

Determinação estrutural e análise vibracional de dois isômeros de ligação do complexo $[\text{Zn}(\text{Cys})\text{Cl}_2]^-$ por meio do procedimento DFT: B3LYP/6-311G(d).

Joanna Maria Ramos^{1*}(PG), Grisset Faget O.¹(PQ), Pedro Puppim¹(PG), Judith Felcman¹(PQ), Claudio A. Soto.²(PQ). joannamaria@uol.com.br

¹ Departamento de Química – PUC-Rio. Rua Marquês de S. Vicente 225. Gávea. CEP: 22453-070 – Rio de Janeiro – RJ – Brazil.

² Instituto de Química – Departamento de Química – UFF. Morro de Valonguinho s/n. Niterói – 24210-150 – RJ – Brazil.

Palavras chave: isômeros de ligação, espectro infravermelho - FT, DFT:B3LYP/6-311G (d)

Introdução

O complexo $[\text{Zn}(\text{Cys})\text{Cl}_2]^-$ foi sintetizado e se realizou a análise estrutural por meio dos seguintes métodos: determinação do conteúdo de C, H, N, S e O, termogravimetria e por espectroscopia no infravermelho. As estruturas mais prováveis para o ânion complexo, no mínimo de energia de formação se determinou por meio do procedimento mecânico - quântico DFT: B3LYP/6-311G(d). O espectro infravermelho mostra a presença de dois isômeros de ligação, e os cálculos DFT mostraram que as ligações centrais Zn-S e Zn-N estão favorecidas na formação do complexo $[\text{Zn}(\text{Cys})\text{Cl}_2]^-$. A diferença de energia calculada entre os dois complexos foi de 33 kcal/mol, sendo o complexo que forma as ligações Zn-S e Zn-N o mais estável comparado ao complexo que forma as ligações Zn-O e Zn-N. Aspectos do espectro infravermelho confirmam a previsão estrutural teórica. É proposta a atribuição vibracional do espectro infravermelho baseado no procedimento DFT, e através de uma análise rigorosa das geometrias distorcidas dos complexos geradas pelos modos normais.^{1,2}

Resultados e discussões

Os 3n-6 = 42 modos normais do $[\text{Zn}(\text{Cys})\text{Cl}_2]^-$ podem se subdividir como: complexo I: 16 estiramentos, 29 variações angulares e 7 torções; no complexo II encontramos 16 estiramentos, 27 variações angulares e 8 torções. Com exceção dos estiramentos O-H, N-H e C-H de elevada energia vibracional, os modos normais de estiramento remanescentes, incluindo o estiramento C=O não se apresentam puros, acoplando diferentes coordenadas internas. Bandas sobrepostas se esperam na região de elevada energia do espectro (2700 – 3500 cm^{-1}), e como meio de caracterizá-las usamos a análise de deconvolução de bandas e a segunda derivada do espectro. O estiramento Zn-S tem elevada participação nos modos normais encontrados a 296 cm^{-1} (IR), (266 cm^{-1} calc.) com 16%, e 383 cm^{-1} (IR), (312 cm^{-1} calc.) com 14%.

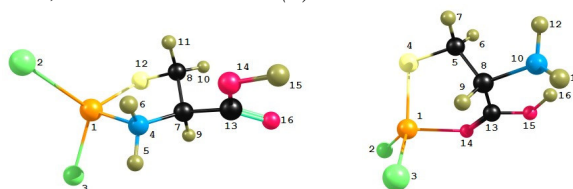


Figura 1. Estrutura calculada dos dois isômeros de ligação do complexo $[\text{Zn}(\text{cyst})\text{Cl}_2]^-$

O estiramento Zn-O se encontra na composição de vários modos vibracionais com diferentes percentagens de participação. Nos números de onda calculados em 649 cm^{-1} , 648 (IR) cm^{-1} , a atribuição pode ser descrita como: $\delta(\text{NCC})$ 18% + $\delta(\text{CCS})$ 14% + $\nu(\text{CN})$ 10% + $\nu(\text{ZnO})$ 8%. Para o número de onda calculado em 523 cm^{-1} , 538 cm^{-1} (IR), a atribuição mais provável considerando o desvio dos parâmetros geométricos é: $\delta(\text{CC=O})$ 17% + $\delta(\text{NCC})$ 10% + $\nu(\text{CC})$ 10% + $\nu(\text{ZnO})$ 7%.

Conclusões

As atribuições vibracionais das bandas do espectro infravermelho dos dois ânions complexos $[\text{Zn}(\text{Cys})\text{Cl}_2]^-$ foram feitas baseadas no procedimento mecânico-quântico DFT:B3LYP/6-311G(d). Para as vibrações do esqueleto estrutural, a atribuição mais provável teve como base a interpretação das geometrias distorcidas dos modos normais, tendo como foco o estudo da percentagem de desvio dos parâmetros geométricos do equilíbrio. Os resultados sugerem as estruturas descritas na figura 1 como as mais prováveis.

Agradecimentos

J.M.Ramos, C.A.T. Soto e J.Felcman agradecem ao CNPq pela assistência financeira.

¹ Ramos, J.M.; Versiane, O.; Felcman, J.; Soto, C.A.T. *Spectrochim Acta A* 2007, 67 (3,4) 1037.

² Ramos, J.M.; Versiane, O.; Felcman, J.; Soto, C.A.T. *Spectrochim Acta A* 2007, 67 (3,4) 1046

