

Programa de Pós-Graduação em Ciências Física de Materiais

Dissertação

## OBTENÇÃO, ESTUDO CRISTALOQUÍMICO E INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES FLUORESCENTES DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES CONTENDO ÁCIDO PÍCRICO E DERIVADOS NITROGENADOS

Ana Luiza de Souza Moura



Ouro Preto





# Obtenção, estudo cristaloquímico e investigação de propriedades fluorescentes de sistemas multicomponentes contendo ácido pícrico e derivados nitrogenados

Proposta de Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências com ênfase em Física de Materiais da FIMAT-UFOP, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

### Área de Concentração: Física de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo de Souza Corrêa

Ouro Preto - 2021

#### SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

M929o Moura, Ana Luiza de Souza.

Obtenção, estudo cristaloquímico e investigação de propriedades fluorescentes de sistemas multicomponentes contendo ácido pícrico e derivados nitrogenados. [manuscrito] / Ana Luiza de Souza Moura. -2021.

85 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Correa.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Ciencias. Área de Concentração: Física de Materiais.

1. Cristalografia. 2. Sistema multicomponente. 3. Estrutura molecular. 4. Ácido pícrico. 5. Quimiossensor. I. Correa, Rodrigo. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 501:620

Bibliotecário(a) Responsável: Luciana De Oliveira - SIAPE: 1.937.800



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO REITORIA INSTITUTO DE CIENCIAS EXATAS E BIOLOGICAS PROGRAMA DE POS-GRADUACAO EM CIENCIAS/FISICA DE MATERIAIS



#### FOLHA DE APROVAÇÃO

Ana Luiza de Souza Moura

#### Obtenção, estudo Cristaloquímico e investigação de Propriedades Fluorescentes de novos sistemas multicomponentes contendo Ácido Pícrico e derivados Nitrogenados

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Mestre

Aprovada em 22 de novembro de 2021.

Membros da banca

Prof. Dr. Rodrigo de Souza Corrêa - Orientador (Universidade Federal de Ouro Preto) Prof. Dr. Paulo de Sousa Carvalho Júnior - (Universidade Federal do Mato Grosso do Sul) Prof. Dr. Juan Carlos Tenorio Clavijo - (Universidade Federal do Rio de Janeiro)

Rodrigo de Souza Corrêa, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 25/03/2022.



Referência: Caso responda este documento, indicar expressamente o Processo nº 23109.003592/2022-22

SEI nº 0299695

R. Diogo de Vasconcelos, 122, - Bairro Pilar Ouro Preto/MG, CEP 35400-000 Telefone: - www.ufop.br

#### AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a minha família, a minha mãe Luciana, ao meu pai Geraldo e a minha irmã Fernanda, por todo carinho, apoio e compreensão durante esses 2 anos.

Gostaria de agradecer a Rosângela e a Josiane por terem me acolhido e terem sido minha família em Ouro Preto.

Agradeço também aos meus amigos, e aos amigos que fiz durante esse percurso por todo o apoio, assim como ao grupo de pesquisa Laquesi, que mesmo com o pouco contato devido a pandemia, me acolheu muito bem, em especial ao Pedro que contribuiu bastante para a realização deste trabalho. Agradeço ao meu orientador Prof<sup>o</sup>. Dr. Rodrigo de Souza Corrêa, por toda a atenção durante esses dois anos, e por toda a compreensão nesse período de pandemia, que foi tão difícil para todos.

Agradeço também a Prof<sup>a</sup>. Charlene C. Correa do Departamento de Química-UFJF pelas análises de difração de raios X por monocristal.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, fica aqui o meu agradecimento pela bolsa fornecida, assim como agradeço a Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP-MG), a Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação (PROPPI) e ao programa de Pós-Graduação FIMAT.

"Se você não está disposto a aprender ninguém pode ajudá-lo. Se você está determinado a aprender, ninguém pode impedi-lo."

– T. Harv Eker

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 Típico Potencial de Lennard-Jones. (Adaptado de STONE,2013), onde r é a distância
entre os átomos, $r_m$ é a distância onde a energia é mínima, V é a energia potencial, $\sigma$ distância
onde a energia é nula, $\epsilon$ é a altura do poço potencial17
Figura 1-2. Principais modos para a interação de hidrogênio. D - átomo doador; A - átomo
aceptor
Figura 1-3. Graph sets para os diferentes padrões de interação de hidrogênio, os átomos
numerados e destacados na cor vermelha são os que participam do padrão. a) Padrão finito, b)
Padrão Intramolecular, c) Padrão Anel e d) Padrão Cadeia20
Figura 2-1. Representação das diferentes formas sólidas
Figura 2-2. Compostos utilizados como componentes dos sistemas. AP - Ácido Pícrico, ADA -
Amantadina, DPK - 2,2'-dipiridil cetona, PPY - 4-pirrolidinilpiridina, BBPY - 4,4'-diterc-butil-
2,2'-bipiridina, DPO - 2,5-difeniloxazol
Figura 2-3. Representação esquemática da diferença entre um sal e um cocristal, destacando a
posição do próton25
Figura 3-1. Diagrama de transições eletrônicas no espectro de absorção (Adaptado de PAIVA
et al., 2015)
Figura 3-2. Superfícies de Hirshfeld para a molécula de Ácido pícrico
Figura 3-3. Gráfico de fingerprint 2D para o AP. di mostra a distância de contato entre o núcleo
dos átomos internos e a superfície; de mostra a distância de contato entre o núcleo dos átomos
externos e a superfície
Figura 3-4 Diagrama de Perrin-Jablonski. 0,1,2 – Níveis vibracionais, S – Estados singleto, T
– Estado tripleto (Adaptado de LAKOWICZ, 2006)
Figura 4-1 Imagem obtida dos materiais obtidos por meio de uma lupa com aumento de 4x. 35
Figura 4-2 Espectro de absorção na região do ultravioleta-Visível para o composto DPO-AP
em metanol
Figura 4-3 Espectro na região do infravermelho dos compostos ácido pícrico (AP) e da nova
forma cristalina ADA-AP.H <sub>2</sub> O
Figura 4-4. a) Estrutura cristalina do composto $(C_{10}H_{21}N)^+(C_6H_2N_3O_7)^H_2O$ , b) Estrutura
cristalina do composto $(C_{11}H_9N_2O)^+(C_6H_2N_3O_7)^-$ , c) Estrutura cristalina do composto
$(C_9H_{13}N_2)^+(C_6H_2N_3O_7)^-$ , d) Estrutura cristalina do composto $(C_{18}H_{25}N_2)^+(C_6H_2N_3O_7)^-$ , e)

Estrutura cristalina do composto $(C_{15}H_{12}NO)^+(C_6H_2N_3O_7)^-$ . Todos os elipsoides estão			
representados com 30% de probabilidade46			
Figura 4-5. Sobreposição das duas moléculas de PPY presentes na unidade assimétrica 47			
Figura 4-6. Principais síntons das interações de H observadas neste trabalho			
Figura 4-7. Representação das principais interações de H observadas na estrutura ADA-			
AP.H <sub>2</sub> O			
Figura 4-8. Cadeia infinita, C22(10), ao longo da direção [101]51			
Figura 4-9. a) Planos passando pelos átomos de carbono do picrato de forma a representar os			
contatos $\pi$ -stacking formando uma coluna infinita b) Empacotamento cristalino ao longo do			
eixo b. Representação por equivalências de simetria com as moléculas de ADA e as moléculas			
de água em azul, e as moléculas de AP em verde52			
Figura 4-10. Contatos intermoleculares para o composto PPY-AP53			
Figura 4-11. a) Distâncias centro-centro. b) Vista do empacotamento cristalino ao longo do eixo			
b. Representação por equivalência de simetria do empacotamento cristalino ao longo do eixo b			
com as moléculas de PPY em azul e as moléculas de AP em verde54			
Figura 4-12. Contatos intermoleculares para o composto DPO-AP			
Figura 4-13 a) Distâncias centro-centro. b) Empacotamento cristalino ao longo do eixo b.			
Representação por equivalência de simetria vista ao longo do eixo c com as moléculas de DPO			
em verde e as moléculas de AP em azul			
Figura 4-14 a) Contatos intermoleculares para o composto DPK-AP. b) Vista do			
empacotamento cristalino ao longo do eixo b. Representação por equivalência de simetria ao			
longo do eixo b com as moléculas de DPK em azul e as moléculas de AP em verde57			
Figura 4-15. a) Contatos intermoleculares para o composto BBBPY-AP. b) Vista do			
empacotamento cristalino ao longo do eixo b. Representação por equivalência de simetria ao			
longo do eixo b com as moléculas de BBBPY em azul e as moléculas de AP em verde. c)			
Representação dos anéis em uma cadeia infinita, C32(14)[R21(7)] ao longo do eixo			
cristalográfico b			
Figura 4-16. Gráfico com as porcentagens dos contatos intermoleculares observados nos			
compostos obtidos			
Figura 4-17. Superfícies de Hirshfled d <sub>norm</sub> para o composto ADA-AP.H <sub>2</sub> O. a) Superfície			
entorno da molécula de água, b) superfície entorno do cátion, c) a superfície entorno do			
oxigênio do grupo fenolato e d) são as superfícies entorno dos grupos nitro			

Figura 4-18 a) Superfície de Hirshfeld do ânion picrato para o composto ADA-AP.H2O. b)
Superfície de Hirshfeld indexada para o sistema PPY-AP para as duas moléculas presentes na
estrutura. c) Superfície de Hirshfeld indexada para o sistema DPO-AP. Os triângulos da
interação π-stacking estão destacados com círculos vermelhos
Figura 4-19 Fingerprints para a) Ácido Pícrico, b) ADA-AP.H <sub>2</sub> O, c) DPK-AP, d) PPY-AP, e)
BBBPY-AP e f) DPO-AP
Figura 4-20. Espectro de fluorescência para o composto DPO-AP e para os materiais de partida,
em metanol
Figura 4-21. Comparativo entre os espectros de absorção e emissão para o composto DPO-AP
1 x 10 <sup>-5</sup> mol/L, em metanol
Figura 4-22. Espectro de emissão do filme de DPO-AP
Figura A-1 Espectro UV-vis para a amostra ADA-AP.H <sub>2</sub> O77
Figura A-2 Espectro UV-vis para a amostra DPK-AP78
Figura A-3 Espectro UV-vis para a amostra PPY-AP
Figura A-4 Espectro UV-vis para a amostra BBBPY-AP79
Figura A-5. Espectro no infravermelho para o composto DPK-AP79
Figura A-6. Espectro no infravermelho para o composto PPY-AP
Figura A-7. Espectro no infravermelho para o composto BBBPY-AP80
Figura A-8. Espectro no infravermelho para o composto DPO-AP81
Figura A-9. Mapeamento da Superfície de Hirshfeld dnorm a) para o componente catiônico e
b) para o componente aniônico, do composto DPK-AP
Figura A-10.Mapeamento da Superfície de Hirshfeld dnorm a) para o componente catiônico e
b) para o componente aniônico, do composto PPY-AP
Figura A-11. Mapeamento da Superfície de Hirshfeld dnorm a) para o componente catiônico e
b) para o componente aniônico, do composto BBBPY-AP
Figura A-12. Mapeamento da Superfície de Hirshfled dnorm a) para o componente catiônico e
b) para o componente aniônico, com composto DPO-AP
Figura A-13 Comparativo para o espectro de fluorescência para a amostra DPO-AP na
concentração $1 \times 10^{-3}$ mol/L, com $\lambda_{exc} = 308$ nm
Figura A-14. Espectro de fluorescência para o composto ADA-AP.H <sub>2</sub> O, λ <sub>exc</sub> =354 nm84
Figura A-15. Espectro de fluorescência para o composto DPK-AP $\lambda_{exc}$ =243 nm
Figura A-16. Espectro de fluorescência para o composto PPY-AP, λ <sub>exc</sub> =281 nm85

Figura A-17 Espectro de fluorescência para o composto BBBPY-AP,  $\lambda_{exc}$ =286 nm. ......85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1. Sumário das funções no mapeamento das Superfícies de Hirshfeld
Tabela 4-1. Valores obtidos para $\Delta pK_a$ , predições do sistema esperado e do encontrado, ponto
de fusão (°C) e rendimentos (%) dos sistemas multicomponentes
Tabela 4-2. Bandas de absorção observadas no espectro UV-vis para as amostras
Tabela 4-3. Tabela contendo a principais bandas observadas na região do infravermelho e suas
respectivas atribuições
Tabela 4-4. Dados cristalográficos para os cristais obtidos
Tabela 4-5 Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para as cinco
estruturas
Tabela 4-6. Distâncias para as interações de H para os cristais obtidos, onde D significa átomo
doador de H, enquanto A refere-se ao átomo aceptor de H 59

## LISTA DE ABREVIATURAS

ADA	Adamanteno	
AP	Ácido Pícrico	
BBBPY	4,4'-diterc-butil-2,2'-bipiridina	
CSD	Cambridge Structural Database	
DPK	2,2'-dipiridilcetona	
DPO	2,5-difeniloxazol	
HEDM	"High energy density materials" – Materiais de alta densidade energética	
NAC	"Nitroaromatic compounds" – Composto nitroaromático	
OECD	Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico	
PPY	4-pirrolidinilpiridina	
TNP	2,4,6-Trinitrofenol	
TNT	Trinitrotolueno	
UV-vis	Ultravioleta e visível	

#### **RESUMO**

A química supramolecular, ou a "química além da molécula", consiste no estudo e na montagem de sistemas baseados nas interações intermoleculares, as ligações não-covalentes, que ocorrem entre as moléculas, sendo então responsáveis pela estrutura e organização dessas moléculas no espaço. Um tipo de sistema que é construído a partir dessas interações, são os sistemas multicomponentes, sólidos cristalinos que podem ser sais ou cocristais. No presente trabalho foram obtidos cinco novos sais de picrato contendo compostos nitrogenados, sendo eles ADA-AP.H<sub>2</sub>O, PPY-AP, DPK-AP, BBBPY-AP and DPO-AP, onde AP significa ácido pícrico, ADA é amantadina, PPY é 4-pirrolidinilpiridina, DPK é 2,2'-dipiridil cetona, BBBPY é 4,4'-diterc-butil-2,2'-bipiridina e DPO é 2,5-difeniloxazol. Os materiais foram obtidos por meio de recristalização em acetonitrila, envolvendo a proporção 1:1 de ácido pícrico e derivado nitrogenado. Os cinco compostos obtidos foram caracterizados por ponto de fusão e por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV). Todas as estruturas cristalinas foram elucidadas pela técnica de difração de raios X por monocristal (DRX), permitindo confirmar a estrutura proposta. Os dados de DRX fornecem informações importante sobre a natureza molecular dos materiais. Observou-se que em todos os casos estudados, houve a formação de sais, oriundos da transferência de um hidrogênio do ácido pícrico para o derivado nitrogenado. Detalhes sobre as interações intermoleculares das cinco novas espécies foram estudadas pelas análises das superfícies de Hirshfeld e dos gráficos de fingerprint 2D. Por fim, estudos por espectroscopia de fluorescência estacionária revelou que apenas o composto DPO-AP apresenta um comportamento fluorescente diferente, frente a presença do ácido pícrico. Isto revela que o derivado nitrogenado DPO pode vir a atuar com um sensor para detecção de ácido pícrico. Estudos mais detalhados serão realizados para melhor entender este comportamento.

Palavras-chave: Cristalografia, sólidos multicomponentes, estrutura molecular, ácido pícrico, quimiossensor.

#### ABSTRACT

Supramolecular chemistry, or "chemistry beyond the molecule", consists of the study and assembly of systems based on intermolecular interactions, the non-covalent bonds, which occur between molecules and are then responsible for the structure and organization of these molecules in space. One type of system that is built from these interactions are multicomponent systems, crystalline solids that can be either salts or cocrystals. In the present study, five new picrate salts containing nitrogenous compounds were obtained, namely ADA-AP.H<sub>2</sub>O, PPY-AP, DPK-AP, BBBPY-AP e DPO-AP, where AP stands for picric acid, ADA is amantadine, PPY is 4-pyrrolidinylpyridine, DPK is 2,2'-dipyridyl ketone, BBBPY is 4,4'-ditert-butyl-2,2'bipyridine and DPO is 2,5-diphenyloxazole. The materials were obtained by recrystallization in acetonitrile, involving a 1:1 ratio of picric acid and nitrogen derivative. The five compounds obtained were characterized by melting point and absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible region (UV-vis) and absorption spectroscopy in the infrared region (IR). All crystal structures were elucidated by single crystal X-ray diffraction (XRD), allowing to confirm the proposed structure. XRD data provide important information about the molecular nature of materials. It was observed that in all cases studied, there was the formation of salts, arising from the transfer of a hydrogen from picric acid to the nitrogenous derivative. Details about the intermolecular interactions of the five new species were studied by analyzing the Hirshfeld surfaces and 2D fingerprint plots. Finally, studies by stationary fluorescence spectroscopy revealed that only the compound DPO-AP presents a different fluorescent behavior when faced with the presence of picric acid. This reveals that the nitrogen derivative DPO can act as a sensor for detection of picric acid. More detailed studies will be carried out to better understand this behavior.

Keywords: Crystallography, multicomponent solids, molecular structure, picric acid, chemosensor.

AGRADECIMEN	VTOS	iii
LISTA DE FIGU	RAS	vi
LISTA DE TABE	ELAS	ix
LISTA DE ABRI	EVIATURAS	X
RESUMO		xi
ABSTRACT		xii
1. Introdução		
1.1. Química	Supramolecular: Aspectos iniciais	
1.2. Engenha	aria de Cristais como uma estratégia para síntese supramolecular	16
1.3. Contatos	s Intermoleculares	17
2. Revisão da l	iteratura	
2.1. Ácido P	ícrico: do composto explosivo a um coformador estratégico	21
2.2. Sistemas	s Multicomponentes	
2.2.1. Sal	ou cocristal? A importância da posição do próton	24
3. Metodologia	۱	
3.1. Síntese d	de novas formas sólidas	
3.2. Caracter	ização dos materiais	
3.2.1. Med	didas de UV-Vis	
3.2.2. Esp	ectroscopia Vibracional na região do infravermelho	
3.2.3. Difi	ração de raios X por monocristal	
3.2.4. Sup	erfície de Hirshfeld	
3.2.5. Aná	ílises de Fluorescência	
4. Resultados e	discussão	
4.1. Medidas	s de UV-Vis	
4.2. Espectro	oscopia vibracional na região do infravermelho	

# SUMÁRIO

4	.3. Difração de raios X por monocristal	13
	4.3.1. Aspectos intramoleculares das estruturas ADA-AP.H <sub>2</sub> O, DPK-AP, PPY-A BBBPY-AP e DPO-AP	Р, 15
	4.3.2. Aspectos intermoleculares das estruturas ADA-AP.H <sub>2</sub> O, DPK-AP, PPY-A BBBPY-AP e DPO-AP	P, 19
4	.4. Superfície de Hirshfeld $\epsilon$	50
4	.5. Análise de Fluorescência	56
5.	Considerações finais	59
6.	Referências	70
A.	Apêndice	77

#### 1. Introdução

#### 1.1. Química Supramolecular: Aspectos iniciais

Em 1987, Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn e Charles J. Pedersen, receberam em conjunto o prêmio Nobel em Química "pelo desenvolvimento e uso de moléculas com interações específicas de estrutura de alta seletividade", um estudo focado no reconhecimento molecular e redes de alta ordem formadas por interações não covalentes, campo de aplicação da química supramolecular, conhecida como a "química além da molécula"(HUANG; ANSLYN, 2015; LEHN, JEAN MARIE, 2007).

Sendo um conceito introduzido em 1978, que se baseou em três principais ideias: a de *reconhecimento molecular*, de acordo com o conceito de receptor proposto por Paul Ehrlich a partir da concepção que as moléculas não agem se elas não se ligarem, combinado com a noção de que essa ligação deve ser seletiva, como diz o conceito "chave-fechadura" proposto por Emil Fisher em 1984; a ideia de *fixação*, a afinidade entre as moléculas, que está relacionada a ideia de *coordenação* proposta por Alfred Werner (LEHN, JEAN-MARIE, 1995), essas ideias culminaram então, na noção de que as moléculas carregam "informação química", que é a base para entender como as moléculas se auto organizam. (LEHN, JEAN MARIE, 2017)

Na química molecular, temos os átomos como unidades bases formadoras de moléculas, já na química supramolecular temos as unidades "*host*" e "*guest*", como proposto por Lehn, como unidades bases formadoras das supermoléculas. As moléculas, agora entendidas como *host* e *guest*, que armazenam a informação química, utilizam essa informação no momento da construção da supermolécula. Comparando a química molecular com a química supermolecular, o papel exercido pelos átomos passa a ser da molécula, ao invés de olharmos para a ligação covalente, focamos nas interações intermoleculares, e a principal diferença se resume em que para a química supramolecular as propriedades das moléculas podem ser reduzidas, ou expressas, em termos das propriedades dos átomos, na química supramolecular as propriedades da supermolécula passam a depender majoritariamente da forma em que as moléculas se auto organizam, as propriedades das moléculas isoladas, já não importam tanto. (DESIRAJU, GAUTAM RADHAKRISHNA; VITTAL; RAMANAN, 2011; STEED; ATWOOD, 2022)

O estudo da química supramolecular tem como objetivo o maior controle sobre ligações intermoleculares, aumentando assim a complexidade dos sistemas moleculares estruturados por interações não-covalentes. São essas interações que definem o comportamento individual e em conjunto das moléculas, dessa maneira pode-se dizer que a química supramolecular visa a montagem molecular construída a partir de interações intermoleculares. (LEHN, JEAN-MARIE, 1995; YOU; ZHA; ANSLYN, 2015) O foco no estudo da montagem de sistemas baseados nas suas interações não-covalentes favorece o desenvolvimento de sensores químicos através do controle da estrutura eletrônica aumentando a seletividade da molécula. (HUANG; ANSLYN, 2015; LEHN, JEAN MARIE, 2007)

Com o advento da química supramolecular, vários outros campos de estudo da química começaram a ser desenvolvidos, dentre eles a Engenharia de Cristais.

#### 1.2. Engenharia de Cristais como uma estratégia para síntese supramolecular

Entendendo um cristal como um arranjo ordenado periodicamente de um conjunto de átomos ou moléculas, torna-se simples de classificar um cristal dentro da definição de uma supermolécula, como proposto por Lehn: "um sistema altamente organizado e complexo que se mantem unido por interações intermoleculares", sendo então a Engenharia de Cristais, a química das supermoléculas periódicas. (BRAGA, 2003)

O termo Engenharia de Cristais foi utilizado pela primeira vez por R. Pepinsk em 1955, é uma área que surge para tentar responder a seguinte pergunta: "Dada a estrutura molecular de um composto, qual será a sua estrutura cristalina?". A Engenharia de Cristais pode ser entendida como a síntese planejada de um cristal que tenha uma função predeterminada, consiste na aplicação dos conhecimentos de interações intermoleculares com base no empacotamento cristalino, com o objetivo de obter um maior controle sobre as propriedades físicas e químicas do novo sólido a ser formado. (BRAGA, 2003; DESIRAJU, GAUTAM RADHAKRISHNA; VITTAL; RAMANAN, 2011)

Entretanto, prever qual será a estrutura cristalina de um sólido tem se mostrado um desafio para o químico na área de Engenharia de Cristais. Uma estratégia que pode ser utilizada para contornar esse problema é a ideia de *síntons supramoleculares*, definido por Desiraju em 1995 como uma subunidade dentro do cristal molecular, esses síntons são padrões que podem se repetir dependendo dos grupos funcionais presentes nas moléculas, quanto mais forte e direcional as interações mais esses padrões irão se repetir, podendo então ser utilizados como uma forma de tentar prever qual a estrutura

cristalina que será formada. (DESIRAJU, GAUTAM R., 2013; DESIRAJU, GAUTAM RADHAKRISHNA; VITTAL; RAMANAN, 2011)

#### **1.3.** Contatos Intermoleculares

Considerando a matéria como um conjunto de moléculas, a ideia de que existem forças entre as mesmas surge naturalmente, e as próprias fases da matéria, sólida, líquida e gasosa, por si só são fortes evidências da existência de forças atrativas e repulsivas entre as moléculas que compõe a matéria. Proposto em 1924, por John Lennard-Jones, o Potencial de Lennard-Jones é um simples modelo matemático que representa como as forças de atração e repulsão se comportam entre duas moléculas ou átomos. (LENNARD-JONES, 1931; STONE, 2013) O Potencial tem a expressão:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right]$$
(1)

Onde dentro dos colchetes o primeiro termo representa a força de repulsão e o segundo a força de atração, o Potencial então toma a forma mostrada na Figura 1-1:



Figura 1-1 Típico Potencial de Lennard-Jones. (Adaptado de STONE,2013), onde r é a distância entre os átomos,  $r_m$  é a distância onde a energia é mínima, V é a energia potencial,  $\sigma$  distância onde a energia é nula,  $\epsilon$  é a altura do poço potencial.

Isto é, tem-se a região atrativa a longas distâncias, onde o potencial é negativo, e uma região repulsiva a curtas distâncias. A região de separação  $r_m$  indica onde a energia é mínima, e a menor distância  $\sigma$ , indica onde o potencial é zero,  $\varepsilon$  indica a altura do poço potencial.

Vários são os fenômenos físicos responsáveis por essas forças de atração e repulsão, os que são importantes para a presente discussão surgem das interações eletrostáticas e podem ser divididos em dois grupos: *longas-distâncias*, que podem ser do tipo eletrostático, consequência da interação entre as cargas das moléculas e podem ser atrativas ou repulsivas. Podem ser do tipo indutivo, consequência da distorção da molécula sob campo elétrico de seus vizinhos e é sempre atrativa. Enquanto do tipo dispersiva é consequência da variação da distribuição das cargas nas moléculas, que buscam então a conformação de menor energia à medida que as moléculas se aproximam, resultando então em uma força atrativa. Outro grupo inclui contatos de *curtas-distâncias*. Os efeitos deste segundo grupo surgem quando as distâncias entre as moléculas é tal que as funções de onda se sobrepõem significamente e a troca de elétrons entre as mesmas se torna possível, podem ser do tipo troca-repulsão, troca-indução, troca-dispersão e transferência de carga, sendo o primeiro tipo o efeito mais dominante. (STONE, 2013)

Essas forças entre as moléculas, ou as interações intermoleculares são, no geral, mais fracas que as interações intramoleculares e possuem três propriedades importantes: força, direcionalidade e dependência com a distância. A segunda propriedade, direcionalidade, é a mais importante para a geometria que as moléculas assumem dentro de um sistema, como por exemplo um cristal, que é uma rede periódica e ordenada de átomos ou moléculas. As interações podem ser isotrópicas, sem direcionalidade, e responsáveis pelo empacotamento mais compacto das moléculas, ou anisotrópico, com direcionalidade, que é então responsável pelo arranjo assumido pelas moléculas. O tipo mais importante de interação anisotrópica é a interação de hidrogênio que tem um importante papel no reconhecimento molecular. (DESIRAJU, GAUTAM RADHAKRISHNA; VITTAL; RAMANAN, 2011) Na literatura tem-se várias definições sobre o que seria considerado uma interação de hidrogênio, para o presente trabalho iremos utilizar a definição dada pela IUPAC: " ligações de hidrogênio, são interações atrativas entre um átomo de hidrogênio de uma molécula ou fragmento molecular D-H, onde D é mais eletronegativo que H, e um átomo ou grupo de átomos (A) na mesma molécula ou em uma molécula diferente."(SOBCZYK, 2005) Alguns dos modos mais vistos para a interação de hidrogênio são apresentados na Figura 1-2.



Figura 1-2. Principais modos para a interação de hidrogênio. D - átomo doador; A - átomo aceptor.

Para nomear uma interação de hidrogênio como D-H ··· :A, é preciso entender as diferenças entre o átomo doador (D) e o átomo aceptor (A). A parte D-H, é dita doadora de hidrogênio, e pode ser um ácido de Brønsted ou de Lewis, ou aceptor de elétrons, já a parte :A é dita aceptora de hidrogênio, ou uma base de Brønsted ou de Lewis, ou doadora de elétrons. Quando os átomos envolvidos nessa interação são átomos com eletronegatividade maior ou igual a 3,0 eV, essas interações são ditas convencionais, quando envolvem átomos com eletronegatividade menor são ditas interações não convencionais.(GILLI; GILLI, 2009)

As interações de hidrogênio convencionais, que envolvem átomos como nitrogênio, oxigênio, cloro, flúor e bromo, são muitas vezes entendidas como interações fortes, embora a força dessa interação também dependa da distância entre os átomos e do ângulo entre eles, quanto mais curta a distância e mais próximo de 180°, maior a força da interação. As interações não convencionais são interações mais fracas, como por exemplo a interação C-H … O, muito presente em cristais orgânicos e biomoléculas, as distâncias dessas interações podem variar de 3,0-4,0 Å, e o ângulo de 90-150°.(DESIRAJU, GAUTAM RADHAKRISHNA, 1991; GILLI; GILLI, 2009)

Uma maneira de classificar e analisar as ligações de hidrogênio de acordo com os padrões que apresentam nos cristais orgânicos são os "*graph sets*". O método consiste em descrever esses padrões como  $\mathbf{G}_{d}^{a}(\mathbf{n})$ , onde G pode ser 4 padrões diferentes: cadeia (C), anel (R), interação intramolecular (S)

e outros padrões finitos (D), **a** indica o número de átomos aceptores, **d** o número de átomos doadores e **n** o número de átomos que participam do padrão. (BERNSTEIN *et al.*, 1995; CORPINOT; BUČAR, 2019; ETTER; MACDONALD; BERNSTEIN, 1990)



Figura 1-3. *Graph sets* para os diferentes padrões de interação de hidrogênio, os átomos numerados e destacados na cor vermelha são os que participam do padrão. a) Padrão finito, b) Padrão Intramolecular, c) Padrão Anel e d) Padrão Cadeia.

#### 2. Revisão da literatura

#### 2.1. Ácido Pícrico: do composto explosivo a um coformador estratégico

Os contatos intermoleculares previamente apresentados têm sido muito utilizados no reconhecimento molecular e desenvolvimento de diversos sensores químicos específicos. Recentemente, sensores químicos têm sido amplamente utilizados na detecção de compostos ambientalmente importantes, tais como os compostos nitroaromáticos (NACs), dentre eles o ácido pícrico (AP) ou 2,4,6-trinitrofenol (TNP). O AP é um ácido orgânico relativamente forte (pKa= 0,38 a 25°C), possuindo em sua estrutura três grupos nitro ligados a um anel fenólico, sendo então um aceptor de hidrogênio politópico (STILINOVIĆ; KAITNER, 2011), o que torna essa uma molécula interessante para o estudo de interações intermoleculares, principalmente pontes de hidrogênio.

Altamente nocivo ao ambiente e a saúde humana, devido ao seu caráter explosivo e por ser solúvel em água. O contato pode causar irritação na pele e nos olhos, assim como levar ao desenvolvimento de doenças crônicas.(ARETI *et al.*, 2019; KALITA *et al.*, 2016; PENG *et al.*, 2011) O AP teve seu poder explosivo comprovado por Hermann Sprengel em 1871(MAITI *et al.*, 2017), é então largamente utilizado na indústria na preparação de explosivos, fármacos, corantes, fogos de artifício, combustível para foguetes, etc. Tendo sido listado na Tabela Química de Alto Volume de Produção da Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) devido ao alto volume de produção desse ácido pelos países pertencentes a essa organização.(NAGARKAR; DESAI; GHOSH, 2016)

Apesar de possuir caráter explosivo mais forte que o trinitrotolueno (TNT), pouca atenção ainda tem sido dada ao AP, quando comparado ao primeiro.(PENG *et al.*, 2011) Os sensores moleculares já conhecidos na literatura para detecção do AP em sua maioria sofrem desvantagens como interferências por outros NACs, baixa solubilidade em água e alta faixa de detecção, o que demonstra uma deficiência na aplicação desses sensores.(ARETI *et al.*, 2019)

Considerando as características ácidas da molécula de AP, isso pode ser uma estratégia para o desenvolvimento de sensores químicos pela combinação de moléculas com características básicas. Assim, derivados nitrogenados despontam como potenciais agentes para interagir com AP, formando sistemas multicomponente apresentando o AP como coformador. Vale ressaltar a importância

estrutural que a molécula de AP apresenta. Atualmente, existem aproximadamente 1500 estruturas cristalinas depositadas na base de dados CSD (*Cambridge Structural Database*, versão 2021.2 atualizada em Setembro de 2021) (GROOM *et al.*, 2016) contendo como coformador o ácido pícrico e derivados, formando sais, cocristais e complexos metálicos. O fato desta molécula ser amplamente estudada enfatiza sua versatilidade estrutural e importância no campo da cristalografia.

#### 2.2. Sistemas Multicomponentes

Nos últimos anos, o processo de cocristalização tem chamado atenção devido a sua capacidade de alterar as propriedades do material, como modificar a solubilidade de fármacos aumentando sua biodisponibilidade, ou como no caso de materiais de alta densidade energética (*high-energy-density materials 'HEDMs'*) (ŞEN; NAZIR; *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2019). A cocristalização é um interessante método para contrabalancear a capacidade energética e a segurança desses materiais (ŞEN; NAZIR; *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2019). Cocristais são uma classe de sistemas multicomponentes, onde podem ser compostos de dois ou mais componentes quimicamente diferentes, em uma razão estequiométrica, interagindo através de interações não-covalentes (BERRY; STEED, 2017; DOUROUMIS; ROSS; NOKHODCHI, 2017).

Durante muito tempo houve um debate quanto ao termo "cocristal", alguns cientistas argumentavam que essa não seria a terminologia mais correta para denominar esses sistemas multicomponentes. A confusão se dava devido à similaridade entre hidratos, cocristais e sais (Figura 2-1). Estruturas cristalinas para serem definidas como solvatos devem possuir moléculas do solvente de cristalização em sua rede cristalina, se o solvente é a água então são ditos hidratos (RODRIGUES *et al.*, 2018). São definidos sais quando a transferência do próton do ácido para a base se dá por completo (BERRY; STEED, 2017). Em 2008 então, Shan e Zaworotko sugeriram a definição: "Um cocristal é um cristal multicomponente no qual todos os componentes são sólidos em condições ambientes quando na forma pura. Esses componentes consistem em uma molécula ou íon alvo e uma molécula coformadora; quando em um cocristal, eles coexistem a nível molecular dentro de um único cristal." Essa foi a definição mais aceita de um cocristal (DOUROUMIS; ROSS; NOKHODCHI, 2017).



Figura 2-1. Representação das diferentes formas sólidas.

Para o presente trabalho tem-se como objetivo a síntese de sistemas multicomponentes envolvendo o ácido pícrico e compostos N-heterocíclicos para a detecção de AP. Várias são as técnicas utilizadas para a detecção de compostos NACs dentre elas espectroscopia Raman e infravermelho, técnicas cromatográficas, dentre outras. Essas técnicas apresentam inúmeras desvantagens como custo operacional, necessidade de preparação de amostras e a impossibilidade ou dificuldade de realizar análises em campo. A técnica de fluorescência surge então como uma alternativa, sendo altamente sensível e seletiva, e de rápida detecção (LI, HONGDA; JIA; WANG, 2020; LI, YING JIE et al., 2020; LUO et al., 2017; MALIK et al., 2015; PARVATHY et al., 2020; SUN et al., 2019; ZHANG, ZHE et al., 2017). Espera-se obter então novos sistemas multicomponentes que possam agir como sondas moleculares para detecção de AP com base nas propriedades fluorescentes desses materiais. A Figura 2-2 representa esquematicamente os compostos utilizados nas sínteses dos novos sistemas multicomponentes, no qual pretende-se realizar uma triagem com derivados nitrogenados para selecionar os agentes mais promissores, foi feita uma triagem com cerca de 10 compostos nitrogenados, com diferentes características como: aromáticos e não-aromáticos, com e sem insaturações, como uma forma de investigar como essas diferentes propriedades influenciariam na obtenção do produto final com a propriedade desejada, a fluorescência. Por fim, foram obtidos cristais com 5 dos 10 compostos iniciais, os quais estão representados na Figura 2-2 abaixo.



Figura 2-2. Compostos utilizados como componentes dos sistemas. AP - Ácido Pícrico, ADA - Amantadina, DPK - 2,2'dipiridil cetona, PPY - 4-pirrolidinilpiridina, BBPY - 4,4'-diterc-butil-2,2'-bipiridina, DPO - 2,5-difeniloxazol.

#### 2.2.1. Sal ou cocristal? A importância da posição do próton

A Figura 2-3 representa a principal diferença molecular entre um sal e um cocristal. Embora ambos sejam considerados sistemas cristalinos multicomponentes, um sal não pode ser entendido como um cocristal, assim como um cocristal não é um sal. O ponto determinante para estabelecer se a estrutura é sal ou um cocristal, se resume a posição do próton. Se o mesmo está ligado a base, então houve a transferência de próton e um sal foi formado. Por outro lado, se no sistema multicomponente o hidrogênio continua ligado ao ácido, então houve a formação de um cocristal. (BERRY; STEED, 2017; DALPIAZ; PAVAN; FERRETTI, 2017; MOHAMED; TOCHER; PRICE, 2011; RODRIGUES *et al.*, 2018)



Figura 2-3. Representação esquemática da diferença entre um sal e um cocristal, destacando a posição do próton.

Uma aproximação empírica simples, porém, muito utilizada na literatura para prever a formação de sais ou cocristais, consiste em observar o  $\Delta p K_a$ ,(CORPINOT; BUČAR, 2019) através da equação (5):

$$\Delta pK_a = pK_a(base) - pK_a(\acute{a}cido) \tag{5}$$

Por definição, sabe-se que o pK<sub>a</sub> é o negativo do logaritmo da constante de dissociação, está relacionado ao comportamento no equilíbrio em uma solução aquosa, e pode variar de acordo com o solvente, a temperatura entre outros fatores. Se a magnitude da diferença entre o pK<sub>a</sub> da base e do pK<sub>a</sub> do ácido for um valor menor que zero ( $\Delta$ pK<sub>a</sub><0), então pela "aproximação do  $\Delta$ pK<sub>a</sub>" pode-se esperar a formação de um cocristal, se essa diferença for maior que três ( $\Delta$ pK<sub>a</sub>>3), então pode-se esperar a formação de um sal. Já para valores intermediários entre zero e três ( $0 < \Delta$ pK<sub>a</sub>>3), nada pode-se afirmar com certeza.(CHILDS; STAHLY; PARK, 2007; SUN *et al.*, 2019)

Para verificar se a transferência do próton foi completa e qual a estrutura foi formada, podem ser utilizadas técnicas físicas como difração de raios X, infravermelho e RMN. Através dessas técnicas, podem ser identificados situações em que o próton se encontra compartilhado entre ambos os componentes do sistema, nesses casos essas estruturas não podem ser entendidas nem como sal, nem como cristal, mas como uma estrutura dentro do contínuo sal-cocristal. (CHILDS; STAHLY; PARK, 2007)

#### 3. Metodologia

#### 3.1. Síntese de novas formas sólidas

A obtenção dos novos materiais cristalinos envolveu a utilização de dois componentes distintos: ácido pícrico e N-heterocíclicos (Figura 2-2). Foi utilizado o método de cristalização por evaporação de solvente, esse é um dos métodos mais simples de cristalização, consiste na dissolução de ambos os compostos em um solvente ou em uma mistura de solventes. Durante o processo de evaporação, de forma a atingir a estrutura mais termodinamicamente estável, as moléculas, através dos diferentes grupos funcionais, formam ligações de hidrogênio. Esse processo de cristalização pode se dar de forma congruente ou incongruente, dependendo da diferença de solubilidade dos compostos, se a diferença for quase nula, a cristalização acontece de forma congruente, caso contrário acontece de forma incongruente e diferentes razões estequiométricas são necessárias para compensar essa diferença na solubilidade (RODRIGUES *et al.*, 2018).

Os materiais obtidos foram sintetizados da seguinte maneira: Em um frasco de 25 mL adicionouse 0,1 mmol de ácido pícrico e 5 mL de acetonitrila. A solução foi agitada até a completa solubilização do ácido pícrico. Em outro recipiente, foi preparada 5 mL de uma solução acetonitrílica contendo 0,1 mmol do componente nitrogenado. Esta última solução foi vertida sobre a primeira e a solução final mantida por agitação por 5 minutos. Observado que uma solução límpida foi formada, o frasco foi tampado com Parafilm® e o sistema mantido em repouso a temperatura ambiente e após alguns dias (10-15 dias) cristais amarelos foram formados.

#### 3.2. Caracterização dos materiais

#### 3.2.1. Medidas de UV-Vis

A radiação ultravioleta-visível é a região entre 190-800 nm, compreendida entre os raios X e o infravermelho. O resultado da interação dessa radiação com a matéria é a absorção parcial da energia, ocorrendo então transições eletrônicas, onde as moléculas passam do estado fundamental para o estado excitado. Diferentemente de um átomo, moléculas possuem diferentes modos excitados de vibração e rotação, o que é observado então no espectro UV-vis para moléculas são bandas largas

de absorção, correspondentes as combinações dessas transições eletrônicas e vibracionais. (Figura 3-1)



Figura 3-1. Diagrama de transições eletrônicas no espectro de absorção (Adaptado de PAIVA et al., 2015).

Essas moléculas que passam pelo processo de absorção são chamadas de cromóforos, quando a absorção provoca mudanças estruturais no cromóforo, essas mudanças podem ser evidenciadas através de deslocamento batocrômico (*red shift*): um deslocamento para menores energias, deslocamento hipsocrômico (*blue shift*): deslocamento para maiores energias, efeito hipercrômico: aumento da intensidade ou efeito hipocrômico: diminuição da intensidade.

Quanto mais moléculas absorvendo em um mesmo comprimento de onda, e quanto mais efetiva for essa absorção, mais luz será absorvida. Isso pode ser verificado pela Lei de Beer-Lambert.

$$A = \varepsilon c l \tag{6}$$

Onde A é a absorção,  $\varepsilon$  é o coeficiente de absortividade molar, uma propriedade da molécula, c é a concentração da solução, e l é a largura da cubeta utilizada na análise.(PAIVA; LAMPMAN; KRIZ, 2014)

Todos ensaios de ultravioleta-visível (UV-Vis) foram conduzidos em equipamento Thermo-Scientific GENESYS 10S. Foram preparadas soluções em metanol de concentração na ordem de 10<sup>-5</sup> mol/L para todas as amostras, as medidas foram feitas em uma cubeta de quartzo com 1 cm de espessura e a leitura realizada na região de 190 a 800 nm.

#### 3.2.2. Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho

A radiação infravermelha, é uma radiação não-ionizante, compreendida na região do espectro eletromagnético entre a luz visível e as ondas de rádio. O resultado da interação da matéria com esse tipo de radiação é o aumento da amplitude de vibração de átomos ou grupo de átomos em uma molécula orgânica. Para que a vibração ocorra com absorção de energia, e logo apresentando um pico no espectro, é preciso que se tenha uma diferença no momento de dipolo da molécula, se o momento de dipolo for nulo, como no caso de moléculas simétricas, a absorção não ocorre e a molécula é dita invisível à radiação infravermelha. Como a frequência de vibração está relacionada a massa dos átomos envolvidos na ligação, assim como a força de ligação, o espectro obtido é único para cada composto. Através de tabelas com valores típicos de absorção para cada grupo funcional, é possível interpretar o espectro, identificando os grupos funcionais presentes ou ausentes na estrutura (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2016). Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram medidos na faixa de 4000-550 cm<sup>-1</sup>, com número médio de 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> utilizando o espectrofotômetro IV-TF - ABB Bomen, modelo MB 3000.

#### 3.2.3. Difração de raios X por monocristal

Difração de raios X é uma técnica não destrutiva utilizada como método de elucidação estrutural. Devido o comprimento de onda dos raios X ser da ordem de 0,5-2,5 Å, ocupando a região do espectro eletromagnético compreendida entre os raios Gama e o ultravioleta, possuem tamanho similar a distância de ligação entre átomos. Essa característica permite que, quando átomos arranjados de forma ordenada e periódica nas três dimensões, como em um cristal, ao interagir com esse tipo de radiação produzem um padrão de difração, que é único para cada estrutura, através do qual podem ser obtidas as estruturas atômica ou molecular do cristal sendo analisado. (CULLITY, 1956)

As estruturas cristalinas e moleculares dos compostos foram determinadas por meio de difração de raios X por monocristais. As medidas da amostra ADA-AP.H<sub>2</sub>O foram realizadas no difratômetro automático Rigaku XtaLAB mini II (Instalado no IFSC-USP) com monocromador de grafite e radiação Mo $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0,71073$  Å), as demais medidas foram realizadas no difratômetro Agilent SuperNova, equipado com radiação de Cu (CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 1,54187$  Å) e Mo (MoK $\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073$  Å) e

detector Atlas S2 CCD (Instalado na UFJF). As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando o software SHELX (SHELDRICK, 2008) pelo WinGX (FARRUGIA, 2012) e Olex2 (DOLOMANOV et al., 2009). Os parâmetros foram resolvidos utilizando os métodos diretos e refinado utilizando o método dos mínimos quadrados. Durante a resolução das estruturas cristalinas observou-se que todas as moléculas apresentam alguma desordem nos oxigênios dos grupos nitro das posições orto. A desordem foi refinada para ADA-AP.H<sub>2</sub>O com 0,6 de ocupação na parte 1 e 0,4 para a parte 2 dos grupos nitros das posições 2 e 6, para DPK-AP a parte 1 com 0,5 e as partes 2 e 3 com 0,25, a desordem foi identificada apenas no grupo nitro da posição 2. Para PPY-AP a parte 1 com 0,7 e a parte 2 com 0,3 sendo identificada a desordem nos grupos nitro das posições 2 e 6, para BBBPY-AP a parte 1 e a parte 2 do grupo nitro da posição 2 foram refinadas com 0,5 de ocupação, já um dos grupos metila também foi identificado desordenado, sendo então refinada a parte 1 com 0,55 e a parte 2 com 0,45 de ocupação. Para DPO-AP não foi identificada desordem. Os átomos de hidrogênio foram refinados isotropicamente com suas posições fixadas com parâmetro térmico 20% maior no caso em que estão ligados ao átomo de carbono sp<sup>2</sup>, e 50% maior para os hidrogênios ligados à heteroátomos ou aos carbonos sp<sup>3</sup> dos grupos metila. Para as posições dos hidrogênios ligados ao nitrogênio dos compostos N-heterocíclicos, foram analisadas as distâncias das ligações C-O do grupo fenol do AP, assim como o mapa de densidade eletrônica, e tiveram seus parâmetros refinados isotropicamente. As representações das estruturas, assim como os cálculos das distâncias e ângulos das ligações, foram geradas pelo programa Mercury 4.0 (MACRAE et al., 2020).

#### 3.2.4. Superfície de Hirshfeld

Os contatos intermoleculares podem ser observados através da relação da densidade eletrônica de uma molécula com suas moléculas vizinhas dentro de um cristal, gerando a Superfície de Hirshfeld. (CORRÊA, 2009) Essa ferramenta, apresenta uma nova forma de explorar modos de empacotamento cristalino e interações intermoleculares em cristais, ela armazena informações sobre todas as interações de maneira simultânea, embora para a extração dessas informações é necessária a construção de gráficos interativos sofisticados. (PARKIN *et al.*, 2007) O mapeamento das Superfícies de Hirshfeld otimiza a identificação das interações existentes, e permitiu que as moléculas fossem classificadas de acordo com a natureza dessas interações. Outra vantagem é a rápida identificação das similaridades e diferenças, que não são tão facilmente identificadas através dos diagramas de empacotamento cristalino. (PARVATHY *et al.*, 2020)

Na prática, uma típica Superfície de Hirshfeld (Figura 3-2) é constituída pela triangulação de um conjunto de pontos de superfície (SPACKMAN; MCKINNON, 2002), o parâmetro  $d_i$  mostra a distância de contato entre o núcleo dos átomos internos e a superfície;  $d_e$  mostra a distância de contato entre o núcleo dos átomos e a superfície;  $d_{norm}$  apresenta as regiões de contato intermolecular, sendo uma região receptora ou doadora, é obtido a partir da normalização de  $d_i$  e  $d_e$ , em função do raio de van de Waals; a forma indexada da Superfície de Hirshfeld descreve regiões complementares e preenchidas onde duas moléculas se tocam; a forma curvada da superfície descreve onde a molécula é plana e onde é curva, ambas as duas últimas superfícies são calculadas em função dos parâmetros  $\kappa_1$  e  $\kappa_2$ , que são computados a partir de pontos na superfície do triângulo.(MALIK *et al.*, 2015;SPACKMAN; JAYATILAKA, 2009). Um sumário das superfícies e suas definições é apresentado na Tabela 3-1.

Superfície	Definição
di	Distância a partir de um ponto na superfície até o próximo núcleo externo
$d_e$	Distância a partir de um ponto na superfície até o próximo núcleo interno
d <sub>norm</sub>	$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{\nu dW}}{r_i^{\nu dW}} + \frac{d_e - r_e^{\nu dW}}{r_e^{\nu dW}}  (2)$
Indexada (S)	$S = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_2}\right) \tag{3}$
Curvada (C)	$C = \frac{2}{\pi} \ln \sqrt{\kappa_1^2 + \frac{\kappa_2^2}{2}} $ (4)

Tabela 3-1. Sumário das funções no mapeamento das Superfícies de Hirshfeld.

Os estudos das interações intermoleculares se deram por meio das Superfícies de Hirshfeld, construídas utilizando o software Crystal Explorer 17 (SPACKMAN; JAYATILAKA, 2009). As superfícies foram mostradas como transparentes para permitir a visualização das moléculas e do ambiente de interação.



Figura 3-2. Superfícies de Hirshfeld para a molécula de Ácido pícrico.

Através das SH's é possível gerar gráficos 2D (Figura 3-3), chamados de '*fingerprint*' onde são representadas todas as interações presentes no cristal, simultaneamente, esses gráficos são então únicos para cada cristal sendo uma maneira mais objetiva de classifica-los quanto aos tipos de interações e comparar uma estrutura com a outra.

Esses gráficos são uma grade de pontos coloridos, dispostos em uma faixa de 0,4-2,6 Å tanto para d<sub>i</sub> quanto para d<sub>e</sub>, pontos azuis – poucos pontos, pontos verdes – quantidade moderada, e pontos vermelhos – muitos pontos. Possuem três características principais: (i) uma pseudo-simetria na diagonal do gráfico, onde d<sub>i</sub> = d<sub>e</sub>, isso significa que onde as superfícies se tocam, ambos os pontos (d<sub>i</sub>,d<sub>e</sub>) e (d<sub>e</sub>,d<sub>i</sub>) aparecem no gáfico. (ii) uma coloração relativamente uniforme, o que significa que as combinações (d<sub>i</sub>,d<sub>e</sub>) e (d<sub>e</sub>,d<sub>i</sub>) aparecem com a mesma frequência e por último (iii) duas formas pontudas apontando na direção inferior esquerda do gráfico, onde a parte de cima (d<sub>e</sub> > d<sub>i</sub>) corresponde a parte doadora de hidrogênio e a outra (d<sub>i</sub> > d<sub>e</sub>) corresponde a parte aceptora de hidrogênio. (SPACKMAN; MCKINNON, 2002)



Figura 3-3. Gráfico de *fingerprint* 2D para o AP. d<sub>i</sub> mostra a distância de contato entre o núcleo dos átomos internos e a superfície; d<sub>e</sub> mostra a distância de contato entre o núcleo dos átomos externos e a superfície.

#### 3.2.5. Análises de Fluorescência

A molécula após absorver energia, passa do estado fundamental para o estado excitado, para que a mesma retorne ao estado fundamental, é necessário que ocorra a liberação de energia. Esse fenômeno é chamado de luminescência, os fenômenos de luminescência que ocorrem através da liberação de fótons podem ser de dois tipos: fluorescência e fosforescência, sendo o primeiro o foco do presente trabalho. Esses processos, de absorção e emissão, podem ser descritos pelo Diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 3-4).





O fenômeno de fluorescência acontece tipicamente em moléculas aromáticas, e quanto mais rígidas forem aumentam as chances da molécula apresentar a propriedade fluorescente, isso pois a conjugação aumenta a capacidade energética que a molécula pode absorver, e a rigidez faz com que a molécula se mantenha com a mesma simetria, favorecendo o caminho de desexcitação que leva a emissão de fluorescência. (LAKOWICZ, 2006) Fluorescência é a emissão de luz a partir de um estado singleto excitado, enquanto que o fenômeno de fosforescência é a emissão de luz a partir de um estado tripleto excitado, transições desse tipo (tripleto-singleto) são ditas proibidas, logo, ocorrem com menor frequência. Outros processos de desexcitação também podem ocorrer como: conversão interna (transições entre níveis vibracionais de um mesmo estado) ou conversão intersistema (transição entre estados).

A razão entre o número de fótons emitidos e absorvidos é chamada de eficiência quântica de fluorescência (\$\oplus)\$, dada por:

$$\phi = \phi_{Ref} \frac{n^2}{n_{Ref}^2} \frac{F'}{F'_{Ref}} \frac{Abs_{Ref}}{Abs}$$
(7)

Onde,  $\phi_{Ref}$  é a eficiência quântica de uma amostra de referência,  $n_{Ref}^2$  e  $n^2$  são os índices de refração dos solventes, da referência e da amostra respectivamente, F' e  $F'_{Ref}$  é a integração das curvas do espectro de emissão, e *Abs* e *Abs*<sub>Ref</sub> são os valores da absorção da amostra e da referência no mesmo comprimento de onda.(LAKOWICZ, 2006) A espectroscopia de fluorescência estacionária foi realizada em um espectrofluorímetro da marca Shimadzu modelo RF-5301PC, equipado com lâmpada de xenônio, instalado no Laboratório de Materiais Optoeletrônicos (LAMOe)-UFOP.

#### 4. Resultados e discussão

Os materiais foram obtidos pela mistura equimolar (1:1) de ácido pícrico com os respectivos derivados nitrogenados, utilizando acetonitrila como solvente. Todos os materiais são cristalinos e apresentam diferentes hábitos cristalinos, tal como representado na Figura 4-1. Isso é uma boa evidência de que um novo material foi formado.



Figura 4-1 Imagem obtida dos materiais obtidos por meio de uma lupa com aumento de 4x.

Utilizando a "aproximação do  $\Delta pK_a$ " previamente discutida (CORPINOT; BUČAR, 2019) realizou-se a previsão de qual sistema poderá ter sido formado (esperado) e comparou-se com o que foi observado no presente trabalho (encontrado). Os dados estão listados na Tabela 4-1.
Tabela 4-1. Valores obtidos para  $\Delta pK_a$ , predições do sistema esperado e do encontrado, ponto de fusão (°C) e rendimentos (%) dos sistemas multicomponentes.

Sistema	$\Delta \mathbf{p} \mathbf{K}_{\mathbf{a}}$	Esperado	Encontrado	Ponto de fusão	Rendimento (%)
	pKa <sup>(*)</sup>			(° <b>C</b> ) <sup>(**)</sup>	
ADA -AP	10,03	Sal	Sal	263-265	88
DPK-AP	1,88	Inconclusivo	Sal	149-154	76
PPY-AP	9,16	Sal	Sal	179-183	95
BBBPY-AP	4,73	Sal	Sal	167-171	90
DPO-AP	-0,03	Inconclusivo	Sal	176-178	80
AP	0,38	_	-	122	-
ADA	10,76	_	-	236	-
DPK	2,30	-	-	55	-
PPY	9,58	_	-	56	-
BBBPY	5,15	-	-	160	-
DPO	0,39	-	-	71	-

Referências: (\*) (HAYNES, 2015; HILIAL, 1994; PERRIN, 1972;HE; CHOW; TAN, 2009), (\*\*) (AWAD; SCHILDE; STRAUCH, 2011; DEPURTRNEWT, 1968; PEDERSEN; CARLSEN, 1978; SMITH; WILLIAMS, 1961; WAN *et al.*, 2010)

Uma análise prévia para evidenciar a formação de novos materiais foi o ponto de fusão. O experimento foi realizado comparando o ponto de fusão obtido nas amostras e comparando com os pontos de fusão dos materiais de partida. O ponto de fusão do ácido pícrico puro é de 122°C. Para os cristais obtidos na Figura 4-1, foram determinados o ponto de fusão das amostras (Tabela 4-1), indicando a formação de um material diferente dos materiais de partida. Tal como observado, houve um aumento nos valores de ponto de fusão para as amostras, o que pode sugerir a formação de um sistema com mais interações intermoleculares ou mesmo de um sal.

## 4.1. Medidas de UV-Vis

Estudos realizados por meio de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível, apesar de ser um estudo em solução, foi muito útil neste trabalho para confirmar que realmente um material multicomponente havia sido obtido, contendo AP e o derivado nitrogenado. A caracterização se baseou na observação de bandas características de cada umas das espécies isoladas e comparadas com a presença das mesmas nos cristais obtidos. Assim, notou-se que os cristais são compostos por uma relação equimolar de ácido pícrico e N-derivado (Figuras A-1 a A-4 do Apêndice), confirmando que um material multicomponente havia sido obtido em cada caso. Os máximos de absorção observados para os materiais e a tentativa de atribuições das principais bandas estão apresentados na Tabela 4-2.

Composto	$\lambda$ (nm)	Atribuições
AP	354	$\pi  ightarrow \pi^*$
ADA-AP.H <sub>2</sub> O	354	$\pi  ightarrow \pi^*$
DPK-AP	243	$\pi  ightarrow \pi^*$
	354	$\pi  ightarrow \pi^*$
PPY-AP	253	$\pi  ightarrow \pi^*$
	281	$n  ightarrow \pi^*$
	354	$\pi  ightarrow \pi^*$
<b>BBBPY-AP</b>	286	$\pi  ightarrow \pi^*$
	354	$\pi  ightarrow \pi^*$
DPO-AP	308	$S_0 \rightarrow S_1$
	354	$\pi  ightarrow \pi^*$

Tabela 4-2. Bandas de absorção observadas no espectro UV-vis para as amostras.

A Figura 4-2, mostra o espectro para DPO livre, AP livre e o composto DPO-AP. Esta figura ilustra bem o motivo de se utilizar a técnica de UV-Vis para a caracterização do material multicompomente. Sendo que em torno de 308 nm corresponde a transição  $S_0 \rightarrow S_1$ , atribuída à conjugação dos três sistemas  $\pi$  presentes na molécula: o anel oxazol e os dois anéis benzeno (IONESCU *et al.*, 2005). Tal banda que está presente tanto no espectro de DPO livre (azul) quanto no espectro do novo material DPO-AP (preto). Enquanto a banda com máximo em 354 nm

correspondente a molécula de picrato livre (vermelha), sendo atribuída a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  (ZHANG, JING *et al.*, 2020). Esta banda também está presente no espectro do material DPO-AP (preto). Assim, este estudo fornece uma ótima evidencia da formação de um novo material multicomponente.



Figura 4-2 Espectro de absorção na região do ultravioleta-Visível para o composto DPO-AP em metanol.

Para todos os compostos foi observado que a presença do AP não alterou o máximo de absorção dos compostos N-heterocíclicos. Tal como observado no espectro de DPO-AP (Figura 4-2), para os espectros dos demais materiais, está presente uma banda com máximo em 354 nm, correspondente a molécula de picrato sendo atribuída a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  (ZHANG, JING *et al.*, 2020). Está é uma ótima evidência de que há presença de AP nas estruturas.

Para o composto DPK-AP (Figura A-2), o esperado de acordo com a literatura, em solvente metanol são três bandas de absorção em torno de 204, 240 e 354 nm. A banda em 204 nm pode ter sido sobreposta pelo solvente, já que o metanol apresenta uma banda de absorção também nessa região (PAIVA; LAMPMAN; KRIZ, 2014), e a banda em 354 nm pode ter sido sobreposta pelo picrato. Já uma banda em 243 nm foi observada, podendo ser assinalada a uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  de acordo com o reportado na literatura (SETT *et al.*, 2008). Para o composto PPY-AP (Figura A-3), a

banda observada em 253 nm corresponde a transição  $\pi \to \pi^*$ , já a banda observada em 281 nm corresponde a uma transição  $n \to \pi^*$ , a segunda banda aparece devido a presença do anel pirrol na estrutura (BANGAL; CHAKRAVORTI, 1998). O composto BBBPY-AP (Figura A-4) apresenta uma banda em 286 nm, que pelo encontrado na literatura corresponde a transição  $\pi \to \pi^*$  (HADDA; BOZEC, 1993).

## 4.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Todos os novos materiais foram estudados pela técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Em todos os espectros foram observadas bandas na região de 3100-3000 cm<sup>-1</sup>, que foram identificadas como correspondentes ao estiramento vN-H, normalmente esse estiramento é visto na região de 3500-3400 cm<sup>-1</sup>, mas devido a fortes interações intermoleculares, provavelmente com o ânion picrato, têm-se um aumento na distância da ligação N-H, resultando em um deslocamento para o vermelho (*red-shift*) da frequência de vibração dessa ligação (GOEL *et al.*, 2013). A Figura 4-3 apresenta os espectros de espectroscopia de absorção na região do infravermelho por reflectância atenuada (FTIR-ATR) do composto formado pelos componentes ADA e o AP e de AP livre. Nota-se que houve a formação de um novo material, comparado com os materiais de partida.



Figura 4-3 Espectro na região do infravermelho dos compostos ácido pícrico (AP) e da nova forma cristalina ADA-AP.H2O.

A banda em torno de 1256 cm<sup>-1</sup> foi atribuída ao estiramento vC-O, as duas bandas que aparecem nas regiões 1327 e 1362 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas ao estiramento simétrico vNO<sub>2</sub>, enquanto a banda na região de 1560 cm<sup>-1</sup>, foi atribuída ao estiramento vNO<sub>2</sub> assimétrico. A banda na região de 3160 cm<sup>-1</sup> pode ser devido aos estiramentos simétricos de NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, enquanto que a banda próxima a 2853 cm<sup>-1</sup> foi atribuída aos estiramentos assimétricos de NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, indicando a formação de um sal, que condiz com o previsto pela regra do  $\Delta p K_a$ . As bandas relacionadas ao estiramento v(CH<sub>2</sub>) do anel do adamantano foram observadas na região de 2914 cm<sup>-1</sup>, enquanto que as bandas relacionadas ao estiramento v(C-H) do picrato foram observadas em torno de 3160 cm<sup>-1</sup>. Na região de 1630 até 1607 cm<sup>-1</sup> as bandas foram atribuídas a ligação C=C do picrato. Já as bandas presentes na região de 3250 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas a molécula de água.(NIQUINI *et al.*, 2020)

Para o sistema formado pelas componentes DPK e o AP, foram observadas bandas em torno de 3099 cm<sup>-1</sup>, que foram atribuídas ao estiramento vN-H, em 3087 cm<sup>-1</sup> ao estiramento vC-H aromático. As bandas em torno de 1600, 1550, 1454, 1440 e 741 cm<sup>-1</sup> ao padrão de substituição *orto* do anel piridina. As bandas em torno de 1627 e 1441 cm<sup>-1</sup> ao estiramento vC=C dos anéis aromáticos. Em 1628 cm<sup>-1</sup> a banda foi atribuída ao estiramento vC=O da cetona duplamente conjugada, já em 1261 cm<sup>-1</sup> ao estiramento vC-O do íon picrato. Em 1484 cm<sup>-1</sup> a banda foi atribuída ao estiramento assimétrico, enquanto que em 1312 cm<sup>-1</sup> ao estiramento simétrico do vNO<sub>2</sub>. O espectro está apresentado na Figura A-5 do apêndice.

Para o sistema formado pelas componentes PPY e AP (Figura A-6), a banda em torno de 3072 cm<sup>-1</sup> foi atribuída ao estiramento vN-H, em torno de 2981 cm<sup>-1</sup> ao estiramento vC-H de aromáticos e em torno de 2873 cm<sup>-1</sup> ao estiramento vC-H de carbono  $sp^3$ . A banda em torno de 1458 cm<sup>-1</sup> foi atribuída a deformação  $\delta$ CH<sub>2</sub>. As bandas em torno de 1600, 1562, 1517, 1430 e 804 foram atribuídas ao padrão de substituição *para*-substituído do anel piridina. Em torno de 1625 e 1480 cm<sup>-1</sup> as bandas foram atribuídas ao estiramento vC=C do anel aromático. Já em torno de 1541 e 1328 cm<sup>-1</sup> aos estiramentos assimétricos e simétricos, respectivamente dos grupos nitro, e em torno de 1252 cm<sup>-1</sup> ao estiramento vC-O do íon picrato.

Já para o sistema formado pelas componentes BBBPY e AP (Figura A-7), o estiramento vN-H foi atribuído a banda em torno de 3089 cm<sup>-1</sup>, a banda em torno de 2964 cm<sup>-1</sup> ao estiramento vC-H aromático, já em 2869 cm<sup>-1</sup> ao estiramento vC-H dos carbonos  $sp^3$ . As bandas em torno de 1628 e 1456 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas ao estiramento vC=C do anel aromático. Em 1362, 1306, 1238 e 1165 cm<sup>-1</sup> as bandas foram atribuídas aos grupos *terc*-butil. As bandas em torno de 1628 e 1456 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas aos estiramentos vNO<sub>2</sub> assimétricos e simétricos, respectivamente. E finalmente em torno de 1296 cm<sup>-1</sup> a banda foi atribuída ao estiramento vC-O.

E por fim, para o sistema composto pelos componentes DPO e AP (Figura A-8), ao estiramento vN-H foi atribuída a banda em torno de 3163 cm<sup>-1</sup>, já as bandas em torno de 3107 e 3065 cm<sup>-1</sup> ao estiramento C-H do carbono  $sp^2$ . Ao estiramento vC=C do anel aromático, foram atribuídas as bandas em torno de 1600 e 1484 cm<sup>-1</sup>. As bandas em torno de 1518 e 1315 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas aos estiramentos dos grupos nitro, e em 1268 cm<sup>-1</sup> ao estiramento vC-O. As bandas em torno de 704 e 682 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas ao padrão de substituição mono dos anéis benzeno na estrutura do DPO. As relações entre os números de onda, e os estiramentos observados para todos os sistemas estão listados na Tabela 4-3.

Bandas (cm <sup>-1</sup> )						Atribuicões
AP	ADA-AP.H <sub>2</sub> O	DPK-AP	PPY-AP	BBBPY-AP	DPO-AP	
	3078					$v_{ass}$ (-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
		3099	3072	3089	3163	v (N-H)
3106		3087	2981	2964	3107	$\nu$ (C-H) sp <sup>2</sup>
					3065	
	2900		2873	2869		$\nu$ (C-H) sp <sup>3</sup>
	2640					$v_{sim}$ (-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
	2362					v CO <sub>2</sub>
	2100					$v_{sim}$ (-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
		1695				v (C=O)
	1568					$\delta_{def}(NH_3^+)$
1606	1606	1627	1625	1596	1600	v <sub>arm</sub> (C=C)
1428	1423	1441	1480	1456	1484	
	1492		1458			$\delta  CH_2$
				1340		δ CH <sub>3</sub>
	1315					δ (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
				1362		ν <i>t</i> -Butil
				1306		
				1238		
				1165		
1523	1530	1484	1541	1530	1518	$\nu$ -NO <sub>2</sub>
1338	1263	1312	1328	1317	1315	
		1300				δ (C=O)
1150	1160	1167	1150	1164	1158	ν (C-N)
1252	1256	1261	1252	1269	1268	ν (C-O)
1081	1083	1088	1071	1081	1083	$\delta_{arm}$ (C-H)
	837					ρ (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
					780	δ C-H fora do plano de flexão
760	761	780	784	787	704	δ <sub>arm</sub> C-H fora do plano de flexão
					682	
	712		706			$\delta CH_2$
696	696	743	743	697	741	δ N-H tesoura
567	568	631	567	598	551	δ (ONO)

Tabela 4-3. Tabela contendo a principais bandas observadas na região do infravermelho e suas respectivas atribuições.

## 4.3.Difração de raios X por monocristal

A técnica de difração de raios X por monocristal permitiu realizar a elucidação estrutural dos cristais obtidos, confirmando a formações de sólidos multicomponentes em todos os casos. O resumo dos dados cristalográficos e refinamento para todos os cristais estão representados na Tabela 4-4.

Sistema	ADA-AP.H <sub>2</sub> O	DPK-AP	PPY-AP
Fórmula empírica	(C10H21N)(C6H2N3O7).H2O	(C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O)(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> )	(C9H13N2)(C6H2N3O7)
М.М.	398,37	413,31	377,32
T (K)	293(2)	293(2)	293(2)
MoK\a (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
μ (mm <sup>-1</sup> )	0,120	0,128	0,121
F (000)	840	424	784
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> /n	P 1	P 1
<i>a</i> (Å)	12,7211(9)	9,378(17)	7,9595(2)
<b>b</b> (Å)	6,8233(4)	9,790(15)	15,4059(4)
<i>c</i> (Å)	21,4130(14)	10,141(16)	15,6091(4)
α (°)	-	99,63(7)	63,5060(10)
β (°)	105,950(7)	99,09(8)	81,067(2)
γ (°)	-	102,55(8)	79,642(2)
V(Å <sup>3</sup> )	1787,1(2)	877,5	1678,98(8)
Z'	1	1	2
Densidade (mg/m <sup>3</sup> )	1,481	1,564	1,493
Tamanho do cristal (mm <sup>3</sup> )	0,23 x 0,14 x 0,11	0,28 x 0,25 x 0,18	0,22 x 0,14 x 0,13
Reflexões coletadas	17966	3109	12862
Reflexões observadas	3322	2317	6843
Parâmetros refinados	293	278	513
<b>R</b> <sub>1</sub> ( <b>F</b> <sub>0</sub> )	0,0386	0,0683	0,0548
$wR_2 (\mathbf{F_0}^2)$	0,0986	0,1884	0,1543
S	1,046	1,076	1,034
ρ máx e ρ mín (eų)	0,17 e -0,17	0,59 e -0,37	0,44 e -0,25
Número do depósito CCDC	1997503	-	-

Tabela 4-4. Dados cristalográficos para os cristais obtidos.

Tabela 4-4.	Continua	ação.
-------------	----------	-------

Sistema	BBBPY-AP	DPO-AP	
Fórmula empírica	(C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> )	(C15H12NO)(C6H2N3O7)	
<i>M.M</i> .	497,50	450,36	
T (K)	293(2)	293(2)	
ΜοΚ\α (Å)	0,71073	0,71073	
μ (mm <sup>-1</sup> )	0,099	0,120	
F (000)	1048	464	
Sistema cristalino	Ortorrômbico	Triclínico	
Grupo espacial	P 212121	P 1	
<i>a</i> (Å)	6,3902(6)	6,8822(12)	
<b>b</b> (Å)	23,416(3)	12,0811(18)	
<i>c</i> (Å)	16,7320(18)	13,109(3)	
α (°)	-	66,424(4)	
β (°)	-	85,220(5)	
γ (°)	-	78,660(4)	
$V(Å^3)$	2503,6(5)	979,5(3)	
Ζ'	1	1	
Densidade (mg/m <sup>3</sup> )	1,320	1,527	
Tamanho do cristal (mm <sup>3</sup> )	0,34 x 0,30 x 0,24	0,23 x 0,12 x 0,10	
Reflexões coletadas	16124	27073	
Reflexões observadas	5052	4013	
Parâmetros refinados	371	299	
<b>R</b> <sub>1</sub> (F <sub>0</sub> )	0,0593	0,0794	
$wR_2 (\mathbf{F_0}^2)$	0,1563	0,2589	
S	1,088	1,165	
ρ máx e ρ mín (eÅ <sup>3</sup> )	0,22 e -0,15	0,45 e -0,37	
Parâmetro de Flack	-0,8(7)	-	

A estrutura do composto ADA-AP.H<sub>2</sub>O cristaliza no sistema monoclínico com grupo espacial centrossimétrico  $P2_1/n$ , com parâmetros de cela unitária de a = 12,7211(9), b = 6,8233(4), c = 21,4130(14) Å e  $\beta = 105,950(7)^{\circ}$ , V = 1787,1(2) Å<sup>3</sup>, Z = 4, sendo a única estrutura monoclínica determinada neste trabalho. Outro novo composto obtido e identificado como DPK-AP, de fórmula molecular (C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)<sup>-</sup>, cristaliza no sistema triclínico com grupo espacial  $P\overline{1}$ , com parâmetros da cela unitária são a = 9,378, b = 9,790, c = 10,141,  $\alpha = 99,63^{\circ}$ ,  $\beta = 99,09^{\circ}$  e  $\gamma = 102,55^{\circ}$ , Z = 2. Da mesma forma o composto PPY-AP [fórmula molecular (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>13</sub>)] também cristaliza no sistema triclínico com grupo espacial  $P\overline{1}$  [a = 7,9595(2), b = 15,4059(4), c = 15,6091(4),  $\alpha = 63,5060(10)^{\circ}$ ,  $\beta = 81,067(2)^{\circ}$ ,  $\gamma = 79,642(2)^{\circ}$ , V = 1678,98(8)Å<sup>3</sup>, Z = 4. Este também

é o grupo espacial e sistema cristalino do composto DPO-AP,  $(C_{15}H_{12}NO)^+(C_6H_2N_3O_7)^-$  [ $a = 6.8822(12), b = 12.0811(18), c = 13.109(3), a = 66,424(4), \beta = 85,220(5), \gamma = 78,660(4), V = 979,5(3)$ Å<sup>3</sup> e Z = 2]. Como observado, três estruturas apresentam o sistema cristalino triclínico com grupo espacial  $P\overline{1}$  com parâmetros de cela bem distintos indicando que estas formas cristalinas não têm carácter isomórfico. Durante a determinação estrutural a única estrutura que cristaliza em grupo especial não-centrossimétrico é BBBPY-AP de fórmula molecular ( $C_{26}H_{43}N_2$ )<sup>+</sup>( $C_6H_2N_3O_7$ )<sup>-</sup>, que cristaliza no sistema ortorrômbico com grupo espacial  $P2_12_12_1$  e parâmetros da cela unitária a = 6,3902(6), b = 23,416(3), c = 16,7320(18), V = 2503,6(5) Å<sup>3</sup>, Z = 2.

# 4.3.1. Aspectos intramoleculares das estruturas ADA-AP.H<sub>2</sub>O, DPK-AP, PPY-AP, BBBPY-AP e DPO-AP

Como observado na Figura 4-4, a unidade assimétrica do ADA-AP.H<sub>2</sub>O é composta por um cátion de adamantânio, uma molécula de água e um ânion picrato, sendo assim o único material definido como um sal hidratado. As estruturas de DPK-AP, BBBPY-AP e DPO-AP apresentam um par iônico na unidade assimétrica (um ânion picrato e um derivado nitrogenado monocatiônico). Portanto, em todas as estruturas nota-se que houve a formação de sais, conforme previsto pela regra empírica do  $\Delta pK_a$ .





Figura 4-4. a) Estrutura cristalina do composto  $(C_{10}H_{21}N)^+(C_6H_2N_3O_7)^-$ , H2O, b) Estrutura cristalina do composto  $(C_{11}H_9N_2O)^+(C_6H_2N_3O_7)^-$ , c) Estrutura cristalina do composto  $(C_9H_{13}N_2)^+(C_6H_2N_3O_7)^-$ , d) Estrutura cristalina do composto  $(C_{18}H_{25}N_2)^+(C_6H_2N_3O_7)^-$ , e) Estrutura cristalina do composto  $(C_{15}H_{12}NO)^+(C_6H_2N_3O_7)^-$ . Todos os elipsoides estão representados com 30% de probabilidade.

Diferentemente, o composto PPY-AP possui na sua unidade assimétrica dois ânions picratos e dois cátions 4-pirrolidinilpiridínio, ou seja, dois pares iônicos. A presença de dois pares iônicos pode ser decorrente de ligeiras diferenças conformacionais observadas no anel de cinco membros da molécula de PPY (Figura 4-5).



Figura 4-5. Sobreposição das duas moléculas de PPY presentes na unidade assimétrica.

Com relação as conformações moleculares das estruturas estudadas, nota-se que há uma tendência do anel fenólico e o grupo nitro da posição 4 adotarem uma conformação planar, enquanto os grupos nitros das posições 2 e 6 encontram-se fora do plano, provavelmente por efeitos estéricos causados pelo oxigênio fenólico.

Observando os aspectos conformacionais dos derivados nitrogenados nas cinco formas cristalinas, nota-se que em ADA-AP.H<sub>2</sub>O que no anel adamantano a conformação observada está de acordo com a esperada, contendo anéis de seis membros que adotam a conformação de cadeira. Em DPK-AP, a molécula de 2,2'-dipiridilcetona apresenta dois átomos de nitrogênio capazes de aceitar hidrogênio. No entanto, como observado na Figura 4-4b, a protonação teve o envolvimento de apenas um átomo de nitrogênio (N1), enquanto o outro átomo de nitrogênio (N7) permanece desprotonado. Como resultado, nota-se a presença de um ligações de hidrogênio intramolecular forte envolvendo N1-H1…N7 que apresentam separação de 1,932(2) Å. A presença desta interação contribui estabilização da conformação planar entre os anéis piridínicos na molécula de DPK. Isto pode ser evidenciado pelo ângulo diedral de apenas 3,82° existente entre os planos. Por outro lado, na estrutura contendo o outro derivado bipiridínico, BBBPY-AP, no derivado nitrogenado apresenta uma conformação oposta. Tal conformação pode ser decorrente do impedimento estérico causado pelo substituinte terc-butil que, de certa forma, não favorece a formação da interação intramolecular N1-H1… N7. Mesmo em direções opostas os anéis piridínicos são coplanares apresentando um ângulo diedral de apenas 10,22°, com o ângulo de torção (N1-C22-C23-N7) de -169,4(3)°.

Para o sistema PPY-AP, a molécula de 4-pirrolidinilpiridina possui dois átomos de nitrogênio em sua estrutura, sendo apenas o nitrogênio piridínico agindo como aceptor para o hidrogênio, condizente com o observado na literatura. (DING *et al.*, 2015) E por fim para o cristal DPO-AP, a molécula do N-derivado possui em sua estrutura dois anéis benzeno e um anel oxazol, a protonação se dá no átomo

de nitrogênio do anel oxazol, pelo nitrogênio ter a característica de melhor aceptor que o oxigênio, que é um melhor doador.

Os parâmetros geométricos intramoleculares foram analisados em detalhes. Na Tabela 4-5 estão representados os comprimentos de ligações selecionado para as cinco estruturas. Um aspecto estrutural relevante é que a distância de ligação C1-O1 no ácido pícrico puro apresenta valor de 1,351 Å (DUESLER *et. al.*, 1978) enquanto para as cinco estruturas o comprimento de ligação C1-O1 está na faixa de 1,233(4)-1,259(2) Å. Tal como observado, há uma redução da distância de ligação nas novas formas cristalinas, o que é um indicativo da transferência do próton do ácido pícrico para os derivados nitrogenados. O encurtamento da ligação C1-O1 pode ser resultado da deslocalização eletrônica dos elétrons do oxigênio fenólico com o anel aromático. As demais distâncias de ligação não apresentam desvios significativos e estão de acordo com valores esperados na literatura. Em ADA-AP.H<sub>2</sub>O destacando-se o comprimento da ligação C=O [1,217(4) Å] típico para cetonas, para PPY-AP destaca-se o ângulo de torção do anel pirrol [38,3(2)°] que está de acordo com o encontrado na literatura (DING *et al.*, 2015) e o comprimento da ligação C-N [1,331Å], e para BBBPY-AP destacam-se as distâncias C-C para os grupos metilas que variam entre 1,489-1,529 Å como esperado para esse tipo de ligação. (GUZEI, 2014)

Átomos	ADA-AP.H <sub>2</sub> O	DPK-AP	PPY-AP	BBBPY-AP	DPO-AP
C1-01	1,237(2)	1,233(8)	1,232(2)	1,242(5)	1,260(2)
C2-N2	1,458(3)	1,443(8)	1,461(4)	1,475(7)	1,446(2)
C4-N4	1,439(2)	1,431(9)	1,440(2)	1,439(8)	1,453(2)
C6-N6	1,453(2)	1,454(9)	1,458(4)	1,429(6)	1,473(3)
N2-O2	1,209(9)	1,223(4)	1,151(3)	1,152(2)	1,211(2)
N2-O3	1,206(5)	1,222(1)	1,294(5)	1,201(3)	1,219(3)
N4-O4	1,226(5)	1,225(8)	1,226(3)	1,213(8)	1,221(3)
N4-O5	1,211(3)	1,234(7)	1,227(3)	1,211(9)	1,223(2)
N6-O6	1,235(9)	1,228(8)	1,193(3)	1,206(5)	1,194(2)
N6-O7	1,226(9)	1,214(8)	1,238(3)	1,209(6)	1,193(2)
O2-N2-O3	124,9(5)	120,6(1)	118,4(3)	121,3(2)	121,4(2)
04-N4-05	123,1(2)	122,1(3)	122,7(2)	124,0(6)	123,9(2)
O6-N6-O7	125,1(6)	121,21(3)	120,6(5)	121,2(4)	122,7(2)

Tabela 4-5 Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para as cinco estruturas.

# 4.3.2. Aspectos intermoleculares das estruturas ADA-AP.H<sub>2</sub>O, DPK-AP, PPY-AP, BBBPY-AP e DPO-AP

As forças intermoleculares desempenham um papel muito importante na estabilização das estruturas cristalinas de materiais multicomponentes. Assim, descreve-se aqui as principais interações intermoleculares, principalmente, as ligações de hidrogênio (Tabela 4-6) que ocorrem nas cinco novas estruturas cristalinas. Todas as estruturas exibem ligações de hidrogênio definidas como fortes, que envolvem átomos eletronegativos para atuarem como bons doadores de hidrogênio e átomos eletronegativos que atuam como bom aceptor de hidrogênio para realização dessas interações. A Figura 4-6 mostra os principais "síntons" identificados nas estruturas.



Figura 4-6. Principais síntons das interações de H observadas neste trabalho.

Em todos os casos, o derivado nitrogenado foi protonado gerando uma espécie carregada N<sup>+</sup>-H com alta capacidade de atuar como doador de hidrogênio para realização de ligações de hidrogênio. Enquanto, o efeito da desprotonação do oxigênio do ácido pícrico para formar o picrato, resultou na espécie C-O<sup>-</sup> que atrai hidrogênios para a realização de ligação de hidrogênio. Como consequência, as estruturas utilizam destes, como os principais contatos para estabilizar os materiais formados no estado sólido. Um aspecto interessante, é que todas as estruturas apresentam a formação do Sínton II entre os pares iônicos, exceto para a estrutura DPK-AP que apresenta N1-H envolvido em uma forte interação intramolecular N1-H…N2, formando o Sínton V. No material ADA-AP.H<sub>2</sub>O estão presentes os Síntons I e III, a interação N1-H1…O1 entre os pares iônicos é separada por 2,190 Å, neste material, a molécula de água de hidratação compete com o oxigênio do picrato como aceptor de hidrogênio e isso pode explicar o fato desta interação ser mais longa do que o que foi observado para as estruturas PPY-AP, BBBPY-AP e DPO-AP que apresentam a distância de N1-H…O1 entre 1,749-1,910 Å (Tabela 4-6).

Como a estrutura de ADA-AP.H<sub>2</sub>O apresenta uma água de hidratação, suas interações e seu arranjo molecular difere das demais estruturas. O empacotamento de ADA-AP.H<sub>2</sub>O é estabilizado interações intermoleculares que estão apresentadas na Figura 4-7.



Figura 4-7. Representação das principais interações de H observadas na estrutura ADA-AP.H2O.

É possível observar que a estrutura molecular assumida pelo composto, é influenciada pelas interações de hidrogênio entre a molécula de água com o ânion e o cátion, o padrão formado foi identificado com uma cadeia infinita,  $C_2^2(10)$ , onde as moléculas de água formam uma ponte ligando as moléculas de picrato ao longo da direção [101] (Figura 4-8).



Figura 4-8. Cadeia infinita,  $C_2^2(10)$ , ao longo da direção [101].

O composto apresenta empacotamento do tipo canal (Figura 4-9b), onde um dos componentes (nesse caso o ADA, em verde) se organiza de forma a formar canais enquanto o outro componente (AP, em azul) está inserido nesse canal em um arranjo 1D (unidimensional) (LIU, GUANGRUI; WEI; ZHANG, 2020), com o empilhamento dos sistemas  $\pi$  (Figura 4-9a) com separações interplanares equivalentes à 3,277 e 3,382 Å, assim como as distâncias centro-centro de 3,566 e 3,423 Å. (NIQUINI *et al.*, 2020)



Figura 4-9. a) Planos passando pelos átomos de carbono do picrato de forma a representar os contatos  $\pi$ -stacking formando uma coluna infinita. b) Empacotamento cristalino ao longo do eixo b. Representação por equivalências de simetria com as moléculas de ADA e as moléculas de água em azul, e as moléculas de AP em verde.

Para o composto PPY-AP (Figura 4-10), a estrutura é estabilizada pela formação do Sínton IV, uma interação de hidrogênio bifurcada entre o oxigênio fenolato e um oxigênio de um dos grupos nitro na posição *orto*, identificadas como N1-H1…O1 e N1-H1…O3, formando um anel  $R_1^2(6)$ , os outros contatos foram observados entre as ligações C-H do anel piridina e os oxigênios dos grupos nitro identificadas como C45-H45…O2 e C47-H47…O4, sendo o padrão finito D.



Figura 4-10. Contatos intermoleculares para o composto PPY-AP.

No estudo do empacotamento cristalino para este composto foi observada o empilhamento do tipo camada, onde na vista ao longo do eixo b as moléculas do mesmo tipo se empilham em sentindo vertical, alternando de uma forma A-B-A-B (Figura 4-11c), foram observadas também fracas interações do tipo C-H··· $\pi$  com distâncias centro-centro entre o anel aromático do picrato e a molécula de PPY equivalente à 3,567 Å, já a distância centro-centro entre os anéis aromáticos são iguais à 4,180 Å, que é uma distância muito grande para ser considerada uma interação do tipo  $\pi$ ··· $\pi$  (Figura 4-11a).



Figura 4-11. a) Distâncias centro-centro. b) Vista do empacotamento cristalino ao longo do eixo b. Representação por equivalência de simetria do empacotamento cristalino ao longo do eixo b com as moléculas de PPY em azul e as moléculas de AP em verde.

Os contatos intermoleculares assim como o empacotamento cristalino para o cristal DPO-AP, estão representados na Figura 4-12. Este composto apresenta a formação do Sínton II, sendo as demais interações relevantes para o empacotamento cristalino identificadas como a interação bifurcada C33-H33…O1 e C33-H33…O6. Formando dois anéis  $R_2^1(7)$  e outro  $R_1^2(6)$ .



Figura 4-12. Contatos intermoleculares para o composto DPO-AP.

O composto apresenta empacotamento cristalino com empilhamento do tipo camada, mas diferentemente do composto PPY-AP, que apresenta uma orientação vertical, esse apresenta uma orientação horizontal, tendo seu arranjo cristalino sendo estabilizado por interações do tipo  $\pi$ -*stacking* entre as moléculas de DPO com distâncias centro-centro de 3,771 Å, e entre as moléculas de DPO e AP com distâncias centro-centro de 4,335 Å, já não sendo mais considerado que ocorra um empilhamento  $\pi$  entre esses sistemas. (Figura 4-13)



Figura 4-13 a) Distâncias centro-centro. b) Empacotamento cristalino ao longo do eixo b. Representação por equivalência de simetria vista ao longo do eixo c com as moléculas de DPO em verde e as moléculas de AP em azul.

Para o composto DPK-AP, foi observado que cada molécula de AP interage com outras três moléculas de DPK e apresenta a formação do Sínton V, formando o padrão S(6), os outros contatos observados como relevantes para a estabilização da estrutura foram identificados como C12-H12…O1 e C17-H17…O6, formando os anéis  $R_2^2(7)$  e  $R_2^3(9)$ . Foram observados também os contatos C14-H14…O8 entre as moléculas de DPK formando um dímero centrossimétrico, sendo identificado o padrão  $R_2^2(10)$  tendo sido favorecido um empacotamento cristalino com empilhamento do tipo camada alternada orientada horizontalmente. (Figura 4-14)



Figura 4-14 a) Contatos intermoleculares para o composto DPK-AP. b) Vista do empacotamento cristalino ao longo do eixo b. Representação por equivalência de simetria ao longo do eixo b com as moléculas de DPK em azul e as moléculas de AP em verde.

E por fim, para o sal BBBPY-AP, os contatos intermoleculares assim como o empacotamento cristalino, que também possui empilhamento do tipo camada, mas orientada no sentido diagonal, estão representados na Figura 4-15. Para o oxigênio do fenolato observou-se duas interações, uma forte, o Sínton II, e a outra moderada como C13-H13···O1, formando o padrão  $C_3^2(14)$  [ $R_2^1(7)$ ].



Figura 4-15. a) Contatos intermoleculares para o composto BBBPY-AP. b) Vista do empacotamento cristalino ao longo do eixo b. Representação por equivalência de simetria ao longo do eixo b com as moléculas de BBBPY em azul e as moléculas de AP em verde. c) Representação dos anéis em uma cadeia infinita,  $C_3^2(14)[R_2^1(7)]$  ao longo do eixo cristalográfico *b*.

Interação	d(D-H) (Å)	d(H···A) (Å)	d(D…A) (Å)	<b>D-H···</b> A (°)	Código de simetria		
Adamanteno-1-amonio picrato monohidratado (ADA-AP.H2O)							
N1-H1A…O2	0,860	2,449(9)	3,270(9)	162,3(2)	x,y,z		
N1-H1B····O1W	0,990	1,786(2)	2,764(2)	171,3(1)	3/2 - x, $-1/2 + y$ , $3/2 - z$		
N1-H1C····O1W	0,860	2,483(2)	3,047(2)	123,7(1)	-x+1/2+1,+y-1/2,-z+1/2		
01W-H1W…01	0,940	1,868(1)	2,806(2)	172,5(1)	-x+1/2+1,+y+1/2,-z+1/2		
O1W-H2W…O4	0,840	2,193(2)	2,870(2)	137,8(1)	1/2 + x, $1/2 - y$		
	2-р	iridil-2-piridínio	o cetona picrato (	DPK-AP)	1		
N1-H1…O7	0,860	2,463(2)	3,146(2)	136,9(2)	-x,-y,-z+1		
N1-H1…N7	0,860	1,919(1)	2,623(2)	138,1(1)	x, y, z		
С12-Н12…О1	0,930	3,159(2)	3,159(2)	174,4(2)	-x,-y,-z+1		
С17-Н17…Об	0,930	2,597(2)	3,483(2)	159,3(2)			
С16-Н16…Об	0,930	2,472(2)	3,392(3)	170,4(4)	x,+y-1,+z		
С9-Н9…О5	0,930	2,606(2)	3,508(2)	163,8(2)			
С15-Н15…О5	0,930	2,593(1)	3,522(2)	177,4(3)	-x+1,-y,-z		
С10-Н10О3	0,930	2,446(1)	3,301(2)	152,8(4)	x+1,+y+1,+z		
C14-H14O8	0,930	2,461(2)	3,306(2)	151,1(2)	-x+1,-y,-z+1		
	4	4-pirrolidinilpiri	dínio picrato (PI	PY-AP)			
N1-H1…01	0,860	1,910(1)	2,678(3)	142,6(1)	-x,-y+2,-z		
N1-H103	0,860	2,196(1)	2,881(3)	136,4(1)			
С45-Н45…О2	0,930	2,310(1)	3,110(1)	143,8(1)	-x+1,-y+1,-z		
С47-Н47…О4	0,930	2,672(1)	3,528(4)	153,4(1)	x+1,+y,+z		
	4,4'-diterc	-butil-2-piridina	-2-piridínio picra	ato (BBBPY-Al	<b>P</b> )		
N1-H1…01	0,860	1,803(3)	2,626(4)	159,5(2)	x+1,+y,+z		
С13-Н13…01	0,930	2,451(3)	3,315(5)	154,5(3)			
С16-Н16…О4	0,930	2,350(5)	3,083(8)	135,5(4)	-x-2,+y+1/2,-z-1/2-1		
2,5-difeniloxazólio picrato (DPO-AP)							
N1-H101	0,860	1,749(1)	2,601(5)	170,3(2)	x-1,+y+1,+z		
С33-Н33…01	0,930	2,240(1)	3,128(1)	159,5(2)			
С19-Н19…О2	0,930	2,531(1)	3,385(1)	152,7(2)	-x+2,-y-1,-z+2		
С21-Н21…О5	0,930	2,577(1)	3,424(1)	151,6(2)	-x+1,-y,-z+2		
С24-Н24…О5	0,930	2,601(1)	3,325(1)	135,1(2)			
С30-Н30О2	0,930	2,542(1)	3,453(1)	166,5(2)	x-1,+y+1,+z-1		
С32-Н32…О4	0,930	2,641(1)	3,391(1)	138,1(2)	-x+1,-y+1,-z+1		

Tabela 4-6. Distâncias para as interações de H para os cristais obtidos, onde D significa átomo doador de H, enquanto A refere-se ao átomo aceptor de H.

## 4.4. Superfície de Hirshfeld

As superfícies foram geradas através do software CrystalExplorer 17.0 (SPACKMAN; JAYATILAKA, 2009). Estudou-se as superfícies  $d_{norm}$ , para obter informações sobre as interações de hidrogênio, e as superfícies indexadas, para observar a ausência ou presença de interações  $\pi$ . As superfícies foram mostradas como transparentes para permitir uma melhor visualização das moléculas e do ambiente de interação.

Pelas análises das Superfícies de Hirshfeld  $d_{norm}$  para as 5 estruturas (Figuras A-9 à A-12), foi observado que os contatos mais curtos (regiões em vermelho) acontecem em um sentindo longitudinal, ao longo das moléculas, onde se encontram os sítios doadores e aceptores de hidrogênio. Pelas superfícies indexadas a ausência de triângulos azuis e vermelhos para os sistemas DPK-AP e BBBPY-AP indica que não há interações  $\pi \cdots \pi$  nessas estruturas, ao contrário do que foi observado para os sistemas ADA-AP.H<sub>2</sub>O, PPY-AP e DPO-AP, como será discutido a seguir.

Os dados obtidos pelas análises de Hirshfeld estão resumidos na Figura 4-16. Pelas distribuições ilustradas na Figura 4-16 é possível observar uma maior porcentagem de contatos do tipo C-C os compostos DPO-AP e ADA-AP.H<sub>2</sub>O, pode ser justificado devido a presença de interações  $\pi$ - $\pi$ , para os contatos H-H as maiores porcentagens são dos compostos BBBPY-AP ADA-AP.H<sub>2</sub>O, que podem ser justificadas pela presença dos grupos metila na estrutura, fornecendo uma maior quantidade de H e pela presença das moléculas de água, respectivamente.



Figura 4-16. Gráfico com as porcentagens dos contatos intermoleculares observados nos compostos obtidos.

A Figura 4-17 apresenta as Superfícies de Hirshfeld  $d_{norm}$  para o composto ADA-AP.H<sub>2</sub>O, as figuras para as demais superfícies dos outros compostos podem ser encontradas no Apêndice.



Figura 4-17. Superfícies de Hirshfled  $d_{norm}$  para o composto ADA-AP.H<sub>2</sub>O. a) Superfície entorno da molécula de água, b) superfície entorno do cátion, c) a superfície entorno do oxigênio do grupo fenolato e d) são as superfícies entorno dos grupos nitro.

Assim como observado no estudo dos empacotamentos cristalinos, outra forte evidência da presença de interações do tipo  $\pi$ - $\pi$ , é a presença de triângulos vermelhos e azuis adjacentes na Superfície de Hirshfeld indexada. Esses triângulos característicos desse tipo de interação foram observados nas superfícies dos compostos ADA-AP.H<sub>2</sub>O, PPY-AP e DPO-AP. (Figura 4-18)



Figura 4-18 a) Superfície de Hirshfeld do ânion picrato para o composto ADA-AP.H<sub>2</sub>O. b) Superfície de Hirshfeld indexada para o sistema PPY-AP para as duas moléculas presentes na estrutura. c) Superfície de Hirshfeld indexada para o sistema DPO-AP. Os triângulos da interação  $\pi$ -stacking estão destacados com círculos vermelhos.

Comparando os gráficos de *fingerprint* 2D para o AP (Figura 4-19a) com os demais compostos obtidos nesse trabalho (Figura 4-19b à 4-19f), podem ser observadas diferenças marcantes entre as estruturas: (i) a ausência de uma forma pontuda na diagonal do gráfico apontando para a parte inferior esquerda; e (ii) as duas formas pontudas das extremidades, também apontando para a parte inferior esquerda, mais curtas que para as demais estruturas. Os pontos nas extremidades do gráfico representam contatos intermoleculares que envolvem o hidrogênio, já no centro do gráfico são os demais contatos, que não envolvem o hidrogênio.

As duas pontas presentes em todos os gráficos são referentes as pontes de hidrogênio, no AP esses contatos são do tipo C-H···O, enquanto que para os demais compostos são do tipo N-H···O, o que faz com que as pontas mostradas no gráfico sejam mais longas nos compostos sintetizados, que para o AP, a ponta inferior é referente ao sítio aceptor de hidrogênio, enquanto que a parte superior ao sítio doador de hidrogênio. Já a presença de uma forma pontuda entre essas duas pontas é característica de contatos H····H mais curtos que 2,3 Å.

Os pontos espalhados entre essas duas pontas, como visto na Figura 4-19c, é característico da presença de dímeros centrossimétricos que correspondem aos contatos do tipo C-H···O=C, os pontos espalhados na parte superior direita, também presente na Figura 4-19c e na Figura 4-19e, é indicativo da presença de espaços vazios no empacotamento cristalino.

Uma coloração mais intensa na região de 1,8 Å, conforme visto nas Figuras 4-19b e 4-19f, é característica da presença de interações do tipo  $\pi \cdots \pi$ , interações desse tipo também foram vistas nas superfícies de Hirshfeld indexada para essas mesmas estruturas (ADA-AP.H<sub>2</sub>O e DPO-AP), já para a Figura 4-19d, tem-se a presença de "asas" que indicam a presença de interações do tipo C-H··· $\pi$ , a "asa" na parte superior esquerda corresponde ao doador de hidrogênio C-H, e a "asa" na parte inferior direita ao aceptor  $\pi$ . (SPACKMAN; MCKINNON, 2002)

Para as Figuras 4-19c e 4-19e, os pontos mais espalhados ao fundo do gráfico indica a presença de espaços vazios na estrutura, isso quer dizer que o empacotamento cristalino não é tão compacto, é um pouco mais "frouxo", que também pode ser relacionado com a baixa densidade do cristal como no caso do BBBPY-AP, que possui a menor densidade dentre os 5 cristais.

Embora os gráficos de *fingerprint* sejam específicos e diferentes para cada estruturas, os padrões referentes a essas interações de hidrogênio são comuns para várias das estruturas presentes na literatura.(CAIMAC *et al.*, 2021; DOSCH *et al.*, 2021; KARTHIK *et al.*, 2021; LIU, YANG *et al.*, 2020; MANJUNATHA *et al.*, 2020; ŞEN; DURSUN; *et al.*, 2020; ŞEN; NAZIR; *et al.*, 2020; SHALINI *et al.*, 2021) Isso pois para as estruturas contendo o AP contatos do tipo O···H, N···H, H···H e  $\pi$ ··· $\pi$  são comuns para a estabilização do empacotamento cristalino.



Figura 4-19 Fingerprints para a) Ácido Pícrico, b) ADA-AP.H2O, c) DPK-AP, d) PPY-AP, e) BBBPY-AP e f) DPO-AP.

#### 4.5. Análise de Fluorescência

Após a obtenção e caracterização dos materiais, os mesmos tiveram suas propriedades fotofísicas preliminarmente investigadas em solução, para averiguar se seria interessante dar prosseguimento em estudos no estado sólido. Dos materiais testados, o composto DPO-AP foi o único a apresentar fluorescência. Medidas de fluorescência estacionária foram realizadas em soluções metanólicas do composto obtido, assim como dos materiais de partida, as soluções foram excitadas no comprimento de onda de 308 nm, o máximo de absorção observado para o composto obtido.

O AP não apresentou nenhuma banda de emissão, enquanto que tanto o composto sendo estudado, quanto o DPO apresentaram máximo de emissão em 362 nm. Os espectros de fluorescência para AP, DPO e DPO-AP na concentração mais diluída está representado na Figura 4-20, o espectro dos compostos mais concentrados não apresenta fluorescência para o composto sintetizado e está representado na Figura A-13. Os demais compostos não apresentaram fluorescência significativa e seus respectivos espectros estão representados nas Figuras A-14 à A-17 do Apêndice.



Figura 4-20. Espectro de fluorescência para o composto DPO-AP e para os materiais de partida, em metanol.

A Figura 4-21 mostra um comparativo entre os espectros de absorção e emissão para o composto DPO-AP, em uma concentração de 1 x  $10^{-5}$  mol/L em metanol, com comprimento de onda de excitação 308 nm. Verifica-se um deslocamento de Stokes em torno de 55 nm. Os cálculos de eficiência quântica,  $\phi$ , foram realizados utilizando como referência o composto antraceno (EATON, 1988), o valor de  $\phi$  encontrado para o DPO-AP foi de 0,40, já para o DPO puro essa valor é de 0,50 (IONESCU *et al.*, 2005), a diminuição desse valor demonstra uma supressão da fluorescência do DPO causada pelo AP.



Figura 4-21. Comparativo entre os espectros de absorção e emissão para o composto DPO-AP 1 x 10<sup>-5</sup> mol/L, em metanol.

Fora realizado também o estudo no filme do DPO-AP (Figura 4-22), que foi preparado através do método de '*drop casting*', que consiste no preparo de uma solução concentrada do composto em metanol, e a mesma foi vertida sobre uma lamínula com o auxílio de uma pipeta de pasteur. A lamínula foi então deixada em um ambiente com pouca iluminação até o dia seguinte. O filme foi excitado no comprimento de onda de 308 nm, e apresentou um máximo de emissão em 360 nm (Figura 4-22). O DPO sólido puro apresenta três picos de emissão, em 377, 392 e 412 nm, sendo o segundo o pico de maior intensidade (FAN *et al.*, 2016). Já o sal DPO-AP apresentou picos em 342,

360, 372 e 482 nm. Os três primeiros picos podem ser identificados como do DPO que sofreram um deslocamento para o azul (*blue shift*). Já o pico em 482 nm, precisa ser investigado um pouco melhor.



Figura 4-22. Espectro de emissão do filme de DPO-AP.

# 5. Considerações finais

Foram obtidos cinco novos materiais multicomponentes contendo o íon picrato e N-heterociclos protonados: amantadina (ADA), 2,2'-dipiridinacetona (DPK), 4-pirrolidinilpiridina (PPY), 4,4'tertbutil-2,2'-bipiridina (BBBPY), 2,5-difeniloxazol (DPO). As morfologias dos cristais obtidos, bem com a análise dos pontos de fusão, indicam que novos materiais foram formados. Da mesma forma, estudos realizados por meio de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível revelam que os cristais são compostos por uma mistura de ácido pícrico e N-derivado. Assim como, as bandas características presentes nos espectros de absorção na região do infravermelho sugerem a presença das moléculas de picrato e do componente nitrogenado. Por fim, as estruturas cristalinas foram elucidadas por meio de difração de raios X por monocristal, confirmando a formação de novos sistemas multicomponentes e que as estruturas cristalinas são estabilizadas, principalmente, por ligações de hidrogênio (N-H···O), e em alguns casos por interações  $\pi \cdots \pi$ . Todos os contatos moleculares, incluindo os menos frequentes, foram explorados por meio das Superfícies de Hirshfeld e dos gráficos de impressão de digital (fingerprints 2D). Após a caracterização dos materiais, investigou-se as propriedades fluorescentes dos mesmos. Observou-se que o sistema DPO-AP foi o único a apresentar propriedade fluorescente, tanto em solução quanto na fase sólida, enquanto os demais não apresentaram fluorescência. Estudos posteriores devem ser realizados para melhor explorar as propriedades de DPO-AP para avaliar sua aplicação como sensor químico.

# 6. Referências

ARETI, Sivaiah *et al.* Role of Aromatic Moiety in the Probe Property toward Picric Acid: Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopy, Microscopy, and Computational Modeling of a Knoevenagel Condensation Product of d -Glucose. *ACS Omega*, v. 4, n. 1, p. 1167–1177, 2019.

AWAD, Duha Jawad; SCHILDE, Uwe; STRAUCH, Peter. 4,4'-Bis(tert-butyl)-2,2'bipyridinedichlorometal(II) -Synthesis, structure and EPR spectroscopy. *Inorganica Chimica Acta*, v. 365, n. 1, p. 127–132, 2011.

BANGAL, Prakriti Ranjan; CHAKRAVORTI, Sankar. Excited state dynamics of 4-Pyrrolidino pyridine in different solvents. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 116, n. 1, p. 47–56, 1998.

BERNSTEIN, Joel *et al.* Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 34, n. 15, p. 1555–1573, 1995.

BERRY, David J.; STEED, Jonathan W. Pharmaceutical cocrystals, salts and multicomponent systems; intermolecular interactions and property based design. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 117, p. 3–24, 2017.

BRAGA, Dario. Crystal engineering, Where from? Where to? *Chemical Communications*, v. 3, n. 22, p. 2751–2754, 2003.

CAIMAC, Nicoleta *et al.* 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin-1-ium nitrate: intriguing crystal structure with highZ'/Z'' and hydrogen bond numbers and Hirshfeld surface analysis of intermolecular interactions. *CrystEngComm*, v. 23, n. 17, p. 3099–3108, 2021.

CHILDS, Scott L.; STAHLY, G. Patrick; PARK, Aeri. The salt-cocrystal continuum: The influence of crystal structure on ionization state. *Molecular Pharmaceutics*, v. 4, n. 3, p. 323–338, 2007.

CORPINOT, Mérina K.; BUČAR, Dejan Krešimir. A Practical Guide to the Design of Molecular Crystals. *Crystal Growth and Design*, v. 19, n. 2, p. 1426–1453, 2019.

CORRÊA, Rodrigo de Souza. Xantonas oxigenadas bioativas : cristalização , estrutura e suas interações intra e intermoleculares. 2009.

CULLITY, B.D. *Elements of X-ray diffraction*. [S.l.]: Pearson, 1956.

DALPIAZ, Alessandro; PAVAN, Barbara; FERRETTI, Valeria. Can pharmaceutical co-crystals provide an opportunity to modify the biological properties of drugs? *Drug Discovery Today*, v. 22, n. 8, p. 1134–1138, 2017.

DEPURTRNEWT, Chenzistry. Canadian Journal of chemistry. *the National Research Council of Canada*, v. 46, n. 7, p. 345–348, 1968.

DESIRAJU, Gautam R. Crystal engineering: From molecule to crystal. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 27, p. 9952–9967, 2013.

DESIRAJU, Gautam Radhakrishna. The C-H... O hydrogen bond in crystals: What is it? *Acc. Chem. Res*, v. 24, p. 290–296, 1991.

DESIRAJU, Gautam Radhakrishna; VITTAL, Jagadese; RAMANAN, Arunachalam. *Crystal Engineering: A Textbook.* 1 ed ed. [S.l.]: World Scientific Publishing Company, 2011.

DING, Xue Hua *et al.* Tetrahedral oxyanions-assisted supramolecular assemblies of pyridine-based tectons into hydrogen-bonding networks. *Journal of Molecular Structure*, v. 1079, p. 266–273, 2015. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.09.032">http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.09.032</a>>.

DOLOMANOV, Oleg V. *et al.* OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, v. 42, n. 2, p. 339–341, 2009.

DOSCH, Dominik E. *et al.* Investigation of Structure-Property Relationships of Three Nitroaromatic Compounds: 1-Fluoro-2,4,6-trinitrobenzene, 2,4,6-Trinitrophenyl Methanesulfonate, and 2,4,6-Trinitrobenzaldehyde. *Crystal Growth and Design*, v. 21, n. 1, p. 243–248, 2021.

DOUROUMIS, Dennis; ROSS, Steven A.; NOKHODCHI, Ali. Advanced methodologies for cocrystal synthesis. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 117, p. 178–195, 2017. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.addr.2017.07.008">https://doi.org/10.1016/j.addr.2017.07.008</a>>.

EATON, D. F. Reference materials for fluorescence measurement. *Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology,* v. 2, p. 523–531, 1988.

ETTER, M. C.; MACDONALD, J. C.; BERNSTEIN, J. Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. *Acta Crystallographica Section B*, v. 46, n. 2, p. 256–262, 1990.

FAN, Guoling *et al.* Molecular cocrystals of diphenyloxazole with tunable fluorescence, upconversion emission and dielectric properties. *CrystEngComm*, v. 18, n. 2, p. 240–249, 2016.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CE02019K>.

FARRUGIA, Louis J. WinGX and ORTEP for Windows: An update. *Journal of Applied Crystallography*, v. 45, n. 4, p. 849–854, 2012.

GILLI, Paola; GILLI, Gastone. *The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*. 1<sup>a</sup> ed. New York: Oxford University Press, 2009.

GOEL, Nidhi *et al.* Study of picrate salts with amines. *Journal of Molecular Structure*, v. 1036, p. 427–438, 2013. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.12.020">http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.12.020</a>>.

GROOM, Colin R. et al. The Cambridge structural database. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, v. 72, n. 2, p. 171–179, 2016.

HADDA, Taibi Ben; BOZEC, Hubert Le. Synthesis and characterization containing the new tridentate. v. 204, p. 103–107, 1993.

HE, Guangwen; CHOW, Pui Shan; TAN, Reginald B.H. Predicting multicomponent crystal formation: The interplay between homomeric and heteromeric interactions. *Crystal Growth and Design*, v. 9, n. 10, p. 4529–4532, 2009.

HUANG, Feihe; ANSLYN, Eric V. Introduction: Supramolecular Chemistry. *Chemical Reviews*, v. 115, n. 15, p. 6999, 2015.

IONESCU, Sorana *et al.* Experimental and theoretical study of 2,5-diaryloxazoles whose aryl are para-substituted phenyl groups. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 62, n. 1–3, p. 252–260, 2005.

KALITA, Anamika *et al.* Anion-Exchange Induced Strong  $\pi$ - $\pi$  Interactions in Single Crystalline Naphthalene Diimide for Nitroexplosive Sensing: An Electronic Prototype for Visual on-Site Detection. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 8, n. 38, p. 25326–25336, 2016.

KARTHIK, C. S. *et al.* Thermal, optical, etching, structural studies and theoretical calculations of [1-(2, 5-Dichloro-benzenesulfonyl)-piperidin-4-yl]-(2,4-difluoro-phenyl)-methanone oxime. *Journal of Molecular Structure*, v. 1224, 2021.

LAKOWICZ, Joseph R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3. ed. [S.l.]: Springer, 2006.

LEHN, Jean-marie. Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. [S.l.]: Wiley-VCH, 1995.

LEHN, Jean Marie. From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry. *Chemical Society Reviews*, v. 36, n. 2, p. 151–160, 2007.

LEHN, Jean Marie. Supramolecular chemistry: Where from? Where to? *Chemical Society Reviews*, v. 46, n. 9, p. 2378–2379, 2017.

LENNARD-JONES, John Edwards. The proceedings of the physucal society. *Cohesion*, v. 43, n. 240, p. 461–482, 1931.

LI, Hongda; JIA, Rulin; WANG, Yan. p-Pyridine BODIPY-based fluorescence probe for highly sensitive and selective detection of picric acid. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 228, p. 117793, 2020.

LI, Ying Jie *et al.* Tripodal naphthalimide assembled novel AIE supramolecular fluorescent sensor for rapid and selective detection of picric acid. *Dyes and Pigments*, v. 181, n. March, p. 108563, 2020.

LIU, Guangrui; WEI, Su Huai; ZHANG, Chaoyang. Review of the Intermolecular Interactions in Energetic Molecular Cocrystals. *Crystal Growth and Design*, v. 20, n. 10, p. 7065–7079, 2020.

LIU, Yang *et al.* Achieving good molecular stability in nitrogen-rich salts based on polyamino substituted furazan-triazole. *Crystal Growth and Design*, v. 20, n. 9, p. 6084–6092, 2020.

LUO, Zijie *et al.* A fluorescent chemosensor based on nonplanar donor-acceptor structure for highly sensitive and selective detection of picric acid in water. *Dyes and Pigments*, v. 143, p. 463–469, 2017. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.05.002">http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.05.002</a>>.

MACRAE, Clare F. *et al.* Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. *Journal of Applied Crystallography*, v. 53, p. 226–235, 2020.

MAITI, Kalipada *et al.* Simple Bisthiocarbonohydrazone as a Sensitive, Selective, Colorimetric, and Ratiometric Fluorescent Chemosensor for Picric Acids. *ACS Omega*, v. 2, n. 4, p. 1583–1593, 2017.

MALIK, Akhtar Hussain *et al.* Conjugated polymer nanoparticles for the amplified detection of nitroexplosive picric acid on multiple platforms. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 7, n. 48, p. 26968–26976, 2015.

MANJUNATHA, N. K. *et al.* A solid state analysis of metformin picrate salt. *Chemical Data Collections*, v. 30, p. 100577, 2020. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100577">https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100577</a>>.

MOHAMED, Sharmarke; TOCHER, Derek A.; PRICE, Sarah L. Computational prediction of salt

and cocrystal structures - Does a proton position matter? *International Journal of Pharmaceutics*, v. 418, n. 2, p. 187–198, 2011. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2011.03.063">http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2011.03.063</a>>.

NAGARKAR, Sanjog S.; DESAI, Aamod V.; GHOSH, Sujit K. Engineering metal-organic frameworks for aqueous phase 2,4,6-trinitrophenol (TNP) sensing. *CrystEngComm*, v. 18, n. 17, p. 2994–3007, 2016.

NIQUINI, F M *et al.* Synthesis , Infrared and Molecular Structure of Adamantane-1-Ammonium Picrate Monohydrate : A Derivative of the Antiviral Symmetrel. v. 65, n. 6, p. 879–884, 2020.

PAIVA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S. *Introduction to Spectroscopy*. 5. ed. [S.l.]: Cengage Learning, 2014.

PARKIN, Andrew *et al.* Comparing entire crystal structures: Structural genetic fingerprinting. *CrystEngComm*, v. 9, n. 8, p. 648–652, 2007.

PARVATHY, P. A. *et al.* Fluorescence quenching of triarylamine functionalized phenanthrolinebased probe for detection of picric acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 401, n. July, p. 112780, 2020.

PEDERSEN, E.B.; CARLSEN, D. Phosphoramides: VIII. Phosphorus Pentoxide/ Amine Mixtures as Reagents in a Facile Synthesis of Dialkylaminopyridines. *Synthesis*, n. 11, p. 844–845, 1978.

PENG, Yu *et al.* A colorimetric and fluorescent chemosensor for the detection of an explosive-2,4,6-trinitrophenol (TNP). *Chemical Communications*, v. 47, n. 15, p. 4505–4507, 2011.

RODRIGUES, Marisa *et al.* Pharmaceutical cocrystallization techniques. Advances and challenges. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 547, n. 1–2, p. 404–420, 2018. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.06.024">https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.06.024</a>>.

ŞEN, Nilgün; NAZIR, Hasan; *et al.* Synthesis, characterisation and energetic performance of insensitive energetic salts formed between picric acid and 2,3-diaminotoluene, 2,4-diaminotoluene. *Journal of Molecular Structure*, v. 1205, 2020.

ŞEN, Nilgün; DURSUN, Hayrettin; *et al.* Towards low-impact-sensitivity through crystal engineering: New energetic co-crystals formed between Picric acid, Trinitrotoluene and 9-Vinylanthracene. *Journal of Molecular Structure*, v. 1219, 2020.

SETT, Pinaky et al. Vibrational dynamics and structural investigation of 2, 2' -dipyridylketone using

Raman, IR and UV-visible spectroscopy aided by ab initio and density functional theory calculation. *Journal of Chemical Physics*, v. 128, n. 14, 2008.

SHALINI, D. *et al.* Synthesis, crystal structure and solid-state properties of 4-(3-nitrophenylamino)-4-methylpentan-2-one picrate (3NAP): An efficient cocrystal for  $\chi(3)$  optics. *Journal of Molecular Structure*, v. 1225, 2021.

SHELDRICK, George M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, v. 64, n. 1, p. 112–122, 2008.

SMITH, George W.; WILLIAMS, Harry D. Some Reactions of Adamantane and Adamantane Derivatives. *Journal of Organic Chemistry*, v. 26, n. 7, p. 2207–2212, 1961.

SOBCZYK, Lucjan. Interrelation between H-Bond and Pi-Electron Delocalization. 2005.

SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B.; SNYDER, Scott A. *Organic Chemistry*. 12. ed. [S.l.]: Wiley, 2016.

SPACKMAN, Mark A.; JAYATILAKA, Dylan. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, v. 11, n. 1, p. 19–32, 2009.

SPACKMAN, Mark A.; MCKINNON, Joshua J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm*, v. 4, n. 66, p. 378–392, 2002.

STEED, Jonathan W.; ATWOOD, Jerry L. *Supramolecular Chemistry*. Third Edit ed. [S.1.]: Wiley, 2022.

STILINOVIĆ, Vladimir; KAITNER, Branko. Hydrogen bonding in pyridinium picrates: From discrete ion pairs to 3D networks. *Crystal Growth and Design*, v. 11, n. 9, p. 4110–4119, 2011.

SUN, Shanhu *et al.* Design, preparation, characterization and formation mechanism of a novel kinetic CL-20-based cocrystal. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, v. 75, p. 310–317, 2019.

WAN, Changfeng *et al.* Simple and efficient preparation of 2,5-disubstituted oxazoles via a metalfree-catalyzed cascade cyclization. *Organic Letters*, v. 12, n. 17, p. 3902–3905, 2010.

YOU, Lei; ZHA, Daijun; ANSLYN, Eric V. Recent Advances in Supramolecular Analytical Chemistry Using Optical Sensing. *Chemical Reviews*, v. 115, n. 15, p. 7840–7892, 2015.

ZHANG, Jing *et al.* Synthesis, crystal structure, vibrational spectra, optical properties of disubstituted benzyl triphenylphosphinium picrate: Experiment and DFT/TDDFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, v. 1210, p. 127972, 2020.

ZHANG, Zhe *et al.* A single molecular fluorescent probe for selective and sensitive detection of nitroaromatic explosives: A new strategy for the mask-free discrimination of TNT and TNP within same sample. *Talanta*, v. 166, n. November 2016, p. 228–233, 2017.

## A. Apêndice



Figura A-1 Espectro UV-vis para a amostra ADA-AP.H<sub>2</sub>O.







Figura A-3 Espectro UV-vis para a amostra PPY-AP.



Figura A-5. Espectro no infravermelho para o composto DPK-AP.



Figura A-6. Espectro no infravermelho para o composto PPY-AP.



Figura A-7. Espectro no infravermelho para o composto BBBPY-AP.



Figura A-8. Espectro no infravermelho para o composto DPO-AP.



Figura A-9. Mapeamento da Superfície de Hirshfeld *dnorm* a) para o componente catiônico e b) para o componente aniônico, do composto DPK-AP.



Figura A-10.Mapeamento da Superfície de Hirshfeld *dnorm* a) para o componente catiônico e b) para o componente aniônico, do composto PPY-AP.



Figura A-11. Mapeamento da Superfície de Hirshfeld *dnorm* a) para o componente catiônico e b) para o componente aniônico, do composto BBBPY-AP.



Figura A-12. Mapeamento da Superfície de Hirshfled *dnorm* a) para o componente catiônico e b) para o componente aniônico, com composto DPO-AP.



Figura A-13 Comparativo para o espectro de fluorescência para a amostra DPO-AP na concentração  $1 \times 10^{-3}$  mol/L, com  $\lambda_{exc} = 308$  nm.



Figura A-15. Espectro de fluorescência para o composto DPK-AP λ<sub>exc</sub>=243 nm.



Figura A-17 Espectro de fluorescência para o composto BBBPY-AP, \u03b3\_exc=286 nm.

