No presente trabalho foram estudados nove complexos ternários, e um complexo binário metal-aminoácidos, tendo como cátions centrais os íons Zn(II), Cd(II) e Ni(II) e como ligantes os aminoácidos: glicina, cisteína, metionina, ácido aspártico, ácido guanidoacético e serina.

O uso conjunto das técnicas espectroscópicas, segunda derivada espectral e análise de deconvolução de bandas aplicadas aos espectros no infravermelho e Raman, permitiram em todos os casos obter um número de bandas fundamentais observadas próximo ao limite de 3n-6 (sendo n o número de átomos), predito para moléculas poliatômicas de baixa simetria onde não existem modos degenerados.

Associado a isso, utilizamos no trabalho cálculos mecânico – quânticos com o intuito de determinar a geometria estrutural, e tendo essa informação como base se procedeu ao cálculo dos espectros teóricos, que serviram como subsídio a atribuição vibracional. Foi utilizada a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com o funcional B3LYP e o conjunto de bases 6-311G (d, p), que conduziram a espectros com números de onda reais, não imaginários.

Tendo presente que o eixo norteador na análise espectroscópica vibracional aplicada à Química Inorgânica centraliza-se na região de baixa energia foi proposta uma nova metodologia de análise dos modos normais resultantes dos cálculos teóricos. A metodologia desenvolvida neste trabalho é denominada como PDPG (Percentagem de Desvio de Parâmetros Geométricos) e fundamenta-se nos deslocamentos vetoriais nos três eixos cartesianos de todas as distâncias de equilíbrio do complexo para cada modo normal, isto é, se considerou a geometria distorcida de cada modo em relação à geometria de equilíbrio.

O procedimento PDPG permitiu distinguir a participação majoritária das coordenadas internas conformacionais de cada modo normal na região de baixa energia, determinando dessa forma as atribuições vibracionais. A aplicabilidade dessa metodologia tem como princípio a separação dos números de onda de elevada e de baixa energia.

Em relação aos complexos de zinco, além da determinação de suas geometrias estruturais, observamos as seguintes tendências na atribuição espectral: a coordenada interna que define a variação da distância Zn-N, no complexo [Zn(Cis)(Gli)], se encontra na descrição de vários modos normais participando com percentagens diferentes, e encontradas majoritariamente no modo em 438 cm<sup>-1</sup>(calc.); 420 (IV), 421 (R) com participação de 28%. A coordenada interna de variação da distância Zn-O participa no modo normal observado em 289 cm<sup>-1</sup> com 12%, entre as 23 coordenadas internas escolhidas para a análise vibracional dos modos metal – ligante. Em 237 cm<sup>-1</sup> se encontra um modo normal onde a coordenada interna de estiramento Zn-S participa majoritariamente no movimento vibracional com 12%. Esta tendência colocada na ordem de energia para as participações das coordenadas de estiramento Zn-N, Zn-O e Zn-S, está de acordo com o previsto para esse tipo de vibrações, de acordo à equação do oscilador harmônico simples:  $v = 1/2\pi \sqrt{f/\mu}$ , isto é, a energia vibracional se relaciona inversamente com a massa, dessa forma, o oscilador Zn-N se situa energeticamente superior aos osciladores Zn-O e Zn-S.

Comparativamente, para o complexo [Zn(Cis)(Met)], considerando-se somente as maiores percentagens de participação das distintas coordenadas internas, teríamos a seguinte ordem: 482 (R) cm<sup>-1</sup>: v(ZnN) 34%; 411 (R)/ 417 (IV) cm<sup>-1</sup>: v(ZnO) 16%, e 368 (IV) cm<sup>-1</sup>: v(ZnS) 15%, o que está de acordo com o previsto pela equação do oscilador harmônico simples. Por fim, para o complexo [Zn(Gli)(Met)], podemos observar que a coordenada interna de estiramento Zn-N participa nos modos normais encontrados a: 547 (IV), 533 (R) cm<sup>-1</sup>, 495 (R)cm<sup>-1</sup>; 422 (IV) cm<sup>-1</sup>; 343(R) cm<sup>-1</sup>; 270 (R) cm<sup>-1</sup>, e a 262 (IV) cm<sup>-1</sup>, com percentagens iguais a 8, 29, 16, 9, 17, 14 e 14%, respectivamente, o que induz a pensar que o modo vibracional encontrado a 495 (R) cm<sup>-1</sup> tem caráter mais acentuado de estiramento Zn-N. Por sua vez, os modos normais com quantum energéticos iguais a 404 (IV)/ 383 (R) cm<sup>-1</sup> e 343 (R) cm<sup>-1</sup> têm maior caráter de estiramento Zn-O.

Os espectros vibracionais dos três complexos de Zn(II) foram interpretados totalmente, isto é, se atribuíram os 3n-6 modos vibracionais. A concordância entre os espectros teóricos calculados pelo procedimento DFT com os experimentais para os três complexos ternários de Zn(II) com aminoácidos foi excelente.

Os argumentos utilizados na interpretação espectroscópica para os complexos de zinco (II) são válidos também para os demais complexos de cádmio (II) e de níquel (II).

Para os complexos de cádmio, seguindo o eixo de estudo utilizado para os complexos de zinco, encontramos as seguintes evidências espectrais: dos valores determinados em percentagem de participação das diferentes coordenadas internas que compõem o modo normal, podemos apreciar tanto a dispersão dos estiramentos Cd-N, Cd-O e Cd-S, como também a dispersão das diferentes coordenadas de variação angular.

Em termos de energia vibracional, as participações majoritárias das coordenadas internas de estiramento Cd-N, Cd-O e Cd-S estão de acordo, como no caso dos complexos de zinco (II), com o previsto, pela equação do oscilador harmônico simples. Para o complexo [Cd(Cis)(Gli)] se encontraram as seguintes evidências: o estiramento Cd-N participa principalmente nos modos normais com 509, 444, 395, 318 e 295 cm<sup>-1</sup> de energia vibracional, com distorções da ordem dos 21, 20, 16, 10 e 13% do comprimento da ligação Cd-N, respectivamente, percentagens estas calculadas entre as distorções de 28 parâmetros geométricos que definem o esqueleto estrutural.

As contribuições dos estiramentos Cd-O podem encontrar-se nos modos normais com *quanta* de energias vibracionais iguais a: 549, 395, 318 e 295 cm<sup>-1</sup>, com distorções da ordem dos 11, 8, 12 e 15%, respectivamente. A coordenada interna de estiramento Cd-S participa em modos normais com energias de 335 e 318 cm<sup>-1</sup>, onde a apropriada descrição desses movimentos vibracionais é:  $\delta$ (CdSC) 17% + v(CdS) 13% +  $\delta$ (CCS) 10%, e  $\delta$ (CCN) 16% + v(CdO) 12% + v(CdS) 12% + v(CdN) 10%, respectivamente.

Para o complexo [Cd(Cis)(Met)], dos valores determinados em percentagem de participação das diferentes coordenadas internas que compõem o modo normal podemos apreciar tanto a dispersão dos estiramentos Cd-N, Cd-O e Cd-S, como também a dispersão das diferentes coordenadas de variação angular. Os resultados indicam a seguinte ordem: 511, 469, 445 e 345 cm<sup>-1</sup> para v(Cd-N), com percentagens de 22, 22, 20 e 17%, respectivamente. Para a participação percentual da coordenada interna de estiramento Cd-O temos os seguintes valores: 574, 390, 345, 297 e 277 cm<sup>-1</sup>, com as respectivas percentagens: 13, 10, 10, 10 e 10%. A

coordenada interna de estiramento Cd-S tem as seguintes participações percentuais:  $335 \text{ cm}^{-1} \text{ com } 12\%$  e, no modo normal que absorve em 250 cm<sup>-1</sup>, sua participação no movimento do esqueleto estrutural atinge 15%.

Para o complexo [Cd(Gli)(Met)] podemos observar que a participação das coordenadas internas de estiramento Cd-N e Cd-O oscilam entre 25 e 10% e entre 24 e 11%, respectivamente, na região espectral de baixa energia. No modo normal observado em 472 cm<sup>-1</sup> (IV), a coordenada interna de estiramento Cd-N participa com 23% e, para o modo em 398 cm<sup>-1</sup> (IV), com 17%. Por sua vez, a coordenada interna Cd-O tem participações da ordem de 16% e de 24% nos modos vibracionais observados em 313 cm<sup>-1</sup> (IV/R) e a 296 cm<sup>-1</sup> (R), respectivamente.

Os espectros vibracionais dos três complexos de Cd(II) foram interpretados totalmente, isto é, se atribuíram os 3n-6 modos vibracionais. A concordância entre os espectros teóricos calculados pelo procedimento DFT e os experimentais para os três complexos ternários de Cd(II) com aminoácidos foi excelente.

Nos complexos de Ni(II), tal como nos casos dos complexos de Zn(II) e Cd(II), se realizou uma análise exaustiva dos espectros infravermelho com transformada de Fourier, tanto na região entre 4000 e 370 cm<sup>-1</sup>, quanto na região metal – ligante situada entre 700 e 50 cm<sup>-1</sup>. A análise incluiu a obtenção da segunda derivada dos espectros e a posterior deconvolução das bandas (ADB), com o intuito de observar o máximo possível das bandas fundamentais de acordo aos 3n-6 modos normais.

As regras de seleção indicam que todos os modos normais são ativos, tanto no espectro infravermelho quanto no espectro Raman; porém, o espectro Raman não foi registrado por problemas de decomposição das amostras.

Realizou-se um estudo teórico das estruturas dos complexos de Ni(II) através do procedimento baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), e se encontrou nas estruturas com mínimo de energia, o posicionamento trans para os átomos de N e O coordenados ao Ni(II).

A partir das estruturas mais estáveis dos diferentes complexos de Ni(II), se procedeu aos cálculos dos espectros teóricos com o intuito de realizar a atribuição vibracional. A concordância entre os espectros experimentais e teóricos foi excelente, e veio a comprovar as hipóteses estruturais como as mais corretas para estes complexos de Ni(II). A caracterização dos modos normais do esqueleto estrutural dos complexos de Ni(II) se realizou através de um estudo apurado da forma das vibrações normais, ou das geometrias distorcidas de cada modo normal. O desvio dos parâmetros geométricos das estruturas de equilíbrio permitiu quantificar, em percentagem de desvio, as variações das diferentes coordenadas internas que compõem os modos vibracionais, e dali as nossas propostas de atribuição vibracional.

Por tratar-se de complexos que formam anéis fechados ao redor do íon Ni(II), é impossível ter modos normais isolados de estiramentos Ni-N e Ni-O; v(NiN) = v(NiO). Em contrapartida, se encontrou a dispersão natural das coordenadas internas de estiramento Ni-N e Ni-O na composição de diferentes modos normais, conservando o posicionamento energético na dispersão, isto é: estiramentos isolados Ni-N absorvem no infravermelho em regiões do espectro de energia maiores comparadas às energias de absorção para os modos de estiramento Ni-O.

Para os complexos de níquel (II), além da utilização dos recursos já citados anteriormente, foi usado também a Análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO) para os complexos [Ni(Gaa)<sub>2</sub>] e [Ni(Asp)(Gaa)] com o intuito de extrair informação sobre a hibridização do níquel (II) e dos átomos coordenantes na formação do complexo.

É interessante salientar que o complexo [Ni(Gaa)<sub>2</sub>] é o único complexo binário em estudo e apresenta um centro de inversão. A atribuição das bandas vibracionais do complexo [Ni(Gaa)<sub>2</sub>] se realizou mediante os cálculos DFT: B3LYP/6-311G (d, p), utilizando o pseudopotencial LanL2DZ para o níquel.

Referente à análise NBO, os resultados indicam que as ligações Ni-O e Ni-N estão formadas pela interação dos orbitais sp<sup>1.8</sup> (35,76% s e 64,24% p) do átomo de oxigênio e pelo orbital  $sp^{4.33}$  (18,77% s e 81,23% p) do átomo de nitrogênio com o orbital híbrido sp<sup>2.04</sup>d<sup>1.04</sup> do átomo de níquel.

Com relação à dispersão das coordenadas internas de estiramento Ni-N e Ni-O, encontramos os seguintes valores percentuais: a coordenada interna de estiramento Ni-O participa com 27% no modo encontrado em 457 cm<sup>-1</sup> (número de onda calculado). A banda no infravermelho observada a 373 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída como modo vibracional acoplado, onde as coordenadas internas r(NiO) e

r(NiN) participam ambas com 14%. A banda observada a 313 cm<sup>-1</sup> pode ser descrita como a associação: r(NiN) 26% + r(NiO) 21%. A banda no infravermelho deconvoluida em 240 cm<sup>-1</sup> pode ser descrita como: r(NiO) 27%. A coordenada interna de estiramento Ni-N participa nos seguintes modos normais com *quanta* vibracionais em: 427 cm<sup>1</sup>, r(NiN) 14%; 436 cm<sup>-1</sup> (número de onda calculado), r(NiN) 29%; 313 cm<sup>-1</sup>, r(NiN) 26% + r(NiO) 21% . Neste caso não existe uma tendência clara do posicionamento energético com relação à massa dos átomos ligantes N e O. Os modos normais apresentam forte acoplamento entre diversas coordenadas internas.

Para o complexo [Ni(Asp)(Gaa)] se realizou a atribuição vibracional das bandas no espectro infravermelho sem considerar a água de cristalização e utilizando-se como base os cálculos mecânico – quânticos DFT: B3LYP/6-311G (d, p), com o pseudopotencial LanL2DZ para o níquel.

Referente à análise NBO, os resultados indicam que as ligações Ni-O e Ni-N estão formados pela interação dos orbitais híbridos sp<sup>1.8</sup> (35,76% s e 64,24% p) sobre o átomo de oxigênio, e o orbital  $sp^{4.33}$  (18,77% s e 81,23% p) sobre o átomo de nitrogênio, com o orbital híbrido sp<sup>2.04</sup>d<sup>1.04</sup> do níquel.

Com relação à análise do espectro vibracional na região de baixa energia ou metal - ligante encontramos as seguintes distribuições das coordenadas internas de estiramento Ni-N e Ni-O: a banda no infravermelho observada em 564 cm<sup>-1</sup> (566/544 cm<sup>-1</sup> valores calculados pelo procedimento DFT) pode atribuir-se como a mistura p(NiN)17% +  $\delta$ (OC=O)9% considerando somente a participação de duas coordenadas internas, entre 26, com percentagem elevada de variação dos parâmetros geométricos que a descrevem. A banda observada em 507 cm<sup>-1</sup>  $(507/487 \text{ cm}^{-1} \text{ valores calculados})$  pode atribuir-se como:  $\delta(\text{NiNC})13\%$  +  $\delta(OCC)9\% + p(NiN)13\%$  apresentando um maior caráter de variação angular. A banda encontrada em 443 cm<sup>-1</sup> (455 cm<sup>-1</sup> por ADB; 459/441 cm<sup>-1</sup> valores calculados), pode se descrever como: p(NiO) 11% +  $\delta$ (OC=O)7%. Uma contribuição expressiva do estiramento p(NiN) aparece na banda observada a 399 cm<sup>-1</sup> (400/384 cm<sup>-1</sup> valores calculados), a qual pode ser atribuída como:  $p(NiN)17\% + \delta(O=CC)8\%$ . A coordenada interna p(NiO) aparece com 22% de participação no modo normal observado por análise de deconvolução de bandas, (ADB), em 239 cm<sup>-1</sup>. O posicionamento energético das bandas no infravermelho,

onde as coordenadas internas de estiramento Ni-N e Ni-O têm maiores participações nas descrições dos modos normais é: p(Ni-N) > p(Ni-O).

Para o complexo [Ni(Asp)(Gaa)] temos selecionado 11 coordenadas internas de estiramento descritas como: r(NiO), r(NiN), p(CO), p(CN) e p(CC); 15 coordenadas internas de variações angulares:  $\delta$ (NNiO),  $\delta$ (ONiO),  $\delta$ (NNiN),  $\delta$ (NCC),  $\delta$ (CCO) e  $\delta$ (CCC). Dois  $\delta$ (NNiO) estão localizados fora dos anéis pentagonais da estrutura do complexo.

A participação das coordenadas internas r(NiO) e r(NiN) na descrição dos modos normais foi a seguinte: na banda no infravermelho observada em 564 cm<sup>-1</sup> (566/544 cm<sup>-1</sup>) a coordenada interna r(NiN) participa com 17%. Para o modo normal localizado em 507 cm<sup>-1</sup> (507/487 cm<sup>-1</sup> valores calculados) que apresenta um caráter maior de variação angular, r(NiN) participa com 13 %. Na banda encontrada em 443 cm<sup>-1</sup> (455 cm<sup>-1</sup> por ADB; 459/441 cm<sup>-1</sup> valores calculados), o modo normal se descreve como: r(NiO) 11% +  $\delta$ (OC=O)7%. Uma contribuição expressiva do estiramento r(NiN) aparece na banda observada a 399 cm<sup>-1</sup> (400/384 cm<sup>-1</sup> valores calculados), a qual pode atribuir-se como: r(NiN)17% +  $\delta$ (O=CC)8%. A coordenada interna r(NiO) aparece com 22% de participação no modo normal observado por análise de deconvolução de bandas, (ADB), em 239 cm<sup>-1</sup>. No caso do complexo [Ni(Asp)(Gaa)], o posicionamento energético das coordenadas internas de estiramento Ni-N e Ni-O, está na sequência r(NiN) > r(NiO).

Para o complexo [Ni(Gaa)(Gli)] utilizamos 25 coordenadas internas que pertencem ao esqueleto estrutural, e as coordenadas internas de estiramento r(NiN) e r(NiO) se encontram participando com diferentes percentagens nos modos normais encontrados em: 601 cm<sup>-1</sup> r(NiO) 12% + r(NiN) 12%. No modo normal observado a 557 cm<sup>-1</sup> (570 cm<sup>-1</sup> valor calculado x 0,9613) a participação das coordenadas internas de estiramento r(NiN) e r(NiO) foi a seguinte: r(NiN) 11% + r(NiO) 8%. O número de onda calculado em 541 cm<sup>-1</sup> (520 cm<sup>-1</sup> observado) se atribui como r(NiN) 37%. A banda em 438 cm<sup>-1</sup> se atribui como: r(NiN) 16%, sendo que este modo normal apresenta forte acoplamento com as coordenadas internas  $\delta$ (CCO) e  $\delta$ (NiNC). A banda em 482 cm<sup>-1</sup>, associada com o valor calculado e corrigido pelo fator 0,9613, igual a 476 cm<sup>-1</sup>, se atribui como  $\delta$ (OCC) 24% + r(NiN) 19%. O estiramento r(NiO) pode atribuir-se à banda encontrada em 461 cm<sup>-1</sup>; neste modo normal essa coordenada interna participa com 23%. A banda observada em 356 cm<sup>-1</sup> (358 cm<sup>-1</sup> valor calculado corrigido) se atribui como: r(NiO) 21% + r(NiN) 11%. Da análise da dispersão das coordenadas de estiramento r(NiN) e r(NiO) encontramos que o posicionamento energético está na ordem r(NiN) > r(NiO).

Em nossa aproximação para a atribuição vibracional dos modos pertencentes ao esqueleto estrutural do complexo [Ni(Asp)(Ser)] utilizamos 26 coordenadas internas, onde as coordenadas de estiramento r(NiN) e r(NiO) participam com diferentes percentagens na forma dos modos normais encontrados em: 658 cm<sup>-1</sup> com forte componente de  $\rho(NH_2)$  e variações acentuadas nas coordenadas internas de estiramento Ni-N, de forma que pode atribuir-se como:  $\rho(NH_2) + r(NiN) 25\% + \delta(NiNC) 15\%$ . A banda de fraca intensidade observada em 612 cm<sup>-1</sup> se atribui como a mistura: v(CC) 20% + r(NiN) 12%. A continuação, em ordem de energia decrescente, se encontra uma banda em 591 cm<sup>-1</sup>, a qual se atribui como:  $\delta(ONiN)$  19% + r(NiO) 10% + r(NiN) 9%. A banda observada em 576 cm<sup>-1</sup> corresponde a um modo normal com grande distorção da distância Ni-N, e se atribui como: r(NiN) 33% + r(NiO) 11. O modo normal v(CC) 19% + r(NiN) $12\% + \delta(ONiN)$  11% se atribui à banda encontrada em 560 cm<sup>-1</sup>. Para os modos normais seguintes, as atribuições vibracionais se descrevem como: 533 cm<sup>-1</sup> (IV): r(NiN) 21%; 500 cm<sup>-1</sup> (IV): r(NiN) 36%; 466 cm<sup>-1</sup> (IV): r(NiN) 10% + r(NiO)10% com caráter acentuado de variação angular; 438 cm<sup>-1</sup> (IV): r(NiO) 11%, predominando a variação angular na descrição do modo normal; 396 cm<sup>-1</sup>(IV): r(NiO) 22%, porém com caráter de variação angular; 345 cm<sup>-1</sup> (IV): r(NiO) 25% +  $\delta(OCC)$  13%; 306 cm<sup>-1</sup> (IV): r(NiO) 14% + v(NC) 13% + v(CC) 13% + r(NiN) 12%; 259 cm<sup>-1</sup>(ADB): r(NiO) 15%, caráter de variação angular; 230 cm<sup>-1</sup> (IV): r(NiO) 17%, no entanto tem caráter maior de variação angular. O posicionamento das coordenadas internas de estiramento r(NiN) e r(NiO) se encontra na sequência energética: r(NiN) > r(NiO).

Finalmente, a tese se centralizou na determinação estrutural dos dez complexos estudados neste trabalho. Tendo presente que nenhum dos complexos foi obtido como sólido cristalino, o que inviabilizou a determinação estrutural por difração de raios - X, a abordagem foi utilizar a técnica combinada da análise vibracional com os procedimentos mecânico – quânticos de determinação de

estruturas baseados na Teoria do Funcional de Densidade. Estendemos o trabalho à análise vibracional completa dos dez complexos tendo como norte caracterizar, da melhor forma possível, a região de mais interesse para a Química Inorgânica, a região metal-ligante. Para a interpretação espectroscópica dessa região analisamos as geometrias distorcidas dos modos normais dos quais obtivemos os desvios dos parâmetros geométricos, (PDPG), e dali inferimos em percentagem as contribuições das diferentes coordenadas internas que conformam os modos vibracionais. Esta abordagem permitiu caracterizar as contribuições principais das coordenadas internas de estiramento M-N, M-O e M-S (M = Zn, Cd, Ni) nos diferentes modos normais pertencentes ao esqueleto estrutural. This document was created with Win2PDF available at <a href="http://www.win2pdf.com">http://www.win2pdf.com</a>. The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.