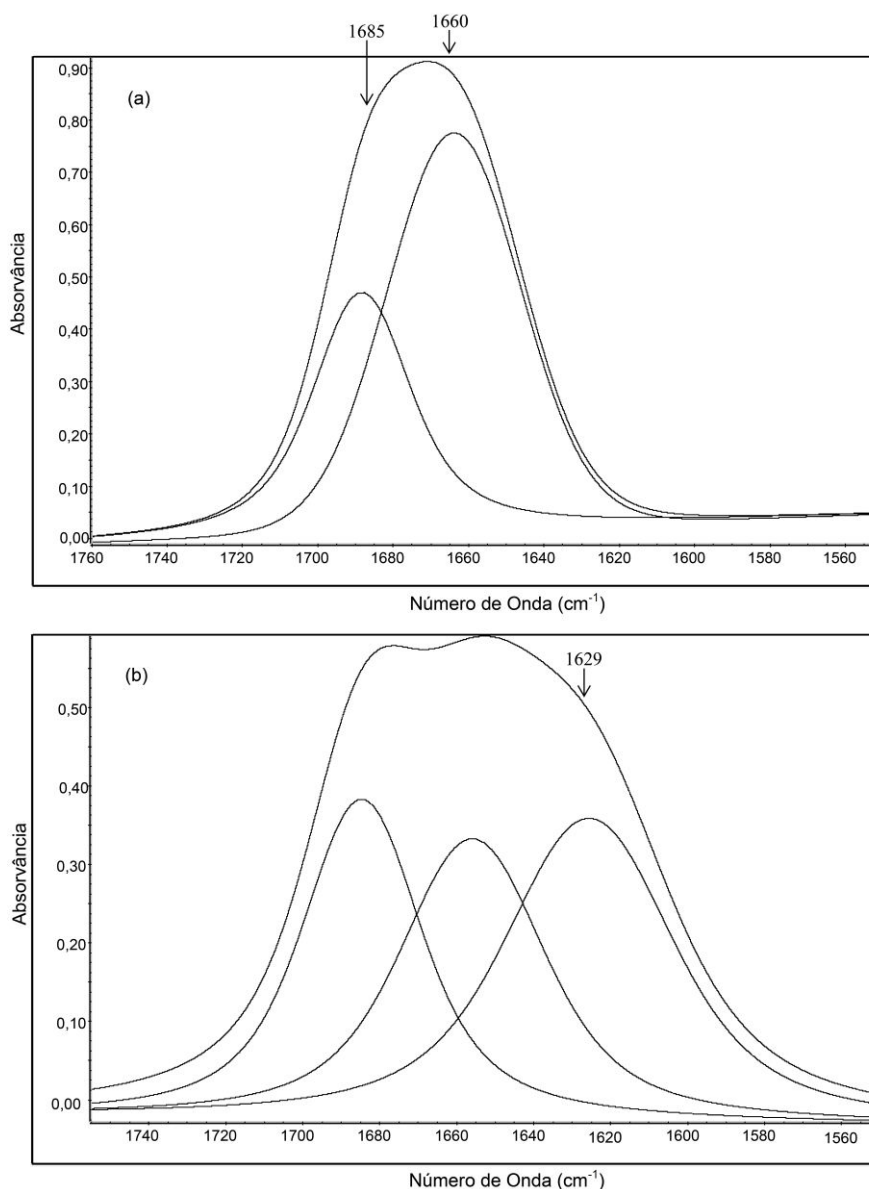


Figura 4.14. Espectros de IV de DMF pura (a) e de sua solução contendo 2,0 mol kg⁻¹ de Cu(ClO₄)₂·6H₂O (b).

Como mencionado na Revisão Bibliográfica, o modo ν_{CN} de DMF está misturado com outras vibrações e isto dificulta a determinação do sítio de coordenação a partir da combinação dos modos ν_{CO} e ν_{CN} . Assim, o modo δ_{OCN} tem sido empregado e as mudanças espectrais provocadas pela adição do sal de Cu(II) são mostradas na Figura 4.15. Observa-se duas novas bandas em 669 e 704 cm⁻¹, cujas intensidades aumentam em detrimento da banda original, em 661 cm⁻¹. Além dessas, uma quarta banda em 690 cm⁻¹ pode ser vista, mas sua intensidade é muito pequena para ser analiticamente útil, não sendo considerada no presente trabalho. As bandas em 669 e 704 cm⁻¹ sugerem a existência de dois ambientes ao redor de Cu(II). Isto é, a primeira corresponde à população de moléculas de DMF fracamente ligada ao metal, enquanto que a segunda reflete a maior perturbação deste íon às moléculas de DMF.

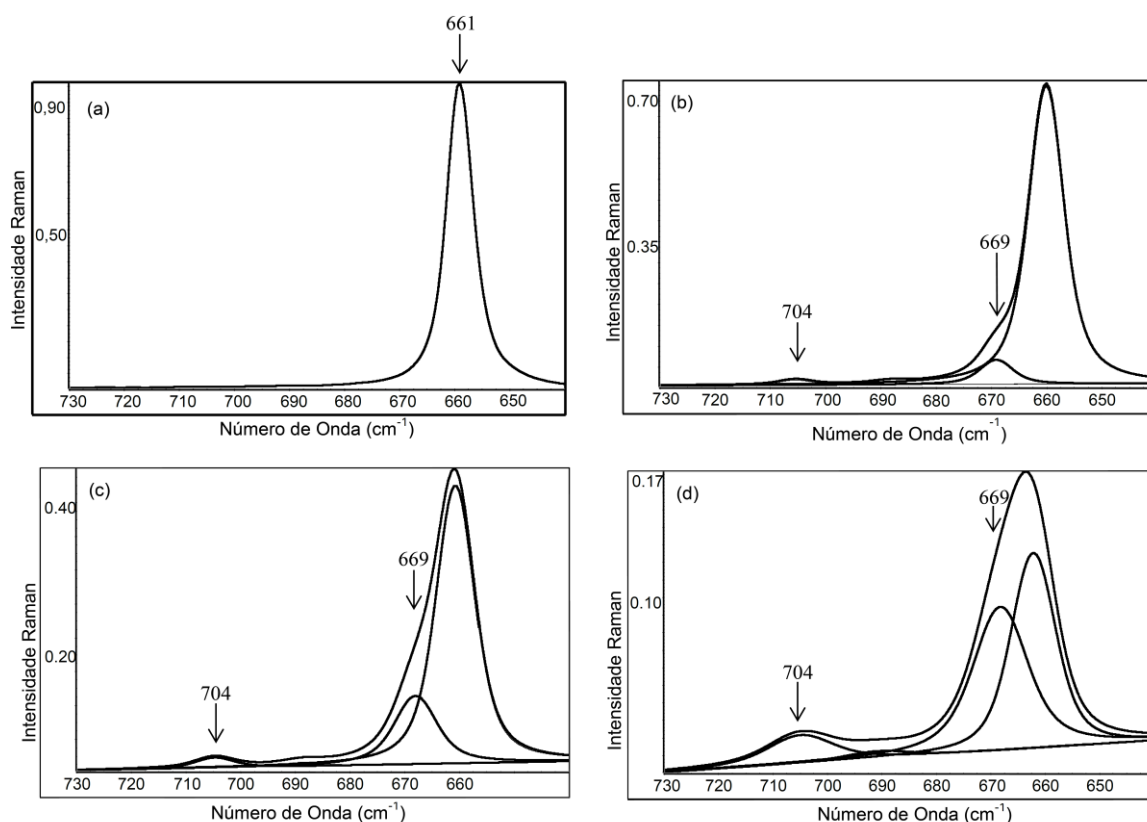


Figura 4.15. Espectros Raman de DMF e suas soluções de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ na região δ_{OCN} . Concentrações (mol kg^{-1}): (a) solvente; (b) 0,5; (c) 1,0; (d) 2,0.

Figura 4.16 ilustra os espectros Raman de DMF e de suas soluções com diferentes concentrações do sal de Cu(II). A região r_{metil} , que pode ser usada como sonda, apresenta bandas em 1097 e 1064 cm^{-1} no solvente puro. A primeira tem sua intensidade drasticamente reduzida à medida que a concentração de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ varia de $0,5$ para $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$. Concomitantemente, duas novas bandas em 1109 e 1124 cm^{-1} surgem nos espectros e suas intensidades se tornam dominantes em concentrações altas. O aparecimento dessas duas bandas também sugere a existência de moléculas do solvente em ambientes diferentes, ao redor do metal, e tal resultado está em total acordo com o número de bandas observadas na região δ_{OCN} .

Para assegurar nossa atribuição para as bandas de DMF coordenada ao íon metálico, as intensidades integradas das bandas na região r_{metil} foram lançadas num gráfico em função daquelas do modo δ_{OCN} . Como pode ser visto na Figura 4.17, uma boa correlação entre as bandas é alcançada e mostra uma tendência muito semelhante para as populações de DMF fracamente e fortemente ligadas ao Cu(II).

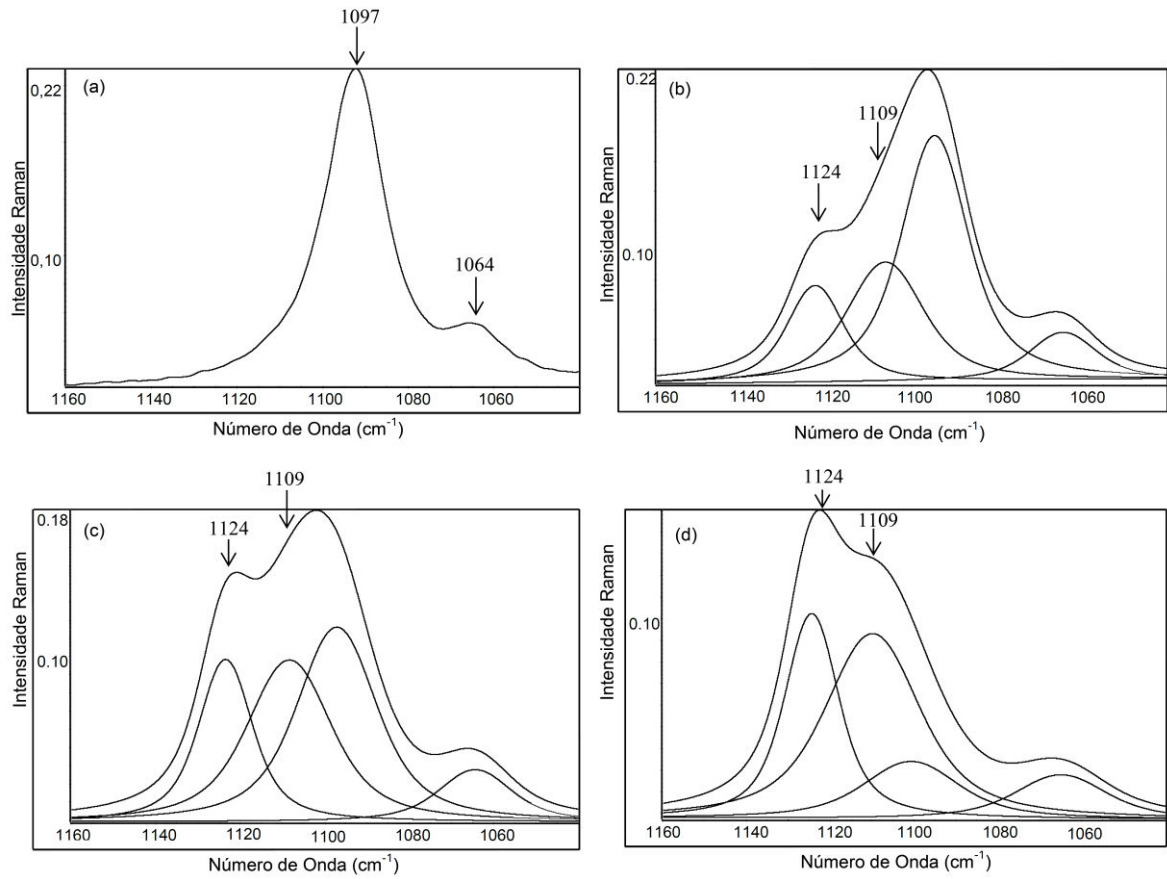


Figura 4.16. Espectros Raman de DMF e suas soluções de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ na região ν_{metil} . Concentrações (mol kg^{-1}): (a) solvente; (b) 0,5; (c) 1,0; (d) 2,0.

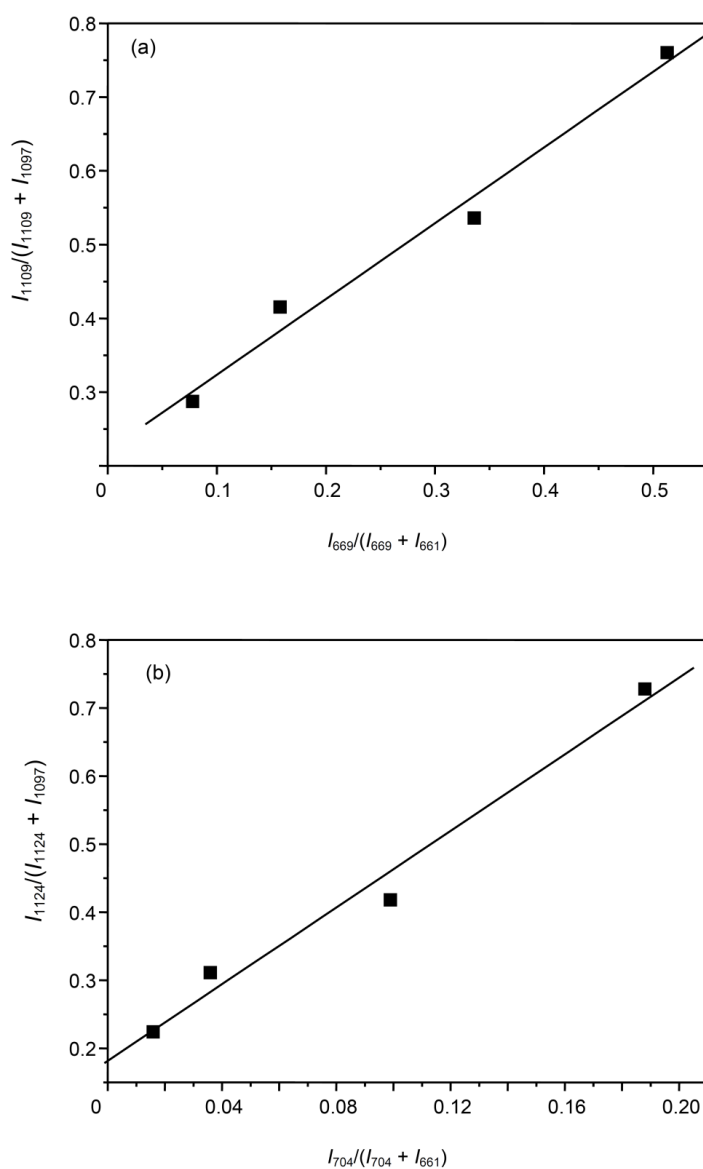


Figura 4.17. Correlação entre as intensidades integradas normalizadas das bandas de DMF fracamente (a) e fortemente (b) ligadas ao Cu(II). Concentrações (mol kg^{-1}): 0,5; 1,0; 1,5; 2,0.

4.2.1. Determinação do número médio de moléculas de DMF ao redor de Cu(II)

$n_{\text{amida-Cu}}$ será determinante para a elucidação do número de componentes nas regiões ν_{metil} e δ_{OCN} , e a comparação com a tendência espectral exibida pelas amidas protéicas. Nesse sentido, tal parâmetro foi calculado a partir dos espectros Raman resolvidos na região ν_{metil} , segundo a equação 4.5 (seção 4.1.1.1). Figura 4.18 ilustra o gráfico de I_o em função de c_{Cu} , onde a reta com coeficiente linear, $\beta = J_o[\text{DMF}]_T$, e coeficiente angular, $\alpha = -n_{\text{DMF-Cu}}J_o$, é apresentada.

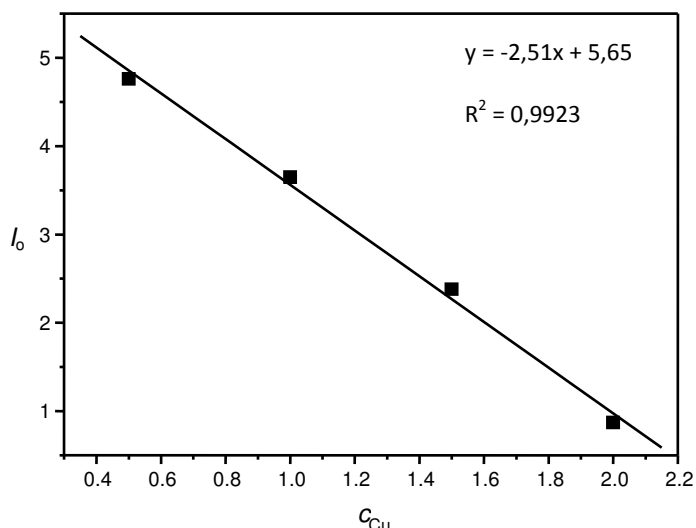


Figura 4.18. Gráfico de I_o x c_{Cu} obtido a partir da vibração r_{metil} de DMF.

Um valor de $n_{amida-Cu}$ igual a 6 foi encontrado para toda faixa de concentração estudada. É importante mencionar que um valor praticamente idêntico foi obtido com base na análise da região δ_{OCN} (Tabela 4.4). Esse resultado quando combinado com o número de componentes, observado nas regiões r_{metil} e δ_{OCN} , permite-nos concluir que Cu(II) encontra-se num arranjo octaédrico, onde duas moléculas de DMF estão mais afastadas deste metal, ao longo do eixo axial (bandas em 669 e 1109 cm^{-1}), e as outras quatro estão mais próximas, no plano equatorial (bandas em 704 e 1124 cm^{-1}). Todas essas informações são também muito bem suportadas pelo espectro de UV-Vis-NIR de $[Cu(DMF)_6]^{2+}$, onde a presença de uma banda com $\nu_{max} = 12500\text{ cm}^{-1}$ pode ser observada e cuja assimetria corresponde à distorção tetragonal deste complexo (Figura 4.19).

Tabela 4.4. Dados obtidos a partir do gráfico de I_o x c_{Cu} para as soluções de DMF.

Amida	Modo Vibracional	A	β	J_o	n
DMF	r_{metil}	-2,51	5,65	0,41	6,08
DMF	δ_{OCN}	-4,23	9,61	0,71	6,03

$[DMF]_T = 13,7\text{ mol kg}^{-1}$

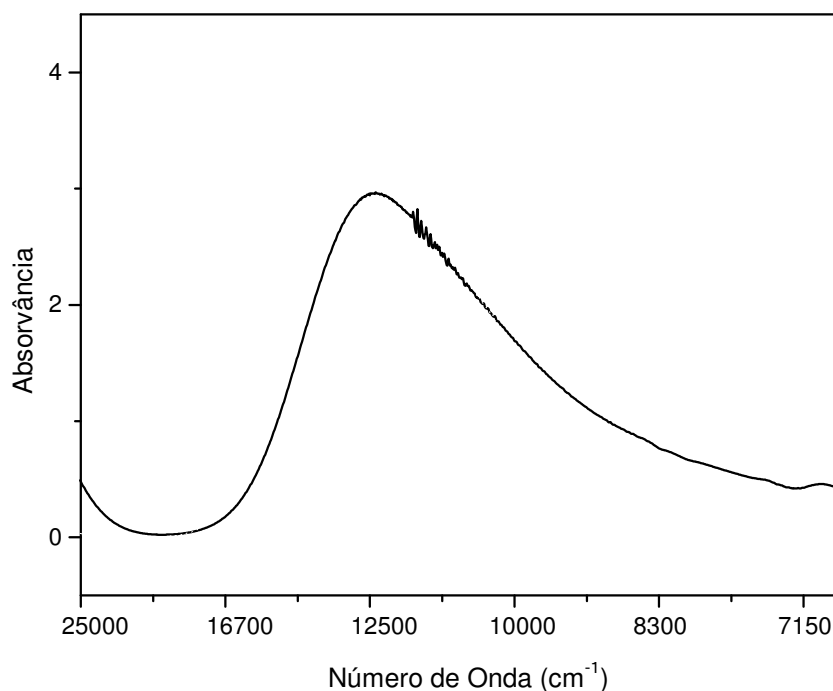


Figura 4.19. Espectro de UV-Vis-NIR de uma solução 0,1 mol kg⁻¹ de Cu(ClO₄)₂ em DMF.

4.2.2. Investigação da influência do ânion

A presença de seis moléculas de DMF ao redor de Cu(II) indica que o contra-íon não é capaz de substituir moléculas do solvente mesmo nas soluções mais concentradas. Entretanto, pares iônicos poderiam ser formados nessas soluções e causar uma assimetria na esfera de coordenação do íon metálico, como reportado por James & Mayes (1984) para o sistema LiClO₄/DMF. Deste modo, o espectro Raman da solução mais concentrada de Cu(ClO₄)₂ foi adquirido e a região ν_{ClO} mostrou apenas uma banda intensa em 932 cm⁻¹, acompanhada por um fraco sinal em 911 cm⁻¹ (Figura 4.20). Essas bandas são bem conhecidas na literatura e correspondem ao modo ν_1 (ν_{ClO}) e ao primeiro overtone da vibração ν_2 (δ_{OClO}) de ClO₄⁻ não coordenado, respectivamente. Assim, a presença de apenas essas duas bandas, nesta região, confirma que o contra-íon não distorce a esfera de solvatação e/ou coordenação do íon metálico, uma vez que as bandas atribuídas aos pares iônicos separados por camadas do solvente e pares iônicos de contato não são observadas em 939 e 945 cm⁻¹, respectivamente. Uma comparação com a investigação de James & Mayes (1984) deveria ser feita neste ponto. Naquele estudo, um número de solvatação igual a quatro foi encontrado, de modo que tanto uma estrutura tetraédrica como quadrática planar poderiam ser formadas. Ao mesmo tempo, a interação eletrostática entre Li⁺ (metal alcalino) e ClO₄⁻ é maior do que aquela na presença de

Cu^{2+} (metal de transição). Esta maior contribuição iônica é responsável pela distorção da esfera de solvatação e/ou coordenação de Li(I) e, como consequência, diferentes tipos de pares iônicos podem ser vistos no espectro. Em contra partida, complexos octaédricos são em geral mais estáveis e assim as interações entre Cu(II) e DMF são fortes o suficiente para evitar a perturbação do contra-íon.

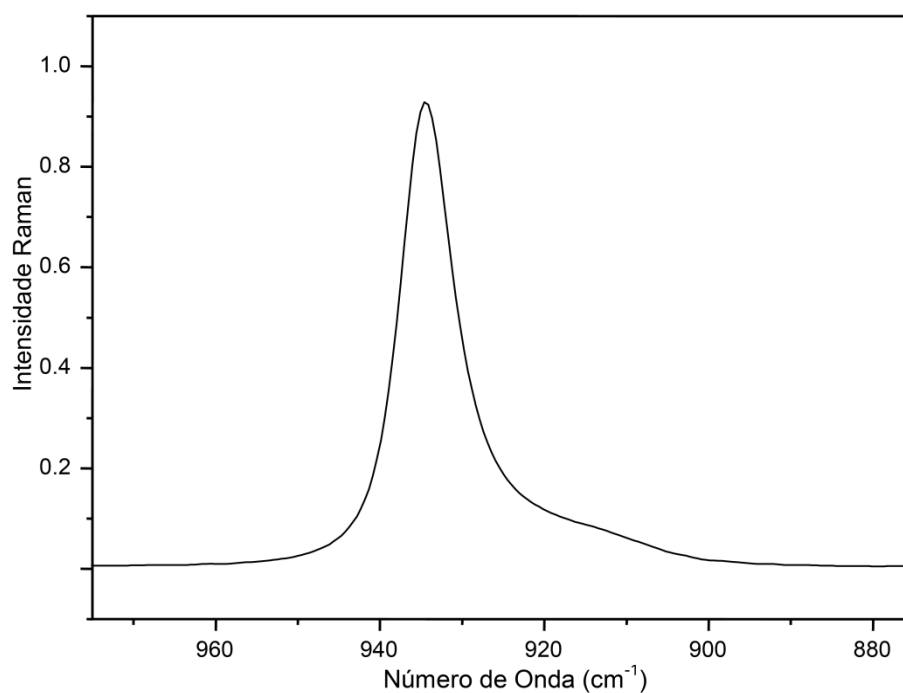


Figura 4.20. Espectro Raman de uma solução $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$ de $\text{Cu(ClO}_4)_2$ em DMF, na região ν_1 de ClO_4^- .

5. CONCLUSÃO

Os espectros Raman das soluções de FA/Cu(II) apresentaram dois novos componentes em maior número de onda na região ν_{CN} de FA, localizados em 1326 e 1351 cm^{-1} , que foram atribuídos a presença de moléculas de FA coordenadas mais fortemente do que outras ao íon metálico. Na região do modo ν_{CO} , os espectros de IV mostram uma nova banda deslocada para menor número de onda em 45 cm^{-1} . O tratamento quantitativo no modo ν_{CN} revelou a presença de seis moléculas de FA ao redor de Cu(II), num arranjo octaédrico irregular, que combinado aos deslocamentos observados para os modos ν_{CN} e ν_{CO} , sugerem que FA está ligada ao íon pelo átomo de oxigênio, com formação de $[\text{Cu}(\text{FA})_6]^{2+}$. O aparecimento da nova banda em 313 cm^{-1} ($\nu_{\text{Cu-O}}$) confirma a coordenação via o átomo de oxigênio.

O sistema NMF/Cu(II) apresentou variações espectrais semelhantes com aquelas observadas para o sistema contendo FA, com exceção do menor número de componentes na região ν_{CN} que apresentou apenas uma nova banda em 1273 cm^{-1} . Em concordância com o comportamento apresentado nessa região, foi constatada para vibração δ_{OCN} uma nova componente em maior número de onda, 797 cm^{-1} , indicando um ambiente regular ao redor do íon metálico. Já na região de estiramento CO, uma nova banda surge em menor número de onda (1645 cm^{-1}). O tratamento quantitativo dos modos ν_{CN} e δ_{OCN} , combinado com as informações eletrônicas, revelaram a presença de quatro moléculas de NMF ao redor de Cu(II), formando o complexo quadrático planar $[\text{Cu}(\text{NMF})_4]^{+2}$, cujo átomo de oxigênio é o único sítio de coordenação.

Sistemas contendo Cu(II) e amidas próticas simples são bons exemplos para validar a previsão vibracional de nosso grupo de pesquisa, sobre a atividade catalítica de alguns íons metálicos frente às reações de hidrólise. O “downshift” da vibração ν_{CO} e o “upshift” do modo ν_{CN} ocorreram não apenas para FA, mas também para NMF, que são comumente empregados como modelos para proteínas e polipeptídeos. As tendências espectrais estão em excelente acordo com os sistemas contendo Zn e Ni(II), que são os metais ativos das enzimas protease e urease, respectivamente, além de Mg(II) (SILVA & ALVES, 2012). Por outro lado, os sistemas contendo Ca(II) e Al(III) reconhecidamente não catalisam a reação de hidrólise e tal informação parece estar relacionada com a estabilização da estrutura neutra da amida (II), que

é inativa. O emprego da espectroscopia Raman no estudo da cinética da reação de hidrólise de amidas próticas na presença dos íons metálicos já estudados, assim como de outros íons metálicos, será fundamental para uma melhor compreensão da atuação catalítica dessas espécies.

As variações espectrais observadas na região ν_{metil} de DMF, na presença do sal de Cu(II), têm sido utilizadas pela primeira vez na literatura e mostra boa correlação com o comportamento exibido na região δ_{OCN} , que já tinha sido estudada por outros autores. Isso nos permitiu concluir que a existência de duas novas bandas em cada região espectral esta relacionada a dois ambientes diferentes ao redor do Cu(II). A nossa interpretação é suportada pela análise quantitativa das regiões δ_{OCN} e ν_{metil} , onde um valor igual a 6 foi encontrado para $n_{\text{DMF-Cu}}$, nos levando a propor a existência de duas ligações axiais maiores que outras quatro equatoriais em um octaedro. Adicionalmente, o “downshift” da vibração ν_{CO} (-31 cm^{-1}) e o “upshift” do modo δ_{OCN} ($+8$ e $+43 \text{ cm}^{-1}$) sugerem que uma estrutura iônica, cujo átomo de oxigênio é o sítio de coordenação, é a espécie majoritária de DMF e tal resultado está de acordo com informações da literatura obtidas por outras técnicas de caracterização. A maior contribuição covalente no complexo de Cu(II)-DMF, quando comparado aquele contendo Li(I), parece ter um papel importante para a ausência de pares iônicos separados por camadas do solvente e pares iônicos de contato nessas soluções.

A formação preferencial de $[\text{Cu}(\text{NMF})_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{DMF})_6]^{2+}$ e $[\text{Cu}(\text{FA})_6]^{2+}$, como complexos quadrático planar e octaédricos distorcidos, tem sido bem elucidada pelas técnicas de IV, Raman e UV-Vis-NIR. As informações estruturais obtidas a partir dos dados em solução serão úteis para futuras investigações desses sistemas na presença de água.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALÍA, J.M.; EDWARDS, H.G.M. Ion solvation and ion association in lithium trifluoromethanesulfonate solutions in three aprotic solvents. An FT-Raman spectroscopic study. **Vib. Spectrosc.**, v. 24, p. 185-200, 2000.

BAKÓ, I.; MEGYES T.; BALINT, S.; CHIHAI, V.; BELLISSENT-FUNEL, M.C.; KRIENKE, H.; KOPF, A.; SUH, S.H. Hydrogen bonded network properties in liquid formamide. **J. Chem. Phys.**, v. 132, p. 145061-145067, 2010.

BARRIOS, A.M.; LIPPARD, S.J. Interaction of Urea with a Hydroxide-Bridged Dinuclear Nickel Center: An Alternative Model for the Mechanism of Urease. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 122, n. 38, p. 9172-9177, 2000.

BASCH, H.; HOZ, S. Resonance in formamide: resolution of contending models. **Chem. Phys. Lett.**, v. 294, p. 117-125, 1998.

BRAUNS, E.B.; MEIER, R.J. Issues in curve fitting vibrational spectra: Band shape justification and the influence of background correction. **Vib. Spectrosc.**, v. 49, p. 303-304, 2009.

BRUCE, P.Y. **Organic Chemistry**. 6ª edição. Minnesota: Pearson Prentice Hall, 2011.

CAMPOS, T.B.C.; SILVA, E.F.; ALVES, W.A. A Raman study on the coordination sites and stability of the $[Al(\text{formamide})_5]Cl_3$ complex. **Vib. Spectrosc.**, v. 65, p. 24-27, 2013.

CHIN, J. Developing Artificial Hydrolytic Metalloenzymes by a Unified Mechanistic Approach. **Acc. Chem. Res.**, v. 24, p. 145-152, 1991.

CHIN, J.; JUBIAN, V.; MREJEN, K. Catalytic Hydrolysis of Amides at Neutral pH. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, p. 1326-1328, 1990.

CORDEIRO, J.M.M.; CORDEIRO, M.A.M; BÔSSO, A.R.S.A., POLITI, J.R.S. Theoretical studies on the stability of N-methylformamide in both liquid and gas phases. **Chem. Phys. Lett.**, v. 423, p. 67-70, 2006.

DURGAPRASAD, G., SATHYANARAYANA, D.N.; PATEL, C.C. Infrared Spectra and the Normal Vibrations of N,N-Dimethylformamide and N,N-Dimethylthioformamide. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 44, n. 2, p. 316-322, 1971.

FERRARO, J.R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C.W. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2nd edition. California:Academic Press, 2003.

FREIRE, A.I.; ALVES, W.A. Using vibrational and electronic spectroscopies to investigate different complexes in the formamide/nickel chloride system. **Spectrochim. Acta A**, v. 89, p. 259-263, 2012.

FROLOVA, E.A.; ORLOVA, V.T., DANILOV, V.P. Copper Nitrate–Formamide–Water System at 25°C. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v. 56, n. 11, p.1812-1815, 2011.

GORB, L.; ASENSIO, A.; TUNON, I.; LOPEZ, M.F.R. The Mechanism of Formamide Hydrolysis in Water from Ab Initio Calculations and Simulations. **Chem. – A Euro.J.**, v. 11, p. 6743-6753, 2005.

GRANT, K.B.; KASSAI, M. Major Advances in the Hydrolysis of Peptides and Proteins by Metal Ions and Complexes. **Current Org. Chem.**, v. 10, n. 9, p. 1035-1049, 2006.

HAMMAMI, F.; NARS, J.; OUMEZZINE, M.; CORTES, R. H-bonding in liquid N-methylformamide as studied by X-ray. **Biomol. Eng.**, v. 19, p. 201-205, 2002.

HARRIS, D.C.; BERTOLUCCI, M.D. **Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy**. New York: Dover Publications, 1989

HEADLEY, A.D.; NAM, J. A theoretical analysis of substituted formamide conformers. **J. Mol. Struct.**, v. 589-590, p. 423-429, 2002.

HUHEEY, J.E.; KEITER, E.A.; KEITER, R.L. **Principles of Structure and Reactivity**. 4th edition. Nova York: Harper Collins College Publishers, 1993.

JAMES, D.W.; MAYES, R.E.; Ion-Ion-Solvent Interactions in Solution. 8. Spectroscopic Studies of the Lithium Perchlorate/N,N-Dimethylformamide System. **J. Phys. Chem.**, v. 88, n. 3, p. 637-642, 1984.

JAO, T.C.; SCOTT, I. The vibrational spectra of amides – Dimethylformamide. **J. Mol. Spectrosc.**, v. 92, p. 1-17, 1982.

KAHNE, D.; STILL, W.C. Hydrolysis of a Peptide Bond in Neutral Water. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 110, n. 22, p. 7529-7535, 1988.

KAMEI, H. Nuclear Magnetic Double-resonance Study of the Hindered Internal Rotation in Formamide. **Bull. Chem. Soc.**, v. 41, n. 10, p. 2269-2273, 1968.

KAMINSKAIA, N.V.; KOSTIC, N.M. Kinetics and Mechanism of Urea Hydrolysis Catalyzed by Palladium(II) Complexes. **Inorg. Chem.**, v. 36, p. 5917-5926, 1997.

KANG, Y.K.; PARK, H.S. Internal rotation about the C–N bond of amides. **J. Mol. Struct.**, v. 676, p. 171-176, 2004.

KING, S.T. Infrared Study of the NH₂ “Inversion” Vibration of Formamide in the Vapor Phase and in Argon Matrix. **J. Phys. Chem.**, v. 75, n. 3, p. 405-410, 1971.

KONRAT, R.; STERCK, H. ¹³C NMR Relaxation and Molecular Dynamics. Overall Movement and Internal Rotation of Methyl Groups in N,N-Dimethylformamide. **J. Phys. Chem.**, v. 94, n. 4, p. 1291-1293, 1990.

KROLL, H. The Participation of Heavy Metal Ions in the Hydrolysis of Amino Acid Esters. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 74, n. 8, p. 2036-2039, 1952.

LUDWIG, R.; WEINHOLD, F.; FARRAR, T.C. Experimental and theoretical studies of hydrogen bonding in neat, liquid formamide. **J. Chem. Phys.**, v. 102, n. 13, p. 5118-5125, 1995.

MACKAY, A.R.; POZIOMEK, E.J.; Preparation and Properties of Metal(II) Complexes of N-Methylformamide. **Inorg. Chem.**, v. 7, p. 1454-1457, 1968.

MALASK, P.; SCZEPANSKI, J.J.; PARVEZ, M. Complexation through Nitrogen in Copper and Nickel Complexes of Substituted Ureas. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 113, n. 3, p. 1062-1063, 1991.

MCMURRY, J. **Organic Chemistry**. 5th edition. California: Brookes and Cole, 2000.

MEIER, R.J. On art and science in curve-fitting vibrational spectra. **Vib. Spectrosc.**, v. 39, p. 266-269, 2005.

MESSLER, G. L.; TARR, D. A. **Inorganic Chemistry**. 3rd edition. Minnesota: Pearson Prentice Hall, 2003.

MIYAZAWA, T.; SHIMANOUCI, T.; MIZUSHIMA, S. Characteristic Infrared Bands of Monosubstituted Amides. **J. Chem. Phys.**, v. 24, n. 2, p. 408-418, 1956.

MORTENSEN, A.; NIELSEN, O.F.; YARWOOD, J.; SHELLEY, V. Vibrational Spectra of Mixtures of Isotopomers of Formamide. Anomalies in the Carbonyl Stretching Region. **J. Phys. Chem.**, v. 98, n. 20, p. 5221-5226, 1994.

NANDINI, G.; SATHYANARAYANA, D.N. Ab initio studies of geometry and vibrational spectra of N-methylformamide and N-methylacetamide. **J. Mol. Struct.**, v. 579, p. 1-9, 2002.

NIELSEN, O.F.; LUND, P.A.; PRAESTGAARD, E. Hydrogen bonding in liquid formamide. A low frequency Raman study. **J. Chem. Phys.**, v. 77, p. 3878-3883, 1982.

NIELSEN, O.F. Hydrogen Bonding in Liquid Amides Studied by Low Frequency Raman Spectroscopy. **J. Mol. Struct.**, v. 175, p. 251-256, 1988.

OHTAKI, H.; KATAYAMA, N.; OZUTSUMI, K.; RADNAI, T. The structure of liquid formamide studied by means of X-ray diffraction and NMR at high temperatures and high pressures. **J. Mol. Liq.**, v. 88, p.109-120, 2000.

OZUTSUMI, K.; ISHIGURO, S.; OHTAKI, H. Solvation Structure of Copper (II) Ion in N,N-Dimethylformamide and N,N-Dimethylformamide-Acetonitrile Mixtures Determined by the X-Ray Diffraction Method, **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 61, p. 945-951, 1988.

OZUTSUMI, K.; KOIDE, M.; SUZUKI, H.; ISHIGURO, S. Solvation Structure of Divalent Transition-Metal Ions in N,N-Dimethylformamide and N,N-Dimethylacetamide. **J. Phys. Chem.**, v. 97, p. 500-502, 1993.

PEREIRA, L.M.; ALVES W.A. Solute–solvent interactions in formamide and zinc chloride solutions: An investigation by Raman spectroscopy. **Vib. Spectrosc.**, v. 56, p. 250-254, 2011.

POWELL, D.B.; WOOLLINS, A. Vibrational spectra of metal formamide complexes. **Spectrochim. Acta**, v. 41, n.9, p. 1023-1033, 1985.

PRESS, W.G.; FLANNERY, B.P.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING, W.T. **Numerical Recipes in C, the Art of Scientific Computing**. 2nd edition. New York: Cambridge University Press, 1988.

PUHOVSKI, Y.P.; SAFONOVA, L.P.; RODE, B.M. Molecular dynamics simulations of a liquid formamide and N,N-Dimethylformamide with new quantum mechanical potential. **J. Mol. Liq.**, v. 103-104, p. 15-31, 2003.

REBELO, J.; AUERBACH, G.; BARDER, G.; BRANCHER, A.; NAR, H.; HOSL, C.; SCHRAMEK, N.; KAISER, J.; BACHER, A.; HUBER, R.; FISHER, M. Biosynthesis of Pteridines. Reaction Mechanism of GTP Cyclohydrolase I. **J. Mol. Biol.**, v. 326, p. 503-516, 2003.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2ª edição. São Paulo: Editora UNESP, 2008.

SANO, M.; MAURO, T.; YAMATERA, H.; Structural determination of solvated copper species in formamide solution by EXAFS. **J. Chem. Phys.**, v. 89, n. 2, p. 1185-1187, 1988.

SAYRE, L.M. Metal Ion Catalysis of Amide Hydrolysis. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 108, n. 7, p. 1632-1635, 1986.

SHIN, S. KURAWAKI, A.; HAMADA, Y.; SHINYA, K.; OHNO, K.; TOHARA, A.; SATO, M. Conformational behavior of N-methylformamide in the gas, matrix, and solution states as revealed by IR and NMR spectroscopic measurements and by theoretical calculations. **J. Mol. Struct.**, v. 791, p. 30-40, 2006.

SIGEL, H.; MARTIN, R.B. Coordinating properties of the amide bond. Stability and structure of metal ion complexes of peptides and related ligands. **Chem. Rev.**, v. 82, p. 385-426, 1982.

SILVA, E.F.; ALVES, W.A.; Vibrational study on the solvates formed during interactions of amide with alkaline earth metal ions. **Vib. Spectrosc.**, v. 63, p. 264-267, 2012.

SLEBOCKA-TILK, H.; SAURIOL, F.; MONETTE, M.; BROWN, R.S.; Aspects of the hydrolysis of formamide: revisitation of the water reaction and determination of the solvent deuterium kinetic isotope effect in base. **Can. J. Chem.**, v. 80, n. 10, p. 1343-1350, 2002.

TORII, H.; TASUMI, M. Intermolecular Hydrogen Bonding and Low-Wave-Number Vibrational Spectra of Formamide, N-Methylformamide, and N-Methylacetamide in the Liquid State. **Inter. J. Quant. Chem.**, v. 70, p. 241-252, 1998.

TORII, H.; TASUMI, M. Low-Wavenumber Vibrational Dynamics of Liquid Formamide and N-Methylformamide: Molecular Dynamics and Instantaneous Normal Mode Analysis. **J. Phys. Chem. A**, v. 104, n. 18, p. 4174-4181, 2000.

TUKHVATULLIN, F.H.; PORGORELOV, V.E.; TASHKENBAEV, U.N.; JUMABOEV, A.; HUSHVAKTOV, H.; SEIT-ENON, M.; OSMANOV, S.A. Intermolecular interaction in liquid dimethylformamide and its manifestation in Raman spectra. **J. Raman Spectrosc.**, v. 34, p. 813-818, 2003.

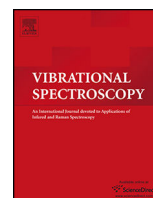
UMEBAYASHI, Y.; MATSUMOTO, K.; WATANABE, M.; ISHIGURO, S. Individual solvation number of first-row transition metal(II) ions in solvent mixtures of N,N-dimethylformamide and N,N-dimethylacetamide - Solvation steric effect. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 3, p. 5475-5481, 2001.

YASHONATH, S.; RAO, C.N.R. Structure and dynamics of polar liquids: A molecular dynamics investigation of N,N-dimethylformamide. **Chem. Phys.**, v. 155, p. 351-356, 1991.

WAGHORNE, W.E.; RUBALCAVA, H. Infrared Spectroscopic Study of the Effects of Different Cations on N,N-Dimethylacetamide and Fully Deuterated N,N-Dimethylformamide. **J. Chem. Soc., Faraday Trans I**, v. 78, p. 1199-1207, 1982.

WATSON, A.A.; FAIRLIE, D.P. Ammonia and Carbon Dioxide from Urea. A Multinuclear NMR Study of the Activation of Urea by Platinum(II). **Inorg. Chem.**, v. 34, p. 3087-3092, 1995.

7. ANEXOS



Vibrational and electronic studies on interactions of Cu (II) with protic amides: Structural aspects of biological importance



Aaron I. Freire, Wagner A. Alves*

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68563, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 January 2014

Received in revised form 15 April 2014

Accepted 16 April 2014

Available online 9 May 2014

Keywords:

Raman spectra

IR spectra

UV–Vis–NIR spectra

Protic amides

Copper perchlorate

ABSTRACT

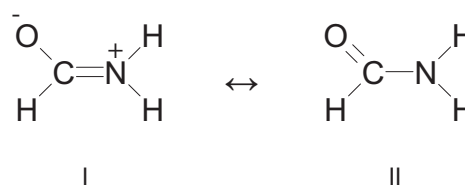
Raman, IR and UV–Vis–NIR experiments of formamide (FA), *N*-methylformamide (NMF) and their solutions with copper perchlorate at different compositions were carried out. The downshift of the ν_{CO} mode and the upshift of the ν_{CN} vibration have been observed for both amides and suggest that an ionic structure is stabilized by Cu (II). The quantitative Raman study at the ν_{CN} region reveals that six FA molecules are coordinated to Cu (II) while four NMF molecules are around the metal ion. The data are complemented by information at the region characteristic of the metal–ligand vibrations, which evidences coordination through the O atom. The spectral changes observed at the ν_{CN} region have been then combined to the electronic data and show that $[\text{Cu}(\text{FA})_6]^{2+}$ and $[\text{Cu}(\text{NMF})_4]^{2+}$ are described as distorted octahedral and square planar complexes.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Metal–amide interactions are related to the catalytic potential of some complexes toward peptide bond hydrolysis and the understanding of these interactions may help us to better interpret systems involving metalloenzymes [1]. For instance, the formation of an ionic intermediate, which is considered as the active amide species for catalysis [2], seems to be dependent on the kind of metal ion. We have been taking advantage of this by using formamide (FA), which is the simplest molecule exhibiting a peptide bond, and some biologically important ions. The interactions present in each system have been monitored by IR and Raman spectroscopies, which allowed obtaining information on the respective solvation structures [3–6]. Armed with all of these data, our group is now devoted to emphasize that the ν_{CO} and ν_{CN} modes of a simple protic amide may be useful in the prediction of the catalytic activity of some metals toward amide hydrolysis reactions and this is a pioneering work in the literature. For example, the addition of Zn and Ni (II) to FA leads to the stabilization of an ionic FA structure (I), which is characterized by a downshift of the ν_{CO} mode and an upshift of the ν_{CN} vibration. It is well known that such ions are the active sites of protease and urease enzymes, respectively, which catalyze the hydrolysis reaction of amides. On the other hand, upshifts of both ν_{CO} and ν_{CN} modes are observed in the pres-

ence of Ca (II) and Al (III), and suggest the formation of a chelating ring. Indeed, Al–O and Al–N vibrations are present in the Raman spectra and confirm the participation of both O and N atoms in the coordination process and stabilization of a neutral FA structure (II). So far, our results have indicated that these latter ions seem to be inactive for catalysis and such interpretation is also based on an important investigation performed by Maslak et al. [7], who have shown that the chelating effect is critical in these cases.



We have now extended the study to *N*-methylformamide (NMF), which is also a model for proteins and polypeptides [8], aiming at monitoring the trend exhibited at the ν_{CO} and ν_{CN} regions and define a spectral standard for these simple protic amides. Indeed, such amides represent an important class of compounds due to their high permittivity and strong electron-pair-donor and acceptor abilities [9], which are dominating factors for dissociation and solvation of ions. Additionally, it is worth achieving a better understanding on structural properties of amide complexes that may be related to kinetic aspects. For instance, Chin et al. [2] have reported that the catalyzed hydrolysis of FA is faster than of NMF when a *cis*-diaqua Cu (II) complex is added at neutral pH.

* Corresponding author. Tel.: +55 21 3938 7241; fax: +55 21 3938 7241.
E-mail address: wagner@iq.ufrj.br (W.A. Alves).

Due to its biological importance and catalytic activity toward amide hydrolysis reactions, Cu (II) will be useful to validate our prediction from IR and Raman spectra. Regarding that amide solutions containing this ion exhibit different shade of blue, UV–Vis–NIR spectra have been also recorded and may help us in the interpretation of the solvation structures.

We present in this paper vibrational and electronic investigations on interactions of Cu (II) with FA and NMF, and the objectives are to (i) accompany the spectral behavior exhibited at the ν_{CO} and ν_{CN} regions of both amides and compare it with our previous studies; (ii) obtain the average number of FA and NMF molecules in the inner-sphere of Cu (II); (iii) determine what coordination sites are involved in the interaction with this ion by means of the changes observed at the ν_{CO} and ν_{CN} modes as well as at the region characteristic of the metal–ligand vibrations; (iv) correlate the UV–Vis–NIR data to those determined from the IR and Raman spectra in order to better describe the structure of the complexes.

2. Experimental methods

2.1. Reactants and sample preparations

FA (Vetec) and NMF (Sigma–Aldrich) were distilled under reduced pressure, discarding the first and last portions of distillate. Copper (II) perchlorate hexahydrate (Sigma–Aldrich) was used without any additional purification. Solutions were prepared by weight, and concentrations are expressed as molalities (mol kg^{-1}).

2.2. Instrumental details

Vibrational data were obtained from Bruker spectrometers. IR spectra were acquired on an FT-IR equipment, model Vertex 70, using NaCl windows. Raman spectra were recorded on a SENTERRA dispersive Raman microscope, equipped with a thermoelectrically cooled CCD detector and a long working-length objective (20 \times lens). The 532 nm line of a diode laser was used as Raman excitation source in 180 $^\circ$ scattering geometry and the acquisition time for each spectrum was 60 s per window. The solutions were inserted in RMN tubes and the spectra were carried out at the temperature of 20 ± 2 $^\circ\text{C}$, by using laser power equal to 20 mW. Both Raman and IR spectra were obtained with 4 cm^{-1} resolution. Electronic spectra were acquired on a Perkin Elmer UV–Vis–NIR Lambda 950 double beam spectrophotometer and the samples were inserted in standard size quartz cuvettes.

2.3. Spectral analysis

Each spectrum was normalized by dividing the experimental data points by the most intense peak height value. The curve-fitting analysis was done using OMNIC 7.3 software, which is suited for determining multiple components under the experimental envelope. For example, the individual components are very well supported by analogy with the pure solvent spectra with regard to the number, half height bandwidths, relative positions and intensities. Each component was fitted by a systematic series of manual adjustment of band parameters until contours in spectra of several different solutions were matched by changing only the height of the components and ending with computer refinement within the constraints of the established information. During the fitting each component was considered to be a Voigt function, which provided the best result [10,11].

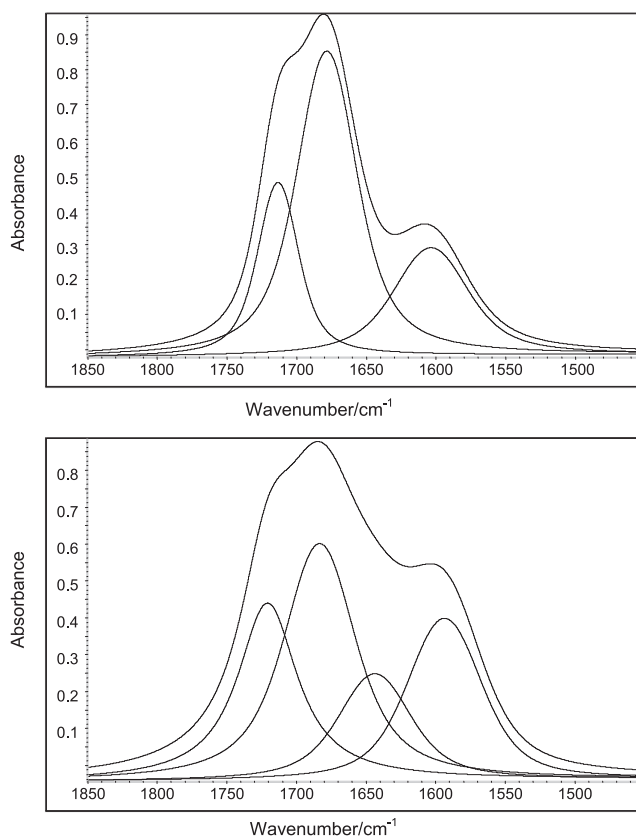


Fig. 1. IR spectra of pure liquid FA (top) and its solution containing 1.0 molal copper perchlorate (bottom) at the ν_{CO} and δ_{HNH} regions.

3. Results and discussion

3.1. Vibrational investigation

Fig. 1 shows IR spectra of FA and an 1.0 molal $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ solution. At the ν_{CO} region, a new band is observed at 1640 cm^{-1} as the Cu (II) salt is added, besides the original FA bands at ~ 1720 and $\sim 1685 \text{ cm}^{-1}$ (H-bonded FA molecules in different environments) [12,13]. The downshift exhibited in this region is undoubtedly better observed from the IR data as compared to Raman ones (not shown) and this has been justified on the basis of the greater IR absorption cross-section [4,5]. There is still a band at 1595 cm^{-1} , which is present in the spectra of pure FA and its solution, and it is due to δ_{HNH} .

The positions of the bands observed in IR spectra for pure liquid NMF are in agreement with those reported by Nandini and Sathyanarayana [8], and our assignments are based on their vibrational analyses. Fig. 2 shows the ν_{CO} region of NMF and its solution containing 1.0 molal $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$. Again, a new component located on the lower wavenumber side, exactly at 1645 cm^{-1} , is observed in the IR spectrum of the solution along with the NMF bands, originally observed at ~ 1692 and $\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ (NMF molecules under the influence of different kinds of H-bond). Another 1543 cm^{-1} band is also present in both spectra and is attributed to δ_{HNC} .

The dependence on the salt concentration is shown in detail in Figs. 3 and 4. For the $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2/\text{FA}$ system (Fig. 3), as the salt concentration increases from 0.5 to 3.0 molal, new bands appear at 1378, 1351 and 1326 cm^{-1} and their intensities increase at the expense of the original FA bands, located at 1390 (δ_{CH}) and 1307 cm^{-1} (ν_{CN}). The former new band has been also observed for the ZnCl_2/FA and NiCl_2/FA systems, and it is assigned to the δ_{CH} mode of FA coordinated to Cu (II), whose vibration suffers influence of the electronic

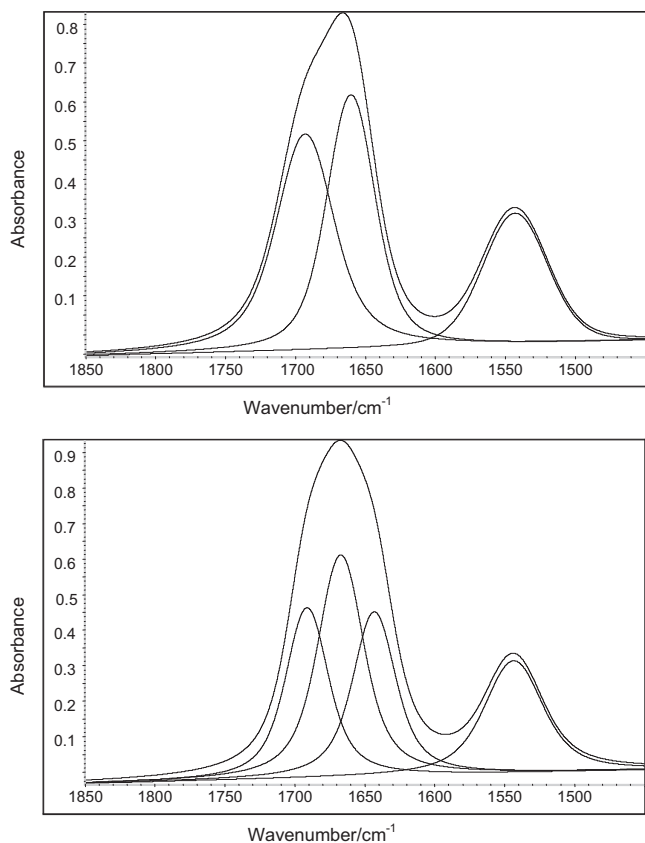


Fig. 2. IR spectra of pure liquid NMF (top) and an 1.0 molal copper perchlorate solution (bottom) at the ν_{CO} and δ_{HNH} regions.

delocalization on the FA structure (I) [3,4]. The bands at 1351 and 1326 cm^{-1} are attributed to the ν_{CN} mode of coordinated FA, but in an environment where some solvent molecules are bound more strongly than others to the copper ion. At this point, it is worth stressing that only one new band was observed in this region for the systems containing Zn^{2+} (d^{10}) and Ni^{2+} (d^8). On the other hand, Cu^{2+} (d^9) forms several distorted complexes and so our interpretation for the appearance of these two bands seems to be pertinent. Concerning the $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2/\text{NMF}$ system (Fig. 4), a new band at 1273 cm^{-1} arises at the ν_{CN} region and its intensity increases at the expense of the 1247 cm^{-1} band (pure solvent) as the salt concentration goes from 0.5 to 1.2 molal (above panels). Similar behavior can be also observed at the δ_{OCN} region [9], where the original NMF band at 771 cm^{-1} is accompanied by another at 797 cm^{-1} (below panels). The presence of a unique band at each investigated region suggests that the environment around Cu (II) becomes different as FA molecules are replaced by NMF ones. However, the upshift of the ν_{CN} vibration as combined to the downshift of the ν_{CO} mode (Figs. 1 and 2) indicate that an ionic amide structure (I) seems to be stabilized by Cu (II) and this result is in line with the spectral behavior exhibited in the presence of Zn and Ni (II) [3,4]. Hence, we decided to determine the average number of amide molecules, $n_{\text{FA/NMF}}$, in the inner-sphere of this metal ion in order to distinguish the geometry of the complexes.

Due to the good relationship between the non-coordinated amide bands and the salt concentrations, $n_{\text{FA/NMF}}$ has been calculated from the resolved Raman spectra at the ν_{CN} region following the equations [3,4,9,14]

$$I_{\text{T}} = (I_o + I_i) = (1 - J_o/J_i)I_i + J_o c_{\text{FA/NMF}} \quad (1)$$

$$n_{\text{FA/NMF}} = I_i / (c_{\text{Cu}i}) \quad (2)$$

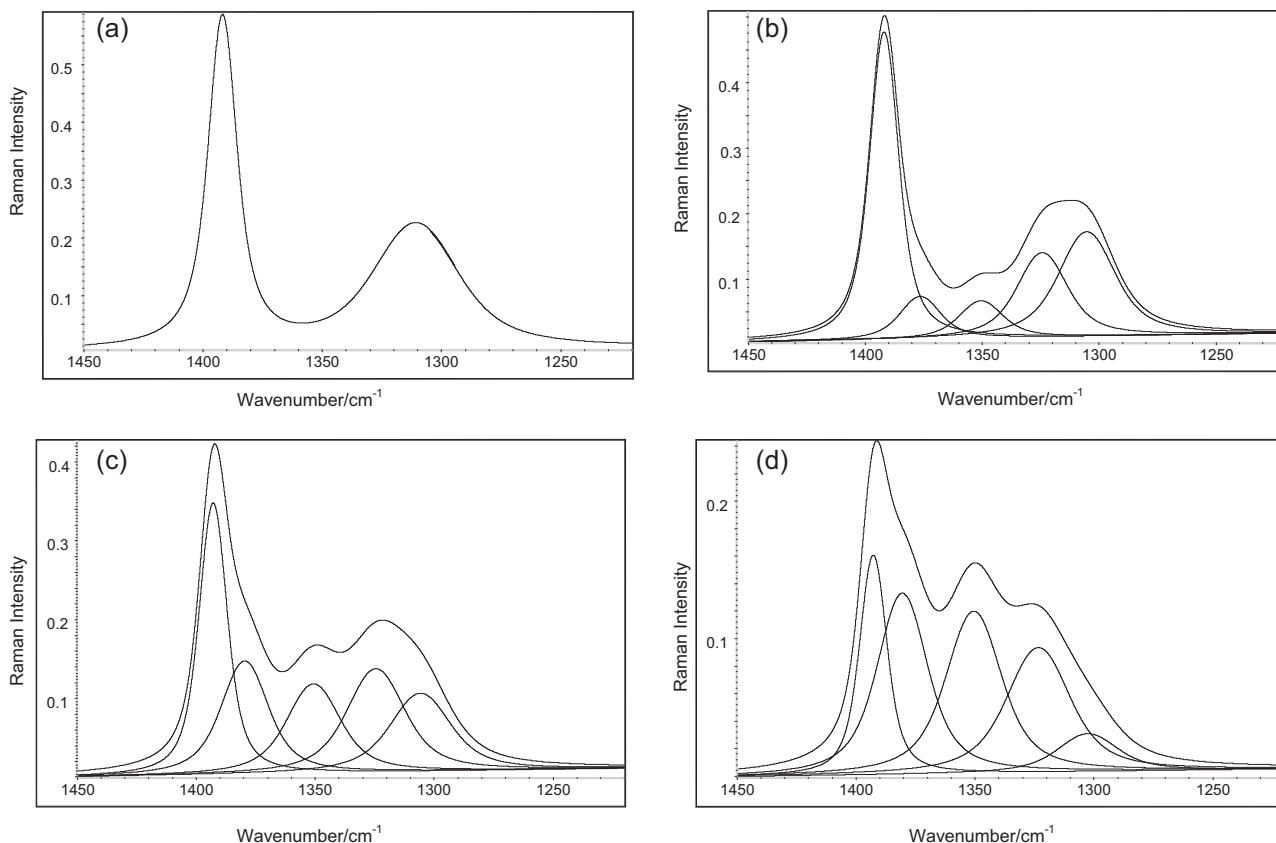


Fig. 3. Raman spectra of pure liquid FA and its copper perchlorate solutions at the ν_{CN} and δ_{CH} regions. Molal concentrations (mol kg^{-1}): (a) solvent; (b) 0.5; (c) 1.5; (d) 3.0.

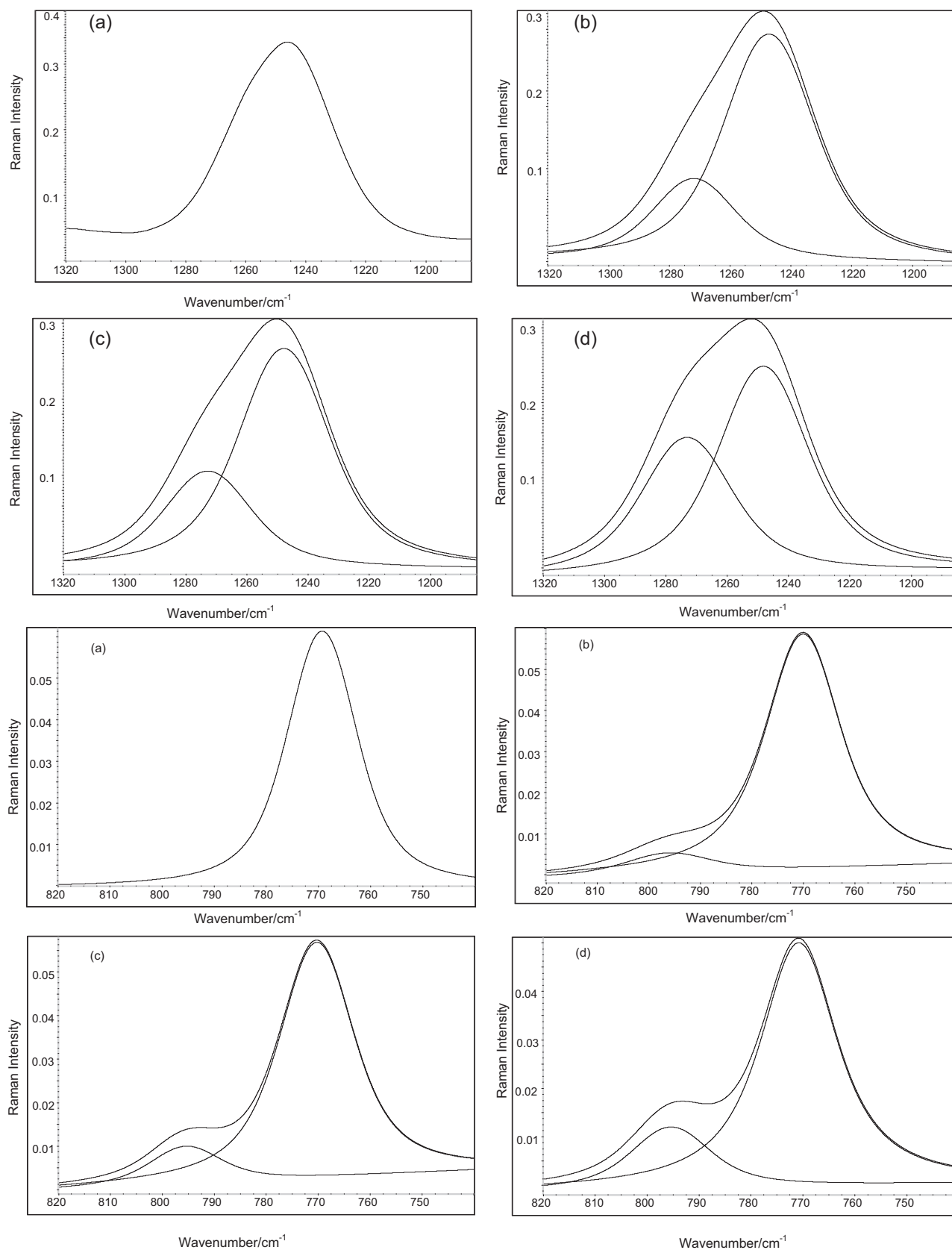


Fig. 4. Raman spectra of pure liquid NMF and its copper perchlorate solutions at the ν_{CN} (above panels) and δ_{CN} (below panels) regions. Molal concentrations (mol kg^{-1}): (a) solvent; (b) 0.5; (c) 0.7; (d) 1.2.

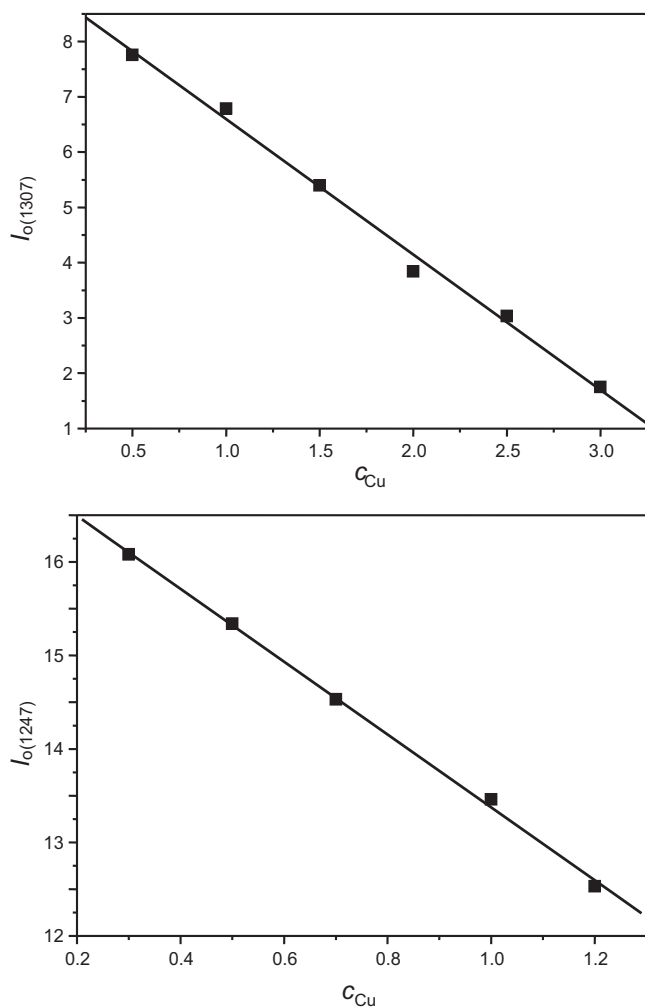


Fig. 5. Typical plot of I_0 against c_{Cu} for the ν_{CN} vibration of FA (top) and NMF (bottom).

where I_0 corresponds to the integrated intensities of the original amide bands and I_i stands for the integrated intensities of the new bands. J_0 and J_i are the specific intensities for each band. c_{Cu} and $c_{\text{FA/NMF}}$ are the total concentrations of the metal ion and solvents (practically constant on a molality scale). However, the Eqs. (1) and (2) can be still combined to give

$$I_0 = -n_{\text{FA/NMF}}J_0c_{\text{Cu}} + J_0c_{\text{FA/NMF}} \quad (3)$$

Thus, I_0 may change as a linear function of c_{Cu} as $I_0 = \alpha c_{\text{Cu}} + \beta$. Fig. 5 illustrates the plot of I_0 against c_{Cu} where a straight line with intercept $\beta = J_0c_{\text{FA/NMF}}$ ($J_0(\text{FA}) = 0.4$; $J_0(\text{NMF}) = 1.0$) and slope $\alpha = -n_{\text{FA/NMF}}J_0$ can be seen. Values of n_{FA} and n_{NMF} equal to 6 and 4 were found for Cu (II) in the presence of FA and NMF. It is worth mentioning that an identical value has been also determined by using the δ_{OCN} mode of NMF. Based on these data, one can observe that Cu (II) is surrounded by six FA molecules in an octahedral arrangement, which is very common for this ion [15]. Likely, two FA molecules along the axial axis are more weakly bound to the metal as compared to the others at the equatorial plane owing to the Jahn–Teller effect. As a result, two bands are observed at the ν_{CN} region, where the 1326 cm^{-1} band corresponds to the axially coordinated molecules and the band at 1351 cm^{-1} describes the molecules located at the equatorial positions. Our assignment is in full agreement with the investigation performed by Umebayashi et al. [16], who have attributed the bands at 670 and 704 cm^{-1} to *N,N*-dimethylformamide (DMF) molecules at the axial and

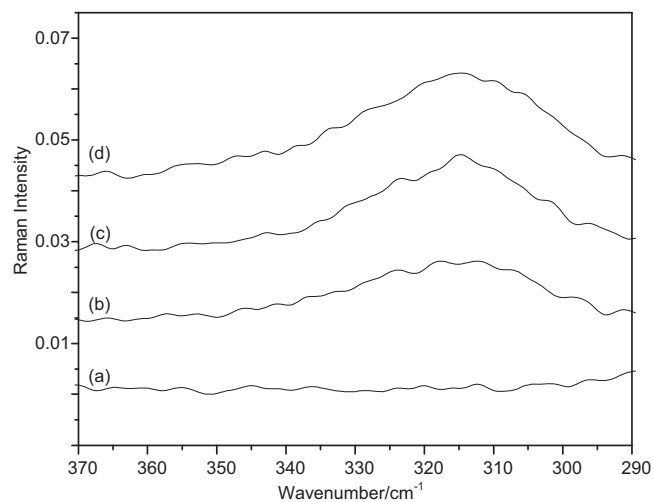


Fig. 6. Raman spectra of pure liquid FA and its copper perchlorate solutions at the region characteristic of the metal–ligand vibrations. Molal concentrations (mol kg^{-1}): (a) solvent; (b) 1.0; (c) 2.0; (d) 3.0.

equatorial positions of an octahedron, respectively. At that work, the δ_{OCN} vibration of DMF, which is a very sensitive mode, was used for curve-fitting analyses and the results showed excellent accordance with the metal–oxygen bond lengths determined by EXAFS. On the other hand, Sano et al. [17] employed this latter technique to study $\text{CuBr}_2\text{–LiBr}$ solutions in FA. They concluded that the main species in solution was $[\text{Cu}(\text{FA})_4]\text{Br}_2$, even though no information about its geometry was reported. Here, our vibrational analysis has revealed that Cu (II) forms a tetra-coordinate complex only when NMF is the solvent. Indeed, the appearance of one new band either at the ν_{CN} region or at the δ_{OCN} mode indicates that there are no significant differences in the inner-sphere of Cu (II). However, it is well known that coordination number 4 can be conveniently divided into tetrahedral and square planar geometries. Hence, we shall discuss such possibilities in another section.

The downshift of the ν_{CO} mode and the upshift of the ν_{CN} vibration observed for the investigated amides, in the presence of the Cu (II) salt, when combined with the values of $n_{\text{FA/NMF}}$ allow us to realize that the metal ion stabilizes an ionic amide structure (I), whose the only coordination site is the O atom. Nevertheless, in order to assure our vibrational prediction about the structure of these complexes, the region characterized by the metal–ligand vibrations has been also monitored. As can be seen in Fig. 6, the addition of salt to FA causes the appearance of a Raman band at $\sim 313\text{ cm}^{-1}$ and its intensity shows strong dependence on the concentration. Its position is characteristic of the Cu–O stretching vibration in FA complexes [18]. In contrast, the 390 cm^{-1} band, which is commonly reported for metal complexes containing NMF, has not been observed in the present work. A possible explanation could be related to $n_{\text{FA}} = 6$ and $n_{\text{NMF}} = 4$. That is, *d* orbital splitting in an octahedron (Δ_0) is commonly greater than in a square planar complex (Δ_{sq}) [15]. As a consequence, the perturbation caused by NMF to Cu (II) seems not to be able to yield a new band at this region.

3.2. Electronic investigation

Electronic spectra of the investigated amide complexes will be very useful for corroborating the IR and Raman data. Diluted $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ solutions exhibit colors varying from light to dark blue in the presence of NMF and FA, respectively. In fact, such change may be observed in Fig. 7, where the band of $[\text{Cu}(\text{FA})_6](\text{ClO}_4)_2$ has a small blueshift as compared to $[\text{Cu}(\text{NMF})_4](\text{ClO}_4)_2$ ($\lambda_{\text{max.}} = 800\text{ nm}$).

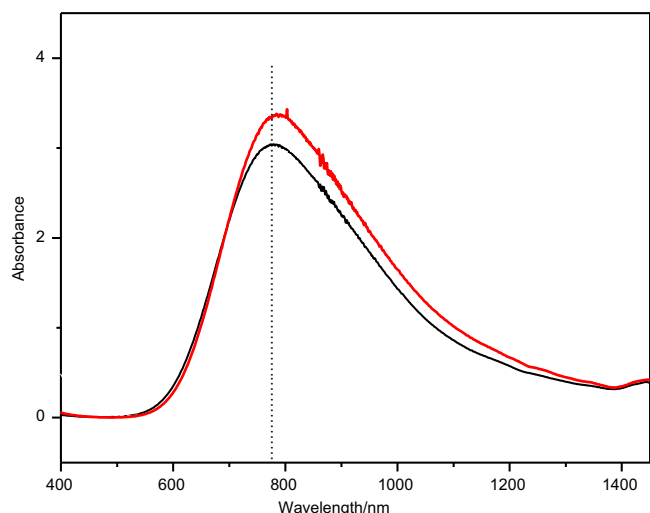


Fig. 7. UV-Vis-NIR spectra of FA (black) and NMF (red) solutions containing 0.1 molal copper perchlorate. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

At the same time, the intensity variation suggests a dipole transition moment change, which might be related to changing geometry. In particular, the NMF complex can exist either as a tetrahedron or a square planar structure. However, the former geometry would lead to the presence of only one symmetric band in the spectrum, as a result of the $t_2 \leftarrow e$ transition. In contrast, the asymmetry observed on the higher wavelength side indicates the occurring of $d-d$ transitions with energies so close to each one [15,19]. Therefore, the results obtained by electronic spectroscopy lead to the preferential formation of distorted octahedral ($b_{1g} \leftarrow a_{1g}$ (1) and $b_{1g} \leftarrow b_{2g}$ (2) transitions) and square planar ($b_{1g} \leftarrow b_{2g}$ (1) and $b_{1g} \leftarrow a_{1g}$ (2) transitions) complexes in solutions of FA and NMF, respectively, and assure our vibrational interpretation. The existence of square planar structures has been also reported by Mackay and Poziomek [20] for systems containing NMF.

4. Conclusions

Systems containing Cu (II) and simple protic amides have been good examples to validate our vibrational prediction on the catalytic activity of some metal ions toward hydrolysis reactions. The shifts observed for both ν_{CO} and ν_{CN} modes took place not only for FA, but also for NMF, which are commonly employed as models for

proteins and polypeptides. The spectral changes are in excellent agreement with our recent studies on systems containing Zn and Ni (II) [3,4], which are active sites of protease and urease enzymes. The catalytic potential of divalent transition metal ions, due to the stabilization of an ionic FA structure (I), seems to be related to their ionic radii, which are so close to each other (Coordination Number (CN) = 6) and follow the order Ni (~ 83 pm) < Cu (~ 87 pm) < Zn (~ 88 pm). At this work, one can observe that an ionic NMF structure is also stabilized by Cu (II), but the complex has CN = 4, which leads to a value of radius around 76 pm. Perhaps its smaller size at this case explains why the catalyzed hydrolysis of FA is faster than of NMF in the presence of Cu (II) [2].

The preferential formation of $[Cu(FA)_6]^{2+}$ and $[Cu(NMF)_4]^{2+}$ as distorted octahedral and square planar complexes has been very well elucidated by the IR, Raman and UV-Vis-NIR techniques. In addition, our results demonstrate how much is important to extract the maximum of microscopic information from data in solution that often need to be complemented by investigations in the solid state.

Acknowledgment

The authors thank Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC) for the Raman facilities.

References

- [1] J. Rebelo, G. Auerbach, G. Bader, A. Bracher, H. Nar, C. Hösl, N. Schramek, J. Kaiser, A. Bacher, R. Huber, M. Fisher, *J. Mol. Biol.* 326 (2003) 503.
- [2] J. Chin, V. Jubian, K. Mrejen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1990) 1326.
- [3] L.M. Pereira, W.A. Alves, *Vib. Spectrosc.* 56 (2011) 250.
- [4] A.I. Freire, W.A. Alves, *Spectrochim. Acta A* 89 (2012) 259.
- [5] E.F. Silva, W.A. Alves, *Vib. Spectrosc.* 62 (2012) 264.
- [6] T.B.C. Campos, E.F. Silva, W.A. Alves, *Vib. Spectrosc.* 65 (2013) 24.
- [7] P. Maslak, J.J. Szczepanski, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 1062.
- [8] G. Nandini, D.N. Sathyanarayana, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 579 (2002) 1.
- [9] K. Fujii, T. Kumai, T. Takamuku, Y. Umabayashi, S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 1798.
- [10] F.S.F. Jacinto, L.J.A. Siqueira, W.A. Alves, *J. Raman Spectrosc.* 40 (2009) 1585.
- [11] S.K. Srivastava, S. Schlücker, W.A. Alves, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 1424.
- [12] A. Mortensen, O.F. Nielsen, J. Yarwood, V. Shelley, *Vib. Spectrosc.* 8 (1994) 37.
- [13] A. Mortensen, O.F. Nielsen, J. Yarwood, V. Shelley, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5221.
- [14] Y. Umabayashi, K. Matsumoto, M. Watanabe, K. Katoh, S. Ishiguro, *Anal. Sci.* 17 (2001) 323.
- [15] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, Harper Collins College, New York, 1993.
- [16] Y. Umabayashi, K. Matsumoto, M. Watanabe, S. Ishiguro, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 5475.
- [17] M. Sano, T. Maruo, H. Yamatera, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 1185.
- [18] D.B. Powell, A. Woollins, *Spectrochim. Acta A* 41 (1985) 1023.
- [19] G.L. Miessler, D.A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, 1991.
- [20] R.A. Mackay, E.J. Poziomek, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1454.

A purely vibrational insight on the tetragonal distortion of $[\text{Cu}(\text{DMF})_6]^{2+}$ 

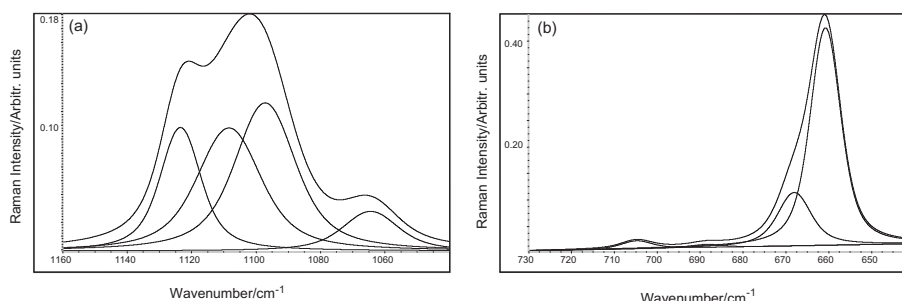
Aaron I. Freire, Wagner A. Alves*

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68563, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brazil

HIGHLIGHTS

- Spectral changes at the ν_{methyl} and δ_{OCN} regions of DMF, in the presence of copper perchlorate, were reported.
- Two new bands in each spectral region are observed.
- There are 6 DMF molecules per Cu(II) in the first solvation sphere.
- Two axial bonds are longer than four equatorial ones in the $[\text{Cu}(\text{DMF})_6]^{2+}$ complex.
- The complex is not affected by the counter-ion.

GRAPHICAL ABSTRACT

Curve-fitting analyses for a 1.0 mol kg⁻¹ Cu(ClO₄)₂/DMF solution at the ν_{methyl} (a) and δ_{OCN} (b) regions.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 February 2014

Received in revised form 3 July 2014

Accepted 29 July 2014

Available online 9 August 2014

Keywords:

Raman spectra

DMF

Copper perchlorate

Solution

ABSTRACT

Raman spectra of *N,N*-dimethylformamide (DMF) solutions containing copper perchlorate at different compositions have been recorded. The spectral changes exhibited at the ν_{methyl} region of DMF, in the presence of the Cu(II) salt, were reported for the first time. A correlation with the δ_{OCN} region is made. The quantitative Raman analysis performed at the ν_{methyl} region allowed the determination of an average number of 6 DMF molecules per Cu(II) in the first solvation shell. This value as combined to the spectral variations observed in both regions of DMF allow us to propose the existence of axial bond lengths longer than equatorial ones in the octahedron. The spectra also reveal that the counter-ion is not capable of affecting the stability of the $[\text{Cu}(\text{DMF})_6]^{2+}$ complex for the whole investigated concentration range.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

Introduction

Vibrational spectroscopy has been employed by our research group for a long time aiming at describing the solvation structures in metal–amide interaction processes [1–10]. More recently, we have reported that the shifts observed for the ν_{CO} and ν_{CN} modes of simple protic amides may be used to indicate what sites are involved in the coordination to the metal [6–10]. So far, the shifts have confirmed the catalytic activity of some metal ions (Zn, Ni and Cu(II)) and may be useful in the prediction of others toward hydrolysis reactions. Undoubtedly, the understanding of the involved mechanisms will help us to better interpret systems containing

proteins and polypeptides. In contrast, *N,N*-dimethylformamide (DMF) cannot be used as a model due to the lack of the –CONH– group and the large contribution of the ν_{CN} mode to several bands, as very well documented by James and Mayes [11]. Thus, the participation of O, N or both atoms in the interaction to metals has been determined in solution from other spectroscopic techniques.

Solvation structures of some divalent transition-metal ions in DMF have been investigated by EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) and the data revealed the formation of six-coordinate complexes for all metals [12]. In addition, the axial Cu–O bond length is elongated as compared to the equatorial one and has been assigned to a tetragonal distortion of the $[\text{Cu}(\text{DMF})_6]^{2+}$ complex. At that work, the structural parameters were obtained from a 0.5 mol l⁻¹ salt solution so that the influence of the anion was not verified. From the vibrational point of view, the tetragonal

* Corresponding author. Tel./fax: +55 21 2562 7241.

E-mail address: wagner@iq.ufrj.br (W.A. Alves).

distortion may lead to the appearance of two bands of DMF coordinated to Cu(II). Indeed, the δ_{OCN} region shows additional bands as a Cu(II) salt is added to this solvent [13]. Curiously, new bands are also observed at this region in the presence of Li(I) and are described as molecules of DMF strongly and weakly bonded to the metal, as a consequence of not only solvated ions, but also ion-pairs which are formed in higher salt compositions and usually cause a distortion in the solvation sphere of the metal [11].

To the best of our knowledge, we then decided to carry out concentration-dependent Raman experiments for the $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2/\text{DMF}$ system at the CH_3 rocking region (r_{methyl}), which is a very sensitive vibration to changes in the environment, and correlate the spectral variations to those observed at the δ_{OCN} mode. The determination of the average number of DMF molecules in the inner-sphere of Cu(II), $n_{\text{DMF-Cu}}$, will be subsequently essential to assure the geometry around the metal. All information will be finally combined to the spectral profile exhibited at the Cl–O stretching region and so a better interpretation about the influence of the counter-ion on the solvate structures may be reached.

Methodology

Experimental methods

Reactants and sample preparations

DMF (Vetec) was distilled under reduced pressure, discarding the first and last portions of distillate. Copper (II) perchlorate hexahydrate (Sigma–Aldrich) was used without any additional purification. Solutions were prepared by weight, and concentrations are expressed as molalities (mol kg^{-1}).

Instrumental details

Raman spectra were recorded on a SENTERRA dispersive Raman microscope, equipped with a thermoelectrically-cooled CCD detector and a long working-length objective ($20\times$ lens). The 532 nm line of a diode laser was used as Raman excitation source in 180° scattering geometry and the acquisition time for each spectrum was 60 s per window. The solutions were inserted in RMN tubes and the spectra were carried out at the temperature of $20 \pm 2^\circ\text{C}$, with resolution of 4 cm^{-1} and laser power equal to 20 mW.

Raman spectral analysis

Each spectrum was normalized by dividing the experimental data points by the most intense peak height value. The curve-fitting analysis was done using OMNIC 7.3 software, which is suited for determining the multiple components under the experimental envelope. During the fitting of the Raman line profiles each component was considered to be a Voigt function, which provided the best result [14,15].

Results and discussion

Experimental investigation

The dependence of the salt concentration on the DMF bands is illustrated in Fig. 1 for the $1160\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ range. The bands at 1097 and 1064 cm^{-1} essentially contain the r_{methyl} vibrations of pure DMF [16]. The former has its intensity drastically reduced as the $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ concentration goes from 0.5 to 2.0 molal. Concomitantly, two new bands at 1109 and 1124 cm^{-1} arise in the spectra and their intensities grow with increasing salt concentration. These two additional bands suggest the existence of an environment where some solvent molecules are bound more strongly than others to the copper ion. That is, the 1109 cm^{-1} band corresponds to a population of less affected DMF molecules while the 1124 cm^{-1} component reflects to the greater perturbation of Cu(II) to DMF

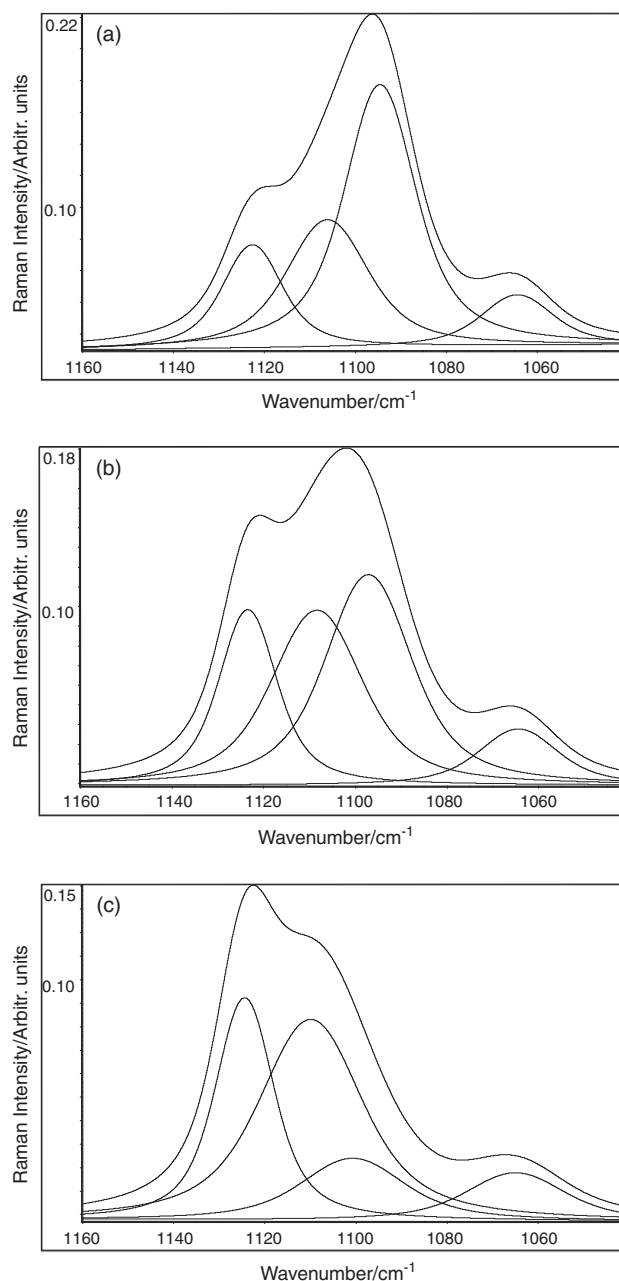


Fig. 1. Curve-fitting analyses for the $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2/\text{DMF}$ system at the r_{methyl} region. Molal concentrations: (a) 0.5; (b) 1.0 and (c) 2.0.

molecules. The r_{methyl} region has been also monitored by Alía and Edwards [17], who extracted only a new component from the experimental envelope in DMF solutions containing a Li(I) salt. Their result is in line with the formation of a tetra-coordinate complex where all bonds around the ion are equivalent.

Fig. 2 presents the spectral changes provoked by the Cu(II) salt to the δ_{OCN} mode of DMF. One can observe that two new bands at 669 and 704 cm^{-1} have their intensities increased at the expenses of the band originally observed at 661 cm^{-1} . Besides them, a fourth band at 690 cm^{-1} may be seen, but its intensity is too weak to be analytically useful. The new bands, which are sensitive to the salt concentration, also indicate the existence of solvent molecules in different environments and such result is in accordance to the spectral behavior exhibited at the r_{methyl} region. The same features were observed by Umebayashi et al. [13] at the δ_{OCN} region, but the relative intensities of the bands at 669 and 704 cm^{-1} are in

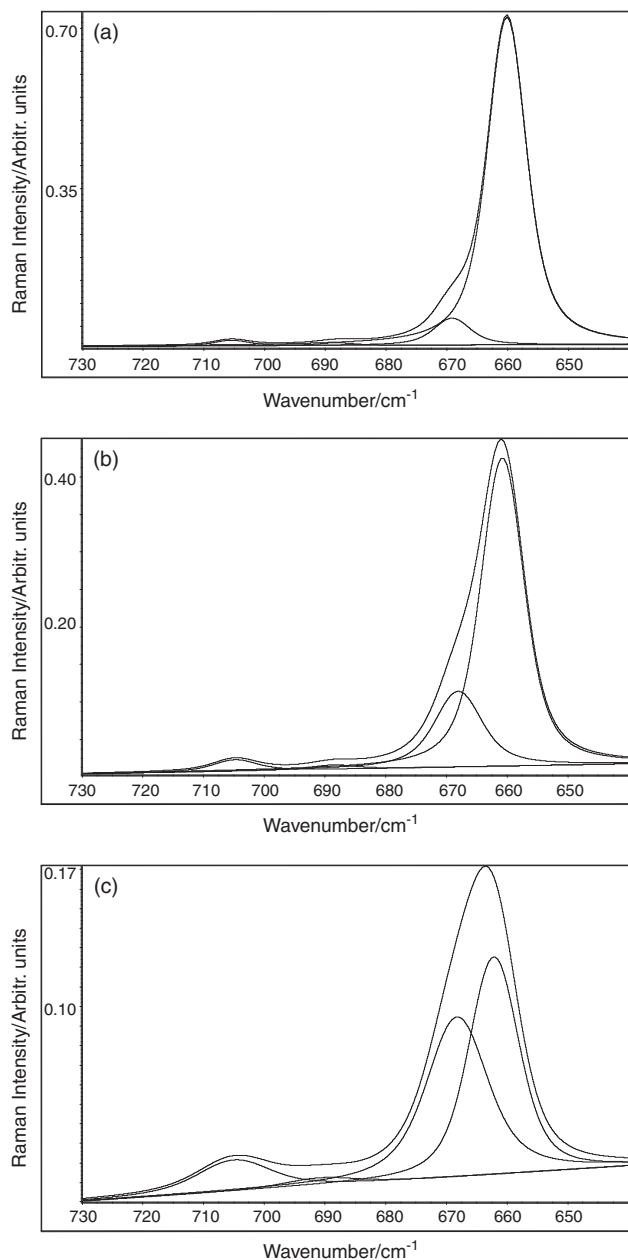


Fig. 2. Curve-fitting analyses for the $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2/\text{DMF}$ system at the δ_{OCN} region. Molal concentrations: (a) 0.5; (b) 1.0 and (c) 2.0.

disagreement with our results. Hence, in order to assure our assignment for the bound DMF bands, we have plotted the normalized integrated intensities of the bands at the ν_{methyl} region against those of the δ_{OCN} mode. As can be seen in Fig. 3, a good correlation between the bands of DMF weakly bound to the metal (a) is achieved and shows a very similar trend to that exhibited by the bands of DMF strongly bound to $\text{Cu}(\text{II})$ (b).

In the light of all these data, it would be now advisable to determine $n_{\text{DMF-Cu}}$ in order to check out if the solvation sphere of the metal suffers some distortion as the salt concentration is increased. In this way, such parameter has been calculated from the resolved Raman spectra at the ν_{methyl} region following the equation [9,10,18,19]

$$I_o = -n_{\text{DMF-Cu}}J_o c_{\text{Cu}} + J_o c_{\text{DMF}} \quad (1)$$

where I_o corresponds to the integrated intensity of the original band observed at 1097 cm^{-1} and J_o its specific intensity; c_{Cu} and c_{DMF} are

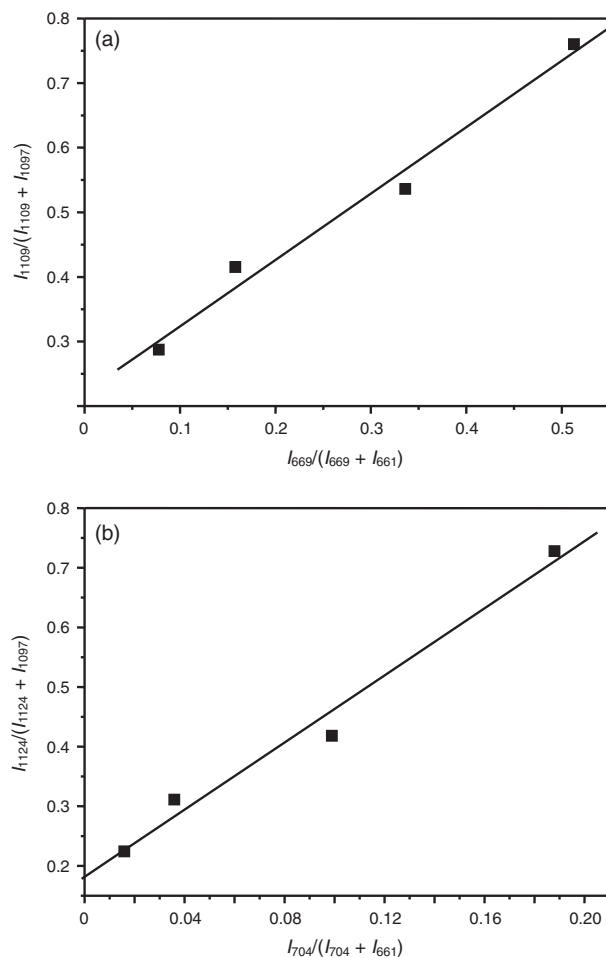


Fig. 3. Correlation between the normalized integrated intensities of the bands of DMF weakly bound to the metal (a) and DMF strongly bound to $\text{Cu}(\text{II})$ (b). Molal concentrations: 0.5; 1.0; 1.5; 2.0.

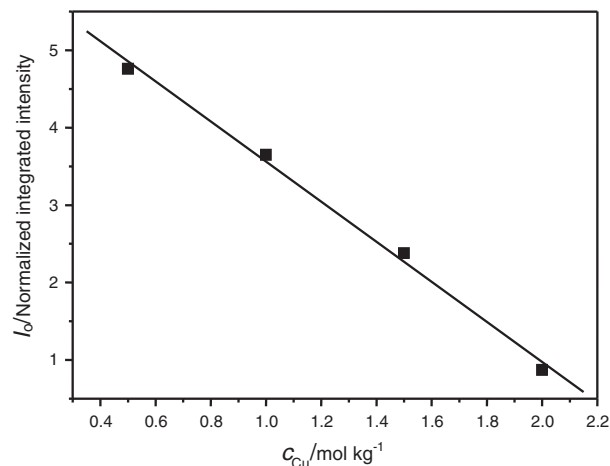


Fig. 4. Typical plot of I_o against c_{Cu} for the ν_{methyl} vibration of DMF.

the total concentrations of the metal ion and solvent (practically constant on a molality scale). Thus, I_o may change as a linear function of c_{Cu} as $I_o = \alpha c_{\text{Cu}} + \beta$. Fig. 4 illustrates the plot of I_o against c_{Cu} where a straight line with intercept $\beta = J_o c_{\text{DMF}}$ and slope $\alpha = -n_{\text{DMF-Cu}}J_o$ can be seen. A value of $n_{\text{DMF-Cu}}$ equal to 6 was found for the whole investigated concentration range. It is worth mentioning that an identical value has been also determined by using the

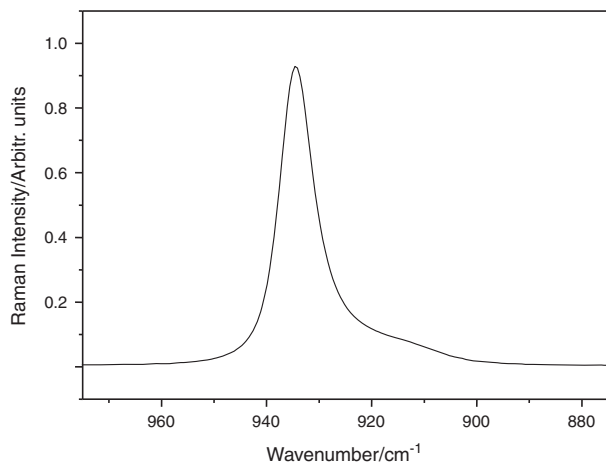


Fig. 5. Raman spectrum of a 2.0 molal $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2/\text{DMF}$ solution at the ν_1 region of ClO_4^- .

δ_{OCN} mode (not shown). This result as combined to the changes exhibited at the ν_{methyl} and δ_{OCN} regions allow us to realize that $\text{Cu}(\text{II})$ is surrounded by six DMF molecules in an octahedral arrangement, where likely two molecules along the axial axis are more weakly bound to the metal as compared to the others at the equatorial plane, owing to the Jahn–Teller effect. Our interpretation seems to be pertinent since only a new band has been observed either at the ν_{CN} region or at the δ_{OCN} mode of *N*-methylformamide (NMF) in the presence of this salt [10]. In that work, a solvation number equal to four was determined and is in excellent agreement with the formation of equivalent bonds at the equatorial plane.

The presence of six DMF molecules around $\text{Cu}(\text{II})$ indicates that the counter-ion is not able to replace solvent molecules in higher salt concentrations. However, ion pairs can be also formed in these solutions and cause an asymmetry in the inner-sphere of the metal ion, as reported in the literature for the $\text{LiClO}_4/\text{DMF}$ system [11]. Thus, the Raman spectrum of the most concentrated $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ solution was recorded at the $\text{Cl}-\text{O}$ stretching region and shows only an intense band at 932 cm^{-1} accompanied by a weak signal at 911 cm^{-1} (Fig. 5). These bands are well known in the literature and correspond to ν_1 and the first overtone of ν_2 of non-coordinated ClO_4^- , respectively. Hence, the presence of only these 2 bands confirms that the counter-ion cannot distort the solvation sphere of the metal ion since the bands at 939 and 945 cm^{-1} , which are assigned to solvent separated ion pairs and contact ion pairs, respectively, have not been observed in the spectrum. A comparison between our results and those reported for the system containing $\text{Li}(\text{I})$ [11] should be done at this point. In that study, a solvation number equal to four was found so that either a tetrahedral structure or a square planar one could be formed in those solutions. At the same time, the electrostatic interaction between Li^+ (alkali metal) and ClO_4^- is greater than that in the presence of Cu^{2+} (transition metal). This will lead to a greater distortion in the solvation sphere of $\text{Li}(\text{I})$ and as a consequence different kinds of ion pairs can

be seen in the spectra. On the other hand, it is well known that octahedral complexes are more stable [20] and so the interaction between $\text{Cu}(\text{II})$ and DMF is strong enough to avoid the perturbation of the counter-ion.

Conclusions

The spectral changes observed at the ν_{methyl} region of DMF, in the presence of a $\text{Cu}(\text{II})$ salt, have been reported for the first time in the literature and show good correlation with those exhibited at the δ_{OCN} region. This allows us to conclude that the existence of two new bands in each spectral region may be related to two different environments around $\text{Cu}(\text{II})$. Our interpretation finds support in the determination of $n_{\text{DMF}-\text{Cu}}$, where a value of 6 was found for this ion and leads us to propose that two axial bonds are longer than four equatorial ones in the octahedron. The $[\text{Cu}(\text{DMF})_6]^{2+}$ complex is stable for the whole investigated concentration range and such fact is confirmed by the presence of only free ClO_4^- bands in the spectrum. The covalent contribution in the complex seems to have an important role for the absence of solvent separated ion pairs and contact ion pairs in these solutions.

Acknowledgments

The authors thank Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC) for the Raman facilities.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.07.086>.

References

- [1] W.A. Alves, R.B. Faria, *Vib. Spectrosc.* 31 (2003) 25.
- [2] W.A. Alves, C.A. Téllez, E. Hollauer, R.B. Faria, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 854.
- [3] W.A. Alves, C.A. Téllez, E. Hollauer, R.B. Faria, *Spectrochim. Acta A* 62 (2005) 755.
- [4] W.A. Alves, *J. Mol. Struct.* 829 (2007) 37.
- [5] W.A. Alves, *Vib. Spectrosc.* 44 (2007) 197.
- [6] L.M. Pereira, W.A. Alves, *Vib. Spectrosc.* 56 (2011) 250.
- [7] A.I. Freire, W.A. Alves, *Spectrochim. Acta A* 89 (2012) 259.
- [8] E.F. Silva, W.A. Alves, *Vib. Spectrosc.* 62 (2012) 264.
- [9] T.B.C. Campos, E.F. Silva, W.A. Alves, *Vib. Spectrosc.* 65 (2013) 24.
- [10] A.I. Freire, W.A. Alves, *Vib. Spectrosc.* 73 (2014) 73.
- [11] D.W. James, R.E. Mayes, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 637.
- [12] K. Ozutsumi, M. Koide, H. Suzuki, S. Ishiguro, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 500.
- [13] Y. Umabayashi, K. Matsumoto, M. Watanabe, S. Ishiguro, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 5475.
- [14] B.P. Asthana, W. Kiefer, *Appl. Spectrosc.* 36 (1982) 250.
- [15] S.K. Srivastava, S. Schlücker, W.A. Alves, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 1424.
- [16] G. Durgaprasad, D.N. Sathyanarayana, C.C. Patel, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 316.
- [17] J.M. Alía, H.G.M. Edwards, *Vib. Spectrosc.* 24 (2000) 185.
- [18] K. Fujii, T. Kumai, T. Takamuku, Y. Umabayashi, S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 1798.
- [19] Y. Umabayashi, K. Matsumoto, M. Watanabe, K. Katoh, S. Ishiguro, *Anal. Sci.* 17 (2001) 323.
- [20] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, Harper Collins College, New York, 1993.