



**ALEXANDRE CARVALHO BERTOLI**

**ESTUDOS TEÓRICOS, ESPECTROSCÓPICOS E  
IDENTIFICAÇÃO VIA ESI-MS DE  
COMPLEXOS CITRATO:METAL ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  
 $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ) EM SOLUÇÃO AQUOSA**

**LAVRAS - MG**

**2014**

**ALEXANDRE CARVALHO BERTOLI**

**ESTUDOS TEÓRICOS, ESPECTROSCÓPICOS E IDENTIFICAÇÃO  
VIA ESI-MS DE COMPLEXOS CITRATO:METAL ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  
 $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ) EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador  
Dr. Ruy Carvalho

**LAVRAS – MG  
2014**

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e  
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Bertoli, Alexandre Carvalho.

Estudos teóricos, espectroscópicos e identificação via ESI-MS de complexos citrato : metal ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ) em solução aquosa / Alexandre Carvalho Bertoli. – Lavras : UFLA, 2014.

238 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador: Ruy Carvalho.

Bibliografia.

1. Complexos metálicos. 2. Química estrutural. 3. Teoria-experimento. 4. Ácido cítrico. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 541.2242

**ALEXANDRE CARVALHO BERTOLI**

**ESTUDOS TEÓRICOS, ESPECTROSCÓPICOS E IDENTIFICAÇÃO  
VIA ESI-MS DE COMPLEXOS CITRATO:METAL (Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>,  
Zn<sup>2+</sup> e Fe<sup>2+</sup>) EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 28 de julho de 2014.

Dr. Jonas Leal Neto	UFLA
Dra. Maria da Conceição Oliveira	IST – Universidade de Lisboa
Dr. Matheus Puggina de Freitas	UFLA
Dr. Walclee de Carvalho Melo	UFLA

Dr. Ruy Carvalho  
Orientador

**LAVRAS – MG**  
**2014**

*Aos meus pais, José e Beatriz, por acreditarem em meus sonhos e por sempre me levantarem quando mais precisei. A minha irmã, Juliana, pelo apoio e o carinho.*

*A minha esposa **Sara**, mulher maravilhosa que sempre esteve ao meu lado.  
Amiga, companheira, meu grande amor!*

**AMO MUITO VOCÊS!!!!**

DEDICO

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, à Nossa Senhora e a São Francisco de Assis, por terem iluminado e guiado o meu caminho até a vitória deste dia.

Aos meus pais, José e Beatriz, pelo apoio em todos os momentos; à minha irmã, Juliana, pelo carinho e à minha esposa Sara, pelo amor dedicado e por toda compreensão. AMO VOCÊS!

Ao meu orientador, professor Ruy Carvalho, por todos os ensinamentos e, principalmente, por sua amizade. Muito obrigado pela dedicação e, sobretudo, por acreditar que eu seria capaz de chegar até aqui.

Aos ensinamentos do professor Matheus Puggina de Freitas, que me acolheu em seu laboratório durante o doutorado. Obrigado por confiar em meu trabalho, pela amizade e confiança.

Aos demais professores do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, por tudo o que fizeram por mim durante a pós-graduação e, em especial, aos professores Teodorico de C. Ramalho (Téo) e Walclée de C. Melo, por todas as conversas e conselhos nas horas certas e por serem exemplos de profissionais. Agradeço a todos vocês pela dedicação, amizade e, principalmente, pelos conhecimentos transmitidos.

Às professoras Maria da Conceição Oliveira e Amarílis de Varennes, que tão bem me acolheram em Lisboa. Obrigado por tudo o que me ensinaram e mostraram durante o período que estive em Portugal. Podem ter certeza de que foi durante este período que eu redescobri o fascínio pela ciência

Aos amigos do Laboratório de Modelagem Molecular ("Era do Gelo"), Josué, Marcola, Mateus, Wesley, Letícia, Mariene, Laíze, Maria Carolina, Giovanna, Fátima, Juliana, Lucas, Dani, Willian, Tamiris, Letícia e, especialmente, a Daiana, pela ajuda na realização dos cálculos teóricos e, principalmente, pela amizade.

A toda a minha família, tios, tias e primos que, em todos os momentos, torceram por mim.

Aos grandes amigos de BOM SUCESSO, Mateus, Diguinho, Bruno, Dawton, André, Samir, Rafael, Aloísio, Samuel... Ao Diguinho, pelas conversas e conselhos durante a "hora do almoço". Não vou citar mais nomes, pois, graças a Deus, são muitos e seria até injusto se me esquecesse de alguém.

A Shirley, nosso anjo da guarda aqui da pós-graduação e grande amiga também. Aos funcionários do Departamento de Química, Dedé, Marcelo, Wilsinho, Joalis, Liege, Ana Cristina, Lidiany, Bruna, Xulita e Dona Cida. Vocês também são muito importantes para a gente e, claro, não poderia deixar de agradecer a vocês

À Universidade de Lisboa, ao Instituto Superior Técnico - Centro de Química Estrutural e ao Instituto Superior de Agronomia, pela oportunidade de realizar o doutorado sanduíche.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade; à CAPES, pela concessão da bolsa e à FAPEMIG e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

A todos que, durante estes anos, contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste sonho, **MUITO OBRIGADO!**



“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)

## RESUMO GERAL

A mobilização dos metais em fluidos biológicos requer a presença de ligantes orgânicos, capazes de promover a formação de complexos de coordenação que podem permitir a absorção ou a retenção dos metais. Dentre os ligantes fisiológicos capazes de promover interações aquosas com íons metálicos, têm-se os ácidos hidroxicarboxílicos, dos quais se pode destacar o ácido cítrico. A determinação estrutural de complexos citrato-metal apenas por métodos instrumentais é um grande desafio. A união teoria-experimento é fundamental para a compreensão da informação molecular que envolve as mudanças estruturais na formação dos complexos, quando submetidos a variações de pH e concentração. A aplicação conjunta de ESI-MS, FTIR-ATR e os cálculos teóricos para a determinação de estruturas metal-citrato (metal =  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ) são relatados. A espectrometria de massas permitiu determinar a estequiometria 1:1 e 2:1 dos complexos, corroborando os cálculos teóricos. As espécies encontradas na relação 2:1 tiveram suas estruturas moleculares reajustadas, uma vez que a desprotonação do ácido cítrico diferiu do simulado. Os cálculos de estabilidade termodinâmica ( $\Delta H^0_{(aq.)}$ ) dos complexos obtidos por B3LYP/LANL2DZ foram mais exoenergéticos que os encontrados por PM6. A análise por infravermelho sugeriu que os grupos carboxila são sítios para a complexação e que ligações de hidrogênio podem ajudar na estabilidade dos complexos. As frequências vibracionais em B3LYP/LANL2DZ tiveram boa correlação com os resultados experimentais de infravermelho. Nesse sentido, os resultados apresentados por métodos teóricos e experimentais contribuem com informações na formação de complexos citrato com cátions divalentes  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . O entendimento das interações específicas entre os metais e o citrato é o passo principal para a compreensão de suas funções em sistemas químicos, biológicos e geoquímicos. Os resultados indicam propriedades termodinâmicas e geométricas que ajudam a explicar a formação e a relevância desses complexos.

Palavras-chave: Complexos metálicos. Química estrutural. Teoria-experimento. Ácido cítrico.

## GENERAL ABSTRACT

Metal mobilization in biological fluids requires the presence of organic ligands, capable of promoting the formation of coordination complexes that may allow the absorption and retention of metals. Among the physiological ligands that are capable of promoting aqueous interactions with metal ions, there are the hydroxycarboxylic acids, of which it is possible to highlight citric acid. Structure determination of metal-citrate complexes only by instrumental methods is a great challenge. The unity theory-experiment is crucial for understanding the molecular information which involves structural changes in the formation of complexes, when subjected to variations in pH and concentration. The combined use of ESI-MS, FTIR-ATR and theoretical calculations for the determination of metal-citrate (metal =  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$ ) structures are reported. Mass spectrometry allowed to determine the stoichiometry 1:1 and 2:1 of the complexes, corroborating the theoretical calculations. The species found in the ratio 2:1 had their molecular structures readjusted, since the deprotonation of citric acid differed from what was simulated. The calculations of thermodynamic stability ( $\Delta H^0_{(aa.)}$ ) for the complexes obtained by B3LYP/LANL2DZ were more exoenergetic than those found by PM6. The infrared analysis suggested that carboxyl groups are complexation sites and hydrogen bonds can help in the stability of the complexes. The vibrational frequencies in B3LYP/LANL2DZ had a good correlation with the experimental infrared results. In this context, the results presented by theoretical and experimental methods contribute with information on the formation of citrate complexes with the divalent cations  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$ . The understanding of the specific interactions between metals and citrate is the major step for the comprehension of their functions in chemical, biological and geochemical systems. The results indicate thermodynamic and geometric properties that help explain the formation and the relevance of these complexes.

Keywords: Metal complexes. Structural chemistry. Theory-experiment. Citric acid.

## LISTA DE FIGURAS

### PRIMEIRA PARTE

Figura 1	Ácido cítrico .....	<u>22</u>	<b>Excluído:</b> 21
Figura 2	Alguns modos comuns de coordenação do citrato .....	<u>27</u>	<b>Excluído:</b> 26

### SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

#### ARTIGO 1

Figura 1	Representação do ciclo termodinâmico .....	<u>54</u>	<b>Excluído:</b> 53
Figura 2	Formas de complexação mais estáveis na fase gasosa, obtidas por meio da otimização em PM6: (A) [Cd(Cit)], (B) [Cd(Cit) <sub>2</sub> ] <sup>4-</sup> e (C) [Cd(Cit) <sub>3</sub> ] <sup>7-</sup> .....	<u>57</u>	<b>Excluído:</b> 56
Figura 3	Formas de complexação mais estáveis na fase gasosa, obtidas por meio da otimização em PM6: (A) [Pb(Cit)], (B) [Pb(Cit) <sub>2</sub> ] <sup>4-</sup> e (C) [Pb(Cit) <sub>3</sub> ] <sup>7-</sup> .....	<u>58</u>	<b>Excluído:</b> 57
Figura 4	Espectro de massas em modo negativo das soluções citrato:cádmio, razão molar 2:1, a pH = 7. (A), (B) e (C) distribuição isotópica calculada para os respectivos complexos [Cd(Cit)], [Cd(Cit)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> e [Cd(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)] <sup>-</sup> . O espectro está normalizado para o pico mais intenso (m/z = 303) .....	<u>65</u>	<b>Excluído:</b> 64
Figura 5	Espectro de massas em modo negativo das soluções citrato:chumbo, razão molar 2:1, a pH = 7. (A) e (B) distribuição isotópica calculada para os respectivos complexos [Pb(Cit)] <sup>-</sup> e [Pb(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)] <sup>-</sup> . O espectro está normalizado para o pico mais intenso (m/z = 191) .....	<u>66</u>	<b>Excluído:</b> 65
Figura 6	Formas de complexação mais estáveis na fase gasosa, obtidas para a relação 2:1: (A) [Cd(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)] <sup>-</sup> e (B) [Pb(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)] <sup>-</sup> .....	<u>69</u>	<b>Excluído:</b> 68
Figura 7	(A) Espectro de infravermelho citrato pH 7 e (B) espectros de infravermelho citrato em diferentes pHs. Na figura (B), a escala é mostrada de 1.800 a 1.000 cm <sup>-1</sup> , a fim de facilitar a visualização das principais bandas .....	<u>75</u>	<b>Excluído:</b> 74
Figura 8	(A) Espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6, para o complexo [Cd(Cit)]; (B) espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6, para o complexo [Cd(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)] <sup>-</sup> .....	<u>76</u>	<b>Excluído:</b> 75
Figura 9	(A) Espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6, para o complexo [Pb(Cit)] <sup>-</sup> ; (B)		

espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6, para o complexo  $[\text{Pb}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$  .....

76

Excluído: 75

## ANEXO 1

Figura 1	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo $[\text{Cd}(\text{Cit})]^-$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1 e (B) isômero 2 .....	92	Excluído: 90
Figura 2	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo $[\text{Cd}(\text{Cit})_2]^{4-}$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1 e (B) isômero 2 .....	94	Excluído: 92
Figura 3	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo $[\text{Cd}(\text{Cit})_3]^{7-}$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4 .....	97	Excluído: 95
Figura 4	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo $[\text{Pb}(\text{Cit})]^-$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1 e (B) isômero 2 .....	105	Excluído: 103
Figura 5	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo $[\text{Pb}(\text{Cit})_2]^{4-}$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1 e (B) isômero 2 .....	107	Excluído: 105
Figura 6	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo $[\text{Pb}(\text{Cit})_3]^{7-}$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4 .....	110	Excluído: 108
Figura 7	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo $[\text{Cd}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4 .....	118	Excluído: 116
Figura 8	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo $[\text{Pb}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4 .....	123	Excluído: 121
Figura 9	Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo $[\text{Cd}(\text{Cit})]^-$ , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ .....	129	Excluído: 127
Figura 10	Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo $[\text{Cd}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ .....	130	Excluído: 128
Figura 11	Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo $[\text{Pb}(\text{Cit})]^-$ , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ .....	131	Excluído: 129

Figura 12	Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo $[\text{Pb}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ.....	132	<b>Excluído:</b> 130
-----------	--	-----	----------------------

## ARTIGO 2

Figura 1	Representação do ciclo termodinâmico. ....	139	<b>Excluído:</b> 137
Figura 2	Formas de complexação mais estáveis na fase gasosa, obtidas por meio da otimização em PM6: (A) $[\text{Cu}(\text{Cit})]^-$ , (B) $[\text{Cu}(\text{Cit})_2]^{4-}$ , (C) $[\text{Cu}(\text{Cit})_3]^{7-}$ (D) $[\text{Zn}(\text{Cit})]^-$ , (E) $[\text{Zn}(\text{Cit})_2]^{4-}$ , (F) $[\text{Zn}(\text{Cit})_3]^{7-}$ , (G) $[\text{Fe}(\text{Cit})]^-$ , (H) $[\text{Fe}(\text{Cit})_2]^{4-}$ e (I) $[\text{Fe}(\text{Cit})_3]^{7-}$ . ....	141	<b>Excluído:</b> 139
Figura 3	Espectro de massas em modo negativo das soluções citrato:cobre, razão molar 2:1, a pH = 7. (A) e (B) distribuição isotópica calculada para os respectivos complexos $[\text{Cu}(\text{Cit})]^-$ e $[\text{Cu}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ . O espectro está normalizado para o pico mais intenso ( $m/z = 191$ ) .....	151	<b>Excluído:</b> 149
Figura 4	Espectro de massas em modo negativo das soluções citrato:zinco, razão molar 2:1, a pH = 7. (A), (B) e (C) distribuição isotópica calculada para os respectivos complexos $[\text{Zn}(\text{Cit})]^-$ , $[\text{Zn}(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ e $[\text{Zn}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ . O espectro está normalizado para o pico mais intenso ( $m/z = 289$ ).....	152	<b>Excluído:</b> 150
Figura 5	Espectro de massas em modo negativo das soluções citrato:ferro, razão molar 2:1, a pH = 7. (A) e (B) distribuição isotópica calculada para os respectivos complexos $[\text{Fe}(\text{Cit})]^-$ e $[\text{Fe}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ . O espectro está normalizado para o pico mais intenso ( $m/z = 191$ ) .....	153	<b>Excluído:</b> 151
Figura 6	Formas de complexação mais estáveis na fase gasosa, obtidas para a relação 2:1: (A) $[\text{Cu}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ , (B) $[\text{Zn}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ e (C) $[\text{Fe}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ .....	157	<b>Excluído:</b> 155
Figura 7	(A) Espectro de infravermelho citrato pH 7 e (B) espectros de infravermelho do citrato em diferentes pHs. Na figura (B) a escala é mostrada de $1.800$ a $1.000 \text{ cm}^{-1}$ , a fim de facilitar a visualização das principais bandas .....	161	<b>Excluído:</b> 159
Figura 8	(A) Espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6 para o complexo $[\text{Cu}(\text{Cit})]^-$ ; (B) espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6 para o complexo $[\text{Cu}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ .....	162	<b>Excluído:</b> 160
Figura 9	(A) Espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6 para o complexo $[\text{Zn}(\text{Cit})]^-$ ; (B) espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6 para o complexo $[\text{Zn}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ .....	162	<b>Excluído:</b> 160

Figura 10	(A) Espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6 para o complexo [Fe(Cit)]; (B) espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6 para o complexo [Fe(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)] ..... 163	<b>Excluído:</b> 161
<b>ANEXO 2</b>		
Figura 1	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo [Cu(Cit)], após otimização pelo método PM6: (A) Isômero 1 e (B) Isômero 2 ..... 178	<b>Excluído:</b> 176
Figura 2	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo [Cu(Cit) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> , após otimização pelo método PM6: (A) Isômero 1 e (B) Isômero 2 ..... 180	<b>Excluído:</b> 178
Figura 3	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo [Cu(Cit) <sub>3</sub> ] <sup>7-</sup> , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4 ..... 184	<b>Excluído:</b> 182
Figura 4	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo [Zn(Cit)], após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1 e (B) isômero 2 ..... 192	<b>Excluído:</b> 190
Figura 5	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo [Zn(Cit) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1 e (B) isômero 2 ..... 194	<b>Excluído:</b> 192
Figura 6	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo [Zn(Cit) <sub>3</sub> ] <sup>7-</sup> , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4 ..... 197	<b>Excluído:</b> 195
Figura 7	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo [Fe(Cit)], após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1 e (B) isômero 2 ..... 205	<b>Excluído:</b> 203
Figura 8	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo [Fe(Cit) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1 e (B) isômero 2 ..... 207	<b>Excluído:</b> 205
Figura 9	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo [Fe(Cit) <sub>3</sub> ] <sup>7-</sup> , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4 ..... 210	<b>Excluído:</b> 208
Figura 10	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo [Cu(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)], após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4 ..... 218	<b>Excluído:</b> 216
Figura 11	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo [Zn(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)], após	

	otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4.....	<a href="#">223</a>	<b>Excluído:</b> 221
Figura 12	Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo [Fe(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)] <sup>-</sup> , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4.....	<a href="#">228</a>	<b>Excluído:</b> 226
Figura 13	Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo [Cu(Cit)] <sup>-</sup> , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ.....	<a href="#">233</a>	<b>Excluído:</b> 231
Figura 14	Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo [Cu(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)] <sup>-</sup> , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ.....	<a href="#">234</a>	<b>Excluído:</b> 232
Figura 15	Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo [Zn(Cit)] <sup>-</sup> , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ.....	<a href="#">235</a>	<b>Excluído:</b> 233
Figura 16	Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo [Zn(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)] <sup>-</sup> , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ.....	<a href="#">236</a>	<b>Excluído:</b> 234
Figura 17	Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo [Fe(Cit)] <sup>-</sup> , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ.....	<a href="#">237</a>	<b>Excluído:</b> 235
Figura 18	Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo [Fe(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)] <sup>-</sup> , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ.....	<a href="#">238</a>	<b>Excluído:</b> 236



## LISTA DE TABELAS

### SEGUNDA PARTE

#### ARTIGO 1

Tabela 1	Valores de entalpia ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) para as reações de formação dos complexos em solução ( $\Delta\Delta H^0_{\text{(aquoso)}}$ ) entre o citrato (Cit) e os cátions metálicos $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ . Estruturas otimizadas no método semiempírico (PM6).....	59	Excluído: 58
Tabela 2	Comprimentos de ligações ( $\text{\AA}$ ) relevantes (Cd-O e Pb-O) entre os oxigênios dos grupos carboxilatos e o metais. Estruturas otimizadas no método semiempírico (PM6) .....	62	Excluído: 61
Tabela 3	Valores de entalpia ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) para as reações de formação dos complexos em solução ( $\Delta\Delta H^0_{\text{(aquoso)}}$ ) entre citrato (Cit), (HCit), ( $\text{H}_2\text{Cit}$ ) e os metais $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ . Estruturas otimizadas nos métodos semiempírico (PM6) e DFT (B3LYP/LANL2DZ).....	71	Excluído: 70
Tabela 4	Principais frequências experimentais e calculadas ( $\text{cm}^{-1}$ ), e atribuições vibracionais dos complexos pelos métodos semiempírico (PM6) e DFT (B3LYP/LANL2DZ) .....	77	Excluído: 76

#### ARTIGO 2

Tabela 1	Valores de entalpia ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) para as reações de formação dos complexos em solução ( $\Delta\Delta H^0_{\text{(aquoso)}}$ ) entre o citrato (Cit) e os cátions metálicos $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Fe}^{2+}$ . Estruturas otimizadas no método semiempírico (PM6).....	143	Excluído: 141
Tabela 2	Comprimentos de ligações ( $\text{\AA}$ ) relevantes (Cu-O, Zn-O e Fe-O) entre os oxigênios dos grupos carboxilatos e o metais. Estruturas otimizadas no método semiempírico (PM6) .....	147	Excluído: 145
Tabela 3	Valores de entalpia ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) para as reações de formação dos complexos em solução ( $\Delta\Delta H^0_{\text{(aquoso)}}$ ) entre citrato (Cit), (HCit), ( $\text{H}_2\text{Cit}$ ) e os metais $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Fe}^{2+}$ . Estruturas otimizadas nos métodos semiempírico (PM6) e DFT (B3LYP/LANL2DZ).....	158	Excluído: 156
Tabela 4	Principais frequências experimentais e calculadas ( $\text{cm}^{-1}$ ), e atribuições vibracionais dos complexos pelos métodos semiempírico (PM6) e DFT (B3LYP/LANL2DZ) .....	164	Excluído: 162

## SUMÁRIO

1	<b>PRIMEIRA PARTE</b> .....	<u>18</u>	Excluído: 17
2	<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	<u>18</u>	Excluído: 17
2	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<u>21</u>	Excluído: 20
2.1	<b>Ligantes <math>\alpha</math>-hidroxicarboxílicos</b> .....	<u>21</u>	Excluído: 20
2.2	<b><math>\alpha</math>-hidroxicarboxílicos: ácido cítrico e sua importância em sistemas biológicos</b> .....	<u>22</u>	Excluído: 21
2.3	<b>O ácido cítrico como solução extratora</b> .....	<u>24</u>	Excluído: 23
2.4	<b>Modos de coordenação citrato-metal</b> .....	<u>26</u>	Excluído: 25
2.5	<b>Aspectos computacionais</b> .....	<u>28</u>	Excluído: 27
2.6	<b>Métodos semiempíricos</b> .....	<u>30</u>	Excluído: 29
2.7	<b>Teoria do funcional de densidade</b> .....	<u>32</u>	Excluído: 29
2.8	<b>Espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) aplicada a espécies inorgânicas e complexos metálicos</b> .....	<u>34</u>	Excluído: 31
2.9	<b>Espectroscopia vibracional: FTIR-ATR e cálculos de frequências teóricas</b> .....	<u>36</u>	Excluído: 33
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<u>39</u>	Excluído: 35
	<b>SEGUNDA PARTE - ARTIGOS</b> .....	<u>49</u>	Excluído: 38
	<b>ARTIGO 1 Estudos teóricos, espectroscópicos e identificação via ESI-MS de complexos citrato-metal (Cd e Pb) em solução aquosa</b> .....	<u>49</u>	Excluído: 48
	<b>ARTIGO 2 Determinação estrutural de complexos Cu, Zn e Fe-Citrato: investigação teórica, ESI-MS e infravermelho</b> <u>133</u>	<u>133</u>	Excluído: 48
			Excluído: 131

## PRIMEIRA PARTE

### 1 INTRODUÇÃO GERAL

Os processos ambientais e biológicos apresentam sistemas altamente complexos, ricos em ligantes com potencial significativo de coordenação. Os ligantes podem ser simples (haletos), complexos (citrato, tartarato, oxalato, fitato, aminoácidos, oligopeptídeos), quelantes macrocíclicos (porfirinas) ou macromoléculas (polipeptídeos, proteínas, fragmentos de DNA e polissacarídeos). Portanto, a ocorrência de íons metálicos livres nesses ambientes potencializa a formação de compostos de coordenação (Szpunar, 2000).

Vários metais de transição são essenciais para o funcionamento de sistemas biológicos. A lista compreende do vanádio (V) ao zinco (Zn), na série da primeira fila da tabela periódica, além de molibidênio (Mo), na série da segunda fila. Estes elementos foram conhecidos ao longo da evolução, devido às suas propriedades químicas, tais como a atividade redox sob condições fisiológicas (cobre (Cu) e ferro (Fe)) ou de força do ácido de Lewis (Zn). Estas mesmas propriedades que tornam os íons de metais de transição indispensáveis para a vida são também a razão pela qual eles podem ser facilmente tóxicos, quando presentes em excesso. Alguns elementos, como cádmio (Cd), arsênio (As), chumbo (Pb) e selênio (Se), não são essenciais para os processos biológicos, no entanto, podem apresentar semelhanças com os metais essenciais, tornando-se espécies altamente tóxicas para os organismos (CLEMENS, 2006).

Dentre os ligantes fisiológicos com potencial para promover interações aquosas com íons metálicos, pode-se destacar o ácido cítrico, um composto orgânico tricarboxílico que faz parte do ciclo do ácido cítrico no ciclo de Krebs e está envolvido em sistemas de metaloenzimas, como aconitase e NifV

nitrogenase na fixação de nitrogênio (DAKANALI et al., 2003). Além de suas importantes funções fisiológicas, o ácido cítrico também tem sido utilizado como extrator de solo, para prever a fitodisponibilidade de metais pesados. Por meio dos extratores, procura-se determinar o grau de suficiência ou de deficiência dos nutrientes do solo, além de quantificar também acúmulos de metais tóxicos (MENZIES; DONN; KOPTIKE, 2007). Para tanto, a química de formação dos complexos metálicos com o ácido cítrico ou citrato é delicada, devido aos diferentes modos de ligações relatadas para íons metálicos bivalentes.

Existe, portanto, uma contínua necessidade de investigação das propriedades que envolvem a formação desses complexos metálicos. Fatores como a estabilidade termodinâmica para a formação de um complexo entre um ligante orgânico e um íon metálico podem ser governados por efeitos estéricos e interações eletrônicas. Do ponto de vista estérico, são relevantes o tamanho do íon metálico, o tamanho do ligante e a densidade de cargas sobre os ligantes. Quanto às interações eletrônicas, estas podem ser puramente eletrostáticas. Essas interações são observadas, principalmente, para espécies duras (ligantes contendo átomos muito eletronegativos, tal como oxigênio) e cátions com orbital *d* com alta energia (LIMA, 2008).

Os fatores mencionados acima, sejam de natureza estérica ou eletrônica, são frequentemente objetos de estudos na área de química teórica, que permite compreender toda a informação molecular que envolve as mudanças estruturais dos complexos. Além disso, técnicas como a espectrometria de massa e a espectroscopia no infravermelho são, certamente, algumas das que são consideradas poderosas para a elucidação estrutural e, quando empregadas em conjunto, são capazes de fornecer detalhes importantes sobre as estruturas de vários compostos.

Diante do exposto, este trabalho foi realizado com o objetivo de realizar a investigação estrutural de complexos formados entre o citrato e os íons divalentes  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , que são de especial interesse na química, já que massa, tamanho e forma destes complexos podem influenciar diversos sistemas biológicos. Para isso, o trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira relata-se a complexação do citrato com  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , metais tóxicos que podem formar complexos com alto impedimento estérico e, na segunda, trata-se da formação de complexos com metais que desempenham funções essenciais em processos biológicos:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . Ambas as etapas foram divididas em quatro seções. Na primeira relatam-se as estruturas moleculares sugeridas para a formação dos complexos metálicos, citrato:metal, assim como suas propriedades termodinâmicas e estruturais. Na segunda trata-se das análises por espectrometria de massas por eletrospray (ESI-MS), no intuito de identificar as espécies propostas por meio dos cálculos teóricos. Na terceira parte é apresentado o rearranjo estrutural dos complexos encontrados por ESI-MS, comparando as propriedades termodinâmicas entre os métodos de cálculo semiempírico e DFT. Optou-se por esses métodos, uma vez que os métodos *ab initio* demandam um tempo elevado de cálculo e a mecânica molecular é aplicada a sistemas com muitas moléculas. Finalmente, na última parte apresentam-se as análises dos complexos por meio da espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR) e as frequências vibracionais encontradas pelos métodos teóricos.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Ligantes $\alpha$ -hidroxicarboxílicos

Os ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos são onipresentes na natureza e desempenham papel importante em muitos processos biológicos de plantas e animais. Seus ânions participam de processos bioquímicos fundamentais, tais como o ciclo de Krebs (citrato, isocitrato, malato), o ciclo de Cori (lactato) e a fotorrespiração (glicolato) (BERMEJO et al., 2013).

Alguns destes ácidos, ou os seus derivados, são amplamente utilizados na indústria farmacêutica, cosmética, biológica, alimentícia e na indústria química em geral. Muitos produtos dermatológicos e cosméticos, por exemplo, contêm ácido glicólico, láctico, cítrico, hidroxibutírico ou málico (SMITH, 1996). Os ácidos glicólico e láctico também são utilizados para sintetizar biomateriais, tais como poli (D,L-láctico-co-ácido glicólico), um polímero amplamente utilizado para a liberação de fármacos (MAKADIA; SIEGEL, 2011) e, devido à sua biocompatibilidade, podem ser utilizados em suturas biodegradáveis e próteses (LANGER, 2000).

Os  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos são compostos orgânicos com dois grupos funcionais capazes de coordenar aos metais: uma carboxila e um grupo alcoólico no átomo de carbono adjacente. Juntos, esses grupos permitem a coordenação de vários íons metálicos em uma grande variedade de arranjos, bem como a criação de inúmeras possibilidades para a formação de matrizes supramoleculares por meio de interações intermoleculares. Além disso, a natureza de remoção de elétrons do grupo  $\alpha$ -hidroxila aumenta a força do ácido carboxílico (MENELAOU et al., 2010) e, conseqüentemente, a estabilidade de complexos com íons metálicos. Uma característica adicional importante de uma série de  $\alpha$ -hidroxiácidos de ocorrência natural, como ácidos láctico, mandélico e

málico, é a sua quiralidade, que permite a construção de complexos metálicos não centrossimétricos sem qualquer necessidade de processos complicados de síntese (BERMEJO et al., 2013).

Uma característica notável da química de coordenação de determinados ânions  $\alpha$ -hidroxicarboxilato é que, de alguma maneira, eles podem se comportar como ligantes naturais mais complexos, tais como os ácidos fúlvicos e húmicos (biopolímeros de elevada massa molecular presentes no solo) ou açúcares. De fato, a coordenação de ligantes  $\alpha$ -hidroxicarboxilato parece ser essencial para a captação de uma série de metais para a utilização *in vivo* (BUTLER; THEISEN, 2010).

## 2.2 $\alpha$ -hidroxicarboxílicos: ácido cítrico e sua importância em sistemas biológicos

O ácido cítrico é um ácido orgânico tricarboxílico (Figura 1). O ciclo do ácido cítrico conhecido como o ciclo de Krebs é utilizado por organismos aeróbicos para gerar energia por meio da oxidação de acetato a  $\text{CO}_2$ . Além disso, o ciclo do ácido cítrico fornece precursores de certos aminoácidos. A biossíntese da Heme começa na mitocôndria, com a condensação de succinil coenzima A (CoA), produzido durante o ciclo com a glicina (OCHIAI, 1999).

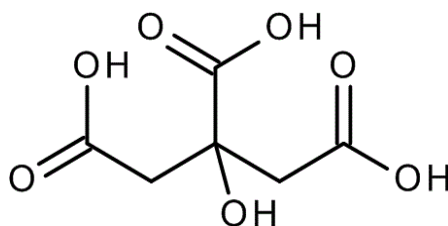


Figura 1 Ácido cítrico

Uma função importante desempenhada pelo ácido cítrico é o transporte de vestígios de metais no sistema solo-planta. O citrato é liberado a partir das raízes de plantas vasculares e pode agir como agente quelante biológico para a absorção de metais do solo (FUJII; SHINDO, 2014). Em trabalhos realizados por nosso grupo de pesquisa (CANNATA et al., 2013; BERTOLI et al., 2012), acredita-se que o ácido cítrico seja um dos responsáveis pela retenção de metais tóxicos, como  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , em grande parte nas raízes das plantas, por meio da formação de complexos com alto impedimento estérico e/ou, ainda, agir como transportador de íons divalentes, como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , micronutrientes essenciais ao crescimento das plantas.

Muitas bactérias têm sistemas de transporte que permitem a captação de citrato, mas que podem ser inibidos pela adição de cátions di ou trivalentes, uma vez que eles não reconhecem o complexo citrato-metal formado (BENTLEY et al., 2002). No entanto, alguns transportadores usuais têm evoluído de estirpes de espécies tais como *Escherichia coli*, *Bacillus*, *Streptococcus*, *Neisseria*, *Kineococcus* e *Streptomyces*, que reconhecem, especificamente, complexos de citrato com íons de metais bivalentes (KORITHOSKI; KRASTEL; CVITKOVITCH, 2005; KROM et al., 2000; LENSBOUER et al., 2008). Acredita-se que esses organismos assumem o citrato complexado por estarem disponíveis em seu habitat. Krom et al. (2000) demonstraram que o integrante citrato-metal CitM, transportador de membrana a partir de *Bacillus subtilis*, transportou complexos de citrato com os íons divalentes  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , mas não com as espécies  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ . CitH, também a partir de *Bacillus subtilis*, transportou citrato complexado com  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ , mas não com  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Korithoski, Krastel e Cvitkovitch (2005) e Lensbouer et al. (2008) caracterizaram funcionalmente os únicos transportadores de citrato-Fe(III) reportados a *Streptococcus mutans* e *Streptomyces coelicolor*, respectivamente.



Estas observações provam que citrato-metal pode ser transportado por meio de membranas biológicas, permitindo às bactérias o acesso aos íons metálicos selecionados e à energia na forma de citrato. A seletividade para certos complexos citrato-metal sobre citratos "livres" não complexados é atingida por meio de uma combinação estereoquímica complexa, carga e nuclearidade complexa (CHU et al., 2011). Para compreender verdadeiramente o funcionamento mecanicista destes sistemas biológicos, a especiação dos próprios complexos citrato-metal deve ser entendida. A química do citrato é complexa com uma variedade de diferentes modos de ligação relatada. A ligação dos íons pode ocorrer em quatro locais: por meio de três grupos carboxilato ( $pK_{a1} = 3,13$ ;  $pK_{a2} = 4,76$ ;  $pK_{a3} = 6,40$ ) e do grupo hidroxila ( $pK_{a4} \sim 11$ ), embora as constantes de estabilidade sejam sensíveis ao meio (CHU et al., 2011). Além disso, a desprotonação do grupo hidroxila tem provado ser um desafio para a determinação de constantes de estabilidade para os complexos citrato-metal, portanto, grande parte dos trabalhos trata o citrato como ligante tribásico  $H_3L$  (SILVA et al., 2009). Uma determinação da desprotonação em pH neutro fornece um valor de 14,4 para o quarto  $pK_a$ , que representa a desprotonação da hidroxila e torna possível a atribuição do ligante como  $H_4L$  nos cálculos de constante de afinidade (FRANCIS; JOSHI-TOPE; DODGE, 1996).

### **2.3 O ácido cítrico como solução extratora**

Ácidos orgânicos naturais de baixa massa molecular, como os exsudados pelas raízes das plantas, influenciam a solubilidade de metais e sua absorção, mediante a formação de complexos metálicos (QIN; SHAN; WEI, 2004; TURGUT; PEPE; CUTRIGHT, 2004).

Além de suas importantes funções fisiológicas, o ácido cítrico também tem sido utilizado como extrator de solo, para prever a fitodisponibilidade de

metais pesados. Por meio dos extratores, procura-se determinar o grau de suficiência ou deficiência dos nutrientes do solo, além de quantificar também acúmulos de metais tóxicos (MENZIES; DONN; KOPITTKKE, 2007).

A formação de complexos entre metais e ligantes, como o ácido cítrico presente no solo, tem sido considerada um fator importante na solubilização de metais (HUANG et al., 1986). A influência de agentes complexantes na solubilização ou na retenção de metais pesados é extremamente dependente do tipo de complexo formado, podendo:

- a) diminuir a adsorção em função da complexação;
- b) aumentar a retenção, se ocorrer competição entre estes ligantes e os metais pelos sítios de adsorção;
- c) ocorrer pouca afinidade na adsorção, se o complexo formado apresentar alta afinidade com a superfície de adsorção.

Assim sendo, para estudar a complexação de metais, é essencial o conhecimento de química de coordenação. Compostos de coordenação são formados por um átomo ou um íon, metálico ou não metálico, ao qual se liga covalentemente um determinado número de átomos e moléculas. O número de ligações estabelecidas define o chamado número de coordenação. A espécie com função de ligante deve ter, pelo menos, um par de elétrons livres (ligante monodentado) ou mais (ligante polidentado), para oferecer um compartilhamento ao íon (SHRIVER; ATKINS, 2008). O nível de complexação entre o ácido orgânico e o metal depende da estrutura do agente quelante (como número e proximidade dos grupos carboxílicos), do pH do solo, da concentração e do metal em questão.

O uso do ácido cítrico como extrator de metais em solo foi avaliado por Alcarde e Vale (2003), mostrando-se promissor na caracterização da disponibilidade de cobre, ferro, manganês e zinco para as plantas. Qin, Shan e

Wei (2004) avaliaram o efeito de ácidos orgânicos de baixa massa molecular, em comparação com sais inorgânicos ( $\text{CaCl}_2$  e  $\text{NaNO}_3$ ), no tempo de contato e na dessorção de Cu, Cd e Pb de solos. Os autores concluíram que os ligantes orgânicos tiveram papel dominante na dessorção dos metais. Ácidos húmicos, por exemplo, foram eficientes na extração de metais pesados do solo (EVANGELOU; DAGHAN; SCHAEFFER, 2004).

Em estudos realizados por Peters (1999), foram utilizados agentes quelantes, como EDTA, NTA, acetato de amônio, ácidos cítrico, oxálico, fosfórico, clorídrico, glucônico e citranox, para a remoção de metais pesados em solos. Os resultados demonstraram que o ácido cítrico utilizado como agente quelante atuou bem na remoção de metais pesados no solo.

Portanto, o uso do ácido cítrico surge como alternativa, devido ao baixo custo e ao fato de degradar-se mais rapidamente no solo, em relação aos quelantes sintéticos, como, por exemplo, o EDTA, evitando contaminação de lençóis freáticos (ARAÚJO; NASCIMENTO, 2010). No entanto, os mecanismos de complexação do ácido cítrico com os metais não são totalmente definidos, uma vez que existem diversas possibilidades de coordenação.

Os estudos publicados sobre o assunto demonstram a importância da inclusão da complexação como um dos principais processos da extração de metais presentes em solos contaminados, mostrando a importância da realização de estudos que investiguem as formas de complexação de metais com extratores, como o ácido cítrico.

#### **2.4 Modos de coordenação citrato-metal**

Conforme apresentado na Figura 2, a química estrutural do citrato-metal é muito complexa, com ligações por meio de complexos bidentados doadores dicarboxílicos relatados para o  $\text{Ni}^{2+}$  (CAMPI et al., 1964),  $\text{Ca}^{2+}$  (ZHOU et al.,

2003) e  $\text{Ga}^{3+}$  (O'BRIEN; SALACINSKI; MOTEVALLI, 1997), espécies bidentadas envolvendo o grupo hidroxila descrito para o Ti(IV) (MATZAPETAKIS et al., 1998) e Al (III) (MATZAPETAKIS et al., 1999) e complexos tridentados relatados para o  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , mostrando os diferentes estados de desprotonação dos ligantes citrato (Gabriel et al., 2007). A variedade de estruturas oligoméricas dinucleares é consistente com a tendência de transições dos grupos doadores do ligante (CHU et al., 2011; SILVA et al., 2009). A maioria de tais complexos formados é monoaniônica.

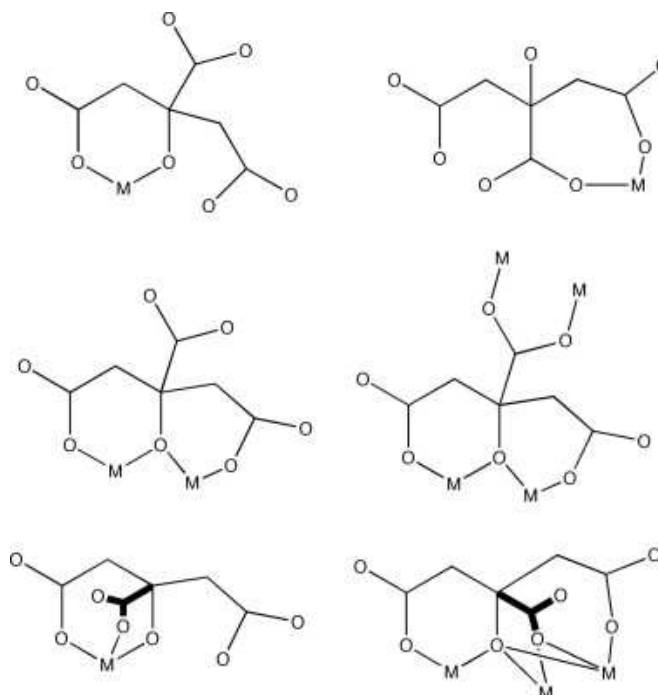


Figura 2 Alguns modos comuns de coordenação do citrato

Embora estudos recentes de espectrometria de massas para citrato-ferro demonstrem uma química complicada, um esforço considerável tem sido

direcionado para essa espécie (GAUTIER-LUNEAU et al., 2005). No entanto, a química de outros cátions metálicos significativos (aqueles em que a formação do complexo foi observada, mesmo que ligeiramente) (LENSBOUER et al., 2008)), como  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , é ainda bem menos desenvolvida. Embora a especiação química e estrutural do sistema citrato-cádmio esteja sendo investigada, as ligações químicas correspondentes não foram sistematicamente exploradas (KEFALAS et al., 2005). A química estrutural citrato-chumbo inclui materiais bidimensionais e tridimensionais (KOURGIANTAKIS et al., 2000). Menos ainda se sabe sobre o  $Sr^{2+}$ , com apenas uma única estrutura polimérica relatada (ZACHARIAS; GLUSKER, 1993). Tais estruturas podem simplesmente refletir as exigências do estado cristalino e podem não refletir os complexos biologicamente relevantes. A princípio, a especiação desses cátions com o citrato em solução não foi adequadamente estabelecida.

## 2.5 Aspectos computacionais

O grande desenvolvimento da química teórica, nos últimos anos e o avanço dos computadores têm tornado os métodos teóricos uma ferramenta indispensável na pesquisa química. Este desenvolvimento foi fortemente impulsionado pelo aumento do poder computacional, bem como pelo desenvolvimento de novos métodos computacionais e aperfeiçoamento daqueles já existentes. Atualmente, os cálculos teóricos permitem prever a energia envolvida em alguns processos químicos, calcular com precisão as geometrias, estabelecer a superfície de energia potencial de moléculas, determinar estados de transição e frequências vibracionais de ligações, podendo também auxiliar na determinação da estrutura e das propriedades químicas de diferentes estruturas químicas e moleculares, além também de auxiliar na obtenção de correlações

entre as entalpias de reação e a temperatura, efeitos isotópicos e energias de dissociação (VESSECCHI et al., 2008).

Uma das grandes vantagens dos métodos computacionais é seu baixo custo frente a métodos experimentais, uma vez que evitam repetição de análises e reações, além de gastos com reagentes, visto que simulações podem ser feitas para otimizar e compreender processos, reações, interações intra e intermoleculares.

Para que as predições por meio de modelos de simulações das propriedades dos sólidos e moléculas tenham um razoável nível de confiança, é indispensável uma excelente representação do comportamento dos componentes de tais sistemas. O potencial interatômico ou o modelo de cargas/ligação são aproximações clássicas, utilizadas para estudar problemas envolvendo um conjunto de átomos com sucesso. No entanto, nas últimas décadas, os modelos da mecânica quântica tornaram-se bastante adequados para os estudos de sistemas constituídos por um número de átomos relativamente grandes (LIMA, 2008).

Estudos computacionais de propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas com um número grande de átomos tornaram-se comuns, nas últimas décadas. No entanto, para tais sistemas, a equação de Schrodinger requer uma solução precisa. Essa solução pode ser construída para sistemas de muitos corpos. Entretanto, torna-se impossível a solução dessa equação sem fazer alguma aproximação.

Só é possível resolver a equação de Schrodinger exatamente para sistemas monoelétrônicos conhecidos como átomos hidrogenoides. No entanto, para sistemas polieletrônicos, a solução dessa equação torna-se impossível sem fazer aproximações, como, por exemplo, a aproximação de Born-Oppenheimer. Essa aproximações permitem resolver a equação de Schrodinger desacoplando o

movimento eletrônico do movimento nuclear, reduzindo, assim, o problema de muitos corpos a um problema de partícula independente.

A química teórica, hoje, oferece uma variedade de métodos e formalismos para o cálculo de propriedades de interesse químico e esses métodos teóricos podem ser classificados segundo uma escala, em que o custo computacional cresce proporcionalmente ao rigor teórico. As metodologias mais rigorosas somente são aplicáveis a sistemas relativamente simples e pequenos, mas seus resultados são altamente confiáveis, muitas das vezes mais confiáveis, até mesmo, que os resultados experimentais. Por outro lado, as metodologias computacionalmente mais baratas produzem resultados aproximados, embora úteis e adequados para certas finalidades. Quatro abordagens importantes devem ser destacadas em cálculos de química computacional. São elas: métodos *ab initio*, métodos de hamiltoniano efetivo, métodos semiempíricos e métodos empíricos. Os cálculos teóricos usados neste trabalho foram o hamiltoniano efetivo (DFT) e os métodos semiempíricos.

## 2.6 Métodos semiempíricos

Os métodos semiempíricos pretendem encontrar soluções aproximadas para a equação de Schrodinger, empregando parâmetros empíricos e restrições matemáticas mais drásticas do que aquelas usadas em métodos *ab initio*. Esses parâmetros são variados até que se reproduzam da melhor maneira possível os valores experimentais da propriedade selecionada. Portanto, tais métodos são chamados semiempíricos porque parte de sua estrutura tem algum grau de fundamentação na teoria *ab initio* e a outra é empiricamente determinada (LASCHUK, 2005).

Os métodos semiempíricos, em virtude das simplificações e da substituição de termos difíceis de calcular por outros mais fáceis, são

computacionalmente muito mais baratos que os *ab initio*. Com efeito, hoje os métodos semiempíricos podem ser usados em sistemas com centenas ou até milhares de átomos, sem maiores problemas. As deficiências encontradas nos métodos semiempíricos têm sua origem nas aproximações incorporadas em seu formalismo, assim como nas limitações inerentes ao problema da otimização de parâmetros (LASCHUK, 2005).

As principais diferenças entre os diversos métodos semiempíricos se encontram nas integrais que são desprezadas na resolução das equações de Hartree-Fock-Roothaan, no conjunto de funções de base empregado e nos parâmetros utilizados.

Os métodos *Austin Model 1* (AM1) (DEWAR et al., 1985), *Parametric Method 3* (PM3) (STEWART, 1991) e *Parametric Method 6* (PM6) (STEWART, 2007) são muito utilizados atualmente. O método AM1 resulta de uma modificação no *Modified Neglect of Differential Overlap* (MNDO) (DEWAR; THIEL, 1977<sup>a</sup>; DEWAR; THIEL, 1977<sup>b</sup>), um dos métodos mais antigos, a partir do qual os valores dos parâmetros foram otimizados para reprodução molecular, em vez de propriedades atômicas. Portanto, com as modificações no método AM1, a função que descreve a repulsão entre caroços atômicos foi alterada e novos parâmetros foram introduzidos. Essas mudanças produziram previsões mais precisas de barreiras de ativação para muitas reações, bem como uma melhora nas previsões do calor de formação de moléculas, se comparadas ao MNDO. O método PM3 é uma reparametrização do AM1, em que os parâmetros utilizados foram obtidos de um número muito maior e representativo de dados experimentais. O método semiempírico PM6, apresentado recentemente pelo grupo de pesquisa de Stewart (2007), está parametrizado para a maior parte dos metais de transição, carrega as funções dos métodos citados anteriormente, apresenta diversas melhorias sobre os membros



mais antigos da família semiempírica (AM1, PM3, etc) e é uma boa opção para realizar os cálculos das moléculas de interesse (RICHTER et al., 2012)

## 2.7 Teoria do funcional de densidade

A teoria do funcional de densidade (DFT) tornou-se, nas últimas décadas, um importante método para o estudo de estrutura eletrônica de moléculas. Problemas que eram tratados por métodos *ab initio* Hartree-Fock ou pós-Hartree-Fock, são tratados pela DFT, o que possibilita, em alguns casos, maior concordância com os dados experimentais disponíveis (MARENICH; CRAMER; TRUHLAR, 2009).

DFT tem suas raízes na teoria estatística dos átomos proposta por Thomas e Fermi, em que a energia cinética e a energia de Coulomb dos elétrons eram expressas somente pela densidade (FERMI, 1928; THOMAS, 1927). O método DFT é baseado, então, na função densidade de probabilidade eletrônica ou função densidade eletrônica, comumente chamada simplesmente de densidade eletrônica ou densidade de carga, designada por  $\rho(x,y,z)$ . Um funcional de densidade é, então, utilizado para obter a energia para a densidade eletrônica, e a minimização desse funcional leva à energia do estado fundamental do sistema multieletrônico. Cabe ressaltar que um funcional é uma função de uma função que, neste caso, é a densidade eletrônica. Um funcional exato de densidade não é conhecido. Há uma gama de diferentes funcionais que podem apresentar vantagens e desvantagens na descrição de um sistema (FERREIRA, 2011).

Os fundamentos da DFT, na forma em que são conhecidos atualmente, foram apresentados no artigo de Hohenberg e Kohn (1964) e baseiam-se em dois teoremas. Esses dois teoremas mostram que existe um funcional exato da densidade eletrônica que descreve a energia total de um sistema eletrônico,  $E[\rho]$ ,

(equação 1) e um princípio variacional exato para esse funcional de densidade eletrônica.

$$E_0 = E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + V_{ee}[\rho] \quad Eq.(1)$$

Na equação 1,  $T[\rho]$  é a energia cinética,  $v(r)$  é o potencial externo (normalmente constituído pela atração coulombiana devido às cargas dos núcleos dos átomos) e  $V_{ee}[\rho]$  refere-se ao potencial de interação elétron-elétron. A descrição do termo  $T[\rho]$ , que é um funcional da densidade eletrônica para um sistema de elétrons que interagem, é difícil de ser obtida de forma precisa (PARR; YANG, 1989). Embora os dois teoremas de Hohenberg-Kohn mostrassem que a energia eletrônica de um sistema pode ser determinada por meio da densidade eletrônica e que existe um princípio variacional, havia a dificuldade de se calcular o termo da energia cinética de forma precisa (PARR; YANG, 1989). A fim de resolver a energia pelo método DFT, Kohn e Sham (1965) propuseram que o funcional tem a forma de acordo com a equação:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad Eq.(2)$$

em que o  $V_{ne}$  é o termo da energia potencial de atração núcleo-elétron,  $V_{ee}$  é a energia potencial de repulsão elétron-elétron e  $E_{xc}$ , o funcional de correlação e troca, em que é, geralmente, escrito como uma soma de dois componentes, um componente de troca e outro de correlação.

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho E_x[\rho]d + \int \rho E_c[\rho]d \quad Eq.(3)$$

A energia de troca e correlação é definida como um funcional de densidade eletrônica e inclui todos os termos não clássicos. A correlação

eletrônica introduz o termo de troca referente à correlação entre elétrons de mesmo spin e a diferença entre a energia cinética exata e a do sistema de elétrons que não interagem. Esse funcional é que torna a DFT diferencial, comparativamente aos métodos *ab initio* (MORGAN, 2007).

Várias formulações foram realizadas, dando origem aos diversos funcionais utilizados, dentre eles os métodos dos gradientes corrigidos ou não locais. Nesse método, o funcional de densidade depende do gradiente da densidade em um dado ponto e não do seu valor. Normalmente, são separados em contribuições de troca e de correlação. Como exemplo de contribuição de troca, há o funcional de Becke (BECKE, 1993) e, como exemplo de contribuição de correlação, há o funcional de Lee, Yang e Parr, ou LYP (LEE; YANG; PARR, 1988).

Nesse sentido, a DFT é empregada com sucesso na obtenção de dados termodinâmicos, estruturas moleculares, campos de forças e frequências, estruturas de estados de transição, espectroscopia ultravioleta, ressonância paramagnética eletrônica (EPR), fotoeletrônica e ressonância magnética nuclear (RMN), bem como na determinação de barreiras de ativação, momentos de dipolos e outras propriedades eletrônicas (BECKE, 1993; COUTINHO, 2007; FUKUI, 1981; JORGENSEN; TIRADO-RIVES, 1988; LEE; YANG; PARR, 1988).

## **2.8 Espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) aplicada a espécies inorgânicas e complexos metálicos**

A espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) é capaz de fornecer informações sobre especiação para uma vasta gama de substâncias químicas, biológicas e ambientais, incluindo os complexos metálicos (ROSENBERG, 2003).

ESI-MS é uma técnica interessante para a análise de complexos metálicos, devido à transição suave a partir de uma solução em fase gasosa que mantém a especiação na fase de solução em uma grande extensão. O processo de ionização, geralmente, leva à formação de espécies individualmente carregadas, resultando em espectros de massa simples, com picos  $m/z$  que se relacionam diretamente com as espécies em solução ou a adutos destas espécies. Os adutos envolvem prótons ou ânions em solução, tais como  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Cl}^-$  e, assim, as atribuições dos picos permanecem simples. O uso de espectrômetros de massas com analisadores quadrupolo para captura de íons (ion-trap) permite manipular os íons em modo positivo ou negativo, de acordo com as condições ótimas para a detecção de espécies específicas. Uma vez que existam alguns picos espectrais para um dado complexo, é possível analisar várias espécies em solução e, simultaneamente, explorar outras substâncias. Além disso, a técnica é flexível, em termos do meio em que a amostra é inserida. Por exemplo, vários solventes podem ser utilizados, incluindo a água pura, e uma vasta gama de pH pode ser tolerada (KEITH-ROACH, 2010).

Identificar ou confirmar a formação de complexos metálicos e suas estequiometrias têm permanecido como entre as grandes aplicações da ESI-MS e a assinatura isotópica de muitos metais pode ajudar a identificação espectral. A gama de aplicações se destaca com metais tóxicos, nutrientes essenciais e radionuclídeos, juntamente com ligantes de interesse biológico e ecológico (CHEN et al., 2007; KÜNNEMEYER et al., 2008; POŁEĆ-PAWLAK; RUZIK; LIPIEC, 2007).

Estudos sobre as interações de biomoléculas de baixa massa molecular e os metais, muitas vezes, funcionam como modelos para deduzir informações sobre a verdadeira forma de interação em biomoléculas maiores. Como um exemplo, a interação do aminoácido L-histidina com vários íons ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) foi estudada como um modelo para o sítio de ligação de

muitas metaloproteínas por ESI-MS (ROSENBERG, 2003). Os padrões de fragmentação dos complexos de metal-histidina (1:1) aparentemente variaram de acordo com o íon metálico ligado, como, por exemplo, em reações de redução de carga dos íons ou na fragmentação do resíduo orgânico. Potec-Pawlak et al.(2007) utilizaram ESI-MS para investigar a formação de complexos estáveis de íons metálicos ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ) com os bioligantes glicina, ácido glutâmico, cistina e glutatona oxidada. As massas moleculares encontradas permitiram determinar a estequiometria dos complexos.

## **2.9 Espectroscopia vibracional: FTIR-ATR e cálculos de frequências teóricas**

A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise utilizada para melhor identificação de um composto, sendo capaz de fornecer informações detalhadas sobre a estrutura do material. A técnica baseia-se nas transições entre níveis de energia nas moléculas, que resultam em vibrações das ligações químicas, ou seja, quando vibrações moleculares resultam em uma mudança no momento dipolo da ligação, como consequência da mudança de distribuição eletrônica na ligação (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2001).

A técnica de FTIR apresenta muitas vantagens. É não destrutiva, confiável e permite a determinação direta e rápida de várias propriedades, sem tratamento prévio (PIMENTEL et al., 2006). A espectroscopia de infravermelho inclui diversos tipos de equipamentos, que operam em regiões diferentes e têm diferentes tipos de detectores e acessórios. Tornou-se uma das principais técnicas empregadas devido à qualidade na triagem, à rapidez e ao custo de análise. FTIR pode ser acoplada com acessórios, tais como reflectância total

atenuada (ATR), que permitem a análise de uma grande variedade de componentes sólidos ou líquidos (SOARES et al., 2008).

Devido à sua praticidade, a espectroscopia de reflectância total atenuada (ATR) é uma técnica empregada para se obter espectros infravermelhos de amostras, como filmes, pastas, fios, adesivos, sólidos e líquidos. Quando um feixe de radiação passa do cristal do ATR para amostra, ocorre uma reflexão. Durante o processo de reflexão, o feixe se comporta como se, de fato, penetrasse um pouco no meio da amostra antes que a reflexão ocorra. A radiação penetrante é chamada de onda evanescente (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2001). Esta técnica tem mostrado ser útil para uma variedade de problemas de identificação e quantificação de várias áreas, como química dos alimentos (SEDMAN; VANDE VOORT; ISMAIL, 2000), biologia (NADTOCHENKO et al., 2005) e química ambiental (Acha et al., 2000).

Código de campo alterado

Estudos sobre as interações de grupos carboxilatos com íons metálicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) por FTIR apresentam bandas características muito úteis, uma forte vibração de estiramento assimétrico COO ( $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ ) e uma vibração um pouco mais fraca, referente a um estiramento simétrico COO ( $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ ). As frequências destas bandas são altamente sensíveis à estrutura do grupo carboxilato, e a natureza do solvente e do ligante e a identidade do íon metálico também indicam a estrutura de um dado carboxilato (PAPAGEORGIOU et al., 2010).

O procedimento para realizar a atribuição espectroscópica na região do infravermelho ganhou força com inúmeros estudos sistemáticos, a partir de cálculos teóricos de frequências de vibração. O emprego de métodos, como a teoria do funcional de densidade (DFT) e métodos mais baratos, como os semiempíricos, é bem eficiente para a atribuição das frequências vibracionais de compostos orgânicos e inorgânicos e para a correlação com dados espectroscópicos experimentais (GIANNERINI; SOTO; HOLLAUER, 2004).

Em trabalhos com complexos de organoestânicos, Matczak (2010) utilizou os métodos DFT/B3LYP e o semiempírico PM6 para as abordagens teóricas e previu que as frequências teóricas são próximas às experimentais, no entanto, tendem a superestimar as frequências experimentais. Um estudo estrutural e espectroscópico vibracional dos complexos trans-bis (glicinato) níquel (II) e trans-bis (serinato) níquel (II) apresentou excelente concordância dos espectros de infravermelho experimentais, com as atribuições vibracionais geradas pelos cálculos DFT/B3LYP (RAMOS et al., 2007<sup>a</sup>; RAMOS et al., 2007b).

## REFERÊNCIAS

- ACHA, V. et al. ATR-FTIR sensor development for continuous on-line monitoring of chlorinated aliphatic hydrocarbons in a fixed-bed bioreactor. **Biotechnology & Bioengineering**, New York, v. 68, n. 5, p. 473–487, June 2000.
- ALCARDE, J. C.; VALE, F. Micronutrient solubility in fertilizer mixtures by chemical extractors. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 2, p. 363–372, Mar./Apr. 2003.
- ARAÚJO, J. do C. T. de; NASCIMENTO, C. W. A. do. Phytoextraction of lead from soil from a battery recycling site: the use of citric acid and NTA. **Water, Air & Soil Pollution**, New York, v. 211, n. 1-4, p. 113–120, Sept. 2010.
- BARROS, H. L. C. **Química inorgânica: uma introdução**. Belo Horizonte: Editora da UFMG, 1992.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **Chemical Physics**, Amsterdam, v. 98, p. 5648–5652, 1993.
- BENTLEY, S. D. et al. Complete genome sequence of the model actinomycete *Streptomyces coelicolor* A3(2). **Nature**, London, v. 417, n. 6885, p. 141–147, 2002.
- BERMEJO, E. et al. Coordination of  $\alpha$ -hydroxycarboxylic acids with first-row transition ions. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 257, n. 19-20, p. 2639–2651, Oct. 2013.



BERTOLI, A. C. et al. Lycopersicon esculentum submitted to Cd-stressful conditions in nutrition solution: nutrient contents and translocation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 86, p. 176–181, Dec. 2012.

BUTLER, A.; THEISEN, R. M. Iron (III)–siderophore coordination chemistry: reactivity of marine siderophores. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 254, n. 3-4, p. 288–296, Feb. 2010.

CAMPI, E. et al. Stability of the complexes of tricarballylic and citric acids with bivalent metal ions in aqueous solution. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, New York, v. 26, n. 4, p. 553–564, Apr. 1964.

CANNATA, M. G. et al. Effects of lead on the content, accumulation, and translocation of nutrients in bean plant cultivated in nutritive solution. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 44, p. 939–951, 2013.

CHEN, Z. et al. Confirmation of lead aminocarboxylic complex formation using electrospray ionization mass spectrometry and speciation by anion-exchange chromatography coupled with ICP-MS. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 599, n. 2, p. 163–169, Sept. 2007.

CHU, C. et al. Synthesis and structure of a lead(II)–citrate:  $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3\}[\text{Pb}_5(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ . **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 378, n. 1, p. 186–193, Nov. 2011.

CLEMENS, S. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. **Biochimie**, Paris, v. 88, n. 11, p. 1707–1719, Nov. 2006.

DAKANALI, M. et al. Synthesis and spectroscopic and structural studies of a New Cadmium(II)–Citrate aqueous complex. Potential relevance to Cadmium(II)–Citrate Speciation and links to cadmium toxicity. **Inorganic Chemistry**, London, v. 42, n. 8, p. 2531–2537, Mar. 2003.

DEWAR, M. J. S. et al. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. **Journal of the American Chemistry Society**, Easton, v. 107, n. 13, p. 3902–3909, June 1985.

DEWAR, M. J. S., THIEL, W. Ground states of molecules. 38. MNDO method approximations and parameters. **Journal of the American Chemistry Society**, Easton, v. 99, n. 15, p. 4899–4907, June 1977b.

DEWAR, M. J. S.; THIEL, W. Ground states of molecules. 39. MNDO results for molecules containing hydrogen, carbon, nitrogen, and oxygen. **Journal of the American Chemistry Society**, Easton, v. 99, n. 15, p. 4907–4917, June 1977a.

EVANGELOU, M. W. H.; DAGHAN, H.; SCHAEFFER, A. The influence of humic acids on the phytoextraction of cadmium from soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 57, n. 3, p. 207–213, Oct. 2004.

FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. **Zeitschrift Für Physik**, Berlin, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928.

FERREIRA, D. E. C. **Estudo teórico de modelos biomiméticos para a hidrólise de ésteres fosfóricos**. Belo Horizonte: Editora da UFMG, 2011.

FRANCIS, A. J.; JOSHI-TOPE, G. A.; DODGE, C. J. Biodegradation of nickel–citrate and modulation of nickel toxicity by iron. **Environmental Science & Technology**, New York, v. 30, n. 2, p. 562–568, Jan. 1996.

FUJI, S.; SHINDO, T. T-Cell characterization using multicolor flow cytometry after allogeneic hematopoietic stem-cell transplantation. **Journal of Clinical Oncology**, Alexandria, v. 32, n. 17, p. 1859-1860, June 2014.

FUKUI, K. The path of chemical reactions - the IRC approach. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 14, n. 12, p. 363–368, Dec. 1981.

GABRIEL, C. et al. pH-Specific Synthesis and Spectroscopic, Structural, and Magnetic Studies of a Chromium(III)–Citrate species. Aqueous solution speciation of the binary Chromium(III)–Citrate system. **Inorganic Chemistry**, London, v. 46, n. 8, p. 2998–3009, Mar. 2007.

GAUTIER-LUNEAU, I. et al. New Trends in the chemistry of Iron (III) citrate complexes: correlations between X-ray structures and solution species probed by electrospray mass spectrometry and kinetics of iron uptake from citrate by iron chelators. **Chemistry**, Weinheim, v. 11, n. 7, p. 2207–2219, Mar. 2005.

GIANNERINI, T.; SOTO, C. A. T.; HOLLAUER, E. The use of pseudopotentials and HF/MP2/DFT models for the prediction of vibrational frequencies of metal complexes. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 2, p. 206–212, Mar./Apr. 2004.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, New York, v. 136, n. 8, p. B864–B871. 1964.

HUANG, P. M. et al. Chemistry of complexation of metal ions with soil solution organics, in: SSSA Special Publication. **Soil Science Society of America**, Madison, p. 29-58, 1986.

JORGENSEN, W. L.; TIRADO-RIVES, J. The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. **Journal of the American Chemistry Society**, Easton, v. 110, n. 6, p. 1657–1666, Mar. 1988.

KEFALAS, E. T. et al. pH-specific aqueous synthetic chemistry in the binary Cadmium(II)–Citrate system. Gaining Insight into Cadmium(II)–Citrate speciation with relevance to cadmium toxicity. **Inorganic Chemistry**, Easton, v. 44, n. 13, p. 4818–4828, June 2005.

- KEITH-ROACH, M. J. A review of recent trends in electrospray ionisation–mass spectrometry for the analysis of metal–organic ligand complexes. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 678, n. 2, p. 140–148, Sept. 2010.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, New York, v. 140, p. A1133–A1138, Nov. 1965.
- KORITHOSKI, B.; KRASTEL, K.; CVITKOVITCH, D. G. Transport and metabolism of citrate by streptococcus mutans. **Journal Bacteriology**, Baltimore, v. 187, n. 13, p. 4451–4456, July 2005.
- KOURGIANTAKIS, M. et al. Lead–citrate chemistry. Synthesis, spectroscopic and structural studies of a novel lead(II)–citrate aqueous complex. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 297, n. 1-2, p. 134–138, Jan. 2000.
- KROM, B. P. et al. Complementary metal ion specificity of the metal-citrate transporters CitM and CitH of Bacillus subtilis. **Journal Bacteriology**, Washington, v. 18, n. 22, 6374–6381, 2000.
- KÜNNEMEYER, J. et al. Speciation analysis of gadolinium-based MRI contrast agents in blood plasma by hydrophilic interaction chromatography/electrospray mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 80, n. 21, p. 8163–8170, Sept. 2008.
- LANGER, R. Biomaterials in drug delivery and tissue engineering: □ one laboratory's experience. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 33, n. 2, p. 94–101, Feb. 2000.
- LASCHUK, E. F. **Novo formalismo semi-empírico para cálculos químico-quânticos**. 2005. 143 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review**, New York, v. 37, n. 2, p. 785–789, Jan. 1988.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

LENSBOUER, J. J. et al. Functional characterization and metal ion specificity of the metal-citrate complex transporter from streptomyces coelicolor. **Journal Bacteriology**, Washington, v. 190, n. 6, p. 5616–5623, Aug. 2008.

LIMA, F. C. A. **Estudo teórico de propriedades químicas de sistemas hetero-macroscópicos que complexam metais de transição divalentes da primeira e segunda filas**. 2008. 159 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

MAKADIA, H. K.; SIEGEL, S. J. Poly lactic-co-glycolic acid (PLGA) as biodegradable controlled drug delivery Carrier. **Polymers**, Basel, v. 3, n. 3, 1377–1397, Sept. 2011.

MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v. 113, n. 18, p. 6378–6396, Apr. 2009.

MATCZAK, P. Quantum-chemical calculations of spectroscopic, electric and thermochemical properties of some n-butyltin compounds. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 950, n. 1-3, p. 83–92, 2010.

MATZAPETAKIS, M. et al. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of the first mononuclear, water soluble iron–citrate complex,  $(\text{NH}_4)_5\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 120, p. 13266–13267, 1998.

MATZAPETAKIS, M. et al. Synthesis, structural characterization, and solution behavior of the first mononuclear, aqueous aluminum citrate complex. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 38, n. 4, p. 618–619, Feb. 1999.

MENELAOU, M. et al. Hydrothermal synthesis and characterization of 2D M(II)-Quinate (M = Co,Zn) Metal–organic lattice assemblies: solid-state solution structure correlation in M(II)-hydroxycarboxylate systems. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 49, n. 24, p. 11449–11462, Dec. 2010.

MENZIES, N. W.; DONN, M. J.; KOPITKE, P. M. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 145, n. 1, p. 121–130, Jan. 2007.

MORGAN, N. H. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.

NADTOCHENKO, V. A. et al. Dynamics of E. coli membrane cell peroxidation during TiO<sub>2</sub> photocatalysis studied by ATR-FTIR spectroscopy and AFM microscopy. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, Lausanne, v. 169, n. 2, p. 131–137, Jan. 2005.

O'BRIEN, P.; SALACINSKI, H.; MOTEVALLI, M. The X-ray single crystal structure of a gallium citrate complex (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Ga(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>].4H<sub>2</sub>O. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 119, n. 59, p. 12695–12696, Dec. 1997.

OCHIAI, E.-I. **Inorganic biochemistry: an introduction**. 2. ed. Nova Odessa: Wiley-VCH, 1999.

PAPAGEORGIU, S. K. et al. Metal–carboxylate interactions in metal–alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v. 345, n. 4, p. 469–473, Feb. 2010.

PARR, R. G.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules**. Oxford: Oxford University Press, 1989.

PETERS, R. W. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 66, n. 1-2, p. 151–210, Apr. 1999.

PIMENTEL, M. et al. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Microchemical Journal**, New York, v. 82, n. 2, p. 201–206, Apr. 2006.

POŁEĆ-PAWLAK, K.; RUZIK, R.; LIPIEC, E. Investigation of Cd(II), Pb(II) and Cu(I) complexation by glutathione and its component amino acids by ESI-MS and size exclusion chromatography coupled to ICP-MS and ESI-MS. **Talanta**, Oxford, v. 72, n. 4, p. 1564–1572, June 2007.

QIN, F.; SHAN, X.; WEI, B. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 57, n. 4, p. 253–263, Oct. 2004.

RAMOS, J. M. et al. Fourier transform infrared spectrum, vibrational analysis and structural determinations of the trans-bis(glycine)nickel(II) complex by means of the RHF/6-311G and DFT:B3LYP/6-31G and 6-311G methods. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Oxford, v. 68, n. 5, p. 1370–1378, Dec. 2007b.

RAMOS, J. M. et al. FT-IR vibrational spectrum and DFT:B3LYP/6-311G structure and vibrational analysis of bis-serinenickel(II) complex: [Ni(Ser)<sub>2</sub>]. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Oxford, v. 67, n. 3-4, p. 1046–1054, July 2007a.

RICHTER, W. E. et al. Computation of 3JHH coupling constants with a combination of density functional theory and semiempirical calculations. Application to complex molecules. **Computational and Theoretical Chemistry**, Amsterdam, v. 1001, p. 7–14, Dec. 2012.

ROSENBERG, E. The potential of organic (electrospray- and atmospheric pressure chemical ionisation) mass spectrometric techniques coupled to liquid-phase separation for speciation analysis. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 1000, n. 1-2, p. 841–889, June 2003.

SEDMAN, J.; VAN DE VOORT, F. R.; ISMAIL, A.A. Simultaneous determination of iodine value and trans content of fats and oils by single-bounce horizontal attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 77, n. 4, p. 399–403, 2000.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. 4th. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, A. M. N. et al. Iron(III) citrate speciation in aqueous solution. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 40, p. 8616–8625, Oct. 2009.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principios de análisis instrumental**. 5. ed. Madrid: Concepción Fernández Madrid, 2001.

SMITH, W. P. Comparative effectiveness of  $\alpha$ -hydroxy acids on skin properties. **International Journal of Cosmetic Science**, Oxford, v. 18, n. 2, p. 75–83, Apr. 1996.

SOARES, I. P. et al. Multivariate calibration by variable selection for blends of raw soybean oil/biodiesel from different sources using fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra data. **Energy & Fuels**, Washington, v. 22, p. 2079–2083, Feb. 2008.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. III Extension of PM3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb,



and Bi. **Journal of Computational Chemistry**, New York, v. 12, n. 3, p. 320–341, Apr. 1991.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. V. Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **Journal of Molecular Modeling**, Elmsford, v. 13, n. 12, p. 1173–1213, Dec. 2007.

SZPUNAR, J. Bio-inorganic speciation analysis by hyphenated techniques. **Analyst**, Cambridge, v. 125, n. 5, p. 963–988, May 2000.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, London, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927.

TURGUT, C.; PEPE, M. K.; CUTRIGHT, T. J. The effect of EDTA and citric acid on phytoremediation of Cd, Cr, and Ni from soil using *Helianthus annuus*. **Environmental Pollution**, v. 131, n. 1, p. 147–154, Sept. 2004.

VESSECCHI, R. et al. Application of computational quantum chemistry to chemical processes involved in mass spectrometry. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, 840–853, 2008.

ZACHARIAS, D. E.; GLUSKER, J. P. Structure of strontium citrate pentahydrate. **Acta Crystallographica**, Copenhagen, v. 49, p. 1732–1735, 1993.

ZHOU, Z.-H. et al. The first structural examples of tricitratotitanate  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{cit})_3]^{2-}$  dianions. **Dalton Transactions**, Cambridge, p. 2636–2638, May 2003.

## SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

### ARTIGO 1

#### **Estudos teóricos, espectroscópicos e identificação via ESI-MS de complexos citrato-metal (Cd e Pb) em solução aquosa**

**Artigo publicado na Revista Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**

Alexandre C. Bertoli<sup>a,\*</sup>, Ruy Carvalho<sup>a</sup>, Matheus P. Freitas<sup>a</sup>, Teodorico C. Ramalho<sup>a</sup>, Daiana T. Mancini<sup>a</sup>, Maria C. Oliveira<sup>b</sup>, Amarílis de Varennes<sup>c</sup> e Ana Dias<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Caixa Postal 3037, 37200-000 Lavras, MG, Brasil

<sup>b</sup>Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 1049-001, Lisboa, Portugal

<sup>c</sup>Departamento de Química Ambiental, Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, 1399-017, Lisboa, Portugal

\*Autor correspondente: Tel.:+55 35 3829 1276; fax:+55 35 3829 1271

E-mail: bertolialexandre@yahoo.com.br (Alexandre Bertoli)

**Resumo:**

A aplicação conjunta de ESI-MS, FTIR-ATR e cálculos teóricos para a determinação de estruturas metal-citrato (metal = Cd e Pb) é relatada. A espectrometria de massas permitiu determinar a estequiometria 1:1 e 2:1 dos complexos, corroborando os cálculos teóricos. As espécies encontradas na relação 2:1 tiveram suas estruturas moleculares reajustadas, uma vez que a desprotonação do ácido cítrico diferiu do simulado. Os cálculos de estabilidade termodinâmica ( $\Delta H^0_{(aq.)}$ ) dos complexos obtidos por B3LYP/LANL2DZ foram mais exoenergéticos que os encontrados por PM6. No entanto, para ambos os métodos, a estabilidade dos complexos segue uma tendência, ou seja, os isômeros de menor energia em PM6 também são os mais estáveis em B3LYP/LANL2DZ. A análise por infravermelho sugeriu que os grupos carboxila são sítios para a complexação e que ligações de hidrogênio podem ajudar na estabilidade dos complexos. As frequências vibracionais em B3LYP/LANL2DZ tiveram boa correlação com os resultados experimentais de infravermelho.

**Palavras-chave:** Complexos Cd/Pb; ESI-MS; FTIR-ATR; DFT; PM6.

## 1. Introdução

Ao longo dos anos, os íons de metais pesados têm sido estabelecidos como poluentes tóxicos do ambiente que podem afetar os processos vitais na fisiologia das plantas e de seres humanos (Kefalas et al., 2005). A influência desses elementos tóxicos tem estado sob extensa investigação, com o propósito de evitar eventos catastróficos, em nível microscópico, que podem colocar em perigo a integridade e a sobrevivência de organismos vivos. As atividades antrópicas têm contribuído significativamente para o aumento desses metais na atmosfera, na hidrosfera e na litosfera do planeta, aumentando ainda mais os riscos de sua solubilidade e mobilidade no meio ambiente. Os metais pesados cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) têm apresentado claros perfis de toxicidade para um variado número de sistemas biológicos (Cannata et al., 2013; Bertoli et al., 2012).

No entanto, a mobilização dos metais em fluidos biológicos requer a presença de ligantes orgânicos, capazes de promover a formação de complexos de coordenação que podem permitir a absorção ou a retenção dos metais, se produzir estruturas com elevado impedimento estérico (Silva et al., 2007a). Dentre os ligantes fisiológicos capazes de promover interações aquosas com íons metálicos, têm-se os ácidos hidroxicarboxílicos, dos quais se pode destacar o ácido cítrico. O ácido cítrico é um composto orgânico tricarboxílico, que está presente no plasma humano a uma concentração de  $\sim 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ , faz parte do ciclo do ácido cítrico no ciclo de Krebs e está envolvido em sistemas de metaloenzimas, como aconitase e NifV nitrogenase na fixação de nitrogênio (Dakanali et al., 2003).

Além de suas importantes funções fisiológicas, o ácido cítrico também tem sido usado como extrator de solo, para prever a fitodisponibilidade de metais pesados. Por meio dos extratores, procura-se determinar o grau de

suficiência ou deficiência dos nutrientes do solo, além de quantificar também acúmulos de metais tóxicos (Menzies et al., 2007).

Para tanto, a química de formação dos complexos metálicos com o ácido cítrico ou citrato é delicada, devido aos diferentes modos de ligações relatadas para íons metálicos bivalentes. A ligação dos íons pode ocorrer em quatro locais: por meio de três grupos carboxilato ( $pK_{a1} = 3,13$ ;  $pK_{a2} = 4,76$ ;  $pK_{a3} = 6,40$ ) e do grupo hidroxila ( $pK_{a4} \sim 11$ ), embora as constantes de estabilidade sejam sensíveis ao meio (Chu et al., 2011). Além disso, a desprotonação do grupo hidroxila tem provado ser um desafio para a determinação de constantes de estabilidade para os complexos citrato-metal, portanto, grande parte dos trabalhos trata o citrato como ligante tribásico  $H_3L$  (A. M. Silva et al., 2009).

No intuito de realizar estudos sobre esses compostos de coordenação, técnicas como a espectrometria de massa e a espectroscopia no infravermelho são, certamente, algumas das mais poderosas para a elucidação estrutural e, quando usadas em conjunto, são capazes de fornecer detalhes importantes sobre as estruturas de vários compostos. Além disso, os cálculos teóricos podem ser utilizados como uma ferramenta muito útil para corroborar os dados experimentais (Silva et al., 2007a).

Diante do exposto, este trabalho foi realizado com o objetivo de unir estas técnicas, a fim de investigar as estruturas do citrato complexadas com  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , que é de especial interesse na química, já que massa, tamanho e forma destes complexos podem influenciar diversos sistemas biológicos. Para isso, o trabalho foi dividido em quatro partes. Na primeira relatam-se as estruturas moleculares sugeridas para a formação dos complexos metálicos, citrato: $Cd^{2+}$  e citrato: $Pb^{2+}$ , assim como suas propriedades termodinâmicas e estruturais. Na segunda, trata-se das análises por espectrometria de massas por eletrospray (ESI-MS), no intuito de identificar as espécies propostas por meio dos cálculos teóricos. Na terceira parte é apresentado o rearranjo estrutural dos complexos

encontrados por ESI-MS, comparando as propriedades termodinâmicas entre os métodos de cálculo semiempírico e DFT. Finalmente, na última parte apresentam-se as análises dos complexos por meio da espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR) e as frequências vibracionais encontradas pelos métodos teóricos.

## **2. Metodologia**

### **2.1. Detalhes computacionais**

Para a modelagem e a otimização de possíveis estruturas de complexos formados a partir da relação citrato-metal utilizou-se o programa Gaussian 09W (Frisch et al., 2010). Inicialmente, as previsões das estruturas moleculares do citrato livre e dos complexos citrato: Cd e citrato: Pb foram realizadas utilizando-se o método semiempírico PM6 (Stewart, 2007), que está parametrizado para a maior parte dos metais de transição.

Levando em conta as espécies encontradas por ESI-MS, foram feitos rearranjos dos complexos propostos inicialmente. As estruturas moleculares e as frequências vibracionais foram calculadas novamente em PM6 e tomadas como estrutura de entrada para os cálculos, usando a teoria do funcional de densidade (DFT), aplicando o funcional B3LYP e a base LANL2DZ, que inclui o potencial núcleo efetivo (ECP), proposto por Hay e Wadt (1985). Todos os cálculos foram realizados considerando-se as moléculas livres no vácuo, bem como em solução, considerando o solvente água implicitamente por meio do modelo contínuo polarizável (PCM) (Tomasi et al., 2005).

#### **2.1.1. Estudos termodinâmicos**

O estudo termodinâmico visa promover uma discussão teórica dos complexos, no intuito de obter os parâmetros que determinam suas propriedades

químicas. Para tanto, foram obtidos os valores de energia absoluta ( $\Delta H^0$ ) dos complexos, nas diferentes relações citrato-metal, usando o ciclo termodinâmico da Figura 1. O  $\Delta H_{(aq.)}$  de um complexo no ciclo termodinâmico foi calculado pela Equação 1 (Caetano et al., 2012).

$$\Delta H_{(aq.)} = \Delta H_{(g)} + \left[ \Delta H_{(solv.)} (M - Citrato(n))^{x-} - (\Delta H_{(solv.)} M^{2+} + \Delta H_{(solv.)} n Citrato) \right] \quad Eq.(1)$$

Foi realizado o cálculo de energia relativa ( $\Delta \Delta H^0_{(aquoso)}$ ) para identificar o estereoisômero mais estável em relação ao mesmo metal e mesma estequiometria. O  $\Delta \Delta H^0_{(aquoso)}$  foi determinado pela diferença entre a variação de energia de um isômero de maior energia ( $\Delta H^0_2$ ) e o isômero de menor energia ( $\Delta H^0_1$ ), conforme a Equação 2.

$$\Delta \Delta H^0_{(aq)} = \Delta H^0_2 - \Delta H^0_1 \quad Eq.(2)$$

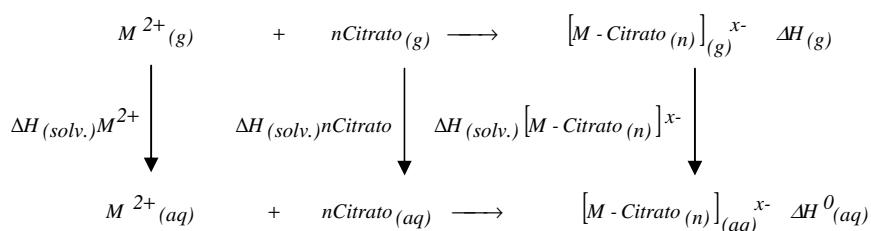


Figura 1 Representação do ciclo termodinâmico

## 2.2. Ionização por eletrospray - espectrometria de massas do sistema citrato:metal em solução aquosa

As soluções dos reagentes  $C_6H_8O_7$ ,  $CdCl_2 \cdot H_2O$  e  $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$  foram preparadas com concentração  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Para a formação dos

possíveis complexos, uma série de soluções citrato:metal foi preparada com razões molares que variaram entre 1:1 a 6:1, em diferentes pHs 3,0; 7,0 e 9,0. O pH foi ajustado com a adição de solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e as soluções foram preparadas 48 horas antes da análise. Para injeção no espectrômetro de massas, adicionou-se metanol a 20% e o valor de pH foi novamente ajustado.

Os espectros de massa ESI adquiridos no modo negativo foram obtidos num espectrômetro de massa com uma armadilha de íons quadrupolar 500-MS Ion Trap (Varian Inc., Palo Alto, CA, EUA). As amostras foram introduzidas na fonte de íons ESI por meio de uma seringa, à taxa de fluxo de  $20 \mu\text{L min}^{-1}$ . A tensão de pulverização iônica foi de  $\pm 5 \text{ kV}$ ; a tensão capilar de 60-80 V e a carga de RF de 80%. Como nebulizador e gás de secagem foi utilizado o nitrogênio, a pressões de 35 psi e 10 psi, respectivamente; a temperatura do gás de secagem foi de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os espectros foram registrados no intervalo de 100-1.000 Da., com média de 20-35 varrimentos. Os padrões de distribuição isotópica foram calculados utilizando-se o programa ISOPRO 3.1.

### **2.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho FTIR-ATR**

Os espectros FTIR-ATR foram coletados por meio de um espectrômetro Nicolet Nexus Spectrometer, equipado com o acessório de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de ZnSe. Os espectros foram adquiridos com 64 scans e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

## **3. Resultados e discussão**

### **3.1. Cálculos teóricos: estruturas e estabilidade termodinâmica do sistema citrato:metal**

Realizou-se um estudo teórico da formação de complexos, para que pudessem ser entendidos os diferentes modos de interação e estabilidade entre o



ácido cítrico e os cátions metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . É importante ressaltar que, em função da complexidade apresentada por compostos envolvendo metais de transição, ainda se encontram algumas dificuldades no estudo desses sistemas químicos. Esta complexidade está diretamente relacionada à descrição dos metais de transição, em que se observam determinadas características inerentes à participação dos orbitais “d” do centro metálico.

Em princípio, as espécies formadas entre o ácido cítrico e os metais podem apresentar um grande número de conformações, devido à presença dos grupos carboxílicos. Para os cálculos, apesar das diversas possibilidades de conformeros, consideraram-se as estruturas de citrato ( $\text{Cit}^{3-}$ ) totalmente desprotonadas, em que os grupos carboxila estão sempre coordenados ao metal central. Diferentes condições citrato:metal (Figuras 2 e 3) foram levadas em consideração: 1:1, uma molécula de citrato para um cátion metálico; 2:1, duas moléculas de citrato para um cátion metálico e 3:1, três moléculas de citrato para um cátion metálico. O método de cálculo utilizado para as otimizações foi o semiempírico (PM6), que utiliza alguns parâmetros obtidos a partir de dados experimentais (Stewart, 2007).

Nas Figuras 2 e 3 são apresentados, respectivamente, os complexos mais estáveis de citrato:cádmio e de citrato:chumbo, nas diferentes relações estequiométricas, após a otimização.

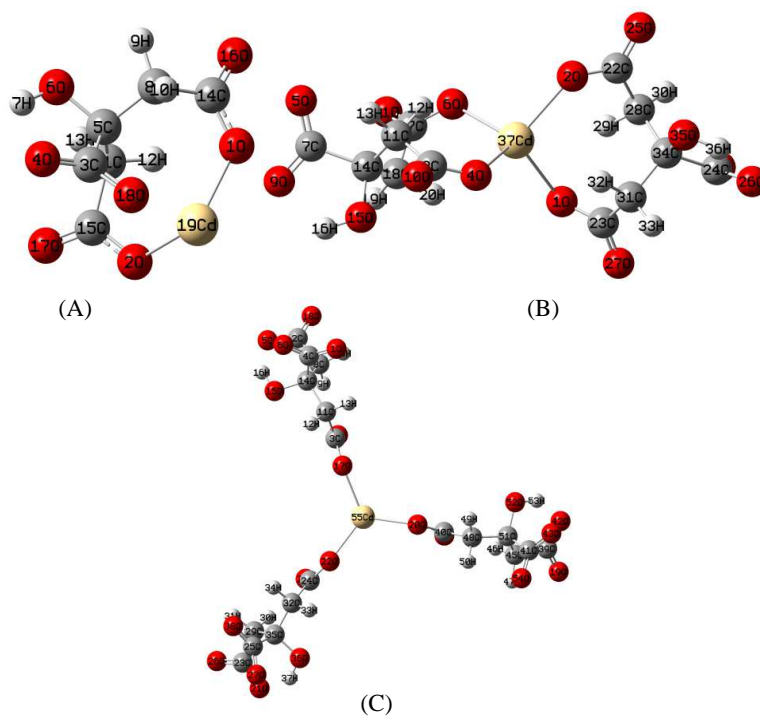


Figura 2 Formas de complexação mais estáveis na fase gasosa, obtidas por meio da otimização em PM6: (A)  $[\text{Cd}(\text{Cit})]^{4-}$ , (B)  $[\text{Cd}(\text{Cit})_2]^{4-}$  e (C)  $[\text{Cd}(\text{Cit})_3]^{7-}$

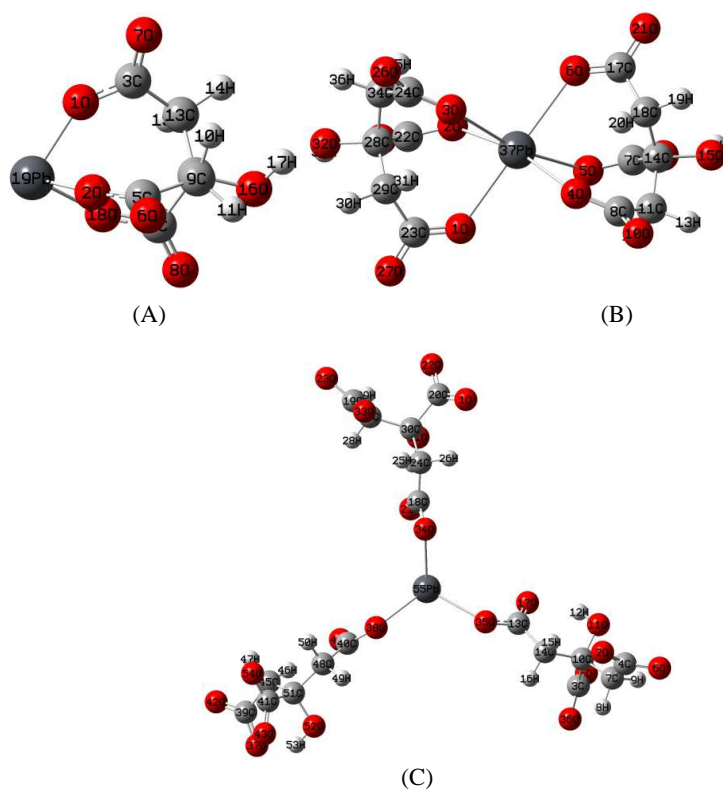


Figura 3 Formas de complexação mais estáveis na fase gasosa, obtidas por meio da otimização em PM6: (A)  $[\text{Pb}(\text{Cit})]$ , (B)  $[\text{Pb}(\text{Cit})_2]^{4-}$  e (C)  $[\text{Pb}(\text{Cit})_3]^{7-}$

Os resultados energéticos para os complexos nas diferentes condições estudadas, 1:1; 2:1 e 3:1, são dados na Tabela 1. As energias calculadas para as reações de formação dos complexos foram dadas em  $\Delta H^0$ . Estes valores podem ser aproximados para  $\Delta G^0$ , uma vez que  $\Delta S^0$  é considerado negligenciável em alterações conformacionais (Silla e Freitas, 2012).

Tabela 1 Valores de entalpia ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) para as reações de formação dos complexos em solução ( $\Delta\Delta H^0_{\text{(aq.)}}$ ) entre o citrato (Cit) e os cátions metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Estruturas otimizadas no método semiempírico (PM6)

Modelos	$\Delta\Delta H^0_{\text{(aq.)}}$	Modelos	$\Delta\Delta H^0_{\text{(aq.)}}$
$[\text{Cd}(\text{Cit})]^-$		$[\text{Pb}(\text{Cit})]^-$	
Isômero 1	0,00	Isômero 1	0,07
Isômero 2	13,47	Isômero 2	0,00
$[\text{Cd}(\text{Cit})_2]^{4-}$		$[\text{Pb}(\text{Cit})_2]^{4-}$	
Isômero 1	0,00	Isômero 1	1,67
Isômero 2	5,15	Isômero 2	0,00
$[\text{Cd}(\text{Cit})_3]^{7-}$		$[\text{Pb}(\text{Cit})_3]^{7-}$	
Isômero 1	8,51	Isômero 1	56,33
Isômero 2	7,08	Isômero 2	23,63
Isômero 3	6,49	Isômero 3	0,00
Isômero 4	0,00	Isômero 4	64,36

De acordo com os dados da Tabela 1, na relação 1:1 a diferença de energia entre os isômeros dos complexos de  $\text{Cd}^{2+}$  é de  $13,47 \text{ kcal mol}^{-1}$ . A diferença de energia é atenuada para  $0,07 \text{ kcal mol}^{-1}$ , para os isômeros de  $\text{Pb}^{2+}$ , na mesma relação. Observou-se que os complexos  $[\text{Pb}(\text{Cit})]^-$ , na condição 1:1, apresentam valores de energia mais baixo que as espécies  $[\text{Cd}(\text{Cit})]^-$ , o que sugere uma maior estabilidade dos complexos de  $\text{Pb}^{2+}$ .

A estabilidade dos complexos pode ser explicada pelo fato de os átomos dos metais, por vezes, se comportarem como ácidos de Lewis e as moléculas de citrato comportarem-se como uma base de Lewis (Shriver e Atkins, 2008). O  $\text{Pb}^{2+}$  é considerado ácido de Lewis intermediário em relação à dureza e à maciez e o  $\text{Cd}^{2+}$ , um ácido macio. Já os grupos carboxilatos, aos quais os metais se

ligam, são considerados bases duras e, de acordo com o princípio sugerido por Pearson, ácidos duros se ligam a bases duras e ácidos moles se ligam a bases moles, o que, possivelmente, torna o  $\text{Pb}^{2+}$  mais disponível que o  $\text{Cd}^{2+}$ , por se tratar de um ácido intermediário e maior (mais acessível ao ligante) (Pearson, 1963).

Na estequiometria 2:1 observou-se que a diferença energética entre as espécies  $[\text{Cd}(\text{Cit})_2]^{4-}$  foi de  $5,15 \text{ kcal mol}^{-1}$ , enquanto, para os complexos de  $\text{Pb}^{2+}$  na mesma relação, apresentaram variação de apenas  $1,67 \text{ kcal mol}^{-1}$ . O complexo  $[\text{Cd}(\text{Cit})_2]^{4-}$  apresentou a geometria tetraédrica, diferindo da espécie  $[\text{Pb}(\text{Cit})_2]^{4-}$ , que obteve um arranjo octaédrico. Analisando a preferência do complexo por um ambiente octaédrico ou tetraédrico, os complexos em geometria tetraédrica ocorrem, em geral, em decorrência das repulsões ligante-ligante, que excedem a diferença de energia na formação de ligações metal-ligante e são atribuídos a metais de pequeno raio atômico e ligantes com alto impedimento estérico (Shriver e Atkins, 2008).

Aumentando o número de ligantes citrato no sistema, várias possibilidades (estereoisômeros) podem ser formadas envolvendo os metais. Portanto, para a relação 3:1 citrato-metais, foram simulados quatro estereoisômeros.

Por se tratar de sistemas com números de átomos diferentes, torna-se delicado comparar as condições estequiométricas abordadas. No entanto, os valores de energia encontrados para a estequiometria 3:1 destoam muito das outras relações. Enquanto os isômeros do complexo  $[\text{Cd}(\text{Cit})_3]^{7-}$  obtiveram valores de energia negativo, as espécies referentes ao  $[\text{Pb}(\text{Cit})_3]^{7-}$  apresentaram valores positivos de energia de formação. Esses resultados levados podem indicar restrições na formação dessas espécies, uma vez que a energia positiva referente aos complexos de  $\text{Pb}^{2+}$  revela a não espontaneidade das reações. Esta conclusão está em ótimo acordo com os resultados experimentais obtidos.

Uma justificativa para essa variação de energia nos complexos da relação 3:1 pode ser atribuída a interações intramoleculares clássicas - efeitos de repulsão entre grupos volumosos e interações eletrostáticas (Freitas e Ramalho, 2013). Os isômeros dessa relação apresentaram a geometria trigonal plana em que apenas um grupo carboxilato de cada citrato coordenou-se com o cátion metálico central, possivelmente devido à repulsão estérica entre os ligantes. Outra explicação pode estar relacionada com a teoria da repulsão dos pares eletrônicos (VSEPR), em que as regiões de alta concentração de elétrons se repelem e, em função da repulsão entre os mesmos, organizam-se de forma a ficar distantes uns dos outros (Box, 1997).

Na Tabela 2 apresentam-se os comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos e os metais estudados na formação dos complexos.

Tabela 2 Comprimentos de ligações (Å) relevantes (Cd-O e Pb-O) entre os oxigênios dos grupos carboxilatos e o metais.  
Estruturas otimizadas no método semiempírico (PM6)

Comprimentos de ligação (Å)				Comprimentos de ligação (Å)				Comprimentos de ligação (Å)							
[Cd(Cit)] <sup>2+</sup>				[Cd(Cit) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup>				[Cd(Cit) <sub>3</sub> ] <sup>6+</sup>							
Isômero 1		Isômero 2		Isômero 1		Isômero 2		Isômero 1		Isômero 2		Isômero 3		Isômero 4	
Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)
<i>Cd19-O1</i>	2,11	<i>Cd19-O1</i>	2,20	<i>Cd37-O1</i>	2,37	<i>Cd37-O1</i>	2,37	<i>Cd55-O18</i>	2,37	<i>Cd55-O7</i>	2,36	<i>Cd55-O34</i>	2,43	<i>Cd55-O17</i>	2,31
<i>Cd19-O2</i>	2,17	<i>Cd19-O2</i>	2,15	<i>Cd37-O2</i>	2,35	<i>Cd37-O3</i>	2,32	<i>Cd55-O35</i>	2,35	<i>Cd55-O19</i>	2,32	<i>Cd55-O35</i>	2,35	<i>Cd55-O20</i>	2,31
<i>Cd19-O18</i>	2,22	<i>Cd19-O18</i>	2,19	<i>Cd37-O4</i>	2,34	<i>Cd37-O5</i>	2,30	<i>Cd55-O54</i>	2,32	<i>Cd55-O38</i>	2,34	<i>Cd55-O38</i>	2,32	<i>Cd55-O22</i>	2,31
				<i>Cd37-O6</i>	2,37	<i>Cd37-O6</i>	2,40								
[Pb(Cit)] <sup>2+</sup>				[Pb(Cit) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup>				[Pb(Cit) <sub>3</sub> ] <sup>6+</sup>							
Isômero 1		Isômero 2		Isômero 1		Isômero 2		Isômero 1		Isômero 2		Isômero 3		Isômero 4	
Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)
<i>Pb19-O1</i>	2,07	<i>Pb19-O1</i>	2,07	<i>Pb37-O1</i>	2,63	<i>Pb37-O1</i>	2,66	<i>Pb55-O17</i>	2,63	<i>Pb55-O7</i>	2,53	<i>Pb55-O34</i>	2,61	<i>Pb55-O17</i>	2,36
<i>Pb19-O2</i>	2,04	<i>Pb19-O2</i>	2,04	<i>Pb37-O2</i>	2,67	<i>Pb37-O2</i>	2,62	<i>Pb55-O35</i>	2,41	<i>Pb55-O19</i>	2,20	<i>Pb55-O35</i>	2,52	<i>Pb55-O20</i>	2,36
<i>Pb19-O18</i>	2,06	<i>Pb19-O18</i>	2,06	<i>Pb37-O3</i>	2,64	<i>Pb37-O3</i>	2,70	<i>Pb55-O54</i>	2,41	<i>Pb55-O38</i>	2,50	<i>Pb55-O38</i>	2,48	<i>Pb55-O22</i>	2,36
				<i>Pb37-O4</i>	2,68	<i>Pb37-O4</i>	2,70								
				<i>Pb37-O5</i>	2,64	<i>Pb37-O5</i>	2,62								
				<i>Pb37-O6</i>	2,63	<i>Pb37-O6</i>	2,66								

As menores distâncias de ligações O-Metal, avaliadas na Tabela 2, foram obtidas para os estereoisômeros de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , na relação 1:1. Esses resultados podem auxiliar na interpretação dos estudos termodinâmicos para esses complexos, uma vez que apresentaram baixos valores de  $\Delta H^0_{(aq.)}$ , sugerindo a formação de espécies estáveis.

Os comprimentos de ligação Cd-O variaram de 2,11 a 2,43 Å. Esses valores são semelhantes às distâncias de ligação Cd-O correspondentes em outros complexos obtidos experimentalmente por meio de difração de raios X:  $[\text{Cd}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (2,22 a 2,36 Å), relatado por Dakanali et al. (2003) e  $(\text{NH}_4^+)[\text{Cd}(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2,27 a 2,64 Å), descrito por Kefalas et al. (2005). Em ambos os estudos, os complexos apresentaram a geometria octaédrica. No entanto, Ramalho e Figueroa-Villar (2002) e Ramalho et al. (2007) observaram que, quando o ligante é menos volumoso, como alguns ácidos orgânicos, os complexos de  $\text{Cd}^{2+}$  podem adotar o ambiente de coordenação tetraédrico.

Em relação aos complexos de  $\text{Pb}^{2+}$ , as ligações Pb-O variaram de 2,07 a 2,70 Å. Por meio da técnica de difração de raios X, comprimentos de ligações Pb-O foram relatados em outros trabalhos e se assemelham aos encontrados neste estudo. Kourgiantakis et al. (2000) sintetizaram o complexo  $[\text{Pb}(\text{HCit})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e apresentaram distâncias Pb-O de 2,39 a 3,27 Å, enquanto Chu et al. (2011) formaram o composto  $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3\}[\text{Pb}_5(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$  com comprimentos de ligação Pb-O de 2,39 a 3,32 Å.

Silva et al. (2007), estudando os complexos de Pb:DTPA, observaram comprimentos de ligações Pb-O de 2,40, 2,41 e 2,39 Å, valores que diferem dos encontrados no presente trabalho. No entanto, é importante salientar que os autores utilizaram, como método de cálculo, a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e, apesar de o metal estar coordenado aos grupos carboxilatos do DTPA, trata-se de um ligante volumoso em que podem existir efeitos de



repulsão. Outro fator que deve ser considerado é que, devido ao seu grande raio atômico, o  $Pb^{2+}$  pode apresentar dificuldade em ser envolvido totalmente pelo ligante, distorcendo a geometria do complexo de um arranjo octaédrico perfeito (Silva et al., 2007b).

### 3.2 Identificação dos complexos em solução aquosa por ESI-MS

A espectrometria de massas por eletrospray (ESI-MS) é uma técnica sensível e versátil para estudar espécies iônicas de baixa volatilidade em fase gasosa (Colton et al., 1995) e adequada para soluções contendo íons pré-formados de compostos inorgânicos, incluindo complexos metálicos e metaloides (Burford et al., 2005). ESI-MS tem sido utilizada para identificar complexos formados a partir de moléculas orgânicas que ocorrem naturalmente com metais pesados tóxicos, como cádmio, mercúrio, chumbo e outros menos tóxicos e com alguma relevância medicinal, como o bismuto (Sadler et al., 1999).

No presente estudo, foram adotadas condições semelhantes às relatadas anteriormente por Gautier-Luneau et al. (2005) e A. M. N. Silva et al. (2009), para preparo das amostras e análise por espectrometria de massas. Os autores descrevem que o aumento da razão molar citrato:metal em soluções aquosas e pH ácido favorece a formação de complexos oligoméricos dinucleares e trinucleares, enquanto baixas proporções molares citrato:metal e pH básico ou fisiológico indicam a formação de complexos mononucleares. Portanto, optou-se pelos resultados obtidos nos ensaios da relação 2:1 citrato:metal e pH 7, uma vez que os cálculos teóricos foram previamente realizados para complexos mononucleares e essa faixa de pH está relacionada com as condições fisiológicas em que as plantas estão inseridas.

Os espectros de massa ESI em modo negativo das soluções citrato:cádmio e citrato:chumbo são apresentados, respectivamente, nas Figuras

4 e 5. O ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) é representado por  $H_3Cit$ , enquanto (Cit) representa o citrato completamente ionizado com a fórmula molecular  $C_6H_5O_7^{3-}$ . Os espectros apresentam agregados de picos atribuídos a complexos aniônicos citrato:metal, com base no valor de  $m/z$  e no padrão de distribuição isotópica característico para cada espécie.

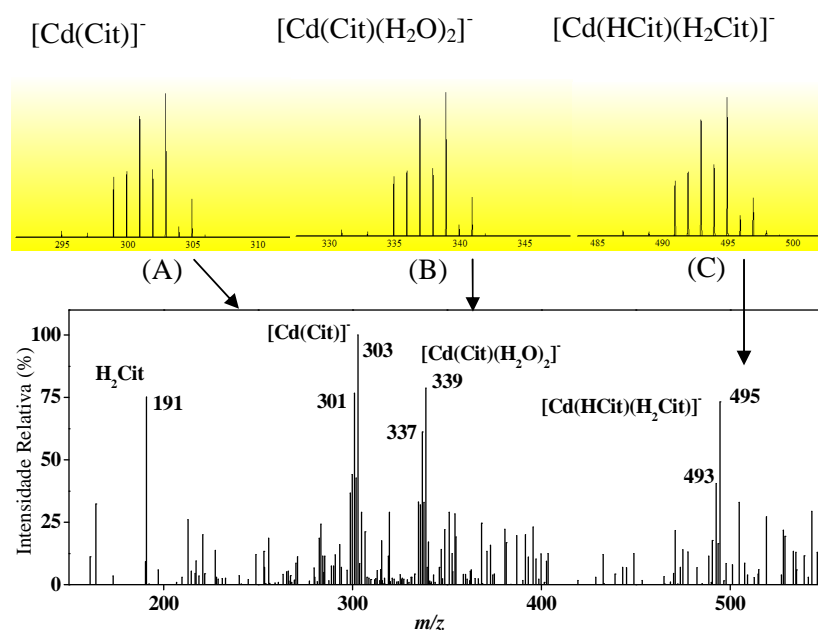


Figura 4 Espectro de massas em modo negativo das soluções citrato:cádmio, razão molar 2:1, a  $pH = 7$ . (A), (B) e (C) distribuição isotópica calculada para os respectivos complexos  $[Cd(Cit)]^-$ ,  $[Cd(Cit)(H_2O)_2]^-$  e  $[Cd(HCit)(H_2Cit)]^-$ . O espectro está normalizado para o pico mais intenso ( $m/z = 303$ )

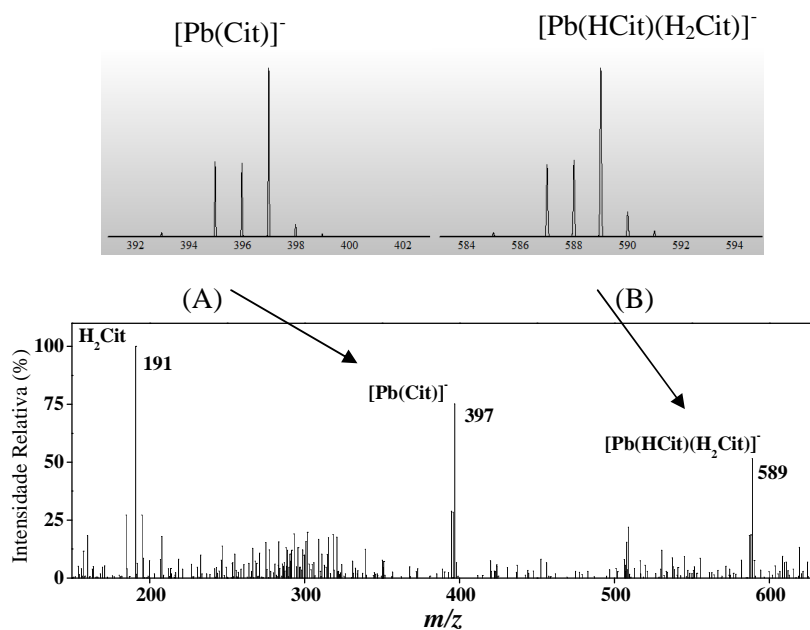


Figura 5 Espectro de massas em modo negativo das soluções citrato:chumbo, razão molar 2:1, a  $\text{pH} = 7$ . (A) e (B) distribuição isotópica calculada para os respectivos complexos  $[\text{Pb}(\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Pb}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ . O espectro está normalizado para o pico mais intenso ( $m/z = 191$ )

Como resultado da protonação que ocorre durante a ionização por eletrospray, as espécies podem ser detectadas com diferentes graus de protonação (Silva et al., 2009). Os espectros de massas apresentaram sinais intensos a  $m/z$  191, referente a uma molécula de ácido cítrico monodesprotonada ( $\text{H}_2\text{Cit}$ ) e, para ambos os ensaios, houve predominância de espécies mononucleares.

Foram formados complexos monocarregados  $[\text{Cd}(\text{Cit})]^-$  ( $m/z$  303) e  $[\text{Cd}(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  ( $m/z$  339), este último resultante da formação com adutos de  $\text{H}_2\text{O}$ . Deve-se ressaltar que cada íon de  $\text{Cd}^{2+}$  é distribuído entre seus principais isótopos ( $^{110}\text{Cd}$  (12,49%);  $^{111}\text{Cd}$  (12,80%);  $^{112}\text{Cd}$  (24,13%);  $^{113}\text{Cd}$  (12,22%);  $^{114}\text{Cd}$  (28,73%) e  $^{116}\text{Cd}$  (7,49%)) e que o  $^{114}\text{Cd}$  representa o pico mais intenso. A

formação do complexo coordenado a moléculas de H<sub>2</sub>O ( $m/z$  339) pode ser explicada devido ao grande raio iônico do Cd (0,91 Å), uma vez que a esfera de coordenação do metal favorece a coordenação com moléculas do solvente (Ramalho e Figueroa-Villar, 2002).

Além disso, Dakanali et al. (2003), em estudos realizados com o complexo [Cd(HCit)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub>, concluíram que, devido aos efeitos estéricos impostos pelos citratos na formação da rede cristalina do complexo, um local de coordenação não é ocupado pelos carboxilatos. Isso permite que uma molécula do solvente entre para a esfera de coordenação do Cd<sup>2+</sup>. Essa molécula de água coordenada, juntamente com os carboxilatos do citrato, pode participar em interações de hidrogênio, reforçando a estabilidade da estrutura resultante. A outra espécie mononuclear formada [Cd(HCit)(H<sub>2</sub>Cit)]<sup>-</sup> é produto da adição de duas moléculas de citrato com protonações diferentes, (HCit)  $m/z$  190 e (H<sub>2</sub>Cit)  $m/z$  191 a um átomo de Cd<sup>2+</sup>.

Para os ensaios citrato:chumbo (Figura 5), as intensidades relativas variaram consideravelmente, no entanto, também foram observados picos nas estequiometrias 1:1 e 2:1. A espécie dominante (100%) refere-se ao íon H<sub>2</sub>Cit<sup>-</sup>  $m/z$  191 e os picos  $m/z$  397 e 589 são atribuídos aos complexos monocarregados [Pb(Cit)]<sup>-</sup> e [Pb(HCit)(H<sub>2</sub>Cit)]<sup>-</sup>, lembrando que o Pb<sup>2+</sup> tem distribuição isotópica (<sup>204</sup>Pb (1,4%); <sup>206</sup>Pb (24,1%); <sup>207</sup>Pb (22,1%) e <sup>208</sup>Pb (52,4%)) e o sinal mais intenso refere-se ao <sup>208</sup>Pb. Assim como para o Cd<sup>2+</sup>, os complexos de Pb<sup>2+</sup> na estequiometria 2:1 são formados por citratos com  $m/z$  190 e 191, o que indica que os metais podem estar coordenados a oxigênios livres das carboxilas.

A presença dos íons citratos em solução aquosa invoca o caráter iônico do Pb<sup>2+</sup> e conduz à formação de complexos estáveis. O íon citrato tricarboxilato é conhecido por existir e reagir em três ou quatro estados de ionização em meios biológicos. Como tal, os íons de Pb<sup>2+</sup>, que são interligados por meio do grupo

carboxilato terminal, podem formar unidades oligoméricas (Kourgiantakis et al., 2000).

### 3.3. Rearranjo estrutural e estabilidade termodinâmica do sistema citrato:metal por PM6 e B3LYP/LANL2DZ

A utilização conjunta de técnicas espectrométricas e cálculos teóricos é uma ferramenta poderosa para investigar a estrutura química de uma variedade de compostos (Caetano et al., 2013; Silva et al., 2007a, 2007b). Por meio das análises por ESI-MS, pode-se notar que, em parte, os resultados experimentais diferiram dos obtidos teoricamente. No entanto, os estudos por modelagem molecular foram extremamente importantes, uma vez que, por meio desses cálculos, foi possível buscar, nos ensaios por ESI-MS, os complexos simulados.

Portanto, os complexos encontrados por ESI-MS  $[\text{Cd}(\text{Cit})]^- m/z = 303$  e  $[\text{Pb}(\text{Cit})]^- m/z = 397$  são referentes à estequiometria 1:1 e correspondem às representações estruturais propostas pelos cálculos teóricos. Os complexos da relação 2:1 não foram formados por meio da coordenação com citratos totalmente desprotonados, conforme as estruturas teóricas propostas. Silva et al. (2009) relatam que a protonação que ocorre durante a ionização por eletrospray pode levar os ligantes a serem detectados com diferentes graus de protonação. Os complexos encontrados para essa relação,  $([\text{Cd}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Pb}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ ), tiveram suas estruturas reajustadas por meio dos cálculos teóricos e são mostrados na Figura 6. Em relação aos complexos simulados na condição 3:1, eles não foram detectados nas condições ESI-MS utilizadas neste trabalho.

Este resultado experimental está em perfeito acordo com a previsão teórica, pois, de acordo com os resultados de entalpia provenientes do ciclo termodinâmico, a ordem preferencial para a formação de ambos os complexos metálicos  $[\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}]$  é 1:1>2:1>3:1. Para tanto, o complexo  $[\text{Cd}(\text{Cit})]^-$  é 30,81

kcal mol<sup>-1</sup> mais estável que [Cd(Cit)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> que, por sua vez, é cerca de 500,00 kcal mol<sup>-1</sup> mais estável que o [Cd(Cit)<sub>3</sub>]<sup>7-</sup>. Em relação aos complexos de Pb<sup>2+</sup>, a diferença de energia entre as espécies [Pb(Cit)]<sup>-</sup> e [Pb(Cit)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> é de 71,85 kcal mol<sup>-1</sup>, enquanto [Pb(Cit)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> é mais estável que [Pb(Cit)<sub>3</sub>]<sup>7-</sup>. Algumas espécies dinucleares e trinucleares com maior número de ligantes também foram observadas, mas não foram abordadas neste estudo.

A partir dos resultados obtidos experimentalmente, foram realizados novos cálculos teóricos. Os mínimos de energia dos complexos [Cd(HCit)(H<sub>2</sub>Cit)]<sup>-</sup> e [Pb(HCit)(H<sub>2</sub>Cit)]<sup>-</sup> da relação 2:1 e [Cd(Cit)]<sup>-</sup> e [Pb(Cit)]<sup>-</sup> da relação 1:1 foram calculados por meio dos métodos semiempírico PM6 e DFT, utilizando o funcional B3LYP e a base LANL2DZ. Na Figura 6 são apresentados os complexos mais estáveis de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, para a relação 2:1.



Figura 6 Formas de complexação mais estáveis na fase gasosa, obtidas para a relação 2:1: (A) [Cd(HCit)(H<sub>2</sub>Cit)]<sup>-</sup> e (B) [Pb(HCit)(H<sub>2</sub>Cit)]<sup>-</sup>

Os resultados energéticos obtidos pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ, para os complexos nas condições 1:1 e 2:1, são dados na Tabela 3. As energias calculadas para as reações de formação dos complexos foram dadas em  $\Delta H^0$ . Estes valores podem ser aproximados para  $\Delta G^0$ , uma vez

que  $\Delta S^0$  é considerado negligenciável em alterações conformacionais (Silla e Freitas, 2012).

Tabela 3 Valores de entalpia ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) para as reações de formação dos complexos em solução ( $\Delta\Delta H^0_{(\text{aquoso})}$ ) entre citrato (Cit), (HCit), ( $\text{H}_2\text{Cit}$ ) e os metais  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Estruturas otimizadas nos métodos semiempírico (PM6) e DFT (B3LYP/LANL2DZ)

Modelos	PM6	B3LYP/LANL2DZ	Modelos	PM6	B3LYP/LANL2DZ
	$\Delta\Delta H^0_{(\text{aq.})}$	$\Delta\Delta H^0_{(\text{aq.})}$		$\Delta\Delta H^0_{(\text{aq.})}$	$\Delta\Delta H^0_{(\text{aq.})}$
[Cd(Cit)] <sup>-</sup>			[Pb(Cit)] <sup>-</sup>		
Isômero 1	0,00	0,00	Isômero 1	0,07	7,63
Isômero 2	13,47	7,92	Isômero 2	0,00	0,00
[Cd(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)] <sup>-</sup>			[Pb(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)] <sup>-</sup>		
Isômero 1	0,00	0,00	Isômero 1	0,00	0,00
Isômero 2	30,11	44,24	Isômero 2	6,37	42,01
Isômero 3	9,03	2,51	Isômero 3	0,92	7,57
Isômero 4	29,96	57,84	Isômero 4	6,26	43,47



A otimização da geometria e a obtenção dos mínimos de energia são os principais gargalos da aplicação da química quântica para moléculas complexas. Para essas moléculas é ainda mais importante a busca de alternativas mais econômicas para obter os mínimos de energia, principalmente quando é necessário realizar uma pesquisa conformacional ao longo de vários graus de liberdade. O método semiempírico PM6, apresentado recentemente pelo grupo de pesquisa de Stewart (2007), carrega diversas melhorias sobre os membros mais antigos da família semiempírica (AM1, PM3, etc.) e é uma boa opção para realizar os cálculos das moléculas de interesse (Richter et al., 2012). Por outro lado, os métodos DFT são muito utilizados para modelar sistemas com esses compostos e por apresentarem valores de energia mais acurados (Matczak, 2010; Silva et al., 2007b). Para comparar os resultados dos complexos após os ensaios por ESI-MS, os mínimos de energia foram obtidos utilizando-se os métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ.

Os valores de energia ( $\Delta H^0_{(aq.)}$ ) dos complexos obtidos a partir do funcional B3LYP em conjunto com a base LANL2DZ foram mais exoenergéticos (ou menos endoenergéticos) que os encontrados por PM6. No entanto, para ambos os métodos, a estabilidade dos complexos segue uma tendência, ou seja, os isômeros de menor energia em PM6 também são os mais estáveis em B3LYP/LANL2DZ.

Compostos de organomercúrio relatados por Kurtaran et al. (2007) apresentaram diferenças insignificantes entre os parâmetros geométricos obtidos pelos métodos B3LYP/LANL2DZ e semiempírico PM3. Em outro estudo realizado por Matczak (2010) com organoestânicos, o método semiempírico PM6 reproduziu os  $\Delta_f H^0$  com maior precisão que os métodos DFT. De acordo com o autor, esse desempenho do PM6 é esperado, uma vez que esse método é parametrizado com valores experimentais.

As estruturas mais estáveis obtidas teoricamente para os complexos  $[\text{Cd}(\text{Cit})]^-$  (variação de energia entre o isômero mais estável e o menos estável: PM6  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 13,47$  e B3LYP  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 7,92$  kcal mol<sup>-1</sup>) e  $[\text{Pb}(\text{Cit})]^-$  (variação de energia entre o isômero mais estável e o menos estável: PM6  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 0,07$  e B3LYP  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 7,63$  kcal mol<sup>-1</sup>) estão de acordo com resultados experimentais encontrados por Chu et al. (2011), Dakanali et al. (2003), Kefalas et al. (2005) e Kourgiantakis et al. (2000) em que, para as mesmas espécies em pH fisiológico, foram reveladas semelhanças, como estequiometria 1:1 citrato:metal, mesma carga -1 e desprotonação tripla do citrato ligado aos metais  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

Em relação às espécies com estequiometria 2:1, o complexo  $[\text{Cd}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$  (variação de energia entre o isômero mais estável e o menos estável: PM6  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 30,11$  e B3LYP  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 57,84$  kcal mol<sup>-1</sup>), assim como o  $[\text{Cd}(\text{Cit})_2]^{4-}$  encontrado na primeira seção de cálculos teóricos do trabalho, apresentou a geometria tetraédrica, apesar da configuração eletrônica  $d^{10}$  do  $\text{Cd}^{2+}$  favorecer a estabilidade do complexo na coordenação octaédrica (Siddiqui et al., 2011). No entanto, quando os ligantes são menos volumosos, como alguns ácidos orgânicos, os complexos de  $\text{Cd}^{2+}$  podem adotar o ambiente de coordenação tetraédrico (Ramalho et al., 2007; Ramalho e Figueroa-Villar, 2002). Em estudos realizados por Parsons et al. (2013), em condições estequiométricas 2:1 e 4:1 ligante: $\text{Cd}^{2+}$ , os complexos formados apresentaram a geometria tetraédrica.

A estrutura mais estável encontrada para o complexo  $[\text{Pb}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$  (variação de energia entre o isômero mais estável e o menos estável: PM6  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 6,37$  e B3LYP  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 43,47$  kcal mol<sup>-1</sup>) apresentou um arranjo irregular, semelhante à bipiramidal trigonal, que tem número de coordenação 5. Conforme dito anteriormente, devido ao seu grande raio atômico, o  $\text{Pb}^{2+}$  pode

apresentar dificuldade em ser envolvido totalmente pelo ligante, distorcendo a geometria do complexo de um arranjo octaédrico perfeito (Silva et al., 2007b).

Além disso, os compostos de  $Pb^{2+}$  podem adotar uma grande variedade de números de coordenação (entre 2 e 12), dependendo do número de ligantes próximos (Allen e Motherwell, 2002). A grande variedade das configurações de  $Pb^{2+}$  reflete a atividade estereoquímica do par de elétrons desemparelhado, que pode ser descrita por meio de interações do orbital 6s antiligante do  $Pb^{2+}$ , resultando em distorções estruturais para minimizar as interações desfavoráveis (Peri et al., 2011) <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020169311006967?via=ihub-b0245>.

### 3.4. Atribuições vibracionais

Os ensaios por FTIR para os complexos metálicos, assim como as análises por ESI-MS, foram realizados em pH 7. Os espectros experimentais (FTIR) do citrato livre em pH 7 e referentes à sua especiação em função da variação de pH são apresentados na Figura 7. Os espectros vibracionais experimentais e calculados para os complexos mais estáveis  $[Cd(Cit)]^-$ ,  $[Cd(HCit)(H_2Cit)]^-$ ,  $[Pb(Cit)]^-$  e  $[Pb(HCit)(H_2Cit)]^-$  são mostrados nas Figuras 8 e 9, respectivamente. As frequências e as intensidades de vibração foram calculadas utilizando-se os métodos semiempírico PM6 e DFT B3LYP/LANL2DZ. Geralmente, os números de ondas calculados tornam-se maiores do que os números de ondas experimentais, devido a fatores como negligência de anarmonicidade, correlação eletrônica e deficiências no conjunto de base (Gökce e Bahçeli, 2012). Comparando-se os valores experimentais com os modos vibracionais calculados (Tabela 4), observa-se que o método DFT B3LYP/LANL2DZ oferece um melhor desempenho quantitativo na predição de frequências vibracionais do que o método semiempírico PM6 (Soliman,

2013). Além disso, para B3LYP/LANL2DZ, há boa correlação entre as frequências vibracionais experimentais e as calculadas:  $R^2 = 0,9989-0,9994$ , para complexos de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $R^2 = 0,9949-0,9988$ , para  $\text{Pb}^{2+}$ , enquanto, para PM6, os valores são  $R^2 = 0,9383-0,9019$ , para complexos de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $R^2 = 0,9113-0,9377$ , para  $\text{Pb}^{2+}$ . Os gráficos de correlação para os complexos são apresentados nos anexos.

Os espectros experimentais para o citrato livre em pH 7 e em diferentes pH são apresentados na Figura 7. Para os complexos  $[\text{Cd}(\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Cd}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Pb}(\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Pb}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$  são apresentados, nas Figuras 8 e 9, respectivamente, os espectros experimentais e os calculados por meio dos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ, para os estereoisômeros de menor energia.

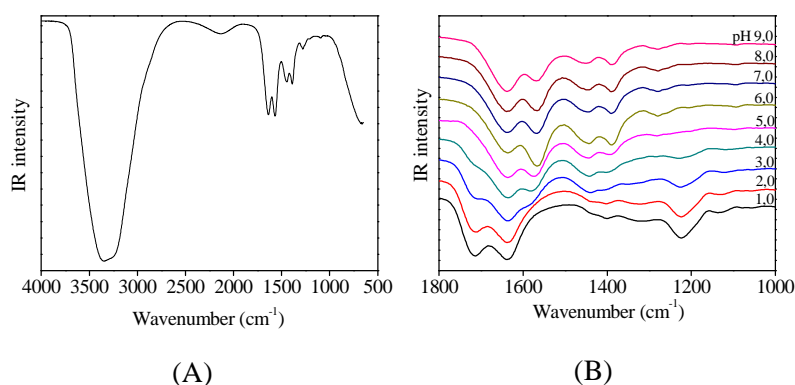


Figura 7 (A) Espectro de infravermelho citrato pH 7 e (B) espectros de infravermelho citrato em diferentes pHs. Na figura (B), a escala é mostrada de 1.800 a 1.000  $\text{cm}^{-1}$ , a fim de facilitar a visualização das principais bandas

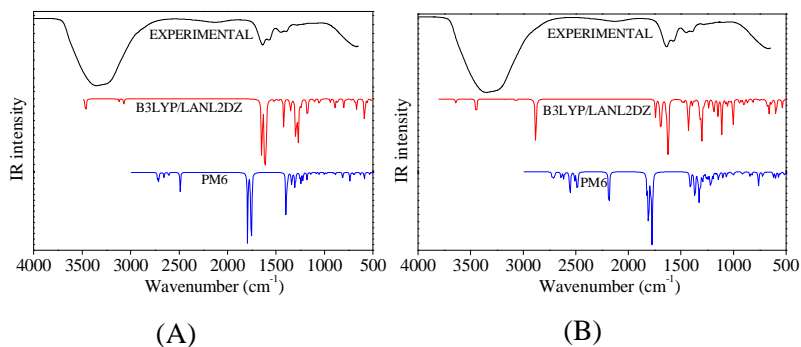


Figura 8 (A) Espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6, para o complexo  $[\text{Cd}(\text{Cit})]$ ; (B) espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6, para o complexo  $[\text{Cd}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$

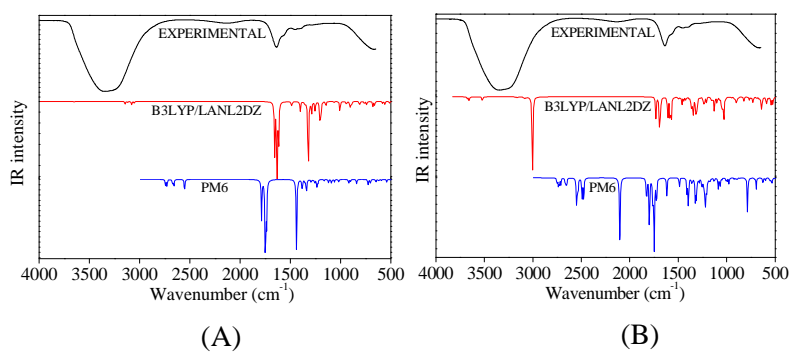


Figura 9 (A) Espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6, para o complexo  $[\text{Pb}(\text{Cit})]$ ; (B) espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6, para o complexo  $[\text{Pb}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$

Uma descrição detalhada das principais atribuições vibracionais experimentais e calculadas pelos métodos B3LYP/LANL2DZ e PM6, para os estereoisômeros dos complexos de menor energia, é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4 Principais frequências experimentais e calculadas (cm<sup>-1</sup>), e atribuições vibracionais dos complexos pelos métodos semiempírico (PM6) e DFT (B3LYP/LANL2DZ)

Atribuições Aproximadas	[Cd(Cit)]			[Cd(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)]		Atribuições Aproximadas	[Pb(Cit)]			[Pb(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)]	
	Exp.	PM6	B3LYP	PM6	B3LYP		Exp.	PM6	B3LYP	PM6	B3LYP
$\delta_{\text{twist}}(\text{HCH}) + \nu(\text{CO})$	1027,05	1030,21	1033,16	1014,65	1034,65	$\delta_{\text{rocking}}(\text{HCH}) + \nu(\text{CC}) + \nu(\text{CO})$	1027,29	1021,00	1062,44	1019,96	1030,00
$\delta_{\text{rocking}}(\text{HCH}) + \nu(\text{CC})$	1078,98	1085,60	1055,50	1082,52	1073,11	$\delta_{\text{rocking}}(\text{HCH}) + \nu(\text{CC})$	1092,94	1090,58	1146,72	1090,47	1099,26
$\delta_{\text{twist}}(\text{HCH}) + \nu(\text{CC})$	1095,98	1139,52	1103,63	1100,33	1110,25	$\delta_{\text{twist}}(\text{HCH}) + \delta(\text{OH})$	1186,07	1163,57	1196,89	1181,05	1159,53
$\delta_{\text{sciss}}(\text{HCH})$	1207,78	1222,88	1175,20	1207,46	1194,72	$\delta_{\text{rocking}}(\text{HCH}) + \nu(\text{CC}) + \delta(\text{OH})$	1259,46	1256,11	1254,07	1252,52	1240,60
$\delta_{\text{rocking}}(\text{HCH}) + \nu(\text{CC}) + \nu(\text{CO})$	1248,26	1242,62	1244,02	1241,98	1236,03	$\delta_{\text{wagging}}(\text{HCH})$	1280,54	1274,96	1288,69	1269,14	1277,60
$\delta_{\text{wagging}}(\text{HCH}) + \delta(\text{OH})$	1280,53	1297,42	1273,35	1280,36	1280,26	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}) + \delta_{\text{sciss}}(\text{COH})$	1395,17	1354,99	1322,99	1400,28	1388,99
$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}) + \delta_{\text{sciss}}(\text{COH})$	1391,44	1383,29	1353,17	1406,46	1388,43	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$	1415,96	1382,89	1401,56	1411,28	1407,65
$\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$	1445,87	1396,31	1420,90	1413,43	1438,63	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$	1457,76	1438,39	1477,89	1441,49	1462,42
$\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$	1573,87	1751,26	1616,53	1771,17	1619,02	$\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$	1560,51	1735,91	1617,72	1650,27	1572,95
$\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$	1638,70	1793,32	1646,53	1776,49	1638,31	$\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$	1638,66	1749,52	1633,89	1713,46	1608,19
$\nu(\text{OH})$	3350,46	2722,45	3464,68	2558,56	3442,75	$\nu(\text{OH})$	3350,68	2552,51	3651,27	2544,20	3519,65

$\delta_{\text{twist}}$ : deformação torsional;  $\delta_{\text{rocking}}$ : deformação no plano;  $\delta_{\text{wagging}}$ : deformação fora do plano;  $\delta_{\text{sciss}}$ : deformação tesoura;  $\nu_{\text{sym}}$ : estiramento simétrico;  $\nu_{\text{asym}}$ : estiramento assimétrico

### Modos vibracionais C-H

As bandas características de grupamentos químicos úteis para a identificação da estrutura molecular envolvem, frequentemente, vibrações acopladas. De acordo com as atribuições vibracionais experimentais apresentadas na Tabela 4, bandas na região de 1.027,05 a 1.280,54  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à deformação angular de C-H (Balachandran et al., 2014) nos modos torsional ( $\delta_{\text{twist}}(\text{HCH})$ ), no plano ( $\delta_{\text{rocking}}(\text{HCH})$ ), fora do plano ( $\delta_{\text{wagg}}(\text{HCH})$ ) e tesoura ( $\delta_{\text{sciss}}(\text{HCH})$ ). Todas essas vibrações estão em concordância com as frequências calculadas pelos métodos DFT e semiempírico. Os cálculos em B3LYP previram deformações C-H entre 1.030,00 a 1.288,69  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto valores na faixa de 1.014,65 a 1.297,42  $\text{cm}^{-1}$  foram encontrados em PM6.

### Estiramentos C-O

Os ácidos carboxílicos têm a característica de apresentar estiramento C-O na região de 1.240  $\text{cm}^{-1}$  (Balachandran et al., 2014). As frequências experimentais para esse grupo se concentraram na região de 1.027,05 a 1.248,26  $\text{cm}^{-1}$  e correspondem às obtidas teoricamente, que estão entre 1.030,00 a 1.244,02  $\text{cm}^{-1}$ , para B3LYP/LANL2DZ e 1.014,65 a 1.242,62  $\text{cm}^{-1}$ , para PM6. As bandas referentes a esse estiramento podem se encontrar sobrepostas, em grande parte, na faixa de 1.150-1.300  $\text{cm}^{-1}$ , tal como foi confirmado por Moreira et al. (2012), que observaram essa vibração em 1.278  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando o método DFT.

### Estiramentos C-C

Para complexos que se formam ao redor do cátion metálico central, tem sentido físico encontrar acoplamentos vibracionais que descrevem ligações simples, tais como C-C e C-O (Silverstein et al., 2006). Os modos de estiramento C-C foram atribuídos na região de 1.027,05 a 1.259,46  $\text{cm}^{-1}$ , para as espécies obtidas experimentalmente, enquanto as frequências calculadas

estiveram, respectivamente, entre 1.030,00 a 1.254,07  $\text{cm}^{-1}$ , usando B3LYP/LANL2DZ e 1.019,96 a 1.256,11  $\text{cm}^{-1}$ , segundo os cálculos PM6. A atribuição experimental está correlacionada com as obtidas teoricamente e está de acordo com os resultados encontrados por Gökce e Bahçeli (2013), em que os estiramentos C-C estiveram presentes em 1.026 a 1.031  $\text{cm}^{-1}$ , para complexos metálicos de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , obtidos por métodos experimentais e teóricos com B3LYP/LANL2DZ.

#### Estiramentos $\text{COO}^-$

O íon carboxilato dá origem a duas bandas, uma das quais entre 1.650-1.550  $\text{cm}^{-1}$ , é intensa e provém do estiramento assimétrico e outra, mais fraca, em torno de 1.400  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento simétrico. A região do estiramento C=O é muito sensível a vários fatores, como estado físico, ligação de hidrogênio, efeito eletrônico por substituinte, tensão de anel, etc. (Balachandran et al., 2012).

Para os complexos em destaque, bandas de menor intensidade entre 1.391,44 a 1.457,76  $\text{cm}^{-1}$ , encontradas experimentalmente, foram atribuídas ao estiramento simétrico ( $\nu_{\text{symCOO}^-}$ ). As bandas mais intensas de C=O, referentes ao estiramento assimétrico ( $\nu_{\text{asymCOO}^-}$ ), estiveram presentes na região de 1.560,51 a 1.638,70  $\text{cm}^{-1}$ . As atribuições experimentais para ambos os estiramentos se assemelharam muito com as frequências teóricas encontradas pelo método DFT (1.353,17 a 1.646,53  $\text{cm}^{-1}$ ). No entanto, para o método semiempírico, os valores foram superestimados, principalmente para os estiramentos assimétricos (1.354,99 a 1.793,32  $\text{cm}^{-1}$ ). Matczak (2010), em trabalhos com organoestânicos utilizando os métodos B3LYP, PM6 e B3PW91, previu que, em geral, as abordagens teóricas tendem a superestimar as frequências de vibração.



### Estiramentos O-H

A função hidroxila é, provavelmente, uma das características mais dominantes entre as frequências no infravermelho. Na maior parte dos ambientes químicos, o grupo hidroxila não existe isoladamente. Geralmente, a vibração pode estar acoplada, resultando em extensas ligações de hidrogênio. Estes grupos podem estar associados dentro da mesma molécula (ligação de hidrogênio intramolecular) ou entre moléculas vizinhas (ligação de hidrogênio intermolecular). O impacto da ligação de hidrogênio é a produção de um alargamento significativo na banda de absorção. Nos compostos, como os ácidos carboxílicos, que exibem ligações de hidrogênio extremamente fortes, uma característica é a presença dessa ligação em frequências mais baixas (Balachandran et al., 2014; Meyers, 2000).

Os estiramentos  $\nu_{OH}$  presentes nos complexos obtidos experimentalmente apresentaram bandas muito intensas e largas, características de grupos O-H, na faixa de  $3.350\text{ cm}^{-1}$ . Assim como outras atribuições, as frequências calculadas por DFT para esse grupo estiveram bem próximas das frequências experimentais. Os estiramentos O-H para B3LYP/LANL2DZ estiveram presentes entre  $3.442,75$  a  $3.519,65\text{ cm}^{-1}$  e, em PM6, na região de  $2.544,20$  a  $2.722,45\text{ cm}^{-1}$ , que não corresponde aos estiramentos experimentais de O-H. Modos vibracionais de baixa intensidade, provenientes das ligações C-O-H, foram observados na mesma região do estiramento simétrico  $\nu_{sym}(COO^-)$ , entre  $1.322,99$  a  $1.406,46\text{ cm}^{-1}$ . Uma banda característica do espectro que envolve a formação de complexos a partir de ácidos carboxílicos provém da deformação angular do grupo O-H ( $\delta_{OH}$ ) em ligação de hidrogênio. A banda de intensidade baixa apareceu entre  $1.159,53$  e  $1.297,42\text{ cm}^{-1}$  (Silverstein et al., 2006).

### Ligação de hidrogênio

Geralmente, uma ligação de hidrogênio é formada quando o átomo de hidrogênio de uma ligação covalente A-H de uma molécula doadora de prótons interage com um par de elétrons de um átomo X receptor de prótons. Em ácidos carboxílicos, a força da ligação de hidrogênio é discutida especialmente para

interações O-H...O. Estas interações demonstram ser de grande importância nos

sistemas, a fim de elucidar a relação estrutura-propriedade (Grabowski, 2011).

Por meio dos cálculos teóricos realizados neste trabalho, para ambos os métodos, semiempírico e DFT, foi possível observar vibrações referentes a ligações de hidrogênio, para as espécies  $[\text{Cd}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Pb}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ . Bandas intensas para o complexo de  $\text{Cd}^{2+}$  foram encontradas em  $2.184,37 \text{ cm}^{-1}$ , usando PM6 e  $2.880,19 \text{ cm}^{-1}$ , de acordo com B3LYP/LANL2DZ. Em relação ao complexo de  $\text{Pb}^{2+}$ , estiveram na região de  $2.102,64 \text{ cm}^{-1}$ , para PM6 e muito intensa em  $3.003,54 \text{ cm}^{-1}$ , para B3LYP/LANL2DZ. Essas vibrações são

interações O-H...O entre átomos dos grupos carboxílicos, que podem ou não

estar coordenados ao metal e referem-se a ligações de hidrogênio intramolecular para a espécie  $[\text{Cd}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$  e intermolecular para  $[\text{Pb}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ .

Essas interações são representadas na Figura 6 entre os átomos,  $O(1)-H(40)\cdots O(25)$  e  $O(10)-H(37)\cdots O(26)$ , para os complexos de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ ,

respectivamente. A ligação intramolecular  $H(40)\cdots O(25)$  é distante 1,66 Å em

PM6, enquanto o cálculo em DFT prevê a redução do mesmo comprimento de

ligação para 1,57 Å. A distância intermolecular da ligação  $H(37)\cdots O(26)$  é de

1,63 Å, para PM6 e, em DFT, a ligação foi alongada para 1,66 Å.

#### 4. Conclusões

A utilização conjunta de ESI-MS, FTIR-ATR e técnicas computacionais demonstrou ser uma ferramenta poderosa para o esclarecimento das estruturas dos complexos Cd- e Pb-citrato.

Dentre as relações propostas, foram encontradas as estequiometrias 1:1 e 2:1 para citrato:metal. Os resultados de ESI-MS e  $\Delta H^0_{(aq.)}$  sugerem que os complexos  $[\text{Cd}(\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Pb}(\text{Cit})]^-$  podem ser formados, preferencialmente, aos compostos  $[\text{Cd}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Pb}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ . A formação de espécies mononucleares em modo negativo foi favorecida na relação 2:1 citrato:metal e em pH 7.

Os cálculos realizados para a geometria e a estabilidade termodinâmica dos complexos mostram que os resultados obtidos pelo método DFT não são melhores que os dados do método semiempírico. No entanto, as frequências vibracionais em B3LYP/LANL2DZ descrevem melhor os resultados experimentais.

Compreender a toxicidade do  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em sistemas biológicos implica em um conhecimento profundo de seus comportamentos químicos em solução aquosa e suas espécies formadas. Os complexos metálicos formados com um ligante fisiologicamente relevante como o citrato revela uma diversidade estrutural nas espécies investigadas.

#### Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos; ao Laboratório de Modelagem Molecular da Universidade Federal de Lavras (UFLA); ao Instituto Superior de

Agronomia (ISA-UL); ao Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa (NÓ IST-RNEM) e à FCT-Fundação para a Ciência e Tecnologia (Projeto REM 2013) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

### Referências Bibliográficas

Allen, F.H., Motherwell, W.D.S., 2002. Applications of the Cambridge Structural Database in organic chemistry and crystal chemistry. *Acta Crystallogr. B* 58, 407–422. doi:10.1107/S0108768102004895

Balachandran, V., Lalitha, S., Rajeswari, S., Rastogi, V.K., 2014. Theoretical investigations on the molecular structure, vibrational spectra, thermodynamics, HOMO–LUMO, NBO analyses and paramagnetic susceptibility properties of p-(p-hydroxyphenoxy)benzoic acid. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 121, 575–585. doi:10.1016/j.saa.2013.11.014

Balachandran, V., Rajeswari, S., Lalitha, S., 2012. DFT computations, vibrational spectra, monomer, dimer, NBO and NMR analyses of antifungal agent: 3,5-Dibromosalicylic acid. *J. Mol. Struct.* 1007, 63–73. doi:10.1016/j.molstruc.2011.10.014

Box, V.G.S., 1997. The Molecular Mechanics of Quantized Valence Bonds. *Mol. Model. Annu.* 3, 124–141. doi:10.1007/s008940050026

Burford, N., Eelman, M.D., Groom, K., 2005. Identification of complexes containing glutathione with As(III), Sb(III), Cd(II), Hg(II), Tl(I), Pb(II) or Bi(III) by electrospray ionization mass spectrometry. *J. Inorg. Biochem.* 99, 1992–1997. doi:10.1016/j.jinorgbio.2005.06.019

Caetano, M.S., Ramalho, T.C., Botrel, D.F., da Cunha, E.F.F., de Mello, W.C., 2012. Understanding the inactivation process of organophosphorus herbicides: A DFT study of glyphosate metallic complexes with Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>,

Co<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, and Al<sup>3+</sup>. *Int. J. Quantum Chem.* 112, 2752–2762.  
doi:10.1002/qua.23222

Caetano, M.S., Ramalho, T.C., Vieira, T.G., Gonçalves, A. da S., Mancini, D.T., da Cunha, E.F.F., 2013. Bonding, Structure, and Stability of [(Na)<sub>n</sub>(Phe)<sub>m</sub>]<sub>n</sub>+Clusters: Some Surprising Results from an Experimental and Theoretical Investigation in Gas Phase. *J. Chem.* 2013. doi:10.1155/2013/362894

Cannata, M.G., Carvalho, R., Bertoli, A.C., Bastos, A.R.R., Carvalho, J.G., Freitas, M.P., Augusto, A.S., 2013. Effects of Lead on the Content, Accumulation, and Translocation of Nutrients in Bean Plant Cultivated in Nutritive Solution. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 44, 939–951. doi:10.1080/00103624.2012.747605

Carvalho Bertoli, A., Gabriel Cannata, M., Carvalho, R., Ribeiro Bastos, A.R., Puggina Freitas, M., dos Santos Augusto, A., 2012. *Lycopersicon esculentum* submitted to Cd-stressful conditions in nutrition solution: Nutrient contents and translocation. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 86, 176–181. doi:10.1016/j.ecoenv.2012.09.011

Chu, C., Darling, K., Netusil, R., Doyle, R.P., Zubieta, J., 2011. Synthesis and structure of a lead(II)–citrate:

{Na(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>}[Pb<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>].9.5H<sub>2</sub>O. *Inorganica Chim. Acta* 378, 186–193. doi:10.1016/j.ica.2011.08.054

Colton, R., D'Agostino, A., Traeger, J.C., 1995. Electrospray mass spectrometry applied to inorganic and organometallic chemistry. *Mass Spectrom. Rev.* 14, 79–106. doi:10.1002/mas.1280140203

Dakanali, M., Kefalas, E.T., Raptopoulou, C.P., Terzis, A., Mavromoustakos, T., Salifoglou, A., 2003. Synthesis and Spectroscopic and Structural Studies of a New Cadmium(II)–Citrate Aqueous Complex. Potential Relevance to Cadmium(II)–Citrate Speciation and Links to Cadmium Toxicity. *Inorg. Chem.* 42, 2531–2537. doi:10.1021/ic0205029

Freitas, M.P., Ramalho, T.C., 2013. Princípios de estrutura eletrônica e orbitais em química orgânica. UFLA, Lavras.

Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., 2010. Gaussian 09, Revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT.

Gautier-Luneau, I., Merle, C., Phanon, D., Lebrun, C., Biaso, F., Serratrice, G., Pierre, J.-L., 2005. New Trends in the Chemistry of Iron(III) Citrate Complexes: Correlations between X-ray Structures and Solution Species Probed by Electrospray Mass Spectrometry and Kinetics of Iron Uptake from Citrate by Iron Chelators. *Chem. – Eur. J.* 11, 2207–2219. doi:10.1002/chem.200401087

Gökce, H., Bahçeli, S., 2012. A study of molecular structure and vibrational spectra of copper(II) halide complex of 2-(2'-thienyl)pyridine. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 96, 139–147. doi:10.1016/j.saa.2012.05.005

Gökce, H., Bahçeli, S., 2013. FT-IR, Micro-Raman and UV–vis spectroscopic and quantum chemical investigations of free 2,2'-dithiodipyridine and its metal (Co, Cu and Zn) halide complexes. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 114, 61–73. doi:10.1016/j.saa.2013.04.112

Grabowski, S.J., 2011. What Is the Covalency of Hydrogen Bonding? *Chem. Rev.* 111, 2597–2625. doi:10.1021/cr800346f



Hay, P.J., Wadt, W.R., 1985. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* 82, 270–283. doi:10.1063/1.448799

Kefalas, E.T., Dakanali, M., Panagiotidis, P., Raptopoulou, C.P., Terzis, A., Mavromoustakos, T., Kyrikou, I., Karligiano, N., Bino, A., Salifoglou, A., 2005. pH-Specific Aqueous Synthetic Chemistry in the Binary Cadmium(II)–Citrate System. Gaining Insight into Cadmium(II)–Citrate Speciation with Relevance to Cadmium Toxicity. *Inorg. Chem.* 44, 4818–4828. doi:10.1021/ic050286e

Kourgiantakis, M., Matzapetakis, M., Raptopoulou, C.P., Terzis, A., Salifoglou, A., 2000. Lead–citrate chemistry. Synthesis, spectroscopic and structural studies of a novel lead(II)–citrate aqueous complex. *Inorganica Chim. Acta* 297, 134–138. doi:10.1016/S0020-1693(99)00339-4

Kurtaran, R., Odabaşoğlu, S., Azizoglu, A., Kara, H., Atakol, O., 2007. Experimental and computational study on [2,6-bis(3,5-dimethyl-N-pyrazolyl)pyridine]-(dithiocyanato)mercury(II). *Polyhedron* 26, 5069–5074. doi:10.1016/j.poly.2007.07.021

Matczak, P., 2010. Quantum-chemical calculations of spectroscopic, electric and thermochemical properties of some n-butyltin compounds. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 950, 83–92. doi:10.1016/j.theochem.2010.03.030

Menzies, N.W., Donn, M.J., Kopittke, P.M., 2007. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environ. Pollut.* 145, 121–130. doi:10.1016/j.envpol.2006.03.021

Moreira, M.A., Cormanich, R.A., de Rezende, F.M.P., Silla, J.M., Tormena, C.F., Rittner, R., Ramalho, T.C., Freitas, M.P., 2012. Theoretical and infrared

studies on the conformations of monofluorophenols. *J. Mol. Struct., VIBRATIONAL INTENSITIES - THEIR SIGNIFICANCE IN MOLECULAR SPECTROSCOPY AND MOLECULAR STRUCTURE* A Collection of Papers dedicated to Professor Boris Galabov on the occasion of his 70th Birthday 1009, 11–15. doi:10.1016/j.molstruc.2011.05.012

Parsons, J.G., Dokken, K.M., McClure, J., Gardea-Torresdey, J.L., 2013. FTIR, XAS, and XRD study of cadmium complexes with l-cysteine. *Polyhedron* 56, 237–242. doi:10.1016/j.poly.2013.04.001

Pearson, R.G., 1963. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3533–3539. doi:10.1021/ja00905a001

Peri, D., Meker, S., Manna, C.M., Tshuva, E.Y., 2011. Different ortho and para Electronic Effects on Hydrolysis and Cytotoxicity of Diamino Bis(Phenolato) “Salan” Ti(IV) Complexes. *Inorg. Chem.* 50, 1030–1038. doi:10.1021/ic101693v

Ramalho, T. de C., Cunha, E.F.F. da, Alencastro, R.B. de, Espínola, A., 2007. Differential Complexation between Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> with Fulvic Acid: A Computational Chemistry Study. *Water. Air. Soil Pollut.* 183, 467–472. doi:10.1007/s11270-007-9364-6

Ramalho, T.C., Figueroa-Villar, J.D., 2002a. Thermodynamic evaluation of complexes of zinc and cadmium that mimitize metallic centers in transcription factors. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 580, 217–223. doi:10.1016/S0166-1280(01)00618-2

Ramalho, T.C., Figueroa-Villar, J.D., 2002b. Thermodynamic evaluation of complexes of zinc and cadmium that mimitize metallic centers in transcription

factors. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 580, 217–223. doi:10.1016/S0166-1280(01)00618-2

Richter, W.E., Pontes, R.M., Abiko, L.A., Gauze, G.F., Basso, E.A., 2012. Computation of 3JHH coupling constants with a combination of density functional theory and semiempirical calculations. Application to complex molecules. *Comput. Theor. Chem.* 1001, 7–14. doi:10.1016/j.comptc.2012.10.019

Sadler, P.J., Li, H., Sun, H., 1999. Coordination chemistry of metals in medicine: target sites for bismuth. *Coord. Chem. Rev.* 185–186, 689–709. doi:10.1016/S0010-8545(99)00018-1

Shriver, D.F., Atkins, P.W., 2008. *Química Inorgânica*, 4th ed. Bookman, Porto Alegre.

Siddiqui, K.A., Mehrotra, G.K., Narvi, S.S., Butcher, R.J., 2011. Molecular self-assembly of cadmium-triazolate complexes via hydrogen bonding: Synthesis, structures and photoluminescent properties. *Inorg. Chem. Commun.* 14, 814–817. doi:10.1016/j.inoche.2011.02.010

Silla, J.M., Freitas, M.P., 2012. Theoretical investigation of the substituent effects in the conformational isomerism of bromoalkoxycyclohexanes. *Comput. Theor. Chem.* 999, 89–92. doi:10.1016/j.comptc.2012.08.019

Silva, A.M., Bettencourt, A., Pereira, C., Santos, E., Carvalho, C., Mendonça, D., Costa, P.P., Monteiro, L., Martins, B., 2009. Protective role of the HLA-A\*02 allele in Portuguese patients with. *Mult. Scler.* 15, 771–774. doi:10.1177/1352458509104588

Silva, A.M.N., Kong, X., Parkin, M.C., Cammack, R., Hider, R.C., 2009. Iron(III) citrate speciation in aqueous solution. *Dalton Trans.* 8616. doi:10.1039/b910970f

Silva, V.L., Carvalho, R., Freitas, M.P., Tormena, C.F., Melo, W.C., 2007a. Structural determination of Zn and Cd–DTPA complexes: MS, infrared, <sup>13</sup>C NMR and theoretical investigation. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 68, 1197–1200. doi:10.1016/j.saa.2007.01.020

Silva, V.L., Carvalho, R., Freitas, M.P., Tormena, C.F., Melo, W.C., 2007b. Spectrometric and theoretical investigation of the structures of Cu and Pb/DTPA complexes. *Struct. Chem.* 18, 605–609. doi:10.1007/s11224-007-9192-8

Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., 2006. Spectrometric identification of organic compounds. *Livros Técnicos e Científicos*, Rio de Janeiro.

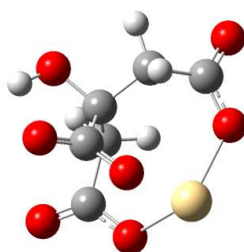
Soliman, S.M., 2013. Molecular structure, spectroscopic properties, NLO and NBO analysis of 3,4-Lutidine and [Ag(3,4-Lutidine)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>] complex. *J. Mol. Struct.* 1048, 308–320. doi:10.1016/j.molstruc.2013.05.064

Stewart, J.J.P., 2007. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *J. Mol. Model.* 13, 1173–1213. doi:10.1007/s00894-007-0233-4

Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R., 2005. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chem. Rev.* 105, 2999–3093. doi:10.1021/cr9904009

## ANEXO 1

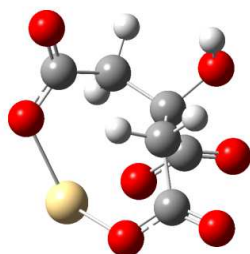
Figura 1 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Cd}(\text{Cit})]^-$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1 e (B) isômero 2



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	2.039363	0.713175	-0.290938
2	8	0	-0.344175	-1.930195	-1.022617
3	6	0	-1.387234	0.287239	1.294756
4	8	0	-2.499096	0.413063	1.795308
5	6	0	-1.068979	1.146491	-0.008084
6	8	0	-2.173500	2.052974	-0.164507
7	1	0	-2.977447	1.696840	0.310194
8	6	0	0.135185	2.069469	0.298939
9	1	0	-0.198687	3.115404	0.112634
10	1	0	0.369945	2.002954	1.386039
11	6	0	-0.962366	0.348930	-1.320036
12	1	0	0.082933	0.411466	-1.736395
13	1	0	-1.605792	0.861000	-2.068049
14	6	0	1.468914	1.867782	-0.437971
15	6	0	-1.337917	-1.152601	-1.329547
16	8	0	1.996371	2.775353	-1.065534
17	8	0	-2.425286	-1.560419	-1.700585
18	8	0	-0.427123	-0.407248	1.780047
19	48	0	1.123145	-1.082190	0.340788

Figura 1 (A)

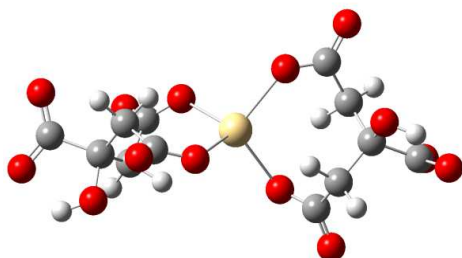


Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-2.096535	0.868836	0.317323
2	8	0	0.175845	-1.826386	1.133953
3	6	0	-1.351309	1.927049	0.388504
4	6	0	1.506109	0.097169	-1.284547
5	6	0	1.225786	-1.125996	1.428079
6	8	0	2.244311	-1.599479	1.901271
7	8	0	-1.626402	2.898034	1.079127
8	8	0	2.615312	0.019988	-1.765006
9	6	0	1.012904	0.406594	1.293122
10	1	0	0.002149	0.598986	1.742658
11	1	0	1.746044	0.878880	1.977304
12	6	0	1.133688	1.084028	-0.087535
13	6	0	-0.121932	1.891938	-0.534669
14	1	0	0.189948	2.929512	-0.754400
15	1	0	-0.482086	1.471349	-1.518048
16	8	0	2.231937	2.001839	-0.058996
17	1	0	2.137715	2.625719	0.687156
18	8	0	0.468080	-0.542340	-1.727529
19	48	0	-1.169284	-1.015689	-0.341532

Figura 1 (B)

Figura 2 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Cd}(\text{Cit})_2]^{4-}$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1 e (B) isômero 2



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	1.288202	-1.426710	-1.068620
2	8	0	1.449409	1.989567	0.628252
3	8	0	5.495954	-0.550894	-1.619388
4	8	0	-1.171501	-0.571198	1.843847
5	8	0	-5.658489	1.310090	-0.200329
6	8	0	-1.577895	1.143057	-1.540361
7	6	0	-5.394452	0.100840	-0.219221
8	6	0	-2.373945	-0.302322	2.185206
9	8	0	-6.220019	-0.841772	-0.396283
10	8	0	-2.810429	-0.523256	3.325189
11	6	0	-3.219060	0.449219	1.143532
12	1	0	-2.535931	1.165157	0.599232
13	1	0	-3.960686	1.077655	1.668230
14	6	0	-3.931490	-0.422838	0.104864
15	8	0	-4.134743	-1.742937	0.672429
16	1	0	-5.056609	-2.048611	0.424565
17	6	0	-2.626929	0.545320	-1.960436
18	6	0	-3.067933	-0.678651	-1.143595
19	1	0	-3.599718	-1.380814	-1.806155
20	1	0	-2.137534	-1.212620	-0.789541
21	8	0	-3.212228	0.858759	-3.005050
22	6	0	2.652318	2.180914	0.241929
23	6	0	2.344711	-1.965242	-0.588925
24	6	0	5.331331	-0.547834	-0.392541
25	8	0	3.240604	3.262331	0.399038
26	8	0	6.206576	-0.820821	0.479822
27	8	0	2.780003	-3.058586	-0.970822
28	6	0	3.290578	1.040239	-0.567647
29	1	0	2.478671	0.577454	-1.201526

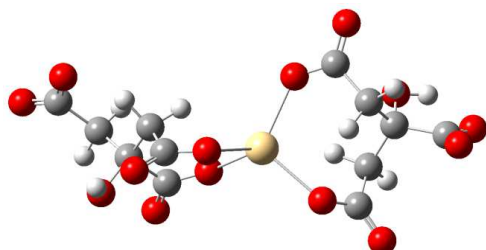
Figura 2 (A), conclusão

30	1	0	4.021986	1.468078	-1.276688
31	6	0	2.995972	-1.220854	0.586619
32	1	0	2.170696	-0.776589	1.217644
33	1	0	3.521383	-1.948776	1.226146
34	6	0	3.960534	-0.069087	0.248821
35	8	0	4.333800	0.471415	1.543007
36	1	0	5.245004	0.123491	1.773325
37	48	0	0.000187	0.256354	-0.008181

---

Figura 2 (A)



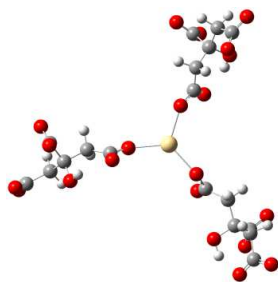


Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	1.944695	-1.775109	0.694345
2	8	0	5.941415	-0.191363	0.903035
3	8	0	1.161314	1.885931	0.091879
4	8	0	-5.554278	1.958421	0.256355
5	8	0	-1.415246	-0.848714	-1.141413
6	8	0	-1.331394	-0.295245	2.214494
7	6	0	-2.638940	-1.168038	-1.287551
8	6	0	-5.747154	1.252672	-0.757473
9	8	0	-3.013307	-1.956609	-2.162966
10	8	0	-6.812902	1.254086	-1.429986
11	6	0	-4.601887	0.388726	-1.334761
12	1	0	-3.972987	1.060913	-1.942236
13	1	0	-5.063812	-0.341022	-2.032651
14	6	0	-3.703669	-0.415560	-0.379812
15	8	0	-4.498397	-1.461106	0.202260
16	1	0	-4.589653	-1.316709	1.186307
17	6	0	-2.579573	-0.306497	1.950402
18	6	0	-3.026783	0.446568	0.694611
19	1	0	-3.751725	1.248201	0.999227
20	1	0	-2.148945	0.985981	0.241050
21	8	0	-3.424412	-0.844614	2.693382
22	6	0	5.552448	0.113893	-0.231472
23	6	0	2.958308	-1.928806	-0.070480
24	6	0	2.363978	2.237471	0.353389
25	8	0	6.279010	0.297615	-1.250164
26	8	0	2.704971	3.424239	0.454911
27	8	0	3.637801	-2.961392	-0.097285
28	6	0	4.021868	0.429052	-0.511619
29	6	0	3.227151	-0.775379	-1.049642
30	1	0	3.739805	-1.170306	-1.941843
31	1	0	2.231258	-0.375210	-1.400160
32	8	0	4.035420	1.365500	-1.618916
33	1	0	4.938590	1.320615	-2.052911
34	6	0	3.338649	1.096844	0.685944
35	1	0	2.762461	0.308968	1.254587
36	1	0	4.107664	1.472860	1.384790
37	48	0	0.198405	-0.213189	0.363649

Figura 2 (B)

Figura 3 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Cd}(\text{Cit})_3]^{7-}$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4



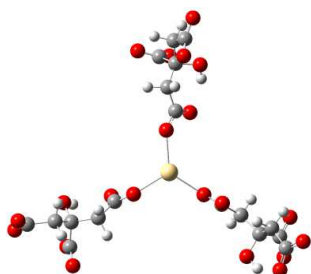
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	3.775412	5.490227	2.619335
2	6	0	4.090915	6.374097	1.798782
3	6	0	1.648551	3.083364	-0.312237
4	6	0	1.871083	6.260983	-1.488324
5	8	0	5.009258	7.228006	2.014453
6	8	0	2.215548	6.145003	-2.682957
7	8	0	2.199224	2.738224	-1.370710
8	6	0	3.288848	6.616832	0.509407
9	1	0	2.428852	7.256228	0.800604
10	1	0	3.937166	7.228092	-0.149708
11	6	0	1.890691	4.424231	0.371410
12	1	0	0.913046	4.862498	0.651251
13	1	0	2.415654	4.223748	1.341323
14	6	0	2.717407	5.489847	-0.377931
15	8	0	3.844578	4.885664	-1.027066
16	1	0	3.492557	4.183315	-1.654974
17	8	0	0.958770	7.021432	-1.075422
18	8	0	0.829250	2.299278	0.305590
19	8	0	-8.781166	-1.956828	-1.909622
20	6	0	-8.313275	-1.561930	-0.788409
21	6	0	-3.391028	-0.111392	0.411342
22	6	0	-6.784480	0.786471	0.995336
23	8	0	-8.956624	-1.667821	0.269393
24	8	0	-6.815498	0.739104	2.242302
25	8	0	-3.303108	-0.420563	1.604124
26	6	0	-6.894255	-0.962010	-0.928264
27	1	0	-6.296591	-1.761012	-1.407965
28	1	0	-7.009822	-0.139301	-1.663627
29	6	0	-4.695294	0.150424	-0.340329
30	1	0	-4.791194	1.251008	-0.448885
31	1	0	-4.547372	-0.234360	-1.366007
32	6	0	-6.056532	-0.395026	0.233483
33	8	0	-5.787917	-1.472774	1.128417
34	1	0	-5.331888	-1.094244	1.931852

Figura 3 (A), conclusão

35	8	0	-2.342953	0.061362	-0.330281
36	8	0	-7.226655	1.724024	0.286410
37	8	0	5.285507	-7.101756	2.200029
38	6	0	4.309840	-6.788480	1.453292
39	6	0	1.863016	-2.648762	-0.642258
40	6	0	4.204241	-5.236442	-1.447918
41	8	0	3.431343	-7.608778	1.101418
42	8	0	3.848578	-6.216526	-2.132398
43	8	0	1.390385	-2.810018	-1.766908
44	6	0	4.218059	-5.297864	1.082374
45	1	0	3.816408	-4.795952	1.979386
46	1	0	5.247367	-4.922290	0.933202
47	6	0	3.098408	-3.334507	-0.053923
48	1	0	3.971625	-2.838229	-0.542513
49	1	0	3.123172	-3.040957	1.015823
50	6	0	3.368669	-4.860383	-0.152132
51	8	0	2.121411	-5.542338	-0.133078
52	1	0	2.318815	-6.529654	-0.140018
53	8	0	5.231354	-4.541219	-1.658385
54	8	0	1.412982	-1.711350	0.145019
55	48	0	-0.008336	0.110363	-0.077321

Figura 3 (A)



Standard orientation:

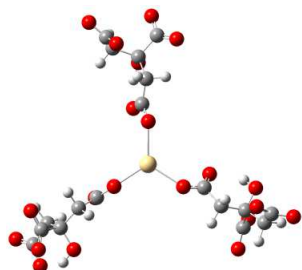
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	0.903116	6.484720	2.762841
2	6	0	0.977661	7.426108	1.949107
3	6	0	0.410409	3.449382	-0.309602
4	6	0	-0.447247	6.457530	-1.625592
5	8	0	1.439332	8.572632	2.250530
6	8	0	0.107445	6.491538	-2.743805
7	8	0	-0.117691	2.399183	0.228802
8	6	0	0.367845	7.337804	0.540033
9	1	0	-0.709346	7.580787	0.657657
10	1	0	0.822059	8.160432	-0.047648
11	6	0	-0.009127	4.770450	0.323587
12	1	0	-1.111569	4.781348	0.427486
13	1	0	0.388569	4.790121	1.371687
14	6	0	0.439824	6.081775	-0.354464
15	8	0	1.803450	5.980393	-0.787845
16	1	0	1.860943	5.208567	-1.429102
17	8	0	-1.638671	6.792046	-1.404226
18	8	0	1.209342	3.356266	-1.254678
19	8	0	1.917523	-1.188844	-0.570008
20	8	0	6.066815	-5.392761	1.594435
21	8	0	-8.377329	-2.496938	2.409388
22	6	0	-7.869907	-2.697240	1.254405
23	6	0	-3.020569	-1.494355	-0.398622
24	6	0	-5.537060	-3.979299	-0.758932
25	8	0	-8.565818	-3.001612	0.270969
26	8	0	-5.704657	-3.946781	-1.995313
27	8	0	-3.204656	-1.190355	-1.581427
28	6	0	-6.330478	-2.545967	1.259217
29	1	0	-6.142267	-1.578879	1.764003
30	1	0	-5.972652	-3.353104	1.931378
31	6	0	-3.938954	-2.380782	0.440997
32	1	0	-3.457708	-3.379368	0.501937
33	1	0	-3.908938	-1.977123	1.469636
34	6	0	-5.436578	-2.596356	0.005810
35	8	0	-5.835375	-1.525458	-0.847364
36	1	0	-5.335001	-1.619328	-1.706258
37	8	0	-5.376132	-5.015272	-0.067373
38	8	0	-1.969579	-1.106555	0.251680
39	6	0	6.422755	-4.189974	1.723691
40	6	0	2.891166	-1.730527	0.096264

Figura 3 (B), conclusão

41	6	0	6.079356	-3.549921	-1.463254
42	8	0	7.376900	-3.842372	2.474829
43	8	0	6.299216	-4.680603	-1.949413
44	8	0	2.935667	-1.667310	1.328997
45	6	0	5.643780	-3.071487	1.018190
46	1	0	4.843208	-2.734377	1.718626
47	1	0	6.312408	-2.202882	0.880332
48	6	0	3.949482	-2.341929	-0.818046
49	1	0	3.408790	-2.802848	-1.672767
50	1	0	4.532776	-1.492363	-1.241472
51	6	0	4.973627	-3.396634	-0.325582
52	8	0	4.243211	-4.626024	-0.244412
53	1	0	4.838333	-5.307233	0.211579
54	8	0	6.666536	-2.498683	-1.825746
55	48	0	0.016778	0.072023	-0.137234

---

Figura 3 (B)



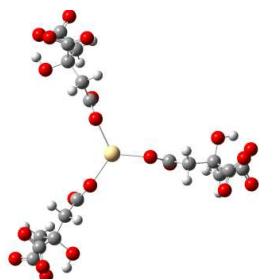
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	1.652232	7.004967	0.050752
2	8	0	6.252360	-2.268944	2.761095
3	6	0	5.524892	-3.428508	-1.625302
4	6	0	7.100703	-2.654809	1.933295
5	8	0	5.808102	-2.954088	-2.745116
6	8	0	8.332468	-2.802602	2.216633
7	6	0	6.709542	-3.144259	0.528968
8	1	0	6.405082	-4.205432	0.648999
9	1	0	7.641104	-3.141667	-0.071580
10	6	0	5.631255	-2.475315	-0.350839
11	8	0	6.189827	-1.227176	-0.783209
12	1	0	5.528034	-0.798173	-1.406732
13	6	0	3.304357	-1.242251	-0.272606
14	6	0	4.271846	-2.247287	0.342605
15	1	0	4.489910	-1.914276	1.390480
16	1	0	3.754980	-3.221285	0.445041
17	8	0	3.596316	-0.486954	-1.213030
18	6	0	-0.242807	3.360111	-0.235748
19	6	0	-2.294181	7.050209	1.106717
20	6	0	0.553882	7.191415	-0.521463
21	8	0	-0.724819	3.109637	-1.366387
22	8	0	0.227036	8.261495	-1.087517
23	8	0	-3.271871	7.859931	1.081721
24	6	0	-0.027523	4.768621	0.286853
25	1	0	-0.502907	4.876408	1.292179
26	1	0	1.064693	4.895929	0.490338
27	6	0	-1.916512	6.449521	-0.259954
28	1	0	-2.602492	5.603197	-0.435879
29	1	0	-2.151460	7.220813	-1.023176
30	6	0	-0.481338	5.980269	-0.565021
31	8	0	-0.477724	5.657931	-1.978154
32	1	0	-0.732384	4.695931	-2.114720
33	8	0	-1.724205	6.697238	2.159081
34	8	0	0.121034	2.393505	0.533275
35	8	0	2.135064	-1.212555	0.275226
36	8	0	5.252647	-4.636298	-1.405949
37	8	0	-5.825632	-5.710912	-1.267437
38	8	0	-1.748450	-1.247414	0.513814
39	6	0	-6.218033	-4.526828	-1.451326
40	6	0	-2.713496	-1.872222	-0.087575

Figura 3 (C), conclusão

41	6	0	-5.779615	-3.710585	1.682478
42	8	0	-7.205007	-4.246912	-2.188682
43	8	0	-5.936473	-4.818696	2.240191
44	8	0	-2.797487	-1.889862	-1.319031
45	6	0	-5.448741	-3.350335	-0.835536
46	1	0	-4.683596	-3.029572	-1.582000
47	1	0	-6.138078	-2.494887	-0.719325
48	6	0	-3.716961	-2.470058	0.896551
49	1	0	-3.129053	-2.868503	1.751339
50	1	0	-4.313407	-1.619814	1.298804
51	6	0	-4.721216	-3.582004	0.497796
52	8	0	-3.953571	-4.790588	0.453589
53	1	0	-4.542315	-5.513216	0.057735
54	8	0	-6.395123	-2.663145	2.006368
55	48	0	0.138370	0.014833	0.042943

-----  
Figura 3 (C)



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-1.129140	6.920880	2.035271
2	6	0	-2.695564	7.305063	-1.574948
3	6	0	-1.147420	3.218511	-0.142290
4	6	0	-2.270625	6.626116	1.597188
5	8	0	-3.951612	7.218914	-1.503253
6	8	0	-3.339650	7.077891	2.061675
7	8	0	-1.023781	3.329391	-1.365694
8	6	0	-1.807285	6.252683	-0.897429
9	1	0	-1.628867	5.442266	-1.643679
10	1	0	-0.817899	6.699055	-0.691992
11	6	0	-1.549810	4.323747	0.831134
12	1	0	-2.158310	3.844282	1.628047
13	1	0	-0.612457	4.671412	1.322450
14	6	0	-2.326678	5.589851	0.387492
15	8	0	-3.684966	5.164398	0.226836
16	1	0	-4.196056	5.924978	-0.205632
17	8	0	-0.863568	2.108843	0.465943
18	8	0	-2.114591	8.202866	-2.246923
19	8	0	8.161626	-2.272608	-2.246668
20	8	0	2.258893	-0.306778	0.465931
21	8	0	-4.281806	-7.029765	-1.504256
22	8	0	-1.394107	-1.802642	0.464177
23	6	0	-4.983606	-5.984397	-1.574056
24	6	0	-2.214014	-2.602822	-0.143526
25	6	0	-4.601065	-5.280458	1.597838
26	8	0	-6.052622	-5.928752	-2.244336
27	8	0	-4.457355	-6.432905	2.060308
28	8	0	-2.373480	-2.550444	-1.366661
29	6	0	-4.514236	-4.689815	-0.896310
30	1	0	-3.902836	-4.129742	-1.643300
31	1	0	-5.394746	-4.055880	-0.688539
32	6	0	-2.968463	-3.504710	0.830390
33	1	0	-2.247421	-3.793088	1.625504
34	1	0	-3.736935	-2.867027	1.324040
35	6	0	-3.677939	-4.809756	0.386803
36	8	0	-2.631063	-5.773644	0.222969
37	1	0	-3.035809	-6.596331	-0.208316
38	8	0	-5.425693	-4.439468	2.038913
39	6	0	7.674819	-1.320006	-1.575332
40	6	0	3.361722	-0.615733	-0.142502



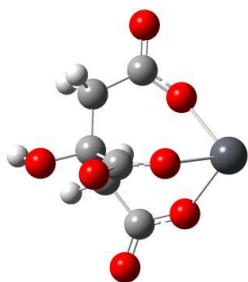
Figura 3 (D), conclusão

41	6	0	6.874777	-1.346067	1.596701
42	8	0	8.228507	-0.189248	-1.504398
43	8	0	7.800997	-0.646016	2.060047
44	8	0	3.395701	-0.778400	-1.365886
45	6	0	6.319184	-1.562272	-0.897702
46	1	0	5.528240	-1.311613	-1.644077
47	1	0	6.210682	-2.642133	-0.691707
48	6	0	4.520314	-0.819581	0.830723
49	1	0	4.409539	-0.052504	1.627329
50	1	0	4.352713	-1.804919	1.322617
51	6	0	6.005116	-0.780252	0.386804
52	8	0	6.315958	0.608682	0.225188
53	1	0	7.230452	0.670506	-0.206846
54	8	0	6.559041	-2.481422	2.036085
55	48	0	0.000543	0.000040	0.063460

---

Figura 3 (D)

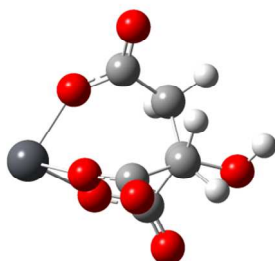
Figura 4 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Pb}(\text{Cit})]^-$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1 e (B) isômero 2



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-0.427116	1.612754	-0.308163
2	8	0	-0.160134	-0.457490	1.348339
3	6	0	1.343374	-1.205342	-1.057037
4	8	0	1.841246	-2.223434	-1.494793
5	6	0	2.186564	-0.060635	-0.387440
6	8	0	3.519543	-0.374754	-0.860234
7	1	0	4.170252	0.250098	-0.493727
8	6	0	1.852200	1.328105	-0.956723
9	1	0	2.767229	1.952072	-0.968097
10	1	0	1.549319	1.221564	-2.020115
11	6	0	2.224756	-0.139683	1.143357
12	1	0	2.521734	0.845770	1.563079
13	1	0	3.037020	-0.849301	1.426831
14	6	0	0.761738	2.105225	-0.218891
15	6	0	0.985500	-0.577182	1.925258
16	8	0	1.011888	3.153514	0.362039
17	8	0	1.104621	-0.999485	3.068436
18	8	0	0.076304	-0.953983	-1.110123
19	82	0	-1.535380	-0.124148	-0.124916

Figura 4 (A)

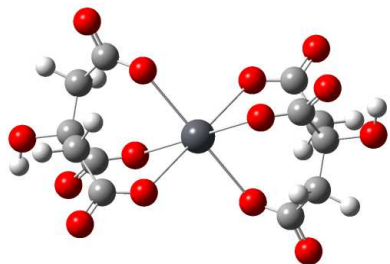


Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-0.427476	1.611755	-0.313634
2	8	0	-0.160204	-0.452402	1.350310
3	6	0	0.761630	2.104090	-0.225865
4	6	0	1.343479	-1.209407	-1.052985
5	6	0	0.985489	-0.569357	1.927567
6	8	0	1.104803	-0.986091	3.072808
7	8	0	1.012152	3.153998	0.351911
8	8	0	1.841381	-2.228699	-1.487862
9	6	0	2.224941	-0.136126	1.143523
10	1	0	2.523216	0.850460	1.559755
11	1	0	3.036398	-0.845760	1.429142
12	6	0	2.186471	-0.062229	-0.387528
13	6	0	1.851667	1.324402	-0.961635
14	1	0	2.766691	1.948349	-0.975749
15	1	0	1.548281	1.214047	-2.024447
16	8	0	3.519480	-0.377487	-0.859534
17	1	0	4.170362	0.247362	-0.493513
18	8	0	0.076256	-0.958726	-1.106212
19	82	0	-1.535343	-0.124652	-0.124585

Figura 4 (B)

Figura 5 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Pb}(\text{Cit})_2]^{4+}$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1 e (B) isômero 2



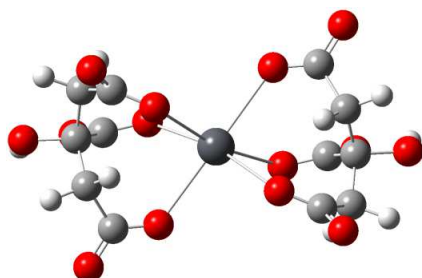
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	1.588223	1.660262	-1.290192
2	8	0	1.618039	-1.972893	-0.808875
3	8	0	1.918971	0.584679	1.714996
4	8	0	-1.622948	1.979294	0.796466
5	8	0	-1.921053	-0.585535	-1.713557
6	8	0	-1.580942	-1.658473	1.293701
7	6	0	-3.123070	-0.755781	-1.428689
8	6	0	-2.758699	2.386433	0.458142
9	8	0	-3.924903	-1.477275	-2.082334
10	8	0	-3.286669	3.443826	0.884175
11	6	0	-3.582540	1.588488	-0.571483
12	1	0	-3.066827	1.710763	-1.543867
13	1	0	-4.571740	2.073849	-0.667031
14	6	0	-3.816191	0.094772	-0.292953
15	8	0	-5.258735	-0.073264	-0.543538
16	1	0	-5.372346	-0.892300	-1.112360
17	6	0	-2.828442	-1.649357	1.448134
18	6	0	-3.609777	-0.354102	1.151652
19	1	0	-4.614572	-0.459742	1.605959
20	1	0	-3.087111	0.438296	1.731638
21	8	0	-3.472848	-2.593360	1.964487
22	6	0	2.751751	-2.384148	-0.468209
23	6	0	2.836035	1.650929	-1.441518
24	6	0	3.122565	0.750152	1.433946
25	8	0	3.279751	-3.439474	-0.898978
26	8	0	3.925680	1.466553	2.091593
27	8	0	3.482162	2.595719	-1.954365
28	6	0	3.571748	-1.593814	0.570281
29	1	0	3.048017	-1.716456	1.538436
30	1	0	4.557760	-2.084426	0.671761
31	6	0	3.616783	0.355140	-1.145801
32	1	0	3.098626	-0.434927	-1.732849

## Figura 5 (A), conclusão

33	1	0	4.624263	0.463886	-1.593498
34	6	0	3.814926	-0.100564	0.297854
35	8	0	5.257539	0.058511	0.554261
36	1	0	5.373686	0.874701	1.126454
37	82	0	0.000263	0.002304	-0.001896

-----  
Figura 5 (A)

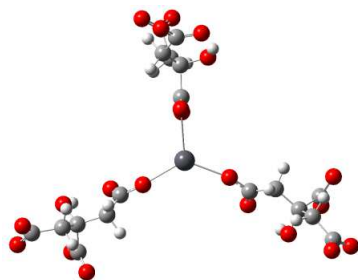


Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-1.551164	-2.124544	-0.335752
2	8	0	-1.832264	0.598411	-1.718632
3	8	0	-1.687186	1.129467	1.824848
4	8	0	1.688159	-1.127029	1.826923
5	8	0	1.832270	-0.599262	-1.718720
6	8	0	1.549971	2.123268	-0.336688
7	6	0	3.044605	-0.315715	-1.655613
8	6	0	2.847905	-1.599771	1.785202
9	8	0	3.816287	-0.214397	-2.647794
10	8	0	3.410932	-2.168935	2.754459
11	6	0	3.654513	-1.555167	0.473724
12	1	0	3.188098	-2.302136	-0.197879
13	1	0	4.677364	-1.916084	0.693268
14	6	0	3.783556	-0.211734	-0.263904
15	8	0	5.213686	-0.152214	-0.603863
16	1	0	5.284550	0.081857	-1.576890
17	6	0	2.783694	2.220048	-0.107760
18	6	0	3.510003	1.038727	0.566120
19	1	0	4.485203	1.407969	0.937353
20	1	0	2.909730	0.783462	1.468802
21	8	0	3.445630	3.267617	-0.298253
22	6	0	-3.044545	0.314723	-1.655415
23	6	0	-2.784774	-2.220222	-0.105835
24	6	0	-2.846938	1.602157	1.783537
25	8	0	-3.816153	0.212374	-2.647547
26	8	0	-3.409134	2.172556	2.752562
27	8	0	-3.447600	-3.267533	-0.294871
28	6	0	-3.783627	0.211890	-0.263683
29	6	0	-3.509854	-1.037808	0.567434
30	1	0	-4.484891	-1.406190	0.939970
31	1	0	-2.908623	-0.781756	1.469255
32	8	0	-5.213682	0.151946	-0.603751
33	1	0	-5.284299	-0.083329	-1.576642
34	6	0	-3.654900	1.555876	0.472937
35	1	0	-3.189839	2.302769	-0.199668
36	1	0	-4.677809	1.916093	0.693374
37	82	0	0.000057	-0.000421	0.050552

Figura 5 (B)

Figura 6 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Pb}(\text{Cit})_3]^{7-}$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4



Standard orientation:

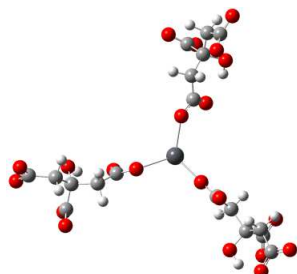
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-2.048258	7.121228	-1.221397
2	6	0	-1.079254	6.606188	-1.831493
3	6	0	-0.440362	6.204416	2.221837
4	6	0	-0.134853	3.231383	0.076526
5	8	0	-0.516353	7.155026	-2.816746
6	8	0	-0.179700	2.653422	1.197098
7	8	0	-1.225301	6.643673	3.099482
8	6	0	-0.631554	5.171038	-1.480126
9	1	0	-1.462345	4.496567	-1.759554
10	1	0	0.213833	4.908618	-2.151971
11	6	0	-1.062780	5.419893	1.060583
12	1	0	-1.678097	4.616490	1.509525
13	1	0	-1.795034	6.122358	0.576071
14	6	0	-0.172379	4.831535	-0.047371
15	8	0	1.189725	5.211527	0.031637
16	1	0	1.400696	5.625298	0.960452
17	8	0	-0.074167	2.506817	-0.976572
18	8	0	0.810408	6.403894	2.268960
19	8	0	7.250685	-4.344205	2.663248
20	6	0	7.339930	-3.813678	1.507811
21	6	0	3.271531	-1.409707	-0.730141
22	6	0	6.763084	-1.666705	-1.066634
23	8	0	8.239367	-4.127540	0.704935
24	8	0	6.844722	-2.119854	-2.226569
25	8	0	3.216812	-2.081474	-1.765185
26	6	0	6.336077	-2.658741	1.284659
27	1	0	5.513341	-2.845925	2.000947
28	1	0	6.871824	-1.742980	1.611098
29	6	0	4.529596	-1.296480	0.136661
30	1	0	4.936795	-0.274405	-0.005580
31	1	0	4.194655	-1.339352	1.187922
32	6	0	5.705874	-2.318283	-0.081182
33	8	0	5.189578	-3.526128	-0.635374
34	1	0	4.839251	-3.312821	-1.549896

Figura 6 (A), conclusão

35	8	0	2.262003	-0.727639	-0.301413
36	8	0	7.415049	-0.691013	-0.615901
37	8	0	-8.048059	-3.130851	2.451612
38	6	0	-7.561466	-3.478406	1.324160
39	6	0	-3.125561	-1.587418	-0.750402
40	6	0	-5.207819	-4.416369	-0.912161
41	8	0	-8.246576	-4.055559	0.460535
42	8	0	-5.501753	-4.405160	-2.124638
43	8	0	-3.571751	-1.289952	-1.862798
44	6	0	-6.042852	-3.206616	1.218761
45	1	0	-5.871477	-2.291269	1.816866
46	1	0	-5.564760	-4.054991	1.751532
47	6	0	-3.807484	-2.579742	0.197259
48	1	0	-3.165909	-3.482879	0.247573
49	1	0	-3.770039	-2.128429	1.204148
50	6	0	-5.277570	-3.051243	-0.110760
51	8	0	-5.943918	-2.051844	-0.878294
52	1	0	-5.478012	-1.989012	-1.763294
53	8	0	-4.801188	-5.416170	-0.267306
54	8	0	-2.023210	-1.088870	-0.296751
55	82	0	0.030456	0.105997	0.087167

-----  
Figura 6 (A)





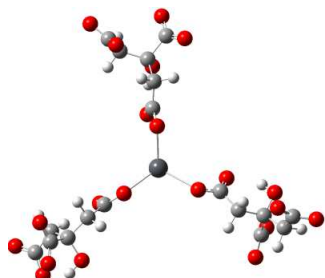
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	2.428486	6.131934	2.866343
2	6	0	2.624545	7.046722	2.042822
3	6	0	1.102987	3.287091	-0.169969
4	6	0	0.763346	6.424003	-1.404308
5	8	0	3.327113	8.076160	2.299156
6	8	0	1.229566	6.380367	-2.561868
7	8	0	0.412217	2.344062	0.382234
8	6	0	1.898981	7.094782	0.687799
9	1	0	0.901947	7.539355	0.891446
10	1	0	2.455546	7.821765	0.063004
11	6	0	1.010910	4.652335	0.505103
12	1	0	-0.054248	4.880661	0.703024
13	1	0	1.492354	4.570446	1.513844
14	6	0	1.655056	5.860753	-0.207480
15	8	0	2.934254	5.499826	-0.745550
16	1	0	2.790539	4.730432	-1.378563
17	8	0	-0.323086	6.971927	-1.088051
18	8	0	1.805980	3.064518	-1.171638
19	8	0	1.542577	-1.429678	0.024293
20	8	0	4.969085	-6.487704	1.565818
21	8	0	-8.800073	-0.551776	2.365256
22	6	0	-8.306562	-1.024477	1.285876
23	6	0	-3.290217	-0.934378	-0.309883
24	6	0	-6.174112	-2.988436	-0.373990
25	8	0	-9.021962	-1.366802	0.328884
26	8	0	-6.307855	-3.142597	-1.604956
27	8	0	-3.451421	-0.759521	-1.523749
28	6	0	-6.765500	-1.139200	1.348972
29	1	0	-6.422512	-0.153592	1.718087
30	1	0	-6.572652	-1.884788	2.148092
31	6	0	-4.359234	-1.488326	0.633758
32	1	0	-4.057137	-2.522264	0.900272
33	1	0	-4.282288	-0.906753	1.570068
34	6	0	-5.862344	-1.531943	0.163749
35	8	0	-6.060925	-0.563760	-0.863488
36	1	0	-5.522682	-0.847375	-1.657712
37	8	0	-6.205513	-3.904249	0.485967
38	8	0	-2.163330	-0.679996	0.274226
39	6	0	5.552952	-5.379805	1.709829

Figura 6 (B), conclusão

40	6	0	2.435822	-2.240663	0.534622
41	6	0	5.073455	-4.509715	-1.406255
42	8	0	6.609276	-5.252749	2.390693
43	8	0	5.049522	-5.638493	-1.941666
44	8	0	2.585374	-2.313413	1.750857
45	6	0	4.945214	-4.099899	1.118726
46	1	0	4.288352	-3.660027	1.905840
47	1	0	5.753687	-3.366199	0.949669
48	6	0	3.258489	-2.974585	-0.519319
49	1	0	2.559699	-3.288725	-1.324296
50	1	0	3.944130	-2.225313	-0.978177
51	6	0	4.112969	-4.222108	-0.167325
52	8	0	3.176489	-5.300538	-0.065852
53	1	0	3.672657	-6.105052	0.299435
54	8	0	5.802916	-3.558874	-1.784452
55	82	0	0.057104	0.052139	-0.624635

-----  
Figura 6 (B)



Standard orientation:

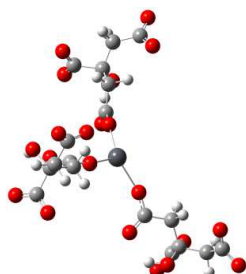
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	1.487403	6.934088	0.626421
2	8	0	6.376260	-2.067644	2.867131
3	6	0	5.564014	-3.439463	-1.454892
4	6	0	7.195483	-2.512947	2.039982
5	8	0	5.864515	-3.032157	-2.596830
6	8	0	8.433067	-2.661538	2.298310
7	6	0	6.756487	-3.081918	0.680641
8	1	0	6.408920	-4.117578	0.878104
9	1	0	7.676168	-3.161201	0.066919
10	6	0	5.691351	-2.428323	-0.227510
11	8	0	6.274744	-1.214319	-0.717253
12	1	0	5.606408	-0.785692	-1.338873
13	6	0	3.387953	-1.150382	-0.217040
14	6	0	4.337285	-2.140526	0.457119
15	1	0	4.563623	-1.752536	1.482583
16	1	0	3.803089	-3.097526	0.610952
17	8	0	3.728951	-0.441983	-1.179505
18	6	0	-0.216581	3.239609	0.098443
19	6	0	-2.558424	6.901364	0.948202
20	6	0	0.517924	7.080421	-0.152600
21	8	0	-0.471696	2.935145	-1.103377
22	8	0	0.282801	8.125872	-0.801697
23	8	0	-3.521802	7.699872	0.739218
24	6	0	-0.146663	4.665303	0.602166
25	1	0	-0.805287	4.784475	1.499091
26	1	0	0.885515	4.836538	1.001701
27	6	0	-1.941433	6.281392	-0.320137
28	1	0	-2.570825	5.416855	-0.591667
29	1	0	-2.054511	7.031321	-1.130814
30	6	0	-0.466481	5.841633	-0.354593
31	8	0	-0.201093	5.485152	-1.732132
32	1	0	-0.393773	4.512662	-1.886491
33	8	0	-2.175287	6.569253	2.088476
34	8	0	0.018457	2.284719	0.927911
35	8	0	2.204309	-1.074479	0.289987
36	8	0	5.260345	-4.627883	-1.176964
37	8	0	-6.000413	-5.572137	-1.227758
38	8	0	-1.734435	-1.269994	0.507674
39	6	0	-6.401330	-4.376815	-1.253968
40	6	0	-2.767512	-1.854662	-0.018345

Figura 6 (C), conclusão

41	6	0	-5.646571	-3.856164	1.885348
42	8	0	-7.455006	-4.030086	-1.859339
43	8	0	-5.772667	-5.015045	2.337781
44	8	0	-2.998871	-1.771470	-1.229247
45	6	0	-5.567846	-3.263149	-0.606713
46	1	0	-4.879600	-2.868413	-1.392569
47	1	0	-6.236365	-2.424981	-0.340465
48	6	0	-3.654952	-2.551669	1.013021
49	1	0	-2.976191	-3.036417	1.747146
50	1	0	-4.191248	-1.748287	1.567239
51	6	0	-4.710066	-3.617860	0.617978
52	8	0	-3.964728	-4.818964	0.384535
53	1	0	-4.598496	-5.500894	-0.013163
54	8	0	-6.204382	-2.841612	2.375488
55	82	0	0.098573	0.082174	-0.477231

---

Figura 6 (C)



Standard orientation:

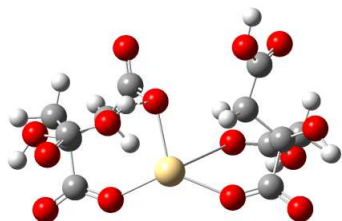
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-3.313822	4.667566	-2.041555
2	6	0	0.908232	5.507204	-2.426814
3	6	0	-0.957375	1.394196	-1.432499
4	6	0	-2.706399	3.931172	-2.859126
5	8	0	1.331821	6.474353	-3.137106
6	8	0	-3.217388	3.434237	-3.885450
7	8	0	-1.184590	0.798105	-2.493033
8	6	0	-0.578867	5.170776	-2.629594
9	1	0	-1.134300	5.730069	-1.848568
10	1	0	-0.864769	5.610948	-3.605899
11	6	0	-0.819080	2.913738	-1.353302
12	1	0	-1.441949	3.286695	-0.518155
13	1	0	0.238854	3.148825	-1.072834
14	6	0	-1.141196	3.732971	-2.623706
15	8	0	-0.605573	3.087565	-3.786210
16	1	0	-1.018994	2.171184	-3.840063
17	8	0	-0.797515	0.748891	-0.321863
18	8	0	1.593058	4.958546	-1.541919
19	8	0	-2.016728	0.330857	7.687132
20	8	0	-1.841656	-1.338207	2.985477
21	8	0	5.284242	-4.893112	1.441813
22	8	0	0.838425	-2.886396	0.376910
23	6	0	5.393489	-5.905566	0.723455
24	6	0	1.167603	-4.117269	0.149002
25	6	0	2.655319	-6.139637	-2.137335
26	8	0	6.290762	-6.790907	0.897940
27	8	0	1.829083	-7.053412	-2.346499
28	8	0	0.337654	-5.030572	0.242927
29	6	0	4.550160	-6.094815	-0.548841
30	1	0	5.032893	-5.480684	-1.336979
31	1	0	4.673498	-7.155488	-0.846218
32	6	0	2.632013	-4.366753	-0.208402
33	1	0	2.930567	-3.661572	-1.007226
34	1	0	3.254196	-4.098656	0.682753
35	6	0	3.036973	-5.798540	-0.626525
36	8	0	2.394750	-6.767047	0.212769
37	1	0	1.400928	-6.636601	0.118321
38	8	0	3.291342	-5.530444	-3.034026
39	6	0	-3.054321	-0.142630	8.189384
40	6	0	-2.913577	-1.276687	3.708431

Figura 6 (D), conclusão

41	6	0	-4.729930	-2.997945	6.003964
42	8	0	-3.541079	0.260295	9.293955
43	8	0	-5.887908	-3.037161	5.536048
44	8	0	-4.013845	-1.020880	3.202776
45	6	0	-3.754082	-1.377692	7.597163
46	1	0	-3.179026	-2.259664	7.947541
47	1	0	-4.750197	-1.429759	8.080600
48	6	0	-2.727917	-1.507372	5.207343
49	1	0	-2.131919	-2.427702	5.356650
50	1	0	-2.102126	-0.670734	5.609320
51	6	0	-3.996829	-1.583617	6.086470
52	8	0	-4.942043	-0.580934	5.691420
53	1	0	-5.169068	-0.744553	4.724230
54	8	0	-4.129773	-3.978035	6.512800
55	82	0	-0.340081	-1.007079	1.191192

-----  
Figura 6 (D)

Figura 7 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Cd}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4



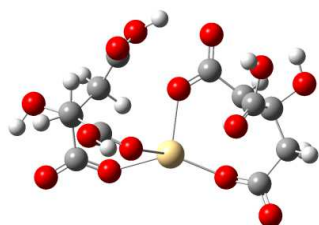
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	0.611027	1.255293	0.323658
2	8	0	4.200674	0.771776	-2.317108
3	8	0	2.267020	-1.709739	-0.407038
4	8	0	-3.462391	2.619466	1.004942
5	8	0	-1.581680	-1.605781	-1.285393
6	8	0	-1.764366	-1.016167	1.953910
7	6	0	-2.810884	-1.321293	-1.328157
8	6	0	-2.758196	2.333128	0.061900
9	8	0	-3.678884	-1.907466	-1.964057
10	8	0	-2.328212	3.315788	-0.796052
11	6	0	-2.206337	1.004288	-0.349976
12	1	0	-1.452551	0.700643	0.462362
13	1	0	-1.605866	1.099536	-1.299962
14	6	0	-3.296142	-0.061818	-0.500864
15	8	0	-4.355365	0.531452	-1.255478
16	1	0	-4.799358	-0.162999	-1.825206
17	6	0	-2.962256	-1.126588	1.802124
18	6	0	-3.905827	-0.482429	0.849879
19	1	0	-4.792225	-1.134354	0.667377
20	1	0	-4.335939	0.441158	1.330891
21	8	0	-3.658636	-1.957110	2.655425
22	6	0	3.469843	1.067230	-1.401319
23	6	0	1.351004	1.435829	1.392581
24	6	0	3.353399	-1.427458	0.187261
25	8	0	2.205837	1.469757	-1.745008
26	8	0	4.342086	-2.146977	0.260475
27	8	0	1.395469	2.497250	1.984010
28	6	0	3.865360	1.116708	0.051972
29	1	0	4.984195	1.146940	0.094437
30	1	0	3.564907	2.086713	0.508319
31	6	0	2.155744	0.199856	1.795502
32	1	0	2.460505	0.298501	2.863188

33	1	0	1.483724	-0.702766	1.762803
Figura 7 (A), conclusão					
34	6	0	3.423271	-0.046462	0.961043
35	8	0	4.466665	-0.195099	1.937619
36	1	0	5.091583	-0.930340	1.663718
37	48	0	0.337064	-0.789966	-0.666932
38	1	0	-2.626034	4.221500	-0.518025
39	1	0	-3.067818	-2.397191	3.322979
40	1	0	1.567982	1.725536	-0.951038

-----  
Figura 7 (A)

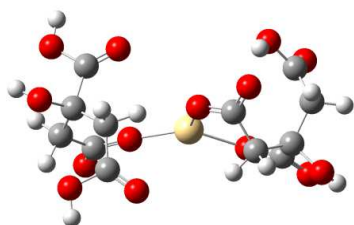




Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	0.331403	1.127796	-0.607805
2	8	0	1.985580	-1.916878	-0.763813
3	8	0	2.255943	-0.130932	2.003218
4	8	0	-1.841043	2.543396	0.861689
5	8	0	-2.075377	-1.707929	-1.088634
6	8	0	-1.399911	-0.894784	1.778419
7	6	0	-3.239173	-1.291834	-0.835837
8	6	0	-1.802193	2.272474	-0.321502
9	8	0	-4.287653	-1.919905	-0.974800
10	8	0	-1.161155	3.085884	-1.212985
11	6	0	-2.450355	1.145965	-1.079009
12	1	0	-1.603395	0.548599	-1.551469
13	1	0	-2.984188	1.575147	-1.965160
14	6	0	-3.419719	0.210855	-0.353657
15	8	0	-4.722610	0.615730	-0.811666
16	1	0	-5.297946	-0.194343	-0.954948
17	6	0	-2.479492	-0.381706	2.000733
18	6	0	-3.498227	0.315256	1.178219
19	1	0	-4.521058	-0.007229	1.494736
20	1	0	-3.471643	1.411113	1.459642
21	8	0	-2.915804	-0.428400	3.312018
22	6	0	3.131182	-2.132065	-0.232513
23	6	0	1.416264	1.760560	-0.870456
24	6	0	2.878634	0.631098	1.307846
25	8	0	3.502600	-3.220450	0.181184
26	8	0	3.144620	1.904362	1.758217
27	8	0	1.477652	2.991056	-0.883356
28	6	0	4.118360	-0.948724	-0.225331
29	1	0	4.860766	-1.127410	0.582692
30	1	0	4.712707	-1.002480	-1.162262
31	6	0	2.599798	0.858478	-1.230214
32	1	0	2.178744	-0.086882	-1.703562
33	1	0	3.194538	1.342707	-2.030847
34	6	0	3.538821	0.458504	-0.089003
35	8	0	4.694947	1.306082	-0.104523
36	1	0	4.431277	2.253743	0.026975
37	48	0	0.035580	-1.119726	-0.478740
38	1	0	-0.327617	3.535715	-0.817594
39	1	0	2.687917	2.115667	2.613831
40	1	0	-2.244887	-0.850891	3.914516

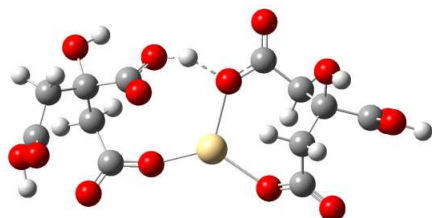
Figura 7 (B)



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	0.525395	0.512433	1.317163
2	8	0	4.033056	2.039050	-1.420148
3	8	0	2.146244	-0.832211	-1.467791
4	8	0	-1.514857	-2.241564	1.791381
5	8	0	-2.124795	2.428829	-0.208954
6	8	0	-1.743035	-0.540420	-1.308101
7	6	0	-3.181277	1.867041	-0.119209
8	6	0	-2.480536	-1.541368	1.587568
9	8	0	-4.333954	2.498770	-0.561222
10	8	0	-3.724713	-2.144348	1.570424
11	6	0	-2.538242	-0.059366	1.395933
12	1	0	-1.495817	0.302128	1.070975
13	1	0	-2.663747	0.422304	2.400347
14	6	0	-3.611785	0.481822	0.448035
15	8	0	-4.726006	0.758840	1.306635
16	1	0	-5.490996	1.113834	0.794631
17	6	0	-2.924716	-0.827669	-1.689673
18	6	0	-4.033253	-0.412686	-0.712066
19	1	0	-4.842282	0.065474	-1.302526
20	1	0	-4.492040	-1.344879	-0.302931
21	8	0	-3.204792	-1.391203	-2.735286
22	6	0	3.722929	1.798144	-0.277467
23	6	0	1.684981	0.355804	1.843946
24	6	0	3.301837	-1.094539	-1.016952
25	8	0	2.844566	2.673175	0.305570
26	8	0	4.189560	-1.690492	-1.616770
27	8	0	2.192753	1.179548	2.611427
28	6	0	4.277745	0.698571	0.588445
29	1	0	5.356350	0.572753	0.331823
30	1	0	4.274278	0.999446	1.665471
31	6	0	2.423493	-0.917533	1.417085
32	1	0	2.791462	-1.440116	2.328343
33	1	0	1.693401	-1.635069	0.945085
34	6	0	3.616126	-0.686479	0.479814
35	8	0	4.604758	-1.628018	0.937062
36	1	0	5.118692	-1.987973	0.156968
37	48	0	0.211373	-0.223823	-0.790907
38	1	0	-3.659926	-3.126261	1.713483
39	1	0	2.563125	2.455068	1.257546
40	1	0	-4.155702	3.397236	-0.939519

Figura 7 (C)

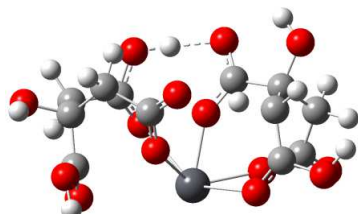


Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	2.064617	-2.062604	-0.424748
2	8	0	0.793794	1.329094	-0.196153
3	8	0	5.804396	0.050051	-1.019206
4	8	0	-5.236345	-0.949098	2.196785
5	8	0	-2.023586	1.025046	1.622582
6	8	0	-1.657364	-1.306303	-0.807710
7	6	0	-2.352130	1.391494	0.516838
8	6	0	-5.254407	-0.410146	1.117648
9	8	0	-1.558479	2.085208	-0.312889
10	8	0	-5.735526	-1.059330	0.008632
11	6	0	-4.878032	1.004112	0.781694
12	1	0	-4.643774	1.547915	1.726977
13	1	0	-5.761302	1.529166	0.339462
14	6	0	-3.710721	1.157096	-0.204298
15	8	0	-4.048764	2.376436	-0.888765
16	1	0	-3.254485	2.751813	-1.351513
17	6	0	-2.934224	-1.269184	-0.777912
18	6	0	-3.531510	0.058401	-1.257920
19	1	0	-2.877037	0.449300	-2.068880
20	1	0	-4.523660	-0.154880	-1.718506
21	8	0	-3.627610	-2.228733	-0.457881
22	6	0	1.890371	1.986687	-0.494068
23	6	0	3.123851	-1.910899	0.275966
24	6	0	5.272110	0.185094	0.050280
25	8	0	1.911771	3.196398	-0.579211
26	8	0	6.000196	0.075141	1.215846
27	8	0	4.067854	-2.681491	0.306778
28	6	0	3.064087	1.055164	-0.813226
29	1	0	2.673209	0.161748	-1.383985
30	1	0	3.753154	1.585070	-1.505443
31	6	0	3.128839	-0.611699	1.130536
32	1	0	2.071180	-0.312575	1.388238
33	1	0	3.618319	-0.836904	2.096263
34	6	0	3.811542	0.562735	0.429356
35	8	0	3.914862	1.680444	1.310037
36	1	0	4.380422	1.431203	2.144237
37	48	0	0.260764	-0.820824	-0.438496
38	1	0	-5.546857	-2.053067	0.031449
39	1	0	-0.477413	2.083309	-0.029760
40	1	0	6.934353	-0.217767	1.057090

Figura 7 (D)

Figura 8 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Pb}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4



Standard orientation:

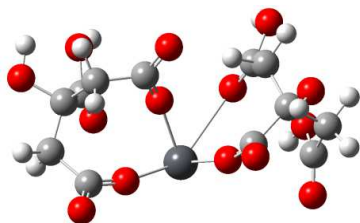
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	2.182394	-0.987316	-0.802291
2	8	0	1.785158	-1.140767	1.801230
3	8	0	0.456855	0.705414	-0.615778
4	8	0	-1.248629	0.038451	-2.238053
5	8	0	-3.182556	-1.789176	0.014925
6	8	0	-1.129149	-0.116188	1.120022
7	6	0	-3.401697	-0.774167	0.622601
8	6	0	-1.969626	0.938189	-1.840877
9	8	0	-3.796801	-0.830994	1.949928
10	8	0	-1.608527	2.231868	-1.875377
11	6	0	-3.399765	0.785250	-1.380431
12	1	0	-3.836850	-0.122947	-1.857586
13	1	0	-4.010507	1.648004	-1.737296
14	6	0	-3.550333	0.696875	0.145134
15	8	0	-4.944400	1.015066	0.343085
16	1	0	-5.177771	0.945259	1.299164
17	6	0	-1.384144	1.072339	1.501187
18	6	0	-2.687938	1.663700	0.948844
19	1	0	-3.261118	2.085729	1.797720
20	1	0	-2.410846	2.547310	0.325114
21	8	0	-0.687440	1.741548	2.265724
22	6	0	2.477888	-0.160945	1.958566
23	6	0	3.333519	-0.508355	-1.086692
24	6	0	1.233568	1.695157	-0.681990
25	8	0	3.652294	-0.409329	2.664836
26	8	0	0.959157	2.708469	-1.362415
27	8	0	4.183792	-1.092189	-1.745865
28	6	0	2.244751	1.272191	1.613304
29	1	0	1.151650	1.512222	1.863181
30	1	0	2.800319	1.963905	2.282465
31	6	0	3.652830	0.893279	-0.540491
32	1	0	4.533583	0.806670	0.124631
33	1	0	4.024413	1.499545	-1.397247
34	6	0	2.542866	1.672152	0.160115

## Figura 8 (A), conclusão

35	8	0	3.021625	3.029141	0.266263
36	1	0	2.535555	3.620871	-0.371313
37	1	0	-0.548154	2.390082	-1.965897
38	1	0	4.243074	0.371046	2.747293
39	1	0	-3.614416	-1.716206	2.356198
40	82	0	0.144748	-1.388506	-0.344780

---

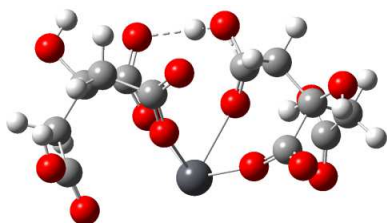
## Figura 8 (A)



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-0.766372	0.790134	0.112375
2	8	0	-1.767948	-1.565984	0.441431
3	8	0	-2.715752	0.213307	-1.936592
4	8	0	1.394366	1.125675	-1.455044
5	8	0	1.251393	-0.934220	0.843403
6	8	0	3.748699	-1.990226	-0.860242
7	6	0	2.011159	-0.485638	1.745717
8	6	0	2.004657	1.877548	-0.719674
9	8	0	2.062391	-0.813599	2.925912
10	8	0	2.463180	3.058059	-1.290988
11	6	0	2.351297	1.868609	0.722086
12	1	0	1.375557	2.052273	1.296491
13	1	0	2.971562	2.760361	0.984385
14	6	0	3.038476	0.625047	1.290947
15	8	0	3.694490	1.094231	2.480076
16	1	0	3.348690	0.589466	3.283840
17	6	0	3.779591	-0.792888	-0.725416
18	6	0	4.189206	0.044620	0.444566
19	1	0	4.827766	-0.568984	1.124321
20	1	0	4.834268	0.887301	0.108131
21	8	0	3.516483	0.025426	-1.808196
22	6	0	-2.853501	-1.633811	1.113298
23	6	0	-1.192650	1.536091	1.062447
24	6	0	-3.046226	0.962730	-1.052256
25	8	0	-3.060815	-2.397352	2.043782
26	8	0	-3.138217	2.320911	-1.330261
27	8	0	-0.488249	2.371646	1.626446
28	6	0	-3.980046	-0.699968	0.627891
29	1	0	-4.410142	-1.145371	-0.292721
30	1	0	-4.802338	-0.724788	1.377763
31	6	0	-2.657406	1.360582	1.450747
32	1	0	-2.673907	0.735265	2.375190
33	1	0	-3.052438	2.344883	1.778819
34	6	0	-3.579144	0.749375	0.392915
35	8	0	-4.842322	1.449063	0.415136
36	1	0	-4.716005	2.407756	0.223448
37	1	0	2.225223	3.127395	-2.249341
38	1	0	-2.773994	2.553289	-2.219802
39	1	0	3.038316	-0.440920	-2.544625
40	82	0	-0.138971	-1.036930	-0.744188

Figura 8 (B)



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-0.950820	-0.088912	0.984100
2	8	0	-3.151132	-2.269312	0.217594
3	8	0	-1.388191	0.380667	-1.601170
4	8	0	1.054739	0.731381	-1.053992
5	8	0	1.551146	-1.034393	0.839833
6	8	0	3.502712	-1.310922	-1.670653
7	6	0	2.472952	-0.564751	1.565378
8	6	0	1.310677	1.754109	-0.412548
9	8	0	2.898393	-1.019846	2.623214
10	8	0	0.761671	2.914505	-0.785635
11	6	0	2.188413	1.885209	0.786166
12	1	0	1.499177	1.966134	1.686803
13	1	0	2.730198	2.857523	0.778642
14	6	0	3.179288	0.747646	1.045772
15	8	0	4.007780	1.230227	2.114512
16	1	0	3.980625	0.580318	2.886317
17	6	0	3.582788	-0.157627	-1.324802
18	6	0	4.176374	0.448122	-0.091689
19	1	0	4.959295	-0.235168	0.312016
20	1	0	4.704089	1.396008	-0.344323
21	8	0	3.187576	0.847365	-2.188110
22	6	0	-3.632951	-1.201957	0.503486
23	6	0	-1.282432	0.987703	1.599571
24	6	0	-1.961064	1.405974	-1.181481
25	8	0	-4.113621	-1.079743	1.799555
26	8	0	-1.676252	2.586998	-1.498894
27	8	0	-0.547759	1.583688	2.375560
28	6	0	-3.933762	-0.047038	-0.410487
29	1	0	-3.737442	-0.384033	-1.461855
30	1	0	-5.022698	0.188288	-0.383810
31	6	0	-2.675438	1.524665	1.258433
32	1	0	-3.399215	1.144608	2.006175
33	1	0	-2.658863	2.627525	1.421314
34	6	0	-3.156679	1.254661	-0.173151

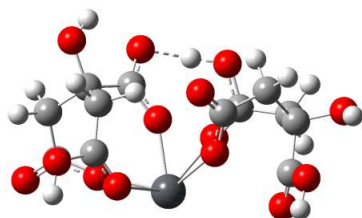
## Figura 8 (C), conclusão

35	8	0	-4.116455	2.281689	-0.490663
36	1	0	-3.640699	3.072431	-0.873566
37	1	0	-0.061300	2.798733	-1.476374
38	1	0	2.573823	0.519479	-2.900515
39	1	0	-4.351179	-0.151261	2.055918
40	82	0	-0.089550	-1.349122	-0.439227

---

## Figura 8 (C)





Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	1.136594	-0.171444	1.125004
2	8	0	1.252557	0.087908	-2.249429
3	8	0	3.167904	-1.791971	-0.013168
4	8	0	-1.725747	-1.119749	1.713970
5	8	0	-0.456796	0.709788	-0.604248
6	8	0	-2.205051	-0.966877	-0.793551
7	6	0	-1.222119	1.707733	-0.661994
8	6	0	-2.406667	-0.139720	1.948863
9	8	0	-0.932840	2.725666	-1.332443
10	8	0	-3.519977	-0.348448	2.745962
11	6	0	-2.274174	1.305672	1.630615
12	1	0	-1.224084	1.630061	1.937980
13	1	0	-2.952957	1.916132	2.274897
14	6	0	-2.538643	1.700686	0.167694
15	8	0	-2.997364	3.064472	0.262098
16	1	0	-2.498203	3.646473	-0.374326
17	6	0	-3.371893	-0.495287	-1.023713
18	6	0	-3.654020	0.931640	-0.535042
19	1	0	-3.996567	1.520670	-1.414314
20	1	0	-4.545952	0.896605	0.126049
21	8	0	-4.265318	-1.117496	-1.585859
22	6	0	1.974817	0.976852	-1.830031
23	6	0	1.366809	1.015119	1.532254
24	6	0	3.378960	-0.787588	0.615130
25	8	0	1.618655	2.271588	-1.844429
26	8	0	3.768943	-0.869885	1.943580
27	8	0	0.667812	1.651233	2.320543
28	6	0	3.399411	0.809042	-1.357758
29	1	0	3.837705	-0.092373	-1.846199
30	1	0	4.017316	1.675681	-1.691872
31	6	0	2.655486	1.640464	0.979709
32	1	0	2.358371	2.522688	0.363537
33	1	0	3.223842	2.068839	1.828267
34	6	0	3.531616	0.692782	0.167641
35	8	0	4.922311	1.009502	0.389736
36	1	0	5.143570	0.918753	1.347011
37	1	0	-3.646591	-1.306885	2.975110
38	1	0	0.555192	2.433689	-1.937172
39	1	0	3.581653	-1.761189	2.332270
40	82	0	-0.150540	-1.381559	-0.394434

Figura 8 (D)

Figura 9 Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo  $[\text{Cd}(\text{Cit})]^-$ , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ

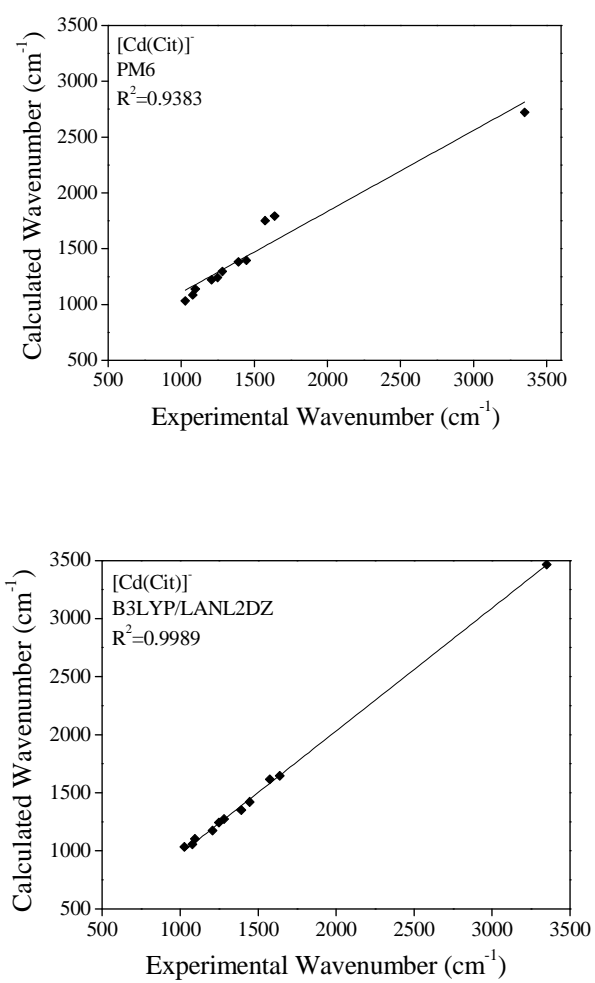


Figura 9

Figura 10 Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo  $[\text{Cd}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ

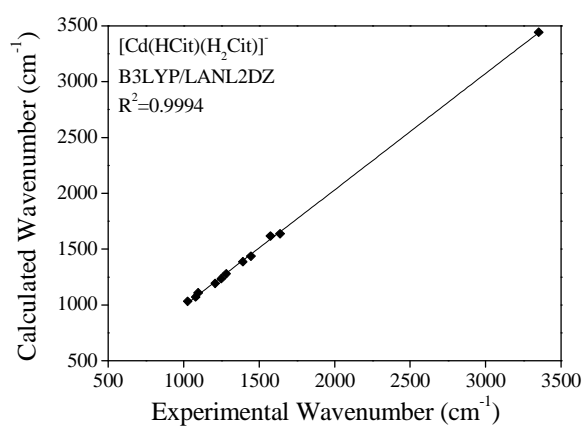
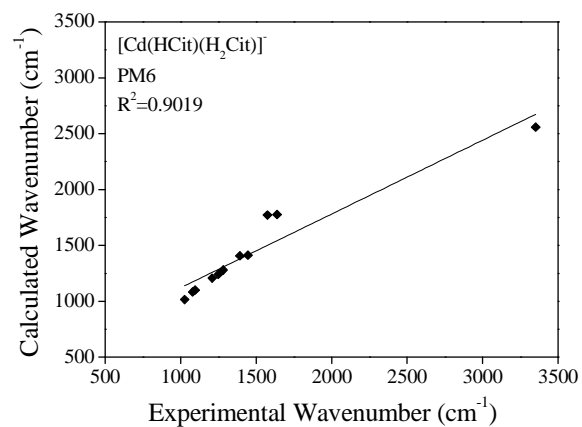


Figura 10

Figura 11 Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo [Pb(Cit)], pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ

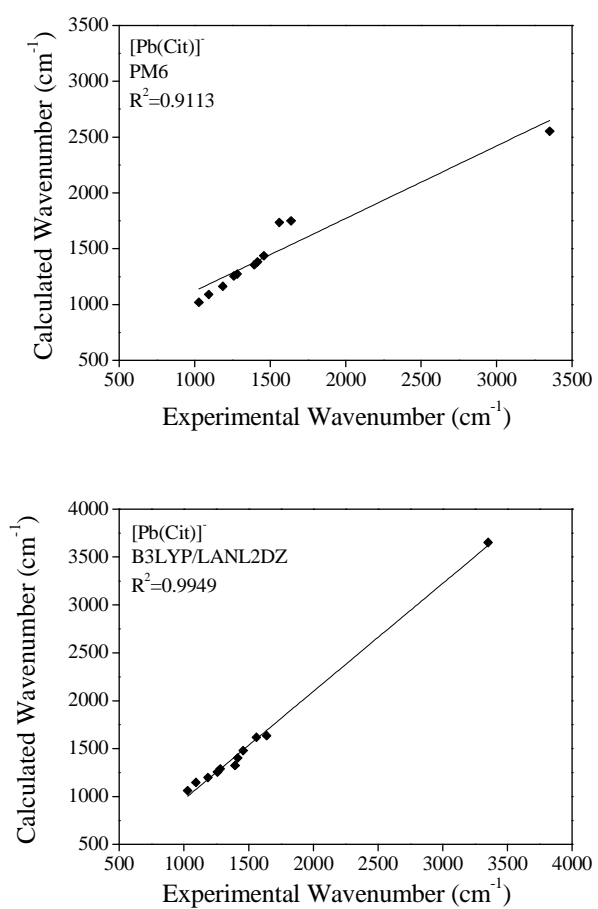


Figura 11

Figura 12 Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo  $[\text{Pb}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ

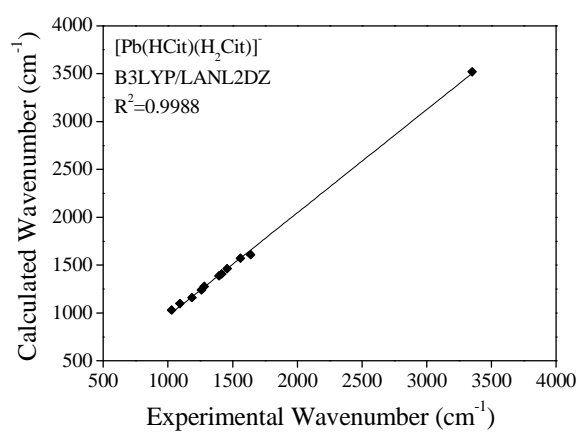
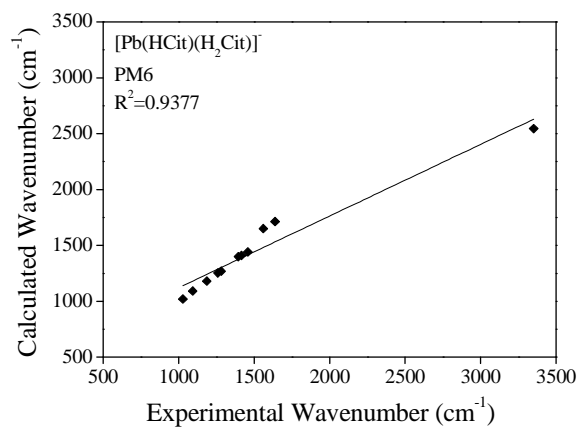


Figura 12

**ARTIGO 2****Determinação estrutural de complexos Cu, Zn e Fe-Citrato: investigação teórica, ESI-MS e infravermelho**

**Artigo redigido conforme normas da Revista Spectrochimica Acta Part A:  
Molecular and Biomolecular Spectroscopy**

Alexandre C. Bertoli<sup>a,\*</sup>, Ruy Carvalho<sup>a</sup>, Matheus P. Freitas<sup>a</sup>, Teodorico C. Ramalho<sup>a</sup>, Daiana T. Mancini<sup>a</sup>, Maria C. Oliveira<sup>b</sup>, Amarílis de Varennes<sup>c</sup> e Ana Dias<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Caixa Postal 3037, 37200-000 Lavras, MG, Brasil

<sup>b</sup>Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 1049-001, Lisboa, Portugal

<sup>c</sup>Departamento de Química Ambiental, Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, 1399-017, Lisboa, Portugal

\*Autor correspondente: Tel.:+55 35 3829 1276; fax:+55 35 3829 1271

E-mail: bertolialexandre@yahoo.com.br (Alexandre Bertoli)

**Resumo**

A aplicação conjunta de ESI-MS, FTIR-ATR e cálculos teóricos para a determinação de estruturas metal-citrato (metal = Cu, Zn e Fe) são relatados. A espectrometria de massas permitiu determinar a estequiometria 1:1 e 2:1 dos complexos, corroborando os cálculos teóricos. As espécies encontradas na relação 2:1 tiveram suas estruturas moleculares reajustadas, uma vez que a desprotonação do ácido cítrico diferiu do simulado. A estabilidade termodinâmica ( $\Delta H^0_{(aq.)}$ ) dos complexos otimizados em nível B3LYP/LANL2DZ mostrou ser mais exoenergética do que para os complexos encontrados pelo método semiempírico PM6. A análise por infravermelho sugeriu que os grupos carboxila são sítios para a complexação. As frequências vibracionais em B3LYP/LANL2DZ tiveram boa correlação com os resultados experimentais de infravermelho.

**Palavras-chave:** Complexos Cu/Zn/Fe; ESI-MS; FTIR-ATR; DFT; PM6.

## 1. Introdução

Em se tratando do ciclo de vida das plantas, os metais têm funções vitais nos processos biológicos, porém, ainda há muitos obstáculos para a homeostase do metal adequado. Os metais de transição ferro (Fe), cobre (Cu) e zinco (Zn), assim como manganês (Mn), molibidênio (Mo) e níquel (Ni), são micronutrientes considerados essenciais para as plantas. Contudo, as mesmas propriedades que os tornam indispensáveis, em excesso podem torná-los letais (Palmer e Guerinot, 2009).

Fe e Cu, por meio dos elétrons dos orbitais *d*, desempenham papel importante na transferência de elétrons (reações redox), participando como cofatores essenciais para os componentes da cadeia de transporte de elétrons nas mitocôndrias e cloroplastos (Marschner, 2012). O ferro também é encontrado no centro dos agregados Fe-S, atuando como receptores e doadores de elétrons em uma série de processos celulares chave, incluindo a fotossíntese, a respiração, a assimilação de sulfato e a biossíntese do etileno (Balk e Lobréaux, 2005).

A proteína de Cu mais abundante nas plantas é a plastocianina, uma proteína que transfere elétrons a partir do complexo do citocromo *b<sub>6</sub>f* para o fotossistema I (PSI). O cobre é usado como cofator de proteínas envolvidas na proteção de espécies reativas de oxigênio, na lignificação da parede celular, na formação de pólen, no metabolismo de carboidratos e na formação de compostos fenólicos em resposta ao ataque de patógenos. O cobre também é exigido pelo receptor de etileno para a sinalização adequada (Marschner, 2012).

O Zn, ao contrário do Fe e Cu, não é um redox ativo. Esta propriedade, aliada às características de ácido de Lewis do íon  $Zn^{2+}$  e à flexibilidade da esfera de coordenação em relação a geometria e o número de ligantes, ajuda a explicar as diferentes funções do Zn dentro das células (Lim et al., 2005). Ele é requerido



como cofator em mais de 300 enzimas, incluindo RNA polimerase, superóxido dismutase e álcool desidrogenase (Cooke, 2007).

Dentre os ligantes fisiológicos capazes de promover interações aquosas com íons metálicos, têm-se os ácidos hidroxicarboxílicos, dos quais se pode destacar o ácido cítrico. O ácido cítrico é um composto orgânico tricarboxílico, que faz parte do ciclo do ácido cítrico no ciclo de Krebs e está envolvido em sistemas de metaloenzimas, como aconitase e NifV nitrogenase na fixação de nitrogênio (Dakanali et al., 2003). Além de suas importantes funções fisiológicas, também tem sido utilizado como extrator de solo para prever a fitodisponibilidade de metais. Por meio dos extratores, procura-se determinar o grau de suficiência ou de deficiência dos nutrientes do solo, além de quantificar também acúmulos de metais (Menzies et al., 2007).

Os íons metálicos podem se ligar ao ácido cítrico por meio de três grupos carboxilatos ( $pK_{a1} = 3,13$ ;  $pK_{a2} = 4,76$ ;  $pK_{a3} = 6,40$ ), mas também pelo seu próton alcoólico, para qual estudos de RMN  $^{13}C$  determinaram um  $pK_{a4} \sim 14$  (Silva et al., 2009). Este valor indica que o oxigênio alcoólico é idealmente adequado para a coordenação seletiva de metais trivalentes e, de fato, estruturas cristalinas mostram que a hidroxila é desprotonada em complexos de ácido cítrico com ácidos fortes de Lewis, tais como  $Fe^{3+}$  e  $Al^{3+}$  (de Noronha et al., 2007; Matzapetakis et al., 1998), mas não em complexos divalentes, como  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  (Matzapetakis et al., 2000; Strouse et al., 1977).

No intuito de realizar estudos sobre esses compostos de coordenação, técnicas como a espectrometria de massa e a espectroscopia no infravermelho são, certamente, algumas das ferramentas poderosas para a elucidação estrutural e, quando usadas em conjunto, são capazes de fornecer detalhes importantes sobre as estruturas de vários compostos. Além disso, os cálculos teóricos podem ser utilizados como uma ferramenta muito útil para corroborar os dados experimentais (Silva et al., 2007a). Diante do exposto, este trabalho foi realizado

com o objetivo de unir estas técnicas, a fim de investigar as estruturas do citrato complexado com  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , que é de especial interesse na química, já que a massa, o tamanho e a forma destes complexos podem influenciar diversos sistemas biológicos. Para isso, o trabalho foi dividido em quatro partes.

Na primeira relatam-se as estruturas moleculares sugeridas para a formação dos complexos metálicos, citrato: $\text{Cu}^{2+}$ , citrato: $\text{Zn}^{2+}$  e citrato: $\text{Fe}^{2+}$ , assim como suas propriedades termodinâmicas e estruturais. Na segunda, trata-se das análises por espectrometria de massas por eletrospray (ESI-MS), no intuito de identificar as espécies propostas por meio dos cálculos teóricos. Na terceira parte é apresentado o rearranjo estrutural dos complexos encontrados por ESI-MS, comparando as propriedades termodinâmicas entre os métodos de cálculo semiempírico e DFT. Finalmente, na última parte, apresentam-se as análises dos complexos por meio da espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR) e as frequências vibracionais encontradas pelos métodos teóricos.

## **2. Metodologia**

### **2.1. Detalhes computacionais**

Para a modelagem e a otimização de possíveis estruturas de complexos formados a partir da relação citrato-metal, utilizou-se o programa o Gaussian 09W (Frisch et al., 2010). Inicialmente, as previsões das estruturas moleculares do citrato livre e dos complexos citrato: $\text{Cu}$ , citrato: $\text{Zn}$  e citrato: $\text{Fe}$  foram realizadas utilizando-se o método semiempírico PM6 (Stewart, 2007) que está parametrizado para a maior parte dos metais de transição.

Levando em conta as espécies encontradas por ESI-MS, foram feitos rearranjos dos complexos propostos inicialmente. As estruturas moleculares e as frequências vibracionais foram calculadas novamente em PM6 e tomadas como estrutura de entrada para os cálculos, usando a teoria do funcional de densidade

(DFT), aplicando o funcional B3LYP e a base LANL2DZ, que inclui o potencial núcleo efetivo (ECP), proposto por Hay e Wadt (1985). Todos os cálculos foram realizados considerando-se as moléculas livres no vácuo, bem como em solução, considerando o solvente água implicitamente, por meio do modelo contínuo polarizável (PCM) (Tomasi et al., 2005).

### 2.1.1. Estudos termodinâmicos

O estudo termodinâmico visa promover uma discussão teórica dos complexos, no intuito de obter os parâmetros que determinam suas propriedades químicas. Para tanto, foram obtidos os valores de energia absoluta ( $\Delta H^0$ ) dos complexos, nas diferentes relações citrato-metal, usando o ciclo termodinâmico da Figura 1. O  $\Delta H_{(aq.)}$  de um complexo no ciclo termodinâmico foi calculado pela Equação 1 (Caetano et al., 2012).

$$\Delta H_{(aq.)} = \Delta H_{(g)} + \left[ \Delta H_{(solv.)}(M - Citrato)_n^{x-} - (\Delta H_{(solv.)}M^{2+} + \Delta H_{(solv.)}nCittrato) \right] \quad Eq.(1)$$

Foi realizado o cálculo de energia relativa ( $\Delta\Delta H^0_{(aqoso)}$ ) para identificar o estereoisômero mais estável em relação ao mesmo metal e mesma estequiometria. O  $\Delta\Delta H^0_{(aqoso)}$  foi determinado pela diferença entre a variação de energia de um isômero de maior energia ( $\Delta H^0_2$ ) e o isômero de menor energia ( $\Delta H^0_1$ ), conforme a Equação 2.

$$\Delta\Delta H^0_{(aq)} = \Delta H^0_2 - \Delta H^0_1 \quad Eq.(2)$$

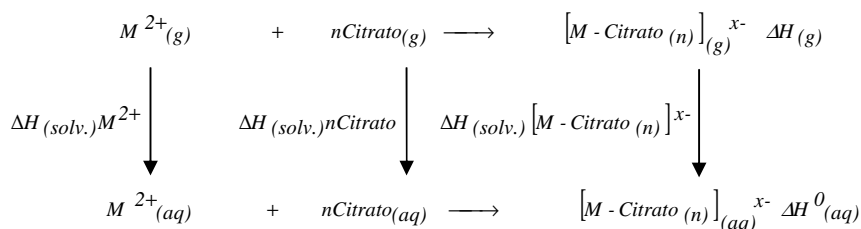


Figura 1 Representação do ciclo termodinâmico.

## 2.2. Ionização por eletrospray - espectrometria de massas do sistema citrato: metal em solução aquosa

As soluções dos reagentes  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  foram preparadas com concentração  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Para a formação dos possíveis complexos, uma série de soluções citrato:metal foi preparada, com razões molares que variaram entre 1:1 a 6:1, em diferentes pHs: 3,0; 7,0 e 9,0. O pH foi ajustado com a adição de solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e as soluções foram preparadas 48 horas antes da análise. Para injeção no espectrômetro de massas, adicionou-se metanol a 20% e o valor de pH foi novamente ajustado.

Os espectros de massa ESI adquiridos no modo negativo foram obtidos num espectrômetro de massa do tipo armadilha de íons quadrupolar 500-MS (Varian Inc., Palo Alto, CA, EUA). As amostras foram introduzidas na fonte de íons ESI, por meio de uma seringa, em uma taxa de fluxo de  $20 \mu\text{L min}^{-1}$ . A tensão de pulverização iônica foi de  $\pm 5 \text{ kV}$ ; a tensão capilar foi de 60-80 V e a carga de RF, de 80%. Como nebulizador e gás de secagem foi utilizado o nitrogênio, a pressões de 35 psi e 10 psi, respectivamente. A temperatura do gás de secagem foi  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os espectros foram registrados no intervalo de 100-1.000 Da., com média de 20-35 varreduras. Os padrões de distribuição isotópica foram calculados utilizando-se o programa ISOPRO 3.1.

### 2.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho FTIR-ATR

Os espectros FTIR-ATR foram coletados por meio de um espectrômetro Nicolet Nexus Spectrometer, equipado com o acessório de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de ZnSe. Os espectros foram adquiridos com 64 scans e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

## 3. Resultados e discussão

### 3.1. Abordagem computacional: propriedade termodinâmica e análise estrutural

Realizou-se um estudo teórico da formação de complexos, para que pudessem ser entendidos os diferentes modos de interação e estabilidade entre o ácido cítrico e os cátions metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . É importante ressaltar que, em função da complexidade apresentada por compostos envolvendo metais de transição, ainda se encontram algumas dificuldades no estudo desses sistemas químicos. Esta complexidade está diretamente relacionada à descrição dos metais de transição, em que se observam determinadas características inerentes à participação dos orbitais “d” do centro metálico.

Em princípio, as espécies formadas entre o ácido cítrico e os metais podem apresentar um grande número de conformações, devido à presença dos grupos carboxílicos. Para os cálculos, apesar das diversas possibilidades de confôrmeros, consideraram-se as estruturas de citrato ( $\text{Cit}^{3-}$ ) totalmente desprotonadas, em que os grupos carboxila estão sempre coordenados ao metal central. Diferentes condições citrato:metal (Figura 2) foram levadas em consideração, como: 1:1 (um ânion citrato para um cátion metálico), 2:1 (dois ânions citrato para um cátion metálico) e 3:1 (três ânions citrato para um cátion metálico). O método de cálculo utilizado para as otimizações foi o semiempírico (PM6), que utiliza alguns parâmetros obtidos a partir de dados experimentais (Stewart, 2007).

Na Figura 2 são apresentados os complexos mais estáveis de citrato:cobre, citrato:zinco e citrato:ferro, nas diferentes relações estequiométricas, após a otimização.

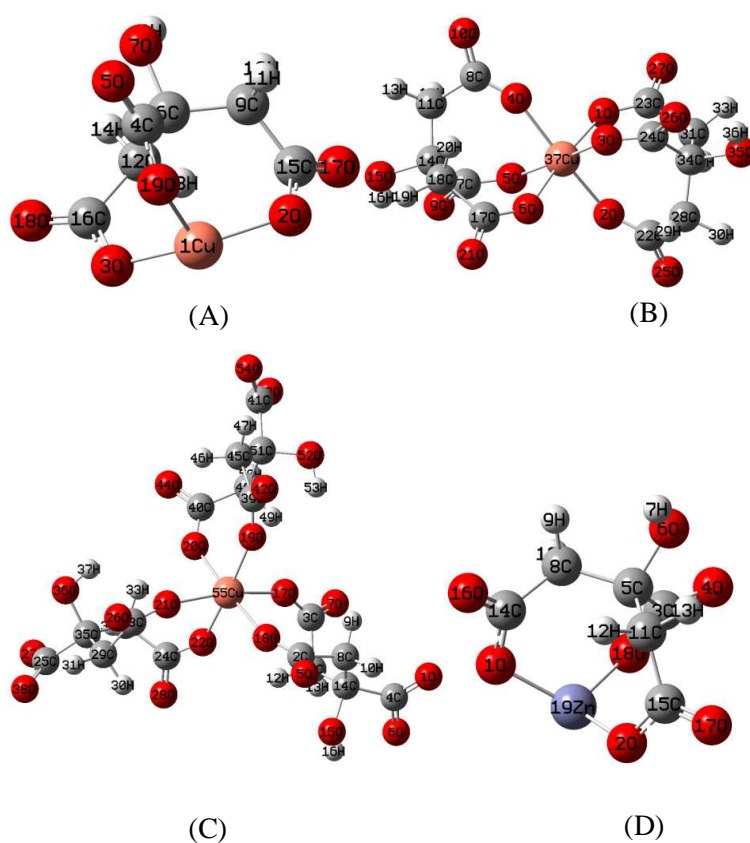
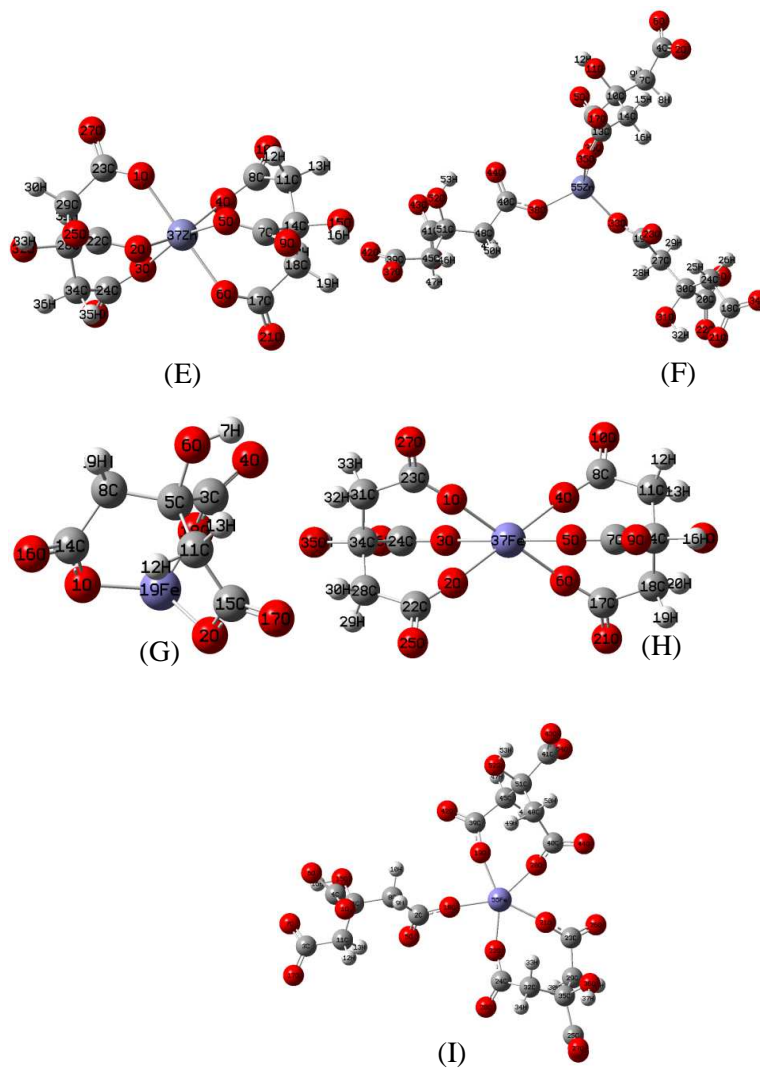


Figura 2 Formas de complexação mais estáveis na fase gasosa, obtidas por meio da otimização em PM6: (A)  $[\text{Cu}(\text{Cit})]$ , (B)  $[\text{Cu}(\text{Cit})_2]^{4+}$ , (C)  $[\text{Cu}(\text{Cit})_3]^{7-}$  (D)  $[\text{Zn}(\text{Cit})]$ , (E)  $[\text{Zn}(\text{Cit})_2]^{4+}$ , (F)  $[\text{Zn}(\text{Cit})_3]^{7-}$ , (G)  $[\text{Fe}(\text{Cit})]$ , (H)  $[\text{Fe}(\text{Cit})_2]^{4+}$  e (I)  $[\text{Fe}(\text{Cit})_3]^{7-}$ .

(...continua...)



Os resultados energéticos para os complexos nas diferentes condições estudadas, 1:1; 2:1 e 3:1, são mostrados na Tabela 1. As energias calculadas para as reações de formação dos complexos foram dadas em  $\Delta H^0$ . Estes valores

podem ser aproximados para  $\Delta G^0$ , uma vez que  $\Delta S^0$  é considerado negligenciável em alterações conformacionais (Silla e Freitas, 2012).

Tabela 1 Valores de entalpia ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) para as reações de formação dos complexos em solução ( $\Delta\Delta H^0_{(\text{aq.})}$ ) entre o citrato (Cit) e os cátions metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . Estruturas otimizadas no método semiempírico (PM6)

Modelos	$\Delta\Delta H^0_{(\text{aq.})}$	Modelos	$\Delta\Delta H^0_{(\text{aq.})}$	Modelos	$\Delta\Delta H^0_{(\text{aq.})}$
[Cu(Cit)]		[Zn(Cit)]		[Fe(Cit)]	
Isômero 1	0,00	Isômero 1	0,00	Isômero 1	0,00
Isômero 2	11,83	Isômero 2	1,61	Isômero 2	10,75
[Cu(Cit) <sub>2</sub> ] <sup>4-</sup>		[Zn(Cit) <sub>2</sub> ] <sup>4-</sup>		[Fe(Cit) <sub>2</sub> ] <sup>4-</sup>	
Isômero 1	0,00	Isômero 1	8,16	Isômero 1	0,00
Isômero 2	115,66	Isômero 2	0,00	Isômero 2	64,66
[Cu(Cit) <sub>3</sub> ] <sup>7-</sup>		[Zn(Cit) <sub>3</sub> ] <sup>7-</sup>		[Fe(Cit) <sub>3</sub> ] <sup>7-</sup>	
Isômero 1	0,00	Isômero 1	342,32	Isômero 1	39,63
Isômero 2	85,23	Isômero 2	9,67	Isômero 2	68,92
Isômero 3	18,96	Isômero 3	0,00	Isômero 3	71,47
Isômero 4	40,76	Isômero 4	44,38	Isômero 4	0,00

Na relação 1:1, a diferença de energia entre os isômeros dos complexos de  $\text{Cu}^{2+}$  foi de  $11,83 \text{ kcal mol}^{-1}$ , valor semelhante ao encontrado entre os isômeros de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $10,75 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Essa variação de energia é atenuada para  $1,61 \text{ kcal mol}^{-1}$ , entre os isômeros de  $\text{Zn}^{2+}$  na mesma relação. Para a estequiometria 2:1, observou-se que a diferença energética entre as espécies  $[\text{Cu}(\text{Cit})_2]^{4-}$  foi de  $115,66 \text{ kcal mol}^{-1}$ , enquanto os complexos de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , na mesma relação, apresentaram variação de  $8,16$  e  $64,66 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivamente.

Para ambas as estequiometrias, as geometrias apresentadas pelos complexos metálicos são semelhantes. Essa regularidade é, provavelmente, uma consequência da distribuição de elétrons que correspondem à direção



preferencial de aproximação dos eletrófilos (metal) e nucleófilos (ligante), juntamente com as interações não ligantes (Ramalho et al., 2004).

Em complexos hexacoordenados de  $\text{Cu}^{2+}$ , frequentemente, são encontradas distorções geométricas associadas às configurações eletrônicas, em função da ocupação dos orbitais  $d$ . Essas distorções são decorrentes do efeito Jahn-Teller e a configuração eletrônica  $d^9$  do íon  $\text{Cu}^{2+}$  causa um efeito de distorção tetragonal na estrutura (Frank et al., 2005). Como o  $\text{Cu}^{2+}$  apresenta dois elétrons no orbital  $d_{x^2 - y^2}$  e um elétron em  $d_{z^2}$  (ou vice-versa), os ligantes posicionam-se sobre os eixos cartesianos na direção desses dois orbitais, acentuando a distorção. Contudo, o efeito Jahn-Teller ocorre em menor intensidade no caso da assimetria nos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ , que não interagem frontalmente com os ligantes, mas interagem via ligação  $\pi$  com os orbitais dos ligantes (de Faria, 2009).

Analisando-se os complexos de  $\text{Zn}^{2+}$ , observa-se que o íon metálico apresenta a primeira esfera de coordenação flexível e pode acomodar ligantes num número de coordenação igual a 4, 5 ou 6. O  $\text{Zn}^{2+}$  apresenta configuração  $3d^{10}$ , camada fechada, e não tem energia de estabilização do campo ligante (Bock et al., 2006). Geralmente, complexos aquosos inorgânicos de  $\text{Zn}^{2+}$  apresentam geometria octaédrica, no entanto, em proteínas, a complexação usual é tetraédrica (Fujii et al., 2014).

O efeito Jahn-Teller também seria esperado para os complexos de  $\text{Fe}^{2+}$ , uma vez que sua configuração eletrônica  $d^6$  spin-alto ( $e^3 t_2^3$ ) submeteria a uma deformação, dividindo os níveis eletrônicos e estabilizando a estrutura (Keates et al., 2014). No entanto, de acordo com a teoria do campo cristalino (TCC) (Van Vleck, 1932), se os ligantes conectados ao metal são ligantes campos fortes, são criadas situações de spin-baixo nos orbitais  $d$ , o que não ocasionaria as distorções tetragonais. Portanto, conforme a série espectroquímica, os grupos C-

O que estão complexados ao metal tratam-se de ligantes campo forte, favorecendo o emparelhamento dos elétrons (Shriver e Atkins, 2008).

Aumentando o número de ligantes citrato no sistema, várias possibilidades (estereoisômeros) podem ser formadas envolvendo os metais. Portanto, para a relação 3:1 citrato-metais foram simulados quatro estereoisômeros.

A partir do banco de dados Cambridge Structural Database, Dudev et al. (2006) analisaram os fatores que governam o número de coordenação de complexos metálicos. Os resultados sugerem que o número de coordenação é afetado pelo raio do íon metálico e pela capacidade coordenadora do ligante. Ligantes aniônicos tendem a se repelir, diminuindo o número de coordenação. À exceção do  $[\text{Cu}(\text{Cit})_3]^{7-}$  cuja geometria é octaédrica, os complexos  $[\text{Zn}(\text{Cit})_3]^{7-}$  e  $[\text{Fe}(\text{Cit})_3]^{7-}$  apresentaram geometria tetraédrica e bipirâmide trigonal, respectivamente. Esses resultados corroboram os apresentados por Dudev et al. (2006).

Por se tratar de sistemas com números de átomos diferentes, é delicado comparar as condições estequiométricas abordadas. Além disso, os valores de energia encontrados para a estequiometria 3:1 destoam muito das outras relações, o que pode indicar restrições na formação dessas espécies. Uma justificativa a essa variação de energia nos complexos da relação 3:1 pode ser atribuída a interações intramoleculares clássicas - efeitos de repulsão entre grupos volumosos e interações eletrostáticas (Freitas e Ramalho, 2013).

Na Tabela 2 apresentam-se os comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos e os metais estudados na formação dos complexos.

Tabela 2 Comprimentos de ligações (Å) relevantes (Cu-O, Zn-O e Fe-O) entre os oxigênios dos grupos carboxilatos e o metais. Estruturas otimizadas no método semiempírico (PM6)

Comprimentos de ligação (Å)				Comprimentos de ligação (Å)				Comprimentos de ligação (Å)							
[Cu(Cit)] <sup>-</sup>				[Cu(Cit) <sub>2</sub> ] <sup>4-</sup>				[Cu(Cit) <sub>3</sub> ] <sup>7-</sup>							
Isômero 1		Isômero 2		Isômero 1		Isômero 2		Isômero 1		Isômero 2		Isômero 3		Isômero 4	
Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)
<i>Cu1-O2</i>	1,87	<i>Cu1-O2</i>	1,85	<i>Cu37-O1</i>	1,96	<i>Cu37-O1</i>	1,98	<i>Cu55-O17</i>	2,14	<i>Cu55-O17</i>	2,07	<i>Cu55-O33</i>	1,96	<i>Cu55-O17</i>	2,11
<i>Cu1-O3</i>	1,85	<i>Cu1-O3</i>	1,84	<i>Cu37-O2</i>	2,08	<i>Cu37-O2</i>	2,07	<i>Cu55-O18</i>	1,99	<i>Cu55-O18</i>	1,99	<i>Cu55-O34</i>	2,15	<i>Cu55-O18</i>	2,04
<i>Cu1-O19</i>	1,84	<i>Cu1-O19</i>	1,83	<i>Cu37-O3</i>	1,96	<i>Cu37-O3</i>	1,96	<i>Cu55-O35</i>	1,95	<i>Cu55-O19</i>	2,09	<i>Cu55-O35</i>	1,97	<i>Cu55-O19</i>	2,06
				<i>Cu37-O4</i>	2,09	<i>Cu37-O4</i>	2,10	<i>Cu55-O36</i>	2,13	<i>Cu55-O20</i>	1,96	<i>Cu55-O36</i>	2,14	<i>Cu55-O20</i>	1,96
				<i>Cu37-O5</i>	1,97	<i>Cu37-O5</i>	1,96	<i>Cu55-O33</i>	2,05	<i>Cu55-O37</i>	2,12	<i>Cu55-O37</i>	2,06	<i>Cu55-O21</i>	2,14
				<i>Cu37-O6</i>	1,95	<i>Cu37-O6</i>	1,98	<i>Cu55-O34</i>	1,96	<i>Cu55-O38</i>	2,00	<i>Cu55-O38</i>	1,97	<i>Cu55-O22</i>	1,96
[Zn(Cit)] <sup>-</sup>				[Zn(Cit) <sub>2</sub> ] <sup>4-</sup>				[Zn(Cit) <sub>3</sub> ] <sup>7-</sup>							
Isômero 1		Isômero 2		Isômero 1		Isômero 2		Isômero 1		Isômero 2		Isômero 3		Isômero 4	
Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)
<i>Zn19-O1</i>	1,91	<i>Zn19-O1</i>	1,91	<i>Zn37-O1</i>	2,16	<i>Zn37-O1</i>	2,17	<i>Zn55-O17</i>	2,18	<i>Zn55-O18</i>	2,05	<i>Zn55-O33</i>	2,04	<i>Zn55-O17</i>	2,02
<i>Zn19-O2</i>	1,90	<i>Zn19-O2</i>	1,90	<i>Zn37-O2</i>	2,16	<i>Zn37-O2</i>	2,22	<i>Zn55-O18</i>	2,15	<i>Zn55-O19</i>	2,04	<i>Zn55-O35</i>	2,02	<i>Zn55-O18</i>	2,02
<i>Zn19-O18</i>	1,92	<i>Zn19-O18</i>	1,92	<i>Zn37-O3</i>	2,18	<i>Zn37-O3</i>	2,15	<i>Zn55-O35</i>	2,13	<i>Zn55-O37</i>	2,06	<i>Zn55-O36</i>	2,05	<i>Zn55-O19</i>	2,03
				<i>Zn37-O4</i>	2,16	<i>Zn37-O4</i>	2,17	<i>Zn55-O36</i>	2,16	<i>Zn55-O38</i>	2,02	<i>Zn55-O38</i>	2,05	<i>Zn55-O22</i>	2,07
				<i>Zn37-O5</i>	2,18	<i>Zn37-O5</i>	2,21	<i>Zn55-O54</i>	2,11						
				<i>Zn37-O6</i>	2,16	<i>Zn37-O6</i>	2,18								
[Fe(Cit)] <sup>-</sup>				[Fe(Cit) <sub>2</sub> ] <sup>4-</sup>				[Fe(Cit) <sub>3</sub> ] <sup>7-</sup>							
Isômero 1		Isômero 2		Isômero 1		Isômero 2		Isômero 1		Isômero 2		Isômero 3		Isômero 4	
Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)	Átomos	(Å)
<i>Fe19-O1</i>	1,82	<i>Fe19-O1</i>	1,83	<i>Fe37-O1</i>	2,06	<i>Fe37-O1</i>	2,06	<i>Fe55-O17</i>	2,16	<i>Fe55-O18</i>	1,96	<i>Fe55-O33</i>	2,07	<i>Fe55-O18</i>	2,00
<i>Fe19-O2</i>	1,82	<i>Fe19-O2</i>	1,81	<i>Fe37-O2</i>	2,06	<i>Fe37-O2</i>	2,08	<i>Fe55-O18</i>	2,06	<i>Fe55-O19</i>	1,86	<i>Fe55-O34</i>	2,06	<i>Fe55-O19</i>	1,99
<i>Fe19-O18</i>	1,81	<i>Fe19-O18</i>	1,80	<i>Fe37-O3</i>	2,07	<i>Fe37-O3</i>	2,08	<i>Fe55-O35</i>	2,06	<i>Fe55-O37</i>	1,85	<i>Fe55-O35</i>	2,11	<i>Fe55-O20</i>	2,02
				<i>Fe37-O4</i>	2,06	<i>Fe37-O4</i>	2,06	<i>Fe55-O36</i>	2,13	<i>Fe55-O38</i>	1,94	<i>Fe55-O36</i>	2,11	<i>Fe55-O21</i>	2,03
				<i>Fe37-O5</i>	2,07	<i>Fe37-O5</i>	2,06	<i>Fe55-O53</i>	2,12			<i>Fe55-O37</i>	2,09	<i>Fe55-O22</i>	1,99
				<i>Fe37-O6</i>	2,06	<i>Fe37-O6</i>	2,05	<i>Fe55-O54</i>	2,06			<i>Fe55-O38</i>	2,11		

Os estereoisômeros de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  na relação 1:1 apresentaram as menores distâncias de ligações O-Metal (Tabela 2). Esses resultados podem auxiliar na interpretação dos estudos termodinâmicos para esses complexos, uma vez que apresentaram baixos valores de  $\Delta H^0_{(aq.)}$ , sugerindo a formação de espécies estáveis.

As distâncias de ligação Cu-O variaram de 1,83 a 2,15 Å. Esses comprimentos de ligação são correspondentes em outros complexos de  $\text{Cu}^{2+}$ -carboxilato obtidos experimentalmente por difração de raios X:  $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  (1,90 a 2,39 Å), conforme relatado por Menelaou et al. (2012), e  $[\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_4]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1,94 a 2,48 Å), descrito por Chen et al. (2007). Em ambos os estudos, os complexos apresentaram a geometria octaédrica distorcida. As distorções tetragonais no octaedro, características das transições *d-d*, estão de acordo com o efeito Jahn-Teller, devido à configuração  $d^9$  do  $\text{Cu}^{2+}$  (Menelaou et al., 2012).

Para os complexos de  $\text{Zn}^{2+}$ , as ligações Zn-O variaram de 1,90 a 2,22 Å. Por meio da técnica de difração de raios X, comprimentos de ligações Zn-O foram relatados em outros trabalhos e se assemelham aos encontrados nesse estudo. Swanson et al. (1983) sintetizaram o complexo  $[\text{Zn}(\text{Cit})_2 \cdot 4\text{NH}_4]$ , o qual apresentou distâncias Zn-O de 2,05 a 2,16 Å. Em trabalhos mais recentes, os complexos  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})]_n$  e  $[\text{Zn}(\text{Cit})_2 \cdot 4\text{K}]$  tiveram comprimentos de ligação Zn-O de 1,97 a 2,18 Å e 2,05 a 2,09 Å, respectivamente (Deng e Zhou, 2009; Kim et al., 2010). Metais como o Zn podem se coordenar com os ligantes de várias maneiras, incluindo diferentes estequiometrias (metal:ligante), mesmo em quelatos, como, por exemplo, em agregados supramoleculares (Silva et al., 2007a). A geometria adotada pode ser quadrado plana, tetraédrica ou octaédrica, no entanto, alguns complexos de Zn tendem a apresentar uma estrutura octaédrica distorcida. Esse fato se deve a ambientes que contenham um número maior de ligantes, em que as ligações estariam mais afastadas do átomo de

zinco, aproximando-se de uma geometria quadrado plana e, em seguida, evoluindo para a configuração tetraédrica mais estável (Ramalho e Figueroa-Villar, 2002).

Em relação aos complexos de  $\text{Fe}^{2+}$ , os comprimentos de ligação Fe-O alternaram de 1,80 a 2,16 Å. Essas distâncias de ligação são correspondentes aos estudos realizados por Matzapetakis et al. (1998) que, após sintetizarem o composto  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{4-}$ , observaram as distâncias Fe-O entre 1,95 a 2,07 Å, o que está em acordo com Shweky et al. (1994) para o complexo  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ , que apresentou comprimentos de ligação Fe-O entre 1,99 a 2,04 Å. A geometria octaédrica levemente distorcida foi confirmada por Gautier-Luneau et al. (2005), em estudos de complexos citrato:ferro. Os complexos com a fórmula geral  $(\text{Hbase})_2[\text{Fe}_2(\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  foram obtidos utilizando-se várias bases e apresentaram distâncias de ligação Fe-O entre 1,96 a 2,04 Å. Cada íon de ferro foi coordenado a dois ligantes citrato desprotonados (Cit). Portanto, formaram-se complexos dinucleares, mas que são centrossimétricos e têm as mesmas características estruturais.

### 3.2. Identificação dos complexos em solução aquosa por ESI-MS

A espectrometria de massas por eletrospray (ESI-MS) é uma técnica sensível e versátil para estudar espécies iônicas de baixa volatilidade em fase gasosa (Colton et al., 1995) e adequada para soluções contendo íons pré-formados de compostos inorgânicos, incluindo complexos metálicos e metaloides (Burford et al., 2005). ESI-MS tem sido utilizada para identificar complexos formados a partir de moléculas orgânicas que ocorrem naturalmente com metais em estudos ambientais, biológicos e químicos (Keith-Roach, 2010).

No presente estudo, foram adotadas condições semelhantes às relatadas anteriormente por Gautier-Luneau et al. (2005) e Silva et al. (2009), para preparo das amostras e análise por espectrometria de massas. Os autores

descrevem que o aumento da razão molar citrato:metal em soluções aquosas e pH ácido favorece a formação de complexos oligoméricos dinucleares e trinucleares, enquanto baixas proporções molares citrato:metal e pH básico ou fisiológico indicam a formação de complexos mononucleares. Portanto, optou-se pelos resultados obtidos nos ensaios da relação 2:1 citrato:metal e pH 7, uma vez que os cálculos teóricos foram previamente realizados para complexos mononucleares e essa faixa de pH está relacionada com as condições fisiológicas em que as plantas estão inseridas.

Os espectros de massa ESI em modo negativo das soluções citrato:cobre, citrato:zinco e citrato:ferro são apresentados, respectivamente, nas Figuras 3, 4 e 5. O ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) é representado por  $H_3Cit$ , enquanto (Cit) representa o citrato completamente ionizado com a fórmula molecular  $C_6H_5O_7^{3-}$ . Os espectros apresentam agregados de picos atribuídos a complexos aniônicos citrato:metal com base no valor de  $m/z$  e no padrão de distribuição isotópica característico para cada espécie.

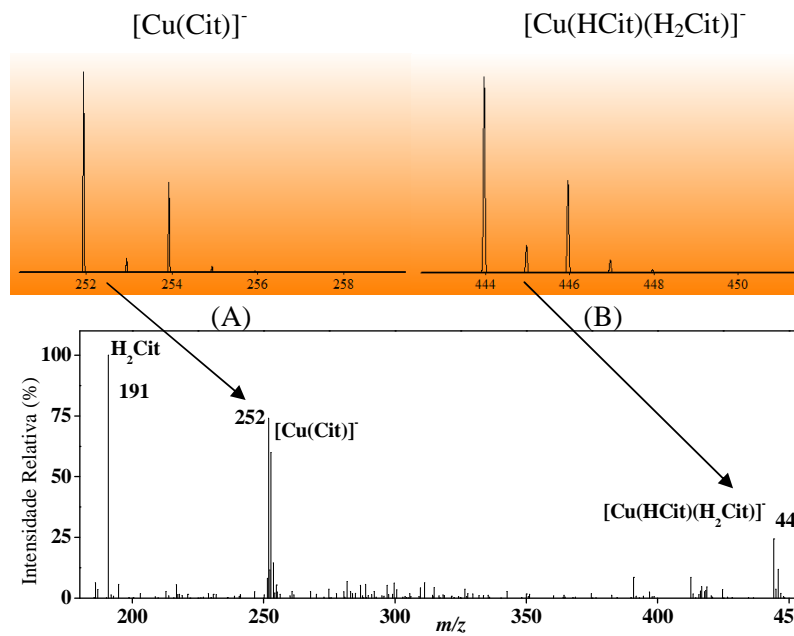


Figura 3 Espectro de massas em modo negativo das soluções citrato:cobre, razão molar 2:1, a  $\text{pH} = 7$ . (A) e (B) distribuição isotópica calculada para os respectivos complexos  $[\text{Cu}(\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Cu}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ . O espectro está normalizado para o pico mais intenso ( $m/z = 191$ )



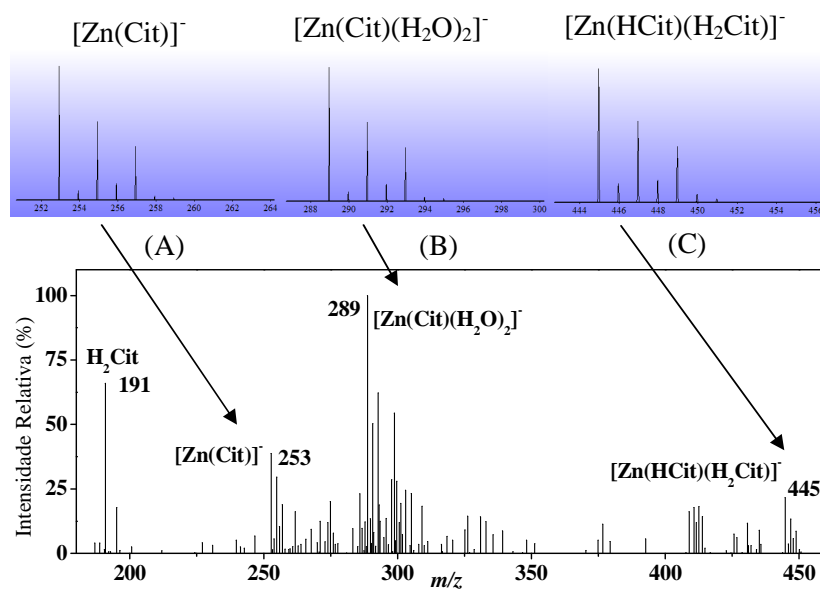


Figura 4 Espectro de massas em modo negativo das soluções citrato:zinco, razão molar 2:1, a  $\text{pH} = 7$ . (A), (B) e (C) distribuição isotópica calculada para os respectivos complexos  $[\text{Zn}(\text{Cit})]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  e  $[\text{Zn}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ . O espectro está normalizado para o pico mais intenso ( $m/z = 289$ )

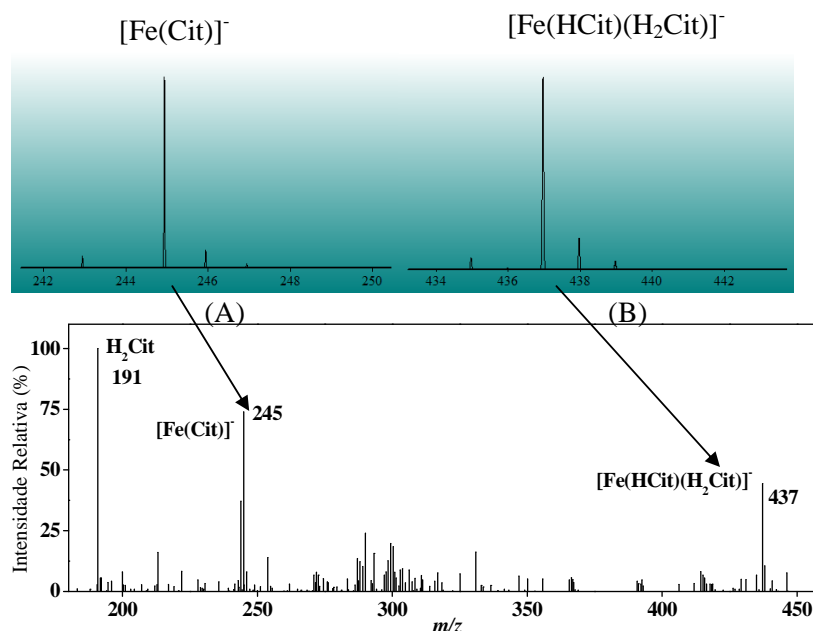


Figura 5 Espectro de massas em modo negativo das soluções citrato:ferro, razão molar 2:1, a  $\text{pH} = 7$ . (A) e (B) distribuição isotópica calculada para os respectivos complexos  $[\text{Fe}(\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Fe}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ . O espectro está normalizado para o pico mais intenso ( $m/z = 191$ )

Como resultado da protonação que ocorre durante a ionização por eletrospray, as espécies podem ser detectadas com diferentes graus de protonação (Silva et al., 2009). Os espectros de massas apresentaram sinais intensos em  $m/z$  191, referente a uma molécula de ácido cítrico monodesprotonada ( $\text{H}_2\text{Cit}$ ) e, para ambos os ensaios, houve predominância de espécies mononucleares.

Foram formados complexos monocarregados  $[\text{Cu}(\text{Cit})]^-$  ( $m/z$  252) e  $[\text{Cu}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$  ( $m/z$  444), este último resultante da adição de duas moléculas de citrato com protonações diferentes, ( $\text{HCit}$ )  $m/z$  190 e ( $\text{H}_2\text{Cit}$ )  $m/z$  191 a um átomo de  $\text{Cu}^{2+}$ . Deve-se ressaltar que cada íon de  $\text{Cu}^{2+}$  é distribuído entre seus

principais isótopos ( $^{63}\text{Cu}$  (69,17%) e  $^{65}\text{Cu}$  (30,83%)) e que o  $^{63}\text{Cu}$  representa o pico mais intenso. Em um levantamento bibliográfico realizado por Rode et al. (2004) foram descritas diversas espécies citrato:cobre encontradas em solução. Dentre elas, as mesmas observadas no presente trabalho. Além disso, os autores observaram que, em  $\text{pH} > 7$ , pode ocorrer uma contribuição da razão molar 2:1 (citrato:cobre), aumentando a proporção de espécies citrato com desprotonação maior, o que favoreceria a formação das espécies  $[\text{Cu}(\text{Cit})(\text{HCit})]^{2-}$  ou  $[\text{Cu}(\text{Cit})(\text{HCit})]^{3-}$  e/ou hidróxidos.

Para os ensaios de  $\text{Zn}^{2+}$  formaram-se os complexos  $[\text{Zn}(\text{Cit})]^{-}$  ( $m/z$  253) e  $[\text{Zn}(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$  ( $m/z$  289), este último resultante da formação com adutos de  $\text{H}_2\text{O}$ . Cada íon de  $\text{Zn}^{2+}$  é distribuído entre seus principais isótopos ( $^{64}\text{Zn}$  (48,63%);  $^{66}\text{Zn}$  (27,90%);  $^{67}\text{Zn}$  (4,10%);  $^{68}\text{Zn}$  (18,75%) e  $^{70}\text{Zn}$  (0,63%) e o  $^{64}\text{Zn}$  representa o pico mais intenso. A formação do complexo coordenado a moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z$  289) está de acordo com o resultado encontrado por Fujii e Albarède (2012) e a presença das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  pode deformar a geometria octaédrica. Isso se deve ao fato das moléculas de água nos complexos de zinco serem cerca de 0,50 Å mais afastadas do que a ligação média Zn-O da carboxila (2,10 Å) (Ramalho e Figueroa-Villar, 2002).

Em estudos realizados por Dakanali et al. (2003), com complexos citrato:metal, concluiu-se que, devido aos efeitos estéricos impostos pelos citratos na formação da rede cristalina do complexo, um local de coordenação não é ocupado pelos carboxilatos. Isso permite que uma molécula do solvente entre para a esfera de coordenação do metal. Essa molécula de água coordenada, juntamente com os carboxilatos do citrato, pode participar de interações de hidrogênio, reforçando a estabilidade da estrutura resultante. A outra espécie mononuclear formada  $[\text{Zn}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^{-}$  ( $m/z$  445) é produto da adição de duas espécies citrato com protonações diferentes, (HCit)  $m/z$  190 e ( $\text{H}_2\text{Cit}$ )  $m/z$  191, a um átomo de  $\text{Zn}^{2+}$ .

Entre os complexos citrato:ferro (Figura 5) também são observados picos nas estequiometrias 1:1 e 2:1. A espécie dominante (100%) refere-se ao íon  $\text{H}_2\text{Cit}^-$   $m/z$  191 e os picos  $m/z$  245 e 437 são atribuídos aos complexos monocarregados  $[\text{Fe}(\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Fe}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ , lembrando que o  $\text{Fe}^{2+}$  tem distribuição isotópica ( $^{54}\text{Fe}$  (5,84%),  $^{56}\text{Fe}$  (91,75%),  $^{57}\text{Fe}$  (2,12%) e  $^{58}\text{Fe}$  (0,28%)) e o sinal mais intenso refere-se ao  $^{56}\text{Fe}$ . Assim como para o  $\text{Cu}^{2+}$  e o  $\text{Zn}^{2+}$ , os complexos de  $\text{Fe}^{2+}$  na estequiometria 2:1 são formados por citratos com  $m/z$  190 e 191, o que indica que os metais podem estar coordenados a oxigênios livres das carboxilas.

As espécies encontradas,  $[\text{Fe}(\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Fe}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ , corroboram os resultados encontrados por Gautier-Luneau et al. (2005) e Silva et al. (2009) em que, em pH neutro, as espécies polinucleares desaparecem progressivamente em favor das espécies mononucleares. Um aumento na concentração de ferro provoca a formação de espécies polinucleares, favorecendo compostos oligoméricos. A espécie  $[\text{Fe}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ , encontrada por esses autores e por Matzapetakis et al. (1998), pode ser muito útil em processos biológicos.

### **3.3. Estabilidade termodinâmica do sistema citrato:metal: rearranjo estrutural por PM6 e B3LYP/LANL2DZ**

A utilização conjunta de técnicas espectrométricas e cálculos teóricos é uma ferramenta poderosa para investigar a estrutura química de uma variedade de compostos (Caetano et al., 2013; Silva et al., 2007a, 2007b). Por meio das análises por ESI-MS, pode-se notar que, em parte, os resultados experimentais diferiram dos obtidos teoricamente. No entanto, os estudos por modelagem molecular foram importantes, uma vez que, por meio desses cálculos, permitiram buscar nos ensaios por ESI-MS os complexos simulados.

Portanto, os complexos encontrados por ESI-MS  $[\text{Cu}(\text{Cit})]^-$   $m/z = 252$ ,  $[\text{Zn}(\text{Cit})]^-$   $m/z = 253$  e  $[\text{Fe}(\text{Cit})]^-$   $m/z = 245$  são referentes à estequiometria 1:1 e

correspondem às representações estruturais propostas pelos cálculos teóricos. Os complexos da relação 2:1 não foram formados por meio da coordenação com citratos totalmente desprotonados, conforme as estruturas teóricas propostas. Silva et al. (2009) relatam que a protonação que ocorre durante a ionização por eletrospray pode levar os ligantes a serem detectados com diferentes graus de protonação. Os complexos encontrados para essa relação ( $[\text{Cu}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]$ ,  $[\text{Fe}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]$ ) tiveram suas estruturas reajustadas por meio dos cálculos teóricos e são mostrados na Figura 6. Em relação aos complexos simulados na condição 3:1, eles não foram detectados nas condições ESI-MS utilizadas neste trabalho. Este resultado experimental está em concordância com a previsão teórica, pois, de acordo com os resultados de entalpia provenientes do ciclo termodinâmico, a ordem preferencial para a formação de ambos os complexos metálicos  $[\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}]$  é 1:1>2:1>3:1. Para tanto, o complexo  $[\text{Cu}(\text{Cit})]^-$  é  $39,35 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais estável que  $[\text{Cu}(\text{Cit})_2]^{4+}$  que, por sua vez, é mais estável que o  $[\text{Cu}(\text{Cit})_3]^{7-}$ . Em relação aos complexos de  $\text{Zn}^{2+}$ , a diferença de energia entre as espécies  $[\text{Zn}(\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Zn}(\text{Cit})_2]^{4+}$  é  $46,86 \text{ kcal mol}^{-1}$ , enquanto  $[\text{Zn}(\text{Cit})_2]^{4+}$  é  $304,91 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais estável que  $[\text{Zn}(\text{Cit})_3]^{7-}$ . Entre os complexos  $[\text{Fe}(\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Fe}(\text{Cit})_2]^{4+}$ , a diferença de energia foi de  $130,80 \text{ kcal mol}^{-1}$ , enquanto  $[\text{Fe}(\text{Cit})_2]^{4+}$  é  $311,74 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais estável que  $[\text{Fe}(\text{Cit})_3]^{7-}$ . Algumas espécies dinucleares e trinucleares com maior número de ligantes também foram observadas, mas não foram abordadas nesse estudo.

A partir dos resultados obtidos experimentalmente, foram realizados novos cálculos teóricos. Os mínimos de energia dos complexos  $[\text{Cu}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]$ ,  $[\text{Zn}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]$  e  $[\text{Fe}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]$  da relação 2:1 e  $[\text{Cu}(\text{Cit})]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Fe}(\text{Cit})]^-$  da relação 1:1 foram calculados por meio do método semiempírico PM6 e DFT, utilizando o funcional B3LYP e a base

LANL2DZ. Na Figura 6 são apresentados os complexos mais estáveis de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , para a relação 2:1.

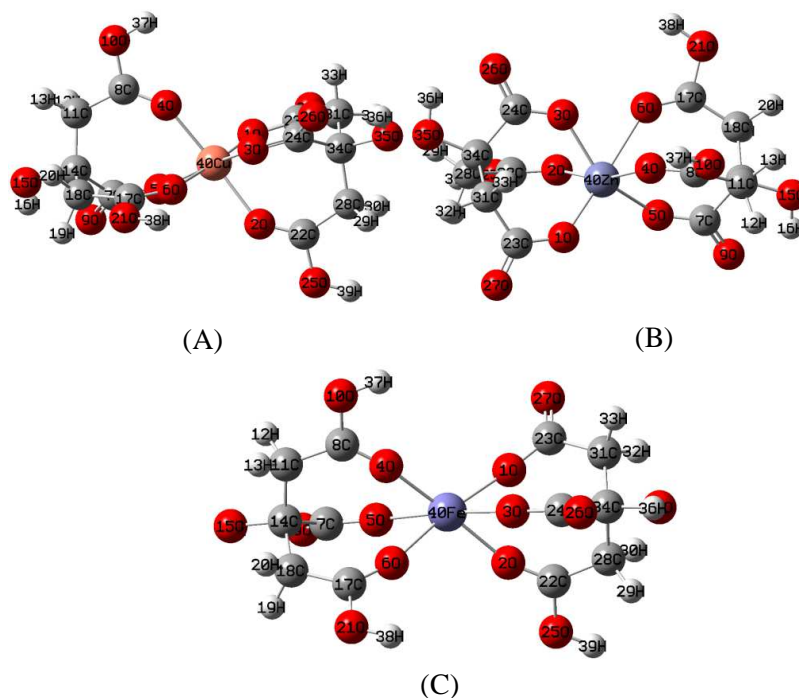


Figura 6 Formas de complexação mais estáveis na fase gasosa, obtidas para a relação 2:1: (A)  $[\text{Cu}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ , (B)  $[\text{Zn}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$  e (C)  $[\text{Fe}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$

Os resultados energéticos obtidos pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ para os complexos nas condições 1:1 e 2:1 são dados na Tabela 3. As energias calculadas para as reações de formação dos complexos foram dadas em  $\Delta H^0$ . Estes valores podem ser aproximados para  $\Delta G^0$ , uma vez que  $\Delta S^0$  é considerado negligenciável (Silla e Freitas, 2012).

Tabela 3 Valores de entalpia ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) para as reações de formação dos complexos em solução ( $\Delta\Delta H^0_{(\text{aquoso})}$ ) entre citrato (Cit), (HCit), ( $\text{H}_2\text{Cit}$ ) e os metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . Estruturas otimizadas nos métodos semiempírico (PM6) e DFT (B3LYP/LANL2DZ)

Modelos	PM6	B3LYP/ LANL2DZ	Modelos	PM6	B3LYP/ LANL2DZ	Modelos	PM6	B3LYP/ LANL2DZ
	$\Delta\Delta H^0_{(\text{aq.})}$	$\Delta\Delta H^0_{(\text{aq.})}$		$\Delta\Delta H^0_{(\text{aq.})}$	$\Delta\Delta H^0_{(\text{aq.})}$		$\Delta\Delta H^0_{(\text{aq.})}$	$\Delta\Delta H^0_{(\text{aq.})}$
[Cu(Cit)]-			[Zn(Cit)]-			[Fe(Cit)]-		
Isômero 1	0,00	1,19	Isômero 1	0,00	0,67	Isômero 1	0,00	10,75
Isômero 2	11,83	0,00	Isômero 2	1,61	0,00	Isômero 2	11,87	0,00
[Cu(HCit)( $\text{H}_2\text{Cit}$ )]			[Zn(HCit)( $\text{H}_2\text{Cit}$ )]			[Fe(HCit)( $\text{H}_2\text{Cit}$ )]		
Isômero 1	0,00	0,00	Isômero 1	0,00	0,00	Isômero 1	0,00	0,00
Isômero 2	29,05	62,14	Isômero 2	20,54	54,14	Isômero 2	23,38	52,59
Isômero 3	17,27	24,64	Isômero 3	12,27	18,66	Isômero 3	15,09	2,34
Isômero 4	36,71	63,23	Isômero 4	27,93	60,68	Isômero 4	27,58	57,32

Os valores de energia ( $\Delta H^0_{(aq.)}$ ) dos complexos obtidos a partir do funcional B3LYP, em conjunto com a base LANL2DZ, foram mais exoenergéticos (ou menos endoenergéticos) que os encontrados por PM6. Em um estudo realizado por Matczak (2010), com organoestânicos, o método semiempírico PM6 reproduziu os  $\Delta_r H^0$  com maior precisão que os métodos DFT. De acordo com o autor, esse desempenho do PM6 é esperado, uma vez que esse método é parametrizado com valores experimentais. No entanto, Kurtaran et al. (2007) relataram diferenças insignificantes entre os parâmetros geométricos obtidos pelos métodos B3LYP/LANL2DZ e semiempírico PM3, para compostos de organomercurio.

As estruturas mais estáveis obtidas teoricamente para os complexos  $[\text{Cu}(\text{Cit})]^-$  (variação de energia entre o isômero mais estável e o menos estável: PM6  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 11,83$  e B3LYP  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 1,19$  kcal mol<sup>-1</sup>),  $[\text{Zn}(\text{Cit})]^-$  (variação de energia entre o isômero mais estável e o menos estável: PM6  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 1,61$  e B3LYP  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 0,67$  kcal mol<sup>-1</sup>) e  $[\text{Fe}(\text{Cit})]^-$  (variação de energia entre o isômero mais estável e o menos estável: PM6  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 11,87$  e B3LYP  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 10,75$  kcal mol<sup>-1</sup>) estão de acordo com resultados experimentais e teóricos encontrados por Fujii e Albarède (2012), Fujii et al. (2014) e Moynier et al. (2013) em que, para as mesmas espécies em pH fisiológico, foram reveladas semelhanças, como estequiometria 1:1 citrato:metal, mesma carga -1 e desprotonação tripla do citrato ligado aos metais.

Em relação às espécies com estequiometria 2:1, os complexos  $[\text{Cu}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$  (variação de energia entre o isômero mais estável e o menos estável: PM6  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 36,71$  e B3LYP  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 63,23$  kcal mol<sup>-1</sup>),  $[\text{Zn}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$  (variação de energia entre o isômero mais estável e o menos estável: PM6  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 27,93$  e B3LYP  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 60,68$  kcal mol<sup>-1</sup>) e  $[\text{Fe}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$  (variação de energia entre o isômero mais estável e o menos estável: PM6  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 27,58$  e B3LYP  $\Delta\Delta H^0_{(aq.)} = 57,32$  kcal mol<sup>-1</sup>), assim



como as espécies  $[\text{Cu}(\text{Cit})_2]^{4+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{Cit})_2]^{4+}$  e  $[\text{Fe}(\text{Cit})_2]^{4+}$ , encontradas na primeira seção de cálculos teóricos do trabalho, apresentaram a geometria octaédrica e estão entre as espécies relevantes para ambientes geoquímicos e biológicos (Fujii et al., 2014.).

### 3.4. Propriedades espectroscópicas

Os ensaios por FTIR para os complexos metálicos, assim como as análises por ESI-MS, foram realizados em pH 7. Os espectros experimentais (FTIR) do citrato livre em pH 7 e referentes à sua especiação em função da variação de pH são apresentados na Figura 7. Os espectros vibracionais experimentais e calculados para os complexos mais estáveis  $[\text{Cu}(\text{Cit})]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{Cit})]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Fe}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$  são mostrados nas Figuras 8, 9 e 10, respectivamente. As frequências e as intensidades de vibração foram calculadas utilizando-se os métodos semiempírico PM6 e DFT B3LP/LANL2DZ. Geralmente, os números de ondas calculados tornam-se maiores do que os números de ondas experimentais, devido a fatores, como negligência de anarmonicidade, correlação eletrônica e deficiências no conjunto de base (Gökce e Bahçeli, 2012).

Comparando-se os valores experimentais com os modos vibracionais calculados (Tabela 4), observa-se que o método DFT B3LYP/LANL2DZ oferece melhor desempenho quantitativo na predição de frequências vibracionais do que o método semiempírico PM6 (Soliman, 2013). Além disso, para B3LYP/LANL2DZ, há boa correlação entre as frequências vibracionais experimentais e as calculadas:  $R^2 = 0,9977-0,9994$ , para complexos de  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $R^2 = 0,9956-0,9994$ , para  $\text{Zn}^{2+}$  e  $R^2 = 0,9988-0,9998$ , para  $\text{Fe}^{2+}$ , enquanto para PM6 os valores são  $R^2 = 0,9153-0,9244$ , para complexos de  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $R^2 = 0,9119-$

0,9166, para  $\text{Zn}^{2+}$  e  $R^2 = 0,9032$ -0,9090, para  $\text{Fe}^{2+}$ . Os gráficos de correlação para os complexos são apresentados nos anexos.

Os espectros experimentais para o citrato livre em pH 7 e em diferentes pHs são apresentados na Figura 7. Para os complexos  $[\text{Cu}(\text{Cit})]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{Cit})]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Fe}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$  são apresentados nas Figuras 8, 9 e 10, respectivamente, os espectros experimentais e os calculados por meio dos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ, para os estereoisômeros de menor energia.

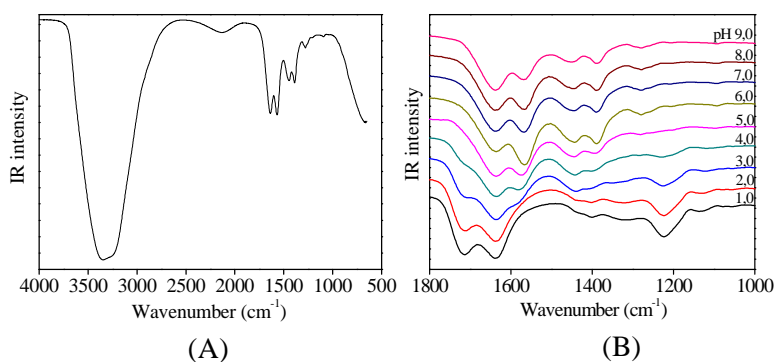
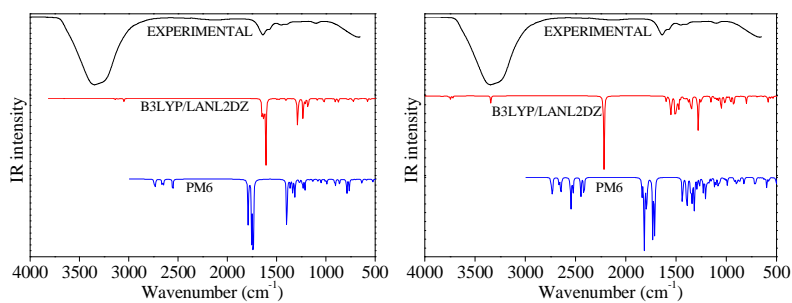


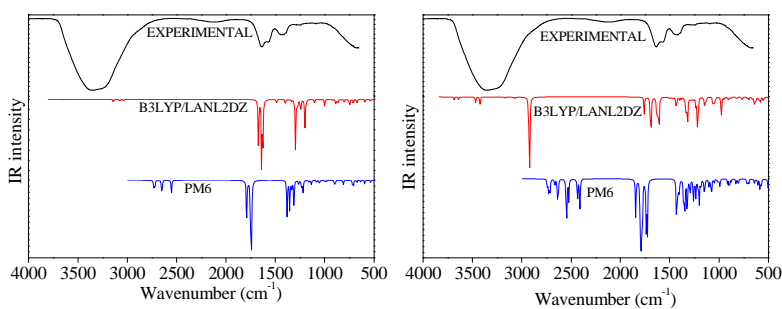
Figura 7 (A) Espectro de infravermelho citrato pH 7 e (B) espectros de infravermelho do citrato em diferentes pHs. Na figura (B) a escala é mostrada de 1.800 a 1.000  $\text{cm}^{-1}$ , a fim de facilitar a visualização das principais bandas



(A)

(B)

Figura 8 (A) Espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6 para o complexo  $[\text{Cu}(\text{Cit})]^-$ ; (B) espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6 para o complexo  $[\text{Cu}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$



(A)

(B)

Figura 9 (A) Espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6 para o complexo  $[\text{Zn}(\text{Cit})]^-$ ; (B) espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6 para o complexo  $[\text{Zn}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$

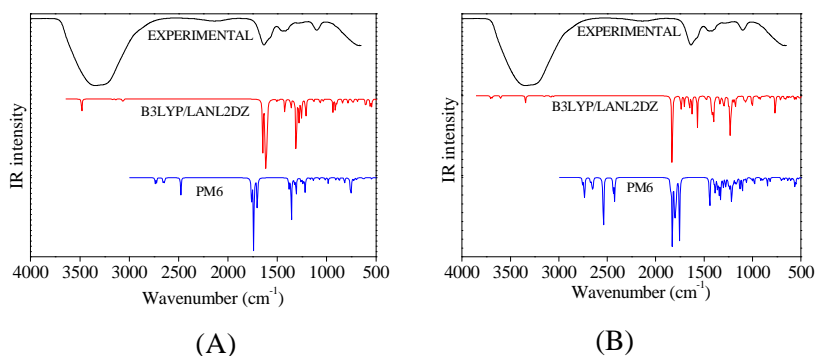


Figura 10 (A) Espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6 para o complexo [Fe(Cit)]; (B) espectros de infravermelho experimental, B3LYP/LANL2DZ e PM6 para o complexo [Fe(HCit)(H<sub>2</sub>Cit)]

Uma descrição detalhada das principais atribuições vibracionais experimentais e calculadas pelos métodos B3LYP/LANL2DZ e PM6, para os estereoisômeros dos complexos de menor energia, é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4 Principais frequências experimentais e calculadas (cm<sup>-1</sup>), e atribuições vibracionais dos complexos pelos métodos semiempírico (PM6) e DFT (B3LYP/LANL2DZ)

		Atribuições Aproximadas										
Complexos		$\delta_{\text{twist}}$ (HCH) +	$\delta_{\text{rocking}}$ (HCH) +	$\delta_{\text{twist}}$ (HCH) + v(CC) + v(CO)	$\delta_{\text{rocking}}$ (HCH) + v(CC) + v(CO)	$\delta_{\text{sciss}}$ (HCH) + v <sub>sym</sub> (COO <sup>-</sup> )	$\delta_{\text{wagging}}$ (HCH) + v <sub>sym</sub> (COO <sup>-</sup> )	v <sub>sym</sub> (COO <sup>-</sup> ) +	v <sub>sym</sub> (COO <sup>-</sup> )	v <sub>asym</sub> (COO <sup>-</sup> )	v <sub>asym</sub> (COO <sup>-</sup> )	v(OH)
[Cu(Cit)] <sup>-</sup>	Exp.	1027,63	1099,73	1184,96	1257,66	1297,67	1390,98	1407,55	1452,67	1579,99	1637,33	3342,25
	PM6	1048,56	1080,00	1164,95	1261,19	1313,36	1336,31	1360,74	1395,74	1737,05	1752,03	2552,74
	B3LYP	1049,23	1087,26	1180,83	1277,45	1288,68	1345,22	1403,83	1475,02	1607,79	1644,78	3656,46
[Cu(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)] <sup>-</sup>	PM6	1023,79	1086,29	1190,60	1248,39	1291,64	1388,23	1398,08	1436,26	1713,45	1732,23	2547,50
	B3LYP	1017,11	1098,23	1204,26	1254,17	1294,59	1392,84	1404,52	1455,17	1569,40	1597,95	3344,22
[Zn(Cit)] <sup>-</sup>	Exp.	1027,65	1091,60	1186,17	1247,15	1284,42	1394,23	1413,49	1436,81	1571,46	1636,34	3353,37
	PM6	1053,27	1083,53	1160,10	1236,73	1268,59	1333,07	1354,19	1380,44	1741,44	1749,88	2551,54
	B3LYP	1046,50	1101,43	1188,41	1243,31	1296,31	1335,60	1356,63	1396,85	1625,97	1638,85	3646,27
[Zn(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)] <sup>-</sup>	PM6	1023,24	1084,54	1183,69	1236,65	1294,14	1402,22	1414,91	1429,55	1727,55	1739,60	2547,88
	B3LYP	1039,31	1065,37	1163,60	1236,68	1281,43	1400,48	1427,42	1438,03	1606,80	1634,80	3424,48
[Fe(Cit)] <sup>-</sup>	Exp.	915,14	1100,21	1185,44	1283,86	1304,06	1393,21	1416,34	1443,98	1571,17	1637,43	3348,17
	PM6	904,99	1072,64	1166,28	1275,74	1309,76	1325,44	1357,27	1380,88	1702,05	1739,29	2477,39
	B3LYP	911,55	1130,82	1210,58	1281,33	1309,03	1362,13	1422,08	1483,37	1604,80	1647,21	3481,54
[Fe(HCit)(H <sub>2</sub> Cit)] <sup>-</sup>	PM6	912,99	1103,53	1180,30	1281,78	1303,36	1384,42	1396,44	1442,18	1753,07	1785,66	2543,71
	B3LYP	917,85	1084,57	1179,19	1293,02	1303,19	1388,52	1414,43	1421,55	1568,43	1625,22	3343,39

$\delta_{\text{twist}}$ : deformação torsional;  $\delta_{\text{rocking}}$ : deformação no plano;  $\delta_{\text{wagging}}$ : deformação fora do plano;  $\delta_{\text{sciss}}$ : deformação tesoura; v<sub>sym</sub>: estiramento simétrico; v<sub>asym</sub>: estiramento assimétrico.

### Modos vibracionais C-H

Os cálculos em B3LYP previram deformações C-H entre 911,55 a 1.400,48  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto valores na faixa de 904,99 a 1.402,22  $\text{cm}^{-1}$  foram encontrados em PM6. As bandas características de grupamentos químicos úteis para a identificação da estrutura molecular envolvem, frequentemente, vibrações acopladas. De acordo com as atribuições vibracionais experimentais apresentadas na Tabela 4, bandas na região de 915,14 a 1.394,23  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à deformação angular de C-H (Soliman, 2013) nos modos torcional ( $\delta_{\text{twist}}(\text{HCH})$ ), no plano ( $\delta_{\text{rocking}}(\text{HCH})$ ), fora do plano ( $\delta_{\text{wagg}}(\text{HCH})$ ) e tesoura ( $\delta_{\text{sciss}}(\text{HCH})$ ). Todas essas vibrações estão em concordância com as frequências calculadas pelos métodos DFT e semiempírico.

### Estiramentos C-C

Os modos de estiramento C-C foram atribuídos na região de 915,14 a 1.284,42  $\text{cm}^{-1}$ , para as espécies obtidas experimentalmente, enquanto as frequências calculadas estiveram, respectivamente, entre 911,55 a 1.296,31  $\text{cm}^{-1}$ , usando B3LYP/LANL2DZ e 904,99 a 1.294,14  $\text{cm}^{-1}$  segundo os cálculos PM6. A atribuição experimental está correlacionada com as obtidas teoricamente e está de acordo com os resultados encontrados por Gökce e Bahçeli (2013), em que os estiramentos C-C estiveram presentes em 1.026 a 1.031  $\text{cm}^{-1}$ , para complexos metálicos de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , obtidos por métodos experimentais e teóricos com B3LYP/LANL2DZ.

### Estiramentos C-O

As bandas referentes a esse estiramento podem se encontrar sobrepostas, em grande parte, na faixa de 1.150-1.300  $\text{cm}^{-1}$ , tal como foi confirmado por Moreira et al. (2012), que observaram essa vibração em 1.278  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando o método DFT. De acordo com Balachandran et al. (2014), os ácidos carboxílicos

têm como característica apresentar estiramento C-O na região de  $1.240\text{ cm}^{-1}$ . As frequências experimentais para esse grupo se concentraram na região de  $1.027,63$  a  $1.257,66\text{ cm}^{-1}$  e correspondem às obtidas teoricamente, que estão entre  $1.017,11$  a  $1.296,44\text{ cm}^{-1}$ , para B3LYP/LANL2DZ e  $1.023,24$  a  $1.294,14\text{ cm}^{-1}$ , para PM6. Para complexos que se formam ao redor do cátion metálico central, tem sentido físico encontrar acoplamentos vibracionais que descrevem ligações simples, tais como C-C e C-O (Silverstein et al., 2006).

#### Estiramentos $\text{COO}^-$

O íon carboxilato dá origem a duas bandas, uma das quais, entre  $1.650$ - $1.550\text{ cm}^{-1}$ , é intensa e provém do estiramento assimétrico e outra, mais fraca, em torno de  $1.400\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento simétrico. A região do estiramento C=O é muito sensível a vários fatores, como estado físico, ligação de hidrogênio, efeito eletrônico por substituinte, tensão de anel, etc. (Balachandran et al., 2012).

Para os complexos em destaque, bandas de menor intensidade entre  $1.297,67$  a  $1.452,67\text{ cm}^{-1}$ , encontradas experimentalmente, foram atribuídas ao estiramento simétrico ( $\nu_{\text{symCOO}^-}$ ). As bandas mais intensas de C=O, referentes ao estiramento assimétrico ( $\nu_{\text{asymCOO}^-}$ ), estiveram presentes na região de  $1.571,17$  a  $1.636,34\text{ cm}^{-1}$ . As atribuições experimentais, para ambos os estiramentos, se assemelharam muito às frequências teóricas encontradas pelo método DFT ( $1.288,68$  a  $1.647,21\text{ cm}^{-1}$ ). No entanto, para o método semiempírico, os valores foram superestimados, principalmente para os estiramentos assimétricos ( $1.291,64$  a  $1.785,66\text{ cm}^{-1}$ ). Esse fato pode ser explicado, uma vez que C=O é formado por ligações  $p\pi-p\pi$  e o par de elétrons livres do oxigênio também determina a natureza da carbonila. Portanto, qualquer desvio do número de onda calculado pode ser atribuído à superestimação do grande grau de deslocalização de elétrons  $\pi$ , devido à conjugação ou à formação de ligações de hidrogênio (Li

et al., 2014). Matczak (2010), em trabalhos com organoestânicos utilizando os métodos B3LYP, PM6 e B3PW91, previu que, em geral, as abordagens teóricas tendem a superestimar as frequências de vibração.

#### Estiramentos O-H

Os estiramentos  $\nu_{\text{OH}}$  presentes nos complexos obtidos experimentalmente apresentaram bandas muito intensas e largas, características de grupos O-H, na faixa de  $3.350 \text{ cm}^{-1}$ . Assim como outras atribuições, as frequências calculadas por DFT para esse grupo estiveram bem próximas das frequências experimentais. Os estiramentos O-H, para B3LYP/LANL2DZ, estiveram presentes entre  $3.343,39$  a  $3.656,46 \text{ cm}^{-1}$  e, em PM6, na região de  $2.477,39$  a  $2.552,74 \text{ cm}^{-1}$ , que não corresponde aos estiramentos experimentais de O-H. Modos vibracionais de baixa intensidade, provenientes das ligações C-O-H, foram observados na mesma região do estiramento simétrico  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ , entre  $1.354,19$  a  $1.422,08 \text{ cm}^{-1}$ . Uma banda característica do espectro que envolve a formação de complexos a partir de ácidos carboxílicos provém da deformação angular do grupo O-H ( $\delta_{\text{OH}}$ ) em ligação de hidrogênio. A banda de intensidade baixa apareceu entre  $1.275,74$  e  $1.402,22 \text{ cm}^{-1}$  (Silverstein et al., 2006).

Na maior parte dos ambientes químicos, o grupo hidroxila não existe isoladamente. Geralmente, a vibração pode estar acoplada, resultando em extensas ligações de hidrogênio. Estes grupos podem estar associados dentro da mesma molécula (ligação de hidrogênio intramolecular) ou entre moléculas vizinhas (ligação de hidrogênio intermolecular). O impacto da ligação de hidrogênio é a produção de um alargamento significativo na banda de absorção. Nos compostos, como os ácidos carboxílicos, que exibem ligações de hidrogênio extremamente fortes, uma característica é a presença dessa ligação em frequências mais baixas (Balachandran et al., 2014; Coates, 2006).



#### 4. Conclusões

Os complexos metálicos formados com um ligante fisiologicamente relevante, como o citrato, revelou uma diversidade estrutural nas espécies investigadas. A formação desses complexos em sistemas biológicos implica em um conhecimento profundo de seus comportamentos químicos em solução aquosa e suas espécies formadas.

Os resultados de ESI-MS e  $\Delta H^0_{(aq)}$  sugerem que os complexos  $[\text{Cu}(\text{Cit})]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Fe}(\text{Cit})]^-$  podem ser formados, preferencialmente, em relação às espécies  $[\text{Cu}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$  e  $[\text{Fe}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ . A formação de espécies mononucleares em modo negativo foi favorecida na relação 2:1 citrato:metal e em pH 7.

A geometria adotada pelos complexos da relação 2:1 foi a octaédrica. No entanto, deve-se considerar o efeito Jahn-Teller para a espécie  $[\text{Cu}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$  e um octaedro distorcido para o complexo  $[\text{Zn}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ .

Os cálculos realizados para a geometria e a estabilidade termodinâmica dos complexos mostram que os resultados obtidos pelo método DFT não são melhores que os dados do método semiempírico. No entanto, as frequências vibracionais em B3LYP/LANL2DZ descrevem melhor os resultados experimentais.

#### Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos; ao Laboratório de Modelagem Molecular da Universidade Federal de Lavras (UFLA); ao Instituto Superior de Agronomia (ISA-UL); ao Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa (NÓ IST-RNEM) e à FCT-Fundação para a Ciência e Tecnologia (Projeto REM

2013); à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao CNPq, pelas bolsas de pesquisa concedidas (M.P.F. e T.C.R.).

### **Referências Bibliográficas**

Balachandran, V., Lalitha, S., Rajeswari, S., Rastogi, V.K., 2014. Theoretical investigations on the molecular structure, vibrational spectra, thermodynamics, HOMO–LUMO, NBO analyses and paramagnetic susceptibility properties of p-(p-hydroxyphenoxy)benzoic acid. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 121, 575–585. doi:10.1016/j.saa.2013.11.014

Balachandran, V., Rajeswari, S., Lalitha, S., 2012. DFT computations, vibrational spectra, monomer, dimer, NBO and NMR analyses of antifungal agent: 3,5-Dibromosalicylic acid. *J. Mol. Struct.* 1007, 63–73. doi:10.1016/j.molstruc.2011.10.014

Balk, J., Lobréaux, S., 2005. Biogenesis of iron–sulfur proteins in plants. *Trends Plant Sci.* 10, 324–331. doi:10.1016/j.tplants.2005.05.002

Bock, C.W., Markham, G.D., Katz, A.K., Glusker, J.P., 2006. The Arrangement of First- and Second-shell Water Molecules Around Metal Ions: Effects of Charge and Size. *Theor. Chem. Accounts* 115, 100–112. doi:10.1007/s00214-005-0056-2

Burford, N., Eelman, M.D., Groom, K., 2005. Identification of complexes containing glutathione with As(III), Sb(III), Cd(II), Hg(II), Tl(I), Pb(II) or Bi(III) by electrospray ionization mass spectrometry. *J. Inorg. Biochem.* 99, 1992–1997. doi:10.1016/j.jinorgbio.2005.06.019

Caetano, M.S., Ramalho, T.C., Botrel, D.F., da Cunha, E.F.F., de Mello, W.C., 2012. Understanding the inactivation process of organophosphorus herbicides: A

DFT study of glyphosate metallic complexes with  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , and  $Al^{3+}$ . *Int. J. Quantum Chem.* 112, 2752–2762. doi:10.1002/qua.23222

Caetano, M.S., Ramalho, T.C., Vieira, T.G., Gonçalves, A. da S., Mancini, D.T., da Cunha, E.F.F., 2013. Bonding, Structure, and Stability of  $[(Na)_n(Phe)_m]^{n+}$  Clusters: Some Surprising Results from an Experimental and Theoretical Investigation in Gas Phase. *J. Chem.* 2013. doi:10.1155/2013/362894

Chen, W.-X., Wu, S.-T., Long, L.-S., Huang, R.-B., Zheng, L.-S., 2007. Construction of a Three-fold Parallel Interpenetration Network and Bilayer Structure Based on Copper(II) and Trimesic Acid. *Cryst. Growth Des.* 7, 1171–1175. doi:10.1021/cg070119k

Coates, J., 2006. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, in: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd.

Colton, R., D'Agostino, A., Traeger, J.C., 1995. Electrospray mass spectrometry applied to inorganic and organometallic chemistry. *Mass Spectrom. Rev.* 14, 79–106. doi:10.1002/mas.1280140203

Cooke, J.E.K., 2007. From the inside out: fungal endophyte–grass associations and grassland communities. *New Phytol.* 173, 667–669. doi:10.1111/j.1469-8137.2007.02004.x

Dakanali, M., Kefalas, E.T., Raptopoulou, C.P., Terzis, A., Mavromoustakos, T., Salifoglou, A., 2003. Synthesis and Spectroscopic and Structural Studies of a New Cadmium(II)–Citrate Aqueous Complex. Potential Relevance to

Cadmium(II)–Citrate Speciation and Links to Cadmium Toxicity. *Inorg. Chem.* 42, 2531–2537. doi:10.1021/ic0205029

De Faria, R.F., 2009. *Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades.*, 2nd ed. Atomo, Campinas.

De Noronha, A.L.O., Guimarães, L., Duarte, H.A., 2007. Structural and Thermodynamic Analysis of the First Mononuclear Aqueous Aluminum Citrate Complex Using DFT Calculations†. *J. Chem. Theory Comput.* 3, 930–937. doi:10.1021/ct700016f

Deng, Y.-F., Zhou, Z.-H., 2009. Synthesis and crystal structure of a zinc citrate complex  $[Zn(H_2cit)(H_2O)]_n$ . *J. Coord. Chem.* 62, 1484–1491. doi:10.1080/00958970802596391

Dudev, M., Wang, J., Dudev, T., Lim, C., 2006. Factors Governing the Metal Coordination Number in Metal Complexes from Cambridge Structural Database Analyses. *J. Phys. Chem. B* 110, 1889–1895. doi:10.1021/jp054975n

Frank, P., Benfatto, M., Szilagyi, R.K., D'Angelo, P., Longa, S.D., Hodgson, K.O., 2005. The Solution Structure of  $[Cu(aq)]^{2+}$  and Its Implications for Rack-Induced Bonding in Blue Copper Protein Active Sites. *Inorg. Chem.* 44, 1922–1933. doi:10.1021/ic0400639

Freitas, M.P., Ramalho, T.C., 2013. *Princípios de estrutura eletrônica e orbitais em química orgânica.* UFLA, Lavras.

Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., 2010. *Gaussian 09, Revision B.01.* Gaussian, Inc., Wallingford CT.

Fujii, T., Albarède, F., 2012. Ab Initio Calculation of the Zn Isotope Effect in Phosphates, Citrates, and Malates and Applications to Plants and Soil. *PLoS ONE* 7, e30726. doi:10.1371/journal.pone.0030726

Fujii, T., Moynier, F., Blichert-Toft, J., Albarède, F., 2014. Density functional theory estimation of isotope fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among species relevant to geochemical and biological environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. doi:10.1016/j.gca.2014.05.051

Gautier-Luneau, I., Merle, C., Phanon, D., Lebrun, C., Biaso, F., Serratrice, G., Pierre, J.-L., 2005. New Trends in the Chemistry of Iron(III) Citrate Complexes: Correlations between X-ray Structures and Solution Species Probed by Electrospray Mass Spectrometry and Kinetics of Iron Uptake from Citrate by Iron Chelators. *Chem. – Eur. J.* 11, 2207–2219. doi:10.1002/chem.200401087

Gökce, H., Bahçeli, S., 2012. A study of molecular structure and vibrational spectra of copper(II) halide complex of 2-(2'-thienyl)pyridine. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 96, 139–147. doi:10.1016/j.saa.2012.05.005

Gökce, H., Bahçeli, S., 2013. FT-IR, Micro-Raman and UV–vis spectroscopic and quantum chemical investigations of free 2,2'-dithiodipyridine and its metal (Co, Cu and Zn) halide complexes. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 114, 61–73. doi:10.1016/j.saa.2013.04.112

Hay, P.J., Wadt, W.R., 1985. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* 82, 270–283. doi:10.1063/1.448799

Keates, A.C., Wang, Q., Weller, M.T., 2014. Synthesis and structural characterisation of iron(II) and copper(II) diphosphates containing flattened

metal oxotetrahedra. *J. Solid State Chem.* 210, 10–14. doi:10.1016/j.jssc.2013.10.024

Keith-Roach, M.J., 2010. A review of recent trends in electrospray ionisation–mass spectrometry for the analysis of metal–organic ligand complexes. *Anal. Chim. Acta* 678, 140–148. doi:10.1016/j.aca.2010.08.023

Kim, Y., Koo, H.G., Shin, D.H., Park, L.O., Lee, J.H., Jang, H.G., Kim, C., 2010. Zinc citrate with alkali metal and ammonium cations: Crystal structure of  $K_4[Zn(Citrate)_2]$ . *J. Struct. Chem.* 51, 382–385. doi:10.1007/s10947-010-0056-5

Kurtaran, R., Odabaşoğlu, S., Azizoglu, A., Kara, H., Atakol, O., 2007. Experimental and computational study on [2,6-bis(3,5-dimethyl-N-pyrazolyl)pyridine]-(dithiocyanato)mercury(II). *Polyhedron* 26, 5069–5074. doi:10.1016/j.poly.2007.07.021

Li, X.-H., Li, T.-W., Ju, W.-W., Yong, Y.-L., Zhang, X.-Z., 2014. Molecular structure, vibrational spectra, NBO analysis and molecular packing prediction of 3-nitroacetanilide by ab initio HF and density functional theory. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 118, 503–509. doi:10.1016/j.saa.2013.09.005

Lim, N.C., Freake, H.C., Brückner, C., 2005. Illuminating Zinc in Biological Systems. *Chem. – Eur. J.* 11, 38–49. doi:10.1002/chem.200400599

Marschner, P., 2012. *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic Press.

Matczak, P., 2010. Quantum-chemical calculations of spectroscopic, electric and thermochemical properties of some n-butyltin compounds. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 950, 83–92. doi:10.1016/j.theochem.2010.03.030

Matzapetakis, M., Karligiano, N., Bino, A., Dakanali, M., Raptopoulou, C.P., Tangoulis, V., Terzis, A., Giapintzakis, J., Salifoglou, A., 2000. Manganese Citrate Chemistry: Syntheses, Spectroscopic Studies, and Structural Characterizations of Novel Mononuclear, Water-Soluble Manganese Citrate Complexes. *Inorg. Chem.* 39, 4044–4051. doi:10.1021/ic9912631

Matzapetakis, M., Raptopoulou, C.P., Tsohos, A., Papaefthymiou, V., Moon, N., Salifoglou, A., 1998. Synthesis, Spectroscopic and Structural Characterization of the First Mononuclear, Water Soluble Iron–Citrate Complex,  $(\text{NH}_4)_5\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *J. Am. Chem. Soc.* 120, 13266–13267. doi:10.1021/ja9807035

Menelaou, M., Lalioti, N., Psycharis, V., Raptopoulou, C.P., Terzis, A., Mateescu, C., Salifoglou, A., 2012. Coordination polymeric materials in binary and ternary Cu(II)–tetracarboxylato–bipy systems: Structure–reactivity correlation in Cu(II)–(O,N) 1D–3D lattice assemblies. *Polyhedron* 40, 134–144. doi:10.1016/j.poly.2012.04.012

Menzies, N.W., Donn, M.J., Kopittke, P.M., 2007. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environ. Pollut.* 145, 121–130. doi:10.1016/j.envpol.2006.03.021

Moreira, M.A., Cormanich, R.A., de Rezende, F.M.P., Silla, J.M., Tormena, C.F., Rittner, R., Ramalho, T.C., Freitas, M.P., 2012. Theoretical and infrared studies on the conformations of monofluorophenols. *J. Mol. Struct., VIBRATIONAL INTENSITIES - THEIR SIGNIFICANCE IN MOLECULAR SPECTROSCOPY AND MOLECULAR STRUCTURE* A Collection of Papers dedicated to Professor Boris Galabov on the occasion of his 70th Birthday 1009, 11–15. doi:10.1016/j.molstruc.2011.05.012

Moynier, F., Fujii, T., Wang, K., Foriel, J., 2013. Ab initio calculations of the Fe(II) and Fe(III) isotopic effects in citrates, nicotianamine, and phytosiderophore, and new Fe isotopic measurements in higher plants. *Comptes Rendus Geosci.* 345, 230–240. doi:10.1016/j.crte.2013.05.003

Palmer, C.M., Guerinot, M.L., 2009. Facing the challenges of Cu, Fe and Zn homeostasis in plants. *Nat. Chem. Biol.* 5, 333–340. doi:10.1038/nchembio.166

Ramalho, T.C., da Cunha, E.F.F., Bicca de Alencastro, R., 2004. A density functional study on the complexation of ethambutol with divalent cations. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 676, 149–153. doi:10.1016/j.theochem.2004.02.006

Ramalho, T.C., Figueroa-Villar, J.D., 2002a. Thermodynamic evaluation of complexes of zinc and cadmium that mimitize metallic centers in transcription factors. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 580, 217–223. doi:10.1016/S0166-1280(01)00618-2

Ramalho, T.C., Figueroa-Villar, J.D., 2002b. Thermodynamic evaluation of complexes of zinc and cadmium that mimitize metallic centers in transcription factors. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 580, 217–223. doi:10.1016/S0166-1280(01)00618-2

Rode, S., Henninot, C., Vallières, C., Matlosz, M., 2004. Complexation Chemistry in Copper Plating from Citrate Baths. *J. Electrochem. Soc.* 151, C405–C411. doi:10.1149/1.1715092

Shriver, D.F., Atkins, P.W., 2008. *Química Inorgânica*, 4th ed. Bookman, Porto Alegre.



Shweky, I., Bino, A., Goldberg, D.P., Lippard, S.J., 1994. Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Two Dinuclear Iron(III) Citrate Complexes. *Inorg. Chem.* 33, 5161–5162. doi:10.1021/ic00101a001

Silla, J.M., Freitas, M.P., 2012. Theoretical investigation of the substituent effects in the conformational isomerism of bromoalkoxycyclohexanes. *Comput. Theor. Chem.* 999, 89–92. doi:10.1016/j.comptc.2012.08.019

Silva, A.M., Bettencourt, A., Pereira, C., Santos, E., Carvalho, C., Mendonça, D., Costa, P.P., Monteiro, L., Martins, B., 2009. Protective role of the HLA-A\*02 allele in Portuguese patients with. *Mult. Scler.* 15, 771–774. doi:10.1177/1352458509104588

Silva, A.M.N., Kong, X., Parkin, M.C., Cammack, R., Hider, R.C., 2009. Iron(III) citrate speciation in aqueous solution. *Dalton Trans.* 8616. doi:10.1039/b910970f

Silva, V.L., Carvalho, R., Freitas, M.P., Tormena, C.F., Melo, W.C., 2007a. Structural determination of Zn and Cd–DTPA complexes: MS, infrared, <sup>13</sup>C NMR and theoretical investigation. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 68, 1197–1200. doi:10.1016/j.saa.2007.01.020

Silva, V.L., Carvalho, R., Freitas, M.P., Tormena, C.F., Melo, W.C., 2007b. Spectrometric and theoretical investigation of the structures of Cu and Pb/DTPA complexes. *Struct. Chem.* 18, 605–609. doi:10.1007/s11224-007-9192-8

Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., 2006. Spectrometric identification of organic compounds. *Livros Técnicos e Científicos*, Rio de Janeiro.

Soliman, S.M., 2013. Molecular structure, spectroscopic properties, NLO and NBO analysis of 3,4-Lutidine and [Ag(3,4-Lutidine)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>] complex. *J. Mol. Struct.* 1048, 308–320. doi:10.1016/j.molstruc.2013.05.064

Stewart, J.J.P., 2007. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *J. Mol. Model.* 13, 1173–1213. doi:10.1007/s00894-007-0233-4

Strouse, J., Layten, S.W., Strouse, C.E., 1977. Structural studies of transition metal complexes of triionized and tetraionized citrate. Models for the coordination of the citrate ion to transition metal ions in solution and at the active site of aconitase. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 562–572.

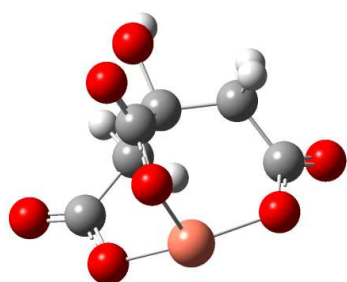
Swanson, R., Ilsley, W.H., Stanislawski, A.G., 1983. Crystal structure of zinc citrate. *J. Inorg. Biochem.* 18, 187–194. doi:10.1016/0162-0134(83)85001-6

Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R., 2005. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chem. Rev.* 105, 2999–3093. doi:10.1021/cr9904009

Van Vleck, J.H., 1932. Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group. *Phys. Rev.* 41, 208–215. doi:10.1103/PhysRev.41.208

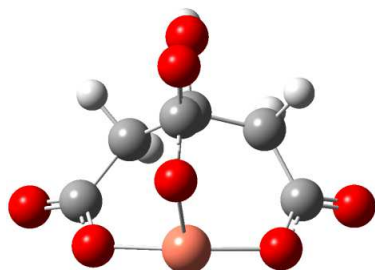
## ANEXO 2

Figura 1 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo [Cu(Cit)], após otimização pelo método PM6: (A) Isômero 1 e (B) Isômero 2



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	29	0	0.354204	-1.347400	0.498627
2	8	0	2.126560	-0.754260	0.405815
3	8	0	-1.311391	-1.726983	-0.201563
4	6	0	-0.723638	1.004138	1.208143
5	8	0	-1.295550	1.840000	1.875048
6	6	0	-0.225527	1.284324	-0.255887
7	8	0	-0.761832	2.605516	-0.479139
8	1	0	-0.565198	2.911521	-1.384079
9	6	0	1.307978	1.445701	-0.257634
10	1	0	1.582437	2.175813	-1.048495
11	1	0	1.611930	1.942153	0.691161
12	6	0	-0.785543	0.364329	-1.353265
13	1	0	0.019847	-0.051777	-1.990997
14	1	0	-1.368337	1.009414	-2.056000
15	6	0	2.222940	0.228598	-0.442669
16	6	0	-1.759538	-0.773213	-0.974959
17	8	0	3.058742	0.246826	-1.339458
18	8	0	-2.871186	-0.808393	-1.477105
19	8	0	-0.416921	-0.182179	1.689634

Figura 1 (A)

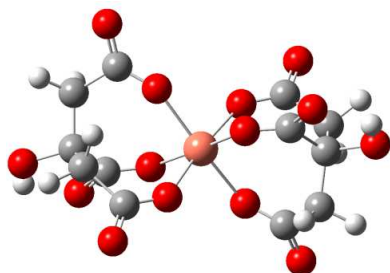


Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	29	0	-0.063969	-1.302116	0.600680
2	8	0	1.751740	-1.364577	0.230826
3	8	0	-1.855013	-1.217049	0.200193
4	6	0	2.179355	-0.485820	-0.620848
5	6	0	-0.106690	1.278988	1.205185
6	6	0	-2.074016	-0.414716	-0.799916
7	8	0	-3.055836	-0.547239	-1.523273
8	8	0	3.180385	-0.682759	-1.303952
9	8	0	-0.114634	2.311619	1.843725
10	6	0	-1.103092	0.722527	-1.174178
11	1	0	-0.750881	0.484992	-2.199486
12	1	0	-1.802141	1.592856	-1.306137
13	6	0	0.073017	1.275297	-0.352847
14	6	0	1.494316	0.877369	-0.784329
15	1	0	1.612815	1.140972	-1.858460
16	1	0	2.179714	1.594702	-0.261286
17	8	0	0.053118	2.714319	-0.602937
18	1	0	0.028132	2.900845	-1.559556
19	8	0	-0.233494	0.101326	1.771269

Figura 1 (B)

Figura 2 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Cu}(\text{Cit})_2]^+$ , após otimização pelo método PM6: (A) Isômero 1 e (B) Isômero 2



Standard orientation:

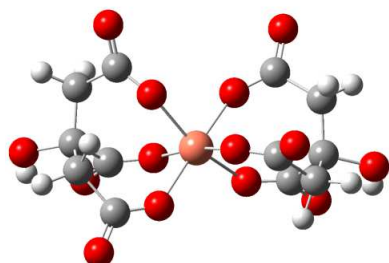
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	1.068110	1.224423	-1.174942
2	8	0	1.212990	-1.464591	-0.906095
3	8	0	1.210959	0.504558	1.383065
4	8	0	-1.220706	1.618316	0.488044
5	8	0	-1.390237	-0.508708	-1.385512
6	8	0	-0.890731	-1.322954	1.060600
7	6	0	-2.624414	-0.658813	-1.308726
8	6	0	-2.313097	2.205134	0.405498
9	8	0	-3.345144	-1.228670	-2.182651
10	8	0	-2.598731	3.354894	0.830994
11	6	0	-3.505171	1.478179	-0.280144
12	1	0	-3.494409	1.764507	-1.343240
13	1	0	-4.442612	1.868498	0.143282
14	6	0	-3.483450	-0.045188	-0.139702
15	8	0	-4.868883	-0.461981	-0.409543
16	1	0	-4.849961	-1.017025	-1.254643
17	6	0	-2.051305	-1.545994	1.497291
18	6	0	-3.193004	-0.535199	1.275409
19	1	0	-4.121037	-0.985749	1.675167
20	1	0	-2.946494	0.327056	1.928139
21	8	0	-2.347911	-2.534984	2.212486
22	6	0	2.311750	-2.030703	-0.769065
23	6	0	2.257616	1.495014	-1.462597
24	6	0	2.451057	0.600287	1.476040
25	8	0	2.757738	-2.997753	-1.440789
26	8	0	3.065361	1.113689	2.459344
27	8	0	2.591216	2.419980	-2.249974
28	6	0	3.263312	-1.533639	0.353950

## Figura 2 (A), conclusão

29	1	0	2.862159	-1.914423	1.307755
30	1	0	4.251552	-1.997397	0.209409
31	6	0	3.467948	0.684477	-0.944231
32	1	0	3.676638	-0.061496	-1.736461
33	1	0	4.333426	1.375265	-0.940829
34	6	0	3.427327	-0.016021	0.408792
35	8	0	4.780545	0.186667	0.963399
36	1	0	4.672707	0.712335	1.819766
37	29	0	-0.006551	0.004143	-0.071409

---

## Figura 2 (A)



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	1.018578	1.368771	-0.719677
2	8	0	1.310330	-1.061816	-1.184564
3	8	0	1.057591	-0.141696	1.700865
4	8	0	-1.227330	1.370493	0.964534
5	8	0	-1.234206	-0.385709	-1.451124
6	8	0	-1.069816	-1.663033	0.748210
7	6	0	-2.478670	-0.490305	-1.494626
8	6	0	-2.177394	2.121499	0.671014
9	8	0	-3.139003	-0.979495	-2.457041
10	8	0	-2.391398	3.287675	1.086264
11	6	0	-3.289213	1.580193	-0.273602
12	1	0	-3.083164	1.990556	-1.275798
13	1	0	-4.251585	2.004647	0.049067
14	6	0	-3.402305	0.058010	-0.343352
15	8	0	-4.782150	-0.181337	-0.793682
16	1	0	-4.725179	-0.747367	-1.626432
17	6	0	-2.272953	-1.833039	1.085389
18	6	0	-3.271903	-0.663034	0.996666
19	1	0	-4.268881	-1.032916	1.291440
20	1	0	-2.941055	0.054712	1.777684
21	8	0	-2.726651	-2.899907	1.568632
22	6	0	2.535498	-1.040669	-1.338666
23	6	0	2.146315	1.910670	-0.718482
24	6	0	2.251625	-0.329972	2.047533
25	8	0	3.211708	-1.612389	-2.251450
26	8	0	2.712175	-0.039357	3.179106
27	8	0	2.377554	3.084950	-1.104352
28	6	0	3.453070	-0.351313	-0.255400
29	6	0	3.419302	1.170182	-0.234547
30	1	0	4.253176	1.539377	-0.860025
31	1	0	3.620298	1.540075	0.788832
32	8	0	4.834624	-0.695198	-0.637296

## Figura 2 (B), conclusão

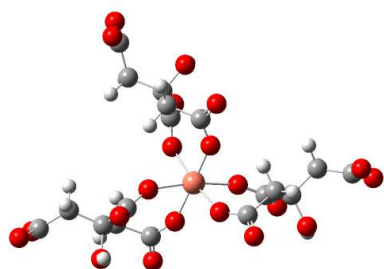
33	1	0	4.768601	-1.194872	-1.518292
34	6	0	3.243818	-1.033917	1.098627
35	1	0	2.881435	-2.066623	0.949418
36	1	0	4.220405	-1.103077	1.607460
37	29	0	-0.035628	-0.109999	0.075377

---

## Figura 2 (B)



Figura 3 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Cu}(\text{Cit})_3]^{7-}$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4



Standard orientation:

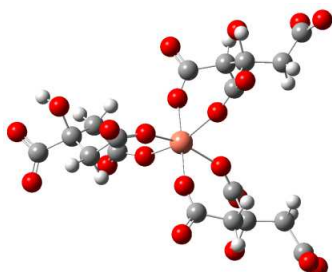
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-6.408711	-2.495843	-1.319747
2	6	0	-6.124827	-2.401545	-0.097042
3	6	0	-1.466569	-2.640207	-1.444932
4	6	0	-2.482634	-1.528360	1.281384
5	8	0	-6.943510	-2.797052	0.792926
6	8	0	-2.775323	-1.881132	2.459648
7	8	0	-1.371494	-3.639349	-2.208175
8	6	0	-4.884407	-1.626076	0.374814
9	1	0	-4.889860	-0.647262	-0.133865
10	1	0	-5.019407	-1.439620	1.460371
11	6	0	-2.914993	-2.141527	-1.200837
12	1	0	-2.923105	-1.076415	-1.509415
13	1	0	-3.588793	-2.702540	-1.872389
14	6	0	-3.454952	-2.227111	0.215853
15	8	0	-3.525860	-3.618621	0.622535
16	1	0	-3.411573	-3.628740	1.608658
17	8	0	-1.598019	-0.741684	0.915967
18	8	0	-0.474425	-2.018530	-0.992141
19	8	0	7.248566	0.222415	1.185031
20	6	0	6.886153	0.039963	-0.007507
21	6	0	2.549853	-1.749424	1.526635
22	6	0	3.272533	-0.877092	-1.340421
23	8	0	7.752618	-0.125700	-0.925443
24	8	0	3.768605	-1.322262	-2.417279
25	8	0	2.821952	-2.630603	2.385229
26	6	0	5.420943	0.225131	-0.434424
27	1	0	5.054951	1.159695	0.025855
28	1	0	5.432316	0.374887	-1.533463
29	6	0	3.672607	-0.743565	1.196761
30	1	0	3.183729	0.264080	1.240173
31	1	0	4.431844	-0.797494	1.993698
32	6	0	4.352725	-0.877404	-0.157159
33	8	0	5.019197	-2.163503	-0.254015

34	1	0	5.044500	-2.386684	-1.221359
35	8	0	1.387775	-1.635629	1.034535

Figura 3 (A), conclusão

36	8	0	2.122353	-0.473447	-1.136092
37	8	0	-3.170272	5.520191	1.189000
38	6	0	-2.885822	5.281601	-0.013107
39	6	0	0.540979	2.170840	1.499961
40	6	0	-0.708258	2.264137	-1.368504
41	8	0	-3.076145	6.154681	-0.916582
42	8	0	-0.571225	2.820899	-2.491320
43	8	0	1.195959	2.794087	2.370966
44	6	0	-2.497632	3.862347	-0.465192
45	1	0	-3.206429	3.157753	0.003019
46	1	0	-2.665855	3.825450	-1.561147
47	6	0	-0.860219	2.726683	1.167264
48	1	0	-1.564427	1.869633	1.283205
49	1	0	-1.116433	3.490295	1.922993
50	6	0	-1.059634	3.317718	-0.219274
51	8	0	-0.131914	4.413921	-0.412612
52	1	0	-0.006388	4.509421	-1.390552
53	8	0	-0.631856	1.048193	-1.121501
54	8	0	0.962216	1.094459	0.978681
55	29	0	0.286413	-0.435622	-0.045459

-----  
 Figura 3 (A)



Standard orientation:

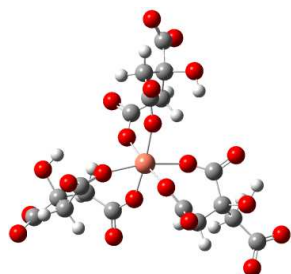
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	4.882967	-4.832579	1.121915
2	6	0	4.668608	-4.460670	-0.063542
3	6	0	0.272963	-2.884783	1.378437
4	6	0	1.757892	-1.996712	-1.218850
5	8	0	5.250649	-5.031865	-1.037391
6	8	0	1.952469	-2.260346	-2.437594
7	8	0	-0.320112	-3.769682	2.053077
8	6	0	3.867737	-3.182030	-0.357469
9	1	0	4.225750	-2.395795	0.328467
10	1	0	4.132732	-2.871059	-1.388907
11	6	0	1.776202	-3.186223	1.128519
12	1	0	2.332553	-2.433317	1.717671
13	1	0	1.988804	-4.179509	1.568013
14	6	0	2.308102	-3.183636	-0.292662
15	8	0	1.848983	-4.399113	-0.942097
16	1	0	1.822400	-4.210196	-1.917159
17	8	0	1.244201	-0.978288	-0.734174
18	8	0	-0.245778	-1.791600	1.058435
19	8	0	-1.872111	-0.609704	-1.207650
20	8	0	-1.853155	0.312392	1.399755
21	8	0	4.398129	4.901555	-1.636266
22	6	0	4.468317	4.519377	-0.438966
23	6	0	-0.145101	2.916730	-0.967940
24	6	0	1.751080	2.206985	1.339251
25	8	0	5.307339	5.046117	0.360906
26	8	0	2.189648	2.528657	2.484940
27	8	0	-0.885511	3.868114	-1.330647
28	6	0	3.705779	3.282854	0.061507
29	1	0	3.940396	2.444522	-0.616503
30	1	0	4.130587	3.030441	1.056451
31	6	0	1.380421	3.209347	-1.044717
32	1	0	1.816065	2.392723	-1.652000
33	1	0	1.512334	4.156085	-1.599516
34	6	0	2.160033	3.312279	0.253776
35	8	0	1.836929	4.582230	0.889825
36	1	0	2.009702	4.457620	1.859193
37	8	0	1.071186	1.223065	1.036809
38	8	0	-0.568638	1.760461	-0.723976
39	6	0	-3.004681	0.121524	1.868016
40	6	0	-2.987768	-0.432538	-1.740698

Figura 3 (B), conclusão

41	6	0	-6.217613	-0.516761	-0.463308
42	8	0	-3.323394	0.451265	3.042661
43	8	0	-7.097348	0.312550	-0.878245
44	8	0	-3.392714	-0.993095	-2.794880
45	6	0	-4.112692	-0.629540	1.078593
46	1	0	-3.624598	-1.504257	0.592374
47	1	0	-4.830517	-1.018657	1.817449
48	6	0	-3.953431	0.620260	-1.127446
49	1	0	-3.283947	1.420342	-0.716168
50	1	0	-4.542750	1.059812	-1.941219
51	6	0	-4.858421	0.156946	0.009023
52	8	0	-5.390535	1.373180	0.654099
53	1	0	-6.061927	1.753092	0.045343
54	8	0	-6.463148	-1.733783	-0.337282
55	29	0	-0.384572	-0.035123	0.141365

---

Figura 3 (B)



Standard orientation:

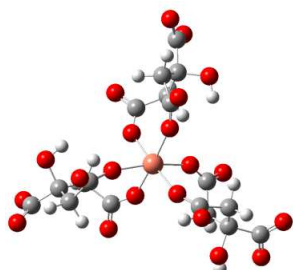
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-5.962764	-3.257091	-0.513113
2	8	0	4.827033	-4.679143	-1.040845
3	6	0	3.010472	-0.303864	-0.165800
4	6	0	5.039923	-3.480834	-1.361191
5	8	0	4.026521	0.449497	-0.211875
6	8	0	6.142189	-3.144642	-1.903378
7	6	0	3.924607	-2.422137	-1.315139
8	1	0	3.043227	-2.846704	-1.828139
9	1	0	4.282721	-1.565654	-1.920530
10	6	0	3.431461	-1.832795	0.041346
11	8	0	4.573842	-1.788261	0.935287
12	1	0	5.027782	-0.915879	0.763316
13	6	0	1.671257	-2.029718	1.956262
14	6	0	2.305252	-2.629002	0.682652
15	1	0	2.661135	-3.646260	0.910968
16	1	0	1.464160	-2.707315	-0.053908
17	8	0	1.947630	-2.595893	3.047988
18	6	0	-3.090091	-1.051035	1.815401
19	6	0	-1.623178	-2.155685	-0.992864
20	6	0	-5.248948	-2.492322	-1.224404
21	8	0	-3.632149	-0.930488	2.953465
22	8	0	-5.430009	-2.400129	-2.466382
23	8	0	-1.570871	-3.348470	-1.386785
24	6	0	-3.816369	-2.081066	0.896268
25	1	0	-3.173623	-2.977356	0.838845
26	1	0	-4.752262	-2.384998	1.393965
27	6	0	-2.878964	-1.344011	-1.354206
28	1	0	-2.594171	-0.261013	-1.240823
29	1	0	-3.106517	-1.505421	-2.420491
30	6	0	-4.139211	-1.600443	-0.518149
31	8	0	-4.854976	-0.321988	-0.415889
32	1	0	-4.201750	0.354396	-0.107070
33	8	0	-0.639029	-1.609105	-0.404444
34	8	0	-2.077594	-0.453013	1.409939
35	8	0	0.859204	-1.063831	1.882680
36	8	0	1.820619	0.031140	-0.264363
37	8	0	0.196668	1.843151	1.474980
38	8	0	-1.018049	1.198010	-0.736716
39	6	0	0.061886	3.021001	1.860358
40	6	0	-0.840837	2.310315	-1.322487

## Figura 3 (C), conclusão

41	6	0	0.592040	5.628281	-1.122214
42	8	0	0.141668	3.425283	3.053748
43	8	0	1.081128	5.756629	-2.273930
44	8	0	-1.740985	2.841356	-2.018401
45	6	0	-0.245321	4.151758	0.836907
46	1	0	-1.287687	4.015023	0.497327
47	1	0	-0.204906	5.116952	1.370579
48	6	0	0.535573	2.997532	-1.291755
49	1	0	1.271227	2.220285	-0.948520
50	1	0	0.812945	3.274191	-2.322208
51	6	0	0.676533	4.224256	-0.381423
52	8	0	2.063306	4.258959	0.089532
53	1	0	2.291299	3.354916	0.425975
54	8	0	0.067096	6.606110	-0.516239
55	29	0	-0.148066	0.016166	0.580734

---

## Figura 3 (C)



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	5.949590	-2.516289	-0.340608
2	6	0	2.128387	-1.917992	1.909181
3	6	0	2.427544	-0.770662	-1.508543
4	6	0	4.920231	-3.121060	-0.721043
5	8	0	2.241974	-2.433726	3.056939
6	8	0	4.980392	-4.145584	-1.474875
7	8	0	3.148695	-0.359099	-2.456687
8	6	0	3.456409	-1.929550	1.086596
9	1	0	3.656130	-0.878081	0.795857
10	1	0	4.263970	-2.249426	1.762003
11	6	0	2.477910	-2.294898	-1.224738
12	1	0	1.445908	-2.549967	-0.853432
13	1	0	2.634003	-2.815764	-2.177786
14	6	0	3.469381	-2.781782	-0.171938
15	8	0	3.055531	-4.141308	0.232350
16	1	0	3.121772	-4.709810	-0.560447
17	8	0	1.644113	-0.049426	-0.845999
18	8	0	1.096300	-1.375449	1.466058
19	8	0	0.675639	1.599261	1.428119
20	8	0	-1.047740	1.330751	-0.565835
21	8	0	-1.885194	-0.389047	1.448888
22	8	0	-0.810789	-1.503977	-0.647215
23	6	0	-2.909988	-0.911945	1.921064
24	6	0	-1.893464	-1.912541	-1.165391
25	6	0	-5.509233	-2.062347	-0.890700
26	8	0	-3.346967	-0.775945	3.101866
27	8	0	-5.875053	-1.840347	-2.074735
28	8	0	-1.980097	-3.043085	-1.711213
29	6	0	-3.789530	-1.855833	1.043209
30	1	0	-3.192748	-2.762962	0.841130
31	1	0	-4.662148	-2.166434	1.640937
32	6	0	-3.125062	-0.992331	-1.254468
33	1	0	-2.744754	0.050194	-1.062712
34	1	0	-3.504350	-1.013919	-2.288404
35	6	0	-4.276526	-1.266819	-0.280593
36	8	0	-4.918462	0.025786	-0.000627
37	1	0	-4.205753	0.653775	0.273517
38	8	0	-6.135702	-2.879604	-0.155585
39	6	0	0.693831	2.740079	1.934900
40	6	0	-0.875518	2.478058	-1.083485

Figura 3 (D), conclusão

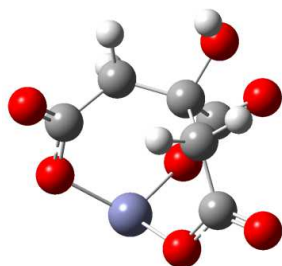
41	6	0	0.887971	5.634748	-0.800454
42	8	0	1.042507	3.014344	3.116277
43	8	0	1.185021	5.878822	-1.998028
44	8	0	-1.837272	3.141754	-1.545099
45	6	0	0.274251	3.983979	1.102095
46	1	0	-0.819727	3.931052	0.955925
47	1	0	0.472866	4.884539	1.709190
48	6	0	0.537117	3.060925	-1.254488
49	1	0	1.248612	2.192633	-1.171288
50	1	0	0.635535	3.449785	-2.281653
51	6	0	0.962119	4.143240	-0.255419
52	8	0	2.409071	4.006649	-0.056881
53	1	0	2.588541	3.059920	0.166837
54	8	0	0.567590	6.560345	-0.000493
55	29	0	-0.046414	-0.043233	0.418023

---

Figura 3 (D)



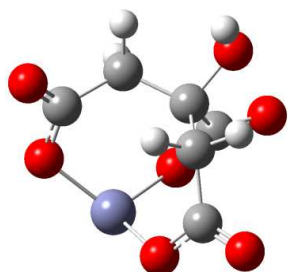
Figura 4 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Zn}(\text{Cit})]$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1 e (B) isômero 2



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-2.255857	-0.295279	-0.185293
2	8	0	0.400599	-1.980813	0.591187
3	6	0	1.226383	0.737608	-1.159852
4	8	0	2.258089	1.187506	-1.604890
5	6	0	0.611148	1.223181	0.214568
6	8	0	1.383940	2.423171	0.437793
7	1	0	1.153310	2.830217	1.294094
8	6	0	-0.847781	1.705871	0.028758
9	1	0	-0.959982	2.673902	0.564344
10	1	0	-1.007866	1.970854	-1.042608
11	6	0	0.858832	0.299498	1.420008
12	1	0	0.001558	0.351515	2.126443
13	1	0	1.725488	0.729893	1.980978
14	6	0	-2.020160	0.822706	0.468365
15	6	0	1.204802	-1.191613	1.261253
16	8	0	-2.790884	1.201322	1.337084
17	8	0	2.156091	-1.659378	1.866359
18	8	0	0.503534	-0.125772	-1.840900
19	30	0	-0.678531	-1.204864	-0.771086

Figura 4 (A)

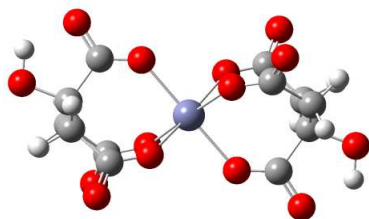


Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-2.255224	-0.299487	-0.184661
2	8	0	0.404628	-1.980354	0.592730
3	6	0	-2.022027	0.819440	0.468051
4	6	0	1.224171	0.739626	-1.160314
5	6	0	1.208346	-1.188826	1.260648
6	8	0	2.162337	-1.653641	1.863714
7	8	0	-2.794408	1.197514	1.335646
8	8	0	2.254905	1.190736	-1.606260
9	6	0	0.858347	0.301361	1.419820
10	1	0	0.000511	0.350801	2.125752
11	1	0	1.723479	0.733724	1.981550
12	6	0	0.608843	1.224470	0.214291
13	6	0	-0.850939	1.704652	0.029030
14	1	0	-0.964572	2.672125	0.565357
15	1	0	-1.011664	1.969893	-1.042171
16	8	0	1.379414	2.426011	0.436658
17	1	0	1.151239	2.830939	1.294682
18	8	0	0.502145	-0.125164	-1.840550
19	30	0	-0.676327	-1.206891	-0.769751

Figura 4 (B)

Figura 5 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Zn}(\text{Cit})_2]^+$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1 e (B) isômero 2



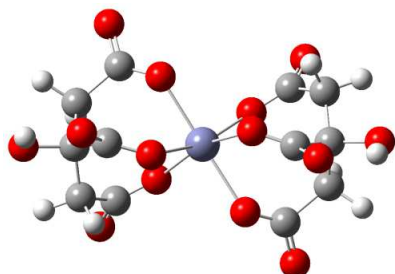
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	1.230306	0.869661	1.557456
2	8	0	1.136658	1.241119	-1.335488
3	8	0	1.421965	-1.649706	-0.098383
4	8	0	-1.196327	-1.170899	1.370134
5	8	0	-1.408313	1.659148	0.125150
6	8	0	-1.183394	-0.943643	-1.521883
7	6	0	-2.646104	1.697777	0.066372
8	6	0	-2.396271	-1.395128	1.626986
9	8	0	-3.319401	2.777206	0.051415
10	8	0	-2.792293	-2.395492	2.278687
11	6	0	-3.522738	-0.384054	1.322107
12	1	0	-3.520869	0.319648	2.175274
13	1	0	-4.472693	-0.948570	1.389759
14	6	0	-3.567253	0.419726	0.035650
15	8	0	-4.951687	0.968127	0.068875
16	1	0	-4.881970	1.972337	0.060617
17	6	0	-2.379472	-1.184871	-1.782068
18	6	0	-3.552945	-0.304784	-1.298378
19	1	0	-3.686931	0.453582	-2.093302
20	1	0	-4.452235	-0.949805	-1.335495
21	8	0	-2.744554	-2.079936	-2.588354
22	6	0	2.336358	1.486190	-1.580761
23	6	0	2.422279	1.037038	1.876645
24	6	0	2.661025	-1.674102	-0.129076
25	8	0	2.732449	2.540335	-2.139789
26	8	0	3.345735	-2.744358	-0.199882
27	8	0	2.778262	1.752800	2.852084
28	6	0	3.443477	0.426438	-1.401987
29	1	0	3.325730	-0.268247	-2.253954

Figura 5 (A), conclusão

30	1	0	4.407501	0.948561	-1.555235
31	6	0	3.623942	0.333849	1.209035
32	1	0	4.421968	1.098615	1.146630
33	1	0	3.972802	-0.399957	1.962442
34	6	0	3.568744	-0.387220	-0.124530
35	8	0	4.955682	-0.918929	-0.236582
36	1	0	4.893769	-1.923988	-0.277730
37	30	0	0.000199	0.000974	0.013117

---

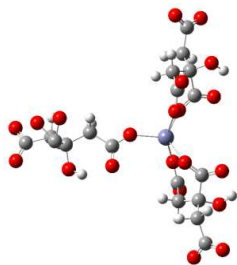


Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-1.207734	1.792068	-0.012123
2	8	0	-1.362697	-0.342947	1.685907
3	8	0	-1.229146	-1.005281	-1.482948
4	8	0	1.285163	0.919886	-1.518976
5	8	0	1.363182	0.412794	1.668167
6	8	0	1.243992	-1.795629	0.071576
7	6	0	2.557318	0.061527	1.692821
8	6	0	2.317462	1.629630	-1.449339
9	8	0	3.211172	-0.253087	2.731367
10	8	0	2.680365	2.427549	-2.349964
11	6	0	3.273235	1.562755	-0.239658
12	1	0	2.884705	2.286097	0.501863
13	1	0	4.259393	1.940495	-0.563445
14	6	0	3.472423	0.195547	0.415374
15	8	0	4.845774	0.261531	0.956890
16	1	0	4.794680	-0.072401	1.909643
17	6	0	2.339248	-2.030241	-0.497053
18	6	0	3.485806	-0.993962	-0.537662
19	1	0	4.422670	-1.557763	-0.366718
20	1	0	3.530708	-0.637207	-1.584639
21	8	0	2.639985	-3.133672	-1.016468
22	6	0	-2.573656	-0.062633	1.700740
23	6	0	-2.340609	2.037485	-0.493100
24	6	0	-2.317256	-1.627378	-1.454276
25	8	0	-3.254464	0.184991	2.742373
26	8	0	-2.728318	-2.348722	-2.398229
27	8	0	-2.677604	3.164533	-0.936375
28	6	0	-3.470169	-0.196396	0.410681
29	6	0	-3.471318	0.987240	-0.549430
30	1	0	-4.419992	1.540042	-0.401874
31	1	0	-3.492663	0.623748	-1.595205
32	8	0	-4.852702	-0.256538	0.925813
33	1	0	-4.810149	-0.002362	1.904554
34	6	0	-3.258670	-1.568156	-0.234089
35	1	0	-2.853200	-2.280295	0.509172
36	1	0	-4.244122	-1.959265	-0.544749
37	30	0	0.006311	-0.002447	-0.029825

Figura 5 (B)

Figura 6 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Zn}(\text{Cit})_3]^{7-}$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4.



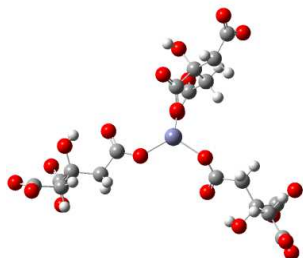
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	0.417351	7.203925	0.139489
2	6	0	1.195160	6.720962	-0.718004
3	6	0	1.136009	2.684893	2.025766
4	6	0	2.176965	2.890890	-0.876194
5	8	0	1.919860	7.459614	-1.454067
6	8	0	3.310527	3.041148	-1.388624
7	8	0	1.334053	3.025970	3.217818
8	6	0	1.165160	5.218478	-1.060940
9	1	0	0.119301	4.953113	-1.291961
10	1	0	1.750133	5.100860	-1.994990
11	6	0	0.721946	3.808428	1.049878
12	1	0	-0.225513	3.477727	0.576058
13	1	0	0.508550	4.718278	1.642624
14	6	0	1.707508	4.171537	-0.049834
15	8	0	2.908203	4.707667	0.551855
16	1	0	3.671209	4.445630	-0.031349
17	8	0	1.384492	1.940677	-1.042342
18	8	0	1.177683	1.477617	1.667325
19	8	0	3.435666	-6.504940	-0.264366
20	6	0	3.996861	-5.704066	0.521910
21	6	0	1.886846	-2.119805	-2.055347
22	6	0	3.240188	-1.835516	0.722998
23	8	0	5.050591	-6.020899	1.155782
24	8	0	4.377324	-1.499427	1.124666
25	8	0	2.073618	-2.367331	-3.271725
26	6	0	3.324833	-4.372867	0.912364
27	1	0	2.292212	-4.603683	1.227535
28	1	0	3.867006	-4.001799	1.804948
29	6	0	2.088377	-3.290635	-1.071158
30	1	0	1.149511	-3.363443	-0.478499
31	1	0	2.192836	-4.221052	-1.660750
32	6	0	3.257734	-3.198817	-0.103167
33	8	0	4.492340	-3.179423	-0.855546
34	1	0	5.147916	-2.647413	-0.330318
35	8	0	1.453536	-0.998296	-1.672200

Figura 6 (A), conclusão

36	8	0	2.146153	-1.295655	0.997084
37	8	0	-7.981466	-0.314261	-1.904796
38	6	0	-7.261154	-1.165693	-1.271759
39	6	0	-2.210401	-0.855184	0.324593
40	6	0	-5.580306	-1.202679	1.593212
41	8	0	-7.696573	-2.316562	-1.051123
42	8	0	-5.487208	0.050310	2.387823
43	8	0	-2.046105	-2.040517	0.654543
44	6	0	-5.833653	-0.662450	-0.983351
45	1	0	-5.270477	-0.874150	-1.912265
46	1	0	-5.926423	0.435915	-0.881011
47	6	0	-3.613678	-0.230020	0.194749
48	1	0	-3.719988	0.475664	1.044683
49	1	0	-3.588064	0.394715	-0.711936
50	6	0	-4.921881	-1.130946	0.194054
51	8	0	-4.548640	-2.481914	-0.164370
52	1	0	-3.737222	-2.736928	0.363678
53	8	0	-6.756453	-0.327521	1.787287
54	8	0	-1.262587	-0.022952	0.077236
55	30	0	0.843034	0.126322	0.033365

-----  
Figura 6 (A)



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	6.146164	-4.738603	2.867675
2	6	0	5.975051	-4.556518	1.613350
3	6	0	2.283384	-1.492254	-0.525753
4	6	0	5.573449	-2.775929	-1.204030
5	8	0	6.478401	-5.322094	0.770785
6	8	0	5.398052	-3.363486	-2.291047
7	8	0	1.840228	-2.286313	-1.358132
8	6	0	5.176387	-3.271696	1.302790
9	1	0	4.392198	-3.223611	2.082889
10	1	0	5.891514	-2.443201	1.489944
11	6	0	3.689793	-1.609928	0.086781
12	1	0	4.300515	-0.795468	-0.353024
13	1	0	3.584242	-1.348686	1.155145
14	6	0	4.501358	-2.952648	-0.050223
15	8	0	3.614684	-4.029260	-0.340277
16	1	0	3.102851	-3.796514	-1.171406
17	8	0	6.527523	-1.991811	-0.956009
18	8	0	1.653703	-0.457012	-0.075086
19	8	0	-1.812418	-0.497045	-0.171741
20	8	0	-7.563322	-2.581645	2.902371
21	8	0	3.420996	6.271048	0.068763
22	6	0	2.583484	6.188461	0.994838
23	6	0	0.645374	3.031433	-1.982861
24	6	0	-0.043032	3.268294	1.196877
25	8	0	2.341029	7.144512	1.788881
26	8	0	-0.771955	3.878364	2.006508
27	8	0	0.585507	3.638037	-3.069795
28	6	0	1.922614	4.832848	1.330674
29	1	0	2.732462	4.098260	1.475541
30	1	0	1.417647	4.964450	2.309099
31	6	0	1.544274	3.598543	-0.875427
32	1	0	2.208450	2.775208	-0.530291
33	1	0	2.199337	4.373187	-1.336139
34	6	0	0.888480	4.231006	0.342463
35	8	0	0.012865	5.282670	-0.117208
36	1	0	-0.586584	5.524041	0.630935
37	8	0	0.048656	2.010723	1.153484
38	8	0	0.073154	1.894361	-1.854451
39	6	0	-7.455441	-2.311159	1.658409
40	6	0	-3.076275	-0.299172	-0.386192



Figura 6 (B), conclusão

41	6	0	-6.058503	-2.022809	-1.405496
42	8	0	-8.460795	-2.183976	0.932459
43	8	0	-6.563105	-1.226203	-2.222752
44	8	0	-3.572690	0.752767	-0.792177
45	6	0	-5.993912	-2.306010	1.159750
46	1	0	-5.385370	-2.030421	2.042771
47	1	0	-5.772050	-3.364403	0.908747
48	6	0	-3.907444	-1.558192	-0.087745
49	1	0	-3.631340	-2.316834	-0.848576
50	1	0	-3.528053	-1.958507	0.869694
51	6	0	-5.479568	-1.470442	-0.036148
52	8	0	-5.893559	-0.126813	0.186584
53	1	0	-5.459600	0.457081	-0.507163
54	8	0	-5.921233	-3.260282	-1.600954
55	30	0	-0.091271	0.582631	-0.321117

---

Figura 6 (B)



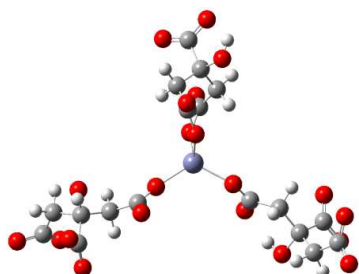
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	5.604963	-2.791516	-2.381808
2	8	0	3.746070	6.095691	0.657024
3	6	0	0.297804	3.388059	-1.126495
4	6	0	2.990773	6.139657	-0.340362
5	8	0	-0.289648	4.117182	-1.951989
6	8	0	2.842061	7.183252	-1.041670
7	6	0	2.334315	4.848200	-0.877191
8	1	0	3.132817	4.096716	-0.996166
9	1	0	1.954041	5.088923	-1.890801
10	6	0	1.170962	4.202622	-0.077361
11	8	0	0.295664	5.246112	0.401080
12	1	0	-0.188776	5.612964	-0.378071
13	6	0	0.620830	2.778498	2.062694
14	6	0	1.659765	3.411340	1.126218
15	1	0	2.289499	4.096573	1.738133
16	1	0	2.324695	2.594413	0.768223
17	8	0	0.453091	3.278791	3.191553
18	6	0	5.998686	-4.042115	1.309275
19	6	0	2.403722	-1.379007	0.174401
20	6	0	5.009609	-3.717615	-1.773372
21	8	0	5.541355	-5.212599	1.426427
22	8	0	5.027311	-4.914803	-2.141907
23	8	0	2.768623	-1.206423	1.337032
24	6	0	5.160749	-2.936415	0.658255
25	1	0	4.553528	-2.455117	1.464591
26	1	0	5.836360	-2.146713	0.283425
27	6	0	3.156029	-2.234235	-0.860502
28	1	0	2.380410	-2.739333	-1.475260
29	1	0	3.672352	-1.518134	-1.536768
30	6	0	4.186340	-3.323045	-0.467335
31	8	0	3.405540	-4.464582	-0.083786
32	1	0	4.035678	-5.149822	0.304514
33	8	0	1.367070	-0.813077	-0.360908
34	8	0	7.128727	-3.716428	1.776561
35	8	0	0.033838	1.684594	1.755412
36	8	0	0.311113	2.128635	-1.195743
37	8	0	-7.676399	-2.972557	2.398843
38	8	0	-1.880281	-0.378933	-0.114968
39	6	0	-7.575660	-2.475515	1.228070
40	6	0	-3.138502	-0.086220	-0.165393

Figura 6 (C), conclusão

41	6	0	-6.178589	-1.314033	-1.636161
42	8	0	-8.586551	-2.225235	0.539881
43	8	0	-6.687675	-0.298704	-2.151946
44	8	0	-3.610087	1.053355	-0.149046
45	6	0	-6.124334	-2.391380	0.706865
46	1	0	-5.484630	-2.451951	1.608586
47	1	0	-5.972362	-3.316679	0.113324
48	6	0	-4.015125	-1.348055	-0.262245
49	1	0	-3.766420	-1.845711	-1.221672
50	1	0	-3.647683	-2.033940	0.522479
51	6	0	-5.582808	-1.234181	-0.167716
52	8	0	-5.960405	-0.020446	0.472178
53	1	0	-5.474847	0.740193	0.026036
54	8	0	-6.049243	-2.425105	-2.218524
55	30	0	-0.072439	0.564354	0.076333

-----  
Figura 6 (C)



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-1.488674	6.150789	-0.727220
2	6	0	-0.351726	2.944349	2.054590
3	6	0	0.233368	3.111803	-1.773281
4	6	0	-0.317230	6.105630	-0.365091
5	8	0	-0.401266	3.210911	3.249982
6	8	0	0.517460	7.046821	-0.426001
7	8	0	0.092830	3.625235	-2.875577
8	6	0	-0.839212	4.031530	1.072513
9	1	0	-1.510924	3.584318	0.350566
10	1	0	-1.401632	4.752556	1.655557
11	6	0	1.018180	3.902980	-0.708974
12	1	0	1.587629	3.202796	-0.111417
13	1	0	1.713554	4.552714	-1.233477
14	6	0	0.251507	4.795784	0.303524
15	8	0	1.224989	5.262922	1.233901
16	1	0	1.458251	6.103097	0.855726
17	8	0	-0.178227	1.961052	-1.448361
18	8	0	0.039145	1.844231	1.571729
19	8	0	-1.731022	-0.529649	-0.144693
20	8	0	-6.081219	-2.945722	-2.554740
21	8	0	6.956760	-1.768445	1.741607
22	8	0	1.819358	-0.359242	0.061479
23	6	0	6.670031	-2.959367	1.603477
24	6	0	2.620999	-1.079210	-0.614965
25	6	0	6.021556	-1.973435	-1.489960
26	8	0	7.173640	-3.917715	2.243599
27	8	0	6.791585	-2.842102	-1.948645
28	8	0	2.395120	-1.506573	-1.742066
29	6	0	5.575324	-3.402700	0.595318
30	1	0	5.998007	-4.239759	0.053439
31	1	0	4.763777	-3.817268	1.196583
32	6	0	3.967964	-1.415510	0.098459
33	1	0	4.520692	-0.488654	0.173237
34	1	0	3.692474	-1.689834	1.113031
35	6	0	4.917765	-2.513786	-0.496655
36	8	0	4.128416	-3.469377	-1.213621
37	1	0	3.475743	-2.954745	-1.678664
38	8	0	6.034239	-0.768729	-1.763057
39	6	0	-2.565011	-1.280529	0.479496
40	6	0	-6.872456	-2.703459	-1.638086

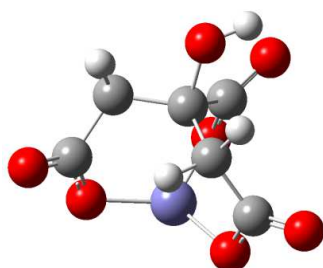
Figura 6 (D), conclusão

41	6	0	-5.297483	-3.150109	1.283447
42	8	0	-2.411890	-1.734658	1.594585
43	8	0	-5.719646	-2.968341	2.450363
44	8	0	-8.077195	-3.050675	-1.596170
45	6	0	-3.828936	-1.667784	-0.342372
46	1	0	-3.963565	-0.906405	-1.102827
47	1	0	-3.611192	-2.592180	-0.867519
48	6	0	-6.436477	-1.741035	-0.493127
49	1	0	-6.370396	-0.754736	-0.959364
50	1	0	-7.268918	-1.692367	0.202367
51	6	0	-5.165483	-1.842521	0.423349
52	8	0	-5.318212	-0.734906	1.301627
53	1	0	-5.370182	-1.160625	2.150285
54	8	0	-5.066970	-4.229753	0.742262
55	30	0	-0.030772	0.563890	0.008154

---

Figura 6 (D)

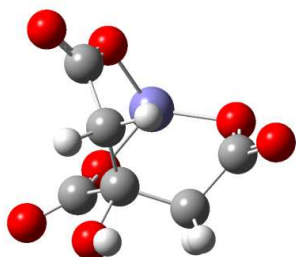
Figura 7 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Fe}(\text{Cit})]$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1 e (B) isômero 2



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-1.987824	-0.790760	-0.594687
2	8	0	0.925288	-1.921787	0.013680
3	6	0	0.937219	1.157284	-0.910903
4	8	0	1.846959	1.978836	-0.993802
5	6	0	0.137464	1.043251	0.443226
6	8	0	0.526403	2.307026	1.118330
7	1	0	1.407301	2.636786	0.820041
8	6	0	-1.380579	1.310122	0.355582
9	1	0	-1.648532	1.953608	1.232184
10	1	0	-1.614942	1.934619	-0.527436
11	6	0	0.592279	-0.015389	1.473702
12	1	0	-0.293270	-0.394249	2.029387
13	1	0	1.187979	0.528428	2.250992
14	6	0	-2.252895	0.071177	0.373429
15	6	0	1.414199	-1.211408	1.023592
16	8	0	-3.154387	-0.113329	1.176773
17	8	0	2.447276	-1.544018	1.585333
18	8	0	0.602006	0.399034	-1.944750
19	26	0	-0.206555	-0.896516	-0.970921

Figura 7 (A)

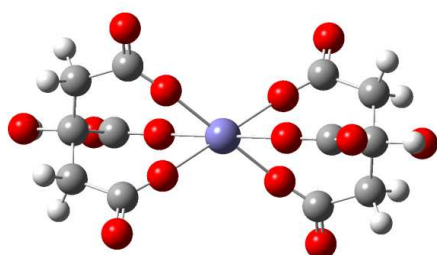


Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	2.110973	0.406508	-0.743059
2	8	0	-0.600452	1.959526	-0.294245
3	6	0	2.155878	-0.267703	0.393043
4	6	0	-1.194203	-1.165325	-0.726184
5	6	0	-1.100273	1.573553	0.867756
6	8	0	-1.890113	2.278794	1.479863
7	8	0	2.954383	-0.011621	1.283567
8	8	0	-2.254784	-1.758879	-0.730971
9	6	0	-0.621603	0.250964	1.454343
10	1	0	0.266353	0.480028	2.085062
11	1	0	-1.420890	-0.064336	2.173384
12	6	0	-0.315169	-0.974515	0.564416
13	6	0	1.167062	-1.416051	0.454935
14	1	0	1.413464	-2.050317	1.335434
15	1	0	1.296564	-2.084853	-0.419319
16	8	0	-0.893061	-2.106338	1.335210
17	1	0	-0.558635	-2.136114	2.241194
18	8	0	-0.709021	-0.632323	-1.854921
19	26	0	0.334984	0.644797	-1.125737

Figura 7 (B)

Figura 8 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Fe}(\text{Cit})_2]^+$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1 e (B) isômero 2



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-1.534538	1.122716	0.787867
2	8	0	-1.535686	-1.116599	0.794465
3	8	0	-1.693826	-0.002388	-1.189752
4	8	0	1.535685	1.115926	-0.794620
5	8	0	1.693849	0.001995	1.189709
6	8	0	1.534583	-1.123373	-0.787813
7	6	0	2.890730	0.001424	1.469116
8	6	0	2.562260	1.725094	-1.127854
9	8	0	3.439269	0.001709	2.616531
10	8	0	2.661007	2.696091	-1.919540
11	6	0	3.925787	1.290329	-0.511977
12	1	0	4.255011	2.121116	0.135831
13	1	0	4.652015	1.233612	-1.336426
14	6	0	3.954897	0.000745	0.297143
15	8	0	5.267517	0.001415	0.961891
16	1	0	5.071397	0.001535	1.963517
17	6	0	2.562948	-1.727469	-1.124744
18	6	0	3.926257	-1.289874	-0.510372
19	1	0	4.256856	-2.119475	0.138293
20	1	0	4.651857	-1.233484	-1.335406
21	8	0	2.663347	-2.697403	-1.917620
22	6	0	-2.562671	-1.724344	1.129021
23	6	0	-2.562596	1.727920	1.123763
24	6	0	-2.890701	-0.002403	-1.469191
25	8	0	-2.661871	-2.694268	1.921984
26	8	0	-3.439210	-0.003910	-2.616615
27	8	0	-2.662665	2.698552	1.915812

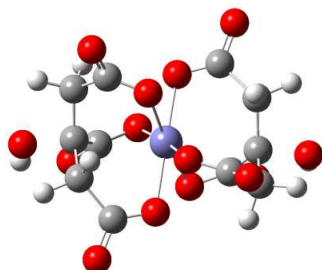


28	6	0	-3.926076	-1.289577	0.512871
29	1	0	-4.255569	-2.120763	-0.134292

Figura 8 (A), conclusão

30	1	0	-4.652258	-1.232025	1.337303
31	6	0	-3.925944	1.290597	0.509306
32	1	0	-4.651818	1.235139	1.334163
33	1	0	-4.255965	2.119869	-0.140068
34	6	0	-3.954883	-0.000599	-0.297236
35	8	0	-5.267501	-0.001430	-0.961989
36	1	0	-5.071393	-0.002790	-1.963597
37	26	0	0.000006	-0.000234	-0.000033

-----  
Figura 8 (A)

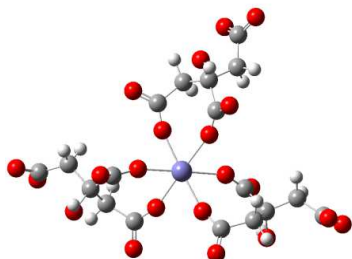


Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-0.328150	-2.001332	0.385185
2	8	0	-0.750577	0.405969	-1.925641
3	8	0	-0.578129	1.394695	1.400269
4	8	0	0.551052	-0.503851	1.897277
5	8	0	0.720125	-1.266872	-1.485731
6	8	0	0.331432	1.926798	-0.637922
7	6	0	1.901257	-0.848074	-1.530062
8	6	0	1.739866	-0.854880	2.105695
9	8	0	2.660822	-1.039470	-2.535990
10	8	0	2.241091	-1.010561	3.254029
11	6	0	2.637267	-1.204987	0.913802
12	1	0	2.329356	-2.214553	0.572349
13	1	0	3.680229	-1.294969	1.274795
14	6	0	2.632728	-0.234307	-0.280700
15	8	0	4.097680	-0.368471	-0.690236
16	1	0	4.130637	-0.536358	-1.670825
17	6	0	1.547078	2.234532	-0.510147
18	6	0	2.586911	1.260651	0.053092
19	1	0	3.583077	1.675325	-0.225929
20	1	0	2.511514	1.373758	1.158438
21	8	0	1.979960	3.400922	-0.746223
22	6	0	-1.895282	-0.067992	-1.713679
23	6	0	-1.555386	-2.207860	0.605054
24	6	0	-1.747744	1.852160	1.373769
25	8	0	-2.627559	-0.543269	-2.640620
26	8	0	-2.223972	2.638374	2.239781
27	8	0	-2.018444	-3.355909	0.859057
28	6	0	-2.627552	0.063740	-0.328297
29	6	0	-2.526049	-1.032299	0.737847
30	1	0	-3.545323	-1.458071	0.860961
31	1	0	-2.255855	-0.555888	1.709713
32	8	0	-4.086688	-0.067559	-0.744803
33	1	0	-4.111370	-0.541266	-1.619141
34	6	0	-2.661353	1.511563	0.190097
35	1	0	-2.381439	2.202417	-0.630389
36	1	0	-3.703791	1.753979	0.471336
37	26	0	-0.006793	-0.004368	-0.024138

Figura 8 (B)

Figura 9 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Fe}(\text{Cit})_3]^{7-}$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4



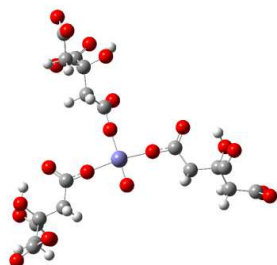
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	6.396164	-2.769928	1.254253
2	6	0	6.165021	-2.653943	0.022342
3	6	0	1.462112	-3.055858	0.982186
4	6	0	2.588509	-1.280585	-1.224640
5	8	0	7.004793	-3.069917	-0.838057
6	8	0	2.866059	-1.250052	-2.458476
7	8	0	1.200150	-4.151801	1.547328
8	6	0	4.980355	-1.813666	-0.476464
9	1	0	4.983033	-0.867404	0.094718
10	1	0	5.186705	-1.564529	-1.537868
11	6	0	2.984780	-2.725460	0.904664
12	1	0	3.159248	-1.883712	1.601612
13	1	0	3.541783	-3.596349	1.287644
14	6	0	3.520978	-2.348476	-0.460114
15	8	0	3.502611	-3.536470	-1.302665
16	1	0	3.297037	-3.231527	-2.221836
17	8	0	1.740480	-0.629650	-0.611645
18	8	0	0.639661	-2.231943	0.541770
19	8	0	-6.898700	-0.497258	-2.087827
20	6	0	-6.787489	-0.186480	-0.870336
21	6	0	-2.508581	-2.560866	-0.670869
22	6	0	-3.407612	-0.472684	1.247256
23	8	0	-7.822565	0.036555	-0.165922
24	8	0	-3.948815	-0.429913	2.394755
25	8	0	-2.605474	-3.789898	-0.936665
26	6	0	-5.413919	0.126645	-0.259764
27	1	0	-4.862681	0.782159	-0.962041
28	1	0	-5.594594	0.733669	0.650865
29	6	0	-3.769971	-1.714520	-1.010308
30	1	0	-3.447404	-0.951965	-1.744697
31	1	0	-4.499584	-2.376379	-1.505462
32	6	0	-4.453013	-1.017422	0.154158
33	8	0	-5.245536	-2.006528	0.869827
34	1	0	-5.238963	-1.728392	1.828878

Figura 9 (A), conclusão

35	8	0	-1.494265	-1.989918	-0.222099
36	8	0	-2.240830	-0.214275	0.950932
37	8	0	1.944836	6.013095	-1.787781
38	6	0	2.563000	5.636010	-0.759200
39	6	0	-1.229245	2.707235	-0.164120
40	6	0	1.459005	2.268832	1.121256
41	8	0	3.403982	6.399437	-0.186716
42	8	0	2.081239	2.466616	2.206008
43	8	0	-2.334602	3.303598	-0.090654
44	6	0	2.466313	4.183919	-0.266024
45	1	0	2.699279	3.516448	-1.114341
46	1	0	3.263360	4.043257	0.491915
47	6	0	-0.025067	3.602592	-0.567463
48	1	0	0.322823	3.231623	-1.549383
49	1	0	-0.400106	4.630844	-0.720417
50	6	0	1.155420	3.663105	0.384319
51	8	0	0.831469	4.585009	1.464253
52	1	0	1.229877	4.200158	2.294298
53	8	0	1.082145	1.199526	0.639864
54	8	0	-1.061046	1.477058	-0.022836
55	26	0	-0.249133	-0.399804	0.204756

-----  
Figura 9 (A)



Standard orientation:

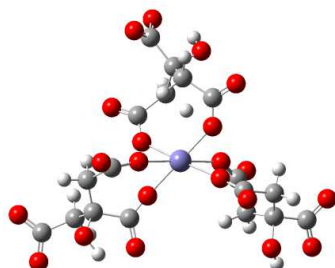
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-3.582871	-5.030201	2.695489
2	6	0	-4.415098	-5.504875	1.898321
3	6	0	-2.607890	-1.730531	-0.161624
4	6	0	-4.214889	-4.235312	-1.843471
5	8	0	-5.337424	-6.306779	2.256069
6	8	0	-5.175429	-3.752726	-2.479722
7	8	0	-3.613815	-1.016044	-0.321514
8	6	0	-4.294300	-5.301029	0.378514
9	1	0	-3.470144	-5.952929	0.030193
10	1	0	-5.232545	-5.704785	-0.054593
11	6	0	-2.726980	-3.239980	0.053343
12	1	0	-1.927577	-3.754994	-0.515121
13	1	0	-2.523998	-3.441553	1.133516
14	6	0	-4.077885	-3.919942	-0.284567
15	8	0	-5.181494	-3.108980	0.118572
16	1	0	-5.050087	-2.183990	-0.264059
17	8	0	-3.382982	-5.049597	-2.321975
18	8	0	-1.429261	-1.211179	-0.124332
19	8	0	-0.186386	1.204877	-0.366060
20	8	0	-2.817003	6.709103	2.803527
21	8	0	8.596398	-2.117365	-1.834463
22	6	0	8.197609	-2.067417	-0.628133
23	6	0	3.527948	0.280400	0.157207
24	6	0	6.351887	-0.761650	1.862756
25	8	0	8.987029	-2.293278	0.323357
26	8	0	6.871009	0.219738	2.367784
27	8	0	3.938343	1.445761	0.210004
28	6	0	6.675758	-1.964513	-0.411780
29	1	0	6.225883	-2.028408	-1.419960
30	1	0	6.389452	-2.861521	0.165307
31	6	0	4.431318	-0.948728	0.189351
32	1	0	4.120766	-1.575817	1.046203
33	1	0	4.207578	-1.527762	-0.723034
34	6	0	6.005565	-0.760375	0.313522
35	8	0	6.374321	0.412541	-0.454616
36	1	0	5.950815	1.186631	-0.007557
37	8	0	0.841899	-1.900184	0.213323
38	8	0	2.253783	0.034708	0.058089
39	6	0	-2.965687	6.546381	1.557076
40	6	0	-0.548720	2.462182	-0.797553

Figura 9 (B), conclusão

41	6	0	-2.255799	5.178844	-1.462178
42	8	0	-3.363148	7.464425	0.805009
43	8	0	-1.467972	5.994826	-2.003805
44	8	0	-0.061410	2.848491	-1.836205
45	6	0	-2.838608	5.089137	1.047817
46	1	0	-2.665997	4.475926	1.951773
47	1	0	-3.830487	4.818685	0.634156
48	6	0	-1.586817	3.141322	0.060505
49	1	0	-2.566609	2.670455	-0.198576
50	1	0	-1.382124	2.886572	1.121841
51	6	0	-1.795342	4.693849	-0.021763
52	8	0	-0.548690	5.325320	0.277781
53	1	0	-0.255160	5.822742	-0.550419
54	8	0	-3.321262	4.738480	-1.927340
55	26	0	0.372644	-0.441205	-0.056366

---

Figura 9 (B)



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-1.940074	5.574403	0.594692
2	8	0	-6.707741	-2.349719	-1.019828
3	6	0	-1.927508	-2.372204	-0.025223
4	6	0	-5.674133	-3.074408	-1.076056
5	8	0	-1.640128	-3.603300	-0.033051
6	8	0	-5.779340	-4.316702	-1.317595
7	6	0	-4.274329	-2.438074	-1.087968
8	1	0	-4.341906	-1.481928	-1.639285
9	1	0	-3.632320	-3.121253	-1.680151
10	6	0	-3.497423	-2.151377	0.232917
11	8	0	-3.867756	-3.179991	1.189059
12	1	0	-3.225497	-3.933695	1.048575
13	6	0	-2.752667	-0.248726	1.885396
14	6	0	-3.785959	-0.793096	0.851943
15	1	0	-4.775396	-0.815777	1.331829
16	1	0	-3.808796	-0.027151	0.042310
17	8	0	-3.201188	-0.049394	3.048753
18	6	0	1.503352	2.820470	1.119250
19	6	0	-1.696040	1.984668	-1.123985
20	6	0	-1.233714	5.304222	-0.399033
21	8	0	2.490376	3.441656	1.615999
22	8	0	-1.171649	6.077809	-1.414819
23	8	0	-2.813790	2.296205	-1.621646
24	6	0	0.192679	3.631809	0.976087
25	1	0	-0.617982	2.949320	1.346303
26	1	0	0.250719	4.496031	1.654075
27	6	0	-0.514428	2.940042	-1.370804
28	1	0	0.391373	2.246218	-1.326872
29	1	0	-0.607039	3.324363	-2.396095
30	6	0	-0.204702	4.092940	-0.419617
31	8	0	0.966535	4.786017	-1.008353
32	1	0	0.630634	5.337479	-1.749662
33	8	0	-1.490858	0.870771	-0.574061
34	8	0	1.528011	1.598425	0.849153
35	8	0	-1.603581	0.034215	1.489482
36	8	0	-1.181881	-1.400378	-0.175301
37	8	0	1.919938	-0.577734	1.317987
38	8	0	1.924733	0.113029	-0.829069
39	6	0	2.942591	-1.072453	1.817799
40	6	0	2.638773	-0.570406	-1.587888

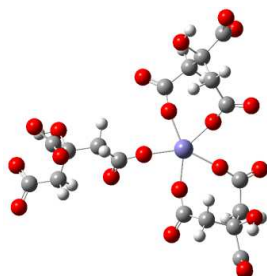
Figura 9 (C), conclusão

41	6	0	5.675749	-2.240040	-0.922514
42	8	0	3.104737	-1.436115	3.015806
43	8	0	5.928219	-3.383229	-1.433535
44	8	0	3.026501	-0.228349	-2.738318
45	6	0	4.250916	-1.150014	0.955046
46	1	0	4.421390	-0.133896	0.544424
47	1	0	5.076626	-1.380735	1.643831
48	6	0	3.073953	-2.001031	-1.143118
49	1	0	2.177371	-2.408073	-0.604027
50	1	0	3.225407	-2.601723	-2.048561
51	6	0	4.263803	-2.134912	-0.201501
52	8	0	4.190425	-3.484756	0.399079
53	1	0	4.437435	-4.126649	-0.301795
54	8	0	6.526665	-1.325495	-0.897780
55	26	0	0.186433	0.109771	0.369134

---

Figura 9 (C)





Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-5.265179	-0.155276	2.675604
2	6	0	-2.366946	-0.506975	-0.556532
3	6	0	-6.844052	-1.599754	-0.606314
4	6	0	-5.631891	0.416555	1.616512
5	8	0	-2.762623	-1.344794	-1.386914
6	8	0	-6.557254	1.269237	1.590320
7	8	0	-7.472182	-0.720153	-1.263078
8	6	0	-3.385497	0.229895	0.353791
9	1	0	-3.084314	0.012109	1.398306
10	1	0	-3.201030	1.316378	0.191637
11	6	0	-5.399374	-1.388358	-0.158848
12	1	0	-5.165719	-2.085180	0.665439
13	1	0	-4.726100	-1.704414	-1.003924
14	6	0	-4.920846	0.021240	0.247327
15	8	0	-5.360827	0.982631	-0.732463
16	1	0	-6.331107	0.816637	-0.907590
17	8	0	-7.378857	-2.726751	-0.361710
18	8	0	-1.128111	-0.231284	-0.383002
19	8	0	0.146454	1.861829	-0.403125
20	8	0	2.349325	1.327694	-0.013719
21	8	0	2.660850	-0.923844	-0.497147
22	8	0	0.626301	-1.973621	-0.404669
23	6	0	3.642132	-1.558218	-0.942657
24	6	0	0.838100	-3.164145	-0.060886
25	6	0	3.641330	-5.348271	0.447623
26	8	0	4.644655	-1.082964	-1.530971
27	8	0	3.817297	-5.837911	1.608360
28	8	0	0.209272	-4.166183	-0.458435
29	6	0	3.659680	-3.118446	-0.884377
30	1	0	2.935443	-3.480180	-1.641546
31	1	0	4.660786	-3.438508	-1.219095
32	6	0	1.962412	-3.410813	0.987241
33	1	0	2.079575	-2.441134	1.532748
34	1	0	1.599906	-4.167979	1.695064
35	6	0	3.334269	-3.790533	0.437412
36	8	0	4.345656	-3.330235	1.405335
37	1	0	4.259818	-3.892762	2.204669
38	8	0	3.820486	-6.007429	-0.599086
39	6	0	-0.034430	3.028006	-0.838813
40	6	0	3.033337	2.180475	0.598041

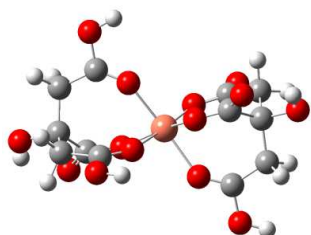
Figura 9 (D), conclusão

41	6	0	2.915177	5.645948	-0.008768
42	8	0	-1.126907	3.511214	-1.202068
43	8	0	3.057550	6.445531	0.974163
44	8	0	4.259678	2.122483	0.843378
45	6	0	1.199316	3.964448	-1.024123
46	1	0	1.967984	3.392279	-1.585011
47	1	0	0.874985	4.801860	-1.662595
48	6	0	2.304201	3.415597	1.201025
49	1	0	1.395122	3.011869	1.701946
50	1	0	2.960355	3.844042	1.972553
51	6	0	1.837805	4.508614	0.242512
52	8	0	0.801078	5.271672	0.957594
53	1	0	1.258753	5.860051	1.600891
54	8	0	3.489894	5.810276	-1.102704
55	26	0	0.861337	0.007168	-0.344992

---

Figura 9 (D)

Figura 10 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Cu}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4



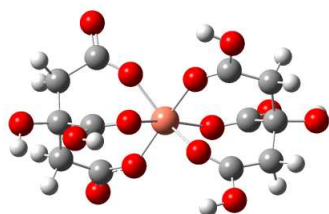
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	1.089185	0.799688	-1.534919
2	8	0	1.275062	-1.659241	-0.300537
3	8	0	1.161909	0.278366	1.323360
4	8	0	-1.166919	1.530470	0.263726
5	8	0	-1.414413	-0.646839	-1.279778
6	8	0	-1.019401	-0.763851	1.265325
7	6	0	-2.647626	-0.790124	-1.385521
8	6	0	-2.293575	1.975157	0.211425
9	8	0	-3.278989	-1.401610	-2.255094
10	8	0	-2.512227	3.268200	0.640320
11	6	0	-3.576676	1.374222	-0.239126
12	1	0	-3.816951	1.752751	-1.266161
13	1	0	-4.426528	1.746322	0.378476
14	6	0	-3.615896	-0.159592	-0.286150
15	8	0	-4.959268	-0.448077	-0.697496
16	1	0	-4.930335	-0.993600	-1.562852
17	6	0	-2.140824	-1.010245	1.663531
18	6	0	-3.501730	-0.859078	1.081164
19	1	0	-3.955196	-1.878591	0.962836
20	1	0	-4.177024	-0.360146	1.812586
21	8	0	-2.241047	-1.568702	2.921567
22	6	0	2.447130	-1.942644	-0.359154
23	6	0	2.285431	1.164401	-1.824156
24	6	0	2.380685	0.585705	1.503915
25	8	0	2.709924	-3.226129	-0.823509
26	8	0	2.817927	1.089965	2.546772
27	8	0	2.587593	1.545804	-2.954191
28	6	0	3.661324	-1.167383	0.024149
29	1	0	4.159811	-1.659423	0.895854
30	1	0	4.419590	-1.197135	-0.791484
31	6	0	3.383663	1.280433	-0.758486
32	1	0	4.357612	1.261182	-1.299274
33	1	0	3.324342	2.317426	-0.360953

## Figura 10 (A), conclusão

34	6	0	3.472933	0.313918	0.408777
35	8	0	4.745701	0.597511	1.041707
36	1	0	4.591801	1.083496	1.912639
37	1	0	-1.673990	3.723737	0.923251
38	1	0	-1.345577	-1.659794	3.359082
39	1	0	3.652277	-3.455441	-0.936432
40	29	0	0.080373	-0.014960	-0.190613

---

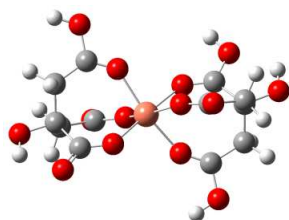
## Figura 10 (A)



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-1.074776	-1.512162	-0.764960
2	8	0	-1.193039	1.516623	-0.559756
3	8	0	-1.245864	-0.066567	1.277839
4	8	0	1.066767	-1.054384	1.023810
5	8	0	1.512592	-0.237628	-1.502315
6	8	0	0.958500	1.346808	0.653227
7	6	0	2.731873	0.006334	-1.588903
8	6	0	2.147783	-1.598343	1.140879
9	8	0	3.415358	0.276481	-2.580702
10	8	0	2.253764	-2.645163	2.035077
11	6	0	3.470080	-1.348222	0.510793
12	1	0	3.685854	-2.179049	-0.211754
13	1	0	4.292533	-1.435709	1.258047
14	6	0	3.609781	-0.027924	-0.257292
15	8	0	4.983171	-0.021567	-0.663748
16	1	0	5.025589	0.191641	-1.663095
17	6	0	2.084323	1.642668	1.008339
18	6	0	3.453125	1.260073	0.570011
19	1	0	3.865144	2.101366	-0.049229
20	1	0	4.145862	1.219646	1.442002
21	8	0	2.181138	2.536331	2.057569
22	6	0	-2.309415	2.070098	-0.778558
23	6	0	-2.177267	-1.711271	-1.402529
24	6	0	-2.451823	-0.205475	1.279030
25	8	0	-2.461686	3.213281	-1.204568
26	8	0	-3.034551	-0.601727	2.471308
27	8	0	-2.269488	-2.373091	-2.425978
28	6	0	-3.608206	1.295483	-0.450633
29	1	0	-4.219559	1.968089	0.194835
30	1	0	-4.186730	1.235975	-1.396501
31	6	0	-3.502874	-1.276113	-0.740929
32	1	0	-4.226799	-1.100657	-1.568793
33	1	0	-3.888651	-2.180187	-0.227124
34	6	0	-3.553177	-0.076683	0.197171
35	8	0	-4.822176	-0.119751	0.891781
36	1	0	-4.905915	-0.917219	1.454811
37	1	0	1.377876	-2.883327	2.442864
38	1	0	-2.372726	-0.696288	3.201429
39	1	0	1.282185	2.872187	2.341263
40	29	0	-0.048192	-0.015175	-0.338334

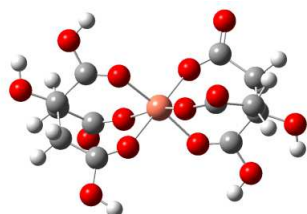
Figura 10 (B)



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-0.903422	-0.177207	-1.551234
2	8	0	-1.179021	1.645384	0.327452
3	8	0	-1.380457	-1.165497	1.049431
4	8	0	1.155821	-1.544001	-0.406710
5	8	0	1.257713	1.003054	-0.870271
6	8	0	1.192545	0.295755	1.476144
7	6	0	2.459838	1.118630	-0.841090
8	6	0	2.296456	-1.926546	-0.533047
9	8	0	3.027817	2.182113	-1.514465
10	8	0	2.558899	-3.277616	-0.523054
11	6	0	3.561339	-1.166483	-0.756942
12	1	0	3.792498	-1.154559	-1.848722
13	1	0	4.427748	-1.718975	-0.313532
14	6	0	3.588655	0.273621	-0.204871
15	8	0	4.884798	0.736859	-0.632894
16	1	0	4.853206	1.528067	-1.212650
17	6	0	2.271895	0.304473	2.120870
18	6	0	3.599145	0.407227	1.305341
19	1	0	4.045824	1.390624	1.581177
20	1	0	4.299236	-0.332227	1.748358
21	8	0	2.411034	0.310112	3.338078
22	6	0	-2.342733	1.955023	0.449426
23	6	0	-2.068615	-0.277182	-2.099445
24	6	0	-2.631965	-1.288663	1.042024
25	8	0	-2.585704	3.323389	0.369428
26	8	0	-3.284805	-2.103285	1.710105
27	8	0	-2.161319	-0.255620	-3.329246
28	6	0	-3.546605	1.115305	0.715485
29	1	0	-3.699517	1.048161	1.820728
30	1	0	-4.474311	1.589430	0.326997
31	6	0	-3.372949	-0.484479	-1.334637
32	1	0	-4.138875	0.148739	-1.837361
33	1	0	-3.701819	-1.522987	-1.589730
34	6	0	-3.535348	-0.332478	0.168209
35	8	0	-4.899992	-0.746209	0.410749
36	1	0	-4.903044	-1.525403	1.064475
37	1	0	1.725294	-3.813516	-0.378831
38	1	0	-3.525081	3.583568	0.467739
39	1	0	2.346214	2.780574	-1.929956
40	29	0	-0.119769	-0.069311	0.106388

Figura 10 (C)

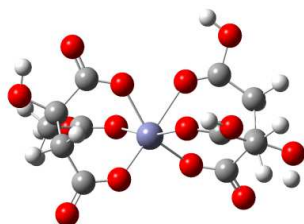


Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	1.008053	-0.001294	1.518788
2	8	0	1.198380	1.412252	-0.862850
3	8	0	1.444741	-1.285903	-0.707616
4	8	0	-1.095296	-1.335924	0.750626
5	8	0	-1.357116	1.243094	0.700065
6	8	0	-1.229499	-0.320876	-1.440974
7	6	0	-2.553368	1.359623	0.593543
8	6	0	-2.240392	-1.688559	0.932245
9	8	0	-3.144169	2.570879	0.875751
10	8	0	-2.481658	-3.019692	1.195660
11	6	0	-3.536875	-0.948148	0.981802
12	1	0	-3.785825	-0.718415	2.046568
13	1	0	-4.372405	-1.620681	0.656294
14	6	0	-3.629575	0.344895	0.151082
15	8	0	-4.940023	0.824376	0.507353
16	1	0	-4.977505	1.807328	0.568106
17	6	0	-2.339873	-0.436576	-2.027684
18	6	0	-3.602574	0.176383	-1.354209
19	1	0	-3.779791	1.147635	-1.859004
20	1	0	-4.466512	-0.449726	-1.666716
21	8	0	-2.528680	-0.984879	-3.108471
22	6	0	2.334915	1.944550	-1.022965
23	6	0	2.137264	0.196730	2.096710
24	6	0	2.651086	-1.261042	-0.615774
25	8	0	2.525123	3.136584	-1.255916
26	8	0	3.338890	-2.395509	-1.015167
27	8	0	2.199968	0.428159	3.303636
28	6	0	3.593004	1.040862	-1.016817
29	1	0	3.788379	0.759118	-2.069424
30	1	0	4.455578	1.692711	-0.746222
31	6	0	3.487352	0.046489	1.380503
32	1	0	4.080853	0.953500	1.647354
33	1	0	4.021845	-0.774441	1.913042
34	6	0	3.634789	-0.181962	-0.117830
35	8	0	4.996266	-0.668332	-0.253908
36	1	0	5.060842	-1.564030	-0.637179
37	1	0	-1.644955	-3.564094	1.169404
38	1	0	-2.469240	3.275862	1.099859
39	1	0	2.734771	-3.098894	-1.370287
40	29	0	0.077917	0.061074	-0.079008

Figura 10 (D)

Figura 11 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Zn}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4



Standard orientation:

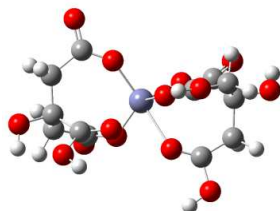
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-1.118308	-1.810406	0.685325
2	8	0	-1.297172	-0.031027	-1.869720
3	8	0	-1.140884	1.425509	0.454880
4	8	0	1.168788	0.015756	1.740047
5	8	0	1.365645	-1.223261	-1.024479
6	8	0	1.059597	1.615332	-0.514204
7	6	0	2.604466	-1.361511	-1.036784
8	6	0	2.354536	-0.081272	1.976985
9	8	0	3.236062	-2.257495	-1.608700
10	8	0	2.717041	0.119145	3.296227
11	6	0	3.579149	-0.385456	1.196193
12	1	0	3.915026	-1.423818	1.463867
13	1	0	4.423545	0.250980	1.563546
14	6	0	3.563363	-0.302857	-0.339264
15	8	0	4.904223	-0.689357	-0.685584
16	1	0	4.878942	-1.561935	-1.217434
17	6	0	2.224265	1.890011	-0.686977
18	6	0	3.457593	1.105304	-0.936301
19	1	0	3.590484	1.004543	-2.046216
20	1	0	4.361813	1.687179	-0.629816
21	8	0	2.541395	3.238799	-0.704877
22	6	0	-2.503982	-0.097701	-1.963533
23	6	0	-2.353494	-1.963409	1.002284
24	6	0	-2.386802	1.568174	0.610771
25	8	0	-2.927865	-0.151231	-3.289150
26	8	0	-2.924599	2.642157	0.918767
27	8	0	-2.882068	-3.071675	1.000177
28	6	0	-3.627014	-0.121818	-0.984455
29	1	0	-4.485513	0.484016	-1.365548
30	1	0	-4.022730	-1.168451	-0.924192



Figura 11 (A), conclusão

31	6	0	-3.148797	-0.744661	1.477314
32	1	0	-4.139730	-1.107544	1.836650
33	1	0	-2.650448	-0.338749	2.380686
34	6	0	-3.399472	0.367106	0.468505
35	8	0	-4.696100	0.899506	0.818780
36	1	0	-4.614240	1.879480	1.055327
37	1	0	1.932407	0.299509	3.883141
38	1	0	1.740273	3.814659	-0.569852
39	1	0	-3.889425	-0.256564	-3.420093
40	30	0	-0.108976	-0.285626	-0.015280

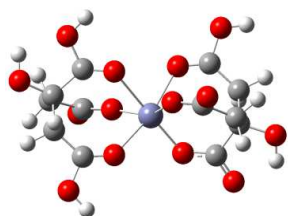
-----  
Figura 11 (A)



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-1.112357	-1.115869	-1.370773
2	8	0	-1.089219	1.846146	-0.034230
3	8	0	-1.224090	-0.714200	1.289800
4	8	0	1.043702	-1.606427	0.364465
5	8	0	1.479328	0.815634	-1.541550
6	8	0	0.909457	0.510315	1.562129
7	6	0	2.718389	0.936194	-1.425768
8	6	0	2.182688	-1.969288	0.162175
9	8	0	3.461664	1.535837	-2.210751
10	8	0	2.482101	-3.282174	0.492576
11	6	0	3.416521	-1.313119	-0.341456
12	1	0	3.557458	-1.607019	-1.415530
13	1	0	4.316017	-1.747720	0.163574
14	6	0	3.521608	0.216993	-0.259775
15	8	0	4.914547	0.452907	-0.531236
16	1	0	5.003277	1.043710	-1.360836
17	6	0	2.069709	0.699510	1.861227
18	6	0	3.345608	0.865686	1.120153
19	1	0	3.527617	1.966743	0.991930
20	1	0	4.203517	0.538582	1.761970
21	8	0	2.332989	0.815574	3.218777
22	6	0	-2.271731	2.302841	0.029975
23	6	0	-2.245008	-1.088060	-1.961645
24	6	0	-2.427686	-0.767635	1.162259
25	8	0	-2.513115	3.506522	-0.036520
26	8	0	-3.091288	-1.576355	2.081565
27	8	0	-2.416983	-1.460367	-3.116348
28	6	0	-3.486376	1.400245	0.314912
29	1	0	-3.846881	1.693978	1.329106
30	1	0	-4.297777	1.767848	-0.358308
31	6	0	-3.514124	-0.743037	-1.156365
32	1	0	-4.124275	-0.085603	-1.818235
33	1	0	-4.097765	-1.688714	-1.112942
34	6	0	-3.482950	-0.119793	0.232678
35	8	0	-4.788195	-0.405781	0.810862
36	1	0	-4.856348	-1.317652	1.161743
37	1	0	1.672072	-3.790748	0.767297
38	1	0	-2.472115	-2.022122	2.710106
39	1	0	1.501856	0.775647	3.765236
40	30	0	-0.071829	0.245858	-0.428182

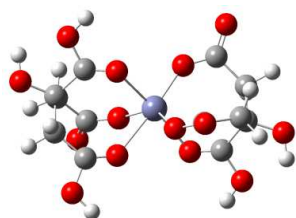
Figura 11 (B)



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	0.927570	0.322078	1.561060
2	8	0	1.128517	1.671752	-0.842404
3	8	0	1.491950	-1.545586	-0.846382
4	8	0	-1.147128	-1.754959	0.680055
5	8	0	-1.309824	1.351959	0.747659
6	8	0	-1.266275	-0.058157	-1.451447
7	6	0	-2.504176	1.378670	0.623625
8	6	0	-2.339110	-1.879539	0.839500
9	8	0	-3.155317	2.575068	0.902237
10	8	0	-2.812449	-3.174076	0.951201
11	6	0	-3.477363	-0.944055	1.071192
12	1	0	-3.490027	-0.669343	2.156630
13	1	0	-4.447456	-1.494876	0.929883
14	6	0	-3.575977	0.338005	0.227773
15	8	0	-4.870942	0.815487	0.658173
16	1	0	-4.957570	1.794208	0.566573
17	6	0	-2.349894	-0.101170	-2.083170
18	6	0	-3.647616	0.158497	-1.276415
19	1	0	-4.113908	1.057547	-1.734380
20	1	0	-4.351674	-0.662639	-1.526847
21	8	0	-2.479135	-0.279131	-3.287045
22	6	0	2.328636	1.840674	-0.878155
23	6	0	2.072710	0.295363	2.125091
24	6	0	2.745691	-1.562326	-0.682857
25	8	0	2.681867	3.186507	-0.935612
26	8	0	3.467094	-2.501528	-1.046188
27	8	0	2.193710	0.588337	3.317449
28	6	0	3.479696	0.900873	-0.993036
29	1	0	3.524609	0.537584	-2.051381
30	1	0	4.451080	1.427697	-0.837131
31	6	0	3.367722	-0.126344	1.417738
32	1	0	4.151039	0.591317	1.753484
33	1	0	3.669448	-1.080188	1.916521
34	6	0	3.538492	-0.342464	-0.075091
35	8	0	4.940839	-0.698834	-0.202992
36	1	0	5.025079	-1.647879	-0.545194
37	1	0	-2.078609	-3.846078	0.837205
38	1	0	3.648596	3.353486	-0.963947
39	1	0	-2.515681	3.299983	1.141242
40	30	0	0.177613	-0.212975	-0.172865

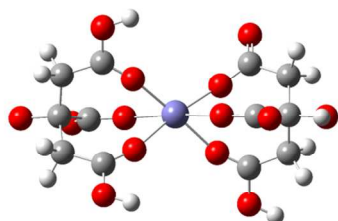
Figura 11 (C)



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	0.945172	-0.551706	1.453170
2	8	0	1.126103	1.787380	-0.646330
3	8	0	1.543926	-1.337176	-1.044287
4	8	0	-1.140117	-1.640746	0.513353
5	8	0	-1.311427	1.423699	0.889429
6	8	0	-1.160021	-0.249550	-1.614940
7	6	0	-2.507107	1.438401	0.719198
8	6	0	-2.305491	-1.806997	0.765656
9	8	0	-3.181284	2.586237	1.086941
10	8	0	-2.720496	-3.102703	1.049328
11	6	0	-3.494678	-0.916325	0.919123
12	1	0	-3.648345	-0.723717	2.011444
13	1	0	-4.418378	-1.485845	0.625434
14	6	0	-3.535908	0.419962	0.167563
15	8	0	-4.852386	0.876130	0.548855
16	1	0	-4.969734	1.840726	0.382713
17	6	0	-2.334001	-0.404567	-2.040457
18	6	0	-3.479294	0.381455	-1.347119
19	1	0	-3.450210	1.404512	-1.772319
20	1	0	-4.431479	-0.058493	-1.723601
21	8	0	-2.638168	-1.088789	-3.011238
22	6	0	2.337144	2.178778	-0.701466
23	6	0	2.009027	-0.304798	2.110350
24	6	0	2.716695	-1.232579	-0.747619
25	8	0	2.634942	3.370894	-0.723217
26	8	0	3.524354	-2.306559	-1.075240
27	8	0	2.050464	-0.344476	3.338863
28	6	0	3.484288	1.170121	-0.901638
29	1	0	3.523779	0.945955	-1.988285
30	1	0	4.433250	1.733577	-0.710768
31	6	0	3.356707	-0.025534	1.410330
32	1	0	3.663200	0.993479	1.744514
33	1	0	4.090900	-0.696490	1.911775
34	6	0	3.568108	-0.117281	-0.092898
35	8	0	4.961831	-0.472627	-0.287498
36	1	0	5.126591	-1.433651	-0.194467
37	1	0	-1.964866	-3.749246	0.991434
38	1	0	-2.558138	3.301017	1.406826
39	1	0	3.012548	-3.047930	-1.497975
40	30	0	0.147826	0.156408	-0.219013

Figura 11 (D)

Figura 12 Representações estruturais propostas e coordenadas cartesianas para o complexo  $[\text{Fe}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ , após otimização pelo método PM6: (A) isômero 1, (B) isômero 2, (C) isômero 3 e (D) isômero 4



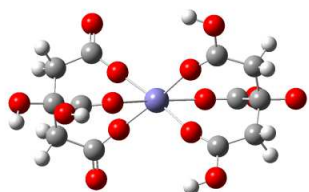
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	1.541849	1.055291	-0.844058
2	8	0	1.458729	-1.188246	-0.856621
3	8	0	1.600728	0.029835	1.098544
4	8	0	-1.448079	1.214381	0.622411
5	8	0	-1.724003	-0.062064	-1.176451
6	8	0	-1.370692	-1.140755	0.731850
7	6	0	-2.937985	-0.121519	-1.460591
8	6	0	-2.503712	1.757819	0.861731
9	8	0	-3.509500	-0.235933	-2.544967
10	8	0	-2.504692	2.932683	1.572636
11	6	0	-3.884238	1.316328	0.499806
12	1	0	-4.349837	2.080286	-0.172790
13	1	0	-4.543632	1.316976	1.393767
14	6	0	-3.945483	-0.045444	-0.216020
15	8	0	-5.267658	-0.126525	-0.746927
16	1	0	-5.210363	-0.206439	-1.763984
17	6	0	-2.419780	-1.632499	1.089003
18	6	0	-3.819185	-1.259525	0.723169
19	1	0	-4.309878	-2.131053	0.220411
20	1	0	-4.431325	-1.107416	1.638158
21	8	0	-2.392737	-2.685578	1.975264
22	6	0	2.554725	-1.661812	-1.007168
23	6	0	2.537667	1.804963	-1.096902
24	6	0	2.789207	0.022982	1.476253
25	8	0	2.574897	-2.880778	-1.687401
26	8	0	3.237927	-0.059583	2.629198
27	8	0	2.527990	2.789093	-1.831792
28	6	0	3.897008	-1.166307	-0.560683
29	1	0	4.432575	-1.962463	0.005570
30	1	0	4.532524	-0.953194	-1.447152

Figura 12 (A), conclusão

31	6	0	3.862391	1.410304	-0.417517
32	1	0	4.666540	1.440663	-1.176483
33	1	0	4.125960	2.230262	0.285589
34	6	0	3.894528	0.091269	0.341590
35	8	0	5.169992	0.034240	1.004149
36	1	0	5.017020	0.005154	2.006344
37	1	0	-1.566284	3.244349	1.758568
38	1	0	-1.451236	-2.934495	2.214078
39	1	0	3.472131	-3.244801	-1.826034
40	26	0	0.011806	0.065936	-0.157645

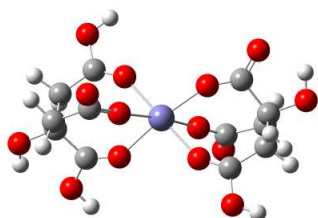
-----  
Figura 12 (A)



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-1.529796	-0.999986	-0.919186
2	8	0	-1.516597	1.173657	-0.768010
3	8	0	-1.582212	-0.036740	1.157664
4	8	0	1.355671	-1.210450	0.573196
5	8	0	1.773566	0.076193	-1.179473
6	8	0	1.391880	1.163069	0.714974
7	6	0	2.995807	0.077133	-1.429330
8	6	0	2.391320	-1.780742	0.843866
9	8	0	3.610682	0.137435	-2.492174
10	8	0	2.332464	-2.989731	1.500411
11	6	0	3.801989	-1.357286	0.597356
12	1	0	4.318840	-2.142146	-0.012169
13	1	0	4.375655	-1.344953	1.548229
14	6	0	3.952221	-0.016571	-0.144235
15	8	0	5.295916	-0.007693	-0.624246
16	1	0	5.280875	0.058074	-1.644141
17	6	0	2.443962	1.660956	1.055346
18	6	0	3.841301	1.227838	0.755595
19	1	0	4.382497	2.065207	0.245091
20	1	0	4.413234	1.082364	1.696439
21	8	0	2.421014	2.777797	1.860173
22	6	0	-2.510790	1.929903	-0.957407
23	6	0	-2.517000	-1.738671	-1.180117
24	6	0	-2.783830	-0.122766	1.268516
25	8	0	-2.502096	3.051595	-1.456524
26	8	0	-3.314306	-0.435461	2.509350
27	8	0	-2.503810	-2.838907	-1.725461
28	6	0	-3.873995	1.382785	-0.462817
29	1	0	-4.308818	2.142218	0.222185
30	1	0	-4.557105	1.383505	-1.336731
31	6	0	-3.897109	-1.195696	-0.711928
32	1	0	-4.468511	-0.967688	-1.634759
33	1	0	-4.440906	-2.041539	-0.251082
34	6	0	-3.911379	0.017479	0.212961
35	8	0	-5.169060	0.049570	0.917023
36	1	0	-5.242312	-0.690054	1.557254
37	1	0	1.388078	-3.315246	1.576991
38	1	0	-2.610527	-0.546997	3.196900
39	1	0	1.485938	3.115949	1.985271
40	26	0	-0.004556	0.054321	-0.260694

Figura 12 (B)

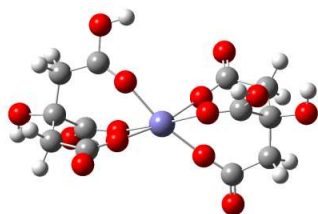


Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	1.355726	-0.168614	-1.230812
2	8	0	1.379291	-1.344596	0.661896
3	8	0	1.615358	1.272374	0.389279
4	8	0	-1.336509	1.538281	-0.364274
5	8	0	-1.449219	-1.317322	-0.301641
6	8	0	-1.518130	0.162022	1.360154
7	6	0	-2.628914	-1.381223	-0.549881
8	6	0	-2.426103	1.765619	-0.831631
9	8	0	-3.122628	-2.443535	-1.289458
10	8	0	-2.690820	3.040108	-1.302726
11	6	0	-3.617929	0.889514	-1.070347
12	1	0	-3.631785	0.604728	-2.152283
13	1	0	-4.548328	1.495292	-0.938013
14	6	0	-3.757664	-0.387674	-0.212283
15	8	0	-5.038854	-0.931478	-0.575501
16	1	0	-4.962609	-1.641886	-1.254904
17	6	0	-2.592344	0.290214	2.042033
18	6	0	-3.863756	-0.172855	1.294900
19	1	0	-4.205929	-1.116557	1.772301
20	1	0	-4.677244	0.548846	1.512252
21	8	0	-2.693695	0.732655	3.173920
22	6	0	2.494234	-1.660100	0.986507
23	6	0	2.357569	-0.369874	-1.995021
24	6	0	2.831827	1.510384	0.469326
25	8	0	2.613980	-2.985362	1.413837
26	8	0	3.401201	2.560708	0.805164
27	8	0	2.294392	-0.855291	-3.122705
28	6	0	3.752512	-0.857288	1.033641
29	1	0	3.887464	-0.450445	2.065964
30	1	0	4.648954	-1.485918	0.851853
31	6	0	3.734942	-0.006713	-1.418654
32	1	0	4.443291	-0.818688	-1.667364
33	1	0	4.109703	0.866183	-1.998720
34	6	0	3.827605	0.342239	0.063042
35	8	0	5.159597	0.839977	0.283628
36	1	0	5.100348	1.824071	0.534354
37	1	0	-1.901970	3.642724	-1.197036
38	1	0	3.525585	-3.254509	1.636559
39	1	0	-2.396944	-3.055381	-1.585970
40	26	0	0.006925	0.087256	0.167120

Figura 12 (C)





Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	1.382033	0.724424	-0.939851
2	8	0	1.540206	-1.371411	-0.390828
3	8	0	1.681869	0.176053	1.262989
4	8	0	-1.332340	1.214180	0.576822
5	8	0	-1.594150	-0.576426	-1.085649
6	8	0	-1.564263	-0.903503	1.103416
7	6	0	-2.784706	-0.500825	-1.273378
8	6	0	-2.339974	1.874403	0.466073
9	8	0	-3.321102	-0.861786	-2.489744
10	8	0	-2.289848	3.233047	0.689802
11	6	0	-3.717417	1.460507	0.050513
12	1	0	-4.042496	2.069466	-0.830176
13	1	0	-4.446765	1.737604	0.847101
14	6	0	-3.884646	-0.031979	-0.294535
15	8	0	-5.163923	-0.044666	-0.946547
16	1	0	-5.227983	-0.776017	-1.604610
17	6	0	-2.636471	-1.264352	1.686199
18	6	0	-3.944949	-0.979838	0.898160
19	1	0	-4.337372	-1.967087	0.577568
20	1	0	-4.697719	-0.616637	1.627242
21	8	0	-2.738413	-1.794099	2.782521
22	6	0	2.576241	-2.007577	-0.738628
23	6	0	2.286453	1.445467	-1.440705
24	6	0	2.880700	0.330289	1.255537
25	8	0	2.619559	-3.075723	-1.341353
26	8	0	3.488912	0.835335	2.390730
27	8	0	2.136194	2.375763	-2.231171
28	6	0	3.922156	-1.366999	-0.314098
29	1	0	4.348327	-1.998707	0.493963
30	1	0	4.629788	-1.492127	-1.159315
31	6	0	3.732875	1.132118	-0.971641
32	1	0	4.293704	0.815917	-1.875188
33	1	0	4.197187	2.092510	-0.679354
34	6	0	3.919292	0.091168	0.129270
35	8	0	5.235341	0.253218	0.693960
36	1	0	5.296341	1.064712	1.241364
37	1	0	-1.351220	3.533873	0.868191
38	1	0	-2.608013	-1.178532	-3.118639
39	1	0	2.837362	0.971652	3.128873
40	26	0	0.015806	-0.262545	0.121754

Figura 12 (D)

Figura 13 Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo  $[\text{Cu}(\text{Cit})]^-$ , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ

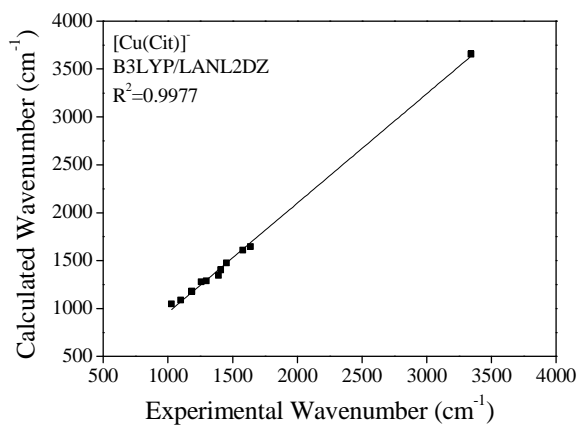
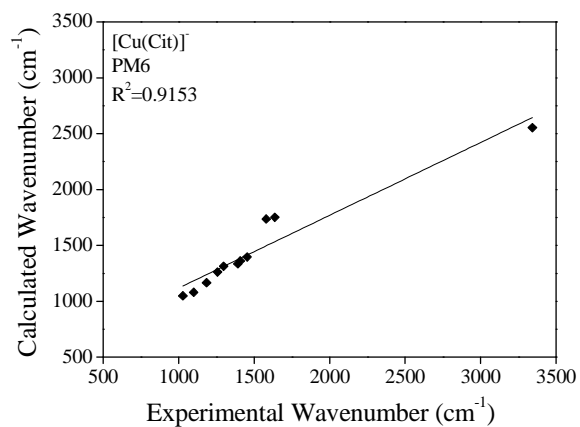


Figura 13

Figura 14 Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo  $[\text{Cu}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ

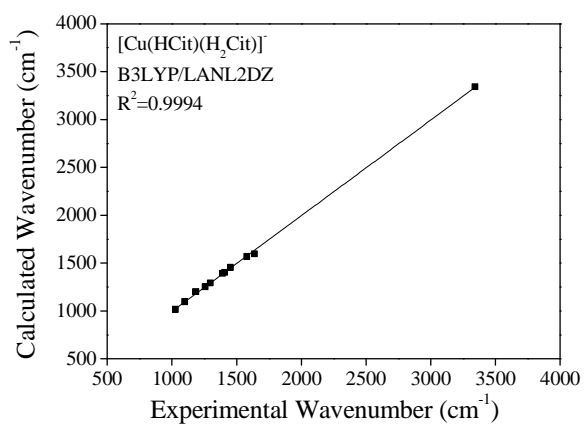
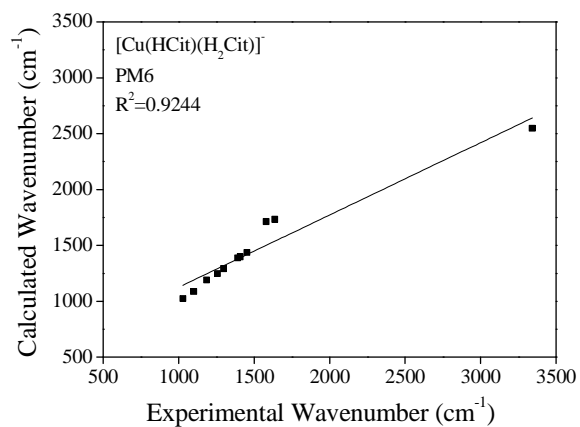


Figura 14

Figura 15 Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo  $[\text{Zn}(\text{Cit})]^-$ , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ

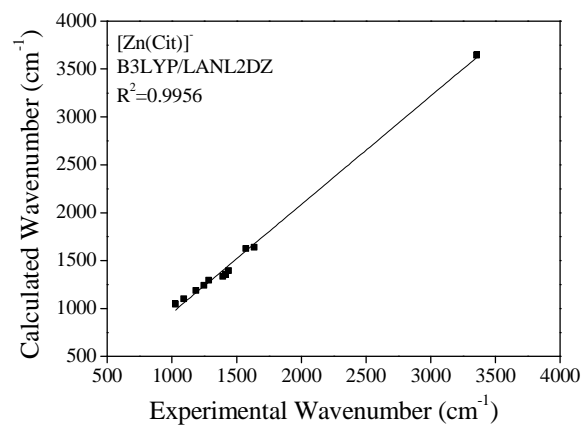
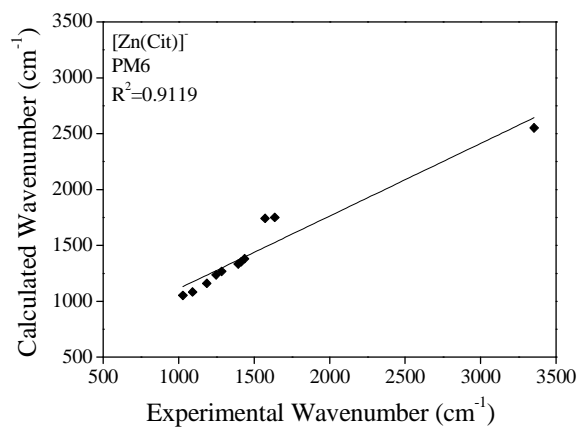


Figura 15

Figura 16 Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo  $[\text{Zn}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ

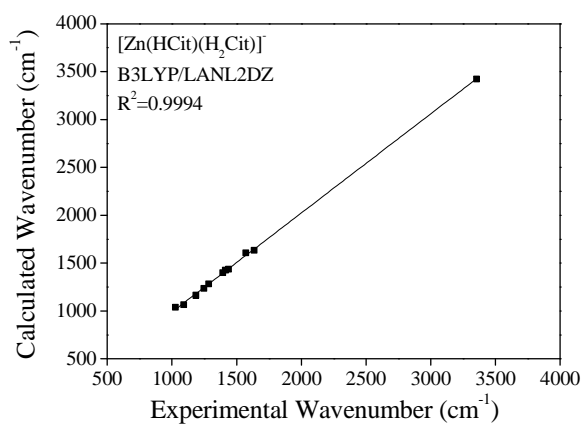
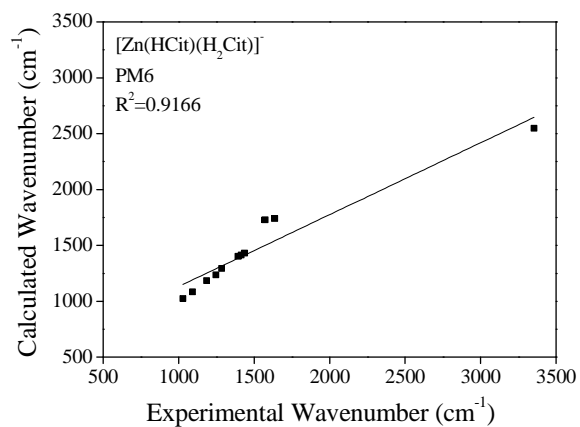


Figura 16

Figura 17 Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo  $[\text{Fe}(\text{Cit})]^-$ , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ

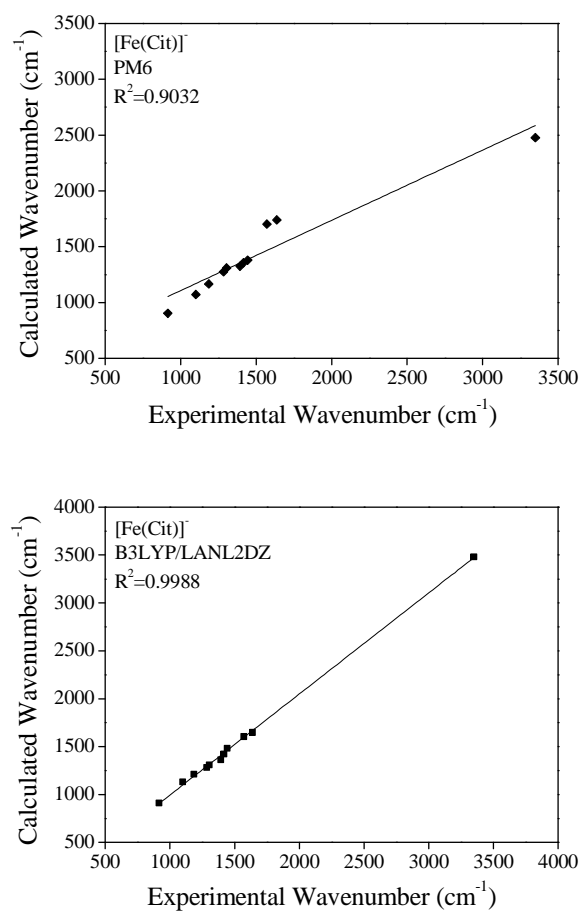


Figura 17

Figura 18 Gráficos de correlação entre o número de onda experimental e calculado do complexo  $[\text{Fe}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]^-$ , pelos métodos PM6 e B3LYP/LANL2DZ

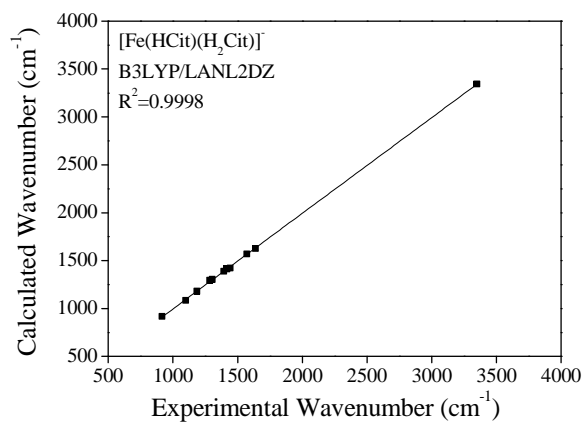
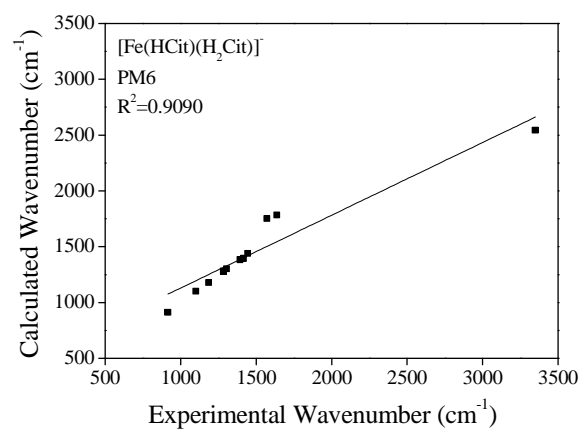


Figura 18

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A formação de espécies químicas distintas pela presença de íons metálicos em meios ricos em ligantes orgânicos está relacionada a sistemas ambientais, químicos, biológicos e geoquímicos. Neste trabalho, estudaram-se as propriedades estruturais de complexos formados entre o citrato e os íons divalentes  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ .

O processo de complexação de ligantes orgânicos, como o citrato a íons metálicos, não é somente um dos aspectos mais fundamentais da química em solução, mas também é uma área para a compreensão detalhada no nível da molécula. A determinação das estruturas moleculares de diferentes complexos ou espécies metálicas via métodos instrumentais é um grande desafio, devido às variações de concentração e a coexistência simultânea de diferentes espécies em uma mesma faixa de pH. Nesse sentido, os resultados apresentados mostram que os estudos aplicando metodologias teóricas podem auxiliar na definição e no entendimento desses processos químicos.

Neste trabalho, a utilização conjunta de ESI-MS, FTIR-ATR e técnicas computacionais demonstrou ser uma ferramenta poderosa para o esclarecimento das estruturas dos complexos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ -citrato. Os resultados confirmaram a complexação dos metais por meio dos grupos carboxilatos.

Os resultados teóricos ( $\Delta H^0_{(aq.)}$ ) e de ESI-MS sugerem que os complexos  $[\text{M}(\text{Cit})]^-$  podem ser formados, preferencialmente, às espécies  $[\text{M}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})]$ . Dentre as relações propostas, foram encontradas as estequiometrias 1:1 e 2:1 para citrato:metal. A formação de espécies mononucleares em modo negativo foi favorecida na relação 2:1 citrato:metal e em pH 7.

Os cálculos realizados para a geometria e a estabilidade termodinâmica dos complexos mostram que os resultados obtidos pelo método DFT não são



melhores que os dados do método semiempírico. No entanto, as frequências vibracionais em B3LYP/LANL2DZ descrevem melhor os resultados experimentais.

A presença de íons metálicos em sistemas biológicos implica em um conhecimento profundo de seus comportamentos químicos em solução aquosa e suas espécies formadas. Os complexos metálicos formados com um ligante fisiologicamente relevante, como o citrato, revelaram uma diversidade estrutural nas espécies investigadas.