



Universidade Federal do Maranhão
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

**Determinação da estrutura cristalina do novo
complexo de L-Glutamina com Ni(II): um estudo
de difração de raios X em policristais auxiliado por
análise térmica, vibracional e cálculos DFT**

Wesley Kardex Cordeiro de Oliveira

São Luís - MA
2021

WESLEY KARDEX CORDEIRO DE OLIVEIRA

**DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO NOVO
COMPLEXO DE L-GLUTAMINA COM NI(II): UM ESTUDO
DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM POLICRISTAIS AUXILIADO
POR ANÁLISE TÉRMICA, VIBRACIONAL E CÁLCULOS DFT**

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

São Luís - MA

2021

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Cordeiro de Oliveira, Wesley Kardex.

DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO NOVO COMPLEXO
DE L-GLUTAMINA COM NÍQUEL ATRAVÉS DE CÁLCULOS DFT E
DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM POLICRISTAIS / Wesley Kardex
Cordeiro de Oliveira. - 2021.

154 f.

Coorientador(a) 1: José Gadelha da Silva Filho.

Orientador(a): Alan Silva de Menezes.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Física/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís -
Ma, 2021.

1. Aminoácido. 2. Glutamina Com Níquel. 3. Cálculos
Dft. 4. Determinação Estrutural. I. de Menezes, Alan
Silva. II. da Silva Filho, José Gadelha. III. Título.

WESLEY KARDEX CORDEIRO DE OLIVEIRA

**DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO NOVO
COMPLEXO DE L-GLUTAMINA COM NÍQUEL ATRAVÉS DE
CÁLCULOS DFT E DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM POLICRISTAIS**

Esta dissertação de mestrado foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA, na área de concentração Física da Matéria Condensada, e aprovada em sua forma final pelo professor orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão.

São Luís – MA, 13 de agosto de 2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alan Silva de Menezes (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Prof. Dr. José Gadelha da Silva Filho (Coorientador)
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Prof. Dr. Fabio Furlan Ferreira
Universidade Federal do ABC - UFABC

Este trabalho é dedicado às crianças adultas que,
quando pequenas, sonharam em se tornar cientistas.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas bênçãos, alegrias e renovo a cada manhã. Que toda a honra, que toda a glória e que todo o louvor seja creditado ao Senhor!

Aos meus pais, pelos incentivos, conselhos e principalmente por sempre estarem comigo nos momentos que mais precisei.

À minha esposa e amiga Rayane Moreira, pelo amor, carinho, conselhos, incentivos, sabedoria e atenção dedicados por longos anos. Obrigado por sonhar este sonho comigo.

Ao meu orientador, o Prof. Dr. Alan Silva de Menezes, pela orientação, paciência, suporte e pelas dúvidas tiradas. Obrigado por ter aceitado ser meu orientador.

Ao meu coorientador, o Prof. Dr. José Gadelha da Silva Filho, por todo o suporte, paciência, aprendizados e colaboração no decorrer deste trabalho. Obrigado por ter aceitado ser meu coorientador.

Ao Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos pela ajuda nas medidas FT-IR e Raman.

À Prof. Dr. Raisia Marya Corrêa Souza Diniz pela ajuda no Fit e na determinação dos modos vibracionais para o espectro Raman.

Aos meus amigos de turma: Daniel, Francisco, Gabriel, Micael e Welington.

À Comunidade Evangélica Aliança Eterna da Restauração - CEAER por me abraçar de forma calorosa e por me deixar fazer parte desta grande família em Cristo Jesus.

Ao CENAPAD-SP (Proj780) pelo suporte computacional.

À CAPES pelo suporte financeiro.

“Pois o Senhor é quem dá a sabedoria;
de sua boca procedem o conhecimento
e o discernimento.”(*Provérbios 2:6*)

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a determinação da estrutura cristalina do complexo de L-glutamina com níquel através da difração de raios X em policristais e auxiliado por análise térmica, vibracional e cálculos DFT. Este material foi sintetizado na proporção de 2 mols de L-glutamina e 1 mol de níquel, que cresceram na forma de esferas policristalinas. Estas esferas foram trituradas e submetidas às medidas de difração de raios X em policristais. Após uma busca no *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC), por materiais que tivessem uma estrutura cristalina que correspondesse ao padrão de difração do complexo estudado neste trabalho, constatou-se que os padrões de difração de raios X disponíveis não correspondiam ao padrão do complexo de glutamina com níquel. Portanto, um novo material havia sido obtido e, por isso, a sua estrutura cristalina precisou ser determinada. A partir da análise termogravimétrica, observou-se uma perda de massa em torno de 160 °C, equivalente à massa de duas moléculas de água, as quais estavam coordenadas ao metal. Desta forma foi considerado que a fórmula química deste novo complexo é: $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Cálculos DFT foram realizados com o objetivo de gerar uma molécula inicial para a resolução da estrutura desse cristal. Inicialmente foi estabelecida a análise de cinco moléculas do complexo, dispostas com duas moléculas de glutamina e água ligadas ao átomo de níquel. Estas estruturas foram otimizadas com o funcional híbrido B3LYP com a função de base def2-tzvp para o átomo de níquel e 6-311++G(d,p) para os demais átomos, e cálculos de varredura (ou *scan*) relaxada foram realizados a fim de construir as superfícies de energia potencial, e identificar a estrutura mais estável. Com a medida de difração de raios X em policristais e com as possíveis configurações das moléculas otimizadas foi realizada a resolução da estrutura do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ utilizando o método *Simulated Annealing*. Este composto cristalizou-se num sistema triclinico com grupo espacial $P\bar{1}$, com parâmetros de célula unitária $a = 5,1308(2) \text{ \AA}$, $b = 10,6038(9) \text{ \AA}$, $c = 14,2084(14) \text{ \AA}$, $\alpha = 104,325^\circ$, $\beta = 96,652^\circ$, $\gamma = 91,433^\circ$ e $V = 742,79(11) \text{ \AA}^3$. A estrutura cristalina do $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ consiste em duas moléculas por célula unitária ($Z = 2$). O método de Rietveld foi utilizado para refinar a estrutura cristalina e os indicadores de qualidade do ajuste foram: $R_p = 3,53 \%$, $R_{wp} = 4,77 \%$ e o $R_{\text{Bragg}} = 1,07 \%$.

Palavras-chave: Aminoácido. Glutamina com níquel. Cálculos DFT. Determinação estrutural.

ABSTRACT

In this work, the determination of the crystal structure of the L-glutamine-nickel complex through X-ray diffraction in polycrystals was carried out and aided by thermal and vibrational analysis and DFT calculations. This material was synthesized in the proportion of 2 mols of L-glutamine and 1 mol of nickel, which grew in the form of polycrystalline spheres. These spheres were ground and subjected to X-ray diffraction measurements in polycrystals. After a search at the Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) for materials that had a crystal structure that matched the diffraction pattern of the complex studied in this work, it was found that the available X-ray diffraction patterns did not match the pattern of the complex. glutamine with nickel. Therefore, a new material had been obtained and therefore its crystal structure had to be determined. From the thermogravimetric analysis, a loss of mass around 160 °C was observed, equivalent to the mass of two water molecules, which were coordinated to the metal. Thus, it was considered that the chemical formula of this new complex is: $\text{Ni}(\text{L-glutamine})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. DFT calculations were performed with the aim of generating an initial molecule to resolve the structure of this crystal. Initially, the analysis of five molecules of the complex was established, arranged with two molecules of glutamine and water linked to the nickel atom. These structures were optimized with the hybrid functional B3LYP with the base function def2-tzvp for the nickel atom and 6-311++G(d,p) for the other atoms, and relaxed scan calculations were performed, in order to build the potential energy surfaces, and identify the most stable structure. With the measurement of X-ray diffraction in polycrystals and with the possible configurations of the optimized molecules, the resolution of the crystal structure $\text{Ni}(\text{L-glutamine})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ was performed using the Simulated Annealing method. This compound crystallized in a triclinic system with space group P-1, with unit cell parameters $a = 5.1308(2) \text{ \AA}$, $b = 10.6038(9) \text{ \AA}$, $c = 14.2084(14) \text{ \AA}$, $\alpha = 104.325^\circ$, $\beta = 96.652^\circ$, $\gamma = 91.433^\circ$ and $V = 742.79(11) \text{ \AA}^3$. The crystal structure of $\text{Ni}(\text{L-glutamine})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ consists of two molecules per unit cell ($Z = 2$), accommodating one molecule in the asymmetric unit ($Z' = 1$). The Rietveld method was used to refine the crystal structure and the fit quality indicators were: $R_p = 3.53 \%$, $R_{wp} = 4.77 \%$ and the $R_{\text{Bragg}} = 1.07 \%$.

Keywords: Amino acid. Glutamine with nickel. DFT calculations. Structural determination.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da estrutura geral dos aminoácidos	22
Figura 2 – Isômeros L e D da alanina, em duas representações moleculares diferentes. A linha pontilhada indica o plano de um espelho	23
Figura 3 – Aminoácidos de acordo com a polaridade do grupo R	24
Figura 4 – Representação dos aminoácidos na forma catiônica, zwitteriônica e aniônica	25
Figura 5 – Estrutura da glutamina	26
Figura 6 – Representação dos tipos de ligante	27
Figura 7 – Geometria tetraédrica e quadrática, respectivamente	28
Figura 8 – Bipirâmide trigonal e pirâmide quadrática, respectivamente	29
Figura 9 – Coordenação octaédrica	29
Figura 10 – Representação da isomeria a) <i>cis</i> e b) <i>trans</i> $[\text{Pt}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$	30
Figura 11 – Representação da isomeria a) facial e b) meridional	30
Figura 12 – Isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> para o complexo $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$	31
Figura 13 – Estrutura do complexo $[\text{Ni}(\text{Ser})_2]$ mostrando a numeração dos átomos . . .	32
Figura 14 – Molécula do cristal bis(L-alaninato de níquel(II) di-hidratado	33
Figura 15 – Molécula do Aquabis(L-valinato) de cobre (II) <i>cis</i>	33
Figura 16 – Molécula do cristal $[\text{Cu}(\text{Gln})_2]$ mostrando a coordenação em torno do cobre	35
Figura 17 – Molécula do cristal $[\text{Cd}(\text{Gln})_2]$ mostrando a coordenação em torno do cádmio. A L-glutamina na conformação I é mostrada em ligações amarelas e a L-glutamina na conformação II é mostrada em ligações verdes.	36
Figura 18 – Esferas de $\text{Ni(II)(L-glutamina)}_2$ na solução	38
Figura 19 – Difratorômetro de raios X Bruker D8 Advance	39
Figura 20 – Difratorômetro de raios X modelo STADI-P, da Stoe.	40
Figura 21 – Analisador térmico simultâneo STA 449 F3, modelo Jupiter da marca Netzsch	41
Figura 22 – Espectrômetro Thermo Nicolet NEXUS 870 ESP FT-IR/NIR	42
Figura 23 – Espectrômetro Raman Horiba modelo iHR550, CCD e microscópio	43
Figura 24 – Crescimento do complexo de L-glutamina com níquel na forma de esferas policristalinas azuis. a) Esferas policristalinas dentro da solução de crescimento, b) esferas policristalinas fora da solução	48
Figura 25 – a) Imagem de microscopia ótica da região interna das esferas e b) imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície das esferas	49
Figura 26 – Padrão de raios X experimental	50
Figura 27 – Curva de TGA do cristal $\text{Ni(L-glutamina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	51
Figura 28 – Representação estrutural em três dimensões das cinco conformações estudadas do complexo $\text{Ni(L-glutamina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, esquematizada pela numeração atômica	52

Figura 29 – Ângulos θ e ϕ dos diedros C1-C2-C3-C4 e C6-C7-C8-C9, respectivamente	53
Figura 30 – Superfícies de energia potencial para os cinco complexados	55
Figura 31 – Estruturas de menor energia para os conjuntos de diedros θ e ϕ para os cinco complexados	56
Figura 32 – Interface do programa TOPAS mostrando a indexação dos picos e a solução P-1	59
Figura 33 – Padrão de difração de raios X experimental e calculado pelo refinamento Pawley do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	60
Figura 34 – Padrão de difração de raios X experimental e calculado pelo refinamento Rietveld do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	61
Figura 35 – Célula unitária, ao longo do eixo a, do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. a) sem as pontes de hidrogênio e b) com as pontes de hidrogênio (linhas tracejadas).	62
Figura 36 – Sobreposição das moléculas de $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ calculada por DFT (complexado II) e experimental.	63
Figura 37 – Espectro infravermelho à temperatura ambiente na região de 0-1100 cm^{-1} para os cinco complexados	72
Figura 38 – Espectro infravermelho à temperatura ambiente na região de 1100-1900 cm^{-1} para os cinco complexados	74
Figura 39 – Espectro infravermelho à temperatura ambiente na região de 2900-3900 cm^{-1} para os cinco complexados	76
Figura 40 – Espectro FT-IR do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	77
Figura 41 – Molécula otimizada do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ calculado via DFT com a numeração dos átomos utilizados no cálculo PED	79
Figura 42 – Espectro Raman do cristal $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ no intervalo de 0-700 cm^{-1} à temperatura ambiente	80
Figura 43 – Espectro Raman do cristal $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ no intervalo de 700-1700 cm^{-1} à temperatura ambiente	82
Figura 44 – Espectro Raman do cristal $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ no intervalo de 2800-3600 cm^{-1} à temperatura ambiente	84
Figura 45 – Molécula otimizada do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (complexado I) calculado via DFT com a numeração dos átomos utilizados no cálculo PED . . .	97
Figura 46 – Molécula otimizada do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (complexado II) calculado via DFT com a numeração dos átomos utilizados no cálculo PED . .	99
Figura 47 – Molécula otimizada do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (complexado III) calculado via DFT com a numeração dos átomos utilizados no cálculo PED . .	103
Figura 48 – Molécula otimizada do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (complexado IV) calculado via DFT com a numeração dos átomos utilizados no cálculo PED . .	106
Figura 49 – Molécula otimizada do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (complexado V) calculado via DFT com a numeração dos átomos utilizados no cálculo PED . .	110
Figura 50 – Esquematização do Ansatz de Kohn-Sham	137

Figura 51 – Um diagrama esquemático que mostra as etapas do processo de determinação da estrutura	143
---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (°) e ângulos diedros (°) dos cinco complexados da molécula $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ calculados com B3LYP/6-311++G(d,p) e def2-tzvp.	54
Tabela 2 – Comparativo da energia interna (ΔU), entalpia de formação (ΔH) e energia livre de Gibbs (ΔG) dos cinco complexos expressos em kcal/mol.	57
Tabela 3 – Dados cristalográficos e experimentais do cristal de $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	64
Tabela 4 – Posições atômicas fracionárias e sítios dos átomos de $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	65
Tabela 5 – Comprimentos das ligações que compõem a molécula.	66
Tabela 6 – Ângulos entre as ligações (°).	67
Tabela 7 – Comprimentos e ângulos das pontes de hidrogênio.	69
Tabela 8 – Modos vibracionais do espectro FT-IR do cristal $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ em comparação com atribuições reportadas na literatura para sistemas semelhantes	78
Tabela 9 – Números de onda calculados, escalonados e experimentais (cm^{-1}) e atribuições dos modos Raman ativos do $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ na região 0-700 cm^{-1} em temperatura ambiente. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração.	81
Tabela 10 – Números de onda calculados, escalonados e experimentais (cm^{-1}) e atribuições dos modos Raman ativos do $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ na região 700-1700 cm^{-1} em temperatura ambiente. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração.	83
Tabela 11 – Números de onda calculados, escalonados e experimentais (cm^{-1}) e atribuições dos modos Raman ativos do $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ na região 2800-3600 cm^{-1} em temperatura ambiente. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração.	85
Tabela 12 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 0 - 1100 cm^{-1} para o complexado I. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.	97
Tabela 13 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 1100 - 1900 cm^{-1} para o complexado I. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.	98

Tabela 14 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 2900 - 3900 cm^{-1} para o complexado I. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.	99
Tabela 15 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 0 - 1100 cm^{-1} para o complexado II. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.	100
Tabela 16 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 1100 - 1900 cm^{-1} para o complexado II. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.	101
Tabela 17 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 2900 - 3900 cm^{-1} para o complexado II. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.	102
Tabela 18 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 0 - 1100 cm^{-1} para o complexado III. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.	104
Tabela 19 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 1100 - 1900 cm^{-1} para o complexado III. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.	105
Tabela 20 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 2900 - 3900 cm^{-1} para o complexado III. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.	106
Tabela 21 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 0 - 1100 cm^{-1} para o complexado IV. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.	107
Tabela 22 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 1100 - 1900 cm^{-1} para o complexado IV. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.	108
Tabela 23 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 2900 - 3900 cm^{-1} . Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.	109

Tabela 24 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 0 - 1100 cm^{-1} para o complexado I. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.	110
Tabela 25 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 1100 - 1900 cm^{-1} para o complexado V. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.	111
Tabela 26 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 2900 - 3900 cm^{-1} para o complexado V. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	Teoria do Funcional da Densidade (do inglês: <i>Density Functional Theory</i>)
KS	Kohn-Sham
HK	Hohenberg-Kohn
LDA	Aproximação da Densidade Local (do inglês: <i>Local Density Approximation</i>)
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado (do inglês: <i>Generalized Gradient Approximation</i>)
STF	Função Tipo Slater
GTF	Função Tipo Gaussiana
PED	Distribuição de Energia Potencial (do inglês: <i>Potential Energy Distribution</i>)
LYP	Lee-Yang-Parr
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
DRX	Difração de Raios X
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês: <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
IR	Infravermelho (do inglês: <i>Infrared</i>)
VMN	Vosko, Wilk e Nusair

LISTA DE SÍMBOLOS

h	Constante de Planck
$\hbar$	Constante de Planck dividido por 2π
p_e	Momento do elétron
m_e	Massa do elétron
e	Carga do elétron
n	Número quântico principal que indica o nível de energia do elétron
l	Momento angular que corresponde ao subnível de energia do elétron
m	Componente do momento angular que está associado à região de máxima probabilidade de se encontrar o elétron
Z	Número atômico
ϵ_0	Permissividade do vácuo
$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$	Operador Hamiltoniano do sistema
$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})_{el.}$	Operador Hamiltoniano eletrônico
$\hat{H}_{aux}^\sigma$	Hamiltoniano para um sistema de elétrons não-interagentes
$\Psi(\vec{r}, \vec{R})$	Função de onda do sistema
ψ_{el}	Função de onda eletrônica
$\hat{T}_e(\vec{r})$	Operador energia cinética dos elétrons
$\hat{T}_n(\vec{r})$	Operador energia cinética dos núcleos
$\hat{V}_{e,n}(\vec{r}, \vec{R})$	Operador energia potencial referente à atração elétron-núcleo
$\hat{V}_{e,e}(\vec{r}, \vec{R})$	Operador energia potencial referente à repulsão elétron-elétron
$\hat{V}_{n,n}(\vec{r}, \vec{R})$	Operador energia potencial referente à repulsão núcleo-núcleo
E_{corr}	Energia de correlação eletrônica
E_{HF}	Energia de Hartree-Fock
E_H	Energia de Hartree

E_{XC}	Energia de troca e correlação
$\rho^e(\vec{r})$	Densidade eletrônica
$v_{ext}(\vec{r})$	Potencial externo
E_0	Energia do estado fundamental
$\varepsilon_{XC}(\rho)$	Energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo
$\varepsilon_X(\rho)$	Energia de troca por elétron em um gás de elétrons homogêneo
$\varepsilon_C^{VWN}(\rho)$	Energia de correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo calculado por Vosko, Wilk e Nusair
V_{XC}	Potencial de troca e correlação
$E_{XC}^{\text{híbrido}}$	Energia de troca e correlação para um funcional híbrido
$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$	Funções harmônicas esféricas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1	Aminoácidos	22
2.2	Glutamina	25
2.3	Compostos de coordenação	27
2.3.1	Complexos de aminoácidos com metais de transição	31
2.3.2	Complexos de glutamina com metais de transição	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	Síntese do complexo	38
3.2	Microscopia eletrônica de varredura	39
3.3	Difração de raios X em policristais	39
3.4	Termogravimetria (TG)	40
3.5	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	41
3.6	Espectroscopia Raman	42
3.7	Estudos de modelagem molecular utilizando DFT	43
3.7.1	Equipamentos e <i>softwares</i>	43
3.7.2	Otimização de geometria	44
3.7.3	Cálculo de varredura (ou <i>scan</i>)	44
3.7.4	Análise vibracional	45
3.7.5	Análise de energia	45
3.8	Determinação da estrutura cristalina	45
3.8.1	Indexação e determinação estrutural	45
3.8.2	Refinamento da estrutura através do método de Rietveld	46
4	RESULTADOS	48
4.1	Caracterização da amostra	48
4.2	Análise estrutural da molécula $\text{Ni(L-glutamina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	51
4.3	Análise de energia	57
4.4	Determinação da estrutura cristalina	58
4.5	Análise vibracional	70
4.5.1	Espectro Infravermelho	70
4.5.1.1	Região espectral entre 0 e 1100 cm^{-1}	70
4.5.1.2	Região espectral entre 1100 e 1900 cm^{-1}	73
4.5.1.3	Região espectral entre 2900 e 3900 cm^{-1}	75

4.5.2	Espectro Raman	79
4.5.2.1	Região espectral entre 0 e 700 cm⁻¹	79
4.5.2.2	Região espectral entre 700 e 1700 cm⁻¹	81
4.5.2.3	Região espectral entre 2800 e 3600 cm⁻¹	84
5	CONCLUSÕES	86
	REFERÊNCIAS	88
	APÊNDICE A - MODOS VIBRACIONAIS DO ESPECTRO INFRATERMELHO .	97
	APÊNDICE B - CÓDIGOS COMPUTACIONAIS	113
	ANEXO A - CÁLCULOS COMPUTACIONAIS	130
	ANEXO B – DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA	143

1 INTRODUÇÃO

Os aminoácidos são componentes das proteínas e estas por sua vez são as estruturas que constituem qualquer tecido vivo. A sintetização das proteínas depende da combinação de 20 aminoácidos diferentes que são encontrados na natureza. Todos os aminoácidos encontrados nas proteínas dos seres vivos são L-aminoácidos, enquanto os D-aminoácidos são modificações dos 20 aminoácidos proteicos ou são produtos intermediários das vias de síntese destes compostos [1][2]. Os L-aminoácidos apresentam, na sua molécula, um grupo amino ($-NH_2$) e um grupo carboxila ($-COOH$), com exceção do aminoácido prolina, que contém um grupo imino ($-NH-$) no lugar do grupo amino [1]. Essas biomoléculas possuem uma fórmula básica em comum, os grupos amino e carboxila são ligados ao carbono α , ao qual também se liga um átomo de hidrogênio e um grupo variável chamada cadeia lateral ou grupo R [1][3][4].

Vários critérios são considerados para classificação dos aminoácidos em diferentes grupos: seja pela polaridade, pela carga elétrica, pela afinidade com a água, pela atividade rotativa no plano da luz polarizada, pela síntese no células, devido ao seu pH, entre outros. Esses critérios dependem especificamente da cadeia lateral que determinam as características e propriedades de cada aminoácido [1][2][5]. Os aminoácidos possuem caráter anfótero, ou seja, atuam como ácidos e/ou bases dependendo do pH do meio. Assim, eles podem doar ou aceitar prótons (formar ânions ou cátions), ou mesmo ambos ao mesmo tempo. Neste caso, há uma reação ácido-base intramolecular, no qual o próton ácido é formalmente transferido para o grupo amino, transformando a molécula em um estado chamado zwitteriônico. Esse estado é muito comum em soluções neutras ou na forma cristalina [1][2][3][6][7]. O valor de pH da solução coordena determinação do estado do aminoácido: quando abaixo da constante de dissociação de ácido pK_a do grupo amino (por exemplo, 9,13 para glutamina), este grupo é protonado; assim, o aminoácido carrega uma carga positiva. Em valores acima do pK_a do grupo de ácido carboxílico (por exemplo, 2,17 para glutamina), este grupo é desprotonado, resultando em uma carga negativa [1][6].

Dentre os aminoácidos, a glutamina ($C_5H_{10}N_2O_3$) é abundante em muitas plantas e também no corpo humano, sendo encontrada copiosamente na forma livre no plasma e no tecido muscular e representa de 30% a 35% dos aminoácidos no sistema circulatório, com papel fundamental no transporte de nitrogênio entre órgãos [8][9]. Além de ser encontrada na forma livre, pode também ser encontrada na forma natural e sintética, como dipeptídeo. Na indústria, a forma mais usada da glutamina é a sintética, pois garante alta solubilidade e estabilidade ao calor de esterilização [10]. Estruturalmente, esta possui dois grupos amino na estrutura química, chamados de grupo alfa amino primário e amida adicional ou também chamada de amida terminal. A cadeia lateral da molécula é classificada como sem carga e

polar, o que constitui uma característica hidrofílica, sendo facilmente hidrolisada por ácidos ou bases [1][11][12]. Estas características garantem funções como transferência de nitrogênio entre órgãos; regulação direta da síntese e degradação proteica; fornecimento de energia para células de rápida proliferação, como enterócitos e células do sistema imune; Precursora da ureogênese e gliconeogênese hepática, e de mediadores, como o GABA e glutamato; Promoção da melhora na permeabilidade e integridade intestinal; Aumento da resistência à infecção por aumento da função fagocitária; Efeito protetor contra o stresse oxidativo e papel regulador no processo inflamatório, através do seu papel precursor na produção de glutathione [12].

A glutamina e os demais aminoácidos possuem a capacidade de complexar facilmente com os íons da primeira série de transição da tabela periódica, tais como o cobalto (II), cobre (II), cádmio (II), zinco (II) e níquel (II) [13][14][15]. Estes metais de transição apresentam grande afinidade para formar complexos de coordenação com o grupo amina e com o grupo carboxílico [16]. Estes complexos de aminoácidos com metais de transição tem despertado o interesse da comunidade científica, pois podem exibir propriedades físicas importantes como, elétrica [17], magnética [18][19], óptica não linear [20] entre outras. Além disso, esses compostos estão envolvidos no transporte de oxigênio pelo sangue, na fotossíntese, em catálise biológica e industrial, no tratamento de várias condições patológicas e em inúmeras outras situações [21].

Um dos metais de transição ainda pouco explorados na síntese de complexos com aminoácidos é o Ni^{2+} . Em alguns trabalhos esse metal é complexado com alguns aminoácidos como L-Alaninato [22][23], L-Histidinato [16], L-Seriana [24], L-Treonina [7], DL-Alaninato [14]. Entretanto apesar do níquel ser complexado com alguns aminoácidos, ainda não se tem descrito na literatura a complexação da glutamina com níquel. Logo, esse trabalho tem como objetivo de obter o complexado de L-glutamina com níquel, determinar sua estrutura cristalina através de cálculos DFT e difração de raios X em policristais e realizar a análise vibracional por Espectroscopia Infravermelho e Raman.

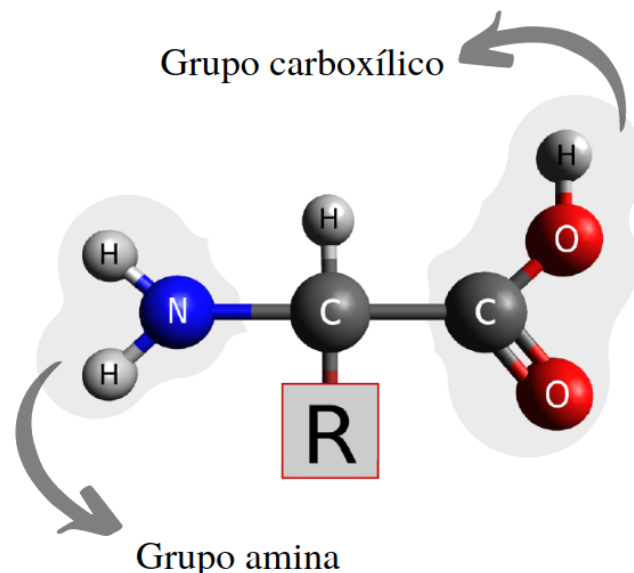
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 AMINOÁCIDOS

Os aminoácidos são os constituintes básicos das proteínas e, apesar das proteínas apresentarem estruturas e funções tão variadas, as mesmas são sintetizadas a partir de apenas 20 aminoácidos diferentes. Ainda que o número de aminoácidos pareça pequeno, as possibilidades de existirem proteínas distintas são espantosamente grandes. Considerando-se a formação de proteínas hipotéticas contendo somente 20 aminoácidos, um de cada tipo, poderiam ser obtidas $2,4 \cdot 10^{18}$ moléculas diferentes. Como as proteínas são compostas por centenas de aminoácidos, cada um deles podendo estar representado mais de uma vez, a possibilidade de construção de moléculas diferentes é praticamente infinita [1].

Os aminoácidos são compostos orgânicos formados por um carbono central ou carbono alfa (C) ligado a um hidrogênio (H), um grupo amina (NH_2), um grupo carboxílico (COOH), e por fim, há um grupo químico chamado radical R, que pode variar em tamanho, forma, carga, capacidade de formação de pontes de hidrogênio e reatividade química, diferenciando assim os diversos tipos de aminoácidos [3], como é mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Representação da estrutura geral dos aminoácidos



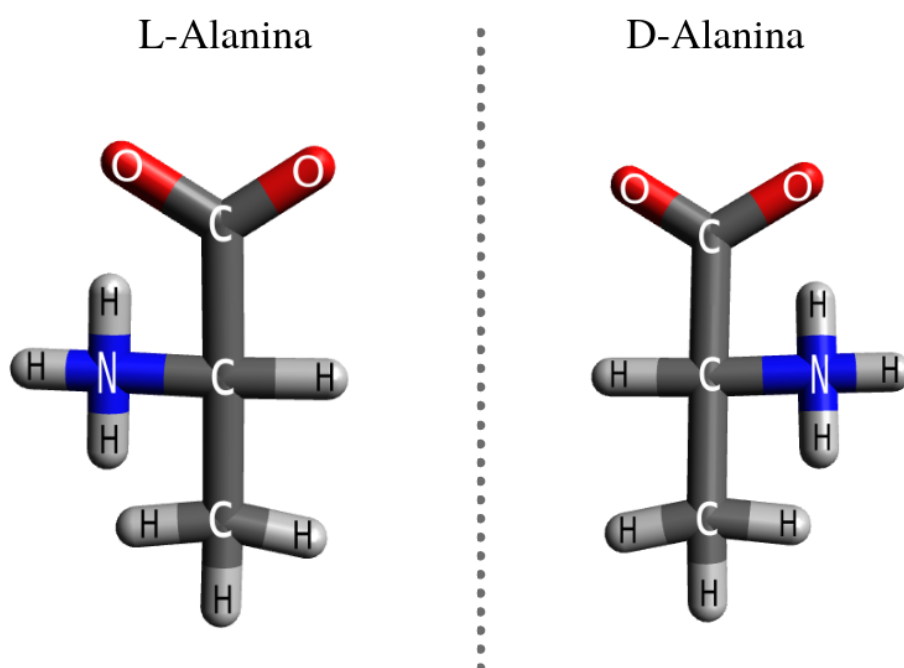
Fonte: Autoria Própria (2020)

Quanto à forma de obtenção pelo organismo, os aminoácidos são classificados como essenciais, que não são produzidos pelo organismo e devem ser obtidos através da alimentação, e os não essenciais, aqueles que são produzidos pelo organismo. Dentre os essenciais estão:

Histidina, Fenilalanina, Isoleucina, Leucina, Lisina, Metionina, Treonina, Triptofano e Valina. Já os não essenciais são: Alanina, Arginina, Asparagina, Aspartato, Cisteína, Glicina, Glutamina, Glutamato, Prolina, Serina e Tirosina [3].

O carbono α de todos os aminoácidos, com exceção da glicina, é assimétrico, já que está ligado a quatro grupos diferentes: $-\text{NH}_3^+$, $-\text{COO}^-$, $-\text{H}$ e $-\text{R}$. Os aminoácidos com carbono α assimétrico apresentam dois isômeros opticamente ativos, os isômeros D e L, que são imagens especulares um do outro (Figura 2). Todas as proteínas encontradas nos seres vivos são formadas por L-aminoácidos. Os D-aminoácidos aparecem somente em certos antibióticos e em peptídios componentes da parede de algumas bactérias. Os aminoácidos com configuração D, assim como outros aminoácidos exóticos encontrados nas células, são formados por modificações dos 20 aminoácidos proteicos ou são produtos intermediários das vias de síntese destes compostos [1].

Figura 2 – Isômeros L e D da alanina, em duas representações moleculares diferentes. A linha pontilhada indica o plano de um espelho



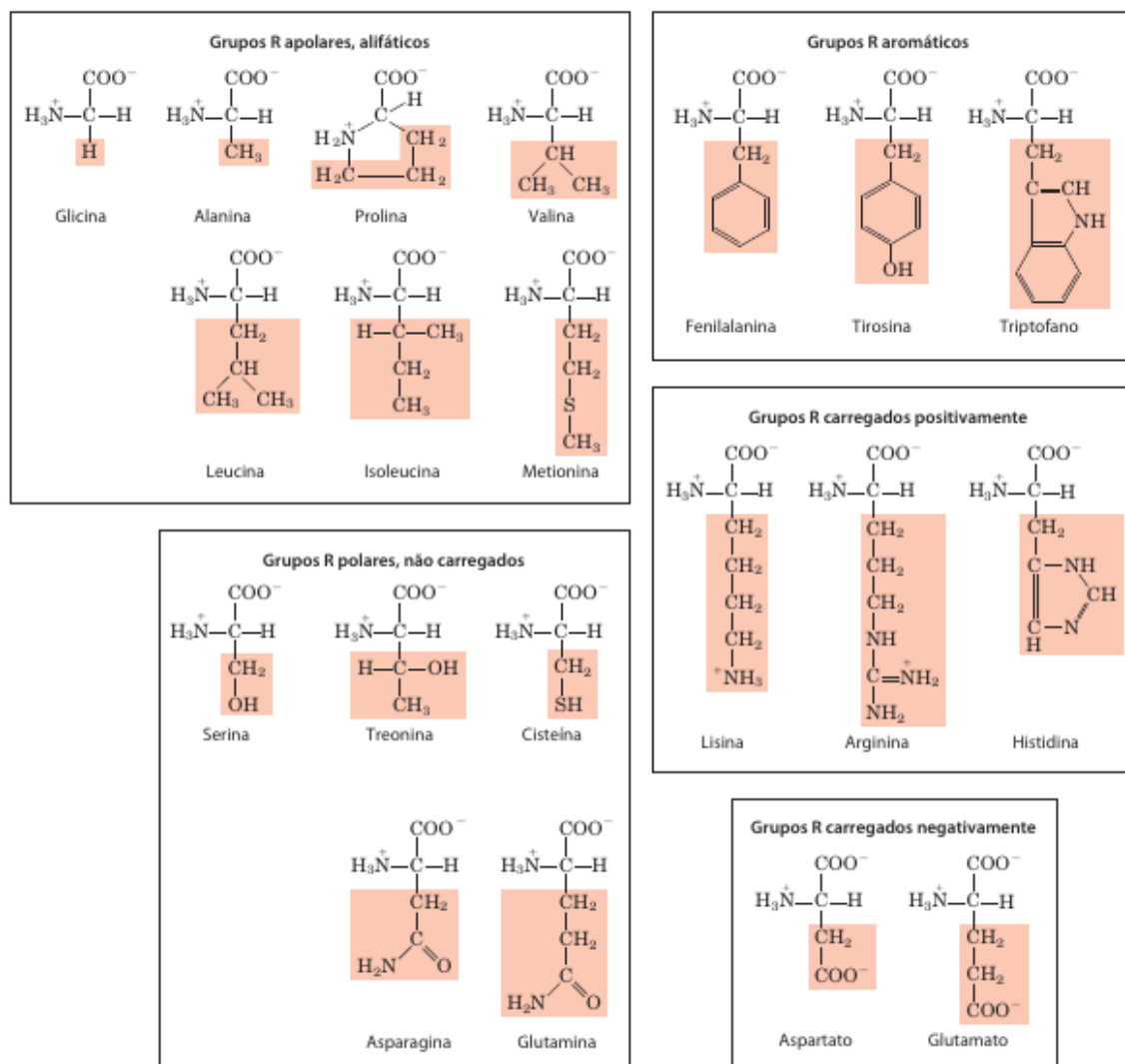
Fonte: Autoria Própria (2020)

As propriedades das cadeias laterais dos aminoácidos – principalmente a afinidade pela água – são importantes para a conformação das proteínas e, portanto, para sua função. De acordo com a polaridade do grupo R, os aminoácidos são classificados em duas grandes categorias: aminoácidos apolares (grupo R hidrofóbico) e aminoácidos polares (grupo R hidrofílico) [2].

Os aminoácidos apolares têm grupos R com caráter de hidrocarboneto, que não interagem com a água; por isso, frequentemente localizam-se no interior da molécula proteica. Já os aminoácidos polares, têm nas cadeias laterais grupos com carga líquida ou grupos residuais, que os capacitam a interagir com a água. São geralmente encontrados na superfície da molécula

proteica. Estes aminoácidos são subdivididos em três categorias, segundo a carga apresentada pelo grupo R em pH 7: aminoácidos básicos, se a carga for positiva; aminoácidos ácidos, se a carga for negativa; e aminoácidos polares sem carga, se a cadeia lateral não apresentar carga líquida [1]. As estruturas dos 20 aminoácidos comuns são mostrados na Figura 3, e em cada classe há gradações de polaridade, tamanho e forma dos radicais R [2].

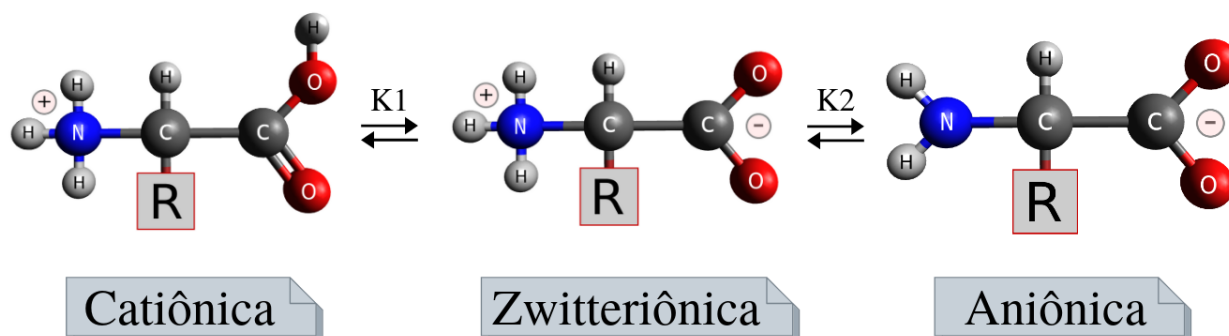
Figura 3 – Aminoácidos de acordo com a polaridade do grupo R



Fonte: Referência [2]

Quando os aminoácidos se encontram em solução ou formam uma estrutura cristalina, o grupo carboxílico perde o átomo de hidrogênio que se liga ao grupo amina e o composto passa a um estado de íon bipolar ou forma zwitteriônica [3]. Em solução de pH neutro, a estrutura zwitteriônica pode ser alterada conforme ocorram mudanças no pH. Se a solução apresenta pH ácido, a forma zwitteriônica aceita um próton, formando assim um cátion, e caso contrário, se a solução apresenta pH básico, ocorre perda de um próton, formando um ânion [7], conforme ilustra a Figura 4.

Figura 4 – Representação dos aminoácidos na forma catiônica, zwitteriônica e aniônica



Fonte: Autoria Própria (2020)

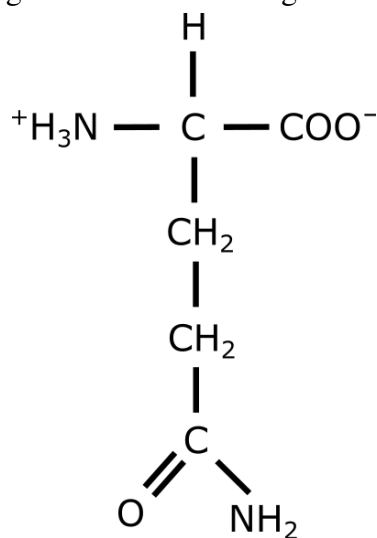
2.2 GLUTAMINA

A glutamina foi isolada pela primeira vez em 1883 do suco de beterraba por Schulze e Bosshard [25], mas foi somente em 1932 que a glutamina foi obtida a partir de um hidrolisado de proteína de gliadina, derivado do glúten do trigo, por Damodaran [26]. Nessa época, todos os outros aminoácidos comuns, exceto treonina, haviam sido isolados dos hidrolisados de proteína [27]. Os primeiros estudos sobre a biossíntese da glutamina, a partir do glutamato e da amônia, foram realizados por Krebs em 1935 usando cobaia e rim de rato [28].

A glutamina ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$) é o aminoácido livre mais abundante no plasma e no tecido muscular [9]. Nutricionalmente é classificada como um aminoácido não essencial, uma vez que pode ser sintetizada pelo organismo a partir de outros aminoácidos [12]. No entanto, apesar do organismo ter reserva de glutamina e poder sintetizá-la em grande quantidade, estados catabólicos como trauma e sepse são caracterizados por maior taxa de consumo deste nutriente, o que excede a produção máxima. Sendo assim, o termo aminoácido condicionalmente essencial é o mais apropriado para designar a glutamina [29].

A glutamina é um L – α – aminoácido [12], possui dois grupos nitrogenados facilmente mobilizáveis, um grupo α – amina e uma amida (Figura 5), sendo esses grupos nitrogenados o que a diferencia dos outros aminoácidos. A glutamina possui em sua estrutura 41,09 % de carbono, 32,84 % de oxigênio, 19,17 % de nitrogênio e 6,90 % de hidrogênio [30].

Figura 5 – Estrutura da glutamina



Fonte: Autoria Própria (2020)

Este aminoácido representa de 30 % a 35 % dos aminoácidos no sistema circulatório, com papel fundamental no transporte de nitrogênio entre órgãos [8]. É encontrado na forma natural, como aminoácido livre ou na forma sintética, como dipeptídeo. Na clínica, a forma mais usada da glutamina é a sintética, garantindo alta solubilidade e estabilidade ao calor de esterilização [10].

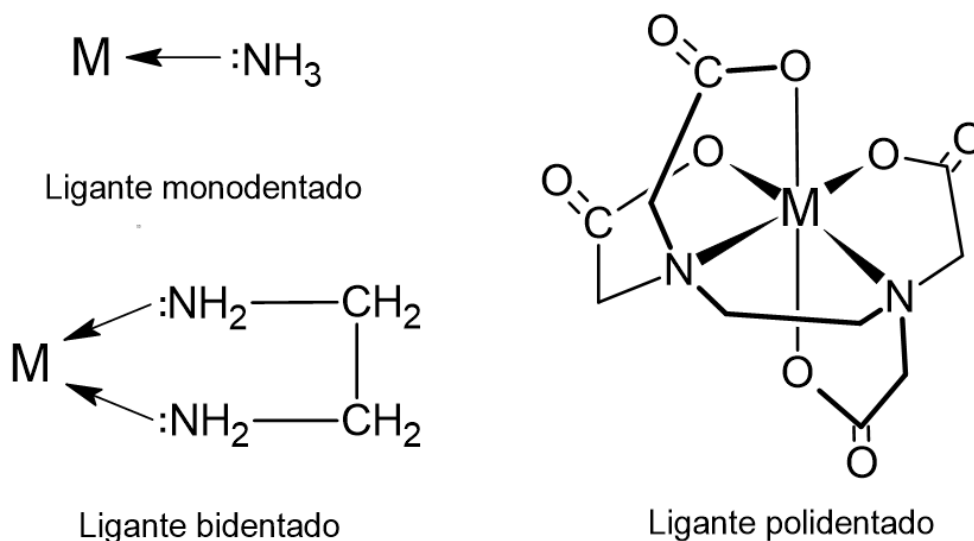
2.3 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Os compostos de coordenação são formados por um átomo ou íon metálico central rodeado por um grupo de íons ou moléculas. A carga elétrica desses compostos depende da carga do átomo central e dos íons e moléculas que o cercam. Os compostos de coordenação são comumente formados por metais de transição, o que não significa que outros metais não possam formar tais compostos. As moléculas ou íons que envolvem o íon metálico recebem o nome de ligantes que geralmente são ânions ou moléculas polares [21].

A formação de um complexo pode ser vista, em muitos casos, como uma reação ácido/base de Lewis, em que os ligantes são doadores de pares de elétrons e a espécie central é a receptora. Nessa perspectiva, os ligantes são bases de Lewis e a espécie central é um ácido de Lewis. Assim, a união entre um íon metálico e um ligante pode ser entendida como fruto do compartilhamento do par de elétrons isolado do ligante. Quando o complexo é formado, os ligantes ficam coordenados pelo metal [21].

Com relação aos ligantes, verifica-se que estes podem ser aniônicos, moleculares, radicalares, ou catiônicos, e o requisito básico para que uma espécie química possa funcionar como ligante é que pelo menos um dos seus átomos disponha de elétrons para se ligar ao átomo central, formando ligações coordenativas [31]. Se a ligação for feita através de apenas um átomo, o ligante é denominado monodentado, se for por dois átomos, o ligante é bidentado e os que se coordenam por meio de mais átomos são do tipo polidentados. A representação desses ligantes pode ser vista na Figura 6.

Figura 6 – Representação dos tipos de ligante



Fonte: Autoria Própria (2021)

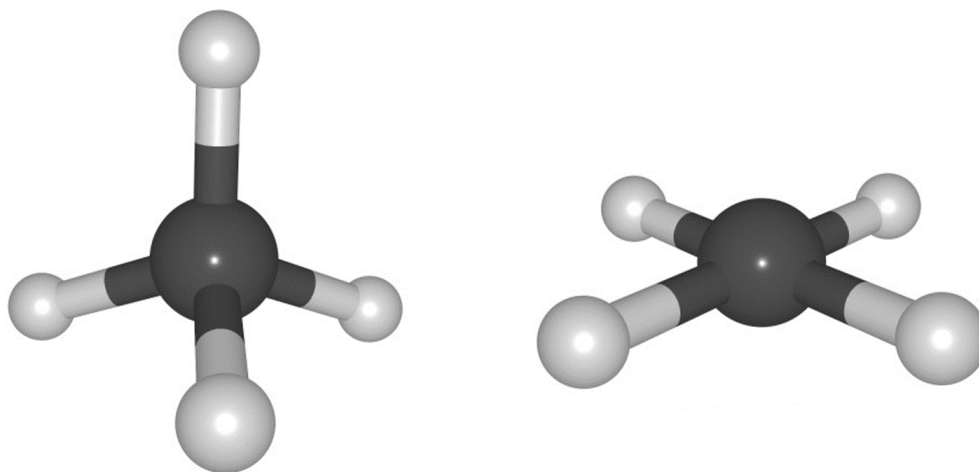
Ligantes polidentados podem formar compostos de coordenação com estruturas anelares envolvendo o átomo central e os ligantes. Estes complexos denominados quelatos são mais

estáveis do que compostos semelhantes que não sejam quelatos, pois a dissociação desse tipo de complexo implica na ruptura de duas ligações em vez de uma, e tal estabilidade é definida como efeito quelato [32]. O agente quelante (base) compete pelo íon metálico de modo mais eficiente, pois, do ponto de vista termodinâmico, o efeito quelato é determinado, principalmente, pelo aumento de entropia associada à formação desses complexos [31].

A relação espacial entre a espécie central e seus ligantes em um composto de coordenação é o estudo da estereoquímica do complexo. A estereoquímica pode ser agrupada de acordo com o número de coordenação (NC)¹ da espécie central. Existem complexos com número de coordenação variando de 2 até 12, no entanto, os números de coordenação 4, 5 e 6 são os mais comuns.

Os complexos com $NC = 4$ podem ser tetraédricos ou quadráticos. Em um complexo tetraédrico, os quatro ligantes localizam-se nos vértices de um tetraedro regular e geralmente ocorrem com os metais representativos e com metais de transição que não possuam as configurações d^8 ou s^1d^7 . Enquanto que em um complexo quadrático, os ligantes estão presentes nos vértices de um quadrado e são característicos dos metais de transição com configuração d^8 ou s^1d^7 [21][33]. As geometrias tetraédrica e quadrática podem ser vista na Figura 7.

Figura 7 – Geometria tetraédrica e quadrática, respectivamente

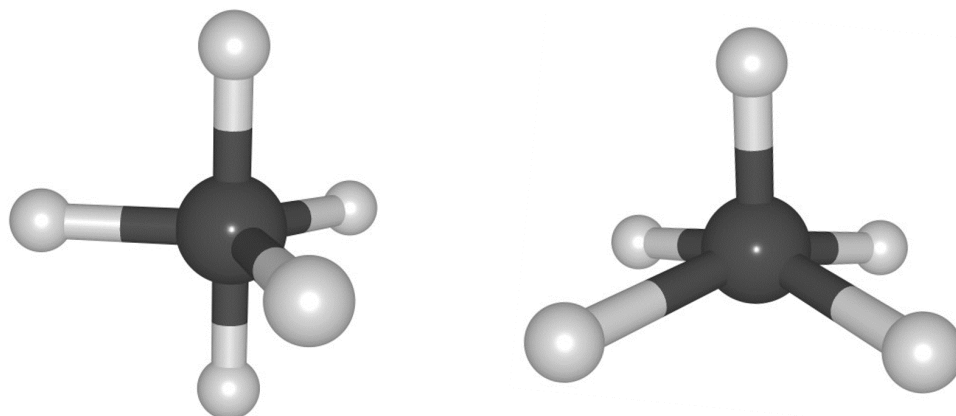


Fonte: Autoria Própria (2021)

O número de coordenação 5 envolve complexos cujas geometrias são a piramidal quadrática e a bipiramidal trigonal. A diferença de energia entre essas formas não é grande. Uma pirâmide de base quadrada pode resultar da deformação de uma bipirâmide trigonal (ou vice versa) [21]. Essas geometrias podem ser vistas na Figura 8.

¹ O número de coordenação é o número total de átomos doadores ligados à espécie central.

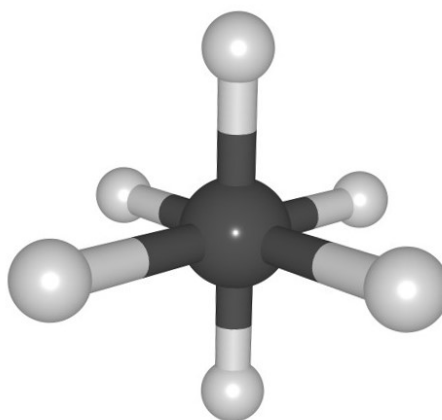
Figura 8 – Bipirâmide trigonal e pirâmide quadrática, respectivamente



Fonte: Autoria Própria (2021)

Os complexos mais comuns têm número de coordenação 6. Quase todas essas espécies têm seus ligantes nos vértices de um octaedro regular, com o íon metálico no centro, e são chamadas de complexos octaédricos [33]. A coordenação octaédrica pode ser vista na Figura 9.

Figura 9 – Coordenação octaédrica



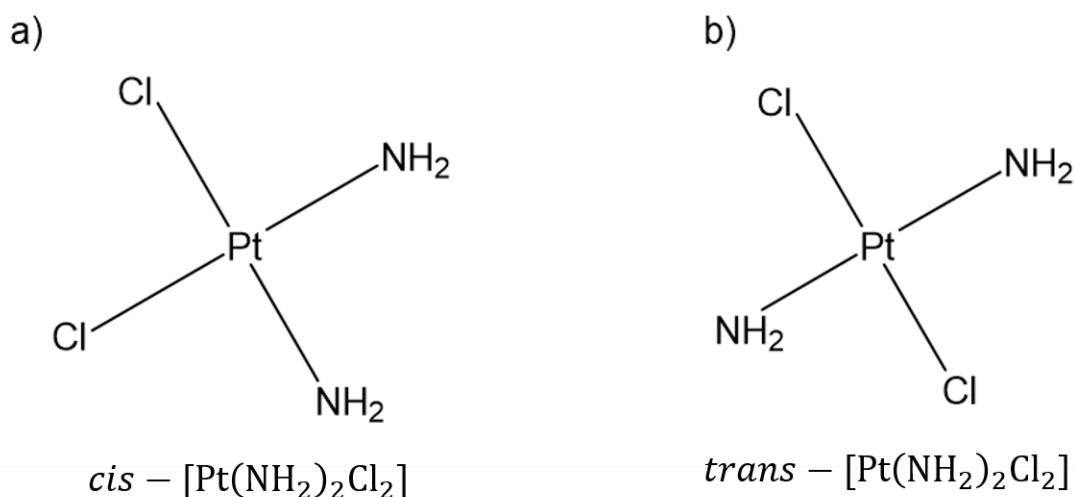
Fonte: Autoria Própria (2021)

Muitos complexos e compostos de coordenação existem como isômeros, isto é, compostos que contêm o mesmo número dos mesmos átomos, mas em arranjos diferentes [33]. Se diferir apenas a orientação espacial dos átomos, sendo a sequência com que eles se ligam uns aos outros a mesma, os compostos são denominados estereoisômeros [21]. A estereoisomeria pode ser dividida em isomeria geométrica e isomeria óptica.

Nos isômeros geométricos, os átomos estão ligados aos mesmos vizinhos, mas têm orientação espacial diferente. Por exemplo, à fórmula $[\text{Pt}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$, correspondem há um par de isômeros geométricos do tipo *cis/trans* (Figura 10). O isômero *cis* é aquele em que os

ligantes ocupam posições adjacentes, enquanto que no isômero *trans* os ligantes ocupam posições opostas.

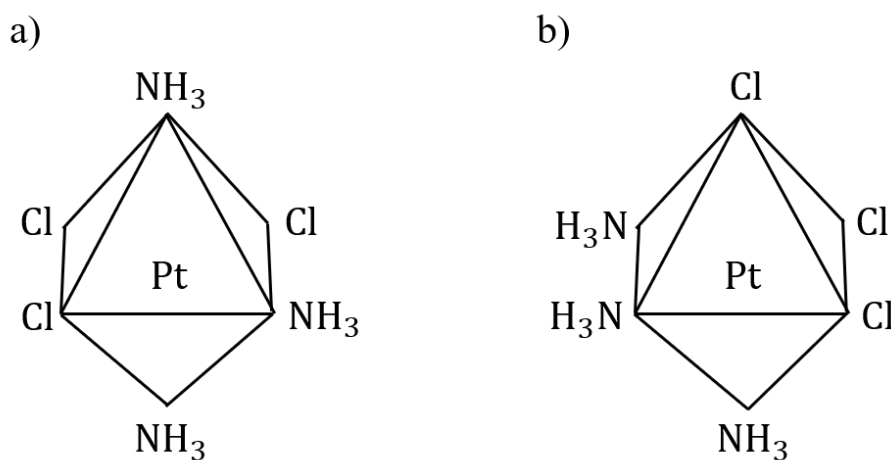
Figura 10 – Representação da isomeria a) *cis* e b) *trans* $[\text{Pt}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$



Fonte: Autoria Própria (2021)

Pode ocorrer isomeria geométrica nos complexos quadrado-planares e octaédricos, mas não nos complexos tetraédricos, porque nestes qualquer par de vértices é equivalente a qualquer outro par [33]. Compostos octaédricos podem ter os três ligantes idênticos em posição *cis* um em relação ao outro, de modo a ocupar uma mesma face do octaedro. Este tipo de isômero recebe o nome de isômero facial (Figura 11a). A outra possibilidade é o isômero meridional (Figura 11b), em que os ligantes idênticos definem um plano que corta o octaedro ao meio - um plano meridional [21]. Portanto, dois desses ligantes ocupam posições *trans* um em relação ao outro.

Figura 11 – Representação da isomeria a) facial e b) meridional



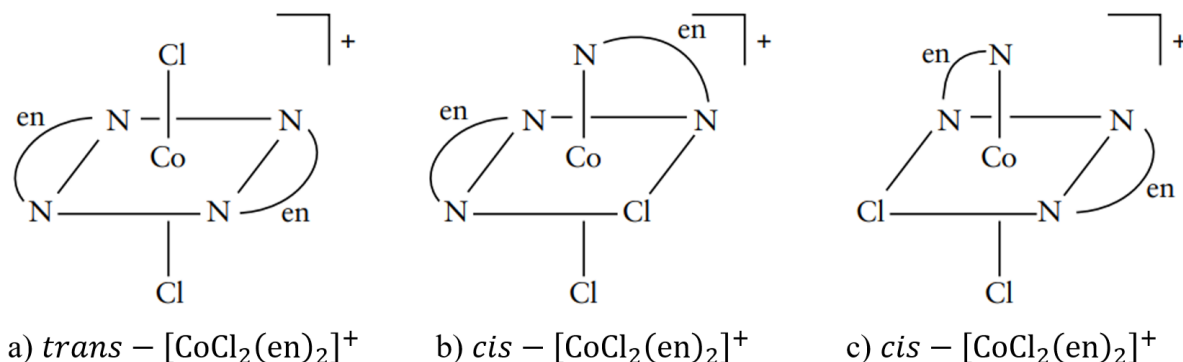
Fonte: Autoria Própria (2021)

A outra classe de estereoisômeros é a dos isômeros ópticos. Estes são imagens no

espelho um do outro e não são superponíveis, ou seja, eles podem ser colocados sobre a sua imagem especular de forma que todas as partes coincidam. Um exemplo são nossas mãos. Elas guardam a relação de imagem especular entre si (esquerda e direita), mas não podem ser sobrepostas.

A isomeria óptica e a isomeria geométrica podem ocorrer simultaneamente nos complexos octaédricos; como em $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$: o isômero *trans* (Figura 12a) é verde e as duas alternativas de isômero *cis* (Figura 12b) e (Figura 12c), que são isômeros ópticos um do outro, são violetas. Também podem ocorrer isômeros ópticos quando quatro grupos diferentes formam um complexo tetraédrico, mas não quando eles formam um complexo quadrado-planar [33].

Figura 12 – Isômeros *cis* e *trans* para o complexo $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$



Fonte: Referência [33]

Um complexo quiral não é idêntico à sua imagem no espelho, e sua imagem no espelho não pode ser sobreposta a ele. Assim, todos os isômeros ópticos são quirais. Dizemos, então, que os isômeros *cis* de $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ são quirais e que um complexo quiral e sua imagem no espelho formam um par de enantiômeros. O isômero *trans* se superpõe à sua imagem no espelho. Complexos com essa propriedade são chamados de aquirais. Os enantiômeros diferem em uma propriedade física: as moléculas quirais exibem atividade óptica, a propriedade de girar o plano de polarização da luz. Um dos enantiômeros de um complexo quiral gira o plano de polarização no sentido horário, e sua imagem no espelho gira o plano pelo mesmo ângulo, porém no sentido contrário. Os complexos aquirais não são opticamente ativos: eles não giram o plano de polarização da luz polarizada [33].

2.3.1 Complexos de aminoácidos com metais de transição

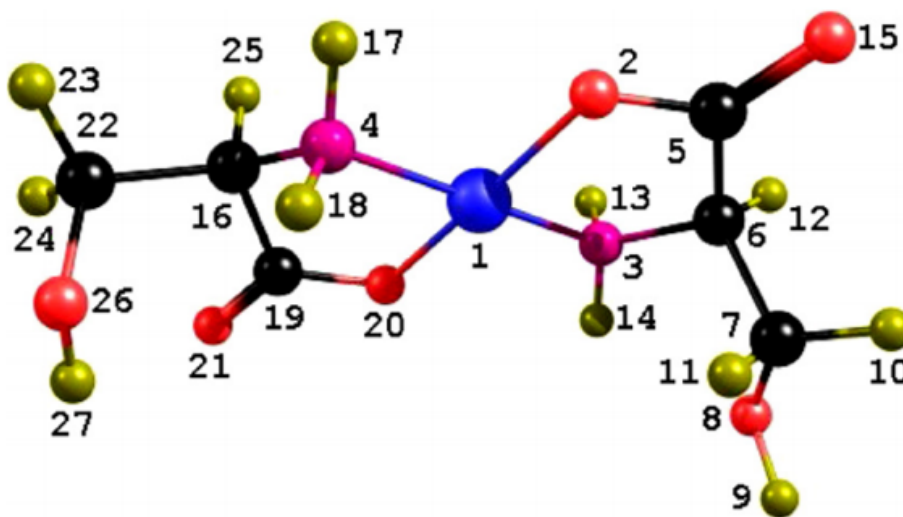
Os aminoácidos são primordiais em organismos biológicos, e complexam facilmente com os íons da primeira série de transição da tabela periódica, tal como o níquel (II) [14]. Sabe-se que a maioria dos complexos de aminoácidos com metais de transição têm os íons metálicos coordenados ao átomo de nitrogênio da amina e ao oxigênio da carboxila de duas

moléculas do ligante [19]. Muitos metais de transição, em especial o níquel, assumem o número de coordenação seis nestes complexos. Para completar a coordenação seis (octaedral), o íon metálico pode ser ligado ao átomo de oxigênio restante do carboxilato de moléculas vizinhas, ou a átomos de oxigênio, ou de nitrogênio da cadeia lateral, ou ainda com moléculas de água.

Os complexos de aminoácidos com metais de transição tem despertado o interesse da comunidade científica, pois podem exibir propriedades físicas importantes como, elétrica [17], magnética [18][19], óptica não linear [20] entre outras. Além disso, esses compostos estão envolvidos no transporte de oxigênio pelo sangue, na fotossíntese, em catálise biológica e industrial, no tratamento de várias condições patológicas e em inúmeras outras situações [21]. Portanto, o conhecimento da estrutura desses complexos é de fundamental importância por servir de modelo para o entendimento das interações metal-ligante [16].

A análise estrutural e vibracional do complexo $[\text{Ni}(\text{Ser})_2]$ utilizando o espectro vibracional FT-IR e a teoria do funcional da densidade, DFT:B3LYP/6-311G, foi desenvolvida por Ramos *et al.* em 2007. A análise estrutural teórica através do procedimento DFT mostrou que a estrutura mais provável e estável para este complexo é a posição *trans* para os átomos de nitrogênio e oxigênio que se coordenam com o átomo de níquel no quadrado central da estrutura (Figura 13).

Figura 13 – Estrutura do complexo $[\text{Ni}(\text{Ser})_2]$ mostrando a numeração dos átomos

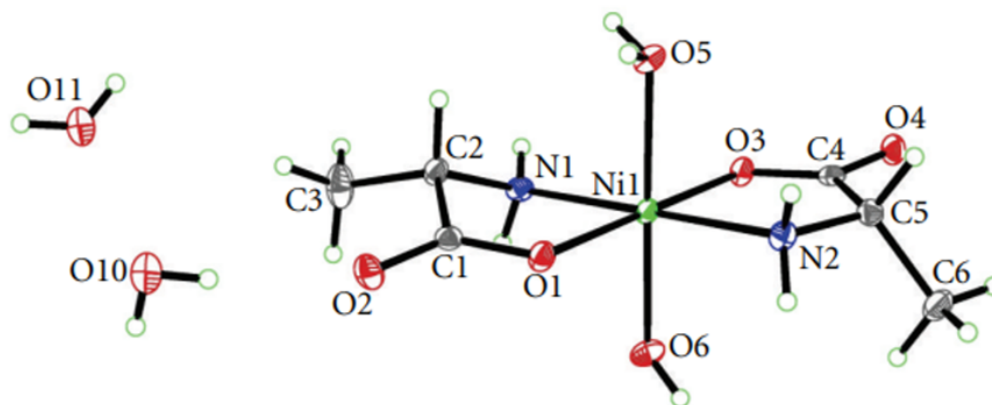


Fonte: Referência [24]

Um estudo desenvolvido em 2009 por Khatib *et al.* [14] descreve a estrutura de cristal único do bis(L-alaninato) de níquel(II) di-hidratado. O composto do título é cristalizado a partir de solução aquosa como cristais prismáticos azul-claros. O íon níquel reside no centro de simetria do octaedro e é cercado por dois átomos de oxigênio de duas moléculas de alanina, dois átomos de oxigênio de duas moléculas de água e dois átomos de nitrogênio das mesmas duas

moléculas de alanina (Figura 14). Este composto se cristaliza no grupo espacial $C2$, possui quatro moléculas por célula unitária ($Z = 4$) e os parâmetros de rede são descritos por $a = 20.162(4) \text{ \AA}$, $b = 6.5089(13) \text{ \AA}$, $c = 9.6476(19) \text{ \AA}$ e $\beta = 94.823(2)^\circ$.

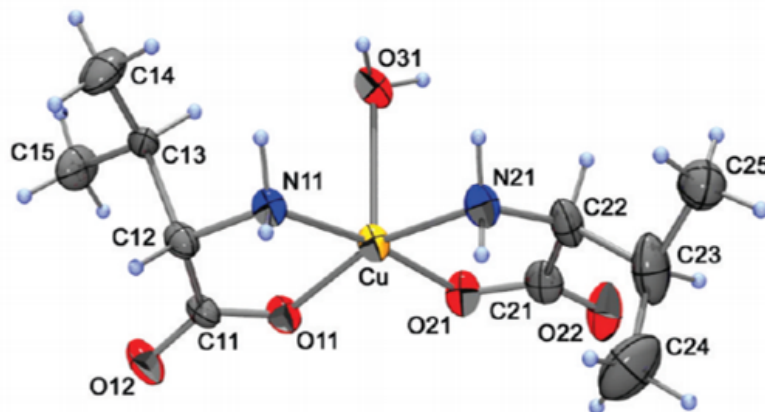
Figura 14 – Molécula do cristal bis(L-alaninato de níquel(II) di-hidratado



Fonte: Referência [14]

Um estudo voltado ao isomerismo *cis-trans* da molécula Bis(L-valinato) de cobre(II) foi desenvolvido no ano de 2011 por Markovic *et al.* [34]. Neste trabalho, a amostra, $\text{Cu}(\text{Val})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, de isomeria *cis* (Figura 15), foi aquecida a 90°C por 24h para promover sua desidratação e o pó resultante foi rediluído em água deionizada, formando um novo composto anidro de isomeria *trans*, $\text{Cu}(\text{Val})_2$ [34]. As curvas TG mostraram dois eventos de perda de massa para o cristal hidratado $\text{Cu}(\text{Val})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: a primeira perda de massa, de 30 à 220°C , é causada pela liberação das moléculas de água, e a segunda, de 190 à 270°C é causada por sublimação parcial e decomposição da amostra [34].

Figura 15 – Molécula do Aquabis(L-valinato) de cobre (II) *cis*



Fonte: Referência [34]

O estudo da estabilidade do cristal [bis(L-alaninato)] de níquel (II) di-hidratado usando

espalhamento Raman, difração de raios X como uma função da temperatura e análise térmica é relatada no trabalho de Baldez *et al.* [23] em 2019. A difração de raios X mostrou que o cristal sofre duas transformações de fase em altas temperaturas devido à perda de moléculas de água. A análise TG também mostra que a amostra exibe dois eventos associados à perda de moléculas de água. Há uma perda de massa de 5,2% entre 313 e 343 K, que foi atribuída à perda de uma das duas moléculas de cristalização de água. Entre 348 e 423 K, um evento mais longo ocorre devido a uma perda de massa em torno de 18,2%. Isto corresponde à perda de três moléculas de água, ou seja, a segunda molécula de cristalização de água e as duas moléculas de água ligadas ao átomo de níquel [23].

O estudo térmico do cristal bis(β -alanina) de níquel (II) di-hidratado realizado em 2020 por Gadelha *et al.* [35] mostra que as curvas TG indicam que a decomposição térmica ocorre em duas etapas. A primeira entre 408 e 483 K (134,85 e 209,85 °C) representa uma perda de massa de 14,22%, equivalente a 0,830 mg, que pode ser atribuída à evaporação das moléculas de água coordenadas ao metal. Após isso, uma grande etapa de decomposição é observada na curva TG de 503 à 700 K (229,85 à 426,85 °C) com perda de massa de 58,57%, equivalente a 3,41 mg [35].

O estudo da estabilidade térmica de um determinado material é necessário quando este possui alguma propriedade tecnológica ou aplicação importante. Com base no valor dessa estabilidade, pode-se, por exemplo, inferir qual ligante está mais fortemente ligado ao metal. O grau de hidratação de um composto, e o número de moléculas de água presentes em sua fórmula é também uma informação que pode ser facilmente obtida mediante o uso da termogravimetria [31]. Em geral, os complexos de aminoácidos com metais de transição exibem estabilidade até temperaturas relativamente baixas. Por exemplo, o primeiro evento de perda de massa do $\text{Cu}(\text{L-Val})_2\text{H}_2\text{O}$ ocorre em torno de 77 °C causado pela liberação de moléculas de água [34]. Pelo mesmo motivo, o complexo $[\text{Cu}(\text{L-Arg})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sofre perda de massa em torno de 66 °C [36]. Um complexo polinuclear de manganês (II) de L--alanina é estável até 80 °C (353 K) perdendo moléculas de água após o aquecimento [37].

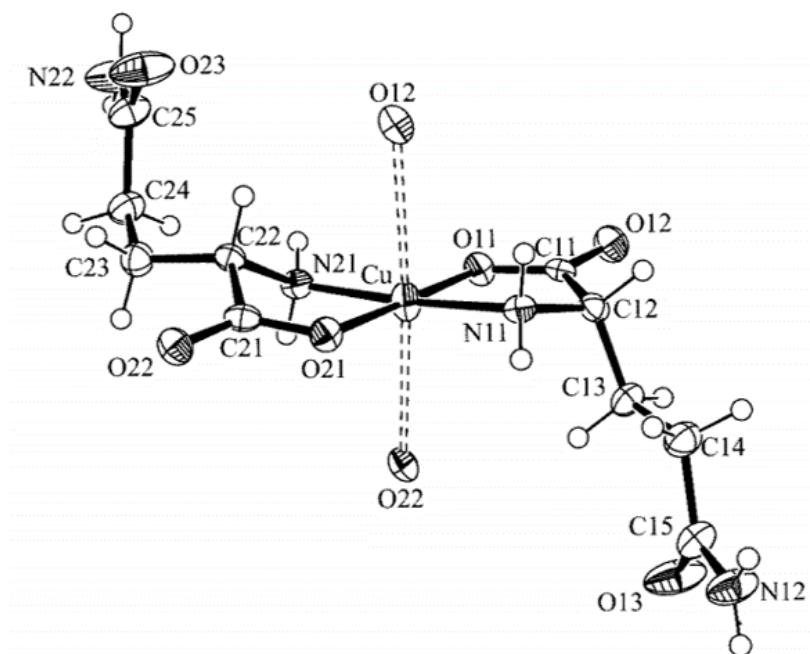
2.3.2 Complexos de glutamina com metais de transição

A glutamina e os demais aminoácidos possuem a capacidade de complexar facilmente com os íons da primeira série de transição da tabela periódica, tais como o cobalto (II), cobre (II), cádmio (II), zinco (II) e níquel (II) [13][14][15]. Estes metais de transição apresentam grande afinidade para formar complexos de coordenação com o grupo amina e com o grupo carboxílico [16].

Em 2002, a estrutura molecular e o espectro EPR (*electron paramagnetic resonance*) do então novo complexo $[\text{Cu}(\text{Gln})_2]$ foi determinada por Schweigkardt *et al.* [38]. A determinação estrutural por meio de raios X revelou que o composto se cristaliza no grupo espacial monoclinico

C2 e o íon cobre possui uma coordenação octaédrica *trans* com duas moléculas de glutamina formando aproximadamente um quadrado planar N₂O₂ (Figura 16). Os ligantes axiais são os átomos de oxigênio O22 e O12, cada um pertencendo a uma das duas moléculas de glutamina vizinhas relacionadas com simetria. Verificaram também quatro moléculas por célula unitária ($Z = 4$) e parâmetros de rede $a = 28,0610(5) \text{ \AA}$, $b = 5,0756(1) \text{ \AA}$, $c = 9.3719(2) \text{ \AA}$ e $\beta = 99,514(8)^\circ$.

Figura 16 – Molécula do cristal [Cu(Gln)₂] mostrando a coordenação em torno do cobre



Fonte: Referência [38]

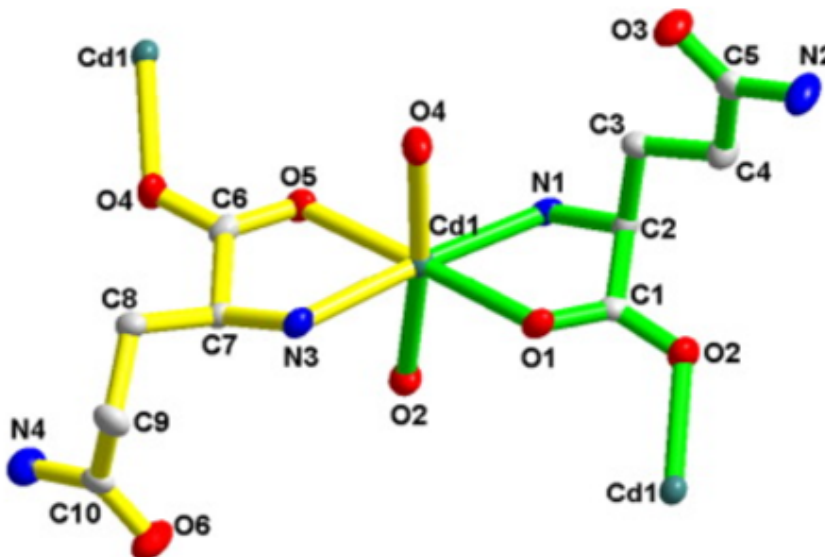
No ano seguinte, Deschamps *et al.* [39] estudou a complexação do bis-L-glutinato de cobre(II), ou simplesmente [Cu(Gln)₂] no estado sólido e em solução aquosa. Neste estudo, a estrutura tridimensional do complexo foi determinada por difração de raios X, no qual possibilitou a determinação dos parâmetros de rede como sendo $a = 28.190(4) \text{ \AA}$, $b = 5.084(2) \text{ \AA}$, $c = 9.420(2) \text{ \AA}$ e $\beta = 99,01(10)^\circ$, valores levemente diferentes aos obtidos por Schweigkardt [38]. Foram apresentadas evidências de que [Cu(Gln)₂] possui uma geometria octaédrica distorcida no estado sólido. A L-glutamina se coordena com o cobre como um ligante bidentado em um quadrado plano e a sexta coordenação do cobre é alcançada por mais dois átomos de oxigênio, originados do empacotamento molecular com o estado cristalino.

Em 2006, Baran *et al.* [40] desenvolveu um estudo vibracional dos complexos de L-asparagina e L-glutamina com cobre. Estes dois complexos apresentam estruturas intimamente relacionadas. O [Cu(Asn)₂] cristaliza no grupo espacial monoclinico $P 2_1$ com $Z = 2$ com o átomo de cobre fazendo uma coordenação octaédrica, sendo que este é completado pela ligação de átomos de oxigênio de moléculas vizinhas. O outro complexo, [Cu(Gln)₂], cristaliza no grupo

espacial monoclínico $C2$ com $Z = 4$ e apresenta um arranjo semelhante ao descrito para o $[\text{Cu}(\text{Asn})_2]$.

Em 2016, Zheng *et al.* [41] estudou três complexos helicoidais baseados em L-glutamina e L-asparagina. Neste trabalho, dois tipos de complexos de coordenação de L-glutamina, $\text{Cd}(\text{Gln})_2$ e $\text{Zn}(\text{Gln})_2$, foram obtidos e estudados com base na análise de difração de raios X por monocristal. O primeiro complexo revela infinitas redes de coordenação 2D helicoidais. Os autores revelam que cada centro $\text{Cd}(\text{II})$ adota uma geometria octaédrica levemente distorcida pela coordenação de dois átomos de oxigênio carboxila (O1 , O5) e dois átomos de nitrogênio amino (N1 , N3) de duas moléculas de L-glutamina no plano equatorial e dois átomos de oxigênio carboxila (O2 , O4) de outras duas moléculas de L-glutamina nas posições axiais (Figura 17). Para este primeiro complexado, as L-glutaminas possuem dois tipos de conformações torciais. Para a conformação I o ângulo diédrico entre o plano do grupo carboxila (O4 , C6 , O5) e o plano do grupo acilamino (N4 , C10 , O6) é $89,961^\circ$ e a distância entre C10 e C6 é $4,3277 \text{ \AA}$. Para a conformação II o ângulo diédrico entre o plano do grupo carboxila (O1 , C1 , O2) e o plano do grupo acilamino (N2 , C5 , O3) é $87,496^\circ$ e a distância entre C1 e C5 é $4,2928 \text{ \AA}$.

Figura 17 – Molécula do cristal $[\text{Cd}(\text{Gln})_2]$ mostrando a coordenação em torno do cádmio. A L-glutamina na conformação I é mostrada em ligações amarelas e a L-glutamina na conformação II é mostrada em ligações verdes.



Fonte: Referência [41]

O complexado II com redes de coordenação 2D helicoidal infinita possui uma estrutura cristalina semelhante à do complexado I, possuindo apenas algumas diferenças nas conformações de torção das L-glutaminas e nas interações de ligação H. Neste trabalho, os autores afirmam que a L-glutamina induz um tipo de quiralidade nos complexos I e II, o que fornece ainda que L-aminoácidos são bons candidatos para a introdução de uma nova quiralidade em seus complexos metálicos.

Diante do exposto, percebe-se a relevância do estudo dos complexos de glutamina com metais de transição. Um dos metais de transição ainda pouco explorados na síntese de complexos com aminoácidos é o Ni^{2+} . Em alguns trabalhos esse metal é complexado com alguns aminoácidos como L-Alaninato [22][23], L-Histidinato [16], L-Seriana [24], L-Treonina [7], DL-Alaninato [14]. Entretanto, apesar do níquel ser complexado com alguns aminoácidos, ainda não se tem descrito na literatura a complexação da glutamina com níquel. Logo, esse trabalho tem como objetivo sintetizar o material $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e determinar sua estrutura cristalina através de cálculos DFT e difração de raios X em policristais, além de realizar a análise vibracional por Espectroscopia Infravermelho e Raman.

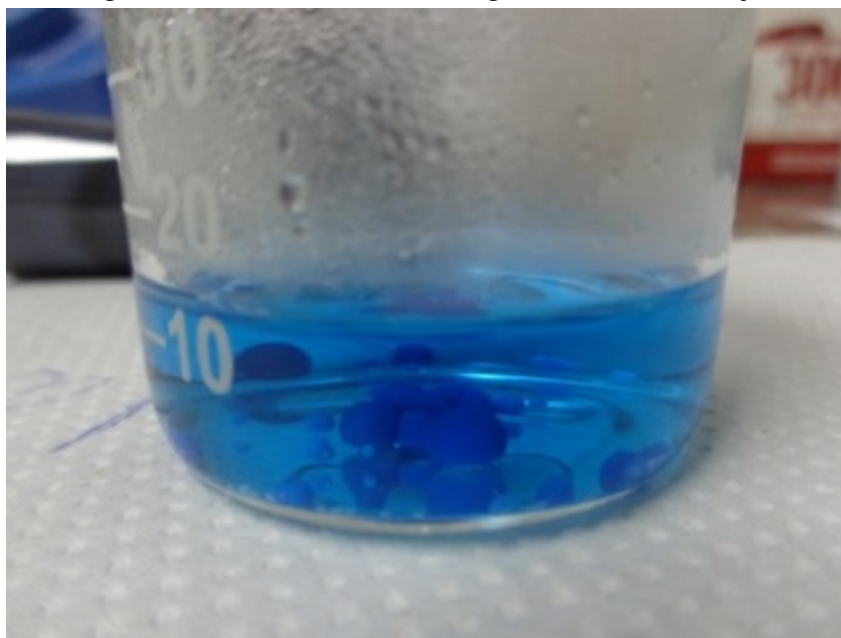
3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DO COMPLEXO

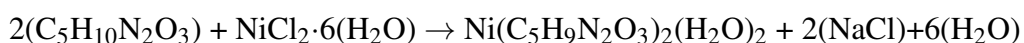
A fim de obter os cristais $\text{Ni(II)(L-glutamina)}_2$, uma solução contendo 2 mols de L-glutamina e 1 mol de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi preparada. Utilizou-se o método de evaporação lenta, no qual dissolve-se os reagentes, segundo a curva de solubilidade do aminoácido, em 20 mL de água deionizada com temperatura mantida fixa em 40°C durante o processo de agitação da solução. Eleva-se seu pH adicionando hidróxido de sódio (NaOH) na solução para possibilitar a formação do complexo. Todos os reagentes usados nessa etapa são da SIGMA-ALDRICH. Após a dissolução, a mistura é posta em uma estufa a temperatura constante de 30°C para que a água evapore e provoque supersaturação. Depois de alguns dias, observou-se precipitados no líquido em forma de pequenas esferas azuis.

Na Figura 18 abaixo vê-se uma solução contendo algumas esferas azuis. Foram obtidas soluções com pH variando de 7 até 11, nas quais observou-se que o tamanho e coloração varia com o pH: quanto maior o pH, maior é o tamanho das esferas, bem como a intensidade da cor azul.

Figura 18 – Esferas de $\text{Ni(II)(L-glutamina)}_2$ na solução



O balanceamento da equação para a formação do complexo de glutamina com níquel é apresentado abaixo:



3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo Phenon Pro X da Phenon World, operando em 5 kV.

3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM POLICRISTAIS

As medidas de difração de raios X em policristais (DRXP) iniciais foram realizadas na Central Multiusuário de Pesquisa em Materiais e Biosistemas (CeMatBio), localizada no Centro de Ciências Exatas e Tecnologias (CCET) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), em um difratômetro de raios X da marca BRUKER, modelo D8 Advance (Figura 23), e equipado com detector linear LynxEye. As medidas foram realizadas com radiação $\text{Cu K}\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$, na geometria Bragg-Brentano, com passo de $0,02^\circ$ e no intervalo de $5 \leq 2\theta \leq 60^\circ$.

Figura 19 – Difratômetro de raios X Bruker D8 Advance



Já a medida de difração de raios X em policristais com radiação monocromática foi realizada no Laboratório de Cristalografia e Caracterização de Materiais (LCCEM) da Universidade Federal do ABC (UFABC), em um difratômetro de raios X por policristais, modelo STADI-P, da Stoe, operando em modo de transmissão, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$, selecionada por um monocromador curvo de $\text{Ge}(111)$. Os fótons de raios X foram detectados por detector linear (microstrip) de estado sólido (Mythen 1K).

Figura 20 – Difratômetro de raios X modelo STADI-P, da Stoe.



3.4 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

As medidas de termogravimetria foram realizadas através do analisador térmico simultâneo STA 449 F3, modelo Jupiter da marca Netzsch (Figura 21), da Central Multiusuário de Energia e Ambiente (CeMEA) da UFMA. As medidas foram realizadas com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, utilizando nitrogênio como gás de purga ($100 \text{ mL}/\text{min}$) e cadinhos de Al_2O_3 sem tampa.

Figura 21 – Analisador térmico simultâneo STA 449 F3, modelo Jupiter da marca Netzsch



3.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de infravermelho (do inglês: *Infrared-IR*) foram coletados para a amostra na forma de pó à temperatura ambiente utilizando a técnica de pastilhas de KBr. Para tal, utilizou-se o espectrômetro Thermo Nicolet NEXUS 870 ESP FT-IR/NIR, ilustrado na Figura 22. A região espectral analisada foi de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. A medida foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI) da UFMA.

Figura 22 – Espectrômetro Thermo Nicolet NEXUS 870 ESP FT-IR/NIR



3.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As medidas Raman foram realizadas no range $70 - 4000\text{ cm}^{-1}$ em um espectrômetro Raman Horiba modelo iHR550 (Figura 23) acoplado a um microscópio confocal BX41 da marca Olympus equipado com lente objetiva de distância focal 20,4 mm (100x). As amostras foram excitadas por um laser He-Ne (Innova 70, Coherent) de comprimento de onda 632,8 nm, coletado através de fibras ópticas e detectado através de uma CCD (*charge-coupled device*) Sincerity resfriada termoeletricamente a -70°C . Potência do laser na superfície da amostra menor que 2 mW e resolução espectral de 2 cm^{-1} .

Figura 23 – Espectrômetro Raman Horiba modelo iHR550, CCD e microscópio



3.7 ESTUDOS DE MODELAGEM MOLECULAR UTILIZANDO DFT

3.7.1 Equipamentos e *softwares*

Neste trabalho todos os cálculos foram realizados via acesso remoto em computadores com as seguintes configurações:

- Cluster de computadores do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP) composto por 40 nós computacionais SMP modelo IBM P750, com processadores Power7 de 3,55GHz e 128 GB de memória RAM;
- Cluster de computadores do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho da Universidade Federal do Ceará (CENAPAD-UFC) composto por 48 nós computacionais Bullx B500 (tipo blade), com dois (2) processadores Intel X5650 Hexa-Core 2,67 Ghz;
- Notebook pessoal Sony VAIO com processador Intel(R) Core(TM) de 2,30GHz e 8,00 GB de memória RAM.

Os programas *ChemCraft* versão 1.8 [42] e *GabEdit* versão 2.5.0 [43] foram utilizados para visualização e preparação de arquivos de submissão. Os cálculos, por sua vez, foram todos realizados pelo programa *ORCA* versão 4.2.0 [44]. O programa *Origin Pro* 8 [45] foi utilizado para plotar os gráficos das superfícies de energia potencial e dos espectros vibracionais. Por fim,

o programa *VibAnalysis* versão 1.2.2 [46][47] foi utilizado na análise dos modos vibracionais em termos da distribuição de energia potencial (PED).

3.7.2 Otimização de geometria

A otimização de geometria é o processo de alterar a geometria do sistema a fim de encontrar um arranjo atômico que torne a molécula mais estável. Como as moléculas são mais estáveis quando sua energia é baixa, o objetivo da otimização de geometria é minimizar a energia total do sistema.

O cálculo para a otimização de geometria começa a partir da estrutura fornecida como entrada, no qual foram desenhadas no programa *ChemCraft*. Este cálculo é realizado com base na teoria do funcional da densidade (do inglês: *Density Functional Theory* - DFT), utilizando o funcional híbrido B3LYP com a base def2-tzvp para o átomo metálico e 6-311++G(d,p) para os demais átomos. Todavia, com essa base, percebeu-se que o sistema não estava conseguindo convergir adequadamente, devido ao fato da estrutura proposta inicialmente está bem distante da estrutura com o mínimo de energia. A fim de contornar este problema, os critérios de base foram modificados para uma base mais simples, a base 6-31+G(d). Com esta base, o sistema convergiu corretamente para um mínimo de energia, e com esta estrutura convergida efetuou-se o cálculo de otimização de geometria com as bases propostas inicialmente, def2-tzvp e 6-311++G(d,p). Para simular o ambiente aquoso utilizou-se o modelo CPCM (do inglês: *Conductor-like Polarizable Continuum Model*), onde a *flag* cpcm(water) foi utilizada no arquivo de entrada.

3.7.3 Cálculo de varredura (ou *scan*)

O cálculo de varredura (ou *scan*) é utilizado para a construção das superfícies de energia potencial (do inglês: *Potential energy surface*). Esse cálculo pode ser feito de duas formas: de forma rígida ou relaxada. Na varredura relaxada, que é a utilizada neste trabalho, a cada passo a geometria estudada passa por otimização. Neste cálculo, uma coordenada interna (ligação, ângulo ou diedro) é mantida fixa e então gradualmente alterada (etapa de varredura) até atingir um determinado valor.

No presente trabalho, o cálculo de varredura foi realizado com o sistema otimizado na base 6-31+G(d) em 36 passos associados às variações de 60° (6 a 6) do ângulo diedro. A partir da variação desses diedros e com os valores de energia *single point*, pode-se construir as superfícies de energia potencial, que revelam os máximos e mínimos locais dependendo dos ângulos diedros escolhidos. Estas superfícies, como dito anteriormente, foram construídas no programa *Origin Pro 8* [45].

3.7.4 Análise vibracional

O cálculo numérico das frequências vibracionais foi efetuado com o sistema otimizado na base def2-tzvp para o átomo metálico e 6-311++G(d,p) para os demais átomos. A ausência de números de onda negativos (imaginários) confirma que as geometrias otimizadas pertencem a um estado de mínima energia. Em seguida, fatores de escala foram utilizados para frequências acima e abaixo de 1700 cm^{-1} , nos valores de 0,958 e 0,983, respectivamente [48][49]. Os espectros teóricos Raman e infravermelho foram obtidos e comparados com as medidas experimentais à temperatura ambiente. Os modos vibracionais teóricos foram obtidas por cálculos de DFT bem como analisadas em termos da distribuição de energia potencial (do inglês: *Potential Energy Distribution* - PED) usando o programa *VibAnalysis* versão 1.2.2 [46][47]. Apenas contribuições com percentual superior a 10% foram consideradas.

3.7.5 Análise de energia

A análise energética dos complexos foi realizada após o cálculo da otimização de geometria e frequência vibracional. A energia de ligação do metal-ligante ΔE foi calculada por meio da seguinte equação [50][51]:

$$\Delta E = \frac{-(E_{\text{complexo}} - E_{\text{metal}} - 2E_{\text{glu}} - 2E_{\text{H}_2\text{O}})}{4}, \quad (3.1)$$

onde E_{complexo} é a energia do complexo a ser estudado (I, II, III, IV ou V), E_{metal} é a energia do átomo de níquel, $2E_{\text{glu}}$ é a energia das duas moléculas de glutamina presentes no complexo e $2E_{\text{H}_2\text{O}}$ é a energia das duas moléculas de água. Todas essas energias foram calculadas otimizando as geometrias e calculando as frequências vibracionais do complexo e do ligante separadamente [52].

A partir desta análise foi possível construir uma tabela comparativa entre as energias expressas em kcal/mol de cada um dos cinco complexados, tendo dessa forma uma confirmação das estruturas com menor energia, sendo estas testadas primeiramente.

3.8 DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA

A tarefa de determinar a estrutura cristalina do complexo $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ foi cumprida seguindo as etapas discutidas abaixo.

3.8.1 Indexação e determinação estrutural

O programa *Topas v.5* [53] foi utilizado para indexar os perfis de DRXP, bem como para a determinação da estrutura cristalina de todos os complexados. Para o procedimento de indexação, os 20 primeiros picos nas posições 2θ foram selecionados, assim como o polinômio de Chebychev de ordem 5 e as configurações do equipamento.

Para a determinação da estrutura a partir de dados de raios X em pó, utilizou-se o método do espaço real com a técnica de otimização global *Simulated Annealing*. Para executar o *Simulated Annealing* a pequena macro *Auto_T(10)* é acrescentada no início do arquivo INP. Neste momento, os 23 sítios também são inseridos, sendo um sítio para o Ni, dez para o C, 8 para o O e 4 para o N.

Na representação da estrutura utilizou-se o Editor de Corpo Rígido. Os corpos rígidos podem ser descritos usando uma descrição de coordenadas internas utilizando uma representação em *z-matrix*. Aqui, um corpo rígido é construído átomo por átomo usando uma série de especificações de distância, ângulo de ligação e diedro. A representação das moléculas no formato *z-matrix* foram realizadas no programa *ChemCraft* versão 1.8 [42]. Nesse processo, o átomo de níquel foi utilizado como ponto de partida e os hidrogênios foram ignorados afim de simplificar a análise. Ao final do processo, o *ChemCraft* gera um arquivo em .txt e este, por sua vez, é acrescentado no arquivo INP.

Para refinar os ângulos de ligação e diedro precisa-se definir uma macro auxiliar no arquivo INP:

```
macro RTA{@}
```

Os limites para os ângulos de ligação e diedro podem ser definidos por uma macro auxiliar, em que os parâmetros v1 e v2 representam os valores da variação:

```
macro TAB(v1, v2)
min = v1; max = v2;
```

Para refinar as distâncias de ligação as macros RBD e BDB são utilizadas. A macro RBD permite refinar a distância de uma só vez, enquanto que a macro BDB permite definir limites para as distâncias de ligação esperadas:

```
macro RBD {}

macro BDB(v)
min = v - .1; max = v + .1;
```

3.8.2 Refinamento da estrutura através do método de Rietveld

O refinamento Rietveld foi realizado usando o programa *Topas Academic v.6* [53]. A medida de DRX do policristal Ni(L-glutamina)₂(H₂O)₂ foi inserida, juntamente com alguns parâ-

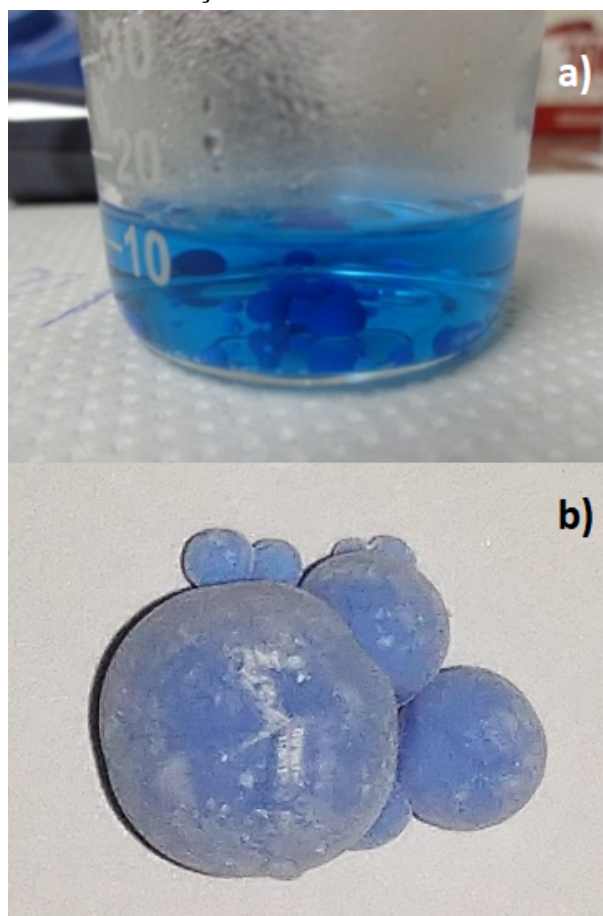
metros: radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), equação de Chebychev de ordem 5 para o *background*, goniômetro de raio 280 nm (primário e secundário) além de outros dados do equipamento.

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

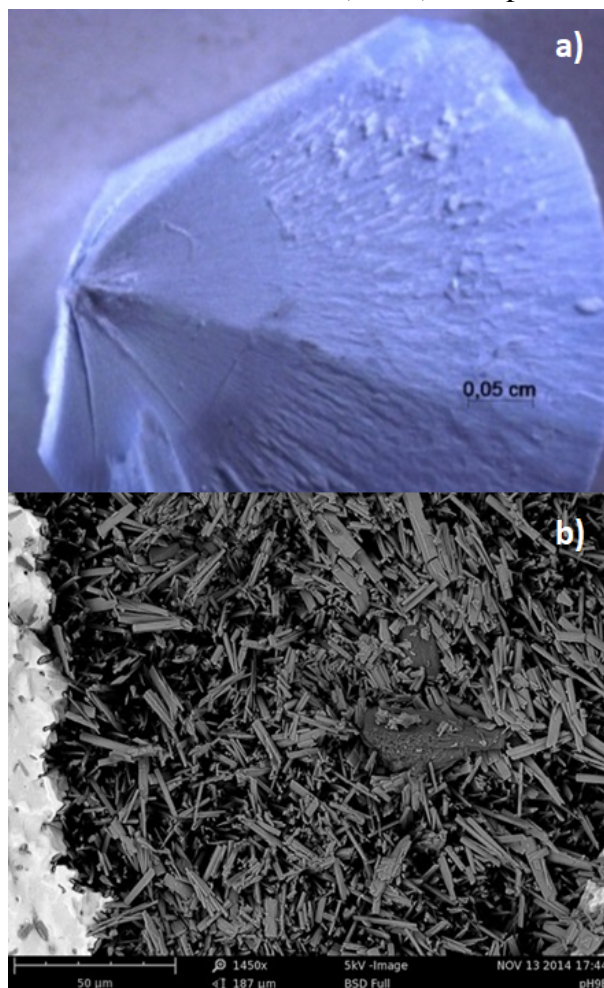
O complexo de L-glutamina com níquel, na proporção de 2 mols de L-glutamina e 1 mol de níquel, cresceu na forma de esferas policristalinas azuis, como pode ser visto na Figura 24. Nesta figura, as esferas podem ser vistas ainda dentro da solução de crescimento (Figura 24a) e fora da solução já secas (Figura 24b). Já a Figura 25a mostra uma imagem de microscopia ótica da região interna das esferas e a imagem da Figura 25b mostra uma imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície das esferas, onde pode-se ver que as esferas são formadas por cristais micrométricos. A região clara na imagem de MEV corresponde a formação de um pouco de NaCl na superfície da amostra.

Figura 24 – Crescimento do complexo de L-glutamina com níquel na forma de esferas policristalinas azuis. a) Esferas policristalinas dentro da solução de crescimento, b) esferas policristalinas fora da solução



Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 25 – a) Imagem de microscopia ótica da região interna das esferas e b) imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície das esferas



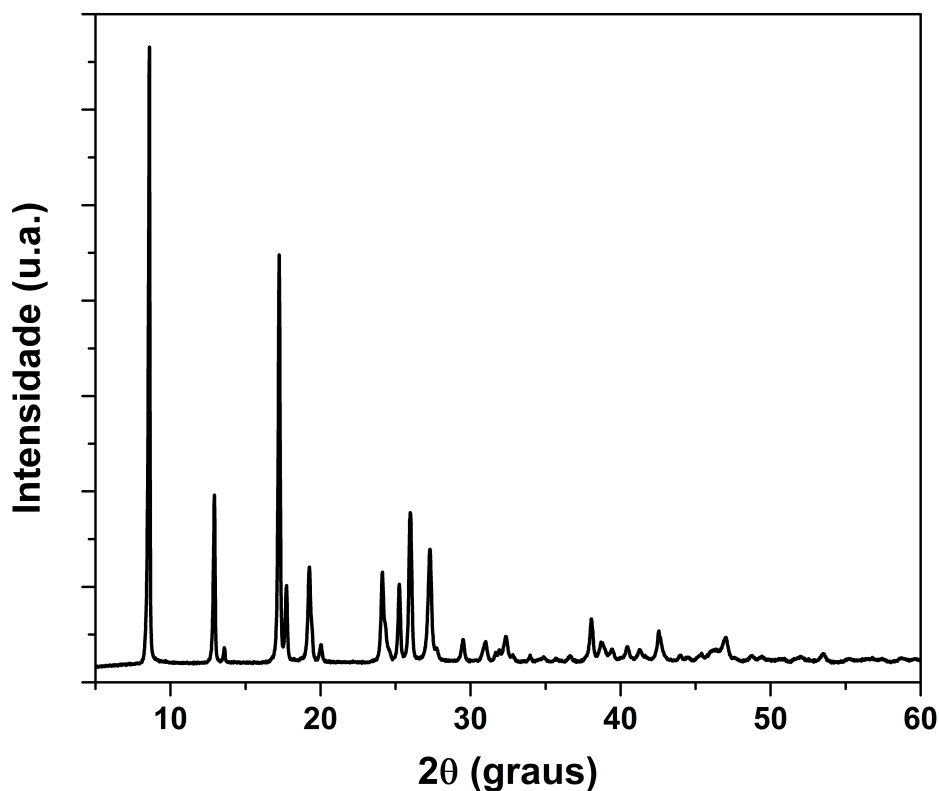
Fonte: Autoria própria (2020)

Estas imagens mostram que o complexo de glutamina com níquel cristaliza na forma de esferulitas. Esferulitas são sólidos policristalinos que se desenvolvem sob condições de desequilíbrio em líquidos. Esferulitas naturais são comumente encontrados em obsidiana riolítica e despertou a curiosidade de petrologistas por mais de um século [54]. Outros tipos de materiais também podem crescer na forma de esferulitas como, por exemplo, Carbonato de Cálcio [55], Ácido L-glutâmico [56] e cocristais de propiltiouracil–kaempferol [57].

As esferas do complexo de glutamina com níquel foram trituradas e submetidas à medidas de difração de raios X em policristais. A Figura 26 mostra o padrão de difração de raios X deste material. Após uma busca no *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC), por materiais que tenham uma estrutura cristalina que corresponda à um padrão de difração similar ao do complexo estudado neste trabalho, foram identificados alguns complexos de glutamina com cobre, zinco e cádmio. Contudo, os padrões de difração de raios X desses materiais não correspondem com o padrão do complexo de glutamina com níquel obtido neste trabalho. Desta forma, podemos concluir que obtivemos um novo material e, por isso, a sua estrutura cristalina

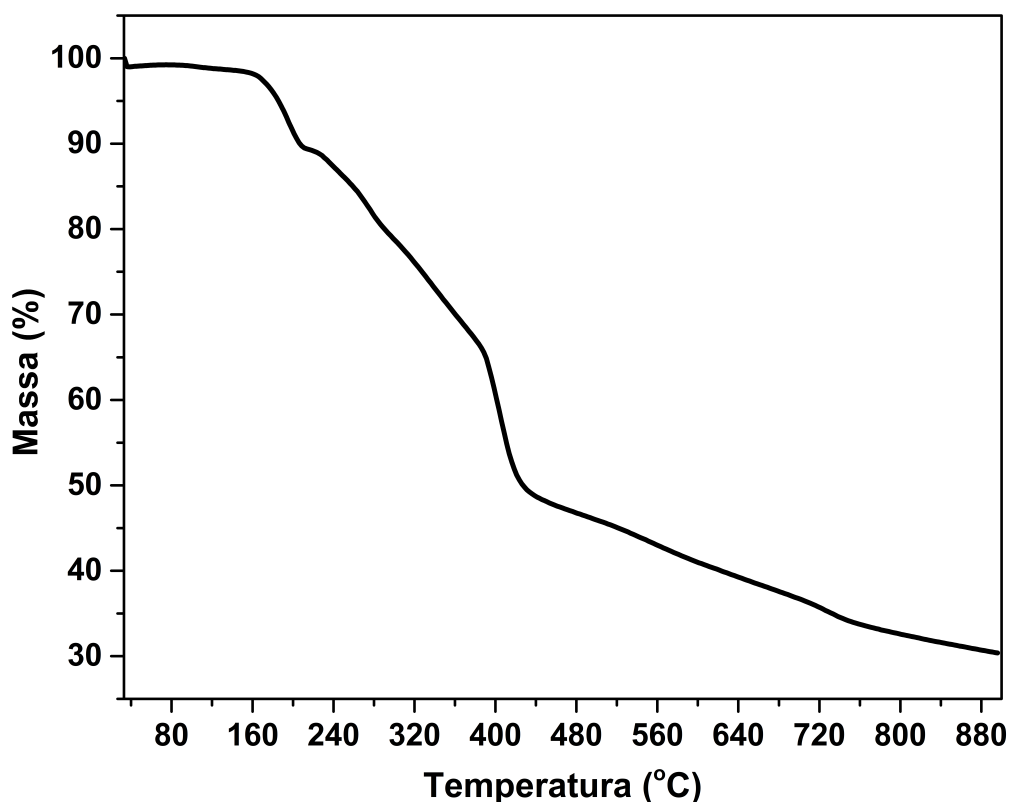
precisa ser determinada.

Figura 26 – Padrão de raios X experimental



Fonte: Autoria Própria (2020)

Para determinar a estrutura desse novo material precisamos utilizar métodos de determinação de estrutura cristalina que utilizam medidas de DRX em policristais, já que este novo material cresceu na forma de esferulitas policristalinas. Para isso, precisamos ter um conhecimento prévio da molécula do complexo. Como cristais de complexos de aminoácidos com metais de transição podem crescer com moléculas de água na sua estrutura cristalina, seja coordenadas ao metal ou ligadas apenas por pontes de hidrogênio, medidas de termogravimetria (TGA) foram realizadas. A Figura 27 mostra o TGA do novo complexo de glutamina com níquel, onde pode-se ver uma perda de massa em torno de 160 °C. Esta perda de massa equivale à massa de duas moléculas de água. Moléculas de água ligadas apenas por pontes de hidrogênio geralmente são liberadas até próximo de 100 °C. Por isso, concluímos que para cada molécula de $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2$ há duas moléculas de água e que estas estão coordenadas ao níquel. Desta forma, iremos considerar daqui em diante que a fórmula química deste novo complexo é: $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Figura 27 – Curva de TGA do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 

Fonte: Autoria Própria (2020)

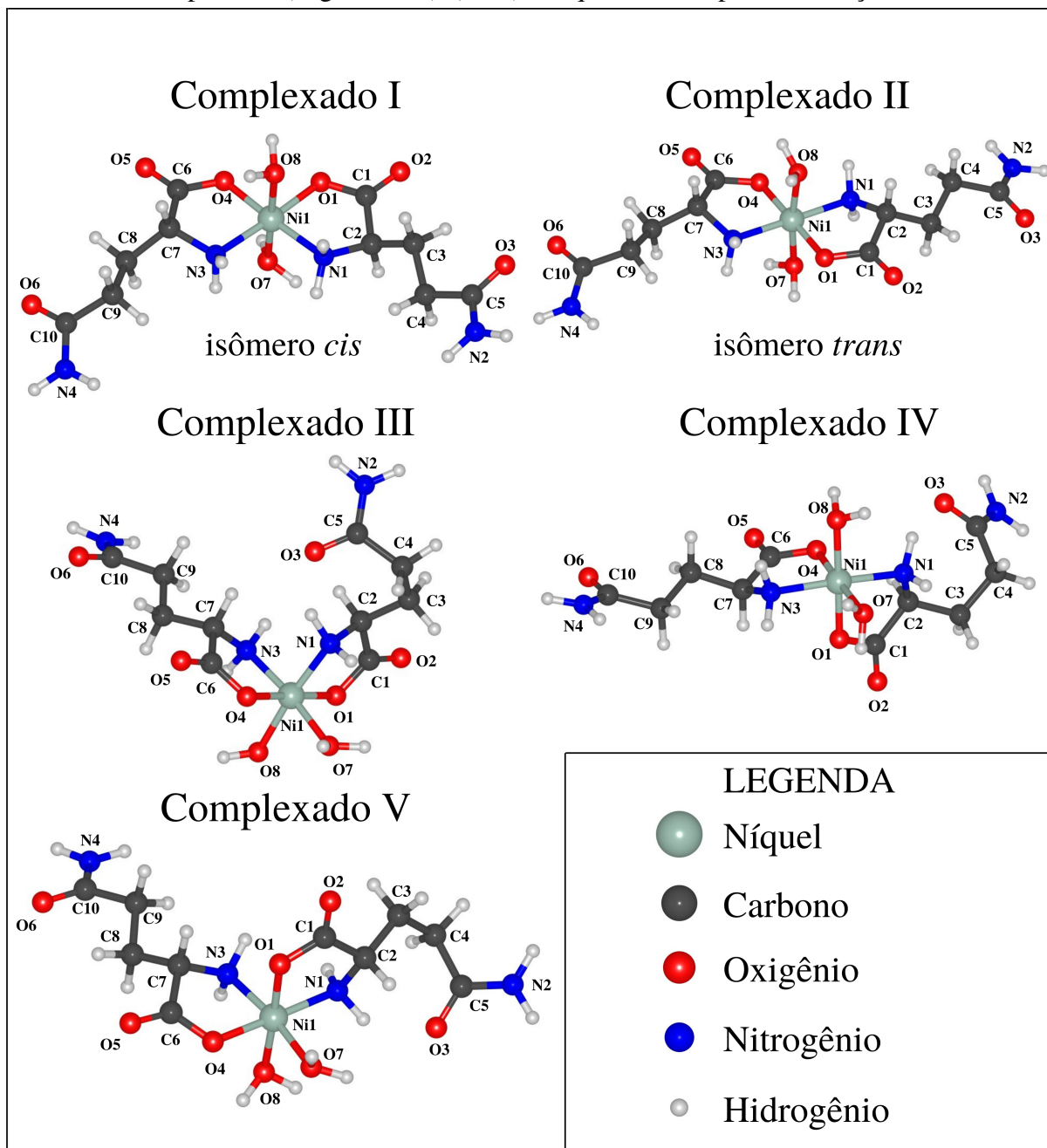
4.2 ANÁLISE ESTRUTURAL DA MOLÉCULA $\text{Ni}(\text{L-GLUTAMINA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

Com base nos resultados descritos na seção antecedente, propomos inicialmente a análise de cinco moléculas do complexo, dispostas com duas moléculas de glutamina e água ligadas ao átomo de níquel. Os dois primeiros complexados são planares e diferem-se pela configuração, sendo *cis* para o primeiro e *trans* para o segundo. As outras três estruturas foram organizadas com o objetivo das glutaminas formarem ângulos de 90° com o átomo de níquel.

As otimizações de geometria das respectivas estruturas foram realizadas utilizando o funcional híbrido B3LYP¹ com a função de base 6-311++G(d,p) para os átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, e a função de base def2-tzvp para o átomo de níquel. A análise estrutural se encontra em conformidade com a nomenclatura dos átomos apresentadas no esquema da Figura 28.

¹ Funcional desenvolvido por Becke (indicado pela letra B) e um termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr (sigla LYP) e o número 3 representa três parâmetros empíricos escolhidos para otimizar sua performance.

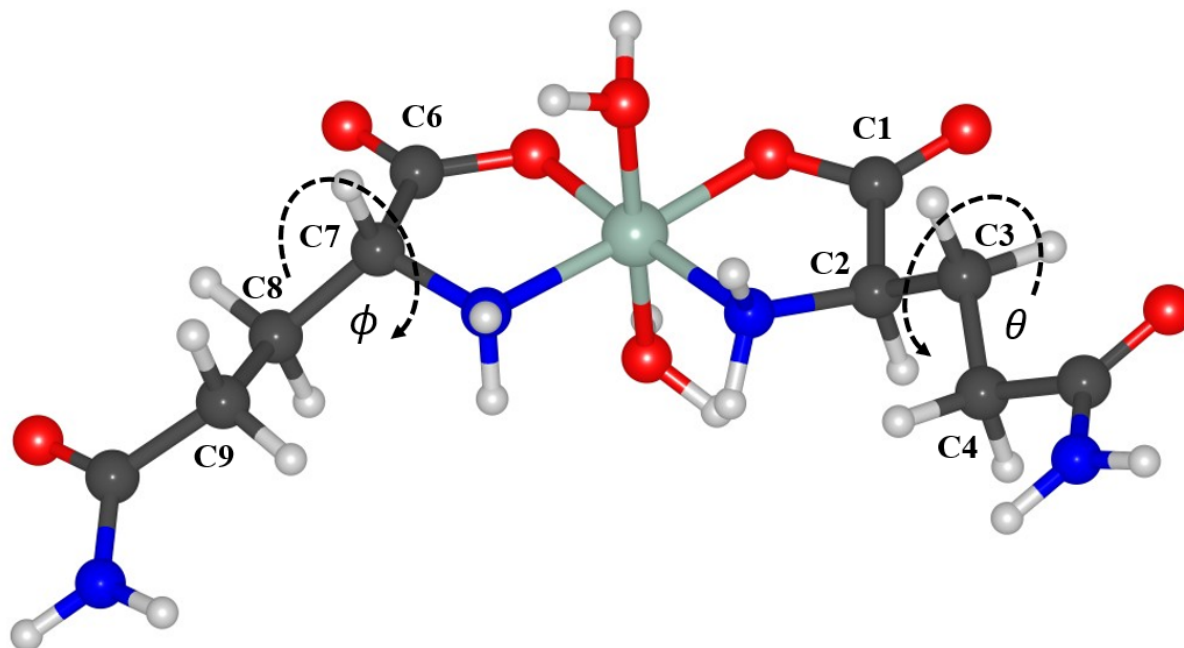
Figura 28 – Representação estrutural em três dimensões das cinco conformações estudadas do complexo $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, esquematizada pela numeração atômica



Fonte: Autoria Própria (2020)

Com o sistema otimizado na base 6-31+G(d), foi efetuado o cálculo de varredura (ou *scan*) relaxada, no qual a cada passo a geometria estudada passa por otimização, a fim de construir as superfícies de energia potencial dos diedros para cada uma das conformações (Figura 30). Os ângulos θ e ϕ dos diedros utilizados no complexo I são equivalentes aos utilizados nos demais complexos, e estão representados na Figura 29.

Figura 29 – Ângulos θ e ϕ dos diedros C1-C2-C3-C4 e C6-C7-C8-C9, respectivamente



Fonte: Autoria Própria (2020)

As estruturas relaxadas dos complexados I, II, III, IV e V foram utilizadas como base angular (0° , 0°) dos diedros ϕ e θ . Em seguida, os diedros foram rotacionados entre -180° e 180° , com passo de 50° , totalizando 36 otimizações de geometria por conformação. Na Figura 30 é apresentado a superfície de energia potencial gerada a partir dos dados de varredura geométrica das cinco conformações. Em cada superfície existe um ponto de mínimo energético global, que identifica a estrutura mais estável. Contudo, conformações que apresentam energia dentro do intervalo de energia térmica à temperatura ambiente ($k_B T \approx 0,59$ kcal/mol) também foram considerados na nossa análise.

Para os complexados I e II o conjunto de diedros (0° , 0°) apresenta a estrutura mais estável possível, tendo uma diferença de energia com os diedros (120° , 0°) de 0,07 e 0,38 kcal/mol, respectivamente. Os demais complexados apresentam variação energética acima de 0,59 kcal/mol. Isto é, mesmo considerando efeitos térmicos esses mínimos locais ainda apresentariam instabilidade à temperatura ambiente. Dessa forma, como a diferença de energia entre os diedros é suficientemente pequena para os complexados I e II, ambas podem ser encontradas experimentalmente. É de suma importância frisar que, apesar dos mínimos locais encontrados, as análises que virão a seguir serão concentradas apenas nos mínimos globais.

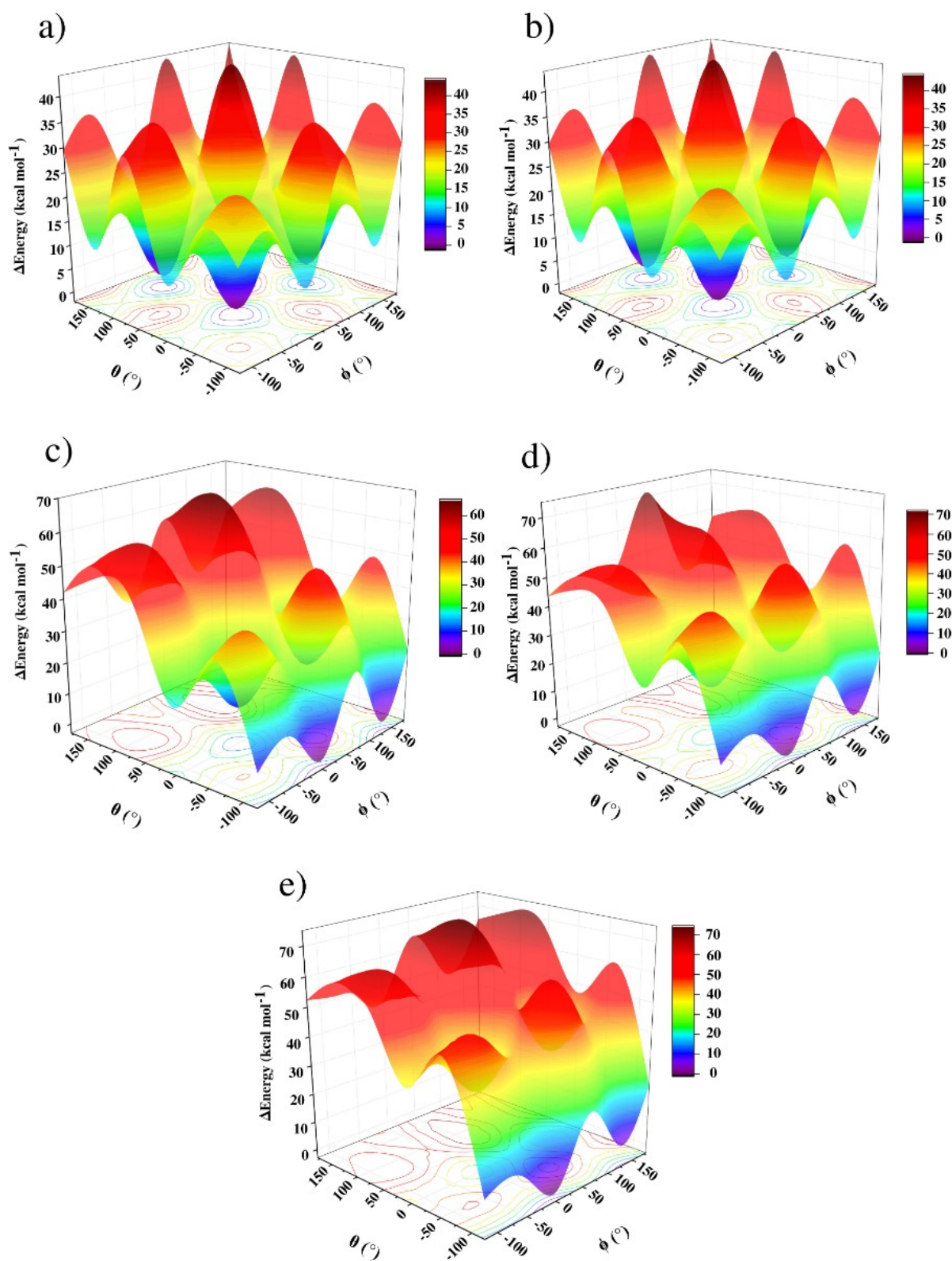
Na Tabela 6 estão presentes os comparativos entre os cinco complexados para os valores dos principais comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedros calculados com B3LYP/6-311++G(d,p) e def2-tzvp. Nessa tabela pode-se ver que o comprimento de ligação do metal até as moléculas de água apresentaram o menor valor para os complexados I e II, sendo 1,900 Å e 1,897 Å, respectivamente. Do metal até o grupo amina o complexo III apresentou

o menor resultado, 1,912 Å e 1,914 Å, enquanto que o complexado IV apresenta o menor valor para a distância do metal até o grupo carboxílico. A distância média entre os carbonos, presentes na cadeia lateral, e a distância média entre os átomos de carbono-oxigênio revela que o complexado I possui o menor valor em comparação com os demais complexos, 1,524 Å e 1,253 Å, correspondentemente. Por fim, para o ângulo de ligação COO-Ni-NH₂ os complexados I e IV apresentaram o menor resultado, 60,16° para ambos.

Tabela 1 – Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (°) e ângulos diedros (°) dos cinco complexados da molécula Ni(L-glutamina)₂(H₂O)₂ calculados com B3LYP/6-311++G(d,p) e def2-tzvp.

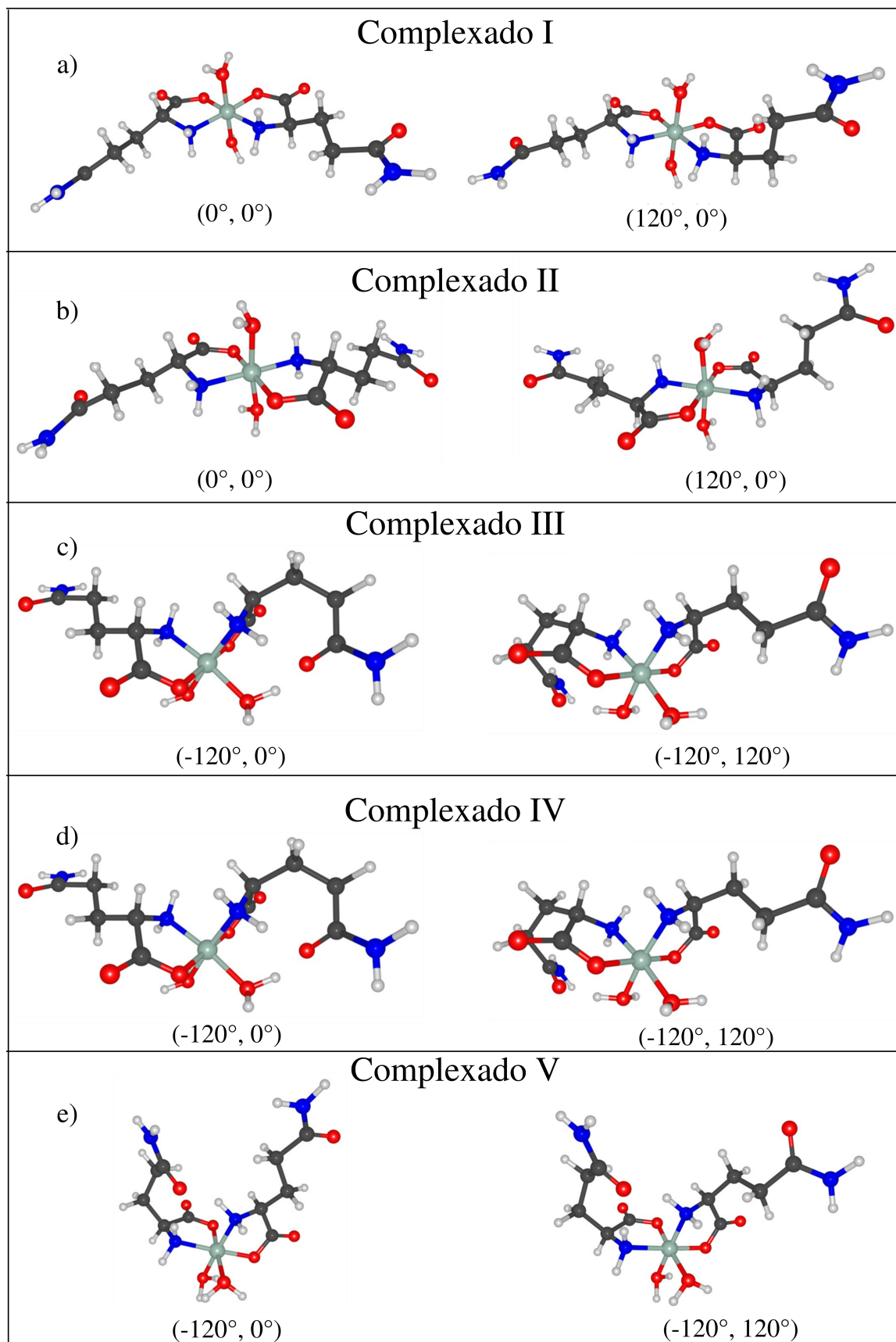
	Calculado B3LYP/6-311++G(d,p) e def2-tzvp				
Coordenadas	Conf-I	Conf-II	Conf-III	Conf-IV	Conf-V
Ni-H ₂ O (H-O7-H)	1,900	1,904	1,962	1,961	1,960
Ni-H ₂ O (H-O8-H)	1,900	1,897	1,976	1,963	1,965
Ni-NH ₂ (H-N1-H)	1,964	1,952	1,912	1,937	1,945
Ni-NH ₂ (H-N3-H)	1,965	1,959	1,914	1,953	1,917
Ni-COO (C1-O1-O2)	2,726	2,717	2,732	2,700	2,714
Ni-COO (C6-O4-O5)	2,734	2,730	2,724	2,699	2,722
C-C	1,524	1,528	1,529	1,527	1,527
C-N	1,415	1,417	1,414	1,413	1,415
C-O	1,253	1,256	1,258	1,260	1,258
COO-Ni-NH ₂	60,16°	60,50°	60,31°	60,16°	60,18°

Figura 30 – Superfícies de energia potencial para os cinco complexados



Fonte: Autoria Própria (2020)

Figura 31 – Estruturas de menor energia para os conjuntos de diedros θ e ϕ para os cinco complexados



Fonte: Autoria Própria (2020)

4.3 ANÁLISE DE ENERGIA

Nesta seção serão abordadas as energias de ligação com a finalidade de estimar a estabilidade dos cinco complexados estudados. Esse conceito de energia de ligação representa o ganho de estabilidade energética pelo fato dos átomos estarem juntos, os invés de estarem isolados no espaço. A Tabela 2 mostra um comparativo da energia interna (ΔU), entalpia de formação (ΔH) e energia livre de Gibbs (ΔG) dos cinco complexos expressos em kcal/mol.

Os valores de ΔG , ΔH e ΔU para o complexado II são -171,310 kcal/mol, -161,926 kcal/mol e -162,525 kcal/mol, respectivamente. Estes valores são menores em comparação com os outros complexados, confirmando que este é o complexado mais estável. O segundo complexo mais estável é o complexado I com os valores -122,364 kcal/mol, -112,980 kcal/mol e -113,579 kcal/mol para ΔG , ΔH e ΔU , correspondentemente. Na sequência os complexados III, V e IV possuem os valores de ΔG , ΔH e ΔU maiores, sendo estes menos estáveis. Os valores negativos da energia livre de Gibbs e da entalpia mostram os processos de ligação termodinamicamente favoráveis e exotérmicos de formação de todos os complexos estudados, respectivamente. Os complexados que possuem uma maior estabilidade energética serão testados primeiramente na resolução da estrutura do cristal de $\text{Ni(L-glutamina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Tabela 2 – Comparativo da energia interna (ΔU), entalpia de formação (ΔH) e energia livre de Gibbs (ΔG) dos cinco complexos expressos em kcal/mol.

	$\Delta U(\text{kcal/mol})$	$\Delta H(\text{kcal/mol})$	$\Delta G(\text{kcal/mol})$
I	-113,579	-112,980	-122,364
II	-162,525	-161,926	-171,310
III	-111,069	-110,361	-120,482
IV	-109,814	-109,477	-119,227
V	-110,442	-110,267	-119,854

4.4 DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA

Com a medida de difração de raios X em policristais (Figura 26) e com as possíveis configurações das moléculas otimizadas (Figura 31) podemos dar início à resolução da estrutura do cristal de $\text{Ni(L-glutamina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Todas as etapas do processo de determinação da estrutura cristalina (Indexação, Refinamento Pawley, *Simulated Annealing* e Refinamento Rietveld) foram realizadas usando o programa TOPAS V5. Na etapa de indexação, foram utilizados os 23 primeiros picos e foram consideradas inicialmente estruturas com sistemas triclínico, monoclínico e ortorrômbico. No processo de indexação, as posições destes picos são utilizadas para se obter possíveis parâmetros de rede e grupos espaciais que possam gerar aqueles picos. As melhores soluções foram para o sistema triclínico com grupo espacial $P\bar{1}$, parâmetros de rede $a = 5,1330 \text{ \AA}$, $b = 10,5952 \text{ \AA}$, $c = 14,1867 \text{ \AA}$, $\alpha = 104,331^\circ$, $\beta = 96,624(8)^\circ$ e $\gamma = 91,248(8)^\circ$ e volume $V = 741,523 \text{ \AA}^3$, como mostra a Figura 32. A seguinte conta pode ser feita para se estimar o número de moléculas por célula unitária: uma molécula orgânica típica ocupa aproximadamente $17 \text{ \AA}^3$. A molécula de $\text{Ni(L-glutamina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ tem 23 átomos (não contando os hidrogênios, portanto $741,523 \text{ \AA}^3 / (23 \times 17 \text{ \AA}^3)$ equivale a 2 moléculas. Então, esta solução possui duas moléculas por célula unitária ($Z = 2$).

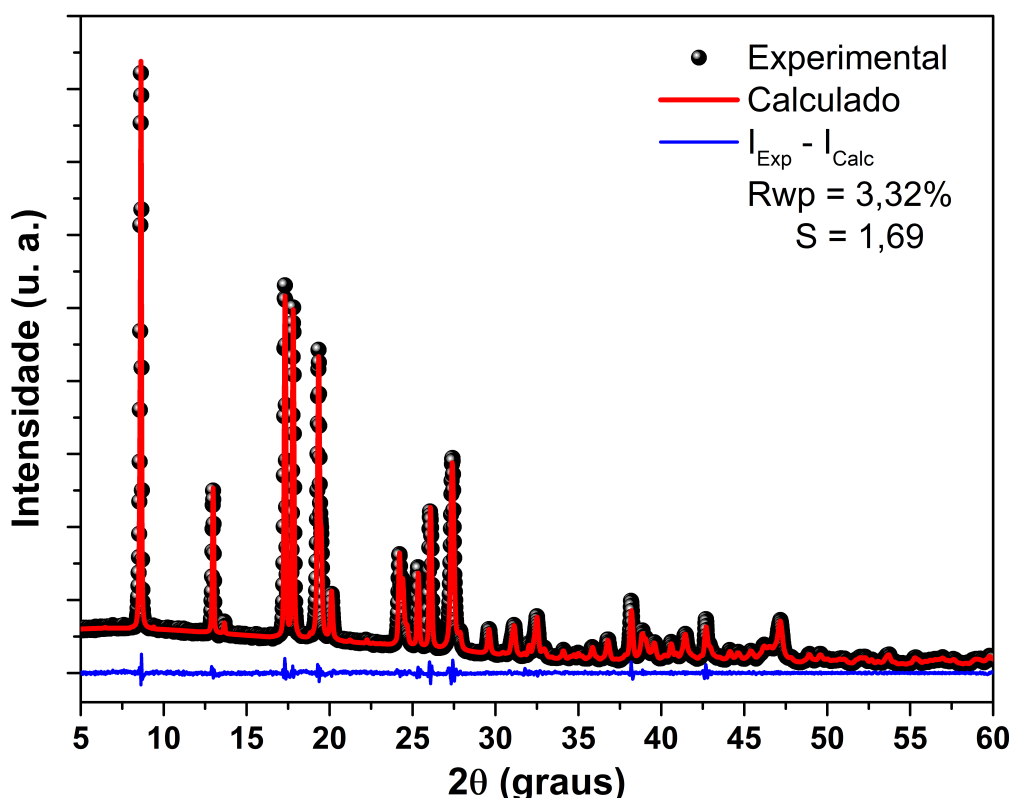
Figura 32 – Interface do programa TOPAS mostrando a indexação dos picos e a solução P-1



Fonte: Autoria Própria (2021)

A próxima etapa consiste em realizar o refinamento Pawley (ou Le Bail) para se confirmar que esta solução é capaz de ajustar-se à todos os picos da medida de DRXP, para obter as intensidades dos picos e para obter os parâmetros de rede com mais precisão. O refinamento Pawley foi realizado e pode ser visto na Figura 33, onde é possível observar um ótimo ajuste entre os padrões experimental e calculado. Os parâmetros de rede obtidos do refinamento Pawley são: $a = 5,1369(2) \text{ \AA}$, $b = 10,6011(8) \text{ \AA}$, $c = 14,1979(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 104,402(7)^\circ$, $\beta = 96,613(4)(8)^\circ$ e $\gamma = 91,308(8)^\circ$.

Figura 33 – Padrão de difração de raios X experimental e calculado pelo refinamento Pawley do cristal $\text{Ni(L-glutamina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$



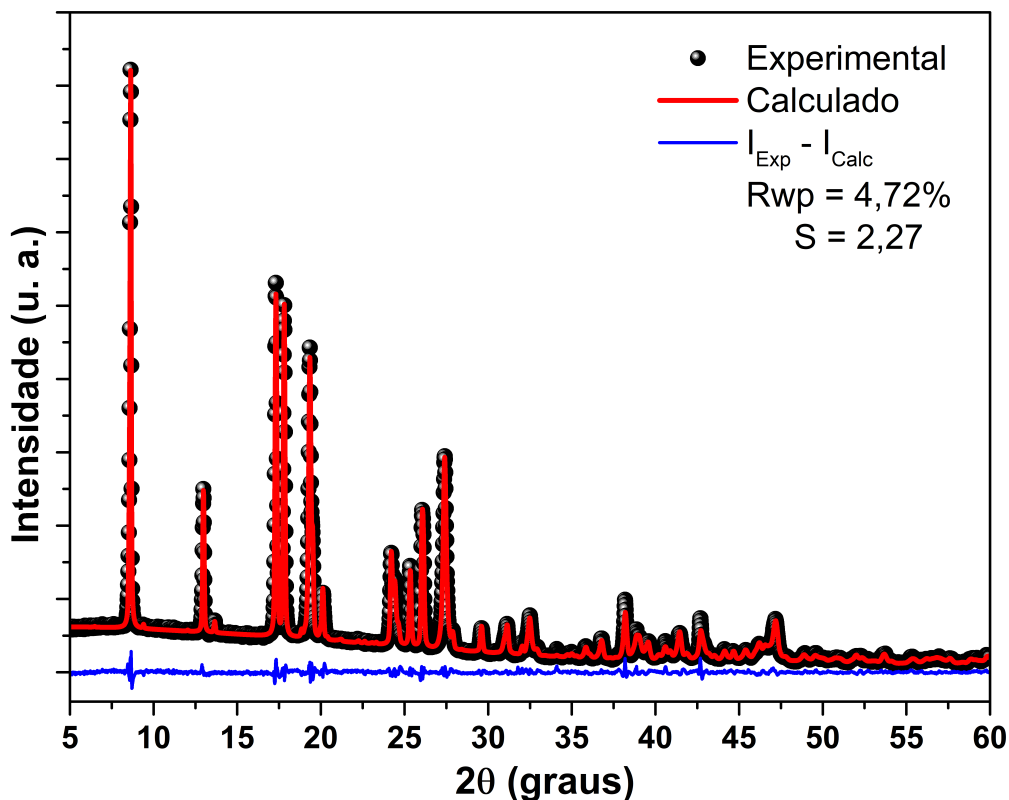
Fonte: Autoria Própria (2021)

Na etapa seguinte utilizamos o método *Simulated Annealing* (SA) para a determinação das posições atômicas dos átomos que constituem a célula unitária do cristal de $\text{Ni(L-glutamina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Nesta etapa, todos os parâmetros refinados no refinamento Pawley são fixados e é exportado um arquivo em formato INP. Este arquivo é modificado para a realização do *Simulated Annealing* inserindo-se o comando "Auto_T(10)", que simula a temperatura. Uma estrutura inicial também foi inserida nesse arquivo INP escrevendo-se os sítios dos átomos que formam a molécula do material, levando-se em conta o número de moléculas por célula unitária e as multiplicidades dos sítios permitidas pelo grupo espacial. Foi inserido também no INP o comando para Corpo Rígido, onde a molécula é escrita em formato Z-matrix. Um arquivo INP foi montado para cada uma das moléculas presentes na Figura 31, ou seja, testamos cada

uma das moléculas presentes nesta figura para obtermos a estrutura cristalina do complexo de $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Para as moléculas dos complexos III, IV e V, os valores do Rwp ficaram acima de 20%, ou seja, não houve uma convergência. Já os complexos I (Cis) e II (Trans) apresentaram valores de Rwp iguais a 14,57% e 13,14%, respectivamente. As estruturas obtidas com as soluções $(0^\circ, 0^\circ)$ e $(120^\circ, 0^\circ)$ não apresentaram diferenças significativas nos valores do Rwp, tanto para o complexo I quanto para o II. Desta forma, consideraremos a estrutura cristalina obtida com a solução $(0^\circ, 0^\circ)$ do complexo II como sendo a estrutura cristalina do novo complexo de $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

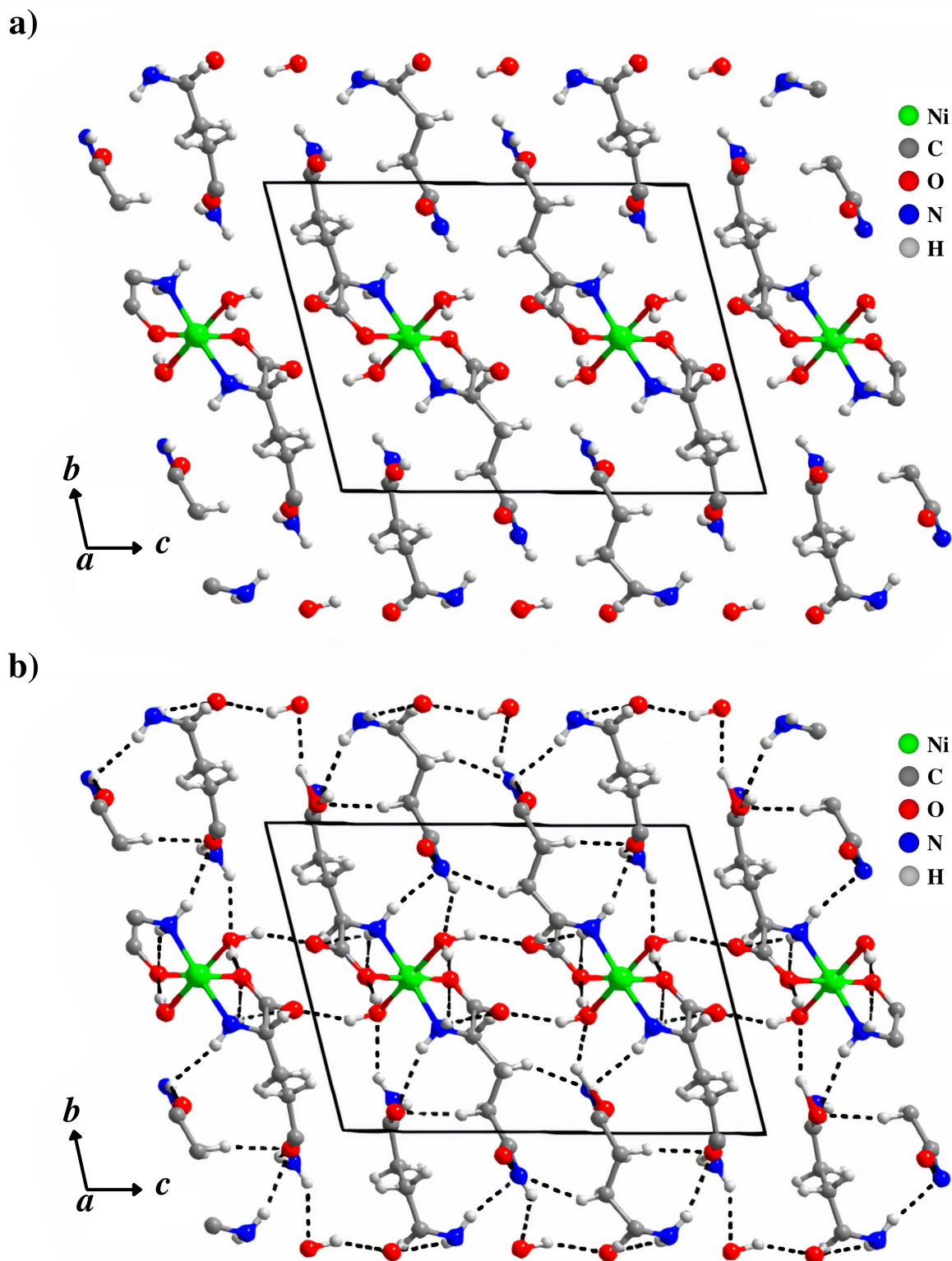
A última etapa para a obtenção final da estrutura cristalina do novo complexo de $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ consiste da realização do refinamento Rietveld da estrutura obtida na etapa anterior. O refinamento Rietveld foi realizado e o seu gráfico pode ser visto na Figura 34, onde pode-se observar um ótimo ajuste entre o padrão de DRXP calculado e experimental pela diferença entre estes padrões e pelos valores de Rwp e GOF. Com os dados finais obtidos com o refinamento Rietveld, como os parâmetros de rede e posições atômicas, podemos gerar a célula unitária do cristal. A Figura 35 mostra a célula unitária, ao longo do eixo a, com e sem a presença das pontes de hidrogênio (linhas tracejadas).

Figura 34 – Padrão de difração de raios X experimental e calculado pelo refinamento Rietveld do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$.



Fonte: Autoria Própria (2021)

Figura 35 – Célula unitária, ao longo do eixo a, do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. a) sem as pontes de hidrogênio e b) com as pontes de hidrogênio (linhas tracejadas).

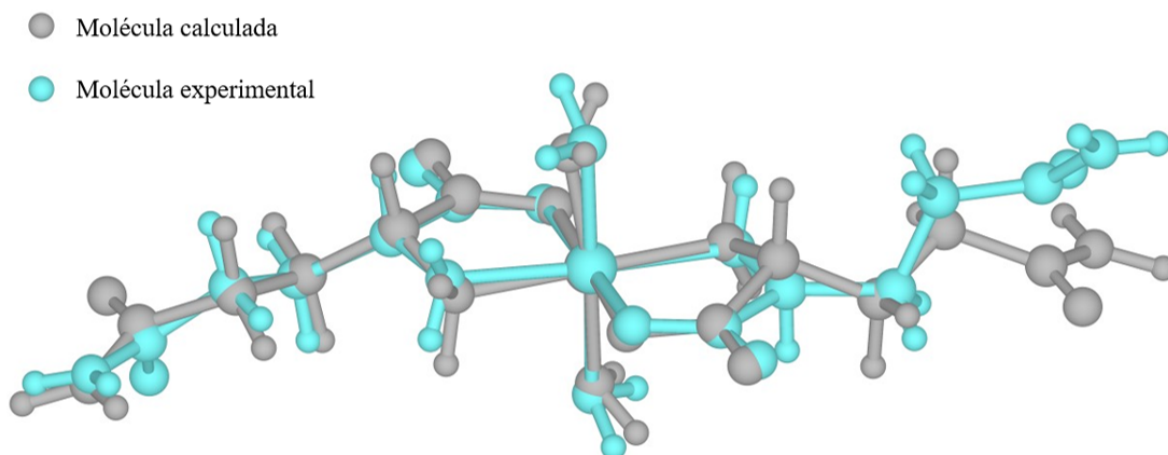


Fonte: Autoria Própria (2021)

A Figura 36 mostra a sobreposição das moléculas de $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ calculada por DFT (complexado II) e experimental. Nesta sobreposição é possível observar um bom

casamento na maior parte das duas moléculas, havendo um descasamento apenas na extremidade de uma das moléculas de L-glutamina. Isto mostra que os cálculos de DFT foram capazes de gerar um bom chute inicial para a resolução da estrutura do cristal de $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ usando a difração de raios X em policristais.

Figura 36 – Sobreposição das moléculas de $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ calculada por DFT (complexado II) e experimental.



Fonte: Autoria Própria (2021)

As tabelas a seguir mostram as informações cristalográficas obtidas com a resolução da estrutura cristalina do cristal de $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. A Tabela 7 apresenta dados cristalográficos, coleta dados da medida de DRXP e do refinamento Rietveld da estrutura cristalina. A Tabela 8 mostra os átomos da molécula que formam a unidade assimétrica da célula unitária, as posições atômicas (coordenadas fracionárias) do átomos e os seus sítios Wyckoff. A Tabela 9 mostra os comprimentos das ligações (experimentais, calculadas e diferença) que formam a molécula de $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, onde é possível ver uma boa concordância entre os valores experimentais e calculados. A Tabela 10 mostra os ângulos das ligações (experimentais, calculadas e diferença) da molécula de $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, onde é possível ver que uma das moléculas de glutamina possui uma maior diferença entre os valores experimentais e calculados, como pode ser visualizado na Figura 41. Por fim, a tabela 11 lista os comprimentos e ângulos das ligações de hidrogênio.

Tabela 3 – Dados cristalográficos e experimentais do cristal de $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Fórmula química	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{NiO}_8$
Peso molecular	385,01 g/mol
Temperatura da medida	298 K
Comprimento de onda $\text{K}_{\alpha 1}$ do Cu	1,54056 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Parâmetros de rede	$a = 5,1308(2) \text{ Å}$
	$b = 10,6038(9) \text{ Å}$
	$c = 14,2084(14) \text{ Å}$
	$\alpha = 104,325(8)^\circ$
	$\beta = 96,652(4)^\circ$
Volume da célula unitária	$\gamma = 91,433(8)^\circ$
	$742,79(11) \text{ Å}^3$
Número de moléculas por célula unitária	2
Densidade	$1,7214 \text{ g /cm}^3$
Coefficiente de absorção	$2,366 \text{ mm}^{-1}$
F (0,0,0)	404
Intervalo em 2θ na coleta de dados	5,0 a $60,135^\circ$ (Resolução: $1,513 \text{ Å}$)
Intervalo dos índices h, k, l	$0 \leq h \leq 3, -6 \leq k \leq 7, -9 \leq l \leq 9$
Número total de reflexões	455
Método de refinamento	Refinamento Rietveld
<i>Goodness-of-fit</i>	2,28
Fator residual (R_p)	$R_p = 3,53 \%$
Fator residual (R_{wp})	$R_{wp} = 4,77 \%$
Fator residual (R_{Bragg})	$R_{Bragg} = 1,07 \%$

Tabela 4 – Posições atômicas fracionárias e sítios dos átomos de Ni(L-glutamina)₂(H₂O)₂.

Átomo	Sítio	x	y	z
Ni1	2i	0.2375(10)	0.4990(4)	0.2498(3)
O1	2i	-0.0739(10)	0.5022(4)	0.1478(3)
O2	2i	-0.2348(10)	0.6066(4)	0.0442(3)
O3	2i	0.1407(10)	1.0617(4)	0.1350(3)
O4	2i	0.5607(10)	0.4949(4)	0.3443(3)
O5	2i	0.7115(10)	0.3902(4)	0.4445(3)
O6	2i	-0.0091(10)	-0.0775(4)	0.3659(3)
O7	2i	0.4554(10)	0.3839(4)	0.1518(3)
O8	2i	0.0348(10)	0.6201(4)	0.3509(3)
N1	2i	0.3680(10)	0.6559(4)	0.2014(3)
N2	2i	0.5812(10)	1.1018(4)	0.1374(3)
N3	2i	0.0996(10)	0.3359(4)	0.2896(3)
N4	2i	0.4054(10)	-0.1419(4)	0.3915(3)
C1	2i	-0.0679(10)	0.5912(4)	0.1049(3)
C2	2i	0.1854(10)	0.6810(4)	0.1237(3)
C3	2i	0.1459(10)	0.8181(4)	0.1155(3)
C4	2i	0.4055(10)	0.8855(4)	0.1098(3)
C5	2i	0.3597(10)	1.0242(4)	0.1168(3)
C6	2i	0.5438(10)	0.4058(4)	0.3860(3)
C7	2i	0.2985(10)	0.3127(4)	0.3644(3)
C8	2i	0.2754(10)	0.2006(4)	0.4141(3)
C9	2i	0.3427(10)	0.0699(4)	0.3554(3)
H1	2i	0,3873(10)	0,7249(4)	0,2503(3)
H2	2i	0,5186(10)	0,6391(4)	0,1799(3)
H3	2i	0,2716(10)	0,6308(4)	0,0730(3)
H4	2i	0,0278(10)	0,8159(4)	0,0575(3)
H5	2i	0,0718(10)	0,8658(4)	0,1719(3)
H6	2i	0,4683(10)	0,8467(4)	0,0487(3)
H7	2i	0,5327(10)	0,8778(4)	0,1629(3)
H8	2i	0,7306(10)	1,0868(4)	0,1650(3)
H9	2i	0,5336(10)	1,1708(4)	0,1160(3)
H10	2i	-0,0504(10)	0,3508(4)	0,3130(3)
H11	2i	0,0756(10)	0,2718(4)	0,2370(3)
H12	2i	0,2176(10)	0,3698(4)	0,4150(3)
H13	2i	0,3696(10)	0,2208(4)	0,4740(3)
H14	2i	0,0786(10)	0,1958(4)	0,4240(3)
H15	2i	0,2306(10)	0,0548(4)	0,2900(3)
H16	2i	0,5176(10)	0,0768(4)	0,3440(3)
H17	2i	0,3249(10)	-0,2050(4)	0,4078(3)
H18	2i	0,5696(10)	-0,1393(4)	0,3818(3)
H19	2i	0,3836(10)	0,3598(4)	0,0820(3)
H20	2i	0,6306(10)	0,4298(4)	0,1580(3)
H21	2i	-0,1353(10)	0,5755(4)	0,3541(3)
H22	2i	0,1411(10)	0,6408(4)	0,4163(3)

Tabela 5 – Comprimentos das ligações que compõem a molécula.

Ligações	Comprimentos de ligação (Å)		
	Experimental	Calculado	Diferença
C1-C2	1,549(7)	1,534	0,015
C2-C3	1,504(6)	1,528	0,024
C3-C4	1,516(7)	1,529	0,013
C4-C5	1,476(6)	1,523	0,047
C1-O1	1,245(7)	1,327	0,082
C1-O2	1,187(7)	1,208	0,021
C2-N1	1,444(6)	1,483	0,039
C5-O3	1,235(7)	1,233	0,002
C5-N2	1,346(7)	1,348	0,002
Ni1-O1	2,036(6)	1,862	0,174
Ni1-N1	2,075(7)	1,952	0,123
Ni1-O7	2,066(6)	1,904	0,162
Ni1-O8	2,072(6)	1,897	0,175
C6-C7	1,533(7)	1,532	0,001
C7-C8	1,534(7)	1,527	0,007
C8-C9	1,501(6)	1,530	0,029
C9-C10	1,501(7)	1,523	0,022
C6-O4	1,239(7)	1,328	0,089
C6-O5	1,170(7)	1,208	0,038
C7-N3	1,457(7)	1,488	0,031
C10-O6	1,250(7)	1,233	0,017
C10-N4	1,388(7)	1,348	0,040
Ni1-O4	2,018(7)	1,861	0,157
Ni1-N3	2,080(7)	1,959	0,121
N1-H1	0,870(6)	1,023	0,153
N1-H2	0,870(7)	1,021	0,151
C2-H3	0,945(6)	1,093	0,148
C3-H4	0,960(6)	1,095	0,135
C3-H5	0,960(6)	1,091	0,131
C4-H6	0,960(6)	1,093	0,133
C4-H7	0,960(6)	1,097	0,137
N2-H8	0,857(7)	1,010	0,153
N2-H9	0,888(6)	1,009	0,121
N3-H10	0,876(7)	1,023	0,147
N3-H11	0,871(6)	1,021	0,150
C7-H12	0,960(6)	1,094	0,134
C8-H13	0,902(6)	1,095	0,193
C8-H14	1,037(7)	1,091	0,054
C9-H15	1,009(6)	1,092	0,083
C9-H16	0,934(7)	1,096	0,162
N4-H17	0,870(6)	1,011	0,141
N4-H18	0,870(7)	1,009	0,139
O7-H19	0,985(6)	0,976	0,009
O7-H20	0,996(7)	0,976	0,020
O8-H21	0,993(7)	0,975	0,018
O8-H22	0,992(6)	0,975	0,017

Tabela 6 – Ângulos entre as ligações (°).

Ângulos entre as ligações (°)			
Ligações	Experimental	Calculado	Diferença
C1-C2-C3	115,5(4)	112,4	3,10
C2-C3-C4	110,5(4)	112,5	2,00
C3-C4-C5	107,7(4)	111,8	4,10
C4-C5-O3	117,2(4)	121,9	4,70
C4-C5-N2	113,9(4)	115,5	1,60
O3-C5-N2	124,4(5)	122,6	1,80
O1-C1-O2	124,7(5)	120,8	3,90
O1-C1-C2	118,4(4)	115,3	3,10
O2-C1-C2	116,6(4)	123,8	7,20
N1-C2-C1	111,2(4)	108,5	2,70
N1-C2-C3	120,6(4)	112,5	8,10
Ni1-O1-C1	116,7(4)	115,9	0,80
Ni1-N1-C2	111,9(3)	109,2	2,70
O7-Ni1-O8	177,3(3)	172,8	4,50
O7-Ni1-O1	94,8(3)	88,1	6,70
O7-Ni1-N1	87,2(2)	86,8	0,40
O8-Ni1-O1	87,1(3)	89,3	2,20
O8-Ni1-N1	91,2(3)	86,3	4,90
C6-C7-C8	122,0(4)	112,0	10,00
C7-C8-C9	115,2(4)	112,9	2,30
C8-C9-C10	115,7(4)	111,3	4,40
C9-C10-O6	121,2(4)	121,6	0,40
C9-C10-N4	115,6(4)	115,8	0,20
O6-C10-N4	118,4(4)	122,6	4,20
O4-C6-O5	121,7(5)	120,8	0,90
O4-C6-C7	121,2(4)	115,2	6,00
O5-C6-C7	117,1(4)	123,9	6,80
N3-C7-C6	114,3(4)	108,4	5,90
N3-C7-C8	123,6(4)	112,7	10,90
Ni1-O4-C6	112,4(4)	116,8	4,40
Ni1-N3-C7	106,4(3)	109,8	3,40
O7-Ni1-O4	82,1(2)	90,6	8,50
O7-Ni1-N3	90,7(3)	93,4	2,70
O8-Ni1-O4	95,9(3)	92,0	3,90
O8-Ni1-N3	91,0(3)	93,5	2,50
O1-Ni1-O4	176,4(3)	178,7	2,30

Tabela 6 – continuação

Ligações	Ângulos entre as ligações (°)		
	Experimental	Calculado	Diferença
O1-Ni1-N1	81,3(2)	86,4	5,10
O1-Ni1-N3	96,2(3)	94,2	2,00
O4-Ni1-N1	96,7(3)	93,5	3,20
O4-Ni1-N3	85,7(2)	85,8	0,10
N1-Ni1-N3	176,6(3)	179,3	2,70
Ni1-N1-H1	108,8(5)	105,28	3,52
Ni1-N1-H2	108,8(5)	107,88	0,92
Ni1-N3-H10	110,1(5)	106,87	3,23
Ni1-N3-H11	107,5(5)	108,96	1,46
Ni1-O7-H19	118,1(5)	112,97	5,13
Ni1-O7-H20	107,8(4)	114,83	7,03
Ni1-O8-H21	109,5(4)	115,98	6,48
Ni1-O8-H22	109,5(5)	116,26	6,76
C1-C2-H3	97,1(5)	105,81	8,71
C2-C3-H4	109,2(5)	109,26	0,06
C2-C3-H5	109,2(5)	106,69	2,51
C2-N1-H1	108,9(5)	112,36	3,46
C2-N1-H2	108,9(5)	112,98	4,08
C3-C2-H3	113,4(5)	110,38	3,02
C3-C4-H6	109,9(5)	111,52	1,62
C3-C4-H7	109,9(5)	109,69	0,21
C4-C3-H4	109,2(5)	110,82	1,62
C4-C3-H5	109,2(5)	109,96	0,76
C5-C4-H6	109,9(5)	109,91	0,01
C5-C4-H7	109,9(5)	106,73	3,17
C5-N2-H8	127,3(6)	119,70	7,60
C5-N2-H9	103,4(6)	121,86	18,46
C6-C7-H12	91,0(5)	106,10	15,1
C7-C8-H13	110,7(5)	109,08	1,62
C7-C8-H14	104,0(5)	106,70	2,70
C7-N3-H10	110,4(5)	111,47	1,07
C7-N3-H11	113,2(5)	112,44	0,76
C8-C7-H12	90,9(4)	110,55	19,65
C8-C9-H15	105,7(5)	111,45	5,75
C8-C9-H16	107,7(5)	109,67	1,97
C9-C8-H13	110,6(5)	110,66	0,06

Tabela 6 – continuação

Ligações	Ângulos entre as ligações (°)		
	Experimental	Calculado	Diferença
C9-C8-H14	108,6(5)	109,90	1,30
C10-C9-H15	96,3(5)	110,22	13,92
C10-C9-H16	122,2(5)	106,82	15,38
C10-N4-H17	109,5(6)	119,67	10,17
C10-N4-H18	125,2(5)	121,92	3,28
N1-C2-H3	94,4(5)	106,95	12,55
N3-C7-H12	91,0(5)	106,87	15,87
H1-N1-H2	109,5(7)	108,78	0,72
H4-C3-H5	109,4(6)	107,40	2,00
H6-C4-H7	109,5(6)	106,91	2,59
H8-N2-H9	129,4(7)	118,37	11,03
H10-N3-H11	109,2(7)	107,09	2,11
H13-C8-H14	107,3(6)	107,35	0,05
H15-C9-H16	107,1(6)	107,17	0,07
H17-N4-H18	125,3(7)	118,38	6,92
H19-O7-H20	107,9(6)	108,19	0,29
H21-O8-H22	109,5(5)	108,69	0,81

Tabela 7 – Comprimentos e ângulos das pontes de hidrogênio.

Doador – H ... Aceitador	D – H (Å)	H ... A (Å)	D ... A (Å)	D - H ... A (°)
O7 – H19 ... O2	0,985(6)	1,984(6)	2,909(6)	155,4(5)
O7 – H20 ... O1	0,996(7)	1,720(7)	2,707(7)	170,5(5)
O8 – H21 ... O4	0,993(7)	1,734(7)	2,723(7)	173,0(5)
O8 – H22 ... O5	0,992(6)	2,140(6)	3,073(6)	156,0(5)
N1 – H1 ... N4	0,870(6)	2,139(6)	2,987(6)	164,7(5)
N1 – H2 ... O1	0,870(7)	2,595(7)	3,400(7)	154,4(5)
N1 – H2 ... O2	0,870(7)	2,387(6)	3,154(7)	147,3(5)
N3 – H10 ... O4	0,876(7)	2,557(7)	3,343(7)	149,8(5)
N3 – H10 ... O5	0,876(7)	2,308(6)	3,096(7)	149,8(5)
N3 – H11 ... O3	0,871(6)	2,393(6)	3,210(6)	156,2(5)
N2 – H8 ... O3	0,857(7)	2,205(7)	2,915(7)	140,3(5)
N2 – H9 ... O7	0,888(6)	2,247(6)	3,038(6)	148,2(5)
N4 – H17 ... O8	0,870(6)	2,269(7)	3,017(7)	144,0(5)
N4 – H18 ... O6	0,870(7)	2,295(7)	3,146(7)	165,7(5)
C8 – H13 ... N4	0,902(6)	2,452(6)	3,249(6)	147,4(5)
C9 – H15 ... O3	1,009(6)	2,217(6)	3,162(6)	155,3(5)

4.5 ANÁLISE VIBRACIONAL

Uma das utilidades do cálculo de frequências (além dos cálculos termodinâmicos) é o estudo da natureza do ponto estacionário encontrado pela otimização, para averiguar se, de fato, o ponto estacionário corresponde a um ponto de mínimo ou um ponto de sela (um estado de transição entre dois mínimos). Estruturas de transição são caracterizadas por possuir uma das frequências como frequência imaginária, representadas por um número de frequência negativo [58]. Dessa forma, com as posições atômicas otimizadas com o conjunto de base 6-311++G(d,p) para os átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, e a função de base def2-tzvp para o átomo de níquel, foi efetuado o cálculo numérico das frequências vibracionais para cada um dos complexados. Os valores de frequência calculados são todos positivos, indicando que não existem pontos de sela na superfície de energia potencial da molécula, ou seja, o ponto estacionário encontrado pela otimização corresponde a um ponto de mínimo nesta superfície.

Nas próximas subseções serão apresentadas as análises vibracionais dos espectros teóricos infravermelho e Raman comparados com as medidas experimentais para a amostra em pó do $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ à temperatura ambiente. Vale ressaltar que os modos vibracionais não foram capazes de definir qual era a estrutura mais provável para o aminoácido complexado. Dessa forma, o que será descrito nesse tópico é a identificação dos modos vibracionais observados na medida experimental com base na literatura e nos cálculos teóricos.

4.5.1 Espectro Infravermelho

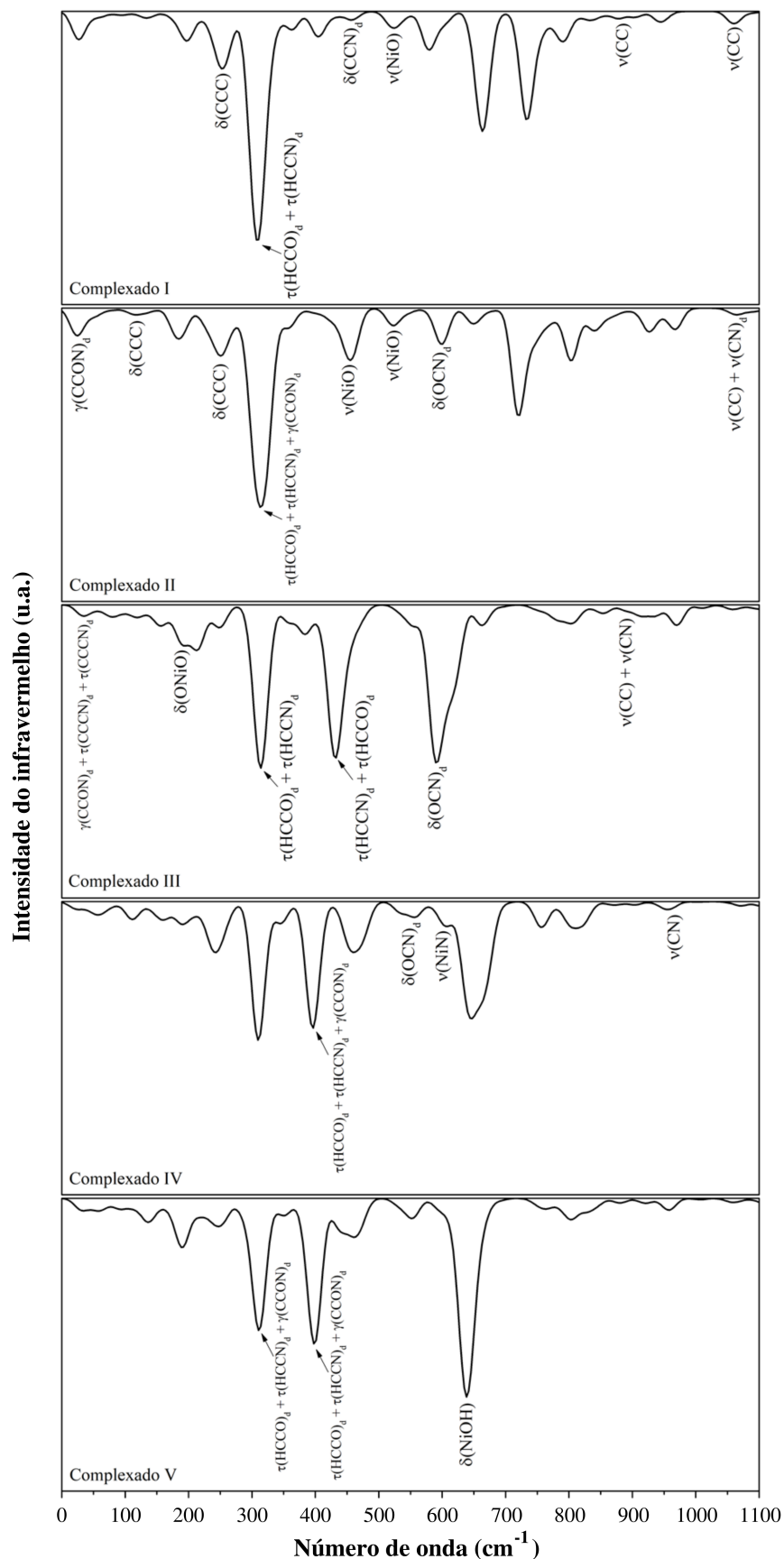
A análise vibracional no espectro infravermelho dos complexados será dividida em três regiões de interesse, discutindo assim as principais diferenças espectrais entre os complexos simulados. A partir desta análise, torna-se possível a atribuição dos prováveis modos normais de vibração das moléculas. Esta análise, apresentada nas tabelas de atribuição (Apêndice A), levam em consideração apenas movimentos cuja percentagem PED é maior que 10%. As vibrações moleculares foram representadas de quatro formas, incluindo estiramento (ν), deformação angular (δ), torção (τ) e deformação fora do plano (γ).

4.5.1.1 Região espectral entre 0 e 1100 cm^{-1}

No espectro infravermelho da molécula $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, região entre 0 e 1100 cm^{-1} (Figura 37), foram observados 18 modos de vibração para os complexos II, IV e V, 17 modos para o complexo I e 16 modos para o complexo III. Nesta região, conhecida como região da impressão digital, tem-se os modos de vibração que são classificados como modos externos ou modos de rede, mas podem acoplar com modos internos da molécula, devido serem modos relativos à vibração de toda a rede cristalina. Essa região é caracterizada por várias torções e deformações em toda a estrutura molecular.

Os complexos I e II possuem espectros semelhantes e diferem-se dos outros complexos, que por sua vez possuem semelhança em alguns picos. O pico em aproximadamente 197 cm^{-1} presente em todos os complexos referente-se a deformação angular associada ao metal ligante $\delta(\text{NNiO})$. Os primeiros dois complexos apresentam um pico de alta intensidade em torno de $308/311\text{ cm}^{-1}$ associado a torção do esqueleto $\tau(\text{HCCO})$ e $\tau(\text{HCCN})$. Esta torção aparece nos demais complexos, porém com um pico de intensidade menor. O pico presente em aproximadamente 400 cm^{-1} nos complexos III, IV e V também refere-se a torção do esqueleto $\tau(\text{HCCO})$ e $\tau(\text{HCCN})$. O pico intenso em $639/651\text{ cm}^{-1}$ presente nos complexos IV e V refere-se a deformação $\delta(\text{NiOH})$.

Figura 37 – Espectro infravermelho à temperatura ambiente na região de 0-1100 cm^{-1} para os cinco complexados



Fonte: Autoria Própria (2020)

4.5.1.2 Região espectral entre 1100 e 1900 cm^{-1}

Na Figura 38 são apresentadas as bandas de infravermelho simuladas na faixa de frequência entre 1100 à 1900 cm^{-1} , e foram observados 22 modos de vibração para os complexados IV e V, 23 modos para o complexado III, 24 modos para o complexado II e 25 modos para o complexado I. Os espectros de infravermelho para o complexado I revelam três números de onda em torno de 1214, 1241 e 1249 cm^{-1} , no qual foram associadas a uma deformação de estiramento do tipo $\nu(\text{OC})$. Este estiramento é localizado em torno de 1215 e 1244 cm^{-1} para o complexado II, e 1210 e 1240 cm^{-1} para o complexado III.

O estiramento $\nu(\text{CN})$ referente ao grupo amino para os complexados I e II são localizados em aproximadamente 1320, 1330, 1378, 1440 e 1447 cm^{-1} . Este mesmo estiramento é localizado em 1265, 1325, 1357, 1429 e 1441 cm^{-1} para o complexado III, em 1326, 1333, 1370, 1380, 1433 e 1435 cm^{-1} para o complexado IV e em 1322, 1373, 1432 e 1433 cm^{-1} para o complexado V.

Na literatura [40], o modo de vibração localizado em torno de 1619 cm^{-1} corresponde à combinação de movimentos do tipo $\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CO})_{\text{amida}}$, no entanto, a partir do cálculo PED encontramos uma combinação maior de movimentos, $\delta(\text{HNN}) + \nu(\text{CO}) + \nu(\text{CN}) + \delta(\text{CNH})$ para todos os complexados. O pico intenso observado em aproximadamente 1670 cm^{-1} , para os cinco complexados, está associado a deformação angular NH_2 do grupo amida, $\delta(\text{NH}_2)_{\text{amida}}$ [40]. Por fim, a última banda localizada em aproximadamente 1725 cm^{-1} foi designada como uma deformação de estiramento de ligação $\nu(\text{CO})$.

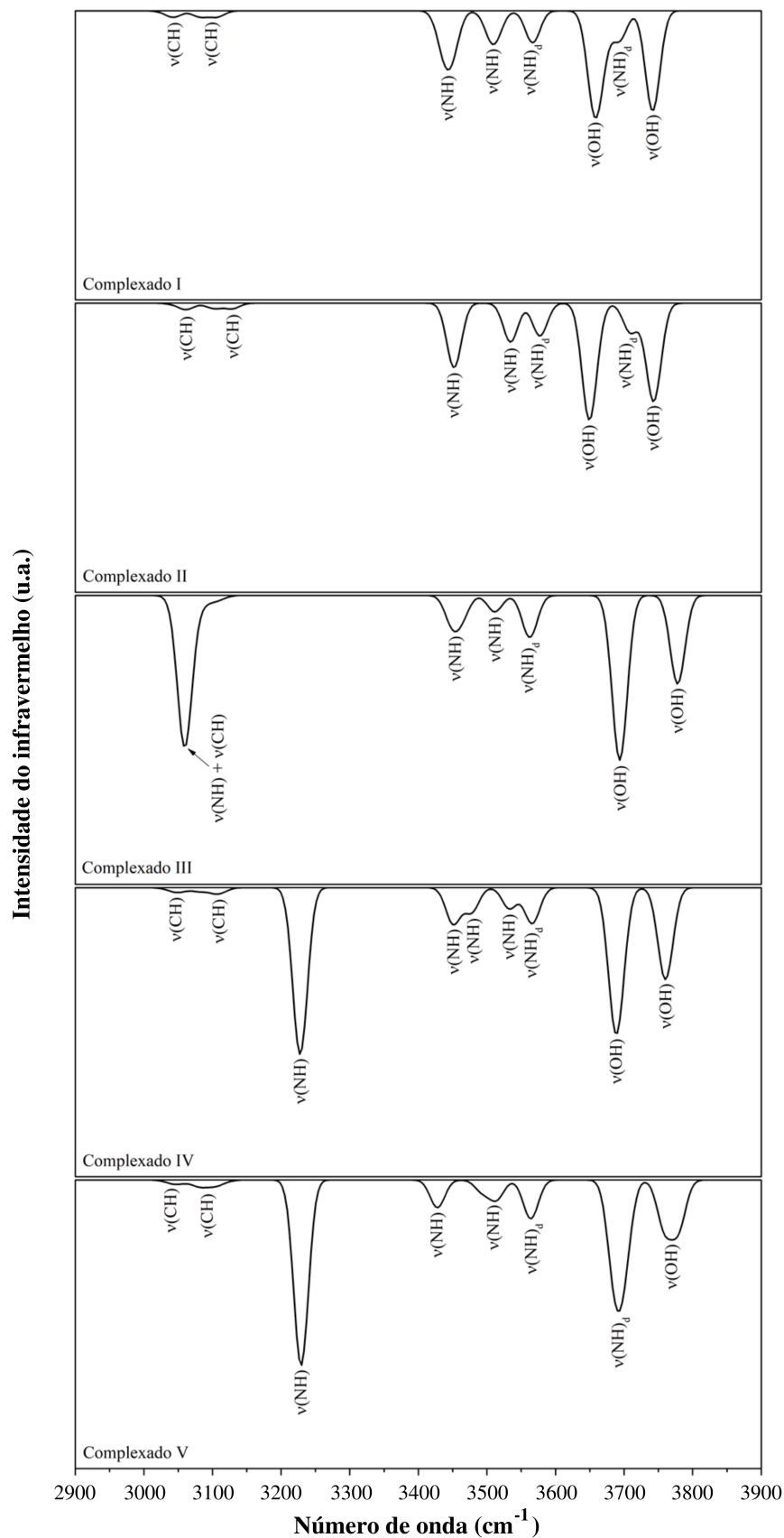


4.5.1.3 Região espectral entre 2900 e 3900 cm^{-1}

No espectro infravermelho da molécula $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, região entre 2900 e 3900 cm^{-1} (Figura 39), foram observadas 22 modos de vibração para os cinco complexados. Alguns modos com vibrações do tipo estiramento das unidades CH e NH são esperados nessa região. Por se tratar de um cristal hidratado, também se espera vibrações características do tipo estiramento das ligações da molécula de água.

As vibrações referentes aos estiramentos da ligação CH são observadas nos números de onda 3026, 3029, 3041, 3045, 3073, 3077, 3080, 3085, 3106 e 3108 cm^{-1} para os cinco complexados. Observa-se que para os complexados III, IV e V os picos intensos centrados em 3060, 3227 e 3229 cm^{-1} também são referentes ao estiramento da ligação CH, no qual estão em conformidade com os resultados da literatura [16]. E por fim, o estiramento de ligação OH referente a molécula de água presente no material foi observado nos números de onda 3656, 3667, 3740 e 3741 cm^{-1} para o complexo I, 3648, 3659, 3740 e 3745 cm^{-1} para o complexo II, 3693, 3696, 3776 e 3779 cm^{-1} para o complexo III, 3685, 3690, 3757 e 3762 cm^{-1} para o complexo IV e 3685, 3700, 3758 e 3779 cm^{-1} para o complexo V.

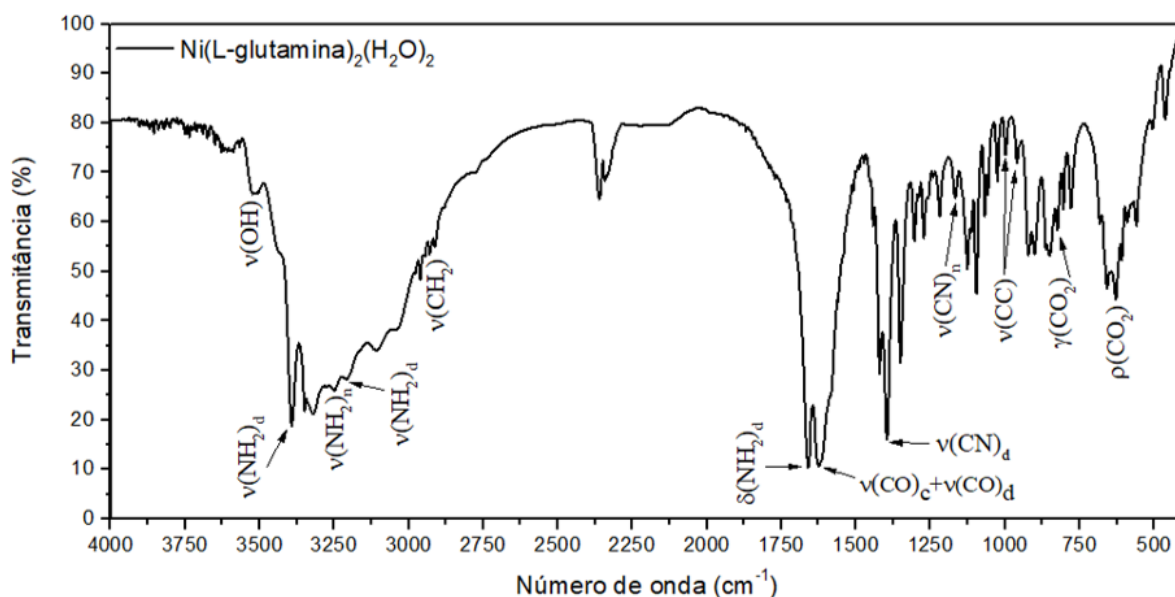
Figura 39 – Espectro infravermelho à temperatura ambiente na região de $2900\text{-}3900\text{ cm}^{-1}$ para os cinco complexados



Fonte: Autoria Própria (2020)

Com base nos resultados discutidos acima, foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com a finalidade de comparar e confirmar a presença dos grupos funcionais. O espectro do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ pode ser visto na Figura 40, as atribuições e comparações das principais bandas observadas para o complexo com valores encontrados na literatura estão resumidas na Tabela 8. Nesse estudo, a banda em 3523 cm^{-1} está associada ao estiramento do grupo OH pertencente a molécula de água presente no complexo.

Figura 40 – Espectro FT-IR do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$



Fonte: Autoria Própria (2021)

De acordo com a Figura 40, as vibrações referentes aos estiramentos da ligação NH, $\nu(\text{NH}_2)_a$, são observados nos números de onda 3392 cm^{-1} para o grupo amida e em 3201 cm^{-1} para o grupo amina, $\nu(\text{NH}_2)_n$. O pico centrado em torno de 2929 cm^{-1} é referente ao estiramento de ligação $\nu(\text{CH}_2)$.

O modo associado ao número de onda 1660 cm^{-1} foi designado como uma deformação angular do grupo amida, $\delta(\text{NH}_2)_a$, enquanto que o pico em 1580 cm^{-1} corresponde a deformação angular do grupo amina $\delta(\text{NH}_2)_n$. A combinação de movimentos do tipo estiramento $\nu(\text{CO})_a + \nu(\text{CO})_a$ do grupo carboxílico e do grupo amida foi identificado em 1623 cm^{-1} .

O pico localizado em torno de 1420 cm^{-1} foi associado a uma deformação angular $\delta(\text{CH}_2)$. Um estiramento de ligação CN do grupo amida, $\nu(\text{CN})_a$, foi observado na banda com número de onda em torno de 1396 cm^{-1} . Os picos localizados em 1303 cm^{-1} e 1255 cm^{-1} correspondem a combinação de movimento do tipo $\delta(\text{CH}_2) + \nu(\text{C-CO}_2)$ e $\tau(\text{CH}_2) + \rho(\text{CH}_2)$, respectivamente. O pico em 1218 cm^{-1} corresponde a torção $\tau(\text{CH}_2)$.

A banda observada em 1166 cm^{-1} corresponde ao estiramento de ligação $\nu(\text{CN}_2)_n$ do

grupo amina. O estiramento de ligação CC, $\nu(\text{CC})$, foi identificado nos números de onda 1095, 997 e 960 cm^{-1} .

As vibrações referentes a deformação fora do plano e a rotação do CO_2 , $\gamma(\text{CO}_2)$ e $\rho(\text{CO}_2)_d$, foram encontradas nas bandas 823 cm^{-1} e 628 cm^{-1} , respectivamente. Os picos centrados em 779 cm^{-1} e 660 cm^{-1} foram associados as deformações fora do plano do grupo amina, $\gamma(\text{NH}_2)_n$, e do grupo amida, $\gamma(\text{NH}_2)_d$, respectivamente.

Tabela 8 – Modos vibracionais do espectro FT-IR do cristal $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ em comparação com atribuições reportadas na literatura para sistemas semelhantes

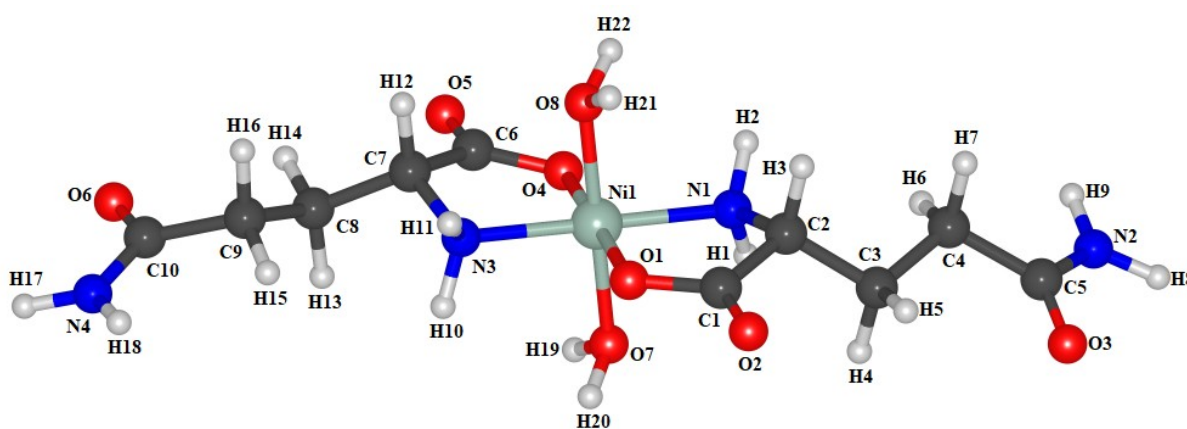
Vibração do cristal (cm^{-1})	Vibração Literatura (cm^{-1})	Atribuição	Referência
3523	3560	$\nu(\text{OH})$	[59]
3392	3381	$\nu(\text{NH}_2)_d$	[40]
3247	3265	$\nu(\text{NH}_2)_n$	[40]
3201	3186	$\nu(\text{NH}_2)_d$	[40]
2929	2927	$\nu(\text{CH}_2)$	[40] [60]
1660	1680	$\delta(\text{NH}_2)_d$	[40]
1623	1637	$\nu(\text{CO})_c + \nu(\text{CO})_d$	[40] [60]
1580	1585	$\delta(\text{NH}_2)_n$	[40]
1420	1414	$\delta(\text{CH}_2)$	[40]
1396	1363	$\nu(\text{CN})_d$	[40] [60]
1303	1308	$\delta(\text{CH}_2) + \nu(\text{C-CO}_2)$	[40]
1255	1255	$\tau(\text{CH}_2) + \rho(\text{CH}_2)$	[40]
1218	1225	$\tau(\text{CH}_2)$	[40]
1166	1157	$\nu(\text{CN})_n$	[40]
1095	1117	$\nu(\text{CC})$	[40]
997	1022	$\nu(\text{CC})$	[40]
960	960	$\nu(\text{CC})$	[40] [60]
823	872	$\gamma(\text{CO}_2)$	[40] [60]
779	783	$\gamma(\text{NH}_2)_n$	[40]
660	669	$\gamma(\text{NH}_2)_d$	[40]
628	607	$\rho(\text{CO}_2)$	[40]

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano, ρ - rotação.

4.5.2 Espectro Raman

A análise vibracional no espectro Raman será dividida em três regiões de interesse. A partir desta análise torna-se possível a atribuição dos prováveis modos normais de vibração da molécula. Estes modos, por sua vez, foram classificados a partir de cálculos PED, no qual levam em consideração apenas movimentos cuja percentagem PED é maior que 10%. As vibrações moleculares foram representadas de quatro formas, incluindo estiramento (ν), deformação angular (δ), torção (τ) e deformação fora do plano (γ). A molécula otimizada, calculada via DFT com a numeração dos átomos usados no PED pode ser vista na Figura 41.

Figura 41 – Molécula otimizada do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ calculado via DFT com a numeração dos átomos utilizados no cálculo PED



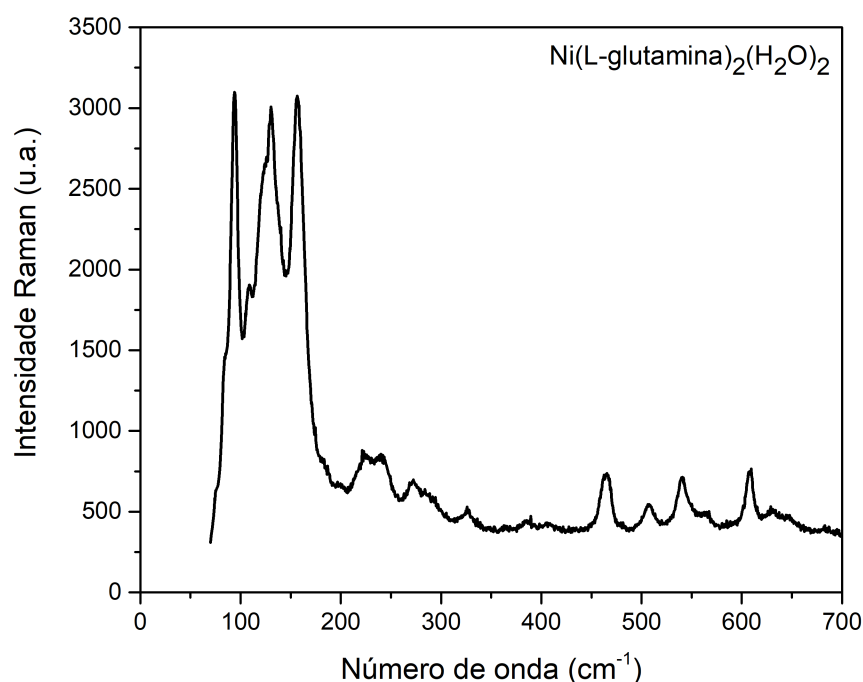
Fonte: Autoria Própria (2020)

As Tabelas 9, 10 e 11 apresentam uma descrição detalhada da classificação das frequências vibracionais para a molécula $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. A primeira, segunda e terceira colunas apresentam os números de onda calculados (ω_{calc}), os números de onda escalonados (ω_{esc}) e os números de onda obtidos experimentalmente (ω_{exp}) expressos em cm^{-1} . A última coluna apresenta a classificação dos modos normais de vibração com o respectivo valor do PED ao lado, entre parênteses.

4.5.2.1 Região espectral entre 0 e 700 cm^{-1}

A primeira região geralmente estudada na espectroscopia Raman (Figura 42) tem-se os modos de vibração que são classificados como modos externos ou modos de rede. Esses modos são classificados até 200 cm^{-1} e são modos relativos à vibração de toda a rede cristalina, por isso são modos importantes para a detecção de transições de fase estrutural em cristais, alguns também podem ser relacionados às contribuições das ligações de hidrogênio no cristal [61]. Nessa primeira região foram observados 13 modos com os seguintes números de onda: 93, 107, 122, 131, 156, 222, 240, 275, 292, 464, 507, 541 e 608 cm^{-1} .

Figura 42 – Espectro Raman do cristal $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ no intervalo de $0\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ à temperatura ambiente



Fonte: Autoria Própria (2021)

As bandas com números de onda 122 , 131 e 240 cm^{-1} foram atribuídas às deformações angulares $\delta(\text{CCC})$ da cadeia lateral da glutamina. De acordo com os resultados do PED, os modos experimentais em 222 e 275 cm^{-1} são atribuídos às deformações dos ângulos referentes às ligações metal-ligante, $\delta(\text{ONiO})$ e $\delta(\text{ONiO})+\delta(\text{NNiO})$, respectivamente. O modo vibracional em 292 corresponde a combinação de movimentos do esqueleto $\tau(\text{HCCO}_3)+\tau(\text{HCCN})+\tau(\text{CCCN})$. Por fim, as bandas com números de onda 464 e 507 correspondem a combinação de movimentos do tipo estiramento do níquel com as moléculas de água $\nu(\text{NiO})+\nu(\text{NiO})$ e $\nu(\text{NiO})+\nu(\text{NiO})$.

Tabela 9 – Números de onda calculados, escalonados e experimentais (cm^{-1}) e atribuições dos modos Raman ativos do $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ na região $0\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ em temperatura ambiente. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração.

ω_{calc}^1	ω_{escal}	ω_{exp}	Atribuições PED (%) ²
-	-	93	
-	-	107	
122	120	122	$\delta(\text{C3C4C5})(13)$
133	131	131	$\delta(\text{C8C9C10})(10)$
-	-	156	
195	192	-	$\delta(\text{O7Ni1O8})(12)$
226	222	222	$\delta(\text{O4Ni1O7})(10)$
254	250	240	$\delta(\text{C6C7C8})(10)$
291	286	275	$\delta(\text{O4Ni1O1})(11)+\delta(\text{N3Ni1O8})(10)$
297	292	292	$\tau(\text{H7C4C5O3})(14)+\tau(\text{H7C4C5N2})(14)+\tau(\text{C3C4C5N2})(10)$
311	306	-	$\tau(\text{C8C9C10N4})(16)+\tau(\text{O6C10N4H18})(10)$
444	436	464	$\nu(\text{Ni1O7})(19)+\nu(\text{Ni1O8})(18)$
525	516	507	$\nu(\text{Ni1O8})(17)+\nu(\text{Ni1O7})(16)$
-	-	541	
-	-	608	

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano.

¹ Os fatores de escala 0,958 e 0,983 foram aplicados sobre os números de onda calculados acima e abaixo de 1700 cm^{-1} , respectivamente.

² Não foram considerados os movimentos vibracionais com PED < 10%.

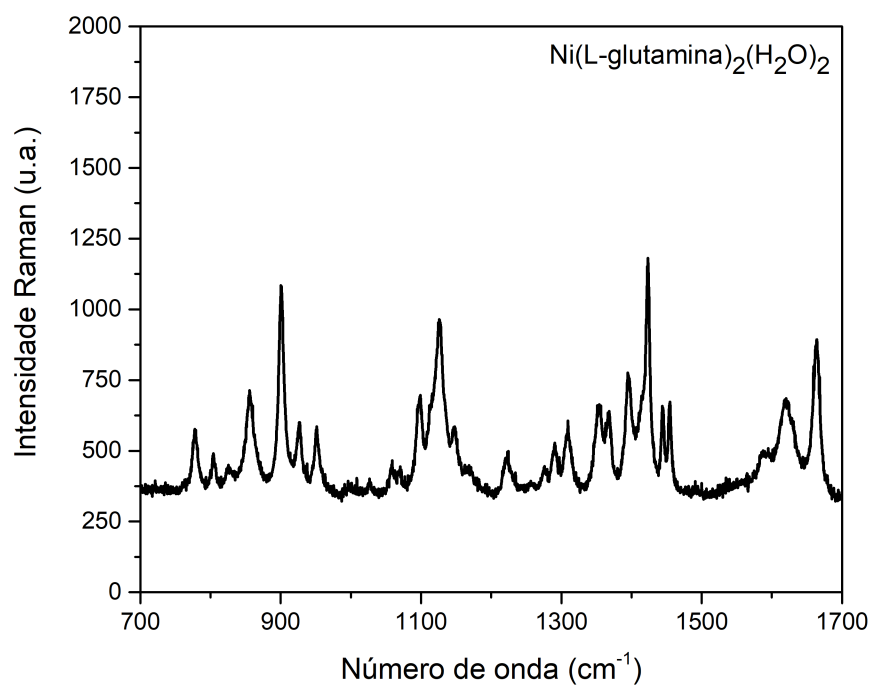
4.5.2.2 Região espectral entre 700 e 1700 cm^{-1}

Na Figura 10 são apresentadas as bandas do espectro Raman na faixa de frequência entre 700 à 1700 , e foram observados 23 modos com os seguintes números de onda: 778 , 804 , 856 , 901 , 926 , 950 , 1060 , 1097 , 1125 , 1149 , 1223 , 1290 , 1309 , 1353 , 1367 , 1396 , 1414 , 1423 , 1444 , 1454 , 1587 , 1621 , 1663 cm^{-1} . O estiramento de ligação CC, $\nu(\text{CC})$, foi encontrado nas bandas com números de onda 856 e 901 cm^{-1} . Em 1125 e 1223 cm^{-1} o estiramento de ligação OC, $\nu(\text{OC})$, foi identificado. O estiramento $\nu(\text{CN})$ do grupo amida são localizados em 1290 , 1309 e 1353 cm^{-1} .

As bandas com números de onda em 1060 , 1097 e 1663 cm^{-1} foram atribuídas, segundo os cálculos PED, às combinações de movimento do tipo, $\nu(\text{CC})+\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CO})+\nu(\text{CN})$ e $\nu(\text{CO})+\nu(\text{CN})$, respectivamente. A deformação angular $\delta(\text{HCH})$ foi encontrada nos números de onda 1423 , 1444 e 1454 cm^{-1} . A deformação $\delta(\text{HCN})$ foi identificada nas bandas 1367 e 1396 cm^{-1} , e a deformação $\delta(\text{HNH})$ encontrada em 1621 cm^{-1} .

Por fim, as bandas com números de onda 1414 e 1587 cm^{-1} correspondem a combinações de movimento do tipo $\nu(\text{CN})+\delta(\text{HCC})$ e $\delta(\text{HNH})+\nu(\text{CO})+\nu(\text{CN})+\delta(\text{CNH})$, respectivamente. A combinação de movimentos do grupo amida, $\nu(\text{CO})+\nu(\text{CN})$, foi identificada em 1663 cm^{-1} .

Figura 43 – Espectro Raman do cristal $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ no intervalo de 700-1700 cm^{-1} à temperatura ambiente



Fonte: Autoria Própria (2021)

Tabela 10 – Números de onda calculados, escalonados e experimentais (cm^{-1}) e atribuições dos modos Raman ativos do $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ na região $700\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ em temperatura ambiente. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração.

ω_{calc}^1	ω_{escal}	ω_{exp}	Atribuições PED (%) ²
712	700	-	$\delta(\text{Ni1O8H21})(11)$
-	-	778	
-	-	804	
871	856	856	$\nu(\text{C9C10})(10)$
893	878	-	$\nu(\text{C4C5})(14)$
902	887	901	$\nu(\text{C9C10})(11)$
-	-	926	
-	-	950	
1067	1049	1060	$\nu(\text{C8C9})(14)+\nu(\text{C10N4})(12)$
1111	1092	-	$\nu(\text{C10O6})(16)+\nu(\text{C10N4})(11)$
1112	1093	1097	$\nu(\text{C5O3})(18)+\nu(\text{C5N2})(12)$
1150	1130	1125	$\nu(\text{O4C6})(11)$
-	-	1149	
1208	1187	-	$\nu(\text{O1C1})(10)$
1230	1209	1223	$\nu(\text{O4C6})(14)$
1320	1298	1290	$\nu(\text{C5N2})(12)$
1325	1302	-	$\nu(\text{C10N4})(17)$
1332	1309	1309	$\nu(\text{C5N2})(14)$
1375	1352	1353	$\nu(\text{C5N2})(12)$
1378	1355	-	$\nu(\text{C10N4})(13)+\delta(\text{C7C8H13})(12)$
1386	1362	1367	$\delta(\text{H3C2N1})(17)$
1394	1370	1396	$\delta(\text{H12C7N3})(19)$
1432	1408	-	$\nu(\text{C10N4})(19)+\delta(\text{C8C9H15})(12)+\nu(\text{C9C10})(10)$
1440	1416	1414	$\nu(\text{C5N2})(17)+\delta(\text{H6C4C5})(12)$
1452	1427	1423	$\delta(\text{H15C9H16})(29)$
1453	1428	-	$\delta(\text{H6C4H7})(24)+\nu(\text{C3C4})(11)$
1475	1450	1444	$\delta(\text{H4C3H5})(36)+\delta(\text{H6C4H7})(15)$
1476	1451	1454	$\delta(\text{H13C8H14})(33)+\delta(\text{H15C9H16})(14)$
1595	1568	-	$\delta(\text{H21O8H22})(40)$
1606	1579	-	$\delta(\text{H19O7H20})(44)$
1616	1589	1587	$\delta(\text{H17N4H18})(26)+\nu(\text{C10O6})(23)+\nu(\text{C10N4})(15)+\delta(\text{C10N4H18})(13)$
1618	1590	-	$\delta(\text{H8N2H9})(26)+\nu(\text{C5O3})(22)+\nu(\text{C5N2})(15)+\delta(\text{C5N2H9})(14)$
1624	1596	-	$\delta(\text{H10N3H11})(41)+\delta(\text{C7N3H10})(11)$
1633	1605	1621	$\delta(\text{H1N1H2})(36)$
1671	1643	-	$\nu(\text{C10O6})(59)+\nu(\text{C10N4})(12)$
1673	1645	1663	$\nu(\text{C5O3})(57)+\nu(\text{C5N2})(11)$

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano.

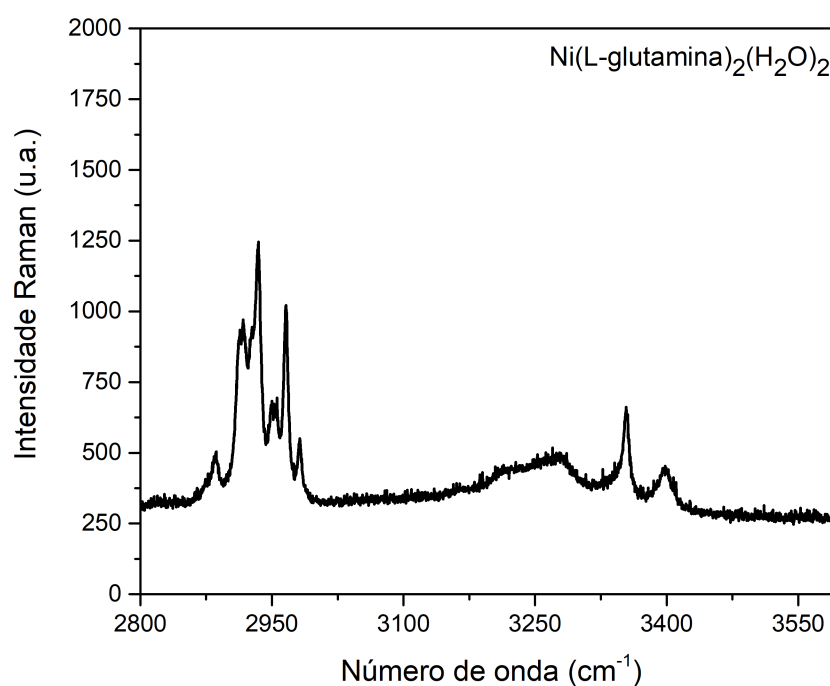
¹ Os fatores de escala 0,958 e 0,983 foram aplicados sobre os números de onda calculados acima e abaixo de 1700 cm^{-1} , respectivamente.

² Não foram considerados os movimentos vibracionais com PED < 10%.

4.5.2.3 Região espectral entre 2800 e 3600 cm^{-1}

A seguir (Figura 44) vê-se a terceira região do espectro Raman do cristal $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, entre 2800 e 3600 cm^{-1} , na qual foram observados 13 modos com os seguintes números de onda: 2886, 2912, 2918, 2927, 2934, 2950, 2960, 2982, 3161, 3224, 3279, 3354, 3398 cm^{-1} . Alguns modos com vibrações características do tipo estiramento das unidades CH e CN são esperadas nessa região. Por se tratar de um cristal hidratado, também se espera vibrações características do tipo estiramento das ligações das moléculas de água. Nas bandas em 2886, 2912, 2918, 2927, 2934, 2950, 2960 e 2982 cm^{-1} são observadas vibrações referentes aos estiramentos de ligação CH, $\nu(\text{CH})$. Os estiramentos NH foram encontrados nas bandas 3279, 3354 e 3398 cm^{-1} . Por fim, os valores 3491, 3502, 3568 e 3572 cm^{-1} (números de onda escalonados) foram designados como estiramentos da ligação OH referente às moléculas de água presente no material.

Figura 44 – Espectro Raman do cristal $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ no intervalo de 2800-3600 cm^{-1} à temperatura ambiente



Fonte: Autoria Própria (2021)

Tabela 11 – Números de onda calculados, escalonados e experimentais (cm^{-1}) e atribuições dos modos Raman ativos do $[\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ na região 2800-3600 cm^{-1} em temperatura ambiente. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração.

ω_{calc}^1	ω_{escal}	ω_{exp}	Atribuições PED (%) ²
3029	2893	2886	$\nu(\text{C9H16})(51)+\nu(\text{C9H15})(19)+\nu(\text{C8H13})(19)$
3030	2894	-	$\nu(\text{C4H7})(51)+\nu(\text{C4H6})(23)+\nu(\text{C3H4})(17)$
3045	2908	2912	$\nu(\text{C8H13})(45)+\nu(\text{C8H14})(21)+\nu(\text{C9H16})(16)$
3046	2909	2918	$\nu(\text{C3H4})(43)+\nu(\text{C3H5})(19)+\nu(\text{C2H3})(14)+\nu(\text{C4H7})(12)+\nu(\text{C4H6})(10)$
3069	2931	2927	$\nu(\text{C2H3})(63)+\nu(\text{C3H5})(16)+\nu(\text{C3H4})(14)$
3079	2940	2934	$\nu(\text{C4H6})(52)+\nu(\text{C4H7})(24)+\nu(\text{C3H4})(14)$
3085	2946	-	$\nu(\text{C7H12})(46)+\nu(\text{C8H14})(22)+\nu(\text{C9H15})(22)$
3088	2949	2950	$\nu(\text{C9H15})(41)+\nu(\text{C7H12})(28)+\nu(\text{C9H16})(15)+\nu(\text{C8H14})(10)$
3109	2969	2960	$\nu(\text{C8H14})(35)+\nu(\text{C8H13})(18)+\nu(\text{C9H15})(15)$
3110	2970	2982	$\nu(\text{C3H5})(40)+\nu(\text{C3H4})(19)+\nu(\text{C4H6})(11)$
-	-	3161	
-	-	3224	
3445	3290	3279	$\nu(\text{N1H1})(30)+\nu(\text{N3H10})(26)+\nu(\text{N1H2})(23)+\nu(\text{N3H11})(20)$
3451	3296	-	$\nu(\text{N3H10})(30)+\nu(\text{N1H1})(26)+\nu(\text{N3H11})(23)+\nu(\text{N1H2})(20)$
3520	3362	3354	$\nu(\text{N1H2})(39)+\nu(\text{N1H1})(30)+\nu(\text{N3H11})(17)+\nu(\text{N3H10})(13)$
3521	3363	-	$\nu(\text{N3H11})(40)+\nu(\text{N3H10})(30)+\nu(\text{N1H2})(17)+\nu(\text{N1H1})(13)$
3566	3406	3398	$\nu(\text{N2H8})(52)+\nu(\text{N2H9})(46)$
3569	3408	-	$\nu(\text{N4H17})(53)+\nu(\text{N4H18})(44)$
3656	3491	-	$\nu(\text{O7H19})(31)+\nu(\text{O7H20})(30)+\nu(\text{O8H21})(19)+\nu(\text{O8H22})(17)$
3667	3502	-	$\nu(\text{O8H21})(32)+\nu(\text{O8H22})(29)+\nu(\text{O7H19})(18)+\nu(\text{O7H20})(18)$
3691	3525	-	$\nu(\text{N2H9})(53)+\nu(\text{N2H8})(46)$
3695	3529	-	$\nu(\text{N4H18})(55)+\nu(\text{N4H17})(45)$
3736	3568	-	$\nu(\text{O7H20})(49)+\nu(\text{O7H19})(47)$
3740	3572	-	$\nu(\text{O8H22})(50)+\nu(\text{O8H21})(46)$

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano.

¹ Os fatores de escala 0,958 e 0,983 foram aplicados sobre os números de onda calculados acima e abaixo de 1700 cm^{-1} , respectivamente.

² Não foram considerados os movimentos vibracionais com PED < 10%.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi obtido o novo complexo de L-glutamina com níquel, pelo método da evaporação lenta, na proporção de 2 mols de L-glutamina e 1 mol de Ni, e que cristalizou na forma de esferas policristalinas. A imagem de MEV mostrou que essas esferas são formadas por vários cristais micrométricos. A medida de difração de raios X em policristais, juntamente com uma busca no banco de dados *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC), mostraram que foi obtido um novo material, pois nenhum material apresentou um padrão de difração similar ao do complexo de L-glutamina com níquel obtido neste trabalho.

Uma vez que foi constatado que o complexo de L-glutamina com níquel é um novo material, a sua estrutura cristalina precisava ser determinada. Com a análise de TGA foi possível observar uma perda de massa equivalente a duas moléculas de água e, devido à alta temperatura dessa perda de massa, concluiu-se que estas duas moléculas de água estão coordenadas ao átomo de Ni. Desta forma, o complexo L-glutamina com níquel é dihidratado, apresentando a fórmula química $\text{Ni}(\text{L-glutaminato})_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Com base nestas informações, foram montadas cinco prováveis configurações espaciais para a molécula do complexo de $\text{Ni}(\text{L-glutaminato})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. As estruturas relaxadas dos complexados foram utilizadas como base angular (0° , 0°) dos diedros ϕ e θ . Em seguida, os diedros foram rotacionados entre -180° e 180° , com passo de 50° , totalizando 36 otimizações de geometria por conformação. Para os complexados I e II o conjunto de diedros (0° , 0°) apresenta a estrutura mais estável possível, tendo uma diferença de energia com os diedros (120° , 0°) de 0,07 e 0,38 kcal/mol, respectivamente. Os demais complexados apresentam variação energética acima de 0,59 kcal/mol. Isto é, mesmo considerando efeitos térmicos esses mínimos locais ainda apresentariam instabilidade à temperatura ambiente. Dessa forma, como a diferença de energia entre os diedros é suficientemente pequena para os complexados I e II, ambas podem ser encontradas experimentalmente.

Medidas de infravermelho e Raman em temperatura ambiente foram obtidas e através dos cálculos DFT e PED foi possível classificar os modos vibracionais da molécula deste novo complexo. Os resultados das frequências vibracionais no espectro infravermelho e no Raman possibilitaram a identificação de vibrações correspondentes às ligações dos grupos funcionais do aminoácido e das ligações metal-ligante, confirmando a formação do complexo.

Com a indexação dos picos da medida de DRXP em geometria de transmissão e com radiação monocromática, foi possível identificar que esse novo complexo cristaliza no sistema triclinico com grupo espacial P-1 e determinar os seus parâmetros de rede. As duas moléculas de menor energia de cada uma das configurações I, II, III, IV e V da molécula de $\text{Ni}(\text{L-}$

glutaminato)₂(H₂O)₂ foram utilizadas no *Simulated Annealing* para a obtenção das posições atômicas dos átomos que constituem a célula unitária deste novo cristal. A determinação da estrutura com as moléculas III, IV e V apresentaram valores de Rwp acima de 20 % e, por isso, foram desconsideradas. Já as moléculas I e II apresentaram menores valores de Rwp, sendo a molécula II a que apresentou menor Rwp. Os dados do *Simulated Annealing* da molécula II foram utilizados no refinamento Rietveld para a obtenção final da estrutura cristalina do novo complexo de Ni(L-glutaminato)₂(H₂O)₂. Desta forma, este trabalho chegou ao objetivo final de determinar a estrutura cristalina deste novo material.

REFERÊNCIAS

- [1] B. B. MARZZOCO, A.; TORRES. **Bioquímica básica**. 2015.
- [2] M. M. NELSON, D. L.; COX. **Princípios de Bioquímica de Lehninger-7**. Artmed Editora, 2014.
- [3] J. A. LIMA JÚNIOR. **Espectroscopia Raman dos aminoácidos L - metionina e DL - alanina e de nanotubos de carbono**. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, 2008. 187 f.
- [4] Jean Paolo Zea Morales, Wiliam Juvenal Zea Pizarro, Víctor Iván Vaccaro Macías, and Elsy Avalos Moreno. Los aminoácidos en el cuerpo humano. *RECIMUNDO: Revista Científica de la Investigación y el Conocimiento*, 1(5):379–391, 2017.
- [5] V Melo and O Cuamatzi. Enzimas: conceptos básicos y cinética. En: *Melo VR, Cuamatzi OT, editores. Bioquímica de los procesos metabólicos*. España: Reverté, page 360, 2007.
- [6] Michel Fleck and Aram M Petrosyan. Salts of amino acids. *Crystallization, Structure and Properties*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2014.
- [7] A. R. S. MACÊDO. **Propriedades estruturais e magnéticas do cristal de NI(II)(L-Treonina)₂(H₂O)₂**. 2015.
- [8] Rosalie COSTER, J.; MCCAULEY. **Role of specific amino acids in nutritional support**. *ANZ Journal of Surgery*, 73(10):846–849, 2003.
- [9] D. ROWBOTTOM, D. G.; KEAST. **The emerging role of glutamine as an indicator of exercise stress and overtraining**. *Sports medicine*, 21(2):80–97, 1996.
- [10] Peter FURST. **New developments in glutamine delivery**. *The Journal of nutrition*, 131(9):2562S–2568S, 2001.
- [11] Francisco Gerardo Yanowsky-Escatell, Leonardo Pazarín-Villaseñor, Jorge Andrade-Sierra, Miguel Ángel Zambrano-Velarde, and Francisco Martín Preciado-Figueroa. Glutamina y antioxidantes en pacientes críticos con lesión renal aguda en terapia de reemplazo renal. *Revista Española de Nutrición Humana y Dietética*, 21(1):1–2, 2017.
- [12] Éder Ricardo CRUZAT, V. F.; PETRY. **Glutamina: aspectos bioquímicos, metabólicos, moleculares e suplementação**. *Revista Brasileira de medicina do Esporte*, 15(5):392–397, 2009.

- [13] Marta Estrader, Carmen Diaz, Joan Ribas, Xavier Solans, and Merce Font-Bardía. Synthesis, characterization and magnetic properties of six new copper (ii) complexes with aminoacids as bridging ligand, exhibiting ferromagnetic coupling. *Inorganica Chimica Acta*, 361(14-15):3963–3969, 2008.
- [14] F. KHATIB, A.; AQRA. **Nickel complexes of alanine having a preference for one chiral form over another upon crystallization.** *Bull Kor Chem Soc*, 30:2017–2020, 2009.
- [15] João Gomes de Oliveira Neto, Jacivan Viana Marques, Otávio Cândido da Silva Neto, Ian Felipe de Sousa Reis, Kamila Rodrigues Abreu, Paulo Roberto da Silva Ribeiro, and Adenilson Oliveira dos Santos. Síntese e estudo das propriedades estruturais, vibracionais e térmicas do monocrystal de l-treonina complexado com íon Cu^{2+} pelo método de evaporação lenta do solvente. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 25(2), 2020.
- [16] A. S. MAIA, J. R.; MENEZES. **FT-IR and Raman spectra and DFT calculations on bis (L-histidinato) nickel (II) monohydrate.** *Journal of Molecular Structure*, 1054:143–149, 2013.
- [17] Z. DACKO, S.; CZAPLA. **Ferroelectricity in Gly· H_3PO_3 crystal.** *Physics Letters A*, 223(3):217–220, 1996.
- [18] Maria GALUSZKA, G.; CIESLAK-GOLONKA. **Synthetic models for the glucose tolerance factor: the spectroscopic characterization and toxicity studies of monomeric and dimeric Cr (III) species.** *Polyhedron*, 17(21):3785–3794, 1998.
- [19] J. WANG, L.; CHAI. **Dinickel complexes bridged by unusual (N, O, O)-coordinated α -amino acids: syntheses, structural characterization and magnetic properties.** *Transition metal chemistry*, 29(4):411–418, 2004.
- [20] S. VIHAYAN, N.; RAJASEKARAN. **Growth and characterization of nonlinear optical amino acid single crystal: L-alanine.** *Crystal growth & design*, 6(11):2441–2445, 2006.
- [21] Haroldo LC BARROS. **Química Inorgânica: uma introdução**, 1995.
- [22] Luciano Vieira de Aguiar. Estudo das propriedades vibracionais do complexo de β -alaninato de níquel (ii) em altas pressões. 2019.
- [23] TS Baldez, CMR Remédios, AS De Menezes, AO Dos Santos, and FF De Sousa. **New structural phases of [bis (L-alaninato) diaqua] nickel (II) dihydrate crystal.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 214:294–301, 2019.

- [24] Joanna Maria Ramos, Otavio Versiane, Judith Felcman, et al. **FT-IR vibrational spectrum and DFT: B3LYP/6-311G structure and vibrational analysis of bis-serinenickel (II) complex:[Ni (Ser) 2].** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67(3-4):1046–1054, 2007.
- [25] E. SCHULZE, E.; BOSSHARD. **Über das glutamin.** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 16(1):312–315, 1883.
- [26] Gunnar DAMODARAN, M.; JAABACK. **The isolation of glutamine from an enzymic digest of gliadin.** *Biochemical Journal*, 26(5):1704–1713, 1932.
- [27] Douglas W LACEY, J. M.; WILMORE. **Is glutamine a conditionally essential amino acid.** *Nutrition reviews*, 48(8):297–309, 1990.
- [28] J. KREBS, H.; MORA. **18–special lecture: glutamine metabolism in the animal body.** 1980.
- [29] W. W. LABOW, B. I.; SOUBA. **Glutamine.** *World journal of surgery*, 24(12):1503–1513, 2000.
- [30] Bernard DARMAUN, D.; HUMBERT. **Does the fate of enterally administered glutamine depend on its molecular form Bound versus free amino acid.** *Nutrition*, 11(16):1101–1102, 2000.
- [31] R. F. FARIAS. **Química de coordenação: fundamentos e atualidades. 1ª edição.** Campinas: Editora Átomo, 2005.
- [32] J. D. LEE. **Química inorgânica não tão concisa.** Editora Blucher, 1999.
- [33] L. ATKINS, P.; JONES. **Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente.** Bookman Editora, 2018.
- [34] N. MARKOVIC, M.; JUDAS. **Combined Experimental and Computational Study of cis-trans Isomerism in Bis (l-valinato) copper (II).** *Inorganic chemistry*, 50(8):3632–3644, 2011.
- [35] NS da Silva Filho, J.G.; Cruz, FF de Sousa, PF Façanha Filho, and AO Santos. **Growth, structural, vibrational, DFT and thermal studies of bis (β -alanine) nickel (II) dihydrate crystals.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 141:109435, 2020.
- [36] Agnieszka Wojciechowska, Andrzej Kochel, and Marek Duczmal. **Supramolecular assemblies in [Cu (L-Arg) 2 (H₂O)] C₂O₄·6H₂O complex–Structural, spectroscopic, magnetic and thermal behavior.** *Materials Chemistry and Physics*, 182:472–480, 2016.

- [37] R Mrozek, Z Rzaczyńska, M Sikorska-Iwan, M Jaroniec, and T Głowiak. **A new complex of manganese (II) with l- α -alanine: structure, spectroscopy and thermal study.** *Polyhedron*, 18(17):2321–2326, 1999.
- [38] A. C. SCHVEIGKARDT, J. M.; RIZZI. **Structural and Single Crystal EPR Studies of the Complex Copper L-Glutamine: A Weakly Exchange-Coupled System with syn-anti Carboxylate Bridges.** *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2002(11):2913–2919, 2002.
- [39] N. DESCHAMPS, P.; ZERROUK. **Copper (II)–l-glutamine complexation study in solid state and in aqueous solution.** *Inorganica chimica acta*, 353:22–34, 2003.
- [40] E. J. BARAN. **Vibrational spectra of the Cu (II) complexes of L-asparagine and L-glutamine.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66(1):114–117, 2007.
- [41] R. ZHENG, C.; SHI. **Three complexes with helical frameworks based on l-glutamine and l-asparagine: Crystal structures and circular dichroism properties.** *Inorganic Chemistry Communications*, 65:16–20, 2016.
- [42] D.A. ZHURKO, G.A.;ZHURKO. **ChemCraft: Tool for treatment of chemical data.** *Lite version build*, 8, 2005.
- [43] A.R. ALLOUCHE. **Gabedit — A graphical user interface for computational chemistry softwares.** *Journal of computational chemistry*, 32(1):174–182, 2011.
- [44] F. NEESE. **ORCA 4.2.0**, 2018.
- [45] OriginLab. **Origin Pro 8 SRO**, 2007.
- [46] N. D. S. TEIXEIRA, F.; CORDEIRO. **Improving Vibrational Mode Interpretation Using Bayesian Regression.** *J. Chem. Theory Comput.*, 15(1):456–470, dec 2019.
- [47] F. TEIXEIRA. **VibAnalysis - Tools for performing vibrational analysis on molecular systems**, 2017.
- [48] b N Sundaraganesan, S Ilakiamani, H Saleem, Piotr M Wojciechowski, and Danuta Michalska. **Ft-raman and ft-ir spectra, vibrational assignments and density functional studies of 5-bromo-2-nitropyridine.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(13-14):2995–3001, 2005.
- [49] Mehmet Karabacak and Mehmet Cinar. **Ft-ir, ft-raman, uv spectra and dft calculations on monomeric and dimeric structure of 2-amino-5-bromobenzoic acid.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86:590–599, 2012.

- [50] R. M. MARTIN. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004.
- [51] Sadegh Kaviani, Mohammad Izadyar, and Mohammad Reza Housaindokht. A dft study on the complex formation between desferrithiocin and metal ions (mg^{2+} , al^{3+} , ca^{2+} , mn^{2+} , fe^{3+} , co^{2+} , ni^{2+} , cu^{2+} , zn^{2+}). *Computational biology and chemistry*, 67:114–121, 2017.
- [52] Serdaraly Myradalyev, Taweetham Limpanuparb, Xiaoqing Wang, and Hajime Hirao. Comparative computational analysis of binding energies between several divalent first-row transition metals (cr^{2+} , mn^{2+} , fe^{2+} , co^{2+} , ni^{2+} , and cu^{2+}) and ligands (porphine, corrin, and tmc). *Polyhedron*, 52:96–101, 2013.
- [53] A Coelho. Topas-academic, v5, coelho software: Brisbane, australia, 2012. *Google Scholar There is no corresponding record for this reference*.
- [54] Jim Watkins, Michael Manga, Christian Huber, and Michael Martin. Diffusion-controlled spherulite growth in obsidian inferred from h₂o concentration profiles. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 157(2):163–172, 2009.
- [55] Ralf Beck and Jens-Petter Andreassen. Spherulitic growth of calcium carbonate. *Crystal Growth & Design*, 10(7):2934–2947, 2010.
- [56] R Beck, D Malthe-Sørensen, and J-P Andreassen. Formation and ageing of l-glutamic acid spherulites. *Crystal Research and Technology*, 45(7):753–762, 2010.
- [57] Yuntian Xiao, Wenchao Yang, Ling Zhou, Hongxun Hao, Ying Bao, Qiuxiang Yin, and Chuang Xie. Growth mechanism of the spherulitic propylthiouracil–kaempferol cocrystal: new perspectives into surface nucleation. *CrystEngComm*, 23(12):2367–2375, 2021.
- [58] E. FORESMAN, J.; FRISH. **Exploring chemistry**. Gaussian Inc., Pittsburg, USA, 1996.
- [59] Otávio Versiani Cabral, Tiago Giannerini, Judith Felcman, et al. Fourier-transform infrared spectrum of aspartate hydroxo-aqua nickel (ii) complex and dft-b3lyp/3-21g and 6-311g structural and vibrational calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(1-2):337–345, 2005.
- [60] A. PAWLUKOJC. **L-glutamine: Dynamical properties investigation by means of INS, IR, RAMAN, 1H NMR and DFT techniques**. *Chemical Physics*, 443:17–25, 2014.
- [61] FF De Sousa, PTC Freire, AS De Menezes, GS Pinheiro, LP Cardoso, P Alcantara Jr, SGC Moreira, FEA Melo, J Mendes Filho, and GD Saraiva. Low-temperature phase transformation studies in the stearic acid: C form. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 148:280–288, 2015.

- [62] Iury Steiner BEZERRA. *Otimização da Distribuição em Orbitais e Parametrização de Primitivas Gaussianas para o Modelo de Hartree-Fock por Algoritmos Evolucionários*. PhD thesis, PUC-Rio, 2009.
- [63] D. R. F. TRZESNIAK. **Modelagem quântica de inibidores enzimáticos**. 2002.
- [64] E. MOREIRA. **Propriedades estruturais e optoeletrônicas dos compostos SrSnO_3 , $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{SnO}_3$ e BaSnO_3** . 2011.
- [65] Daryle H LEVINE, I. N.; BUSCH. *Quantum chemistry*, volume 6. Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2009.
- [66] Samir Silva COUTINHO. **Estudo de primeiros princípios de bundles de nanotubos de nitreto de boro sob pressão hidrostática**. 2007.
- [67] Robert EISBERG, R.; RESNICK. *Física Quântica*. Rio de Janeiro, 1988.
- [68] L. I. SCHIFF. *Quantum Mechanics*, 1968.
- [69] K. R. MORGON, N. H.; COUTINHO. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. 2007.
- [70] Luís ALCÁCER. **Introdução à química quântica computacional**. *Energia*, 265(268):273, 2007.
- [71] Walter HOHENBERG, P.; KOHN. **Inhomogeneous electron gas**. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [72] L. J. KOHN, W.; SHAM. **Self-consistent equations including exchange and correlation effects**. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [73] Kieron BURKE. **The abc of DFT**. *Department of Chemistry, University of California*, page 40, 2007.
- [74] A. VIANA, J. M.; FAZZIO. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional**. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [75] Eduardo Moraes DINIZ. **Estudo por primeiros princípios de nanofios e aglomerados metálicos encapsulados de nanotubos de carbono**. 2010.
- [76] C. SANTOS. **Análise teórica das propriedades estruturais, eletrônicas, energéticas e ópticas dos defeitos substitucionais Cu e Ag no composto $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$** . 2018.
- [77] Hélio Anderson DUARTE. **Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas**. *Química Nova*, 24(4):501–508, 2001.

- [78] L. VOSKO, S. H.; WILK. **Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis.** *Canadian Journal of physics*, 58(8):1200–1211, 1980.
- [79] K. PERDEW, J. P.; BURKE. **Generalized gradient approximation made simple.** *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [80] Axel D BECKE. **Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior.** *Physical review A*, 38(6):3098, 1988.
- [81] W. LEE, C.; YANG. **Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density.** *Physical review B*, 37(2):785, 1988.
- [82] M.F. ASSUNÇÃO. **Estudo teórico do mecanismo catalítico da enzima Piruvato Formato Liase.** 2002.
- [83] Sílvia Roberto Azevedo HUSSEIN, M. S.; SALINAS. *100 anos de física quântica.* Editora Livraria da Física, 2002.
- [84] P.M. ARRUDA. **Algumas considerações sobre conjuntos de bases para cálculos de propriedades elétricas.** *Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória*, page 107 f., 2009.
- [85] A. S. SOUZA. *Design de novos dispositivos moleculares: transistores de efeito de campo e retificadores de moléculas individuais.* PhD thesis, Universidade Federal do Ceará, 2008.
- [86] Steven M BACHRACH. **Computational organic chemistry.** *Annual Reports Section "B"(Organic Chemistry)*, 104:394–426, 2008.
- [87] J. J. OLIVEIRA. **Estudo computacional da reação da cisteína desprotonada com o ozônio em fase gás.** 2019.
- [88] William IF David, Kenneth Shankland, Ch Baerlocher, LB McCusker, et al. *Structure determination from powder diffraction data*, volume 13. Oxford University Press on Demand, 2002.
- [89] Vitalij Pecharsky and Peter Zavalij. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials.* Springer Science & Business Media, 2008.
- [90] Kenneth DM Harris, Maryjane Tremayne, and Benson M Kariuki. Contemporary advances in the use of powder x-ray diffraction for structure determination. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(9):1626–1651, 2001.
- [91] René Guinebrière. *X-ray diffraction by polycrystalline materials.* John Wiley & Sons, 2013.

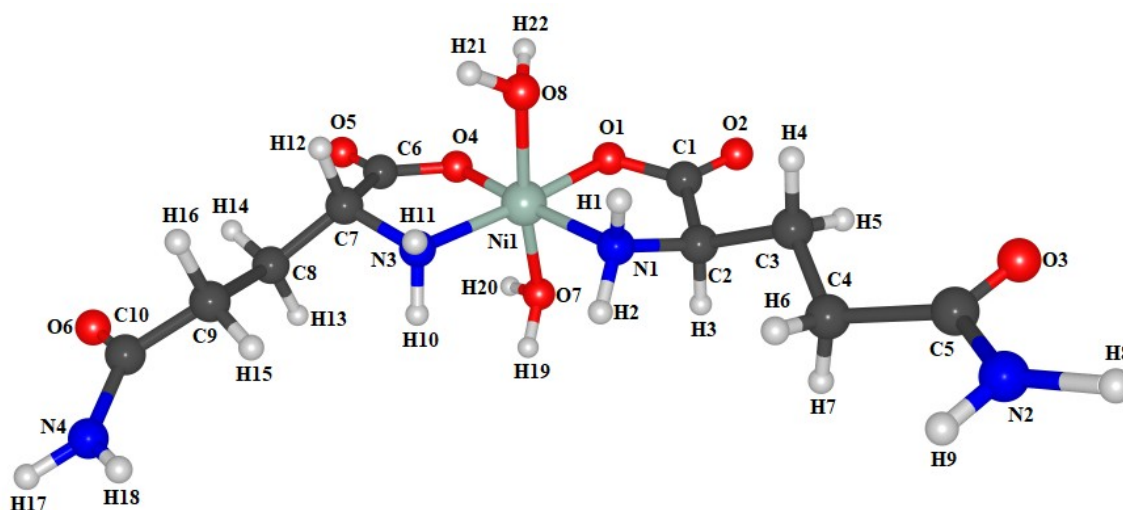
- [92] Anton Meden. Crystal structure solution from powder diffraction data—state of the art and perspectives. *Croatica chemica acta*, 71(3):615–633, 1998.
- [93] Kenneth DM Harris. Structure determination of molecular materials from powder diffraction data. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(2):125–130, 2002.
- [94] Armel Le Bail, H Duroy, and JL Fourquet. Ab-initio structure determination of lisbwo6 by x-ray powder diffraction. *Materials Research Bulletin*, 23(3):447–452, 1988.
- [95] GS Pawley. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *Journal of Applied Crystallography*, 14(6):357–361, 1981.
- [96] Kenneth DM Harris and P Andrew Williams. Structure determination of organic molecular solids from powder x-ray diffraction data: Current opportunities and state of the art. In *Advances in Organic Crystal Chemistry*, pages 141–166. Springer, 2015.
- [97] Kenneth DM Harris and Eugene Y Cheung. How to determine structures when single crystals cannot be grown: opportunities for structure determination of molecular materials using powder diffraction data. *Chemical Society Reviews*, 33(8):526–538, 2004.
- [98] AC Batista, LP FIGUEIREDO, RJ PRADO, and RR VIANA. Caracterização química e estrutural do quartzo. *32 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 2009.
- [99] Silvania Maria Netto et al. Caracterização cristalóquímica da incorporação de íons cobre (ii) em goethita (alfa- FeOOH) sintética. 2001.
- [100] RA Young, Allen C Larson, and CO Paiva-Santos. Rietveld analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns. *Atlanta (GA): School of Physics, Georgia Institute of Technology*, 1998.
- [101] Uwe König, Herbert Pöllmann, and Rômulo Simões Angélica. O refinamento de rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. *Rem: Revista Escola de Minas*, 55(2):111–114, 2002.
- [102] Georg Will. *Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [103] Harold P Klug and Leroy E Alexander. *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*. 1974.
- [104] Isadora Tairinne de Sena Bastos et al. Difração de raios x por policristais: uma ferramenta para caracterização e determinação estrutural do protótipo a fármaco lassbio-1755. 2014.

- [105] Tomče Runčevski. Rietveld refinement practical powder diffraction pattern analysis using topas. by robert e. dinnebier, andreas leineweber and john so evans. de gruyter, 2019. pp. 331. price (paperback) eur 69.95, usd 80.99, gbp 63.50. isbn 978-3-11-045621-9, e-isbn (pdf) 978-3-11-046138-1. *Journal of Applied Crystallography*, 52(5):1238–1239, 2019.
- [106] RA Young and P Desai. Crystallite size and microstrain indicators in rietveld refinement. *Archiwum Nauki o Materialach*, 10:71–90, 1989.
- [107] Carlos de Oliveira Paiva SANTOS. Aplicações do método de rietveld e potencialidades do método de scarlett-madsen. *São Paulo: UNESP*, 2009.

APÊNDICE A - MODOS VIBRACIONAIS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO

COMPLEXADO I

Figura 45 – Molécula otimizada do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (complexado I) calculado via DFT com a numeração dos átomos utilizados no cálculo PED



Fonte: Autoria Própria (2020)

Tabela 12 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de $0 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ para o complexo I. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.

ω_{calc}	Literatura	Atribuição PED (%)
254.23	$\delta(\text{CCNH}_3)$ [60]	$\delta(\text{C7C8C9})(10)$
302.94		$\tau(\text{H15C13C16O17})(20) + \tau(\text{H7C4C5N2})(19) + \gamma(\text{C4C5O3N2})(11)$
313.96		$\tau(\text{H34}^*\text{C9C10O6})(16) + \tau(\text{H16C9C10N4})(15)$
431.92		$\nu(\text{Ni1O7})(13) + \nu(\text{Ni1O8})(13)$
455.69	$\delta(\text{CCNH}_2)$ [60]	$\delta(\text{C9C10N4})(10)$
459.85		$\delta(\text{C4C5N2})(10)$
517.52		$\nu(\text{Ni1O7})(16) + \nu(\text{Ni1O8})(15)$
604.08		$\delta(\text{O6C10N4})(11)$
876.83	$\nu(\text{CC})$ [40]	$\nu(\text{C4C5})(11)$
885.31		$\nu(\text{C9C10})(10)$
1064.87	$\nu(\text{CN})$ [60]	$\nu(\text{C8C9})(17)$
1067.46		$\nu(\text{C3C4})(15) + \nu(\text{C5N2})(10)$
1087.43	$\nu(\text{CC})$ [60]	$\nu(\text{C2C3})(14)$
1092.26		$\nu(\text{C7C8})(14)$

d - amida; n - amina; c - carboxílico.

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano.

Tabela 13 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 1100 - 1900 cm^{-1} para o complexado I. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.

ω_{calc}	Literatura	Atribuição PED (%)
1113.88		$\nu(\text{C5O3})(16) + \delta(\text{O3C5N2})(12) + \nu(\text{C5N2})(11)$
1115.11		$\nu(\text{C10O6})(17) + \nu(\text{C10N4})(11)$
1185.31		$\nu(\text{O4C6})(12)$
1214.66		$\nu(\text{O1C1})(12)$
1241.82		$\nu(\text{O1C1})(11)$
1249.22	$\nu(\text{CH})[60]$	$\nu(\text{O4C6})(11)$
1321.30	$\nu(\text{CH})[60]$	$\nu(\text{C5N2})(12)$
1329.47		$\nu(\text{C10N4})(13)$
1378.08	$\nu(\text{CN})[60]$	$\nu(\text{C5N2})(12) + \delta(\text{C2C3H4})(11)$
1382.35		$\nu(\text{C10N4})(11)$
1399.76		$\delta(\text{H3C2N1})(17)$
1422.06		$\delta(\text{H12C7N3})(15)$
1434.88		$\nu(\text{C10N4})(14)$
1435.71		$\nu(\text{C5N2})(16)$
1451.30	$\delta(\text{CH}_2)[40]$	$\delta(\text{H6C4H7})(36)$
1456.65	$\delta(\text{CH}_2)[60]$	$\delta(\text{H15C9H16})(28)$
1477.54		$\delta(\text{H4C3H5})(32) + \delta(\text{H6C4H7})(14)$
1480.90		$\delta(\text{H13C8H14})(26) + \delta(\text{H15C9H16})(12) + \delta(\text{H12C7N3})(10)$
1600.56		$\delta(\text{H21O8H22})(33) + \delta(\text{H27N26H28})(15)$
1618.45		$\delta(\text{H17N4H18})(27) + \nu(\text{C10O6})(20) + \nu(\text{C10N4})(15) + \delta(\text{C10N4H18})(13)$
1620.12	$\nu(\text{CO})_c + \nu(\text{CO})_d[40]$	$\delta(\text{H8N2H9})(27) + \nu(\text{C5O3})(20) + \nu(\text{C5N2})(14) + \delta(\text{C5N2H9})(13)$
1621.56		$\delta(\text{H19O7H20})(26) + \delta(\text{H1N1H2})(21)$
1642.06		$\delta(\text{H1N1H2})(23) + \delta(\text{H19O7H20})(18)$
1643.88		$\delta(\text{H10N3H11})(32) + \delta(\text{H21O8H22})(14)$
1671.37		$\nu(\text{C10O6})(58) + \nu(\text{C10N4})(12)$
1672.86		$\nu(\text{C5O3})(56) + \nu(\text{C5N2})(10)$
1726.27		$\nu(\text{C1O2})(52) + \nu(\text{C6O5})(23)$
1737.02		$\nu(\text{C6O5})(54) + \nu(\text{C1O2})(24)$

d - amida; n - amina; c - carboxílico.

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano.

Tabela 14 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 2900 - 3900 cm^{-1} para o complexo I. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.

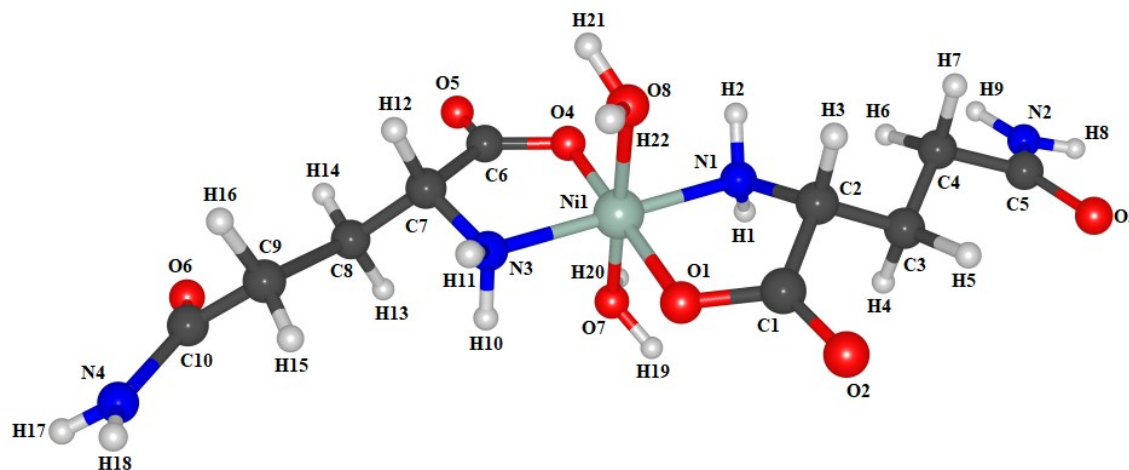
ω_{calc}	Literatura	Atribuição PED (%)
3026.93		$\nu(\text{C4H7})(55) + \nu(\text{C4H6})(22) + \nu(\text{C3H4})(14)$
3029.78		$\nu(\text{C9H16})(45) + \nu(\text{C8H13})(24) + \nu(\text{C9H15})(18)$
3041.65		$\nu(\text{C8H13})(40) + \nu(\text{C9H16})(20) + \nu(\text{C8H14})(16) + \nu(\text{C9H15})(11) + \nu(\text{C7H12})(10)$
3045.74		$\nu(\text{C3H4})(46) + \nu(\text{C3H5})(22) + \nu(\text{C4H7})(11)$
3073.34		$\nu(\text{C7H12})(68) + \nu(\text{C8H14})(15)$
3077.75		$\nu(\text{C2H3})(37) + \nu(\text{C4H6})(29) + \nu(\text{C3H5})(20) + \nu(\text{C4H7})(12)$
3080.05		$\nu(\text{C4H6})(38) + \nu(\text{C2H3})(37) + \nu(\text{C4H7})(14)$
3085.93		$\nu(\text{C9H15})(49) + \nu(\text{C8H14})(20) + \nu(\text{C9H16})(19)$
3106.10		$\nu(\text{C3H5})(41) + \nu(\text{C3H4})(22) + \nu(\text{C4H6})(13)$
3108.21		$\nu(\text{C8H14})(41) + \nu(\text{C8H13})(19) + \nu(\text{C9H15})(17)$
3436.83		$\nu(\text{N1H2})(50) + \nu(\text{N1H1})(43)$
3449.36		$\nu(\text{N3H11})(52) + \nu(\text{N3H10})(39)$
3505.71		$\nu(\text{N1H1})(53) + \nu(\text{N1H2})(45)$
3513.91		$\nu(\text{N3H10})(55) + \nu(\text{N3H11})(42)$
3565.61		$\nu(\text{N2H8})(51) + \nu(\text{N2H9})(45)$
3567.43		$\nu(\text{N4H17})(53) + \nu(\text{N4H18})(43)$
3656.52		$\nu(\text{O7H20})(36) + \nu(\text{O7H19})(26) + \nu(\text{O8H22})(17) + \nu(\text{O8H21})(15)$
3667.47		$\nu(\text{O8H22})(35) + \nu(\text{O8H21})(29) + \nu(\text{O7H20})(19) + \nu(\text{O7H19})(13)$
3691.07		$\nu(\text{N2H9})(53) + \nu(\text{N2H8})(46)$
3694.87		$\nu(\text{N4H18})(55) + \nu(\text{N4H17})(44)$
3740.81		$\nu(\text{O7H19})(41) + \nu(\text{O7H20})(29) + \nu(\text{O8H21})(15) + \nu(\text{O8H22})(13)$
3741.71		$\nu(\text{O8H21})(39) + \nu(\text{O8H22})(32) + \nu(\text{O7H19})(16) + \nu(\text{O7H20})(11)$

d - amida; n - amina; c - carboxílico.

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano.

COMPLEXADO II

Figura 46 – Molécula otimizada do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (complexado II) calculado via DFT com a numeração dos átomos utilizados no cálculo PED



Fonte: Autoria Própria (2020)

Tabela 15 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 0 - 1100 cm^{-1} para o complexado II. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.

ω_{calc}	Literatura	Atribuição PED (%)
122		$\delta(\text{C8C9C10})(13)$
133		$\delta(\text{C3C4C5})(10)$
194		$\delta(\text{O7Ni1O8})(12)$
226		$\delta(\text{O1Ni1O7})(10)$
249		$\delta(\text{C6C7C8})(10)$
254		$\delta(\text{C1C2C3})(10)$
291		$\delta(\text{O1Ni1O4})(11)+\delta(\text{N1Ni1O8})(10)$
297		$\tau(\text{H16C9C10O6})(14)+\tau(\text{H16C9C10N4})(14)+\tau(\text{C8C9C10N4})(10)$
311		$\tau(\text{C3C4C5N2})(16)+\tau(\text{O3C5N2H9})(10)$
444		$\nu(\text{Ni1O7})(19)+\nu(\text{Ni1O8})(18)$
525		$\nu(\text{Ni1O8})(17)+\nu(\text{Ni1O7})(16)$
712		$\delta(\text{Ni1O8H21})(11)$
871		$\nu(\text{C4C5})(10)$
893		$\nu(\text{C9C10})(14)$
902		$\nu(\text{C4C5})(11)$
1063		$\nu(\text{C3C4})(15)+\nu(\text{C5N2})(12)$
1067		$\nu(\text{C8C9})(14)+\nu(\text{C10N4})(12)$

d - amida; n - amina; c - carboxílico.

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano.

Tabela 16 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 1100 - 1900 cm^{-1} para o complexado II. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.

ω_{calc}	Literatura	Atribuição PED (%)
1111		$\nu(\text{C5O3})(16)+\nu(\text{C5N2})(11)$
1112		$\nu(\text{C10O6})(18)+\nu(\text{C10N4})(12)$
1150		$\nu(\text{O1C1})(11)$
1207		$\nu(\text{O4C6})(10)$
1230		$\nu(\text{O1C1})(14)$
1320		$\nu(\text{C10N4})(12)$
1324		$\nu(\text{C5N2})(17)$
1331		$\nu(\text{C10N4})(14)$
1375		$\nu(\text{C10N4})(12)$
1378		$\nu(\text{C5N2})(13)+\delta(\text{C2C3H4})(12)$
1386		$\delta(\text{H12C7N3})(17)$
1394		$\delta(\text{H3C2N1})(19)$
1432		$\nu(\text{C5N2})(19)+\delta(\text{C3C4H6})(12)+\nu(\text{C4C5})(10)$
1439		$\nu(\text{C10N4})(17)+\delta(\text{H15C9C10})(12)$
1452		$\delta(\text{H6C4H7})(29)$
1453		$\delta(\text{H15C9H16})(24)+\nu(\text{C8C9})(11)$
1475		$\delta(\text{H13C8H14})(36)+\delta(\text{H15C9H16})(15)$
1476		$\delta(\text{H4C3H5})(33)+\delta(\text{H6C4H7})(14)$
1595		$\delta(\text{H21O8H22})(40)$
1606		$\delta(\text{H19O7H20})(44)$
1615		$\delta(\text{H8N2H9})(26)+\nu(\text{C5O3})(23)+\nu(\text{C5N2})(15)+\delta(\text{C5N2H9})(13)$
1618		$\delta(\text{H17N4H18})(26)+\nu(\text{C10O6})(22)+\nu(\text{C10N4})(15)+\delta(\text{C10N4H18})(14)$
1623		$\delta(\text{H1N1H2})(41)+\delta(\text{C2N1H1})(11)$
1632		$\delta(\text{H10N3H11})(36)$
1671		$\nu(\text{C5O3})(59)+\nu(\text{C5N2})(12)$
1672		$\nu(\text{C10O6})(57)+\nu(\text{C10N4})(11)$
1738		$\nu(\text{C6O5})(43)+\nu(\text{C1O2})(34)$
1743		$\nu(\text{C1O2})(43)+\nu(\text{C6O5})(34)$

d - amida; n - amina; c - carboxílico.

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano.

Tabela 17 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 2900 - 3900 cm^{-1} para o complexado II. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.

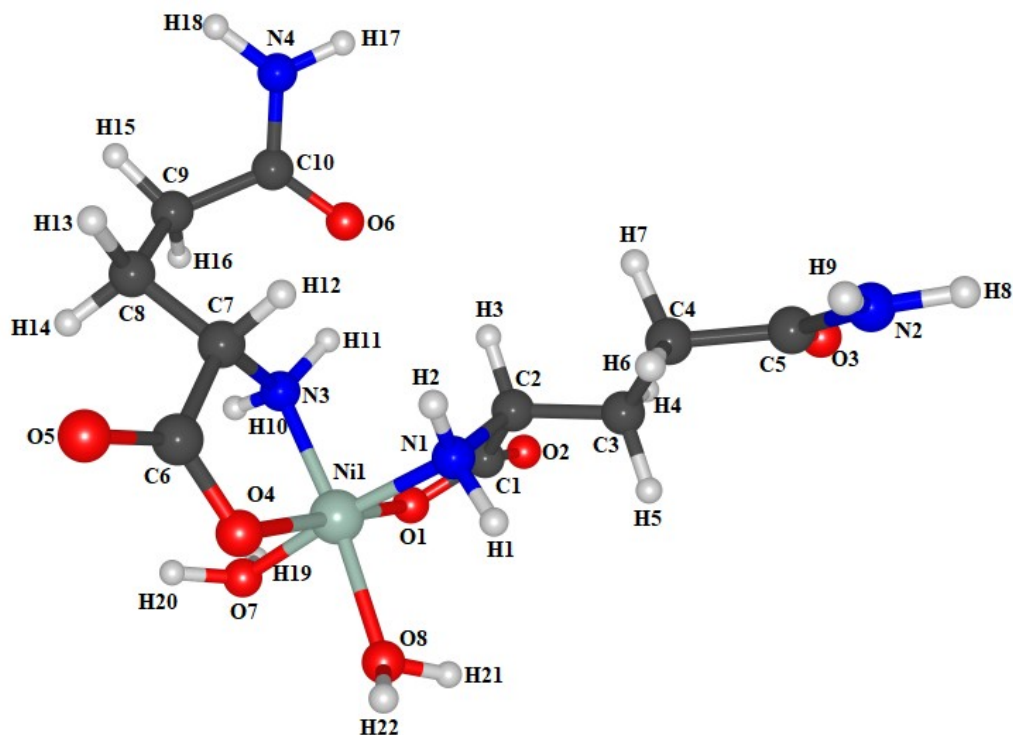
ω_{calc}	Literatura	Atribuição PED (%)
3029		$\nu(\text{C4H7})(51)+\nu(\text{C4H6})(19)+\nu(\text{C3H4})(18)$
3030		$\nu(\text{C9H16})(51)+\nu(\text{C9H15})(23)+\nu(\text{C8H13})(17)$
3045		$\nu(\text{C3H4})(45)+\nu(\text{C3H5})(21)+\nu(\text{C4H7})(16)$
3046		$\nu(\text{C8H13})(43)+\nu(\text{C8H14})(19)+\nu(\text{C7H12})(14)+\nu(\text{C9H16})(12)+\nu(\text{C9H15})(10)$
3068		$\nu(\text{C7H12})(63)+\nu(\text{C8H14})(16)+\nu(\text{C8H13})(14)$
1079		$\nu(\text{C9H15})(52)+\nu(\text{C9H16})(24)+\nu(\text{C8H14})(16)$
3084		$\nu(\text{C2H3})(46)+\nu(\text{C3H5})(22)+\nu(\text{C4H6})(22)$
3088		$\nu(\text{C4H6})(41)+\nu(\text{C2H3})(28)+\nu(\text{C4H7})(15)+\nu(\text{C3H5})(10)$
3109		$\nu(\text{C3H5})(35)+\nu(\text{C3H4})(18)+\nu(\text{C4H6})(15)$
3109		$\nu(\text{C8H14})(40)+\nu(\text{C8H13})(19)+\nu(\text{C9H15})(11)$
3444		$\nu(\text{N3H10})(30)+\nu(\text{N1H1})(26)+\nu(\text{N3H11})(23)+\nu(\text{N1H2})(20)$
3450		$\nu(\text{N1H1})(30)+\nu(\text{N3H10})(26)+\nu(\text{N1H2})(23)+\nu(\text{N3H11})(20)$
3520		$\nu(\text{N3H11})(39)+\nu(\text{N3H10})(30)+\nu(\text{N1H2})(17)+\nu(\text{N1H1})(13)$
3565		$\nu(\text{N4H17})(52)+\nu(\text{N4H18})(46)$
3568		$\nu(\text{N2H8})(53)+\nu(\text{N2H9})(44)$
3656		$\nu(\text{O7H19})(31)+\nu(\text{O7H20})(30)+\nu(\text{O8H21})(19)+\nu(\text{O8H22})(17)$
3666		$\nu(\text{O8H21})(32)+\nu(\text{O8H22})(29)+\nu(\text{O7H19})(18)+\nu(\text{O7H20})(18)$
3690		$\nu(\text{N4H18})(53)+\nu(\text{N4H17})(46)$
3695		$\nu(\text{N2H9})(55)+\nu(\text{N2H8})(45)$
3736		$\nu(\text{O7H20})(49)+\nu(\text{O7H19})(47)$
3740		$\nu(\text{O8H22})(50)+\nu(\text{O8H21})(46)$

d - amida; n - amina; c - carboxílico.

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano.

COMPLEXADO III

Figura 47 – Molécula otimizada do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (complexado III) calculado via DFT com a numeração dos átomos utilizados no cálculo PED



Fonte: Autoria Própria (2020)

Tabela 18 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 0 - 1100 cm^{-1} para o complexado III. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.

ω_{calc}	Literatura	Atribuição PED (%)
33.43		$\gamma(\text{C4C5O3N2})(20) + \tau(\text{C3C4C5N2})(11) + \tau(\text{C3C4C5O3})(10)$
190.27		$\delta(\text{O4Ni1O8})(11)$
313.09		$\tau(\text{H7C4C5O3})(18) + \tau(\text{H7C4C5N2})(15)$
430.79		$\tau(\text{H16C9C10N4})(19) + \tau(\text{H16C9C10O6})(19)$
558.26		$\delta(\text{O6C10N4})(11) + \nu(\text{C9C10})(10)$
601.61		$\delta(\text{O3C5N4})(14)$
633.74		$\nu(\text{Ni1N3})(10)$
748.29		$\delta(\text{C8C9C10})(13)$
890.11	$\nu(\text{CC})[40]$	$\nu(\text{C4C5})(15) + \nu(\text{C5N11})(10)$
1010.44		$\nu(\text{C8C9})(10)$
1054.86		$\nu(\text{C2N1})(11)$
1064.37	$\nu(\text{CN})[60]$	$\nu(\text{C3C4})(14)$
1091.40	$\nu(\text{CC})[60]$	$\nu(\text{C2C3})(13)$
1104.32		$\nu(\text{C7C8})(14)$
1111.80		$\nu(\text{C5O3})(16) + \nu(\text{C5N2})(10)$
1121.18		$\nu(\text{C10O6})(22) + \nu(\text{C10N4})(12)$

d - amida; n - amina; c - carboxílico.

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano.

Tabela 19 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 1100 - 1900 cm^{-1} para o complexo III. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.

ω_{calc}	Literatura	Atribuição PED (%)
1210.68		$\nu(\text{C6O4})(12) + \nu(\text{C1O1})(10)$
1240.77		$\nu(\text{C1O1})(12) + \nu(\text{C6O4})(12)$
1265.45		$\nu(\text{C5N2})(11)$
1325.82	$\nu(\text{CH})[60]$	$\nu(\text{C5N2})(15)$
1357.83		$\nu(\text{C10N4})(10)$
1398.33		$\delta(\text{N1C2H3})(12) + \delta(\text{C3C2H3})(10)$
1415.91		$\delta(\text{N3C7H12})(15)$
1429.59		$\nu(\text{C5N2})(19) + \nu(\text{C4C5})(11) + \delta(\text{C3C4H6})(10)$
1441.68		$\nu(\text{C10N4})(25) + \nu(\text{C9C10})(11)$
1452.02	$\delta(\text{CH}_2)[40]$	$\delta(\text{H6C4H7})(34) + \delta(\text{H4C3H5})(10)$
1474.37		$\delta(\text{H13C8H14})(35) + \delta(\text{H15C9H16})(10)$
1476.02		$\delta(\text{H4C3H5})(34) + \delta(\text{H6C4H7})(15)$
1493.63		$\delta(\text{H15C9H16})(27)$
1597.31		$\delta(\text{H21O8H22})(37) + \nu(\text{C10O6})(12)$
1600.74		$\delta(\text{H19O7H20})(38)$
1603.93		$\nu(\text{C10O6})(42) + \delta(\text{H17N4H18})(11)$
1613.24	$\nu(\text{CO})_{\text{c}} + \nu(\text{CO})_{\text{d}}[40]$	$\delta(\text{H8N2H9})(26) + \nu(\text{C5O3})(25)$
1639.32		$\delta(\text{H17N4H18})(18) + \nu(\text{C10N4})(14) + \delta(\text{H10N3H11})(13) + \nu(\text{C10O6})(12)$
1647.96		$\nu(\text{C10O6})(20) + \nu(\text{C10N4})(11) + \delta(\text{H10N3H11})(11) + \delta(\text{H17N4H18})(10)$
1660.63		$\delta(\text{H1N1H2})(29)$
1672.46		$\nu(\text{C5O3})(57) + \nu(\text{C5N2})(12)$
1744.00		$\nu(\text{C1O2})(45) + \nu(\text{C6O5})(32)$
1751.61		$\nu(\text{C6O5})(46) + \nu(\text{C1O2})(32)$

d - amida; n - amina; c - carboxílico.

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano.

Tabela 20 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 2900 - 3900 cm^{-1} para o complexo III. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.

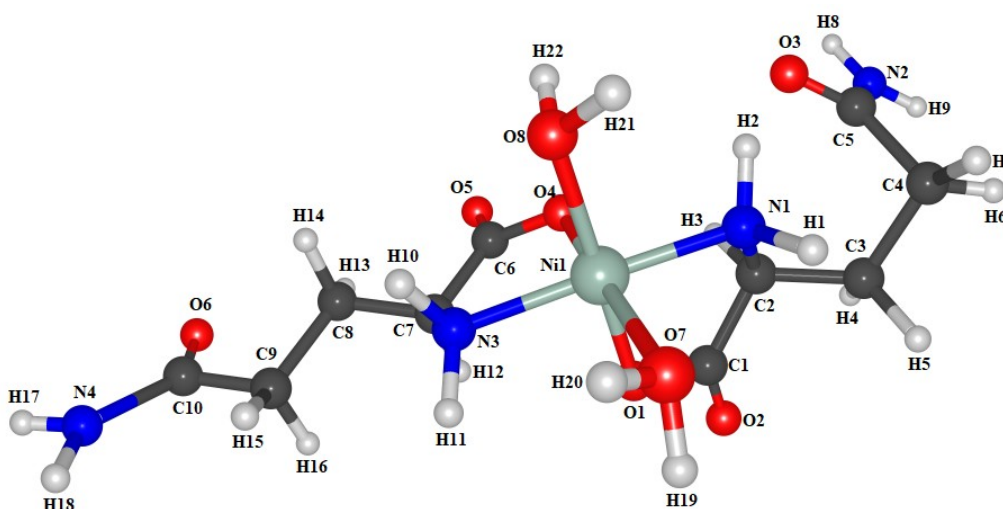
ω_{calc}	Literatura	Atribuição PED (%)
3031.42		$\nu(\text{C4H7})(46) + \nu(\text{C3H5})(21) + \nu(\text{C4H6})(19) + \nu(\text{C3H4})(10)$
3043.14		$\nu(\text{C3H5})(38) + \nu(\text{C3H4})(21) + \nu(\text{C4H7})(18) + \nu(\text{C4H6})(11)$
3059.41		$\nu(\text{N3H11})(44) + \nu(\text{C9H16})(11)$
3060.36		$\nu(\text{C9H16})(31) + \nu(\text{C9H15})(17) + \nu(\text{C8H14})(16) + \nu(\text{N3H11})(13)$
3062.43		$\nu(\text{C8H13})(32) + \nu(\text{C8H14})(30) + \nu(\text{C9H16})(22)$
3077.93		$\nu(\text{C7H12})(63) + \nu(\text{C8H13})(17)$
3081.63		$\nu(\text{C2H3})(28) + \nu(\text{C4H6})(25) + \nu(\text{C3H4})(24) + \nu(\text{C4H7})(10)$
3086.32		$\nu(\text{C2H3})(39) + \nu(\text{C4H6})(32) + \nu(\text{C4H7})(12)$
3102.30		$\nu(\text{C3H4})(33) + \nu(\text{C3H5})(21) + \nu(\text{C4H6})(20) + \nu(\text{C2H3})(13) + \nu(\text{C4H7})(10)$
3109.63		$\nu(\text{C9H15})(29) + \nu(\text{C8H14})(26) + \nu(\text{C8H13})(22) + \nu(\text{C9H16})(10)$
3118.88		$\nu(\text{C9H15})(31) + \nu(\text{C8H13})(23) + \nu(\text{C8H14})(20) + \nu(\text{C9H16})(18)$
3449.05		$\nu(\text{N1H1})(49) + \nu(\text{N1H2})(39)$
3464.00		$\nu(\text{N3H10})(73)$
3511.41		$\nu(\text{N1H2})(58) + \nu(\text{N1H1})(41)$
3560.04		$\nu(\text{N4H17})(54) + \nu(\text{N4H18})(42)$
3566.20		$\nu(\text{N2H8})(53) + \nu(\text{N2H9})(44)$
3686.46		$\nu(\text{N4H18})(56) + \nu(\text{N4H17})(42)$
3692.37		$\nu(\text{N2H9})(55) + \nu(\text{N2H8})(45)$
3693.22		$\nu(\text{O7H19})(33) + \nu(\text{O7H20})(31) + \nu(\text{O8H22})(16) + \nu(\text{O8H21})(15)$
3696.66		$\nu(\text{O8H22})(33) + \nu(\text{O8H21})(31) + \nu(\text{O7H19})(16) + \nu(\text{O7H20})(15)$
3776.28		$\nu(\text{O7H20})(51) + \nu(\text{O7H19})(47)$
3779.38		$\nu(\text{O8H21})(51) + \nu(\text{O8H22})(48)$

d - amida; n - amina; c - carboxílico.

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano.

COMPLEXADO IV

Figura 48 – Molécula otimizada do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (complexado IV) calculado via DFT com a numeração dos átomos utilizados no cálculo PED



Fonte: Autoria Própria (2020)

Tabela 21 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 0 - 1100 cm^{-1} para o complexo IV. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.

ω_{calc}	Literatura	Atribuição PED (%)
233.51		$\delta(\text{O4Ni1O8})(10)$
343.60		$\nu(\text{Ni1O8})(10)$
395.98		$\tau(\text{H6C4C5O3})(19) + \tau(\text{H6C4C5N2})(19) + \gamma(\text{C4C5O3N2})(14)$
446.73		$\delta(\text{C9C10N4})(14)$
558.15		$\delta(\text{O3C5N2})(11)$
607.75		$\nu(\text{Ni1N1})(11)$
695.28		$\delta(\text{C8C9C10})(11)$
749.58		$\delta(\text{C3C4C5})(13)$
903.64		$\nu(\text{C9C10})(11)$
963.42		$\nu(\text{C2N1})(12)$
1004.30		$\nu(\text{C3C4})(11)$
1071.50	$\nu(\text{CN})[60]$	$\nu(\text{C8C9})(16) + \nu(\text{C10N4})(12)$
1098.05	$\nu(\text{CC})[60]$	$\nu(\text{C7C8})(18) + \nu(\text{C7N3})(12)$
1107.68		$\nu(\text{C2C3})(12)$
1112.80		$\nu(\text{C10O6})(17) + \nu(\text{C10N4})(12)$
1122.89		$\nu(\text{C5O3})(15)$
1165.09		$\nu(\text{C1O1})(13)$
1184.96		$\nu(\text{C6O4})(15)$

d - amida; n - amina; c - carboxílico.

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano.

Tabela 22 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 1100 - 1900 cm^{-1} para o complexo IV. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.

ω_{calc}	Literatura	Atribuição PED (%)
1326.15	$\nu(\text{CH})$ [60]	$\nu(\text{C10N4})(19)$
1333.40		$\nu(\text{C5N2})(10)$
1370.25		$\nu(\text{C5N2})(13)$
1380.09	$\nu(\text{CN})$ [60]	$\nu(\text{C10N4})(13) + \delta(\text{C7C8H14})(11)$
1401.34		$\delta(\text{N3C7H12})(18)$
1407.42		$\delta(\text{N1C2H3})(19)$
1433.88		$\nu(\text{C5N2})(24) + \nu(\text{C4C5})(10)$
1435.05		$\nu(\text{C10N4})(17) + \delta(\text{C8C9H15})(12)$
1455.11	$\delta(\text{CH}_2)$ [60]	$\delta(\text{H15C9H16})(27)$
1474.16		$\delta(\text{H4C3H5})(39)$
1480.66		$\delta(\text{H13C8H14})(31) + \delta(\text{H15C9H16})(13)$
1497.08		$\delta(\text{H6C4H7})(23) + \nu(\text{C5N2})(10)$
1604.12		$\nu(\text{C5O3})(32) + \delta(\text{H1N1H2})(15)$
1612.37		$\delta(\text{H19O7H20})(43) + \delta(\text{H21O8H22})(17)$
1617.29		$\delta(\text{H17N4H18})(27) + \nu(\text{C10O6})(23) + \nu(\text{C10N4})(15) + \delta(\text{C10N4H18})(12)$
1620.84	$\nu(\text{CO})_{\text{c}} + \nu(\text{CO})_{\text{d}}$ [40]	$\delta(\text{H8N2H9})(19) + \nu(\text{C5O3})(14) + \delta(\text{H1N1H2})(13)$
1622.50		$\delta(\text{H10N3H11})(38)$
1624.98		$\delta(\text{H21O8H22})(29) + \delta(\text{H19O7H20})(12)$
1650.59		$\nu(\text{C5O3})(39) + \nu(\text{C5N2})(17)$
1671.80		$\nu(\text{C10O6})(59) + \nu(\text{C10N4})(11)$
1757.82		$\nu(\text{C6O5})(46) + \nu(\text{C1O2})(28)$
1767.11		$\nu(\text{C1O2})(47) + \nu(\text{C6O5})(29)$

d - amida; n - amina; c - carboxílico.

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano.

Tabela 23 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 2900 - 3900 cm^{-1} . Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.

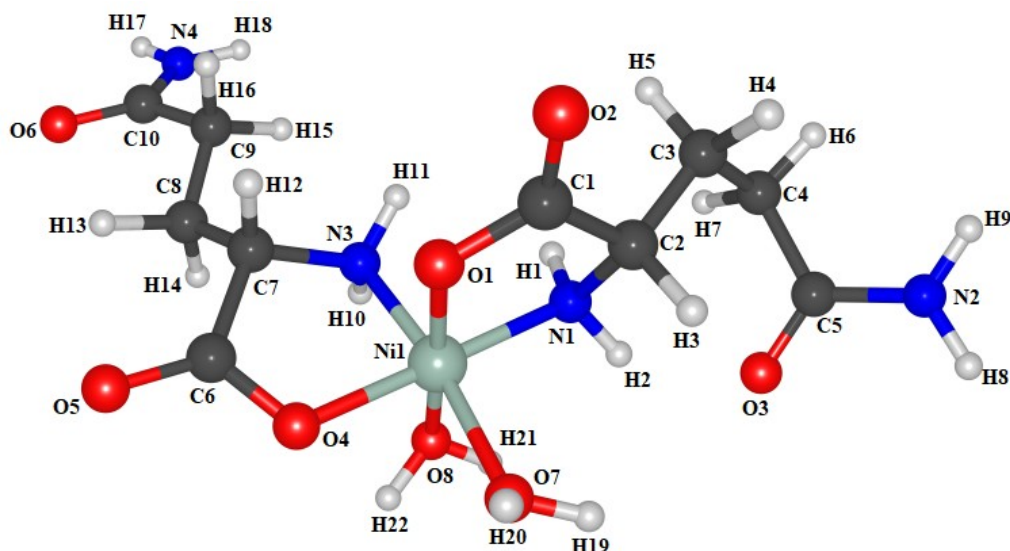
ω_{calc}	Literatura	Atribuição PED (%)
3030.20		$\nu(\text{C9H16})(48) + \nu(\text{C9H15})(21) + \nu(\text{C8H14})(19)$
3044.76		$\nu(\text{C8H14})(43) + \nu(\text{C8H13})(20) + \nu(\text{C9H16})(15) + \nu(\text{C9H15})(11)$
3055.85		$\nu(\text{C3H5})(42) + \nu(\text{C3H4})(33)$
3061.36		$\nu(\text{C4H7})(49) + \nu(\text{C4H6})(27) + \nu(\text{C3H4})(14)$
3076.67		$\nu(\text{C7H12})(56) + \nu(\text{C8H13})(18) + \nu(\text{C9H15})(11)$
3081.82		$\nu(\text{C9H15})(44) + \nu(\text{C9H16})(20) + \nu(\text{C7H12})(15) + \nu(\text{C8H13})(13)$
3085.08		$\nu(\text{C2H3})(56) + \nu(\text{C3H4})(20)$
3104.68		$\nu(\text{C3H4})(26) + \nu(\text{C3H5})(26) + \nu(\text{C4H6})(21) + \nu(\text{C2H3})(16)$
3107.09		$\nu(\text{C8H13})(43) + \nu(\text{C8H14})(22) + \nu(\text{C9H15})(15)$
3116.10		$\nu(\text{C4H6})(37) + \nu(\text{C4H7})(24) + \nu(\text{C3H4})(19) + \nu(\text{C3H5})(13)$
3227.68		$\nu(\text{N1H2})(75) + \nu(\text{N1H1})(12)$
3450.68		$\nu(\text{N3H10})(57) + \nu(\text{N3H11})(36)$
3477.40		$\nu(\text{N1H1})(80) + \nu(\text{N1H2})(11)$
3532.94		$\nu(\text{N3H11})(61) + \nu(\text{N3H10})(37)$
3563.62		$\nu(\text{N2H8})(53) + \nu(\text{N2H9})(43)$
3568.93		$\nu(\text{N4H17})(52) + \nu(\text{N4H18})(43)$
3685.00		$\nu(\text{O7H19})(41) + \nu(\text{O7H20})(39)$
3689.61		$\nu(\text{N2H9})(54) + \nu(\text{N2H8})(42)$
3690.67		$\nu(\text{O8H22})(40) + \nu(\text{O8H21})(39)$
3695.86		$\nu(\text{N4H18})(55) + \nu(\text{N4H17})(44)$
3757.66		$\nu(\text{O7H20})(49) + \nu(\text{O7H19})(46)$
3762.81		$\nu(\text{O8H21})(48) + \nu(\text{O8H22})(47)$

d - amida; n - amina; c - carboxílico.

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano.

COMPLEXADO V

Figura 49 – Molécula otimizada do cristal $\text{Ni}(\text{L-glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (complexado V) calculado via DFT com a numeração dos átomos utilizados no cálculo PED



Fonte: Autoria Própria (2020)

Tabela 24 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de $0 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ para o complexado I. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.

ω_{calc}	Literatura	Atribuição PED (%)
29.72		$\gamma(\text{C9C10O6N4})(11)$
311.64		$\tau(\text{H16C9C10O6})(20) + \tau(\text{H16C9C10N4})(19) + \gamma(\text{C9C10O6N4})(11)$
399.49		$\tau(\text{H7C4C5O3})(27) + \tau(\text{H7C4C5N2})(26) + \gamma(\text{C4C5O3N2})(17)$
452.55	$\delta(\text{CCNH}_2)[60]$	$\delta(\text{C9C10N4})(12)$
555.27		$\delta(\text{O3C5N2})(11)$
633.37		$\delta(\text{Ni1O8H21})(11)$
749.80		$\delta(\text{C3C4C5})(14)$
827.05		$\delta(\text{Ni1O7H19})(10)$
837.27		$\nu(\text{C4C5})(11)$
880.12	$\nu(\text{CC})[40]$	$\nu(\text{C9C10})(14)$
1006.87		$\nu(\text{C3C4})(12)$
1054.27		$\nu(\text{C7N3})(12)$
1062.68	$\nu(\text{CN})[60]$	$\nu(\text{C8C9})(15)$
1085.92	$\nu(\text{CC})[60]$	$\nu(\text{C7C8})(16)$

d - amida; n - amina; c - carboxílico.

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano.

Tabela 25 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 1100 - 1900 cm^{-1} para o complexado V. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.

ω_{calc}	Literatura	Atribuição PED (%)
1107.37		$\nu(\text{C5O3})(10) + \nu(\text{C2C3})(10)$
1111.22		$\nu(\text{C10O6})(16) + \nu(\text{C10N4})(11)$
1119.29		$\nu(\text{C5O3})(15)$
1177.23		$\nu(\text{C1O1})(15)$
1208.68		$\nu(\text{C1O1})(13)$
1227.78		$\nu(\text{C6O4})(21)$
1278.91		$\nu(\text{C6O4})(10)$
1322.25	$\nu(\text{CH})[60]$	$\nu(\text{C10N4})(20)$
1373.97	$\nu(\text{CN})[60]$	$\nu(\text{C10N4})(11) + \delta(\text{C7C8H14})(10)$
1423.18		$\delta(\text{N1C2H3})(14)$
1432.58		$\nu(\text{C10N4})(16)$
1433.03		$\nu(\text{C5N2})(22) + \nu(\text{C4C5})(10)$
1451.09	$\delta(\text{CH})_2[40]$	$\delta(\text{H15C9H16})(34) + \delta(\text{H13C8H14})(14)$
1472.40		$\delta(\text{H4C3H5})(32)$
1472.94		$\delta(\text{H13C8H14})(36) + \delta(\text{H15C9H16})(17)$
1491.61		$\delta(\text{H6C4H7})(27)$
1606.22		$\nu(\text{C5O3})(36) + \delta(\text{H8N2H9})(18)$
1609.82		$\delta(\text{H19O7H20})(32) + \nu(\text{C5O3})(12)$
1615.22		$\delta(\text{H21O8H22})(44) + \delta(\text{H19O7H20})(10)$
1616.89		$\delta(\text{H17N4H18})(25) + \nu(\text{C10O6})(22) + \nu(\text{C10N4})(15) + \delta(\text{C10N4H18})(13)$
1634.07		$\delta(\text{H10N3H11})(28)$
1642.95		$\nu(\text{C5O3})(36) + \nu(\text{C5N2})(17) + \delta(\text{H8N2H9})(10)$
1671.53		$\nu(\text{C10O6})(55) + \nu(\text{C10N4})(11)$
1673.18		$\delta(\text{H1N1H2})(23) + \nu(\text{C5O3})(14)$
1735.50		$\nu(\text{C36O5})(65)$
1764.51		$\nu(\text{C1O2})(69)$

d - amida; n - amina; c - carboxílico.

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano.

Tabela 26 – Números de onda calculados e as atribuições de modos normais (análise PED) na escala de 2900 - 3900 cm^{-1} para o complexado V. Entre parêntese: percentual de contribuição para a vibração. Apenas valores de PED > 10% são mostrados.

ω_{calc}	Literatura	Atribuição PED (%)
3028.26		$\nu(\text{C9H16})(53) + \nu(\text{C9H15})(20) + \nu(\text{C8H14})(17)$
3043.47		$\nu(\text{C8H14})(43) + \nu(\text{C8H13})(26) + \nu(\text{C9H16})(15)$
3056.93		$\nu(\text{C3H5})(43) + \nu(\text{C3H4})(31)$
3064.27		$\nu(\text{C4H7})(49) + \nu(\text{C4H6})(27) + \nu(\text{C3H4})(13)$
3077.13		$\nu(\text{C2H3})(65) + \nu(\text{C3H4})(18)$
3081.82		$\nu(\text{C9H15})(34) + \nu(\text{C8H13})(27) + \nu(\text{C7H12})(16) + \nu(\text{C9H16})(11) + \nu(\text{C8H14})(11)$
3089.43		$\nu(\text{C7H12})(50) + \nu(\text{C9H15})(28) + \nu(\text{C8H13})(10) + \nu(\text{C9H16})(10)$
3101.84		$\nu(\text{C8H13})(30) + \nu(\text{C8H14})(21) + \nu(\text{C7H12})(19) + \nu(\text{C9H15})(19)$
3105.98		$\nu(\text{C3H4})(31) + \nu(\text{C3H5})(28) + \nu(\text{C4H6})(21) + \nu(\text{C2H3})(11)$
3118.58		$\nu(\text{C4H6})(39) + \nu(\text{C4H7})(24) + \nu(\text{C3H4})(19) + \nu(\text{C3H5})(12)$
3229.15		$\nu(\text{N1H2})(76)$
3427.79		$\nu(\text{N3H10})(58) + \nu(\text{N3H11})(32)$
3493.03		$\nu(\text{N1H1})(78)$
3513.82		$\nu(\text{N3H11})(60) + \nu(\text{N3H10})(31)$
3561.92		$\nu(\text{N2H8})(53) + \nu(\text{N2H9})(43)$
3566.92		$\nu(\text{N4H17})(52) + \nu(\text{N4H18})(43)$
3685.40		$\nu(\text{O8H22})(44) + \nu(\text{O8H21})(42)$
3687.77		$\nu(\text{N2H9})(55) + \nu(\text{N2H8})(44)$
3693.06		$\nu(\text{N4H18})(55) + \nu(\text{N4H17})(45)$
3700.59		$\nu(\text{O7H20})(47) + \nu(\text{O7H19})(40)$
3758.82		$\nu(\text{O8H21})(51) + \nu(\text{O8H22})(48)$
3779.12		$\nu(\text{O7H19})(53) + \nu(\text{O7H20})(46)$

d - amida; n - amina; c - carboxílico.

ν - estiramento, δ - deformação angular, τ - torção, γ - deformação fora do plano.

APÊNDICE B - CÓDIGOS COMPUTACIONAIS

OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA

```
# =====
# Orca input file made in Gabedit
# =====

%pal nprocs 12 end
! tightscf grid5 finalgrid6 tightopt nousesym
! hf b3lyp D3 printbasis
! cpcm(water)
%cpcm surfacetype vdw_gaussian ndiv 6 end
%basis
newgto Ni "def2-tzvp" end
newgto C "6-311++G(d,p)" end
newgto O "6-311++G(d,p)" end
newgto N "6-311++G(d,p)" end
newgto H "6-311++G(d,p)" end
end
* xyz 2 1
Ni      16.001749000      7.677053000     -0.254732000
O       17.829554000      7.597143000     -0.523816000
C       18.563829000      7.358026000      0.558544000
O       19.776406000      7.307257000      0.486339000
C       17.774866000      7.105067000      1.849079000
H       17.719864000      6.017067000      1.966059000
N       16.384891000      7.588873000      1.648308000
H       16.247952000      8.545273000      1.993322000
H       15.686763000      6.985743000      2.092238000
C       18.440740000      7.739791000      3.073222000
H       18.443872000      8.830802000      2.959430000
H       19.482968000      7.407666000      3.072913000
C       17.759651000      7.331199000      4.381045000
H       16.723235000      7.683932000      4.419892000
H       17.724965000      6.234507000      4.454990000
C       18.519860000      7.839310000      5.600879000
O       19.743953000      8.038510000      5.579193000
```

N	17.774524000	8.036358000	6.710229000
H	18.224543000	8.298609000	7.579791000
H	16.781355000	7.841219000	6.731051000
O	14.176155000	7.798988000	0.019700000
C	13.401699000	7.720505000	-1.060536000
O	12.193649000	7.813302000	-0.965997000
C	14.142729000	7.460268000	-2.375628000
H	14.074113000	6.381505000	-2.562341000
N	15.584773000	7.767978000	-2.158283000
H	15.815096000	8.717871000	-2.469648000
H	16.201193000	7.134344000	-2.674535000
C	13.543219000	8.246473000	-3.543720000
H	13.660937000	9.320835000	-3.353004000
H	12.470116000	8.033496000	-3.550401000
C	14.162647000	7.863668000	-4.889278000
H	15.237262000	8.078501000	-4.912409000
H	14.051945000	6.782238000	-5.055279000
C	13.475435000	8.572810000	-6.050644000
O	12.290579000	8.935503000	-5.993123000
N	14.236645000	8.760625000	-7.150691000
H	13.821886000	9.153484000	-7.987952000
H	15.193165000	8.433970000	-7.204252000
O	16.176997000	9.556097000	-0.089676000
O	15.953804000	5.789865000	-0.200215000
H	16.911213000	9.912882000	-0.638425000
H	15.365453000	10.060545000	-0.320450000
H	15.053894000	5.415967000	-0.075539000
H	16.362415000	5.328948000	-0.965568000

*

=====

Output

=====

! largeprint chelpg keepdens xyzfile pdbfile

%output

print[P_Basis] 2

print[P_MOs] 1

print[P_OrbEn] 1

Print[P_Mayer] 1

Print[P_NatPop] 1

```

Print[P_Hirshfeld] 1
Print[P_Mulliken] 1
Print[P_NPA] 1
print[P_Density] 1
print[P_SpinDensity] 1
print[P_AtCharges_M] 1
end

```

CÁLCULO DE VARREDURA (OU SCAN)

```

# =====
# Orca input file made in Gabedit
# =====
%pal nprocs 12 end
%geom Scan
D 21 23 28 31 = -172.908, -472.908, 6 # -172.908 - 300 = -472.908
D 2 4 9 12 = -172.308, -472.308, 6 # -172.308 - 300 = -472.308
end
end
! normalscf opt nousesym
! 6-31+G(d) hf b3lyp D3
! cpcm(water)
%cpcm surfacetype vdw_gaussian ndiv 6 end
* xyz 2 1
Ni      16.001749000      7.677053000     -0.254732000
O       17.829554000      7.597143000     -0.523816000
C       18.563829000      7.358026000      0.558544000
O       19.776406000      7.307257000      0.486339000
C       17.774866000      7.105067000      1.849079000
H       17.719864000      6.017067000      1.966059000
N       16.384891000      7.588873000      1.648308000
H       16.247952000      8.545273000      1.993322000
H       15.686763000      6.985743000      2.092238000
C       18.440740000      7.739791000      3.073222000
H       18.443872000      8.830802000      2.959430000
H       19.482968000      7.407666000      3.072913000
C       17.759651000      7.331199000      4.381045000
H       16.723235000      7.683932000      4.419892000

```


H	17.724965000	6.234507000	4.454990000
C	18.519860000	7.839310000	5.600879000
O	19.743953000	8.038510000	5.579193000
N	17.774524000	8.036358000	6.710229000
H	18.224543000	8.298609000	7.579791000
H	16.781355000	7.841219000	6.731051000
O	14.176155000	7.798988000	0.019700000
C	13.401699000	7.720505000	-1.060536000
O	12.193649000	7.813302000	-0.965997000
C	14.142729000	7.460268000	-2.375628000
H	14.074113000	6.381505000	-2.562341000
N	15.584773000	7.767978000	-2.158283000
H	15.815096000	8.717871000	-2.469648000
H	16.201193000	7.134344000	-2.674535000
C	13.543219000	8.246473000	-3.543720000
H	13.660937000	9.320835000	-3.353004000
H	12.470116000	8.033496000	-3.550401000
C	14.162647000	7.863668000	-4.889278000
H	15.237262000	8.078501000	-4.912409000
H	14.051945000	6.782238000	-5.055279000
C	13.475435000	8.572810000	-6.050644000
O	12.290579000	8.935503000	-5.993123000
N	14.236645000	8.760625000	-7.150691000
H	13.821886000	9.153484000	-7.987952000
H	15.193165000	8.433970000	-7.204252000
O	16.176997000	9.556097000	-0.089676000
O	15.953804000	5.789865000	-0.200215000
H	16.911213000	9.912882000	-0.638425000
H	15.365453000	10.060545000	-0.320450000
H	15.053894000	5.415967000	-0.075539000
H	16.362415000	5.328948000	-0.965568000

*

=====

Output

=====

! largeprint chelpg keepdens xyzfile pdbfile

%output

print[P_Basis] 2

print[P_MOs] 1

```

print[P_OrbEn] 1
Print[P_Mayer] 1
Print[P_NatPop] 1
Print[P_Hirshfeld] 1
Print[P_Mulliken] 1
Print[P_NPA] 1
print[P_Density] 1
print[P_SpinDensity] 1
print[P_AtCharges_M] 1
end

```

ANÁLISE VIBRACIONAL

```

# =====
# Orca input file made in Gabedit
# =====
%pal nprocs 20 end
! tightscf grid5 finalgrid6 tightopt numfreq nousesym
! hf b3lyp D3 printbasis
! cpcm(water)
newgto Ni "def2-tzvp" end
newgto C "6-31++G(d,p)" end
newgto O "6-31++G(d,p)" end
newgto N "6-31++G(d,p)" end
newgto H "6-31++G(d,p)" end
end
* xyz 2 1
Ni      5.96614873638092      7.67300988017611      9.71778579449383
O       7.80179310447381      7.78271598097854      9.46941931320353
C       8.54268803752749      7.56219965750307      10.55555373367680
O       9.75283005828190      7.59795834053840      10.49987510256055
C       7.75650287705483      7.22721832741833      11.82865431701067
H       7.73993166397087      6.13511234781658      11.90464354005180
N       6.35145179139313      7.66518308008231      11.63461803645142
H       6.19075651448880      8.60824499574326      11.99942721880198
H       5.67311513170880      7.03786650587218      12.07198369901881
C       8.40094266260266      7.83614059103481      13.07289777295167
H       8.38632085421906      8.92932302129577      12.99159545089594

```

H	9.44953954016955	7.52647636525699	13.06701910468574
C	7.74201709801166	7.37931241366796	14.37473102628469
H	6.73388778720541	7.79185843290837	14.48469806141096
H	7.64015328345006	6.28540579924040	14.37448012574020
C	8.60186036923809	7.75075765730689	15.57979948070102
O	9.83162855449780	7.82096240822933	15.50370557282993
N	7.92427518293192	7.96918033441570	16.72796892956541
H	8.43851019460933	8.15610760549206	17.57772502168346
H	6.91899508336957	7.89826233432668	16.77846900613147
O	4.13160244673682	7.60630297206252	9.97963002070297
C	3.38355947492587	7.58546123347611	8.87692079095217
O	2.17649567471698	7.66923470063519	8.94275816243423
C	4.14965289878664	7.38038882342799	7.56415162448713
H	4.08098566646241	6.30903775368166	7.34172495719672
N	5.58660056781681	7.67813980011154	7.79797134485019
H	5.83333220721979	8.62719183167175	7.50289864622995
H	6.20958676779336	7.02532257796596	7.31754871526671
C	3.55655720978685	8.20552130666753	6.42284282031616
H	3.68916359745843	9.27106054600456	6.64374948690278
H	2.48072162366787	8.01266846388818	6.41727950235151
C	4.15586962696918	7.85517642546333	5.06193273580485
H	5.22756671624976	8.07859950771493	5.02311309690365
H	4.05296495186419	6.77791743560534	4.87481288370508
C	3.43704066102776	8.59225368591029	3.93597132077767
O	2.29245123344397	9.03360597818037	4.06899419039232
N	4.14019488799042	8.71085246665062	2.78712944812446
H	3.69670707332689	9.12299818604767	1.97793819455476
H	5.06336479608525	8.31653940948611	2.68117593320871
O	5.83742444576902	9.56470152127120	9.61647764495737
O	6.09856675551313	5.78773620283561	9.81815260365510
H	6.67974749949284	10.01481500617345	9.82782448557280
H	5.14289611391774	9.92537372008649	10.20295032164359
H	5.23577943536779	5.33357283667147	9.75327336028970
H	6.69716914202394	5.39828152900559	9.15124740056858

*

=====

Output

=====

! largeprint chelpg keepdens xyzfile pdbfile

```
%output
print[P_Basis] 2
print[P_MOs] 1
print[P_OrbEn] 1
Print[P_Mayer] 1
Print[P_NatPop] 1
Print[P_Hirshfeld] 1
Print[P_Mulliken] 1
Print[P_NPA] 1
print[P_Density] 1
print[P_SpinDensity] 1
print[P_AtCharges_M] 1
end
```

DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL

```
Auto_T(10)
chi2_convergence_criteria 0.01
```

```
xdd "D:\Work\UFMA\Alunos\Wesley\CONF-II\P-1\fdfdf.raw"
  bkg 1118.180034 -698.063953 -171.1891581 567.3311442 -351.5473382
  184.2429199 -45.94689449 122.6481944
  LP_Factor(,0)
  One_on_X( 5516.862408)
  Zero_Error(,0.02830326687)
  Rp 217.5
  Rs 217.5
  Slit_Width( 0.1)
  Divergence( 0.1)
  axial_conv
    filament_length 12
    sample_length 15
    receiving_slit_length 12
    primary_soller_angle 2.3
    secondary_soller_angle 2.3
    axial_n_beta 30
  lam
```

```

ymin_on_ymax 0.0001 la 1 lo 1.540596 lh 0.5
str
LVol_FWHM_CS_G_L( 1, 165.33085, 0.89, 231.13397,, 259.7010844)
e0_from_Strain( 0.00096,, 0.4381818969,,)
Stephens_triclinic(, 1,, -63.00270687,, -13.05561445,, -3.048239477,, 525.2889251,,
213.7844066,, 6.271367681,, -201.1246595,, -77.81599107,, -16.63919247,,
15.40014647,, 178.9420147,, 4.608679901,, -393.8222667,, 127.0888282,,
-99.62004761)
phase_name "Structure"
space_group P-1
MVW( 725.645, 742.994, 100.000')
Phase_LAC_1_on_cm( 23.61199)
Phase_Density_g_on_cm3( 1.62177)
scale @ 0.00142495702'
al 104.3849491
be 96.61624991
ga 91.29333507
a 5.13713789
b 10.60134153
c 14.19889962
site Ni1 occ Ni+2 1 beq 1 x 0.75712' y 0.51018' z 0.25215'
site C8 occ C 1 beq 1 x 0.00620' y 0.38445' z 0.37873'
site C10 occ C 1 beq 1 x 0.78623' y 0.28459' z 0.32249'
site C11 occ C 1 beq 1 x 0.75046' y 0.18672' z 0.38352'
site C12 occ C 1 beq 1 x 0.53190' y 0.07925' z 0.35966'
site C13 occ C 1 beq 1 x 0.62409' y 0.96078' z 0.39404'
site C16 occ C 1 beq 1 x 0.53143' y 0.62003' z 0.11017'
site C18 occ C 1 beq 1 x 0.80149' y 0.69267' z 0.13827'
site C19 occ C 1 beq 1 x 0.87116' y 0.78548' z 0.07704'
site C20 occ C 1 beq 1 x 0.75250' y 0.89391' z 0.14949'
site C21 occ C 1 beq 1 x 0.80496' y 0.02512' z 0.12777'
site O2 occ O-2 1 beq 1 x 0.02004' y 0.49370' z 0.34952'
site O4 occ O-2 1 beq 1 x 0.49028' y 0.52876' z 0.15690'
site O6 occ O-2 1 beq 1 x 0.56948' y 0.60458' z 0.35286'
site O7 occ O-2 1 beq 1 x 0.93514' y 0.39734' z 0.15771'
site O9 occ O-2 1 beq 1 x 0.16442' y 0.36604' z 0.44312'
site O14 occ O-2 1 beq 1 x 0.86166' y 0.94426' z 0.39990'
site O17 occ O-2 1 beq 1 x 0.36638' y 0.63941' z 0.04833'
site O22 occ O-2 1 beq 1 x 0.02056' y 0.07401' z 0.12169'

```

site N3 occ N 1 beq 1 x 0.59024' y 0.35230' z 0.27054'
 site N5 occ N 1 beq 1 x 0.92192' y 0.66838' z 0.23219'
 site N15 occ N 1 beq 1 x 0.44865' y 0.87081' z 0.40530'
 site N23 occ N 1 beq 1 x 0.62653' y 0.11008' z 0.16259'

rigid

z_matrix Ni1
 z_matrix O2 Ni1 RBD 1.86187899 BDB(1.86187899)
 z_matrix N3 Ni1 RBD 1.95150758 BDB(1.95150758) O2 86.44481232 TAB(85.5, 87.5)
 z_matrix O4 Ni1 RBD 1.86118378 BDB(1.86118378) N3 93.52187140 TAB(92.5, 94.5) O2
 -178.75074067
 z_matrix N5 Ni1 RBD 1.95881288 BDB(1.95881288) O4 85.82174321 TAB(84.8, 86.8) O2
 -91.76777459
 z_matrix O6 Ni1 RBD 1.90415119 BDB(1.90415119) N3 86.79658171 TAB(85.8, 87.8) O2
 -88.32944610
 z_matrix O7 Ni1 RBD 1.89739825 BDB(1.89739825) N3 86.29247825 TAB(85.3, 87.3) O2
 89.48035676
 z_matrix C8 O2 RBD 1.32679328 BDB(1.32679328) Ni1 115.85633033 TAB(114.8, 116.8)
 N3 7.91169563
 z_matrix O9 C8 RBD 1.20795727 BDB(1.20795727) O2 120.78224420 TAB(119.8, 121.8)
 Ni1 -178.31841544
 z_matrix C10 C8 RBD 1.53404783 BDB(1.53404783) O2 115.33278474 TAB(114.3, 116.3)
 Ni1 4.08774237
 z_matrix C11 C10 RBD 1.52838329 BDB(1.52838329) C8 RTA 107.40477' TAB(107.40475315,
 117.40475315) O2 RTA 196.09722'
 z_matrix C12 C11 RBD 1.52850902 BDB(1.52850902) C10 RTA 124.60277' TAB(87.51045714,
 135.51045714) C8 RTA 173.21429'
 z_matrix C13 C12 RBD 1.52258617 BDB(1.52258617) C11 RTA 110.84567' TAB(110.84563283,
 120.84563283) C10 RTA 148.97623'
 z_matrix O14 C13 RBD 1.23310679 BDB(1.23310679) C12 RTA 116.88795' TAB(116.88783312,
 126.88783312) C11 RTA -26.32172' TAB(-36.32159133, -26.32159133)
 z_matrix N15 C13 RBD 1.34814363 BDB(1.34814363) C12 RTA 120.47891' TAB(110.47890945,
 120.47890945) C11 RTA 161.67828' TAB(121.67956229, 161.67956229)
 z_matrix C16 O4 RBD 1.32792501 BDB(1.32792501) Ni1 116.76153476 TAB(105.7, 117.8)
 O2 99.71363580
 z_matrix O17 C16 RBD 1.20754333 BDB(1.20754333) O4 120.81102049 TAB(109.8, 121.8)
 Ni1 -178.96533005
 z_matrix C18 C16 RBD 1.53246464 BDB(1.53246464) O4 115.21714909 TAB(104.2, 116.2)
 Ni1 3.01516604
 z_matrix C19 C18 RBD 1.52749219 BDB(1.52749219) C16 RTA 116.96888' TAB(106.96889934,

```

116.96889934) O4 RTA 172.11401‘
z_matrix C20 C19 RBD 1.52957532 BDB(1.52957532) C18 RTA 87.93760‘ TAB(87.93319280,
135.93319280) C16 RTA 90.43062‘
z_matrix C21 C20 RBD 1.52253226 BDB(1.52253226) C19 RTA 110.31500‘ TAB(110.31499698,
121.31499698) C18 RTA 172.45782‘
z_matrix O22 C21 RBD 1.23335707 BDB(1.23335707) C20 RTA 126.60264‘ TAB(116.60335852,
126.60335852) C19 RTA -54.45624‘ TAB(-54.45633304, -24.45633304)
z_matrix N23 C21 RBD 1.34766903 BDB(1.34766903) C20 RTA 110.75070‘ TAB(110.75069516,
120.75069516) C19 RTA 156.44519‘ TAB(126.67956229, 156.67956229)

```

```
macro RTA { @ }
```

```

macro TAB(v1, v2)
{ min = v1; max = v2; }

```

```
macro RBD { }
```

```

macro BDB(v)
{ min = v - .1; max = v + .1; }

```

```

rotate @ 59.03871‘ qa 1
rotate @ 14.75233‘ qb 1
rotate @ 66.04399‘ qc 1

```

```

translate
ta RTA 0.75712‘
tb RTA 0.51018‘ TAB(.4, .6)
tc RTA 0.25215‘

```

```
normalize_FCs
```

```
c append_fractional
```

```
{
```

```
Ni1
```

```

0.75712 0.51018 0.25215
0.24288 0.48982 0.74785

```

```
C8
```

```

0.00620 0.38445 0.37873
0.99380 0.61555 0.62127

```

```
C10
```

```
0.78623 0.28459 0.32249
```

C11	0.21377	0.71541	0.67751
	0.75046	0.18672	0.38352
	0.24954	0.81328	0.61648
C12	0.53190	0.07925	0.35966
	0.46810	0.92075	0.64034
	0.62409	0.96078	0.39404
C13	0.37591	0.03922	0.60596
	0.53143	0.62003	0.11017
	0.46857	0.37997	0.88983
C16	0.80149	0.69267	0.13827
	0.19851	0.30733	0.86173
	0.87116	0.78548	0.07704
C18	0.12884	0.21452	0.92296
	0.75250	0.89391	0.14949
	0.24750	0.10609	0.85051
C19	0.80496	0.02512	0.12777
	0.19504	0.97488	0.87223
	0.02004	0.49370	0.34952
C20	0.97996	0.50630	0.65048
	0.49028	0.52876	0.15690
	0.50972	0.47124	0.84310
C21	0.56948	0.60458	0.35286
	0.43052	0.39542	0.64714
	0.93514	0.39734	0.15771
O2	0.06486	0.60266	0.84229
	0.16442	0.36604	0.44312
O4			
O6			
O7			
O9			


```

0.83558  0.63396  0.55688
O14
0.86166  0.94426  0.39990
0.13834  0.05574  0.60010
O17
0.36638  0.63941  0.04833
0.63362  0.36059  0.95167
O22
0.02056  0.07401  0.12169
0.97944  0.92599  0.87831
N3
0.59024  0.35230  0.27054
0.40976  0.64770  0.72946
N5
0.92192  0.66838  0.23219
0.07808  0.33162  0.76781
N15
0.44865  0.87081  0.40530
0.55135  0.12919  0.59470
N23
0.62653  0.11008  0.16259
0.37347  0.88992  0.83741
}
append_bond_lengths
{
Ni1:0  O4:0 0 0 0 1.86118
      O2:0 1 0 0 1.86188 178.753
      O7:0 0 0 0 1.89740 89.253 91.990
      O6:0 0 0 0 1.90415 172.751 88.137 90.617
      N3:0 0 0 0 1.95151 86.797 86.292 86.445 93.522
      N5:0 0 0 0 1.95881 179.314 93.406 93.529 94.216 85.822
      C8:0 1 0 0 2.71692 119.996 60.650 90.439 84.265 26.069 154.043
      C16:0 0 0 0 2.73004 174.083 60.355 118.977 95.446 89.819 154.441 25.741
      C10:0 0 0 0 2.81217 145.899 32.157 150.711 29.860 95.113 77.776 58.192 121.990
      C18:0 0 0 0 2.83343 163.529 31.909 146.917 29.615 149.699 101.341 85.757 122.608
      57.632
C8:0  O9:0 0 0 0 1.20796
      O2:0 0 0 0 1.32679 120.782
      C10:0 -1 0 0 1.53405 115.333 123.838

```

N3:0 -1 0 0 2.44797 35.057 81.782 156.221
 C11:0 -1 0 0 2.46818 67.667 36.220 149.128 89.085
 Ni1:0 -1 0 0 2.71692 111.676 44.017 77.342 38.074 158.821
 O7:0 -1 0 0 3.15461 36.760 105.971 54.292 71.594 55.533 143.105
 C10:0 N3:0 0 0 0 1.48251
 C11:0 0 0 0 1.52838 130.762
 C8:0 1 0 0 1.53405 107.405 108.476
 O2:0 1 0 0 2.41980 29.708 135.574 80.138
 O9:0 1 0 0 2.42409 54.145 24.451 84.142 131.790
 N23:0 0 0 0 2.58186 143.618 130.886 146.338 91.120 76.757
 C12:0 0 0 0 2.70659 68.782 111.839 160.318 134.853 27.700 107.516
 Ni1:0 0 0 0 2.81217 148.211 99.829 94.952 40.835 70.501 162.167 40.949
 O7:0 0 0 0 3.04120 37.572 143.119 74.448 99.292 56.471 79.811 160.138 59.938
 C11:0 C10:0 0 0 0 1.52838
 C12:0 0 0 0 1.52851 124.603
 C8:0 1 0 0 2.46818 160.386 36.375
 C13:0 0 -1 0 2.51216 162.961 34.501 150.173
 O14:0 0 -1 0 2.70557 27.014 135.951 60.128 143.578
 O9:0 1 0 0 2.73054 114.454 139.360 26.253 173.337 62.022
 N3:0 0 0 0 2.73726 81.983 150.161 137.309 55.815 104.604 24.219
 N23:0 0 0 0 3.02593 54.843 111.318 95.356 91.626 91.398 73.940 58.548
 C12:0 C13:0 0 -1 0 1.52259
 C11:0 0 0 0 1.52851 110.846
 O14:0 0 -1 0 2.35309 85.589 27.865
 N15:0 0 -1 0 2.49361 55.488 136.738 27.771
 C10:0 0 0 0 2.70659 161.181 105.707 27.697 133.418
 N23:0 0 0 0 2.98890 53.635 126.937 104.551 76.625 120.701
 C13:0 O14:0 0 0 0 1.23311
 N15:0 0 0 0 1.34814 122.126
 C12:0 0 1 0 1.52259 120.479 116.888
 C11:0 0 1 0 2.51216 34.654 151.938 85.265
 N15:1 1 2 1 3.03203 76.690 83.534 89.654 103.807
 C16:0 O17:0 0 0 0 1.20754
 O4:0 0 0 0 1.32793 120.811
 C18:0 0 0 0 1.53246 115.217 123.940
 N5:0 0 0 0 2.44947 35.219 81.215 156.907
 C19:0 0 0 0 2.60861 66.475 31.458 146.213 92.610
 Ni1:0 0 0 0 2.73004 109.053 44.028 77.765 37.497 158.295
 C20:0 0 0 0 2.98850 108.703 30.773 66.556 42.298 140.405 90.507

O17:1 1 1 0 3.18856 131.743 88.250 101.243 106.755 103.878 78.104 86.143
 C18:0 N5:0 0 0 0 1.48831
 C19:0 0 0 0 0 1.52749 133.950
 C16:0 0 0 0 0 1.53246 116.969 108.354
 C20:0 0 0 0 0 2.12242 108.630 46.072 112.196
 O4:0 0 0 0 0 2.41782 129.009 29.794 146.328 79.664
 O17:0 0 0 0 0 2.42342 54.202 90.420 24.418 92.661 131.838
 Ni1:0 0 0 0 0 2.83343 94.744 40.555 139.048 70.326 170.857 40.572
 C19:0 C18:0 0 0 0 0 1.52749
 C20:0 0 0 0 0 1.52958 87.938
 C21:0 0 0 1 0 2.50495 34.750 122.353
 C16:0 0 0 0 0 2.60861 119.895 88.468 31.573
 N5:0 0 0 0 0 2.77559 54.014 113.602 83.663 22.709
 O17:0 0 0 0 0 2.92402 78.075 24.365 109.753 87.204 55.884
 O17:0 1 0 0 0 3.02317 119.481 77.217 105.385 130.751 142.231 86.698
 O22:0 1 1 0 0 3.02738 107.732 132.675 117.574 142.327 23.408 54.134 134.616
 C20:0 C21:0 0 0 1 0 1.52253
 C19:0 0 0 0 0 1.52958 110.315
 C18:0 0 0 0 0 2.12242 45.991 155.487
 N23:0 0 0 1 0 2.36395 170.874 138.766 32.216
 O22:0 1 1 0 0 2.46549 53.763 135.081 95.683 23.678
 C16:0 0 0 0 0 2.98850 155.996 142.062 29.073 60.759 156.477
 N5:0 0 0 0 0 3.01767 48.133 129.491 153.665 27.171 66.087 152.109
 C21:0 O22:0 1 0 0 1.23336
 N23:0 0 0 0 0 1.34767 115.651
 C20:0 0 -1 0 0 1.52253 110.751 126.603
 C19:0 0 -1 0 0 2.50495 34.935 141.383 102.802
 O2:0 C8:0 0 0 0 0 1.32679
 Ni1:0 -1 0 0 0 1.86188 115.856
 O9:0 0 0 0 0 2.20454 143.921 28.083
 C10:0 -1 0 0 0 2.41980 63.027 80.973 34.959
 N3:0 -1 0 0 0 2.61235 33.995 95.877 48.210 68.041
 O6:0 -1 0 0 0 2.61951 60.846 88.966 125.539 46.596 110.767
 O7:0 -1 0 0 0 2.64094 92.310 60.143 73.728 119.146 45.922 99.997
 N5:0 -1 0 0 0 2.79996 62.103 62.402 92.452 124.415 170.757 44.242 159.071
 O6:0 0 0 0 0 3.02366 79.247 95.671 130.968 155.216 139.598 91.517 119.698 115.212
 O4:0 C16:0 0 0 0 0 1.32793
 Ni1:0 0 0 0 0 1.86118 116.762
 O17:0 0 0 0 0 2.20550 144.805 28.050

C18:0 0 0 0 2.41782 63.028 81.814 34.989
 N5:0 0 0 0 2.60187 34.245 96.332 48.664 68.495
 O6:0 0 0 0 2.67695 64.351 93.384 130.461 45.339 116.176
 O7:0 0 0 0 2.70358 89.678 63.923 79.768 123.803 44.538 105.739
 N3:0 0 0 0 2.77824 57.379 58.075 93.179 125.599 169.585 44.515 160.181
 O7:0 -1 0 0 3.14808 75.774 122.598 92.104 156.201 157.006 96.817 117.195 124.045
 O17:1 1 1 0 3.19134 99.760 100.010 62.298 151.722 102.929 85.648 73.739 106.832
 77.869
 O6:0 Ni1:0 0 0 0 1.90415
 O2:0 1 0 0 2.61951 45.267
 N3:0 0 0 0 2.64931 59.443 47.346
 O4:0 0 0 0 2.67695 62.878 89.312 44.045
 N5:0 0 0 0 2.81175 56.529 91.405 61.946 44.061
 N15:0 0 0 0 2.83673 88.551 106.350 166.500 131.306 131.235
 O9:1 1 1 1 2.99628 89.288 110.860 158.663 103.309 69.371 114.632
 O2:0 0 0 0 3.02366 106.061 96.347 142.807 86.925 75.702 130.968 114.677
 O7:0 Ni1:0 0 0 0 1.89740
 N3:0 0 0 0 2.63242 47.713
 O2:0 1 0 0 2.64094 59.390 44.825
 O4:0 0 0 0 2.70358 88.297 62.736 43.472
 N5:0 0 0 0 2.80975 56.279 61.728 91.804 44.093
 C10:0 0 0 0 3.04120 104.262 91.254 49.801 29.171 64.652
 O17:1 1 1 0 3.07767 127.713 101.011 66.646 154.932 106.433 110.114
 O4:0 1 0 0 3.14808 107.306 124.015 70.799 122.598 85.015 144.357 108.623
 C8:0 1 0 0 3.15461 97.553 155.111 28.595 85.774 99.033 24.469 49.034 58.975
 O9:0 C8:0 0 0 0 1.20796
 O2:0 0 0 0 2.20454 31.135
 C10:0 -1 0 0 2.42409 62.828 31.712
 C11:0 -1 0 0 2.73054 33.836 95.519 64.662
 O6:1 1 1 1 2.99628 116.106 148.214 137.801 157.906
 O14:0 C13:0 0 0 0 1.23311
 N15:0 0 0 0 2.25967 30.349
 C12:0 0 1 0 2.35309 65.411 35.247
 C11:0 0 1 0 2.70557 34.283 97.895 67.721
 O14:1 2 2 1 2.97008 90.171 111.275 111.198 112.867
 N15:0 1 0 0 3.12848 70.804 117.701 149.116 144.404 173.915
 O17:0 C16:0 0 0 0 1.20754
 O4:0 0 0 0 2.20550 31.139
 C18:0 0 0 0 2.42342 62.769 31.643

C19:0 0 0 0 2.92402 31.455 94.055 63.025
 C19:0 -1 0 0 3.02317 119.481 129.057 116.253 128.212
 O7:1 1 1 0 3.07767 74.051 113.746 141.832 141.176 157.112
 C16:1 1 1 0 3.18856 63.952 130.250 101.638 100.672 84.992 93.857
 O4:1 1 1 0 3.19134 24.027 51.056 125.024 88.914 100.319 106.261 106.280
 O22:0 C21:0 -1 0 0 1.23336
 N23:0 -1 0 0 2.18551 33.770
 C20:0 -1 -1 0 2.46549 60.743 29.719
 C19:0 -1 -1 0 3.02738 30.183 87.509 53.790
 N23:0 0 0 0 3.09728 108.178 125.671 152.610 154.231
 N3:0 C10:0 0 0 0 1.48251
 Ni1:0 0 0 0 1.95151 109.191
 C8:0 1 0 0 2.44797 75.333 36.467
 O2:0 1 0 0 2.61235 30.177 45.345 65.868
 O7:0 0 0 0 2.63242 60.467 76.674 45.994 90.891
 O6:0 0 0 0 2.64931 91.830 59.711 81.467 45.858 114.615
 N23:0 0 0 0 2.66649 170.959 80.424 119.054 101.084 126.118 70.478
 C11:0 0 0 0 2.73726 68.093 119.846 114.193 86.620 56.518 131.839 25.019
 O4:0 0 0 0 2.77824 173.196 112.515 59.047 59.885 87.301 117.248 41.963 148.206
 N5:0 C18:0 0 0 0 1.48831
 Ni1:0 0 0 0 1.95881 109.813
 C16:0 0 0 0 2.44947 75.617 36.428
 O4:0 0 0 0 2.60187 30.291 45.514 66.090
 C19:0 0 0 0 2.77559 89.415 59.511 132.647 23.341
 O2:0 1 0 0 2.79996 164.116 87.050 117.113 41.542 148.759
 O7:0 0 0 0 2.80975 56.170 108.969 59.799 77.948 42.377 94.960
 O6:0 0 0 0 2.81175 84.893 55.652 133.802 59.120 82.323 42.533 115.894
 C20:0 0 0 0 3.01767 112.572 135.565 165.507 30.250 93.412 65.310 137.195 40.633
 N15:0 C13:0 0 0 0 1.34814
 O14:0 0 0 0 2.25967 27.526
 C12:0 0 1 0 2.49361 59.101 31.751
 O6:0 0 0 0 2.83673 140.458 93.769 118.353
 C13:1 1 2 1 3.03203 128.455 86.244 97.691 90.346
 O14:0 -1 0 0 3.12848 72.223 119.559 85.814 144.404 116.963
 N23:0 C21:0 0 0 0 1.34767
 O22:0 1 0 0 2.18551 30.578
 C20:0 0 -1 0 2.36395 65.493 37.034
 C10:0 0 0 0 2.58186 118.254 94.420 115.830
 N3:0 0 0 0 2.66649 32.765 150.105 112.417 141.503

```
C12:0 0 0 0 2.98890 75.077 57.582 79.789 116.747 108.450
C11:0 0 0 0 3.02593 29.435 57.064 30.331 93.278 100.007 107.056
O22:0 0 0 0 3.09728 105.274 82.703 90.414 112.740 102.280 152.610 128.005
}

Out_CIF_STR(gln_Ni_P1_c.CIF)
Out_FCF(gln_Ni_P1_c.FCF)
r_bragg 13.7021216
view_structure
```

ANEXO A - CÁLCULOS COMPUTACIONAIS

A.1 - Aproximação de Born-Oppenheimer

É de nosso conhecimento que a solução da equação de Schrödinger pode descrever o comportamento de um sistema atômico ou molecular. Entretanto, apesar dessa equação possuir uma grande utilidade na resolução de sistemas monoelétrônicos, ainda não é possível obter uma solução analítica para a equação de Schrödinger aplicada a sistemas multieletrônicos. Nestes casos, é necessário recorrer a algumas aproximações que possibilitaram a resolução da equação de Schrödinger [62].

Em geral, a aproximação de Born-Oppenheimer (B.O.) é o primeiro passo para resolução de um problema multieletrônico e multinuclear. Nesta aproximação levamos em consideração que os núcleos são consideravelmente mais massivos do que os elétrons, desta forma podemos considerar que os núcleos estejam fixos quando comparados com o movimento dos elétrons. Desse modo, ao invés de resolver a equação de Schrödinger para todas as partículas simultaneamente, podemos resolver primeiramente a parte eletrônica para cada posição fixa dos núcleos e depois lidamos com o movimento nuclear [63]. Diante do exposto, nosso interesse está em resolver a equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1)$$

onde $\vec{r}$ e $\vec{R}$ são os vetores que localizam as posições dos elétrons e núcleos, respectivamente.

O operador Hamiltoniano $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$ pode ser escrito em termos da interação coulombiana elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo [64]:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{\nabla_\alpha^2}{m_\alpha} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{\beta=\alpha+1}^{N_n} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \end{aligned} \quad (2)$$

sendo o sistema constituído por N_e elétrons e N_n núcleos. Nesta expressão, os elétrons são rotulados pelos índices nos somatórios i e j , e os núcleos pelos índices α e β [64]. Além disso os números atômicos são representados respectivamente por, Z_α e Z_β . As restrições $j > i$ ($j = i + 1$) e $\beta > \alpha$ ($\beta = \alpha + 1$) estão presentes na expressão com o objetivo de evitar a contagem de cada repulsão eletrônica e nuclear duas vezes [65].

A Eq.(2), pode ser reescrita com uma notação mais compacta:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{e,n}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{e,e}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{n,n}(\vec{R}), \quad (3)$$

onde:

$\hat{T}_e(\vec{r})$ (operador energia cinética dos elétrons),

$\hat{T}_n(\vec{R})$ (operador energia cinética dos núcleos),

$\hat{V}_{e,n}(\vec{r}, \vec{R})$ (operador energia potencial referente à atração elétron-núcleo),

$\hat{V}_{e,e}(\vec{r}, \vec{R})$ (operador energia potencial referente à repulsão elétron-elétron),

$\hat{V}_{n,n}(\vec{r}, \vec{R})$ (operador energia potencial referente à repulsão núcleo-núcleo).

Utilizando a aproximação B.O. discutida acima, podemos desconsiderar $\hat{T}_n(\vec{R})$, assim:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{H}(\vec{r}, \vec{R})_{el.} + \hat{V}_{n,n}(\vec{R}), \quad (4)$$

onde o Hamiltoniano eletrônico $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})_{el.}$ é escrito como:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})_{el.} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{e,n}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{e,e}(\vec{r}, \vec{R}). \quad (5)$$

Assim, a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico é dada por [65]:

$$(\hat{H}_{el.} + \hat{V}_{n,n})\psi_{el.} = (E_{el.} + \hat{V}_{n,n})\psi_{el.}. \quad (6)$$

As variáveis da equação de Schrödinger eletrônica são as coordenadas eletrônicas. O operador de energia potencial referente à repulsão núcleo-núcleo não depende dessas coordenadas e é constante para uma determinada configuração nuclear. Dessa forma, a omissão desse termo do Hamiltoniano não afeta as funções de onda e simplesmente diminui cada autovalor de energia pelo valor desse termo [65]. Assim, a Eq.(6) passa a ser escrita da seguinte forma:

$$\hat{H}_{el.}\psi_{el.} = E_{el.}\psi_{el.}. \quad (7)$$

Depois da parte eletrônica resolvida a parte nuclear é incluída, assumindo que cada coordenada nuclear sofre pequenos deslocamentos e assim resolve-se o Hamiltoniano como um todo [66].

Apesar da aproximação de Born-Oppenheimer introduzir algumas simplificações no cálculo do Hamiltoniano, ainda assim não é possível, com tal ferramenta, calcular exatamente o efeito desse operador em um sistema multieletrônico [62]. Para um sistema de muitos elétrons, esta equação não possui uma solução exata. Portanto, são necessárias aproximações complementares [65].

A.2 - Aproximação de Hartree-Fock

Em 1927, um ano após Schrödinger ter publicado sua famosa equação, Douglas Hartree propôs uma maneira de tratar átomos multieletrônicos. Hartree, afim de se desvencilhar do termo de interação elétron-elétron, propôs que o termo de interação coulombiana entre os elétrons deve ser desconsiderada e que os elétrons devem ser tratados como se eles se movessem independentemente [67]. Diante disso, a função de onda global seria tratada como o produto de funções de onda monoelétrônicas, ou seja, o produto das funções de onda de cada elétron individualmente, que ficou conhecida como aproximação de Hartree (ou produto de Hartree):

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots) = \psi(x_1)\psi(x_2)\psi(x_3)\dots \quad (8)$$

No entanto, alguns anos mais tarde, descobriu-se que a representação da função de onda global na Eq.(8) não está completamente correta, pois as funções de onda dos férmions deveriam possuir um caráter antissimétrico, satisfazendo assim o princípio da indistinguibilidade para sistemas fermiônicos, que diz: “As partículas férmions tem de ser representadas por funções antissimétricas, quanto a troca de coordenadas”.

Com o objetivo de resolver este problema, Fock e Slater de maneira independente, melhoraram essa aproximação afim de antisimetrizar essa função de onda. Neste novo método, a função de onda total do sistema, que depende das coordenadas dos N_e elétrons, é encontrada pela solução de um único determinante de Slater [68], da seguinte forma:

$$\Psi^{\text{HF}}(x) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \cdots & \psi_{N_e}(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \cdots & \psi_{N_e}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_{N_e}) & \psi_2(x_{N_e}) & \cdots & \psi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix}, \quad (9)$$

onde que, $(1/\sqrt{N_e!})$ é a constante de normalização da função de onda e N_e é o número total de elétrons ocupando N_e orbitais de spin [64].

A utilização do determinante de Slater neste método, consiste no princípio da indistinguibilidade para sistemas de férmions, no qual exige que a função de onda que descreve um sistema de muitos elétrons seja antissimétrica perante uma troca de coordenadas de dois desses elétrons [64]. Como a antissimetria é uma característica dos determinantes, uma forma conveniente é expandir a função de onda eletrônica num conjunto completo de funções determinantis, conhecidas como determinantes de Slater [69]. Permutar dois elétrons equivale a permutar duas linhas do determinante, isto resulta na troca do sinal da função de onda, respeitando assim a antissimetria da função de onda do sistema.

A aproximação de Hartree-Fock parte do princípio que a função de onda global é uma combinação de funções de onda monoelétrônicas, com isso, este método consiste na resolução

de um conjunto de equações integro-diferenciais, denominada de equações de Hartree-Fock, do tipo:

$$\hat{f}_i \psi_i(x_i) = \varepsilon_i \psi_i(x_i), \quad (10)$$

onde que o operador $\hat{f}_i$, conhecido como operador de Fock, atua sobre cada função de onda $\psi_i(x_i)$ individualmente, produzindo assim uma energia individual para cada orbital.

A.3 – A Energia de Correlação Eletrônica

A principal limitação referente ao método de Hartree-Fock está na não inclusão ou tratamento incompleto da energia de correlação eletrônica. Neste método, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo, chamado potencial autoconsistente, que considera suas interações com os outros elétrons através de uma média, mas sem levar em conta os detalhes das interações particulares entre cada par [64]. Desta forma, uma pequena parte da energia total não é obtida dentro do método de Hartree-Fock, mesmo utilizando o melhor determinante de Slater.

A energia de correlação eletrônica é definida como sendo a diferença entre a energia exata não relativística, E_{exata} , e a energia de Hartree-Fock, E_{HF} , escrita matematicamente como:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}}. \quad (11)$$

Embora a energia de correlação eletrônica seja pequena comparada com a energia total do sistema, é essencial para a descrição dos processos eletrônicos e a sua exclusão pode levar a resultados irreais [64]. Com isso, obter a energia de correlação eletrônica é o objetivo central dos cálculos ditos “*ab initio*”.

A.4 – Teoria do Funcional da Densidade

Em 1926, o físico austríaco Erwin Schrödinger deu início ao que conhecemos hoje como a mecânica quântica moderna, ao propor uma equação que hoje leva o seu nome. Esta equação determina a função de onda quântica de um determinado sistema – seja ele um átomo, molécula ou um sólido – que por sua vez possui toda a informação física para determinar o estado do sistema. No entanto, em um sistema contendo N elétrons, teríamos que a função de onda dependeria de $4N$ graus de liberdade ($3N$ graus espaciais e N graus de spin), tornando a sua obtenção impraticável [70].

Em 1964, o físico norte americano, mas de origem austríaca Walter Kohn e o seu aluno de origem francesa Pierre Hohenberg, publicaram um artigo onde propuseram uma nova formulação da mecânica quântica, baseada não em funções de onda, mas em densidades eletrônicas. No ano seguinte, um artigo de Walter Kohn juntamente com Lu Sham mostrou-nos como poderíamos determinar na prática esta densidade para um sistema real. Estes dois artigos,

[71] e [72], formam os alicerces da famosa Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Function Theory*).

A Teoria do Funcional da Densidade é uma teoria quântica fundamental para cálculos em Física do Estado Sólido, Física e Química Computacional e Engenharia de Materiais, com a finalidade de investigar a estrutura eletrônica de sistemas de vários corpos, em particular átomos, moléculas e sólidos [73]. É também uma ferramenta fundamental em áreas como a Nanotecnologia e Biotecnologia. Por tudo isto, Walter Kohn e John Pople¹ compartilharam o prêmio Nobel de Química de 1998.

Desde então, a DFT começou a se destacar em relação às outras teorias quânticas usadas no estudo das propriedades eletrônicas de sólidos e moléculas. Grande parte desse destaque foi associado não só à diminuição do tempo computacional empregado para estudar as propriedades, como também por esta incluir na sua essência uma grande quantidade dos efeitos quânticos não inclusos em outras teorias. Assim, quando utilizada para o estudo das propriedades eletrônicas, químicas e estruturais de moléculas e sólidos apresentava bons resultados quando comparados com dados experimentais [74].

A.4.1 – Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os teoremas fundamentais da teoria DFT [71], propostos por Hohenberg e Kohn, utilizam a densidade eletrônica expressa como função das três coordenadas espaciais, $\rho^e(\vec{r})$, para obter uma solução da equação de Schrödinger. Os mesmos demonstraram que todas as propriedades de um sistema de muitos corpos descritas pela função de onda podem ser escritas como funcionais da densidade eletrônica.

Os teoremas são enunciados a seguir:

1º teorema de Hohenberg-Kohn: A densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes é determinada de maneira unívoca, a menos de uma constante aditiva, a partir do potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ que age sobre o sistema.

2º teorema de Hohenberg-Kohn: O funcional da energia do estado fundamental é minimizado se, e somente se, a densidade eletrônica for a própria densidade para o estado fundamental.

A demonstração desses teoremas pode ser verificada a seguir.

Demonstração do 1º teorema

¹ John Anthony Pople (1925-2004) foi laureado com o Nobel de Química de 1998 pelo desenvolvimento de métodos computacionais em química quântica.

Esse teorema pode ser demonstrado pelo método de redução ao absurdo. Vamos supor que possuímos dois potenciais externos v_{ext} e v'_{ext} que diferem por mais que uma constante aditiva e que determinam a mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Cada um dos potenciais externos produzem Hamiltonianos $\hat{H}$ e $\hat{H}'$ distintos entre si e funções de onda do estado fundamental Ψ e Ψ' também distintas [75]. Como a função de onda Ψ' não é o estado fundamental do Hamiltoniano $\hat{H}$, podemos escrever:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle$$

onde E_0 é a energia do estado fundamental de $\hat{H}$. Somando e subtraindo $\hat{H}'$ ao último termo, temos

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H} + (\hat{H}' - \hat{H}) | \Psi' \rangle, \\ &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle - \langle \Psi' | (\hat{H} - \hat{H}') | \Psi' \rangle, \\ &= E'_0 - \int [v_{ext}(\vec{r}) - v'_{ext}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d(\vec{r}). \end{aligned}$$

Ou seja,

$$E_0 < E'_0 - \int [v_{ext}(\vec{r}) - v'_{ext}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d(\vec{r}). \quad (12)$$

Utilizando a mesma estratégia, encontramos a seguinte desigualdade para E'_0 :

$$E'_0 < E_0 - \int [v'_{ext}(\vec{r}) - v_{ext}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d(\vec{r}). \quad (13)$$

Somando as duas equações, chegamos a uma desigualdade contraditória:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (14)$$

Portanto, a suposição inicial de que os potenciais externos $v_{ext}(\vec{r})$ e $v'_{ext}(\vec{r})$ resultavam na mesma densidade $\rho(\vec{r})$ para o estado fundamental. Assim, existe uma correspondência única entre a densidade $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental e o potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$.

Demonstração do 2º teorema

Suponha um hamiltoniano $\hat{H}$ cuja função de onda e densidade eletrônica de um estado qualquer sejam Ψ e $\rho(\vec{r})$, respectivamente. Com base no primeiro teorema, podemos escrever a energia como funcional da densidade eletrônica, calculada da seguinte maneira [75]:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}) | \Psi \rangle, \\ &= \langle \Psi | (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee}) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle, \\ &= F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle, \end{aligned}$$

onde que $F[\rho]$ é um funcional universal, válido para qualquer número de partículas e qualquer potencial externo [71].

No estado fundamental, a energia é definida unicamente pela densidade do estado fundamental:

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle.$$

Aplicando o princípio variacional, teremos que uma densidade diferente dará uma maior energia:

$$E[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle < E[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (15)$$

Conclui-se que a densidade correta que minimiza a energia é então a densidade do estado fundamental.

A.4.2 – O Ansatz de Kohn-Sham

Após um ano da publicação dos teoremas de Hohenberg-Kohn, Walter Kohn e Lu Sham propuseram em seus trabalhos uma maneira de simplificar o problema de muitos corpos. O ansatz (aproximação matemática para facilitar a solução de uma equação ou outro problema) de Kohn-Sham (KS) consiste em substituir o problema original de muitas partículas interagentes por um problema análogo de partículas independentes com a mesma densidade eletrônica do sistema interagente.

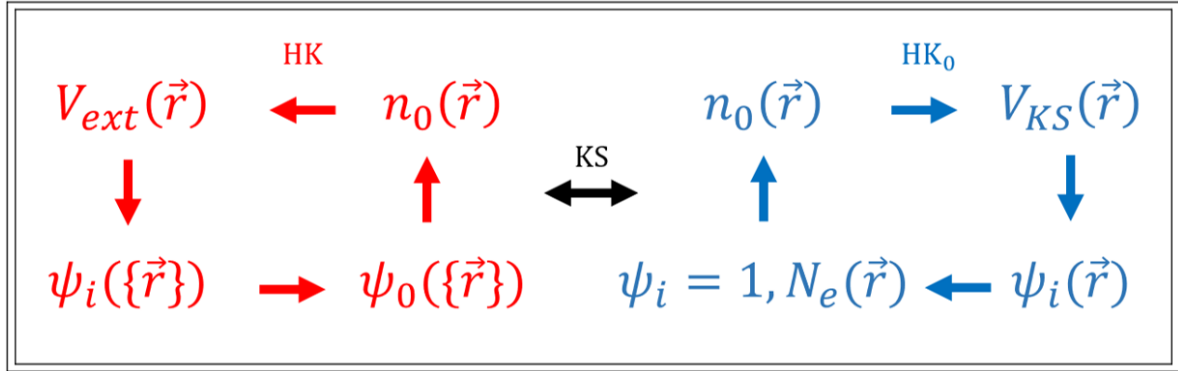
O ansatz de KS possui duas hipóteses principais:

1ª Hipótese: A densidade exata do estado fundamental pode ser representada pela densidade do estado fundamental do sistema auxiliar de partículas interagentes.

2ª Hipótese: O Hamiltoniano auxiliar é escolhido tendo o operador de energia cinética usual e um potencial efetivo local atuando no elétron com spin σ e posição $\vec{r}$.

Podemos esquematizar esta ideia como mostra a Fig.(50), onde, do lado esquerdo da figura podemos destacar o sistema interagente, e do lado direito a representação do sistema não-interagente.

Figura 50 – Esquemática do Ansatz de Kohn-Sham



Fonte: Autoria Própria (2020)

A.4.3 – As Equações de Kohn-Sham

Walter Kohn e Lu Sham consideraram um sistema de referência fictício (sistema não-interagente) composto por vários elétrons independentes e que experimentam a mesma energia potencial $V^\sigma(\vec{r})$. Esta energia potencial é definida de forma que a densidade eletrônica para o estado fundamental do sistema fictício seja igual à densidade eletrônica para o estado fundamental do sistema real [64]. Dessa forma, o Hamiltoniano para um sistema de elétrons não-interagentes, considerando as unidades atômicas como unidades de medida, é escrito como:

$$H_{aux}^\sigma = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^\sigma(\vec{r}). \quad (16)$$

Para um sistema de $N = N^\uparrow + N^\downarrow$ elétrons não-interagentes cujo Hamiltoniano é dado na Eq.(16), o estado fundamental é obtido alocando-se um único elétron em cada um dos N^σ orbitais $\psi_i^\sigma(\vec{r})$ de mais baixa energia. A densidade eletrônica para esse sistema é dada pela soma dos módulos quadrados do orbital $\psi_i^\sigma(\vec{r})$ [50]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_\sigma \rho(\vec{r}, \sigma) = \sum_\sigma \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi_i^\sigma(\vec{r})|^2. \quad (17)$$

A energia cinética para esse Hamiltoniano assume a seguinte forma:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_{i=1}^{N^\sigma} \langle \psi_i^\sigma | \nabla^2 | \psi_i^\sigma \rangle = -\frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_{i=1}^{N^\sigma} \int \psi_i^{\sigma*}(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i^\sigma(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (18)$$

onde o índice S significa *single particle*. Por outro lado, a energia cinética de correlação, que corresponde a diferença entre a energia cinética total e T_S , é dada por:

$$T_C[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho]. \quad (19)$$

Para a interação elétron-elétron devemos imaginar que é composta por dois termos: o primeiro dado pela solução clássica de uma distribuição fixa de cargas e outro que compensa o erro causado pelo primeiro termo, dessa forma mantemos ainda a exatidão da solução. Essa solução clássica é conhecida como energia de Hartree E_H [75]:

$$E_H = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (20)$$

Essa expressão dá a energia de interação eletrostática clássica entre os elétrons, ou seja, a interação entre cada elétron e a densidade média de carga de todos os elétrons do sistema. A diferença, decorrente da substituição da energia de interação U pela energia de Hartree E_H é dada por:

$$U_{XC}[\rho] = U[\rho] - E_H[\rho]. \quad (21)$$

Dessa forma, podemos agora escrever o funcional de energia como sendo:

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + U[\rho], \quad (22)$$

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + V[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (23)$$

onde $E_{XC}[\rho]$ é a energia de troca e correlação, que corresponde a diferença de energia devido a substituição de $T[\rho]$ por $T_S[\rho]$ e de $U[\rho]$ por $E_H[\rho]$, ou seja:

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (U[\rho] - E_H[\rho]), \quad (24)$$

$$E_{XC}[\rho] = T_C[\rho] + U_{XC}[\rho]. \quad (25)$$

A.5 – Funcionais para Troca e Correlação

Em decorrência da complexidade de sua avaliação, o termo de troca e correlação, E_{XC} , deve ser aproximado [76]. Para resolver este determinado problema, são propostas algumas aproximações na literatura. Nesta subseção serão abordados somente dois funcionais, os funcionais LDA e GGA.

A.5.1 – Aproximação da Densidade Local (LDA)

Em 1965, Kohn-Sham propuseram uma aproximação para o termo de troca e correlação baseada em um gás de elétrons [77], conhecida hoje como a aproximação da densidade local

(LDA). A ideia principal consiste em considerar que em um sistema eletrônico homogêneo, a densidade eletrônica local $\rho(\vec{r})$ em torno de um certo ponto $\vec{r}$ do espaço, varia lentamente com a posição [76]. Desta forma, Kohn-Sham propuseram escrever a energia de troca e correlação $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ como sendo:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho) d\vec{r}, \quad (26)$$

onde $\varepsilon_{XC}(\rho)$ é a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo com densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

O termo $\varepsilon_{XC}(\rho)$ pode ser escrito como a soma de duas parcelas, uma de troca e a outra de correlação [65], desta forma, teremos que,

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho), \quad (27)$$

onde que o termo de troca é [65],

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [\rho(r)]^{1/3}. \quad (28)$$

O termo de correlação foi calculado por Vosko, Wilk e Nusair (VMN) [78], tendo como resultado uma função bem sofisticada. Desta forma, este termo podeo ser escrito como [65],

$$\varepsilon_C(\rho) = \varepsilon_C^{VMN}(\rho). \quad (29)$$

Em seguida, o potencial de troca e correlação, V_{XC}^{LDA} , pode ser obtido a partir da derivada funcional da energia de troca e correlação [64], isto é,

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{XC}(\rho) + \rho \frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho}. \quad (30)$$

Temos que, da mesma forma que foi obtido a energia de troca e correlação para um gás de elétrons homogêneo, o potencial de troca e correlação também pode ser expresso como a soma de duas expressões, uma em referência ao potencial de troca e a outra em referência ao potencial de correlação:

$$V_{XC}^{LDA} = V_X^{LDA} + V_C^{LDA}, \quad (31)$$

onde que o termo de troca é,

$$V_X^{LDA} = - \left[\frac{3}{\pi} \rho(r) \right]^{1/3}, \quad (32)$$

e o termo de correlação é,

$$V_C^{LDA} = V_C^{VMN}. \quad (33)$$

Por fim, teremos que a a energia de troca pode ser escrita como sendo:

$$E_X^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_X(\rho) d\vec{r} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r}. \quad (34)$$

A aproximação da densidade local fornece uma boa descrição para sistemas onde a densidade eletrônica é uniforme [76]. Porém, por outro lado, ela pode levar a resultados de pouca precisão no cálculo da energia de ligação entre os átomos, *gap* de energia e parâmetros de rede, quando a densidade não for uniforme. Neste caso, com o objetivo de obter uma melhor precisão nos resultados obtidos pela aproximação LDA, são inseridas informações sobre a variação da mesma. Assim, a variação desta densidade é conhecida como a aproximação do gradiente generalizado (GGA) [79].

A.5.2 – Aproximação o Gradiente Generalizado (GGA)

Como já foi dito anteriormente, a aproximação do gradiente generalizado tem como objetivo promover correções na aproximação LDA, onde a energia de troca e correlação não são funções apenas da densidade eletrônica, como era no método LDA, mas é função também do gradiente das mesmas. Desta forma pode-se escrever a energia de troca e correlação como sendo,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int [\rho(\vec{r}), \nabla \rho(r)] d\vec{r}. \quad (35)$$

Assim como foi feito com o funcional LDA, podemos escrever a energia de troca e correlação E_{XC}^{GGA} em duas parcelas distintas, uma contendo o termo de troca e a outra contendo o termo de correlação,

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}. \quad (36)$$

Os funcionais da energia de troca e correlação são baseadas em teorias que envolvem o comportamento da densidade em várias situações. Existem inúmeros funcionais do tipo GGA, entre eles podemos destacar os seguintes:

- O funcional de correlação livre de parâmetros de Perdew-Wang do ano de 1991 (PW91).
- O funcional de Lee-Yang-Parr (LYP).
- O funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).
- O funcional de Becke de 1988 (B).

A.5.3 – Funcionais Híbridos

Para além dos métodos DFT, como o BLYP, que consistem da combinação de funcionais de troca de Becke [80] com o de correlação de Lee-Yang-Parr [81], existem também vários funcionais híbridos que resultam da combinação de funcionais de troca-correlação da teoria de funcional da densidade com o termo de troca de Hartree-Fock [82], como pode ser visto na equação abaixo:

$$E_{XC}^{\text{híbrido}} = (1 - a)E_{XC}^{DFT} + aE_X^{HF}, \quad (37)$$

onde a é uma constante.

Um dos funcionais híbridos que mais se popularizou foi o B3LYP, que utiliza três parâmetros determinados por Becke. Dois servem para misturar termos de troca de Hartree-Fock e de LDA e termos de troca de Becke. O terceiro parâmetro mistura termos de correlação de Lee-Yang-Parr com aqueles desenvolvidos por Vosko, Wilk e Nusair (VWN) [83]. Este funcional é definido como:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + a_0 (E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_x (E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + E_C^{LDA} + a_C (E_C^{GGA} - E_C^{LDA}), \quad (38)$$

os sobrescritos LDA , HF e GGA são funcionais de energia que representam uma interação de troca (X) ou correlação (C). Os três parâmetros a_0 , a_x e a_C são escolhidos para melhor atender às energias experimentais.

A.6 – Conjunto de Funções de Base

A expansão de uma função desconhecida, tal como um orbital atômico ou molecular, é feita através de um conjunto de funções conhecidas (base) com um número finito de termos (expansão aproximada), visto que é impossível o uso de infinitos termos (expansão exata) na expansão [84]. Funções simples farão com que os cálculos sejam executados mais rapidamente (baixo custo computacional), sendo, porém, menos precisos nos cálculos executados com funções mais sofisticadas (com custo computacional alto), supostamente mais exatos [85]. A escolha adequada do tipo e número de funções de base deve ser feita com base nas propriedades que se deseja calcular, bem como com recursos computacionais disponíveis [86].

Existem dois tipos de funções de base comumente utilizados em cálculos de estrutura eletrônica: Funções Tipo Slater (STF ou STO, do inglês *Slater Type Orbitals*) e Funções Tipo Gaussiana (GTF ou GTO, do inglês *Gaussian Type Orbitals*).

A STO foi proposta por Slater em 1930 e foram as primeiras funções de base a serem utilizadas devido às suas semelhanças com os orbitais atômicos do átomo de hidrogênio. A STO possui a seguinte forma:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N \Upsilon_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad (39)$$

onde N é uma constante de normalização, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ são as funções harmônicas esféricas, n é o número quântico principal que indica o nível de energia do elétron, l é o momento angular que corresponde ao subnível de energia do elétron, m é a componente do momento angular que está associado à região de máxima probabilidade de se encontrar o elétron e ζ é uma constante [87].

Porém, funções deste tipo são computacionalmente muito caras para o cálculo de integrais de dois elétrons. Diante disso, os orbitais do tipo Gaussiano foram introduzidos em 1950 por Boys, afim de simplificar os cálculos computacionais de integrais multicêntricas. Elas podem ser escritas como:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-1} e^{-\zeta r^2}. \quad (40)$$

Funções do tipo Gaussiano dependem de r na forma $e^{-\zeta r^2}$, e essa dependência quadrática faz com a função decaia rapidamente a medida que se afasta do núcleo.

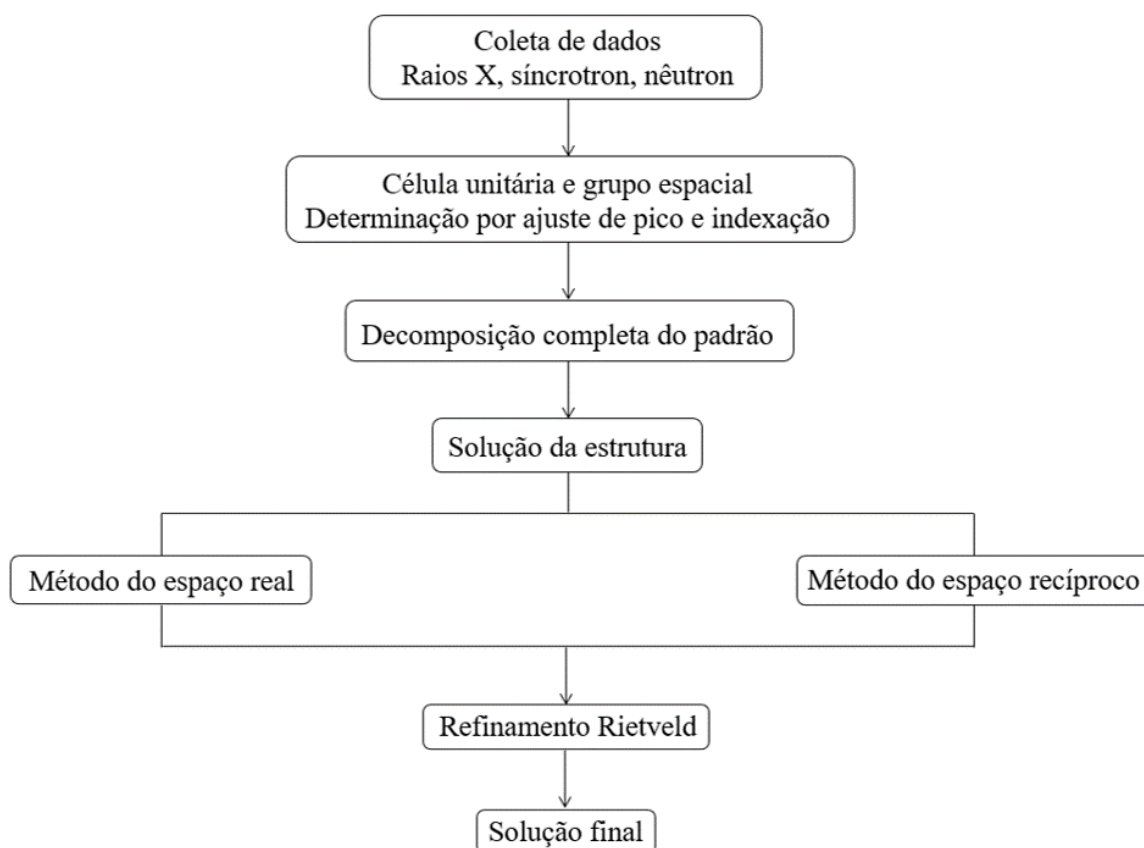
A principal vantagem no uso dessas funções é que o produto de duas funções gaussianas centradas em dois pontos diferentes é equivalente a uma única gaussiana centrada em um terceiro ponto, entre eles [84]. Isto resulta em uma simplificação nos cálculos das integrais de vários centros, uma vez que o produto de duas ou mais funções gaussianas é outra gaussiana.

ANEXO B – DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA

A determinação da estrutura de um composto desconhecido a partir de dados de pó é um processo complexo e difícil em comparação com o processo de determinação da estrutura por monocristal [88]. Devido à sobreposição de picos, especialmente em ângulos altos, extrair intensidades de reflexão individuais em um padrão de pó não é uma tarefa simples.

A determinação da estrutura do cristal a partir dos dados de difração incluem: 1) coleta de um padrão de pó, 2) ajuste de pico e indexação, 3) decomposição completa de padrão, 4) solução de estrutura por métodos de espaço real ou espaço recíproco e 5) refinamento de Rietveld. As etapas do processo de solução da estrutura são mostradas em um diagrama esquemático na Figura 51.

Figura 51 – Um diagrama esquemático que mostra as etapas do processo de determinação da estrutura



Fonte: Autoria própria (2021)

O primeiro passo é obter o padrão de policristais. Esse pode ser obtido por dados de raios X em laboratório, dados de síncrotron ou nêutrons. Na maioria dos casos, utiliza-se dados de raios X de laboratório para resolver a estrutura porque estão disponíveis na maioria dos laboratórios

de pesquisa, embora ter dados de síncrotron e nêutrons aumente drasticamente a qualidade dos resultados [88]. Uma vez que o padrão de policristais é obtido, ele é comparado com os padrões de difração de policristais relatados em bancos de dados de difração de policristais para identificar o grupo espacial ou restringir a alguns grupos possíveis.

Em seguida, a estrutura cristalina e os parâmetros de rede são determinados pelo ajuste de pico e pelo processo de indexação. O ajuste de pico é realizado para determinar as posições de pico do padrão de pó. Alguns programas, como o *Topas* [53], implementam algoritmos avançados para determinar as posições exatas dos picos, modelando as suas formas com funções do tipo lorentziana, gaussiana e pseudo-voigt.

Uma vez que as posições de pico são extraídas, elas são indexadas para obter os parâmetros de rede e o sistema cristalino da célula unitária. Essa indexação pode ser feita manualmente ou usando algum *software* de autoindexação. Mesmo nos programas de autoindexação, os *softwares* dependem da qualidade dos dados, ou seja, o ponto chave para obter bons resultados é ter dados de alta qualidade para indexação [88]. Depois que os parâmetros da célula unitária são encontrados, o próximo passo é encontrar os grupos espaciais possíveis com base em ausências sistemáticas (ausência de reflexões com determinados índices).

Com o grupo espacial e os parâmetros de rede já conhecidos, a decomposição do padrão completo é implementada para refinar os parâmetros da rede antes de inseri-los no processo de solução da estrutura. O principal objetivo da decomposição do padrão completo é extrair intensidades de pico de reflexões individuais do padrão de pó, conseqüentemente, o processo de extração de pico é importante apenas para abordagens espaciais recíprocas porque as intensidades extraídas são as entradas necessárias para resolver a estrutura [89].

Por fim, depois que o modelo foi construído completamente, múltiplos parâmetros devem ser refinados para se obter o melhor acordo possível entre os perfis de difração observados e calculados, ou em outras palavras, entre a estrutura do cristal e da imagem observada no espaço recíproco. Dessa forma, o método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas utilizando dados de difração de pó, é um passo importante para a validação e conclusão do modelo [89].

A seguir serão abordadas as etapas do processo de solução da estrutura cristalina de modo detalhado.

A.1 - Indexação

A primeira etapa da determinação da estrutura cristalina a partir de dados de difração de pó envolve a determinação das dimensões da célula unitária ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) por indexação do padrão de difração de pó [90]. É necessário conhecer a forma da célula unitária e suas dimensões antes de podermos determinar as posições dos átomos dentro dessa célula. Esta célula unitária

é uma base do espaço euclidiano no qual as posições dos átomos são definidas, dessa forma, podemos associar a esta base um tripleto de vetores $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ definido na rede recíproca, onde cada família de planos de rede direta com índices de Miller (h, k, l) está associada a um vetor $\vec{r}^*$ que é normal a ela, e tem o tripleto (h, k, l) como suas coordenadas na rede recíproca [91]. As diferentes famílias de planos definem o sistema cristalino, que é, portanto, determinado pela atribuição de um tripleto de índices de Miller a cada ponto de difração ou em difração em uma amostra policristalina, a cada pico de difração. Isso é conhecido como a indexação dos picos de difração.

No padrão de pó, apenas as informações de espaçamentos interplanares e nenhuma informação sobre os ângulos entre os planos de cristal estão presentes. Portanto, a indexação é, em princípio, um procedimento de tentativa e erro e a exatidão da célula unitária encontrada é baseada exclusivamente na correspondência exata das posições de pico calculadas e observadas. Obviamente, isso só é possível para um padrão com excelente precisão angular. No caso de células unitárias grandes e de baixa simetria, a alta resolução também é necessária para distinguir os picos na sobreposição [92].

Em geral, a complexidade da indexação dos dados de difração de pó sem conhecimento prévio da simetria e/ou das dimensões da célula unitária é inversamente proporcional à simetria da rede, ou seja, quanto maior a simetria, mais simples será o processo de indexação. Por muitos anos foram empregados conhecimentos matemáticos fundamentais para encontrar soluções de problemas de indexação “manualmente”. Hoje em dia, esse processo quase nunca é realizado sem o emprego de um ou vários programas computacionais disponíveis [89].

Na década de 1980, muitos programas foram desenvolvidos para executar automaticamente esse processo de indexação. Os cálculos costumam ser rápidos, mas deixam o usuário “no escuro”, já que ele não participa do processo. O sucesso na identificação da rede é essencialmente determinado pela qualidade das medições. Na maioria das vezes, é necessário um erro de medição menor que um centésimo de grau. Esta é uma condição grave e exige fortes precauções ao fazer as medições [91].

Quando não se tem nenhuma informação sobre a célula unitária, a indexação *ab initio* é feita atribuindo os índices *hkl* para cada pico de Bragg observado nos dados de difração de pó. A indexação pode ser feita com programas de indexação automática que utilizam duas abordagens fundamentalmente diferentes para a indexação *ab initio*, manipulando parâmetros do espaço direto (isto é, as dimensões da célula unitária) ou parâmetros do espaço recíproco (ou seja, índices de reflexão) como variáveis livres, a fim de descrever todos ou quase todos os picos de difração observados [89]. A indexação no espaço direto emprega tanto o chamado método de busca de rede – quando as dimensões da célula unitária variam com um determinado incremento, dentro de certos limites – ou uma busca aleatória do método de Monte Carlo para os parâmetros da célula unitária. Ambos tem um único objetivo: conseguir a melhor descrição do padrão de

difração da medida [91].

B.2 - Determinação do grupo espacial

Depois que o padrão de difração de pó foi indexado com sucesso, o grupo espacial pode ser atribuído. A determinação do grupo espacial baseia-se nas regras de extinção para a reflexão. Um grande problema é uma extensa sobreposição de posições de reflexão em ângulos de difração mais altos, o que dificulta a análise dos reflexos ausentes. Normalmente, só podemos ter certeza sobre a ausência de um número muito limitado de reflexões únicas em ângulos baixos. Dessa forma, para um perfil de difração comumente aparecem vários grupos espaciais possíveis e deve-se escolher o grupo mais coerente [91][92].

B.3 - Solução da estrutura cristalina

O próximo passo requer a determinação do conteúdo da célula unitária, isto é, deve-se estabelecer ou estimar quantos átomos de cada tipo, moléculas ou grupos de átomos espera-se que estejam presentes em uma célula unitária [89]. Para a solução da estrutura a partir de dados de raios X em pó existem duas metodologias: o método do espaço real e o método do espaço recíproco.

B.3.1 - Método do espaço recíproco

No método do espaço recíproco, o objetivo é extrair as intensidades $I(hkl)$ das reflexões individuais diretamente dos dados obtidos no perfil de difração de pó e, em seguida usar esses dados nos cálculos da solução da estrutura que tem sido desenvolvidos para difração de monocristal. Posteriormente, esses valores são usados como entrada para o método direto ou método Patterson para resolver a estrutura. No entanto, por causa da sobreposição dos picos no perfil de DRXP, é muitas vezes difícil a obtenção de valores das intensidades $I(hkl)$ que sejam confiáveis. Dessa forma, muito trabalho sobre o desenvolvimento do método do espaço recíproco tem sido dedicado à melhoria da confiabilidade dos procedimentos de extração de pico [93]. Existem dois métodos bem conhecidos de decomposição de padrão completo, o método de Le Bail [94] e o método de Pawley [95].

B.3.2 - Método do espaço real

No método do espaço real, estruturas de teste são geradas no espaço real, independentemente dos dados experimentais de difração de pó, e a adequação da estrutura de prova é avaliada comparando o perfil de difração calculado para estrutura de prova com o perfil experimental. Esta comparação é quantificada usando um fator apropriado chamado de fator R, conhecido como R_{wp} . Esta estratégia para a solução estrutural tem como objetivo encontrar a estrutura de um cristal de prova que tenha o mais baixo valor possível do fator R. Essa abordagem é equivalente

a explorar uma hipersuperfície $R(\Gamma)$ para encontrar o mínimo global desta, onde Γ representa o conjunto de variáveis que definem a estrutura [93][96]. Depois que for gerado um número suficiente de estruturas, que representam uma amostragem grande da hipersuperfície, a melhor solução identificada é considerada como o modelo inicial para refinamento da estrutura [97].

Em princípio, qualquer técnica de otimização global (por exemplo, Monte Carlo, *Simulated Annealing*, etc) pode ser utilizada para localizar o ponto mais baixo da hipersuperfície $R(\Gamma)$, e uma grande variedade de diferentes estratégias de otimização global tem sido empregada neste sentido [97].

O conhecimento prévio da estrutura, se conhecido, pode ser utilizado para obter o mínimo global em um curto período de tempo. Como exemplo, fragmentos moleculares, como um corpo rígido, podem ser introduzidos, o que reduz o número de variáveis a refinar, aumentando drasticamente as chances de encontrar o mínimo global. A introdução de um corpo rígido é um fator significativo em sólidos moleculares, onde eles tendem a adotar corpos rígidos por natureza devido à natureza covalente das ligações [88].

B.4 - Refinamento de estrutura através do método de Rietveld

Hugo Rietveld em 1969 procurando soluções analíticas no estudo de materiais por difração de nêutrons criou o primeiro programa de tratamento de dados para reduzir efeitos físicos (fator de Lorentz e polarização), instrumentais (tubo de raios X, calibração do zero do equipamento, etc.) e, ainda, os inerentes às características de cada amostra (orientação preferencial, rugosidade, tamanho das partículas e micro deformação), possibilitando a obtenção de informações sobre a estrutura cristalina e permitindo uma maior precisão na determinação dos parâmetros da célula unitária, tamanho das partículas, orientação preferencial e análise quantitativa de fases [98][99].

O método de Rietveld baseia-se na simulação do difratograma de raios X a partir de um modelo envolvendo parâmetros instrumentais e da amostra (parâmetros da estrutura cristalina e as espécies atômicas que ocupam os sítios da rede) [100]. Este método é um meio de refinamento de estruturas cristalinas, que faz uso de dados de difração de raios X. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime o melhor possível do difratograma observado. Os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento, ou seja, os valores atingidos no final do refinamento representam a estrutura cristalina real [100][101].

Para poder aplicar este método é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir dados difratométricos de boa qualidade. O método de mínimos quadrados é utilizado para o refinamento de parâmetros de célula unitária e diversos outros processos que envolvem muitas variáveis. Para isso é necessário minimizar a

seguinte função:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2, \quad (41)$$

onde $w_i = 1/y_i^{obs}$, y_i^{obs} é a intensidade observada para o i-ésimo ponto e y_i^{cal} é a intensidade calculada para o i-ésimo ponto.

A expressão para a intensidade calculada para o i-ésimo ponto é dada por:

$$y_i^{cal} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_i^{back}, \quad (42)$$

onde:

- s é o fator de escala;
- K representa os índices de Miller, h, k, l , para a reflexão de Bragg;
- L_K representa a função polarização e a função de Lorentz;
- F_K é o fator de estrutura para a K-ésima reflexão de Bragg;
- ϕ é a função do perfil de reflexão;
- P_K é a função de orientação preferencial;
- A é o fator de absorção;
- y_i^{back} é a intensidade da radiação de fundo ou *background* para o i-ésimo ponto.

Durante o refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de fatores variáveis é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma. Tais fatores serão analisados a seguir.

B.4.1 - Fator de escala

O fator de escala é a constante que ajusta a intensidade em relação à altura dos picos, ou seja, é um multiplicador necessário para normalizar intensidades integradas observadas experimentalmente com intensidades calculadas [102]. A amplitude da onda (e, portanto, a intensidade) espalhada por um cristal em uma direção específica é calculada para a menor unidade simetricamente independente - a célula unitária. Para comparar as intensidades observadas experimentalmente e as calculadas é necessário medir o valor absoluto da intensidade espalhada [89]. Isso envolve necessariamente [89]:

- Medir a intensidade absoluta do feixe incidente que sai pelas fendas e atinge a amostra;

- Ter uma contagem precisa do espalhamento inelástico e da absorção de radiação pela amostra;
- Medir a intensidade difratada que passa através das fendas, monocromador e detector;
- Correção para a eficiência do detector;
- Conhecimento de fatores tais como o volume de amostra irradiado.

Todos estes fatores são normalizados usando o fator de escala. A intensidade espalhada é medida usando uma escala relativa e a normalização é feita pela análise de todas as intensidades observadas e calculadas usando o método dos mínimos quadrados. O fator de escala é uma das variáveis no refinamento da estrutura e sua correção é crítica para alcançar o melhor acordo entre as intensidades calculadas e observadas [89][102].

B.4.2 - Fator de Lorentz de polarização

A radiação característica de um tubo de raios X é considerada não polarizada, mas tal radiação após ser espalhada ou difratada por uma rede cristalina passa a ser polarizada. A quantidade de polarização depende do ângulo θ através do qual ela é espalhada ou difratada e a magnitude da polarização é dada por [103]:

$$P = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta). \quad (43)$$

O fator de polarização $(1 + \cos^2 2\theta)$ é um fator de correção para a polarização parcial do feixe de raios X que provoca, na onda difratada, um decréscimo na intensidade em função do ângulo de Bragg [103].

Além da polarização, o feixe de raios X incidente é ligeiramente divergente e muitas vezes não é monocromático. Essas características, juntamente com possíveis movimentos da amostra, permitem que um determinado plano de reflexão permaneça mais tempo exposto aos raios X do que os demais [103]. Estas imperfeições podem ser corrigidas pelo fator de Lorentz:

$$L = \frac{1}{\cos \theta \sin^2 \theta}. \quad (44)$$

As contribuições de Lorentz e de polarização para a intensidade espalhada são quase sempre combinadas em um único fator de polarização de Lorentz, que no caso quando nenhum monocromador é empregado é dado como [89]:

$$LP = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{\cos \theta \sin^2 \theta}. \quad (45)$$

B.4.3 - Fator de estrutura

O fator de estrutura pode ser definido como a razão da amplitude espalhada pelo plano (hkl) em relação à amplitude espalhada por um único elétron. O quadrado do seu valor, que corresponde à amplitude total da radiação espalhada, é diretamente proporcional à intensidade de difração [103]. O cálculo do fator de estrutura para um plano (hkl) é feito por meio da seguinte equação:

$$F(hkl) = \sum_n f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}, \quad (46)$$

em que: f_n é o fator de espalhamento atômico do elemento n ; x_n, y_n, z_n são as coordenadas fracionárias dos átomos do elemento n na célula unitária.

O cálculo do fator de estrutura requer que a célula unitária seja conhecida, ou seja, há a necessidade de que sua composição química e as coordenadas fracionárias de cada um de seus átomos sejam conhecidas. Essas características, determinadas por meio de estudos de cristalografia estrutural, encontram-se disponíveis para muitos compostos cristalinos em bancos de dados cristalográficos, muitos deles em formato digital constituindo os chamados arquivos CIF (*crystallographical information file*) [102].

B.4.4 - Funções de perfil

A forma de um pico observado em um difratograma é proveniente de diversos fatores tais como a cristalinidade da amostra, propriedades da amostra e parâmetros instrumentais. É natural que, para que possamos descrevê-la fielmente haja a necessidade de utilizar algumas funções que garantam o melhor ajuste para as características físicas das amostras, a anisotropia das amostras, para descrever o alargamento instrumental, dentre outros fatores que possam influenciar na forma do pico [104]. Diversas funções foram desenvolvidas e são utilizadas em programas com o método Rietveld. Atualmente, quatro funções são amplamente utilizadas: Gaussiana (Eq. 47), Lorentziana (Eq. 48), Pseudo-Voigt (Eq. 49) e Pearson VII (Eq. 50). Destas funções de perfil, as funções Pseudo-Voigt e Pearson VII produzem o melhor ajuste entre os perfis de pico observados e calculados [102].

$$G(x) = \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} \exp(-C_G x^2), \quad (47)$$

$$L(x) = \frac{C_L^{1/2}}{\pi H'} \exp(1 + C_L x^2)^{-1}, \quad (48)$$

$$PV(x) = \eta \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} \exp(-C_G x^2) + (1 - \eta) \frac{C_L^{1/2}}{\pi H'} \exp(1 + C_L x^2)^{-1}, \quad (49)$$

$$PVII(x) = \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta - 1/2)} \frac{C_P^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} (1 + C_P x^2)^{-\beta} \quad (50)$$

onde:

- H e H' são as larguras totais a meia altura dos picos de difração, $H = (U \tan^2(\theta) + V \tan \theta + W)^{1/2}$, é conhecida como fórmula de Caglioti [89], e é a largura total a meia altura como uma função de θ para as funções Gaussiana, Pseudo-Voigt e Pearson VII, onde U , V e W são variáveis livres. $H' = U / \cos \theta + V \tan \theta$, é a largura total a meia altura como uma função de θ para a função Lorentziana, e U e V são variáveis livres.
- $x = (2\theta_i - 2\theta_k) / H_k$, é o ângulo de Bragg do i -ésimo ponto no padrão de difração com sua origem na posição do k -ésimo pico dividida pela largura a meia altura.
- $2\theta_i$ é o ângulo de Bragg do i -ésimo ponto no padrão de difração.
- $2\theta_k$ é o ângulo de Bragg calculado de uma k -ésima reflexão de Bragg.
- $C_G = 4 \ln 2$, e $\frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H}$ é o fator de normalização para a função de Gauss, tal que $\int_{-\infty}^{+\infty} G(x) d(x) = 1$.
- $C_L = 4$, e $\frac{C_L^{1/2}}{\pi H'}$ é o fator de normalização da função de Lorentz, tal que $\int_{-\infty}^{+\infty} L(x) d(x) = 1$.
- $C_P = 4(2^{1/\beta} - 1)$, e $\frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta - 1/2)} \frac{C_P^{1/2}}{\sqrt{\pi}H}$ é o fator de normalização para a função PVII, tal que $\int_{-\infty}^{+\infty} PVII(x) d(x) = 1$.
- $\eta = \eta_0 + \eta_1 2\theta + \eta_2 2\theta^2$, onde $0 \leq \eta \leq 1$, é uma contribuição fracional de uma função de Gauss dentro de uma combinação de Gaussiana e Lorentziana, e η_0 , η_1 e η_2 são variáveis livres.
- $\beta = \beta_0 + \beta_1 / 2\theta + \beta_2 / (2\theta)^2$ é uma função do ângulo de Bragg na função Pearson VII, e β_0 , β_1 e β_2 são variáveis livres.

B.4.5 - Orientação preferencial

A teoria convencional de difração de material policristalino assume que a distribuição dos cristalitos seja completamente aleatória e que a quantidade de grãos seja infinita. Então, uma pequena fração de uma determinada amostra é capaz de reproduzir o mesmo padrão de difração. Todavia, uma orientação completamente randômica dos cristalitos também depende da forma externa dos mesmos. Quando a forma dos cristalitos é anisotrópica, tipo agulha, por exemplo, há uma tendência natural de que as partículas sigam um empacotamento não-randômico. A orientação não aleatória das partículas é chamada de orientação preferencial e pode causar distorções consideráveis na intensidade espalhada [89][102].

Quando os efeitos da orientação preferencial são severos torna-se impossível realizar uma análise de dados de difração de raios X confiável. O efeito da orientação preferencial sobre a intensidade de uma reflexão hkl pode ser descrito como uma função radial do ângulo θ_{hkl} entre o vetor correspondente no espaço recíproco, d_{hkl}^* , e o vetor d_{hkl}^{*T} , o qual especifica a direção da orientação preferencial [89][105]. O ângulo θ_{hkl} pode ser calculado por:

$$\cos \theta_{hkl} = \frac{\mathbf{d}_{hkl}^{*T} \cdot \mathbf{d}_{hkl}^*}{d_{hkl}^{*T} d_{hkl}^*}, \quad (51)$$

onde d_{hkl}^* é o vetor da rede recíproca correspondente ao pico de Bragg hkl e d_{hkl}^{*T} é o vetor da rede recíproca paralelo ao eixo da orientação preferencial [89].

A função radial que descreve a distribuição anisotrópica de um fator de orientação preferencial como função do ângulo é elíptica, e os valores de T_{hkl} , utilizados na Equação (51), podem ser calculados usando a seguinte expressão [89]:

$$T_{hkl} = \frac{1}{N} + \sum_{i=1}^N [1 + (\tau^2 - 1) \cos^2 \theta_{hkl}^i]^{-1/2}, \quad (52)$$

onde T_{hkl} é a soma sobre todos os N pontos simetricamente equivalentes da rede recíproca e τ é o parâmetro de orientação preferencial que pode ser refinado durante o tratamento de dados.

B.4.6 - Radiação de fundo ou "*background*"

A presença de radiação de fundo ou "*background*" no padrão de difração de pó é inevitável. Esta se origina dos espalhamentos inelásticos na amostra, espalhamento dos raios X no ar, no porta amostras, na fluorescência da amostra, etc [89]. Dessa forma, minimizar o *background* é imprescindível para a obtenção de um bom refinamento. Uma função bastante utilizada para este fim é uma função polinomial do tipo [106]:

$$y_i^{back} = \sum_{m=0}^n B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m, \quad (53)$$

onde n é o grau do polinômio, B_m são os coeficientes dos parâmetros refináveis e $BKPOS$ é o número de termos que melhor ajuste o *background* do perfil de difração observado, no qual deve ser especificado pelo usuário.

B.4.7 - Convergência do refinamento

Durante o o refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de parâmetros são utilizados para se calcular a intensidade. Assim, para cada um dos n pontos do difratograma é calculada uma intensidade y_i^{cal} a qual é comparada com a intensidade observada y_i^{obs} . Variações nos parâmetros podem causar alterações tanto na forma quanto na intensidade dos picos. O método de Rietveld procura variar os parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado

da diferença entre a intensidade observada e a calculada por ele $(y_i^{obs} - y_i^{cal})^2$ atinja a mínima, ou seja, os parâmetros serão refinados através do método de mínimos quadrados [107].

Diante disso, pode-se dizer que através de uma base de dados e posterior entrada dos dados teóricos no programa, segue-se a etapa de refinamento dos parâmetros variáveis é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma.

A estrutura cristalina completamente refinada de um material deve resultar em um padrão de difração em pó calculado bem parecidos com os dados coletados. Em outras palavras, a diferença entre os perfis de difração de pó medido e calculado deve ser próximo de zero. Esta ideia básica, estendida a todo o padrão de difração de pó, é a base do método de Rietveld [89].

Para a análise do resultado final do refinamento Rietveld são utilizados alguns fatores tais como o R ponderado, R_{wp} , e o R de Bragg, R_{Bragg} e o *goodness of fit*, χ . Estes parâmetros julgam a qualidade do refinamento e, portanto, provocam um ajuste nos perfis. O índice R ponderado, R_{wp} , é definido como:

$$R_{wp} = 100 \cdot \left(\frac{\sum_j w_j (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2}{\sum_j w_j (y_i^{obs})^2} \right)^{1/2}. \quad (54)$$

Se o R_{wp} está diminuindo, então o refinamento está sendo bem sucedido. No final do refinamento ele não deve estar mais variando, significando que o mínimo já foi atingido. Se o R_{wp} está aumentando, então algum parâmetro está divergindo do valor real e o refinamento deve ser interrompido para uma análise mais detalhada, pelo usuário, dos parâmetros sendo refinados [107].

A razão entre o R_{wp} e o R_{exp} (reflete a qualidade dos dados e representa o valor estatisticamente esperado para o R_{wp}) é conhecida como *goodness of fit*, χ , e deve se aproximar de 1 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos [107]. O *goodness of fit* é escrito como:

$$\chi = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}, \quad (55)$$

onde que o R_{exp} é dado por:

$$R_{exp} = 100 \cdot \left(\frac{(N - P)}{\sum_j w_j (y_i^{obs})^2} \right)^{1/2}. \quad (56)$$

Dessa forma, substituindo as Equações (54) e (56) na Equação (55):

$$\chi = \left(\frac{\sum_j w_j (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2}{(N - P)} \right)^{1/2}, \quad (57)$$

onde N é o número de pontos medidos e P é o número de parâmetros refinados.

Todos esses índices fornecem subsídios ao usuário para julgar a qualidade do refinamento. Entretanto, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina e sim apenas com o perfil do difratograma. Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular o R_{Bragg} , que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos [107]:

$$R_{Bragg} = 100 \cdot \left(\frac{\sum_h |I_h^{obs} - I_h^{cal}|}{\sum_h |I_h^{obs}|} \right), \quad (58)$$

onde I_h^{obs} é a intensidade do pico e I_h^{cal} é a intensidade do pico calculado.