

4 Resultados e Discussões

4.1

Algumas considerações sobre os modos de coordenação de dipeptídeos a cobre (II) e zinco (II)

O estudo de complexos de metais, como cobre e zinco, com dipeptídeos não é recente. Eles têm sido usados como modelos simplificados para a compreensão do comportamento dos metais em enzimas e proteínas.

Muitos dados foram obtidos a partir de estudos potenciométricos e cristalográficos de complexos de cobre (II) com Glicil-dipeptídeos, principalmente. Destacamos os trabalhos de Freeman [74], que revisou extensivamente os principais tipos de átomos potencialmente ligantes a metais em di e tripeptídeos.

De acordo com dados cristalográficos, em complexos de estequiometria 1:1, os dipeptídeos se coordenam ao íon cobre (II) de forma tridentada formando dois anéis de cinco membros. A coordenação se dá através do átomo de nitrogênio do grupo amino, pelo nitrogênio desprotonado da amida e pelo oxigênio (desprotonado) do grupo carboxilato. Outros dois pontos de coordenação também são observados: pelo outro oxigênio do carboxilato - a um segundo átomo de Cobre (II) de um complexo vizinho - e pelo oxigênio da amida (C=O) - a um terceiro átomo de Cobre (II) de outro complexo vizinho [75-78].

Estes sítios de coordenação estão indicados na figura 11.

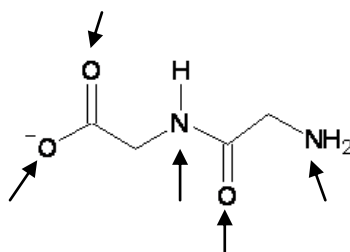


Figura 11- Sítios de coordenação do cobre no dipeptídeo Glicil-glicina.

As etapas de formação de complexos em solução, em equilíbrio dos íons cúpricos e glicil-dipeptídeos, podem ser representados conforme esquematizado abaixo:

- Inicialmente, o cobre se coordena ao grupo amino terminal e fracamente ao oxigênio da amida [79, 80], tal como na figura 12:

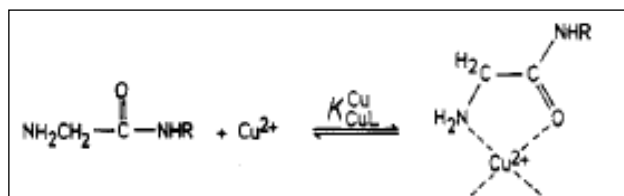


Figura 12- Coordenação bidentada dos dipeptídeos ao cobre (extraído da ref. 79).

- A reação de substituição do oxigênio pelo nitrogênio desprotonado, do grupo amida, além da coordenação pelo oxigênio do carboxilato, ocorre com $pK_1 = 4.0-7.0$, resultado na coordenação tridentada do dipeptídeo [79,80], como pode ser observado na figura 13:

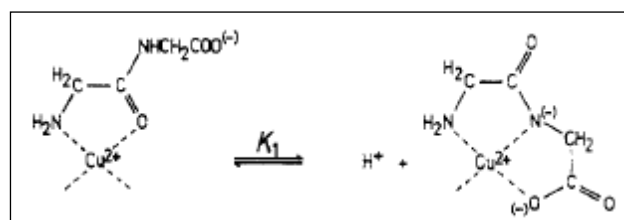


Figura 13- Coordenação tridentada dos dipeptídeos ao cobre (extraído da ref. 79).

Quando o dipeptídeo possui átomos doadores de elétrons na cadeia lateral, estes também podem participar da coordenação. Nos estudos de complexos cujos dipeptídeos contêm histidina, por exemplo, Histidil-glicina e Histidil-histidina, os resultados mostram a participação do nitrogênio desprotonado do grupo imidazol, conforme indicado na figura 14, na coordenação ao cobre (II), tanto no estado sólido [81,82], quanto em solução [83].

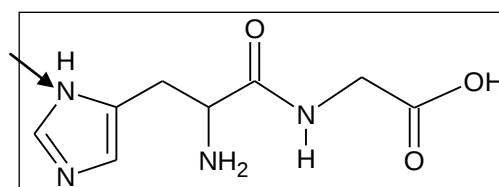


Figura 14- Dipeptídeo Histidil-glicina.

Constantes de equilíbrio obtidas em solução para complexos de cobre com dipeptídeos contendo metionina, do tipo Glicil-metionina e Metionil-metionina, indicam que não há interação significativa do enxofre, presente na cadeia lateral dos ligantes, ao metal. A complexação é tridentada pelos nitrogênios do grupo amino e amida e pelo oxigênio do carboxilato, similar a outros complexos de cobre em que não há átomos doadores de elétrons na cadeia lateral do dipeptídeo [79,84].

Nos complexos de zinco com dipeptídeos, de acordo com estudos em solução, em $\text{pH} > 4$ a coordenação ocorre pelo grupo amino terminal e pelo oxigênio da amida; similar ao modo de coordenação bidentada de dipeptídeos ao cobre (figura 11). Li, e colaboradores [85,86], confirmam estes sítios de coordenação para o zinco em estudos de RMN de hidrogênio e infravermelho, ambos em solução. A maior parte dos complexos de zinco com dipeptídeos reportados na literatura são de estudos em solução.

Bair [73], no estudo de complexos de zinco com dipeptídeos no estado sólido, reporta comportamento diferente daquele observado em solução. Além das coordenações do nitrogênio do grupo amino e do oxigênio da amida, o oxigênio do carboxilato também participa da coordenação, resultando em uma coordenação tridentada do ligante ao metal, conforme ilustra a figura 15:

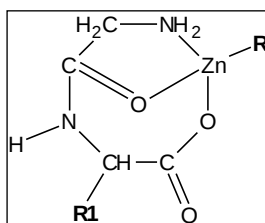


Figura 15- Coordenação de dipeptídeos ao zinco no estado sólido.

Da mesma forma que o cobre, o zinco também mostra preferência na coordenação ao nitrogênio do grupo imidazol (de cadeia lateral) em complexos com ligantes do tipo Glicil-histidina e Alanil-histidina [87], além do grupo tiol em dipeptídeos contendo cisteína [88,89], de acordo com estudos potenciométricos e de RMN em solução.

Apesar da já conhecida participação do grupo imidazol em coordenação de cadeia lateral com dipeptídeos contendo histidina, não há na literatura estudos sistemáticos a respeito da preferência do cobre (II) e do zinco (II) por grupos doadores de elétrons presentes na cadeia lateral.

4.2

Dados Experimentais dos Ligantes

4.2.1

Infravermelho e Raman

Os espectros obtidos na região do infravermelho e Raman dos ligantes constam nos anexos A.2 e A.3, respectivamente. Na tabela 1 estão as principais bandas atribuídas de infravermelho e Raman para os ligantes, com base nos livros: Bellamy [90], Silverstein [91] e Lin-Vien [92].

Tabela 1 – Principais bandas atribuídas dos ligantes utilizando espectroscopias de infravermelho e Raman (cujos dados encontram-se entre parênteses)

Número de onda (cm^{-1})					
Atribuição	Gli-gli	Met-met	Met-gli	Gli-val	Cis-gli
$\nu(\text{NH})_{\text{amida}}$	3288 F (3286) m	3327 F	3356 F	3235 m (3240) f	3284 m (3275) f
$\nu(\text{NH}_3^+)$	3058 f		3048 f	3070 f (3099) f	3099 f (3099) f
$\nu(\text{R-SH})$	-	-	-	-	2538 f (2540) F
$[\rho(\text{NH}_3^+) + \delta(\text{NH}_3^+)]$	2055 f	2060 f	2106 f	2115 f	2049f
Amida I: $\nu(\text{C=O})$	1674 F (1655) m	1655	1671	1689 F (1685) m	1692 F (1690) m
$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$	1630 m (1629) f	1623 f	1618 m	1624 m	1621 m (1624) m
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1606 F	1577 F	1571 F	1558 F (1563) f	1580 F (1583) f
Amida II: $\delta(\text{NH})$	1574 F	1528 F		1521 F (1524)	(1575- 1539) F
$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$	1534 m (1534) f				(1557- 1539) F
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1407 m (1410) m	1380 m	1402 m	1406 _m (1411)	1386 m (1389) m

F: forte; f: fraca; m: média.

4.2.2

Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas dos ligantes constam no anexo A.1. Na tabela 2, estão as etapas de decomposição correspondentes, bem como a massa molar perdida em cada uma delas.

Tabela 2 – Análise termogravimétrica dos ligantes

Etapa	ΔT (°C)	Perda	Massa exp. (g.Mol ⁻¹)
Gli-gli			
1	229-279	21,45 %	28,34
2	279-350	31,99 %	42,26
3	350-587	19,73 %	26,06
Met-met			
1	20-156	18,85%	52,85
2	156-243	5,83 %	16,35
3	243-478	59,20 %	165,99
4	478-900	9,22 %	25,85
Met-gli			
1	20-230	9,54 %	19,68
2	230-357	84,83 %	175,00
Gli-val			
1	200-325	98,45 %	171,50
Cis-gli			
1	20-76	0,84 %	1,49
2	76-168	9,42 %	16,78
3	168-230	18,04 %	32,14
4	230-306	13,49 %	24,04
5	306-500	34,82 %	62,05

4.3

Complexos de cobre

4.3.1

Geral

Muitos procedimentos de síntese de complexos de cobre com dipeptídeos já foram reportados na literatura. O processo de obtenção dos complexos descritos neste trabalho foi rápido, mesmo para o complexo Cu(Gli-gli), em que foi obtido cristal. Na síntese dos complexos Cu(Met-met), Cu(Met-gli) e Cu(Gli-val)₂, foi necessária a alteração do pH do meio para que houvesse complexação. E por causa da alta solubilidade em água de todos os complexos, os mesmos foram cristalizados ou isolados em etanol. Estes compostos mostraram-se muito pouco solúveis em outros solventes.

A síntese do complexo Cu(Gli-gli) já fora algumas vezes reportada na literatura [73]. Neste trabalho, a tentativa de sintetizá-lo novamente foi com o objetivo utilizar os resultados de suas caracterizações para comparação com os demais complexos, uma vez que o dipeptídeo Gli-gli é o mais simples dentre todos. A literatura também reporta a síntese do complexo de cobre (II) com o dipeptídeo Met-gli, com a obtenção do composto na forma de cristais azuis [76]. O composto descrito neste trabalho, com o mesmo dipeptídeo Met-gli, tem aspecto diferente, uma vez que foi obtido um pó de coloração marrom, indicando tratar-se de um composto diferente daquele já descrito, embora tenham o mesmo ligante.

Na tabela 3 constam os resultados obtidos mediante a análise elementar, que, por sua vez, confirmam as proporções metal-ligante utilizadas nas sínteses.

A análise elementar também sugere, na fórmula mínima dos compostos, a presença de moléculas de água em todos os complexos (confirmados pelas análises de TGA e infravermelho, conforme será discutido nos tópicos adiante), além da presença de cloretos, confirmada em todos os complexos pelo teste argentimétrico. Para os complexos de cobre contendo enxofre, Cu(Met-met) e Cu(Met-gli), foi realizado tratamento prévio das amostras, antes do teste argentimétrico, para eliminar a interferência do mesmo, de acordo com o procedimento descrito na referência [93].

Tabela 3– Análise elementar dos complexos de cobre

Experimental (Teórico)					
Composto	C%	H%	N%	S%	Cu%
Cu(Gli-gli)	20,27 (19,36)	3,73 (3,65)	11,49 (11,29)	-	26,30 (25,61)
Cu(Met-met)	28,23 (27,18)	5,23 (5,02)	6,53 (6,34)	14,33 (14,51)	14,20 (14,38)
Cu(Met-gli)	22,21 (22,25)	4,29 (4,80)	7,62 (7,41)	8,45 (8,49)	16,85 (16,82)
Cu(Gli-val) ₂	34,73 (34,86)	6,10 (6,47)	11,35 (11,61)	-	13,04 (13,17)

As fórmulas moleculares dos complexos, bem como outros dados gerais como massa molar, cor, aspecto físico e rendimento estão dispostos na tabela 4.

Tabela 4– Informações gerais sobre os complexos de cobre

Composto	MM (g. mol ⁻¹)	Fórmula	Cor	Aspecto físico
Cu(Gli-gli)	248,12	CuC ₄ H ₉ N ₂ O ₄ Cl	Azul	Cristal
Cu(Met-met)	441,86	CuC ₁₀ H ₂₂ N ₂ O _{4,5} S ₂ Cl ₂	Marrom	Pó
Cu(Met-gli)	377,76	CuC ₇ H ₁₈ N ₂ O ₅ SCl ₂	Marrom	Pó
Cu(Gli-val) ₂	482,40	CuC ₁₄ H ₃₁ N ₄ O ₈ Cl	Azul	Pó

Os compostos Cu(Met-met) e Cu(Met-gli) se apresentam na forma de pó na coloração marrom, conforme descrito no procedimento de síntese destes dois complexos. Porém, após dissolução em água, a coloração passa para azul – como ilustra a figura 16. Nos demais complexos, a coloração azul é mantida mesmo após dissolução.



Figura 16- Complexo Cu(Met-met) na forma de pó e em solução.

Os dipeptídeos Met-met e Met-gli apresentam, em suas cadeias laterais, átomo de enxofre como um possível doador de elétrons, além dos átomos de nitrogênio, dos grupos amino e amida, e oxigênio do carboxilato, comum também aos outros dipeptídeos, conforme já comentado no tópico 4.1. Possivelmente, quando ocorre a coordenação destes dipeptídeos ao cobre, o enxofre participa da coordenação, o que poderia justificar a coloração marrom apresentada pelos complexos. Já em solução, provavelmente as posições dos enxofres passam a ser ocupadas por moléculas de água, evidenciadas pela mudança de coloração de marrom para azul - em virtude de a água ser um ligante de campo mais forte que o enxofre.

O estudo de caracterização, com difração de raios-x, do complexo Cu(Met-gli) na forma de cristais azuis, reportado na literatura, mostra que neste caso, o enxofre não participa da coordenação. O íon cobre (II) está coordenado de forma tridentada, semelhantemente ao complexo Cu(Gli-gli) [76].

Na tabela 5 constam os dados obtidos mediante a medida de condutivimetria dos complexos em solução aquosa, indicando o tipo de eletrólito, a partir das propostas de massas molares da análise elementar. Estes dados estão de acordo com a proposta da análise elementar, na qual a presença de cloreto é sugerida nas estruturas, sendo dois nos complexos Cu(Met-met) e Cu(Met-gli) e um nos complexos Cu(Gli-gli) e Cu(Gli-val)₂.

Tabela 5– Medidas de condutividade dos complexos de cobre [94]

Composto	Condutividade molar ($\mu\text{S. cm}^{-1}$)	Tipo Eletrólito
Cu(Gli-gli)	131,60	1:1
Cu(Met-met)	275,40	1:2
Cu(Met-gli)	301,00	1:2
Cu(Gli-val)	109,60	1:1

[] = $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ /Solvente: água

4.3.2

Análise termogravimétrica

Foi realizada a análise de decomposição térmica dos complexos de cobre. As curvas foram registradas e estão no anexo A.1

Observou-se que, em três complexos, próximo a 900 °C (temperatura-limite da balança termogravimétrica utilizada), as curvas não atingem um platô,

ou seja, próximo a esta temperatura ainda há perda de massa. Seria necessário, desta forma, que a análise termogravimétrica fosse realizada em uma faixa de temperatura maior para, de fato, verificar se haveria a presença de resíduo ou não. Na tabela 6 estão as propostas de fragmentação para os quatro complexos de cobre.

O processo de decomposição do complexo Cu(Gli-gli) ocorreu em quatro etapas. A curva de TGA mostra que no intervalo (156-235) °C ocorre a perda de massa molar correspondente a 34,68 g.mol⁻¹. A molécula de água pode estar inclusa nesta perda, o que sugere que a mesma está coordenada. Na segunda etapa, entre (235 – 326)°C há perda de parte do ligante juntamente com o íon cloreto, com perda de massa que corresponde a 53,93 g.mol⁻¹, comparada à massa teórica atribuída de 51,49 g.mol⁻¹. Na terceira etapa, ocorre a perda da segunda, e última, parte do ligante, com massa molar de 85,75 g.mol⁻¹, comparada à massa teórica atribuída de 83,07 g.mol⁻¹. A massa perdida na terceira etapa, que corresponde a 73,76 g.mol⁻¹, indica a presença de metal ainda ligado, possivelmente, a um átomo de oxigênio (CuO: 79,54 g.mol⁻¹).

A decomposição do complexo Cu(Met-met) ocorre em três etapas. A primeira, entre (20-151)°C indica a perda de 8,82 g.mol⁻¹ de massa do composto, um valor próximo a massa correspondente de meia molécula de água (9,00 g.mol⁻¹), na forma de água de hidratação. A segunda etapa, entre (151-600)°C, em que há perda de 288,23 g.mol⁻¹ de massa, corresponde à perda de grande parte do ligante, além de uma molécula de água e dos cloretos. Na última etapa, a elevada massa molar indica de que alguns átomos do ligante permanecem fortemente ligados ao cobre, conforme mostrado na tabela 6.

Quanto ao complexo Cu(Met-gli), sua curva termogravimétrica é similar à do complexo Cu(Met-met) e também apresenta perdas de massas em três etapas. A primeira delas ocorre na faixa (20-154)°C, com massa molar próxima a uma molécula de água, de hidratação. Na segunda etapa, na faixa (154-600)°C, há grande perda de massa, equivalente à perda de quase todo o ligante, de uma molécula de água e de cloretos, o que corresponde à massa total de 182,87 g.mol⁻¹, equivalente à massa teórica atribuída de 178,06 g.mol⁻¹. Na terceira etapa, a elevada massa molar pode ser atribuída à presença de metal ainda fortemente ligado a alguns átomos, similar ao complexo Cu(Met-met), também mostrado na tabela 6.

A curva de decomposição do complexo Cu(Gli-val)₂ mostra as perdas de massa em três etapas bem definidas. A primeira delas, entre (20-189)°C, de 36,54 g.mol⁻¹ corresponde a duas moléculas de água (36,02 g.mol⁻¹), de

hidratação. Na segunda etapa, a termogravimetria mostra que o complexo perde maior parte de sua massa, $310,95 \text{ g.mol}^{-1}$, no intervalo $(189 - 595)^{\circ}\text{C}$. Esta porcentagem corresponde à perda de grande parte do ligante e de cloreto, em boa concordância com a porcentagem de massa teórica proposta para essa perda: $310,82 \text{ g.mol}^{-1}$. Em seguida, a perda de $60,83 \text{ g.mol}^{-1}$ na terceira etapa pode ser atribuída à perda da última parte do ligante com massa molar de $56,02 \text{ g}$. A massa residual de $73,61 \text{ g.mol}^{-1}$, indica a presença de metal ainda coordenado, possivelmente, a um átomo de oxigênio (CuO : $79,54 \text{ g.mol}^{-1}$).

Tabela 6– Propostas de fragmentação dos complexos de cobre

Etapa	$\Delta T (^{\circ}\text{C})$	% perda	Massa perdida Exp.(Calc.)	Fragmento
Cu(Gli-gli)				
1	156 - 235	13,98	34,68 (34,01)	$\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$
2	235 – 326	21,73	53,93 (51,49)	$\text{Cl}^- + \text{CH}_4$
3	326 - 900	34,56	85,75 (83,07)	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}$
4	900 -	29,73	73,76 (79,54)	CuO
Cu(Met-met)				
1	20 – 151	2,00	8,82 (9,00)	$1/2 \text{H}_2\text{O}$
2	151 – 600	65,38	288,23 (292,13)	H_2O $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{SCl}_2$
3	600 -	32,62	143,81 (139,63)	CuN_2OS
Cu(Met-gli)				
1	20 – 154	4,03	15,19 (18,01)	H_2O
2	154 – 600	48,41	182,87 (178,06)	H_2O $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{OCl}_2$
3	600 -	47,56	179,18 (179,64)	$\text{Cu C}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$
Cu(Gli-val) ₂				
1	20 – 189	7,57	36,54 (36,02)	$2 \text{H}_2\text{O}$
2	189 - 595	64,46	310,95 (310,82)	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}$
3	595 – 922	12,61	60,83 (56,02)	CN_2O
Resíduo		15,26	73,61 (79,54)	CuO

A análise termogravimétrica permitiu confirmar as proporções metal-ligante utilizadas nas sínteses. Além disso, indica também a presença de moléculas de água, sugeridas pela análise elementar.

A interpretação da curva de TGA dos complexos Cu(Met-met) e Cu(Met-gli) mostra que estes possuem quebras muito parecidas, o que pode indicar coordenação similar nestes dois complexos.

E ainda, na tabela 6 é possível observar que os complexos Cu(Gli-gli) e Cu(Gli-val)₂, que não possuem átomos doadores de elétrons em suas cadeias laterais, têm resíduos iguais, com apenas um átomo coordenado ao metal.

4.3.3

Infravermelho - Análise comparativa dos espectros

Os espectros dos complexos foram registrados e constam nos anexos A.2. A análise dos mesmos foi feita comparativamente aos espectros dos ligantes e também com base em algumas referências. As principais absorções, bem como suas atribuições são mostradas na tabela 7.

Tabela 7– Principais bandas atribuídas utilizando espectroscopia de infravermelho para os espectros dos complexos de cobre

Número de onda (cm ⁻¹)				
Atribuição	Cu (Gli-gli)	Cu(Met-met)	Cu (Met-gli)	Cu (Gli-val) ₂
$\nu(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$	-	3443 m	3434 m	3434 m
$\nu(\text{NH})\text{NH}_2$	3330 F 3260 F	3223 F	3240 F	3301 F
Amida II: $\nu(\text{NH})$	3294 m	Não identificada	Não identificada	3248 m
$\delta(\text{NH}_2)$	1628 F	1614 F	1620 F	1626 F
$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	1587 m	1594 o	Não identificada	1598 F
$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$	1404 m	1423 m	1399 m	1403 m
$\nu(\text{C-S})$	-	707 f	721 f	-

F: forte; f: fraca; m: média; o: ombro.

A análise dos espectros dos complexos fornece importantes informações a respeito dos modos de coordenação. Estes complexos de cobre apresentam bandas cujas absorções estão em regiões parecidas, o que pode indicar similaridade na coordenação.

A banda larga na região próxima a 3430 cm^{-1} presente nos espectros dos complexos Cu(Met-met), Cu(Met-gli) e Cu(Gli-val)₂ indica a presença de água de hidratação [95], confirmado pela análise de TGA, comentado no tópico anterior.

Os dipeptídeos livres, no estado sólido, estão na forma zwitteriônica. Isto é evidenciado pela presença de uma banda de média intensidade (característica) próxima a 2100 cm^{-1} nos espectros dos ligantes, que pode ser atribuída à combinação de $\delta(\text{NH}_3^+) + \rho(\text{NH}_3^+)$, como pode ser observado na figura 17, no ligante Gli-val. Após a complexação, observa-se nos espectros o desaparecimento desta banda de combinação e bandas típicas correspondentes ao modo $\nu(\text{NH})\text{NH}_2$ aparecem deslocadas para região de maior energia, entre $\sim (3300\text{-}3200)\text{ cm}^{-1}$, (figura 17). Este é um comportamento característico de coordenação de metal por este grupo, observado tanto em complexos de metais com aminoácidos, quanto em complexos de metais com dipeptídeos. Além disso, a forte absorção na região de 1620 cm^{-1} , observada nitidamente em todos os espectros, pode ser atribuída ao modo de deformação angular de (HNH) quando coordenado [77, 78, 82, 96].

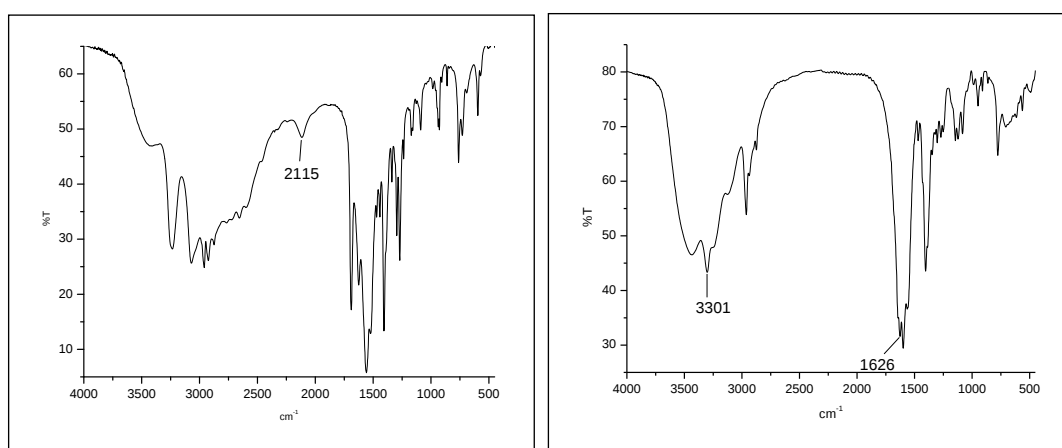


Figura 17- Espectros de IV: do ligante Gli-val (com a banda de combinação $\delta(\text{NH}_3^+) + \rho(\text{NH}_3^+)$ indicada) e do complexo Cu(Gli-val)₂ (com bandas de NH_2 indicadas).

O grupo carboxilato apresentou comportamento típico de quando está coordenado, similar a complexos de metais com aminoácidos [96-99]: em que, após a complexação, se espera um deslocamento da banda de estiramento assimétrico para a região de maior energia (por causa da reconstrução da ligação (C=O)) e diminuição da frequência da banda de estiramento simétrico (devido a formação da ligação M-O).

O nitrogênio do grupo amida II (-NH), nos dipeptídeos, também é um sítio ligante para o cobre. Conforme discutido no tópico 4.1, estudos em solução

(potenciométricos) e de difração de raios-x de complexos de cobre, sugerem a desprotonação deste nitrogênio após a complexação, com o desaparecimento da banda correspondente ao modo $\nu(\text{NH})$ no espectro de infravermelho [76-78]. No entanto, alguns complexos de cobre com dipeptídeos reportados na literatura (tanto para o complexo $\text{Cu}(\text{Gli-gli})$ quanto para complexos na forma de pó) [73], sugerem que este nitrogênio pode permanecer protonado após a complexação ao cobre.

A banda de absorção correspondente ao modo $\nu(\text{NH})$ é caracteristicamente intensa [90], e nos espectros dos ligantes ela é identificada na região $(3356\text{-}3235) \text{ cm}^{-1}$.

No espectro do complexo $\text{Cu}(\text{Gli-gli})$, esta banda aparece deslocada para 3294 cm^{-1} , em comparação com a absorção observada em 3288 cm^{-1} no espectro do ligante, o que pode indicar coordenação do cobre a este nitrogênio, neste caso, protonado [73]. Nos espectros dos complexos $\text{Cu}(\text{Met-met})$ e $\text{Cu}(\text{Met-gli})$, a região $(3500\text{-}3000) \text{ cm}^{-1}$ apresenta-se um pouco alargada e com poucas bandas visíveis, de forma que não é possível identificar a presença da banda de absorção de (NH) . Apesar disso, a análise dos espectros eletrônicos (UV-vis) destes dois compostos sugere a coordenação tridentada ao cobre pelos dois nitrogênios (amino e amida) e um oxigênio (carboxilato), o que será discutido a seguir.

Quanto à região de baixa frequência nos espectros de IV dos complexos, as atribuições foram feitas e constam na tabela 8. Baseado nos estudos de espectros Raman das proteínas azuis de cobre, azurina e plastocianina, em que o íon cobre está coordenado ao enxofre da metionina, bandas de fraca intensidade próximas a 270 cm^{-1} podem ser atribuídas a absorção da ligação (Cu-S) [95]. Similarmente, os espectros dos complexos $\text{Cu}(\text{Met-met})$ e $\text{Cu}(\text{Met-gli})$ apresentam absorções de fraca intensidade em 273 cm^{-1} e 276 cm^{-1} , respectivamente, o que pode ser um indicativo da coordenação do íon cobre ao enxofre da metionina presente na cadeia lateral de ambos os ligantes.

Tabela 8 – Atribuição para a região de baixa frequência nos espectros de infravermelho dos complexos de cobre

cm^{-1}				
	Cu(Gli-gli)	Cu(Met-met)	Cu(Met-gli)	Cu(Gli-val) ₂
$\nu(\text{Cu-S})$	-	273	276	-
$\nu(\text{Cu-O})$	365	356	364	379
$\nu(\text{Cu-N})$	453	470	470 e/ ou 455	434

A atribuição dos modos de estiramento (Cu-O) e (Cu-N) foi feita com base em estudos de complexos de cobre com dipeptídeos e aminoácidos, do tipo $\text{Cu}(\text{aa})_2$ [78, 95, 100].

A respeito das bandas de absorção referentes à ligação (Cu-Cl), no espectro de IV do sal CuCl_2 , podem ser identificadas duas fortes absorções, características, em 245 cm^{-1} e 137 cm^{-1} [95]. Bandas similares a estas não são observadas em nenhum dos espectros dos complexos, o que sugere que o cloro não faz parte da esfera de coordenação em nenhum dos compostos.

A análise dos espectros de infravermelho, em conjunto com a análise termogravimétrica, dá indícios de coordenação, para os complexos na proporção metal-ligante 1:1, pelo oxigênio do grupo carboxilato e pelo nitrogênio do grupo amino. No caso complexo Cu(Gli-gli), os resultados indicam coordenação tridentada, incluindo o nitrogênio da amida na esfera de coordenação. Os resultados também indicam a presença de água de hidratação nos complexos Cu(Met-met), Cu(Met-gli), e Cu(Gli-val)₂. No complexo Cu(Gli-gli), a única molécula de água presente, encontra-se coordenada.

Para o complexo Cu(Gli-val)₂, os resultados confirmam a proporção metal-ligante 1:2, com a coordenação bidentada dos ligantes pelo oxigênio do carboxilato e nitrogênio do grupo amino. Este modo de coordenação é similar ao observado em complexos de metais com aminoácidos e dipeptídeos (na mesma proporção 1:2) [73,96].

Nos complexos Cu(Met-met) e Cu(Met-gli), os resultados concordam com a possível coordenação do átomo de enxofre da cadeia lateral do ligante ao metal.

A presença de cloro também foi confirmada em todos os compostos, não na forma coordenada, mas como contra-íon. Os resultados também indicam a presença de cloreto nos complexos Cu(Met-met), Cu(Met-gli) e Cu(Gli-val)₂, possivelmente na forma de HCl - formando um cloridrato, possivelmente

protonado ao oxigênio do grupo amida- o que está em concordância com o pH final ácido da síntese destes compostos (descrito no procedimento experimental), e a elevada solubilidade em água.

4.3.4

Ultravioleta-Visível

Foram registrados os espectros eletrônicos dos complexos em solução aquosa, 10^{-3} M, à temperatura ambiente e constam no anexo A.5.

Os espectros obtidos são similares e característicos de cobre (II) em um ambiente octaédrico, com $\epsilon \cong (10 - 100) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. A banda larga observada nos espectros pode ser atribuída à transição d-d (${}^2T_{2g} - {}^2E_g$) dos orbitais dz^2 , dxy , e do par dxz , dyz para o orbital semi-preenchido dx^2-y^2 [101], como pode ser observado na figura 18.

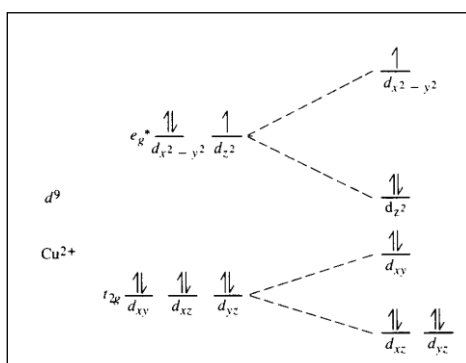


Figura 18- Desdobramento dos subníveis de energia em um campo octaédrico com distorção tetragonal no eixo z (extraído da ref. 102).

Uma vez que os complexos foram registrados em solução aquosa (por serem muito pouco solúveis em outros solventes), assume-se que, no caso dos complexos na proporção metal-ligante 1:1, cada íon cobre está coordenado apenas a um dipetídeo; e no complexo $\text{Cu}(\text{Gli-val})_2$, ambos os ligantes estão coordenados pelo oxigênio do grupo carboxilato e nitrogênio do grupo amino. O restante das posições de coordenação está ocupado por moléculas de água.

Como já comentado anteriormente, os complexos $\text{Cu}(\text{Met-met})$ e $\text{Cu}(\text{Met-gli})$ se comportam de forma diferente em solução (com relação ao estado sólido), de forma que os valores correspondentes aos comprimentos de onda não levam em conta a provável coordenação dos enxofres das cadeias laterais ao cobre.

Segundo Pullman [101], o íon cobre, em uma geometria tetragonal fixa, apresenta $\lambda_{\text{máx.}}$ geralmente dentro da faixa (620-720) nm quando coordenado

simultaneamente a átomos de oxigênio e nitrogênio. Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ maiores ou iguais a 720 nm podem indicar coordenação predominantemente por átomos de oxigênio, enquanto que $\lambda_{\text{máx}}$ próximo a 620 nm indicaria coordenação apenas por nitrogênios. Ou seja, a diminuição de $\lambda_{\text{máx}}$ indica aumento da força do campo ligante acompanhado do aumento da absorvidade molar.

Na tabela 9, estão os valores correspondentes aos comprimentos de onda e absorvidades molares (de acordo com a lei de Lambert-Beer) para os complexos estudados.

Tabela 9 – Dados de ultravioleta-visível dos complexos de cobre

Composto	pH da solução	λ (nm)	ϵ (mol ⁻¹ . L. cm ⁻¹)
Cu(Gli-gli)	4,95	643	48,60
Cu(Met-met)	3,89	656	21,80
Cu(Met-gli)	4,10	641	48,60
Cu(Gli-val) ₂	5,40	634	74,10

Analisando os dados da tabela 9, observa-se que os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ de todos os complexos encontram-se dentro da faixa característica de coordenação simultânea a átomos de oxigênio e nitrogênio, e também estão em concordância com outros estudos de complexos de cobre com dipeptídeos (tridentados pelos nitrogênios e oxigênio) reportados na literatura (na proporção metal-ligante 1:1) [76-78].

Com relação ao complexo Cu(Gli-val)₂, a presença de dois ligantes aumenta muito mais a força do campo, o que é compatível com a obtenção de um $\lambda_{\text{máx}}$ de menor comprimento de onda, e maior absorvidade molar, comparado aos outros três complexos.

4.3.5

Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os espectros de EPR dos complexos foram registrados no estado sólido, à temperatura ambiente, e constam no anexo A.6.

O cobre, que possui dois isótopos com grande abundância natural ⁶³Cu, 69,2% e ⁶⁵Cu, 30,8%, ambos com spin nuclear $I=3/2$, dá origem ao desdobramento hiperfino entre o elétron desemparelhado e seu próprio núcleo.

Desta forma, esperam-se, de acordo com a regra $2nI+1$ (em que n = núcleos equivalentes de spin igual a I), quatro linhas no espectro de cada isótopo, com espaçamento dado pela constante de acoplamento hiperfino A [103].

Porém, no estado sólido, se obtido a partir do complexo puro, o espectro pode apresentar-se como uma linha alargada pouco distorcida, devido a interações dipolares entre os centros metálicos, como é o caso dos complexos descritos neste trabalho. Assim, não é possível resolver os acoplamentos hiperfinos, obtendo-se somente os valores do fator g e da largura efetiva de linha [103,104].

Comumente, os valores de g obtidos por meio de simulação, de espectros no estado sólido são muito similares, senão idênticos, aos valores extraídos do espectro experimental. Na tabela 10, é possível observar a semelhança entre os valores de g , experimental e simulado, para os quatro complexos estudados.

Tabela 10 – Parâmetros de RPE experimentais e simulados para os complexos de cobre

	Experimental		Simulado	
	g_x e g_y ($g_{\perp}$)	g_z ($g_{\parallel}$)	g_x e g_y ($g_{\perp}$)	g_z ($g_{\parallel}$)
Cu(Gli-gli)	2,167	2,214	2,100	2,213
Cu(Met-met)	2,127	2,166	2,127	2,166
Cu(Met-gli)	2,144	2,178	2,142	2,178
Cu(Gli-val) ₂	2,130	2,172	2,127	2,173

Os valores obtidos para g , maiores que 2, são característicos de sistemas de cobre (II) – $3d^9$: com elétron desemparelhado no orbital dx^2-y^2 – em um octaedro alongado, onde $g_x=g_y < g_z$, o que significa simetria axial, similar a outros complexos de cobre com dipeptídeos e aminoácidos [77, 82, 105, 106].

A ausência do valor correspondente à constante de acoplamento hiperfino (A) impossibilita a utilização da regra empírica $g_{\parallel}/A_{\parallel}$ para prever as distorções de geometria. Com esta mesma regra, também é possível relacionar a força do campo ligante, pois a força do mesmo diminui com o aumento do valor de $g_{\parallel}$ e a diminuição de $A_{\parallel}$ [107].

Os complexos Cu(Gli-gli) e Cu(Gli-val)₂ são ambos do tipo CuN₂O₂. O complexo Cu(Gli-val)₂, de campo mais forte pela presença de dois ligantes, tem valor de $g_{\parallel}$ menor comparado ao complexo Cu(Gli-gli), com apenas um ligante. Os complexos Cu(Met-gli) e Cu(Gli-val)₂, apesar de não apresentarem o mesmo

modo de coordenação, apresentam valores de $g_{\parallel}$ parecidos. No entanto, outras técnicas, já discutidas neste trabalho, comprovam os modos de coordenação de ambos.

Entre os complexos Cu(Gli-gli); Cu(Met-gli) e Cu(Met-met), há diminuição nos valores de $g_{\parallel}$ nesta ordem. Porém, a diminuição no valor de $g_{\parallel}$ para os dois últimos complexos é muito pequena, o que pode indicar que os mesmos tenham a mesma coordenação, do tipo CuN_2OS , ou seja, embora o complexo Cu(Met-met) tenha dois átomos de enxofre na sua cadeia lateral, é possível que apenas um participe da coordenação ao íon cobre.

Segundo Gilbert *et al.* [108], os valores de $g_{\parallel}$ obtidos para complexos de cobre são significativamente influenciados pelos átomos doadores e a geometria. Átomos doadores duros e distorções da planaridade aumentam $g_{\parallel}$, enquanto que átomos doadores macios (como é o caso do enxofre) e geometria planar decrescem $g_{\parallel}$, o que confirma a coincidência da diminuição dos valores de $g_{\parallel}$ para os complexos Cu(Met-gli) e Cu(Met-met), com relação ao complexo Cu(Gli-gli).

4.3.6

Propostas de Estruturas

Mediante a análise de todos os resultados, seguem, nas figuras 19-22, as propostas de estruturas para os quatro complexos.

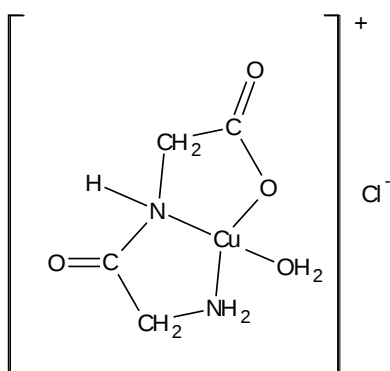


Figura 19– Estrutura proposta do complexo Cu(Gli-gli).

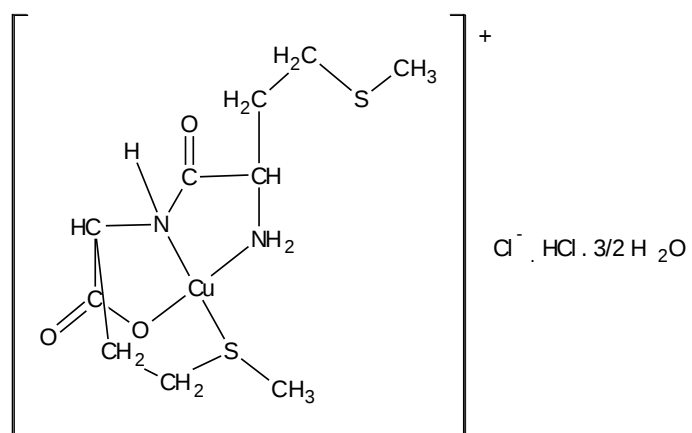


Figura 20– Estrutura proposta do complexo Cu(Met-met).

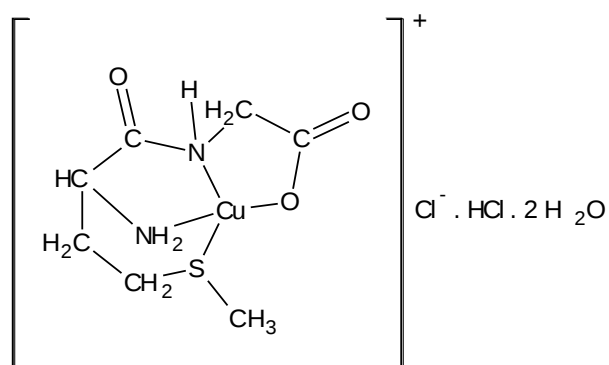
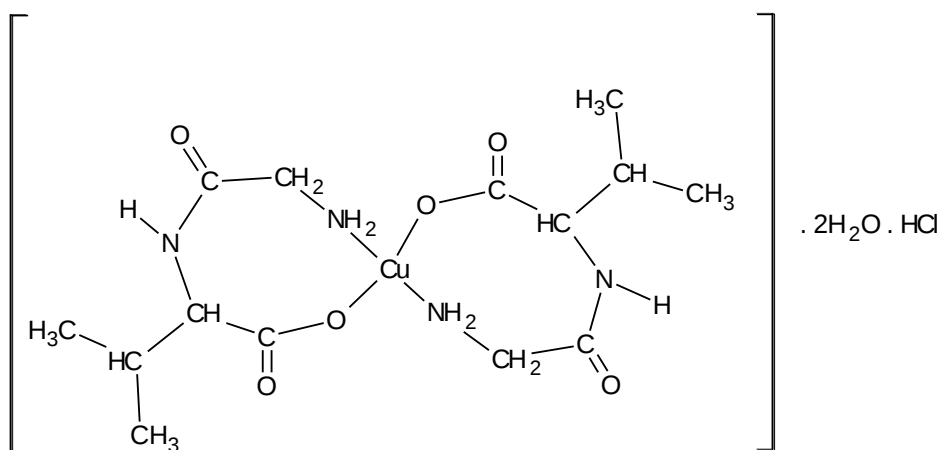


Figura 21– Estrutura proposta do complexo Cu(Met-gli).

Figura 22– Estrutura proposta do complexo Cu(Gli-val)₂.

4.4

Complexos de zinco

4.4.1

Geral

A tentativa de sintetizar os complexos de zinco mostrou-se bastante difícil. A necessidade de elevar o pH do meio, favorecia a formação de hidróxido de zinco, o que dificultava o isolamento e a caracterização dos complexos obtidos. Em caso de não adicionar base ao meio reacional, os resultados obtidos por RMN e IV mostravam que não ocorrera a complexação; ou ainda, na presença de etanol como agente precipitante, havia cristalização do ligante. Foram necessárias diversas tentativas, alterando a velocidade de basificação e da proporção base: ligante. Foi observado que a basificação lenta, por vezes, tamponava o meio, dificultando o ajuste final; enquanto que a basificação rápida levava à formação de hidróxido. Quanto à solubilidade, nenhum dos complexos obtidos apresentou total solubilidade em água. Apenas o complexo Zn(Gli-gli) apresentou-se parcialmente solúvel em água, o que foi suficiente para detectar a presença de cloreto - utilizando o método argentimétrico. Apenas em dimetilformamida (DMF) e dimetilsulfóxido (DMSO) os complexos apresentaram média solubilidade, exceto para o complexo Zn(Gli-val)₂, totalmente insolúvel. Em virtude desta dificuldade, não foi possível estudar estes complexos através de RMN em solução.

A obtenção do complexo Zn(Gli-gli) no estado sólido já está reportada na literatura [73]. Neste trabalho, o objetivo de sintetizar novamente este complexo é realizar sua completa caracterização, pois o trabalho já publicado apresenta apenas seu estudo por IV, e utilizá-lo para fins comparativos com os outros complexos obtidos, uma vez que este é o dipeptídeo mais elementar de todos.

A insolubilidade destes complexos em etanol permitiu bom isolamento e purificação dos mesmos. Os resultados da análise elementar, na tabela 11, estão de acordo com as proporções metal-ligante utilizadas na síntese, indicando bom grau de pureza dos compostos sintetizados, com erros dentro dos valores aceitáveis.

Tabela 11– Análise elementar dos complexos de zinco

Composto	Experimental (Teórico)				
	C%	H%	N%	S%	Zn%
Zn(Gli-gli)	20,80 (19,94)	3,49 (3,34)	11,60 (11,62)	-	26,79 (27,14)
Zn(Gli-val)	25,18 (25,66)	4,77 (4,92)	12,30 (12,82)	-	19,34 (19,96)
Zn(Gli-val) ₂	40,91 (40,83)	6,35 (6,36)	13,00 (13,60)	-	15,74 (15,88)
Zn(Cis-gli)	16,77 (17,43)	2,92 (2,92)	11,94 (12,19)	9,03 (9,30)	18,57 (18,97)

Para o complexo Zn(Gli-gli), cujo sal de partida foi o cloreto de zinco, o resultado indica a presença de um cloreto na estrutura, o que foi confirmado qualitativamente conforme mencionado. No caso dos compostos Zn(Gli-val) e Zn(Cis-gli), o resultado da análise elementar indica a presença de nitrato, o que está de acordo com o sal de partida utilizado. Ainda no complexo Zn(Cis-gli), a proposta de estrutura inicial sugere ainda a presença do íon sódio (proveniente do processo de basificação do meio reacional com NaOH).

A análise elementar também indica a presença de moléculas de água na estrutura dos três complexos mencionados acima. Porém, conforme será discutido adiante, os resultados de TGA mostram que estas águas são de hidratação e não fazem parte a esfera de coordenação destes complexos. E para o complexo Zn(Gli-val)₂, a análise elementar indica apenas a entrada dos dois ligantes.

No processo de secagem destes complexos, observou-se que apenas para o complexo Zn(Cis-gli) era necessária a secagem e estabilização em estufa - além de o mesmo ser armazenado em presença de agente dessecante (CaCl₂), conforme fora descrito no procedimento de síntese deste composto. Quanto aos demais, optou-se por secá-los ao ar livre, uma vez que os pós obtidos eram estáveis e não-higroscópicos.

Na tabela 12, constam informações gerais sobre os complexos obtidos.

Tabela 12– Informações gerais sobre os complexos de zinco

Composto	MM (g. mol ⁻¹)	Fórmula	Cor	Aspecto físico
Zn(Gli-gli)	240,96	ZnC ₄ H ₈ N ₂ O _{3,5} Cl	Branco	Pó
Zn(Gli-val)	327,60	ZnC ₇ H ₁₆ N ₃ O _{7,5}	Branco	Pó
Zn(Gli-val) ₂	411,77	ZnC ₁₄ H ₂₆ N ₄ O ₆	Branco	Pó
Zn(Cis-gli)	344,60	ZnC ₅ H ₁₀ N ₃ O ₇ SNa	Amarelo	Pó

4.4.2

Análise termogravimétrica

A análise da decomposição térmica dos complexos foi realizada e as curvas de TG/DTG estão registradas no anexo A.1.

Para estes complexos de zinco, da mesma forma que nos complexos de cobre, as curvas não atingem um platô, indicando a grande estabilidade desses compostos. Na tabela 13 estão as propostas de fragmentação para os quatro complexos de zinco.

O processo de decomposição para o complexo Zn(Gli-gli) ocorreu em quatro etapas, em que, a primeira delas indica a perda de meia molécula de água na faixa de temperatura de (21-143)°C, o que corresponde a água de hidratação. Nas duas etapas seguintes, ocorre a perda de todo o ligante, sendo que a perda de massa da última etapa inclui também o íon cloreto, como pode ser observado na tabela 13. A massa da terceira etapa, de 68,24 g.mol⁻¹, é equivalente à massa molar do metal (Zn= 65,39 g.mol⁻¹).

O complexo Zn(Gli-val) decompõe-se em cinco etapas bem definidas. A primeira delas entre (27-178)°C correspondente à 25,65 g.mol⁻¹ de massa perdida, equivalente a uma molécula e meia de água (27,01 g.mol⁻¹), sendo desta forma, água de hidratação. Na segunda etapa, a massa molar perdida referente a 31,94 g.mol⁻¹, pode ser atribuída à parte da cadeia lateral (2CH₃=30,07 g.mol⁻¹) do ligante.

A terceira perda de massa (94,31 g.mol⁻¹), na faixa (272-409)°C, pode ser atribuída a quase todo o ligante (97,11 g.mol⁻¹). A inflexão observada nesta etapa é muito similar àquela observada na curva do ligante Gli-val, que se decompõe em uma única etapa, entre (200- 325)°C.

Na faixa de temperatura entre (409-578)°C, o complexo perde massa referente a 48,24 g.mol⁻¹, similar à massa de óxido de nitrogênio (NO₂=46,00 g.mol⁻¹). Duval [109] reporta que o sal de nitrato de zinco hexa hidratado perde óxido de nitrogênio a 350°C. A perda do óxido, para o complexo Zn(Gli-val), em temperatura acima de 400°C pode indicar que o grupo nitrato, neste complexo, esteja coordenado. A massa da quinta etapa, 127,45 g.mol⁻¹, indica a presença de outros átomos ainda coordenados ao metal.

A decomposição do complexo Zn(Gli-val)₂ ocorreu em três etapas, em que a primeira perda de massa corresponde a 128,56 g.mol⁻¹ com inflexão em 354°C. Esta inflexão é similar àquela observada no complexo Zn(Gli-val), em sua terceira etapa, que por sua vez, é similar ao ligante. Desta forma, a proposta para esta primeira decomposição inclui grande parte do ligante, com massa atribuída teoricamente de 129,22 g.mol⁻¹. Mais duas etapas subsequentes ocorrem, com perda de massa também de ligante. A massa molar experimental de 175,04 g.mol⁻¹ da última etapa, indica, de forma similar ao complexo Zn(Gli-val), a permanência de átomos ainda ligados fortemente ao metal. Estes resultados confirmam os dados da análise elementar, indicando que não há água de hidratação, apenas metal e ligantes na proporção 1:2.

A decomposição térmica do complexo Zn(Cis-gli) ocorre em cinco etapas. A primeira, na faixa (23-163)°C inclui uma molécula de água, de hidratação. A segunda perda de massa, de 120,45 g.mol⁻¹, na faixa (163-200) °C, pode incluir parte do ligante além do íon sódio, com massa molar teórica atribuída de 121,08 g.mol⁻¹.

A terceira perda de massa, entre 200°C e 495°C, pode ser atribuída a fragmentação da parte restante do ligante. A quarta perda, na faixa (495-900)°C, tem massa molar correspondente de 62,46 g.mol⁻¹, equivalente à massa molar do grupo nitrato (NO₃⁻= 62,0 g.mol⁻¹). A perda deste grupo, a temperatura bastante superior a 350°C (provavelmente na forma NO₂ + ½ O₂), pode indicar a coordenação deste grupo ao metal, da mesma forma que no complexo Zn(Gli-val). A massa molar experimental de 99,48 g.mol⁻¹ correspondente à quinta etapa, sugere a presença de enxofre ainda coordenado ao metal, com massa molar teórica de 97,46 g.mol⁻¹, o que seria razoável, em virtude da grande afinidade deste elemento ao zinco.

Tabela 13– Propostas de fragmentação dos complexos de zinco

Etapa	ΔT (°C)	% perda	Massa perdida Exp.(Calc.)	Fragmento
Zn(Gli-gli)				
1	21 - 143	3,65	9,79 (9,00)	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
2	143 – 458	26,25	63,25 (69,06)	$\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}$
3	458 - 900	41,78	100,67 (97,67)	$\text{CH}_4\text{NO}_2\text{Cl}$
4	900-	28,32	68,24 (65,39)	Zn
Zn(Gli-val)				
1	24 – 178	7,83	25,65 (27,01)	1,5 H_2O
2	178 – 272	9,75	31,94 (30,07)	2(CH_3)
3	272 – 409	28,79	94,31 (97,11)	$\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}$
4	409 - 578	14,72	48,24 (46,00)	NO_2
5	578-	38,91	127,45 (127,39)	ZnNO_3
Zn(Gli-val)_2				
1	300 - 394	31,21	128,56 (129,22)	$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}_2$
2	394 – 562	26,28	108,21 (104,10)	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$
3	562 –	42,51	175,04 (178,45)	$\text{ZnC}_3\text{HN}_2\text{O}_3$
Zn(Cis-gli)				
1	23 - 163	6,75	23,25 (18,0)	H_2O
2	163 - 200	34,95	120,45 (121,08)	Na^+ , $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2$
3	200 – 495	11,30	38,93 (46,05)	CH_4NO
4	495 - 900	18,13	62,46 (62,00)	NO_3^-
5	900 -	28,87	99,48 (97,46)	ZnS

A análise termogravimétrica destes complexos permitiu confirmar a proporção metal- ligante 1:1 para os complexos Zn(Gli-gli), Zn(Gli-val) e Zn(Cis-gli), e 1:2 no complexo Zn(Gli-val)_2 ; além de indicar a presença de água, na forma de água de hidratação, nos complexos de proporção metal-ligante 1:1.

4.4.3

Infravermelho e Raman – Análise comparativa dos espectros

Os espectros dos complexos foram registrados e constam nos anexos A.2. e A.3. A análise dos mesmos foi feita comparativamente aos espectros dos ligantes e também com base em algumas referências. As principais bandas de absorção, bem como suas atribuições, são mostradas na tabela 14.

Tabela 14– Principais bandas atribuídas utilizando espectroscopia de infravermelho e Raman (cujos valores estão entre parêntese) para os espectros dos complexos de zinco

Número de onda (cm ⁻¹)				
Atribuição	Zn(Gli-gli)	Zn(Gli-val)	Zn(Gli-val) ₂	Zn(Cis-gli)
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3400 m	3466 m	-	3502 m
$\nu(\text{NH}_2)$	3397 F (3395) m 3284 F (3284) m	3349 m (3330) m 3305 m (3283) m	3363 m (3349) m 3314 m (3316) m 3244 m (3253) m 3219 m	3359 m (3360) F
Amida I (C=O)	1645 F (1648) o	1658 o (1668) o	1660 F	Não identificada
$\delta(\text{NH}_2)$	1629 F	1632 m (1635) o	1636 m (1639) f	1628 F
$\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$	1589 F (1584) m	1593 m (1597) m	1592 o	1549 m
$\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$	1387 m (1397) m	Não identificada	1416 F	Não identificada
$\nu(\text{Zn-N})$	420 f	434 m (420) f	456 m (459) f 419 m	414 f
$\nu(\text{Zn-O})$	336 o	342 m	374 m (371) f 331 m (324) f	367 f 339 f (337) f
$\nu(\text{Zn-Cl})$	279 F 103 f	-	-	-
$\nu(\text{Zn-S})$	-	-	-	269 f (264) f

F: forte; f: fraca; m: média; o: ombro.

4.4.3.1 Infravermelho

A análise dos espectros dos complexos de zinco, apesar de difícil, fornece importantes informações a respeito do modo de coordenação dos dipeptídeos ao metal. Apenas as principais absorções são discutidas neste tópico.

Bandas de absorção características de água de hidratação [95] são observadas espectros dos complexos: Zn(Gli-gli) em 3400 cm⁻¹; Zn(Gli-val) em 3466 cm⁻¹, e Zn(Cis-gli) em 3502 cm⁻¹, anteriormente confirmadas pela análise termogravimétrica.

Em todos os complexos de zinco, assim como nos complexos de cobre, a coordenação do zinco ao grupo amino também é indicada pela análise dos espectros. Observa-se o desaparecimento da banda de combinação [$\delta(\text{NH}_3^+) +$

$\rho(\text{NH}_3^+)$] próxima a 2100 cm^{-1} nos ligantes, associada à estrutura zwitteriônica, e o surgimento de bandas correspondentes ao modo $\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2}$ deslocadas para região de maior energia, comportamento característico de coordenação de metal por este grupo [80, 110].

Os quatro complexos obtidos também mostram coordenação ao grupo carboxilato, de forma similar aos complexos de cobre, com deslocamentos de bandas típicos daqueles observados em complexos de zinco com aminoácidos [80, 100, 110, 111]. Nos espectros dos complexos $\text{Zn}(\text{Gli-val})$ e $\text{Zn}(\text{Cis-gli})$, a banda que poderia corresponder ao modo de $\nu_s(\text{COO}^-)$ provavelmente está encoberta pela banda em 1385 cm^{-1} (observada em ambos os espectros), e por isso elas não aparecem na tabela 14.

A respeito da banda de amida I (C=O), estas mostram forte absorção próxima a 1640 cm^{-1} , isto é, para amidas livres [90,91]. Conforme comentado no tópico 4.1, estudos, tanto de RMN em solução quanto de infravermelho de complexos de zinco no estado sólido, evidenciam que este metal se coordena pelo oxigênio deste grupo.

Segundo a literatura [76], o deslocamento da banda de amida I para região de menor energia, indica coordenação do metal ao oxigênio (da amida). O deslocamento desta banda é nitidamente observado nos espectros dos complexos $\text{Zn}(\text{Gli-gli})$ e $\text{Zn}(\text{Gli-val})$, como pode ser observado na tabela 15, indicando a coordenação do zinco por este oxigênio.

Tabela 15 – Deslocamento da banda de amida I nos espectros de IV dos complexos de zinco e de seus ligantes

Número de onda (cm^{-1})			
Gli-gli	1674	$\text{Zn}(\text{Gli-gli})$	1645
Gli-val	1689	$\text{Zn}(\text{Gli-val})$	1655

Nos complexos $\text{Zn}(\text{Gli-val})$ e $\text{Zn}(\text{Cis-gli})$, a análise elementar indica a permanência do grupo nitrato. O espectro de infravermelho destes complexos mostra banda de absorção típica de grupo nitrato em 1385 cm^{-1} , em ambos, que pode ser atribuída ao modo de $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)\text{NO}_3$ [112].

Na tabela 16 estão os modos de estiramento e deformações angulares, para ambos os complexos, que são característicos de grupo nitrato coordenado [112, 113], o que sugere que este grupo ocupe uma das posições na esfera de coordenação do zinco nestes dois complexos.

Tabela 16– Atribuição para grupo nitrato nos espectros dos complexos de zinco

Número de onda (cm ⁻¹)		
	Zn(Gli-val)	Zn(Cis-gli)
$\nu_s(\text{NO}_2)\text{NO}_3$	1282	1300
$\nu(\text{NO})\text{NO}_3$	1035	1000
$\rho(\text{NO})\uparrow\downarrow\text{NO}_3$	825	825
$\delta(\text{NO}_2)\text{NO}_3$	744, 705	727, 709

Quanto à região de baixa frequência, a identificação das bandas comparando os espectros dos complexos com seus respectivos ligantes é bastante complicada. O grande número de bandas nesta região torna a atribuição difícil. Desta forma, a atribuição para bandas de absorção das ligações Zn-N, Zn-O e Zn-S, foi feita com base em valores tipicamente atribuídos segundo a literatura [95, 110, 114, 115].

No espectro da região de baixa energia do sal de ZnCl_2 , são esperados três modos de vibração que são ativos no infravermelho: ν_1 , ν_2 e ν_3 . Na região de baixa frequência do complexo Zn(Gli-gli) foram identificadas duas bandas, em 279 cm⁻¹ e 103 cm⁻¹ que, mediante comparação com o espectro do sal do metal e à atribuição segundo a literatura, seriam referentes a ligação Zn-Cl [95].

4.4.3.2 Raman

A análise dos espectros de Raman foi feita com o objetivo de complementar a análise dos espectros de infravermelho. As informações obtidas mediante a análise destes espectros auxiliou, principalmente, confirmando a presença do grupo nitrato e a coordenação do enxofre ao zinco.

A maioria das bandas de Raman tem baixa intensidade comparada às bandas presentes nos espectros de infravermelho, como é o caso dos estiramentos e deformações de N-H de amina e amida. Bandas de carboxilato, em geral, são muito fracas e suas identificações no Raman não são muito boas. Por isso esses grupos são melhor interpretados no infravermelho. Além disso, alguns modos vibracionais que não são ativos no infravermelho o são no Raman, podendo assim serem observados.

Em ambos os espectros, dos complexos Zn(Gli-val) e Zn(Cis-gli), banda característica de absorção de $\nu(\text{NO})$, de grupo nitrato, pode ser observada em 1045 cm⁻¹ [113].

O desaparecimento da banda –SH do ligante Cis-gli, em 2538 cm^{-1} [89], indica a desprotonação do grupo tiol e, possivelmente, a coordenação do zinco pelo átomo de enxofre do resíduo de cisteína [116], conforme ilustra o espectro do complexo Zn(Cis-gli) sobreposto ao espectro de seu respectivo ligante, na figura 23.

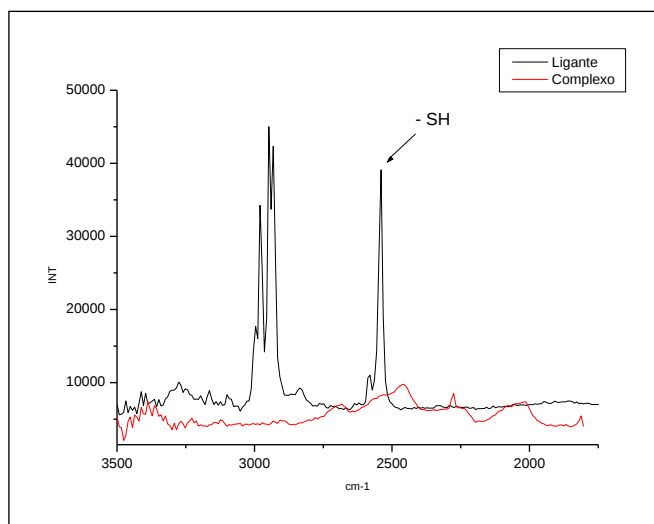


Figura 23– Espectros de Raman sobrepostos do complexo Zn(Cis-gli) e do ligante Cis-gli na região (3500-1700) cm^{-1} .

A análise visual dos espectros de infravermelho e Raman dos complexos Zn(Gli-gli), Zn(Gli-val), Zn(Gli-val)₂ e Zn(Cis-gli) indica que todos estes se coordenam pelo grupo amino e carboxilato nos dipeptídeos. E nos complexos Zn(Gli-gli), Zn(Gli-val), além dos grupos amino e carboxilato, ocorre coordenação pelo oxigênio da amida.

O Raman do complexo Zn(Cis-gli), indica a possível coordenação do metal ao grupo tiol de seu ligante.

A presença do grupo nitrato na esfera de coordenação dos complexos Zn(Gli-val) e Zn(Cis-gli) é evidenciada pela presença de bandas características em seus espectros. E para o complexo Zn(Gli-gli) os resultados sugerem que o cloreto ocupa a quarta posição na esfera de coordenação do metal.

Com a informação da análise termogravimétrica, e dos espectros de infravermelho, de que as águas presentes nos complexos Zn(Gli-gli), Zn(Gli-val) e Zn(Cis-gli) são de hidratação, e de que os ânions presentes estão coordenados, reforça-se a proposta de coordenação tridentada dos dipeptídeos ao zinco nestes complexos, confirmando a observação de Bair [73] (de coordenação tridentada de dipeptídeos ao zinco, no estado sólido).

4.4.4

Propostas de Estruturas

A complementação dos resultados obtidos nos permite propor possíveis estruturas para estes complexos, que podem ser observadas nas figuras 24-27:

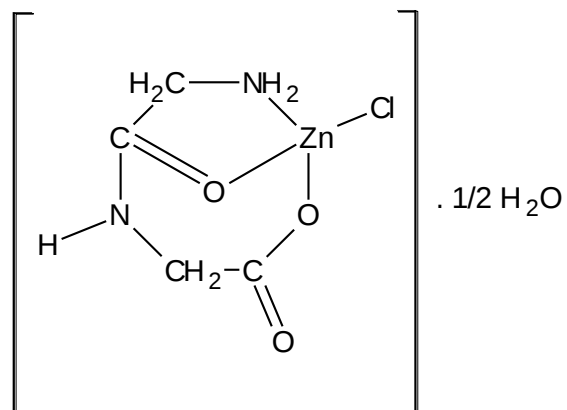


Figura 24– Estrutura proposta do complexo Zn(Gli-gli).

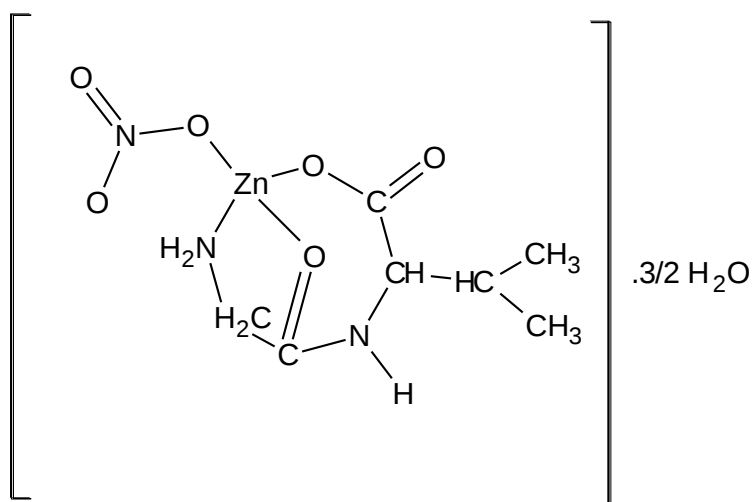


Figura 25– Estrutura proposta do complexo Zn(Gli-val).

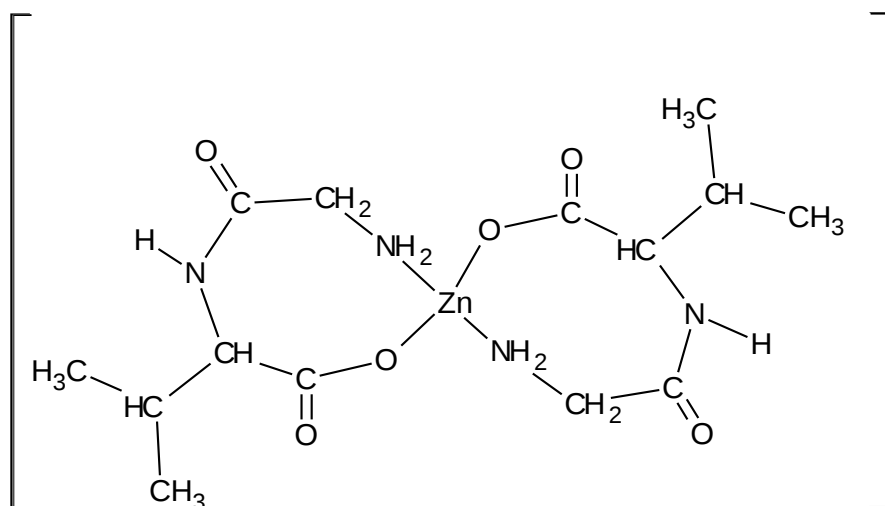


Figura 26– Estrutura proposta do complexo $\text{Zn}(\text{Gli-val})_2$.

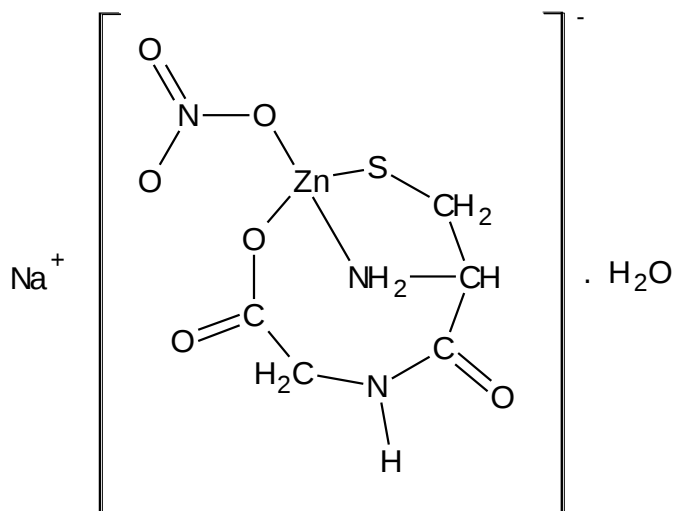


Figura 27– Estrutura proposta do complexo $\text{Zn}(\text{Cis-gli})$.

4.4.5

Cálculos teóricos

Com o objetivo de confirmar os dados experimentais, quanto à coordenação dos dipeptídeos ao metal, foram realizados cálculos teóricos para a obtenção de parâmetros estruturais, a partir da estrutura mais estável, e de espectro vibracional para realização de estudo comparativo com o espectro de infravermelho experimental dos quatro complexos de zinco estudados.

A otimização das geometrias e os espectros vibracionais dos complexos foram obtidos utilizando o programa Gaussian 03 [71], que faz uso de procedimento mecânico-quântico baseado na teoria do funcional de densidade (DFT), e o conjunto de base B3LYP/6-311G (comumente usada para fornecer resultados quantitativos para moléculas orgânicas e alguns metais, como o zinco) com fator de correção de 0,9613 (nos valores das atribuições vibracionais) [117].

Os cálculos teóricos podem ser uma ferramenta útil na predição de atribuição de modos vibracionais, pois na maioria das vezes fornece resultados coerentes quando comparados à literatura. No entanto, possíveis diferenças entre os valores dos números de onda, teórico ajustado e experimental, podem ser justificadas levando-se em conta que o espectro teórico considera a molécula em estudo isolada, no estado gasoso (ou seja, livre de qualquer interação com a vizinhança), obtendo-se então um espectro chamado de harmônico. O espectro experimental, por outro lado, é chamado de anarmônico [118, 119].

A presença de água de hidratação dos compostos foi desconsiderada nos cálculos, uma vez que não faz parte da primeira esfera de coordenação.

4.4.5.1

Otimização de estrutura e obtenção dos parâmetros geométricos

O valor das energias mínimas (em unidade atômica de Hartree) encontradas para os complexos após a otimização de suas estruturas são apresentados na tabela 17:

Tabela 17- Energias mínimas calculadas para os complexos de zinco

Composto	Energia a.u. (Hartree)
Zn(Gli-gli)	- 2731,43756561
Zn(Gli-val)	-2669,41328373
Zn(Gli-val) ₂	- 2998,91857873
Zn(Cis-gli)	- 3064,92673439

Pela análise dos valores das energias, observa-se que o complexo Zn(Cis-gli) é o mais estável, certamente por causa da alta afinidade do zinco pelo enxofre. Embora no complexo Zn(Gli-val)₂ a força do campo ligante seja maior, uma vez que o mesmo está na proporção metal-ligante 1:2, a diferença de energia de estabilidade entre este e o complexo Zn(Cis-gli) pode ser considerada pequena: 66.008156 a.u.

No estudo do complexo ternário de zinco com os aminoácidos glicina (coordenada pelo grupo amino e carboxilato) e cisteína (coordenada pelo enxofre e grupo amino), utilizando também DFT: B3LYP/6-311G, a energia mínima encontrada foi de -2784.54483848 a.u. (Hartree) [118], o que significa uma diferença de energia de -280.381896 a.u. (Hartree) para o complexo com dipeptídeo destes mesmos aminoácidos, descrito neste trabalho. Este resultado indica que a complexação envolvendo dipeptídeos pode resultar na obtenção de um composto mais estável quando comparado a um complexo contendo os mesmos aminoácidos.

A seguir, são apresentadas as figuras 28-31 das geometrias otimizadas, bem como os dados dos parâmetros geométricos, comprimentos e ângulos de ligação, obtidos por meio dos cálculos para todos complexos (tabelas 18 a 21).

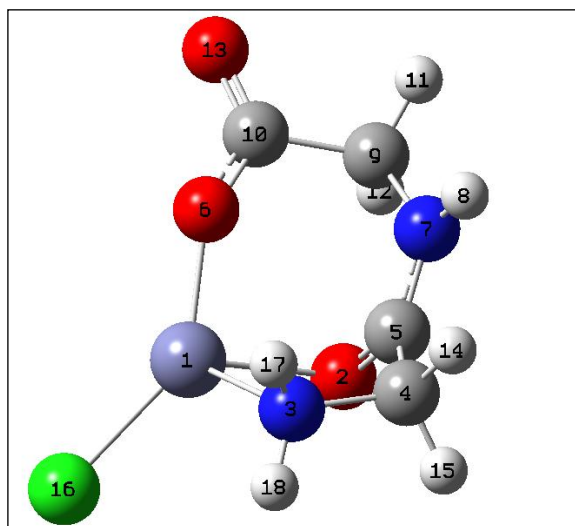
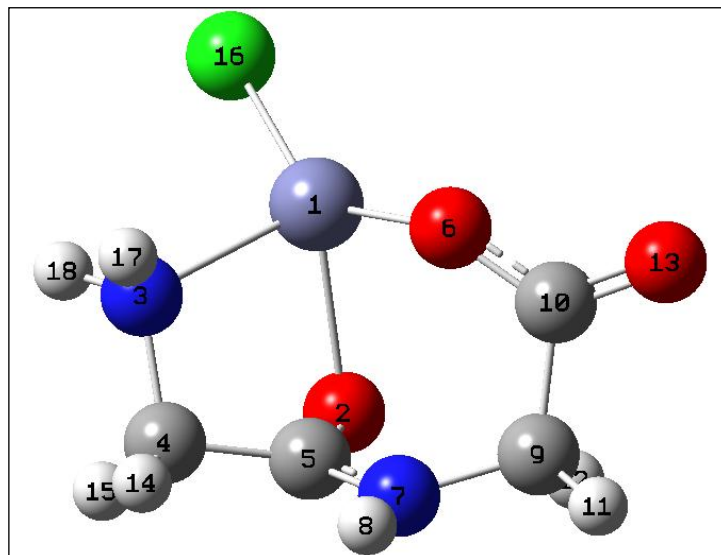


Figura 28- Geometria otimizada do complexo Zn(Gli-gli) vista de diferentes ângulos.

Tabela 18- Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo Zn(Gli-gli)

	Comprimento de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)
Zn(1)-O(2)	2,200	O(2)-Zn(1)-N(3)	73,934
Zn(1)-O(6)	1,884	O(2)-Zn(1)-O(6)	88,247
Zn(1)-N(3)	2,180	O(2)-Zn(1)-Cl(16)	121,553
Zn(1)-Cl(16)	2,232	O(6)-Zn(1)-Cl(16)	142,753
N(3)-C(4)	1,507	O(6)-Zn(1)-N(3)	103,827
C(4)-C(5)	1,519	N(3)-Zn(1)-Cl(16)	103,562
O(2)-C(5)	1,273	Zn(1)-N(3)-C(4)	107,741
C(5)-N(7)	1,336	N(3)-C(4)-C(5)	104,151
N(7)-C(9)	1,470	C(4)-C(5)-O(2)	116,958
C(9)-C(10)	1,559	C(5)-O(2)-Zn(1)	94,582
C(10)-O(13)	1,236	O(2)-C(5)-N(7)	122,128
C(10)-O(6)	1,324	C(9)-N(7)-C(5)	120,282
		N(7)-C(9)-C(10)	112,185
		C(9)-C(10)-O(6)	116,248
		C(10)-O(6)-Zn(1)	141,252

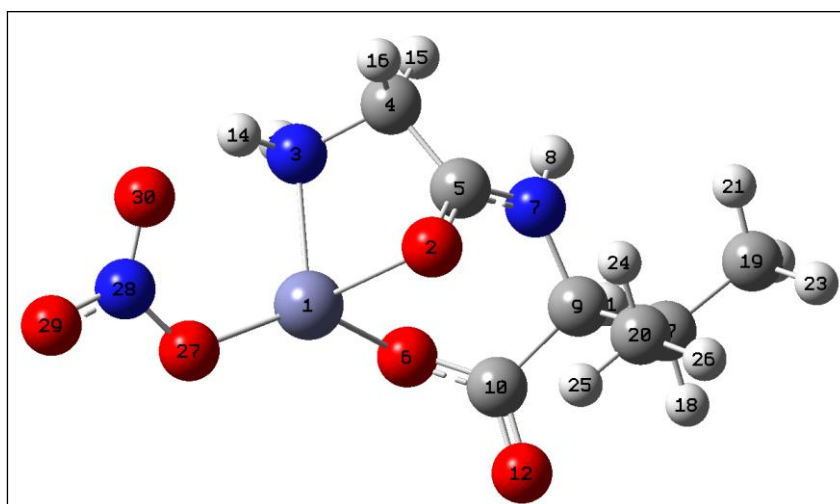
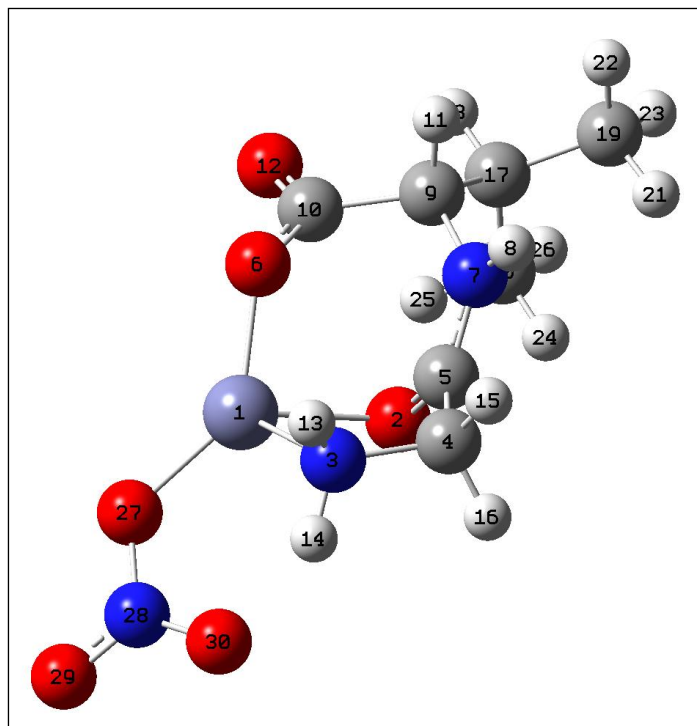


Figura 29- Geometria otimizada do complexo Zn(Gli-val) vista de diferentes ângulos.

Tabela 19- Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo Zn(Gli-val)

	Comprimento de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)
Zn(1)-O(2)	2,186	N(3)-Zn(1)-O(2)	79,958
Zn(1)-O(6)	1,887	O(2)-Zn(1)-O(6)	84,201
Zn(1)-O(27)	1,905	O(27)-Zn(1)-O(6)	136,477
Zn(1)-N(3)	2,129	N(3)-Zn(1)-O(6)	106,452
N(3)-C(4)	1,507	N(3)-Zn(1)-O(27)	110,046
C(4)-C(5)	1,523	O(2)-Zn(1)-O(27)	124,585
C(5)-O(2)	1,273	Zn(1)-N(3)-C(4)	108,244
C(5)-N(7)	1,336	N(3)-C(4)-C(5)	104,292
N(7)-C(9)	1,487	C(4)-C(5)-O(2)	116,268
C(9)-C(10)	1,563	Zn(1)-O(2)-C(5)	95,074
C(10)-O(6)	1,330	O(2)-C(5)-N(7)	123,105
C(10)-O(12)	1,238	C(5)-N(7)-C(9)	123,936
N(28)-O(30)	1,287	N(7)-C(9)-C(10)	111,553
N(28)-O(29)	1,244	C(10)-O(6)-Zn(1)	129,073
N(28)-O(27)	1,361	O(6)-C(10)-O(12)	125,523
		O(30)-N(28)-O(27)	118,012
		O(30)-N(28)-O(29)	124,335
		O(27)-N(28)-O(29)	117,651

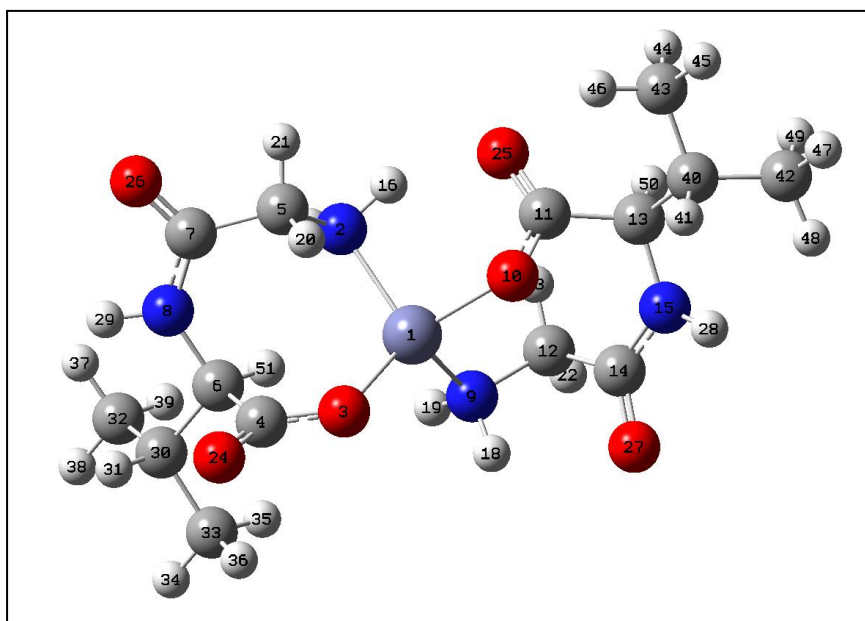
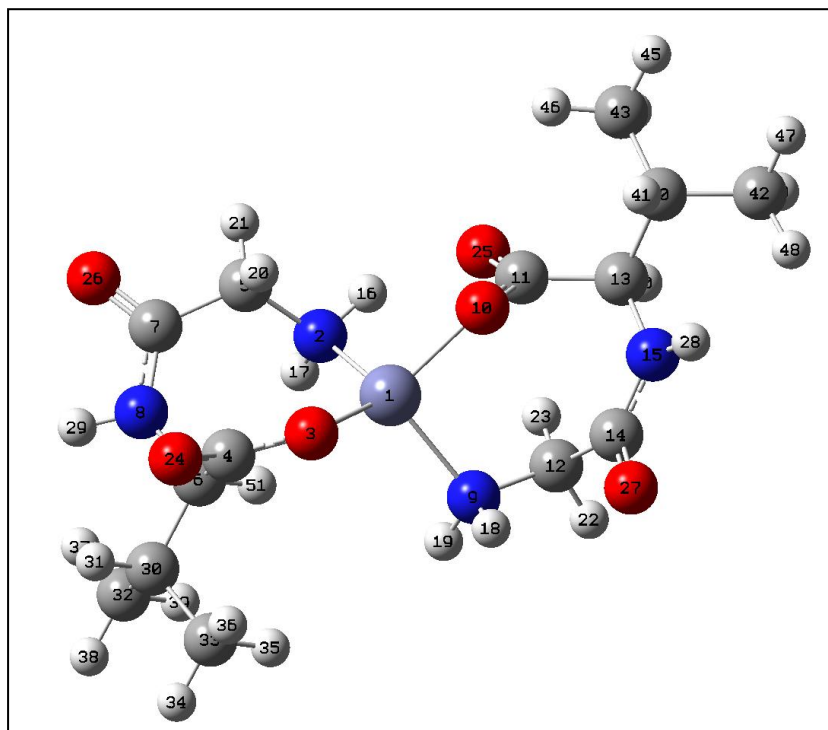


Figura 30- Geometria otimizada do complexo $\text{Zn}(\text{Gli-val})_2$ vista de diferentes ângulos.

Tabela 20- Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo Zn(Gli-val)₂

	Comprimento de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)
Zn(1)-N(2)	2,083	O(3)-Zn(1)-N(2)	108,774
Zn(1)-N(9)	2,094	N(2)-Zn(1)-O(10)	97,553
Zn(1)-O(3)	1,891	O(10)-Zn(1)-N(9)	95,183
Zn(1)-O(10)	1,961	O(3)-Zn(1)-N(9)	100,115
O(3)-C(4)	1,328	O(3)-Zn(1)-O(10)	128,273
C(4)-C(6)	1,551	N(2)-Zn(1)-N(9)	116,876
C(6)-N(8)	1,475	C(5)-N(2)-Zn(1)	109,592
C(7)-N(8)	1,370	C(7)-C(5)-N(2)	116,595
C(7)-C(5)	1,525	N(8)-C(7)-C(5)	121,767
N(2)-C(5)	1,506	C(6)-N(8)-C(7)	131,302
O(10)-C(11)	1,308	N(8)-C(6)-C(4)	111,086
C(11)-C(13)	1,535	C(6)-C(4)-O(3)	114,682
C(13)-N(15)	1,477	C(4)-O(3)-Zn(1)	129,554
C(14)-N(15)	1,337	Zn(1)-O(10)-C(11)	120,820
C(12)-C(14)	1,527	O(10)-C(11)-C(13)	116,199
C(12)-N(9)	1,504	C(11)-C(13)-N(15)	110,218
C(6)-C(30)	1,548	C(13)-N(15)-C(14)	127,084
C(13)-C(40)	1,558	C(12)-C(14)-N(15)	120,220
		N(9)-C(12)-C(14)	107,256
		Zn(1)-N(9)-C(12)	112,880
		C(32)-C(30)-C(6)	120,006
		C(13)-C(40)-C(42)	110,899
		C(42)-C(40)-C(43)	110,243
		C(32)-C(30)-C(33)	110,439

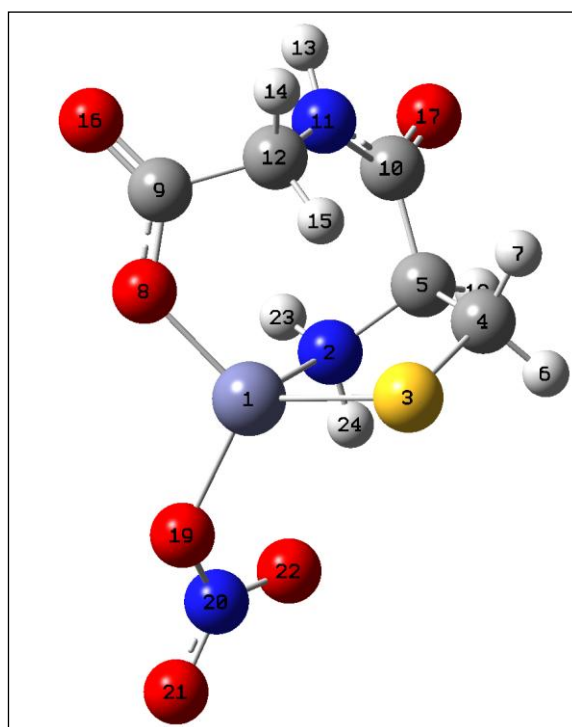
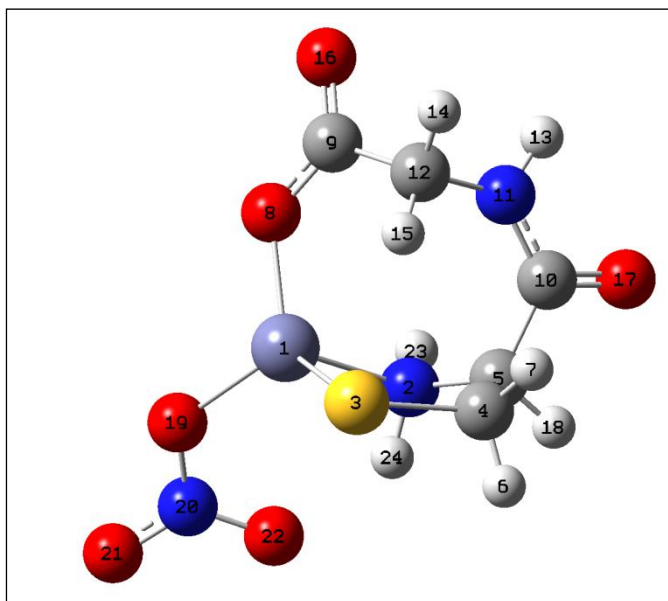


Figura 31- Geometria otimizada do complexo Zn(Cis-gli) vista de diferentes ângulos.

Tabela 21- Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo Zn(Cis-gli)

	Comprimento de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)
Zn(1)-N(2)	2,071	O(8)-Zn(1)-N(2)	103,873
Zn(1)-S(3)	2,382	O(8)-Zn(1)-S(3)	121,907
Zn(1)-O(8)	1,926	O(8)-Zn(1)-O(19)	110,366
Zn(1)-O(19)	1,982	N(2)-Zn(1)-S(3)	89,617
N(2)-C(5)	1,497	S(3)-Zn(1)-O(19)	119,121
C(5)-C(4)	1,558	Zn(1)-N(2)-C(5)	113,302
C(4)-S(3)	1,917	N(2)-C(5)-C(4)	112,821
O(8)-C(9)	1,319	C(5)-C(4)-S(3)	118,585
C(9)-C(12)	1,544	C(4)-S(3)-Zn(1)	93,811
C(12)-N(11)	1,472	Zn(1)-O(8)-C(9)	127,221
N(11)-C(10)	1,362	O(8)-C(9)-C(12)	115,382
C(10)-C(5)	1,539	C(9)-C(12)-N(11)	111,889
C(9)-O(16)	1,249	C(12)-N(11)-C(10)	132,228
C(10)-O(17)	1,261	N(11)-C(10)-C(5)	123,017
N(20)-O(19)	1,336	O(19)-N(20)-O(22)	118,811
N(20)-O(21)	1,259	O(19)-N(20)-O(21)	118,555
N(20)-O(22)	1,292	O(21)-N(20)-O(22)	122,629

4.4.5.2

Atribuições Vibracionais

A análise comparativa entre os valores dos números de onda obtidos através dos cálculos e os espectros experimentais se baseia na concordância entre estes valores, em ambos os espectros, e também com base em algumas referências citadas ao longo das discussões.

Na tentativa de atribuir bandas sobrepostas ou mal definidas nos espectros experimentais, foram feitas derivadas segundas dos mesmos (cujos máximos fornecem os valores correspondentes aos valores dos números de onda); a deconvolução de bandas; além de utilizar a atribuição dos espectros de Raman. Todos os espectros teóricos, de segunda derivada e deconvolução, constam nos anexos A.2, A.3 e A.4, respectivamente.

Considerando os modos acoplados, foram encontrados 48 modos vibracionais para o complexo Zn(Gli-gli); 84 para o complexo Zn(Gli-val); 147 para o complexo Zn(Gli-val)₂ e 66 para o complexo Zn(Cis-gli)

Segue abaixo a discussão dos principais modos vibracionais identificados.

Estiramento N-H

Nos complexos estudados, o grupo –NH₂ participa da coordenação ao metal. Para cada grupo amino são esperadas duas bandas de absorção provenientes de um estiramento simétrico e outro assimétrico. No complexo Zn(Gli-val)₂ há dois grupos –NH₂ coordenados ao metal, sendo esperado, então, quatro valores de absorção para este grupo e dois para os demais complexos, que possuem apenas um grupo –NH₂ coordenado.

De acordo com a regra sugerida por Bellamy e Williams [90], os estiramentos simétrico e assimétrico de aminas estão diretamente relacionados por: $\nu_s = 345,53 + 0,876 \cdot \nu_{as}$, considerando que os dois hidrogênios sejam equivalentes, isto é, não há formação de ligação de hidrogênio entre algum destes e outro átomo vizinho.

Utilizou-se esta mesma relação para os valores experimentais encontrados, e a comparação entre estes valores e a atribuição teórica pode ser observada na tabela 22.

Tabela 22– Atribuições de estiramento N-H de amina pela regra de Bellamy-Williams em comparação com os valores teórico e experimental (cm^{-1})

	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ Exp. (teórico)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ Exp. (teórico)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ Regra	Erro $\nu_{\text{sim.}}$ Exp. / regra
Zn(Gli-gli)	3397 (3440)	3284 (3354)	3321	1,11 %
Zn(Gli-val)	3349 (3425)	3305 (3278)	3279	0,79 %
Zn(Gli-val) ₂	3363 (3383)	3244 (3268)	3291	1,43 %
	3314 (3374)	3219 (3068)	3248	0,89 %
Zn(Cis-gli)	3359 (3393)	3267 (R) (3267)	3322	1,65 %

Comparando os valores de estiramento simétrico obtidos mediante a regra e o valor experimental, os mesmos têm erros consideravelmente baixos. No caso do complexo Zn(Cis-gli), o valor correspondente ao estiramento simétrico experimental foi obtido mediante o espectro de Raman, que por sua vez, concorda com o valor teórico.

Além do estiramento N-H de aminas, há também o estiramento N-H de amida secundária. Este modo de vibração apresenta apenas uma banda de absorção, que pode ser caracteristicamente observada na região (3460-3400) cm^{-1} [90]. Em todos os complexos, os valores correspondentes a este estiramento se encontram dentro ou próximo desta faixa e os mesmos podem ser vistos na tabela 23.

Tabela 23– Atribuições de estiramento N-H de amida secundária (cm^{-1})

	Zn(Gli-gli)	Zn(Gli-val)	Zn(Gli-val) ₂	Zn(Cis-gli)
Teórico	3473	3466	3438 3435	3438
Exp.	3450 (R)	3466 (IV) 3476 (R)	3428 (R)	3502 (IV)

Estiramento C=O

São esperadas, nos espectros experimentais, duas bandas de absorções provenientes de estiramento do tipo C=O: um do ânion carboxilato, e outro do grupo amida (amida I). Para o caso das amidas secundárias livres, a banda C=O geralmente aparece próxima a 1640 cm^{-1} [90,91] - esta banda costuma ser intensa no infravermelho, mas fraca no Raman [92]. Os números de onda fornecidos pelos cálculos são menores, comparado a amida livre, uma vez que este oxigênio está coordenado ao metal (no caso dos complexos Zn(Gli-gli) e Zn(Gli-val)), e apresenta números de onda em torno de 1570 cm^{-1} para todos os complexos. Apenas no complexo Zn(Gli-val)₂, observou-se que este modo de estiramento aparece acoplado com a deformação angular (CNH).

As atribuições teóricas observadas para o modo de estiramento C=O, proveniente do ânion carboxilato, compreendem a região $(1616-1514)\text{ cm}^{-1}$. Ao grupo carboxilato, a literatura sempre atribui duas bandas característica: uma proveniente da deformação axial assimétrica e outra da deformação axial simétrica (conforme já comentado). Os cálculos teóricos atribuem, igualmente, dois números de onda para o grupo, porém, apenas como estiramento C=O e C-O. Em outros estudos, utilizando também o método DFT, para o cálculo de complexos, o mesmo tipo de resultado é observado [118-121].

Na tabela 24 está a comparação entre os valores discutidos acima.

Tabela 24– Atribuições de estiramento para C=O e C-O (cm^{-1}): experimental (IV), (R) ou (dec.): (teórico)

	Zn(Gli-gli)	Zn(Gli-val)	Zn(Gli-val) ₂	Zn(Cis-gli)
$\nu(\text{C=O})$ coo ⁻	1629 (IV) (1616)	1632 (IV) 1635 (R) (1597)	1592 (IV) (1606) 1533 (IV) (1514)	1578 (dec.) (1594)
$\nu(\text{C=O})$ amida I	1589 (IV) 1584 (R) (1559)	1593 (IV) 1597 (R) (1562)	1579 (IV) (1597) 1555 (IV) (1592)	1549 (IV) 1556 (R) (1581)

Estiramento C-H

Segundo a literatura, as absorções correspondentes aos estiramentos C-H, simétrico e assimétrico, são observadas caracteristicamente na região de (3000–2840) cm^{-1} [91]. Todas as atribuições teóricas obtidas, dos grupos C-H (terciário), metilas e metilenos se situam dentro desta faixa, sendo que algumas destas atribuições estão acopladas.

Na tabela 25 estão os valores das atribuições vibracionais para estes grupos. Algumas atribuições teóricas foram comparadas com os valores obtidos experimentalmente, mediante a segunda derivada. Para o complexo $\text{Zn}(\text{Gli-val})_2$ a maioria das atribuições, neste faixa considerada, foi feita desta forma, como se pode observar na figura 32.

Tabela 25– Atribuições de estiramento dos grupos C-H: experimental (teórico) (cm^{-1})

	Zn(Gli-gli)	Zn(Gli-val)	Zn(Gli-val) ₂	Zn(Cis-gli)
$\nu(\text{CH}) \text{CH}_3$	-	3007 (3004) 2972 (2972) 2965 (2963) (2949) 2915 (2909) 2876 (2886)	(2992) 2987 (2989) 2976 (2976) 2975 (2975) (2969) 2964 (2963) 2962 (2962) 2950 (2952) 2909 (2909) 2897 (2899) 2878 (2883)	-
$\nu(\text{CH}) \text{CH}_2$	3113 (3032) 3012 (3011) 2987 (2964) 2940 (2946)	3107 (3010) (2948)	3015 (3077) 2999, 2934 2930 (2928)	3109 (3000) 2982 (2989) 2955 (2946) 2937 (2939) 2928 (2926)
$\nu(\text{CH}) \text{CH}$	-	2972 (2972) (2949) 2937 (2926) 2899 (2900)	2924 (2923) 2917, 2900 2886 (2884)	2946 (2949) 2914 (2926)

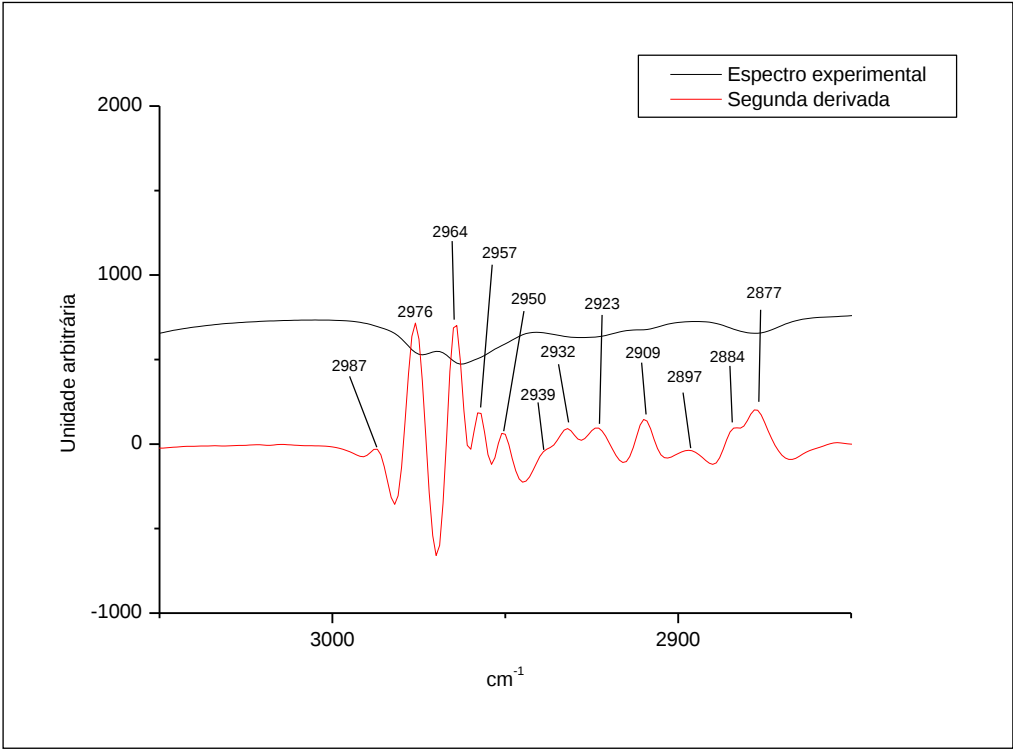


Figura 32- Espectro experimental e segunda derivada para o complexo [Zn(Gli-val)₂] na região (3050-2850) cm⁻¹.

Deformação angular de (CNH): amida II

Os espectros das amidas secundárias, no estado sólido, mostram uma banda na faixa (1570-1515) cm⁻¹ e uma segunda banda, fraca, próxima a 1250 cm⁻¹. Essas absorções têm origem na interação entre a deformação angular de C-N-H e a deformação axial de C-N do grupo CNH [90]. Algumas dessas atribuições aparecem acopladas em todos os complexos. As atribuições encontradas para os complexos estão na tabela 26.

Tabela 26– Atribuições de deformação angular de (CNH) amida II (cm⁻¹): experimental (teórico)

Zn(Gli-gli)	Zn(Gli-val)	Zn(Gli-val) ₂	Zn(Cis-gli)
1519 (1520)	1519 (1521)	1579 (1597)	1424 (1427) 1220 (1219)
1278 (1269)	1282 (1273)	1555 (1592)	
		1444 (1436)	
		1429 (1430)	

Deformações angulares de (HCH) e (HNH)

Para os grupos metila ($-\text{CH}_3$) e metileno ($-\text{CH}_2-$), presentes nas estruturas dos complexos, são usualmente esperadas deformações angulares no plano e fora do plano (simétricas e assimétricas).

Para os grupos metileno, podemos diferenciar os modos vibracionais no plano como “*scissoring*” (tesoura): $\delta(\text{CH}_2)$ sciss.; e “*rocking*” (meneio): $\rho(\text{CH}_2)$. Fora do plano, existe o modo de deformação simétrica como “*wagging*” (balanço): $\delta(\text{CH}_2)$ wagg.; e assimétrico como “*twisting*” (torcedura): $\delta(\text{CH}_2)$ twist. As bandas de deformação angular no plano, do tipo “*scissoring*”, são encontradas tipicamente na região de 1465 cm^{-1} e a deformação do tipo “*rocking*” aproximada de 720 cm^{-1} . Estes dois tipos de absorção costumam ser mais fortes do que as deformações fora do plano, que segundo a literatura, podem ser encontradas entre $(1350 - 1150)\text{ cm}^{-1}$ [91]. A figura 33 ilustra estes modos de deformação.

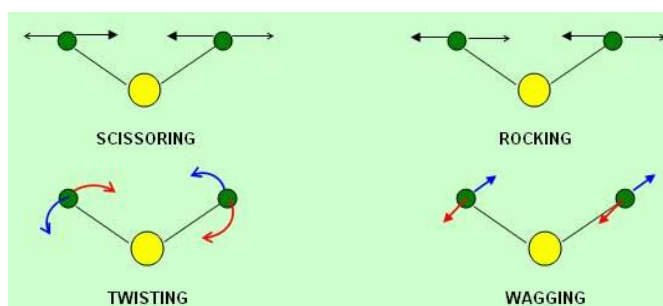


Figura 33- Modos vibracionais de deformação angular de $-\text{CH}_2$ (extraído da ref. 123).

O grupo metila dá origem a duas deformações angulares, simétrica e assimétrica. A deformação simétrica, na região $(1380-1370)\text{ cm}^{-1}$, envolve um tipo de deformação em fase das ligações C-H. E a assimétrica, geralmente próxima de 1450 cm^{-1} , uma deformação fora de fase destas ligações (figura 34) [91].

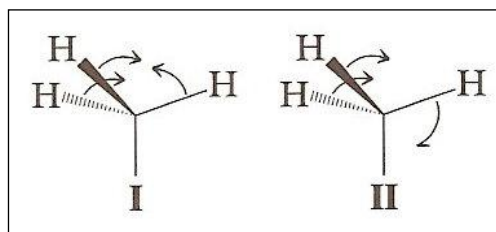


Figura 34- Modos vibracionais de deformação angular de $-\text{CH}_3$: simétrica (I) e assimétrica (II) (extraído da ref. 91).

As bandas na região de 1460 cm^{-1} , devido aos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, são muito próximas, de forma que, experimentalmente, nem sempre é possível diferenciá-las corretamente. No entanto, por meio da atribuição teórica é possível fazer uma distinção mais clara das mesmas. Na tabela 27, estão as atribuições feitas teoricamente comparadas às experimentais.

Tabela 27– Atribuições de deformação angular dos grupos (HCH) (cm^{-1}): experimental (teórico)

	Zn(Gli-gli)	Zn(Gli-val)	Zn(Gli-val) ₂	Zn(Cis-gli)
$\delta(\text{HCH})\text{CH}_2$	1455 (1458)		(1490), (1482)	1484 (1484)
sciss.	1422 (1435)	1445 (1460)	1488 (1487)	1464 (1462)
$\delta(\text{HCH})\text{CH}_2$	1387 (1343)		(1399), (1397)	1341 (1346)
wagg.	1302 (1300)	1341 (1338)	1342 (1347)	(1239)
$\delta(\text{HCH})\text{CH}_2$	1314 (1314)	1321 (1319)	1279 (1279)	1220 (1219)
twist.	1193 (1230)	1161 (1161)	1262 (1269)	1160 (1182)
	1108 (1144)	1132 (1148)	(1176)	1133 (1150)
			1533 (1514)	
			1492 (1494)	
$\delta_{as}(\text{HCH})\text{CH}_3$		1490 (1489)	(1490), (1484)	
		1485 (1485)	1488 (1487)	
		1472 (1475)	1476 (1474)	
		1464 (1465)	1471 (1473)	
			1460 (1466)	
			1447 (1464)	
			1416 (1411)	
$\delta_s(\text{HCH})\text{CH}_3$		1405 (1402)	1402 (1402)	
		1386 (1383)	(1397), (1391)	
			1383 (1386)	

Da mesma forma que nas deformações angulares do tipo (HCH), para o grupo NH_2 também são esperados os quatro tipos de modos vibracionais “*scissoring*”, “*rocking*”, “*wagging*” e “*twister*”. Segundo a literatura, o modo de deformação “*scissoring*”, cuja banda no infravermelho é característica e de forte intensidade, pode se sobrepor à banda correspondente ao estiramento ($\text{C}=\text{O}$), de amida I [90].

Na tabela 28, relacionamos os dados teóricos e experimentais de infravermelho e Raman para os quatro modos vibracionais mencionados, onde é possível perceber a boa concordância entre os dados obtidos.

Tabela 28– Atribuições de (HNH) (cm^{-1})

	Zn(Gli-gli)	Zn(Gli-val)	Zn(Gli-val) ₂	Zn(Cis-gli)
$\delta(\text{HNH})$ sciss.				
Teórico	1647	1655	1674, 1651	1657
Exp.	1645 (IV)	1655 (IV)	1660 (IV)	1628 (IV)
	1645 (R)	1668 (R)	1665 (R)	1619 (R)
			1636 (IV)	
			1635 (R)	
$\delta(\text{HNH})$ twist.				
Teórico	1314, 1300 1269, 1144	1319, 1311 1302, 1273 1148	1399, 1397 1249, 1178 823, 815	1219, 1199 1150
Exp.	1314 (IV)		1235 (IV)	
	1315 (R)	1301 (R)	1181 (IV)	1220 (IV)
	1302 (IV)	1282 (IV)	792 (IV)	1133 (IV)
	1278 (IV)	1132 (IV)	783 (IV)	
	1280 (R)	1156 (R)	787 (R)	
	1108 (IV)			
	1108 (R)			
$\delta(\text{HNH})$ wagg.				
Teórico	1072	1095, 1090	1298, 1281 1279, 1156 1144, 965	1109
Exp.			1293 (IV)	
			1281 (IV)	
			1279 (IV)	
	1042 (IV)	1087 (IV),	1272 (R)	1092 (IV)
	1028 (R)	1060 (IV)	1151 (IV)	
			1155 (R)	
			1126 (IV)	
			963 (IV)	

Continuação da tabela 28– Atribuições de (HNH) (cm^{-1})

	Zn (Gli-gli)	Zn (Gli-val)	Zn (Gli-val) ₂	Zn (Cis-gli)
$\rho(\text{NH}_2)$				
Teórico	586 579	642 615 504	760, 735 728, 707 696, 666 624	720, 692 647, 601 595
Exp.	620 (IV) 611(R) 574 (IV)	660 (IV) 660 (R) 500 (IV) 499 (R)	761 (IV) 729 (IV) 652 (IV) 626 (IV)	727 (IV) 681 (IV) 654 (IV) 644 (R) 606 (IV) 606 (R) 581 (IV) 589 (R)

Estiramentos C-O, C-N, C-C e C-S

Os valores calculados referentes ao estiramento C-O, relativos ao grupo carboxilato, estão dispostos na tabela 29 juntamente com os valores experimentais. Os valores teóricos encontrados neste trabalho, para $\nu(\text{C-O})$, são similares ao valor teórico de 1208 cm^{-1} encontrado para o complexo de níquel com o aminoácido serina: $\text{Ni}(\text{Ser})_2$ (também com coordenação do metal pelo carboxilato) utilizando DFT: B3LYP/6-311G [122], e ao valor teórico de 1287 cm^{-1} no complexo ternário de níquel com ácido aspártico: $[\text{Ni}(\text{Asp})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ também utilizando DFT: B3LYP/6-311G [120].

Bandas de estiramentos C-N provêm do grupo amino, característico nas regiões $(1250-1020) \text{ cm}^{-1}$ e $(900-720) \text{ cm}^{-1}$, e do grupamento amida (II). Este último geralmente aparece acoplado com a deformação C-N-H, conforme já comentado, e/ou sozinho na região $(1350-1310) \text{ cm}^{-1}$ [92]. Em todos os complexos, grande parte dos estiramentos (C-NH₂) situou-se na faixa $(985-922) \text{ cm}^{-1}$, e o complexo Zn(Cis-gli) apresentou um estiramento deste tipo em 1007 cm^{-1} . Observou-se também, um estiramento (N-C=O), desacoplado do modo de deformação CNH, apenas nos complexos Zn(Gli-val)₂ em 1362 cm^{-1} e 1347 cm^{-1} ; e no complexo Zn(Cis-gli) em 1396 cm^{-1} .

As atribuições para bandas de estiramentos C-C são características na região (1200–800) cm^{-1} [91]. Todos os complexos analisados apresentaram boa concordância, com valores dos números de onda dentro desta faixa esperada. Os dois complexos com o ligante Glicil-valina, apresentam estiramento do tipo (CCC), simétrico e assimétrico, por causa da presença de um grupo $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Para estes dois complexos, alguns estiramentos C-C, parecem algumas vezes, estarem acoplados com o modo de estiramento assimétrico C-C-C, não sendo possível definir claramente, em alguns casos, se os estiramentos são apenas $\nu(\text{C-C})$ ou apenas $\nu_{\text{as}}(\text{C-C-C})$.

Banda de estiramento C-S tem fraca absorção na faixa (700-600) cm^{-1} no infravermelho. Para o complexo $\text{Zn}(\text{Cis-gli})$, o valor obtido mediante cálculo teórico foi 647 cm^{-1} , que concorda com o valor de 654 cm^{-1} no espectro experimental e 644 cm^{-1} no Raman. No estudo do complexo ternário de zinco com os aminoácidos cisteína e glicina: $\text{Zn}(\text{Cis})(\text{Gli})$, utilizando DFT: B3LYP/6-311G [118], foram encontrados os valores 653 cm^{-1} (teórico) e 638 cm^{-1} (experimental), próximos ao valor obtido para o complexo de zinco com o dipeptídeo destes aminoácidos.

Na tabela 29 seguem todas as atribuições encontradas por meio dos cálculos, dos modos mencionados acima, comparando-as com as experimentais.

Tabela 29– Atribuições de estiramentos C-N e C-C (cm^{-1}): experimental (teórico)

	Zn(Gli-gli)	Zn(Gli-val)	Zn(Gli-val) ₂	Zn(Cis-gli)
$\nu(\text{CO})$	1129 (1210)	1203: R (1204)	1293 (1298) 1194 (1200)	1301 (1274)
$\nu(\text{CN})$	1023 (1010) 936 (922)	1045 (1002) 930 (927)	1084 (1060) 1045 (1052) 981 (985) 979 (977) (970)	1045 (1063) 1026 (1007)
$\nu_{\text{as}}(\text{CCC})$	-	1060 (1090) 1036 (958) 987 (943) 930 (927)	1098 (1103) 1084 (1060) 1045 (1052) (954), 949 (950) (947), (939)	-
$\nu_{\text{s}}(\text{CCC})$	-	825 (842) 779 (794) 767 (756)	(872) 862 (870) (842) 831 (837)	-
$\nu(\text{CC})$	(864) 847 (842)	1174 (1179) 1045 (1002) 1036 (958) 937 (934) 860 (903)	(1162) 1049 (1146) 1126 (1144) 1110 (1105) (872) 862 (870) 792 (823) 783 (815)	1045 (1063) 969 (952) 923 (923) 887 (873)

Grupo Nitrato

De acordo com os dados teóricos obtidos mediante a otimização de estrutura para os complexos Zn(Gli-val) e Zn(Cis-gli), o grupo nitrato se coordena de forma monodentada ao metal a uma distância de 1,905 Å e 1,982 Å, respectivamente, na forma planar. A difração de raios-x, do cristal do complexo de Zinco com Erythritol: $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2]$ mostra que a distância Zn-ONO₂

corresponde a 2,092 Å, similar à distância teórica obtida nos dois complexos em estudo [113].

O cálculo DFT forneceu, para ambos os complexos, três modos de estiramento, duas deformações angulares no plano (*scissoring*), duas deformações angulares do tipo “*twister*” e uma do tipo “*rocking*”. Em ambos os espectros experimentais observa-se uma banda característica em 1385 cm⁻¹ que é atribuída ao modo de estiramento assimétrico do grupo nitrato. Para o complexo Zn(Gli-val), o cálculo falha na predição do número de onda deste tipo de estiramento, apresentando um valor um pouco abaixo do esperado. No entanto, para o complexo Zn(Cis-gli) o cálculo mostra ótima concordância, com número de onda em 1382 cm⁻¹, mas falha quanto ao tipo de estiramento - atribui como modo de estiramento N-O e não estiramento assimétrico de -NO₂. Da mesma forma, o número de onda para os outros dois modos de estiramento, também apresentam valores um pouco acima do esperado. É importante ressaltar que no cálculo de ambos os complexos, os parâmetros geométricos utilizados na otimização de geometria, comprimentos e ângulos de ligação, do grupo nitrato, foram os mesmos para ambos.

Ramos et al [112], no cálculo do complexo 2-Metiltiosemicarbazida-nitrato de Cobre (II) : [Cu(2MetSC)₂(NO₃)₂] utilizando o procedimento DFT/pBP86/DN**, atribui os valores 742 cm⁻¹ e 739 cm⁻¹ ao modo ρ (NO) e os valores 650 cm⁻¹ e 609 cm⁻¹ ao modo δ (NO₂) sciss. Estes valores são similares aos encontrados nos cálculos destes dois complexos, como pode ser observado na tabela 30.

Os resultados obtidos por meio dos cálculos teóricos, não apresentaram boa predição dos modos de estiramento do grupo nitrato, no entanto, os modos de deformação angulares apresentaram boa concordância com a referência mencionada acima em que foram utilizadas atribuições obtidas também por meio de cálculos, com a mesma metodologia DFT. Sendo assim, as atribuições apresentadas na tabela 30, levam em conta somente a concordância entre os números de onda teóricos e experimentais.

Tabela 30– Atribuições do grupo nitrato: experimental (teórico) - (cm⁻¹)

	Zn(Gli-val)	Zn(Cis-gli)
$\nu(\text{NO})_{\text{NO}_3}$	1385 (1431)	1385 (1382)
$\nu_{\text{as}}(\text{NO})$	1161 (1161)	1160 (1182)
$\nu_{\text{s}}(\text{NO})$	910 (917)	944 (938)
$\rho(\text{NO})$	705 (703)	709 (709)
$\delta(\text{ONO})_{\text{sciss.}}$	(692)	678 (674)
	614 (615)	627 (626)
$\rho(\text{NO}_3)$	194 (190)	151 (142)
$\delta(\text{ONO})_{\text{twist}}$	35 (31)	48 (49)

Vibrações do esqueleto da molécula

A identificação da região metal-ligante envolve muitos modos vibracionais acoplados, de estiramento metal-ligante e deformações angulares ao redor do metal, de forma que não é possível definir com exatidão o grau de participação de cada um desses modos. Para uma análise mais acurada, seria necessário utilizar outros recursos computacionais além do que foi utilizado. Na tabela 31 constam os valores, teóricos e experimentais, correspondentes aos estiramentos metal-ligante.

Tabela 31– Atribuições dos estiramentos metal-ligante: experimental (teórico) (cm⁻¹)

	Zn(Gli-gli)	Zn(Gli-val)	Zn(Gli-val) ₂	Zn(Cis-gli)
$\nu(\text{Zn-O})$	370 (391) 188 (194)	500 (504) 205 (214)	476 (471) 340 (342) 331 (330)	339 (336)
$\nu(\text{Zn-N})$	188 (194) 224 (223) 302 (308)	294 (295) 205 (214)	490 (501) 384 (380) 361 (363) 287 (296)	425 (431) 269 (265) 234 (244)
$\nu(\text{Zn-S})$	-	-	-	294 (299) 269 (265)
$\nu(\text{Zn-Cl})$	336 (348) 302 (308) 279 (290)	-	-	-
$\nu(\text{Zn-ONO}_2)$	-	324: R (322)	-	288 (291)

Com a otimização das estruturas dos quatro complexos estudados, bem como as atribuições dos modos vibracionais, foi possível mostrar a possibilidade de existência de tais estruturas. Ressaltando que as estruturas de partida, utilizadas nos cálculos, levaram em consideração as estruturas propostas mediante a interpretação dos resultados experimentais.

Nas tabelas 32-35 a seguir, estão todas as atribuições vibracionais completas para cada complexo, incluindo os modos de deformações angulares dos esqueletos das moléculas.

Tabela 32- Atribuição vibracional completa do complexo Zn(Gli-gli)

DFT calc	* 0,9613	IV Exp.	Raman	2 ^a der. IV	Dec. IV	Atribuição
3613	3473		3450			$\nu(\text{NH})_{\text{amida}}$
3579	3440	3397	3395	3400	3398	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})_{\text{NH}_2}$
3489	3354	3284	3284	3286	3285	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})_{\text{NH}_2}$
3154	3032	3113	3094	3113	3112	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
3132	3011		3059			$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
3084	2964	2987	2975	2985	2984	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
3065	2946	2940	2947	2940	2937	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
1714	1647	1645	1645	1644	1642	$\delta(\text{HNN})$ sciss.
1681	1616	1629		1626	1625	$\nu(\text{C=O})_{\text{COO}^-}$
1622	1559	1589	1584	1590	1590	$\nu(\text{C=O})_{\text{amida}}$
1581	1520			1519	1518	$[\delta(\text{CNH})$ sciss.+ $\nu(\text{CN})]_{\text{amida II}}$
1517	1458				1455	$\delta(\text{HCH})$ sciss.
1493	1435	1422		1422	1421	$\delta(\text{HCH})$ sciss.
1397	1343	1387	1401	1386	1388	$\delta(\text{HCH})$ wagg.
1367	1314		1315	1314		$\delta(\text{HCH})$ twist. + $\delta(\text{HNN})$ twist.
1353	1300			1302	1301	$\delta(\text{HNN})$ twist. + $\delta(\text{HCH})$ wagg.
1320	1269	1278	1280	1278	1278	$[\delta(\text{CNH})$ sciss.+ $\nu(\text{CN})]$ (amida II) + $\delta(\text{HNN})$ twist.
1280	1230	1193	1188	1194	1193	$\delta(\text{HCH})$ twist.
1259	1210	1129	1156		1129	$\nu(\text{CO})_{\text{COO}^-}$
1190	1144	1108	1108	1110	1109	$\delta(\text{HNN})$ twist. + $\delta(\text{HCH})$ twist.
1115	1072	1042	1028	1042	1042	$\delta(\text{HNN})$ wagg
1051	1010	1023		1021	1021	$\nu(\text{CN})$
1038	998	958	979	958	960	$\rho(\text{CH}_2)$
959	922	936	932		937	$\nu(\text{C-NH}_2)$
939	902	890	897	890	889	$\rho(\text{CH}_2)$
899	864				862	$\nu(\text{CC})$
876	842	847			845	$\rho(\text{CH}_2)$ + $\nu(\text{CC})$
775	745	735	739	738	737	$\rho(\text{CH}_2)$ + $\delta(\text{CCN})$
731	703	685	691	686	685	$\delta(\text{NCC})$ + $\delta(\text{OCO})$
687	660	659		665	657	$\rho(\text{NH})_{\uparrow\downarrow\text{amida}}$
610	586	620	611	618	621	$\rho(\text{NH}_2)$ + $\delta(\text{OCO})$
603	579	574			573	$\rho(\text{NH}_2)$
561	539		549		537	$\rho(\text{CH}_2)$ + $\delta(\text{OCO})$
496	477	474	484		473	$\rho(\text{CH}_2)$
434	417	420	436	420	420	$\delta(\text{OZnN})$ + $\delta(\text{OZnO})$
407	391	370		371	370	$\nu(\text{O-Zn-Cl})$ + $\delta(\text{NZnO})$
362	348	336	357	338	336	$\nu(\text{ZnCl})$ + $\delta(\text{OZnN})$ + $\delta(\text{NCC})$
321	308			302	306	$\nu(\text{ZnCl})$ + $\nu(\text{ZnN})$ + $\delta(\text{COZn})$
302	290	279	286	279	278	$\nu(\text{ZnCl})$ + $\delta(\text{OZnO})$
264	254	236		238	236	$\delta(\text{OZnN})$ + $\rho(\text{CH}_2)$
232	223			224	223	$\nu(\text{ZnN})$
202	194	188		188	188	$\nu(\text{ZnO})$ + $\nu(\text{ZnN})$
160	154	151		152	151	$\delta(\text{ZnOC})$ + torção
133	128	117	120	120	119	Torção
99	95	90		90	90	Torção
70	67	74		74	74	Torção
68	65	65		66	65	Torção
48	46	43		42	41	Torção

Tabela 33- Atribuição vibracional completa do complexo Zn(Gli-val)

DFT calc	* 0,9613	IV Exp.	Raman	2ª der. IV	Dec. IV	Atribuição
3606	3466	3466	3476	3468	3466	$\nu(\text{NH})_{\text{amida}}$
3563	3425	3349	3330	3351	3350	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})_{\text{NH}_2}$
3410	3278	3305	3283	3307	3305	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})_{\text{NH}_2}$
3131	3010	3107	3060	3107	3107	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
3125	3004					$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
3092	2972			2972		$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_3} + \nu(\text{CH})$
3082	2963	2965		2960	2965	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
3068	2949					$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_3} + \nu(\text{CH})$
3067	2948					$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
3044	2926	2937	2931	2938	2936	$\nu(\text{CH})$
3026	2909			2915		$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
3017	2900			2899	2897	$\nu(\text{CH})$
3002	2886	2876	2885	2875	2875	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
1722	1655	1655	1668	1655	1654	$\delta(\text{HNN})_{\text{sciss}}$
1662	1597	1632	1635	1632	1635	$\nu(\text{C=O})_{\text{COO}^-}$
1625	1562	1593	1597	1593	1593	$\nu(\text{C=O})_{\text{amida I}}$
1582	1521		1524	1519	1523	$[\delta(\text{CNH})_{\text{sciss.}} + \nu(\text{CN})]_{\text{amida II}}$
1549	1489			1490	1489	$\delta_{\text{as}}(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1545	1485	1485		1484		$\delta_{\text{as}}(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1535	1475	1472	1476	1473	1471	$\delta_{\text{as}}(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1524	1465			1464	1462	$\delta_{\text{as}}(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1519	1460		1445	1457	1456	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_2 \text{ sciss.}}$
1489	1431			(1436)	1439	$\nu(\text{NO})_{\text{NO}_3}$
1459	1402		1396	1405	1404	$\delta_{\text{s}}(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1439	1383	(1385)		1386	1385	$\delta_{\text{s}}(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1417	1362			1365	1364	$\delta(\text{CH})$
1392	1338			1341		$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_2 \text{ wagg.}}$
1372	1319			1321		$\delta(\text{HNN})_{\text{twist.}} + \delta(\text{CH}) + \delta(\text{HCH})_{\text{twist.}}$
1364	1311					$\delta(\text{HNN})_{\text{twist.}} + \delta(\text{CH})$
1355	1302		1301			$\delta(\text{HNN})_{\text{twist.}} + \delta(\text{CH})$
1324	1273	1282		1281	1281	$[\delta(\text{CNH}) + \nu(\text{CN})]_{\text{amidall}} + \delta(\text{HNN})_{\text{twist}}$
1291	1241		1254	1242	1244	$\delta(\text{CH})$
1253	1204		1203			$\nu(\text{CO})_{\text{COO}^-}$
1227	1179			1174		$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3 \text{ wagg.}} + \nu(\text{CC})$
1208	1161			1161		$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_2 \text{ twist}} + \nu_{\text{as}}(\text{NO})_{\text{NO}_3}$
1194	1148	1132	1156	1134	1132	$\delta(\text{HNN})_{\text{twist.}} + \delta(\text{HCH})_{\text{CH}_2 \text{ twist}}$
1172	1126	1122	1117	1122	1121	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3 \text{ wagg.}} + \delta(\text{HCC})$
1139	1095	1087		1089	1088	$\delta(\text{HNN})_{\text{wagg.}}$
1134	1090	1060		1062	1060	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3 \text{ wagg.}} + \delta(\text{HNN})_{\text{wagg.}} + \nu_{\text{as}}(\text{CCC}) + \delta(\text{HCC})$
			1045			$\nu(\text{NO}_3)$
1043	1002	1045		1049	1047	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3 \text{ wagg.}} + \nu(\text{CN}) + \nu(\text{CC})$

997	958	1036		1036	1035	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg.} + \nu(\text{CC}) + \nu_{\text{as}}(\text{CCC})$
981	943	987	980		985	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg.} + \nu(\text{CN}) + \rho(\text{CH}_2) + \nu_{\text{as}}(\text{CCC})$
972	934	937			937	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg.} + \nu(\text{CC}) + \delta(\text{CNC})$
965	927			930	929	$\nu(\text{C-NH}_2) + \nu_{\text{as}}(\text{CCC})$
958	921			922	912	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg.} + \delta(\text{HCC})$
954	917	910	917	910 / 914	910	$\nu_{\text{s}}(\text{NO})_{\text{NO}_3}$
940	903	860		837	861	$\rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CC})$
876	842	(825)	852	826	825	$\nu_{\text{s}}(\text{CCC}) + \delta(\text{OC=O})$
826	794	779	788	782	781	$\delta(\text{NCC}) + \nu_{\text{s}}(\text{CCC})$
787	756	767	755	769	768	$\delta(\text{OC=O}) + \nu_{\text{s}}(\text{CCC}) + \delta(\text{CCN})$
772	742	744			745	$\delta(\text{OC=O}) + \delta(\text{CCN})$
731	703	705			705	$\rho(\text{NO})$
720	692					$\delta(\text{ONO})_{\text{sciss.}} + \rho(\text{NH})_{\uparrow\downarrow}$
713	685	676		678	677	$\rho(\text{NH})_{\uparrow\downarrow}$
668	642	660	660	662	661	$\rho(\text{NH}_2)$
650	625	621		625	621	$\rho(\text{NH})_{\uparrow\downarrow}$
640	615			614		$\delta(\text{ONO})_{\text{sciss.}} + \rho(\text{NH}_2)$
608	584	599	596	598	596	$\delta(\text{CCN})$
550	529	525	532	526	525	$\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{OC=O})_{\text{fora do plano}}$
524	504	500	499	502	501	$\delta(\text{CCC}) + \nu(\text{ZnO}) + \rho(\text{NH}_2)$
454	436	435	452	435	435	$\delta(\text{NZnO}) + \delta(\text{OZnO})$
435	418	422	420	422	421	$\delta(\text{OZnO}) + \delta(\text{OZnN}) + \delta(\text{CCC})$
425	408	410		410	410	$\delta(\text{CCC})$
362	348	353	355	353	353	$\delta(\text{NZnO}) + \delta(\text{CCN}) + \delta(\text{CCC})$
357	343	342		343	342	$\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{OZnC})$
335	322	324	324	325	324	$\nu(\text{Zn} - \text{ONO}_2) + \delta(\text{OZnO})$
307	295	294	291	293	292	$\delta(\text{CCC}) + \nu(\text{ZnN})$
266	256	259	260	258	256	$\rho(\text{CH}_3) + \delta(\text{OZnN})$
257	247	251		250	249	$\rho(\text{CH}_3)$
246	236	238		238	238	$\delta(\text{OZnN}) + \rho(\text{CH}_3)$
238	229	221		230	221	$\rho(\text{CH}_3)$
223	214	205		216	211	$\rho(\text{CH}_3) + \nu(\text{ZnO}) + \nu(\text{ZnN})$
198	190	194		190	190	$\rho(\text{NO}_3)$
189	182	175		186	185	$\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{OZnO})$
168	161	159		159	159	$\delta(\text{OZnO}) + \text{Torção}$
140	134	135	131	134	133	$\delta(\text{OZnO})_{\text{fora do plano}} + \text{Torção}$
117	112	108		112	108	$\delta(\text{OZnO}) + \text{Torção}$
102	98	90		99	90	$\delta(\text{OZnO}) + \text{Torção}$
87	83	81		81	81	Torção
69	66	61		61	61	Torção
50	48	48		49	48	Torção
44	42			44	43	Torção
32	31	36		37	36	$\delta(\text{ONO})_{\text{twist.}} + \text{Torção}$
28	27					Torção

Tabela 34- Atribuição vibracional completa do complexo: Zn(Gli-val)₂

DFT calculado	*0,9613 (ajust.)	IV Exp.	Raman	2ª der. IV	Dec.	Atribuição
3577	3438		3428			$\nu(\text{NH})_{\text{amida}}$
3573	3435					$\nu(\text{NH})_{\text{amida}}$
3519	3383	3363	3348	3365	3364	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})_{\text{NH}_2}$
3510	3374	3314	3316	3315	3314	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})_{\text{NH}_2}$
3400	3268	3244	3253	3248	3246	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})_{\text{NH}_2}$
3192	3068	3219	3191	3217	3218	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})_{\text{NH}_2}$
3137	3015	3077	3044	3078	3078	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
3120	2999					$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
3113	2992					$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
3110	2989			2987		$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
3096	2976			2976		$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
3095	2975		2974		2975	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
3089	2969					$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
3083	2963			2964		$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
3081	2962	2962		2957	2963	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
3071	2952			2950		$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
3052	2934			2939		$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
3048	2930	2928		2932	2930	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
3042	2924		2924	2923	2924	$\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$
3035	2917					$\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$
3026	2909			2909	2909	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
3017	2900					$\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$
3016	2899			2897		$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
3006	2889					$\nu(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
3002	2886			2884		$\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$
2999	2883	2878	2884	2877	2877	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
1742	1674	1660	1665	1663 1655	1660 1655	$\delta(\text{HNH})_{\text{sciss.}}$
1718	1651	1636	1639	1637	1636	$\delta(\text{HNH})_{\text{sciss.}}$
1671	1606	1592		1592	1591	$\nu(\text{C=O})_{\text{COO}^-}$
1662	1597	1579		1578	1578	$\nu(\text{C=O})_{\text{amida}} +$ $[\delta(\text{CNH}) + \nu(\text{CN})]_{\text{amida II}}$
1656	1592	1555	1559	1555	1554	$\nu(\text{C=O})_{\text{amida}} +$ $[\delta(\text{CNH}) + \nu(\text{CN})]_{\text{amida II}}$
1575	1514	1533		1534	1533	$\nu(\text{C=O})_{\text{COO}^-} +$ $\delta_{\text{as}}(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1554	1494			1492		$\delta_{\text{as}}(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1550	1490					$\delta_{\text{as}}(\text{HCH})_{\text{CH}_3} +$ $\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_2 \text{ sciss.}}$
1547	1487			1488		$\delta_{\text{as}}(\text{HCH})_{\text{CH}_3} +$ $\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_2 \text{ sciss.}}$
1544	1484					$\delta_{\text{as}}(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1544	1484					$\delta_{\text{as}}(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1542	1482					$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_2 \text{ sciss.}}$
1534	1474	1476		1479	1478	$\delta_{\text{as}}(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1533	1473			1471	1470	$\delta_{\text{as}}(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1525	1466		1457	1460	1459	$\delta_{\text{as}}(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1523	1464			1447	1446	$\delta_{\text{as}}(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1494	1436	1444		1436	1435	$[\delta(\text{CNH}) + \nu(\text{CN})]_{\text{amida II}}$
1488	1430			1429	1428	$[\delta(\text{CNH}) + \nu(\text{CN})]_{\text{amida II}}$

1468	1411	1416	1414	1419	1417	$\delta_s(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1459	1402			1402		$\delta_s(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1456	1399					$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_2} \text{ wagg.} +$ $\delta(\text{HNH})\text{twist}$
1453	1397					$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_2} \text{ wagg.} +$ $\delta(\text{HNH})\text{twist} +$ $\delta_s(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1447	1391					$\delta_s(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1442	1386	1383		1384	1383	$\delta_s(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1417	1362			1370	1370	$\nu(\text{N-C=O}) + \delta(\text{CH})$
1401	1347	1342	1347	1348	1346	$\nu(\text{N-C=O}) + \delta(\text{CH}) +$ $\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_2} \text{ wagg.}$
1392	1338			1340	1339	$\delta(\text{CH})$
1389	1335					$\delta(\text{CH})$
1375	1322		1316	1320		$\delta(\text{CH})$
1370	1317	1308		1310	1318	$\delta(\text{CH})$
1358	1305			1302	1309	$\delta(\text{CH}) + \delta(\text{HCN})$
1350	1298			1293		$\delta(\text{HCN}) + \nu(\text{CO})_{\text{COO}^-} +$ $\delta(\text{CH}) + \delta(\text{HNH})\text{wagg}$
1333	1281			1281		$\delta(\text{CH}) + \delta(\text{HNH})\text{wagg}$
1331	1279	1279	1272		1279	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_2} \text{ twist} +$ $\delta(\text{HNH}) \text{ wagg}$
1321	1269					$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_2} \text{ twist} + \delta(\text{HCN})$
1313	1262			1262	1261	$\delta(\text{CH})$
1312	1261			1251	1250	$\delta(\text{CH})$
1299	1249	1235		1236	1235	$\delta(\text{HNH}) \text{ twist} + \delta(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
1249	1200	1194		1194	1193	$\nu(\text{CO})_{\text{COO}^-} + \delta(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
1226	1178			1181		$\delta(\text{HNH}) \text{ twist} + \delta(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
1224	1176					$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_2} \text{ twist} + (\text{NH})_{\text{NH}_2}$
1215	1168			1170	1169	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg.}$
1209	1162					$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg} + \nu(\text{CC})$
1203	1156		1155	1151		$\delta(\text{HNH}) \text{ wagg} +$ $\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_2} \text{ twist.}$
1192	1146	1049	1046		1149	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg} + \nu(\text{CC})$ $+ \delta(\text{HCC})$
1190	1144	1126		1126	1125	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg} + \nu(\text{CC})$ $+ \delta(\text{HNH})\text{wagg.}$
1150	1105			1110	1108	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg} +$ $\delta(\text{HCC}) + \nu(\text{CC})$
1148	1103			1098	1097	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg} +$ $\delta(\text{HCC}) + \nu_{\text{as}}(\text{CCC})$
1103	1060	1084		1086	1085	$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{HCC}) +$ $\nu_{\text{as}}(\text{CCC}) +$ $\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg}$
1095	1052	1045		1046	1045	$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{HCC}) +$ $\nu_{\text{as}}(\text{CCC}) +$ $\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg}$
1025	985			981	980	$\nu(\text{C-NH}_2)$
1017	977	979	977			$\nu(\text{C-NH}_2)$
1009	970					$\nu(\text{C-NH}_2)$
1004	965	963		965	964	$\delta(\text{HNH}) \text{ wagg} + \rho(\text{CH}_2)$
993	954					$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg} +$ $\nu_{\text{as}}(\text{CCC})$

988	950			949	948	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg} + \nu_{\text{as}}(\text{CCC})$
985	947					$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg} + \nu_{\text{as}}(\text{CCC})$
977	939					$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg} + \nu_{\text{as}}(\text{CCC})$
964	926	927		927	926	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg} + \delta(\text{HCC})$
963	926	908		910	909	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg} + \delta(\text{HCC})$
907	872					$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg} + \nu_{\text{s}}(\text{CCC}) + \nu(\text{CC})$
905	870	862	867	864	863	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg} + \nu_{\text{s}}(\text{CCC}) + \nu(\text{CC})$
876	842					$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg} + \nu_{\text{s}}(\text{CCC})$
871	837	831	836	834	832	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg} + \nu_{\text{s}}(\text{CCC})$
856	823			792	796	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg} + \nu_{\text{s}}(\text{CCC})$
848	815	783	787	785	784	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} \text{ wagg} + \nu_{\text{s}}(\text{CCC}) + \nu(\text{CC})$
791	760	761		762	761	$\rho(\text{NH}_2) + \delta(\text{NCC}) + \delta(\text{OC=O})_{\text{fora do plano}}$
765	735					$\delta(\text{HNC})_{\text{fora do plano}} + \rho(\text{NH}_2)$
758	728	729		730	729	$\rho(\text{NH}_2) + \delta(\text{OCO}) + \rho(\text{NH}) \uparrow \downarrow$
746	717					$\delta(\text{OCO}) + \rho(\text{NH}) \uparrow \downarrow$
736	707					$\rho(\text{NH}_2) + \rho(\text{NH}) \uparrow \downarrow$
724	696					$\rho(\text{NH}_2) + \delta(\text{OCO})$
709	681	670	664	670	669	$\rho(\text{NH}) \uparrow \downarrow + \delta(\text{OCO})$
693	666	652		652	651	$\rho(\text{NH}_2)$
649	624	626		627	626	$\rho(\text{NH}) \uparrow \downarrow + \rho(\text{NH}_2)$
629	604	609		609	609	$\delta(\text{NCC}) + \rho(\text{NH}) \uparrow \downarrow$
584	561	588		589	588	$\delta(\text{CNC}) + \delta(\text{CCN})$
569	547	557	553	553	553	$\delta(\text{CCO})$
542	521	537		537	536	$\delta(\text{OCC})$
521	501	490		491	490	$\delta(\text{OCC}) + \nu(\text{ZnN})$
490	471	476	472	474	473	$\nu(\text{ZnO}) + \delta(\text{CCC})$
482	463	458		459	458	$\nu(\text{ZnN}) + \delta(\text{OCC}) + \delta(\text{CCC})$
461	443	456	432		456	$\delta(\text{NZnO}) + \delta(\text{CCC})$
435	418	419		421	419	$\delta(\text{CCC})$
420	403	402		403	401	$\delta(\text{CCC}) + \nu(\text{OZnO})$
395	380			384		$\nu(\text{ZnN})$
387	372	374	371	373	372	$\delta(\text{NZnO}) + \delta(\text{CCC})$
378	363			361	360	$\delta(\text{OZnO}) + \nu(\text{ZnN}) + \delta(\text{CCC})$
370	355			354	352	$\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{NZnN})$
361	347			348	347	$\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{NCC}) + \delta(\text{OZnN})$
356	342			340		$\delta(\text{CCC}) + \nu(\text{ZnO}) + \delta(\text{NZnN})$
344	330	331	324	331	330	$\nu(\text{ZnO}) + \delta(\text{CCC}) +$

						$\delta(\text{CCN})$
318	305	311		310	310	$\delta(\text{OZnN}) + \delta(\text{CCC}) + \delta(\text{CCN})$
308	296	287	289	289	287	$\nu(\text{ZnN}) + \delta(\text{NCC})$
287	276			277	276	$\delta(\text{CCN}) + \delta(\text{OZnN})$
283	272	271		272	271	$\delta(\text{OZnN})$
275	264	251		254	253	$\delta(\text{NCC})$
249	239	230	239	231	230	$\delta(\text{NZnO}) + \delta(\text{NCC})$
234	225					$\rho(\text{CH})_{\text{CH}_3} + \text{torção}$
220	211	216		215	215	$\rho(\text{CH})_{\text{CH}_3} + \text{torção}$
209	201			205	203	$\rho(\text{CH})_{\text{CH}_3} + \text{torção}$
207	199		198	198	197	$\rho(\text{CH})_{\text{CH}_3} + \text{torção}$
200	192			193	192	$\rho(\text{CH})_{\text{CH}_3} + \text{torção}$
188	181	187		185	186	$\delta(\text{NZnN}) + \rho(\text{CH})_{\text{CH}_3} + \text{torção}$
172	165	165			163	$\delta(\text{OZnO}) + \rho(\text{CH})_{\text{CH}_3} + \text{torção}$
167	160			157	161	$\delta(\text{OZnN}) + \delta(\text{OZnO}) + \text{torção}$
160	154	149		151	150	$\delta(\text{OZnN}) + \text{torção}$
135	130	130		131	130	$\delta(\text{OZnN}) + \text{torção}$
126	121	125		125	124	Torção
114	109	116	118	116	115	Torção
101	97	99		96	100	Torção
95	91			92	91	Torção
86	82	85		85	84	Torção
73	70			72	71	Torção
67	64	61		60	62	Torção
61	58			54	59	Torção
57	55	51		50	53	Torção
40	38	42		44	43	Torção
37	35	31		32	31	Torção
22	21					Torção
18	17					Torção

Tabela 35- Atribuição vibracional completa do complexo Zn(Cis-gli)

DFT calc	* 0,9613	IV Exp.	Raman	2ª der. IV	Dec. IV	Atribuição
3577	3438	3502		3505	3502	$\nu(\text{NH})_{\text{amida}}$
3530	3393	3359	3360	3360	3359	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})_{\text{NH}_2}$
3399	3267		3267	3267		$\nu_{\text{s}}(\text{NH})_{\text{NH}_2}$
3121	3000	3109	3140	3111	3109	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
3110	2989	2982	3028	2980	2982	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
3065	2946		2949	2955		$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_2} + \nu(\text{CH})$
3058	2939	2937		2936	2936	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
3044	2926		2917	2928		$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_2} + \nu(\text{CH})$
1724	1657	1628	1619	1627	1630	$\delta(\text{HNN})$ sciss
1658	1594				1578	$\nu(\text{C=O})_{\text{COO}^-} +$
1645	1581	1549	1556	1547	1551	$\nu(\text{C=O})$ amida
1544	1484			1484	1483	$\delta(\text{HCH})$ sciss
1521	1462			1464		$\delta(\text{HCH})$ sciss
1485	1427		1411	1424	1432	$\delta(\text{CNH})$ amida II
1452	1396			1397		$\nu(\text{N-C=O})$
1438	1382	1385		1385	1384	$\nu(\text{NO})_{\text{NO}_3}$
1410	1355			1353	1376	$\delta(\text{CH})$
1400	1346			1341	1364	$\delta(\text{HCH})$ wagg.
1391	1337					$\delta(\text{CH})$
1325	1274	1301		1301	1300	$\nu(\text{CO})_{\text{COO}^-}$
1289	1239					$\delta(\text{HCH})$ wagg.
1268	1219	1220		1218	1217	$[\delta(\text{CNH}) \text{ sciss.}]_{\text{amida II}}$ $\delta(\text{HNN})$ twist. + $\delta(\text{HCH})$ twist.
1247	1199			1201	1200	$\delta(\text{HNN})$ twist. + $\delta(\text{CH})$ + $\nu(\text{CN})$
1230	1182	1160	1188	1162	1161	$\nu_{\text{as}}(\text{NO})_{\text{NO}_3}$ $\delta(\text{HCH})$ twist.
1197	1150	1133		1137	1135	$\delta(\text{HNN})$ twist. + $\delta(\text{HCH})$ twist.
1154	1109	1092		1094	1091	$\delta(\text{HNN})$ wagg
			1045			$\nu(\text{NO}_3)$
1106	1063	1045		1046	1045	$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{CC})$
1048	1007	1026		1026	1025	$\nu(\text{C-NH}_2)$
991	952	969	999		969	$\nu(\text{CC}) + \rho(\text{CH}_2)$
976	938	944			941	$\nu_{\text{s}}(\text{NO})_{\text{NO}_3}$
960	923	923			921	$\nu(\text{CC})$
908	873	887			887	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{OC=O})$
901	866	862	859		862	$\rho(\text{CH}_2)$
813	781	(825)		826	825	$\rho(\text{NH})\uparrow\downarrow_{\text{amida}} + \delta(\text{OC=O})$
792	761	781		782	784	$\delta(\text{HNC})$ wagg + $\delta(\text{NCC})$
749	720	727			729	$\rho(\text{NH}_2) + \rho(\text{CH}_2) + \delta(\text{NCC})$
738	709	709		710	708	$\rho(\text{NO})$
720	692	681		682	681	$\rho(\text{NH}_2)$
701	674			678		$\delta(\text{ONO})$ sciss.
692	665	669		669	668	$\rho(\text{NH})\uparrow\downarrow + \delta(\text{OCC})$
673	647	654	644	657	655	$\nu(\text{CS}) + \rho(\text{NH})\uparrow\downarrow + \rho(\text{NH}_2)$
651	626			627		$\delta(\text{ONO})$ sciss.
625	601	606		606	605	$\rho(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCN})$
619	595	581	589	586	581	$\rho(\text{NH}_2) + \delta(\text{OZnN}) +$

						$\delta(\text{CC}=\text{O})$
536	515	527	523	527	526	$\delta(\text{OCN}) + \delta(\text{CNC})$
451	433	433		433	433	$\delta(\text{OCC})$
449	431	425		420	425	$\nu(\text{ZnN}) + \delta(\text{CCO})$
375	360	360		361	360	$\delta(\text{SZnN}) + \delta(\text{CNC})$
350	336	339	337	336	339	$\nu(\text{ZnO}) + \delta(\text{CCN})$
311	299	294		295	294	$\nu(\text{ZnS}) + \delta(\text{CCN})$
303	291	288		290	289	$\nu(\text{Zn-ONO}_2) + \delta(\text{OZnN})$
276	265	269	264	262	270	$\nu(\text{ZnS}) + \nu(\text{ZnN}) +$ $\nu_s(\text{OZnO})$
254	244	234		235	234	$\nu(\text{ZnN}) + \delta(\text{OZnO}) +$ $\delta(\text{CCN})$
235	226	221	224	223	221	$\delta(\text{OZnN}) + \delta(\text{CCC})$
203	195	195		196	195	$\delta(\text{SZnN}) + \delta(\text{OZnO})$
181	174	178		179	17	Torção
148	142	151		152	151	$\rho(\text{NO}_3) + \text{Torção}$
146	140	140		142	141	$\delta(\text{OZnO})_{\text{fora do plano}} +$ Torção
125	120	124	118	120	124	$\delta(\text{OZnS}) + \text{Torção}$
114	109	106		107	106	$\delta(\text{NOZn}) + \text{Torção}$
87	83	99		102	100	Torção
65	62	68		69	68	Torção
58	56	54		56	55	Torção
51	49			48	47	$\delta(\text{ONO}) \text{ twist} + \text{Torção}$
36	34	39		35	39	$\delta(\text{NOZn}) + \text{Torção}$
30	29			31		Torção