



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

APLICAÇÕES DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) PARA CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS

**Dayana Alves da Silva Cunha¹; Márcia Regina Pereira Cabral²; Eva Ramona Pereira Soares¹;
Denise Sguarizi Antonio¹; Natália Aparecida Cabeza²**

¹Laboratório de Ecologia Comportamental, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, 79804-970 Dourados-MS, Brasil.

²Laboratório de Ecologia, Centro Integrado de Análise e Monitoramento Ambiental – CinAM, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul.

RESUMO

A espectroscopia no infravermelho tem sido amplamente utilizada para análise de vários compostos, a caracterização de complexos, por exemplo, tem sido amplamente útil em estudos da área farmacológica, médica e biológica. Com a inovação de novas tecnologias, têm-se aumentado o interesse de técnicas relacionadas à medição de espectros vibracionais, dentre essas se encontra a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-PAS). Para as análises de Espectroscopia, é importante conhecer os tipos de vibração molecular, a fim de compreender as diferentes funções que um complexo pode apresentar. Não é possível somente pela técnica de FTIR atribuir funções definidas, já que o metal-ligante se encontra em bandas de baixa energia, assim é observado que muitos autores requerem, em geral, confirmações através da utilização de outras técnicas. Dessa forma este estudo objetiva-se em demonstrar aplicações da técnica de FTIR em caracterização de complexos, sendo uma ferramenta útil para os químicos inorgânicos.

Palavras-chave: Comprimentos de onda, metal-ligante, espectroscopia vibracional.

INTRODUÇÃO

Existem inúmeras técnicas que permitem obter informações sobre a estrutura molecular e ligações químicas das substâncias. Dentre estas podemos citar a espectroscopia no infravermelho (IV), que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus objetivos principais a identificação das moléculas (MERCÊ, 2001).

A espectroscopia IV tem sido amplamente utilizada para análise de vários compostos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, fornecendo importantes informações sobre os grupos funcionais da amostra, de acordo com sua natureza. Absorção na região do infravermelho é causada por movimentos rotacionais e vibracionais dos grupos moleculares e ligações químicas de uma molécula. A absorção de radiação infravermelha provoca, portanto, aumento da amplitude das vibrações moleculares (LOPES & FACIO, 2004).

Esta espectroscopia se baseia na Lei de Hooke, que propõe estudo baseado na força e deformação exercida em um sistema massa mola. Analisando outros sistemas elásticos, Hooke verificou que existia sempre proporcionalidade entre força deformante e deformação elástica produzida. Assim a sua lei geral é definida como uma relação linear entre força aplicada em um sistema e sua elongação. Em que o módulo da força da mola sobre o corpo é diretamente proporcional à elongação da mola (HALLIDAY, 2002, 2004).

Matematicamente, pode-se escrever: $F = -kx$ ($k = \text{constante}$). O sinal negativo na expressão vetorial da Lei de Hooke significa que o vetor força elástica (F_{el}) atua no sentido contrário ao vetor deformação (x). Por isso se diz que a força elástica é uma força restauradora ou de restituição. A constante k é chamada constante elástica da mola e representa, fisicamente, a sua dureza. Matematicamente, k representa a inclinação do gráfico F contra x , em que k é uma constante, ou seja, não depende da elongação (HALLIDAY, 2004).

Técnicas de espectroscopias têm sido amplamente utilizadas e com isso têm-se aumentado o interesse de técnicas relacionadas à medição de espectros vibracionais, dentre essas se encontra a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (RAMOS, 2006).

A FTIR consiste, basicamente, na geração de um interferograma, utilizando-se de um interferômetro tipo Michelson ou configuração derivada, que é formado por um espelho fixo, um espelho móvel e um divisor de feixe. A radiação que atravessa o divisor é

separada (SILVERSTEIN et al., 1987; KOENIG, 1992), parte é direcionada ao espelho fixo e parte ao espelho móvel, onde é refletida e passa novamente pelo divisor de feixe e é recombinada, no qual um filme semireflector bissecta o plano de dois espelhos (beam splitter). Os espectros são obtidos pelo cálculo da transformada de Fourier do referido interferograma (CHRISTIAN, 1994), reproduzidos na forma de um gráfico de tempo contra a intensidade do sinal denominado interferograma.

A radiação no infravermelho atravessa a amostra a ser analisada, a radiação transmitida é comparada com aquela transmitida na ausência de amostra. O espectrômetro registra o resultado na forma de uma banda de absorção, fornecendo evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam (SILVERSTEIN, 2000).

O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional, desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro. As posições das bandas no espectro podem ser apresentadas em número de ondas, utilizando a unidade centímetro inverso ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) ou em micrômetros ($2,5 - 16\ \mu\text{m}$).

Essencialmente, existem duas vibrações fundamentais, vibração de estiramento (stretching), onde os átomos permanecem no mesmo eixo da ligação, porém a distância entre os átomos aumenta ou diminui (Silverstein, 1991). E a vibração angular (bending), onde as posições dos átomos mudam em relação ao seu eixo de ligação original (Figura 1).

Segundo Kellner et al. (2004), uma molécula que possua n átomos possui um total de $3n$ graus de liberdade. Numa molécula não linear, 3 destes graus são rotacionais e 3 translacionais e o restante correspondem a vibrações fundamentais, o que se traduz em $3n-6$ modos vibracionais. Numa molécula linear, 2 graus são rotacionais e 3 são translacionais correspondendo a $3n-5$ modos vibracionais.

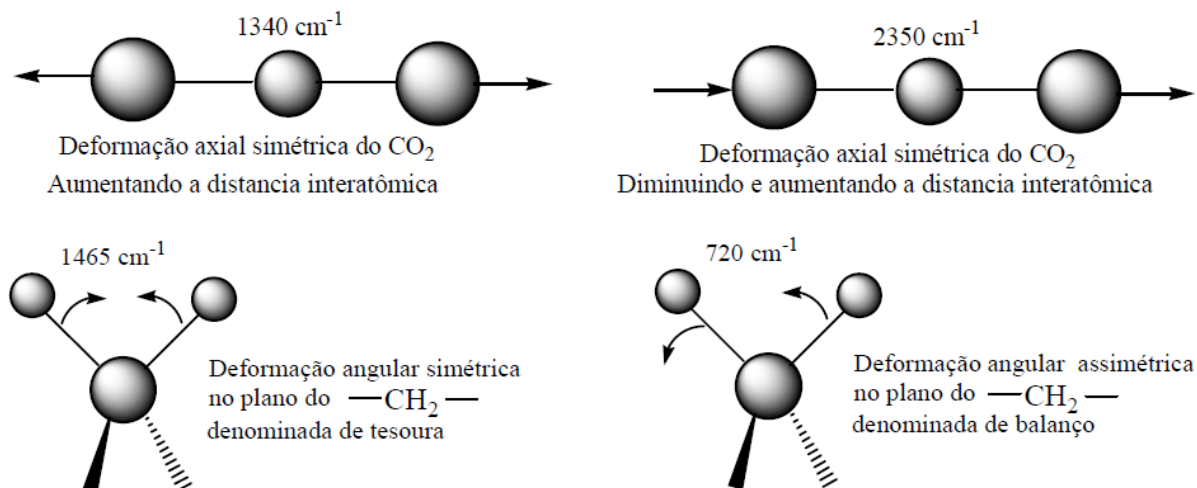


Figura1: Modos de vibração (SOLOMONS, 2009)

O propósito do estudo vibracional pra inorgânicos refere-se à região de baixa energia. Para o químico inorgânico, um melhor entendimento da região de baixa energia espectral, onde acontecem as vibrações metal-ligante, é relevante. Uma distinção nítida das vibrações metal-ligante não é simples devido à elevada mistura das diferentes coordenadas internas que tomam parte na descrição do modo.

As análises por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) têm sido usadas em vários estudos (STEVENSON, 1994; INBAR et al., 1989) para identificar grupos funcionais, como os de ácidos carboxílicos, amins, amidas, estruturas alifáticas e aromáticas e grupos hidroxilas (PAIM et al., 1990).

As vantagens desta técnica sobre outros métodos incluem a rapidez na aquisição dos espectros, melhor relação sinal-ruído, alta resolução espectral, não destrutível, além de apresentar boa reprodutividade. Baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem aos níveis de energia da molécula (chamados de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico (SMITH, 1999).

Os grupos funcionais que tem momento de dipolo intenso dão em geral, origem a absorções intensas no infravermelho. As regiões mais importantes do espectro de infravermelho estão envolvendo o início e o final do espectro, e compreendem as faixas de $4000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ (2,5 - 7,7 μm) e $900 - 690 \text{ cm}^{-1}$ (11 - 15,4 μm). A região inicial, de

alta energia é chamada região dos grupamentos funcionais, aqui se encontra as absorções de hidroxila de álcool, ácido carboxílico, fenol, enol, vibrações de NH de aminas primárias e secundárias, grupo carbonila e outros (SILVERSTEIN, 2000).

A ausência de bandas fortes na região de $900 - 690 \text{ cm}^{-1}$ ($11 - 15,4 \mu\text{m}$) indica ausência de esqueleto aromático na estrutura. A região intermediária, que compreende a faixa de $1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$ ($7,7 - 11 \mu\text{m}$) é conhecida como região de impressão digital por ser muito importante para a determinação da estrutura (SILVERSTEIN, 2000).

Porém as informações estruturais obtidas através do espectro de infravermelho requerem, em geral, confirmações através da utilização de outras técnicas. Como propósito de melhor entender os modos normais que absorvem no infravermelho em uma região de baixa energia, é que muito pesquisadores necessitam de outras ferramentas para melhor analisar o espectro, por exemplo, o cálculo da Teoria da Densidade Fundamental (DFT) (RAMOS et al, 2007b). Além dessa, alternativamente, podem ser combinadas também FTIR com Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Difração de Raio-X (DRX) podem ser utilizadas para correlacionar e derivar os parâmetros estruturais específicos (GUO, 2007).

Ramos et al. (2007b) utilizou além de outros parâmetros, o cálculo da Teoria de Densidade Fundamental, para obter a estrutura geométrica do complexo de níquel com o ligante glicina, $[\text{Ni}(\text{Gli})_2]$, a fim de executar os cálculos dos espectros vibracionais e a sua distribuição teórica.

Dentre as várias aplicações das técnicas espectroscópicas, o estudo relacionado à caracterização de compostos inorgânicos também se torna uma ferramenta possível para a determinação de sítios de coordenação de complexos metálicos, pois a elucidação estrutural destes complexos está relacionada com importantes papéis biológicos atribuídos a interação metal-ligante, como exemplo atividade anticâncer e antiviral (Miranda, 2008). Espectros vibracionais são importante fonte de informação sobre as interações metal-ligante (RAMOS et al., 2007a).

Dessa forma este estudo objetiva-se em demonstrar aplicações da técnica de FTIR em caracterização de complexos, sendo uma ferramenta útil para os químicos inorgânicos.

DESENVOLVIMENTO

Na literatura são vários os autores que trabalham para caracterização de complexos, sendo amplamente úteis em estudos da área farmacológica, médica,

biológica, dentre outras (BANDOLI et al., 2007; DOS ANJOS, 2006; SIMÕES ET AL., 2013).

Pode-se avaliar a complexação de metais a ligantes verificando definições ou modificações em bandas, como por exemplo, as de OH no plano ou fora do plano, deformações de carbonila, carboxilato e do estiramento C-O-C, entre outras. Além de que, com esta técnica têm-se informações a respeito da estrutura, a orientação dos grupos que o compõem, sendo assim, está relacionado a informações sobre os complexos metálicos, sabendo-se que a absorção de radiação não ocorre somente para moléculas orgânicas, mas também para os complexos metálicos ligados covalentemente, porém uma forma mais difícil de atribuir bandas, devido estas interações metal-ligante vibrarem na região de impressão digital do espectro (SALA, 1996).

Com os espectros é possível verificar prováveis sítios de complexação que são utilizados na formação dos complexos metálicos. Assim com IV é possível observar modificações nas bandas, referente às regiões de hidroxila, amida, íon carboxilato, entre outros. Mudanças estas podem ser relacionadas a indício de que os íons metálicos se complexaram. A confirmação da complexação com determinado metal, pode ser explicada através do deslocamento ou redução de bandas comparativamente com números de onda específicos para cada função orgânica do ligante (OHLWEILER, 1980; SALA, 1996).

Ramos et al., (2007b) em seu trabalho analisou complexo de níquel, Ni (II) com o ligante glicina, trans- bis (glicina). Os espectros de FT-IR de trans-bis (glicina) e níquel sólido (II), [Ni(Gli)₂], observados e calculados são dados na Figura 3. Segundo o autor, no espectro do complexo [Ni(Gli)₂], é possível identificar alongamentos de -NH e -CH, compreendida em uma grande banda centrada em 3333 cm⁻¹, o DFT calculado para as bandas NH e CH de estiramento vibracional, pode-se atribuir bandas de absorção de NH em 3437, 3346 e 3296 cm⁻¹ e CH em 3189, 2982, 2986 e 2856 cm⁻¹.

Observa-se também uma assimetria e um alongamento simétrico de CO, geralmente está localizada na região de 1700-1500 cm⁻¹, no espectro obtido são visualizadas duas bandas em 1656 e em 1606 cm⁻¹. São caracterizados no espectro vibrações de flexão de quatro bandas de HNH e HCH, 1578, 1438, 1410 e 1384 cm⁻¹, através do cálculo de DFT foi possível distinguir as bandas em 922 cm⁻¹ para (CH)₂ + (HNH), 882 cm⁻¹ para (CH)₂ + (HNH), 791 cm⁻¹ a (NH)₂ e 646 cm⁻¹ para o modo vibracional (NH)₂. Para função CC, são atribuídas bandas entre 939 a 826 cm⁻¹.

Não é possível somente pela técnica de FTIR atribuir funções definidas, já que o metal-ligante se encontra em bandas de baixa energia, assim o autor além de utilizar cálculo de DFT, também faz uma análise de modos vibracionais esqueléticos, apontando as variações de energia encontradas para as diferentes funções.

Na região entre 1700 e 600 cm^{-1} , podemos encontrar várias descrições de flexão, e na região de baixa energia entre 600 e 200 cm^{-1} podem-se descrever os modos normais de metal-ligante, assim escolheu-se a região compreendida entre 650 a 200 cm^{-1} . Os números de onda usados nos cálculos são indicados pela Teoria da Densidade Funcional (DFT).

Outros estudos com o complexo de níquel foram realizados (GRUDEN-PAVLOVIC et al., 2004), sendo utilizados devido a suas aplicações à análises bioquímica, molecular, toxicológica e sabe-se também que pode ser estudada devido a sua propriedade carcinogênica (CARRINGTON et al., 2002).

Além desses e outros estudos com complexo de níquel (II) em organismos vivos nos traz informações a cerca da importância biológica desse metal e suas interações com aminoácidos (RAMOS et al., 2007a).

Farfán et al., (2012) estudaram um complexo de Lapacholato com Cobalto (Co) e Cobre (Cu). Em que se pode atribuir a banda forte em 3369 cm^{-1} e 3448 cm^{-1} nos espectros de (Co) e (Cu) como indicativo da presença de umidade no KBr, região que indicaria CH para o estiramento dos grupos CH-CH, CH₂ e CH₃. Os modos de estiramento dos grupos que não são coordenados com o metal (C8O3) aparecem em 1585 cm^{-1} para o Co e 1582 cm^{-1} para Cu, e modo de estiramento no grupo CO da quinona coordenado com metal, aparece em 1630 cm^{-1} para Co e 1621 cm^{-1} para o Cu.

As bandas deslocadas no infravermelho diz respeito à banda correspondente do lapachol não complexado em 1660 e 1640 cm^{-1} , mediante coordenação com metal ocorrem mudanças com deslocamento de 1640 para 1585 e 1582 cm^{-1} , respectivamente. Na região entre 1620 e 1660 cm^{-1} , bandas sobrepostas que aparecem podem ser atribuídas modos de estiramento do CO e DMF. As bandas localizadas entre 1542 e 1545 cm^{-1} corresponde ao estiramento do anel quinonoídico C=C.

A intensidade média das bandas entre 1339 e 1371 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento CN do DMF, sobrepondo-se a absorção do CH da cadeia lateral do lapachol. Bandas na linha 1276 – 1275 cm^{-1} são atribuídos por Sawhney e Matta (1980) ao estiramento do lapachol C₁₀-O₂ (ligação simples, fenol), mas não é possível fazer

atribuições definitivas porque podem também aparecer vibrações acopladas sobrepostos no plano C-C e CH.

Os modos de estiramento Metal-O são esperados na região de 500 para 200 cm^{-1} , assim como em acetilacetona de cobre (II) e Ni (II) onde suas bandas de IV estão relatadas em 455 e 261 cm^{-1} , e 438 e 271 cm^{-1} , respectivamente. Assim por estarem fora da faixa útil do instrumento, estas interações geralmente não serão discutidos com esta técnica.

Nemcsok et al. (2006) e seu grupo de pesquisa sintetizaram complexos pirazolinicos com centros metálicos de cobre e cobalto ($[\text{Co}_2\text{L}_2\text{Cl}_4]$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_4]$ e $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_2]$). Os espectros de FTIR dos três complexos foram interpretados usando dados da literatura e posteriormente vinculados com outras análises.

A formação dos complexos foi observada a partir de alterações e deslocamentos das bandas dos espectros de FTIR do ligante livre. Os espectros do ligante pirazolínico e dos complexos. Os espectros de infravermelho dos complexos mostram basicamente as mesmas bandas do ligante. As interpretações espectroscópicas dos complexos evidenciaram o surgimento de novas bandas na região de 1197 e 1305 cm^{-1} referentes a interação do metal com o halogênio e do metal com o ligante. Um aumento da energia do estiramento N-N do anel pirazolínico foi observado nos complexos, indicando assim a participação de um dos N pirazolicos na coordenação ao íon metálico.

Outra banda relevante relacionada a formação do complexo. O estiramento C=S foi observada na região de 880 cm^{-1} para o ligante, quando comparado aos complexos cerca de 845 cm^{-1} , enquanto para $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_2$ a diminuição foi de apenas 10 cm^{-1} . Esta mudança implica nas interações relacionadas ao S-metal.

Inúmeros exemplos na literatura mostram que a absorção das bandas de alongamento do M-Cl e M-N₂ aparecem dentro da faixa espectral de 150 cm^{-1} , que são as vibrações de transição dos complexos metálicos e a piridina (MPy_2Cl_2) dependendo da esfera de coordenação do metal (NAKAMOTO, 1997).

Outras bandas também foram atribuídas para os complexos, como o aparecimento da banda na faixa próximo ao 3300 cm^{-1} referentes a estiramento do NH₂ para os complexos. Já na região de 1400 – 1500 cm^{-1} demonstram as deformações assimétricas para CH₃ outra região referente ao CH₃ é a faixa próxima a 2900 cm^{-1} que mostram os estiramentos da molécula. A análise de infravermelho foi uma ferramenta importante na identificação do ambiente de coordenação dos complexos, evidenciando a coordenação do íon metálico ao ligante através do átomo de S e do N pirazolínico.

CONCLUSÃO

Através da técnica de FTIR pode-se sugerir a formação de um complexo metálico. O ligante (estrutura orgânica natural ou sintética) tem suas vibrações características, com suas funções orgânicas específicas, vibrando num determinado número de onda. Quando o ligante é complexado a um metal, o modo vibracional da molécula muda, com o deslocamento do número de onda para maior ou menor energia no espectro.

Na forma complexada, o espectro pode mostrar um maior número de bandas ou mudança na forma da banda, de modo a passar a ser mais estreita ou larga em comparação com o espectro do ligante original, resultado de uma possível mudança conformacional da estrutura original, com alongamentos simétricos e assimétricos. Havendo alterações significativas na frequência do ligante, pode-se assumir que existem dois possíveis isômeros geométricos para cada centro de coordenação do metal, ou seja, cis e trans, enquanto que para todo o complexo, que envolve os sítios do metal, existem mais possibilidades como o cis-cis, cis-trans e os isômeros trans-trans.

Porém sabe-se que a absorção de radiação não ocorre somente para moléculas orgânicas, mas também para os complexos metálicos ligados covalentemente, contudo passa a ser difícil se atribuir bandas, devido estas interações metal-ligante vibrarem na região de impressão digital do espectro.

Assim correlacionando a não utilização de reagentes, simplicidade de operação e baixos custos de análise, com a gama de utilizações que pode ser atribuída, com ênfase a compostos inorgânicos, a espectrometria FTIR torna-se competitiva relativamente a outros equipamentos baseados em tecnologias analíticas.

AGRADECIMENTOS

À CAPES e ao CNPQ pelas bolsas concedidas aos autores.

REFERÊNCIA

GARWAL, R. C.; RASHMI, B.; PRASAD, R. L. Synthesis and characterization of some 3d metal (II) ternary complexes of acetylacetonate and 1-nitroso-2-Naphtol. **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 171–184, 1984.

BANDOLI, G.; DOLMELLA, A.; TISATO, F.; PORCHIA, M.; REFOSCO, F. Mononuclear six-coordinated Ga(III) complexes: A comprehensive survey. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 56-77, 2007.

CARRINGTON, P. E.; AL-MJENI, F.; ZORODDU, M. A.; COSTA, M.; MPARONEY, M. J. Use of XAS for the elucidation of metal structure and function: applications to nickel biochemistry, molecular toxicology, and carcinogenesis. **Environment Health Perspective**, v. 110, n. 5, p. 705-708, 2002.

CHRISTIAN, D. G. **Analytical Chemistry: Solutions Manual**. John Willeys & Sons, Incorporated, 5th Ed. 162 pp, 1994.

DOS ANJOS, A.; BORTOLUZZI, A. J.; CARO, M. S. B.; PERALTA, R. A.; FRIEDERMANN, G. R.; MANGRICH, A. S.; NEVES, A. New phenoxy radical complexes of manganese, gallium, indium and iron based on an H₂bbpen ligand derivative. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 8, p. 1540-1550, 2006.

FARFÁN, R. A.; ESPÍNDOLA, J. A.; GOMEZ, M. I.; JIMÉNEZ, M. C. L.; MARTÍNEZ, M. A.; PIRO, O. E.; CASTELLANO E. E. Structural and Spectroscopic Properties of Two New Isostructural Complexes of Lapacholate with Cobalt and Copper. **International Journal of Inorganic Chemistry**, 6 pp, 2012.

GRUDEN-PAVLOVIC, M.; GRUBIAI, S.; NIKETI, S.R. Conformational analysis of octa and tetrabromo tetraphenylporphyrins and their Ni(II) and Tb(III) complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 98, p. 1293–1302, 2004.

GUO, A.; REN, Z.; TIAN, L.; WANG, Z.; LI, K. Characterization of molecular change of heavy oil under mild thermal processing using FT-IR spectroscopy. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v.35, n.2, p. 168-175, 2007.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física 1- Mecânica**. 6th Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 277 pp, 2002.

HALLIDAY, D.; RESNIK, R.; KRANE, D. S. **Física 2**. 5th Ed. Rio de Janeiro: LTC, (1), 384 pp, 2004.

INBAR, Y.; CHEM, Y.; HADAR, Y. Solid state carbon-13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composted organic matter. **Soil Science Society American Journal**, 53, 1695-1701, 1989.

KELLNER, R., MERMET, J. M., OTTO, M., VALCÁRCEL, M., WIDMER, H.M., **Analytical Chemistry: A Modern Approach to Analytical Science**. Weinheim: Wiley-VCH, 2th Ed. 1181 pp, 2004.

KOENING, J. L. **Experimental IR spectroscopy of polymers**. ACS Professional Reference Book, Washington, D.C., American Chemical Society, p. 44-76, 1992.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. ESQUEMA PARA INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS DE SUBSTÂNCIAS orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

MARTÍNEZ, M. A.; JIMÉNEZ, M. C. L.; CASTELLANO, E. E.; PIRO, O. E.; AYMÓNINO, P. J. Two isostructural complexes of Co(II) and Zn(II) with lapacholate, dimethyl formamide and water, [M(Lap)₂(DMF)(H₂O)]. **Journal of the Argentine Chemical Society**, v. 93, n. 4–6, p. 183–193, 2008.

MERCÊ, A. L. R.; FERNANDES, E.; MANGRICH, A. S.; SIERAKOWSKI, M. R.; SZPOGANICZ, B. Fe (III) - Galactomannan Solid and Aqueous Complexes. Potentiometric, EPR. **Spectroscopy and Thermal**, p. 791–798. 2001.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination. **Organometallic and Bioinorganic Chemistry**, Wiley, New York. 1997.

NEMCSOK, D.; KOVÁCS, A.; SZÉCSÉNYI, K. M.; LEOVAC, V. M. Vibrational spectroscopic and theoretical study of 3,5-dimethyl-1-thiocarboxamide pyrazole (L) and the complexes Co₂L₂Cl₄, Cu₂L₂Cl₄ and Cu₂L₂Br₂. **Chemical Physics**, v. 328, n. 1-3, p. 85–92, 2006.

OHLWEILER, A. O. **Química Analítica Quantitativa**, 2th Ed, LTC. 1980.

PAIM, S., LINHARES, L.F.; MANGRICH, A.S.; MARTIN, J.P. Characterization of fungal melanins and soil humic acids by chemical analysis and infrared spectroscopy. **Biology and Fertility of Soils**, v. 10, p. 72- 76, 1990.

RAMOS, J. M. T. A. **Estudo espectroscópico vibracional de complexos de Ni(II) com os aminoácidos serina, glicina e ácido guanido acético**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Fluminense, Niteroi – RJ, 167pp, 2006.

RAMOS, J. M.; VERSIANE, O.; FELCMAN, J.; TÉLLEZ SOTO, C. A. FT-IR vibrational spectrum and DFT: B3LYP/6-31G structure and vibrational analysis of guanidine acetic serine nickel (II) complex:[Ni(GAA)(Ser)]. **Spectrochimical Acta Part A**, v. 67, p. 1037–1045, 2007.

RAMOS, J. M., VERSIANE, O., FELCMAN, J., TÉLLEZ SOTO, C. A. Fourier transform infrared spectrum, vibrational analysis and structural determinations of the trans-bis (glycine) nickel(II) complex by means of the RHF/6-311G and DFT:B3LYP/6-31G and 6-311G methods. **Spectrochimical Acta Part A**, v. 68, p.1370–1378, 2007b.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**, Unesp, 2^a ed, 276 pp, 1996.

SAWHNEY, S. S.; MATTA, S. D. pH-metric, Spectral, Magnetic and Thermal Investigation on Ni-2-hydroxy- 3-(3-methyl-2- butenyl)-1,4-naphthoquinone (Lapachol) Complex. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 57, n. 5, p. 497–499, 1980.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric Identification of organic Compounds**, 5th Ed., John Wiley & Sons: New York, 1991.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 460pp, 2000.

SIMÕES, V. N.; FAVARIN, L. R. V.; CABEZA, N. A.; OLIVEIRA, T. D.; FIORUCCI, A. R.; STROPA, J, M.; RODRIQUES, D. C. M.; CAVALHEIRO, A. A.; DOS ANJOS, A. Síntese, caracterização e estudo das propriedades de um novo complexo mononuclear contendo quercetina e íon Ga(III). **Química Nova**, v. 36, n.4, p. 495-501, 2013.

SMITH, B. **Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach**. New York: CRC Press. 200pp, 1999.

SOLOMONS, T. W.; GRAHAM, F.; CRAIG, B. **Química Orgânica**, 9th Ed, LTC, (1–2), 2009.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2nd Ed.: John Wiley & Sons, New York, 1994.