



**Joanna Maria Teixeira de Azeredo Ramos**

**Estudo estrutural e espectroscópico vibracional de  
complexos bioinorgânicos metal – aminoácidos,  
com os metais Zn, Cd e Ni.**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química  
da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de  
Doutor em Ciências – Química.

Orientadores: Judith Felcman

Claudio Alberto Téllez Soto

Volume I

**Rio de Janeiro, junho de 2009**



**Joanna Maria Teixeira de Azeredo Ramos**

**Estudo estrutural e espectroscópico vibracional de complexos bioinorgânicos metal – aminoácidos, com os metais Zn, Cd e Ni.**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências pelo Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof<sup>a</sup>. Judith Felcman**

Orientadora  
Departamento de Química – PUC – Rio

**Prof. Claudio Alberto Téllez Soto**

Orientador  
UFF

**Prof. Otávio Versiane Cabral**

IFRJ

**Prof. Juan Omar Machuca Herrera**

UFRJ

**Prof<sup>a</sup> Martha Teixeira de Araújo**

UFF

**Prof. Eduardo Ariel Ponzio**

UFF

**Prof. Carlos Bauer Boechat**

UFF

**Prof. Nicolás Adrián Rey**

Departamento de Química – PUC – Rio

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial do  
Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 18 de junho de 2009

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

### **Joanna Maria Teixeira de Azeredo Ramos**

Graduou-se em Farmácia e Bioquímica pela USS. Ingressou no Mestrado em Química na UFF onde trabalhou na área de espectroscopia vibracional aliado a cálculos mecânico-quânticos. Têm artigos publicados na área de química computacional, espectroscopia vibracional e bioinorgânica.

#### Ficha Catalográfica

Ramos, Joanna Maria Teixeira de Azeredo

Estudo estrutural e espectroscópico vibracional de complexos bioinorgânicos metal - aminoácidos, com os metais Zn, Cd e Ni / Joanna Maria Teixeira de Azeredo Ramos ; orientadores: Judith Felcman, Cláudio Alberto Téllez Soto. – 2009.

2 v. : il.(color.) ; 30 cm

Tese (Doutorado em Química)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

CDD: 540

A Deus por ter permitido alcançar o meu objetivo.

À minha mãe, pela compreensão e incentivo durante a realização deste trabalho.

À minha avó, que sempre torceu muito por mim.

## Agradecimentos

A Deus, acima de tudo e de todos!

À professora orientadora Dr<sup>a</sup> Judith Felcman, pela excelente acolhida, oportunidade e orientação, fazendo-me crescer cada dia mais.

Ao professor orientador Dr. Cláudio A. Téllez Soto pela imensurável amizade, orientação, apoio e incentivo constantes, compartilhando o seu conhecimento e por mostrar-me a beleza da Ciência, tornando viável a execução deste trabalho.

Ao Dr. Otávio Versiane, pelo ajuda, troca de experiência e pelas longas conversas permitindo-me refletir sobre os mais diversos temas.

À amiga Bárbara, hoje, amanhã e sempre...amiga.

Aos amigos do laboratório: Luciana, Pedro, Vanessa, Natalie, Felipe, Luciene, e todos os outros, pela amizade que deixa saudades.

À Fátima Almeida, secretária da pós-graduação, pela gentileza em resolver todos os assuntos burocráticos.

À Prof. Isabel Moreira pela agradável amizade e acolhida no Departamento de Química.

Aos professores da PUC-Rio e membros da banca examinadora.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À minha mãe, que esteve o tempo todo ao meu lado, comemorando as vitórias e ensinando-me a aprender com as dificuldades.

À minha avó, que mesmo distante sempre esteve em pensamento ao meu lado, desejando-me todas as glórias.

À minha família, tios, tias, primos, primas, que vibraram comigo a cada conquista.

Aos meus verdadeiros amigos...e à aqueles “não tão amigos”, que indiretamente me motivavam a ir mais longe...

A todos aqueles, que de uma forma direta ou indireta, fizeram parte dessa trajetória em busca de um objetivo maior, meus sinceros agradecimentos.

## Resumo

Ramos, Joanna Maria; Felcman, Judith; Soto, Cláudio Alberto Téllez. **Estudo estrutural e espectroscópico vibracional de complexos bioinorgânicos metal – aminoácidos, com os metais Zn, Cd e Ni.** Rio de Janeiro, 2009. 365p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O presente trabalho representa um estudo espectroscópico vibracional de complexos metálicos com aminoácidos. Foram analisados complexos ternários com os íons metálicos Zn(II), Cd(II) e Ni(II), com os seguintes aminoácidos: glicina, serina, metionina, cisteína, ácido aspártico e ácido guanidoacético, e somente um complexo binário do íon Ni(II) com o ácido guanidoacético. A análise vibracional rigorosa, aliada às caracterizações dos complexos e à utilização de cálculos teóricos foram recursos fundamentais e preciosos neste trabalho científico. Os trabalhos existentes em espectroscopia vibracional realizados para complexos metálicos com aminoácidos como ligantes são incompletos no que diz respeito à caracterização vibracional e à análise estrutural completa desses compostos. Aliado a isso, a escassez de informação na literatura científica sobre espectros vibracionais de complexos de metais, tendo aminoácidos como ligantes contribuiu significativamente na escolha do tema. Para a caracterização dos compostos foram utilizadas as seguintes técnicas: espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica, análise elementar e espectroscopia Raman. Os cálculos mecânico-quânticos utilizados fundamentaram-se basicamente na utilização da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com o método B3LYP e o conjunto de base 6-311G (d,p). Foi determinado também por procedimento mecânico-quântico a Análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO), para dois complexos de níquel (II), com o intuito de conhecer a real hibridização do cátion metálico na formação do complexo, assim como a hibridização dos átomos que formam parte da esfera de coordenação do complexo. Paralelamente à utilização desses recursos, foi realizada a interpretação da segunda derivada espectral tanto do espectro infravermelho quanto do espectro Raman, além da Análise de Deconvolução de Bandas que nos permitiu evidenciar as bandas recobertas e/ou sobrepostas de forma a elucidar corretamente o espectro vibracional estudado. O trabalho apresenta ainda uma nova

proposta de atribuição vibracional, baseada na geometria distorcida dos diferentes modos normais, ou geometrias de não equilíbrio, ou perturbadas da molécula, concluindo com a atribuição teórica experimental dos diferentes espectros vibracionais. Por fim, as conclusões nos levam a perceber quão complexa e importante se faz a atribuição dos espectros vibracionais de complexos de compostos de coordenação bioinorgânicos, com o intuito de elucidar essencialmente a região de baixa energia, onde os modos vibracionais metal-ligante acontecem. O procedimento de integração das metodologias empregadas resultam em uma análise espectroscópica precisa e bem fundamentada.

## **Palavras-chave**

Complexos bioinorgânicos de Zn(II), Cd(II) e Ni(II); espectroscopia vibracional; DFT; B3LYP.

## Abstract

Ramos, Joanna Maria; Felcman, Judith; Soto, Claudio Alberto Téllez (Advisor). **Structure spectroscopy and vibrational study of bioinorganics complexes metal – ligands, with the metals Zn, Cd and Ni.** Rio de Janeiro, 2009. 365p. Dr. Thesis – Departamento de Química, Pontifícia Universidade do Rio de Janeiro.

This work represents a spectroscopic vibrational study of metal complexes having amino acids as ligands. Here, were analyzed ternary complexes having Zn(II), Cd(II) and Ni(II) as central metallic ions with the following amino acids: cysteine, methionine, aspartic acid, serine, and with guanido acetic acid. The study was extended to one binary complex of Ni(II) with the guanidoacetic acid acting as ligand. The rigorous vibrational analyses allied to the complexes characterizations and to the theoretical calculations, were the fundamental and precious recourses in this research work. The infrared and/or vibrational spectroscopic information of metal – amino acids complexes are incomplete related to the vibrational characterization of all the normal modes, also we find lack of information referred to characterization and structural analysis. Allied to this fact, the lack of information or references in scientific literature on vibrational spectra of metal complex having amino acids as ligands, had a great contribution to elect the subject of this research. For the complexes characterization were used the following techniques: infrared analysis, thermo gravimetric analysis, elementary analysis and Raman spectroscopy. The quantum mechanical procedures were basically substantiated on the Density Functional Theory (DFT) with the B3LYP method and with the basis set 6-311G (d, p). The Natural Bond Orbital (NBO) was also determinate for two Ni(II) complexes. The intention here was to know the real hybridization of the metallic cation in the complex formation as well as the hybridization of the atoms which are inside of the coordination sphere of the central metallic ion. Joint to the utilization of these research sources, concerning the vibrational spectra, we carried out the second derivative interpretation for the infrared and Raman spectra, and using this information we extended the interpretation study of the normal modes to the deconvolution band analysis. This technique allowed us to put in evidence the overlapped bands, in such a way we are

able to obtain almost all the fundamental bands in the vibrational spectrum. The research work present also a new way to assign the normal modes based on the characterization of the distorted geometry of the different normal modes, concluding with the theoretical and experimental assignment of the different vibrational spectra of these complexes. The conclusions point out to the consideration of the great importance which has the correct interpretation or assignment of the fundamental bands in the vibrational spectra of bioinorganic coordination compounds, essentially with the purpose to elucidate the low energy region where the metal – ligand vibrational modes are localized. The procedure of the integrated methodologies used here result in a precise and well substantiated vibrational analysis.

## **KEYWORDS**

Bioinorganic complex of Zn(II), Cd(II) and Ni(II); vibrational spectroscopy; DFT; B3LYP.

## Sumário

1. Introdução	30
2. Metais	34
2.1. Níquel	34
2.1.1 Aspectos biológicos	34
2.2. Zinco	35
2.2.2 Aspectos biológicos	35
2.3 Cádmio	36
2.3.1 Aspectos biológicos	36
3. Ligantes	38
3.1 Aspectos biológicos	38
3.2. Aspectos químicos	41
3.2.1 Glicina	41
3.2.2. Serina	41
3.2.3 Metionina	42
3.2.4 Cisteína	43
3.2.5 Ácido aspártico	43
3.2.6 Ácido guanidoacético	44
4. Cálculos Teóricos	45
4.1. Química Computacional	45
4.2 Métodos ab-initio e semi-empírico	46
4.3. Teoria do Funcional de Densidade	47
4.4. Cálculos NBO: Orbitais Naturais de Ligação	49
5. Espectroscopia vibracional	55
5.1. Espectroscopia no infravermelho	55
5.2. Espectroscopia Raman	57
6. Objetivos	59

7. Metodologia	61
7.1. Parte Experimental	61
7.1.1. Obtenção e síntese dos compostos	61
7.1.2. Espectroscopia no infravermelho e no Raman	62
7.2. Cálculos Teóricos	66
7.3. Percentagem de Desvio dos Parâmetros Geométricos-PDPG	66
8. Resultados e Discussões: complexos de Zn(II)	72
8.1. Determinação estrutural e parâmetros geométricos	72
8.2. Parte experimental	80
8.3. Atribuição vibracional	84
9. Resultados e Discussões: complexos de Ni(II)	137
9.1. Bis-guanidoacetato de níquel (II): [Ni(Gaa) <sub>2</sub> ]. 2H <sub>2</sub> O	137
9.1.1 Introdução	137
9.1.2 Parte experimental	138
9.1.3 Otimização dos parâmetros geométricos	139
9.1.4 Análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO)	142
9.1.5 Atribuição vibracional	143
9.2. Aspartato guanidoacetato de níquel (II): [Ni(Asp)(Gaa)]. H <sub>2</sub> O	158
9.2.1 Introdução	158
9.2.2 Parte experimental	159
9.2.3 Otimização dos parâmetros geométricos	161
9.2.4 Análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO)	163
9.2.5. Resultados e discussões	166
9.3 Glicinato guanidoacetato de níquel (II): Ni(Gaa)(Gli).2H <sub>2</sub> O e aspartato serinato de níquel (II): [Ni(Asp)(Ser)].2H <sub>2</sub> O	181
9.3.1 Introdução	181
9.3.2 Parte experimental	184
9.3.3 Otimização dos parâmetros geométricos	186
9.3.4 Atribuição vibracional	190

9.3.4.1 Atribuição vibracional do espectro infravermelho do complexo [Ni(Gaa)(Gli)]	192
9.3.4.2 Atribuição vibracional do espectro infravermelho do complexo [Ni(Asp)(Ser)]	201
10 Resultados e Discussões: complexos de Cd(II)	216
10.1 Introdução	216
10.2 Determinação estrutural e parâmetros geométricos	217
10.3 Espectro FT-IV e Raman	223
10.4 Atribuição vibracional	228
11. Conclusões	293
12. Referências bibliográficas	302

## Lista de figuras

Figura 3.1 Esquema de síntese do aminoácido glicina	39
Figura 3.2 Esquema das reações enzimáticas resultando na formação da creatinina e participação do ácido guanidoacético.	40
Figura 3.3 Estrutura do aminoácido glicina	41
Figura 3.4 Estrutura do aminoácido serina	42
Figura 3.5 Estrutura do aminoácido metionina	42
Figura 3.6 Estrutura do aminoácido cisteína	43
Figura 3.7 Estrutura do ácido aspártico	44
Figura 3.8 Estrutura do ácido guanidoacético	44
Figura 4.1 Estrutura da metilamina	49
Figura 4.2 Esquema dos resultados da análise de NBO para o átomo de carbono	52
Figura 4.3 Análise de NBO	53
Figura 4.4 Forma dos orbitais resultantes combinação de orbitais híbridos	
Figura 5.1 Modos de vibração molecular	57
Figura 5.2 Esquema dos mecanismos de espalhamento Raman	58
Figura 7.1 Regiões de absorções mais características dos grupos funcionais mais comuns presentes nos aminoácidos.	64
Figura 7.2 Molécula de amônia indicando a numeração dos átomos	68
Figura 7.3 Formas dos modos normais da amônia	70
Figura 8.1 DFT:B3LYP/6-311G (d,p) Geometria estrutural do complexo [Zn(Cis)(Gli)]	74
Figura 8.2 DFT:B3LYP/6-311G (d,p) Geometria estrutural do complexo [Zn(Gli)(Met)]	74
Figura 8.3 DFT:B3LYP/6-311G (d,p) Geometria estrutura do complexo [Zn(Cis)(Met)]	75
Figura 8.4 Espectro no infravermelho do complexo cisteinato – glicinato de Zn(II): [Zn(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O	80
Figura 8.5 Espectro Raman do complexo cisteinato - glicinato de Zn(II): [Zn(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O	81

Figura 8.6 Espectro no infravermelho do complexo metiotinato- glicinato de Zn(II): [Zn(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O	81
Figura 8.7 Espectro no infravermelho na região e baixa energia para o complexo metiotinato glicinato de Zn(II): [Zn(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O.	82
Figura 8.8 Espectro Raman do complexo glicinato metiotinato de Zn(II): [Zn(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O	82
Figura 8.9 Espectro no infravermelho do complexo cisteinato - metiotinato de Zn(II): [Zn(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O	83
Figura 8.10 Espectro no infravermelho na região de baixa energia do complexo cisteinato - metiotinato de Zn(II): [Zn(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O	83
Figura 8.11 Espectro Raman do complexo cisteinato – metiotinato de Zn(II): [Zn(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O	84
Figura 8.12 Espectros no infravermelho dos complexos [Zn(Cis)(Gli)]H <sub>2</sub> O, [Zn(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O e [Zn(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O, na região espectral entre 3600 – 2500 cm <sup>-1</sup>	85
Figura 8.13 Análise de deconvolução de bandas nas regiões de números de onda compreendidos entre 3800 – 2800 cm <sup>-1</sup> , no infravermelho, e entre 3500-2800 cm <sup>-1</sup> no espectro Raman, para o complexo [Zn(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O	86
Figura 8.14 Análise de deconvolução de bandas nas regiões de números de onda compreendidos entre 3600 – 3000 e 3100 – 2750 cm <sup>-1</sup> , no infravermelho para o complexo [Zn(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O.	87
Figura 8.15 Análise de deconvolução de bandas nas regiões de números de onda compreendidos entre 3600 – 3000 e 3000 – 2800 cm <sup>-1</sup> , no IV para o complexo [Zn(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O.	88
Figura 8.16 [Zn(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O: Gráfico DFT: Números de onda calculados versus números de onda experimentais [cm <sup>-1</sup> ]	92
Figura 8.17 [Zn(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O: Gráfico DFT : Números de onda calculados versus números de onda experimentais [cm <sup>-1</sup> ]	92
Figura 8.18 [Zn(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O: Gráfico DFT: Números de onda calculados versus números de onda experimentais [cm <sup>-1</sup> ]	93
Figura 8.19 Espectro no infravermelho do grupo carboxila	95
Figura 8.20 Espectros no infravermelho dos complexos ternários de Zn(II): Zn(Cis)(Gli)]H <sub>2</sub> O, [Zn(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O, [Zn(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O	96

na região espectral entre 1800 até 1000 $\text{cm}^{-1}$	
Figura 8.21 Análise de deconvolução de bandas do espectro infravermelho do complexo $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Gli})].\text{H}_2\text{O}$ , na região entre 1800– 1450 $\text{cm}^{-1}$ .	97
Figura 8.22 Análise de deconvolução de bandas do espectro infravermelho do complexo $[\text{Zn}(\text{Gli})(\text{Met})].\text{H}_2\text{O}$ , na região entre 1800 – 1450 $\text{cm}^{-1}$	97
Figura 8.23 Análise de deconvolução de bandas do espectro infravermelho do complexo $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Met})].\text{H}_2\text{O}$ , na região entre 1800 – 1400 $\text{cm}^{-1}$	98
Figura 8.24 $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Gli})].\text{H}_2\text{O}$ : Segunda derivada na região espectral no infravermelho entre 1540 – 1460 $\text{cm}^{-1}$	99
Figura 8.25 $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Gli})].\text{H}_2\text{O}$ . Espectro Raman e segunda derivada espectral indicando o posicionamento dos picos observados. Região entre 1560 – 1240 $\text{cm}^{-1}$	100
Figura 8.26 $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Met})].\text{H}_2\text{O}$ . Espectro infravermelho e segunda derivada espectral indicando o posicionamento dos picos observados, na região entre 1580 – 1240 $\text{cm}^{-1}$	100
Figura 8.27 Diferentes tipos de modos normais de variações angulares	101
Figura 8.28 $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Gli})].\text{H}_2\text{O}$ : ADB nos espectros infravermelho e Raman nas regiões de 1800 – 1450 $\text{cm}^{-1}$ (IV), e 1450 – 1150 $\text{cm}^{-1}$ (R)	103
Figura 8.29 $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Met})].\text{H}_2\text{O}$ : ADB nos espectros infravermelho e Raman nas regiões entre 1450 – 1200 $\text{cm}^{-1}$ (IV), e 1800– 1100 (R)	104
Figura 8.30 $[\text{Zn}(\text{Gli})(\text{Met})].\text{H}_2\text{O}$ ADB nos espectros infravermelho e Raman nas regiões entre 14300 – 1250 $\text{cm}^{-1}$ (IV), e 1500– 1100 (R)	105
Figura 8.31 $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Gli})].\text{H}_2\text{O}$ . Forma do modo normal $\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CO})$ ; banda observada no espectro Raman aos 1047 $\text{cm}^{-1}$	108
Figura 8.32 Espectros infravermelho dos complexos $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Gli})].\text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Met})].\text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Zn}(\text{Gli})(\text{Met})].\text{H}_2\text{O}$ . na região espectral entre 1300 – 600 $\text{cm}^{-1}$	108
Figura 8.33 $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Gli})].\text{H}_2\text{O}$ . Espectro Raman na região metal – ligante compreendida entre 700 – 0 $\text{cm}^{-1}$	109
Figura 8.34 $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Gli})].\text{H}_2\text{O}$ : Forma dos modos normais do	112

esqueleto estrutural, com seus respectivos números de onda	
Figura 8.35 [Zn(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O: Forma das vibrações do esqueleto estrutural com seus respectivos números de onda	113
Figura 8.36 [Zn(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O: Espectro Raman na região anti-Stokes entre -50 até -270 cm <sup>-1</sup>	114
Figura 8.37 [Zn(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O. Espectro infravermelho e Raman na região metal – ligante compreendida entre 700 –50 cm <sup>-1</sup>	118
Figura 8.38 [Zn(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O. Espectros infravermelho e Raman, junto a segundas derivadas, indicando o posicionamento das bandas.	121
Figura 8.39 Forma das vibrações normais do esqueleto estrutural do complexo [Zn(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O, números de onda em (cm <sup>-1</sup> )	122
Figura 8.40 Forma das vibrações normais do esqueleto estrutural do complexo [Zn(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O, e seus respectivos números de onda.	123
Figura 8.41 [Zn(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O. Espectro infravermelho na região metal – ligante compreendida entre 700 – 50 cm <sup>-1</sup>	128
Figura 8.42 [Zn(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O. Espectro Raman na região metal – ligante ilustrando a região anti-Stokes.	128
Figura 8.43 Modo normal acoplado encontrado aos 571 (R) cm <sup>-1</sup>	130
Figura 8.44 [Zn(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O. Espectros infravermelho e Raman junto aos espectros das segundas derivadas	131
Figura 8. 45 [Zn(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O. Forma dos modos normais do esqueleto estrutural	132
Figura 8.46 [Zn(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O. Forma dos modos normais do esqueleto estrutural (números de onda em cm <sup>-1</sup> )	133
Figura 9.1 Espectros infravermelho com transformada de Fourier nas regiões 4000 – 370 cm <sup>-1</sup> e entre 700 – 30 cm <sup>-1</sup>	139
Figura 9.2 Geometria estrutural do complexo [Ni(Gaa) <sub>2</sub> ] (sem água de hidratação), obtida pelo procedimento DFT:B3LYP/6-311G (d, p)	142
Figura 9.3 Análise NBO: a) sobreposição entre um orbital antiligante π* C=O e um orbital p <sub>z</sub> do oxigênio da ligação Ni-O. b) orbital de ligação natural entre o níquel e o átomo de nitrogênio, e c) orbital de ligação natural entre os átomos de níquel e de oxigênio.	144
Figura 9.4 ADB na região do infravermelho entre 3700 – 2700 cm <sup>-1</sup> do complexo [Ni(Gaa) <sub>2</sub> ]. 2H <sub>2</sub> O.	145

Figura 9.5 ADB na região do infravermelho entre 1850 – 1500 cm <sup>-1</sup> do complexo [Ni(Gaa) <sub>2</sub> ]. 2H <sub>2</sub> O.	146
Figura 9.6 [Ni(Gaa) <sub>2</sub> ]. 2H <sub>2</sub> O: ADB nas regiões espectrais entre 1550 – 1200 e entre 1200 – 900 cm <sup>-1</sup>	148
Figura 9.7 [Ni(Gaa) <sub>2</sub> ]. 2H <sub>2</sub> O: ADB nas regiões espectrais entre 950 – 500 cm <sup>-1</sup>	149
Figura 9.8 ADB do espectro infravermelho do complexo [Ni(Gaa) <sub>2</sub> ] nas regiões espectrais entre 500 – 300 cm <sup>-1</sup> e entre 320 – 200 cm <sup>-1</sup>	155
Figura 9.9 ADB do espectro infravermelho do complexo [Ni(Gaa) <sub>2</sub> ] na região espectral entre 220 – 40 cm <sup>-1</sup>	156
Figura 9.10 Forma dos modos normais onde as coordenadas internas de estiramento Ni-N e Ni-O têm participação significativa.	157
Figura 9.11 Espectro FT-IV de [Ni(Asp)(Gaa) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O, teórico e calculado na região entre 4000 – 370 cm <sup>-1</sup> e entre 700 – 50 cm <sup>-1</sup>	160
Figura 9.12 Estrutura calculada pelo procedimento DFT/ B3LYP:6-311G (d,p) para o complexo [Ni(Asp)(Gaa)]	163
Figura 9.13 Análise NBO (a) orbital de ligação natural entre o íon níquel e átomo de oxigênio (b) orbital de ligação natural entre o átomo de níquel e o átomo de nitrogênio (c) sobreposição entre os orbitais π* C=N anti ligante e o orbital híbrido sp <sup>4.63</sup> sobre o átomo de nitrogênio (d) outro ângulo de (c) mostrando o efeito de ressonância entre o orbital anti ligante π* Ni=N9 e o orbital híbrido sp <sup>4.63</sup> sobre o N9.	165
Figura 9.14 Espectro de deconvolução de bandas na região espectral entre 3700-2700 cm <sup>-1</sup>	168
Figura 9.15 Espectro de deconvolução de bandas na região espectral entre 1800 - 1450 cm <sup>-1</sup>	169
Figura 9.16 [Ni(Asp)(Gaa)]:ABD na região espectral entre 1460–1280 cm <sup>-1</sup>	170
Figura 9.17 [Ni(Asp)(Gaa)]: ADB no espectro infravermelho nas regiões 1270 – 1200 cm <sup>-1</sup> e 1200 – 950 cm <sup>-1</sup>	171
Figura 9.18 [Ni(Asp)(Gaa)]: análise de deconvolução de bandas no espectro infravermelho nas regiões 960 – 800 e 800 – 450 cm <sup>-1</sup>	172

Figura 9.19 [Ni(Asp)(Gaa)]: análise de deconvolução de bandas no espectro infravermelho nas regiões 400 – 200 e 220 – 40 $\text{cm}^{-1}$	173
Figura 9.20 [Ni(Asp)(Gaa)]: ADB na região espectral entre 550 – 370 $\text{cm}^{-1}$	178
Figura 9.21 [Ni(Asp)(Gaa)]: ADB na região espectral entre 550 – 370 $\text{cm}^{-1}$	179
Figura 9.22 [Ni(Asp)(Gaa)]: ADB na região espectral entre 220 – 40 $\text{cm}^{-1}$	179
Figura 9.23 Geometrias distorcidas de alguns modos normais do esqueleto estrutural do complexo [Ni(Asp)(Gaa)]	180
Figura 9.24 [Ni(Gaa)(Gli)].2H <sub>2</sub> O Espectros infravermelho com transformada de Fourier nas regiões de elevada e baixa energia	184
Figura 9.25 [Ni(Asp)(Ser)].2H <sub>2</sub> O Espectros infravermelho com transformada de Fourier nas regiões de elevada e baixa energia	185
Figura 9.26 Estrutura calculada pelo procedimento DFT:B3LYP/6-31G para o complexo [Ni(Gaa)(Gli)] mostrando a numeração dos átomos	188
Figura 9.27 Estrutura calculada pelo procedimento DFT:B3LYP/6-31G para o complexo [Ni(Asp)(Ser)] mostrando a numeração dos átomos	189
Figura 9.28 [Ni(Gaa)(Gli)], gráfico comparativo entre os números de onda calculados pelo procedimento DFT/B3LYP:6-31G e os valores experimentais	190
Figura 9.29 [Ni(Asp)(Ser)], gráfico comparativo entre os números de onda calculados pelo procedimento DFT/B3LYP:6-311G e os valores experimentais	191
Figura 9.30 [Ni(Gaa)(Gli)], espectro IV na região entre 3700 e 2700 $\text{cm}^{-1}$ e segunda derivada espectral	195
Figura 9.31 Espectro infravermelho e segunda derivada das bandas do complexo [Ni(Gaa)(Gli)] na região entre 1800 – 1500 $\text{cm}^{-1}$	196
Figura 9.32 [Ni(Gaa)(Gli)]: Espectro no infravermelho e sua segunda derivada nas regiões entre 1500 – 900 e 850 – 400 $\text{cm}^{-1}$	197
Figura 9.33 Geometrias distorcidas de alguns modos normais do esqueleto estrutural apresentado os vetores de deslocamento	200
Figura 9.34 [Ni(Asp)(Ser)], ADB do espectro IV na região entre 3700 – 3000 $\text{cm}^{-1}$ e entre 3000 – 2800 $\text{cm}^{-1}$	205

Figura 9.35 [Ni(Asp)(Ser)] ADB na região no infravermelho entre 1800 – 1500 cm <sup>-1</sup>	206
Figura 9.36 [Ni(Asp)(Ser): ADB do espectro infravermelho na região entre 1500 – 1100 cm <sup>-1</sup>	207
Figura 9.37 [Ni(Asp)(Ser)]: 1277 cm <sup>-1</sup> (ADB). Modo $\nu(\text{CO}) + \delta(\text{HCH})_t$ .	208
Figura 9.38 [Ni(Asp)(Ser)]: 1229 cm <sup>-1</sup> (ADB). Modo $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) + \delta(\text{HCH})_t$	208
Figura 9.39 [Ni(Asp)(Ser)]: 1114 cm <sup>-1</sup> (ADB). Modo $\nu(\text{CO}) + \delta(\text{HCH})_{\text{twist.}} + \delta(\text{HNH})_{\text{wagg.}} + \delta(\text{COH})$ .	209
Figura 9.40 [Ni(Asp)(Ser)] Forma dos modos normais com componentes principais de estiramentos C-O e C-N	210
Figura 9.41 [Ni(Asp)(Ser)] Forma dos modos normais com componentes principais de estiramentos C-C	211
Figura 9.42 [Ni(Asp)(Ser)]: ADB no espectro no infravermelho nas regiões espectrais entre 1200 – 1000 e 1000 - 800 cm <sup>-1</sup>	212
Figura 9.43 [Ni(Asp)(Ser)] Forma dos modos normais do esqueleto estrutural com intensa participação das coordenadas internas de estiramento Ni-N e Ni-O	215
Figura 10.1 DFT:B3LYP/3-21G (6d,7f): Geometria estrutural do complexo [Cd(Cis)(Gli)]	218
Figura 10.2 DFT:B3LYP/3-21G (6d, 7f): Geometria estrutura do complexo [Cd(Gli)(Met)]	218
Figura 10.3 DFT:B3LYP/3-21G (6d, 7f): Geometria estrutura do complexo [Cd(Cis)(Met)]	219
Figura 10.4 Espectro Raman do complexo [Cd(Cis)(Gli)]	223
Figura 10.5 Espectro Raman do complexo [Cd(Cis)(Met)]	223
Figura 10.6 Espectro Raman do complexo [Cd(Gli)(Met)]	224
Figura 10.7 Espectro no infravermelho do complexo [Cd(Cis)(Gli)], região de alta e de baixa energia, respectivamente	225
Figura 10.8 Espectro no infravermelho do complexo [Cd(Cis)(Met)], região de alta e de baixa energia, respectivamente	226
Figura 10.9 Espectro no infravermelho do complexo [Cd(Gli)(Met)], região de alta e de baixa energia, respectivamente	227
Figura 10.10 Espectros no infravermelho dos complexos	228

[Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O (azul) e [Cd(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O (vermelho), na região espectral entre 3600 – 2500 cm <sup>-1</sup>	
Figura 10.11 [Cd(Gli)(Met)]: Análise de deconvolução de bandas no IV nas regiões entre 3500 – 3100 cm <sup>-1</sup> e entre 3100-2850 cm <sup>-1</sup>	230
Figura 10.12 ADB no espectro Raman nas regiões entre 3360 – 3200 cm <sup>-1</sup> e entre 3000 – 2800 cm <sup>-1</sup> , para o complexo [Cd(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O	231
Figura 10.13 Análise de deconvolução de bandas no IV nas regiões de números de onda compreendidos entre 3600 – 2800 cm <sup>-1</sup> para o complexo [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O.	232
Figura 10.14 ADB no espectro Raman nas regiões de números de onda compreendidos entre 3600 – 2800 cm <sup>-1</sup> para o complexo [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O	232
Figura 10.15 ADB nos espectros IV e Raman nas regiões de números de onda compreendidos entre 3600 – 2800 cm <sup>-1</sup> para o complexo [Cd(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O	233
Figura 10.16 [Cd(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O: Gráfico do número de onda DFT versus números de onda experimentais, em [cm <sup>-1</sup> ]	237
Figura 10.17 [Cd(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O: Gráfico do número de onda DFT versus números de onda experimentais, em [cm <sup>-1</sup> ]	237
Figura 10.18 [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O: Gráfico do número de onda DFT versus números de onda experimentais, em [cm <sup>-1</sup> ]	238
Figura 10.19 Espectros no infravermelho dos complexos ternários de Cd(II): [Cd(Cis)(Gli)]H <sub>2</sub> O (azul), [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O (verde), [Cd(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O (vermelho) na região entre 1800 até 1000 cm <sup>-1</sup>	240
Figura 10.20 ADB dos espectros Raman e infravermelho do complexo [Cd(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O, na região entre 1750– 1500 cm <sup>-1</sup> e 1700 -1400 cm <sup>-1</sup> , respectivamente.	241
Figura 10.21 ADB do espectro infravermelho do complexo [Cd(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O, na região entre 1700 – 1500 cm <sup>-1</sup> , e do espectro Raman entre as regiões 1680 – 1550 e entre 1480 – 1300 cm <sup>-1</sup>	242
Figura 10.22 Análise de deconvolução de bandas dos espectros infravermelho do complexo [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O, nas regiões entre 1700-1500cm <sup>-1</sup> e 1550-1450 cm <sup>-1</sup>	243

Figura 10.23 ADB do espectro Raman do complexo [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O nas regiões de 1700-1500 cm <sup>-1</sup> e 1500-1300 cm <sup>-1</sup>	244
Figura 10.24 [Cd(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O: ADB nos espectros infravermelho e Raman na região espectral entre 1700-1400 cm <sup>-1</sup>	246
Figura 10.25 [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O: ADB nos espectros infravermelho e Raman na região espectral entre 1700-1500 cm <sup>-1</sup>	247
Figura 10.26 [Cd(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O: ADB nos espectros infravermelho e Raman na região espectral entre 1700-1500 cm <sup>-1</sup>	248
Figura 10.27 [Cd(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O: ADB do espectro infravermelho na região entre 1450 – 1200 cm <sup>-1</sup>	251
Figura 10.28 [Cd(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O: ADB do espectro Raman nas regiões espectrais entre 1540 - 1260 cm <sup>-1</sup>	251
Figura 10.29 [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O: ADB do espectro infravermelho nas regiões espectrais entre 1500 -1200 cm <sup>-1</sup>	252
Figura 10.30 [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O: ADB do espectro Raman nas regiões espectrais entre 1500 - 1100 cm <sup>-1</sup>	252
Figura 10.31 [Cd(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O: ADB do espectro infravermelho na região entre 1400-1200 cm <sup>-1</sup>	253
Figura 10.32 [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O: ADB do espectro Raman nas regiões entre 1480-1300, 1310-1250 e 1165-1140 cm <sup>-1</sup>	254
Figura 10.33 [Cd(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O: formas dinâmicas do modo normal Atribuído como $\nu(\text{CO}) + \delta(\text{HNH}) + \delta(\text{HCH})$ , e observado aos 1162 cm <sup>-1</sup> no espectro Raman	256
Figura 10.34 [Cd(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O: formas dinâmicas do modo normal atribuído como $\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN}) + \rho(\text{OH})\uparrow\downarrow$ , e observado aos 1041 e 1047 cm <sup>-1</sup> nos espectros infravermelho e Raman	257
Figura 10.35 [Cd(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O: formas dinâmicas dos modos Normais atribuídos como $\nu(\text{CN}) + \delta(\text{HNH})_{\text{wagg.}}$ , e observados aos 911(IV)/906(R) (parte superior) e 893(cm <sup>-1</sup> ) (parte inferior)	258
Figura 10.36 [Cd(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O. Forma do modo normal calculado aos 820 cm <sup>-1</sup> e observado aos 792 cm <sup>-1</sup> no espectro infravermelho e aos 795 cm <sup>-1</sup> no espectro Raman	259
Figura 10.37 [Cd(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O. Forma do modo normal calculado	259

aos 808 $\text{cm}^{-1}$ e observado aos 746 $\text{cm}^{-1}$ (2ª. derivada no IV) aos 756 $\text{cm}^{-1}$ (2ª. derivada no espectro Raman)	
Figura 10.38 [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O: Forma de alguns modos normais e as contribuições das coordenadas internas que contêm as ligações C-C, C-N e C-O são significativas	261
Figura 10.39 [Cd(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O: Forma de alguns modos normais onde as contribuições das coordenadas internas que contêm as ligações C-C, C-N e C-O são significativas.	263
Figura 10.40 Espectros infravermelhos e Raman dos complexos [Cd(Cis)(Gli)]H <sub>2</sub> O (azul), [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O (vermelho), e [Cd(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O (verde). na região espectral entre 1200 – 500 $\text{cm}^{-1}$ .	265
Figura 10.41 Geometrias distorcidas de alguns modos normais do esqueleto estrutural do complexo [Cd(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O	268
Figura 10.42 [Cd(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O: Espectro infravermelho na região de baixa energia mostrando as bandas da segunda derivada espectral, e espectro Raman na região anti-Stokes entre 0 até - 400 $\text{cm}^{-1}$	269
Figura 10.43 [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O. Espectro infravermelho na região metal – ligante compreendida entre 700 – 50 $\text{cm}^{-1}$	273
Figura 10.44 [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O. Espectro Raman na região metal – ligante compreendida entre 700 – 300 $\text{cm}^{-1}$	273
Figura 10.45 [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O. Espectros infravermelho e Raman indicando o posicionamento das bandas, junto aos espectros das segundas derivadas colocando as energias em unidades de [ $\text{cm}^{-1}$ ] em evidência.	276
Figura 10.46 [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O. Forma das vibrações normais do esqueleto estrutural dos modos 581, 574, 549 e 511 $\text{cm}^{-1}$	278
Figura 10.47 [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O. Forma das vibrações normais do esqueleto estrutural dos modos 509, 469, 445 e 396 $\text{cm}^{-1}$	279
Figura 10.48 [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O. Forma das vibrações normais do esqueleto estrutural dos modos 345, 335 e 318 $\text{cm}^{-1}$	280
Figura 10.49 [Cd(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O. Espectros infravermelho e Raman na região metal – ligante compreendida entre 700 – 50 $\text{cm}^{-1}$	285
Figura 10.50 Modos normais acoplados do esqueleto estrutural do complexo [Cd(Gli)(Met)]. H <sub>2</sub> O	287

Figura 10.51 [Cd(Gli)(Met)].H<sub>2</sub>O. Espectro infravermelho na região de baixa energia indicando o posicionamento de bandas da segunda derivada

288

## Lista de tabelas

Tabela 4.1 Descrição dos orbitais de ligação híbridos da metilamina	51
Tabela 7.1 Bandas de grupos funcionais característicos para os complexos de Zn(II), Cd(II) e Ni(II) com aminoácidos como ligantes	65
Tabela 7.2 Coordenadas cartesianas para o estado de equilíbrio da molécula de NH <sub>3</sub>	68
Tabela 7.3 Matriz dos modos normais (L) para a molécula de NH <sub>3</sub>	69
Tabela 7. 4 Matriz da representação das geometrias distorcidas geradas pelo modo normal (L), com energia vibracional de 1132cm <sup>-1</sup>	70
Tabela 8.1 DFT:B3LYP/6-311G (d,p) parâmetros geométricos calculados para o esqueleto estrutural do complexo metiotinato glicinato zinco (II) [Zn(Gli)(Met)]	76
Tabela 8.2 DFT:B3LYP/6-311G (d,p) parâmetros geométricos calculados para o esqueleto estrutural do complexo cisteinato glicinato zinco (II) [Zn(Cis)(Gli)]	77
Tabela 8.3 DFT:B3LYP/6-311G (d,p) parâmetros geométricos calculados para o esqueleto estrutural do complexo cisteinato metiotinato zinco (II) [Zn(Cis)(Met)]	78
Tabela 8.4 Análise comparativa das distâncias interatômicas dos compostos [Zn(Gli)(Met)], [Zn(Cis)(Gli)] e [Zn(Cis)(Met)]	79
Tabela 8.5 Análise das distâncias de ligação Zn(II)–átomo ligante	79
Tabela 8.6 Atribuição vibracional para os modos de estiramento N-H	89
Tabela 8.7 Atribuição vibracional para os diferentes modos de estiramento C-H dos complexos [Zn(Cis)(Gli)]H <sub>2</sub> O, [Zn(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O e [Zn(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O	91
Tabela 8.8 Atribuição vibracional dos modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ nos complexos [Zn(Cis)(Gli)]H <sub>2</sub> O, [Zn(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O, [Zn(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O	95
Tabela 8.9 Atribuição vibracional dos modos $\delta(\text{HNH})_{\text{sciss}}$ nos complexos [Zn(Cis)(Gli)]H <sub>2</sub> O, [Zn(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O, [Zn(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O	96
Tabela 8.10 Atribuição vibracional dos modos $\delta(\text{HCH})_{\text{sciss}}$ . dos complexos [Zn(Cis)(Gli)]H <sub>2</sub> O, [Zn(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O, [Zn(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O	99

Tabela 8.11 Atribuição vibracional de diferentes modos $\delta(\text{HCH})$ nos complexos $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Gli})]\text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Met})]\text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Zn}(\text{Gli})(\text{Met})]\text{H}_2\text{O}$	102
Tabela 8.12 Atribuição vibracional dos modos de estiramento C-O, C-N, C-C e C-S nos complexos $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Gli})]\text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Met})]\text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Zn}(\text{Gli})(\text{Met})]\text{H}_2\text{O}$	107
Tabela 8.13 Modos normais do complexo $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Gli})]\text{H}_2\text{O}$ e atribuição vibracional do esqueleto estrutural	110
Tabela 8.14 Atribuição vibracional completa do complexo $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Gli})]\text{H}_2\text{O}$	114
Tabela 8.15 Modos normais do complexo $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Met})]\text{H}_2\text{O}$ e atribuição vibracional do esqueleto estrutural	119
Tabela 8.16 Atribuição vibracional do complexo $[\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Met})]\text{H}_2\text{O}$	124
Tabela 8.17 Modos normais do complexo $[\text{Zn}(\text{Gli})(\text{Met})]\text{H}_2\text{O}$ e atribuição vibracional do esqueleto estrutural	129
Tabela 8.18 Atribuição vibracional completa do complexo $[\text{Zn}(\text{Gli})(\text{Met})]\text{H}_2\text{O}$	134
Tabela 9.1 Parâmetros geométricos do esqueleto estrutural do complexo bis-guanidoacetato de níquel (II) determinados pelo método DFT/B3LYP: 6-311 G (d,p)	141
Tabela 9.2 Atribuição do espectro calculado pelo procedimento DFT/ B3LYP:6-311G (d, p), e espectro IV com transformada de Fourier experimental do complexo $[\text{Ni}(\text{Gaa})_2]$ (unidades: $\text{cm}^{-1}$ )	150
Tabela 9.3 Parâmetros geométricos do esqueleto estrutural do complexo aspartato guanidoacetato de níquel (II), $[\text{Ni}(\text{Asp})(\text{Gaa})]$ , determinados pelo procedimento DFT/B3LYP: 6-311 G (d, p).	162
Tabela 9.4 Espectro calculado pelo procedimento DFT/B3LYP-6-311G (d, p), e espectro infravermelho com Transformada de fourier experimental do complexo $[\text{Ni}(\text{Asp})(\text{Gaa})]$ (unidades: $\text{cm}^{-1}$ )	174
Tabela 9.5 Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo glicinato-guanidoacetato de níquel (II)	188
Tabela 9.6 Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para	189

o complexo aspartato – serinato de níquel (II)	
Tabela 9.7 [Ni(Gaa)(Gli)]: Espectro FT-IV experimental, e espectro calculado pelo procedimento DFT: B3LYP/6-31G . Números de onda em [cm <sup>-1</sup> ].	193
Tabela 9.8 [Ni(Asp)(Ser)]: Espectro FT-IV experimental, e espectro calculado pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G . Números de onda em [cm <sup>-1</sup> ]	202
Tabela 9.9 Atribuição dos modos normais do esqueleto estrutural do complexo [Ni(Asp)(Ser)]	214
Tabela 10.1 DFT: B3LYP/3 - 21G (6d, 7f): Parâmetros geométricos do esqueleto estrutural do complexo [Cd(Cis)(Gli)] (sem água de hidratação)	220
Tabela 10.2 DFT: B3LYP/ 3 - 21G (6d, 7f): Parâmetros geométricos do esqueleto estrutural do complexo [Cd(Gli)(Met)] ( sem água de hidratação)	221
Tabela 10.3 DFT: B3LYP/3 – 21G (6d, 7f): Parâmetros geométricos do esqueleto estrutural do complexo [Cd(Cis)(Met)] ( sem água de hidratação)	222
Tabela 10.4 Atribuição vibracional para os modos de estiramento N-H para os aminoácidos complexos ternários de Cd(II)	234
Tabela 10.5 Atribuição vibracional para os diferentes modos de estiramento C-H dos complexos [Cd(Cis)(Gli)]H <sub>2</sub> O, [Cd(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O e [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O	236
Tabela 10.6 Atribuição vibracional dos modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ nos complexos [Cd(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O, [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O, [Cd(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O	239
Tabela 10.7 Atribuição vibracional dos modos $\delta(\text{HNH})_{\text{sciss}}$ nos complexos [Cd(Cis)(Gli)]H <sub>2</sub> O, [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O, [Cd(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O	240
Tabela 10. 8 Atribuição vibracional dos modos $\delta(\text{HCH})_{\text{sciss}}$ . nos complexos [Cd(Cis)(Gli)]H <sub>2</sub> O, [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O, [Cd(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O	245
Tabela 10.9 Atribuição vibracional dos modos $\delta(\text{HNH})$ e $\delta(\text{HCH})$	250

nos complexos [Cd(Cis)(Gli)]H <sub>2</sub> O, [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O, [Cd(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O	
Tabela 10.10 Atribuição vibracional dos modos C-N, C-O e C-C do complexo [Cd(Cis)(Met)]	260
Tabela 10.11 Atribuição vibracional dos modos C-C, C-N e C-O do complexo [Cd(Gli)(Met)]	262
Tabela 10.12 Modos normais acoplados que contêm a participação expressiva da coordenada interna de estiramento C-S, q(CS)	264
Tabela 10.13 Atribuição vibracional completa pelo procedimento: B3LYP/3-21G (6d, 7f) para o complexo [Cd(Cis)(Gli)] .H <sub>2</sub> O.	270
Tabela 10.14 Atribuição vibracional do esqueleto estrutural do complexo [Cd(Cis)(Gli)].H <sub>2</sub> O	274
Tabela 10.15 Atribuição vibracional completa pelo procedimento: B3LYP/3-21G (6d, 7f) para o complexo [Cd(Cis)(Met)].H <sub>2</sub> O	281
Tabela 10.16 Atribuição vibracional do esqueleto estrutural do complexo [Cd(Gli)(Met)].H <sub>2</sub> O	285
Tabela 10.16 Atribuição vibracional completa pelo procedimento: B3LYP/3-21G (6d, 7f) para o complexo [Cd(Gli)(Met)].	289

## Lista de símbolos

Asp – ácido aspártico

Gaa – ácido guanidoacético

Ser – serina

Gli – glicina

Met – metionina

DFT – Teoria do Funcional de Densidade

NBO – Orbitais Naturais de Ligação

PDPG – Percentagem de Desvio dos Parâmetros Geométricos

ACN – Análise de Coordenadas Normais

ADB – Análise de Deconvolução de Bandas

*“A simetria se encontra tanto no belo,  
quanto no intrínseco belo do quântico.”*

*Alberto Loritto*