

5 Resultados e discussão: estudo dos complexos $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$ e $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$

Nesta parte do trabalho foram discutidos os dados relativos a espectroscopia Raman e os cálculos quantomecânicos (DFT: B3LYP/6-311++G(d,p)) dos sistemas binários formados em solução aquosa entre Al^{3+} e os ligantes fosfatados ATP e PCr.

Os sistemas $\text{Al}^{3+}:\text{ATP}$ e $\text{Al}^{3+}:\text{PCr}$ já foram estudados espectralmente (Alves, 2010). Entretanto, as análises foram revistas devido ao uso de cálculos teóricos em uma base superior (com funções difusas e de polarização) e a consideração do efeito do solvente água (pelo modelo do contínuo polarizável).

Os dados empregados na tese pertinentes aos números de onda obtidos por espectroscopia Raman dos ligantes livres foram detalhados em estudo prévio (Alves, 2010). Algumas referências empregadas como literatura não são recentes, entretanto, são reconhecidas como boas fontes de dados espectrais.

5.1 Sistema binário $\text{Al}^{3+}:\text{ATP}$ (Complexo I)

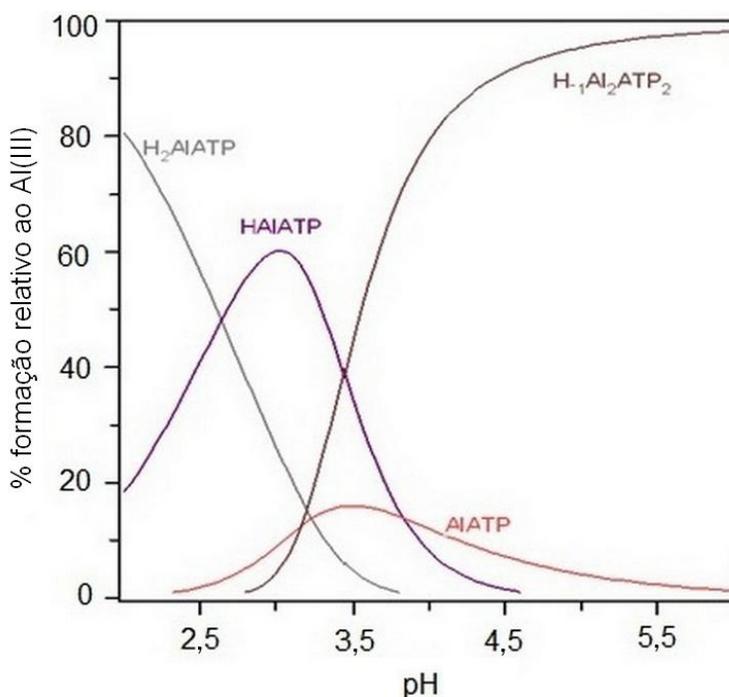


Figura 5.1 - Especiação do sistema $\text{Al}^{3+}:\text{ATP}$ (concentração da espectroscopia Raman).

Na Figura 5.1 visualiza-se a especiação do sistema Al:ATP (proporção 1:1) na concentração em que foi realizada a espectroscopia Raman ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). A espécie AlATPH, descrita pela fórmula $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$, é predominante na faixa de pH 2,6-3,4.

As constantes de estabilidade do sistema Al:ATP foram estabelecidas em trabalho anterior do grupo de pesquisa (Silva, 2003).

As distribuições de espécies de todos os sistemas analisados por espectroscopia Raman foram refeitas de acordo com a concentração utilizada nessa técnica. Pois, de acordo com a mudança de concentrações das soluções empregadas, a especiação também pode se alterar. Contudo, não foi possível manter a mesma concentração da potenciometria devido à sensibilidade do espectrômetro.

5.1.1 Modelagem molecular do complexo $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$

As Tabelas 5.1 e 5.2 são relativas à geometria estrutural da molécula e mostram, respectivamente, as distâncias de ligação (em ângstrom) e os ângulos de ligação (em graus).

O ATP possui três fosfatos terminais. Eles são conhecidos como alfa, beta e gama. O fosfato α é o mais próximo à ribose, o fosfato β é aquele encontrado entre os fosfatos α e γ , e o fosfato γ é o mais distante da ribose. Na estrutura proposta por modelagem molecular (Figura 5.2), os números pertinentes aos fósforos dos fosfatos α , β e γ são, respectivamente, 1, 35 e 37.

As ligações do alumínio(III) são com o átomo de oxigênio do fosfato γ (1,848 Å), com o átomo de oxigênio do fosfato β (1,847 Å) e com os átomos de oxigênios da água coordenada (em média, 1,949 Å).

As ligações entre o Al^{3+} e os fosfatos possuem comprimentos muito próximos, divergindo em apenas 0,001 Å. A média das ligações Al-O (água coordenada) é 0,102 Å maior que a média das ligações Al-O(fosfato). Em relação as ligações do Al^{3+} com os oxigênios das águas coordenadas, a ligação Al-O(46) representa a menor desse tipo no complexo (1,893 Å), essa água coordenada está próxima ao oxigênio do fosfato α .

Tabela 5.1 - Distâncias de ligação do [Al(ATP)(H₂O)₄] (em Å).

Distância de ligação	[Al(ATP)(H ₂ O) ₄]	Distância de ligação	[Al(ATP)(H ₂ O) ₄]
Al(45)-O(38)	1,848	C(26)-N(13)	1,376
Al(45)-O(41)	1,847	C(26)-C(17)	1,394
Al(45)-O(46)	1,893	C(14)-N(16)	1,312
Al(45)-O(47)	1,970	N(16)-C(17)	1,381
Al(45)-O(48)	1,958	C(26)-N(25)	1,349
Al(45)-O(49)	1,975	C(23)-N(25)	1,342
O(38)-P(37)	1,544	C(18)-C(17)	1,411
O(42)-P(37)	1,501	C(18)-N(22)	1,352
O(40)-P(37)	1,594	C(23)-N(22)	1,332
O(36)-P(37)	1,634	C(18)-N(19)	1,342
O(36)-P(35)	1,651	O(46)-H(50)	0,982
O(41)-P(35)	1,546	O(46)-H(51)	1,033
O(39)-P(35)	1,481	O(47)-H(52)	0,967
O(34)-P(35)	1,604	O(47)-H(53)	0,967
O(34)-P(1)	1,660	O(48)-H(54)	0,971
O(2)-P(1)	1,520	O(48)-H(55)	0,967
O(3)-P(1)	1,492	O(49)-H(56)	0,994
O(4)-P(1)	1,635	O(49)-H(57)	0,966
O(4)-C(5)	1,442	O(40)-H(43)	0,967
C(5)-C(8)	1,523	C(5)-H(6)	1,091
C(8)-C(27)	1,528	C(5)-H(7)	1,093
C(29)-C(27)	1,531	C(8)-H(9)	1,093
C(29)-C(11)	1,537	C(27)-H(28)	1,092
O(10)-C(11)	1,410	C(29)-H(30)	1,091
O(10)-C(8)	1,459	C(11)-H(12)	1,095
C(27)-O(32)	1,425	C(14)-H(15)	1,078
C(29)-O(31)	1,421	C(23)-H(24)	1,085
C(11)-N(13)	1,469	N(19)-H(20)	1,008
C(14)-N(13)	1,382	N(19)-H(21)	1,007

Tabela 5.2 - Ângulos de ligação do [Al(ATP)(H₂O)₄] (em graus).

Ângulos de ligação	[Al(ATP)(H ₂ O) ₄]	Ângulos de ligação	[Al(ATP)(H ₂ O) ₄]
O(38)-Al-O(41)	94,04	Al-O(41)-P(35)	139,00
O(38)-Al-O(46)	93,20	P(37)-O(36)-P(35)	127,00
O(38)-Al-O(47)	93,30	P(35)-O(34)-P(1)	137,85
O(38)-Al-O(48)	174,16	O(34)-P(1)-O(4)	95,01
O(38)-Al-O(49)	88,81	P(1)-O(4)-C(5)	121,67
O(41)-Al-O(46)	95,39	O(4)-C(5)-C(8)	111,47
O(41)-Al-O(47)	172,53	O(10)-C(8)-C(27)	105,41
O(41)-Al-O(48)	88,31	C(27)-C(29)-C(11)	100,96
O(41)-Al-O(49)	94,83	C(11)-N(13)-C(26)	126,10
O(46)-Al-O(47)	85,61	N(13)-C(26)-N(25)	128,55
O(46)-Al-O(48)	91,90	C(26)-N(25)-C(23)	111,88
O(46)-Al-O(49)	169,42	C(26)-N(13)-C(14)	105,91
O(47)-Al-O(48)	84,25	N(13)-C(14)-N(16)	113,40
O(47)-Al-O(49)	83,90	C(26)-C(17)-C(18)	116,60
O(48)-Al-O(49)	85,66	N(25)-C(23)-N(22)	128,17
Al-O(38)-P(37)	123,47	N(19)-C(18)-N(22)	118,83

No que tange a coordenação do ATP com o Al^{3+} , muitos estudos (Jackson e Voyi, 1987, Kiss, Sóvágó e Martins, 1991 e Wang *et al.*, 1997) indicam que ela ocorre quase exclusivamente pelos fosfatos terminais (β e γ) como descrito no complexo em estudo. Assim, o ATP atua como ligante bidentado.

No $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$, o íon alumínio atua com número de coordenação seis, adotando uma estrutura octaédrica, também encontradas em outros estudos (Jackson e Voyi, 1987 e Wang *et al.*, 1997). No quelato é formado um anel de seis membros com o Al^{3+} .

Os fragmentos planares centrados no Al^{3+} que definem o octaedro são O(38)-O(41)-O(48)-O(47), O(38)-O(46)-O(48)-O(49) e O(41)-O(46)-O(47)-O(49). As somas dos ângulos nos planos são, respectivamente, $346,69^\circ$, $343,58^\circ$ e $341,95^\circ$, o que aponta para uma estrutura octaédrica distorcida. A estrutura obtida por modelagem molecular do complexo (geometria otimizada) é observada na Figura 5.2. Esta espécie foi estudada devido a sua predominância na faixa de pH ácido, antes de começar a intensa hidrólise do Al^{3+} .

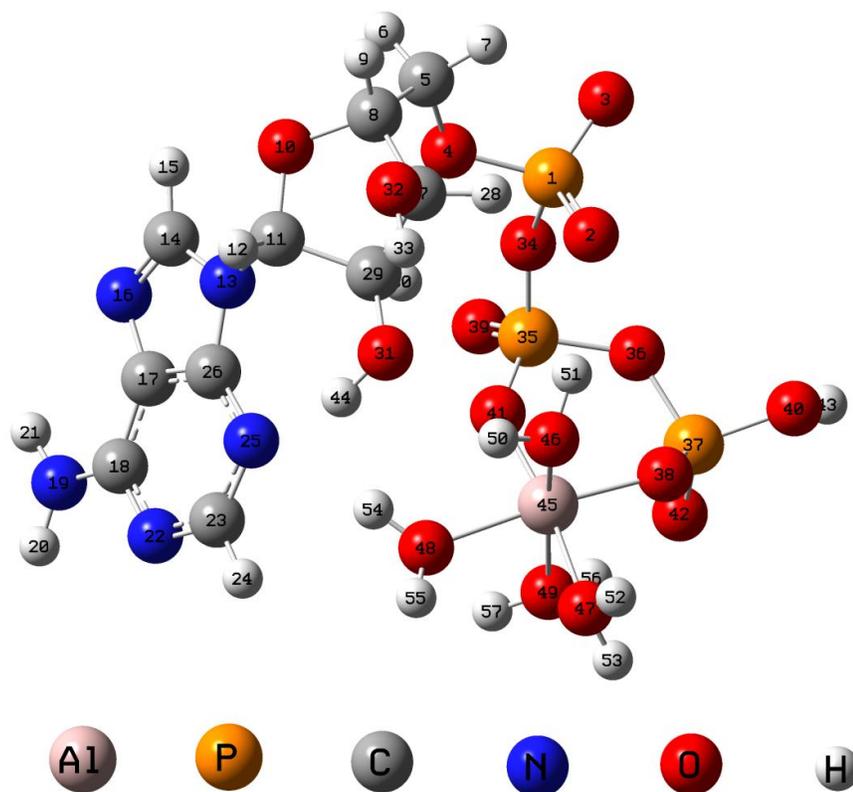


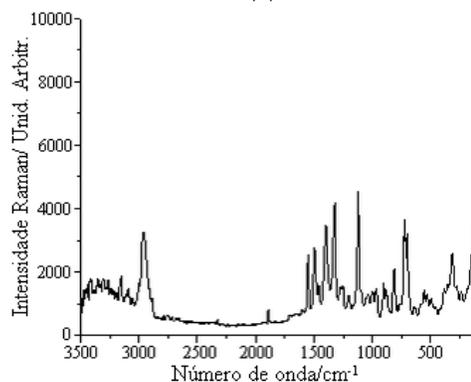
Figura 5.2 - Modelagem molecular do complexo $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$.

5.1.2 Estudo espectral do complexo $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$

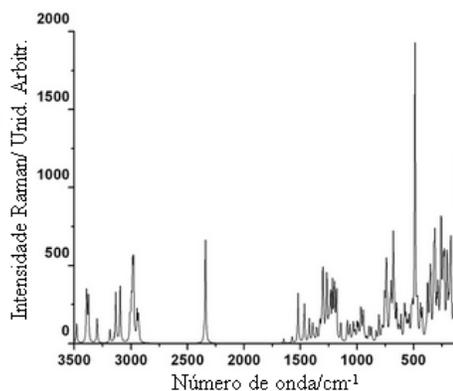
Baseados nos dados potenciométricos, o ATP foi analisado em pH 2,5 com o objetivo de conseguir uma alta concentração de ligante protonado. Já o sistema binário em pH 3,0, pois nessa concentração há uma alta quantidade do complexo AlATPH, como observa-se na Figura 5.1.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.3 - Espectro Raman do ATP em solução aquosa (a), no estado sólido (b) e calculado (c).

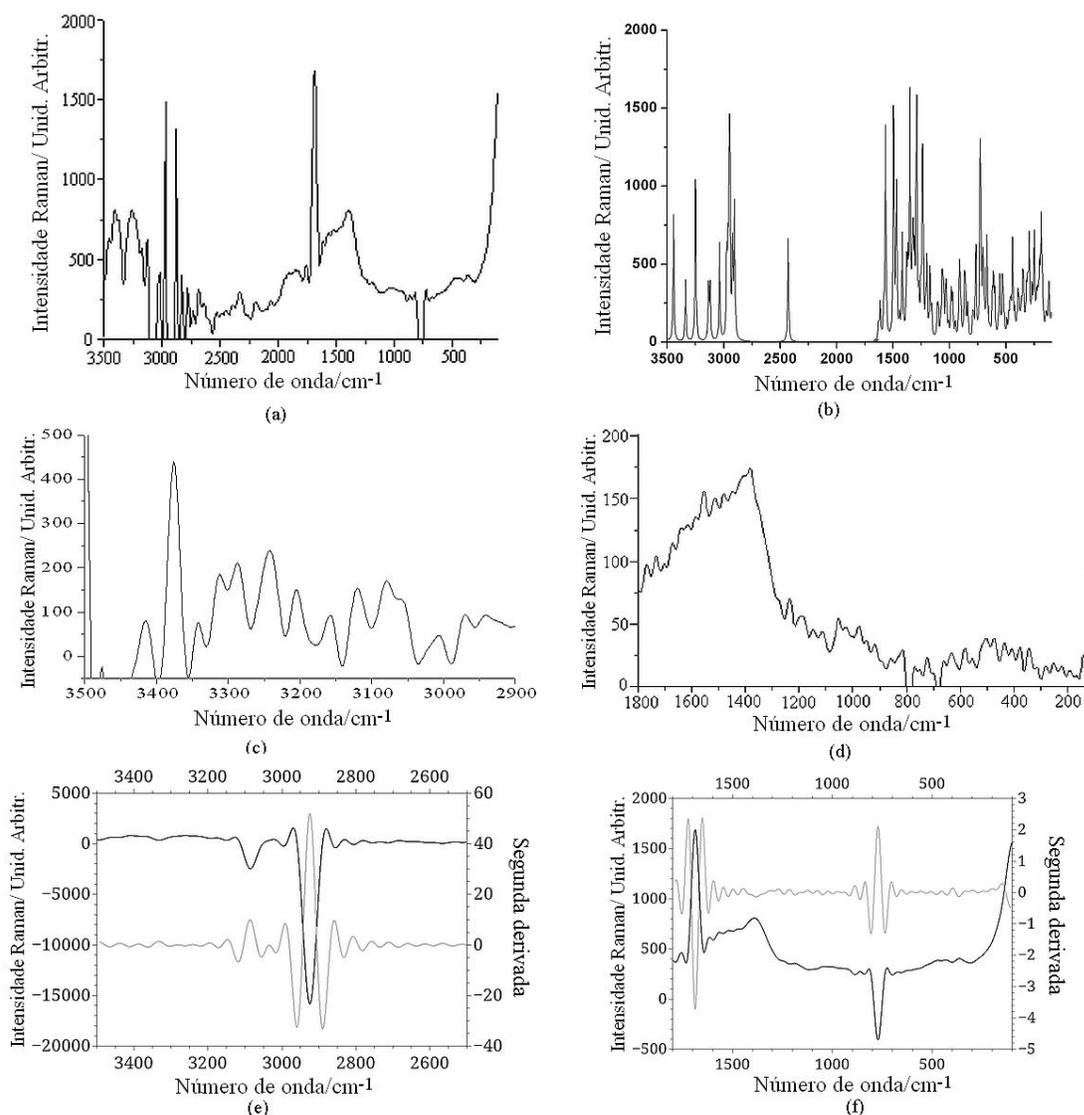


Figura 5.4 - Espectro Raman $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$ em solução em pH 3,0 (a), espectro calculado no solvente água (b), região de $3500\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ do espectro com deconvolução (c), região de $1800\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ do espectro com deconvolução (d), espectro Raman $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$ (em preto) e a sua segunda derivada (em cinza) na região de $3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ (e) e de $1800\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ (f).

Os espectros Raman do ATP são observados na Figura 5.3. A Figura 5.4a exibe o espectro Raman do complexo $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$ em solução aquosa em $\text{pH} = 3,0$. A Figura 5.4b, o espectro calculado no solvente água. A Figura 5.4c exibe a região de $3500\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ e a Figura 5.4d, a região de $1800\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ do espectro Raman do $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$ (em ambos a análise de deconvolução foi feita). As Figuras 5.4e e

5.4f mostram as regiões, respectivamente, $3500-2500\text{ cm}^{-1}$ e $1800-100\text{ cm}^{-1}$ do espectro Raman $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$ (em preto) e a sua segunda derivada (em cinza).

O ajuste não linear por mínimos quadrados do espectro Raman do $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$ na região $1450-1200\text{ cm}^{-1}$ é visto na Figura 5.5a (coeficiente de correlação $R^2 = 0,999$), já a Figura 5.5b mostra a região $600-300\text{ cm}^{-1}$ (coeficiente de correlação $R^2 = 0,999$). O ajuste não linear por mínimos quadrados do espectro Raman foi usado apenas nas regiões espectrais indicadas. Os picos encontrados estão na Tabela A.2 dos anexos.

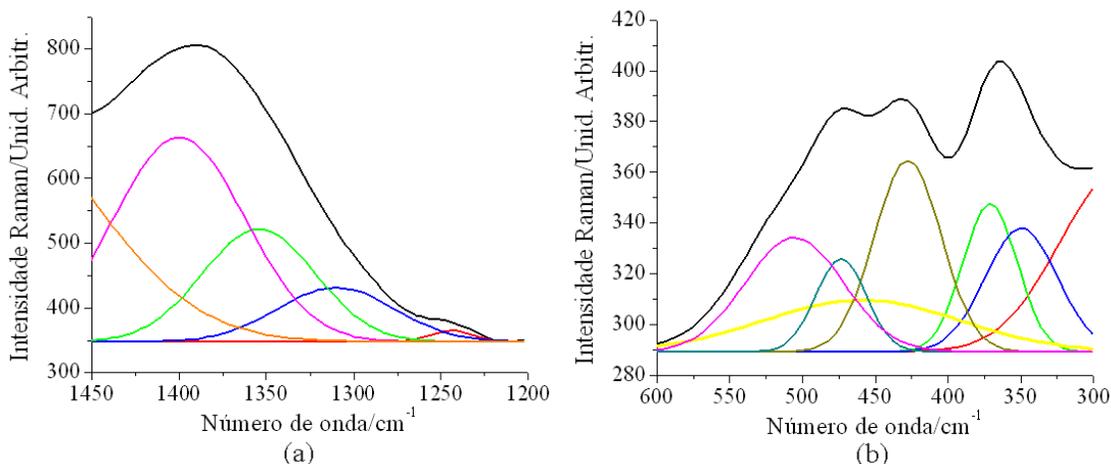


Figura 5.5 - Ajuste não linear por mínimos quadrados do espectro Raman $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$ na região de $1450-1200\text{ cm}^{-1}$ (a) e na região de $600-300\text{ cm}^{-1}$ (b).

Os modos normais $3n - 6 = 165$ do $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$ podem ser divididos em 71 estiramentos, 173 deformações e 13 torsões. Os números de onda experimentais e calculados mostraram boa concordância (Tabela A.2 nos anexos).

As subtrações manuais dos espectros da água e da solução de nitrato de alumínio foram realizadas para todos os espectros experimentais dos complexos estudados. Subtrair o espectro da água permitiu identificar bandas pertinentes ao solvente utilizado e desconsiderá-las da análise espectral. Já a subtração da solução de nitrato de alumínio objetivou reconhecer bandas relativas ao nitrato, presente na solução de íon metálico, e excluí-las. Ao desconsiderar tais números de onda esperou-se uma atribuição vibracional mais precisa.

Por meio das subtrações manuais dos espectros da água e da solução de nitrato de alumínio foram atribuídas à água ou ao nitrato presente em solução, no espectro

experimental do complexo a banda 3410 cm^{-1} . No espectro deconvoluído, as bandas 3335 e 3380 cm^{-1} . Na segunda derivada do espectro, as bandas 1640 e 3335 cm^{-1} .

Atribuição vibracional do complexo [Al(ATP)(H₂O)₄]

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$ e $\nu(\text{CH})$. Na região entre 3700 e 2400 cm^{-1} a representação vibracional prediz 21 modos (Há onze grupos $-\text{OH}$, um $-\text{NH}_2$, um $-\text{CH}_2$ e seis $-\text{CH}$) subdivididos em $\Gamma_{\text{OH}} = 11\text{ A}$, $\Gamma_{\text{NH}} = 2\text{ A}$ e $\Gamma_{\text{CH}} = 8\text{ A}$.

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, $\nu(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$ e $\nu(\text{OH})(\text{ribose})$. No complexo há quatro moléculas de água coordenada, um grupo $-\text{OH}$ no fosfato e dois grupos $-\text{OH}$ na ribose, o que totaliza onze estiramentos de grupo $-\text{OH}$.

Na Figura 5.4b do espectro do sistema binário Al:ATP existem mais bandas na região $3700\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ do que na Figura 5.3c do espectro do ligante, o que indica a presença de águas coordenadas no complexo. Isso é confirmado a partir dos números de onda calculados que representam estiramentos da água coordenada em 3686 , 3663 , 3661 , 3624 , 3443 , 3338 , 3039 e 2430 cm^{-1} . Observadas na segunda derivada do espectro em 3468 , 3217 , 3186 , 2942 e 2546 cm^{-1} .

Dois estiramentos OH (2546 e 2942 cm^{-1}) estão em uma faixa de número de onda discrepante da citada por referências ($3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) (Bellamy, 1954, Nakamoto, 1997a e Nakamoto, 1997b). Entretanto, ao analisar os átomos desses modos, percebe-se que eles sofrem interferência, respectivamente, de um oxigênio do fosfato α e de um oxigênio do fosfato γ . Isso justifica a diferença entre a posição dos números de onda da faixa de estiramento característica do grupo $-\text{OH}$.

No complexo é observado um estiramento concernente ao grupo OH do fosfato γ , $\nu(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$. Na segunda derivada do espectro experimental do complexo, essa banda está em 3429 cm^{-1} .

Em relação ao $\nu(\text{OH})(\text{ribose})$ no espectro calculado do complexo, esses foram encontrados em 3564 e 3136 cm^{-1} . No espectro deconvoluído essas duas bandas estão em 3495 e 3205 cm^{-1} , o que mostra boa concordância.

Modos vibracionais $\nu(\text{NH})$. O $\nu(\text{NH})(\text{NH}_2)$ é caracterizado por um modo assimétrico e outro simétrico (Smith, 1979) localizados no espectro calculado em 3641 e 3548 cm^{-1} . No espectro deconvoluído apenas uma banda é vista em 3417 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{CH})(\text{adenina})$, $\nu(\text{CH})(\text{ribose})$ e $\nu(\text{CH})(\text{CH}_2)$. São esperados oito números de onda de estiramentos C-H no complexo: duas de $\nu(\text{CH})(\text{adenina})$, quatro de $\nu(\text{CH})(\text{ribose})$ e duas de $\nu(\text{CH})(\text{CH}_2)$.

Elas foram assinaladas no espectro calculado em 3249, 3121, 2976, 2965, 2954, 2948, 2924 e 2907 cm^{-1} , e correlacionadas as bandas do espectro experimental em 3122, 3019, 2960, 2880, 2831, 2790 e 2670 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{CN})(\text{adenina})$. Um estudo de espectroscopia Raman (Lanir e Yu, 1979) com o ATP em solução aquosa indicou que o $\nu(\text{CN})(\text{adenina})$ é encontrado entre 1600 e 1220 cm^{-1} . No complexo estudado aqui, essas bandas estão na faixa 1590-1290 cm^{-1} , logo há boa concordância com trabalho anterior que descreveu os números de onda do ligante (Alves, 2010). Isso também mostra não haver participação da adenina na coordenação do complexo, pois não ocorre deslocamento de bandas ao comparar o ligante e o complexo. Os números de onda do ligante livre foram detalhados em estudo já realizado (Alves, 2010).

Modos vibracionais $\nu(\text{C}=\text{N})(\text{adenina})$. Bellamy (1968) indica que em sistemas cíclicos conjugados, a posição da absorção C=N não é clara, mas o $\nu(\text{C}=\text{N})$ pode estar entre 1660 e 1480 cm^{-1} . No espectro calculado do complexo foram observados cinco números de onda de $\nu(\text{C}=\text{N})(\text{adenina})$, em 1542, 1527, 1457, 1317 e 1262 cm^{-1} . No espectro deconvoluído apenas duas bandas foram notadas, em 1512 e 1480 cm^{-1} .

Os valores do $\nu(\text{C}=\text{N})(\text{adenina})$ são menores do que os esperados para o $\nu(\text{C}=\text{N})$ (Bellamy, 1968 e Lanir e Yu, 1979). Isso porque as duplas ligações na adenina estão em ressonância, o que torna a ligação C=N mais fraca, então seus números de onda aparecem na região abaixo da esperada para o $\nu(\text{C}=\text{N})$.

Modo vibracional $\nu(\text{C}-\text{NH}_2)$. O $\nu(\text{C}-\text{NH}_2)$ da adenina é localizado por volta de 1600 cm^{-1} tanto no espectro do complexo quanto no do ligante (Alves, 2010). Nos espectros calculados, o estiramento encontra-se no ATP em 1650 cm^{-1} (Alves, 2010) e no complexo em 1574 cm^{-1} , ambos com média atividade. No espectro deconvoluído

do complexo, ele está em 1671 cm^{-1} e no espectro experimental do ligante no estado sólido em 1610 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{CC})$ e $\nu(\text{CO})$. No $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$ tais modos vibracionais estão entre 1590 e 840 cm^{-1} , e possuem forte acoplamento. Apesar de serem relevantes, tais atribuições estão assinaladas na Tabela A.2 encontrada nos anexos. Elas não foram detalhadamente descritas neste capítulo devido à maior quantidade desses modos em relação aos demais e pela mistura de suas coordenadas internas. Para fins ilustrativos, destacou-se na segunda derivada do espectro do complexo, o $\nu(\text{CC})(\text{adenina})$ em 1524 e 1490 cm^{-1} , e o $\nu(\text{CC})(\text{ribose})$ em 1068 cm^{-1} .

Modo vibracional $\nu(\text{P-O-C})$. De acordo com a literatura (Colthup, Daly e Wiberley, 1964), o $\nu(\text{P-O-C})$ deve estar entre 1050 e 970 cm^{-1} , o que mostra boa concordância com o valor do espectro calculado em 970 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{P=O})$. Os modos normais para os fosfatos possuem alto grau de acoplamento. No espectro calculado, os $\nu(\text{P}_\alpha=\text{O})$, $\nu(\text{P}_\beta=\text{O})$ e $\nu(\text{P}_\gamma=\text{O})$ descrevem um mesmo modo normal em 881 cm^{-1} , o que mostra o acoplamento de suas coordenadas internas. Esse valor está dentro da faixa indicada (1125 e 680 cm^{-1}) para as vibrações fosfatos (Cini e Bozzi, 1996).

Modos vibracionais $\nu(\text{PO})$ e $\delta(\text{PO})$. No espectro calculado é observado que os $\nu(\text{P}_\alpha\text{O})$, $\nu(\text{P}_\gamma\text{O})$ e $\nu(\text{P}_\beta\text{O})$ foram encontrados na faixa 1060 - 680 cm^{-1} . A localização das vibrações possui boa concordância com o encontrado em pesquisa anterior com o ATP em solução aquosa, que indicou as vibrações dos fosfatos na faixa 1125 - 680 cm^{-1} (Rimai *et al.*, 1969). As $\delta(\text{PO})$ estão situadas no espectro vibracional do complexo na faixa 500 - 360 cm^{-1} . Isso concorda com a literatura (Bellamy, 1968) que indica as $\delta(\text{PO})$ entre 600 e 250 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{P}_\gamma\text{-OH})$ e $\delta(\text{P}_\gamma\text{-OH})$. No espectro calculado escalonado, o $\nu(\text{P}_\gamma\text{-OH})$ localiza-se em 703 e 681 cm^{-1} enquanto a $\delta(\text{P}_\gamma\text{-OH})$ está em 191 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\delta(\text{OH})(\text{P})$. No espectro calculado escalonado, as $\delta(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$ estão entre 190 e 1080 cm^{-1} . Elas podem ser vistas na Tabela A.2.

Modos vibracionais $\delta(\text{HCH})$ e $\delta(\text{HNH})$. No complexo, as deformações dos grupos HNH e HCH, em geral, aparecem com acoplamento das coordenadas internas que descrevem cada modo vibracional. No espectro calculado do $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$ existem atribuições de $\delta(\text{HCH})$, $\delta(\text{CH})(\text{adenina})$ e $\delta(\text{CH})(\text{ribose})$.

Alguns números de onda foram observados no espectro experimental, deconvoluído ou na segunda derivada em 1286 cm^{-1} da $\delta(\text{CH})(\text{ribose})$, 873 cm^{-1} da $\delta(\text{CH})(\text{adenina})$ e 1440 cm^{-1} da $\delta(\text{HCH})\text{sciss}$. O ajuste não linear revelou a $\delta(\text{CH})(\text{ribose})$ em 1399 e 1310 cm^{-1} .

Em relação as $\delta(\text{HNH})$ no espectro deconvoluído, nota-se: $\delta(\text{HNH})\text{sciss}$ em 1671 cm^{-1} , $\rho(\text{NH}_2)$ em 1235 cm^{-1} e $\omega(\text{HNH})$ em 584 cm^{-1} .

Um estudo com o ATP e complexos ternários (Nakamoto,1997a) mostrou apenas uma banda referente a $\delta(\text{HNH})$ em 1709 cm^{-1} provavelmente correspondente a $\delta(\text{HNH})\text{sciss}$ observada em 1671 cm^{-1} no complexo estudado.

Modos vibracionais $\delta(\text{HOH})$. Deformações dos grupos HOH possuem, em geral, modos acoplados. No espectro experimental deconvoluído do complexo podem ser notadas as atribuições $\delta(\text{HOH})\text{sciss}$, $\omega(\text{HOH})$, $\delta(\text{HOH})\text{twist}$, $\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ e $\tau(\text{H}_2\text{O})$. Alguns números de onda são: 1700 cm^{-1} da $\delta(\text{HOH})\text{sciss}$, 1147 cm^{-1} da $\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, 815 cm^{-1} da $\delta(\text{HOH})\text{twist}$, 472 cm^{-1} da $\omega(\text{HOH})$ e 136 cm^{-1} da $\tau(\text{H}_2\text{O})$.

No complexo tetraaquo serina alumínio(III) (Téllez, Silva e Felcman, 2004), modos $\tau(\text{H}_2\text{O})$ foram descritos abaixo de 190 cm^{-1} como no composto aqui estudado.

Modos de $\delta(\text{HOH})\text{sciss}$ foram atribuídos a números de onda entre 1688 e 1568 cm^{-1} (Téllez, Silva e Felcman, 2004). No $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$, tais modos estão entre 1754 e 1566 cm^{-1} , o que mostra boa concordância com trabalhos publicados.

Modos vibracionais da esfera de coordenação $\text{Al}(\text{O})_4\text{O}_2$. O esqueleto estrutural teve seus modos normais estritamente analisados por meio do estudo da geometria distorcida dos modos normais expostos pelo procedimento

DFT:B3LYP/6-311++G(d,p). As atribuições vibracionais foram realizadas pela identificação de quais distâncias de ligação e ângulos sofriam maior variação para cada número de onda do modo normal (Ramos *et al.*, 2007 e Almeida *et al.*, 2008). Essa técnica foi aproveitada para descrever as atribuições dos esqueletos estruturais de todos os complexos estudados.

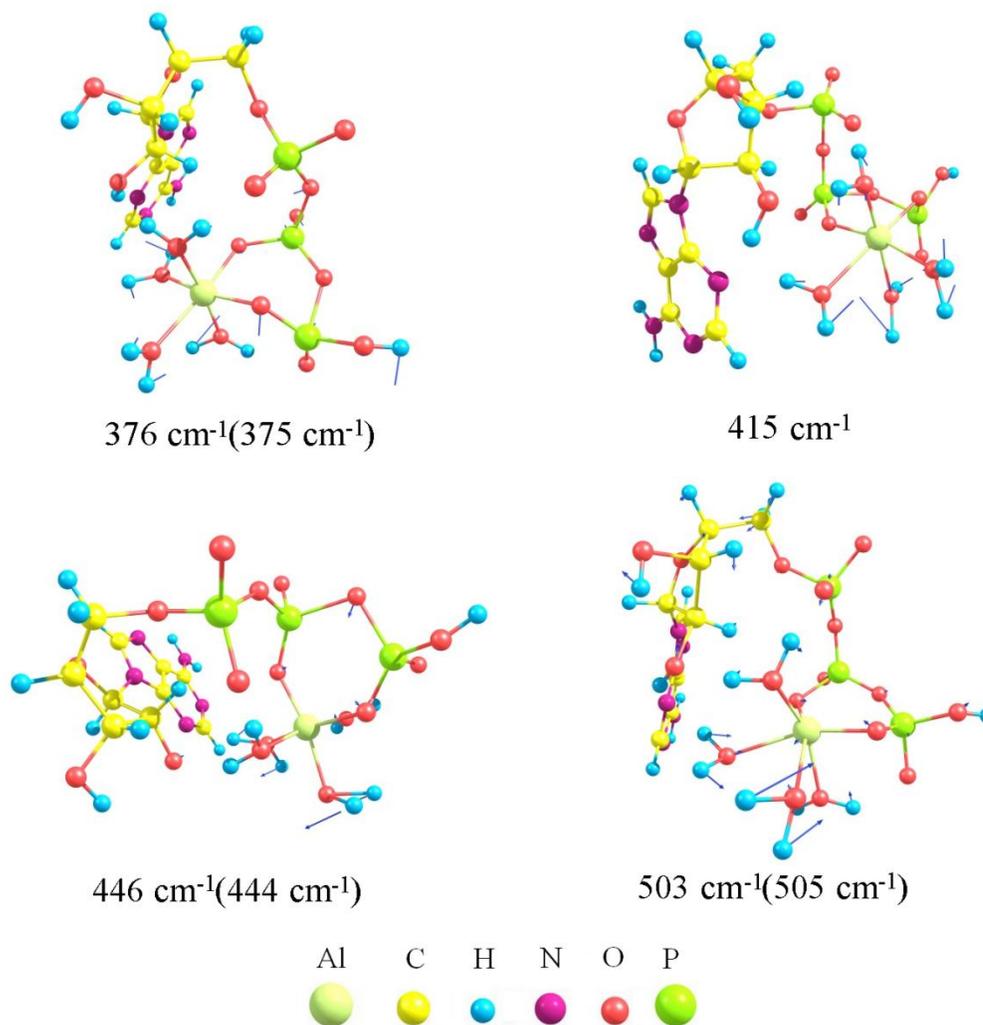


Figura 5.6 - Geometrias distorcidas do $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$ e seus vetores de deslocamento.

Na Figura 5.6 estão as geometrias distorcidas de alguns modos normais do complexo com seus vetores de deslocamento. A figura foi gerada pelo programa ChemCraft (Zhurko e Zhurko, 2013). No complexo, o ATP atua como ligante bidentado por átomo de oxigênio do fosfato β e um átomo de oxigênio do fosfato γ .

Os números de onda associados a ligação entre o alumínio e o átomo de oxigênio do fosfato β no espectro calculado escalonado são 559, 503, 482, 446, 376, 314 e 301 cm^{-1} , que correspondem aos modos $\nu(\text{Al-O})(\text{P}_\beta)$, $\delta(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\beta)$, $\delta(\text{Al-O})(\text{P}_\beta)$ e $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\beta)$. No espectro deconvoluído é encontrado o número de onda 375 cm^{-1} relativo a $\delta(\text{Al-O})(\text{P}_\beta)$. O ajuste não linear por mínimos quadrados mostrou o número de onda 505 cm^{-1} da $\delta(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\beta)$.

Os números de onda referentes a ligação entre o alumínio e o átomo de oxigênio do fosfato γ no espectro calculado escalonado são 585, 521, 503, 482, 446, 396, 376, 314 e 289 cm^{-1} , responsáveis pelos modos $\nu(\text{Al-O})(\text{P}_\gamma)$, $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\gamma)$, $\delta(\text{Al-O})(\text{P}_\gamma)$ e $\delta(\text{H}_2\text{O-Al-O})(\text{P}_\gamma)$. O $\nu(\text{Al-O})(\text{P}_\gamma)$ é observado em 584 cm^{-1} (deconvolução).

A ligação entre o Al^{3+} e a água coordenada é notada no espectro deconvoluído em 281 cm^{-1} (284 cm^{-1} no espectro calculado) correspondente ao modo $\delta(\text{H}_2\text{O-Al})$. Um estudo com o complexo tetraaquo serina alumínio(III) (Téllez, Silva e Felcman, 2004) encontrou a $\delta(\text{H}_2\text{O-Al-OH}_2)$ em 261 cm^{-1} . A banda correspondente a esse modo vibracional foi encontrada em 297 cm^{-1} no $[\text{Al}(\text{ATP})(\text{H}_2\text{O})_4]$.

Os modos vibracionais do esqueleto $\text{Al}(\text{O})_4\text{O}_2$ estão no espectro calculado escalonado na região entre 600 e 220 cm^{-1} . As atribuições metal-ligante estão na Tabela A.2 e confirmam o modo de coordenação proposto. As bandas mencionadas para o espectro do complexo não foram encontradas no espectro do ligante. As atribuições vibracionais de todos os modos metal-ligante mostram forte grau de acoplamento entre as diferentes coordenadas internas em cada modo vibracional.

Modos vibracionais de torção. Os modos de torção encontram-se no espectro calculado escalonado do complexo na faixa 210-10 cm^{-1} .

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$ e $\delta(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$ do ligante. As vibrações da ligação O-H do fosfato γ ainda ocorrem no complexo, já que o ATP possuía duas ligações O-H nesse fosfato. No complexo, uma das ligações não mais existe (o grupo -OH sofreu desprotonação), mas a outra permanece.

No espectro calculado do ligante, Figura 5.3c, observa-se a $\delta(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$ em 1181 cm^{-1} e o $\nu(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$ em 2342 cm^{-1} relativos ao grupo -OH do P_γ que não existe

no complexo. No espectro do ligante em solução aquosa a $\delta(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$ está em 1127 cm^{-1} .

O pico em 2342 cm^{-1} (Figura 5.3c) não foi encontrado nos espectros experimentais do ligante (Figuras 5.3a e 5.3b). No espectro do ligante em estado sólido (Figura 5.3b) não se espera observar tal número de onda, devido à desprotonação da hidroxila. No espectro do ligante em solução (Figura 5.3a), entretanto, tal grupo não foi observado.

A ligação O-H do fosfato que existe no complexo e no ligante é representada, no espectro calculado, pelos modos $\nu(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$ e $\delta(\text{OH})(\text{P}_\gamma)$ em 3556 e 1070 cm^{-1} . No espectro do ligante no estado sólido esses estão, respectivamente, em 3495 e 1046 cm^{-1} , o que não representa uma diferença significativa.

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(\text{P}_\beta)$ e $\delta(\text{OH})(\text{P}_\beta)$ do ligante. As atribuições do grupo -OH do fosfato β não foram observadas no complexo, pois este sítio sofreu desprotonação. No ligante, contudo, nota-se o $\nu(\text{OH})(\text{P}_\beta)$ em 3298 (calculado)/ 3212 (solução aquosa)/ 3304 cm^{-1} (estado sólido) e a $\delta(\text{OH})(\text{P}_\beta)$ em 1181 (calculado)/ 1127 cm^{-1} (solução aquosa). Os números de onda dos espectros do ligante referentes ao estiramento não exibem grande diferença bem como ocorre para a deformação.

Análise da base

O gráfico de correlação dos números de onda é visto na Figura 5.7. Ele foi desenhado segundo a equação: $\nu_{\text{calc}} = 0,9412 \nu_{\text{exp}} + 72,80$ ($R^2 = 0,9963$)

A relação entre os números de onda calculados e experimentais é linear. O desvio é uniforme após o escalonamento e a raiz do desvio quadrático médio é pequena.

A diferença entre o espectro experimental e teórico provavelmente deve-se a fontes experimentais e ao cálculo DFT negligenciar os efeitos anarmônicos (Dabbagh *et al.*, 2008 e Govindarajan *et al.*, 2012).

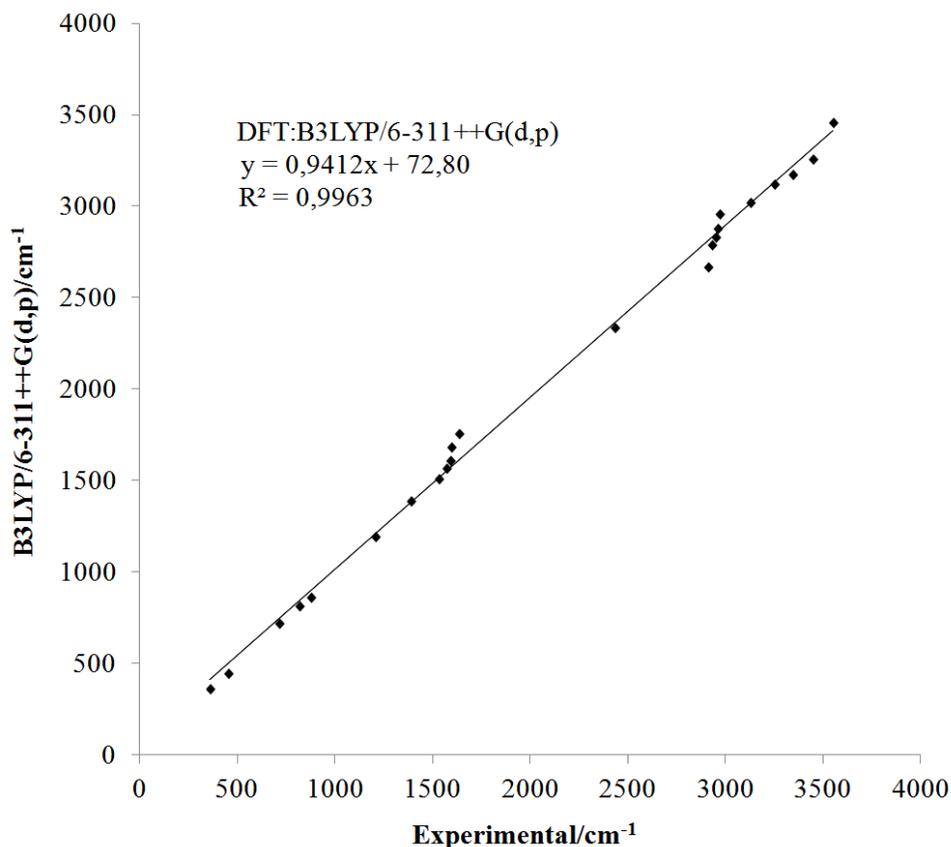


Figura 5.7 - Gráfico de correlação dos números de onda calculados *versus* experimentais do complexo $[Al(ATP)(H_2O)_4]$.

5.1.3 Distribuição de carga de Mulliken na conformação de equilíbrio

A população de Mulliken e o potencial eletrostático são ferramentas complementares (Santamaria *et al.*, 1998). As cargas de Mulliken fornecem a população eletrônica da molécula e é uma das representações mais simples de distribuição de carga. Já o potencial eletrostático mostra o campo eletrostático produzido pela distribuição interna de carga ao redor molécula.

A análise da população de Mulliken deve ser cuidadosa porque problemas como grandes mudanças nas cargas atômicas calculadas com pequenas mudanças nas bases de cálculo usadas e a superestimação do caráter covalente de ligações são comuns. Então, em geral, a magnitude absoluta das cargas possui pequeno significado físico. Por outro lado, os valores relativos podem oferecer informações valiosas.

Na distribuição de carga de Mulliken, o GaussView 5.0.8 (Dennington, Keith e Millam, 2008) adota o seguinte esquema de cores: vermelho brilhante para cargas

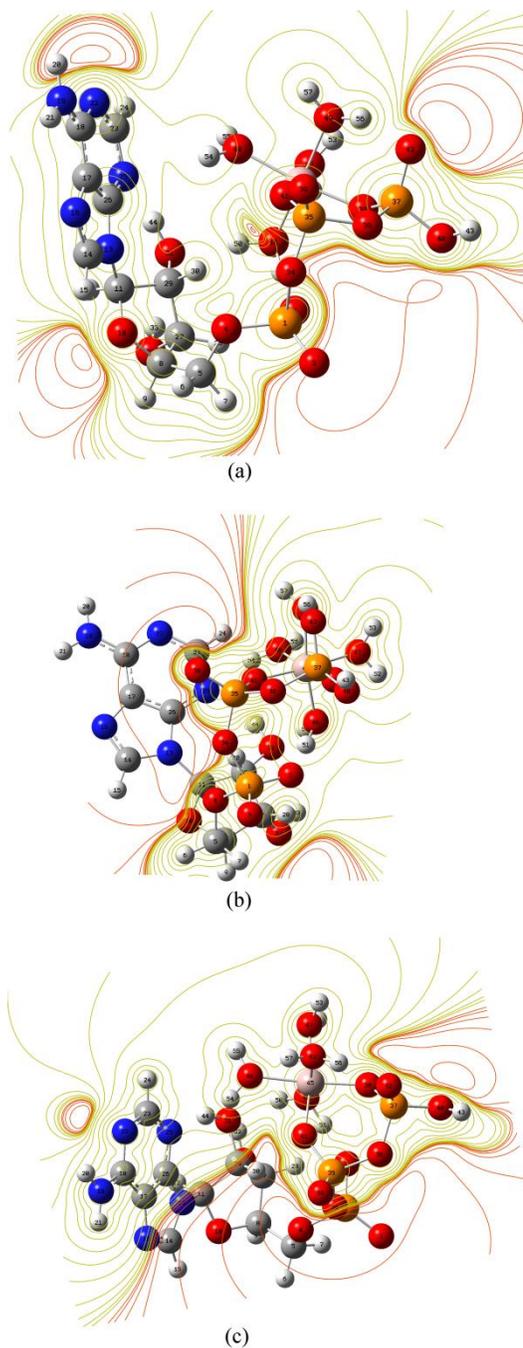


Figura 5.9 - Linhas de contorno do potencial eletrostático em diferentes planos.

O programa GaussView 5.0.8 (Dennington, Keith e Millam, 2008) adota o seguinte esquema de cores: linhas de contorno amarelas para potenciais eletrostáticos positivos e linhas vermelhas para potencial negativo.

Regiões espaciais densas em linhas de contorno do potencial eletrostático revelam local onde ocorrem variações mais intensas do potencial e, conseqüentemente, com campos eletrostáticos mais fortes. As forças eletrostáticas são mais intensas em cargas nessas proximidades. A projeção planar do campo eletrostático aponta ortogonalmente na direção do decréscimo das linhas de contorno do potencial eletrostático.

A Figura 5.9a mostra linhas de contorno em um plano que divide o complexo. As Figuras 5.9b e 5.9c exibem linhas em planos centrados no Al^{3+} .

Ao redor do íon alumínio o potencial é positivo, gerado por uma região de deficiência de elétrons.

Apesar da ligação com o metal, as forças eletrostáticas eram mais intensas próximas aos átomos de oxigênio dos fosfatos. A inversão de sinal do potencial perto dos átomos de oxigênio dos fosfatos sugere que a região concentra cargas negativas (Figuras 5.9b e 5.9c). Próximo ao nitrogênio da adenina (N22) e ao oxigênio da ribose (O10) há uma variação de potencial intensa.

5.1.5 Mapa do potencial eletrostático molecular

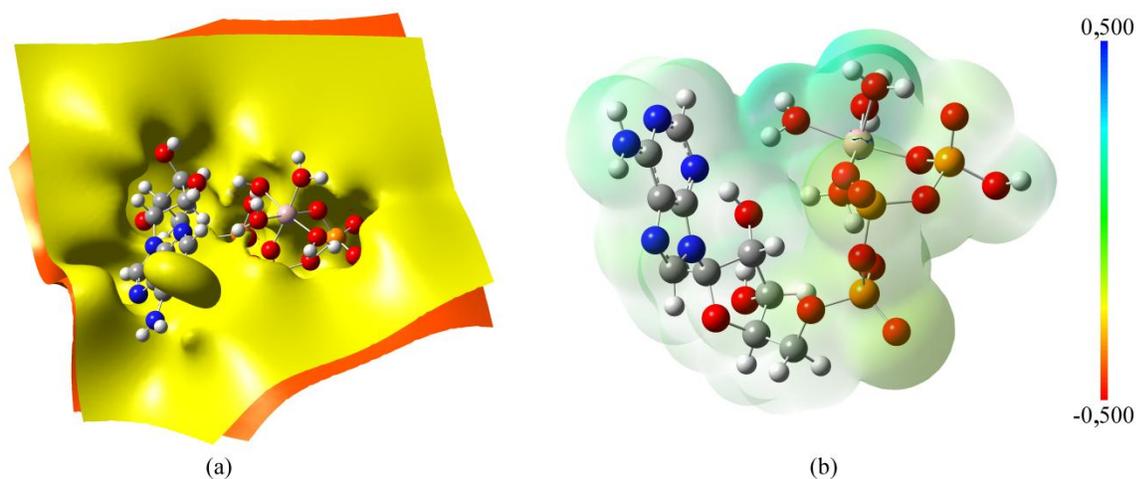


Figura 5.10 - Superfícies de contorno do potencial eletrostático (a) e densidade eletrônica total mapeada com o potencial eletrostático em uma iso superfície (b).

A distribuição de carga extra-molecular e o potencial eletrostático podem ser analisados pelo mapa do potencial molecular.

No gráfico da superfície de densidade eletrônica total mapeada com o potencial eletrostático, o sinal do potencial em uma região da superfície é determinado pela predominância da contribuição de cargas negativas ou contribuição de cargas positivas. O mapa do potencial eletrostático molecular apresenta uma superfície que exhibe ao mesmo tempo o valor do potencial eletrostático, o tamanho molecular, a forma, bem como regiões de potencial eletrostático positivo ou negativo em termos de um gradiente de cor, além de ser útil na pesquisa da estrutura molecular relacionada a propriedades físico-químicas (Munoz-Caro *et al.*, 2000 e Hehre, 2003).

Os diferentes valores de potencial eletrostático são representados por diferentes cores. No programa de visualização GaussView 5.0.8 (Dennington, Keith e Millam, 2008) o esquema de cor espectral é usado. Logo, o potencial aumenta na ordem: vermelho < laranja < amarelo < verde < ciano < azul. O vermelho indica regiões negativas, o azul mostra regiões positivas, enquanto o verde aparece sobre regiões de potencial eletrostático zero.

A faixa de valores para as escalas de cor do mapa do potencial deve ser simétrica para permitir uma fácil identificação de regiões de potencial negativo (vermelho) e positivo (azul). O uso de valores simétricos na escala de potencial facilita o reconhecimento de regiões positivas, “neutras” (potencial próximo a zero) e negativas.

A molécula $[Al(ATP)(H_2O)_4]$ apresenta superfícies de potencial eletrostático positivo e negativo. Na Figura 5.10a, por exemplo, há duas superfícies equipotenciais, em que a laranja é negativa e a amarela é positiva. Apesar disso, as diferenças de potencial eletrostático não são grandes. Isso pode ser mais bem apreciado pela superfície da densidade eletrônica total mapeada com o potencial eletrostático, Figura 5.10b.

O mapa do potencial eletrostático molecular mostra que o complexo possui muitas regiões com potencial eletrostático próximo a zero (verde). A molécula tem regiões com potencial eletrostático mais positivo (verde-azulado) sobre a adenina e com potencial mais negativo (verde-amarelado) sobre os oxigênios dos grupos fosfatos.

A presença de grandes regiões “neutras” (verde) no mapa do potencial do complexo sugere sua solubilidade em lipídios (Hehre, 2003). Esse fato somado com a carga total zero da molécula indica a possível habilidade de transposição de membranas plasmáticas.

5.2 Sistema binário $\text{Al}^{3+}:\text{PCr}$ (Complexo II)

A Figura 5.11 mostra a especiação do sistema $\text{Al}:\text{PCr}$ (proporção 1:1) na concentração em que foi realizada a espectroscopia Raman ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). A espécie AlPCr é predominante na faixa de pH 4,3-4,8.

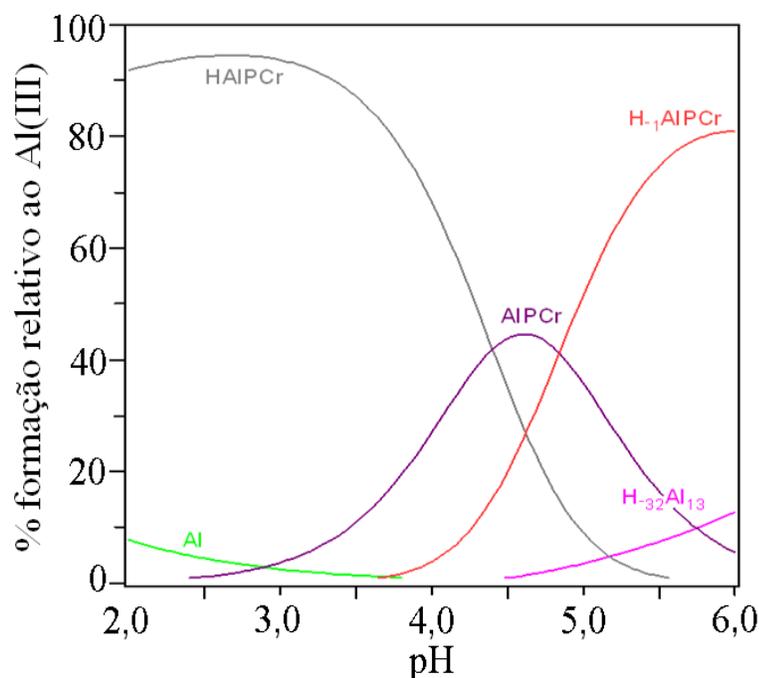


Figura 5.11 - Especiação do sistema $\text{Al}^{3+}:\text{PCr}$ (concentração da espectroscopia Raman).

5.2.1 Modelagem molecular do complexo $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$

As Tabelas 5.3 e 5.4 exibem, respectivamente, as distâncias de ligação e os ângulos obtidos por modelagem molecular.

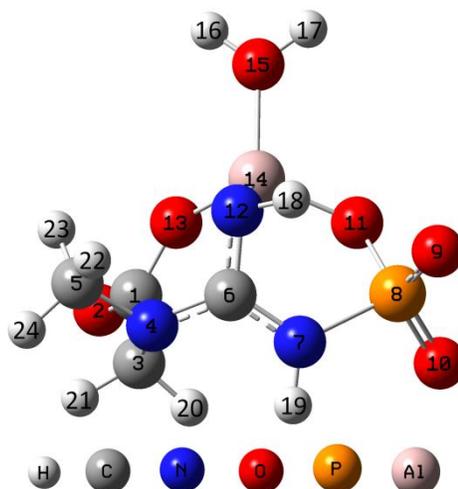
As ligações do alumínio(III) são com o átomo de oxigênio do fosfato ($1,750 \text{ \AA}$), com o átomo de oxigênio do carboxilato ($1,759 \text{ \AA}$), com o nitrogênio do guanidino ($1,909 \text{ \AA}$) e com o átomo de oxigênio da água coordenada ($1,846 \text{ \AA}$).

Tabela 5.3 - Distâncias de ligação do [Al(PCr)(H₂O)] (em Å).

Distância de ligação	[Al(PCr)(H ₂ O)]	Distância de ligação	[Al(PCr)(H ₂ O)]
Al-O(11)	1,750	N(4)-C(3)	1,465
Al-N(12)	1,909	N(4)-C(5)	1,473
Al-O(13)	1,759	C(3)-H(20)	1,090
Al-O(15)	1,846	C(3)-H(21)	1,088
P-O(9)	1,503	C(5)-H(22)	1,086
P-O(10)	1,497	C(5)-H(23)	1,094
P-O(11)	1,623	C(5)-H(24)	1,090
P-N(7)	1,823	C(3)-C(1)	1,551
N(7)-H(19)	1,014	C(1)-O(2)	1,209
N(7)-C(6)	1,339	C(1)-O(13)	1,328
N(12)-H(18)	1,022	O(15)-H(16)	0,970
N(12)-C(6)	1,363	O(15)-H(17)	0,970
C(6)-N(4)	1,362		

Tabela 5.4 - Ângulos do [Al(PCr)(H₂O)] (em graus).

Ângulos	[Al(PCr)(H ₂ O)]	Ângulos	[Al(PCr)(H ₂ O)]
O(11)-Al-N(12)	99,87	C(1)-C(3)-N(4)	112,76
O(11)-Al-O(13)	115,18	H(20)-C(3)-H(21)	107,27
O(11)-Al-O(15)	110,05	C(3)-N(4)-C(6)	118,16
N(12)-Al-O(13)	108,67	C(5)-N(4)-C(6)	118,89
N(12)-Al-O(15)	117,94	H(22)-C(5)-H(23)	108,94
O(13)-Al-O(15)	105,52	H(23)-C(5)-H(24)	109,07
Al-O(15)-H(16)	125,48	H(22)-H(23)-H(24)	59,97
Al-O(15)-H(17)	125,07	N(4)-C(6)-N(7)	121,23
Al-O(11)-P	123,19	C(6)-N(7)-H(19)	118,33
O(11)-P-O(10)	111,55	N(4)-C(6)-N(12)	117,75
O(9)-P-O(10)	122,84	C(6)-N(12)-H(18)	110,26
Al-O(13)-C(1)	141,30	N(7)-C(6)-N(12)	120,10
O(13)-C(1)-O(2)	122,80	C(6)-N(7)-P	120,81

Figura 5.12 - Modelagem molecular do complexo [Al(PCr)(H₂O)].

O alumínio é um elemento representativo, um cátion pequeno e pode adotar geometria octaédrica ou tetraédrica em seus complexos de acordo com os átomos do ligante com os quais estabelece ligações. No complexo $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$ a geometria é tetraédrica, o que foi confirmado por estudos de RMN de ^{27}Al realizado em trabalho anterior do grupo de pesquisa (Lopes, 2001).

No RMN de ^{27}Al do complexo $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$ é observado um deslocamento químico próximo a 50,000 ppm, o que de acordo com a literatura (Karlik, Elgavish e Eichhorn, 1983) é típico de moléculas tetraédricas. Isso sugere então que o alumínio apresenta número de coordenação quatro no complexo.

Dois anéis quelatos foram formados no complexo, um de seis e um de sete membros. O modo de coordenação proposto também foi sugerido por RMN de ^{31}P , obtido também em trabalho prévio (Lopes, 2001).

A geometria otimizada do complexo é observada na Figura 5.12. Essa espécie $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$, observada como AlPCr na especiação da Figura 5.11, foi estudada devido a sua predominância na faixa de pH ácido, antes de começar a intensa hidrólise do Al^{3+} .

5.2.2 Estudo espectral do complexo $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$

Os espectros Raman da PCr em solução aquosa, no estado sólido e calculado são observados na Figura 5.13. A Figura 5.14a exibe o espectro Raman do complexo $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$ em solução aquosa em pH = 4,5. A Figura 5.14b mostra o espectro Raman do $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$ calculado DFT:B3LYP/6-311++G(d,p) no solvente água. A Figura 5.14c exibe a região de 3500-2800 cm^{-1} e a Figura 5.14d, a região de 1800-100 cm^{-1} do espectro Raman do $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$ (em ambos a análise de deconvolução foi feita). As Figuras 5.14e e 5.4f mostram as regiões, respectivamente, 3500-2800 cm^{-1} e 1800-100 cm^{-1} do espectro Raman $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$ (em preto) e a sua segunda derivada (em cinza).

Os espectros Raman foram obtidos de soluções aquosas em valor específico de pH. A PCr foi analisada em pH 1,5, com o objetivo de obter uma alta concentração do ligante protonado. Já o sistema binário em pH 4,5, pois nessa concentração há uma alta quantidade do complexo AlPCr, como observa-se na Figura 5.11.

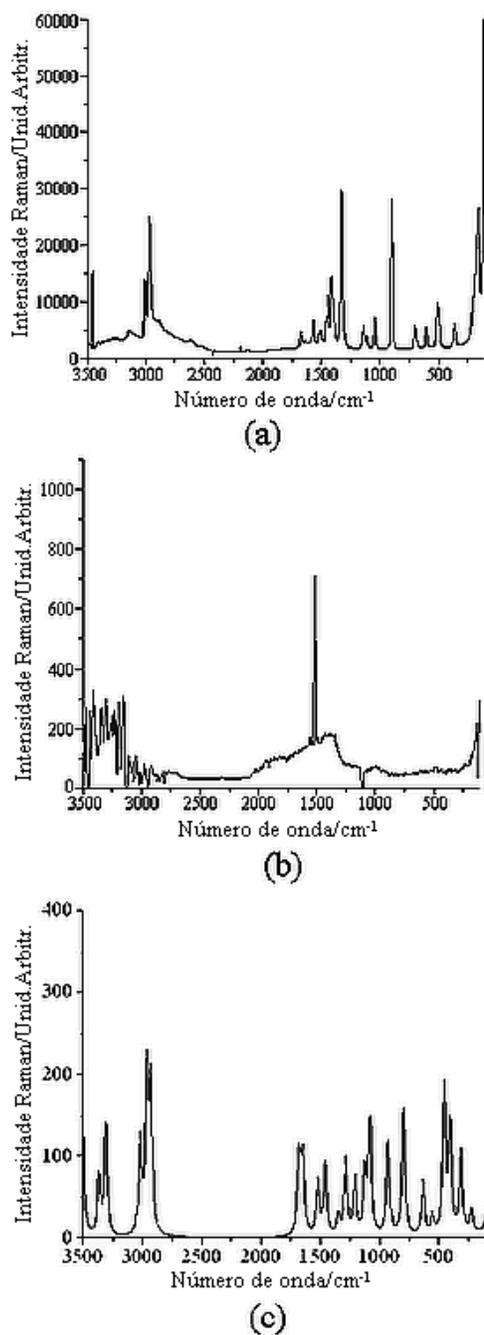


Figura 5.13 - Espectro Raman da PCr em solução aquosa (a), no estado sólido (b) e calculado (c).

O ajuste não linear por mínimos quadrados do espectro Raman foi usado abaixo da região espectral de 1450 cm⁻¹. Os picos observados foram listados na Tabela A.3 dos anexos. Os coeficientes de correlação obtidos nas regiões 1450-1200 cm⁻¹,

1200-800 cm^{-1} e 500-300 cm^{-1} são, respectivamente, $R^2 = 0,999$, $R^2 = 0,999$ e $R^2 = 0,999$. Na Figura 5.15a observa-se o ajuste na região de 800-500 cm^{-1} (coeficiente de correlação $R^2 = 0,999$) e na Figura 5.15b, de 300-100 cm^{-1} (coeficiente de correlação $R^2 = 0,999$).

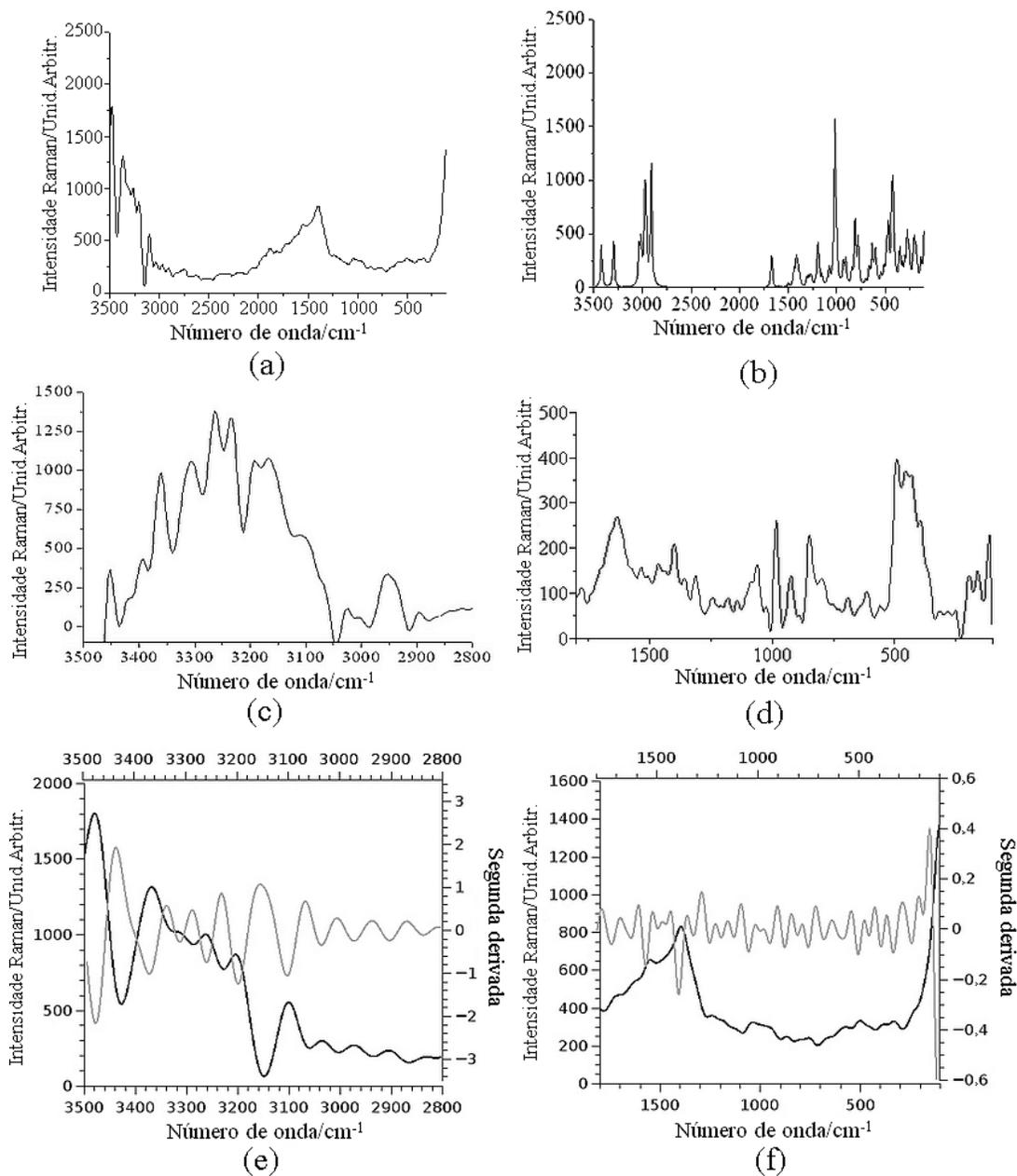


Figura 5.14 - Espectro Raman [Al(PCr)(H₂O)] em solução em pH 4,5 (a), espectro calculado no solvente água (b), região de 3500-2800 cm^{-1} do espectro com deconvolução (c), região de 1800-100 cm^{-1} do espectro com deconvolução (d), espectro Raman [Al(PCr)(H₂O)] (em preto) e a sua segunda derivada (em cinza) na região de 3500-2800 cm^{-1} (e) e de 1800-100 cm^{-1} (f).

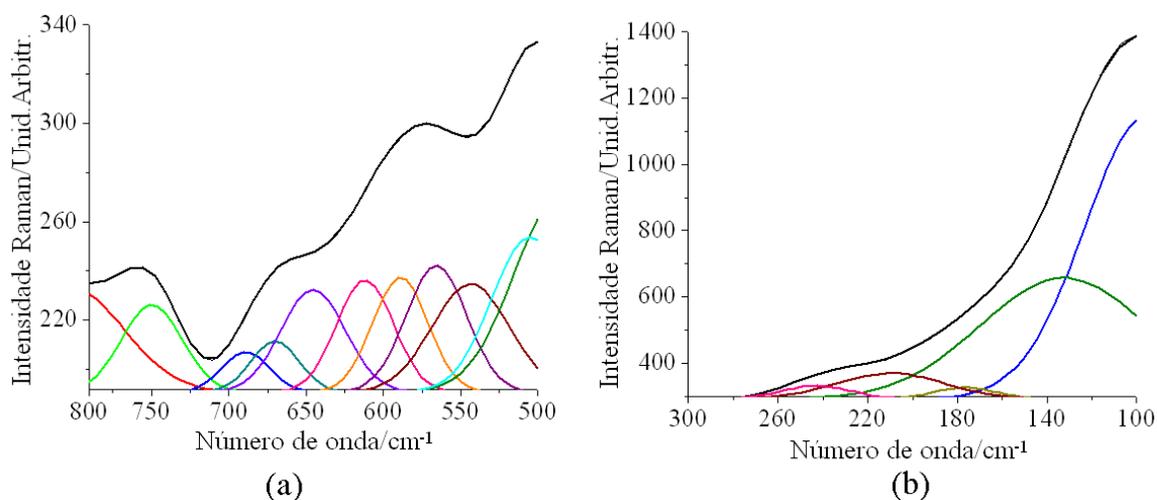


Figura 5.15 - Ajuste não linear por mínimos-quadrados do espectro Raman [Al(PCr)(H₂O)] na região de 800-500 cm⁻¹ (a) e na região de 300-100 cm⁻¹ (b).

As subtrações manuais dos espectros da água e da solução de nitrato de alumínio foram feitas. Foram atribuídas à água ou ao nitrato presente em solução, no espectro experimental do complexo as bandas 3235, 3270, 3380 e 3485 cm⁻¹. No espectro deconvoluído, as bandas 3235, 3270, 3300 e 3380 cm⁻¹. Na segunda derivada do espectro, as bandas 500, 1050, 3270 e 3485 cm⁻¹.

Na Tabela A.3 dos anexos encontram-se os dados dos espectros experimental e calculado do complexo [Al(PCr)(H₂O)]. Os números de onda experimentais e calculados mostram boa concordância.

Os modos normais $3n - 6 = 66$ do [Al(PCr)(H₂O)] podem ser divididos em 28 estiramentos, 78 deformações e 6 torsões.

Atribuição vibracional

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, $\nu(\text{NH})$ e $\nu(\text{CH})$. Os grupos -OH, -NH, -CH₃ e -CH₂ promovem, respectivamente, 2, 2, 3 e 2 modos normais de estiramento, observados na região de alta energia do espectro (2900-3700 cm⁻¹) – $\Gamma_{\text{OH}} = 2 \text{ A}$, $\Gamma_{\text{NH}} = 2 \text{ A}$ e $\Gamma_{\text{CH}} = 5 \text{ A}$. Os estiramentos O-H e N-H estão na faixa característica (3800-3000 cm⁻¹) (Bellamy, 1954, Nakamoto, 1997a e Nakamoto, 1997b).

No espectro do sistema Al:PCr há mais bandas na região de alta energia do espectro que no ligante. Isso indica a presença de água coordenada no complexo,

confirmada pelos estiramentos localizados em 3641 e 3580 cm^{-1} no espectro do complexo.

Há dois grupos -NH na PCr, logo são observados dois $\nu(\text{NH})$ no complexo, que localizam-se em: 3296 e 3422 cm^{-1} (calculado)/3320 e 3430 cm^{-1} (experimental)/3360 e 3450 cm^{-1} (deconvolução).

Em um complexo com arranjo geométrico e modo de coordenação semelhantes, $[\text{Cu}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$ (Almeida *et al.*, 2008), os $\nu(\text{NH})$ foram vistos em 3329 e 3485 cm^{-1} .

Espera-se observar cinco bandas de $\nu(\text{CH})$ tanto na PCr quanto no $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$. No espectro calculado do complexo os $\nu(\text{CH})$ estão em: 3034, 3015, 2977, 2966 e 2910 cm^{-1} . Esses foram correlacionados às bandas do espectro experimental em 3150, 3103, 3034, 2980 e 2900 cm^{-1} e às do espectro deconvoluído em 3165, 3099, 3026, 2955 e 2895 cm^{-1} . Os cálculos DFT apresentam boa concordância com os valores experimentais.

Modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{O})$. Nos espectros do ligante e do complexo, as bandas de absorção do estiramento $\text{C}=\text{O}$ localizam-se na região característica. Nos espectros da PCr, o $\nu(\text{C}=\text{O})$ localiza-se em 1640 (calculado)/1636 cm^{-1} (solução aquosa). Nos espectros do complexo, o $\nu(\text{C}=\text{O})$ está em 1671 (calculado)/ 1720 cm^{-1} (segunda derivada). A localização espectral do $\nu(\text{C}=\text{O})$ no complexo está em uma região de energia mais alta que no ligante. Isso indica que a complexação não ocorre pelos dois oxigênios do grupo carboxilato.

Modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{N})$. Estudo do composto formado entre o níquel, o ácido guanidinoacético e a serina, $[\text{Ni}(\text{GAA})(\text{Ser})]$, (Ramos *et al.*, 2007) com o uso de cálculos DFT do espectro vibracional mostrou que o estiramento $\text{C}=\text{N}$ localiza-se em posições de energia mais alta que o estiramento $\text{C}=\text{O}$. No complexo $[\text{Cu}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$ (Almeida *et al.*, 2008), a ligação do átomo de cobre ocorre pelo grupo $(\text{NH})_2\text{C}=\text{NH}$ por meio do $\text{HN}=\text{C}$, logo a ligação $\text{C}=\text{N}$ se enfraquece e o número de onda do $\nu(\text{C}=\text{N})$ aparece em região mais baixa que o do $\nu(\text{C}=\text{O})$, o que foi confirmado pelos espectros de infravermelho experimental e teórico.

No complexo [Al(PCr)(H₂O)], a ligação do Al³⁺ também ocorre pelo HN=C. O $\nu(\text{C}=\text{N})$ é encontrado em 1408 (calculado)/1395 cm⁻¹ (experimental), em um número de onda menor que o $\nu(\text{C}=\text{O})$.

Modos vibracionais $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CN})$ e $\nu(\text{CO})$. Os estiramentos CC, CN e CO possuem forte acoplamento. No [Al(PCr)(H₂O)] tais modos vibracionais estão entre 1550 e 800 cm⁻¹. As atribuições estão assinaladas na Tabela A.3.

Modos vibracionais $\nu(\text{P}=\text{O})$ e $\delta(\text{P}=\text{O})$. O $\nu(\text{P}=\text{O})$ localiza-se em 1189 cm⁻¹ (calculado) / 1176 cm⁻¹ (deconvolução) / 1179 cm⁻¹ (ajuste não linear) / 1182 cm⁻¹ (segunda derivada), dentro da faixa indicada (1300-950 cm⁻¹) na literatura (Koji e Solomon, 1977). Uma $\delta(\text{P}=\text{O})$ aparece em 844 cm⁻¹ (calculado)/848 cm⁻¹ (deconvolução).

Modos vibracionais $\nu(\text{PO})$ e $\delta(\text{PO})$. Os $\nu(\text{PO})$ foram encontrados em 1189 e 1019 cm⁻¹ (calculado)/1176 e 1028 cm⁻¹ (deconvolução)/1179 e 1031 cm⁻¹ (ajuste não linear). As $\delta(\text{PO})$ possuem mistura física das coordenadas internas (acoplamento) e podem ser vistas em 396 cm⁻¹ (calculado)/396 cm⁻¹ (deconvolução). Os cálculos DFT apresentam boa concordância com os valores experimentais.

Modos vibracionais $\delta(\text{HCH})$, $\delta(\text{CH})(\text{CH}_3)$ e $\delta(\text{NH})$. No complexo, as deformações dos grupos NH e HCH, em geral, aparecem com acoplamento das coordenadas internas que descrevem cada modo vibracional. No espectro deconvoluído do complexo observa-se: $\delta(\text{CH})(\text{CH}_3)$ em 1535, 1509 e 1466 cm⁻¹, $\tau(\text{CH}_3)$ em 194 cm⁻¹, $\delta(\text{HCH})\text{twist}$ em 1314 cm⁻¹, $\rho(\text{CH}_2)$ em 396 cm⁻¹ e $\delta(\text{NH})$ em 1535, 1400, 1361, 1314, 1238, 1176 e 1028 cm⁻¹. As demais atribuições estão assinaladas na Tabela A.3.

Modos vibracionais $\delta(\text{HOH})$. Deformações dos grupos HOH possuem, em geral, acoplamento das coordenadas internas que descrevem cada modo vibracional. No espectro experimental deconvoluído do complexo podem ser notadas as atribuições $\delta(\text{HOH})\text{sciss}$, $\omega(\text{HOH})$, $\delta(\text{HOH})\text{twist}$ e $\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$. Destacam-se números de onda

desse espectro em: 1635 cm^{-1} da $\delta(\text{HOH})_{\text{sciss}}$, 693 cm^{-1} da $\rho(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, 490 cm^{-1} da $\omega(\text{HOH})$ e 165 cm^{-1} da $\delta(\text{HOH})_{\text{twist}}$.

Modos vibracionais da esfera de coordenação AlOOON. O esqueleto estrutural AlOOON teve seus modos normais avaliados por meio do estudo da geometria distorcida dos modos normais.

A Figura 5.16 traz as geometrias distorcidas de alguns modos normais do complexo com seus vetores de deslocamento. Elas foram visualizadas pelo ChemCraft (Zhurko e Zhurko, 2013). No complexo, o ligante atua como tridentado pelo átomo de oxigênio do carboxilato, pelo átomo de oxigênio do fosfato e pelo átomo de nitrogênio.

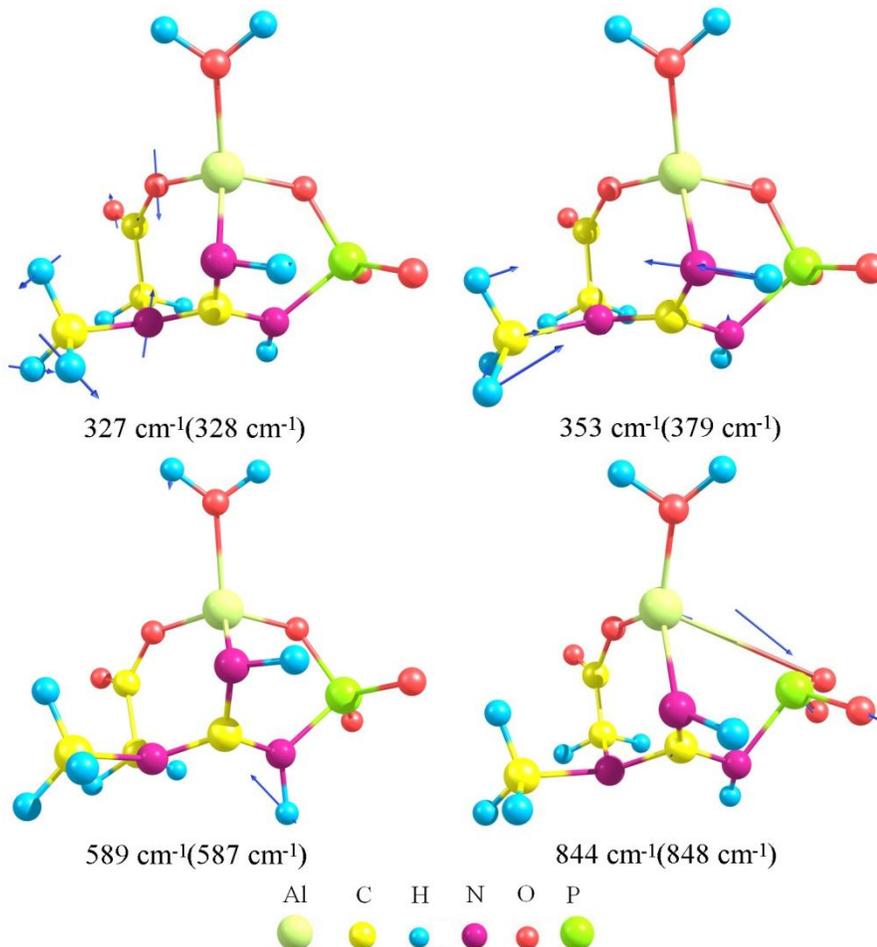


Figura 5.16 - Geometrias distorcidas do $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$ e seus vetores de deslocamento.

No espectro calculado, os números de onda relativos a ligação entre o alumínio e o oxigênio do carboxilato estão em 909, 487, 425, 416, 327, 217 e 204 cm^{-1} . Seus modos vibracionais são: $\nu(\text{Al-O})(\text{carboxilato})$, $\nu(\text{O-Al-O})$, $\nu(\text{O-Al-O})$, $\delta(\text{Al-O})(\text{carboxilato})$, $\delta(\text{Al-O})(\text{carboxilato})$, $\delta(\text{Al-O})(\text{carboxilato})$ e $\delta(\text{O-Al-O})$. No espectro experimental encontram-se alguns desses números de onda em: 900, 506, 424 e 333 cm^{-1} .

Ao analisar a posição espectral dos números de onda, chama atenção o $\nu(\text{Al-O})(\text{carboxilato})$, que aparece acoplado ao $\nu(\text{CC})$ e à $\delta(\text{OC=O})$, pela sua localização em uma região de energia mais alta (900 cm^{-1} no espectro experimental) se comparada a outras atribuições da esfera de coordenação, que aparecem abaixo de 600 cm^{-1} .

No $[\text{Cu}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$ (Almeida *et al.*, 2008), o átomo de cobre comporta-se semelhantemente ao alumínio e a análise completa dos modos vibracionais revelou a atribuição $\nu(\text{Cu-O})(\text{carboxilato}) + \delta(\text{OC=O})$ em 897 cm^{-1} no espectro infravermelho experimental enquanto outros modos vibracionais relacionados ao metal apareciam abaixo de 600 cm^{-1} . Logo, esse número de onda próximo a 900 cm^{-1} talvez seja característico de compostos metálicos com a PCr em comportamento tridentado.

Números de onda referentes à ligação entre o alumínio e o oxigênio do fosfato estão no espectro calculado em 844, 514, 487, 425, 302 e 204 cm^{-1} , seus modos vibracionais são, respectivamente, $\nu(\text{Al-O})(\text{fosfato})$, $\nu(\text{N-Al-O})(\text{fosfato})$, $\nu(\text{O-Al-O})$, $\nu(\text{O-Al-O})$, $\delta(\text{Al-O})(\text{fosfato})$ e $\delta(\text{Al-O})(\text{fosfato})$. O ajuste não linear do espectro do complexo mostrou os números de onda em: 869, 505, 485, 443, 329 e 210 cm^{-1} . No espectro experimental encontra-se apenas alguns em: 865, 506, 424 e 288 cm^{-1} .

Uma posição espectral em região de energia mais alta se comparada a outras atribuições da esfera de coordenação também foi observada para o modo $\nu(\text{Al-O})(\text{fosfato})$, localizado em 844 cm^{-1} no espectro experimental. Ele aparece acoplado aos modos $\delta(\text{P=O})$ e $\delta(\text{PN})$.

A ligação entre o alumínio e o nitrogênio foram representadas pelos modos $\nu(\text{N-Al-O})(\text{fosfato})$, $\nu(\text{N-Al})$, $\delta(\text{N-Al})$ e $\delta(\text{N-Al})$, encontrados no espectro calculado em 514, 468, 353 e 217 cm^{-1} . O ajuste não linear do espectro do complexo mostrou os três primeiros números de onda em: 505, 477 e 379 cm^{-1} .

Modos pertinentes a ligação entre o alumínio e o oxigênio da água coordenada foram observados no espectro calculado em 589, 302 e 204 cm^{-1} (566, 329 e 210 cm^{-1} no ajuste não linear do espectro do complexo) e seus modos vibracionais são $\nu(\text{Al-OH}_2)$ e $\delta(\text{Al-OH}_2)$.

Os modos vibracionais do esqueleto AlOOON estão na região entre 950 e 200 cm^{-1} . As atribuições metal-ligante estão na Tabela A.3 dos anexos e confirmam o modo de coordenação proposto.

As bandas mencionadas para o espectro do complexo não foram encontradas no ligante.

As atribuições vibracionais de todos os modos metal-ligante mostraram forte grau de acoplamento entre as diferentes coordenadas internas em cada modo vibracional.

Modos vibracionais de torção. Os modos de torção foram observados no espectro calculado escalonado do complexo na faixa 200-40 cm^{-1} .

No espectro deconvoluído visualiza-se apenas um número de onda em 194 cm^{-1} . Outro pode ser localizado em 132 cm^{-1} pelo ajuste não linear. Esses se encontram, respectivamente, em 192 e 133 cm^{-1} no espectro calculado.

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(-\text{COOH})$ e $\delta(\text{OH})(-\text{COOH})$ do ligante. No espectro experimental do ligante em solução aquosa, nota-se a $\delta(\text{OH})(-\text{COOH})$ em 1400 e 1636 cm^{-1} e o $\nu(\text{OH})(\text{COOH})$ em 3450 cm^{-1} .

No espectro calculado, esses se localizam em 1387, 1640 e 3491 cm^{-1} . No espectro do complexo tais modos não foram achados.

Modos vibracionais $\nu(\text{OH})(\text{P})$ e $\delta(\text{OH})(\text{P})$ do ligante. No espectro calculado do ligante observa-se a $\delta(\text{OH})(\text{P})$ em 955 e 980 cm^{-1} e o $\nu(\text{OH})(\text{P})$ em 3556 e 3575 cm^{-1} . No espectro do ligante as $\delta(\text{OH})(\text{P})$ estão em 920 e 984 cm^{-1} (solução aquosa)/915 e 985 cm^{-1} (estado sólido).

Os estiramentos não foram localizados nos espectros experimentais do ligante. No espectro do complexo tais bandas não foram vistas.

Análise da base

O gráfico de correlação dos números de onda pode ser visto na Figura 5.17. Ele foi desenhado segundo a equação: $\nu_{\text{calc}} = 1,0164 \nu_{\text{exp}} + 8,8424$ ($R^2 = 0,9965$).

A relação entre os números de onda é linear. A raiz do desvio quadrático médio é pequena e apresenta um desvio uniforme após o escalonamento.

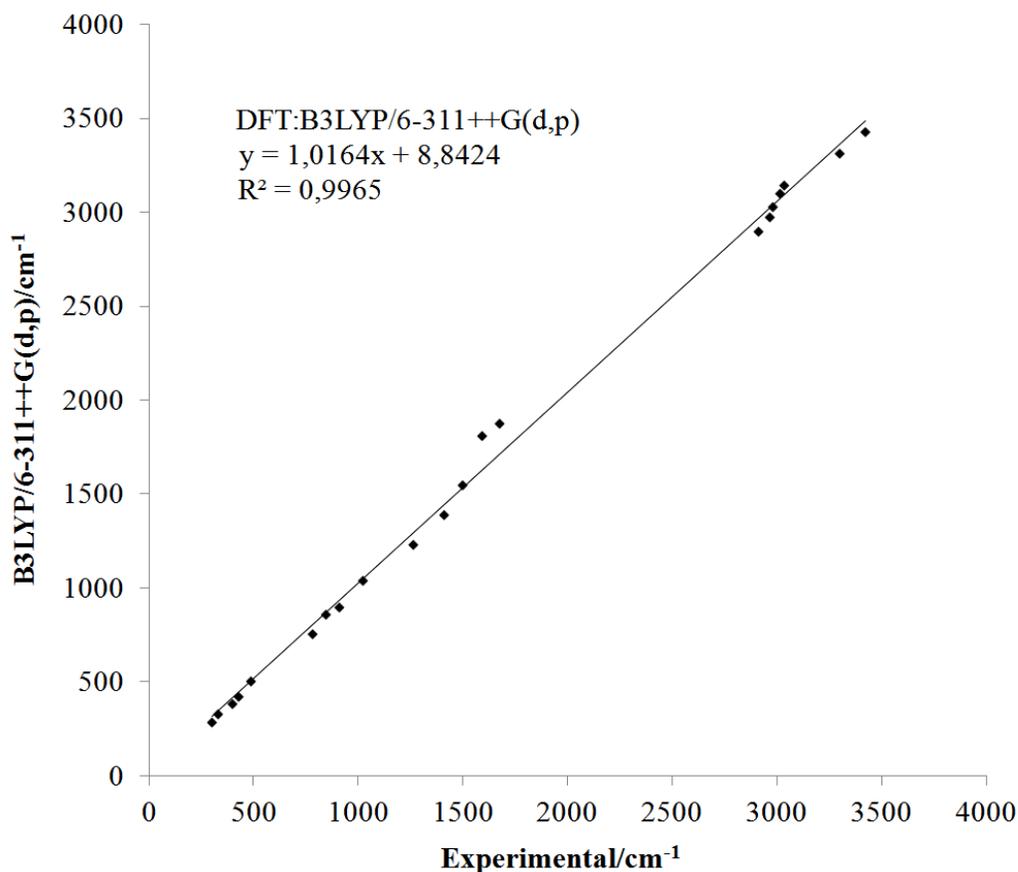


Figura 5.17 - Gráfico de correlação dos números de onda calculados *versus* experimentais do complexo $[Al(PCr)(H_2O)]$.

5.2.3 Distribuição de carga de Mulliken na conformação de equilíbrio

A Figura 5.18a mostra a distribuição estrutural e gráfica das cargas de Mulliken e a Figura 5.18b os valores calculados para as cargas. O momento dipolo da molécula é 16,7727 Debyes.

A distribuição de carga do composto mostra que todos os hidrogênios possuem carga de Mulliken positiva e todos os oxigênios, negativa. O átomo de fósforo exibe

carga positiva. O alumínio possui a maior carga de Mulliken quando comparado a outros átomos da molécula.

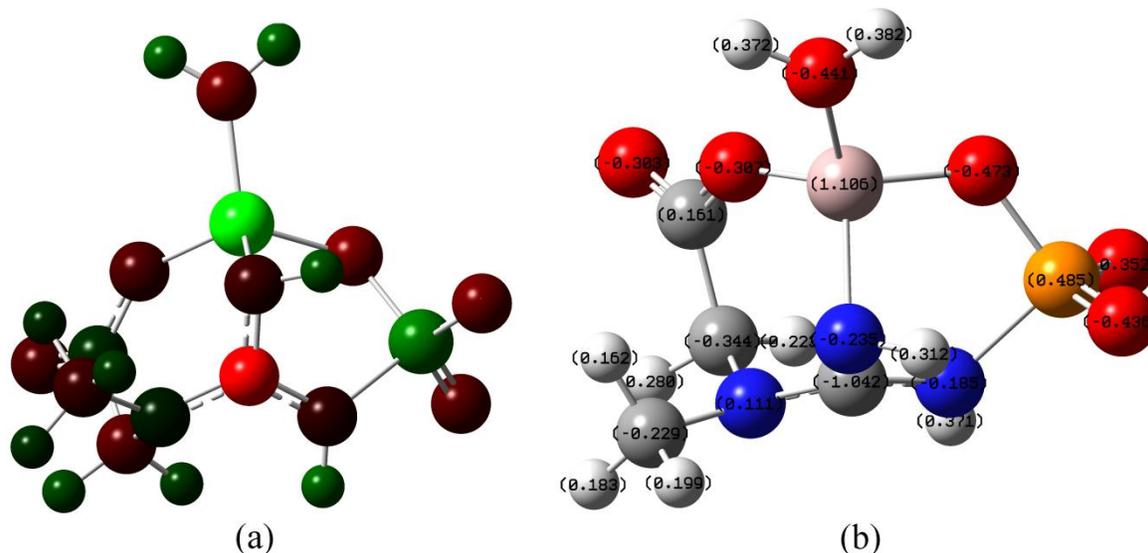


Figura 5.18 - Distribuição de cargas de Mulliken por cores (a) e valores de carga (b).

5.2.4 Linhas de contorno do potencial eletrostático

A Figura 5.19a ilustra linhas de contorno em um plano centrado no Al^{3+} . As Figuras 5.19b, 5.19c e 5.19d apresentam linhas de contorno em planos que dividem o complexo. A Figura 5.19b mostra linhas de contorno em um plano centrado nos átomos de nitrogênio. Já a Figura 5.19c no grupo fosfato e a Figura 5.19d no grupo carboxilato.

Os átomos de oxigênio do fosfato e de oxigênio não ligado do carboxilato são cercados por um campo eletrostático intenso. A variação de potencial ao redor dos átomos de oxigênio ligados do fosfato e do carboxilato é bem menos intensa que ao redor dos outros oxigênios desses grupos.

Na vizinhança do alumínio(III) o potencial é positivo, ocasionado por uma região deficiente em elétrons (Figuras 5.19a e 5.19b). O potencial também é positivo próximo aos nitrogênios (Figura 5.19b). A inversão de sinal do potencial próximo aos átomos de oxigênio do fosfato e do carboxilato sugere a concentração de cargas negativas nessas regiões (Figuras 5.19c e 5.19d).

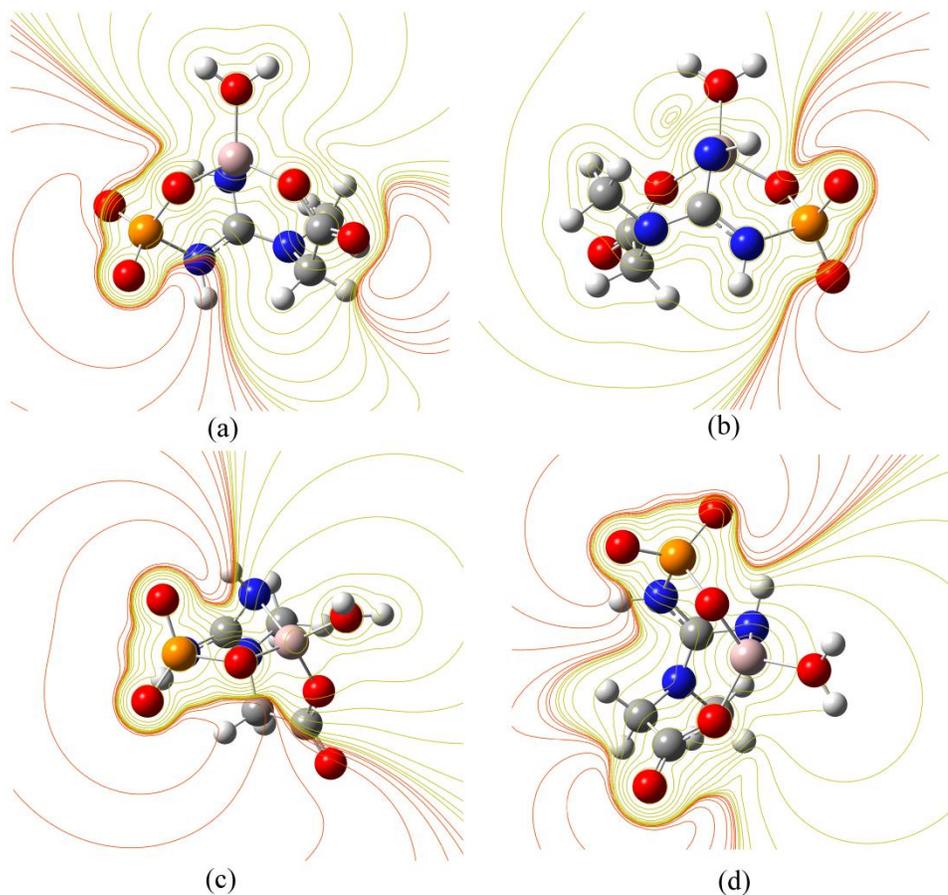


Figura 5.19 - Linhas de contorno do potencial eletrostático.

5.2.5 Mapa do potencial eletrostático molecular

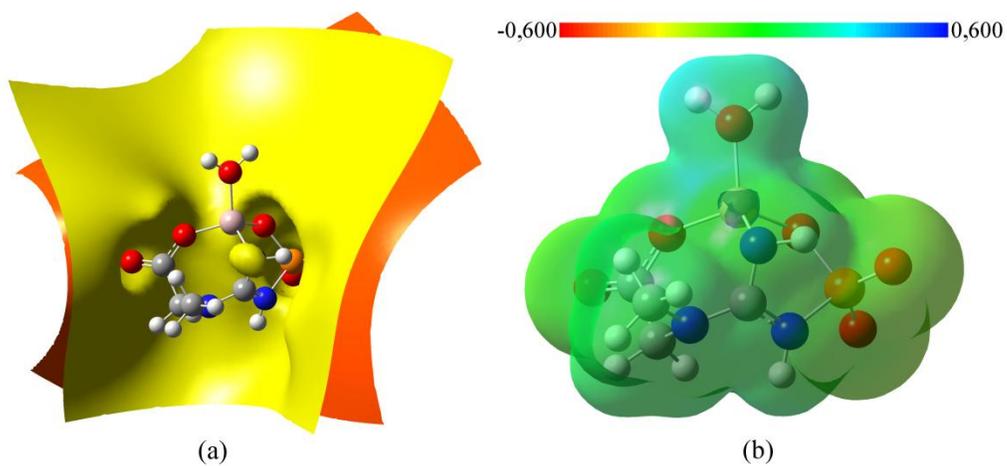


Figura 5.20 - Superfícies de contorno do potencial eletrostático (a) e densidade eletrônica total mapeada com o potencial eletrostático em uma iso superfície (b).

A Figura 5.20a destaca duas superfícies equipotenciais em que a laranja é negativa e a amarela é positiva, mas as diferenças de potencial não são grandes.

O mapa do potencial eletrostático molecular (Figura 5.20b) mostra muitas regiões com potencial próximo a zero (verde). A molécula tem também regiões com potencial eletrostático mais positivo (verde-azulado) sobre a água coordenada e com potencial mais negativo (verde-amarelado) sobre os oxigênios não ligados dos grupos fosfato e carboxilato. A carga total zero da molécula e a presença de regiões “neutras” no mapa do potencial sugere que a molécula será solúvel em lipídios (Hehre, 2003).