9 Resultados e discussões: complexos de Ni(II)

Neste capítulo iremos discutir os resultados obtidos para os complexos metal-ligantes tendo o íon Ni(II) como elemento central. Os complexos em estudo são: bis-guanidoacetato de níquel (II), [Ni(Gaa)₂]. 2H₂O; aspartatoguanidoacetato de níquel (II), [Ni(Gaa)(Asp)].H₂O; guanidoacetatoglicinato de níquel (II), [Ni(Gaa)(Gli)].2H₂O, e aspartatoserinato de níquel (II), [Ni(Asp)(Ser)]. 2H₂O.

9.1 Bis-guanidoacetato de níquel (II): [Ni(Gaa)₂]. 2H₂O

Baseados no procedimento mecânico quântico DFT: B3LYP/6-311G (d, p) se realizaram as atribuições teóricas das bandas do espectro infravermelho com transformada de Fourier do complexo [Ni(Gaa)₂]. 2H₂O. A segunda derivada do espectro e a análise de deconvolução de bandas (ADB) complementaram a atribuição experimental dos 3n-6= 81 modos normais. Através da análise dos orbitais naturais de ligação (NBO) estudamos o efeito da deslocalização eletrônica para as ligações Ni-O e Ni-N e os seus grupos vizinhos, e o mesmo procedimento se estendeu ao estudo das interações das ligações Ni-O e Ni-N, que indicam em ambos os casos, que o Ni(II) apresenta a hibridização sp^{2.01}d^{1.01}, adequada para a estrutura plana ao redor do cátion Ni(II). O espectro infravermelho baseado sobre a estrutura geométrica proposta para o complexo [Ni(Gaa)₂], sem água de cristalização, apresenta uma excelente concordância com o espectro experimental. A energia de estabilização calculada para o complexo [Ni(Gaa)₂] foi de E(RB +HF - LYP) = 2373.6298782 a.u.

9.1.1 Introdução

Em vários artigos científicos se resumem a importância do níquel bivalente em compostos biológicos e bioinorgânicos [9.1 - 9.3]. No livro de Jack R.

Lancaster [9.4], quarenta artigos de renomados autores descrevem a utilização biológica do níquel, abordando aspectos químicos e físicos dos complexos de níquel e a importância desse metal nos fenômenos catalíticos celulares. Chandra e colaboradores [9.5] publicaram recentemente um artigo sobre a síntese, estudo espectroscópico e antimicrobiano de complexos de bis-tiossemicarbazonas de níquel e cobre bivalentes, assim como no trabalho, intitulado "Selenomethionine-catalyzed nickel ion reduction at a mercury electrode: applications in the analysis of nutritional supplements" [9. 6], a importância do níquel foi relatada em sistemas biológicos. Essas referências bibliográficas nos dizem do estado da arte atual dos complexos de níquel (II) e sua importância biológica.

Continuando nossas pesquisas científicas de espectroscopia vibracional sobre complexos metal-aminoácidos [9.7 – 9.9], neste trabalho realizamos a atribuição vibracional completa tendo como base o espectro infravermelho com transformada de Fourier, o espectro da segunda derivada, a análise de deconvolução de bandas, e os cálculos mecânico – quânticos utilizando a metodologia DFT:B3LYP/6-311G (d,p) [9. 10]. A nossa atenção foi também focalizada sobre a geometria estrutural do complexo bis – guanidoacetato de Ni(II), e na análise do NBO como uma forma de estudar a hibridização do Ni(II) levando à geometria plana do esqueleto estrutural, ou à coordenação quadrado planar do Ni(II).

9.1.2 Parte Experimental

A síntese do complexo [Ni(Gaa)₂]. 2H₂O em estudo neste trabalho aqui reportada, foi descrita por Versiane [9.11]. Consideramos válidos todos os roteiros de síntese para a obtenção dos compostos, assim como os dados apresentados em relação à análise elementar e análise termogravimétrica. Os espectros infravermelhos observados se ilustram na figura 9.1.



Figura 9.1 Espectros infravermelho com transformada de Fourier nas regiões $4000 - 370 \text{ cm}^{-1} \text{ e } 700 - 30 \text{ cm}^{-1}$.

9.1.3 Otimização dos parâmetros geométricos

A otimização *ab–initio* dos parâmetros geométricos e a análise estrutural do complexo bis – guanidoacetato de níquel (II), [Ni(Gaa)₂].2H₂O se realizou utilizando o procedimento DFT com o conjunto de bases B3LYP/6-311G (d,p) [9.10]. O valor da energia de estabilização calculada foi de: E(RB +HF - LYP) = -2373.6298782 a. u. A distância de ligação para ambas as ligações Ni-N foram de 1,965 Å, valor que pode comparar-se com o resultado experimental para o comprimento de ligação Ni-N 2,047 Å encontrado no complexo [Ni(L-

aspO)(H₂O)₂]. H₂O [9.12], e com os valores calculados para o complexo aspartato hidroxo - aquo Ni(II), [Ni(Asp)(OH)(H₂O)], usando o procedimento DFT com bases B3LYP/6-31G e B3LYP/6-311G, e cujos valores foram: 1,824 e 1,892 Å. [9.1]. Para a distância de ligação Ni-O o valor calculado foi de 1,840 Å, valor concordante com as distâncias Ni-O calculadas para o complexo [Ni(Gaa)(Gli)] e que foram 1,852 e 1,852 Å [9.2]. Para o complexo [Ni(Ser₂)], os valores para as distâncias de ligação Ni-O foram: 1,844 e 1,853 Å [9.3], e para o complexo [Ni(Asp)(OH)(H₂O)] os valores DFT para as ligações Ni-O foram: 1,751; 1,818 e 1,854; 1,906 Å, usando o mesmo conjunto de bases indicado acima. Os valores experimentais das distâncias de ligação Ni-O encontrados no complexo [Ni(LaspO)(H₂O)₂].H₂O foram: 2,063 e 2,064 Å. Com relação aos ângulos entre ligações, o valor médio do quociente entre os ângulos NNiN (179,20°) e ONiO $(177,38^{\circ})$ dividido por 2, nos fornece o valor do fator $\beta = 89,15^{\circ}$ [9.13], indicando um pequeno desvio da estrutura plana do esqueleto estrutural. Distâncias de ligação e ângulos selecionados se apresentam na tabela 9.1. A estrutura do complexo se ilustra na figura 9.2.

Tabela 9.1 Parâmetros geométricos do esqueleto estrutural do complexo bisguanidoacetato de níquel (II) determinados pelo método DFT/B3LYP: 6-311 G (d,p)

Distâncias de	DFT/B3LYP:	Ângulos de ligação	DFT/B3LYP:
ligação (Å)	6-311G(d,p)	(°)	6-311G(d,p)
Ni(1)-N(2)	1,966	N(2)-Ni(1)-N(17)	179,20
Ni(1)-O(15)	1,840	Ni(1)-N(2)-C(10)	108,50
Ni(1)-O(16)	1,840	O(15)-Ni(1)-O(16)	177,38
Ni(1)-N(17)	1,966	Ni(1)-O(15)-C(13)	116,81
N(2)-C(10)	1,494	O(16)-Ni(1)-N(17)	86,82
C(10)-C(13)	1,485	Ni(1(-N(17)-C(25)	108,50
C(13)-O(15)	1,363	N(2)-C(10)-C(13)	112,83
O(16)-C(28)	1,363	C(10)-C(13)-O(15)	113,58
N(17)-C(25)	1,494	O(16)-C(28)-C(25)	113,58
C(25)-C(28)	1,485	N(17)-C(25)-C(28)	112,83



Figura 9-2 Geometria estrutural do complexo $[Ni(Gaa)_2]$ (sem água de hidratação), obtida pelo procedimento DFT:B3LYP/6-311G (d, p). Código das cores: verde = Ni; azul = N; vermelho = O; preto = C; laranja = H.

9.1.4 Análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO)

A análise NBO [9.14 – 9.16] foi realizada baseada no conjunto de base B3LPYP/6-311G(d, p), permitindo-nos compreender alguns dos fatores que contribuem à energia conformacional total. A análise do efeito da deslocalização eletrônica entre as ligações Ni-O e Ni-N, e as dos seus grupos vizinhos (C=O e C=N, respectivamente) na estabilidade do complexo pode ser feita removendo os elementos da matriz Fock correspondente à transferência de carga da segunda ordem das interações específicas. Os resultados dos cálculos NBO mostram que a sobreposição de um orbital p_z do oxigênio da ligação Ni-O, com o orbital antiligante π *C=O contribui com 47,8 kcal.mol⁻¹ para a estabilidade do complexo (figura 9.3 a). Essa energia é de 38,4 kcal.mol⁻¹ maior que a energia de

estabilização total calculada para todas as interações que compõem o orbital π *C=N antiligante e a ligação Ni-N (9,4 kcal.mol⁻¹). Além do mais, a análise para o complexo isolado mostra que o íon níquel (II) interage mais fortemente com o átomo de oxigênio frente ao átomo de nitrogênio. A energia de perturbação da segunda ordem calculada para a interação Ni(1)-O(16) é 8,4 kcal.mol⁻¹ mais energética que a interação Ni(1)-N(17) (41,3 versus 32,9 kcal.mol⁻¹, respectivamente). Os resultados da análise NBO também mostram que a ligação Ni-O está formada pela interação entre o orbital híbrido $sp^{2,04}d^{1,04}$ (24,47% s, 50,01% p e 25,53% d) centrado no íon Ni(II), com o orbital híbrido $sp^{1,8}$ (35,76%) s e 64,24% p) localizado no átomo de oxigênio (figura 9.3 b). A ligação Ni-N está formada pela interação entre um orbital $sp^{2,01}d^{1,01}$ (24,91% s, 50,02% p e 25,06% d) centrado sobre o níquel, e um orbital $sp^{4,33}$ (18,77% s e 81,23% p) centrado no nitrogênio (figura 9.3 c). O grau do coeficiente de participação na formação da ligação Ni-O é de 8,84% para o íon níquel (II), e de 91,16% para o oxigênio. Para a ligação Ni-N, a participação do íon Ni(II) é da ordem de 7,31%, e de 92,69% para o nitrogênio. Esses resultados mostram uma polarização elevada na direção dos átomos de oxigênio e de nitrogênio nas ligações Ni-O e Ni-N, respectivamente.

9.1.5 Atribuição vibracional

Os $3n-6 = 81 \mod s$ normais do complexo [Ni(Gaa)₂], sem considerar a água de hidratação, podem ser descritos utilizando-se: 32 coordenadas internas de estiramento, 58 de variações angulares e 20 coordenadas internas de torção incluindo coordenadas redundantes. Com exceção dos estiramentos N-H e C-H, de elevada energia vibracional, os modos de estiramento restantes, incluindo o modo de estiramento C=O, podem encontrar-se como modos vibracionais acoplados devido ao fato da existência de outras coordenadas internas que participam na forma das vibrações normais, tal como a coordenada angular H-N-H. Devido à presença de bandas sobrepostas na região de elevada energia do espectro (3500 – 2700 cm⁻¹), e como um meio de caracterizar essas bandas, usaremos a análise de deconvolução de bandas (ADB) e também determinaremos a segunda derivada do espectro de bandas. Um gráfico entre os valores calculados

e experimentais resulta em uma linha reta com coeficiente de correlação igual a R = 0,9939, mostrando uma excelente concordância entre ambos os valores.



Figura 9.3 Análise NBO: a) sobreposição entre um orbital antiligante π *C=O e um orbital p_z do oxigênio da ligação Ni-O; b) orbital de ligação natural entre o níquel e o átomo de nitrogênio; e c) orbital de ligação natural entre os átomos de níquel e de oxigênio.

Estiramentos N-H e C-H

Os grupos $-NH_2$ e -NH presentes na estrutura molecular do complexo $[Ni(Gaa)_2]$ originam, cada um, quatro modos normais de estiramento. Os pares de bandas encontradas no infravermelho a 3603/3526 cm⁻¹ e a 3444/3367 cm⁻¹, por análise de deconvolução de bandas, identificados como os modos de estiramento $v_{as}(NH)/v_s(NH)$, seguem a relação numérica $v_s(a') = 345,53 + 0,876v_{as}(a'')$ [9.17], proposta por Bellamy-Williams. As outras bandas encontradas aos 3289, 3187, 3087 e 3039 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao estiramento v(NH) dos grupos imino e R_2NH presentes na estrutura do complexo. Na tabela 9.2, a atribuição experimental escrita com caracteres itálicos parece não ser consistente com os números de onda atribuídos através dos cálculos DFT:B3LYP/6-311G(d,p), porém, é consistente com as evidências experimentais indicadas por Bellamy – Williams [9.17].

Com relação aos estiramentos C-H, esperamos encontrar somente quatro absorções no infravermelho, e elas foram localizadas em 2987, 2934, 2883 e 2850 cm⁻¹ por análise de deconvolução de bandas, sendo que a última delas foi observada no espectro da segunda derivada. Os dois números de onda mais elevados foram atribuídos aos estiramentos v_{as} (CH) e v_s (CH). A figura 9.4 ilustra a ADB na região espectral entre 3700 e 2700 cm⁻¹.



Figura 9.4 ADB na região do infravermelho entre 3700 e 2700 cm⁻¹ do complexo [Ni(Gaa)₂]. 2H₂O.

Estiramentos C=N

Os estiramentos C=N se encontram em 1670 e em 1650 cm⁻¹ por meio de ADB, e esses valores apresentam boa concordância com os valores calculados pelo procedimento DFT.

146

Estiramentos C=O e variações angulares H-N-H

No espectro vibracional do complexo [Ni(Gaa)₂] esperamos observar dois modos normais δ (HNH)sciss., e dois v(C=O). Quatro números de onda podem ser atribuídos aos seguintes modos normais: 1701 cm⁻¹, δ (HNH) sciss.; 1621 cm⁻¹, δ (HNH) + Q(C=O) indicando o acoplamento entre as coordenadas internas H-N-H de variação angular e de estiramento C=O, na descrição do modo norma as bandas a 1595 cm⁻¹ e 1542 cm⁻¹ podem visualizar-se por ADB, e atribuídas à composição Q(C=O)+ δ (HNH), indicando que as coordenadas internas C=O de estiramento e H-N-H de variação angular participam na descrição do modo normal. A figura 9.5 ilustra o espectro deconvoluido das bandas na região espectral entre 1850 e 1525 cm⁻¹.



Figura 9-5 ADB na região do infravermelho entre $1850 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ do complexo [Ni(Gaa)₂]. 2H₂O.

Outros modos HNH, HCH e de balanceio ('rocking")

Na região espectral entre 1530 e 1420 cm⁻¹, algumas bandas no infravermelho foram atribuídas principalmente aos modos vibracionais δ (HCH)sciss., e δ (HCH)wagg., sem apresentar acoplamento significativo. Entre 1390 a 1100 cm⁻¹ o modo de variação angular H-C-H não foi identificado como um modo puro, e ele está constituído pelo acoplamento com coordenadas internas de variação angular NH. Dois modos vibracionais δ (HNH)wagg. puderam ser atribuídos às bandas encontradas em 1171 e em 1116 cm⁻¹ sendo a segunda banda confirmada pela segunda derivada espectral e por análise de deconvolução de bandas. Bandas encontradas a 1113 e 1063 cm⁻¹, de acordo aos cálculos DFT, podem atribuir-se como: $\rho(CH_2) + p(CN) \in \rho(CH_2) + \rho(NH)$, respectivamente. O movimento vibracional de balanceio ("rocking") do grupo -CH₂ foi atribuído a 941 cm⁻¹, e para o grupo –NH a 773 e 721 cm⁻¹. Em ambos os casos, não todos os movimentos de balanceio puderam ser atribuídos. As curvas deconvoluidas resultantes da deconvolução de bandas da região espectral que discutimos nesta seção, e que foram obtidas através do programa computacional Origin [9.18] se ilustram nas figuras 9.6 e 9.7.

147

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

Entre os parâmetros geométricos da estrutura do complexo [Ni(Gaa)₂] podemos definir dois C-O, dois C-C e quatro C-N coordenadas internas de estiramento (designadas com o caráter latino **p**). No espectro vibracional deste complexo, observamos somente cinco bandas que podem atribuir-se aos seguintes modos acoplados: 1180 cm⁻¹, p(CO) + p(CC); 1007 cm⁻¹, p(CN) + δ (NH); 910 cm⁻¹, p(CN) + δ (NH) e 876 cm⁻¹, p(CC) + p(CO).



Figura 9.6 [Ni(Gaa)₂]. 2H₂O: ADB nas regiões espectrais entre 1550 - 1200 e entre 1200 - 900 cm⁻¹.



Figura 9.7 [Ni(Gaa)₂]. 2H₂O : ADB nas regiões espectrais entre 950 – 500 cm⁻¹.

Tabela 9.2 Atribuição do espectro calculado pelo procedimento DFT/B3LYP:6-311G (d, p) e espectro infravermelho com transformada de Fourier do complexo $[Ni(Gaa)_2]$ (unidades: cm⁻¹).

a % significa a participação de diferentes coordenadas internas na composição do modo normal, de acordo c om a variação do parâmetro geométrico que a compõe.

	DET	-	1			
DFT(calc)	DFT x 0.9613	I _{IR}	Exp.	2d.der.	ADB	Atribuição aproximada"
3681	3539	49.2		3646	3603	v _{as} (NH)
3664	3522	43.7	3511	3616	3526	$v_{as}(NH)/v_s(NH)$
3484	3349	9.5	3436	3440	3444	$v(NH)$ imino / $v_{as}(NH)$
3482	3347	8.5	3366	3367	3367	ν (NH) imino / $\nu_s(NH)$
3465	3331	17.9	3293	3287	3289	$\nu(NH)$ - (R ₂ NH)
3452	3318	16.8	3201	3162	3187	$\nu(NH) - (R_2NH)$
3347	3217	441.6		3103	3087	v _s (NH)
3319	3191	419.0	3060	3050	3039	v _s (NH)
3139	3018	7.2		2989	2987	$v_{as}(CH)$
3118	2997	17.1	2939	2939	2934	$v_{as}(CH)$
3070	2951	17.4	2891	2883	2883	v _s (CH)
3063	2944	33.4		2850		v _s (CH)
1739	1671	222.5	1701	1702	1690	δ(HNH)sciss.
1733	1666	82.9		1676	1670	Q(C=N)
1731	1664	298.4	1649	1649	1650	Q(C=N)
1727	1660	485.2	1621	1620	1621	δ (HNH)+Q(C=O)
1685	1620	170.0		1598	1595	QC=O)+δ(HNH)
1679	1614	420.0	1552	1550	1542	Q(C=O)+δ(HNH)
1513	1454	14.5		1526	1521	δ(HCH)sciss.
1480	1423	30.3	1477	1477	1479	δ(HCH)sciss.
1467	1410	54.0	1420	1422	1423	δ(HCH)wagg.
1460	1403	54.0		1391	1402	δ(NH)
1399	1345	62.6			1345	$\delta(\text{HCH}) + \delta(\text{NH})$
1390	1336	70.			1336	$\delta(\text{HCH}) + \delta(\text{NH})$
1378	1325	41.2	1316	1315	1316	$\delta(\text{HCH}) + \delta(\text{NH})$

1365	1312	15.5			1306	$\delta(\text{HCH}) + \delta(\text{NH})$
1307	1256	18.4	1262	1258	1258	δ(HCH) twist
1297	1247	36.6		1234	1228	δ(HCH) twist
1277	1228	88.0			1190	p(CO)+p(CC)
1264	1215	484.5			1177	p(CO)+p(CC)
1198	1152	128.6	1177	1171	1156	δ(HNH) wagg.
1174	1129	64.1		1116	1114	δ(HNH) wagg
1153	1108	45.5			1088	$\delta(NH) + \delta(HCH)$
1132	1088	37.1	1051	1050	1066	$\delta(NH) + \delta(HCH)$
1079	1037	87.7			1047	$p(CN)+\delta(NH)$
1076	1034	135.1	1008	1007	1008	$p(CN)+\delta(NH)$
1029	989	63.7				$p(CN)+\delta(NH)$
1024	984	61.4				$p(CN)+\delta(NH)$
1015	976	36.8				$\rho(CH_2)+p(CN)$
1002	963	3.4		944	944	$\rho(CH_2)+\rho(NH)$
927	891	53.1		910	905	p(CC)+p(CO)
912	877	15.5	876	876	875	p(CC)+p (CO)
864	831	115.6		829	824	$p(CN)+\rho(NH)$
839	807	10.3				$\rho(NH)_{ass}$.
830	798	128.7				ρ(NH) _{sim.}
823	791	83.2				ρ(NH)
814	782	256.6	773	782	766	ρ(NH)
800	769	395.8		721	720	ρ(NH)(-NH ₂)
780	750	8.2	706	703	712	$p(CN)+\delta(CNC)$
740	711	2.1			700	$\delta(\text{CONi}) + \delta(\text{CCO})$
712	684	15.4	672	669	664	ρ(NH ₂)
699	672	2.1	632	637	637	ρ(NH ₂)
667	641	36.0		622	626	δ(CNC)
657	632	7.1	600	594	593	δ(CNC)
593	570	45.7	569	568	569	δ(NC=N)
582	559	2.2	551	547	547	δ(NC=N)
	-				-	

535	514	6.0	529	527	522	ρ(C=O)
528	508	4.6			500	ρ(C=O)
508	488	37.5	470	468	480	ρ(NH)
493	474	27.6			469	ρ(NH)
475	457	51.0			452	$r(NiO)27\% + \beta(NNiO)25\%$
463	445	21.7	427	425	425	$r(NiN)14\% + \beta(NNiO)10\%$
454	436	77.0			409	$r(NiN)29\%$ + $\beta(NNiO)17\%$
						+β(CCO)14%+β(NiNC)12%
434	417	4.0	382		391	β (NNiO)36% + β (NCC)17%
418	402	4.6		373	373	β (NNiO)18%+r(NiO)14% +
						r(NiN)14% + p(NC) 13% + p(CC)
						10%
383	368	44.0	313		359	β (NNiO)26%+ β (NiNC)14% +
						r(NiN) 11%
360	346	5.6		313	317	$r(NiN)26\%+ r(NiO)21\% + \beta(NNiO)$
						16%
336	323	6.2	255		305	torção
315	303	4.5	246	259	256	torção
278	267	0.9		240	240	r(NiO)27%+β(NNiO)18% +
						β(ONiO) 21%
249	239	19.1	194	200	204	β(NNiO)37%+β(NiNC)12% +
						β(NiO) 12%
238	229	2.9	153	154	154	β (NNiO)47%+ β (NiNC)13% +
						r(NiN) 11%
209	201	1.3	112	108	108	β (NNiO)43%+ β (NiNC)14%
136	131	19.9				torção
113	109	5.0			94	torção
101	97	0.6	89	84	82	torção
82	79	0.2			69	torção
59	57	5.6	56	56	59	torção
52	50	0.5				torção
40	38	7.0	33			torção
17	16	0.3				torção

Vibrações do esqueleto estrutural

As atribuições vibracionais que consideram ao átomo de Ni coordenado em uma geometria quadrado plana distorcida de simetria C₁, estão fundamentadas estritamente nos cálculos DFT: B3LYP/6-311G (d,p). Os modos normais do esqueleto estrutural podem ser descritos como segue: v_{as} (NiN), v_s (NiN), v_{as} (NiO), v_s (NiO), δ (ONiO), δ (NNiN) e δ (ONiN). O esqueleto do complexo [Ni(Gaa)₂] está formado por dois anéis de cinco membros, de forma que não podemos encontrar nenhum modo vibracional Ni-N ou Ni-O puro, como também não podemos encontrar nenhum modo de variação angular sem acoplamento . Todos os modos normais do esqueleto estrutural devem ser definidos como modos acoplados com diferentes coordenadas internas.

Utilizamos a percentagem de desvio dos parâmetros geométricos desde sua posição de equilíbrio (PDPG) [9.19] para obtermos uma descrição mais precisa dos modos normais na região metal-ligante do espectro vibracional. Como tínhamos mencionado anteriormente, a PDPG também pode ser normalizada para obtermos a percentagem de participação de cada coordenada interna vibracional que descrevem as diferentes vibrações do esqueleto estrutural. Na descrição dos modos normais usamos letras gregas como é usual, e entre parênteses indicamos um par de átomos para os estiramentos, três átomos para as variações angulares que estão incluídas na definição das coordenadas internas. Um modo normal acoplado pode ser representado como uma variação infinitesimal de uma simples ligação, ou ângulo com o tempo. Em nenhum caso queremos dizer que um modo acoplado está composto pela participação de outros modos normais, que estão definidos dentro do conjunto das 3n-6 vibrações normais.

Na discussão temos selecionado a região espectral entre 480 – 200 cm⁻¹ na qual encontramos as vibrações metal-ligante. Naturalmente todos eles são modos normais compostos de várias coordenadas internas e nenhum deles pode ser considerado com puro estiramento ou variação angular. Em nosso procedimento observamos cuidadosamente a matriz L de cada modo normal na sua representação em coordenadas cartesianas, e com esta informação determinamos a percentagem de variação dos parâmetros geométricos, valores que são usados para a atribuição vibracional. Para a análise do PDPG temos selecionado 22 coordenadas internas; 10 de estiramento que definem os dois anéis pentagonais formados ao redor do cátion central pelo ligante ácido guanidoacético, e que simbolizamos com caracteres latinos: **r** para os estiramentos Ni-N e Ni-O, **p** para os estiramentos C-C, C-O, e C-N e **Q** para os estiramentos C=N e C=O. Definimos também 12 coordenadas internas de variações angulares localizadas dentro e fora dos anéis pentagonais e simbolizamos todas elas pela letra β . Percentagens de contribuições das coordenadas internas menores que 10% não estão indicadas na atribuição vibracional.

A coordenada interna de estiramento Ni-O participa com diferentes percentagens nos modos vibracionais encontrados aos 457 cm⁻¹ (número de onda calculado), atribuído como um modo composto no qual participam principalmente as coordenadas internas r(NiO) 27% + β (NNiO)25%. A banda no infravermelho observada a 373 cm⁻¹ pode ser atribuída como modo vibracional acoplado: β (NNiO) 18% + r(NiO) 14% + r(NiN) 14% + p(NC) 13% + p(CC) 10%; da mesma forma, a banda observada a 313 cm⁻¹ pode ser descrita como a associação das seguintes coordenadas internas: r(NiN) 26% + r(NiO) 21% + β (NNiO) 16%. A banda no infravermelho deconvoluida em 240 cm⁻¹ pode ser descrita como: r(NiO) 27% + β (NNiO) 18% + β (ONiO) 21% e a banda observada a 194 cm⁻¹ pode atribuir-se como a seguintes composição: β (NNiO) 37% + β (NiNC) 12% + r(NiO) 12%.

A coordenada interna de estiramento Ni-N participa nos seguintes modos normais com quantum vibracionais em: 427 cm¹, r(NiN) 14% + β (NNiO) 10%; 436 cm⁻¹ (número de onda calculado), r(NiN) 29% + β (NNiO) 17% + β (CCO) 14% + β (NiNC) 12%; 377 cm⁻¹ (ADB), β (NNiO) 18% + r(NiO) 14% + r(NiN) 14% + p (NC) 13% + p(CC) 10%; 313 cm⁻¹, r(NiN) 26% + r(NiO) 21% + β (NNiO) 16%; 153 cm⁻¹, β (NNiO) 47% + β (NiNC) 13% + r(NiN) 11% . Como podemos observar os modos normais atribuídos às bandas em 377 cm⁻¹ e 313 cm⁻¹ têm caráter de estiramento predominante. As figuras 9.8 e 9.9 ilustram a deconvolução do espectro na região metal ligante.



Figura 9.8 ADB do espectro infravermelho do complexo $[Ni(Gaa)_2]$ nas regiões espectrais entre 500 - 300 cm⁻¹ e entre 320 - 200 cm⁻¹.



Figura 9.9 ADB do espectro infravermelho do complexo $[Ni(Gaa)_2]$ na região espectral entre 220 - 40 cm⁻¹.

A atribuição vibracional total dos modos do esqueleto estrutural se apresenta na tabela 9.2. Os modos normais nos quais as coordenadas internas de estiramento Ni-O e Ni-N têm participação acentuada se apresentam na figura 9.10. As ilustrações se obtiveram utilizando o programa ChemCraft [9. 35].



Figura 9.10 Forma dos modos normais onde as coordenadas internas de estiramento Ni-N e Ni-O têm participação significativa. Código das cores: verde = Ni; azul = N; vermelho = O; preto = C; laranja = H.

9.2 Aspartatoguanidoacetato de níquel (II): [Ni(Asp)(Gaa].H₂O

9.2.1 Introdução

O estudo de complexos metálicos com ligantes de interesse biológico é importante para termos uma maior compreensão dos processos e mecanismos químicos que acontecem nos seres vivos. O ácido aspártico H₂NCH₂CH(COOH)₂ e o ácido guanidoacético H₂N(NH)₂CH₂COOH atuam como ligantes bi dentados e formam complexos com metais de transição.Na formação dos complexos, o grupo –NH₂ do ácido aspártico atua como base de Lewis e a ligação com o oxigênio é através do grupo carboxilato desprotonado. O ácido guanidoacético atua como ligante através do grupo - NH como um doador de elétrons, e através da coordenação do oxigênio do grupo carboxilato desprotonado na formação da ligação com o Ni(II).

Em uma série de artigos científicos [9.20 - 9.22] se descrevera a síntese, e os aspectos estruturais de complexos com metais de transição com sistemas doadores NO e NS. Na atualidade existe um interesse crescente na química de coordenação de bioligantes estruturalmente modificados, de forma que os complexos com metais de transição são também objeto de estudos extensivos [9.4, 9.5, 9.23, 9.24].

Do ponto de vista vibracional temos estudado os complexos bis-serinato de níquel (II), [Ni(Ser)₂] [9.3], guanidoacetatoglicinato de níquel (II), [Ni(Gaa)(Gli)] [9.25], guanidoacetatoserinato de níquel (II), [Ni(Gaa)(Ser)] [9.7], e continuando nossa investigação científica sobre espectroscopia vibracional de complexos metal – aminoácidos [9.1 – 9.9] [9.11 – 9.17] [9.19 – 9.26], se realizou a atribuição vibracional completa dos espectros infravermelho com transformada de Fourier tendo como base a segunda derivada espectral, a análise de deconvolução de bandas, e os cálculos DFT utilizando o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de base 6-311G (d,p). A atenção também foi centralizada sobre a geometria estrutural do complexo aspartatoguanidoacetato níquel (II) e sobre a análise de orbitais naturais de ligação, como uma forma de estudar a hibridização do Ni(II) indicando a hibridização pseudo quadrada plana que apresenta o esqueleto estrutural, estendendo o estudo NBO para os orbitais híbridos dos átomos de N e O dos diferentes aminoácidos na formação da ligação.

9.2.2 Parte Experimental

A síntese do complexo [Ni(Asp)(Gaa)].H₂O em estudo neste trabalho aqui reportadas, foi objeto de estudo descrito por Versiane [9.11]. Consideramos válidos todos os roteiros de síntese para a obtenção dos compostos, assim como os dados apresentados em relação à análise elementar e análise termogravimétrica.

O espectro infravermelho observado e calculado em ambas as regiões se apresenta na figura 9.11, na qual podemos observar comparativamente o conjunto de bandas com diferentes intensidades devidas à natureza do espectro infravermelho; o espectro experimental é anarmônico e o espectro calculado é harmônico, onde não se levam em conta as perturbações naturais que acontecem nas amostras no estado sólido.



Figura 9.11 Espectro FT-IV de $[Ni(Asp)(Gaa)_2]$.H₂O, teórico e calculado na região entre 4000 e 370 cm⁻¹ e entre 700 e 50 cm⁻¹.

9.2.3 Otimização dos parâmetros geométricos

A otimização *ab-initio* dos parâmetros geométricos e a análise estrutural para o complexo aspartatoguanidoacetato de níquel (II), [Ni(Asp)(Gaa)].H₂O, se realizou utilizando métodos computacionais baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) [9.27] utilizando o procedimento de densidade funcional B3LYP de gradiente hibrido corrigido. No cálculo se utilizou o conjunto de bases padrão 6-311G (d,p) [9.28 – 9.31]. A energia de estabilização calculada foi de E(RB +HF-LYP)= -2440,26984785. O comprimento de ligação calculado para a ligação Ni-N com o ligante ácido aspártico foi de 1,921 Å, valor que podemos comparar com a distância interatômica Ni-N de 2,047 Å encontrada no complexo [Ni(LaspO)(H₂O)₂].H₂O [9.12], e com os valores calculados para o complexo aspartato hidroxoaquo de níquel (II), [Ni(Asp)(OH)(H₂O)], utilizando o procedimento DFT com bases B3LYP/6-31G e B3LYP/6-311 G, os que foram: 1,824 e 1,892 Å, respectivamente [9.1]. O valor da distância Ni-N com o ligante guanidoacetato foi de 1,978 Å, em excelente acordo com o valor calculado para a ligação Ni-N igual a 1,966 Å no complexo bis-guanidoacetato de níquel (II) [9.32]. Para a distância Ni-O com o ligante aspartato encontramos o valor de 1,863 Å, e com o ligante guanidoacetato o valor de 1,824 Å, resultados próximos aos valores encontrados para a distância Ni-O, 1,852 Å, e 1,852 Å por médio do procedimento DFT:B3LYP/6-31G para o complexo [Ni(Gaa)(Gli)] [9.25]. Os comprimentos de ligação Ni-O calculados através do método DFT/B3LYP: 6-31G para o complexo $[Ni(Ser)_2]$ foram 1,844 e 1,853 Å, e para o complexo $[Ni(Asp)(OH)(H_2O)]$, os valores DFT foram: 1,751; 1,818 e 1,854; 1,906 Å, com a base B3LYP/6-31G. Os valores experimentais para ligações Ni-O no complexo [Ni(LaspO)(H₂O)₂].H₂O, citado acima, foram: 2,063 e 2,064 Å. Com relação aos ângulos de ligação, o valor médio do quociente entre NNiN (172,756°) e ONiO $(174,342^{\circ})$ dividido por dois da o fator $\beta = 86,77^{\circ}$ [9.13], indicando um desvio igual a 3,22° da estrutura plana do esqueleto do complexo. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados se apresentam na tabela 9.3. A estrutura do complexo [Ni(Asp)(Gaa)] (sem água de hidratação) se apresenta na figura 9.12.

Tabela 9.3 Parâmetros geométricos do esqueleto estrutural do complexo aspartato guanidoacetato de níquel (II), [Ni(Asp)(Gaa)], determinados pelo procedimento DFT/B3LYP: 6-311 G (d, p).

Distâncias entre		Í Á	Angulos entre	Ângulos entre		
átomos i, j (Å).			ligações (°),	ligações (°), Átomos i,		
		Á	tomos i, j, k.	j, k.		
1–2	1,822; 1,824	2-1-3	174,34	9 - 11 - 12	126,33;117,62	
1–3	1,856; 1,861	2-1-9	87,37	12 - 11 - 14	123,32;130,91	
1 – 9	<i>1,929 ;</i> 1,978	2-1-17	85,40	11 - 12 - 13	115,521	
1–17	2,047;1,892; 1,921	1-2-4	116,53;118,03	17 - 20 - 26	110,385	
2–4	<i>1,342;</i> 1,344	3-1-9	92,33	20 - 21 - 22	123,247	
3–29	1,260; <i>1,328</i> ;1,332	3-1-17	94,83	20 - 26 - 29	115,329	
4–5	1,234	1-3-29	133,28	22 - 21 - 23	120,389	
4–6	1,536; 1,517	9–1–17	172,76	26 - 29 - 30	119,748	
6–9	<i>1,498;</i> 1,510	1–9–6	106,22;108,22	9-11-14	<i>110,43;</i> 111,49	
11–12	1,280; 1,281	1-9-11	107,04;114,07	6-9-11	115,72; 113,71	
17-20	1,475;<i>1,484</i>; 1,484	1-17-2	113.67;115,20	2-4-5	125,71; 124,36	
20–26	1,536; <i>1,545</i> ;1,542	2-4-5	124,35	3-29-25	116,10; 117,46	
21–22	1,223	2-4-6	<i>112,21</i> 113,69	25-20-17	110,57; 107,25	
23–24	0,975	3-29-30) 117,46			
26-29	1,512; <i>1,537</i> ;1,529	5-4-6	22,02,122,76			
29-30	1,265; <i>1,241</i> ;1,241	4-6-9	109,49;111,36			
9 – 11	<i>1,491;</i> 1,485					
11-14	1,368; 1,367					

Em caracteres itálicos estão os valores calculados pelo procedimento DFT/B3LYP:6-31 para os complexos [Ni(Gaa)(Ser)] e [Ni(Asp)(OH)(H₂O)], de acordo as referências [9.7, 9.1]. Em caracteres negrito figuram as ligações equivalentes para o complexo [Ni(L-aspO)(H₂O)₂].H₂O de acordo à referência [9. 12].



Figura 9.12 Estrutura calculada pelo procedimento DFT/B3LYP:6-311G (d,p) para o complexo [Ni(Asp)(Gaa)]. Código das cores: verde = Ni; azul = N; vermelho = O; preto = C; laranja = H

9.2.4

Análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO).

A análise NBO [9.14 – 9.16] no nível B3LPY/6-311G (d, p) se realizou com o intuito de entender alguns dos fatores que contribuem à energia de conformação total. A análise para o complexo isolado mostra que o íon Ni²⁺ interage mais fortemente com o oxigênio comparado ao nitrogênio. A energia de perturbação de segunda ordem para as interações fortes que tomam parte na formação de cada ligação Ni-O é da ordem de 76,0 kcal. mol⁻¹. Esta energia é 6,7 kcal.mol⁻¹ maior que a energia mais elevada obtida entre todas as interações entre o Ni e o nitrogênio (69,30 kcal.mol⁻¹). De qualquer forma, apesar das duas interações Ni-O (Ni1–O3 e Ni1–O2), serem quase isoenergéticas, a interação entre o Ni e os átomos de nitrogênio diferem em energia. A interação entre o níquel e o nitrogênio ligado ao grupo guanidino (N9) é ao redor de 10,00 kcal.mol⁻¹ mais forte que aquela do nitrogênio próximo ao grupo carboxilato (N17) (69,3 kcal.mol⁻¹ contra 59,2 kcal.mol⁻¹). A análise do efeito da deslocalização eletrônica devida à presença dos grupos que contêm sistemas pi (π)(C=O e C=N) na

Resultados e discussões: complexos de Ni(II)

9

estabilidade do complexo, pode obter-se pela remoção da matriz de Fox dos elementos que correspondem a transferências de carga de segunda ordem de interações específicas. Como resultados, encontramos que a transferência eletrônica total onde participa o orbital anti ligante π *C=O sobre os átomos C5=O4 e C29=O30 das carbonilas contribuem cada uma com 52,0 kcal.mol⁻¹ para a estabilidade do complexo. Esta energia é 15,5 kcal.mol⁻¹ maior que a energia de estabilização total calculada para todas as interações onde participa o orbital anti ligante π *C=N presente no grupo guanidino (C11=N12; 36,5 kcal.mol⁻¹). Porém, o orbital anti ligante π *C=O do grupo carbonila contribui somente com 12,0 kcal.mol⁻¹ para a estabilidade do complexo, 40,0 kcal.mol⁻¹ a menos que a proporcionado pelo orbital anti ligante π *C=O das ligações C5=O4 e C29=O30 ligadas aos átomos O3 e O2 que estão diretamente coordenados ao íon Ni(II).Os cálculos NBO mostram uma transferência eletrônica desde N9 via o orbital híbrido $sp^{4.63}$ (17,76% s e 82,24% p) ao orbital anti ligante π *C=N no grupo guinidino envolvendo uma energia igual a 12,63 kcal.mol⁻¹ (figura 9.13 (c) e (d)). Esta ressonância seria a causa principal da energia de interação elevada do N9 com Ni(II) com relação ao átomo de N17 com o íon níquel. Em soma, os átomos C21=O22, no grupo carbonila, estão distantes de forma que possam interagir efetivamente com o nitrogênio desde a ligação Ni-N17 já que eles não contribuem para compensar essa diferença de energia. Os resultados NBO mostram também que a ligação Ni1-O2 está formada pela interação entre um orbital $sp^{2.61}d^{1.29}$ (20,41% s, 53,25% p e 26,33% d) sobre o íon níquel, e um orbital $sp^{5.04}$ (16,55%) s e 83,45% p) sobre o átomo de oxigênio (figura 9.13 (a)). A ligação Ni1-O3 está formada por um orbital híbrido similar sobre o íon níquel $(sp^{2.12}d^{1.02}, 24.5\% s,$ 51,25% p e 24,60% d) (figura 9.13 (a)). Porém, o orbital sobre o oxigênio O3 está hibridizado com um caráter p menor (74,15% em O3 contra 83,45% em O2) e conseqüentemente com um caráter s superior (25.85% em O3 contra 16.55% em O2) conservando a hibridização $sp^{2.87}$ no entanto, a do orbital sobre o átomo O2 é um híbrido $sp^{5.04}$.



Figura 9.13 Análise NBO (a) orbital de ligação natural entre o íon níquel e o átomo de oxigênio (b) orbital de ligação natural entre o átomo de níquel e o átomo de nitrogênio (c) sobreposição entre os orbitais *C=N π anti ligante e o orbital híbrido $sp^{4.63}$ sobre o átomo de nitrogênio (d) outro ângulo de (c) mostrando o efeito de ressonância entre o orbital anti ligante π * Ni=N9 e o orbital híbrido $sp^{4.63}$ sobre o N9.

Para a ligação Ni-N calculada, os resultados NBO mostram que a ligação Ni1-N9 está formada pela interação entre os orbitais híbridos $sp^{1.7}d^{0.87}$ (28,01% s, 47,66% p e 24,33% d) sobre o níquel e um $sp^{3.76}$ (21,01% s e 78,99% p) sobre o N9, no entanto, para a ligação Ni1-N17, os orbitais que interagem são: um $sp^{2.83}d^{1.48}$ (18,84% s, 53,30% p e 27,86% d) o íon níquel com um orbital a $sp^{3.75}$ (21,06% s e 78,94% p) sobre o átomo N17 para formar a ligação (figura 9.13 (b)). De acordo com esses resultados podemos observar uma pequena variação da hibridização sobre o orbital do íon níquel na formação da ligação, quando comparados às duas ligações Ni1-N9 e Ni1-N17 $(sp^{1.7}d^{0.87}$ versus $sp^{2.83}d^{1.48})$ respectivamente, sendo que a hibridização sobre ambos átomos de nitrogênio são muito semelhantes $(sp^{3.76}e sp^{3.75})$.

166

Os graus dos coeficientes de participação na formação da ligação Ni-O2 é de 12,50% sobre o íon níquel, e de 87,50% sobre o átomo de oxigênio. Para a ligação Ni-O3, esses percentagens são: 10,42% sobre o íon níquel e 89,58% sobre o átomo de oxigênio. Na formação das ligações Ni1-N9 e Ni1-N17 coeficientes estão muito próximos (11,12 % e 11,44 % sobre o íon Ni, e 88,88% e 88,56% sobre os nitrogênios, respectivamente). Estes resultados mostram a polarização elevada na direção do átomo de nitrogênio com também em direção ao átomo de oxigênio nas ligações Ni-O e Ni-N, respectivamente, indicando um forte caráter iônico sobre ambas as ligações.

9.2.5 Atribuição vibracional

Os 3n-6 = 84 modos normais do complexo aspartatoguanidoacetato de níquel (II) podem ser descritos teoricamente através de 33 coordenadas internas de estiramento (stretching), 60 coordenadas internas de variações angulares e, 21 coordenadas internas de torção, incluindo as coordenadas redundantes.

O espectro infravermelho na região entre 4000 a 370 cm⁻¹ pode dividir-se em quarto faixas espectrais. A primeira delas entre 4000 a 2500 cm⁻¹ é uma região onde se apresenta uma forte sobreposição de bandas onde absorvem somente um grupo O-H, quatro N-H dos grupos -RH2, dois N-H dos grupos imino, quatro bandas C-H de estiramento dos grupos –CH₂ e dois bandas C-H de estiramento dos grupos metilênicos, totalizando 12 bandas de absorção. A segunda região se encontra entre 1800 até 1500 cm⁻¹ apresentando uma banda larga que inclui as absorções dos estiramentos -C=O e -C=N, e as variações angulares HNH e HCH to tipo "tesouras" (scissoring). A terceira região está caracterizada por uma banda larga entre 1500 a 1000 cm⁻¹ na qual podemos encontrar outros tipos de variações angulares e deformações de anel. A quarta região, usando a nomenclatura orgânica, é conhecida como região das "impressões digitais", e absorvem aqui os estiramentos C-C, C-N, C-O e modos de deformação angular tais como as de balanceio dos grupos $-CH_2$, -CH, $-NH_2$ e -NH (imine). As vibrações do esqueleto estrutural absorvem na região de baixa energia entre 700 – 50 cm⁻¹.

Estiramentos O-H, N-H e C-H

A banda larga no infravermelho e sobreposta centrada em 3553 cm⁻¹ pode atribuir-se como o modo vibracional de estiramento v(OH). As atribuições teóricas baseadas na teoria do funcional da densidade, DFT situam esta banda em nível de energia menor que a correspondente ao estiramento assimétrico N-H do grupo –NH₂. O par de estiramentos N-H que observamos em: 3384/3343 cm⁻¹ e em 3045/3011 cm⁻¹ seguem a relação de números de onda de Bellamy-Williams: $v_s(a')=345.53 + 0.876v_{as}(a'')$ [9.17] e podem atribuir-se como os modos normais $v_{as}(NH) / v_s(NH)$ dos grupos –NH₂. As outras bandas encontradas a 3281, 3176 cm⁻¹ podem atribuir-se ao estiramento v(NH) dos grupos imino presentes na estrutura do complexo. Referente ao estiramento C-H esperamos encontrar cinco bandas de absorção no infravermelho, e estas foram localizadas em: 2997 (ADB), 2975 (2959), 2921 (2923), 2875 (2869) e a 2855 (2850) cm⁻¹, onde as bandas encontradas por deconvolução se encontram entre parênteses. A figura 9.14 ilustra o espectro de deconvolução de bandas na região espectral entre 3700 - 2700 cm⁻¹.



Figura 9.14 Espectro de deconvolução de bandas na região espectral entre 3700-2700 cm⁻¹.

Estiramento C=N

A banda no infravermelho encontrada em 1654 cm⁻¹ correlaciona com a banda calculada por DFT em 1667 cm⁻¹ pode atribuir-se ao modo acoplado principalmente pelas coordenadas internas de estiramento Q(C=N) e de variação angular δ (HNH).

Estiramentos C=O e variações angulares H-N-H

No espectro vibracional do complexo [Ni(Asp)(Gaa)] esperamos observar três δ (HNH) sciss. e dois v(C=O). Cinco números de onda se atribuíram aos seguintes modos vibracionais: 1666 cm⁻¹, δ (HNH) sciss + Q(C=O), indicando o acoplamento das coordenadas internas de variação angular H-N-H, e a de estiramento C=O; 1633 cm⁻¹, δ (HNH); 1626 cm⁻¹ observada por ADB, δ (HNH); 1624 cm⁻¹, Q(C=O) + δ (OCC); e 1582 cm⁻¹ como Q(C=O)+ δ (HNH) indicando que as coordenadas internas C=O de estiramento e a variação angular H-N-H participam na descrição do modo normal. A figura 9.15 ilustra a deconvolução de bandas na região espectral entre 1800 – 1450 cm⁻¹.



Figura 9.15 Espectro de deconvolução de bandas na região espectral entre 1800 - 1450 cm⁻¹.

Outras vibrações do tipo HNH, HCH e de balanceio

Na região espectral entre 1545 – 1250 cm⁻¹ as bandas no infravermelho foram atribuídas principalmente aos modos δ (HCH) ("scissoring", "wagging" e "twisting"), e δ (HNH) "wagging", todos eles acoplados com considerável participação das coordenadas internas de variações angulares C-C-H e H-N-H. A

descrição aproximada desses modos se apresenta na tabela 9.4. A análise de deconvolução de bandas da região espectral que discutimos se ilustra na figura 9.16.



Figura 9.16 [Ni(Asp)(Gaa)]: ABD na região espectral entre 1460 – 1280 cm⁻¹.

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

Entre os parâmetros geométricos da estrutura do complexo [Ni(Asp)(Gaa)] podemos definir três C-O, quatro C-C e quatro C-N coordenadas internas de estiramento (que designaremos com o caráter latino **p**). No espectro vibracional deste complexo identificamos cinco bandas na região espectral dos estiramentos C-O, C-C e C-N, as quais podem ser atribuídas como os seguintes modos acoplados: 1236 cm⁻¹ (1226 cm⁻¹, ADB) como: p(CO) + δ (CCO) + δ (CCH) + δ (HCH) wagg.; a banda no infravermelho observada em 1226 cm⁻¹ (1217 cm⁻¹, ADB) apresenta algum caráter de estiramento C-C e pode considerar-se como o modo vibracional acoplado: δ (HNH)wagg. + δ (OCC) + p(CC); a banda observada em 1044 cm⁻¹ (1136 cm⁻¹ por ADB) pode atribuir-se como: p(CO)+ δ (COH); a banda em 1059 cm⁻¹(1050 cm⁻¹ por ADB) é provavelmente p(CN); e a banda observada em 968 cm⁻¹(955 cm⁻¹ por ADB) pode atribuir-se como a mistura p(CC) + p(CO); a banda encontrada em 949 cm⁻¹(946 cm⁻¹ por ADB) é também provavelmente o modo acoplado p(CC) + p(CO). Finalmente, a banda de intensidade fraca observada em 853 cm⁻¹ (838 cm⁻¹ por ADB) pode atribuir-se como a mistura $p(CN) + \delta(CNC)$.

A descrição detalhada da atribuição vibracional do complexo [Ni(Asp)(Gaa)], sem água de hidratação, se apresenta na tabela 9.4. As figuras 9.17, 9.18 e 9.19 ilustram regiões do espectro infravermelho com deconvolução de bandas. A segunda derivada de diferentes regiões espectrais se apresenta no Apêndice B.



Figura 9.17 [Ni(Asp)(Gaa)]: análise de deconvolução de bandas no espectro infravermelho nas regiões $1270 - 1200 \text{ cm}^{-1} \text{ e } 1200 - 950 \text{ cm}^{-1}$.



Figura 9.18 [Ni(Asp)(Gaa)]: análise de deconvolução de bandas no espectro infravermelho nas regiões $960 - 800 e 800 - 450 \text{ cm}^{-1}$.


Figura 9.19 [Ni(Asp)(Gaa)]: análise de deconvolução de bandas no espectro infravermelho nas regiões $400 - 200 \text{ e } 220 - 40 \text{ cm}^{-1}$.

Tabela 9.4 Espectro calculado pelo procedimento DFT/B3LYP-6-311G (d, p), e espectro infravermelho com transformada de Fourier experimental do complexo [Ni(Asp)(Gaa)] (unidades: cm⁻¹)

DFT	DFT x	IR Int.	FT-IV	2ªder./	Atribuição aproximada
(calc)	0.9613		(% T)	ADB	
3672	3350	48.04	3384 (18)	3388/3401	$\nu_{as}(NH)$
3660	3518	44.10	3553 (11)	/3580	v(OH)
3488	3353	33.03	3343 (18)	3340/3336	$\nu_{as}(NH)$
3484	3349	8.53	3281 (17)	3282/3271	v(NH)imino
3459	3325	13.91	3176 (14)	3179/3174	v(NH)imino
3421	3289	25.63	3045	3068/3067	v _s (NH)
3368	3238	434,89	3011	3021/	v _s (NH)
3119	2998	15.83		2997/2979	$v_{as}(CH)$
3103	2983	9.85	2975 (16)	2967/2959	$v_{as}(CH)$
3064	2945	31.53	2921	2924/2923	v _s (CH)
3052	2934	9.15	2875 (3)	2875/2869	$v_{s}(CH) + v(CH)$ metino
3020	2903	2.76	2855	2850/	v _s (CH)
1752	1684	245.96	1666 (23)	1672/1671	$\delta(HNH)$ + $\nu(C=O)$ +
					δ(OCC)
1734	1667	237.52	1654	1655/	ν (C=N) + δ (HNH)
1732	1665	13.01	1633	1638/1639	δ(HNH) sciss.
1723	1656	170.96		/1626	δ(HNH)sciss.
1695	1629	483.19	1624 (31)	/1612	$v(C=O) + \delta(OCC)$
1651	1587	373.6	1582	1578/1585	ν (C=O) + δ (HNH)
1511	1452	14.82	1545 (33)	1544/1552	δ(HCH)sciss
1508	1450	10.56	1509	1509/	δ(HCH)sciss
1462	1405	55.47	1493 (17)	1491/	δ (CNH)+ δ (HCH)twist
1428	1373	2.76	1472	1436/1438	δ (NCH)+ δ (HNH)wagg
1397	1343	68.97	1412 (41)	1414/1412	δ (HCH)wagg+ δ (HNH)
1376	1323	1.82	1384 (47)	1384/1384	δ (HCH)wagg + δ (CCH)

1367	1314	20.83		/1374	δ (HCH)wagg+ δ (HNH)
1343	1291	31.76	1332 (27)	1330/1332	δ (HCH)twsit + δ (CCH)
					+ δ (HNH)twist
1319	1268	27.23	1308 (23)	1306/1306	δ (HCH)wagg + δ (CCC)
					+ δ (HNH)twist
1300	1250	30.09		1263/1278	$\delta(CNH) + \delta(HCH)twsit$
1293	1243	188.71	1236	/1226	ν(CO)+δ(CCO)+
					$\delta(CCH) + \delta(HCH)$ wagg
1272	1223	260.36	1226 (9)	1218/1217	δ(HNH)wagg +
					$\delta(OCC) + p(CC)$
1245	1197	320.73	1181 (7)	1179/1182	δ(HNH)wagg
1210	1163	521.46		/1136	$p(CO) + \delta(COH)$
1185	1139	5.68		1124/1125	δ(HCH)twist+
					δ(HNH)twist
1177	1131	162.95		/1112	$\rho(NH)+\delta(CNH)+$
					δ(HCH)twist
1151	1106	18.04		/1100	δ(COH)
1147	1103	23.57	1094 (10)	1095/1092	$\rho(NH) + \delta(HCH)$ twist
1100	1057	68.55		1071/1070	p(CC)+p(CN)+
					δ(HNH)wagg
1077	1035	117.10	1059	1051/1050	ρ(NH)
1022	982	61.89	1044		p(CN)
1010	971	21.94	1028 (6)	1007/1007	δ (HNH)twist + ρ (CH ₂)
1000	961	10.25		980/995	$\rho(\text{NH}) + \rho(\text{CH}_2)$
962	925	22.50	968	953/955	p(CC) + p(CO)
926	890	26.85	949	944/946	p(CC) + p(CO)
910	875	13.66	906 (7)	905/906	$\delta(CCC) + \rho(CH_2)$
901	866	15.09	866 (5)	867/866	$\delta(CCN) + \rho(CH_2)$
857	824	99.08	853	842/838	$P(CN) + \delta(CNC)$
821	789	42.54	827 (13)	823/826	$\rho(\text{NH}) + \rho(\text{NH}_2)$
797	766	352.74	782 (3)	793/793	ρ(NH ₂)

779	749	24.95	741 (5)	742/741	ρ(NH ₂)
768	738	26.01	735	/720	$\rho(NH_2)$ + $\delta(CONi)$ +
					δ(OC=O)
745	716	22.42	701 (11)	704/704	Distorção do anel
708	681	15.83	684	/687	$\rho(NH)$ for ado plano+
					δ(NCN)
694	667	1.26	669 (11)	70/670	ρ (C=O) fora do plano +
					$\delta({\rm COH}) + \rho({\rm NH_2})$
681	655	15.66	653 (11)	653/654	$r(NiN) + \delta(OC=O)$
661	635	15.74	630	/643	ρ (C=O) fora do plano +
					δ(CNC)
599	576	3.78	609 (11)	609/610	r (NiN) 6% + p (CC)
					19% ⁽¹⁾ + r (NiO) 8%
588	565	32.31	587	594/587	Deformação do anel 9%
566	544	2.51	564 (8)	579/562	r(NiN) 17%+
					δ(OC=O) 9%
533	512	7.81	526	520/522	Distorção do anel 40%
					+ ν(CO)8%
507	487	43.19	507 (15)	515/	$\delta(\text{NiNC})$ 13% + r (NiN)
					13% + δ(OCC) 8%
492	473	4.56		477/	Distorção do anel 38%
482	463	62.80	464 (6)	460/467	Distorção do anel 44%
459	441	46.54	443	/455	r (NiO) 11% +
					δ(OC=O)7%
448	431	73.33	437 (10)	437/437	δ(CC=O) 11% +
					δ(OCC) 9%
445	428	34.21	427		Distorção do anel 36%
					+ r(NiN) 11%
400	384	4.37	399 (3)	389/	r (NiN) 17% +
					$\delta(O=CC) 8\%$ ⁽³⁾
366	352	7.55		363/359	δ (ONiN) 11% +
					δ(CCC) 10% +
L		1		1	

					δ(NiOC) 8%
360	346	27.76	345	345/344	Distorção do anel 26%
					+ r (NiN) 10%
335	322	3.00			δ(NCC) 16% +
					δ(ONiN) 7%
316	304	4.67	319 (25)	318/319	δ(ONiN) 10% + r (CC)
					9% + r (CN) 7%
271	260	1.30	270 (26)	270/266	δ(ONiO) 17% +
					δ(NiNC) 12%
250	240	0.78		240/239	r(NiO) 22% + δ (ONiO)
					12%
221	212	5.41		215/213	Distorção do anel
206	198	12.93		/203	δ(NiNC) 15% +
					δ(ONiN) 10%
173	166	38.96		164/166	torção
140	134	17.76	147 (50)	143/144	torção
116	111	9.85		/126	torção
97	93	0.96		111/110	torção
89	85	2.20		88/86	torção
80	77	1.17	66(5)	/62	torção
51	49	15.96		53/	Torção
43	41	2.80		/45	Torção
34	33	0.77		/30	Torção
27	26	0.81		/28	torção

Vibrações do esqueleto estrutural

Como temos colocado anteriormente [9.7] uma definição clara das vibrações metal – ligante é difícil de estabelecer devido à considerável mistura entre as coordenadas internas que participam majoritariamente na composição do modo normal. Com o propósito de entendermos melhor a região espectral das vibrações metal – ligante, e com o intuito de obter uma atribuição vibracional

confiável para os modos do esqueleto estrutural do complexo, neste trabalho estudaremos, tal como nos casos anteriores, às diferentes geometrias distorcidas de cada modo normal para analisar a extensão na qual os parâmetros da posição de equilíbrio são alterados. A primeira suposição no estudo desta índole tem sido inspirada no procedimento titulado "Higher and low energy region separation of the vibrational wave numbers", abordagem proposta por Wilson, Decius e Cross [9.33] e também encontrada na tese de doutorado de K. H. Schmidt, e no artigo de revisão gerado pelo trabalho de Schmidt [9.34].

Na região de baixa energia do espectro vibracional, situada entre 600 a 200 cm⁻¹ encontramos as bandas pertencentes aos modos metal - ligante. Abaixo de 200 cm⁻¹ encontramos principalmente os modos de torção. Neste estudo temos selecionado 11 coordenadas internas de estiramento descritas como: r(NiO), r(NiN), p(CO), p(CN) e p(CC); 15 coordenadas internas de variações angulares: δ (NNiO), δ (ONiO), δ (NNiN), δ (NCC), δ (CCO) e δ (CCC). Dois δ (NNiO) estão localizados fora dos anéis pentagonais da estrutura do complexo. Desde a aproximação descritiva visual da forma das vibrações temos escolhido a região espectral entre 660 a 240 cm⁻¹ como a região onde as vibrações metal – ligante têm maior participação. As figuras 9.20, 9.21 e 9.22 ilustram o espectro infravermelho deconvoluido em diferentes regiões de baixa energia.



Figura 9.20 [Ni(Asp)(Gaa)]: ADB na região espectral entre 550 – 370 cm⁻¹.



Figura 9.21 [Ni(Asp)(Gaa)]: ADB na região espectral entre 550 – 370 cm⁻¹.



Figura 9.22 [Ni(Asp)(Gaa)]: ADB na região espectral entre 220 – 40 cm⁻¹.

A banda no infravermelho observada em 564 cm⁻¹ (566/544 cm⁻¹ valores calculados pelo procedimento DFT) pode atribuir-se como a mistura p(NiN)17% + δ (OC=O)9% considerando somente a participação de duas coordenadas internas, entre 26, com percentagem elevada de variação dos parâmetros geométricos que a descrevem. A banda observada em 507 cm⁻¹ (507/487 cm⁻¹ valores calculados) pode atribuir-se como: δ (NiNC)13% + δ (OCC)8% + p(NiN)13% apresentando um maior caráter de variação angular. A banda encontrada em 443 cm⁻¹ (455 cm⁻¹ por ADB; 459/441 cm⁻¹ valores calculados),

pode se descrever como: p(NiO) 11% + $\delta(OC=O)7\%$. Uma contribuição expressiva do estiramento p(NiN) aparece na banda observada aos 399 cm⁻¹ (400/384 cm⁻¹ valores calculados), a qual pode ser atribuída como: p(NiN)17% + $\delta(O=CC)8\%$. A coordenada interna p(NiO) aparece com 22% de participação no modo normal observado pela ADB, em 239 cm⁻¹. Um caráter de variação angular acentuada se determinou para a banda observada em 363 cm⁻¹ e que pode ser descrita como a mistura: $\delta(ONiN)11\% + \delta(CCC)10\% + \delta(NiOC)8\%$. Da mesma forma, as bandas observadas em 330, 270, e aos 203 cm⁻¹ podem atribuir-se principalmente de acordo às seguintes descrições: $\delta(NCC)16\% + \delta(ONiN)7\%$; $\delta(ONiO)17\% + \delta(NiNC)12\%$, e $\delta(NiNC)15\% + \delta(ONiN)10\%$, respectivamente. Uma descrição completa das características dos modos vibracionais de baixa energia se apresenta na tabela 9.4. Na figura 9.23 apresentamos algumas geometrias distorcidas de modos normais selecionados na região de baixa energia. As figuras foram obtidas por meio do programa Chemcraft [9.35].



Figura 9.23 Geometrias distorcidas de alguns modos normais do esqueleto estrutural do complexo [Ni(Asp)(Gaa)]. Código das cores de acordo a figura 9.12.

9.3 Guanidoacetatoglicinato de níquel (II): [Ni(Gaa)(Gli)].2H₂O e aspartatoserinato de níquel (II): [Ni(Asp)(Ser)]. 2H₂O.

Os complexos guanidoacetatoglicinato de níquel (II) e aspartatoserinato de níquel (II) se sintetizaram de acordo ao roteiro de síntese descrito por Versiane [9.11] e se obtiveram na forma de pó cristalino. A caracterização de ambos os complexos se realizou por meio dos seguintes métodos experimentais: análise elementar CHN-O, espectrofotometria de absorção atômica, análise termogravimétrica e mediante a espectroscopia no infravermelho. As estruturas propostas para os complexos foram determinadas mediante a reprodutibilidade dos espectros infravermelho realizada pelo cálculo teórico com base na teoria do funcional da densidade: DFT:B3LYP/6-311G e DFT:B3LYP/6-31G para o complexo [Ni(Gaa)(Gli)] e DFT:B3LYP/6-311G para o complexo [Ni(Asp)(Ser)].

(*) A análise estrutural e vibracional do complexo [Ni(Gaa)(Gli)] foi publicado em Spectrochimica Acta A 72 (2009) 182 – 189

Apresentamos no trabalho uma discussão completa para os modos vibracionais do esqueleto estrutural de ambos complexos usando como critério as geometrias distorcidas de cada um dos modos vibracionais com maior participação metal – ligante. Como resultados desta pesquisa temos caracterizado os dois novos complexos originalmente sintetizados por Versiane, [Ni(Gaa)(Gli)] e [Ni(Asp)(Ser)] e elucidado as suas estruturas mais prováveis, utilizando os dados experimentais fornecidos pela espectroscopia no infravermelho em conjunção com os procedimentos teóricos DFT. Os espectros calculados por DFT são concordantes com os experimentais, tanto na região de elevada energia, quanto na região de baixa energia.

9.3.1 Introdução

O elemento níquel se considera como essencial para todas as formas de vida. O níquel ocupa os sítios ativos de poucas enzimas, entre as quais a superóxido dismutase, urease, hidrogenase, metil-CoM reductase, monóxido de

9 Resultados e discussões: complexos de Ni(II)

carbono dehidrogenase e acetil - CoA sintase [9.36]. Uma breve revisão dos trabalhos bibliográficos mais recentes sobre a química bioinorgânica do Ni(II) se discutiu sobre a base de trabalhos anteriores na monografia de Wilkinson e colaboradores [9.37]. Uma breve revisão bibliográfica sobre a química bioinorgânica do níquel (II) foi apresentada em nossas publicações recentes [9.19]. O objetivo do presente estudo foi reproduzir as sínteses para a obtenção dos complexos ternários de Ni(II): guanidoacetatoglicinato de níquel (II), e aspartatoserinato de níquel (II). Por tal motivo desenvolvemos o roteiro de sínteses baixo condições estritas de controle do pH e da concentração de reagentes, de acordo aos resultados obtidos pela sobreposição das curvas de solubilidade do NiCl₂ com os diagramas de distribuição de espécies dos ácidos guanidoacético, aspártico, serina e glicina. Tal procedimento é indicado para evitar a formação do Ni(OH)₂ e formação de fungos nas soluções aquosas. Os precipitados obtidos foram lavados e purificados tal como se descreve na referência [9.11]. As fórmulas estequiométricas de ambos complexos se obtiveram por médio de análise elementar CHN-O e termogravimetria. A percentagem de níquel na fórmula estequiométrica se obteve por espectroscopia de absorção atômica.

Por outro lado, temos estudado uma série de complexos metal – aminoácidos com o intuito de obter as estruturas geométricas deles e de atribuir vibracionalmente os espectros infravermelho e Raman [9.1, 9.8, 9.9]. Continuando essas pesquisas sobre determinação estrutural e espectroscopia vibracional de complexos bioinorgânicos, estendemos a pesquisa para a determinação estrutural e atribuição vibracional dos complexos [Ni(Gaa)(Gli)] e [Ni(Asp)(Ser)]. Especial atenção merece neste trabalho a região de baixa energia do espectro infravermelho onde se observam os modos vibracionais metal – ligante. Devido ao fato dos programas Gaussian [9.10] e Gamess [9.38], não fornecerem a matriz da distribuição da energia potencial (PED) e também não proporcionar a matriz da distribuição da energia cinética (mais apropriado é dizer a matriz dos coeficientes cinemáticos (KED), e a soma delas conhecida como a distribuição da energia total (TED), a atribuição vibracional fica dificultada. Aqui, como nos trabalhos anteriores que apresentamos, olhamos cuidadosamente na "anatomia" de cada modo normal que pertence ao esqueleto estrutural tendo como informação a

9 Resultados e discussões: complexos de Ni(II)

matriz deles na representação do espaço das coordenadas cartesianas, compostas por todos os deslocamentos atômicos resultantes dos movimentos vibracionais. Daqui, com essa informação somos capazes de determinar quais distâncias de ligação ou que ângulo entre pares de ligações têm maior desvio desde suas posições de equilíbrio. Trabalhando dessa forma evitamos a atribuição vibracional de aproximação visual. Aqui caracterizamos a "forma das vibrações" utilizando a matriz L obtida através dos cálculos realizados com o programa Gaussian 03 [9.10].

Um dos nossos objetivos no presente trabalho é informar todos os dados espectroscópicos referentes as 3n-6 = 66 vibrações fundamentais do complexo [Ni(Gaa)(Gli)] e as 3n-6= 81 vibrações normais do complexo [Ni(Asp)(Ser)], e dar naturalmente a atribuição vibracional completa das vibrações fundamentais observadas. Para atingir esta meta devemos salvaguardar algumas dificuldades, sobretudo aquelas provenientes da forma das bandas largas que recobrem outras bandas. Daqui a importância de obtermos a segunda derivada espectral a qual fornece uma indicação apropriada das bandas ocultas ou sobrepostas, sejam estas fundamentais, bandas de combinação ou sobretons que são ativos de acordo as regras de seleção. Esses resultados deste trabalho teórico – experimental se resumem nas tabelas 9.7 para o complexo [Ni(Gaa)(Gli)], e tabela 9.8 para o complexo [Ni(Asp)(Ser)]. As figuras 9.24 e 9.25 apresentam os espectros experimentais dos complexos [Ni(Gaa)(Gli)] e [Ni(Asp)(Ser)], respectivamente.

Apesar das coincidências tão significativas entre os espectros teóricos e os experimentais, as diferencias espectrais, principalmente aquelas devidas às intensidades das bandas, tem origem no tratamento do coletivo molecular, isto é: o espectro teórico tem como base o cálculo das vibrações de uma molécula isolada, o que em termos termodinâmicos significa que ela está na fase gasosa, no entanto, o espectro experimental considera o agrupamento molecular devido à fase sólida, portanto, as perturbações existentes no estado sólido se refletem na forma do espectro. As figuras 9.24, 9.25 apresentam os espectros infravermelho nas regiões de alta e de baixa energia de ambos os complexos ternários de níquel (II), e os espectros deconvoluidos são demonstrados no Anexo C deste trabalho.

9.3.2 Parte Experimental

As síntese dos complexos [Ni(Gaa)(Gli)].2H₂O e [Ni(Asp)(Ser)].2H₂O em estudo neste trabalho aqui reportadas, foi objeto de estudo proposto por Versiane [9.11]. Consideramos válidos todos os roteiros de síntese para a obtenção dos compostos, assim como os dados apresentados em relação à análise elementar e análise termogravimétrica. Os espectros infravermelhos observados se ilustram nas figuras 9.24 e 9.25.



Figura 9.24 [Ni(Gaa)(Gli)].2H₂O Espectros infravermelho com transformada de Fourier nas regiões de elevada e baixa energia.



Figura 9.25 [Ni(Asp)(Ser)].2H₂O Espectros infravermelho com transformada de Fourier nas regiões de elevada e baixa energia.

9.3.3 Otimização dos parâmetros geométricos

Os complexos guanidoacetatoglicinato de níquel (II) e aspartatoserinato de níquel (II) se obtiveram no estado sólido como um fino pó cristalino, por esta razão não pudemos realizar a análise cristalográfica com o propósito de obter os parâmetros geométricos, no entanto realizamos a otimização dos parâmetros estruturais para o complexo [Ni(Gaa)(Gli)] empregando o procedimento DFT níveis com os conjuntos de bases B3LYP/6-31G e B3LYP/6-311G. As energias de estabilização calculadas foram E(RB + HF -LYP) = -2224,493865 e -2224,8267002 a. u., respectivamente. Para o complexo [Ni(Asp)(Ser)] utilizamos a base B3LYP/6-311G para os átomos de O, C,H e N, e o pseudo potencial LanL2DZ para o níquel. A energia de estabilização para o complexo [Ni(Asp)(Ser)] foi de HF = -2418,3623469 a. u. Com a base 6-31G os comprimentos de ligação calculados párea as duas ligações Ni-N foram: 1,912 e 1,940 Å, e com a base 6-311G foram: 1,922 e 1,960 Å. Para o complexo [Ni(Asp)(Ser)], os valores calculados utilizando a base B3LYP/6-311G para o N e o pseudo potencial LanL2DZ para o níquel, foram de 1,935 Å e de 1,934 Å. Estes valores podem ser comparados com aqueles obtidos nos seguintes trabalhos de diferentes complexos de Ni(II): para o complexo aspartato hidroxo – aquo de Ni(II), [Ni(Asp)(OH)(H₂O)], os valores DFT calculados para as distâncias Ni-N com bases B3LYP/6-31G e B3LYP/6-311G foram: 1,824 e 1,892 Å, respectivamente [9.1]. Para o complexo [Ni(L-aspO)(H₂O)₂] H₂O, o comprimento de ligação experimental da ligação Ni-N foi de 2,047 Å [9.12]. Para o complexo bis (trifluoroacetilacetona) trietilenotetraamina de Ni(II), Richardson [9.39] informou que a média das distâncias Ni-O, Ni-N (trigonal), e Ni-N (tetraédrico) são: 2,037; 2,044 e 2,128 Å, respectivamente. Bonfiglio e colaboradores [9,40] informaram que a distância média Ni-N para 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -octaetil-1, 19 (21H, 24H) – bilindiona (octraetilbilatrieno-abc) é de 1,886 Å.

Os comprimentos de ligação Ni-O calculados para o complexo [Ni(Gaa)(Gli)] foram: 1,852 e 1,812 Å utilizando a base 6-31G, e 1,863 e 1,822 Å utilizando o conjunto de bases 6-311G, e para o complexo [Ni(Asp)(Ser)], os valores foram: 1,863 e 1,849 Å., valores concordantes com os valores calculados para a distâncias Ni-O no complexo [Ni(Ser)₂] pelo procedimento

DFT/B3LYP:6-31G , e cujos valores foram 1,844 e 1,853 Å. Para o complexo $[Ni(Asp)(OH)(H_2O)_2]$ os valores DFT para as ligações Ni-O foram: 1,715; 1,818 e 1,854; 1,906 Å, com o mesmo conjunto de bases indicadas acima . Os valores experimentais para ligações Ni-O no complexo $[Ni(L-aspO)(H_2O)_2]$. H₂O foram: 2,063 e 2,064 Å. Zhou e colaboradores [9.41] têm informado os parâmetros geométricos do homoquiral S-malato de níquel (II) polimérico, [D-Ni(SHmal)(H₂O)₂]_n – nH₂O encontrando os seguintes valores para seis comprimentos de ligação Ni-O: 2,082; 2,021; 2,044; 2,039; 2,049 e 2,059 Å. Para o complexo *trans* – $[NiL_2(NO_3)_2]$ (L = 1 – (2-aminoetil) piperidina), Laskar e colaboradores [9.42] informam os seguintes comprimentos de ligação (Å): Ni-O(1) 2,160; Ni-N(1) 2,224 e Ni-N(2) 2,047 para o complexo (2-hydroxo – 3-pipiridina – 1 – yl –metil – N, N (bis-5-bromobenzylpropilene di-imino) de níquel (II), perclorato. Sony e colaboradores [9.43] informaram através da análise cristalográfica de raio X os seguintes comprimentos de ligação (Å): Ni-O(1) 1,842; Ni-O(2) 1,846; Ni-N(1) 1,877 e Ni-N(2) 1,872.

Em nosso trabalho não apresentamos uma comparação entre valores experimentais e calculados para os complexos [Ni(Gaa)(Gli)] e [Ni(Asp)(Ser)] pela simples razão que o produto obtido das sínteses foi um sólido com características de pó cristalino, no entanto, como podemos apreciar, nossos valores calculados para as distâncias interatômicas Ni-O e Ni-N se situam entre os comprimentos de ligação selecionados para diferentes complexos de Ni(II).

Distâncias e ângulos de ligação selecionados para os complexos [Ni(Gaa)(Gli)] e [Ni(Asp)(Ser)] se apresentam nas tabelas 9.5 e 9.6, respectivamente. As estruturas calculadas para ambos os complexos se ilustram nas figuras 9.26 e 9.27.

Comprimentos de		Comprimentos	de ligação (Å)	Ângulos de ligação (°),	
ligação	o (Å)	Átom	ios i, j	Átomos i, j, k	
Átomos i, j					
1 – 2	1,852	12 – 15	1,526	7 – 1 – 17	89,892
1-7	1,912	15 – 16	1,236	1–7–5	108,237
1–10	1,940	7–10	1,090	10-1-17	88,876
1 – 17	1,812	15–17	1,345	1 - 10 - 12	108,166
2-3	1,344	Ângulos de liga	ação (°),	1 – 17 – 15	116,738
		Átomos i, j, k			
3-4	1,235	2 - 1 - 7	86,592	2-3-5	112,222
3-5	1,535	2 - 1 - 10	94,423	3-5-7	108,829
5-7	1,498	2-1-17	173,272	10 - 12 - 15	111,229
10-11	1,023	1-2-3	116,885	12 - 15 - 17	113,968

Tabela 9.5 Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo guanidoacetatoglicinato de níquel (II)



Figura 9.26 Estrutura calculada pelo procedimento DFT:B3LYP/6-31G para o complexo [Ni(Gaa)(Gli)] mostrando a numeração dos átomos. Código das cores: verde = Ni; azul = N; vermelho = O; preto = C; bronze = H.

Comprimentos de		Comprimentos	de ligação (Å)	Ângulos de ligação (°),	
ligação	o (Å)	Átomo	os i, j	Átomos i, j, k	
Átomos i, j					
1 – 3	1,863	11 – 5	1,545	3 - 1 - 2	174,280
1-2	1,849	5 – 3	1,304	3-1 21	88,336
1-13	1,935			2-1-13	88,555
1 – 21	1,934	Ângulos de liga	ção (°),	2 - 1 - 21	97,109
		Átomos i, j, k			
21-24	1,478	13-1-21	174,289	1 - 21 - 24	117,581
24-8	1,536	3 - 1 - 13	85,981	21-24-8	110,711
8-4	1,542	1 – 13 – 11	109,128	24-8-4	115,283
4-2	1,309	13–11–5	107,713	8 - 4 - 2	117,686
13–11	1,488	11–5–3	114,467	4 - 2 - 1	131,047

Tabela 9.6 Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo aspartatoserinato de níquel (II)



Figura 9.27 Estrutura calculada pelo procedimento DFT:B3LYP/6-31G para o complexo [Ni(Asp)(Ser)] mostrando a numeração dos átomos. Código das cores: verde = Ni; azul = N; vermelho = O; preto = C; laranja = H.

9.3.4 Atribuição vibracional

As atribuições vibracionais se realizaram com a assistência da teoria do funcional da densidade (DFT) [9.27, 9.30] com o conjunto de bases B3LYP/6-31G e 6-311G. Para a discussão das atribuições vibracionais os valores de números de onda calculados pelo método DFT foram corrigidos pelo fator de escala 0.9613, para termos uma base de comparação com os valores experimentais dos espectros infravermelho dos complexos [Ni(Gaa)(Gli)] e [Ni(Asp)(Ser)]. A comparação gráfica direta entre os números de onda calculados e os valores experimentais do complexo [Ni(Gaa)(Gli)] deu uma linha reta com coeficiente de correlação (R) igual a 0.99929 e desvio padrão (S.D) de 37,84689. A representação gráfica apresentou uma excelente concordância principalmente na região espectral entre 1800 – 30 cm⁻¹. Na região espectral compreendida entre 2850 a 3600 cm⁻¹ a dispersão é maior. A curva resultante se ilustra na figura 9.28.



Figura 9.28 [Ni(Gaa)(Gli)], gráfico comparativo entre os números de onda calculados pelo procedimento DFT/B3LYP:6-31G e os valores experimentais.

Para o complexo [Ni(Asp)(Ser)] a curva resultante se obteve com um coeficiente de correlação R igual a 0.99984 e com dispersão padrão (SD) de 17,7312 e se ilustra na figura 9.29.



Figura 9.29 [Ni(Asp)(Ser], gráfico comparativo entre os números de onda calculados pelo procedimento DFT/B3LYP:6-311G e os valores experimentais.

Em ambos os casos, as diferenças entre os valores calculados e os experimentais se podem explicar com facilidade: o espectro DFT calculado é para uma molécula isolada que se considera na fase gasosa ausente de toda interação ou perturbação, o espectro é, portanto, harmônico. Os espectros observados não são harmônicos devido às perturbações inerentes do estado sólido.

Para uma descrição apurada dos modos normais na região espectral metal – ligante, utilizamos a percentagem de desvio dos parâmetros geométricos (PDPG) [9.44] desde a posição de equilíbrio. O PDPG pode também ser normalizado de forma a obter a percentagem de participação de cada coordenada interna vibracional que toma parte na descrição do modo vibracional. Os modos normais se definem com letras gregas, como é usual, e entre parênteses indicamos um par de átomos para os estiramentos, três átomos para as variações angulares, de forma a indicar as definições das coordenadas internas participantes. Assim, um modo normal pode representar-se como uma variação infinitesimal de uma ligação simples ou de um ângulo, no tempo, ou como uma combinação de várias coordenadas internas, e neste caso dizemos que o modo normal é um modo acoplado composto de várias coordenadas internas. Em nenhum caso estamos afirmando que se trata de um modo composto pelo acoplamento de outros modos normais diferentes que estão contemplados entre o conjunto as 3n-6 vibrações normais.

9.3.4.1 Atribuição vibracional do espectro infravermelho do complexo [Ni(Gaa)(Gli)]

Discutiremos a atribuição vibracional deste complexo considerando a participação das coordenadas internas de estiramento N-H, C-H, C=O, C-N, C-O e CC, e as participações das coordenadas internas de variações angulares H-N-H, H-C-H, todas elas nas regiões de energia espectral entre 3600 – 700 cm⁻¹, e a região de baixa energia (onde absorvem os modos metal – ligante) e de torção será discutida por separado por termos analisado aqui a percentagem de desvio dos parâmetros geométricos, dentro dos seus limites de aplicabilidade.

Estiramentos N-H

Os modos de estiramentos N-H se consideram como característicos. No complexo [Ni(Gaa)(Gli)] esperamos observar seis bandas pertencentes aos modos de estiramentos assimétricos e simétricos N-H, quatro deles seguindo a regra de Bellamy-Williams [9.17]. Um grande número de aminas primárias absorvem na região entre 3500 e 3400 cm⁻¹. Na região dos estiramentos N-H encontramos por observação direta do espectro bandas de absorção em 3385, 3328, 3294, 3172, 3037 e em 3005 cm⁻¹. A segunda derivada espectral origina bandas em 3329, 3275, 3171, 3037 e em 3005 cm⁻¹. A banda em 3385 cm⁻¹ se atribui como uma das v_{as}(NH) de acordo aos cálculos DFT. Quando aplicamos a relação de Bellamy – Williams [9.17], v(a') = 345,5 + 0,8756 v(a'') a banda encontrada em 3385 cm⁻¹, e daqui que pode atribuir-se como uma das bandas pertencentes ao modo v_s(NH). A banda encontrada em 3037 cm⁻¹ pode atribuir-se como outra v_{as}(NH), e a

observada em 3005 cm⁻¹ como a v_s (NH) correlativa. As bandas observadas em 3294 e 3172 cm⁻¹ se atribuem como v(NH) dos grupos imino. As correlações entre as bandas no infravermelho, aquelas obtidas pela segunda derivada espectral e as calculadas pelo procedimento DFT se apresentam na tabela 9.7. Os valores calculados por médio do método DFT para estes modos de estiramento N-H são concordantes com o espectro experimental e se apresentam na mesma tabela.

Tabela 9.7 [Ni(Gaa)(Gli)]: Espectro FT-IV experimental, e espectro calculado pelo procedimento DFT: B3LYP/6-31G . Números de onda em $[cm^{-1}]$.

DFT:	DFT:	DFT x	FT-IV	2ªder	Atribuição aproximada.
calc	I _R *	0.9613		(IV)	
3695	54.54	3552	3385	3385	$v_{as}(NH_2)$
3549	30.90	3412	3328	3329	$v_{s}(NH_{2})$
3494	6.81	3359	3294	3275	v(NH) imino
3469	11.59	3335	3172	3171	$v_{s}(NH_{2})$
3465	18.71	3330	3037	3036	$v_{as}(NH_2)$
3370	459.33	3239	3005	3004	$v_{s}(NH_{2})$
3154	13.26	3032	2975	2976	$v_{as}(CH_2)$
3153	9.79	3031	2928	2931	$v_{as}(CH_2)$
3095	27.87	2975	2869	2857	$v_{s}(CH_{2})$
3094	8.10	2974	2804	2805	$v_{s}(CH_{2})$
1761	107.60	1693	1697	1701	v(C=N) + v(C=O)
1753	414.11	1685	1671	1670	$v(C=O) + \delta(NH_2)$ sciss.
1731	655.87	1664	1623	1630	$v(C=O) + \delta(NH_2)sciss.$
1722	51.56	1655	1583	1579	$\delta(NH_2)$ sciss.
1714	175.89	1648	1547	1543	$v(C=O) + \delta(NH_2)$ sciss.
1519	965	1460	1440	1443	$\delta(CH_2)$ sciss.
1508	17.94	1450	1411	1413	$\delta(CH_2)$ sciss.
1463	61.86	1406	1375	1374	δ(NH) imino
1402	75.15	1348	1352	1347	$\delta(NH) + v(CN)$
1389	3.28	1335		1327	$\delta(CH_2)$ wagg. + $\delta(NH_2)$ twist
1371	9.34	1318			δ(CH ₂)wagg
1338	7.27	1286	1305	1303	$\delta(CH_2)$ twist + $\delta(NH_2)$ twist
1294	33.02	1244			$\delta(CH_2)$ twist + $\delta(NH_2)$ twist
1274	46.18	1225			$v_{s}(CO) + v_{s}(CC)$
1266	411.02	1217	1180	1182	v_{as} (CO) + v_{as} (CC)
1186	81.22	1140	1158	1156	$\rho(NH_2)$
1176	64.87	1130		1129	$\delta(CH_2)$ twist + $\delta(NH_2)$ wagg.
1168	272.86	1122			$\delta(NH_2)$ wagg.
1139	34.51	1095	1098	1099	$\delta(NH)$ wagg. + $\delta(CH_2)$ twist
1088	117.97	1046	1047	1042	$\rho(NH) +$
					$v(C-NH_2)$

9
Resultados e discussões: complexos de Ni(II)

1027	49.09	987	1007	1007	$v(CN) + \delta(NH)$
1024	14.17	984		979	v(CN)
1007	7.67	968	944	945	$v(CC) + \rho(CH_2)$
962	4.46	925	917	916	$\rho(NH_2) + \rho(CH_2)$
924	38.33	888			v(CO) + v(CC)
906	23.77	871		876	$v(CC) + \delta(OC=O)$
858	88.79	825	824	825	v(CN)
832	9.24	800	797	792	ρ(NH)
813	419.83	781			$\delta(NH) + \delta(NH_2)$ wagg.
797	25.05	766	741	742	ρ(NH ₂)
758	15	729			ρ(NH ₂)
727	4.50	700	700	701	$\delta(OCC) + \delta(NH_2)$ twist
704	8.29	677	676	674	$\rho(NH)$ for ado plano
665	16.70	639	628		$\delta(\text{NiCC}) + \delta(\text{CCO})$
605	27.30	581	601	598	$\delta(\text{NiNC}) + v(\text{NiO}) + v(\text{CC})$
					+ v(NiN)
593	15.63	570	557		$\delta(\text{NiCC}) + v(\text{NiN})$
541	3.99	520	520	520	$v(NiN) + \delta(NiNC)$
539	10.81	518	519		$\delta(CCO) + \nu(NiN) + \delta(C=O)$
511	35.71	491			$v(NiN) + \delta(NiNC) +$
					δ(CCO)
495	10.48	476	482		$\delta(OCC) + \nu(NiN) +$
					δ(NiOC)
475	38.86	457		461	$\nu(\text{NiO}) + \delta(\text{ONiN})$
456	25.99	438	438	436	$\nu(NiN) + \delta(CCO)$
420	6.26	404			$\delta(\text{NiOC}) + \delta(\text{ONiN})$
404	9.61	388			$\delta ONiO) + \delta (NNiO)$
372	4.19	358	356	355	$\nu(NiO) + \nu(NiN) +$
					$\delta(NNiO) + \delta(NiOC)$
327	9.94	314	321	320	$v(CC) + \delta(NiOC)$
259	1.14	250	285	284	δ(NNiO)
231	2.96	222	232	235	$\delta(ONiO) + \delta(NNIO) +$
					δ(NNiN)
210	6.22	202	204	207	Torção
146	14.06	140	170	173	Torção
123	14.35	118	139	137	Torção
104	2.65	100		117	torçao
99	0.62	95	((95	torçao
04	8.89	01	00	39	torçao
45	1.25	41		22	torçao
55	0.74	52		55	torçao

* Intensidades no IV em unidades Km/mol; atividades na dispersão Raman estão em unidades Å⁴.amu. O espectro da segunda derivada na região entre 3700 - 2700 cm⁻¹ se apresenta na figura 9.30.



Figura 9.30 [Ni(Gaa)(Gli)], espectro IV na região entre $3700 - 2700 \text{ cm}^{-1} \text{ e}$ segunda derivada espectral, nas cores azul e vermelho, respectivamente.

Estiramentos C-H

Esperamos observar quatro bandas pertencentes aos diferentes ligantes no complexo [Ni(Gaa)(Gli)]. Os valores calculados encontrados são 3032, 3031, 3295 e 2974 cm⁻¹, os que se correlacionam com os valores experimentais 2975, 2928, 2809 e 2804 cm⁻¹.

Estiramentos C=O

As bandas observadas para este modo vibracional foram: 1671 e 1623 cm⁻¹, apresentando um excelente acordo com os valores calculados em 1685 e 1664 cm⁻¹. O espectro IV na região entre 1900 – 1500 cm⁻¹, junto à segunda derivada do perfil das bandas se apresenta na figura 9.31.



Figura 9.31 Espectro infravermelho e segunda derivada das bandas do complexo [Ni(Gaa)(Gli)] na região entre 1800 e 1500 cm⁻¹, nas cores azul e vermelho, respectivamente.

Variações angulares HNH e HCH

Em termos gerais os modos de variação angular HNH e HCH se absorvem em regiões espectrais com números de onda característicos. Como é usual, nos grupos –CH₂ e NH₂ diferenciamos este tipo de modos como "tesouras" (scissoring), "abaneio" (wagging), "giros alternados" (twisting) e "balanceio" (rocking). A banda no IV observada em 1583 cm⁻¹ (valor calculado de 1655 cm⁻¹) pode atribuir-se como δ (HNH)sciss. As bandas calculadas em 1648 e 1621 cm⁻¹ utilizando as bases B3LYP/6-31G e B3LYP/6-311G podem se atribuir-se outro modo δ (HNH)sciss., e se correlacionam com o valor observado no espectro em 1547 cm⁻¹. As bandas no infravermelho encontradas em 1440 e 1411 cm⁻¹, as quais concordam bem com os valores 1460/1454 e 1450/1454 calculados com as bases B3LYP/6-31G e B3LYP/6-311G, respectivamente, podem se atribuir aos modos δ (HCH)sciss. A banda observada em 1375 cm⁻¹ pode atribuir-se como o modo δ (NH) do grupo imino. Entre 1135 e 1098 cm⁻¹ podemos atribuir os modos δ (HNH) e δ (HCH) remanescentes que aparecem fortemente acoplados. As descrições da atribuição vibracional destes modos estão na tabela 9.7.

Vibrações de estiramento C-N, C-O e C-C

Encontramos uma natural e considerável mistura de coordenadas internas na descrição dos modos normais que contêm os estiramentos C-N, C-O e C-C. Tal mistura faz sentido físico devido à continuidade estrutural de diferentes ligações químicas. Para o complexo [Ni(Gaa)(Gli)], estes modos vibracionais se encontram na faixa espectral entre 1200 até 820 cm⁻¹ e podem atribuir-se como fortemente acoplados. As atribuições vibracionais para estes modos de estiramento se apresentam na tabela 9.7. Na figura 9.32 se ilustra o espectro infravermelho e a sua segunda derivada nas regiões entre 1500 e 400 cm⁻¹.



Figura 9.32 [Ni(Gaa)(Gli)]: Espectro no infravermelho e sua segunda derivada nas regiões entre $1500 - 900 \text{ e } 850 - 400 \text{ cm}^{-1}$, nas cores azul e vermelho, respectivamente.

Vibrações do esqueleto estrutural

O objetivo do estudo vibracional referente à região de baixa energia é elucidar, nos modos normais do esqueleto estrutural, qual é a distorção de um comprimento de ligação em particular, ou qual ângulo entre um par de ligações têm maior participação na descrição do modo. Uma identificação clara das vibrações metal – ligante não é simples devido à elevada mistura entre as coordenadas internas que descrevem o modo normal. Com o propósito de entender melhor esta região de baixa energia espectral e com a intenção de obtermos a melhor atribuição das bandas de baixa energia vibracional, estudaremos as geometrias distorcidas de cada modo analisando a extensão na qual são deslocados os parâmetros de equilíbrio.

Tal como tínhamos mencionado anteriormente, a primeira suposição neste estudo tem como base o método bem conhecido denominado como "Separação entre as freqüências de elevada e de baixa energia" ("High/Low Frequency Separation Method") [9.33, 9.34]. Desde uma descrição visual aproximada dos modos normais neste estudo temos escolhido a região espectral entre 700 – 200 cm⁻¹ como a região onde se situam as vibrações metal – ligante. As matrizes dos modos normais na representação do espaço das coordenadas cartesianas vêm dada na saída dos dados da análise DFT, e os números que compões essas matrizes podem considerar-se como as variações infinitesimais das distâncias desde a posição de equilíbrio; uma simples soma algébrica dessas matrizes com a matriz das coordenadas cartesianas de equilíbrio, nos proporciona a matriz das coordenadas cartesianas das geometrias distorcidas de cada modo normal. A análise da geometria distorcida de um modo normal particular nos proporciona o desvio médio dos parâmetros geométricos de distâncias de ligação e de ângulos entre ligações.

Daqui, de posse dos resultados dessa análise podemos proporcionar a descrição do modo normal. Em nossa aproximação utilizamos 25 coordenadas internas que pertencem ao esqueleto estrutural do complexo [Ni(Gaa)(Gli)]. Devido a que os espectros calculados utilizando as bases B3LYP/6-31G e B3LYP/6-311 G, chegam a ser praticamente coincidentes nos números de onda calculados e na atribuição vibracional, centralizaremos a nossa discussão sobre os resultados do procedimento DFT:B3LYP/6-31G.

A banda calculada a 665 cm⁻¹ (639 cm⁻¹ valor corrigido pelo fator 0.9613) pode correlacionar-se com a banda experimental encontrada em 628 cm^{-1} , a que se atribui à mistura: $\delta(\text{NiCC}) + \delta(\text{CCO}) + (\text{NiN}) \operatorname{com} 9\%$ de distorção na distância Ni-N. A banda calculada aos 605 cm⁻¹ (581 cm⁻¹ valor corrigido pelo fator (0.9613) pode correlacionar-se com a banda observada em 601 cm⁻¹, e pode atribuir-se como δ (NiNC) 13% de desvio no ângulo Ni-N-C + v(NiO) 12% de desvio na distância Ni-O + v(NiN) com 12% de desvio da distância Ni-N. A banda observada aos 557 cm⁻¹ (570 cm⁻¹ valor calculado x 0.9613) pode ser descrita como: $\delta(NiCC)$ 12% + $\nu(NiN)$ 11% + $\nu(NiO)$ 8%. O número de onda calculado em 541 cm⁻¹ (520 cm⁻¹ observado) se atribui como v(NiN) 37%. A banda observada em 438 cm⁻¹ se atribui como: v(NiN) 16%, sendo que este modo normal apresenta forte acoplamento com as coordenadas internas de variações angulares $\delta(CCO)$ e $\delta(NiNC)$. A banda observada em 482 cm⁻¹ associada com o valor calculado e corrigido pelo fator 0.9613, igual a 476 cm⁻¹, se atribui como $\delta(OCC)$ 24% + v(NiN) 19%. O estiramento Ni-O pode atribuir-se à banda encontrada em 461 cm⁻¹ (457 cm⁻¹ valor calculado); neste modo normal a coordenada interna de estiramento Ni-O participa com 23%. A banda observada em 356 cm⁻¹ (358 cm⁻¹ valor calculado corrigido) se atribui como: v(NiO) 21% + v(NiN) 11%. A banda em 321 cm⁻¹ se atribui como: δ (NiOC) 15% + δ (NNiO) 15%, e as bandas no infravermelho encontradas em 285 cm⁻¹ e em 232 cm⁻¹ se atribuem como: δ (NNiO) 38%, e δ (ONiO) com 24% de distorção do ângulo entre ligações O-Ni-O. As segundas derivadas do espectro no infravermelho em diferentes regiões de números de onda se ilustram no Apêndice B. As geometrias distorcidas dos modos normais, e que ilustramos na figura 9.33, se obtiveram através do programa Chemcraft. [9.35].



Figura 9.33 Geometrias distorcidas de alguns modos normais do esqueleto estrutural apresentado os vetores de deslocamento.Para identificação dos modos ver Tabela 9.7. Código das cores: verde = Ni; azul = N; vermelho = O; preto = C; bronze = H.

9.3.4.2 Atribuição vibracional do espectro infravermelho do complexo [Ni(Asp)(Ser)]

Tal como no caso do complexo [Ni(Gaa)(Gli)], discutiremos a atribuição vibracional do complexo aspartatoserinato de níquel (II) considerando a participação das coordenadas internas de estiramento N-H, C-H, C=O, C-N, C-O e CC, e as participações das coordenadas internas de variações angulares H-N-H, H-C-H, todas elas nas regiões de energia espectral entre 3600 – 700 cm⁻¹. A região de baixa energia onde absorvem os modos metal – ligante e os modos vibracionais de torção se discutirá aparte devido à análise da percentagem de desvio dos parâmetros geométricos, dentro dos seus limites de aplicabilidade.

Estiramentos N-H e C-H.

No complexo [Ni(Asp)(Ser)] esperamos observar quatros bandas pertencentes aos modos de estiramentos assimétricos e simétricos N-H, seguindo a regra de Bellamy-Williams [9.17]. Um grande número de aminas primárias absorvem na região entre $3500 - 3400 \text{ cm}^{-1}$. Na região dos estiramentos N-H encontramos por observação direta do espectro bandas de absorção em 3423, 3338, 3282 e 3096 cm⁻¹. A segunda derivada espectral origina bandas em 3423, 3337, 3276 e em 3096 cm⁻¹. As bandas em 3459 e 3338 cm⁻¹ se atribuem como v_{as}(NH) de acordo aos cálculos DFT. Quando aplicamos a relação de Bellamy – Williams, v(a') = 345,5 + 0,8756 v(a'') à banda encontrada em 3423 cm⁻¹, e daqui que pode atribuir-se como uma das bandas pertencentes ao modo v_s(NH), apesar dos cálculos DFT a considerarem como um modo de estiramento assimétrico N-H. As bandas encontradas em 3282 cm⁻¹ e em 3096 cm⁻¹ podem atribuir-se como v_s(NH).

Com relação aos estiramentos C-H esperamos encontrar seis absorções no infravermelho, e elas foram localizadas em 3094, 3026, 2963, 2915, 2873 e 2853 cm⁻¹ por análise de deconvolução e segunda derivada espectral. As correlações entre as bandas no infravermelho, aquelas obtidas pela segunda derivada espectral e as calculadas pelo procedimento DFT se apresentam na tabela 9.8.

DFT:	DFT x	FT-IV	2 ^ª der	ADB	Atribuição aproximada
calc	0.9613		(IV)		
3751	3606		3624		v(OH)
3652	3511			3468	v(OH)
3544	3407	3549	3423		$v_{as}(NH_2)$
3507	3371	3338	3337	3340	$v_{as}(NH_2)$
3468	3334	3282	3276	3269	$v_{\rm s}(\rm NH_2)$
3453	3319		3096	3094	$v_{s}(NH_{2})$
3129	3008		3053		$v_{as}(CH_2)$
3084	2965		3026		$v_{s}(CH_{2}) + v(CH)$ metino.
3068	2949	2946	2963	2935	$v_{as}(CH_2) + v(CH)$ metino.
3052	2934		2925	2915	$v_{as}(CH_2)$
3026	2909		2889	2873	$v_{as}(CH_2)$
2941	2827	2853	2850		$v_{s}(CH_{2})$
1822	1751			1748	v(C=O)
1767	1699		1654	1691	v(C=O)
1749	1681	1633	1632	1639	v(C=O)
1659	1595	1585	1583	1581	δ(HNH)sciss.
1647	1583	1547	1547	1553	δ(HNH)sciss.
1514	1455		1469	1458	δ (HCH)sciss.
1478	1421	1430	1432	1431	δ (HCH)wagg. + δ (COH)
1470	1413	1412	1417	1412	δ(HCH)sciss.
1423	1368	1384	1384	1385	δ (HNH) + δ (COH)
1397	1343		1353	1356	δ(HNH)wagg.
1373	1320	1336	1330	1330	δ(HNH)wagg.
1371	1318	1307	1304	1306	$\delta(COH) + \delta(HNH)$ twist.
1340	1288	1284			δ (HCH)wagg. + δ (COH)
1337	1285				δ (HCH)wagg. + δ (CCH)
1321	1270		1273	1277	δ (HCH)twist + v(CO).
1305	1254				δ (HNH)twist. + δ (HCH)twist.
1293	1243			1229	$v_{as}(CO) + \delta(HCH)$ twist
1265	1216	1223	1218	1218	δ(HCH)twist.
1222	1175	1183	1179	1182	δ(HNH)wagg.
1193	1147				δ(HNH)twist.
1176	1130	1131	1135	1135	δ (HNH)twist. + δ (NCC)
1163	1118			1114	v(CCO) (COH) +
					δ(HNH)twist.
1150	1105	1096	1095	1094	δ (HCH) twist + δ (HNH)twist
1122	1079				$v(CC) + \delta(HNH)$ twist.
1103	1060				v(CN)
1100	1057	1046	1045	1048	v(CO) (alcool)
1085	1043	1010	1016	1019	$v(CN) + \delta(HNH)$ wagg.
1024	984	991	985	984	v(CC) + v(CN)

Tabela 9.8 [Ni(Asp)(Ser)]: Espectro FT-IV experimental, e espectro calculado pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G . Números de onda em [cm⁻¹]

9	
Resultados e discussões: complexos de Ni	(II)

1002	963				δ (HNH)twist + ν (CC)
989	951	952	947	947	δ (HNH)twist + v(CN)
960	923	906	904	905	v(CC)
912	877			882	v(CC)
903	868	867	865	866	$\rho(CH_2) + \nu(CN)$
874	840	825	829	826	δ(OC=O)
790	759		771	788	$\rho(CH_2) + \rho(NH_2)$
775	745		738		ρ(C=O)
740	711	719	720	717	ρ(C=O)
701	674	680	690	681	$\rho(NH_2)$
680	654	658	648	662	$\rho(NH_2) + \nu(NiN) 25\% +$
					δ(NiNC) 15%.
662	636	642		631	ρ(ΟΗ)
654	629	628		627	$\rho(NH_2)$
627	603	612	609	612	v(CC) 20% + v(NiN) 12%
619	595	591			δ (ONiN) 19% + v(NiO) 10%
					+ v(NiN) 9%.
592	569	576		577	v(NiN) 33% + v(NiO) 11%.
583	560	560	556	553	v(CC) 19% + $v(NiN)$ 12% +
					δ(ONiN) 11%
577	555	533		532	$v(NiN) 21\% + \delta(OCC) 17\%$
					+ v(CN) 11%.
544	523	500	514	501	$v(NiN) 36\% + \delta(NiNC) 8\%$.
482	463	466	489	491	δ (CCN) 17% + δ (NiNC) 13%
					+ v(NiN) 10% + v(NiO)
					10%.
455	437	438	443	439	$\delta(\text{NiNC})$ 18% + $\delta(\text{NiOC})$
					14% + δ(ONiN) 10% +
					v(NiO) 11%.
434	417	396	417	394	$v(NiO) 22\% + \delta(CCN) 11\%$
					+ $\delta(NiNC)$ 11%.
429	412	383		383	δ (ONiN)18% + δ (NiNC)12%.
345	332	345		345	$v(NiO) 25\% + \delta(OCC) 13\%.$
331	318				δ (ONiN)19% + δ (NiNC)14%.
326	304	306	306	307	v(NiO) 14% + v(NC) 13% +
					v(CC) 13% + $v(NiN)$ 12%.
322	309	290	290	289	$\delta(\text{CCN})17\% + \delta(\text{NiNC}) 12\%$.
252	242			274	δ (ONiN) 23% + δ (NiOC)
					$11\% + \delta(CCO) 11\%.$
236	227			259	δ(ONiO + NNiN) 24% +
					v(NiO) 15%.
231	222	230	231	229	$\delta(ONiO + NNiN) 22\% +$
					$v(NiO)$ 17% + $\delta(NiNCC)$
					13%.
196	188	196	195	196	δ (ONiN) 45% + δ (NiOC)
					12%.

176	169	174	174	172	torção + δ (NiOC) 15% +
					v(CN) 11%.
158	152	148	143	146	Torção
139	134	119	117	120	Torção
109	105	103	102	103	Torção
95	91	81	80	82	Torção
72	69	70	69	71	Torção
60	58		57	58	Torção
46	44				Torção
38	37				Torção
19	18				Torção

O espectro infravermelho deconvoluido na região entre 3700 - 3000 cm⁻¹ e entre 3000 - 2800 cm⁻¹ se apresenta na figura 9.34.

Estiramentos C=O e variações angulares H-N-H

No espectro vibracional do complexo [Ni(Asp)(Ser)] esperamos observar dois modos normais δ (HNH) sciss., e três v(C=O). Neste caso, os cálculos DFT indicam, que os três estiramentos das carboxilas, v(C=O), se encontram em 1748, 1646 e 1615 cm⁻¹, de acordo à ADB. Os modos de variação angular δ (HNH)sciss. foram atribuídos para as bandas encontradas por ADB em 1581 e 1553 cm⁻¹. A figura 9.35 ilustra a ADB entre 1800 – 1500 cm⁻¹.



Figura 9.34 [Ni(Asp)(Ser)], ADB do espectro IV na região entre $3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ e entre $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$.



Figura 9.35 [Ni(Asp)(Ser)] ADB na região no infravermelho entre 1800 - 1500 cm⁻¹.

Variações angulares δ(HNH) e δ(HCH)

Na região espectral entre 1480 e 1135 cm⁻¹ algumas bandas no infravermelho foram atribuídas principalmente aos modos vibracionais δ (HCH) sciss., e δ (HCH) wagg., sem apresentar acoplamento significativo. As bandas encontradas em 1458 e 1412 cm⁻¹ se atribuíram aos modos δ (HCH)sciss. Modos δ (HCH)wagg. foram encontrados em 1431, 1277 e 1229 cm⁻¹. Modos normais com contribuição expressiva de variações angulares H-N-H, δ (HNH)wagg. foram atribuídos por ADB aos seguintes números de onda: 1356, 1330 e 1182 cm⁻¹.

Modos vibracionais acoplados com componentes de variações angulares do tipo δ (HCH)twist se atribuíram em: 1218 e 1118 cm⁻¹, sendo estes modos fortemente acoplados com a coordenada interna de estiramento C-O. Outras atribuições significativas dos modos de variações angulares H-N-H e H-C-H de diferentes tipos, e acoplados, se apresentam na tabela 9.8. A figura 9.36 ilustra o espectro infravermelho deconvoluido na região espectral entre 1500 – 1100 cm⁻¹.



Figura 9.36 [Ni(Asp)(Ser): ADB do espectro infravermelho na região entre 1500 – 1100 cm⁻¹.

A análise de deconvolução de bandas da região espectral que discutimos nesta seção foi obtida através do programa computacional Origin [9.18].

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

Encontra-se uma considerável mistura de coordenadas internas na descrição de modos normais que contêm os estiramentos C-N, C-O e C-C. Tal mistura é de sentido físico devido à continuidade estrutural das diferentes ligações químicas. Para o complexo [Ni(Asp)(Ser)], estes modos vibracionais se encontram na faixa espectral entre 1200 até 820 cm⁻¹, e podem atribuir-se como fortemente acoplados. Como exemplo das atribuições vibracionais, discutiremos as seguintes bandas no infravermelho: a banda deconvoluida em 1277 cm⁻¹ se atribui ao modo acoplado $v(CO) + (\delta HCH)$ twist que ilustramos na figura 9.37, onde apreciamos claramente a variação da distância C-O (alongamento na figura à esquerda, e encurtamento na figura à direita). Na mesma figura podemos ver também a oscilação do modo de variação angular δ (HCH).



laranja = H

A banda encontrada a 1229 cm⁻¹ pode ser descrita como a mistura $v_{as}(CO)$ + δ (HCH)twist. Na figura 9.38 apreciamos o movimento assimétrico dos átomos de C e O que formam as ligações C-O.



Figura 9.38 [Ni(Asp)(Ser)]: 1229 cm⁻¹ (ADB). Modo $v_{as}(CO) + \delta(HCH)$ twist. Código de cores: verde = Ni; vermelho = O; preto = C; azul = N; laranja = H

A banda no infravermelho observada por ADB em 1114 cm⁻¹ e com valores calculados em 1118 cm⁻¹ pode atribuir-se como a mistura principal das coordenadas internas de estiramento C-O do grupo alcóxido da carbonila e da
coordenada interna de variação angular H-C-H de giros alternados ou "twist". A forma deste modo normal acoplado se ilustra na figura 9.39.



Figura 9.39 [Ni(Asp)(Ser)]: 1114 cm⁻¹ (ADB). Modo v(CO) + δ (HCH)twist. + δ (HNH)wagg. + δ (COH). Código de cores: verde = Ni; vermelho = O; preto = C; azul = N; laranja = H

Em 1046 cm⁻¹ encontramos uma banda que pode atribuir-se principalmente como o estiramento C-O do grupo alcóxido, e em 1010 cm⁻¹ (1016 cm⁻¹ por ADB) a banda atribuída ao modo acoplado v(CN) + δ (HNH)wagg. As bandas no infravermelho localizadas em 952, 906, 877 (DFT. calc.) e em 867 cm⁻¹ se atribuem aos seguintes modos acoplados: v(CN) + δ (HNH)twist; v(CC); v(CC); v(CN) + ρ (CH₂). As formas destes modos normais se apresentam nas figuras 9.40 e 9.41.



Figura 9.40 [Ni(Asp)(Ser)] Forma dos modos normais com componentes principais de estiramentos C-O e C-N. Código de cores: verde = Ni; vermelho = O; preto = C; azul = N; laranja = H



Figura 9.41 [Ni(Asp)(Ser)] Forma dos modos normais com componentes principais de estiramentos C-C. Código de cores: verde = Ni; vermelho = O; preto = C; azul = N; laranja = H.

O espectro deconvoluido na faixa espectral onde se situam os modos normais acoplados com componentes dos estiramentos C=-O, C-N e C-C, se apresentam na figura 9.42.



Figura 9.42 [Ni(Asp)(Ser)]: ADB no espectro no infravermelho nas regiões espectrais entre 1200 – 1000 e 1000 - 800 cm⁻¹.

Vibrações do esqueleto estrutural

Em nossa aproximação para a atribuição vibracional dos modos pertencentes ao esqueleto estrutural do complexo [Ni(Asp)(Ser)] utilizamos 26 coordenadas internas.

Centralizaremos a nossa discussão sobre os resultados da matriz dos modos normais gerada pelo procedimento DFT utilizando a base B3LYP/6-311G para os átomos de C, O, N e H, e o pseudo potencial LanL2DZ para o íon Ni(II).

A banda no infravermelho observada em 658 cm⁻¹ tem forte componente de $\rho(NH_2)$, e variações acentuadas nas coordenadas interas de estiramento Ni-N, de onde pode atribuir-se como : $\rho(NH_2) + \nu(NiN) 25\% + \delta(NiNC) 15\%$. Segue no espectro uma banda observada em 642 cm⁻¹, e da representação dinâmica do movimento vibracional inferimos de que se trata de uma variação angular que compromete a ligação O-H, $\rho(OH)$. Aos 629 cm⁻¹ observamos outra banda com componente de $\rho(NH_2)$. A banda observada em 612 cm⁻¹ pode atribuir-se como: $\nu(CC) 15\% + \nu(NiO) 13\%$, e a banda de fraca intensidade observada em 612 cm⁻¹ se atribui como a mistura: $\nu(CC) 20\% + \nu(NiN) 12\%$. A continuação, em ordem de energia decrescente encontramos uma banda em 591 cm⁻¹, a qual se atribui como: $\delta(ONiN) 19\% + \nu(NiO) 10\% + \nu(NiN) 9\%$. A banda observada em 576 cm⁻¹ corresponde a um modo normal com grande distorção das distâncias Ni-N, e se atribui como: $\nu(NiN) 33\% + \nu(NiO) 11\%$. O modo normal $\nu(CC) 19\% + \nu(NiN) 12\% + \delta(ONiN) 11\%$ se atribui à banda encontrada em 560 cm⁻¹. Para os modos normais seguintes as atribuições vibracionais é descrita na tabela 9.9.

533 cm ⁻¹ (IV)	$v(NiN) 21\% + \delta(OCC) 17\% + v(CN) 11\%.$
$500 \text{ cm}^{-1}(\text{IV})$	$v(NiN) 36\% + \delta(NiNC) 18\%.$
$466 \text{ cm}^{-1}(\text{IV})$	δ (CCN) 17% + δ (NiNC) 13% + ν(NiN) 10% + ν(NiO) 10%.
438 cm ⁻¹ (IV)	δ (NiNC)18% + δ (NiOC) 14% + δ (ONiN) 10% + $ν$ (NiO) 11%.
$396 \text{ cm}^{-1}(\text{IV})$	$v(NiO) 22\% + \delta(CCN) 11\% + \delta(NiNC) 11\%.$
383 cm ⁻¹ (IV)	δ (ONiN) 18% + δ (NiNC) 12%.
$345 \text{ cm}^{-1}(\text{IV})$	$v(NiO) 25\% + \delta(OCC) 13\%.$
318cm ⁻¹ (calc)	δ(ONiN) 19% + $δ$ (NiNC) 14%.
$306 \text{ cm}^{-1}(\text{IV})$	ν (NiO) 14% + ν (NC) 13% + ν (CC) 13% + ν (NiN) 12%.
$290 \text{ cm}^{-1} (\text{IV})$	$\delta(CCN) 17\% + \delta(NiNC) 12\%$
274cm ⁻¹ (ADB)	δ (ONiN) 23% + δ (NiOC) 11% + δ (CCO) 11%
259cm ⁻¹ (ADB)	δ (ONiO + NNiN) 24% + ν(NiO) 15%.
230 cm^{-1} (IV)	δ (ONiO + NNiN) 22% + v(NiO) 17% + δ (NiNCC) 13%.
196 cm ⁻¹ (IV)	$\delta(ONiN) 45\% + \delta(NiOC) 12\%.$
174 cm^{-1} (IV)	torção + δ (NiOC) 15% + ν (CN) 11%.

Tabela 9.9 Atribuição dos modos normais do esqueleto estrutural do complexo [Ni(Asp)(Ser)].

Ilustramos na figura 9.43 a forma dos modos normais do esqueleto estrutural do complexo [Ni(Asp)(Ser)] onde as variações das coordenadas internas de estiramento Ni-N e Ni-O têm participação significativa na composição do modo.

As segundas derivadas do espectro no infravermelho em diferentes regiões de números de onda se ilustram no Apêndice B. As geometrias distorcidas dos modos normais, e que ilustramos na figura 9.43, se obtiveram através do programa Chemcraft [9.35].



Figura 9.43 [Ni(Asp)(Ser)] Forma dos modos normais do esqueleto estrutural com intensa participação das coordenadas internas de estiramento Ni-N e Ni-O. Código de cores: verde = Ni; vermelho = O; preto = C; azul = N; laranja/ bronze = H.