

# 1 INTRODUÇÃO

Nos compostos de coordenação, os metais encontram-se cercados por grupos que são chamados de “ligantes”, sendo a “química de coordenação” a área responsável pelo estudo dos comportamentos das combinações metal-ligantes. As primeiras e mais fundamentais investigações sobre a química de coordenação se deram entre 1875 e 1915 com os químicos Alfred Werner e S. M. Jorgensen. Werner desenvolveu o conceito de ligantes ao redor de um íon metálico central e deduziu as estruturas geométricas de muitos compostos formados [1.1].

Os organismos vivos apresentam uma quantidade significativa de compostos inorgânicos, que desempenham papéis importantes na manutenção da vida. Dessa forma, o estudo dos compostos inorgânicos que estão presentes naturalmente nos meios biológicos, ou que são introduzidos nele, é uma área de pesquisa extremamente importante e essencial para a compreensão dos mecanismos nela envolvidos. As funções biológicas exercidas por elementos e/ou compostos inorgânicos são muitas, por exemplo: funções estruturais, transporte de elétrons e oxigênio, catalisadores em reações ácido-base e oxi-redução, etc.

As proteínas são as macromoléculas mais abundantes nas células vivas, sendo possível encontrar milhares de diferentes tipos em uma única célula. São sintetizadas em resposta às necessidades das células, transportadas a localizações celulares apropriadas e degradadas quando a necessidade cessa. Mas para tanto, são necessárias matérias-primas (aminoácidos), além de vários micronutrientes que fazem parte às vezes de cofatores da via metabólica de síntese protéica [1.2].

A função primordial dos aminoácidos é a síntese de proteínas que possuem diversas funções no organismo, como enzimas, transporte, armazenamento, de motilidade, defesa, regulação e construção muscular [1.2]. As interações entre alguns aminoácidos e os íons metálicos Zn(II), Cd(II) e Ni(II) para a formação de complexos são, neste trabalho, estudadas por meio de técnicas espectroscópicas e cálculos mecânico-quânticos para compreender a organização estrutural, a geometria, a coordenação e demais informações de interesse químico. Estes

compostos foram sintetizados e caracterizados em teses desenvolvidas no Laboratório de Bioinorgânica do Departamento de Química da PUC-Rio [1.3, 1.4].

Os trabalhos existentes em espectroscopia vibracional realizados com aminoácidos como ligantes, para a formação de complexos, são incompletos no que diz respeito à caracterização vibracional desses compostos. Aliado a isso, a escassez de informação na literatura científica sobre espectros vibracionais contribuiu significativamente na escolha do tema, assim como na escolha dos complexos.

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria; a interação de radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos origina o espectro vibracional no infravermelho ou o espalhamento Raman [1.5].

Na espectroscopia de dispersão ou de “scattering” Raman, a introdução do interferômetro trouxe um notório avanço. Com a possibilidade de se obter espectros em toda a região do visível pelo uso de lasers [1.6], novos tipos de fenômenos começaram a ser investigados, como a espectroscopia Raman ressonante e, mais recentemente, o espalhamento Raman intensificado pela superfície, conhecido como efeito SERS (Surface Enhanced Raman Scattering). Com relação à espectroscopia no infravermelho, o avanço tecnológico ocorreu com o desenvolvimento de instrumentos interferométricos utilizando transformadas de Fourier, em meados da década de 1960. Em comparação com os instrumentos dispersivos convencionais, os instrumentos interferométricos permitem analisar a região espectral de uma única vez, em um curto tempo.

Tais inovações trouxeram um melhor entendimento e compreensão dos espectros no infravermelho e Raman e suas respectivas atribuições. Em vista disso, nos dias de hoje obtêm-se espectros com maior resolução e com maior velocidade, permitindo dessa forma um melhor trabalho referente à identificação do número de bandas fundamentais, de bandas de combinação e sobretons e determinação da segunda derivada das bandas, sendo útil na geração da análise do contorno ou do perfil do espectro.

Um passo importante na espectroscopia vibracional foi o desenvolvimento de métodos de cálculos de coordenadas normais, podendo-se mencionar o trabalho pioneiro de Dennison [1.7]. A aplicação da teoria de grupos permitiu que as

atribuições dos números de onda não fossem mais puramente empíricas, mas com base matemática. Foram fundamentais os trabalhos de Wilson [1.8], Rosenthal e Murphy [1.9], Urey–Bradley [1.10] e Shimanouchi [1.11].

Nos últimos anos, com o advento dos procedimentos mecânico-quânticos aplicados à química teórica, os espectros vibracionais são calculados usando-se métodos semi-empíricos, ab-initio e mediante uso da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) [1.12, 1.13]. Tais métodos consideram somente a molécula no estado gasoso e fundamental, sem nenhuma perturbação ao seu redor por outras moléculas. O sistema considerado baseia-se na aproximação harmônica. Os espectros vibracionais medidos sejam na fase gasosa, líquida ou sólida são influenciados pelas interações moleculares, o efeito do solvente, e a agregação cristalina. Em todos os casos são sistemas perturbados do ponto de vista vibracional e seus espectros caracterizam-se como anarmônicos.

Poucos trabalhos interpretativos dos dados espectroscópicos fornecidos pelos procedimentos mecânico - quânticos levam em conta a geometria distorcida da molécula como um critério para se fazer a atribuição vibracional mais exata ou apurada. Mas apesar dessas dificuldades, os procedimentos mecânico - quânticos usados na interpretação de espectros vibracionais têm ganhado um forte impulso nesses últimos anos. Téllez e colaboradores têm proposto uma metodologia de interpretação dos espectros vibracionais, calculados por procedimentos mecânico - quânticos, que tem como base a comparação entre a geometria do equilíbrio do sistema molecular e a geometria perturbada, de acordo com cada modo normal permitido pelo sistema [1.14, 1.15].

Tanto na Análise de Coordenadas Normais convencional quanto no procedimento DFT, o espectro calculado deve estar concordante com a geometria que gerou inicialmente o cálculo; esta concordância é indício de que a geometria proposta corresponde à estrutura correta do complexo em análise. Os argumentos que justificam o uso desse critério de análise estrutural têm sua base na Teoria dos Grupos.

O presente trabalho tem como objetivo a análise espectroscópica vibracional e estrutural de complexos ternários, e um complexo binário, formados pelos íons metálicos Zn(II), Cd(II) e Ni(II) com os aminoácidos serina, metionina, glicina, ácido aspártico, ácido guanidoacético e cisteína, utilizando cálculos mecânico – quânticos, incluindo o procedimento de cálculo baseado na Teoria do

Funcional de Densidade e métodos físicos de análise, como a espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Raman, através da atribuição experimental das bandas. Com o intuito de conhecer a real hibridização do cátion metálico e dos átomos que formam parte da esfera de coordenação do complexo, foi utilizada a análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO) para dois complexos de Ni(II). O trabalho apresenta ainda uma nova proposta de análise visando a caracterização dos diferentes modos normais baseados na geometria de não equilíbrio, denominada por PDPG (Porcentagem de Desvio de Parâmetros Geométricos), concluindo com a atribuição teórica experimental dos diferentes espectros vibracionais.