

7 METODOLOGIA

O presente trabalho seguiu uma metodologia baseada praticamente em duas etapas: parte experimental propriamente dita e uso de cálculos mecânico-quânticos, com o intuito de analisar estrutural e espectroscopicamente os compostos estudados. Com base nisso, iremos detalhar essa metodologia nos próximos itens.

7.1 Parte experimental

7.1.1 Obtenção e síntese dos compostos

As sínteses dos compostos ternários em estudo nesse trabalho (metais Zn(II), Cd(II) e Ni(II) com os aminoácidos cisteína, glicina, ácido aspártico, serina, ácido guanidoacético e metionina) foram apenas confirmatórias, visto que as mesmas já foram descritas nas teses de doutorado de Versiane [7.1] e Ondar [7.2]. O registro dos espectros infravermelho e Raman que realizamos no presente trabalho, confirmaram também os previamente reportados nas teses de Versiane [7.1] e Ondar [7.2] mencionadas anteriormente.

A caracterização destes complexos no estado sólido se realizou através dos dados das análises químicas, análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Raman. Não encontramos nenhuma divergência espectral com a forma e/ou o perfil dos espectros, o que confirmou tratar-se dos mesmos complexos tratados nos outros trabalhos [7.1, 7.2]. As divergências sobre a interpretação dos espectros com relação às vibrações metal-ligante são indicadas com o intuito de alertar que nos sistemas de complexos metal - aminoácidos que formam anéis cíclicos, é impossível ter modos metal - ligante caracterizados somente por uma única banda espectral. Deve considerar-se o acoplamento natural entre as diferentes coordenadas internas vibracionais que tomam parte na

descrição do modo. Além disso, o presente trabalho tem como eixo norteador a análise espectroscópica vibracional dos complexos, inclusive com a implementação de uma nova proposta de análise dos modos normais baseada nas geometrias distorcidas de não equilíbrio, fato esse que aumenta o rigor na análise vibracional dos modos normais.

7.1.2 Espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Raman

Os espectros infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR 2000E tendo as seguintes condições de registro: resolução de 4 cm^{-1} , realizando-se 120 registros com uma velocidade de $0,2\text{cm}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Em relação aos espectros Raman, foi utilizado um espectrofotômetro Nicolet FT-Raman 950 com as seguintes condições de registro: resolução de 4 cm^{-1} , 120 registros, laser com $9793,64\text{ cm}^{-1}$ de número de onda e usando um detector InGaAs, apodização Haap- Genzel.

Para a preparação de amostras para o registro dos espectros no infravermelho se usou duas técnicas apropriadas: 1- Técnica da pastilha de KBr ou disco de KBr; 2- Técnica da pastilha de polietileno ou disco de polietileno [7.3].

No primeiro caso, a técnica se baseia no fato de que o KBr é espectroscopicamente transparente na região de número de onda compreendido entre 3500 até 300 cm^{-1} aproximadamente. A técnica do polietileno baseia-se no fato de que o polietileno é transparente na região baixa do espectro, entre 700 e 200 cm^{-1} aproximadamente.

Nos espectrofotômetros modernos, as bandas de matrizes suporte de polietileno podem ser eliminadas registrando-se primeiro uma pastilha de polietileno pura e procedendo-se posteriormente à eliminação eletrônica dela por subtração, frente aos espectros da molécula completa que usou polietileno como suporte da amostra. Quaisquer que sejam as técnicas aplicadas, um fator importante é o procedimento de moagem da amostra e do suporte como também a pressão usada na confecção da pastilha, ou disco [7.3]. Em muitos casos, para obtermos uma homogeneização apropriada da amostra, goteja-se álcool sobre a amostra e procede-se a moagem até a *secura*. Comumente, a preparação das

pastilhas leva em conta, aproximadamente 10% em peso de amostra em relação ao suporte.

As atribuições experimentais dos modos fundamentais baseiam-se nos seguintes critérios:

a- Vibrações características de elementos estruturais conhecidos, tais como agrupamentos $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $-\text{NH}_2$, e vibrações características das ligações químicas localizadas, por exemplo $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}-\text{H}$ aromático, $-\text{C}=\text{N}$, e outras.

Tais informações podem ser encontradas em textos clássicos de espectroscopia [7.4 – 7.7], entre outros.

b- Atribuição comparativa de bandas estudando espectros semelhantes.

Os espectros no infravermelho e Raman registrados para complexos ternários de Zn(II), Cd(II) e Ni(II) com diferentes ligantes são ilustrados ao longo desse trabalho.

Os aminoácidos apresentam principalmente os grupos funcionais $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{HS}$, $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$. A caracterização espectral desses grupos funcionais baseia-se no conhecimento e/ou identificação das bandas e os correspondentes números de onda onde elas absorvem os modos que lhe são mais característicos: estiramento do tipo N-H dos grupos $-\text{NH}_2$, estiramento $-\text{C}=\text{O}$ do grupo carboxílico, estiramento $-\text{OH}$ dos grupos alcoólicos ou carboxílicos, estiramento $-\text{HS}$ do grupo tiol, estiramento C-H dos grupos $-\text{CH}_3$ terminais de alguma cadeia que compõe o aminoácido e dos grupos $-\text{CH}_2$. Os modos vibracionais de variações angulares tais como $\delta(\text{HCH})$, $\delta(\text{HNH})$ são, em princípio, também identificáveis no espectro e servem como dados para o diagnóstico estrutural. De fato, existem tabelas onde se agrupam as absorções características desses grupos e elas servem como um instrumento ou guia para a interpretação espectral. A figura 7.1 ilustra as regiões de absorção dos principais grupos funcionais referidos acima.

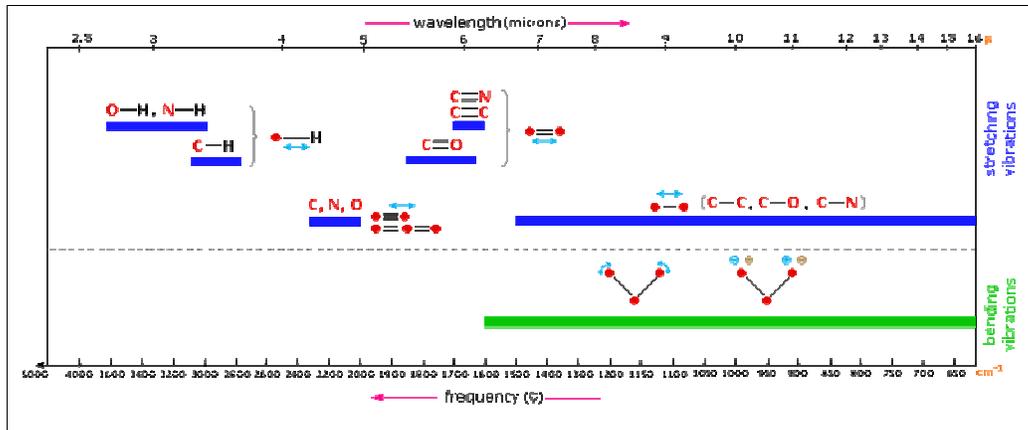


Figura 7.1 Regiões de absorções mais características dos grupos funcionais mais comuns presentes nos aminoácidos.

Na tabela 7.1 indicamos as principais bandas no infravermelho e Raman dos compostos metal - aminoácidos com Zn(II), Cd(II) e Ni(II).

Tabela 7.1 Bandas de grupos funcionais característicos para os complexos de Zn(II), Cd(II) e Ni(II) com aminoácidos como ligantes

COMPOSTOS	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{OH})/\text{H}_2\text{O}$	$\nu(\text{C=O})(\text{COOH})$
[Zn(Cis)(Met)].H ₂ O	3202 (R), 3165(IV), 3061 (IV)		1606 (IV), 1592 (IV), 1593 (R)
[Zn(Gli)(Met)].H ₂ O	3398 (IV), 3381 (R), 3330 (IV), 3294 (R)		1651 (IV), 1584 (IV), 1595 (IV)
[Zn(Cis)(Gli)].H ₂ O	3381 (R), 3283 (R) 3231 (R), 3170(R), 3149 (IV)		1664 (R), 1660 (IV), 1579 (R), 1560 (IV)
[Cd(Cis)(Gli)].H ₂ O	3348 (IV), 3285 (IV), 3229(IV), 3231 (R) 3158 (IV-ADB)	3422 (IV. ADB), 3404 (R-ADB)	1644 (R), 1637 (IV) 1631(IV-ADB), 1637 (R-ADB)
[Cd(Cis)(Met)].H ₂ O	3247 (IV-ADB), 3210 (IV-ADB), 3214 (R), 3164(IV-ADB),3168 (R), 3122 (IV), 3149 (R)	3488 (IV)	1655 (IV), 1658 (R) 1599 (IV), 1594 (R)
[Cd(Gli)(Met)].H ₂ O	3448 (IV), 3345 (IV), 3341 (R), 3297 (R), 3253 (R), 3261 (IV)		1655 (IV), 1641 (R) 1619 (IV), 1572 (R)
[Ni(Gaa)(Gli)].2H ₂ O	3385 (IV), 3328 (IV), 3294 (IV), 3172 (IV), 3037 (IV), 3005 (IV)		1671 (IV), 1623 (IVB), 1547 (IV)
[Ni(Asp)(Gaa)].2H ₂ O	3384 , 3343 (IV), 3281 (IV), 3176 (IV), 3045 (IV), 3011 (IV)	3553 (IV)	1666 (IV), 1624 (IV), 1582 (IV)
[Ni(Asp)(Ser)].2H ₂ O	3549 (IV), 3338 (IV), 3282 (IV)	3624 (2a.d), 3468 (ADB)	1748 (ADB), 1654 (2 ^a .d), 1633 (IV)
[Ni(Gaa) ₂].2H ₂ O	3511 (IV), 3436 (IV), 3366 (IV), 3293 (IV), 3201 (IV)		1621 (IV), 1595 (ADB), 1552 (IV)

7.2 Cálculos teóricos

Os cálculos para otimização de geometria, determinação de frequências vibracionais infravermelho e Raman e análise de Orbitais Naturais de Ligação, foram realizados utilizando os pacotes implementados no programa Gaussian 98W® [7.8] em um Pentium 4 (3.2GHz) com 3Gb/RAM. Os cálculos foram realizados utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), usando o funcional B3LYP e as bases 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) e para os complexos de Ni(II) a base 3-21G (6d, 7f). Aliado a esses recursos foi aplicado também a análise dos orbitais naturais de ligação (NBO) somente para os complexos [Ni(Gaa)₂] e [Ni(Asp)(Gaa)] devido a dificuldade de interpretação da interação do íon Ni(II) com os ligantes. Os demais compostos de níquel tiveram suas estruturas iniciais construídas no HyperChem [7.9] sendo trabalhadas primeiramente por mecânica molecular – MM⁺, sendo refinadas por métodos semi-empíricos AM1, PM3 ou ZINDO/1 de acordo a necessidade imposta pelo programa. Em seguida essas estruturas foram novamente otimizadas, melhorando o nível do cálculo para DFT/B3LYP 3-21G, DFT/B3LYP 6-31G e DFT/B3LYP 6-311G. Os cálculos são otimizados até que se obtenha o mínimo de energia, indicando-se assim a obtenção da estrutura mais estável, apresentando um mínimo de energia global. Em relação à obtenção das frequências vibracionais, é interessante salientar que uma evidência teórica que demonstra uma assertividade no cálculo é a ausência de números de onda negativos, indício relacionado à presença de números de onda imaginários. Os cálculos são então considerados satisfatórios à medida que obtemos o mínimo de energia da estrutura otimizada, frequências vibracionais positivas, e demais aspectos que será relatado mais adiante no trabalho.

7.3 Porcentagem de Desvio dos Parâmetros Geométricos – PDPG

A Porcentagem de Desvio dos Parâmetros Geométricos (PDPG) de estruturas de não equilíbrio resultantes das vibrações moleculares pode ser empregada para a atribuição dos espectros vibracionais. Para demonstrar a aplicabilidade desta metodologia, aplicada neste trabalho em todos os complexos de Zn(II), Cd(II) e Ni(II), ilustramos sucintamente a aplicação do procedimento

PDPG para a molécula de amônia, utilizando as matrizes resultantes da soma da matriz da configuração de equilíbrio, com aquelas geradas pelos modos normais (matriz L). O procedimento pode ser aplicado em quaisquer compostos que haja a necessidade da caracterização espectroscópica dos modos vibracionais metal-ligante, visto a amplitude da metodologia proposta, fornecendo dessa forma uma maior exatidão na caracterização do complexo.

As atribuições dos modos normais obtidos de cálculos mecânico-quânticos através dos programas GAUSSIAN 03 [7.10] e GAMESS [7.11] são estimadas visualmente na maioria dos casos devido à falta da distribuição da energia potencial (DEP), no entanto, esses programas fornecem a matriz dos modos normais na representação do espaço das coordenadas cartesianas. A soma da matriz das coordenadas cartesianas no equilíbrio estrutural da molécula, mais as matrizes dos modos normais tomados individualmente, proporcionam as matrizes das coordenadas cartesianas das geometrias fora do equilíbrio, das quais se podem determinar os parâmetros geométricos de cada modo normal. A comparação em percentagem de desvio desses parâmetros com aqueles da posição de equilíbrio permite quantificar qual ou quais coordenadas internas vibracionais têm maior participação na composição do modo, e dali se podem propor a atribuição vibracional [7.12].

Por outra parte, existem programas de visualização dos modos normais que proporcionam não somente os parâmetros geométricos da posição de equilíbrio da molécula ou complexo em estudo, como também proporcionam os parâmetros geométricos dos modos normais.

Atribuir uma banda vibracional pertencente à deformação do esqueleto estrutural, não pode ser feito pela simples observação visual, porquanto não teríamos confiabilidade na atribuição, de tal forma que indicamos um método simples baseado nas considerações acima para a atribuição vibracional.

Dois procedimentos simples podem se obter para a atribuição vibracional a partir dos dados das matrizes dos modos normais fornecidos pelos cálculos mecânico-quânticos: I) Soma de matrizes: matriz das coordenadas cartesianas da configuração de equilíbrio, mais as matrizes dos modos normais tomadas individualmente, e II) Leitura de parâmetros geométricos por programas de assistência visual [7.13]. Em ambos os casos, a partir das matrizes das geometrias de não equilíbrio se podem determinar a percentagem de desvio dos parâmetros

geométricos e proceder à atribuição vibracional. Abordaremos neste trabalho somente o primeiro procedimento.

A matriz dos modos normais na representação do espaço das coordenadas cartesianas podem ser adicionados algebricamente à matriz das coordenadas cartesianas da posição de equilíbrio para obter a geometria distorcida do modo, e poder assim quantificar quais parâmetros geométricos têm maior peso na sua composição [7.12]. Como exemplo de aplicação ilustraremos o procedimento considerando à molécula de amônia figura 7.2.

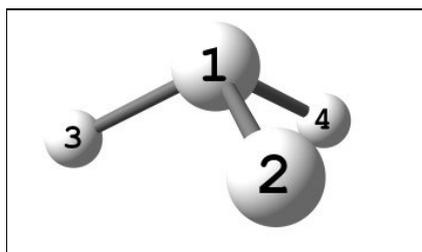


Figura 7.2- Molécula de amônia indicando a numeração dos átomos.

As coordenadas cartesianas da posição de equilíbrio para a molécula de amônia se apresentam na tabela 7.2.

Tabela 7.2 Coordenadas cartesianas para o estado de equilíbrio da molécula de NH₃

Nº átomo	X	Y	Z
1	0,0	0,0	0,119334
2	0,0	0,938692	-0,278469
3	0,812931	-0,469346	0,278469
4	-0,812931	0,469346	-0,278469

Dessa matriz se deduzem os seguintes parâmetros geométricos da configuração de equilíbrio: $d_{\text{NH}} = 1.01951 \text{ \AA}$ para as três ligações N-H, e ângulos interatômicos: H-N-H = 105.7604 graus.

O cálculo DFT/B3LYP:6-31G para a determinação do espectro molecular da molécula de amônia, proporciona as matrizes dos modos normais na representação das coordenadas cartesianas. Na tabela 7.3 é apresentado a matriz

para o número de onda 1132 cm^{-1} , que corresponde a um modo de deformação angular de simetria a_1 .

Tabela 7.3 Matriz dos modos normais (L) para a molécula de NH_3 .

Nº átomo	X	Y	Z
1	0,0	0,0	0,12
2	0,0	-0,21	-0,53
3	-0,18	0,11	-0,53
4	0,18	0,11	-0,53

Fazendo a soma algébrica entre as matrizes da posição de equilíbrio em coordenadas cartesianas, e a matriz dos modos normais na mesma representação espacial, obtemos as matrizes de não equilíbrio representativas de cada modo, representada na tabela 7.4 (exemplo dado para o número de onda 1132cm^{-1}). Dessas matrizes se podem determinar os parâmetros geométricos das configurações distorcidas de cada modo vibracional aplicando simplesmente a equação da reta entre dois pontos. Cabe ressaltar que todo o procedimento matemático foi desenvolvido no programa Origin 6.0 [7.14].

Assim para o número de onda calculado em 3567 cm^{-1} (tipo de simetria e), a percentagem de desvio das ligações N-H foi em média igual a 70,2% relativo aos seus valores de equilíbrio, e a percentagem de desvio dos ângulos H-N-H foi da ordem de 29,8% relativos aos seus valores de equilíbrio. Para o modo normal com número de onda igual a 3435 cm^{-1} (tipo de simetria a_1), as distorções das distâncias N-H foram da ordem de 49,8%, e a dos ângulos H-N-H foi de 50,2%. Para o modo normal degenerado calculado em 1727 cm^{-1} as distorções das distâncias N-H foram em média da ordem de 42,4% e dos ângulos H-N-H atingiu 57,8% em média. Para o modo normal calculado em 1132 cm^{-1} (a_1), O desvio dos parâmetros angulares atingiu 50,2% em média, e o desvio das distâncias N-H foi da ordem de 49,8%.

Tabela 7. 4 Matriz da representação das geometrias distorcidas geradas pelo modo normal (L), com energia vibracional de 1132cm^{-1}

Nº átomo	X	Y	Z
1	0,0	0,0	0,23934
2	0,0	0,72869	-0,80487
3	0,63293	-0,35935	-0,80487
4	0,63293	-0,35935	-0,80487

Os resultados da atribuição vibracional podem se resumir da seguinte forma: $3567\text{ cm}^{-1}(e)$: $\nu(\text{NH})$ 70,2% + $\delta(\text{HNH})$ 29,7%; $3435\text{ cm}^{-1}(a_1)$: $\nu(\text{NH})$ 49,8% + $\delta(\text{HNH})$ 50,2%.; $1727\text{ cm}^{-1}(e)$: $\delta(\text{HNH})$ 57,7% + $\nu(\text{NH})$ 42,4%; $1132\text{ cm}^{-1}(a_1)$: $\delta(\text{HNH})$ 50,2% + $\nu(\text{NH})$ 49,8%. A forma das vibrações se ilustram na figura 7.3, seguindo a ordem decrescente de números de onda.

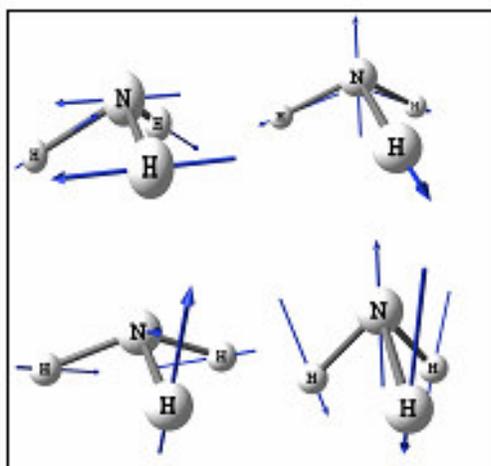


Figura 7.3 Formas dos modos normais da amônia.

Em princípio devemos ressaltar que não existe uma única solução para o problema vibracional inverso se o cálculo se realiza resolvendo a equação de Wilson – El`Yasevich, $GFL = LA$, soluções que dependem do modelo de campo de potencial utilizado, do número de passos de iteração e do refinamento das constantes de força. As matrizes dos modos normais apresentaram diferentes valores dos vetores de deslocamento, daqui que as percentagens de variação dos parâmetros geométricos também são variáveis, mas apesar dessa dificuldade,

existindo acordo entre os números de onda experimentais e calculados e valores razoáveis das constantes de força, as diferentes soluções são aceitas por ser próximas entre si. Por sua vez, se o cálculo do espectro vibracional se realiza por procedimentos mecânico-quanticos, a escolha do modelo de cálculo, as bases que se utilizam originarão para a mesma molécula valores diferentes de matrizes de modos normais, no entanto, o acordo entre os valores dos números de onda calculados e experimentais será um índice de boa aproximação do método utilizado.

Pelo fato dos programas GAUSSIAN 98 [7.8] e GAMESS [7.11] e outros que se usa para diversos cálculos que têm com base a mecânica quântica, não proporcionarem a distribuição da energia potencial como dado adicional na determinação de espectros vibracionais, se fez necessário desenvolver um procedimento baseado na interpretação e/ou leitura das matrizes dos modos normais na representação do espaço de coordenadas cartesianas fornecidas por esses programas.

A matriz dos modos normais (L) é também conhecida como matriz da “forma das vibrações”, e uma interpretação apropriada dela, na ausência da distribuição da energia potencial conduzirão à atribuição vibracional. Neste trabalho apresentamos um método para interpretar os resultados fornecidos pelas matrizes dos modos normais por procedimentos mecânico-quântico: obtenção da matriz em coordenadas cartesianas das configurações de não equilíbrio da molécula e/ou complexo, mediante a soma algébrica das matrizes: coordenadas cartesianas da configuração de equilíbrio, mais as matrizes dos modos normais tomadas em somas individuais. A atribuição vibracional baseada nesse procedimento permite ter maior confiabilidade sobre atribuições feitas meramente por aproximação visual.