

Investigação das propriedades estruturais e termodinâmicas de complexos fulvatos-Cu²⁺, Fe²⁺ e Zn²⁺ por cálculos teóricos

Alexandre C. Bertoli^{1*} (PQ), Jerusa S. Garcia¹ (PQ), Marcello G. Trevisan¹ (PQ), Matheus P. Freitas² (PQ), Teodorico C. Ramalho² (PQ).

¹Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, 37130-000 Alfenas, MG, Brasil.

²Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, UFLA, 37200-000 Lavras, MG, Brasil.

Palavras Chave: ácido fúlvico, complexos, modelagem molecular, semi-empírico.

Introdução

Principais constituintes da matéria orgânica, as substâncias húmicas são componentes muito importantes do solo influenciando suas propriedades químicas, físicas e biológicas. Devido a suas características estruturais, essas substâncias (ácidos húmicos e fúlvicos) podem interagir com vários metais de transição, essenciais para o funcionamento de sistemas biológicos, como Cu²⁺, Zn²⁺ e Fe²⁺. Suas estruturas geralmente apresentam grupos funcionais contendo enxofre, nitrogênio ou fósforo, mas os carboxilatos são predominantes locais de coordenação [1]. Neste estudo, optou-se por utilizar como molécula modelo o ácido fúlvico Suwannee River (Fig.1), para a formação dos compostos de coordenação. Portanto, o objetivo deste trabalho foi a determinação das propriedades estruturais e termodinâmicas dos complexos Fulvato-M²⁺ por modelagem molecular.

Resultados e Discussão

As previsões das estruturas moleculares, as frequências vibracionais do ligante livre e dos complexos foram realizadas utilizando o método semi-empírico PM6, que está parametrizado para a maior parte dos metais de transição. Todos os cálculos foram realizados por meio do software Gaussian 09W, considerando-se as moléculas livres no vácuo e também em solução aquosa, por meio do modelo contínuo polarizável (PCM). Através de um ciclo termodinâmico (Fig.2) foram obtidos os valores de energia absoluta (ΔH^0) para os complexos. O cálculo de energia relativa ($\Delta\Delta H^0_{(aq)}(aq)$) para identificar o composto mais estável foi determinado pela diferença de energia entre os complexos [2].

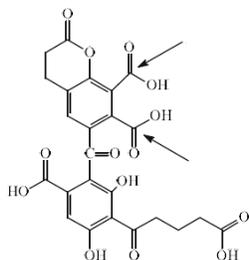


Figura 1. Acido fúlvico Suwannee River.

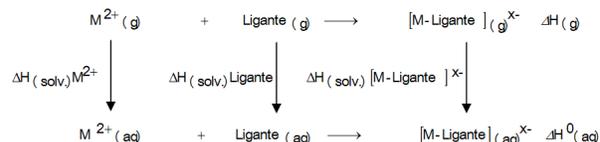


Figura 2. Ciclo termodinâmico.

Tabela 1. Valores de entalpia (kcal mol⁻¹) para as reações de formação dos complexos em solução ($\Delta\Delta H^0_{(aq)}(aq)$).

Complexos	[Cu(Fulv)]	[Zn(Fulv)]	[Fe(Fulv)]
$\Delta\Delta H^0_{(aq)}(aq)$	67,75	0,00	92,46

A escolha do ftalato como local de coordenação foi baseada em estudos anteriores, uma vez que são favoráveis à complexação [1]. A ordem de estabilidade termodinâmica dos complexos foi Zn>Cu>Fe. O resultado pode estar relacionado com a configuração do Zn²⁺ (3d¹⁰), que apresenta camada fechada, e não possui energia de estabilização do campo ligante. Além disso, os complexos de Zn²⁺ apresentaram as menores distâncias de ligações O-Metal (1,43 a 1,55 Å), enquanto que em Cu²⁺ e Fe²⁺ foram (1,90 a 1,95 Å). Esses dados auxiliam na interpretação dos estudos termodinâmicos, uma vez que os complexos apresentaram baixos valores de $\Delta H^0_{(aq)}$, sugerindo a formação de espécies estáveis. O grupo COO⁻ apresentou estiramentos assimétricos entre 1850 cm⁻¹ para o ácido fúlvico livre, enquanto que para os complexos as vibrações estiveram em 1750 cm⁻¹.

Conclusões

Os cálculos realizados para a geometria e estabilidade termodinâmica sugere que o complexo [Zn(Fulv)] pode ser formado preferencialmente às espécies [Cu(Fulv)] e [Fe(Fulv)]. Os resultados mostram que os cálculos pelo método PM6 podem superestimar as frequências vibracionais.

Agradecimentos

FAPEMIG, FINEP, CAPES, CNPq. Ao LACFar-Unifal-MG e ao grupo de Modelagem Molecular - UFLA.

¹ Ramalho, T. C.; Cunha, E. F. F.; Alencastro, R. B. e Espínola, A. *Water Air Soil Poll.* **2007**, *183*, 467-472.

² Bertoli, A. C.; Carvalho, R.; Freitas, M. P.; Ramalho, T. C.; Mancini, D. T.; Oliveira, M. C.; Varennes, A. e Dias, A. *J. Inog. Biochem.* **2015**, *144*, 31-37.