

## 7 Resultados e discussão: estudo de alguns complexos ternários

Nesta seção foram expostos os dados experimentais e teóricos concernentes a algumas espécies ternárias aniônicas. A modelagem molecular, a atribuição vibracional, as cargas de Mulliken na conformação de equilíbrio, as linhas de contorno do potencial eletrostático e a densidade eletrônica total mapeada com o potencial eletrostático em uma iso superfície foram investigados.

Os complexos aniônicos mistos foram discutidos na sequência:  $[\text{AlMetATP}(\text{H}_2\text{O})_3]^{1-}$ ,  $[\text{AlCisATP}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ ,  $[\text{AlMetPCr}(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$  e  $[\text{AlCisPCr}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ .

### 7.1 Complexo $[\text{AlMetATP}(\text{H}_2\text{O})_3]^{1-}$ (Complexo III)

A Figura 7.1 exibe a distribuição de espécies em função dos valores de pH nas condições da espectroscopia Raman ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) para o sistema Al:Met:ATP (proporção de 1:1:1). O  $\text{Al}^{3+}$ , em geral, se torna insolúvel na faixa de pH 2,5 a 5,5 (Perl, 1988). Contudo, nos sistemas ternários em estudo isso não ocorreu, provavelmente, devido à formação de complexos ternários estáveis e solúveis.

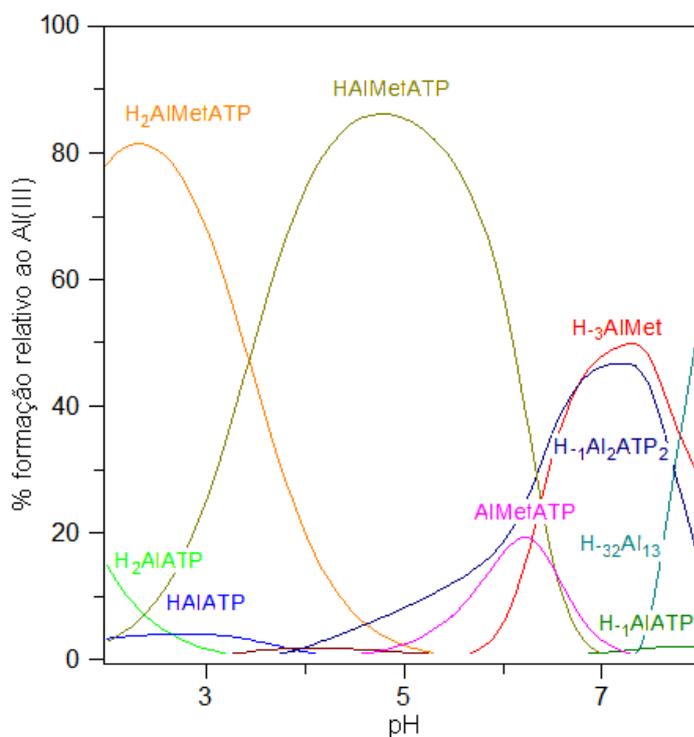


Figura 7.1 - Especiação do sistema Al:Met:ATP (concentração usada no Raman).

Os compostos de coordenação do sistema ternário predominam até o pH 6,3, sem a formação de espécies insolúveis.

Um dos fatores descritos na literatura (Greger, 1993, Berthon, 2002 e Schäfer e Jahreis, 2009) como promotores da absorção do alumínio(III) é a formação de complexos com compostos biológicos que propiciam o aumento da solubilidade do metal no intestino por meio da complexação, além de elevar o pH de precipitação do íon metálico.

Embora o pH fisiológico humano em condições normais seja aproximadamente sete, o sistema digestivo pode apresentar pHs muito ácidos no estômago e no duodeno proximal, onde o alumínio(III) é absorvido e depois distribuído, principalmente, nos ossos, no fígado, nos rins e no cérebro (Schäfer e Jahreis, 2006). O complexo  $[\text{AlMetATP}(\text{H}_2\text{O})_3]^{1-}$  (espécie AlMetATPH) predomina na faixa ácida de pH 3,4-6,3.

### 7.1.1 Modelagem molecular

A Figura 7.2 mostra a estrutura proposta por modelagem molecular para o complexo  $[\text{AlMetATP}(\text{H}_2\text{O})_3]^{1-}$ . A Tabela A.10 (nos anexos) expõe seus comprimentos de ligação em ângstrom e ângulos em graus. Os possíveis isômeros estruturais da espécie foram investigados. Os estudos consideraram a espécie de menor valor do mínimo total de energia molecular.

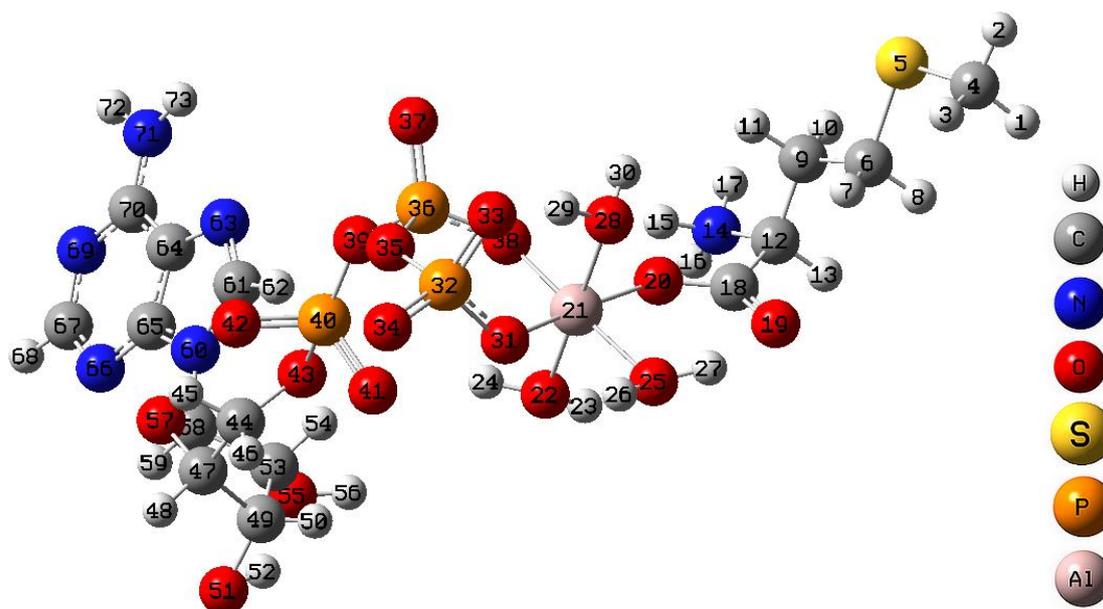


Figura 7.2 - Modelagem molecular do complexo  $[\text{AlMetATP}(\text{H}_2\text{O})_3]^{1-}$ .

No complexo adenosina<sup>5'</sup>-trifosfatotriaquametionina aluminato(III) (Barros, 2001), a esfera de coordenação do Al<sup>3+</sup> é preenchida pela Met, pelo ATP e por três águas coordenadas. A Met atua como ligante monodentado. O ATP, como bidentado, formando, assim, um anel quelato de seis membros com o ATP.

O alumínio liga-se ao oxigênio do carboxilato (1,923 Å), ao oxigênio do fosfato beta (1,872 Å), ao oxigênio do fosfato gama (1,837 Å) e aos oxigênios das águas coordenadas (1,931 Å, 1,977 Å e 1,986 Å). O menor comprimento de ligação foi notado entre o Al<sup>3+</sup> e o oxigênio do fosfato gama.

Os fragmentos planares que definem o octaedro são O(20)-O(25)-O(31)-O(38), O(22)-O(25)-O(28)-O(38) e O(20)-O(22)-O(31)-O(28). As somas dos ângulos nos planos foram, respectivamente, 352,07°, 353,79° e 351,28°. O complexo possui então geometria octaédrica distorcida.

### 7.1.2 Estudo espectral e atribuição vibracional

A Tabela A.11 (nos anexos) apresenta os números de onda dos espectros Raman experimental e teórico assim como as atribuições para cada modo normal. O complexo possui 213 modos normais ( $3n - 6$ ) divididos em 78 estiramentos, 119 deformações e 46 torsões.

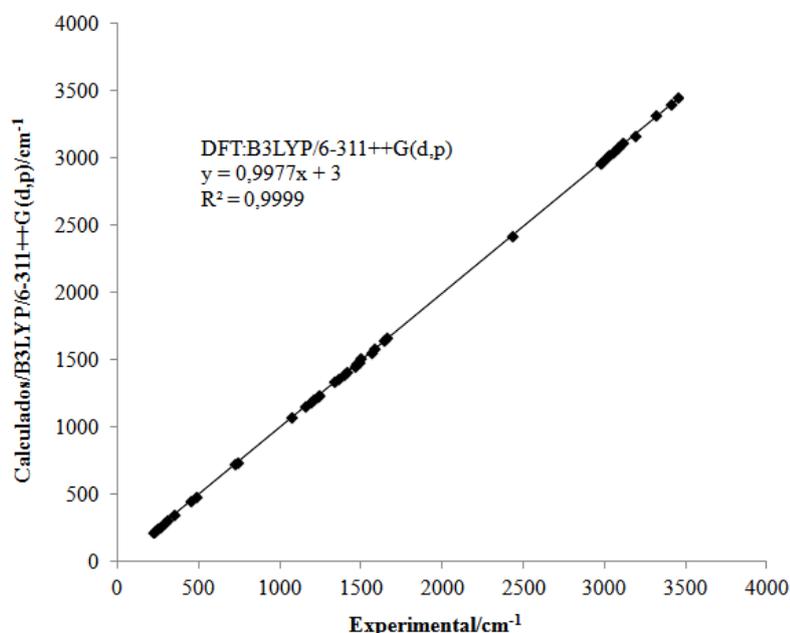


Figura 7.3 - Gráfico de correlação dos números de onda calculados *versus* experimentais.

O gráfico de correlação (Figura 7.3) mostra boa concordância entre os espectros experimental e teórico (relação linear entre os números de onda e  $R^2 = 0,9999$ ). Ele foi descrito pela equação:

$$\nu_{\text{calc}} = (0,9977 \pm 0,0009) \nu_{\text{exp}} + (3 \pm 2)$$

A correlação mostrou um desvio uniforme após o escalonamento dos números de onda teóricos.

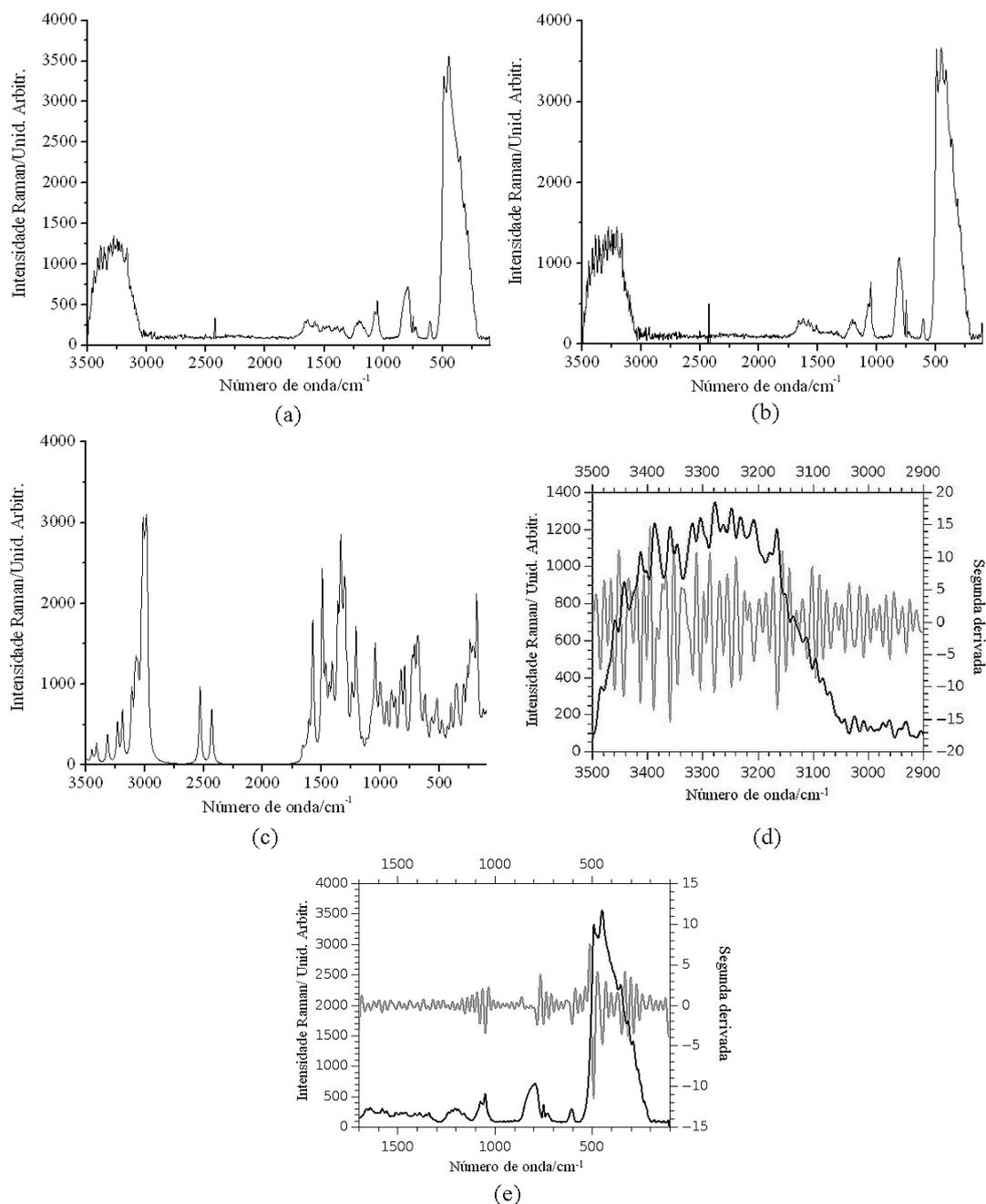


Figura 7.4 - Espectro Raman  $[\text{AlMetATP}(\text{H}_2\text{O})_3]^{1-}$  em solução em pH 4,9 (a), espectro experimental com deconvolução (b), espectro calculado no solvente água (c) e espectro experimental (em preto) e sua segunda derivada (em cinza) (d e e).

A Figura 7.4a expõe o espectro Raman do complexo  $[\text{AlMetATP}(\text{H}_2\text{O})_3]^{1-}$  em solução aquosa ( $\text{pH} = 4,9$ ). A Figura 7.4b, o espectro experimental deconvoluído. A Figura 7.4c, o espectro Raman calculado no solvente água. As Figuras 7.4d e 7.4e ilustram regiões do espectro experimental (em preto) e da sua segunda derivada (em cinza).

O ajuste não linear por mínimos quadrados foi empregado abaixo da região espectral experimental de  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . Os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) obtidos foram listados na Tabela A.12, nos anexos. A Figura 7.5 revela as bandas encontradas por meio do ajuste não linear em algumas regiões do espectro.

As subtrações manuais dos espectros da água e da solução de nitrato de alumínio foram feitas. Os números de onda atribuídos à água ou ao nitrato ( $\text{cm}^{-1}$ ) nos espectros do complexo estão na Tabela A.13.

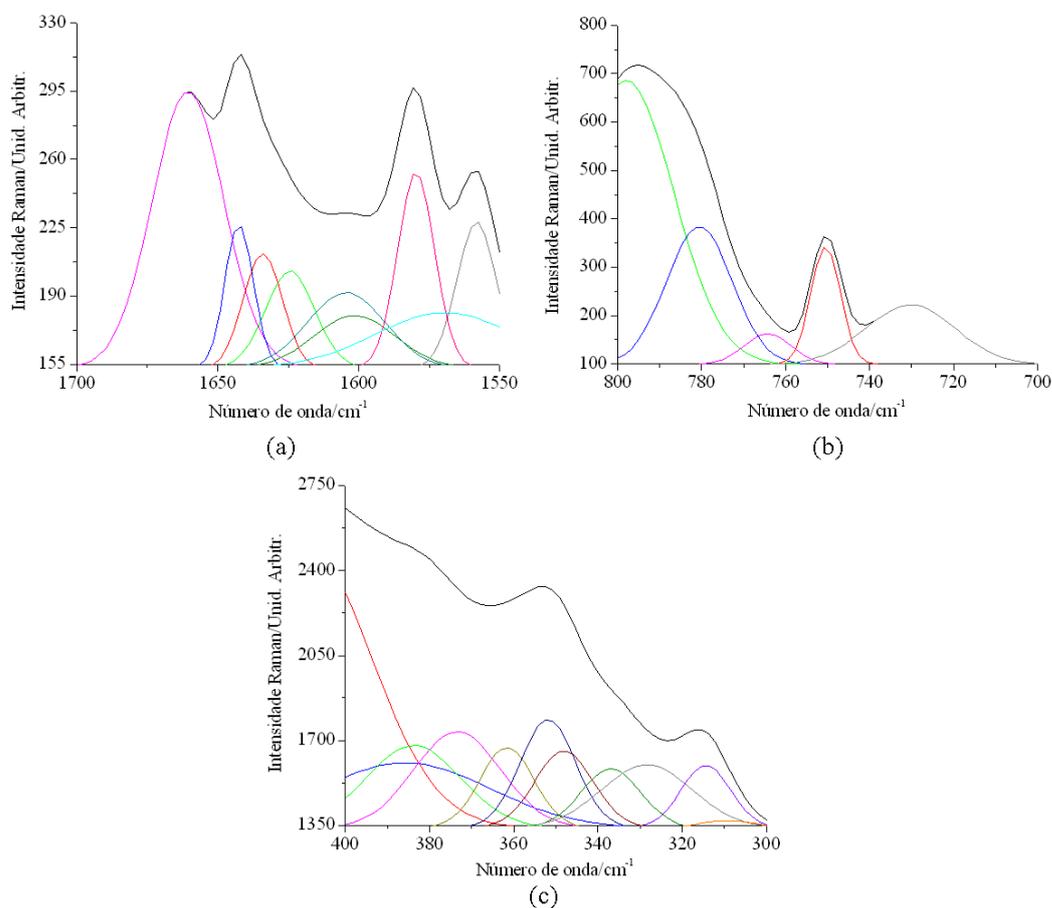


Figura 7.5 - Ajuste não linear por mínimos-quadrados do espectro Raman  $[\text{AlMetATP}(\text{H}_2\text{O})_3]^{1-}$  na região de  $1700\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$  (a), na região de  $800\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$  (b) e na região de  $400\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$  (c).

**Modos vibracionais  $\nu(\text{OH})$ .** Esse composto de coordenação possui em sua estrutura 3 águas e 2 hidroxilas, logo espera-se encontrar 8 estiramentos O-H ( $\Gamma = 8 \text{ A}$ ).

Os  $\nu(\text{OH})(\text{ribose})$ , 3777 e 3679  $\text{cm}^{-1}$  (espectro calculado), localizam-se na faixa característica dos estiramentos O-H (3800-3000  $\text{cm}^{-1}$ ) (Nakamoto, 1997a e 1997b).

Os  $\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$  estão em 3787, 3781, 3778, 3232, 2530 e 2430  $\text{cm}^{-1}$  (bandas oriundas do espectro calculado). Fora da região esperada encontram-se as bandas 2530 e 2430  $\text{cm}^{-1}$ . Isso acontece pela proximidade entre os hidrogênios das águas coordenadas (H24 e H29) a um dos oxigênios dos fosfatos terminais (O41 e O33, respectivamente). Lin-Vien *et al.* (1991) sugerem deslocamento de bandas OH para números de onda mais baixos se há formação de ligação de hidrogênio intramolecular. Caso isso aconteça no quelato, não parece gerar estabilização extra na molécula, como corroborado pelo  $\Delta \log K$ .

**Modos vibracionais  $\nu(\text{NH})$ .** Os 5 estiramentos N-H ( $\Gamma = 5 \text{ A}$ ) no complexo aniônico advém de um grupo  $-\text{NH}_2$  da adenina e de um  $-\text{NH}_3^+$  da Met.

As duas bandas de  $\nu(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{adenina})$  estão acima de 3200  $\text{cm}^{-1}$  (Bellamy, 1968; Smith, 1979 e Lin-Vien *et al.*, 1991), em 3653 e 3532  $\text{cm}^{-1}$  (calculado).

Os números de onda referentes aos estiramentos assimétrico, simétrico e combinado do grupo  $-\text{NH}_3^+$  (Koji e Solomon, 1977) da Met são 3458, 3402, 3318  $\text{cm}^{-1}$  (experimental)/3448, 3410, 3316  $\text{cm}^{-1}$  (calculado). O fato de o grupo amino estar protonado inviabiliza a participação do nitrogênio na esfera de coordenação do  $\text{Al}^{3+}$ .

**Modos vibracionais  $\nu(\text{CH})$ .** Existem 16 bandas de estiramentos CH no complexo, entre 3189 e 2928  $\text{cm}^{-1}$ , próximas a 3000  $\text{cm}^{-1}$  (Nakamoto, 1997a e 1997b).

**Modos vibracionais  $\delta(\text{NH})$ ,  $\delta(\text{HNH})$ ,  $\delta(\text{CH})$ ,  $\delta(\text{HCH})$  e  $\delta(\text{HOH})$ .** No complexo há sete grupos  $-\text{CH}$ , três  $-\text{CH}_2$ , um  $-\text{CH}_3$ , um  $-\text{NH}_2$  e um  $-\text{NH}_3$ .

As deformações  $-\text{CH}$  localizam-se na região 1433-400  $\text{cm}^{-1}$ . O ajuste não linear revelou as bandas 1471, 1483 e 1455  $\text{cm}^{-1}$ . A primeira relativa ao modo

tesoura do  $-\text{CH}_2$  do ATP e as demais, dos  $-\text{CH}_2$  da Met. Tal modo é citado próximo a  $1465\text{ cm}^{-1}$  (Lin-Vien *et al.*, 1991). Na faixa  $1401\text{-}736\text{ cm}^{-1}$  estão os demais modos, inclusos na região  $1422\text{-}719\text{ cm}^{-1}$  recomendada para os modos twist, wagg e rotação do grupo  $-\text{CH}_2$  (Lin-Vien *et al.*, 1991).

A deformação assimétrica do grupo  $-\text{CH}_3$  deve ocorrer entre  $1470\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$  (Lin-Vien *et al.*, 1991). Inclusive, tal modo no espectro Raman da Met em solução já foi citado em  $1440$  ou em  $1447\text{ cm}^{-1}$  (Zhu *et al.*, 2011). No quelato, a deformação assimétrica está em  $1440$  (experimental)/ $1447\text{ cm}^{-1}$  (calculado).

Quando o grupo  $-\text{CH}_3$  não se liga a um átomo de carbono, os números de onda da deformação simétrica variam entre  $1475$  e  $1165\text{ cm}^{-1}$ . Há correlação linear entre esses números de onda e a negatividade da densidade eletrônica que atua sobre o carbono do  $-\text{CH}_3$  (Lin-Vien *et al.*, 1991). Com o enxofre ligado ao grupo  $-\text{CH}_3$ , Koji e Solomon (1977) assinalaram a deformação simétrica em  $1325\text{ cm}^{-1}$ , já Lin-Vien *et al.* (1991) em  $1310\text{ cm}^{-1}$ . No composto, ela está em  $1332\text{ cm}^{-1}$  (calculado).

A rotação do grupo  $-\text{CH}_3$  ligado ao enxofre, notada geralmente entre  $1030$  e  $960\text{ cm}^{-1}$  (Colthup *et al.*, 1964 e Nakamoto, 1997a), está em  $976\text{ cm}^{-1}$  (ajuste não linear).

No espectro experimental, o modo tesoura do grupo  $-\text{NH}_2$  aparece em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , dentro da faixa  $1638\text{-}1575\text{ cm}^{-1}$  indicada por Lin-Vien *et al.* (1991). As deformações twist, wagg e rotação estão entre  $985$  e  $183\text{ cm}^{-1}$ .

A protonação do grupo amina, que inviabiliza a participação do nitrogênio na esfera de coordenação, pode também ser confirmada por modos de deformação. De acordo com a literatura (Colthup *et al.*, 1964, Smith, 1979 e Lin-Vien *et al.*, 1991), modos de deformação do grupo  $-\text{NH}_3^+$  são responsáveis por duas bandas fortes, uma em  $1625\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$  e outra em  $1550\text{-}1505\text{ cm}^{-1}$ . No quelato, há uma banda em  $1601\text{ cm}^{-1}$  (ajuste não linear) e outra em  $1510\text{ cm}^{-1}$  (experimental).

As deformações das águas coordenadas (tesoura, twist, wagg e rotação) se encontram na faixa  $1634\text{-}636\text{ cm}^{-1}$ .

**Modo vibracional  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .** Na maioria dos compostos, bandas de estiramento do grupo carbonil aparecem em  $1900\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  (Bellamy, 1954; Colthup *et al.*, 1964

e Dollish *et al.*, 1974). No composto de coordenação em estudo, o estiramento C=O localiza-se em  $1664\text{ cm}^{-1}$  (experimental)/ $1658\text{ cm}^{-1}$  (calculado).

**Modos vibracionais  $\nu(\text{CO})$ ,  $\delta(\text{CO})$ ,  $\nu(\text{CN})$ ,  $\delta(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{CC})$  e  $\delta(\text{CC})$ .** Tais modos podem ser visualizados na Tabela A.11 nos anexos.

**Modos vibracionais  $\nu(\text{CS})$ .** A localização do  $\nu(\text{CS})$  está na faixa  $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  (Koji e Solomon, 1977). No quelato, os  $\nu(\text{CS})$  são encontrados em  $736\text{ cm}^{-1}$  (segunda derivada) e  $692\text{ cm}^{-1}$  (ajuste não linear).

**Modos vibracionais  $\nu(\text{PO})$  e  $\delta(\text{PO})$ .** Estiramentos do grupo fosfato localizam-se na região  $1300\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  (Koji e Solomon, 1977). Já deformações, em  $600\text{-}250\text{ cm}^{-1}$  (Bellamy, 1968). Os estiramentos das ligações entre os fosfatos (alfa, beta e gama) e os oxigênios estão na faixa  $1215\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ . As deformações são notadas em um modo normal definido por diferentes coordenadas internas no número de onda  $479\text{ cm}^{-1}$  (experimental).

**Modo vibracional  $\nu(\text{P-O-C})$ .** O  $\nu(\text{P-O-C})$  é visto em  $1038\text{ cm}^{-1}$  (ajuste não linear), dentro da faixa  $1050\text{-}970\text{ cm}^{-1}$  indicada para o grupo (Colthup *et al.*, 1964 e Koji e Solomon, 1977). O modo  $\nu(\text{P-O-C})$  estaria fora da região sugerida se o oxigênio do fosfato alfa atuasse como átomo doador na esfera de coordenação.

**Modos vibracionais  $\nu(\text{P-O-P})$  e  $\delta(\text{P-O-P})$ .** Conforme Lin-Vien *et al.* (1991), o estiramento do grupo P-O-P é visto na faixa  $1025\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ . Colthup *et al.* (1964), o assinala entre  $1000$  e  $870\text{ cm}^{-1}$ . No complexo, a banda  $953$  (ajuste não linear)/ $952\text{ cm}^{-1}$  (calculado) é atribuída a um modo normal com diferentes coordenadas internas de vibrações dos fosfatos terminais,  $\nu(\text{P}_\gamma\text{-O-P}_\beta) + \nu(\text{P}_\beta\text{-O-P}_\alpha)$ .

O ajuste não linear do espectro experimental mostrou a  $\delta(\text{P}_\beta\text{-O-P}_\alpha)$  em  $688\text{ cm}^{-1}$  e a  $\delta(\text{P}_\gamma\text{-O-P}_\beta)$  em  $656\text{ cm}^{-1}$ , ambas próximas a  $700\text{ cm}^{-1}$ , região de deformação do grupo P-O-P segundo Colthup *et al.* (1964).

**Modos vibracionais da esfera de coordenação.** As geometrias distorcidas de alguns modos normais do complexo misto são ilustradas na Figura 7.6, obtida pelo programa Chemcraft (Zhurko e Zhurko, 2013).

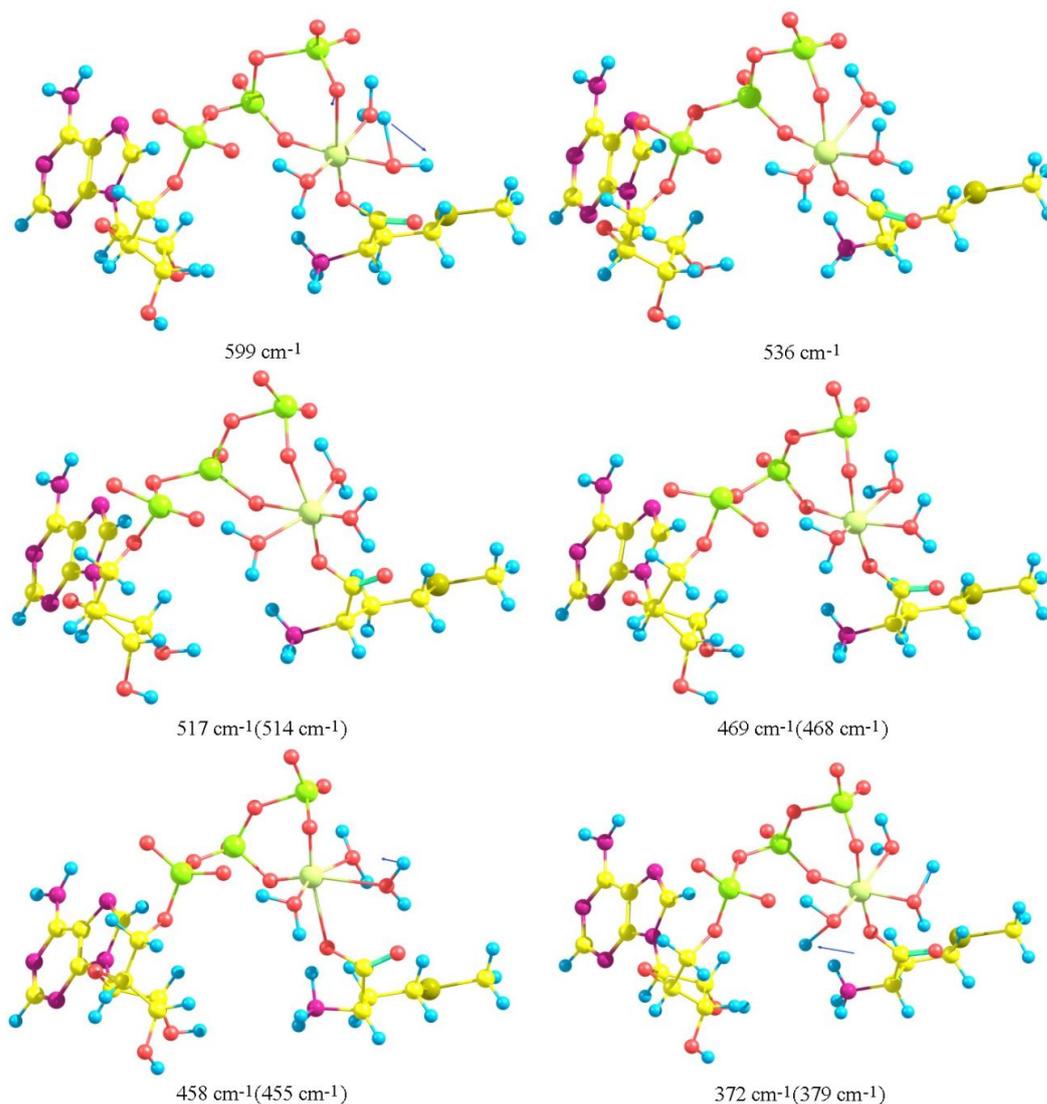


Figura 7.6 - Geometrias distorcidas do  $[AlMetATP(H_2O)_3]^{1-}$ .

No adenosina 5'-trifosfatotriaquametionina aluminato(III), o ATP age como ligante bidentado enquanto o comportamento monodentado é adotado pela Met. Os átomos doadores são um oxigênio do fosfato gama e um do fosfato beta no ATP e um oxigênio do grupo carboxilato na Met. Três águas preenchem a esfera de coordenação do metal.

Os modos vibracionais do esqueleto estrutural são observados no espectro calculado entre 599 e 305  $cm^{-1}$ . As atribuições vibracionais dos modos metal-ligantes possuem forte grau de acoplamento entre as diferentes coordenadas internas em cada modo vibracional. O modo de coordenação proposto é ratificado pelos números de onda e atribuições. As bandas dos modos metal-ligantes encontradas no espectro do complexo não existem nos espectros dos ligantes.

Os números de onda do espectro calculado que descrevem modos normais relativos às ligações da esfera de coordenação são: 599, 562, 556, 536, 530, 517, 484, 469, 458, 409, 372, 355, 348, 339 e 305  $\text{cm}^{-1}$ .

Modos de deformação da ligação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o átomo de oxigênio do fosfato beta do ATP são notados por meio do ajuste não linear do espectro experimental em 529, 514 e 348  $\text{cm}^{-1}$  da  $\delta(\text{H}_2\text{O}-\text{Al}-\text{OP}_\beta)$  e em 468 e 309  $\text{cm}^{-1}$  da  $\delta(\text{Al}-\text{OP}_\beta)$ . Atribuições da ligação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o oxigênio do fosfato gama foram reveladas pelo ajuste não linear em 529 e 337  $\text{cm}^{-1}$  da  $\delta(\text{CO}-\text{Al}-\text{OP}_\gamma)$ , em 514  $\text{cm}^{-1}$  do  $\nu(\text{CO}-\text{Al}-\text{OP}_\gamma)$  e em 468 e 309  $\text{cm}^{-1}$  da  $\delta(\text{Al}-\text{OP}_\gamma)$ .

Algumas atribuições relativas à ligação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o oxigênio da Met são:  $\delta(\text{CO}-\text{Al}-\text{OP}_\gamma)$  em 529  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO}-\text{Al}-\text{OP}_\gamma)$  em 514  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu(\text{Al}-\text{OC})$  em 455  $\text{cm}^{-1}$  (números de onda obtidos do ajuste não linear).

Ligações entre o  $\text{Al}^{3+}$  e as águas coordenadas foram atribuídas aos osciladores duplos  $\nu(\text{H}_2\text{O}-\text{Al}-\text{OH}_2)$  em 529  $\text{cm}^{-1}$  (ajuste não linear) e  $\delta(\text{H}_2\text{O}-\text{Al}-\text{OH}_2)$  em 337  $\text{cm}^{-1}$  (ajuste não linear) e também aos osciladores simples  $\nu(\text{Al}-\text{OH}_2)$  em 409 (espectro deconvoluído) e 379  $\text{cm}^{-1}$  (segunda derivada) e  $\delta(\text{Al}-\text{OH}_2)$  em 361 e 309  $\text{cm}^{-1}$  (ajuste não linear).

**Modos vibracionais de torção.** Os modos de torção são notados na faixa espectral 293-2  $\text{cm}^{-1}$  do espectro calculado do complexo.

### 7.1.3 Distribuição de carga de Mulliken na conformação de equilíbrio

Na Figura 7.7a observa-se os valores calculados para as cargas de Mulliken. Na Figura 7.7b, a distribuição das cargas por cores. O momento dipolo da molécula é 48,7950 Debyes.

No complexo, todos os hidrogênios têm carga de Mulliken positiva e todos os oxigênios, negativa. O enxofre também exhibe carga negativa (-0,114). Entre os oxigênios, os que participam da esfera de coordenação do  $\text{Al}^{3+}$  possuem cargas de Mulliken mais negativas. O átomo de alumínio mostra a maior carga de Mulliken se comparado a outros átomos (3,731).

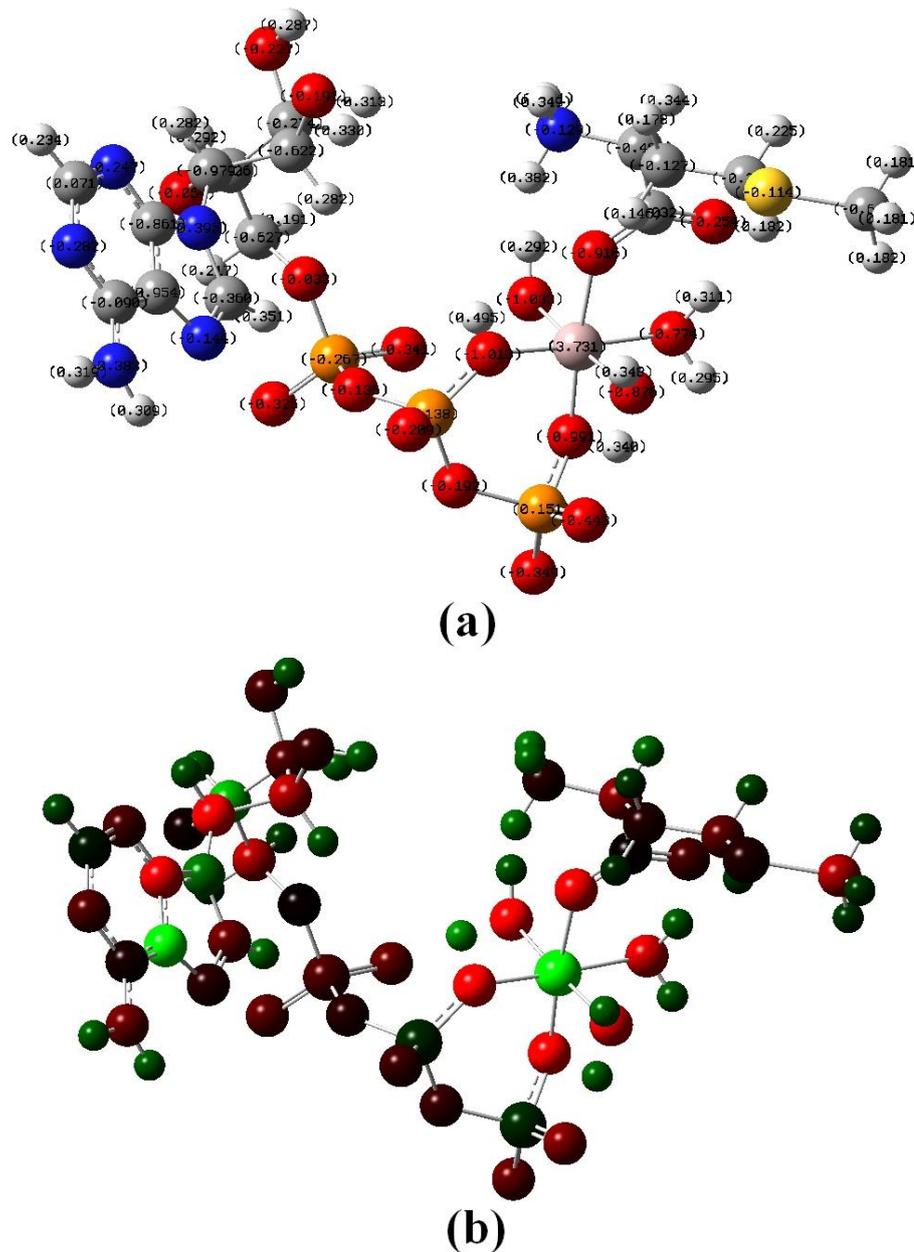


Figura 7.7 - Distribuição de cargas de Mulliken por valores de carga (a) e por cores (b).

#### 7.1.4 Linhas de contorno do potencial eletrostático

As Figuras 7.8a e 7.8b exibem linhas de contorno na vizinhança ao redor do  $\text{Al}^{3+}$ . A Figura 7.8c, linhas em outro plano que atravessa o complexo.

No complexo há regiões de potencial positivo e negativo. Ao redor do  $\text{Al}^{3+}$  o potencial é positivo (Figura 7.8b). Contudo, dentro do anel quelato há inversão do sinal do potencial eletrostático. Variações de potencial abruptas são observadas próximo aos átomos de oxigênio dos fosfatos terminais quando comparadas a outras partes do complexo, o que indica uma região cercada por campos eletrostáticos intensos (Figura 7.8b).

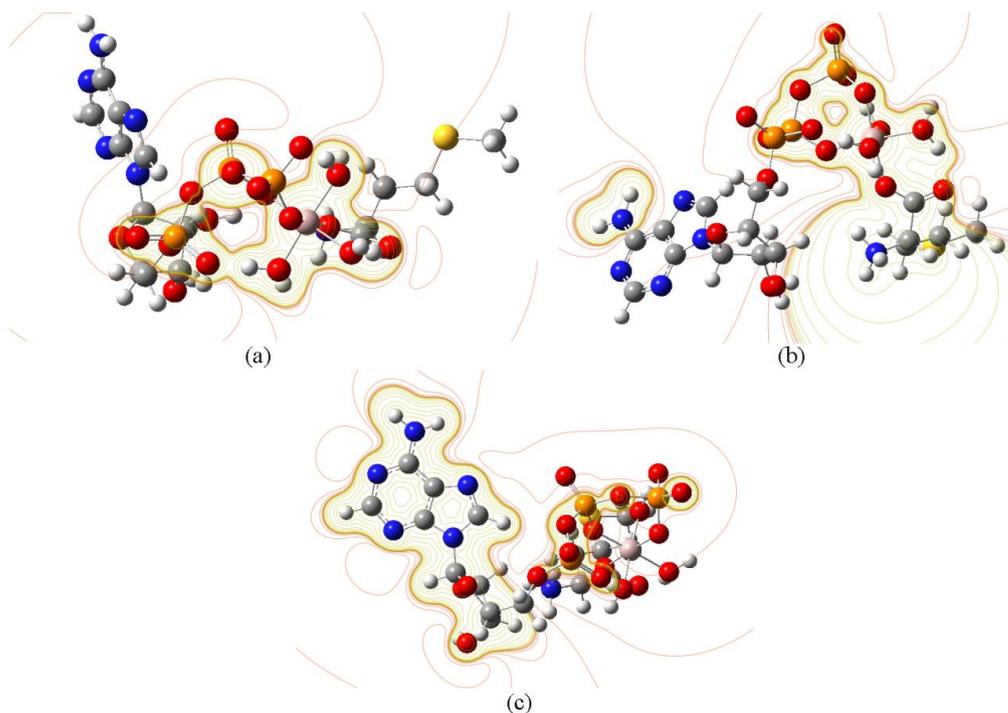


Figura 7.8 - Linhas de contorno do potencial eletrostático em diferentes planos.

### 7.1.5 Mapa do potencial eletrostático molecular

O mapa do potencial eletrostático molecular (Figura 7.9) exibe regiões de potencial negativo (amarelo-alaranjado), potencial positivo (ciano) e potencial próximo à zero (verde e esverdeado).

Um pedaço da Met e da adenina e a ribose são regiões de potencial próximo à zero. O grupo amino protonado da Met tem potencial positivo. O restante do complexo possui potencial negativo.

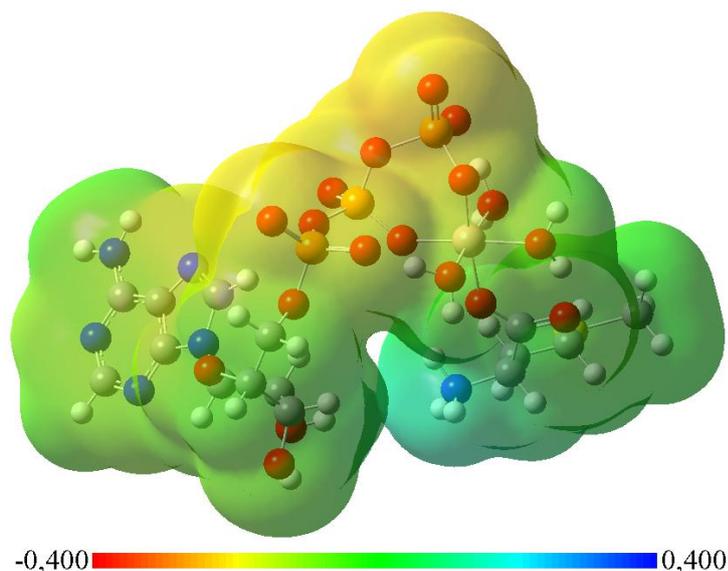


Figura 7.9 - Densidade eletrônica total mapeada com o potencial eletrostático em uma iso superfície.

## 7.2 Complexo $[\text{AlCisATP}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (Complexo IV)

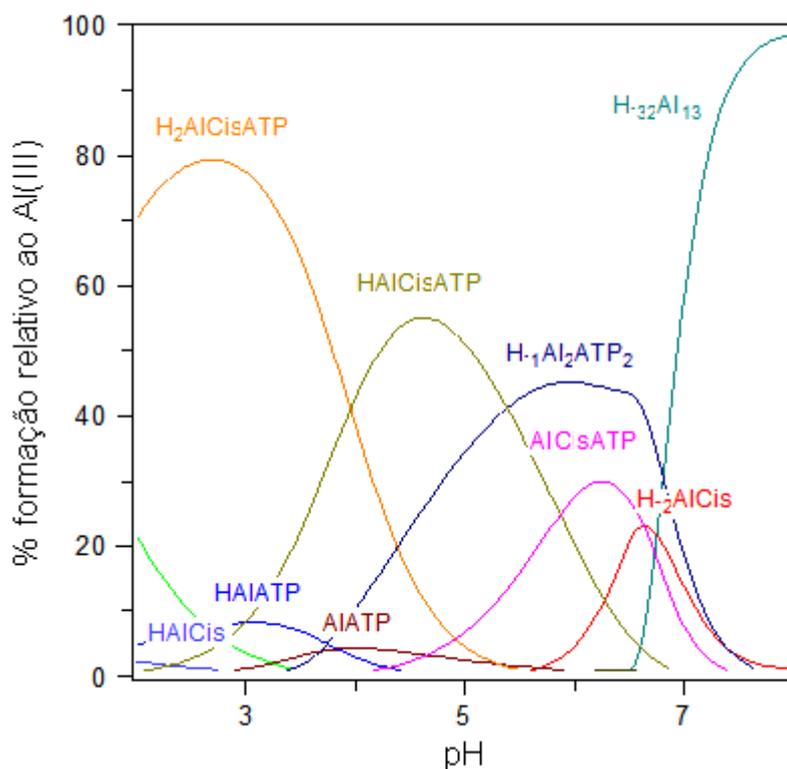


Figura 7.10 - Especiação do sistema Al:Cis:ATP (concentração usada no Raman).

A Figura 7.10 mostra a distribuição de espécies em função dos valores de pH nas condições da espectroscopia Raman para o sistema Al:Cis:ATP (proporção de 1:1:1). No sistema Al:Cis:ATP, até o pH 5,5 predominam os compostos de coordenação do sistema ternário, sem a formação de espécies insolúveis.

O complexo misto  $[\text{AlCisATP}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  (espécie AlCisATPH) predomina na faixa ácida de pH 3,8-5,5.

### 7.2.1 Modelagem molecular

A Figura 7.11 exhibe a estrutura proposta por modelagem molecular para o complexo  $[\text{AlCisATP}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ . A Tabela A.14 expõe os comprimentos de ligação e ângulos. Os possíveis isômeros estruturais da espécie foram investigados.

Os estudos consideraram a espécie de menor valor do mínimo total de energia molecular.

No complexo adenosina<sup>5'</sup>-trifosfatodiaquacisteína aluminato(III) (Barros, 2001), o alumínio assume número de coordenação seis (arranjo octaédrico). A esfera de coordenação é preenchida pela Cis, pelo ATP e por duas águas

coordenadas em posição *trans*. A Cis e o ATP comportam-se como ligantes bidentados. São formados dois anéis quelatos, um de cinco e outro de seis membros.

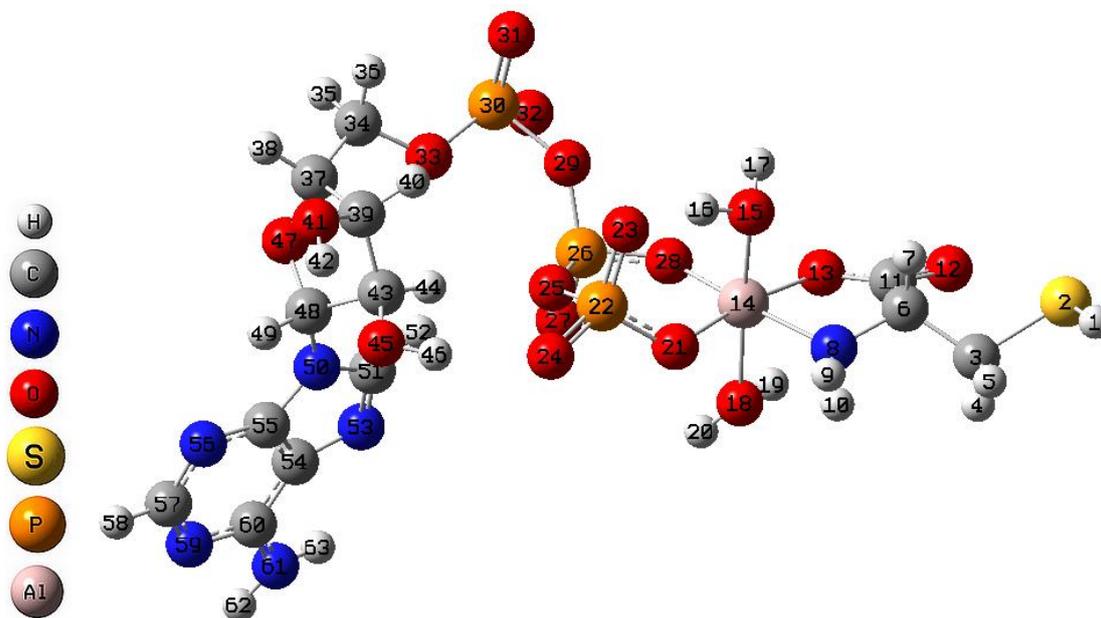


Figura 7.11 - Modelagem molecular do complexo  $[AlCisATP(H_2O)_2]^{2-}$ .

O alumínio liga-se ao átomo de oxigênio do carboxilato (1,870 Å), ao nitrogênio do grupo amino (2,063 Å), ao oxigênio do fosfato *beta* (1,860 Å), ao oxigênio do fosfato *gamma* (1,850 Å) e aos oxigênios das águas coordenadas (1,972 Å e 2,027 Å). Os comprimentos de ligação dos átomos de oxigênio do carboxilato e dos fosfatos são semelhantes. O maior comprimento de ligação é observado entre o  $Al^{3+}$  e o nitrogênio do grupo amino.

O complexo possui geometria octaédrica. Essa é definida pelos fragmentos planares O(13)-N(8)-O(21)-O(28), O(15)-N(8)-O(18)-O(28) e O(13)-O(15)-O(21)-O(18). As somas dos ângulos nos planos são, respectivamente, 345,26°, 348,34° e 345,24°, o que indica uma distorção na geometria.

## 7.2.2 Estudo espectral e atribuição vibracional

A Tabela A.15 (nos anexos) mostra os números de onda dos espectros Raman experimental e teórico bem como as atribuições para cada modo normal. O adenosina 5'-trifosfatodiaquacisteína aluminato(III) possui 183 modos normais ( $3n - 6$ ) divididos em 66 estiramentos, 105 deformações e 36 torsões.

O gráfico de correlação (Figura 7.12), que descreve a harmonia entre os números de onda calculados e experimentais, mostra boa concordância entre os espectros experimental e teórico (relação linear entre os números de onda e raiz do desvio quadrático próxima a 1,  $R^2 = 0,9998$ ). Ele foi determinado pela equação:  $\nu_{\text{calc}} = (1,003 \pm 0,003) \nu_{\text{exp}} + (-4 \pm 6)$

A correlação mostrou um desvio uniforme após o escalonamento dos números de onda teóricos. A diferença entre o espectro experimental e o teórico provavelmente ocorre pelo ambiente e devido ao fato do cálculo DFT negligenciar os efeitos anarmônicos (Dabbagh *et al.*, 2008 e Govindarajan *et al.*, 2012).

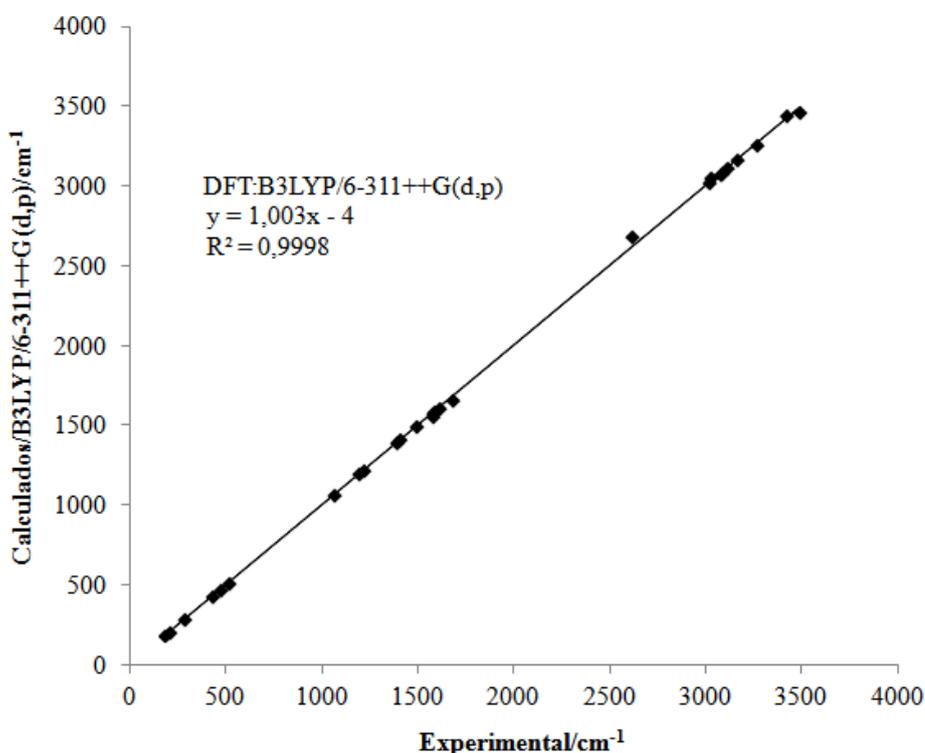


Figura 7.12 - Gráfico de correlação dos números de onda calculados *versus* experimentais.

A Figura 7.13a ilustra o espectro Raman do complexo  $[\text{AlCisATP}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  em solução aquosa (pH = 4,5). A Figura 7.13b exibe o espectro experimental deconvoluído. A Figura 7.13c, o espectro Raman calculado no solvente água. As Figuras 7.13d e 7.13e mostram regiões do espectro experimental (em preto) e da sua segunda derivada (em cinza).

Os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) do ajuste não linear por mínimos-quadrados do espectro experimental foram listados na Tabela A.16. A

Figura 7.14 revela as bandas encontradas por meio do ajuste não linear em algumas regiões do espectro.

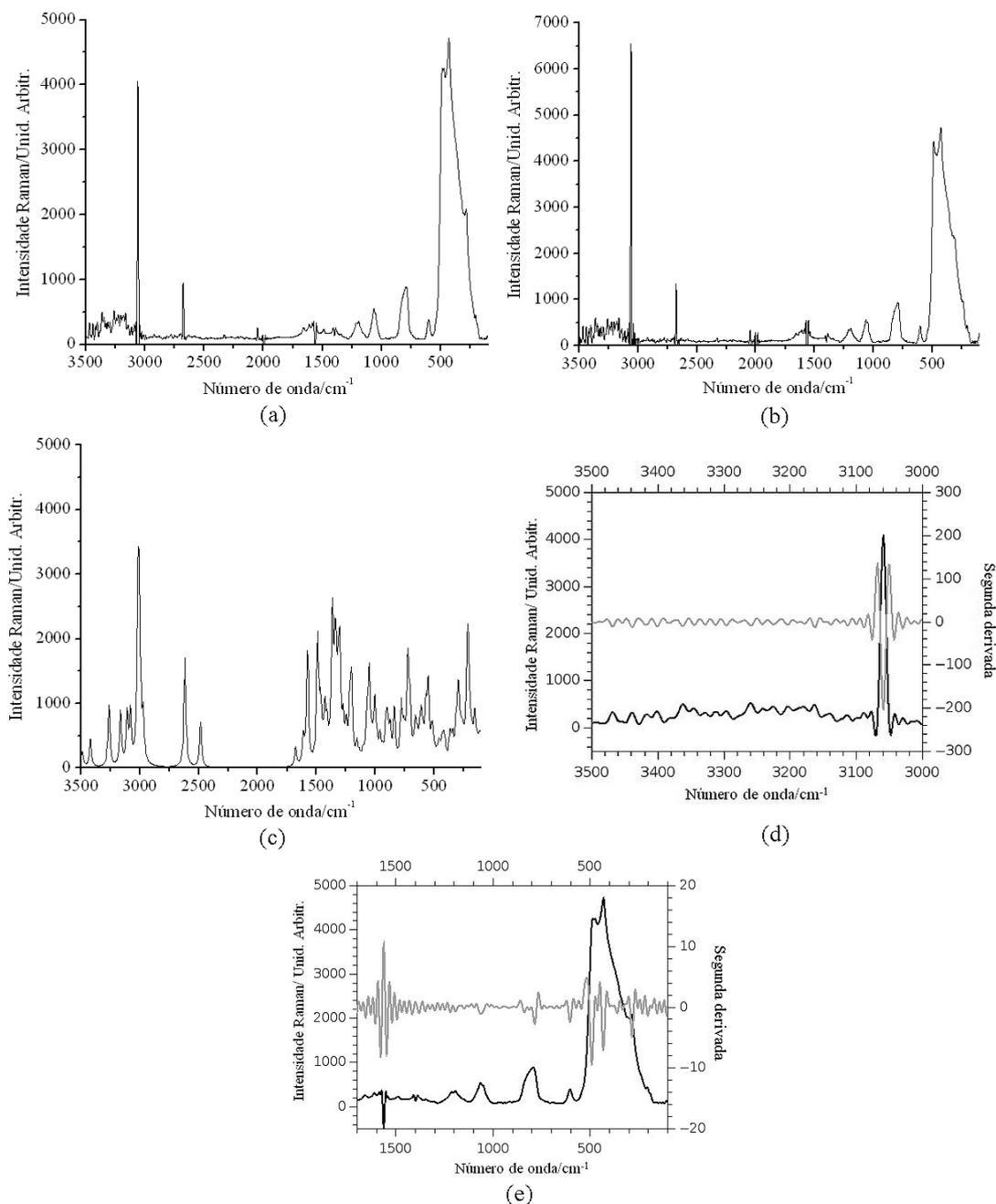


Figura 7.13 - Espectro Raman  $[\text{AlCisATP}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  em solução em pH 4,5 (a), espectro experimental com deconvolução (b), espectro calculado no solvente água (c) e espectro experimental (em preto) e sua segunda derivada (em cinza) (d e e).

Os números de onda atribuídos à água ou ao nitrato ( $\text{cm}^{-1}$ ) nos espectros do complexo são encontrados na Tabela A.17.

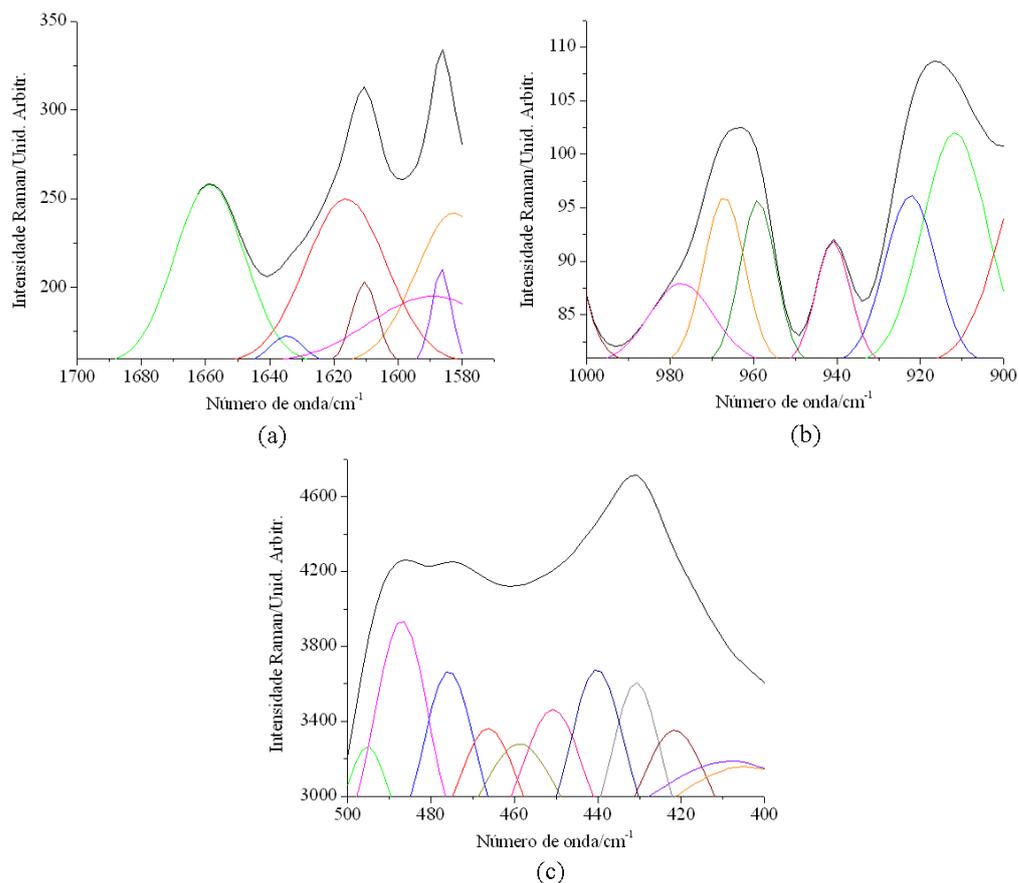


Figura 7.14 - Ajuste não linear por mínimos-quadrados do espectro Raman  $[\text{AlCisATP}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  na região de  $1700\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$  (a), na região de  $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  (b) e na região de  $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  (c).

**Modos vibracionais  $\nu(\text{OH})$ .** Segundo Nakamoto (1997a e 1997b), a faixa característica dos estiramentos O-H é  $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ .

No quelato em estudo, os  $\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$  estão em 3791, 3773, 3709 e  $2484\text{ cm}^{-1}$  (bandas oriundas do espectro calculado). A banda em  $2484\text{ cm}^{-1}$  encontra-se fora da região esperada, provavelmente, porque um dos hidrogênios dessa água (H16) está muito próximo a um dos oxigênios do fosfato gama (O23). De acordo com Lin-Vien *et al.* (1991), em amostras líquidas ou sólidas o deslocamento de bandas OH para faixa  $3200\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  ocorre quando há a formação de ligação de hidrogênio intramolecular. Embora talvez haja uma ligação de hidrogênio intramolecular no complexo, ela não parece gerar qualquer efeito de estabilização extra, como foi evidenciado pelo  $\Delta \log K$ .

Já os  $\nu(\text{OH})(\text{ribose})$ ,  $3661$  e  $3263\text{ cm}^{-1}$  (espectro calculado), localizam-se na região esperada.

**Modos vibracionais  $\nu(\text{NH})$ .** Grupos  $-\text{NH}_2$  apresentam duas bandas de estiramentos na região acima de  $3200 \text{ cm}^{-1}$ , uma assimétrica e outra simétrica (Bellamy, 1968, Smith, 1979 e Lin-Vien *et al.*, 1991).

No entanto, em geral, os números de onda referentes a grupos  $-\text{NH}_2$  ligados a cadeias fechadas (aminas aris) estão em números de onda maiores que grupos  $-\text{NH}_2$  ligados a cadeias abertas (aminas alquis). Ambas as assertivas são válidas para o complexo.

No espectro calculado, os  $\nu(\text{NH})(\text{NH}_2)$ (adenina) localizam-se em  $3649$  e  $3529 \text{ cm}^{-1}$ . Em aminoácidos, geralmente, o  $\nu(\text{NH})(\text{NH}_2)$  assimétrico está na região  $3550\text{-}3330 \text{ cm}^{-1}$  enquanto o simétrico, na faixa  $3450\text{-}3250 \text{ cm}^{-1}$  (Colthup *et al.*, 1964). No espectro deconvoluído, os  $\nu(\text{NH})(\text{NH}_2)$ (Cis) estão em  $3438$  (assimétrico) e  $3418 \text{ cm}^{-1}$  (simétrico).

De acordo com a modelagem molecular, os comprimentos de ligações N-H do grupo  $-\text{NH}_2$  da Cis são equivalentes, logo as relações empíricas para as aminas reportadas por Bellamy-Williams (Bellamy, 1954 e Bellamy, 1968) ( $\nu_s = 345,53 + 0,876 \nu_{as}$ ) e por Stewart (Lin-Vien *et al.*, 1991) ( $\nu_s = 0,98 \nu_{as}$ ) podem ser aplicadas aos números de onda experimentais. De acordo com a relação de Bellamy-Williams, o erro estipulado para as atribuições é  $1,82 \%$ . Segundo a de Stewart,  $1,43 \%$ .

**Modos vibracionais  $\nu(\text{SH})$  e  $\delta(\text{SH})$ .** Conforme Lin-Vien *et al.* (1991), a banda de estiramento SH está na faixa  $2610\text{-}2560 \text{ cm}^{-1}$ . No complexo, a banda encontra-se ligeiramente acima da faixa, em  $2617 \text{ cm}^{-1}$  (calculado)/ $2680 \text{ cm}^{-1}$  (experimental). Nos aminoácidos naturais, com exceção da banda do tiol, há uma lacuna entre  $2850\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$  (Zhu *et al.*, 2011).

De acordo com Colthup *et al.* (1964), a deformação SH apresenta uma banda na região  $865\text{-}835 \text{ cm}^{-1}$ . No complexo, o modo  $\delta(\text{SH})$  é notado em  $838 \text{ cm}^{-1}$  (ajuste não linear).

A ligação entre o alumínio(III) e o enxofre não é comum. De acordo com a teoria de Pearson, ela não é esperada. Mesmo assim, a possibilidade do enxofre atuar como átomo doador foi investigada. Entretanto, no complexo, o átomo de enxofre do grupo sulfidril apresenta-se protonado, logo não pode atuar como átomo doador na esfera de coordenação do  $\text{Al}^{3+}$ .

**Modos vibracionais  $\nu(\text{CH})$ .** De acordo com Nakamoto (1997a e 1997b), as bandas  $\nu(\text{CH})$  estão próximas a  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Existem 11 bandas de estiramentos CH no complexo, entre  $3180$  e  $2970 \text{ cm}^{-1}$ .

**Modos vibracionais  $\delta(\text{HNH})$ ,  $\delta(\text{CH})$ ,  $\delta(\text{HCH})$  e  $\delta(\text{HOH})$ .** No complexo há dois grupos  $-\text{NH}_2$ , sete  $-\text{CH}$  e dois grupos  $-\text{CH}_2$ . As deformações  $-\text{CH}$  estão na região  $1428-956 \text{ cm}^{-1}$ . As quatro deformações dos grupos  $-\text{NH}_2$  e  $-\text{CH}_2$  são tesoura, twist, wagg ou rotação.

O dobramento angular (tesoura) do grupo  $-\text{CH}_2$ , em geral, encontra-se próximo a  $1465 \text{ cm}^{-1}$  (Lin-Vien *et al.*, 1991). Por meio do ajuste não linear observaram-se as bandas  $1467 \text{ cm}^{-1}$  e  $1430 \text{ cm}^{-1}$  referentes, respectivamente, ao modo tesoura do  $-\text{CH}_2$  do ATP e da Cis.

Os demais modos foram encontrados em números de onda na faixa  $1382-832 \text{ cm}^{-1}$ , dentro da região  $1422-719 \text{ cm}^{-1}$  indicada para os modos twist, wagg e rotação do grupo  $-\text{CH}_2$  (Lin-Vien *et al.*, 1991).

O modo tesoura do grupo  $-\text{NH}_2$  aparece entre  $1638$  e  $1575 \text{ cm}^{-1}$  (Lin-Vien *et al.*, 1991). Esse foi observado pelo ajuste não linear, nas bandas  $1616 \text{ cm}^{-1}$  (Cis) e  $1586 \text{ cm}^{-1}$  (ATP). As deformações twist, wagg e rotação são encontradas na faixa  $1379-491 \text{ cm}^{-1}$ .

As deformações das duas águas coordenadas (tesoura, twist, wagg e rotação) aparecem na região  $1634-606 \text{ cm}^{-1}$ .

**Modo vibracional  $\nu(\text{C=O})$ .** Na maioria dos compostos, bandas de estiramento do grupo funcional carbonil aparecem em  $1900-1550 \text{ cm}^{-1}$  (Bellamy, 1954, Colthup *et al.*, 1964 e Dollish *et al.*, 1974). Sais de ácidos carboxílicos apresentam  $\nu(\text{C=O})$  em  $1650-1540 \text{ cm}^{-1}$  (Colthup *et al.*, 1964). Compostos carbonílicos cíclicos possuem deslocamentos em relação aos não cíclicos. Em anéis de cinco membros, há uma variação de  $37 \pm 11 \text{ cm}^{-1}$  nos números de onda (Lin-Vien *et al.*, 1991). No complexo, o  $\nu(\text{C=O})$  está em  $1660 \text{ cm}^{-1}$  (banda oriunda do espectro experimental)/ $1677 \text{ cm}^{-1}$  (calculado).

**Modos vibracionais  $\nu(\text{CO})$ ,  $\delta(\text{CO})$ ,  $\nu(\text{CN})$ ,  $\delta(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{CC})$  e  $\delta(\text{CC})$ .** Esses modos vibracionais podem ser encontrados na Tabela A.15.

**Modos vibracionais  $\nu(\text{CS})$  e  $\delta(\text{CS})$ .** Estudo (Koji e Solomon, 1977) indica a localização do  $\nu(\text{CS})$  na faixa  $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ . Caso o enxofre da Cis atuasse como sítio coordenativo no complexo, o  $\nu(\text{CS})$  seria encontrado fora da faixa sugerida. O  $\nu(\text{CS})$  do complexo, no entanto, compreende dentro da faixa indicada, em  $760\text{ cm}^{-1}$  (calculado). A  $\delta(\text{CS})$  é observada em  $728\text{ cm}^{-1}$  (calculado).

**Modos vibracionais  $\nu(\text{PO})$  e  $\delta(\text{PO})$ .** Segundo Koji e Solomon (1977), estiramentos do grupo fosfato encontram-se na faixa  $1300\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ . Já deformações, na região  $600\text{-}250\text{ cm}^{-1}$  (Bellamy, 1968).

No complexo, estiramentos referentes às ligações entre os fosfatos (alfa, beta e gama) e os oxigênios são observados nos números de onda calculados  $1196$ ,  $1152$ ,  $1052$  e  $1004\text{ cm}^{-1}$ . Enquanto as deformações existem em  $476$  e  $466\text{ cm}^{-1}$  (ajuste não linear) como modos normais definidos por diferentes coordenadas internas.

**Modo vibracional  $\nu(\text{P-O-C})$ .** O  $\nu(\text{P-O-C})$  encontra-se entre  $1050$  e  $970\text{ cm}^{-1}$  (Colthup *et al.*, 1964 e Koji e Solomon, 1977). Se o oxigênio do fosfato alfa atuasse como átomo doador na esfera de coordenação do complexo, o modo  $\nu(\text{P-O-C})$  seria encontrado fora da faixa sugerida. Entretanto, o  $\nu(\text{P}_\alpha\text{-O-C})$  é encontrado em  $1019\text{ cm}^{-1}$  (ajuste não linear).

**Modos vibracionais  $\nu(\text{P-O-P})$  e  $\delta(\text{P-O-P})$ .** De acordo com Lin-Vien *et al.* (1991), o estiramento do grupo P-O-P é observado na faixa  $1025\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ . Segundo Colthup *et al.* (1964), na faixa  $1000\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ . No complexo, o  $\nu(\text{P}_\gamma\text{-O-P}_\beta)$  e o  $\nu(\text{P}_\beta\text{-O-P}_\alpha)$  são encontrados, respectivamente, em  $940$  e  $911\text{ cm}^{-1}$  (ajuste não linear). Ambas dentro das faixas sugeridas tanto por Lin-Vien *et al.* (1991) quanto por Colthup *et al.* (1964).

Conforme Colthup *et al.* (1964), a deformação do grupo P-O-P é encontrada próxima a  $700\text{ cm}^{-1}$ . No complexo, a banda  $701\text{ cm}^{-1}$  (calculada) é atribuída a um modo normal com diferentes coordenadas internas,  $\delta(\text{P}_\gamma\text{-O-P}_\beta) + \delta(\text{P}_\beta\text{-O-P}_\alpha)$ .

**Modos vibracionais da esfera de coordenação.** A Figura 7.15, obtida pelo programa Chemcraft (Zhurko e Zhurko, 2013), exhibe as geometrias distorcidas de alguns modos normais do complexo misto.

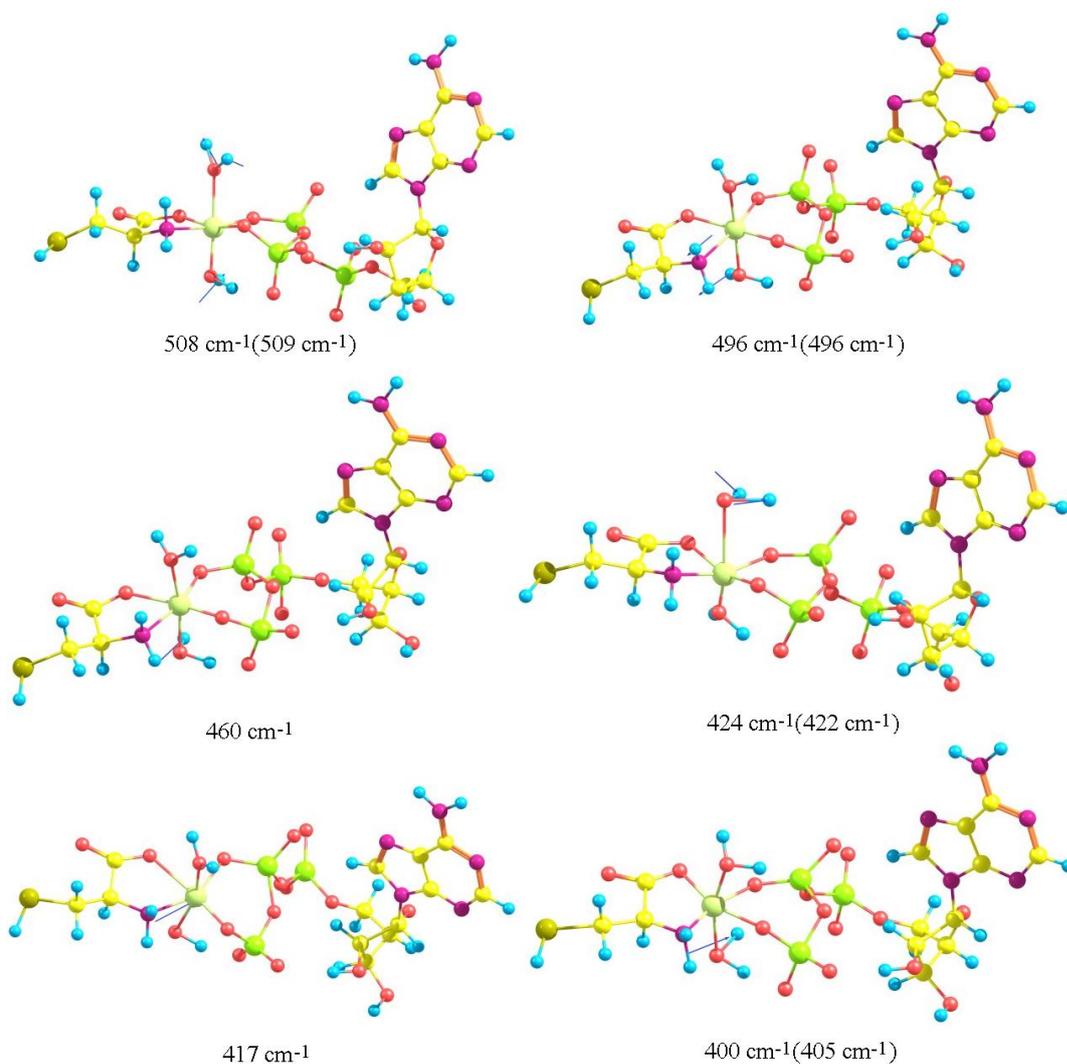


Figura 7.15 - Geometrias distorcidas do  $[AlCisATP(H_2O)_2]^{2+}$ .

No adenosina 5'-trifosfatodiaquacisteína aluminato(III), tanto o ATP quanto a Cis atuam como ligantes bidentados. Os átomos doadores do ATP são um oxigênio do fosfato gama e um do fosfato beta. Enquanto os átomos doadores da Cis são um oxigênio do grupo carboxilato e o nitrogênio do grupo amino. Duas águas coordenadas completam a esfera de coordenação do metal.

Os números de onda e as atribuições confirmam o modo de coordenação proposto. As bandas mencionadas para o espectro do complexo não foram encontradas nos espectros dos ligantes. As atribuições vibracionais de todos os modos metal-ligantes mostram forte grau de acoplamento entre as diferentes coordenadas internas em cada modo vibracional.

Os modos vibracionais do esqueleto estrutural são notados no espectro calculado na região entre  $575$  e  $310\text{ cm}^{-1}$ . No espectro calculado, os números de

onda que descrevem modos normais associados às ligações da esfera de coordenação são: 572, 571, 568, 550, 508, 496, 460, 451, 424, 417, 413, 400, 368, 361, 343, 317 e 312  $\text{cm}^{-1}$ .

Atribuições pertinentes a ligação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o átomo de oxigênio do fosfato gama do ATP foram exibidas pelo ajuste não linear do espectro experimental em 509 e 405  $\text{cm}^{-1}$  da  $\delta(\text{CO-Al-OP}_\gamma)$  e em 451, 381 e 345  $\text{cm}^{-1}$  da  $\delta(\text{Al-OP}_\gamma)$ . Modos de deformação do fosfato beta são observados por meio do ajuste não linear em 509 e 405  $\text{cm}^{-1}$  da  $\delta(\text{}_2\text{HN-Al-OP}_\beta)$  e em 451 e 345  $\text{cm}^{-1}$  da  $\delta(\text{Al-OP}_\beta)$ .

Algumas atribuições relacionadas à ligação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e a Cis são:  $\delta(\text{CO-Al-OP}_\gamma)$  em 509 e 405  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Al-NH}_2)$  em 496  $\text{cm}^{-1}$  e  $\delta(\text{}_2\text{HN-Al})$  em 381  $\text{cm}^{-1}$  (números de onda obtidos do ajuste não linear).

Ligações entre o  $\text{Al}^{3+}$  e as águas coordenadas foram atribuídas ao oscilador duplo  $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-OH}_2)$  em 422, 408 e 321  $\text{cm}^{-1}$  (ajuste não linear) e ao oscilador simples  $\nu(\text{Al-OH}_2)$  em 310  $\text{cm}^{-1}$  (espectro deconvoluído).

**Modos vibracionais de torção.** No espectro calculado do complexo, os modos de torção estão na faixa espectral 259-8  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.2.3 Distribuição de carga de Mulliken na conformação de equilíbrio

A Figura 7.16 traz a os valores calculados para as cargas de Mulliken e sua distribuição por cores. O momento dipolo da molécula é 24,5051 Debyes.

No complexo, todos os hidrogênios têm carga de Mulliken positiva e todos os oxigênios, negativa. O enxofre também exibe carga negativa (-0,149).

Entre os nitrogênios, o da Cis é o de menor carga de Mulliken (-0,685). Entre os oxigênios, o do carboxilato ligado ao  $\text{Al}^{3+}$  mostra a carga mais negativa (-0,828).

Os átomos de oxigênio dos fosfatos ligado ao  $\text{Al}^{3+}$  possuem valores de carga de Mulliken similares bem como os oxigênios das águas coordenadas. O átomo de alumínio possui a maior carga de Mulliken se comparada a outros átomos (2,536).



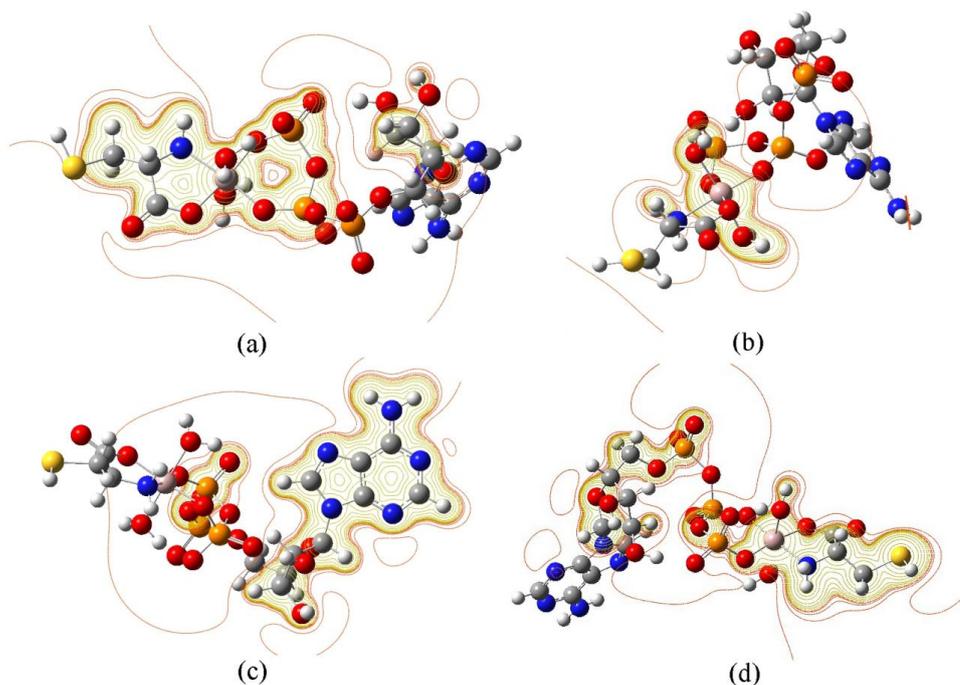


Figura 7.17 - Linhas de contorno do potencial eletrostático em diferentes planos.

### 7.2.5 Mapa do potencial eletrostático molecular

O mapa do potencial eletrostático molecular (Figura 7.18) exhibe regiões de potencial negativo (amarelo-avermelhado) e de potencial próximo à zero (esverdeado).

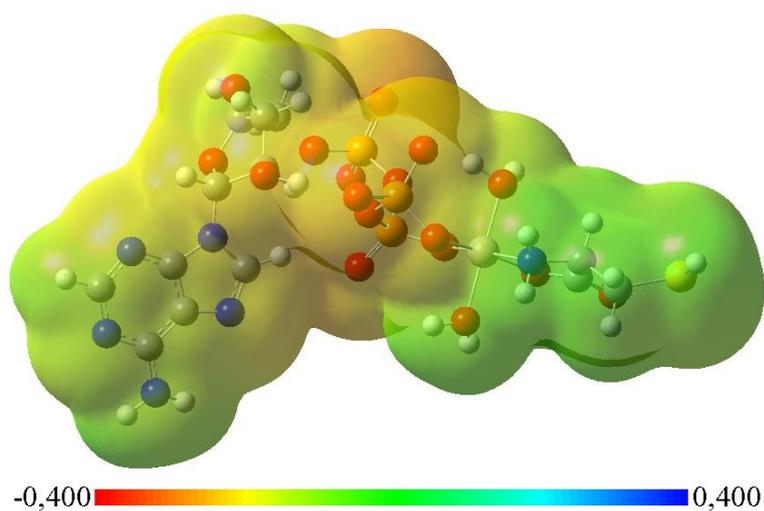


Figura 7.18 - Densidade eletrônica total mapeada com o potencial eletrostático em uma iso superfície.

A parte molecular da Cis e uma seção da adenina compreendem regiões de potencial próximo à zero. O restante do complexo possui potencial negativo (amarelo-avermelhado). A região dos fosfatos terminais do ATP tem potencial ainda mais negativo (avermelhado).

### 7.3 Complexo $[\text{AlMetPCr}(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$ (Complexo V)

A Figura 7.19 apresenta a distribuição de espécies em função dos valores de pH para o sistema Al:Met:PCr. Os compostos de coordenação do sistema ternário predominam em regiões de faixa ácida e básica de pH, sem a formação de espécies insolúveis. Os ligantes PCr e Met aumentam a solubilidade do  $\text{Al}^{3+}$  e majoram seu pH de precipitação por meio de reações de complexação.

O composto  $[\text{AlMetPCr}(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$  (espécie AlMetPCr) predomina na faixa ácida de pH 4,8-5,2.

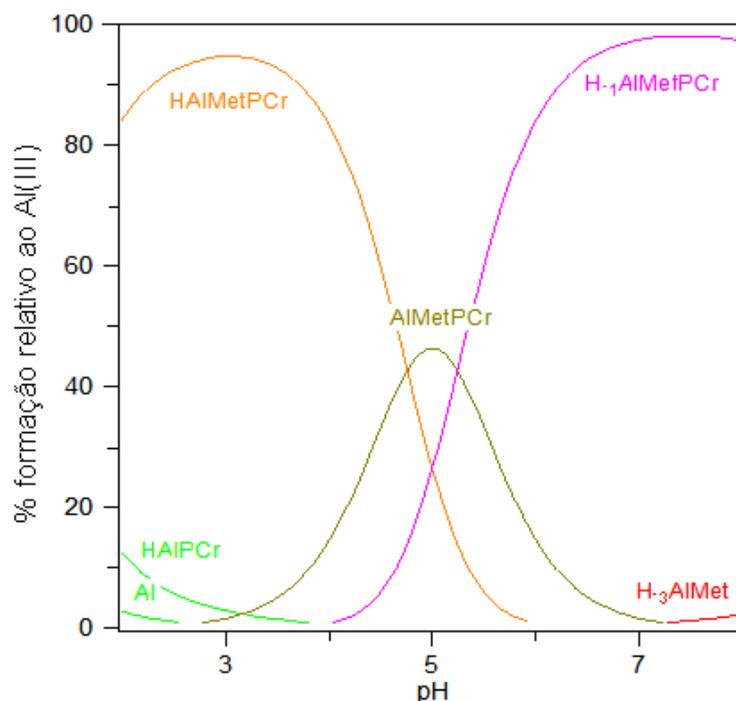


Figura 7.19 - Especiação do sistema Al:Met:PCr (concentração usada no Raman).

#### 7.3.1 Modelagem molecular

A Figura 7.20 ilustra a estrutura proposta por modelagem molecular para o  $[\text{AlMetPCr}(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$ . A Tabela A.18 expõe seus comprimentos de ligação e ângulos. Os possíveis isômeros estruturais da espécie foram analisados. As investigações reputaram a espécie de menor valor do mínimo total de energia molecular. A energia obtida foi -2.158,1584 hartree.

Os átomos doadores da esfera de coordenação do  $\text{Al}^{3+}$  no composto aquafosfocreatinamtionina aluminato(III) (Barros, 2001) são oriundos da Met, da PCr e de uma água coordenada. A Met atua como ligante bidentado. A PCr, como tridentado. Três anéis quelatos são formados no complexo, de cinco (Met), seis (PCr) e sete (PCr) membros.

O alumínio liga-se ao oxigênio do fosfato (1,856 Å), ao nitrogênio do guanidino (2,053 Å), ao oxigênio do carboxilato da PCr (1,909 Å), ao oxigênio do carboxilato da Met (1,884 Å), ao nitrogênio do grupo amino (2,066 Å) e ao oxigênio da água (2,047 Å). O menor comprimento de ligação é observado entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o oxigênio do fosfato, já o maior, entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o nitrogênio do amino.

A geometria do composto é a octaédrica distorcida. Seus fragmentos planares são: O(10)-N(19)-O(13)-O(25), N(19)-O(21)-O(25)-N(28) e O(10)-O(21)-O(13)-N(28). As somas dos ângulos nos planos que sugerem a distorção geométrica são, respectivamente, 325,14°, 332,83° e 325,41°.

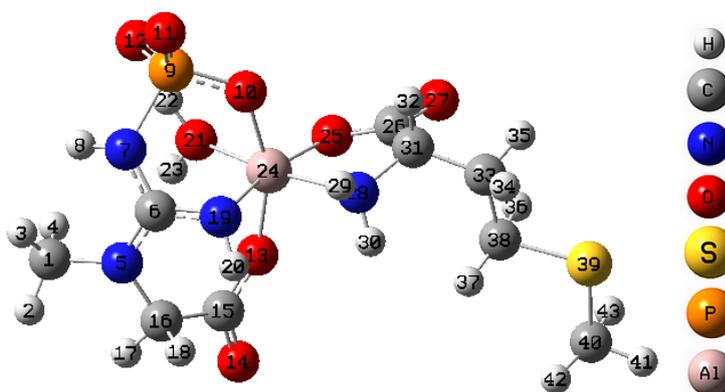


Figura 7.20 - Modelagem molecular do complexo  $[\text{AlMetPCr}(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$ .

### 7.3.2 Estudo espectral e atribuição vibracional

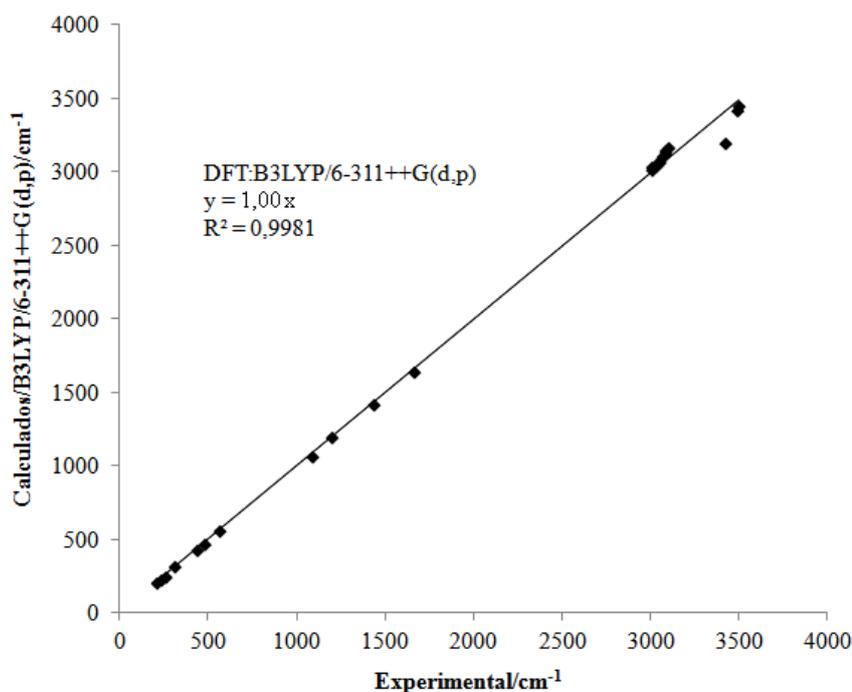


Figura 7.21 - Gráfico de correlação dos números de onda calculados *versus* experimentais.

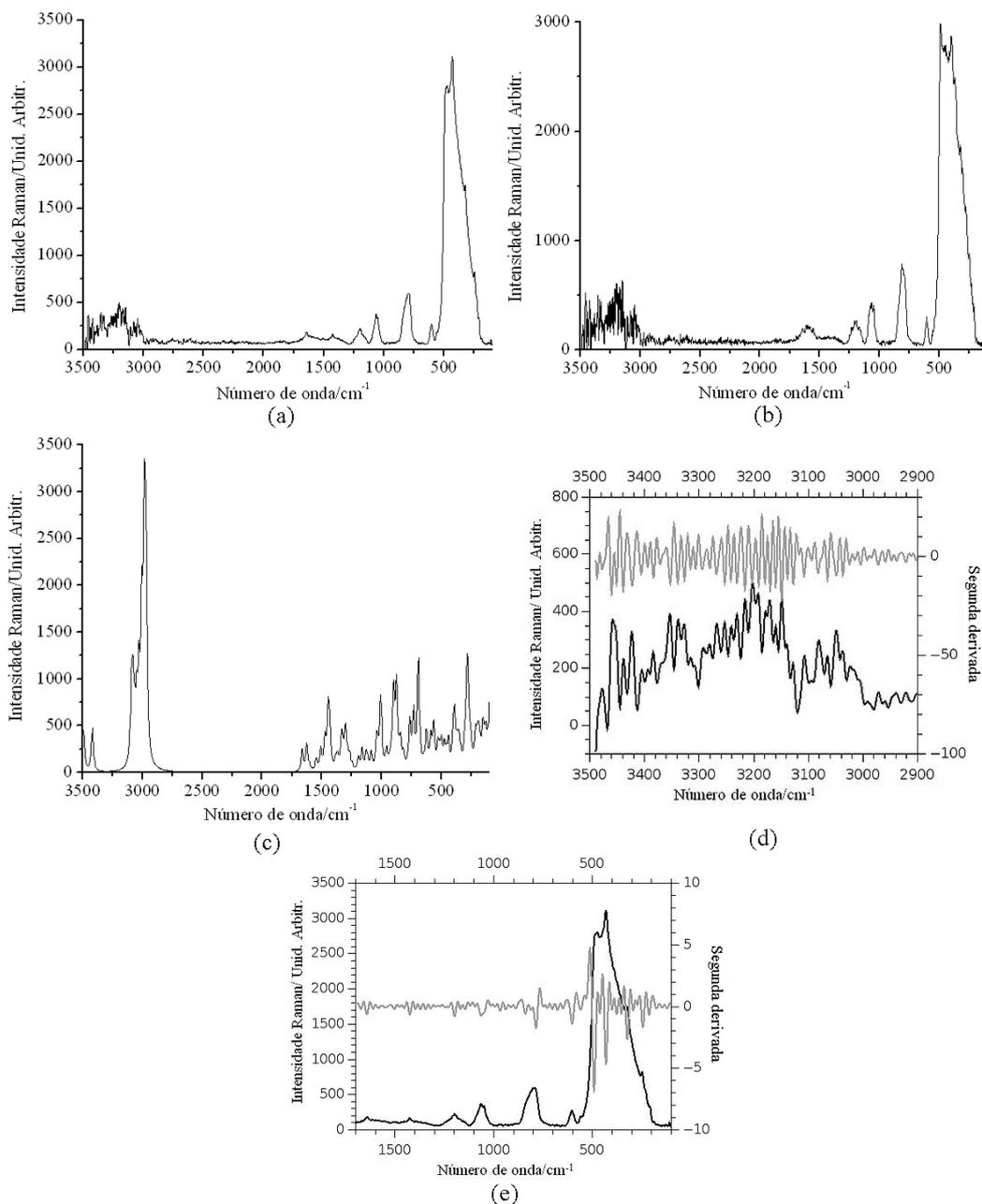


Figura 7.22 - Espectro Raman  $[\text{AlMetPCr}(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$  em solução em pH 5,0 (a), espectro experimental com deconvolução (b), espectro calculado no solvente água (c) e espectro experimental (em preto) e sua segunda derivada (em cinza) (d e).

A Tabela A.19 apresenta os números de onda dos espectros Raman experimental e teórico bem como as atribuições dos modos normais. O complexo tem 123 modos normais ( $3n - 6$ ) divididos em 48 estiramentos, 71 deformações e 21 torsões.

O gráfico de correlação (Figura 7.21) mostrou boa concordância entre os espectros experimental e teórico ( $R^2 = 0,9981$ ). Ele foi descrito pela equação:

$$v_{\text{calc}} = (1,00 \pm 0,01) v_{\text{exp}} + (0 \pm 2) \times 10$$

A Figura 7.22a ilustra o espectro Raman do complexo  $[\text{AlMetPCr}(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$  em solução aquosa ( $\text{pH} = 5,0$ ). A Figura 7.22b, o espectro experimental deconvoluído. A Figura 7.22c, o espectro Raman calculado no solvente água. As Figuras 7.22d e 7.22e exibem regiões do espectro experimental (em preto) e da sua segunda derivada (em cinza).

Os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) do ajuste não linear por mínimos quadrados estão na Tabela A.20. A Figura 7.23 apresenta as bandas localizadas pelo ajuste não linear em algumas regiões do espectro.

A Tabela A.21 mostra os números de onda atribuídos à água ou ao nitrato ( $\text{cm}^{-1}$ ) nos espectros do complexo.

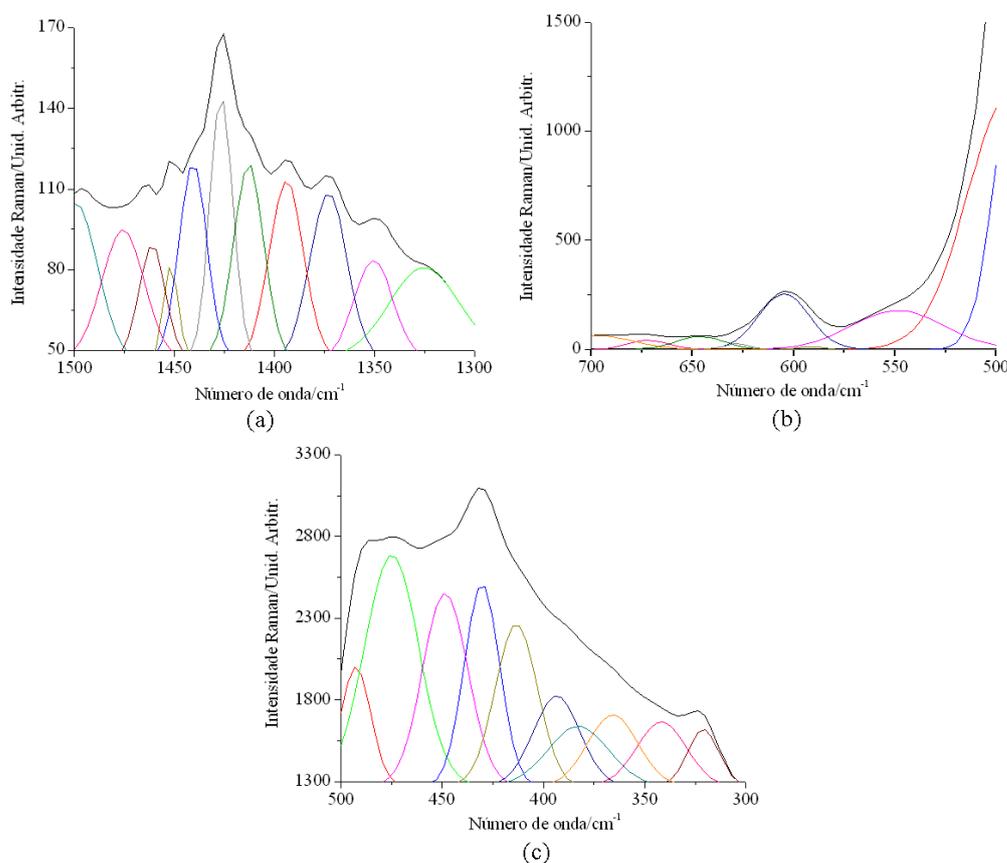


Figura 7.23 - Ajuste não linear por mínimos-quadrados do espectro Raman  $[\text{AlMetPCr}(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$  na região de 1500-1300  $\text{cm}^{-1}$  (a), na região de 700-500  $\text{cm}^{-1}$  (b) e na região de 500-300  $\text{cm}^{-1}$  (c).

**Modos vibracionais  $\nu(\text{OH})$ .** O complexo exibe dois  $\nu(\text{OH})$  da água coordenada ( $\Gamma = 2 \text{ A}$ ) em 3804 e 3008  $\text{cm}^{-1}$  (espectro calculado). A faixa característica para os estiramentos O-H é 3800-3000  $\text{cm}^{-1}$  (Nakamoto, 1997a e 1997b).

**Modos vibracionais  $\nu(\text{CH})$ .** Há treze bandas de estiramentos C-H no complexo entre 3094 e 2966  $\text{cm}^{-1}$  (espectro calculado), ao redor de 3000  $\text{cm}^{-1}$  (Nakamoto, 1997a e 1997b).

**Modos vibracionais  $\nu(\text{NH})$ .** No espectro experimental, os  $\nu(\text{NH})(\text{PCr})$  estão em 3457 e 3423  $\text{cm}^{-1}$ , dentro da região de estiramento do grupo  $-\text{NH}$ , 3500-3100  $\text{cm}^{-1}$  (Lin-Vien *et al.*, 1991).

As duas bandas do  $\nu(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{Met})$  estão acima de 3200  $\text{cm}^{-1}$  (Bellamy, 1968, Smith, 1979 e Lin-Vien *et al.*, 1991), em 3489 e 3419  $\text{cm}^{-1}$  (calculado). Quando se aplica aos números de onda experimentais as relações empíricas para aminas de Bellamy-Williams (Bellamy, 1954 e Bellamy, 1968) e de Stewart (Lin-Vien *et al.*, 1991), o erro estipulado observado para as atribuições é de 1,25% (Bellamy-Williams) e de 1,66% (Stewart).

**Modos vibracionais  $\delta(\text{NH})$ ,  $\delta(\text{HNH})$ ,  $\delta(\text{CH})$ ,  $\delta(\text{HCH})$  e  $\delta(\text{HOH})$ .** O composto em estudo apresenta um grupo  $-\text{CH}$ , três  $-\text{CH}_2$ , dois  $-\text{CH}_3$ , dois  $-\text{NH}$  e um  $-\text{NH}_2$ .

No quelato, bandas de  $\delta(\text{CH})$  são observadas em 1394  $\text{cm}^{-1}$  (ajuste não linear) e em 1279  $\text{cm}^{-1}$  (calculado). Ao redor do número de onda 1350  $\text{cm}^{-1}$  indicado por Lin-Vien *et al.* (1991) para deformações  $-\text{CH}$ .

Em geral, o modo tesoura do  $-\text{CH}_2$  é visto próximo a 1465  $\text{cm}^{-1}$  (Lin-Vien *et al.*, 1991). No complexo, tal deformação é observada em 1450  $\text{cm}^{-1}$  (calculado) para o grupo da PCr e em 1461 e 1441  $\text{cm}^{-1}$  (ajuste não linear) para os dois  $-\text{CH}_2$  da Met. Lin-Vien *et al.* (1991) aponta os modos twist, wagg e rotação do  $-\text{CH}_2$  na região 1422-719  $\text{cm}^{-1}$ , conforme incide no composto. A região 1371-732  $\text{cm}^{-1}$  mostra os demais modos.

Lin-Vien *et al.* (1991) mencionam a deformação assimétrica do grupo  $-\text{CH}_3$  entre 1470 e 1430  $\text{cm}^{-1}$ , e a simétrica entre 1475 e 1165  $\text{cm}^{-1}$ . Os números de onda 1448 e 1437  $\text{cm}^{-1}$  (calculados) referem-se às deformações assimétricas dos dois  $-\text{CH}_3$  do complexo. As simétricas estão em 1335 e 1329  $\text{cm}^{-1}$  (calculados). As bandas encontram-se dentro das regiões indicadas na literatura.

Inclusive, a deformação assimétrica do grupo  $-\text{CH}_3$  da parte molecular da Met, localizada no espectro Raman da Met em solução em 1440 ou em 1447  $\text{cm}^{-1}$  (Zhu *et al.*, 2011), estava em 1448  $\text{cm}^{-1}$ .

Comumente, entre 1030 e 960  $\text{cm}^{-1}$  situa-se a rotação do grupo  $-\text{CH}_3$  ligado ao enxofre (Colthup *et al.*, 1964 e Nakamoto, 1997a), o ajuste não linear a revelou em 1010  $\text{cm}^{-1}$ .

Na região 1550-835  $\text{cm}^{-1}$  nota-se as deformações dos grupos  $-\text{NH}$ . Quando ligado a um carbono, uma banda de deformação é descrita na faixa 1565-1508  $\text{cm}^{-1}$  (Colthup *et al.*, 1964). No complexo, há uma  $\delta(\text{NH})$  em 1550  $\text{cm}^{-1}$  (ajuste não linear)/1547  $\text{cm}^{-1}$  (calculado).

O modo tesoura do grupo  $-\text{NH}_2$  aparece na faixa 1638-1575  $\text{cm}^{-1}$  (Lin-Vien *et al.*, 1991). No espectro experimental deconvoluído, ele acha-se em 1596  $\text{cm}^{-1}$ . As deformações twist, wagg e rotação localizam-se entre 1170 e 646  $\text{cm}^{-1}$  (ajuste não linear).

As deformações (tesoura, twist, wagg e rotação) da água coordenada podem ser observadas na região 1603-291  $\text{cm}^{-1}$  (calculado).

**Modos vibracionais  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .** O  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de sais de ácidos carboxílicos não cíclicos estão na faixa 1650-1540  $\text{cm}^{-1}$  (Colthup *et al.*, 1964), contudo, compostos cíclicos têm deslocamentos em relação aos não cíclicos. Em anéis de cinco membros, a variação é de  $37 \pm 11 \text{ cm}^{-1}$  (Lin-Vien *et al.*, 1991). Já em anéis de sete membros, de  $-8 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  (Lin-Vien *et al.*, 1991).

O  $\nu(\text{C}=\text{O})$  da Met e da PCr estão, respectivamente, em 1669 (ajuste não linear) e 1611  $\text{cm}^{-1}$  (deconvolução), correspondentes a 1664 e 1626  $\text{cm}^{-1}$  (calculado).

**Modo vibracional  $\nu(\text{C}=\text{N})$ .** Em geral, o estiramento  $\text{C}=\text{N}$  situa-se em posições de energia mais alta que o  $\text{C}=\text{O}$  (Ramos *et al.*, 2007). Contudo, em complexos metálicos com a PCr onde a ligação do átomo do metal ocorre pelo  $\text{HN}=\text{C}$  do grupo  $(\text{NH})_2\text{C}=\text{NH}$ , a ligação  $\text{C}=\text{N}$  se enfraquece e o número de onda do estiramento aparece em região mais baixa que o do  $\text{C}=\text{O}$  (Almeida *et al.*, 2008). Outra pesquisa (Bellamy, 1968) indica que a posição da absorção  $\nu(\text{C}=\text{N})$  não é clara em sistemas cíclicos.

No quelato, o  $\nu(\text{C}=\text{N})$  é notado em posição de energia mais baixa que o do  $\text{C}=\text{O}$ , em 1508 (ajuste não linear)/1510  $\text{cm}^{-1}$  (calculado).

**Modos vibracionais  $\nu(\text{CO})$ ,  $\delta(\text{CO})$ ,  $\nu(\text{CN})$ ,  $\delta(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{CC})$  e  $\delta(\text{CC})$ .** Tais modos são apresentados na Tabela A.19.

**Modos vibracionais  $\nu(\text{PN})$  e  $\delta(\text{PN})$ .** Na faixa  $1102\text{-}789\text{ cm}^{-1}$  acha-se o estiramento P-N (Lin-Vien *et al.*, 1991). No complexo, o  $\nu(\text{PN})$  da PCr é visto em  $835\text{ cm}^{-1}$  (ajuste não linear)/ $841\text{ cm}^{-1}$  (calculado). A  $\delta(\text{PN})(\text{PCr})$ , em  $628\text{ cm}^{-1}$  (ajuste não linear)/ $627\text{ cm}^{-1}$  (calculado).

**Modos vibracionais  $\nu(\text{CS})$ .** O estiramento CS é observado entre  $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  (Koji e Solomon, 1977). No complexo, os  $\nu(\text{CS})$  da parte molecular da Met localizam-se em  $732$  e  $692\text{ cm}^{-1}$  (calculado).

**Modos vibracionais  $\nu(\text{PO})$  e  $\delta(\text{PO})$ .** Os estiramentos do grupo fosfato situam-se entre  $1163$  e  $960\text{ cm}^{-1}$  (calculado), dentro da faixa ( $1300\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ ) indicada para essas atribuições (Koji e Solomon, 1977). As deformações estão em  $627$  e  $604\text{ cm}^{-1}$  (calculado), na região recomendada ( $650\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ ) por Nakamoto (1997a).

**Modos vibracionais da esfera de coordenação.** A Figura 7.24, criada no Chemcraft (Zhurko e Zhurko, 2013), apresenta as geometrias distorcidas de alguns modos normais do complexo misto.

No composto de coordenação em estudo, a Met é um ligante bidentado e a PCr, um tridentado. Uma água completa a esfera de coordenação do metal. Os átomos doadores da Met são um oxigênio do grupo carboxilato e o nitrogênio do grupo amino. Da PCr são um oxigênio do grupo carboxilato, um oxigênio do grupo fosfato e um nitrogênio. A proposta de modo de coordenação é apoiada pelos números de onda e atribuições.

Os modos vibracionais do esqueleto estrutural são observados entre  $588$  e  $306\text{ cm}^{-1}$  no espectro calculado. Os números de onda referentes aos modos normais das ligações metal-ligantes são:  $588$ ,  $566$ ,  $529$ ,  $514$ ,  $474$ ,  $457$ ,  $440$ ,  $398$ ,  $389$ ,  $341$  e  $306\text{ cm}^{-1}$ . As bandas dos modos metal-ligantes no espectro do complexo não aparecem nos espectros dos ligantes. Há forte grau de acoplamento entre as diferentes coordenadas internas em cada modo vibracional na maioria das atribuições dos modos metal-ligantes.

Algumas atribuições da ligação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o oxigênio do carboxilato da PCr são assinaladas em  $475\text{ cm}^{-1}$  (experimental) da  $\delta(\text{PCrCO-Al-OP})$ ,  $383\text{ cm}^{-1}$  (ajuste não linear) do  $\nu(\text{Al-OC}_{\text{PCr}})$  e  $322\text{ cm}^{-1}$  (experimental) da  $\delta(\text{Al-OC}_{\text{PCr}})$ .

Atribuições da ligação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o oxigênio do fosfato são  $\nu(\text{Al-OP})$  em  $592\text{ cm}^{-1}$  (ajuste não linear),  $\delta(\text{PCrCO-Al-OP})$  em  $475\text{ cm}^{-1}$  (experimental) e  $\delta(\text{Al-OP})$  em  $383\text{ cm}^{-1}$  (ajuste não linear). Esses números de onda correspondem a 588, 474 e  $389\text{ cm}^{-1}$  no espectro calculado.

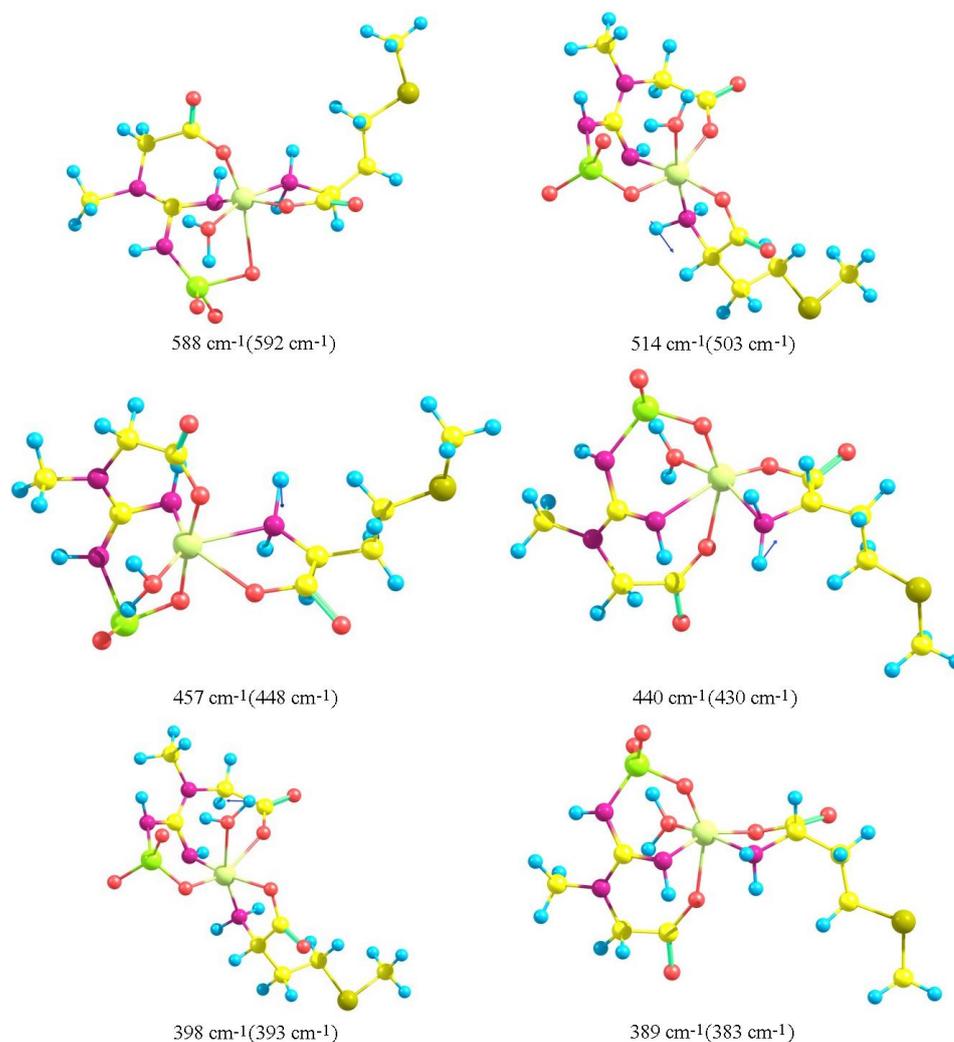


Figura 7.24 - Geometrias distorcidas do  $[\text{AlMetPCr}(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$ .

A ligação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o nitrogênio da PCr ocasiona bandas em  $592$  e  $448\text{ cm}^{-1}$  (ajuste não linear) da  $\delta(\text{Al-N}_{\text{PCr}})$ ,  $475\text{ cm}^{-1}$  (experimental) do  $\nu(\text{MetCO-Al-N}_{\text{PCr}})$  e  $430\text{ cm}^{-1}$  (experimental) do  $\nu(\text{Al-N}_{\text{PCr}})$ .

A segunda derivada do espectro experimental mostra atribuições da ligação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o oxigênio do carboxilato da Met em:  $472\text{ cm}^{-1}$  do  $\nu(\text{MetCO-Al-N}_{\text{PCr}})$ ,  $448\text{ cm}^{-1}$  do  $\nu(\text{Al-OC}_{\text{Met}})$  e  $431\text{ cm}^{-1}$  da  $\delta(\text{Al-OC}_{\text{Met}})$ .

A ligação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o nitrogênio da Met origina os osciladores simples  $\nu(\text{Al-N}_{\text{Met}})$  em  $566 \text{ cm}^{-1}$  (calculado) e  $\delta(\text{Al-N}_{\text{Met}})$  em  $448$  e  $390 \text{ cm}^{-1}$  (segunda derivada), além dos osciladores duplos  $\nu(\text{H}_2\text{O-Al-N}_{\text{Met}})$  em  $503 \text{ cm}^{-1}$  e  $\delta(\text{H}_2\text{O-Al-N}_{\text{Met}})$  em  $475 \text{ cm}^{-1}$  (ajuste não linear).

No espectro experimental deconvoluído, a ligação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e a água coordenada acarreta os osciladores simples  $\nu(\text{Al-OH}_2)$  em  $395 \text{ cm}^{-1}$  e  $\delta(\text{Al-OH}_2)$  em  $303 \text{ cm}^{-1}$ .

**Modos vibracionais de torção.** Nos espectros do complexo, os modos de torção são vistos na faixa  $245\text{-}15 \text{ cm}^{-1}$ . No espectro experimental, os números de onda  $228$  e  $207 \text{ cm}^{-1}$  representam modos torsionais.

### 7.3.3 Distribuição de carga de Mulliken na conformação de equilíbrio

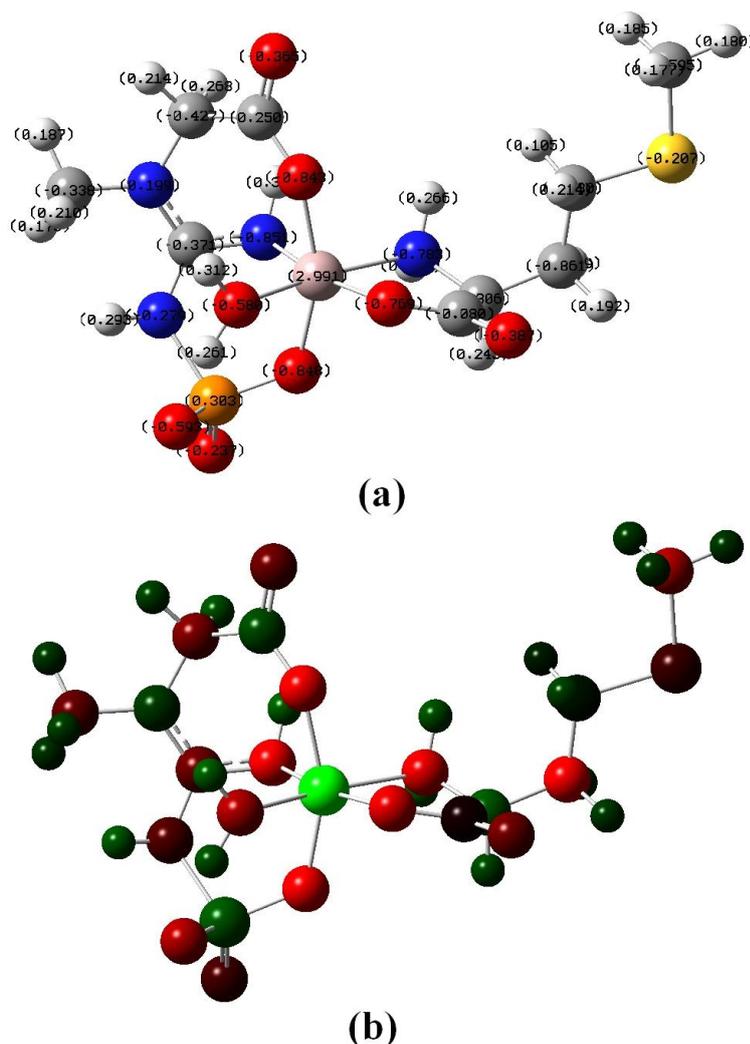


Figura 7.25 - Distribuição de cargas de Mulliken por valores de carga (a) e por cores (b).

A Figura 7.25a apresenta os valores calculados para as cargas de Mulliken. A Figura 7.25b, a distribuição estrutural e gráfica das cargas. O momento dipolo do composto é 17,9278 Debyes.

Na molécula, todos os hidrogênios têm carga de Mulliken positiva e todos os oxigênios, negativa. O enxofre possui carga negativa (-0,207). Entre os oxigênios, o do fosfato ligado ao  $\text{Al}^{3+}$  é o mais negativo (-0,848). Já entre os nitrogênios, o da PCr ligado ao  $\text{Al}^{3+}$  é o mais negativo (-0,851). O átomo de alumínio exibe a maior carga de Mulliken se comparado a outros átomos (2,991).

### 7.3.4 Linhas de contorno do potencial eletrostático

As Figuras 7.26a, 7.26b e 7.26c mostram linhas de contorno na vizinhança ao redor do  $\text{Al}^{3+}$ . Ao redor do  $\text{Al}^{3+}$  o potencial é positivo, entretanto, dentro do anel quelato de sete membros há mudança do sinal do potencial eletrostático.

Observam-se variações de potencial abruptas próximo aos átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos e fosfato se comparado a outras partes do complexo. Essas regiões são cercadas por campos eletrostáticos intensos.

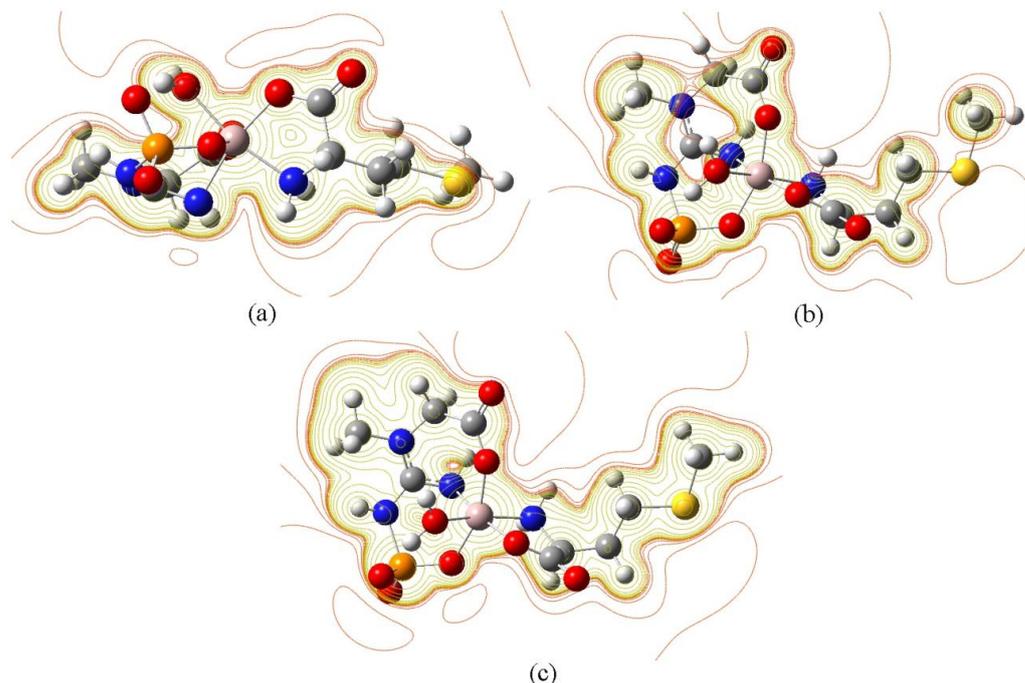


Figura 7.26 - Linhas de contorno do potencial eletrostático em diferentes planos.

### 7.3.5 Mapa do potencial eletrostático molecular

O mapa do potencial eletrostático molecular (Figura 7.27) exibe regiões de potencial negativo (amarelo-alaranjado) e potencial próximo à zero (verde).

A maior parte do complexo mostra potencial próximo à zero (verde), todavia, próximo aos átomos de oxigênio não ligados há potencial negativo.

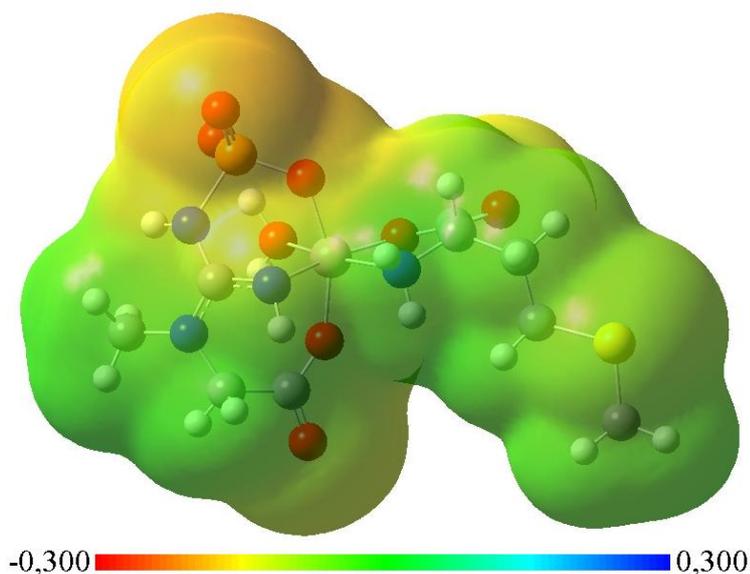


Figura 7.27 - Densidade eletrônica total mapeada com o potencial eletrostático em uma iso superfície.

#### 7.4 Complexo $[\text{AlCisPCr}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (Complexo VI)

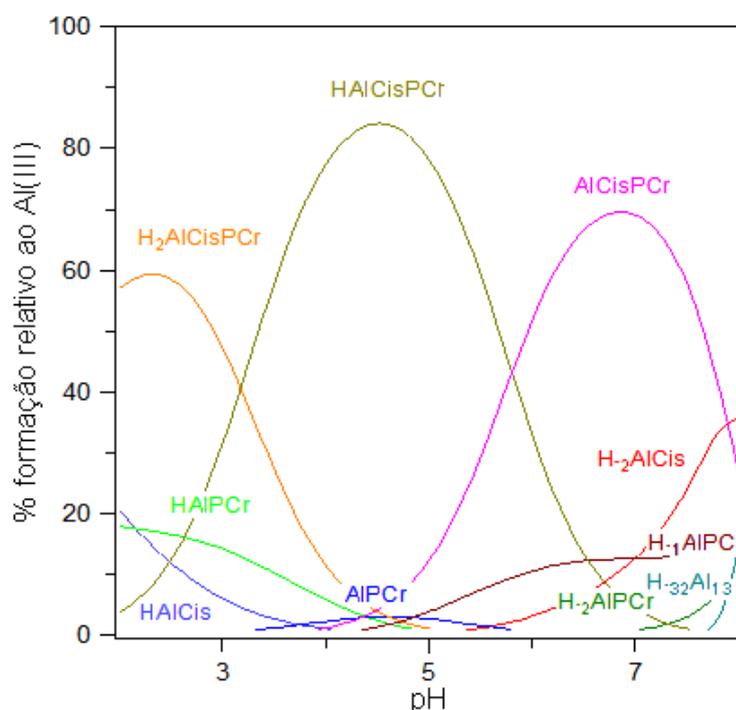


Figura 7.28 - Especificação do sistema Al:Cis:PCr (concentração usada no Raman).

A Figura 7.28 ilustra a distribuição de espécies em função dos valores de pH para o sistema Al:Cis:PCr. Os compostos do sistema ternário predominam até o pH 7,9, sem a formação de espécies insolúveis. Assim, os ligantes majoram a

solubilidade do  $\text{Al}^{3+}$  e elevam o pH de precipitação do íon metálico para mais de 8,0 devido a formação de complexos.

O complexo  $[\text{AlCisPCr}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  (espécie  $\text{AlCisPCr}$ ) predomina na faixa de pH 5,8-7,9, o que abrange o pH biológico.

#### 7.4.1 Modelagem molecular

A estrutura proposta por modelagem molecular para o complexo  $[\text{AlCisPCr}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  é visualizada na Figura 7.29. A Tabela A.22 mostra seus comprimentos de ligação e ângulos. Os possíveis isômeros estruturais da espécie foram investigados. Os estudos reputaram a espécie de menor valor do mínimo total de energia molecular, com energia de -2.079,0363 hartree.

No complexo aquacisteínafosfocreatina aluminato(III) (Barros, 2001), a Cis, a PCr e uma água coordenada fazem parte da esfera de coordenação do  $\text{Al}^{3+}$ . A Cis comporta-se como ligante bidentado. A PCr, como tridentado. No composto são formados três anéis quelatos com os ligantes polidentados. O anel com a Cis é constituído de cinco membros. Com a PCr formam-se dois anéis, um de seis e outro de sete membros.

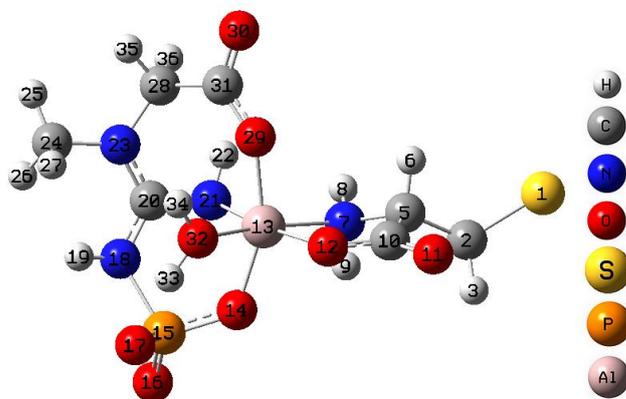


Figura 7.29 - Modelagem molecular do complexo  $[\text{AlCisPCr}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ .

O alumínio liga-se ao oxigênio do fosfato (1,860 Å), ao nitrogênio do guanidino (2,052 Å), ao oxigênio do carboxilato da PCr (1,914 Å), ao oxigênio do carboxilato da Cis (1,877 Å), ao nitrogênio do grupo amino (2,053 Å) e ao oxigênio da água (2,056 Å). O menor comprimento de ligação é percebido entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o oxigênio do fosfato, já o maior, entre o  $\text{Al}^{3+}$  e a água coordenada.

A geometria adotada é a octaédrica distorcida. Seus fragmentos planares são O(12)-O(14)-N(21)-O(29), N(7)-O(14)-O(32)-O(29) e N(7)-O(12)-O(32)-N(21).

As somas dos ângulos nos planos são 325,00°, 324,33° e 333,07°, o que indica a distorção.

#### 7.4.2 Estudo espectral e atribuição vibracional

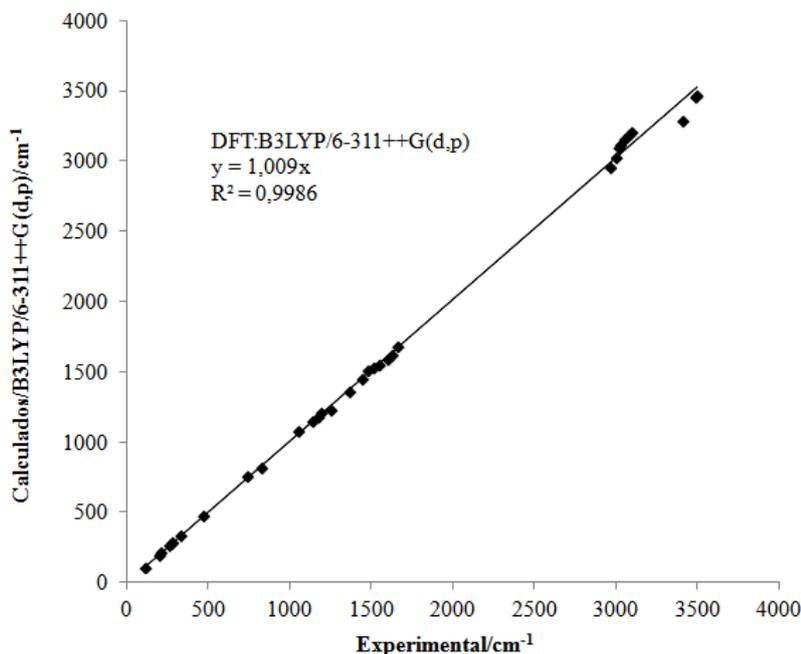


Figura 7.30 - Gráfico de correlação dos números de onda calculados *versus* experimentais.

A Tabela A.23 expõe os números de onda dos espectros Raman experimental e teórico bem como as atribuições para cada modo normal. O complexo tem 102 modos normais ( $3n - 6$ ) divididos em 41 estiramentos, 65 deformações e 18 torsões.

O gráfico de correlação (Figura 7.30) possui boa concordância entre os espectros experimental e teórico. A correlação mostrou um desvio uniforme após o escalonamento dos números de onda teóricos. Ele foi descrito pela equação:  

$$\nu_{\text{calc}} = (1,009 \pm 0,007) \nu_{\text{exp}} + (0 \pm 1) \times 10$$

A Figura 7.31a apresenta o espectro Raman do complexo  $[\text{AlCisPCr}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  em solução aquosa (pH = 7,0). A Figura 7.31b, o espectro experimental deconvoluído. A Figura 7.31c, o espectro Raman calculado no solvente água. As Figuras 7.31d e 7.31e ilustram regiões do espectro experimental (em preto) e da sua segunda derivada (em cinza).

O ajuste não linear por mínimos-quadrados foi realizado abaixo da região espectral experimental de  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . Os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) obtidos

constam na Tabela A.24. A Figura 7.32 ilustra as bandas encontradas pelo ajuste não linear em algumas regiões espectrais.

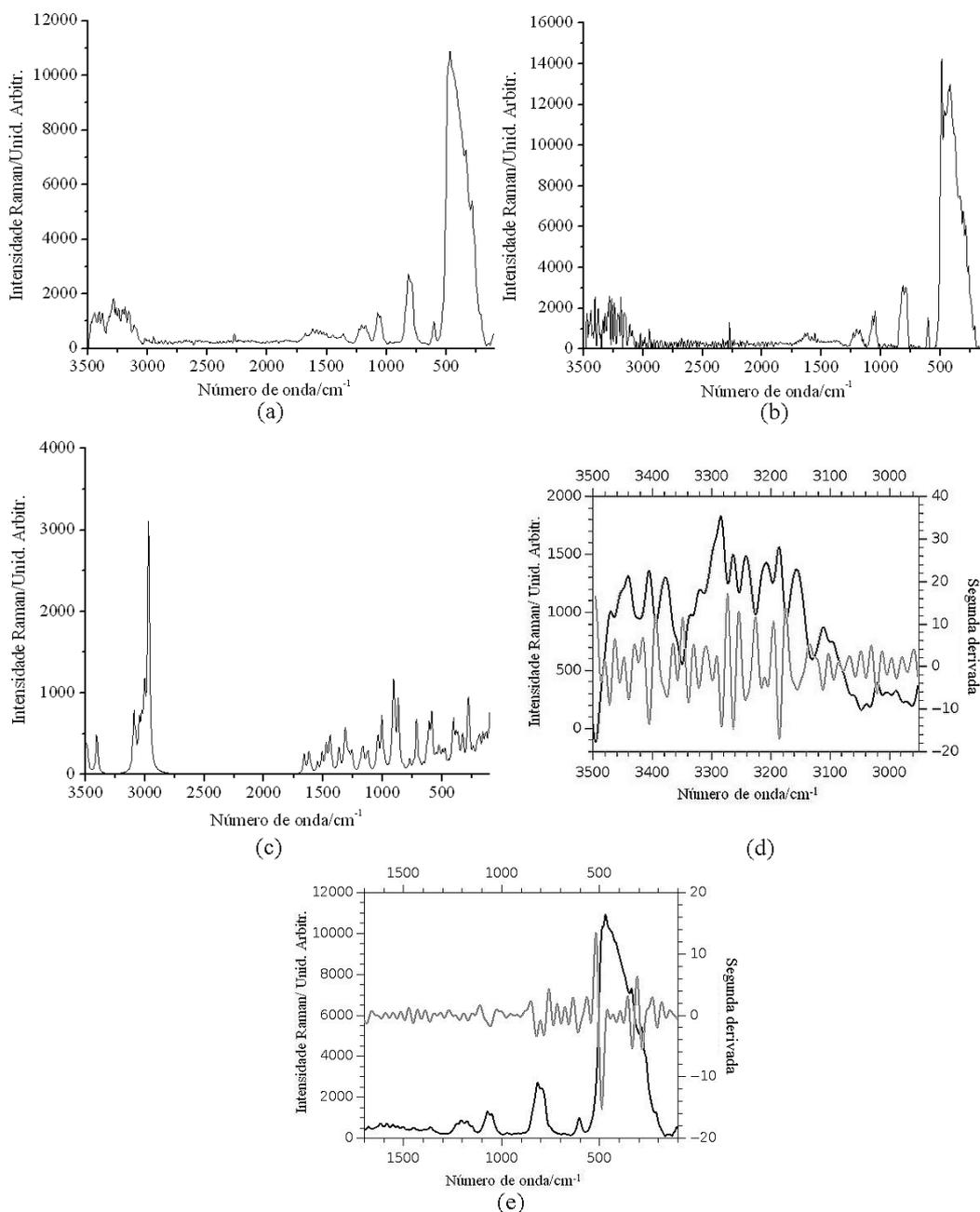


Figura 7.31 - Espectro Raman  $[\text{AlCisPCr}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  em solução em pH 7,0 (a), espectro experimental com deconvolução (b), espectro calculado no solvente água (c) e espectro experimental (em preto) e sua segunda derivada (em cinza) (d e e).

Os números de onda atribuídos à água ou ao nitrato ( $\text{cm}^{-1}$ ) nos espectros do complexo são notados na Tabela A.25.

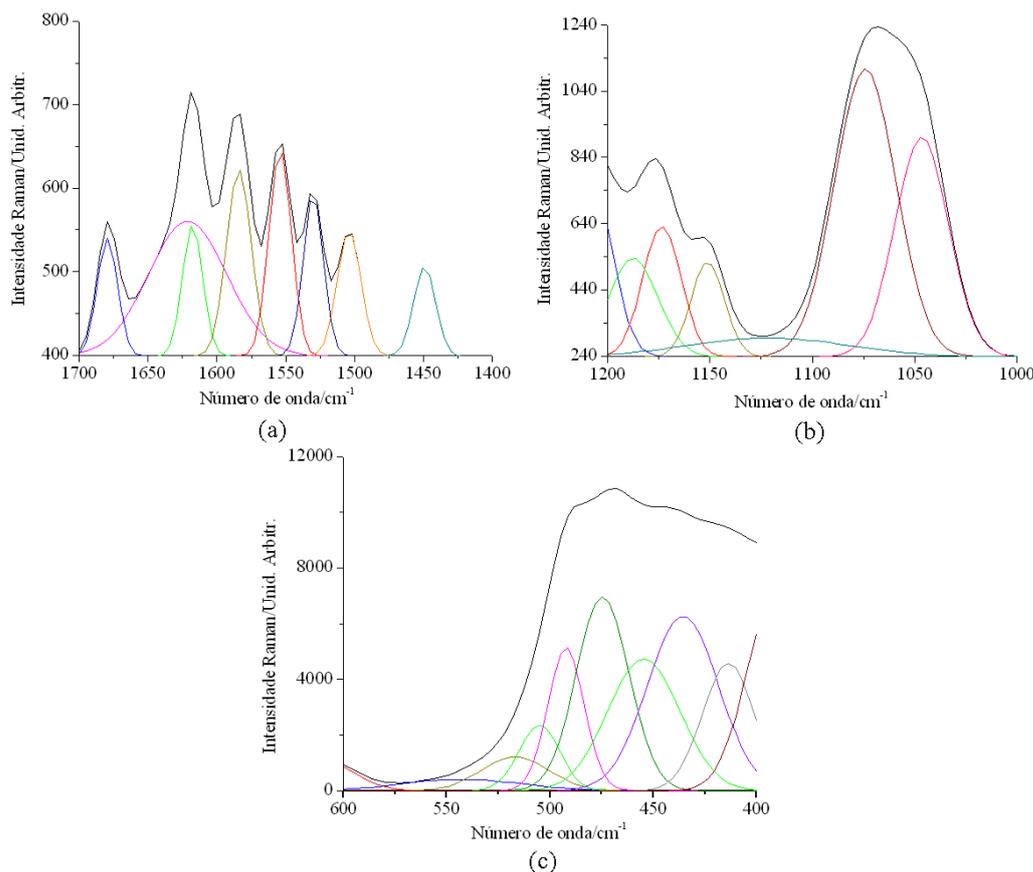


Figura 7.32 - Ajuste não linear por mínimos-quadrados do espectro Raman  $[\text{AlCisPCr}(\text{H}_2\text{O})]_2$  na região de  $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  (a), na região de  $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  (b) e na região de  $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  (c).

**Modos vibracionais  $\nu(\text{OH})$ .** A faixa característica para os estiramentos O-H é  $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  (Nakamoto, 1997a e 1997b). O complexo apresenta dois  $\nu(\text{OH})$  da água coordenada ( $\Gamma = 2\text{ A}$ ) em  $3809$  e  $3028\text{ cm}^{-1}$  (espectro calculado).

**Modos vibracionais  $\nu(\text{NH})$ .** No composto há dois grupos  $-\text{NH}$  na PCr e um  $-\text{NH}_2$  na Cis ( $\Gamma = 4\text{ A}$ ).

Segundo Lin-Vien *et al.* (1991), a região do estiramento  $-\text{NH}$  é  $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ . No espectro experimental, os  $\nu(\text{NH})(\text{PCr})$  estão em  $3454$  e  $3470\text{ cm}^{-1}$ .

As duas bandas do  $\nu(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{Cis})$  estão acima de  $3200\text{ cm}^{-1}$  (Bellamy, 1968, Smith, 1979 e Lin-Vien *et al.*, 1991), em  $3483$  e  $3405\text{ cm}^{-1}$  (calculado). Quando se aplica aos números de onda experimentais as relações empíricas para aminas de Bellamy-Williams (Bellamy, 1954 e Bellamy, 1968) e de Stewart (Lin-Vien *et al.*, 1991), obtém-se o erro estipulado para as atribuições de 0,50% (Bellamy-Williams) e de 0,38% (Stewart).

**Modos vibracionais  $\nu(\text{CH})$ .** Há oito bandas de estiramentos C-H no complexo, entre 3186 e 2949  $\text{cm}^{-1}$ , ao redor de 3000  $\text{cm}^{-1}$  (Nakamoto, 1997a e 1997b).

**Modos vibracionais  $\delta(\text{NH})$ ,  $\delta(\text{HNH})$ ,  $\delta(\text{CH})$ ,  $\delta(\text{HCH})$  e  $\delta(\text{HOH})$ .** No complexo existe um grupo -CH, dois -CH<sub>2</sub>, um -CH<sub>3</sub>, dois -NH e um -NH<sub>2</sub>.

Deformações -CH podem ser notadas próximas a 1350  $\text{cm}^{-1}$  (Lin-Vien *et al.*, 1991). No complexo, há bandas de  $\delta(\text{CH})$  em 1370 e 1315  $\text{cm}^{-1}$  (espectro calculado).

O modo tesoura do -CH<sub>2</sub> é geralmente observado próximo a 1465  $\text{cm}^{-1}$  (Lin-Vien *et al.*, 1991). No quelato, tal deformação é vista em 1450  $\text{cm}^{-1}$  (experimental) para o grupo da PCr e em 1443  $\text{cm}^{-1}$  (calculado) para o da Cis. Lin-Vien *et al.* (1991) aponta os modos twist, wagg e rotação na região 1422-719  $\text{cm}^{-1}$ . No complexo, a região 1293-847  $\text{cm}^{-1}$  contém os demais modos.

A deformação assimétrica do grupo -CH<sub>3</sub> está entre 1470 e 1430  $\text{cm}^{-1}$  (Lin-Vien *et al.*, 1991), sendo encontrada no complexo em 1434  $\text{cm}^{-1}$  (calculado). Já a deformação simétrica localiza-se na faixa 1475-1165  $\text{cm}^{-1}$  (Lin-Vien *et al.*, 1991). No complexo, ela é notada em 1117  $\text{cm}^{-1}$  (calculado).

Se ligado ao -NH está um carbono espera-se encontrar em 1565-1508  $\text{cm}^{-1}$  uma banda de deformação (Colthup *et al.*, 1964). No complexo, há uma  $\delta(\text{NH})$  em 1530  $\text{cm}^{-1}$  (experimental)/1509  $\text{cm}^{-1}$  (calculado). Outros números de ondas referentes à  $\delta(\text{NH})$  podem ser notados entre 1530-604  $\text{cm}^{-1}$ .

Lin-Vien *et al.* (1991) indica o modo tesoura do grupo -NH<sub>2</sub> na faixa 1638-1575  $\text{cm}^{-1}$ . No espectro experimental, ele aparece em 1618  $\text{cm}^{-1}$ . A  $\delta(\text{NH}_2)\text{twist}$  é observada em 1395  $\text{cm}^{-1}$  (ajuste não linear), a  $\omega(\text{HNH})$  em 1150  $\text{cm}^{-1}$  (experimental) e a  $\rho(\text{NH}_2)$  em 660  $\text{cm}^{-1}$  (calculado).

Entre 1599 e 686  $\text{cm}^{-1}$  percebe-se as deformações (tesoura, twist, wagg e rotação) da água coordenada.

**Modos vibracionais  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .** Sais de ácidos carboxílicos não cíclicos mostram  $\nu(\text{C}=\text{O})$  na região 1650-1540  $\text{cm}^{-1}$  (Colthup *et al.*, 1964), mas compostos cíclicos têm deslocamentos em relação aos não cíclicos. Em anéis de cinco membros, há uma variação de  $37 \pm 11 \text{ cm}^{-1}$  nos números de onda (Lin-Vien *et al.*, 1991). Já em anéis de sete membros, a variação é de  $-8 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  (Lin-Vien *et al.*, 1991).

No complexo misto, o  $\nu(\text{C=O})(\text{Cis})$  e o  $\nu(\text{C=O})(\text{PCr})$  são notados, respectivamente, em 1677 e 1622  $\text{cm}^{-1}$  (segunda derivada), correspondentes a 1661 e 1623  $\text{cm}^{-1}$  (calculado).

**Modo vibracional  $\nu(\text{C=N})$ .** Estudo do complexo  $[\text{Ni}(\text{GAA})(\text{Ser})]$  (Ramos *et al.*, 2007) com o uso de cálculos DFT do espectro vibracional mostrou que o estiramento C=N localiza-se em posições de energia mais alta que o estiramento C=O.

Entretanto, nos complexos  $[\text{Cu}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$  (Almeida *et al.*, 2008) e  $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$ , uma das ligações do íon metálico com a PCr ocorre pelo nitrogênio do grupo guanidino por meio do  $\text{HN=C}$ , assim, a ligação C=N se enfraquece e o número de onda do  $\nu(\text{C=N})$  aparece em região mais baixa que o do  $\nu(\text{C=O})$ .

No complexo ternário, uma das ligações do  $\text{Al}^{3+}$  com a PCr também ocorreu pelo nitrogênio do grupo guanidino. Nele, o  $\nu(\text{C=N})$  é encontrado em 1509 (calculado)/ 1530  $\text{cm}^{-1}$  (experimental).

O estiramento C=N localiza-se então em um número de onda menor que os  $\nu(\text{C=O})$ , semelhantemente ao que aconteceu nos complexos  $[\text{Cu}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$  (Almeida *et al.*, 2008) e  $[\text{Al}(\text{PCr})(\text{H}_2\text{O})]$ .

**Modos vibracionais  $\nu(\text{CO})$ ,  $\delta(\text{CO})$ ,  $\nu(\text{CN})$ ,  $\delta(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{CC})$  e  $\delta(\text{CC})$ .** Tais modos são encontrados na Tabela A.23.

**Modos vibracionais  $\nu(\text{PN})$  e  $\delta(\text{PN})$ .** O estiramento P-N é esperado entre 1102 e 789  $\text{cm}^{-1}$  (Lin-Vien *et al.*, 1991). No composto de coordenação, em 868  $\text{cm}^{-1}$  (calculado) encontra-se o  $\nu(\text{PN})(\text{PCr})$ , dentro da faixa indicada. Já a  $\delta(\text{PN})(\text{PCr})$  é observada em 779  $\text{cm}^{-1}$  (calculado).

**Modo vibracional  $\nu(\text{CS})$ .** No quelato, o número de onda 772  $\text{cm}^{-1}$  (calculado) representa o  $\nu(\text{CS})$ , que está dentro da faixa 800-600  $\text{cm}^{-1}$  indicada para o estiramento (Koji e Solomon, 1977).

**Modos vibracionais  $\nu(\text{PO})$  e  $\delta(\text{PO})$ .** No complexo, os estiramentos do grupo fosfato encontram-se entre 1193 e 1008  $\text{cm}^{-1}$ , dentro da faixa (1300-950  $\text{cm}^{-1}$ )

apontada para esses estiramentos (Koji e Solomon, 1977). Observam-se as deformações por um modo normal determinado por diferentes coordenadas internas em  $628\text{ cm}^{-1}$  (calculado), dentro da região indicada ( $650\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ ) por Nakamoto (1997a).

### Modos vibracionais da esfera de coordenação.

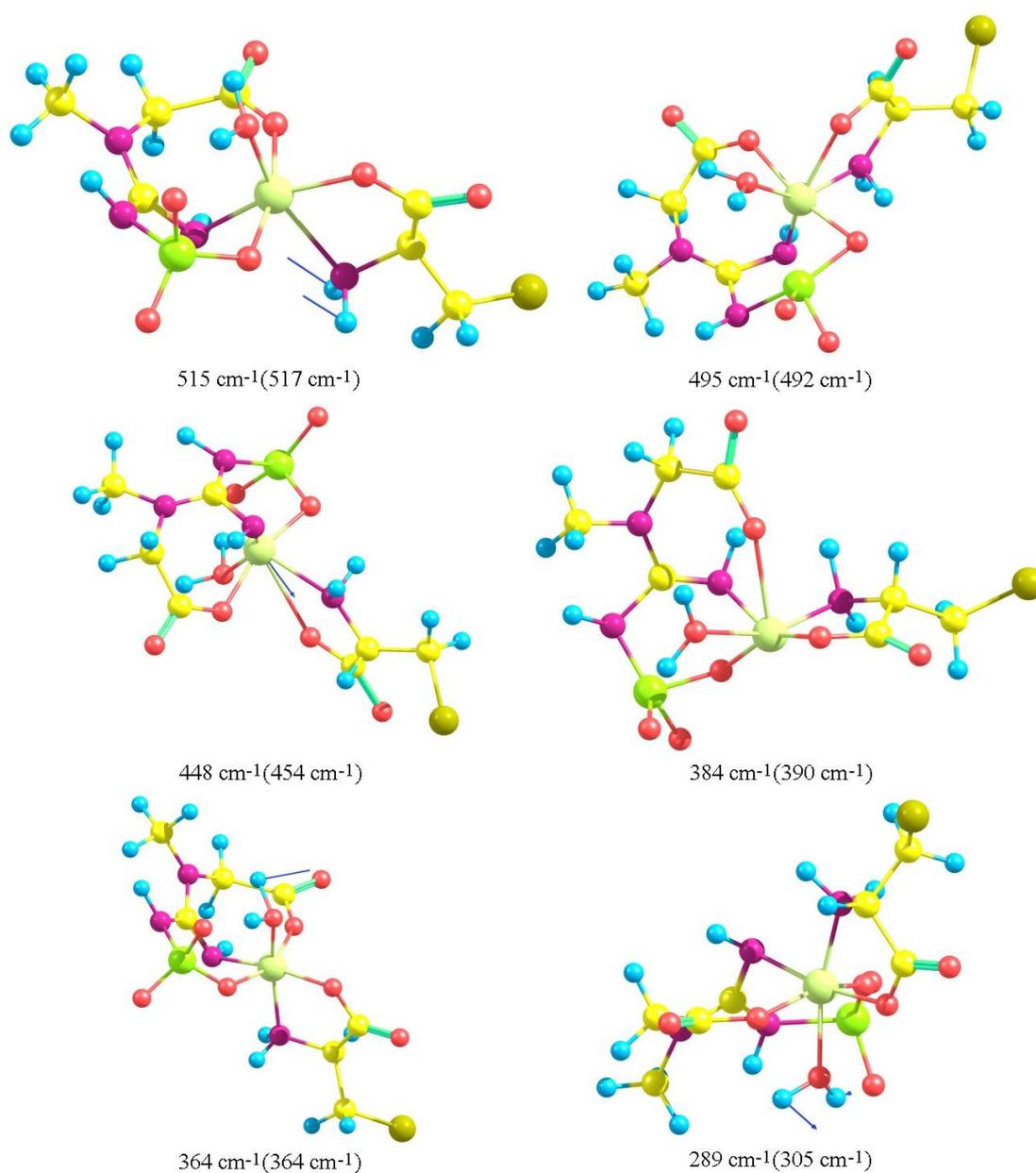


Figura 7.33 - Geometrias distorcidas do  $[\text{AlCisPCr}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ .

A Figura 7.33 expõe as geometrias distorcidas de alguns modos normais do composto de coordenação. No complexo misto, a Cis atua como ligante bidentado. Já a PCr, como ligante tridentado. A esfera de coordenação do metal

(número de coordenação = 6) é preenchida por uma água coordenada. Na Cis, os átomos doadores são um oxigênio do grupo carboxilato e o nitrogênio do grupo amino. Na PCr, são um oxigênio do grupo carboxilato, um oxigênio do grupo fosfato e um nitrogênio.

As atribuições vibracionais dos modos metal-ligantes apresentam forte grau de acoplamento entre as diferentes coordenadas internas em cada modo vibracional. O modo de coordenação sugerido é corroborado pelos números de onda e atribuições. As bandas dos modos metal-ligantes localizadas no espectro do complexo não existem nos espectros dos ligantes.

No espectro calculado, os modos vibracionais do esqueleto estrutural são notados entre 586 e 289  $\text{cm}^{-1}$ . Os números de onda do espectro calculado que descrevem modos normais referentes às ligações metal-ligantes são: 586, 562, 515, 495, 474, 448, 384, 370, 364, 347, 333, 325 e 289  $\text{cm}^{-1}$ .

Modos de deformação da ligação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o oxigênio do fosfato são vistos pela  $\delta_{(\text{PCrCO-Al-OP}_{\text{PCr}})}$  em 492  $\text{cm}^{-1}$  (ajuste não linear), 470  $\text{cm}^{-1}$  (segunda derivada) e 306  $\text{cm}^{-1}$  (espectro deconvoluído) e pela  $\delta(\text{Al-OP})$  em 390 e 354  $\text{cm}^{-1}$  (ajuste não linear).

Atribuições da ligação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o oxigênio do carboxilato da PCr são notadas pelo ajuste não linear em: 492 e 474  $\text{cm}^{-1}$  da  $\delta_{(\text{PCrCO-Al-OP}_{\text{PCr}})}$ , 390  $\text{cm}^{-1}$  do  $\nu(\text{Al-OC}_{\text{PCr}})$  e 378 e 341  $\text{cm}^{-1}$  da  $\delta(\text{Al-OC}_{\text{PCr}})$ .

A ligação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o nitrogênio da PCr foram atribuídas aos osciladores simples  $\nu(\text{Al-N}_{\text{PCr}})$  em 472  $\text{cm}^{-1}$  (experimental) e  $\delta(\text{Al-N}_{\text{PCr}})$  em 364  $\text{cm}^{-1}$  (ajuste não linear) e aos osciladores duplos  $\nu_{(\text{CisCO-Al-N}_{\text{PCr}})}$  em 454  $\text{cm}^{-1}$  (ajuste não linear) e  $\delta_{(\text{CisCO-Al-N}_{\text{PCr}})}$  em 306  $\text{cm}^{-1}$  (espectro deconvoluído).

Atribuições da ligação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o oxigênio do carboxilato da Cis são percebidas pelo ajuste não linear em: 492  $\text{cm}^{-1}$  do  $\nu(\text{Al-OC}_{\text{Cis}})$ , 378  $\text{cm}^{-1}$  da  $\delta(\text{Al-OC}_{\text{Cis}})$ , 454  $\text{cm}^{-1}$  do  $\nu_{(\text{CisCO-Al-N}_{\text{PCr}})}$  e 305  $\text{cm}^{-1}$  da  $\delta_{(\text{CisCO-Al-N}_{\text{PCr}})}$ .

Algumas atribuições relativas à ligação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o nitrogênio da Cis são:  $\nu(\text{Al-N}_{\text{Cis}})$  em 517  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{(\text{CisN-Al-OH}_2)}$  em 454  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_{(\text{CisN-Al-OH}_2)}$  em 305  $\text{cm}^{-1}$  (bandas oriundas do ajuste não linear).

A ligação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e a água coordenada ocasiona os osciladores simples  $\delta(\text{Al-OH}_2)$  em 517 e 354  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu(\text{Al-OH}_2)$  em 364  $\text{cm}^{-1}$  (bandas oriundas do ajuste não linear).

**Modos vibracionais de torção.** Os modos de torção são notados na faixa espectral 249-27  $\text{cm}^{-1}$  do espectro calculado do complexo.

### 7.4.3 Distribuição de carga de Mulliken na conformação de equilíbrio

Na Figura 7.34 notam-se os valores calculados para as cargas de Mulliken e sua distribuição por cores. O momento dipolo da molécula é 31,2363 Debyes.

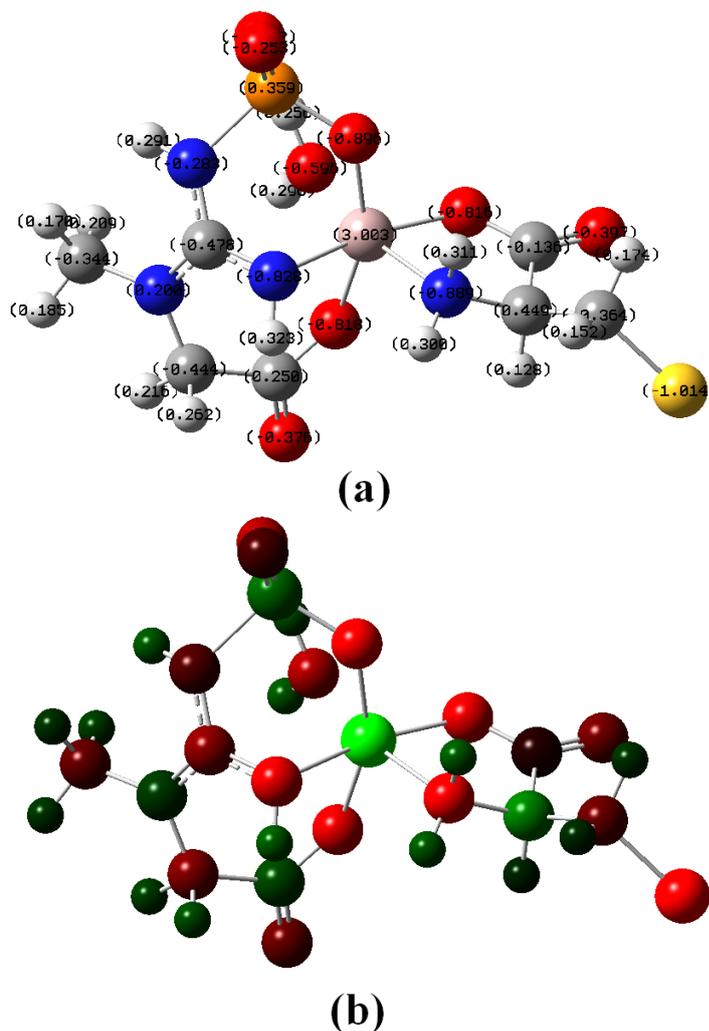


Figura 7.34 - Distribuição de cargas de Mulliken por valores de carga (a) e por cores (b).

No composto, todos os hidrogênios possuem carga de Mulliken positiva e todos os oxigênios, negativa. O enxofre também tem carga negativa (-1,014). Entre os oxigênios, o do fosfato ligado ao  $\text{Al}^{3+}$  é o mais negativo (-0,896). Já entre os nitrogênios, o da Cis é o mais negativo (-0,889). O átomo de alumínio mostra a maior carga de Mulliken se comparado a outros átomos (3,003).

#### 7.4.4 Linhas de contorno do potencial eletrostático

As Figuras 7.35a, 7.35b e 7.35c mostram linhas de contorno na vizinhança ao redor do  $Al^{3+}$ . Ao redor do  $Al^{3+}$ , o potencial é positivo. Contudo, dentro dos anéis quelatos há inversão de sinal do potencial eletrostático.

Variações de potencial abruptas são vistas próximas aos oxigênios quando comparadas a outras partes do complexo. Isso mostra que a região é cercada por campos eletrostáticos intensos.

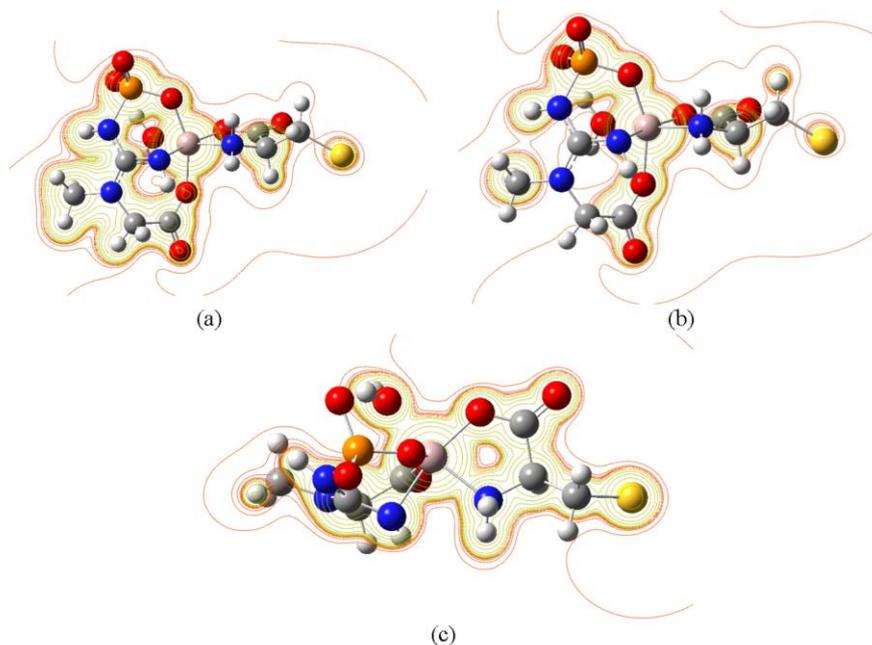


Figura 7.35 - Linhas de contorno do potencial eletrostático em diferentes planos.

#### 7.4.5 Mapa do potencial eletrostático molecular

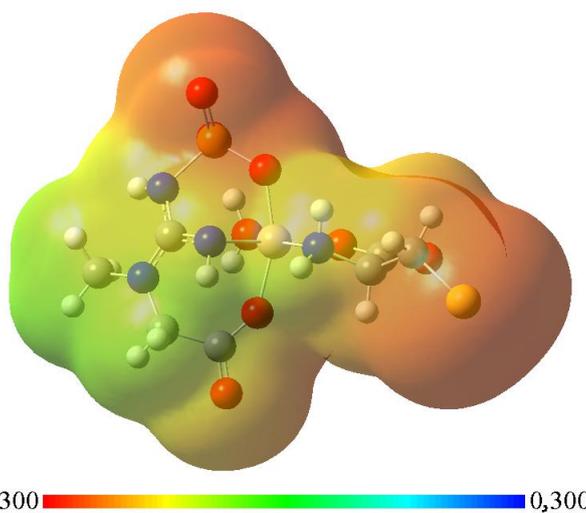


Figura 7.36 - Densidade eletrônica total mapeada com o potencial eletrostático em uma iso superfície.

O mapa do potencial (Figura 7.36) apresenta regiões de potencial negativo (laranja) e próximo à zero (verde). Uma seção da PCr representa a região de potencial próximo à zero. O restante do complexo tem potencial negativo.