

7 Estudo Estrutural e Espectral de Complexos Binários com o Íon Alumínio(III) através da Espectroscopia Raman e Cálculos *Ab initio* (DFT: B3LYP/6-311G)

Os espectros Raman foram obtidos com soluções de concentração $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrato de alumínio nonahidratado e de ligante, na proporção 1:1, na faixa de 3500 a 100 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} para a maioria dos ligantes, com exceção da Pen em que usou-se a resolução de 4 cm^{-1} . Optou-se por utilizar 100 scans em cada amostra, com o intuito de aumentar a nitidez do espectro. O volume da cubeta usado foi $2,0 \text{ mL}$. Todas as soluções foram preparadas com água bidestilada, deionizada e livre de CO_2 .

Foram feitos vários espectros, com diferentes resoluções e números de scans, selecionando-se os melhores após análise. Posteriormente, repetiu-se o procedimento. Em todos os espectros foi feita a correção de linha de base.

Realizaram-se as análises Raman das misturas com os aminoácidos (aas) em solução no pH inicial (pH $\sim 3,0$). Já as análises das misturas com os ligantes fosfatados foram realizadas em pH específico.

Os experimentos foram feitos desta maneira pois, no caso dos aas, nas distribuições de espécies obtidas pelo estudo potenciométrico, as espécies protonadas e ML do complexo são formadas no pH inicial da mistura, devido à hidrólise intensa do íon metálico e à predominância de outras espécies em pHs maiores.

Desta forma, optou-se pela obtenção do espectro com a concentração $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e no pH inicial da mistura, porque com esta concentração obtinha-se uma solução mais ácida e concentrada que no estudo potenciométrico, era possível a obtenção do espectro e não formavam-se sólidos em suspensão ou precipitados.

Nas figuras 7.1, 7.2, 7.3 e 7.4 podem ser observadas as distribuições de espécies dos sistemas binários com os aminoácidos sulfurados considerando-se a concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e o pH em estudo nas análises Raman.

Na figura 7.1 ressalta-se que a espécie AlMet (ML) é predominante entre pH 3,0 a 3,8. Na figura 7.2 nota-se a predominância da espécie AlHCis (MHL) na faixa de pH 2,0 a 4,3. Na figura 7.3 observa-se a predominância da espécie AlHHcis (MHL) entre pH 2,0 a 3,9. Na figura 7.4 ressalta-se a existência da

espécie AlPen (ML) entre pH 2,5 a 2,9, porém, com a predominância da espécie Al^{3+} .

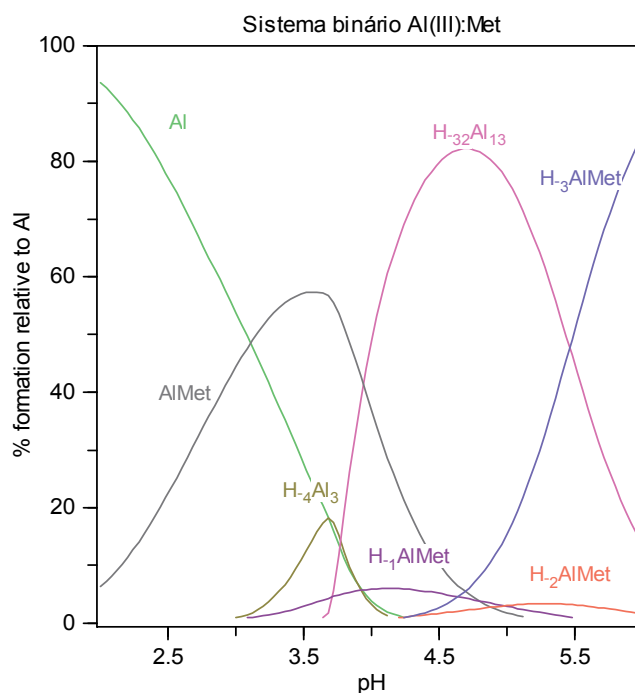


Figura 7.1 - Distribuição de espécies em função do pH para o sistema Al:Met.

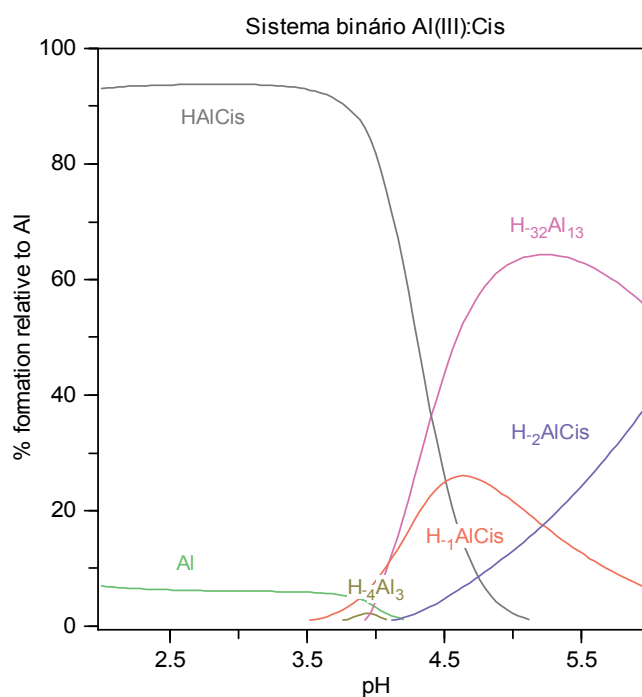


Figura 7.2 - Distribuição de espécies em função do pH para o sistema Al:Cis.

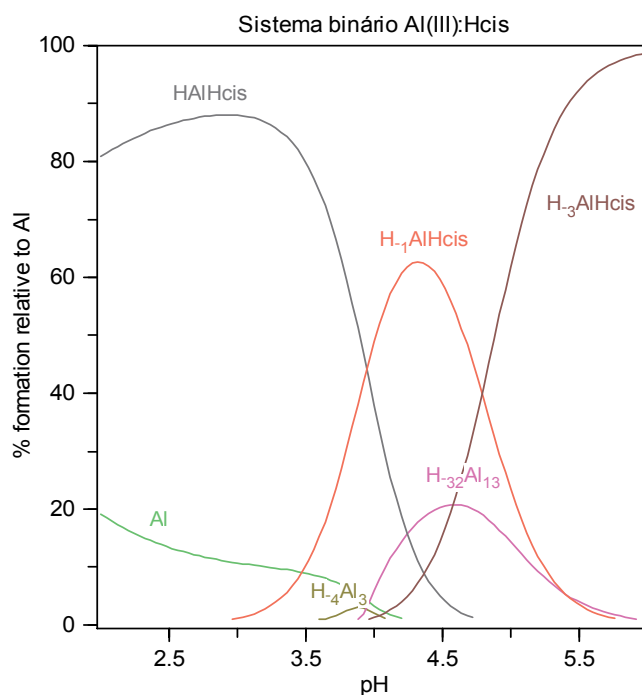


Figura 7.3 - Distribuição de espécies em função do pH para o sistema Al:Hcis.

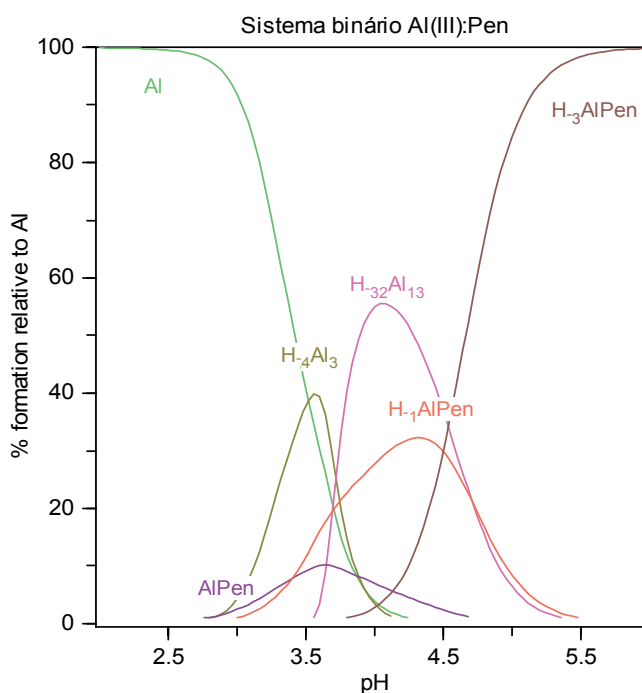


Figura 7.4 - Distribuição de espécies em função do pH para o sistema Al:Pen.

Nas figuras 7.5 e 7.6 observam-se as distribuições de espécies dos sistemas binários com os ligantes fosfatados. No sistema Al(III):PCr, figura 7.5, apesar da hidrólise, a espécie $AlPCr$ (ML) é predominante no pH = 4,5.

No sistema Al(III):ATP, figura 7.6, a espécie AlH_2ATP (MH_2L) é predominante entre o pH 2,0 e 2,7.

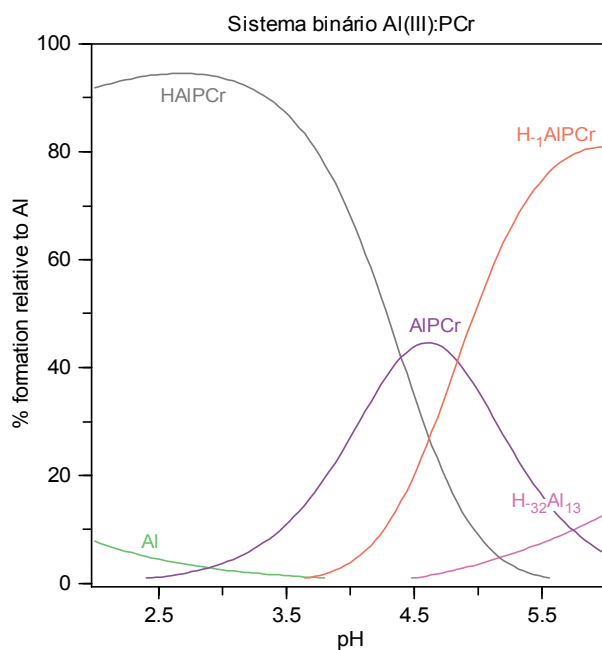


Figura 7.5 - Distribuição de espécies em função do pH para o sistema Al:PCr.

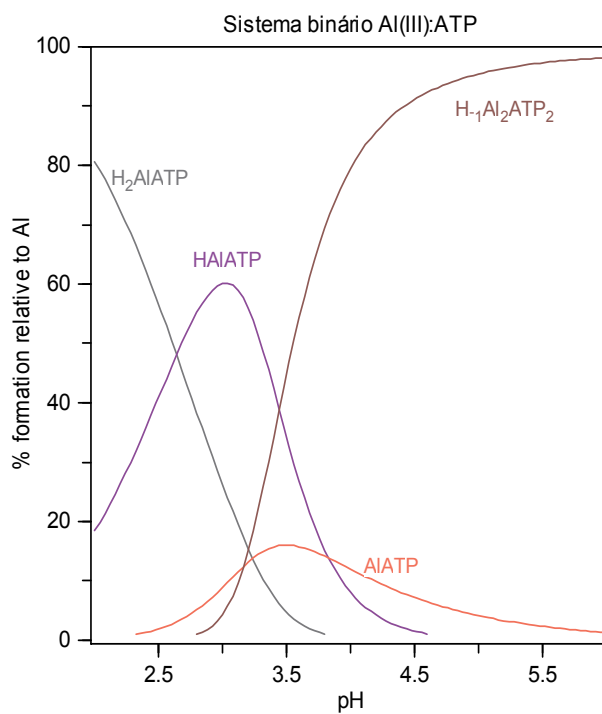


Figura 7.6 - Distribuição de espécies em função do pH para o sistema Al:ATP.

No ligante foram feitas análises Raman em solução, em pH próximo a 2,0 para os aminoácidos, e no estado sólido, em que os aminoácidos encontram-se sob a forma de zwitterion.

Quando necessário modificações no pH das misturas, usava-se KOH 0,01 mol.L⁻¹, com o objetivo de alcançar um pH mais alto ou utilizava-se HCl 0,01 mol.L⁻¹, quando se queria um pH mais baixo.

Devido ao baixo pH da análise e à concentração usada, embora haja a coexistência de outras espécies, a hidrólise do alumínio é evitada, acreditando-se que o complexo é formado em quantidade suficiente para fornecer as bandas de alguns dos modos vibracionais da molécula.

Efetuuou-se cálculos *ab initio* através do programa computacional Gaussian 2003 [7.2] no sistema operacional Windows Vista, através do procedimento de cálculo DFT: B3LYP/6-311G.

Com o intuito de averiguar a adequação do método DFT ao estudo do íon Al(III) grupos de pesquisa otimizaram a estrutura do complexo Al₂(OH)₂(IDA)₂ e concluíram que as estruturas experimentais e teóricas apresentaram grande similaridade em termos de distâncias e ângulos de ligação [7.3, 7.4]. Apontando que o procedimento DFT:B3LYP/6-31G provê informações estruturais admissíveis a sistemas com o íon em questão.

O procedimento DFT empregando o funcional Becke de três parâmetros híbridos juntamente ao Lee-Yang-Parr (B3LYP) [7.5 – 7.8] tem sido usado amplamente na pesquisa da complexação do Al(III) com vários tipos de aas [7.9 – 7.12].

Ademais, estudos variados sobre a complexação do Al(III) com DFT:B3LYP utilizam desde bases mais simples como a 3-21G até bases mais complexas, como a 6-311++G(2df,2p) [7.12 – 7.14].

Nesta dissertação escolheu-se o procedimento DFT: B3LYP/6-311G à medida que a base apresenta-se em nível intermediário de complexidade e exibiu dados calculados aceitáveis.

Os esqueletos estruturais das moléculas foram montados no GaussView a partir dos comprimentos e ângulos de ligação conhecidos, sendo otimizadas pelo procedimento *ab initio* até atingirem a convergência da estrutura com o mínimo de energia de formação global, que é fornecida em unidade atômica de Hartree. O

espectro calculado foi gerado se valendo das estruturas já otimizadas pela técnica do gradiente analítico.

Deve-se ressaltar que o Gaussian considera a molécula no vácuo para executar seus cálculos no procedimento DFT: B3LYP/6-311G, ou seja, a molécula está no estado gasoso e fundamental, sem qualquer tipo de perturbação ou interação ao seu redor pela presença de outras moléculas; assim, os sistemas analisados baseiam-se na aproximação harmônica [7.15, 7.16].

Logo, é comum a discrepância que pode vir a ocorrer entre os números de onda do espectro experimental, correspondente ao espectro anarmônico, e do espectro calculado.

De modo a realizar as correções para os desvios dos números de onda calculados, seguiu-se a recomendação de multiplicar os valores obtidos teoricamente pelo fator 0,9613 [7.17], usado para tentar obter-se números de onda mais próximos do espectro experimental, ou seja, é utilizado como uma correção do espectro harmônico. Este valor foi descoberto após as análises comparativas de diversos espectros obtidos por cálculos teóricos e métodos experimentais.

Na figura 7.2, observa-se o espectro Raman da água bidestilada e deionizada utilizada para se preparar as soluções. O espectro Raman da figura 7.1 foi utilizado para a subtração manual dos espectros dos ligantes e dos sistemas binários.

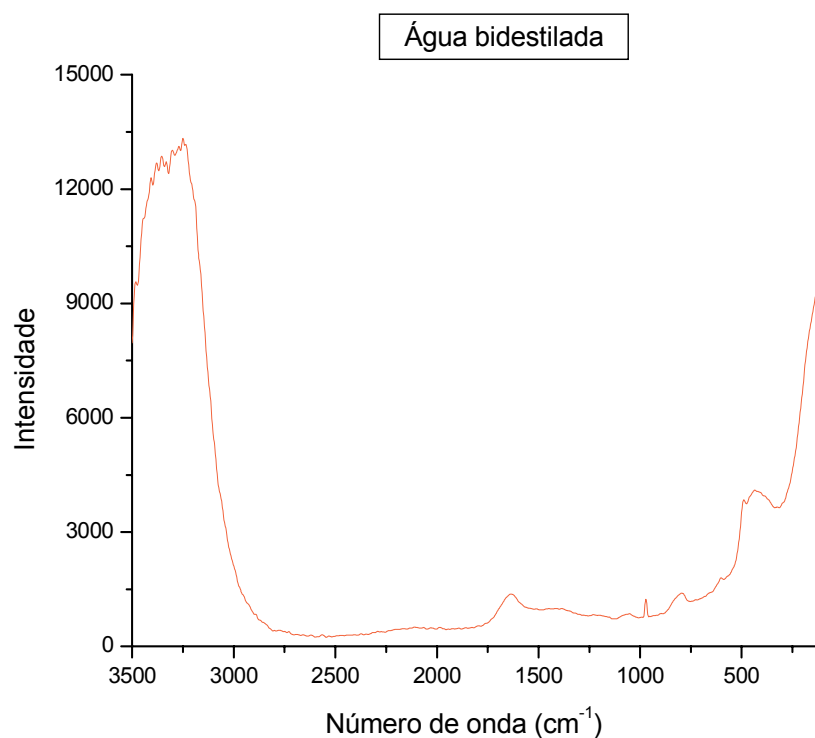


Figura 7.7 - Espectro Raman da água bidestilada e deionizada.

Na figura 7.7, visualiza-se o espectro Raman da solução de nitrato de alumínio com a concentração 0,5 mol.L⁻¹ usada para se obter o sistema binário com os ligantes na proporção 1:1. O espectro Raman da figura 7.8 foi utilizado para a subtração manual dos espectros dos sistemas binários.

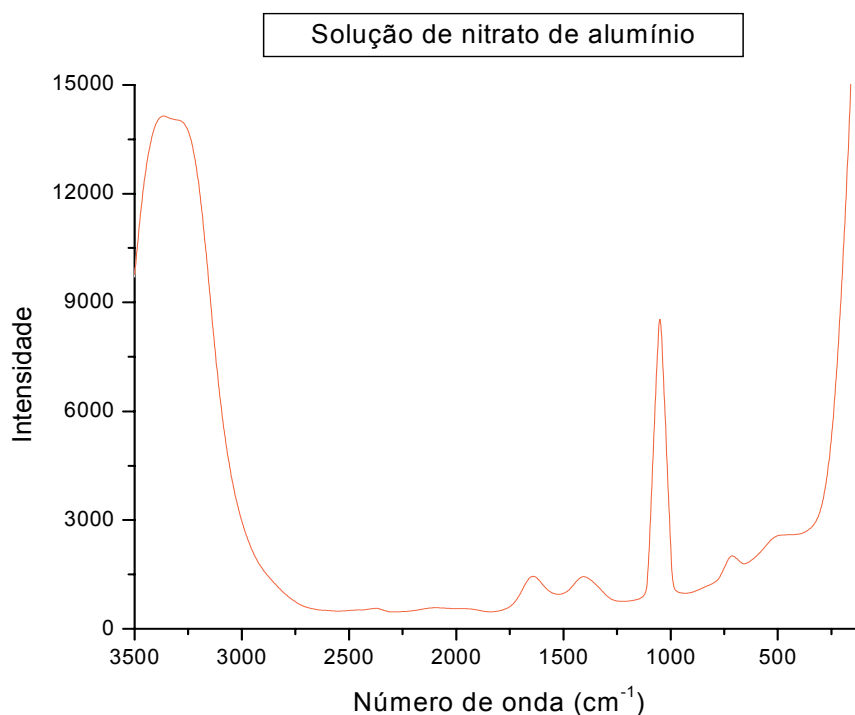


Figura 7.8 - Espectro Raman da solução de nitrato de alumínio.

Os números de onda (cm^{-1}) presentes nos espectros Raman da água bidestilada e da solução de nitrato de alumínio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ podem ser observados na tabela A.4 localizada nos anexos.

7.1 Estudo Estrutural e Espectral do Cátion Complexo $[\text{Al}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ através de Espectroscopia Raman e Cálculos *Ab initio* (DFT: B3LYP/6-311G)

Geometria Estrutural

As informações obtidas pelo estudo de modelagem molecular são úteis para a avaliação das mudanças na estrutura do ligante em relação à do complexo, auxiliando na montagem de novas estruturas e na comparação com os dados obtidos de outras estruturas semelhantes.

Na tabela 7.1 e na tabela 7.2, podem ser observados os parâmetros geométricos calculados pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G para a Met e para o complexo, sendo apresentados na primeira tabela os comprimentos de ligação em Å e, na segunda, os ângulos de ligação em graus.

Tabela 7.1 – Parâmetros geométricos calculados (comprimentos de ligação em Å) pelo procedimento DFT:B3LYP/6-311G para o complexo $[\text{Al}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ e para o ligante metionina.

Comprimento de ligação	$[\text{Al}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	Met	Literatura [7.18-7.21]	Comprimento de ligação	$[\text{Al}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	Met	Literatura [7.18 - 7.21]
Al-O(5)	1,794	-	*	C(2)-H(21)	1,092	1,090	1,09 Å
Al-O(7)	1,977	-	*	C(22)-H(23)	1,097	1,090	1,09 Å
Al-O(8)	1,960	-	*	C(22)-H(24)	1,090	1,093	1,09 Å
Al-O(9)	1,982	-	*	C(25)-H(26)	1,089	1,087	1,09 Å
Al-O(10)	1,986	-	*	C(25)-H(27)	1,093	1,089	1,09 Å
Al-N	2,038	-	*	C(29)-H(30)	1,085	1,087	1,09 Å
C(3)-O(5)	1,373	1,382	1,29 Å	C(29)-H(31)	1,086	1,086	1,09 Å
C(3)-O(4)	1,216	1,231	1,25 Å	C(29)-H(32)	1,085	1,087	1,09 Å
C(2)-C(3)	1,541	1,522	1,50 Å	O(7)-H(15)	0,972	-	0,96 Å
C(2)-C(22)	1,537	1,553	1,50 Å	O(7)-H(16)	0,972	-	0,96 Å
C(22)-C(25)	1,533	1,527	1,50 Å	O(8)-H(19)	0,971	-	0,96 Å
C(25)-S	1,900	1,905	*	O(8)-H(20)	0,973	-	0,96 Å
C(29)-S	1,894	1,891	*	O(9)-H(13)	0,975	-	0,96 Å
N-C(2)	1,560	1,460	1,42 Å	O(9)-H(14)	0,971	-	0,96 Å
N-H(17)	1,020	1,011	1,05 Å	O(10)-H(11)	0,976	-	0,96 Å
N-H(18)	1,023	1,013	1,05 Å	O(10)-H(12)	0,970	-	0,96 Å

Tabela 7.2 - Parâmetros geométricos calculados (ângulos de ligação em graus) pelo procedimento DFT:B3LYP/6-311G para o complexo $[\text{Al}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ e para o ligante metionina.

Ângulos de ligação	$[\text{Al}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	Met	Ângulos de ligação	$[\text{Al}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	Met
O(5)-Al-O(7)	95,64	-	O(10)-Al-N	94,48	-
O(5)-Al-O(8)	179,24	-	Al-N-C(2)	108,00	-
O(5)-Al-O(9)	89,61	-	Al-O(5)-C(3)	121,28	-
O(5)-Al-O(10)	88,59	-	O(5)-C(3)-O(4)	124,23	121,96
O(5)-Al-N	86,53	-	C(3)-C(2)-N	109,64	112,17
O(7)-Al-N	177,76	-	H(17)-N-H(18)	105,69	111,01
O(7)-Al-O(8)	83,85	-	H(23)-C(22)-H(24)	105,78	107,26
O(7)-Al-O(9)	85,18	-	H(26)-C(25)-H(27)	108,82	109,07
O(7)-Al-O(10)	85,02	-	C(25)-S-C(29)	100,40	98,64
O(8)-Al-N	93,97	-	C(3)-C(2)-C(22)	112,23	110,38
O(8)-Al-O(9)	90,91	-	C(2)-C(22)-C(25)	114,38	114,59
O(8)-Al-O(10)	90,80	-	H(30)-C(29)-H(31)	109,69	109,66
O(9)-Al-O(10)	169,81	-	H(30)-C(29)-H(32)	111,63	110,75
O(9)-Al-N	95,42	-	H(31)-C(29)-H(32)	109,62	109,66

Nos cálculos teóricos de parâmetros geométricos considerou-se a Met com os grupos -NH_2 e -COOH , mesmo sabendo-se que isto não ocorre na prática com o intuito de se avaliar os comprimentos e ângulos de ligação do grupo amino da mesma forma que este se encontra no complexo e do oxigênio do carboxilato efetuando ligação, mesmo que com átomos distintos. Esta consideração foi feita para todos os ligantes em estudo.

Os valores de comprimentos de ligação da literatura usados na tabela 7.1 para a comparação com os dados alcançados pelos cálculos teóricos referem-se a valores médios ou gerais dos aminoácidos, podendo ser usados para fins comparativos na avaliação estrutural.

Na figura 7.9 observa-se as geometrias estruturais otimizadas do $[\text{Al}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ e da Met. A partir da apreciação da figura 7.9 (a) do complexo nota-se a formação de um anel de cinco membros com o íon metálico alumínio.

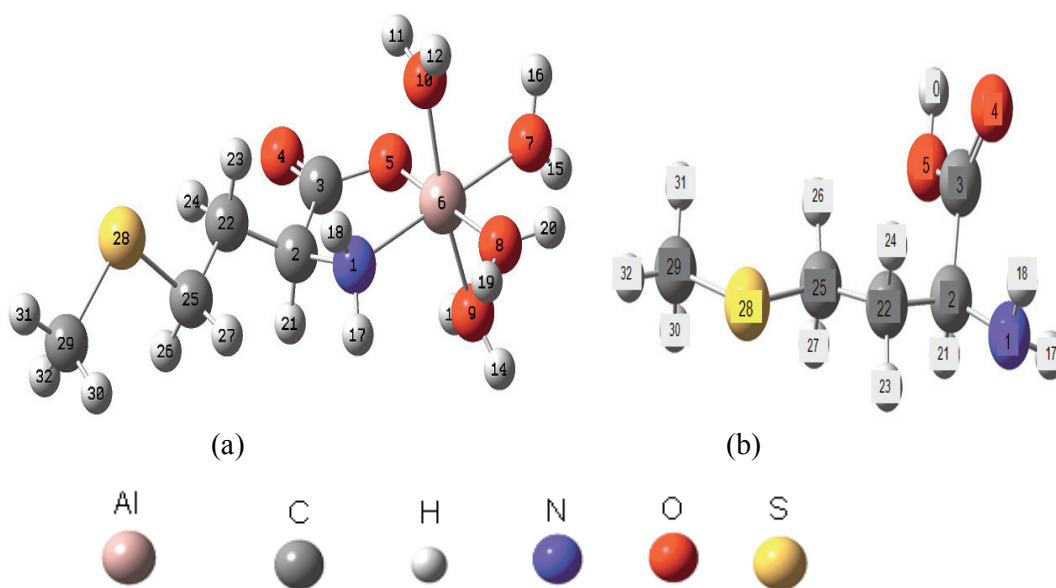


Figura 7.9 – Modelagem molecular do complexo $[\text{Al}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (a) e do ligante metionina (b)

Comparando-se os ângulos de ligação e os comprimentos de ligação dos átomos ligados na Met com os dos ligados no complexo há discrepâncias bem pequenas, com diferenças maiores nos valores dos átomos dos grupos participantes do anel.

Os comprimentos de ligação mais discrepantes ao se comparar o ligante e o complexo estão em cor de realce amarela na tabela de parâmetros geométricos

7.1. Todos os demais comprimentos de ligação apresentam uma diferença menor ou igual a 0,010 Å.

As únicas ligações que superam o valor de diferença de 0,010 Å são as C(3)-O(4), C(2)-O(3), C(2)-C(22) e N-C(2), sendo esta última a que apresenta a maior divergência, de 0,100 Å. As diferenças correspondem a, respectivamente, 1,22 %, 1,25 %, 1,03 % e 6,85 %, sendo todas menores que 7,00 %.

As ligações envolvendo o íon alumínio (III) são com o oxigênio do carboxilato (1,794 Å), com o oxigênio da água coordenada (em média, 1,976 Å) e com o nitrogênio da amina (2,038 Å).

Como se pode notar, a ligação Al-O (água coordenada) é aproximadamente 0,18 Å maior do que a Al-O (carboxilato).

Com relação ao esqueleto estrutural, assim como descrito em estudo com o complexo binário Alumínio-Serina, $[\text{Al}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, com a Met a estrutura também é octaédrica distorcida, como pode ser observado pelos ângulos de ligação em cor de realce amarela dispostos na tabela 7.2 [7.1].

Isto ocorre, pois, há seis ligantes conectados diretamente ao íon metálico central, contudo aqueles não estão simetricamente arranjados ao redor deste, assim as ligações químicas formadas não têm ângulos exatos de 90° e 180°.

Os fragmentos planares centrados no Al(III) que definem o octaedro distorcido são O(5)-O(7)-O(8)-N(1), O(5)-O(9)-O(8)-O(10) e N(1)-O(9)-O(7)-O(10). As somas dos ângulos nos planos são, respectivamente, 357,00°, 349,05° e 347,57°.

A energia de estabilização calculada para o complexo $[\text{Al}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ foi $E(\text{RB} + \text{HF} - \text{LYP}) = -1.347,74 \text{ ua } (E_{\text{H}})/\text{molécula}$, o que corresponde a $-845,03 \times 10^3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ou $-3.537,82 \times 10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Espectro vibracional

Os espectros Raman do ligante Met em solução e no estado sólido são exibidos, respectivamente, na figura 7.10 e 7.11. Na figura 7.12, observa-se o espectro calculado do ligante, considerando os números de ondas teóricos e as respectivas vibrações que a estrutura teria com os grupos -NH₂ desprotonado e -COOH protonado. Junto a cada espectro do ligante encontra-se a estrutura pertinente do aminoácido.

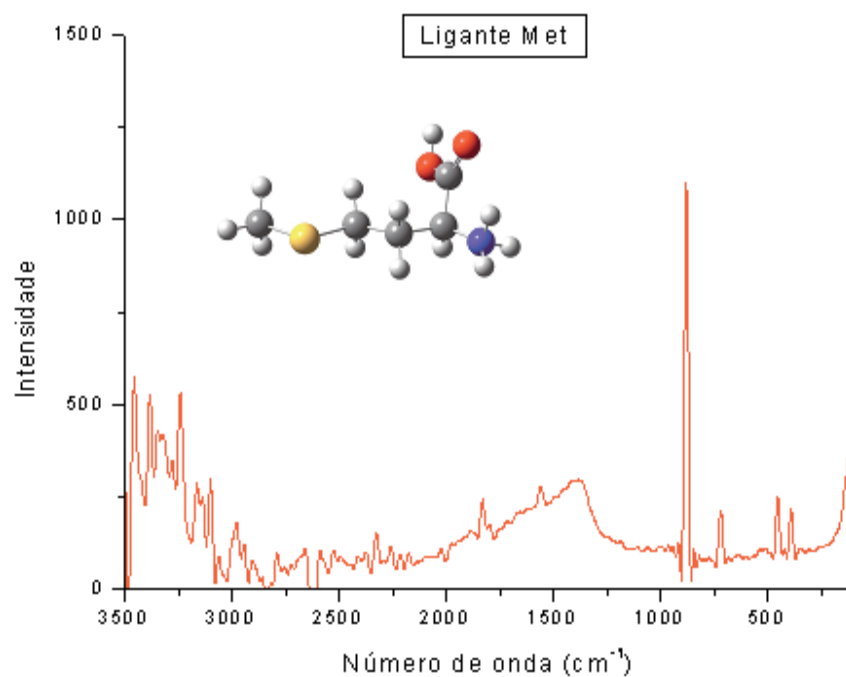


Figura 7.10 – Espectro Raman do ligante metionina em solução.

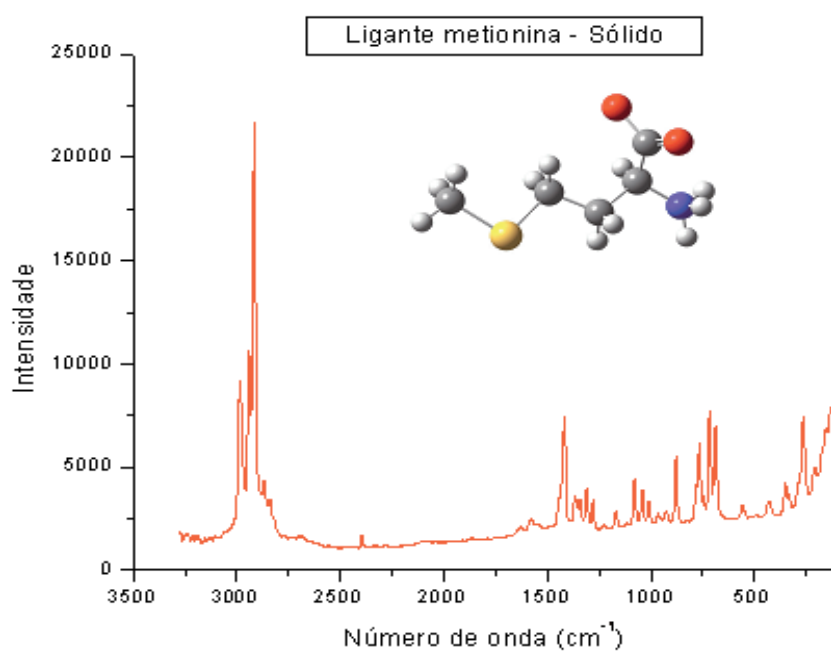


Figura 7.11 - Espectro Raman do ligante metionina no estado sólido.

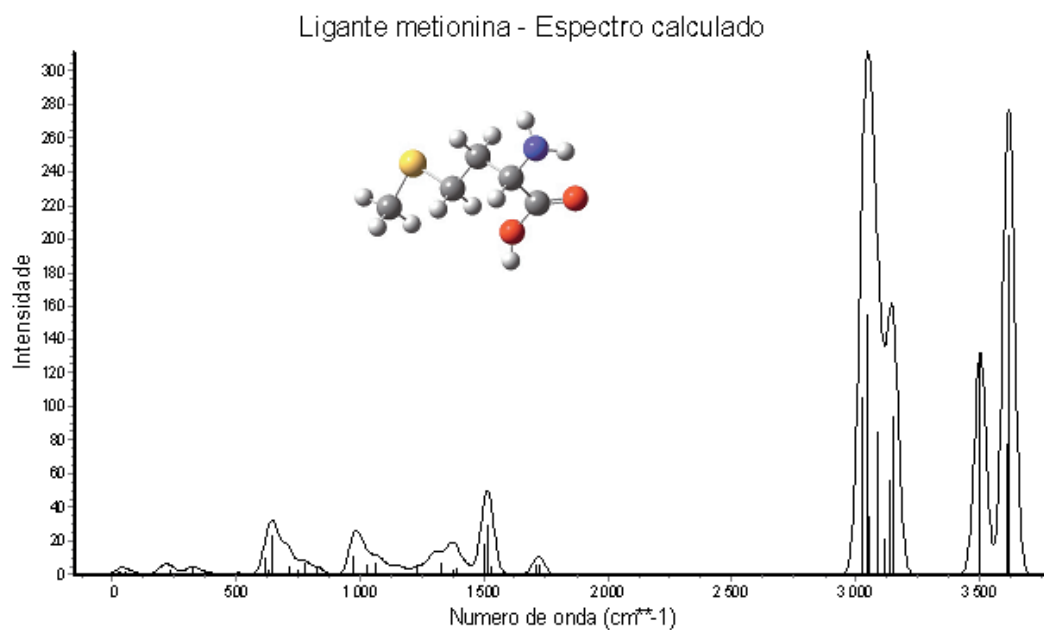


Figura 7.12 - Espectro calculado do ligante metionina.

Na figura 7.13, observa-se o espectro Raman do sistema binário alumínio e Met em solução no pH 3,5 na região de 3500 a 100 cm^{-1} . A figura 7.14 ilustra o espectro Raman deconvoluído do sistema binário alumínio e Met na região de 3500 a 2800 cm^{-1} . A figura 7.15 mostra o espectro Raman deconvoluído do sistema binário alumínio e Met da região de 1700 a 900 cm^{-1} . Na figura 7.16 observa-se o espectro calculado do sistema binário alumínio e Met.

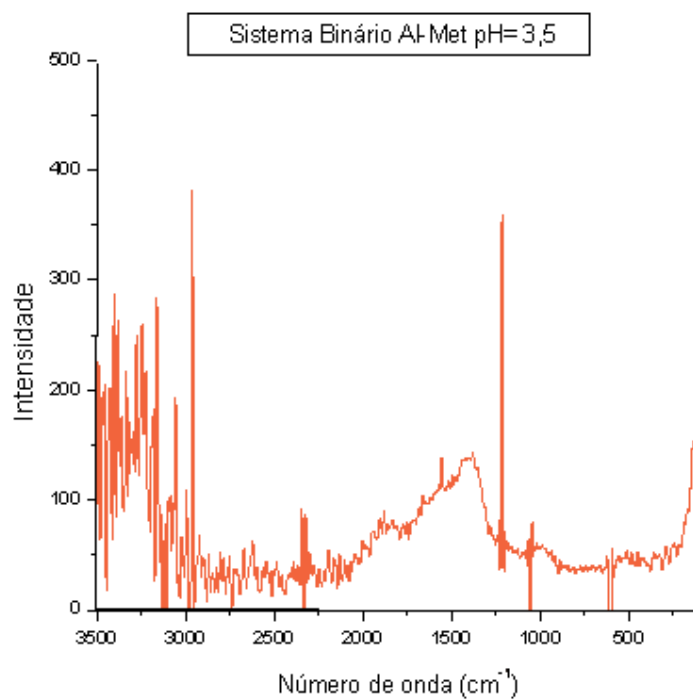


Figura 7.13 - Espectro Raman do sistema binário alumínio e metionina em solução pH=3,5.

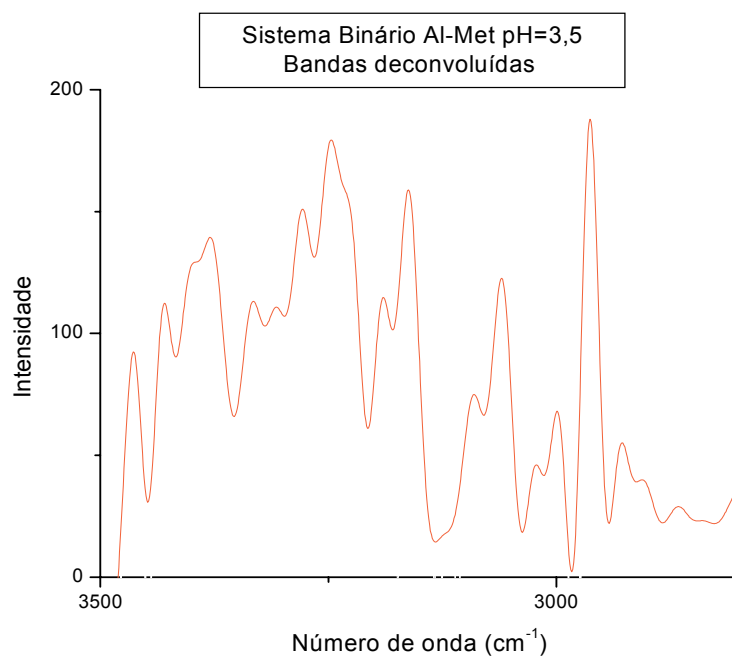


Figura 7.14 - Espectro Raman deconvoluído do sistema binário alumínio e metionina na região de 3500 a 2800 cm⁻¹.

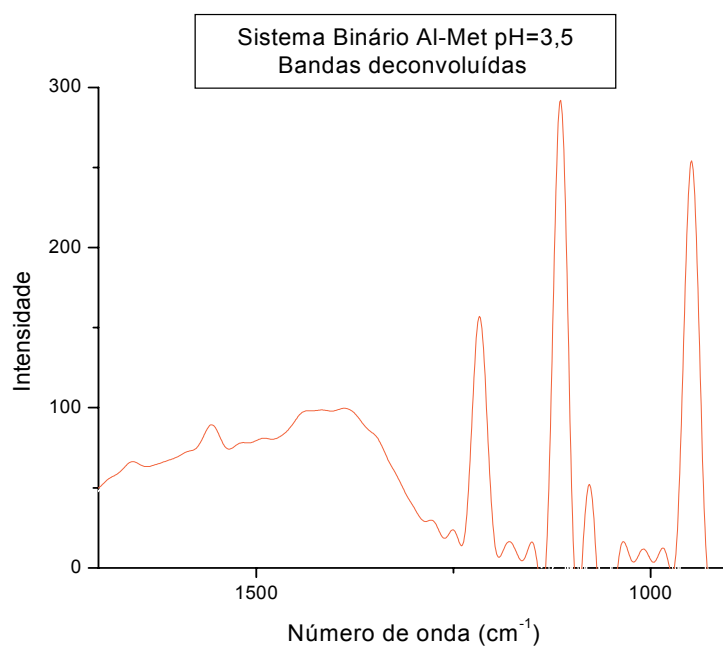


Figura 7.15 - Espectro Raman deconvoluído do sistema binário alumínio e metionina na região de 1700 a 900 cm^{-1} .

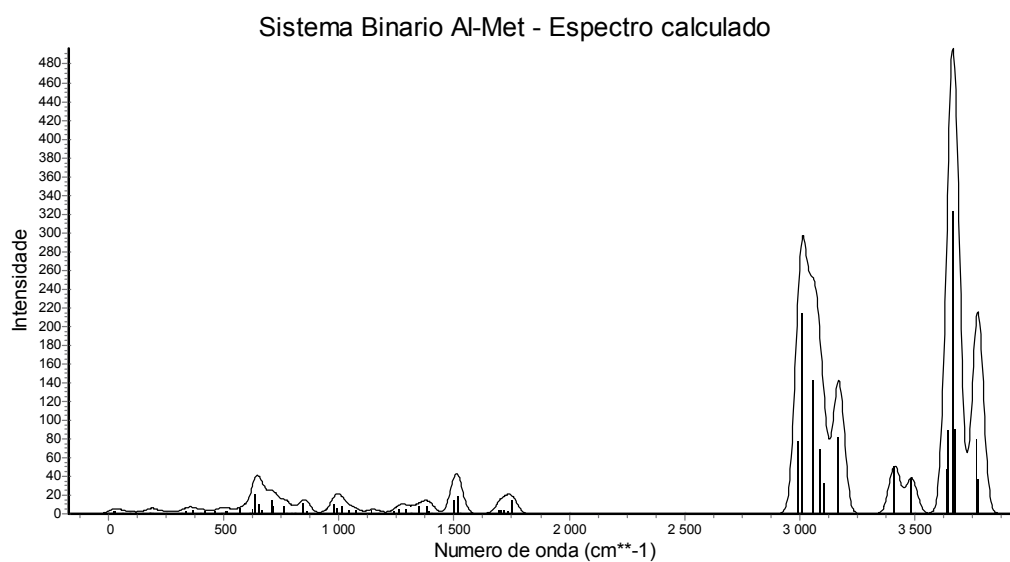


Figura 7.16 - Espectro calculado do sistema binário alumínio e metionina.

A tabela 7.3 fornece os dados para o complexo dos espectros vibracionais experimentais e calculados pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G, mostrando os números de onda e modos vibracionais.

Tabela 7.3 - Espectro vibracional Raman experimental e calculado DFT:B3LYP/6-311G para o complexo $[Al(Met)(H_2O)_4]^{2+}$

DFT: B3LYP/6-311G Calculado e [Raman]*	DFT × 0,9613	Número de onda Raman	2° derivada (Raman)	Atribuição aproximada
3777[31,44]	3631		3495	$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3774[237,39]	3628		3478	$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3772[79,53]	3626		3393	$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3769[68,63]	3623		3373	$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3679[90,28]	3537		3349	$\nu_s(OH)(H_2O)$
3667[323,78]	3525		3325	$\nu_s(OH)(H_2O)$
3648 [88,56]	3507	3463 ^a	3288	$\nu_s(OH)(H_2O)$
3641 [48,59]	3500	3430 ^a	3208	$\nu_s(OH)(H_2O)$
3485 [38,58]	3350	3378 ^a	3174	$\nu_{as}(NH)$
3412 [50,65]	3280	3279; 3195 ^a	3146	$\nu_s(NH)$
3171 [83,12]	3048	3060; 3160 ^a	3128	$\nu_{as}(CH)(CH_3)$
3167 [58,57]	3044	3056; 3090 ^a	3106	$\nu(CH)(CH_3)$
3108 [32,66]	2988	2993; 3060 ^a	3072	$\nu_{as}(CH)(CH_2)$
3090 [69,80]	2970	2960; 3020 ^a	3041	$\nu_{as}(CH)(CH_2)$
3061[142,06]	2943	3000 ^a	3008	$\nu_s(CH)(CH_3)$
3058 [41,12]	2940	2962 ^a	2950	$\nu(CH)$
3012[214,68]	2895	2926 ^a	2929	$\nu_s(CH)(CH_2)$
2993 [77,55]	2877	2867 ^a	2908	$\nu_s(CH)(CH_2)$
1752[14,05]	1684			$\nu(C=O) + \delta(HOH)_{sciss}$
1737 [2,84]	1670		1675	$\delta(HOH)_{sciss}$
1722 [3,69]	1655	1658 ^a		$\delta(HOH)_{sciss}$
1703 [3,90]	1637			$\delta(HOH)_{sciss}$
1701 [2,37]	1635		1569	$\delta(HNH)_{sciss} + \delta(HOH)_{sciss}$
1699 [4,44]	1633	1550; 1557 ^a	1545	$\delta(HNH)_{sciss} + \delta(HOH)_{sciss}$
1532 [1,35]	1473			$\delta(HCH)_{sciss}$
1519 [18,72]	1460			$\delta(HCH)_{sciss}$
1505 [9,86]	1447			$\delta(CH)(CH_3)$
1502 [15,31]	1444			$\delta(CH)(CH_3)$
1405 [1,76]	1351	1370		$\delta(CH)_{acopladas}$
1395 [2,69]	1341			$\delta(CH)_{acopladas}$
1384 [7,92]	1330		1286	$\delta(HNH)_{twist} + \delta(CH)$
1348 [7,46]	1296	1274 ^a	1270	$\delta(HCH)_{twist}$
1321 [1,88]	1270	1251 ^a	1249	$\omega(HCH) + \omega(HNH) + \delta(CH)$
1291 [5,34]	1241	1217 ^a	1226	$\rho(HCH) + \omega(HNH)$
1265 [5,09]	1216	1216; 1177 ^a	1201	$\omega(HCH) + \omega(HNH) + \delta(CH)$
1243 [2,29]	1195	1153 ^a	1181	$\delta(HCH)_{twist} + \delta(HNH)_{twist} + \delta(CH)$
1176 [1,58]	1130	1115 ^a		$\nu(CO) + \nu(CC) + \delta(HCH)_{twist}$
1143 [4,28]	1099	1076 ^a	1079	$\nu(CO) + \delta(HNH)_{twist} + \delta(HCH)_{twist}$
1072 [4,18]	1031	1059; 1035 ^a	1028	$\nu(CC)$
1046 [3,56]	1006	1008 ^a	1011	$\omega(CH)(CH_3) + \delta(HNH)_{twist} + \nu(CC)$
1014 [7,57]	975	985 ^a		$\nu(CN) + \rho(CH_3) + \rho(HCH) + \delta(HCH)_{twist}$
993 [6,52]	955			$\rho(CH_3)$
984 [10,48]	946	948 ^a		$\omega(CH)(CH_3) + \rho(CH_3) + \delta(HCH)_{twist}$
933 [1,12]	897	898	902	$\nu(CO) + \nu(CC)$
861 [3,00]	828			$\nu(CN) + \rho(HCH) + \delta(HCH)_{twist}$

DFT: B3LYP/6-311G Calculado e [Raman]*	DFT × 0,9613	Número de onda Raman	2° derivada (Raman)	Atribuição aproximada
849 [11,87]	816			$\delta(\text{C}=\text{O}) + \rho(\text{HCH}) + \delta(\text{HNH})\text{twist} + \omega(\text{HOH})$
812 [1,26]	781			$\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
796 [1,87]	765			$\omega(\text{HOH}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
777 [1,17]	747			$\omega(\text{HOH}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}) + \rho(\text{NH}_2)$
767 [3,15]	737			$\omega(\text{HOH})$
765 [7,54]	735			$\rho(\text{CH}_2)$
747 [0,49]	718			$\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}) + \rho(\text{NH}_2)$
717 [7,61]	689			$\omega(\text{HOH}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
708 [14,42]	681		685	$\nu(\text{CS}) + \delta(\text{CC})$
669 [4,44]	643		650	$\omega(\text{HOH}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
654 [11,02]	629			$\omega(\text{HOH}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}) + \rho(\text{NH}_2)$
642 [21,85]	617	620	634	$\nu(\text{CS}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
632 [5,13]	608	610		$\omega(\text{H}_2\text{O}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
620 [1,89]	596	596	579	$\nu(\text{CSC}) + \delta(\text{CH})$
576 [6,34]	554	559	542	$\delta(\text{anel}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
517 [3,02]	497	508	525	$\nu(\text{H}_2\text{N-Al-OH}_2) + \delta(\text{CN})$
509 [2,16]	489		500	$\nu(\text{O-Al-OH}_2) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
493 [1,91]	474	480	498	$\delta(\text{HOH})\text{twist}$
467 [0,48]	449	450	464	$\nu(\text{H}_2\text{O-Al-OH}_2) + \omega(\text{HOH})$
465 [2,06]	447	431	437	$\nu(\text{Al-OH}_2) + \nu(\text{Al-NH}_2) + \delta(\text{Al-OH}_2) + \delta(\text{Al-O})$
422 [2,90]	406	413		$\delta(\text{HOH})\text{twist}$
400 [1,16]	385	392		$\delta(\text{CC}) + \rho(\text{NH}_2)$
367 [4,63]	353	366	379	$\nu(\text{H}_2\text{O-Al-OH}_2) + \delta(\text{Al-OH}_2) + \delta(\text{Al-O})$
347 [0,25]	334	347		$\nu(\text{O-Al}) + \nu(\text{H}_2\text{N-Al}) + \nu(\text{Al-OH}_2)$
341 [0,42]	328			$\delta(\text{HOH})\text{twist}$
338 [2,49]	325	325		$\delta(\text{HOH})\text{twist} + \delta(\text{CS})$
318 [1,78]	306	293	310	$\nu(\text{Al-OH}_2) + \delta(\text{H}_2\text{N-Al})$
257 [1,83]	247	247	277	$\delta(\text{HOH})\text{twist}$
252 [0,63]	242			$\delta(\text{HOH})\text{twist} + \rho(\text{H}_2\text{O})$
228 [0,37]	219	219	229	$\delta(\text{HOH})\text{twist}$
215 [0,50]	207		206	$\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
210 [0,01]	202			$\delta(\text{HOH})\text{twist}$
196 [1,91]	188			τ
186 [1,98]	179			τ
183 [1,43]	176			τ
155 [1,00]	149		158	τ
147 [0,28]	141			$\rho(\text{CH}_3)$
138 [0,23]	133		124	$\tau(\text{H}_2\text{O})$
116 [0,36]	112	107		$\tau(\text{H}_2\text{O})$
98 [0,81]	94		100	τ
91 [0,46]	87			τ
64 [1,33]	62			τ
36 [2,06]	35			τ
27 [2,75]	26			τ
15 [0,69]	14			τ

OBS.: Entre colchetes [Raman]* estão as atividades calculadas em $\text{Å}^4\text{amu}$.

(a): Bandas de deconvolução.

Os valores experimentais e calculados dos espectros apresentaram concordância satisfatória.

As comparações e as atribuições aproximadas dos números de onda dos espectros calculados e experimentais do complexo e do ligante encontram-se nos anexos na tabela A.5.

Para reconhecer a quantidade de modos normais existentes na molécula usa-se a expressão $3n - 6$. Esta fórmula é aplicável, pois se supõe que são conhecidos a posição do ponto de referência na molécula e os 3 ângulos de orientação em relação a esse ponto. Logo, 3 equivale ao número de coordenadas necessárias para se descrever a posição atômica, n equivale ao número de átomos e 6 equivale aos movimentos de translação e rotação da molécula, os quais julgam-se conhecidos.

Os modos normais $3n - 6 = 90$ do $[\text{Al}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ podem ser subdivididos em: 41 estiramentos (Incluindo coordenadas de redundância), 92 deformações (Incluindo coordenadas de redundância) e 12 torsões (Incluindo coordenadas de redundância). Com exceção dos estiramentos O-H, N-H e C-H na região de alta energia vibracional ($3500 - 2700 \text{ cm}^{-1}$), o restante dos estiramentos podem ser encontrados como modos acoplados, incluindo o $\nu(\text{CC})$, pois, com este, há outras coordenadas internas descrevendo o movimento vibracional como $\delta(\text{HNH})\text{twist}$.

Bandas sobrepostas são esperadas no espectro vibracional, por isso, a fim de auxiliar na caracterização das bandas, usou-se a análise de deconvolução e o cálculo da segunda derivada de algumas regiões do espectro.

As figuras A.1 e A.2, localizadas nos anexos, mostram a segunda derivada do espectro Raman do sistema binário.

Subtração manual dos espectros da água bidestilada e da solução de nitrato de alumínio

A partir da subtração manual do espectro da água bidestilada dos espectros do ligante e do complexo e da subtração manual do espectro da solução de nitrato de alumínio dos espectros do complexo, atribuiu-se à água presente em solução, no espectro experimental do complexo, a banda 3300 cm^{-1} . No espectro experimental deconvoluído do complexo as bandas 3250 , 3270 , 3330 e 3335 cm^{-1} . Na segunda derivada do espectro experimental do complexo, as bandas 3445 ,

3270, 3235, 1050 e 605 cm^{-1} . No espectro experimental do ligante, as bandas 3235 e 3380 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, $\nu(\text{NH})$ e $\nu(\text{CH})$

Estudos diversos apontam que na região entre 3700 e 3100 cm^{-1} existem diversas bandas características de estiramentos dos grupos -OH e -NH [7.19 - 7.21]. No complexo os estiramentos -OH e -NH encontram-se nesta faixa.

Na região de 3800-2800 cm^{-1} a representação vibracional prenuncia 18 modos vibracionais (Há oito grupos -OH, um grupo -NH₂, um grupo -CH₃, dois grupos -CH₂ e um grupo -CH) que subdividem-se como $\Gamma_{\text{OH}} = 8 \text{ A}$, $\Gamma_{\text{NH}} = 2 \text{ A}$ e $\Gamma_{\text{CH}} = 8 \text{ A}$.

Na figura 7.16 do espectro do sistema binário AlMet há mais bandas na região de 3700 a 3100 cm^{-1} do que na figura 7.12 do espectro do ligante puro, indicando a presença de água coordenada no complexo, o que é confirmado a partir dos números de onda calculados corrigidos pelo fator 0,9613 que representam os estiramentos de (OH) da água coordenada em 3631, 3628, 3626, 3623, 3537, 3525, 3507 e 3500 cm^{-1} . No espectro deconvoluído do complexo podem ser observadas apenas duas bandas, uma em 3463 cm^{-1} e outra em 3430 cm^{-1} . Estas apresentam boa concordância com os valores calculados. Na segunda derivada do espectro Raman observa-se os números de onda em 3495, 3478, 3393, 3373, 3349, 3325, 3288 e 3208 cm^{-1} correspondentes aos estiramentos.

Pesquisa indica que o $\nu(\text{NH})$ tem como atributo duas bandas em torno de 3300, uma assimétrica e outra simétrica [7.22]. O que pode ser observado no espectro experimental deconvoluído do complexo, respectivamente, em 3378 e 3195 cm^{-1} e no espectro calculado corrigido do complexo em 3350 e 3280 cm^{-1} . No espectro experimental do complexo sem a realização de deconvolução consta apenas o $\nu(\text{NH})$ simétrico em 3279 cm^{-1} .

Aplicando-se a relação de Bellamy-Williams para aminas primárias $\nu(\text{a}') = 345,5 + 0,876 \nu(\text{a}'')$ a banda experimental em 3378 cm^{-1} , obtém-se o valor de 3305 cm^{-1} , logo, conclui-se que o valor calculado corrigido em 3350 cm^{-1} não pode ser considerado pertinente a $\nu(\text{OH})$ [7.18].

Comparativamente no complexo $[\text{Al}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ os estiramentos N-H do grupo NH₂ são encontrados no espectro Raman em 3333 e 3279 cm^{-1} [7.12]. Já no

complexo $[\text{Cd}(\text{Cis})(\text{Gli})]$ os estiramentos N-H dos 2 grupos NH_2 são localizados no espectro de infravermelho em 3348 e 3285 cm^{-1} e em 3229 e 3080 cm^{-1} [7.23].

Em relação à possível dúvida de existir no complexo o grupo $-\text{NH}_3^+$, caso em que o nitrogênio não participaria da coordenação, adverte-se que segundo autores renomados, o grupo $-\text{NH}_3^+$ é responsável por duas bandas fortes correspondentes as deformações, entre 1625 e 1560 cm^{-1} e entre 1550 e 1505 cm^{-1} [7.22, 7.24]. Nos espectros experimentais do complexo, estas não são observadas.

Colaborando-se a isto, no espectro experimental deconvoluído do complexo, as bandas correspondentes aos $\nu(\text{NH})$ do grupo NH_2 em 3378 e 3195 cm^{-1} estão presentes.

No que diz respeito ao $\nu(\text{CH})$ espera-se encontrar 8 bandas relacionadas a Met no complexo. Os valores calculados pelo DFT e corrigidos para elas são: 3048 , 3044 , 2988 , 2970 , 2943 , 2940 , 2895 e 2877 cm^{-1} . Estas podem ser correlacionadas às bandas encontradas no espectro experimental em 3060 , 3056 , 2993 e 2960 cm^{-1} e no espectro experimental deconvoluído em 3160 , 3090 , 3060 , 3020 , 3000 , 2962 , 2926 e 2867 cm^{-1} . Os cálculos DFT concordam bem com os valores experimentais descobertos.

Modos vibracionais $\nu(\text{C=O})$

A banda C=O encontra-se por volta de 1600 tanto no espectro do complexo, quanto no espectro do ligante. Nos espectros calculados corrigidos, pode-se encontrá-la para a Met em 1648 cm^{-1} e para o complexo em 1684 cm^{-1} , ambas com baixa atividade. Esta não é vista no espectro experimental, nem na segunda derivada do espectro.

No complexo $[\text{Al}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ o $\nu(\text{C=O})$ é assinalado no espectro Raman em 1741 cm^{-1} [7.12].

A banda de absorção do grupo carbonila é localizada na região de 1700 a 1500 cm^{-1} . Comumente, encontrando-se numa região de energia maior que as bandas de absorção dos modos de deformação de HNH .

No complexo em questão, o $\nu(\text{C=O})$ encontra-se em uma região de energia maior que a $\delta(\text{HNH})$.

Em solução não é esperada a complexação através dos dois oxigênios do carboxilato, o que pode acontecer apenas na formação de complexos no estado sólido.

Se a ligação entre o alumínio e a Met fosse através dos dois oxigênios do carboxilato, haveria a formação de uma estrutura de ressonância neste grupo com os dois oxigênios dividindo a densidade eletrônica, desta forma, a ligação C=O se tornaria mais fraca e o estiramento C=O seria encontrado em número de onda menor e não maior, como ocorre no complexo. No $[\text{Al}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ o $\nu(\text{C}=\text{O})$ é 36 cm^{-1} maior que na Met.

Modos vibracionais $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CO})$ e $\nu(\text{CC})$

Os estiramentos CN, CO e CC apresentam uma mistura física significativa das coordenadas internas, em geral, são vistos como modos acoplados. Para o complexo $[\text{Al}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ estes modos vibracionais são encontrados entre 1150 e 820 cm^{-1} e possuem forte grau de acoplamento, as atribuições podem ser notadas na tabela 7.3. No espectro experimental deconvoluído estes modos estão acoplados, aparecendo o $\nu(\text{CN})$ em 985 cm^{-1} , os $\nu(\text{CO})$ em 1115 e 1076 cm^{-1} e os $\nu(\text{CC})$ em 1115 , 1035 e 1008 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{CS})$ e $\delta(\text{CS})$

Estudo indica que na faixa de 705 a 570 cm^{-1} podem ser visualizados $\nu(\text{CS})$ [7.24]. A partir dos espectros calculados corrigidos nota-se que os estiramentos estão localizados no complexo em 681 , 617 e 596 cm^{-1} e no ligante em 674 , 627 e 602 cm^{-1} , logo se percebe que o posicionamento das bandas está na faixa apontada. No espectro experimental do complexo vê-se as bandas em 620 e 596 cm^{-1} . Os cálculos DFT concordam bem com os valores experimentais encontrados.

No espectro calculado corrigido do complexo e no experimental observa-se ainda a $\delta(\text{CS})$ em 325 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\delta(\text{HCH})$ e $\delta(\text{HNH})$

As deformações dos grupos HNH e HCH possuem números de onda parecidos e geralmente aparecem como modos acoplados, entretanto, é possível diferenciar a maioria dos tipos de deformações de cada grupo em tesoura, em wagg, em twist e em rotação, apesar do forte grau de acoplamento.

No espectro calculado corrigido $[\text{Al}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ percebe-se em 1351 e 1341 cm^{-1} a presença de $\delta(\text{CH})$ acopladas, em que não se consegue diferenciar o tipo de deformação existente.

Na maioria dos modos normais, as $\delta(\text{HCH})$ e as $\delta(\text{HNH})$ apresentam-se com alto grau de acoplamento.

No complexo há as atribuições das $\delta(\text{CH})$, das $\delta(\text{HCH})$ e das $\delta(\text{CH})(\text{CH}_3)$. Cita-se do espectro experimental deconvoluído, algumas bandas em 1177 e 1153 cm^{-1} da $\delta(\text{CH})$, em 1274 cm^{-1} do $\delta(\text{HCH})\text{twist}$, em 1251 cm^{-1} do $\omega(\text{HCH})$ e em 1217 cm^{-1} do $\rho(\text{CH}_2)$, em 1008 cm^{-1} do $\omega(\text{CH})(\text{CH}_3)$ e em 985 cm^{-1} da $\rho(\text{CH}_3)$.

Em respeito as $\delta(\text{HNH})$ no espectro experimental deconvoluído observam-se a $\delta(\text{HNH})\text{sciss}$ em 1557 cm^{-1} , o $\omega(\text{HNH})$ em 1177 cm^{-1} , a $\delta(\text{HNH})\text{twist}$ em 1008 cm^{-1} e a $\rho(\text{NH}_2)$ em 392 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\delta(\text{HOH})$

As deformações dos grupos HOH encontram-se em sua maioria como modos acoplados. No espectro experimental do complexo observa-se apenas as atribuições de $\delta(\text{HOH})\text{sciss}$, $\delta(\text{HOH})\text{twist}$ e $\tau(\text{H}_2\text{O})$. Os modos $\omega(\text{HOH})$ e $\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ são encontrados no espectro calculado. Cita-se os números de onda do espectro experimental em 1658 cm^{-1} da $\delta(\text{HOH})\text{sciss}$, em 413 cm^{-1} da $\delta(\text{HOH})\text{twist}$ e em 107 cm^{-1} da $\tau(\text{H}_2\text{O})$.

Modos vibracionais do esqueleto estrutural $\text{Al}(\text{O})_4\text{ON}$

A identificação dos modos vibracionais das ligações entre o metal e o ligante não é trivial, pois há uma grande mistura de diferentes coordenadas internas que participam na definição do modo normal. Com o objetivo de avaliar os modos normais abaixo de 600 cm^{-1} , descrevem-se as mais exatas atribuições capazes de se concluir estritamente por meio do estudo das geometrias distorcidas dos modos normais expostos pelo *ab initio*, procedimento DFT: B3LYP/6-311G, identificando-se os modos normais através dos comprimentos de ligação e ângulos de ligação que sofreram a maior participação nos determinados números de onda.

Na figura 7.17, observa-se as geometrias distorcidas de alguns modos normais do complexo $[\text{Al}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ com seus vetores de deslocamento. As figuras foram capturadas usando-se o programa Chemcraft [7.25].

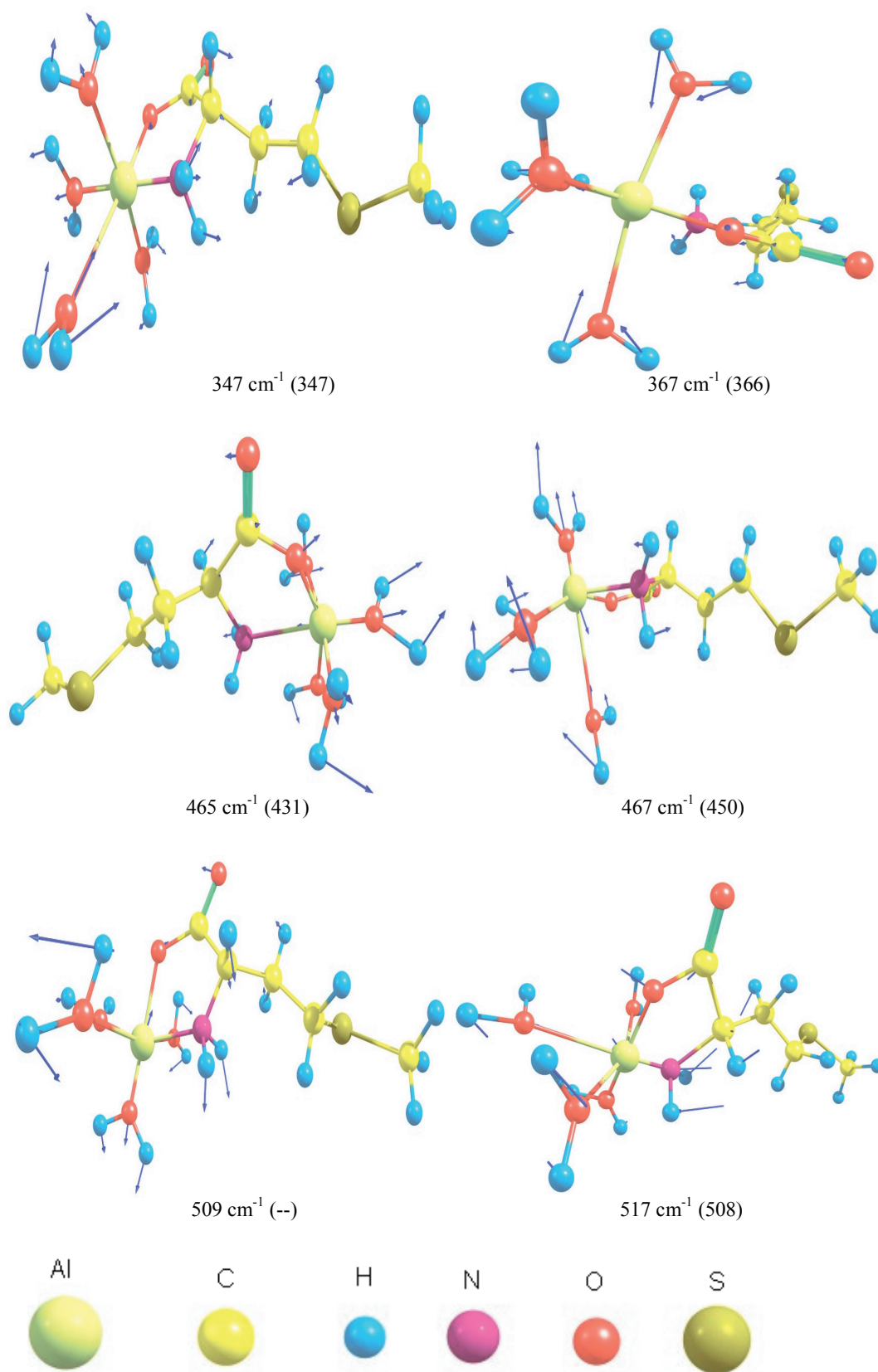


Figura 7.17 - Geometrias distorcidas de alguns modos normais do complexo $[\text{Al}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ com seus vetores de deslocamento.

No complexo, sugere-se que o ligante atue como bidentado por meio dos átomos de oxigênio do carboxilato e de nitrogênio da amina. A coordenação das aas pelos grupos -COO e -NH_2 é relatada para diversos metais em complexos, tanto no estado sólido quanto em solução [7.12, 7.26 - 7.30].

Pesquisa indica que a ligação entre metais e oxigênio é discernida principalmente pela atribuição de estiramento [7.24].

A ligação entre o íon alumínio e o oxigênio no complexo foi atribuída à banda em 347 cm^{-1} no espectro experimental, que corresponde a 334 cm^{-1} no espectro calculado corrigido, sendo responsável pelo modo vibracional $\nu(\text{O-Al})$. Somando-se a esta, no espectro calculado corrigido, há ainda o oscilador duplo $\nu(\text{O-Al-OH}_2)$ em 489 cm^{-1} .

A ligação entre metais(III) e nitrogênio é vista por bandas de absorção fraca na região por volta de 585 e 413 cm^{-1} [7.24]. No espectro calculado corrigido do AlMet, o número de onda 497 cm^{-1} está presente, representando o $\nu(\text{H}_2\text{N-Al-OH}_2)$, que é visto no espectro experimental em 508 cm^{-1} .

No que diz respeito à interação entre o íon metálico e a água coordenada, nota-se no espectro experimental do complexo as bandas 293 , 366 e 450 cm^{-1} , que correspondem aos modos vibracionais de estiramentos $\nu(\text{Al-OH}_2)$, $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-OH}_2)$ e $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-OH}_2)$. No espectro calculado corrigido as bandas estão em 306 , 353 e 449 cm^{-1} .

Por meio do espectro calculado e de sua análise, é possível saber os números de onda dos modos vibracionais envolvendo o íon metálico. A partir da correção dos números de onda calculados pelo fator $0,9613$, os números e os modos localizam-se em 306 cm^{-1} do $\nu(\text{Al-OH}_2) + \delta(\text{H}_2\text{N-Al})$, em 334 cm^{-1} do $\nu(\text{O-Al}) + \nu(\text{H}_2\text{N-Al}) + \nu(\text{Al-OH}_2)$, em 353 cm^{-1} do $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-OH}_2) + \delta(\text{Al-OH}_2) + \delta(\text{Al-O})$, em 447 cm^{-1} do $\nu(\text{Al-OH}_2) + \nu(\text{Al-NH}_2) + \delta(\text{Al-OH}_2) + \delta(\text{Al-O})$, em 449 cm^{-1} do $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-OH}_2)$, em 489 cm^{-1} do $\nu(\text{O-Al-OH}_2)$ e em 497 cm^{-1} do $\nu(\text{H}_2\text{N-Al-OH}_2)$. Estes sugerem a concordância com o modo de coordenação proposto. As bandas mencionadas não foram encontradas no espectro do ligante.

A apreciação da atribuição vibracional mostrou elevado grau de acoplamento para todos os modos Metal-Ligante.

Modos vibracionais de torção

Os modos de torção do complexo podem ser notados na região de 200 a 15 cm^{-1} no espectro calculado. No espectro experimental estes não são visualizados, no entanto, na segunda derivada do espectro observa-se a torção em 158 e 100 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(-\text{COOH})$ e $\delta(\text{OH})(-\text{COOH})$ do ligante

No complexo ocorre à formação de novas ligações pelos grupos $-\text{COO}$ e $-\text{NH}_2$. No ligante, o oxigênio do carboxilato que funciona como sítio de coordenação é aquele que possuía o grupo $-\text{OH}$, que sofre desprotonação perdendo o hidrogênio e, assim, possibilita a interação através do oxigênio.

No espectro experimental do ligante em solução estão presentes as atribuições da $\delta(\text{OH})(-\text{COOH})$ em 1249 cm^{-1} e do $\nu(\text{OH})(-\text{COOH})$ em 3482 cm^{-1} , entretanto, no complexo, estas não são encontradas. No espectro calculado corrigido do ligante estas se encontram, respectivamente, em 1243 e 3481 cm^{-1} . No espectro calculado corrigido constam ainda outras $\delta(\text{OH})(-\text{COOH})$ em 1044, 1281 e 1319 cm^{-1} . No espectro experimental do ligante sólido, como este está sob a forma de zwitterion o grupo carboxila está desprotonado e as bandas de $-\text{OH}$ não podem ser vistas.

7.2 Estudo Estrutural e Espectral do Cátion Complexo $[\text{Al}(\text{Cis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ através da Espectroscopia Raman e Cálculos *Ab initio* (DFT: B3LYP/6-311G)

Geometria Estrutural

Na tabela 7.4 e na tabela 7.5, observam-se os parâmetros geométricos calculados pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G para a Cis e para o complexo, sendo apresentados na primeira tabela os comprimentos de ligação em Å e, na segunda, os ângulos de ligação em graus.

Tabela 7.4 – Parâmetros geométricos calculados (comprimentos de ligação em Å) pelo procedimento DFT:B3LYP/6-311G para o complexo $[\text{Al}(\text{Cis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ e para o ligante cisteína

Comprimento de ligação	$[\text{Al}(\text{Cis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	Cis	Literatura [7.18 - 7.21]	Comprimento de ligação	$[\text{Al}(\text{Cis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	Cis	Literatura [7.18 - 7.21]
Al-O(10)	1,814	-	*	N-H(12)	1,025	1,013	1,05 Å
Al-O(15)	1,986	-	*	N-H(13)	1,028	1,011	1,05 Å
Al-O(16)	1,965	-	*	C(1)-H(2)	1,097	1,093	1,09 Å
Al-O(17)	1,994	-	*	C(3)-H(5)	1,092	1,092	1,09 Å
Al-O(18)	1,952	-	*	C(3)-H(6)	1,092	1,090	1,09 Å
Al-N	2,043	-	*	O(15)-H(19)	0,976	-	0,96 Å
C(4)-O(10)	1,374	1,378	1,29 Å	O(15)-H(20)	0,983	-	0,96 Å
C(4)-O(11)	1,217	1,236	1,25 Å	O(16)-H(25)	0,975	-	0,96 Å
C(1)-C(4)	1,546	1,527	1,50 Å	O(16)-H(26)	0,985	-	0,96 Å
C(1)-C(3)	1,529	1,528	1,50 Å	O(17)-H(21)	0,979	-	0,96 Å
C(1)-N	1,558	1,466	1,42 Å	O(17)-H(22)	0,977	-	0,96 Å
C(3)-S	1,909	1,902	*	O(18)-H(23)	0,976	-	0,96 Å
S-H(8)	1,380	1,378	*	O(18)-H(24)	0,978	-	0,96 Å

Tabela 7.5 - Parâmetros geométricos calculados (ângulos de ligação em graus) pelo procedimento DFT:B3LYP/6-311G para o complexo $[\text{Al}(\text{Cis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ e para o ligante cisteína

Ângulos de ligação	$[\text{Al}(\text{Cis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	Cis	Ângulos de ligação	$[\text{Al}(\text{Cis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	Cis
O(15)-Al-O(16)	92,18	-	Al-O(10)-C(4)	120,76	-
O(15)-Al-O(17)	171,26	-	O(10)-C(4)-C(1)	111,83	-
O(15)-Al-O(18)	89,08	-	O(10)-C(4)-O(11)	124,26	122,14
O(16)-Al-O(18)	93,821	-	C(4)-C(1)-N	106,56	110,58
O(17)-Al-O(18)	83,70	-	C(4)-C(1)-C(3)	113,65	111,59
O(10)-Al-O(17)	101,73	-	C(1)-C(3)-S	109,56	113,70
O(10)-Al-O(15)	85,04	-	C(3)-S-H(8)	95,61	96,26
O(10)-Al-O(16)	81,85	-	H(5)-C(3)-H(6)	109,46	109,35
O(10)-Al-O(18)	172,54	-	C(4)-C(1)-H(2)	108,21	107,74
O(10)-Al-N	84,76	-	H(12)-N-H(13)	105,47	113,62
O(16)-Al-N	164,90	-			

Na figura 7.18, observa-se as geometrias estruturais otimizadas do $[\text{Al}(\text{Cis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ e da Cis. A partir da apreciação da figura 7.18 (a) do complexo, nota-se a formação de um anel de cinco membros com o íon metálico alumínio.

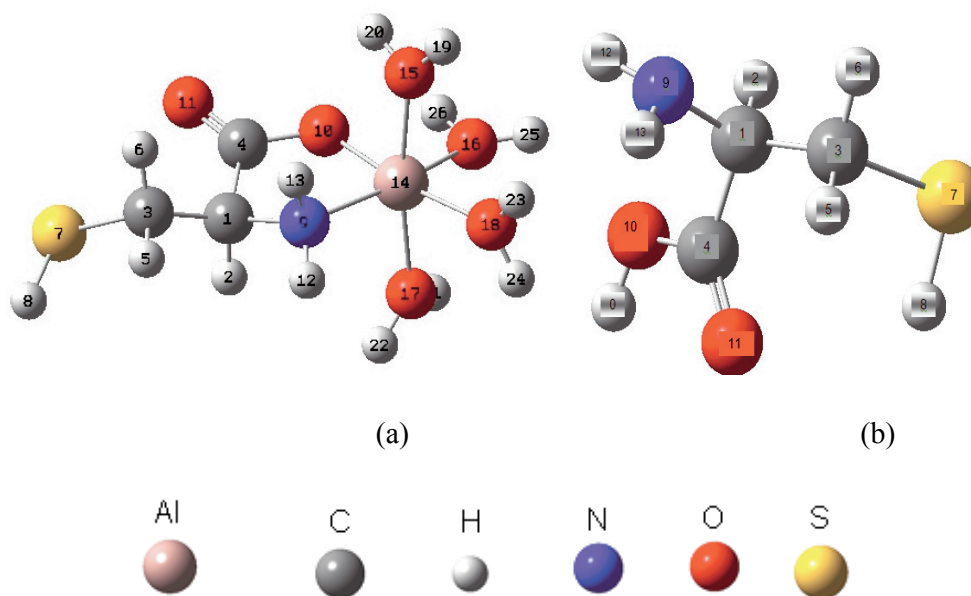


Figura 7.18 – Modelagem molecular do complexo $[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ (a) e do ligante cisteína (b)

Nos cálculos teóricos de parâmetros geométricos considerou-se a Cis com os grupos $-NH_2$ e $-COOH$, de forma análoga a Met.

Comparando-se os ângulos de ligação e os comprimentos de ligação dos átomos ligados na Cis com os dos ligados no complexo há discrepâncias bem pequenas, de modo semelhante ao que ocorreu para a Met.

Os comprimentos de ligação mais discrepantes ao se comparar o ligante e o complexo estão em cor de realce amarela na tabela 7.4 de parâmetros geométricos. Todos os demais comprimentos de ligação apresentam uma diferença menor ou igual a 0,010 Å.

As únicas ligações que superam o valor de diferença são as C(4)-O(11), C(1)-C(4), C(1)-N, N-H(12) e N-H(13), sendo a C(1)-N a que apresenta o maior descordo, de 0,092 Å. As diferenças correspondem a, respectivamente, 1,54 %, 1,24 %, 6,28 %, 1,18 %, e 1,68 %, estando todas abaixo de 7,00 %.

As ligações envolvendo o íon alumínio (III) são com o oxigênio do carboxilato (1,814 Å), com o oxigênio da água coordenada (em média, 1,974 Å) e com o nitrogênio da amina (2,043 Å).

Percebe-se que a ligação Al-O (água coordenada) é aproximadamente 0,16 Å maior do que a Al-O (carboxilato).

Com relação ao esqueleto estrutural, assim como aconteceu com a Met, com a Cis a estrutura também é octaédrica distorcida, como pode ser observado pelos ângulos de ligação em cor de realce amarela dispostos na tabela 7.5.

Os fragmentos planares centrados no Al(III) que definem o octaedro distorcido são O(10)-O(16)-O(18)-N(9), O(10)-O(15)-O(18)-O(17) e N(9)-O(15)-O(16)-O(17). As somas dos ângulos nos planos são, respectivamente, 337,44°, 343,80° e 336,16°.

A energia de estabilização calculada para o complexo $[\text{Al}(\text{Cis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ foi $E(\text{RB} + \text{HF} - \text{LYP}) = -1.269,10 \text{ ua } (E_{\text{H}})/ \text{molécula}$, o que corresponde a $-795,72 \times 10^3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ou $-3.331,39 \times 10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Espectro vibracional

Os espectros Raman do ligante Cis, em solução e no estado sólido, são exibidos, respectivamente, na figura 7.19 e 7.20. Na figura 7.21, observa-se o espectro calculado do ligante, considerando a estrutura no vácuo com os grupos -NH_2 desprotonado e -COOH protonado. Junto a cada espectro do ligante encontra-se a estrutura pertinente do aminoácido.

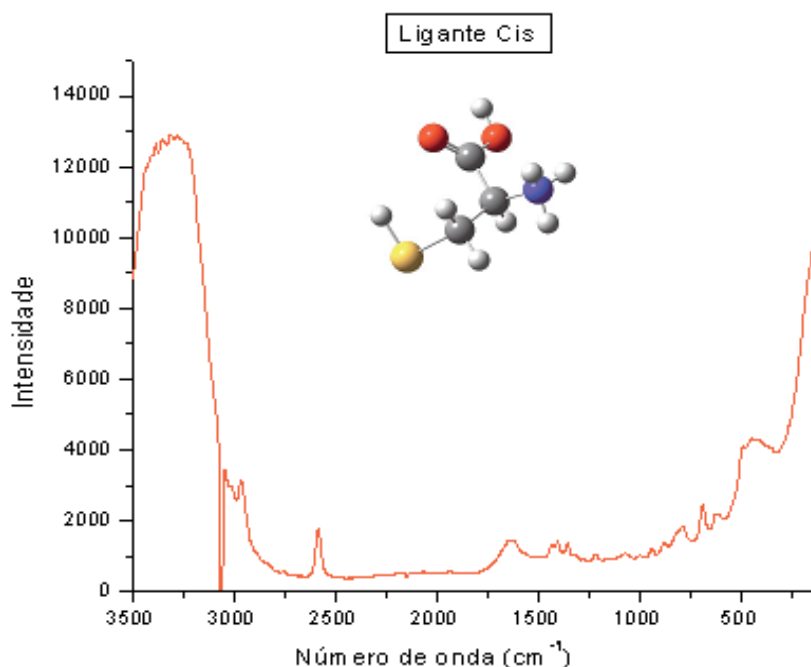


Figura 7.19 – Espectro Raman do ligante cisteína em solução.

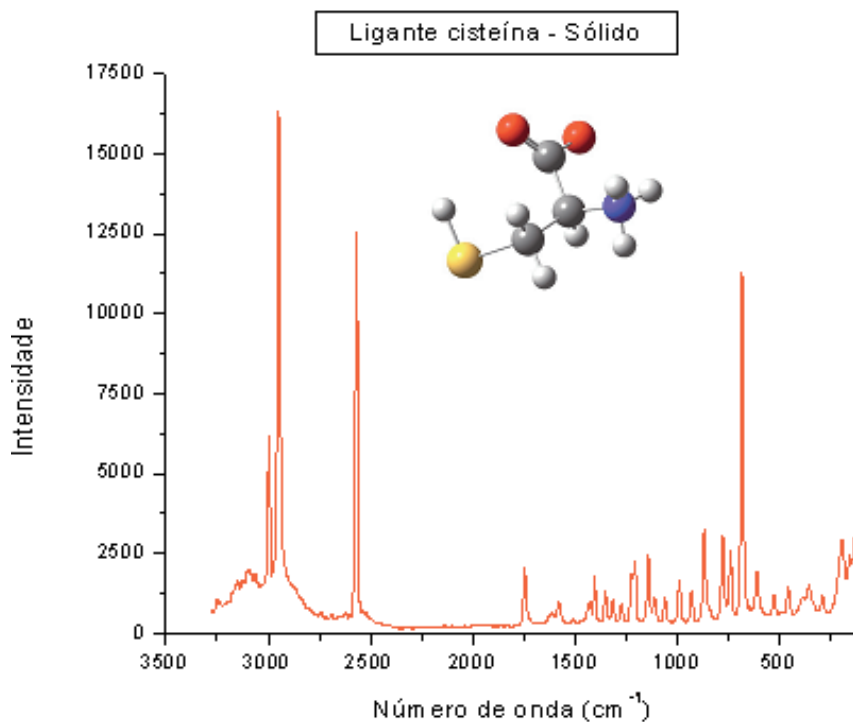


Figura 7.20 - Espectro Raman do ligante cisteína no estado sólido.

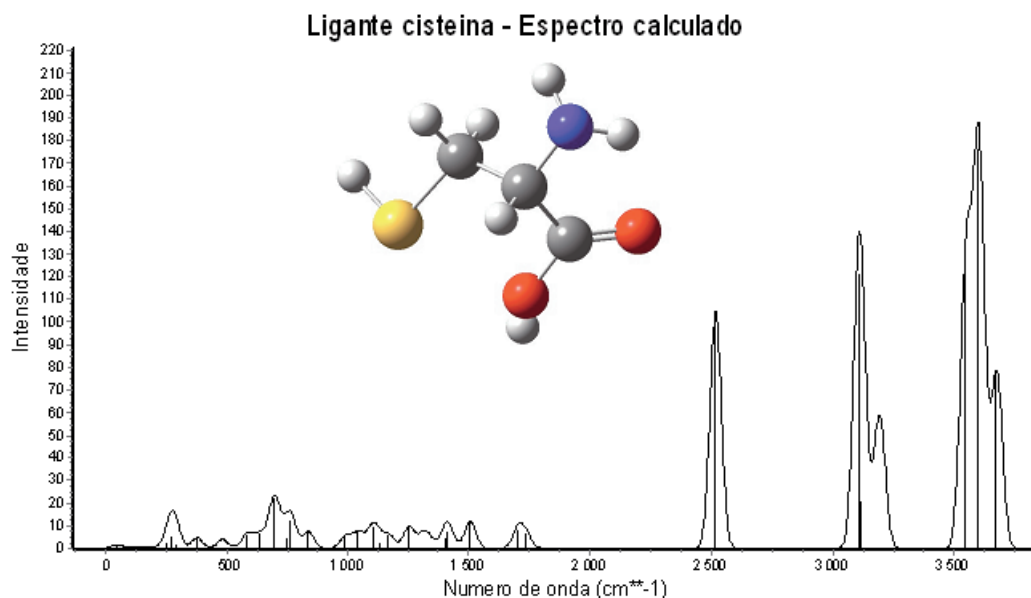


Figura 7.21 - Espectro calculado do ligante cisteína.

Na figura 7.22 observa-se o espectro Raman do sistema binário alumínio e Cis em solução no pH 2,8 na região de 3500 a 100 cm^{-1} . A figura 7.23 ilustra o espectro Raman deconvoluído do sistema binário alumínio e Cis na região de

3500 a 100 cm^{-1} . Na figura 7.24, observa-se o espectro calculado do sistema binário alumínio e Cis.

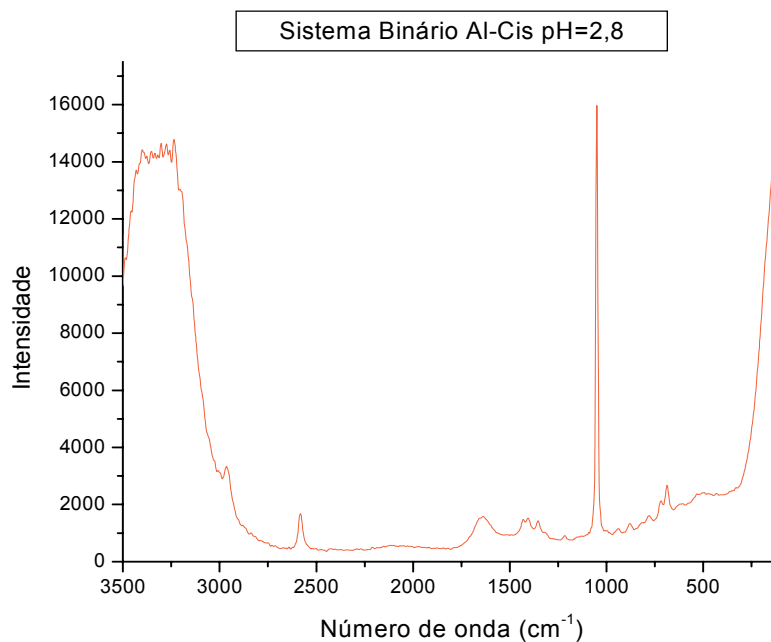


Figura 7.22 - Espectro Raman do sistema binário alumínio e cisteína em solução pH=2,8.

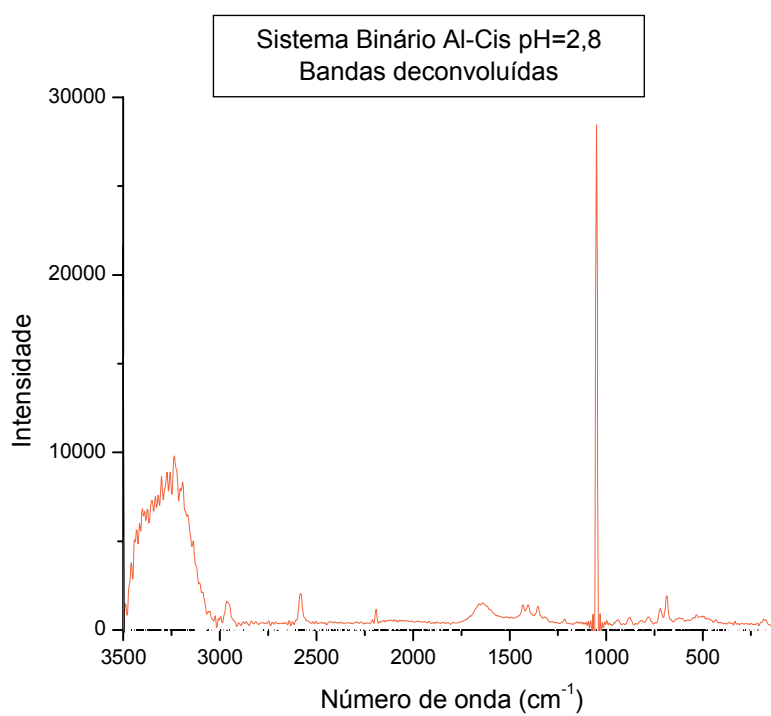


Figura 7.23 - Espectro Raman deconvoluido do sistema binário alumínio e cisteína.

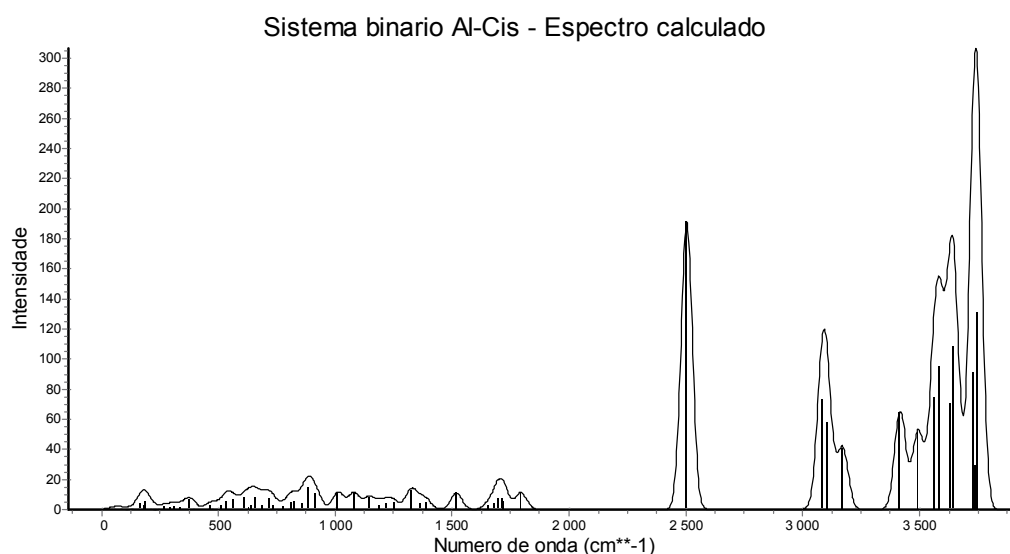


Figura 7.24 - Espectro calculado do sistema binário alumínio e cisteína.

A tabela 7.6 fornece os dados para o complexo dos espectros vibracionais experimentais e calculados pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G, mostrando os números de onda e modos vibracionais.

Tabela 7.6 - Espectro vibracional Raman experimental e calculado DFT:B3LYP/6-311G para o complexo $[\text{Al}(\text{Cis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$

DFT: B3LYP/6-311G Calculado e [Raman]*	DFT × 0,9613	Número de onda Raman	2º derivada (Raman)	Atribuição aproximada
3750[65,31]	3605		3479	$\nu_{\text{as}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3746[131,47]	3601		3452	$\nu_{\text{as}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3741[29,23]	3596		3420	$\nu_{\text{as}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3733[91,20]	3588		3372	$\nu_{\text{as}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3648[108,28]	3507		3320	$\nu_{\text{s}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3637[70,84]	3496	3487; 3488 ^a	3290	$\nu_{\text{s}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3590[95,32]	3451	3458; 3458 ^a	3211	$\nu_{\text{s}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3564[74,92]	3426	3432; 3429 ^a	3179	$\nu_{\text{s}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3495[51,80]	3360	3353; 3358 ^a	3149	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$
3419[64,75]	3287	3275; 3280 ^a	3110	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$
3172[41,01]	3049	3015; 3052 ^a	3067	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})(\text{CH}_2)$
3105[58,05]	2985	2987; 2996 ^a	3014	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})(\text{CH}_2)$
3084[73,15]	2965	2965; 2963 ^a	2982	$\nu(\text{CH})$
2505[191,25]	2408	2580; 2580 ^a	2570	$\nu(\text{SH})$
1795[11,26]	1726		1776	$\nu(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{HOH})_{\text{sciss}}$
1722[5,48]	1655		1750	$\delta(\text{HNNH})_{\text{sciss}} + \delta(\text{HOH})_{\text{sciss}}$
1715[7,06]	1649		1725	$\delta(\text{HNNH})_{\text{sciss}} + \delta(\text{HOH})_{\text{sciss}}$
1701[7,47]	1635		1690	$\delta(\text{HNNH})_{\text{sciss}} + \delta(\text{HOH})_{\text{sciss}}$
1679[4,23]	1614		1574	$\delta(\text{HOH})_{\text{sciss}}$

DFT: B3LYP/6-311G Calculado e [Raman]*	DFT × 0,9613	Número de onda Raman	2° derivada (Raman)	Atribuição aproximada
1656[2,90]	1592		1534	δ(HOH)sciss
1518[11,09]	1459	1430; 1430 ^a	1454	δ(HCH)sciss
1391[4,88]	1337	1355; 1350 ^a	1418	ν(CC) + δ(HNH)twist + δ(HCH)twist
1366[4,36]	1313		1335	ν(CC) + δ(HCH)twist + ω(HNH)
1325[13,12]	1274	1320	1289	ω(HCH) + ω(HNH)
1249[5,13]	1201	1215; 1213 ^a	1241	ω(HCH) + ω(HNH)
1217[4,31]	1170		1173	δ(HCH)twist
1188[3,22]	1142	1150	1144	ν(CO) + δ(HNH)twist + δ(HCH)twist
1145[8,21]	1101		1093	δ(HNH)twist + δ(CH) + δ(HCH)twist
1079[11,25]	1037	940; 940 ^a	1032	ν(CC) + δ(HCH)twist
1012[11,56]	973		977	ρ(CH ₂) + δ(HNH)twist + δ(SH)
916[10,98]	881	880; 878 ^a	898	δ(HCH)twist + δ(SH)
882[14,71]	848		852	ν(CN)
863[3,98]	830	820		ρ(NH ₂) + ρ(CH ₂) + ρ(OH)(H ₂ O)
823[5,44]	791		801	ω(HOH) + ρ(OH)(H ₂ O)
812[4,55]	781	780; 780 ^a		ω(HOH) + ρ(OH)(H ₂ O)
804[0,69]	773			ρ(NH ₂) + ρ(CH ₂) + ρ(OH)(H ₂ O)
778[2,49]	748			ρ(OH)(H ₂ O)
755[0,35]	726	721 ^a	736	ρ(NH ₂) + ω(HOH)
735[3,20]	707		707	ρ(CH ₂) + ρ(NH ₂) + δ(SH)
715[7,59]	687	685; 687 ^a		ν(CS) + ρ(CH ₂) + δ(SH)
690[3,66]	663		664	ω(HOH) + ρ(OH)(H ₂ O)
659[8,36]	633			ω(HOH) + ρ(OH)(H ₂ O) + ρ(NH ₂)
644[3,14]	619	620		δ acopladas
632[1,52]	608			ω(HOH) + ρ(OH)(H ₂ O) + ρ(NH ₂)
611[8,20]	587		591	ρ(OH)(H ₂ O) + δ(anel)
560[6,42]	538	533	563	ω(HOH) + ρ(OH)(H ₂ O)
537[5,56]	516	516	512	ν(H ₂ N-Al-OH ₂) + ρ(OH)(H ₂ O)
516[3,59]	496	494		ν(O-Al-OH ₂)
479[1,08]	460	469	473	ν(Al-OH ₂) + ρ(OH)(H ₂ O) + δ(HOH)twist
464[3,24]	446		447	δ(HOH)twist
462[0,58]	444	430	414	δ acopladas
394[0,61]	379			ρ(NH ₂) + distorção angular (anel)
377[6,69]	362	345	346	ν(Al-OH ₂)
340[1,88]	327	332		δ(HOH)twist
335[0,46]	322			ν(Al-OH ₂) + δ(HOH)twist
312[2,06]	300		300	distorção angular (anel) + δ(HOH)twist
294[1,51]	284			δ(HOH)twist
267[2,17]	257			δ(H ₂ N-Al) + δ(H ₂ O-Al) + δ(O-Al) + δ(HOH)twist
244[0,48]	235		241	τ
230[0,38]	221			δ(Al-OH ₂) + ρ(OH)(H ₂ O)
226[0,19]	217			τ
213[0,64]	205			δ(Al-OH ₂) + ρ(OH)(H ₂ O)
189[5,37]	182	183 ^a		τ
185[3,01]	178			τ
168[4,36]	161			τ
163[0,77]	157			τ(H ₂ O)
137[0,62]	132		140	τ
131[0,41]	126		118	δ(Al-OH ₂) + ρ(OH)(H ₂ O)

DFT: B3LYP/6-311G Calculado e [Raman]*	DFT × 0,9613	Número de onda Raman	2º derivada (Raman)	Atribuição aproximada
108[0,14]	104	104 ^a		$\tau(\text{H}_2\text{O})$
88[1,19]	85			τ
58[0,99]	56			τ
42[0,64]	40			τ

OBS.: Entre colchetes [Raman]* estão as atividades calculadas em $\text{Å}^4\text{amu}$.

(a): Bandas de deconvolução.

Os valores experimentais e calculados dos espectros apresentaram boa concordância.

As comparações e as atribuições aproximadas dos números de onda dos espectros calculados e experimentais do complexo e do ligante encontram-se nos anexos na tabela A.6.

Os modos normais $3n - 6 = 72$ do $[\text{Al}(\text{Cis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ podem ser subdivididos em: estiramentos 26 (Incluindo coordenadas de redundância), 83 deformações (Incluindo coordenadas de redundância) e 11 torsões (Incluindo coordenadas de redundância). Com exceção dos estiramentos O-H, N-H, C-H e S-H na região $3500 - 2400 \text{ cm}^{-1}$, os demais estiramentos podem ser encontrados como modos acoplados, incluindo o $\nu(\text{CN})$, que possui outras coordenadas internas descrevendo o movimento vibracional como $\delta(\text{HCH})\text{twist}$.

Bandas sobrepostas são aguardadas no espectro vibracional, logo, com o objetivo de auxiliar na caracterização das bandas, usou-se a análise de deconvolução e o cálculo da segunda derivada de algumas regiões do espectro.

A figura A.3, encontrada nos anexos, mostra a segunda derivada do espectro Raman para o sistema binário.

Subtração manual dos espectros da água bidestilada e da solução de nitrato de alumínio

Através da subtração manual do espectro da água bidestilada dos espectros do ligante e do complexo e da subtração manual do espectro da solução de nitrato de alumínio dos espectros do complexo, atribuiu-se à água presente em solução, no espectro experimental do complexo as bandas 1050 , 1400 e 1640 cm^{-1} . No espectro experimental deconvoluído do complexo as bandas 1050 , 1400 , 1640 , 3235 , 3250 , 3300 , 3335 , 3380 e 3410 cm^{-1} . Na segunda derivada do espectro experimental do complexo as bandas 1400 e 3250 cm^{-1} . No espectro experimental do ligante a banda 1640 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, $\nu(\text{NH})$ e $\nu(\text{CH})$

Sabe-se que na região entre 3700 e 3100 cm^{-1} existem diversas bandas características de estiramentos dos grupos $-\text{OH}$ e $-\text{NH}$. O grupo $-\text{OH}$ costuma possuir bandas acopladas com as de $-\text{NH}$ [7.19 - 7.21]. No complexo os estiramentos $-\text{OH}$ e $-\text{NH}$ encontram-se nesta faixa.

Na região de $3800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ a representação vibracional anuncia 13 modos vibracionais (Há oito grupos $-\text{OH}$, um grupo $-\text{NH}_2$, um grupo $-\text{CH}_2$ e um grupo $-\text{CH}$) que subdividem-se como $\Gamma_{\text{OH}} = 8\text{ A}$, $\Gamma_{\text{NH}} = 2\text{ A}$ e $\Gamma_{\text{CH}} = 3\text{ A}$.

Na figura 7.24 do espectro do sistema binário AlCis há mais bandas na região, 3700 a 3100 cm^{-1} do que na figura 7.21 do espectro do ligante puro, indicando a presença de água coordenada no complexo, o que é confirmado a partir dos números de onda calculados corrigidos pelo fator 0,9613 que representam estiramentos em 3605 , 3601 , 3596 , 3588 , 3507 , 3496 , 3451 e 3426 cm^{-1} . No espectro experimental do complexo visualizam-se apenas três bandas, 3487 , 3458 e 3432 cm^{-1} . No espectro experimental deconvoluído do complexo, estas são observadas em 3488 , 3458 e 3429 cm^{-1} . As bandas oferecem boa concordância com os valores calculados.

Estudos indicam que o $\nu(\text{NH})$ tem como atributo duas bandas em torno de 3300 , uma assimétrica e outra simétrica [7.22]. Isto pode ser observado no espectro experimental do complexo, respectivamente, nas bandas 3353 e 3275 cm^{-1} , no espectro experimental deconvoluído do complexo, nas bandas 3358 e 3280 cm^{-1} e no espectro calculado corrigido do complexo, nos valores de 3360 e 3287 cm^{-1} .

Ao se aplicar a relação de Bellamy-Williams para aminas primárias $\nu(a') = 345,5 + 0,876 \nu(a'')$ a banda experimental em 3353 cm^{-1} , obtém-se o valor de 3283 cm^{-1} , que pode ser correlacionado à banda em 3275 cm^{-1} [7.18]. Percebe-se a grande proximidade entre o valor experimental e o oriundo da equação.

Comparativamente, no complexo $[\text{Ni}(\text{Gli})(\text{Gaa})]$, os estiramentos N-H dos grupos $-\text{NH}_2$ são encontrados no espectro de infravermelho em 3385 e 3328 cm^{-1} e em 3172 e 3037 cm^{-1} [7.26].

Em relação à possível dúvida de existir no complexo o grupo $-\text{NH}_3^+$, o grupo $-\text{NH}_3^+$ é responsável por duas bandas entre 1625 e 1560 cm^{-1} e entre 1550 e

1505 cm^{-1} [7.22, 7.24]. Nos espectros experimentais do complexo, estas não são observadas.

Somando-se a isto no espectro experimental do complexo, as bandas correspondentes aos $\nu(\text{NH})$ do grupo NH_2 em 3353 e 3275 cm^{-1} estão presentes.

Em respeito ao $\nu(\text{CH})$ espera-se observar 3 bandas relacionadas a Cis no complexo. Os valores calculados pelo DFT e corrigidos para elas são: 3049, 2985 e 2965 cm^{-1} . Estas podem ser correlacionadas às bandas encontradas no espectro experimental em 3015, 2987 e 2965 cm^{-1} e no espectro experimental deconvoluído em 3052, 2996 e 2963 cm^{-1} . Os cálculos DFT concordam bem com os valores experimentais descobertos.

Modos vibracionais $\nu(\text{C=O})$

Estudo mostrou que para a L-Cis o estiramento C=O encontra-se no espectro de infravermelho em 1573 cm^{-1} [7.31]. No espectro calculado corrigido do ligante está se encontra em 1666 cm^{-1} .

A banda C=O localiza-se por volta de 1700 tanto no espectro do complexo, quanto no espectro do ligante. No espectro calculado corrigido do complexo pode-se encontrá-la em 1726 cm^{-1} com baixa atividade Raman. Esta não é vista no espectro experimental do complexo, nem em sua segunda derivada. Sendo vista apenas no espectro experimental do ligante no estado sólido em 1745 cm^{-1} . A banda de absorção do grupo carbonila é visualizada numa região de energia maior que as bandas de absorção dos modos de deformação de HNH . No complexo, o $\nu(\text{C=O})$ encontra-se em uma região de energia maior que a $\delta(\text{HNH})$.

Se a ligação entre o alumínio e a Cis ocorresse através dos dois oxigênios do carboxilato, haveria a formação de uma estrutura de ressonância e a ligação C=O se tornaria mais fraca e o estiramento C=O seria encontrado em número de onda menor e não maior, como ocorre no complexo. No $[\text{Al}(\text{Cis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ o $\nu(\text{C=O})$ é 60 cm^{-1} maior que na Cis.

Modos vibracionais $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CO})$ e $\nu(\text{CC})$

Os estiramentos CN , CO e CC exibem uma mistura física significativa das coordenadas internas, comumente, são vistos como modos acoplados. Para o complexo $[\text{Al}(\text{Cis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ estes modos vibracionais são encontrados entre 1360 e 840 cm^{-1} e possuem forte grau de acoplamento, as atribuições podem ser notadas

na tabela 7.6. No espectro calculado corrigido estes modos estão acoplados, aparecendo o $\nu(\text{CN})$ em 848 cm^{-1} , o $\nu(\text{CO})$ em 1142 cm^{-1} e os $\nu(\text{CC})$ em 1337 , 1313 e 1037 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{CS})$

Estudo indica que na faixa de 705 a 570 cm^{-1} podem ser visualizados $\nu(\text{CS})$ [7.24]. A partir da observação do espectro calculado corrigido e do espectro experimental deconvoluído do complexo localiza-se o estiramento em 687 cm^{-1} em ambos os espectros, logo se percebe que o posicionamento das bandas está na faixa sugerida e que os cálculos DFT concordam bem com o valor experimental encontrado.

Modos vibracionais $\delta(\text{HCH})$ e $\delta(\text{HNH})$

As deformações dos grupos HNH e HCH possuem números de onda semelhantes e comumente aparecem como modos acoplados, entretanto, é possível diferenciar a maioria dos tipos de deformações de cada grupo em tesoura, em wagg, em twist e em rotação, apesar do forte grau de acoplamento.

No espectro calculado corrigido $[\text{Al}(\text{Cis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ percebe-se em 619 e 444 cm^{-1} δ acopladas, em que não se consegue diferenciar bem os tipos de deformações. No espectro experimental do complexo estas bandas são vistas em 620 e 430 cm^{-1} .

Na maioria dos modos normais, as $\delta(\text{HCH})$ e as $\delta(\text{HNH})$ apresentam-se com alto grau de acoplamento.

No cátion complexo há as atribuições das $\delta(\text{CH})$ e das $\delta(\text{HCH})$. Menciona-se do espectro experimental deconvoluído, algumas bandas em 878 e 940 cm^{-1} do $\delta(\text{HCH})\text{twist}$, em 1213 cm^{-1} do $\omega(\text{HCH})$, em 687 cm^{-1} da $\rho(\text{CH}_2)$ e em 1430 cm^{-1} do $\delta(\text{HCH})\text{sciss}$.

No que tange as $\delta(\text{HNH})$ no espectro experimental deconvoluído vê-se o $\omega(\text{HNH})$ em 1213 cm^{-1} , a $\delta(\text{HNH})\text{twist}$ em 1350 cm^{-1} e a $\rho(\text{NH}_2)$ em 721 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\delta(\text{HOH})$

As deformações dos grupos HOH localizam-se em sua maioria como modos acoplados. No espectro experimental do complexo observa-se apenas as atribuições de $\delta(\text{HOH})\text{twist}$, $\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ e $\tau(\text{H}_2\text{O})$. Os modos $\omega(\text{HOH})$ e $\delta(\text{HOH})\text{sciss}$ são encontrados no espectro calculado. Cita-se os números de onda

do espectro experimental em 780 cm^{-1} da $\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, em 332 cm^{-1} da $\delta(\text{HOH})_{\text{twist}}$ e em 104 cm^{-1} da $\tau(\text{H}_2\text{O})$.

Modos vibracionais do esqueleto estrutural $\text{Al}(\text{O})_4\text{ON}$

De modo análogo ao que foi feito para o complexo $[\text{Al}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, no $[\text{Al}(\text{Cis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ também descrevem-se as mais adequadas atribuições concluídas estritamente por meio do estudo das geometrias distorcidas dos modos normais expostos pelo *ab initio* procedimento DFT: B3LYP/6-311G.

Na figura 7.25 vê-se as geometrias distorcidas de alguns modos normais do complexo $[\text{Al}(\text{Cis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ com seus vetores de deslocamento. As figuras foram obtidas usando-se o programa Chemcraft [7.25].

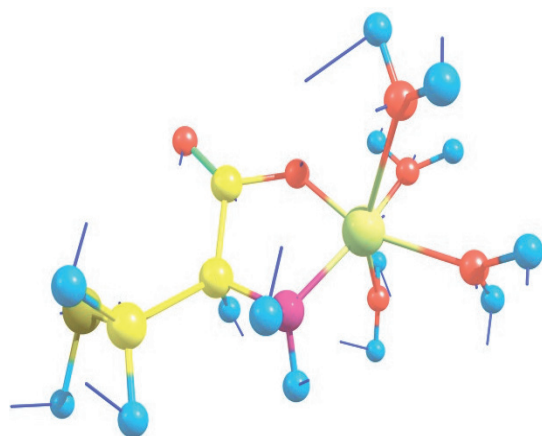
No complexo sugere-se que o ligante atue como bidentado por meio dos átomos de oxigênio do carboxilato ($-\text{COO}-$) e de nitrogênio da amina ($-\text{NH}_2$).

A ligação entre metais e oxigênio é discernida principalmente pela atribuição de estiramento [7.24]. No espectro experimental do complexo em 494 cm^{-1} observa-se o $\nu(\text{O-Al-OH}_2)$ correspondente ao número de onda 496 cm^{-1} no espectro calculado corrigido.

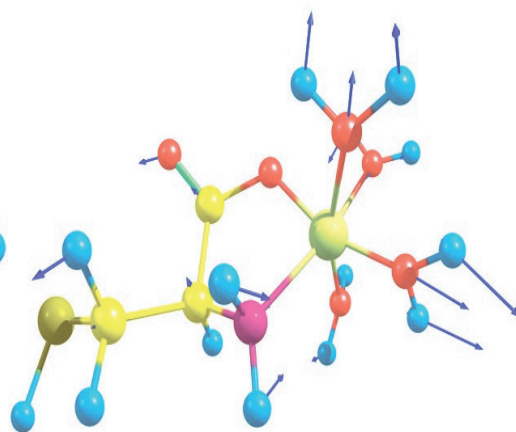
A ligação entre metais (III) e nitrogênio é vista por bandas de absorção fraca na região por volta de 585 e 413 cm^{-1} [7.24]. No espectro experimental e calculado do complexo AlCis existem muitas bandas fracas entre 585 e 350 cm^{-1} .

Tanto no espectro experimental do complexo como no calculado corrigido em 516 cm^{-1} foi atribuído o estiramento do oscilador duplo explícito $\nu(\text{H}_2\text{N-Al-OH}_2)$. O número de onda concorda bem com a faixa dada pelos estudos.

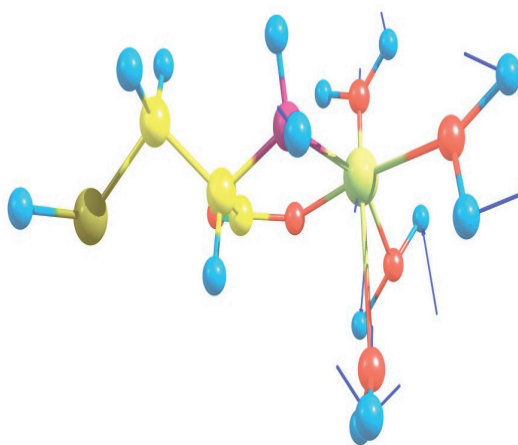
Em relação à interação entre o íon metálico e a água coordenada vê-se no espectro experimental as bandas 345 , 469 , 494 e 516 cm^{-1} que correspondem aos modos vibracionais $\nu(\text{Al-OH}_2)$, $\nu(\text{Al-OH}_2)$, $\nu(\text{O-Al-OH}_2)$ e $\nu(\text{H}_2\text{N-Al-OH}_2)$. No espectro calculado corrigido os números de onda correspondem a 362 , 460 , 496 e 516 cm^{-1} .



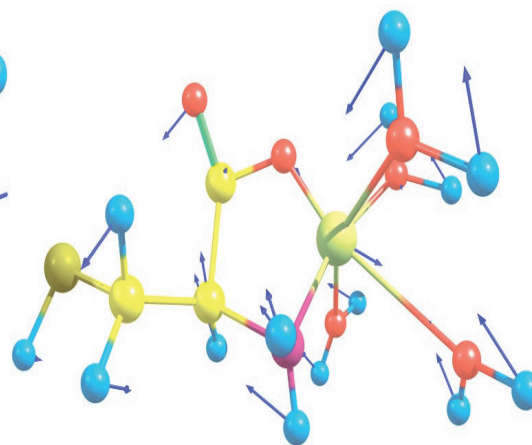
267 cm⁻¹ (--)



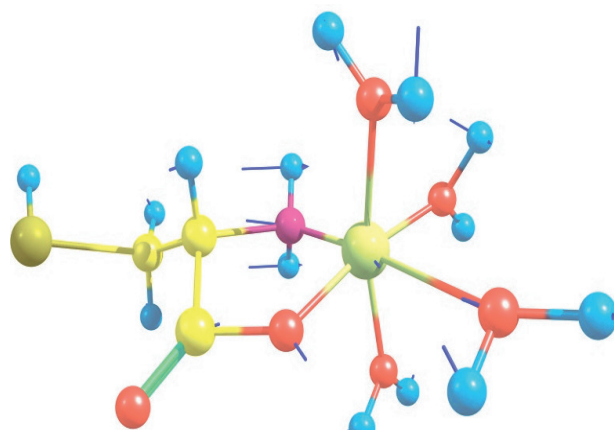
377 cm⁻¹ (345)



479 cm⁻¹ (469)



516 cm⁻¹ (494)



537 cm⁻¹ (516)

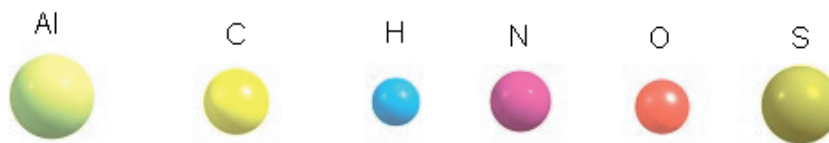


Figura 7.25 - Geometrias distorcidas de alguns modos normais do complexo $[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ com seus vetores de deslocamento.

A partir do espectro calculado e de sua análise é possível saber os números de onda dos modos vibracionais envolvendo o íon metálico. A partir da correção dos números de onda calculados pelo fator 0,9613 os números e os modos localizam-se em 126 , 205 e 221 cm^{-1} da $\delta(Al-OH_2)$, em 257 cm^{-1} das $\delta(H_2N-Al) + \delta(H_2O-Al) + \delta(O-Al)$, em 322 , 362 e 460 cm^{-1} do $\nu(Al-OH_2)$, em 496 cm^{-1} do $\nu(O-Al-OH_2)$ e em 516 cm^{-1} do $\nu(H_2N-Al-OH_2)$. Nota-se que as atribuições vibracionais mostraram forte grau de acoplamento para a maioria dos modos Metal-Ligante.

Modos vibracionais $\nu(SH)$ e $\delta(SH)$

Ainda em relação à coordenação com o íon metálico, não era esperada a complexação através do grupo sulfidril livre, o que foi ratificado pelo não deslocamento da banda que representa o $\nu(SH)$ nos espectros experimentais do ligante e do complexo.

O $\nu(SH)$ se localiza em 2580 cm^{-1} nos espectros experimentais do ligante em solução e do complexo. Sendo também visualizado em 2580 cm^{-1} no espectro experimental deconvoluído do complexo. No espectro experimental do ligante no estado sólido esta se encontra em 2570 cm^{-1} . No espectro calculado corrigido do ligante e do complexo o $\nu(SH)$ está, respectivamente em 2420 e em 2408 cm^{-1} .

Além do estiramento, a $\delta(SH)$ pode ser visualizada tanto no complexo quanto no ligante. Cita-se a presença da $\delta(SH)$ no espectro experimental do ligante no estado sólido, do ligante em solução e do complexo, respectivamente, em 870 , 875 e 880 cm^{-1} . No espectro calculado corrigido do ligante e do complexo a $\delta(SH)$ está, respectivamente em 804 e em 881 cm^{-1} .

Modos vibracionais de torção

Os modos de torção do complexo são visualizados na região de 250 a 40 cm^{-1} no espectro calculado. No espectro experimental deconvoluído do complexo observa-se este modo em 183 cm^{-1} e no espectro da segunda derivada em 140 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(-\text{COOH})$ e $\delta(\text{OH})(-\text{COOH})$ do ligante

No complexo há formação de novas ligações enquanto no ligante, devido a desprotonação, o oxigênio do carboxilato que possuía a ligação do grupo -OH, perde um hidrogênio, pois, funciona como sítio de coordenação.

No espectro experimental do ligante em solução estão presentes as atribuições da $\delta(\text{OH})(-\text{COOH})$ em 1300 cm^{-1} e do $\nu(\text{OH})(-\text{COOH})$ em 3405 cm^{-1} , pela presença da ligação -OH do carboxilato, todavia, no complexo, estas não são encontradas. No espectro calculado corrigido do ligante estes números de onda correspondem a, respectivamente, 1360 , 3465 e 362 cm^{-1} . No espectro calculado consta ainda outra $\delta(\text{OH})(-\text{COOH})$ em 562 cm^{-1} .

7.3 Estudo Estrutural e Espectral do Cátion Complexo $[\text{Al}(\text{Hcis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ através da Espectroscopia Raman e Cálculos *Ab initio* (DFT: B3LYP/6-311G)

Geometria Estrutural

Na tabela 7.7 e na tabela 7.8 visualizam-se os parâmetros geométricos calculados pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G para a Hcis e para o complexo, sendo apresentados na primeira tabela os comprimentos de ligação em Å e na segunda os ângulos de ligação em graus.

Tabela 7.7 – Parâmetros geométricos calculados (comprimentos de ligação em Å) pelo procedimento DFT:B3LYP/6-311G para o complexo $[\text{Al}(\text{Hcis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ e para o ligante homocisteína

Comprimento de ligação	$[\text{Al}(\text{Hcis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	Hcis	Literatura [7.18 - 7.21]	Comprimento de ligação	$[\text{Al}(\text{Hcis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	Hcis	Literatura [7.18 - 7.21]
Al-O(8)	1,811	-	*	N-H(11)	1,023	1,013	1,05 Å
Al-O(13)	1,982	-	*	C(1)-H(2)	1,096	1,090	1,09 Å
Al-O(14)	1,964	-	*	C(3)-H(5)	1,093	1,097	1,09 Å
Al-O(15)	2,000	-	*	C(3)-H(6)	1,093	1,090	1,09 Å
Al-O(16)	1,950	-	*	C(25)-H(26)	1,085	1,087	1,09 Å
Al-N	2,035	-	*	C(25)-H(27)	1,085	1,085	1,09 Å
C(4)-O(8)	1,376	1,383	1,29 Å	O(13)-H(17)	0,970	-	0,96 Å
C(4)-O(9)	1,217	1,232	1,25 Å	O(13)-H(18)	0,978	-	0,96 Å
C(1)-C(4)	1,534	1,522	1,50 Å	O(14)-H(23)	0,967	-	0,96 Å
C(1)-C(3)	1,534	1,553	1,50 Å	O(14)-H(24)	0,979	-	0,96 Å
C(3)-C(25)	1,538	1,526	1,50 Å	O(15)-H(19)	0,974	-	0,96 Å
C(1)-N	1,545	1,460	1,42 Å	O(15)-H(20)	0,973	-	0,96 Å
C(25)-S	1,912	1,915	*	O(16)-H(21)	0,971	-	0,96 Å
S-H(29)	1,384	1,385	*	O(16)-H(22)	0,973	-	0,96 Å
N-H(10)	1,021	1,011	1,05 Å				

Tabela 7.8 - Parâmetros geométricos calculados (ângulos de ligação em graus) pelo procedimento DFT:B3LYP/6-311G para o complexo $[\text{Al}(\text{HCis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ e para o ligante homocisteína

Ângulos de ligação	$[\text{Al}(\text{HCis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	Hcis	Ângulos de ligação	$[\text{Al}(\text{HCis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	Hcis
O(13)-Al-O(14)	92,19	-	O(15)-Al-N	91,18	-
O(13)-Al-O(15)	171,63	-	Al-O(8)-C(4)	120,33	-
O(13)-Al-O(16)	89,38	-	O(8)-C(4)-C(1)	111,71	112,60
O(14)-Al-O(15)	83,85	-	O(8)-C(4)-O(9)	124,22	121,67
O(14)-Al-O(16)	93,37	-	C(4)-C(1)-N	107,71	111,99
O(15)-Al-O(16)	83,51	-	C(4)-C(1)-C(3)	115,15	110,72
O(8)-Al-O(13)	85,40	-	C(1)-C(3)-C(25)	111,62	116,10
O(8)-Al-O(14)	82,36	-	C(3)-C(25)-S	112,69	113,73
O(8)-Al-O(15)	101,31	-	C(25)-S-H(29)	97,11	96,12
O(8)-Al-O(16)	173,12	-	H(5)-C(3)-H(6)	107,83	106,67
O(8)-Al-N	84,65	-	C(4)-C(1)-H(2)	107,86	107,98
O(13)-Al-N	94,44	-	H(10)-N-H(11)	105,15	110,48
O(14)-Al-N	164,89	-			

Na figura 7.26 observa-se as geometrias estruturais otimizadas do $[\text{Al}(\text{HCis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ e da Hcis. A partir da apreciação da figura 7.26 (a) do complexo percebe-se a formação de um anel de cinco membros com o íon metálico.

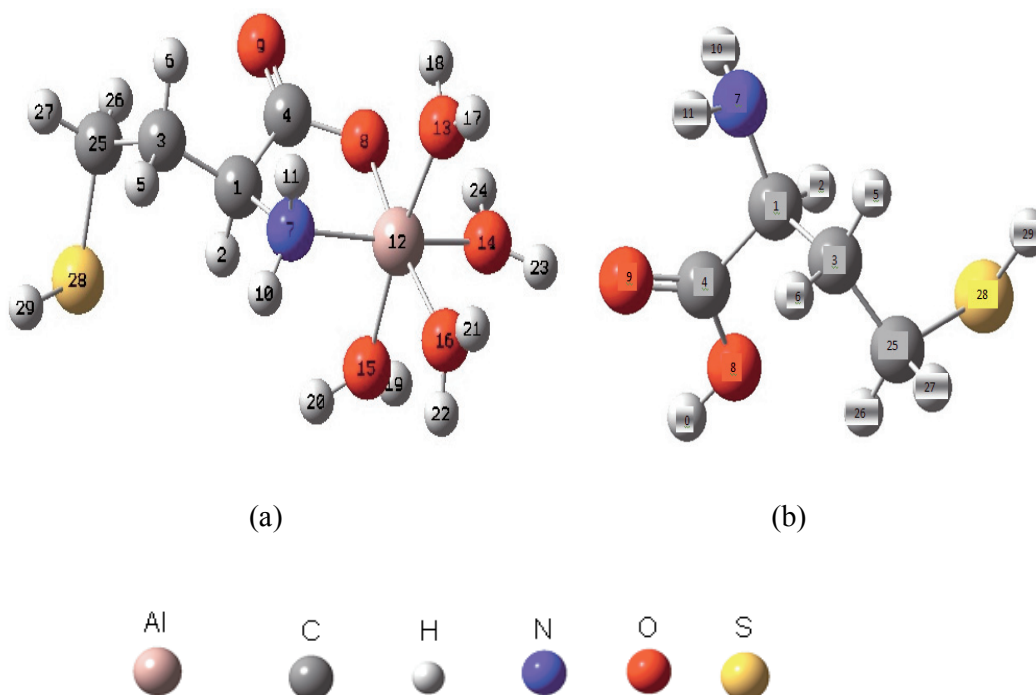


Figura 7.26 - Modelagem molecular do complexo $[\text{Al}(\text{HCis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (a) e do ligante homocisteína (b)

Nos cálculos teóricos de parâmetros geométricos considerou-se a Hcis com os grupos -NH_2 e -COOH , de forma análoga a Met.

Comparando-se os ângulos de ligação e os comprimentos de ligação dos átomos ligados na Hcis com os dos ligados no complexo há discrepâncias ínfimas, com diferenças maiores nos valores dos átomos dos grupos participantes do anel, isto ocorre, devido à formação de novas ligações.

Os comprimentos de ligação mais discrepantes ao se comparar o ligante e o complexo estão em cor de realce amarela na tabela 7.7 de parâmetros geométricos. Todos os demais comprimentos de ligação apresentam uma diferença menor ou igual a 0,010 Å.

As únicas ligações que superam o valor de diferença são as C(4)-O(9), C(1)-C(4), C(1)-C(3), C(3)-C(25) e C(1)-N, sendo a última a que apresenta a maior dissensão, de 0,085 Å. As diferenças correspondem a, respectivamente, 1,22 %, 0,79 %, 1,22 %, 0,79 % e 5,82 %, estando todas abaixo de 6,00 %.

As ligações envolvendo o íon alumínio (III) são com o oxigênio do carboxilato (1,811 Å), com o oxigênio da água coordenada (em média, 1,974 Å) e com o nitrogênio da amina (2,035 Å).

Nota-se que a ligação Al-O (água coordenada) é aproximadamente 0,16 Å maior do que a Al-O (carboxilato), sendo esta diferença idêntica a encontrada para a Cis.

Com relação ao esqueleto estrutural, assim como aconteceu com a Met e a Cis, com a Hcis a estrutura também é octaédrica distorcida, como pode ser observado pelos ângulos de ligação em cor de realce amarela dispostos na tabela 7.8.

Os fragmentos planares centrados no Al(III) que definem o octaedro distorcido são O(8)-O(14)-O(16)-N(7), O(8)-O(13)-O(16)-O(15) e N(7)-O(13)-O(14)-O(15). As somas dos ângulos nos planos são, respectivamente, 338,01°, 344,75° e 336,52°.

A energia de estabilização calculada para o complexo $[\text{Al}(\text{Hcis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ foi $E(\text{RB} + \text{HF} - \text{LYP}) = -1.308,43 \text{ ua } (E_{\text{H}})/\text{molécula}$, o que corresponde a $-820,38 \times 10^3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ou $-3.434,63 \times 10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Espectro vibracional

Os espectros Raman do ligante Hcis em solução e no estado sólido são exibidos, respectivamente, na figura 7.27 e 7.28. Na figura 7.29 observa-se o espectro calculado do ligante. Junto a cada espectro do ligante encontra-se a estrutura pertinente do aminoácido.

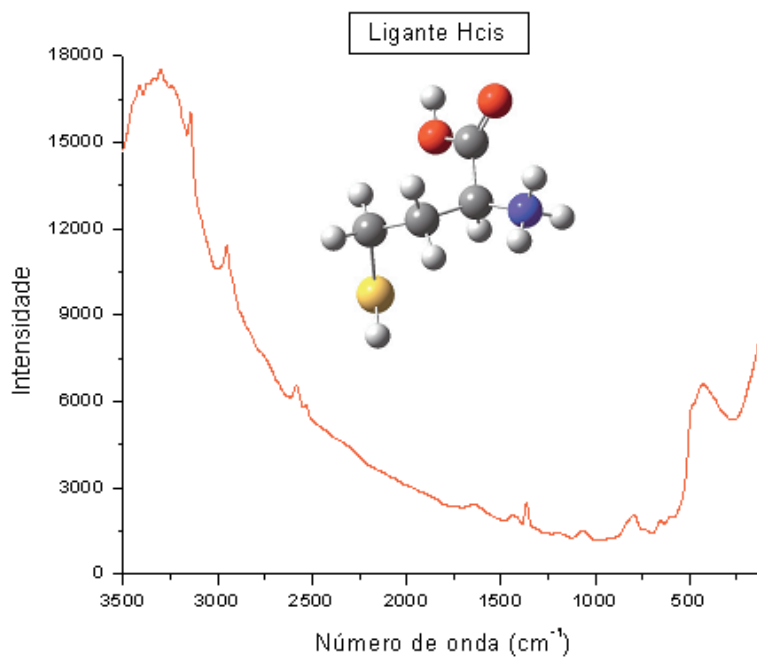


Figura 7.27 – Espectro Raman do ligante homocisteína em solução

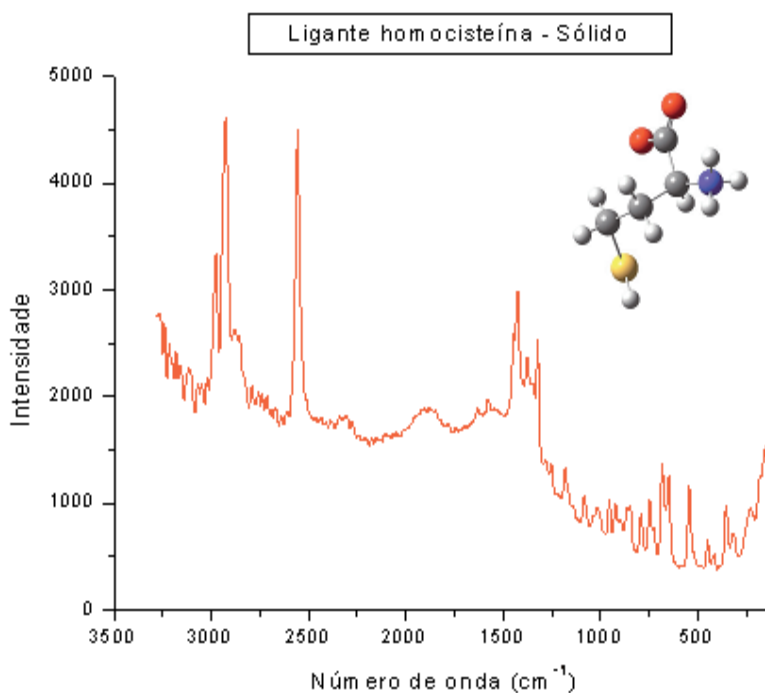


Figura 7.28 - Espectro Raman do ligante homocisteína no estado sólido

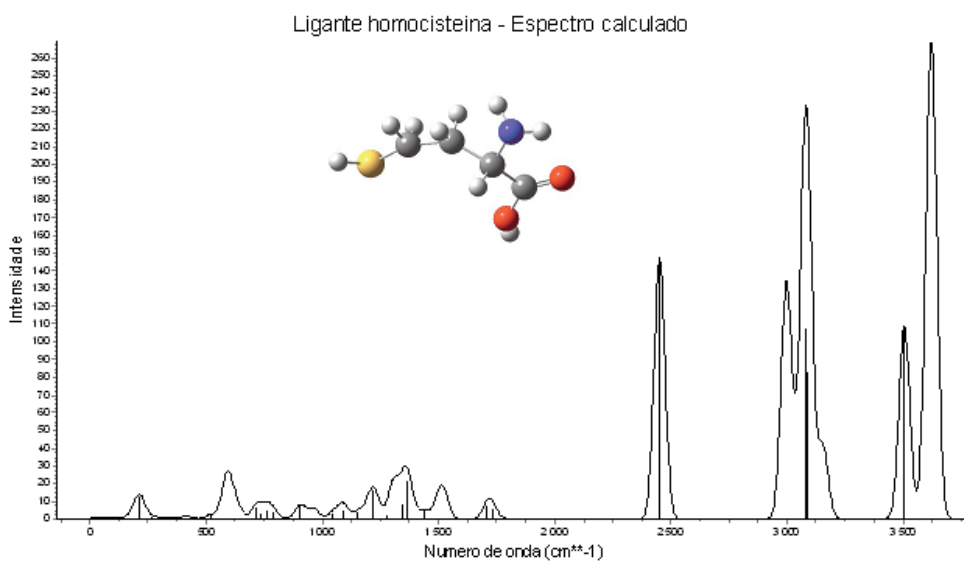


Figura 7.29 - Espectro calculado do ligante homocisteína

Na figura 7.30 observa-se o espectro Raman do sistema binário alumínio e Hcis em solução no pH 2,6 na região de 3500 a 100 cm^{-1} . A figura 7.31 ilustra o espectro Raman deconvoluído do sistema binário alumínio e Hcis na região de 3500 a 100 cm^{-1} . Na figura 7.32 observa-se o espectro calculado do sistema binário alumínio e Hcis.

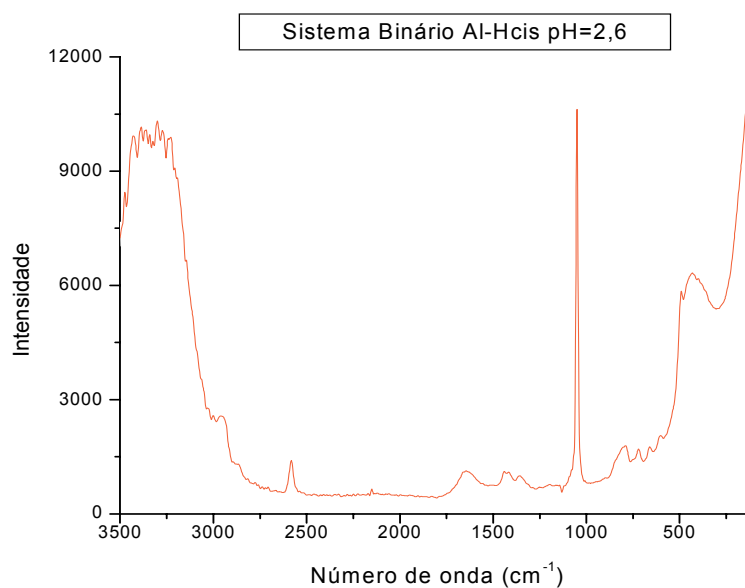


Figura 7.30 - Espectro Raman do sistema binário alumínio e homocisteína em solução
pH=2,6

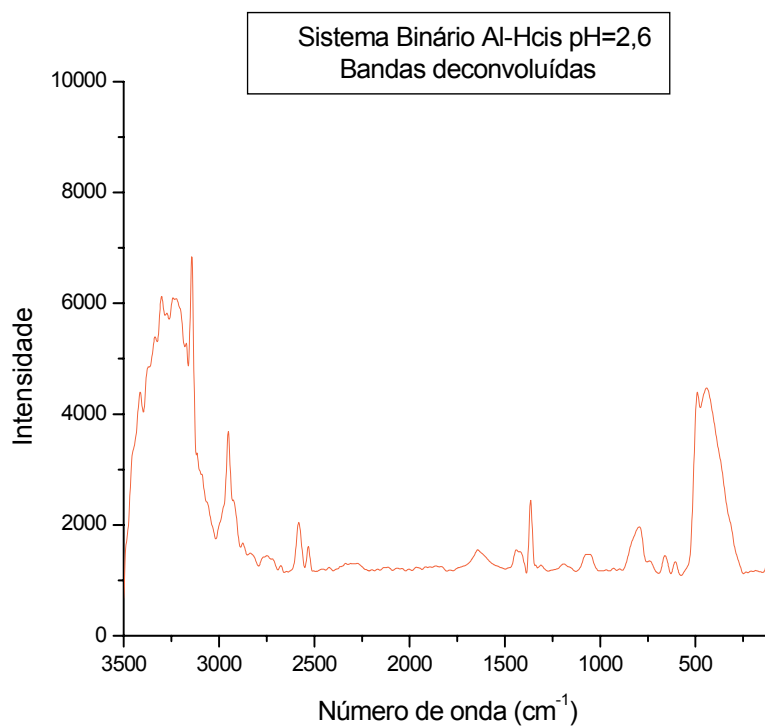


Figura 7.31 - Espectro Raman deconvoluido do sistema binário alumínio e homocisteína

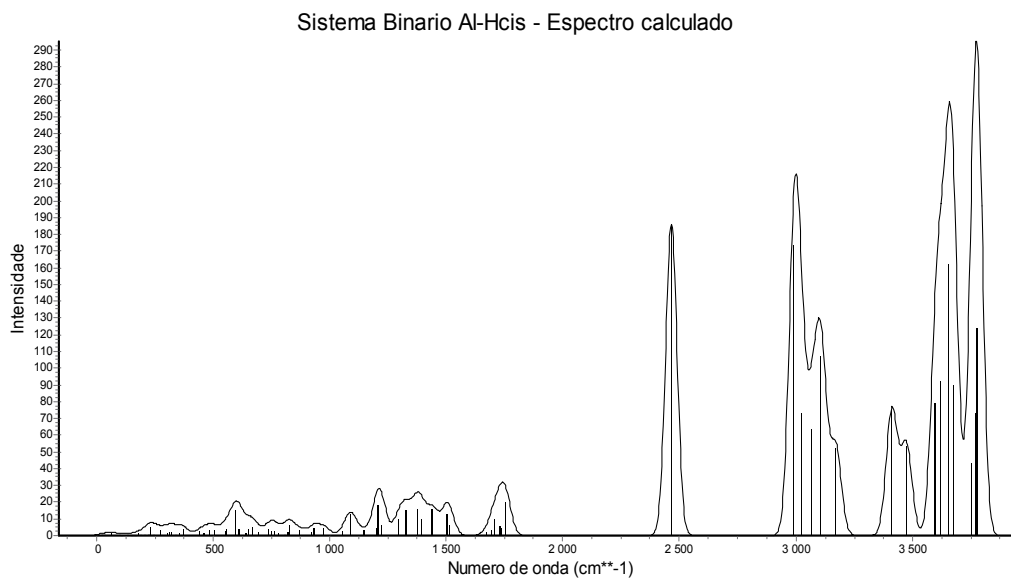


Figura 7.32 - Espectro calculado do sistema binário alumínio e homocisteína

A tabela 7.9 fornece os dados para o complexo dos espectros vibracionais experimentais e calculados pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G, mostrando os números de onda e modos vibracionais.

Tabela 7.9 - Espectro vibracional Raman experimental e calculado DFT:B3LYP/6-311G para o complexo $[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$

DFT: B3LYP/6-311G Calculado e [Raman]*	DFT × 0,9613	Número de onda Raman	2° derivada (Raman)	Atribuição aproximada
3781[71,04]	3635			$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3778[123,54]	3632			$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3769[73,21]	3623			$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3758[43,25]	3613	3475	3470	$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3677[89,90]	3535	3428		$\nu_s(OH)(H_2O)$
3659[162,50]	3517	3410; 3418 ^a	3405	$\nu_s(OH)(H_2O)$
3621[92,06]	3481	3387	3329	$\nu_s(OH)(H_2O)$
3599[79,55]	3460	3364	3202	$\nu_s(OH)(H_2O)$
3474[53,80]	3340	3340; 3338 ^a	3157	$\nu_{as}(NH)$
3412[75,00]	3280	3273; 3256 ^a	3081	$\nu_s(NH)$
3171[52,64]	3048	3027; 3141 ^a	3039	$\nu_{as}(CH)(CH_2)$
3108[107,53]	2988	2986		$\nu_s(CH)(CH_2)$
3069[63,79]	2950	2953; 2950 ^a		$\nu_{as}(CH)(CH_2)$
3022[73,03]	2905		2905	$\nu_s(CH)(CH_2)$
2994[173,44]	2878	2875; 2872 ^a	2835	$\nu(CH)$
2467[185,85]	2372	2580; 2580 ^a	2560	$\nu(SH)$
1757[19,43]	1689			$\nu(C=O) + \delta(HOH)_{sciss}$
1740[4,80]	1673			$\delta(HNH)_{sciss} + \delta(HOH)_{sciss}$
1733[5,93]	1666			$\delta(HOH)_{sciss}$
1713[9,79]	1647			$\delta(HNH)_{sciss}$
1700[3,27]	1634	1640; 1639 ^a		$\delta(HOH)_{sciss}$
1677[1,84]	1612			$\delta(HOH)_{sciss}$
1517[6,72]	1458		1467	$\delta(HCH)_{sciss}$
1502[13,32]	1444	1440; 1429 ^a		$\delta(HCH)_{sciss}$
1442[15,54]	1386	1415	1388	$\delta(HNH)_{twist} + \delta(HCH)_{twist} + \delta(CH)$
1395[9,82]	1341	1355; 1365 ^a		$\delta(HCH)_{twist} + \delta(CH) + \omega(HCH) + \omega(HNH)$
1376[15,89]	1323	1306 ^a	1300	$\delta(HCH)_{twist} + \delta(CH) + \omega(HCH) + \omega(HNH)$
1331[15,30]	1279		1266	$\delta(CH) + \omega(HCH) + \rho(CH_2)$
1296[10,02]	1246		1235	$\delta(HCH)_{twist} + \delta(CH) + \omega(HNH)$
1225[6,78]	1178	1191 ^a	1194	$\omega(HNH) + \delta(CH)$
1212[18,23]	1165		1154	$\delta(HCH)_{twist} + \delta(CH) + \omega(HNH)$
1201[4,36]	1155	1133	1120	$\delta(HCH)_{twist} + \delta(CH) + \delta(HNH)_{twist}$
1151[3,33]	1106		1075	$\nu(CO) + \nu(CC) + \delta(CH) + \delta(HNH)_{twist}$
1093[12,83]	1051		1030	$\rho(CH_2) + \delta(SH) + \nu(CC) + \delta(HNH)_{twist}$
1061[2,40]	1020		980	$\rho(CH_2) + \delta(SH) + \omega(HNH)$
979[4,79]	941		940	$\nu(CC) + \delta(SH)$
937[4,37]	901		906	$\rho(CH_2) + \delta(HNH)_{twist}$
925[1,67]	889			$\nu(CN) + \rho(CH_2)$
875[3,36]	841		868	$\delta(HCH)_{twist} + \rho(CH_2) + \rho(OH)(H_2O)$
830[6,45]	798			$\rho(H_2O) + \omega(H_2O) + \delta(CH)(CH_2)_{twist} + \rho(CH)(CH_2)$
823[1,79]	791	790; 791 ^a		$\rho(OH)(H_2O) + \rho(CH_2) + \rho(NH_2) + \delta(SH)$

DFT: B3LYP/6-311G Calculado e [Raman]*	DFT × 0,9613	Número de onda Raman	2° derivada (Raman)	Atribuição aproximada
812[0,62]	781			$\omega(\text{HOH}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
786[1,22]	756		750	$\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
764[2,82]	734	736 ^a		$\rho(\text{CH}_2) + \rho(\text{NH}_2)$
755[2,52]	726	721		$\delta(\text{SH}) + \rho(\text{CH}_2) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}) + \omega(\text{HOH})$
741[3,81]	712			$\delta(\text{SH}) + \rho(\text{CH}_2) + \rho(\text{NH}_2)$
701[1,79]	674		688	$\omega(\text{HOH}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
670[5,28]	644	658; 656 ^a		$\omega(\text{HOH}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}) + \rho(\text{NH}_2)$
656[4,08]	631		630	$\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
643[1,48]	618			$\omega(\text{HOH}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}) + \rho(\text{NH}_2)$
613[4,18]	589	585		$\nu(\text{O-Al-OH}_2) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
599[15,29]	576		576	$\nu(\text{CS}) + \rho(\text{CH}_2)$
558[3,95]	536			$\nu(\text{H}_2\text{N-Al-OH}_2) + \rho(\text{CH}_2)$
554[2,34]	533		525	$\nu(\text{H}_2\text{N-Al-OH}_2) + \rho(\text{CH}_2)$
509[3,31]	489	490; 489 ^a		$\nu(\text{O-Al-OH}_2) + \rho(\text{CH}_2) + \omega(\text{HOH}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
488[3,15]	469		463	$\delta(\text{HOH})\text{twist}$
463[1,04]	445	455; 445 ^a		$\delta(\text{H}_2\text{N-Al-OH}_2)$
462[0,79]	444			$\nu(\text{Al-OH}_2)$
445[2,41]	428	429		$\nu(\text{Al-OH}_2)$
374[3,82]	360	395		$\delta(\text{Al-OH}_2)$
359[1,51]	345			$\delta(\text{HOH})\text{twist}$
342[0,76]	329			$\delta(\text{HOH})\text{twist} + \rho(\text{NH}_2)$
327[1,69]	314		318	$\rho(\text{CH}_2) + \delta(\text{HOH})\text{twist}$
317[2,06]	305			$\delta(\text{HOH})\text{twist}$
308[1,52]	296			$\rho(\text{CH}_2) + \delta(\text{HOH})\text{twist}$
278[3,21]	267		277	$\delta(\text{HOH})\text{twist}$
249[0,62]	239		240	$\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
235[4,96]	226			$\delta(\text{SH})$
229[0,61]	220			$\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
226[0,37]	217			$\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
215[0,42]	207		209	τ
196[0,77]	188			τ
183[1,18]	176			τ
170[0,12]	163		165	τ
157[0,30]	151			τ
139[0,37]	134		125	$\tau(\text{H}_2\text{O})$
111[0,27]	107	108 ^a		$\tau(\text{H}_2\text{O})$
107[0,56]	103			τ
71[1,12]	68			τ
37[0,60]	36			τ
28[0,65]	27			τ

OBS.: Entre colchetes [Raman]* estão as atividades calculadas em $\text{Å}^4\text{amu}$.

(a): Bandas de deconvolução.

Os valores experimentais e calculados dos espectros apresentaram boa concordância.

As comparações e as atribuições aproximadas dos números de onda dos espectros calculados e experimentais do complexo e do ligante encontram-se nos anexos na tabela A.7.

Os modos normais $3n - 6 = 81$ do $[\text{Al}(\text{Hcis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ podem ser subdivididos em: 29 estiramentos (Incluindo coordenadas de redundância), 101 deformações (Incluindo coordenadas de redundância) e 11 torsões (Incluindo coordenadas de redundância). Com exceção dos estiramentos O-H, N-H, C-H e S-H na região vibracional $3500 - 2400 \text{ cm}^{-1}$, os outros estiramentos podem ser encontrados como modos acoplados.

Bandas sobrepostas são esperadas no espectro vibracional, logo, a fim de ajudar na caracterização das bandas, usou-se a análise de deconvolução e o cálculo da segunda derivada de algumas regiões do espectro.

A figura A.4 encontrada nos anexos mostra a segunda derivada do espectro Raman para o sistema binário.

Subtração manual dos espectros da água bidestilada e da solução de nitrato de alumínio

A partir da subtração manual do espectro da água bidestilada dos espectros do ligante e do complexo e da subtração manual do espectro da solução de nitrato de alumínio dos espectros do complexo, atribuiu-se à água presente em solução, atribuiu-se à água presente em solução no espectro experimental do complexo as bandas 605 , 1050 e 3300 cm^{-1} . No espectro experimental deconvoluído do complexo as bandas 605 , 1050 e 3300 cm^{-1} . Na segunda derivada do espectro experimental do complexo a banda 3250 cm^{-1} . No espectro experimental do ligante as bandas 435 , 490 , 795 , 3235 , 3300 , 3335 , 3380 e 3410 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, $\nu(\text{NH})$ e $\nu(\text{CH})$

Segundo diversos estudos na região entre 3700 e 3100 cm^{-1} existem diversas bandas características de estiramentos dos grupos -OH e -NH [7.19 - 7.21]. No complexo os estiramentos -OH e -NH encontram-se nesta faixa.

Na região de $3800-2800 \text{ cm}^{-1}$ a representação vibracional anuncia 15 modos vibracionais (Há oito grupos -OH, um grupo -NH₂, dois grupos -CH₂ e um grupo -CH) que subdividem-se como $\Gamma_{\text{OH}} = 8 \text{ A}$, $\Gamma_{\text{NH}} = 2 \text{ A}$ e $\Gamma_{\text{CH}} = 5 \text{ A}$.

Na figura 7.32 do espectro do sistema binário AlHcis há mais bandas na região de 3700 a 3100 cm^{-1} que na figura 7.29 do espectro do ligante puro,

indicando a presença de água coordenada no complexo, o que é confirmado através dos números de onda calculados corrigidos pelo fator 0,9613 que representam estiramentos (OH) da água coordenada em 3635, 3632, 3623, 3613, 3535, 3517, 3481 e 3460 cm^{-1} . No espectro experimental do complexo visualizam-se as bandas em 3475, 3428, 3410, 3387 e 3364 cm^{-1} . No espectro experimental deconvoluído do complexo observa-se apenas a banda em 3418 cm^{-1} . As bandas oferecem boa concordância com os valores calculados.

O $\nu(\text{NH})$ tem como atributo duas bandas em torno de 3300, uma assimétrica e outra simétrica [7.22]. O que se observa no espectro experimental do complexo, respectivamente, em 3340 e 3273 cm^{-1} , no espectro experimental deconvoluído do complexo, em 3338 e 3256 cm^{-1} e no espectro calculado corrigido do complexo, em 3340 e 3280 cm^{-1} .

Ao se aplicar a relação de Bellamy-Williams para aminas primárias $\nu(a') = 345,5 + 0,876 \nu(a'')$ a banda experimental em 3340 cm^{-1} , obtém-se o valor de 3271 cm^{-1} , que pode ser correlacionado a banda em 3273 cm^{-1} [7.18]. Percebe-se a excelente adequação entre o valor experimental e o oriundo da equação.

Comparativamente no complexo $[\text{Ni}(\text{Ser})_2]$ os estiramentos N-H dos dois grupos $-\text{NH}_2$ são encontrados no espectro de infravermelho em 3434 e 3282 cm^{-1} e em 3335 e 3185 cm^{-1} [7.27].

Em relação à possível dúvida de existir no complexo o grupo $-\text{NH}_3^+$, o grupo $-\text{NH}_3^+$ é responsável por duas bandas entre 1625 e 1560 cm^{-1} e entre 1550 e 1505 cm^{-1} [7.22, 7.24]. Nos espectros experimentais do complexo, estas não são observadas.

Somando-se a isto no espectro experimental do complexo, as bandas correspondentes aos $\nu(\text{NH})$ do grupo NH_2 em 3340 e 3273 cm^{-1} estão presentes.

No que tange o $\nu(\text{CH})$ espera-se ver 5 bandas relacionadas a Hcis no complexo. Os valores calculados pelo DFT e corrigidos para elas são: 3048, 2988, 2950, 2905 e 2878 cm^{-1} . Estas podem ser correlacionadas às bandas encontradas no espectro experimental em 3027, 2986, 2953 e 2875 cm^{-1} e no espectro experimental deconvoluído em 3141, 2950 e 2872 cm^{-1} . Os cálculos DFT concordam bem com os valores experimentais descobertos.

Modos vibracionais $\nu(\text{C}=\text{O})$

A banda $\text{C}=\text{O}$ localiza-se por volta de 1650 tanto no espectro do complexo, quanto no espectro do ligante. Nos espectros calculados corrigidos, pode-se encontrá-la para a Hcis em 1644 cm^{-1} e para o complexo em 1689 cm^{-1} , ambas com baixa atividade. Esta não é vista no espectro experimental do complexo, nem em sua segunda derivada. Sendo observada apenas no espectro experimental do ligante em solução em 1646 cm^{-1} . No complexo, a banda de absorção do grupo carbonila é visualizada numa região de energia maior que as bandas de absorção dos modos de deformação de HNH.

Se a ligação entre o alumínio e a Hcis ocorresse através dos dois oxigênios do carboxilato, haveria a formação de uma estrutura de ressonância e a ligação $\text{C}=\text{O}$ se tornaria mais fraca e o estiramento $\text{C}=\text{O}$ seria encontrado em número de onda menor e não maior, como ocorre no complexo. No $[\text{Al}(\text{Hcis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ o $\nu(\text{C}=\text{O})$ é 45 cm^{-1} maior que na Hcis.

Modos vibracionais $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CO})$ e $\nu(\text{CC})$

Os estiramentos CN, CO e CC mostram uma mistura física significativa das coordenadas internas, usualmente, são vistos como modos acoplados. Para o complexo $[\text{Al}(\text{Hcis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ estes modos vibracionais são encontrados entre 1110 e 880 cm^{-1} e possuem forte grau de acoplamento, as atribuições podem ser notadas na tabela 7.9. No espectro calculado corrigido estes modos estão acoplados, aparecendo o $\nu(\text{CN})$ em 889 cm^{-1} , o $\nu(\text{CO})$ em 1106 cm^{-1} e os $\nu(\text{CC})$ em 1106 , 1051 e 941 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{CS})$

Estudo indica que na faixa de 705 a 570 cm^{-1} podem ser visualizados $\nu(\text{CS})$ [7.24]. A partir da observação dos espectros calculados corrigidos do complexo e do ligante localizam-se os estiramentos, respectivamente, em 576 e em 567 cm^{-1} , logo se percebe que o posicionamento das bandas está na faixa sugerida e que os cálculos DFT concordam bem com o valor experimental encontrado.

Modos vibracionais $\delta(\text{HNH})$ e $\delta(\text{HCH})$

As deformações dos grupos HNH e HCH possuem números de onda similares e na maioria das vezes aparecem como modos acoplados, contudo, é

possível distinguir os tipos de deformações de cada grupo em tesoura, em wagg, em twist e em rotação.

No espectro calculado corrigido $[\text{Al}(\text{Hcis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ há as atribuições das $\delta(\text{CH})$ e das $\delta(\text{HCH})$. Faz-se referência a alguns números de onda do espectro experimental deconvoluído em 1429 cm^{-1} da $\delta(\text{HCH})_{\text{sciss}}$, em 1365 e 1306 cm^{-1} da $\delta(\text{HCH})_{\text{twist}}$, em 1365 e 1306 cm^{-1} do $\omega(\text{HCH})$, em 736 cm^{-1} da $\rho(\text{CH}_2)$ e em 1365 , 1306 e 1191 cm^{-1} da $\delta(\text{CH})$.

Em relação as $\delta(\text{HNH})$ no espectro experimental vê-se a $\delta(\text{HNH})_{\text{twist}}$ em 1415 e 1133 cm^{-1} , o $\omega(\text{HNH})$ em 1365 , 1306 e 1191 cm^{-1} e a $\rho(\text{NH}_2)$ em 736 e 656 cm^{-1} .

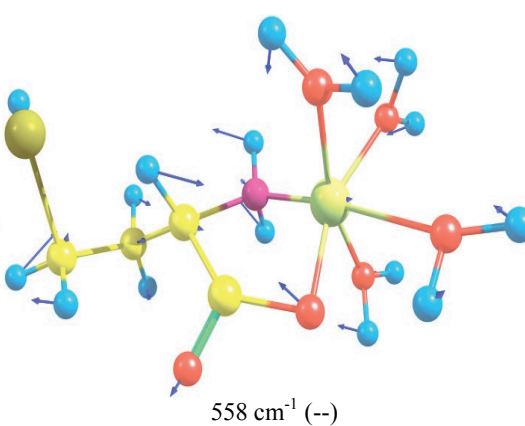
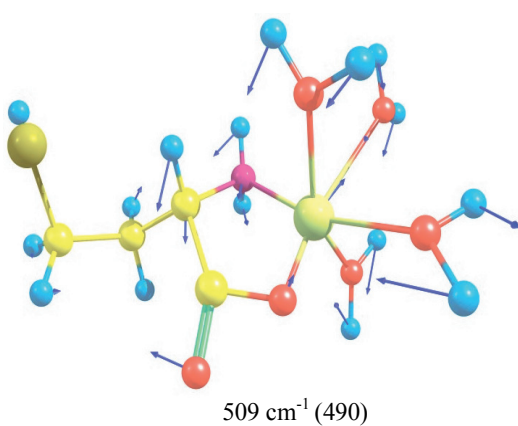
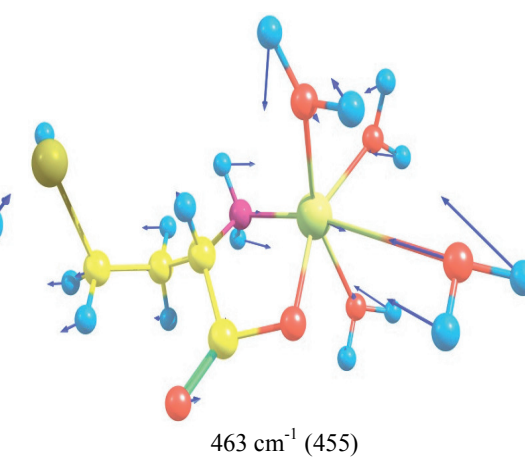
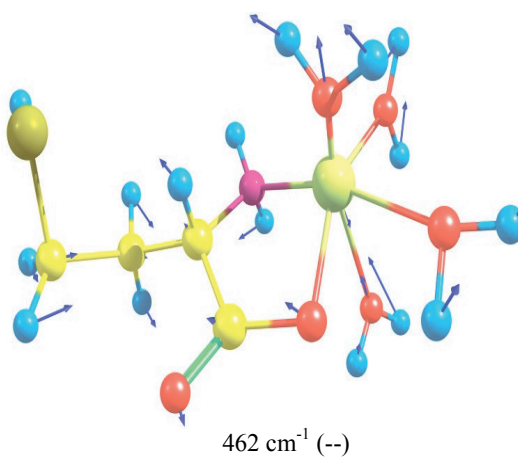
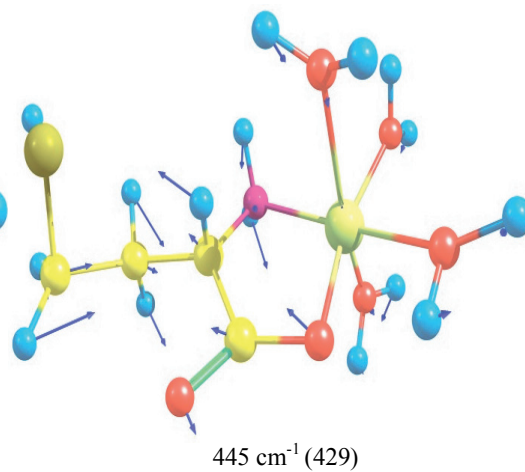
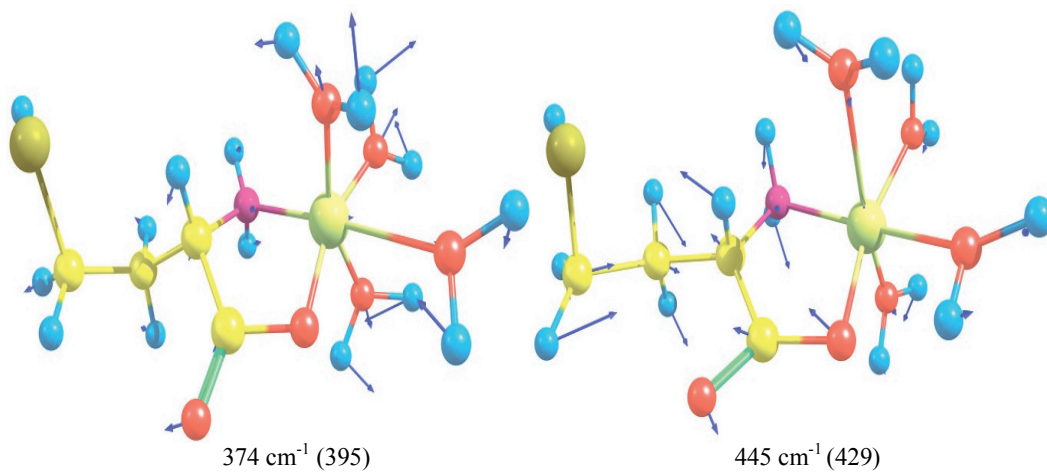
Modos vibracionais $\delta(\text{HOH})$

As deformações dos grupos HOH encontram-se em sua maioria como modos acoplados. No espectro experimental deconvoluído do complexo nota-se as atribuições de $\delta(\text{HOH})_{\text{sciss}}$, $\omega(\text{HOH})$, $\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ e $\tau(\text{H}_2\text{O})$. O modo $\delta(\text{HOH})_{\text{twist}}$ é encontrado no espectro calculado. Cita-se os números de onda do espectro experimental deconvoluído do complexo em 1639 cm^{-1} da $\delta(\text{HOH})_{\text{sciss}}$, em 791 cm^{-1} da $\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, em 656 cm^{-1} do $\omega(\text{HOH})$ e em 108 cm^{-1} da $\tau(\text{H}_2\text{O})$.

Modos vibracionais do esqueleto estrutural $\text{Al}(\text{O})_4\text{ON}$

De modo equivalente ao que foi feito para o complexo $[\text{Al}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ e $[\text{Al}(\text{Cis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, no $[\text{Al}(\text{Hcis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ também descrevem-se as mais adequadas atribuições concluídas estritamente por meio do estudo das geometrias distorcidas dos modos normais expostos pelo *ab initio* procedimento DFT: B3LYP/6-311G.

Na figura 7.33 observa-se as geometrias distorcidas de alguns modos normais do complexo $[\text{Al}(\text{Hcis})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ com seus vetores de deslocamento. As figuras foram conseguidas usando-se o programa Chemcraft [7.25].



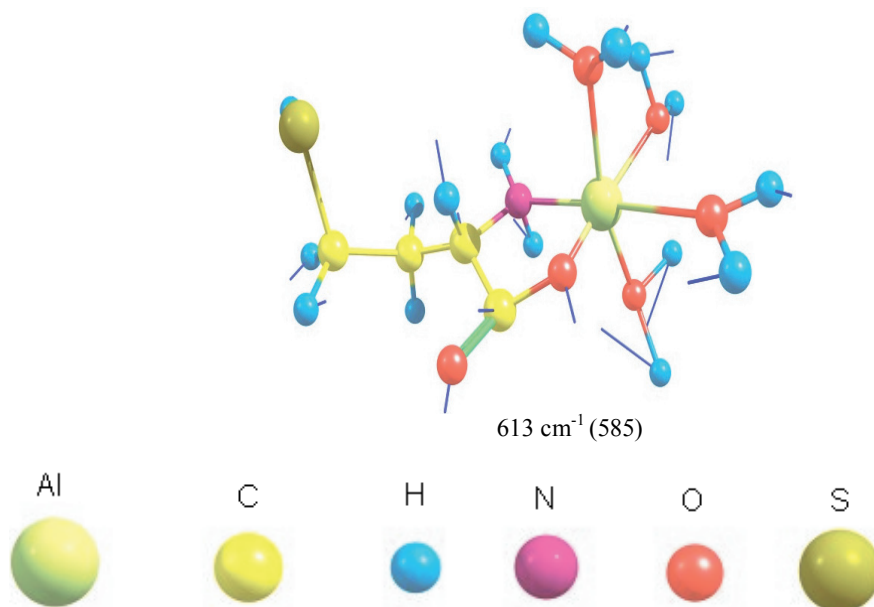


Figura 7.33 - Geometrias distorcidas de alguns modos normais do complexo $[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ com seus vetores de deslocamento

No complexo indica-se que o ligante atue como bidentado por meio dos átomos de oxigênio do carboxilato ($-COO^-$) e de nitrogênio da amina ($-NH_2$).

A ligação entre metais e oxigênio é distinguida principalmente pela atribuição de estiramento [7.24]. No espectro experimental do complexo em 585 e 490 cm^{-1} observa-se o $\nu(O-Al-OH_2)$ correspondentes aos números de onda 589 e 489 cm^{-1} no espectro calculado corrigido. No espectro experimental deconvoluído do complexo apenas a banda em 489 cm^{-1} é detectada.

No espectro calculado corrigido AlHcis, os números de onda 536, 533 e 445 cm^{-1} são encontrados representando a ligação Al-N por meio dos osciladores duplos $\nu(H_2N-Al-OH_2)$ e $\delta(H_2N-Al-OH_2)$. No espectro experimental do complexo apenas o último modo vibracional em 455 cm^{-1} é observado. Este corresponde, no espectro experimental deconvoluído do complexo, a 445 cm^{-1} .

Em relação à interação entre o íon metálico e a água coordenada percebem-se no espectro experimental do complexo as bandas 395 e 429 cm^{-1} que correspondem aos osciladores simples $\delta(Al-OH_2)$ e $\nu(Al-OH_2)$. No espectro calculado corrigido as bandas citadas estão em 360 e 428 cm^{-1} . Juntando-se a isto, há a presença de vibrações da água coordenada em osciladores duplos, como $\nu(O-Al-OH_2)$, $\nu(H_2N-Al-OH_2)$ e $\delta(H_2N-Al-OH_2)$ que foram citados anteriormente.

Usando-se o espectro calculado e sua análise podem-se reconhecer todos os números de onda dos modos vibracionais envolvendo o íon metálico. A partir da correção dos números de onda calculados pelo fator 0,9613, os números e os modos localizam-se em 360 cm^{-1} da $\delta(\text{Al-OH}_2)$, em 428 e 444 cm^{-1} do $\nu(\text{Al-OH}_2)$, em 445 cm^{-1} da $\delta(\text{H}_2\text{N-Al-OH}_2)$, em 489 e 589 cm^{-1} do $\nu(\text{O-Al-OH}_2)$ e em 533 e 536 cm^{-1} do $\nu(\text{H}_2\text{N-Al-OH}_2)$. Percebe-se que as atribuições vibracionais exibiram forte grau de acoplamento para a maioria dos modos Metal-Ligante.

Modos vibracionais $\nu(\text{SH})$ e $\delta(\text{SH})$

No que diz respeito à coordenação com o íon metálico, não era aguardada a complexação através do grupo sulfidril livre o que foi confirmado pelo não deslocamento da banda que representa o $\nu(\text{SH})$ nos espectros experimentais do ligante e do complexo.

O $\nu(\text{SH})$ se localiza em 2580 cm^{-1} nos espectros experimentais do ligante em solução e do complexo. Sendo também visualizado em 2580 cm^{-1} no espectro experimental deconvoluído do complexo. No espectro experimental do ligante no estado sólido esta se encontra em 2560 cm^{-1} . No espectro calculado corrigido do ligante e do complexo o $\nu(\text{SH})$ está, respectivamente em 2356 e em 2372 cm^{-1} .

Somando-se ao estiramento, a $\delta(\text{SH})$ pode ser vista tanto no complexo quanto no ligante. Cita-se a presença da $\delta(\text{SH})$ no espectro experimental do ligante no estado sólido, do ligante em solução e do complexo, respectivamente, em 745 , 734 e 721 cm^{-1} . No espectro calculado corrigido do ligante e do complexo a $\delta(\text{SH})$ está, respectivamente em 734 e em 726 cm^{-1} .

Modos vibracionais de torção

Os modos de torção do complexo são observados na região de 220 a 25 cm^{-1} no espectro calculado, entretanto, no espectro experimental estes não são visualizados. Na segunda derivada do espectro estes são observados em 209 e 165 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(-\text{COOH})$ e $\delta(\text{OH})(-\text{COOH})$ do ligante

No complexo há formação de novas ligações enquanto no ligante algumas se rompem. Devido a desprotonação, o oxigênio do carboxilato que possuía a ligação do grupo $-\text{OH}$, perde um hidrogênio e funciona como sítio de coordenação.

No espectro experimental do ligante em solução estão presentes as atribuições das $\delta(\text{OH})(-\text{COOH})$ em 596 e 1200 cm^{-1} e do $\nu(\text{OH})(-\text{COOH})$ em 3454 cm^{-1} , entretanto, no complexo, estas não são encontradas. No espectro calculado corrigido do ligante estas se encontram, respectivamente, em 591, 1229 e 3482 cm^{-1} . No espectro calculado corrigido do ligante consta ainda a $\delta(\text{OH})(-\text{COOH})$ em 1258 cm^{-1} .

7.4 Estudo Estrutural e Espectral do Cátion Complexo *fac*- $[\text{Al}(\text{Pen})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ através da Espectroscopia Raman e Cálculos *Ab initio* (DFT: B3LYP/6-311G)

Geometria Estrutural

Na tabela 7.10 e na tabela 7.11 observam-se os parâmetros geométricos calculados pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G para a Pen e para o complexo, sendo apresentados na primeira tabela os comprimentos de ligação em Å e na segunda os ângulos de ligação em graus.

Tabela 7.10 – Parâmetros geométricos calculados (comprimentos de ligação em Å) pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G para o complexo *fac*- $[\text{Al}(\text{Pen})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ e para o ligante penicilamina

Comprimento de ligação	<i>fac</i> - $[\text{Al}(\text{Pen})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	Pen	Literatura [7.18 - 7.21]	Comprimento de ligação	<i>fac</i> - $[\text{Al}(\text{Pen})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	Pen	Literatura [7.18 - 7.21]
Al-O(5)	1,866	-	*	N-H(14)	1,018	1,005	1,05 Å
Al-O(7)	1,975	-	*	N-H(15)	1,019	1,008	1,05 Å
Al-O(8)	1,977	-	*	C(2)-H(28)	1,089	1,093	1,09 Å
Al-O(9)	1,976	-	*	C(22)-H(23)	1,088	1,089	1,09 Å
Al-N	2,076	-	*	C(22)-H(24)	1,093	1,093	1,09 Å
Al-S	2,350	-	*	C(22)-H(25)	1,087	1,091	1,09 Å
C(3)-O(5)	1,359	1,377	1,29 Å	C(18)-H(19)	1,093	1,088	1,09 Å
C(3)-O(4)	1,224	1,232	1,25 Å	C(18)-H(20)	1,092	1,091	1,09 Å
C(2)-C(3)	1,542	1,521	1,50 Å	C(18)-H(21)	1,088	1,090	1,09 Å
C(2)-C(27)	1,565	1,582	1,50 Å	O(7)-H(12)	0,974	-	0,96 Å
C(27)-C(22)	1,532	1,530	1,50 Å	O(7)-H(13)	0,969	-	0,96 Å
C(27)-C(18)	1,536	1,535	1,50 Å	O(8)-H(16)	0,978	-	0,96 Å
C(2)-N	1,522	1,456	1,42 Å	O(8)-H(17)	0,969	-	0,96 Å
C(27)-S	1,966	1,942	*	O(9)-H(10)	0,980	-	0,96 Å
S-H(29)	-	1,380	*	O(9)-H(11)	0,966	-	0,96 Å

Tabela 7.11 - Parâmetros geométricos calculados (ângulos de ligação em graus) pelo procedimento DFT:B3LYP/6-311G para o complexo $[\text{Al}(\text{Pen})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ e para o ligante penicilamina

Ângulos de ligação	<i>fac-</i> / $[\text{Al}(\text{Pen})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	Pen	Ângulos de ligação	<i>fac-</i> / $[\text{Al}(\text{Pen})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	Pen
O(5)-Al-O(7)	92,53	-	O(9)-Al-S	177,01	-
O(5)-Al-O(8)	166,44	-	Al-O(5)-C(3)	115,43	-
O(5)-Al-O(9)	78,45	-	O(5)-C(3)-C(2)	111,01	114,07
O(5)-Al-N	80,77	-	O(4)-C(3)-O(5)	125,63	121,12
O(5)-Al-S	103,77	-	C(3)-C(2)-N	105,10	107,66
O(7)-Al-S	90,39	-	C(3)-C(2)-C(27)	114,57	112,82
O(7)-Al-O(8)	93,16	-	C(2)-C(27)-C(18)	110,31	109,01
O(7)-Al-O(9)	87,50	-	C(22)-C(27)-C(18)	110,80	111,17
O(7)-Al-N	170,38	-	C(27)-S-Al	92,78	-
O(8)-Al-O(9)	89,52	-	C(2)-N-Al	97,57	-
O(8)-Al-S	88,48	-	N-C(2)-H(28)	110,88	111,55
O(8)-Al-N	94,88	-	H(14)-N-H(15)	107,91	114,70
O(9)-Al-N	97,82	-			

O complexo foi proposto com a geometria facial (*fac*), porém, são necessários mais estudos para esclarecer qual seria a isomeria mais estável adotada pelo complexo, a meridional ou a facial. No isômero proposto, existem três ligantes idênticos, no caso a água coordenada, definindo a face do octaedro, estas são separadas uma da outra por um ângulo de 90°.

Na figura 7.34 observa-se as geometrias estruturais otimizadas do *fac*- $[\text{Al}(\text{Pen})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ e da Pen. A partir da apreciação da figura 7.34 (a) do complexo nota-se a formação de dois anéis de cinco membros com o íon metálico alumínio. Em comparação aos outros complexos com aas sulfurados estudados, a Pen se diferencia pela formação de dois anéis de cinco membros em vez de apenas um anel de cinco membros.

Nos cálculos teóricos de parâmetros geométricos considerou-se a Pen com os grupos -NH₂ e -COOH, de forma idêntica aos demais ligantes.

Confrontando-se os ângulos de ligação e os comprimentos de ligação dos átomos ligados na Pen com os dos ligados no complexo há discrepâncias bem pequenas, com diferenças maiores nos valores dos átomos dos grupos participantes do anel, isto ocorre, devido à formação de novas ligações.

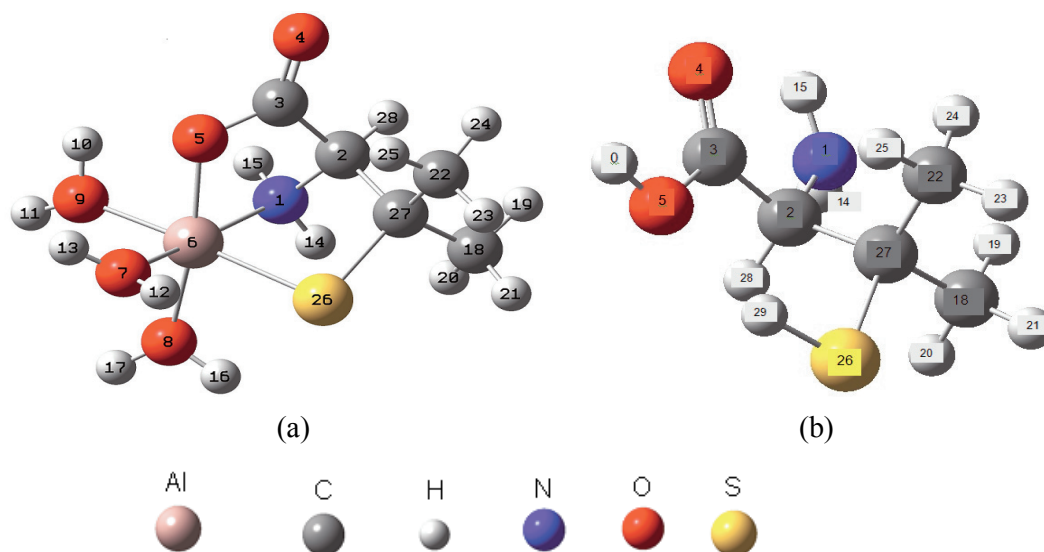


Figura 7.34 – Modelagem molecular do complexo *fac*-[Al(Pen)(H₂O)₃]⁺ (a) e do ligante penicilamina (b).

Os comprimentos de ligação mais discrepantes ao se comparar o ligante e o complexo estão em cor de realce amarela na tabela de parâmetros geométricos 7.10. Todos os demais comprimentos de ligação apresentam uma diferença menor ou igual a 0,010 Å.

As únicas ligações que superam o valor de diferença são as C(3)-O(5), C(2)-C(3), C(2)-C(27), C(2)-N, C(27)-S, N-H(14) e N-H(15), sendo a C(2)-N a que apresenta a maior divergência, de 0,066 Å. As diferenças correspondem a, respectivamente, 1,31 %, 1,38 %, 1,07 %, 4,53 %, 1,24 %, 1,29 % e 1,09 %, estando todas abaixo de 5,00 %.

As ligações envolvendo o íon alumínio(III) são com o oxigênio do carboxilato (1,866 Å), com o oxigênio da água coordenada (em média, 1,976 Å), com o enxofre (2,350 Å) e com o nitrogênio da amina (2,076 Å).

Percebe-se que a ligação Al-O (água coordenada) é aproximadamente 0,11 Å maior do que a Al-O (carboxilato). Sendo esta a menor diferença encontrada dentre os complexos binários sulfurados estudados, já que na Cis e na Hcis esta perfaz 0,16 Å e na Met 0,18 Å.

Com relação ao esqueleto estrutural, assim como aconteceu com os demais complexos binários sulfurados estudados, a estrutura também é octaédrica distorcida, como pode ser observado pelos ângulos de ligação em cor de realce amarela dispostos na tabela 7.11.

No entanto, neste caso, o ligante comporta-se como tridentado através dos átomos de oxigênio, de enxofre e de nitrogênio, e não como bidentado.

Os fragmentos planares centrados no Al(III) que definem o octaedro distorcido são O(5)-O(7)-O(8)-N(1), O(5)-O(9)-O(8)-S(26) e N(1)-S(26)-O(7)-O(9). As somas dos ângulos nos planos são, respectivamente, 336,82°, 343,45° e 347,39°.

A energia de estabilização calculada para o complexo $[\text{Al}(\text{Pen})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ foi $E(\text{RB} + \text{HF} - \text{LYP}) = -1.271,06 \text{ ua } (E_{\text{H}})/\text{molécula}$, o que corresponde a $-796,95 \times 10^3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ou $-3.336,53 \times 10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Espectro vibracional

Os espectros Raman do ligante Pen em solução e no estado sólido são exibidos, respectivamente, na figura 7.35 e 7.36. Na figura 7.37 observa-se o espectro calculado do ligante, considerando a estrutura no vácuo com os grupos -NH₂ desprotonado e -COOH protonado bem como foi feito para os outros amino. Junto a cada espectro do ligante encontra-se a estrutura pertinente do aminoácido.

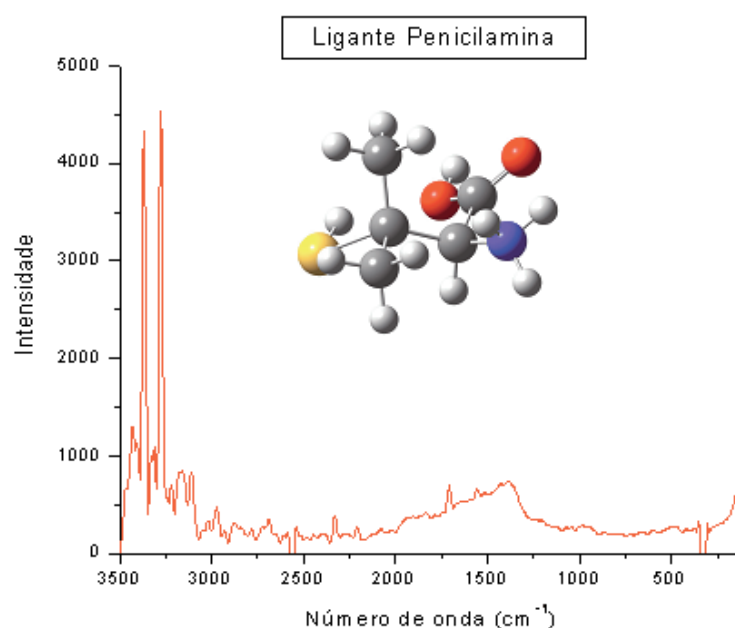


Figura 7.35 - Espectro Raman do ligante penicilamina em solução

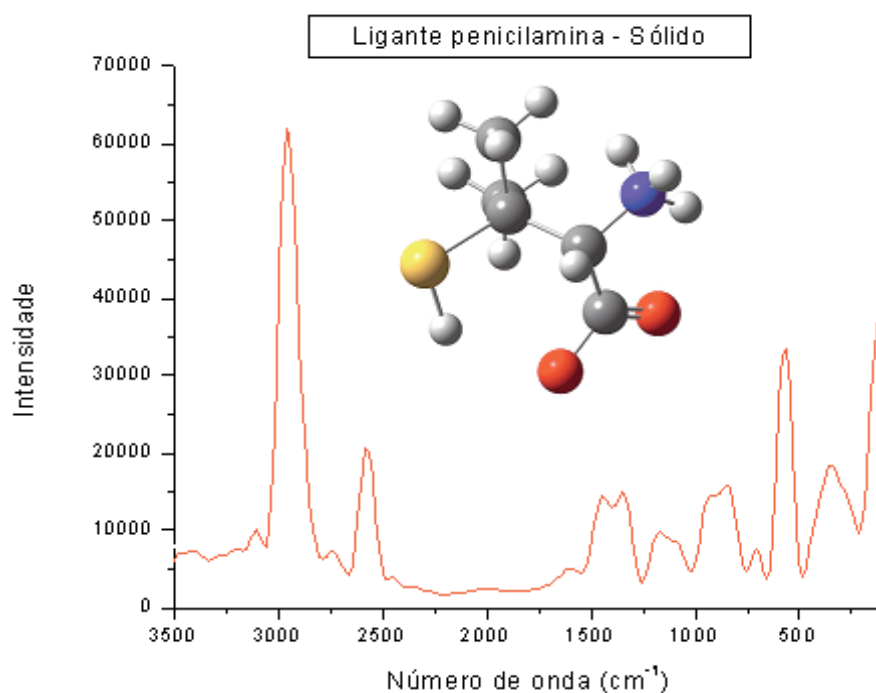


Figura 7.36 - Espectro Raman do ligante penicilamina no estado sólido

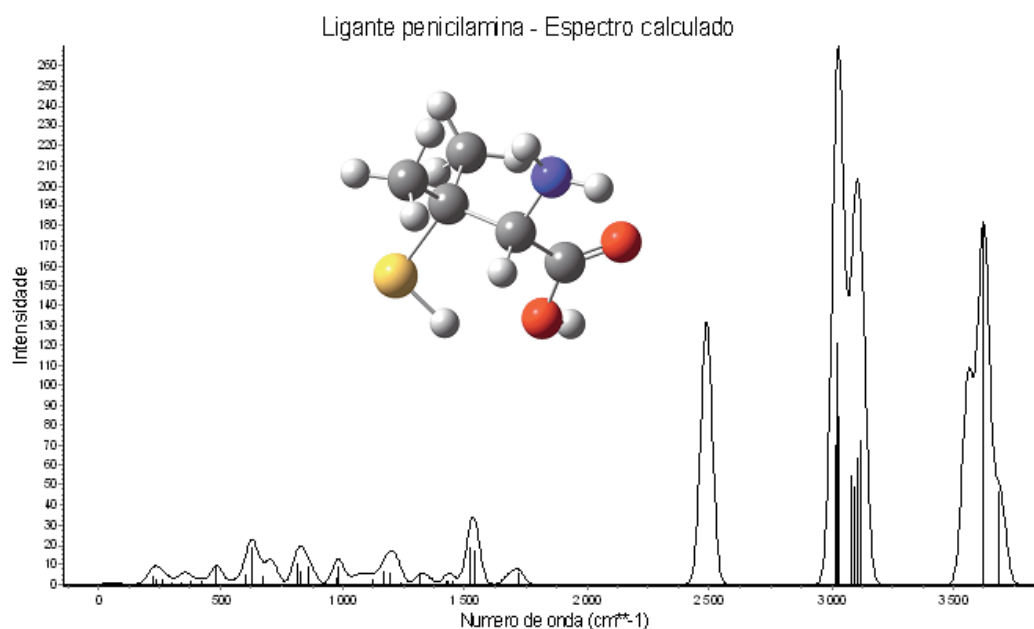


Figura 7.37 - Espectro calculado do ligante penicilamina

Na figura 7.38 observa-se o espectro Raman do sistema binário alumínio e Pen em solução no pH 2,7 na região de 3500 a 100 cm⁻¹. A figura 7.39 ilustra o espectro Raman deconvoluído do sistema binário alumínio e Pen na região de

3500 a 2800 cm^{-1} . A figura 7.40 mostra o espectro Raman deconvoluído do sistema binário alumínio e Pen na região de 1700 a 100 cm^{-1} . Na figura 7.41 observa-se o espectro calculado do sistema binário alumínio e Pen.

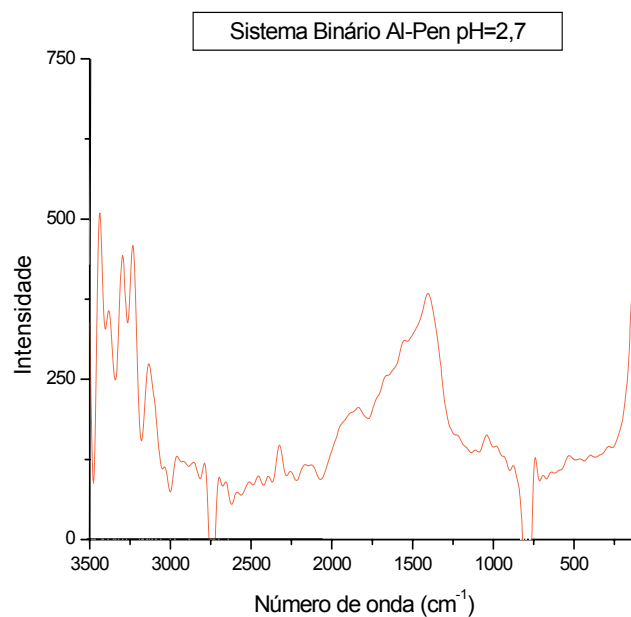


Figura 7.38 - Espectro Raman do sistema binário alumínio e penicilamina em solução pH=2,7

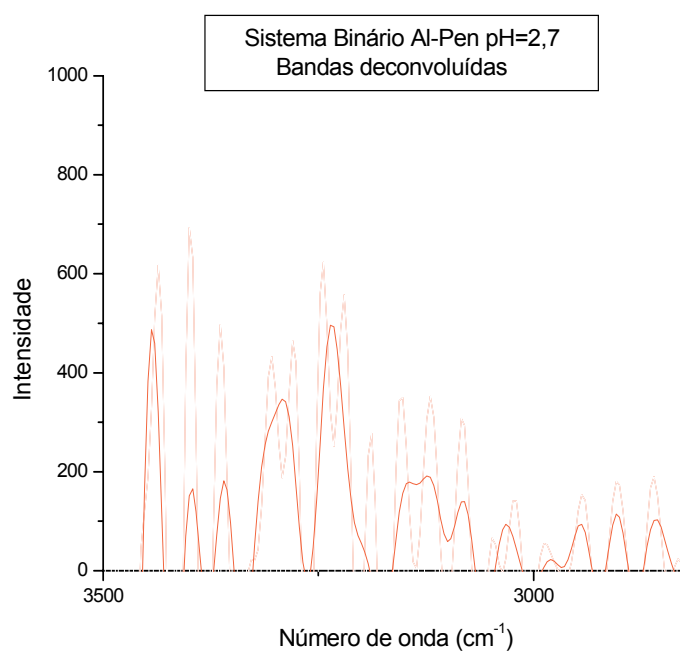


Figura 7.39 - Espectro Raman deconvoluído do sistema binário alumínio e penicilamina da região de 3500 a 2800 cm^{-1}

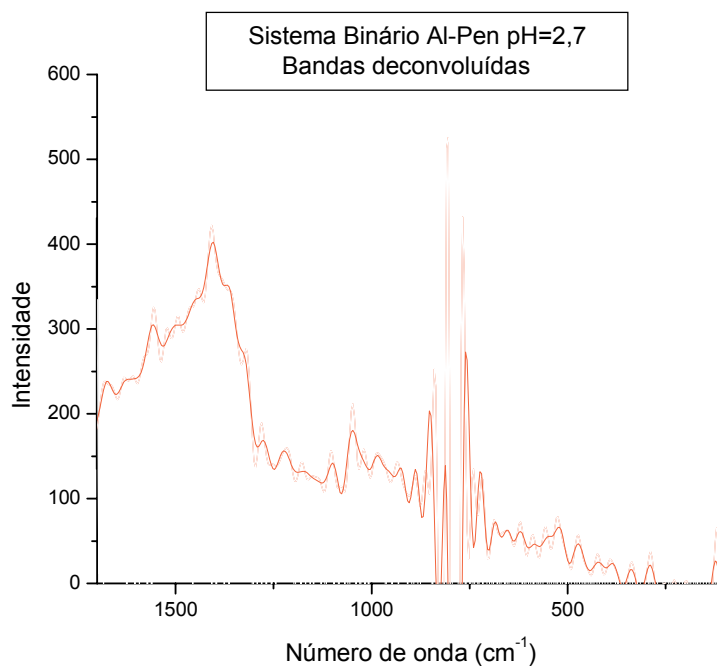


Figura 7.40 - Espectro Raman deconvoluido do sistema binário alumínio e penicilamina da região de 1700 a 100 cm⁻¹

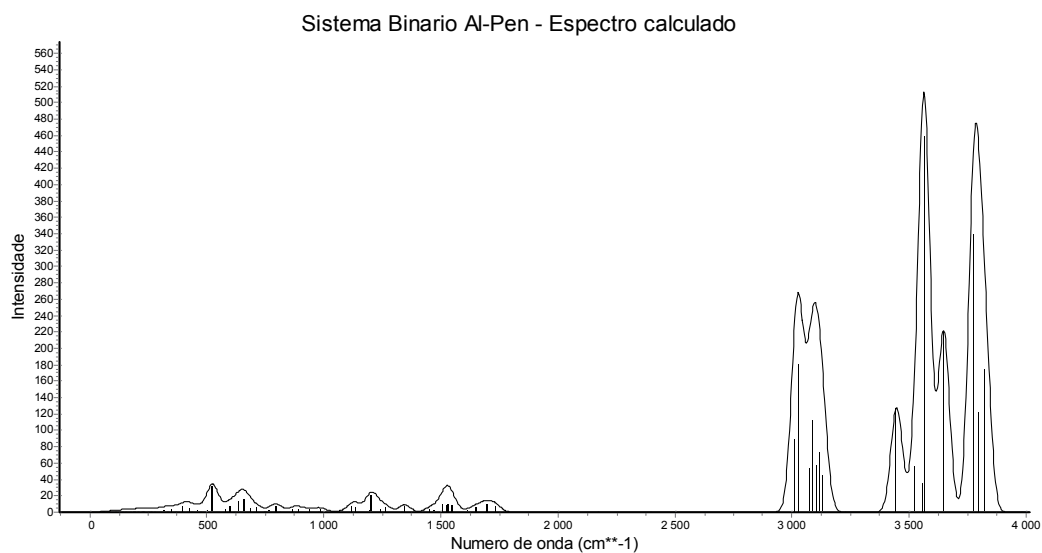


Figura 7.41 - Espectro calculado do sistema binário alumínio e penicilamina

A tabela 7.12 mostra os dados para o complexo dos espectros vibracionais experimentais e calculados pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G, exibindo os números de onda e modos vibracionais.

Tabela 7.12 - Espectro vibracional Raman experimental e calculado DFT:B3LYP/6-311G para o complexo *fac*-[Al(Pen)(H₂O)₃]⁺

DFT: B3LYP/6-311G Calculado e [Raman]*	DFT × 0,9613	Número de onda Raman	2° derivada (Raman)	Atribuição aproximada
3825[175,10]	3677		3479	$\nu_{as}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3796[121,64]	3649		3414	$\nu_{as}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3777[339,23]	3631		3318	$\nu_{as}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3648[219,91]	3507	3476	3292	$\nu_s(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3565[459,46]	3427	3435; 3443 ^a	3260	$\nu_s(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3557[35,41]	3419		3205	$\nu_s(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3528[56,39]	3391	3383; 3398 ^a	3170	$\nu_{as}(\text{NH})$
3447[127,39]	3314	3305; 3290 ^a	3130	$\nu_s(\text{NH})$
3135[44,75]	3014	3135; 3120 ^a	3104	$\nu_{as}(\text{CH})(\text{CH}_3)$
3121[72,94]	3000	3000; 3080 ^a	3063	$\nu(\text{CH})(\text{CH}_3)$
3107[57,33]	2987	3030 ^a	3038	$\nu(\text{CH})(\text{CH}_3)$
3088[111,69]	2968	2960; 2981 ^a	3010	$\nu(\text{CH})$
3076[53,66]	2957	2945 ^a	2969	$\nu_{as}(\text{CH})(\text{CH}_3)$
3029[181,09]	2912	2900 ^a	2926	$\nu_s(\text{CH})(\text{CH}_3)$
3013[89,21]	2896	2745; 2856 ^a	2880	$\nu_s(\text{CH})(\text{CH}_3)$
1735[7,84]	1668	1672; 1674 ^a		$\nu(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{CH}) + \delta(\text{HOH})\text{sciss}$
1697[9,61]	1631			$\delta(\text{HNN})\text{sciss} + \delta(\text{HOH})\text{sciss}$
1692[1,18]	1627			$\delta(\text{HNN})\text{sciss} + \delta(\text{HOH})\text{sciss}$
1655[6,74]	1591			$\delta(\text{HOH})\text{sciss}$
1618[2,76]	1555	1552; 1558 ^a	1535	$\delta(\text{HOH})\text{sciss}$
1549[9,06]	1489			$\delta(\text{CH})(\text{CH}_3)$
1532[10,44]	1473			$\delta(\text{CH})(\text{CH}_3)$
1526[8,94]	1467			$\delta(\text{CH})(\text{CH}_3)$
1508[9,60]	1450			$\delta(\text{CH})(\text{CH}_3)$
1472[3,07]	1415		1429	$\nu(\text{CC})$
1453[4,06]	1397	1400; 1406 ^a	1334	$\nu(\text{CC})$
1347[7,39]	1295		1297	$\omega(\text{HNN}) + \delta(\text{CH})$
1338[1,51]	1286	1273 ^a		$\delta(\text{HNN})\text{twist} + \delta(\text{CH})$
1263[6,61]	1214	1223; 1226 ^a		$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{HNN})\text{twist} + \delta(\text{CH})$
1240[3,79]	1192		1195	$\omega(\text{CH})(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{CC}) + \omega(\text{HNN})$
1204[20,31]	1157			$\rho(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{CO}) + \omega(\text{HNN})$
1195[2,87]	1149		1120	$\omega(\text{CH})(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH}) + \omega(\text{HNN})$
1140[6,14]	1096	1099 ^a	1070	$\omega(\text{HNN}) + \delta(\text{CH})$
1119[7,31]	1076	1042; 1052 ^a	1032	$\delta(\text{HNN})\text{twist} + \delta(\text{CH}) + \omega(\text{CH})(\text{CH}_3)$
1054[1,22]	1013	984 ^a	1005	$\delta(\text{CH})(\text{CH}_3)$
988[3,27]	950		950	$\nu(\text{CN}) + \rho(\text{CH}_3)$
979[1,83]	941	926 ^a		$\delta(\text{CH})(\text{CH}_3)$
939[3,26]	903	888 ^a	880	$\nu(\text{CN}) + \omega(\text{CH})(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH}) + \delta(\text{HNN})\text{twist}$
895[4,44]	860	875; 851 ^a	855	δ acopladas
866[4,32]	832	811 ^a	825	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH})(\text{CH}_3)$
815[1,12]	783		780	$\rho(\text{NH}_2) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
796[7,70]	765	759 ^a	750	$\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
769[2,26]	739	738		$\rho(\text{NH}_2) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
750[0,36]	721	722 ^a	729	$\rho(\text{NH}_2) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
713[5,78]	685	691; 685 ^a	702	$\nu(\text{CS}) + \omega(\text{HOH}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$

DFT: B3LYP/6-311G Calculado e [Raman]*	DFT × 0,9613	Número de onda Raman	2° derivada (Raman)	Atribuição aproximada
686[4,94]	659	654 ^a		$\delta(\text{HNH})\text{twist} + \omega(\text{HOH})$
660[15,57]	634	640	637	$\omega(\text{HOH}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
637[12,34]	612	620 ^a		$\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
601[7,88]	578	575; 586 ^a		$\nu(\text{Al-O}) + \text{modos vibracionais acoplados}$
586[3,85]	563		569	$\omega(\text{HOH})$
526[31,75]	506	530; 522 ^a	542	$\nu(\text{CS}) + \delta(\text{CC})$
505[2,67]	485	495; 474 ^a		$\nu(\text{H}_2\text{O-Al-O}) + \omega(\text{HOH}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
473[1,70]	455	465		$\nu(\text{H}_2\text{O-Al-S}) + \nu(\text{H}_2\text{O-Al-NH}_2) + \delta(\text{H}_2\text{O-Al-O}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
463[3,03]	445		443	$\nu(\text{H}_2\text{O-Al-S}) + \delta(\text{HOH})\text{twist}$
441[1,80]	424	420 ^a		distorção angular (anel)
429[4,49]	412			$\delta(\text{HOH})\text{twist}$
422[0,80]	406	400	406	modos vibracionais acoplados
399[7,68]	384	385 ^a		$\rho(\text{H}_2\text{O}) + \rho(\text{NH}_2)$
371[1,35]	357			$\nu(\text{H}_2\text{O-Al}) + \delta(\text{Al-S}) + \delta(\text{Al-O}) + \delta(\text{Al-NH}_2) + \delta(\text{CC})$
350[3,53]	336	338 ^a	348	$\rho(\text{CH}_3) + \rho(\text{NH}_2)$
334[1,50]	321			$\rho(\text{CH}_3) + \rho(\text{NH}_2)$
317[2,90]	305		307	$\nu(\text{H}_2\text{O-Al-O}) + \delta(\text{Al-NH}_2) + \rho(\text{CH}_3)$
305[0,74]	293	290; 291 ^a		$\delta(\text{HOH})\text{twist}$
282[0,88]	271		270	$\delta(\text{HOH})\text{twist} + \rho(\text{H}_2\text{O})$
268[1,57]	258			$\delta(\text{HOH})\text{twist} + \tau(\text{CH}_3)$
265[1,04]	255			$\tau(\text{CH}_3)$
254[1,17]	244			$\delta(\text{HOH})\text{twist} + \delta(\text{H}_2\text{O-Al-S})$
232[0,12]	223			$\tau(\text{CH}_3)$
227[1,62]	218		216	$\tau(\text{CH}_3) + \delta(\text{HOH})\text{twist}$
214[1,28]	206			$\delta(\text{HOH})\text{twist}$
210[1,12]	202			$\tau(\text{H}_2\text{O})$
192[0,60]	185		182	τ
177[1,05]	170			$\tau(\text{H}_2\text{O})$
156[0,76]	150			τ
145[1,43]	139	124 ^a	134	τ
113[1,34]	109		107	τ
83[0,81]	80			$\tau(\text{H}_2\text{O})$
59[0,41]	57			τ

OBS.: Entre colchetes [Raman]* estão as atividades calculadas em $\text{Å}^4\text{amu}$.

(a): Bandas de deconvolução.

Os valores experimentais e calculados dos espectros apresentaram boa concordância.

As comparações e as atribuições aproximadas dos números de onda dos espectros calculados e experimentais do complexo e do ligante encontram-se nos anexos na tabela A.8.

Os modos normais $3n - 6 = 78$ do $[\text{Al}(\text{Pen})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ podem ser subdivididos em: 33 estiramentos (Incluindo coordenadas de redundância), 86 deformações (Incluindo coordenadas de redundância) e 12 torsões (Incluindo coordenadas de redundância). Com exceção dos estiramentos O-H, N-H e C-H na região de alta

energia vibracional ($3500 - 2700 \text{ cm}^{-1}$), o restante dos estiramentos podem ser encontrados como modos acoplados, incluindo o $\nu(\text{CC})$, pois, há outras coordenadas internas descrevendo o movimento vibracional como $\delta(\text{CH})$.

Bandas sobrepostas são esperadas no espectro vibracional, por isso, a fim de auxiliar na caracterização das bandas, usou-se a análise de deconvolução e o cálculo da segunda derivada de algumas regiões do espectro.

As figuras A.5 e A.6 encontradas nos anexos exibem a segunda derivada do espectro Raman para o sistema binário.

Subtração manual dos espectros da água bidestilada e da solução de nitrato de alumínio

Através da subtração manual do espectro da água bidestilada dos espectros do ligante e do complexo e da subtração manual do espectro da solução de nitrato de alumínio dos espectros do complexo, atribuiu-se à água presente em solução, no espectro experimental do complexo as bandas 795 , 3235 e 3335 cm^{-1} . No espectro experimental deconvoluído do complexo as bandas 3235 e 3355 cm^{-1} . Na segunda derivada do espectro experimental do complexo as bandas 490 , 605 , 3235 , 3335 e 3380 cm^{-1} . No espectro experimental do ligante as bandas 3270 , 3300 , 3335 e 3380 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, $\nu(\text{NH})$ e $\nu(\text{CH})$

Na região entre 3700 e 3100 cm^{-1} existem diversas bandas características de estiramentos dos grupos $-\text{OH}$ e $-\text{NH}$ [7.19 - 7.21]. No complexo os estiramentos $-\text{OH}$ e $-\text{NH}$ encontram-se nesta faixa.

Na região de 3800 - 2800 cm^{-1} a representação vibracional prediz 15 modos vibracionais (Há seis grupos $-\text{OH}$, um grupo $-\text{NH}_2$, dois grupos $-\text{CH}_3$ e um grupo $-\text{CH}$) que subdividem-se como $\Gamma_{\text{OH}} = 6 \text{ A}$, $\Gamma_{\text{NH}} = 2 \text{ A}$ e $\Gamma_{\text{CH}} = 7 \text{ A}$.

Na figura 7.41 do espectro do sistema binário AlPen há mais bandas na região de 3700 a 3100 cm^{-1} que na figura 7.37 do espectro do ligante Pen, indicando a presença de água coordenada no complexo, o que é confirmado a partir dos números de onda calculados corrigidos pelo fator $0,9613$ que representam estiramentos da água coordenada em 3677 , 3649 , 3631 , 3507 , 3427 e 3419 cm^{-1} . No espectro experimental do complexo visualizam-se as bandas em 3476 e 3435 cm^{-1} . No espectro experimental deconvoluído do complexo observa-

se apenas a banda em 3443 cm^{-1} . As bandas oferecem boa concordância com os valores calculados.

O $\nu(\text{NH})$ tem como atributo duas bandas em torno de 3300 , uma assimétrica e outra simétrica [7.22]. Estas podem ser vistas no espectro experimental do complexo em 3383 e 3305 cm^{-1} , no espectro experimental deconvoluído do complexo em 3398 e 3290 cm^{-1} e no espectro calculado corrigido do complexo em 3391 e 3314 cm^{-1} .

Quando se aplica a relação de Bellamy-Williams para aminas primárias $\nu(a') = 345,5 + 0,876 \nu(a'')$ [7.18] a banda experimental em 3383 cm^{-1} , chega-se ao valor de 3309 cm^{-1} , que pode ser correlacionado a banda em 3305 cm^{-1} . Percebe-se a excelente adequação entre o valor experimental e o oriundo da equação.

Em relação à possível dúvida de existir no complexo o grupo $-\text{NH}_3^+$, o grupo $-\text{NH}_3^+$ é responsável por duas bandas entre 1625 e 1560 cm^{-1} e entre 1550 e 1505 cm^{-1} [7.22, 7.24]. Nos espectros experimentais do complexo, estas não são observadas.

Juntando-se a isto, as bandas correspondentes aos $\nu(\text{NH})$ do grupo NH_2 no espectro experimental do complexo estão presentes, em 3383 e 3305 cm^{-1} .

Em respeito ao $\nu(\text{CH})$ espera-se ver 7 bandas relacionadas a Pen no complexo. Os valores calculados pelo DFT e corrigidos para elas são: 3014 , 3000 , 2987 , 2968 , 2957 , 2912 e 2896 cm^{-1} . Estas podem ser correlacionadas às bandas encontradas no espectro experimental em 3135 , 3000 , 2960 e 2745 cm^{-1} e no espectro experimental deconvoluído em 3120 , 3080 , 3030 , 2981 , 2945 , 2900 e 2856 cm^{-1} . Os cálculos DFT concordam bem com os valores experimentais encontrados.

Modos vibracionais $\nu(\text{C=O})$

A banda C=O localiza-se por volta de 1650 tanto no espectro do complexo, quanto no espectro do ligante. Nos espectros calculados corrigidos, pode-se encontrá-la para a Pen em 1617 cm^{-1} e para o complexo em 1668 cm^{-1} , ambas com baixa atividade. Esta é encontrada no espectro experimental do complexo em 1672 cm^{-1} e no espectro experimental do ligante em solução em 1610 cm^{-1} . No complexo, a banda de absorção do grupo carbonila é visualizada numa região de energia maior que as bandas de absorção dos modos de deformação de HNH .

Se a ligação entre o alumínio e a Pen ocorresse através dos dois oxigênios do carboxilato, haveria a formação de uma estrutura de ressonância e a ligação C=O se tornaria mais fraca e o estiramento C=O seria encontrado em número de onda menor e não maior, como ocorre no complexo. No $[\text{Al}(\text{Pen})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ o $\nu(\text{C}=\text{O})$ é 51 cm^{-1} maior que na Pen.

Modos vibracionais $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CO})$ e $\nu(\text{CC})$

Os estiramentos CN, CO e CC mostram uma mistura física significativa das coordenadas internas. Para o complexo $[\text{Al}(\text{Pen})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ estes modos vibracionais são encontrados entre 1420 e 810 cm^{-1} e possuem forte grau de acoplamento, as atribuições podem ser notadas na tabela 7.12. No espectro experimental deconvoluído estes modos estão acoplados, aparecendo o $\nu(\text{CN})$ em 888 cm^{-1} , o $\nu(\text{CO})$ em 1226 cm^{-1} e os $\nu(\text{CC})$ em 1406 , 1226 e 811 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{CS})$

Através do espectro calculado e corrigido do complexo pode-se observar o estiramento em 685 e 506 cm^{-1} . No espectro experimental do complexo visualizam-se as bandas em 691 e 530 cm^{-1} e no espectro experimental deconvoluído do complexo em 685 e 522 cm^{-1} . Estudo indica que na faixa de 705 a 570 cm^{-1} podem ser visualizados $\nu(\text{CS})$ [7.24]. Nota-se que um dos valores de estiramento CS encontra-se abaixo da faixa sugerida, fato provavelmente devido à ligação do enxofre ao centro metálico.

Modos vibracionais $\delta(\text{HCH})$ e $\delta(\text{HNH})$

As deformações dos grupos HNH e HCH têm números de onda parecidos e na maioria das vezes aparecem em modos acoplados, porém, é possível distinguir os tipos de deformações de cada grupo em tesoura, em wagg, em twist e em rotação.

No espectro experimental do $[\text{Al}(\text{Pen})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ percebe-se em 875 , 575 e 400 cm^{-1} δ acopladas ou modos vibracionais acoplados. Nestes números de onda existem $\delta(\text{HCH})$ ou $\delta(\text{HNH})$, mas, não se consegue diferenciar inequivocamente os tipos de deformações. No espectro calculado corrigido do complexo, estes são observados em 860 , 578 e 406 cm^{-1} .

No espectro calculado corrigido do $[\text{Al}(\text{Pen})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ há as atribuições das $\delta(\text{CH})$ e das $\delta(\text{CH})(\text{CH}_3)$. Cita-se alguns números de onda do espectro

experimental deconvoluido em 1226 e 1052 cm^{-1} da $\delta(\text{CH})$, em 1052 e 888 cm^{-1} do $\omega(\text{CH})(\text{CH}_3)$, em 984, 926 e 811 cm^{-1} das $\delta(\text{CH})(\text{CH}_3)$ e em 338 cm^{-1} da $\rho(\text{CH}_3)$.

Em relação as $\delta(\text{HNH})$ no espectro experimental deconvoluido observa-se a $\delta(\text{HNH})\text{twist}$ em 1273 e 1226 cm^{-1} , o $\omega(\text{HNH})$ em 1099 cm^{-1} e a $\rho(\text{NH}_2)$ em 722 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\delta(\text{HOH})$

As deformações dos grupos HOH estão em sua maioria em modos acoplados. No espectro experimental deconvoluido do complexo percebe-se as atribuições de $\delta(\text{HOH})\text{sciss}$, $\omega(\text{HOH})$, $\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ e $\delta(\text{HOH})\text{twist}$. O modo $\tau(\text{H}_2\text{O})$ é encontrado no espectro calculado. Cita-se os números de onda do espectro experimental deconvoluido do complexo em 1674 e 1558 cm^{-1} da $\delta(\text{HOH})\text{sciss}$, em 759 e 722 cm^{-1} da $\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, em 685 e 654 cm^{-1} do $\omega(\text{HOH})$ e em 291 cm^{-1} da $\delta(\text{HOH})\text{twist}$.

Modos vibracionais do esqueleto estrutural $\text{Al}(\text{O})_3\text{ONS}$

De modo semelhante ao que foi feito para os demais complexos com o $[\text{Al}(\text{Pen})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ também descrevem-se as mais adequadas atribuições concluídas estritamente por meio do estudo das geometrias distorcidas dos modos normais expostos pelo *ab initio* procedimento DFT: B3LYP/6-311G.

Na figura 7.42 observa-se as geometrias distorcidas de alguns modos normais do complexo $[\text{Al}(\text{Pen})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ com seus vetores de deslocamento. As figuras foram capturadas utilizando-se o programa Chemcraft [7.25].

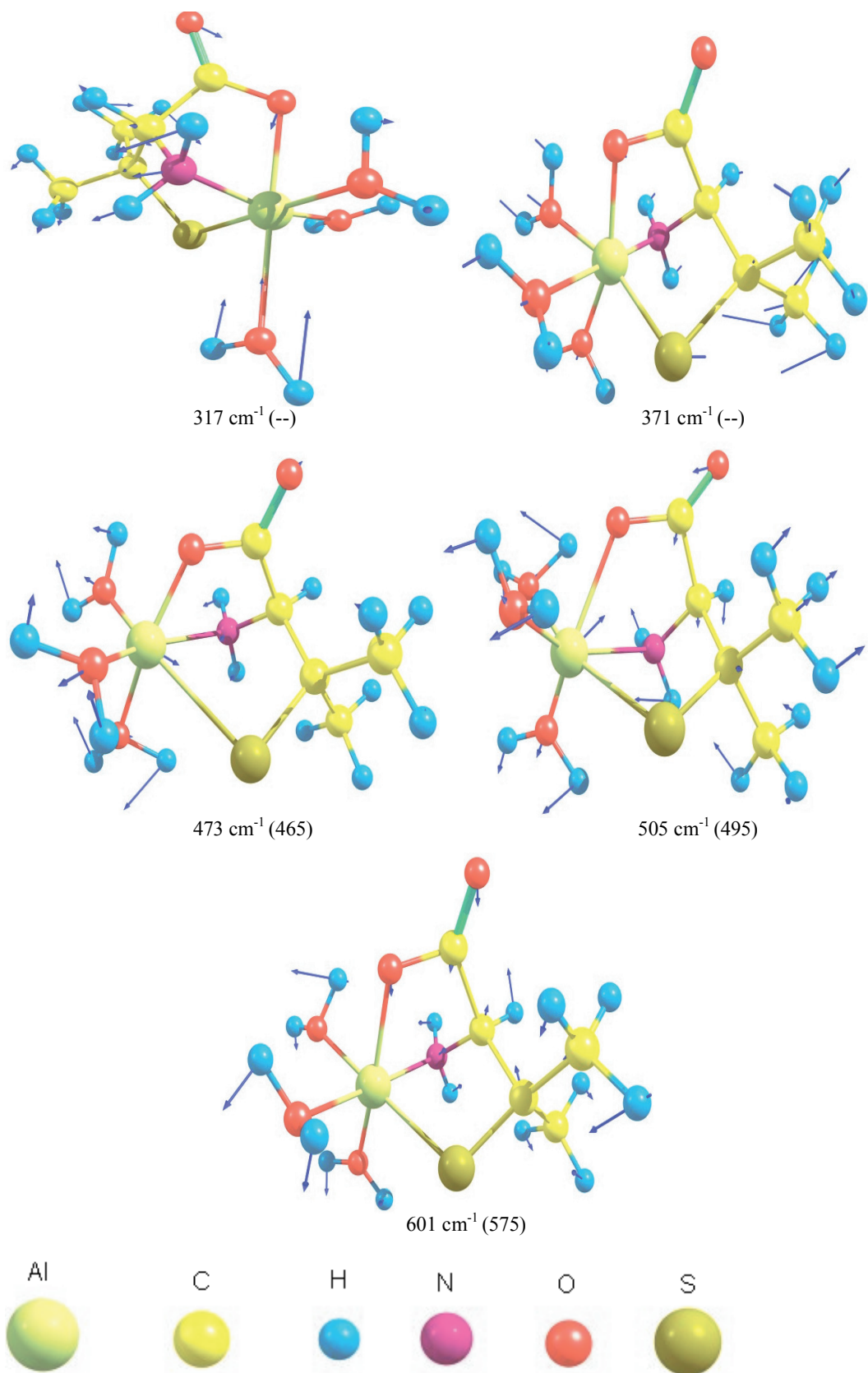


Figura 7.42 - Geometrias distorcidas de alguns modos normais do complexo $[\text{Al}(\text{Pen})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ com seus vetores de deslocamento.

No complexo espera-se que o ligante atue como tridentado por meio dos átomos de oxigênio do carboxilato ($-\text{COO}-$), de nitrogênio da amina ($-\text{NH}_2$) e de enxofre do sulfidril ($-\text{S}-$).

A ligação entre metais e oxigênio é distinguida principalmente pela atribuição de estiramento [7.24]. No espectro experimental do complexo em 575 e 495 cm^{-1} observa-se o $\nu(\text{Al-O})$ e o $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-O})$ correspondentes aos números de onda 578 e 485 cm^{-1} do espectro calculado corrigido. No espectro experimental deconvoluído do complexo, estes são detectados em 586 e 474 cm^{-1} . Observa-se ainda no espectro experimental em 465 cm^{-1} o modo acoplado do oscilador duplo $\delta(\text{H}_2\text{O-Al-O})$ equivalente a 455 cm^{-1} no espectro calculado corrigido.

A ligação entre metais (III) e nitrogênio é visualizada por bandas de absorção fraca na região por volta de 585 e 413 cm^{-1} [7.24]. No espectro calculado corrigido AlPen o número de onda 455 cm^{-1} visualizado no espectro experimental em 465 cm^{-1} , representa o $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-NH}_2)$. No espectro calculado corrigido observam-se ainda os números de onda 357 e 305 cm^{-1} que correspondem a $\delta(\text{Al-NH}_2)$.

Os números de onda referentes à ligação entre o íon alumínio e o enxofre no espectro calculado corrigido do complexo são 244, 357, 445 e 455 cm^{-1} sendo relativos aos modos vibracionais $\delta(\text{H}_2\text{O-Al-S})$, $\delta(\text{Al-S})$, $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-S})$ e $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-S})$. No espectro experimental observa-se apenas o $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-S})$ em 465 cm^{-1} .

No que tange à interação entre o íon metálico e a água coordenada nota-se no espectro experimental do complexo os números de onda 465 e 495 cm^{-1} que correspondem aos modos vibracionais $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-S}) + \nu(\text{H}_2\text{O-Al-NH}_2) + \delta(\text{H}_2\text{O-Al-O})$ e $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-O})$. No espectro calculado corrigido as bandas estão em 455 e 485 cm^{-1} . No espectro experimental deconvoluído do complexo observa-se apenas o último número de onda em 474 cm^{-1} .

Aproveitando-se o espectro calculado e sua análise podem-se reconhecer todos os números de onda dos modos vibracionais envolvendo o íon metálico. A partir da correção dos números de onda calculados pelo fator 0,9613, os números e os modos localizam-se em 244 cm^{-1} da $\delta(\text{H}_2\text{O-Al-S})$, em 305 cm^{-1} do $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-O}) + \delta(\text{Al-NH}_2)$, em 357 cm^{-1} do $\nu(\text{H}_2\text{O-Al}) + \delta(\text{Al-S}) + \delta(\text{Al-O}) + \delta(\text{Al-NH}_2)$, em 445 cm^{-1} do $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-S})$, em 455 cm^{-1} do $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-S}) + \nu(\text{H}_2\text{O-Al-NH}_2) + \delta(\text{H}_2\text{O-Al-O})$, em 485 cm^{-1} do $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-O})$ e em 578 cm^{-1} do

$\nu(\text{Al-O})$. Nota-se que as atribuições vibracionais exibem forte grau de acoplamento para todos os modos Metal-Ligante.

Modos vibracionais de torsão

Os modos de torsão do complexo são observados na região de 200 a 50 cm^{-1} no espectro calculado. No espectro experimental deconvoluído avista-se apenas o número de onda em 124 cm^{-1} pertinente a torsão. Na segunda derivada do espectro estes são vistos em 182, 134 e 107 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(-\text{COOH})$ e $\delta(\text{OH})(-\text{COOH})$ do ligante

Com a formação de novas ligações no complexo, algumas interações do ligante podem deixar de existir. Como no caso do enxofre da sulfidril que possuía a ligação entre o S-H, que devido à atuação como sítio de coordenação no complexo, perde o H, pois, rompe-se a ligação S-H. No caso do oxigênio do carboxilato que possuía a ligação entre o O-H, também ocorre à perda do H, deixando-se assim o carboxilato hábil a interagir.

No espectro calculado corrigido do ligante estão presentes as atribuições das $\delta(\text{OH})(-\text{COOH})$ em 1269 e 1302 cm^{-1} e do $\nu(\text{OH})(-\text{COOH})$ em 3484 cm^{-1} , devido à ligação -OH do carboxilato, entretanto, no complexo, estas não são encontradas. No espectro experimental do ligante em solução observa-se apenas o $\nu(\text{OH})(-\text{COOH})$ em 3428 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{SH})$ e $\delta(\text{SH})$ do ligante

No espectro do ligante em solução está presente a atribuição do $\nu(\text{SH})$ em 2570 cm^{-1} , devido à ligação do grupo -SH, todavia, no complexo esta não é encontrada, visto que esta ligação rompe-se, passando a existir a ligação Al-S. No espectro experimental do ligante no estado sólido, o $\nu(\text{SH})$ encontra-se em 2580 cm^{-1} e no espectro calculado corrigido do ligante este se localiza em 2393 cm^{-1} .

Além do $\nu(\text{SH})$, ainda vê-se a $\delta(\text{SH})$ no espectro experimental do ligante no estado sólido em 930 cm^{-1} que é correspondente a 946 cm^{-1} no espectro calculado corrigido.

7.5 Discussão Geral das Geometrias Estruturais dos Complexos Sulfurados ML Obtidos pelos Cálculos *Ab initio* (DFT: B3LYP/6-311G)

Todos os complexos sulfurados ML calculados apresentaram o mesmo comportamento relacionado à geometria molecular, sendo todas as estruturas consideradas octaédricas distorcidas haja vista que os ligantes não estão simetricamente arranjados ao redor do íon metálico.

Com respeito à coordenação do íon metálico Al(III), percebe-se que, nos complexos formados com a Cis, a Hcis e a Met, os ligantes atuam como bidentados por meio dos átomos de oxigênio do carboxilato e de nitrogênio da amina, formando nos três casos um anel de cinco membros. As demais posições são ocupadas por água coordenada. Desta forma, percebe-se que estes complexos são isoestruturais, porque possuem a mesma estrutura química embora tenham composições químicas distintas.

Já no complexo formado com a Pen, esta atua como tridentada através dos átomos de oxigênio do carboxilato, de nitrogênio da amina e de enxofre da sulfidril, formando dois anéis de cinco membros, com as demais posições ocupadas por água coordenada.

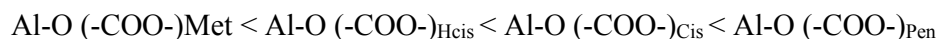
No que tange aos comprimentos de ligação dos átomos, nota-se que, se comparando os átomos ligados nos ligantes com os dos ligados no complexo, há mínimas diferenças, com discrepâncias maiores nos valores dos átomos participantes dos anéis formados com o íon metálico.

Na tabela 7.13, observa-se os comprimentos de ligação dos átomos ligados ao Al(III) que formam o octaedro distorcido.

Tabela 7.13 – Parâmetros geométricos DFT:B3LYP/6-311G – Comprimentos de ligação

COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO DOS ÁTOMOS LIGADOS AO Al (III) EM Å							
AlL, L=Ligante	Al-O (-COO-)	Al-N	Al-S	Al-O (H ₂ O)	Al-O (H ₂ O)	Al-O (H ₂ O)	Al-O (H ₂ O)
Met	1,794	2,038	-	1,960	1,977	1,982	1,986
Cis	1,814	2,043	-	1,952	1,965	1,986	1,994
Hcis	1,811	2,035	-	1,950	1,964	1,982	2,000
Pen	1,866	2,076	2,350	1,977	1,975	1,976	-

A partir da análise dos comprimentos da ligação Al-O (-COO-) nota-se que:

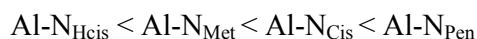


Sendo assim, a Met é aquela que apresenta o menor comprimento de ligação com o oxigênio do carboxilato indicando então a formação de uma ligação mais forte em comparação com a mesma ligação nos outros aas, provavelmente isto ocorre porque o enxofre presente na estrutura está na forma de tioéter.

A Hcis e a Cis possuem valores intermediários, já que ambas possuem o enxofre na forma de sulfidril livre no complexo, porém, repara-se que $\text{Al-O (-COO-)Hcis} < \text{Al-O (-COO-)Cis}$, o que deve ocorrer devido ao fato da cadeia da Hcis ter um carbono a mais que a da Cis, desta maneira, a ligação em questão sofre menos influência do enxofre.

Já a Pen é a que apresenta o maior comprimento de ligação com o oxigênio do carboxilato indicando então a formação de uma ligação mais fraca em comparação com a mesma ligação nos outros aas, o que ocorre devido à coordenação do enxofre ao íon metálico.

Através da apreciação dos comprimentos da ligação Al-N percebe-se que:



Assim, nota-se que o comportamento da ligação Al-N é semelhante ao da ligação Al-O (-COO-), no entanto, há uma troca na posição da Hcis e da Met. Logo, a Hcis é aquela que apresenta o menor comprimento de ligação com o nitrogênio da amina indicando então a formação de uma ligação mais forte em comparação com a mesma ligação nos outros aa.

Já a Pen é a que apresenta o maior comprimento de ligação Al-N bem como ocorreu com Al-O (-COO-), provavelmente, devido ao grande desdobramento promovido na estrutura do ligante para a formação de dois anéis no complexo.

Com relação à presença de água coordenada no complexo, cabe-se discutir os comprimentos de ligação em termos de média da ligação Al-O (H₂O) e da diferença entre a ligação Al-O da água coordenada e a ligação Al-O do carboxilato, neste intuito expõem-se as tabelas 7.14 e 7.15.

A tabela 7.14 mostra as médias da ligação Al-O (H₂O) para os aas e a tabela 7.15 exhibe as diferenças entre a ligação Al-O (H₂O) e a ligação Al-O (carboxilato).

Tabela 7.14 - Média da ligação Al-O (H₂O)

MÉDIA DE Al-O (H ₂ O)	
<i>ALL, L=Ligante</i>	<i>Al-O (H₂O)</i>
Met	1,976 Å
Cis	1,974 Å
Hcis	1,974 Å
Pen	1,976 Å

Tabela 7.15 - Diferença entre a ligação Al-O da água coordenada e a ligação Al-O do carboxilato

$\delta \{[Al-O (H_2O)] - [Al-O (-COO-)]\}$	
Met	0,18 Å
Cis	0,16 Å
Hcis	0,16 Å
Pen	0,11 Å

Na tabela 7.14 observa-se que a média da ligação Al-O (H₂O) são idênticas na Cis e Hcis (1,974 Å) da mesma forma que ocorreu com a Met e Pen (1,976 Å).

Da tabela 7.15 sabe-se que:

$$\delta \{[Al-O (H_2O)] - [Al-O (-COO-)]\}_{Pen} < \\ < \delta \{[Al-O (H_2O)] - [Al-O (-COO-)]\}_{Cis} = \delta \{[Al-O (H_2O)] - [Al-O (-COO-)]\}_{Hcis} \\ < \delta \{[Al-O (H_2O)] - [Al-O (-COO-)]\}_{Met}$$

Logo, a diferença entre a ligação Al-O da água coordenada e a ligação Al-O do carboxilato é menor na Pen, sugerindo que os valores de comprimento de ligação Al-O (-COO-) e Al-O (H₂O) são mais próximos neste complexo.

Em contraste, esta é maior na Met, indicando que os valores de comprimento de ligação Al-O (-COO-) e Al-O (H₂O) são mais afastados neste complexo.

Esta diferença é idêntica na Cis e Hcis, que possuem valores intermediários (0,16 Å).

O último ponto a se discutir sobre a modelagem molecular é a energia de estabilização calculada para os complexos.

Na tabela 7.16 exibem-se os valores de energia de estabilização calculada obtidos para cada complexo no vácuo.

Tabela 7.16 - Energia de estabilização calculada [$E = u_a (E_H)/\text{molécula}$] no vácuo para os complexos AIL, L = Met, Cis, Hcis ou Pen

Energia de estabilização calculada para AIL, L= Ligante [$u_a (E_H)/\text{molécula}$]	
Met	-1.347,74
Cis	-1.269,10
Hcis	-1.308,43
Pen	-1.271,06

Da tabela 7.16 tem-se que:

$$E_{\text{AlMet}} < E_{\text{AlHcis}} < E_{\text{AlPen}} < E_{\text{AlCis}}$$

Porém, deve-se lembrar que todos os cálculos foram feitos supondo-se a molécula no vácuo e que estas se encontram em solução. Ademais no caso do íon alumínio há a coexistência de diversas espécies em solução num mesmo pH, como espécies protonadas do ligante, espécies hidrolisadas do metal e espécies hidrolisadas do complexo.

Reputando-se este fator importantíssimo comparações a cerca da real estabilidade molecular de moléculas distintas usufruindo-se destes dados está prejudicada.

Por isso, $E_{\text{AlMet}} < E_{\text{AlHcis}} < E_{\text{AlPen}} < E_{\text{AlCis}}$ pode não corresponder a realidade.

Com o objetivo de uma melhor avaliação das energias de formação global obtidas para as moléculas cabe-se traçar um paralelo com as constantes de estabilidade obtidas neste estudo, citadas no Capítulo 6 da dissertação. Os logaritmos das constantes de estabilidade dos complexos encontrados foram:

$$\log \beta_{\text{AlMet}} < \log \beta_{\text{AlHcis}} < \log \beta_{\text{AlCis}} < \log \beta_{\text{AlPen}}$$

Sendo o $\log \beta_{\text{AlPen}}$ bem mais elevado que os demais devido seu modo de coordenação distinto. Logo desconsiderando os valores para o complexo AlPen, tem-se que $E_{\text{AlMet}} < E_{\text{AlHcis}} < E_{\text{AlCis}}$ e $\log \beta_{\text{AlMet}} < \log \beta_{\text{AlHcis}} < \log \beta_{\text{AlCis}}$, demonstrando a correspondência entre energia de formação e a constante de estabilidade.

7.6 Estudo Estrutural e Espectral do Cátion Complexo $[Al(PCr)(H_2O)]^+$ através da Espectroscopia Raman e Cálculos *Ab initio* (DFT: B3LYP/6-311G)

Geometria Estrutural

Nas tabelas 7.17 e 7.18 apresentam-se os parâmetros geométricos calculados pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G para a PCr e para o complexo, sendo apresentados na primeira tabela os comprimentos de ligação em Å e na segunda os ângulos de ligação em graus.

Tabela 7.17 – Parâmetros geométricos calculados (comprimentos de ligação em Å) pelo procedimento DFT:B3LYP/6-311G para o complexo $[Al(PCr)(H_2O)]^+$ e para o ligante fosfocreatina

Comprimento de ligação	$[Al(PCr)(H_2O)]^+$	PCr	Literatura [7.18 - 7.21]	Comprimento de ligação	$[Al(PCr)(H_2O)]^+$	PCr	Literatura [7.18 - 7.21]
Al-O(17)	1,775	-	-	C(9)-N(4)	1,351	1,373	-
Al-O(21)	1,864	-	-	N(4)-C(6)	1,484	1,471	1,42 Å
Al-O(23)	1,740	-	-	N(4)-C(3)	1,481	1,465	1,42 Å
Al-N(24)	1,923	-	-	C(6)-H(5)	1,088	1,094	1,09 Å
O(17)-P	1,668	1,598	-	C(6)-H(7)	1,083	1,087	1,09 Å
P-O(15)	1,557	1,572	-	C(6)-H(8)	1,090	1,089	1,09 Å
P-O(16)	1,683	1,747	-	C(3)-H(11)	1,085	1,087	1,09 Å
O(16)-H(18)	0,974	0,973	0,96 Å	C(3)-H(12)	1,088	1,093	1,09 Å
P-N(10)	1,829	1,845	-	C(3)-C(1)	1,552	1,514	1,50 Å
N(24)-H(25)	1,018	1,004	1,05 Å	C(1)-O(2)	1,216	1,231	1,25 Å
N(24)-C(9)	1,376	1,339	-	C(1)-O(23)	1,369	1,367	1,29 Å
N(10)-H(13)	1,012	1,014	1,05 Å	O(21)-H(20)	0,973	-	0,96 Å
N(10)-C(9)	1,360	1,340	-	O(21)-H(22)	0,972	-	0,96 Å

Tabela 7.18 - Parâmetros geométricos calculados (ângulos de ligação em graus) pelo procedimento DFT:B3LYP/6-311G para o complexo $[Al(PCr)(H_2O)]^+$ e para o ligante fosfocreatina

Ângulos de ligação	$[Al(PCr)(H_2O)]^+$	PCr	Ângulos de ligação	$[Al(PCr)(H_2O)]^+$	PCr
O(17)-Al-O(21)	108,38	-	N(24)-C(9)-N(10)	119,35	120,22
O(17)-Al-O(23)	118,54	-	N(24)-C(9)-N(4)	117,96	120,17
O(17)-Al-N(24)	94,80	-	N(4)-C(9)-N(10)	120,97	119,60
O(21)-Al-O(23)	104,08	-	C(6)-N(4)-C(3)	114,92	117,67
O(21)-Al-N(24)	125,66	-	N(4)-C(3)-C(1)	109,73	113,56
O(23)-Al-N(24)	106,45	-	O(2)-C(1)-O(23)	123,45	123,41
O(17)-O(21)-O(23)	62,83	-	H(5)-C(6)-H(7)	109,83	109,36
O(17)-O(21)-N(24)	50,53	-	H(5)-C(6)-H(8)	109,29	108,53
Al-O(17)-P	126,29	-	H(7)-C(6)-H(8)	109,01	107,79
Al-O(23)-C(1)	146,27	-	H(11)-C(3)-H(12)	108,20	107,53
Al-N(24)-C(9)	96,88	-	H(20)-O(21)-H(22)	112,74	-
O(15)-P-O(16)	119,16	112,04			

Na figura 7.43 observa-se as geometrias estruturais otimizadas do $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]^+$ e da PCr. A partir da apreciação da figura 7.43 (a) do complexo nota-se a formação de dois anéis com o íon metálico alumínio, um de seis e outro de sete membros.

Confrontando-se os ângulos de ligação e os comprimentos de ligação dos átomos ligados na PCr com os dos ligados no complexo há discrepâncias bem pequenas, com diferenças maiores nos valores dos átomos dos grupos participantes dos anéis, isto ocorre, devido à formação de novas ligações.

Os comprimentos de ligação mais discrepantes ao se comparar o ligante e o complexo estão em cor de realce amarela na tabela de parâmetros geométricos 7.17. Todos os demais comprimentos de ligação apresentam uma diferença menor ou igual a 0,010 Å.

As ligações que superam o valor de diferença são as O(17)-P, P-O(15), P-O(16), P-N(10), N(24)-H(25), N(24)-C(9), N(10)-C(9), C(9)-N(4), N(4)-C(6), N(4)-C(3), C(3)-C(1) e C(1)-O(2), sendo que a O(17)-P apresenta a maior divergência, de 0,070 Å. As diferenças correspondem a, respectivamente, 4,38 %, 0,95 %, 3,66 %, 0,87 %, 1,39 %, 2,76%, 1,49 %, 1,60 %, 0,88 %, 1,09 %, 2,51 % e 1,22 %, estando todas abaixo de 5,00 %.

As ligações envolvendo o Al (III) são com o oxigênio do fosfato (1,775 Å), com o oxigênio do carboxilato (1,740 Å), com o oxigênio da água coordenada (1,864 Å) e com o nitrogênio do grupo guanidino (1,923 Å).

Ressalta-se que a ligação Al-O (água coordenada) é maior que Al-O (carboxilato) e que Al-O (fosfato), sendo 0,124 Å maior que a do carboxilato e 0,089 Å maior que a do fosfato.

Estudo de RMN de ^{27}Al em solução no pH inicial da mistura (pH ~3,5) estabeleceu que este complexo, o Al:PCr, possui geometria tetraédrica, pois, nas análises realizadas e repetidas, o composto forneceu um deslocamento típico de estrutura tetraédrica ($\delta = 50$ ppm) [7.32].

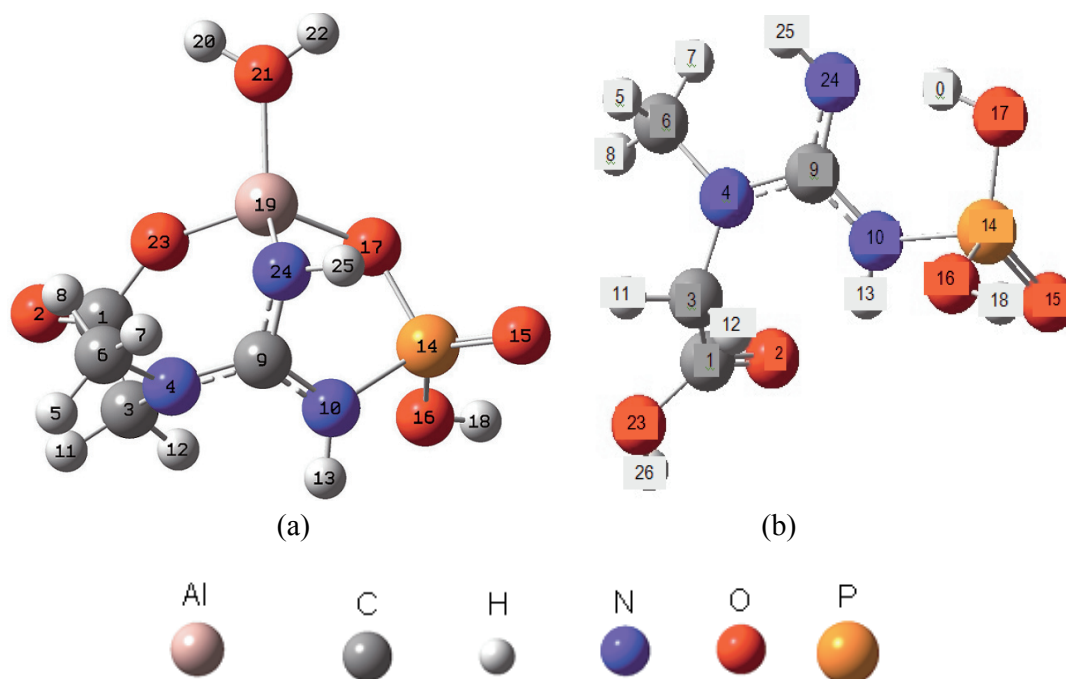


Figura 7.43 – Modelagem molecular do complexo $[Al(PCr)(H_2O)]^+$ (a) e do ligante fosfocreatina (b)

Já estudo potenciométrico determinou que a coordenação da PCr ocorreria pelos três sítios de coordenação da molécula (fosfato, carboxilato e guanidino), visto que o valor de ML_{AlPCr} determinado foi $11,37 \pm 0,03$ [7.1]. Esta constante foi semelhante à encontrada para o sistema Al:fosfoserina, $ML_{AlPSer} = 11,48$, no qual o ligante apresentava-se atuando como tridentado, entretanto, neste estudo o esqueleto estrutural exibiu geometria octaédrica [7.33].

Assim sendo, em relação ao esqueleto estrutural, o íon alumínio atua com número de coordenação quatro no complexo com a PCr, adotando a estrutura tetraédrica que, como já dito anteriormente no capítulo de íon metálico, é uma conformação plausível para o alumínio dependendo dos ligantes com os quais este estabelece ligações.

Haja vista que o alumínio é um elemento representativo com configuração eletrônica diferente de *d8* ou *sd7* e um cátion pequeno (raio iônico de 0,53 Å) e, além disso, os átomos doadores dos ligantes são bem maiores que ele [7.34, 7.35].

Desta forma, o íon metálico central está ligado a quatro grupos diferentes entre si que ocupam os vértices de um tetraedro, destarte, todas as posições são equivalentes, como pode ser observado na figura 7.41 do complexo $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]^+$.

No entanto, a estrutura tetraédrica é distorcida, porque embora existam quatro átomos doadores, o átomo central não assume o centro de um tetraedro regular, visto que os ângulos formados diferem de $109^\circ 28'$, o que pode ser observado na tabela 7.18 pelos ângulos de ligação em cor de realce amarela.

A energia de estabilização calculada para o complexo foi $E(\text{RB} + \text{HF} - \text{LYP}) = -1.357,73 \text{ ua } (E_{\text{H}})/\text{molécula}$, o que corresponde a $-851,30 \times 10^3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ou $-3.564,04 \times 10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Espectro vibracional

Os espectros Raman do ligante PCr em solução e no estado sólido são exibidos, respectivamente, na figura 7.44 e 7.45. Na figura 7.46 observa-se o espectro calculado do ligante.

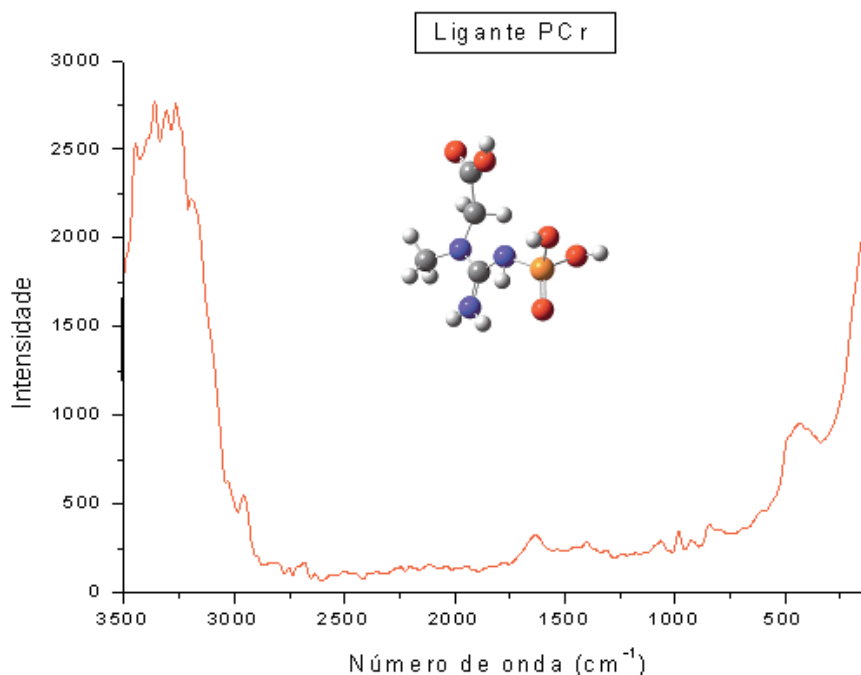


Figura 7.44 – Espectro Raman do ligante fosfocreatina em solução

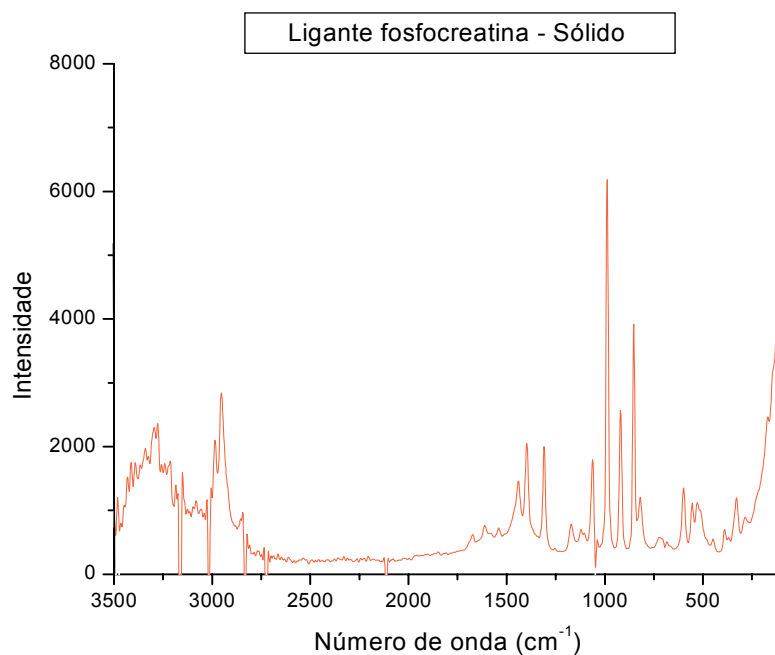


Figura 7.45 - Espectro Raman do ligante fosfocreatina no estado sólido.

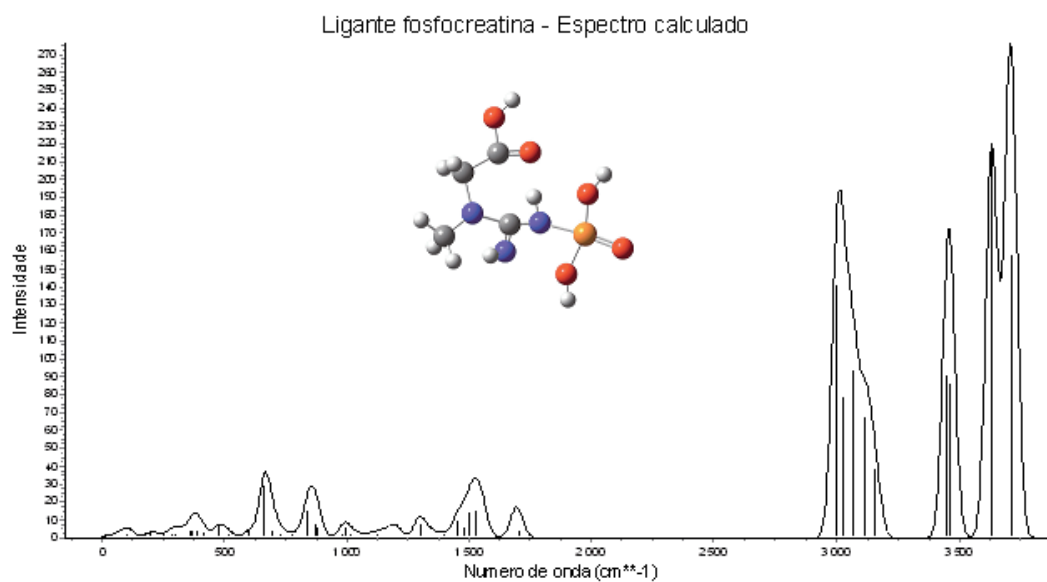


Figura 7.46 - Espectro calculado do ligante fosfocreatina

Na figura 7.47 observa-se o espectro Raman do sistema binário alumínio e PCr em solução no pH 4,5 na região de 3500 a 100 cm^{-1} . A figura 7.48 ilustra o espectro Raman deconvoluído do sistema binário alumínio e PCr na região de 3500 a 2800 cm^{-1} . A figura 7.49

mostra o espectro Raman deconvoluído do sistema binário alumínio e PCr na região de 1800 a 100 cm^{-1} . Na figura 7.50 observa-se o espectro calculado do sistema binário alumínio e PCr.

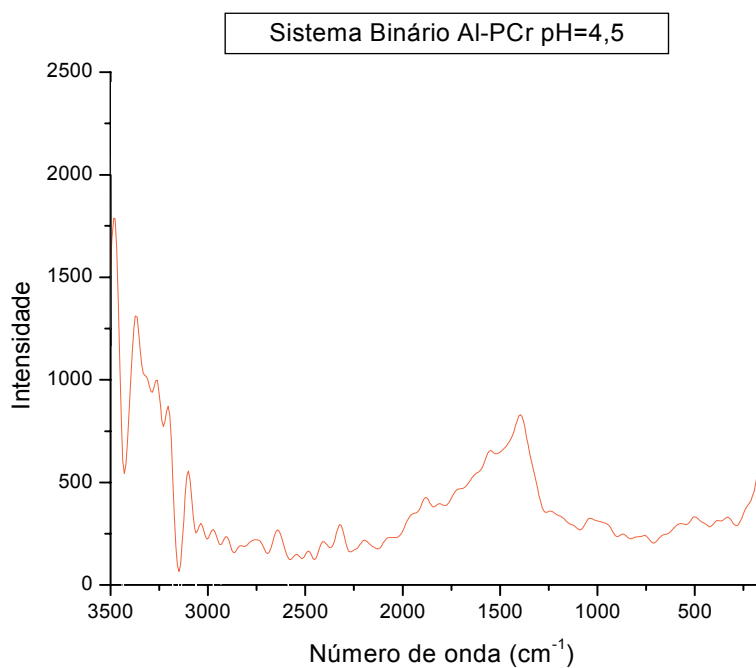


Figura 7.47 - Espectro Raman do sistema binário alumínio e fosfocreatina em solução pH=4,5.

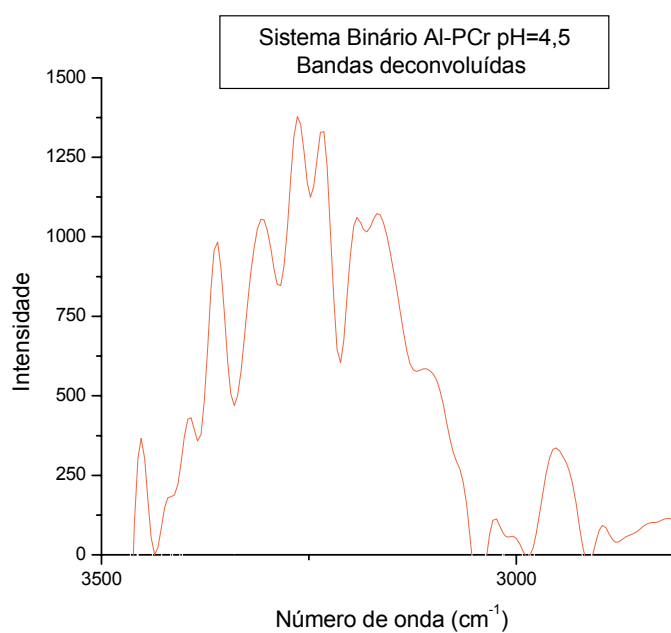


Figura 7.48 - Espectro Raman deconvoluído do sistema binário alumínio e fosfocreatina da região de 3500 a 2800 cm^{-1} .

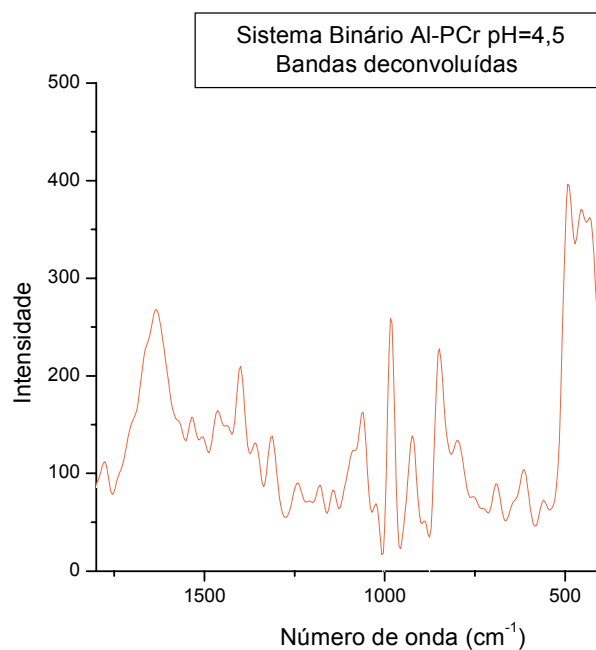


Figura 7.49 - Espectro Raman deconvoluído do sistema binário alumínio e fosfocreatina da região de 1800 a 100 cm^{-1}

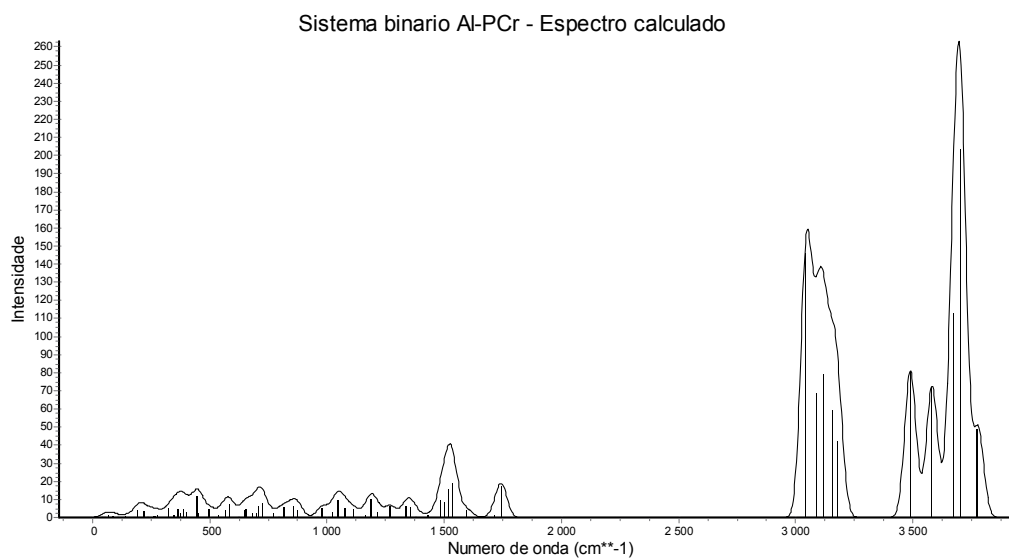


Figura 7.50 - Espectro calculado do sistema binário alumínio e fosfocreatina

A tabela 7.19 fornece os dados para o complexo dos espectros vibracionais experimentais e calculados pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G, mostrando os números de onda e modos vibracionais.

Tabela 7.19 - Espectro vibracional Raman experimental e calculado DFT:B3LYP/6-311G para o complexo $[Al(PCr)(H_2O)]^+$

DFT: B3LYP/6-311G Calculado e [Raman]*	DFT × 0,9613	Número de onda Raman	2° derivada (Raman)	Atribuição aproximada
3777[48,76]	3631		3440	$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3703[203,69]	3560		3395	$\nu(OH)(P)$
3672[113,18]	3530		3345	$\nu_s(OH)(H_2O)$
3581[72,39]	3442	3430; 3450 ^a	3314	$\nu(NH)$
3488[80,83]	3353	3320; 3360 ^a	3220	$\nu(NH)$
3181[42,38]	3058	3150; 3165 ^a	3165	$\nu(CH)(CH_3)$
3158[59,77]	3036	3103; 3099 ^a	3117	$\nu_{as}(CH)(CH_2)$
3118[79,30]	2997	3034; 3026 ^a	3065	$\nu_{as}(CH)(CH_3)$
3092[68,66]	2972	2980; 2955 ^a	3011	$\nu_s(CH)(CH_2)$
3045[146,16]	2927	2900; 2895 ^a	2945	$\nu_s(CH)(CH_3)$
1744[17,80]	1677	1881; 1776 ^a	1692	$\nu(C=O) + \delta(HOH)_{sciss}$
1718[1,95]	1652	1812; 1635 ^a	1623	$\delta(HOH)_{sciss}$
1598[4,27]	1536	1550; 1535 ^a	1582	$\delta(CH)(CH_3) + \delta(NH) + \nu(NC)$
1539[19,27]	1479	1509 ^a	1527	$\delta(CH)(CH_3)$
1523[15,65]	1464	1466 ^a	1465	$\delta(CH)(CH_3)$
1504[8,48]	1446			$\delta(CH)(CH_2)_{sciss}$
1486[9,91]	1428	1400 ^a		$\delta(CH)(CH_3)$
1431[1,61]	1376	1395; 1361 ^a		$\nu(N=C) + \delta(NH)$
1385[0,77]	1331		1350	$\delta(NH) + \delta(HCH)_{twist}$
1362[5,98]	1309	1314 ^a	1306	$\omega(HCH)$
1337[6,23]	1285		1270	$\delta(NH) + \delta(HCH)_{twist}$
1269[6,46]	1220	1236; 1238 ^a	1231	$\delta(NH) + \delta(HCH)_{twist}$
1216[2,93]	1169	1176 ^a	1191	$\delta(CH)(CH_3) + \delta(NH)$
1190[10,47]	1144	1144 ^a	1150	$\nu(CO) + \delta(HCH)_{twist} + \rho(CH_3) + \nu(NC) + \delta(NH)$
1167[1,58]	1122		1100	$\delta(CH)(CH_3)$
1117[4,48]	1074	1061 ^a		$\delta(HCH)_{twist} + \rho(CH_3) + \nu(NC) + \delta(NH)$
1079[5,31]	1037	1042; 1028 ^a		$\nu(P=O) + \delta(OH)(P)$
1048[10,20]	1007			$\delta(NC) + \delta(CH)(CH_3) + \rho(CH_2)$
1025[2,76]	985	985 ^a	996	$\nu(PO) + \delta(OH)(P)$
982[5,50]	944		963	$\rho(CH_2) + \delta(CN)$
961[0,58]	924	900; 923 ^a	920	$\nu(CC) + \delta(OC=O) + \nu(Al-O)(O \text{ do carboxilato})$
879[3,84]	845	865; 848 ^a	880	$\nu(PO) + \delta(OH)(P)$
861 [6,20]	828		837	$\delta(NH) + \rho(OH)(H_2O)$
819[5,69]	787	801 ^a		$\delta(CN) + \delta(NH) + \rho(OH)(H_2O)$
799[0,46]	768		775	$\delta(NH) + \rho(OH)(H_2O)$
774[2,58]	744	757	736	$\delta(NH) + \rho(OH)(H_2O)$
725[8,07]	697	693 ^a	696	$\delta(NH) + \rho(OH)(H_2O)$
711[6,44]	683			$\delta(CN) + \delta(OH)(P) + \omega(HOH)$
704[2,13]	677			$\delta(NH) + \omega(HOH)$
683[2,17]	657		656	$\delta(CC) + \delta(NH) + \omega(HOH)$
658[4,66]	633			$\nu(Al-OH_2) + \nu(CCO) + \delta(NH)$
649[3,84]	624	616 ^a		$\nu(Al-OH_2) + \delta(NH) + \omega(HOH)$
629[0,49]	605		591	$\omega(HCH) + \rho(OH)(H_2O)$
585[7,42]	562	563 ^a		$\nu(N-Al-O)(O \text{ do fosfato}) + \omega(HOH)$
569[3,81]	547		541	$\nu(O-Al-O) + \delta(NH) + \omega(HOH)$
541[2,03]	520	506		$\rho(CH_2) + \delta(CO) + \nu(N-Al)$

DFT: B3LYP/6-311G Calculado e [Raman]*	DFT × 0,9613	Número de onda Raman	2° derivada (Raman)	Atribuição aproximada
499[4,69]	480	490 ^a		$\nu(\text{N-Al}) + \nu(\text{Al-OH}_2) + \delta(\text{NH}) + \delta(\text{HCH})\text{twist}$
451[2,61]	434	424; 440 ^a	453	$\rho(\text{CH}_2) + \delta(\text{OH})(\text{P}) + \delta(\text{PN}) + \nu(\text{O-Al-O})$
447[11,76]	430			$\delta(\text{Al-O})(\text{O do carboxilato}) + \delta(\text{CH})(\text{CH}_3) + \rho(\text{CH}_2)$
403[2,75]	387	386; 396 ^a	382	$\rho(\text{CH}_2) + \delta(\text{PO})$
391[4,86]	376			$\rho(\text{CH}_2) + \delta(\text{OH})(\text{P}) + \delta(\text{CH})(\text{CH}_3)$
375[2,47]	360			$\delta(\text{N-Al}) + \delta(\text{CH})(\text{CH}_3)$
367[4,93]	353			$\delta(\text{O-Al-O}) + \rho(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH})(\text{CH}_3) + \delta(\text{OH})(\text{P})$
352[1,77]	338	333		distorção angular (anel)
329[5,30]	316	317 ^a	306	distorção angular (anel)
277[2,03]	266	288; 288 ^a	260	$\delta(\text{O-Al}) + \delta(\text{N-Al}) + \delta(\text{O-Al})(\text{COO}^-) + \rho(\text{CH}_3)$
267[1,16]	257	252 ^a	258	distorção angular (anel)
259[1,27]	249			$\delta(\text{O-Al-O}) + \delta(\text{HOH})\text{twist}$
238[0,50]	229			$\rho(\text{CH}_3) + \rho(\text{OH})(\text{P}) + \delta(\text{HOH})\text{twist}$
222[3,71]	213		222	$\rho(\text{OH})(\text{P}) + \delta(\text{HOH})\text{twist}$
195[4,31]	187	194 ^a		$\tau(\text{CH}_3) + \rho(\text{OH})(\text{P}) + \delta(\text{P=O})$
194[0,97]	186		187	τ
178[0,18]	171	165 ^a		distorção angular (anel)
144[1,07]	138		145	distorção angular (anel)
111[0,49]	107	111 ^a	115	τ
90[0,90]	87			τ
72[1,68]	69			τ
54[0,46]	52			τ
44[0,60]	42			τ

OBS.: Entre colchetes [Raman]* estão as atividades calculadas em $\text{Å}^4\text{amu}$.

(a): Bandas de deconvolução.

Os valores experimentais e calculados dos espectros apresentaram boa concordância.

As comparações e as atribuições aproximadas dos números de onda dos espectros calculados e experimentais do complexo e do ligante encontram-se nos anexos na tabela A.9.

Os modos normais $3n - 6 = 69$ do $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]^+$ podem ser subdivididos em: 30 estiramentos (Incluindo coordenadas de redundância), 102 deformações (Incluindo coordenadas de redundância) e 7 torsões (Incluindo coordenadas de redundância). Com exceção dos estiramentos O-H, N-H e C-H na região de alta energia vibracional ($3500 - 2700 \text{ cm}^{-1}$), o restantes dos estiramentos podem ser encontrados como modos acoplados.

Bandas sobrepostas são esperadas no espectro vibracional, por isso, a fim de auxiliar na caracterização das bandas, usou-se a análise de deconvolução e o cálculo da segunda derivada de algumas regiões do espectro.

As figuras A.7 e A.8 encontradas nos anexos exibem a segunda derivada do espectro Raman para o sistema binário.

Subtração manual dos espectros da água bidestilada e da solução de nitrato de alumínio

Através da subtração manual do espectro da água bidestilada dos espectros do ligante e do complexo e da subtração manual do espectro da solução de nitrato de alumínio dos espectros do complexo, atribuiu-se à água presente em solução, no espectro experimental do complexo as bandas 3235, 3270, 3380 e 3485 cm^{-1} . No espectro experimental deconvoluído do complexo as bandas 3235, 3270, 3300 e 3380 cm^{-1} . Na segunda derivada do espectro experimental do complexo as bandas 500, 1050, 3270 e 3485 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, $\nu(\text{OH})(\text{P})$, $\nu(\text{NH})$ e $\nu(\text{CH})$

Na região entre 3700 e 3100 cm^{-1} existem diversas bandas características de estiramentos dos grupos -OH e -NH [7.19 - 7.21]. No complexo os estiramentos -OH e -NH encontram-se nesta faixa.

Na região de 3800-2900 cm^{-1} a representação vibracional prediz 10 modos vibracionais (Há três grupos -OH, dois grupos -NH, um grupo -CH₃ e um grupo -CH₂) que subdividem-se como $\Gamma_{\text{OH}} = 3 \text{ A}$, $\Gamma_{\text{NH}} = 2 \text{ A}$ e $\Gamma_{\text{CH}} = 5 \text{ A}$.

Como no complexo existe uma molécula de água coordenada e um grupo -OH do fosfato, ao todo existem 3 estiramentos de grupo -OH.

Na figura 7.50 do espectro do sistema binário AlPCr há mais bandas na região de 3700 a 3100 cm^{-1} que na figura 7.46 do espectro do ligante, indicando a presença de água coordenada no complexo, o que é confirmado a partir dos números de onda calculados corrigidos pelo fator 0,9613 que representam estiramentos da água coordenada em 3631 e 3530 cm^{-1} . Estas bandas não são observadas nem no espectro experimental do complexo, nem na sua segunda derivada.

No que tange o $\nu(\text{OH})(\text{P})$ do complexo observa-se o número de onda calculado corrigido em 3560 cm^{-1} . No espectro experimental do complexo esta banda não é vista, porém, na segunda derivada do espectro esta se encontra em 3395 cm^{-1} .

Existem dois grupos -NH na PCr, logo, no complexo há dois $\nu(\text{NH})$ que podem ser observados no espectro calculado corrigido em 3442 e 3353 cm^{-1} , no espectro experimental em 3430 e 3320 cm^{-1} e no espectro experimental deconvoluído em 3450 e 3360 cm^{-1} .

Comparativamente no complexo [Cu(PCr)(H₂O)] os números de onda pertinentes aos estiramentos encontrados no espectro de infravermelho são: para o $\nu(\text{OH})(\text{P})$ 3630 cm^{-1} e para os $\nu(\text{NH})$ 3568 e 3404 cm^{-1} [7.36].

Em respeito ao $\nu(\text{CH})$ espera-se ver 5 bandas relacionadas a PCr no complexo. Os valores calculados pelo DFT e corrigidos para elas são: 3058, 3036, 2997, 2972 e 2927 cm^{-1} .

Estas podem ser correlacionadas às bandas encontradas no espectro experimental em 3150, 3103, 3034, 2980 e 2900 cm^{-1} e no espectro experimental deconvoluído em 3165, 3099, 3026, 2955 e 2895 cm^{-1} . Os cálculos DFT concordam bem com os valores experimentais descobertos.

Modos vibracionais $\nu(\text{C}=\text{O})$

A banda $\text{C}=\text{O}$ localiza-se por volta de 1650 tanto no espectro do complexo, quanto no espectro do ligante. Nos espectros calculados corrigidos, pode-se encontrá-la para a PCr em 1640 cm^{-1} e para o complexo em 1677 cm^{-1} . O $\nu(\text{C}=\text{O})$ é encontrado no espectro experimental do complexo em 1881 cm^{-1} e no espectro experimental do ligante em solução em 1636 cm^{-1} .

Se a ligação entre o alumínio e a PCr ocorresse através dos dois oxigênios do carboxilato, haveria a formação de uma estrutura de ressonância e a ligação $\text{C}=\text{O}$ se tornaria mais fraca do que no ligante e o estiramento $\text{C}=\text{O}$ seria encontrado em número de onda menor no complexo e não maior, como ocorre no $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]^+$. Neste o $\nu(\text{C}=\text{O})$ é 37 cm^{-1} maior que na PCr.

Modos vibracionais $\nu(\text{C}=\text{N})$

Estudo do complexo $[\text{Ni}(\text{GAA})(\text{Ser})]$ [7.37] em que usou-se os cálculos DFT para o espectro vibracional mostrou estiramentos $\text{C}=\text{N}$ em posições de energia superior ao estiramentos $\text{C}=\text{O}$, com concordância dos dados experimentais. No complexo $[\text{Cu}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$ [7.36] a ligação do átomo de cobre dá-se pelo grupo $(\text{NH})_2\text{C}=\text{NH}$ através do $\text{HN}=\text{C}$, por isso, a ligação $\text{C}=\text{N}$ enfraquece-se e seus números de onda aparecem numa região mais baixa do que o $\nu(\text{C}=\text{O})$, o que foi confirmado através de cálculos DFT para o espectro vibracional e do espectro infravermelho experimental.

No complexo $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]^+$ as ligações do átomo de alumínio ocorrem semelhantemente as do átomo de cobre, ou seja, pelo grupo $(\text{NH})_2\text{C}=\text{NH}$ através do $\text{HN}=\text{C}$. O efeito observado nos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{N})$ e $\nu(\text{C}=\text{O})$ para o complexo de cobre também ocorreu no complexo de alumínio.

Estudo indica que em sistemas cíclicos conjugados a posição da absorção $\text{C}=\text{N}$ não é clara [7.18]. O $\nu(\text{C}=\text{N})$ foi observado no espectro calculado corrigido em 1376 cm^{-1} e no espectro experimental em 1395 cm^{-1} , estando localizado em um número de onda menor que o $\nu(\text{C}=\text{O})$.

Modos vibracionais $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CO})$ e $\nu(\text{CC})$

Os estiramentos CN, CO e CC indicam uma mistura física significativa das coordenadas internas. Para o complexo $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]^+$ estes modos vibracionais são encontrados entre 1550 e 900 cm^{-1} e possuem forte grau de acoplamento, as atribuições podem ser notadas na tabela 7.19. No espectro experimental deconvoluído estes modos estão acoplados, aparecendo os $\nu(\text{CN})$ em 1535, 1144 e 1061 cm^{-1} , o $\nu(\text{CO})$ em 1144 cm^{-1} e o $\nu(\text{CC})$ em 923 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{P=O})$ e $\delta(\text{P=O})$

As atribuições para os compostos fosfatados mostram algumas dificuldades devido aos efeitos estruturais causados pelos átomos circundantes.

O $\nu(\text{P=O})$ segundo o espectro calculado corrigido apresenta-se em 1037 cm^{-1} , no espectro experimental esta banda é observada em 1042 cm^{-1} . A $\delta(\text{P=O})$ é visualizada no espectro calculado corrigido em 187 cm^{-1} e no espectro experimental deconvoluído em 194 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{PO})$ e $\delta(\text{PO})$

Os $\nu(\text{PO})$ no espectro calculado corrigido apresentam-se em 985 e 845 cm^{-1} , no espectro experimental deconvoluído estas bandas correspondem a 985 e 848 cm^{-1} . A $\delta(\text{PO})$ é vista no espectro calculado corrigido em 403 cm^{-1} e no espectro experimental deconvoluído em 396 cm^{-1} . Os cálculos DFT concordam bem com os valores experimentais encontrados.

Modos vibracionais $\delta(\text{HCH})$ e $\delta(\text{NH})$

No complexo, as deformações dos grupos NH e HCH em geral aparecem como modos acoplados.

No espectro calculado corrigido do $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]^+$ há as atribuições das $\delta(\text{HCH})$ e das $\delta(\text{CH})(\text{CH}_3)$. Cita-se alguns números de onda do espectro experimental deconvoluído em 1535, 1509, 1466 e 1400 cm^{-1} das $\delta(\text{CH})(\text{CH}_3)$, em 288 cm^{-1} da $\rho(\text{CH}_3)$, em 194 cm^{-1} da $\tau(\text{CH}_3)$, em 1314 cm^{-1} do $\omega(\text{HCH})$, em 1061 cm^{-1} da $\delta(\text{HCH})$ twist e em 506 cm^{-1} da $\rho(\text{CH}_2)$.

Em relação as $\delta(\text{NH})$ no espectro experimental deconvoluído observa-se as $\delta(\text{HN})$ em 1535, 1361, 1238, 1176 e 1144 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\delta(\text{OH})(\text{P})$

As $\delta(\text{OH})(\text{P})$ possuem alto grau de acoplamento tanto no complexo quanto no ligante. No espectro do complexo, estas podem ser observadas na faixa de 1080 a 360 cm^{-1} , como se observa na tabela 7.19.

No espectro calculado corrigido e no espectro experimental deconvoluido do complexo observa-se a $\delta(\text{OH})(\text{P})$ em 985 cm^{-1} . No ligante esta é visualizada no espectro calculado corrigido em 1047 cm^{-1} e no espectro experimental do ligante em solução em 1061 cm^{-1} .

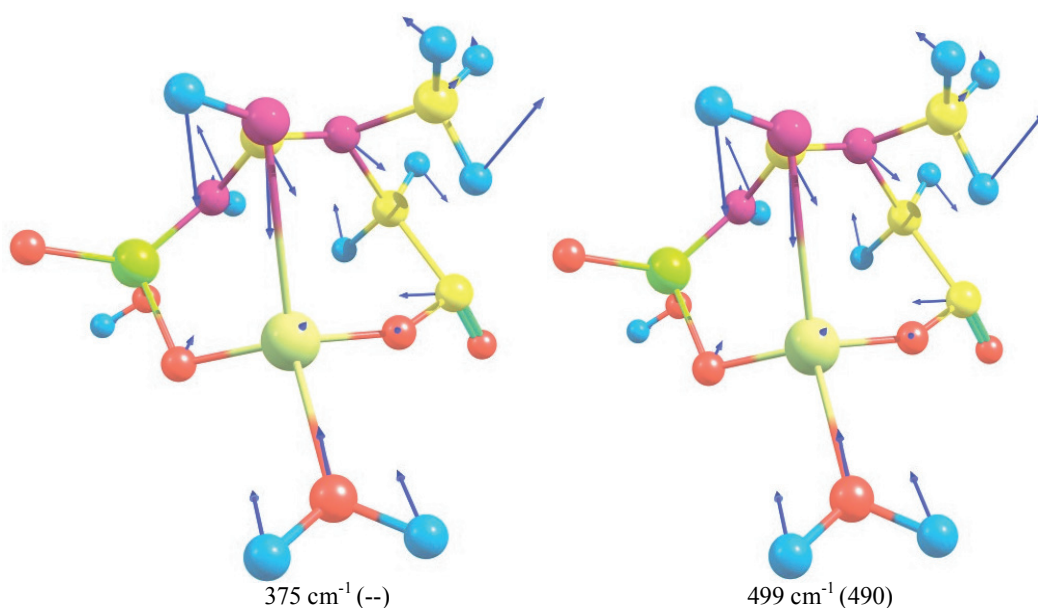
Modos vibracionais $\delta(\text{HOH})$

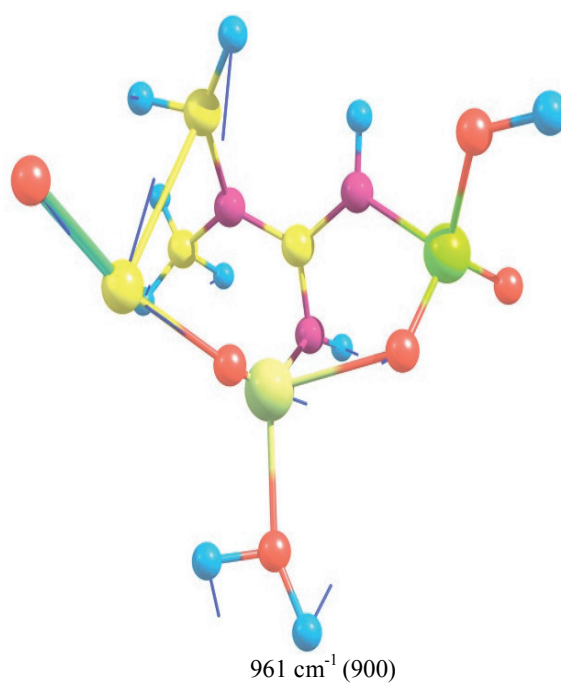
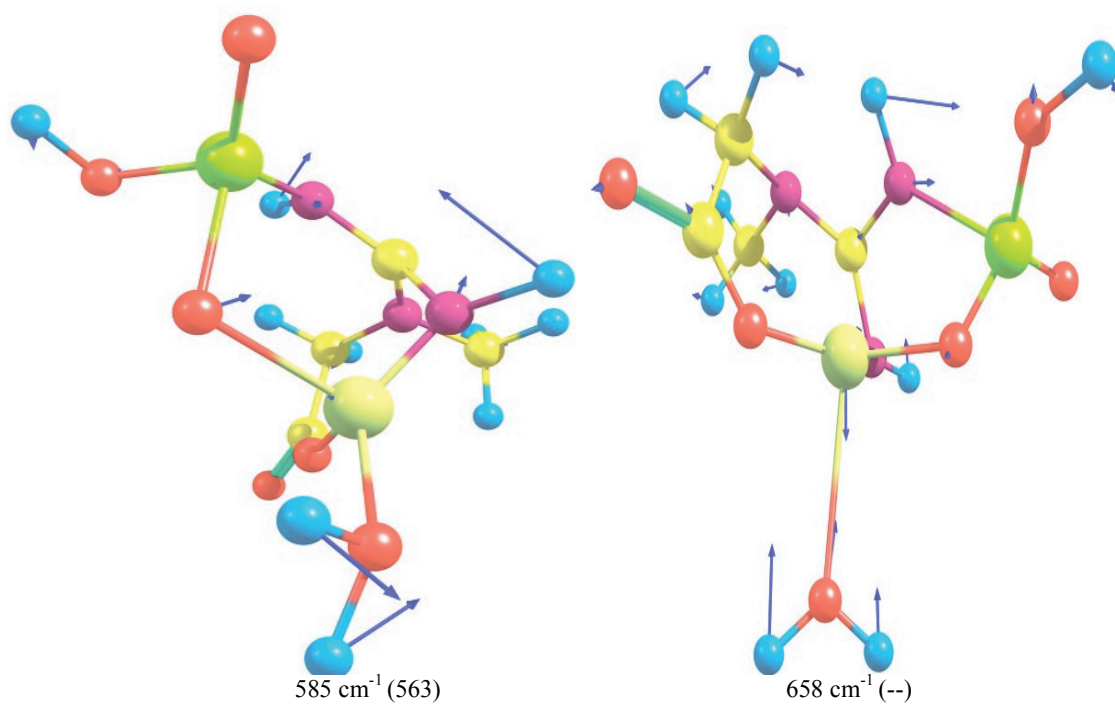
As deformações do grupo HOH apresentam-se, em geral, em modos acoplados. No espectro experimental deconvoluido do complexo percebe-se as atribuições de $\delta(\text{HOH})\text{sciss}$, $\omega(\text{HOH})$ e $\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$. O modo $\delta(\text{HOH})\text{twist}$ é encontrado no espectro calculado. Menciona-se os números de onda do espectro experimental deconvoluido do complexo em 1635 cm^{-1} da $\delta(\text{HOH})\text{sciss}$, em 801 e 693 cm^{-1} da $\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ e em 616 cm^{-1} do $\omega(\text{HOH})$.

Modos vibracionais do esqueleto estrutural $\text{Al}(\text{O})\text{OON}$

O esqueleto estrutural $\text{Al}(\text{O})\text{OON}$ teve seus modos normais analisados estritamente por meio do estudo das geometrias distorcidas dos modos normais expostos pelo *ab initio* procedimento DFT: B3LYP/6-311G, identificando-se os modos normais através dos comprimentos de ligação e ângulos de ligação que sofreram a maior participação nos determinados números de onda.

Na figura 7.51 observa-se as geometrias distorcidas de alguns modos normais do complexo $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]^+$ com seus vetores de deslocamento. As figuras foram obtidas usando-se o programa Chemcraft [7.25].





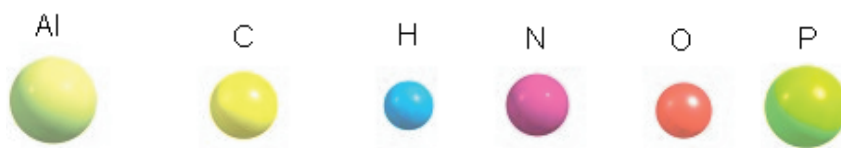


Figura 7.51 - Geometrias distorcidas de alguns modos normais do complexo $[Al(PCr)(H_2O)]^+$ com seus vetores de deslocamento

No complexo AlPCr espera-se a que o ligante atue como tridentado por meio dos átomos de oxigênio do carboxilato ($-COO^-$), de nitrogênio do guanidino ($-NH$) e de oxigênio do fosfato.

Os números de onda referentes à ligação entre o íon alumínio e o oxigênio do carboxilato, no espectro calculado corrigido são 924, 547, 434, 430, 353, 266 e 249 cm^{-1} , sendo responsáveis pelos modos vibracionais $\nu(Al-O)(O \text{ do carboxilato})$, $\nu(O-Al-O)$, $\nu(O-Al-O)$, $\delta(Al-O)(O \text{ do carboxilato})$, $\delta(O-Al-O)$, $\delta(O-Al)(COO^-)$ e $\delta(O-Al-O)$. No espectro experimental do complexo encontram-se apenas alguns números de onda em 900, 424 e 288 cm^{-1} que representam o $\nu(Al-O)(O \text{ do carboxilato})$, o $\nu(O-Al-O)$ e a $\delta(O-Al)(COO^-)$. No espectro experimental deconvoluído do complexo estas se localizam em 923, 440 e 288 cm^{-1} .

Analisando-se estes valores chama a atenção a atribuição de $\nu(Al-O)(O \text{ do carboxilato})$ que aparece acoplada ao $\nu(CC)$ e a $\delta(OC=O)$, pois, esta se encontra em uma região de energia mais alta, 900 cm^{-1} no espectro experimental, se comparado as demais atribuições pertinentes ao esqueleto estrutural $Al(O)O_2N$, que se encontram abaixo de 650 cm^{-1} .

No complexo $[Cu(PCr)(H_2O)]$ [7.36], em que o átomo de cobre se comporta de maneira semelhante ao alumínio, aparece o modo acoplado $\nu(Cu-O)(O \text{ do carboxilato}) + \delta(OC=O)$ no espectro experimental de infravermelho em 897 cm^{-1} enquanto os demais modos relativos ao íon metálico só aparecem abaixo de 600 cm^{-1} .

Percebe-se então que este número de onda próximo a 900 cm^{-1} deve ser uma característica de compostos metálicos com a PCr em que ocorra a coordenação tridentada por meio dos átomos de oxigênio do carboxilato, de nitrogênio do guanidino e de oxigênio do fosfato.

Os números de onda relativos à ligação entre o íon alumínio e o oxigênio do fosfato no espectro calculado corrigido são 562, 547, 434, 353, 266 e 249 cm^{-1}

sendo representados pelos osciladores duplos $\nu(\text{N-Al-O})(\text{O do fosfato})$, $\nu(\text{O-Al-O})$, $\delta(\text{O-Al-O})$, $\delta(\text{O-Al})$ e $\delta(\text{O-Al-O})$. No espectro experimental observa-se apenas o $\nu(\text{O-Al-O})$ e a $\delta(\text{O-Al})$ em 424 e 288 cm^{-1} . No espectro experimental deconvoluído estas correspondem a 440 e 288 cm^{-1} .

Os números de onda concernentes à ligação entre o íon alumínio e o nitrogênio no espectro experimental são 563, 506, 490 e 288 cm^{-1} que representam o $\nu(\text{N-Al-O})(\text{O do fosfato})$, o $\nu(\text{N-Al})$, o $\nu(\text{N-Al})$ e a $\delta(\text{N-Al})$. No espectro calculado corrigido estes correspondem a 562, 520, 480 e 266 cm^{-1} .

No que diz respeito à interação entre o íon metálico e a água coordenada nota-se no espectro experimental deconvoluído do complexo as bandas 616 e 490 cm^{-1} que correspondem ao modo vibracional $\nu(\text{Al-H}_2\text{O})$. No espectro calculado corrigido estes equivalem a 624 e 480 cm^{-1} .

Por meio do espectro calculado e de sua análise podem-se reconhecer todos os números de onda dos modos vibracionais envolvendo o íon metálico. A partir da correção dos números de onda calculados pelo fator 0,9613, os números e os modos localizam-se em 924 cm^{-1} do $\nu(\text{Al-O})(\text{O do carboxilato})$, 633 e 624 cm^{-1} do $\nu(\text{Al-H}_2\text{O})$, 562 cm^{-1} do $\nu(\text{N-Al-O})(\text{O do fosfato})$, 547 e 434 cm^{-1} do $\nu(\text{O-Al-O})$, 520 cm^{-1} do $\nu(\text{N-Al})$, 480 cm^{-1} dos $\nu(\text{N-Al}) + \nu(\text{Al-OH}_2)$, 430 cm^{-1} da $\delta(\text{Al-O})(\text{O do carboxilato})$, 360 cm^{-1} da $\delta(\text{N-Al})$, 353 cm^{-1} da $\delta(\text{O-Al-O})$, 266 cm^{-1} das $\delta(\text{O-Al}) + \delta(\text{N-Al}) + \delta(\text{O-Al})(\text{COO}^-)$ e 249 cm^{-1} da $\delta(\text{O-Al-O})$.

As atribuições vibracionais exibem forte grau de acoplamento para todos os modos Metal-Ligante.

Modos vibracionais de torção

Os modos de torção do complexo são observados na região de 200 a 40 cm^{-1} no espectro calculado. No espectro experimental deconvoluído avista-se o número de onda em 111 cm^{-1} pertinente a torção. Na segunda derivada do espectro esta é visualizada em 187 e 115 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(-\text{COOH})$ e $\delta(\text{OH})(-\text{COOH})$ do ligante

No espectro experimental do ligante em solução os modos vibracionais da ligação O-H do carboxilato estão presentes nas atribuições das $\delta(\text{OH})(-\text{COOH})$ em 1400 e 1636 cm^{-1} e do $\nu(\text{OH})(-\text{COOH})$ em 3450 cm^{-1} . No espectro calculado corrigido do ligante, estas correspondem a 1387, 1640 e 3491 cm^{-1} . No espectro experimental do ligante no estado sólido em 1397 e 3480 cm^{-1} nota-se a

deformação e o estiramento. Nos espectros do complexo estes modos não são observados.

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(\text{P})$ e $\delta(\text{OH})(\text{P})$ do ligante

Cabe-se ressaltar que vibrações referentes à ligação -OH do fosfato ainda ocorrem no complexo haja vista que a PCr possui duas ligações -OH no fosfato. No complexo uma destas ligações deixa de existir, para surgir à ligação com o íon metálico, entretanto, a outra permanece. Os números de onda da ligação -OH do fosfato dispostos na tabela 7.19 referem-se a esta ligação.

Os números de onda da ligação -OH do fosfato existente apenas no ligante estão dispostos na tabela A.9 localizada nos anexos.

No espectro calculado corrigido do ligante estão presentes as atribuições da $\delta(\text{OH})(\text{P})$ em 955 e 980 cm^{-1} e do $\nu(\text{OH})(\text{P})$ em 3556 cm^{-1} . No espectro experimental do ligante em solução observa-se as $\delta(\text{OH})(\text{P})$ em 920 e 984 cm^{-1} . No espectro experimental do ligante no estado sólido notam-se as $\delta(\text{OH})(\text{P})$ em 915 e 985 cm^{-1} . O $\nu(\text{OH})(\text{P})$ não é visualizado nem no espectro experimental do ligante em solução, nem no do ligante no estado sólido.

No complexo não se encontra os modos vibracionais relativos a esta ligação.

7.7 Estudo Estrutural e Espectral do Cátion Complexo $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ através da Espectroscopia Raman e Cálculos *Ab initio* (DFT: B3LYP/6-311G)

Geometria Estrutural

Nas tabelas 7.20 e 7.21 visualizam-se os parâmetros geométricos calculados pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G para a ATP e para o complexo, sendo apresentados na primeira tabela os comprimentos de ligação em Å e na segunda os ângulos de ligação em graus.

Tabela 7.20 – Parâmetros geométricos calculados (comprimentos de ligação em Å) pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G para o complexo $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ e para o ligante adenosina 5'-trifosfato

Comprimento de ligação	$[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	ATP	Literatura [7.18 - 7.21]	Comprimento de ligação	$[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	ATP	Literatura [7.18 - 7.21]
Al-O(39)	1,863	-	-	C(26)-C(17)	1,400	1,394	-
Al-O(42)	1,849	-	-	C(14)-N(16)	1,319	1,324	-
Al-O(47)	1,913	-	-	N(16)-C(17)	1,391	1,394	-
Al-O(48)	1,996	-	-	C(26)-N(25)	1,374	1,362	-
Al-O(49)	1,926	-	-	C(23)-N(25)	1,373	1,363	-
Al-O(50)	1,978	-	-	C(18)-C(17)	1,407	1,407	-
O(39)-P(38)	1,627	1,669	-	C(18)-N(22)	1,373	1,375	-
O(37)-P(38)	1,712	1,679	-	C(23)-N(22)	1,329	1,325	-
O(41)-P(38)	1,662	1,693	-	C(18)-N(19)	1,337	1,338	-
O(43)-P(38)	1,589	1,563	-	O(47)-H(51)	0,994	-	0,96 Å
O(37)-P(36)	1,717	1,748	-	O(47)-H(52)	1,008	-	0,96 Å
O(35)-P(36)	1,718	1,784	-	O(48)-H(53)	0,970	-	0,96 Å
O(40)-P(36)	1,545	1,554	-	O(48)-H(54)	0,969	-	0,96 Å
O(42)-P(36)	1,631	1,580	-	O(49)-H(55)	1,025	-	0,96 Å
O(35)-P(1)	1,639	1,626	-	O(49)-H(56)	0,967	-	0,96 Å
O(2)-P(1)	1,579	1,559	-	O(50)-H(57)	1,028	-	0,96 Å
O(3)-P(1)	1,667	1,727	-	O(50)-H(58)	0,967	-	0,96 Å
O(4)-P(1)	1,666	1,701	-	O(41)-H(44)	0,974	0,973	0,96 Å
O(4)-C(5)	1,482	1,473	-	O(3)-H(34)	0,973	0,971	0,96 Å
C(5)-C(8)	1,516	1,517	1,50 Å	C(5)-H(6)	1,085	1,087	1,09 Å
C(8)-C(27)	1,530	1,528	1,50 Å	C(5)-H(7)	1,090	1,092	1,09 Å
C(29)-C(27)	1,535	1,535	1,50 Å	C(8)-H(9)	1,089	1,089	1,09 Å
C(29)-C(11)	1,530	1,529	1,50 Å	C(27)-H(28)	1,090	1,087	1,09 Å
O(10)-C(11)	1,450	1,446	-	C(29)-H(30)	1,086	1,086	1,09 Å
O(10)-C(8)	1,491	1,499	-	C(11)-H(12)	1,091	1,090	1,09 Å
C(27)-O(32)	1,447	1,451	-	C(14)-H(15)	1,072	1,072	1,09 Å
C(29)-O(31)	1,460	1,445	-	C(23)-H(24)	1,080	1,074	1,09 Å
C(11)-N(13)	1,464	1,472	1,42 Å	N(19)-H(20)	1,006	1,006	1,05 Å
C(14)-N(13)	1,405	1,401	-	N(19)-H(21)	1,006	1,006	1,05 Å
C(26)-N(13)	1,387	1,369	-				

Tabela 7.21 - Parâmetros geométricos calculados (ângulos de ligação em graus) pelo procedimento DFT:B3LYP/6-311G para o complexo $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ e para o ligante adenosina 5'-trifosfato

Ângulos de ligação	$[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	ATP	Ângulos de ligação	$[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	ATP
O(39)-Al-O(42)	93,02	-	Al-O(42)-P(36)	137,17	-
O(39)-Al-O(47)	93,92	-	P(37)-O(37)-P(36)	129,70	138,01
O(39)-Al-O(48)	90,52	-	P(36)-O(35)-P(1)	147,16	159,64
O(39)-Al-O(49)	174,97	-	O(35)-P(1)-O(4)	101,13	99,97
O(39)-Al-O(50)	89,04	-	P(1)-O(4)-C(5)	127,64	124,45
O(42)-Al-O(47)	96,23	-	O(4)-C(5)-C(8)	110,50	111,11
O(42)-Al-O(48)	176,46	-	O(10)-C(8)-C(27)	104,62	104,60
O(42)-Al-O(49)	91,08	-	C(27)-C(29)-C(11)	101,61	101,04
O(42)-Al-O(50)	96,08	-	C(11)-N(13)-C(26)	128,09	126,95
O(47)-Al-O(48)	83,45	-	N(13)-C(26)-N(25)	130,74	131,30
O(47)-Al-O(49)	88,53	-	C(26)-N(25)-C(23)	112,17	117,00
O(47)-Al-O(50)	167,16	-	C(26)-N(13)-C(14)	106,34	105,98
O(48)-Al-O(49)	85,40	-	N(13)-C(14)-N(16)	112,45	112,46
O(48)-Al-O(50)	84,03	-	C(26)-C(17)-C(18)	118,62	118,03
O(49)-Al-O(50)	87,62	-	N(25)-C(23)-N(22)	127,92	123,92
Al-O(39)-P(38)	123,85	-	N(19)-C(18)-N(22)	118,72	117,93

Na figura 7.52 observa-se as geometrias estruturais otimizadas do $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ e da ATP. A partir da apreciação da figura 7.52 (a) do complexo nota-se a formação de um anel de seis membros com o íon metálico alumínio.

Confrontando-se os ângulos de ligação e os comprimentos de ligação dos átomos ligados na ATP com os dos ligados no complexo há discrepâncias pequenas, com diferenças maiores na região do trifosfato, devido a mudança conformacional ocorrida na estrutura do ligante para a formação do anel de seis membros com o íon metálico.

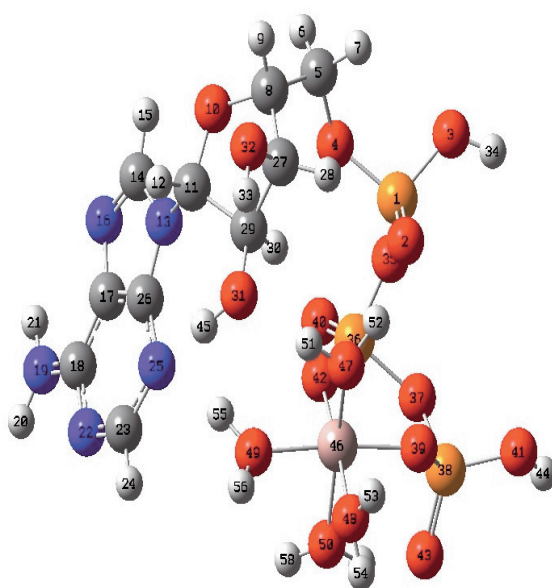
Os comprimentos de ligação mais discrepantes ao se comparar o ligante e o complexo estão em cor de realce amarela na tabela 7.20. Todos os demais comprimentos de ligação apresentam uma diferença menor ou igual a 0,010 Å.

As ligações que superam o valor de diferença são as O(39)-P(38), O(37)-P(38), O(41)-P(38), O(43)-P(38), O(37)-P(36), O(35)-P(36), O(42)-P(36), O(35)-P(1), O(2)-P(1), O(3)-P(1), O(4)-P(1), C(29)-O(31), C(26)-N(13) e C(26)-N(25), sendo que a O(35)-P(36) apresenta a maior divergência, de 0,066 Å. As diferenças correspondem a, respectivamente, 2,52 %, 1,96 %, 1,83 %, 1,66 %, 1,77 %, 3,70

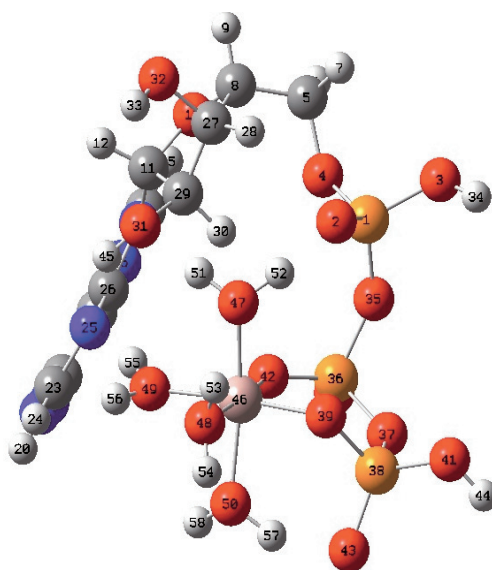
%, 3,23 %, 0,80 %, 1,28 %, 3,47 %, 2,06 %, 1,04 %, 1,31 % e 0,88 %, estando todas abaixo de 4,00 %.

Em comparação a PCr, que também é um ligante fosfatado, há um comportamento totalmente distinto, o que já era esperado devido à grande diferença entre as estruturas e a basicidade destes ligantes.

Na ATP é formado apenas um anel de seis membros com o íon metálico e a estrutura é octaédrica distorcida. Já com a PCr há a constituição de dois anéis, um de seis e outro de sete membros e a estrutura é tetraédrica distorcida.



(a)



(a)

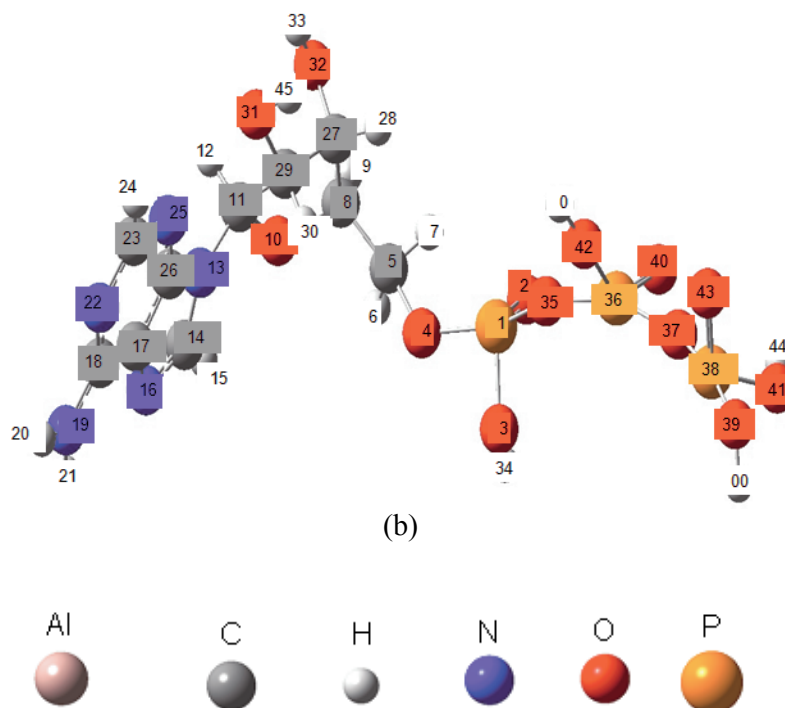


Figura 7.52 – Modelagem molecular do complexo $[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ (a) e do ligante adenosina 5'-trifosfato (b)

As ligações envolvendo o íon alumínio são com o oxigênio do fosfato γ (1,863 Å), com o oxigênio do fosfato β (1,849 Å) e com os oxigênios da água coordenada (em média, 1,953 Å).

As ligações entre o íon alumínio e os fosfatos possuem ligeira discrepância, sendo a ligação com o fosfato β 0,014 Å menor que a ligação com o fosfato γ , sugerindo-se uma ligação mais forte através do átomo de oxigênio do fosfato β .

As ligações envolvendo o íon alumínio e o oxigênio dos fosfatos da ATP (em média, 1,856 Å) são maiores que a ligação envolvendo o íon alumínio e o oxigênio do fosfato da PCr, que possui o comprimento de 1,775 Å. A diferença entre estas é 0,081 Å.

No que diz respeito às ligações do íon alumínio com os oxigênios da água coordenada, percebe-se que a ligação com o O (47) é 1,913 Å, sendo a menor das ligações deste tipo existentes no complexo. Cabe-se ressaltar que a molécula de água em questão está próxima ao oxigênio do fosfato α .

Percebe-se que a média das ligações Al-O (água coordenada) é maior 0,097 Å do que a média das ligações Al-O (fosfatos).

Em relação à coordenação do Al(III) com o ligante ATP, diversos estudos apontam que a coordenação dá-se quase exclusivamente através dos fosfatos terminais (β e γ) [7.38 - 7.40].

Desta forma, o mais provável é que o ligante atue como bidentado através dos átomos de oxigênios dos fosfatos terminais.

Este modelo de coordenação foi proposto por estudo potenciométrico no qual houve a determinação das constantes de estabilidade para o sistema binário 1:1 Al:ATP, devido o valor de constante de estabilidade da espécie ML encontrada, $ML_{AlATP} = 9,21 \pm 0,01$ [7.1].

Com relação ao esqueleto estrutural, o íon alumínio atua com número de coordenação seis e o complexo assume a estrutura octaédrica distorcida bem como ocorreu com os aas, como pode ser observado pelos ângulos de ligação em cor de realce amarela dispostos na tabela 7.21.

O ATP comporta-se como bidentado bem como ocorreu com a maioria dos ligantes em estudo, entretanto, liga-se pelos átomos de oxigênios dos fosfatos.

Os fragmentos planares centrados no Al(III) que definem o octaedro distorcido são O(39)-O(42)-O(49)-O(48), O(42)-O(47)-O(48)-O(50) e O(39)-O(47)-O(49)-O(50). As somas dos ângulos nos planos são, respectivamente, 351,43°, 343,62° e 342,13°.

A energia de estabilização calculada para o complexo $[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ foi $E(RB + HF - LYP) = -3.213,39 \text{ ua} - (E_H)/\text{molécula}$, o que equivale a $-2.014,80 \times 10^3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ou $-8.435,15 \times 10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Espectro vibracional

Os espectros Raman do ligante ATP em solução e no estado sólido são exibidos, respectivamente, na figura 7.53 e 7.54. Na figura 7.55 observa-se o espectro calculado do ligante.

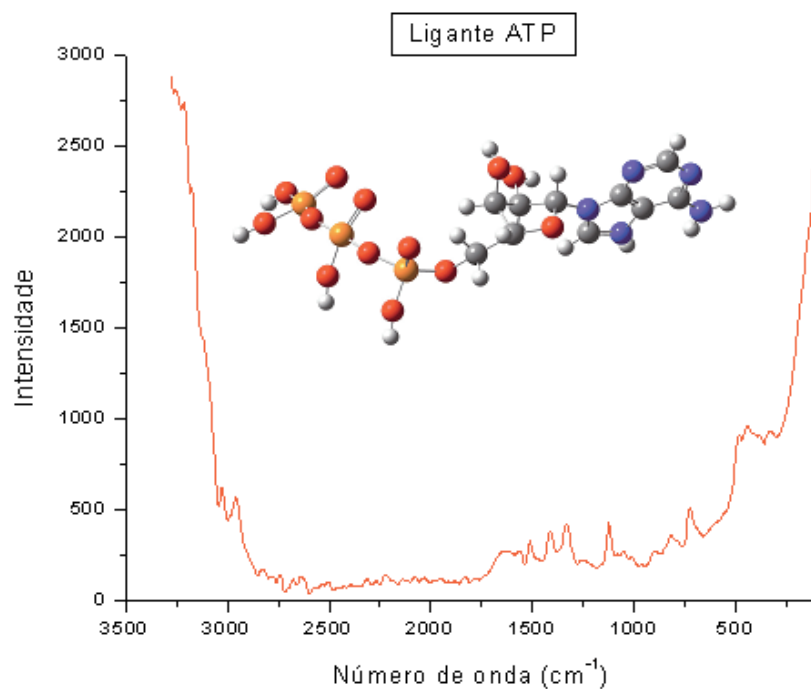


Figura 7.53 - Espectro Raman do ligante adenosina 5'- trifosfato em solução

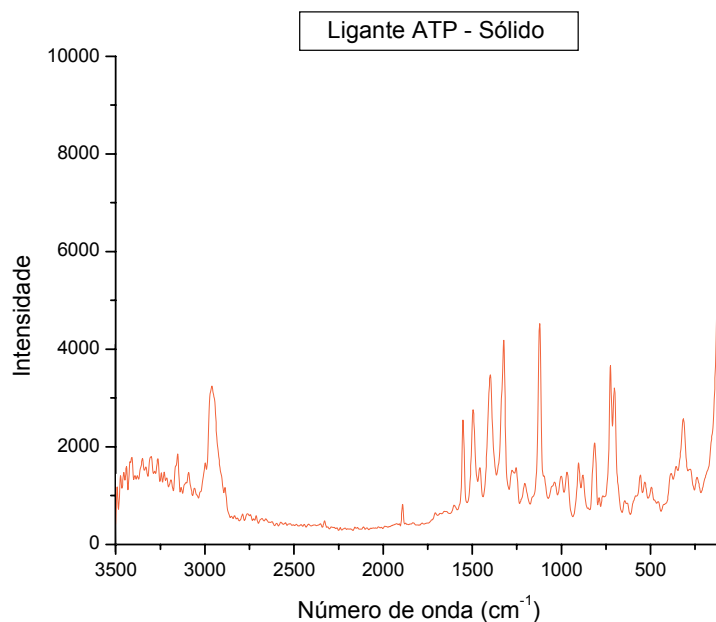


Figura 7.54 - Espectro Raman do ligante adenosina 5'- trifosfato no estado sólido

Na figura 7.56 observa-se o espectro Raman do sistema binário alumínio e ATP em solução no pH 3,0 na região de 3500 a 100 cm⁻¹. A figura 7.57 ilustra o espectro Raman deconvoluído do sistema binário alumínio e ATP na região de

3500 a 2900 cm^{-1} . A figura 7.58 mostra o espectro Raman deconvoluído do sistema binário alumínio e ATP na região de 1800 a 100 cm^{-1} . Na figura 7.59 observa-se o espectro calculado do sistema binário alumínio e ATP.

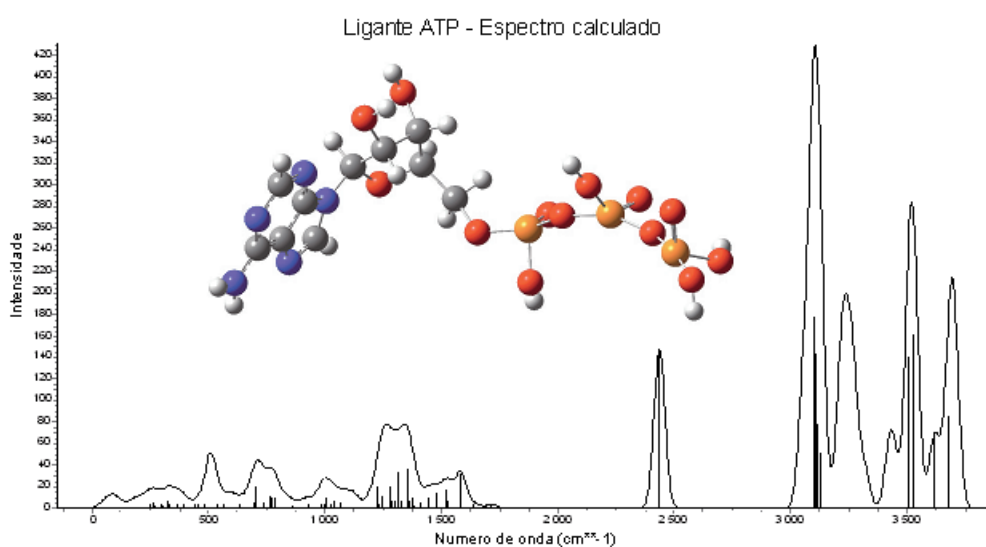


Figura 7.55 - Espectro calculado do ligante adenosina 5'- trifosfato

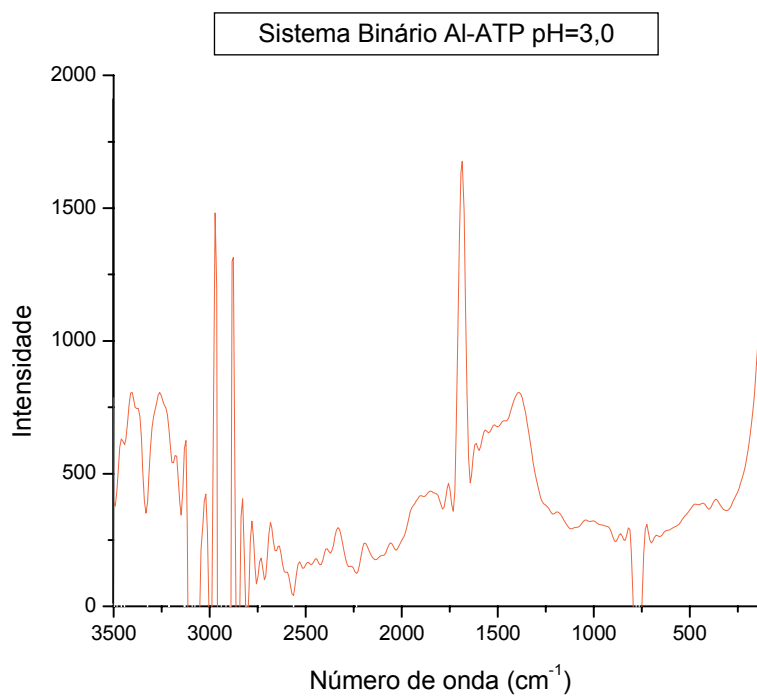


Figura 7.56 - Espectro Raman do sistema binário alumínio e adenosina 5' -trifosfato em solução pH=3,0

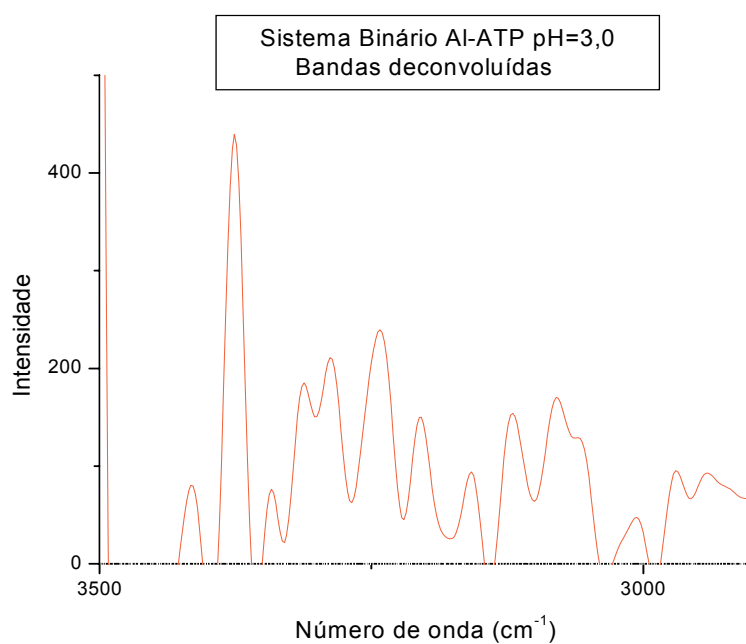


Figura 7.57 - Espectro Raman deconvoluído do sistema binário alumínio e adenosina 5'-trifosfato da região de 3500 a 2900 cm⁻¹

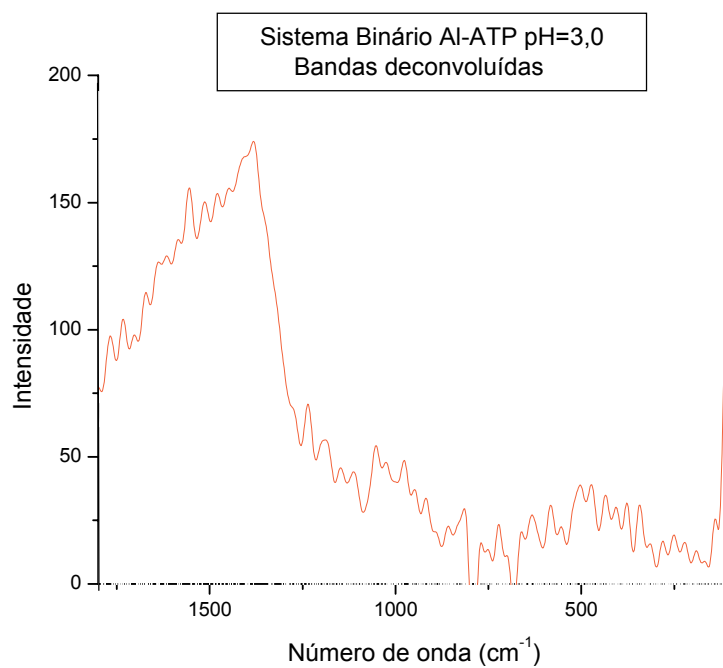


Figura 7.58 - Espectro Raman deconvoluído do sistema binário alumínio e adenosina 5'-trifosfato da região de 1800 a 100 cm⁻¹

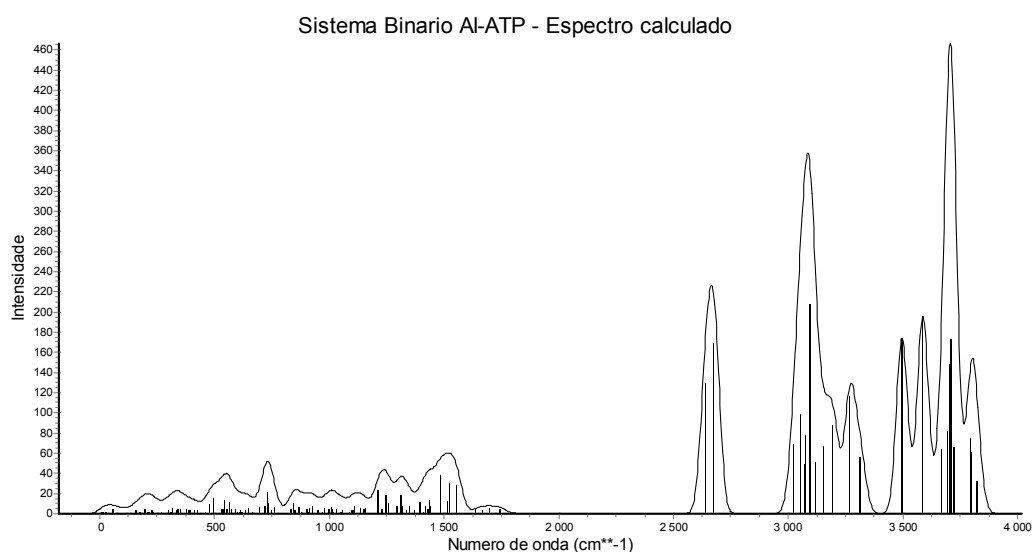


Figura 7.59 - Espectro calculado do sistema binário alumínio e adenosina 5'- trifosfato

A tabela 7.22 fornece os dados para o complexo dos espectros vibracionais experimentais e calculados pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G, mostrando os números de onda e modos vibracionais.

Tabela 7.22 - Espectro vibracional Raman experimental e calculado DFT:B3LYP/6-311G para o complexo $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

DFT: B3LYP/6-311G Calculado e [Raman]*	DFT × 0,9613	Número de onda Raman	2º derivada (Raman)	Atribuição aproximada
3826[32,35]	3678			$\nu_{\text{as}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3801[61,35]	3654			$\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3796[74,58]	3649			$\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3722[66,56]	3578			$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$
3709[172,85]	3565			$\nu(\text{OH})(\text{P}_\alpha)$
3704[147,56]	3561		3468	$\nu(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$
3696[81,60]	3553		3429	$\nu_{\text{s}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3668[64,06]	3526	3495 ^a	3397	$\nu(\text{OH})(\text{ribose})$
3585[194,99]	3446	3458; 3417 ^a	3280	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$
3495[174,06]	3360	3260; 3315 ^a	3217	$\nu(\text{OH})(\text{ribose})$
3313[55,96]	3185	3174; 3289 ^a	3186	$\nu(\text{CH})(\text{adenina})$
3268[116,71]	3142	3122; 3242 ^a	3125	$\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3195[87,93]	3071	3205 ^a	3057	$\nu(\text{CH})(\text{adenina})$
3155[67,43]	3033	3019; 3157 ^a	2993	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})(\text{CH}_2)$
3123[50,79]	3002	3118 ^a	2942	$\nu(\text{CH})(\text{ribose})$
3097[207,79]	2977	3080 ^a	2885	$\nu(\text{CH})(\text{ribose})$
3075[78,00]	2956	2960; 3007 ^a	2850	$\nu(\text{CH})(\text{ribose})$
3070[49,33]	2951	2880; 2970 ^a	2793	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})(\text{CH}_2)$
3052[98,43]	2934	2831; 2941 ^a	2740	$\nu(\text{CH})(\text{ribose})$
3027[69,72]	2910	2790	2691	$\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$

DFT: B3LYP/6-311G Calculado e [Raman]*	DFT × 0,9613	Número de onda Raman	2° derivada (Raman)	Atribuição aproximada
2678[169,25]	2574	2670	2625	v (OH) (H ₂ O)
2641[128,97]	2539	2335	2546	v (OH) (H ₂ O)
1791[0,51]	1722	1754; 1765 ^a	1750	δ(HOH)sciss
1747[4,39]	1679	1682; 1733 ^a		δ(HOH)sciss
1727[1,24]	1660	1700 ^a		δ(HOH)sciss
1701[4,74]	1635	1671 ^a	1671	δ(HNH)sciss + v(C-NH ₂)
1671[3,15]	1606	1610		δ(HOH)sciss
1643[3,71]	1579	1566; 1556 ^a	1585	δ(HNH)sciss + v(CC)(adenina) + v(CN)(adenina)
1560[27,70]	1500	1510; 1512 ^a	1524	δ(adenina)
1529[29,72]	1470	1480 ^a	1490	v(CC)(adenina) + v(CN)(adenina)
1517[12,59]	1458			δ(HCH)sciss
1484[38,40]	1427		1440	v(CN)(adenina)
1446[2,60]	1390	1386		v(CC)(ribose) + δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)
1443[7,34]	1387			v(CN) + v(CC)(ribose) + δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)
1438[13,72]	1382			v(CN)(adenina) + δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)
1431[4,21]	1376	1379 ^a		v(CC) + δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose) + ω(HCH)
1421[6,74]	1366			δ(adenina) + δ(CH)(ribose)
1412[1,66]	1357			δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose) + ω(HCH)
1399[11,62]	1345			δ(adenina) + δ(CH)(ribose)
1375[3,45]	1322			v(CN)(adenina) + δ(CH)(ribose)
1354[2,01]	1302			δ(HCH)twist + δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)
1352[6,89]	1300			δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)
1340[2,94]	1288		1286	δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)
1321[6,91]	1270			δ(HCH)twist + δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)
1316[18,38]	1265			δ(CH)(ribose) + v(CN)(adenina)
1297[7,13]	1247	1235 ^a		δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)
1291[1,35]	1241			δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose) + δ(CH)(adenina) + ρ(NH ₂)
1262[10,26]	1213			δ(HCH)twist + δ(CH)(ribose)
1247[18,74]	1199		1202	v(adenina)
1234[3,86]	1186	1191; 1187 ^a		δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)
1216[23,20]	1169	1147 ^a		v(adenina) + ρ(NH ₂)
1161[4,76]	1116	1112 ^a	1116	v(CO)(ribose) + ω(HOH) + ρ(OH)(H ₂ O)
1151[4,20]	1106			ω(HOH) + ρ(OH)(H ₂ O)
1141[5,50]	1097			ω(HOH)
1129[1,49]	1085			v(ribose) + ρ(OH)(H ₂ O)
1113[6,92]	1070		1068	ρ(OH)(H ₂ O)
1106[3,16]	1063			ρ(OH)(H ₂ O)
1101[3,15]	1058	1054 ^a		ρ(CH ₂) + v(CO)(ribose)
1086[1,93]	1044			ρ(CH ₂) + δ(CH)(ribose) + v(CO)(ribose)
1063[2,74]	1022	1028 ^a		δ(OH)(P _γ)
1060[2,68]	1019			δ(OH)(P _γ) + ρ(CH ₂)
1055[1,66]	1014			δ(OH)(P _α) + δ(OH)(P _γ) + v(H ₂ C-O)
1052[2,15]	1011			v(CC)(ribose) + ρ(CH ₂)
1033[3,89]	993			δ(OH)(P _α) + ρ(OH)(H ₂ O)
1020[1,86]	981			δ(OH)(P _α) + ρ(OH)(H ₂ O)
1016[4,35]	977	978 ^a		ρ(CH ₂) + v(P _α =O) + ω(HOH)
1010[6,47]	971			ρ(NH ₂) + ρ(CH ₂)
1001[3,78]	962			v(CO)(ribose) + ρ(NH ₂)
982[4,75]	944			δ(OH)(P _α) + ρ(CH ₂)

DFT: B3LYP/6-311G Calculado e [Raman]*	DFT × 0,9613	Número de onda Raman	2° derivada (Raman)	Atribuição aproximada
972[2,32]	934			$\nu(\text{P}_\gamma=\text{O}) + \nu(\text{P}_\beta\text{O}) + \nu(\text{OP}_\alpha) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
955[0,94]	918	917 ^a	927	$\delta(\text{CH})(\text{adenina})$
952[3,23]	915			$\delta(\text{OH})(\text{P}_\alpha) + \nu(\text{P}_\beta\text{O}) + \nu(\text{OP}_\alpha) + \nu(\text{P}_\gamma=\text{O}) + \nu(\text{P}_\beta=\text{O})$
930[6,74]	894			$\delta(\text{OH})(\text{P}_\alpha) + \delta(\text{OH})(\text{P}_\gamma) + \rho(\text{CH}_2) + \delta(\text{adenina})$
916[4,83]	881			$\delta(\text{OH})(\text{P}_\gamma) + \nu(\text{P}_\gamma-\text{O}) + \nu(\text{P}_\beta-\text{O}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
912[2,17]	877			$\delta(\text{ribose}) + \rho(\text{CH}_2)$
908[3,70]	873		873	$\delta(\text{adenina})$
889[85,56]	855	859; 859 ^a		$\delta(\text{OH})(\text{P}_\gamma) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
884[1,67]	850			$\delta(\text{CH})(\text{adenina})$
874[2,29]	840			$\delta(\text{CH})(\text{adenina}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}) + \delta(\text{HOH})\text{twist}$
868[5,87]	834			$\delta(\text{CH})(\text{adenina}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
857[2,70]	824		820	$\nu(\text{P}_\beta\text{O}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}) + \delta(\text{HOH})\text{twist}$
845[9,98]	812	815; 815 ^a		$\rho(\text{CH}_2) + \delta(\text{ribose})$
836[4,14]	804			$\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}) + \delta(\text{HOH})\text{twist}$
827[0,50]	795		783	$\delta(\text{CH})(\text{adenina}) + \delta(\text{adenina}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
778[1,30]	748	768 ^a		$\nu(\text{P}_\beta\text{O}) + \nu(\text{OP}_\gamma) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
766[6,58]	736		740	$\delta(\text{ribose}) + \delta(\text{CC})$
750[2,89]	721	721; 721 ^a		$\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
736[10,84]	708			$\nu(\text{P}_\alpha\text{O})$
731[21,60]	703			$\nu(\text{P}_\gamma\text{O})$
730[5,65]	702			$\delta(\text{adenina}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
723[6,93]	695			$\delta(\text{adenina})$
698[6,02]	671	660 ^a	675	$\delta(\text{adenina}) + \delta(\text{ribose})$
674[1,45]	648			$\delta(\text{adenina})$
667[1,99]	641			$\omega(\text{HOH})$
650[2,46]	625	631 ^a	628	$\omega(\text{HNH})$
649[5,40]	624			$\omega(\text{HNH}) + \omega(\text{HOH})$
637[3,08]	612			$\delta(\text{OH})(\text{ribose})$
625[2,51]	601			$\delta(\text{adenina}) + \delta(\text{ribose}) + \delta(\text{OH})(\text{ribose})$
619[3,18]	595			$\nu(\text{H}_2\text{O}-\text{Al}-\text{O})(\text{P}_\gamma) + \delta(\text{Al}-\text{OH}_2) + \omega(\text{HOH})$
615[1,56]	591			$\nu(\text{Al}-\text{OH}_2) + \delta(\text{ribose})$
605[2,42]	582	584 ^a		$\delta(\text{HNH})\text{twist}$
597[4,24]	574		577	$\nu(\text{H}_2\text{O}-\text{Al}-\text{OH}_2) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
580[1,17]	558			$\delta(\text{adenina})$
577[3,83]	555	552 ^a		$\nu(\text{H}_2\text{O}-\text{Al}-\text{O})(\text{P}_\beta) + \delta(\text{HOH})\text{twist}$
566[11,33]	544			$\nu(\text{H}_2\text{O}-\text{Al}-\text{O})(\text{P}_\gamma) + \delta(\text{Al}-\text{OH}_2) + \omega(\text{HOH})$
557[4,33]	535			$\delta(\text{adenina}) + \delta(\text{HOH})$
547[13,07]	526			$\nu(\text{H}_2\text{O}-\text{Al}-\text{OH}_2) + \delta(\text{HOH})$
538[3,90]	517		515	$\delta(\text{adenina})$
534[4,20]	513			$\delta(\text{ribose})$
526[1,39]	506	505 ^a		$\nu(\text{H}_2\text{O}-\text{Al}-\text{O})(\text{P}_\beta) + \delta(\text{H}_2\text{O}-\text{Al}-\text{OH}_2) + \delta(\text{H}_2\text{O}-\text{Al}-\text{O})(\text{P}_\gamma)$
501[15,54]	482	472 ^a		$\delta(\text{anel})$
481[9,58]	462		461	$\nu(\text{H}_2\text{O}-\text{Al}-\text{O})(\text{P}_\gamma) + \nu(\text{H}_2\text{O}-\text{Al}-\text{OH}_2) + \delta(\text{H}_2\text{O}-\text{Al}-\text{O})(\text{P}_\beta)$
463[2,27]	445	444		$\delta(\text{Al}-\text{O})(\text{P}_\beta) + \delta(\text{Al}-\text{O})(\text{P}_\gamma) + \delta(\text{Al}-\text{OH}_2)$
444[0,74]	427	433 ^a		$\delta(\text{C}-\text{OH})(\text{ribose}) + \delta(\text{HOH})$
433[3,50]	416			$\delta(\text{C}-\text{OH})(\text{ribose}) + \delta(\text{HOH})\text{twist}$
418[2,75]	402	407 ^a	400	$\nu(\text{Al}-\text{OH}_2) + \delta(\text{O}-\text{P}_\alpha) + \delta(\text{O}-\text{P}_\beta)$
410[0,52]	394			$\delta(\text{Al}-\text{O})(\text{P}_\beta) + \delta(\text{O}-\text{P}_\alpha) + \delta(\text{O}-\text{P}_\beta)$
403[1,03]	387			$\delta(\text{OH})(\text{ribose})$

DFT: B3LYP/6-311G Calculado e [Raman]*	DFT × 0,9613	Número de onda Raman	2° derivada (Raman)	Atribuição aproximada
399[2,60]	384			$\nu(\text{Al-OH}_2) + \delta(\text{Al-O})(\text{P}_\gamma) + \delta(\text{OH})(\text{ribose})$
392[3,19]	377	375 ^a		$\delta(\text{O}=\text{P}_\beta) + \delta(\text{O}-\text{P}_\beta)$
379[3,75]	364	360		$\nu(\text{Al-OH}_2) + \delta(\text{O}-\text{P}_\alpha) + \delta(\text{O}-\text{P}_\beta)$
363[1,39]	349			$\delta(\text{H}_2\text{C-O}) + \delta(\text{HOH})\text{twist}$
355[1,58]	341	342 ^a		$\delta(\text{H}_2\text{C-O}) + \delta(\text{HOH})\text{twist}$
352[3,67]	338			modos acoplados
346[4,19]	333			$\delta(\text{HCH})$
341[3,05]	328			$\delta(\text{HOH})\text{twist}$
331[1,40]	318			$\delta(\text{H}_2\text{O-Al-OH}_2) + \rho(\text{CH}_2)$
323[5,13]	310	313 ^a		$\delta(\text{C-OH})(\text{ribose}) + \delta(\text{CC})$
317[0,52]	305		306	$\delta(\text{H}_2\text{O-Al}) + \delta(\text{Al-O})(\text{P}_\beta)$
315[2,10]	303			$\delta(\text{C-NH}_2)$
307[1,12]	295			$\delta(\text{adenina}) + \delta(\text{H}_2\text{O-Al-OH}_2) + \delta(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\beta) + \delta(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\gamma)$
301[3,42]	289			$\delta(\text{C-NH}_2)$
296[1,48]	285	281 ^a		$\delta(\text{anel}) + \delta(\text{H}_2\text{O})\text{twist} + \delta(\text{H}_2\text{O-Al-OH}_2)$
282[1,51]	271			$\delta(\text{H}_2\text{O-Al}) + \delta(\text{Al-O})(\text{P}_\beta) + \delta(\text{P}_\alpha\text{-O}) + \delta(\text{P}_\alpha=\text{O})$
272[0,70]	261			$\delta(\text{C-OH})(\text{ribose})$
269[1,72]	259			$\delta(\text{C-NH}_2) + \delta(\text{P}_\alpha\text{-OH})$
261[1,38]	251			$\delta(\text{H}_2\text{O-Al}) + \delta(\text{P}_\gamma\text{-OH})$
257[1,20]	247	248 ^a		$\delta(\text{H}_2\text{O-Al}) + \delta(\text{P}_\alpha\text{-OH}) + \delta(\text{P}_\gamma\text{-OH})$
251[1,08]	241			$\delta(\text{C-NH}_2) + \delta(\text{C-OH})(\text{ribose}) + \delta(\text{P}_\gamma\text{-OH})$
237[2,37]	228		234	$\delta(\text{C-NH}_2) + \rho(\text{C-OH})(\text{ribose})$
233[1,14]	224	223 ^a		τ
230[2,94]	221			τ
226[1,19]	217			τ
218[2,09]	210			distorção angular do anel (anel)
212[2,40]	204			distorção angular do anel (anel)
201[4,28]	193	190 ^a		distorção angular do anel (anel)
197[3,99]	189			distorção angular do anel (anel)
188[0,75]	181			distorção angular do anel (anel)
180[1,80]	173			distorção angular do anel (anel)
168[1,47]	161		165	τ
162[2,72]	156			τ
160[1,11]	154			τ
156[0,74]	150			τ
154[0,24]	148			τ
137[1,02]	132	136 ^a		τ
123[1,06]	118			τ
122[1,39]	117			τ
111[0,40]	107	108; 111 ^a		τ
96[0,40]	92			τ
86[0,06]	83			τ
82[0,81]	79			τ
78[1,00]	75			τ
63[4,25]	61			τ
61[0,32]	59			τ
41[0,74]	39			τ
30[2,42]	29			τ

DFT: B3LYP/6-311G Calculado e [Raman]*	DFT × 0,9613	Número de onda Raman	2° derivada (Raman)	Atribuição aproximada
20[2,17]	19			τ
14[1,62]	13			τ

OBS.: Entre colchetes [Raman]* estão as atividades calculadas em $\text{Å}^4\text{amu}$.

(a): Bandas de deconvolução.

Os valores experimentais e calculados dos espectros apresentaram concordância satisfatória.

As comparações e as atribuições aproximadas dos números de onda dos espectros calculados e experimentais do complexo e do ligante encontram-se nos anexos na tabela A.10.

Os modos normais $3n - 6 = 168$ do $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ podem ser subdivididos em: 74 estiramentos (Incluindo coordenadas de redundância), 202 deformações (Incluindo coordenadas de redundância) e 22 torsões (Incluindo coordenadas de redundância). Com exceção dos estiramentos O-H, N-H e C-H na região de alta energia vibracional ($3500 - 2700 \text{ cm}^{-1}$), o restantes dos estiramentos podem ser encontrados como modos acoplados, incluindo o $\nu(\text{CN})$ e o $\nu(\text{OP})$, pois, há outras coordenadas internas descrevendo os movimentos vibracionais como, respectivamente, a $\delta(\text{HCH})_{\text{sciss}}$ e a $\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$.

Bandas sobrepostas são esperadas no espectro vibracional, por isso, a fim de auxiliar na caracterização das bandas, usou-se a análise de deconvolução e o cálculo da segunda derivada de algumas regiões do espectro.

As figuras A.9 e A.10 encontradas nos anexos exibem a segunda derivada do espectro Raman para o sistema binário.

Subtração manual dos espectros da água bidestilada e da solução de nitrato de alumínio

Através da subtração manual do espectro da água bidestilada dos espectros do ligante e do complexo e da subtração manual do espectro da solução de nitrato de alumínio dos espectros do complexo, atribuiu-se à água presente em solução, no espectro experimental do complexo a banda 3410 cm^{-1} . No espectro experimental deconvoluído do complexo as bandas 3335 e 3380 cm^{-1} . Na segunda derivada do espectro experimental do complexo as bandas 1640 e 3335 cm^{-1} . No espectro experimental do ligante a banda 3250 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$ e $\nu(\text{CH})$

Na região de $3700\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ a representação vibracional prediz 22 modos vibracionais (Há doze grupos $-\text{OH}$, um grupo $-\text{NH}_2$, um grupo $-\text{CH}_2$ e seis grupos $-\text{CH}$) que subdividem-se como $\Gamma_{\text{OH}} = 12\text{ A}$, $\Gamma_{\text{NH}} = 2\text{ A}$ e $\Gamma_{\text{CH}} = 8\text{ A}$.

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, $\nu(\text{OH})(\text{P})$ e $\nu(\text{OH})(\text{ribose})$

Como no complexo existem quatro moléculas de águas coordenadas, dois grupos $-\text{OH}$ do fosfato e dois grupos $-\text{OH}$ da ribose, ao todo há 12 estiramentos de grupo $-\text{OH}$.

Na figura 7.59 do espectro do sistema binário AlATP há mais bandas na região de $3700\text{ a }2500\text{ cm}^{-1}$ que na figura 7.51 do espectro do ligante, indicando a presença de água coordenada no complexo, o que é confirmado a partir dos números de onda calculados corrigidos pelo fator 0,9613 que representam estiramentos da água coordenada em 3678, 3654, 3649, 3553, 3142, 2910, 2574 e 2539 cm^{-1} . No espectro experimental do complexo as bandas são observadas em 3122, 2790, 2670 e 2335 cm^{-1} .

Como se pode perceber, existem modos vibracionais $\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ em 2539, 2574 e 2910 cm^{-1} que são, em primeira instância, uma divergência quanto a faixa dos números de onda citados pelas referências [7.19 - 7.21], ou seja, estes valores não seriam plausíveis. Porém, ao analisar os átomos destes modos vê-se que sofrem interferência, respectivamente, do nitrogênio da adenina, do oxigênio do fosfato γ e do oxigênio do fosfato α .

Desta maneira, justifica-se a diferença entre os números de onda 2539, 2574 e 2910 cm^{-1} e a faixa de estiramento do grupo $-\text{OH}$, $3700\text{ a }3100\text{ cm}^{-1}$, como influência dos grupos supracitados nos hidrogênios das águas coordenadas.

No que tange o $\nu(\text{OH})(\text{P})$ do complexo observa-se dois estiramentos relativos a dois grupos fosfatos distintos, sendo estes o $\nu(\text{OH})(\text{P}_\alpha)$ e o $\nu(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$. Os números de onda calculados corrigidos são, respectivamente, 3565 e 3561 cm^{-1} . No espectro experimental do complexo as bandas não são notadas. Na segunda derivada do espectro observa-se somente o $\nu(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$ em 3468 cm^{-1} .

Em relação ao $\nu(\text{OH})(\text{ribose})$ no espectro calculado corrigido do complexo estes são encontrados em 3526 e 3360 cm^{-1} . No espectro experimental visualiza-se apenas uma banda em 3260 cm^{-1} . Já no espectro experimental deconvoluído do complexo observa-se as duas bandas em 3495 e 3315 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{NH})$

O $\nu(\text{NH})(\text{NH}_2)$ tem como atributo duas bandas em torno de 3300, uma assimétrica e outra simétrica [7.22]. Estas podem ser vistas no espectro calculado corrigido do complexo em 3578 e 3446 cm^{-1} . No espectro experimental do complexo e no deconvoluido observa-se apenas a banda relativa ao estiramento simétrico em 3458 cm^{-1} no primeiro e em 3417 cm^{-1} no segundo.

Quando se aplica a relação de Bellamy-Williams para aminas primárias $\nu(a') = 345,5 + 0,876 \nu(a'')$ [7.18] a banda no espectro calculado corrigido em 3578 cm^{-1} , encontra-se o valor de 3480 cm^{-1} , que pode ser correlacionado a banda em 3446 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{CH})(\text{adenina})$, $\nu(\text{CH})(\text{ribose})$ e $\nu(\text{CH})(\text{CH}_2)$

Em respeito ao $\nu(\text{CH})$ espera-se ver 8 bandas relacionadas ao ATP no complexo, duas correspondentes ao $\nu(\text{CH})(\text{adenina})$, duas correlativas ao $\nu(\text{CH})(\text{CH}_2)$ e quatro relativas ao $\nu(\text{CH})(\text{ribose})$.

Os valores calculados pelo DFT e corrigidos para as bandas de $\nu(\text{CH})$ são: 3185, 3071, 3033, 3002, 2977, 2956, 2951 e 2934 cm^{-1} . Estas podem ser correlacionadas às bandas encontradas no espectro experimental em 3174, 3019, 2960, 2880 e 2831 cm^{-1} e no espectro experimental deconvoluido em 3289, 3205, 3157, 3118, 3080, 3007, 2970 e 2941 cm^{-1} . Os cálculos DFT concordam bem com os valores experimentais achados.

Modos vibracionais $\nu(\text{CN})(\text{adenina})$

Estudo indica que em sistemas cíclicos conjugados, a posição da absorção $\text{C}=\text{N}$ não é clara e $\nu(\text{C}=\text{N})$ estariam em uma faixa de 1660 a 1480 cm^{-1} [7.18]. No espectro calculado corrigido do complexo observam-se sete bandas pertinentes ao $\nu(\text{CN})(\text{adenina})$, são elas: 1579, 1470, 1427, 1387, 1382, 1322 e 1265 cm^{-1} . No espectro deconvoluido percebe-se apenas duas bandas: 1556 e 1480 cm^{-1} .

Nota-se que os valores de estiramentos $\nu(\text{CN})$ da adenina são inferiores aos esperados para o $\nu(\text{C}=\text{N})$, isto ocorre porque a ligação dupla está em ressonância na adenina e, assim, a ligação $\text{C}=\text{N}$ enfraquece-se e seus números de onda aparecem numa região mais baixa do que a esperada para os $\nu(\text{C}=\text{N})$. Isto foi confirmado através de cálculos DFT para o espectro vibracional e do espectro experimental Raman.

Modos vibracionais $\nu(\text{C-NH}_2)$

Apenas um estiramento pertinente a ligação do C ao NH_2 é visualizado no complexo. O $\nu(\text{C-NH}_2)$ da adenina localiza-se por volta de 1600 tanto no espectro do complexo, quanto no espectro do ligante. Nos espectros calculados corrigidos, pode-se encontrá-la para a ATP em 1650 cm^{-1} e para o complexo em 1635 cm^{-1} , ambas com baixa atividade. Esta é vista no espectro experimental deconvoluído do complexo em 1671 cm^{-1} e no espectro experimental do ligante no estado sólido em 1610 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{CC})$ e $\nu(\text{CO})$

Os estiramentos CO e CC possuem uma grande mistura física das coordenadas internas. Para o complexo $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ estes modos vibracionais são encontrados entre 1580 e 960 cm^{-1} e possuem forte grau de acoplamento, as atribuições podem ser notadas na tabela 7.22. No espectro experimental deconvoluído estes modos estão acoplados, aparecendo o $\nu(\text{CC})(\text{adenina})$ em 1556 e 1480 cm^{-1} , o $\nu(\text{CC})(\text{ribose})$ em 1386 cm^{-1} , o $\nu(\text{CC})$ em 1379 cm^{-1} e o $\nu(\text{CO})(\text{ribose})$ em 1112 e 1054 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{P=O})$ e $\delta(\text{P=O})$

Os modos normais relativos aos fosfatos apresentam alto grau de acoplamento. No espectro calculado corrigido, o $\nu(\text{P}_\alpha=\text{O})$ apresenta-se acoplado a outros modos em 977 cm^{-1} e no espectro experimental deconvoluído em 978 cm^{-1} . Já os $\nu(\text{P}_\beta=\text{O})$ e $\nu(\text{P}_\gamma=\text{O})$ podem ser vistos no espectro calculado corrigido em 915 e 934 cm^{-1} .

As $\delta(\text{P}_\beta=\text{O})$ e $\delta(\text{P}_\alpha=\text{O})$ são visualizadas no espectro calculado corrigido em 377 e 271 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{PO})$ e $\delta(\text{PO})$

No espectro calculado corrigido observa-se que os $\nu(\text{P}_\alpha\text{O})$, $\nu(\text{P}_\gamma\text{O})$ e $\nu(\text{P}_\beta\text{O})$ estão na faixa de 940 a 700 cm^{-1} . No espectro experimental deconvoluído vê-se o modo acoplado $\nu(\text{P}_\beta\text{O}) + \nu(\text{P}_\gamma\text{O}) + \rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ em 768 cm^{-1} .

As $\delta(\text{PO})$ localizam-se no espectro vibracional do complexo na faixa de 400 a 270 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\delta(\text{P-OH})$

As $\delta(\text{P}_\alpha\text{-OH})$ e $\delta(\text{P}_\gamma\text{-OH})$ localizam-se no espectro vibracional do complexo na faixa de 260 a 240 cm^{-1} . No espectro experimental deconvoluído vê-se o modo acoplado $\delta(\text{H}_2\text{O-Al}) + \delta(\text{P}_\alpha\text{-OH}) + \delta(\text{P}_\gamma\text{-OH})$ em 248 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\delta(\text{HCH})$ e $\delta(\text{HNH})$

No complexo, as deformações dos grupos NHH e HCH em geral aparecem como modos acoplados.

No espectro calculado corrigido do $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ há as atribuições das $\delta(\text{HCH})$, das $\delta(\text{CH})(\text{adenina})$ e das $\delta(\text{CH})(\text{ribose})$. Cita-se alguns números de onda do espectro experimental deconvoluído em 1379, 1235 e 1187 cm^{-1} das $\delta(\text{CH})(\text{ribose})$, em 917 cm^{-1} das $\delta(\text{CH})(\text{adenina})$, em 1379 cm^{-1} do $\omega(\text{HCH})$ e em 978 e 815 cm^{-1} da $\rho(\text{CH}_2)$.

Em relação as $\delta(\text{HNH})$ no espectro experimental deconvoluído observa-se as $\delta(\text{HNH})\text{sciss}$ em 1671 e 1556 cm^{-1} , a $\rho(\text{NH}_2)$ em 1147 cm^{-1} , o $\omega(\text{HNH})$ em 631 cm^{-1} e a $\delta(\text{HNH})\text{twist}$ em 584 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\delta(\text{OH})(\text{P})$ e $\delta(\text{OH})(\text{ribose})$

No espectro vibracional calculado corrigido nota-se que as $\delta(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$ e $\delta(\text{OH})(\text{P}_\alpha)$ estão na faixa de 850 a 1030 cm^{-1} . Isto pode ser observado na tabela 7.22.

Percebe-se ainda no espectro vibracional as $\delta(\text{OH})(\text{ribose})$. No espectro experimental estas deformações encontram-se em 1379 e 1386 cm^{-1} .

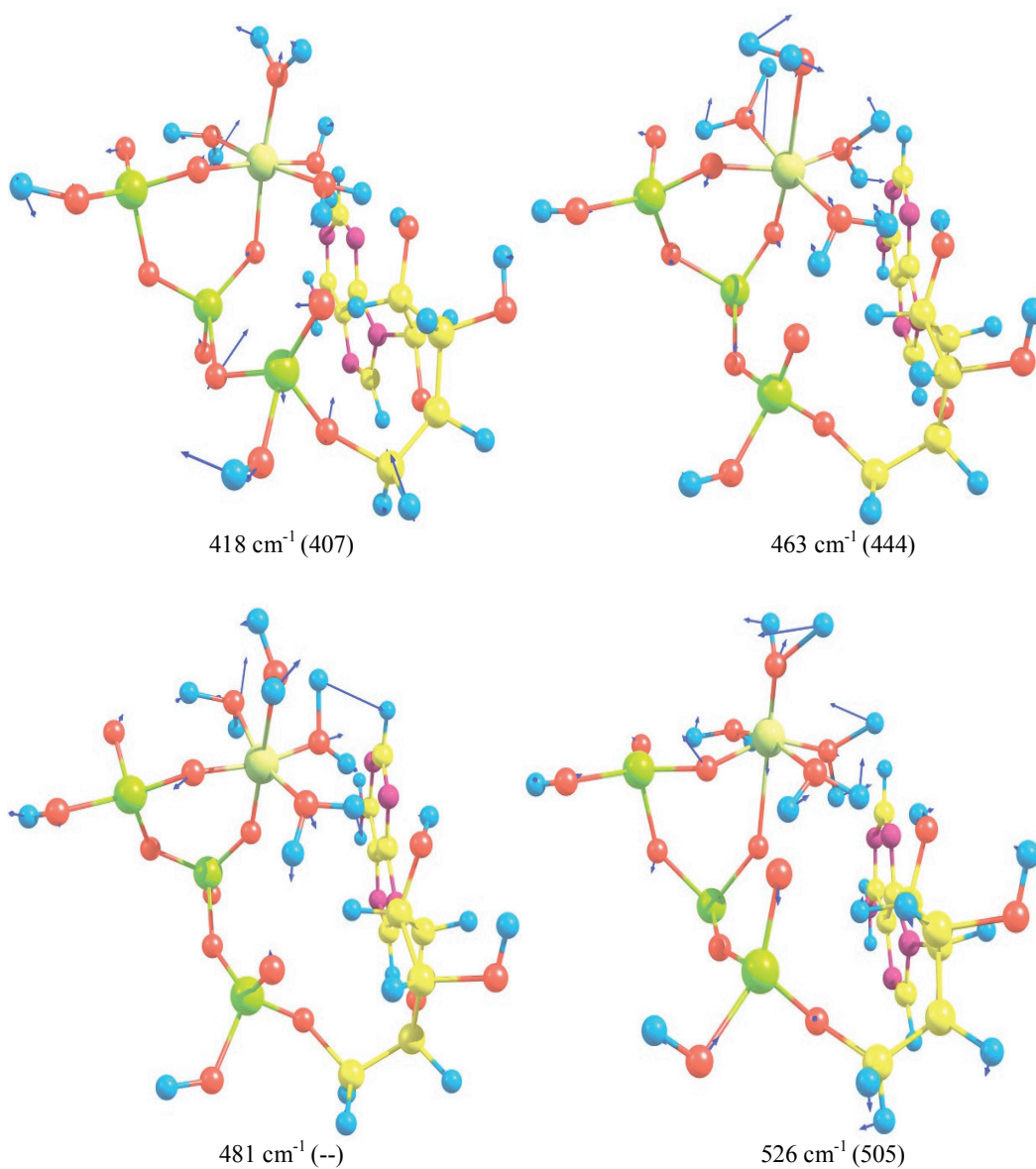
Modos vibracionais $\delta(\text{HOH})$

As deformações dos grupos HOH apresentam-se, em geral, em modos acoplados. No espectro experimental deconvoluído do complexo percebe-se as atribuições de $\delta(\text{HOH})\text{sciss}$, $\omega(\text{HOH})$, $\delta(\text{HOH})\text{twist}$ e $\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$. Menciona-se os números de onda do espectro experimental deconvoluído do complexo em 1765, 1733, 1700 e 1610 cm^{-1} das $\delta(\text{HOH})\text{sciss}$, em 1112 e 978 cm^{-1} dos $\omega(\text{HOH})$, em 859 e 721 cm^{-1} da $\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ e em 342 e 281 cm^{-1} das $\delta(\text{HOH})\text{twist}$.

Modos vibracionais do esqueleto estrutural $\text{Al}(\text{O})_4\text{O}_2$

O esqueleto estrutural $\text{Al}(\text{O})_4\text{O}_2$ teve seus modos normais analisados estritamente por meio do estudo das geometrias distorcidas dos modos normais expostos pelo *ab initio* procedimento DFT: B3LYP/6-311G.

Na figura 7.60 observa-se as geometrias distorcidas de alguns modos normais do complexo $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com seus vetores de deslocamento. As figuras foram capturadas usando-se o programa Chemcraft [7.25].



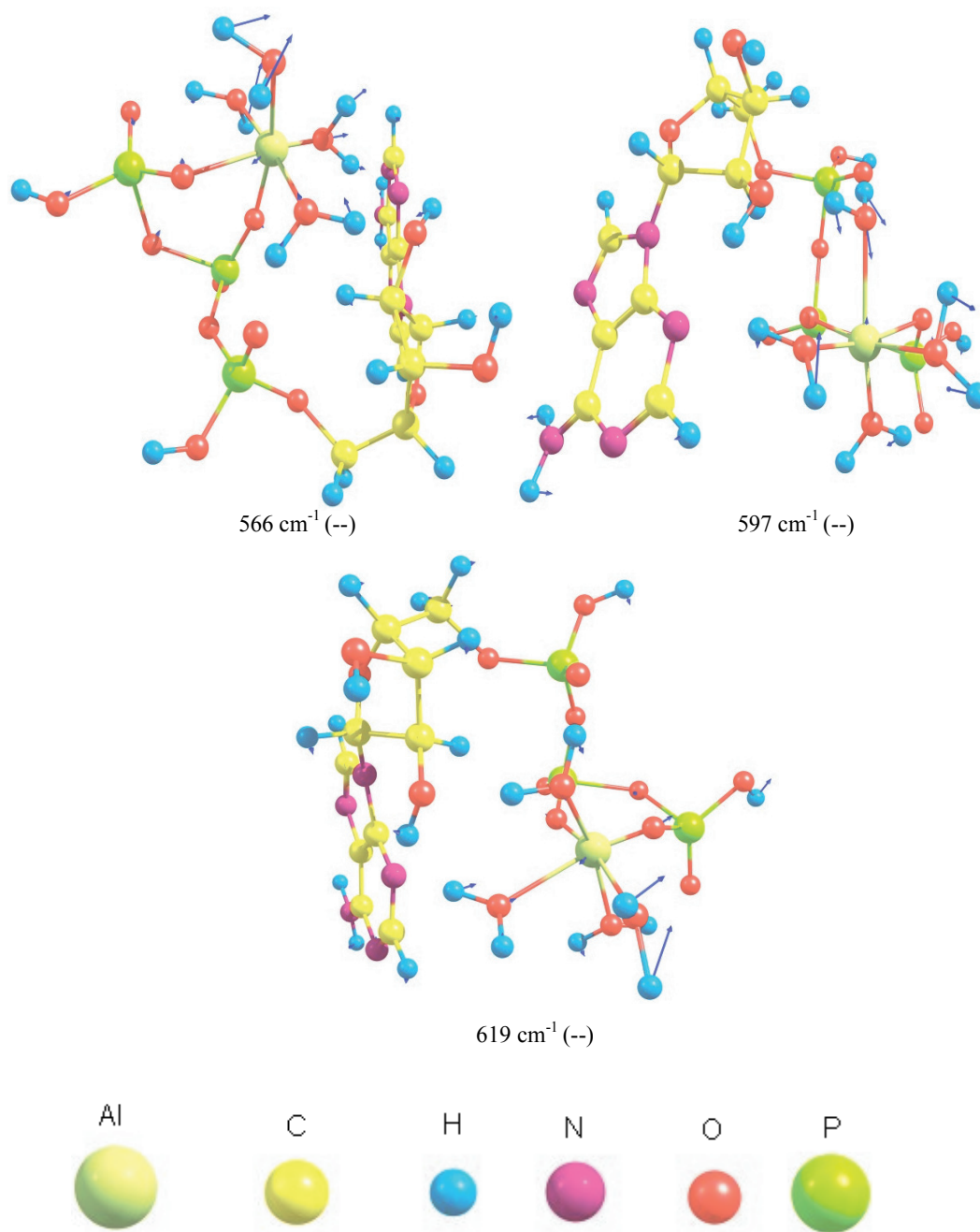


Figura 7.60 - Geometrias distorcidas de alguns modos normais do complexo $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com seus vetores de deslocamento

No complexo AlATP acredita-se que o ligante atue como bidentado através dos átomos de oxigênio do fosfato β e de oxigênio do fosfato γ .

Os modos vibracionais do esqueleto estrutural $\text{Al}(\text{O})_4\text{O}_2$ são observados na região de 600 a 240 cm⁻¹ no espectro calculado.

Os números de onda referentes à ligação entre o íon alumínio e o oxigênio do fosfato β no espectro calculado corrigido são 555, 506, 462, 445, 394, 305, 295

e 271 cm^{-1} , sendo responsáveis pelos modos vibracionais $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\beta)$, $\delta(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\beta)$ e $\delta(\text{Al-O})(\text{P}_\beta)$. No espectro experimental do complexo encontra-se o número de onda 444 cm^{-1} relativo a $\delta(\text{Al-O})(\text{P}_\beta)$. No espectro experimental deconvoluído do complexo encontram-se os números de onda 552 e 505 cm^{-1} referentes ao $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\beta)$.

Os números de onda relativos à ligação entre o íon alumínio e o oxigênio do fosfato γ no espectro calculado corrigido são 595 , 544 , 506 , 462 , 445 , 384 e 295 cm^{-1} , sendo representados pelos modos vibracionais $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\gamma)$, $\delta(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\gamma)$ e $\delta(\text{Al-O})(\text{P}_\gamma)$. No espectro experimental do complexo encontra-se o número de onda 444 cm^{-1} relativo a $\delta(\text{Al-O})(\text{P}_\gamma)$. No espectro experimental deconvoluído do complexo encontra-se o número de onda 505 cm^{-1} referente ao $\delta(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\gamma)$.

No que diz respeito à interação entre o íon metálico e a água coordenada nota-se no espectro experimental deconvoluído do complexo os números de onda 552 , 505 , 407 , 281 e 248 cm^{-1} que correspondem aos modos vibracionais $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\beta)$, $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\beta) + \delta(\text{H}_2\text{O-Al-OH}_2) + \delta(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\gamma)$, $\nu(\text{Al-OH}_2)$, $\delta(\text{H}_2\text{O-Al-OH}_2)$ e $\delta(\text{H}_2\text{O-Al})$. No espectro calculado corrigido estes equivalem a 555 , 506 , 402 , 285 e 247 cm^{-1} . No espectro experimental pode-se observar os números de onda 444 e 360 cm^{-1} que correspondem aos modos $\delta(\text{Al-O})(\text{P}_\beta) + \delta(\text{Al-O})(\text{P}_\gamma) + \delta(\text{Al-OH}_2)$ e $\nu(\text{Al-OH}_2)$.

Através do espectro calculado e de sua análise podem-se reconhecer todos os números de onda dos modos vibracionais envolvendo o íon metálico. A partir da correção dos números de onda calculados pelo fator $0,9613$, os números e os modos localizam-se em 595 e 544 cm^{-1} dos $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\gamma) + \delta(\text{Al-OH}_2)$, 591 cm^{-1} do $\nu(\text{Al-OH}_2)$, 574 e 526 cm^{-1} do $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-OH}_2)$, 555 cm^{-1} do $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\beta)$, 506 cm^{-1} dos $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\beta) + \delta(\text{H}_2\text{O-Al-OH}_2) + \delta(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\gamma)$, 462 cm^{-1} dos $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\gamma) + \nu(\text{H}_2\text{O-Al-OH}_2) + \delta(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\beta)$, 445 cm^{-1} das $\delta(\text{Al-O})(\text{P}_\beta) + \delta(\text{Al-O})(\text{P}_\gamma) + \delta(\text{Al-OH}_2)$, 402 e 364 cm^{-1} do $\nu(\text{Al-OH}_2)$, 394 cm^{-1} da $\delta(\text{Al-O})(\text{P}_\beta)$, 384 cm^{-1} dos $\nu(\text{Al-OH}_2) + \delta(\text{Al-O})(\text{P}_\gamma)$, 318 e 285 cm^{-1} da $\delta(\text{H}_2\text{O-Al-OH}_2)$, 305 e 271 cm^{-1} das $\delta(\text{H}_2\text{O-Al}) + \delta(\text{Al-O})(\text{P}_\beta)$, 295 cm^{-1} das $\delta(\text{H}_2\text{O-Al-OH}_2) + \delta(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\beta) + \delta(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\gamma)$ e 251 e 247 cm^{-1} da $\delta(\text{H}_2\text{O-Al})$.

As atribuições vibracionais mostram forte grau de acoplamento para todos os modos Metal-Ligante.

Modos vibracionais de torção

Os modos de torção do complexo são observados na região de 240 a 10 cm^{-1} no espectro calculado. No espectro experimental deconvoluído vê-se os números de onda 111, 136 e 223 cm^{-1} pertinentes a torção. Na segunda derivada do espectro esta se localiza em 165 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$ e $\delta(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$ do ligante

Ressalva-se que vibrações referentes à ligação -OH do fosfato γ ainda ocorrem no complexo haja vista que a ATP possui duas ligações -OH neste fosfato. No complexo uma destas ligações deixa de existir, para surgir a ligação com o íon metálico, entretanto, a outra permanece. Os números de onda da ligação -OH do P_γ dispostos na tabela 7.22 referem-se à ligação existente no complexo. Os números de onda da ligação -OH do fosfato γ existente apenas no ligante estão dispostos na tabela A.10 localizada nos anexos.

No espectro calculado corrigido do ligante avista-se as atribuições da $\delta(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$ em 1181 cm^{-1} e do $\nu(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$ em 2342 cm^{-1} , devido à ligação -OH do fosfato γ , entretanto, no complexo estas não são localizadas. No espectro experimental do ligante em solução nota-se apenas a $\delta(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$ em 1127 cm^{-1} .

A ligação -OH do fosfato γ existente no complexo e no ligante pode ser representada pelos $\nu(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$ e $\delta(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$ em 3561 e 1022 cm^{-1} no espectro calculado corrigido do complexo. No espectro experimental deconvoluído do complexo nota-se a deformação em 1028 cm^{-1} e na segunda derivada do espectro experimental percebe-se o estiramento em 3468 cm^{-1} . No espectro calculado corrigido do ligante estes modos localizam-se em 3556 e 1070 cm^{-1} que correspondem a 3495 e 1046 cm^{-1} no espectro experimental do ligante no estado sólido.

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(\text{P}_\beta)$ e $\delta(\text{OH})(\text{P}_\beta)$ do ligante

Lembra-se que vibrações referentes à ligação -OH do fosfato β não ocorrem no complexo haja vista que neste fosfato da ATP existia apenas uma ligação -OH, que no complexo rompe-se, para surgir a ligação com o íon metálico. Os números de onda da ligação -OH do fosfato β estão dispostos na tabela A.10 localizada nos anexos.

Cita-se no espectro calculado corrigido do ligante os modos vibracionais da ligação -OH do P_β , $\nu(\text{OH})(P_\beta)$ em 3298 cm^{-1} e $\delta(\text{OH})(P_\beta)$ em 1181 e 653 cm^{-1} . No espectro experimental do ligante em solução observa-se o estiramento em 3212 cm^{-1} e a $\delta(\text{OH})(P_\beta)$ em 1127 cm^{-1} . No espectro experimental do ligante no estado sólido o estiramento está em 3304 cm^{-1} e a deformação não é visualizada.

No complexo não se encontra os modos vibracionais relativos a esta ligação.