10 Referências Bibliográficas

10.1 Introdução

[1.1] Basun, H.; Forssell, L. G.; Wetterberg, L.; Winblad, B. **J. Neural. Transm.** 1991, 3, 4, 231.

[1.2] Castellani, R. J.; Smith, M. A.; Nunomura, A.; Harris P. L.; Perry, G. **Free Radic. Biol. Med.** 1999, 26, 1508.

[1.3] Ramamoorthy, S; Manning, P. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 37, 363, 1975.

[1.4] Tewari, B; **J. Indian Chem. Soc.**, 75, 256, 1998.

[1.5] Tewari, B; Srivastava, S.; Kamaluddin, **J. J. Indian Chem. Soc**., 73, 75, 1996.

[1.6] Bohrer, D. *et al*. **Amino Acids** 2004, 27, 75.

[1.7] Djurdjevic, P; Cvijovic, M.; Zakrzewska, J. **J. Coord. Chem.** 2005, 58, 17, 1615.

[1.8] Téllez, C. A.; Silva, A. M.; Felcman, J. **J. Raman Spectrosc.** 2004, 35, 19.

[1.9] Rezabal, E.; Marino, T.; Mercero, J.; Russo, N.; Ugalde, **J. Inorg. Chem.** 2007, 46, 6413.

[1.10] Mercero, J.; Irigoras, A.; Lopez, X.; Fowler, J.; Ugalde, J. **J. Phys. Chem. A** 2001, 105, 7446.

[1.11] Mercero, J. *et al*. **J. Phys. Chem. A** 2000, 104, 7053.

[1.12] Kiss, T. *et al*. **Coord. Chem. Rev.** 2002, 228, 137.

[1.13] Silva, A. M. **Estudo de complexos de cobre (II) e alumínio (III) com a fosfocreatina (PCr), o adenosina 5' trifosfato (ATP) e alguns aminoácidos.** Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003.

[1.14] Lopes, D. C. N. **Estudo da complexação do íon Al^{3+} com n-diisopropil fosforilguanidina, n-diisopropil fosforiltiouréia e fosfocreatina.** Dissertação (Mestrado em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1996.

[1.15] Lopes, D. C. N. **Estudo de complexos da fosfocreatina e ligantes similares com os íons Cu(II), Cd(II) e Al (III).** Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2001.

[1.16] Kiss, T. *et al*. **J. Inorg. Biochem.** 1998, 69, 145.

[1.17] Kiss, T.; Sovago, I.; Martins, R. B. **Inorg. Chem.** 1991, 30, 2130.

[1.18] Jackson, G. E.; Voyi, K. V. **Polyhedron.** 1987, 6, 12, 2095.

[1.19] Wang, X. *et al.* **J. Inorg. Biochem.** 1997, 7.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

[1.20] Cherny, R. A. *et al.* **J. Struct. Biol.** 2000, 130, 209.

[1.21] Cui, Z. *et al*. **Eur. J. Pharm. Biopharm.** 2005, 59, 263.

[1.22] Grimble, R. F. **New Horizons** 1994, 2, 175.

[1.23] Grimble, R. F.; Grimble, G. K. **Nutrit.** 1994, 14, 605.

[1.24] Pettegrew, P. *et al*. **Ann. New York Acad. Scienc.** 1997, 826, 282.

[1.25] Rossi, L. *et al*. **Neuroscience Lett**. 2002, 329, 137.

[1.26] Townsend, D. M. *et al*. **Biomed. Pharmacother.** 2004, 58, 47.

10.2 Ligantes

[2.1] Lehninger, A. **Princípios de bioquímica** 2002.

[2.2] Barreiros, A. L. B. S.; David, J. M.; David, J. P. **Quím. Nova** 2006, 29, 1, 113.

[2.3] Kehrer, J. P. **Toxicology** 2000, 149, 43.

[2.4] Grimble, R. F. **New Horizons** 1994, 2, 175.

[2.5] Grimble, R. F.; Grimble, G. K. **Nutrit.** 1994, 14, 605.

[2.6] Townsend, D. M. *et al*. **Biomed. Pharmacother.** 2004, 58, 47.

[2.7] Cherny, R. A. et al. **J. Struct. Biol.** 2000, 130, 209.

[2.8] Cui, Z. *et al*. **Eur. J. Pharm. Biopharm.** 2005, 59, 263.

[2.9] Rossi, L. *et al*. **Neuroscience Lett.** 2002, 329, 137.

[2.10] Franco, G. **Tabela de composição química dos alimentos.** Ed. Atheneu, 2005.

[2.11] Gebara, K. S.; Matioli, G. **Rev. Bras. Nutr. Clin.** 2006, 21, 3, 239.

[2.12] Linetzky, D. **Nutrição oral, enteral e parenteral na prática clínica** 2004.

[2.13] **Rev. Esp. Geriatr. Gerontol. Supl**. 2006, 42, 76.

[2.14] Tchantchou, F. J. *et al.* **Nutrition Health Aging** 2006, 10, 6, 541.

[2.15] Dekker, P. **Orthomoleculair** 2002, 18.

[2.16] Shea, T. B.; Chan, A. J. **Alzheimers Disease** 2008, 13, 1, 67.

[2.17] Butterfield, D. A. *et al* . **Neurobiol. Aging.** 1999, 20, 339.

[2.18] Butterfield, D. A., Boyd-Kimball, D. **Biochimica et Biophysica Acta-Proteins and Proteomics** 2005, 1703, 2, 149.

[2.19] Clement, M. E. *et al.* **Biochem. Biophys. Res. Comm.** 2006, 342, 1, 206.

[2.20] Hou, L. M. *et al.* **J. Biol. Chem.** 2002, 277, 43, 40173.

[2.21] Dado, G.P.; Gellman, S. H**. J. Am. Chem. Soc**. 1994, 115, 12609.

[2.22] Naslund, J. *et al*. **Proc. Natl. Acad. Sci USA** 1994, 91, 8378.

[2.23] Vogt, W. **Free Rad. Biol. Med.** 1995, 18, 93.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

[2.24] Schoneich, C. *et al.* **J. Am. Chemical Soc.** 2003, 125, 45, 13700.

[2.25] Atwood, C. S.; Huang, X.; Moir, R. D.; Bacarra, N. M.; Romano D.; Tanzi R. E. *et al*. **J. Biol. Chem.** 1998, 273, 1282.

[2.26] Atwood, C. S.; Scarpa, R. C.; Huang, X.; Moir, R.D.; Jones, W. D.; Fairlie, D. P. *et al*. **J. Neurochem.** 2000, 75, 1219.

[2.27] Huang, X. *et al*. **Biochem.** 1999, 38, 7609.

[2.28] Varadarajan, S *et al.* **J. Struct. Biol.** 2000, 130,184.

[2.29] Walter, J *et al.* **Proc. Natl. Acad. Sci. USA** 1997, 94, 5349.

[2.30] Shils, M.; Olson, J.; Shike, M.; Ross, C. **Tratado de nutrição Moderna na saúde e na doença** 2003.

[2.31] Elshorbagy, A. K. *et al*. **Bone** 2009.

[2.32] Eto, K. *et al.* **Biochem. Biophys. Res. Comm.** 2002, 293, 1485.

[2.33] Matsuda, J. *et al.* **Bioch. Biophys. Res. Comm.** 2009, 382, 1, 149.

[2.34] Gupta, V. B.; Rao, K. S. **Neuroscien. Lett.** 2007, 429, 2, 75.

[2.35] Moreira, P. I. *et al.* J. **Alzheimer Disease.** 2007, 12, 2, 195.

[2.36] Prakash, A.; Kumar, A. **Basic Clin. Pharmacol. Toxicology** 2009, 105, 2, 98.

[2.37] Hankey, G. J.; Eikelboom, J. W., **IHJ** 2000, 52, S18.

[2.38] Tchantchou, F.; Shea, T. B. **Vitamins and hormones-Advances in research and applications** 2008, 79, 83.

[2.39] Mahan, L. *et al*. Krause: **Alimentos, Nutrição & Dietoterapia** 1998, 7, 147.

[2.40] Neto, J. R. F.; Chagas, A. C. P. **Atherosclerosis** 2001, 12, 1, 20.

[2.41] Babiloni, C. *et al*. **Neuroscience** 2007, 145, 942.

[2.42] Kima, H. *et al.* **J. Nutr. Biochem.** 2008, 19, 754.

[2.43] Sachdev, P. S. Progress Neuro-Psychopharmac. Biol. Psych. 2005, 29, 1152.

[2.44] Blasko, I. *et al.* **Neurobiol. Aging** 2008, 29, 1, 1.

[2.45] Annerbo, S. *et al.* **Demen. Geriatr. Cogn. Disord.** 2009, 28, 3, 275.

[2.46] Siuda, J. S. *et al.* **J. Neurolog. Scien.** 2009, 283, 1, 295.

[2.47] Dwyer, B. *et al.* **Free Rad. Biol. Med.** 2004, 36, 11, 1471.

[2.48] Morris, M. **The Lancet Neurol.** 2003, 2.

[2.49] Tabeli, M. *et al.* **Neuroscien.** 2008, 13, 4, 359.

[2.50] Selley, M. L. *et al.* **Neurological Res.** 2004, 26, 5, 554.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

[2.51] Aronson, J. K. Meylers **Side Effects of Drugs: The International Encyclopedia of Adverse Drug Reactions and Interactions – Penicillamine.** Ed. Elsevier Science, 2006.

[2.52] Fujiwara, N. *et al.* **Biochem. Biophys. Res. Comm.** 2006, 349, 1079.

[2.53] Medici, V.; Rossaro, L.; Sturniolo, G. C. **Digestive Liver Dis.** 2007, 39, 601.

[2.54] Roberts, E. A. **Medicine** 2006, 35, 2.

[2.55] Brito, J. C. D. *et al.* **Arq. Neuro-psiquiatria** 2005, 63, 1, 176.

[2.56] Sternlieb, I. **Hepatology A Century of Progress** 2000, 4, 1.

[2.57] Squitti, R. *et al.* **Eur. J. Clin. Invest.** 2002, 32, 1, 51.

[2.58] Machado, V. G.; Nome, F. **Quím. Nova** 1999, 22, 351.

[2.59] Lomozick, L; Jastrzab, R.. **J. Inorg. Biochem.** 2003, 93, 132.

[2.60] Bottomley, P. A. *et al.* **Radiology** 1992, 183, 3, 695.

[2.61] Gonzalez, R. G. *et al.* **Alzheimer Dis. Assoc. Disorders** 1996, 10, 1, 46.

[2.62] Hattori, N. *et al.* **Neuroreport** 2002, 13, 1, 183.

[2.63] Mihara, M. *et al.* **Neuroreport** 2006, 17, 4, 413.

[2.64] Pettegrew *et al.* **Ann. New York Acad. Scienc.** 1997, 826, 282.

[2.65] Xu, C. J. *et al.* **Mol. Chemical Neuropath.** 1997, 32, 1, 89.

[2.66] Sigel, H.; Tribolet, R.; Malini-Balakrishnan, R.; Martin, B. **Inorg. Chem.** 1987, 26, 13, 2149.

[2.67] Rizopoulos, E. *et al.* **Neurobiol. Aging** 1989, 10, 6, 717.

[2.68] Albasanz, J. L. *et al.* **Brain Pathology** 2008, 18, 2, 211.

[2.69] Ulas, J. *et al.* **Neuroscien.** 1993, 52, 4, 843.

[2.70] Angulo, E. *et al.* **Brain Pathology** 2003, 13, 4, 440.

[2.71] Butterfield, D. A. **Free Rad. Res.** 2002, 36, 1307.

[2.72] Keller, J. N.; Pang, Z.; Geddes, J. W.; Begley, J. G.; Germeyer, A.; Waeg, G.; Mattson, M. P. J. **Neurochem.** 1997, 69, 273.

[2.73] Blum-Degen, D.; Frolich, L.; Hoyer, S.; Riederer, P. J. **Neural. Transm.** 1995, S139.

[2.74] Huang, H., Liu, M. L., Mao, X. A. **Spectrochimica Acta Part A - Mol. Biomol. Spectrosc.** 1998, 54, 7, 999.

[2.75] Exley, C.; Korchazhkina, O. V. **J. Inorg. Biochem.** 2001, 84, 3, 215.

[2.76] Exley, C. J. **Inorg. Biochem.** 1999, 76, 2, 133.

[2.77] Hullow, R. A. *et al*. **J. Clin. Pharmacol.** 1982, 13, 803.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

[2.78] < http://media.photobucket.com/image/fosfocreatina/susigan/5.jpg> acessado em fev/**2010**.

[2.79] Mendes, R. R.; Tirapegui, J. **Arch. Latinoamer. Nutric.** 2002, 52, 2, 117.

[2.80] Vacca, A. *et al*. **Polyhedron** 2002, 21, 1481.

[2.81] Gallant, M. *et al.* **J. Biol. Chem.** 2006, 281, 1, 5.

[2.82] Oliveira, M. S. *et al.* **Beh. Brain Res.** 2008, 187, 200.

[2.83] Almeida, L. S. *et al*. **Synapse** 2006, 60, 118.

10.3 Íon metálico em estudo: Alumínio(III)

[3.1] Barros, H. L. C. **Química Inorgânica: Uma introdução.** São Paulo: Ed. Livraria Polytécnica LTDA, 2001.

[3.2] Perl, D. P. Metal ions in biological systems - **Aluminum and its role in biology**. Ed. Marcel Dekker, 1988, 24, 259.

[3.3] **Advanced inorganic chemistry.** New York: J. Wiley & Sons, 1999.

[3.4] Williams, R. J. P. **Coord. Chem. Rev.** 1996, 149, 1.

[3.5] Freitas, M. B.; Brilhante, O. M.; Almeida, L. **Cad. Saúde Pública** 2001, 17, 3.

[3.6] Martin, B. R.; **Metal ions in biological systems - Aluminum and its role in biology.** Ed. Marcel Dekker, 1988, 24, 1.

[3.7] Exley, C.; Schneider, C.; Doucet, F. **Coord. Chem. Rev.** 2002, 228, 127.

[3.8] Suay-Llopis, L.; Ballester, F. **Rev. Esp. Salud Publica** 2002, 76, 6.

[3.9] Martell, A. E. *et al*. **Determination and use of stability constants.** New York : VCH, 1992.

[3.10] Baes, C. F.; Mesmer, R. E. **The hydrolysis of cations.** Malabar, Fla.: Krieger, 1986.

[3.11] Martell, A. E.; Hancock, R. **Metal complexes in aqueous solutions.** New York: Plenum Press, 1996.

[3.12] Kiss, T. *et al*. **Coord. Chem. Rev.** 2002, 228, 137.

[3.13] Martell, A. E. **Inorganic chemistry in biology and medicine.** Washington, D. C.: American Chemical Society, 1980.

[3.14] Aranha, D. A. D. **Efeitos do alumínio sobre a fermentação alcoólica.** Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, 2002.

[3.15] OMS – Organização Mundial de Saúde. **Elementos traço na nutrição e saúde humanas**. Ed. Roca, 1998.

[3.16] Greger, J. L. **Annu. Rev. Nutr.** 1993, 13, 43.

[3.17] Piccin, E.; Fatibello-Filho, O.; Ramos, L. A. **Quím. Nova**, 2004, 27, 6.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

[3.18] Dantas, S. T. *et al*. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** 2007, 27, 2.

[3.19] Greger, J. L. **Metal ions in biological systems - Aluminum and its role in biology**. Ed. Marcel Dekker, 1988, 24, 199.

[3.20] Rondeau *et al.* Am. **J. Epidemiol.** 2009, 169, 4, 489.

[3.21] Berthon, G. **Coord. Chem. Rev.** 1996, 149, 241.

[3.22] Kruck, T.; Mclachlan, D. R. **Metal ions in biological systems - Aluminum and its role in biology.** Ed. Marcel Dekker, 1988, 24, 285.

[3.23] Ferreira, P. C. *et al* . **Rev. Latino-Am. Enf.**, 2008, 16, 1.

[3.24] Barquero, M., Vargas, R.; Blanco, R. **Rev. costarric. cienc. méd.** 2001, 22, 3, 179.

[3.25] Kiss, T.; Gajda-Schrantz, K.; Zatta, P. **Met. Ions Life Sci.** 2006, 1, 371.

[3.26] Silva, A. M. **Estudo de complexos de cobre (II) e alumínio (III) com a fosfocreatina (PCr), o adenosina 5' trifosfato (ATP) e alguns aminoácidos.** Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003.

[3.27] Lima, E. M. *et al.* **J. Bras. Nefrol**. 2001, 23, 1, 8.

[3.28] Dam, B. V. Demencia y enfermedad de Alzheimer. **Fisiosan**, 2004.

[3.29] Nicoll, J. *et al*. **Lancet** 2008, 372, 1381.

[3.30] Suh, Yoo-Hun; Checler, Frederic. **Pharmacological Reviews** - Amyloid Precursor Protein, Presenilins, and alfa-Synuclein: Molecular Pathogenesis and Pharmacological Applications in Alzheimer’s Disease 2002, Vol. 54, N^{o} 3, pp. 469-525.

[3.31] De Felice, F. G. *et al*. **Proceedings of the National Acad. Sci. Unit. St. Am.** 2009, 106, 6, 1971.

[3.32] Vieira, M. N. N. *et al*. **J. Neurochem.** 2007, 103, 2, 736.

[3.33] Doody, R. *et al*. **Lancet** 2008, 372, 1382.

[3.34] Taylor, Phil. **Chem. World** 2009, 10.

[3.35] Paula-Lima, A. C. *et al*. **Intern. J. Biochem. Cell Biol.** 2009, 41, 6, 1361.

[3.36] Magdesian, M. H. *et al*. **J. Biol. Chem.** 2008, 283, 14, 9359.

[3.37] <http://www.faperj.br/img/figure/28/38/fig2838.jpg> acessado em fev/**2010.**

[3.38] Halliwell, B.; Gutteridge, J. M. C.; Cross, C. E**. J. Lab. Clin. Med.** 1992, 119, 598.

[3.39] Manzano-León, N.; Mas-oliva, **J. Gac. Méd. Méx.** 2006, 142, 3.

[3.40] Atwood, C. S.; Huang, X.; Moir, R. D.; Bacarra, N. M.; Romano D.; Tanzi R. E. *et al*. **J. Biol. Chem.** 1998, 273, 1282.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

[3.41] Atwood, C. S.; Scarpa, R. C.; Huang, X.; Moir, R.D.; Jones, W. D.; Fairlie, D. P. *et al*. **J. Neurochem.** 2000, 75, 1219.

[3.42] Huang, X. *et al*. **Biochem.** 1999, 38, 7609.

[3.43] Bondy, S. C.; Guo-Ross, S. X.; Truong, A. T. **Brain Res.** 1998, 799, 91.

[3.44] Gerlach, M.; Ben-Shachar, D.; Riederer, P.; Youdim, M. B. J. **Neurochem.** 1994, 63, 793.

[3.45] Drago, D. *et al.* **Rejuven. Res.** 2008, 11, 5, 861.

[3.46] Domingo, J. L. J. **Alzheimer Disease.** 2006, 10, 2, 331.

[3.47] Manthy, P. W.; Ghilardi, J. R.; Rogers, S.; Demaster, E.; Allen, C. J.; Stimson, E. R.; Maggio, J. E. **J. Neurochem.** 1993, 61, 1171.

[3.48] Basun, H.; Forssell, L. G.; Wetterberg, L.; Winblad, B. **J. Neural. Transm.** 1991, 3, 4, 231.

[3.49] Castellani, R. J.; Smith, M. A.; Nunomura, A.; Harris P. L.; Perry, G. **Free Radic. Biol. Med.** 1999, 26, 1508.

[3.50] Dyrks, T.; Dyrsk, E.; Hartmann, T.; Masters, C.; Beyreuter, K. **J. Biol. Chem.** 1992, 267, 18210.

[3.51] Ribes, D. *et al.* **Exper. Neurol.** 2008, 214, 2, 293.

[3.52] Gomez, M. *et al.* **Toxicol.** 2008, 249, 2, 214.

[3.53] Miu, A. C. *et al.* J. **Alzheimer Disease.** 2006, 10, 2, 179.

[3.54] Drago, D. *et al.* **Intern. J. Biochem. Cell Biol.** 2008, 40, 4, 731.

[3.55] Oteiza P.I. **Arch. Biochem. Biophys.** 1994, 308, 374.

[3.56] Savory, J. *et al.* **J. Alzheimer Disease.** 2006, 10, 2, 135.

[3.57] Tripathi, S. *et al.* **Brain Res.** 2009, 1253, 107.

[3.58] Wills, M. R.; Savory, J. **Metal ions in biological systems - Aluminum and its role in biology.** Ed. Marcel Dekker, 1988, 24, 315.

[3.59] Good, P. F.; Perl, D. P.; Bierer, L. M.; Schmeidler, J. **Ann Neurol** 1992, 31, 286.

[3.60] Walton, J. R. **Neurotoxicol.** 2006, 27, 3, 385.

10.4 Programas computacionais

[4.1] Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. **Talanta** 1996, 43, 1739.

[4.2] Sabatini, A.; Vacca, A. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** 1985, 1195.

[4.3] Burger, K. **Biocoordination Chemistry: Coordination Equilibria in Biologically Active Systems**. Ellis Horwood, 1990.

[4.4] Paniago, E. B.; Carvalho, S. **Quím. Nova** 1988, 11, 4, 406.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

[4.5] Martell, A. E.; Hancock, R. D. **Metal complexes in aqueous solutions.** Plenum Press, 1996.

[4.6] Gans, Peter *et al*. **Coord. Chem. Rev.** 1999, 184, 311.

[4.7] < http://www.hyperquad.co.uk/index.htm > acessado em mai/**2009**.

[4.8] < http://www.gaussian.com> acessado em jul/**2009.**

[4.9] Frisch, M. J. *et al.* **Gaussian 98 Revision A**, Gaussian Inc. 1998, 7, 2968.

[4.10] Hohenberg, P.; Kohn, W. **Phys. Rev.** B 1964,136, B864.

[4.11] Becke, A. D. **J. Chem. Phys.** 1988, 88, 10532.

[4.12] Becke, A. D. **J. Phys. Rev. A.** 1988, 38, 3098.

[4.13] Pinheiro, **A. Modelagem molecular de compostos de alumínio, fosfocreatina e aminoácidos utilizando a teoria do funcional de densidade.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

[4.14] <http://www.chemcraftprog.com> acessado em dez/**2009.**

[4.15] < http://www.scribd.com/doc/2202855/Origin > acessado em dez/**2009.**

[4.16] < http://www.originlab.com/index.aspx?s=9&lm=+136> acessado em dez/**2009.**

10.5 Experimental

[5.1] Ohlweiler, O. A. **Química analítica quantitativa.** Livros Técnicos e Científicos, 1974.

[5.2] Vogel, A. **Análise Química Quantitativa.** Livros Técnicos e Científicos, 1992.

[5.3] Lopes, D. C. N. **Estudo da complexação do íon Al^{3+} com n-diisopropil fosforilguanidina, n-diisopropil fosforiltiouréia e fosfocreatina.** Dissertação (Mestrado em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1996.

[5.4] Lopes, D. C. N. **Estudo de complexos da fosfocreatina e ligantes similares com os íons Cu(II), Cd(II) e Al (III).** Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2001.

[5.5] Martell, A. E.; Motekaitis, R. J. **Determination and use of stability constants**. VCH, 1992.

[5.6] Faria, D. L. A.; Santos, L. G. C.; Goncalves, N. S. **Quím. Nova** 1997, 20, 3.

[5.7] Koji, N.; Solomon, P. H. **Infrared absorption spectroscopy.** Emerson-Adms Press, 1977.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

[5.8] Colthup, N. B.; Lin-Vien, D.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G. **The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules.** Ed. Academic Press, 1991.

[5.9] Kaiser, C. R. **Quím. Nova** 2000, 23, 2.

[5.10] Nascimento, C. J.; Bloch, C. Jr. **Biotecn. Ciência Desenv.** 2001, 21.

[5.11] Wu, G. **Prog. NMR Spectrosc.** 2008, 52, 118.

[5.12] Emsley, J. W.; Feeney, J. **Prog. NMR Spectrosc.** 1989.

[5.13] Akitt, J. W. **Prog. NMR Spectrosc.** 1989, 24, 1.

[5.14] Samadi-Maybodi, A. **Spectrochimica Acta Part A** 2006, 64, 1025.

10.6 Resultados e Discussão do Estudo Potenciométrico

[6.1] < http://www.dq.fct.unl.pt/cadeiras/pb/download/Trabalho%201%2004-05.pdf> acessado em fev/**2010.**

[6.2] Kiss, T. **Biocoordination Chemistry.** Kálmán Burger (Ed.). Nova York: Ellis Horwood, 1990.

[6.3] Clement, G.; Hartz, T. **J. Chem. Educ.** 1971, 48, 6, 395.

[6.4] Rey, N; Howarth, O; Pereira-Maia, E.. **J. Inorg. Biochem.** 2004, 98, 1151.

[6.5] Vilarino, T.; Fiol, S.; Sastre, V. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** 1997, 93, 413.

[6.6] Berthon, G. **Pure & Appl. Chem.** 1995, 67, 1117.

[6.7] Martell, A. E.; Smith, R. M. **Critical Stability Constants**, vols. 1-6, Plenum Press, New York, 1974, 1975, 1976, 1977, 1982, 1989.

[6.8] Shoukry, M. **Talanta** 1989, 36, 1151.

[6.9] Bastos, A. M. B.. **Estudo dos complexos da penicilina com os íons: Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) e Zn (II).** Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 1996.

[6.10] Silva, A. M**.. Estudo de complexos de cobre(II) e alumínio(III) com a fosfocreatina (PCr), o adenosina 5' trifosfato (ATP) e alguns aminoácidos.** Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003.

[6.11] Ramamoorthy, S; Manning, P. **J. Inorg. Nucl. Chem.** 1975, 37, 363.

[6.12] Brow, P. *et al*. **J. Chem. Soc. Dalton Trans**, 1967, 1985.

[6.13] Orvig,C. **Coordination Chemistry of Aluminium.** G. Robinson, Ed. VCH Publishers, Inc. New York, 1993.

[6.14] Tewari, B; **J. Indian Chem. Soc.** 1998, 75, 256.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

[6.15] Tewari, B; Srivastava, S.; Kamaluddin, **J. J. Indian Chem. Soc**. 1996, 73, 75.

[6.16] Tewari, B. **J. Indian Chem. Soc.** 1996, 73, 349.

[6.17] Perrin, D. **J. Chem. Soc.** 1958, 3120, 3125.

[6.18] Zucconi, T. *et al*. **J. Pharm. Sci.** 1979, 68, 426.

[6.19] Tewari, B. B. *et al*. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii** 1994, 39, 7, 1170.

[6.20] Jameson, R.; Linert, W.. **Monatsh. Chem.** 1991, 122, 887.

[6.21] Baiocchi, C.; Mentasti, E.; Arselli, P.. **Transition Met. Chem.** 1983, 8, 41.

[6.22] Maslowska, J.; Chruscinski, L.. **J. Inorg. Nucl. Chem.** 1981, 43, 3398.

[6.23] Maslowska, J.; Chruscinski, L.. **Polyhedron** 1986, 5, 1131-1135.

[6.24] Hojo, Y.; Sigiura, Y.; Tanaka, H. **J. Inorg. Nucl. Chem.** 1977, 39, 1859.

[6.25] Li, Y. ; Martell, A. E.. **Inorg. Chim. Acta** 1995, Vol. 231, pp. 159.

10.7 Estudo Estrutural e Espectral de Complexos Binários com o Íon Alumínio(III) através da Espectroscopia Raman e Cálculos *Ab initio* (DFT: B3LYP/6-311G)

[7.1] Silva, A. M**.. Estudo de complexos de cobre(II) e alumínio(III) com a fosfocreatina (PCr), o adenosina 5' trifosfato (ATP) e alguns aminoácidos.** Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003.

[7.2] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G .E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr., J. A.; R. E. Stratmann; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B. Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox , D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. **Gaussian 98, Revision A.7**, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

[7.3] Stephens, P. J. *et al*. **J. Phys. Chem.** 1994, 98, 11623.

[7.4] Petrosyants, P. S. et al. **Zhur. Neorg. Khim.** 1995, 40, 769.

[7.5] Becke, A. D. **J. Chem. Phys.** 1988, 88, 10532.

[7.6] Becke, A. D. **J. Phys. Rev. A.** 1988, 38, 3098.

[7.7] Becke, A. D. **J. Chem. Phys.** 1993, 98, 5648.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

[7.8] Lee, C. Yang, W.; Parr, R. G. **Phys. Rev. B** 1988, 37, 785.

[7.9] Rezabal, E.; Marino, T.; Mercero, J.; Russo, N.; Ugalde, **J. Inorg. Chem.** 2007, 46, 6413.

[7.10] Mercero, J.; Irigoras, A.; Lopez, X.; Fowler, J.; Ugalde, J. **J. Phys. Chem. A** 2001, 105, 7446.

[7.11] Mercero, J. *et al.* **J. Phys. Chem. A** 2000, 104, 7053.

[7.12] Téllez, C. A.; Silva, A. M.; Felcman, J. **J. Raman Spectrosc.** 2004, 35, 19.

[7.13] Rezabal, E. *et al.* **J. Inorg. Biochem.** 2006, 100, 374.

[7.14] Mercero, J. M. *et al* **J. Quantum Chem.** 2004, 98, 409.

[7.15] Koji, N.; Solomon, P. H. **Infrared absorption spectroscopy.** Emerson-Adms Press, 1977.

[7.16] Ramos, J. M.. **Estudo espectroscópico vibracional de complexos de Ni(II) com os aminoácidos serina, glicina e ácido guanidoacético.** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal Fluminense, 2006.

[7.17] Foresman, J. B.; Frisch, E., **Exploring Chemistry with Eletronic Structure Methods**. Gaussian Inc, 1996.

[7.18] Bellamy, L. J. **Advances in infrared group frequencies**. Methuen, 1968.

[7.19] Bellamy, L. J. The infra-red spectra of complex molecules. Methuen, 1954.

[7.20] Nakamoto, K.. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds (pt. A)**. John Wiley & Sons Inc., 1997.

[7.21] Nakamoto, K.. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds (pt. B).** John Wiley & Sons Inc., 1997.

[7.22] Smith, A. L**. Applied infrared spectroscopy: fundamentals, techniques and analytical problem-solving.** J. Wiley & Sons, 1979.

[7.23] Ramos, J. M. *et al*. **Spectrochimica Acta Part A** 2008, 71, 1364.

[7.24] Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. Academic Press, 1964.

[7.25] <http://www.chemcraftprog.com> acessado em dez/**2009**

[7.26] Ramos, J. M. *et al*. **Spectrochimica Acta Part A** 2009, 72, 182.

[7.27] Ramos, J. M. *et al*. **Spectrochimica Acta Part A** 2007, 67, 1046.

[7.28] Versiane, O *et al*. **Spectrochimica Acta Part A** 2006, 65, 1112.

[7.29] Kiss, T. *et al.* **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 1997, 1967.

[7.30] Rubini, P. *et al.* **Coord. Chem. Rev.** 2002, 228, 137.

[7.31] Susi, H.; Beyler, D. M.; Gerasimowicz, V. **J. Mol. Struct.** 1983, 102, 63.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

[7.32] Lopes, D. C. N.. **Estudo de complexos da fosfocreatina e ligantes similares com os íons Cu(II), Cd(II) e Al (III).** Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2001.

[7.33] Kiss, T. *et al*. **J. Inorg. Biochem.** 1998, 69, 145.

[7.34] Barros, H. L. C. **Química Inorgânica: Uma introdução.** Ed. Livraria Polytécnica LTDA, 2001.

[7.35] Perl, D. P. **Metal ions in biological systems - Aluminum and its role in biology.** Ed. Marcel Dekker 1988, 24, 259.

[7.36] Almeida, B. L. *et al*. **Polyhedron** 2008, 27, 3662.

[7.37] Ramos, J. M. *et al*. **Spectrochimica Acta Part A** 2007, 67, 1037.

[7.38] Kiss, T.; Sovago, I.; Martins, R. B. **Inorg. Chem.** 1991, 30, 2130.

[7.39] Jackson, G. E.; Voyi, K. V. **Polyhedron.** 1987, 6, 12, 2095.

[7.40] Wang, X. *et al.* **J. Inorg. Biochem.** 1997, 7.

10.8 Discussão Geral

[8.1] Silva, A. M.. **Estudo de complexos de cobre (II) e alumínio (III) com a fosfocreatina (PCr), o adenosina 5' trifosfato (ATP) e alguns aminoácidos.** Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003.

[8.2] Bendelá, S. P. M. **Estudo de Reações de Complexação do íon Al^{3+} com Ácidos Poliaminocarboxílicos.** Dissertação. (Mestrado em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1990.

[8.3] Calvin, M; Wilson, K. **Stability of Chelate Compounds**, 67, 2003, 1945.

[8.4] Martell, A. E. Determination Use of Stability Constants, New York: VCHPublishers, 1992.

[8.5] Barrett, G. C. **Chemistry and biochemistry of the amino acids**, London: Chapman and Hall, 1985.

[8.6] Yang, X. *et al*. **J. Inorg. Biochem.** 2007, 101, 1242.

[8.7] Purgel, M. J. *et al*. **Inorg. Biochem.** 2009, 103, 1426.

[8.8] Wang, X. *et al*. **J. Inorg. Biochem.** 2009, 103, 657.

[8.9] Tzoupanos, N. D. *et al***. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 2009, 342, 30.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

11 Anexos

11.1 Dados Potenciométricos

Nesta parte da dissertação estão expostas as tabelas relativas aos dados das melhores titulações potenciométricas realizadas para os sistemas estudados.

Tabela A.1 - Titulação potenciométrica dos ligantes Pen, Cis, Hcis e Met, todos com a adição de 1,00mL de ácido 0,1000 $mol.L^{-1}$

Volume (mL) de base	pH-Penicilamina	pH-Cisteína	pH-Homocisteína	pH-Metionina
0,00	3,072	3,013	3,116	3,034
0,10	3,114	3,059	3,158	3,086
0,20	3,166	3,119	3,211	3,146
0,30	3,226	3,18	3,268	3,209
0,40	3,296	3,25	3,336	3,28
0,50	3,382	3,332	3,416	3,364
0,60	3,487	3,431	3,516	3,465
0,70	3,624	3,555	3,645	3,596
0,80	3,832	3,735	3,835	3,787
0,90	4,193	4,023	4,155	4,106
1,00	5,382	4,79	5,419	5,381
1,10	6,48	6,7	7,44	7,586
1,20	7,208	7,532	8,07	8,301
1,30	7,542	7,889	8,349	8,588
1,40	7,762	8,153	8,559	8,801
1,50	7,948	8,382	8,735	8,978
1,60	8,122	8,594	8,891	9,138
1,70	8,298	8,798	9,038	9,291
1,80	8,488	9,004	9,18	9,442
1,90	8,7	9,216	9,322	9,594
2,00	8,973	9,439	9,461	9,749
2,10	9,314	9,667	9,6	9,903
2,20	9,649	9,89	9,733	10,051
2,30	9,898	10,083	9,858	10,187
2,40	10,081	10,246	9,976	10,302
2,50	10,228	10,381	10,085	10,402
2,60	10,346	10,491	10,186	10,491
2,70	10,444	10,583	10,279	10,564
2,80	10,529	10,662	10,364	10,628
2,90	10,602	10,731	10,444	10,686
3,00	10,667	10,791	10,516	10,738

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

Tabela A.2 - Titulação potenciométrica dos sistemas Al:aa na proporção 1:1

Volume (mL) de base	pH-Al:Pen	pH-Al:Cis	pH-Al:Hcis	pH-Al:Met
0,00	4,210	4,159	4,279	4,19
0,10	4,293	4,232	4,321	4,274
0,20	4,400	4,315	4,389	4,37
0,30	4,483	4,395	4,453	4,45
0,40	4,561	4,464	4,512	4,507
0,50	4,611	4,517	4,563	4,548
0,60	4,648	4,561	4,608	4,577
0,70	4,672	4,588	4,641	4,598
0,80	4,692	4,607	4,67	4,615
0,90	4,707	4,629	4,692	4,629
1,00	4,724	4,643	4,713	4,643
1,10	4,735	4,659	4,733	4,657
1,20	4,751	4,672	4,748	4,671
1,30	4,768	4,689	4,767	4,686
1,40	4,782	4,705	4,784	4,702
1,50	4,800	4,725	4,802	4,72
1,60	4,817	4,741	4,822	4,74
1,70	4,836	4,764	4,84	4,759
1,80	4,856	4,794	4,863	4,78
1,90	4,877	4,813	4,889	4,803
2,00	4,901	4,838	4,911	4,83
2,10	4,930	4,866	4,942	4,861
2,20	4,962	4,903	4,973	4,894
2,30	4,996	4,948	5,013	4,933
2,40	5,047	4,989	5,055	4,983
2,50	5,100	5,05	5,122	5,043
2,60	5,162	5,119	5,193	5,124
2,70	5,259	5,271	5,306	5,25
2,80	5,417	5,469	5,471	5,44
2,90	5,632	5,919	5,691	5,681
3,00	5,918	6,214	5,933	6,008
3,10	6,281	6,518	6,308	8,149
3,20	6,744	7,032	6,817	8,333
3,30	7,181	7,439	7,3	8,508
3,40	7,526	7,794	7,759	8,64
3,50	7,773	8,07	8,125	8,752

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

Tabela A.3 - Titulação potenciométrica dos sistemas Al:aa na proporção 1:5

Volume (mL) de base	pH-Al:Pen	pH-Al:Cis	pH-Al:Hcis	pH-Al:Met
0,00	4,24	4,277	4,288	4,231
0,10	4,308	4,361	4,346	4,302
0,20	4,396	4,451	4,414	4,383
0,30	4,475	4,532	4,479	4,452
0,40	4,545	4,597	4,532	4,505
0,50	4,591	4,64	4,571	4,54
0,60	4,625	4,674	4,598	4,564
0,70	4,647	4,696	4,617	4,581
0,80	4,664	4,714	4,633	4,596
0,90	4,682	4,73	4,647	4,611
1,00	4,695	4,745	4,66	4,625
1,10	4,709	4,759	4,673	4,639
1,20	4,724	4,775	4,688	4,654
1,30	4,74	4,79	4,703	4,67
1,40	4,756	4,807	4,719	4,687
1,50	4,78	4,825	4,736	4,705
1,60	4,795	4,843	4,754	4,723
1,70	4,813	4,863	4,774	4,747
1,80	4,833	4,886	4,795	4,768
1,90	4,854	4,91	4,819	4,792
2,00	4,878	4,941	4,845	4,82
2,10	4,907	4,966	4,876	4,851
2,20	4,94	5,001	4,911	4,887
2,30	4,975	5,043	4,953	4,931
2,40	5,02	5,095	5,005	4,983
2,50	5,079	5,191	5,071	5,053
2,60	5,148	5,276	5,164	5,145
2,70	5,247	5,421	5,307	5,3
2,80	5,404	5,701	5,562	5,631
2,90	5,66	5,993	5,879	5,917
3,00	5,953	6,356	6,317	6,359
3,10	6,329	6,641	6,847	6,93
3,20	6,839	6,903	7,277	7,439
3,30	7,201	7,083	7,53	7,725
3,40	7,499	7,207	7,683	7,895
3,50	7,727	7,312	7,802	8,022

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

11.2 Dados Espectroscópicos (Raman e DFT: B3LYP/6-311G)

Tabela A.4 – Número de onda (cm^{-1}) presentes nos espectros Raman da água bidestilada e da solução de nitrato de alumínio 0,5 $mol.L^{-1}$

Número de onda (cm^{-1}) presentes nos espectros Raman	
Água bidestilada	**Solução de nitrato de alumínio 0,5 $mol.L^{-1}$**
435	-
490	500
605	-
-	720
795	-
970	-
1050	1050
1400	1400
1640	1640
3235	-
3250	-
3270	-
3300	3300
3335	-
3355	-
3380	3380
3410	-
3445	-
3485	-

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

11.2.1 Modos vibracionais dos espectros experimentais (Raman) e calculados (DFT: B3LYP/6-311G) do complexo $[Al(Met)(H_2O)_4]^{2+}$ e do ligante metionina

Tabela A.5 – Atribuições aproximadas dos espectros experimentais (Raman) e calculados (DFT: B3LYP/6-311G) para o complexo $[Al(Met)(H_2O)_4]^{2+}$ (Solução aquosa) e para o ligante metionina (Solução aquosa e sólido)

$[Al(Met)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(Met)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc (x 0,9613)	$[Al(Met)(H_2O)_4]^{2+}$ Exp	Met Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	Met Calc (x 0,9613)	Met Exp	Atribuição aproximada
3777 [177,99/31,44](15;16)	3631					$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3774 [202,03/37,39](19;20)	3628					$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3772 [201,23/79,53](13;14)	3626					$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3769 [155,26/68,63](11;12)	3623					$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3679 [110,89/90,28](15;16)	3537					$\nu_s(OH)(H_2O)$
3667 [94,08/323,78](19;20)	3525					$\nu_s(OH)(H_2O)$
3648 [90,72/88,56] (13;14)	3507	3463 [a]				$\nu_s(OH)(H_2O)$
3641 [98,80/48,59] (11;12)	3500	3430 [a]				$\nu_s(OH)(H_2O)$
			3621 [22,52/202,16]	3481	3482	$\nu(OH)(\text{-}COOH)$
3485 [28,76/38,58] (17;18)	3350	3378 [a]	3613 [3,01/78,00]	3473		$\nu_{as}(NH)$
					3380	H_2O
		3335 [a]				H_2O
		3300; 3300 [a]				H_2O
		3270 [a]				H_2O
		3250 [a]				H_2O
3412 [13,15/50,65] (17;18)	3280	3279; 3195 [a]	3504 [0,88/132,54]	3368		$\nu_s(NH)$
					3235	H_2O

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(Met)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(Met)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc (x 0,9613)	$[Al(Met)(H_2O)_4]^{2+}$ Exp	Met Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	Met Calc (x 0,9613)	Met Exp	Atribuição aproximada
3171 [2,09/83,12] *(31;32)*	3048	3060; 3160 [a]	3142 [15,96/55,71]	3020	3063	ν_{as}(CH)(CH_3)
3167 [8,66/58,57]	3044	3056; 3090 [a]	3154 [9,33/94,02]	3032	3100	ν(CH)(CH_3)
3108 [3,19/32,66]	2988	2993; 3060 [a]	3123 [30,64/21,70]	3002		ν_{as}(CH)(CH_2)
3090 [9,82/69,80]	2970	2960; 3020 [a]	3091 [4,47/85,49]	2971	2980; *2983*	ν_{as}(CH)(CH_2)
3061[14,49/142,06]	2943	3000 [a]	3047 [37,07/155,33]	2929	*2917*	ν_s(CH)(CH_3)
3058 [2,75/41,12]	2940	2962 [a]	3075 [13,82/65,19]	2956	2946	ν(CH)
3012[63,81/214,68] *(26;27)*	2895	2926 [a]	3057 [20,50/30,50]	2939		ν_s(CH)(CH_2)
2993 [18,33/77,55] *(23;24)*	2877	2867 [a]	3029 [7,29/105,08]	2912	2900; *2870*	ν_s(CH)(CH_2)
1752[215,87/14,05]	1684		1714 [236,14/5,80]	1648		**ν(C=O)** + δ(HOH)sciss
1737 [206,50/2,84] *(15;16)*	1670					δ(HOH)sciss
1722 [215,37/3,69] *(19;20)*	1655	1658 [a]				δ(HOH)sciss
1703 [48,24/3,90]	1637					δ(HOH)sciss
1701 [295,17/2,37]	1635		1727 [38,73/5,56]	1660		**δ(HNH)sciss** + δ(HOH)sciss
1699 [190,82/4,44]	1633	1550; 1557 [a]				δ(HNH)sciss + δ(HOH)sciss
1532 [13,00/1,35]	1473		1538 [9,03/4,68]	1478		δ(HCH)sciss
1519 [3,75/18,72]	1460		1519 [3,35/30,11]	1460		δ(HCH)sciss
1505 [16,94/9,86]	1447		1513 [9,91/1,08]	1454		δ(CH)(CH_3)
1502 [20,31/15,31]	1444		1504 [13,76/18,35]	1446	*1418*	δ(CH)(CH_3)
1405 [0,96/1,76]	1351	1370	1396 [5,09/3,78]	1342	*1366*	δ(CH)acopladas
1395 [3,19/2,69]	1341		1382 [4,10/2,80]	1329		δ(CH)acopladas
1384 [4,74/7,92]	1330		1430 [2,41/5,09]	1375		δ(HNH)twist + δ(CH)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(Met)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(Met)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc (x 0,9613)	$[Al(Met)(H_2O)_4]^{2+}$ Exp	Met Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	Met Calc (x 0,9613)	Met Exp	Atribuição aproximada
			1372 [5,51/12,77]	1319		δ(HCH)twist + δ(CH) + δ(OH)(-COOH)
			1333 [7,20/7,13]	1281		δ(HCH)twist + δ(OH)(-COOH)
1348 [18,05/7,46]	1296	1274 [a]				δ(HCH)twist
1321 [16,01/1,88]	1270	1251 [a]	1307 [11,30/2,39]	1256		ω(HCH) + ω(HNH) + δ(CH)
			1293 [4,97/8,93]	1243	1249	δ(HCH)twist + δ(CH) + δ(OH)(-COOH)
1291 [61,56/5,34]	1241	1217 [a]				ρ(HCH) + ω(HNH)
1265 [6,22/5,09]	1216	1216; 1177 [a]				ω(HCH) + ω(HNH) + δ(CH)
1243 [30,62/2,29]	1195	1153 [a]	1237 [11,14/5,33]	1189		δ(HCH) twist + δ(HNH) twist + δ(CH)
1176 [440,87/1,58]	1130	1115 [a]	1168 [6,18/4,15]	1123		ν(CO) + ν(CC) + δ(HCH)twist
1143 [187,14/4,28]	1099	1076 [a]	1128 [18,61/3,98]	1084		ν(CO) + δ(HNH)twist + δ(HCH)twist
			1086 [246,00/3,95]	1044		ν(CC) + δ(CH) + δ(OH)(-COOH)
1072 [4,38/4,18]	1031	1059; 1035 [a]	1068 [1,15/6,85]	1027	*1013*	ν(CC)
1046 [13,90/3,56]	1006	1008 [a]				ω(CH)(CH_3) + δ(HNH)twist + ν(CC)
1014 [2,11/7,57]	975	985 [a]	1008 [3,90/7,40]	969		ν(CN) + ρ(CH_3) + ρ(HCH) + δ(HCH)twist
993 [15,55/6,52]	955		985 [15,31/10,41]	947		ρ(CH_3)
984 [11,99/10,48]	946	948 [a]	975 [12,12/11,64]	937	881; *877*	ω(CH)(CH_3) + ρ(CH_3) + δ(HCH)twist
933 [34,68/1,12]	897	898				ν(CO) + ν(CC)
861 [350,85/3,00]	828		833 [11,88/3,91]	801	*768*	ν(CN) + ρ(HCH) + δ(HCH)twist
849 [209,00/11,87]	816					δ(C=O) + ρ(HCH) + δ(HNH)twist + ω(HOH)
812 [448,81/1,26]	781					ρ(OH)(H_2O)
796 [1055,93/1,87]	765					ω(HOH) + ρ(OH)(H_2O)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(Met)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(Met)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc (x 0,9613)	$[Al(Met)(H_2O)_4]^{2+}$ Exp	Met Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	Met Calc (x 0,9613)	Met Exp	Atribuição aproximada
777 [172,37/1,17]	747					$\omega(HOH) + \rho(OH)(H_2O) + \rho(NH_2)$
767 [281,64/3,15]	737					$\omega(HOH)$
765 [109,25/7,54]	735		751 [263,26/2,69]	722	722; *716*	$\rho(CH_2)$
747 [1,49/0,49]	718					$\rho(OH)(H_2O) + \rho(NH_2)$
717 [1,98/7,61]	689					$\omega(HOH) + \rho(OH)(H_2O)$
708 [20,24/14,42]	681		701 [5,21/12,60]	674	*688*	$\nu(CS) + \delta(CC)$
669 [346,05/4,44]	643					$\omega(HOH) + \rho(OH)(H_2O)$
654 [58,99/11,02]	629					$\omega(HOH) + \rho(OH)(H_2O) + \rho(NH_2)$
642 [18,35/21,85]	617	620	652 [17,73/23,07]	627		$\boldsymbol{\nu(CS)} + \rho(OH)(H_2O)$
632 [15,49/5,13]	608	610				$\omega (H_2O) + \rho(OH)(H_2O)$
620 [8,64/1,89]	596	596	626 [64,07/10,01]	602		$\boldsymbol{\nu(CSC)} + \delta (CH)$
576 [3,81/6,34]	554	559				δ(anel) + $\rho(OH)(H_2O)$
517 [0,75/3,02]	497	508				$\nu(H_2N\text{-}Al\text{-}OH_2) + \delta(CN)$
509 [1,30/2,16]	489					$\nu(O\text{-}Al\text{-}OH_2) + \rho(OH)(H_2O)$
493 [3,29/1,91]	474	480				$\delta(HOH)$twist
467 [3,90/0,48]	449	450				$\nu(H_2O\text{-}Al\text{-}OH_2) + \omega(HOH)$
465 [6,26/2,06]	447	431				$\nu(Al\text{-}OH_2) + \nu(Al\text{-}NH_2) + \delta(Al\text{-}OH_2) + \delta(Al\text{-}O)$
422 [11,78/2,90]	406	413				$\delta(HOH)$twist
400 [2,20/1,16]	385	392				$\delta(CC) + \rho(NH_2)$
367 [7,60/4,63]	353	366				$\nu(H_2O\text{-}Al\text{-}OH_2) + \delta(Al\text{-}OH_2) + \delta(Al\text{-}O)$
347 [2,00/0,25]	334	347				$\nu(O\text{-}Al) + \nu(H_2N\text{-}Al) + \nu(Al\text{-}OH_2)$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(Met)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(Met)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc (x 0,9613)	$[Al(Met)(H_2O)_4]^{2+}$ Exp	Met Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	Met Calc (x 0,9613)	Met Exp	Atribuição aproximada
341 [1,91/0,42]	328					δ(HOH)twist
338 [3,80/2,49]	325	325				δ(HOH)twist + δ(CS)
318 [8,42/1,78]	306	293				$\nu(Al\text{-}OH_2) + \delta(H_2N\text{-}Al)$
257 [0,28/1,83]	247	247				δ(HOH)twist
252 [9,17/0,63]	242					δ(HOH)twist + $\rho(H_2O)$
228 [6,40/0,37]	219	219				δ(HOH)twist
215 [13,40/0,50]	207					$\rho(OH)(H_2O)$
210 [12,94/0,01]	202					δ(HOH)twist
196 [10,32/1,91]	188		195 [0,33/0,87]	187		τ
186 [4,22/1,98]	179					τ
183 [1,06/1,43]	176					τ
155 [9,54/1,00]	149					τ
147 [0,27/0,28]	141		156 [0,25/0,13]	150	*130*	$\rho(CH_3)$
138 [6,53/0,23]	133					$\tau(H_2O)$
116 [2,81/0,36]	112	107				$\tau(H_2O)$
98 [2,34/0,81]	94		118 [1,30/0,55]	113		τ
91 [0,24/0,46]	87		93 [0,26/0,57]	89		τ
64 [1,09/1,33]	62		60 [0,23/1,68]	58		τ
36 [6,96/2,06]	35		41 [3,04/1,64]	39		τ
27 [4,70/2,75]	26					τ
15 [2,67/0,69]	14		26 [0,93/1,58]	25		τ

OBS.: Entre colchetes [IR/Raman] estão as intensidades calculadas para o infravermelho (IR) em $Km.mol^{-1}$ e as atividades calculadas para o Raman em A^4amu.
Entre parênteses em itálico estão presentes os números que representam os hidrogênios que participam dos modos vibracionais.
(a): Bandas de deconvolução.
Na coluna de atribuição aproximada, quando há parte dos modos vibracionais em negrito, isto representa que apenas estes se repetem no ligante e no complexo.
No Met experimental, em itálico, estão as os números de onda do espectro Raman do reagente no estado sólido.
Os cálculos do procedimento DFT e do conjunto de base B3LYP/6-311G foram multiplicados pelo fator de escala 0,9613.

11.2.2 Modos vibracionais dos espectros experimentais (Raman) e calculados (DFT: B3LYP/6-311G) do complexo $[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ e do ligante cisteína

Tabela A.6 – Atribuições aproximadas dos espectros experimentais (Raman) e calculados (DFT: B3LYP/6-311G) para o complexo $[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ (Solução aquosa) e para o ligante cisteína (Solução aquosa e sólido)

$[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc (X 0,9613)	$[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ Exp	Cis Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	Cis Calc (X0,9613)	Cis Exp	Atribuição aproximada
3750[274,54/65,31] (23;24)	3605					$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3746[234,41/131,47](25;26)	3601					$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3741[211,31/29,23] (21;22)	3596					$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3733[128,04/91,20] (19;20)	3588					$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3648[114,88/108,28] (23;24)	3507					$\nu_s(OH)(H_2O)$
3637[111,27/70,84](21;22)	3496	3487; 3488[a]				$\nu_s(OH)(H_2O)$
3590[153,71/95,32] (19;20)	3451	3458; 3458[a]				$\nu_s(OH)(H_2O)$
3564[107,81/74,92] (25;26)	3426	3432; 3429[a]				$\nu_s(OH)(H_2O)$
		3410[a]				H_2O
		3380[a]				H_2O
3495[29,25/51,80] (12;13)	3360	3353; 3358[a]	3678[7,15/77,75]	3536		$\nu_{as}(NH)$
		3335[a]				H_2O
		3300[a]				H_2O
			3605[30,04/176,81]	3465	3405	$\nu(OH)(-COOH)$
3419[21,29/64,75](12;13)	3287	3275; 3280[a]	3551[3,61/126,88]	3414		$\nu_s(NH)$
		3250[a]				H_2O
		3235[a]				H_2O
3172[0,73/41,01] (5;6)	3049	3015; 3052[a]	3194[2,27/58,38]	3070	3350; *3064*	$\nu_{as}(CH)(CH_2)$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ **Calc** **B3LYP/6-311G e [IR/Raman]**	$[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ **Calc** **(X 0,9613)**	$[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ **Exp**	**Cis Calc** **B3LYP/6-311G e [IR/Raman]**	**Cis Calc** **(X 0,9613)**	**Cis** **Exp**	**Atribuição aproximada**
3105[5,43/58,05] (5;6)	2985	2987; 2996 [a]	3110[2,04/121,48]	2990	2985; *2994*	ν_s(CH)(CH$_2$)
3084[5,30/73,15]	2965	2965; 2963 [a]				ν(CH)
2505[22,93/191,25]	2408	2580; 2580 [a]	2517[17,39/104,77]	2420	2580; *2570*	ν(SH)
1795[205,37/11,26]	1726		1733[192,49/6,37]	1666	*1745*	**ν(C=O)** + δ (HOH)sciss
1722[138,30/5,48]	1655		1700[34,82/8,03]	1634		δ(HNH)sciss + δ(HOH)sciss
1715[169,41/7,06]	1649					δ(HNH)sciss + δ(HOH)sciss
1701[207,15/7,47]	1635					δ(HNH)sciss + δ(HOH)sciss
1679[284,57/4,23]	1614					δ(HOH)sciss
1656[242,97/2,90]	1592					δ(HOH)sciss
		1640; 1640 [a]			1640	H_2O
1518[8,88/11,09]	1459	1430; 1430 [a]	1504[15,33/11,82]	1446	1430; *1430*	δ(HCH)sciss
			1415[14,52/7,19]	1360	1300	δ(OH)(-COOH) + ρ(CH$_2$)
		1400 [a]				H_2O
1391[6,01/4,88]	1337	1355; 1350 [a]	1403[5,63/4,80]	1349	1350	**ν(CC)** + δ(HNH)twist + δ(HCH)twist
1366[21,82/4,36]	1313					ν(CC) + δ(HCH)twist + ω(HNH)
1325[43,68/13,12]	1274	1320	1333[18,39/3,92]	1281	*1275*	**ω(HCH)** + ω(HNH)
1249[82,48/5,13]	1201	1215; 1213 [a]				ω(HCH) + ω(HNH)
1217[6,81/4,31]	1170		1251[5,40/9,67]	1203	1220; *1210*	δ(HCH)twist
1188[333,28/3,22]	1142	1150	1167[0,85/5,94]	1122	1150	**ν(CO)** + δ(HNH)twist + δ(HCH)twist
1145[197,38/8,21]	1101		1129[107,30/2,20]	1085		**δ(HNH)twist** + **δ(CH)** + δ(HCH)twist
1079[37,64/11,25]	1037	940; 940 [a]	1102[179,86/9,77]	1059	*1065*	**ν(CC)** + δ(HCH)twist

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc (X 0,9613)	$[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ Exp	Cis Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	Cis Calc (X 0,9613)	Cis Exp	Atribuição aproximada
		1050; 1050 [a]				H_2O
1012[43,65/11,56]	973		1043[33,50/7,10]	1003	*993*	$\rho(CH_2) + \delta(HNH)$twist + **δ(SH)**
			990[14,93/5,73]	952	940	$\rho(NH_2) + \rho(CH_2)$ + **δ(SH)**
916[23,50/10,98]	881	880; 878 [a]	836[2,77/7,32]	804	875; *870*	$\delta(HCH)$twist + $\delta(SH)$
882[213,71/14,71]	848					$\nu(CN)$
863[350,41/3,98]	830	820				$\rho(NH_2) + \rho(CH_2) + \rho(OH)(H_2O)$
823[619,18/5,44]	791					$\omega(HOH) + \rho(OH)(H_2O)$
812[723,32/4,55]	781	780; 780 [a]				$\omega(HOH) + \rho(OH)(H_2O)$
804[95,99/0,69]	773					$\rho(NH_2) + \rho(CH_2) + \rho(OH)(H_2O)$
778[312,77/2,49]	748					$\rho(OH)(H_2O)$
755[254,11/0,35]	726	721 [a]				$\rho(NH_2) + \omega(HOH)$
735[22,59/3,20]	707		764[3,53/12,34]	734	780; *740*	**$\rho(CH_2)$** + $\rho(NH_2) + \delta(SH)$
			749[37,16/4,59]	720	680; *690*	**ω(HCH)** + $\rho(NH_2)$
715[8,66/7,59]	687	685; 687 [a]				$\nu(CS) + \rho(CH_2) + \delta(SH)$
690[154,97/3,66]	663					$\omega(HOH) + \rho(OH)(H_2O)$
659[110,48/8,36]	633					$\omega(HOH) + \rho(OH)(H_2O) + \rho(NH_2)$
644[32,20/3,14]	619	620	637[130,40/6,29]	612	620; *612*	δ acopladas
632[219,86/1,52]	608					$\omega(HOH) + \rho(OH)(H_2O) + \rho(NH_2)$
611[11,55/8,20]	587					$\rho(OH)(H_2O) + \delta$(anel)
			585[4,33/5,98]	562		$\rho(CH_2) + \delta(OH)$(-COOH)
			578[330,31/0,76]	556		$\omega(HNH)$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc (X 0,9613)	$[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ Exp	Cis Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	Cis Calc (X 0,9613)	Cis Exp	Atribuição aproximada
560[10,01/6,42]	538	533				$\omega(HOH) + \rho(OH)(H_2O)$
537[5,60/5,56]	516	516				$\nu(H_2N\text{-}Al\text{-}OH_2) + \rho(OH)(H_2O)$
516[5,55/3,59]	496	494				$\nu(O\text{-}Al\text{-}OH_2)$
479[19,32/1,08]	460	469				$\nu(Al\text{-}OH_2) + \rho(OH)(H_2O) + \delta(HOH)$twist
464[9,35/3,24]	446					$\delta(HOH)$twist
462[1,95/0,58]	444	430	482[38,15/4,00]	463	485; *460*	δ acopladas
394[1,08/0,61]	379					$\rho(NH_2)$ + distorção angular (anel)
			377[8,13/4,81]	362		$\delta(HNH)$twist + $\delta(OH)(\text{-}COOH) + \delta(SH)$
377[3,39/6,69]	362	345				$\nu(Al\text{-}OH_2)$
340[23,50/1,88]	327	332				$\delta(HOH)$twist
335[6,31/0,46] *(19;20)*	322					$\nu(Al\text{-}OH_2) + \delta(HOH)$twist
312[1,43/2,06]	300					distorção angular (anel) + $\delta(HOH)$twist
294[8,63/1,51]	284					$\delta(HOH)$twist
			291[68,07/1,52]	280	286	$\omega(HCH) + \delta(SH)$
			280[4,70/9,52]	269		$\delta(HNH)$twist + $\delta(SH)$
			271[18,39/5,39]	261		$\omega(HNH) + \delta(SH)$
267[15,67/2,17]	257					$\delta(H_2N\text{-}Al) + \delta(H_2O\text{-}Al) + \delta(O\text{-}Al) + \delta(HOH)$twist
244[14,88/0,48]	235		248[10,33/2,34]	238		τ
230[19,66/0,38]	221					$\delta(Al\text{-}OH_2) + \rho(OH)(H_2O)$
226[4,53/0,19]	217					τ
213[17,10/0,64]	205					$\delta(Al\text{-}OH_2) + \rho(OH)(H_2O)$

$[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc (X 0,9613)	$[Al(Cis)(H_2O)_4]^{2+}$ Exp	Cis Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	Cis Calc (X 0,9613)	Cis Exp	Atribuição aproximada
189[9,78/5,37]	182	183 [a]	170[0,47/0,71]	163	*160*	τ
185[3,96/3,01]	178					τ
168[6,83/4,36]	161					τ
163[15,04/0,77]	157					$\tau(H_2O)$
137[3,03/0,62]	132		106[1,42/0,32]	102	*103*	τ
131[1,46/0,41]	126					$\delta(Al\text{-}OH_2) + \rho(OH)(H_2O)$
108[2,32/0,14]	104	104 [a]				$\tau(H_2O)$
88[1,24/1,19]	85					τ
58[3,48/0,99]	56					τ
42[1,81/0,64]	40		45[1,50/1,68]	43		τ

OBS.: Entre colchetes [IR/Raman] estão as intensidades calculadas para o IR em $Km.mol^{-1}$ e as atividades calculadas para o Raman em A^4amu.
Entre parênteses em itálico estão presentes os números que representam os hidrogênios que participam dos modos vibracionais.
(a): Bandas de deconvolução.
Na coluna de atribuição aproximada, quando há parte dos modos vibracionais em negrito, isto significa que apenas estes se repetem no ligante e no complexo.
No Cis experimental, em itálico, estão as os números de onda do espectro Raman do reagente no estado sólido.
Os cálculos do procedimento DFT e do conjunto de base B3LYP/6-311G foram multiplicados pelo fator de escala 0,9613.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

11.2.3 Modos vibracionais dos espectros experimentais (Raman) e calculados (DFT: B3LYP/6-311G) do complexo $[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ e do ligante homocisteína

Tabela A.7 – Atribuições aproximadas dos espectros experimentais (Raman) e calculados (DFT: B3LYP/6-311G) para o complexo $[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ (Solução aquosa) e para o ligante homocisteína (Solução aquosa e sólido)

$[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc (x 0,9613)	$[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ Exp	Hcis Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	Hcis Calc (x 0,9613)	Hcis Exp	Atribuição aproximada
3781[263,10/71,04] (21;22)	3635					$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3778[208,40/123,54] (23;24)	3632					$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3769[99,29/73,21] (17;18)	3623					$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3758[211,64/43,25] (19;20)	3613	3475				$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3677[100,53/89,90] (21;22)	3535	3428				$\nu_s(OH)(H_2O)$
3659[81,60/162,50] (19;20)	3517	3410; 3418 ª				$\nu_s(OH)(H_2O)$
			3622[23,03/212,92]	3482	3454	$\nu(OH)(-COOH)$
3621[137,37/92,06] (17;18)	3481	3387				$\nu_s(OH)(H_2O)$
3599[92,53/79,55] (23;24)	3460	3364				$\nu_s(OH)(H_2O)$
3474[29,40/53,80] (10;11)	3340	3340; 3338 ª	3610[3,62/62,95]	3470		$\nu_{as}(NH)$
					3410	H_2O
					3380	H_2O
					3335	H_2O
		3300; 3300 ª			3300	H_2O
3412[15,70/75,00] (10;11)	3280	3273; 3256 ª	3504[0,65/108,88]	3368		$\nu_s(NH)$
					3235	H_2O
3171[0,43/52,64] (26;27)	3048	3027; 3141 ª	3153[2,67/40,71]	3031	3142; 3110	$\nu_{as}(CH)(CH_2)$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc (x 0,9613)	$[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ Exp	Hcis Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	Hcis Calc (x 0,9613)	Hcis Exp	Atribuição aproximada
3108[1,65/107,53] *(26;27)*	2988	2986	3087[24,71/82,73]	2968	*2975*	ν_s(CH)(CH_2)
3069[5,02/63,79] *(5;6)*	2950	2953; 2950 [a]	3079[4,10/108,11]	2960		ν_{as}(CH)(CH_2)
3022[13,41/73,03] *(5;6)*	2905		2997[24,28/134,29]	2881		ν_s(CH)(CH_2)
2994[43,63/173,44] *(2)*	2878	2875; 2872 [a]	3072[7,94/49,07]	2953	2953; 2927	ν(CH)
2467[4,95/185,85]	2372	2580; 2580 [a]	2451[28,94/147,17]	2356	2580; *2560*	ν(SH)
1757[132,14/19,43]	1689		1710[253,29/7,30]	1644	1646	**ν(C=O)** + δ (HOH)sciss
1740[212,91/4,80]	1673		1733[40,16/5,77]	1666		**δ(HNH)sciss** + δ(HOH)sciss
1733[295,35/5,93]	1666					δ(HOH)sciss
1713[112,70/9,79]	1647					δ(HNH)sciss
1700[254,60/3,27]	1634	1640; 1639 [a]				δ(HOH)sciss
1677[259,16/1,84]	1612					δ(HOH)sciss
1517[12,29/6,72]	1458		1525[11,98/10,03]	1466		δ(HCH)sciss
1502[19,22/13,32]	1444	1440; 1429 [a]	1503[11,43/11,47]	1445	1435; *1426*	δ(HCH)sciss
1442[7,83/15,54]	1386	1415	1439[0,91/4,76]	1383		δ(HNH)twist + δ(HCH)twist + δ(CH)
1395[1,01/9,82]	1341	1355; 1365 [a]	1390[15,16/1,26]	1336		δ(HCH)twist + δ(CH) + ω(HCH) + ω(HNH)
1376[40,83/15,89]	1323	1306 [a]	1366[10,94/21,51]	1313		δ(HCH)twist + δ(CH) + ω(HCH) + ω(HNH)
1331[4,39/15,30]	1279		1348[12,06/8,10]	1296		δ(CH) + ω(HCH) + ρ(CH_2)
1296[46,82/10,02]	1246					δ(HCH)twist + δ(CH) + ω(HNH)
			1309[9,21/19,59]	1258		δ(HCH)twist+δ(CH)+ω(HCH)+δ(OH)(-COOH)
			1278[4,60/2,43]	1229	1200	ρ(NH_2)+δ(HCH)twist+δ(CH)+δ(OH)(-COOH)
1225[52,08/6,78]	1178	1191 [a]				ω(HNH) + δ(CH)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	**$[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc (x 0,9613)**	**$[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ Exp**	**Hcis Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]**	**Hcis Calc (x 0,9613)**	**Hcis Exp**	**Atribuição aproximada**
1212[19,56/18,23]	1165		1220[4,47/16,70]	1173	*1182*	**δ(HCH)twist + δ(CH)** + ω(HNH)
1201[135,33/4,36]	1155	1133	1190[3,37/3,39]	1144		δ(HCH)twist + δ(CH) + δ(HNH)twist
1151[371,73/3,33]	1106					ν(CO) + ν(CC) + δ(CH) + δ(HNH)twist
		1050; 1050 [a]				H_2O
1093[93,81/12,83]	1051		1090[163,87/5,55]	1048	1060; *1078*	**ρ(CH_2) + δ(SH) + ν(CC)** + δ(HNH)twist
1061[20,26/2,40]	1020					ρ(CH_2) + δ(SH) + ω(HNH)
979[16,05/4,79]	941		1044[12,98/3,28]	1004	*1015*	ν(CC) + δ(SH)
937[53,69/4,37]	901		961[14,88/6,26]	924	*923*	**ρ(CH_2) + δ(HNH)twist**
925[30,72/1,67]	889		904[28,21/8,20]	869	*852*	ν(CN) + ρ(CH_2)
875[405,83/3,36]	841					δ(HCH)twist + ρ(CH_2) + ρ(OH)(H_2O)
830[331,21/6,45]	798					ρ(H_2O) + ω(H_2O) + δ (CH)(CH_2)twist + ρ(CH)(CH_2)
823[604,16/1,79]	791	790; 791 [a]				ρ(OH)(H_2O) + ρ(CH_2) + ρ(NH_2) + δ(SH)
812[505,71/0,62]	781					ω(HOH) + ρ(OH)(H_2O)
					795	H_2O
786[389,25/1,22]	756					ρ(OH)(H_2O)
764[28,50/2,82]	734	736 [a]	788[0,36/4,27]	758		ρ(CH_2) + ρ(NH_2)
755[242,91/2,52]	726	721	764[12,94/5,19]	734	734; *745*	**δ(SH) + ρ(CH_2)** + ρ(OH)(H_2O) + ω(HOH)
741[44,46/3,81]	712		716[41,78/6,45]	688	657; *680*	**δ(SH) + ρ(CH_2)** + ρ(NH_2)
701[153,52/1,79]	674					ω(HOH) + ρ(OH)(H_2O)
670[79,99/5,28]	644	658; 656 [a]				ω(HOH) + ρ(OH)(H_2O) + ρ (NH_2)
656[29,04/4,08]	631					ρ(OH)(H_2O)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc (x 0,9613)	$[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ Exp	Hcis Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	Hcis Calc (x 0,9613)	Hcis Exp	Atribuição aproximada
643[189,92/1,48]	618					$\omega(HOH) + \rho(OH)(H_2O) + \rho(NH_2)$
			615[71,18/4,67]	591	596	$\delta(OH)(\text{-}COOH)$
		605; 605 [a]				H_2O
613[11,11/4,18]	589	585				$\nu(O\text{-}Al\text{-}OH_2) + \rho(OH)(H_2O)$
599[6,39/15,29]	576		590[11,96/23,90]	567	*542*	$\nu(CS) + \rho(CH_2)$
558[5,28/3,95]	536					$\nu(H_2N\text{-}Al\text{-}OH_2) + \rho(CH_2)$
554[1,05/2,34]	533		523[15,17/2,69]	503		$\nu(H_2N\text{-}Al\text{-}OH_2) + \boldsymbol{\rho(CH_2)}$
509[4,96/3,31]	489	490; 489 [a]				$\nu(O\text{-}Al\text{-}OH_2) + \rho(CH_2) + \omega(HOH) + \rho(OH)(H_2O)$
					490	H_2O
488[22,15/3,15]	469					$\delta(HOH)$twist
463[1,04/1,04]	445	455; 445 [a]				$\delta(H_2N\text{-}Al\text{-}OH_2)$
462[12,20/0,79]	444					$\nu(Al\text{-}OH_2)$
445[3,37/2,41]	428	429				$\nu(Al\text{-}OH_2)$
					435	H_2O
374[2,98/3,82]	360	395				$\delta(Al\text{-}OH_2)$
359[16,24/1,51]	345					$\delta(HOH)$twist
342[10,33/0,76]	329					$\delta(HOH)$twist + $\rho(NH_2)$
327[5,02/1,69]	314		335[13,32/1,07]	322	*353*	$\boldsymbol{\rho(CH_2)}$ + $\delta(HOH)$twist
317[3,17/2,06]	305					$\delta(HOH)$twist
308[4,30/1,52]	296		303[3,04/0,52]	291	280	$\boldsymbol{\rho(CH_2)}$ + $\delta(HOH)$twist
278[6,05/3,21]	267					$\delta(HOH)$twist

$[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc (x 0,9613)	$[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ Exp	Hcis Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	Hcis Calc (x 0,9613)	Hcis Exp	Atribuição aproximada
249[19,12/0,62]	239					$\rho(OH)(H_2O)$
235[26,06/4,96]	226		216[30,43/12,38]	208	*228*	$\delta(SH)$
229[1,75/0,61]	220					$\rho(OH)(H_2O)$
226[17,29/0,37]	217					$\rho(OH)(H_2O)$
215[7,20/0,42]	207		196[24,05/0,98]	188		τ
196[2,73/0,77]	188					τ
183[6,16/1,18]	176					τ
170[7,39/0,12]	163					τ
157[6,21/0,30]	151		184[13,56/2,48]	177	*154*	τ
139[2,74/0,37]	134					$\tau\ (H_2O)$
111[8,47/0,27]	107	108 [a]				$\tau\ (H_2O)$
107[0,67/0,56]	103					τ
71[2,38/1,12]	68					τ
37[0,09/0,60]	36		37[2,05/0,95]	36		τ
28[7,89/0,65]	27					τ

OBS.: Entre colchetes [IR/Raman] estão as intensidades calculadas para o IR em $Km.mol^{-1}$ e as atividades calculadas para o Raman em A^4amu.

Entre parênteses em itálico estão presentes os números que representam os hidrogênios que participam dos modos vibracionais.

(a): Bandas de deconvolução.

Na coluna de atribuição aproximada, quando há parte dos modos vibracionais em negrito, isto representa que apenas estes se repetem no ligante e no complexo.

No Hcis experimental, em itálico, estão as os números de onda do espectro Raman do reagente no estado sólido.

Os cálculos do procedimento DFT e do conjunto de base B3LYP/6-311G foram multiplicados pelo fator de escala 0,9613.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

11.2.4 Modos vibracionais dos espectros experimentais (Raman) e calculados (DFT: B3LYP/6-311G) do complexo *fac*-$[Al(Pen)(H_2O)_3]^+$ e do ligante penicilamina

Tabela A.8 – Atribuições aproximadas dos espectros experimentais (Raman) e calculados (DFT: B3LYP/6-311G) para o complexo $[Al(Pen)(H_2O)_3]^+$ (Solução aquosa) e para o ligante penicilamina (Solução aquosa e sólido)

$[Al(Pen)(H_2O)_3]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(Pen)(H_2O)_3]^+$ Calc (x 0,9613)	$[Al(Pen)(H_2O)_3]^+$ Exp	Pen Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	Pen Calc (x 0,9613)	Pen Exp	Atribuição aproximada
3825[138,50/175,10](10;11)	3677					$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3796[129,37/121,64](12;13)	3649					$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3777[80,77/339,23](16;17)	3631					$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3648[48,22/219,91](12;13)	3507	3476				$\nu_s(OH)(H_2O)$
3565[114,78/459,46](16;17)	3427	3435; 3443[a]				$\nu_s(OH)(H_2O)$
3557[123,31/35,41](10;11)	3419					$\nu_s(OH)(H_2O)$
3528[11,79/56,39](14;15)	3391	3383; 3398[a]	3690[19,00/46,49]	3547		$\nu_{as}(NH)$
			3624[35,58/179,10]	3484	3428	$\nu(OH)(-COOH)$
					3380	H_2O
		3355[a]				H_2O
		3335			3335	H_2O
3447[4,52/127,39](14;15)	3314	3305; 3290[a]	3560[15,25/103,35]	3422		$\nu_s(NH)$
					3300	H_2O
		3235; 3235[a]			3270	H_2O
3135[11,22/44,75](23;25)	3014	3135; 3120[a]	3123[12,91/72,57]	3002	3100; *3100*	$\nu_{as}(CH)(CH_3)$
3121[8,24/72,94]	3000	3000; 3080[a]	3112[23,30/63,50]	2992		$\nu(CH)(CH_3)$
3107[5,84/57,33]	2987	3030[a]	3098[18,75/49,42]	2978	2975; *2960*	$\nu(CH)(CH_3)$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(Pen)(H_2O)_3]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(Pen)(H_2O)_3]^+$ Calc (x 0,9613)	$[Al(Pen)(H_2O)_3]^+$ Exp	Pen Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	Pen Calc (x 0,9613)	Pen Exp	Atribuição aproximada
3088[6,74/111,69]	2968	2960; 2981 [a]	3035[6,51/84,77]	2918		ν(CH)
3076[27,21/53,66](19;20)	2957	2945 [a]	3086[21,31/54,90]	2967		ν_{as}(CH)(CH_3)
3029[9,11/181,09]	2912	2900 [a]	3029[16,48/121,53]	2912		ν_s(CH)(CH_3)
3013[20,45/89,21]	2896	2745; 2856 [a]	3018[25,76/70,22]	2901	2880	ν_s(CH)(CH_3)
			2489[2,14/132,06]	2393	2570; *2580*	ν(SH)
1735[284,49/7,84]	1668	1672; 1674[a]	1682[240,52/4,72]	1617	*1610*	**ν(C=O) + δ(CH)** + δ (HOH)sciss
1697[54,46/9,61]	1631					δ(HNH)sciss + δ(HOH)sciss
1692[312,37/1,18]	1627					δ(HNH)sciss + δ(HOH)sciss
1655[357,69/6,74](16;17)	1591					δ(HOH)sciss
1618[286,73/2,76](10;11)	1555	1552; 1558 [a]				δ(HOH)sciss
1549[8,50/9,06]	1489		1548[10,08/0,31]	1488		δ(CH)(CH_3)
1532[12,98/10,44]	1473		1543[7,22/17,52]	1483		δ(CH)(CH_3)
1526[11,34/8,94]	1467		1526[3,35/18,55]	1467		δ(CH)(CH_3)
1508[0,76/9,60]	1450		1525[2,80/0,20]	1466	*1443*	δ(CH)(CH_3)
1472[10,47/3,07]	1415		1454[12,26/1,86]	1398		ν(CC)
1453[16,72/4,06]	1397	1400; 1406 [a]	1434[17,97/1,85]	1379	1388	ν(CC)
1347[29,97/7,39]	1295		1428[2,79/2,36]	1373		ω(HNH) + δ(CH)
1338[6,70/1,51]	1286	1273 [a]				δ(HNH)twist + δ(CH)
1263[38,36/6,61]	1214	1223; 1226 [a]				ν(CC) + ν(CO) + δ(HNH)twist + δ(CH)
			1354[10,72/2,14]	1302		δ(-OH)(-COOH) + δ(CH)
			1320[4,90/5,23]	1269		δ(-OH)(-COOH) + δ(CH)
1240[14,04/3,79]	1192		1238[2,32/1,18]	1190		ω(CH)(CH_3) + δ(CH) + ν(CC) + ω(HNH)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(Pen)(H_2O)_3]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	**$[Al(Pen)(H_2O)_3]^+$ Calc (x 0,9613)**	**$[Al(Pen)(H_2O)_3]^+$ Exp**	**Pen Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]**	**Pen Calc (x 0,9613)**	**Pen Exp**	**Atribuição aproximada**
1204[75,00/20,31]	1157		1217[33,06/9,65]	1170	*1170*	**$\rho(CH_3)$ + δ(CH)** + ν(CO) + ω(HNH)
1195[5,74/2,87]	1149		1195[12,80/6,25]	1149		$\omega(CH)(CH_3)$ + δ(CH) + ω(HNH)
1140[206,43/6,14]	1096	1099 [a]				ω(HNH) + δ(CH)
1119[85,13/7,31]	1076	1042; 1052 [a]				δ(HNH)twist + δ(CH) + $\omega(CH)(CH_3)$
1054[2,67/1,22]	1013	984 [a]	1051[0,62/3,92]	1010		$\delta(CH)(CH_3)$
988[11,02/3,27]	950		1095[177,98/4,10]	1053	*1090*	**ν(CN)** + $\rho(CH_3)$
			984 [8,90/9,52]	946	*930*	δ(SH) + ν(CC) + $\delta(CH)(CH_3)$
979[0,35/1,83]	941	926 [a]				$\delta(CH)(CH_3)$
939[2,21/3,26]	903	888 [a]				ν(CN) + $\omega(CH)(CH_3)$ + δ(CH) + δ(HNH)twist
895[26,21/4,44]	860	875; 851 [a]				δ acopladas
866[11,69/4,32]	832	811 [a]	866[4,56/8,80]	832	*850*	ν(CC) + $\delta(CH)(CH_3)$
		795				H_2O
815[217,24/1,12]	783					$\rho(NH_2)$ + $\rho(OH)(H_2O)$
796[637,06/7,70]	765	759 [a]				$\rho(OH)(H_2O)$
769[304,93/2,26]	739	738				$\rho(NH_2)$ + $\rho(OH)(H_2O)$
750[67,05/0,36]	721	722 [a]				$\rho(NH_2)$ + $\rho(OH)(H_2O)$
713[55,92/5,78]	685	691; 685 [a]				ν(CS) + ω(HOH) + $\rho(OH)(H_2O)$
686[307,97/4,94]	659	654 [a]				δ(HNH)twist + ω(HOH)
660[130,53/15,57]	634	640				ω(HOH) + $\rho(OH)(H_2O)$
637[108,86/12,34]	612	620 [a]				$\rho(OH)(H_2O)$
601[23,84/7,88]	578	575; 586 [a]				ν(Al-O) + modos vibracionais acoplados
586[171,43/3,85]	563					ω(HOH)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(Pen)(H_2O)_3]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(Pen)(H_2O)_3]^+$ Calc (x 0,9613)	$[Al(Pen)(H_2O)_3]^+$ Exp	Pen Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	Pen Calc (x 0,9613)	Pen Exp	Atribuição aproximada
526[21,25/31,75]	506	530; 522 [a]				$\nu(CS) + \delta(CC)$
505[6,88/2,67]	485	495; 474 [a]				$\nu(H_2O\text{-}Al\text{-}O) + \omega(HOH) + \rho(OH)(H_2O)$
473[30,70/1,70]	455	465				$\nu(H_2O\text{-}Al\text{-}S) + \nu(H_2O\text{-}Al\text{-}NH_2) + \delta(H_2O\text{-}Al\text{-}O) + \rho(OH)(H_2O)$
463[45,77/3,03]	445					$\nu(H_2O\text{-}Al\text{-}S) + \delta(HOH)$twist
441[3,92/1,80]	424	420 [a]				distorção angular (anel)
429[78,06/4,49]	412					$\delta(HOH)$twist
422[1,97/0,80]	406	400				modos vibracionais acoplados
399[1,38/7,68]	384	385 [a]				$\rho(H_2O) + \rho(NH_2)$
371[15,65/1,35]	357					$\nu(H_2O\text{-}Al) + \delta(Al\text{-}S) + \delta(Al\text{-}O) + \delta(Al\text{-}NH_2) + \delta(CC)$
350[5,95/3,53]	336	338 [a]				$\rho(CH_3) + \rho(NH_2)$
334[2,25/1,50]	321					$\rho(CH_3) + \rho(NH_2)$
317[3,78/2,90]	305					$\nu(H_2O\text{-}Al\text{-}O) + \delta(Al\text{-}NH_2) + \rho(CH_3)$
305[8,90/0,74]	293	290; 291 [a]				$\delta(HOH)$twist
282[39,57/0,88]	271					$\delta(HOH)$twist $+ \rho(H_2O)$
268[8,80/1,57]	258					$\delta(HOH)$ twist $+ \tau(CH_3)$
265[1,64/1,04]	255		294[3,74/0,84]	283	320; *340*	$\tau(CH_3)$
254[5,73/1,17]	244					$\delta(HOH)$twist $+ \delta(H_2O\text{-}Al\text{-}S)$
232[0,64/0,12]	223		264[3,45/2,82]	254		$\tau(CH_3)$
227[1,45/1,62]	218		225[7,26/5,07]	216	*213*	$\tau(\mathbf{CH_3}) + \delta(HOH)$twist
214[27,45/1,28]	206					$\delta(HOH)$twist
210[4,65/1,12]	202					$\tau(H_2O)$
192[7,41/0,60]	185		181[1,83/0,27]	174		τ

$[Al(Pen)(H_2O)_3]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(Pen)(H_2O)_3]^+$ Calc (x 0,9613)	$[Al(Pen)(H_2O)_3]^+$ Exp	Pen Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	Pen Calc (x 0,9613)	Pen Exp	Atribuição aproximada
177[6,76/1,05]	170					$\tau(H_2O)$
156[7,15/0,76]	150					τ
145[6,58/1,43]	139	124 a				τ
113[0,92/1,34]	109		90[0,66/0,32]	87		τ
83[6,19/0,81]	80					$\tau(H_2O)$
59[5,88/0,41]	57		41[2,00/0,62]	39		τ

OBS.: Entre colchetes [IR/Raman] estão as intensidades calculadas para o IR em $Km.mol^{-1}$ e as atividades calculadas para o Raman em A^4amu.
Entre parênteses em itálico estão presentes os números que representam os hidrogênios que participam dos modos vibracionais.
(a): Bandas de deconvolução.
Na coluna de atribuição aproximada, quando há parte dos modos vibracionais em negrito, isto representa que apenas estes se repetem no ligante e no complexo.
No Pen experimental, em itálico, estão as os números de onda do espectro Raman do reagente no estado sólido.
Os cálculos do procedimento DFT e do conjunto de base B3LYP/6-311G foram multiplicados pelo fator de escala 0,9613.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

11.2.5 Modos vibracionais dos espectros experimentais (Raman) e calculados (DFT: B3LYP/6-311G) do complexo $[Al(PCr)(H_2O)]^+$ e do ligante fosfocreatina

Tabela A.9 – Atribuições aproximadas dos espectros experimentais (Raman) e calculados (DFT: B3LYP/6-311G) para o complexo $[Al(PCr)(H_2O)]^+$ (Solução aquosa) e para o ligante fosfocreatina (Solução aquosa e sólido)

$[Al(PCr)(H_2O)]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(PCr)(H_2O)]^+$ Calc (x 0,9613)	$[Al(PCr)(H_2O)]^+$ Exp	PCr Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	PCr Calc (x 0,9613)	PCr Exp	Atribuição aproximada
3777[240,29/48,76](20;22)	3631					$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3703[185,50/203,69](18)	3560		3719[91,06/157,86]	3575		$\nu(OH)(P)$
			3699[71,59/140,51]	3556		$\nu(OH)(P)$
3672[168,60/113,18](20;22)	3530					$\nu_s(OH)(H_2O)$
			3632[42,82/217,42]	3491	3450; *3480*	$\nu(OH)(-COOH)$
		3485				H_2O
3581[84,87/72,39](13)	3442	3430; 3450 ^{a}	3463[8,68/85,67]	3329	3361; *3347*	$\nu(NH)$
		3380; 3380 ^{a}				H_2O
3488[43,72/80,83](25)	3353	3320; 3360 ^{a}	3454[298,62/90,68]	3320	3308; *3300*	$\nu(NH)$
		3300 ^{a}				H_2O
		3270; 3270 ^{a}			3270	H_2O
		3235; 3235 ^{a}				H_2O
3181[0,96/42,38]	3058	3150; 3165 ^{a}	3155[2,34/38,57]	3033	3192	$\nu(CH)(CH_3)$
3158[0,14/59,77]	3036	3103; 3099 ^{a}	3115[5,92/67,04]	2994	2980	$\nu_{as}(CH)(CH_2)$
3118[8,91/79,30]	2997	3034; 3026 ^{a}	3067[41,73/93,22]	2948	2956; *2953*	$\nu_{as}(CH)(CH_3)$
3092[2,08/68,66]	2972	2980; 2955 ^{a}	3029[11,54/78,47]	2912	2815; *2842*	$\nu_s(CH)(CH_2)$
3045[12,77/146,16]	2927	2900; 2895 ^{a}	3001[64,19/141,22]	2885	2755	$\nu_s(CH)(CH_3)$
1744[373,52/17,80]	1677	1881; 1776 ^{a}				$\nu(C{=}O) + \delta(HOH)sciss$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(PCr)(H_2O)]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(PCr)(H_2O)]^+$ Calc (x 0,9613)	$[Al(PCr)(H_2O)]^+$ Exp	PCr Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	PCr Calc (x 0,9613)	PCr Exp	Atribuição aproximada
			1706[220,70/4,43]	1640	1636	ν(C=O) + δ(OH)(-COOH)
1718[255,77/1,95](*20; 22*)	1652	1812; 1635 [a]				δ(HOH)sciss
1598[367,16/4,27]	1536	1550; 1535 [a]				δ(CH)(CH_3) + δ(NH) + ν(NC)
1539[19,41/19,27]	1479	1509 [a]	1528[7,81/15,38]	1469	*1540*	δ(CH)(CH_3)
1523[30,02/15,65]	1464	1466 [a]				δ(CH)(CH_3)
1504[28,25/8,48](*11;12*)	1446		1504[47,26/14,10]	1446	*1440*	δ(CH)(CH_2)sciss
1486[75,73/9,91]	1428	1400 [a]	1481[42,45/6,36]	1424		δ(CH)(CH_3)
			1443[22,75/1,46]	1387	1400; *1397*	ω(HCH) + δ(NH) + δ(OH)(-COOH)
1431[272,66/1,61]	1376	1395; 1361 [a]				ν(N=C) + δ(NH)
1385[66,35/0,77]	1331					δ(NH) + δ(HCH) twist
1362[0,40/5,98](*11; 12*)	1309	1314 [a]				ω(HCH)
1337[61,54/6,23]	1285		1289[119,71/4,32]	1239		δ(NH) + δ(HCH) twist
1269[44,70/6,46]	1220	1236; 1238 [a]	1199[2,11/6,24]	1153	*1170*	δ(NH) + δ(HCH) twist
1216[225,58/2,93]	1169	1176 [a]				δ(CH)(CH_3) + δ(NH)
1190[142,57/10,47]	1144	1144 [a]				ν(CO) + δ(HCH) twist + ρ(CH_3) + ν(NC) + δ(NH)
1167[9,55/1,58]	1122		1163[2,08/3,27]	1118	*1110*	δ(CH)(CH_3)
1117[14,80/4,48]	1074	1061 [a]				δ(HCH)twist + ρ(CH_3) + ν(NC) + δ(NH)
1079[289,73/5,31]	1037	1042; 1028 [a]				ν(P=O) + δ(OH)(P)
1048[25,17/10,20]	1007					δ(NC) + δ(CH)(CH_3) + ρ(CH_2)
1025[42,41/2,76](*18*)	985	985 [a]	1089[130,77/0,84]	1047	1061; *1057*	ν(PO) + δ(OH)(P)
			1055[124,74/1,47]	1014		δ(OH)(P) + δ(CH)(CH_3)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(PCr)(H_2O)]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	**$[Al(PCr)(H_2O)]^+$ Calc (x 0,9613)**	**$[Al(PCr)(H_2O)]^+$ Exp**	**PCr Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]**	**PCr Calc (x 0,9613)**	**PCr Exp**	**Atribuição aproximada**
			1019[36,48/1,78]	980	984; *985*	δ(OH)(P)
			993[6,05/5,99]	955	920; *915*	ν(PO) + δ(OH)(P)
982[24,80/5,50]	944		982[1,17/1,67]	944	846; *850*	$\rho(CH_2)$ + δ(CN)
961[147,53/0,58]	924	900; 923 [a]				ν(CC) + δ(OC=O) + ν(Al-O)(O do carboxilato)
879[226,58/3,84]	845	865; 848 [a]				ν(PO) + δ(OH)(P)
861 [69,42/6,20]	828					δ(NH) + $\rho(OH)(H_2O)$
819[32,69/5,69]	787	801 [a]				δ(CN) + δ(NH) + $\rho(OH)(H_2O)$
799[87,16/0,46]	768					δ(NH) + $\rho(OH)(H_2O)$
774[37,06/2,58]	744	757				δ(NH) + $\rho(OH)(H_2O)$
725[37,46/8,07]	697	693 [a]				δ(NH) + $\rho(OH)(H_2O)$
711[256,13/6,44]	683					δ(CN) + δ(OH)(P) + ω(HOH)
704[677,15/2,13]	677					δ(NH) + ω(HOH)
			695[125,80/4,22]	668		δ(OH)(-COOH) + δ(NH)
			673[108,82/5,44]	647	*602*	δ(OH)(-COOH) + δ(NH)
			721 [201,62/2,91]	693		ν(PO) + δ(OH)(P)
683[0,92/2,17]	657					δ(CC) + δ(NH) + ω(HOH)
658[55,56/4,66]	633					$\nu(Al\text{-}OH_2)$ + ν(CCO) + δ(NH)
649[161,35/3,84]	624	616 [a]				$\nu(Al\text{-}OH_2)$ + δ(NH) + ω(HOH)
629[0,81/0,49]	605					ω(HCH) + $\rho(OH)(H_2O)$
585[71,95/7,42]	562	563 [a]				ν(N-Al-O)(O do fosfato) + ω(HOH)
569[15,79/3,81]	547					ν(O-Al-O) + δ(NH) + ω(HOH)
541[16,96/2,03]	520	506	517[17,89/2,67]	497		$\boldsymbol{\rho(CH_2)}$ + **δ(CO)** + ν(N-Al)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(PCr)(H_2O)]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(PCr)(H_2O)]^+$ Calc (x 0,9613)	$[Al(PCr)(H_2O)]^+$ Exp	PCr Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	PCr Calc (x 0,9613)	PCr Exp	Atribuição aproximada
499[3,46/4,69]	480	490 [a]				ν(N-Al) + ν(Al-OH_2) + δ(NH) + δ(HCH)twist
451[50,34/2,61]	434	424; 440 [a]	416[21,45/3,02]	400	430	**ρ(CH_2) + δ(OH)(P) + δ(PN)** + ν(O-Al-O)
447[3,79/11,76]	430					δ(Al-O)(O do carboxilato) + δ(CH)(CH_3) + ρ(CH_2)
403[14,10/2,75]	387	386; 396 [a]	391[12,53/4,49]	376	*390*	ρ(CH_2) + δ(PO)
391[25,09/4,86]	376					ρ(CH_2) + δ(OH)(P) + δ(CH)(CH_3)
375[37,80/2,47]	360					δ(N-Al) + δ(CH)(CH_3)
367[17,38/4,93]	353					δ(O-Al-O)+ρ(CH_2)+δ(CH)(CH_3) +δ(OH)(P)
352[110,62/1,77]	338	333				distorção angular (anel)
329[22,32/5,30]	316	317 [a]				distorção angular (anel)
277[50,52/2,03]	266	288; 288 [a]				δ(O-Al) + δ(N-Al) + δ(O-Al)(COO-) + ρ(CH_3)
267[4,61/1,16]	257	252 [a]				distorção angular (anel)
259[24,84/1,27]	249					δ(O-Al-O) + δ(HOH)twist
238[21,04/0,50]	229					ρ(CH_3) + ρ(OH)(P) + δ(HOH)twist
222[0,92/3,71]	213					ρ(OH)(P) + δ(HOH)twist
195[11,84/4,31]	187	194 [a]				τ(CH_3) + ρ(OH)(P) + δ(P=O)
194[5,32/0,97]	186		172[1,88/0,25]	165	*168*	τ
178[0,19/0,18]	171	165 [a]				distorção angular (anel)
144[1,73/1,07]	138					distorção angular (anel)
			110 [30,14/1,14]	106		δ(OH)(P)
111[9,48/0,49]	107	111 [a]	130 [4,56/0,75]	125	*123*	τ
90[5,21/0,90]	87		95 [0,62/1,51]	91		τ
72[3,57/1,68]	69		78 [3,93/0,90]	75		τ

$[Al(PCr)(H_2O)]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(PCr)(H_2O)]^+$ Calc (x 0,9613)	$[Al(PCr)(H_2O)]^+$ Exp	PCr Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	PCr Calc (x 0,9613)	PCr Exp	Atribuição aproximada
54[5,41/0,46]	52					τ
44[10,17/0,60]	42		35 [0,97/1,00]	34		τ

OBS.: Entre colchetes [IR/Raman] estão as intensidades calculadas para o IR em $Km.mol^{-1}$ e as atividades calculadas para o Raman em A^4amu.
Entre parênteses em itálico estão presentes os números que representam os hidrogênios que participam dos modos vibracionais.
(a): Bandas de deconvolução.
Na coluna de atribuição aproximada, quando há parte dos modos vibracionais em negrito, isto representa que apenas estes se repetem no ligante e no complexo.
No PCr experimental, em itálico, estão as os números de onda do espectro Raman do reagente no estado sólido.
Os cálculos do procedimento DFT e do conjunto de base B3LYP/6-311G foram multiplicados pelo fator de escala 0,9613.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

11.2.6 Modos vibracionais dos espectros experimentais (Raman) e calculados (DFT: B3LYP/6-311G) do complexo $[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ e do ligante ATP

Tabela A.10 – Atribuições aproximadas dos espectros experimentais (Raman) e calculados (DFT: B3LYP/6-311G) para o complexo $[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ (Solução aquosa) e para o ligante ATP (Solução aquosa e sólido)

$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Calc (x 0,9613)	$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Exp	ATP Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	ATP Calc (x 0,9613)	ATP Exp	Atribuição aproximada
3826[138,36/32,35](53;54)	3678					ν(OH)(H_2O)
3801[83,88/61,35](58)	3654					ν(OH)(H_2O)
3796[114,53/74,58](56)	3649					ν(OH)(H_2O)
3722[63,71/66,56](20;21)	3578		3682[82,69/86,16]	3540	*3473*	$ν_{as}$(NH)
3709[207,32/172,85](34)	3565		3261[596,86/131,22]	3135	*3132*	ν(OH)($P_α$)
3704[182,25/147,56](44)	3561		3699[123,01/141,49]	3556	*3495*	ν(OH)($P_γ$)
3696[53,93/81,60](53;54)	3553					ν(OH)(H_2O)
3668[32,53/64,06](33)	3526	3495[a]	3618[51,16/67,77]	3478	*3456*	ν(OH)(ribose)
3585[184,43/194,99](20;21)	3446	3458; 3417[a]	3527[299,84/162,55]	3391	*3410*	$ν_s$(NH)
3495[301,73/174,06](45)	3360	3260; 3315[a]	3510[193,46/140,70]	3374	*3350*	ν(OH)(ribose)
			3431[248,33/73,01]	3298	3212; *3304*	ν(OH)($P_β$)
		3410				H_2O
		3380[a]				H_2O
		3335[a]				H_2O
3313[9,15/55,96](15)	3185	3174; 3289[a]	3313[8,65/36,97]	3185	3163; *3153*	ν(CH)(adenina)
					3250	H_2O
3268[800,61/116,71](51)	3142	3122; 3242[a]				ν(OH)(H_2O)
3195[21,51/87,93](24)	3071	3205[a]	3221[16,04/152,56]	3096	*3088*	ν(CH)(adenina)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Calc (x 0,9613)	$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Exp	ATP Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	ATP Calc (x 0,9613)	ATP Exp	Atribuição aproximada
3155[0,63/67,43]*(6;7)*	3033	3019; 3157 [a]	3131[6,74/51,45]	3010	3026; *3055*	ν_{as}(CH)(CH_2)
3123[3,47/50,79]*(30)*	3002	3118 [a]	3119[23,32/78,65]	2998	*2999*	ν(CH)(ribose)
3097[6,94/207,79]*(9)*	2977	3080 [a]	3108[4,03/144,38]	2988		ν(CH)(ribose)
3075[3,75/78,00]*(28)*	2956	2960; 3007 [a]	3098[10,43/178,60]	2978	*2962*	ν(CH)(ribose)
3070[5,47/49,33]*(6;7)*	2951	2880; 2970 [a]	3066[10,88/68,02]	2947	2958; *2958*	ν_s(CH)(CH_2)
3052[16,22/98,43]*(12)*	2934	2831; 2941 [a]	3052[25,65/56,59]	2934		ν(CH)(ribose)
3027[927,15/69,72]*(52)*	2910	2790				ν(OH)(H_2O)
2678[581,23/169,25]*(55;57)*	2574	2670				ν(OH)(H_2O)
2641[2689,59/128,97]*(55;57)*	2539	2335				ν(OH)(H_2O)
			2436[1913,23/147,86]	2342		ν(OH)(P_γ)
1791[156,09/0,51]*(51;52)*	1722	1754; 1765 [a]				δ(HOH)sciss
1747[238,99/4,39]*(57;58)*	1679	1682; 1733 [a]				δ(HOH)sciss
1727[191,86/1,24]*(55;56)*	1660	1700 [a]				δ(HOH)sciss
1701[634,61/4,74]	1635	1671 [a]	1716[321,70/3,65]	1650	1610	δ(HNH)sciss + ν(C-NH_2)
1671[241,07/3,15]*(53;54)*	1606	1610				δ(HOH)sciss
1643[222,5/3,71]	1579	1566; 1556 [a]	1639[356,62/4,65]	1576	*1550*	δ(HNH)sciss + ν(CC)(adenina) + ν(CN)(adenina)
1560[156,24/27,70]	1500	1510; 1512 [a]	1583[84,11/32,84]	1522	1509	δ(adenina)
1529[18,78/29,72]	1470	1480 [a]	1525[16,43/17,48]	1466	*1457*	ν(CC)(adenina) + ν(CN)(adenina)
1517[15,47/12,59]*(6;7)*	1458		1526[13,15/7,01]	1467	*1495*	δ(HCH)sciss
1484[52,96/38,40]	1427					ν(CN)(adenina)
1446[14,13/2,60]	1390	1386	1449[65,31/10,89]	1393	1416	ν(CC)(ribose) + δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)
1443[35,78/7,34]	1387		1435[43,30/2,10]	1379	*1397*	ν(CN)(adenina) + ν(CC)(ribose) + δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	**$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Calc (x 0,9613)**	**$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Exp**	**ATP Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]**	**ATP Calc (x 0,9613)**	**ATP Exp**	**Atribuição aproximada**
1438[9,78/13,72]	1382					ν(CN)(adenina) + δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)
1431[6,45/4,21]	1376	1379 [a]				ν(CC) + δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose) + ω(HCH)
1421[70,34/6,74]	1366		1430[4,11/0,73]	1375		δ(adenina) + δ(CH)(ribose)
1412[31,02/1,66]	1357		1412[23,51/6,14]	1357		**δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)** + ω(HCH)
1399[71,03/11,62]	1345		1389[10,78/3,09]	1335	1336	δ(adenina) + δ(CH)(ribose)
1375[31,09/3,45]	1322		1356[42,10/36,65]	1304		ν(CN)(adenina) + δ(CH)(ribose)
1354[17,70/2,01]	1302		1348[10,73/1,76]	1296		δ(HCH)twist + δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)
1352[28,23/6,89]	1300		1365[21,57/7,58]	1312	*1319*	δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)
1340[7,73/2,94]	1288					δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)
1321[11,18/6,91]	1270		1329[16,87/6,22]	1278		δ(HCH)twist + δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)
1316[25,20/18,38]	1265					δ(CH)(ribose) + ν(CN)(adenina)
1297[18,60/7,13]	1247	1235 [a]	1319[2,51/33,29]	1268	*1263*	δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)
1291[120,78/1,35]	1241		1302[33,88/6,78]	1252	1249	**δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose) + δ(CH)(adenina)** + $\rho(NH_2)$
			1250[114,79/11,83]	1202		δ(HCH)twist + δ(CH)(ribose) + $\delta(OH)(P_\beta)$ + $\delta(OH)(P_\gamma)$
1262[16,74/10,26]	1213					δ(HCH)twist + δ(CH)(ribose)
1247[17,25/18,74]	1199					ν(adenina)
1234[73,83/3,86]	1186	1191; 1187 [a]	1284[127,71/20,88]	1234		δ(OH)(ribose) + δ(CH)(ribose)
1216[128,21/23,20]	1169	1147 [a]	1266[23,80/25,88]	1217	*1203*	ν(adenina) + $\rho(NH_2)$
			1229[288,45/20,67]	1181	1127	$\delta(OH)(P_\alpha)$+ $\delta(OH)(P_\beta)$ + $\delta(OH)(P_\gamma)$
1161[92,45/4,76]	1116	1112 [a]				ν(CO)(ribose) +ω(HOH) + $\rho(OH)(H_2O)$
1151[41,59/4,20]	1106					ω(HOH) + $\rho(OH)(H_2O)$
1141[56,92/5,50]	1097					ω(HOH)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Calc (x 0,9613)	$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Exp	ATP Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	ATP Calc (x 0,9613)	ATP Exp	Atribuição aproximada
1129[30,10/1,49]	1085					ν(ribose) + $\rho(OH)(H_2O)$
1113[639,57/6,92]	1070					$\rho(OH)(H_2O)$
1106[81,97/3,16]	1063					$\rho(OH)(H_2O)$
1101[23,35/3,15]	1058	1054 [a]				$\rho(CH_2) + \nu(CO)$(ribose)
1086[44,11/1,93]	1044					$\rho(CH_2) + \delta(CH)$(ribose) + $\nu(CO)$(ribose)
1063[143,85/2,74]	1022	1028 [a]	1113[389,20/1,56]	1070	*1046*	$\delta(OH)(P_\gamma)$
1060[75,97/2,68]	1019					$\delta(OH)(P_\gamma) + \rho(CH_2)$
1055[80,57/1,66]	1014		1129[103,58/7,81]	1085		$\delta(OH)(P_\alpha) + \delta(OH)(P_\gamma) + \nu(H_2C\text{-}O)$
1052[38,42/2,15]	1011		1131[9,48/0,75]	1087	*1117*	$\nu(CC)$(ribose) + $\rho(CH_2)$
1033[172,21/3,89]	993					$\delta(OH)(P_\alpha) + \rho(OH)(H_2O)$
1020[240,11/1,86]	981					$\delta(OH)(P_\alpha) + \rho(OH)(H_2O)$
1016[426,42/4,35]	977	978 [a]				$\rho(CH_2) + \nu(P_\alpha{=}O) + \omega(HOH)$
1010[103,21/6,47]	971		1075[40,67/1,94]	1033	*1001*	$\rho(NH_2) + \rho(CH_2)$
1001[67,42/3,78]*(20;21)*	962		1006[8,79/9,24]	967	*968*	$\nu(CO)$(ribose) + $\rho(NH_2)$
982[78,74/4,75]	944					$\delta(OH)(P_\alpha) + \rho(CH_2)$
972[75,45/2,32]	934		981[108,27/7,85]	943		$\boldsymbol{\nu(P_\gamma{=}O) + \nu(P_\beta O) + \nu(OP_\alpha)} + \rho(OH)(H_2O)$
955[19,19/0,94]*(24)*	918	917 [a]	973[3,27/1,34]	935		$\delta(CH)$(adenina)
952[664,97/3,23]	915					$\delta(OH)(P_\alpha) + \nu(P_\beta O) + \nu(OP_\alpha) + \nu(P_\gamma{=}O) + \nu(P_\beta{=}O)$
930[287,84/6,74]	894		986[88,01/3,70]	948		$\boldsymbol{\delta(OH)(P_\alpha) + \delta(OH)(P_\gamma) + \rho(CH_2)} + \delta$(adenina)
916[205,33/4,83]	881					$\delta(OH)(P_\gamma) + \nu(P_\gamma\text{-}O) + \nu(P_\beta\text{-}O) + \rho(OH)(H_2O)$
912[6,44/2,17]	877		929[137,77/5,14]	893	902; *903*	δ(ribose) + $\rho(CH_2)$
908[16,11/3,70]	873		909[5,03/3,08]	874	*878*	δ(adenina)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Calc (x 0,9613)	$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Exp	ATP Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	ATP Calc (x 0,9613)	ATP Exp	Atribuição aproximada
889[888,84/85,56]	855	859; 859 [a]				$\delta(OH)(P_\gamma) + \rho(OH)(H_2O)$
884[10,79/1,67](*15*)	850		896[55,62/0,56]	861		δ(CH)(adenina)
874[265,42/2,29]	840					δ(CH)(adenina) + $\rho(OH)(H_2O)$ + δ(HOH)twist
868[387,87/5,87]	834					δ(CH)(adenina) + $\rho(OH)(H_2O)$
857[117,68/2,70]	824					$\nu(P_\beta O) + \rho(OH)(H_2O)$ + δ(HOH)twist
845[16,35/9,98]	812	815; 815 [a]	838[12,75/7,24]	806	816; *814*	$\rho(CH_2)$ + δ(ribose)
836[31,27/4,14]	804					$\rho(OH)(H_2O)$ + δ(HOH)twist
827[85,34/0,50]	795					δ(CH)(adenina) + δ(adenina) + $\rho(OH)(H_2O)$
778[382,85/1,30]	748	768 [a]				$\nu(P_\beta O) + \nu(OP_\gamma) + \rho(OH)(H_2O)$
766[54,22/6,58]	736		784[121,36/10,02]	754	728; *725*	δ(ribose) + δ(CC)
750[49,36/2,89](*53;54*)	721	721; 721 [a]				$\rho(OH)(H_2O)$
736[218,73/10,84]	708					$\nu(P_\alpha O)$
731[90,52/21,60]	703					$\nu(P_\gamma O)$
730[61,98/5,65]	702					δ(adenina) + $\rho(OH)(H_2O)$
723[136,61/6,93]	695					δ(adenina)
698[62,14/6,02]	671	660 [a]	705[27,01/21,04]	678	*698*	δ(adenina) + δ(ribose)
674[69,74/1,45]	648		697[166,75/5,38]	670		δ(adenina)
			679[194,07/5,32]	653		$\delta(OH)(P_\beta)$
			658[48,45/1,91]	633	*635*	$\delta(OH)(P_\beta)$ + δ(OH)(ribose)
667[504,16/1,99](*53;54*)	641					ω(HOH)
650[43,50/2,46](*20;21*)	625	631 [a]	726[65,11/10,59]	698	*699*	ω(HNH)
649[20,21/5,40]	624					ω(HNH) + ω(HOH)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Calc (x 0,9613)	$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Exp	ATP Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	ATP Calc (x 0,9613)	ATP Exp	Atribuição aproximada
637[96,50/3,08]	612					δ(OH)(ribose)
625[70,02/2,51]	601		638[20,03/4,67]	613		δ(adenina) + δ(ribose) + δ(OH)(ribose)
619[31,22/3,18]	595					$\nu(H_2O\text{-}Al\text{-}O)(P_\gamma) + \delta(Al\text{-}OH_2) + \omega(HOH)$
615[4,53/1,56]	591					$\nu(Al\text{-}OH_2)$ + δ(ribose)
605[1,34/2,42](20;21)	582	584 [a]	593[2,02/3,71]	570	*557*	δ(HNH)twist
597[105,82/4,24]	574					$\nu(H_2O\text{-}Al\text{-}OH_2) + \rho(OH)(H_2O)$
580[8,72/1,17]	558		581[8,41/1,58]	559	*530*	δ(adenina)
577[132,30/3,83]	555	552 [a]				$\nu(H_2O\text{-}Al\text{-}O)(P_\beta) + \delta(HOH)$twist
566[45,16/11,33]	544					$\nu(H_2O\text{-}Al\text{-}O)(P_\gamma) + \delta(Al\text{-}OH_2) + \omega(HOH)$
557[21,45/4,33]	535					δ(adenina) + δ(HOH)
547[55,50/13,07]	526					$\nu(H_2O\text{-}Al\text{-}OH_2) + \delta(HOH)$
538[10,53/3,90]	517					δ(adenina)
534[21,74/4,20]	513		541[39,94/3,88]	520	490	δ(ribose)
526[86,02/1,39]	506	505 [a]				$\nu(H_2O\text{-}Al\text{-}O)(P_\beta) + \delta(H_2O\text{-}Al\text{-}OH_2) + \delta(H_2O\text{-}Al\text{-}O)(P_\gamma)$
501[100,18/15,54]	482	472 [a]				δ(anel)
481[22,22/9,58]	462					$\nu(H_2O\text{-}Al\text{-}O)(P_\gamma) + \nu(H_2O\text{-}Al\text{-}OH_2) + \delta(H_2O\text{-}Al\text{-}O)(P_\beta)$
463[102,01/2,27]	445	444				$\delta(Al\text{-}O)(P_\beta) + \delta(Al\text{-}O)(P_\gamma) + \delta(Al\text{-}OH_2)$
444[146,34/0,74]	427	433 [a]				δ(C-OH)(ribose) + δ(HOH)
433[37,55/3,50]	416					δ(C-OH)(ribose) + δ(HOH)twist
418[139,53/2,75]	402	407 [a]				$\nu(Al\text{-}OH_2) + \delta(O\text{-}P_\alpha) + \delta(O\text{-}P_\beta)$
410[140,83/0,52]	394					$\delta(Al\text{-}O)(P_\beta) + \delta(O\text{-}P_\alpha) + \delta(O\text{-}P_\beta)$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Calc (x 0,9613)	$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Exp	ATP Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	ATP Calc (x 0,9613)	ATP Exp	Atribuição aproximada
403[105,38/1,03]	387		488[122,17/3,98]	469	440	δ(OH)(ribose)
399[30,24/2,60]	384					$\nu(Al\text{-}OH_2) + \delta(Al\text{-}O)(P_\gamma) + \delta$(OH)(ribose)
392[32,61/3,19]	377	375 [a]	397[20,57/1,86]	382	*381*	$\delta(O{=}P_\beta) + \delta(O\text{-}P_\beta)$
379[77,04/3,75]	364	360				$\nu(Al\text{-}OH_2) + \delta(O\text{-}P_\alpha) + \delta(O\text{-}P_\beta)$
363[30,43/1,39]	349					$\delta(H_2C\text{-}O) + \delta$(HOH)twist
355[49,06/1,58]	341	342 [a]				$\delta(H_2C\text{-}O) + \delta$(HOH)twist
352[18,74/3,67]	338					modos acoplados
346[7,12/4,19]	333		376[22,05/1,41]	361	331; *314*	δ(HCH)
341[9,02/3,05]	328					δ(HOH)twist
331[28,51/1,40]	318					$\delta(H_2O\text{-}Al\text{-}OH_2) + \rho(CH_2)$
323[15,712/5,13]	310	313 [a]				δ(C-OH)(ribose) + δ(CC)
317[4,55/0,52]	305					$\delta\ (H_2O\text{-}Al) + \delta(Al\text{-}O)(P_\beta)$
315[3,62/2,10]	303					$\delta(C\text{-}NH_2)$
307[6,69/1,12]	295					δ(adenina) + $\delta\ (H_2O\text{-}Al\text{-}OH_2) + \delta\ (H_2O\text{-}Al\text{-}O)(P_\beta) + \delta\ (H_2O\text{-}Al\text{-}O)(P_\gamma)$
301[46,51/3,42]	289					$\delta(C\text{-}NH_2)$
296[10,56/1,48]	285	281 [a]				δ (anel) + $\delta\ (H_2O)$ twist + $\delta\ (H_2O\text{-}Al\text{-}OH_2)$
282[25,99/1,51]	271					$\delta(H_2O\text{-}Al) + \delta(Al\text{-}O)(P_\beta) + \delta(P_\alpha\text{-}O) + \delta(P_\alpha{=}O)$
272[9,86/0,70]	261					δ(C-OH)(ribose)
269[91,44/1,72]	259					$\delta(C\text{-}NH_2) + \delta(P_\alpha\text{-}OH)$
261[15,72/1,38]	251					$\delta(H_2O\text{-}Al) + \delta(P_\gamma\text{-}OH)$
257[15,98/1,20]	247	248 [a]				$\delta(H_2O\text{-}Al) + \delta(P_\alpha\text{-}OH) + \delta(P_\gamma\text{-}OH)$
251[3,33/1,08]	241					$\delta(C\text{-}NH_2) + \delta$(C-OH)(ribose) + $\delta(P_\gamma\text{-}OH)$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Calc (x 0,9613)	$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Exp	ATP Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	ATP Calc (x 0,9613)	ATP Exp	Atribuição aproximada
237[49,87/2,37]	228					δ(C-NH_2) + ρ(C-OH)(ribose)
233[0,88/1,14]	224	223 [a]	244[13,83/1,38]	235	*239*	τ
230[11,98/2,94]	221		239[19,24/3,93]	230		τ
226[1,76/1,19]	217		220[3,47/0,32]	211		τ
218[1,74/2,09]	210					distorção angular do anel (anel)
212[43,72/2,40]	204					distorção angular do anel (anel)
201[15,91/4,28]	193	190 [a]				distorção angular do anel (anel)
197[17,50/3,99]	189					distorção angular do anel (anel)
188[22,23/0,75]	181					distorção angular do anel (anel)
180[3,49/1,80]	173					distorção angular do anel (anel)
168[3,80/1,47]	161					τ
162[1,54/2,72]	156					τ
160[3,27/1,11]	154		178[31,93/4,35]	171		τ
156[7,53/0,74]	150		152[7,94/0,92]	146		τ
154[1,06/0,24]	148		141[2,09/1,42]	136		τ
137[6,23/1,02]	132	136 [a]				τ
123[7,07/1,06]	118		121 [3,92/0,83]	116	115	τ
122[9,80/1,39]	117					τ
111[2,69/0,40]	107	108; 111 [a]				τ
96[0,54/0,40]	92		93[1,20/1,70]	89	*108*	τ
86[4,99/0,06]	83		89[2,57/1,59]	86		τ
82[0,63/0,81]	79					τ

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Calc (x 0,9613)	$[Al(ATP)(H_2O)_4]^+$ Exp	ATP Calc B3LYP/6-311G e [IR/Raman]	ATP Calc (x 0,9613)	ATP Exp	Atribuição aproximada
78[0,72/1,00]	75		81[4,96/0,47]	78		τ
63[3,28/4,25]	61		69[2,54/2,54]	66		τ
61[2,21/0,32]	59		59[5,35/0,71]	57		τ
41[1,37/0,74]	39		43[0,88/0,78]	41		τ
30[3,22/2,42]	29		33[0,60/0,90]	32		τ
20[1,67/2,17]	19					τ
14[0,98/1,62]	13					τ

OBS.: Entre colchetes [IR/Raman] estão as intensidades calculadas para o IR em $Km.mol^{-1}$ e as atividades calculadas para o Raman em A^4amu.
Entre parênteses em itálico estão presentes os números que representam os hidrogênios que participam dos modos vibracionais.
(a): Bandas de deconvolução.
Na coluna de atribuição aproximada, quando há parte dos modos vibracionais em negrito, isto representa que apenas estes se repetem no ligante e no complexo.
No ATP experimental, em itálico, estão as os números de onda do espectro Raman do reagente no estado sólido.
Os cálculos do procedimento DFT e do conjunto de base B3LYP/3-21G foram multiplicados pelo fator de escala 0,9613.

11.3 Dados Espectroscópicos (Segunda derivada dos espectros Raman dos complexos)

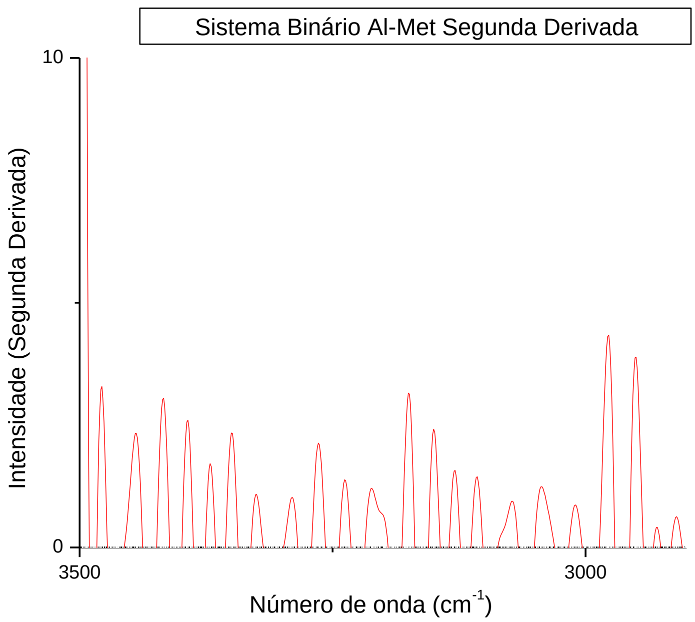

Figura A.1 – Segunda derivada do espectro Raman do sistema binário alumínio e metionina da região de 3500 a 2900 cm^{-1}

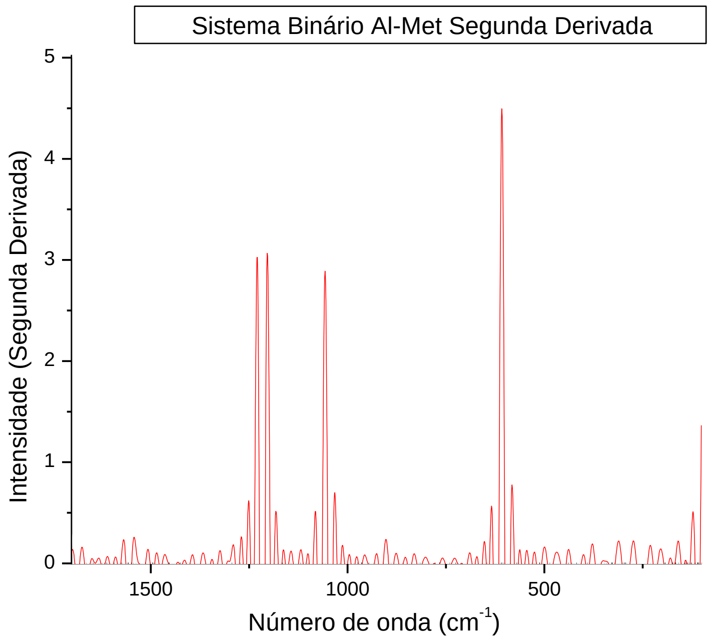

Figura A.2 – Segunda derivada do espectro Raman do sistema binário alumínio e metionina da região de 1700 a 100 cm^{-1}

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

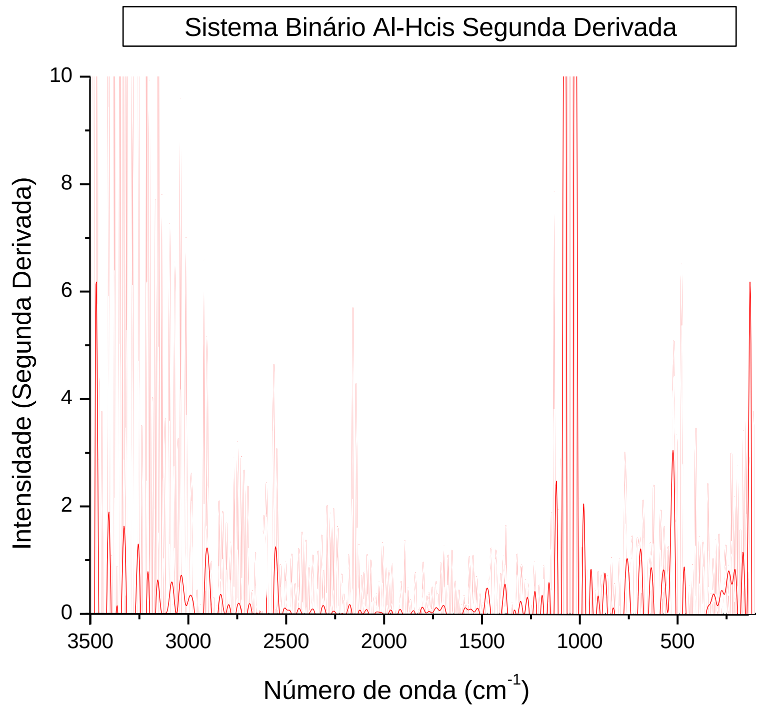

Figura A.3 – Segunda derivada do espectro Raman do sistema binário alumínio e cisteína

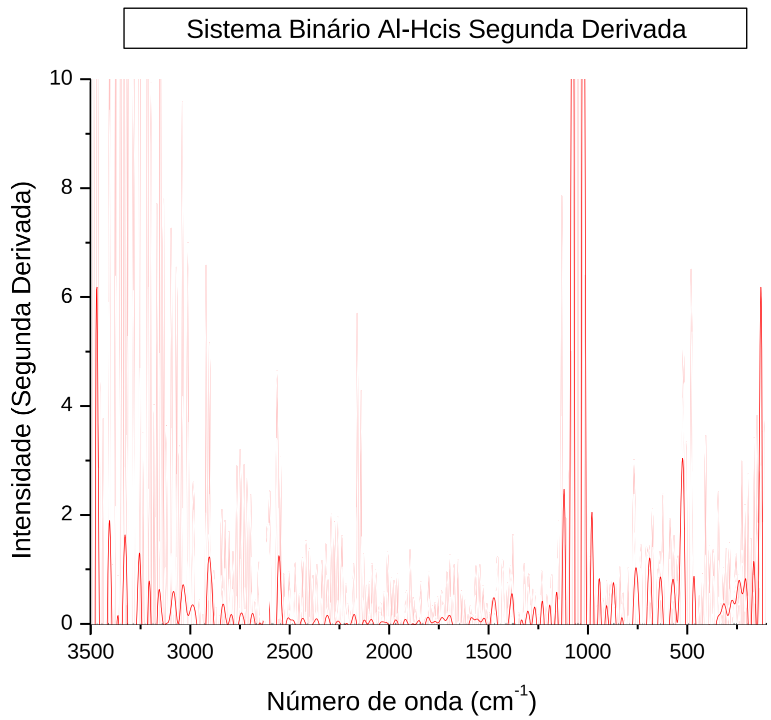

Figura A.4 – Segunda derivada do espectro Raman do sistema binário alumínio e homocisteína

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

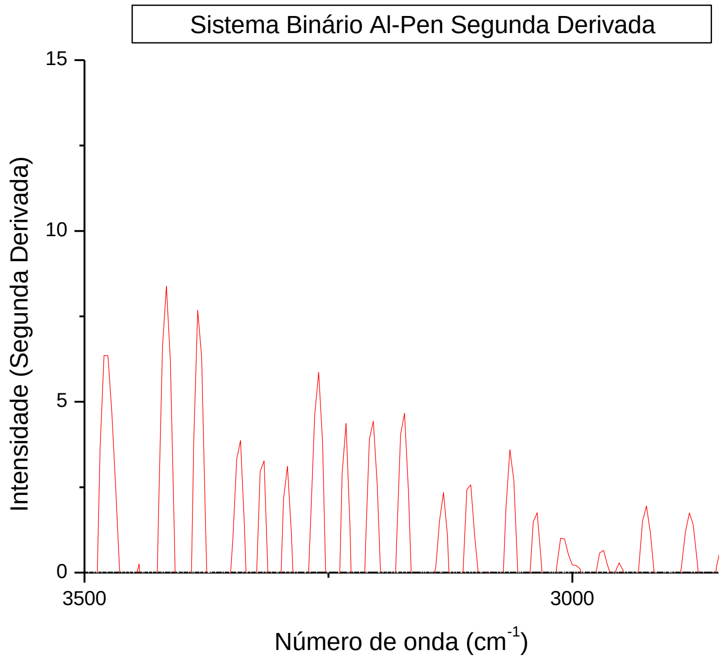

Figura A.5 – Segunda derivada do espectro Raman do sistema binário alumínio e penicilamina da região de 3500 a 2800 cm^{-1}

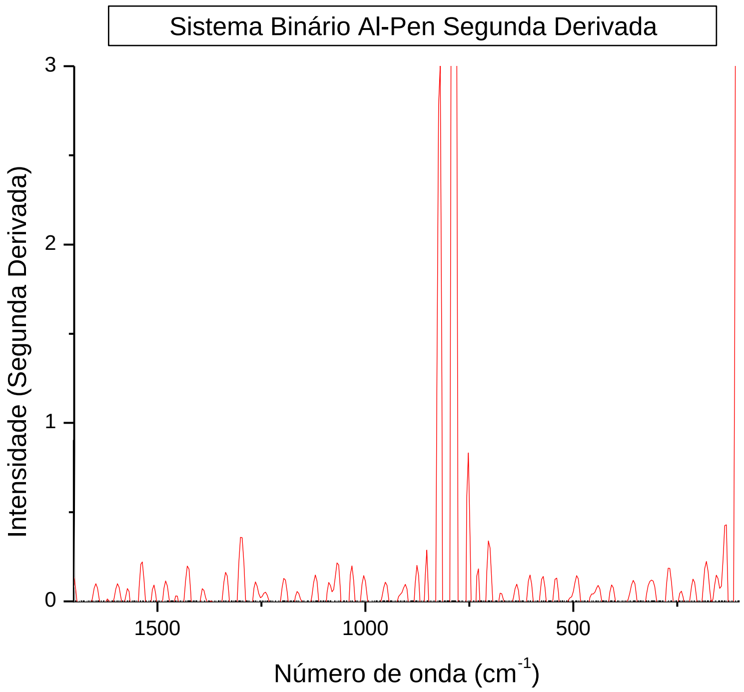

Figura A.6 – Segunda derivada do espectro Raman do sistema binário alumínio e penicilamina da região de 1700 a 100 cm^{-1}

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

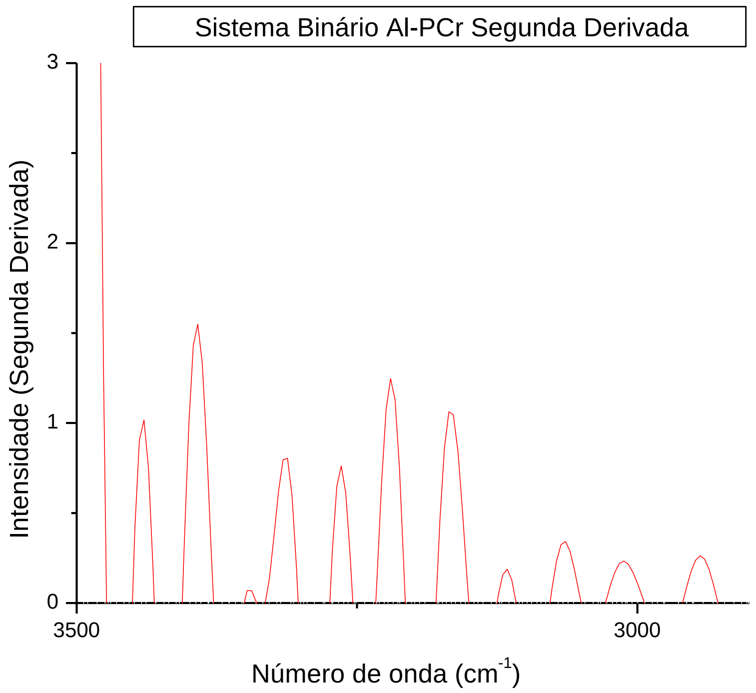

Figura A.7 – Segunda derivada do espectro Raman do sistema binário alumínio e fosfocreatina da região de 3500 a 2900 cm^{-1}

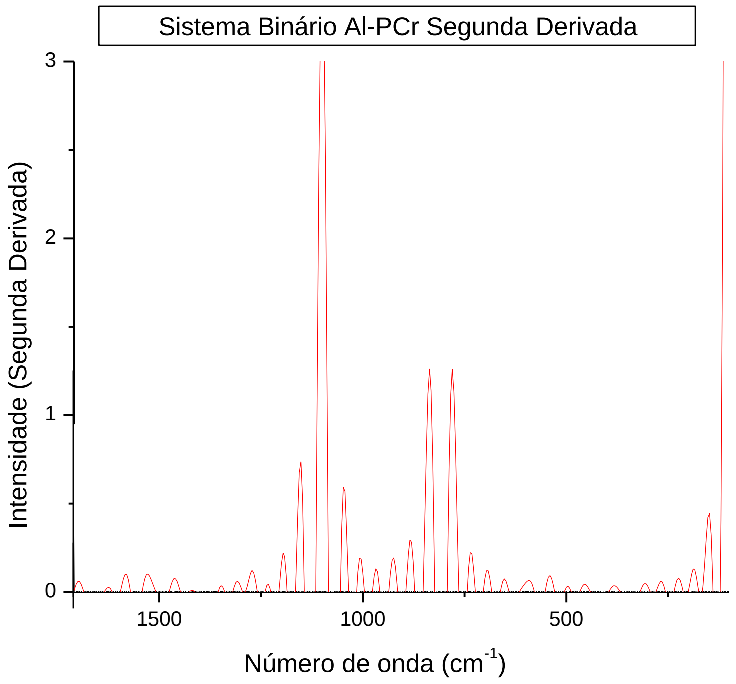

Figura A.8 – Segunda derivada do espectro Raman do sistema binário alumínio e fosfocreatina da região de 1700 a 100 cm^{-1}

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

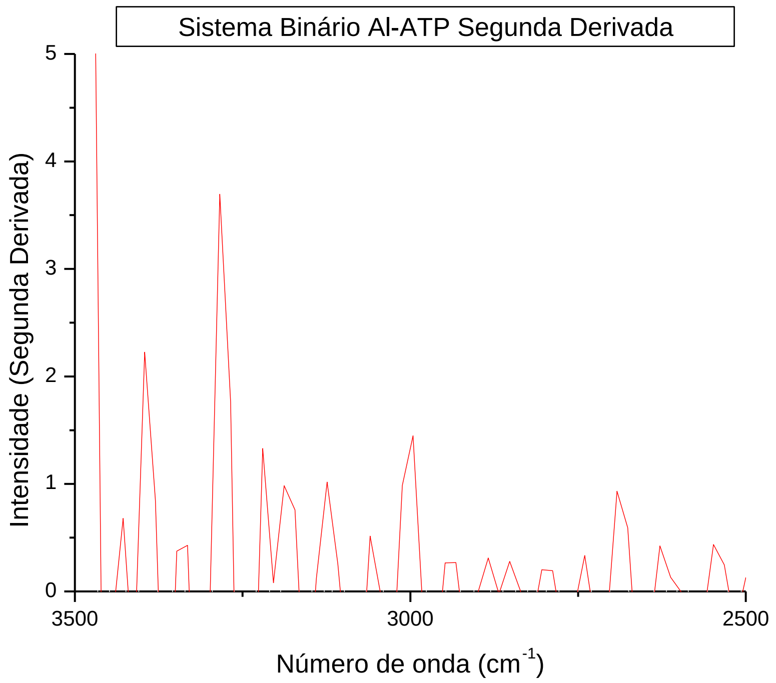

Figura A.9 – Segunda derivada do espectro Raman do sistema binário alumínio e adenosina 5'- trifosfato da região de 3500 a 2500 cm^{-1}

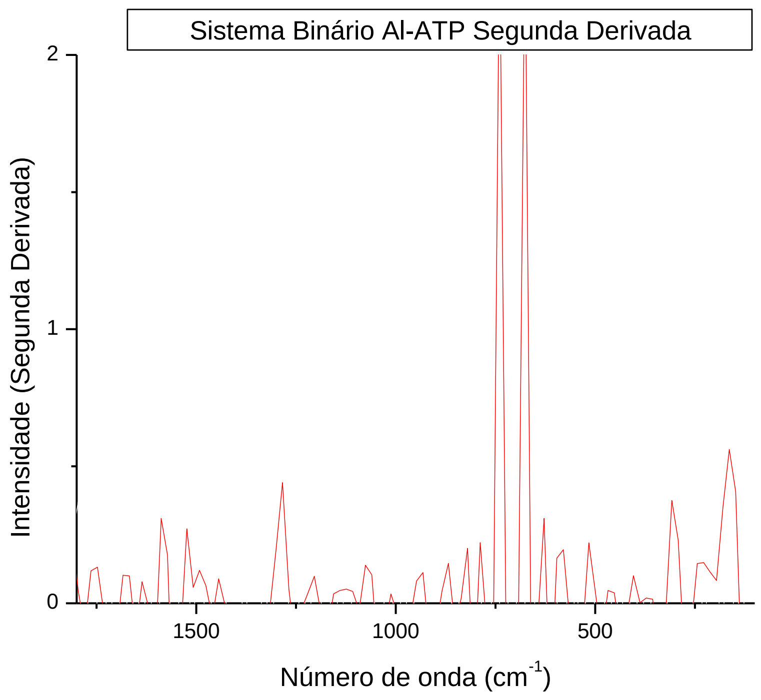

Figura A.10 – Segunda derivada do espectro Raman do sistema binário alumínio e adenosina 5'- trifosfato da região de 1800 a 100 cm^{-1}

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA

11.4 Dados Espectroscópicos da Ressonância Magnética (RMN de ^{27}Al)

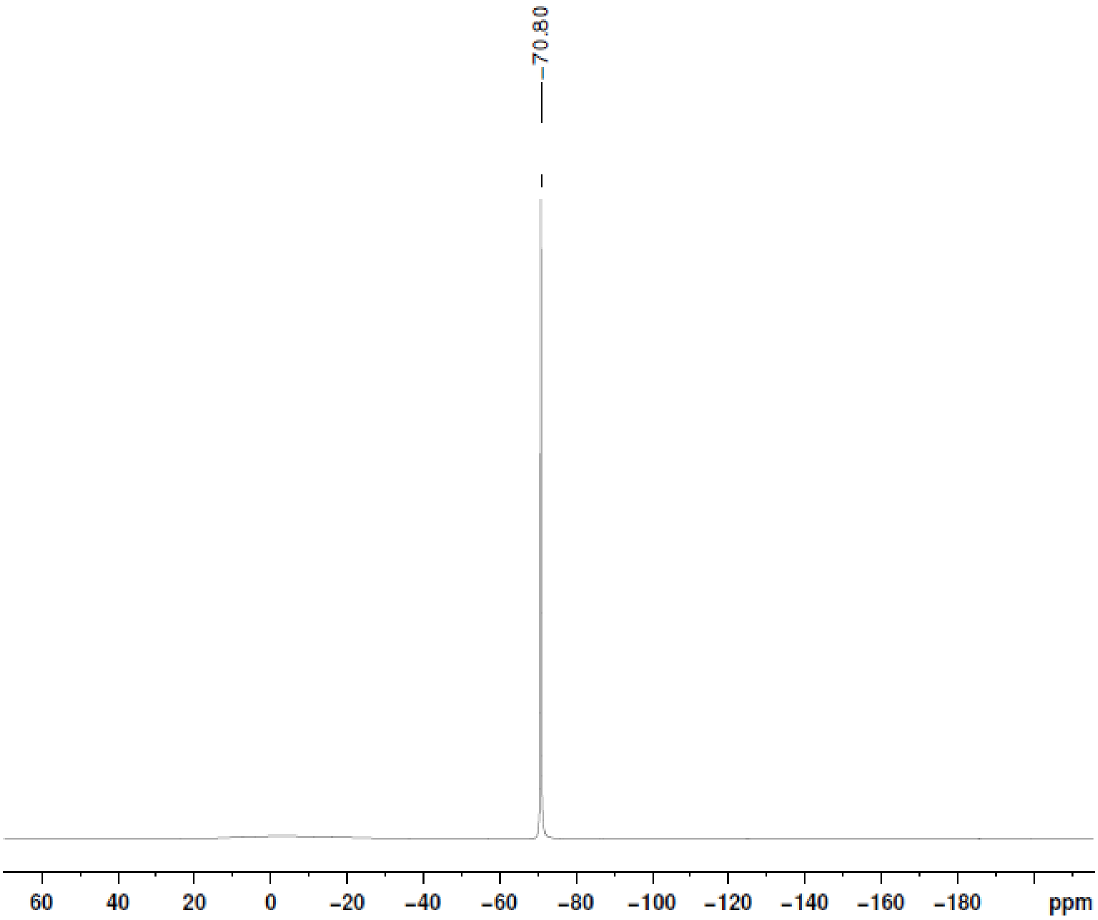

Figura A.11 - RMN de ^{27}Al da solução de nitrato de alumínio 0,1 mol.L^{-1}

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0812600/CA