



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

EZEQUIEL BORGES MELO

**SÍNTESE E DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DO COMPLEXO
NI(II)(L-TREONINA)₂(H₂O)₂ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM
MONOCRISTAIS**

São Luís - MA
2015

EZEQUIEL BORGES MELO

**SÍNTESE E DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DO COMPLEXO
NI(II)(L-TREONINA)₂(H₂O)₂ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM
MONOCRISTAIS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como um dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alan Silva de Menezes

São Luís – MA
2015

Melo, Ezequiel Borges

Síntese e determinação da estrutura do complexo Ni(II)(L-Treonina)₂(H₂O)₂ por difração de raios-X em monocristais / Ezequiel Borges Melo. — São Luís, 2015.

64 f.

Orientador: Alan Silva de Menezes

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.

1. Aminoácidos. 2. Monocristais - Difração de raios-X. 3. L-Treonina. I. Título.

CDU 547.466

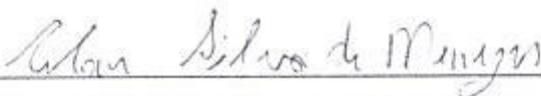
EZEQUIEL BORGES MELO

**SÍNTESE E DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DO COMPLEXO
NI(II)(L-TREONINA)₂(H₂O)₂ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM
MONOCRISTAIS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como um dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física.

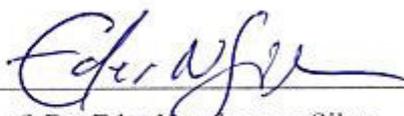
Aprovada em: ___/___/2015

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Alan Silva de Menezes (Orientador)

Departamento de Física - Universidade Federal do Maranhão (UFMA)



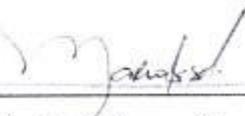
Prof. Dr. Eder Nascimento Silva

Departamento de Física - Universidade Federal do Maranhão (UFMA)



Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz

Departamento de Física - Universidade Federal do Maranhão (UFMA)



Prof. Dr. José Marcos Sasaki

Departamento de Física - Universidade Federal do Ceará (UFC)

À minha família e amigos.

Agradecimentos

À Deus e ao resto do céu pela paciência e por remover os grandes problemas antes que eu chegasse.

Aos meus pais Gabriel e Silvia por investirem tanto tempo e esforço na felicidade de seus filhos.

À minha família que não me deixa sem companhia, entretenimento e orientação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alan Silva de Menezes que tirou minhas dúvidas e cresceu a qualidade do trabalho.

Aos meus colegas de pesquisa e amigos Me. Aguida, Me. Aldo, Andrew, Me. Antônio, Me. Arílton, Caio, Carleane, Dr. Carlos William, Dr. Clenilton, Deanderson, Me. Diego, Me. Ednilson, Dr. Eduardo, Erika, Me. Flávio, Me. Jerdson, Phelipe, Me. Raisia, Rivangélio, Me. Rodolpho, Thaynara, Me. Wallisson, que se dispuseram a me ajudar sempre que precisei.

Ao programa PPGF UFMA e aos servidores que mostram presteza em ajudar os alunos, empenho e dedicação para que este se torne referência.

Ao Prof. Dr. José Ricardo Sabino e à sua aluna Ma. Rosane de Paula Castro, pelas medidas de difração de raios X em monocristais e pela resolução da estrutura.

Às instituições e agências de fomento à pesquisa UFMA, UFG, FAPEMA, CNPq e CAPES que me possibilitaram a pesquisa e a dedicação integral a ela.

“Quem tem vontade,
já tem metade.”

Adágio popular

Resumo

Aminoácidos, por terem tanto um grupo carboxílico como um grupo amina, podem agir como ligantes bidentados e, dependendo do seu grupo radical, podem agir também como ligantes tridentados. Aminoácidos complexados com metais de transição têm atraído o interesse de químicos e físicos devido as suas possíveis propriedades físicas e aplicações. Complexos de L-treonina com os metais de transição Cu^{+2} ($\text{Cu(II)(L-Treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})$), Co^{+2} ($\text{Co(II)(L-Treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$) e Zn^{+2} ($\text{Zn(II)(L-Treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$) já existem na literatura e os três possuem estruturas cristalinas diferentes. Entretanto, a L-treonina complexada com Ni^{+2} não foi encontrada na literatura. Desta forma, neste trabalho, utilizamos o aminoácido L-treonina como ligante e o íon Ni^{+2} como metal de transição para obter o cristal de L-treonina complexada com Ni. Para obter estes cristais, utilizamos o método de crescimento por Evaporação Lenta, onde uma solução contendo L-treonina e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na proporção molar (2:1) mais NaOH, para deixar o pH básico, é deixada em repouso para promover o crescimento dos cristais. Para determinar a estrutura cristalina deste material, foram realizadas medidas de Difração de Raios X no Difratorômetro APEX2 DUO da Bruker, do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da UFG. O tratamento dos dados e a resolução da estrutura foram realizados usando utilizando o pacote SHELXTL da Bruker e utilizando o mecanismo de determinação estrutural por Métodos Diretos, que é uma das alternativas mais utilizadas para contornar o problema das fases na determinação estrutural de pequenas moléculas. Com essas análises, foi determinado que a L-treonina complexada com Ni possui fórmula química $\text{Ni(II)(L-Treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e cristaliza na simetria ortorrômbica com grupo espacial $\text{C}222_1$. Desta forma, identificamos que o cristal de $\text{Ni(II)(L-Treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ tem a estrutura cristalina muito similar ao $\text{Co(II)(L-Treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Além disso, com o conhecimento da estrutura desse material, abre-se um leque estudos que podem ser realizados nele.

Palavras chaves: Difração de raios X, crescimento de cristais, determinação estrutural, treonina, complexos, Métodos Diretos.

Abstract

Amino acids, having both the carboxylic group and amine group, may act as bidentate ligands and, depending on its radical group can also act as tridentate ligands. Amino acids complexed with transition metals have attracted the interest of chemists and physicists because of its possible applications and physical properties. L-threonine complexes with Cu^{+2} ($\text{Cu(II)(L-Threonine)}_2(\text{H}_2\text{O})$), Co^{+2} ($\text{Co(II)(L-Threonine)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$) e Zn^{+2} ($\text{Zn(II)(L-Threonine)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$) transition metals already exist in the literature and their crystalline structures are different. However, L-threonine complexed with Ni^{+2} was not found in the literature. Thus, in this study, we used the amino acid L-threonine as a ligand and Ni^{+2} ion as the transition metal to obtain the crystal of L-threonine complexed with Ni. For that we used the Slow Evaporation crystal growth method, where a solution containing L-threonine and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with molar ratio (2:1) and NaOH to get a basic pH, is allowed to stand for promoting the crystal growth. To get the crystal structure of this material, X-ray diffraction measures were carried in a APEX2 DUO diffractometer of the Crystallography Laboratory in the Physics Institute of UFG. The data analysis and the resolution of the structure were performed the package Bruker SHELXTL and also using the mechanism of structural determination by Direct Methods, one of the most used ways to overcome the phase problem in the structure determination of small molecules. L-threonine complexed with Ni has the chemical formula $\text{Ni(II)(L-Treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ and crystallizes in the orthorhombic system with space group C222_1 . Thus, we identified that the $\text{Ni(II)(L-Treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ crystal has a very similar crystalline structure as $\text{Co(II)(L-Treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Furthermore, the knowledge of the structure of this material opens up a range studies can be performed on it.

Keywords: X-ray diffraction, crystal growth, structural determination, threonine, complex materials, Direct Methods.

Tabela de símbolos

AFM	Microscópio de Força Atômica
ASU	Unidade Assimétrica
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CEMAT	Central de Materiais da UFMA
CNPQ	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
EPR	Ressonância Paramagnética Eletrônica
FAPEMA	Fundação de Amparo à Pesquisa e Desenvolvimento Científico do Maranhão
Goodness-of-fit	Medida de qualidade de uma função observável
h,k,l	Notação de Miller para uma coordenada cristalina
(h,k,l)	Notação de Miller para um plano cristalino
[h,k,l]	Notação de Miller para uma direção cristalográfica
NC	Número de Coordenação
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz
OTFT	Transistores Orgânico de Filmes Finos
PH	Potencial Hidrogeniônico
UFG	Universidade Federal de Goiás
UFMA	Universidade Federal do Maranhão

Lista de figuras

Figura 1- Marcos no desenvolvimento de complexos optoeletrônicos.	2
Figura 2- Os vinte aminoácidos que compõe as proteínas.	7
Figura 3- Estrutura padrão de um aminoácido.	7
Figura 4- Ionização de um aminoácido em relação à variação do pH da solução.	8
Figura 5- Formas zwitteriônica, protonada e desprotonada da L-treonina.	11
Figura 6- Cobalamina ou vitamina B12, que é um complexo organometálico tendo o cobalto como metal.	12
Figura 7- Estruturas octaédrica e prismática trigonal que podem ser formadas dependendo da tensão quelato para $NC = 6$	13
Figura 8- Bases (em laranja) em uma rede formando uma estrutura cristalina.	13
Figura 9- Parâmetros de rede de uma cela unitária.	14
Figura 10- As 14 redes de Bravais.	15
Figura 11- Diversos planos em uma estrutura cristalina.	16
Figura 12- Simetrias das rotação possíveis a uma série de objetos que formam áreas totalmente preenchidas.	17
Figura 13- Ilustra um objeto com simetria de reflexão.	17
Figura 14- Ilustra um objeto com simetria de inversão.	17
Figura 15- Ilustração das possíveis operações de roto-inversão.	18
Figura 16- Operação plano de deslizamento.	18
Figura 17- Operações eixo helicoidal ou eixo roto-translação.	19
Figura 18- Leitura feita na Tabela Internacional de Cristalografia.	22
Figura 19- A figura ilustra um tubo de produção de raios X. Neste são necessárias	25
Figura 20- Espectros de radiação produzidos por diversas diferenças de potencial em um tubo de raios X.	26
Figura 21- Diferença dos níveis de energia.	26
Figura 22- Duas ondas de raios X incidem em planos diferentes de um cristal e são refletidas em fase no primeiro caso (a) e defasadas de meio comprimento de onda no segundo caso (b).	27
Figura 23- Análise da geometria na lei de Bragg da diferença de caminho percorrido por feixes de raios X no cristal.	29
Figura 24- Reflexão de um feixe de raios X por dois pontos de um objeto.	29
Figura 25- Vetor de espalhamento entre feixes incidente e difratado.	30
Figura 26- Operação eixo helicoidal 2_1 para um ponto em (x, y, z)	43
Figura 27- Difratômetro APEX2 DUO da Bruker.	46
Figura 28- Solução com cristais em processo de crescimento (a) e aglomerado de cristais (b).	49
Figura 29- Monocristais obtidos para a solução com $pH \approx 8,5$	50
Figura 30- Refinamento Rietveld realizado em um padrão de difração de raios X de pó do composto $Ni(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$ a temperatura de $30^\circ C$	51
Figura 31- Superfície de um monocristal de $Ni(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$ vista por um microscópio de força atômica.	52
Figura 32- Conformação da molécula do $Ni(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$	53
Figura 33- Conformação da molécula do $Ni(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$	55
Figura 34- Octaedro formado pelos átomos ligados ao níquel.	57
Figura 35- Cela unitária vista da direção do eixo a	58
Figura 36- Cela unitária vista da direção do eixo b	58
Figura 37- Cela unitária vista da direção do eixo c	59

Lista de Tabelas

Tabela 1- Classificação dos processos de crescimento de cristal.....	4
Tabela 2- Tipos de redes cristalinas.	14
Tabela 3- São apresentadas as representações dos elementos de simetria que são cristalograficamente permitidos.	20
Tabela 4- Os 32 grupos pontuais.	21
Tabela 5- Sistemas cristalinos e as distâncias interplanares correspondentes.....	31
Tabela 6- Valores médios do fator normalizado em suas implicações.....	36
Tabela 7- Simetrias de Laue associadas aos seus grupos pontuais.....	42
Tabela 8- Extinções sistemáticas de reflexões no padrão espalhado devido às simetrias da rede.....	44
Tabela 9- Resumo dos dados cristalográficos e experimentais do cristal de Ni(II)(L- Treonina) ₂ (H ₂ O) ₂	54
Tabela 10- Comparação dos comprimentos de ligação da coordenação com o íon metálico.	56
Tabela 11- Posições atômicas e sítios dos átomos do cristal de Ni(II)(L- Treonina) ₂ (H ₂ O) ₂ em relação aos respectivos parâmetros de rede.....	56
Tabela 12- Comprimentos das ligações que compõem a molécula.	59
Tabela 13- Comprimentos e ângulos das pontes de hidrogênio.	59
Tabela 14- Ângulos entre as ligações (a molécula ao lado é indicada por _a).	60

Sumário

1	Introdução.....	1
1.1	Compostos organometálicos	1
1.2	Crescimento de cristais.....	3
2	Fundamentação Teórica	5
2.1	Aminoácidos	5
2.2	Treonina	8
2.3	Química de coordenação	11
2.4	Rede Cristalina.....	13
2.5	Operações de Simetria.....	16
2.5.1	Operações de ponto fixo.....	16
2.5.2	Operações translacionais.....	18
2.6	Grupos pontuais.....	21
2.7	Grupos espaciais.....	21
2.8	Difração de raios X	23
2.8.1	História.....	23
2.8.2	Produção de raios X	24
2.8.3	Difração de raios X	27
2.9	As três equações de Laue	29
2.10	Fator de espalhamento.....	32
2.11	Refinamento estrutural por Métodos Diretos	35
2.11.1	Fator de Estrutura Unitário e Fator de Estrutura Normalizado	35
2.11.2	Desigualdade de Harker-Kasper.....	36
2.11.3	Invariantes e semi-invariantes estruturais	38
2.11.4	Fixação da origem e do enantiomorfo.....	38
2.11.5	Equação de Sayre	39
2.12	Reflexões equivalentes e extinções sistemáticas.....	41
3	Metodologia Experimental.....	45
3.1	Procedimento de síntese	45
3.2	Coleta de Dados de difração de raios X.....	46
4	Resultados	49
4.1	Crescimento do cristal de Ni(II)(L-Treonina) ₂ (H ₂ O) ₂	49
4.2	Estrutura cristalina do Ni(II)(L-Treonina) ₂ (H ₂ O) ₂	53
5	Conclusões	61

6	Trabalhos futuros.....	62
	Bibliografia.....	63

1 Introdução

1.1 Compostos organometálicos

Íons metálicos realizam processos biológicos de fundamental importância nos seres vivos. Isso faz com que o estudo de suas interações com moléculas orgânicas desperte interesse em parte da comunidade científica. Os cátions metálicos que desempenham papel biológico em sua maioria interagem com as proteínas. Na forma complexada estes desempenham nos organismos tanto função estrutural como participam das reações, e quando não tem utilidade ou produzem danos, podem ser conduzidos pelas proteínas para fora do organismo.

As proteínas são macromoléculas constituídas de componentes básicos chamados de aminoácidos. Estes, portanto, são os que efetivamente realizam as ligações com os metais, por isso o entendimento das ligações metal-aminoácido é necessária para a compreensão dos processos envolvidos. Esta compreensão também pode vir a contribuir com o entendimento de doenças degenerativas como o Alzheimer, mal de Parkinson ou Creutzfeldt-Jakob que estão relacionadas a esse tipo de ligação (CONNOR, et al. 1992).

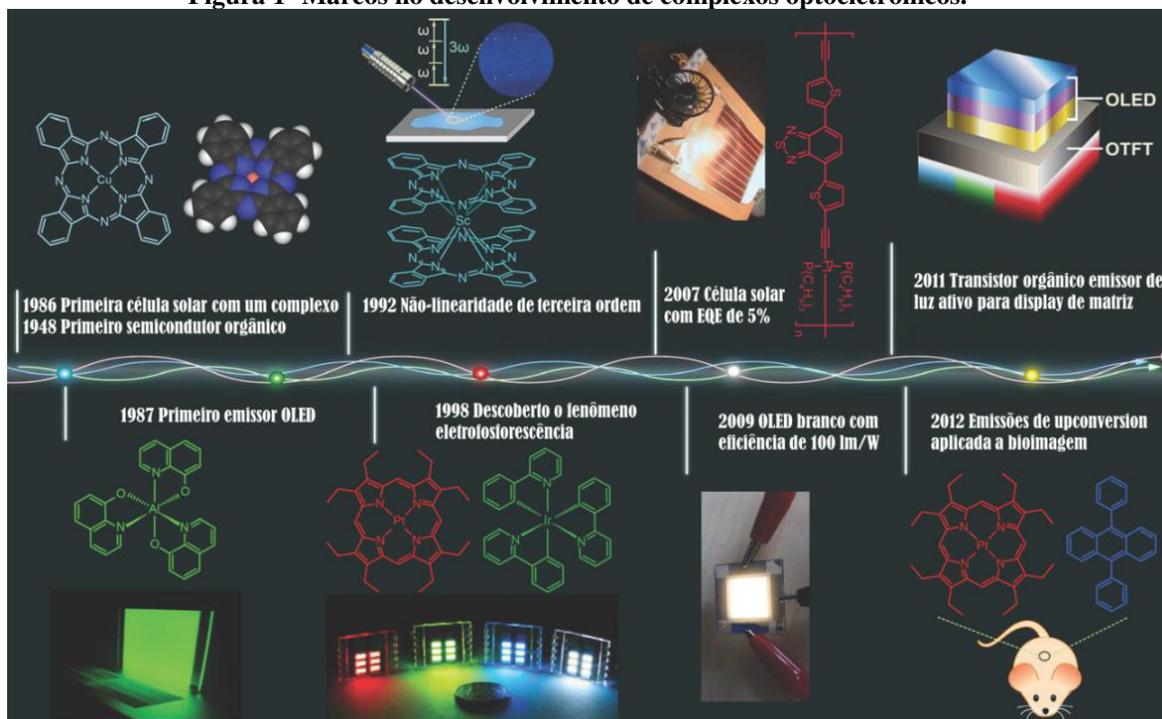
Complexos organometálicos oferecem propriedades ópticas e eletrônicas únicas decorrentes da interação entre o metal inorgânico e o ligante orgânico. A capacidade de modificar a estrutura química e de distorcer as ligações por conta de propriedades exclusivas a metais e a orgânicos pode ter impacto diretamente nas propriedades do complexo.

Essa classe de materiais permite a fabricação de uma ampla variedade de dispositivos como diodos emissores de luz, celas solares, fotodetectores, transistores de efeito de campo, bem como sensores químicos e biológicos (XU, et al. 2014). A compreensão e o controle estrutural desses materiais são fundamentais no detalhamento de propriedades que viabilizem sua aplicação na conversão de energia, detecção química e armazenamento de informação.

Os principais trabalhos feitos no desenvolvimento de complexos optoeletrônicos foram dos mais importantes primeiramente a verificação de Eley sobre comportamento semicondutor de complexos de CuPc em 1948 (ELEY 1948), sendo que

este material tipo-P foi utilizado por Tang para fabricar a primeira célula solar de junção p-n orgânica com uma eficiência de 1% em 1986 (TANG 1986). No ano seguinte, Tang e Van Slyke apresentaram o primeiro diodo emissor de luz orgânico (OLED) com luminosidade prática utilizando o emissor complexo Alq₃ (TANG e VANSLYKE 1987). Em 1992, a propriedade óptica não-linear de terceira ordem foi observada para o complexo de ftalocianina ScPc₂ (SHIRK, et al. 1992). Em 1998 foi descoberto o fenômeno eletrofosforescência usando o corante fosforescente vermelho complexo PtOEP como emissor (BALDO, et al. 1998). Em 2007 foi melhorada ainda mais a eficiência de células solares baseadas em complexos para 5%, com um polímero coordenado com Pt (II) (WONG1, et al. 2007). Em 2009 foi obtido em OLED's fosforescentes a eficiência de energia máxima de 100 lm/W, que foi comparável ao obtido a partir de tubos fluorescentes (REINEKE, et al. 2009). Em 2011 foi mostrada baixa tensão de condução para a matriz de exibição pixels, integrando células OLED em transistores orgânico de filmes finos (OTFT) (MCCARTHY, et al. 2011). Em 2012, emissões de *upconversion* por nanopartículas contendo sistema de aniquilação tripleto-tripletto foram primeiramente aplicadas em bioimagem (LIU, et al. 2012). Estes estão ilustrados na Figura 1.

Figura 1- Marcos no desenvolvimento de complexos optoeletrônicos.



Fonte: (XU, et al. 2014)

1.2 Crescimento de cristais

Cristais tem atraído a atenção das civilizações desde tempos pré-históricos, por sua beleza e raridade, mas a aplicação em larga escala em dispositivos é algo somente das sete últimas décadas. A compreensão sistemática dos fenômenos envolvidos no crescimento de cristais começou com o conceito de equilíbrio de fases de Gibbs com base em um tratamento termodinâmico já no fim do século 19 (DHANARAJ, et al. 2010). De forma que hoje existem diversas técnicas de crescimento que possibilitam a obtenção de estruturas com a perfeição requerida para aplicações na ciência, tecnologia, ornamentação e joalheria.

As técnicas de crescimento de cristais visam à obtenção de arranjos cristalinos macroscópicos partindo de sistemas desordenados de menor estabilidade. Nessa obtenção são principalmente utilizados sistemas de moléculas livres como vapor e líquido, pois estes facilitam o deslocamento molecular para os estados ordenados de menor energia. Essa energia mínima do sistema pode ser dada determinando-se parâmetros termodinâmicos como pressão e temperatura, e juntamente com fatores como concentração dos reagentes, pH de solução, campos elétricos e magnéticos, variam a energia do sistema tornando acessíveis outros estados estruturais estáveis com outras energias de formação. A Tabela 1 mostra algumas técnicas e processos utilizados no crescimento de cristais.

Entre essas técnicas uma das mais utilizadas é o método de crescimento por evaporação lenta, pois requer aparato experimental não muito dispendioso e promove a formação de cristais com boa qualidade. Esse método baseia-se na dissolução de reagentes estequiometricamente calculados de acordo com o resultado requerido, em um solvente comum aos reagentes. Após a mistura, a solução é deixada em repouso a uma temperatura que promova uma lenta evaporação do solvente deixando a solução instável como líquido. Esta instabilidade promove então a formação de moléculas de um sólido em suspensão na solução, que dependendo da velocidade da evaporação do solvente, terão estruturas semelhantes e uniformes em toda solução. O estágio de formação e aglomerado de moléculas é chamado de nucleação. Os núcleos formados, possuindo livre descolamento na solução, unem-se de acordo com as maiores afinidades de ligação de seus átomos externos, de forma que produz um sólido extenso com uma forma preferencial. Essa forma é chamada de hábito de crescimento do cristal e é dada pela

minimização da energia que cada superfície não coplanar do arranjo cristalino possui. Então é formado um ou mais cristais que devem ser livres de acoplamento, variedade de cor, excessos de depressões ou alta rugosidade para que possam ser considerados monocristais e próprios para medidas que o requerem.

Tabela 1- Classificação dos processos de crescimento de cristal.

<u>TRANSIÇÃO(processo)</u>	<u>APARATO</u>	<u>MÉTODO</u>
1. <i>Sólido–Sólido</i>	<i>Sólido</i>	<i>Sólido</i> -Desvitrificação -Recozimento de tensão -Mudança de fase polimórfico -Precipitação da solução do sólido
2. <i>Líquido–Sólido</i>	Material fundido	Cristal -Bridgman–Stockbarger -Kyropoulos -Czochralski -Zoneamento -Verneuil
<i>i) Crescimento por fusão</i>		
<i>ii) Crescimento por fluxo</i>	Sólido(s) + agente(s) de Fluxo	Cristal
<i>iii) Crescimento em solução</i>	Sólido(s) + Solvente $T \downarrow$	Cristal -Evaporação lenta -Resfriamento lento -Soluções de ebulição
<i>iv) Crescimento hidrotérmico</i>	Sólido(s) + Solvente $T \uparrow$ $p \uparrow$	Crystal -Sinterização hidrotérmico -Reações hidrotérmicas -Gradiente de temperatura normal -Gradiente de temperatura invertida
<i>v) Crescimento em gel</i>	Solução + meio de gel $T \downarrow$	Cristal -Reação -Complexação de descomplexação -Redução química -Redução de solubilidade -Difusão de contra-fluxo
3. <i>Gás–Sólido</i>	Solução Vapor(s)	Cristal + produtos Sólido -Sublimação–condensação -Pulverização -Processos epitaxiais -Implantação de íon

Fonte: (BYRAPPÀ e PUSHCHAROVSKY 1992)

2 Fundamentação Teórica

2.1 Aminoácidos

No século XIX cientistas voltaram sua atenção pela primeira vez para a nutrição e descobriram materiais que continham nitrogênio e seriam essenciais à alimentação, estes elementos receberam o nome de proteínas (VOET, VOET e PRATT 2014). Posteriormente descobriu-se que os vários tipos de proteínas são formados por uma combinação de outras moléculas menores de variedade finita. Estas moléculas chamadas de aminoácidos determinam o tipo da proteína conforme suas quantidades e arranjo.

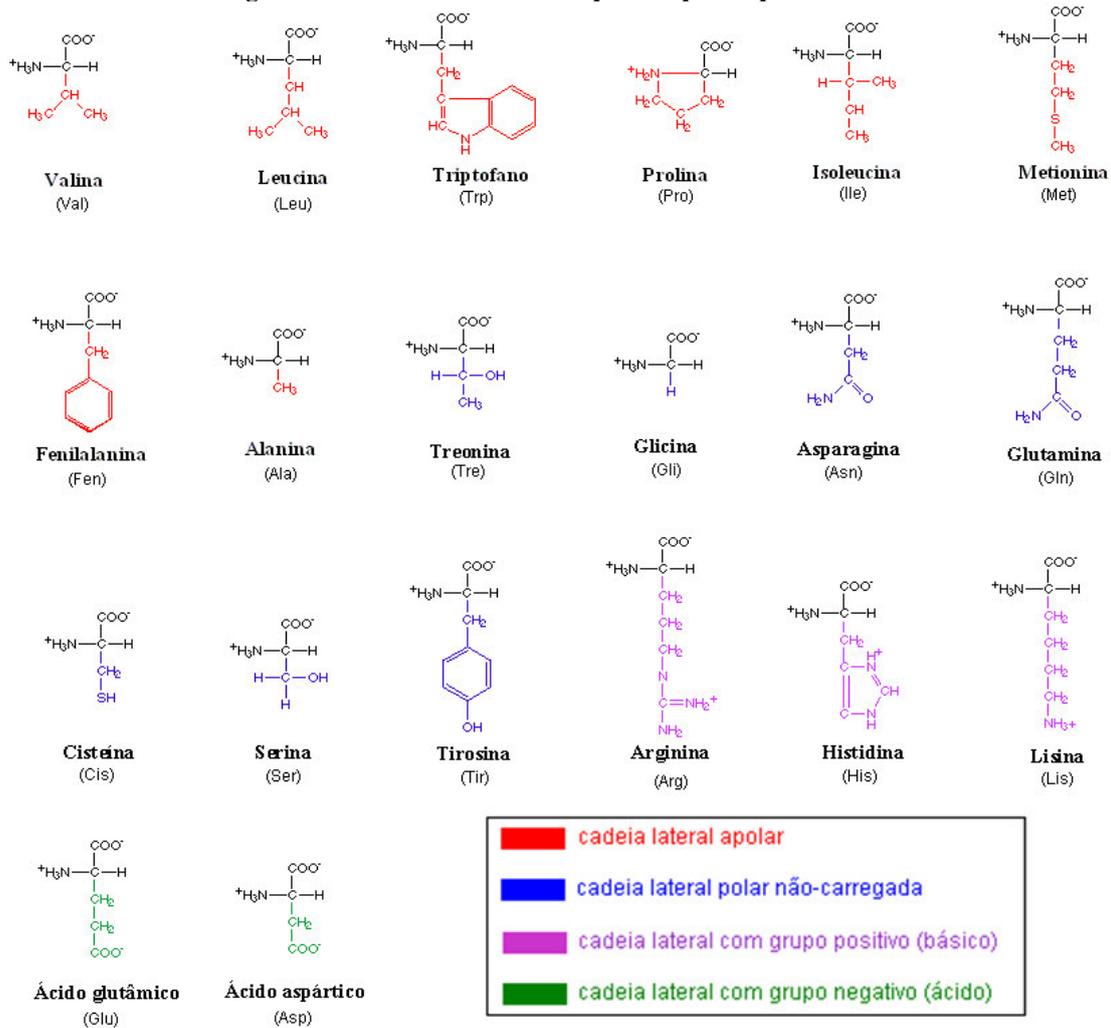
Além de compor as proteínas, os aminoácidos podem exercer funções no organismo humano como energia para celas, neurotransmissores, composição do código genético, etc. Eles podem ser classificados em essenciais e não essenciais. Os essenciais são aqueles que não podem ser sintetizados pelo organismo, e os não essenciais são os que podem, sendo que para os vegetais, todos os aminoácidos são não essenciais. A classificação quanto à essencialidade é dependente da espécie estudada, podendo ele ser não essencial para um animal e essencial para outro. As proteínas naturais conhecidas apresentam em sua composição um total de vinte tipos diferentes de aminoácidos, sendo que estas costumam ser formadas por todos eles ou quase todos. Estes aminoácidos chamados de padrão estão listados na

Figura 2.

A estrutura dos aminoácidos é composta por um carbono central ligado a um hidrogênio, a um grupo amina ($-NH_2$), a um grupo carboxílico ($-COOH$) e a um outro grupo químico variável chamado de radical R , que é o responsável por diferenciar os aminoácidos. A prolina é uma exceção, ela tem um grupo imino ($-NH$) em vez do grupo amina. A estrutura de um aminoácido é ilustrada na

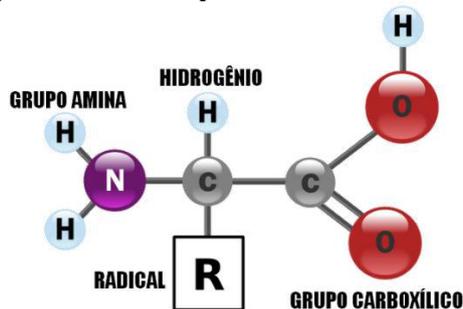
Figura 3.

Figura 2- Os vinte aminoácidos que compõe as proteínas.



Fonte: (Mecanismos das Alergias Alimentares 2010)

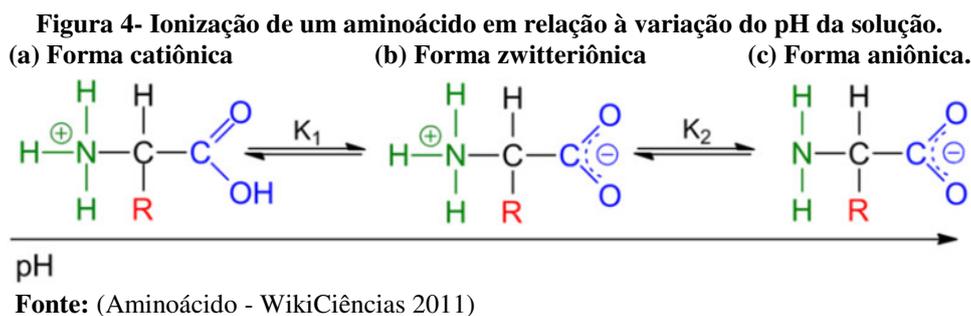
Figura 3- Estrutura padrão de um aminoácido.



Fonte: (Interet-general Info 2001)

Os grupos amina e carboxila são facilmente ionizáveis adquirindo carga positiva e negativa, respectivamente. Uma das consequências disso é que os aminoácidos são geralmente solúveis em solventes polares como a água e, por isso, eles também podem atuar tanto como ácidos quanto como bases em reações (substâncias anfóteras). A esses tipos de moléculas atribui-se o nome de zwitteríons. Os

aminoácidos, quando em solução, apresentam os dois grupos capazes de sofrer ionização. Para pequenos valores de pH o grupo amina se encontra protonado tornando a molécula um cátion (Figura 4a). Para altos valores de pH o grupo carboxila perde um hidrogênio tornando a molécula um ânion (Figura 4c). O pH central da extensão entre a protonação e a desprotonação é chamado de pH isoelétrico ou ponto isoelétrico (máxima a concentração do zwitterión) (Figura 4b) (QUINTAS, FREIRE e HALPERN 2008).



A grande maioria dos aminoácidos apresenta isomeria óptica e existem como um par de enantiômeros (exceto a glicina). O carbono central, onde estão ligados os quatro grupos, é também o centro quiral dos aminoácidos que apresentam atividade óptica. Mesmo existindo os enantiômeros D e L apenas desempenham funções bioativas os aminoácidos com isomeria óptica L.

2.2 Treonina

A treonina é um aminoácido essencial para todas as espécies animais, e deve ser fornecida diariamente pela dieta alimentar. Ela é encontrada principalmente em carnes, ovos, produtos lácteos e peixes, mas também pode ser encontrada em menor quantidade em folhas, lentilha, trigo, feijão, cogumelos, grãos, sementes de gergelim e nozes. Portanto, pessoas vegetarianas ou que ingerem em suas dietas baixa quantidade de proteína podem ser deficientes desse aminoácido (PHYLLIS e BALCH 2010).

A treonina foi descoberta por William C. Rose em 1935, sendo este o último aminoácido a ser identificado. Rose havia concentrado sua pesquisa nos estudos nutricionais de compostos nitrogenados para decifrar suas relações metabólicas. Então ele hidrolisou proteínas para obter seus aminoácidos componentes e sintetizou alguns demais. Depois seletivamente alimentou alguns ratos e percebeu que os ratos perdiam

peso quando alimentados pelos 19 aminoácidos puros em contraste com a alimentação baseada em proteínas. Desta forma, deduziu que poderia haver outro aminoácido faltando na dieta. Depois de vários anos Rose conseguiu isolar o aminoácido treonina e refazer o estudo com os ratos, verificando assim o ganho de peso já esperado por ele (VOET, VOET e PRATT 2014).

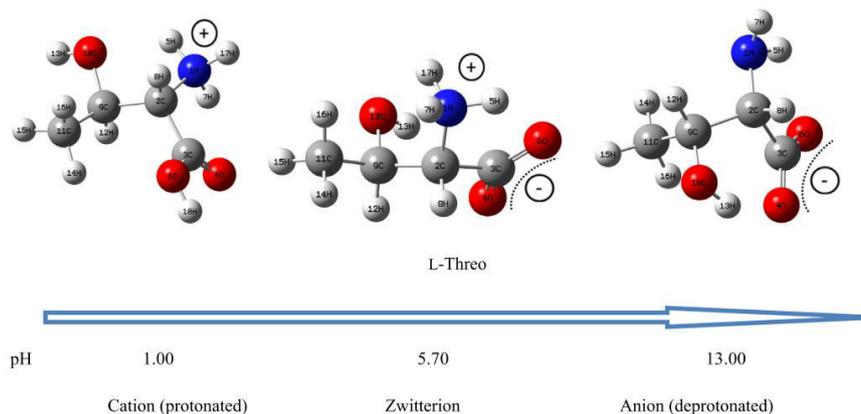
No organismo a L-treonina é obtida pela hidrólise de proteínas por enzimas pancreáticas durante a digestão e atua como precursora para a glicina e para a serina. Ela evita o acúmulo de gordura no fígado, tem função na composição do esmalte dos dentes, é importante para a formação de colágeno e elastina, auxilia o sistema imunológico ajudando na produção de anticorpos, compõe o músculo esquelético, o sistema nervoso central e o coração, e é também benéfica para as pessoas com esclerose lateral amiotrófica. Sua deficiência pode causar irritabilidade em seres humanos (FITZSIMMONS 2012).

A produção de treonina é realizada principalmente por fermentação, usando cepas de bactérias. Estas produzem vários tipos de aminoácidos que são posteriormente isolados. As bactérias chegam a produzir até 100g de treonina por litro de material produzido. A demanda de treonina em 2003 foi estimada em 20.000 toneladas/ano no mundo, e a previsão era de um crescimento de 20% ao ano (DEBABOV. 2003)

O pH do meio líquido em que a treonina está inserido irá determinar os três estados de ionização que ela assume. Com a solução a um pH próximo de 13 ocorre dissociação do hidrogênio no grupo carboxila da treonina, tornando a molécula um ânion, e para um pH próximo a 1 predomina a protonação do grupo amina, deixando-a catiônica. A maior concentração de moléculas de treonina na forma de zwitteríons é obtida a um pH=5,70 (MORENO, GARCÍA e MORENO 2013). O comportamento iônico da molécula de treonina é mostrado na

Figura 5.

Figura 5- Formas zwitteriônica, protonada e desprotonada da L-treonina.



Fonte: (MORENO, GARCÍA e MORENO 2013)

2.3 Química de coordenação

Compostos coordenados são formados pela ligação entre um íon que comumente é um metal de transição, comportando-se como ácido de Lewis, e um grupo de ligantes que o rodeiam. Estes ligantes, por sua vez, por possuírem pares de elétrons desemparelhados, são considerados bases de Lewis, sendo que estas moléculas podem coexistir independentemente (LEE 1999).

No final do século XIX aumentaram os estudos a respeito desses elementos, pois foi notado que diferentemente dos sais duplos, estes não se dissociavam em seus íons elementares quando em solução. Observou-se que compostos coordenados de mesma composição química de outras classes de materiais apresentavam condutividade e cores diferentes. E pela análise da fórmula química, percebeu-se que os números de ligações não obedeciam à valência do material. Por essas razões estes materiais foram classificados como “complexos”.

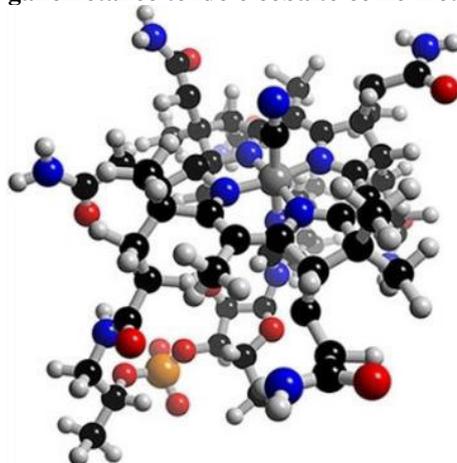
Com o conhecimento dessas aparentes incoerências, Alfred Werner propôs uma teoria que foi capaz de explicar os fenômenos e que lhe rendeu o prêmio Nobel em 1913, sendo que no tempo da formulação da teoria ainda não havia o conhecimento sobre elétrons ou difração de raios X. Werner propôs a existência de dois tipos de valência, uma ele chamou de primária e é hoje conhecida como número de oxidação. A outra valência chamada secundária é também conhecida como número de coordenação, e é a quantidade de átomos doadores que o metal se encontra ligado por covalência,

sendo que esta possui direção fixa no espaço de modo que um íon complexo tem uma forma característica (LEE 1999).

Os ligantes devem ter pelos menos um par de elétrons para doar ao átomo central por covalência dativa. Estes podem ser classificados em monodentado, bidentado, tridentado e assim por diante, de acordo com o número de átomos que este possui ligado ao átomo central (COELHO 2010). Esses compostos coordenados por mais de uma ligação ao átomo metálico são chamados quelatos, e os ligantes chamados de agentes quelantes. Alguns quelatos importantes à vida são a clorofila (quelato de magnésio), a hemoglobina (quelato de ferro), a vitamina B12 (quelato de cobalto) (Figura 6), etc.

O número de coordenação (*NC*) é um determinante na estrutura molecular desses compostos. Energicamente são favorecidas as estruturas com os números de 1 à 8, sendo frequentemente mais encontradas as 4, 5 e 6. O *NC* mais comum encontrado é igual a 6, este pode gerar as estruturas octaédricas e prismática trigonal.

Figura 6- Cobalamina ou vitamina B12, que é um complexo organometálico tendo o cobalto como metal.



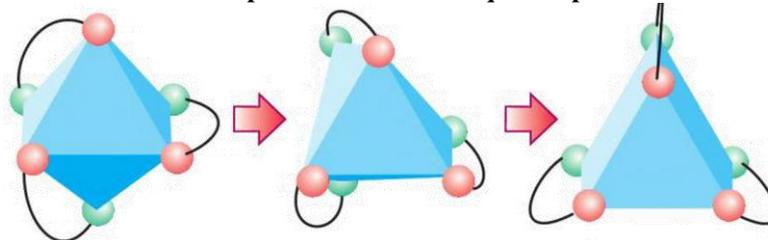
Fonte: (Vitamina B12 - Disciplina - Química 2012)

Para *NC* igual a 6 a estrutura octaédrica é quase sempre a escolhida por minimização de energia por parte dos íons, por esta manter as cargas mais afastadas. Quando a molécula coordenada possui ligantes bidentados, dependendo da tensão de compressão que causam nas ligações, as estruturas octaédricas podem reduzir seus ângulos à estrutura prismática trigonal conforme a Figura 7 (WELLER, et al. 2010):

Na síntese de um material a coordenação almejada pode ser determinada por alguns fatores, sendo um dos mais importantes a proporção estequiométrica entre metal

e ligante, pois gera um novo estado de estabilidade à reação adequando às quantidades. É também importante o *pH* da solução, pois costuma determinar no grau de protonação dos átomos de coordenação (CROTTI, et al. 2006).

Figura 7- Estruturas octaédrica e prismática trigonal que podem ser formadas dependendo da tensão quelato para NC = 6.



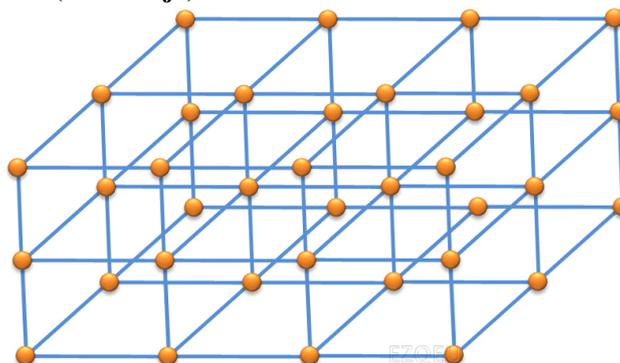
Fonte: (WELLER, et al. 2010)

2.4 Rede Cristalina

Um cristal é definido como uma ordenação periódica de átomos onde é repetida uma pequena estrutura molecular padrão. A estrutura repetida é chamada de cela, representando todas as demais, e pode-se conhecer por ela as propriedades de toda a estrutura.

Uma estrutura cristalina pode ser entendida como sendo uma rede, que é uma estrutura puramente geométrica que apresenta configuração de periodicidade, mais a base, que são conjuntos de átomos que se distribuem nos pontos da rede (pontos em laranja na Figura 8).

Figura 8- Bases (em laranja) em uma rede formando uma estrutura cristalina.

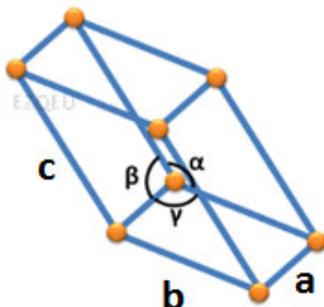


Fonte: (Próprio autor)

A cela unitária é a menor estrutura que pode descrever o cristal com o translado de suas coordenadas de ponto a ponto da rede. Elas são classificadas por uma quantidade limitada de configurações e, para diferenciá-las, são definidos os parâmetros

de rede. Os parâmetros são os comprimentos dos eixos a , b e c , podendo-se em alguns casos fazer analogia com os eixos cartesianos x , y e z respectivamente, e os ângulos dos vértices da cela são α , β e γ , definidos conforme a Figura 9.

Figura 9- Parâmetros de rede de uma cela unitária.



Fonte: (Próprio autor)

As diferentes combinações de tamanhos de eixos e de ângulos levam a sete tipos de rede, e estas estão classificadas na Tabela 2.

Tabela 2- Tipos de redes cristalinas.

<u>SIMETRIA</u>	<u>COMPRIMENTO DE EIXOS</u>	<u>ÂNGULOS</u>
Cúbica	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbica	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrica	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Fonte: (HAHN 2005)

Com os vetores de rede \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} temos que a seguinte translação deixa a rede invariante considerando uma rede cristalina com infinitos pontos:

$$\vec{T} = m_1 \cdot \vec{a} + m_2 \cdot \vec{b} + m_3 \cdot \vec{c} \quad (1)$$

Esta equação localiza qualquer ponto da rede variando os números inteiros m_i .

O cristalógrafo francês Auguste Bravais ao adicionar pontos especiais a esses sistemas cristalinos, mostrou haver outras possibilidades de arranjos sem que ocorra a alteração no sistema. Essas modificações resultaram em um total de 14 redes cristalinas possíveis que conservam distâncias linearmente simétricas aos primeiros vizinhos (HAMMOND 2009). A relação dessas possibilidades leva seu nome e estão dispostas na Figura 10.

É usada a seguinte notação na classificação das estruturas (notação cristalográfica):

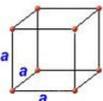
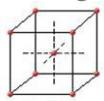
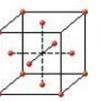
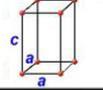
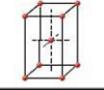
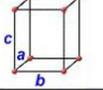
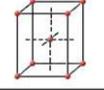
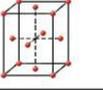
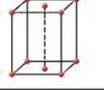
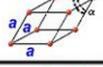
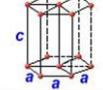
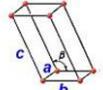
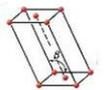
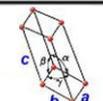
P: Cella unitária apresenta pontos apenas nos vértices (exceção à simetria romboédrica que é empregado R).

F: A cela apresenta pontos centrados em todas as faces

I: A cela apresenta um ponto no centro da cela

A, B e C: A cela apresenta pontos centrados em apenas duas faces paralelas

Figura 10- As 14 redes de Bravais.

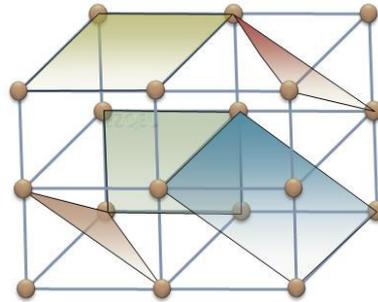
				Cúbica
				Tetragonal
				Ortorrômbica
				Romboédrica
				Hexagonal
				Monoclínica
				Triclínica
SIMPLES P	CORPO CENTRADO I	FACE CENTRADA F	BASE CENTRADA C	

Fonte: (Empacotamento Atômico dos Cristais - Introdução | Materiais - CIMM 2002)

As redes de Bravais podem ser reduzidas a celas que possuem um só ponto da rede, mas essa configuração apesar de também descrever a rede cristalina, não deixaria clara a visualização de algumas simetrias.

Em uma rede cristalina pode-se descrever os pontos de rede coplanares pelos índices de Miller, estes são os inteiros h , k e l , e são obtidos pelo inverso do valor referente ao ponto onde um plano corta os vetores a , b e c (bem como estes também descrevem coordenadas e direções como mostra a Tabela de Símbolos). Para um cristal hexagonal os eixos que descrevem a cela são a_1 , a_2 , a_3 e c ; e os índices de Miller são h , k , i e l , onde $i = -h - k$ (HAMMOND 2009).

Figura 11- Diversos planos em uma estrutura cristalina.



Fonte: (Próprio autor)

2.5 Operações de Simetria

Simetria espacial pode ser compreendida como a possibilidade de se manter as propriedades geométricas aparentemente invariantes após serem realizadas operações de movimento relativo a um observador externo à estrutura.

Para uma estrutura puramente geométrica, como são as redes cristalinas, devemos determinar elementos espaciais como pontos, eixos e planos que possam estar fixos no espaço enquanto o resto do sistema rotaciona, reflete, translada ou combina essas operações, mantendo a estrutura geral equivalente.

As operações de simetria podem ser expressas matematicamente pela soma de um operador R que atua sobre o sistema mantendo pelo menos um ponto fixo, adicionado a um vetor translação \vec{t} que leva todo o sistema a outra posição (GIACOVAZZO, et al. 2002).

$$\vec{r}' = R\vec{r} + \vec{t} = \{R | \vec{t}\} \vec{r} \quad (2)$$

sendo \vec{r} um vetor genérico do sistema.

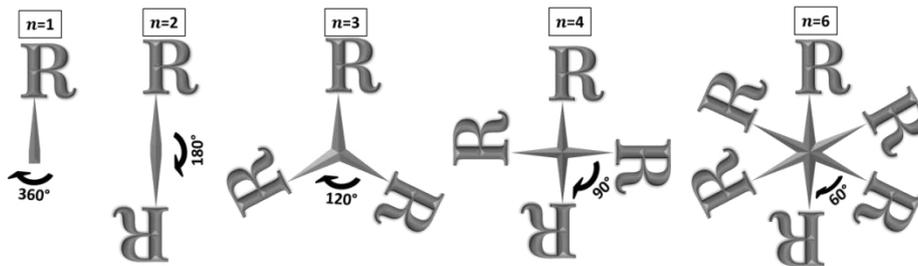
2.5.1 Operações de ponto fixo

As operações de simetria podem ser rotações, reflexões, translações e composições destas. As operações que mantem pelo menos um ponto imóvel (não contém translações) são as operações de ponto fixo.

Uma **rotação** pode ser expressa por $2\pi/n$, sendo n um número inteiro que determina que fração de giro que a rotação apresenta. O n pode assumir os seguintes valores $\pm(2, 3, 4 \text{ e } 6)$. Uma rotação assumindo um n unitário tornaria o objeto à posição

original significando que este sofreu uma operação identidade. Para demais valores a rede por completa não conservaria a mesma área e forma inicial após uma rotação das celas. As possíveis rotações que levam a estrutura a um estado similar ao inicial estão expressas na Figura 12.

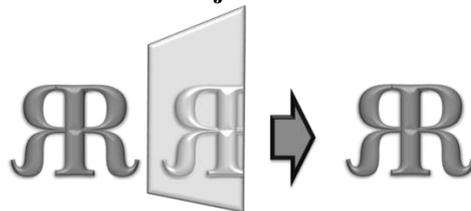
Figura 12- Simetrias das rotação possíveis a uma série de objetos que formam áreas totalmente preenchidas.



Fonte: (Próprio autor)

Uma **reflexão** é um operação que leva a estrutura a uma projeção invertida desta mantendo um plano fixo no espaço, este é chamado plano de simetria ou de reflexão. Esta operação é do tipo $(x, y, z) \rightarrow (\bar{x}, y, z)$ e é ilustrada na Figura 13.

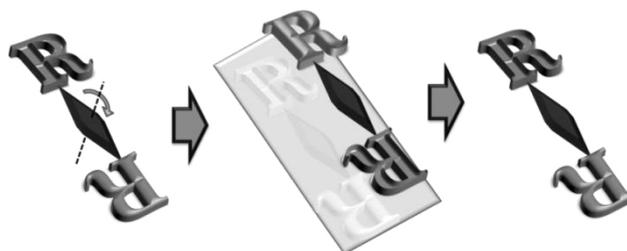
Figura 13- Ilustra um objeto com simetria de reflexão.



Fonte: (Próprio autor)

A **inversão** tem por objetivo levar o objeto da posição (x, y, z) para a posição $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$. Esta podendo também ser dividida em uma rotação $n = 2$ e uma reflexão no plano perpendicular ao eixo de rotação, conforme mostra a Figura 14. Esta operação está associada a um centro de simetria.

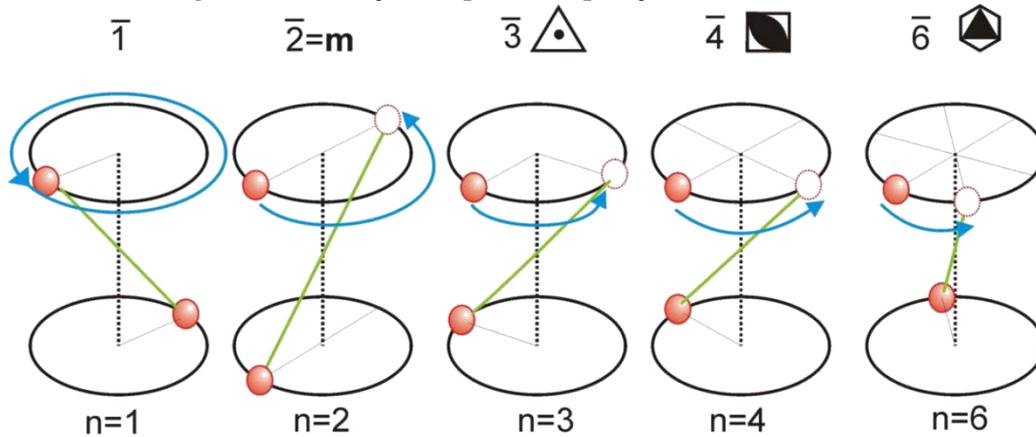
Figura 14- Ilustra um objeto com simetria de inversão.



Fonte: (Próprio autor)

Outra operação notável é também a **rotação imprópria** ou **roto-inversão**. Esta associa uma rotação a uma inversão em um ponto do mesmo eixo, e para uma inversão no eixo n pode ser escrita como \bar{n} , esta é mostrada na Figura 15

Figura 15- Ilustração das possíveis operações de roto-inversão.



Fonte: Desconhecida

2.5.2 Operações translacionais

Uma **translação** é uma operação que leva todos os pontos de um elemento em uma só direção e magnitude de deslocamento. Quando esta está associada a uma reflexão em um plano paralelo a direção da translação esta operação é conhecida como **plano de deslizamento** e é mostrada na Figura 16.

Figura 16- Operação plano de deslizamento.



Fonte: (Próprio autor)

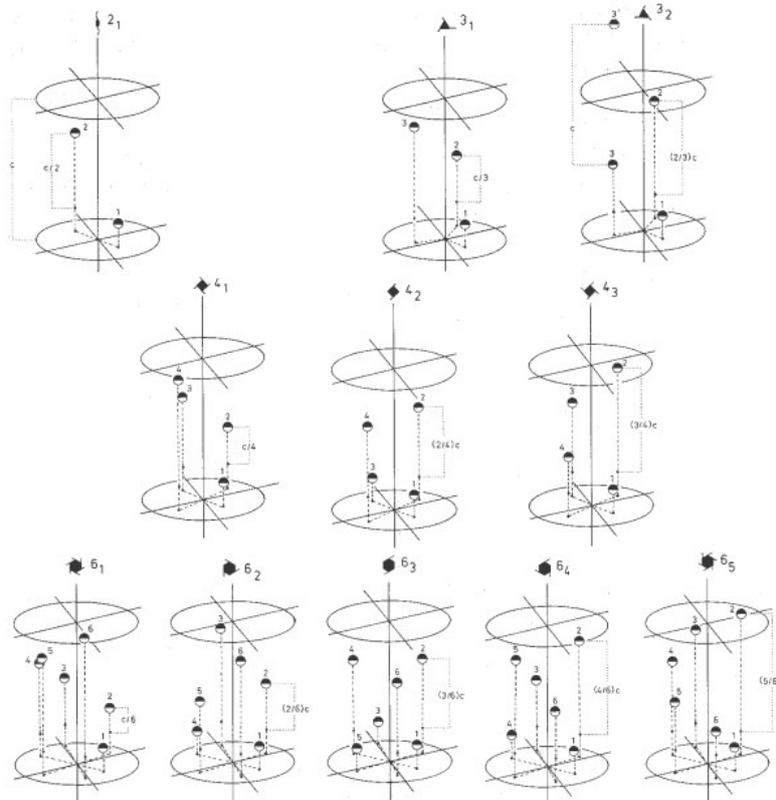
Os planos das operações podem ser axiais, diagonais ou tipo diamante. Nos axiais a translação é de metade de um dos eixos a , b ou c . Nas diagonais a translação é na direção de uma diagonal de face com magnitude de meia cela unitária. Igualmente para as do tipo diamante só que o deslocamento dar-se de $\frac{1}{4}$ da cela, podendo também ser em uma das diagonais da cela quando esta possui simetria cúbica ou tetragonal.

Um **eixo helicoidal** ou **eixo roto-translação** é um operador que associa uma rotação e uma translação em torno do mesmo eixo, similarmente a simetria que possui um parafuso em seu eixo principal. A operação é especificada por n_m sendo o n a ordem da rotação. O m significa que uma translação de m/n vezes o vetor da rede foi efetuada na direção do eixo em torno do qual a rotação ocorreu, essa definição restringe a operação a levar um elemento a outro similar interno a cela unitária, cujos valores são múltiplos do parâmetro da cela nesta direção. Isto limita as operações de roto-translação a:

$$\begin{aligned}
 n = 1 &\Rightarrow t = \{ 1 \} \\
 n = 2 &\Rightarrow t = \{ 1/2, 1 \} \\
 n = 3 &\Rightarrow t = \{ 1/3, 2/3, 1 \} \\
 n = 4 &\Rightarrow t = \{ 1/4, 2/4, 3/4, 1 \} \\
 n = 6 &\Rightarrow t = \{ 1/6, 2/6, 3/6, 4/6, 5/6, 1 \}
 \end{aligned}$$

Estas formam um total de 11 eixos helicoidais cristalograficamente permitidos: 2_1 , 3_1 , 3_2 , 4_1 , 4_2 , 4_3 , 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 e 6_5 (PINHEIRO 2012). Essas operações estão mostradas na Figura 17.

Figura 17- Operações eixo helicoidal ou eixo roto-translação.



Fonte: (PINHEIRO 2012)

Todas essas possíveis operações de simetria mostradas estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3- São apresentadas as representações dos elementos de simetria que são cristalograficamente permitidos.

<u>OPERAÇÃO DE SIMETRIA</u>	<u>REPRESENTAÇÃO</u>
Identidade	1
Inversão	$\bar{1}$
Rotações	2, 3, 3 ² , 4, 4 ² (\equiv 2), 4 ³ , 6, 6 ² (\equiv 3), 6 ³ (\equiv 2), 6 ⁵
Eixos helicoidais	2 ₁ , 3 ₁ , 3 ₂ , 4 ₁ , 4 ₂ (\equiv 2 ₁), 4 ₃ , 6 ₁ , 6 ₂ (\equiv 3 ₁), 6 ₃ (\equiv 2 ₁), 6 ₄ (\equiv 3 ₂), 6 ₅
Roto-inversões	$\bar{2}$ (\equiv m), $\bar{3}$, $\bar{3}^2$, $\bar{4}$, $\bar{4}^3$, $\bar{6}$, $\bar{6}^5$
Planos de deslizamento	a, b, c, n, d

Fonte: (PINHEIRO 2012)

Definimos um vetor \vec{r} que parte da origem até a localização de um ponto genérico interno a cela como: $\vec{r} = x.\vec{a} + y.\vec{b} + z.\vec{c}$, sendo x, y, e z índices com valores menores ou iguais a 1. O operador unitário de simetria de ponto fixo R atua nesse vetor da seguinte forma:

$$\vec{r}' = R\vec{r} = x'.\vec{a} + y'.\vec{b} + z'.\vec{c} \text{ ou } \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (3)$$

Por exemplo, para um sistema ortorrômbico podemos visualizar algumas dessas operações, como uma rotação de ordem 2 na direção [100] e na direção [010]:

$$\vec{r}' = \{2_{[100]}\}\vec{r} = x.\vec{a} - y.\vec{b} - z.\vec{c} \quad (4)$$

$$\vec{r}' = \{2_{[010]}\}\vec{r} = -x.\vec{a} + y.\vec{b} - z.\vec{c} \quad (5)$$

$$\text{Sendo: } \{2_{[100]}\} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \text{ e } \{2_{[010]}\} \equiv \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}. \text{ Estas duas}$$

operações equivalem a uma terceira rotação em [001] (constata-se facilmente multiplicando as matrizes $\{2_{[100]}\}$ e $\{2_{[010]}\}$)

2.6 Grupos pontuais

Os elementos de simetria de ponto fixo que satisfazem as operações de simetria de um sistema cristalino formam um grupo pontual (ou grupo de ponto) quando combinados. Os sete sistemas cristalinos listados na Tabela 2 com todas as possíveis combinações de simetrias conseguem gerar 32 grupos pontuais que definem a classe do cristal.

Estes são chamados de grupos pontuais, pois a aplicação da combinação dos elementos de simetria em cada grupo tem a propriedade de deixar pelo menos um ponto da cela fixo. E também, os elementos R_i de um grupo de ponto \mathcal{G} devem obedecer alguns axiomas (PINHEIRO 2012):

1. O produto de dois elementos de um grupo deve ser também um elemento do grupo: $R_i \cdot R_j = R_k$ (clausura);
2. O produto de dois elementos de um grupo deve ser associativo: $(R_i \cdot R_j) \cdot R_k = R_i \cdot (R_j \cdot R_k)$ (associatividade);
3. Deve existir um elemento identidade tal que: $R_{ident} \cdot R_i = R_i$ (elemento identidade);
4. Todo elemento do grupo deve possuir um elemento inverso, tal que: $R_i \cdot R_i^{-1} = R_i^{-1} \cdot R_i = R_{ident}$. (elemento inverso).

Os grupos pontuais que obedecem a esses axiomas para cada sistema cristalinos estão listados na Tabela 4.

Tabela 4- Os 32 grupos pontuais.

<u>SIMETRIA</u>	<u>CENTROSSIMÉTRICOS</u>	<u>NÃO-CENTROSSIMÉTRICO</u>	
		<u>NÃO-ENANTIOMORFO</u>	<u>ENANTIOMORFO</u>
<i>Cúbica</i>	$m\bar{3}, m\bar{3}m$	$\bar{4}3m$	23, 432
<i>Tetragonal</i>	$4/mmm, 4/m$	$4mm, \bar{4}2m, \bar{4}$	422, 4
<i>Ortorrômbica</i>	mmm	$mm2$	222
<i>Romboédrica</i>	$\bar{3}m, \bar{3}$	$3m$	32, 3
<i>Hexagonal</i>	$6/mmm, 6/m$	$6mm, \bar{6}2m, \bar{6}$	622, 6
<i>Monoclínico</i>	$2/m$	m	2
<i>Triclínico</i>	$\bar{1}$	–	1

Fonte: (VAINSHTEIN 1994)

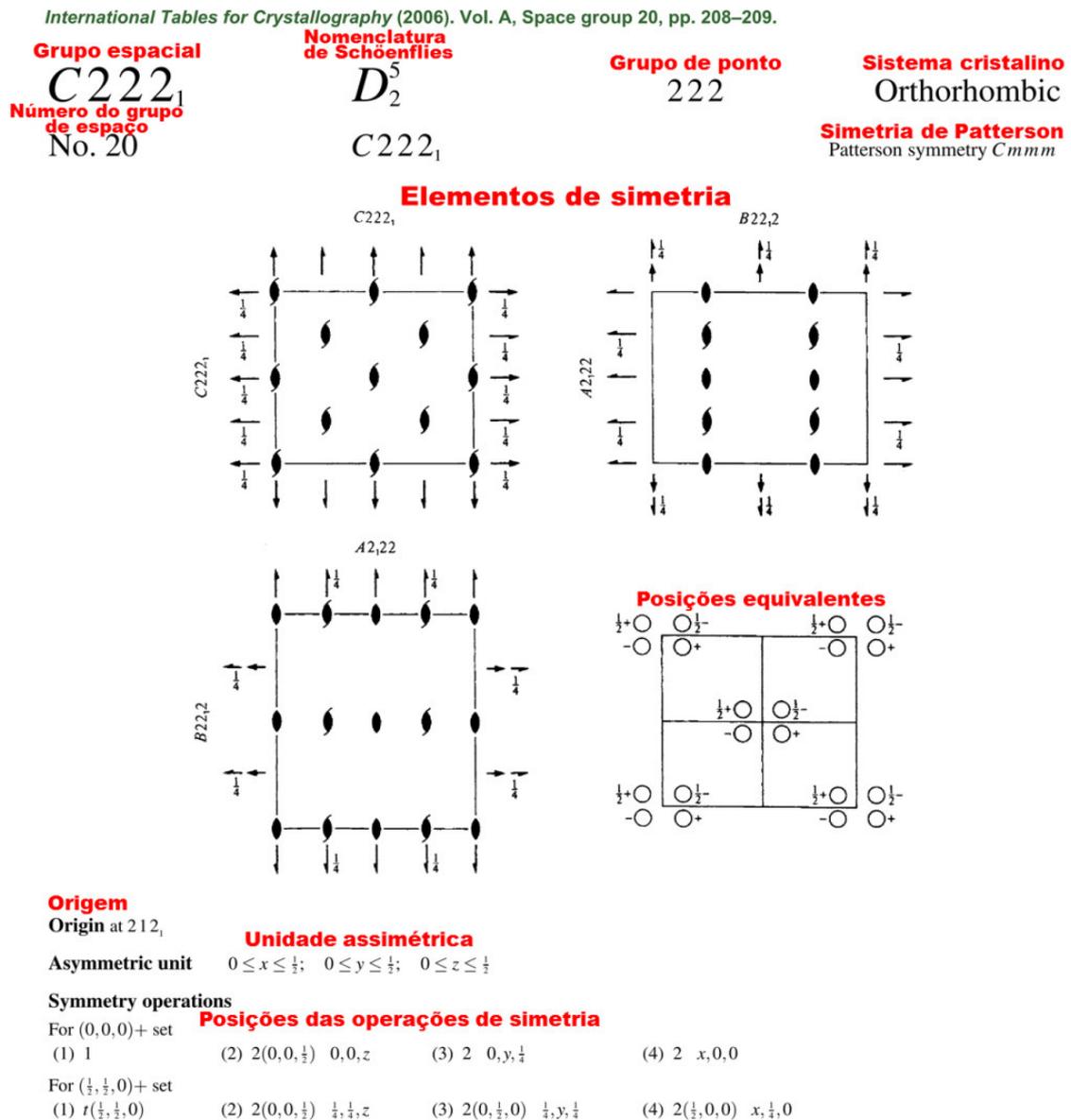
2.7 Grupos espaciais

O conjunto completo das operações de simetria de ponto fixo e translacionais que levam o cristal a um equivalente a ele em todo o espaço é chamado de grupo espacial (ou grupo de espaço).

Tomando os 32 grupos pontuais dos sistemas cristalinos e multiplicando pelas 14 redes de Bravais obteremos 448 configurações. Portanto a maioria dessas combinações são redundantes e podemos ser reduzi-las a 73 grupos espaciais.

Ao adicionarmos as operações de simetria eixo helicoidal e plano de deslizamento conseguimos mais 157 grupos espaciais, formando um total de 230 grupos. Estes grupos foram definidos no fim do século XIX, pelo cristalógrafo russo Evgraf Fedorov e pelo matemático alemão Arthur Schoenflies, podendo ser consultados mais detalhadamente na Tabela Internacional de Cristalografia (HAHN 2005). A Figura 18 mostra a leitura feita da tabela para o grupo espacial $C222_1$.

Figura 18- Leitura feita na Tabela Internacional de Cristalografia.



Fonte: (HAHN 2005)

Dentro da cela unitária existem vários objetos equivalentes a outros, ou seja, a própria cela pode ser gerada por operações de simetria destes objetos menores (não exclusivamente por translações). Essa divisão da cela é chamada **unidade assimétrica (ASU)** e é escolhida de forma conveniente a facilitar as operações.

Nas estruturas centrossimétricas é adotado como origem o centro de inversão da cela unitária. Se o grupo centrossimétrico possuir pontos de simetria mais alta que a inversão, outras descrições para esses pontos como origem também serão fornecidas. Grupos espaciais não-centrossimétricos tem sua origem escolhida no ponto de mais alta simetria. Quando a maior simetria de um ponto é igual a 1, a origem é definida sobre eixos helicoidais, planos de deslizamento ou na intercessão destes (HAHN 2005).

2.8 Difração de raios X

2.8.1 História

A descoberta dos raios X ocorreu no ano de 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen após dois anos estudando o fenômeno da luminescência produzida por raios catódicos (feixe de elétrons) num tubo de Crookes. Röntgen envolveu o tubo com uma caixa de papelão escura e verificou que um papel pintado com platino-cianeto de bário, que estava na mesma mesa do tubo, fluorescia (Glasser 1993). Ele pode notar então que a radiação tinha propriedades parecidas com a da luz, mas como o experimento havia sido feito com o tubo blindado, não era possível que fosse do mesmo tipo a radiação. Porém, ele percebeu a sombra de um fio metálico sobre o papel fluorescente, e concluiu ser a radiação X (nome dado por não conhecer a natureza da luz) uma forma de luz invisível.

Depois de realizar várias experiências com objetos inanimados, Röntgen determinou algumas propriedades dessa radiação, sendo uma delas a capacidade de atravessar a matéria. Assim, ele pediu para sua esposa pôr a mão entre o dispositivo e o papel fotográfico e a foto revelou a estrutura óssea da mão humana, o que mostrou a aplicação dessa radiação na área da medicina. Por suas descobertas, Röntgen recebeu em 1901 o primeiro prêmio Nobel em física (Glasser 1993).

Max von Laue, em 1912, na Universidade de Munique, após analisar a previsão teórica de P. P. Ewald, de que os átomos em cristais se comportavam como osciladores harmônicos com espaçamento periódico da ordem de 10^{-10} m, justamente a ordem do comprimento de onda dos raios X, percebeu que estes elementos espalhadores podem ser usados como uma perfeita grade de difração. Ele conseguiu comprovar sua previsão por experimentos (feitos por seus alunos, Walter Friedrich e Paul Knipping) e publicou em 1912 uma teoria dessa difração em escala atômica, ganhando o prêmio Nobel de Física no ano de 1914.

Logo depois, Sir William Henry Bragg e seu filho Sir William Lawrence Bragg demonstraram a relação que passou a ser conhecida como lei de Bragg, fundamental para o estudo de estruturas cristalinas com o uso da difração de raios X. Os resultados deram a pai e filho o prêmio Nobel em 1915 (BORGES 1996).

2.8.2 Produção de raios X

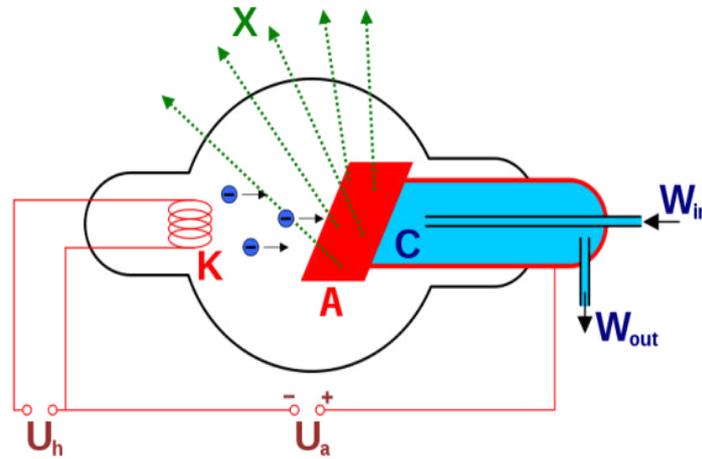
A produção de raios X é feita em laboratórios basicamente de duas formas. Uma forma é através de aceleradores sincrotron, onde elétrons são acelerados a velocidades próximas à da luz. Estes elétrons são injetados em um anel composto por sessões retas, onde há elementos magnéticos na junção de cada sessão reta. Ao passarem por esse campo magnético, os elétrons tem sua trajetória modificada e irradiam na maior parte radiação na região dos comprimentos de onda dos raios X (Marinho 2005).

A forma mais comum é usando um tubo de raios X, que devem conter essencialmente dois eletrodos, um ânodo (alvo metálico) e um cátodo (geralmente é um filamento de tungstênio emitindo elétrons) e uma alta voltagem (~ 40 kV), como mostra o esquema da Figura 19. O alvo metálico deve estar em constante resfriamento, pois a energia da incidência de elétrons é, em sua maior parte, convertida em calor e este é suficiente para fundir o metal (CULLITY 1956).

Nestes tubos, os elétrons são arrancados do cátodo e acelerados, através de uma diferença de potencial, em direção do ânodo. Ao atingir o ânodo, os elétrons são desacelerados produzindo uma radiação contínua chamada de radiação branca ou *Bremsstrahlung* (Figura 20) (CULLITY 1956). Existe um comprimento de onda mínimo ($\lambda_{min} = hc/V$) que depende do potencial de aceleração dos elétrons

incidentes. O comprimento de onda mínimo corresponde à energia máxima que o elétron pode perder em uma colisão.

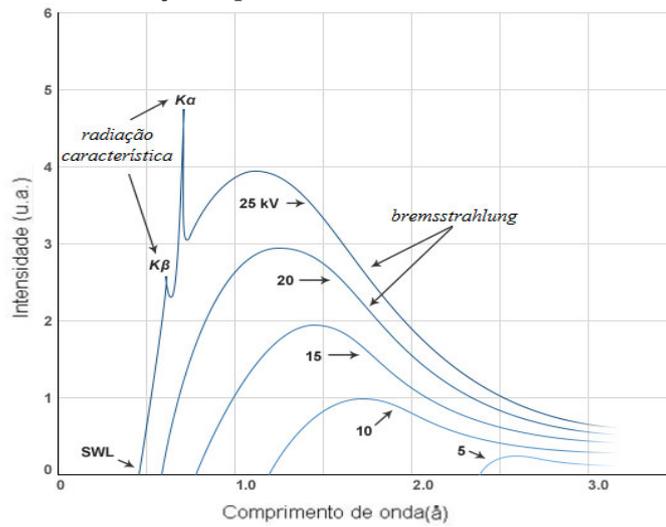
Figura 19- A figura ilustra um tubo de produção de raios X. Neste são necessárias duas diferenças de potencial U_h e U_a que regulam a intensidade que o feixe de raios X é emitido, e um sistema de resfriamento adequado a essa diferença.



Fonte: (X-ray: The Full Wiki 2003)

No espectro, também aparecem algumas linhas estreitas sobrepostas ao espectro contínuo. Estas linhas são chamadas de comprimento de onda característico, e diferem de alvo para alvo. A intensidade dessas linhas aumentará com a corrente e a voltagem do tubo de raios X, pois dependerá da quantidade e da energia dos elétrons arrancados. A produção desta radiação característica está baseada na interação entre os elétrons incidentes e os elétrons do átomo alvo. Ao incidir no ânodo, um elétron com energia suficiente para arrancar um elétron de uma camada interna (camada K), outro elétron de um nível de energia superior (camada L) ocupa essa camada K emitindo um fóton com a energia equivalente à diferença dos níveis (da ordem de $10^4 eV$). O comprimento de onda com essa energia é da ordem de $10^{-10} m$, que é a radiação conhecida hoje por raios X. A região no espectro eletromagnético dos raios X está entre $0,1$ e $100 KeV$.

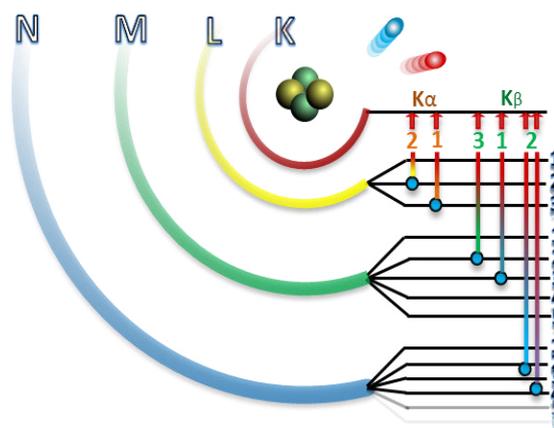
Figura 20- Espectros de radiação produzidos por diversas diferenças de potencial em um tubo de raios X.



Fonte: (X-Rays MyScope 2012)

Cada material tem a capacidade de emitir radiação com comprimentos de onda pertencentes a um conjunto de possibilidades próprio. Esses comprimentos são dados de acordo com a diferença dos níveis de energia, que é característica ao material (Figura 21). A transição mais provável é da camada L^3 , portanto ela irá apresentar uma linha de emissão mais intensa chamada de $K_{\alpha 1}$. As demais linhas ($K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$,...) são emissões referentes a transição de outros níveis de energia, possuindo variados comprimentos de onda, todos estes constituirão o espectro característico do material (ZACHARIASEN 1945).

Figura 21- Diferença dos níveis de energia.

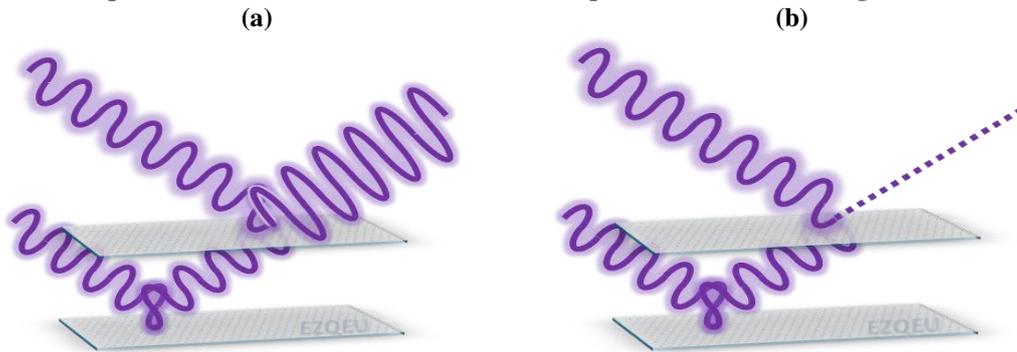


Fonte: (Próprio autor)

2.8.3 Difração de raios X

O espalhamento de um feixe de raios X por um cristal pode acontecer de duas formas. Quando as frentes de onda incidentes nos planos cristalinos espalham em fase, os feixes sofrem uma interferência construtiva (Figura 22(a)). Quando há uma defasagem de meio comprimento de onda entre os feixes, ocorre uma interferência destrutiva (Figura 22(b)).

Figura 22- Duas ondas de raios X incidem em planos diferentes de um cristal e são refletidas em fase no primeiro caso (a) e defasadas de meio comprimento de onda no segundo caso (b).



Fonte: (Próprio autor)

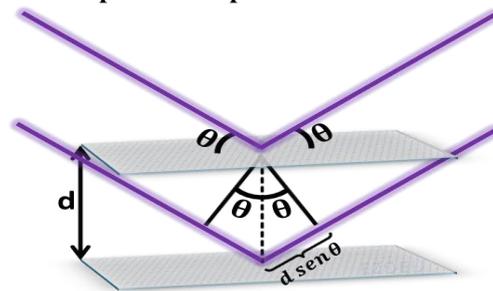
Para descrever as interferências das ondas espalhadas pelos planos de um cristal, os físicos ingleses W.H. Bragg e seu filho W.L. Bragg deduziram uma relação com uma compreensão trigonométrica simples conhecida como lei de Bragg. A interferência construtiva ocorrerá sempre que a diferença do caminho percorrido pelos feixes espalhados por planos paralelos for igual a uma multiplicidade do comprimento de onda. Podemos ver na

Figura 23 que essa diferença de caminho é igual a duas vezes o caminho $d \cdot \text{sen } \theta$, ou seja:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta \quad (6)$$

onde, n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda do feixe de raios X, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência do feixe. Logo sempre que essa relação é obedecida, são gerados picos de intensidade.

Figura 23- Análise da geometria na lei de Bragg da diferença de caminho percorrido por feixes de raios X no cristal.



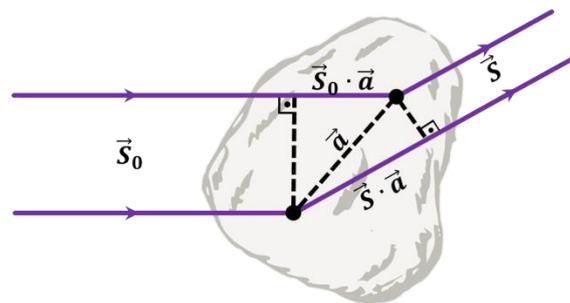
Fonte: (Próprio autor)

A partir da análise dos resultados podemos ter uma noção da estrutura cristalina dos materiais descrevendo a localização dos planos cristalinos, podendo identificar materiais, simetrias e outras propriedades (ZACHARIASEN 1945).

2.9 As três equações de Laue

Outra visão matemática mais completa que podemos ter da condição de interferência construtiva pode ser conseguida a partir de uma análise vetorial do espalhamento de um feixe por uma cadeia unidimensional com pontos semelhantes espaçados por uma distancia \vec{a} . O feixe incidente é dado pelo vetor unitário \vec{S}_0 , e após este ser espalhado, passa a ser representado pelo vetor unitário \vec{S} , conforme a Figura 24.

Figura 24- Reflexão de um feixe de raios X por dois pontos de um objeto.



Fonte: (Próprio autor)

Numa rede unidimensional para que as ondas espalhadas estejam em fase é necessário que a diferença de caminho dada pela projeção de \vec{a} em \vec{S} menos a de \vec{a} em \vec{S}_0 , seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ , conforme a equação a seguir:

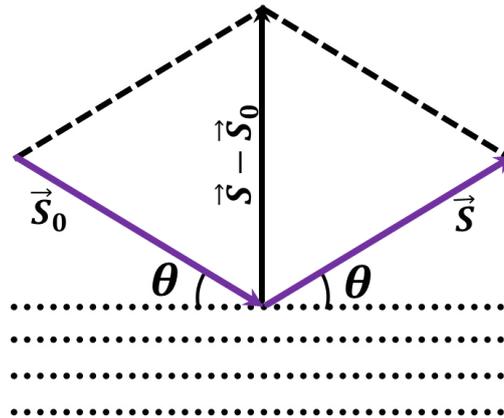
$$\vec{a} \cdot \vec{S} - \vec{a} \cdot \vec{S}_0 = \vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = h\lambda \quad (7)$$

Para uma rede cristalina tridimensional a distância entre os três grupos de primeiros vizinhos similares de um ponto são os parâmetros \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} . Para as três direções cristalográficas obtemos então três equações conhecidas como as três equações de Laue.

$$\begin{aligned}\vec{a} \cdot \frac{(\vec{S} - \vec{S}_0)}{\lambda} &= h \\ \vec{b} \cdot \frac{(\vec{S} - \vec{S}_0)}{\lambda} &= k \\ \vec{c} \cdot \frac{(\vec{S} - \vec{S}_0)}{\lambda} &= l\end{aligned}\tag{8}$$

Podemos notar que o vetor $(\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda$, é comum às três equações de Laue e, da Figura 25, vemos que ele é perpendicular ao plano difratante. Além disso, ele tem dimensão inversa ao comprimento (espaço recíproco).

Figura 25- Vetor de espalhamento entre feixes incidente e difratado.



Fonte: (Próprio autor)

Com o objetivo de explicitá-lo na equação, definamos três outros vetores que multiplicados às equações (8) deixam evidente o vetor $(\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda$. Estes são os vetores da cela unitária no espaço recíproco:

$$\begin{aligned}\vec{a}^* &= \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \\ \vec{b}^* &= \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})} \\ \vec{c}^* &= \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})}\end{aligned}\tag{9}$$

Então, multiplicando respectivamente cada vetor recíproco às três equações de Laue encontramos as componentes nas três direções cristalográficas.

$$\frac{(\vec{S}-\vec{S}_0)}{\lambda} = \mathbf{h} \cdot \vec{a}^* ; \quad \frac{(\vec{S}-\vec{S}_0)}{\lambda} = \mathbf{k} \cdot \vec{b}^* \quad \text{e} \quad \frac{(\vec{S}-\vec{S}_0)}{\lambda} = \mathbf{l} \cdot \vec{c}^* \quad (10)$$

De forma mais geral, ou seja, para um plano que corte os eixos \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , podemos escrever as equações acima da seguinte forma:

$$\frac{(\vec{S}-\vec{S}_0)}{\lambda} = \mathbf{h} \cdot \vec{a}^* + \mathbf{k} \cdot \vec{b}^* + \mathbf{l} \cdot \vec{c}^* = \vec{H} \quad (11)$$

Este vetor \vec{H} o vetor da rede recíproca do plano difratante e seu módulo é igual à $1/d$, onde d é a distancia distância interplanar dos planos hkl . As distâncias interplanares para os sistemas cristalinos são dados na Tabela 5, sendo V o volume.

Tabela 5- Sistemas cristalinos e as distâncias interplanares correspondentes.

<u>SISTEMA</u>	<u>DISTÂNCIA INTERPLANAR</u>
Cúbico	$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
Tetragonal	$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2(a^2/c^2)}}$
Ortorrômbico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Romboédrico	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$
Hexagonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínico	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$
Triclínico	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} [(hbc \sin \alpha)^2 + (kac \sin \beta)^2 + (lab \sin \gamma)^2 + 2kla^2bc(\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha) + 2hlab^2c(\cos \gamma \cdot \cos \alpha - \cos \beta)] + 2hkabc^2(\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma)$

Fonte: (ASHCROFT e MERMIN 1976)

2.10 Fator de espalhamento

Um feixe de raios X incidido em um material é espalhado de acordo com a configuração da densidade eletrônica do material. Este, portanto carrega informações importantes dos arranjos atômicos como posições, comprimentos de ligação e elementos químicos, e da cela unitária, como parâmetros de rede e efeitos de deformações, pois todos estes fatores determinam a função densidade eletrônica.

O poder de espalhamento de um átomo é conhecido como **Fator de Espalhamento Atômico** (f), este fator é uma relação que compara a quantidade que espalha um átomo em relação à quantidade que espalha um elétron isolado. E esse fator pode ser escrito como a razão entre as duas amplitudes de espalhamento.

$$f = \frac{E_a}{E_e} \quad (12)$$

O máximo valor que o átomo poderá espalhar é igual ao numero atômico Z , que no caso de um átomo não ionizado corresponde ao numero de elétrons que ele possui. A densidade de cargas em um determinado volume dV é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{dq}{dV} \quad (13)$$

Como as amplitudes de espalhamento são proporcionais à quantidade de elétrons no volume incidido pelo feixe relacionamos, portanto, a quantidade de cargas no volume dq à carga elementar \bar{e} como sendo um elemento diferencial do Fator de Espalhamento Atômico.

$$df = \frac{dq}{\bar{e}} = \frac{\rho(\vec{r})dV}{\bar{e}} \quad (14)$$

Devemos considerar que para um volume espalhando uma radiação de comprimento de onda de mesma ordem do espaçamento entre os pontos espalhadores cada ponto irá reemitir um feixe com intensidade dependendo da relação de fase entre os feixes incidentes. Isto que definirá o tipo de interferência que terão os feixes difratados dependendo do ângulo de Bragg. Assim ficamos com a relação:

$$df(H) = \frac{\rho(\vec{r})}{\bar{e}} e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{H}_{hkl}} dV \quad (15)$$

E integrando obtemos o Fator de Espalhamento Atômico para uma distribuição de cargas (LUGER 1980).

$$f(\mathbf{H}) = \frac{1}{\bar{e}} \int_V \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{H}_{hkl}} dV \quad (16)$$

A função densidade eletrônica é uma função contínua onde seus máximos representam as posições atômicas. O método usado considera que os átomos possuem simetria esférica ignorando distorções causadas por pares de elétrons desemparelhados por exemplo.

Os fatores de espalhamento atômicos dos átomos de uma cela unitária somados resultarão na distribuição de densidade eletrônica da cela e constituirão **Fator de Estrutura**. Para simplificarmos os cálculos e a compreensão trataremos o problema como funções discretas utilizando somatórios ao invés de integrais.

$$F(\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l}) = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (17)$$

sendo f_j o Fator de Espalhamento atômico do átomo na posição x_j , y_j e z_j . Podemos também escrever o Fator de Estrutura em termos do módulo e de uma fase $\alpha(\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l})$ para toda a estrutura, como:

$$F(\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l}) = |F(\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l})| \cdot e^{i\alpha(\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l})} \quad (18)$$

Olhando a equação (17), podemos identificar a expressão como passível de uma transformada de Fourier devido ao seu formato, esta operação ajudaria na identificação da configuração de cargas do material partindo de seu Fator de Estrutura. Realizando a transformada do Fator de Estrutura desconsiderando efeito trivial que a carga \bar{e} exerce no módulo saímos de:

$$F(\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l}) = \sum_{j=1}^N \rho(x, y, z) \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (19)$$

e obtemos:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N F(\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l}) \cdot e^{-2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (20)$$

Pela equação (20) poderíamos refinar a localização dos máximos da função densidade partindo das posições de maior intensidade no padrão de difração de raios X obtido, apenas variando com pequenos incrementos as posições atômicas x , y e z de forma que conseguíssemos reproduzir a intensidades do Fator de Estrutura. Porém, o padrão de difração que obtemos nos fornece diretamente apenas as intensidades do Fator de Estrutura ($I(\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l}) \propto |F(\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l})|^2$), e não valores para as fases, e é isso que implica no chamado **Problema das Fases na Cristalografia** (GIACOVAZZO, et al. 2002).

Para contornar esse problema existente nesse método conhecido como **Síntese de Fourier** são usados alguns mecanismos para dedução indireta das fases, entre eles estão **Método de Patterson**, **Métodos Diretos**, **Substituição Molecular**, **Substituição Múltiplas de Isomorfos** e **Dispersão Anômala** (GIACOVAZZO, et al. 2002).

- **Método de Patterson**- também chamado de Método do Átomo Pesado baseia-se na procura da posição do(s) átomo(s) pesado(s) da cela e partindo dele(s) de seus vizinhos estruturais, o que é feito em geral, através de sínteses de Fourier, e Fourier-diferença.
- **Substituição Molecular**- Tem por princípio adotar que macromoléculas têm arranjos atômicos sequenciais bastante semelhantes, portanto, uma proteína cuja estrutura já tenha sido determinada serve como um modelo inicial para a obtenção de um conjunto preliminar de fases que pode ser subsequentemente refinado. O grande número de macromoléculas que com estrutura conhecida viabilizam a possibilidade de uso para o método.
- **Substituição Múltiplas de Isomorfos**- Seu uso fundamenta-se na obtenção de cristais de derivados isomorfos e com átomos pesados. Um bom isomorfo é aquele que a única variação no mapa de densidade eletrônica, se deve à posição dos átomos pesados. A estrutura da macromolécula original não deve ser afetada pela introdução desses átomos (NONATO e CRISTINA 1997).
- **Dispersão Anômala**- Esse método tem por ferramenta a variação de fase produzida por cada átomo de uma cela unitária. E se utiliza dos efeitos de ressonância no espalhamento de raios X devido à interação com elétrons e núcleos dos átomos para então encontrar as configurações atômicas (RAMASESHAN e ABRAHAMS 1975).

2.11 Refinamento estrutural por Métodos Diretos

A metodologia do Métodos Diretos é a mais utilizada para materiais que possuem moléculas pequenas (menos de 100 átomos além dos hidrogênios) devido à sua eficiência e precisão no refinamento das estruturas cristalinas (STOUT e JENSEN 1989). O método tem o objetivo de resolver o problema da fase assumindo que estas não foram perdidas, mas podem ser deduzidas a partir das intensidades medidas. Daí vem o nome de Métodos Diretos, pois diretamente das intensidades são obtidos todos os dados necessários para o refinamento da estrutura.

Harker e Kasper em 1948 encontraram as primeiras relações que compõem os Métodos Diretos na forma de inequações (HARKER e J. 1948). Hauptman e Karle em 1953 estabeleceram os fundamentos probabilísticos do método (KARLE e HAUPTMAN 1953). Mas o maior reconhecimento da eficácia do método em decifrar arranjos cristalinos ocorreu quando o matemático H. Hauptman e o físico J. Karle receberam o Prêmio Nobel de Química em 1985.

A aplicação desse método é dada partindo de algumas hipóteses e considerações, estas são:

- Densidade eletrônica é sempre positiva
- Para cada átomo há um pico discreto
- Os átomos têm fatores de espalhamento similares

2.11.1 Fator de Estrutura Unitário e Fator de Estrutura Normalizado

Devido o fator de espalhamento atômico decair rapidamente e consequentemente também o fator de estrutura com ângulo de Bragg, foram definidos os fatores de estrutura unitário e normalizado. O **Fator de Estrutura Unitário** $U(\vec{H})$ tem um valor máximo em 1 e possui a seguinte forma:

$$U(\vec{H}) = \frac{F(\vec{H})}{\sum_{j=1}^N f_j} = \sum_{j=1}^N n_j e^{2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{H}} \quad (21)$$

sendo que n_j é o **Fator de Espalhamento Atômico Unitário**:

$$n_j = \frac{f_j}{\sum_{k=1}^N f_k} \quad (22)$$

Caso façamos a consideração de que todos os átomos são idênticos o Fator de Espalhamento Atômico Unitário será $1/N$, sendo que N é o número de átomos da cela unitária.

O Fator de Estrutura Normalizado $E(\vec{H})$ é definido como:

$$E(\vec{H}) = \frac{F(\vec{H})}{(\xi \sum_{j=1}^N f_j^2)^{1/2}} \quad (23)$$

onde ξ é um número inteiro que representa a multiplicidade que o efeito de simetria do grupo espacial causa sobre cada intensidade e $\sum_{j=1}^N f_j^2$ é a intensidade média esperada teoricamente.

Os valores médios de $E(\vec{H})$ são independentes da estrutura, mas variam com a presença ou não de um centro de simetria, sendo importantes úteis na distinção entre os grupos centrossimétricos e não-centrossimétricos (STOUT e JENSEN 1989). Os valores médios do fator normalizado ilustradas na Tabela 6 oferecem apenas uma indicação inicial, que só poderá ser confirmada após o refinamento.

Tabela 6- Valores médios do fator normalizado em suas implicações.

VALORES MÉDIOS	CENTROSSIMÉTRICO	NÃO-CENTROSSIMÉTRICO
$\langle E(\vec{H}) ^2 - 1 \rangle$	0,968	0,736
$\langle E(\vec{H}) \rangle$	0,798	0,886
$\langle E(\vec{H}) ^2 \rangle$	1	1

Fonte: (STOUT e JENSEN 1989)

2.11.2 Desigualdade de Harker-Kasper

Para a aplicação da desigualdade de Harker-Kasper são feitas as seguintes considerações, que a densidade eletrônica é gerada por átomos esféricos e que é sempre positiva. Para o cálculo da desigualdade para uma estrutura centrossimétrica tomemos a parte real do Fator de Estrutura Unitário

$$\mathbb{R}\{U(\vec{H})\} \rightarrow U(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N n_j \cos[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (24)$$

Tomando como ferramenta a desigualdade de Cauchy-Schwarz:

$$\left(\sum_{k=1}^N x_k y_k \right)^2 \leq \left(\sum_{k=1}^N x_k^2 \right) \left(\sum_{k=1}^N y_k^2 \right) \quad (25)$$

e observando os termos de $U(\vec{H})$ para o seguinte formato:

$$U(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N \sqrt{n_j} \sqrt{n_j} \cos[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (26)$$

podemos comparar a equação (25) com a equação (26) e identificar $x_k = \sqrt{n_j}$; $y_k = \sqrt{n_j} \cos[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$ e $U(\vec{H}) = \sum_{k=1}^N x_k y_k$, assim:

$$\left(U(\vec{H}) \right)^2 \leq \sum_{j=1}^N n_j \sum_{j=1}^N n_j \cos^2[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (27)$$

Utilizando a relação $\cos^2 \theta = (1 + \cos 2\theta)/2$ e sabendo que a soma de todos os fatores de espalhamento unitários é unitária, ficamos com:

$$U^2(\vec{H}) \leq \frac{1}{2} \left(\sum_{j=1}^N n_j + \sum_{j=1}^N n_j \cos 2[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \right) \quad (28)$$

que reduzindo ficamos com:

$$U^2(\vec{H}) \leq \frac{1}{2} (1 + U(2\vec{H})) \quad (29)$$

Agora para um Fator de Estrutura que possua uma fase duas vezes a de um fator conhecido podemos fixar um valor mínimo em $2U^2(\vec{H}) - 1$. Então como queremos obter uma pequena faixa de possibilidade para $U(2\vec{H})$ devemos obter o alto valor para $U(\vec{H})$ (lembrando que o máximo valor é a unidade).

2.11.3 Invariantes e semi-invariantes estruturais

Uma mudança na origem tomada não resultará em alteração na amplitude do fator de estrutura, porém na fase sim. Isso pode ser constatado tomando-se uma nova origem deslocada de r' da original, ficando o novo fator de estrutura como:

$$F'(\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l}) = |F(\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l})| \cdot e^{i(\alpha + 2\pi \vec{r}' \cdot \vec{H})} \quad (30)$$

$$F'(\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l}) = (|F(\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l})| \cdot e^{i\alpha}) \cdot e^{i2\pi \vec{r}' \cdot \vec{H}} \quad (31)$$

$$F'(\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l}) = F(\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l}) \cdot e^{i2\pi \vec{r}' \cdot \vec{H}} \quad (32)$$

Portanto pode-se concluir que a partir dos módulos dos fatores de estrutura, para um ponto hkl , obtêm-se somente informações de fases. Quando é alterada a origem para um ponto de intensidade similar (mesma família de planos $\{hkl\}$) é dado a essa classe de reflexões o nome de **Invariantes Estruturais**.

Quando a variação da origem é de modo a atingir uma reflexão de outro ponto da cela unitária com mesmos grupos pontuais de simetria, é alterado na fase uma quantidade de 2π , e isto deixa a reflexão equivalente à não defasada. Esta mudança de origem entende-se por **Semi-Invariantes Estruturais** (SHMUELI 2007).

2.11.4 Fixação da origem e do enantiomorfo

A fixação da origem deve ser feita após definida a fase dos fatores de estrutura de três vetores linearmente independentes do espaço recíproco. Então após ser fixada a origem, poder-se-á obter as fases individuais de reflexões invariantes e semi-invariantes. Um módulo do fator de estrutura normalizado grande será a base para a utilização das relações de probabilidade.

Para grupos espaciais não-centrossimétricos umas das duas formas enantioméricas compatíveis com o modelo deve ser escolhida, pois os sinais das fases dependem dessa forma. A fixação do enantiomorfo, deve restringir a relação semi-invariante em 0 ou π , o que pode ser difícil pois zero é o valor mais provável de um semi-invariante ou invariante.

2.11.5 Equação de Sayre

Sayre demonstrou que se pode fazer a consideração igualdade de átomos em uma estrutura que estes possuam números atômicos próximos, e se obter uma função densidade eletrônica com picos semelhantes ao quadrado desta, diferindo apenas por uma função fixa que regula o formato dos picos.

$$\rho^2 = S \cdot \rho \quad (33)$$

O quadrado da função densidade eletrônica utilizando teorema da convolução aplicado à transformada de Fourier com $\vec{H} = \vec{H}_1 + \vec{H}_2$ calcula-se como:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N F(\vec{H}) \cdot e^{-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{H}_{hkl}} \quad (34)$$

$$\rho^2(\vec{r}) = \frac{1}{V^2} \sum_{H_1} \sum_{H_2} F(\vec{H}_1) F(\vec{H}_2) \cdot e^{-2\pi i \vec{r} \cdot (\vec{H}_1 + \vec{H}_2)} \quad (35)$$

$$\rho^2(\vec{r}) = \frac{1}{V^2} \sum_H \sum_{H_1} F(\vec{H}_1) F(\vec{H} - \vec{H}_1) \cdot e^{-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{H}} \quad (36)$$

Por ser $\rho^2(\vec{r})$ também uma função periódica podemos escrevê-la da mesma forma que $\rho(\vec{r})$ como:

$$\rho^2(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_H G(\vec{H}) \cdot e^{-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{H}} \quad (37)$$

sendo $G(\vec{H})$ é o fator de estrutura da densidade quadrada.

$$G(\vec{H}) = \frac{1}{V} \sum_{H_1} F(\vec{H}_1) F(\vec{H} - \vec{H}_1) \quad (38)$$

Analogamente à transformada em $F(\vec{H})$, podemos reescrever o $G(\vec{H})$ como:

$$G(\vec{H}) = \sum_{j=1} g_j \cdot e^{2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{H}} \quad (39)$$

onde g_j representa um **Fator de Espalhamento Atômico Quadrado**. Como estamos considerando átomos semelhantes, podemos fazer:

$$F(\vec{H}) = f \cdot \sum_{j=1} e^{2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{H}} ; \quad G(\vec{H}) = g \cdot \sum_{j=1} e^{2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{H}} \quad (40)$$

A partir da razão desses fatores e substituindo o Fator de Estrutura mostrado na equação (38), obtemos:

$$F(\vec{H}) = \frac{f}{g} \cdot G(\vec{H}) \quad (41)$$

$$F(\vec{H}) = \frac{f}{g} \cdot \frac{1}{V} \sum_{H_1} F(\vec{H}_1) F(\vec{H} - \vec{H}_1) \quad (42)$$

Esta relação é conhecida como **Equação de Sayre** (SAYRE 1951), que é uma equação exata para materiais com apenas um tipo de elemento. O somatório possui uma grande quantidade de termos, porem, em geral, é dominado por um pequeno número de grandes valores para $|F(\vec{H}_1)F(\vec{H} - \vec{H}_1)|$. Agora reescrevendo o evidenciando as fases:

$$|F(\vec{H})| \cdot e^{i\alpha(\vec{H})} = \frac{f}{gV} \sum_{H_1} |F(\vec{H}_1)F(\vec{H} - \vec{H}_1)| \cdot e^{i[\alpha(\vec{H}_1) + \alpha(\vec{H} - \vec{H}_1)]} \quad (43)$$

Multiplicando ambos os lados por $|F(-\vec{H})|$ ficamos com:

$$|F(\vec{H})|^2 = \frac{f}{gV} \sum_{H_1} |F(\vec{H})F(\vec{H}_1)F(\vec{H} - \vec{H}_1)| \cdot e^{i[\alpha(-\vec{H}) + \alpha(\vec{H}_1) + \alpha(\vec{H} - \vec{H}_1)]} \quad (44)$$

Para reflexões com grande $|F(\vec{H})|$ os dois lados da equação deverão ser grandes, reais e positivos, portanto é provável que os maiores termos de $|F(\vec{H})F(\vec{H}_1)F(\vec{H} - \vec{H}_1)|$ sejam

também reais e positivos. Daí tem-se que caso $|F(\vec{H}_1)|$ e $|F(\vec{H} - \vec{H}_1)|$ são também grandes, então:

$$\alpha(-\vec{H}) + \alpha(\vec{H}_1) + \alpha(\vec{H} - \vec{H}_1) \approx 0 \quad (45)$$

Esta relação é conhecida como **Invariante Triplo de Fase** e se faz necessária aplicação de métodos probabilísticos para estimar a sua confiabilidade.

O Fator de Estrutura é um número complexo e pode ser escrito a partir da equação (43), como:

$$\tan \alpha(\vec{H}) = \frac{\Im\{F(\vec{H})\}}{\Re\{F(\vec{H})\}} = \frac{\sum_{H_1} |F(\vec{H}_1)F(\vec{H} - \vec{H}_1)| \cdot \sin[\alpha(\vec{H}_1) + \alpha(\vec{H} - \vec{H}_1)]}{\sum_{H_1} |F(\vec{H}_1)F(\vec{H} - \vec{H}_1)| \cdot \cos[\alpha(\vec{H}_1) + \alpha(\vec{H} - \vec{H}_1)]} \quad (46)$$

Esta é a **Fórmula das Tangentes** demonstrada por Karle e Hauptman em 1956 (KARLE e HAUPTMAN 1956) sendo a mais útil ferramenta na aplicação dos métodos diretos.

2.12 Reflexões equivalentes e extinções sistemáticas

A simetria cristalina tem grande relevância na formação do padrão de espalhamento do feixe de raios X pelo cristal. A lei de Friedel mostra que os fatores de estrutura dos vetores \vec{H} e $-\vec{H}$ do espaço recíproco são complexos conjugados: $F(\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l}) = F^*(\bar{\mathbf{h}}, \bar{\mathbf{k}}, \bar{\mathbf{l}})$. Isto implica que as intensidades de difração correspondentes são iguais: $I(\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l}) = I(\bar{\mathbf{h}}, \bar{\mathbf{k}}, \bar{\mathbf{l}})$. Com base nessa análise pode-se notar que a simetria ponto de um objeto é preservada também em seu padrão de difração só que ainda acrescida de um centro de simetria. Estes grupos centrossimétricos dos quais se derivam os 32 grupos pontuais por redução de simetria são chamadas **Simetrias de Laue** e estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7- Simetrias de Laue associadas aos seus grupos pontuais.

<i>SIMETRIA</i>	<i>GRUPO PONTUAL</i>	<i>SIMETRIA DE LAUE</i>
<i>Cúbica</i>	$m\bar{3}, m\bar{3}m, \bar{4}3m, 23, 432$	$m\bar{3}, m\bar{3}m$
<i>Tetragonal</i>	$4/mmm, 4/m, 4mm, \bar{4}2m, \bar{4}, 422, 4$	$4/mmm, 4/m$
<i>Ortorrômbica</i>	$mmm, mm2, 222$	mmm
<i>Romboédrica</i>	$\bar{3}m, \bar{3}, 3m, 32, 3$	$\bar{3}m, \bar{3}$
<i>Hexagonal</i>	$6/mmm, 6/m, 6mm, \bar{6}2m, \bar{6}, 622, 6$	$6/mmm, 6/m$
<i>Monoclínico</i>	$2/m, m, 2$	$2/m$
<i>Triclínico</i>	$\bar{1}, 1$	$\bar{1}$

Fonte: (Próprio autor)

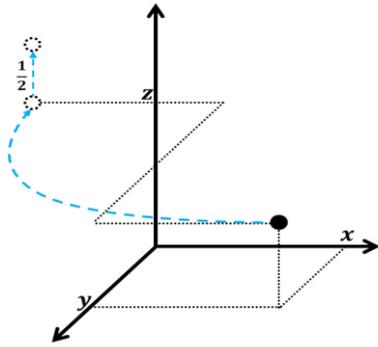
Elementos com simetrias translacionais não modificam a simetria do padrão de difração, porém irão causar **Extinções Sistemáticas** em algumas reflexões nos padrões de difração. Estas são ausências em intensidades de difração de conjuntos específicos do espaço recíproco e são induzidas também pela forma de centragem da rede (P, F, I, A, B e C).

A classificação das Extinções Sistemáticas pode ser feita em:

- Integrais – Dão informação sobre a centragem da rede e aparecem nas reflexões do tipo (h, k, l) .
- Zonais – Dão informação sobre a existência de planos de reflexão com deslizamento e aparecem nas reflexões do tipo $(h, k, 0)$, $(0, k, l)$ e $(h, 0, l)$.
- Seriais – Dão informação sobre a existência ou não de eixos helicoidais e aparecem nas reflexões do tipo $(h, 0, 0)$, $(0, k, 0)$ e $(0, 0, l)$.

Como exemplo tomemos a operação translacional eixo helicoidal 2_1 em torno do eixo c conforme mostra a Figura 26, e analisemos seu efeito sobre o Fator de Estrutura. Se especificarmos as reflexões na direção $(0, 0, l)$ teremos o seguinte Fator de Estrutura:

Figura 26- Operação eixo helicoidal 2_1 para um ponto em (x, y, z) .



Fonte: (Próprio autor)

$$F(\mathbf{0}, \mathbf{0}, l) = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{2\pi i(lz_j)} \quad (47)$$

O eixo helicoidal 2_1 levará um ponto de coordenadas (x, y, z) para um ponto simetricamente equivalente na posição $(-x, -y, z + 1/2)$. Isso significa dizer que:

$$F(\mathbf{0}, \mathbf{0}, l) = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{2\pi ilz_j} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{2\pi il(z_j+1/2)} \quad (48)$$

Logo:

$$e^{2\pi ilz} = e^{2\pi il(z+1/2)} \Rightarrow e^{2\pi ilz} - e^{2\pi ilz} \cdot e^{\pi il} = 0 \Rightarrow e^{2\pi ilz}(1 - e^{\pi il}) = 0 \quad (49)$$

Para essa igualdade ser verdadeira concluímos, portanto que $l = par$.

Então todos os valores encontrados para reflexões na direção $(0,0, l)$ devem ser do tipo $(0,0,2n)$, onde n é um número natural. A Tabela 8 mostra as extinções sistemáticas que devem ser analisadas (GOODWIN 2008).

Tabela 8- Extinções sistemáticas de reflexões no padrão espalhado devido às simetrias da rede.

<u>REFLEXÕES RELEVANTES</u>	<u>CONDIÇÃO DE REFLEXÃO</u>	<u>SIMETRIA</u>
hkl	sem restrição	P
	$h + k + l = 2n$	I
	$h, k, l = \text{pares ou ímpares}$	F
	$h + k = 2n$	C
	$k + l = 2n$	A
	$h + l = 2n$	B
	$h - k = 3n$	H
	$-h + k + l = 3n$	R (obversa)
	$h - k + l = 2n$	R (reversa)
<u>REFLEXÕES RELEVANTES</u>	<u>CONDIÇÃO DE REFLEXÃO</u>	<u>PLANOS DE DESLIZAMENTO</u>
0kl	$k = 2n$	$b/2$
	$l = 2n$	$c/2$
	$k + l = 2n$	$b/2 + c/2$
h0l	$l = 2n$	$c/2$
	$h = 2n$	$a/2$
	$h + l = 2n$	$a/2 + c/2$
hk0	$h = 2n$	$a/2$
	$k = 2n$	$b/2$
	$h + k = 2n$	$a/2 + b/2$
<u>REFLEXÕES RELEVANTES</u>	<u>CONDIÇÃO DE REFLEXÃO</u>	<u>EIXOS HELICOIDAIS</u>
h00	$h = 2n$	$2_1, 4_2, 6_3 \parallel a$
	$h = 3n$	$3_1, 3_2, 6_2, 6_4 \parallel a$
	$h = 4n$	$4_1, 4_3 \parallel a$
	$h = 6n$	$6_1, 6_5 \parallel a$
0k0	$k = 2n$	$2_1, 4_2, 6_3 \parallel b$
	$k = 3n$	$3_1, 3_2, 6_2, 6_4 \parallel b$
	$k = 4n$	$4_1, 4_3 \parallel b$
	$k = 6n$	$6_1, 6_5 \parallel b$
00l	$l = 2n$	$2_1, 4_2, 6_3 \parallel c$
	$l = 3n$	$3_1, 3_2, 6_2, 6_4 \parallel c$
	$l = 4n$	$4_1, 4_3 \parallel c$
	$l = 6n$	$6_1, 6_5 \parallel c$

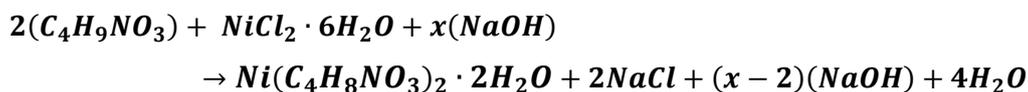
Fonte: (HAHN 2005)

3 Metodologia Experimental

3.1 Procedimento de síntese

A síntese dos monocristais de Ni(II)(L-treonina)₂(H₂O)₂ foi feita na Central de Análise de Materiais da Universidade Federal do Maranhão (CEMAT) utilizando o método de crescimento Evaporação Lenta.

Foram calculadas as quantidades estequiométricas de treonina (C₄H₉NO₃) com pureza ≥98% e de cloreto de níquel hexahidratado (NiCl₂·6H₂O) da *Sigma Aldrich* partindo de suas massas molares com o objetivo de que ocorresse a formação de um complexo na proporção 2:1 de treonina e níquel. A equação química inicialmente planejada para a reação foi:



sendo que o x denota uma quantidade adicionada a ser definida posteriormente.

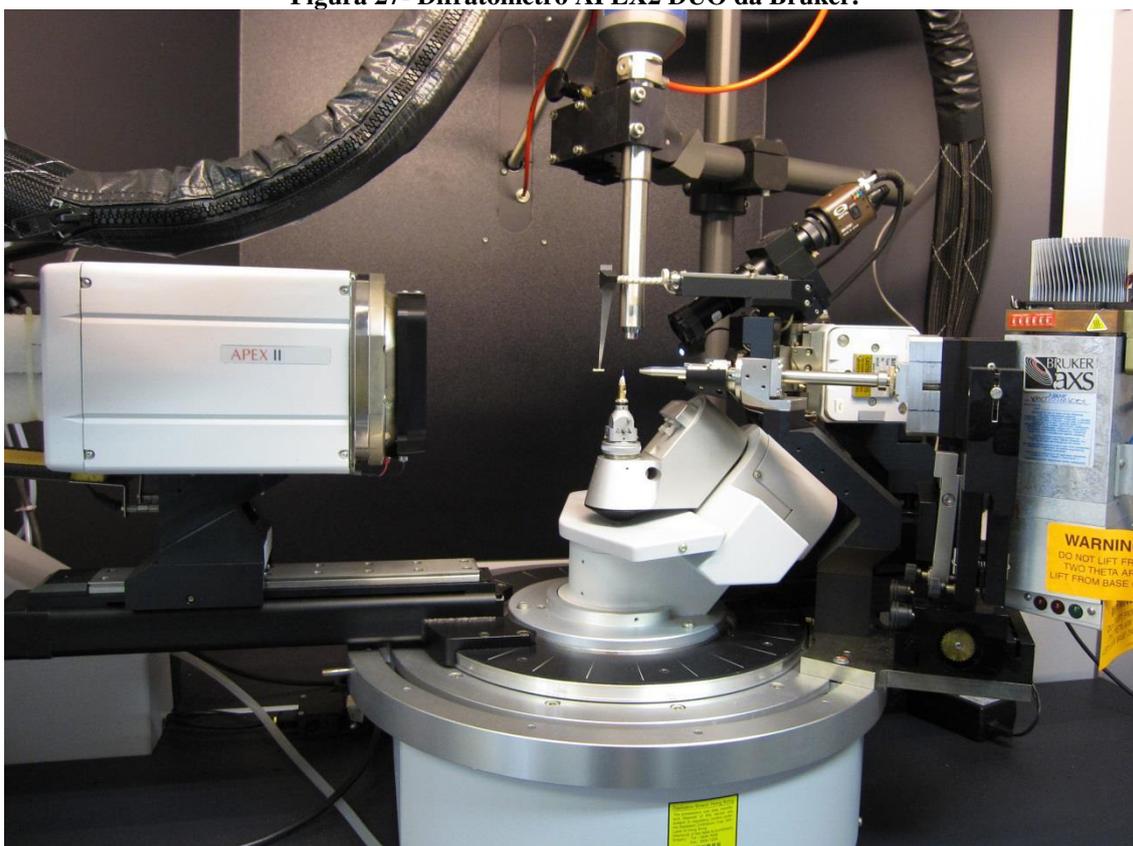
Em uma balança de precisão, foi pesada a quantidade de treonina calculada (com base na solubilidade da treonina) e dissolvemos em 20 mL de água destilada em temperatura de 30°C. Após a completa dissolução, pesamos a quantidade proporcional para o cloreto de níquel e dissolvemos também na mesma solução. Na busca de obter uma solução saturada do complexo, a temperatura de algumas soluções teve que ser aumentada durante o processo de dissolução, para que uma quantidade maior de treonina pudesse ser dissolvida.

Após obtermos uma solução homogênea, adicionamos pequenas pastilhas da base hidróxido de sódio (NaOH) com o objetivo de aumentar o pH da solução, promovendo diferentes configurações iônicas à treonina. As soluções foram colocadas em uma estufa à temperatura fixa de 30°C. Os primeiros cristais obtidos cresceram juntos ocupando toda a base, paredes e/ou superfície do líquido e outros em vários núcleos de aglomerados, algumas soluções chegaram a apresentar a formação de uma crosta na superfície. Preparamos soluções para o pH variando de 7 à 12.

3.2 Coleta de Dados de difração de raios X

A coleta de dados foi realizada em um difratômetro APEX2 DUO da Bruker, no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, como o que está mostrado na Figura 27. As medidas foram realizadas à temperatura de 22°C com radiação $K\alpha$ de molibdênio, ($\lambda = 0,71073\text{Å}$). Foi selecionada uma amostra de faces naturais de dimensões 0,140 mm x 0,500 mm x 0,520 mm.

Figura 27- Difratômetro APEX2 DUO da Bruker.



Fonte: (The Department of Chemistry, CUHK 2004)

Após a centragem da amostra no goniômetro, foi realizada a determinação da cela unitária por meio de um pré-experimento com a estratégia predefinida. A cela unitária $a = 5,76450(10)\text{Å}$, $b = 10,1483(2)\text{Å}$, $c = 22,2144(5)\text{Å}$, volume = $1299,54(4)\text{Å}^3$ foi obtida com base no refinamento de 136 reflexões com intensidade maior que 20 vezes sua incerteza ($\sigma(I)$). O ângulo de varredura (θ), para a determinação da cela unitária, variou desde $4,45^\circ$ até $27,50^\circ$. Durante a determinação da cela unitária pudemos verificar a monocristalinidade da amostra analisando sua mosaicidade, que nesse caso foi $0,61^\circ$.

Foram coletadas 5172 imagens com tempo de exposição de 5 segundos para cada imagem. As varreduras foram em torno dos eixos ϕ (ponta fixadora da amostra) e ω (eixo vertical fixo). A integração dos dados forneceu um total de 26435 reflexões das quais 2017 não são relacionadas por simetria. A redundância média foi de 13,106. O ângulo θ máximo foi de $30,66^\circ$, o que nos forneceu resolução de $0,70 \text{ \AA}$, completudeza de 99,8% (Para $\theta = 30,66^\circ$) e $R_{int} = 2,83\%$, $R_{sigma} = 1,54\%$.

Os parâmetros R_{int} e R_{sigma} são definidos como:

$$R_{int} = \frac{\sum |F_0^2 - F_0^2(\text{médio})|}{\sum |F_0^2|}$$

$$R_{sigma} = \frac{\sum [\sigma(F_0^2)]}{\sum |F_0^2|}$$

onde F_0 é o módulo do fator de estrutura observado. O parâmetro R_{int} fornece uma maneira de checar se o grupo de ponto foi corretamente definido e, também, verificar a consistência dos dados.

A determinação da estrutura foi realizada com o pacote SHELXTL da Bruker (Sheldrick 1997), sendo que o refinamento final dos dados foi feito utilizando o pacote de programas WINGX (FARRUGIA 1999). Os parâmetros finais de ajuste foram:

Índices finais de R [$I > 2\sigma(F_0^2)$]	R1 = 0,016, wR2 = 0,043
Índices R (Todos os dados)	R1 = 0,017, wR2 = 0,043

O maior pico residual no mapa de diferença de densidade eletrônica final foi de $0,28 e/\text{\AA}^3$ e o maior buraco foi de $-0,18 e/\text{\AA}^3$. O mapa diferença é feito subtraindo-se o modelo proposto e os dados coletados. Quando o modelo é satisfatório, devemos ter descrito todos os elétrons na estrutura, logo a densidade eletrônica restante deve ser zero, ou seja, os picos restantes no mapa não podem ser referentes a nenhum átomo que não tenha sido descrito.

As intensidades experimentais são proporcionais ao quadrado dos fatores de estruturas:

$$I(\mathbf{h}, \mathbf{k}, l) = gKAL_p \cdot |F(\mathbf{h}, \mathbf{k}, l)|^2 \quad (50)$$

sendo g o termo que considera a perda de intensidade por múltiplos espalhamentos, o feixe final é difratado sem direção definida (SEECK e MURPHY 2014). O K é considerado constante com a rotação do cristal dependendo do tamanho da amostra, intensidade do feixe e da sensibilidade do detector. A representa o **Fator de Absorção** que depende do coeficiente de absorção linear μ (cm^{-1}) e espessura do material, essa energia absorvida pela amostra é reemitida na forma de raios X em todas as direções, a qual é denominada de radiação fluorescente e é responsável pelo aumento do background (SURYANARAYANA e NORTON 1998). O L_p é o **Fator de Lorentz-Polarização**, este contém os parâmetros dependentes do ângulo de Bragg relativos à polarização parcial que é induzida ao feixe espalhado e considera que o feixe incidente não está perfeitamente monocromático levando a uma largura no difratado (SURYANARAYANA e NORTON 1998). O Fator de Lorentz-Polarização pode ser encontrado pela expressão:

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

4 Resultados

4.1 Crescimento do cristal de $\text{Ni(II)(L-Treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$

Como já mostrado na seção 3.1, vimos que para se obter o cristal de $\text{Ni(II)(L-Treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, temos que dissolver L-treonina e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água na proporção de 2 mols de L-treonina para 1 mol de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. No preparo da primeira solução, usamos a quantidade inicial de L-treonina seguindo a curva de solubilidade da mesma e a quantidade de cloreto de níquel foi calculada de forma a manter a proporção 2:1. O pH da solução contendo apenas a L-treonina foi medido em 6 e ao adicionarmos o cloreto de níquel o pH da solução se torna 3,5, sendo que a solução passa a ter a coloração verde (mesma cor do $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Neste momento a solução encontra-se em um pH ácido, mantendo a molécula da L-treonina na sua forma catiônica. Para que a L-treonina possa se ligar ao Ni^{+2} , ela tem que estar na sua forma aniônica. Desta forma, adicionamos NaOH na solução para tornar o pH dela básico e, na medida que o pH vai se tornando básico, a cor da solução se torna azul. Observamos que o tempo para o aparecimento dos primeiros cristais varia com o pH, ou melhor, quanto menor o pH mais tempo é necessário para o aparecimento dos primeiros cristais.

A Figura 28(a) mostra um Becker com uma solução e alguns cristais dentro e a Figura 28(b) mostra alguns cristais retirados da solução, onde é possível ver que eles crescem grudados uns nos outros. Estes cristais não foram considerados satisfatórios, pois quando tentamos crescer cristais, sempre tentamos crescer monocristais isolados.

Figura 28- Solução com cristais em processo de crescimento (a) e aglomerado de cristais (b).

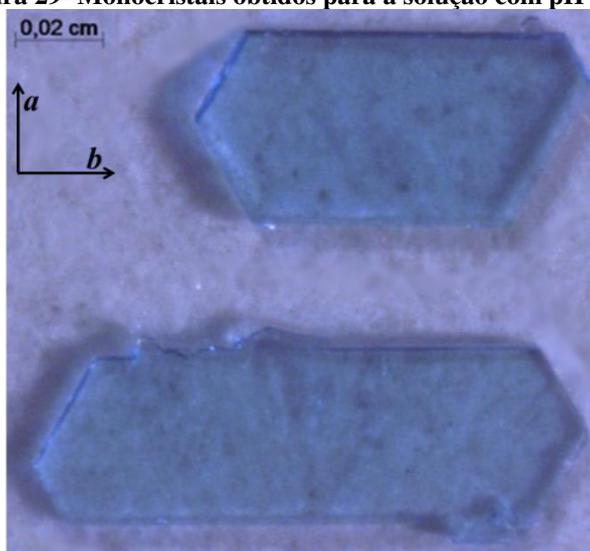


Fonte: (Próprio autor)

Depois da obtenção dos primeiros cristais, outras soluções foram preparadas variando-se também a concentração dos reagentes (mas mantendo a proporção 2:1) para que pudéssemos encontrar a melhor condição para a obtenção de monocristais isolados.

Após vários testes, para uma solução com $\approx 8,5$ de pH, conseguimos após uma semana, à temperatura de 30°C , a formação de dois monocristais com boa qualidade cristalina e tamanho suficiente para a realização de medidas de difração de raios X para a determinação estrutural. A orientação dos monocristais foi determinada em um difratômetro de raios X de policristais, após termos o conhecimento da estrutura cristalina do monocristal. A Figura 29 apresenta uma imagem de microscopia ótica dos monocristais crescidos dada por uma lente com ampliação de 10 vezes, mostrando as direções dos eixos a e b , sendo a direção do eixo c é perpendicular à face maior do cristal.

Figura 29- Monocristais obtidos para a solução com pH $\approx 8,5$.

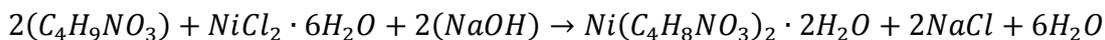


Fonte: (Próprio autor)

Repetimos o procedimento que obtivemos sucesso na obtenção dos cristais e, em algumas das soluções, o resultado foi similar, e em outras ocorreu conforme as primeiras soluções. Os cristais que cresceram irregulares foram macerados formando um pó que foi outra vez dissolvido em água destilada com uma concentração elevada. A solução foi posta na estufa à mesma temperatura fixada em 30°C . Desta solução, em que o soluto possuía somente os constituintes reais do monocristal esperado, obtivemos uma quantidade bem maior de monocristais de boa qualidade (algo em torno de 30 monocristais).

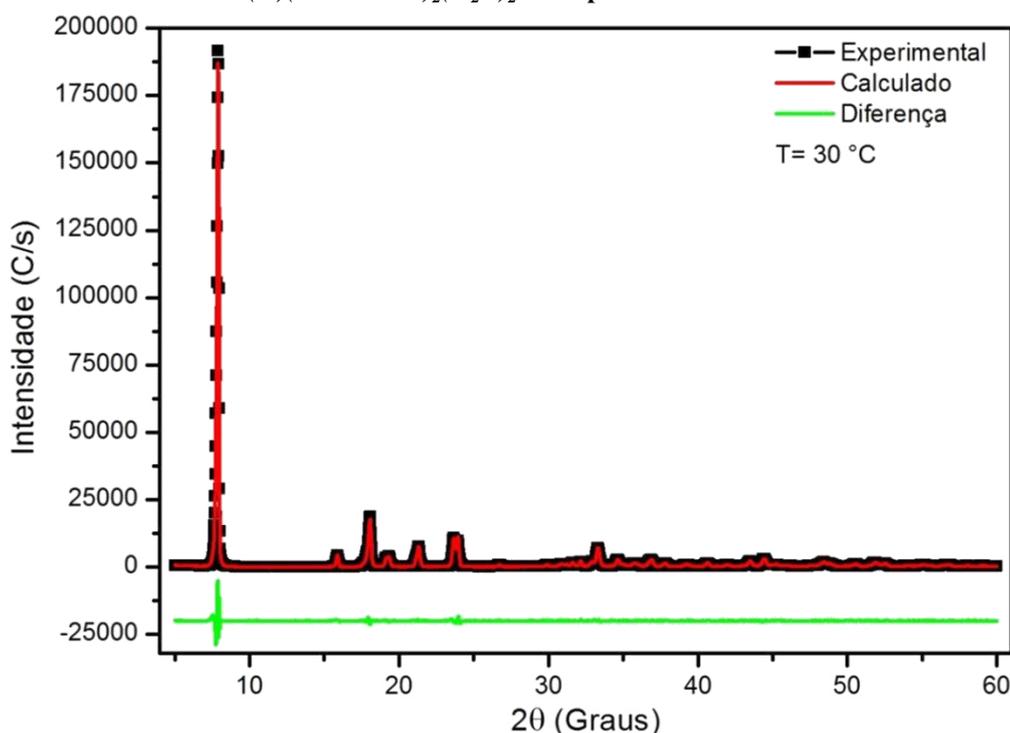
Verificamos posteriormente que os monocristais obtidos de soluções não recristalizadas foram obtidos de soluções que continham exatamente a quantidade de 2 moles de NaOH . Foi então cogitada a possibilidade de que o aglomerado de cristais que apresentaram as demais soluções para valores de pH mais distantes do 8,5 estivesse

relacionado ao excesso do hidróxido de sódio presente na solução. Assim, a equação apresentada na seção 3.1 para essas soluções que apresentam dois moles de $NaOH$ se torna para um $x = 2$:



Do pó feito dos demais cristais precipitados foi realizada uma medida de difração de raios X em policristais em um difratômetro D8 Advance com comprimento de radiação $K_{\alpha 1} = 1,789\text{\AA}$. A medida apresentou o padrão de difração mostrado na Figura 30. Foi também realizado o refinamento Rietveld do difratograma apresentado com o programa de análise TOPAS da Bruker, este apresentou os seguintes parâmetros de rede confirmando com certa aproximação os parâmetros de rede obtidos no refinamento estrutural: $a = 5,777$; $b = 10,169$ e $c = 22,261$.

Figura 30- Refinamento Rietveld realizado em um padrão de difração de raios X de pó do composto $Ni(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$ a temperatura de 30°C .



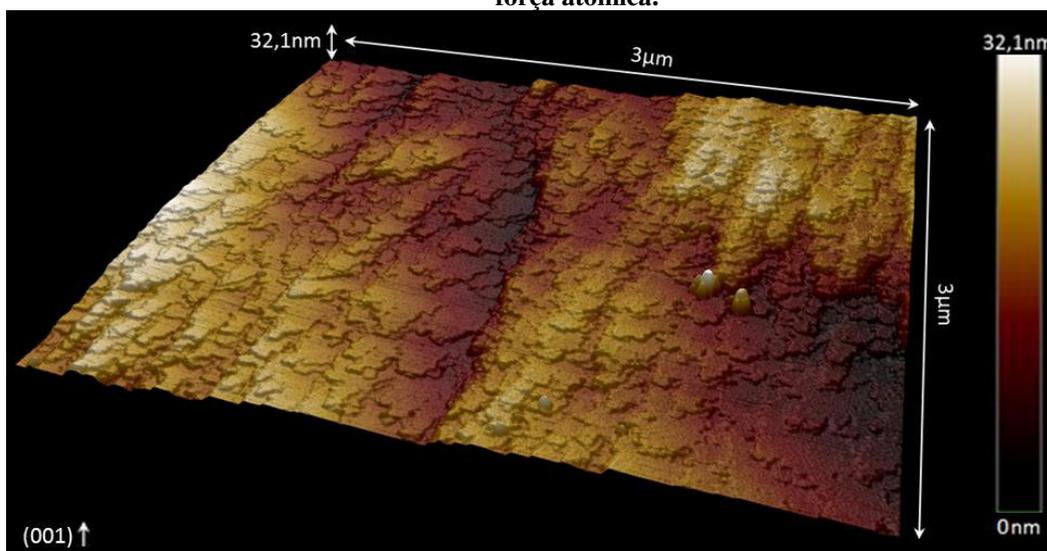
Fonte: (Próprio autor)

Com esse difratograma medido fizemos buscas no Banco de Dados Estruturais de Cambridge (CSD) e no banco de dados do Centro Internacional de Dados de difração (ICDD), então notamos que a estrutura para duas moléculas de treonina complexadas com níquel não nos retornou resultado. Com uma pesquisa realizada na literatura, foram encontrados os seguintes complexos de treonina com metais de

transição: $Cu(II)(L-Treonina)_2(H_2O)$ (RIZZI, PIRO, et al. 2000), $Co(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$ (RIZZI, BRONDINO, et al. 2003), e $Zn(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$ (HÄMÄLÄINEN 1977), com simetrias monoclinica, ortorrômbica e monoclinica, respectivamente. Os difratogramas dos complexos $Zn(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$ e $Co(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$, são similares ao difratograma do complexo com níquel. Nosso primeiro plano foi realizar um refinamento Rietveld para determinar os parâmetros cristalinos dos complexos com Ni, a partir dos dados cristalográficos dos complexos com Co ou Zn. Entretanto, como os padrões de raios X em policristais desses complexos com Co e Zn são similares, isto não seria muito confiável. Então notamos a necessidade do envio do novo complexo para uma determinação estrutural por difração de raios X em monocristal.

A fim de visualizar a rugosidade de uma das faces cristalina na direção (001) do monocristal, realizamos uma medida de microscopia de força atômica, usando um AFM MultiMode 8. A Figura 31 mostra superfície do monocristal observada nas dimensões $3 \times 3 \mu m$, em uma região aleatoriamente escolhida. Na direção de z, a superfície teve uma diferença de altura de 32,1nm entre o valor máximo e o mínimo, e a área da superfície 3D foi de $9,04 \mu m^2$, o que mostra ser pouco deslocamento no eixo z em contraste com a projeção de $9,0 \mu m^2$ de área no plano xy. Além disso, é possível observar os degraus de crescimento formados por regiões onde a partículas nucleadas se ligam durante o processo de crescimento do cristal.

Figura 31- Superfície de um monocristal de $Ni(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$ vista por um microscópio de força atômica.



Fonte: (Próprio autor)

4.2 Estrutura cristalina do $Ni(II)(L\text{-Treonina})_2(H_2O)_2$

Como pode ser observado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, a treonina possui uma hidroxila no seu grupo radical, o que pode fazer dela um ligante tridentado. Como o Ni^{2+} , em geral, assume a coordenação 6, duas moléculas de treonina podem se ligar ao Ni^{2+} completando a coordenação 6. Esse foi o motivo de termos usado a proporção 2 mols de L-treonina para 1 mol de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Entretanto, isso não irá acontecer necessariamente, já que a treonina (ou aminoácido) pode agir como um ligante bidentado, onde apenas o grupo amina e o carboxílico de duas moléculas irão se ligar ao Ni^{2+} , fazendo quatro ligações. Para completar a coordenação 6, geralmente moléculas de água ou o átomo de oxigênio com ligação dupla do grupo carboxílico de uma molécula vizinha podem se ligar ao Ni^{2+} .

Figura 32- Conformação da molécula do L-Treonina.



Fonte: (MORENO, GARCÍA e MORENO 2013)

Para elucidar a forma da molécula e a estrutura cristalina do material obtido, um dos cristais mostrados na Figura 29 foi enviado para o Prof. Dr. José Ricardo Sabino, do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, para a realização de medidas de difração de raios X. O equipamento utilizado foi um difratômetro Enraf-Nonius APEX2 DUO, do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. Os dados foram coletados à temperatura de 296K utilizando radiação de Molibdênio ($Mo-K\alpha = 0,71073\text{Å}$). As medidas de raios X e a determinação da estrutura cristalina da amostra foram realizados pela Ma. Rosane de Paula Castro (aluna de doutorado do Prof. Dr. José Ricardo Sabino).

Na determinação da estrutura por Métodos Diretos verificou-se que o cristal de $Ni(II)(L\text{-Treonina})_2(H_2O)_2$ cristaliza no sistema ortorrômbico, com grupo espacial $C222_1$ (número 20 da tabela de cristalografia), parâmetros de rede $a = 5,7645(1)\text{Å}$, $b =$

10,1483(2) Å, $c = 22,2144(5)$ Å e volume $V = 1299,54(4)$ Å³. O grupo de espaço C222₁ apresenta centragem de rede do tipo C, dois eixos de rotação de ordem 2 ao longo dos eixos cristalográfico a e b , respectivamente e um eixo helicoidal 2₁ ao longo do eixo cristalográfico c . O íon Ni(II) está situado sobre o eixo de ordem 2, paralelo ao eixo cristalográfico b , formando uma coordenação octaédrica.

Após a determinação da cela unitária e grupo espacial, obteve-se o mapa de densidade eletrônica com a posição dos átomos de níquel, carbono, oxigênio e nitrogênio. Inicialmente as posições destes átomos foram refinadas isotropicamente pelo método dos mínimos quadrados, minimizando a diferença entre os fatores de estrutura observados e calculados em F^2 . Em seguida, os átomos foram refinados anisotropicamente. Nos ciclos seguintes do refinamento, os picos referentes aos átomos de hidrogênio surgiram nos mapas de diferença de Fourier. O refinamento convergiu em $R1 = 1,6\%$ e $wR2 = 4,3\%$ para os dados observados e $R1 = 1,7\%$ e $wR2 = 4,3\%$ para todos os dados (incluindo os hidrogênios). O fator de concordância entre o modelo proposto e os dados medidos (goodness-of-fit) foi de 1,1. A Tabela 9 apresenta um resumo dos dados cristalográficos da amostra.

Tabela 9- Resumo dos dados cristalográficos e experimentais do cristal de Ni(II)(L-Treonina)₂(H₂O)₂.

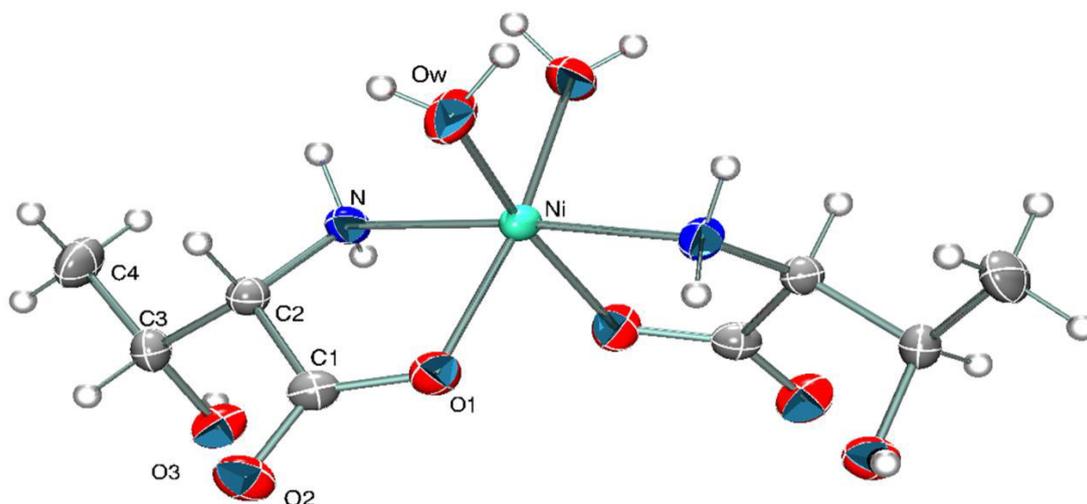
Fórmula química	C₈H₂₀N₂NiO₈
Peso molecular	330,95g/mol
Temperatura de medida	296(2) K
Comprimento de onda k_{α} do Mo	0,71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial (Número na T. de Cristalografia)	C222 ₁ (20)
Dimensões da cela unitária	$a = 5,7645(1)$ Å $b = 10,1483(2)$ Å $c = 22,2144(5)$ Å
Volume da cela unitária	1299,54(4) Å ³
Número de moléculas/cela unitária	4
Densidade	1,692 g /cm ³
Coefficiente de absorção	1,531 mm ⁻¹
F(0, 0, 0)	696
Dimensões do monocristal	0,140 mm x 0,500 mm x 0,520 mm
Intervalo em θ na coleta de dados	1,8 to 30,7° (Resolução: 0,70 Å)
Intervalos dos índices hkl	$-8 \leq h \leq 8, -14 \leq k \leq 14, -31 \leq l \leq 31$
Número de reflexões coletadas	26435
Reflexões independentes	2017 [R(int) = 0,0283]
Completeness to theta = 30,7° (Precisão com teta a 30,7°)	99,5 %

Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F^2
Dados/parâmetros	2017/98
Goodness-of-fit on F^2	1,105
Fatores residuais [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 1,6%, wR2 = 4,3%
Fatores residuais (all)	R1 = 1,7%, wR2 = 4,3%
Maior diferença pico e buraco	0,278 e -0,180 e.Å ⁻³

Fonte: (Próprio autor)

A Figura 33 mostra a conformação da molécula do $Ni(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$ onde podemos ver os átomos de oxigênio (oxigênio da hidroxila) e nitrogênio, dos grupos carboxílico e amina de duas moléculas de treonina, se ligando ao íon de Ni^{2+} . Além disso, observa-se que duas moléculas de água se ligam ao Ni^{2+} , completando a coordenação 6 do Ni . O íon Ni^{2+} se situa sobre o eixo de ordem 2, paralelo ao eixo b e a geometria em torno do Ni é do tipo octaédrica deformada.

Figura 33- Conformação da molécula do $Ni(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$.



Fonte: (Próprio autor)

A coordenação do Ni^{2+} é similar à do íon $Co(II)$ em $Co(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$, e também à do íon Zn^{2+} em $Zn(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$, onde pode-se ver também que a treonina se liga ao Ni na configuração *cis*. Entretanto, a estrutura cristalina do cristal com Ni é similar apenas à do cristal contendo Co , já que o cristal com Zn é monoclinico. Na Tabela 10 são listados os comprimentos de ligação da coordenação para os três compostos, onde se vê que os valores são bem próximos.

Tabela 10- Comparação dos comprimentos de ligação da coordenação com o íon metálico.

Níquel		Cobalto		Zinco			
Ni – O	2,0661(9)	Co – O	2,103(6)	Zn – O	2,112	Zn – O	2,135
Ni – Ow	2,082(1)	Co – Ow	2,090(6)	Zn – Ow	2,151	Zn – Ow	2,160
Ni – N	2,0723(9)	Co – N	2,133(7)	Zn – N	2,084	Zn – N	2,115

Fonte: Níquel (Próprio autor); Cobalto (RIZZI, BRONDINO, et al. 2003) e Zinco (HÄMÄLÄINEN 1977)

Na Tabela 11 são mostrados as posições atômicas e os sítios dos átomos do cristal $Ni(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$ onde se vê que o átomo de *Ni* tem multiplicidade quatro e todos os outros átomo tem multiplicidade oito, gerando assim, quatro átomos de *Ni*, oito moléculas de treonina e quatro moléculas de $Ni(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$ por cela unitária.

Tabela 11- Posições atômicas e sítios dos átomos do cristal de $Ni(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$ em relação aos respectivos parâmetros de rede.

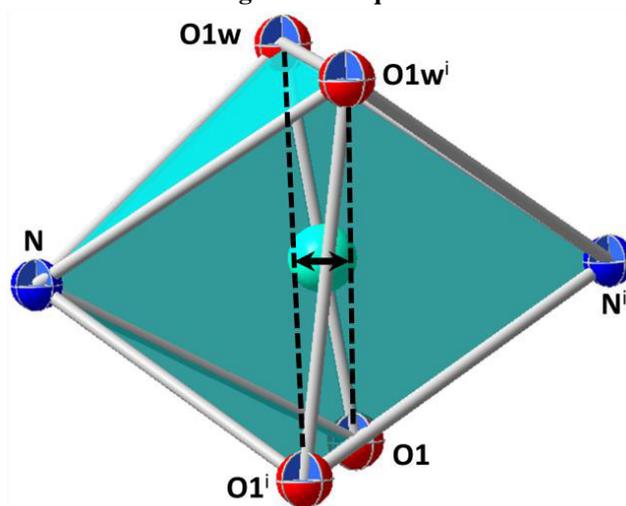
Átomo	Sítio	x	y	z
Ni	4b	1	0,77039(2)	0,25
C1	8c	1,1157(2)	0,9332(1)	0,14947(5)
C2	8c	0,9270(2)	0,8420(1)	0,12406(4)
C3	8c	0,7762(2)	0,9136(1)	0,07776(4)
C4	8c	0,6039(3)	0,8237(1)	0,04675(5)
N	8c	0,7946(2)	0,78087(9)	0,17359(4)
O1	8c	1,1769(2)	0,91589(9)	0,20387(4)
O2	8c	1,2034(2)	1,01607(9)	0,11504(5)
O3	8c	0,6632(2)	1,02137(8)	0,10712(4)
Ow	8c	1,2283(2)	0,6286(1)	0,21716(5)
HwA	8c	1,216(3)	0,594(2)	0,1876(8)
HwB	8c	1,253(4)	0,563(2)	0,242(1)
H1	8c	0,5225	1,0095	0,1067
H1A	8c	0,667	0,829	0,1814
H1B	8c	0,7492	0,6994	0,1628
H2	8c	1,0066	0,7706	0,1027
H3	8c	0,8792	0,9501	0,0469
H4A	8c	0,5154	0,8735	0,0181
H4B	8c	0,5013	0,7862	0,0762
H4C	8c	0,6857	0,7545	0,0264

Fonte: (Próprio autor)

Dos átomos diretamente ligados ao níquel obteve-se um octaedro distorcido decorrente a tensão do quelato bidentado das ligações do grupo amina e do grupo carboxila das moléculas de treonina com o níquel. A reta passando pelos átomos O1-

O1wⁱ possui 0,1852 Å de distância da reta que passa pelos átomos -O1w-O1ⁱ (i : 2-x, y, 1/2-z), este desvio pode ser visto na Figura 34.

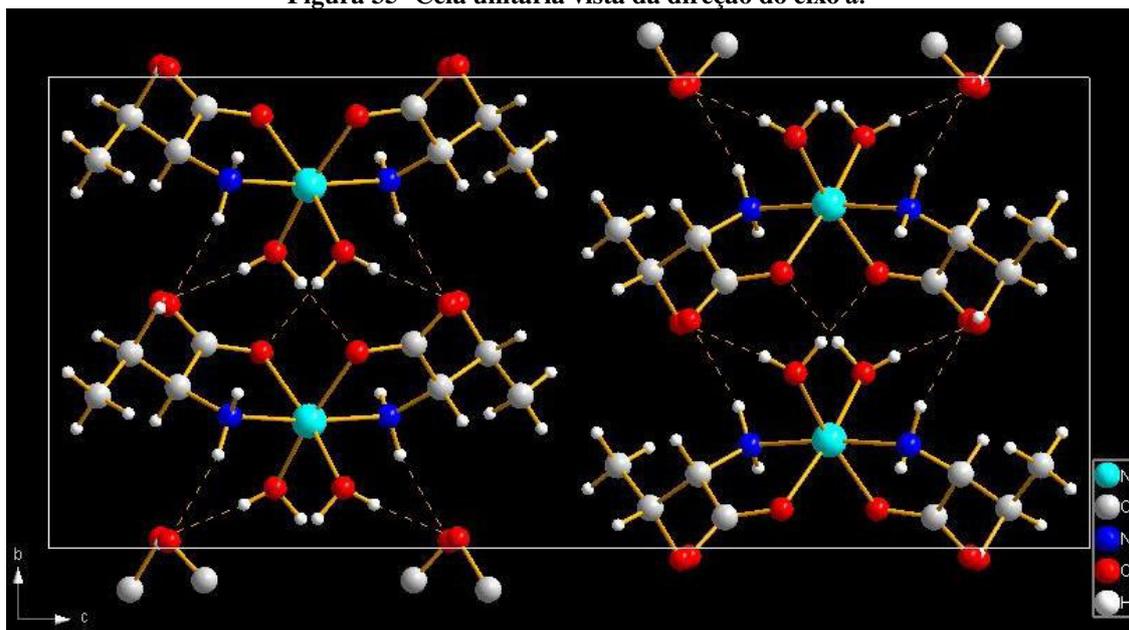
Figura 34- Octaedro formado pelos átomos ligados ao níquel.



Fonte: (Próprio autor)

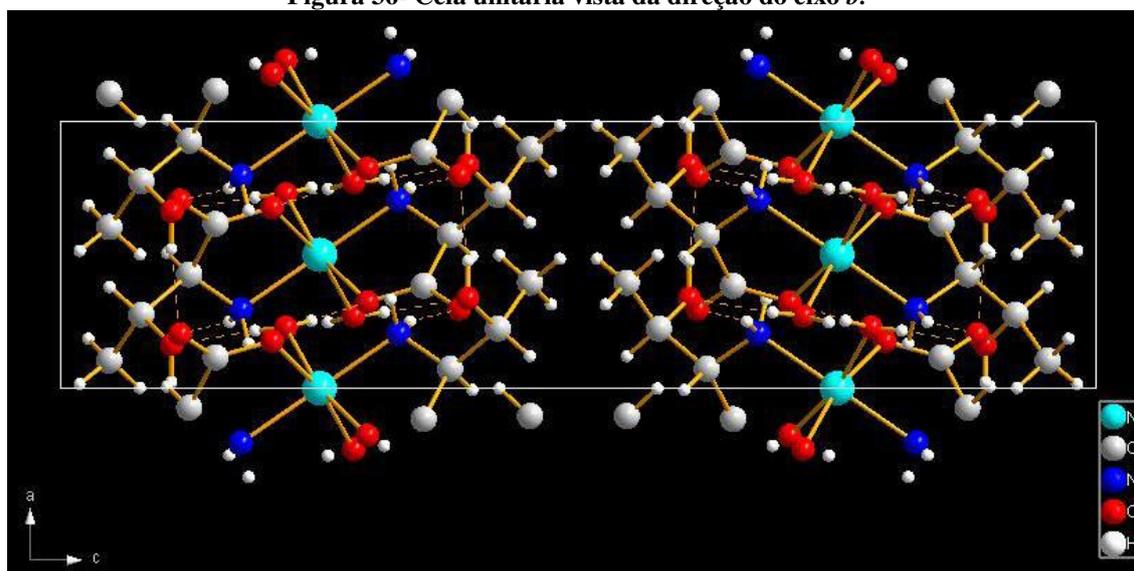
As figuras 35, 36 e 37 mostram a cela unitária do cristal de *Ni(II)(L-Treonina)₂(H₂O)₂* nas direções dos eixos cristalográficos *a*, *b*, e *c* respectivamente. Nessas figuras pode-se observar a disposição das moléculas dentro da cela unitária, assim como, as ligações de ponte de hidrogênio (linhas tracejadas). O Ni1 na posição (0, y, 1/4) está relacionado ao Ni3 por uma translação (1/2, 1/2, 0), assim como, Ni2 está para Ni4. O Ni1 está relacionado ao Ni2, na posição (0, y, 1/4), por uma rotação C_{2c} mais uma translação (0, 0, 1/2), assim como, Ni3 está para Ni4. As pontes de hidrogênio são as responsáveis pelas interações de uma molécula com a outra. Observa-se que os átomos de Ni formam camadas em $z = 1/4$ e $z = 3/4$ com uma separação de $c/2$. Ni1 e Ni3 estão em uma camada e Ni2 e Ni4 na outra.

Figura 35- Cella unitária vista da direção do eixo *a*.



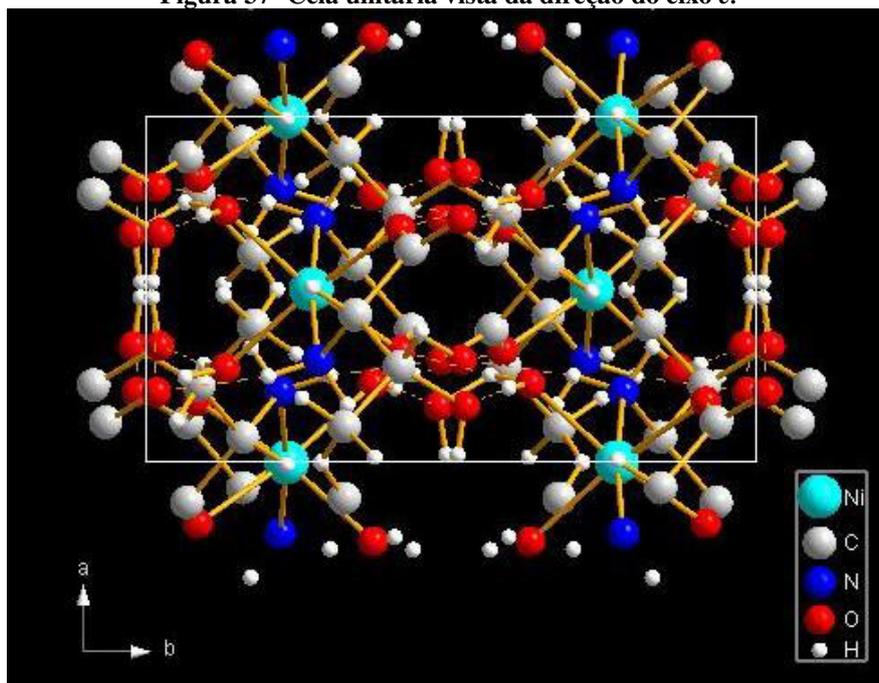
Fonte: (Próprio autor)

Figura 36- Cella unitária vista da direção do eixo *b*.



Fonte: (Próprio autor)

Figura 37- Cella unitária vista da direção do eixo c.



Fonte: (Próprio autor)

Os comprimentos das ligações, pontes de hidrogênio e ângulos entre ligações, encontram-se listados nas Tabelas 12, 13 e 14, respectivamente.

Tabela 12- Comprimentos das ligações que compõem a molécula.

Comprimento das ligações (Å)	
N – C2	1,4760(13)
Ni – O1	2,0661(9)
Ni – Ow	2,0816(11)
Ni – N	2,0723(9)
C1 – C2	1,5358(15)
C2 – C3	1,5300(14)
C3 – C4	1,5149(19)
O1 – C1	1,2710(14)
O2 – C1	1,2439(15)
O3 – C3	1,4303(14)

Fonte: (Próprio autor)

Tabela 13- Comprimentos e ângulos das pontes de hidrogênio.

Doador---H.... Aceitador	D - H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D - H...A(°)
Ow – HwA ··· O3	0,75(2)	1,96(2)	2,702(1)	173(2)
Ow – HwB ··· O1	0,88(2)	1,96(2)	2,835(1)	177(2)
N – H1B ··· O2	0,9000	2,1600	3,031(1)	164,00
O3 – H1 ··· O2	0,8200	1,8500	2,657(1)	168,00

Fonte: (Próprio autor)

Tabela 14- Ângulos entre as ligações (a molécula ao lado é indicada por _a).

Ângulos entre ligações (°)	
O1 – Ni – Ow	90,46(4)
O1 – Ni – N	80,74(4)
O1 – Ni – O1_a	88,79(4)
O1 – C1 – O2	124,45(11)
O1 – Ni – Ow_a	168,38(4)
O2 – C1 – C2	117,98(10)
O1 – Ni – N_a	95,03(4)
O1 – C1 – C2	117,53(9)
Ow – Ni – N4	96,30(4)
N – C2 – C3	114,03(9)
O1_a – Ni – Ow	168,38(4)
C2 – C2 – C3	111,29(8)
O1w – Ni – Ow_a	92,58(4)
N – C2 – C1	110,23(8)
Ow – Ni – N_a	87,78(4)
C3 – C3 – C4	113,09(10)
O1_a – Ni – N	95,03(4)
O3 – C3 – C2	108,38(8)
Ow_a – Ni – N	87,78(4)
O3 – C3 – C4	111,64(10)
N – Ni – N_a	174,12(4)
O1_a – Ni – Ow_a	90,46(4)
O1_a – Ni – N_a	80,74(4)
Ow_a – Ni – N_a	96,30(4)
Ni – O1 – C1	115,71(8)
Ni – N – C2	109,67(7)

Fonte: (Próprio autor)

5 Conclusões

Neste trabalho, conseguimos crescer com êxito ótimos monocristais de $Ni(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$, pelo método da evaporação lenta, usando a proporção 2 mols de L-treonina para 1 mol de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ e adição de $NaOH$ para tornar o pH da solução básico. Encontramos que o melhor valor de pH para a obtenção de monocristais isolados foi de ≈ 8 .

Já havia um conhecimento prévio da existência de alguns complexos de treonina com metais de transição como o *Co*. Notou-se que o complexo com *Ni* não era isoestrutural com o complexo de *Cu*, mas poderia ser com os complexos de *Co* ou *Zn*. Então, para elucidar a sua estrutura molecular e cristalina, medidas de difração de raios X em monocristais foram realizadas. A análise dos dados mostrou que o cristal do complexo com *Ni* possui simetria ortorrômbica e grupo espacial $C222_1$. Constatamos que o *Ni* está ligado aos grupos amina e carboxílico de duas moléculas de treonina. Além disso, duas moléculas de água fazem parte da coordenação do *Ni*, formando um octaedro deformado. A cela unitária desse cristal apresenta quatro moléculas de $Ni(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$ por cela unitária. Este cristal, também apresenta pontes de hidrogênio do tipo $Ow \cdots HwA \cdots O3$, $Ow \cdots HwB \cdots O1$, $N \cdots H1B \cdots O2$ e $O3 \cdots H1 \cdots O2$, que são responsáveis pelas interações entre moléculas vizinhas. Desta forma, constatamos que esse cristal é isoestrutural com o cristal com *Co*. E pôde-se constatar a eficácia do refinamento estrutural por meio de um refinamento Rietveld que confirmou os valores para os parâmetros de rede.

Devemos salientar que, como a estrutura cristalina do $Ni(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$ ainda não é conhecida na literatura, este material possui grande potencial para pesquisas, o que mostra a importância deste trabalho.

6 Trabalhos futuros

Como este cristal é novo, existe uma série de possibilidades de estudos que podem ser realizados nesse material, como o estudo de propriedades estruturais e físicas, já que, o seu grupo espacial não é centrossimétrico e, também, acreditamos que ele possa ter propriedades magnéticas. Abaixo listamos alguns estudos que podem ser realizados.

- Estudo vibracional por espectroscopia Raman e Infravermelho em condições ambientes e para outras condições de pressão e temperatura.
- Estudo por difração de raios X e Raman em função da temperatura e pressão.
- Estudo das propriedades piezelétricas.
- Estudos das propriedades ópticas.
- Estudo das propriedades magnéticas por curvas de magnetização e EPR.
- Estudo de todas as propriedades listadas acima em função da dopagem substitucional do íon metálico.
- Refinamento estrutural pelo difratograma do material policristalino.

Bibliografia

- Aminoácido* - WikiCiências. 11 de fevereiro de 2011.
<http://wikiciencias.casadasciencias.org/wiki/index.php/Amino%C3%A1cido>
(acesso em 31 de julho de 2015).
- ASHCROFT, N. W., e N. D. MERMIN. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, 1976.
- BALDO, M. A., et al. "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices." *Nature*, 1998: 151-154.
- BORCHARDT-OTT, WALTER. *Crystallography-an introduction*. Germany: Springer, 2011.
- BORGES, F. S. *Elementos de Cristalografia*. Lisboa: Elementos de Cristalografia, 1996.
- BURNS, GERALD, e MICHAEL GLAZER. *Space Groups For Solid State Scientists*. New York: Academic Press, 1978.
- BYRAPPA, K., e D.Y. PUSHCHAROVSKY. "Crystal chemistry and its significance on the growth of technological materials." *Prog. Crystal Growth and Charact*, 1992: 269-359.
- COELHO, AUGUSTO LEITE. *Química Inorgânica*. Fortaleza: Núcleo Gráfico da UECE, 2010.
- CONNOR, SONJA L., et al. "The Diet Habit Survey: A new method of dietary assessment that relates to plasma cholesterol changes." *JAm Diet Assoc*, 1992: 41-47.
- CROTTI, ANTÔNIO EDUARDO MILLER, RICARDO VESSECCHI, JOÃO LUIS CALLEGARI LOPES, e NORBERTO PEPORINE LOPES. "Espectrometria de massas com ionização por "electrospray": processos químicos envolvidos na formação de íons de substâncias orgânicas de baixo peso molecular." *Química Nova* 29 (Mar,Apr 2006).
- CULLITY, B. D. *Elements Of X Ray Diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley, 1956.
- DEBABOV., VG. "The threonine story. In Microbial Production." *Springer-Verlag*., 2003: 113–136.
- DHANARAJ, GOVINDHAN, KULLAIAH BYRAPPA, VISHWANATH PRASAD, e MICHAEL DUDLEY. *Springer Handbook of Crystal Growth*. New York: Springer, 2010.
- DUISENBERG, AB, e TOINE SCHREURS. "Manual de operações do CAD-4." *Introduction and overview CAD4/MACH3 Linux software & Argus*. JE Utrecht, dezembro de 2000.
- ELEY, D. D. "Phthalocyanines as Semiconductors." *Nature*, 1948: 819-819.

- Empacotamento Atômico dos Cristais - Introdução | Materiais - CIMM*. 1 de fevereiro de 2002. http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6414-empacotamento-atomico-dos-cristais-introducao#.VbuZHRNVikp (acesso em 31 de julho de 2015).
- FARRUGIA, L.J. “WinGX - Crystallographic Programs for Windows.” *Appl. Cryst* 32 (1999): 837-838.
- FITZSIMMONS, VELVET. *Discover the Fountain of Youth*. Bloomington: Xlibris Corporation, 2012.
- GIACOVAZZO, CARMELO, et al. *Fundamentals of Crystallography*. Oxford: Oxford University Press, 2002.
- Glasser, Otto. *Wilhelm Conrad Röntgen and the Early History of the Roentgen Rays*. California: Norman Publishing, 1993.
- GOODWIN, ANDREW L. “Module B: Reciprocal Space, Symmetry and Crystallography.” *IB Mineral Sciences*, 2008.
- HAHN, THEO, ed. “International tables for crystallography: Volume A, Space-Group Symmetry.” n. 5. Dordrecht: SPRINGER, 2005.
- HÄMÄLÄINEN, R. *Finnish Chemical Letters*, 1977: 113-117.
- HAMMOND, CHRISTOPHER. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Oxford: Oxford University Press, 2009.
- HARKER, D., e S. KASPER J. “Phase of Fourier coefficients directly from crystal diffraction data.” *Acta Crystallographic*, 1948: 70-75.
- Interet-general Info*. 1 de fevereiro de 2001. <http://www.interet-general.info/spip.php?article52> (acesso em 31 de julho de 2015).
- KARLE, J., e H. HAUPTMAN. *Acta Crystallographica*, 1956: 635-651.
- KARLE, J., e H. HAUPTMAN. “The probability distribution of the magnitude of a structure factor. I. The centrosymmetric crystal. II. The noncentrosymmetric crystal.” *Acta Crystallographic*, 1953: 131-135.
- LEE, JOHN DAVID. *Química Inorgânica Não Tão Concisa*. São Paulo: EDGARD BLUCHER, 1999.
- LIU, QIAN, TIAN SHE YANG, WEI FENG, e FUYOU LI. “Blue-Emissive Up conversion Nanoparticles for Low-Power-Excited Bioimaging in Vivo.” *JACS*, 2012: 5390–5397.
- LUGER, PETER. *Modern X-Ray Analysis on Single Crystals: A Practical Guide*. New York: Walter de Gruyter, 1980.
- Marinho, José Roberto, ed. *Física: tendências e perspectivas*. São Paulo: Livraria da Física, 2005.
- MCCARTHY, M. A., et al. “Low-Voltage, Low-Power, Organic Light-Emitting Transistors for Active Matrix Displays.” *Science*, 2011: 570-573.

- Mecanismos das Alergias Alimentares*. 2010. <http://drpaulomaciel.com.br/mecanismos-das-alergias-alimentares/> (acesso em 31 de Julho de 2015).
- MORELHÃO, SÉRGIO L. *Fundamentos da Física de Raios X*. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2014.
- MORENO, MARÍA MAR QUESADA, ANA ÁFRICA MÁRQUEZ GARCÍA, e JUAN RAMÓN AVILÉS MORENO. “Conformational landscape of L-threonine in neutral, acid and basic.” *Elsevier*, 2013: 1537-1547.
- NONATO, e MARIA CRISTINA. *Tese: Estudos cristalográficos em macromoléculas biológicas: Aplicações em Calgranulina C de granulócitos porcinos, Tripanotona redutase de Trypanosoma cruzi e Fosfolipase A₂ extraída do veneno da serpente Bothrops moojeni*. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, 1997.
- PHYLLIS, A., e C. BALCH. *Prescription for Nutritional Healing*. London: Avery, 2010.
- PINHEIRO, CARLOS BASÍLIO. “Fragmentos de Cristalografia.” *Universidade Federal de Minas Gerais*, Agosto de 2012: 12-24.
- QUINTAS, A., A. P. FREIRE, e M. J. HALPERN. *Organização Molecular da Vida*. Lisboa: Lidel, 2008.
- RAMASESHAN, S., e S. C. ABRAHAMS. *Anomalous Scattering*. Copenhagen: Munksgaard, 1975.
- REINEKE, SEBASTIAN, et al. “White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency.” *Nature*, 2009: 234-238.
- RIZZI, ALBERTO C., CARLOS D. BRONDINO, RAFAEL CALVO, RICARDO BAGGIO, MARÍA T. GARLAND, e RAUL E. RAPP. “Structure and Magnetic Properties of Layered High-Spin Co(II)(L-threonine)₂(H₂O)₂.” *Inorganic Chemistry*, 2003: 4409–4416.
- RIZZI, ALBERTO C., OSCAR E. PIRO, EDUARDO E. CASTELLANO, OTACIRO R. NASCIMENTO, e CARLOS D. BRONDINO. “Structure and single crystal EPR study of Cu(II)(L-threonine)₂·H₂O.” *Inorganica Chimica Acta*, 2000: 19–25.
- SAYRE, D. “The Squaring Method: a New Method for Phase Determination.” *Acta Crystallographica*, 1951: 60-65.
- SEECK, OLIVER H., e BRIDGET M. MURPHY. *X-Ray Diffraction: Modern Experimental Techniques*. Pan Stanford Publishing, 2014.
- Sheldrick, G. M. “SHELXL-97.” University of Göttingen. *Program for the Refinement of Crystal Structures*. Göttingen, 1997.
- SHIRK, J. S., J. R. LINDLE, F. J. BARTOLI, M. E. BOYLE, ., e . “Third-order optical nonlinearities of bis(phthalocyanines).” *Physical Chemistry*, 1992: 5847-5852.
- SHMUELI, URI. *Theories and techniques of crystal structure determination*. Oxford: Oxford University Press, 2007.

- STOUT, G., e L. H JENSEN. *X-ray structure determination – A practical guide*. Londres: Macmillan, 1989.
- SURYANARAYANA, C., e M. GRANT NORTON. *X-ray Diffraction: A Practical Approach*. Nova York e Londres: Plenum Press, 1998.
- TANG, C. W. “Two-layer organic photovoltaic cell.” *Applied Physics Letters*, 1986: 183-185.
- TANG, C. W., e S. A. VANSLYKE. “Organic electroluminescent diodes.” *Applied physics letters*, 1987: 913-915.
- The Department of Chemistry, CUHK*. 18 de Junho de 2004. <http://www.cuhk.edu.hk/> (acesso em 13 de 08 de 2015).
- VAINSHTEIN, B. K. *Fundamentals of Crystals: Symmetry, and Methods of Structural Crystallography*. Berlin: Springer, 1994.
- Vitamina B12 - Disciplina - Química*. 4 de outubro de 2012. <http://www.quimica.seed.pr.gov.br/modules/galeria/detalhe.php?foto=1630&evento=5> (acesso em 19 de Julho de 2015).
- VOET, D., J. G. VOET, e C. W. PRATT. *Bioquímica: A vida em um nível molecular*. Porto Alegre: ARTMED EDITORA LTDA, 2014.
- WELLER, M. T., T. L. OVERTON, J. P. ROURKCE, e F. A. ARMSTRONG. *Inorganic Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- WONG¹, WAI-YEUNG, et al. “Metallated conjugated polymers as a new avenue.” *Nature materials*, 2007: 521-527.
- X-ray: The Full Wiki*. 10 de junho de 2003. <http://www.thefullwiki.org/X-ray> (acesso em 31 de julho de 2015).
- X-Rays MyScope*. Janeiro de 2012. <http://li155-94.members.linode.com/myscope/xrd/background/concepts/xrays/> (acesso em 30 de julho de 2015).
- XU, HUI, et al. “Recent progress in metal–organic complexes for optoelectronic applications.” *Chemical Society Reviews*, 2014: 3207–3812.
- ZACHARIASEN, WILLIAM H. *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. New York: Dover publications, 1945.

