

Ciências Exatas e da Terra



Marcela Campanha Félix

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL
E ESPECTROSCÓPICA DE CRISTAIS DE
BIS[1-(DIAMINOMETILENO)TIOURÔN-1-IO]
NAFTALENO-1,5-DISSULFONATO**

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E
ESPECTROSCÓPICA DE CRISTAIS DE
BIS[1-(DIAMINOMETILENO)TIOURÔN-1-IO]
NAFTALENO-1,5-DISSULFONATO



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

Reitora

Cláudia Aparecida Marlière de Lima

Vice-Reitor

Hermínio Arias Nalini Jr.



editora**UFOP**

Diretor Executivo

Prof. Frederico de Mello Brandão Tavares

Coordenador Editorial

Daniel Ribeiro Pires

Assessor da Editora

Alvimar Ambrósio

Diretoria

Débora Cristina Lopez (Coord. de Comunicação Institucional)

Ida Berenice Heuser do Prado (PROEX)

José Rubens Lima Jardimino (Presidente do Conselho Editorial)

Lisandra Brandino de Oliveira (PROPP)

Marcílio Sousa da Rocha Freitas (PROGRAD)

Conselho Editorial

Profa. Dra. Elisângela Martins Leal

Prof. Dr. José Rubens Lima Jardimino

Profa. Dra. Lisandra Brandino de Oliveira

Prof. Dr. Paulo de Tarso Amorim Castro

Marcela Campanha Felix

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E
ESPECTROSCÓPICA DE CRISTAIS DE
BIS[1-(DIAMINOMETILENO)TIOURÔN-1-IO]
NAFTALENO-1,5-DISSULFONATO

1ª Edição

Ouro Preto
2023



editora **UFOP**

© EDUFOP

Coordenação Editorial

Daniel Ribeiro Pires

Capa

Editora UFOP

Diagramação

Ana Clara Delella

Ficha Catalográfica

(Elaborado por: Elton Ferreira de Mattos - CRB6-2824, SISBIN/UFOP)

F316c Felix, Marcela Campanha.

Caracterização estrutural e espectroscópica de cristais de Bis[1-(diaminometileno)tiouron-1-IO] Naftaleno-1,5-dissulfonato [recurso eletrônico] / Marcela Campanha Felix. – 1. ed. – Ouro Preto : Editora UFOP, 2023.

1 recurso on-line (86 p.: il. : color.) : pdf

1. Espectroscopia de raio X. 2. Raios X. 3. Difração. I. Título.

CDU: 543.442.3

ISBN 978-65-981751-8-4

Todos os direitos reservados à Editora UFOP. Nenhuma parte desta obra poderá ser reproduzida, arquivada ou transmitida por qualquer meio ou forma sem prévia permissão por escrito da Editora. A originalidade dos conteúdos e o uso de imagens são de responsabilidade do autor da obra.

Obra aprovada no Edital Discente 02/2019 e publicada apenas no ano de 2023 em decorrência dos prejuízos operacionais causados pela PANDEMIA DO COVID-19.

EDITORA UFOP

Campus Morro do Cruzeiro

Diretoria de Comunicação Institucional, 2º andar

Ouro Preto / MG, 35400-000

www.editora.ufop.br / editora@ufop.edu.br

(31) 3559-1463

Dedico este trabalho à minha mãe por todo o exemplo e apoio.

*“Nothing in life is to be feared, it’s to be understood”
(Marie Curie)*

AGRADECIMENTOS

À minha mãe pelo apoio incondicional, meu maior exemplo de profissional e pessoa. A toda a minha família.

À república Joselitas pela amizade, por estarem comigo nos melhores e piores momentos.

Às fisioterapeutas Eliza (eterna) e Dani, pelo tratamento que possibilitou a conclusão do meu mestrado.

Ao meu orientador prof. Dr. Genivaldo Júlio Perpétuo pelos ensinamentos, apoio, incentivo, amizade e profissionalismo.

Ao prof. Dr. Jan Janczak, da Academia Polonesa de Ciências – Wrocław, Polônia, pela colaboração e discussão.

Ao Prof. Dr. Nivaldo Speziali pela colaboração e apoio no Laboratório de Cristalografia – LabCri, Universidade Federal de Minas Gerais.

Ao Prof. Dr. Leandro Gurgel pela colaboração e apoio no Laboratório de Análise no Infravermelho DEQUI/UFOP.

À UFOP e à FAPEMIG pela bolsa de estudos.

Esta obra foi selecionada pelo Programa de Pós-Graduação em Física de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto, a partir do Edital nº 02/2019 da Editora UFOP, para editoração eletrônica de trabalhos originados de teses e dissertações.

Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação

Pró-Reitor Prof. Dr. Sérgio Francisco de Aquino

Programa de Pós-Graduação em Física de Materiais

Coordenador Prof. Dr. Marco Cariglia

Orientador Prof. Dr. Genivaldo Júlio Perpétuo

Comissão Editorial

Prof. Dr. Ronaldo Junio Campos Batista

Prof. Dr. Marco Cariglia

Mariana C. M. Souza (TAE/UFOP)

SUMÁRIO

15	PREFÁCIO
17	INTRODUÇÃO
	CAPTULO 1
21	OBJETIVOS
21	1.1 Objetivos Gerais
21	1.2 Objetivos Específicos
	CAPTULO 2
25	CRISTALOGRAFIA ESTRUTURA
25	2.1 Química supramolecular
27	2.1.1 Interações intermoleculares no reconhecimento molecular
28	2.1.2 Ligação de hidrogênio
30	2.1.3 Ligações de hidrogênio e espectroscopia vibracional
32	2.2 Cristalografia estrutural e química supramolecular
35	2.2.1 Rede direta e rede recíproca
36	2.2.2 Sistemas cristalinos e operações de simetria
	CAPTULO 3
43	METODOLOGIA
43	3.1 Espectroscopias no infravermelho e Raman
44	3.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho
48	3.1.2 Espectroscopia Raman
50	3.2 Difração de Raios X
51	3.2.1 Condições de difração
53	3.2.2 Coleta de dados de raios X de amostra monocristalina
55	3.3 Síntese e cristalização
56	3.4 Técnicas de caracterização
56	3.4.1 Difração de raios X de monocristal
56	3.4.2 Difração de raios X de pó (XRPD)
57	3.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)
57	3.4.4 Espectroscopias FTIR e Raman: BND(H) e BND(D)

CAPTULO 4

61 RESULTADOS E DISCUSSÃO

61 4.1 Difração de Raios X de monocristal

67 4.2 Difração de Raios X de pó (XRPD)

68 4.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

71 4.4 Espectroscopias FTIR e RAMAN: BND(H) e BND(D)

77 CONCLUSÕES

79 REFERÊNCIAS

85 SOBRE A AUTORA

LISTA DE SIGLAS

BND - bis[1-(diaminometileno)tiourôn-1-io] naftaleno-1,5-dissulfonato

BND(D) - bis[1-(diaminometileno)tiourôn-1-io] naftaleno-1,5-dissulfonato deuterado

BND(H) - bis[1-(diaminometileno)tiourôn-1-io] naftaleno-1,5-dissulfonato protonado

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier

XRPD - Difração de raios X de pó

PREFÁCIO

As Ligações de hidrogênio, apesar de fracas do que as interações iônicas, podem atuar em conjunto, permitindo permitir que existam compostos moleculares no estado sólido. Neste sentido a química supramolecular atua no design de compostos moleculares unidos majoritariamente por múltiplas ligações de hidrogênio e interações entre anéis aromáticos, gerando arranjos espaciais interessantes. Pode-se obter a estrutura cristalina destes compostos e analisar estes tipos de interações. É interessante estudar as mudanças vibracionais diante da mudança isotópica entre o deutério e hidrogênio dentro de um mesmo composto na complementação destes estudos. Neste trabalho é realizado um estudo estrutural, através de difração de raios X de monocristal, e difração de raios X de pó, bem como um estudo espectroscópico por FTIR e Raman de cristais de bis[1-(diaminometileno)tiourôn-1-io] naftaleno-1,5-disulfonato. As mudanças ocasionadas pela troca isotópica do hidrogênio pelo deutério também são investigadas e os resultados são comparados com outros compostos existentes na literatura.

INTRODUÇÃO

O estudo de sistemas formados por interações não covalentes tem promovido uma interface entre diversas áreas do conhecimento pela infinidade de arranjos estruturais proporcionados por diferentes interações não covalentes entre as moléculas e íons constituintes, que em geral dispõem diversos sítios de ligação [1].

Um cristal molecular possui as propriedades coletivas das moléculas e íons individuais, tendo as interações não covalentes um papel crucial na construção da sua estrutura cristalina [2].

O estudo de compostos cristalinos no contexto da química supramolecular tem como objetivo a obtenção de materiais funcionais, com aplicações importantes, por exemplo em nanotecnologia e na indústria farmacêutica, uma vez que a estrutura cristalina interfere nas propriedades físico-químicas do material [3]. Para exemplificar, a geração de segundo harmônico é uma propriedade da Óptica não-Linear observada em cristais não centrossimétricos. Estudos relatam este efeito em alguns cristais centrossimétricos do grupo de espaço $C2/c$, por apresentarem um empacotamento antiparalelo [4].

Os compostos derivados da tiouréia [5] tem múltiplos sítios de ligação que possibilitam a formação de ligações de hidrogênio, tendo portanto uma ampla aplicação na química supramolecular [6]. No presente trabalho propomos o estudo de compostos formados pelo cátion 1-(diaminometileno)tiourôn-1-íon e um ácido aromático. Os ácidos aromáticos sulfonados por sua vez são utilizados como intermediários nas sínteses de azo corantes [7], e também tem potencial para aplicação na síntese supramolecular por poderem formar múltiplas ligações de hidrogênio [8].

O composto $C_2N_4H_6S$ se apresenta em duas formas tautoméricas, 2-imino-4-tiobiureto (amidinotiouréia) e 1-(diaminometileno)tiouréia como mostra a Figura 1.1, ambas interessantes na construção de estruturas supramoleculares [9].

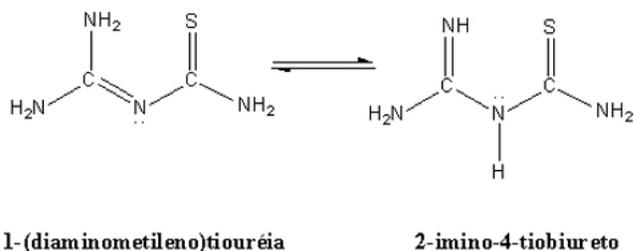


Figura 1.1 Equilíbrio entre as duas fórmulas tautoméricas do composto $C_2N_4H_6S$

No presente trabalho, é apresentado o estudo estrutural de um composto formado principalmente pela combinação de dois tipos de interações não covalentes: interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio através de técnicas experimentais: difração de raios X e espectroscopia vibracional. Este tipo de interação é denominado ponte salina e é importante na estabilização de proteínas e na síntese supramolecular [10]. Na formação do cristal ocorre a protonação da 1-(diaminometileno)tiouréia e a desprotonação do ácido naftaleno-1,5-dissulfônico. Na Figura 1.2 está mostrada a fórmula estrutural prevista para o BND:

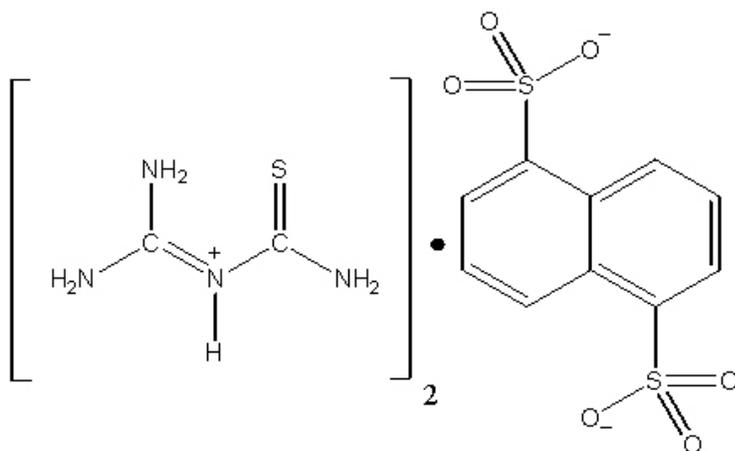


Figura 1.2 Fórmula estrutural do composto BND

CAPÍTULO 1

OBJETIVOS

1.1 Objetivos gerais

A análise estrutural do composto em ambiente cristalino proporciona o estudo das interações intermoleculares no estado sólido. A presença de vários sítios de ligação em sua composição possibilita a formação de múltiplas ligações de hidrogênio, que pretendemos analisar em arranjos estendidos na estrutura cristalina e confrontar os resultados com aqueles obtidos na literatura científica.

1.2 Objetivos específicos

Realizar caracterização estrutural e espectroscópica do sal bis[1-(*N,N*-diaminometileno)tiourôn-1-*io*] naftaleno-1,5-dissulfonato protonado e deuterado, através dos métodos físicos: (a) difração de raios X de amostras monocristalinas, (b) espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e (c) espectroscopia Raman, a fim de analisar mudanças estruturais e vibracionais ocasionadas pela substituição isotópica (hidrogênio/deutério).

CAPÍTULO 2

CRISTALOGRAFIA ESTRUTURAL E QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

O termo Engenharia de Cristais foi utilizado pela primeira vez em 1971 por Schmidt como uma extensão da área de Engenharia de Materiais envolvendo materiais cristalinos. Desijaru define a Engenharia de Cristais como o entendimento das interações intermoleculares no contexto do empacotamento cristalino e sua utilização para a obtenção das propriedades químicas e físicas desejadas. Seu estudo se baseia nas interações não covalentes e na organização das moléculas ou íons no estado sólido, sendo o reconhecimento molecular o seu foco principal [11].

2.1 Química supramolecular

O estudo de sistemas que envolvem agregados de íons ou moléculas que são unidos por interações não covalentes, tais como interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações π - π , é chamado de Química Supramolecular [12].

A energia típica de uma ligação covalente simples encontra-se na faixa de 350 kJ/mol, aumentando para 942 kJ/mol para a ligação tripla da molécula de N_2 . As interações não covalentes são geralmente muito mais fracas, por exemplo, da ordem de 2kJ/mol para as forças de dispersão e 20 kJ/mol para as ligações de hidrogênio. Este fator é compensado pelo grande número de interações não covalentes, responsável pela formação dos compostos supramoleculares [13]. Os arranjos espaciais formados por estruturas supramoleculares através de interações não covalentes é chamado de *synthon* [14]. Eles contêm características que estão relacionadas à sua configuração no espaço e não apenas a moléculas individuais [12].

outros tipos de interações não covalentes. A sua força é inversamente proporcional à constante dielétrica do meio circundante, o que faz com que, em um ambiente hidrofóbico, com uma constante dielétrica pequena, a força de interação eletrostática torna-se predominante [11]. As interações eletrostáticas compreendem as interações entre íons, íon-dipolo ou dipolo-dipolo, sendo que a primeira é uma interação não-direcional, enquanto que para as duas outras, o dipolo deve estar alinhado adequadamente para eficiência otimizada da ligação [13], conforme a Figura 3.1.

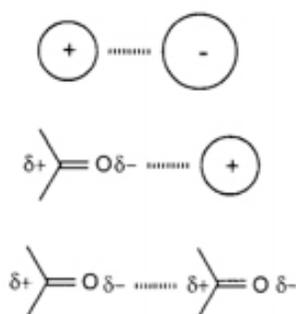


Figura 3.1 Interações eletrostáticas entre íons, íon-dipolo e dipolo-dipolo [13]

Ligações de van der Waals

Ocorre pela formação de dipolos induzidos nas moléculas neutras, pelo desbalanceamento eletrônico instantâneo. As contribuições individuais são consideravelmente fracas, comparadas aos outros tipos de interações intermoleculares, porém, ela se torna bastante significativa pelas contribuições cooperativas dos arranjos supramoleculares. A habilidade dos lagartos escalarem paredes, se dá por numerosas forças dispersivas de London, formadas entre as estruturas minúsculas nos pés do lagarto e a parede [18].

Interações π - π paralelas

São interações nas quais os anéis aromáticos encontram-se paralelamente empilhados, a sobreposição dos orbitais π dos elétrons resulta em

A química supramolecular é subdividida em duas grandes áreas: interação hospedeiro-hóspede (*host-guest*) e automontagem (*self assembly*).

A primeira ocorre quando o “hospedeiro” (uma molécula orgânica, por exemplo) interage, por meio de sítios de ligação, com o hóspede, um íon de menores dimensões espaciais. Exemplos deste tipo de interação ocorrem em sistemas biológicos com a enzima como hospedeiro e o substrato sendo o hóspede; ou na química de coordenação, através da formação de complexos com íons metálicos, onde o hospedeiro é o metal e o convidado, um macrociclo, uma molécula cíclica que contém em sua estrutura pelo menos doze átomos de carbono [15,16].

Quando não há nenhuma diferença no tamanho das espécies envolvidas e nenhuma delas age como hóspede da outra, este tipo de interação é denominada automontagem, que consiste em um equilíbrio entre dois ou mais componentes que formam agregados cuja estrutura é formada pela construção de blocos (*building blocks*) [17].

2.1.1 Interações intermoleculares no reconhecimento molecular

O reconhecimento molecular pode ocorrer através de vários tipos de interações, sendo algumas delas: as interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, as forças dispersivas de London e as interações π - π paralelas[13].

Interações Eletrostáticas

Ocorrem entre moléculas carregadas, sendo que as forças serão atrativas entre cargas opostas e repulsivas quando de mesmo sinal. A magnitude deste tipo de interação é relativamente maior do que os

um ganho energético. A estrutura de dupla hélice do DNA é estabilizada devido às interações π - π entre seus pares de bases [19].

2.1.2 Ligação de hidrogênio

A interação é caracterizada por uma interação atrativa entre o átomo de hidrogênio de uma molécula ou fragmento molecular ; a linha pontilhada representa a ligação de hidrogênio, A representa o doador, que corresponde a um átomo mais eletronegativo ligado covalentemente ao hidrogênio e o acceptor é representado por B, sendo uma região rica em elétrons ou com elétrons π polarizáveis [20].

A formação das ligações de hidrogênio é baseada no reconhecimento molecular de partes complementares das moléculas, incluindo grupos doadores e aceptores e a estereoquímica molecular. É um tipo de interação fortemente direcional, amplamente utilizado na engenharia de cristais na produção de biomateriais [21].

As ligações de hidrogênio fortes são formadas por elementos bastante eletronegativos. Por exemplo, o oxigênio e o flúor participando como doadores (ligações e) ao interagir com aceptores que possuem densidade eletrônica residual. Muitas ligações de hidrogênio presentes em sistemas naturais possuem uma força de média intensidade, como as ligações , e . Existem relatos também de ligações fracas como e exercendo o papel de doadores [22]. As ligações de hidrogênio fortes apresentam ângulos () mais lineares ($\sim 180^\circ$), enquanto as ligações de hidrogênio mais fracas apresentam um grande desvio da linearidade, podendo em alguns casos formar ângulos próximos a 90° [23]. A distância de ligação , bem como a distância diminuem como consequência do aumento da força da ligação de hidrogênio como mostra a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Propriedades das ligações de hidrogênio (adaptado de [15,24])

Interação	Caráter da ligação de hidrogênio	Energia de ligação (kcal/mol)	Comprimento de ligação (Å)	Comprimento de ligação (Å)	Ângulo de ligação
Forte	Predominantemente covalente	14 – 40	1.2–1.5	2.2–2.5	175°–180°
Moderada	Predominantemente eletrostático	4 – 15	1.5–2.2	2.5–3.2	130°–180°
Fraca	Eletrostático	<4	2.2–3.2	3.2–4.0	90°–150°

A quantidade e a diversidade de tipos de interações, reconhecidas como ligações de hidrogênio têm aumentado muito com o tempo [24]. A Figura 3.2 mostra alguns tipos conhecidos de ligações de hidrogênio [11]:

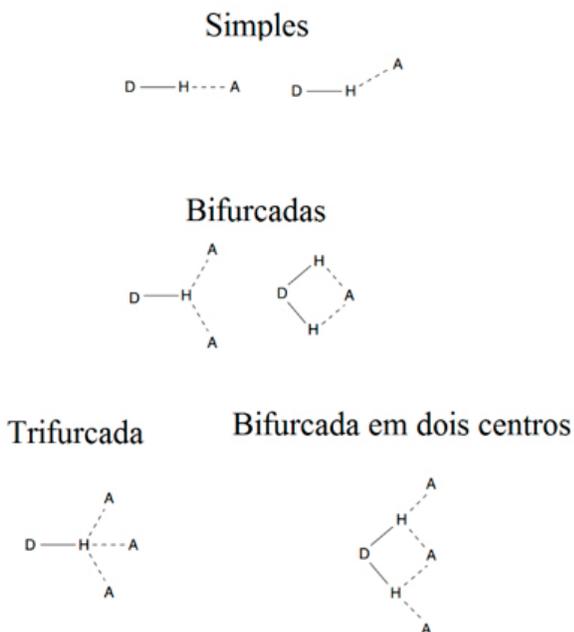


Figura 3.2 Alguns tipos de ligações de hidrogênio conhecidas (adaptado de [24]).

2.1.3 Ligações de hidrogênio e espectroscopia vibracional

As espectroscopias na região do infravermelho e Raman são ferramentas essenciais para pesquisas envolvendo ligações de hidrogênio. Neste sentido, elas refletem a força de interação destes sistemas, bem como a sua dinâmica de acoplamento nuclear. As ligações de hidrogênio promovem mudanças pronunciadas no espectro vibracional, em geral causando um deslocamento para o vermelho, um alargamento substancial do mesmo, mudanças na sua forma e alterações consideráveis na sua intensidade [25].

Pode-se, com boa aproximação, utilizar o modelo do oscilador diatômico para descrever o estiramento (onde A representa um átomo ligado diretamente ao hidrogênio). A expressão para a função energia potencial unidimensional, considerando tal modelo pode ser dada por [26]:

$$V(r) = V(r_e) + \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{r=r_e} \cdot (r - r_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)_{r=r_e} \cdot (r - r_e)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial r^3}\right)_{r=r_e} \cdot (r - r_e)^3 \dots \quad (3.1)$$

onde r representa a coordenada de vibração e r_e , a distância de equilíbrio.

Na ligação de hidrogênio, o acceptor B restringe a movimentação do átomo de hidrogênio, pois ele encontra-se envolvido em duas ligações competitivas. A espectroscopia na região do infravermelho constitui uma ferramenta importante nas medidas experimentais das frequências vibracionais da ligação, além da ligação de hidrogênio. O poço de potencial que descreve a ligação covalente é convertido em energia de superfície com dois mínimos, devido à ligação. O segundo mínimo é devido à transferência de hidrogênio do doador para o acceptor. No caso da ligação de hidrogênio fraca, ocorre uma barreira de energia maior [26] entre a forma A e a forma menos favorável (Figura 3.3).

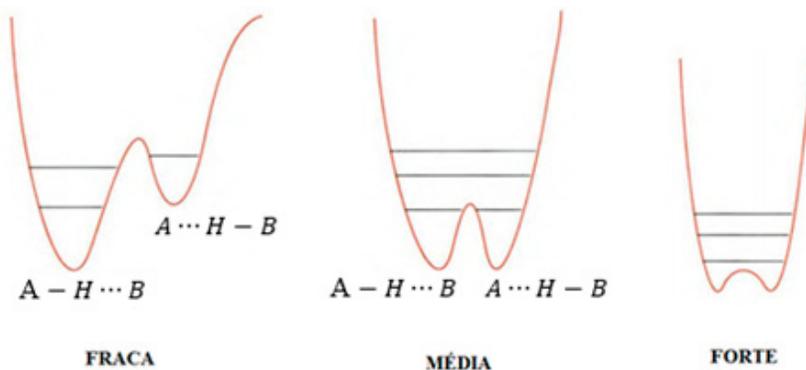


Figura 3.3 Representação esquemática do poço de potencial para diferentes tipos de ligação de hidrogênio (adaptado de [26])

Quando um átomo de uma molécula é substituído pelo seu isótopo, podemos considerar que as mudanças em relação a função energia potencial bem como alterações estruturais são negligenciáveis. Por outro lado, as frequências de vibração podem exibir mudanças apreciáveis pelas diferenças de massa de um isótopo em relação a outro. Este efeito é mais pronunciado em isótopos de hidrogênio pela grande porcentagem de mudança em relação à massa [27]. A substituição do átomo de hidrogênio pelo deutério, por exemplo, resulta em um decréscimo da ordem de $1/\sqrt{2}$ nas frequências vibracionais relacionadas as ligações e , onde A representa um átomo ligado diretamente ao hidrogênio ou deutério.

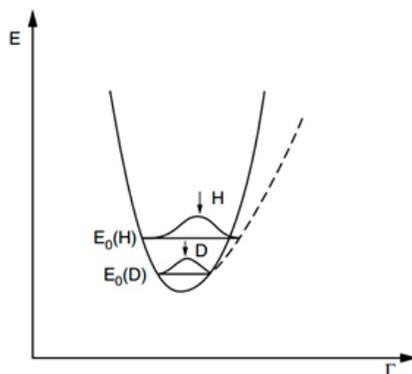


Figura 3.4 Gráfico de energia potencial em função das distâncias internucleares , bem como as diferenças entre as energias de ponto zero dos isótopos H e D. (Fonte: adaptado de [27])

Devido à anarmonicidade, o pico da função de onda do próton é deslocado em relação ao deutério (Figura 3.4). Como consequência, a energia de estabilização da interação é maior do que a energia de interação, onde A e B representam respectivamente, doador e aceptor nas ligações de hidrogênio.

O decréscimo nas frequências de vibração relacionados à substituição isotópica podem ser úteis nas interpretações dos espectros vibracionais, nas atribuições das frequências vibracionais envolvendo os isótopos através do cálculo da razão isotópica (ν_H/ν_D), que consiste na razão entre as frequências de vibração do hidrogênio pelo deutério. Geralmente, este valor é menor do que $\sqrt{2}$, estando na faixa entre 1,35-1,41 [28].

2.2 Cristalografia estrutural

Podemos imaginar os sólidos cristalinos como um arranjo atômico ordenado, com motivos que se repetem periodicamente ao longo do espaço. Em uma ordem de longo alcance este sistema caracteriza uma rede cristalina, cuja periodicidade pode ser expressa através de três vetores não coplanares α , β e χ , que definem a base de uma rede. O conjunto de pontos definidos pelo vetor:

$$\mathbf{R}_{mno} = m\alpha + n\beta + o\chi \quad (3.2)$$

com m , n e o inteiros, definem as posições dos pontos de rede.

É característico de uma rede que um ponto genérico no espaço na posição

$$\mathbf{r} = x\alpha + y\beta + z\chi \quad (3.3)$$

tenha uma vizinhança idêntica, em arranjo e orientação, à dos pontos

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{R}_{mno} \quad (3.4)$$

A menor unidade formada pelos vetores de rede é denominada de célula unitária [29], com arestas a , b , c e ângulos α , β , γ , designados por parâmetros de rede (Figura 3.5).

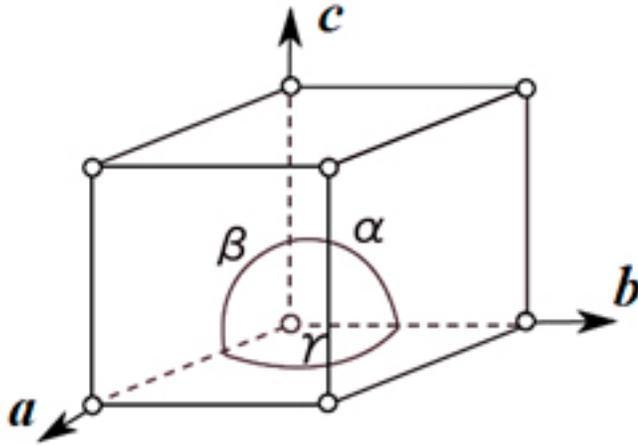


Figura 3.5 Representação de uma célula unitária de arestas a , b e c . Os ângulos α , β , γ se referem às faces bc , ca , ab , respectivamente

Quando uma célula unitária apresenta pontos de rede apenas em seus vértices, é chamada de célula primitiva (P) e podemos associar um ponto de rede a cada célula unitária primitiva; quando ela apresenta um ponto adicional no seu centro, é chamada de célula de corpo centrado (I); quando a célula possui dois pontos no centro de suas faces, célula de base centrada (A, B ou C); e com pontos no centro de todas as faces, célula de face centrada (F). As células unitárias de corpo centrado ou de base centrada estão associados dois pontos de rede, e as células de face centrada F, quatro pontos de rede.

Pela combinação dos parâmetros de rede (arestas e ângulos) e dos elementos de simetria, pode haver sete sistemas cristalinos na natureza, sendo eles: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal e cúbico. Os sete sistemas cristalinos são úteis para se expressarem os vetores base e a simetria da rede. No total há 14 retículos de Bravais, de acordo com o sistema cristalino e o tipo de centragem da célula unitária [29] como mostra a Figura 3.6.

Triclínico

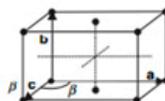


primitivo

Monoclínico

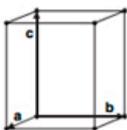


primitivo

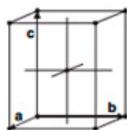


base centrada

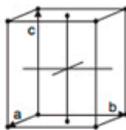
Ortorrômico



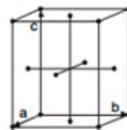
primitivo



corpo centrado

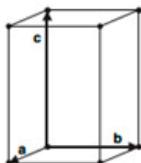


base centrada

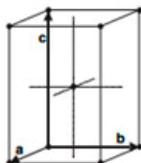


face centrada

Tetragonal

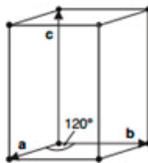


primitivo



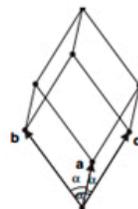
corpo centrado

Hexagonal

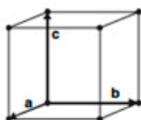


primitivo

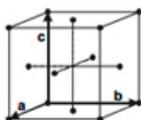
Romboédrico



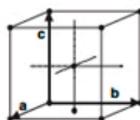
Cúbico



primitivo



face centrada



corpo centrado

Figura 3.6 Representação das redes de Bravais de acordo com o sistema cristalino (fonte: adaptado de [30])

2.2.1 Rede direta e rede recíproca

O espaço recíproco é um conceito extremamente útil para descrever o fenômeno da difração. A onda difratada pelos planos cristalinos que representam a periodicidade dos átomos no espaço real, aparece como um ponto no espaço recíproco, que por sua vez também constitui um arranjo periódico de pontos. A transformada de Fourier é amplamente utilizada em cristalografia e representa a transformação entre o espaço direto e o espaço recíproco.

Pode-se obter os vetores da rede recíproca α_1^* , α_2^* e α_3^* , a partir da rede direta com vetores α_1 , α_2 , α_3 ,

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1^* &= \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3} \\ \mathbf{a}_2^* &= \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3} \\ \mathbf{a}_3^* &= \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3}\end{aligned}\tag{3.5}$$

onde $\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j$ satisfazem à relação *delta de Kronecker*:

$$\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j = \delta_{ij} \begin{cases} \delta_{ij} = 1 & i \neq j \\ \delta_{ij} = 0 & i = j \end{cases}\tag{3.6}$$

Um plano de rede é formado por qualquer plano que contenha pelo menos três pontos de rede não colineares. Em uma família de planos de rede, temos um conjunto de planos igualmente espaçados, que juntos contém todos os pontos da rede de Bravais tridimensional. Qualquer plano da rede é membro desta família. Para qualquer família de planos separados a uma distância d , há vetores no espaço recíproco, sendo que o menor deles possui comprimento $1/d$. Da mesma forma, para qualquer vetor no espaço recíproco ρ^* , há uma família de planos normais a ρ^* e separados por uma distância d^* sendo o comprimento do menor vetor de $1/d^*$.

As coordenadas do menor vetor da rede recíproca normal a um plano de rede, são chamadas de índices de Miller, são convencionalmente representados entre parênteses e sem vírgulas (hkl) e entre chaves $\{hkl\}$, para indicar uma família de planos equivalentes. Os índices de Miller também são utilizados para indicar direções, mas são representados por colchetes $[hkl]$, enquanto uma família de direções equivalentes é indicada entre os símbolos de desigualdade $\langle hkl \rangle$. Valores negativos são representados por um traço acima do índice).

Para que tenhamos a descrição completa da estrutura cristalina é necessário ainda uma abordagem das chamadas operações de simetria, presentes na estrutura [31].

2.2.2 Sistemas cristalinos e operações de simetria

As operações de simetria são transformações lineares que podem ser representadas por uma matriz transformação que relaciona as coordenadas antes e depois da operação. São tais que ao serem aplicadas a um objeto, tornam a sua posição, forma e orientação indistinguíveis da situação anterior. Quando realizadas com relação a um ponto, a um eixo ou a um plano, recebem o nome

de operações de simetria de ponto fixo e compreendem respectivamente a inversão, a rotação e a reflexão, ou a combinação entre elas. É chamada simetria de rotação de ordem n , quando um objeto ao ser rotacionado de $360^\circ/n$, sua configuração no espaço não é alterada. Em cristalografia estão presentes os eixos de ordem 1, 2, 3, 4 e 6, denominados de eixos de rotação próprios. O eixo de ordem 1 também é chamado de identidade (1), que corresponde a uma rotação de 360° . O eixo de quinta ordem é incompatível com a periodicidade exigida para estruturas cristalográficas convencionais. Observe, por exemplo que com pentágonos regulares não podemos preencher um plano sem deixar espaços vazios, originando posições não equivalentes [29].

Há dois outros elementos de simetria de ponto fixo importantes: a inversão, que consiste na operação de simetria que relaciona dois motivos, opostos por um ponto central, chamada também de centro de simetria (i) e a reflexão especular ou plano de reflexão (m), na qual um dos motivos é posicionado como se estivesse refletido em relação ao outro (Figura 3.7).

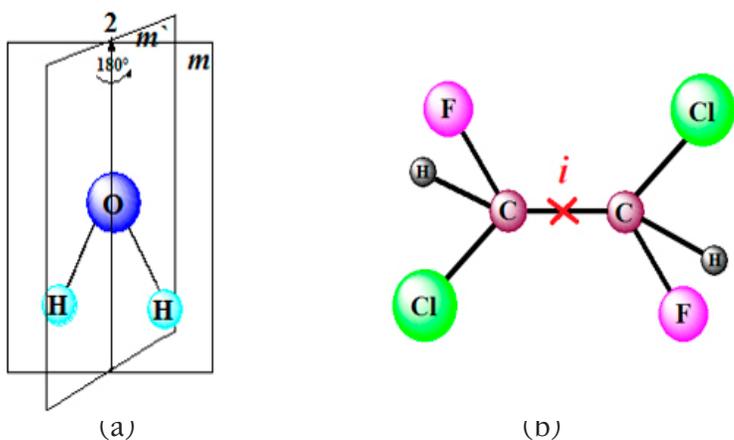


Figura 3.7 (a) Eixo de simetria rotacional de ordem 2, planos de reflexão m e m' na molécula de água; (b) centro de inversão i na molécula de 1,2-dicloro-1,2-difluoreto, $C_2H_2Cl_2F_2$ (fonte: próprio autor).

A combinação dos eixos de rotação com o centro de inversão dá origem aos eixos de roto-inversão ou eixos de rotação impróprios, representados por 1, 2, 3, 4, 6. Os eixos de rotação também podem ser combinados com um plano de reflexão m . Pode-se combinar, por exemplo, eixos de rotação de segunda ordem com um espelho m . Se o eixo de rotação 2 for ortogonal ao plano especular, forma-se a classe cristalográfica $2/m$ que contém os elementos de simetria $\{1, 2, m, i\}$. Se o eixo de rotação 2 for paralelo ao plano especular, forma-se a classe cristalográfica $2m$ que contém os elementos de simetria $\{1, 2, m, m'\}$.

Com base nos elementos de simetria de ponto, existem 32 grupos de pontos ou classes cristalográficas, conforme a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Classes cristalográficas de acordo com os sete sistemas cristalinos

Sistema cristalino	Quantidade	Classes cristalográficas
Triclínico	2	1;
Monoclínico	3	2; m; 2/m
Ortorrômbico	3	222; mm2; mmm
Tetragonal	7	4; ; 4/m; 422; 4mm; 2m; 4/mmm
Romboédrico	5	3; ; 32; 3m; m
Hexagonal	7	6; ; 6/m; 622; 6mm;m2; 6/mmm
Cúbico	5	23; m3; 432; 3m; m3m

A simetria cristalina não é restrita a um objeto apenas, uma vez que os motivos se repetem por todo o espaço. Por isto existem os elementos de simetria translacionais que compreendem os planos de trans-reflexão e eixos de trans-rotação. O plano de trans-reflexão surge pela adição de um vetor de translação de meio parâmetro de rede paralelo ao plano especular e os eixos de trans-rotação são gerados pela adição de um vetor de translação paralelo a um eixo de rotação (Figura 3.8).

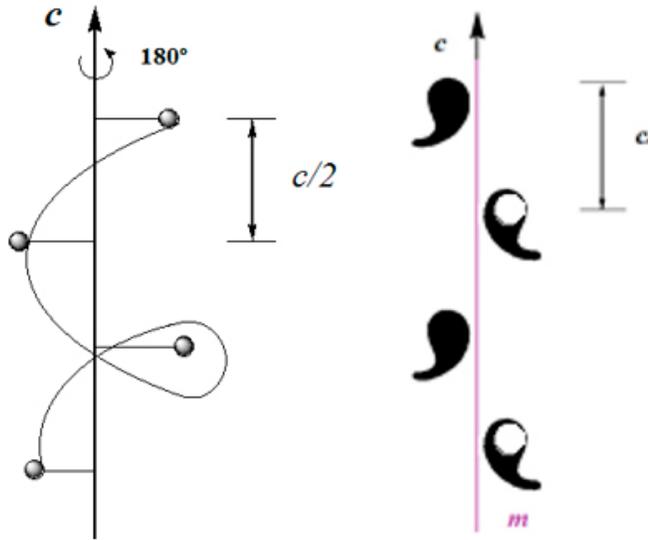


Figura 3.8 Exemplos de eixo de trans-rotação 2_1 e plano de trans-reflexão c (fonte: próprio autor)

Contabilizando todas as possibilidades operacionais dos grupos de ponto fixo e das trans-rotações e trans-reflexões, podem-se obter um total de 230 grupos de espaço [30].

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

A difração de raios X por amostras cristalinas consiste em um método poderoso na investigação estrutural, por exemplo, muitas enzimas detêm a sua atividade no estado cristalino. No entanto, o estado intermediário da reação enzimática muitas vezes é ambíguo ao se analisar no mapa de densidade eletrônica, principalmente quando há mudanças conformacionais proteína/ligante. Desta forma, técnicas complementares tornam-se necessárias como a espectroscopia na região do UV-VIS, Raman e FT-IR e são capazes de identificar o estado aprisionado das espécies no processo de catálise enzima-substrato. A espectroscopia na região do UV-VIS promove transições de elétrons do estado fundamental ao estado excitado; grupos funcionais de pequenas proteínas, no entanto, são inativos no espectro UV-VIS e outros métodos complementares neste caso como as espectroscopias Raman e na região do IR podem ser utilizadas. Estas duas últimas promovem mudanças nos estados vibracionais das substâncias ao invés de alterar o seu estado eletrônico. Em soluções aquosas a técnica de FTIR torna-se inviável pela grande absorção da molécula de água no espectro, enquanto o emprego do Raman para caracterizar macromoléculas é dificultado tanto pela fluorescência quanto pela sua dificuldade de interpretação [30].

3.1 Espectroscopias no infravermelho e raman

A radiação eletromagnética pode produzir diferentes efeitos na matéria, dependendo da frequência utilizada. A radiação de microondas altera a energia rotacional das moléculas, enquanto a radiação visível e ultravioleta (UV-VIS) modificam a energia dos elétrons mais externos

dos compostos. Os raios X promovem transições eletrônicas entre os níveis mais internos dos átomos e as radiações gama causam alterações nos núcleos eletrônicos [32].

A radiação no infravermelho irá popular os estados vibracionais não fundamentais das moléculas. As técnicas de IR e Raman utilizam a mesma faixa de energia do espectro, porém envolvem diferentes processos e regras de seleção. Por isto, alguns modos que são ativos no IR são inativos no Raman e vice-versa. O Raman identifica melhor as vibrações simétricas de grupos apolares, enquanto o infravermelho, as vibrações assimétricas de grupos polares. No entanto, há alguns modos que são ativos tanto no IR quanto no Raman [30]. Muitas vezes, algumas bandas mais intensas no infravermelho podem ser menos intensas no Raman e vice-versa [33].

3.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do IR é uma técnica baseada nas vibrações moleculares. Um espectro normalmente é obtido incidindo-se radiação na faixa do infravermelho em uma amostra e medindo-se a fração da energia absorvida ou transmitida em função da frequência ou número de onda. A posição de cada pico corresponde à frequência de um modo vibracional molecular e pode ser atribuído a uma parte da molécula presente na amostra. Em alguns casos este método é ainda útil para identificação de interações intermoleculares nas amostras.

Os espectrômetros estão disponíveis desde a década de 1940, utilizando-se um prisma como meio dispersante da luz. Em 1950, grades de difração foram introduzidas nos equipamentos. A evolução das técnicas na região do infravermelho viabilizou o estudo de amostras anteriormente intratáveis. No entanto, o seu maior avanço foi o desen-

volvimento do espectrômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), o que melhorou a qualidade do espectro e minimizou o tempo de análise.

A interpretação de um espectro típico de IR leva em conta a posição, a intensidade e a largura dos picos, bem como das bandas de transmissão, características intrínsecas de cada composto, o que torna o infravermelho uma *impressão digital* das substâncias. [34]. O espectro pode ser subdividido em três regiões energéticas distintas:

O infravermelho próximo (NIR), na faixa de 14000 a 4000 cm^{-1} ;

O infravermelho médio (MIR), com números de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} ;

O infravermelho distante (FIR) que absorve na região abaixo de 400 cm^{-1} [32].

Moléculas que possuem átomos pesados, além de alguns compostos inorgânicos absorvem na frequência do FIR. As características espectrais do NIR são mais pobres e difíceis de serem interpretadas em relação ao MIR. O NIR é utilizado para caracterizar as amostras em ambientes difíceis como um reator químico ou um líquido que flui através de um tubo [34]. A região do MIR é a mais utilizada nas análises químicas, sendo subdividida nas regiões: dos grupos funcionais de 4000 à 1300 cm^{-1} e a região de impressão digital, de 1300 a 500 cm^{-1} [33].

A região dos grupos funcionais é correspondente à absorção de vibração característica de cada grupo funcional. A impressão digital é uma parte do espectro mais difícil de ser interpretada devido ao fato de vários grupos funcionais absorverem na mesma região e ocorrer sobreposição de bandas, isto pode ser feito pela comparação do espectro de um composto conhecido [33,34].

Os modos vibracionais que podem ser ativos na região do IR são: deformação, que compreende vibrações dos ângulos de ligação; e estiramento, relativo às vibrações na direção da ligação entre dois ou mais átomos (Figura 4.1).

ESTIRAMENTOS

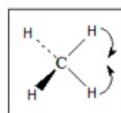
DEFORMAÇÕES



Simétrico

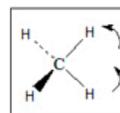


Assimétrico



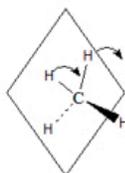
Tesoura

No plano

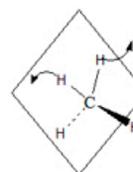


Balanço

Fora do plano



Torção



Sacudida

Figura 4.1 Modos vibracionais ativos no Infravermelho (adaptado de [35])

Em geral o estiramento assimétrico vibra em frequências maiores do que o simétrico. Além disto, o modo de vibração de estiramento possui uma frequência maior do que a deformação. A interpretação do espectro do IR deve ser cuidadosa, pois podem surgir bandas harmônicas, de combinação ou diferença. As bandas harmônicas surgem da transição da molécula do estado fundamental para vários estados excitados, múltiplos inteiros da frequência fundamental ν [36].

Bandas de combinação são geradas pelo acoplamento de duas frequências ν_1 e ν_2 . A banda resultante é dada pela soma entre ν_1 e ν_2 , enquanto as bandas de subtração são obtidas pela subtração de ν_1 e ν_2 .

As frequências fundamentais também podem ser acopladas com bandas harmônicas ou de combinação, dando origem à ressonância de Fermi.

Os modos vibracionais de estiramento e deformação podem ainda ser acoplados com os modos rotacionais, um dos motivos que re-

sultam no alargamento do espectro, dificultando a sua interpretação [35].

Em um modelo simplificado, pode-se imaginar uma ligação química como se os átomos estivessem unidos por molas; o comprimento de ligação seria representado pela mola sem deformação e configura a distância de equilíbrio entre os átomos. Considerando apenas o comportamento harmônico deste sistema, durante a vibração molecular a sua energia de ligação muda periodicamente de cinética para energia potencial. A quantidade total de energia neste caso é diretamente proporcional à frequência de vibração [35]:

$$E_{oscilação} \sim \nu_{oscilação} \quad (4.1)$$

Considerando uma molécula diatômica com uma constante de mola K , com átomos de massas m_1 e m_2 e, de acordo com a lei de Hooke, a frequência de ligação é dada por:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (4.2)$$

onde μ é a massa reduzida do sistema [32]:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (4.3)$$

A constante de força K aumenta da ligação simples à tripla. Por consequência, uma ligação simples carbono-carbono terá uma absorção aproximadamente duas vezes menor do que uma ligação dupla e três vezes menor do que uma ligação tripla [32].

Em moléculas onde existe conjugação eletrônica, o comprimento da ligação aumenta, pois neste caso a ligação adquire um caráter intermediário entre dupla e simples, diminuindo assim, a constante K [32].

O aumento da massa atômica ocasiona uma aumento da massa reduzida e diminuindo, portanto, a frequência de absorção no IR [32].

3.1.2 Espectroscopia Raman

O fenômeno do espalhamento da luz pode ser descrito classicamente em termos da radiação eletromagnética produzida em uma molécula tanto por dipolos permanentes, quanto pelos dipolos induzidos pelos campos eletromagnéticos da luz incidente.

Quando um composto é irradiado por um laser monocromático, a maior parte da luz será espalhada com o mesmo comprimento de onda da fonte, caracterizando o espalhamento Rayleigh. Uma parte da radiação irá se espalhar com comprimentos de onda diferentes da luz incidente, dando origem ao efeito Raman.

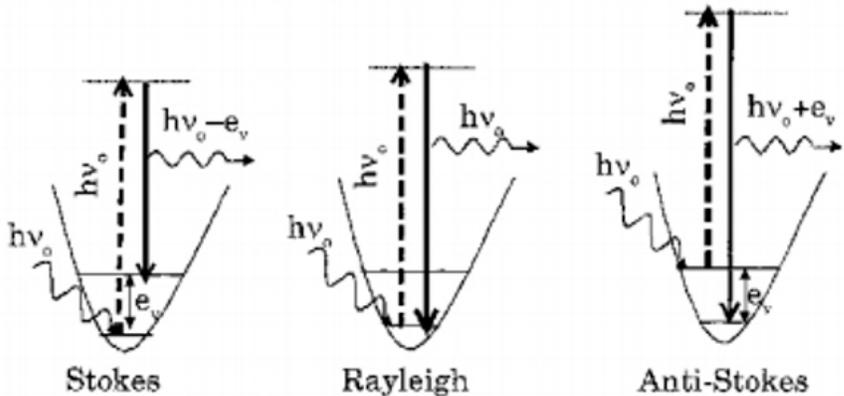
A atividade do efeito Raman está relacionada à variação do momento de dipolo induzido da molécula. Classicamente, o vetor momento de dipolo induzido oscila com sobreposição de frequências e pode ser descrito como:

$$\mu = \alpha.E , \quad (4.4)$$

onde μ representa o momento de dipolo da molécula e E , o vetor campo elétrico da radiação incidente e α , a polarizabilidade da molécula [37].

Em um experimento de espalhamento Raman, quando ocorrem transições do nível energético de menor energia para o de maior energia, o deslocamento é chamado de Raman Stokes, enquanto as transições do nível mais energético para o menos energético é denominado de Raman anti-Stokes. As linhas Stokes no espectro são mais intensas do que as linhas anti-Stokes. Os picos correspondentes aos dois espalhamentos encontram-se dispostos simetricamente em relação ao espalhamento

Rayleigh (Figura 4.2). O deslocamento Raman ocorre na mesma faixa de energia da espectroscopia no IR [38].



Podem-se representar a polarizabilidade α da molécula por:

$$\alpha = \alpha_o + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)q + \dots \quad (4.5)$$

onde os demais termos foram negligenciados pela pouca variação da coordenada q .

Podemos escrever a coordenada q e o vetor campo elétrico E por:

$$q = q_o \cos(2\pi\nu_v t) \text{ e } E = E_o \cos(2\pi\nu_o t) \quad (4.6)$$

Sendo ν_v a frequência da vibração e ν_o , a frequência da radiação incidente.

Substituindo (4.5) e (4.6) em (4.4) e pela relação trigonométrica: $\cos a \cos b = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$, temos que momento de dipolo induzido resultante da molécula é representado então por:

$$\mu = \alpha_o E_o \cos(2\pi\nu_o t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right) q_o E_o \{ \cos[2\pi(\nu_o + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_o - \nu_v)t] \} \quad (4.7)$$

Rayleigh

Stokes

Anti-Stokes

O primeiro termo está relacionado ao espalhamento Rayleigh, o segundo e o terceiro termo representam respectivamente os espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes. Deve haver variação na polarizabilidade para que o efeito Raman ocorra [37].

3.2 Difração de Raios X

A difração de raios X por cristais ocorre quando o comprimento de onda da radiação incidente for da ordem de grandeza do espaçamento interplanar. A interferência construtiva do feixe difratado em determinadas direções constitui o padrão de difração do cristal e está relacionado tanto à periodicidade cristalina (através dos parâmetros de rede) quanto ao tipo e posição atômica dos átomos constituintes na célula unitária. Resolver uma estrutura cristalina consiste em, através das direções e das intensidades da radiação difratada, encontrar as posições dos átomos na célula unitária, bem com a sua natureza química (tipo de átomo e estado de ionização) [31].

A primeira estrutura cristalina determinada foi a do NaCl por W. H. e W. L. Bragg, em 1913, uma estrutura cúbica de face centrada suficientemente simples para a metodologia à época. Décadas depois o conhecimento da estrutura cristalina de diversas proteínas através de métodos difratométricos permitiu grandes avanços na compreensão das moléculas biológicas vitais [29].

Uma vez que os raios X são ondas eletromagnéticas que interagem com os elétrons da matéria, os resultados da difração podem ser atribuídos à distribuição eletrônica do material difratante. Por isso, deve-se levar em conta a distribuição eletrônica do volume do material, $\rho(\mathbf{r})$.

Quando um feixe de radiação incide sobre uma amostra, a radiação difratada é coletada por um detector. Definindo-se uma base arbitrária α , β , χ no espaço direto de uma rede cristalina, pode-se descrever a

densidade eletrônica ρ em termos do vetor posição \mathbf{r} na célula unitária. Para relacionar a intensidade difratada com a densidade $\rho(\mathbf{r})$, utiliza-se a transformada de Fourier da função densidade, dada por [31]:

$$F(\mathbf{r}^*) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i(\mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r})} dV \quad (4.8)$$

Na expressão acima V é o volume da célula unitária e a função $F(\rho^*)$ é designada como fator de estrutura, e representa o poder de espalhamento do conteúdo de uma célula unitária. Através de um experimento de difração de raios X não se pode determinar o fator de estrutura, mas sim a intensidade da radiação difratada, que é proporcional ao complexo conjugado de

$$I(\mathbf{r}^*) \sim F(\mathbf{r}^*)F^*(\mathbf{r}^*) = |F(\mathbf{r}^*)|^2 \quad (4.9)$$

Como o fator de estrutura $F(\rho^*)$ é um número complexo, há, portanto, uma perda de fase neste procedimento. Grande parte da solução de uma estrutura através da difração de raios X passa pela solução do assim chamado problema da fase, como mostra a equação (4.9).

Com a crescente evolução de rotinas computacionais na segunda metade do século passado, os assim chamados métodos diretos são nos dias de hoje quase que exclusivamente utilizados para resolver o problema de fase de cristais formados por pequenas moléculas. A fase é estimada em um procedimento estatístico diretamente através da amplitude do fator de estrutura (ou da intensidade), obtida experimentalmente [29].

3.2.1 Condições de difração

Supondo que um feixe de radiação incida sobre um conjunto de planos cristalográficos (hkl), ele será difratado apenas se o arranjo geométrico satisfaz as condições definidas pela lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (4.10)$$

Nessa equação, n é um número inteiro, λ o comprimento da radiação, d_{hkl} a distância interplanar e θ o ângulo de difração, e a condição de difração é mostrada na Figura 4.3 [31].

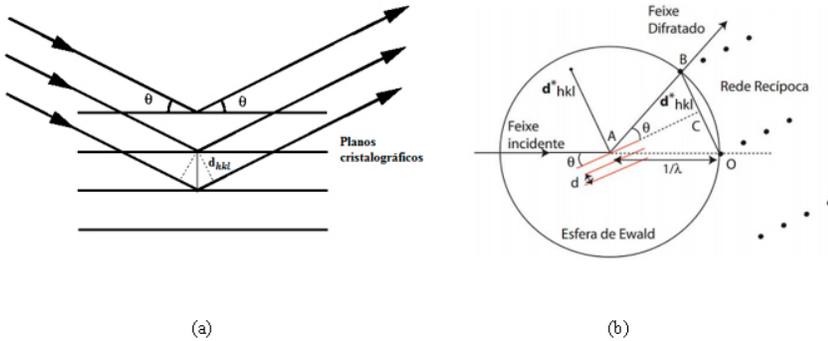


Figura 4.3 (a) Difração de raios X por um conjunto de planos cristalográficos, separados a uma distância interplanar d_{hkl} ; (b) Esfera de Ewald mostrando relação entre espaço recíproco e condição de difração.

Embora a geometria da Figura 4.3(a) seja similar àquela de uma reflexão ordinária por espelhos planos, o fenômeno físico é a difração, já que na Figura os planos cristalográficos obedecem à lei de Bragg para ângulos específicos, o que não ocorre para qualquer ângulo incidente na reflexão ordinária. Entretanto, esta similaridade faz com que os cristalógrafos se refiram à radiação difratada como constituída de reflexões discretas [29].

Na representação criada por Paul Ewald, o fenômeno de difração é bem visualizado quando um ponto da rede recíproca do cristal coincide com a esfera de Ewald (de raio $1/\lambda$), Figura 4.3(b). Ela constitui portanto uma representação gráfica alternativa para a lei de Bragg e qualquer ponto do espaço recíproco de índices de Miller hkl que toque a superfície desta esfera representa um conjunto de planos difratantes no espaço real. A esfera de Ewald constitui uma representação gráfica do fenômeno, pois representa um conjunto de planos hkl para os quais a Lei de Bragg é satisfeita.

Atribuir índices (hkl) para cada reflexão do material é o que denominamos indexação do padrão de difração do material. Em geral esta

tarefa é realizada através de programas computacionais que testam um grande número de células unitárias que podem ser atribuídas ao padrão de difração do cristal investigado [29].

Particularmente quando se trata de amostra policristalina homogênea, um difratograma $I(\theta) \cdot x\theta$ pode ser obtido e confrontado com padrões de materiais conhecidos depositados em bancos de dados. Esta análise é em geral muito útil quando o material é constituído de diferentes “fases” cristalinas.

3.2.2 Coleta de dados de Raios X de amostra monocristalina

Ao se propor a solução da estrutura, o cristalógrafo pretende obter as coordenadas aproximadas de cada um dos átomos pesados, ou seja, todos os átomos presentes na estrutura com exceção do átomo de hidrogênio. Muitas vezes, as posições de alguns elementos químicos são determinadas de forma incorreta no primeiro momento, por terem um poder de espalhamento de raios X relativamente pequeno. Na solução da estrutura há uma interpretação da densidade eletrônica, calculada pelas intensidades da difração e respectivos ângulos de fase por algum método estatístico. Para moléculas com dezenas ou até centenas de átomos, utilizam-se os métodos diretos implementado no *software* SHELXS [39].

Pelas posições atômicas resultantes (x , y , z de cada átomo) da primeira solução, novos valores das fases podem ser calculados gerando correções das posições atômicas e assim determinar um novo mapa de densidade eletrônica mais preciso, em um processo chamado de refinamento da estrutura [40].

Estabelecido o modelo atômico, a vibração térmica inerente aos átomos dos sólidos cristalinos é descrita por elipsoides (seis coordenadas vibracionais no modelo anisotrópico) ou por esferas (uma coordenada vibracional no modelo isotrópico). Ao final as posições dos átomos de

hidrogênio são determinadas. Têm-se como objetivo em todo processo, aprimorar a precisão do modelo atômico com o método dos mínimos quadrados (*software* SHELXL [39]). Portanto para cada átomo pesado são necessárias pelo menos nove coordenadas no processo de refinamento.

Os fatores de estrutura F calculados pelo modelo atômico e pelas intensidades obtidas experimentalmente são comparadas, sendo o melhor modelo aquele que minimiza a quantidade M , dado por [40]:

$$M = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2, \quad (4.11)$$

onde F_o é o fator de estrutura observado e F_c , o fator de estrutura calculado. Cada elemento do somatório é multiplicado pelo peso estatístico w , derivado da incerteza σ , da medida, que representa a confiança em determinada medida. Sendo assim, os dados ruins não são totalmente excluídos neste caso, mas tem um peso estatístico menor.

A qualidade do modelo atômico é determinada por vários fatores residuais (ou fatores R) que devem ter um valor mínimo para que a estrutura possa representar um modelo quimicamente e conceitualmente correto. Dentre eles, os mais comumente utilizados são $R1$ e $wR2$. O primeiro encontra-se em função de F :

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad (4.12)$$

O segundo fator leva em consideração o peso estatístico w [40] e é baseado em F^2 :

$$wR2 = \left(\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum wF_o^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.13)$$

O parâmetro S , *goodness of fit*, é um índice estatístico que determina a qualidade do ajuste:

$$S = \frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{(N_R - N_P)}, \quad (4.14)$$

onde N_R representa o número de reflexões medidas e N_P o número de parâmetros refinados.

3.3 Síntese e cristalização

O composto comercialmente disponível como 2-imino-4-tiobiureto 99% (Aldrich, CAS No. 2114-02-05), que possui a forma tautomérica, 1-(diaminometileno) tiouréia [9] e o ácido 1,5-naftalenossulfônico tetrahidratado 97% (Aldrich, CAS No. 211366-30-2), foram adicionados em água quente na proporção molar de 2:1. Quando a solução tornou-se homogênea, ela foi resfriada lentamente e mantida à temperatura ambiente. Após vários dias, formaram-se cristais incolores e transparentes. Os cristais foram separados por filtração e secos no ar. Análise elementar: Calculada: $C_{14}H_{20}N_8O_6S_4$: C, 32,05; N, 21,26; O, 18,30; S, 24,45 e H, 3,84%. Experimental: C, 31,88; N, 21,32; O, 18,63; S, 24,39 e H, 3,78%.

Para preparar o BND deuterado, os cristais foram dissolvidos em água deuterada, mantendo-se em atmosfera saturada para evitar contaminação durante duas semanas. O procedimento foi repetido duas vezes.

3.4 Técnicas de caracterização

3.4.1 Difração de Raios X de Monocristal

A análise de difração de raios X foi realizada no Laboratório de Cristalografia (UFMG) à temperatura ambiente, 298 K. Um cristal de dimensões de 0,05mm×0,02mm×0,05mm foi selecionado e disposto no difratômetro Oxford Gemini XRD. Foi utilizada uma fonte de radiação monocromática molibdênio (Mo K α) e os dados coletados por um detector área CCD. A técnica de varredura com passo para cada imagem utilizada para a coleta de dados par definição de célula unitária. O pacote CrisAllis [41] permite procedimentos de redução de dados, integração e escaneamento das reflexões, fator de Lorentz, efeitos de polarização e correções de absorção. A estrutura foi resolvida utilizando o programa SHELXS 97 [39] e refinada através do programa SHELXL 97 [39]. Os átomos de hidrogênio do cátion foram localizados no mapa de Fourier e refinados e os hidrogênios do anel aromático do ânion foram introduzidos geometricamente.

3.4.2 Difração de Raios X de pó (XRPD)

Os padrões de difração de raios X de amostras protonadas e deuteras (BND(H) e BND(D)) pulverizadas foram medidos no difratômetro Panalytical X'Pert Powder, com uma fonte de radiação CuK α ($\lambda = 1,54182 \text{ \AA}$).

3.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi conduzida no laboratório de espectroscopia do Departamento de Química da UFOP. Uma amostra de 1 mg do cristal foi misturada em 100 mg de KBr e prensada na prensa hidráulica com 8 toneladas (modelo Pike CrushIR, 181-1110, Pike Technologies, Canadá), para o preparo de pastilhas com 13mm de espessura. Os espectros foram registrados no espectrômetro ABB Bomem MB 3000 FTIR, equipado com sistema óptico ZnSe e um detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS), com resolução de 2 cm^{-1} no intervalo 500 a 4000 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

3.4.4 Espectroscopia FTIR e RAMAN: BND(H) e BND(D)

As medidas vibracionais dos compostos H e D foram realizadas à temperatura ambiente. O espectro de FTIR foi medido a partir de suspensão de nujol entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} em um Bruker IFS 113 V FTIR. O espectro FT-Raman foi registrado em um FRA-106 anexado ao espectrômetro FUNR Bruker 113 V, equipado com o detector Ge refrigerado para a temperatura do nitrogênio líquido. A resolução foi configurada para 2 cm^{-1} , a relação sinal / ruído foi estabelecida por 32 varreduras. Nd³⁺ -YAG diodo refrigerado a ar bombeou laser com a potência de 200 mW, utilizada como uma fonte excitante. A excitação do laser incidente foi de 1064 nm. A luz dispersa foi coletada em um ângulo de 180° na região de $3600\text{-}80\text{ cm}^{-1}$, resolução 2 cm^{-1} , 256 varreduras.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de Raios X de monocristal

O BND cristaliza no grupo de espaço centrossimétrico $C2/c$ (n°15) [42], sistema cristalino monoclinico, eixo especial β , com quatro unidades por célula unitária. Foram medidos aproximadamente dois octantes da esfera de Ewald ($2\theta_{\max} = 59,4^\circ$), sendo 2623 reflexões independentes, das quais 2192 com intensidade maior que $4\sigma(I)$. Após convergência, os índices obtidos foram: $R=3,68\%$ e $wR=9,46\%$ e $S=1,024$, restando valores máximo e mínimo de densidade eletrônica, respectivamente, $+0,33$ e $-0,41 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

A Tabela 5.1 mostra os dados cristalográficos bem como os parâmetros de refinamento da estrutura.

Tabela 5.1 Dados cristalográficos, coleta de dados e parâmetros de refinamento

Fórmula empírica	$(C_{10} H_6 O_6 S_2) 2(C_2 H_7 N_4 S)$
Peso molecular (g.mol^{-1})	524,62
Sistema cristalino e grupo de espaço	Monoclinico $C2/c$
$a(\text{\AA})$	32,4015(2)
$b(\text{\AA})$	8,1515(4)
$c(\text{\AA})$	8,3815(5)
β	104,106(6)°
$V(\text{\AA}^3)$	2146,98(2)
Z	4
$D_{\text{calc}}/D_{\text{obs}}$ (g.cm^{-3})	1,618/1,61
Coefficiente de absorção $\mu(\mu\text{m}^{-1})$	0,49
Dimensões da amostra	0,05 mm×0,02 mm×0,05 mm
Tipo de radiação, comp. de onda (\AA)	Mo K_α , $\lambda=0,71073$
Temperatura	298 K
Intervalo de medição (2θ)	59,04°

Reflexões coletadas/independentes/ observadas	8742/2623/2192
$R_{\text{int}}(\sigma)$	0,0286 (0,0310)
Refinamento	F^2
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,0368
wR(F^2 todas as reflexões)	0,0946
Goodness of fit (qualidade do ajuste), S	1,024
$\Delta\rho_{\text{máx}}/\Delta\rho_{\text{mín}}(\text{e}/\text{Å}^3)$	+0,33/-0,41

$wR = \{ \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4 \}^{1/2}$
 onde $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0420P)^2 + 2,59P]^{-1}$ e $P = \frac{1}{3} \text{Max}(F_o^2) + \frac{2}{3} F_c^2$

A análise de difração raios X de monocristal indicou que os grupos sulfonatos estão desprotonados no cristal e os prótons foram transferidos para os cátions 1-(diaminometileno)tiourôn-1-íio. Os dois cátions 1-(diaminometileno)tiourôn-1-íio e o ânion naftaleno-1,5-dissulfonato, além de interações eletrostáticas, interagem por ligações de hidrogênio formando o complexo molecular. A Figura 5.1 mostra a sua unidade assimétrica, a outra parte do composto é obtida pelo seu centro de inversão, no centro do anel de naftaleno:

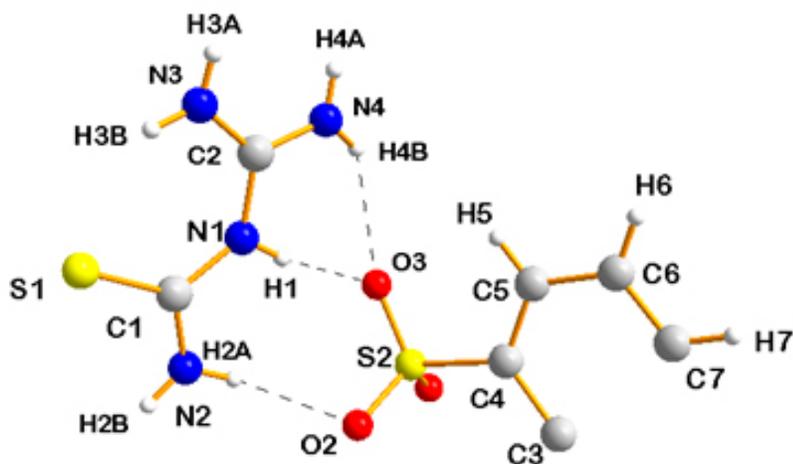


Figura 5.1 Representação da unidade assimétrica do cátion 1-(diaminometileno)tiourôn-1-íio e do ânion naftaleno-1,5-dissulfonato e indexação dos átomos utilizada no software de refinamento da estrutura [44].

Podemos descrever a conformação do 1-(diaminometileno)tiourôn-1-io como dois fragmentos quase planares a partir do átomo central N1: um plano formado pelos átomos pesados N1/C1/S1/N2 e outro pelos átomos N1/C2/N3/N4. São fragmentos aproximadamente planares, onde os maiores desvios do plano médio são respectivamente de, 0,0002(9) Å para o átomo C1 e 0,0042(10) Å para o átomo C2. Além disto, eles estão dispostos em uma conformação quase planar: estes fragmentos possuem um ângulo em relação ao nitrogênio central N1 de 1,24(1)°. Um resultado semelhante foi encontrado para a estrutura do 1-(diaminometileno)tiourôn-1-io picrato [45], mas em algumas outras estruturas conhecidas a conformação do cátion é torcida [5], porém sempre é observada a redução do ângulo diedro em comparação com a com a 1-(diaminometileno)tiouréia neutra 22,2(1)° [9]. Isto mostra que a protonação reduz o efeito estérico dos pares de elétrons não ligantes do nitrogênio central da molécula neutra.

Esta planaridade favorece a deslocalização de elétrons. Em geral, o átomo de enxofre é um aceitador muito fraco, no entanto, há a formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular não convencional, facilitada pela deslocalização de carga do sistema conjugado formado pelo cátion 1-(diaminometileno)tiourôn-1-io, chamada de ligação de hidrogênio assistida por ressonância [46]. Foi identificada a ligação de hidrogênio intramolecular no cátion, com a distância de 2,991(2) Å e ângulo de 140(2)°.

Observa-se que a ligação (carbono ligado a duas amins) possui um comprimento menor do que a ligação (carbono ligado ao enxofre), além de um aumento do comprimento da ligação em relação a um ligação dupla típica C=S, observada no tioformaldeído (1,6019(8) Å) [47], que apresenta um caráter 100% de dupla ligação. Este aumento pode ser atribuído a ligações de hidrogênio intermoleculares do tipo identificadas no cristal [47]. Como consequência da deslocalização parcial dos elétrons dos orbitais *p* dos grupos amino e as ligações π dos grupos e, tem-se

um encurtamento das ligações dos grupos amino e um aumento no comprimento das ligações e (Tabela 5.2). A deslocalização de elétrons, torna o comprimento destas ligações com um caráter intermediário entre simples e dupla.

Tabela 5.2-Comprimentos de ligação e ângulos de ligação do cátion 1-(diaminometileno)tiourôn-1-íon

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
N1—C2	1,365(2)	C2—N1—C1	130,17(17)
N1—C1	1,378(2)	N2—C1—N1	112,34(18)
C1—N2	1,313(3)	N2—C1—S1	122,16(16)
C1—S1	1,680(2)	N1—C1—S1	125,50(14)
C2—N3	1,301(3)	N3—C2—N4	121,56(19)
C2—N4	1,318(3)	N3—C2—N1	122,52(19)
		N4—C2—N1	115,92(18)

A estrutura do anel de naftaleno no ânion é quase planar, com o maior desvio de 0,005(1) Å para os átomos C4 e C7 com relação ao plano definido pelos dez átomos de carbono do anel aromático. Em comparação com os nossos dados, outras estruturas contendo naftaleno -1,5-dissulfonato ([48,49]) mostram uma correlação semelhante entre os comprimentos de ligação e os ângulos do ânion. O átomo de oxigênio O3 encontra-se quase plano em relação ao anel: o ângulo de torção C5-C4-S2-O3 é de 3,98(11)° no presente estudo e 0,6(1)° e -10,2(1)° na estrutura do bis(melamin-1-íon) naftaleno-1,5-disulfonato melamina pentahidratada [48]. Os ângulos de torção em relação aos átomos de oxigênio O1 e O2 são respectivamente -117,25(16)° e 123,10(18)°. A Tabela 5.3 mostra os valores dos comprimentos de ligação e ângulos de ligação do ânion.

Tabela 5.3 Comprimento de ligações e ângulos do ânion naftaleno-1,5-dissulfonato

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
S2—O1	1,4484(13)	O3—S2—O2	111,35(8)
S2—O3	1,4538(13)	O1—S2—C4	106,88(8)
S2—O2	1,4642(14)	O3—S2—C4	105,97(8)
S2—C4	1,7795(18)	O2—S2—C4	107,24(8)
C3—C7 ⁱ	1,417(2)	C7 ⁱ —C3—C4	123,19(15)
C3—C4	1,430(2)	C7 ⁱ —C3—C3 ⁱ	118,53(19)
C3—C3 ⁱ	1,431(3)	C7—C6—C5	120,34(17)
C4—C5	1,366(3)	C4—C3—C3 ⁱ	118,28(19)
C5—C6	1,404(3)	C5—C4—S2	117,50(14)
C6—C7	1,362(3)	C6—C7—C3	121,46(17)
		C5—C4—C3	120,87(16)
		C3—C4—S2	121,60(13)
		C4—C5—C6	120,51(17)

Operação de simetria: (i) 0,5-x, 0,5-y, 1-z

Assim como foi observado para o ânion naftaleno-1,5-dissulfonato na estrutura do bis(dihidrônio) naftaleno-1,5-dissulfonato [49], as distâncias de ligação exibem diferenças significativas de naftaleno em si, C3-C7ⁱ, C3-C4 e C3-C3ⁱ (códigos de simetria: (i) 0,5-x, 0,5-y, 1-z) são significativamente maiores do que outras ligações dentro do anel. As distâncias S-O com valor médio de 1,458(5) Å são intermediárias entre ligação simples e dupla, indicando deslocalização de carga de todos os átomos de oxigênio dos grupos. O comprimento da ligação de 1,785(1) Å é menor do que na estrutura em fase gasosa (1,841 Å), obtida por cálculos orbitais de moleculares. Esta interação é diminuída na estrutura cristalina devido ao sistema de ligação de hidrogênio formado, havendo redução da carga negativa dos grupos sulfonato [49].

As ligações de hidrogênio presentes no empacotamento cristalino podem ser agrupadas como: seis ligações N-H...O envolvendo cátion-ânion, uma ligação N2-H2B...S1ⁱⁱ entre cátion-cátion. Os parâmetros geométricos (distâncias e ângulos de ligação) estão listados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio do BND

Ligação	Distâncias (Å)			Ângulo (°)
N3-H3BS1	0,84(3)	2,30(3)	2,991(2)	140(2)
N3-H3AO2	0,79(3)	2,10(3)	2,865(2)	162(3)
N4-H4AO1	0,79(3)	2,15(3)	2,934(3)	175(3)
N2-H2AO2 ⁱ	0,87(3)	2,16(3)	2,983(2)	158(2)
N1-H1O3 ⁱ	0,86(2)	1,97(2)	2,813(2)	170(2)
N4-H4BO3 ⁱ	0,87(3)	2,41(3)	3,122(3)	139(3)
N2-H2BS1 ⁱⁱ	0,80(3)	2,59(3)	3,383(2)	168(2)
N4-H4BO2 ⁱⁱⁱ	0,87(3)	2,33(3)	2,926(2)	126(2)

Operações de simetria: (i) $x, 1+y, z$; (ii) $1-x, 3-y, 1-z$ (iii) $x, 2-y, -0,5+z$

A Figura 5.2 mostra a disposição alternada entre as unidades catiônica e aniônica paralelamente ao plano cristalográfico bc . As ligações covalentes e as de hidrogênio definem anéis constituídos de seis ou oito átomos. Esta formação são denominadas *graph sets*, e são representadas pela notação (8), (6), e S(6). Nas duas primeiras, R indica a formação de um anel, e os índices inferior e superior o número de doadores e aceptores de elétrons, respectivamente; S indica uma ligação de hidrogênio intramolecular, e em parêntesis o número total de átomos envolvidos no arranjo.

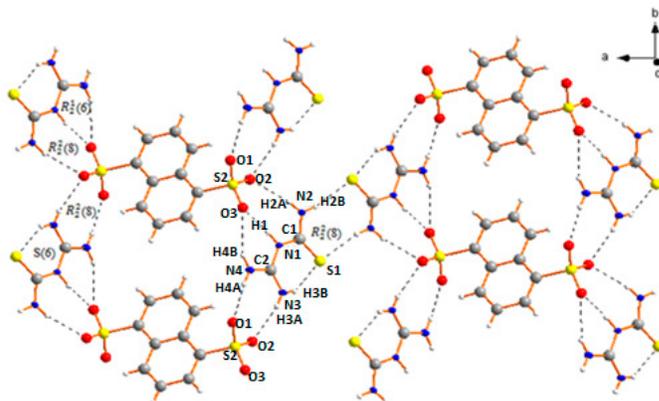


Figura 5.2 Vista de uma camada infinita projetada no plano ab ; as linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio formando os arranjos $R_2^1(6)$, $R_2^2(8)$, $R_2^3(8)$, e $S(6)$.

Quando vistas ao longo do eixo cristalográfico b , observamos que as camadas acima descritas estão dispostas em forma de zig-zag no cristal (Figura 5.3) paralelamente ao plano ab .

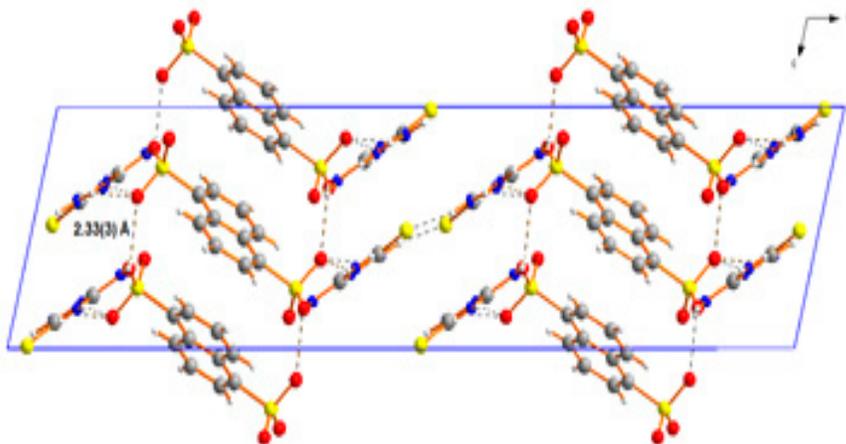


Figura 5.3 Célula unitária do BND vista ao longo do eixo monoclinico b

As camadas são geradas através de operações de simetria de plano de deslizamento (*glide plane*) interagem entre si através de ligações de hidrogênio $N4-H4B \cdots O2^{iii}$ (código de simetria: $x, 2-y, -0,5+z$).

Chamamos a atenção para o fato de que os anéis de naftaleno em duas camadas consecutivas não estão dispostos paralelamente. A distância entre os centroides dos anéis de naftaleno é de $\sim 5,846 \text{ \AA}$, não há portanto contribuição efetiva do empacotamento π - π (π -stacking) na estabilização da estrutura no estado sólido.

4.2 Difração de Raios X de pó (XRPD)

Os dados de difração foram registrados na faixa 2θ de 5 - 50° à temperatura ambiente (Figura 5.4). Pode-se perceber que os raios X são espalhados com praticamente os mesmos ângulos nos dois

difratogramas, com os mesmos índices de Miller. Portanto admite-se que não houve mudança estrutural significativa com a substituição isotópica (H/D) e que o BND(D) cristaliza-se no mesmo grupo espacial $C2/c$ do sistema monoclinico, com parâmetros de rede semelhantes.

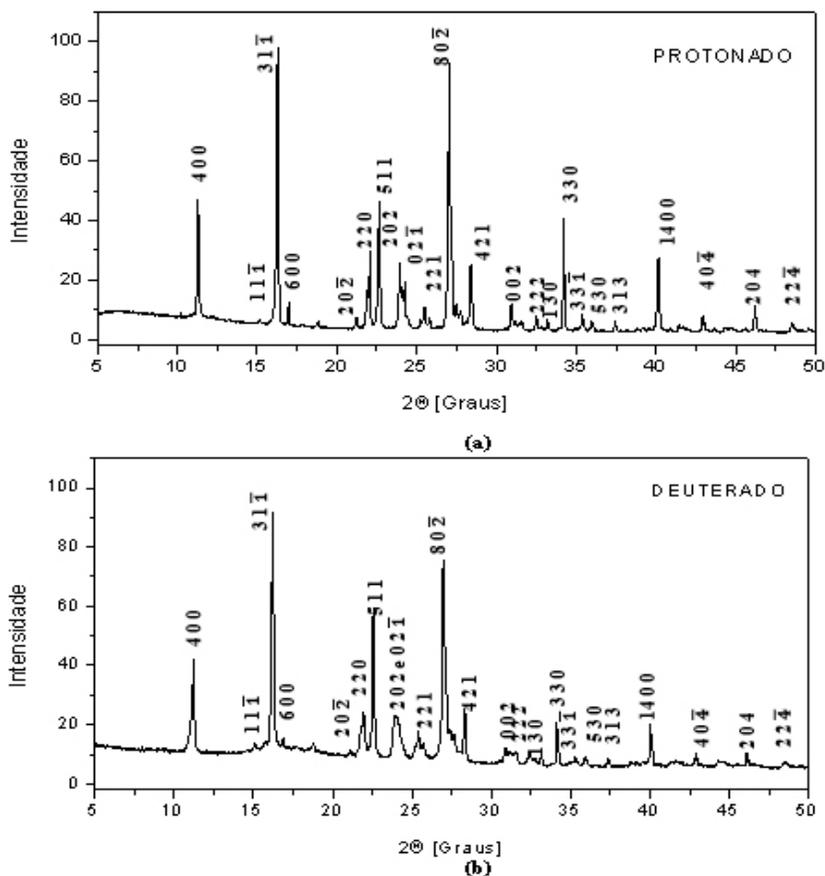
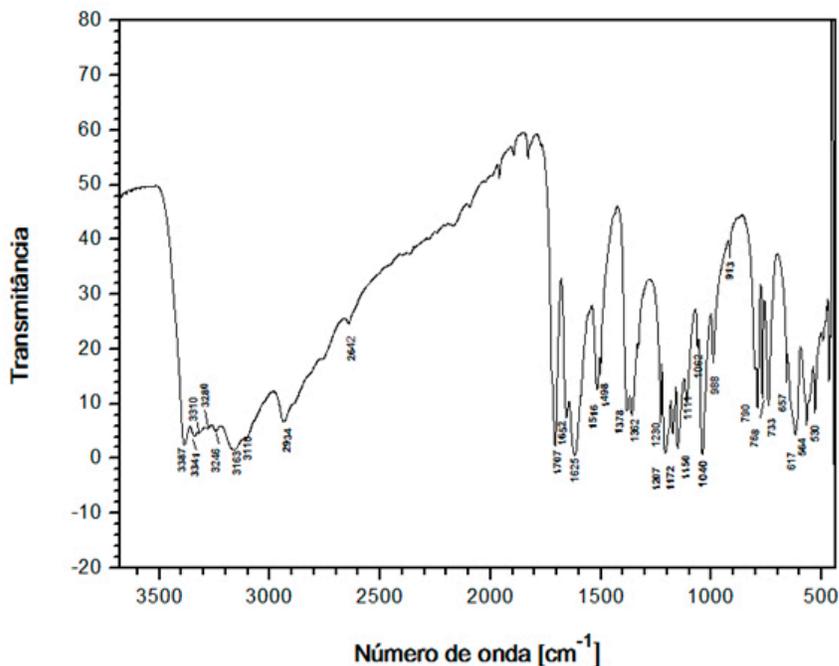


Figura 5.4 Padrões de difração de raios X de pó para o BND(H) (a) e o BND(D) (b)

4.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

O composto do presente trabalho possui os seguintes grupos funcionais e esqueletais que poderão produzir bandas no espectro IR: NH_2 , $C=S$, SO_3^- , anel naftalênico, $C-N-C$, $N-C-S$ e $N-C-N$.

O espectro da 1-(diaminometileno)tiouréia neutro presente no trabalho[45], além das Tabelas de correlação do IR e Raman [43] foram utilizados para auxiliar na sua interpretação (Figura 5.5).



As bandas na região espectral de 3400 a 3100 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo NH_2 , presentes no cátion bis[1-(diaminometileno)tiourôn-1-io]. A banda em 2934 cm^{-1} é referente ao estiramento de carbono sp^2 . Há uma região de larga absorção no espectro de 2200 a 2800 cm^{-1} , relacionada à ligações de hidrogênio [5], sobreposta a uma banda de média intensidade, correspondente ao estiramento em 2642 cm^{-1} . Uma banda estreita e intensa em 1707 cm^{-1} está relacionada ao estiramento do grupo imina presente no cátion [43].

As bandas em 1625 cm^{-1} , 1516 cm^{-1} e 1498 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático do ânion naftaleno-1,5-dissulfo-

nato. Bandas relacionadas aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos do ânion encontram-se na região de 1207 cm^{-1} à 1100 cm^{-1} . A deformação fora do plano de três átomos de hidrogênio adjacentes do anel aromático [43] encontra-se em 790 cm^{-1} (Tabela 5.5).

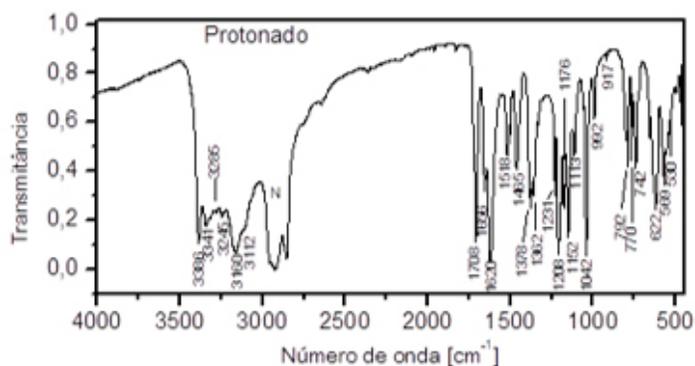
Tabela 5.5 Dados de espectroscopia FTIR para o BND

Banda (cm^{-1})	Atribuições
3387w	Estiramento assimétrico NH_2
3341w	Estiramento assimétrico NH_2
3280w	Estiramento simétrico NH_2
3246	
2934w	Estiramento
2642w	Ligações de hidrogênio sobrepostas ao estiramento
1707w	Estiramento $\text{C}=\text{N}$
1652w	Deformação
1625w	Estiramento $\text{C}=\text{C}$
1516m	Estiramento $\text{C}=\text{C}$
1498w	Estiramento $\text{C}=\text{C}$
1378s	
1362s	
1207w	
1172m	Estiramento assimétrico SO_3
1150m	Estiramento assimétrico SO_3
1142sh	Estiramento simétrico SO_3
1140s	Estiramento simétrico SO_3
988w	
913w	
790w	Deformação fora do plano de 3H adjacentes do naftaleno
768m	
733w	Estiramento do grupo tiocarbonil ($\text{C}=\text{S}$)
657w	
617w	
564	Deformações esqueléticas , , SO_3
530	
494	

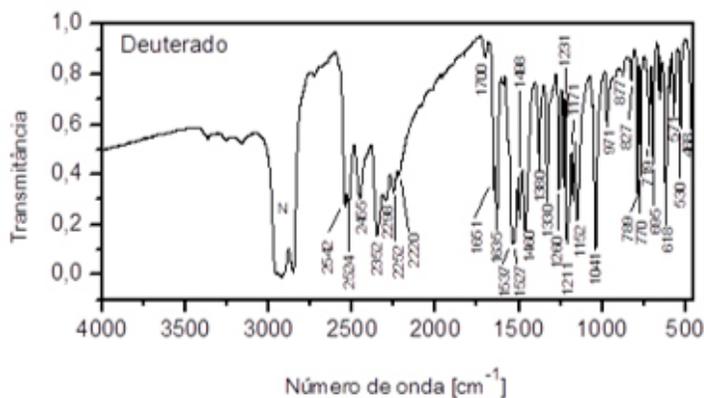
Fraca, w; média, m; intensa, s; ombro, sh

4.4 Espectroscopias FTIR e RAMAN: BND(H) E BND(D)

Os espectros FT-IR do BND(H) e o BND(D) são mostrados na Figura 5.6 e os espectros Raman na Figura 5.7. Os grupos funcionais e esqueletais presentes em sua estrutura são: três grupos NH_2 , $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}-\text{N}-\text{C}$, $\text{N}-\text{C}-\text{N}$, $\text{N}-\text{C}-\text{S}$ do cátion diaminometileno tiourôn-1-io, dois grupos SO_3^- e o anel de naftaleno do ânion. Na região de aproximadamente $2900\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ aparece a absorção no IR referente à emulsão em nujol que se sobrepõe ao estiramento $\text{C}-\text{H}$ do anel.

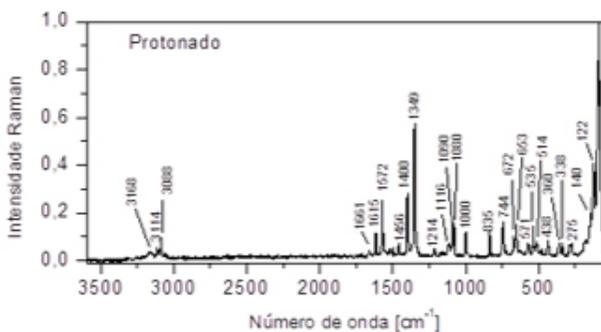


(a)

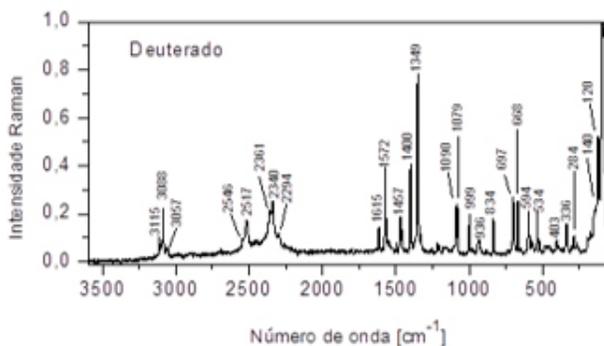


(b)

Figura 5.6 Espectro FTIR do cristal de BND(H) (a) e o BND(D) (b)



(a)



(b)

Figura 5.7 Espectro Raman do cristal de BND(H) (a) e BND(D) (b)

As bandas correspondentes aos modos vibracionais característicos destes grupos foram identificados através de Tabelas de correlação espectral [43] bem como o espectro neutro da 1-(diaminometileno)tiouréia [45]. Os dados espectrais das medidas do FTIR e Raman estão listados nas Tabelas 5.6 e 5.7.

Tabela 5.6 Dados espectrais FT-IR do BND(H) e BND(D)

Protonado, ν cm^{-1}	Deuterado, ν cm^{-1}	Atribuições	Razão isotópica
3386s	2542s	$\nu_a(\text{NH}_2)$ or $\nu_a(\text{ND}_2)$	1,332
3341s	2524s	$\nu_a(\text{NH}_2)$ or $\nu_a(\text{ND}_2)$	1,324

3285s	2455s	$v_a(\text{NH}_2)$ or $v_a(\text{ND}_2)$	1,338
3245s	2352s	$v_s(\text{NH}_2)$ or $v_s(\text{ND}_2)$	1,380
3160s	2298s	$v_s(\text{NH}_2)$ or $v_s(\text{ND}_2)$	1,375
3112s	2252s	$v_s(\text{NH}_2)$ or $v_s(\text{ND}_2)$	1,381
~2800 Banda larga	~2220	Ligação N-H(D)(O)	
1708s	1260s	Estiramento da imina	1,356
	1700w		
1656m	1651m		
1620s	1635s	$v_{C=C}$	
1518m	1537s	$v_{C=C}$	
	1527s		
1465m	1460s	$v_{C=C}$	
1378m	1380m	$v_{C=C}$	
1362m	1330m		
1231m			
1208s	1211s	v_a)	
1176m		v_a)	
1152s	1152s	v_a)	
1113w			v_s)
1042s	1041s		v_s)
992w	971w		
917w	877w		
792m	827w		Vibração fora do plano (3H)
770m	789m		
742m	770m		
732m	719m		
	695m		
622m	618m		Vibração do anel no plano
569m			
530w	571w		Vibrações esqueléticas , e deformação assi- métrica de
	468w		Vibração do anel fora do plano

Fraca, w; média, m; forte, s.

Tabela 5.7 Dados espectrais Raman do BND(H) e BND(D)

Protonado, ν cm^{-1}	Deuterado, ν cm^{-1}	Atribuições	Razão isotópica
	2546w	ν_a (ND_2)	1,244
3168w	2517m	ν_s (NH_2) ou ν_s (ND_2)	1,237
3114w	3115w	Estiramento	
3088w	3088w	Estiramento	
	3057w	Estiramento	
	2361m	Estiramento	
	2340m		
	2294w		
1661vw	.	Estiramento de imina	
1615w	1615w	ν C=C	
1572m	1572m	ν C=C	
1456w	1457w		
1400m	1400m	ν C=C	
1349s	1349s	ν C=C	
1214vw		ν_a)	
1116w		ν_a)	
1090w	1090m	ν_s)	
1080w	1079m	ν_s)	
1000m	999w	Deformação no plano	
	936w		
835w	834w		
744w		Deformação fora do plano (3H)	
672w	697m		
653w	668m	Deformação do anel plano	
571w	594w	Deformações esqueléticas e assimétrica	
535w	534w		
514w			
438w	403w	Deformação de vibração	
360w			
338w	336w		
275w	284w		

140w	140w
122m	120m

Fraca, w; média, m; forte, s; muito, v.

No espectro IR do BND protonado, são observadas bandas na região espectral de 3386-3112 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico de NH_2 . No espectro deuterado, o estiramento simétrico e assimétrico ND_2 aparecem na região espectral de 2542-2252 cm^{-1} . É observada uma região de larga absorção em 2800 cm^{-1} para o BND protonado e na faixa de 2220 cm^{-1} para o composto deuterado, são relacionadas aos estiramentos. A razão isotópica na faixa de 1,332-1,381 indica anarmonicidade das vibrações.

Bandas de estiramento NH_2 com uma intensidade significativamente menor também são observados no espectro do BND deuterado, indicando que o composto não foi totalmente deuterado. Estima-se através da diminuição das intensidades destas bandas em relação as bandas do espectro protonado, que a porcentagem de deuteração foi superior a 95%.

No espectro Raman, o estiramento assimétrico de ND_2 é observado em 2546 cm^{-1} , e estiramento simétrico nos dois isótopos com frequências de 3168 cm^{-1} para o BND protonado e 2517 cm^{-1} para o composto deuterado, com uma intensidade fraca. O estiramento de imina aparece no IR nas regiões de 1700 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} para o composto protonado e deuterado, respectivamente, com razão isotópica igual a 1,356. No espectro Raman, nota-se um pico em 1661 cm^{-1} para a amostra protonada.

No espectro Raman são observados picos relativos ao estiramento em 3114 cm^{-1} e 3088 cm^{-1} com uma intensidade fraca para a amostra protonada e três picos na região de 3115-3057 cm^{-1} de média intensidade para o espectro do composto deuterado.

São observadas no IR bandas na região espectral de 1656-1378 cm^{-1} para o composto deuterado e 1635-1380 cm^{-1} para amostra deuterada, com intensidade variável, relativas ao estiramentos C=C do anel de naf-

taleno. No espectro Raman estas bandas são observadas na região de 1615-1349 cm^{-1} para a amostra protonada e na mesma região para a amostra deuterada.

Os estiramentos assimétrico e simétrico de aparecem no IR na mesma região espectral tanto para o BND protonado quanto para o deuterado. São observados no espectro IR na faixa de 1208-1042 cm^{-1} com intensidade variável. No espectro Raman é observado o estiramento simétrico de na região de 1214-1080 cm^{-1} para o BND protonado e 1090-1079 cm^{-1} para o composto deuterado, com intensidade fraca.

A vibração do anel de naftaleno no plano é observada nos espectros de IR e Raman. No IR, ela ocorre nas regiões de 622 cm^{-1} e 618 cm^{-1} , para o composto protonado e deuterado respectivamente, a com uma intensidade média. Nos espectros Raman a 653 cm^{-1} e 668 cm^{-1} para o BND protonado e deuterado. A deformação fora do plano do anel de naftaleno é observada no IR e Raman para composto deuterado a 438 cm^{-1} e 403 cm^{-1} , respectivamente. As vibrações esqueléticas, e a deformação assimétrica do grupo são observadas no IR com uma intensidade fraca, para o composto protonado e deuterado respectivamente, a 530 cm^{-1} e 571 cm^{-1} e para os espectros Raman a 571 cm^{-1} e 595 cm^{-1} .

CONCLUSÕES

O estudo mostra a aplicabilidade do BND na síntese de cristais moleculares. O arranjo dos componentes carregados de forma oposta, *1-(diaminometileno)tiourôn-1-ium e naftaleno-1,5-dissulfonato*, é determinado principalmente por interações iônicas e ligações de hidrogênio no cristal. As ligações de hidrogênio intermoleculares e formam *graph sets* (8) and (6) estabilizando a estrutura cristalina. Os anéis aromáticos encontram-se muito distantes para que haja interação π - π , portanto não há contribuição significativa na estabilização da estrutura. Comparando os cristais contendo os dois isótopos, hidrogênio e deutério, pode-se perceber pelas medidas de difração de raios X de pó, que não houve mudança estrutural ao realizar-se a substituição isotópica.

O espectro vibracional mostra uma diminuição nas frequências de vibração dos grupos funcionais amina e imina com a substituição isotópica. Foi possível identificar regiões das ligações de hidrogênio e comparar com ligações . Pode perceber-se ainda nos espectros dos cristais contendo deutério, que a substituição isotópica não foi completa havendo ainda estiramento de NH_2 , com uma intensidade significativamente menor. Foi possível também, através do espectro FTIR estimar o grau de deuteração através da diferença entre as intensidades das bandas do espectro protonado e deuterado.

Os objetivos do trabalho foram concluídos, pois este estudo contribuiu para o entendimento das interações intermoleculares na estabilização das estruturas supramoleculares no estado sólido, bem como as mudanças ocasionadas pela substituição isotópica H/D. Através das técnicas de difração de raios X de mono e de policristais observou-se que a substituição isotópica produz materiais isoestruturais, e neste sentido, o emprego das técnicas complementares de espectroscopia FTIR e Raman tornam-se imprescindíveis para este estudo.

REFERÊNCIAS

- [1] DESIRAJU, G. R. *Crystal Engineering: the Design of Organic Solids*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 1989. 312 p.
- [2] DESIRAJU, G. R. *Crystal Engineering: A Brief Overview*. *J. Chem. Sci.*, v. 122, n. 5, p. 667–675, 2010.
- [3] RESATI, G.; BOLDYREVA, E.; BOMBICZ, P.; KAWANO, M. Supramolecular Interactions in the Solid State. **International Union of Crystallography Journals**. v.2 n. 6, p. 675-690, 2015.
- [4] SHAKIR, M.; KUSHWAHA, S. K.; MAURYA, K. K.; ARORA, M.; BHAGAVANNARAYANA, G. Growth and characterization of glycine picrate-Remarkable second Harmonic Generation in Centrosymmetric Crystal. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n. 15, p. 3904-3910, 2009.
- [5] PERPÉTUO, G. J.; GONÇALVES, R. S.; JANCZAK, J. Structural and Spectroscopic Characterization of 1-(Diaminomethylene)thiourea-1-ium 4-Hydroxybenzenesulfonate Crystal. **J. Mol. Structure**, v. 1096, p. 74-83, 2015.
- [6] ŽABKA, M.; ŠEBESTA, R. Experimental and Theoretical Studies in Hydrogen-Bonding Organocatalysis. **Molecules**, v.9, n. 20, p.15500-15524, 2015.
- [7] LARRAÑAGA M. D.; LEWIS, R. J.; LEWIS R. A. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. 16th ed. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2016. 1543 p.
- [8] KOKUNOV, Y. V.; KOVALEV, V. V.; GORBUNOVA, Y. E.; KOZYUKHIN, S. A. Supramolecular Assemblies Based on 1,5-Naphthalene Disulfonic Acid: Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 2, p. 151–156, 2015.

- [9] PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK, J. 1-(Diaminomethylene)thiourea: a Tautomer of 2-imino-4-thiobiuret. *Acta Cryst. C* 64, o114-116, 2008.
- [10] HUERTA-VIGA, A.; DOMINGOS, S. R.; AMIRJALAYER, S.; WOUTERSEN, S. A. Salt-bridge Structure in Solution Revealed by 2D-IR Spectroscopy. *Chem. Phys.*, n. 16, p. 15792-15795, 2014.
- [11] ATOWD, J. L.; STEED, J. Encyclopedia of Supramolecular Chemistry, v.1, New York: CRC Press, 2004. 872 p.
- [12] NØRGAARD, K.; BJØRNHOLM, T. Supramolecular Chemistry on Water – Towards Self-Assembling Molecular Electronic Circuitry. *Chemistry. Chem. Commun.* n. 14, p.1812–1823. 2005.
- [13] BEER, P. D.; GALE, P. A.; SMITH, D. K. Supramolecular Chemistry, 1st ed., v. 74, New York: Oxford University Press Inc., 1999. 92 p.
- [14] SAHOO, P.; KUMAR, D. K.; RAGHAVAN, S. R.; DASTIDAR, P. Supramolecular Synthons in Designing Low Molecular Mass Gelling Agents: l-Amino Acid Methyl Ester Cinnamate Salts and their Anti-Solvent-Induced Instant Gelation. *Chemistry: an Asian Journal*, v.6 n.4, p. 1038-1047, 2011.
- [15] STEED, J. W.; TURNER, D. R.; WALLACE, K. J. Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry. England: John Wiley & Sons, 2007. 301 p.
- [16] YUDIN, A. K. Macrocycles: Lessons from the Distant Past, Recent Developments, and Future Directions. *Chemical Science*, v. 6, n. 1, p. 30-49, 2015.
- [17] LEE, S.; KUNITAKE, T. Handbook of Molecular Imprinting-Advanced Sensor Applications. United States: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd, 2013. 500 p.
- [18] DESIJARU, G. R. Chemistry Beyond the Molecule. *Nature*, v. 412, p. 397-400. 2001.

- [19] ARIGA, K.; KUNITAKE, T. *Supramolecular Chemistry - Fundamentals and Applications: Advanced Textbook*. 1st ed. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2006. 208 p.
- [20] ARUNAN, E.; DESIRAJU, G. R.; KLEIN, R. A.; SADLEJ, J.; SCHEINER, S.; ALKORTA, I.; CLARY, D. C.; CRABTREE, R. H.; DANNENBERG, J. J.; HOBZA, P.; KJAERGAARD, H. G.; LEGON, A. C.; MENNUCCI, B. e NESBITT, D. J. Definition of the Hydrogen Bond. *Pure Appl. Chem*, v. 83, n. 8, p. 1637-1641, 2011.
- [21] KOJIC-PRODIC, B.; MOLCANOV, K. The Nature of Hydrogen Bond: New Insights Into Old Theories. *Acta Chim. Slov*, n. 55, p. 692–708, 2008.
- [22] BEIJER, F. H. *Cooperative Multiple Hydrogen Bonding in Supramolecular Chemistry*. Eindhoven: Technische Eindhoven, 1998. 175 p.
- [23] AKIYAMA, T. Hydrogen - Bond Catalysis or Brønsted - Acid Catalysis? (2009) PIHKO, P. M. (Ed.). *Hydrogen Bonding in Organic Synthesis* (p. 5-14) Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,
- [24] LYNDROY, L. F.; ATKISON, I. M. *Self-Assembly in Supramolecular Synthons*. Los Angeles, USA: The Royal Society of Chemistry, 2000. 224 p.
- [25] NIBBERING, E. T. J.; DREYER, J.; KÜHN, O.; BREDENBECK, J.; HAMM, P.; ELSAESSER, T. (2007). *Vibrational Dynamics of Hydrogen Bonds*. KÜHN, O.; WÖSTE, L. (Eds.) *Analysis and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions* (p.619-687). New York: Springer Berlin Heidelberg.
- [26] ANSLYN, E. V., DOUGHERTY, D. A. *Modern physical Organic Chemistry*. USA: University Science Books. 2006. 1079 p.
- [27] JUNIOR, E. B. W., DECIUS J. C., CROSS P. C., SUNDHEIM B. R. *Molecular Vibrations: the Theory of Infrared and Raman Spectra*. New York: McGraw-Hill, 1955. 388 p.

- [28] KOHEN, A.; LIMBACH, H. H. Isotope Effects in Chemistry and Biology. Taylor and Francis Group, New York: CRC Press, 2006. 1053 p.
- [29] TILLEY, R. J. D. Crystals and Crystal Structure. England: Wiley & Sons Ltd, 2006. 270 p.
- [30] LUGER, P. Modern X-ray Analysis on Single Crystals. 1st ed. Berlin: Walter de Gruyter, 1980. 323 p.
- [31] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid State Physics. 1st ed. USA: Saunders College Publishing, 1976. 826 p.
- [32] STUART, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. England: John Willey & Sons, 2004. 244 p.
- [33] WILLIAM, R. H. Spectroscopy new Uses and Implications. New York: Apply Academic Press, 2016. 342 p.
- [34] DERRICK, M. R.; STULIK, D.; LANDRY, J. M. Infrared Spectroscopy in Conservation Science. 1st ed. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 1999. 248 p.
- [35] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S; VYVIAN, J. L. Introduction to Spectroscopy. 5th ed., USA: Cencage Learning, 2013. 784 p.
- [36] SMITH, B .C. Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach. USA: CRC Press LLC, 1999. 288 p.
- [37] SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. 2^a ed. São Paulo: Unesp, 2008. 275 p.
- [38] HAKEN, H.; WOLF, H. C. Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry. 2nd ed. Berlin: Springer Verlag, 2004. 592 p.
- [39] G. M. SHELDRIK, SHELXS97, SHELXL97, Programs for Crystal Structure Solution and Refinement, Göttingen, Germany: University of Göttingen, 1997.
- [40] MÜLLER, P.; HERBST-IRMER, R.; SPEK, A. L.; SCHNEIDER, T. R.; SAWAYA, M. R. Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL. New York: Oxford University Press, 2006. 232 p.

- [41] CrysAllis CCD and CrysAllis Red, Version 171.32.6, Oxford Diffraction, 2006.
- [42] International Tables for Crystallography (2006). Vol. A, Space group 15, p. 192–199.
- [43] SOCRATES, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 343 p.
- [44] BRANDENBURG, K. DIAMOND. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2004.
- [45] PERPÉTUO G. J.; JANCZAK, J. Hydrogen-Bonding Network in the Crystal of 1-(Diaminomethylene)thiourea-1-ium Picrate. **Journal of Molecular Structure**, v. 975, n.1-3, p. 166–172, 2010.
- [46] ALLEN, F. H.; BIRD, C. M.; CRAIG, M.; ROWLAND, R. S.; RAITHBY, P. R. Resonance-Induced Hydrogen Bonding at Sulfur Acceptors in $R_1R_2C=S$ and R_1CS_2 Systems. **Acta Cryst.**, v. 53, n 4 p. 680-695, 1997.
- [47] JOHNSON, D. R.; POWELL, F. X.; KIRCHHOFF, W. H. Microwave Spectrum, Ground State Structure, and Dipole Moment of Thioformaldehyde. **J. Mol. Spectrosc.**, n.39, p. 136-145, 1971.
- [48] PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK, J. Three-dimensional Hydrogen-bonded Framework in Bis(melamin-1-ium)naphthalene-1,5-disulfonate melamine pentahydrate. **Acta Cryst. C64**, o91-94, 2008.
- [49] PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK, J. Bis(dihydronium) Naphthalene-1,5-Disulfonate. **Acta Cryst. C64**, o21-o23, 2008.

SOBRE A AUTORA

Marcela Campanha Félix nasceu no dia 19 de agosto de 1986, na cidade de Belo Horizonte, Minas Gerais. Morou na cidade de Sabará-MG até 2008, quando começou a cursar Bacharelado em Química na Universidade Federal de Viçosa (UFV-MG). Fez estágio no laboratório de Papel e Celulose (UFV) e desenvolveu seu TCC na área de tratamento de Efluentes Têxteis por Ultrafiltração. Cursou o Mestrado na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP-MG) na Física de Materiais FIMA-T-UFOP apresentou a dissertação intitulada Caracterização Estrutural e Espectroscópica de Cristais de bis[1-(diaminometileno)tiourôn-1-íio] naftaleno-1,5-dissulfonato e publicou o artigo Structural and spectroscopic characterization of bis[1-(diaminomethylene)thiuron-1-ium] naphthalene-1,5-disulfonate. (FELIX, M. C.; PERPÉTUO, J. J. e JANK-ZAC, J. Journal of Molecular Structure, v.1171, n. 5 2018, p. 411-419). É doutoranda no Instituto de Química de São Carlos no grupo de Química Inorgânica e Biológica, no estudo de Radiofármacos no diagnóstico de câncer.

"Este livro foi desenvolvido com as fontes *Berkeley Oldstyle*
e *Pill Gothic*, conforme Projeto Gráfico aprovado pela
Diretoria da Editora UFOP em 2014."

