

UFMG/ ICEx/ DQ 886<sup>a</sup>  
D 500<sup>a</sup>

Leonardo Humberto Rezende dos Santos

# Estrutura Cristalina e Refinamento de Deformação em Sais de Ácido Piromelítico

Dissertação apresentada ao  
Departamento de Química do Instituto  
de Ciências Exatas da Universidade  
Federal de Minas Gerais, como requisito  
parcial para obtenção do grau de Mestre  
em Química – Físico-química.

Belo Horizonte  
2012

Santos, Leonardo Humberto Rezende dos  
S231e Estrutura cristalina e refinamento de deformação em  
2012 sais de ácido piromelítico / Leonardo Humberto Rezende  
D dos Santos. 2012.  
xii, 94 f. : il.

Orientadora: Ynara Marina Idemori.  
Coorientador: Nelson Gonçalves Fernandes.

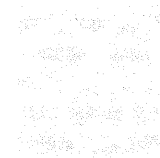
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais. Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Ligação de hidrogênio  
- Teses 3. Carga e distribuição elétrica - Teses 4.  
Ácido nicotínico - Teses I. Idemori, Ynara Marina,  
Orientadora II. Fernandes, Nelson Gonçalves,  
Coorientador. III. Título.

CDU 043



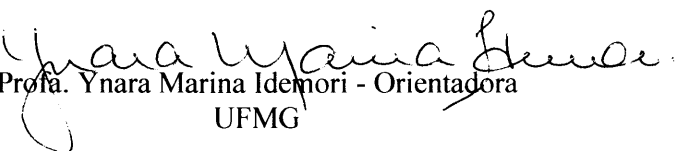
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3499-5732  
FAX: 031 - 3499-5700  
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



**"Estrutura Cristalina e Refinamento de Deformação em Sais de Ácido  
Piromelítico"**

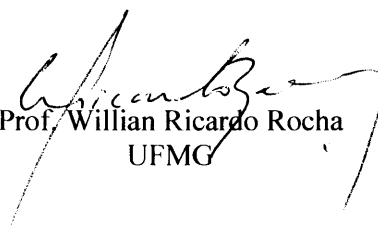
**Leonardo Humberto Rezende dos Santos**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof.ª Ynara Marina Idemori - Orientadora  
UFMG

  
Prof. Nelson Gonçalves Fernandes - Co-Orientador  
UFMG

  
Prof.ª Renata Diniz  
UFJF

  
Prof. Willian Ricardo Rocha  
UFMG

Belo Horizonte, 17 de fevereiro de 2012.

*Aos meus pais*

## Agradecimentos

Gostaria de expressar profundos agradecimentos aos Professores Nelson Gonçalves Fernandes e Ynara Marina Idemori, pela inspiradora orientação científica, por sua confiança e incentivo, desde o início deste trabalho.

Esta dissertação jamais alcançaria tal qualidade sem as idéias e discussões proporcionadas pelo Professor Bernardo Lages Rodrigues do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. Estou em débito por sua assistência.

Sou profundamente grato ao Professor Carlos Basílio Pinheiro do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, pelo interesse e pelos inúmeros conselhos durante a realização dos experimentos de difração de raios X.

O auxílio prestado pelos Discentes Geandson Coelho dos Santos e Iara Maria Landre Rosa durante as sínteses de alguns dos compostos aqui apresentados é imensamente apreciado.

Não tenho palavras para expressar minha gratidão à Professora Renata Diniz do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, por ter me introduzido no ramo da cristalografia, e ao Professor Heitor Avelino de Abreu da Universidade Federal de Minas Gerais. Valorosos parceiros com os quais conto até hoje.

Sou grato ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais pelo auxílio financeiro concedido para a participação na XX Reunião da Associação Brasileira de Cristalografia (Campinas, Brasil) e à secretaria desse programa pelo auxílio nas questões burocráticas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior (CAPES) sou grato pela concessão da bolsa de pós-graduação.

“There is really no secret about our approach. We keep moving forward – opening up new doors and doing new things – because we are curious. And curiosity keeps leading us down new paths.”

Walt Disney

## Resumo

Quatro sais orgânicos derivados do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (ácido piromelítico) foram sintetizados: bis(3-aminopiridínio) 1,4-di-hidrogeno-1,2,4,5-benzenotetracarboxilato tetra-hidratado (**1**), bis(3-carboxifenilamônio) 1,4-di-hidrogeno-1,2,4,5-benzenotetracarboxilato di-hidratado (**2**), bis(4-carboxifenilamônio) 1,4-di-hidrogeno-1,2,4,5-benzenotetracarboxilato (**3**) e bis(3-carboxipiridínio) 1,4-di-hidrogeno-1,2,4,5-benzenotetracarboxilato (**4a,b**). As estruturas cristalinas de todos os compostos foram determinadas por difração de raios X de monocristal a 120 K. O composto **1** cristaliza no grupo espacial  $P2_1/c$  enquanto **2** e **3** cristalizam no grupo  $P\bar{1}$ . O composto **4** foi observado em duas formas polimórficas que cristalizam nos grupos espaciais  $P\bar{1}$  (**4a**) e  $P2_1/c$  (**4b**). Ligações de hidrogênio intermoleculares são particularmente importantes na construção de arranjos supramoleculares incomuns. Adicionalmente, ligações de hidrogênio intramoleculares curtas e cristalograficamente assimétricas  $O-H\cdots O$  foram observadas em **2**, **4a** e **4b**. As distâncias  $O\cdots O$  são 2,387(1); 2,423(1) e 2,385(1) Å, respectivamente. **4a** também apresenta uma ligação intermolecular  $O-H\cdots O$  curta, em que a distância  $O\cdots O$  é 2,513(2) Å. Refinamento de deformação eletrônica foi realizado em **4a** usando funções de deformação multipolares centradas nos núcleos atômicos e a distribuição de densidade eletrônica foi interpretada mediante a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, o que forneceu evidências a respeito do caráter parcialmente covalente das ligações de hidrogênio curtas nessa modificação polimórfica.

Palavras chave: ligação de hidrogênio curta, refinamento de densidade eletrônica, ácido piromelítico.

## Abstract

Four organic salts derived of 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (pyromellitic acid) have been synthesized: bis(3-aminopyridinium) 1,4-dihydrogen 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate tetrahydrate (**1**), bis(3-carboxyphenylammonium) 1,4-dihydrogen 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate dihydrate (**2**), bis(4-carboxyphenylammonium) 1,4-dihydrogen 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate (**3**) and bis(3-carboxypyridinium) 1,4-dihydrogen 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate (**4a,b**). Crystal structures of all compounds were determined by single-crystal X-ray diffraction at 120 K. Compound **1** crystallizes in the space group  $P2_1/c$  while compounds **2** and **3** crystallize in the group  $P\bar{1}$ . Compound **4** has been observed in two polymorphic forms which crystallize in the space groups  $P\bar{1}$  (**4a**) and  $P2_1/c$  (**4b**). Intermolecular hydrogen bonds are particularly important to building uncommon supramolecular arrays. Additionally, crystallographically asymmetric intramolecular short  $O-H\cdots O$  hydrogen bonds are observed in **2**, **4a** and **4b**. The  $O\cdots O$  distances are 2.387(1), 2.423(1) and 2.385(1) Å respectively. **4a** also presents an intermolecular short  $O-H\cdots O$  hydrogen bond in which the  $O\cdots O$  distance is 2.513(2) Å. Electron deformation refinement has been carried out in **4a** by using multipolar atomic nucleus-centered deformation functions and the electron density distribution has been interpreted using Quantum Theory of Atoms in Molecules, which has given evidence of partly covalent character of short hydrogen bonds in this polymorphic modification.

Key-words: short hydrogen bond; electron deformation refinement; pyromellitic acid.



## Lista de Figuras

2.1. Espalhamento de raios X por dois elétrons pontuais separados pelo vetor $\mathbf{r}$ . . . . .	16
2.2. Curvas de fator de espalhamento atômico para F (linha cheia), C (linha tracejada) e H (linha pontilhada). . . . .	18
2.3. $F(\mathbf{h})$ é uma grandeza complexa descrita em um diagrama de Argan como um vetor de módulo $ F(\mathbf{h}) $ e direção $\phi_{\mathbf{h}}$ . . . . .	19
2.4. Mapas bi e tridimensionais de densidade eletrônica para uma parte da molécula de sulfapiridina (Basak <i>et al.</i> , 1984). . . . .	20
2.5. Fatores de espalhamento do caroço (linhas pontilhadas) e da valência (linhas cheias) para os átomos F e C. . . . .	23
2.6. Mapa de $\Delta\rho(\mathbf{r})$ para a molécula de serina no plano O1-O2-C1 a $0,1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ . . . . .	24
2.7. Pontos críticos para $\rho(\mathbf{r})$ bidimensional. As setas representam os vetores $\nabla\rho(\mathbf{r})$ e os pontos são os pontos críticos (Coppens, 1997). . . . .	27
2.8. Mapa de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ para a molécula de benzeno (Bürgi <i>et al.</i> , 2002). . . . .	28
2.9. Algumas das ligações de H descritas experimentalmente na literatura. . . . .	30
2.10. Distâncias interatômicas para contatos em que (a) não há formação de ligação de H e (b) ligação de H é formada. . . . .	32
2.11. (a) Distribuição de ligações de H em função do ângulo $X-H\cdots Y$ (Olovsson & Jönsson, 1976). (b) Distância $O-H$ em função da distância $H\cdots O$ (Steiner & Saenger, 1994). . . . .	33
2.12. Curvas de energia potencial qualitativas associadas com ligações de H de diferentes energias (Gilli & Gilli, 2010). . . . .	34
2.13. Correlações entre $d(H\cdots O)$ e (a) $d(H)$ , distância do H ao ponto crítico da ligação $H\cdots O$ ; (b) $d(O)$ , distância do O ao ponto crítico da ligação $H\cdots O$ ; (c) $\lambda_3$ , a curvatura positiva no ponto crítico da ligação $H\cdots O$ (Espinosa <i>et al.</i> , 1999a). . . . .	36
3.1. Bases utilizadas nas sínteses dos compostos <b>1-4</b> . . . . .	37
3.2. Estruturas cristalinas dos compostos <b>1-4</b> . . . . .	38
3.3. Mapas de diferença de Fourier a $0,1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ para o refinamento estrutural (a e c) e o refinamento de deformação (b e d) de <b>4a</b> . . . . .	43
4.1. (a) Distribuição das ligações de hidrogênio em compostos de $\text{H}_2\text{Pm}^{2-}$ encontrados no CSD em função de $d(O\cdots O) / \text{\AA}$ . (b) $\Delta d / \text{\AA} = d(C_1-O) - d(C_2-O)$ em função de $d(O\cdots O)$ para os compostos em (a). . . . .	46
4.2. Mapas de diferença de Fourier a $0,05 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ para a unidade assimétrica de $\text{H}_2\text{Pm}^{2-}$ em (a) <b>2</b> , (b) <b>4a</b> e (c) <b>4b</b> quando o H da LHC é removido do modelo estrutural. . . . .	47
4.3. As oito ligações de H entre $\text{H}_2\text{Pm}^{2-}$ e moléculas de água em <b>1</b> . . . . .	48
4.4. Diferentes visões da estrutura cristalina de <b>1</b> . . . . .	49
4.5. Diferentes visões da estrutura cristalina de <b>2</b> . . . . .	50
4.6. Diferentes visões da estrutura cristalina de <b>3</b> . . . . .	52
4.7. Diferentes visões da estrutura cristalina de <b>4a</b> . . . . .	53
4.8. Diferentes visões da estrutura cristalina de <b>4b</b> . . . . .	54
4.9. Mapas de gradiente de densidade eletrônica para os íons de <b>4a</b> mostrando os pontos críticos. . . . .	57
4.10. Mapas de deformação de densidade eletrônica para as ligações (a) $O_4-H_4\cdots O_2$ , (b) $O_5-H_5\cdots O_1$ e (c) $N_1-H_1\cdots O_6$ em <b>4a</b> . . . . .	60
4.11. Correlações entre parâmetros topológicos das ligações de hidrogênio (a-c) e entre energia da ligação e $d(H\cdots O)$ (d) em <b>4a</b> . . . . .	63

## Lista de Tabelas

2.1. Principais diferenças entre ligações de hidrogênio fortes e fracas. . . . .	31
3.1. Detalhes cristalográficos da coleta de dados e do refinamento estrutural de <b>1-4</b> . . .	39
3.2. Detalhes cristalográficos da coleta de dados e do refinamento de deformação de <b>4a</b> . . . . .	41
3.3. Lagrangiano ( <i>u.a.</i> ) para os átomos de <b>4a</b> . . . . .	44
4.1. Principais ligações de hidrogênio presentes em <b>1</b> . . . . .	48
4.2. Principais ligações de hidrogênio presentes em <b>2</b> . . . . .	50
4.3. Principais ligações de hidrogênio presentes em <b>3</b> . . . . .	51
4.4. Principais ligações de hidrogênio presentes em <b>4a</b> . . . . .	52
4.5. Principais ligações de hidrogênio presentes em <b>4b</b> . . . . .	53
4.6. Distribuição das reflexões medidas em camadas de resolução para o refinamento de deformação de <b>4a</b> . . . . .	55
4.7. Teste de ligação rígida de Hirshfeld para os átomos de <b>4a</b> antes e depois do refinamento de deformação. . . . .	56
4.8. Análise topológica dos pontos críticos de ligação para as ligações covalentes de <b>4a</b> . . . . .	58
4.9. Análise topológica de ligações de hidrogênio em <b>4a</b> . . . . .	60
4.10. Cargas ( <i>e</i> ) e volumes ( $\text{Å}^3$ ) para os átomos de <b>4a</b> . . . . .	65

## Lista de Abreviaturas, Símbolos e Unidades

LHC: Ligação de Hidrogênio Curta;  
MAI: Modelo do Átomo Independente;  
PCL: Ponto Crítico de Ligação;

$X$ : grupo doador de ligação de hidrogênio;  
 $Y$ : grupo receptor de ligação de hidrogênio;  
 $E_{LH}$ : energia da ligação de hidrogênio;  
 $D_e$ : energia de dissociação;  
 $E_{inc}$ : amplitude das ondas incidentes sobre um centro espalhador;  
 $E_{esp}$ : amplitude das ondas espalhadas coerentemente por um centro espalhador;  
 $2\theta$ : ângulo entre a direção do feixe incidente ( $\mathbf{s}_0$ ) e a direção do feixe espalhado ( $\mathbf{s}$ );  
 $\mathbf{h}$ : vetor de espalhamento;  
 $f_j(\mathbf{h})$ : fator de espalhamento do centro espalhador  $j$ ;  
 $F(\mathbf{h})$ : fator de estrutura na direção  $\mathbf{h}$ ;  
 $\phi_{\mathbf{h}}$ : fase de  $F(\mathbf{h})$ ;  
 $\mathbf{R}_j$ : posição tridimensional do núcleo atômico de  $j$ ;  
 $\rho(\mathbf{r})$ : densidade eletrônica em  $\mathbf{r}$ ;  
 $\rho_a^0(\mathbf{r})$ : densidade eletrônica esféricamente simétrica de um átomo;  
 $\rho_a(r)$ : densidade eletrônica radial de um átomo;  
 $\Delta\rho(\mathbf{r})$ : densidade eletrônica de deformação;  
 $\nabla\rho(\mathbf{r})$ : gradiente de  $\rho(\mathbf{r})$ ;  
 $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ : laplaciano de  $\rho(\mathbf{r})$ ;  
 $P_c$  e  $P_v$ : populações eletrônicas das camadas internas e de valência;  
 $P_{lm\pm}$ : populações eletrônicas dos multipolos;  
 $d_{lm\pm}$ : funções de deformação, harmônicos esféricos reais;  
 $\kappa$  e  $\kappa'$ : parâmetros de contração-expansão da densidade eletrônica radial;  
 $n$ : número quântico principal;  
 $l$ : número quântico secundário ( $0 \leq l \leq n - 1$ );  
 $m$ : número quântico magnético ( $-l \leq m \leq +l$ );  
 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ : curvaturas de  $\rho(\mathbf{r})$ ;  
 $\varepsilon$ : elipticidade;  
 $\Omega$ : subsistema de um núcleo;  
 $S(\Omega, \mathbf{r})$ : superfície de fluxo zero;  
 $L(\Omega)$ : lagrangiano do subsistema  $\Omega$ ;  
 $E(\mathbf{r})$ : densidade de energia eletrônica;  
 $G(\mathbf{r})$ : densidade de energia cinética;  
 $V(\mathbf{r})$ : densidade de energia potencial;

$u.a.$ : unidade atômica;  
 $u.a.$  de densidade eletrônica:  $6,748 e \cdot \text{Å}^{-3}$ ;  
 $u.a.$  de laplaciano:  $24,10 e \cdot \text{Å}^{-5}$ ;

# Sumário

<b>1. Considerações Iniciais</b>	<b>13</b>
<b>2. Técnicas de Difração e Ligações de Hidrogênio em Cristais</b>	<b>15</b>
2.1. Introdução	15
2.2. Estrutura cristalina a partir da difração de raios X	15
2.2.1. Espalhamento de raios X por átomos esféricos	15
2.2.2. Espalhamento de raios X por uma célula unitária	18
2.2.3. Refinamento de estrutura cristalina	20
2.3. Aspectos gerais da difração de nêutrons	22
2.4. Densidade eletrônica de deformação	23
2.4.1. Refinamento de deformação eletrônica	24
2.5. Teoria quântica de átomos em moléculas	26
2.5.1. Análise topológica	26
2.5.2. Classificação topológica de ligações químicas	28
2.5.3. Densidades de energia	29
2.6. Ligações de hidrogênio em cristais	30
2.6.1. Aspectos geométricos de ligações de hidrogênio	31
2.6.2. Aspectos energéticos de ligações de hidrogênio	34
2.6.3. Aspectos topológicos de ligações de hidrogênio	35
<b>3. Metodologia Experimental</b>	<b>37</b>
3.1. Sínteses	37
3.2. Determinação de estruturas cristalinas	37
3.3. Refinamento de deformação eletrônica	40
3.3.1. Coleta e processamento de dados	40
3.3.2. Refinamento de deformação	40
3.4. Análise topológica	43

<b>4. Estruturas Cristalinas de Sais do Ácido Piromelítico e Refinamento de Deformação</b>	<b>45</b>
4.1. Estruturas cristalinas . . . . .	45
4.1.1. Considerações estruturais a respeito das LHC intramoleculares. . . . .	46
4.1.2. Estrutura cristalina de <b>1</b> . . . . .	48
4.1.3. Estrutura cristalina de <b>2</b> . . . . .	49
4.1.4. Estrutura cristalina de <b>3</b> . . . . .	50
4.1.5. Estrutura cristalina de <b>4a</b> . . . . .	51
4.1.6. Estrutura cristalina de <b>4b</b> . . . . .	53
4.2. Refinamento de deformação e análise topológica de <b>4a</b> . . . . .	54
4.2.1. Qualidade dos dados. . . . .	54
4.2.2. Teste de ligação rígida de Hirshfeld. . . . .	55
4.2.3. Análise topológica de ligações covalentes. . . . .	56
4.2.4. Análise topológica de ligações de hidrogênio. . . . .	59
4.2.5. Cargas e volumes atômicos. . . . .	62
<b>5. Considerações Finais</b>	<b>66</b>
<b>A. Parâmetros de Deslocamento Atômico</b>	<b>67</b>
<b>B. Posições, Parâmetros Geométricos e de Deslocamento Atômico para as Estruturas 1-4</b>	<b>69</b>
<b>C. Simetrias Locais e Eixos de Referência no Refinamento de Deformação de 4a</b>	<b>84</b>
<b>D. Populações de Multipolo, <math>\kappa</math> e <math>\kappa'</math> para os Átomos de 4a</b>	<b>85</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>90</b>
<b>Anexo</b>	<b>94</b>

# 1. Considerações Iniciais

Dentre os vários tipos de interações intra e intermoleculares, ligações de hidrogênio despertam particular interesse por causa de sua grande importância em ciências naturais. Em meios biológicos, ao mesmo tempo em que as ligações de hidrogênio exercem papel fundamental na estabilização de estruturas supramoleculares de peptídeos e ácidos nucleicos, o próton envolvido nessas interações pode atuar como sítio ativo iniciador de reações químicas (Sobczyk *et al.*, 2005). Nesse contexto, ligações de hidrogênio curtas (LHC)<sup>1</sup> têm recebido atenção especial porque os átomos doador e receptor podem competir pelo *H*, acarretando transferência de próton. Esses casos, onde o conceito de receptor e doador não é muito claro, podem servir como modelos para o entendimento da formação de intermediários ou estados de transição em reações enzimáticas (Das *et al.*, 2010). Estruturalmente, LHC são caracterizadas pelo aumento do comprimento da ligação covalente *X-H* e pelo encurtamento da interação *Y...H*. Em uma situação extrema, o *H* ocupa a posição central da ligação e é igualmente compartilhado por *X* e *Y*. Adicionalmente, a competição pelo *H* pode levar a uma situação de equilíbrio do tipo  $X-H...Y \leftrightarrow X...H-Y$ . Essas características têm sugerido um caráter covalente para LHC (Gilli & Gilli, 2000). Por outro lado, alguns autores têm proposto contra-exemplos a essa visão (Sørensen *et al.*, 2007). Portanto, a natureza química das LHC ainda é objeto de intensa discussão científica.

Nesse sentido, a densidade eletrônica de átomos envolvidos em ligações de hidrogênio tem despertado muita atenção. Recentes avanços em cristalografia de raios X, principalmente o advento de detectores de área CCD, têm tornado possível a coleta de dados para análises de densidade de carga em apenas alguns dias, ao invés de semanas ou meses. Assim, a difração de raios X é uma ferramenta singular para mapeamento de distribuição de carga em cristais. A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (Bader, 1990) é uma poderosa ferramenta para interpretação da densidade de carga porque vai além das conectividades clássicas entre os átomos e permite a caracterização da natureza química das interações.

---

<sup>1</sup> Ligações de hidrogênio são interações do tipo  $X-H...Y$ , onde *X* é o doador de próton e *Y* é o receptor de próton. Essas interações são frequentemente classificadas de acordo com a distância  $X...Y$ . A ligação  $O-H...O$ , por exemplo, é considerada curta quando  $d(O...O)$  é menor que aproximadamente 2,5 Å.

O ácido piromelítico (ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico),  $H_4Pm$ , é um sistema interessante para o estudo de ligações de hidrogênio porque pode formar várias dessas interações, além de estruturas cristalinas contendo canais e cavidades de várias formas e tamanhos. Sais contendo hidrogeno-ânions derivados do ácido piromelítico, como 1,2,4-tri-hidrogeno-piromelitato ( $H_3Pm^-$ ) ou 1,4-di-hidrogeno-piromelitato ( $H_2Pm^{2-}$ ), podem ainda formar LHC intramoleculares. Esta dissertação apresenta cinco estruturas cristalinas de sais contendo o ânion  $H_2Pm^{2-}$  (**1-4a,b**). Três dessas estruturas apresentam LHC intramoleculares (**2**, **4a**, **4b**) e uma delas (**4a**) é investigada também através de refinamento de deformação eletrônica e posterior análise topológica baseada na Teoria Quântica de Átomos em Moléculas. O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica a respeito de ligações de hidrogênio em cristais, bem como uma breve descrição dos fundamentos de determinação estrutural, refinamento de deformação eletrônica e Teoria Quântica de Átomos em Moléculas. O Capítulo 3 discute as metodologias experimentais utilizadas neste trabalho no que se refere a sínteses dos sais e detalhes das coletas de dados de difração de raios X. O Capítulo 4 apresenta os resultados experimentais: a primeira parte discute as estruturas cristalinas e a segunda versa sobre o refinamento de deformação de **4a** e a análise da distribuição de densidade de carga.

## **2. Técnicas de Difração e Ligações de Hidrogênio em Cristais**

### **2.1. Introdução**

A formação de moléculas é um fenômeno resultante da interação entre átomos sob certas condições. Essas interações são chamadas de ligações químicas e levam à formação de espécies químicas com propriedades inteiramente diferentes daquelas dos sistemas de origem. Na ligação covalente os elétrons são compartilhados pelos dois átomos ligados e a interação é de curto alcance, geralmente menor que 2 Å. Entretanto, átomos e moléculas podem interagir levando à formação de novas moléculas ou apenas agregados moleculares. Na primeira situação, novas ligações covalentes são formadas, na segunda, nenhuma ligação covalente é formada ou quebrada. A formação de agregados moleculares não afeta drasticamente as propriedades dos subsistemas, mas têm efeitos dramáticos nas propriedades macroscópicas dos materiais. As interações entre os subsistemas são consideravelmente mais fracas e de maior alcance do que ligações covalentes. Essas interações são geralmente referidas como *não covalentes* e têm natureza predominantemente eletrostática (-Dethlefs & Hobza, 2000). Ligações de hidrogênio estão entre as interações não covalentes mais comuns em agregados moleculares e são investigadas através de várias técnicas experimentais ou metodologias teóricas. Inicialmente, os fundamentos da difração de raios X e da determinação estrutural são discutidos em algum detalhe. Dada sua importância no estudo de ligações de hidrogênio, alguns aspectos da difração de nêutrons também são destacados. Posteriormente, as bases do refinamento de deformação eletrônica e sua interpretação mediante a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (Bader, 1990) são discutidas. Na última parte do Capítulo, as principais aplicações dessas técnicas ao estudo de ligações de hidrogênio são analisadas.

### **2.2. Estrutura cristalina a partir da difração de raios X**

#### **2.2.1. Espalhamento de raios X por átomos esféricos**

A difração de raios X é o processo de espalhamento que ocorre quando o campo elétrico dessa radiação interage com a matéria. As cargas elétricas dos átomos são



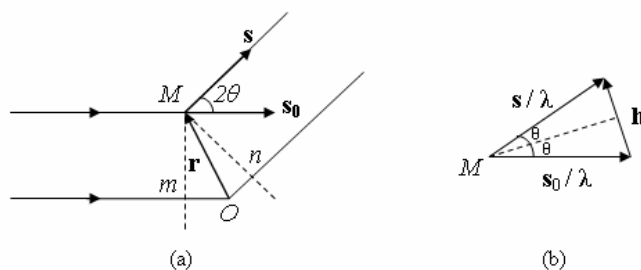
aceleradas pelo campo elétrico e podem emitir radiação em todas as direções. O fenômeno é de absorção e emissão da radiação. A amplitude  $\mathbf{E}_{esp}$  das ondas espalhadas coerentemente diminui com a distância  $r$  ao centro espalhador e depende da direção de espalhamento (Guinier, 1963):

$$\mathbf{E}_{esp} = \frac{1}{r} \mathbf{E}_{inc} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right) \text{sen}\varphi \quad (1)$$

$\varphi$  é o ângulo entre a direção de aceleração da carga elétrica e a direção de espalhamento,  $\mathbf{E}_{inc}$  é a amplitude das ondas incidentes sobre o centro espalhador,  $m$  é a massa da carga elétrica que espalha os raios X,  $e$  é a sua carga elétrica e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo. Como a intensidade de uma onda é proporcional ao quadrado de sua amplitude, a intensidade espalhada em uma direção diminui com o quadrado da massa da partícula. Uma vez que a massa do próton é cerca de 1837 vezes maior que a do elétron, a contribuição dos prótons para o espalhamento de raios X é desprezível em comparação à dos elétrons. A equação (1) também indica que nêutrons não espalham raios X porque não têm carga elétrica. Portanto, o espalhamento de raios X por átomos pode ser considerado como devido apenas à sua densidade eletrônica.

Para átomos multieletrônicos, interferência ocorre entre as ondas espalhadas por cada elétron pontual. Na Figura 2.1(a), dois elétrons pontuais separados por  $\mathbf{r}$  estão em  $O$  e  $M$ . As direções dos feixes incidente e espalhado são definidas por dois vetores unitários,  $\mathbf{s}_0$  e  $\mathbf{s}$  respectivamente. A diferença de fase entre as ondas espalhadas pelos dois elétrons é  $2\pi\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}$ , onde  $\mathbf{h}$  é chamado de vetor de espalhamento e vale  $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) / \lambda$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada. A Figura 2.1(b) mostra que  $\mathbf{h}$  tem módulo  $2\text{sen}\theta / \lambda$ . Assim, a amplitude espalhada em uma direção  $\mathbf{s}$  devido aos dois elétrons é:

$$\mathbf{E}_{esp}(\mathbf{h}) = \mathbf{E}_{esp}^{elétron} [1 + \exp(2\pi i \mathbf{h}\cdot\mathbf{r})] \quad (2)$$



**Figura 2.1.:** Espalhamento de raios X por dois elétrons pontuais separados pelo vetor  $\mathbf{r}$ . (a) Os seguimentos  $Om$  e  $On$  são as projeções de  $\mathbf{r}$  sobre  $-\mathbf{s}_0$  e  $\mathbf{s}$  e valem  $-\mathbf{r}\cdot\mathbf{s}_0$  e  $\mathbf{r}\cdot\mathbf{s}$  respectivamente. A diferença

de fase é  $\frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)\cdot\mathbf{r}$ . (b) Definição do vetor  $\mathbf{h}$ .

A amplitude das ondas espalhadas por qualquer centro espalhador  $j$  é frequentemente normalizada em relação à amplitude das ondas espalhadas por um elétron na origem do sistema de eixos coordenados. A razão  $\mathbf{E}_{esp}^j / \mathbf{E}_{esp}^{elétron-na-origem}$  representa o poder de espalhamento do centro espalhador e é chamada de *fator de espalhamento* de  $j$ ,  $f_j(\mathbf{h})$ . Portanto o fator de espalhamento de um elétron na origem é 1, enquanto o fator de espalhamento de um elétron em  $\mathbf{r}$  é  $\exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r})$ . Elétrons são melhor representados em termos de sua função de densidade eletrônica,  $\rho(\mathbf{r})$ . Nesse caso, o fator de espalhamento de  $j$  é:

$$f_j(\mathbf{h}) = \int_S \rho(\mathbf{r}) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3)$$

Onde  $S$  é a região não nula de densidade eletrônica. A integral da equação (3) é chamada de transformada de Fourier e constitui um resultado fundamental em cristalografia: o fator de espalhamento de um centro espalhador  $j$  é a transformada de Fourier de sua densidade eletrônica.

Embora a densidade eletrônica dos orbitais  $s$  tenha simetria esférica, isso não é verdade para os demais orbitais. Entretanto, para a maioria das aplicações cristalográficas, a adoção de orbitais esféricos é razoável em uma primeira aproximação. Sendo  $\rho_a^o(\mathbf{r})$  a densidade eletrônica esfericamente simétrica de um átomo e assumindo que a origem de  $\rho_a^o(\mathbf{r})$  corresponde ao centro do núcleo, o fator de espalhamento atômico, obtido a partir de (3), é (Coppens, 1997):

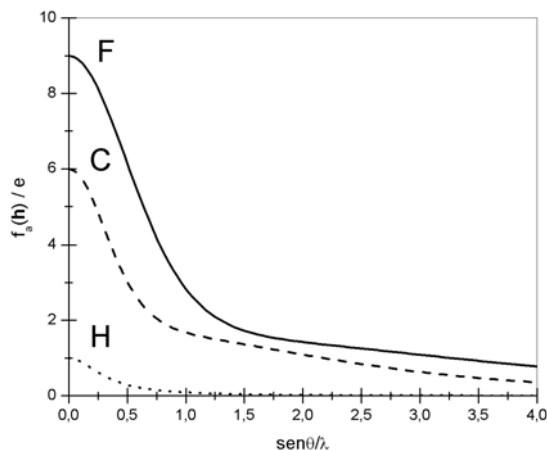
$$f_a(\mathbf{h}) = \int_{r=0}^{r=\infty} 4\pi r^2 \rho_a(r) \cdot \frac{\text{sen}(2\pi h \cdot r)}{2\pi h \cdot r} dr \quad (4)$$

Onde  $\rho_a(r)$  é a densidade eletrônica radial. A equação (4) permite calcular  $f_a(\mathbf{h})$  para qualquer átomo ou íon conhecendo-se apenas a função de densidade eletrônica radial e assumindo uma distribuição de densidade esférica. A função de onda radial é geralmente tomada como uma combinação linear de funções de Slater (Bunge *et al.*, 1993). Assim:

$$\rho_a(r) = \sum_i N_{nl} r^{2(n_l-1)} \cdot \exp(-2\zeta_i \cdot r) \quad (5)$$

Onde  $N_{nl}$  é uma constante de normalização,  $n$  e  $l$  são os números quânticos principal e secundário, respectivamente,  $\zeta_i$  é um coeficiente otimizado para cada orbital  $i$  (Su & Coppens, 1998) e o somatório se estende sobre todos os orbitais do átomo ou íon. A

Figura 2.2 mostra os fatores de espalhamento atômico para os átomos  $F$ ,  $C$  e  $H$  calculados usando a aproximação de orbitais esféricos. O Volume C das Tabelas Internacionais de Cristalografia (Wilson, 1995) apresenta fatores de espalhamento atômico em função de  $\text{sen}\theta/\lambda$  para a maioria dos elementos químicos e seus íons.



**Figura 2.2.:** Curvas de fator de espalhamento atômico para F (linha cheia), C (linha tracejada) e H (linha pontilhada).

### 2.2.2. Espalhamento de raios X por uma célula unitária

A determinação de estrutura se baseia na aproximação de que moléculas são compostas pela superposição de densidades eletrônicas de átomos isolados, cada uma centrada em uma posição nuclear  $\mathbf{R}_j$ . Adicionalmente,  $\rho_a(\mathbf{r})$  é tomada como esfericamente simétrica, ou seja,  $\rho_a(\mathbf{r}) = \rho_a^o(\mathbf{r})$ . Esse conjunto de aproximações é denominado de Modelo do Átomo Independente (MAI), segundo o qual a densidade eletrônica em um ponto  $\mathbf{r}$  da célula unitária é resultado da contribuição de todas as densidades atômicas  $j$  presentes na célula:

$$\rho_{MAI}(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_{a_j}^o(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (6)$$

O poder de espalhamento da célula unitária é chamado de *fator de estrutura*  $F(\mathbf{h})$  e é a transformada de Fourier da equação (6):

$$F(\mathbf{h}) = \int_V \sum_j \rho_{a_j}^o(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7a)$$

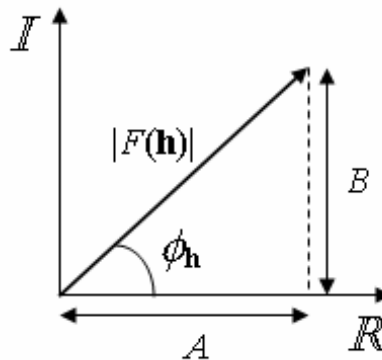
$$F(\mathbf{h}) = \sum_j f_{a_j}(\mathbf{h}) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{R}_j) \quad (7b)$$

Como a integração é sobre todo o volume  $V$  da célula, todos os átomos contribuem para  $F(\mathbf{h})$  em uma direção. Não é possível dizer que  $F(\mathbf{h})$  em uma direção

particular é resultado de um conjunto particular de átomos. O fator de estrutura é uma grandeza complexa, completamente descrita mediante seu módulo  $|F(\mathbf{h})|$  e uma fase  $\phi_{\mathbf{h}}$  em um diagrama de Argan, conforme indicado na Figura 2.3. Quando o módulo e a fase de  $F(\mathbf{h})$  são conhecidos, a transformada de Fourier inversa fornece a densidade eletrônica em qualquer ponto da célula unitária (Woolfson, 1997):

$$\rho_{MAI}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} |F(\mathbf{h})| \cdot \cos(2\pi\mathbf{h}\cdot\mathbf{r} - \phi_{\mathbf{h}}) \quad (8)$$

Onde o somatório é sobre todas as direções definidas pelo vetor  $\mathbf{h}$ , ou seja,  $-\infty < \mathbf{h} < +\infty$ .

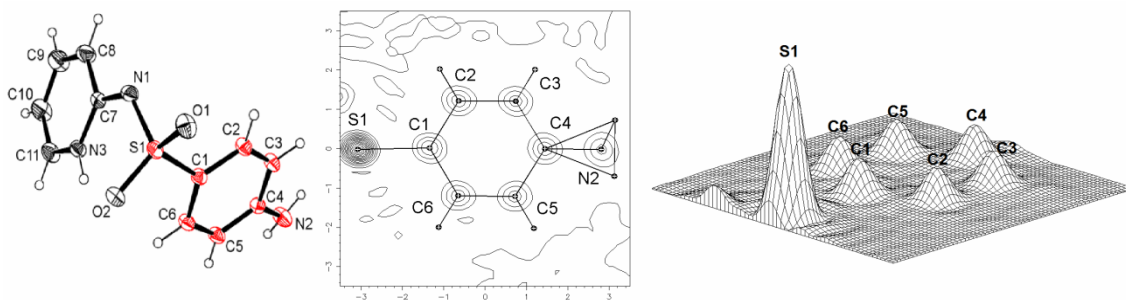


**Figura 2.3.:**  $F(\mathbf{h})$  é uma grandeza complexa descrita em um diagrama de Argan como um vetor de módulo  $|F(\mathbf{h})|$  e direção  $\phi_{\mathbf{h}}$ .

A densidade eletrônica é uma função real e, como a equação (8) indica, só pode ser determinada experimentalmente se  $F(\mathbf{h})$  é conhecido em magnitude e fase. As intensidades espalhadas durante o experimento de difração são relacionadas ao módulo de  $F(\mathbf{h})$  através de um fator de escala:

$$I(\mathbf{h}) = K |F(\mathbf{h})|^2 \quad (9)$$

Entretanto, a fase  $\phi_{\mathbf{h}}$  não pode ser obtida através do experimento de difração convencional (Aubert & Lecomte, 2007). A perda dessa informação é geralmente referida em cristalografia como o problema das fases. Alguns métodos estão disponíveis para calcular valores aproximados de  $\phi_{\mathbf{h}}$ , dentre eles, *métodos diretos* são amplamente utilizados (Clegg, 2009). Recentemente, Oszlányi e Sütő (2004) propuseram um algoritmo extremamente simples para esse propósito. O método tem sido denominado *charge flipping* e nenhuma informação prévia é necessária a não ser o conjunto de  $|F(\mathbf{h})|$  obtido experimentalmente,  $|F_{obs}(\mathbf{h})|$ .



**Figura 2.4.:** Mapas bi e tridimensionais de densidade eletrônica para uma parte da molécula de sulfapiridina (Basak *et al.*, 1984).

A função densidade eletrônica produzida a partir das intensidades experimentais e do conjunto de fases estimado é geralmente representada na forma de mapas bi ou tridimensionais como indicado na Figura 2.4. Esses mapas são examinados e as coordenadas dos máximos de  $\rho(\mathbf{r})$  são associadas a posições atômicas. Os valores relativos de  $\rho(\mathbf{r})$  em cada máximo permitem distinguir entre os tipos de átomos. A lista de coordenadas atômicas e tipos de átomos é a base do modelo estrutural e é geralmente referido como estrutura cristalina.

### 2.2.3. Refinamento de estrutura cristalina

Métodos de resolução do problema da fase fornecem posições atômicas aproximadas. Uma vez que todos os átomos tenham sido aproximadamente localizados, suas coordenadas tridimensionais podem ser diretamente otimizadas para ajustarem os fatores de estrutura calculados,  $F_{calc}(\mathbf{h})$  àqueles obtidos diretamente das intensidades experimentais,  $|F_{obs}(\mathbf{h})|$ . A maneira mais comum de se realizar a otimização é através do método dos mínimos quadrados (Watkin, 2008). A função de minimização é:

$$M = \sum_{\mathbf{h}} w(Y_{obs} - Y_{calc})^2 \quad (10)$$

Onde  $Y$  pode ser tanto  $|F(\mathbf{h})|$  quanto  $|F(\mathbf{h})|^2$  e  $w$  é um peso associado à cada observação, no caso mais simples, o inverso do quadrado do desvio padrão.

A aplicação do método dos mínimos quadrados exige dependência linear entre as observações e os parâmetros a serem otimizados. Entretanto, como indicado pela equação (7b), o fator de estrutura depende exponencialmente das posições atômicas. A linearização é feita através da expansão de  $Y_{calc}$  em uma série de Taylor centrada nas coordenadas iniciais:

$$Y_{calc}(x^{(1)}) = Y_{calc}(x^{(0)}) + \sum_{j=1}^n \frac{\partial Y_{calc}}{\partial x_j} \delta x_j + \frac{1}{2} \sum_{j,p=1}^n \frac{\partial^2 Y_{calc}}{\partial x_j \partial x_p} \delta x_j \delta x_p + \dots \quad (11)$$

Em que  $\delta x_j = x_j^{(1)} - x_j^{(0)}$ . Na prática, o número de parâmetros a serem otimizados  $n$  vai além das posições tridimensionais de todos os átomos porque parâmetros de deslocamento atômico também são incluídos na otimização (Apêndice A). Assim,  $x_j$  denota qualquer parâmetro a ser otimizado. Assumindo que o modelo inicial é uma aproximação satisfatória da estrutura cristalina real,  $\delta x_j$  é pequeno para qualquer parâmetro. Assim, termos de primeira ordem na equação (11) são muito maiores do que qualquer termo de ordem superior:

$$Y_{calc}(x^{(1)}) \cong Y_{calc}(x^{(0)}) + \sum_{j=1}^n \frac{\partial Y_{calc}}{\partial x_j} \delta x_j \quad (12)$$

O objetivo do método é otimizar os parâmetros  $x_j$  para tornar  $Y_{calc}(x^{(1)})$  o mais próximo possível de  $Y_{obs}$ . Numa situação ótima de ajuste  $Y_{calc}(x^{(1)}) = Y_{obs}$  e a equação (12) pode ser escrita como:

$$Y_{obs} - Y_{calc}(x^{(0)}) = \sum_{j=1}^n \frac{\partial Y_{calc}}{\partial x_j} \delta x_j \quad (13)$$

Numa situação real,  $m$  intensidades espalhadas são medidas e para que a otimização seja confiável,  $m > 10n$  (Watkin, 2008). Matricialmente, a equação (13) é escrita assim:

$$\begin{bmatrix} Y_{1_{obs}} - Y_{1_{calc}} \\ \vdots \\ Y_{m_{obs}} - Y_{m_{calc}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial Y_{1_{calc}}}{\partial x_1} & \frac{\partial Y_{1_{calc}}}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots \\ \frac{\partial Y_{m_{calc}}}{\partial x_1} & \frac{\partial Y_{m_{calc}}}{\partial x_n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta x_1 \\ \vdots \\ \delta x_n \end{bmatrix} \quad (14)$$

As matrizes são representadas como  $\Delta \mathbf{Y}$ ,  $\mathbf{A}$  e  $\delta \mathbf{x}$  respectivamente. Os elementos da matriz  $\mathbf{A}$  são computados a partir do modelo corrente. Quando o lado direito de (14) é substituído em (10) e a minimização é aplicada,  $\delta \mathbf{x}$  pode ser expresso como (Giacovazzo, 2002):

$$\delta \mathbf{x} = (\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{A})^{-1} \cdot \mathbf{A}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \Delta \mathbf{Y} \quad (15)$$

O termo *refinamento de estrutura* refere-se ao seguinte processo: a partir de um conjunto aproximado de parâmetros  $\mathbf{x}^{(0)}$ , a matriz  $\mathbf{A}$  é computada usando a equação (7b), bem como  $\mathbf{Y}_{calc}^{(0)}$ . A matriz  $\Delta \mathbf{Y}$  é então determinada utilizando o conjunto de dados experimentais  $\mathbf{Y}_{obs}$  e a matriz  $\mathbf{W}$  pode ser tomada como uma matriz diagonal cujos

elementos são  $w = 1/\sigma^2(Y_{obs})$ , onde  $\sigma(Y_{obs})$  é o desvio padrão de cada observação. A equação (15) fornece então um novo conjunto de parâmetros  $\mathbf{x}^{(1)}$ , ligeiramente diferentes de  $\mathbf{x}^{(0)}$ . Novas matrizes  $\mathbf{A}$  e  $\mathbf{Y}_{calc}^{(1)}$  são computadas para fornecer novos parâmetros  $\mathbf{x}^{(2)}$ . O ciclo se repete até que nenhuma alteração apreciável seja detectada entre  $\mathbf{x}^{(k-1)}$  e  $\mathbf{x}^{(k)}$ . Ao final do processo,  $\Delta\mathbf{Y}$  assume o menor valor que o conjunto de dados experimentais permite determinar. Os parâmetros  $\mathbf{x}^{(k)}$  são aqueles que melhor descrevem os dados experimentais, assim, o modelo de estrutura cristalina determinado é o mais próximo possível do real.

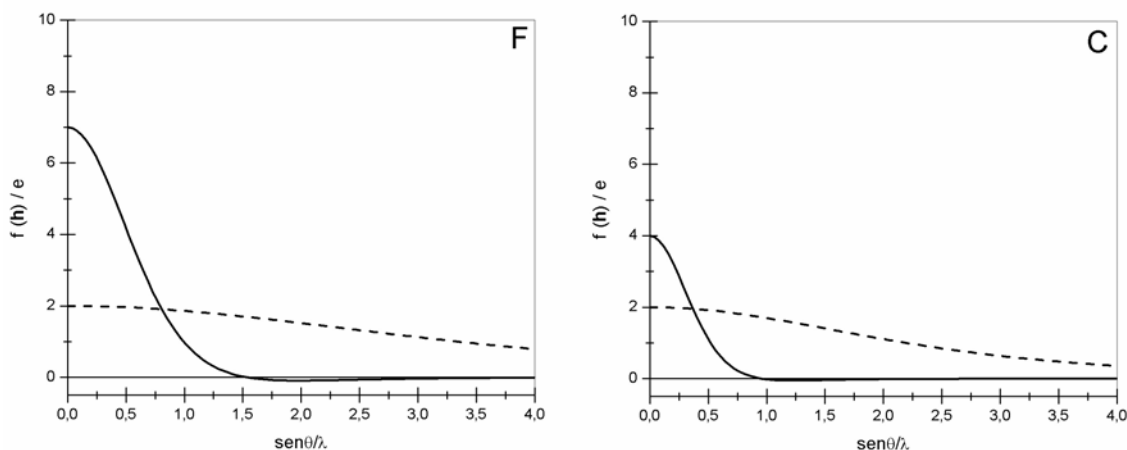
### 2.3. Aspectos gerais da difração de nêutrons

A difração de nêutrons é uma técnica de determinação de estrutura cristalina intimamente relacionada à difração de raios X. Nêutrons são difratados como ondas de comprimento de onda  $\lambda = h/mv$  onde  $m$  é a massa do nêutron e  $v$  é a sua velocidade. A distribuição de velocidades em um reator de nêutrons é descrita como  $v = (3kT/m)^{1/2}$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann. A escolha de  $\lambda$  é feita mediante o controle da temperatura  $T$  (Tellgren, 1988). Temperaturas entre 273 e 373 K fornecem comprimentos de onda entre 1,0 e 1,5 Å, que é adequado para determinações estruturais. Enquanto raios X são espalhados por elétrons, nêutrons são espalhados pelos núcleos atômicos. Como os núcleos são cerca de  $10^{-5}$  vezes menores do que os comprimentos de onda de nêutrons, eles podem ser tomados como espalhadores pontuais e, ao contrário do que acontece com raios X, nenhuma diferença de fase é introduzida por feixes espalhados por diferentes partes dos átomos. Consequentemente, o fator de espalhamento atômico de nêutrons é independente do ângulo de espalhamento.

Como o poder de espalhamento de nêutrons por diferentes núcleos não difere significativamente, é possível determinar posições atômicas e parâmetros de deslocamento para todos os átomos com o mesmo grau de precisão. Isso torna a técnica muito interessante para o estudo de ligações de hidrogênio por causa da determinação precisa da posição do H. Frequentemente refinamentos de deformação eletrônica são realizados através da combinação de dados de difração de raios X e nêutrons (Finney, 1995). Assim, as posições atômicas tomadas a partir da difração de nêutrons são usadas como ponto de partida para o refinamento da densidade eletrônica obtida através da difração de raios X.

## 2.4. Densidade eletrônica de deformação

No formalismo convencional de determinação de estrutura por difração de raios X, a densidade eletrônica de cada átomo é tomada como esfericamente simétrica em torno do núcleo atômico [equação (6)]. De acordo com a Teoria de Ligação de Valência, apenas a camada eletrônica de valência dos átomos é deformada durante a formação de ligações químicas, enquanto que as camadas mais internas permanecem inalteradas. Assim, a densidade eletrônica total de um átomo ligado pode ser expressa como  $\rho_a(\mathbf{r}) = \rho_{\text{caroço}}^o(\mathbf{r}) + \rho_{\text{valência}}(\mathbf{r})$ . Quanto maior a contribuição da densidade eletrônica de valência para o espalhamento de um átomo ligado, menos adequada é a aproximação de átomo esférico. A Figura 2.5 representa os fatores de espalhamento do caroço e da valência,  $f_c(\mathbf{h})$  e  $f_v(\mathbf{h})$ , para os átomos F e C.



**Figura 2.5.:** Fatores de espalhamento do caroço (linhas pontilhadas) e da valência (linhas cheias) para os átomos F e C.

Diferenças entre os fatores de estrutura observados e aqueles calculados segundo o Modelo do Átomo Independente (MAI) fornecem importantes informações sobre a densidade de deformação devido a interações químicas nas moléculas e nos cristais (Koritsanszky & Coppens, 2001). A densidade de deformação  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  é definida como:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} [ |F_{\text{obs}}(\mathbf{h})| - |F_{\text{MAI}}(\mathbf{h})| ] \cdot \cos(2\pi\mathbf{h}\cdot\mathbf{r} - \phi_{\mathbf{h}}) \quad (16)$$

e tipicamente mostra acúmulo de densidade eletrônica em regiões de ligações químicas e pares eletrônicos isolados. A Figura 2.6 mostra um mapa de  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  para a molécula de serina (Dittrich *et al.*, 2005).



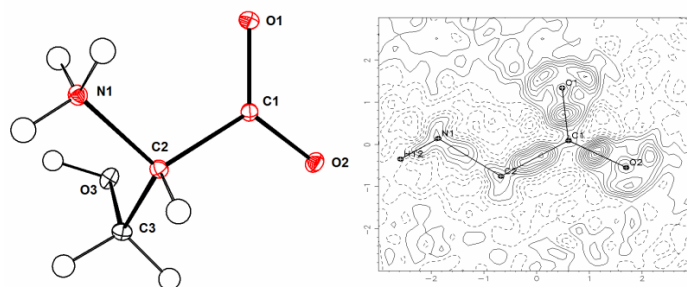


Figura 2.6.: Mapa de  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  para a molécula de serina no plano O1-O2-C1 a  $0,1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ .

### 2.4.1. Refinamento de deformação eletrônica

Para tratar quantitativamente a densidade eletrônica de deformação, é conveniente expressar a densidade eletrônica total em termos de parâmetros ajustáveis, que podem ser refinados no procedimento de mínimos quadrados. A maioria dos algoritmos usa modelos baseados na expansão de  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  em uma série de multipolos finita centrada no núcleo atômico. No formalismo de Hansen e Coppens (1978), a densidade eletrônica total de cada átomo  $j$  é dividida em três componentes:

$$\rho_j(\mathbf{r}) = P_c \rho_c^o(r) + P_v \kappa^3 \rho_v^o(\kappa r) + \Delta\rho_j(\mathbf{r}) \quad (17a)$$

$$\Delta\rho_j(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{l_{\text{máx}}} \kappa^l R_l(\kappa r) \cdot \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} d_{lm\pm}(\theta, \varphi) \quad (17b)$$

Os dois primeiros componentes de (17a) envolvem apenas termos radiais e, portanto, são densidades eletrônicas de átomos esféricos. A densidade de deformação é explicitamente tratada no terceiro termo. Usualmente, o refinamento de densidade eletrônica começa usando apenas os termos esféricos [ $\Delta\rho(\mathbf{r}) = 0$ ]. Em etapas posteriores, os termos de deformação são acrescentados. A modificação do MAI que usa apenas os dois primeiros termos de (17a) é conhecida como formalismo  $\kappa$ .

#### 2.4.1.1. Formalismo $\kappa$

Esse formalismo descreve a expansão ou a contração da densidade eletrônica esférica devido à formação de interações químicas. Funções de onda radiais são tomadas como funções de Slater. Assim,  $\rho_{\text{caroço}}^o(\mathbf{r})$  é um somatório de densidades eletrônicas sobre todos os orbitais  $i$  das camadas internas [equação (5)] e  $\rho_{\text{valência}}^o(\mathbf{r})$  é:

$$\rho_v^o(\kappa r) = \sum_i N_{nl} r^{2(n_l-1)} \cdot \exp(-2\kappa\zeta_i \cdot r) \quad (18)$$

$\zeta_i$  é obtido através de funções de onda Hartree-Fock relativísticas (Su & Coppens, 1998) tanto para  $\rho_{\text{caroço}}^o(\mathbf{r})$  quanto para  $\rho_{\text{valência}}^o(\mathbf{r})$ .  $P_c$  e  $P_v$  são as populações eletrônicas das camadas internas e de valência, respectivamente e  $\kappa$  é o parâmetro de contração-expansão radial da camada de valência. Quando  $\kappa > 1$ , a mesma densidade eletrônica é obtida com um valor menor de  $r$ , caracterizando a contração da camada de valência. Quando  $\kappa < 1$ , a camada de valência é expandida em relação àquela do átomo isolado. Em termos práticos,  $P_v$  e  $\kappa$  são incluídos como parâmetros refináveis no método dos mínimos quadrados.

#### 2.4.1.2. Expansão da densidade de deformação em multipolos

A densidade de deformação é explicitamente incluída no refinamento quando  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  é expressa como em (17b). A função radial  $R_l(\kappa'r)$  é uma função de Slater devidamente normalizada para densidade eletrônica e  $\kappa'$  é um parâmetro de contração-expansão radial:

$$R_l(\kappa'r) = \kappa'^3 \frac{\zeta_i^{n_l+3}}{(n_l+2)!} (\kappa'r)^{n_l-1} \cdot \exp(-\kappa' \cdot \zeta_i \cdot r) \quad (19)$$

$P_{lm\pm}$  são parâmetros populacionais e  $d_{lm\pm}(\theta, \varphi)$  são harmônicos esféricos reais obtidos a partir da combinação linear de harmônicos esféricos complexos. Dependendo do sinal da combinação:

$$d_{lm+}(\theta, \varphi) = N_{nl} P_l^m(\cos\theta) \cdot \cos(m\varphi) \quad (20a)$$

$$d_{lm-}(\theta, \varphi) = N_{nl} P_l^m(\cos\theta) \cdot \text{sen}(m\varphi) \quad (20b)$$

A constante de normalização  $N_{nl}$  é devidamente calculada para funções de densidade eletrônica (Paturle & Coppens, 1988).  $P_l^m(\cos\theta)$  são funções associadas de Legendre (Coppens, 1997):

$$P_l^m(\cos\theta) = (1 - \cos^2\theta)^{m/2} \left( \frac{d}{d \cos\theta} \right)^{l+m} \frac{1}{2^l l!} (\cos^2\theta - 1)^l \quad (21)$$

Na equação (17b),  $P_{lm\pm}$  e  $\kappa'$  são parâmetros refináveis. Os harmônicos esféricos  $d_{lm\pm}(\theta, \varphi)$  são chamados de multipolos e definem a simetria da densidade de deformação. Para  $l = 0$ ,  $m$  também é nulo porque  $0 \leq m \leq l$ . Consequentemente,  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  é esfericamente simétrica. Quando  $l \neq 0$  mas  $m = 0$ , a dependência em  $\varphi$  desaparece e  $d_{lm\pm}(\theta, \varphi)$  tem simetria cilíndrica em torno de  $z$ .

## 2.5. Teoria quântica de átomos em moléculas

### 2.5.1. Análise topológica

Após o refinamento de deformação,  $\rho(\mathbf{r})$  pode ser devidamente interpretada para fornecer informações sobre as ligações químicas. A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (Bader, 1990) fornece parâmetros quantitativos para essa interpretação. A teoria é baseada na análise topológica de  $\rho(\mathbf{r})$ . A análise geralmente é realizada através do gradiente e do laplaciano de densidade eletrônica,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  e  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , respectivamente:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial z}\mathbf{k} \quad (22a)$$

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \quad (22b)$$

Em que  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$  e  $\mathbf{k}$  são vetores de uma base cartesiana. Uma característica marcante de  $\rho(\mathbf{r})$  é a ocorrência de máximos nas posições nucleares (Figura 2.4). Um máximo é um ponto crítico no qual a primeira derivada é nula e a segunda derivada, que corresponde à curvatura da função  $\rho(\mathbf{r})$ , é negativa em todas as direções. Dessa forma, em pontos críticos correspondentes a posições nucleares,  $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$  e  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ . Entretanto, mapas de  $\rho(\mathbf{r})$  mostram pontos críticos adicionais, além daqueles correspondentes às posições nucleares. Como em qualquer ponto crítico  $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$ , a diferenciação entre eles é feita mediante  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ . Cada termo no lado direito da equação (22b) corresponde à curvatura em uma das direções  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$  e  $\mathbf{k}$ . Essas curvaturas são representadas como  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  em que  $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ . A equação (22b) pode então ser alternativamente escrita como:

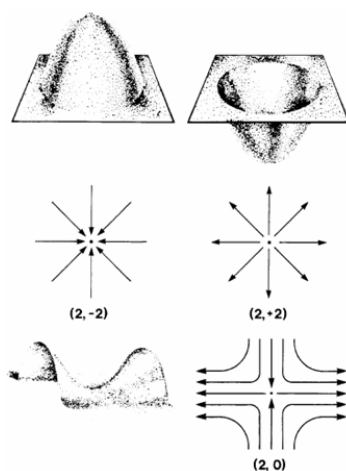
$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (23)$$

Os pontos críticos são representados como  $(\omega, \sigma)$ .  $\omega$  é o número de curvaturas não nulas na equação (23) e  $\sigma$  é a soma algébrica dos sinais das curvaturas. Estruturas cristalinas têm  $\rho(\mathbf{r})$  tridimensionais, então  $\omega = 3$ . Nesse caso existem quatro tipos de pontos críticos:

1. Pontos (3,-3): Apresentam todas as curvaturas negativas;  $\rho(\mathbf{r})$  tem um máximo local nesse ponto; ocorre nas posições nucleares.
2. Pontos (3,+3): Têm todas as curvaturas positivas;  $\rho(\mathbf{r})$  tem um mínimo local nesse ponto; ocorre no centro de estruturas em gaiola.

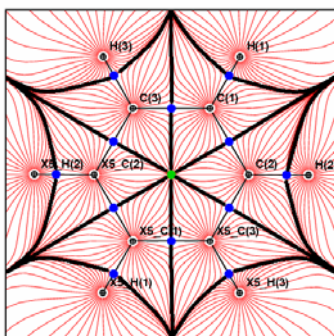
3. Pontos (3,-1): Apresentam duas curvaturas negativas e uma positiva; o ponto é de máximo no plano definido pelas curvaturas negativas e é de mínimo na direção de  $\lambda_3$ ; é um ponto de sela encontrado entre pares de núcleos ligados e é chamado de *ponto crítico de ligação*.
4. Pontos (3,+1): Apresentam duas curvaturas positivas e uma negativa; o ponto é de mínimo no plano definido por  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  e é de máximo na direção de  $\lambda_1$ ; é encontrado no centro de anéis formados por átomos ligados e é chamado de *ponto crítico de anel*.

A Figura 2.7 ilustra os pontos críticos (2,-2), (2,+2) e (2,0) para  $\rho(\mathbf{r})$  bidimensional. As setas representam os vetores  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  e os pontos são os pontos críticos. Os vetores originam-se em mínimos de  $\rho(\mathbf{r})$  e terminam em máximos. Assim geram-se trajetórias que conectam os átomos. Os núcleos são atratores de vetores gradiente porque neles todos os vetores  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  terminam. Em pontos (2,+2) ou (3,+3) os vetores se originam e nos pontos (2,0) ou (3,-1) e (3,+1) os vetores podem se originar ou terminar, dependendo das curvaturas de  $\rho(\mathbf{r})$ . Como resultado, mapas de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  têm o aspecto mostrado na Figura 2.8.



**Figura 2.7.:** Pontos críticos para  $\rho(\mathbf{r})$  bidimensional. As setas representam os vetores  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  e os pontos são os pontos críticos (Coppens, 1997).

Todas as trajetórias nas vizinhanças de um ponto (3,-3) terminam nesse ponto e definem uma região do espaço representada por  $\Omega$  que é um subsistema de apenas um núcleo. As trajetórias de dois subsistemas nunca se cruzam. A superfície de interação entre dois subsistemas é chamada de superfície de fluxo zero,  $S(\Omega, \mathbf{r})$ . Os vetores normais a  $S(\Omega, \mathbf{r})$ ,  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ , são também normais a  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  quando  $\mathbf{r}$  é um ponto da superfície de interação:



**Figura 2.8.:** Mapa de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  para a molécula de benzeno (Bürgi *et al*, 2002).

$$\nabla\rho(\mathbf{r})\cdot\mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0, \forall \mathbf{r} \in S(\Omega, \mathbf{r}) \quad (24)$$

Na Figura 2.8,  $S(\Omega, \mathbf{r})$  são as linhas em negrito. A interação entre dois subsistemas resulta em um ponto  $(3,-1)$ , ponto crítico de ligação. Nesse ponto nascem duas trajetórias que terminam nos respectivos núcleos. Essas trajetórias definem uma linha que indica acúmulo de carga entre os núcleos e é chamada de caminho de ligação. Sua existência é condição suficiente para considerar dois núcleos ligados. O conjunto de caminhos de ligação corresponde ao gráfico molecular do sistema. A Figura 2.8 também apresenta um ponto  $(3,+1)$  no centro do anel. A partir desse ponto nascem trajetórias que definem a superfície do anel e terminam nos núcleos.

As interseções das  $S(\Omega, \mathbf{r})$  definem o volume de cada subsistema. Esses são os volumes atômicos calculados através da teoria de Bader. A integração da função  $\rho(\mathbf{r})$  sobre o volume de  $\Omega$  permite calcular a carga elétrica dos átomos:

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\Omega \quad (25)$$

$Z_{\Omega}$  representa o número de prótons no subsistema.

### 2.5.2. Classificação topológica de ligações químicas

Os valores de densidade eletrônica e das curvaturas  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  nos pontos críticos de ligação são parâmetros para a descrição das ligações químicas. A natureza das interações depende do valor de  $\rho(\mathbf{r})$  no ponto crítico de ligação,  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  e das curvaturas dominantes (Koritsanszky & Coppens, 2001). Interações eletrostáticas são dominadas por curvaturas positivas. Nesses casos, a densidade eletrônica está concentrada próxima as regiões nucleares. Logo,  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  assume valores relativamente pequenos. Prevalece a curvatura positiva e o laplaciano é pequeno e positivo. Ao

contrário, quando o caráter covalente da interação é predominante, o valor de  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  é alto em comparação ao restante da região internuclear. As curvaturas negativas prevalecem e  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  é grande e negativo.

$\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são curvaturas perpendiculares ao caminho de ligação enquanto  $\lambda_3$  é a curvatura ao longo desse caminho. Para ligações covalentes, a razão  $|\lambda_1|/\lambda_3$  é sempre maior que 1 e tanto maior quanto menor o comprimento de ligação. Ligações iônicas têm a razão menor que a unidade. Para ligações C–C em etileno, benzeno e etano, as razões são 4,31; 2,64 e 1,62 respectivamente (Coppens, 1997).

As duas curvaturas negativas de  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  definem a elipticidade,  $\varepsilon$ , da ligação:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (26)$$

$\varepsilon$  mede a extensão na qual a carga eletrônica é preferencialmente acumulada em um plano perpendicular ao caminho de ligação. Como ligações  $\sigma$  têm simetria cilíndrica ao longo do seu eixo,  $\varepsilon$  da ligação simples é zero.  $\varepsilon$  é uma medida do caráter  $\pi$  da ligação e aumenta com esse caráter.

### 2.5.3. Densidades de energia

A densidade de energia eletrônica  $E(\mathbf{r})$  de uma distribuição de carga é:

$$E(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \quad (27)$$

Em que  $V(\mathbf{r})$  é a densidade de energia potencial no ponto  $\mathbf{r}$  e  $G(\mathbf{r})$  é a densidade de energia cinética. Interações entre átomos podem ser divididas em duas classes gerais (Bader & Essén, 1984): *interações de camada fechada* (ligações iônicas) ou *interações de camada compartilhada* (ligações covalentes). Cada classe pode ser caracterizada por diferentes dominâncias relativas de  $G(\mathbf{r})$  ou  $V(\mathbf{r})$ . O laplaciano de densidade eletrônica é relacionado às densidades de energia por (Bader, 1990):

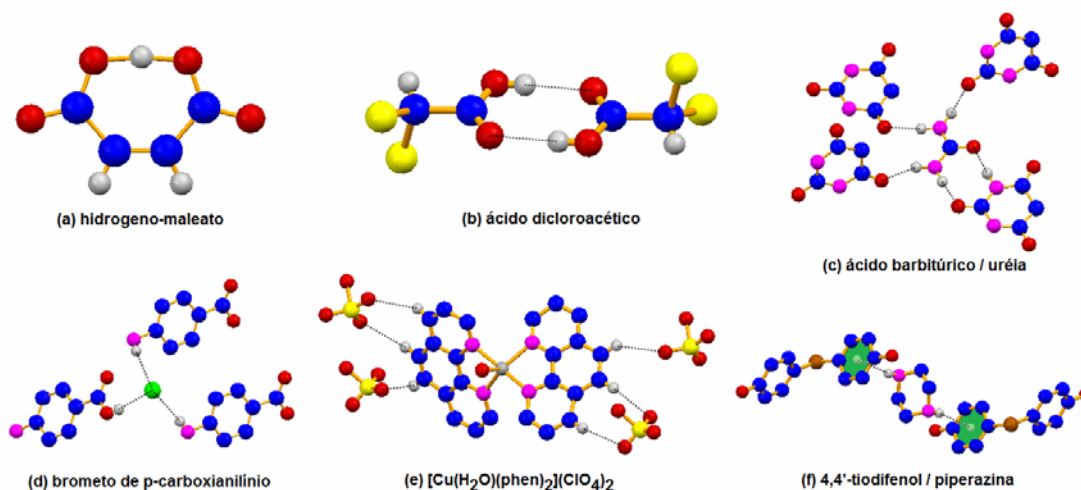
$$2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{4m} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (28)$$

Onde  $m$  é a massa de um elétron. Uma vez que  $G(\mathbf{r}) > 0$  enquanto  $V(\mathbf{r}) < 0$ , a equação (28) indica que  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$  sempre que  $|V(\mathbf{r})| > 2G(\mathbf{r})$ . Para interações de camada compartilhada, onde a densidade de carga é acumulada ao longo do caminho de ligação, existe uma região contínua do espaço em que o laplaciano é negativo, incluindo a região de valência dos átomos ligados. Em contraste, para interações de camada fechada, a região de valência dos átomos é separada por uma região do espaço em que o laplaciano

é positivo. Portanto,  $E(\mathbf{r})$  de interações predominantemente covalentes [ $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ ] é dominada por  $V(\mathbf{r})$ . Por outro lado, a densidade de energia eletrônica total de interações predominantemente eletrostáticas [ $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ ] pode ser dominada tanto por  $G(\mathbf{r})$  quanto por  $V(\mathbf{r})$ .

## 2.6. Ligações de hidrogênio em cristais

Ligações de hidrogênio podem ser representadas como  $X-H\cdots Y$ , onde  $X$  é o átomo doador de próton e  $Y$  é o átomo receptor de próton. De acordo com a IUPAC “a ligação de hidrogênio é uma interação atrativa entre um átomo de  $H$  de um fragmento molecular  $X-H$  em que  $X$  é mais eletronegativo que  $H$ , e um átomo ou grupo de átomos na mesma molécula ou em moléculas diferentes” (Arunan *et al.*, 2011). O termo *ligação de hidrogênio* se refere à interação  $H\cdots Y$  e a atração ocorre entre uma região de alta densidade eletrônica em  $Y$ , como pares de elétrons não ligados, e o  $H$ , que apresenta carga parcial positiva  $+\delta$  devido à ligação covalente polar  $X-H$ . Diversas ligações de hidrogênio têm  $X$  e  $Y$  como átomos fortemente eletronegativos, especificamente  $F$ ,  $O$ ,  $N$ ,  $Cl$ ,  $Br$  e  $I$ , mas nas últimas décadas ligações de hidrogênio do tipo  $C-H\cdots Y$  e  $X-H\cdots\pi$ , onde  $\pi$  representa um sistema de elétrons  $\pi$  como receptor de prótons, têm recebido notável atenção (Calhorda, 2000). A Figura 2.9 apresenta algumas das ligações de  $H$  descritas experimentalmente na literatura.



**Figura 2.9.:** Algumas das ligações de H descritas experimentalmente na literatura. (a)  $[O\cdots H\cdots O]^-$  intramolecular; (b)  $O-H\cdots O$ ; (c)  $N-H\cdots O$ ; (d)  $N-H\cdots Br^-$ ; (e)  $C-H\cdots O$ ; (f)  $N-H\cdots\pi$ . Em alguns casos, por simplicidade, apenas os H envolvidos nas ligações são mostrados. Código de cores: C azul; N rosa; O vermelho; Cl amarelo; Br verde; Cu(II) cinza; S marrom.

**Tabela 2.1.:** Principais diferenças entre ligações de hidrogênio fortes e fracas.

Propriedade	Ligações de Hidrogênio	
	Fracas	Fortes
<b>Distância doador-receptor</b> $d(X\cdots Y)$	ligeiramente menor que $r_X^{vdW} + r_Y^{vdW}$	significativamente menor que $r_X^{vdW} + r_Y^{vdW}$
<b>Localização do H</b>	$d(X-H) < d(H\cdots Y)$	$d(X-H) \cong d(H\cdots Y)$
<b>Densidade eletrônica no ponto crítico da ligação <math>H\cdots Y</math>, <math>\rho(\mathbf{r}_{PCL})</math></b>	$\rho_{\text{lig-fracas}}(\mathbf{r}_{PCL}) < \rho_{\text{lig-forte}}(\mathbf{r}_{PCL})$	
<b>Laplaciano de <math>\rho(\mathbf{r}_{PCL})</math>, <math>\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{PCL})</math></b>	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{PCL}) > 0$	geralmente $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{PCL}) < 0$
<b>Energia de ligação, <math>E_{LH}</math></b>	$E_{LH} < 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$60 < E_{LH} < 190 \text{ kJ.mol}^{-1}$
<b>Carga elétrica do H, <math>q(H)</math></b>	$q(H) > 0$ e $q_{\text{lig-fracas}}(H) < q_{\text{lig-forte}}(H)$	
$r^{vdW}$ : raio de van der Waals		

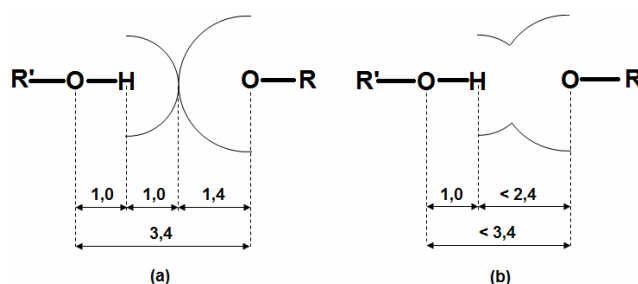
Apesar de serem consideradas como interações não covalentes, nem todas as ligações de hidrogênio seguem estritamente esse conceito. À medida que a distância  $X\cdots Y$  diminui, a força da ligação  $H\cdots Y$  tende a aumentar enquanto a força da ligação  $X-H$  tende a diminuir. Numa situação limite, os caracteres respectivamente covalente e eletrostático das ligações  $X-H$  e  $H\cdots Y$  não são claros. Essas ligações de hidrogênio são chamadas de *fortes* ou *curtas*. A Figura 2.9(a) é um exemplo dessa ligação: naquele caso, o  $H$  é equidistante dos dois oxigênios e o conceito de interação não covalente não se aplica. Ligações de hidrogênio fortes têm características distintas das chamadas ligações de hidrogênio *fracas* ou *longas*, onde a natureza eletrostática de  $H\cdots Y$  é bem estabelecida. A Tabela 2.1 resume as principais diferenças entre essas ligações. Distâncias  $d(X\cdots Y)$ ,  $d(X-H)$  e  $d(H\cdots Y)$  são obtidas experimentalmente a partir de dados de difração de raios X ou nêutrons. O refinamento de deformação eletrônica e sua interpretação através da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas fornecem as demais propriedades.

### 2.6.1. Aspectos geométricos de ligações de hidrogênio

A formação de ligações de  $H$  é geralmente inferida por critérios geométricos, diretamente acessíveis por meio de difração de raios X ou nêutrons. Geometricamente, a



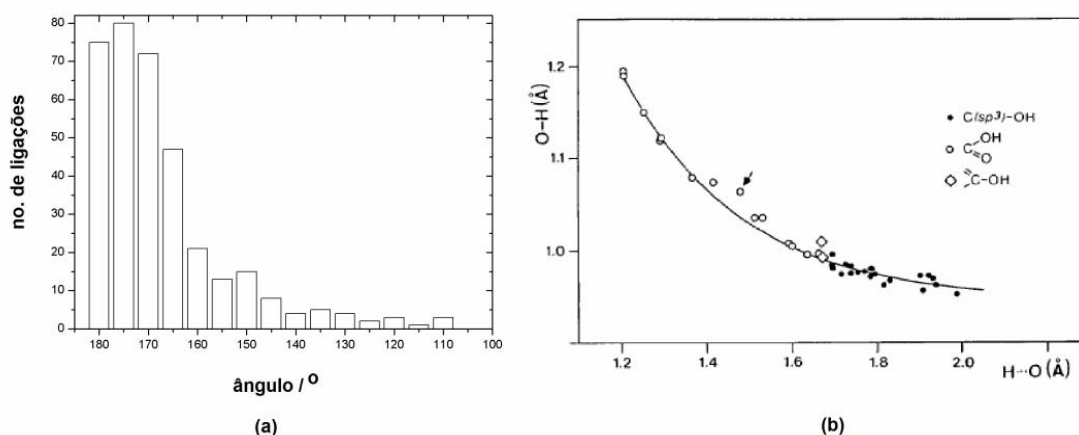
ligação é caracterizada pelas distâncias  $d(X\cdots Y)$ ,  $d(X-H)$  e  $d(H\cdots Y)$  e pelo ângulo  $X-H\cdots Y$ . O comprimento da ligação de hidrogênio é comumente referido como  $d(X\cdots Y)$ . À medida que dois átomos se aproximam, as suas densidades eletrônicas interpenetram-se até que as repulsões entre as nuvens eletrônicas contrabalanceiam as forças de atração entre os átomos. O raio de van der Waals  $r^{vdW}$  pode ser definido com base nessas distâncias de equilíbrio (Bondi, 1964). Assim, o critério geométrico para formação de ligações de  $H$  entre os grupos  $X-H$  e  $Y$  é que  $d(H\cdots Y) < r_H^{vdW} + r_Y^{vdW}$ . Mas como a determinação de  $r_H^{vdW}$  é problemática, a distância  $d(X\cdots Y)$  é frequentemente tomada como indicador da formação de ligações de  $H$ . Por exemplo, contatos  $O-H\cdots O$  são considerados ligações de hidrogênio quando  $d(O\cdots O)$  é menor que aproximadamente 3,4 Å porque  $r_O^{vdW} = 1,4$  Å enquanto que  $r_H^{vdW}$  é estimado como 1,0 Å. Dados de difração de nêutrons fornecem  $d(O-H) \cong 1,0$  Å (Figura 2.10). Esse efeito é marcante em ligações de hidrogênio fortes, como a ligação intramolecular  $[O\cdots H\cdots O]^-$  presente no hidrogeno-maleato [Figura 2.9(a)]. Nesse caso,  $d(O\cdots O) \cong 2,4$  Å. A soma dos raios de van der Waals dos dois oxigênios é 0,4 Å menor que  $d(O\cdots O)$ , indicando que o  $H$  está totalmente incluso nas densidades eletrônicas dos oxigênios.



**Figura 2.10.:** Distâncias interatômicas para contatos em que (a) não há formação de ligação de H e (b) ligação de H é formada. Distâncias são mostradas em Å.

Apesar de diversas ligações de hidrogênio serem conhecidas, ligações  $O-H\cdots O$  são estudadas frequentemente com relação a seus parâmetros geométricos, de forma que algumas correlações podem ser estabelecidas. De maneira geral, essas ligações são classificadas em longas, médias ou curtas dependendo de  $d(O\cdots O)$ . Assim, a ligação  $O-H\cdots O$  é considerada curta quando  $d(O\cdots O)$  é menor que cerca de 2,5 Å, média quando  $d(O\cdots O)$  está aproximadamente no intervalo  $2,5 < d(O\cdots O) < 2,8$  Å e longa quando  $d(O\cdots O)$  é maior que 2,8 Å (Olovsson & Jönsson, 1976). A configuração geométrica do sistema  $O-H\cdots O$ , como de qualquer outra ligação de hidrogênio, depende da estrutura dos grupos ligados à  $X$  e à  $Y$  e não é estritamente linear. De fato, desvios de linearidade são comuns. A Figura 2.11(a) representa a distribuição de ligações do tipo

$O-H\cdots O$  e  $N-H\cdots O$  em função do ângulo  $X-H\cdots Y$  construída a partir de dados de difração de nêutrons (Olovsson & Jönsson, 1976). Ligações de  $H$  desviando da linearidade por  $5-10^\circ$  são tão frequentes quanto ligações lineares. O critério de ângulo  $X-H\cdots Y$  maior que  $90^\circ$  é geralmente acrescentado ao critério de distância  $X\cdots Y$  discutido anteriormente (Steiner & Saenger, 1992).

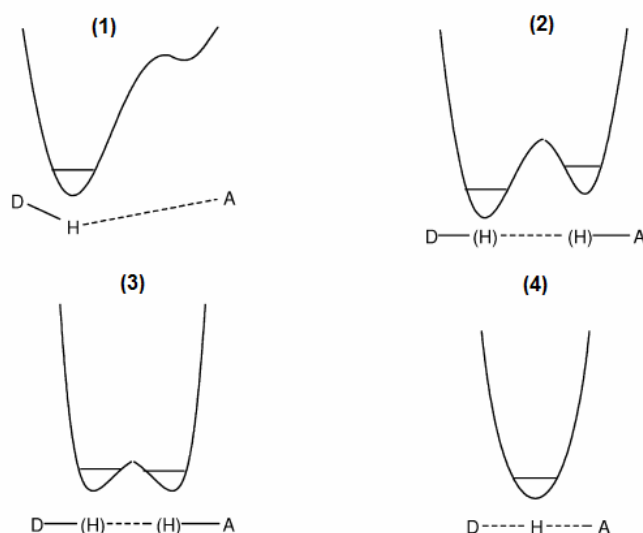


**Figura 2.11.:** (a) Distribuição de ligações de hidrogênio em função do ângulo  $X-H\cdots Y$  (Olovsson & Jönsson, 1976). (b) Distância  $O-H$  em função da distância  $H\cdots O$  (Steiner & Saenger, 1994). Ambos os conjuntos de dados referem-se a dados de difração de nêutrons (veja o texto).

O comprimento da ligação covalente  $X-H$  é influenciado pelo comprimento da interação  $H\cdots Y$ : menores contatos  $H\cdots Y$  geram ligações  $X-H$  mais longas. Esse comportamento pode ser ilustrado pela Figura 2.11(b), que é um gráfico de  $d(O-H)$  em função de  $d(H\cdots O)$  para um conjunto de estruturas orgânicas determinadas por difração de nêutrons a temperaturas menores que  $130\text{ K}$  (Steiner & Saenger, 1994). A correlação para aquele conjunto de dados é:

$$d(O-H) = 0,944 + 17,7 \exp[-3,55d(H\cdots O)] \quad (29)$$

Em que as distâncias são calculadas em  $\text{\AA}$ . A Figura 2.11(b) mostra que  $d(O-H)$  aumenta apenas levemente à medida que  $d(H\cdots O)$  diminui. Mas a partir de  $d(H\cdots O)$  aproximadamente igual a  $1,5\text{ \AA}$  o acréscimo em  $d(O-H)$  passa a ser muito mais pronunciado. Esse ponto corresponde a  $d(O\cdots O)$  aproximadamente  $2,5\text{ \AA}$ , que é a região de fronteira entre ligações médias e curtas. O menor limite para  $d(O\cdots O)$  é em torno de  $2,4\text{ \AA}$  e, de fato, o intervalo de  $d(O\cdots O)$  entre  $2,4$  e  $2,5\text{ \AA}$  apresenta algumas características intrigantes que são discutidas a seguir.



**Figura 2.12.:** Curvas de energia potencial qualitativas associadas com ligações de H de diferentes energias (Gilli & Gilli, 2010).

### 2.6.2. Aspectos energéticos de ligações de hidrogênio

A força da ligação de hidrogênio pode ser quantificada através da sua energia de dissociação,  $D_e$ . Frequentemente o termo *energia da ligação de hidrogênio* é denotado como  $E(H\cdots Y)$  ou  $E_{LH}$  e se refere à energia para sua formação,  $E_{LH} = -D_e$ . Ligações de  $H$  abrangem um grande intervalo de energia e podem ser classificadas em fracas, moderadas e fortes, se sua energia de dissociação estiver respectivamente nos intervalos 1–15, 15–65 ou 65–190  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Gilli & Gilli, 2010). Geometrias e energias de ligações de  $H$  são intimamente relacionadas de modo que ligações fortes são mais curtas do que ligações fracas. Espinosa e colaboradores (1998), utilizando um amplo conjunto de dados de difração de raios X e nêutrons, estabeleceram a seguinte relação empírica entre  $D_e$  e  $d(H\cdots O)$ :

$$D_e(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = 23(5) \times 10^3 \exp[-3,54(10)d(H\cdots O)] \quad (30)$$

O modelo eletrostático para a interação  $H\cdots Y$  não é capaz de racionalizar as propriedades de todas as ligações de  $H$  conhecidas. Isso acontece porque ligações de  $H$  não compreendem apenas interações em que há a noção clara de doador e receptor. De maneira mais geral, a ligação de  $H$  pode ser compreendida como consistindo de duas ligações formadas pelo mesmo próton com dois receptores, cada um possuindo pelo menos um par de elétrons não ligado (Gilli & Gilli, 2010). Aproximadamente, os átomos pesados da ligação de  $H$  podem ser considerados como imóveis com relação ao movimento do  $H$ . Esse átomo pode então ser considerado como vibrando em potenciais

de diferentes formas, dependendo de  $X$  e  $Y$  e de suas vizinhanças. A Figura 2.12 representa quatro tipos de potenciais que são capazes de descrever todas as ligações de hidrogênio. As linhas horizontais representam as energias de ponto zero. O caso (1) representa um potencial de único mínimo assimétrico, onde o  $H$  é atraído mais fortemente por um átomo do que pelo outro. Esse é o caso usual, já que  $X$  é frequentemente diferente de  $Y$  e a ligação é essencialmente eletrostática. O caso (2) representa um potencial de duplo mínimo assimétrico, a força da ligação é moderada e o  $H$  frequentemente apresenta desordem estática. Quando o potencial de (2) fica mais simétrico e a barreira entre os mínimos diminui, a desordem estática dá lugar à desordem dinâmica. A configuração (3) é chamada de potencial de duplo mínimo de baixa barreira e ocorre para ligações de  $H$  fortes e curtas. Nesse caso, a ligação  $H\cdots Y$  apresenta caráter parcialmente covalente. A situação (4) é um potencial de único mínimo simétrico, onde o  $H$  é igualmente compartilhado por  $X$  e  $Y$ . Naturalmente,  $X = Y$ . A ligação de  $H$  é essencialmente covalente e o  $H$  está centrado. A Figura 2.9(a) ilustra um caso onde esse potencial é observado (Madsen *et al.*, 1998).

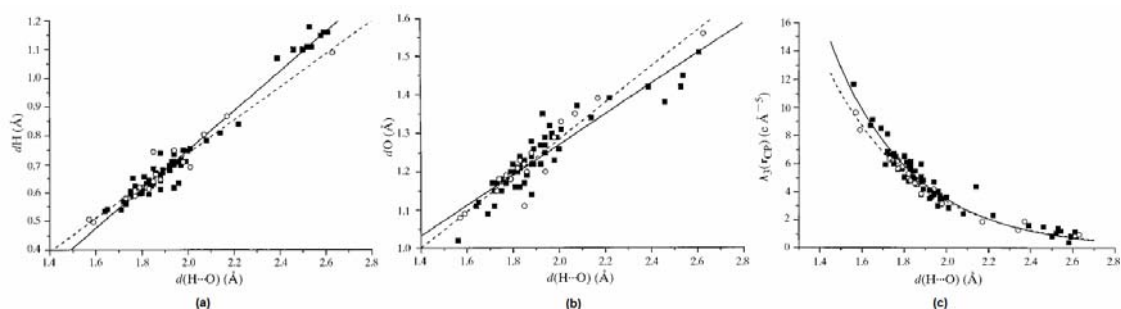
### 2.6.3. Aspectos topológicos de ligações de hidrogênio

Algumas relações têm sido propostas entre parâmetros topológicos e geométricos de ligações de  $H$ . Espinosa *et al.* (1999a) têm usado um extenso conjunto de dados experimentais acurados de refinamentos de deformação em sistemas contendo ligações do tipo  $X-H\cdots O$ , com  $X = C, N$  ou  $O$ , para mostrar que a distância do ponto crítico da ligação  $H\cdots O$  aos átomos  $H$  e  $O$  varia linearmente com  $d(H\cdots O)$ . As Figuras 2.13(a) e (b) representam as correlações para refinamentos de deformação usando apenas raios X (linhas cheias e quadrados preenchidos) e combinação de raios X com nêutrons (linhas tracejadas e pontos circulares vazios). Além disso,  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  e  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  têm sido ajustados como funções exponenciais de  $d(H\cdots O)$ :

$$\rho(\mathbf{r}_{PCL}) = 65(27) \exp[-3,2(2)d(H\cdots O)] \quad (31a)$$

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL}) = 0,13(3) \times 10^3 \exp[-2,0(1)d(H\cdots O)] \quad (31b)$$

Onde ambas as equações se referem a dados de raios X e as unidades são  $e.\text{Å}^{-3}$ ,  $e.\text{Å}^{-5}$  e  $\text{Å}$ . Entretanto, o resultado mais significativo do estudo de Espinosa *et al.* é a relação exponencial entre  $\lambda_3$  e  $d(H\cdots O)$ . Como mostrado na Figura 2.13(c), a dispersão dos dados é muito pequena, suportando a validade da correlação.



**Figura 2.13.:** Correlações entre  $d(H \cdots O)$  e (a)  $d(H)$ , distância do H ao ponto crítico da ligação  $H \cdots O$ ; (b)  $d(O)$ , distância do O ao ponto crítico da ligação  $H \cdots O$ ; (c)  $\lambda_3$ , a curvatura positiva no ponto crítico da ligação  $H \cdots O$ . Linhas cheias e quadrados preenchidos referem-se a dados de raios X. Linhas tracejadas e círculos referem-se a dados combinados de raios X e nêutrons. (Espinosa *et al.*, 1999a).

A análise topológica é uma das principais ferramentas para classificar ligações de  $H$ . A diferença de sinal de  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{PCL})$  é indicativo da concentração de carga eletrônica no ponto crítico da ligação  $H \cdots Y$ . Se a ligação de hidrogênio tivesse de fato apenas natureza eletrostática,  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{PCL}) > 0$ , entretanto, laplacianos negativos têm sido reportados para ligações  $O-H \cdots O$  curtas (Espinosa *et al.*, 1999a). Assim a análise topológica mostra que ligações de  $H$  podem cobrir todo o espectro de interações, desde aquelas de camada fechada até as de camada compartilhada. Abramov (1997) propôs a avaliação da densidade de energia cinética no ponto crítico de ligação  $G(\mathbf{r}_{PCL})$  como:

$$G(\mathbf{r}_{PCL}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(\mathbf{r}_{PCL}) + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{PCL}) \quad (32)$$

Essa equação tem sido usada como uma boa estimativa para ligações de hidrogênio (Espinosa *et al.*, 1999b).  $V(\mathbf{r}_{PCL})$  pode ser estimada usando a equação (28).

## 3. Metodologia Experimental

### 3.1. Sínteses

As soluções aquosas contendo 1,1 mmol de ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (ácido piromelítico, H<sub>4</sub>Pm) acrescentou-se gota a gota, solução aquosa contendo 2,0 mmol de cada uma das bases representadas na Figura 3.1. As soluções resultantes foram estocadas a temperatura ambiente e após alguns dias observou-se a formação de monocristais que foram caracterizados por difração de raios X como:

1. bis(3-aminopiridínio) 1,4-di-hidrogeno-1,2,4,5-benzenotetracarboxilato tetra-hidratado;
2. bis(3-carboxifenilamônio) 1,4-di-hidrogeno-1,2,4,5-benzenotetracarboxilato di-hidratado;
3. bis(4-carboxifenilamônio) 1,4-di-hidrogeno-1,2,4,5-benzenotetracarboxilato;
- 4a e 4b. bis(3-carboxipiridínio) 1,4-di-hidrogeno-1,2,4,5-benzenotetracarboxilato.

O composto **4** foi observado em duas formas polimórficas, designadas por **4a** (triclínica) e **4b** (monoclínica).

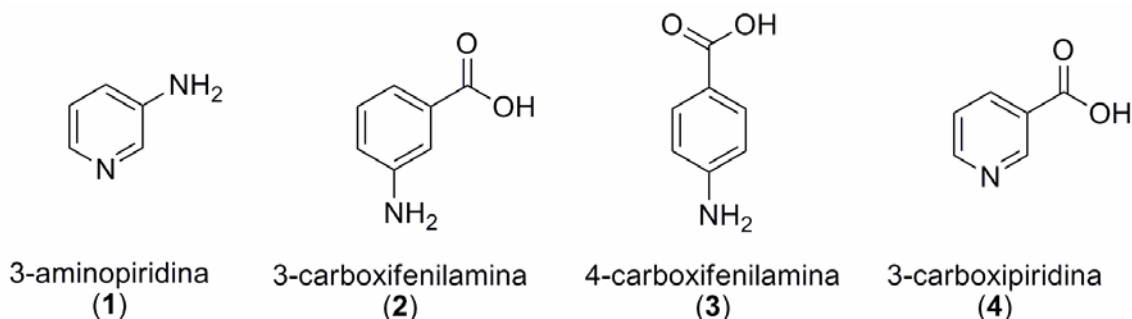
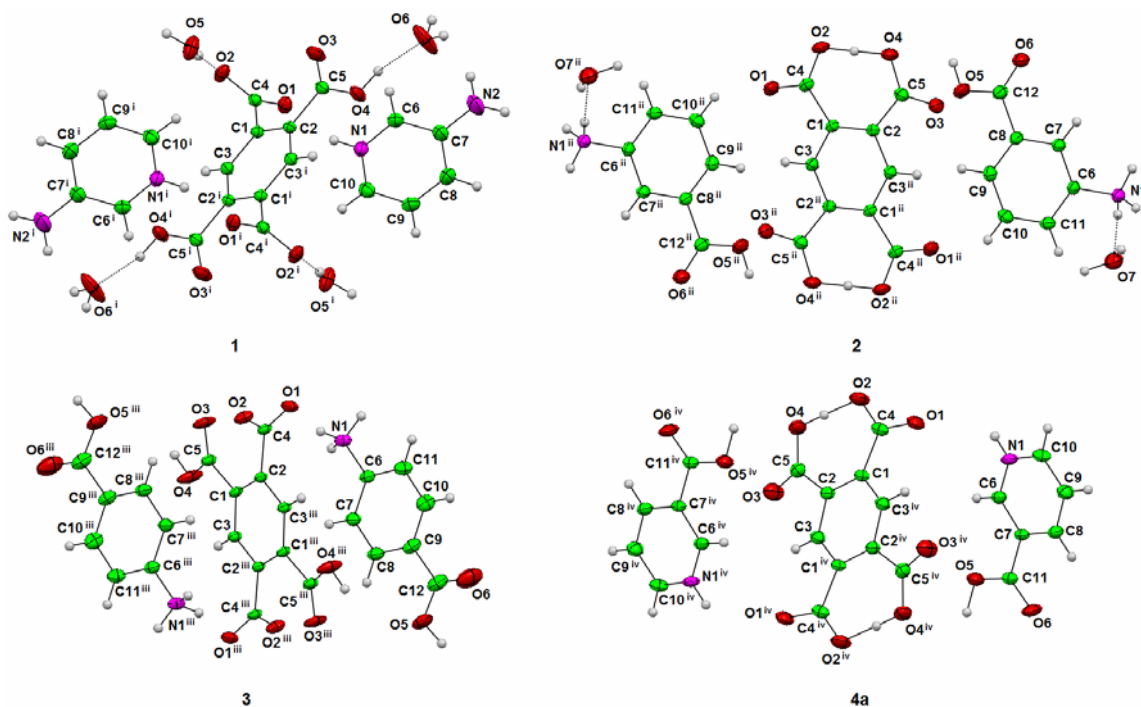


Figura 3.1.: Bases utilizadas nas sínteses dos compostos 1-4.

### 3.2. Determinação de estruturas cristalinas

As estruturas foram determinadas através de difração de raios X de monocristais a 120 K. As medidas foram realizadas em um difratômetro Xcalibur Atlas Gemini ultra usando radiação  $MoK\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Coleta e redução dos dados e refinamento de célula unitária foram realizadas no programa CRYSTALS PRO (Oxford, 2010a). As estruturas cristalinas foram resolvidas por SHELXS-97 (Sheldrick, 1997a) e esfericamente refinadas em  $F^2$  usando o método dos mínimos quadrados como

implementado no programa SHELXL-97 (Sheldrick, 1997b). Esses programas estão implementados no pacote WINGX (Farrugia, 1999). Todos os átomos diferentes de *H* foram refinados anisotropicamente. Átomos de *H* não envolvidos em ligações de hidrogênio curtas intramoleculares foram localizados nos mapas de diferença de Fourier e suas distâncias aos respectivos átomos pesados foram restringidas pelos valores médios obtidos por difração de nêutrons presentes no Volume C das Tabelas Internacionais de Cristalografia (Wilson, 1995). Os parâmetros de deslocamento desses átomos foram restringidos a  $1,2 U_{equiv}$  dos átomos aos quais estão ligados. Átomos de *H* envolvidos em ligações de *H* curtas intramoleculares foram refinados isotropicamente. A Tabela 3.1 apresenta as principais características da redução dos dados e do refinamento estrutural. Os gráficos moleculares foram construídos usando os programas ORTEP-3 (Farrugia, 1997) e MERCURY (Macrae *et al.*, 2006). Estruturas cristalinas e a nomeação dos átomos são mostradas na Figura 3.2. O Apêndice B contém posições e parâmetros de deslocamento atômico para as estruturas **1-4**, além de algumas características geométricas.



**Figura 3.2.:** Estruturas cristalinas dos compostos **1-4**. A estrutura de **4b** não é representada por ser similar a de **4a**. Elipsóides são representados a 70% de probabilidade. Os códigos de simetria são: (i)  $-x + 1, -y, -z$ ; (ii)  $-x, -y + 1, -z$ ; (iii)  $-x, -y + 1, -z + 1$ ; (iv)  $-x, -y + 1, -z + 1$ .

**Tabela 3.1.:** Detalhes cristalográficos da coleta de dados e do refinamento estrutural de 1-4.

<b>Dados do cristal</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4a</b>	<b>4b</b>
Fórmula molecular	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>14</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>
Massa molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	514,44	564,48	528,43	500,37	500,37
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	9,1747 (2)	7,3815 (4)	6,5293 (3)	7,2842 (4)	7,1378 (1)
<i>b</i> / Å	17,6168 (4)	7,7144 (4)	9,5176 (5)	7,3786 (4)	7,3637 (2)
<i>c</i> / Å	7,2527 (2)	10,3085 (5)	9,8073 (5)	10,0307 (5)	19,3563 (4)
$\alpha$ / °	90	79,986 (4)	66,586 (5)	72,393 (5)	90
$\beta$ / °	100,559 (2)	89,329 (4)	88,062 (5)	87,807 (4)	95,135 (2)
$\gamma$ / °	90	88,548 (4)	83,612 (4)	76,160 (4)	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1152,40 (6)	577,86 (5)	555,77 (4)	498,61 (4)	1013,29 (6)
<i>Z</i>	2	1	1	1	2
<i>F</i> (000)	460	254	254	258	484
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g.cm <sup>-3</sup>	1,48	1,62	1,58	1,67	1,64
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0,12	0,13	0,13	0,14	0,13
Cor	incolor	incolor	incolor	incolor	incolor
Tamanho / mm	0,40 × 0,37 × 0,35	0,40 × 0,35 × 0,33	0,32 × 0,27 × 0,25	0,42 × 0,40 × 0,35	0,20 × 0,15 × 0,15
<b>Coleta de dados</b>					
Temperatura / K	120 (1)	120 (1)	120 (1)	120 (1)	120 (1)
Correção de absorção	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>mín</sub> , <i>T</i> <sub>máx</sub>	0,791; 1,000	0,829; 1,000	0,939; 1,000	0,871; 1,000	0,971; 1,000
$\theta$ <sub>máx</sub> / °	32,72	32,69	32,61	32,68	32,78
No. reflexões medidas	24725	12134	12081	10841	22682
No. reflexões independentes	4070	3930	3772	3409	3567
Observadas com <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	3324	3088	3071	2645	3050
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0348	0,0314	0,0306	0,0315	0,0370
<i>R</i> <sub>σ</sub>	0,0267	0,0363	0,0327	0,0378	0,0249
<b>Refinamento estrutural</b>					
Refinamento em	<i>F</i> <sup>2</sup>	<i>F</i> <sup>2</sup>	<i>F</i> <sup>2</sup>	<i>F</i> <sup>2</sup>	<i>F</i> <sup>2</sup>
No. de dados no refinamento	4070	3930	3772	3409	3567
No. de parâmetros refinados	163	185	173	167	167
<i>R</i> ( <i>F</i> ) [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ) (todos os dados)]	0,0480 (0,0608)	0,0445 (0,0613)	0,0438 (0,0564)	0,0456 (0,0643)	0,0425 (0,0523)
<i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ) (todos os dados)]	0,1244 (0,1366)	0,1269 (0,1335)	0,1233 (0,1282)	0,1277 (0,1326)	0,1158 (0,1179)
Qualidade do ajuste, <i>S</i>	1,042	1,063	1,053	1,071	1,052
$\rho$ <sub>mín</sub> , $\rho$ <sub>máx</sub> / e. Å <sup>-3</sup>	-0,86; 0,49	-0,41; 0,39	-0,44; 0,45	-0,46; 0,42	-0,47; 0,51

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{obs}}^2(\text{médio})|}{\sum F_{\text{obs}}^2}; \quad R_{\sigma} = \frac{\sum \sigma(F_{\text{obs}}^2)}{\sum F_{\text{obs}}^2}; \quad R(F) = \frac{\sum \|F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}\|}{\sum |F_{\text{obs}}|}; \quad wR = \left\{ \frac{\sum w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)^2}{\sum w(F_{\text{obs}}^2)^2} \right\}^{1/2}; \quad S = \left\{ \frac{\sum w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)^2}{N-P} \right\}^{1/2}$$



### 3.3. Refinamento de deformação eletrônica

Um monocristal de **4a** foi submetido à nova medida no mesmo equipamento a fim de se realizar o refinamento de deformação.

#### 3.3.1. Coleta e processamento de dados

Um total de 319860 reflexões foi coletado a 120 K com redundância média de 17,3. Dois tempos de exposição diferentes foram utilizados. As dimensões da célula unitária foram determinadas através do refinamento de 87821 reflexões com  $2,1 < \theta < 67,9^\circ$ . Uma correção de absorção analítica foi aplicada utilizando o modelo de cristal multifacetado baseado nas expressões derivadas por Clark e Reid (1995) como implementado no algoritmo SCALE3 ABSPACK (Oxford, 2010b). O conjunto de dados resultante foi tratado usando o programa SORTAV (Blessing, 1987) fornecendo um conjunto de 18457 reflexões independentes até resolução de  $\sin(\theta_{m\acute{a}x}) / \lambda = 1,30 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\theta_{m\acute{a}x} = 68^\circ$  para a radiação  $MoK\alpha$ ). Intensidades negativas foram corrigidas através de um método Bayesiano (French & Wilson, 1978). A Tabela 3.2 apresenta as principais características desta coleta de dados e do refinamento de deformação.

#### 3.3.2. Refinamento de deformação

O refinamento de deformação foi realizado usando o programa *XD2006* (Volkov *et al.*, 2007) e o formalismo de Hansen e Coppens (seção 2.4). A função minimizada no procedimento de mínimos quadrados foi  $\sum w(|F_{obs}| - K|F_{calc}|)^2$ , em que  $w$  é o peso estatístico  $\sigma^{-2}[F_{obs}(\mathbf{h})]$  e  $K$  é um fator de escala. Apenas reflexões com  $F > 3\sigma(F)$  foram incluídas no refinamento. A expansão de multipolos foi truncada em hexadecapolo ( $l_{m\acute{a}x} = 4$ ) para todos os átomos diferentes de *H*. Apenas um termo dipolar ( $l = 1, m = 0$ ) foi aplicado a cada átomo de *H* não envolvido em ligações de hidrogênio curtas. Átomos de *H* envolvidos em ligações curtas (*H4*: LHC intramolecular; *H5*: LHC intermolecular) tiveram também um termo de quadrupolo refinado ( $l = 2, m = 0$ ).  $\kappa$  e  $\kappa'$  foram inicialmente fixados a valores de referência (Volkov *et al.*, 2001) e posteriormente, foram refinados para todos os átomos com exceção dos *H*. Distâncias *C-H* e *N-H* foram fixadas de acordo com as médias obtidas através de dados de difração de nêutrons (Wilson, 1995).

**Tabela 3.2.:** Detalhes cristalográficos da coleta de dados e do refinamento de deformação de **4a**.

<b>Dados do cristal</b>	
Sistema cristalino, grupo espacial	triclínico, $P\bar{1}$
Temperatura / K	120 (1)
$a, b, c / \text{Å}$	7,2772 (1); 7,3785 (1); 10,0285 (2)
$\alpha, \beta, \gamma / ^\circ$	72,432 (1); 87,745 (1); 76,176 (1)
$V / \text{Å}^3$	498,18 (1)
$Z$	1
$F(000)$	258
$D_{calc} / \text{g.cm}^{-3}$	1,669
Radiação	$MoK\alpha$
Intervalo de $\theta$ para medida da célula / $^\circ$	2,1-68
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0,139
Cor	incolor
Tamanho / mm	0,55 × 0,35 × 0,19
<b>Coleta de dados</b>	
Correção de absorção	Analítica (Clark & Reid, 1995)
$T_{mín}, T_{máx}$	0,950; 0,981
$\text{sen}(\theta_{máx})/\lambda / \text{Å}^{-1}$	1,304
No. reflexões medidas, independentes e observadas com $I > 2\sigma(I)$	319860, 18457, 12488
Redundância	17,3
$R_{int}$	0,044
$R_\sigma$	0,019
<b>Refinamento de átomo esférico</b>	
Refinamento em	$F^2$
No. de dados no refinamento	18457
No. de parâmetros refinados	167
$R(F) [I > 2\sigma(I)]$ (todos os dados); $wR(F^2) [I > 2\sigma(I)]$ (todos os dados)	0,0399 (0,0678); 0,1179 (0,1293)
Qualidade do ajuste, $S$	1,050
$\rho_{mín}, \rho_{máx} / e. \text{Å}^{-3}$	-0,518; 0,628
$(\Delta x/\sigma)_{máx}$ no último ciclo	$< 10^{-3}$
<b>Refinamento de deformação</b>	
Refinamento em	$F$
No. de dados no refinamento	14067
No. de parâmetros refinados	464
$R(F) [F > 3\sigma(F)]$ (todos os dados); $wR(F) [F > 3\sigma(F)]$	0,0265 (0,0452); 0,0337
Qualidade do ajuste, $S$	1,678
$\rho_{mín}, \rho_{máx} / e. \text{Å}^{-3}$	-0,169; 0,263
$(\Delta x/\sigma)_{máx}$ no último ciclo	$4,2 \times 10^{-6}$

$$R_{int} = \frac{\sum |F_{obs}^2 - F_{obs}^2(médio)|}{\sum F_{obs}^2}; \quad R_\sigma = \frac{\sum \sigma(F_{obs}^2)}{\sum F_{obs}^2}; \quad R(F) = \frac{\sum |F_{obs} - F_{calc}|}{\sum |F_{obs}|}; \quad wR = \left\{ \frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum w(F_{obs}^2)^2} \right\}^{1/2}; \quad S = \left\{ \frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{N-P} \right\}^{1/2}$$

Um refinamento usando apenas dados com  $\sin\theta/\lambda \geq 0,70 \text{ \AA}$  foi realizado para todos os átomos diferentes de *H* para obter posições e parâmetros de deslocamento atômicos precisos para esses átomos. Um refinamento usando apenas dados com  $\sin\theta/\lambda \leq 0,70 \text{ \AA}$  foi realizado para átomos de *H* a fim de se obter melhores parâmetros de deslocamento isotrópicos para esses átomos. Um refinamento de deformação inicial usando várias restrições químicas foi então realizado. As seguintes simetrias locais foram impostas:

- *mm2* para C1, C2, C3, C7, C8, C9, N1, O1, O3 e O6;
- *m* para C4, C5, C6, C10, C11, O2, O4 e O5.

Os seguintes átomos foram tratados como equivalentes: C1 = C2; C4 = C5; C6 = C10; C8 = C9; O1 = O3; O2 = O4, bem como átomos de *H* ligados a átomos equivalentes.

Na próxima etapa, parâmetros de deslocamento anisotrópicos para *H* foram estimados usando o programa SHADE (Madsen, 2006). Esses parâmetros foram fixados em refinamentos subsequentes. No sentido de obter a melhor descrição das ligações químicas, as simetrias atômicas foram sistematicamente diminuídas. Os parâmetros estatísticos *R* e *wR* bem como mapas de deformação e parâmetros topológicos serviram como guias para a escolha do melhor refinamento. No refinamento final, todas as equivalências foram removidas. As simetrias locais assumidas foram:

- *mm2* para O1, O3 e O6;
- *m* para todos os C, O5 e N1;
- 1 para os átomos O2 e O4.

As orientações dos elementos de simetria são mostradas no Apêndice C. No último ciclo, coordenadas e parâmetros de deslocamento atômico de todos os átomos diferentes de *H*, coordenadas de *H4* e *H5*,  $\kappa$  e  $\kappa'$  e populações de multipolos foram refinados totalizando 464 parâmetros. Como indica a Figura 3.3, os mapas residuais (diferença de Fourier) apresentam apenas pequenas regiões de densidade eletrônica que não são satisfatoriamente tratadas pelo modelo de deformação. Os valores finais de  $\kappa$ ,  $\kappa'$  e  $P_{lm\pm}$  são mostrados no Apêndice D.

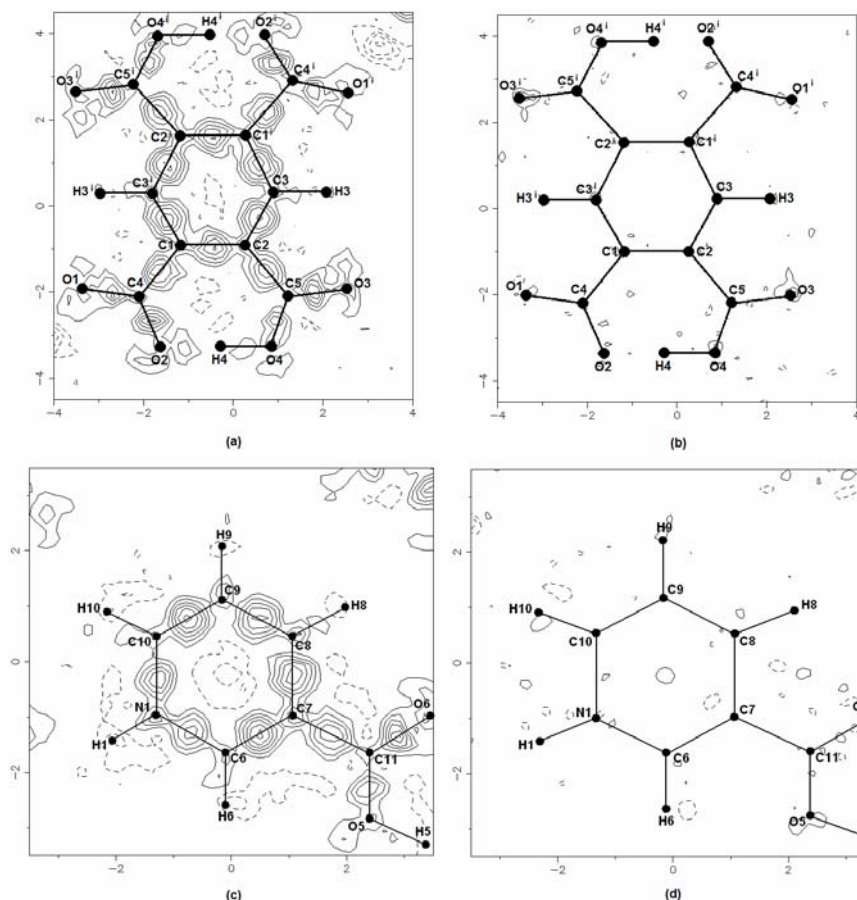


Figura 3.3.: Mapas de diferença de Fourier a  $0,1 \text{ e. \AA}^{-3}$  para o refinamento estrutural (a e c) e o refinamento de deformação (b e d) de 4a.

### 3.4. Análise topológica

Os pontos críticos foram encontrados e analisados através dos módulos *XDPROP* e *TOPXD* como implementados no pacote *XD2006*. As bases atômicas são definidas pela equação (24) e as cargas foram calculadas pela equação (25). A precisão da integração numérica é medida em termos do lagrangiano integrado (Bader, 1990):

$$L(\Omega) = -\frac{1}{4} \int_{\Omega} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\Omega \quad (33)$$

Em que  $L(\Omega)$  é dado em unidades atômicas (*u.a.*). A integração é considerada aceitável quando  $L(\Omega)$  não tem ordem de grandeza maior que  $10^{-3} \text{ u.a.}$  (Volkov *et al.*, 2000). A Tabela 3.3 fornece  $L(\Omega)$  para os átomos. Densidades de energia cinética foram estimadas usando a expressão de Abramov [equação (32)] e densidades de energia potencial foram calculadas pela equação (28).

**Tabela 3.3.:** Lagrangiano (*u.a.*) para os átomos de **4a**.

Átomo	$L(\Omega) \times 10^3$	Átomo	$L(\Omega) \times 10^3$
O1	-0,06	C7	-4,59
O2	-1,52	C8	-5,21
O3	0,44	C9	1,63
O4	0,77	C10	-1,99
O5	-0,22	C11	3,04
O6	-0,24	H1	0,02
N1	-2,22	H3	0,12
C1	0,79	H4	0,27
C2	0,75	H5	0,48
C3	1,25	H6	0,01
C4	9,48	H8	-0,45
C5	10,3	H9	-0,02
C6	1,41	H10	-0,07

## 4. Estruturas Cristalinas de Sais do Ácido Piromelítico e Refinamento de Deformação

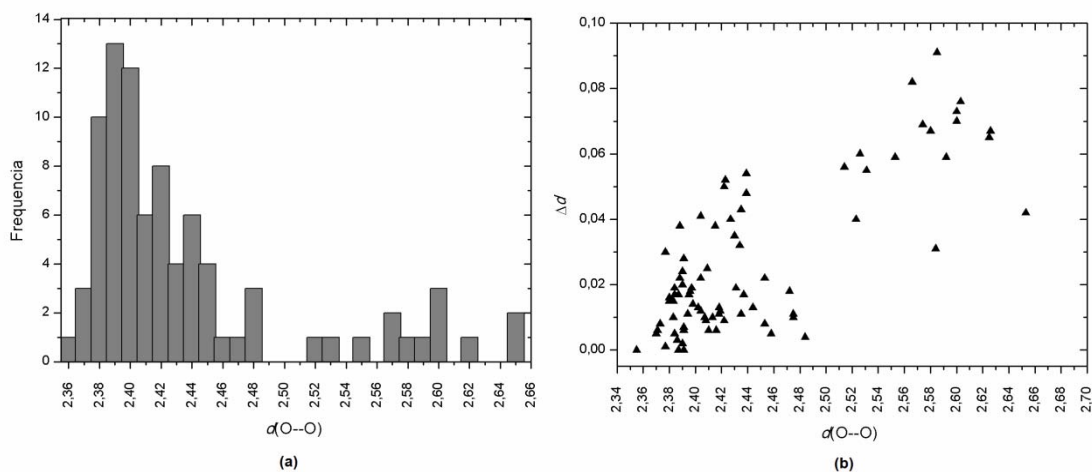
### 4.1. Estruturas cristalinas

Os sais **1-4** têm fórmula geral  $(HB)_2(H_2Pm) \cdot nH_2O$ , onde B são as bases da Figura 3.1 e  $H_2Pm^{2-}$  representa o ânion 1,4-di-hidrogeno-piromelitato. Apenas os compostos **1** e **2** são hidratados, apresentando respectivamente  $n = 4$  e  $n = 2$ . A unidade assimétrica de todos os sais contém um cátion  $HB^+$  e metade do ânion  $H_2Pm^{2-}$ . Existe um centro de inversão no meio do anel aromático de  $H_2Pm^{2-}$  e metade dos átomos é gerada por simetria. Adicionalmente, as unidades assimétricas de **1** e **2** contém respectivamente 2 e 1 moléculas de água (Figura 3.2).

O composto **1** cristaliza no sistema monoclinico e grupo espacial  $P2_1/c$ . O anel aromático de  $H_2Pm^{2-}$  define um plano médio que faz um ângulo de  $18,03(9)^\circ$  com o plano dos grupos  $COOH$  e  $72,0(1)^\circ$  com o plano dos grupos  $COO^-$ . Situação similar ocorre em **3**. O composto cristaliza no grupo espacial  $P\bar{1}$  e os ângulos entre o anel aromático de  $H_2Pm^{2-}$  e os planos definidos pelos grupos  $COOH$  e  $COO^-$  são respectivamente  $8,70(9)^\circ$  e  $77,4(2)^\circ$ . Enquanto os grupos carboxílicos estão aproximadamente no plano do anel aromático de  $H_2Pm^{2-}$ , os grupos carboxilato estão consideravelmente fora desse plano, conseqüentemente, não há formação de ligações de hidrogênio intramoleculares entre esses grupos. Por outro lado, a estrutura do íon  $H_2Pm^{2-}$  em **2**, **4a** e **4b** é significativamente diferente. Nesses compostos, todos os átomos de  $H_2Pm^{2-}$  definem um plano médio. A maior distância entre o plano e os átomos de oxigênio é de  $0,072(1) \text{ \AA}$  e ocorre para o átomo  $O2$  no composto **4b**. A geometria aproximadamente plana do íon  $H_2Pm^{2-}$  permite a formação de LHC (ligações de hidrogênio curtas) intramoleculares entre os grupos  $COOH$  e  $COO^-$  adjacentes. As distâncias  $d(O \cdots O)$  são  $2,387(1) \text{ \AA}$  (**2**),  $2,423(1) \text{ \AA}$  (**4a**) e  $2,385(1) \text{ \AA}$  (**4b**).

É interessante notar a presença de LHC similares em  $Na_2H_2Pm \cdot H_2O$  (Hu & Ng, 2002),  $[Mg(H_2O)_6]H_2Pm$  e  $[Ba(H_2O)_5(H_2Pm)]$  (Dale *et al.*, 2003). As distâncias  $d(O \cdots O)$  são respectivamente  $2,390(2) \text{ \AA}$ ,  $2,387(4) \text{ \AA}$  e  $2,397(2) \text{ \AA}$ . Como em **4b**,  $[Mg(H_2O)_6]H_2Pm$  e  $[Ba(H_2O)_5(H_2Pm)]$  cristalizam na classe de Laue  $2/m$ , mas apenas o sal de  $Mg^{2+}$  tem LHC cristalograficamente simétrica. Nesse caso o  $H$  está sobre um plano especular perpendicular à direção da ligação  $O \cdots O$ . Uma pesquisa por estruturas contendo íons  $H_2Pm^{2-}$  foi realizada no CSD (Cambridge Structural Database, 2011) e

apresentou 123 resultados. Dentre eles, 49 compostos apresentam 72 LHC [ $d(O\cdots O) < 2,50 \text{ \AA}$ ] cristalograficamente independentes [Figura 4.1(a)], dentre as quais 63 são intramoleculares. As 9 LHC intermoleculares sempre ocorrem entre grupos  $COOH$  e  $COO^-$  de íons  $H_2Pm^{2-}$  vizinhos e nunca envolvendo os contra-íons. Adicionalmente, 13 ligações de  $H$  intermoleculares médias envolvendo apenas íons  $H_2Pm^{2-}$  foram identificadas. Ligações de  $H$  entre  $H_2Pm^{2-}$  e contra-íons ou moléculas de solventes não foram levadas em consideração.

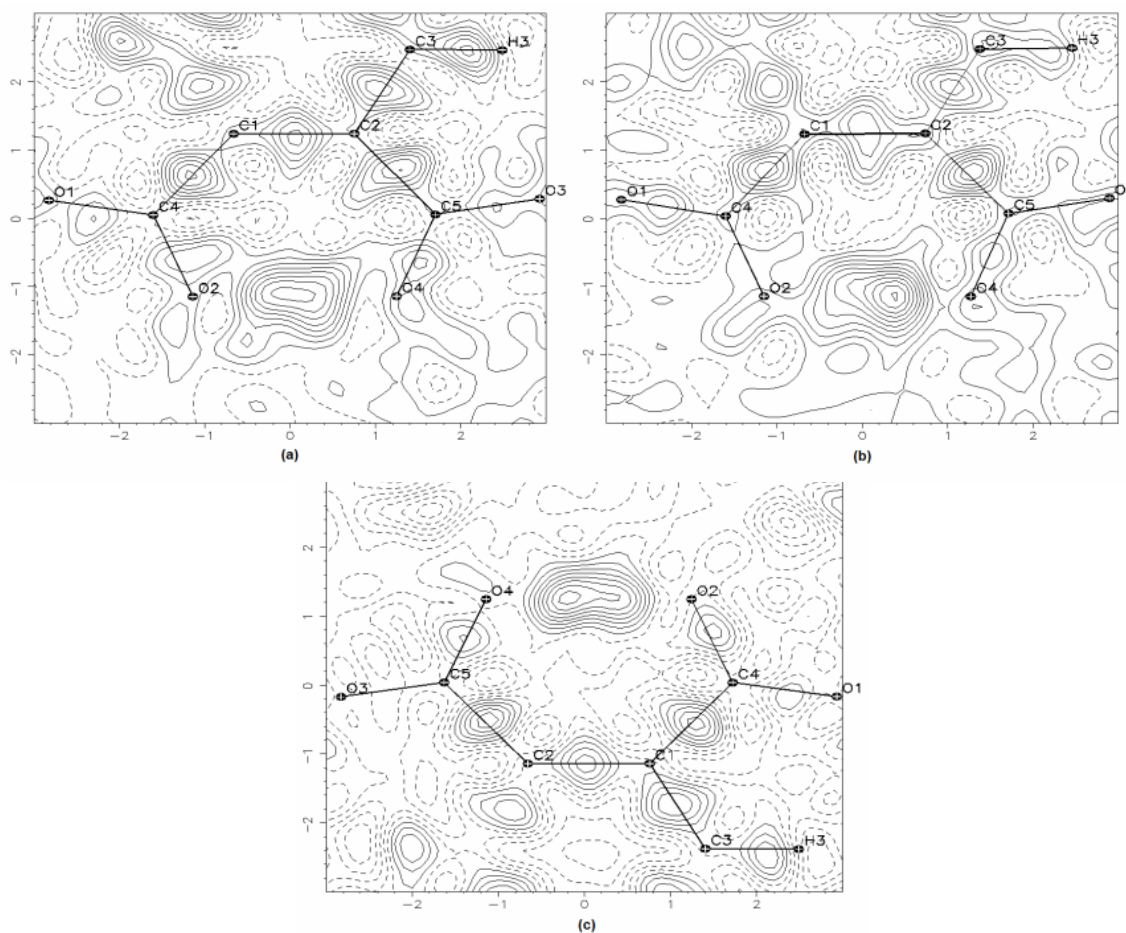


**Figura 4.1.:** (a) Distribuição de ligações de hidrogênio em compostos de  $H_2Pm^{2-}$  encontrados no CSD em função de  $d(O\cdots O) / \text{Å}$ . (b)  $\Delta d / \text{Å} = d(C_1-O) - d(C_2-O)$  em função de  $d(O\cdots O)$  para os compostos em (a).

#### 4.1.1. Considerações estruturais a respeito das LHC intramoleculares

Variações nas distâncias  $O\cdots O$  das ligações de hidrogênio são acompanhadas por variações nos comprimentos  $C_1-O$  e  $C_2-O$  do fragmento  $C_1-O-H\cdots O-C_2$ . A Figura 4.1(b) representa  $\Delta d = d(C_1-O) - d(C_2-O)$  em função de  $d(O\cdots O)$  para os compostos derivados de  $H_2Pm^{2-}$  encontrados no CSD. Apesar da dispersão dos dados impossibilitar a derivação de uma correlação clara entre os parâmetros, uma tendência pode ser observada:  $\Delta d$  se aproxima de zero conforme a distância  $d(O\cdots O)$  diminui. Quando a LHC é cristalograficamente simétrica,  $\Delta d = 0$ . Seguindo a tendência representada na Figura 4.1(b), os compostos **2** [ $d(O\cdots O) = 2,387(1) \text{ \AA}$ ], **4a** [ $d(O\cdots O) = 2,423(1) \text{ \AA}$ ] e **4b** [ $d(O\cdots O) = 2,385(1) \text{ \AA}$ ] têm  $\Delta d$  igual a  $0,004(2)$ ,  $0,046(1)$  e  $0,000(2) \text{ \AA}$ , respectivamente. Apesar de as LHC em **2** e **4b** serem cristalograficamente assimétricas, os refinamentos estruturais sugerem que o  $H$  está aproximadamente centrado em ambos os casos. Em **2**,  $d(O-H) = 1,19(3) \text{ \AA}$  e  $d(H\cdots O) = 1,20(3) \text{ \AA}$ , enquanto em **4b**,  $d(O-H) =$

1,18(2) Å e  $d(H\cdots O) = 1,20(2)$  Å. Por outro lado, essas distâncias são consideravelmente diferentes em **4a**,  $d(O-H) = 1,07(2)$  Å e  $d(H\cdots O) = 1,36(2)$  Å. Para um conjunto de dados obtidos mediante difração de nêutrons, a correlação entre as distâncias  $d(O-H)$  e  $d(H\cdots O)$  mostra que ligações de hidrogênio curtas  $O-H\cdots O$  tendem continuamente a um limite em que  $d(O-H) = d(H\cdots O) \cong 1,20$  Å (Olovsson & Jönsson, 1976). A Figura 4.2 mostra mapas de diferença de Fourier para a unidade assimétrica de  $H_2Pm^{2-}$  quando o H envolvido na ligação curta é removido do modelo estrutural. Enquanto os mapas de **2** e **4b** mostram máximos de densidade aproximadamente centrados ao longo de  $O\cdots O$ , o mapa de **4a** mostra que o H é mais fortemente ligado a O4 do que a O2, o que é esperado, tendo em vista o maior valor de  $\Delta d$  para **4a**.



**Figura 4.2.:** Mapas de diferença de Fourier a  $0,05 e.\text{\AA}^{-3}$  para a unidade assimétrica de  $H_2Pm^{2-}$  em (a) **2**, (b) **4a** e (c) **4b** quando o H da LHC é removido do modelo estrutural.



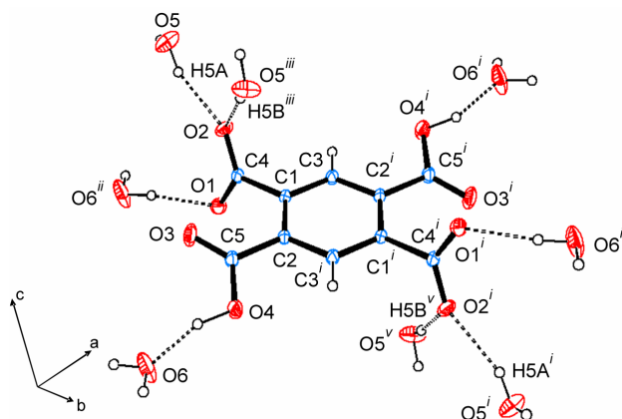
### 4.1.2. Estrutura Cristalina de 1

A Tabela 4.1 apresenta as principais ligações de *H* presentes em **1**. Cada íon  $\text{H}_2\text{Pm}^{2-}$  faz oito ligações de *H* com moléculas de água (Figura 4.3). As ligações  $\text{O4-H4}\cdots\text{O6}$  e  $\text{O6-H6B}\cdots\text{O1}$  formam anéis centrossimétricos  $R_4^4(18)$  (Etter *et al.*, 1990) que são conectados uns aos outros paralelamente à direção  $[1\bar{1}0]$ , Figura 4.4(a). Ligações de hidrogênio  $\text{O6-H6A}\cdots\text{O5}$  e  $\text{O5-H5A}\cdots\text{O2}$  interconectam anéis  $R_4^4(18)$  ao longo do eixo cristalográfico *c*, formando a estrutura bidimensional infinita representada em parte nas Figuras 4.4(a) e (b). Na Figura 4.4(c), duas dessas estruturas 2D são mostradas interagindo entre si através da ligação de hidrogênio  $\text{O5-H5B}\cdots\text{O2}$  para formar uma estrutura tridimensional. Os cátions 3-aminopiridínio ocupam as cavidades representadas na Figura 4.4(c) e formam ligações de hidrogênio com os ânions  $\text{H}_2\text{Pm}^{2-}$  ( $\text{N1-H1}\cdots\text{O1}$ ) e com uma molécula de água ( $\text{N2-H2A}\cdots\text{O6}$ ), Figura 4.4(d).

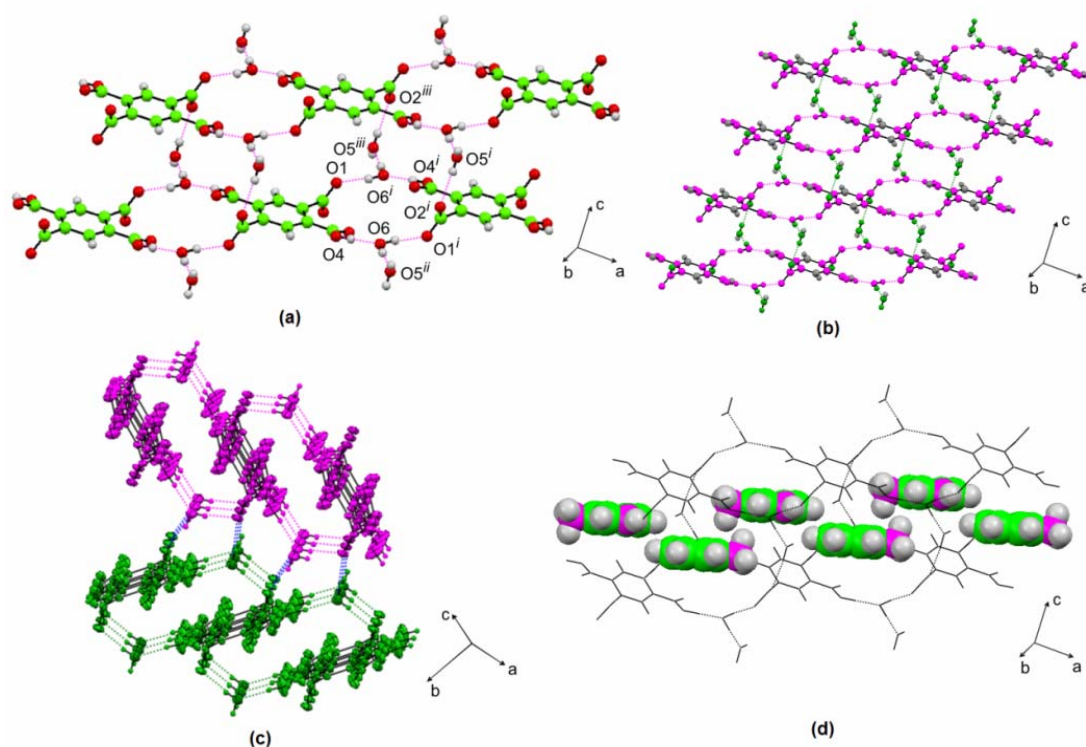
**Tabela 4.1.:** Principais ligações de hidrogênio presentes em **1**.

Composto <b>1</b>	$X-H / \text{Å}$	$Y\cdots H / \text{Å}$	$X\cdots Y / \text{Å}$	$X-H\cdots Y / ^\circ$
$\text{N1-H1}\cdots\text{O1}^i$	1,033	1,640	2,655 (1)	166,0
$\text{N2-H2A}\cdots\text{O6}^{ii}$	1,009	2,309	3,157 (2)	140,0
$\text{O4-H4}\cdots\text{O6}$	1,015	1,551	2,547 (1)	165,0
$\text{O5-H5A}\cdots\text{O2}$	0,990	1,796	2,741 (1)	158,0
$\text{O5-H5B}\cdots\text{O2}^{iii}$	0,990	1,782	2,764 (2)	170,0
$\text{O6-H6A}\cdots\text{O5}^{iv}$	0,990	1,689	2,678 (1)	176,0
$\text{O6-H6B}\cdots\text{O1}^v$	0,990	1,795	2,781 (2)	173,0

Códigos de simetria: (i)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (ii)  $x-1, y, z$ ; (iii)  $x, -y+1/2, z+1/2$ ;  
(iv)  $-x+2, y-1/2, -z+1/2$ ; (v)  $x, -y+1/2, z-1/2$ .



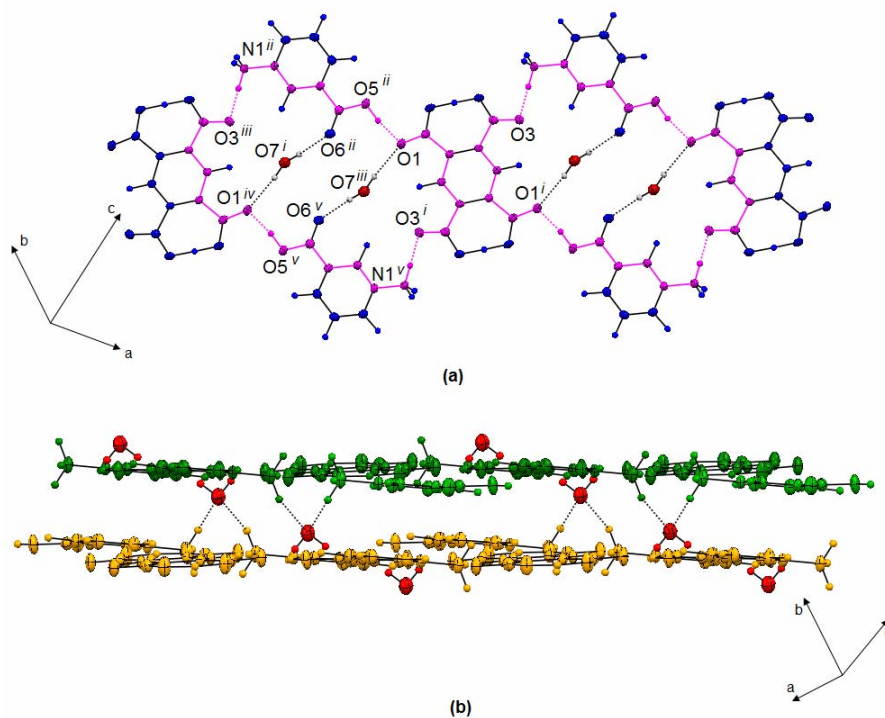
**Figura 4.3.:** As oito ligações de H entre  $\text{H}_2\text{Pm}^{2-}$  e moléculas de água em **1**. Elipsóides são representados a 70% de probabilidade. Os códigos de simetria são: (i)  $-x+1, -y, -z$ ; (ii)  $x, -y+1/2, z+1/2$ ;  
(iii)  $x, -y-1/2, z-1/2$ ; (iv)  $-x+1, y-1/2, -z-1/2$ ; (v)  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ .



**Figura 4.4.:** Diferentes visões da estrutura cristalina de **1**. Os códigos de simetria são: (i)  $x, -y + 1/2, z - 1/2$ ; (ii)  $-x + 2, y - 1/2, -z + 1/2$ ; (iii)  $x, -y + 1/2, z + 3/2$ .

### 4.1.3. Estrutura Cristalina de 2

A Tabela 4.2 apresenta as principais ligações de  $H$  formadas na estrutura do composto **2**. Moléculas de  $H_2Pm^{2-}$  e 3-carboxifenilamônio são conectadas entre si por ligações de hidrogênio  $O5-H5\cdots O1$  e  $N1-H1C\cdots O3$  formando anéis centrossimétricos  $R_4^4(30)$  que se repetem infinitamente conforme ilustra a Figura 4.5(a). Duas moléculas de água interagem com cada anel  $R_4^4(30)$  através das ligações de hidrogênio  $O7-H7A\cdots O1$  e  $O7-H7B\cdots O6$ . O átomo de oxigênio das moléculas de água ainda é receptor de duas ligações de  $H$  do grupo  $-NH_3^+$  do cátion 3-carboxifenilamônio ( $N1-H1A\cdots O7$ ,  $N1-H1B\cdots O7$ ). Essas ligações interconectam as estruturas unidimensionais da Figura 4.5(a) formando a estrutura 2D representada em parte na Figura 4.5(b). Cada uma dessas estruturas 2D interage com as vizinhas apenas por contatos  $C-H\cdots O$  em que a distância  $C\cdots O$  está entre 3,7 – 3,9 Å. A classificação dessas interações como ligações de  $H$  ainda é controversa (Jeffrey, 1999) porque a distância  $H\cdots O$  é frequentemente maior que a soma dos raios de van der Waals dos átomos  $H$  e  $O$ .



**Figura 4.5.:** Diferentes visões da estrutura cristalina de **2**. Os códigos de simetria são: (i)  $-x, -y + 1, -z$ ; (ii)  $-x, y + 2, -z$ ; (iii)  $x - 1, y + 1, z - 1$ ; (iv)  $-x - 1, -y + 2, -z - 1$ ; (v)  $x - 1, y, z - 1$ .

**Tabela 4.2.:** Principais ligações de hidrogênio presentes em **2**.

Composto <b>2</b>	$X - H / \text{Å}$	$Y \cdot H / \text{Å}$	$X \cdot Y / \text{Å}$	$X - H \cdot Y / ^\circ$
$O4 - H4 \cdot O2$	1,19 (3)	1,20 (3)	2,387 (1)	175 (1)
$O5 - H5 \cdot O1^i$	1,015	1,597	2,604 (1)	170,0
$N1 - H1C \cdot O3^{ii}$	1,009	1,684	2,692 (1)	176,0
$N1 - H1A \cdot O7$	1,009	1,896	2,888 (1)	167,0
$N1 - H1B \cdot O7^{iii}$	1,009	1,900	2,874 (2)	161,0
$O7 - H7A \cdot O1^{iv}$	0,990	2,029	2,935 (1)	151,0
$O7 - H7B \cdot O6^v$	0,990	1,930	2,901 (1)	166,0

Códigos de simetria: (i)  $-x + 1, -y + 2, -z$ ; (ii)  $-x + 2, -y + 1, -z + 1$ ; (iii)  $x + 1, y, z$ ; (iv)  $-x + 1, -y + 1, -z$ ; (v)  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ .

#### 4.1.4. Estrutura Cristalina de **3**

As principais ligações de hidrogênio presentes em **3** estão representadas na Tabela 4.3. Cada grupo carboxilato do ânion  $H_2Pm^{2-}$  é receptor de três ligações de hidrogênio do grupo  $-NH_3^+$  do cátion 4-carboxifenilamônio ( $N1 - H1A \cdots O1$ ,  $N1 - H1C \cdots O1$  e  $N1 - H1B \cdots O2$ ). Conforme indicado na Figura 4.6(a), as duas primeiras

ligações interconectam cátions e ânions formando anéis centrossimétricos  $R_4^2(8)$  que se repetem paralelamente ao eixo cristalográfico  $c$ . Os átomos diferentes de  $H$  do anel  $R_4^2(8)$  definem um plano médio que faz  $81,1(1)^\circ$  com o plano das moléculas de 4-carboxifenilamônio [Figura 4.6(b)] e  $88,7(2)^\circ$  com o plano dos anéis aromáticos de  $H_2Pm^{2-}$ . As estruturas unidimensionais da Figura 4.6(a) são conectadas entre si por meio da ligação de hidrogênio  $N1-H1B \cdots O2$  ao longo do eixo cristalográfico  $a$  formando estruturas  $2D$  como as representadas nas Figuras 4.6(c) e (d). Ligações de hidrogênio adicionais ( $O4-H4 \cdots O3$  e  $O5-H5 \cdots O2$ ) interconectam as folhas formadas gerando a rede tridimensional de ligações de  $H$  [Figura 4.6(e)].

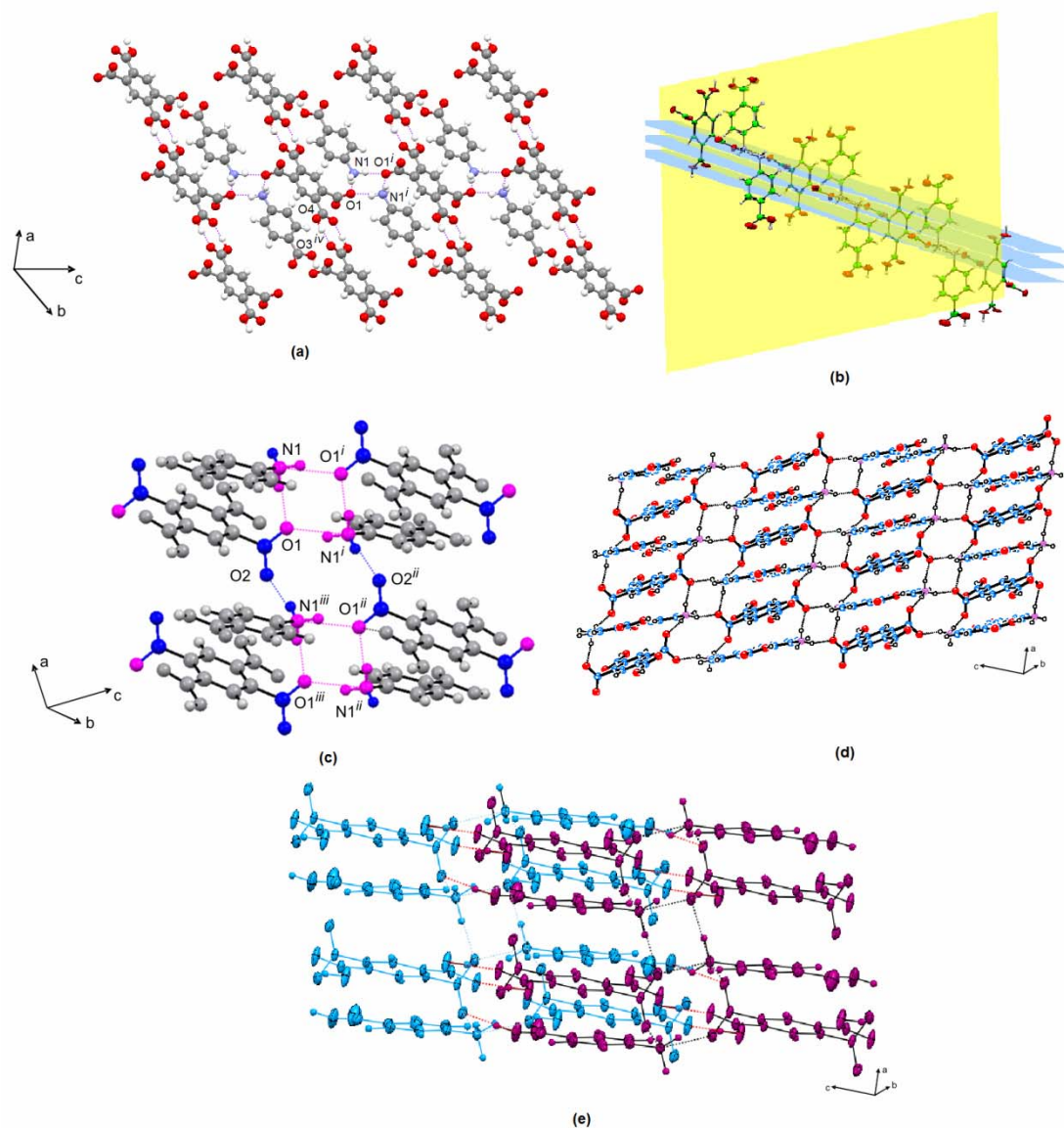
**Tabela 4.3.:** Principais ligações de hidrogênio presentes em **3**.

Composto <b>3</b>	$X-H / \text{Å}$	$Y \cdots H / \text{Å}$	$X \cdots Y / \text{Å}$	$X-H \cdots Y / ^\circ$
$N1-H1A \cdots O1^i$	1,009	1,880	2,863 (2)	163,0
$N1-H1B \cdots O2^{ii}$	1,009	1,760	2,718 (1)	157,0
$N1-H1C \cdots O1$	1,009	1,767	2,757 (1)	165,0
$O4-H4 \cdots O3^{iii}$	1,015	1,588	2,603 (1)	177,0
$O5-H5 \cdots O2^{iv}$	1,015	1,655	2,662 (1)	171,0

Códigos de simetria: (i) $-x, -y+1, -z+2$ ; (ii) $x+1, y, z$ ; (iii) $x, -y+2, -z+1$ ; (iv) $x+1, y-1, z$ .

#### 4.1.5. Estrutura Cristalina de **4a**

As principais ligações de hidrogênio presentes no composto **4a** são representadas na Tabela 4.4. Os cátions 3-carboxipiridínio interagem uns com os outros através de ligações de hidrogênio  $N1-H1 \cdots O6$  formando cadeias paralelas [Figura 4.7(a)]. Essas cadeias são intercaladas por moléculas de  $H_2Pm^{2-}$  e interagem com elas através das ligações de hidrogênio  $O5-H5 \cdots O1$  e  $C10-H10 \cdots O3$ , como indicado na Figura 4.7(a). O anel formado pelas ligações de  $H$  é do tipo  $R_6^6(34)$ . A ligação  $O5-H5 \cdots O1$  tem distância  $O \cdots O$  de  $2,513(2)$  Å e é uma ligação de  $H$  curta intermolecular. Os ânions  $H_2Pm^{2-}$  estão fora do plano das cadeias de 3-carboxipiridínio [Figura 4.7(b)]. O ângulo entre o plano médio de cada íon  $H_2Pm^{2-}$  e o plano médio de uma cadeia é de  $24,45(9)^\circ$ . Devido à presença do centro de inversão no centro do anel benzênico de  $H_2Pm^{2-}$ , uma estrutura em camadas é formada, conforme indicado nas Figuras 4.7(b e c). A distância inter-camadas é de aproximadamente  $2,8$  Å.



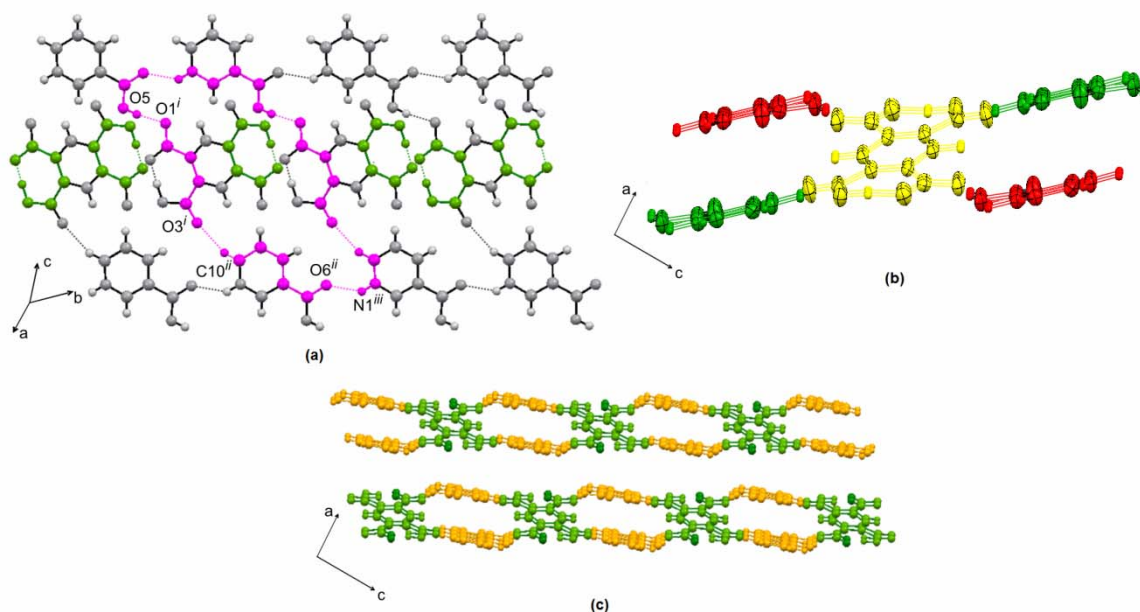
**Figura 4.6.:** Diferentes visões da estrutura cristalina de **3**. Os códigos de simetria são:

(i)  $-x, -y + 1, -z + 2$ ; (ii)  $-x - 1, -y + 1, -z + 2$ ; (iii)  $x - 1, y, z$ ; (iv)  $x, -y + 2, -z + 1$ .

**Tabela 4.4.:** Principais ligações de hidrogênio presentes em **4a**.

Composto <b>4a</b>	$X - H / \text{Å}$	$Y \cdot H / \text{Å}$	$X \cdot Y / \text{Å}$	$X - H \cdot Y / ^\circ$
$O4 - H4 \cdot O2$	1,07 (2)	1,36 (2)	2,4225 (9)	174 (1)
$O5 - H5 \cdot O1^i$	1,015	1,502	2,513 (2)	173,0
$N1 - H1 \cdot O6^{ii}$	1,033	1,844	2,690 (2)	136,0
$C10 - H10 \cdot O3^{iii}$	1,083	2,169	3,1699 (9)	152,0

Códigos de simetria: (i)  $-x + 2, -y, -z + 1$ ; (ii)  $x, y + 1, z$ ; (iii)  $-x + 1, -y + 2, -z$ .



**Figura 4.7.:** Diferentes visões da estrutura cristalina de **4a**. Os códigos de simetria são: (i)  $-x + 2, -y, -z + 1$ ; (ii)  $x + 1, y - 2, z + 1$ ; (iii)  $x + 1, y - 3, z + 1$ .

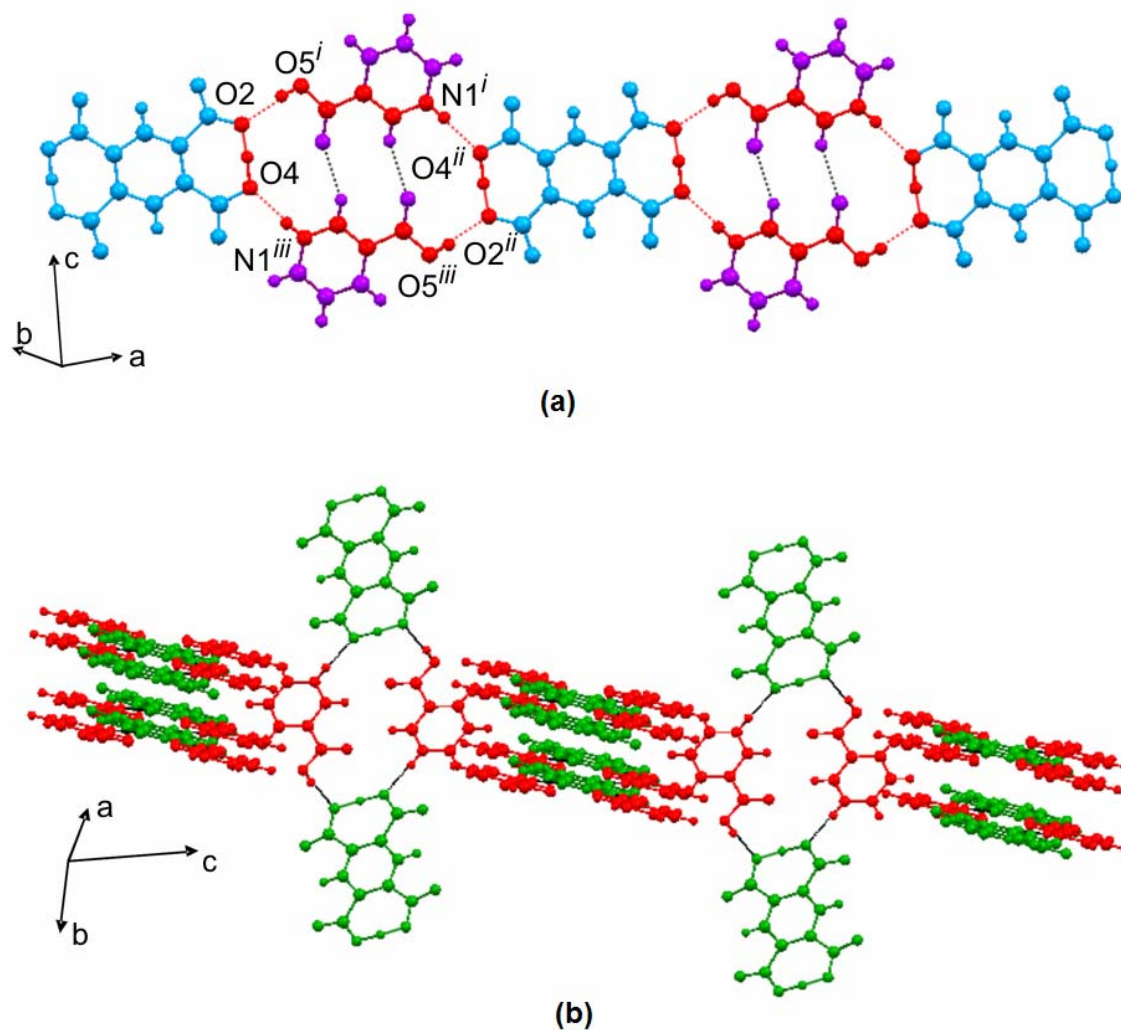
#### 4.1.6. Estrutura Cristalina de **4b**

A Tabela 4.5 apresenta as principais ligações de *H* no composto **4b**. Além da ligação de hidrogênio curta, cada íon  $H_2Pm^{2-}$  é receptor de quatro ligações de *H* intermoleculares, cujos doadores são moléculas de 3-carboxipiridínio, formando cadeias infinitas mostradas em parte na Figura 4.8(a). O anel  $R_6^4(20)$  formado é centrossimétrico e contém as LHC intramoleculares. Adicionalmente, os cátions 3-carboxipiridínio realizam duas ligações de *H* fracas  $C6-H6 \cdots O6$  formando um anel  $R_2^2(10)$  que também é centrossimétrico. Cadeias paralelas não interagem entre si e se empacotam formando a estrutura “cruzada” representada em parte na Figura 4.8(b).

**Tabela 4.5.:** Principais ligações de hidrogênio presentes em **4b**.

Composto <b>4b</b>	$X-H / \text{Å}$	$Y \cdots H / \text{Å}$	$X \cdots Y / \text{Å}$	$X-H \cdots Y / ^\circ$
$O4-H4 \cdots O2$	1,18 (2)	1,20 (2)	2,385 (1)	176 (2)
$O5-H5 \cdots O2^i$	1,015	1,619	2,630 (1)	173,0
$N1-H1 \cdots O4^{ii}$	1,033	1,696	2,729 (1)	179,0
$C6-H6 \cdots O6^{iii}$	1,083	2,103	3,099 (1)	152,0

Códigos de simetria: (i)  $-x - 1, -y + 1, -z + 1$ ; (ii)  $x + 1, y, z$ ; (iii)  $-x, -y + 1, -z + 1$ .



**Figura 4.8.:** Diferentes visões da estrutura cristalina de **4b**. Os códigos de simetria são:  
 (i)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (ii)  $-x-2, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $x-1, y, z$ .

## 4.2. Refinamento de deformação e análise topológica de 4a

### 4.2.1. Qualidade dos dados

O sucesso do refinamento de deformação eletrônica é extremamente sensível à qualidade dos dados experimentais. Um requerimento essencial é a medida de intensidades até altas resoluções porque a separação entre densidade de carga não esférica e movimento térmico requer acesso a dados precisos de alto ângulo (Koritsanszky & Coppens, 2001). Entretanto, a coleta de dados a altas resoluções é frequentemente problemática porque as intensidades são consideravelmente mais fracas do que aquelas coletadas a baixos ângulos. Além disso, tem sido demonstrado que a perda de reflexões, apesar de levar a diminuições do fator  $R$ , conduz à deterioração dos parâmetros do modelo final (Hirshfeld & Rabinovich, 1973). Portanto, para um bom

refinamento de deformação, dados completos<sup>1</sup> até alta resolução são requeridos. A Tabela 4.6 apresenta alguns dados estatísticos para as reflexões divididas em camadas de resolução. Altos valores de  $I/\sigma(I)$  foram obtidos até altas resoluções. Além disso, o conjunto de dados é essencialmente completo e apresenta alta redundância média. Um dado redundante tem intrinsecamente maior qualidade do que um conjunto em que cada reflexão é medida apenas uma vez porque o valor médio da intensidade é tanto mais preciso quanto mais medidas forem realizadas.

**Tabela 4.6.:** Distribuição das reflexões medidas em camadas de resolução para o refinamento de deformação de **4a**.

$sen(\theta_{max})/\lambda$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$d_{min}$ ( $\text{\AA}$ )	Reflexões medidas	Reflexões independentes	$\langle I/\sigma(I) \rangle$	Completeza (%)	Redundância média
0,00-0,60	$\infty$ -0,83	47262	1854	167,59	100,00	25,6
0,60-0,76	0,83-0,66	53720	1883	51,70	100,00	29,2
0,76-0,88	0,66-0,57	54887	1857	33,02	100,00	29,6
0,88-0,96	0,57-0,52	39994	1864	18,82	100,00	21,4
0,96-1,04	0,52-0,48	32998	1862	10,98	100,00	17,8
1,04-1,11	0,48-0,45	30441	1848	8,29	100,00	16,2
1,11-1,16	0,45-0,43	18504	1882	5,65	100,00	10,0
1,16-1,22	0,43-0,41	16955	1862	4,14	100,00	9,1
1,22-1,25	0,41-0,40	15104	1867	3,48	99,8	8,1
1,25-1,30	0,40-0,39	9995	1678	2,58	91,5	5,2
		319860	18457	45,83	99,1	17,3

#### 4.2.2. Teste de ligação rígida de Hirshfeld

No experimento de difração de raios X, os parâmetros de densidade eletrônica de deformação estão altamente correlacionados com os parâmetros de deslocamento atômico. Mas como a densidade de deformação devido às ligações químicas está confinada a orbitais de valência, reflexões de alto ângulo praticamente não são influenciadas por efeitos de ligações químicas (Figura 2.5). Essa é a base do chamado *refinamento de alta ordem*, onde apenas reflexões de alto ângulo são usadas para refinar posições e parâmetros de deslocamento atômico de átomos diferentes do hidrogênio. Uma vez que esses parâmetros tenham sido bem estabelecidos, as intensidades de baixo ângulo podem ser examinadas para fornecer informações sobre as ligações. Segundo o

<sup>1</sup> Um conjunto de dados é dito completo quando possui alta completeza. A completeza  $C$  de um conjunto de medidas experimentais é a razão percentual entre o número de dados medidos e o número de dados mensuráveis.



postulado de ligação rígida (Harel & Hirshfeld, 1975), o movimento vibracional relativo de um par de átomos ligados tem componente nula na direção da ligação. Isso implica que, se  $z_A^2$  denota a amplitude de deslocamento quadrática média do átomo A ao longo da direção de ligação A-B, então  $z_A^2 = z_B^2$ . Um refinamento é capaz de distinguir a vibração atômica da densidade eletrônica deformada por ligações químicas quando a diferença  $z_A^2 - z_B^2$  não é maior que 0,001 Å<sup>2</sup> (Hirshfeld, 1976). A Tabela 4.7 apresenta os valores de  $z_A^2 - z_B^2$  para todas as ligações não envolvendo átomos de H antes e depois do refinamento de deformação de **4a**. Os pequenos valores reportados na tabela são evidência da qualidade do refinamento.

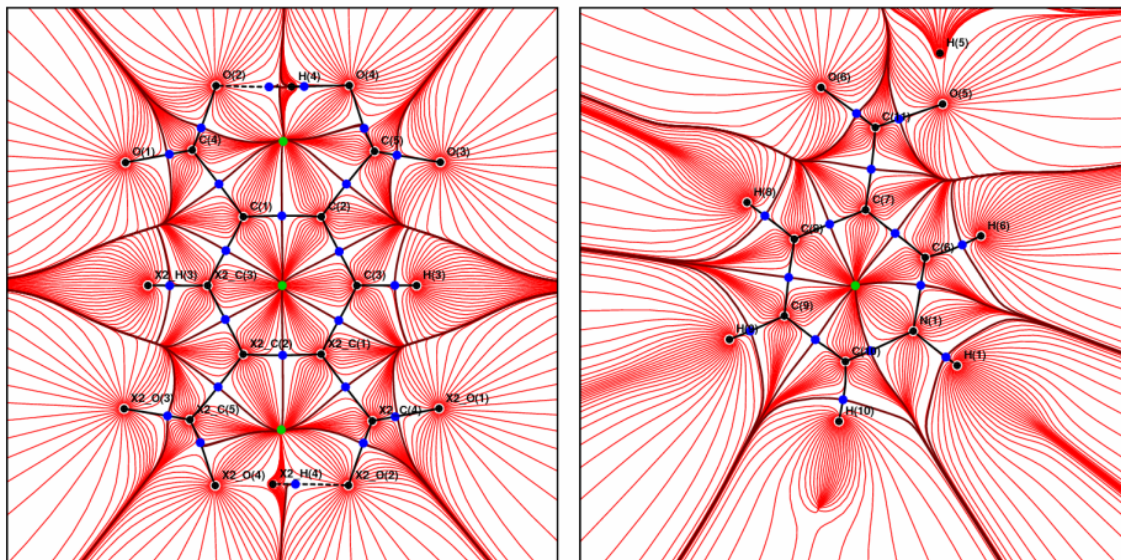
**Tabela 4.7.:** Teste de ligação rígida de Hirshfeld para os átomos de **4a** antes e depois do refinamento de deformação.

A	B	$ z_A^2 - z_B^2 $ (Å × 10 <sup>4</sup> )		A	B	$ z_A^2 - z_B^2 $ (Å × 10 <sup>4</sup> )	
		Refinamento esférico	Refinamento de deformação			Refinamento esférico	Refinamento de deformação
O1	C4	9 (1)	4 (1)	C1	C4	2 (1)	2 (1)
O2	C4	10 (1)	3 (1)	C2	C3	0 (1)	0 (1)
O3	C5	7 (1)	3 (1)	C2	C5	1 (1)	2 (1)
O4	C5	3 (2)	1 (1)	C6	C7	2 (2)	2 (1)
O5	C11	9 (1)	2 (1)	C7	C8	4 (1)	2 (1)
O6	C11	4 (1)	2 (2)	C7	C11	3 (1)	2 (1)
N1	C6	2 (1)	3 (1)	C8	C9	2 (1)	2 (1)
N1	C10	2 (1)	3 (1)	C9	C10	1 (1)	1 (1)
C1	C2	0 (2)	1 (1)				

### 4.2.3. Análise topológica de ligações covalentes

Todos os pontos críticos de ligação associados a ligações covalentes foram encontrados, bem como três pontos críticos de anel. A Figura 4.9 apresenta mapas de gradiente de  $\rho(\mathbf{r})$  contendo esses pontos. Na figura, o ponto crítico associado à ligação O5-H5 não é mostrado porque essa ligação não está no plano do anel aromático de 3-carboxipiridínio. A Tabela 4.8 apresenta parâmetros topológicos para os pontos críticos. Conforme esperado, ligações mais curtas fornecem maiores valores de  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ . As seis ligações C-C do anel aromático de H<sub>2</sub>Pm<sup>2-</sup> têm aproximadamente a mesma ordem de ligação, o que é indicado pela pequena faixa de valores de  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  [2,04(1) - 2,10(1) e.Å<sup>-3</sup>]. Esse intervalo é um pouco maior para as ligações do anel piridínico [2,11(1) - 2,28(1) e.Å<sup>-3</sup>]. As ligações simples C1-C4, C2-C5 e C7-C11 são maiores em

comprimento [1,4942(2) - 1,5248(2) Å] do que as ligações dos anéis aromáticos [1,3413(2) - 1,4157(2) Å] e, como esperado, têm menores  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  [1,70(1) - 1,83(1)  $e.\text{Å}^{-3}$ ].



**Figura 4.9.:** Mapas de gradiente de densidade eletrônica para os íons de **4a** mostrando os pontos críticos. O código de simetria é:  $-x, -y + 1, -z + 1$ .

Nos grupos carboxílicos, uma das ligações  $C-O$  é mais forte do que outra.  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  para as ligações  $C5-O3$  e  $C11-O6$  são estatisticamente iguais [2,84(1) e 2,83(1)  $e.\text{Å}^{-3}$ , respectivamente] e maiores do que  $C5-O4$  e  $C11-O5$  [2,35(1) e 2,41(1)  $e.\text{Å}^{-3}$ , respectivamente]. Por outro lado, as ligações  $C-O$  no grupo carboxilato apresentam aproximadamente a mesma ordem de ligação, o que é indicado por  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  em  $C4-O1$  e  $C4-O2$  [2,58(1) e 2,64(1)  $e.\text{Å}^{-3}$ , respectivamente]. A densidade eletrônica no ponto crítico das ligações  $C4-O1$  e  $C4-O2$  são maiores do que  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  das ligações simples  $C-O$  e menor do que das ligações duplas  $C=O$ , como esperado devido à deslocalização eletrônica no grupo carboxilato. É interessante notar que, de acordo com a distribuição de densidade eletrônica, os grupos  $O1-C4-O2$  (carboxilato) e  $O3-C5-O4-H4$  (carboxílico) do ânion  $H_2Pm^{2-}$  são significativamente diferentes, o que concorda com o valor de  $\Delta d \neq 0$  para esse composto (seção 4.1.1). Adicionalmente, os grupos carboxílicos  $O3-C5-O4-H4$  e  $O6-C11-O5-H5$  têm distribuições de carga muito similares.

**Tabela 4.8.:** Análise topológica dos pontos críticos de ligação para as ligações covalentes de **4a**.  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ : densidade eletrônica no PCL ( $e.\text{Å}^{-3}$ );  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ : laplaciano ( $e.\text{Å}^{-5}$ );  $R_{ij}$ : distância internuclear (Å);  $d_1, d_2$ : distância entre PCL e os átomos 1 e 2 (Å);  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ : curvaturas no PCL ( $e.\text{Å}^{-5}$ ).

Ligação	$\rho(\mathbf{r}_{PCL})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$	$R_{ij}$	$d_1$	$d_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
O1—C4	2,58 (1)	-23,08 (8)	1,261	0,829	0,432	-23,08	-22,48	22,47
O2—C4	2,64 (1)	-28,67 (8)	1,259	0,821	0,438	-24,02	-23,34	18,68
O3—C5	2,84 (1)	-21,00 (9)	1,222	0,806	0,417	-27,60	-25,63	32,23
O4—C5	2,35 (1)	-26,88 (7)	1,304	0,840	0,464	-20,13	-18,84	12,09
O4—H4	1,86 (7)	-32,3 (5)	1,047	0,819	0,228	-30,56	-30,00	28,31
O5—C11	2,41 (1)	-29,72 (7)	1,299	0,842	0,457	-22,10	-19,89	12,57
O5—H5	2,06 (5)	-42,2 (6)	0,941	0,766	0,175	-39,80	-39,39	36,99
O6—C11	2,83 (1)	-26,58 (8)	1,222	0,798	0,425	-27,34	-24,56	25,31
N1—C6	2,28 (1)	-27,80 (6)	1,341	0,835	0,507	-18,25	-16,54	6,99
N1—C10	2,23 (1)	-25,26 (8)	1,347	0,858	0,490	-17,54	-15,30	7,59
N1—H1	2,28 (3)	-35,0 (1)	1,009	0,756	0,253	-30,46	-28,93	24,39
C1—C2	2,04 (1)	-18,15 (3)	1,416	0,699	0,717	-14,92	-12,81	9,59
C1—C4	1,76 (1)	-13,85 (2)	1,518	0,738	0,780	-12,45	-11,37	9,98
C1—C3 <sup>i</sup>	2,13 (2)	-19,85 (4)	1,396	0,685	0,712	-15,68	-13,49	9,32
C2—C3	2,10 (1)	-18,98 (3)	1,397	0,706	0,690	-15,20	-13,19	9,41
C2—C5	1,70 (1)	-12,67 (2)	1,526	0,744	0,781	-12,04	-10,82	10,19
C3—H3	1,91 (2)	-20,51 (5)	1,083	0,687	0,396	-17,60	-16,55	13,64
C6—C7	2,19 (1)	-20,91 (3)	1,385	0,700	0,684	-16,28	-13,70	9,06
C6—H6	1,97 (2)	-23,00 (7)	1,083	0,709	0,374	-19,39	-17,65	14,03
C7—C8	2,12 (1)	-20,00 (3)	1,397	0,702	0,696	-15,60	-13,44	9,04
C7—C11	1,83 (1)	-16,18 (2)	1,495	0,738	0,757	-13,50	-12,29	9,61
C8—C9	2,11 (1)	-19,89 (3)	1,393	0,697	0,696	-15,18	-13,71	9,01
C8—H8	2,00 (2)	-23,95 (6)	1,083	0,679	0,404	-19,03	-17,55	12,63
C9—C10	2,20 (1)	-21,30 (3)	1,382	0,707	0,675	-16,39	-13,82	8,91
C9—H9	1,96 (2)	-22,20 (6)	1,083	0,677	0,406	-18,36	-16,68	12,85
C10—H10	2,03 (2)	-24,96 (6)	1,083	0,688	0,395	-19,60	-18,28	12,92

Código de simetria (i)  $-x, -y + 1, -z + 1$ .

Parâmetros topológicos também podem fornecer informações quantitativas a respeito da distribuição de elétrons  $\pi$  no anel formado pela ligação de hidrogênio intramolecular  $O4-H4\cdots O2$ . A densidade eletrônica das ligações  $C1-C4$  e  $C2-C5$  [1,76(1) e 1,70(1)  $e.\text{Å}^{-3}$ , respectivamente] não diferem significativamente, mas são menores do que o valor médio de  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  para as ligações  $C-C$  do anel benzênico de

$\text{H}_2\text{Pm}^{2-}$  ( $2,09 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ ). Esses resultados indicam que não existe comunicação entre os elétrons  $\pi$  no anel benzênico e nos grupos  $\text{COOH} / \text{COO}^-$  de  $\text{H}_2\text{Pm}^{2-}$ . Além disso, como os grupos  $\text{COOH}$  e  $\text{COO}^-$  têm distribuições de densidade eletrônica significativamente diferentes, não existe comunicação entre os elétrons  $\pi$  nesses dois grupos.

Para todas as ligações,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  é menor que zero, enfatizando seu caráter covalente. Quanto maior a ordem de ligação, mais negativo deve ser o laplaciano. Essa correlação pode ser observada em todas as ligações da Tabela 4.8, com exceção daquelas envolvendo átomos de oxigênio. Enquanto átomos de  $C$  e  $N$  em **4a** estão envolvidos em um número restrito de ligações, os átomos de  $O$ , possuindo pares eletrônicos não ligados, podem participar de diversas interações intra- e intermoleculares. A descrição da densidade eletrônica desses átomos por meio dos parâmetros de deformação é dificultada e, conseqüentemente, o modelo de deformação não se ajusta tão bem a esses átomos. Uma inspeção da Figura 3.3 indica que grande parte da densidade eletrônica residual encontra-se na região dos grupos  $\text{COOH}$  e  $\text{COO}^-$ . Por causa disso, a determinação de parâmetros topológicos precisos para esses átomos é intrinsecamente mais difícil do que para os demais. O comportamento anômalo de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  em função de  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  observado em **4a** é também reportado por Scheins e colaboradores (2004) para o sistema triptofano-ácido fórmico.

#### 4.2.4. Análise topológica de ligações de hidrogênio

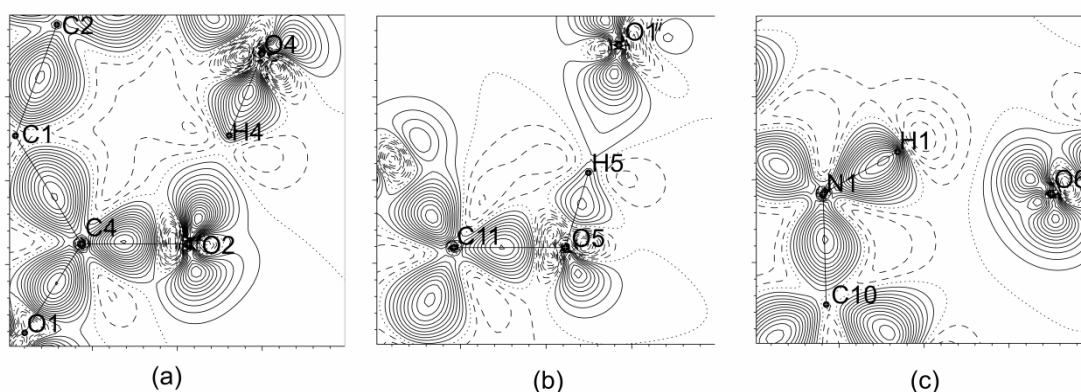
Além das ligações de hidrogênio representadas na Tabela 4.4, duas outras interações mais fracas podem ser identificadas no composto **4a**. Essas ligações são  $C8-H8\cdots O3^i$  [ $d(C\cdots O) = 3,416(1) \text{ \AA}$  e  $\wedge CHO = 171,0^\circ$ ] e  $C9-H9\cdots O4^i$  [ $d(C\cdots O) = 3,228(1) \text{ \AA}$  e  $\wedge CHO = 124,0^\circ$ ]. O código de simetria é  $(i) - x + 1, -y + 1, -z + 1$ . A Tabela 4.9 apresenta os resultados topológicos para todas as ligações. Uma correlação entre o valor da densidade eletrônica no ponto crítico e o comprimento da ligação pode ser observada: ligações mais curtas fornecem maiores valores de  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ . Os valores experimentais são muito próximos daqueles previstos pela correlação exponencial proposta por Espinosa *et al.* (1999a) [equação (31a)] para calcular  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  a partir de  $d(H\cdots O)$ . Exceto para  $O4-H4\cdots O2$ ,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  é positivo, indicando a predominância de caráter eletrostático nessas interações. Comparando separadamente o conjunto de interações  $O,N-H\cdots O$ , pode-se perceber que quanto menor a distância de ligação, maior a densidade eletrônica no ponto crítico de ligação e menos positivo é o laplaciano,

**Tabela 4.9.:** Análise topológica de ligações de hidrogênio em **4a**. A título de comparação, a ligação covalente  $O4-H4$  também é representada.  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ : densidade eletrônica no PCL ( $e.\text{Å}^{-3}$ );  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ : laplaciano ( $e.\text{Å}^{-5}$ );  $R_{ij}$ : distância internuclear (Å);  $d_1, d_2$ : distância entre PCL e os átomos 1 e 2 (Å);  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ : curvaturas no PCL ( $e.\text{Å}^{-5}$ );  $\varepsilon$ : elipticidade;  $G(\mathbf{r})$ ,  $V(\mathbf{r})$ : densidades de energia cinética e potencial no PCL ( $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{u.a.}^{-3}$ );  $E(\mathbf{r})$ : densidade de energia eletrônica total no PCL ( $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{u.a.}^{-3}$ ).

Interações	$\rho(\mathbf{r}_{PCL})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$	$R_{ij}$	$d_1$	$d_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\varepsilon$	$G(\mathbf{r}_{PCL})$	$V(\mathbf{r}_{PCL})$	$E(\mathbf{r}_{PCL})$
H1...O6 <sup>i</sup>	0,19 (1)	2,99 (1)	1,910	0,732	1,178	-1,02	-0,85	4,86	0,20	74,66	-66,97	7,69
H4...O2	0,81 (5)	-1,1 (1)	1,392	0,970	0,412	-7,95	-7,74	14,57	0,03	202,02	-434,78	-232,76
O4-H4*	1,86 (7)	-32,3 (5)	1,047	0,819	0,228	-30,6	-30,0	28,3	0,02	---	---	---
H5...O1 <sup>ii</sup>	0,58 (4)	0,69 (7)	1,575	0,552	1,024	-4,55	-4,52	9,76	0,01	139,44	-260,21	-120,77
H8...O3 <sup>iii</sup>	0,04 (1)	0,93 (1)	2,392	0,902	1,490	-0,14	-0,09	1,16	0,55	18,66	-12,08	6,59
H9...O4 <sup>iii</sup>	0,05 (1)	0,81 (1)	2,533	1,085	1,448	-0,16	-0,14	1,11	0,14	16,47	-10,98	5,49
H10...O3 <sup>iv</sup>	0,07 (1)	1,48 (1)	2,179	0,819	1,361	-0,32	-0,20	2,00	0,55	30,74	-20,86	9,88

Códigos de simetria: (i)  $x, y + 1, z$ ; (ii)  $-x + 2, -y, -z + 1$ ; (iii)  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ ; (iv)  $-x + 1, -y + 2, -z$ .

\*  $G$ ,  $V$  e  $E$  não são calculadas para essa ligação porque a equação proposta por Abramov (1997) não se aplica ao valor de  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ .



**Figura 4.10.:** Mapas de deformação de densidade eletrônica a  $0,05 e.\text{Å}^{-3}$  para as ligações (a)  $O4-H4 \cdots O2$ , (b)  $O5-H5 \cdots O1$  e (c)  $N1-H1 \cdots O6$  em **4a**. As projeções estão respectivamente nos planos C4O2O4, C11O5O1 e C10N1O6. Os códigos de simetria são os mesmos da Tabela 4.9.

indicando o aumento do caráter covalente em detrimento ao eletrostático. Quando o caráter covalente predomina sobre o eletrostático,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL}) < 0$ . Comparando separadamente as interações  $C-H \cdots O$ , quanto menor a distância  $H \cdots O$ , maior é a densidade eletrônica no ponto crítico da ligação  $H \cdots O$  e mais positivo é o  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ , indicando o aumento do caráter eletrostático em detrimento ao covalente. Embora a natureza predominante das interações seja indicada pela análise de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ , frequentemente é difícil classificar o grau de covalência ou ionicidade de várias interações intra- e intermoleculares de maneira não ambígua utilizando apenas o laplaciano, especialmente quando átomos quimicamente diferentes tomam parte nas

interações. Assim, o critério mais objetivo de classificação da natureza de ligações de  $H$  é a curvatura positiva no ponto crítico da ligação  $H\cdots Y$ ,  $\lambda_3$  (Espinosa *et al.*, 1999a). Quanto maior  $\lambda_3$ , maior o caráter covalente da interação. Uma inspeção na Tabela 4.9 indica que  $\lambda_3$  daquelas ligações de  $H$  aumenta com o aumento de  $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  e com a diminuição da distância  $R_{ij}$ . A Figura 4.10 apresenta mapas de deformação na região das ligações  $O4-H4\cdots O2$ ,  $O5-H5\cdots O1$  e  $N1-H1\cdots O6$ . A polarização dos pares eletrônicos não ligados dos átomos de oxigênio receptores cresce no mesmo sentido de  $\lambda_3$ , que é o sentido de covalência crescente. Para a ligação  $O4-H4\cdots O2$  a distinção entre doador e receptor não é clara através do mapa de deformação.

Com exceção de  $O4-H4\cdots O2$  e  $O5-H5\cdots O1$ , todas as demais ligações de  $H$  apresentam tanto  $E(\mathbf{r})$  quanto  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  maiores do que zero, indicando a predominância de  $G(\mathbf{r})$  para a densidade de energia eletrônica total. A ligação  $O4-H4\cdots O2$  apresenta tanto  $E(\mathbf{r})$  quanto  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  menores do que zero, indicando a predominância de interação de camada compartilhada. Entretanto,  $O5-H5\cdots O1$  tem  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL}) > 0$ , indicando predominância de caráter eletrostático, e  $E(\mathbf{r}) < 0$ , indicando a predominância do termo  $V(\mathbf{r})$  para a densidade de energia eletrônica total. Rozas e colaboradores (2000) têm classificado ligações de  $H$  com base nos valores de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  e  $E(\mathbf{r})$ . De acordo com essa classificação, ligações de hidrogênio fracas e moderadas são essencialmente eletrostáticas e têm  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  e  $E(\mathbf{r})$  positivos. Ligações fortes têm caráter parcialmente covalente e apresentam  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL}) > 0$  e  $E(\mathbf{r}) < 0$ . Ligações de  $H$  muito fortes são essencialmente covalentes e têm  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  e  $E(\mathbf{r})$  negativos. Por outro lado, Espinosa e colaboradores (2002) têm proposto a classificação de ligações de  $H$  com base nos valores de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$  e  $d(H\cdots Y)$ . Segundo essa classificação, as ligações  $C-H\cdots O$  em **4a** são puramente de camada fechada, as ligações  $N1-H1\cdots O6$  e  $O5-H5\cdots O1$  estão em uma zona de transição entre interações de camada fechada e de camada compartilhada e a ligação intramolecular  $O4-H4\cdots O2$  é uma interação essencialmente de camada compartilhada.

A Figura 4.11(a) representa valores de  $G(\mathbf{r})$  para as ligações de  $H$  em função da curvatura positiva  $\lambda_3$ . Os dados se ajustam a uma função linear  $G(\mathbf{r}) = a\lambda_3$ , onde  $a = 13,8(2) \text{ \AA}^5 \text{ kJ.e}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  por unidade atômica de volume. O fator de correlação correspondente ao ajuste linear é 0,99 e demonstra que a densidade de energia cinética dos elétrons em torno do ponto crítico de ligação é diretamente proporcional à curvatura da distribuição de densidade eletrônica em  $\mathbf{r}_{PCL}$  ao longo do caminho de ligação,  $\lambda_3$ . É

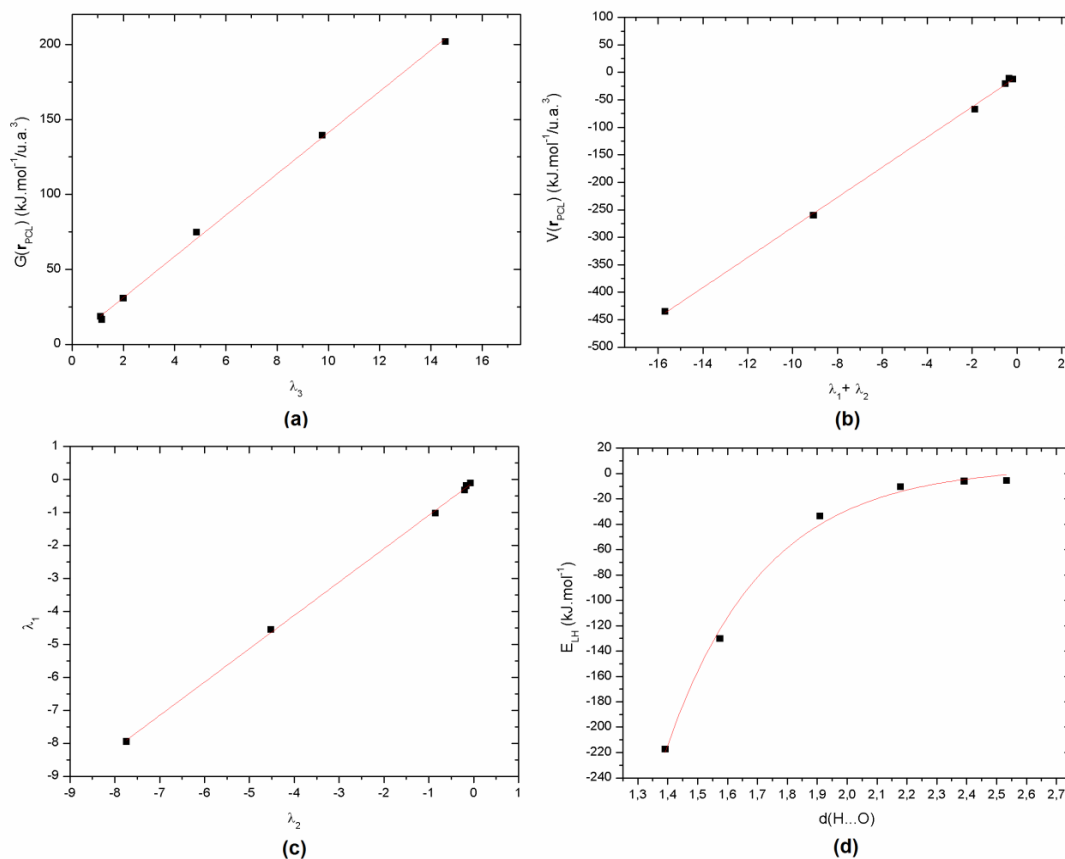
interessante notar que as ligações de  $H$  mais fracas, que apresentam menores valores de  $G(\mathbf{r})$  e  $\lambda_3$ , são especialmente bem descritas pela função linear. Assim, no limite de uma interação completamente iônica, onde não há sobreposição das densidades eletrônicas dos átomos  $O$  e  $H$ , não há ponto crítico (3,-1) entre esses átomos e, como esperado,  $G(\mathbf{r})$  e  $\lambda_3$  são nulos. Na Figura 4.11(b), valores de  $V(\mathbf{r})$  são plotados em função da soma das curvaturas negativas no ponto crítico de ligação,  $\lambda_1 + \lambda_2$ . Os pontos se ajustam muito bem à função linear  $V(\mathbf{r}) = b(\lambda_1 + \lambda_2)$ , onde  $b = 27,4(4) \text{ \AA}^5 \text{ kJ.e}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  por unidade atômica de volume e o fator de correlação do ajuste linear (0,99) mostra que a densidade de energia potencial dos elétrons em torno do ponto crítico de ligação é linearmente relacionada as curvaturas negativas no mesmo ponto. De acordo com a Figura 4.11(c),  $\lambda_1 = c\lambda_2$  em que  $c = 1,01(1)$ . O fator  $c$  e o correspondente coeficiente de ajuste linear (0,99) indicam que ligações de hidrogênio têm elipticidades  $\varepsilon$  [equação (26)] próximas de 0,01. Espinosa *et al.* (1999b) têm usado um conjunto expressivamente maior de ligações de  $H$  para mostrar que  $\varepsilon$  assume uma distribuição de valores próximos de 0,07. Naquele trabalho, também tem sido mostrado que a energia da ligação de hidrogênio está relacionada à densidade de energia potencial no ponto crítico de ligação por  $E_{LH} = \frac{1}{2}V(\mathbf{r}_{PCL})$ . Em que o fator de proporcionalidade está em unidade atômica de volume. Os resultados do cálculo de  $E_{LH}$  em 4a são apresentados graficamente na Figura 4.11(d).

#### 4.2.5. Cargas e volumes atômicos

Momentos de multipolo elétrico são importantes porque representam de maneira compacta a distribuição de cargas nas moléculas. Considerando uma distribuição tridimensional de cargas elétricas  $\rho(\mathbf{r})$  consistindo de uma densidade eletrônica contínua, negativamente carregada, e de um determinado número de cargas pontuais positivas, o momento eletrostático de ordem  $n$  é dado por (Spackman, 1992):

$$\mu_{\alpha\beta\dots\eta}^{(n)} = \int_V \rho(\mathbf{r}) r_\alpha r_\beta \dots r_\eta d\mathbf{r} \quad (35)$$

Onde a integração é sobre todo o volume contendo a distribuição de carga molecular e  $r_i$  são os componentes do vetor  $\mathbf{r}$ . Assim, a carga elétrica é o momento eletrostático de ordem zero e a equação (35) é simplificada para fornecer a equação (25). O momento de ordem  $n = 1$  é o momento de dipolo elétrico e pode ser calculado como:



**Figura 4.11.:** Correlações entre parâmetros topológicos das ligações de hidrogênio (a-c) e entre energia da ligação e  $d(H \cdot O)$  (d) em **4a**. Curvaturas são dadas em  $e \cdot \text{Å}^{-5}$  e  $d(H \cdot O)$  em  $\text{Å}$ .

$$\mu_x^{(1)} = \int_v \rho(\mathbf{r}) x d\mathbf{r} \quad (36)$$

Num sistema de coordenadas cartesiano  $xyz$ . Uma vez que o refinamento de deformação expressa a densidade eletrônica de cada átomo individualmente, momentos eletrostáticos podem ser calculados para cada átomo. O momento da molécula, naturalmente, é a soma dos momentos atômicos. A integral na equação (35) pode ser avaliada diretamente a partir dos parâmetros refináveis  $P_{lm\pm}$  e  $\kappa'$  (Coppens, 1997). As cargas atômicas calculadas segundo esses parâmetros são representadas como  $q(P_v)$ . Entretanto, a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas fornece outro caminho para a determinação do volume de integração na equação (35) porque as fronteiras entre os átomos são definidas mediante  $S(\Omega, \mathbf{r})$  [equação (24)]. Assim, as cargas atômicas derivadas da análise topológica,  $q(\Omega)$ , são diferentes de  $q(P_v)$ . Outra maneira de determinar os limites de integração da equação (35) foi proposta por Hirshfeld (1977). Segundo esse modelo, a densidade eletrônica atribuída a cada átomo  $j$  é dada por:



$$\rho_j(\mathbf{r}) = w_j(\mathbf{r})\rho^{total}(\mathbf{r}) \quad (37a)$$

Onde a função  $w_j(\mathbf{r})$  é definida como a contribuição relativa do átomo  $j$  para a densidade eletrônica esférica:

$$w_j = \frac{\rho_j^{esférica}(\mathbf{r})}{\sum_j \rho_j^{esférica}(\mathbf{r})} \quad (37b)$$

As cargas atômicas determinadas de acordo com essa divisão da densidade eletrônica são chamadas de cargas de Hirshfeld,  $q(H)$ .

As cargas atômicas de **4a** são dadas na Tabela 4.10, assim como os volumes obtidos segundo a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas. A soma de todas as cargas atômicas precisa ser igual a zero. O maior desvio da eletroneutralidade é encontrado para  $q(P_v)$  e é de apenas + 0,02  $e$ . Todos os valores estão de acordo com o esperado segundo a eletronegatividade dos átomos: cargas negativas são concentradas nos grupos carboxílicos enquanto a maioria dos átomos de carbono tem carga ligeiramente positiva. Os átomos  $H4$  e  $H5$ , envolvidos nas ligações de hidrogênio mais curtas de **4a**, são os átomos de  $H$  mais positivamente carregados. No ácido pentafluorobenzóico (Lentz *et al.*, 2003), o átomo de  $H$  envolvido em ligação de hidrogênio curta de  $d(H\cdots O) = 1,64 \text{ \AA}$  tem carga + 0,68  $e$ , muito próxima à carga de  $H4$  (+ 0,640  $e$ ). O volume de  $H4$  é muito menor do que dos demais átomos de hidrogênio, o que é evidente pela Figura 4.9.

**Tabela 4.10.:** Cargas ( $e$ ) e volumes ( $\text{\AA}^3$ ) para os átomos de **4a**.  $q(P_v)$ : cargas a partir das populações dos multipolos;  $q(H)$ : cargas de Hirshfeld;  $q(\Omega)$ : cargas a partir da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas;  $V$ : volumes do subsistema  $\Omega$ .

Átomo	$q(P_v)$	$q(H)$	$q(\Omega)$	$V$
O1	-0,25 (1)	-0,2909	-1,0667	18,87
O2	-0,18 (1)	-0,2091	-1,1352	16,93
O3	-0,15 (1)	-0,2342	-1,1323	18,51
O4	-0,15 (1)	-0,1594	-1,1106	16,52
O5	-0,11 (1)	-0,0718	-1,0959	16,24
O6	-0,19 (1)	-0,2765	-1,1698	18,09
N1	+0,02 (3)	+0,0350	-1,1520	14,38
C1	+0,06 (2)	+0,0090	+0,0763	16,75
C2	-0,03 (2)	-0,0197	-0,0737	11,07
C3	-0,08 (2)	-0,0957	+0,0072	18,32
C4	-0,02 (2)	+0,1632	+1,6437	5,49
C5	-0,04 (2)	+0,1417	+1,6229	5,47
C6	+0,01 (2)	+0,0548	+0,4989	10,43
C7	-0,03 (2)	-0,0349	-0,0473	10,94
C8	+0,08 (2)	+0,0196	+0,1618	11,25
C9	-0,06 (2)	-0,0286	+0,0360	11,80
C10	+0,11 (3)	+0,0569	+0,6095	9,90
C11	-0,01 (2)	+0,1864	+1,6784	5,37
H1	+0,18 (2)	+0,1643	+0,4451	3,97
H3	+0,06 (1)	+0,0373	-0,0022	6,79
H4	+0,23 (1)	+0,1091	+0,6403	1,05
H5	+0,24 (1)	+0,1243	+0,5078	5,30
H6	+0,10 (1)	+0,0644	+0,0577	6,77
H8	+0,08 (1)	+0,0811	+0,0058	6,72
H9	+0,06 (1)	+0,0722	-0,0236	7,22
H10	+0,09 (1)	+0,1035	+0,0334	6,63
	+0,02	+0,002	+0,0157	

## 5. Considerações Finais

Cinco estruturas cristalinas com o ânion 1,4-di-hidrogeno piromelitato ( $\text{H}_2\text{Pm}^{2-}$ ) e cátions orgânicos com mais de um sítio doador de ligações de hidrogênio foram reportadas. Todos os compostos têm fórmula geral  $(\text{HB})_2(\text{H}_2\text{Pm}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e foram sintetizados de maneira similar, mas apenas nas estruturas cristalinas de **2**, **4a** e **4b** o ânion  $\text{H}_2\text{Pm}^{2-}$  apresenta ligações de hidrogênio curtas (LHC) intramoleculares, indicando que a formação desse tipo de interação depende também da vizinhança de  $\text{H}_2\text{Pm}^{2-}$  durante o processo de cristalização. Mapas de diferença de Fourier na região da LHC obtidos removendo-se o  $H$  do modelo estrutural (Figura 4.2) mostram distribuições eletrônicas com máximos aproximadamente centrados ao longo da direção  $O \cdots O$ , indicando a similaridade da natureza das ligações  $O-H$  e  $H \cdots O$  nessas interações. Quanto mais centrado é o máximo de  $\rho(\mathbf{r})$  no mapa de diferença, menor o valor de  $\Delta d$ , a diferença de comprimento entre as distâncias  $C_1-O$  e  $C_2-O$  no fragmento  $C_1-O-H \cdots O-C_2$  e mais difícil é a distinção entre doador e receptor. O composto **4a** apresenta o maior valor de  $\Delta d$  [0,046(1) Å] e, como esperado, o máximo de densidade eletrônica é ligeiramente deslocado na direção de um dos átomos de oxigênio,  $O4$ , o átomo doador de próton. O refinamento de deformação eletrônica de **4a** confirma a natureza doadora de  $O4$ : a densidade eletrônica no ponto crítico da ligação  $O4-H4$  [1,86(7)  $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ] é significativamente maior que no ponto crítico da ligação  $H4 \cdots O2$  [0,81(5)  $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]. Adicionalmente, os pontos críticos das ligações  $C4-O1$  e  $C4-O2$ , do grupo carboxilato, têm densidades [2,58(1) e 2,64(1)  $e \cdot \text{Å}^{-3}$ , respectivamente] maiores do que as ligações simples  $C5-O4$  e  $C11-O5$  [2,35(1) e 2,41(1)  $e \cdot \text{Å}^{-3}$ , respectivamente] e menores do que as ligações duplas  $C5-O3$  e  $C11-O6$  [2,84(1) e 2,83(1)  $e \cdot \text{Å}^{-3}$ , respectivamente], concordando com a esperada deslocalização eletrônica daquele grupo.

Além da LHC intramolecular, uma ligação curta intermolecular é observada em **4a**,  $O5-H5 \cdots O1$ . A análise topológica no ponto crítico das interações  $H4 \cdots O2$  e  $H5 \cdots O1$  indica que ambas apresentam caráter parcialmente covalente e que esse caráter decresce com o aumento da distância  $H \cdots O$ . Mapas de deformação eletrônica na região da ligação  $O4-H4 \cdots O2$  não permitem diferenciar claramente os átomos  $O4$  e  $O2$ , indicando que em termos de distribuição de densidade eletrônica, as ligações  $O4-H4$  e  $H4 \cdots O2$  são similares, embora  $H4$  esteja de fato mais fortemente ligado a  $O4$ .

## A. Parâmetros de Deslocamento Atômico

Cada átomo em um cristal executa um movimento em torno de uma posição de equilíbrio. A amplitude de vibração atômica decresce com a diminuição da temperatura, mas o movimento nunca cessa, mesmo à temperatura de zero absoluto. O período de uma vibração atômica é da ordem de  $10^{-13}$  s e, uma vez que o tempo de medida de cada reflexão é infinitamente maior, as intensidades espalhadas são devido à média da densidade eletrônica, e não à densidade eletrônica estática. O valor médio de  $\rho_a(\mathbf{r})$ ,  $\langle \rho_a(\mathbf{r}) \rangle$  é (Coppens, 1997):

$$\langle \rho_a(\mathbf{r}) \rangle = \int_u \rho_a(\mathbf{r} - \mathbf{u}) P(\mathbf{u}) d\mathbf{u} \quad (\text{A1})$$

Onde  $\rho_a(\mathbf{r} - \mathbf{u})$  é a densidade eletrônica estática do átomo em  $\mathbf{r}$  quando o átomo está centrado em  $\mathbf{u}$  e  $P(\mathbf{u})$  é a densidade de probabilidade de o átomo estar centrado em  $\mathbf{u}$ . A transformada de Fourier da equação (A1) é o fator de espalhamento atômico médio,  $\langle f_a(\mathbf{h}) \rangle$ . Pode-se mostrar (Coppens, 1997) que:

$$\langle f_a(\mathbf{h}) \rangle = f_a(\mathbf{h}) T(\mathbf{h}) \quad (\text{A2})$$

Em que  $f_a(\mathbf{h})$  é o fator de espalhamento atômico estático, calculado pela equação (3) e  $T(\mathbf{h})$  é chamado de *fator de temperatura* e é a transformada de Fourier de  $P(\mathbf{u})$ .

No caso mais simples,  $P(\mathbf{u})$  é uma função gaussiana uni-variada:

$$P(\mathbf{u}) = \frac{1}{(2\pi \langle u^2 \rangle)^{3/2}} \exp[-u^2 / 2 \langle u^2 \rangle] \quad (\text{A3})$$

Onde  $\langle u^2 \rangle$  é a amplitude quadrática média de vibração atômica. Nesse modelo simples, assume-se que a vibração atômica é isotrópica. Os elipsóides que representam os átomos nas estruturas cristalinas são superfícies tridimensionais correspondentes à interseção de três equações (A3), cada uma em uma das direções principais do sistema de eixos coordenados. Na aproximação isotrópica,  $\langle u^2 \rangle$  assume sempre o mesmo valor, independentemente da direção. Assim, a interseção das três gaussianas é uma esférica de raio  $\langle u^2 \rangle$  (Watkin, 2008). Num modelo anisotrópico, mais realístico,  $P(\mathbf{u})$  é uma função gaussiana tri-variada. Uma vez que  $\langle u^2 \rangle$  varia com a direção, a região de interseção entre as funções gaussianas é de fato um elipsóide. No refinamento de mínimos quadrados, a matriz de *parâmetros de deslocamento atômico*,  $\mathbf{U}$ , é frequentemente refinada para cada átomo:

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} \langle u_1^2 \rangle & \langle u_1 u_2 \rangle & \langle u_1 u_3 \rangle \\ \langle u_2 u_1 \rangle & \langle u_2^2 \rangle & \langle u_2 u_3 \rangle \\ \langle u_3 u_1 \rangle & \langle u_3 u_2 \rangle & \langle u_3^2 \rangle \end{bmatrix} \quad (\text{A4})$$

Em que os índices subscritos representam cada uma das direções principais de um sistema de coordenadas tridimensional. Portanto,  $\langle u_i^2 \rangle$  é o raio do elipsóide na direção  $i$  e  $\langle u_i u_j \rangle$  é o raio na diagonal das direções  $i$  e  $j$ .

## B. Posições, Parâmetros Geométricos e de Deslocamento Atômico para as Estruturas 1-4

**Tabela B1:** Coordenadas atômicas fracionárias e parâmetros de deslocamento isotrópicos ( $U_{iso}/\text{Å}^2$ ) ou equivalentes ( $U_{eq}/\text{Å}^2$ ) para os átomos de 1.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
O1	0.83966 (9)	0.05222 (4)	0.01697 (11)	0.0154 (2)
O2	0.85671 (10)	0.15811 (4)	0.18898 (11)	0.0172 (2)
O3	0.61383 (9)	0.03537 (5)	0.26654 (13)	0.0213 (2)
O4	0.62473 (9)	-0.07299 (5)	0.42924 (13)	0.0204 (2)
O5	0.81053 (11)	0.19870 (5)	0.54188 (13)	0.0236 (3)
O6	0.64001 (11)	0.11003 (7)	0.71448 (15)	0.0361 (3)
N1	0.19030 (11)	0.09746 (5)	-0.03107 (13)	0.0144 (2)
N2	0.50951 (14)	0.20525 (7)	0.1921 (2)	0.0380 (4)
C1	0.93186 (11)	0.04271 (5)	0.34403 (14)	0.0103 (2)
C2	0.84729 (11)	-0.00589 (5)	0.43548 (14)	0.0106 (2)
C3	1.08378 (11)	0.04828 (5)	0.41046 (14)	0.0112 (2)
C4	0.86796 (11)	0.08806 (6)	0.16991 (14)	0.0109 (2)
C5	0.68348 (11)	-0.01180 (6)	0.36836 (15)	0.0124 (2)
C6	0.32539 (12)	0.11345 (6)	0.06755 (17)	0.0171 (3)
C7	0.37591 (13)	0.18820 (7)	0.08352 (19)	0.0212 (3)
C8	0.28055 (14)	0.24432 (6)	-0.00875 (19)	0.0223 (3)
C9	0.14325 (13)	0.22488 (6)	-0.11136 (17)	0.0189 (3)
C10	0.09806 (12)	0.15000 (6)	-0.12147 (16)	0.0162 (3)
H1	0.16215	0.04068	-0.03157	0.0172*
H2A	0.58508	0.16324	0.19931	0.0455*
H2B	0.55514	0.25516	0.16470	0.0455*
H3	1.15139	0.08396	0.33827	0.0135*
H4	0.51676	-0.07926	0.36777	0.0245*
H5A	0.81982	0.25414	0.56314	0.0283*
H5B	0.83306	0.18909	0.41556	0.0283*
H6	0.38784	0.06559	0.13449	0.0205*
H6A	0.70397	0.14095	0.64768	0.0433*
H6B	0.70674	0.09117	0.82817	0.0433*
H8	0.31704	0.30288	0.00181	0.0267*
H9	0.07288	0.26907	-0.18353	0.0227*
H10	-0.00910	0.12992	-0.19280	0.0195*

**Tabela B2:** Parâmetros de deslocamento atômico anisotrópicos ( $\text{\AA}^2$ ) para os átomos de **1**.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
O1	0.0190 (4)	0.0138 (3)	0.0118 (3)	-0.0010 (3)	-0.0012 (3)	0.0004 (3)
O2	0.0242 (4)	0.0099 (3)	0.0158 (4)	0.0012 (3)	-0.0004 (3)	0.0018 (3)
O3	0.0117 (4)	0.0219 (4)	0.0282 (4)	0.0010 (3)	-0.0017 (3)	0.0115 (3)
O4	0.0106 (3)	0.0174 (4)	0.0310 (5)	-0.0034 (3)	-0.0022 (3)	0.0101 (3)
O5	0.0349 (5)	0.0154 (4)	0.0225 (4)	-0.0075 (3)	0.0108 (4)	-0.0040 (3)
O6	0.0172 (4)	0.0599 (7)	0.0266 (5)	-0.0177 (4)	-0.0081 (4)	0.0205 (5)
N1	0.0154 (4)	0.0128 (4)	0.0144 (4)	-0.0006 (3)	0.0014 (3)	-0.0004 (3)
N2	0.0186 (5)	0.0249 (5)	0.0621 (9)	-0.0044 (4)	-0.0145 (6)	0.0029 (6)
C1	0.0105 (4)	0.0095 (4)	0.0101 (4)	0.0009 (3)	-0.0002 (3)	0.0007 (3)
C2	0.0090 (4)	0.0099 (4)	0.0123 (4)	0.0002 (3)	0.0002 (3)	0.0005 (3)
C3	0.0106 (4)	0.0108 (4)	0.0118 (4)	-0.0003 (3)	0.0010 (3)	0.0017 (3)
C4	0.0096 (4)	0.0111 (4)	0.0115 (4)	-0.0007 (3)	0.0003 (3)	0.0022 (3)
C5	0.0099 (4)	0.0129 (4)	0.0139 (4)	0.0000 (3)	0.0010 (3)	0.0013 (3)
C6	0.0143 (5)	0.0142 (4)	0.0212 (5)	0.0015 (4)	-0.0006 (4)	0.0013 (4)
C7	0.0139 (5)	0.0162 (5)	0.0311 (6)	-0.0009 (4)	-0.0024 (4)	0.0016 (4)
C8	0.0194 (5)	0.0133 (4)	0.0322 (6)	-0.0001 (4)	-0.0004 (5)	0.0021 (4)
C9	0.0171 (5)	0.0156 (5)	0.0232 (5)	0.0036 (4)	0.0014 (4)	0.0029 (4)
C10	0.0140 (5)	0.0179 (5)	0.0160 (5)	0.0004 (4)	0.0006 (4)	0.0005 (4)

**Tabela B3:** Parâmetros geométricos (Å, °) para os átomos de **1**. O código de simetria é  $(i) - x + 1, -y, -z$ .

O1—C4	1.2613 (13)	C1—C4	1.5184 (14)
O2—C4	1.2482 (13)	C1—C2	1.4013 (14)
O3—C5	1.2130 (14)	C1—C3	1.3923 (14)
O4—C5	1.3171 (14)	C2—C3 <sup>i</sup>	1.3954 (14)
O4—H4	1.0200	C2—C5	1.4961 (15)
O5—H5B	0.9900	C3—H3	1.0800
O5—H5A	0.9900	C6—C7	1.3938 (16)
O6—H6A	0.9900	C7—C8	1.4058 (17)
O6—H6B	0.9900	C8—C9	1.3836 (18)
N1—C10	1.3414 (14)	C9—C10	1.3807 (15)
N1—C6	1.3425 (15)	C6—H6	1.0800
N2—C7	1.3635 (18)	C8—H8	1.0800
N1—H1	1.0300	C9—H9	1.0800
N2—H2A	1.0100	C10—H10	1.0800
N2—H2B	1.0100		
C5—O4—H4	112.00	O3—C5—C2	122.42 (10)
H5A—O5—H5B	107.00	O4—C5—C2	113.35 (9)
H6A—O6—H6B	105.00	C1—C3—H3	120.00
C6—N1—C10	123.63 (9)	C2 <sup>i</sup> —C3—H3	119.00
C6—N1—H1	114.00	N1—C6—C7	120.20 (10)
C10—N1—H1	122.00	N2—C7—C6	120.41 (12)
C7—N2—H2B	116.00	N2—C7—C8	122.36 (11)
C7—N2—H2C	114.00	C6—C7—C8	117.16 (11)
H2A—N2—H2B	110.00	C7—C8—C9	120.52 (10)
C2—C1—C3	119.03 (9)	C8—C9—C10	120.00 (10)
C3—C1—C4	117.40 (9)	N1—C10—C9	118.48 (10)
C2—C1—C4	123.52 (9)	N1—C6—H6	116.00
C1—C2—C3 <sup>i</sup>	119.80 (9)	C7—C6—H6	124.00
C3 <sup>i</sup> —C2—C5	120.28 (9)	C9—C8—H8	121.00
C1—C2—C5	119.92 (9)	C7—C8—H8	119.00
C1—C3—C2 <sup>i</sup>	121.16 (9)	C8—C9—H9	119.00
O1—C4—C1	117.00 (9)	C10—C9—H9	121.00
O2—C4—C1	117.08 (9)	C9—C10—H10	125.00
O1—C4—O2	125.77 (10)	N1—C10—H10	116.00
O3—C5—O4	124.23 (10)		
C10—N1—C6—C7	1.28 (18)	C1—C2—C5—O4	162.09 (9)
C6—N1—C10—C9	-0.74 (17)	C3 <sup>i</sup> —C2—C5—O3	162.37 (10)
C3—C1—C2—C5	179.01 (9)	C1—C2—C3 <sup>i</sup> —C1 <sup>i</sup>	0.65 (14)
C4—C1—C2—C3 <sup>i</sup>	176.92 (9)	C5—C2—C3 <sup>i</sup> —C1 <sup>i</sup>	-179.00 (9)
C2—C1—C3—C2 <sup>i</sup>	0.64 (14)	C3 <sup>i</sup> —C2—C5—O4	-18.26 (14)
C4—C1—C3—C2 <sup>i</sup>	-177.06 (9)	C1—C2—C5—O3	-17.28 (15)
C2—C1—C4—O1	-75.75 (13)	N1—C6—C7—N2	176.31 (12)
C2—C1—C4—O2	108.54 (12)	N1—C6—C7—C8	-0.65 (18)
C3—C1—C4—O1	101.85 (11)	N2—C7—C8—C9	-177.33 (13)
C3—C1—C4—O2	-73.87 (12)	C6—C7—C8—C9	-0.42 (19)
C4—C1—C2—C5	-3.43 (14)	C7—C8—C9—C10	0.95 (19)
C3—C1—C2—C3 <sup>i</sup>	-0.63 (14)	C8—C9—C10—N1	-0.38 (18)



**Tabela B4:** Coordenadas atômicas fracionárias e parâmetros de deslocamento isotrópicos ( $U_{iso}/\text{Å}^2$ ) ou equivalentes ( $U_{eq}/\text{Å}^2$ ) para os átomos de **2**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
O1	0.75174 (13)	0.89383 (12)	-0.15044 (9)	0.0202 (3)
O2	0.80336 (14)	0.94568 (12)	0.04865 (9)	0.0231 (3)
O3	1.10472 (13)	0.57025 (12)	0.32800 (9)	0.0201 (3)
O4	0.95335 (13)	0.81335 (12)	0.24645 (9)	0.0209 (3)
O5	0.40673 (13)	0.79790 (12)	0.16571 (9)	0.0214 (3)
O6	0.50374 (13)	0.81211 (12)	0.36877 (9)	0.0211 (3)
O7	0.24246 (13)	0.12702 (13)	0.43206 (9)	0.0230 (3)
N1	0.87515 (14)	0.22941 (14)	0.48355 (10)	0.0165 (3)
C1	0.91596 (15)	0.66999 (14)	-0.00927 (11)	0.0120 (3)
C2	1.00391 (15)	0.59142 (15)	0.10814 (11)	0.0117 (3)
C3	0.91576 (15)	0.57475 (15)	-0.11264 (11)	0.0129 (3)
C4	0.81820 (16)	0.84763 (15)	-0.03951 (11)	0.0144 (3)
C5	1.02245 (16)	0.66299 (16)	0.23538 (11)	0.0145 (3)
C6	0.75688 (16)	0.31111 (15)	0.37650 (11)	0.0134 (3)
C7	0.67980 (16)	0.47544 (15)	0.38057 (11)	0.0137 (3)
C8	0.57044 (15)	0.55383 (15)	0.27608 (11)	0.0133 (3)
C9	0.53900 (16)	0.46541 (16)	0.17165 (12)	0.0161 (3)
C10	0.61709 (17)	0.29968 (16)	0.16995 (12)	0.0172 (3)
C11	0.72724 (16)	0.22170 (16)	0.27308 (12)	0.0157 (3)
C12	0.49140 (16)	0.73368 (16)	0.27600 (12)	0.0152 (3)
H1A	0.82983	0.11039	0.52587	0.0198*
H1B	1.00460	0.21888	0.45281	0.0198*
H1C	0.87915	0.30210	0.55588	0.0198*
H3	0.85407	0.63651	-0.20448	0.0155*
H4	0.873 (4)	0.878 (4)	0.149 (3)	0.088 (9)*
H5	0.35063	0.91876	0.16829	0.0257*
H7	0.70538	0.54001	0.46359	0.0163*
H7A	0.28411	0.13925	0.33935	0.0276*
H7B	0.34214	0.15466	0.48801	0.0276*
H9	0.44855	0.52587	0.09387	0.0193*
H10	0.59457	0.23402	0.08703	0.0206*
H11	0.78782	0.09118	0.27948	0.0188*

**Tabela B5:** Parâmetros de deslocamento atômico anisotrópicos ( $\text{\AA}^2$ ) para os átomos de **2**.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
O1	0.0281 (5)	0.0147 (4)	0.0177 (4)	0.0076 (3)	-0.0081 (3)	-0.0032 (3)
O2	0.0341 (5)	0.0157 (4)	0.0211 (5)	0.0126 (4)	-0.0076 (4)	-0.0088 (4)
O3	0.0277 (5)	0.0193 (4)	0.0143 (4)	0.0069 (3)	-0.0071 (3)	-0.0060 (3)
O4	0.0313 (5)	0.0155 (4)	0.0175 (4)	0.0079 (4)	-0.0058 (4)	-0.0086 (3)
O5	0.0310 (5)	0.0153 (4)	0.0174 (4)	0.0100 (4)	-0.0076 (4)	-0.0024 (3)
O6	0.0274 (5)	0.0180 (4)	0.0193 (4)	0.0072 (3)	-0.0047 (3)	-0.0076 (3)
O7	0.0267 (5)	0.0213 (5)	0.0213 (5)	0.0052 (4)	-0.0010 (4)	-0.0051 (4)
N1	0.0209 (5)	0.0146 (5)	0.0146 (4)	0.0060 (4)	-0.0062 (4)	-0.0048 (4)
C1	0.0136 (5)	0.0094 (5)	0.0129 (5)	0.0016 (4)	-0.0017 (4)	-0.0019 (4)
C2	0.0135 (5)	0.0097 (5)	0.0123 (5)	0.0010 (4)	-0.0015 (4)	-0.0032 (4)
C3	0.0154 (5)	0.0112 (5)	0.0123 (5)	0.0020 (4)	-0.0022 (4)	-0.0026 (4)
C4	0.0158 (5)	0.0105 (5)	0.0166 (5)	0.0027 (4)	-0.0017 (4)	-0.0023 (4)
C5	0.0176 (5)	0.0136 (5)	0.0131 (5)	0.0002 (4)	-0.0011 (4)	-0.0044 (4)
C6	0.0153 (5)	0.0133 (5)	0.0115 (5)	0.0037 (4)	-0.0030 (4)	-0.0021 (4)
C7	0.0170 (5)	0.0125 (5)	0.0115 (5)	0.0028 (4)	-0.0017 (4)	-0.0026 (4)
C8	0.0143 (5)	0.0125 (5)	0.0131 (5)	0.0034 (4)	-0.0009 (4)	-0.0029 (4)
C9	0.0180 (5)	0.0170 (5)	0.0135 (5)	0.0029 (4)	-0.0036 (4)	-0.0034 (4)
C10	0.0217 (6)	0.0163 (5)	0.0147 (5)	0.0023 (4)	-0.0032 (4)	-0.0061 (4)
C11	0.0199 (5)	0.0126 (5)	0.0153 (5)	0.0028 (4)	-0.0024 (4)	-0.0046 (4)
C12	0.0161 (5)	0.0139 (5)	0.0152 (5)	0.0025 (4)	-0.0004 (4)	-0.0019 (4)

**Tabela B6:** Parâmetros geométricos (Å, °) para os átomos de **2**. O código de simetria é (i) – x, –y + 1, –z.

O1—C4	1.2435 (15)	C1—C4	1.5179 (16)
O2—C4	1.2780 (16)	C1—C2	1.4132 (16)
O3—C5	1.2401 (15)	C2—C5	1.5174 (16)
O4—C5	1.2816 (15)	C2—C3 <sup>i</sup>	1.3956 (16)
O2—H4	1.20 (3)	C3—H3	1.0800
O4—H4	1.19 (3)	C6—C11	1.3889 (17)
O5—C12	1.3167 (15)	C6—C7	1.3835 (17)
O6—C12	1.2227 (15)	C7—C8	1.3952 (16)
O5—H5	1.0200	C8—C12	1.4913 (17)
O7—H7A	0.9900	C8—C9	1.3954 (17)
O7—H7B	0.9900	C9—C10	1.3919 (18)
N1—C6	1.4594 (15)	C10—C11	1.3879 (17)
N1—H1A	1.0100	C7—H7	1.0800
N1—H1C	1.0100	C9—H9	1.0800
N1—H1B	1.0100	C10—H10	1.0800
C1—C3	1.3923 (16)	C11—H11	1.0800
C4—O2—H4	111.3 (15)	C1—C3—H3	117.00
C5—O4—H4	111.4 (15)	C2 <sup>i</sup> —C3—H3	118.00
C12—O5—H5	112.00	N1—C6—C7	119.05 (10)
H7A—O7—H7B	110.00	N1—C6—C11	118.71 (10)
C6—N1—H1C	112.00	C7—C6—C11	122.23 (11)
H1B—N1—H1C	106.00	C6—C7—C8	118.46 (10)
H1A—N1—H1B	110.00	C7—C8—C9	119.97 (11)
H1A—N1—H1C	106.00	C9—C8—C12	120.64 (10)
C6—N1—H1B	112.00	C7—C8—C12	119.39 (10)
C6—N1—H1A	111.00	C8—C9—C10	120.61 (11)
C2—C1—C4	128.61 (10)	C9—C10—C11	119.68 (11)
C3—C1—C4	113.44 (10)	C6—C11—C10	119.05 (11)
C2—C1—C3	117.94 (10)	O5—C12—O6	123.92 (12)
C1—C2—C5	128.47 (10)	O6—C12—C8	123.41 (11)
C1—C2—C3 <sup>i</sup>	117.41 (10)	O5—C12—C8	112.68 (10)
C3 <sup>i</sup> —C2—C5	114.12 (10)	C6—C7—H7	120.00
C1—C3—C2 <sup>i</sup>	124.65 (10)	C8—C7—H7	122.00
O1—C4—C1	117.99 (11)	C10—C9—H9	121.00
O1—C4—O2	121.49 (11)	C8—C9—H9	119.00
O2—C4—C1	120.52 (10)	C9—C10—H10	120.00
O4—C5—C2	120.36 (10)	C11—C10—H10	120.00
O3—C5—C2	118.40 (10)	C6—C11—H11	118.00
O3—C5—O4	121.23 (11)	C10—C11—H11	123.00
C3—C1—C2—C5	179.74 (11)	C5—C2—C3 <sup>i</sup> —C1 <sup>i</sup>	–179.79 (11)
C3—C1—C2—C3 <sup>i</sup>	0.09 (17)	N1—C6—C7—C8	178.51 (10)
C4—C1—C2—C5	0.6 (2)	C11—C6—C7—C8	–0.74 (18)
C4—C1—C2—C3 <sup>i</sup>	–179.03 (11)	N1—C6—C11—C10	–179.05 (11)
C2—C1—C3—C2 <sup>i</sup>	–0.10 (18)	C7—C6—C11—C10	0.21 (18)
C4—C1—C3—C2 <sup>i</sup>	179.15 (11)	C6—C7—C8—C9	0.90 (17)
C2—C1—C4—O1	179.28 (11)	C6—C7—C8—C12	–177.79 (11)
C2—C1—C4—O2	0.03 (19)	C7—C8—C9—C10	–0.54 (18)
C3—C1—C4—O1	0.12 (16)	C12—C8—C9—C10	178.13 (11)
C3—C1—C4—O2	–179.12 (11)	C7—C8—C12—O5	173.60 (10)
C1—C2—C5—O3	178.91 (11)	C7—C8—C12—O6	–6.65 (18)
C1—C2—C5—O4	–1.96 (18)	C9—C8—C12—O5	–5.08 (16)
C3 <sup>i</sup> —C2—C5—O3	–1.44 (16)	C9—C8—C12—O6	174.67 (12)
C3 <sup>i</sup> —C2—C5—O4	177.69 (11)	C8—C9—C10—C11	0.00 (18)
C1—C2—C3 <sup>i</sup> —C1 <sup>i</sup>	–0.10 (17)	C9—C10—C11—C6	0.18 (18)

**Tabela B7:** Coordenadas atômicas fracionárias e parâmetros de deslocamento isotrópicos ( $U_{iso}/\text{Å}^2$ ) ou equivalentes ( $U_{eq}/\text{Å}^2$ ) para os átomos de **3**.

	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}^*/U_{eq}$
O1	0.84569 (13)	0.06535 (10)	0.83277 (9)	0.0183 (2)
O2	0.56160 (12)	0.11079 (10)	0.69378 (10)	0.0172 (2)
O3	0.88871 (15)	0.34833 (10)	0.57463 (11)	0.0235 (3)
O4	1.14835 (15)	0.38118 (10)	0.41457 (11)	0.0261 (3)
O5	0.55628 (17)	0.61444 (11)	0.30113 (12)	0.0310 (3)
O6	0.69864 (18)	0.74326 (12)	0.08192 (13)	0.0349 (3)
N1	0.74596 (15)	0.05061 (11)	0.10909 (10)	0.0152 (2)
C1	1.00874 (16)	0.14365 (11)	0.50363 (11)	0.0111 (2)
C2	0.88042 (16)	0.04173 (12)	0.60260 (11)	0.0109 (2)
C3	0.87341 (16)	-0.10162 (11)	0.59787 (11)	0.0117 (2)
C4	0.75211 (16)	0.07796 (11)	0.71843 (12)	0.0121 (3)
C5	1.01011 (17)	0.30051 (12)	0.50169 (12)	0.0132 (3)
C6	0.72113 (16)	0.19747 (13)	0.12513 (12)	0.0138 (3)
C7	0.63783 (17)	0.20209 (13)	0.25571 (12)	0.0154 (3)
C8	0.61570 (17)	0.34049 (14)	0.27354 (13)	0.0168 (3)
C9	0.67762 (17)	0.47290 (13)	0.16122 (13)	0.0172 (3)
C10	0.76135 (18)	0.46625 (14)	0.03074 (14)	0.0191 (3)
C11	0.78492 (18)	0.32786 (14)	0.01242 (13)	0.0176 (3)
C12	0.64812 (18)	0.62399 (14)	0.17540 (15)	0.0207 (3)
H1A	0.63430	-0.01460	0.16455	0.0182*
H1B	0.88769	-0.00290	0.14601	0.0182*
H1C	0.74427	0.06501	0.00149	0.0182*
H3	0.77762	-0.18249	0.67556	0.0140*
H4	1.13743	0.48621	0.41965	0.0313*
H5	0.52389	0.72249	0.29800	0.0372*
H7	0.59445	0.09686	0.34202	0.0185*
H8	0.55292	0.34281	0.37635	0.0201*
H10	0.80101	0.57193	-0.05685	0.0229*
H11	0.85101	0.31984	-0.08735	0.0211*

**Tabela B8:** Parâmetros de deslocamento atômico anisotrópicos ( $\text{\AA}^2$ ) para os átomos de **3**.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
O1	0.0209 (4)	0.0226 (4)	0.0142 (4)	0.0011 (3)	0.0023 (3)	-0.0113 (3)
O2	0.0147 (4)	0.0167 (4)	0.0246 (4)	-0.0014 (3)	0.0048 (3)	-0.0132 (3)
O3	0.0311 (5)	0.0136 (4)	0.0325 (5)	-0.0091 (3)	0.0189 (4)	-0.0160 (4)
O4	0.0331 (5)	0.0150 (4)	0.0385 (5)	-0.0137 (4)	0.0237 (4)	-0.0182 (4)
O5	0.0454 (6)	0.0185 (4)	0.0317 (5)	0.0039 (4)	0.0079 (4)	-0.0152 (4)
O6	0.0413 (6)	0.0221 (5)	0.0481 (7)	-0.0122 (4)	0.0177 (5)	-0.0200 (5)
N1	0.0166 (4)	0.0166 (4)	0.0159 (4)	-0.0013 (3)	0.0024 (3)	-0.0104 (3)
C1	0.0133 (4)	0.0078 (4)	0.0142 (4)	-0.0014 (3)	0.0021 (3)	-0.0067 (3)
C2	0.0125 (4)	0.0097 (4)	0.0120 (4)	-0.0005 (3)	0.0019 (3)	-0.0063 (3)
C3	0.0140 (4)	0.0095 (4)	0.0131 (4)	-0.0022 (3)	0.0037 (3)	-0.0062 (4)
C4	0.0163 (5)	0.0076 (4)	0.0142 (4)	-0.0028 (3)	0.0053 (3)	-0.0062 (3)
C5	0.0172 (5)	0.0094 (4)	0.0152 (5)	-0.0029 (4)	0.0040 (4)	-0.0072 (4)
C6	0.0124 (4)	0.0156 (5)	0.0160 (5)	0.0003 (4)	-0.0002 (4)	-0.0093 (4)
C7	0.0152 (5)	0.0178 (5)	0.0150 (5)	0.0003 (4)	0.0009 (4)	-0.0089 (4)
C8	0.0159 (5)	0.0191 (5)	0.0185 (5)	0.0013 (4)	0.0005 (4)	-0.0116 (4)
C9	0.0133 (5)	0.0167 (5)	0.0245 (5)	0.0007 (4)	-0.0006 (4)	-0.0119 (4)
C10	0.0170 (5)	0.0184 (5)	0.0235 (5)	-0.0032 (4)	0.0030 (4)	-0.0099 (4)
C11	0.0170 (5)	0.0193 (5)	0.0186 (5)	-0.0028 (4)	0.0039 (4)	-0.0098 (4)
C12	0.0164 (5)	0.0196 (5)	0.0307 (6)	0.0004 (4)	-0.0001 (4)	-0.0154 (5)

**Tabela B9:** Parâmetros geométricos ( $\text{\AA}, ^\circ$ ) para os átomos de **3**. O código de simetria é  $(i) - x, -y + 1, -z + 1$ .

O1—C4	1.2523 (14)	C2—C3	1.3893 (17)
O2—C4	1.2559 (13)	C2—C4	1.5146 (15)
O3—C5	1.2195 (15)	C3—H3	1.0800
O4—C5	1.3096 (15)	C6—C7	1.3893 (16)
O4—H4	1.0200	C6—C11	1.3889 (17)
O5—C12	1.3272 (17)	C7—C8	1.3877 (19)
O6—C12	1.2140 (18)	C8—C9	1.3946 (18)
O5—H5	1.0100	C9—C12	1.490 (2)
N1—C6	1.4585 (17)	C9—C10	1.3963 (18)
N1—H1A	1.0100	C10—C11	1.390 (2)
N1—H1B	1.0100	C7—H7	1.0800
N1—H1C	1.0100	C8—H8	1.0800
C1—C2	1.4009 (15)	C10—H10	1.0800
C1—C5	1.4865 (17)	C11—H11	1.0800
C1—C3 <sup>i</sup>	1.3926 (15)		
C5—O4—H4	109.00	C1 <sup>i</sup> —C3—H3	120.00
C12—O5—H5	108.00	N1—C6—C7	118.60 (10)
C6—N1—H1C	112.00	N1—C6—C11	119.82 (10)
H1A—N1—H1B	112.00	C7—C6—C11	121.56 (12)
H1B—N1—H1C	104.00	C6—C7—C8	119.32 (11)
C6—N1—H1A	110.00	C7—C8—C9	119.97 (11)
H1A—N1—H1C	110.00	C8—C9—C10	120.00 (12)
C6—N1—H1B	109.00	C8—C9—C12	120.93 (11)
C3 <sup>i</sup> —C1—C5	119.91 (9)	C10—C9—C12	119.02 (11)
C2—C1—C5	119.65 (10)	C9—C10—C11	120.35 (12)
C2—C1—C3 <sup>i</sup>	120.35 (10)	C6—C11—C10	118.80 (11)
C3—C2—C4	117.82 (9)	O5—C12—O6	123.48 (14)
C1—C2—C3	118.89 (10)	O5—C12—C9	112.32 (11)
C1—C2—C4	123.26 (10)	O6—C12—C9	124.18 (13)
C1 <sup>i</sup> —C3—C2	120.76 (10)	C6—C7—H7	119.00
O1—C4—C2	116.50 (9)	C8—C7—H7	122.00
O2—C4—C2	117.06 (10)	C7—C8—H8	119.00
O1—C4—O2	126.35 (11)	C9—C8—H8	121.00
O3—C5—C1	121.58 (10)	C9—C10—H10	118.00
O4—C5—C1	114.52 (10)	C11—C10—H10	121.00
O3—C5—O4	123.90 (12)	C6—C11—H11	120.00
C2—C3—H3	120.00	C10—C11—H11	122.00
C5—C1—C2—C3	176.84 (10)	C3—C2—C4—O2	-76.23 (14)
C5—C1—C2—C4	-4.91 (15)	N1—C6—C7—C8	179.16 (10)
C3 <sup>i</sup> —C1—C2—C3	0.17 (15)	C11—C6—C7—C8	0.69 (17)
C3 <sup>i</sup> —C1—C2—C4	178.42 (10)	N1—C6—C11—C10	-179.45 (10)
C2—C1—C5—O3	-6.74 (16)	C7—C6—C11—C10	-1.00 (17)
C2—C1—C5—O4	174.28 (10)	C6—C7—C8—C9	-0.26 (17)
C3 <sup>i</sup> —C1—C5—O3	169.94 (11)	C7—C8—C9—C10	0.16 (17)
C3 <sup>i</sup> —C1—C5—O4	-9.03 (15)	C7—C8—C9—C12	177.68 (11)
C2—C1—C3 <sup>i</sup> —C2 <sup>i</sup>	-0.17 (16)	C8—C9—C10—C11	-0.48 (18)
C5—C1—C3 <sup>i</sup> —C2 <sup>i</sup>	-176.84 (10)	C12—C9—C10—C11	-178.04 (11)
C1—C2—C3—C1 <sup>i</sup>	-0.18 (15)	C8—C9—C12—O5	-1.26 (16)
C4—C2—C3—C1 <sup>i</sup>	-178.52 (9)	C8—C9—C12—O6	179.95 (14)
C1—C2—C4—O1	-77.62 (14)	C10—C9—C12—O5	176.27 (11)
C1—C2—C4—O2	105.51 (13)	C10—C9—C12—O6	-2.52 (19)
C3—C2—C4—O1	100.65 (12)	C9—C10—C11—C6	0.89 (17)

**Tabela B10:** Coordenadas atômicas fracionárias e parâmetros de deslocamento isotrópicos ( $U_{iso} / \text{Å}^2$ ) ou equivalentes ( $U_{eq} / \text{Å}^2$ ) para os átomos de **4a**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
O1	0.67311 (14)	0.97658 (14)	-0.10497 (10)	0.0205 (3)
O2	0.82167 (15)	0.98121 (15)	0.08095 (10)	0.0212 (3)
O3	1.15852 (16)	0.44295 (16)	0.35198 (11)	0.0262 (3)
O4	1.03582 (15)	0.75974 (15)	0.27123 (11)	0.0214 (3)
O5	0.46135 (14)	0.66587 (14)	0.13497 (10)	0.0189 (3)
O6	0.60760 (16)	0.70686 (14)	0.31205 (11)	0.0260 (3)
N1	0.62603 (16)	0.06700 (16)	0.31096 (11)	0.0161 (3)
C1	0.90805 (16)	0.69018 (17)	0.00623 (13)	0.0126 (3)
C2	1.02331 (17)	0.55566 (18)	0.12134 (12)	0.0128 (3)
C3	0.89107 (17)	0.62923 (18)	-0.11042 (13)	0.0141 (3)
C4	0.79409 (17)	0.89620 (18)	-0.00538 (13)	0.0147 (3)
C5	1.07490 (18)	0.58371 (19)	0.25862 (13)	0.0163 (3)
C6	0.57917 (18)	0.26091 (18)	0.24644 (13)	0.0147 (3)
C7	0.62157 (17)	0.38523 (17)	0.31349 (13)	0.0129 (3)
C8	0.71559 (18)	0.30706 (19)	0.44396 (14)	0.0161 (3)
C9	0.76212 (19)	0.1053 (2)	0.50656 (14)	0.0181 (3)
C10	0.71533 (18)	-0.01360 (19)	0.43769 (14)	0.0171 (3)
C11	0.56218 (17)	0.60255 (18)	0.25157 (13)	0.0146 (3)
H1	0.59057	-0.02776	0.26439	0.0193*
H3	0.80693	0.73447	-0.19960	0.0170*
H4	0.948 (3)	0.859 (4)	0.184 (2)	0.054 (7)*
H5	0.40408	0.81120	0.11654	0.0227*
H6	0.50954	0.30633	0.14415	0.0177*
H8	0.75318	0.39939	0.49903	0.0193*
H9	0.83008	0.04579	0.60993	0.0218*
H10	0.74734	-0.17164	0.48025	0.0205*

**Tabela B11:** Parâmetros de deslocamento atômico anisotrópicos ( $\text{\AA}^2$ ) para os átomos de **4a**.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
O1	0.0256 (5)	0.0111 (4)	0.0209 (5)	0.0027 (3)	-0.0069 (4)	-0.0036 (4)
O2	0.0288 (5)	0.0133 (5)	0.0203 (5)	0.0016 (4)	-0.0027 (4)	-0.0082 (4)
O3	0.0386 (6)	0.0192 (5)	0.0173 (5)	0.0007 (4)	-0.0109 (4)	-0.0049 (4)
O4	0.0260 (5)	0.0176 (5)	0.0222 (5)	0.0003 (4)	-0.0063 (4)	-0.0117 (4)
O5	0.0250 (5)	0.0104 (4)	0.0193 (4)	0.0007 (3)	-0.0065 (4)	-0.0045 (3)
O6	0.0391 (6)	0.0102 (4)	0.0296 (6)	-0.0049 (4)	-0.0138 (4)	-0.0062 (4)
N1	0.0216 (5)	0.0090 (5)	0.0189 (5)	-0.0029 (4)	-0.0009 (4)	-0.0063 (4)
C1	0.0138 (5)	0.0080 (5)	0.0153 (5)	-0.0014 (4)	-0.0004 (4)	-0.0032 (4)
C2	0.0151 (5)	0.0106 (5)	0.0124 (5)	-0.0023 (4)	-0.0005 (4)	-0.0037 (4)
C3	0.0159 (5)	0.0111 (5)	0.0145 (5)	-0.0016 (4)	-0.0010 (4)	-0.0036 (4)
C4	0.0169 (5)	0.0096 (5)	0.0159 (5)	-0.0014 (4)	0.0025 (4)	-0.0029 (4)
C5	0.0169 (6)	0.0160 (6)	0.0169 (6)	-0.0026 (4)	-0.0018 (4)	-0.0071 (5)
C6	0.0176 (5)	0.0101 (5)	0.0169 (5)	-0.0025 (4)	-0.0007 (4)	-0.0052 (4)
C7	0.0151 (5)	0.0080 (5)	0.0158 (5)	-0.0023 (4)	-0.0009 (4)	-0.0039 (4)
C8	0.0196 (6)	0.0111 (5)	0.0184 (6)	-0.0033 (4)	-0.0028 (4)	-0.0054 (4)
C9	0.0224 (6)	0.0119 (6)	0.0181 (6)	-0.0021 (5)	-0.0042 (5)	-0.0027 (5)
C10	0.0208 (6)	0.0100 (5)	0.0192 (6)	-0.0026 (4)	0.0004 (5)	-0.0033 (5)
C11	0.0167 (5)	0.0099 (5)	0.0173 (6)	-0.0027 (4)	-0.0005 (4)	-0.0043 (4)



**Tabela B12:** Parâmetros geométricos (Å, °) para os átomos de **4a**. O código de simetria é  $(i) - x, -y + 1, -z + 1$ .

O1—C4	1.2590 (18)	C1—C4	1.520 (2)
O2—C4	1.2594 (19)	C2—C5	1.526 (2)
O3—C5	1.2163 (19)	C2—C3 <sup>i</sup>	1.393 (2)
O4—C5	1.305 (2)	C3—H3	1.0800
O2—H4	1.36 (2)	C6—C7	1.384 (2)
O4—H4	1.07 (2)	C7—C8	1.392 (2)
O5—C11	1.3026 (18)	C7—C11	1.494 (2)
O6—C11	1.2205 (19)	C8—C9	1.391 (2)
O5—H5	1.0100	C9—C10	1.375 (2)
N1—C10	1.347 (2)	C6—H6	1.0800
N1—C6	1.344 (2)	C8—H8	1.0800
N1—H1	1.0300	C9—H9	1.0800
C1—C3	1.394 (2)	C10—H10	1.0800
C1—C2	1.416 (2)		
C4—O2—H4	110.8 (12)	C1—C3—H3	117.00
C5—O4—H4	109.5 (15)	N1—C6—C7	118.88 (12)
C11—O5—H5	108.00	C6—C7—C8	119.53 (12)
C6—N1—C10	123.19 (12)	C6—C7—C11	121.47 (11)
C6—N1—H1	120.00	C8—C7—C11	118.96 (12)
C10—N1—H1	117.00	C7—C8—C9	119.61 (13)
C3—C1—C4	114.69 (11)	C8—C9—C10	119.24 (13)
C2—C1—C4	127.57 (11)	N1—C10—C9	119.54 (13)
C2—C1—C3	117.72 (12)	O5—C11—O6	124.90 (13)
C1—C2—C3 <sup>i</sup>	117.46 (11)	O5—C11—C7	115.75 (11)
C1—C2—C5	129.40 (12)	O6—C11—C7	119.35 (12)
C3 <sup>i</sup> —C2—C5	113.11 (11)	N1—C6—H6	116.00
C1—C3—C2 <sup>i</sup>	124.81 (12)	C7—C6—H6	125.00
O2—C4—C1	120.87 (11)	C7—C8—H8	122.00
O1—C4—O2	122.20 (13)	C9—C8—H8	119.00
O1—C4—C1	116.93 (11)	C8—C9—H9	119.00
O3—C5—C2	119.42 (13)	C10—C9—H9	121.00
O3—C5—O4	121.23 (12)	N1—C10—H10	117.00
O4—C5—C2	119.28 (11)	C9—C10—H10	123.00
C2 <sup>i</sup> —C3—H3	118.00		
C10—N1—C6—C7	-1.0 (2)	C1—C2—C3 <sup>i</sup> —C1 <sup>i</sup>	1.12 (19)
C6—N1—C10—C9	0.1 (2)	C5—C2—C3 <sup>i</sup> —C1 <sup>i</sup>	-177.24 (12)
C3—C1—C2—C5	177.01 (12)	C3 <sup>i</sup> —C2—C5—O4	166.56 (12)
C4—C1—C2—C3 <sup>i</sup>	177.43 (12)	C1—C2—C5—O3	171.46 (13)
C2—C1—C3—C2 <sup>i</sup>	1.12 (19)	N1—C6—C7—C8	1.62 (19)
C4—C1—C3—C2 <sup>i</sup>	-177.55 (12)	N1—C6—C7—C11	-176.00 (12)
C2—C1—C4—O1	-166.52 (12)	C6—C7—C8—C9	-1.4 (2)
C2—C1—C4—O2	13.9 (2)	C11—C7—C8—C9	176.32 (12)
C3—C1—C4—O1	11.99 (17)	C6—C7—C11—O5	3.10 (18)
C3—C1—C4—O2	-167.63 (12)	C6—C7—C11—O6	-177.73 (13)
C4—C1—C2—C5	-4.5 (2)	C8—C7—C11—O5	-174.53 (12)
C3—C1—C2—C3 <sup>i</sup>	-1.04 (18)	C8—C7—C11—O6	4.64 (19)
C1—C2—C5—O4	-11.6 (2)	C7—C8—C9—C10	0.4 (2)
C3 <sup>i</sup> —C2—C5—O3	-10.42 (18)	C8—C9—C10—N1	0.2 (2)

**Tabela B13:** Coordenadas atômicas fracionárias e parâmetros de deslocamento isotrópicos ( $U_{iso} / \text{Å}^2$ ) ou equivalentes ( $U_{eq} / \text{Å}^2$ ) para os átomos de **4b**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
O1	0.25717 (11)	0.75025 (11)	0.12673 (4)	0.0170 (2)
O2	0.05450 (11)	0.74158 (12)	0.03411 (4)	0.0187 (2)
O3	0.17308 (11)	1.01152 (13)	-0.15468 (4)	0.0220 (3)
O4	0.02537 (11)	0.83895 (12)	-0.08388 (4)	0.0191 (2)
O5	0.27906 (11)	0.27055 (12)	0.15895 (4)	0.0194 (2)
O6	0.32499 (11)	0.37459 (12)	0.05289 (4)	0.0182 (2)
N1	0.84888 (12)	0.56545 (12)	0.12571 (5)	0.0155 (2)
C1	0.35178 (13)	0.89895 (13)	0.02638 (5)	0.0107 (2)
C2	0.33138 (13)	0.96281 (13)	-0.04288 (5)	0.0107 (2)
C3	0.51941 (13)	0.93935 (13)	0.06626 (5)	0.0113 (2)
C4	0.21510 (13)	0.79068 (14)	0.06592 (5)	0.0122 (2)
C5	0.16722 (13)	0.93920 (14)	-0.09828 (5)	0.0131 (2)
C6	0.67721 (14)	0.50849 (14)	0.10101 (5)	0.0140 (2)
C7	0.56438 (13)	0.41914 (13)	0.14454 (5)	0.0119 (2)
C8	0.63101 (14)	0.39052 (15)	0.21352 (5)	0.0153 (3)
C9	0.81026 (15)	0.45135 (15)	0.23725 (6)	0.0169 (3)
C10	0.91788 (15)	0.53909 (15)	0.19183 (6)	0.0165 (3)
C11	0.37716 (14)	0.35406 (14)	0.11370 (5)	0.0131 (2)
H1	0.92594	0.63348	0.09114	0.0186*
H3	0.53517	0.89227	0.11947	0.0135*
H4	0.036 (3)	0.792 (3)	-0.0253 (12)	0.059 (7)*
H5	0.15979	0.22297	0.13258	0.0233*
H6	0.63036	0.53222	0.04700	0.0168*
H8	0.54668	0.32102	0.24911	0.0183*
H9	0.86787	0.43056	0.29034	0.0203*
H10	1.06006	0.58833	0.20377	0.0197*

**Tabela B14:** Parâmetros de deslocamento atômico anisotrópicos ( $\text{\AA}^2$ ) para os átomos de **4b**.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
O1	0.0156 (3)	0.0226 (4)	0.0130 (3)	-0.0050 (3)	0.0021 (3)	0.0015 (3)
O2	0.0116 (3)	0.0270 (4)	0.0172 (3)	-0.0091 (3)	-0.0010 (3)	0.0032 (3)
O3	0.0156 (4)	0.0327 (5)	0.0166 (4)	-0.0061 (3)	-0.0048 (3)	0.0068 (3)
O4	0.0124 (3)	0.0261 (4)	0.0177 (4)	-0.0090 (3)	-0.0042 (3)	0.0034 (3)
O5	0.0133 (3)	0.0290 (4)	0.0155 (3)	-0.0098 (3)	-0.0010 (3)	0.0031 (3)
O6	0.0171 (3)	0.0233 (4)	0.0133 (3)	-0.0036 (3)	-0.0030 (3)	0.0011 (3)
N1	0.0132 (4)	0.0160 (4)	0.0175 (4)	-0.0037 (3)	0.0024 (3)	0.0013 (3)
C1	0.0080 (4)	0.0121 (4)	0.0120 (4)	-0.0015 (3)	0.0006 (3)	-0.0011 (3)
C2	0.0079 (4)	0.0121 (4)	0.0119 (4)	-0.0007 (3)	-0.0004 (3)	-0.0012 (3)
C3	0.0087 (4)	0.0129 (4)	0.0120 (4)	-0.0011 (3)	0.0000 (3)	-0.0003 (3)
C4	0.0093 (4)	0.0135 (4)	0.0141 (4)	-0.0025 (3)	0.0023 (3)	-0.0012 (3)
C5	0.0087 (4)	0.0150 (4)	0.0149 (4)	-0.0009 (3)	-0.0021 (3)	-0.0012 (3)
C6	0.0135 (4)	0.0146 (4)	0.0137 (4)	-0.0017 (3)	0.0007 (3)	0.0016 (3)
C7	0.0100 (4)	0.0137 (4)	0.0118 (4)	-0.0018 (3)	-0.0006 (3)	0.0001 (3)
C8	0.0135 (4)	0.0189 (5)	0.0132 (4)	-0.0038 (3)	-0.0003 (3)	0.0020 (3)
C9	0.0146 (4)	0.0199 (5)	0.0155 (4)	-0.0030 (4)	-0.0030 (3)	0.0004 (4)
C10	0.0129 (4)	0.0170 (5)	0.0190 (5)	-0.0031 (3)	-0.0010 (3)	-0.0009 (4)
C11	0.0114 (4)	0.0141 (4)	0.0137 (4)	-0.0015 (3)	-0.0001 (3)	-0.0004 (3)

**Tabela B15:** Parâmetros geométricos ( $\text{\AA}, ^\circ$ ) para os átomos de **4b**. O código de simetria é  $(i) - x + 1, -y + 2, -z$ .

O1—C4	1.2252 (12)	C1—C4	1.5188 (14)
O2—C4	1.3029 (12)	C2—C5	1.5258 (13)
O3—C5	1.2187 (13)	C2—C3 <sup>i</sup>	1.3944 (13)
O4—C5	1.3032 (13)	C3—H3	1.0800
O2—H4	1.20 (2)	C6—C7	1.3831 (14)
O4—H4	1.18 (2)	C7—C8	1.3927 (14)
O5—C11	1.3211 (13)	C7—C11	1.4930 (14)
O6—C11	1.2118 (12)	C8—C9	1.3941 (15)
O5—H5	1.0200	C9—C10	1.3789 (16)
N1—C10	1.3437 (15)	C6—H6	1.0800
N1—C6	1.3421 (13)	C8—H8	1.0800
N1—H1	1.0300	C9—H9	1.0800
C1—C3	1.3967 (13)	C10—H10	1.0800
C1—C2	1.4159 (14)		
C4—O2—H4	112.5 (10)	C1—C3—H3	118.00
C5—O4—H4	112.8 (11)	N1—C6—C7	119.64 (9)
C11—O5—H5	107.00	C6—C7—C8	119.24 (9)
C6—N1—C10	122.64 (9)	C6—C7—C11	117.28 (9)
C6—N1—H1	116.00	C8—C7—C11	123.46 (9)
C10—N1—H1	121.00	C7—C8—C9	119.46 (9)
C3—C1—C4	112.98 (8)	C8—C9—C10	119.19 (10)
C2—C1—C4	129.44 (8)	N1—C10—C9	119.83 (10)
C2—C1—C3	117.58 (9)	O5—C11—O6	124.54 (10)
C1—C2—C3 <sup>i</sup>	117.52 (9)	O5—C11—C7	113.13 (8)
C1—C2—C5	129.42 (8)	O6—C11—C7	122.31 (9)
C3 <sup>i</sup> —C2—C5	113.05 (8)	N1—C6—H6	119.00
C1—C3—C2 <sup>i</sup>	124.90 (9)	C7—C6—H6	121.00
O2—C4—C1	119.03 (8)	C7—C8—H8	121.00
O1—C4—O2	121.08 (9)	C9—C8—H8	119.00
O1—C4—C1	119.90 (9)	C8—C9—H9	122.00
O3—C5—C2	119.60 (9)	C10—C9—H9	119.00
O3—C5—O4	121.92 (9)	N1—C10—H10	114.00
O4—C5—C2	118.47 (8)	C9—C10—H10	126.00
C2 <sup>i</sup> —C3—H3	117.00		
C10—N1—C6—C7	0.14 (16)	C1—C2—C3 <sup>i</sup> —C1 <sup>i</sup>	-0.31 (15)
C6—N1—C10—C9	-0.42 (16)	C5—C2—C3 <sup>i</sup> —C1 <sup>i</sup>	-179.69 (9)
C3—C1—C2—C5	179.54 (9)	C3 <sup>i</sup> —C2—C5—O4	175.19 (9)
C4—C1—C2—C3 <sup>i</sup>	179.80 (9)	C1—C2—C5—O3	176.99 (10)
C2—C1—C3—C2 <sup>i</sup>	-0.31 (15)	N1—C6—C7—C8	0.26 (15)
C4—C1—C3—C2 <sup>i</sup>	-179.90 (9)	N1—C6—C7—C11	-178.23 (9)
C2—C1—C4—O1	-178.67 (10)	C6—C7—C8—C9	-0.39 (15)
C2—C1—C4—O2	1.64 (16)	C11—C7—C8—C9	178.01 (10)
C3—C1—C4—O1	0.86 (14)	C6—C7—C11—O5	-179.96 (9)
C3—C1—C4—O2	-178.83 (9)	C6—C7—C11—O6	1.25 (15)
C4—C1—C2—C5	-0.95 (17)	C8—C7—C11—O5	1.62 (14)
C3—C1—C2—C3 <sup>i</sup>	0.29 (14)	C8—C7—C11—O6	-177.18 (10)
C1—C2—C5—O4	-4.10 (16)	C7—C8—C9—C10	0.13 (16)
C3 <sup>i</sup> —C2—C5—O3	-3.73 (14)	C8—C9—C10—N1	0.27 (16)

## C. Simetrias Locais e Eixos de Referência no Refinamento de Deformação de 4a

Átomo	direção $x$	direção $y$	direção $z$	Simetria local
O1	-O2	-	-C4	$mm2$
O2	-	-	-	1
O3	-O4	-	-C5	$mm2$
O4	-	-	-	1
O5	-C11	-O6	-	$m$
O6	-O5	-	-C11	$mm2$
N1	-C6	-C10	-	$m$
C1	-C2	-C3 <sup><i>i</i></sup>	-	$m$
C2	-C1	-C3	-	$m$
C3	-C2	-C1 <sup><i>i</i></sup>	-	$m$
C4	-O1	-O2	-	$m$
C5	-O3	-O4	-	$m$
C6	-C7	-N1	-	$m$
C7	-C6	-C8	-	$m$
C8	-C7	-C9	-	$m$
C9	-N1	-C10	-	$m$
C10	-C9	-N1	-	$m$
C11	-O5	-O6	-	$m$
H1	-	-	-	cilíndrica
H3	-	-	-	cilíndrica
H4	-	-	-	cilíndrica
H5	-	-	-	cilíndrica
H6	-	-	-	cilíndrica
H8	-	-	-	cilíndrica
H9	-	-	-	cilíndrica
H10	-	-	-	cilíndrica

Código de simetria: (*i*) -  $x$ , -  $y$  + 1, -  $z$  + 1.

## D. Populações de Multipolo, $\kappa$ e $\kappa'$ para os Átomos de 4a

Tabela D1: Populações de valência,  $\kappa$ ,  $\kappa'$  e  $q(P_v)$ .

Átomo	Pval	Kapa	Kapa'	Carga
O(1)	6.246(11)	0.981	1.085(16)	-0.245(11)
O(2)	6.184(11)	0.981	1.085(16)	-0.184(11)
O(3)	6.146(12)	0.981	1.085(16)	-0.146(12)
O(4)	6.153(13)	0.981	1.085(16)	-0.152(13)
O(5)	6.113(14)	0.981	1.085(16)	-0.112(14)
O(6)	6.193(12)	0.981	1.085(16)	-0.193(12)
N(1)	4.979(34)	0.988(2)	0.846(16)	+0.020(34)
C(1)	3.942(18)	0.985(1)	0.903(4)	+0.057(18)
C(2)	4.031(18)	0.985(1)	0.903(4)	-0.031(18)
C(3)	4.083(19)	0.985(1)	0.903(4)	-0.083(19)
C(4)	4.023(15)	0.985(1)	0.903(4)	-0.022(15)
C(5)	4.043(15)	0.985(1)	0.903(4)	-0.042(15)
C(6)	3.994(22)	0.985(1)	0.903(4)	+0.006(22)
C(7)	4.027(19)	0.985(1)	0.903(4)	-0.027(19)
C(8)	3.923(20)	0.985(1)	0.903(4)	+0.077(20)
C(9)	4.060(20)	0.985(1)	0.903(4)	-0.060(20)
C(10)	3.893(25)	0.985(1)	0.903(4)	+0.106(25)
C(11)	4.014(15)	0.985(1)	0.903(4)	-0.014(15)
H(3)	0.939(11)	1.130	1.290	+0.061(11)
H(5)	0.756(10)	1.130	1.290	+0.243(10)
H(6)	0.896(11)	1.130	1.290	+0.103(11)
H(8)	0.919(12)	1.130	1.290	+0.081(12)
H(9)	0.943(12)	1.130	1.290	+0.057(12)
H(10)	0.907(12)	1.130	1.290	+0.093(12)
H(1)	0.824(15)	1.130	1.290	+0.176(15)
H(4)	0.767(12)	1.130	1.290	+0.232(12)

**Tabela D2:** Populações dos dipolos.

Átomo	P11+	P11-	P10	Kapa'
O(1)	0.000	0.000	-0.027(5)	1.085
O(2)	-0.044(5)	0.016(4)	0.037(5)	1.085
O(3)	0.000	0.000	-0.040(5)	1.085
O(4)	-0.024(4)	0.037(5)	-0.029(6)	1.085
O(5)	0.026(5)	-0.044(5)	0.000	1.085
O(6)	0.000	0.000	-0.062(5)	1.085
N(1)	0.008(8)	0.031(9)	0.000	0.846
C(1)	0.034(9)	0.065(9)	0.000	0.903
C(2)	0.059(9)	0.036(9)	0.000	0.903
C(3)	-0.020(8)	0.018(9)	0.000	0.903
C(4)	0.035(7)	0.035(7)	0.000	0.903
C(5)	0.071(8)	-0.009(7)	0.000	0.903
C(6)	0.032(9)	-0.030(10)	0.000	0.903
C(7)	0.034(9)	0.077(9)	0.000	0.903
C(8)	0.018(9)	-0.012(9)	0.000	0.903
C(9)	0.046(10)	0.055(10)	0.000	0.903
C(10)	0.018(10)	-0.007(11)	0.000	0.903
C(11)	0.022(7)	0.103(8)	0.000	0.903
H(3)	0.000	0.000	0.157(6)	1.290
H(5)	0.000	0.000	0.024(14)	1.290
H(6)	0.000	0.000	0.159(7)	1.290
H(8)	0.000	0.000	0.196(7)	1.290
H(9)	0.000	0.000	0.182(7)	1.290
H(10)	0.000	0.000	0.198(7)	1.290
H(1)	0.000	0.000	0.155(8)	1.290
H(4)	0.000	0.000	0.065(14)	1.290

Apêndice D. Populações de Multipolo,  $\kappa$  e  $\kappa'$  para os Átomos de 4a

**Tabela D3:** Populações dos quadrupolos.

Átomo	P20	P21+	P21-	P22+	P22-	Kapa'
O(1)	-0.026(5)	0.000	0.000	0.050(5)	0.000	1.085
O(2)	-0.018(6)	-0.013(5)	-0.024(5)	-0.057(5)	-0.011(5)	1.085
O(3)	-0.011(6)	0.000	0.000	0.070(6)	0.000	1.085
O(4)	0.014(6)	0.021(5)	-0.013(5)	-0.047(5)	-0.006(4)	1.085
O(5)	0.035(5)	0.000	0.000	0.007(5)	-0.036(4)	1.085
O(6)	-0.017(6)	0.000	0.000	0.068(6)	0.000	1.085
N(1)	-0.112(8)	0.000	0.000	0.010(7)	0.017(7)	0.846
C(1)	-0.178(6)	0.000	0.000	0.003(7)	-0.019(7)	0.903
C(2)	-0.186(6)	0.000	0.000	-0.020(7)	-0.031(7)	0.903
C(3)	-0.205(7)	0.000	0.000	-0.031(7)	-0.029(7)	0.903
C(4)	-0.312(7)	0.000	0.000	-0.032(7)	-0.031(6)	0.903
C(5)	-0.294(7)	0.000	0.000	0.098(7)	-0.017(6)	0.903
C(6)	-0.234(7)	0.000	0.000	0.031(7)	0.048(8)	0.903
C(7)	-0.164(7)	0.000	0.000	0.017(7)	-0.003(7)	0.903
C(8)	-0.240(7)	0.000	0.000	-0.023(7)	0.004(8)	0.903
C(9)	-0.190(8)	0.000	0.000	-0.019(8)	0.002(8)	0.903
C(10)	-0.202(8)	0.000	0.000	0.052(8)	0.068(9)	0.903
C(11)	-0.291(7)	0.000	0.000	-0.077(7)	-0.017(6)	0.903
H(3)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.290
H(5)	0.148(9)	0.000	0.000	0.000	0.000	1.290
H(6)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.290
H(8)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.290
H(9)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.290
H(10)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.290
H(1)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.290
H(4)	0.155(10)	0.000	0.000	0.000	0.000	1.290



Apêndice D. Populações de Multipolo,  $\kappa$  e  $\kappa'$  para os Átomos de 4a

**Tabela D4:** Populações dos octapolos.

Átomo	P30	P31+	P31-	P32+	P32-	P33+	P33-	$\kappa$ e $\kappa'$
O(1)	0.030(4)	0.000	0.000	-0.053(4)	0.000	0.000	0.000	1.085
O(2)	0.011(4)	0.037(4)	0.018(4)	0.013(4)	0.031(4)	0.048(4)	-0.001(3)	1.085
O(3)	0.028(5)	0.000	0.000	-0.044(4)	0.000	0.000	0.000	1.085
O(4)	0.073(5)	-0.032(4)	-0.035(4)	-0.043(4)	-0.009(4)	-0.017(4)	0.005(4)	1.085
O(5)	0.000	0.013(4)	0.005(4)	0.000	0.000	-0.054(4)	-0.008(3)	1.085
O(6)	-0.008(5)	0.000	0.000	-0.063(4)	0.000	0.000	0.000	1.085
N(1)	0.000	0.036(6)	0.009(6)	0.000	0.000	-0.043(7)	-0.246(14)	0.846
C(1)	0.000	0.004(7)	0.028(7)	0.000	0.000	0.258(9)	-0.064(9)	0.903
C(2)	0.000	0.017(7)	0.011(7)	0.000	0.000	-0.033(9)	-0.274(9)	0.903
C(3)	0.000	0.030(7)	0.000(7)	0.000	0.000	-0.018(9)	-0.290(9)	0.903
C(4)	0.000	-0.002(7)	-0.023(7)	0.000	0.000	0.003(7)	-0.383(9)	0.903
C(5)	0.000	0.019(7)	0.007(6)	0.000	0.000	0.368(9)	0.021(7)	0.903
C(6)	0.000	0.040(7)	0.004(7)	0.000	0.000	0.325(10)	-0.084(8)	0.903
C(7)	0.000	0.017(7)	0.039(7)	0.000	0.000	0.312(9)	0.001(9)	0.903
C(8)	0.000	0.014(7)	0.018(7)	0.000	0.000	0.004(8)	-0.314(9)	0.903
C(9)	0.000	0.045(7)	0.002(8)	0.000	0.000	0.001(9)	-0.358(10)	0.903
C(10)	0.000	0.053(8)	0.010(7)	0.000	0.000	0.300(11)	-0.062(9)	0.903
C(11)	0.000	-0.009(7)	-0.001(7)	0.000	0.000	-0.023(7)	-0.425(9)	0.903

Apêndice D. Populações de Multipolo,  $\kappa$  e  $\kappa'$  para os Átomos de 4a

**Tabela D5:** Populações dos hexadecapolos.

Átomo	P40	P41+	P41-	P42+	P42-	P43+	P43-	P44+	P44-	Kapa'
O(1)	0.020(5)	0.000	0.000	-0.016(5)	0.000	0.000	0.000	0.012(4)	0.000	1.085
O(2)	0.004(6)	-0.017(5)	-0.003(5)	0.000(5)	0.004(5)	-0.001(4)	-0.014(4)	0.019(4)	0.017(4)	1.085
O(3)	0.021(6)	0.000	0.000	-0.023(6)	0.000	0.000	0.000	-0.002(5)	0.000	1.085
O(4)	0.033(6)	0.003(5)	0.008(5)	-0.008(5)	0.012(5)	-0.009(5)	-0.005(5)	-0.008(5)	-0.004(4)	1.085
O(5)	0.003(5)	0.000	0.000	0.001(5)	-0.015(5)	0.000	0.000	-0.004(4)	-0.003(4)	1.085
O(6)	-0.002(6)	0.000	0.000	-0.022(6)	0.000	0.000	0.000	-0.012(5)	0.000	1.085
N(1)	0.026(8)	0.000	0.000	-0.010(7)	0.005(7)	0.000	0.000	0.009(8)	0.053(8)	0.846
C(1)	0.033(8)	0.000	0.000	-0.006(9)	-0.030(9)	0.000	0.000	0.014(12)	0.018(11)	0.903
C(2)	0.026(9)	0.000	0.000	0.006(9)	0.015(9)	0.000	0.000	0.017(11)	-0.020(11)	0.903
C(3)	0.055(9)	0.000	0.000	0.023(9)	0.001(8)	0.000	0.000	-0.005(11)	0.052(9)	0.903
C(4)	0.058(9)	0.000	0.000	-0.003(8)	0.001(8)	0.000	0.000	-0.004(9)	0.038(10)	0.903
C(5)	0.057(9)	0.000	0.000	-0.006(8)	-0.002(8)	0.000	0.000	-0.042(10)	-0.017(9)	0.903
C(6)	0.035(9)	0.000	0.000	-0.007(8)	0.005(9)	0.000	0.000	-0.094(10)	0.000(10)	0.903
C(7)	0.043(9)	0.000	0.000	0.008(9)	-0.016(9)	0.000	0.000	0.040(11)	0.030(11)	0.903
C(8)	0.052(9)	0.000	0.000	0.004(9)	-0.002(9)	0.000	0.000	-0.051(10)	0.058(9)	0.903
C(9)	0.043(9)	0.000	0.000	0.014(9)	0.032(9)	0.000	0.000	0.026(10)	0.045(10)	0.903
C(10)	0.033(9)	0.000	0.000	0.017(9)	-0.045(9)	0.000	0.000	-0.101(11)	-0.007(10)	0.903
C(11)	0.057(9)	0.000	0.000	0.001(8)	-0.017(8)	0.000	0.000	-0.045(10)	0.002(9)	0.903

## Referências Bibliográficas

- [1] Abramov, Y.A. On the Possibility of Kinetic Energy Density Evaluation from the Experimental Electron-Density Distribution. *Acta Crystallographica Section A* 53, **1997**, 264-272.
- [2] Arunan, E.; Desiraju, G.R.; Klein, R.A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D.C.; Crabtree, R.H.; Dannenberg, J.J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H.G.; Legon, A.C.; Mennucci, B. & Nesbitt, D.J. Defining the Hydrogen Bond: An Account. *Pure and Applied Chemistry* 38, **2011**, 1637-1641.
- [3] Aubert, E. & Lecomte, C. Illustrated Fourier transforms for crystallography. *Journal of Applied Crystallography* 40, **2007**, 1153-1165.
- [4] Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford: Oxford University Press, **1990**. (International Series of Monographs on Chemistry) 438p.
- [5] Bader, R.F.W. & Essén, H. The characterization of atomic interactions. *Journal of Chemical Physics* 80(5), **1984**, 1943-1960.
- [6] Basak, A.K.; Chaudhri, S. & Mazumdar, S.K. Structure of 4-amino-N-2-pyridylbenzenesulphonamide (Sulphapyridine), C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S. *Acta crystallographica Section C* 40, **1984**, 1848-1851.
- [7] Blessing, R.H. Data Reduction and Error Analysis for Accurate Single Crystal Diffraction Intensities. *Crystallography Reviews* 1, **1987**, 3-58.
- [8] Bondi, A. van der Waals Volumes and Radii. *Journal of Physical Chemistry* 68, **1964**, 441-451.
- [9] Bunge, C.F. Barrientos, J.A. & Bunge, A.V. Roothaan-Hartree-Fock Ground-State Atomic Wave Functions: Slater-Type Orbital Expansions and Expectation Values for Z = 2-54. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 53, **1993**, 113-162.
- [10] Bürgi, H.-B.; Capelli, S.C.; Goeta, A.E.; Howard, J.A.K.; Spackman, M.A. & Yufit, D. Electron Distribution and Molecular Motion in Crystalline Benzene: An Accurate Experimental Study Combining CCD X-ray Data on C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> with Multitemperature Neutron-Diffraction Results on C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. *Chemical European Journal* 8, **2002**, 3512-3521.
- [11] Calhorda, M.J. Weak hydrogen bonds: theoretical studies. *Chemical Communications*, **2000**, 801-809.
- [12] Cambridge Crystallographic Data Centre. *ConQuest.*, Versão 5.32, **2011**, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, UK; [http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd\\_system/](http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd_system/).
- [13] Clark, R.C. & Reid, J.S. The Analytical Calculation of Absorption in Multifaceted Crystals. *Acta Crystallographica Section A* 51, **1995**, 887-897.
- [14] Clegg, W. *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*. Oxford: Oxford University Press, **2009**. (IUCr Texts on Crystallography). 408p.
- [15] Coppens, P. *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding*. Oxford: Oxford University Press, **1997**. (IUCr Texts on Crystallography). 358p.
- [16] Dale, S.H.; Elsegood, M.R.J. & Kainth, S. Group 2 metal salts of pyromellitic acid: [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O<sub>8</sub>) and [Ba(C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O<sub>8</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]. *Acta Crystallographica Section C* 59, **2003**, m505-m508.
- [17] Das, A.; Machale, S.; Prashar, V.; Bihani, S.; Ferrer, J.-L. & Hosur, M.V. X-ray Snapshot of HIV-1 Protease in Action: Observation of Tetrahedral Intermediate and Short Ionic Hydrogen Bond SIHB with catalytic Aspartate. *Journal of the American Chemical Society* 132, **2010**, 6366-6373.

## Referências Bibliográficas

- [18] Dethlefs, K. & Hobza, P. Noncovalent Interactions: A Challenge for Experiment and Theory. *Chemical Reviews* 100, **2000**, 143-167.
- [19] Dittrich, B.; Hübschle, C.B.; Messerschmidt, M.; Kalinowski, R.; Girnt, D. & Luger, P. The invariom model and its applications: refinement of D,L-serine at different temperatures and resolution. *Acta Crystallographica Section A* 61, **2005**, 314-320.
- [20] Espinosa, E.; Alkorta, I.; Elguero, J. & Molins, E. From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X-H · · · F-Y systems. *Journal of Chemical Physics* 117, **2002**, 5529-5542.
- [21] Espinosa, E.; Souhassou, M.; Lachekar, H. & Lecomte, C. Topological analysis of the electron density in hydrogen bonds. *Acta Crystallographica Section B* 55, **1999a**, 563-572.
- [22] Espinosa, E.; Lecomte, C. & Molins, E. Experimental electron density overlapping in hydrogen bonds: topology vs. energetics. *Chemical Physics Letters* 300, **1999b**, 745-748.
- [23] Espinosa, E.; Molins, E. & Lecomte, C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analysis of experimentally observed electron densities. *Chemical Physics Letters* 285, **1998**, 170-173.
- [24] Etter, M.; MacDonald, J. & Bernstein, J. Graph-Set Analysis of Hydrogen-Bond Patterns in Organic Crystals. *Acta Crystallographica Section B* 46, **1990**, 256-262.
- [25] Farrugia, L.J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography* 32, **1999**, 837-838.
- [26] Farrugia, L.J. Ortep-3 for Windows - a version of Ortep-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography* 30, **1997**, 565.
- [27] Finney, J.L. The Complementary Use of X-ray and Neutron Diffraction in the Study of Crystals. *Acta Crystallographica Section B* 51, **1995**, 447-467.
- [28] French, S. & Wilson, K. On the Treatment of Negative Intensity Observations. *Acta Crystallographica Section A* 34, **1978**, 517-525.
- [29] Giacovazzo, C. The diffraction of X-rays by crystals. In: Giacovazzo, C. (Ed.). *Fundamentals of Crystallography*. Oxford: Oxford University Press, **2002**. (IUCr Texts on Crystallography). p.153-225.
- [30] Gilli, P. & Gilli, G. Hydrogen bond models and theories: The dual hydrogen bond model and its consequences. *Journal of Molecular Structure* 972, **2010**, 2-10.
- [31] Gilli, G. & Gilli, P. Towards an unified hydrogen-bond theory. *Journal of Molecular Structure* 552, **2000**, 1-15.
- [32] Guinier, A. *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. New York: Dover Publications, Inc., **1963**. 378p.
- [33] Hansen, N.K. & Coppens, P. Testing Aspherical Atom Refinements on Small-Molecule Data Sets. *Acta Crystallographica Section A* 34, **1978**, 909-921.
- [34] Harel, M. & Hirshfeld, F.L. Difference densities by least-squares refinement. II. Tetracyanocyclobutane. *Acta Crystallographica Section B* 31, **1975**, 162-172.
- [35] Hirshfeld, F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica Chimica Acta* 44, **1977**, 129-138.
- [36] Hirshfeld, F.L. Can X-ray Data Distinguish Bonding Effects from Vibrational Smearing? *Acta Crystallographica Section A* 32, **1976**, 239-244.

## Referências Bibliográficas

- [37] Hirshfeld, F.L. & Rabinovich, D. Treating weak reflections in least-squares calculations. *Acta Crystallographica Section A* 29, **1973**, 510- 513.
- [38] Hu, M.-L. & Ng, S.W. Disodium dihydrogen 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate dihydrate. *Acta Crystallographica Section E* 58, **2002**, m616-m618.
- [39] Jeffrey, G.A. The ups and downs of C – H hydrogen bonds. *Journal of Molecular Structure* 485-486, **1999**, 293-298.
- [40] Koch, U. & Popelier, P.L.A. Characterization of C – H · · · O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density. *Journal of Physical Chemistry* 99, **1995**, 9747-9754.
- [41] Koritsanszky, T.S. & Coppens, P. Chemical Applications of X-ray Charge-Density Analysis. *Chemical Reviews* 101, **2001**, 1583-1627.
- [42] Lentz, D.; Patzschke, M.; Bach, A.; Scheins, S. & Luger, P. Experimental charge density of octafluoro-1,2-dimethylenecyclobutane: atomic volumes and charges in a perfluorinated hydrocarbon. *Organic & Biomolecular Chemistry* 1, **2003**, 409-414.
- [43] Macrae, C.F.; Edgington, P.R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G.P.; Taylor, R. Towler, M. & van de Streek, J. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography* 39, **2006**, 453-457.
- [44] Madsen, A.Ø. SHADE web server for estimation of hydrogen anisotropic displacement parameters. *Journal of Applied Crystallography* 39, **2006**, 757-758.
- [45] Madsen, D.; Flensburg, C. & Larsen, S. Properties of the Experimental Crystal Charge Density of Methylammonium Hydrogen Maleate. A Salt with a Very Short Intramolecular O–H · · · O Hydrogen Bond. *Journal of Physical Chemistry A* 102, **1998**, 2177-2188.
- [46] Olovsson, I. & Jönsson, P.-G. *X-ray and neutron diffraction studies of hydrogen bonded systems*. Amsterdam: North-Holland, **1976**. 61p.
- [47] Oszlányi, G. & Sütó, A. Ab initio structure solution by charge flipping. *Acta Crystallographica Section A* 60, **2004**, 134-141.
- [48] Oxford Diffraction Ltd. CRYALISPRO, Versão 1.171.33.55 (05-01-2010a CrysAlis 171.NET).
- [49] Oxford Diffraction Ltd. SCALE3 ABSPACK scaling algorithm. CrysAlis, Versão 1.171.33.55 (05-01-2010b CrysAlis 171.NET).
- [50] Paturle, A. & Coppens, P. Normalization Factors for Spherical Harmonic Density Functions. *Acta Crystallographica Section A* 44, **1988**, 6-7.
- [51] Rozas, I.; Alkorta, I. & Elguero, J. Behavior of Ylides Containing N, O and C Atoms as Hydrogen Bond Acceptors. *Journal of the American Chemical Society* 122, **2000**, 11154-11161.
- [52] Scheins, S.; Dittrich, B.; Messerschmidt, M.; Paulmann, C. & Luger, P. Atomic volumes and charges in a system with a strong hydrogen bond: L-tryptophan formic acid. *Acta Crystallographica Section B* 60, **2004**, 184-190.
- [53] Sheldrick, G.M. SHELXS-97, *Program for the Solution of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany, **1997a**.
- [54] Sheldrick, G.M. SHELXL-97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany, **1997b**.
- [55] Sobczyk, L.; Grabowski, S.J. & Krygowski, T.M. Interrelation between H-Bond and Pi-Electron Delocalization. *Chemical Reviews* 105, **2005**, 3513-3560.

## Referências Bibliográficas

- [56] Sørensen, J.; Clausen, H.F.; Poulsen, R.D.; Overgaard, J. & Schiøtt, B. Short Strong Hydrogen Bonds in 2-Acetyl-1,8-dihydroxy-3,6-dimethylnaphthalene: An Outlier to Current Hydrogen Bonding Theory? *Journal of Physical Chemistry A* 111, **2007**, 345-351.
- [57] Spackman, M.A. Molecular Electric Moments from X-ray Diffraction Data. *Chemical Reviews* 92, **1992**, 1769-1797.
- [58] Steiner, T. & Saenger, W. Lengthening of the Covalent  $O-H$  Bond in  $O-H \cdots O$  Hydrogen Bonds Re-examined from Low-Temperature Neutron Diffraction Data of Organic Compounds. *Acta Crystallographica Section B* 50, **1994**, 348-357.
- [59] Steiner, T. & Saenger, W. Geometric Analysis of Non-Ionic  $O-H \cdots O$  Hydrogen Bonds and Non-Bonding Arrangements in Neutron Diffraction Studies of Carbohydrates. *Acta Crystallographica Section B* 48, **1992**, 819-827.
- [60] Su, Z. & Coppens, P. Nonlinear Least-Squares Fitting of Numerical Relativistic Atomic Wave Functions by a Linear Combination of Slater-Type Functions for Atoms with  $Z = 1-36$ . *Acta Crystallographica Section A* 54, **1998**, 646-652.
- [61] Tellgren, R. *Theoretical and Experimental Aspects of the Neutron Diffraction Technique and its Application to the Study of Ferroelectric and Related Phenomena*. Amsterdam: North-Holland, **1988**. 59p.
- [62] Volkov, A.; Macchi, P.; Farrugia, L.J.; Gatti, C.; Mallinson, P.; Richter, T. & Koritsanszky, T. XD-2006, *A Computer Program Package for Multipole Refinement and Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental or Theoretical Structure Factors*, Versão 5.42, **2007**.
- [63] Volkov, A.; Abramov, Y.A. & Coppens, P. Density-optimized radial exponents for X-ray charge density refinement from ab initio crystal calculations. *Acta Crystallographica Section A* 57, **2001**, 272-282.
- [64] Volkov, A.; Gatti, C.; Abramov, Y.A. & Coppens, P. Evaluation of net atomic charges and atomic and molecular electrostatic moments through topological analysis of the experimental charge density. *Acta Crystallographica Section A* 56, **2000**, 252-258.
- [65] Watkin, D. Structure Refinement: some background theory and practical strategies. *Journal of Applied Crystallography* 41, **2008**, 491-522.
- [66] Wilson, A.J.C. (Ed.) *International Tables for Crystallography*. Vol. C London: Kluwer Academic Publishers, **1995**. 473-506.
- [67] Woolfson, M.M. *An Introduction to X-ray Crystallography*. Cambridge: Cambridge University Press, **1997**. 402p.

## **Anexo**

Artigo aceito para publicação:

Dos Santos, L.H.R.; Rodrigues, B.L.; Idemori, Y.M. & Fernandes, N.G. Short Hydrogen Bonds in a New Salt of Pyromellitic Acid: An Experimental Charge Density Investigation. *Journal of Molecular Structure*. DOI: 10.1016/j.molstruc.2012.02.004.

Trabalho apresentado em congresso:

Dos Santos, L.H.R.; Dos Santos, G.C.; Rosa, I.M.L. & Fernandes, N.G. Ligações de Hidrogênio Curtas e Polimorfismo em Sais de 2,5-di-hidrogeno-piromelitato. *XX Reunião da Associação Brasileira de Cristalografia*. 24-25 de fevereiro de 2011. Campinas, SP.