



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**MANOEL JESUS MEMÓRIA CAMPELO**

**PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DA BASE DE SCHIFF  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  E DO DERI-  
VADO DO ÁCIDO DE MELDRUM  $C_{12}H_{11}ClN_2O_4$   
POR ESPECTROSCOPIAS FT-RAMAN, FT-IR E CÁLCULOS DE PRIMEIROS  
PRINCÍPIOS**

**FORTALEZA**

**2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- C196p Campelo, Manoel Jesus Memória.  
Propriedades Vibracionais da Base de Schiff C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> e do Derivado do Ácido de Meldrum C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>CLN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por Espectroscopias FT-Raman, FT-IR e Cálculos de Primeiros Princípios / Manoel Jesus Memória Campelo. – 2018.  
88 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2018.  
Orientação: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.
1. Espectroscopia Raman. 2. DFT. 3. Ácido de Meldrum. 4. Base de Schiff. I. Título.
- CDD 530
-

MANOEL JESUS MEMÓRIA CAMPELO

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DA BASE DE SCHIFF C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> E DO  
DERIVADO DO ÁCIDO DE MELDRUM C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>CLN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> POR ESPECTROSCOPIAS FT-  
RAMAN, FT-IR E CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 22/01/2018.

BANCA EXAMINADORA

---

Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. José Alves de Lima Júnior  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira  
Universidade Regional do Cariri (URCA)

---

Dr<sup>a</sup>. Gardênia de Sousa Pinheiro  
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

---

Dr. Jorge Luís Brito de Faria  
Universidade Federal do Mato Grosso (UFMT)

---

Dr. Gustavo Oliveira de Meira Gusmão  
Universidade Estadual do Piauí (UESPI)

À Maria Gorete Ferreira da Silva “*In Memoriam*”. Esposa  
querida, mãe amada.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu pai João Campelo da Silva (*In Memoriam*) por seu exemplo de pai e sua orientação que me permitiu seguir na direção do estudo e do conhecimento.

À minha mãe Maria das Graças Memória Campelo, do lar, responsável por minha formação moral e provedora de todo o carinho e cuidado que necessitei nesta jornada.

À minha esposa Maria Gorete Ferreira da Silva (*In Memoriam*) por seus anos de companheirismo sempre me incentivando a batalhar por meus sonhos.

Às minhas filhas, mais do que lindas, Maria Clara Silva Memória e Maria Vitória Silva Memória, que são a grande razão de todos os objetivos de minha vida e razão da minha felicidade.

À minha nova companheira Mayra Noletto, por seu carinho e por seu apoio em todos os momentos necessários.

À minha irmã Maria do Perpetuo Socorro Memória Campelo, pelo seu amor sempre incondicional.

Aos meus sobrinhos, também filhos, Sara Cristina Memória Campelo, Rubens Campelo Pereira e Gustavo Pereira Neres por estarem sempre em minha vida me dando a graça de suas luzes

À Universidade Estadual do Piauí pela oportunidade de progressão oferecida aos seus docentes.

A Universidade Federal do Ceará, que me proporcionou a oportunidade de cursar o Doutorado em Física em um programa de Pós-graduação de excelência.

Ao suporte financeiro da agência brasileira de fomento à pesquisa CAPES.

Ao meu ex-orientador Josué Mendes Filho (*In Memoriam*) pela oportunidade do início deste trabalho.

À todos os professores do programa de pós graduação com quem tive a oportunidade de conviver.

Ao Prof. Dr. Luiz Everson da Silva, da Universidade Federal do Paraná - Setor Litoral (Mati-nhos – PR) pela concessão da amostra utilizada nesta dissertação.

Ao Prof. Dr. Jorge Luiz Brito de Faria (Pro. Hulk) por sua ajuda com os cálculos no cristal do derivado do ácido de Meldrum.

Ao Cristiano Balbino da Silva pela contribuição nos cálculos DFT da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$ .

Aos funcionários do programa que tanto nos ajudaram.

Aos meus amigos e compadres Janete e Ricardo pela ajuda em todos os momentos bons e difíceis dessa jornada.

Ao meu amigo Gustavo Montgomery e família pela ajuda em vários momentos da tese.

Aos companheiros de doutorado e suas respectivas famílias José Cardoso, Agmael, Tiaguinho, Raul, Valdenir, Rubens, Tatiane, Anilton e Felipe.

Finalmente, gostaria de fazer um agradecimento especial, estendendo o agradecimento às suas famílias, às três pessoas que mais contribuíram para a concretização dessa jornada:

Primeiramente ao meu orientador Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire, por sua orientação responsável e amigável, por toda sua dedicação à atividade docente procurando dividir seu conhecimento e formar para a atividade de pesquisa, ajudando nas discussões do trabalho, publicação do artigo.

Segundo ao Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira por sua imensa contribuição nesse projeto, ajudando na discussão de resultados, na elaboração de trabalhos para congressos nacionais e internacionais e na publicação do artigo que permitiu essa defesa.

E finalmente ao meu amigo Gustavo de Oliveira Meira Gusmão, por ter sido a pessoa que esteve sempre ao meu lado, nessa jornada, me ajudando com as medidas, com as discussões bem como com a escrita dessa tese. Companheiro durante elaboração e apresentação de vários trabalhos apresentados em congressos nacionais e internacionais.

Aos três, gostaria ainda de agradecer seus lados humanos por toda a ajuda em um dos períodos mais difíceis de minha vida quando estenderam a mão e tornaram possível uma tarefa que jamais conseguiria sozinho.

Em toda encruzilhada da estrada que leva ao futuro, cada espírito progressista enfrenta mil homens que guardam o passado.

Conde M. Maeterlinck

## RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades vibracionais de duas substâncias orgânicas: a base de Schiff (4E)-4-(4-ethoxybenzylideneamino)-1,2-dihydro-2,3-dimethyl-1-phenylpyrazole-5-one, com fórmula molecular  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  e o derivado do ácido de Meldrum 5-((5-chloropyridin-2-ylamino)methylene)-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6 dione, com fórmula molecular  $C_{12}H_{11}ClN_2O_4$ , (CYMM). Foram realizadas medidas de espalhamento Raman à temperatura ambiente na região espectral entre 40 e  $3500\text{ cm}^{-1}$  na base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  e na região de 0 a  $3375\text{ cm}^{-1}$  no derivado de ácido Meldrum CYMM e experimentos de espectroscopia infravermelho nos intervalos de 600 a  $3500\text{ cm}^{-1}$  e 400 a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Posteriormente foram computados os modos vibracionais e os números de onda da molécula isolada da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  e do derivado de ácido Meldrum  $C_{12}H_{11}ClN_2O_4$ , ambas através de cálculos de teoria do funcional de densidade (DFT), implementado pelo funcional de troca e correlação B3LYP e a função de base 6-31 G(d,p) com o auxílio do programa Gaussian 09. Os cálculos computacionais reproduziram as características do material em boa concordância com o espectro experimental. Com base neste acordo, foi possível associar os números de onda observados aos deslocamentos atômicos nas moléculas. Além disso, foram realizados cálculos (DPFT) na estrutura cristalina da CYMM, utilizando os códigos PWSCF e PHONON do pacote de *software* Quantum-Espresso, o que possibilitou obter informações suplementares sobre os modos de rede que não são observados nos cálculos realizados em uma molécula isolada. Ainda para as duas amostras estudadas foram realizados cálculos de distribuição de energia potencial PED, o que possibilitou classificar os modos normais de vibração com maior precisão. Adicionalmente, foram feitas experimentos de espalhamento Raman em função da temperatura entre 40 e 285 K na base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$ . Não foram observadas descontinuidades ou alteração nas medidas de números de onda *versus* temperatura, indicando que a fase monoclinica da temperatura ambiente  $P2_1/n$  ( $C_{2h}^5$ ) é estável nessa faixa de temperatura. Uma comparação do comportamento dos modos vibracionais do derivado ácido de Meldrum com aqueles de outras substâncias orgânicas relevantes é fornecida. Em particular, é realizada uma comparação entre os modos associados ao estiramento C=O no CYMM e em três estruturas simples com anéis de carbono, no caso, os aminoácidos L-fenilalanina, L-tirosina e L-triptofano. Dessa análise, inferiu-se que a banda associada à ligação do oxigênio com o carbono do anel fornece uma intensidade suficiente para ser usada como sonda em experimentos com variação de temperatura e de pressão.

Palavras chaves: Espectroscopia Raman, DFT, Ácido Meldrum, Base de Schiff.

## ABSTRACT

In this work the vibrational properties of two organic substances were studied: Schiff base (4E)-4-(4-ethoxybenzylideneamino)-1,2-dihydro-2,3-dimethyl-1-phenylpyrazole-5-one of molecular formula  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  and the derivative of Meldrum's acid 5-((5-chloropyridin-2-ylamino)methylene)-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione of molecular formula  $C_{12}H_{11}ClN_2O_4$ , (CYMM). Raman scattering measurements were performed at room temperature in the spectral region between 40 and  $3500\text{ cm}^{-1}$  on the Schiff base  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  and in the region of 0 to  $3375\text{ cm}^{-1}$  in the derivative of Meldrum's acid CYMM and experiments of infrared spectroscopy in the intervals of 600 a  $3500\text{ cm}^{-1}$  and 400 to  $3400\text{ cm}^{-1}$ , respectively. The vibrational modes and the wave numbers of the isolated molecule of the Schiff base  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  and of the derivative of Meldrum's acid  $C_{12}H_{11}ClN_2O_4$  were computed, both by density functional theory (DFT) calculations, implemented by the exchange and correlation function B3LYP and the basic function 6-31 G(d, p) with the aid of the Gaussian 09 program. The computational calculations reproduced the characteristics of the material in good agreement with the experimental spectrum. Based on this agreement, it was possible to associate the observed wave numbers with the atomic displacements in the molecules. In addition, (DPFT) calculations were performed on the crystal structure of CYMM, using the PWSCF and PHONON codes of the Quantum-Espresso software package, which allowed to obtain supplementary information about the network modes that are not observed in the calculations performed on an isolated molecule. Also for the two samples studied were realized potential energy distribution calculations PED, which made it possible to classify the normal modes of vibration with greater precision. In addition, Raman scattering experiments were performed as a function of temperature between 40 and 285 K in the Schiff base  $C_{20}H_{21}N_3O_2$ . No discontinuities or changes were observed in the measurements of wave numbers versus temperature, indicating that the monoclinic phase of the ambient temperature  $P2_1/n (C_{2h}^5)$  is stable in this temperature range. A comparison of the behavior of the vibrational modes of the Meldrum acid derivative with those of other relevant organic substances is provided. In particular, a comparison is made between the modes associated with C=O stretching in CYMM and in three simple structures with carbon rings, in this case the amino acids L-phenylalanine, L-tyrosine and L-tryptophan. From this analysis, it was inferred that the band associated with oxygen binding with ring carbon provides sufficient intensity to be used as a probe in experiments with temperature and pressure variation.

Key words: Raman spectroscopy, DFT, Meldrum acid, Schiff base.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação dos espalhamentos Rayleigh e Raman (Stokes e anti-stokes) .....	8
Figura 2 - Representação da síntese da base de Schiff $C_{20}H_{21}N_3O_2$ .....	12
Figura 3 - Estrutura molecular da base de Schiff $C_{20}H_{21}N_3O_2$ . .....	18
Figura 4 - Distribuição das quatro moléculas da base de Schiff $C_{20}H_{21}N_3O_2$ na célula unitária. ....	20
Figura 5 - Espectros Raman da base de Schiff $C_{20}H_{21}N_3O_2$ à temperatura ambiente no intervalo entre 30 e 3500 $cm^{-1}$ . .....	22
Figura 6 - Espectro Infravermelho por transformada de Fourier - ATR da base de Schiff $C_{20}H_{21}N_3O_2$ à temperatura ambiente no intervalo entre 600 e 3500 $cm^{-1}$ .....	23
Figura 7 - Representação de alguns modos vibracionais associados a algumas bandas Raman e infravermelho para a base de Schiff $C_{20}H_{21}N_3O_2$ . (a) $\omega_{FT-Raman} = 1157\text{ cm}^{-1}$ ; (b) $\omega_{FT-Raman} = 1170\text{ cm}^{-1}$ ; (c) $\omega_{FT-IR} = 1287\text{ cm}^{-1}$ ; (d) $\omega_{FT-Raman} = 1673\text{ cm}^{-1}$ .....	31
Figura 8 - Comparação dos espectros Raman das bases de Schiff $C_{18}H_{17}N_3O_2$ , $C_{20}H_{19}N_3O$ e $C_{20}H_{21}N_3O_2$ na região espectral entre 0 e 3200 $cm^{-1}$ .....	32
Figura 9 - Espectros Raman da base de Schiff $C_{20}H_{21}N_3O_2$ para diversas temperaturas na região espectral de 40 - 600 $cm^{-1}$ .....	33
Figura 10 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre 40 $cm^{-1}$ e 600 $cm^{-1}$ . .....	34
Figura 11 - Espectros Raman da base de Schiff $C_{20}H_{21}N_3O_2$ para diversas temperaturas na região espectral de 600-1100 $cm^{-1}$ .....	35
Figura 12 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre 600 $cm^{-1}$ e 1100 $cm^{-1}$ . .....	36
Figura 13 - Espectros Raman da base de Schiff $C_{20}H_{21}N_3O_2$ para diversas temperaturas na região espectral de 1100 e 1450 $cm^{-1}$ .....	37
Figura 14 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre 600 e 1100 $cm^{-1}$ .....	37
Figura 15 - Espectros Raman da base de Schiff $C_{20}H_{21}N_3O_2$ para diversas temperaturas na região espectral de 1550 e 1650 $cm^{-1}$ . .....	38
Figura 16 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre 1550 e 1650 $cm^{-1}$ .....	38
Figura 17 - Largura de linha do modo Raman da base de Schiff $C_{20}H_{21}N_3O_2$ observado em $T = 295\text{ K}$ em 1595 $cm^{-1}$ . .....	42
Figura 18 - Célula unitária da CYMM mostrando as duas moléculas. O eixo z é perpendicular à figura com o eixo c localizado ao longo do eixo z, e o eixo b estando localizado no plano yz. ....	45
Figura 19 - Representação do elipsóide térmico da molécula CYMM com os números utilizados na atribuição dos modos normais. Os átomos de carbono são mostrados em cor azul claro, oxigênio por vermelho, nitrogênio por rosa, hidrogênio por branco com contorno preto e cloro por verde claro. ....	48
Figura 20 - Espectro Raman (para a molécula e para o cristal CYMM) experimental e calculado. ....	50
Figura 21 - Espectros infravermelho (para a molécula e para o cristal) calculado e experimental do composto CYMM na faixa espectral de 3400 a 2800 $cm^{-1}$ e 1800 e 400 $cm^{-1}$ . .....	50
Figura 22 - Espectro Raman do CYMM na região espectral entre 1500 e 1750 $cm^{-1}$ (calculado e experimental), onde é possível observar bandas associadas à vibração C=O. ....	56
Figura 23 - Espectro Raman da L-fenilalanina na região espectral entre 1500 e 1750 $cm^{-1}$ .....	57
Figura 24 - Espectro Raman da L-tirosina na região espectral entre 1500 e 1750 $cm^{-1}$ . .....	58
Figura 25 - Espectro Raman da L-triptofano na região espectral entre 1500 e 1750 $cm^{-1}$ . .....	59

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Dados cristalográficos do cristal da base de Schiff <math>C_{20}H_{21}N_2O_3</math>.</i>	19
<i>Tabela 2 - Coordenadas atômicas (<math>\times 10^4</math>) e equivalentes parâmetros de deslocamento isotrópico (<math>A_2 \times 10^3</math>) para base de Schiff <math>C_{20}H_{21}N_2O_3</math>, onde <math>U(eq)</math> é definido como um terço do traço do vetor ortogonal <math>U_{jk}</math>.</i>	20
<i>Tabela 3 – Comparação entre parâmetros estruturais experimentais e calculados para</i>	21
<i>Tabela 4 - Números de onda vibracionais calculados (em <math>cm^{-1}</math>) e escalados pelo fator de escala 0,9756, posições das bandas Raman experimentais (em <math>cm^{-1}</math>), posições das bandas IR experimentais (em <math>cm^{-1}</math>) e designação dos modos vibracionais para a base de Schiff <math>C_{20}H_{21}N_3O_2</math>.</i>	25
<i>Tabela 5 - Frequências experimentais nas temperaturas 285K e 40K, coeficiente de ajuste linear <math>\omega_0</math> e inclinação da curva <math>\alpha</math>.</i>	39
<i>Tabela 6 - Dados do cristal e refinamento da estrutura para CYMM.</i>	45
<i>Tabela 7 - Coordenadas atômicas (<math>\times 10^4</math>) e parâmetros equivalentes de deslocamento isotrópico (<math>A_2 \times 10^3</math>) para CYMM. <math>U(eq)</math> é definido como um terço do traço do tensor <math>U_{ij}</math> ortogonalizado.</i>	46
<i>Tabela 8 - Dados comparativos de parâmetros geométricos (calculados e experimentais) de CYMM.</i>	46
<i>Tabela 9 - Números de onda calculados (em <math>cm^{-1}</math>) e escalonados pelo fator de escala 0,9600, posições das bandas experimentais Raman e infravermelha em unidades de <math>cm^{-1}</math> e atribuição de modos de vibração para CYMM com PED.</i>	51
<i>Tabela 10 - Número de onda do estiramento CH analisado por espectroscopia Raman em alguns cristais orgânicos selecionados e no cristal de CYMM.</i>	53

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	iv
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	v
<b>RESUMO</b> .....	viii
<b>ABSTRACT</b> .....	ix
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	x
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xi
<b>SUMÁRIO</b> .....	xii
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	2
<b>1.1. Base de Schiff</b> .....	2
<b>1.2. Ácido de Meldrum</b> .....	4
<b>1.3. Teoria do Funcional da Densidade</b> .....	6
<b>1.4. Espalhamento Raman</b> .....	7
<b>1.5. Espectroscopia por transformada de Fourier</b> .....	9
<b>1.6. Espectroscopia infravermelho por refletância total atenuada</b> .....	10
<b>2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL</b> .....	12
<b>2.1. Base de Schiff</b> .....	12
2.1.1. Experimental .....	12
2.1.2. Método Computacional .....	13
<b>2.2. Ácido de Meldrum</b> .....	14
2.2.1. Experimental .....	14
2.2.2. Método Computacional .....	15
<b>3. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS E CÁLCULOS DFT DA BASE DE SCHIFF C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b> .....	18
<b>3.1. Estrutura Molecular</b> .....	18
<b>3.2. Análise Vibracional</b> .....	22
<b>3.3 Resultados de Espectroscopia Raman em Baixa Temperatura</b> .....	32
<b>3.4. Conclusões</b> .....	43
<b>4. ESTRUTURA CRISTALINA, ESPECTRO VIBRACIONAL E CÁLCULOS TEÓRICOS DE QUÍMICA QUÂNTICA DO ÁCIDO DE MELDRUM C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	44
<b>4.1. Estrutura Molecular</b> .....	44
<b>4.2. Análise Vibracional</b> .....	49
<b>4.3. A questão do polimorfismo</b> .....	62
<b>4.4. Teste de atividade antimicrobiana</b> .....	63

<b>4.6. Conclusões.....</b>	<b>64</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>65</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>67</b>

## INTRODUÇÃO

Nessa tese apresenta-se o estudo das propriedades vibracionais de duas substâncias com potenciais atividades antimicrobianas, uma base de Schiff ( $C_{20}H_{21}N_3O_2$ ) e um derivado do ácido de Meldrum ( $C_{12}H_{11}ClN_2O_4$ ). Para isso, análise vibracional e cálculos de primeiros princípios são utilizados na investigação com o objetivo de obter um entendimento completo dos modos normais de vibração dos dois materiais, contribuindo para possíveis aplicações.

Mais especificamente, o objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades estruturais e vibracionais da base de Schiff (4E)-4-(4-etoxibenzilidenoamino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona de fórmula molecular ( $C_{20}H_{21}N_3O_2$ ) e realizar a caracterização estrutural e espectroscópica do derivado de ácido de Meldrum 5-((5-cloropiridina-2-ilamino)metileno)-2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona (CYMM) de fórmula molecular  $C_{12}H_{11}ClN_2O_4$  através das técnicas de difração de raios -X de monocristais, espectroscopia Raman e infravermelho e cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e na teoria da perturbação do funcional da densidade (DFPT).

Os capítulos seguintes desta Tese estão divididos da seguinte forma: O capítulo 1 apresenta a fundamentação teórica do estudo, enquanto o capítulo 2 apresenta a descrição do aparato experimental usado no trabalho e o método computacional realizado para fazer os cálculos DFT. No capítulo 3 são apresentadas as propriedades estruturais e vibracionais e cálculos DFT da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$ . No capítulo 4 são apresentados os resultados da estrutura cristalina, espectro vibracional e cálculos teóricos de química quântica do derivado do ácido de Meldrum  $C_{12}H_{11}ClN_2O_4$ . Finalmente, as conclusões e perspectivas futuras são apresentadas no capítulo 5.

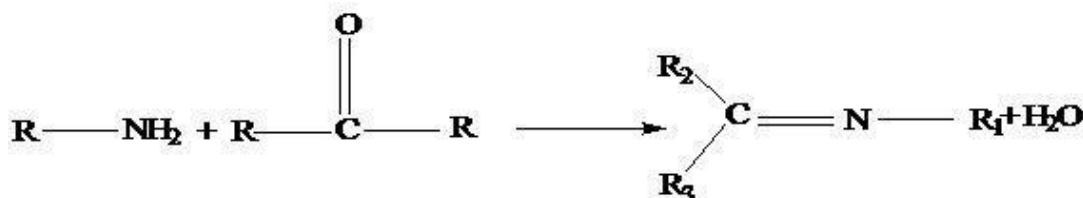
## 1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O presente capítulo apresenta a fundamentação teórica dos temas abordados no presente estudo. Assim, uma discussão sobre as substâncias estudadas e as metodologias teóricas e experimentais são apresentadas, de tal modo que nos capítulos relativos à discussão dos resultados um bom entendimento seja conseguido.

### 1.1. Base de Schiff

Bases de Schiff, são conhecidas como compostos que contêm o grupo  $(-R,R'C=N)$ , sendo preparadas a partir da reação de condensação de uma amina primária com um grupo carbonila ativo (esquema 1).

Esquema 1: Esquema da síntese para formação de base de Schiff.



Nomeada após Hugo Schiff, base de Schiff (ou azometina) é um grupo funcional que contém uma ligação dupla carbono-nitrogênio com o átomo de nitrogênio conectado a um grupo arila ou alquila mas não há hidrogênio. Bases de Schiff possuem a fórmula geral  $R_3R_2C = NR_1$ , onde  $R_1$  é um grupo aril ou alquil que faz da base de Schiff uma imina estável. As bases de Schiff, que contêm substituintes arila são substancialmente mais estáveis e mais facilmente sintetizadas, enquanto aquelas que contêm substituintes alquila são relativamente instáveis. Bases de Schiff de aldeídos alifáticos são relativamente instáveis e facilmente polimerizáveis [1], enquanto aquelas de aldeídos aromáticos com uma união eficaz são mais estáveis [2]. Uma base de Schiff derivada de uma anilina, onde  $R_1$  é um grupo fenil ou fenil substituído, pode ser chamada anil. Bases de Schiff podem ser sintetizadas de uma amina aromática e um composto carbonila por adição nucleofílica formando um hemiaminal, seguido por uma desidratação para gerar uma imina. Uma reação típica, éter 4,4'-diaminodifenílico reage com o-vanilina. A formação de uma base de Schiff a partir de um

aldeído ou cetona é uma reação reversível e, geralmente, ocorre sob catálise ácida ou básica, ou sob aquecimento.

A formação da base de Schiff é geralmente dirigida para a realização da separação do produto ou a remoção de água, ou ambos. Muitas bases de Schiff podem ser hidrolisadas aos seus aldeídos, cetonas ou aminas por solução aquosa de ácido ou base. O mecanismo de formação da base de Schiff é a adição de nucleófilos ao grupo carbonila. Neste caso, os nucleófilos são as aminas. Na primeira parte do mecanismo, a amina reage com o aldeído ou com a cetona para dar um composto instável chamado carbonil-amina. O carbonil-amina perde água quando é catalisado por ácido ou base. Desde que o carbonil-amina seja um álcool, ele sofre desidratação catalisada por ácido. Normalmente, a desidratação do carbonil-amina é a etapa determinante da taxa de formação de base de Schiff e é por isso que a reação é catalisada por ácidos. No entanto, a concentração de ácido não pode ser muito alta porque as aminas são compostos básicos. Se a amina é protonada e torna-se não-nucleofílico, a formação carbonil-amina pode não ocorrer. Portanto, muitas sínteses de base Schiff são melhor realizadas no pH levemente ácido.

As bases de Schiff apresentam uma grande aplicabilidade e um potencial ainda maior para mais aplicações. Existe uma gama incrivelmente grande de publicações sobre o assunto com as mais variadas utilidades nos mais variados campos das ciências. Essas publicações vão desde o processo de sintetização do material, como é o caso da redução de bases de Schiff derivadas da 3,3-dimetilpropilamina [3], passando por estudos experimentais e teóricos de caracterização, como no caso da caracterização de várias bases de Schiff [4, 5]. Estes estudos experimentais de caracterização podem ser executados utilizando-se os mais variados métodos de espectroscopias, destacando-se, neste caso, as espectroscopias Raman e infravermelho. Já no caso teórico, uma importante ferramenta é a utilização de *softwares* para o estudo de caracterização. Os métodos mais conhecidos são os chamados métodos *ab initio* e semi-empíricos, com uma grande ênfase na utilização da teoria do funcional da densidade (DFT) [4, 6]. No caso de aplicações práticas, muitos compostos de bases de Schiff possuem a grande vantagem de que eles podem ser fácil e convenientemente sintetizados a partir de material relativamente barato. Esses compostos possuem uma larga faixa de utilização em atividades biológicas, médicas e farmacológicas [7] para formarem compostos antimicrobianos [8], antifúngicas [9], citotóxicas e antitumorais [10, 11, 12], analgésicos [13] e antidepressivos [14].

Bases de Schiff aparecem em várias reações enzimáticas que envolvem a interação do grupo amino de uma enzima, geralmente de um resíduo de lisina, com um grupo carbonila do substrato [15]. Formação de bases de Schiff estão envolvidas na química da visão, onde a

reação ocorre entre a função aldeído do II-cis-retinal e grupo amina da proteína [16]. Complexos de Zn e Cu têm mostrado resultados satisfatórios como antiparasitários [17].

As bases de Schiff servem como ligas, agentes sequestrantes, aceleradores na vulcanização de borrachas, cristais líquidos em sistemas de *displays* eletrônicos e bases para perfumes [18]. As bases de Schiff têm sido utilizadas para obtenção de materiais luminescentes e também extensivamente estudados como resultado de suas potenciais aplicações em catálise, propriedades magnéticas, arquiteturas moleculares e óptica não linear (NLO). Especialmente, as bases de Schiff com complexos de quelato de metal exibem boas propriedades luminescentes [19]. Estudos das bases de Schiff feitas a partir de reações entre diaminas e salicialdeído mostram alta capacidade de complexação, podendo ser utilizadas como quelantes, bem como materiais úteis em eletrônica orgânica (OLEDs) [20]. As bases de Schiff também têm sido sintetizadas e estudadas devido à possibilidade de sua utilização como cristais líquidos [21], pois o grupamento (CH=N-) estabelece uma ponte para a transmissão dos efeitos eletrônicos entre os anéis aromáticos, favorecendo a planaridade do sistema e conferindo propriedades mesogênicas [22].

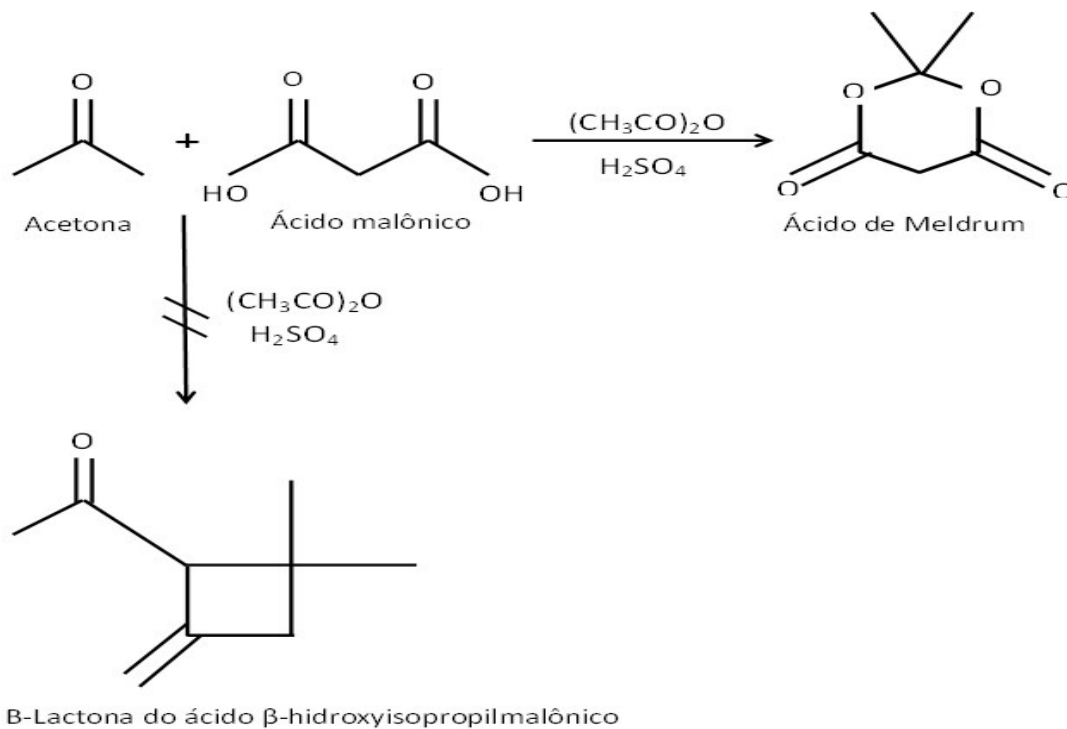
Finalmente, bases de Schiff, têm sido também utilizadas na proteção de tanques de aço que armazenam substâncias corrosivas, devido à presença do grupo C=N-, que a torna uma eficaz inibidora de corrosão em meio ácido [23].

## 1.2. Ácido de Meldrum

O ácido de Meldrum (2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona) foi descoberto por A. N. Meldrum. É um sólido cristalino branco obtido pela condensação do ácido malônico e acetona na presença de anidrido acético, utilizando ácido sulfúrico concentrado como catalisador devido à sua alta acidez, rigidez estérea e notável tendência de eliminar acetona (esquema 2).

O ácido de Meldrum apresenta-se como um reagente bastante atrativo em síntese orgânica. Hoje, sua aplicação é bastante diversificada e seus derivados apresentam-se como precursores-chave na síntese de uma gama de compostos de interesse. Muitos derivados heterocíclicos deste ácido têm sido preparados e estudados do ponto de vista sintético e estrutural [24], contudo, suas propriedades biológicas são pouco exploradas.

Esquema 2: Esquema da síntese para formação do ácido de Meldrum.



Os derivados de ácido de Meldrum já foram utilizados como materiais de partida para a síntese de compostos orgânicos complexos, incluindo vários produtos sintéticos e naturais [25, 26, 27, 28]. As sínteses de compostos heterocíclicos aromáticos também têm proporcionado a obtenção de novos compostos ativos com uma grande variedade de atividade biológica. Estudos indicam que muitos dos derivados de ácido de Meldrum apresentam uma diversidade de atividade farmacológica, entre elas: atividade antimicrobiana [26], anti-hipertensivos, ansiolíticos [29], antiproliferativos [30], antidepressivos e anticonvulsivantes [31, 32], antiinflamatórios, analgésico [33, 34] e anticâncer [35].

Estudos espectroscópicos de derivados do ácido de Meldrum têm sido essenciais para fornecer informações detalhadas sobre suas propriedades estruturais e vibracionais [26, 36, 37]. Essas propriedades podem ajudar a entender o mecanismo de ação da substância. Além disso, os estudos espectroscópicos prometem esclarecer algumas propriedades físicas desses compostos heterocíclicos aromáticos interessantes. As investigações na fotoquímica em fase gasosa do ácido de 5-diazo Meldrum, um composto fotoativo usado na litografia, por espectroscopia de íons de fotofragmento de femtosegundo permitiram a discriminação da dinâmica dos produtos de cetona e carbeno derivada do ácido de Meldrum [38]. Além disso, os cálculos de orbitais moleculares por cálculos *ab initio* também foram aplicados para investigar a acidez anormalmente alta do ácido de Meldrum [39].

Embora existam vários estudos de atividade biológica sobre os derivados de ácido de Meldrum, sabe-se que compostos estruturalmente similares não se ligam necessariamente ao receptor alvo da mesma maneira [40, 41]. Portanto, um composto da mesma classe pode ou não ter atividade biológica semelhante. Do ponto de vista da espectroscopia vibracional, compostos estruturalmente semelhantes exibem diferentes espectros Raman e infravermelho [42]. Assim, o uso das propriedades vibracionais é de grande importância para, discriminar diferentes materiais (mesmo estruturalmente semelhantes) com atividades diversas.

### 1.3. Teoria do Funcional da Densidade

Apesar do sucesso estrondoso da equação de Schrödinger na resolução do problema do átomo de hidrogênio com a qual se conseguiu resolver de uma forma exata a equação dinâmica que descreve o elétron no sistema e a partir daí todas as propriedades físicas do sistema, átomos com mais de um elétron mostraram-se um grande desafio. O desafio estava exatamente em se conseguir uma solução exata, haja vista que por métodos aproximativos é possível resolver sistemas com mais de um elétron, como é o caso do átomo de hélio.

Para se entender todas as propriedades físicas do sistema, como relatado acima, é necessário determinar uma função de onda e estudar a sua evolução temporal através da equação de Schrödinger. Como não é possível resolver esta equação para um sistema de vários elétrons, como é o caso das moléculas, um método aproximativo deve ser empregado. Uma ideia é empregar funcionais de densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , que dependeriam apenas de três coordenadas espaciais.

Um primeiro modelo na direção de se obter um funcional de densidade foi fornecido por Thomas e Fermi, no qual são considerados a energia cinética eletrônica através das contribuições elétron-elétron e elétron-núcleo. Assim, a energia de um átomo no modelo de Thomas-Fermi seria a energia cinética mais a energia potencial elétron-núcleo e elétron-elétron. A questão é que na expressão para a energia no modelo de Thomas-Fermi a densidade eletrônica aparece explicitamente e, assim, ela precisa ser determinada. A maneira para se conseguir isso é exatamente através do princípio variacional no qual impõe-se que o estado fundamental do sistema é tal que a energia é minimizada.

A teoria do funcional da densidade está baseada em alguns teoremas que foram estabelecidos a partir de 1964. O primeiro teorema, em linhas gerais, afirma que a densidade eletrônica do estado fundamental especifica de maneira única o potencial externo  $V_{\text{EXT}}$  do hamiltoniano do sistema. Assim, a densidade do estado fundamental determinará univocamente o hamiltoniano e, como consequência, todas as propriedades do estado fundamental,

que em última análise fornece as posições e cargas nucleares. Outro teorema, denominado de segundo teorema de Hohenberg-Kohn, afirma que o funcional da energia do estado fundamental  $\varepsilon(\rho)$  é minimizado apenas, se e somente se,  $(\rho)$  é a densidade exata para o estado fundamental. Argumentos adicionais, que não serão discutidos aqui, impõem que a energia do sistema deve ser escrita como a soma de um funcional da densidade  $F(n)$  mais um termo correspondente à integral volumétrica do potencial vezes a densidade do estado fundamental; o mínimo valor da energia é exatamente a energia do estado fundamental do sistema.

#### 1.4. Espalhamento Raman

Quando radiação monocromática de número de onda  $\nu_0$  incide num sistema, a maior parte é transmitida sem mudança no seu número de onda mas uma pequena parte é espalhada. Analisando-se o número de onda da luz espalhada percebe-se que a maior parte possui o mesmo valor da radiação incidente – sendo denominada de espalhamento Rayleigh – e mais dois pares,  $\nu_0 + \nu_v$  e  $\nu_0 - \nu_v$ ; esses dois pares correspondem ao espalhamento Raman (anti-Stokes e Stokes, respectivamente). Se o espalhador é um sistema molecular,  $\nu_v$  corresponde à transição entre níveis rotacionais, vibracionais e eletrônicos. Nessa tese estaremos particularmente interessados nas transições vibracionais.

Em termos gerais, pode-se afirmar que o mecanismo de espalhamento Raman é entendido como um fenômeno de transferência de energia entre a radiação incidente e as moléculas ou íons espalhadores. Tal descrição é bastante conveniente, haja vista que a energia, ou em última análise o operador Hamiltoniano que representa exatamente essa grandeza, desempenha um papel central na teoria quântica. Observe-se que num tratamento quântico do espalhamento de luz pela matéria, a primeira pode ser tratada como uma radiação clássica ou, no máximo, como fótons.

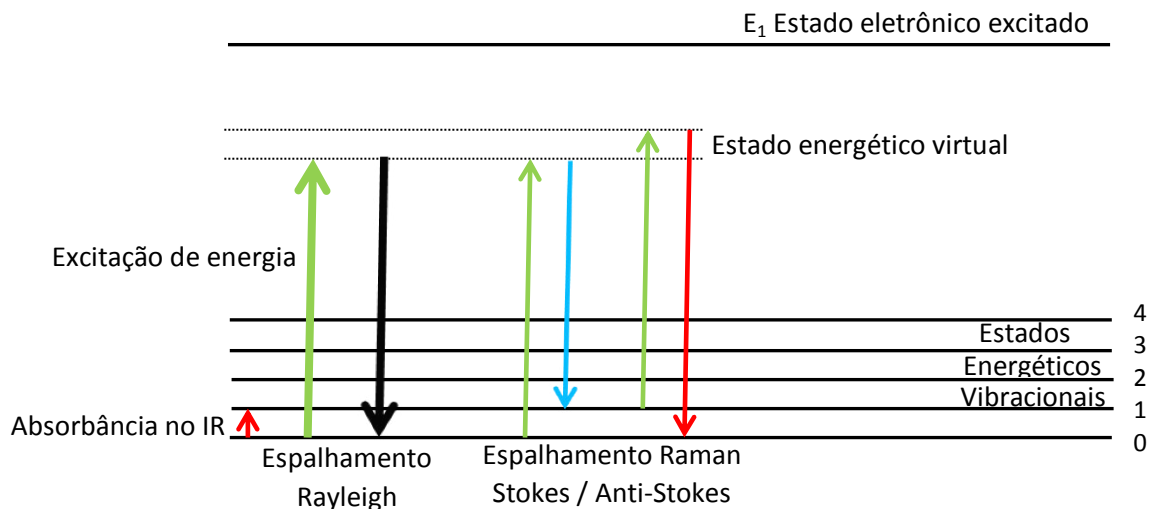
Do ponto de vista prático, um conceito central na teoria do espalhamento é o de seção de choque de espalhamento  $\sigma$ . Ela representa uma medida da probabilidade de um evento de espalhamento ocorrer, uma ideia que tem similaridade com a antiga ideia de espalhamento de partículas por núcleos atômicos. A seção de choque de espalhamento é definida como a taxa na qual a energia é removida de um feixe de fótons incidentes pelo sistema espalhador, dividido pela taxa na qual a energia do feixe incidente cruza uma área perpendicular à sua direção de propagação:

$$\sigma = \left( \frac{\hbar\omega_i}{\tau} \right) I \quad . \quad (1)$$

Na expressão acima,  $h$  é a constante de Planck,  $\omega_i$  é a frequência angular da luz incidente,  $I$  é a densidade de potência superficial e  $1/\tau$  é a taxa de transição na qual o processo de espalhamento acontece. Observe-se que esta última quantidade é um parâmetro fundamental para se obter as intensidades Raman (que em última análise podem ser calculadas por métodos de primeiros princípios como a teoria do funcional da densidade) a partir da teoria de perturbação dependente do tempo.

A Figura 1 faz a representação das transições vibracionais que dão origem aos espalhamentos Rayleigh, no qual os estados vibracionais iniciais e finais são os mesmos; espalhamento Raman Stokes, no qual o estado inicial é um nível vibracional abaixo do estado final; e o espalhamento anti-Stokes, no qual o estado inicial é energeticamente maior do que o estado final. Os estados de energia virtual representam estados intermediários de curtíssimos tempos de vida, que podem ser vislumbrados através de cálculos de teoria de perturbação dependente do tempo.

Figura 1 - Representação dos espalhamentos Rayleigh e Raman (Stokes e anti-stokes)



Do ponto de vista macroscópico pode-se afirmar que o espalhamento Raman ocorre devido ao espalhamento de um fóton por um fônon. Entretanto, do ponto de vista microscópico, na verdade, o que ocorre é o espalhamento de fótons por elétrons. Os elétrons espalhados pertencem às camadas mais externas dos átomos que compõem as moléculas ou íons que podem ser encontrados nas fases gasosas ou líquidas, ou compondo os cristais e estruturas sólidas de uma maneira geral.

Assim, pode-se afirmar que o efeito Raman do ponto de vista microscópico envolve a excitação de elétrons. Didaticamente, pode-se explicar o efeito Raman através de três etapas que podem ser resumidas da seguinte forma. Na primeira etapa um fóton incidente com ener-

gia  $\hbar\omega_i$  cria um par elétron-buraco. Esse estado pode ser representado por um ket  $|a\rangle$ , que é denominado de estado intermediário. Esse processo é regido pelo Hamiltoniano elétron - radiação,  $H_{e-r}$ . Na segunda etapa, o estado intermediário  $|a\rangle$  é espalhado pela rede. Como consequência, um fônon é criado e o estado intermediário é convertido em outro estado intermediário,  $|b\rangle$ . Essa interação pode ser denominada de interação elétron – rede,  $H_{e-ion}$ . Finalmente, na terceira etapa, o par elétron-buraco do estado intermediário  $|b\rangle$  decai radiativamente, produzindo um fóton  $\omega_s$ , que é emitido via o Hamiltoniano  $H_{e-r}$ . Do ponto de vista da teoria da mecânica quântica, o espalhamento Raman é descrito através de teoria de perturbação de terceira ordem, de tal forma que a partir da regra de ouro de Fermi pode-se derivar a probabilidade de espalhamento de acordo com a Eq. 2:

$$P \approx \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{\langle 0|H_{e-r}|a\rangle\langle a|H_{e-ion}|b\rangle\langle b|H_{e-r}|0\rangle}{(\hbar\omega_i - E_a + i\Gamma)(\hbar\omega_s - E_b + i\Gamma)} \right|^2 \quad (2)$$

Nessa equação os estados  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$  são estados virtuais, que se constituem em estados de curtíssimos tempos de vida. Eventualmente, se estes estados forem reais, então o fenômeno a ele associado é o espalhamento Raman ressonante que, entretanto, não será abordado nessa tese.

Uma descrição clássica da Teoria do Espalhamento Raman é apresentada no Apêndice A.

### 1.5. Espectroscopia por transformada de Fourier

Os experimentos realizados com variação de temperatura foram utilizadas num sistema dispersivo convencional, isso é, um sistema no qual é utilizado uma grade de difração que dispersa a luz espalhada pela amostra nos comprimentos de onda característicos.

Entretanto, para realizar parte das medidas de espectroscopia Raman foi utilizada a técnica de Raman por transformada de Fourier (FT-Raman). Com essa técnica é possível diminuir bastante o efeito da luminescência da amostra. Quando a luminescência é bastante intensa, o sinal Raman perde a qualidade. Na técnica de FT-Raman, utiliza-se um laser na frequência de comprimento de onda infravermelho que resolve o problema relacionado à luminescência, mas que acarreta outro problema; a redução da intensidade do sinal Raman.

Para superar este último problema, a técnica FT-Raman utiliza um interferômetro, que produz um sinal – denominado de interferograma – que carrega as frequências do espalhamento Raman codificadas.

O mecanismo utilizado no interferômetro de FT-Raman consiste basicamente num *beamsplitter* (divisor de feixes) adequado para trabalhar com radiação infravermelha. O *beamsplitter* recebe a luz espalhada pela amostra – que contém a informação do espalhamento Raman – e a divide em dois feixes. Um feixe é refletido num espelho fixo e o outro feixe é refletido em um espelho que está atrelado a um mecanismo que permite que o espelho se movimente de uma pequena distância além do *beamsplitter*. Após a duas reflexões, os feixes são recombinados no *beamsplitter*. Uma vez que o caminho de um dos feixes é fixo e o outro está variando devido o movimento do segundo espelho, o sinal no interferômetro pode ser visto como o resultado da interferência entre os dois feixes. Assim, quando a diferença de caminho entre eles é um número inteiro de comprimentos de onda, têm-se um máximo, enquanto obtêm-se um mínimo com um número semi-inteiro de comprimentos de onda. O importante é que o sinal que é o resultado das várias interferências possui a característica de que cada posição do espelho móvel que produz o interferograma possui informação sobre as diversas frequências oriundas da amostra. Para transformar esse interferograma num gráfico de intensidade como função da frequência, utiliza-se a técnica da transformada de Fourier. No caso do equipamento utilizado nessa tese, um *software* faz o cálculo automaticamente, de modo que se obtém o espectro Raman diretamente na tela de um monitor durante a medida.

## 1.6. Espectroscopia infravermelho por refletância total atenuada

A técnica por transformada de Fourier para o infravermelho fundamentalmente é similar para a radiação infravermelho, de tal modo que aqui também é utilizado um dispositivo similar a um interferômetro de Michelson.

Quanto à técnica de espectroscopia infravermelho por refletância total atenuada (conhecida por ATR), é utilizada uma metodologia na qual a amostra fica sobre um cristal com alto índice de refração. A ideia do ATR é a seguinte: quando um feixe de luz passa de um meio mais denso para um meio menos denso ocorre reflexão. Além disso, à medida que o ângulo de incidência aumenta, também aumenta a fração do feixe da luz refletida. Eventualmente, atinge-se um ângulo de incidência em que a reflexão é completa, ou seja, não passa mais luz do meio de maior índice de refração para o meio de menor índice de refração. No local da reflexão a luz penetra uma pequena distância dentro da amostra. A luz que penetra é denominada de onda evanescente. se a amostra absorve determinado comprimento de onda da radiação evanescente, é observada uma atenuação do feixe nos comprimentos de onda correspondentes às bandas de absorção da amostra no infravermelho. Dessa maneira, produz-se o

espectro com as várias bandas que são absorvidas no processo. Uma descrição sobre alguns aspectos do equipamento utilizado nessa tese é fornecida no próximo capítulo

## 2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL

O objetivo desse capítulo é apresentar todo o procedimento experimental que foi utilizado para obter as amostras estudadas na tese, bem como a metodologia para a realização dos experimentos de espectroscopia Raman e infravermelho. Também são apresentados os procedimentos para se fazer a análise computacional relativa aos cálculos de primeiros princípios.

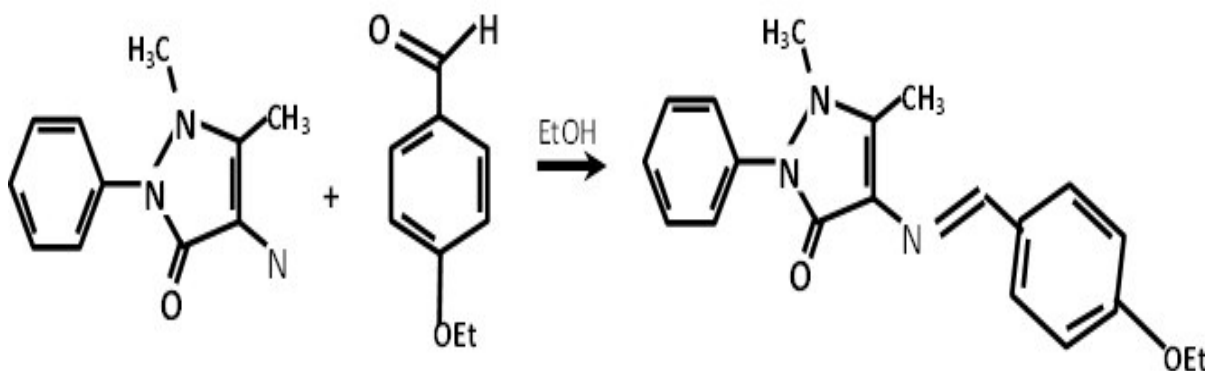
### 2.1. Base de Schiff

Nesta seção são descritos os procedimentos utilizados para a obtenção da base de Schiff (4E) -4-(4-etoxibenzilidenoamino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona ( $C_{20}H_{21}N_3O_2$ ), bem como apresentados os equipamentos utilizados nos experimentos de espectroscopia Raman e infravermelho à temperatura ambiente, e nos experimentos de espectroscopia Raman a baixa temperatura. Também é descrito o método computacional empregado nos cálculos DFT.

#### 2.1.1. Experimental

Em um frasco de 50 ml foram adicionados em temperatura ambiente 2,033 g (10 mmol) de 4-aminoantipirina e 40 ml de etanol absoluto. Na solução resultante foi gotejado 1,25 ml de 4-ethoxybenzaldeido sob agitação. O sólido cristalino formado foi coletado por filtração à vácuo e lavado com etanol absoluto. O produto foi secado em temperatura ambiente. A Figura 2 mostra a síntese do composto  $C_{20}H_{21}N_3O_2$ .

Figura 2 - Representação da síntese da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$



O composto obtido foi caracterizado usando difração de raios-X de monocristais. A análise da difração de raios-X do cristal  $C_{20}H_{21}O_3N_2$  foi realizada utilizando-se um difratômetro Xcalibur da Oxford com detector de safira CCD (radiação Cu K, 1,54184 Å, com monocromador de grafite). A estrutura cristalina deste material será em breve depositada no *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC).

O espectro Raman à temperatura ambiente foi obtido usando-se um sistema RFS100/S FTR da Bruker e um detector Ge D418-T resfriado a nitrogênio líquido, tendo a amostra sido excitada por meio da linha 1064 nm, de um laser Nd:YAG com potência de saída de cerca de 150 mW.

Nos experimentos infravermelho por reflexão total atenuada com transformada de Fourier (ATR-FTIR) foi obtido na faixa de número de onda de 600 a 3500  $cm^{-1}$  com o espectrômetro Equinox 55 (Bruker Optics, Alemanha) com uma resolução de 4  $cm^{-1}$  e 32 varreduras foram usados nos experimentos aqui descritos.

Para as medidas de espectroscopia Raman a baixa temperatura foi utilizado um espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T 64000, portanto, utilizando a metodologia da espectroscopia dispersiva. Acoplado ao espectrômetro, utilizou-se um detector CCD (*Charge-Coupled Device*) resfriado a nitrogênio líquido, uma câmara de vídeo acoplada a um monitor e um microscópio da marca Olympus. A lente usada nestas medidas tinha um aumento de 50x, e a fenda foi ajustada de modo a se obter uma resolução de aproximadamente 2  $cm^{-1}$ . Foi utilizado ainda um criostato modelo DE202S da Air Products and Chemicals, no qual estava acoplado um sistema de alto vácuo modelo E2M8 da Edwards Vacuum Ltda. Para se conseguir baixas temperaturas o criostato foi refrigerado utilizando um sistema de ciclo fechado de hélio da Air Products and Chemicals Inc. modelo 0-10000 HR, que bombeia este gás para a ponta do dedo frio onde é colocada a amostra. Os experimentos realizados na base de Schiff em função da temperatura estenderam-se desde a temperatura ambiente (295 K) até a temperatura de 40 K. O controle da temperatura foi feito por um controlador de temperatura da Lakeshore 330 com precisão de  $\pm 0,1$  K.

### 2.1.2. Método Computacional

A teoria do funcional da densidade (DFT) foi utilizada neste trabalho, e todos os cálculos foram realizados utilizando-se o pacote de *software* Gaussian 9.0 [6]. O funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (B3LYP) e o conjunto de base 6-31G (d,p) aumentado pela função de polarização ‘d’ sobre átomos pesados e funções de polarização ‘p’ sobre os átomos de

hidrogênio foram usadas [43, 44, 45]. Os cálculos foram realizados utilizando-se uma molécula  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  isolada da célula unitária. Esta estrutura foi otimizada e os números de onda dos modos vibracionais foram assim calculados. Foi utilizado o algoritmo de Berny para realizar a otimização dos cálculos. O arquivo resultante continha a estrutura otimizada, as frequências vibracionais na aproximação harmônica e os deslocamentos atômicos para cada modo. As frequências vibracionais foram calculadas para obter o espectro Raman, para caracterizar pontos estacionários e obter energias de ponto zero com os mais baixos valores da raiz quadrática média. Na estrutura otimizada da molécula nenhuma frequência imaginária foi obtida, evidenciando dessa maneira que um mínimo local da superfície da energia potencial foi encontrado. A distribuição de energia potencial (PED) dos modos normais foi calculada utilizando-se o programa VEDA [46]. A análise dos modos normais foi realizada e a PED foi calculada ao longo das coordenadas internas usando-se simetria localizada [47, 48]. Para este propósito um grupo completo de 132 coordenadas internas foi definido usando-se as recomendações de Pulay [49]. Os números de onda vibracionais calculados foram ajustados para compará-los com as frequências experimentais obtidos através dos experimentos de espectroscopia Raman e infravermelho.

## 2.2. Ácido de Meldrum

Nesta seção são descritos os procedimentos utilizados na obtenção do derivado de ácido de Meldrum 5-((5-cloropiridina-2-ilamino)metileno)-2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona (CYMM) de fórmula molecular  $C_{12}H_{11}ClN_2O_4$  e apresentados os equipamentos utilizados nos experimentos de espectroscopia Raman e infravermelho à temperatura ambiente. Também é descrito o método computacional empregado nos cálculos DFT em uma molécula isolada de cristal CYMM e nos cálculos DFTP na estrutura cristalina da CYMM.

### 2.2.1. Experimental

Os materiais precursores utilizados para sintetizar o composto CYMM foram adquiridos da Sigma-Aldrich (U.S.A). O ácido de Meldrum (17,03 g; 118 mmol) foi submetido a refluxo com ortoformato de trimetilo ( $71,5 \text{ cm}^3$ ) durante 2 h. Após este período, adicionou-se o derivado de cloropiridina (8 g; 53 mmol) e o refluxo foi aplicado durante mais 20 min. A mistura foi ligeiramente arrefecida, apenas para permitir a formação dos cristais, e a mistura ainda

quente foi filtrada utilizando um funil Büchner; os cristais foram lavados com etanol frio. O material resultante foi recristalizado usando a solução de metanol de aquecimento. O material assim formado foi filtrado e lavado com metanol. O rendimento sólido cristalino foi de 74%, com ponto de fusão  $\cdot$ : 160-161 °C. Também foram utilizados reagentes de L-fenilalanina, L-tirosina e L-triptofano para registro comparativo, todos eles obtidos da companhia Vetec, do Brasil.

A análise de difração de raios-X do cristal CYMM foi realizada em um difratômetro Xcalibur Oxford com detector CCD Sapphire (radiação Cu K, 1,54184 Å, com monocromador de grafite). A estrutura cristalográfica foi resolvida por métodos diretos e os dados foram refinados por métodos de mínimos quadrados usando o programa SHELXL. Todos os átomos não-hidrogênio foram tratados com parâmetros de deslocamento anisotrópico no refinamento. Todos os átomos de hidrogênio foram adicionados em posições calculadas e refinados usando um modelo de equitação. A estrutura cristalina do derivado do ácido de Meldrum CYMM foi depositada no *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) sob o código CCDC 1565991. Cópia do arquivo de dados desta estrutura cristalográfica pode ser obtida fazendo o download do arquivo CIF através do link: [www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk).

O espectro Raman do cristal CYMM foi obtido usando um sistema FTR Bruker RFS100 / S com um detector de germânio de alta sensibilidade D418-T (refrigerado a nitrogênio líquido) com um laser Nd: YAG,(1064 nm) como fonte de excitação. O espectro FT-Raman foi coletado à temperatura ambiente a partir das amostras confinadas em frascos de vidro cromatográficos padrão de rosca roscada, utilizando-se uma resolução típica de 4 cm<sup>-1</sup>, acumulando 60 varreduras por espectro (usando uma potência de saída do laser de 150 mW) na faixa espectral de 40 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

O espectro infravermelho foi obtido com um espectrômetro Cary 660 FT-IR e a amostra foi homogeneizada em uma pastilha de KBr. O espectro de infravermelho foi registado à temperatura ambiente na região espectral de números de onda de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>; com uma resolução espectral de cerca de 4 cm<sup>-1</sup>, acumulando-se 32 varreduras por espectro.

### 2.2.2. Método Computacional

Os cálculos DFT das propriedades estruturais e vibracionais foram previstos usando o pacote de *software* Gaussian 09 [6] para cálculos em uma molécula isolada de cristal CYMM. Além disso, cálculos DFPT na estrutura cristalina da CYMM foram realizados usando o paco-

te de *software* Quantum ESPRESSO [50]. O uso de dois pacotes de software para realizar cálculos teóricos teve como objetivo obter informações suplementares sobre os modos de rede que não são observados nos cálculos realizados em uma molécula isolada.

Os cálculos DFT para obtenção da geometria otimizada e os espectros vibracionais (Raman e infravermelho) para uma molécula isolada de CYMM foram previstos usando-se o método B3LYP funcional de densidade híbrida com conjunto de base 6-31G (d, p) [51, 52]. Isso pode ser considerado se assumimos que a interação intermolecular entre as moléculas da célula unitária é fraca e, portanto, produz efeitos insignificantes nos modos internos do cristal. Assim, fazendo essa consideração, otimizamos a estrutura sem impor nenhuma restrição de geometria. Nenhum modo imaginário foi obtido em nosso cálculo na estrutura otimizada, provando que um ponto estacionário foi encontrado. Os números de onda vibracionais calculados foram ajustados por um fator de escala de 0,9756 para comparar com as frequências experimentais observadas nos espectros Raman e infravermelho. Além disso, a atividade Raman dada pelo cálculo DFT foi convertida em intensidade relativa ( $I$ ), usando a expressão derivada da teoria do espalhamento Raman usando a equação:  $I = C(\nu_0 - \nu_i)^4 \nu_i^{-1} B_i S_i$ , em que  $C$  é uma constante de escala tomada como  $10^{-12}$ ,  $\nu_0$  é a excitação da fonte laser descrita anteriormente e  $\nu_i$  é a frequência calculada para o modo normal,  $S_i$  é a atividade correspondente e o fator  $B_i$  explica a contribuição dos estados excitados vibracionais às intensidades:  $B_i = (1 - \exp(-h \cdot \nu_i \cdot c / kT))$ , onde  $h$ ,  $k$ ,  $c$  e  $T$  representam as constantes de Planck e Boltzmann, a velocidade da luz e a temperatura em Kelvin [53, 54]. As intensidades Raman foram calculadas para a temperatura ambiente (300 K). Para o gráfico do espectro Raman calculado da molécula única de CYMM, foram utilizadas formas de banda lorentziana com largura de banda de  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

Os cálculos DFPT na estrutura cristalina da CYMM foram realizados utilizando-se os códigos PWSCF e PHONON do pacote de *software* Quantum-ESPRESSO. Como acontece em situações similares, os parâmetros geométricos utilizados em nossos cálculos foram obtidos dos dados de difração de raios X. Em outras palavras, os dados estruturais experimentais são o subsídio para se realizar os cálculos computacionais. A estrutura do cristal foi otimizada ao relaxar as posições atômicas, mantendo os vetores de células triclinicas fixos. Uma maior convergência de  $10^{-7}$  Rydberg (Ry) na energia foi utilizada para maior confiança nos resultados. Todos os cálculos foram realizados no nível de teoria da aproximação da densidade local (LDA) com a parametrização proposta por Perdew e Zunger [54]. A estrutura convergente e parâmetros de rede otimizados foram obtidos para energia de corte de onda plana de 240 Ry.

No código Quantum ESPRESSO, as intensidades Raman Stokes não-ressonantes são calculadas com base na aproximação de Placzek [55]:

$$I_{Stokes}(\nu) \propto \frac{(\omega_L - \omega_\nu)^4}{\omega_\nu} r_{\alpha\beta}(\nu), \quad r_{\alpha\beta}(\nu) = \left| \frac{\partial \chi_{\alpha\beta}}{\partial u^{(\mu)}} \right|^2 \quad (3)$$

onde  $\omega_L$  é a frequência da luz incidente,  $\omega_\nu$  é a frequência do fônon óptico gerado,  $r_{\alpha\beta}(\nu)$  é o tensor Raman,  $\chi$  = a polarização elétrica e  $u^{(\mu)}$  = a coordenada do modo normal ao longo do modo  $\mu$ . Essa dependência com frequência aumenta a intensidade dos modos com número de onda mais alto. Então, depois de modularmos o espectro Raman calculado com a função lorentziana de largura de banda de  $3 \text{ cm}^{-1}$ , realizamos um ajuste para melhor comparação entre os espectros infravermelho e Raman calculado e os espectros experimentais do cristal CYMM, usando a função modular abaixo:

$$A'_\nu = A_\nu \left( n \frac{A_{max}}{A_{ref}} \right)^\gamma, \quad \gamma = \left( \frac{\omega_{\nu max} - \omega_\nu}{\omega_{\nu max} - \omega_{ref}} \right) \quad (4)$$

onde  $A'_\nu$  é a intensidade corrigida,  $A_\nu$  é a intensidade do modo  $n$ ,  $\omega_{\nu max}$  o número de onda do modo mais intenso,  $\omega_{\nu ref} = A_{max}$ , o número de onda do modo de referência, modo mais intenso;  $A_{ref}$  a intensidade do modo de referência ( $\omega_{\nu ref} < \omega_{\nu max}$ ) e  $n$  é o coeficiente de ajuste. Aqui, utilizamos  $n = 1/3$ ,  $A_{max} = 6936.67 \text{ \AA}^4 / \text{u.m.a.}$ ,  $A_{ref} = 52.05 \text{ \AA}^4 / \text{u.m.a.}$ ,  $\omega_{\nu max} = 1607 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_{\nu ref} = 100,99 \text{ cm}^{-1}$  para coincidir com os resultados experimentais.

Finalmente, os espectros experimentais (Raman e infravermelho) e calculados foram comparados. As atribuições teóricas de números de onda foram calculadas por meio do PED com o programa *Vibrational Energy Distribution Analysis* (VEDA) [46].

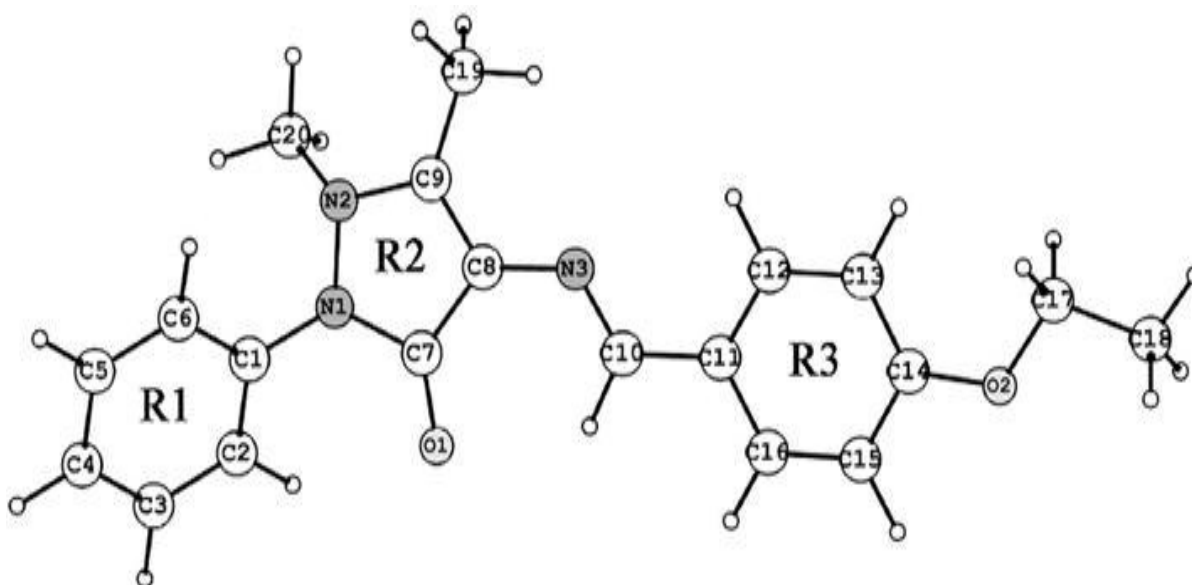
### 3. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS E CÁLCULOS DFT DA BASE DE SCHIFF $C_{20}H_{21}N_3O_2$

Nesse capítulo será apresentado um estudo sistemático do cristal de base Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$ , em particular no que diz respeito às suas propriedades vibracionais que foram investigadas por espectroscopia Raman e infravermelho e cálculos de primeiros princípios. Além disso, também é fornecida uma comparação dos espectros vibracionais entre essa base e duas outras bases de Schiff, bem como se procura entender as vibrações do material à luz de vibrações semelhantes em materiais orgânicos usualmente manipulados em laboratório.

#### 3.1. Estrutura Molecular

A Figura 3 mostra a estrutura molecular da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  bem como a numeração de seus átomos que será utilizada para a determinação dos comprimentos, ângulos e diedros das ligações e na classificação dos modos normais de vibração. A distribuição das quatro moléculas da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  na célula unitária é mostrada na Figura 4, onde as linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio entre as moléculas. Esse tipo de ligação é a principal responsável pela estabilização da estrutura no estado sólido, tal como ocorre com vários outros materiais orgânicos.

Figura 3 - Estrutura molecular da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$ .



Em condições de temperatura ambiente, o cristal da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  à temperatura ambiente, pertence à estrutura monoclinica com grupo espacial  $P2_1/n$  ( $C_{2h}^5$ ) com 4 moléculas por célula unitária, ( $Z = 4$ ) e parâmetros de rede  $a = 12,989 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,113 \text{ \AA}$ ,  $c = 19,167 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 100,58^\circ$  e  $\gamma = 90^\circ$ . Os dados do cristal da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  e parâmetros de refinamento são dados na Tabela [1].

Tabela 1 - Dados cristalográficos do cristal da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$ .

Fórmula Empírica	$C_{20}H_{21}N_3O_2$
Peso Molecular	335,40 g/mol
Temperatura	299(2) K
Comprimento de onda	1,54180 $\text{\AA}$
Sistema cristalino, Grupo espacial	Monoclinica, $P2_1/n$
Parâmetros da célula unitária	$a = 12,989(2) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^0$ $b = 7,111(1) \text{ \AA}$ , $\beta = 100,58^0$ $c = 19,167(3) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^0$
Volume	1740,3(5) $\text{\AA}^3$
Z, Densidade calculada	4; 1,280 $Mg/m^3$
Coefficiente de absorção	0,675 $mm^{-1}$
F(000)	712
Dimensões do cristal	0,38 $\times$ 0,30 $\times$ 0,28 mm
Faixa do teta para coleção de dados	3.81 à 66.88°
Limite dos índices	$-5 \leq h \leq 15, 0 \leq k \leq 8, -22 \leq l \leq 22$
Reflexões coletadas / Único	4686/3100 [ $R(int) = 0.03210$ ]
Complemento a teta = 66.88	100,0 %
Correção de absorção	Nenhum
Método de refinamento	Mínimos quadrados, matrix completa incluindo $F^2$
Dados / Restrições / Parâmetros	3100 / 0 / 227
Bondade do ajuste em $F^2$	1,080
Índices finais de discordância R [ $I > 2\sigma(I)$ ] (todas as reflexões)	$R_1 = 0,0575, \omega R_2 = 0,1724$ $R_1 = 0,0613, \omega R_2 = 0,1761$
Densidade Eletrônica Residual	0,382 e -0,364 e $\text{\AA}^{-3}$

A Tabela 2 apresenta as coordenadas atômicas equivalentes e parâmetros de deslocamento isotrópico dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio. Por seu turno, a Tabela 3 lista os parâmetros de comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedrais para a geometria otimizada (calculada) e aqueles obtidos a partir de análises de difração de raios-X (experimentais), à temperatura ambiente para base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$ . Para a estrutura otimizada da molécula, a análise da difração de raios-X da amostra foi usada com o objetivo de ajudar nos cálculos e identificação das bandas obtidas nos experimentos de FT-Raman e FTIR-ATR. O acordo entre a estrutura do cristal otimizado e o experimental é muito bom. A otimização de geometria reproduz quase exatamente a conformação experimental.

Tabela 2 - Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e equivalentes parâmetros de deslocamento isotrópico ( $A_2 \times 10^3$ ) para base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_2O_3$ , onde  $U(eq)$  é definido como um terço do traço do vetor ortogonal  $U_{jk}$ .

	x	y	z	U(eq)
C1	8056(2)	3448(3)	6146(1)	47(1)
C2	7146(2)	2539(3)	6219(1)	61(1)
C3	7114(3)	1537(4)	6829(1)	79(1)
C4	7974(3)	1466(4)	7361(1)	84(1)
C5	8874(2)	2409(4)	7291(1)	75(1)
C6	8930(2)	3408(4)	6682(1)	59(1)
C7	8023(2)	3440(3)	4851(1)	46(1)
C8	8498(2)	4695(3)	4419(1)	43(1)
C9	8819(2)	6263(3)	4811(1)	45(1)
C10	8511(2)	2888(3)	3413(1)	50(1)
C11	8657(2)	2638(3)	2682(1)	48(1)
C12	8672(2)	4148(3)	2227(1)	54(1)
C13	8794(2)	3883(3)	1531(1)	55(1)
C14	8920(2)	2080(3)	1286(1)	52(1)
C15	8893(2)	557(3)	1730(1)	59(1)
C16	8755(2)	837(3)	2418(1)	58(1)
C17	9104(2)	3128(4)	136(1)	62(1)
C18	9361(2)	2296(4)	-531(1)	69(1)
C19	9275(2)	8012(3)	4578(1)	64(1)
C20	8566(2)	7552(3)	5981(1)	59(1)
N1	8075(1)	4389(2)	5497(1)	48(1)
N2	8643(1)	6054(2)	5482(1)	48(1)
N3	8660(1)	4477(2)	3726(1)	48(1)
O1	7648(1)	1858(2)	4742(1)	66(1)
O2	9051(2)	1649(2)	616(1)	67(1)

Figura 4 - Distribuição das quatro moléculas da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  na célula unitária.

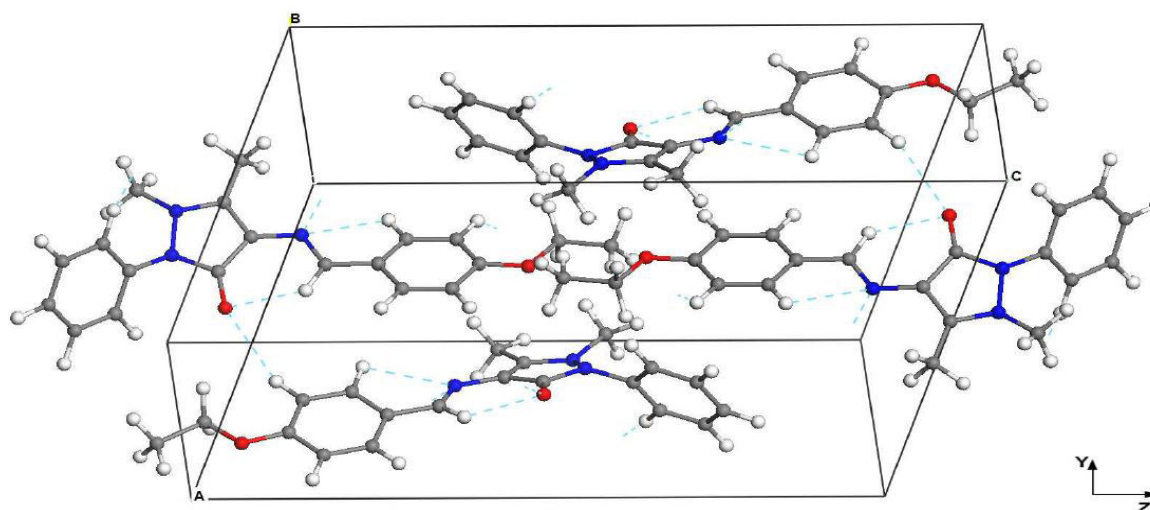


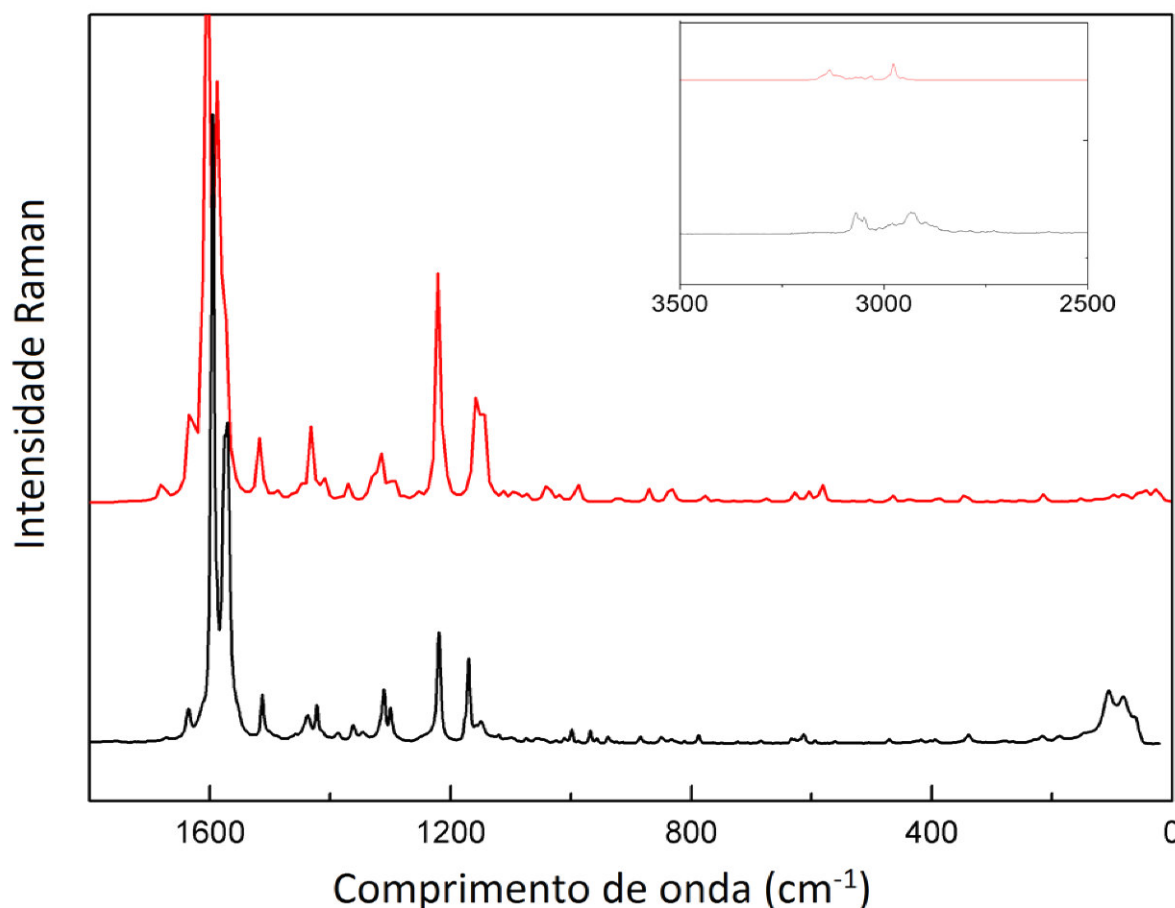
Tabela 3 – Comparação entre parâmetros estruturais experimentais e calculados para vários comprimentos de ligações e ângulos para o  $C_{20}H_{21}N_2O_3$ .

Comprimento de ligação (Å)			Ângulo de ligação (°)			Ângulos dos Diedros (°)		
átomos	exp.	cal.	átomos	exp.	cal.	átomos	exp.	cal.
C1-C2	1,3767	1,4004	C2-C1-C6	121,1498	120,2418	C6-C1-C2-C3	-1,5430	-0,4636
C1-C6	1,3845	1,4011	C2-C1-N1	117,6904	118,6679	N1-C1-C2-C3	177,0185	179,0039
C1-N1	1,4167	1,4222	C6-C1-N1	121,1438	121,0883	C2-C1-C6-C5	0,9001	-0,6546
C2-C3	1,3763	1,3945	C1-C2-C3	119,3261	119,5486	N1-C1-C6-C5	-177,6116	179,8602
C3-C4	1,3682	1,3970	C2-C3-C4	120,3375	120,5436	C2-C1-N1-C7	-66,9154	-58,7830
C4-C5	1,3762	1,3965	C3-C4-C5	120,1019	119,5937	C2-C1-N1-N2	145,6474	153,7562
C5-C6	1,3797	1,3952	C4-C5-C6	120,7489	120,4703	C6-C1-N1-C7	111,6462	120,7101
C7-O1	1,2285	1,2351	C1-C6-C5	118,3597	119,5868	C6-C1-N1-N2	-35,7910	-26,7505
C7-N1	1,4008	1,4111	C8-C7-N1	104,7702	104,8780	C1-C2-C3-C4	0,8387	1,1681
C7-C8	1,4318	1,4613	C8-C7-O1	132,2167	131,1214	C2-C3-C4-C5	0,4840	-0,6860
C8-N3	1,3911	1,3850	N1-C7-O1	123,0023	123,9684	C3-C4-C5-C6	-1,1372	-0,4804
C8-C9	1,3551	1,3785	C7-C8-C9	108,1208	107,5402	C4-C5-C6-C1	0,4454	1,1446
C9-N2	1,4813	1,3779	C9-C8-N3	122,1170	123,1637	N1-C7-C8-N3	179,8853	179,5788
C9-C19	1,2772	1,4904	C8-C9-C19	128,1672	127,8069	O1-C7-C8-C9	-177,7441	-176,3982
C10-N3	1,4589	1,2920	C7-C8-N3	129,7519	129,2661	O1-C7-C8-N3	1,0891	1,6259
C10-C11	1,3857	1,4626	C8-C9-N2	110,1713	110,5693	C8-C7-N1-C1	-156,1182	-155,3525
C11-C12	1,3914	1,4052	C19-C9-N2	121,6461	121,6145	C8-C7-N1-N2	-5,4311	-5,1806
C11-C16	1,3848	1,4086	C11-C10-N3	121,5803	122,1206	O1-C7-N1-C1	22,8187	22,7882
C12-C13	1,3854	1,3912	C10-C11-C12	121,9630	122,6710	O1-C7-N1-N2	173,5058	172,9601
C13-C14	1,3620	1,4058	C10-C11-C16	119,8771	119,3323	C7-C8-C9-C19	-174,7119	-176,1732
C14-O2	1,3817	1,3595	C12-C11-C16	118,1331	117,9967	C7-C8-C9-N2	3,8636	-176,80
C14-C15	1,3775	1,4049	C11-C12-C13	121,2107	121,4709	N3-C8-C9-C19	6,3472	5,6542
C15-C16	1,4073	1,3871	C12-C13-C14	119,6006	119,6926	N3-C8-C9-N2	-175,0773	-175,4532
C17-O2	1,5008	1,4369	C13-C14-C15	119,9120	119,5447	C7-C8-N3-C10	-10,2637	5,9399
C17-C18	1,4473	1,5170	C13-C14-O2	124,8380	124,6057	C9-C8-N3-C10	168,4270	-176,3108
C20-N2	1,3982	1,4691	C15-C14-O2	115,2337	115,8495	C8-C9-N2-C20	-159,4610	-141,0366
N1-N2	1,3662	1,4101	C14-C15-C16	119,9180	120,0745	C19-C9-N2-N1	171,4727	173,0610
			C11-C16-C15	121,1870	121,2205	N3-C10-C11-C12	-18,4712	0,8264
			C18-C17-O2	107,9097	107,5159	N3-C10-C11-C16	163,4661	-179,1738
			C1-N1-C7	122,8774	123,8101	C11-C10-N3-C8	178,8131	-179,8228
			C1-N1-N2	120,8225	119,4441	C10-C11-C12-C13	-178,9105	-179,9268
			C7-N1-N2	109,2506	109,6607	C16-C11-C12-C13	-0,7958	0,0734
			C9-N2-C20	126,2052	120,8649	C10-C11-C16-C15	179,9652	179,9232
			C9-N2-N1	107,0983	106,9112	C12-C11-C16-C15	1,8097	-0,0770
			C20-N2-N1	120,5885	115,6425	C11-C12-C13-C14	-1,0204	-0,0138
			C8-N3-C10	120,7028	121,1402	C12-C13-C14-C15	1,8631	-0,0442
			C14-O2-C17	118,5655	119,0352	C12-C13-C14-O2	-179,6795	179,9961
						C13-C14-C15-C16	-0,8736	0,0406
						O2-C14-C15-C16	-179,4740	-179,9962
						C13-C14-O2-C17	2,5253	-0,2684
						C15-C14-O2-C17	-178,9529	179,7706
						C14-C15-C16-C11	-0,9918	0,0210
						C18-C17-O2-14	174,1549	-179,8378
						C1-N1-N2-C9	159,2717	158,5834
						C1-N1-N2-C20	-46,6060	-63,6231
						C7-N1-N2-C9	7,8781	6,9156
						C7-N1-N2-C20	161,0004	138,54

### 3.2. Análise Vibracional

Os espectros experimentais obtidos por espectroscopias FT-Raman e calculados escalados da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$ , na região entre 30 – 3500  $cm^{-1}$ , são mostrados na Figura 5. A concordância entre os espectros medido e calculado dos modos internos é muito boa. Esta boa concordância sugere que os modos internos são muito menos suscetíveis às interações moleculares fracas, em particular às ligações de hidrogênio.

Figura 5 - Espectros Raman da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  à temperatura ambiente no intervalo entre 30 e 3500  $cm^{-1}$ .

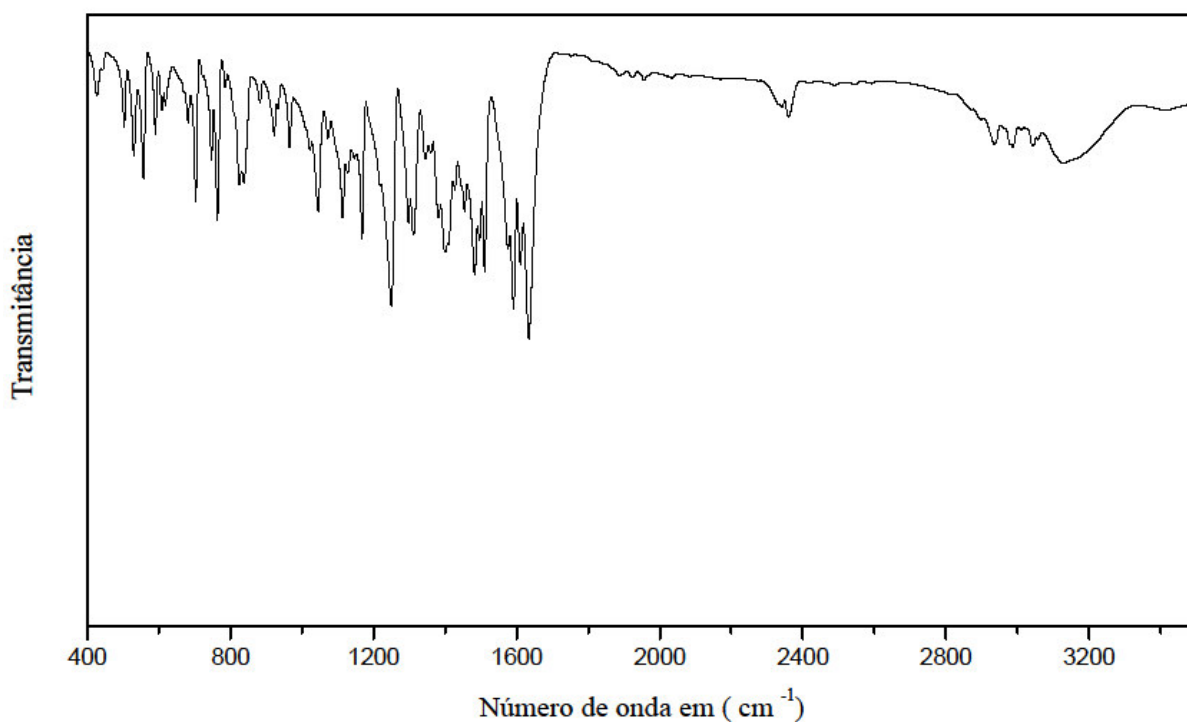


O espectro de ATR-FTIR na região de 600 – 3500  $cm^{-1}$  da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  está apresentado na Figura 6. Observam-se duas grandes regiões bastante distintas, uma até aproximadamente 1600  $cm^{-1}$  e outra em torno de 3000  $cm^{-1}$ . A base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  tem 46 átomos e como  $Z = 4$ , existem 552 graus de liberdade. Excluindo os modos acústicos, 549 modos óticos são esperados. Os modos estão distribuídos em termos das representações irreduzíveis como:

$$\Gamma = 138 A_g + 138 B_g + 137 A_u + 136 B_u. \quad (5)$$

Os modos pertencentes às representações irreduzíveis  $A_g$  e  $B_g$  do grupo fator  $C_{2h}$  são Raman ativos enquanto modos pertencentes às representações  $A_u$  e  $B_u$  são ativos no infravermelho. Conseqüentemente, os modos que são observados através da espectroscopia infravermelho são distintos daqueles observados através da espectroscopia Raman.

Figura 6 - Espectro Infravermelho por transformada de Fourier - ATR da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  à temperatura ambiente no intervalo entre 600 e 3500  $cm^{-1}$ .



A Tabela 4 apresenta uma atribuição detalhada dos modos vibracionais do  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  juntamente com a PED. Na primeira e segunda coluna são dados os valores calculados e escalados, respectivamente. Também são apresentados os valores dos números de onda experimentais para o cristal obtidos pelas espectroscopias FT – Raman ( $\omega_{FT-Raman}$ ) e FTIR – ATR ( $\omega_{FTIR-ATR}$ ), que aparecem na terceira e quarta colunas, respectivamente. Obviamente, os modos Raman e infravermelho pertencem a diferentes representações irreduzíveis, mas pode-se entender que uma vibração particular aparece em números de onda similares tanto na espectroscopia Raman quanto no infravermelho. Observe que para ( $\omega_{FTIR-ATR}$ ), somente modos com números de onda acima de 600  $cm^{-1}$  são apresentados devido à limitação da configuração experimental. A última coluna apresenta a atribuição das bandas. Como já estabelecido, as atri-

buições dos modos vibracionais foram realizadas com base na PED, onde somente valores maiores que 10% são fornecidos.

Com o objetivo de melhor visualizar as vibrações, as referidas atribuições consistirão de três anéis: R1, R2 e R3. O anel R1, característico de um grupo funcional fenil é formado pelos carbonos C1 até C6; o anel R2 é formado por N2, N3 e C7 até C9 e o anel R3 é formado pelos carbonos C11 até C16 (veja Figura 3). A nomenclatura empregada na classificação dos modos normais é como segue:  $\gamma_{out}$  que representa torção fora do plano,  $\gamma$  para torção no plano;  $\tau$  (*twisting*) representa torção;  $r$  (*rocking*) vibração balanço;  $sc$  (*scissoring*) vibração tesoura;  $wag$  (*wagging*) vibração abano, e  $v$  (*stretching*) representa vibrações de estiramento, onde  $v_s$  está associado com estiramento simétrico e  $v_{as}$  com estiramento antissimétrico. Com respeito à classificação da intensidade das bandas Raman e infravermelho usou-se a seguinte nomenclatura: *vs* (*very strong*): muito forte, *s* (*strong*): forte, *m* (*medium*): média, *w* (*weak*): fraca e *vw* (*very weak*): muito fraca.

Como é possível ver na Tabela 4, foi realizado uma descrição detalhada das atribuições dos modos vibracionais do cristal para esta base de Schiff específica. Contudo, um importante ponto deve ser ressaltado: muitas das bandas observadas através das espectroscopias FT-Raman e FTIR-ATR correspondem a uma mistura de modos vibracionais; em outras palavras, existem pouquíssimos modos puros, correspondendo a um único tipo de vibração.

Tabela 4 - Números de onda vibracionais calculados (em  $\text{cm}^{-1}$ ) e escalados pelo fator de escala 0,9756, posições das bandas Raman experimentais (em  $\text{cm}^{-1}$ ), posições das bandas IR experimentais (em  $\text{cm}^{-1}$ ) e designação dos modos vibracionais para a base de Schiff  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ .

$\omega_{\text{calc}}$	$\omega_{\text{scale}}$	$\omega_{\text{Ram}}$	$\omega_{\text{IR}}$	Classificação dos modos vibracionais da base de Schiff $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ com PED (%)
3238	3159			$\nu_s\text{-R1 [CH]}(96)$
3230	3151			$\nu_s\text{-R3 [CH]}(99)$
3218	3139			$\nu_s\text{-R1 [CH]}(88)$
3211	3133			$\nu_s\text{-R3 [CH]}(93)$
3209	3131			$\nu_{\text{as}}\text{-R1 [CH]}(93)$
3208	3130		3127 w	$\nu_{\text{as}}\text{-R3 [CH]}(92)$
3198	3120			$\nu_{\text{as}}\text{-R1 [CH]}(92)$
3189	3111			$\nu_{\text{as}}\text{-R1 [CH]}(96)$
3184	3106			$\nu_{\text{as}} [\text{C}20\text{H}_3](99)$
3183	3105			$\nu_{\text{as}}\text{-R3 [CH]}(92)$
3163	3086			$\nu_{\text{as}} [\text{C}19\text{H}_3](100)$
3149	3072	3069 w		$\nu_{\text{as}}[\text{C}20\text{H}_3](99)$
3136	3059	3060 w	3058 w	$\nu_{\text{as}}[\text{C}18\text{H}_3](97)$
3135	3058	3049 w		$\nu_{\text{as}}[\text{C}18\text{H}_3](98)$
3111	3035		3043 w	$\nu[\text{C}10\text{H}](99)$
3110	3034		3013 w	$\nu_{\text{as}} [\text{C}19\text{H}_3](96)$
3069	2994			$\nu_{\text{as}}[\text{C}17\text{H}_2](91)$
3057	2982	2981vw	2987 w	$\nu_s[\text{C}18\text{H}_3](100)$
3051	2977		2979 w	$\nu_s[\text{C}20\text{H}_3](51) + \nu_s[\text{C}19\text{H}_3](31)$
3050	2976		2961 w	$\nu_s[\text{C}19\text{H}_3](51) + \nu_s[\text{C}20\text{H}_3](31)$
3026	2952	2937 vw	2937 w	$\nu_s[\text{C}17\text{H}_2](100)$
1721	1679	1673 vw		$\nu[\text{C}7=\text{O}1](77) + \delta[\text{C}7\text{N}1\text{N}2](13)$
1673	1632	1635 w	1634 vs	$\nu[\text{N}3=\text{C}10](38) + \nu\text{-R1 [C=C]}(28)$
1650	1610		1609 m	$\delta\text{-R1 } [\nu[\text{C}6=\text{C}5](28) + \nu[\text{C}3\text{C}2](12)]$
1646	1606	1595 vs	1591 s	$\nu[\text{N}3=\text{C}10](23) + \delta\text{-R3 } [\nu[\text{C}=\text{C}](13)]$
1639	1599			$\delta\text{-R1 } [\nu[\text{C}=\text{C}](44)] + \delta [\text{C}3\text{C}2\text{C}1] (12)$
1625	1585			$\delta\text{-R2 } [\nu[\text{C}8=\text{C}9] (52)]$
1612	1573	1570 s	1575 s	$\delta\text{-R3 } [\nu[\text{C}=\text{C}] (47)]$
1554	1516	1513 m	1510 s	$\delta\text{-R3 [HCC]} (52) + \nu[\text{C}17\text{H}_2](17)$
1534	1497		1495 m	$\delta\text{-R1 [HCC]} (64)$
1527	1490			$\nu[\text{C}17\text{H}_2](61) + \delta_{\text{as}}(\text{C}18\text{H}_3)(11)$
1523	1486		1482 m	$\delta_{\text{as}}(\text{C}20\text{H}_3)(56)$
1503	1466			$\delta_{\text{as}}(\text{C}18\text{H}_3)(74)$
1499	1462			$\delta_{\text{as}}(\text{C}20\text{H}_3)(35) + \delta_{\text{as}}(\text{C}19\text{H}_3)(10)$
1495	1458		1454 m	$\delta\text{-R1 [HCC]}(32)$
1490	1454			$\delta_{\text{as}}(\text{C}18\text{H}_3)(91)$
1486	1450			$\delta_{\text{as}}(\text{C}19\text{H}_3)(81)$
1482	1446		1444 w	$\delta_{\text{as}}(\text{C}20\text{H}_3)(40) + \delta_{\text{as}}(\text{C}19\text{H}_3)(16)$
1468	1432	1437 m		$\delta_{\text{as}}(\text{C}19\text{H}_3)(10)$
1462	1426	1422 m	1427 w	$\delta\text{-R3 } [\nu(\text{C}16=\text{C}15)(15)] + \nu(\text{C}13\text{C}12)(15)] + \delta_{\text{as}}(\text{C}19\text{H}_3)(10)$
1447	1417	1413 vw	1410 w	$\text{wag}(\text{C}20\text{H}_3)(21) + \delta(\text{C}8\text{C}9\text{N}2)(13) + \nu[\text{C}9\text{C}19](10)$
1435	1400		1398 w	$\text{wag}(\text{C}18\text{H}_3)(35) + \text{wag}(\text{C}17\text{H}_2)(34)$
1418	1383	1387 vw	1380 w	$\delta(\text{HC}10\text{N}3)(42)$
1407	1373			$\text{wag}(\text{C}18\text{H}_3)(49) + \text{wag}(\text{C}17\text{H}_2)(30)$
1403	1369	1361 w	1360 w	$\text{wag}(\text{C}19\text{H}_3)(49) + \delta(\text{HC}10\text{N}3)(20)$

Continuação da Tabela 4.

$\omega_{calc}$	$\omega_{scale}$	$\omega_{Ram}$	$\omega_{IR}$	Classificação dos modos vibracionais da base de Schiff $C_{20}H_{21}N_3O_2$ com PED (%)
1366	1333	1345 vw	1345 w	$\nu[N1C1](12) + \delta-R2 [C7N1N2](11)$
1358	1325			$\delta-R1 [HCC](48) + \delta-R1 [\nu(C3C2)(15) + \nu(C6=C5)(13)]$
1351	1318	1311 m	1311 m	$\delta-R3 [\nu(C11=C12)(44) + \nu(C14C15)(22) ]$
1339	1306			$\delta-R1 [\nu(C1=C2)(20)] + \delta-R1 [HCC](11)$
1335	1302	1299 m	1297 m	$\delta-R3 [HCC](66)$
1326	1294			$\nu[NC](48)$
1308	1276			$\tau(C17H_2)(86)$
1287	1256		1247 s	$\nu[C14O2](49)$
1251	1220	1219 m	1218 w	$\nu[CC](37) + \delta(C13C12C11)(10)$
1242	1212			$\delta-R2 [(C9N1N2)(16) + \nu(N2N1)(13)] + \nu[N2C2O](13)$
1197	1168	1170 m	1168 w	$\delta-R1 (HCC)(65)$
1187	1158	1157 w		$\delta-R3 (HCC)(59)$
1183	1154			$\delta-R1 (HCC)(66)$
1182	1153	1150 w		$r[C17H_2](46)$
1175	1146		1144 w	$r[C20H_3](12)$
1159	1131		1127 w	$r[C20H_3](44)$
1141	1113		1114 m	$r[C18H_3](24) + \delta-R3 (HCC)(12)$
1133	1105			$\delta-R3 [HCC](32) + \nu[C17C18](10)$
1120	1093	1098 vw		$\delta-R2 [\nu(N1C7)(12)] + \gamma[C20H_3](17)$
1102	1075	1074 vw	1073 vw	$\delta-R2 (HCC)(24) + \nu[C5=C6](11)$
1070	1044	1043 vw	1045 m	$r[C19H_3](27)$
1065	1039			$r[C19H_3](14)$
1061	1035			$\nu[O2C17](41) + \nu[C18C17](37)$
1058	1032			$r[C19H_3](46)$
1043	1018	1025 vw	1022 w	$\delta-R1 [\nu(CC)(35)] + \nu(N1N2)(10)$
1023	998	998 w	1010 w	$\delta-R3 [CCC](77)$
1014	989	988 vw		$\delta-R1 [CCC](67)$
1011	986			$\gamma_{out}[C8N3C10H](82)$
1002	978	967 w	965 w	$\gamma_{out-R1} [(HCCC)(67) + (C3C4C5C6)(16)]$
977	953	957 w		$\gamma_{out-R1} [HCCC](79)$
975	951			$\gamma_{out-R3} [HCCC](77)$
961	937	938 w	935 w	$\gamma_{out-R3} [HCCC](60) + \gamma_{out}[HC17C18O2](14)$
947	924	925 vw	923 w	$\nu(N2C2O)(14)$
939	916	915 vw		$\nu(C17C18)(26) + \gamma[HC17C18O2](20) + \nu(O2C17)(18)$
920	898	885 w	882 vw	$\gamma_{out}[HCCC-R3](79)$
892	870			$\delta[C11C10N3](11) + \nu(C11=C12)(10)$
856	835	833 vw	837 w	$\delta-R3 [C15C14C13](10)$
851	830			$\gamma_{out-R3} [HCCC](40) + \gamma_{out}[O2C13C14C15](14)$
849	828		822 m	$\gamma_{out-R1} [HCCC](88)$
839	819	811 vw	811 w	$\gamma_{out-R3} [HCCC](61)$
825	805			$\gamma_{out-R3} [HCCC](48)$
798	779	788 w	786 vw	$\nu(O2C14)(14) + \nu(C14=C13)(12)$
776	757	765 vw	763 m	$\gamma_{out-R1}[HCCC](51) + \gamma_{out}[N1C2C6C1](14)$
747	729	723 vw	747 w	$\gamma_{out-R2} [O1N1C8C7](41) + \gamma_{out-R3} [C11C12C13C14](12)$
728	710	707 vw	721 vw	$\gamma_{out-R3} [CCCC](68)$
713	696		703 m	$\gamma_{out-R1} [(HCCC)](21) + (C4C3C2C1)(21)]$
697	680	684 vw	681 w	$\gamma_{out-R1} [C4C3C2C1](11)$
690	673		668 vw	$\delta[O1C7C8](11) + \gamma_{out-R1} [C4C3C2C1](10)$

Continuação da Tabela 4.

$\omega_{\text{calc}}$	$\omega_{\text{scale}}$	$\omega_{\text{Ram}}$	$\omega_{\text{IR}}$	Classificação dos modos vibracionais da base de Schiff $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ com PED (%)
645	629	633 vw		$\delta\text{-R3 [CCC]}(62)$
642	626	628 vw		$\delta[\text{C7N1N2}](18) + \nu(\text{N2C2O})(13)$
632	617	614 w	618 vw	$\delta\text{-R1 [CCC]}(45)$
619	604		608 vw	$\nu(\text{C19C9})(17) + \nu(\text{N2N1})(10)$
598	583	594 vw	590m	$\gamma[\text{C19H}_3](12) + \gamma_{\text{out-R2}}[\text{C8C9N2N1}](21) + \gamma_{\text{out}}[\text{O1N1C8C7I}](11) + \gamma_{\text{out}}[\text{C19N2C8C9}](15)$
564	550	561 vw	556 m	$\delta\text{-R2 [C8C9N2}](12) + \delta\text{-R3 [C11C12C13}](12) + \delta[\text{C17O2C14}](12)$
543	530		330 m	$\gamma_{\text{out-R3}}[\text{CCCC}](28) + \gamma_{\text{out}}[\text{O2C13C11C14}](28)$
516	503	504 vw	502 vw	$\gamma_{\text{out}}[\text{N1C2C6C1}](40) + \gamma_{\text{out-R3}}[\text{HCCC}](11)$
478	466	472 vw		$\delta[\text{N3C8C9}](18) + \delta[\text{C12C11C10}](11)$
454	443		442 w	$\delta[\text{N1C1C6}](17)$
442	431		428 w	$\gamma_{\text{out}}[\text{N3C8C9N2}](19) + \gamma_{\text{out}}[\text{C11C1N3C8}](15) + \gamma_{\text{out}}[\text{O2C13C14C15}](11)$
426	416	418 vw		$\gamma_{\text{out-R3}}[\text{CCCC}](57)$
421	411	402 vw		$\gamma_{\text{out-R1}}[\text{CCCC}](62) + \gamma_{\text{out-R1}}[\text{HCCC}](33)$
406	396	394 vw		$\delta[\text{C10N3C8}](17) + \delta[\text{O1C7C8}](14)$
396	386			$\gamma_{\text{out}}[\text{C1N1C7O1}] + \gamma_{\text{out}}[\text{N3C10C11C12}] + \gamma_{\text{out}}[\text{C14O2C17C18}]$
355	346			$\delta[\text{C18C17O2}](15)$
351		339 vw		$\delta[\text{C18C17O2}](17) + \gamma_{\text{out}}[\text{C13C11C12C10I}](15) + \gamma_{\text{out}}[\text{N3C8C9N2}](12)$
317	309			$\delta[\text{C19C9N2}](31) + \delta[\text{N1C1C6}](12)$
290	283	279 vw		$\delta[\text{C19C9N2}](13) + \delta[\text{O1C7C8}](11)$
279	272			$\delta[\text{C20N2C9}](26)$
261	255			$\gamma[\text{C18H}_3](78)$
256	250			$\gamma_{\text{out-R1}}[\text{CCCC}](44) + \delta[\text{N2N1C1}](10)$
221	216	216 w		$\delta[\text{NCC}](36) + \delta[\text{C17O2C14}](12) + \delta[\text{C10C11C12}](10)$
214	209			$\gamma_{\text{out}}[\text{C10N3C8C9}](46) + \gamma_{\text{out}}[\text{CCCC}](14)$
186	181	188 w		$\gamma[\text{C19H}_3](21)$
171	167			$\delta[\text{OCC}](31)$
169	165			$\gamma_{\text{out}}[\text{C8C9N1N2-R2}](10) + \gamma[\text{C19H}_3](18)$
156	152			$\gamma_{\text{out}}[\text{HCNN}](32) + \gamma_{\text{out}}[\text{C20N1C9N2}](12) + \gamma[\text{C19H}_3](13)$
145	141	145 w		$\gamma_{\text{out}}[\text{CNCN}](45) + \gamma_{\text{out}}[\text{C9N2N1C1}](10)$
129	126			$\delta[\text{C17O2C14}](12)$
114	111	105 m		$\gamma_{\text{out}}[\text{C17O2C14C13}](57) + \gamma_{\text{out}}[\text{C18C17O2C14}](18)$
102	99			$\gamma_{\text{out}}[\text{C8C9N1N2}](11)$
87	85	81 m		$\delta[\text{N2N1C1}](28) + \delta[\text{C12C11C10}](11) + \delta[\text{N1C1C6}](10)$
75	74			$\gamma_{\text{out}}[\text{COCC}](34) + \gamma_{\text{out}}[\text{C9N2N1C1}](14) + \gamma_{\text{out}}[\text{C11C10N3C8}](20)$
56	55			$\gamma_{\text{out}}[\text{N2N1C1C1}](70)$
45	44			$\gamma_{\text{out}}[\text{C13C12C11C10}](12) + \gamma_{\text{out}}[\text{C9N2N1C1}](21) + \gamma_{\text{out}}[\text{C1817O2C14}](18)$
36	35			$\delta[\text{CCN}](35) + \delta[\text{C10N3C8}](30) + \delta[\text{C12C11C10}](15)$
27	26			$\gamma_{\text{out}}[\text{CNCC}](57)$
20	19			$\gamma_{\text{out}}[\text{CNCC}](58) + \gamma_{\text{out}}[\text{C13C12C11C10}](11) + \gamma_{\text{out}}[\text{N3C8C9N2}](18)$

<sup>a</sup> Apenas valores de PED maiores que 10% são fornecidos.

Nomenclatura:  $\tau$  = *twisting*;  $r$  = *rocking*;  $sc$  = *scissoring*;  $wag$  = *wagging*;  $\gamma$  = torções no plano;  $\gamma_{\text{out}}$  = torções fora do plano;  $\delta$  = deformações,  $\delta_{\text{as}}$  = deformação assimétrica;  $\nu$  = estiramento;  $\nu_{\text{as}}$  = estiramento assimétrico;  $\nu_s$  = estiramento simétrico;  $vs$  = muito forte;  $s$  = forte;  $m$  = médio;  $w$  = fraco;  $vw$  = muito fraco.

Dentre os vários modos observados serão discutidos aqueles que podem ser considerados como as principais vibrações observadas e calculadas do cristal  $C_{20}H_{21}N_3O_2$ . Os valores calculados para os números de onda e os cálculos DFT contêm erros sistemáticos conhecidos que são devidos ao fato de serem desconsiderados efeitos da correlação eletrônica, resultando em uma superestimação de cerca de 10% à 12% nos valores dos números de onda calculados. Portanto, é necessário calcular o fator de escala para se ter um bom acordo com os valores dos números de onda experimentais. Com o intuito de determinar o fator de escala para as frequências vibracionais teóricas, nós as comparamos com as correspondentes frequências experimentais do espectro FT-Raman. A Tabela 4 inclui os números de onda escalados ( $\omega_{scal}$ ) obtidos ao multiplicarmos ( $\omega_{cal}$ ) por um fator de escala empírico, ( $f = 0,9756$ ). Depois de sucessivas aproximações o valor de  $f$  foi achado como segue: primeiro  $f$  foi calculado de acordo com publicações prévias por Wong [56] e por Scott e Random [57], juntamente com o erro quadrático médio  $\varepsilon$ . No passo seguinte a correspondência entre os valores experimentais e calculados foram rearranjados com o objetivo de minimizar o erro. O erro quadrático médio para esse fator de escala encontrado foi de  $15 \text{ cm}^{-1}$ .

Para facilitar nossa análise é conveniente apresentar a discussão dos espectros vibracionais Raman e infravermelho da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  analisando as diferentes regiões espectrais deste material.

É importante lembrar que na região de  $10$  à  $200 \text{ cm}^{-1}$  é possível a ocorrência das bandas associadas com modos de rede que não podem ser previstos por nossos estudos teóricos porque os cálculos na base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  foram realizados para uma única molécula. No entanto observa-se na Tabela 4 que região espectral abaixo de  $200 \text{ cm}^{-1}$ , a maioria das bandas está associada a deformações fora do plano ou no plano dos anéis. Como explicado, no espectro Raman é possível que os modos da rede estejam presentes, misturados com modos internos até  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ . Foram identificadas outras vibrações de deformação do anel no plano e fora do plano que são apresentadas na Tabela 4. Portanto, é possível que existam alguns modos internos com frequências inferiores a  $200 \text{ cm}^{-1}$ .

As deformações fora do plano do anel aparecem em uma grande região espectral na região de número de onda escalado entre  $19$  à  $986 \text{ cm}^{-1}$  e as deformações no plano do anel aparecem no intervalo de  $35$  à  $1333 \text{ cm}^{-1}$ .

Alguns modos vibracionais merecem uma discussão mais pormenorizada. O anel fenil, aqui representado por R1, apresenta uma série de vibrações que eventualmente podem ser notadas nos espectros. Vibrações tipo deformação fora do plano dos átomos de carbono desse

anel são observadas na região de número de ondas escalados  $673$  à  $978\text{ cm}^{-1}$ . As bandas Raman associadas a essas vibrações são de baixa intensidade, enquanto no espectro infravermelho é possível identificar bandas de média e baixa intensidade. Por exemplo, as vibrações fora do plano do anel R1 associadas as bandas Raman e infravermelho observadas respectivamente em  $967$  e  $965\text{ cm}^{-1}$  são de baixa intensidade. No entanto, esse tipo de vibração no anel fenil possui bandas no infravermelho de média intensidade como aquelas observadas em  $703$ ,  $763$  e  $822\text{ cm}^{-1}$ . Modo de deformação no plano do anel fenil da base Schiff  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$  foi observado em  $1591\text{ cm}^{-1}$  [58] o que é compatível com vibrações do anel observadas em  $1495$  e  $1604\text{ cm}^{-1}$  no tolueno e no orto-xileno, enquanto que no para-xileno a mesma vibração é observada em  $1516\text{ cm}^{-1}$  [59].

Outras vibrações tipo deformação fora do plano associadas aos outros anéis  $\text{R}_2$  e  $\text{R}_3$  são também observados na região abaixo de  $986\text{ cm}^{-1}$ . Por exemplo, a deformação fora do plano C-C-C no anel  $\text{R}_3$  foi observada no espectro infravermelho em  $721\text{ cm}^{-1}$ . Observe-se que esse mesmo tipo de vibração é observado no tolueno em  $728\text{ cm}^{-1}$  enquanto que no orto-xileno ele aparece em  $742\text{ cm}^{-1}$ , e no para-xileno em  $795\text{ cm}^{-1}$  [59].

É interessante ainda destacar um fato de relevância que pode ser apreendido da Tabela 4, qual seja, que apesar do acoplamento entre várias bandas, é possível a ocorrência de vibrações puras. Por exemplo, a banda de média intensidade observada tanto no espectro Raman como no espectro infravermelho em  $811\text{ cm}^{-1}$  é praticamente devido à vibração de deformação fora do plano H-C-C-C do anel  $\text{R}_3$ . Tal fato também ocorre com uma banda observada no espectro Raman e no infravermelho em  $2937\text{ cm}^{-1}$ , que foi classificada como um estiramento simétrico puro do  $\text{C}_{17}\text{H}_2$ .

O dobramento antissimétrico do grupo metil e as vibrações do tipo *scissoring* do grupo metileno são observadas na região de  $1426\text{ cm}^{-1} \leq \omega_{\text{scal}} \leq 1516\text{ cm}^{-1}$ . Por exemplo, a banda de média intensidade observada em  $1482\text{ cm}^{-1}$  esta associada com um dobramento antissimétrico do grupo metil  $\text{C}_{20}\text{H}_3$ . As vibrações do tipo *wagging* estão associadas a bandas observadas na faixa de  $1369\text{ cm}^{-1} \leq \omega_{\text{scal}} \leq 1417\text{ cm}^{-1}$ . No entanto, enquanto que para algumas bandas a vibração do tipo *wagging* contribui pouco, como a banda observada em  $1410\text{ cm}^{-1}$  no espectro infravermelho (contribuindo com 21 % da PED), para outras bandas a contribuição da PED é mais significativa, como ocorre com a banda no espectro infravermelho em  $1360\text{ cm}^{-1}$  (com 49% da PED). As vibrações de tipo *rocking* ocorrem em duas regiões espectrais que são entre  $1032\text{ cm}^{-1} \leq \omega_{\text{scal}} \leq 1044\text{ cm}^{-1}$  e  $1133\text{ cm}^{-1} \leq \omega_{\text{scal}} \leq 1153\text{ cm}^{-1}$ . Sendo que a primeira região envolve as vibrações *rocking* do grupo metil  $\text{C}_{19}\text{H}_3$  e a segunda região contém os modos *rocking* dos grupos  $\text{C}_{17}\text{H}_2$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_3$  e  $\text{C}_{20}\text{H}_3$ .

Uma banda forte observada no espectro Raman em  $1570\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a um estiramento das ligações C=C do anel R3. Modos de estiramento C=C aparecem misturados com modos de estiramento N3=C10 como aqueles observados no espectro infravermelho em  $1591$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$ .

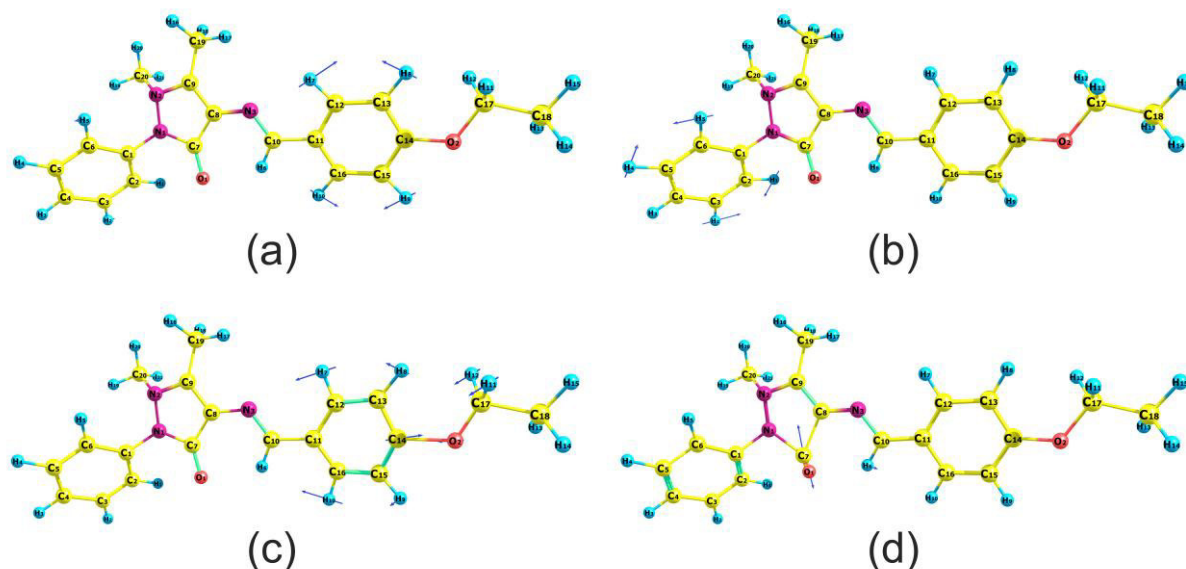
É interessante observar que o modo de estiramento C7=O1 é observado somente no espectro Raman e ainda assim corresponde a um modo de muito baixa intensidade. Em geral, em compostos orgânicos o modo de estiramento associado ao grupo carboxila são de baixa intensidade no espectro Raman mas possuem intensidade muito forte no infravermelho. Como um tipo de vibração similar ocorre no material que será discutido no próximo capítulo, então uma discussão sobre o estiramento C=O será postergada.

Vibrações do tipo estiramentos dos grupos CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> são observadas na região de número de onda escalado entre  $2952$  à  $3159\text{ cm}^{-1}$ . Na base schiff C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> estes modos estão presentes nas estruturas dos anéis R1, R2 e R3 e em suas conexões. Essas vibrações são observadas em  $2937, 2981, 3049, 3060$  e  $3069\text{ cm}^{-1}$  no espectro Raman e em  $2937, 2961, 2979, 2987, 3013, 3043, 3058$  e  $3127\text{ cm}^{-1}$  no espectro infravermelho. No espectro FT-Raman, tais vibrações aparecem com intensidades muito baixas, mas devemos levar em conta que acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$  a resposta do detector ao sinal não é tão boa quanto nas demais regiões, como consequência, observa-se baixa intensidade no espectro Raman. De qualquer forma, é possível fazer uma comparação com as vibrações observadas nos espectros infravermelho de algumas substâncias orgânicas simples. Assim, é conhecido que os estiramentos C-H do anel fenil tanto nessa substância quanto no tolueno, quanto no orto-xileno, no meta-xileno e no para-xileno, ocorrem no intervalo de número de onda entre  $3000$  e  $3100\text{ cm}^{-1}$  [59]. Curiosamente, os cálculos realizados nesse trabalho apontam para vibrações de estiramento do grupo C-H do anel R<sub>3</sub> em  $3127\text{ cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho. Por outro lado, vibrações de estiramento C-H com carbonos saturados CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, normalmente são encontrados em regiões espectrais para números de onda menores do que  $3000\text{ cm}^{-1}$ ; observando-se a classificação apresentada no presente trabalho nota-se que essa regra é satisfeita integralmente com a base Schiff C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

Na Figura 7 mostramos a representação de alguns modos vibracionais associados a algumas bandas Raman e infravermelho para a base de Schiff C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> obtida a partir dos cálculos DFT. No item (a) deste figura, observa-se uma deformação fora do plano do anel R<sub>3</sub> ( $\delta$ -R3 (HCC)) associada a banda Raman de baixa intensidade observada em  $1157\text{ cm}^{-1}$ . O item (b) retrata também uma deformação fora do plano do anel R<sub>1</sub> ( $\delta$ -R1 (HCC)) associada a

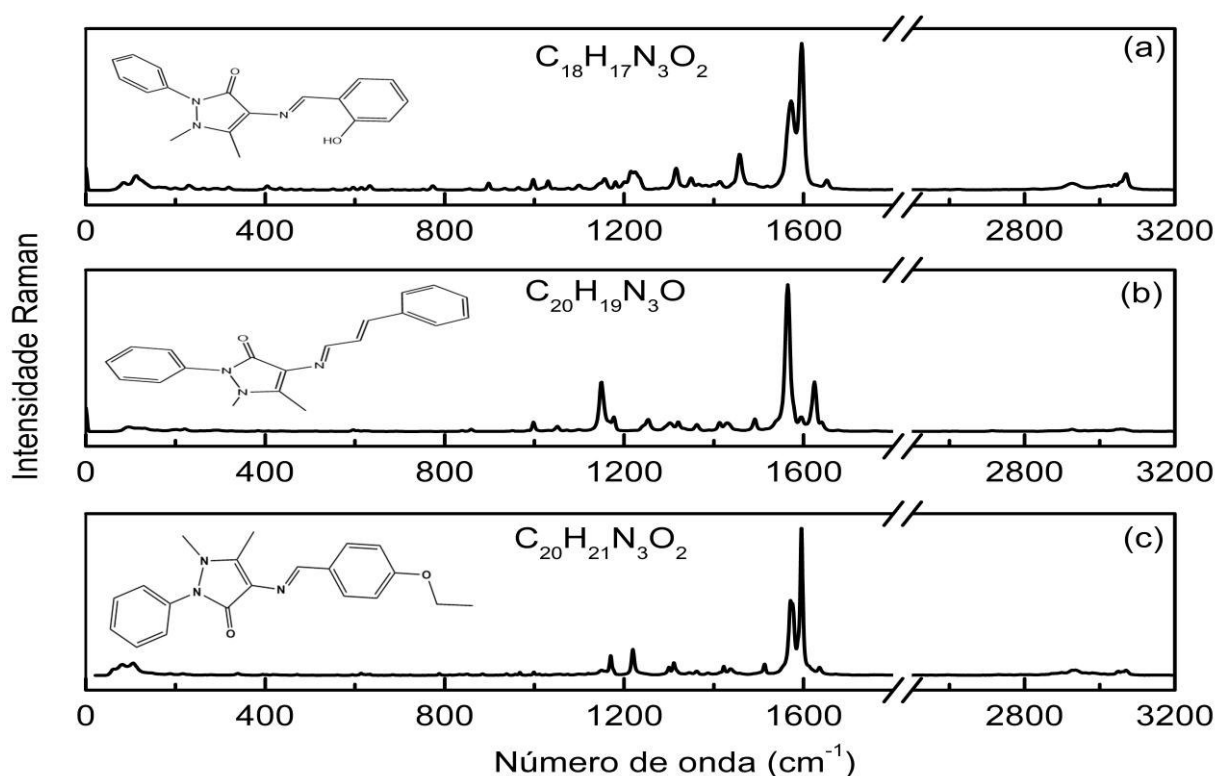
banda Raman de média intensidade observada em  $1170\text{ cm}^{-1}$ . Enquanto que, em (c) observa-se principalmente o estiramento dos átomos C14O2 associada a banda infravermelho de forte intensidade observada em  $1287\text{ cm}^{-1}$ . E no item (d) desta figura temos o modo de estiramento associado ao grupo carboxila associado a banda Raman de intensidade muito baixa observada em  $1673\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 7 - Representação de alguns modos vibracionais associados a algumas bandas Raman e infravermelho para a base de Schiff  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ . (a)  $\omega_{\text{FT-Raman}} = 1157\text{ cm}^{-1}$ ; (b)  $\omega_{\text{FT-Raman}} = 1170\text{ cm}^{-1}$ ; (c)  $\omega_{\text{FT-IR}} = 1287\text{ cm}^{-1}$ ; (d)  $\omega_{\text{FT-Raman}} = 1673\text{ cm}^{-1}$ .



Vale salientar que recentemente foram publicados estudos a respeito de bases de Schiff nos compostos; [4 - {[ (1E) - (2-Hidroxifenil) metilideno] amino} -1,5-dimetil-2-fenil-1,2-di-hidro-3H-pirazol -3-ona] ( $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ ) [58] e [(4E) -4 - ((E) -3-fenilalidenomanino) -1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona] ( $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ ) [4]. A Figura 7 mostra uma comparação entre os espectros Raman destes compostos e o espectro Raman de (4E) -4- (4-etoxibenzilidenoamino) -1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona ( $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ ). Como pode ser observado nesta figura, embora exista uma semelhança estrutural entre esses compostos, seus espectros vibracionais são significativamente diferentes. Não obstante, muitos números de ondas vibracionais mostram modos normais idênticos devido à semelhança entre essas estruturas. No entanto, a distribuição das intensidades nos espectros dessas bases de Schiff difere de modo significativo como pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 - Comparação dos espectros Raman das bases de Schiff  $C_{18}H_{17}N_3O_2$ ,  $C_{20}H_{19}N_3O$  e  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  na região espectral entre 0 e 3200  $cm^{-1}$

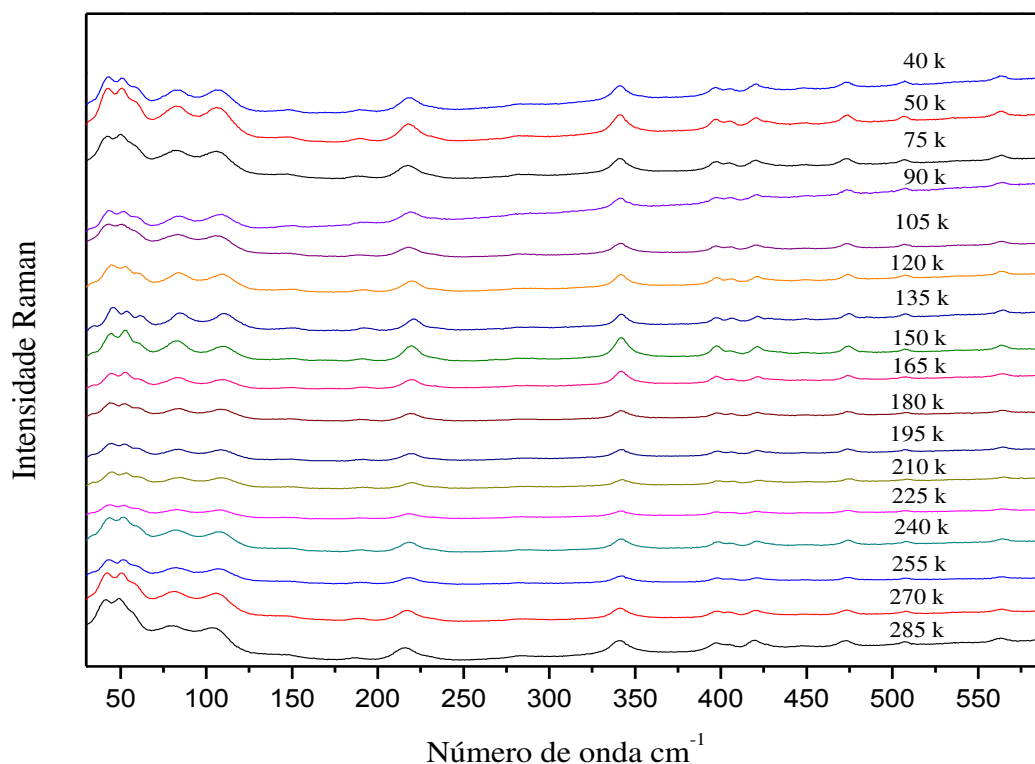


### 3.3 Resultados de Espectroscopia Raman em Baixa Temperatura

Um aspecto importante dos fármacos que deve ser bem compreendido está relacionado à estabilidade da estrutura cristalina da substância sob variação de temperatura. Isto deve-se ao fato de, eventualmente, sob diferentes condições termodinâmicas, o cristal poder apresentar uma fase diferente, isto é, uma simetria diferente, modificando o seu desempenho como medicamento. Como consequência, muitos estudos buscam a compreensão das características estruturais e vibracionais dos cristais de substâncias com potencialidades farmacológicas (bases de Schiff, em particular), a fim de estabelecer o intervalo de temperatura onde a fase original é estável.

Neste trabalho, também foi investigada a dependência da temperatura de algumas das bandas Raman da base Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  a baixas temperaturas para procurar evidências de mudanças estruturais. Os espectros Raman da base Schiff para diferentes temperaturas na faixa espectral entre 40 e 600  $cm^{-1}$  são mostrados na Figura 9. Observamos que as bandas praticamente não alteram seus números de onda, não apresentando grande variação com este parâmetro termodinâmico. Na verdade, a pequena diferença espectral é observada apenas nos modos de mais baixa energia onde ocorre uma inversão discreta de intensidades.

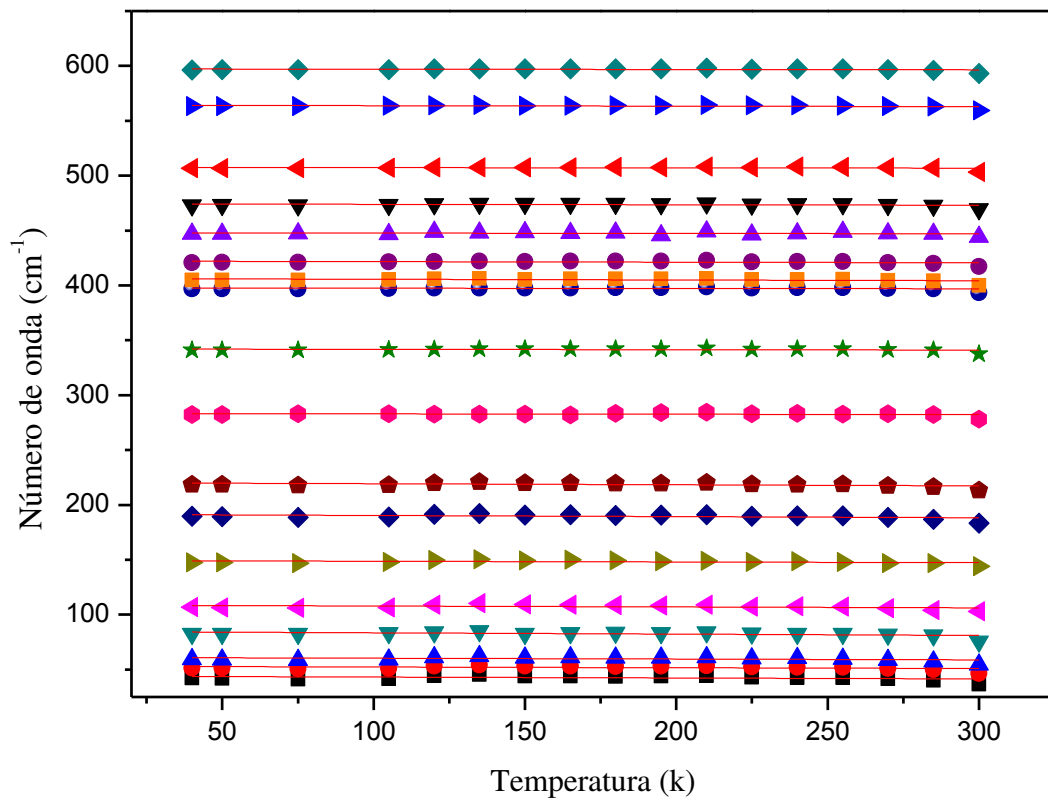
Figura 9 - Espectros Raman da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  para diversas temperaturas na região espectral de 40 - 600  $cm^{-1}$



Sabe-se que o comportamento dos modos de baixo número de ondas associados aos modos de rede (geralmente  $\omega < 200 \text{ cm}^{-1}$ ) fornecem informações sobre a estabilidade da estrutura cristalina. A partir dos espectros apresentados na Figura 9, é possível observar que todas as bandas que aparecem no espectro obtido a 285 K também são observadas no espectro registrado em 40 K. Isto indica, à princípio, que a estrutura da base de Schiff é estável na faixa de temperatura investigada. Em outras palavras, a investigação da espectroscopia Raman sugere que o cristal de  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  é estável em baixas temperaturas. Porém, será necessária uma investigação mais aprofundada com experimentos de difração de raios-X para confirmar essa suposição, em particular, pelo fato de que houve uma inversão de intensidade entre duas bandas de pequenos números de onda, apesar de sutil.

A Figura 10 apresenta os gráficos da frequência versus temperatura e o ajuste linear dos pontos experimentais para os modos dessa região. Os coeficientes do ajuste estão listados na Tabela 5 no final do capítulo.

Figura 10 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre  $40\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ .



A Figura 11 apresenta a evolução da temperatura dos espectros Raman da base Schiff  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$  na região espectral  $600\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ . Um detalhe inicial que se destaca é o fato de que as bandas Raman aparecem com intensidades não muito altas, ou seja, a relação sinal-ruído é baixa. Isso se deve, como esperado, ao fato de que essas medidas foram realizadas com um sistema dispersivo, utilizando-se grade de difração e laser no visível, acarretando uma certa luminescência. No espectro, não foram observadas alterações significativas, apenas mudanças muito pequenas de intensidades relativas entre algumas bandas. É importante lembrar que enquanto a inversão de intensidade de bandas de baixos números de onda possa ter um significado mais profundo, como uma eventual transição de fase, mudança de intensidade de bandas associadas a modos internos não necessariamente estão associados a mudanças de simetria da célula unitária. Embora o espectro registrado a 90 K apresente uma relação de sinal-ruído não ideal, observamos que todas as bandas que aparecem no espectro registrado em 285 K estão presentes nas demais temperaturas. Isso reforça as informações fornecidas anteriormente, de que não há indicação de que o cristal sofra uma transição de fase em baixas temperaturas. Também vale a pena notar o fato de que a largura de linha das bandas não apre-

senta uma grande modificação, indicando que o efeito da anarmonicidade devido à mudança de temperatura é pequeno (esse aspecto será discutido mais detalhadamente à frente). Para essa mesma região, a Figura 12 mostra os gráficos da frequência versus temperatura e o ajuste linear dos pontos experimentais. Os coeficientes do ajuste estão listados na Tabela 5.

Figura 11 - Espectros Raman da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  para diversas temperaturas na região espectral de 600-1100  $cm^{-1}$ .

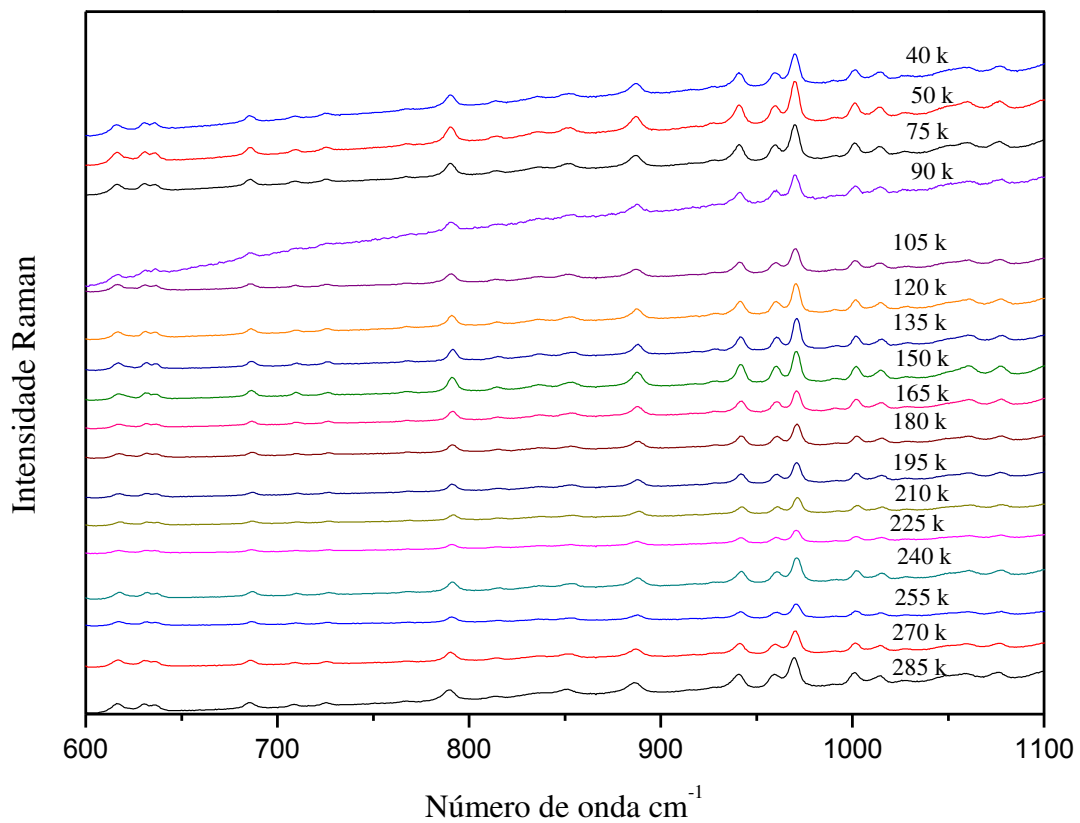
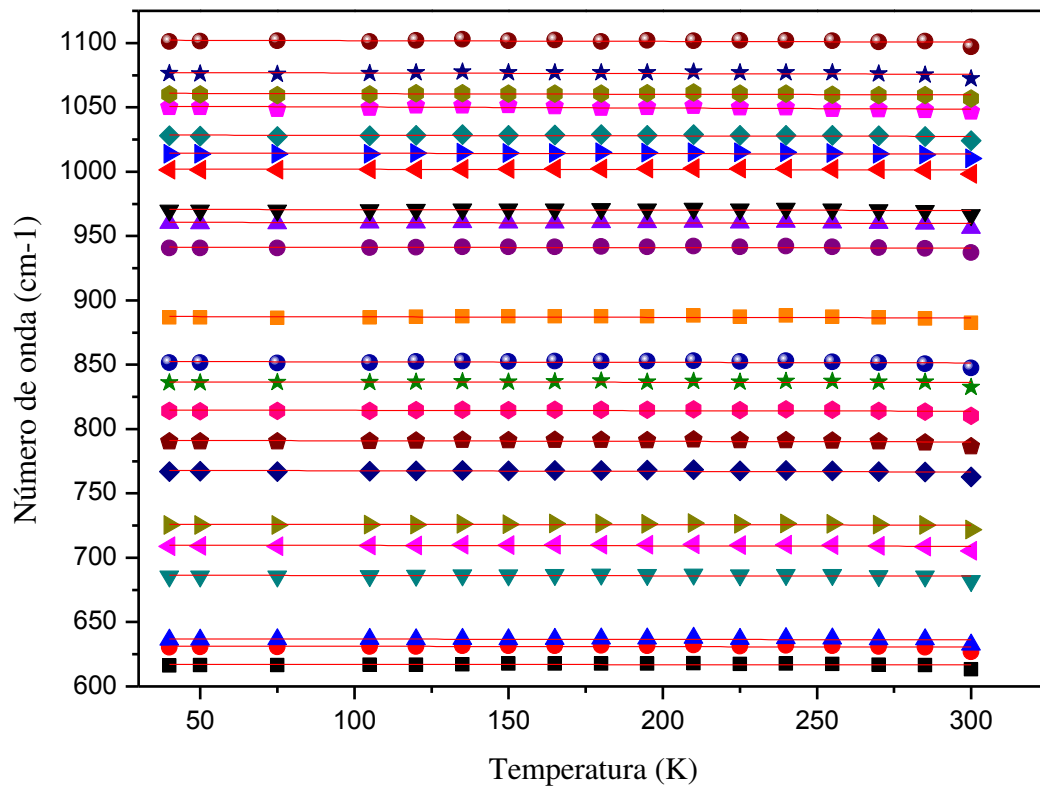


Figura 12 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre  $600\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ .



Os espectros Raman da base Schiff  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$  para diferentes temperaturas na faixa espectral entre  $1100$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  são mostrados na Figura 13. Novamente, não é possível observar modificações relevantes no espectro Raman do material. Além disso, a largura de linha parece modificar levemente, apontando apenas para uma pequena anarmonicidade do cristal. Já a Figura 14 apresenta o gráfico da frequência versus temperatura e o ajuste linear dos pontos experimentais na faixa espectral entre  $1100$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Os coeficientes do ajuste estão listados na Tabela 5.

Figura 13 - Espectros Raman da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  para diversas temperaturas na região espectral de 1100 e 1450  $cm^{-1}$ .

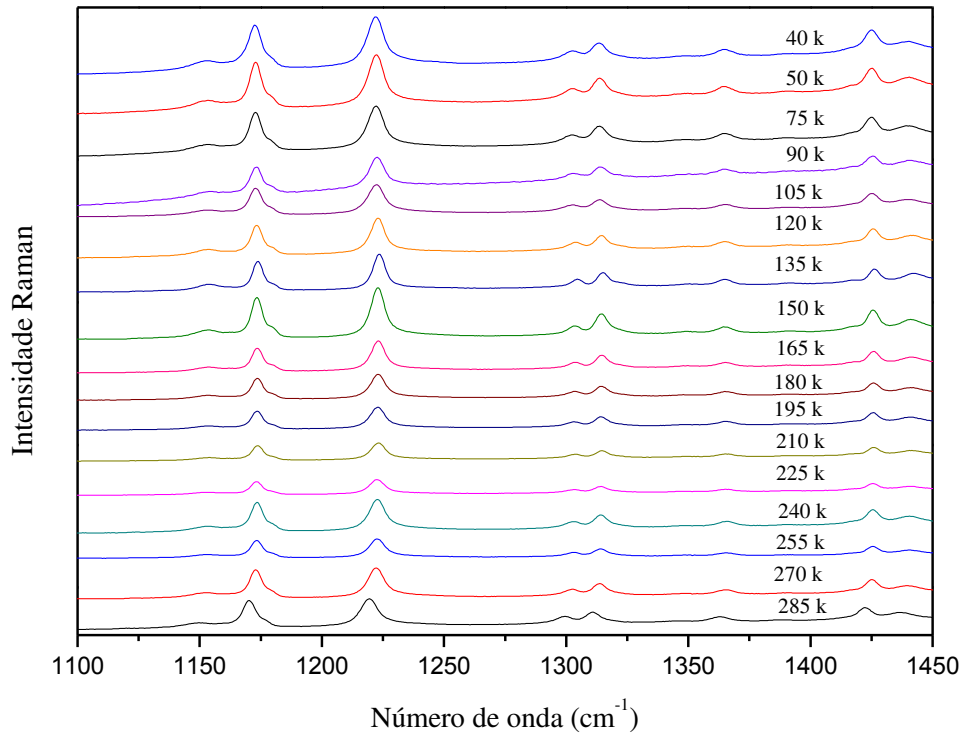


Figura 14 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre 600 e 1100  $cm^{-1}$ .

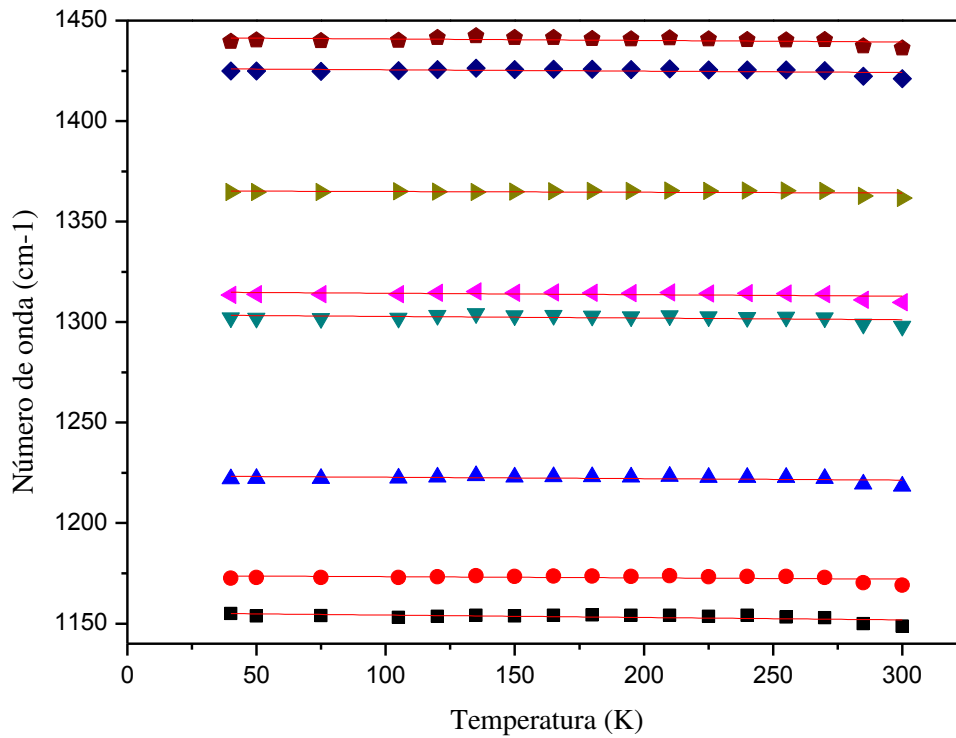


Figura 15 - Espectros Raman da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  para diversas temperaturas na região espectral de 1550 e 1650  $cm^{-1}$ .

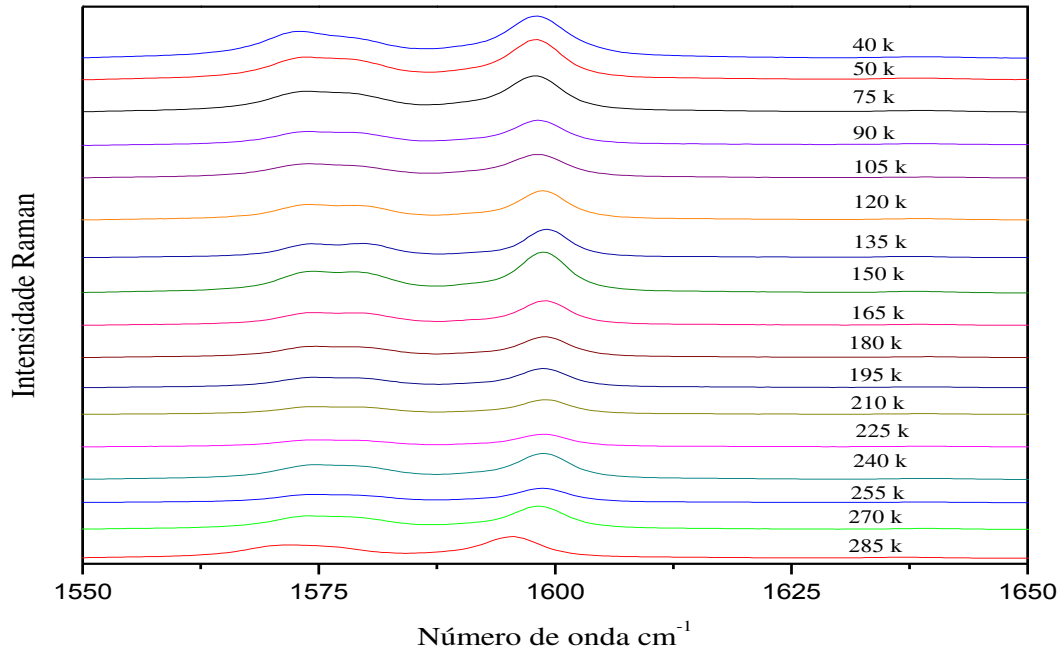
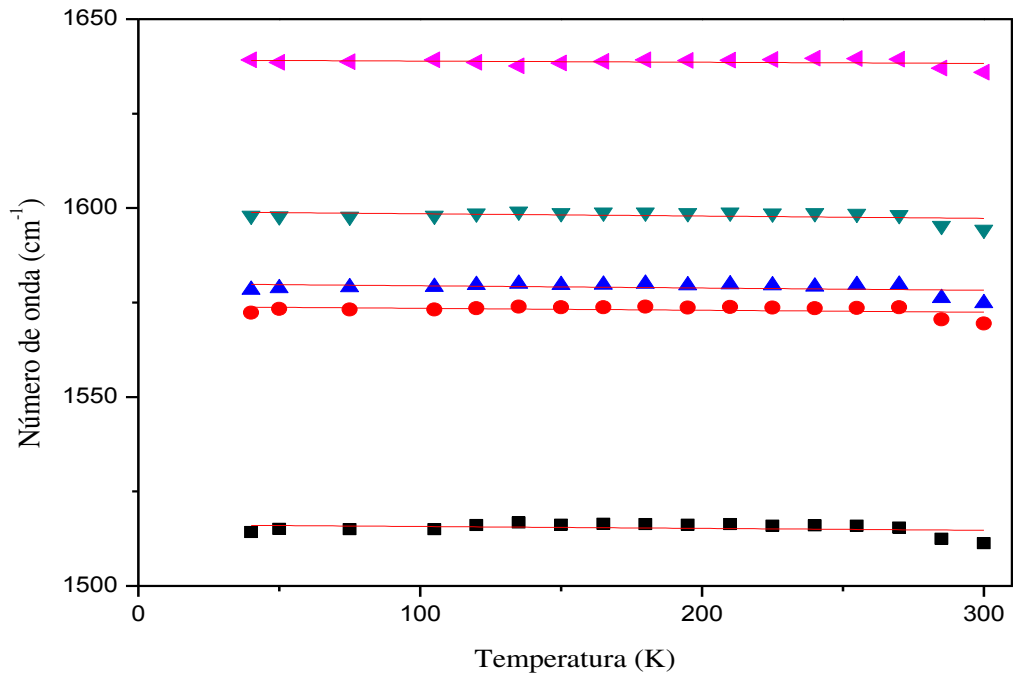


Figura 16 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre 1550 e 1650  $cm^{-1}$ .



A Figura 15 mostra os espectros Raman de  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  na região espectral  $1550-1650\text{ cm}^{-1}$  para diferentes temperaturas. Há uma pequena variação no número de onda entre os dois primeiros valores de temperatura, mas essa variação não é suficiente para caracterizar uma eventual mudança estrutural do cristal. A Figura 16 mostra o gráfico da frequência versus temperatura na faixa espectral entre  $1550-1650\text{ cm}^{-1}$ . Os coeficientes do ajuste estão listados na Tabela 5.

A Tabela 5, mostra, na primeira coluna, a frequência experimental dos modos da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  à temperatura ambiente,  $\omega(285\text{K})$ , na segunda, a frequência à temperatura de 40 K,  $\omega(10\text{K})$  e na terceira e quarta colunas, o coeficiente do ajuste linear  $\omega_0$  e a inclinação da curva  $\alpha$ , respectivamente. Os valores das frequências  $\omega_0$  são dados em  $\text{cm}^{-1}$  e dos coeficientes  $\alpha$  em  $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ .

Tabela 5 - Frequências experimentais nas temperaturas 285K e 40K, coeficiente de ajuste linear  $\omega_0$  e inclinação da curva  $\alpha$ .

$\omega(285\text{K})$	$\omega(40\text{K})$	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$
36	42	44,00532	-0,00849
46	51	52,996	-0,0067
54	59	61,07884	-0,00755
76	83	84,654	-0,01188
103	107	108,722	-0,0083
144	148	149,314	-0,00648
183	190	191,41	-0,010
213	219	220,281	-0,00966
278	282	283,27	-0,0032
337	341	342,093	-0,00341
393	397	397,683	-0,0024
400	405	406,282	-0,0067
417	421	422,233	-0,0052
444	447	447,975	-0,0029
469	473	474,275	-0,0039
503	507	507,580	-0,00239
559	563	564,231	-0,00448
593	596	597,305	-0,00289
613	616	617,158	-0,00111
627	630	631,508	-0,00311
632	636	637,077	-0,00279
682	685	686,476	-0,00258
705	709	709,961	-0,00352
722	725	726,187	-0,00256

Continuação da Tabela 5

$\omega$ (285K)	$\omega$ (40K)	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> /K)
763	767	768,062	-0,00465
786	790	791,330	-0,00439
810	814	814,916	-0,0034
832	836	836,694	-0,0016
847	851	852,614	-0,00401
883	887	887,624	-0,00411
937	941	941,515	-0,0028
956	960	960,812	-0,00371
966	970	970,811	-0,00309
998	1001	1002,110	-0,00229
1010	1014	1014,639	-0,00309
1024	1028	1028,643	-0,004
1047	1050	1051,151	-0,00845
1057	1060	1061,005	-0,004
1072	1076	1077,230	-0,00503
1097	1101	1102,395	-0,00563
1149	1155	1155,445	-0,01203
1169	1173	1173,956	-0,00604
1218	1222	1223,530	-0,007
1298	1302	1303,653	-0,00828
1309	1313	1315,08	-0,00728
1362	1365	1365,343	-0,00375
1421	1425	1426,213	-0,00682
1436	1440	1441,613	-0,0075
1511	1514	1516,245	-0,00507
1569	1572	1573,989	-0,00516
1575	1578	1580,034	-0,00596
1594	1598	1599,103	-0,00605
1636	1639	1639,208	-0,00308

Assim, de uma maneira geral, podemos afirmar que em todos os intervalos espectrais mostrados a intensidade relativa das bandas permanece aproximadamente constante, exceto uma pequena mudança envolvendo os modos com o número de onda mais baixo. Dessa forma podemos entender que os espectros Raman do cristal verificados no intervalo 40 - 285 K são consistentes com a estrutura cristalográfica estável da base de Schiff, ou seja, a fase monoclinica de C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> parece ser estável desde a temperatura ambiente até baixas temperaturas.

Isso também é confirmado quando se faz um gráfico do número de onda dos diversos modos, em todas as regiões, em função da temperatura. Observa-se que os números de onda variam linearmente com a temperatura, o que sugere que efeitos de anarmonicidade não são relevantes. Quando o são, os números de onda variam de uma forma não linear, sendo os mesmos ajustados por curvas quadráticas ou de ordem superior.

Assim, pode-se afirmar que o cristal formado pela base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  pode ser considerado como um protótipo de um cristal harmônico. Tal fato é bastante curioso, haja vista a existência de um número considerável de ligações de hidrogênio unindo as diversas moléculas na célula unitária. É possível que algum modo, representado por uma banda de baixa intensidade, apresente esse comportamento anarmônico esperado. Entretanto, não foi possível detectar no presente estudo.

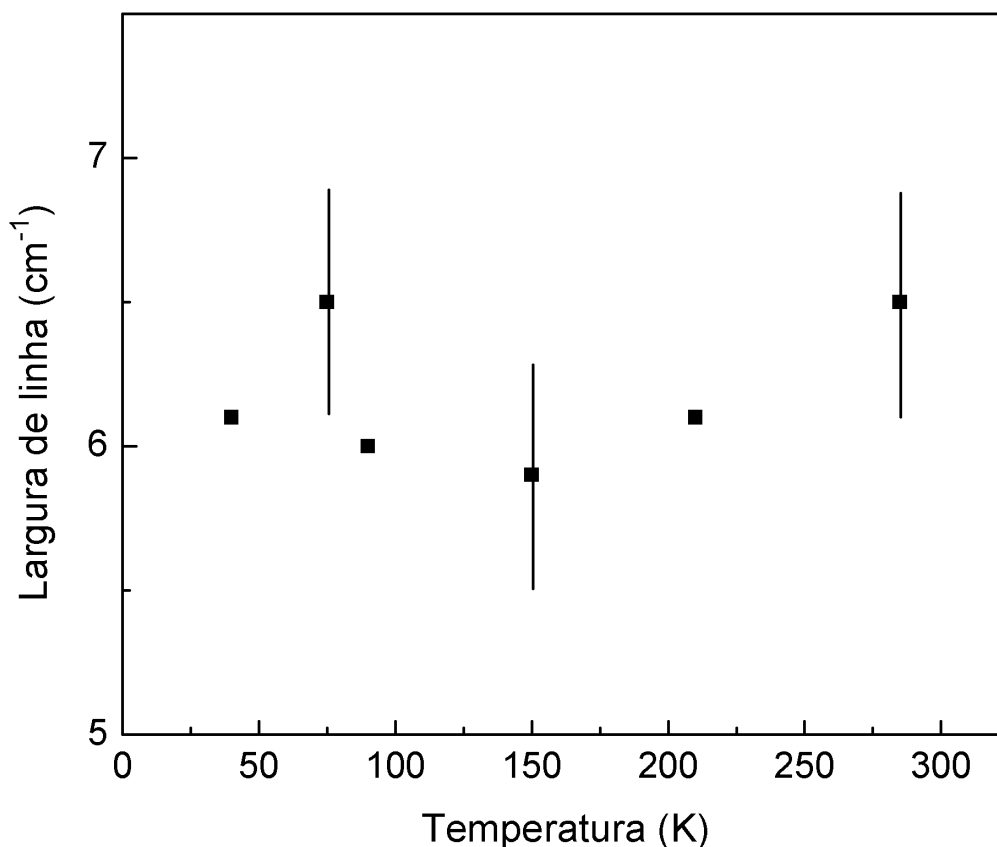
No parágrafo anterior inferiu-se que devido o número de onda não ter variado praticamente nada, o cristal apresenta pouca anarmonicidade no intervalo investigado. A questão da anarmonicidade também pode ser abordada por outro ponto de vista. Pode-se observar o comportamento da largura de linha das bandas Raman e entender o grau de anarmonicidade do cristal.

De uma forma geral, a largura ( $I$ ) de uma banda Raman pode ser expressa como:

$$I(T) = a + bT + c \exp(- E_a/kT) , \quad (6)$$

onde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $k$  são constantes e  $E_a$  é a energia de ativação para a rotação de uma unidade da molécula (por exemplo,  $NH_2$ ,  $CH_3$ ,  $CO_2$ , etc.). O segundo termo da equação 6 corresponde à contribuição da anarmonicidade, enquanto o terceiro termo corresponde à contribuição do movimento reorientacional para a largura de linha. Nos casos em que a anarmonicidade é pequena, o termo  $b$  também é pequeno e nos casos em que a reorientação das moléculas não é relevante, o último termo é desprezível.

Figura 17 - Largura de linha do modo Raman da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  observado em  $T = 295$  K em  $1595\text{ cm}^{-1}$ .



No caso específico da base de Schiff que foi estudada nesse trabalho, observou-se que ocorre pouca variação na largura de linha da maioria das bandas apresentadas nos espectros tomados a diversas temperaturas. Para ilustrar esse fato, apresenta-se na Figura 17 a variação da largura de linha da banda observada em  $1595\text{ cm}^{-1}$  no espectro da temperatura de  $295\text{ K}$ . A barra de erro indica que há uma incerteza de cerca de  $1\text{ cm}^{-1}$  na medida da largura de linha. Admitindo-se essa incerteza, pode-se afirmar que a largura de linha é constante dentro do intervalo de temperatura  $40 - 295\text{ K}$ .

Esse comportamento difere, em parte, do que já foi observado em alguns outros cristais orgânicos nos quais é possível verificar a ocorrência de anarmonicidade em alguns modos. Por exemplo, no cristal de taurina ( $\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3$ ) registrou-se que duas bandas associadas à torção do  $\text{NH}_3$  apresentam uma evolução do número de onda e da largura de linha com a temperatura que pode ser ajustada por curvas que se afastam bastante de uma reta, indicando um grande desvio de um comportamento harmônico para esse modo [76].

### 3.4. Conclusões

O espectro vibracional da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  foi medido à temperatura ambiente através das técnicas de FT-Raman e FTIR-ATR, permitindo a observação dos modos vibracionais pertencentes às representações irreduzíveis  $A_g$ ,  $B_g$ ,  $A_u$  e  $B_u$  do grupo fator  $C_{2h}$ , respectivamente. Também foram realizados cálculos DFT usando o pacote Gaussian 09 e o funcional B3LYP com o conjunto de base 6-31 G (d, p). Estes resultados e a descrição dos modos normais obtidos por meio da PED reproduziram os dados experimentais com boa concordância. Este acordo nos permitiu atribuir os modos normais de vibração da molécula da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$ . Em particular, observou-se que a maioria das bandas estão associadas a coordenadas internas combinadas, mesmo na região de número de ondas baixas onde, geralmente, os modos de rede são encontrados. Além disso, os espectros Raman foram obtidos em função da temperatura entre 40 K e 285 K. Conforme comprovam os ajustes lineares daos gráfico do número de onda pela temperatura, não foram observadas nenhuma descontinuidade ou modificações drásticas nos números de onda *versus* temperatura, indicando que a fase monoclinica da temperatura ambiente  $P2_1/n (C_{2h}^5)$  é estável até a temperatura de 40 K. Procurou-se, ademais, inferir a anarmonicidade introduzida na estrutura cristalina causada pela variação de temperatura, sendo observado que o efeito da anarmonicidade no intervalo estudado é mínimo.

## 4. ESTRUTURA CRISTALINA, ESPECTRO VIBRACIONAL E CÁLCULOS TEÓRICOS DE QUÍMICA QUÂNTICA DO ÁCIDO DE MELDRUM $C_{12}H_{11}ClN_2O_3$ .

Nesse capítulo são apresentados os resultados da investigação no cristal de um derivado ácido de Meldrum,  $C_{12}H_{11}ClN_2O_4$ , aqui denominado de CYMM, no que diz respeito às suas propriedades estruturais e vibracionais e cálculos de primeiros princípios. Em relação ao material estudado no capítulo anterior, pode-se dizer que esse material possui uma simetria ainda menor (triclínico, em confronto com a estrutura com simetria monoclínica da base de Schiff discutida anteriormente) o que pode ser interessante no que diz respeito tanto aos modos normais de vibração apresentados como pela estabilidade térmica. Uma comparação entre os dois poderá ser interessante. Além disso, com a mesma ideia de estudar e entender as vibrações destes materiais orgânicos no estado sólido, nesse capítulo também será feita uma discussão comparativa entre alguns dos modos normais de vibração da CYMM e de outras estruturas orgânicas relevantes.

### 4.1. Estrutura Molecular

À temperatura ambiente, o cristal CYMM pertence à estrutura triclínica com grupo espacial P-1 e  $Z = 2$  (duas moléculas por célula unitária) e parâmetros de rede  $a = 6,4107 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,070 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,336 \text{ \AA}$  com  $\alpha = 89.010^\circ$ ,  $\beta = 76.228^\circ$  e  $\gamma = 75.052^\circ$ . Ou seja, é um cristal com baixa simetria, em parte devido à sua molécula que se apresenta também com pouca simetria.

A Figura 18 mostra a representação das duas moléculas de CYMM na célula unitária triclínica. As duas moléculas aparecem como linhas antiparalelas. Os detalhes experimentais da estrutura do cristal incluindo as dimensões da célula unitária, os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e os parâmetros de refinamento para o  $C_{12}H_{11}ClN_2O_4$  são apresentados na Tabela 5. As coordenadas atômicas fracionárias determinadas por difração de raios-X e parâmetros equivalentes de deslocamento isotrópico da CYMM são apresentados na Tabela 6. Finalmente, em relação à informação estrutural, a comparação entre os parâmetros otimizados moleculares (distância de ligação, ângulos, ângulo de torção e ligações de hidrogênio) e outros dados cristalográficos de raios-X estão listados na Tabela 7.

Figura 18 - Célula unitária da CYMM mostrando as duas moléculas. O eixo z é perpendicular à figura com o eixo c localizado ao longo do eixo z, e o eixo b estando localizado no plano yz.

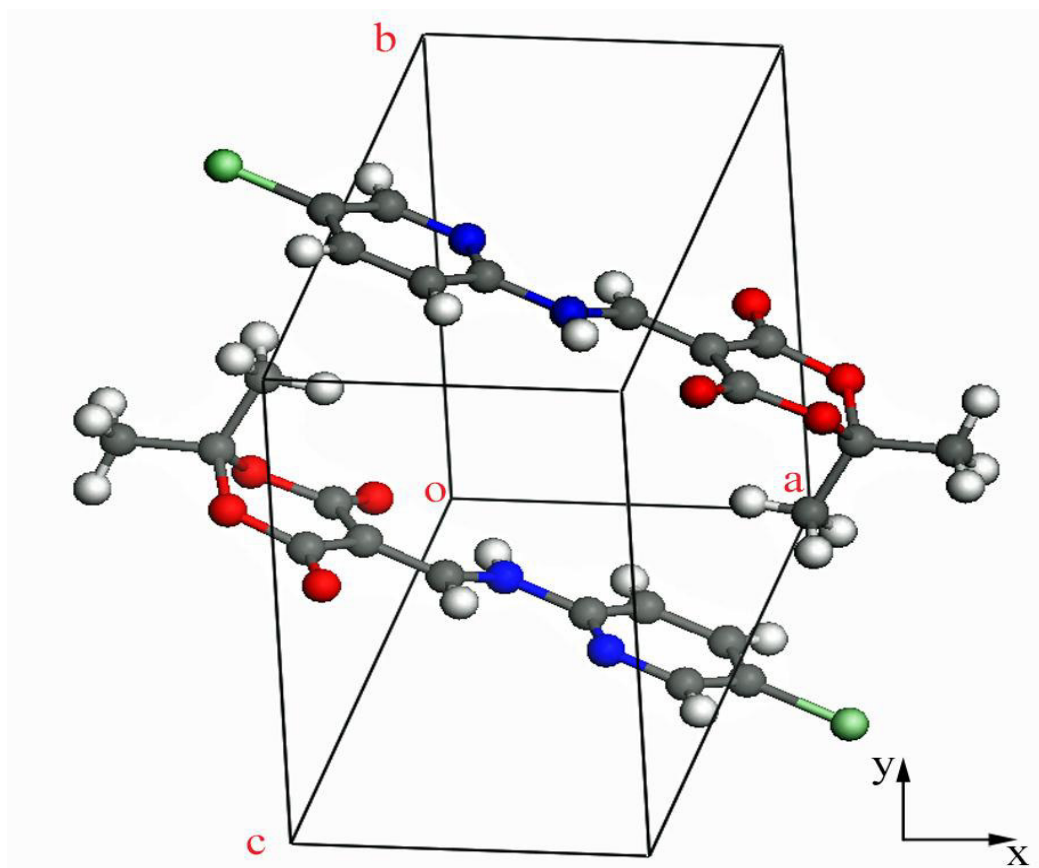


Tabela 6 - Dados do cristal e refinamento da estrutura para CYMM.

Fórmula empírica	$C_{12}H_{11}ClN_2O_4$
Peso molecular	282,68 g/mol
Temperatura	299(2) K
Comprimento de onda	1,54180 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclinic, P -1
Z, densidade calculada	2; 1,501 mg/m <sup>3</sup>
Dimensões da célula unitária	a = 6,4107(8) Å $\alpha = 89,010(9)^\circ$ b = 10,070(1) Å $\beta = 76,228(8)^\circ$ c = 10,336(1) Å $\gamma = 75,052(8)^\circ$
Volume	625,44(12) Å <sup>3</sup>
Coefficiente de absorção	2,842 mm <sup>-1</sup>
F(000)	292
Tamanho do cristal	0,53 x 0,38 x 0,15 mm
Métodos de refinamento	Mínimos quadrados, matrix completa incluindo $F^2$
Bondade do ajuste em $F^2$	1,067
Índices finais de discordância R [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	R1 = 0,0381, wR2 = 0,1076

Tabela 7 - Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros equivalentes de deslocamento isotrópico ( $A_2 \times 10^3$ ) para CYMM. U (eq) é definido como um terço do traço do tensor Uij ortogonalizado.

Átomos	x	Y	Z	U(eq)
Cl(1)	11359(1)	-3656(1)	1218(1)	64(1)
O(1)	-1577(2)	805(1)	1133(1)	46(1)
O(2)	-4293(2)	2311(1)	2491(1)	42(1)
O(3)	-3956(2)	3041(1)	4571(1)	43(1)
O(4)	-1059(2)	2088(2)	5370(1)	52(1)
N(1)	5445(3)	-1106(2)	2722(1)	43(1)
N(2)	2310(3)	-232(2)	1889(2)	40(1)
C(1)	7512(3)	-1902(2)	2552(2)	45(1)
C(2)	8650(3)	-2666(2)	1382(2)	42(1)
C(3)	7648(3)	-2627(2)	349(2)	47(1)
C(4)	5508(3)	-1819(2)	513(2)	45(1)
C(5)	4498(3)	-1083(2)	1717(2)	37(1)
C(6)	1199(3)	554(2)	2964(2)	40(1)
C(7)	-912(3)	1413(2)	3159(2)	38(1)
C(8)	-2199(3)	1471(2)	2179(2)	37(1)
C(9)	-4752(3)	3471(2)	3405(2)	38(1)
C(10)	-1893(3)	2175(2)	4436(2)	39(1)
C(11)	-7242(3)	3958(2)	3875(2)	51(1)
C(12)	-3675(3)	4549(2)	2732(2)	50(1)

Tabela 8 - Dados comparativos de parâmetros geométricos (calculados e experimentais) de CYMM.

Comprimentos de ligação	Exp. (Å)	Calc. (Å) 6-31G (d.P)	Comprimentos de ligação	Exp. (Å)	Calc. (Å) 6-31G (d.P)
C11-C2	1,735	1,750	C3-C4	1,375	1,388
O3-C10	1,360	1,373	C3-H3	0,930	1,084
O3-C9	1,436	1,431	C4-H4	0,930	1,085
O2-C8	1,356	1,360	C6-C7	1,375	1,379
O2-C9	1,440	1,445	C6-H6	0,930	1,085
O4-C10	1,202	1,210	C7-C8	1,443	1,458
O1-C8	1,209	1,227	C7-C10	1,456	1,468
N1-C5	1,319	1,334	C9-C11	1,503	1,518
N1-C1	1,332	1,334	C9-C12	1,507	1,528
N2-C6	1,316	1,343	C12-H12a	0,960	1,093
N2-C5	1,414	1,401	C12-H12b	0,960	1,093
N2-H2	0,880	1,024	C12-H12c	0,960	1,093
C5-C4	1,384	1,403	C11-H11a	0,960	1,092
C1-C2	1,382	1,395	C11-H11b	0,960	1,092
C1-H1	0,930	1,087	C11-H11c	0,960	1,092
C2-C3	1,366	1,396			

Ângulo de ligação	Exp. (°)	Calc. (°) 6-31G (d.P)	Ângulo de ligação	Exp. (°)	Calc. (°) 6-31G (d.P)
C10-O3-C9	119,69	119,52	C6-C7-C8	121,31	121,08
C8-O2-C9	117,97	118,96	C6-C7-C10	117,99	117,79
C5-N1-C1	116,91	118,29	C8-C7-C10	120,48	120,92
C6-N2-C5	124,31	125,32	O4-C10-O3	118,12	119,29

C6-N2-H2	120,10	114,41	O4-C10-C7	125,89	125,55
C5-N2-H2	115,60	120,26	O3-C10-C7	115,99	115,09
N1-C5-C4	124,53	123,33	O3-C9-O2	110,27	111,81
N1-C5-N2	117,10	117,53	O3-C9-C11	105,91	106,25
C4-C5-N2	118,38	119,14	O2-C9-C11	106,32	105,79
N1-C1-C2	122,46	122,57	O3-C9-C12	110,28	110,08
N1-C1-H1	118,80	116,97	O2-C9-C12	109,96	109,32
C2-C1-H1	118,80	120,46	C11-C9-C12	113,96	113,54
C3-C2-C1	119,88	119,12	O1-C8-O2	118,25	118,59
C3-C2-C11	120,10	120,77	O1-C8-C7	125,09	124,61
C1-C2-C11	120,02	120,11	O2-C8-C7	116,62	116,78
C2-C3-C4	118,31	118,52	C9-C12-H12b	109,50	109,66
C2-C3-H3	120,80	120,55	C9-C12-H12a	109,50	109,98
C4-C3-H3	120,80	120,93	H12b-C12-H12a	109,50	109,98
C3-C4-C5	117,90	118,18	C9-C12-H12c	109,50	110,90
C3-C4-H4	121,00	120,94	H12b-C12-H12c	109,50	108,45
C5-C4-H4	121,00	120,88	H12a-C12-H12c	109,50	108,62
N2-C6-C7	126,01	123,78	C9-C11-H11c	109,50	109,79
N2-C6-H6	117,00	116,61	C9-C11-H11a	109,50	109,50
C7-C6-H6	117,00	119,61	H11c-C11-H11a	109,50	109,06

Ângulo de torção	Exp. (°)	Calc.	Ângulo de torção	Exp. (°)	Calc. (°)
		(°) 6-31G (d.P)			(°) 6-31G (d.P)
C1-N1-C5-C4	-0,30	-0,09	C6-C7-C10-O4	-3,00	-3,51
C1-N1-C5-N2	-179,56	-179,95	C8-C7-C10-O4	171,69	171,23
C6-N2-C5-N1	1,80	-1,92	C6-C7-C10-O3	178,21	179,63
C6-N2-C5-C4	-177,52	-178,12	C8-C7-C10-O3	-7,1	-5,64
C5-N1-C1-C2	0,60	0,14	C10-O3-C9-O2	45,4	46,15
N1-C1-C2-C3	-0,40	-0,10	C10-O3-C9-C11	160,01	161,10
N1-C1-C2-C11	178,83	179,88	C10-O3-C9-C12	-76,24	-75,57
C1-C2-C3-C4	-0,10	0,01	C8-O2-C9-O3	-49,4	-44,35
C11-C2-C3-C4	-179,39	-179,97	C8-O2-C9-C11	-163,79	-159,59
C2-C3-C4-C5	0,40	0,04	C8-O2-C9-C12	72,39	77,80
N1-C5-C4-C3	-0,20	0,01	C9-O2-C8-O1	-155,62	-162,86
N2-C5-C4-C3	179,02	179,96	C9-O2-C8-C7	26,4	18,88
C5-N2-C6-C7	178,75	179,14	C6-C7-C8-O1	-0,3	3,41
N2-C6-C7-C8	3,60	0,91	C10-C7-C8-O1	-174,87	-171,16
N2-C6-C7-C10	178,27	175,63	C6-C7-C8-O2	177,52	178,45
C9-O3-C10-O4	162,67	161,03	C10-C7-C8-O2	3,00	6,99
C9-O3-C10-C7	-18,5	-21,89	C6-C7-C10-O4	-3,00	-3,50

Geometria de ligação de hidrogênio (Å, °)

D—H...A	D—H		H...A		D...A		D—H...A	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
N2—H2...O1	0,9	1,0	2,1	1,9	2,7	2,7	126,6	133,5

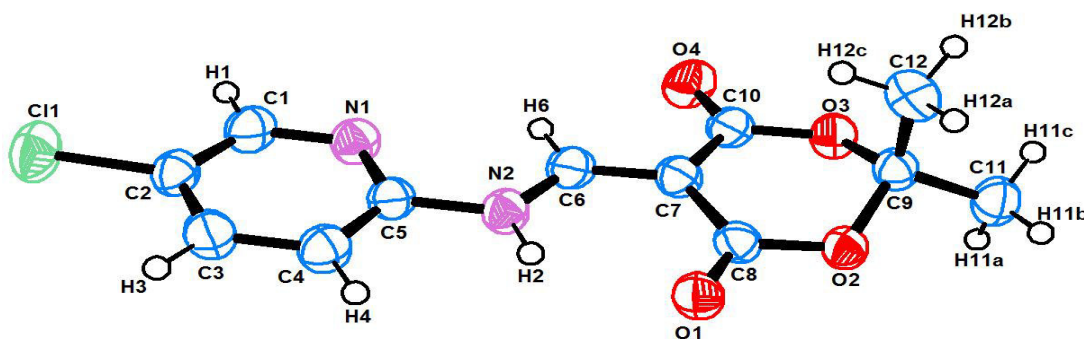
A Figura 19 mostra as representações do elipsoide térmico da estrutura molecular para o  $C_{12}H_{11}ClN_2O_4$ , juntamente com a numeração dos átomos usada na atribuição dos seus modos vibracionais. A comparação entre parâmetros moleculares otimizados (distância de ligação, ângulos, ângulo de torção e ligações de hidrogênio) e dados cristalográficos de raios-X

estão listadas na Tabela 7. Foi obtida uma concordância razoável entre os parâmetros experimentais e os otimizados.

Os quatro átomos de carbono e os dois átomos de oxigênio originalmente pertencentes ao ácido de Meldrum (2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-dione) são numerados como C7C8O2C9O3C10, enquanto o outro anel é identificado por N1C1C2C3C4C5. Observe-se que há uma diferença fundamental entre os dois anéis, haja vista que um deles possui um átomo de nitrogênio em sua constituição.

A distância de ligação relatada para C11-C2, N2-C5, N2-C6 e C6-C7 são 1,735 Å, 1,414 Å, 1,316 Å e 1,375 Å, respectivamente. Por outro lado, os resultados teóricos mostram que estes comprimentos de ligação são 1,750, 1,401, 1,343 e 1,379 Å, respectivamente. Vale ressaltar que os ângulos de ligação experimentais para C11-C9-C12, O3-C9-C12, O2-C9-C12, C5-N2-C6 e C6-C7-C8 são 113,96°, 110,28°, 109,96°, 124,31° e 121,31°, respectivamente, enquanto que os seus respectivos valores teóricos são 113,54°, 110,08°, 109,32°, 125,32° e 121,08°. Finalmente, em relação à informação estrutural sobre ângulos de torção, podemos ver que os resultados experimentais para N1-C1-C2-C11, C5-N2-C6-C7, C7-C8-O2-C9 são 178,83°, 178,75° e 26,4°, respectivamente, enquanto os valores calculados são por seu turno, respectivamente, 179,88°, 179,14° e 18,88°.

Figura 19 - Representação do elipsóide térmico da molécula CYMM com os números utilizados na atribuição dos modos normais. Os átomos de carbono são mostrados em cor azul claro, oxigênio por vermelho, nitrogênio por rosa, hidrogênio por branco com contorno preto e cloro por verde claro.



A molécula de CYMM otimizada mostra a formação de ligação de hidrogênio intramolecular N2-H2 ... O1. Os valores teóricos para distâncias e ângulos de ligação para N2-H2,

H2 ... O1, N2 ... O1 e N2-H2 ... O1 foram 1,0 Å, 1,9 Å, 2,7 Å e 133,5 °. Esses valores estão em concordância razoável com dados experimentais de difração de raios-X que foram respectivamente 0,9 Å, 2,1 Å, 2,7 Å e 126,6 °

## 4.2. Análise Vibracional

A molécula  $C_{12}H_{11}C_1N_2O_4$  possui 30 átomos e, portanto, existem 90 graus de liberdade. Excluindo os modos de translação e rotação, existem 84 modos de vibração para cada molécula de CYMM. Quando as moléculas cristalizam na estrutura triclínica, espera-se a existência de 177 modos ópticos e 3 modos acústicos. Os 177 modos ópticos são distribuídos nas representações irredutíveis do grupo fator  $C_i$  como

$$\Gamma = (90 A_g + 87 A_u), \quad (7)$$

onde  $A_g$  são modos ativos no Raman e  $A_u$  são modos ativos no infravermelho.

Na Tabela 8 são apresentados os números de ondas experimentais observados nos espectros Raman e infravermelho, juntamente com os números de onda calculados e escalados e as atribuições de modos normais de vibração do derivado do ácido CYMM de Meldrum fornecidos pela análise da PED. Para facilitar a discussão dos resultados obtidos neste estudo, é conveniente apresentar a análise dos espectros vibracionais do cristal CYMM em termos de regiões espectrais características.

As Figuras 17 e 18 apresentam os espectros vibracionais calculados e experimentais (Raman e infravermelho) da CYMM. Observa-se uma boa correlação entre os números de onda calculados e experimentais. Já as intensidades Raman calculadas para a molécula, no entanto, não concordam muito bem com o espectro cristalino medido. A principal diferença entre os espectros experimentais e calculados está associada à presença de interações inter e intramolecular na estrutura cristalina da CYMM. De fato, uma unidade molecular isolada exibe apenas a interação intramolecular, bem como a contribuição do efeito anarmônico devido ao potencial interatômico. Em outras palavras, a diferença entre o espectro calculado de uma molécula e o espectro observado de um cristal é um resultado esperado, não constituindo grande surpresa.

Figura 20 – Espectro Raman (para a molécula e para o cristal CYMM) experimental e calculado.

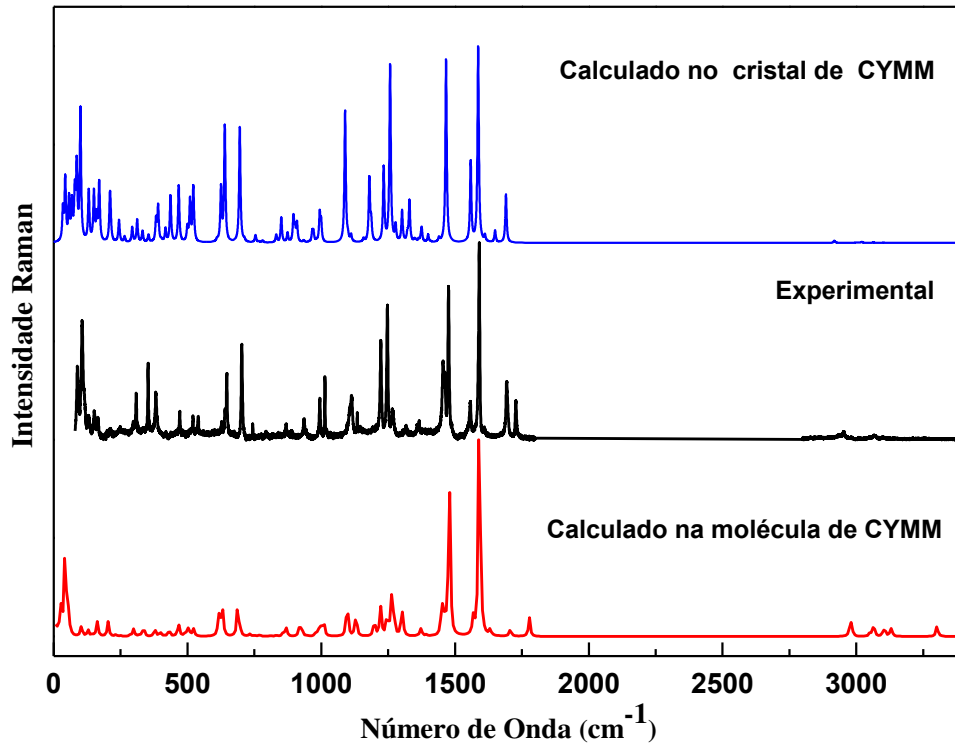
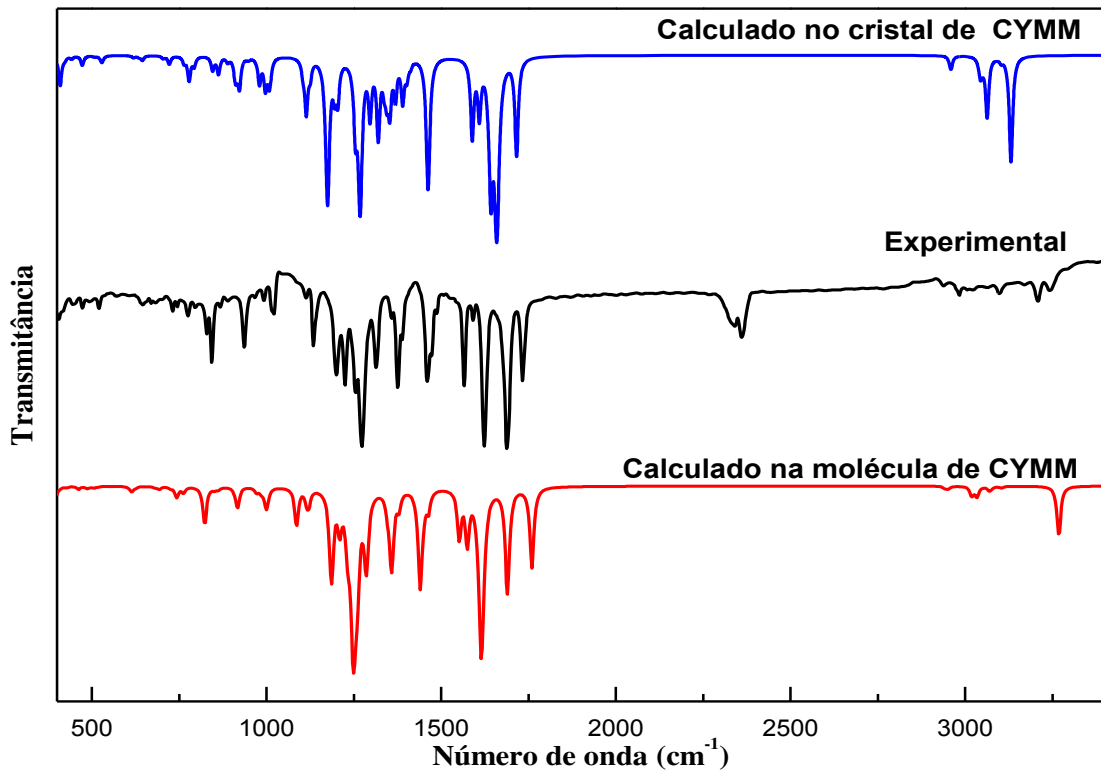
Figura 21 - Espectros infravermelho (para a molécula e para o cristal) calculado e experimental do composto CYMM na faixa espectral de 3400 a 2800 cm<sup>-1</sup> e 1800 e 400 cm<sup>-1</sup>.

Tabela 9 - Números de onda calculados (em  $\text{cm}^{-1}$ ) e escalonados pelo fator de escala 0,9600, posições das bandas experimentais Raman e infravermelha em unidades de  $\text{cm}^{-1}$  e atribuição de modos de vibração para CYMM com PED.

$\omega_{\text{calc}}$	$\omega_{\text{scal}}$	$\omega_{\text{Raman}}$	$\omega_{\text{IR}}$	Classificação dos modos de vibração para CYMM com PED* (%)
27	26			$\tau$ (C7-C6-N2-C5) (43) + $\tau$ (O2-C8-C7-C6) (24)
45	43			$\tau$ (C6-N2-C5-C4) (73) + $\tau$ (C8-C7-C6-N2) (11)
57	55			$\delta$ (C7-C6-N2) (23) + $\delta$ (C6-N2-C5) (38) + $\delta$ (N2-C5-N1) (17)
67	64	88		$\tau$ (C3C2C1N1) (17) + $\tau$ (O2-C8-C7-C6) (17) + $\tau$ (O3C9O2C8) (20)
107	103	105		$\tau$ (C10O3C9O2) (38) + $\tau$ (O3C9O2C8) (13)
132	127	130		$\tau$ (C3C2C1N1) (10) + $\tau$ (O2-C8-C7-C6) (10) + $\tau$ (C10O3C9O2) (21) + $\tau$ (C9O2C8C7) (14)
150	144	151		$\tau$ (C7-C6-N2-C5) (17) + $\tau$ (C3C2C1N1)(11) + $\tau$ (C9O2C8C7) (35)
168	161	165		$\delta$ (C7-C6-N2) (17) + $\delta$ (N2-C5-N1) (12) + $\delta$ (C8-C7-C6) (23)
210	202			$\delta$ (O2C8C7) (12) + $\delta$ (CII-C2-C1) (12)
221	212	211		$\tau$ (HC12-C9-C11) (22) + $\tau$ (HC11-C9-C12) (70)
240	230			$\tau$ (O2-C8-C7-C6) (23) + $\tau$ (O3C9O2C8) (13) + $\gamma$ (CII-C3-C2-C1) (12)
259	249	248		$\delta$ (C11C9O3) (14) + $\tau$ (HC12-C9-C11) (50)
296	284	297		$\delta$ (C11-C9-O3) (22) + $\delta$ (C12-C9-O3) (12) + $\delta$ (CII-C2-C1) (13) + $\tau$ (HC11-C9-C12) (13)
309	297	308		+ $\gamma$ (C11-C12-O3-C9) (10)
331	318			$\delta$ (C8-C7-C6) (11) + $\delta$ (CII-C2-C1) (44)
347	333			$\delta$ (C11-C9-O3) (20) + $\gamma$ (C11-C12-O3) (37)
384	369	353		$\tau$ (C3C1C2N1) (16) + $\gamma$ (CII-C3-C2-C1) (45)
391	375	383	403	$\delta$ (C12-C9-O3) (36)
410	394		418	$\delta$ (C12-C9-O3) (10) + $\tau$ (C8-C7-C6-N2) (48) + $\gamma$ (O1-C7-O2-C8) (10)
426	409			$\nu$ (CII-C2) (23) + $\delta$ (O4-C10-O3) (11) + $\delta$ (O1-C8-O2) (12)
445	427		441	$\tau$ (HC1-N1-C5) (11) + $\tau$ (C5NIC1C2) (38) + $\tau$ (C4C3C2C1) (28)
481	462	471	471	$\nu$ (CII-C2) (12) + $\delta$ (O1-C8-O2) (12) + $\delta$ (O2-C8-C7) (11) + $\gamma$ (C12-O2-O3-C9) (19)
507	487			$\delta$ (C7-C6-N2) (10) + $\delta$ (N2-C5-N1) (18) + $\delta$ (C10O3C9) (16)
517	496	501		$\delta$ (O3C9O2) (24) + $\gamma$ (C12-O2-O3-C9) (13)
527	506		520	$\delta$ (O1-C8-O2) (10)
539	517	539	536	$\tau$ (HC3-C2-C1) (14) + $\tau$ (C4C3C2C1) (19) + $\tau$ (C3C2C1N1) (10) + $\gamma$ (N2-C4-N1-C5) (30)
632	607	628	626	$\delta$ (CII-C2) (10) + $\delta$ (C6-N2-C5) (10) + $\gamma$ (C12-O2-O3-C9) (17)
640	614	641	637	$\delta$ (O4-C10-O3) (19) + $\delta$ (O1-C8-O2) (16)
651	625	647	644	$\nu$ (C11-C9) (10) + $\nu$ (O3-C9) (15) + $\nu$ (C12-C9) (14) + $\nu$ (O2-C9) (15)
709	681	703	701	$\delta$ (C5N1C1) (17) + $\delta$ (N1C1C2) (25) + $\delta$ (N2-C5-N1) (10)
722	693		730	$\nu$ (CII-C2) (18)
755	725	744	743	$\gamma$ (O1-C7-O2-C8) (32) + $\gamma$ (O4-C7-O3-C10) (42)
774	743		774	$\tau$ (C5N1C1C2) (26) + $\tau$ (C4C3C2C1) (18) + $\gamma$ (N2-C4-N1-C5) (35)
794	762		794	$\gamma$ (O1-C7-O2-C8) (30) + $\gamma$ (O4-C7-O3-C10) (26)
835	802		828	$\nu$ (C8C7) (10)
857	823		843	$\tau$ (HC3-C2-C1) (16) + $\tau$ (HC4-C5-N2) (45)
885	850	868	867	$\tau$ (HN2-C5-C4) (61) + $\tau$ (HC4-C5-N2) (12)
897	861	888	888	$\nu$ (N2-C5) (13) + $\delta$ (C3C2C1) (17)
946	908		934	$\nu$ (C12-C9) (33) + $\delta$ (O4-C10-O3) (10)
955	917			$\nu$ (C11-C9) (11) + $\tau$ (HC1-N1-C5) (36)
975	936	935		$\tau$ (HC1-N1-C5) (40)
1012	972		967	$\nu$ (O3C9) (23) + $\nu$ (O2C9) (12)
1025	984	993	992	$\tau$ (HC3-C2-C1) (57) + $\tau$ (HC4-C5-N2) (29)
1026	985	1013	1013	$\nu$ (O2-C8) (11) + $\nu$ (O2-C9) (18)
1040	998		1022	$\tau$ (HC12-C9-C11) (26) + $\tau$ (HC11-C9-C12) (23)
1044	1002			$\delta$ (C4C3C2) (36) + $\delta$ (N1C1C2) (19) + $\delta$ (C3C2C1) (15)
1131	1086			$\nu$ (O3C10) (25) + $\tau$ (HC6-C7-C10) (17)
1162	1116	1112	1111	$\tau$ (HC6-C7-C10) (68)
1168	1121	1134	1131	$\nu$ (C2C1) (21) + $\nu$ (C3C2) (27) + $\nu$ (CII-C2) (18) + $\delta$ (HC3-C4) (10)
1234	1185	1144		$\nu$ (C4C3) (26) + $\delta$ (HC3-C4) (31) + $\delta$ (HC4-C5) (30)
1236	1187	1193	1196	$\nu$ (C8C7) (12)
1259	1209	1222	1223	$\nu$ (C12-C9) (14) + $\tau$ (HC11-C9-C12) (25) + $\gamma$ (C11-C12-O3-C9) (10)
1284	1233	1244	1250	$\nu$ (O2C8) (14) + $\nu$ (C11-C9) (10) + $\delta$ (HC6-C7) (21)
1301	1249	1266	1267	$\delta$ (HC6-C7) (13)
1312	1260			$\nu$ (O3-C10) (12)
1338	1284	1317	1313	$\nu$ (N1C5) (21) + $\nu$ (N1-C1) (17) + $\nu$ (C3C2) (23)
1344	1290			$\nu$ (N2-C6) (21) + $\nu$ (C8C7) (10) + $\delta$ (HC1-N1) (15) + $\delta$ (HC6-C7) (16)
				$\delta$ (O1-C8-O2) (36)

$\omega_{\text{calc}}$	$\omega_{\text{scal}}$	$\omega_{\text{Raman}}$	$\omega_{\text{IR}}$	Classificação dos modos de vibração para CYMM com PED* (%)
1401	1345	1358	1356	v (N2-C6) (18) + v (C8C7) (14) + $\delta$ (HN2-C6) (27) + $\delta$ (HC6-C7) (10)
1414	1357	1366	1375	v (N1C1) (32) + v (C4C3) (10) + $\delta$ (HC3-C4) (23)
1420	1363		1388	wag (C12H <sub>3</sub> ) (62)
1436	1379			wag (C12H <sub>3</sub> ) (17) + wag (C11H <sub>3</sub> ) (63)
1491	1431	1455	1456	$\delta_{\text{as}}$ (C12H <sub>3</sub> ) (12) + $\delta$ (HC12-C9) (18) + $\delta_{\text{as}}$ (C11H <sub>3</sub> ) (47)
1492	1432	1460		$\delta_{\text{as}}$ (C12H <sub>3</sub> ) (23) + $\delta_{\text{as}}$ (C11H <sub>3</sub> ) (39)
1500	1440	1476	1473	v (C7-C6) (17) + $\delta$ (HC1-N1) (11) + $\delta$ (HC4-C5) (18)
1509	1449		1488	$\delta_{\text{as}}$ (C12H <sub>3</sub> ) (51) + $\delta_{\text{as}}$ (C11H <sub>3</sub> ) (12)
1515	1454			$\delta_{\text{as}}$ (C12H <sub>3</sub> ) (38) + $\delta_{\text{as}}$ (C11H <sub>3</sub> ) (38)
1524	1463			v (N1C5) (12) + v (N2-C5) (17) + $\delta$ (HC1-N1) (16)
1616	1551	1555	1547	v (N1C5) (15) + v (C2C1) (10) + v (C3C2) (11)
1640	1574	1589	1590	v (C4C3) (27) + v (C2-C1) (19) + $\delta$ (C3C2C1) (10)
1682	1615	1607	1620	v (C7C6) (22) + v (N2-C6) (17) + $\delta$ (HN2-C6) (30) + $\delta$ (HC6-C7) (10)
1760	1690	1694	1683	v (O1-C8) (74)
1833	1760	1727	1732	v (O4-C10) (84)
3065	2942	2937	2937	$v_s$ (C11H <sub>3</sub> ) (100)
3074	2951	2954	2962	$v_s$ (C11H <sub>3</sub> ) (95)
3144	3018	3011	2982	$v_{\text{as}}$ (C12H <sub>3</sub> ) (99)
3151	3025		3021	$v_{\text{as}}$ (C12H <sub>3</sub> ) (81) + $v_{\text{as}}$ (C11H <sub>3</sub> ) (10)
3160	3034			$v_{\text{as}}$ (C12H <sub>3</sub> ) (10) + $v_{\text{as}}$ (C11H <sub>3</sub> ) (80)
3161	3035	3051		$v_{\text{as}}$ (C11H <sub>3</sub> ) (100)
3197	3069	3069	3065	v (C1H) (98)
3204	3076			v (C3H) (11) + v (C4H) (88)
3226	3097	3098	3098	v (C3H) (89) + v (C4H) (10)
3234	3105		3208	v (C6H) (99)
3404	3268		3243	v (N2H) (99)

\* Apenas valores de PED maiores que 10% são fornecidos. Nomenclatura:  $\tau$  = torção; Sc = scissoring;  $\delta$  = deformação;  $\delta_{\text{as}}$  = deformação assimétrica,  $\gamma$  = deformação fora do plano;  $\delta_{\text{out}}$  = deformação fora do plano; v = estiramento;  $v_{\text{as}}$  = estiramento assimétrico;  $v_s$  = estiramento simétrico. Vs = muito forte; S = forte; M = médio; W = fraco; Vw = muito fraco.

### (i) Vibrações do tipo estiramentos

Começamos a discussão ao analisar os modos de maiores números de onda. Esses modos podem fornecer informações sobre a conformação das moléculas na célula unitária ou mesmo fornecer pistas para o entendimento de algumas interações, como as ligações de hidrogênio. As bandas associadas aos modos de estiramento são visíveis em todas as estruturas que contêm essas unidades em suas moléculas, apresentando números de onda com algumas pequenas variações. Por exemplo, no cristal de L-valina vibrações CH são observadas nos espectros Raman em 2950 e 2971  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto vibrações de estiramento do CH<sub>3</sub> são tentativamente classificadas em 2910 e 2929  $\text{cm}^{-1}$  (simétrico) e em torno de 2990  $\text{cm}^{-1}$  (antissimétrico) [60]. No caso do cristal de L-isoleucina, o estiramento do CH foi identificado em 2940 e 2950  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto o estiramento simétrico do CH<sub>3</sub>,  $v_s$  (CH<sub>3</sub>) em 2882 e 2894  $\text{cm}^{-1}$  e o estiramento antissimétrico  $v_{\text{as}}$  (CH<sub>3</sub>) da mesma unidade em 2967 e 2994  $\text{cm}^{-1}$  [61]. Em um terceiro cristal de aminoácido alifático, a L-leucina, foi observada a vibração de estiramento do CH em torno de 2940 e 2960  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que as vibrações  $v_s$  (CH<sub>3</sub>) foram registradas em 2871 e 2900  $\text{cm}^{-1}$  e os modos  $v_{\text{as}}$  (CH<sub>3</sub>) em 2971 e 2990  $\text{cm}^{-1}$  [62]. É interessante notar que tentativamente o estiramento do CH no cristal de L-treonina nos espectros Raman aparecem

com uma maior dispersão, isto é, eles são notados em 2880 e 2930  $\text{cm}^{-1}$  [63]; entretanto, nesse caso, há de se acrescentar que bandas associadas aos estiramentos  $\text{CH}_3$  não foram assinaladas, o que significa que esta última vibração pode ser associada ao grupo metil. Há também interesse em relatar nesse ponto que o cristal de L-arginina cloridrato monohidratado apresenta uma série de bandas entre 2860 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  que são associados a estiramentos CH e possivelmente a grupos  $\text{CH}_2$  [64]. Vale finalmente destacar que na estrutura do diterpeno sonderianin, os cálculos de primeiros princípios mostraram estiramento do CH em 2915  $\text{cm}^{-1}$  (infravermelho) e em 2916  $\text{cm}^{-1}$  (Raman), enquanto vibrações  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  fornecem contribuição às bandas em 2936  $\text{cm}^{-1}$  (uma banda bastante intensa no espectro Raman) e  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  com intensidade média, também no espectro Raman em 2991  $\text{cm}^{-1}$  [65]. Na análise realizada no diterpeno labdano, por seu turno, determinou-se vibrações de estiramento CH em 2839 e 2660  $\text{cm}^{-1}$  nas medidas de espectroscopia Raman, estiramento simétrico do grupo metil em 2912  $\text{cm}^{-1}$  e estiramento antissimétrico em 2981 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  [66].

No caso específico do cristal de CYMM estudado nessa tese, foram observados modos de estiramento CH em 3069 e 3098  $\text{cm}^{-1}$  e até um em 3208  $\text{cm}^{-1}$ , que foi registrado apenas no infravermelho. Como visto no parágrafo anterior, de uma maneira geral, este último é um valor relativamente elevado para esse tipo de vibração. No caso específico do CYMM, esta vibração está relacionada ao carbono que conecta os dois anéis em conjunto com um átomo de nitrogênio. Na base de Schiff  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ , o estiramento CH que também apresenta um alto número de onda está associado a um carbono que está conectando dois anéis através de um átomo de nitrogênio. Assim, pode-se concluir que existe uma tendência para estiramentos CH vizinhos a átomos de nitrogênio unindo dois anéis possuírem energias ligeiramente maiores. Outros estudos serão necessários para se deliberar sobre esta questão de uma forma definitiva. De qualquer forma, a Tabela 9 apresenta um resumo do que foi discutido a respeito dos valores dos números de onda da vibração  $\nu(\text{CH})$  para diversos cristais orgânicos.

Tabela 10 - Número de onda do estiramento CH analisado por espectroscopia Raman em alguns cristais orgânicos selecionados e no cristal de CYMM.

Cristal	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
L-valina	2950/ 2971
L-leucina	2940/ 2960
L-isoleucina	2940/ 2950

L-treonina	2880/ 2930
Diterpeno sonderianin	2916
Diterpeno labdano	2839/ 2860
Base Schiff (C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	3043
CYMM (C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	3069/ 3098/ 3208

As bandas que aparecem na região espectral entre 2800 e 3400 cm<sup>-1</sup> são geralmente atribuídas aos modos de estiramento do grupo funcional CH<sub>3</sub> e CH presentes nas moléculas do cristal CYMM. No espectro infravermelho observam-se oito bandas com baixa intensidade, enquanto no espectro Raman são vistas quatro bandas com muito baixa intensidade. A banda Raman localizada a 3069 cm<sup>-1</sup> corresponde a um modo de estiramento CH. Vale ressaltar que a banda relacionada ao estiramento de CH também é vista em materiais orgânicos análogos. Por exemplo, o anel triplo da molécula C<sub>11</sub>H<sub>2</sub>C<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O apresenta vibração de estiramento da unidade CH associada à estrutura C-C-C-C-C-N a 3069 e 3098 cm<sup>-1</sup>, conforme estabelecido na referência [4]. Em relação ao modo de estiramento N<sub>2</sub>H em CYMM, observou-se a 3248 cm<sup>-1</sup> no espectro de IR. No entanto, esta vibração não é visível no espectro Raman porque ambos (i) o ν(NH) é uma banda que se apresenta com baixa intensidade no espectro Raman e (ii) o detector possui uma baixa eficiência nesta região. Vibrações de estiramento CC aparecem uma grande gama de números de onda em cristais orgânicos. No cristal de L-leucina elas foram identificadas tentativamente entre 919 e 1004 cm<sup>-1</sup> [62], na L-valina entre 902 e 966 cm<sup>-1</sup> [60] e na L-treonina entre 910 e 940 cm<sup>-1</sup> [63]. Observe-se que no caso do assinalamento realizado nesses cristais de aminoácidos nenhum cálculo de primeiros princípios foi realizado para dar suporte, o que significa que algumas das identificações possuem uma certa imprecisão; de qualquer forma, essa é a região onde espera-se encontrar a referida vibração. Existem muitas ligações C-C na molécula CYMM, incluindo no anel CCCCCN, no anel CCOCCO, bem como nas unidades C6-C7, e C9-C12. Consequentemente, as vibrações de estiramento CC são observadas em uma grande variedade de números de onda, conforme listado na Tabela 8. Por exemplo, o modo de estiramento C12-C9 e C8-C7 surge no espectro Raman a 641 cm<sup>-1</sup> (contribuição de 10 % PED) e 1144 cm<sup>-1</sup> (contribuição de 12 % PED). Há também vibrações de estiramento CC contribuindo com bandas vibracionais em 888 e 934 cm<sup>-1</sup>, bem como em 1111, 1131 e 1223 cm<sup>-1</sup> nos espectros infravermelho. Esses dados são compatíveis com os resultados anteriormente sugeridos na classificação das vibrações CC em cristais de aminoácidos. Um resultado um pouco diferente é a contribuição dada ao modo em

641  $\text{cm}^{-1}$  como já relatado, uma vez que as tentativas de assinalamento – sem a utilização de cálculos de primeiros princípios – não conseguiram vislumbrar essa vibração de baixa energia.

(ii) *Vibrações de estiramento carbono – oxigênio*

Vamos agora fazer uma discussão sobre os modos de estiramento carbono – oxigênio. Essa discussão pode envolver vibrações do tipo C – O ou vibrações mais abrangentes envolvendo três átomos, como C-C-O. Nos espectros infravermelho do etanol, o estiramento simétrico do CCO aparece em 881  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que o estiramento antissimétrico. Em 1050  $\text{cm}^{-1}$ . No álcool isopropílico estas mesmas vibrações são observadas, respectivamente, em 817 e em 1129  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto no fenol a vibração antissimétrica aparece em 1231  $\text{cm}^{-1}$ ; para o dietil éter as mesmas vibrações são observadas em 845 e em 1122  $\text{cm}^{-1}$  [59]. Obviamente, as vibrações do grupo carbonil (C=O), são esperadas em maiores números de onda; além disso, por causa da diferença de eletronegatividade entre os átomos de oxigênio e carbono, a ligação C=O forma um intenso momento de dipolo, produzindo uma intensa banda no infravermelho como consequência. Na acetona, o estiramento C=O é observado em 1715  $\text{cm}^{-1}$ , na acetofenona, em 1686  $\text{cm}^{-1}$ , no ácido benzóico, em 1685  $\text{cm}^{-1}$ , entre outros [59].

No que diz respeito ao cristal de CYMM, as vibrações de estiramento da ligação C = O e C-O são restritas a cinco modos de vibração que estão localizados nos seguintes números de ondas: 1760  $\text{cm}^{-1}$ , para a ligação C10 = O4; 1690  $\text{cm}^{-1}$ , para C8 = O1; 1249  $\text{cm}^{-1}$ , para C10-O3; 1209  $\text{cm}^{-1}$ , para a ligação C8-O2 e 993  $\text{cm}^{-1}$ , para as ligações C8-O2 e C9-O2. Esses resultados são coerentes com o fato de que vibrações C=O são mais energéticas do que vibrações C-O.

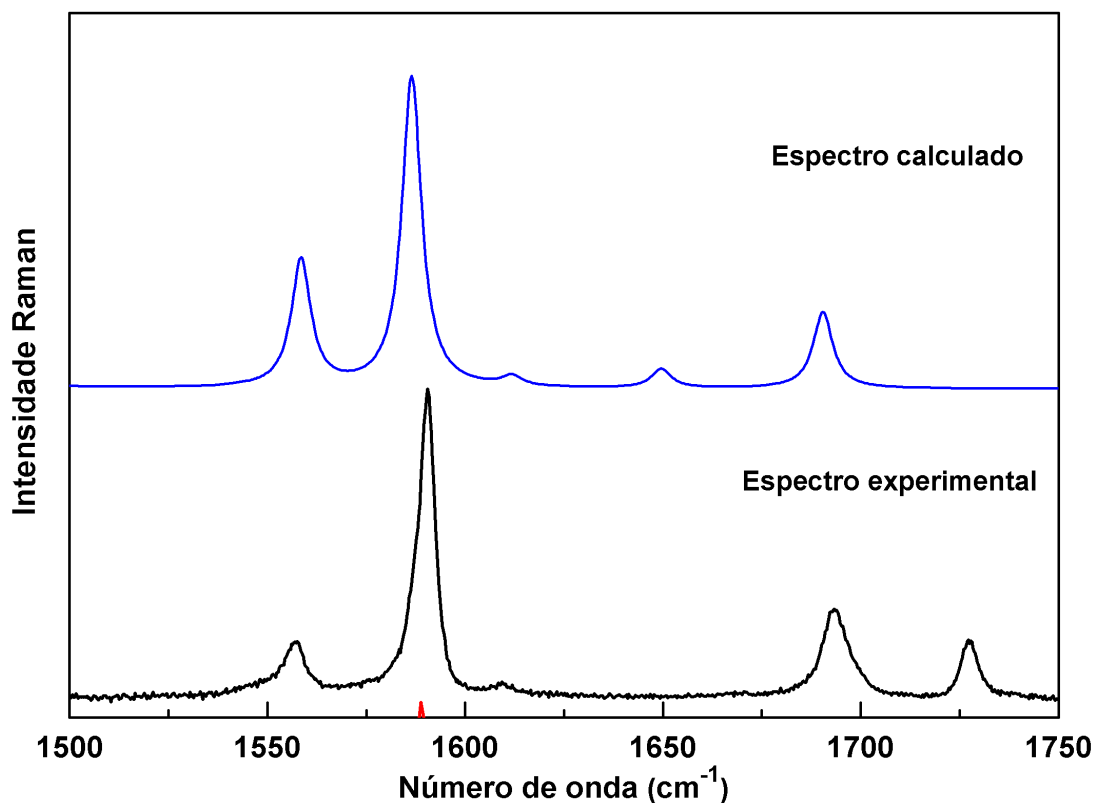
Vale ressaltar que as bandas localizadas em 1694 e 1727  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem às vibrações dos estiramentos dos átomos C8 = O1 e C10 = O4, são observadas tanto no espectro Raman como no espectro infravermelho. É apropriado mencionar que tais modos de vibração estão associados com simetria A1 para molécula livre, que se divide em simetria Ag e Au para a estrutura cristalina da CYMM, conforme previsto pela teoria de grupo.

A Figura 22 apresenta um detalhe da Figura 20, onde é mostrado o espectro Raman do CYMM na região espectral entre 1500 e 1750  $\text{cm}^{-1}$ ; aparecem o espectro calculado e o espectro experimental. No que diz respeito especificamente às vibrações C=O elas correspondem exatamente às duas bandas de mais alta energia. Observa-se um ponto importante que é o fato de que as bandas teóricas são bem simétricas, ou seja, elas são calculadas como curvas lorentzianas, do tipo:

$$I(\omega) = (1/\pi) \{ (\Gamma/2) / [(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma/2)^2] \} \quad (8)$$

(no qual o  $\Gamma$  representa a largura à meia altura) enquanto que as bandas do espectro experimental não são lorentzianas perfeitas. Como seria esperado e já foi discutido, as duas bandas não possuem grandes intensidades, embora elas sejam realmente intensas no espectro infravermelho, conforme já mencionado.

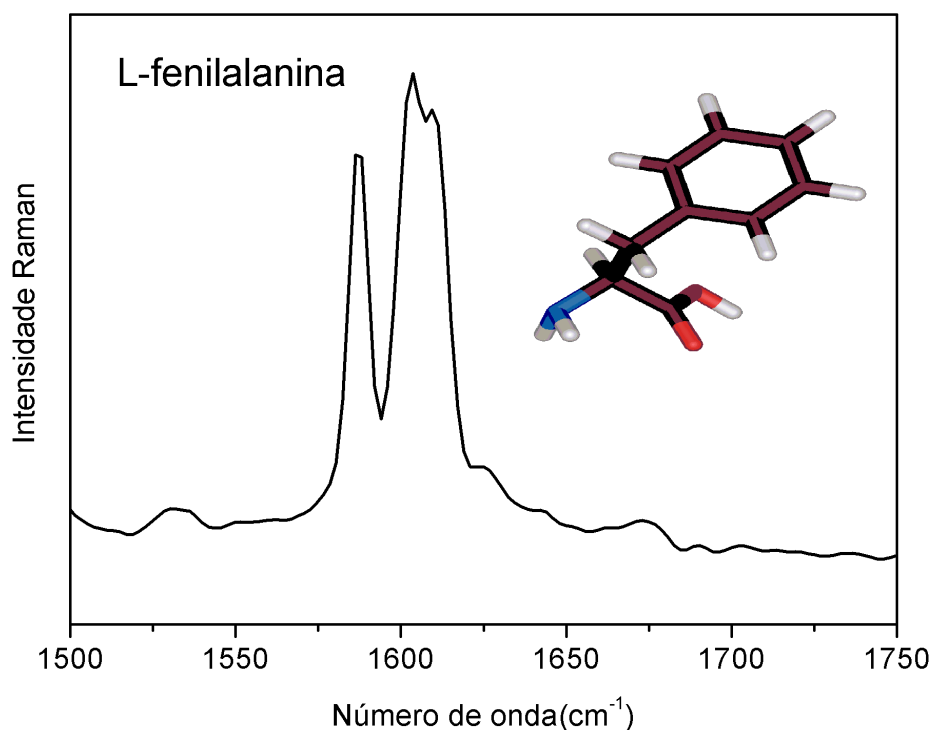
Figura 22 - Espectro Raman do CYMM na região espectral entre 1500 e 1750  $\text{cm}^{-1}$  (calculado e experimental), onde é possível observar bandas associadas à vibração C=O.



É de se destacar a simplicidade das bandas Raman que aparecem nessa região, em especial no intervalo espectral 1650 – 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Com o objetivo de deixar claro esse aspecto, obteve-se o espectro Raman de uns poucos policristais (isso é, reagentes cristalinos na forma de pó) de alguns cristais de aminoácidos (contendo anéis de carbono) nessa região do espectro. A Figura 23 apresenta o espectro Raman de policristais de L-fenilalanina, cuja estrutura molecular está também representada ao lado. Obviamente, nessa região é esperado serem encontrados os modos de estiramento C=O da molécula de L-fenilalanina. Nota-se que o perfil do espectro é bem mais complexo do que o perfil do espectro da CYMM, apesar dessa última ser uma estrutura bem maior e mais complexa do que o aminoácido aqui apresentado. No que diz respeito aos estiramentos C=O propriamente ditos, esperados no intervalo 1650 – 1750  $\text{cm}^{-1}$ , é possível observar apenas uma banda de muito baixa intensidade em aproximadamente

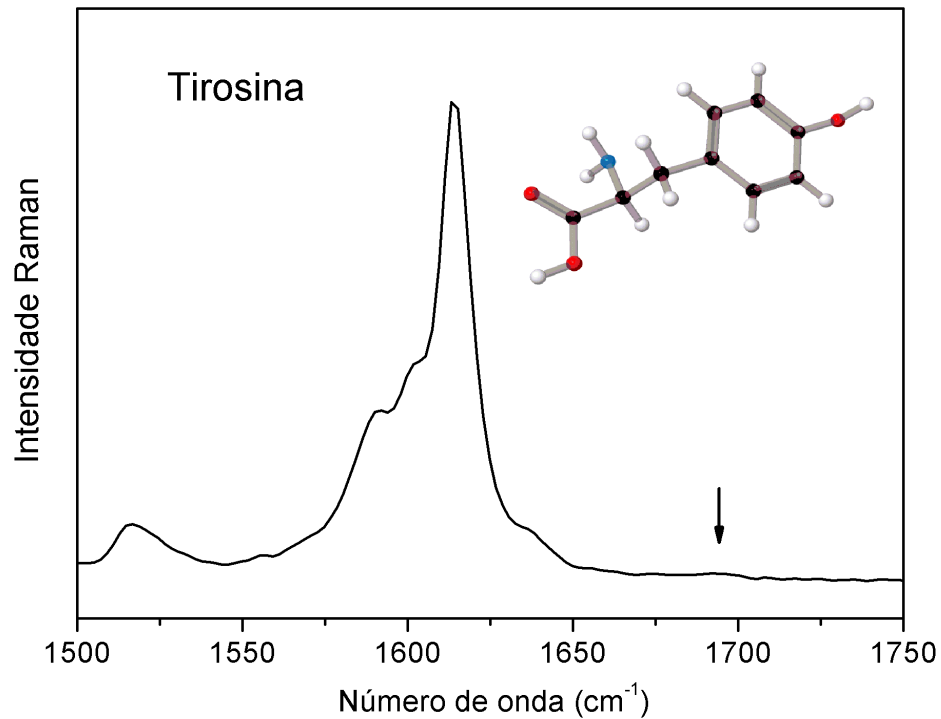
1675  $\text{cm}^{-1}$ . Assim, comparativamente, percebe-se que a intensidade das bandas C=O no CYMM é bem maior do que na L-fenilalanina.

Figura 23 - Espectro Raman da L-fenilalanina na região espectral entre 1500 e 1750  $\text{cm}^{-1}$ .



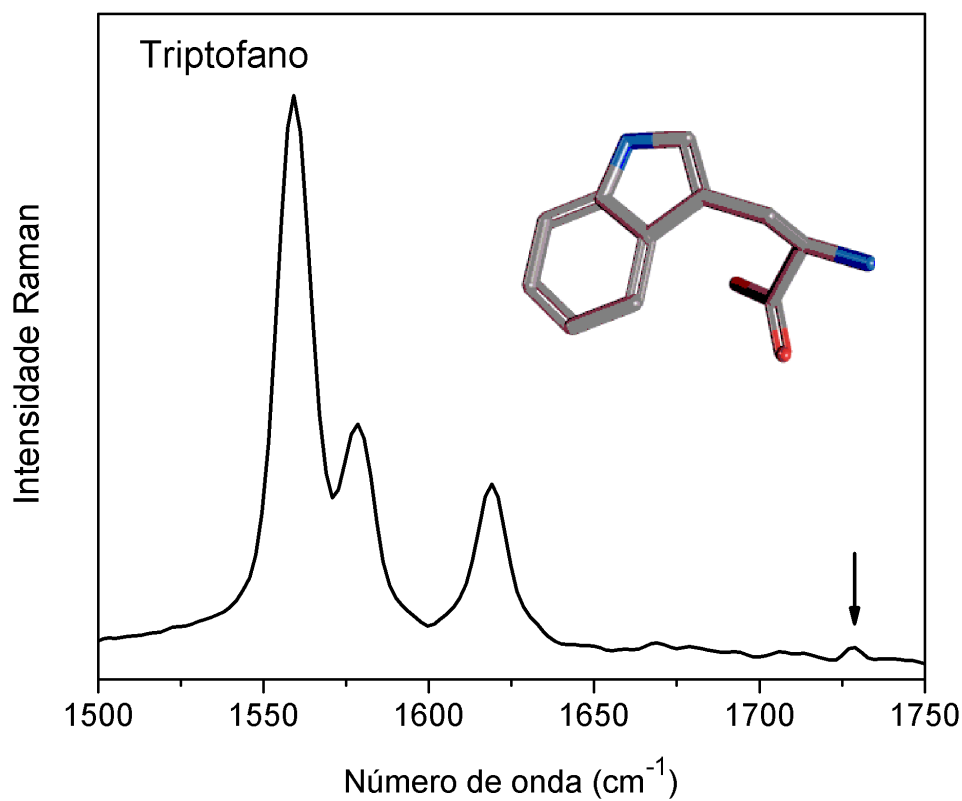
Outra comparação que pode ser realizada com uma molécula simples que também possui anel com átomos de carbono, similarmente ao observado com a L-fenilalanina, é a L-tirosina. Assim como aquela substância, a L-tirosina é um aminoácido proteínogênico que pode ser cristalizada a partir de solução aquosa. A Figura 24 apresenta o espectro Raman de policristais de L-tirosina no intervalo espectral entre 1500 e 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Em toda a região é possível vislumbrar um perfil complexo para o espectro, mas na região onde se espera a aparição dos estiramentos C=O, nota-se apenas uma banda de baixíssima intensidade (marcada por uma flecha).

Figura 24 - Espectro Raman da L-tirosina na região espectral entre 1500 e 1750  $\text{cm}^{-1}$ .



Como último material para comparação, na Figura 25 apresenta-se o espectro Raman do L-triptofano, novamente na região espectral entre 1500 e 1750  $\text{cm}^{-1}$ . O L-triptofano também é um aminoácido proteinogênico que apresenta anel de carbono em sua estrutura. Nessa figura é possível observar que na região entre 1650 e 1750  $\text{cm}^{-1}$ , onde devem ser encontrados os estiramentos C=O, apenas uma banda de baixa intensidade é registrada, em aproximadamente 1730  $\text{cm}^{-1}$ ; ela encontra-se marcada com uma flecha.

Figura 25 - Espectro Raman da L-triptofano na região espectral entre 1500 e 1750  $\text{cm}^{-1}$ .



Como resumo dessa discussão, registrou-se os espectros Raman de três aminoácidos constituídos de anéis de carbono [L-fenilalanina, L-tirosina e L-triptofano] para compará-los com o espectro do CYMM relativo aos modos associados com o estiramento C=O. Dessa comparação foi possível notar que a intensidade da banda no derivado do ácido de Meldrum é bem maior do que as dos aminoácidos. A diferença substancial entre o CYMM e os três polí-cristais dos aminoácidos reside no fato de que as vibrações C=O no derivado do ácido de Meldrum acontecem com carbonos do anel [C8=O1 e C10=O4] enquanto que no caso dos aminoácidos as vibrações são com carbonos do grupo  $\text{CO}_2^-$ . Dessa forma, apreende-se que a intensidade da vibração C=O é maior no espectro Raman do CYMM exatamente por causa dessa diferença. A maior intensidade desta vibração no cristal CYMM permitirá que esta vibração possa ser acompanhada quando da variação da temperatura ou da pressão em experimentos futuros, em particular, no que diz respeito a aspectos relacionados com o comportamento das ligações de hidrogênio sob a variação desses parâmetros.

(iii) *Vibrações de estiramento nitrogênio – carbono*

Em relação às vibrações de estiramento ainda precisam ser discutidas as vibrações dos átomos nitrogênio-carbono. Existem vários estudos relacionados às vibrações N-C em substâncias orgânicas. É conhecido que no infravermelho o estiramento NH<sub>2</sub> em amidas primárias apresenta vibrações entre 3170 e 3370 cm<sup>-1</sup>, enquanto *scissoring* NH<sub>2</sub> ocorrem entre 1620 e 1650 cm<sup>-1</sup> e os *wagging* NH<sub>2</sub> entre 750 e 600 cm<sup>-1</sup>. Já para as amidas secundárias, enquanto os estiramentos ocorrem no mesmo intervalo de número de onda, as vibrações de deformação NH no plano são observadas entre 1515 e 1570 cm<sup>-1</sup> e as deformações NH fora do plano, entre 680 e 750 cm<sup>-1</sup> [59]. No que se refere às aminas primárias, ou seja, moléculas contendo grupos H-N-H, é conhecido que os estiramentos antissimétricos são observados entre 3350 e 3380 cm<sup>-1</sup>, que os estiramentos simétricos são observados entre 3280 e 3310 cm<sup>-1</sup> com carbonos saturados, deformações fora do plano entre 750 e 850 cm<sup>-1</sup> e vibrações do tipo *scissoring* do NH<sub>2</sub>, entre 1580 e 1650 cm<sup>-1</sup> [59]. A partir desse quadro, podemos descrever as vibrações envolvendo o átomo de nitrogênio na nossa discussão. Para a amostra investigada neste trabalho observaram-se vibrações de estiramentos N-C entre 1345 e 1615 cm<sup>-1</sup>. Os cálculos DFT indicam que a banda observada no espectro Raman em 1358 cm<sup>-1</sup> está associada ao estiramento do N2-C6, e a banda Raman em 1366 cm<sup>-1</sup> está associada ao estiramento do N1-C1 e a banda Raman em 1555 cm<sup>-1</sup> é identificada como estiramento do N1-C5. Estes dados são consistentes com um resultado anterior no derivado de ácido de Meldrum C<sub>11</sub>H<sub>2</sub>C<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O, onde o estiramento NC foi observado contribuindo para vibrações entre 1270 e 1530 cm<sup>-1</sup> [4]. Este modo vibracional também é observado em outro derivado de ácido de Meldrum na faixa de 1340-1590 cm<sup>-1</sup>, conforme descrito na ref. [37].

(iv) *Vibrações do grupo metil*

Os modos *bending* do grupo metil geralmente aparecem na região entre 1363 e 1490 cm<sup>-1</sup>. Uma banda no infravermelho muito fraca observada a 1388 cm<sup>-1</sup> está associada a uma vibração do grupo metil C12H<sub>3</sub> e uma banda infravermelha fraca em 1488 cm<sup>-1</sup> está associada a uma deformação antissimétrica dos grupos metil C11H<sub>3</sub> e C12H<sub>3</sub>. Observe-se que as bandas que são observadas no espectro Raman em 1455 e 1460 cm<sup>-1</sup> também podem ser associadas a uma deformação do CH<sub>3</sub>, conforme mostrado por cálculos DFT. As vibrações de estiramento do grupo metil, como esperado, são observadas na região de número de onda superior a 2950 cm<sup>-1</sup>. Por exemplo, as bandas vistas em 2937, 2962, 2982 e 3021 cm<sup>-1</sup> no espectro infravermelho estão associadas com o estiramento  $\nu(\text{CH}_3)$  de acordo com os cálculos DFT e discussão já realizada anteriormente.

(v) *Deformações de anéis e vibrações de torção*

Dois anéis constituem a molécula CYMM, um anel (R1) é formado pelos átomos N1C1C2C3C4C5 e o outro, o anel (R2), contém o ácido de Meldrum (2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-dione) que é formado pelos átomos C7C8O2C9O1C10. Vibrações do tipo torções do anel R2 são observadas próximas a  $200\text{ cm}^{-1}$ . Isto está de acordo com resultados anteriores em estruturas similares, como o da Ref. [37]. Na região de números de ondas escalonados inferior a  $1357\text{ cm}^{-1}$ , observa-se que, embora a maioria das bandas de infravermelho e Raman sejam constituídas por modos mistos, alguns deles podem ser vistos como vibrações únicas. Além disso, também é possível notar a presença de vibrações que envolvem o grupo metil e do anel R2 como no modo observado no espectro Raman em  $353\text{ cm}^{-1}$ , associado à deformação do conjunto C12-C9-O3 e o modo registrado no espectro infravermelho em  $888\text{ cm}^{-1}$ , atribuído à deformação da unidade O4-C10-O3, entre outros.

As vibrações de torção e deformações fora do plano são observadas em toda a região de números de onda inferiores a  $1209\text{ cm}^{-1}$ . A banda Raman em  $1013\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de torção dos átomos HC12-C9-C11 e HC11-C9-C12, enquanto a banda no infravermelho em  $774\text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação do plano dos átomos O1-C7-O2-C8 e O4-C7-O3-C10. Notavelmente, o modo localizado em  $520\text{ cm}^{-1}$  no espectro infravermelho é o resultado de três modos de torção diferentes, HC3-C2-C1, C4C3C2C1 e C3C2C1N1 e da deformação fora do plano de N2-C4-N1-C5.

Vale destacar as vibrações envolvendo o átomo Cl. No espectro Raman a banda observada em  $308\text{ cm}^{-1}$  corresponde a um modo de deformação dos átomos Cl1-C2-C1. No espectro infravermelho é possível observar que as bandas em  $418$  e  $441\text{ cm}^{-1}$  correspondem a modos de estiramentos dos átomos Cl1-C2.

(vi) *Vibrações da rede cristalina*

Considerando a região de número de onda menor do que  $200\text{ cm}^{-1}$ , a Tabela 8 mostra que os espectros Raman e infravermelho compreendem principalmente de deformações dos anéis do composto CYMM. Vale apenas lembrar que os cálculos DFT foram realizados para uma molécula isolada do cristal CYMM, logo os modos de rede não são obtidos nesses cálculos. Entretanto, nossos cálculos DFPT realizados no cristal CYMM evidenciaram que as bandas Raman menor do que  $200\text{ cm}^{-1}$  estão associados aos modos da rede. Portanto, os modos

de baixos números de onda podem ser combinação de modos da rede cristalina e modos internos da molécula CYMM.

### 4.3. A questão do polimorfismo

No capítulo anterior foi discutida a possibilidade de ocorrer polimorfismo da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  a baixas temperaturas. Ali verificou-se que o material não apresenta nenhuma mudança nos seus modos normais de vibração observados pela espectroscopia Raman que possam ser associados a uma mudança estrutural e, portanto, a um novo polimorfo da substância. No que diz respeito ao CYMM, por razões técnicas, não foi possível realizar medidas a baixas temperaturas e, como consequência, não será possível avaliar a existência de polimorfismo do material nas mesmas condições termodinâmicas, isso é, em condições criogênicas. Apesar dessa impossibilidade, iremos discutir um pouco a possibilidade de polimorfismo mesmo à temperatura ambiente.

Antes disso, faremos uma breve discussão sobre alguns aspectos gerais do polimorfismo. Em primeiro lugar, quando existe polimorfismo, as estabilidades das diferentes fases, em geral, são diferentes. Por exemplo, em condições ambientes, a glicina apresenta três diferentes tipos de polimorfos, a fase  $\alpha$ , com simetria monoclinica  $P2_1/n$ ; a fase  $\beta$ , com simetria monoclinica  $P2_1$ ; a fase  $\gamma$ , com simetria trigonal  $P3_1$ . Enquanto a fase  $\beta$  é instável à temperatura ambiente, as outras duas fases são estáveis e sob diferentes condições de cristalização podem ser obtidas [67]. Observe-se que esse fato não é restrito aos materiais orgânicos, como poderia ser pensado a princípio. Por exemplo, citando apenas um caso, o hidróxido de alumínio  $[Al(OH)_3]$ , ele pode aparecer na forma  $\gamma$  (denominada de gibbsita) e na forma  $\alpha$  (denominada de bayerita) que é uma fase metaestável, sendo um produto intermediário entre uma fase amorfa do  $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$  e a gibbsita [68].

Obviamente, além do polimorfismo com a temperatura e com as condições de crescimento, é possível obter polimorfismo com a pressão. Também entre vários exemplos pode-se lembrar do caso do cristal de L-serina que em 5,3 GPa sofre uma transição de fase da chamada serina-I para a serina-II e em 7,8 GPa sofre uma segunda transição de fase, passando de serina-II para serina-III. Bastante interessante é o fato de que as três fases possuem simetria ortorrômbica; a diferença entre as estruturas é produzida por mudanças intermoleculares de ligações de hidrogênio formadas pelos grupos  $CH_2OH$  com os seus vizinhos [69]. Finalmente, destacando que o polimorfismo em altas pressões também pode ser observado com materiais inorgânicos, cita-se o exemplo do selênio cristalino, que parece sofrer transições de fase em

14 GPa, passando de uma estrutura hexagonal para uma estrutura monocínica, depois passando para uma estrutura tetragonal em 28 GPa e, finalmente, indo para uma estrutura trigonal em 41 GPa [70]. É interessante destacar que as várias fases dependem da fase inicial no qual se faz o estudo. Assim, se o ponto de partida é uma fase amorfa do selênio, a série de transições de fase induzidas pela pressão fica modificada: amorfo para hexagonal(I) em 11 GPa, hexagonal(I) para monocínico(II) em 14 GPa, monocínico (II) para monocínico (III) em 21,5 GPa, monocínico (III) para ortorrômbico(IV) em 28 GPa [71].

Essa discussão mostra que uma série de fatores e parâmetros termodinâmicos pode estar envolvida na formação de polimorfos. Assim, quando existe a possibilidade de se obter algum polimorfo indesejável no crescimento de algum material, existem alguns mecanismos que podem ser utilizados para controlar o fato indesejável. Alguns desses mecanismos são (i) a variação do solvente e das condições de temperatura, (ii) a adição de impurezas e/ou surfactantes, (iii) a saturação da solução, (iv) o uso de campos elétricos ou magnéticos, (v) modificação da viscosidade da solução, (vi) modificação das condições de pressão, entre outros [72].

Devido à pequena quantidade de amostra disponível, não foi possível fazer muitos testes com diferentes solventes cristalizando o CYMM. A única tentativa foi feita com uma quantidade bastante pequena da substância que foi dissolvida em metanol. Entretanto, talvez devido à pequena quantidade, não se obteve cristal suficiente para se estudar a sua estrutura, ou pelo menos obter um espectro Raman e comparar com o apresentado anteriormente nesse capítulo, pertencente a uma estrutura triclnica.

Ficará como possibilidade de pesquisa futura, tendo-se uma quantidade maior desta substância, a realização de testes em diferentes solventes e eventualmente em diferentes temperaturas, na perspectiva de se obter outros polimorfos do material.

#### **4.4. Teste de atividade antimicrobiana**

Testes de atividade antimicrobiana revelaram que o composto CYMM pode potencializar o efeito bactericida da neomicina. Portanto, pode ser usado como adjuvante para terapia antibiótica contra *Escherichia coli* 27. Tendo em vista que a descrição metodológica e a discussão dos resultados destes testes se distanciam do escopo de estudo desta tese, recomenda-se aos interessados ver referência [73] para maiores detalhes sobre este assunto.

#### 4.5. Conclusões

Uma investigação sobre as propriedades estruturais, vibracionais de um derivado do ácido de Meldrum CYMM de fórmula molecular  $C_{12}H_{11}ClN_2O_4$  foi realizada neste trabalho. A substância foi sintetizada, caracterizada por difração de raios-X e suas propriedades vibracionais foram estudadas por espectroscopias FT-IR e FT-Raman juntamente com cálculos teóricos da química quântica. Existe uma boa concordância entre os espectros experimentais e teóricos para o cristal. Os espectros calculados de molécula única do cristal CYMM foram ajustados a dados experimentais por um fator de escala de 0,9600 reproduzindo os números de onda experimentais com concordância razoável. Uma comparação com espectros experimentais nos permitiu atribuir todos os modos normais do cristal. A atribuição dos modos normais foi feita com base na distribuição de energia potencial. Já os cálculos DFT realizados no cristal CYMM evidenciaram que as bandas Raman menor do que  $200\text{ cm}^{-1}$  estão associados aos modos da rede. Foi possível também realizar uma comparação dos importantes modos de vibração C=O como visto nos espectros Raman do CYMM com aqueles observados em três aminoácidos com estruturas contendo anéis de carbono, quais sejam, a L-fenilalanina, a L-tirosina e o L-triptofano. Dessa comparação concluiu-se que a intensidade da referida banda é mais intensa no derivado do ácido de Meldrum devido ao oxigênio estar ligado diretamente a um carbono do anel, abrindo a possibilidade de estudar o comportamento dessa banda em estudos com temperatura e/ou pressão.

## 5. CONCLUSÕES

O espectro vibracional da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$  foi medido à temperatura ambiente através das técnicas de FT-Raman e FTIR-ATR, permitindo a observação dos modos vibracionais pertencentes às representações irreduzíveis  $A_g$ ,  $B_g$ ,  $A_u$  e  $B_u$  do grupo fator  $C_{2h}$ , respectivamente. Também foi realizado cálculos DFT usando o pacote Gaussian 09 e o funcional B3LYP com o conjunto de base 6-31 G (d, p). Estes resultados e a descrição dos modos normais obtidos por meio da PED foram observados para reproduzir os dados experimentais com boa concordância. Este acordo nos permitiu atribuir os modos normais de vibração da molécula da base de Schiff  $C_{20}H_{21}N_3O_2$ . Em particular, observou-se que a maioria das bandas estão associadas a coordenadas internas combinadas, mesmo na região de baixo número de onda onde, geralmente, os modos de rede são encontrados. Além disso, os espectros Raman foram obtidos em função da temperatura entre 40 e 285 K. Não foi observada nenhuma descontinuidade ou alteração nas medidas de números de onda *versus* temperatura, indicando que a fase monoclinica da temperatura ambiente  $P2_1/n$  ( $C_{2h}^5$ ) é estável nessa faixa de temperatura. Também se tentou inferir a respeito da anarmonicidade introduzida na estrutura cristalina por causa da variação de temperatura, sendo observado que o referido efeito no intervalo estudado é mínimo.

Uma investigação sobre as propriedades estruturais, vibracionais de um derivado do ácido de Meldrum CYMM de fórmula molecular  $C_{12}H_{11}ClN_2O_4$  foi realizada neste trabalho. A substância foi sintetizada, caracterizada por difração de raios-X e suas propriedades vibracionais foram estudadas por espectroscopias FT-IR e FT-Raman juntamente com cálculos teóricos da química quântica. Existe uma boa concordância entre os espectros experimentais e teóricos para o cristal. Os espectros calculados de molécula única do cristal CYMM foram ajustados a dados experimentais por um fator de escala de 0,9600 reproduzindo os números de onda experimentais com concordância razoável. Uma comparação com espectros experimentais nos permitiu atribuir todos os modos normais do cristal. A atribuição dos modos normais foi feita com base na distribuição de energia potencial. Já os cálculos DFT realizados no cristal CYMM evidenciaram que as bandas Raman menor do que  $200\text{ cm}^{-1}$  estão associados aos modos da rede. Foi possível também realizar uma comparação dos importantes modos de vibração C=O como visto nos espectros Raman do CYMM com aqueles observados em três aminoácidos com estruturas contendo anéis de carbono, quais sejam, a L-fenilalanina, a L-tirosina e o L-triptofano. Dessa comparação concluiu-se que a intensidade da referida banda é mais intensa no derivado do ácido de Meldrum devido ao oxigênio estar ligado diretamente a

um carbono do anel, abrindo a possibilidade de estudar o comportamento dessa banda em estudos com temperatura e/ou pressão.

## REFERÊNCIAS

- [1] K. N. Campbell, A. H. Sommers e B. K. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 66-82, (1944).
- [2] H. Tazoki e K. Miyano, *J. Chem. Soc.*, (1959).
- [3] A. E. Sousa, A. Echevarria, C. M. R. Sant'Anna e M. G. Nascimento, "Estudo Experimental e Teorico da Redução de Bases de Schiff Derivadas da 3,3 Difenilpro-pilamina," *Quimica Nova*, v. 27, n. 1,, pp. 72-75, (2004).
- [4] C. Guimarães, R. R. F. Bento, J. L. B. Faria, R. J. Ramos, L. E. Silva, P. T. C. Freire, G. O. M. Gusmão e A. M. R. Teixeira, "Vibrational Spectra of (4E)-4-((E)-3-Phenyl-Allylideneamino)-1,2-Dihydro-2,3-Dimethyl-1-Phenylpirazol-5-one," *Journal of Molecular Structure*, (2011).
- [5] G. M. M. Sampaio, A. M. R. Teixeira, H. D. M. Coutinho, D. M. de Sena Junior, P. T. C. Freire, P. E. S. Caselli, G. O. M. Gusmão, R. R. F. Bento e L. E. Silva, "FT-IR and FT-Raman spectroscopies and DFT calculations of 2,2-dimethyl-5-(4H-1,2,4-triazol-4-ylaminomethylene)-1,3-dioxane-4,6-dione Monohydrate," *Journal of Molecular Structure* 1038, pp. 170-176, (2013).
- [6] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. Hratchian, A. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng e Sonnenberg, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, C.d.n. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, , Gaussian 09, in, Gaussian, Inc., Wallingford, C.J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F.o. Ogliaro, M.J. Bearpark, J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi.
- [7] E. A. Popova, R. S. Mironova e M. K. Odjakova, *Biotechnol. Equip.* 24, p. 232, (2010).
- [8] D. J. Thoules, B. F. Perry, A. E. Beezer, R. Miles, B. V. Smith, J. Miller e M. G. Nascimento, *Microbios* 45, p. 181, (1986).
- [9] M. Nakahara, A. Echevarria, M. G. Nascimento, V. Gerônimo, J. Miller, A. Gies-brecht e J. Braz, *Chem. Soc.* 10, p. 60, (1999).
- [10] J. R. Dimmock, *Curr. Med. Chem.* 4, p. 22, (1997).
- [11] J. R. Dimmock, K. M. Advikolanu, H. E. Scott, M. F. D. y, R. S. Reid, J. W. Quail, Z. Jia, R. A. Hickie, T. M. Allen, J. M. Rutledge, M. L. Tempest e A. B. Oreski, *J. Pharm. Sci.* 81, p. 1141, (1992).
- [12] M. C. Chang, S. Ren, R. Wang, K. Komatsu, P. Bonaz-Krause, Y. Zyrianov, E. C. McKenna, C. Csiphe, Z. A. Tokes e E. J. Lien, *J. Med. Chem.* 45, p. 410, (2002).
- [13] J. K. Sughen e T. Yoloye, *Pharm. Acta Helv.* 58, pp. 64-68, (1978).
- [14] J. M. Kane, M. Dudley, S. Sorensen e F. Miller, *J. Med. Chem.* 31, pp. 1253 - 1258, (1988).

- [15] A. L. Lehninger, *Biochemistry*, Worth Publisher, (1975).
- [16] F. A. Carry, *Organic Chemistry*, 2nd ed., vol. 695, Mc Graw-Hill Edition, (1992).
- [17] H. Beraldo e D. Gambino, *Mini. Rev. Med. Chem.* 4, p. 31, (2004).
- [18] G. V. Panova, N. K. Vikulova e V. M. Potapov, *Uspekhi Khimi* 49, p. 1234, (1980).
- [19] Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio e K. Shibata, (1993) *Jpn J Appl Phys* 32:L511 { S. M. Kim, J. S. Kim, D. M. Shin, Y. K. Kim, Y. Ha (2001) *Bull Korean Chem Soc* 22(7):743 { G. Yu, Y. Q. Liu, Y. Song, X. Wu, D. Zhu (2001) *Synth Met* 117(1{3):211.
- [20] L. Lepnev, A. Vaschenko, A. Vitukhnovsky, S. Eliseeva, O. Kotova e N. Kuzmina, *Syn. Met.*, p. 625, 2009.
- [21] H. Gallardo, M. Parra, C. Zuniga, P. Hidalgo, J. Vergara e S. Hernandez, *Liq. Cryst* 28, p. 1659, (2001).
- [22] R. M. Claramunt, I. Forfar, P. Cabildo, J. Lafuente, J. Berbera e J. Elguero, *Heterocycles* 51, p. 751, (1999).
- [23] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, A. Gandomi-Niasar, N. Soltani e M. Salavati-Niasari, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 2444.- A. Aasan, S. Soyulu, T. Kiyak, F. Yildirim, *Corros. Sci.* 48(2006) 3933. A. M. Abdel-Gaber, M. S. Masoud, E. A. Khalil, E. E. Shehata, *Corros Sci* 51 (2009) 3021.
- [24] C. B. Chen, "Meldrum's Acid in Organics Synthesis," *Heterocycles*, Vols. %1 de %232, 529 - 597, n. 3, 1991.
- [25] T. Dey, S. Ghosh, S. Ghosh e A. Mukherjee, "5-Arylidene derivatives of Meldrum's acid: synthesis, structural characterization using single crystal and powder crystal X-ray diffraction, and electrônica properties," *J. Mol. Struct.* 1092, pp. 51 - 52, (2015).
- [26] G. Sampaio, A. Teixeira, H. Coutinho, D. S. Junior, P. Freire, R. Bento e L. Silva, "Synthesis and antibacterial activity of a new derivative of the Meldrum acid: 2,2-dimethyl-5-(4h-1,2,4-triazol-4-ylaminomethylene)-1,3-dioxane-4,6-dio ne (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)," *Excli J.* 13, pp. 1022 - 1028, (2014).
- [27] H. McNab, "Meldrums acid," *Chem. Soc. Rev.* 7, pp. 345 - 358, (1978).
- [28] A. Ivanov, "Meldrum's acid and related compounds in the synthesis of natural products and analogs," *Chem. Soc. Rev.* 37, pp. 789 - 811, (2008).
- [29] F. Clerici, D. Pocar, M. Guido, A. Loche, V. Perlini e M. Brufani, "Synthesis of 2-amino-5-sulfanyl-1,3,4-thiadiazole derivatives and evaluation of their antidepressant and anxiolytic activity," *J. Med. Chem.* 44, pp. 931 - 936, (2001).
- [30] J. Matysiak, "Evaluation of antiproliferative effect in vitro of some 2-amino-5-(2,4-dihydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole derivatives," *Chem. Pharm. Bull.* 54, pp. 988 - 991, (2006).
- [31] P. Pattanayak, R. Sharma e P. Sahoo, "Synthesis and evaluation of 2-amino-5-sulfanyl-1,3,4-thiadiazoles as antidepressant, anxiolytic, and anticonvulsant agents," *Med. Chem. Res.* 18, pp. 351 - 361, (2009).
- [32] R. Sharma, G. Misra, J. Sainy e S. Chaturvedi, "Synthesis and biological evaluation of 2-amino-5-

- sulfanyl-1,3,4-thiadiazole derivatives as antidepressant, anxiolytics and anticonvulsant agents," *Med. Chem. Res.* **20**, pp. 245 - 253, (2011).
- [33] S. Sondhi, V. Sharma, R. Verma, N. Singhal, R. Shukla, R. Raghbir e M. Dubey, "Synthesis, anti-inflammatory and analgesic activity evaluation of some mercapto pyrimidine and pyrimidobenzimidazole derivatives," *Synthesis - Stuttgart*, pp. 878 - 884, (1999).
- [34] S. Schenone, C. Brullo, O. Bruno, F. Bondavalli, A. Ranise, W. Filippelli, B. Rinaldi, A. Capuano e G. Falcone, "New 1,3,4-thiadiazole derivatives endowed with analgesic and anti-inflammatory activities," *Bioorg. Med. Chem.* **14**, pp. 1698 - 1705, (2006).
- [35] S. Sondhi, N. Singhal, R. Verma, S. Arora e S. Dastidar, "Synthesis of hemin and porphyrin derivatives and their evaluation for anticancer activity," *Indian J. Chem. Sect. B-Organic Chem. Incl. Med. Chem.* **40**, pp. 113 -119, (2001).
- [36] C. E. S. Nogueira, P. E. S. Casell, P. T. C. Freire, A. M. R. Teixeira, I. M. M. Oliveira, R. R. F. Bento, J. L. B. Faria, G. O. M. Gusmão e L. E. Silva, "Vibrational spectroscopy, ab initio calculations and frontier orbital analysis of 4,5,6,8,9,- pentachloropyrimido-[1,2-a][1,8]naphthyridin-10," *Spectrochim Acta Part A Mol. Biomol. Spectros.* **149**, 2015.
- [37] T. A. de Toledo, L. E. da Silva, A. M. R. Teixeira, P. T. C. Freire e P. S. Pizani, "Characterization of Meldrum's acid derivative 5-(5-Ethyl-1,3,4-thiadiazol-2-ylamino)methylene-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione by Raman and FTIR spectroscopy and DFT calculations," *J. Mol. Struct.* **1091**, pp. 37 - 42, (2015).
- [38] A. Steinbacher, S. Roeding, T. Brixner e P. Nuernberger, "Ultrafast photofragmentation spectroscopy of the Wolff rearrangement in 5-diazo Meldrum's acid," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, pp. 7290 - 7298, (2014).
- [39] S. Nakamura, H. Hirao e T. Ohwada, "Rationale for the acidity of Meldrum's acid: consistent relation of C-H acidities to the properties of localized reactive orbital," *J. Org. Chem.* **69**, pp. 4309 - 4316, (2004).
- [40] K. Ruckemann, L. Fairbanks, E. Carrey, C. Hawrylowicz, Richards, D. Kirschbaum e H. Simmonds, "Leflunomide inhibits pyrimidine de Novo synthesis in mitogen-stimulated T-lymphocytes from healthy humans," *J. Biol. Chem.* **273**, pp. 21682 - 21691, (1998).
- [41] R. Silverman, "The Organic Chemistry of Drug Design and Drug Action e Second Edition," *Elsevier Academic Press*, (2004).
- [42] D. Lin-Vien, N. Colthup, W. Fateley e J. Grasselli, "The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules eSecond Edition,," *Elsevier Academic Press*, (1991).
- [43] C. T. Lee, W. T. Yang e G. R. Parr, *Physical Review B*, vol. 785, 1988.
- [44] R. G. Parr e W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York: Oxford University Press, 1989.
- [45] A. D. Becke, *J. Chem Phys.*, vol. 5648, 1993.
- [46] J. M. L. Martin e C. Van Alsenoy, "GAR2PED," (*University of Antwerp*), 1995.

- [47] P. Pulay, G. Fogorasi, F. Pang e E. J. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 8191, 1992.
- [48] G. Fogorasi, X. Zhou, P. W. Taylo e P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 8191, 1992.
- [49] P. Giannozzi, S. Baroni, M. Bonini, R. Calandra, C. Car, D. C. G. L. Cavazzoni, M. Chiaroti e I. Cococcione.
- [50] D. A. Becke, "Density - Functional exchange - Energy Approximataion with correct asymptotic behavior," *Phys. Rev. A*, 1988, 3098 - 3100.
- [51] D. Michalsca e R. Wysokinski, "The prediction of Raman spectra of platinum (II) anticancer drugs by density functional theory," *Chem. Phys. Lett.* 403, 2005.
- [52] K. M. Marzec, A. Jaworsca, K. Malek, A. Kaczor e M. Baranska, "Substituent effect on structure and surface activity of N-methylpyridinium salts studied by FT-IR, FT-RS, SERS and DFT calculations," *J. Raman Spectroscopy* 44, 2013.
- [53] J. P. Perdew e A. Zunger, "Self-interaction correction to density - functional approximations for many-electron systems," *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 23, 1982.
- [54] G. Placzek, "The Rayleigh and Raman Scattering vol. 526, Lawrence Radiation Laboratory," 1959.
- [55] M. H. Jamroz e J. C. Dobrowolski, "Potential energy distribution (PED) analysis of DFT calculated IR spectra of the most stable Li, Na, and Cu(I) diformate molecules," *J. Mol. Struct.* 565, 2001.
- [56] H. D. M. Coutinho, J. G. M. Costa, E. O. Lima, V. S. Falcão Silva e J. P. Siqueira Júnior, "In vitro interference of Momordica charantia and chlorpromazine in the resistance to aminoglycosides," *Pharm. Biol.* 47, 2009.
- [57] M. W. Wong, *Chem. Phys. Lett*, 256, vol. 391, 1996.
- [58] A. P. Scott e L. Radom, *J. Phys. Chem*, 100, 1996.
- [59] B. Smith, *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*, Boca Raton: CRC Press, (1999).
- [60] J. A. Lima Jr, P. T. C. Freire, R. J. C. Lima, A. J. D. Moreno, J. Mendes Filho e F. E. A. Melo, *Journal of Raman Spectroscopy* 36, pp. 1076 - 1081, (2005).
- [61] F. M. Almeida, P. T. C. Freire, R. J. C. Lima, C. M. R. Remédios, J. Mendes Filho e F. E. A. Melo, *Journal of Raman Spectroscopy* 37, pp. 1296 - 1301, (2006).
- [62] P. F. Façanha Filho, P. T. C. Freire, K. C. V. Lima, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo e P. S. Pizani, *Brazilian Journal of Physics* 38, pp. 131 - 137, (2008).
- [63] B. L. Silva, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, I. Guedes, M. A. Araújo Silva, J. Mendes Filho e A. J. D. Moreno, *Brazilian Journal of Physics* 28, p. 19 - 24, (1998).
- [64] R. J. C. Lima, P. T. C. Freire, J. M. Sasaki, F. E. A. Melo e J. Mendes Filho, *Journal of Raman Spectroscopy* 33 Issue 8, pp. 620 - 630, 2002.
- [65] I. M. M. Oliveira, H. S. Santos, D. M. Sena Jr, B. G. Cruz, A. M. R. Teixeira, P. T. C. Freire, R. Braz Filho, J. W. Sousa, M. R. J. R. Albuquerque, P. N. Bandeira, A. C. S. S. Bernadino, G. Gusmão e R. R. F. Bento, *Journal of Molecular Structure* 1099, p. 226 - 231, (2015).

- [66] A. C. S. S. Bernadino, A. M. R. Teixeira, J. E. S. A. de Meneses, C. C. C. Pinto, H. S. Santos, P. T. C. Freire, H. D. M. Coutinho, D. M. Sena Júnior, P. N. Bandeira e R. Braz Filho, *Journal of Molecular Structure* 1147, p. 335 – 344, (2017).
- [67] C. E. S. Nogueira, P. E. S. Caselli, P. T. C. Freire, A. M. R. Teixeira, I. M. M. Oliveira, R. R. F. Bento, J. L. B. Faria, G. O. M. Gusmão e L. E. da Silva, "Vibrational spectroscopy, ab initio calculations and Frontier Orbital analysis of 4,5,6,8,9-pentachloropyrimido-[1,2-a][1,8]naphthyridin-10-one, Spectrochim," *Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 149, pp. 304 - 311, (2015).
- [68] C. Guimarães, R. R. F. Bento, J. L. B. Faria, R. J. Ramos, L. E. da Silva, P. T. C. Freire, G. O. M. Gusmão e A. M. R. Teixeira, "Vibrational spectra of (4E)-4-((E)-3-phenyl-allylideneamino)-1,2-dihydro-2,3-dimethyl-1-phenylpirazol-5-one," *J. Mol. Struct.*, 2011.
- [69] A. M. R. Teixeira, H. S. Santos, M. R. J. R. Albuquerque, P. N. Bandeira, A. S. Rodrigues, C. B. Silva, G. O. M. Gusmão, P. T. C. Freire, R. R. F. Bento, *Braz. J. Phys.* 42, 2012.
- [70] E.V. Boldyreva, et al. , *J. Therm. Anal. Cal.* 73, 409 (2003).
- [71] H.D. Ruan et al., *J. Raman Spectrosc.* 32, 745 (2001).
- [72] E.V. Boldyreva, et al. , *Chem. Phys. Lett.* 429, 474 (2006).
- [73] G. Parthasarthy et al., *Phys. Rev. B* 38, 10105 (1988).
- [74] A.K. Bandhyopadhy et al. *Phys. Rev. B* 54, 12049 (1996).
- [75] E.V. Boldyreva, *Crys. Growth Des.* 7, 1662-1668 (2007).
- [76] R.J.C. Lima, P.T.C. Freire, J.M. Sasaki, F.E.A. Melo, J.M. Filho, R.L. Moreira, *J. Raman Spectrosc.* 32, 751 (2001).

## APÊNDICE A

### Teoria Clássica do Espalhamento Raman

O momento de dipolo elétrico de uma molécula induzido por uma interação com a luz é dado por:

$$\vec{P} = \tilde{\alpha}\vec{E}$$

onde  $\vec{P}$  é o momento de dipolo elétrico,  $\tilde{\alpha}$  é o tensor de polarizabilidade e  $\vec{E}$  o campo elétrico da luz incidente.

A polarizabilidade molecular é a facilidade com a qual a distribuição de densidade eletrônica pode ser distorcida por um campo elétrico. Essa grandeza física é um tensor, e portanto suas componentes são elementos de uma matriz de ordem 3. Dessa forma a equação matricial para o momento de dipolo elétrico é dada por:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

Um campo elétrico oscilante induz um momento de dipolo elétrico oscilante. Assim podemos descrever o momento de dipolo elétrico e o campo elétrico da luz incidente como funções harmônicas tipo cosseno que variável no tempo. Conforme as equações abaixo:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu t$$

$$P = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t$$

A polarizabilidade da molécula, incluindo pequenos deslocamentos, pode ser dado por

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial Q}Q + \dots$$

onde  $\alpha_0$  é a polarizabilidade estática ou de equilíbrio,  $Q$  uma coordenada vibracional normal e  $\frac{\partial\alpha}{\partial Q}$  representa a modulação vibracional da polarizabilidade molecular. Assim, uma vez que o campo é oscilante podemos esperar que suas coordenadas possam também oscilar, então, podemos representar as coordenadas oscilantes como:

$$Q = Q_0 \cos 2\pi\nu_{vib}t$$

onde  $Q_0$  é o valor máximo de  $Q$ . Assim, considerando aproximações de primeira ordem para a polarizabilidade, temos:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 \cos 2\pi \nu_{vib} t$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 E_0 (\cos 2\pi \nu t) (\cos 2\pi \nu_{vib} t)$$

Identificando no segundo membro desta equação pela propriedade trigonométrica expressa na equação abaixo:

$$\cos a \cos b = \frac{1}{2} \{ \cos(a - b) + \cos(a + b) \}$$

Obtém-se que:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2} \{ \cos(2\pi(\nu - \nu_{vib})t) + \cos(2\pi(\nu + \nu_{vib})t) \}$$

onde o primeiro termo desta equação representa o espalhamento Rayleigh, o segundo representa o espalhamento Raman Stokes e o terceiro representa o espalhamento Raman anti-Stokes.

Retornando ao tensor de polarizabilidade, consideremos o caso em que o tensor é simétrico, ou seja, seus elementos são simétricos em relação a diagonal principal;  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ,  $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ ,  $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$  neste caso o número de coordenadas cai de 9 para 6. Tensores simétricos podem ser transformados para um novo sistema de coordenadas  $x'$ ,  $y'$  e  $z'$  tal que seus elementos da diagonal  $\alpha_{x'x'}$ ,  $\alpha_{y'y'}$  e  $\alpha_{z'z'}$  são não nulos. É neste novo sistema de coordenada que identificamos graficamente o elipsoide de polarizabilidade, tal que:

$$\frac{x'^2}{\left(\frac{1}{\sqrt{\alpha_{x'x'}}}\right)^2} + \frac{y'^2}{\left(\frac{1}{\sqrt{\alpha_{y'y'}}}\right)^2} + \frac{z'^2}{\left(\frac{1}{\sqrt{\alpha_{z'z'}}}\right)^2} = 1$$

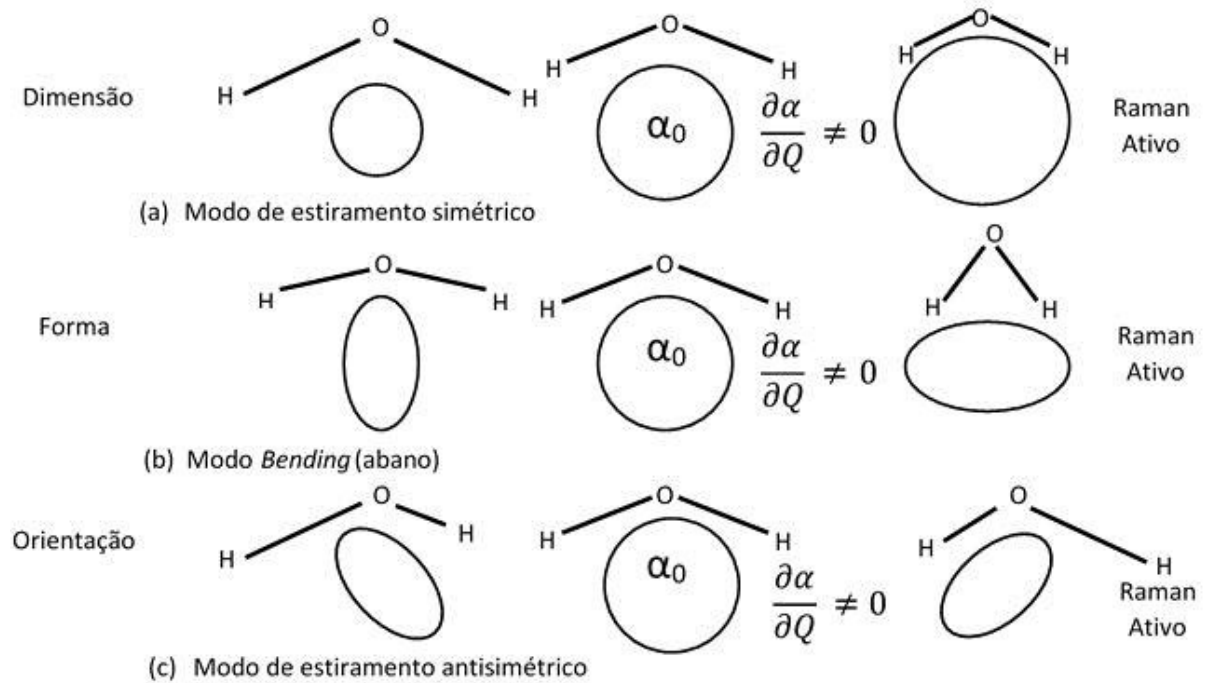
onde os  $\frac{1}{\sqrt{\alpha_{ii'}}$  representam os comprimentos dos semieixos do elipsoide de polarizabilidade.

A Figura A1, mostra a alteração uma representação esquemática do elipsoide de polarizabilidade.



Figura A2 - Alteração no elipsoide de polarizabilidade durante cada vibração normal da molécula de água.

Elipsoide de polarizabilidade da molécula H<sub>2</sub>O  
Modos vibracionais e atividade Raman



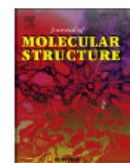
## ARTIGO PUBLICADO

Journal of Molecular Structure 1146 (2017) 828–836



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/molstruc>

## Synthesis, crystal structure, vibrational spectra and theoretical calculations of quantum chemistry of a potential antimicrobial Meldrum's acid derivative



M.J.M. Campelo <sup>a,b</sup>, P.T.C. Freire <sup>a</sup>, J. Mendes Filho <sup>a</sup>, T.A. de Toledo <sup>c</sup>, A.M.R. Teixeira <sup>d,\*</sup>, L.E. da Silva <sup>e</sup>, R.R.F. Bento <sup>c</sup>, J.L.B. Faria <sup>c</sup>, P.S. Pizani <sup>f</sup>, G.O.M. Gusmão <sup>b</sup>, H.D.M. Coutinho <sup>d</sup>, M.T.A. Oliveira <sup>g</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Federal University of Ceará, Fortaleza, CE, Brazil

<sup>b</sup> Department of Physics, State University of Piauí, Teresina, PI, Brazil

<sup>c</sup> Institute of Physics, Federal University of Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brazil

<sup>d</sup> Department of Biological Chemistry - Postgraduate Program in Biological Chemistry, Regional University of Cariri, Crato, CE, Brazil

<sup>e</sup> Department of Chemistry, Federal University of Paraná, Setor Litoral, Matinhos, PR, Brazil

<sup>f</sup> Department of Physics, Federal University of São Carlos, São Carlos, SP, Brazil

<sup>g</sup> Department of Cell Biology and Genetics, Federal University of Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte - Natal, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 22 March 2017

Received in revised form

14 June 2017

Accepted 15 June 2017

Available online 18 June 2017

#### Keywords:

Meldrum's acid derivative

Antimicrobial activity

Raman and Infrared

### ABSTRACT

A new derivative of Meldrum's acid 5-((5-chloropyridin-2-ylamino)methylene)-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione (CYMM) of molecular formula  $C_{12}H_{11}ClN_2O_4$  was synthesized and structurally characterized using single crystal X-ray diffraction technique. The vibrational properties of the crystal were studied by Fourier Transform infrared (FT-IR), Fourier Transform Raman (FT-Raman) techniques and theoretical calculations of quantum chemistry using Density functional theory (DFT) and Density functional perturbation theory (DFPT). A comparison with experimental spectra allowed the assignment of all the normal modes. The descriptions of the normal modes were carried by means of potential energy distribution (PED). Additionally, analysis of the antimicrobial activity and antibiotic resistance modulatory activity was carried out to evaluate the antibacterial potential of the CYMM.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Meldrum's acid (2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione) derivatives have been used as starting materials for the synthesis of complex organic compounds including several synthetic and natural products [1–4]. The synthetic protocol of this aromatic heterocyclic compound has also provided the opportunity to obtain new compounds and thus broaden the spectrum of biological activity. Studies indicate that many of their derivatives exhibit some pharmacological activities, among them associated with antimicrobial activity [4], antihypertensive, anxiolytic [5], antiproliferative [6], antidepressant and anticonvulsant [7,8], anti-inflammatory, analgesic [9,10], and anti-cancer [11].

Vibrational spectroscopic study of derivatives of Meldrum's acid

has been essential to provide detailed information about their structural and vibrational properties [12–14]. Such kind of properties can help understanding the mechanism of action of the substance. Beyond this, the spectroscopic studies promise to clarify some physical properties of these interesting aromatic heterocyclic compounds. Investigations in the gas-phase photochemistry of 5-diazo Meldrum's acid, a photoactive compound used in lithography, by femtosecond photofragment ion spectroscopy have allowed the discrimination of the dynamics of ketene and carbene products of derivative of Meldrum's acid [15]. In addition, ab initio molecular orbital calculations were also applied to investigate the anomalously high acidity of Meldrum's acid [16].

Although there are various studies of biological activity on Meldrum's acid derivatives it is known that structurally similar compounds not necessarily bind to target receptor the same way [17,18]. Therefore, a same compound class may or may not have similar biological activity. From the vibrational spectroscopic point of view, structurally similar compounds exhibit different Raman

\* Corresponding author.

E-mail address: [amrteixeira@gmail.com](mailto:amrteixeira@gmail.com) (A.M.R. Teixeira).