

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Aplicações da espectroscopia Raman ao estudo dos efeitos de temperatura e de pressão hidrostática em cristais orgânicos: 2-amino-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol e 2-amino-5-(4-deciloxi-fenil)-1,3,4-tiadiazol.

Thiago Andrade de Toledo.

São Carlos - SP
Março de 2015

Thiago Andrade de Toledo.

Aplicações da espectroscopia Raman ao estudo dos efeitos de temperatura e de pressão hidrostática em cristais orgânicos: 2-amino-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol e 2-amino-5-(4-deciloxi-fenil)-1,3,4-tiadiazol.

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani.

São Carlos - SP
Março de 2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

T649ae

Toledo, Thiago Andrade de.

Aplicações da espectroscopia Raman ao estudo dos efeitos de temperatura e de pressão hidrostática em cristais orgânicos : 2-amino-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol e 2-amino-5-(4-deciloxi-fenil)-1,3,4-tiadiazol / Thiago Andrade de Toledo. -- São Carlos : UFSCar, 2015. 247 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Física da matéria condensada. 2. Cristais moleculares. 3. Efeitos anarmônicos. 4. Transição de fase. 5. Raman, Espectroscopia de. I. Título.

CDD: 530.41 (20^a)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

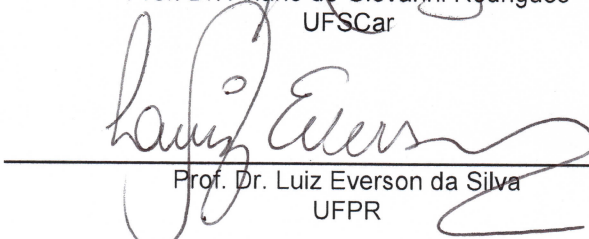
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Thiago Andrade de Toledo, realizada em 27/03/2015:



Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani
UFSCar



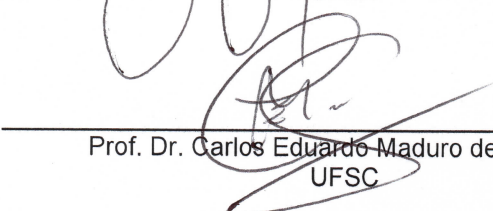
Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues
UFSCar



Prof. Dr. Luiz Everson da Silva
UFPR



Prof. Dr. Jorge Luiz Brito de Faria
UFMT



Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos
UFSC

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Rosa e José Augusto Toledo (em memória) pelo grande amor, carinho, dedicação, orientação e oportunidade de estudar.

Agradecimentos

Ao Pai Celestial, por nos proporcionar grandes realizações, aprendizados, pessoas maravilhosas durante a realização desta jornada científica e pessoal, pela força, saúde e perseverança nas conduções de nossos trabalhos.

À minha família, que me apoio em mais uma etapa da minha vida, em especial, a minha amada mãe, aos meus irmãos Amanda e Diego e aos meus sobrinhos Gabriela, Pedro e Miguel.

Ao meu orientador Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani, pelo seu profissionalismo, oportunidade, amizade, dedicação e paciência na transmissão de seus conhecimentos, além da magnífica orientação dos trabalhos desenvolvidos ao decorrer deste doutoramento. E, ainda, pelas inúmeras oportunidades de desconcentração, tornando a realização deste trabalho extremamente agradável, produtiva e profícua.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo suporte financeiro dado para a realização deste trabalho. Agradecemos também a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e de Mato Grosso (FAPEMAT), que também contribuirão com recursos financeiros para aquisição/manutenção de equipamentos usados neste trabalho.

Ao meu orientador de mestrado Prof. Dr. Luiz Everson da Silva, pelo seu profissionalismo, amizade e colaboração para o desenvolvimento deste e de outros trabalhos.

Aos professores da Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT): Dr. Romildo Jerônimo Ramos, Dr. Rogério Junqueira Prado e Dra. Rúbia Viana, por gentilmente, nos conceder infraestrutura laboratorial para a realização das medidas de infravermelho (FTIR), análises térmicas (TG-DTA), além das sugestões dadas a este trabalho.

Aos amigos e colaboradores Paulo Wilmar Marques, Leonélio Chiquetto, Ricky Burgos pelas contribuições científicas durante realização do doutorado.

A todos que contribuíram de forma de direta e indireta com o meu processo de formação acadêmica.

“A ciência exige sacrifícios”.

James McCullen (Destro)

G.I. – A origem de cobra.

Resumo

Toledo, Thiago Andrade de. **Aplicações da espectroscopia Raman ao estudo dos efeitos de temperatura e de pressão hidrostática em cristais orgânicos: 2-amino-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol e 2-amino-5-(4-deciloxi-fenil)-1,3,4-tiadiazol.** 2015. Tese – Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos – SP, 2015.

Os cristais moleculares orgânicos constituem uma importante classe de materiais devido as excelentes propriedades físicas, químicas e biológicas. Entre eles, o anel 1,3,4-tiadiazol, TD e seus derivados ganharam destaque nos últimos anos em decorrência da sua versatilidade na síntese de novos materiais, bem como aplicabilidade em fármacos e dispositivos eletrônicos orgânicos. Por esta razão investigamos, neste trabalho, os efeitos induzidos pela variação de temperatura (de 10 K à fusão/sublimação do material) e aplicação de pressão hidrostática nos cristais moleculares 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD), 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol (APTD) e 2-amino-5-(4-deciloxi-fenil)-1,3,4-tiadiazol (ADPTD) através da técnica de espectroscopia Raman. Além disso, estudos complementares com o uso das técnicas de espectroscopia no infravermelho (FT-IR), análises térmicas e teoria do funcional da densidade (DFT) foram empregados para auxiliar na interpretação dos espectros Raman. Em baixas temperaturas, foram observados os efeitos típicos de anarmonicidade, sendo caracterizados pela redução da largura de linha e deslocamento das frequências para maiores número de onda (de 290 K para 10 K) o que permitiu a melhor identificação de alguns modos vibracionais, em especial, na região de modos da rede. Em contrapartida, as evidências de transição de fase dos cristais selecionados foram visualizadas com o aumento de temperatura, em geral, acima de 373 K, em conformidade com as análises térmicas. E, por fim, a aplicação de pressão resultou em mudanças conformacionais no cristal ADPTD para os valores de pressão em torno de 0.8, 2 e 2.5 GPa, sendo caracterizadas pelo surgimento e/ou desaparecimento de bandas Raman. No entanto, ATD e APTD exibiram apenas o comportamento comumente relacionado aos efeitos de anarmonicidade.

Palavras-chave: Cristal molecular; 1,3,4-tiadiazol; efeitos anarmônicos; transição de fase; Espectroscopia Raman.

Abstract

Toledo, Thiago Andrade de. **Aplicações da espectroscopia Raman ao estudo dos efeitos de temperatura e de pressão hidrostática em cristais orgânicos: 2-amino-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol e 2-amino-5-(4-deciloxi-fenil)-1,3,4-tiadiazol.** 2015. Tese – Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos – SP, 2015.

Molecular organic crystals are a promising class of materials because of their excellent physical, chemical and biological properties. Among them, Thiadiazole and its derivatives have been investigated in the last years due their versatility to build new materials as well as their potential use in pharmaceuticals and organic electronic devices. For this reason, the temperature and hydrostatic pressure dependence on Raman spectra of the 2-amino-1,3,4-thiadiazol (ATD), 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol (APTD) and 2-amino-5-(4-decyloxy-phenyl)-1,3,4-thiadiazol (ADPTD) are investigated. In addition, complementary studies using FT-IR, thermal analysis as experimental technique and density functional theory (DFT) are also given in order to support the Raman analysis. Decreasing temperature, it can be observed the reduction of band line width and blue-shift (from 290 to 10 K), which allow a better identification of some vibrational modes, in special, in lattice mode region. In contrast, the temperature induces phase transition in the select molecular crystal above 373 K, in accordance with thermal analysis. Furthermore, pressure induces a molecular conformation changes at 0.8, 2 and 2.5 GPa in ADPTD characterized by appearance and disappearance of Raman bands. On the other hand, ATD and APTD show only anharmonic effects contribution.

Keywords: Molecular Cristal; 1,3,4-thiadiazol; Anharmonic effects; phase transition; Raman Spectroscopy.

Sumário

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	13
CAPÍTULO 2 - ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL, ANÁLISES TÉRMICAS E MÉTODOS COMPUTACIONAIS	16
2.1 Espectroscopia Raman.....	17
2.1.1 Tratamento clássico	18
2.1.2 Tratamento quântico	19
2.1.3 Tensor Raman e as regras de seleção.....	21
2.1.4 Efeitos de temperatura e pressão	23
2.1.5 Montagem do aparato experimental para a espectroscopia Raman	24
2.2 Espectroscopia no Infravermelho	28
2.2.1 Montagem do aparato experimental para a espectroscopia no Infravermelho	29
2.3 Análises térmicas	29
2.3.1 Montagem do aparato experimental para as análises térmicas	30
2.4 Teoria do funcional da densidade eletrônica	30
2.4.1 Metodologia computacional	32
2.5 Considerações sobre o capítulo	34
CAPÍTULO 3 - GENERALIDADES SOBRE MOLÉCULAS E CRISTAIS MOLECULARES HETEROCÍCLICOS: TIADIAZOL.....	35
3.1 Fundamentos sobre moléculas, cristais moleculares e suas propriedades.....	35
3.1.1 Espectro vibracional de cristais moleculares	36
3.1.2 Propriedade estrutural e vibracional de 1,3,4-tiadiazol	37
3.1.3 Efeitos de adição/substituição de grupos funcional ao anel 1,3,4-tiadiazol	42
3.2 Preparação dos cristais moleculares	46
3.3 Considerações sobre o capítulo	47

CAPÍTULO 4 - PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS E TERMODINÂMICAS DE ATD	48
4.1 Propriedades estruturais.....	49
4.2 Análise vibracional	51
4.2.1 Vibrações NH ₂	52
4.2.2 Vibrações CH.....	54
4.2.3 Vibrações do anel Tiadiazol	55
4.2.4 Vibrações dos modos da rede	55
4.3 Efeitos de temperatura.....	59
4.3.1 Estudos Raman a baixa temperatura.....	59
4.3.2 Análises térmicas	66
4.3.3 Estudos Raman a alta temperatura.....	67
4.4 Estudos Raman em função de pressão.....	74
4.5 Considerações sobre o capítulo	82
CAPÍTULO 5 - PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS E TERMODINÂMICAS DE APTD	83
5.1 Propriedades estruturais.....	84
5.2 Análise vibracional	86
5.2.1 Vibrações NH ₂	87
5.2.2 Vibrações dos anéis R1 e R2	89
5.2.3 Vibrações dos modos da rede	90
5.3 Efeitos de temperatura.....	96
5.3.1 Estudos Raman a baixa temperatura.....	96
5.3.2 Análises térmicas	111
5.3.3 Estudos Raman a alta temperatura.....	112
5.4 Efeitos de pressão	127
5.5 Considerações sobre o capítulo	140
CAPÍTULO 6 - PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS E TERMODINÂMICAS DE ADPTD	141
6.1 Propriedades Estruturais	142
6.2 Análise vibracional	144
6.2.1 Vibrações NH ₂	146

6.2.2 Vibrações dos anéis R1 e R2	146
6.2.3 Vibrações CH ₂	147
6.2.4 Vibrações CH ₃	148
6.2.5 Vibrações dos modos da rede	148
6.3 Efeitos de temperatura	153
6.3.1 Estudos Raman a baixa temperatura	153
6.3.2 Análises térmicas	166
6.3.3 Estudos Raman a alta temperatura	168
6.4 Efeitos de pressão	180
6.5 Considerações sobre o capítulo	190
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	191
REFERÊNCIAS	194
APÊNDICE A*	201
APÊNDICE B*	213
APÊNDICE C*	237

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Os cristais moleculares constituem uma importante classe de materiais, visto que em princípio possuem excelentes propriedades físicas, químicas e biológicas. Nos últimos anos, eles têm atraído considerável atenção devido a sua versatilidade na síntese de novos materiais, bem como em aplicabilidade tecnológica, que incluem fármacos e dispositivos eletrônicos orgânicos. Inúmeras investigações foram conduzidas sobre eles, com o intuito de compreender questões fundamentais, tal como a relação estrutura-propriedade. É notório que as suas propriedades, entre outras, vibracional, mecânica, elétrica e óptica são determinadas no estado sólido tanto por sua estrutura molecular quanto pelo arranjo molecular na cela unitária, além da dependência com a temperatura e a pressão. Uma característica peculiar para o seu estudo, está associada ao simples e baixo custo de processamento, bem como a relativa facilidade em se controlar suas propriedades através da incorporação de grupos funcionais em determinadas regiões da sua estrutura molecular. Além disso, a busca por novas fontes de energia sustentáveis também tornam a sua pesquisa atraente, uma vez que não oferecem riscos de contaminação ao meio ambiente [1-8]. Um exemplo promissor, entre eles, é o composto heterocíclico, com anel de cinco membros denominado 1,3,4-tiadiazol (TD) e seus derivados [9, 10] [Figura 1.1]. Suas propriedades dependem basicamente das modificações realizadas em sua estrutura molecular que, em geral, ocorrem na posição -2 e/ou -5 do anel por grupos funcionais, tais como, amina e anel aromático. Muitas propriedades biológicas foram relacionadas a eles como, por exemplo, atividades antibacteriana, anti-inflamatória [11] e antitumoral [12, 13], sendo associadas à ligação atômica $N=CS$ [14-16]. Ademais, eles exibem potencial aplicação em eletrônica orgânica, por efeito de conjugação π - σ e momento de dipolo elétrico, entre as quais, cita-se o diodo emissor de luz orgânico (OLED) [17], célula fotovoltaica [18], cristal líquido [19] e cristal líquido ferroelétrico [20, 21].

Diante do exposto, três cristais moleculares derivados do anel TD foram selecionados para estudo neste trabalho, entre eles, 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD), 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol (APTD) e 2-amino-5-(4-deciloxi-fenil)-1,3,4-tiadiazol (ADPTD) [Figura 1.1 (b-d)]. Embora, esses materiais tenham sido bastante investigados, com foco na determinação estrutural com o uso da técnica de difração de raios-X (DRX) e ressonância magnética nuclear (^1H e ^{13}C RMN), ponto de fusão, espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR) e cálculos de estrutura eletrônica baseado na teoria do funcional da densidade (DFT) [22-28], existem ainda aspectos relevantes a serem explorados e compreendidos sobre suas propriedades como, por exemplo, classificação dos seus modos Raman, dependência dos efeitos induzidos por pressão e temperatura, estabilidade térmica e transição de fase. Em particular, os estudos Raman em função de temperatura e de pressão em cristais moleculares constituem um proeminente campo de pesquisa para a realização de novas descobertas científicas [29, 30], uma vez que os fônons são muito sensíveis a mudanças estruturais [31] e, assim, podem revelar informações sobre o comportamento fundamental destes materiais, mas também suas aplicações em diversos setores científicos e tecnológicos [32, 33].

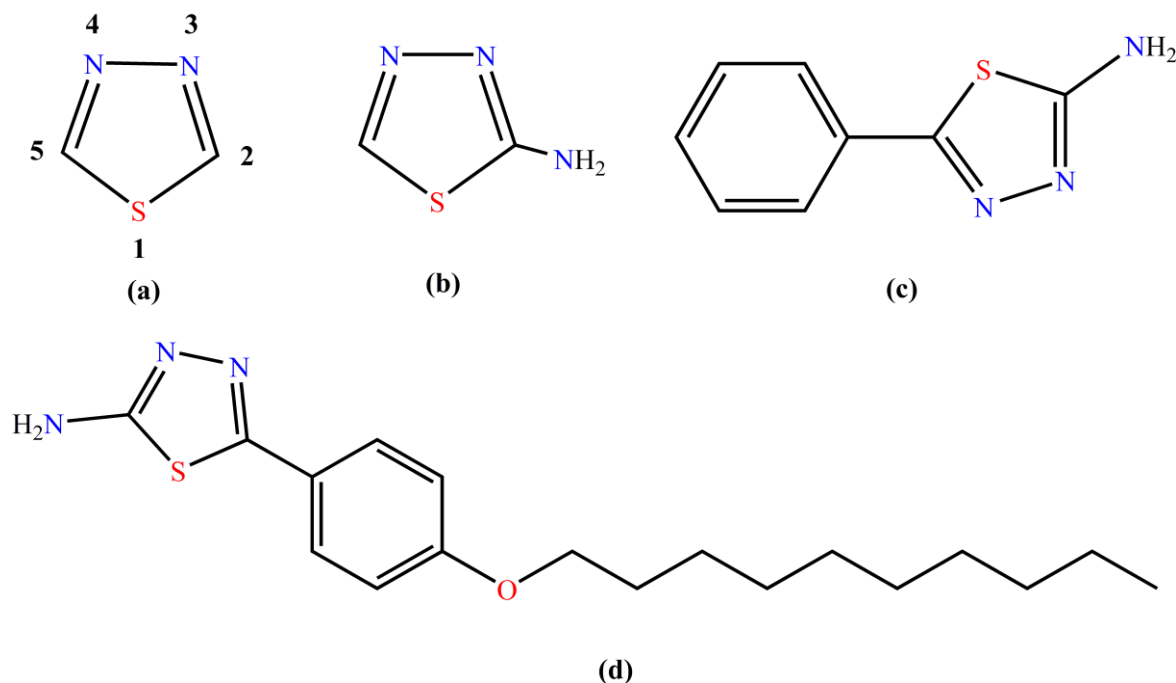


Figura 1.1: Estrutura molecular do sistema Tiadiazol: (a) 1,3,4-tiadiazol (TD), (b) 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD), (c) 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol (APTD) e (d) 2-amino-5-(4-deciloxi-fenil)- 1,3,4-tiadiazol (ADPTD).

Portanto, este trabalho tem como objetivo investigar as propriedades vibracionais dos cristais moleculares selecionados em função da variação de temperatura (de 10 K até a fusão)

à pressão ambiente, assim como em função da variação de pressão (de ambiente até aproximadamente 3 GPa) à temperatura ambiente, com o uso da técnica de espectroscopia Raman. Também serão reportados aqui, estudos complementares sobre o processo de estabilidade térmica e transição de fase através das técnicas de análises térmicas - TG-DTA, com a finalidade de auxiliar na interpretação dos eventos térmicos observados no espectro Raman. Além disso, a tentativa de classificação dos modos vibracionais dos cristais moleculares selecionados foi realizada combinando-se resultados experimentais (IR e Raman) e teóricos ao nível da teoria do funcional da densidade (DFT), com o intuito de auxiliar nas análises.

Para melhor apreciação dos resultados e argumentações expostos aqui, este trabalho foi organizado da seguinte maneira:

- No capítulo 2, apresenta-se os fundamentos e a influência dos efeitos de pressão e temperatura no espectro Raman; além disso, apresenta-se também os conceitos básicos referentes as técnicas complementares, sendo elas: espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica (TGA), análise diferencial termogravimétrica (DTA) e métodos computacionais (DFT). Ademais, contempla-se a metodologia de aquisição dos dados experimentais e teóricos;
- No capítulo 3, discute-se as generalidades sobre moléculas e cristais moleculares, com enfoque ao sistema 1,3,4-tiadiazol e seus derivados, bem como os efeitos de adição/substituição de grupos funcionais no espectro vibracional do anel TD, com base nos resultados inéditos obtidos neste trabalho para os cristais moleculares ATD, APTD e ADPTD;
- Nos capítulos 4, 5 e 6, discute-se os resultados obtidos neste estudo sobre as propriedades estruturais, vibracionais e térmicas dos cristais moleculares selecionados, assim como realiza-se comparações com as informações disponíveis na literatura;
- E, por fim, no capítulo 7, realiza-se as conclusões e perspectivas desta tese.

Capítulo 2

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL, ANÁLISES TÉRMICAS E MÉTODOS COMPUTACIONAIS

A luz interage com a matéria [Figura 2.1] de diferentes maneiras, entre elas, pela absorção, luminescência e espalhamento. Neste capítulo, contempla-se os conceitos fundamentais sobre os processos ópticos de espalhamento e de absorção de luz, que dão origem aos espectros vibracionais Raman e IR, assim como fenômenos físicos e químicos usualmente observados nos termogramas de TG-DTA e, por fim, as generalidades sobre a teoria do funcional da densidade – DFT. Aqui, também aborda-se os procedimentos experimentais, instrumentação, além dos softwares empregados nos cálculos DFT, na preparação dos arquivos de entrada e pós-processamento das informações.

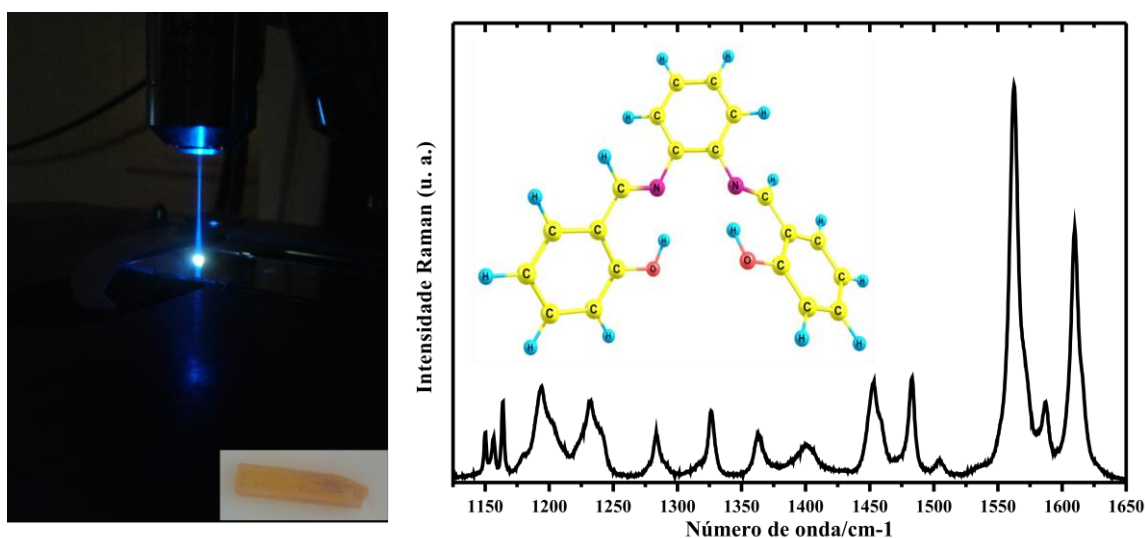


Figura 2.1: Foto da de interação da luz (linha 488 nm do laser Ar) com cristal molecular, estrutura molecular da Base de Schiff H₂-Salophen e seu espectro Raman.

2.1 Espectroscopia Raman

Nos últimos anos, a espectroscopia Raman ganhou notoriedade tanto em termos de aplicações científicas (ciências forenses, diagnósticos, arqueologia, moléculas e sistemas moleculares, fármacos e nanotecnologia, entre outras) [34] quanto em desenvolvimento de instrumentação e técnicas baseadas em Raman [35] como, por exemplo, espalhamento Raman intensificado por efeito de ponta (**TERS**). A sua consolidação como uma importante técnica na análise de materiais foi estabelecida ao longo dos anos, sendo reportados aqui alguns fatos históricos, que consideramos relevantes a serem lembrados.

Em 1923, Adolf Smekal propôs um modelo para explicar o espalhamento de luz por fônons ópticos, no qual considerou um sistema com dois níveis de energia quantizados e, assim, previu a existência de faixas laterais no espectro de espalhamento de luz monocromática [36]. Em 1928, C. V. Raman e K. S. Krishnan observaram o fenômeno predito por Smekal, através da análise do espalhamento de luz em líquidos [37]. Neste mesmo ano, Mandelstam e Landsberg também observaram este fenômeno, porém em cristais de quartzo. E, em 1930, C. V. Raman foi laureado com o prêmio Nobel em Física por suas contribuições a respeito do espalhamento inelástico da luz [38, 39]. Embora esta área de pesquisa tenha recebido considerável atenção científica nas décadas subsequentes a sua descoberta, as limitações técnicas, em particular, relacionadas a detectores e fonte de luz monocromática inibiram o seu rápido crescimento em favor da sua técnica complementar, a espectroscopia no infravermelho [35]. No entanto, este cenário começou a mudar com o advento do laser de rubi em 1958 por Schawlow e Townes [40] e sua respectiva construção por Maiman em 1960 [41]. Em 1962, Porto e Wood [42] descreveram com sucesso o uso do laser de rubi como fonte de excitação para a espectroscopia Raman, embora com uso ainda limitado. Em 1964, Porto e Leite [43] reportaram a obtenção de espectros Raman, entre outros, do tetracloreto de carbono excitado com laser de hélio-neônio (He-Ne), com melhor resolução, conforme ilustra a Figura 2.2.

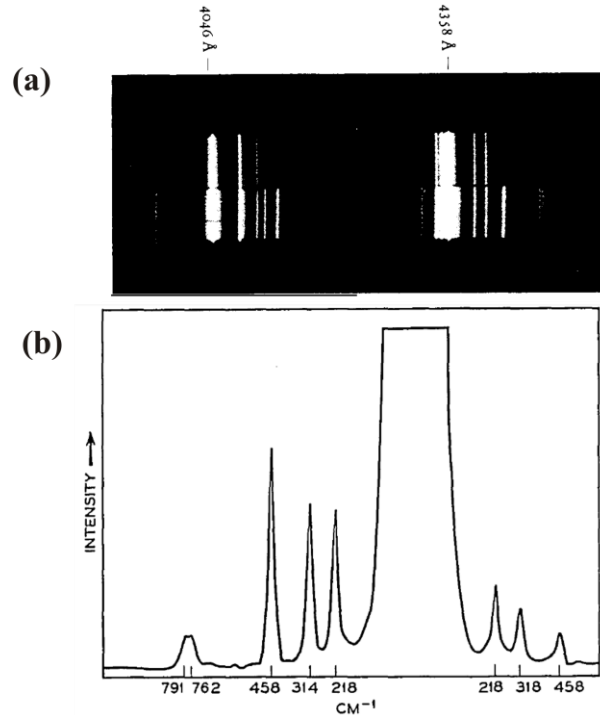


Figura 2.2: Espectro Raman do tetracloreto de carbono reportado por: (a) C. V. Raman, com o uso de lâmpada de mercúrio como fonte de excitação [39]; (b) por Porto e Leite, com o uso de laser de He-Ne como fonte de excitação [43].

2.1.1 Tratamento clássico

A espectroscopia Raman mede o espalhamento inelástico da luz utilizando-se uma fonte de luz monocromática, em geral, um feixe de laser, cujo comprimento de onda está situado na região espectral do ultravioleta (380 nm) ao infravermelho (700 nm). Então, quando um feixe de luz, com campo elétrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ incide sobre um meio material, ocorre a indução da sua polarização elétrica, $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ que é proporcional a susceptibilidade elétrica do meio, $\chi(\mathbf{k}_i, \omega_i)$, sendo relacionados por [44]:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \chi(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (2.1)$$

Em geral, $\chi(\mathbf{k}_i, \omega_i)$ é um tensor de segunda ordem, no entanto, pode ser representado por um escalar em meio isotrópico [45]. E, em temperaturas finitas, o meio material comumente exibe flutuações em χ devido às vibrações termicamente ativadas. Desta forma, os deslocamentos atômicos, $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$, com vetor de onda, \mathbf{q} , e frequência, ω_0 , associados a fônons são descritos por:

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t) \quad (2.2)$$

Agora, se considerarmos a aproximação adiabática ou quase estática, as frequências eletrônicas características, que determinam χ serão muito maiores do que ω_0 e, portanto, descrito em termos de \mathbf{Q} . Usualmente, as amplitudes das vibrações atômicas são pequenas quando comparadas a constante de rede e, deste modo, χ pode ser expandida em termos da série de Taylor:

$$\chi(\mathbf{k}_i, \omega_i, \mathbf{Q}) = \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) + \left(\frac{d\chi}{d\mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (2.3)$$

Onde χ_0 é a susceptibilidade elétrica do meio sem flutuações. Incorporando a equação (2.3) na (2.1) e realizando os procedimentos matemáticos necessários, resulta em:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = & \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\chi}{d\mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \quad (2.4) \\ & \times \{ \cos[(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_0)t] + \cos[(\mathbf{k}_i - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_0)t] \} \end{aligned}$$

No primeiro termo na equação (2.4) tem-se a polarização em fase com a radiação incidente conhecido como espalhamento Rayleigh, enquanto que no segundo termo consiste em duas ondas senoidais, sendo elas: uma com vetor de onda ($\mathbf{k}_S = (\mathbf{k}_i - \mathbf{q})$) e frequência ($\omega_S = (\omega_i - \omega_0)$) e a outra com vetor de onda ($\mathbf{k}_{AS} = (\mathbf{k}_i + \mathbf{q})$) e frequência ($\omega_{AS} = (\omega_i + \omega_0)$) denominadas, respectivamente, como deslocamento Raman Stokes (criação de fônon) e Raman anti-Stokes (destruição de fônon). Neste processo, os vetores de onda e as frequências são conservados e descritos por: $\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega$ e $\hbar\mathbf{k}_i = \hbar\mathbf{k}_s \pm \hbar\mathbf{q}$, onde o sinal positivo e negativo indicam absorção e emissão, respectivamente [44].

2.1.2 Tratamento quântico

A descrição quântica para o espalhamento Raman leva em consideração a quantização das vibrações da rede e a probabilidade de ocupação de um determinado estado por um fônon que depende da temperatura [36, 44, 46]. A probabilidade de transição de um estado inicial $|i\rangle$ para um estado final $|f\rangle$, considerando o espalhamento Raman Stokes de 1ª ordem [Figura 2.3] terá a forma geral:

$$P \propto \left| \sum_n \frac{\langle n | H(\omega_i) | i \rangle}{\hbar\omega_i - (E_n - E_i)} \right|^2 \quad (2.5)$$

Onde: E_i é a energia no estado inicial, $|n\rangle$ é um estado eletrônico intermediário com energia, E_n e o Hamiltoniano, H que descreve a interação entre os estados $|i\rangle$ e $|n\rangle$.

A Figura 2.3 ilustra o diagrama de Feynman comumente utilizado para descrever o processo de espalhamento Raman em três passos, como segue: **1º passo** - um fóton com frequência (ω_i) e vetor de onda (\mathbf{k}_i) incide em meio material e excita-o para um estado intermediário denominado $|a\rangle$ pela criação de um par elétron-buraco; **2º passo** - o par elétron-buraco é espalhado para outro estado pela emissão de um fônon (ω, \mathbf{k}), através da interação elétron-fônon, sendo este estado denominado $|b\rangle$; e **3º passo** - o par elétron-buraco é recombinado em $|b\rangle$ através da radiação-matéria com a emissão de um fóton espalhado (ω_s).

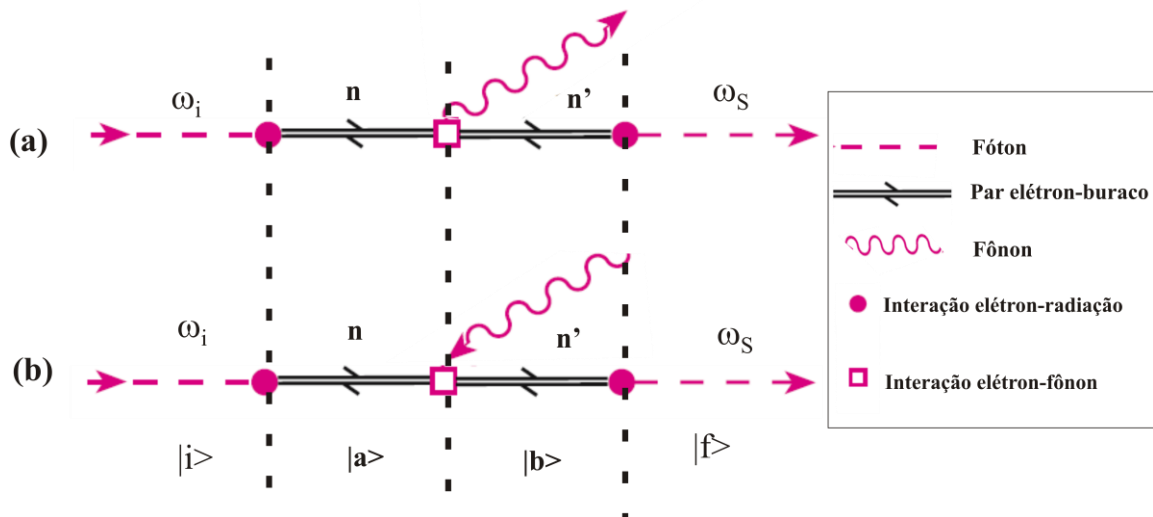


Figura 2.3: Diagrama de Feynman para os processos de espalhamento Raman devido à contribuição de um fônon: (a) Stokes; e (b) anti-Stokes; adaptado da referência [44].

Lembrando que a probabilidade do espalhamento de um sistema do estado inicial para o estado final é usualmente obtido através da regra de ouro de Fermi, logo a probabilidade do espalhamento Raman Stokes expresso na Figura 2.3 (a) é descrita fazendo-se a multiplicação de cada termo sucessivo do vértice, da seguinte maneira:

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{n,n'} \left| \frac{\langle f | H_{e-R}(\omega_s) | n' \rangle \langle n' | H_{e-íon} | n \rangle \langle n | H_{e-R}(\omega_i) | i \rangle}{\Delta E_1 \Delta E_2 \Delta E_3} \right|^2 \quad (2.6)$$

$$\Delta E_1 = [\hbar\omega_i - (E_n - E_i)] \quad (2.7)$$

$$\Delta E_2 = [\hbar\omega_i - (E_n - E_i) - \hbar\omega_0 - (E_{n'} - E_i)] \quad (2.8)$$

$$\Delta E_3 = [\hbar\omega_i - (E_n - E_i) - \hbar\omega_0 - (E_{n'} - E_i) - \hbar\omega_s - (E_f - E_i)] \quad (2.9)$$

onde: H_{e-R} descreve a interação entre o fóton incidente ou espalhado e os elétrons do sistema e $H_{e-íon}$ a interação elétron-fônon. O sinal da energia, $\hbar\omega_i$ [equação (2.7)] depende do processo de absorção (+) ou emissão (-), enquanto que o sinal negativo (-) de $\hbar\omega_0$ [equação (2.8)] indica a emissão de um fônon. As equações (2.8) e (2.9) podem ser reduzidas a seguinte forma: $\Delta E_2 = [\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - (E_{n'} - E_i)]$ e $\Delta E_3 = [\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_s - (E_f - E_i)]$ em virtude da conservação de energia. Por sua vez, o termos referente as energias inicial e final também desaparecerão devido ao mesmo argumento e, portanto, a probabilidade será:

$$P = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \sum_{n,n'} \left| \frac{\langle i | H_{e-R}(\omega_s) | n' \rangle \langle n' | H_{e-íon} | n \rangle \langle n | H_{e-R}(\omega_i) | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_n - E_i)][\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - (E_{n'} - E_i)]} \right|^2 \times \delta[\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_s] \quad (2.10)$$

2.1.3 Tensor Raman e as regras de seleção

A intensidade da radiação espalhada é expressa através da seção de choque diferencial ($d\sigma$) em unidade de ângulo sólido ($d\Omega$) para um determinado volume (V), que é proporcional a [36, 47]:

$$I_{\text{Stokes}} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left(\frac{\omega_s}{c} \right)^4 \frac{V}{(4\pi)^2} (N_q + 1) \left| \hat{e}_i \cdot \left(\frac{d\chi}{d\mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(\omega_0) \cdot \hat{e}_s \right|^2 \quad (2.11)$$

$$I_{\text{Anti-Stokes}} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left(\frac{\omega_{AS}}{c} \right)^4 \frac{V}{(4\pi)^2} (N_q) \left| \hat{e}_i \cdot \left(\frac{d\chi}{d\mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(\omega_0) \cdot \hat{e}_s \right|^2 \quad (2.12)$$

Onde \hat{e}_i e \hat{e}_s representam a polarização da radiação incidente e espalhada, respectivamente, e N_q é o fator de ocupação de Bose-Einstein para um fônon,

$$N_q(\hbar\omega) = \frac{1}{[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]},$$

em que k é a constante de Boltzmann; \hbar é a constante de Planck; e T é a temperatura do sistema. A razão entre as intensidades Raman Stokes e anti-Stokes- equação (2.11) e (2.12), como disposto na Figura 2.4, pode ser usada para se estimar a temperatura local do material [48], conforme dado pela expressão:

$$\frac{I_{\text{Stokes}}}{I_{\text{Anti-Stokes}}} = \frac{(\omega_i - \omega_0)^4}{(\omega_i + \omega_0)^4} \exp(\hbar\omega/kT).$$

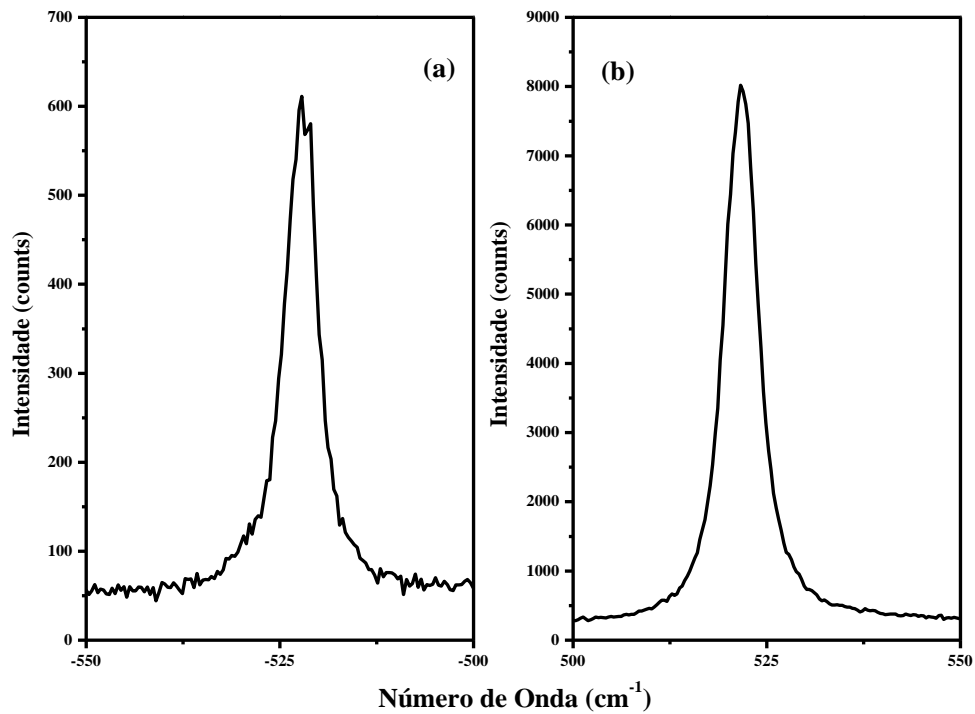


Figura 2.4: Espectro Raman: (a) anti-Stokes e (b) Stokes do Silício, onde o espectro Raman Stokes é usado como padrão de calibração do espectrofotômetro.

O Raman anti-Stokes na Figura 2.4 exibe menor intensidade do que o Raman Stokes, sendo este fato associado a probabilidade de se encontrar um fônon no estado excitado. Logo, as contribuições Raman anti-Stokes tendem a desaparecer a baixas temperaturas, uma vez que o fator de ocupação do estado excitado reduz-se com a diminuição de temperatura. O produto interno do termo quadrático na equação (2.11) e (2.12) permite selecionar as componentes do tensor Raman para determinadas condições de polarização e geometria de espalhamento [36, 46]. Mais detalhes sobre as diferentes condições de polarização, simetria e configuração da

geometria de espalhamento podem ser consultadas nas tabelas de Rousseau, Bauman e Porto [49].

Em via de regra, para que um modo seja ativo no espalhamento Raman deve ocorrer a modulação da susceptibilidade elétrica pela radiação incidente, $(d\chi/d\mathbf{Q})_0 \neq 0$. Outra regra de seleção que deve ser levada em consideração é a da conservação do vetor de onda. Como consequência, tem-se apenas espalhamentos permitidos para fônons ópticos próximos ao centro da 1ª Zona de Brillouin, $k \approx 0$. [46, 49].

2.1.4 Efeitos de temperatura e pressão

Em geral, as propriedades dos materiais são influenciadas essencialmente por efeitos termodinâmicos e, portanto, a sua investigação em diferentes condições de temperatura e pressão constitui uma etapa fundamental para o desenvolvimento de futuras aplicações tecnológicas. Entre os tópicos comumente estudados, destacam-se: a estabilidade termodinâmica, mecanismos de condução, efeitos de anarmonicidade e transição de fase [50-54]. De um lado, o aumento de temperatura promove o aumento do número de fônons em diferentes níveis de energia populacional para cada modo vibracional e, como consequência, ocorre o deslocamento de picos/bandas Raman para menores números de onda (do inglês *red-shift*), alargamento, redução de intensidade relativa em relação a temperatura ambiente, coalescência e/ou separação (do inglês *splitting*) de picos/bandas, sendo estes eventos associados tanto a anarmonicidade quanto expansão térmica. Além do mais, o decaimento de um fônon em dois fônons acústicos ou mais através da interação fônon-fônon é afetado pela temperatura o que culmina no aumento da meia-largura a meia-altura (FWHM) das bandas [55]. Ademais, a variação de temperatura pode propiciar a transição de fase de um material, que é caracterizada no espectro Raman por algumas características peculiares, entre outros, pela descontinuidade em $d\omega/dT$ [56]. Por outro lado, a aplicação de pressão gera mudanças nas distâncias e interações moleculares, que levam ao arranjo molecular, incluindo quebra ou formação de ligações químicas, bem como pode ocasionar a alteração estrutural de dímeros ou até mesmo resultar na sua formação. No espectro Raman, o incremento de pressão resulta, em geral, no deslocamento de bandas para maiores frequências vibracionais (do inglês *blue-shift*), sendo este episódio também relacionado a efeitos de anarmonicidade [57]. Outros efeitos usualmente observados em experimentos a altas pressões são: desdobramento e/ou coalescência de picos/bandas, correlacionados aos seguintes fatos: (i) remoção de

degenerescência; (ii) contração ou expansão da cela unitária; e (iii) transição de fase do cristal [58, 59].

De forma geral, a dependência do número de onda (ω) medido em função da temperatura (T) e da pressão (P) é expressa por:

$$\left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial T}\right)_P = \frac{\beta}{\alpha} \left(\frac{\partial \ln \omega(P, T)}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln \omega(P, T)}{\partial T}\right)_V \quad (2.13)$$

Onde: α é a compressibilidade volumétrica e β é o coeficiente de expansão térmica. Na equação (2.13), de um lado, a dependência implícita $(\partial \omega(P, T)/\partial T)_P$ é obtida, a partir, da variação da pressão à temperatura constante e, do outro lado, a contribuição explícita da anarmonicidade é associada ao termo $(\partial \omega(P, T)/\partial T)_V$ [57].

2.1.5 Montagem do aparato experimental para a espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos cristais moleculares selecionados foram coletados com o uso do espectrofotômetro Jobin-Yvon T64000 equipado com CCD refrigerada a nitrogênio líquido e acoplado a um microscópio óptico - Olympus BX40 (com lentes objetivas de 10X e 50X) - configurado na geometria de retroespalhamento (180°). A linha 488 nm do laser de Argônio (Ar), Coherent Inova 70C, foi usada como fonte de excitação, sendo operado a potências inferiores a 3 mW para evitar efeitos de aquecimento e degradação dos materiais. Informa-se que os espectros foram coletados com tempo de acumulação de 30 segundos por região espectral, sendo repetidas três vezes, com intuito de eliminar efeitos espúrios e melhorar a qualidade do sinal. A montagem do aparato experimental pode ser visualizada na Figura 2.5, onde se observa a vista lateral do espectrofotômetro Raman T64000 e seus componentes, entre eles, linha do laser (1), sistema de refrigeração da fonte do laser (2), monocromador (3), CCD (4) e filtro de luz (5).

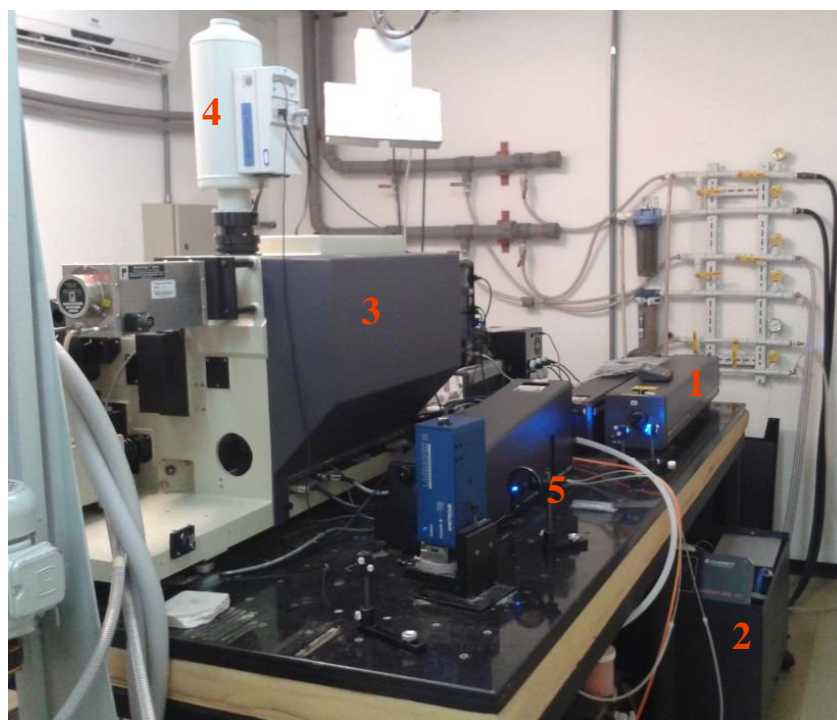


Figura 2.5: Vista lateral do espectrofotômetro Raman T64000 Jobin-Yvon, Laboratório de Espectroscopia Raman, Departamento de Física - UFSCar.

As medidas a altas temperaturas (> 303 K) foram realizadas com o uso do forno TS 1500 (Linkan England) refrigerado a água e com fluxo de nitrogênio seco no intervalo de temperatura entre 303 K até a temperatura de fusão dos cristais moleculares, com incremento de temperatura de 10 K por passo. Os materiais foram aquecidos à taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura desejada e, então mantida por dez minutos antes da aquisição de cada espectro. Por outro lado, as medidas a baixas temperaturas (< 290 K) foram realizadas com o uso de criostato (Janis CCS-350S) com ciclo fechado de refrigeração a hélio (He), com vácuo em torno de 10^{-6} Torr, no intervalo de temperatura entre 10 e 290 K, com incremento em torno de 25 K por passo. Os cristais moleculares selecionados foram depositados em porta-amostra de cobre de modo a garantir um contato térmico eficiente. As amostras foram refrigeradas até a temperatura inicial de medida de 10 K e, então aquecidas até a temperatura desejada, sendo mantida por 10 minutos antes da aquisição dos espectros Raman. É importante destacar que a potência do laser foi reduzida para um valor inferior a 1 mW, nas medidas realizadas a baixas temperatura de modo a evitar aquecimento nos materiais. A Figura 2.6, mostra o esquema de montagem experimental usado na aquisição dos espectros em função de temperatura.

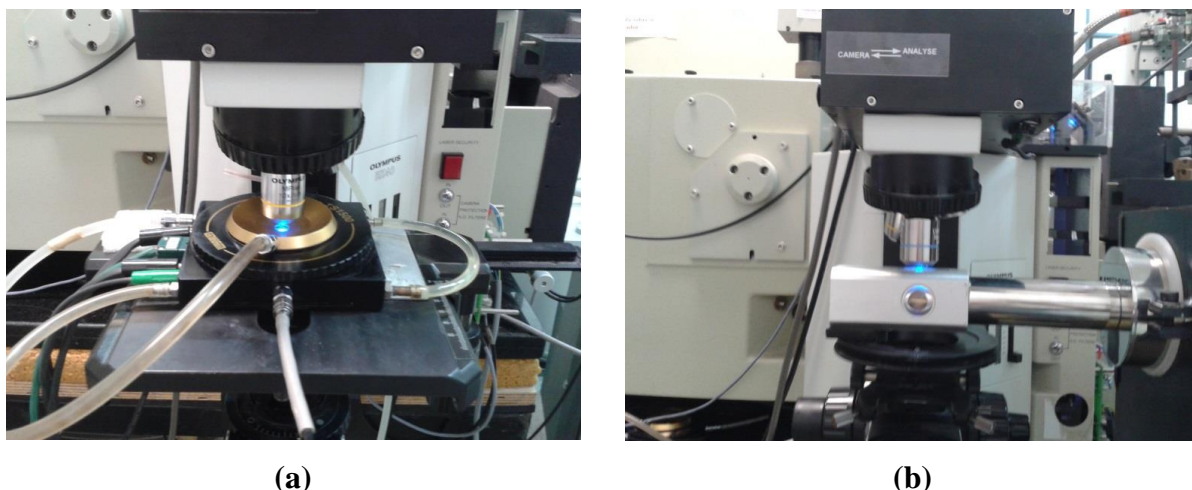


Figura 2.6: Montagem experimental das medidas em função da temperatura: (a) forno TS 1500 e (b) criostato de ciclo fechado.

As medidas Raman em função de pressão foram realizadas na célula padrão do tipo bigorna de diamante (DAC) usando o óleo mineral Nujol como fluido transmissor de pressão no intervalo nominal entre a pressão ambiente (0 GPa) até aproximadamente 3,2 GPa, no regime hidrostático [60]. As medidas em função de pressão foram realizadas com gaxeta de aço inox, sendo pré-endentadas e, então perfuradas com diâmetro de aproximadamente 100 μm , com o uso de micro furadeira por eletro-extrusão, sendo seus valores apresentados na Tabela 2.1 para cada material.

Tabela 2.1: Relação dos valores de endentação (em μm) da gaxeta usada para cada cristal molecular.

Material	Endentação
2-amino-1,3,4-tiadiazol	149
5-fenil-2-amino-1,3,4-tiadiazol	142
5-(4-deciloxi-fenil)-1,3,4-tiadiazol-2-amino	147

A Figura 2.7 (a) mostra o aparato experimental usado nas medidas a altas pressões; a Figura 2.7 (b) representação didática da célula de pressão do tipo bigorna de diamante (DAC); a Figura 2.7 (c) montagem experimental, onde podem ser visualizadas duas esferas de rubi ao lado esquerdo desta imagem, a superfície do cristal e a face gaxeta; e a Figura 2.7 (d) duas linhas de luminescência do rubi usado para a calibração do experimento.

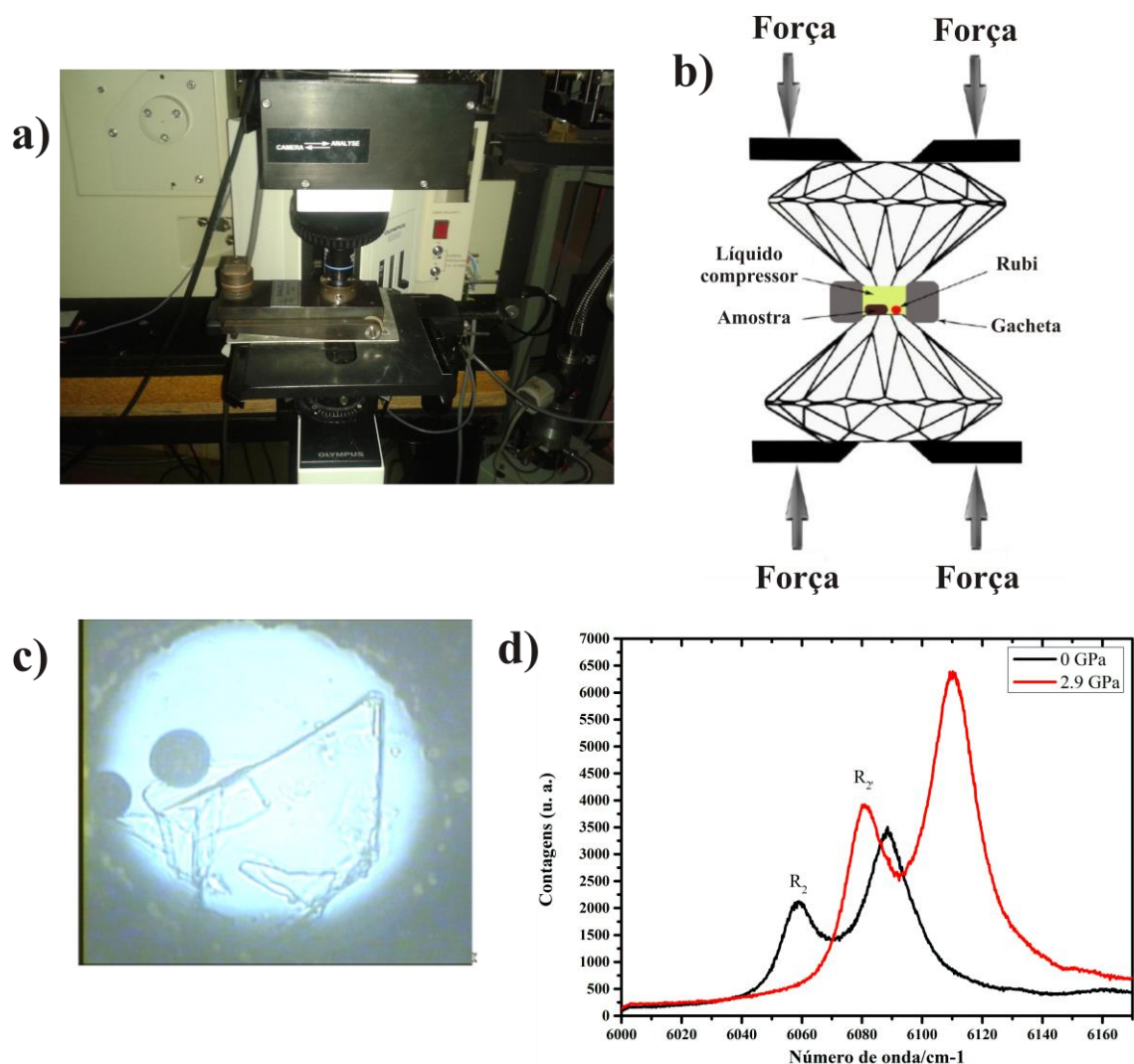


Figura 2.7: (a) Montagem experimental das medidas em função da pressão; (b) representação da célula de pressão DAC; (c) interior da célula de pressão, onde observa-se duas esferas de rubi e a amostra de interesse; e (d) duas linhas de luminescência do rubi para as pressões de 0 e 2.9 GPa, obtido com a linha 488 nm do laser de Argônio.

A calibração dos estudos em altas pressões foi realizada através do deslocamento da linha (R₂) de luminescência do Rubi (Al₂O₃:Cr³⁺) [Figura 2.7 (d)], cujo valor correspondente a pressão interna na DAC obtido pela sentença [61]:

$$P(\text{GPa}) \cong \frac{R_{2'} - R_2}{7.565} \quad (2.14)$$

2.2 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho ocorre em virtude do processo de absorção de luz proveniente, em geral, de um feixe de luz pelo meio material. Neste caso, apenas as frequências de radiação incidentes correspondentes as do sistema investigado são absorvidas e, portanto, servem para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais de suas ligações químicas. Cabe destacar que a descrição matemática deste fenômeno é análoga à discutida para a espectroscopia Raman. De acordo com as regras de seleção para a espectroscopia no infravermelho, para que um modo vibracional seja ativo deve ocorrer a modulação do seu momento de dipolo elétrico pela radiação incidente, $(d\mu/dQ)_0 \neq 0$.

A intensidade da absorção no infravermelho é proporcional ao quadrado da mudança do seu momento de dipolo elétrico, sendo a energia associada a um determinado pico (modo absorbância) ou banda (modo transmitância) correspondente à frequência natural de vibração do grupo funcional presente na estrutura molecular, cuja relação entre a transmitância (T) e absorbância (A) é dada por:

$$A = -\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log(T) \quad (2.15)$$

onde I_0 é a intensidade da luz que incide sobre a amostra e I é a intensidade transmitida pela amostra [62-64].

Agora, discutiremos algumas diferenças entre as técnicas de espectroscopia vibracional. Embora, a espectroscopia no infravermelho seja complementar ao espalhamento Raman, existem diferenças em relação a sua origem e regras de seleção como mencionado acima. Destaca-se que materiais com simetria de inversão possuem regras de seleção mutuamente exclusivas, ou seja, modos ativos no Raman serão inativos no IR e vice-versa. Além do mais, grupos funcionais polares, tais como, C=O, NH₂ são mais intensos no IR do que no Raman, ao passo que, as ligações C=C, CS são mais intensas no segundo do que no primeiro, como serão discutidos no capítulo 3. Também é relevante mencionar que modos vibracionais comumente observados a baixas frequências no espectro Raman raramente são visualizados no espectro IR. Outro fato interessante é que vibrações simétricas são melhores analisados no Raman, ao passo que, as antissimétricas e/ou combinações no IR [65, 66].

2.2.1 Montagem do aparato experimental para a espectroscopia no Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram coletados com o uso do espectrofotômetro Varian-660 [Figura 2.8 (a)] na região espectral $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, com o uso da técnica de pastilhas de KBr (Brometo de Potássio) em condições normais de temperatura e pressão. Esta técnica consiste na preparação de uma mistura homogênea do material com uma determinada quantidade de KBr e, então aplica-se uma pressão uniaxial sobre a mistura de modo a conformá-la, como disposto na Figura 2.8 (b - e).

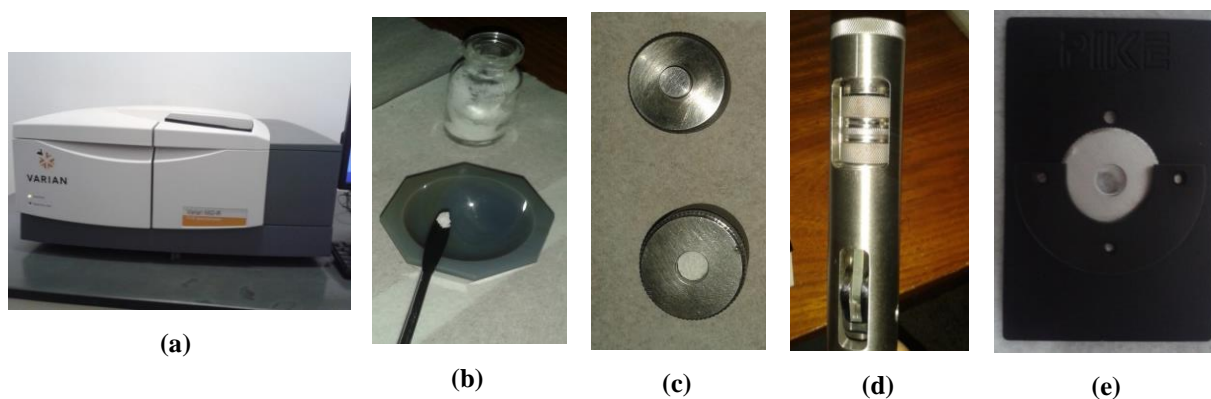


Figura 2.8: (a) espectrofotômetro FTIR Varian-660, Laboratório Multiusuário em Técnicas Analíticas (LAMUTA)/UFMT. Etapas de preparação da pastilha de KBr: (b) mistura do material com KBr, (c) deposição da mistura no porta-amostra, (d) aplicação de pressão na mistura e (e) disco de KBr.

2.3 Análises térmicas

O termo análises térmicas é usualmente empregado para descrever técnicas experimentais que investigam o comportamento de um material em função da temperatura, que incluem, entre outras, análise termogravimétrica (TGA), análise diferencial termogravimétrica (DTA) e calorimetria diferencial por varredura (DSC). De um lado, temos que a TGA analisa a mudança de massa de um determinado material (ganho ou perda) em função da temperatura e/ou tempo, preferencialmente, a uma taxa de aquecimento linear, sendo sua resposta gravada em uma curva de TGA ou termograma. Por outro lado, o DTA/DSC explora a diferença de temperatura entre o material e amostra de referência, sendo eles sujeitos a um programa controlado de temperatura. Qualquer diferença de temperatura, entre eles, é registrada na curva de DTA/DSC ou também denominada termograma. Os

fenômenos que causam variação de massa e/ou diferença de temperatura podem ser tanto de origem física quanto química, conforme listado na Tabela 2.2 [67, 68].

Tabela 2.2: Eventos térmicos de origem física e química usualmente observados num termograma de TG-DTA.

Técnica	Origem	Fenômeno	Eventos
TGA	Física	Absorção ou liberação de gás	-
		Transição de fase: sublimação ou vaporização	-
	Química	Decomposição e quebra de ligação	-
DTA/DSC	Física	Transição de fase: ponto de fusão, vaporização e sublimação	Endotérmicos
		Oxidação	Exotérmico
	Química	Quebra de reação	Endotérmico ou exotérmico

2.3.1 Montagem do aparato experimental para as análises térmicas

As curvas de TG-DTA e DSC foram obtidas simultaneamente com o uso do equipamento Shimadzu DTG-60H e Mettler Toledo 822E DSC, respectivamente, a taxa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera controlada com nitrogênio. As massas dos cristais moleculares usadas nos experimentos foram em torno de 5 mg.

2.4 Teoria do funcional da densidade eletrônica

A teoria do funcional da densidade (DFT) eletrônica baseia-se nos artigos de Kohn e Hohenberg (1964) [69] e Kohn e Sham (1965) [70], cujo cerne consiste em se calcular as propriedades físicas e químicas de átomos, moléculas, cristais, entre outros. Entre elas, citam-se os cálculos de relaxação/otimização estrutural, orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) e espectros vibracionais (IR e Raman) no estado fundamental. O ponto de partida (ou chute inicial) para a realização destes cálculos é a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$ do sistema em questão que, em geral, é obtido de forma experimental. Em outras palavras, necessita-se da

estrutura molecular do material quando se realiza cálculos da molécula isolada ou ainda os parâmetros de rede para a realização de cálculos levando em consideração um sistema periódico ou em fase condensada. Menciona-se que as propriedades eletrônicas são previstas a temperatura de 0 K [71, 72]. A Figura 2.9, apresenta o esquema usado para calcular propriedades eletrônicas com DFT, conforme segue: (i) modelagem do sistema; (ii) escolha do método para resolver a equação de Schrödinger e dos parâmetros de auto consistência; (iii) realiza o cálculo do potencial efetivo; (iv) resolve a equação de Schrödinger usando a formulação proposta por Kohn e Sham; (v) avalia a densidade calculado e caso atenda os parâmetros de auto consistência têm-se a convergência do sistema e, então, realiza-se os cálculos das quantidades físicas de interesse; caso contrário retorna-se ao terceiro passo até atingir a minimização da energia do sistema investigado.

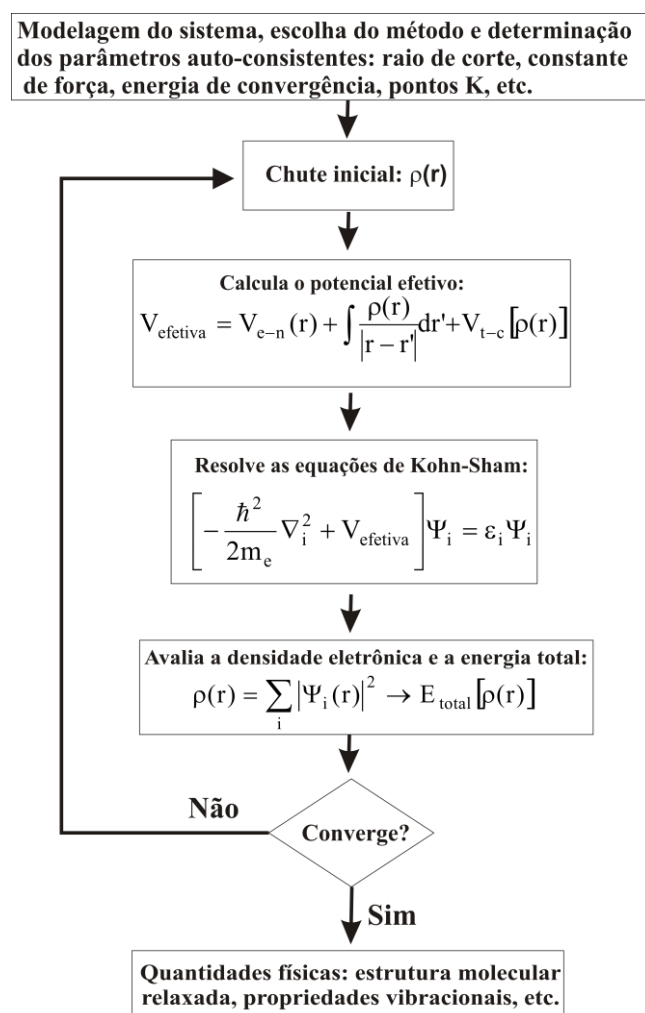


Figura 2.9: Ciclo de auto consistente DFT, adaptado de [73].

Na atualidade, a popularização desta teoria se deve tanto a evolução computacional, quanto ao eficiente desenvolvimento de softwares, algoritmos e, em especial, aos

disponibilizados gratuitamente [74] como é o caso do Quantum Espresso [75], GAMESS [76], entre outros. No entanto, é relevante mencionar que sistemas maiores que 50 átomos já se tornam uma árdua e onerosa tarefa computacional, em particular, para os cálculos realizados em condições periódicas de contorno. Mais detalhes sobre esta teoria podem ser consultados na referência [73], além das referências previamente citadas.

2.4.1 Metodologia computacional

As propriedades estruturais e vibracionais de ATD, APTD e ADPTD foram calculadas com o funcional B3LYP (acrônimo para os 3 parâmetros de troca-correlação de Becke e o funcional de Lee, Yang e Parr) [77, 78] e conjunto de bases 6-311G(d,p) empregando o software GAMESS [76]. Nestes cálculos foram consideradas as unidades moleculares, visto que para este tipo de sistema é relevante a compreensão da influência das ligações intramoleculares no espectro vibracional, bem como nas propriedades de uma maneira geral. As posições atômicas foram obtidas a partir do arquivo de informação cristalográfica (CIF) de cada material [23, 27]. Ademais, as propriedades estruturais e vibracionais dos cristais moleculares ATD e APTD também foram calculadas pelo método de ondas planas com o uso dos funcionais BLYP (acrônimo para Becke-Lee-Yang-Parr) [77, 78] e PZ (acrônimo para Perdew-Zunger) [79] com o software Quantum Espresso (QE), versão 5.0.2 [75]. O uso de diferentes funcionais foi necessário, uma vez que, a intensidade Raman é calculada apenas por aproximação de densidade local (LDA) pelo QE. Os parâmetros estruturais e as coordenadas atômicas contidas nos arquivos CIF de cada material [23, 27] também foram empregados como ponto de partida para a realização dos cálculos. Cabe mencionar que os parâmetros estruturais dos materiais foram conservados e também que os arquivos de entrada de cada material foram preparados com o auxílio do software J-ICE [80]. É importante enfatizar que as propriedades vibracionais de ADPTD não foram calculadas usando esta metodologia, visto que se trata de sistema extremamente complexo e de alto custo computacional para ser estudado em condições periódicas devido a sua quantidade expressiva de átomos por cela unitária, que resulta em 597 modos ópticos. A relação dos pseudopotenciais¹ usados neste trabalho está listada na Tabela 2.3.

A energia de corte de 50 Ry, com densidade eletrônica de 400 Ry e 450 Ry foram suficientes para se atingir a convergência dos sistemas moleculares ATD e APTD, respectivamente, com ambos funcionais. Os pontos-K usados (3X3X3) nos cálculos de

¹ Disponíveis em < <http://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials/> >.

estrutura eletrônica foram selecionados de acordo com o esquema de Monkhorst-Pack [81]. Destaca-se que estas condições foram estabelecidas com base em testes de convergência dos sistemas analisados.

Tabela 2.3: Relação dos pseudopotenciais dos átomos C, N, O, S e H, funcionais e método gerador.

Pseudopotencial atômico	Funcional	Método Gerador
C e H	PZ-LDA	Von Barth-Car [82]
H	BLYP	
N e O	PZ-LDA	Martins-Troullier [83]
C, N e S	BLYP	
S	PZ-LDA	Bachelet, Hamann e Schluter (BHS) [84]

Para comparar os espectros Raman experimental com seu análogo teórico, a intensidade calculada foi convertida para intensidade relativa com o uso da expressão derivada da teoria da atividade de espalhamento Raman (S_i) [85, 86] dada por:

$$I = C(\omega_0 - \omega_i)^4 \omega_i^{-1} S_i \quad (2.16)$$

Onde: ω_0 é a linha de excitação do laser (488 nm ou 20491.8 cm^{-1}) e ω_i é o número de onda do i -ésimo modo normal, C é uma constante, em geral, igual a 10^{-12} . Por outro lado, a intensidade IR foi convertida de absorvância para transmitância usando a fórmula (2.15). Destaca-se que os espectros Raman calculados foram plotados com linha do tipo Lorentziana, com largura de linha de 4 cm^{-1} (a meia-altura e meia-largura), em contrapartida, para os espectros IR foi de 10 cm^{-1} , sendo este procedimento realizado com o auxílio do software **Gabedit** [87]. A preparação das figuras e as análises dos resultados obtidos pelo QE e GAMESS foram realizadas com o software **XCRYSDEN** [88] e Chemcraft², respectivamente, enquanto que o software Mercury [89] foi empregado na preparação das figuras associadas aos dados experimentais.

É salutar destacar que são aguardadas diferenças entre os resultados experimentais e teóricos, considerando tanto sistemas periódicos quanto não periódicos. Em particular, valores obtidos com o funcional LDA tendem, em geral, a ser subestimados em torno de 10% em relação ao experimental, enquanto o BLYP e B3LYP tendem a sobrestimar seus resultados na ordem de 15%. Em geral, estes fatos podem ser associados a três fatores principais, sendo eles: (i) negligência da anarmonicidade; (ii) incompleta descrição da correlação dos elétrons

² Chemcraft: disponível em <<http://www.chemcraftprog.com/>>.

devido ao uso de bases incompletas; e (iii) método de aproximação usado para resolver a equação de Schrödinger. O segundo fato surge em decorrência do custo computacional para os métodos que incluem correlação de elétrons, visto que aumentam em relação ao número de funções de bases. Logo, vários estudos vêm sendo realizados nos últimos anos para desenvolver metodologias mais precisas, com o intuito de reduzir as discrepâncias nas frequências vibracionais calculadas, entre elas, aponta-se o uso de fatores de escalas. Desta forma, os dados teóricos são comumente multiplicados por valores no intervalo entre 0,89 e 1,05. O uso destes valores depende da função de base e do método usado nos cálculos. No entanto, para os resultados preditos pelo software QE não se utilizou nenhum fator de escala, ao passo que, as frequências vibracionais para as moléculas foram escaladas pelos fatores escala de 0,983 e 0,958 (fator de escala dual) para os valores de frequências menores e maiores do que 2000 cm^{-1} , respectivamente.

2.5 Considerações sobre o capítulo

Neste capítulo foram abordados os conceitos básicos sobre as técnicas experimentais (Raman, IR, TG e DTA), bem como a instrumentação usada na obtenção dos resultados apresentados neste trabalho. Além disso, os fundamentos dos métodos computacionais e as suas metodologias foram descritas. No próximo capítulo, discutiremos as generalidades sobre as propriedades das moléculas e cristais moleculares, com enfoque ao anel 1,3,4-tiadiazol e seus derivados.

Capítulo 3

GENERALIDADES SOBRE MOLÉCULAS E CRISTAIS MOLECULARES HETEROCÍCLICOS: TIADIAZOL

No capítulo anterior foram apresentados os conceitos básicos sobre as técnicas experimentais e métodos computacionais empregados neste trabalho para a caracterização das propriedades dos cristais moleculares selecionados. Aqui, serão discutidos as generalidades sobre moléculas e cristais moleculares, com enfoque aos estudos realizados no anel 1,3,4-tiadiazol (TD) acerca da sua estrutura cristalina, estabilidade térmica e modos vibracionais. Além disso, será feita uma breve discussão sobre os efeitos de adição/substituição de grupos funcionais no espectro Raman e IR dos cristais moleculares derivados do anel TD objetos de estudo deste trabalho, a saber: ATD, APTD e ADPTD. Tais comparações são reportadas pela primeira vez na literatura e serão úteis na futura tentativa de atribuição dos seus modos vibracionais.

3.1 Fundamentos sobre moléculas, cristais moleculares e suas propriedades

Um cristal molecular é caracterizado pela distribuição tridimensional de moléculas em uma rede periódica, cuja origem pode ser puramente orgânica ou a combinação de orgânico com elementos de transição, que resulta na formação de compostos denominados organometálicos. No estado sólido, as unidades moleculares são unidas por forças intermoleculares fracas, tais como ligação de Van der Waals, dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio [90, 91]. Em contrapartida, elas são formadas pelo agrupamento de átomos unidos

por forças intramoleculares fortes, tal como as ligações covalentes na qual ocorre o compartilhamento de um ou mais elétrons [92].

3.1.1 Espectro vibracional de cristais moleculares

As vibrações dos cristais moleculares podem ser divididas em dois grupos, a conhecer: vibrações da rede e/ou intermoleculares (ou também conhecidos como **modos externos**) e intramoleculares (ou **modos internos**). A primeira surge dos movimentos vibracionais das moléculas da rede umas em relação as outras em torno da sua posição de equilíbrio, enquanto que a segunda ocorre devido aos movimentos vibracionais dos átomos na molécula. No cristal, as forças de ligação entre as moléculas da rede são mais fracas quando comparadas as dos átomos presentes na molécula, logo os modos externos são usualmente observadas em menores frequências vibracionais ($\sim 20\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) do que os modos internos ($\sim 200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). No entanto, alguns cristais moleculares exibem em baixas frequências vibracionais a mistura de modos externos e internos dificultando, assim, a interpretação do espectro [93-95]. Na região de modos internos, são comumente visualizados os seguintes movimentos vibracionais: estiramento simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{as}), deformação angular no plano (δ) e fora do plano (γ), torsão (τ) e rotação (ρ) dos grupos funcionais presentes na estrutura do material [48]. Também é interessante mencionar que o espectro vibracional dos cristais moleculares possui uma faixa espectral próxima a $900\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, que exhibe vibrações características dos grupos funcionais e, portanto é denominada de região de **impressão digital** [64]. Em geral, ela é empregada na identificação de adição e/ou substituição de grupos funcionais ou até mesmo metal na estrutura molecular do material [22], polimorfismo e adulteração de produtos. As mudanças de ordem estrutural em compostos moleculares podem ser detectadas através do deslocamento de bandas (para maiores ou menores frequências vibracionais), mudanças de intensidade relativa, bem como surgimento/desaparecimento de novas bandas.

Outro efeito interessante a ser enfatizado no espectro vibracional dos materiais orgânicos é a presença das ligações intermoleculares de Hidrogênio. As ligações de Hidrogênio (X-H---Y), também ditas ligações H, são responsáveis pelas propriedades conformacionais e empacotamento molecular no estado sólido, bem como atividades biológicas. Em geral, elas são constituídas por grupos ou átomos mais eletronegativos (designado pela letra X) do que H e um par de elétrons isolados ou também designados elétrons- π (Y). Quanto a sua classificação tem-se:

- **Intramolecular** - quando ocorrem dentro da própria molécula; e
- **Intermolecular** - quando são formadas entre as moléculas da rede.

Em vista disto, pode ocorrer o deslocamento do pico/banda tanto para maiores (*blue-shift*) quanto para menores (*red-shift*) números de onda em relação aos valores usualmente esperados, sendo acompanhados, em geral, por perda ou ganho de intensidade relativa no espectro vibracional do material, respectivamente, em consequência das mudanças na constante de força do grupo funcional em questão [63, 96-98].

3.1.2 Propriedade estrutural e vibracional de 1,3,4-tiadiazol

Os compostos heterocíclicos são definidos como moléculas cíclicas, que contem um ou mais heteroátomo descrito por átomos diferentes do átomo de carbono e de hidrogênio em sua estrutura molecular. Entre os seus pares, destaca-se o anel de cinco membros denominado Tiadiazol, formado por dois átomos de nitrogênio, um de enxofre e os demais átomos são de carbono. Estruturalmente, ele exibe quatro isômeros, que dependem basicamente da posição dos átomos de nitrogênio no anel, sendo eles: 1,2,3-tiadiazol, 1,2,4-tiadiazol, 1,2,5-tiadiazol e 1,3,4-tiadiazol. Entre eles, o anel 1,3,4-tiadiazol é o mais estudado devido a sua estabilidade de acordo com a referência [9]. A Figura 3.1 mostra a estrutura molecular, bem como os valores dos parâmetros estruturais de TD, reportados na referência [10]; e a Figura 3.2 exibe o seu espectro vibracional no infravermelho registrado a temperatura de 89 K em diferentes eixos de polarização, conforme reportado na literatura [99].

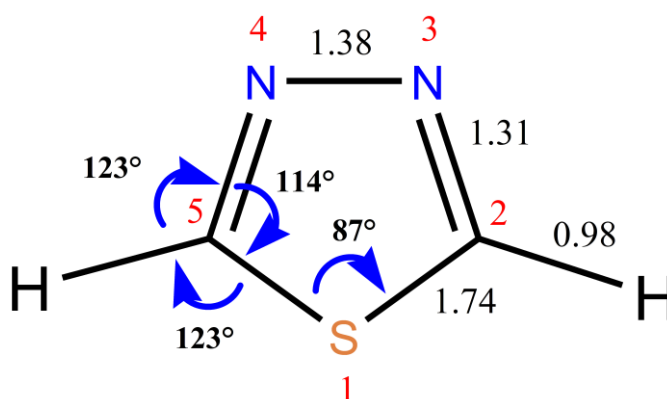


Figura 3.1: Estrutura molecular de TD e seus parâmetros estruturais obtidos por DRX, adaptado de [10].

TD possui estrutura planar com simetria C_{2v} . No estado sólido, ele cristaliza com o sistema tetragonal ($P4_12_12$) e quatro moléculas por cela unitária. Destaca-se que este material exhibe baixo ponto de fusão, em torno de 303 K, em virtude da ausência de interações intermoleculares de contato e de ligações H no estado sólido [10]. Seus 15 modos vibracionais fundamentais são distribuídos entre as espécies de simetria do grupo pontual C_{2v} como: $\Gamma_{\text{Opt.}} = 6A_1 + 5B_1 + 2A_2 + 2B_2$, onde modos A_2 são inativos no IR e os demais são ativos tanto no IR quanto Raman [99, 100]. Vale salientar que os últimos autores reportaram uma discordância em relação ao número de onda de dois modos vibracionais, conforme listado na Tabela 3.1. Complementarmente, a Tabela 3.2 lista uma possível classificação dos seus modos Raman, com base na referência [100].

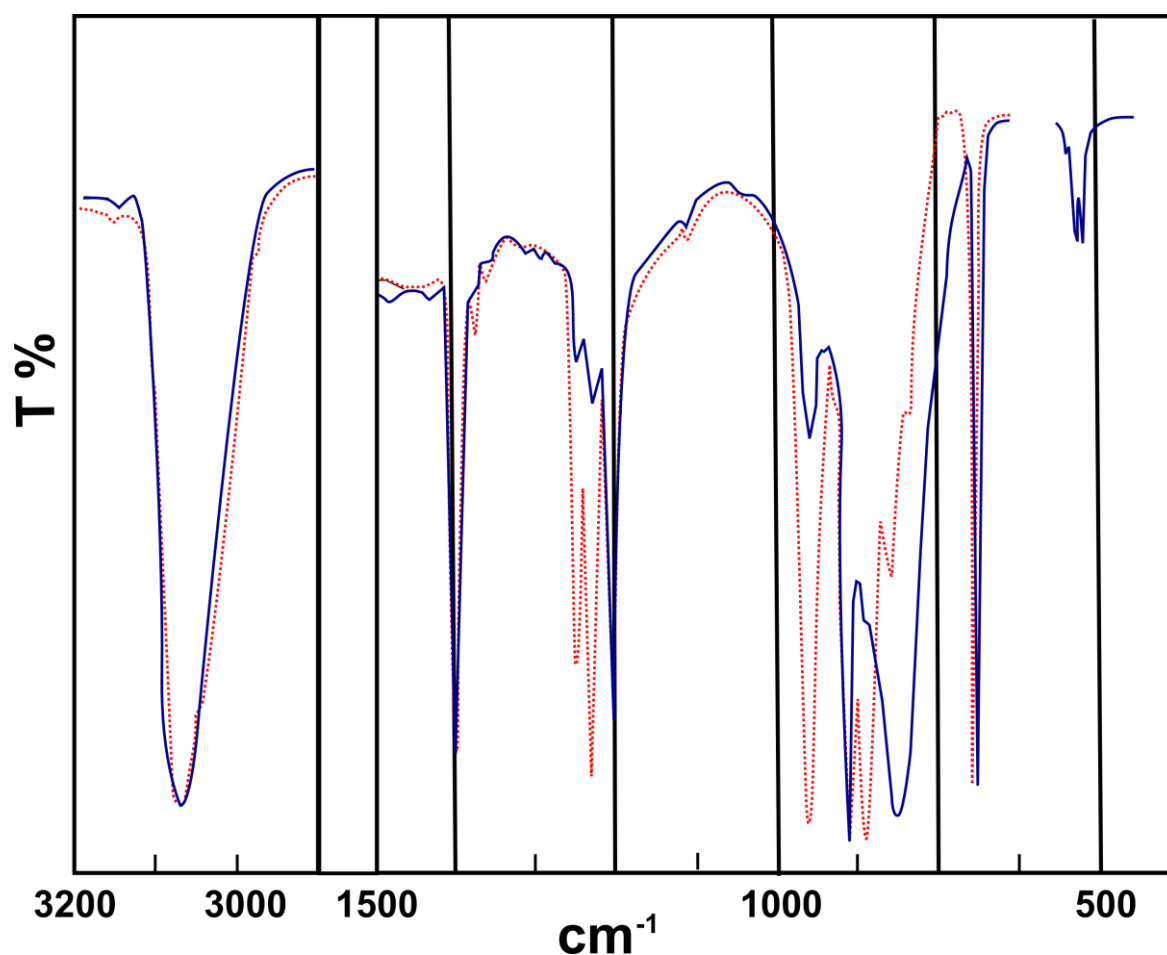


Figura 3.2: Espectro infravermelho do cristal 1,3,4-tiadiazol registrado à temperatura de 89 K, região espectral 3200-500 cm^{-1} , adaptado da referência [99], onde: a linha tracejada em vermelho e a linha contínua em azul- indicam, respectivamente, as direções de polarização α e β .

Os modos vibracionais de TD, tais como estiramento, deformação angular no plano e fora do plano do grupo C-H foram observados na região espectral $3000-3200\text{ cm}^{-1}$, $1190-1230\text{ cm}^{-1}$ e $810-890\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Por exemplo, as bandas observadas em 3015 e 3095 cm^{-1} surgem em seu espectro vibracional em virtude dos estiramentos de CH, enquanto que as bandas em 1394 e 1228 cm^{-1} foram associadas aos modos vibracionais de composição mista referente ao estiramento de C-N e deformação de C-H. A banda centrada em 898 cm^{-1} foi relacionada tanto ao estiramento de C-S quanto deformação do anel e, por sua vez, a banda em 965 cm^{-1} ao estiramento de N-N. Os modos de torção do anel TD foram atribuídos as bandas em torno de 610 e 488 cm^{-1} . Também foi reportado no espectro Raman quatro bandas situadas em torno de 1811 , 1902 , 2181 e 2776 cm^{-1} , relacionadas aos sobretons dos estiramentos de C-N, N-N e rotação de CH, respectivamente. As bandas próximas a 1398 , 1370 , 1197 , 906 e 896 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento de C-N e as bandas em 1246 , 622 e 483 cm^{-1} aos modos de torção do anel TD. E, por fim, o modo de composição de mista de dobramento de CH e torção do anel TD foi atribuído a banda em 1440 cm^{-1} . Por questões didáticas, apresentamos na Figura 3.3 alguns modos vibracionais para a molécula 1,3,4-tiadiazol no intervalo espectral entre 483 e 820 cm^{-1} .

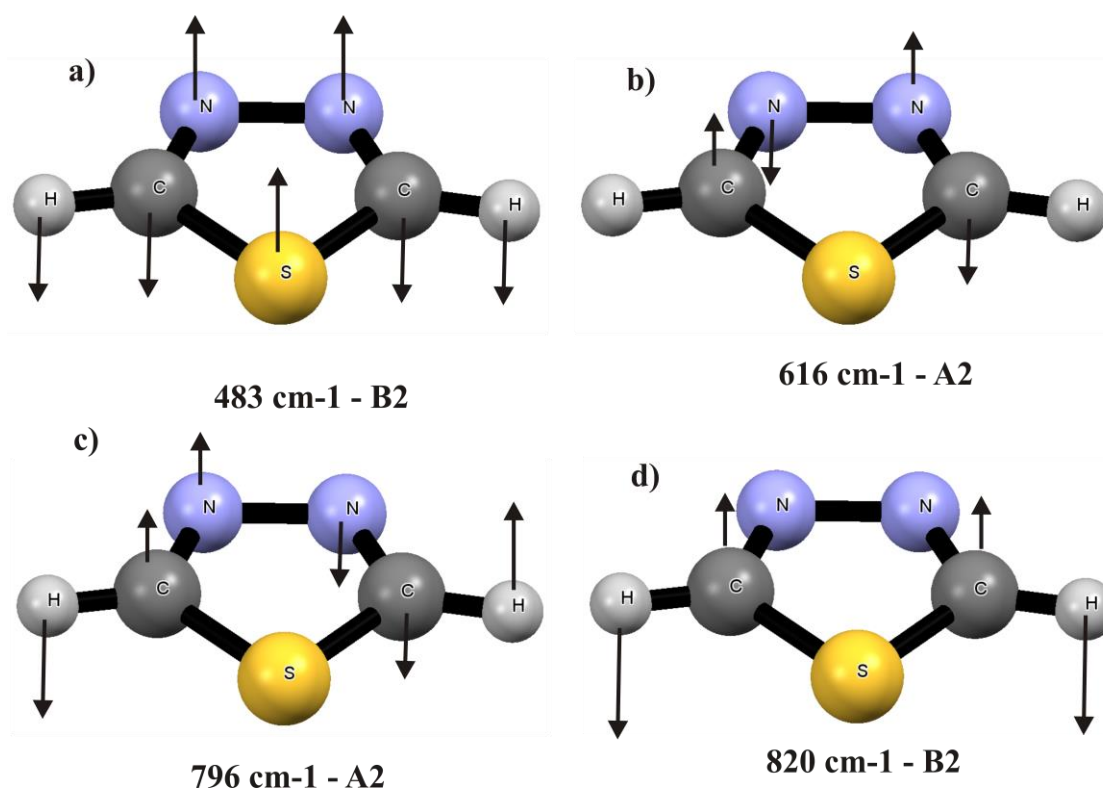


Figura 3.3: Modos vibracionais selecionados para o anel 1,3,4-tiadiazol: (a) e (b) modo de torção do anel; (c) e (d) modo de rotação de CH. Adaptado da referência [101].

Tabela 3.1: Simetria, atribuição e descrição dos modos vibracionais IR do anel 1,3,4-tiadiazole.

Modo	Simetria	Número de onda (cm ⁻¹)			Descrição Exp.	Descrição DFT
		Exp. 1 [99]	Exp. 2 [100]	DFT [102]		
1		3036	3115	3118	v(CH)	v(CH)
2		1393	1391	1394	Anel	v(CN) + ρ(CH)
3 (a)		-	1403	1398	v(CN)	v(CN)
3 (b)	A ₁	1250	-	-	Anel	-
4		1231	1224	1228	ρ(CH)	v(CN) + ρ(CH)
5		965	962	965	Anel	v(N-N)
6		895	894	898	Anel	v(CS) + β(Anel)
7		3075	3112	3114	v(CH)	v(CH)
8		1500	1526	-	Anel	-
9	B ₁	1198	1193	1193	ρ(CH)	ρ(CH)
10		910	897	900	Anel	β(Anel)
11		741	743	740	Anel	v(CS)
12 (a)		880	-	898	γ(CH)	v(CS) + β(Anel)
12 (b)	A ₂	-	796	786		γ(CH)
13		624	616	610	Anel	τ(Anel)
14		822	820	827	γ(CH)	γ(CH)
15	B ₂	485	483	488	Anel	τ(Anel)

Legenda: τ – torção; v – estiramento; γ – deformação angular fora do plano (*wagging*); β – deformação angular; δ – deformação angular no plano (*bending*); ρ – deformação no plano (*rocking*);

Tabela 3.2: Atribuição e descrição dos modos vibracionais Raman do anel 1,3,4-tiadiazole.

Modo	Número de onda (cm ⁻¹)	Descrição Exp. [100]
1	3095	v(CH)
2	2776	v(CN)
3	2181	v(CN) + ρ(CH) + v(NN)
4	1902	v(NN)
5	1811	v(CN)
6	1440	γ(CH) + τ(Anel)
7	1398	v(CN)
8	1370	v(CN)
9	1246	τ(Anel)
10	1228	v(CN) + ρ(CH)
11	1197	v(CN)
12	957	v(NN)
13	906	v(CN)
14	896	v(CN)
15	836	γ(CH)
16	752	v(CS)
17	622	τ(Anel)
18	483	τ(Anel)

3.1.3 Efeitos de adição/substituição de grupos funcional ao anel 1,3,4-tiadiazol

Aqui, realiza-se uma breve comparação dos espectros experimentais (IR e Raman) obtidos neste trabalho para os cristais moleculares ATD, APTD e ADPTD de modo a auxiliar em uma futura e inovadora proposta de atribuição dos seus modos vibracionais. A Figura 3.4 apresenta o espectro FTIR de ATD, APTD e ADPTD, na região espectral 3600-400 cm^{-1} . Nesta figura, os movimentos vibracionais de estiramento assimétrico e simétrico de NH_2 foram observados no intervalo espectral 3305-3090 cm^{-1} . Enquanto a banda associada ao dobramento de NH_2 , $\delta(\text{NH}_2)$ foi identificada em 1618 cm^{-1} no espectro de ATD, para APTD e ADPTD esta banda é sobreposta pelas contribuições dos estiramentos do anel aromático, $\nu(\text{C}=\text{C})$ em 1636 cm^{-1} . Os modos mistos de estiramento de CN e $\delta(\text{NH}_2)$ foram atribuídos as bandas em torno de 1514 cm^{-1} . Também se menciona o ombro próximo a 1522 cm^{-1} , relacionado ao $\nu(\text{C}=\text{C})$. O padrão de substituição do anel aromático mono-substituído (APTD) e para-substituído (ADPTD) foi associado à banda em 759 e 834 cm^{-1} , respectivamente, associadas ao dobramento de CH fora do plano. E, por fim, a presença dos grupos funcionais CH_2 e CH_3 foi identificada por meio das bandas centradas em 2948, 2914, 2852, 1609 e 1253 cm^{-1} . Mais informações podem ser consultadas na Tabela 3.3.

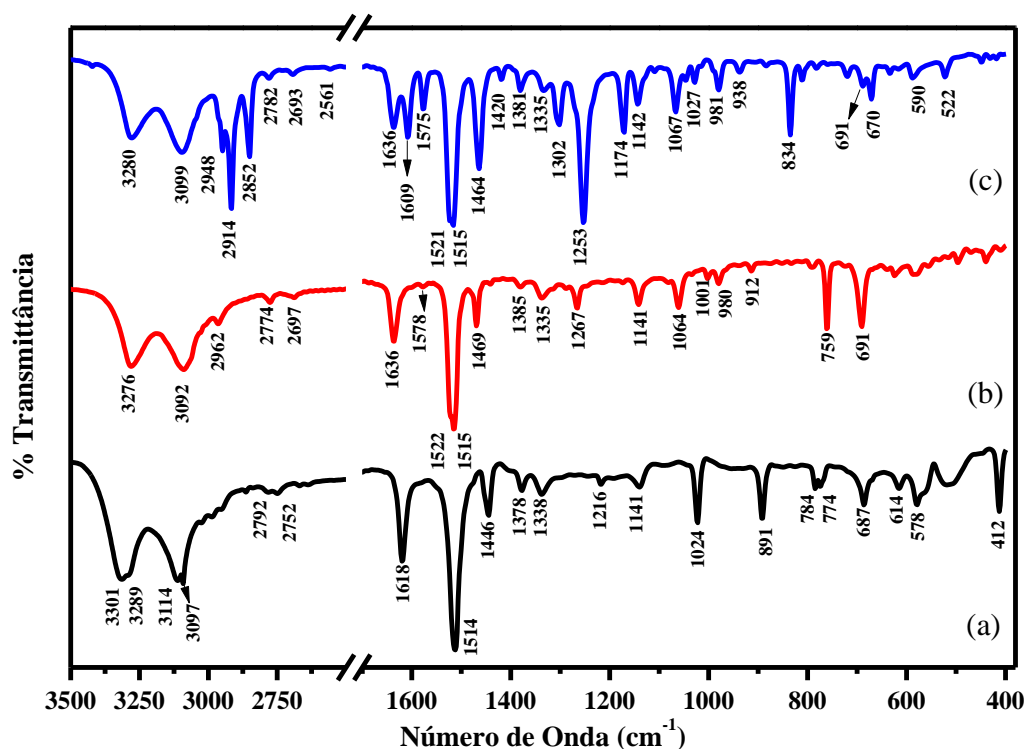


Figura 3.4: Espectros IR dos cristal moleculares baseados no anel 1,3,4-tiadiazol na região espectral 3600-390 cm^{-1} : (a) ATD; (b) APTD; e (c) ADPTD.

Tabela 3.3: Identificação dos grupos funcionais selecionados do sistema molecular 1,3,4tiadiazol e derivados, com base na posição das bandas no espectro IR (em cm^{-1}).

Grupos Funcionais	TD	ATD	APTD	ADPTD
$\nu(\text{NH}_2)$	-	3301, 3289, 3114 e 3097	3276 e 3092	3280 e 3099
$\nu(\text{C-H})$ heterocíclico	3075 e 3036	-	-	-
Varomático(C-H)	-	-	2962	2969 “ombro”
$\nu(\text{CH}_3)$	-	-	-	2852
$\nu(\text{CH}_2)$	-	-	-	2948 e 2914
N-H---N	-	2792 e 2752	2774 e 2697	2782 e 2693
$\delta(\text{NH}_2)$	-	1618	-	-
$\delta(\text{CH}_3)$	-	-	-	1420 e 1381
$\delta(\text{CH}_2)$	-	-	-	1464
$\tau(\text{CH}_2)$	-	-	-	1253
$\rho(\text{CH}_2)$	-	-	-	691 e 670
$\nu(\text{C=N})$	1526	1514 e 1446	1514 e 1469	1521
$\nu(\text{C=C})$	-	-	1522 e 1578	1522 e 1575
$\nu(\text{C-O})$	-	-	-	1174

Legendas: τ – torsão; ν – estiramento; γ – deformação angular fora do plano (*wagging*); β – deformação angular; δ – deformação angular no plano (*bending*); ρ – deformação no plano (*rocking*);

A Figura 3.5 apresenta o espectro Raman dos cristais moleculares ATD, APTD e ADPTD, na região espectral 1650-650 cm^{-1} . As bandas de alta intensidade relativa centradas em 1605, 1510, 1481 e 1469 cm^{-1} para APTD e em torno de 1612, 1526 e 1467 cm^{-1} para ADPTD foram associadas movimentos vibracionais do anel benzeno, $\nu(\text{C-C})$. Além disso, as bandas características do padrão de substituição do último foram observadas próximas a 1059, 1004, 984, 845, 795 e 762 cm^{-1} . Além do mais, o deslocamento da banda centrada em 1445 cm^{-1} para maiores frequências vibracionais ($\sim 13 \text{ cm}^{-1}$), bem como o desaparecimento da banda em 1226 cm^{-1} também corrobora com estas atribuições. No que diz respeito ao grupo amina, sua presença foi identificada através das bandas próximas a 1503 e 1445 cm^{-1} , inclusive o modo de dobramento de NH_2 foi atribuído à primeira banda, uma vez que não foi reportada para o anel 1,3,4-tiadiazol. Diante destas informações, foi possível identificar as principais contribuições para cada grupo funcional e, portanto, úteis na futura tentativa de classificação dos modos vibracionais, em especial, dos dois últimos materiais.

Tabela 3.4: Identificação dos grupos funcionais selecionados do sistema molecular 1,3,4-tiadiazol e derivados, com base na posição das bandas no espectro Raman (em cm^{-1}).

Grupos Funcionais	TD	ATD	APTD	ADPTD
$\nu(\text{C=C})$	-	-	1605, 1510, 1481 e 1469	1612, 1526 e 1467
$\delta(\text{NH}_2)$	-	1503	1500	1502
$\nu(\text{C=N})$	1440	1445	1444	-
$\nu(\text{C-S})$	752	771	762	763
$\delta(\text{CH}_3)$	-	-	-	1423
$\delta(\text{CH}_2)$	-	-	-	1476
$\rho(\text{CH}_2)$				686 e 673
$\nu(\text{C-O})$				1182

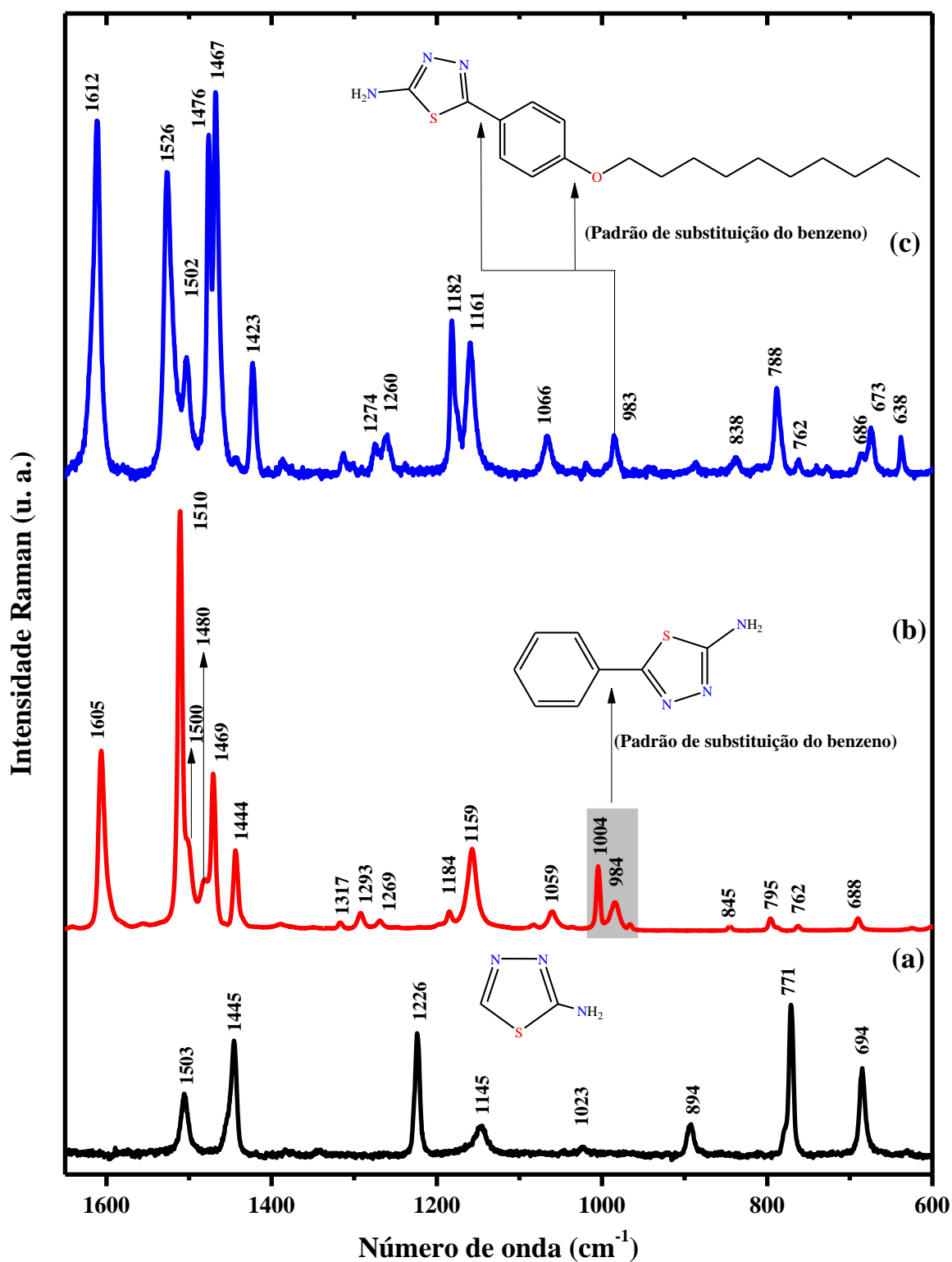


Figura 3.5: Espectros Raman dos cristais moleculares baseados no anel 1,3,4-Tiadiazol, região espectral 1650-600 cm⁻¹: (a) ATD; (b) APTD; e (c) ADPTD; em destaque, a respectiva estrutura molecular de cada material.

3.2 Preparação dos cristais moleculares

Os compostos orgânicos ATD e APTD foram adquiridos comercialmente da empresa Sigma-Aldrich, com grau de pureza em torno de 98%. Estes materiais foram usados sem nenhum processo de purificação. Os cristais moleculares foram crescidos pelo método de evaporação lenta do solvente (etanol). Nesta etapa o solvente foi aquecido à temperatura de aproximadamente 80 °C e, a seguir, foi adicionado uma porção do material de partida ficando em aquecimento até que o mesmo seja dissolvido. Logo após, o frasco contendo a solução é selado com papel filme, com um orifício feito no seu centro. Em seguida, deixa-se o frasco contendo o material resfriar lentamente e após a total evaporação do solvente observa-se a formação de cristais.

Por outro lado, o cristal ADPTD [Figura 3.6] foi sintetizado pelo Prof. Dr. Luiz Everson da Silva (UFPR), conforme metodologia descrita na literatura [103]. Neste processo utilizou-se um balão volumétrico de 250 mL equipado com condensador e tubo secante com cloreto de cálcio (CaCl_2), uma mistura de 2-amino-5-fenil-[1,3,4]-tiadiazol (2,5 g, 11,2 mmol), carbonato de potássio (K_2CO_3) (6,2 g, 44,8 mmol), bromodecano (2,72 g, 12,3 mmol) em butanona (60 mL) aquecida sob refluxo com agitação constante por 20 h. Depois de esfriar à temperatura ambiente, a mistura reacional foi filtrada e o seu resíduo lavado com éter etílico (70 mL). O material filtrado foi concentrado empregando-se o método de rota-evaporação e, por sua vez, o sólido resultante deste processo foi recristalizado em uma mistura reacional de metanol (MeOH) e etanol (EtOH) na proporção 1:1, com rendimento em torno de 3,7 g.

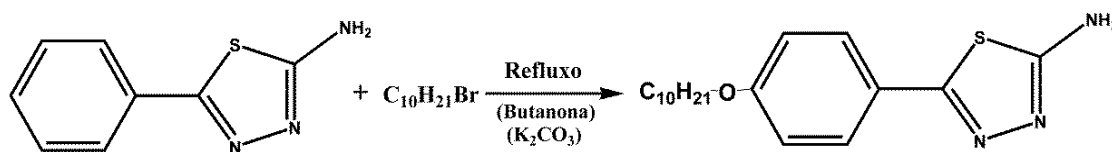


Figura 3.6: Esquema da síntese do cristal ADPTD.

3.3 Considerações sobre o capítulo

Neste capítulo, discutiu-se as generalidades sobre o compostos orgânicos, com enfoque ao sistema 1,3,4-tiadiazol (TD), assim como a tentativa de classificação de seus modos vibracionais IR e Raman, conforme descrito na literatura. Ademais, os nossos espectros vibracionais (Raman e IR) para os cristais moleculares ATD, APTD e ADPTD foram comparados entre si de modo a identificar a influência de cada grupo funcional ao anel TD, sendo tal metodologia realizada pela primeira vez na literatura para esses materiais. No próximo capítulo, analisaremos as propriedades estruturais, térmicas e vibracionais do cristal molecular 2-amino-1,3,4-tiadiazol em detalhes.

Capítulo 4

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS E TERMODINÂMICAS DE ATD

No capítulo anterior, discutiu-se as propriedades estruturais e vibracionais do orgânico 1,3,4-tiadiazol, bem como os efeitos induzidos em seu espectro vibracional em decorrência da adição/substituição de grupos funcionais, que resultam na formação dos materiais investigados neste trabalho. Neste capítulo, investiga-se as propriedades estruturais, vibracionais e termodinâmicas do cristal molecular orgânico 2-amino-1,3,4-tiadiazol ($C_2H_3N_3S$), ATD com base nos resultados inéditos obtidos neste estudo, assim como tecendo comparações com os dados reportados na literatura. Sobre as suas propriedades é relevante mencionar a determinação de sua estrutura cristalográfica em diferentes condições de temperatura (ambiente e à 120 K), estudos espectroscópicos com o uso das técnicas de infravermelho, RMN (1H e ^{13}C) e Raman, bem como a determinação do seu ponto de fusão, condutividade elétrica e cálculos de estrutura eletrônica baseados em DFT, considerando a sua unidade molecular [22-25]. Também se enfatiza o seu processo de complexação com elementos de transição, além da respectiva caracterização [24, 104-106]. No entanto, até o momento, não existem relatos sobre os efeitos induzidos por temperatura e/ou pressão em seu espectro Raman e tão pouco estudos teóricos sobre suas propriedades estruturais e vibracionais considerando a sua cela unitária. Posto isto, apresenta-se aqui a investigação das suas propriedades estruturais e vibracionais combinando-se técnicas experimentais (IR, Raman) e métodos computacionais (DFT). Em sequência, discute-se o seu processo de estabilidade térmica, bem como os efeitos induzidos pela aplicação de pressão e variação de temperatura.

4.1 Propriedades estruturais

A estrutura cristalográfica de ATD [Figura 4.1] pertence ao sistema monoclinico, grupo espacial $P2_{1/n}$, com quatro moléculas por cela unitária. Seus parâmetros estruturais são: $a = 5,7640(13)$ [5,5718(5)] Å, $b = 13,559(3)$ [13,4573(17)] Å, $c = 5,6634(12)$ [5,7875(6)] Å e $\beta = 109,11(2)^\circ$ [109,984(6)°] [22, 23]. Menciona-se que os valores contidos dentro dos colchetes referem-se aos valores reportados na referência [23], à baixa temperatura. Embora estável no intervalo de temperatura entre 120 K e ambiente, nota-se que a variação de temperatura resultou na expansão térmica do cristal, sendo relacionada a diferenças sutis nos seus parâmetros de rede. No estado sólido, uma molécula é ligada a outra através das ligações intermoleculares de hidrogênio N-H---N, que são responsáveis pela sua estabilidade. Os valores das distâncias das ligações H são dados por: N2-H21---N3 = 2,133 [2,176] Å e N2-H22---N4 = 2,085 [2,148] Å.

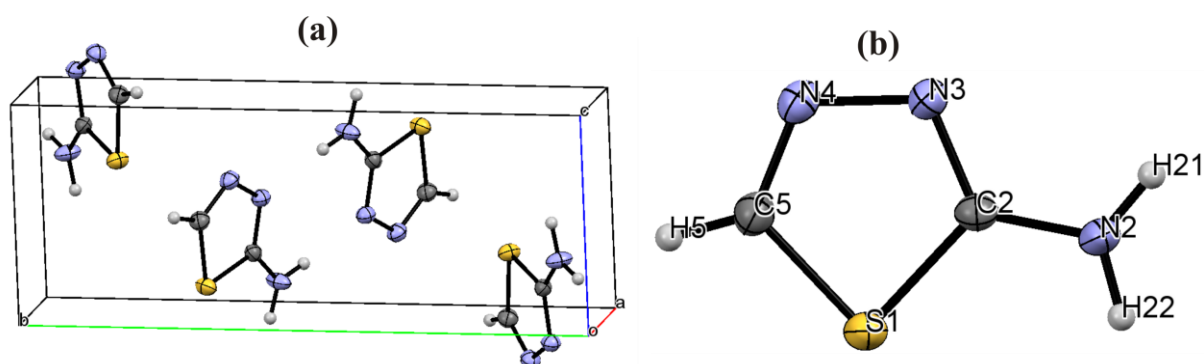


Figura 4.1: Representação de ATD (a) distribuição molecular na cela unitária e (b) unidade molecular e esquema de numeração adotado como referência das posições atômicas, adaptado da referência [23].

A Figura 4.1 (b) mostra o esquema de numeração atômica adotado neste estudo. Os parâmetros geométricos experimentais e calculados para ATD foram listados na Tabela 4.1. Nesta tabela, verifica-se uma boa concordância entre os resultados teóricos com o análogo experimental, com exceção das ligações X-H, onde $X = C$ ou N , que exibem valores sobrestimados aos reportados nas referências [22, 23]. Por exemplo, em nossos estudos, os desvios dos dados teóricos em relação aos experimentais foram: C5-H5 = 0,169 [0,152] Å, N2-H21 = 0,196 [0,188] Å, N2-H22 = 0,189 [0,159] Å para o funcional PZ; C5-H5 = 0,151 [0,134] Å, N2-H21 = 0,172 [0,164] Å, N2-H22 = 0,163 [0,133] Å para o funcional BLYP; e C5-H5 = 0,151 [0,134] Å, N2-H21 = 0,152 [0,144] Å, N2-H22 = 0,15 [0,12] Å para o funcional B3LYP. Assim, tem-se que os resultados obtidos com o funcional BLYP e B3LYP

para os comprimentos de ligação atômica X-H reproduzem melhor os valores experimentais do que o funcional PZ.

Outro fato importante ser mencionado é que o cristal ATD exibe à baixa temperatura a formação de ligação de contato π - π entre suas unidades moleculares atribuídas aos átomos S1---C5 (3,459 Å) e S1---N4 (3,321 Å). Entretanto, este fato não foi observado à temperatura ambiente e, provavelmente está associado a expansão térmica do material. Com a redução de temperatura ocorre aumento no comprimento de ligação dos átomos C-S, todavia não há alteração na ligação angular C-S-C. Além disso, cabe mencionar que a introdução do grupo amina ao anel TD não resultou em mudanças estruturais significativas, conforme reportado no Capítulo 3.

Tabela 4.1: Comprimento de ligação (Å), distância intermolecular (Å) e ângulo de ligação atômica (°) selecionados para o cristal ATD, obtidos por DRX à temperatura ambiente [22], 120 K [23] e calculado com o funcional PZ, BLYP e B3LYP.

Átomos	Ambiente	120 K	PZ	BLYP	B3LYP
C5-S1	1,718	1,735	1,709	1,784	1,760
S1-C2	1,729	1,745	1,736	1,803	1,765
C5-N4	1,280	1,293	1,306	1,306	1,293
C2-N3	1,328	1,323	1,340	1,340	1,307
N4-N3	1,378	1,390	1,380	1,406	1,371
C2-N2	1,331	1,345	1,333	1,346	1,373
C5-H5	0,931	0,948	1,100	1,082	1,082
N2-H21	0,860	0,868	1,056	1,032	1,012
N2-H22	0,860	0,890	1,049	1,023	1,010
N2-H21---N3	2,176	2,133	1,818	1,936	-
N2-H22---N4	2,148	2,085	1,805	1,932	-
C5-S1-C2	86,76	86,6	88,15	85,9	85,34
S1-C2-N3	113,77	113,8	112,51	113,4	144,12
S1-C5-N4	114,85	114,8	114,12	114,4	144,4
H21-N2-H22	120	124,5	124,04	122,8	113,9
N4-C5-H5	122,58	127,1	123,24	123,9	123,9

4.2 Análise vibracional

De acordo com a teoria de grupo são preditos 105 modos ópticos para ATD, sendo distribuídos entre as espécies de simetria C_{2h}^5 como: $\Gamma_{Opt.} = 27A_g + 27B_g + 26A_u + 25B_u$, onde A_g e B_g são modos ativos no espalhamento Raman e os demais no IR. Entre eles, esperam-se 12 modos externos e 42 modos internos para o espectro Raman, enquanto 9 modos externos e 42 modos internos para o espectro IR, conforme estabelece a relação entre as simetrias de vibração molecular, o sítio de simetria e a simetria do cristal, ilustrado na Figura 4.2. Para maiores informações a respeito deste tipo de análise, consultar o livro de Sala [48] e as tabelas de Rousseau, Bauman e Porto [49].

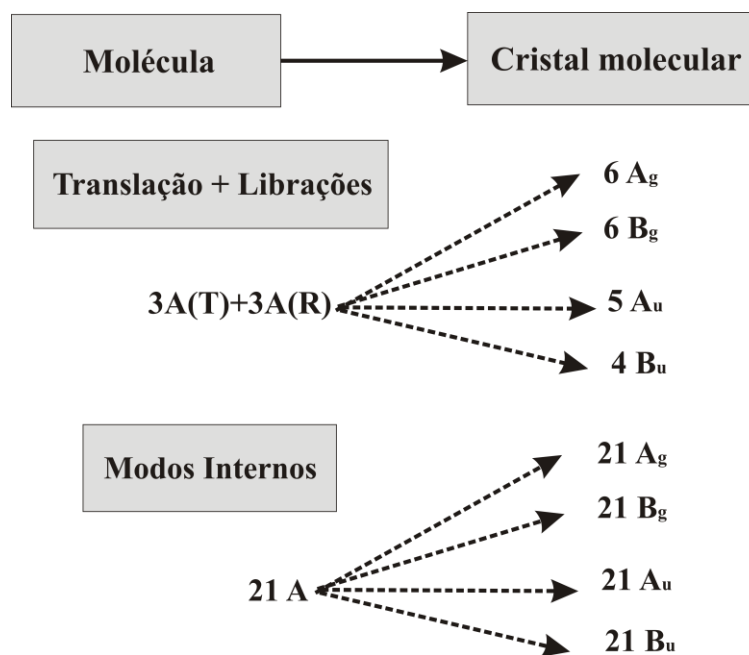


Figura 4.2: Diagrama de correlação entre as vibrações moleculares para o cristal ATD.

As bandas observadas no espectro Raman e IR para o cristal ATD com a respectiva tentativa de atribuição dos seus modos vibracionais foram listados na Tabela 4.2 e Tabela 4.3. Complementarmente, a descrição dos modos vibracionais preditos por DFT com o uso dos funcionais PZ, BLYP e B3LYP foi disponibilizada no Apêndice A, onde lista-se a relação do número de onda Raman e IR (experimental e teórico), simetria e descrição dos modos vibracionais calculados. A comparação entre os espectros experimentais e teóricos também foram disponibilizados no mesmo apêndice. Por questões de clareza, discutiremos o espectro vibracional de ATD em termos dos seus grupos funcionais, tais como, NH_2 , C-H e vibrações do anel, bem como modos da rede.

4.2.1 Vibrações NH₂

Em geral, os modos vibracionais atribuídos ao grupo NH₂ são descritos comumente por: estiramento simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{as}); deformação angular no plano: dobramento (ou tesoura) (δ) e rotação (ρ); e deformação angular fora do plano: balanço (γ) e torsão (τ). E, a título de ilustração, selecionamos seis contribuições vibracionais como mostra a Figura 4.3. O espectro vibracional de ATD, (a) IR e (b) Raman, na região espectral 3500-0 cm^{-1} é dado na Figura 4.4, com sua estrutura molecular inserida na mesma.

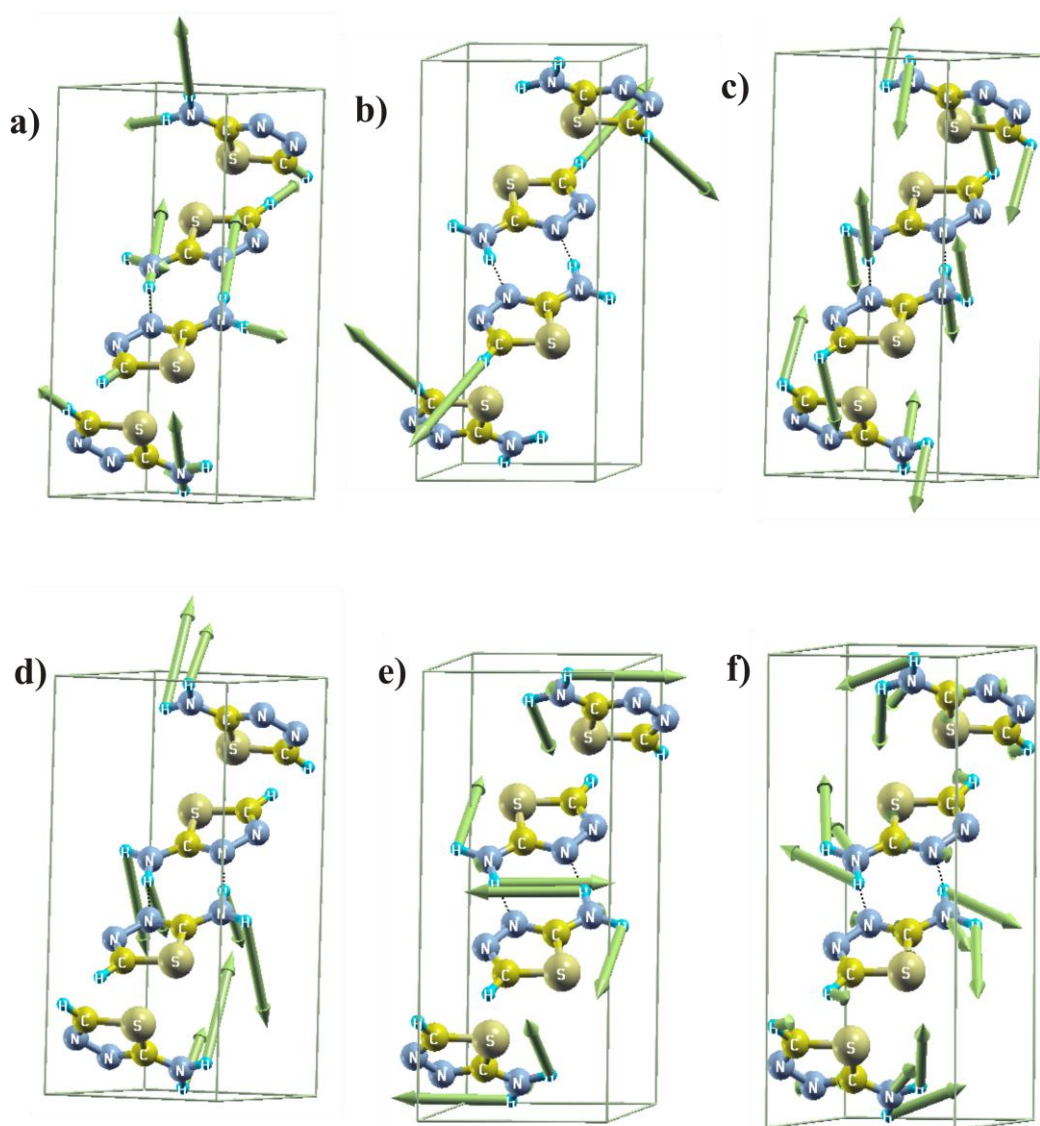


Figura 4.3: Representação dos modos vibracionais selecionados para o grupo CH e NH₂, obtidos com o uso do funcional PZ e BLYP para ATD: (a) $\nu(\text{NH}_2)$ - modo A_u - 3095 cm^{-1} ; (b) $\nu(\text{CH})$ - modo A_g - 3052 cm^{-1} ; (c) $\tau(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$ - modo B_u - 776 cm^{-1} ; (d) $\gamma(\text{NH}_2)$ - modo A_g - 634 cm^{-1} ; (e) $\delta(\text{NH}_2)$ - modo A_g - 1604 cm^{-1} ; (f) $\rho(\text{NH}_2)$ - modo A_g - 395 cm^{-1} .

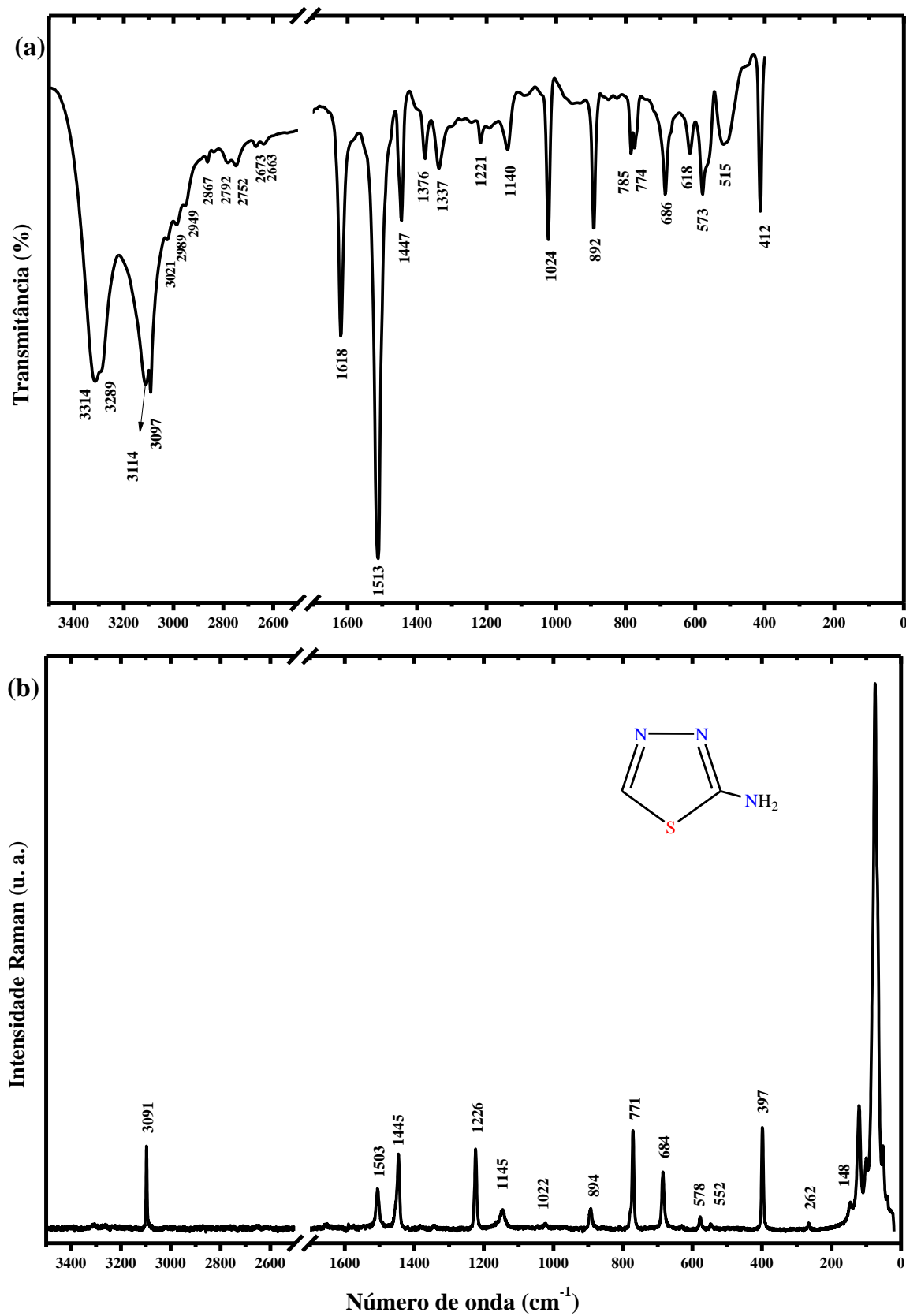


Figura 4.4: Espectros experimentais para o cristal ATD à temperatura ambiente: (a) IR e (b) Raman.

As vibrações de estiramento do tipo simétrico e assimétrico do grupo amina são usualmente reportadas entre 3550-3090 cm^{-1} [23-25]. Para ATD, estes modos vibracionais foram identificados em seu espectro IR [Figura 4.4 (a)] através das bandas largas e com média intensidade centrada em 3114 [$\nu_s(\text{NH}_2)$] e 3301 [$\nu_{as}(\text{NH}_2)$] cm^{-1} , bem como pelos “ombros” em torno de 3289 e 3097 cm^{-1} . Ademais, as bandas IR centradas em 2663, 2752, 2763, 2792, 2867, 2949, 2989 e 3021 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos de NH_2 , em decorrência da ligação intermolecular N-H...N. Essas observações estão em conformidade com a literatura [25, 63] e com os cálculos realizados. Em contrapartida, estas contribuições vibracionais não foram visualizadas no espectro Raman do cristal [Figura 4.4 (b)]. Fatos similares foram reportados na literatura para o orgânico 4-clorobenzenotioamida [107].

Na região espectral situado entre 300 e 1800 cm^{-1} são comumente observados os modos vibracionais do tipo dobramento, rotação e torsão do grupo amina [23-25]. Por exemplo, o modo de dobramento de NH_2 , $\delta(\text{NH}_2)$ foi atribuído às bandas IR centrada em torno de 1618 e 1513 cm^{-1} e o seu análogo ao espectro Raman foi observado próximo a 1503 cm^{-1} . Tais análises também estão em acordo com nossos cálculos. O modo de torsão de NH_2 , $\tau(\text{NH}_2)$ foi associado à banda Raman em torno de 1145 cm^{-1} e o seu correspondente ao espectro IR em 1141 cm^{-1} . É importante dizer que este modo vibracional também exhibe contribuições das vibrações tanto de estiramento de C-N, $\nu(\text{C-N})$ quanto do dobramento de CH, $\delta(\text{CH})$. O modo de deformação angular fora do plano de NH_2 , $\gamma(\text{NH}_2)$ surge no espectro Raman próximo a 631 cm^{-1} e em torno de 618 cm^{-1} no espectro IR. E, por fim, o modo de rotação de NH_2 , $\rho(\text{NH}_2)$ foi relacionado à banda IR próxima a 412 cm^{-1} e o seu análogo ao espectro Raman foi observado em torno de 401 cm^{-1} .

4.2.2 Vibrações CH

De acordo com a literatura [99, 100, 102], os modos vibracionais do grupo CH são descritos para o anel 1,3,4-tiadiazol por: estiramento (ν); rotação (ρ) e balanço (γ). Por exemplo, o modo de estiramento de C-H, $\nu(\text{C-H})$ foi observado em torno de 3091 cm^{-1} no espectro Raman de ATD e o seu correspondente ao espectro IR centrado em 3097 cm^{-1} . Cabe destacar, que a última banda foi atribuída tanto ao modo de estiramento de NH_2 quanto de CH para o espectro IR, em contraste, ao modo puro relativo ao $\nu(\text{C-H})$ calculado em 3052 cm^{-1} para o espectro Raman de ATD. Estas análises estão em comum acordo com os resultados reportados para TD, conforme descrito no capítulo 3.

O modo de rotação de CH, $\rho(\text{C-H})$ foi atribuída a banda IR próxima a 1216 cm^{-1} e o seu correspondente ao espectro Raman foi observado em torno de 1222 cm^{-1} . E, por fim, citamos o modo de deformação angular fora do plano de CH, $\gamma(\text{C-H})$ que foi associado à banda IR centrada em 774 cm^{-1} . No espectro Raman, de maneira oposta, o dubleto em aproximadamente 775 cm^{-1} foi descrito como modo vibracional de deformação do anel ATD, de acordo com nossos cálculos.

4.2.3 Vibrações do anel Tiadiazol

As vibrações associadas ao anel TD foram reportadas na região espectral entre 1450 e 400 cm^{-1} , conforme capítulo 3. Para o cristal ATD, estas vibrações foram atribuídas, majoritariamente, às bandas centradas em $1447, 1221, 1024, 892, 862, 785, 774, 771, 685$ e 578 cm^{-1} . Com o intuito de ilustrar as vibrações do anel ATD, selecionamos a representação de quatro modos vibracionais calculados em $684, 785, 862$ e 1027 cm^{-1} , conforme Figura 4.5. Por exemplo, a banda próxima a 1024 cm^{-1} foi descrita por nossos cálculos como um modo de misto associado tanto as vibrações de rotação de CH, $\rho(\text{C-H})$ e de estiramento de N-N, $\nu(\text{N-N})$ quanto da torção de NH_2 , $\tau(\text{NH}_2)$. Os modos de deformação angular de HCNN, $\beta(\text{HCNN})$, bem como as vibrações de torção e de deformação angular fora do plano de NH_2 foram associadas às bandas em torno de 862 e 785 cm^{-1} , respectivamente. E, por fim, a banda em torno de 684 cm^{-1} foi relacionada ao modo de deformação angular de SCN, $\beta(\text{SCN})$ e torção do grupo amina, $\tau(\text{NH}_2)$.

4.2.4 Vibrações dos modos da rede

Para completar a proposta de classificação dos modos vibracionais de ATD, enumeramos os seus modos externos. Na Figura 4.6 disponibilizamos a representação de quatro modos vibracionais para esta região espectral, que foram classificados como: torção, balanço e deformação no plano e fora do plano das unidades moleculares. É importante enfatizar que essas vibrações surgem no espectro deste cristal molecular devido as ligações H, N-H---H. De acordo com a simetria do cristal são preditos 12 modos externos, no entanto, a temperatura ambiente (290 e 303 K) foram observados apenas 8 modos situados em $41, 52, 68, 76, 83, 101, 122$ e 146 cm^{-1} . Ressalta-se que essas bandas são fundamentais na identificação, em especial, de mudanças de ordem conformacional ou estrutural em materiais moleculares, como será investigado nas próximas seções deste capítulo.

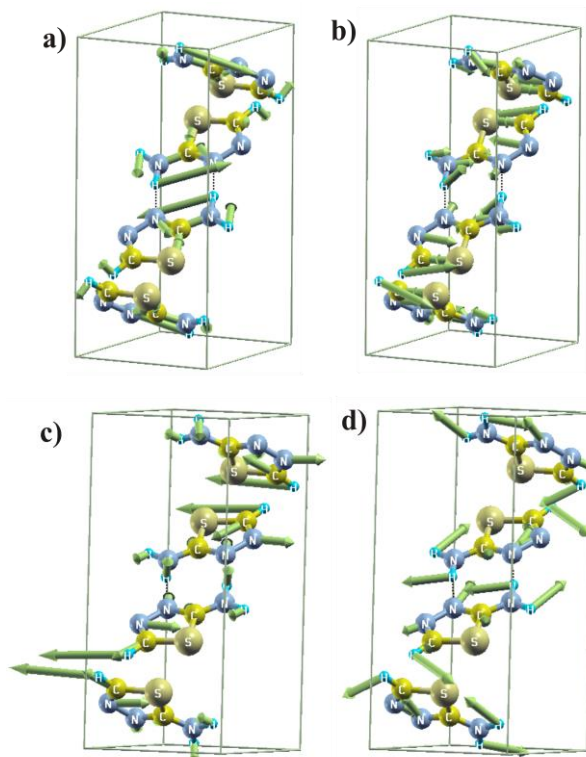


Figura 4.5: Representação dos modos vibracionais selecionados para ATD, obtidos com o uso do funcional PZ e BLYP: (a) $\beta(\text{SCN})+\rho(\text{NH}_2)$ - modo A_g - 684 cm^{-1} ; (b) $\beta(\text{HCNN})+\gamma(\text{NH}_2)$ - modo A_g - 785 cm^{-1} ; (c) $\beta(\text{HCNN})+\tau(\text{NH}_2)$ - modo B_u - 862 cm^{-1} ; (d) $\nu(\text{NN})+\tau(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH})$ - modo A_u - 1027 cm^{-1} .

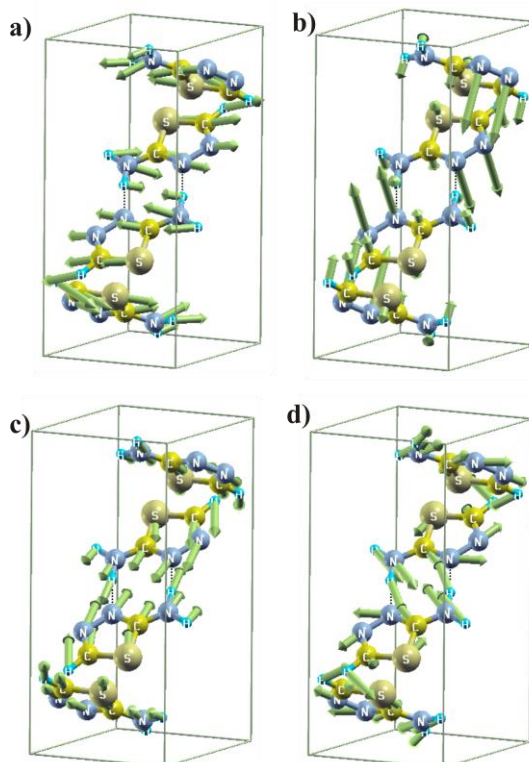


Figura 4.6: Representação dos modos vibracionais selecionados para ATD, obtidos com o uso do funcional PZ e BLYP: (a) $\beta(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S})$ - modo B_g - 160 cm^{-1} ; (b) $\tau(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S})$ - modo B_g - 108 cm^{-1} ; (c) $\tau(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S})$ - modo B_g - 122 cm^{-1} ; (d) $\beta(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S})$ - modo A_g - 160 cm^{-1} .

Tabela 4.2: Proposta de atribuição dos modos Raman observados para o cristal ATD em 10 e 303 K na região espectral 40-3100 cm^{-1} .

Modo	$\omega_{\text{exp.}}$ (10 K)	$\omega_{\text{exp.}}$ (303 K)	Descrição Aproximada
1	41	41	γ (<i>estrutural</i>)
2	55	50	β (<i>estrutural</i>)
3	70	65	τ (<i>estrutural</i>)
4	78	73	τ (<i>estrutural</i>)
5	88	82	β (<i>estrutural</i>)
6	106	99	τ (<i>estrutural</i>)
7	127		
8	131	120	β (<i>estrutural</i>)
9	154	148	β (<i>estrutural</i>)
10	267	264	τ (<i>estrutural</i>)
11	401	401	ρ (NH_2)
12	549	544	τ (<i>estrutural</i>)
13	578	578	β (<i>estrutural</i>)
14	686	684	β (SCN) + ρ (NH_2)
15	770	770	β (<i>estrutural</i>) + ρ (CH) + γ (NH_2)
16	778	778	β (<i>estrutural</i>) + ρ (CH) + γ (NH_2)
17	892	892	β (HCN)
18	1025	1020	ρ (NH_2) + ρ (CH)
19	1148	1145	ρ (NH_2) + ρ (CH)
20	1224	1222	ν (N-N) + ρ (CH)
21	1447	1444	β (HCN) + ρ (NH_2)
22	1459	1449	β (HCN) + ρ (NH_2)
23	1511	1506	δ (NH_2)
24	3093	3092	ν (C-H)

Legendas: τ – torção; ν – estiramento; γ – deformação angular fora do plano (*wagging*); β – deformação angular; δ – deformação angular no plano (*bending*); ρ – deformação assimétrica no plano (*rocking*);

Tabela 4.3: Proposta de atribuição dos modos IR observados para o cristal ATD em condições ambiente.

Modo	$\omega_{exp.}$	Descrição Aproximada
1	412	$\rho(\text{NH}_2)$
2	573	$\gamma(\text{NH}_2)$
3	618	$\gamma(\text{NH}_2)$
4	618	$\rho(\text{NH}_2) + \beta(\text{CSN})$
5	687	$\gamma(\text{NH}_2)$
6	774	$\tau(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
9	785	$\tau(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
10	892	$\delta(\text{HCN})$
11	1024	$\tau(\text{NH}_2) + \nu(\text{N-N}) + \rho(\text{CH})$
12	1141	$\rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{C-N}) + \rho(\text{CH})$
13	1221	$\rho(\text{CH})$
14	1338	$\rho(\text{NH}_2)$
15	1378	$\delta(\text{NCH})$
16	1446	$\delta(\text{NH}_2)$
17	1514	$\delta(\text{NH}_2)$
18	1618	$\delta(\text{NH}_2)$
19	2663	N-H---N;
20	2752	N-H---N;
21	2763	N-H---N;
22	2792	N-H---N;
23	2867	N-H---N;
24	2949	N-H---N;
25	2989	N-H---N;
26	3021	N-H---N;
27	3097	$\nu(\text{NH}_2) + \nu(\text{C-H})$
28	3114	$\nu(\text{NH}_2)$
29	3289	$\nu(\text{NH}_2)$
30	3314	$\nu(\text{NH}_2)$

4.3 Efeitos de temperatura

Nesta seção, analisa-se os efeitos induzidos pela variação de temperatura no espectro Raman e nas curvas de TG-DTA do cristal 2-amino-1,3,4-tiadiazol.

4.3.1 Estudos Raman a baixa temperatura

A Figura 4.7 mostra a evolução do espectro Raman do cristal ATD em relação a temperatura na região de modos da rede ($25-175 \text{ cm}^{-1}$). Em geral, esta região revela indícios de possíveis mudanças de ordem estrutural e conformacional em cristais moleculares. Reduzindo-se a temperatura, ocorre um pequeno deslocamento para o azul da maioria das bandas observadas nesta região espectral, bem como a redução da largura de linha permitindo desta maneira a melhor identificação de alguns modos vibracionais como, por exemplo, o “ombro” em torno de 83 cm^{-1} que aparece no espectro Raman medido a temperatura de 10 K como uma banda bem definida em 88 cm^{-1} . Além disso, claramente o desdobramento da banda em 120 cm^{-1} em duas componentes centradas em 122 e 126 cm^{-1} no espectro Raman medido a temperatura de 250 K. Estes acontecimentos foram associados a mudanças no valor do comprimento de ligação N-H...N, bem como alterações nos valores dos parâmetros de rede do cristal, porém sem indícios de transição de fase, em conformidade com os dados cristalográficos apresentados nas referências [22, 23]. Para melhor apreciação destes eventos, disponibilizamos a dependência do número de onda com a temperatura na Figura 4.8. A dependência dos modos externos do cristal molecular ATD foi bem ajustada com o uso do modelo proposto por Balkanski, Wallis e Haro [55], que descreve a contribuição de processos de três e quatro fônons para o deslocamento da frequência vibracional:

$$\omega(T) = \omega_0 + C \left(1 + \frac{2}{e^{h\omega_0/2K_B T} - 1} \right) + D \left(1 + \frac{3}{e^{h\omega_0/3K_B T} - 1} + \frac{3}{(e^{h\omega_0/3K_B T} - 1)^2} \right) \quad (4.1)$$

onde ω_0 é a frequência harmônica em $T = 0 \text{ K}$, K_B constante de Boltzmann, **C** e **D** são constantes de anarmonicidade. Os valores obtidos para os ajustes experimentais com a última equação foram listados na Tabela A.4.

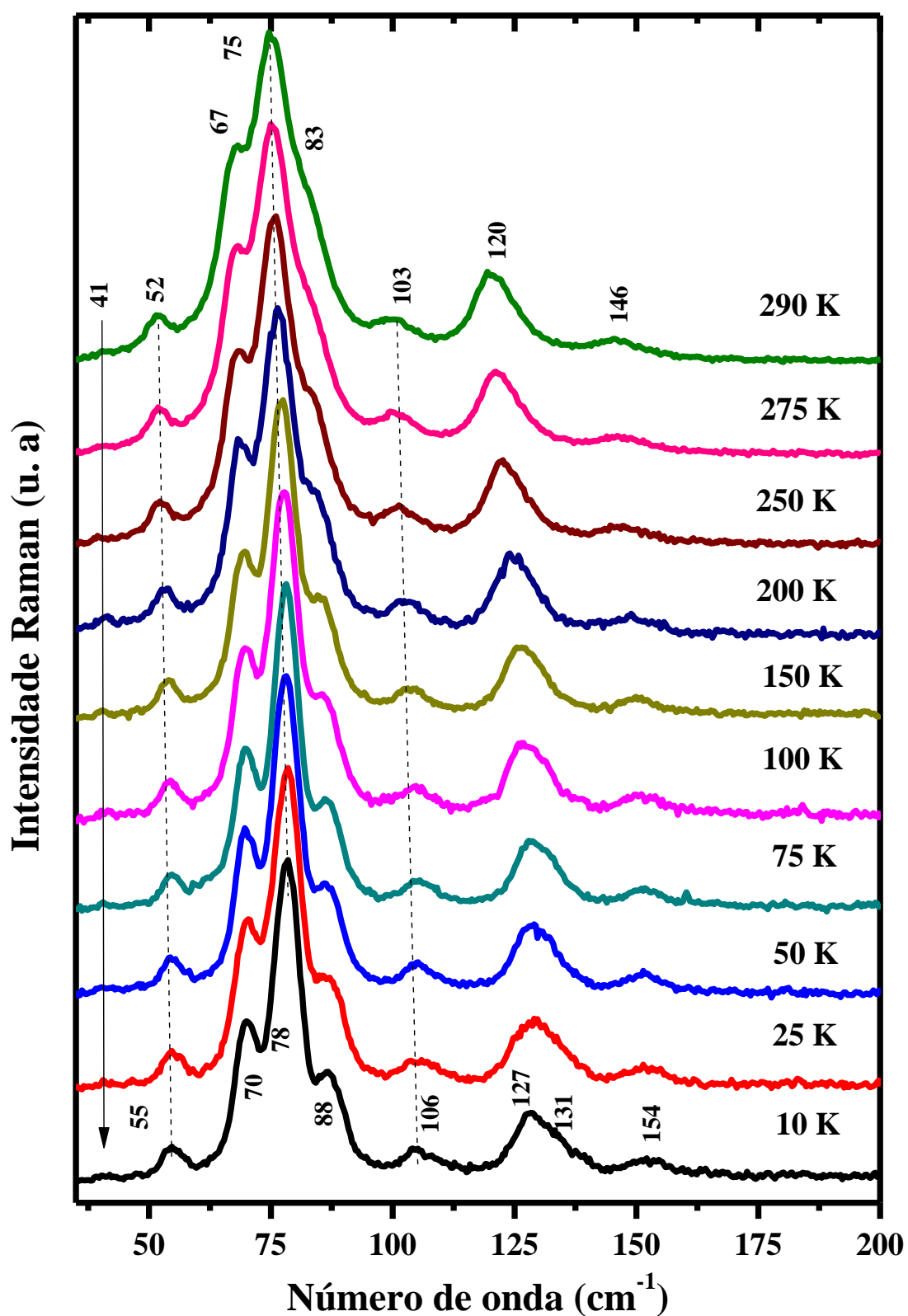


Figura 4.7: Espectros Raman do cristal ATD para diferentes valores de temperatura na região espectral 35-200 cm^{-1} .

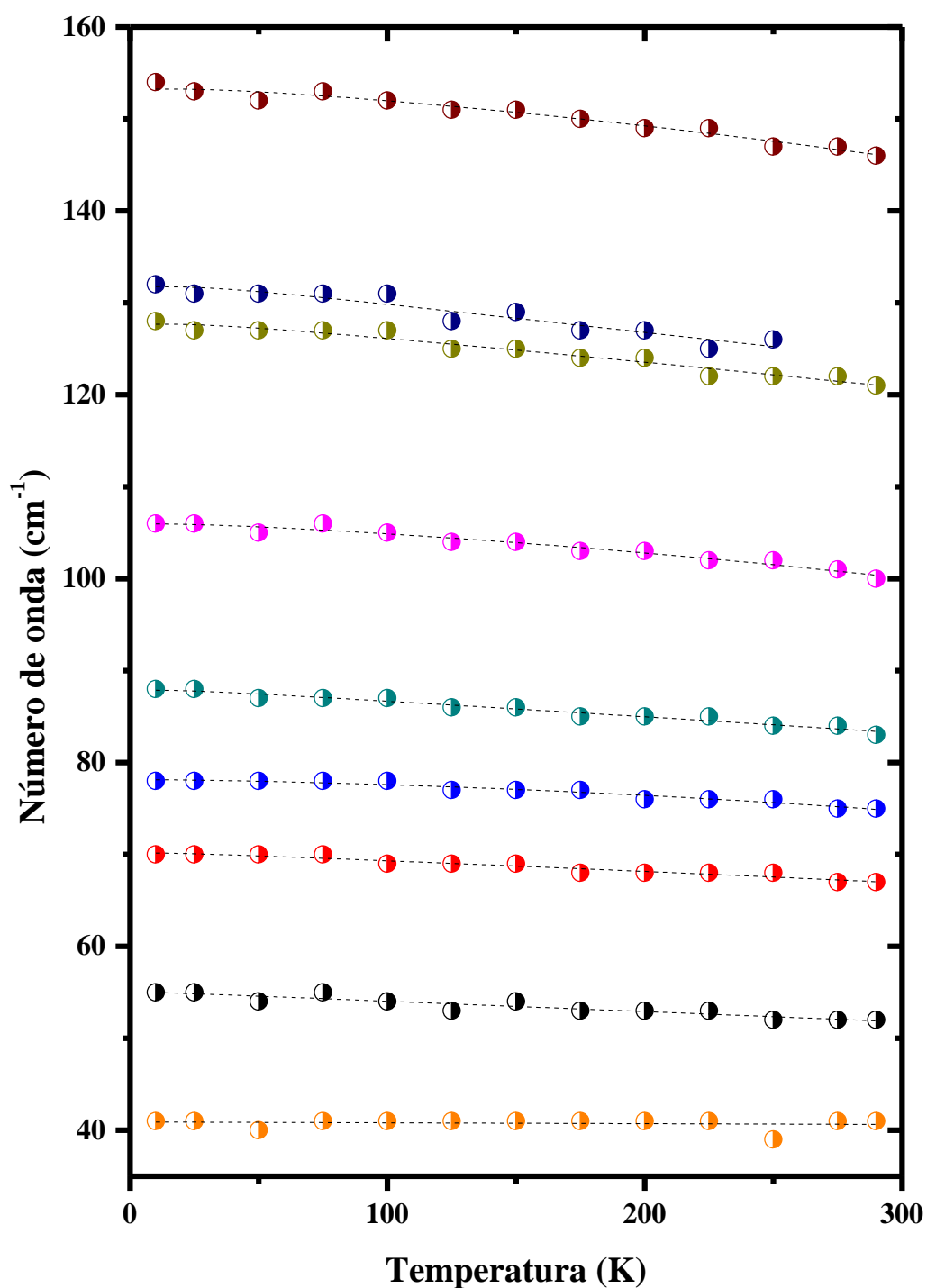


Figura 4.8: Dependência do número de onda com a temperatura para as bandas Raman na região de modos externos.

A Figura 4.9 apresenta os espectros Raman do cristal ATD na região espectral 250-800 cm^{-1} para vários valores de temperatura entre 10 K e 290 K. Com o decréscimo temperatura, ocorre o estreitamento das bandas Raman de uma maneira geral, inclusive a banda centrada em 778 cm^{-1} torna-se mais nítida no espectro Raman coletado a temperatura de 10 K. A dependência dos modos vibracionais em função da temperatura para esta faixa

espectral exibe comportamento linear, conforme mostra a Figura 4.10. Logo, seus coeficientes foram bem ajustados por uma função da seguinte forma: $\omega = \omega_0 + \alpha T$, onde T é a temperatura, ω é a frequência experimental, ω_0 é a extrapolação da frequência à temperatura de 0 K. Os coeficientes α e ω_0 obtidos pelo ajuste linear foram listados na Tabela A.5. É importante destacar a fraca dependência do número de onda com a temperatura nesta faixa espectral indicam que sua origem está associada aos modos vibracionais das unidades moleculares.

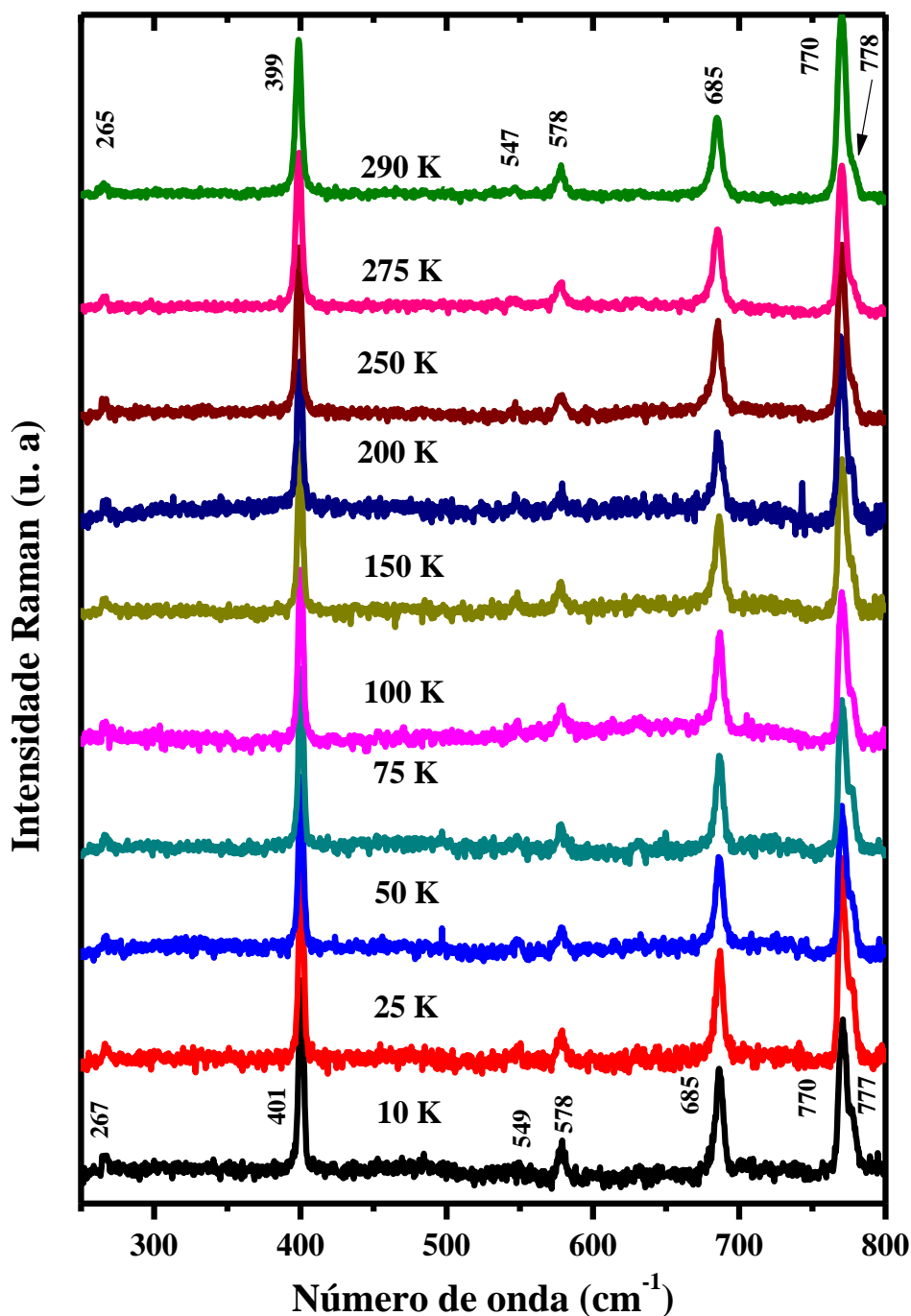


Figura 4.9: Espectros Raman de ATD para diferentes valores de temperatura na região espectral 250-800 cm^{-1} .

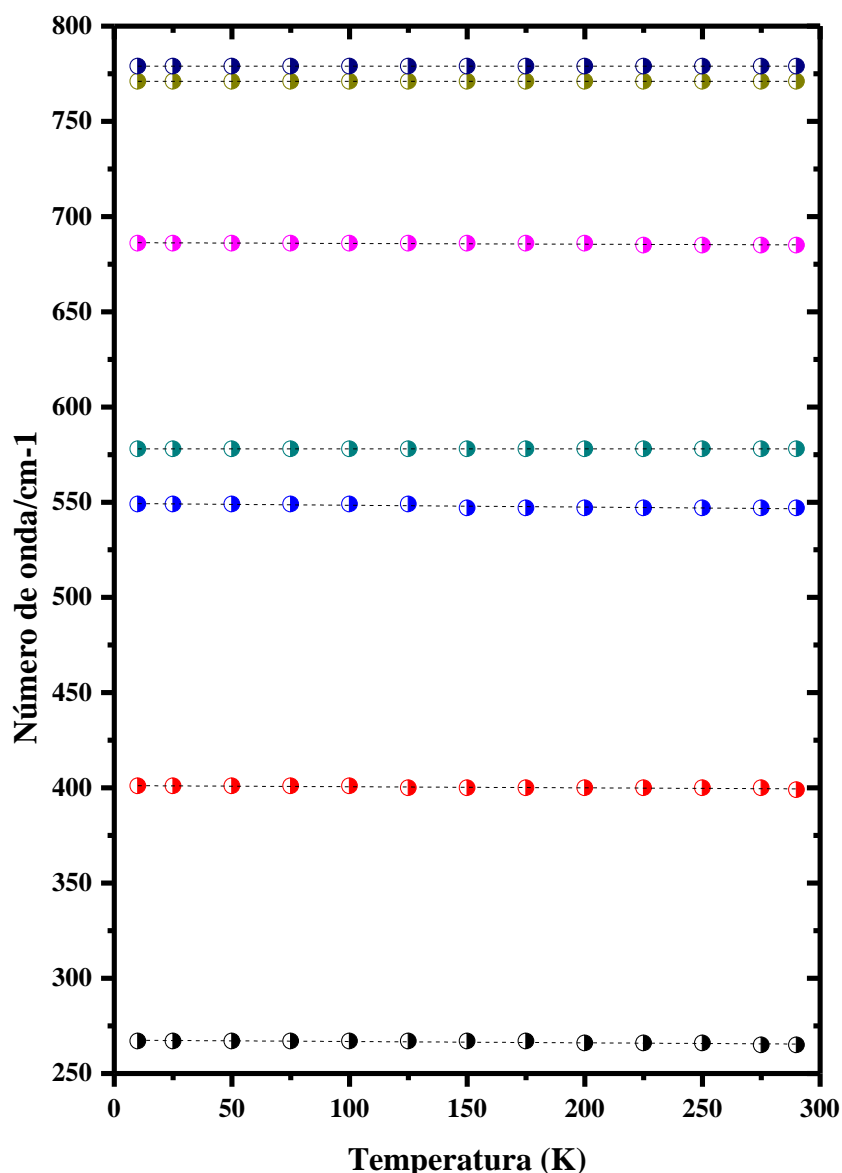


Figura 4.10: Dependência do número de onda com a temperatura para as bandas Raman na região espectral 250-800 cm^{-1} .

A Figura 4.11 (a) e (b) exibem os espectros Raman de ATD na região espectral 875-1550 e 3075-3150 cm^{-1} e a Figura 4.12 o gráfico da dependência do número de onda com a temperatura, cujo comportamento é quase linear. Estas regiões espectrais são caracterizadas pelas vibrações de rotação de CH – $\rho(\text{CH})$, NH_2 – $\rho(\text{NH}_2)$, dobramento de NH_2 – $\delta(\text{NH}_2)$, estiramento de N-N – $\nu(\text{N-N})$ e C-H – $\nu(\text{C-H})$. Ademais, com a redução de temperatura de 290 K para 10 K, torna-se difícil a visualização da banda próxima a 1025 cm^{-1} , uma vez que sua intensidade relativa é proporcional ao ruído de fundo do espectro.

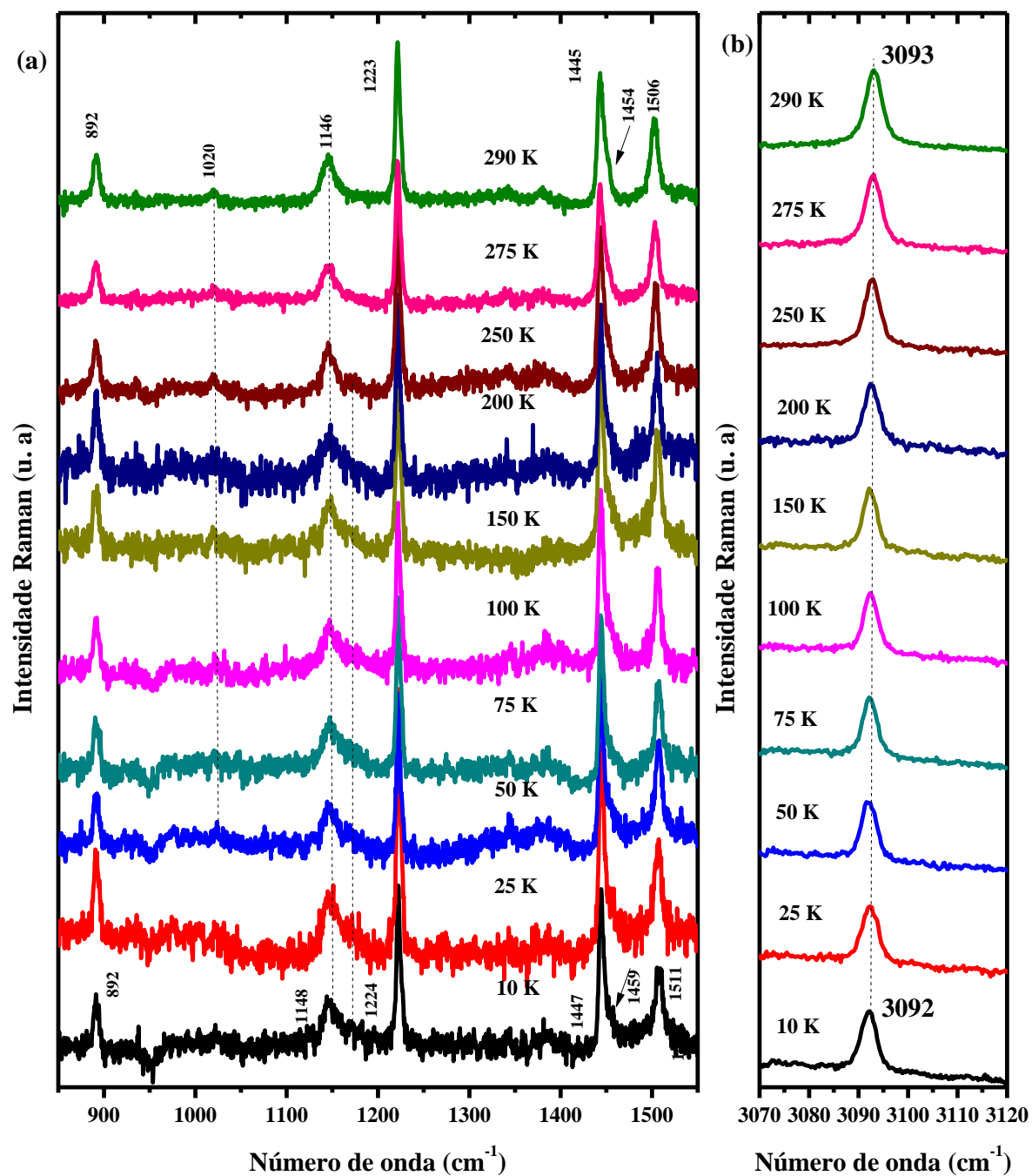


Figura 4.11: Espectros Raman de ATD para diferentes valores de temperatura em duas regiões espectrais: (a) 875-1550 cm^{-1} e (b) 3080-3120 cm^{-1} .

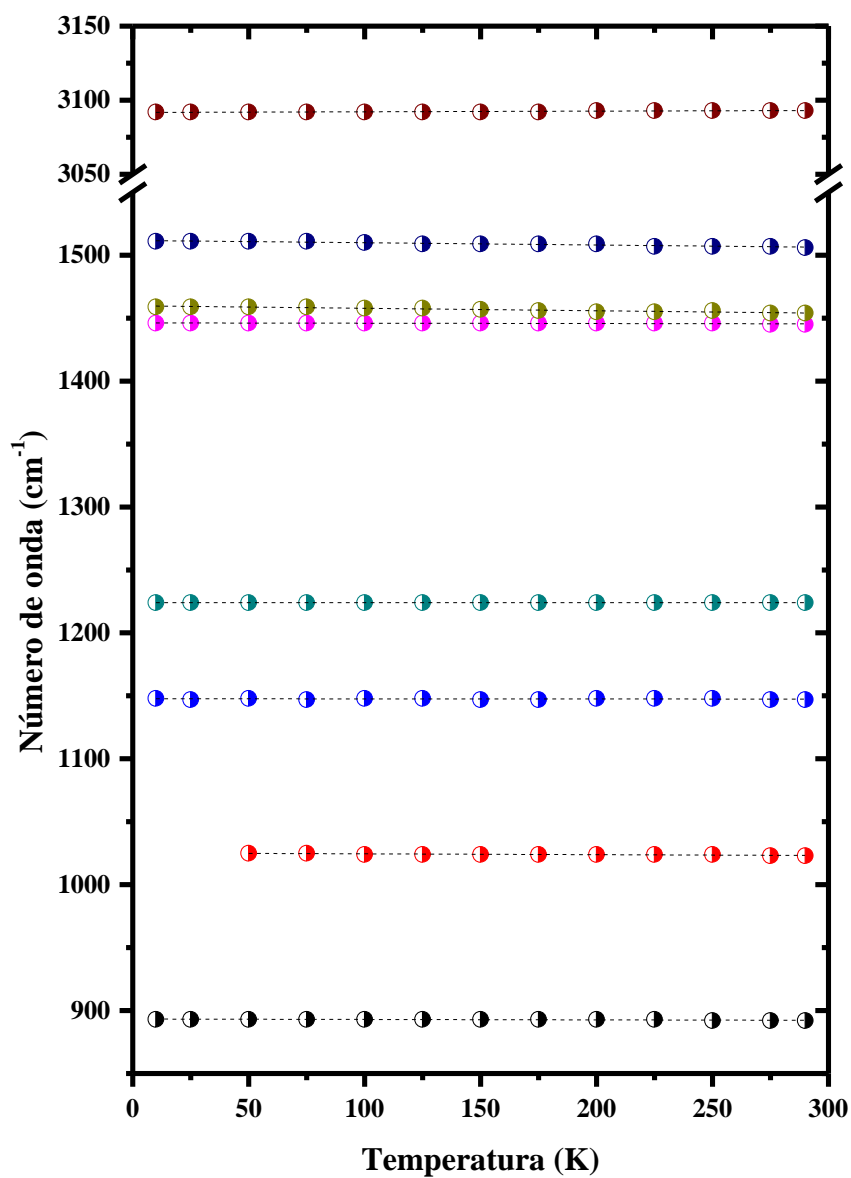


Figura 4.12: Dependência do número de onda com a temperatura para as bandas Raman na região espectral 850-3100 cm⁻¹.

4.3.2 Análises térmicas

A Figura 4.13 apresenta as curvas TG-DTA para o cristal ATD, obtido no intervalo de temperatura 300-1000 K à taxa de aquecimento de 5°C/min. A curva de TGA mostra que o cristal é estável até a temperatura em torno de 415 K, entretanto, acima deste valor de temperatura, evidencia duas perdas sucessivas de massa, sendo elas: a primeira perda de massa de 76% (~CHN₂S – cálc. 72%) no intervalo 417-550 K e a segunda de 24% (~CNH₂ – cálc. 28%) entre 450 e 870 K, com a pirolise do cristal em 861 K. A temperatura de fusão foi estimada pela curva de DTA próxima a 466 K e, em acordo com a referência [23]. Nota-se que adição do grupo amina ao anel 1,3,4-Tiadiazol, resultou no aumento da temperatura de fusão do material em torno de 163 K devido as ligações intermoleculares N-H---N.

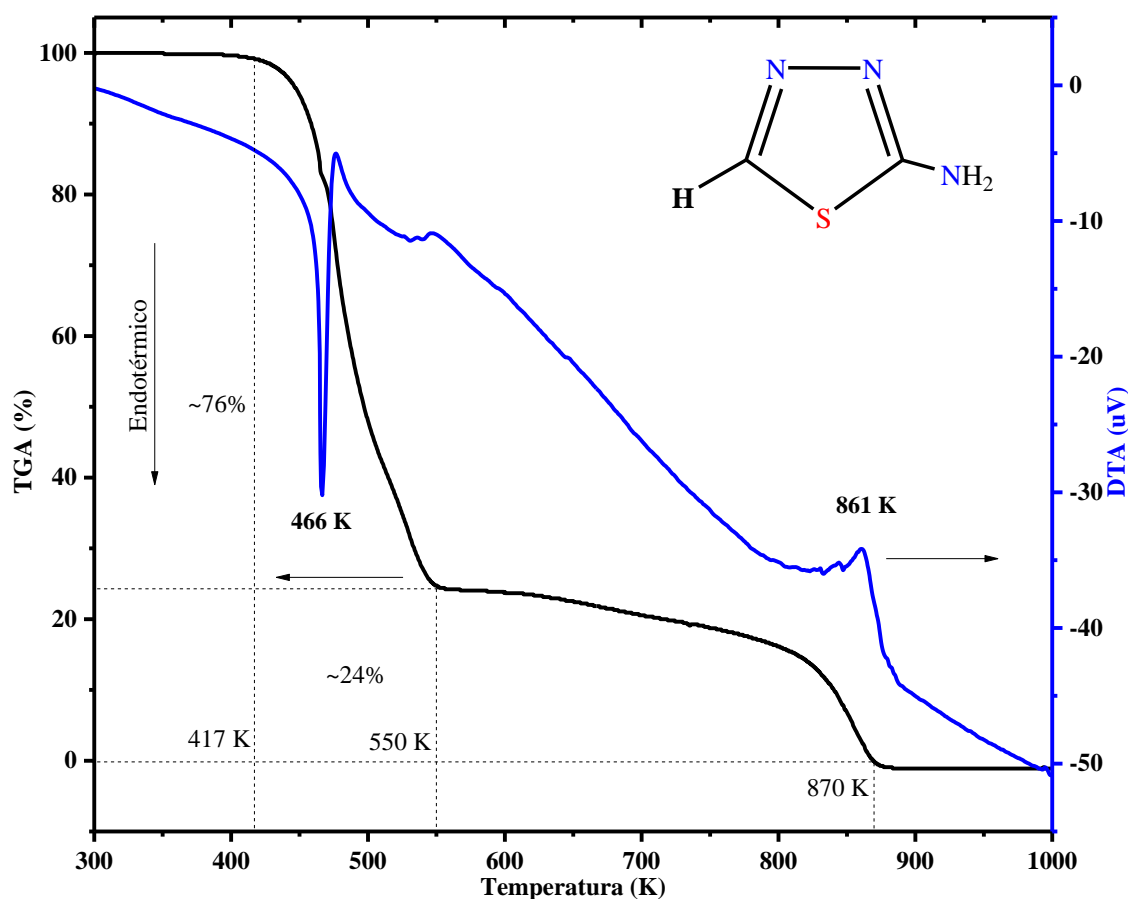


Figura 4.13: Curvas TG-DTA para o cristal ATD no intervalo de temperatura entre 300 e 1000 K, obtidas a taxa de aquecimento de 5°C/min à atmosfera controlada com nitrogênio.

4.3.3 Estudos Raman a alta temperatura

A Figura 4.14 mostra os espectros Raman do cristal ATD na região de modos da rede ($20\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) para diferentes valores de temperatura entre 303 e 463 K. Com o aumento de temperatura, o espectro Raman do cristal mantém o número de bandas até a temperatura em torno de 373 K. No entanto, em 403 K ocorre a coalescência do ombro próximo a 82 cm^{-1} (a 303 K) com a banda intensa em 73 cm^{-1} , sendo este fenômeno associado à anarmonicidade do material. Com o incremento de temperatura nota-se o ganho de intensidade relativa da banda em torno de 40 cm^{-1} no intervalo de temperatura 403-413 K, indicado por asterisco na Figura 4.14, seguido pelo seu desdobramento em duas componentes em torno de 37 e 39 cm^{-1} . O último acontecimento, provavelmente, está relacionado ao início do processo de fusão/evaporação do cristal, em acordo com as curvas de TG-DTA. Outro fato que contribui com esta análise é o desaparecimento da banda próxima a 144 cm^{-1} no espectro Raman medido a temperatura de 423 K, assim como o aumento do ruído de fundo. Acima da temperatura de 463 K, ocorre o processo de fusão do cristal ATD acompanhado por sua sublimação e deposição na janela óptica do forno. Após, o arrefecimento do forno realizou-se a medida do espectro Raman do material depositado na janela do forno e, sendo ele denominado de *303 K. Em seu espectro [Figura 4.14] visualiza-se nitidamente o efeito de histerese produzido pelo processo de recristalização, resultante da transição de fase sólido-líquido-gás-sólido. A Figura 4.15 disponibiliza o gráfico da dependência do número de onda em função da temperatura, onde se verifica o comportamento linear com a temperatura dos modos vibracionais, cujos valores dos coeficientes obtidos com o uso da função linear $\omega = \omega_0 + \alpha T$ foram listados na Tabela A.6.

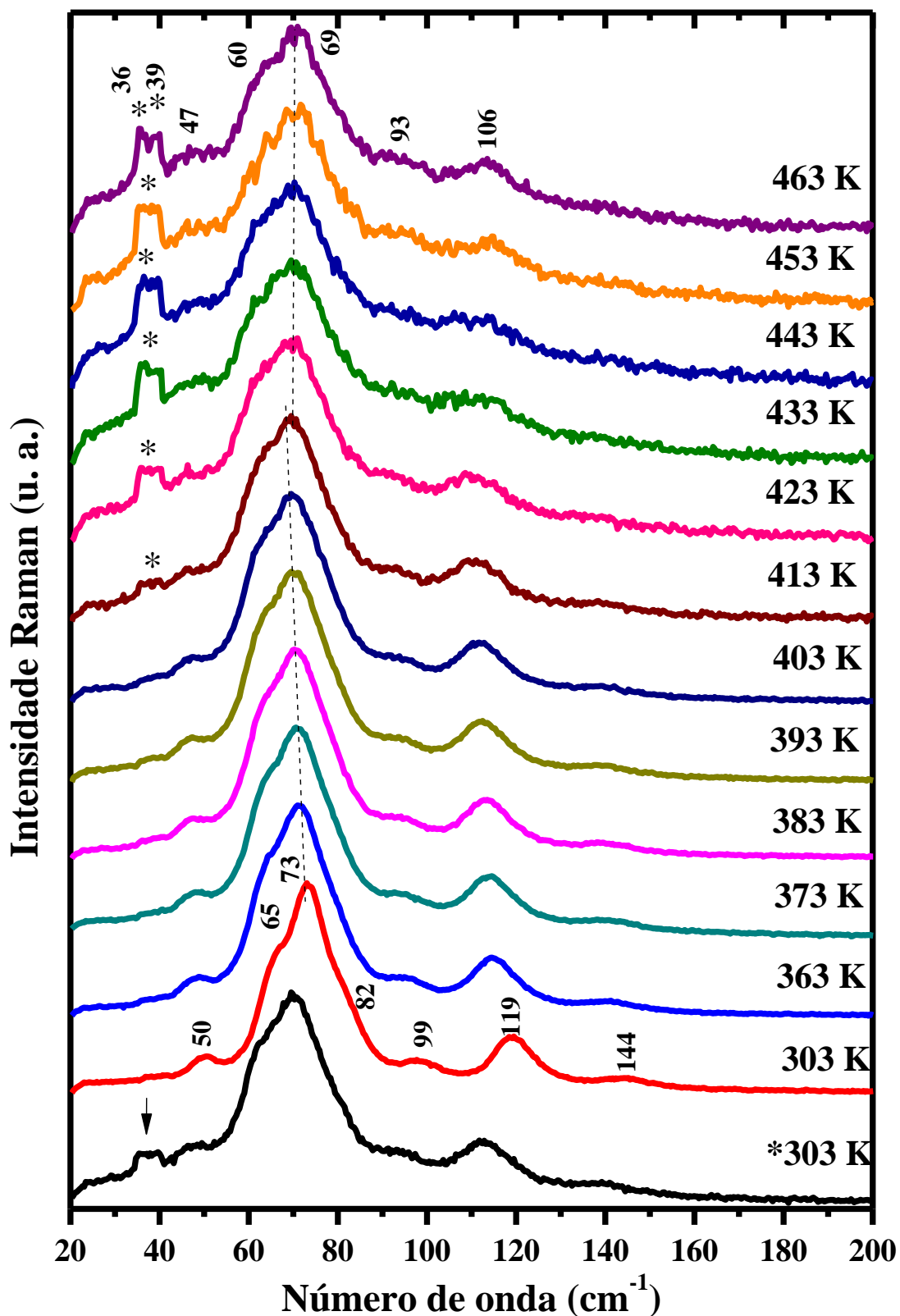


Figura 4.14: Espectros Raman de ATD para diferentes valores de temperatura na região de modos externos.

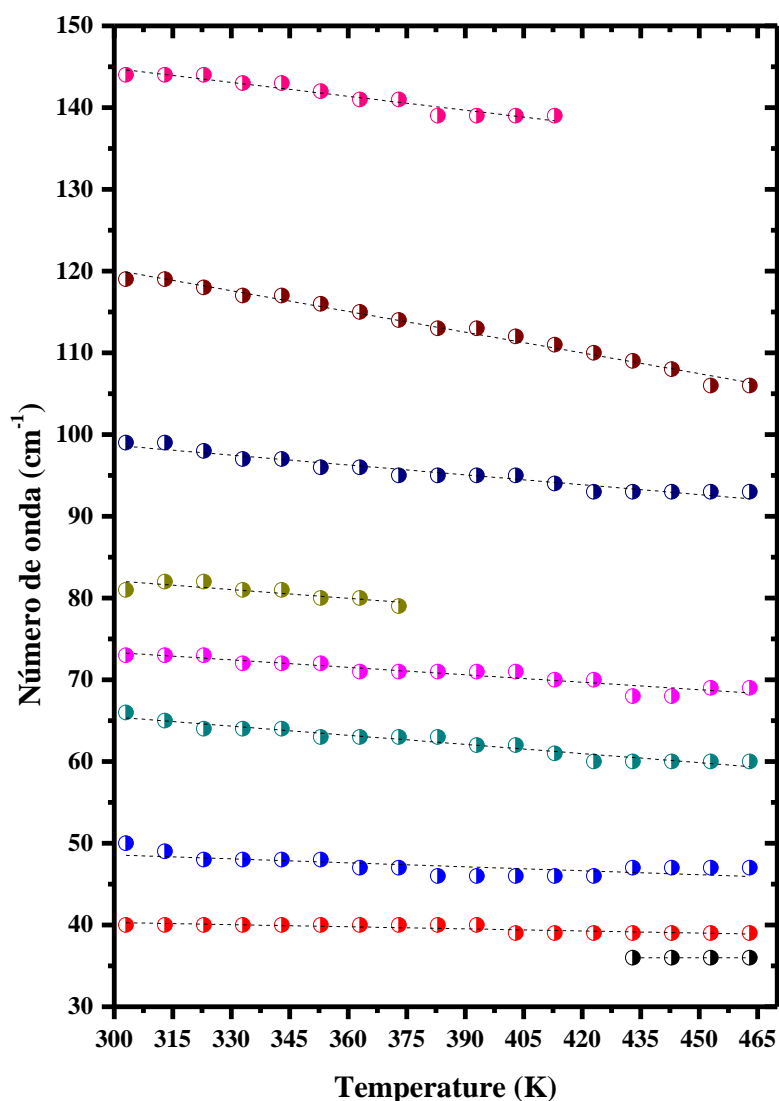


Figura 4.15: Dependência do número de onda com a temperatura na região de modos externos.

A Figura 4.16 apresenta os espectros Raman de ATD para os valores de temperatura selecionados entre 303 e 463 K, região espectral 250-800 cm^{-1} . Acima da temperatura de 403 K, verifica-se proeminente redução de intensidade relativa das bandas centradas em 576, 683 e 778 cm^{-1} , sendo elas atribuídas aos modos de deformação estrutural do anel Tiadiazol, rotação de CH – $\rho(\text{CH})$ e deformação de NH_2 fora do plano – $\gamma(\text{NH}_2)$. A primeira e a última banda, não são mais visualizadas no espectro Raman medido a temperatura de 423 K e 393 K, respectivamente. Por conseguinte, a segunda banda torna-se difícil de ser analisada, a partir da temperatura de 443 K, uma vez que a sua intensidade é proporcional a intensidade do ruído de fundo. Enfatiza-se que a banda com baixíssima intensidade em torno de 265 cm^{-1} associada ao modo de torção do anel também não é mais evidente no espectro Raman medido a temperatura de 393 K. Os fatos observados aqui foram associados tanto a contribuições

anarmônicas quanto o início do processo de fusão do material. A Figura 4.17, por sua vez ilustra a dependência quase linear do número de onda com a temperatura para a faixa espectral 250-800 cm^{-1} .

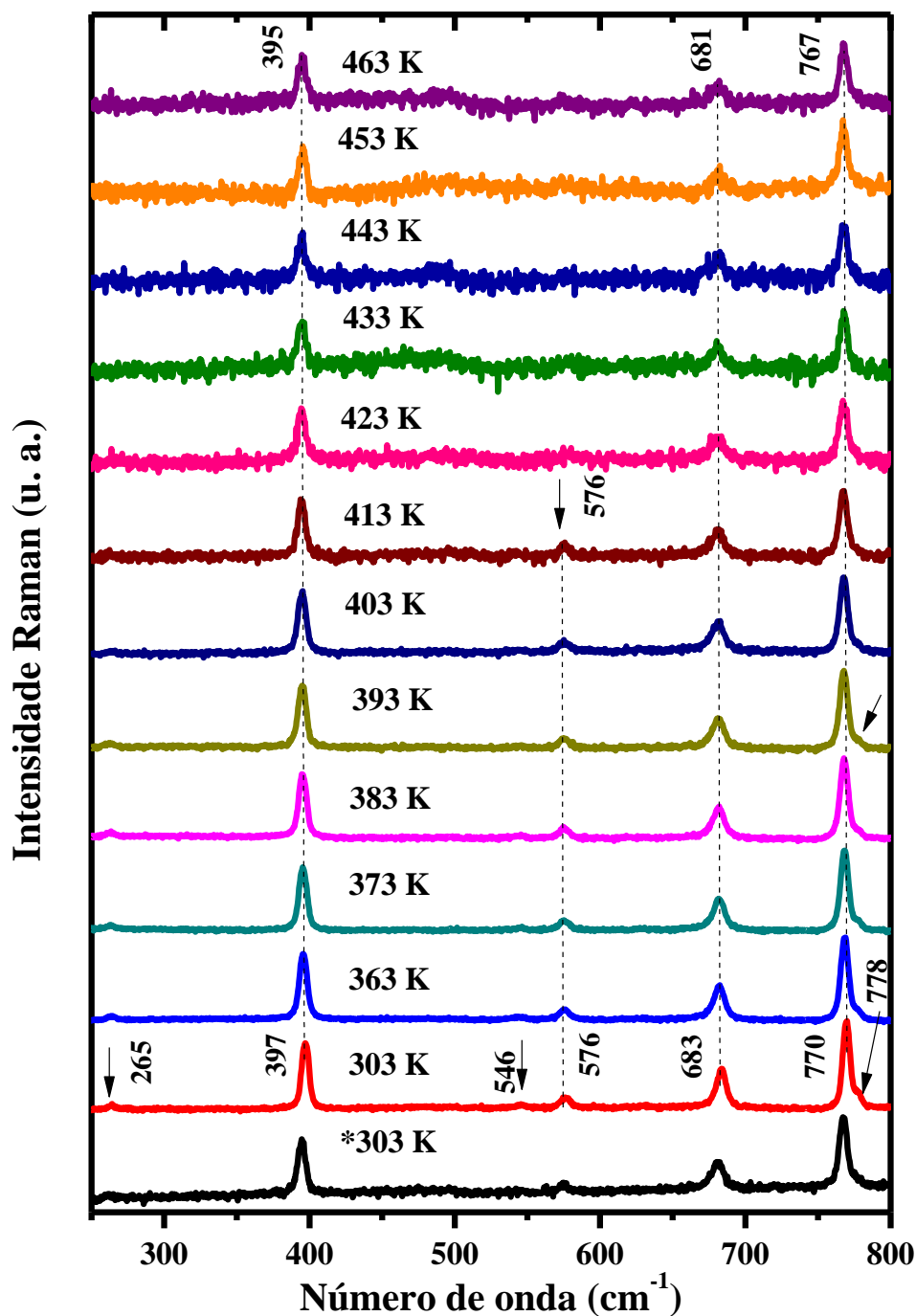


Figura 4.16: Espectros Raman de ATD na região espectral 250-800 cm^{-1} para diferentes valores de temperatura.

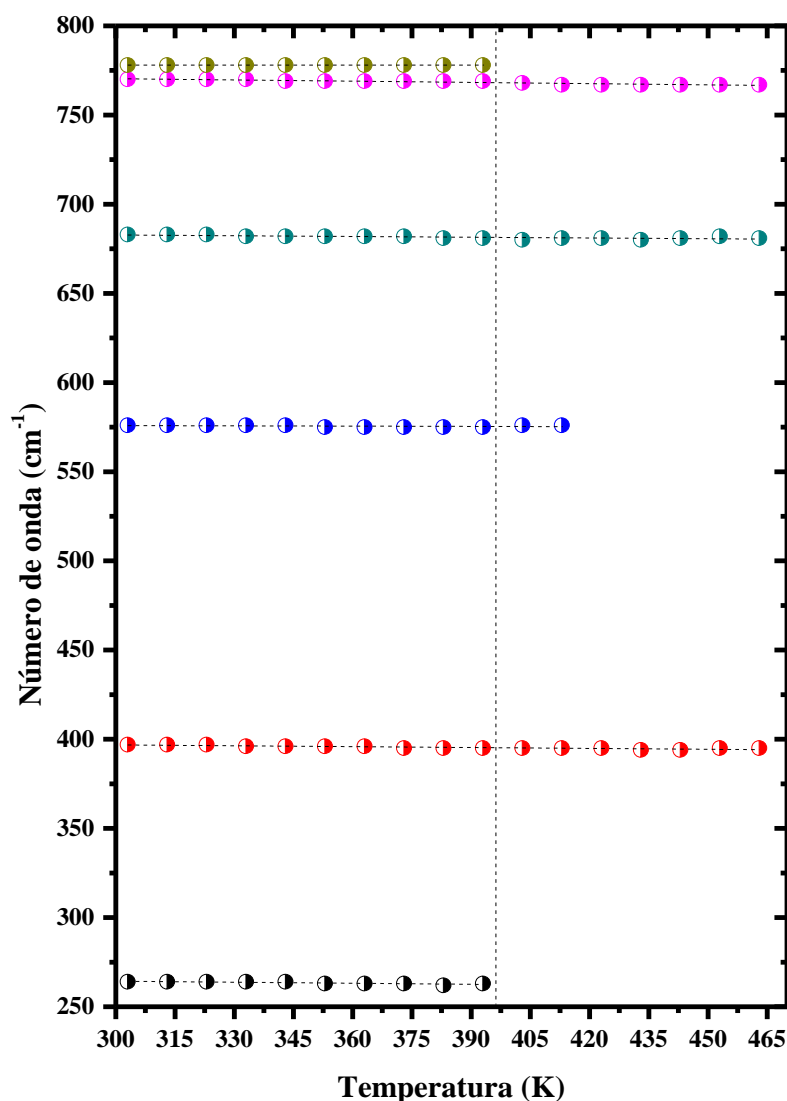


Figura 4.17: Dependência do número de onda com a temperatura na região espectral 250-800 cm^{-1} .

A Figura 4.18 exibe os espectros Raman do cristal ATD para diferentes valores de temperatura em regiões espectrais distintas, sendo elas: (a) 875-1600 cm^{-1} e (b) 3025-3250 cm^{-1} ; e a Figura 4.19 mostra o gráfico do número de onda em função da temperatura. Acima da temperatura de 393 K, visualiza-se o aumento expressivo do ruído de fundo nos espectros Raman. Logo, as bandas de baixa intensidade localizadas próximas 892 e 1145 cm^{-1} associadas a deformação HCN – $\beta(\text{HCN})$ e rotação de NH_2 – $\rho(\text{NH}_2)$ e de CH – $\rho(\text{CH})$, respectivamente, tornam-se extremamente difíceis de serem analisadas a partir da temperatura de 413 K e, provavelmente, não estão mais presentes no espectro Raman a medido a 423 K. Neste mesmo sentido, verifica-se também que a banda centrada em 1019 cm^{-1} e o “ombro” próximo a 1450 cm^{-1} atribuídas a $\rho(\text{NH}_2)$ e de $\rho(\text{CH})$ desaparecem do espectro Raman em 383 K. As bandas em torno de 1222, 1444, 1500 e 3093 cm^{-1} relacionadas aos modos vibracionais

do anel tiadiazol e dos grupos funcionais CH e NH₂ não exibem mudanças significativas, além do comportamento usualmente aguardado em virtude dos efeitos induzidos por temperatura.

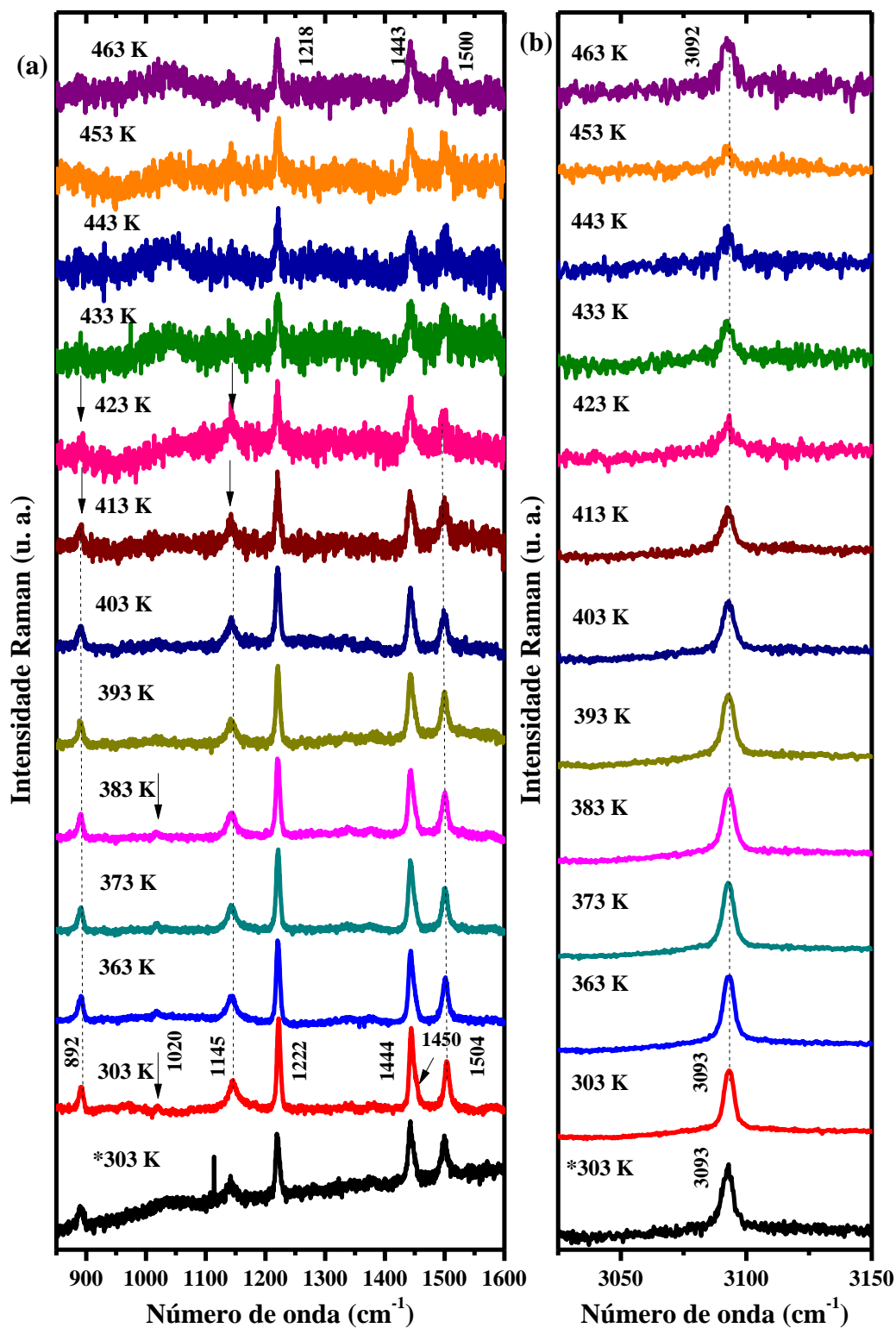


Figura 4.18: Espectros Raman de ATD para diferentes valores de temperatura, região espectral (a) 875-1600 cm⁻¹ e (b) 3025-3150 cm⁻¹.

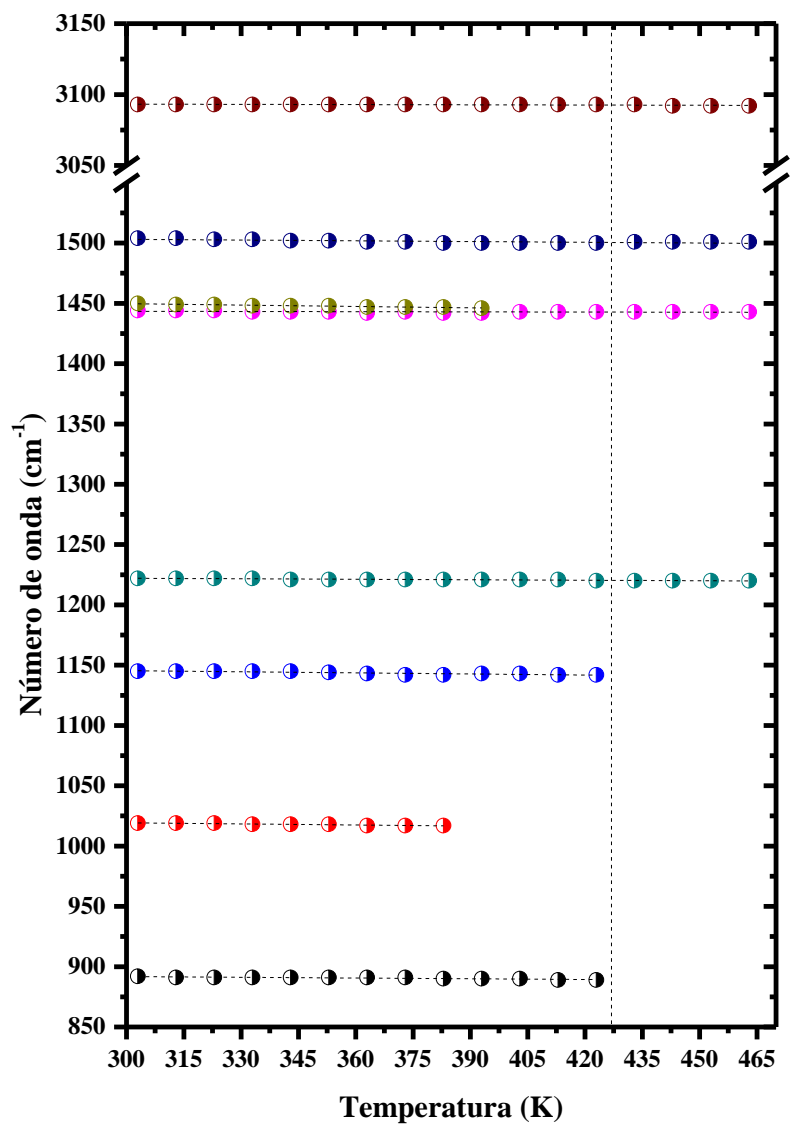


Figura 4.19: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 303 e 463 K, região espectral 850-3150 cm^{-1} .

4.4 Estudos Raman em função de pressão

Primeiro, compararemos os espectros Raman do cristal ATD, obtidos em função dos valores extremos de temperatura (10 e 290 K) e de pressão (2,9 GPa), antes de discutirmos os efeitos induzidos pela aplicação de pressão propriamente ditos no material, com o intuito de avaliar contribuições anarmônicas e possíveis transições de fase. Na Figura 4.20 nota-se o deslocamento acentuado dos modos Raman para maiores frequências vibracionais, assim como, a separação das contribuições vibracionais, por exemplo, em torno de 99 e 105 cm^{-1} (a 3,1 GPa) e 780 e 792 cm^{-1} análogo ao que se visualiza em 10 K. É importante destacar que a banda próxima a 41 cm^{-1} é sobreposta pelo sinal proveniente do meio transmissor de pressão (Nujol). Entretanto, com o aumento de pressão aplicada ela também se desloca para o azul com as demais bandas e surge no espectro Raman coletado a 3,1 GPa em torno de 60 cm^{-1} .

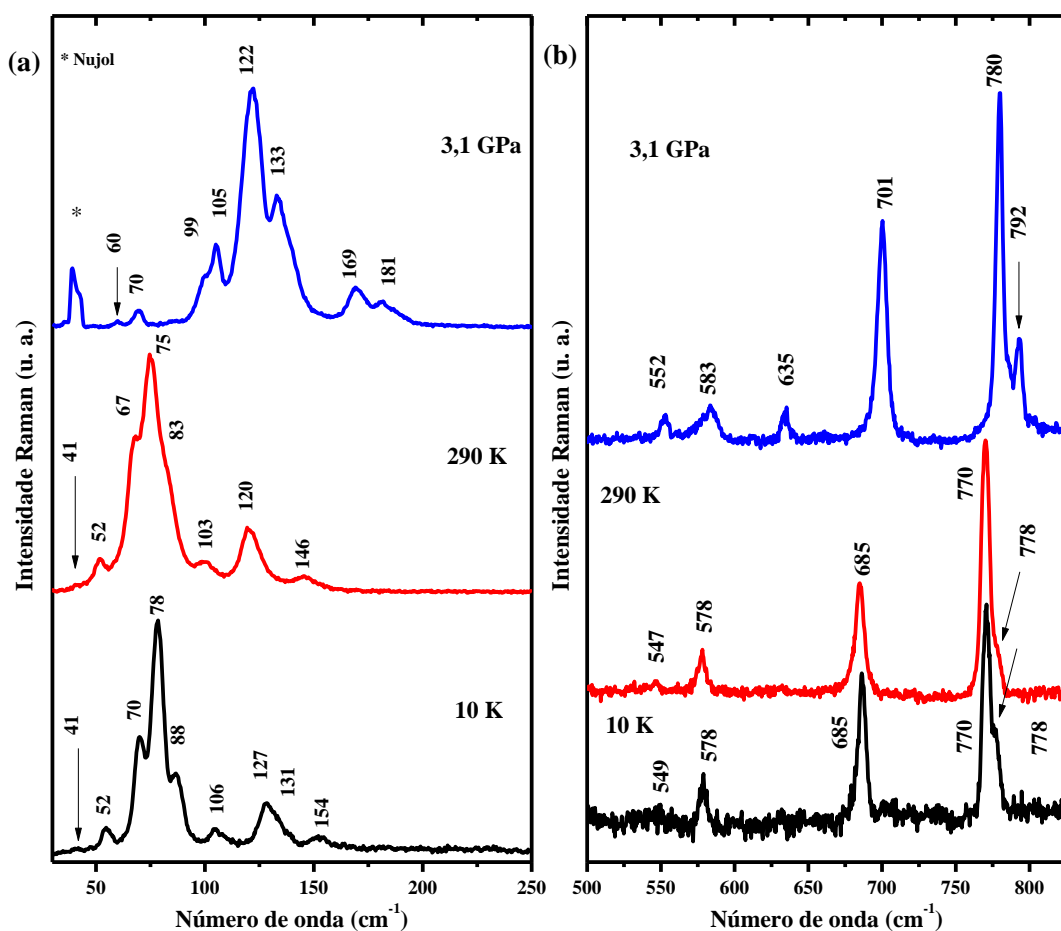


Figura 4.20: Espectros Raman de ATD em função dos valores selecionados de temperatura (10 e 290 K) e pressão (3,1 GPa) para duas regiões espectrais: (a) 30-250 cm^{-1} , (b) 500-825 cm^{-1} .

Agora, discutiremos os efeitos induzidos pela aplicação de pressão sobre o cristal. A Figura 4.21 mostra a evolução do espectro Raman do cristal na região espectral 45-200 cm^{-1} (região de modos externos) para os valores selecionados de pressão entre ambiente e 3,1 GPa e a Figura 4.22 mostra o gráfico do número de onda em função da pressão aplicada. Nestas figuras, observa-se o comportamento típico para experimentos a altas pressões, tais como, ganho de intensidade relativa, deslocamento para o azul, desdobramento/coalescência, assim como, surgimento de novas bandas Raman. Os três primeiros fenômenos são usualmente relacionados à diminuição do volume e das distâncias interatômicas do material, enquanto que o último, em geral, relacionado a transição de fase do material. Por exemplo, com o aumento da pressão aplicada sobre ATD, visualiza-se o desdobramento da banda centrada em 122 cm^{-1} em duas componentes próximas a 125 e 130 cm^{-1} já a 0,2 GPa. Fatos similares foram reportados para os espectros Raman registrados abaixo da temperatura de 100 K. E, acima de 2,5 GPa, as últimas bandas coalescem, visto que a primeira se desloca mais rápido do que a segunda resultando em uma única banda em torno de 169 cm^{-1} . Outro fato a ser mencionado é com o aumento de pressão aplicada sobre o cristal entre 0,8 e 1,1 GPa, observa-se o desdobramento da banda em torno de 112 cm^{-1} em duas componentes centradas em 115 e 120 cm^{-1} , conforme ilustrada a Figura 4.22. Neste mesmo valor de pressão ocorre também o surgimento de uma nova banda, com baixíssima intensidade, em torno de 53 cm^{-1} . É bem provável que a última, seja correspondente a banda situada em torno de 41 cm^{-1} no espectro Raman medido a temperatura de 290 K. Logo, o seu aparecimento não implica necessariamente em transição de fase do cristal induzida por efeitos de pressão. Ademais, novas mudanças no perfil do espectro Raman foram observadas para os valores de pressão acima de 2 GPa, sendo elas: (i) desdobramento da banda em torno de 93 cm^{-1} (em 2 GPa) em duas componentes próximas a 94 e 98 cm^{-1} em 2,5 GPa; (ii) coalescência das bandas próximas a 107 e 112 cm^{-1} em 2 GPa, resultando em uma única componente localizada em torno de 133 cm^{-1} no espectro Raman medido a pressão de 2,5 GPa. Por fim, destaca-se que quando a pressão exercida sobre o cristal $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S}$ é liberada, recupera-se o seu espectro Raman original (representado por *0 GPa) e, portanto, conclui-se que as mudanças promovidas pela aplicação de pressão no espectro Raman são reversíveis.

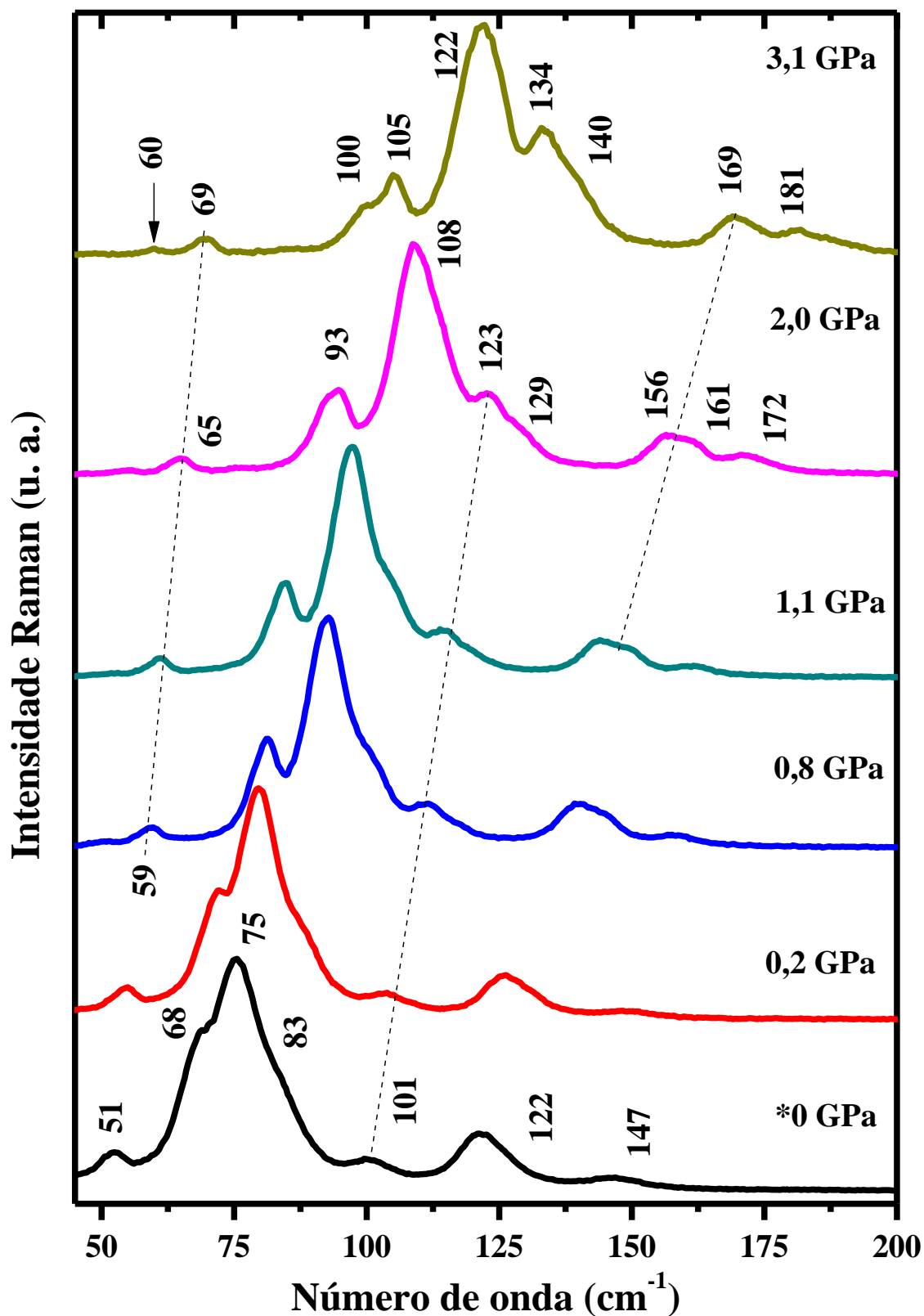


Figura 4.21: Evolução do espectro Raman de ATD na região espectral 45-200 cm^{-1} para os valores selecionados de pressão entre 0 e 3,1 GPa.

Na Figura 4.22 visualiza-se a descontinuidade na inclinação da reta $d\omega/dP$ em torno de 0,4 GPa. Este fato pode estar relacionado a mudança conformacional molecular do cristal ATD promovido pela redução no comprimento das ligações H e da cela unitária. Os valores de dependência do número de onda com a pressão aplicada sobre o cristal foram razoavelmente ajustados com a expressão linear $\omega = \omega_0 + \alpha P$ e, estão disponíveis na Tabela A.7 e Tabela A.8.

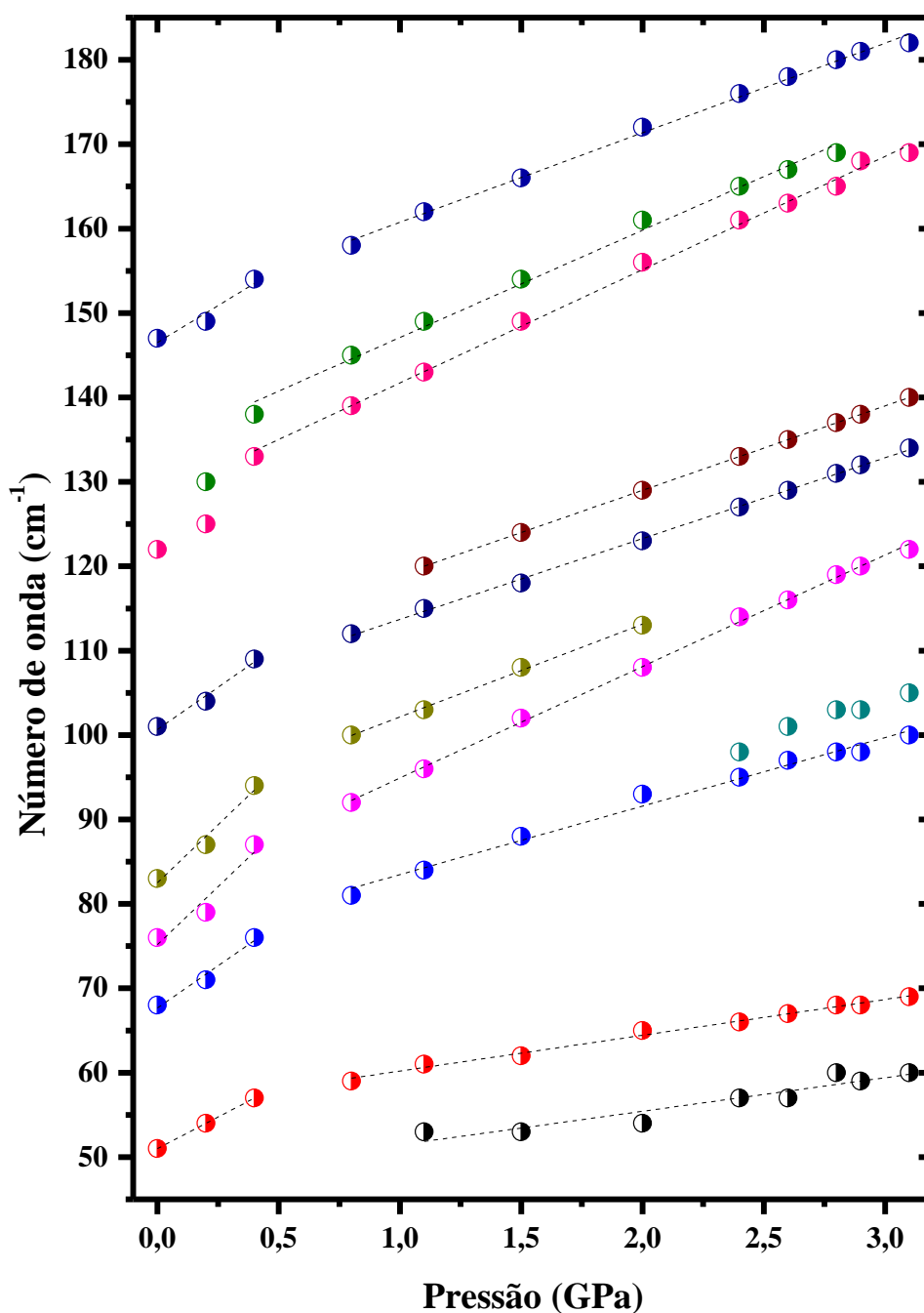


Figura 4.22: Dependência do número de onda em relação a pressão aplicada sobre cristal para os valores entre 0 e 3,1 GPa, região espectral 45-200 cm^{-1} .

A Figura 4.23 apresenta a evolução do espectro Raman de ATD em função da pressão aplicada na região espectral (a) 375-825 cm^{-1} e (b) 850-1250 cm^{-1} para os valores selecionados de pressão entre ambiente e 3,1 GPa. Com o aumento de pressão aplicada sobre o cristal, o “ombro” em torno de 780 cm^{-1} evidencia ganho de intensidade relativa e, além disso, move-se mais rápido do que a banda mais intensa próxima a 772 cm^{-1} , o que resulta, portanto, no seu desdobramento da última. Fatos similares foram discutidos previamente para este material quando submetido a baixas temperaturas, conforme disposto na Figura 4.20 (b). É importante lembrar que estas bandas foram associadas aos modos vibracionais β (estrutural) + ρ (CH) + γ (NH₂). Desta forma, estes fatos sugerem mudanças no valor do comprimento e no ângulo de ligação atômica dos átomos C-S.

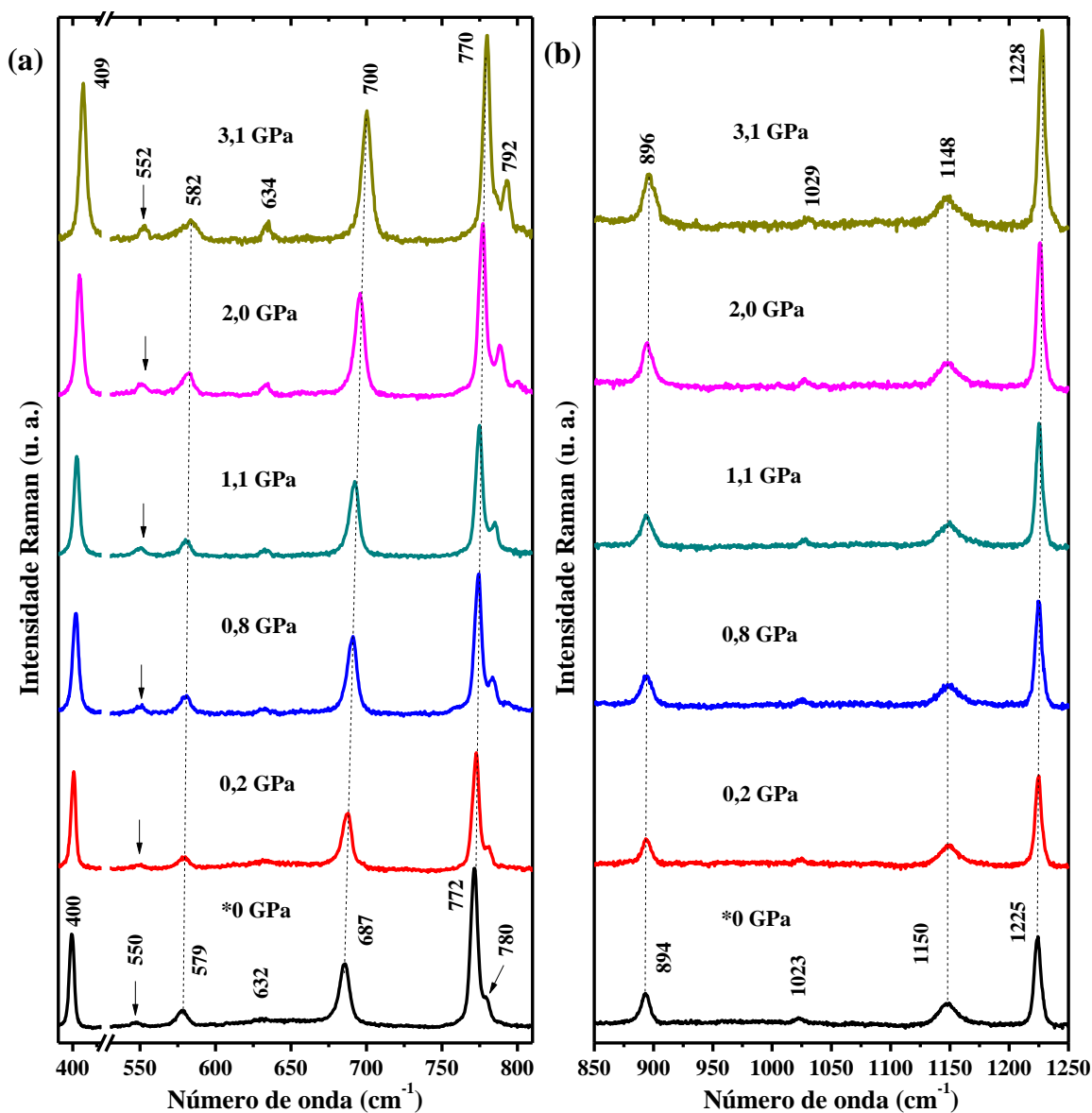


Figura 4.23: Evolução do espectro Raman de ATD na região espectral: (a) 375-810 cm^{-1} e (b) 850-1250 cm^{-1} para os valores selecionados de pressão entre 0 e 3,1 GPa.

Os demais modos vibracionais presentes nesta região espectral relacionados as vibrações do anel Tiadiazol e dos grupos funcionais CH e NH₂ exibem o comportamento esperado para os experimentos a altas pressões, conforme apresentado no gráfico da dependência do número de onda em função da pressão na Figura 4.24, região espectral 250-1250 cm⁻¹.

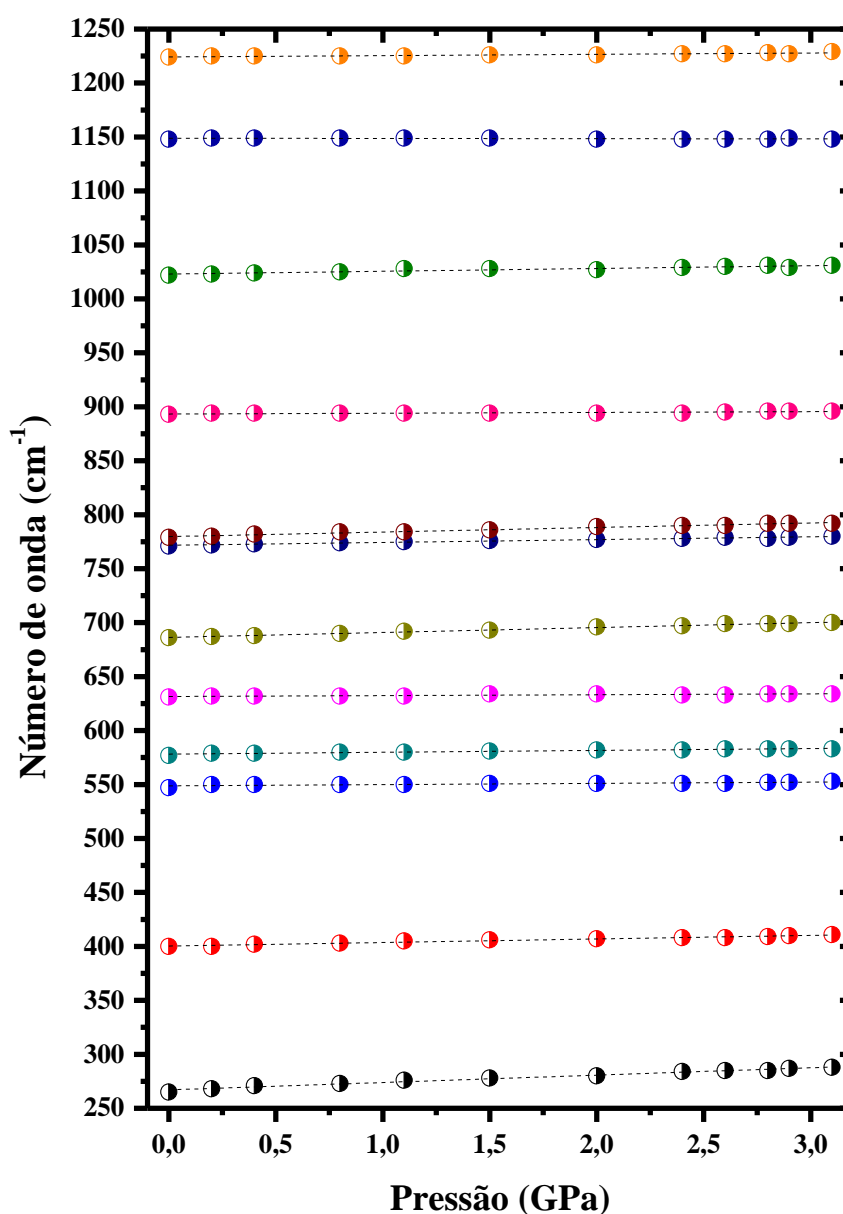


Figura 4.24: Dependência do número de onda em relação a pressão aplicada sobre cristal para os valores entre 0 e 3,1 GPa, região espectral 250-1250 cm⁻¹.

A Figura 4.25 apresenta a evolução do espectro Raman de ATD na região espectral (a) 1425-1600 cm⁻¹ e (b) 3175-3050 cm⁻¹ para os valores selecionados de pressão entre 0 e 3,1 GPa. Nestas regiões, as bandas Raman exibem o comportamento usualmente observado para este tipo de experimento, em concordância com as demais regiões espectrais. Para melhor

apreciação destes fatos é apresentado na Figura 4.26 o gráfico do número de onda em função da pressão, onde se observa o comportamento linear em função da pressão. Portanto, constata-se que as mudanças observadas devido a aplicação de pressão sobre cristal são resultantes da redução do comprimento da ligação intermolecular e intramoleculares, em virtude da contração da cela unitária.

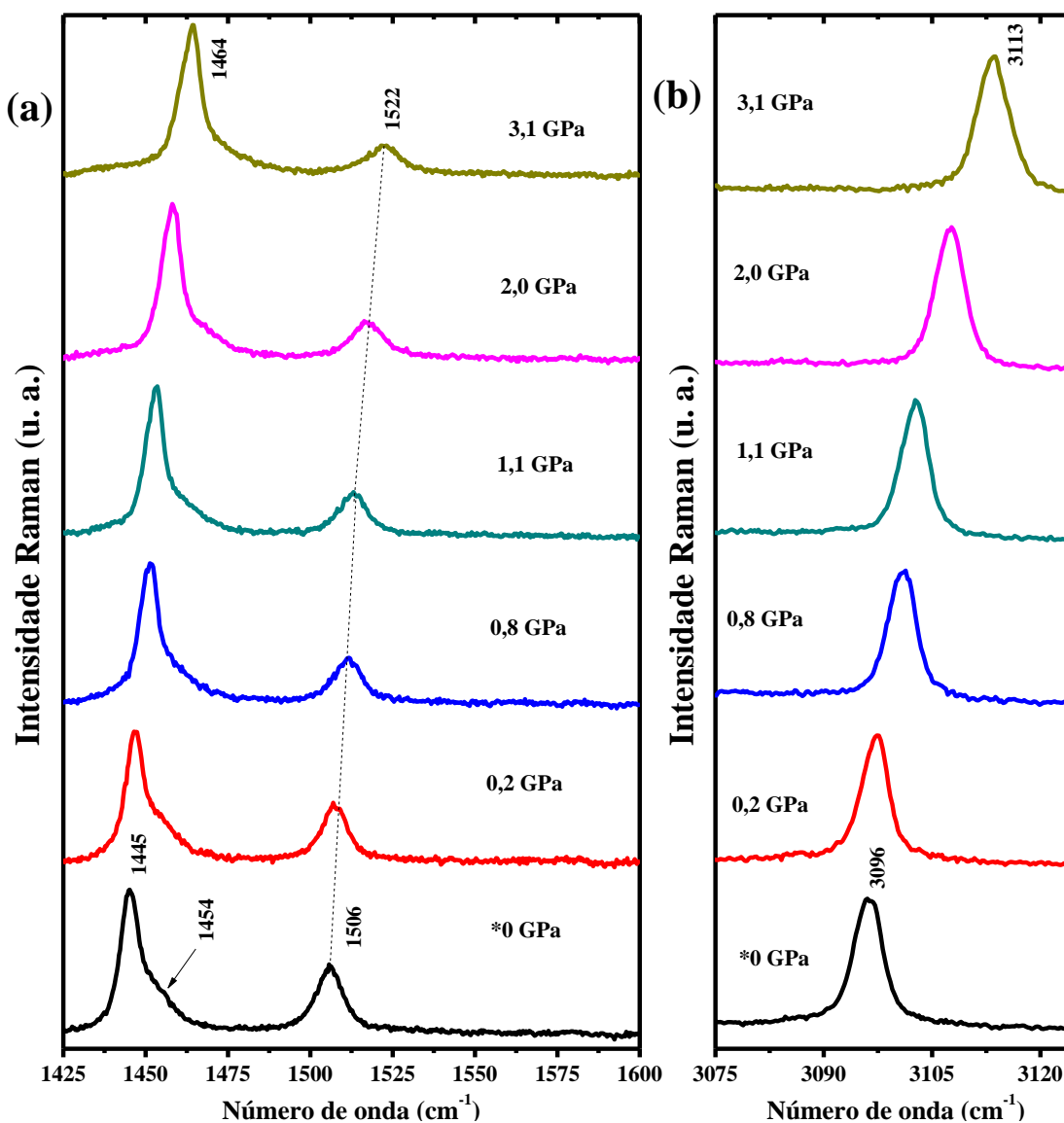


Figura 4.25: Evolução do espectro Raman de ATD na região espectral: (a) 1425-1600 cm⁻¹ e (b) 3075-3125 cm⁻¹ para os valores selecionados de pressão entre 0 e 3,1 GPa.

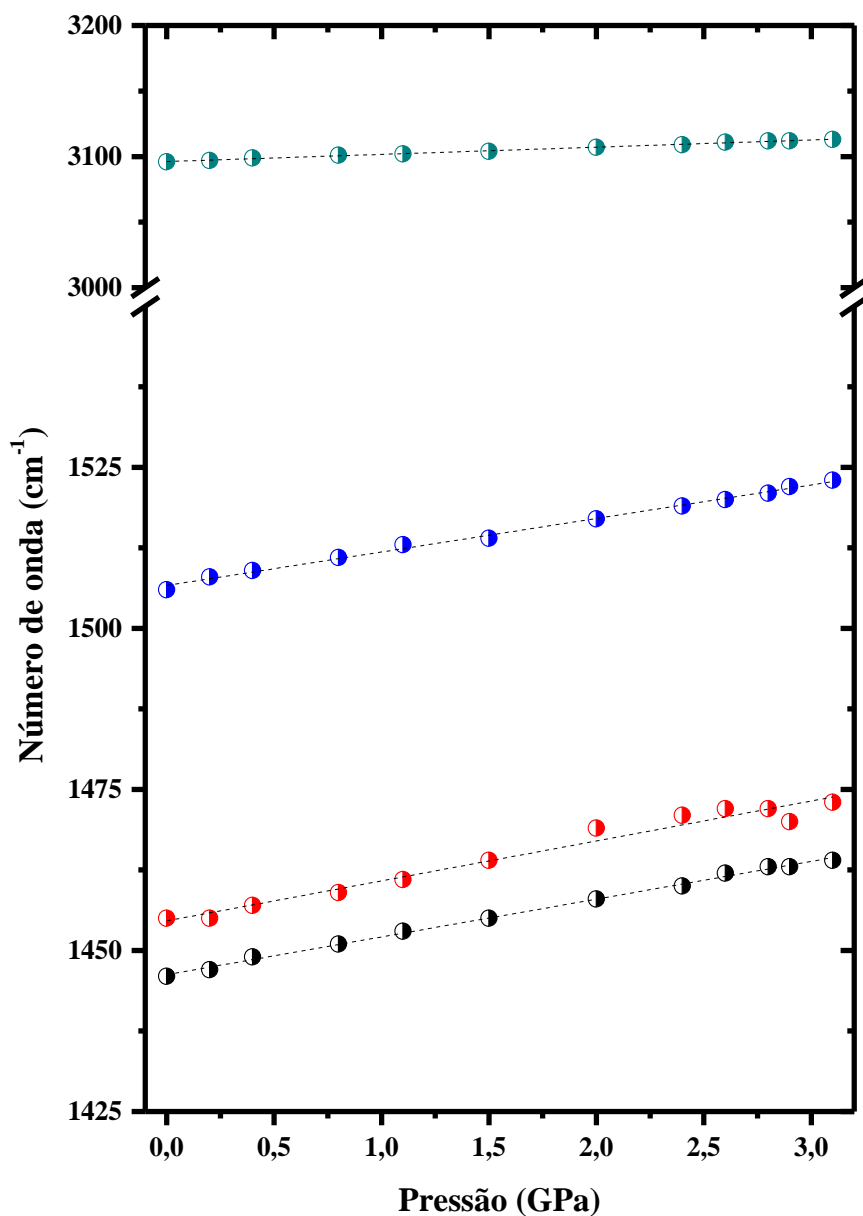


Figura 4.26: Dependência do número de onda em relação a pressão aplicada sobre cristal para os valores entre 0 e 3,1 GPa, região espectral 1425-3200 cm^{-1} .

4.5 Considerações sobre o capítulo

Neste capítulo, investigamos as propriedades estruturais, térmicas e vibracionais do cristal ATD. A tentativa de classificação dos seus modos vibracionais foi realizada com base nas informações reportadas na literatura, bem como combinando técnicas experimentais (IR e Raman) e métodos computacionais, com uma razoável concordância entre eles. A redução de temperatura induziu o desdobramento da banda centrada em 120 cm^{-1} em duas componentes em torno de 122 e 126 cm^{-1} a temperatura de 250 K , sendo associada a um rearranjo molecular devido as mudanças nos valores do comprimento da ligação H, responsáveis pela ligação de uma molécula a outra na rede, bem como contração da cela unitária. As demais regiões espectrais não apresentaram alterações além das contribuições de anarmonicidade. Por outro lado, o aumento de temperatura resultou na descontinuidade em $d\omega/dT$ de vários modos vibracionais, a partir da temperatura de 373 K . Salienta-se também o ganho de intensidade relativa e desdobramento da banda Raman centrada em 41 cm^{-1} em duas componentes em 36 e 39 cm^{-1} , sendo estes acontecimentos observados acima da temperatura de 393 K . Estes fenômenos foram associados a transição de fase do cristal do estado sólido para o estado líquido/vapor, em acordo com as análises térmicas realizadas para o material. Por fim, a aplicação de pressão resultou em alterações nas linhas Raman do cristal ATD, como segue: (i) desdobramento das bandas em torno de 122 (em 125 e 130 a 0.4 GPa) cm^{-1} , 112 (em 115 e 120 a 1.1 GPa) cm^{-1} e em torno de 94 (em 95 e 98 a $\sim 2.4\text{ GPa}$) cm^{-1} ; (ii) coalescência das bandas em torno de 100 e 110 cm^{-1} , resultando em uma única componente próxima a 110 cm^{-1} a pressão nominal de 2.4 GPa e, ainda coalescência das bandas centradas em 165 e 168 cm^{-1} , levando a formação de uma única componente em 170 cm^{-1} a pressão de 3 GPa . Estes episódios foram associados aos diferentes valores dos coeficientes de pressão α para as bandas Raman do material. Além disso, o desdobramento/coalescência de bandas também pode ter sua origem, em virtude, do processo de contração da cela unitária promovido pela aplicação de pressão sobre o cristal e, como consequência, redução no valor do comprimento das ligações intermolecular. Ademais, a descontinuidade na inclinação da reta $d\omega/dP$ em torno de 0.4 GPa na região de modos da rede do cristal sugerem uma possível mudança de conformacional. Embora ocorram modificações no perfil Raman do cristal ATD induzido pela aplicação de pressão, no entanto elas são reversíveis após a descompressão do material. No próximo capítulo, abordaremos as propriedades estruturais e vibracionais do cristal APTD usando a mesma metodologia empregada aqui.

Capítulo 5

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS E TERMODINÂMICAS DE APTD

No capítulo anterior, foram analisadas as propriedades estruturais, vibracionais e térmicas do cristal molecular ATD, bem como os efeitos induzidos pela variação de temperatura e aplicação de pressão em seu espectro Raman.

Aqui, será investigado as propriedades estruturais, vibracionais e termodinâmicas do cristal molecular 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol ($C_8H_7N_3S$), APTD usando a mesma metodologia empregada no capítulo anterior. É relevante dizer que algumas propriedades deste material foram reportadas na literatura [26-28], entre as quais, menciona-se a determinação da sua estrutura cristalina em diferentes condições de temperatura (ambiente e a 110 K), análise espectroscópica com o uso das técnicas de infravermelho e ressonância magnética nuclear (^{13}C e 1H RMN), determinação do seu ponto de fusão e cálculos de estrutura eletrônica levando em consideração a sua unidade molecular. No entanto, até agora, não existem quaisquer relatos sobre estudos Raman em função da variação tanto de temperatura quanto de pressão, bem como cálculos teóricos de suas propriedades estruturais e vibracionais considerando a sua periodicidade. Diante do exposto, discute-se na primeira parte deste capítulo as propriedades estruturais de APTD comparando-as com os resultados teóricos obtidos para a molécula isolada e em fase condensada, seguido pela proposta de classificação de seus modos vibracionais. Por fim, exploram-se os efeitos induzidos por temperatura e aplicação de pressão em seu espectro Raman, assim como analisa-se a sua estabilidade térmica e possíveis transições de fase através da interpretação das curvas de TG-DTA.

5.1 Propriedades estruturais

A estrutura cristalográfica de APTD [Figura 5.1 (a)] pertence ao sistema monoclinico, grupo espacial $P2_{1/c}$, com quatro moléculas por cela unitária. Seus parâmetros estruturais são: $a = 11,085(3)$ [10,604(5)] Å, $b = 7,544(3)$ [7,9221(5)] Å, $c = 11,180(3)$ [11,116(5)] Å e $\beta = 115,22(2)^\circ$ [117,965(5) °]. Menciona-se que os valores contidos dentro dos colchetes correspondem aos reportados à baixa temperatura, referência [27]. Este cristal permanece estável no intervalo de temperatura entre 110 K e ambiente, no entanto, exibe diferenças sutis em seus parâmetros estruturais, que foram associadas tanto a efeitos de anarmonicidade quanto expansão térmica, análogo ao discutido no capítulo 4. No estado sólido, uma molécula é ligada a outra através da ligação intermolecular de hidrogênio N-H---N, sendo seu valor dado por: N2-H1B---N2 = 2,983 [2,123] Å e N1-H1A---N2 = 2,974 [2,129] Å [26, 27].

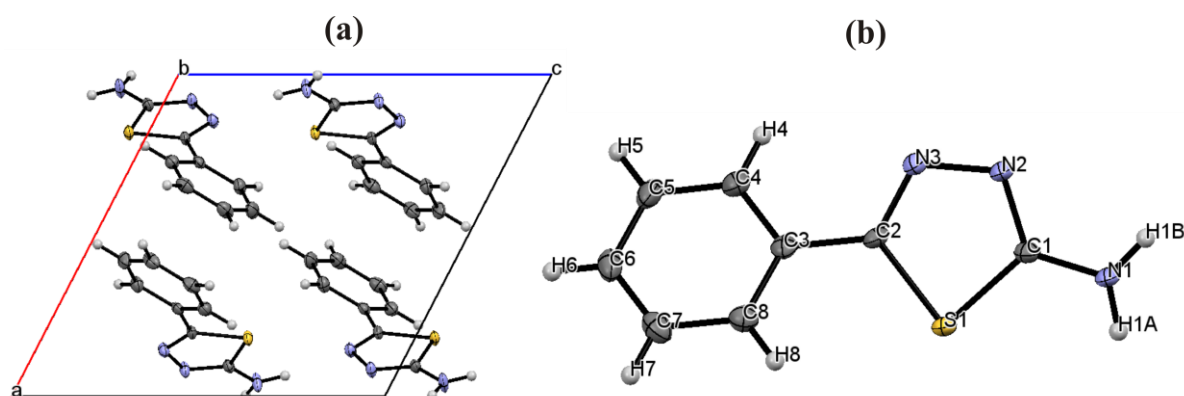


Figura 5.1: Representação de APTD: (a) distribuição das moléculas na cela unitária e (b) estrutura molecular e esquema de numeração adotado como referência das posições atômicas, adaptado da referência [27].

A molécula APTD [Figura 5.1 (b)] é constituída por dois anéis, sendo eles: aminotiadiazol (**R1**) e benzeno (**R2**). O comprimento de ligação entre eles é 1,467(4) [1,469] Å. O ângulo de torção formado entre R1 e R2 compreendido pelos átomos S1-C2-C3-C4 é de 34,6° [31,61°] e, como consequência, ocorrem apenas interações fracas (elétrons- π). Este fato foi associado na referência [26] às características fundamentais do fator de empacotamento do cristal, onde os seus fragmentos cíclicos são arranjados com certo ângulo um em relação ao outro. Os seus parâmetros geométricos experimentais e calculados foram listados na Tabela 5.1 e, em acordo, com o esquema de numeração atômica adotado neste estudo, como mostra a Figura 5.1 (b). Nesta tabela, verifica-se que os valores calculados exibem boa concordância

com o análogo experimental, com exceção das ligações X-H, onde X = C ou N, que exibem valores sobrestimados. Por exemplo, os valores dos desvios dos dados teóricos em relação aos experimentais foram: N2-H1B---N2 = 1,095 [0,235] Å e N2-H1A---N2 = 1,086 [0,241] Å; e C5-H5 e C7-H7 = 0,21 [0,17] Å para o funcional PZ; e N2-H1B---N2 = 1,031 [0,171] Å e N2-H1A---N2 = 1,022 [0,177] Å; e C5-H5 e C7-H7 = 0,195 [0,155] Å para o funcional BLYP. Quanto aos cálculos realizados para a molécula APTD também se verifica uma boa concordância, com exceção do ângulo diedral entre os anéis R1 e R2, sendo este evento associado ao fator de empacotamento do material.

Tabela 5.1: Comprimento, distância intermolecular, ângulo de ligação e de torsão (Å, °) selecionados para o cristal APTD obtidos por DRX à temperatura de 110 K [27], ambiente [26], calculado com funcional PZ, BLYP e B3LYP.

Átomos	Ambiente	110 K	PZ	BLYP	B3LYP
S1-C1	1,732(3)	1,749	1,732	1,802	1,760
S1-C2	1,741(3)	1,762	1,726	1,807	1,782
C2-N3	1,296(3)	1,3	1,316	1,317	1,301
N3-N2	1,383(3)	1,384	1,377	1,399	1,364
N2-C1	1,306(3)	1,320	1,341	1,341	1,310
C1-N1	1,338(4)	1,337	1,335	1,347	1,372
N1-H1A	0,899(17)	0,863	1,047	1,034	1,010
N1-H1B	0,886(19)	0,862	1,057	1,026	1,012
C3-C2	1,467(4)	1,469	1,450	1,462	1,467
C3-C4	1,386(4)	1,4	1,4	1,411	1,410
C4-C5	1,391(3)	1,386	1,386	1,396	1,391
C5-C6	1,363(6)	1,386	1,391	1,401	1,397
C6-C7	1,369(6)	1,389	1,391	1,399	1,395
C7-C8	1,373(5)	1,386	1,386	1,397	1,393
C8-C3	1,389(5)	1,4	1,4	1,410	1,403
C4-H4	0,96(4)	0,93	1,1	1,085	1,084
C5-H5	0,89(4)	0,93	1,1	1,085	1,086
C6-H6	0,91(4)	0,93	1,1	1,083	1,085
C7-H7	0,89(5)	0,93	1,1	1,085	1,085
C8-H8	0,94(4)	0,93	1,1	1,084	1,086
N2-H1B---N2	2,983	2,123	1,888	1,952	-
N1-H1A---N2	2,974	2,129	1,888	1,952	-
C2-S1-C1	86,88(13)	87,01	88,3	86,17	85,84
S1-C1-N2	114,3(2)	113,55	112,75	113,43	114,27
N3-C2-S1	113,3(2)	113,30	113,22	113,06	112,48
C8-C3-C4	118,9(3)	119,15	119,19	119,14	118,95
C5-C6-C7	120,6(4)	119,80	119,67	119,9	119,624
S1-C2-C3-C8	34,6	31,61	32,08	31,4	179

5.2 Análise vibracional

São preditos 225 modos ópticos para o cristal APTD, de acordo com a teoria de grupo, sendo decompostos na representação irreduzível do grupo fator C_{2h}^5 como: $\Gamma_{\text{Opt.}} = 57A_g + 57B_g + 56A_u + 55B_u$, onde A_g e B_g são modos ativos no espalhamento Raman e os demais no IR. Entre eles, são aguardados 12 modos externos e 102 modos internos para o espectro Raman, enquanto que 9 modos externos e 102 modos internos para o espectro IR, conforme mostra a Figura 5.2.

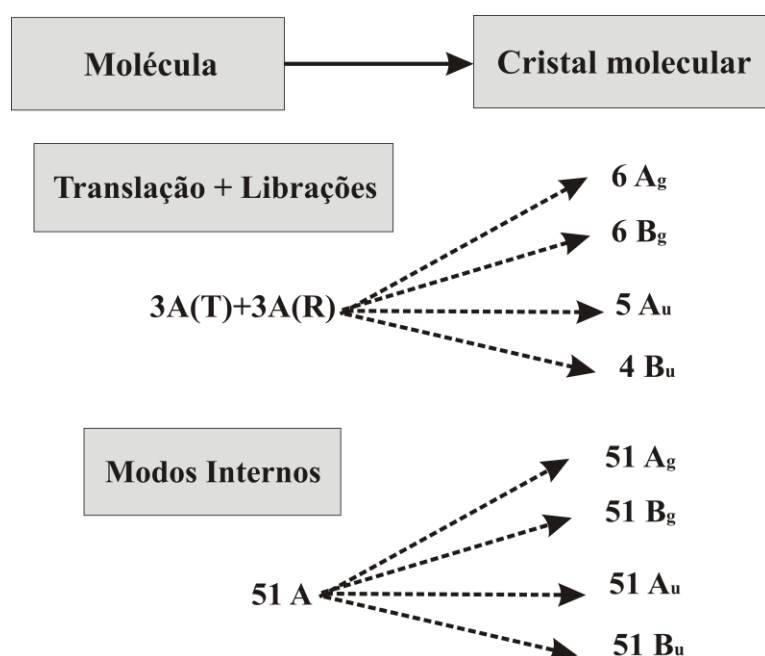


Figura 5.2: Diagrama de correlação entre as vibrações da molécula e do cristal APTD.

As bandas observadas no espectro Raman e IR de APTD, com a respectiva tentativa de atribuição dos modos vibracionais foram listados na

Tabela 5.2 e Tabela 5.3, respectivamente. Adicionalmente, a descrição dos modos vibracionais preditos por DFT com o uso dos funcionais PZ, BLYP e B3LYP foi disponibilizada no Apêndice B, onde lista-se o número de onda Raman e IR (experimental e teórico), simetria e descrição dos modos vibracionais preditos. A comparação entre os espectros experimentais e teóricos também foram contemplados no anexo mencionado. E, por questões de comodidade, o espectro vibracional de APTD será discutido em termos dos seus

grupos funcionais, conforme segue: NH_2 , vibrações dos anéis R2 e R1 e além dos modos externos.

5.2.1 Vibrações NH_2

A Figura 5.3 mostra os modos vibracionais selecionados para o grupo amina, entre eles, (a) $\nu(\text{NH}_2)$ em 3246 cm^{-1} ; (b) $\delta(\text{NH}_2)$ em 1636 cm^{-1} ; (c) $\tau(\text{NH}_2)$ em 787 cm^{-1} e (d) $\gamma(\text{NH}_2)$ em 742 cm^{-1} . As vibrações apresentadas na última figura foram classificadas como modos puros, uma vez que, não apresentam quaisquer contribuições de outros grupos funcionais. A Figura 5.4 mostra o espectro vibracional do cristal APTD, (a) IR e (b) Raman, na região espectral $3500\text{-}0 \text{ cm}^{-1}$, em detalhe sua estrutura molecular. Os movimentos vibracionais de estiramento do tipo simétrico e assimétrico de NH_2 foram reportados na literatura para este material no intervalo espectral $3500\text{-}3150 \text{ cm}^{-1}$ [26-28]. Logo, elas foram identificadas em seu espectro IR [Figura 5.4 (a)], por meio das bandas largas e com média intensidade em torno de 3284 e 3091 cm^{-1} o correspondente ao seu espectro Raman [Figura 5.4 (b)] centrada em 3285 e 3203 cm^{-1} , com baixa intensidade relativa.

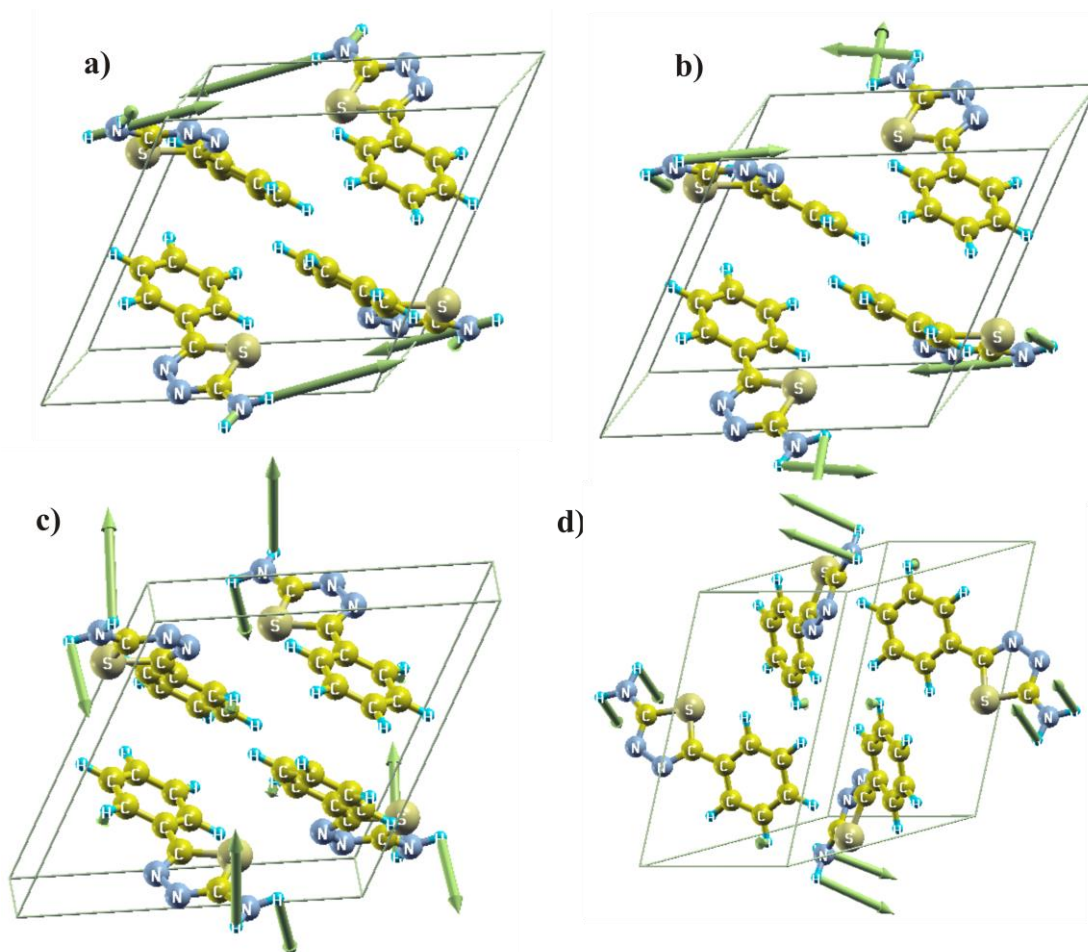


Figura 5.3: Representação dos modos vibracionais selecionados para o grupo NH_2 , obtidos com funcional PZ e BLYP para APTD: (a) $\nu(\text{NH}_2)$ - modo B_g - 3246 cm^{-1} ; (b) $\delta(\text{NH}_2)$ - modo B_u - 1625 cm^{-1} ; (c) $\tau(\text{NH}_2)$ - modo B_u - 787 cm^{-1} ; (d) $\gamma(\text{NH}_2)$ - modo B_g - 742 cm^{-1} .

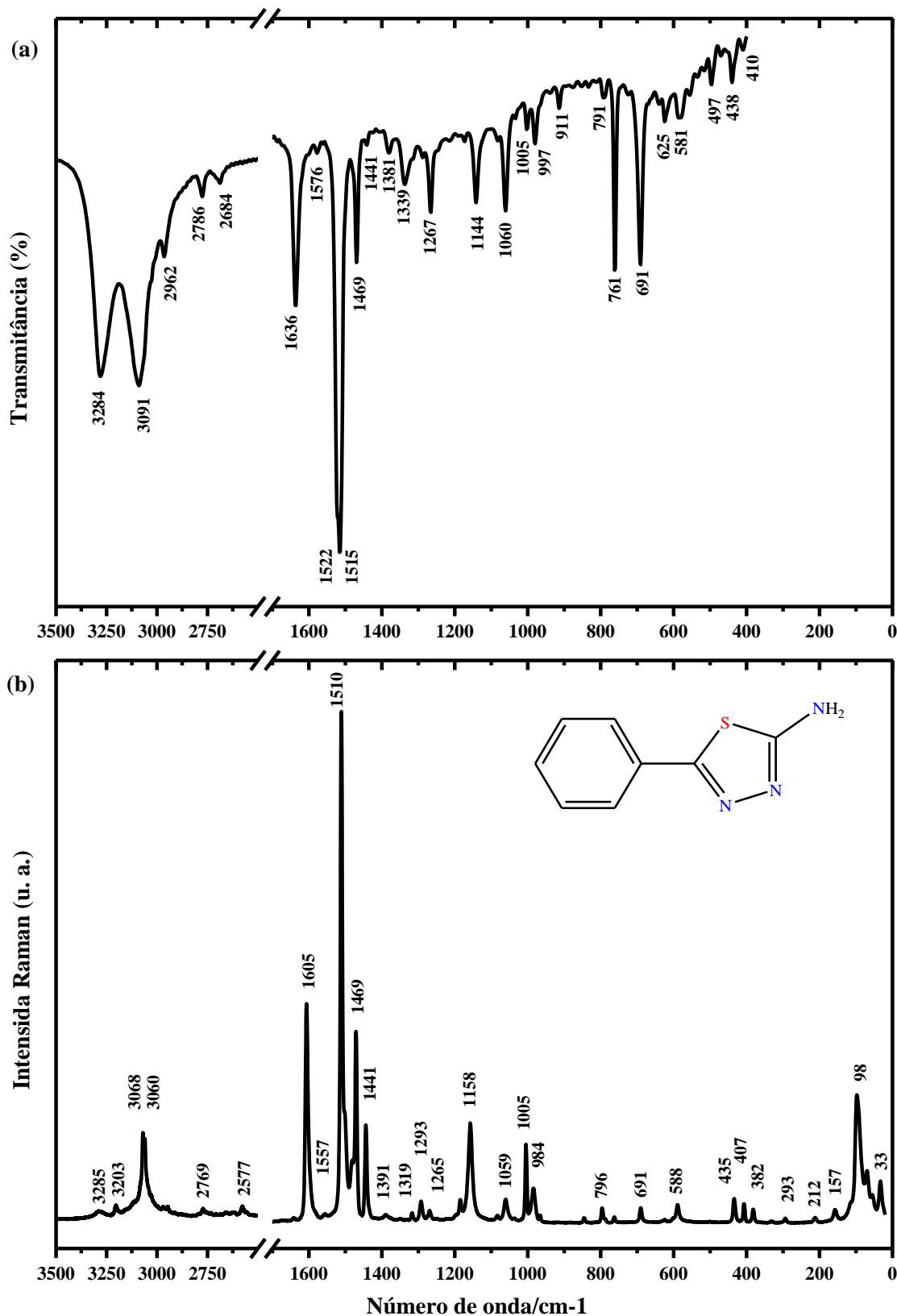


Figura 5.4: Espectros experimentais para o cristal APTD à temperatura ambiente: (a) IR e (b) Raman.

Conforme mencionado no capítulo 3, o modo vibracional de dobramento do grupo amina, $\delta(\text{NH}_2)$ não é evidente no espectro IR do cristal APTD devido a forte contribuição do estiramento do anel R2, $\nu(\text{C-C})$, centrada em 1636 cm^{-1} . No entanto, esta contribuição foi predita por nossos cálculos em aproximadamente 1625 cm^{-1} . Por conseguinte, atribuímos esta banda aos movimentos vibracionais de $\nu(\text{C-C})$ e de $\delta(\text{NH}_2)$. Por outro lado, no espectro Raman ela foi observada próximo a 1500 cm^{-1} , como um “ombro” da banda de maior intensidade relativa localizada em torno de 1510 cm^{-1} , sendo a última associada aos modos de estiramento do anel R2. Lembrando que o grupo C=N é polar suas contribuições surgem no espectro Raman do cristal investigado acopladas com C=C do anel benzênico, em conformidade como nossos cálculos. Também se menciona o modo misto relacionado ao estiramento de C-C , C-N e dobramento de NH_2 atribuído a banda centrada em 1441 cm^{-1} no espectro Raman e IR, inclusive salienta-se que no primeiro ela possui média intensidade, enquanto que baixa no segundo.

5.2.2 Vibrações dos anéis R1 e R2

Em geral, as vibrações associadas aos estiramentos de C-H do anel aromático, $\nu_{\text{arom.}}(\text{CH})$, são normalmente descritas no intervalo espectral $3150\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ [63, 64]. Para o cristal APTD, estas contribuições foram observadas em torno de 3060 e 3068 cm^{-1} em seu espectro Raman, enquanto que em seu espectro IR próximas a 2962 cm^{-1} . Outra importante vibração presente no espectro vibracional de compostos aromáticos está associada a dupla ligação de carbono, C=C usualmente descritas entre 1500 e 1620 cm^{-1} . Para APTD, estes modos vibracionais foram identificados em seu espectro Raman pelas bandas próximas a 1471 , 1481 , 1500 e 1511 cm^{-1} e em torno de 1467 , 1515 , 1522 e 1576 cm^{-1} em seu espectro IR. Também foram atribuídas a esta região espectral, as vibrações relacionadas a C=N e de C-C . No entanto, elas não são muito representativas, visto que possuem baixa intensidade quando comparadas ao estiramento de C=C , além de serem sobrepostas pela última. Por questões informativas, selecionamos alguns modos vibracionais para os anéis R1 e R2 no intervalo espectral entre $390\text{-}1290 \text{ cm}^{-1}$, como ilustra a Figura 5.5, entre eles: (a) dobramento fora no plano de CH , $\gamma(\text{CH})$ em 396 cm^{-1} ; (b) torsão do anel R2 junto com torsão do grupo amina, $\tau(\text{NH}_2)$ em 840 cm^{-1} ; (c) deformação no plano de CH , $\delta(\text{CH})$ combinado com torsão de NH_2 e estiramento de N-N , $\nu(\text{N-N})$ em 1055 cm^{-1} ; e (d) deformação angular no plano de CH ,

$\delta(\text{CH})$, assim como, torsão do grupo amina e estiramento de C-C, $\nu(\text{C-C})$ em 1286 cm^{-1} . É importante dizer que a última contribuição vibracional foi relacionada aos átomos de carbono (C2-C3) responsáveis pela ligação entre os anéis R1 e R2, em conformidade com as análises prévias realizadas no capítulo 3.

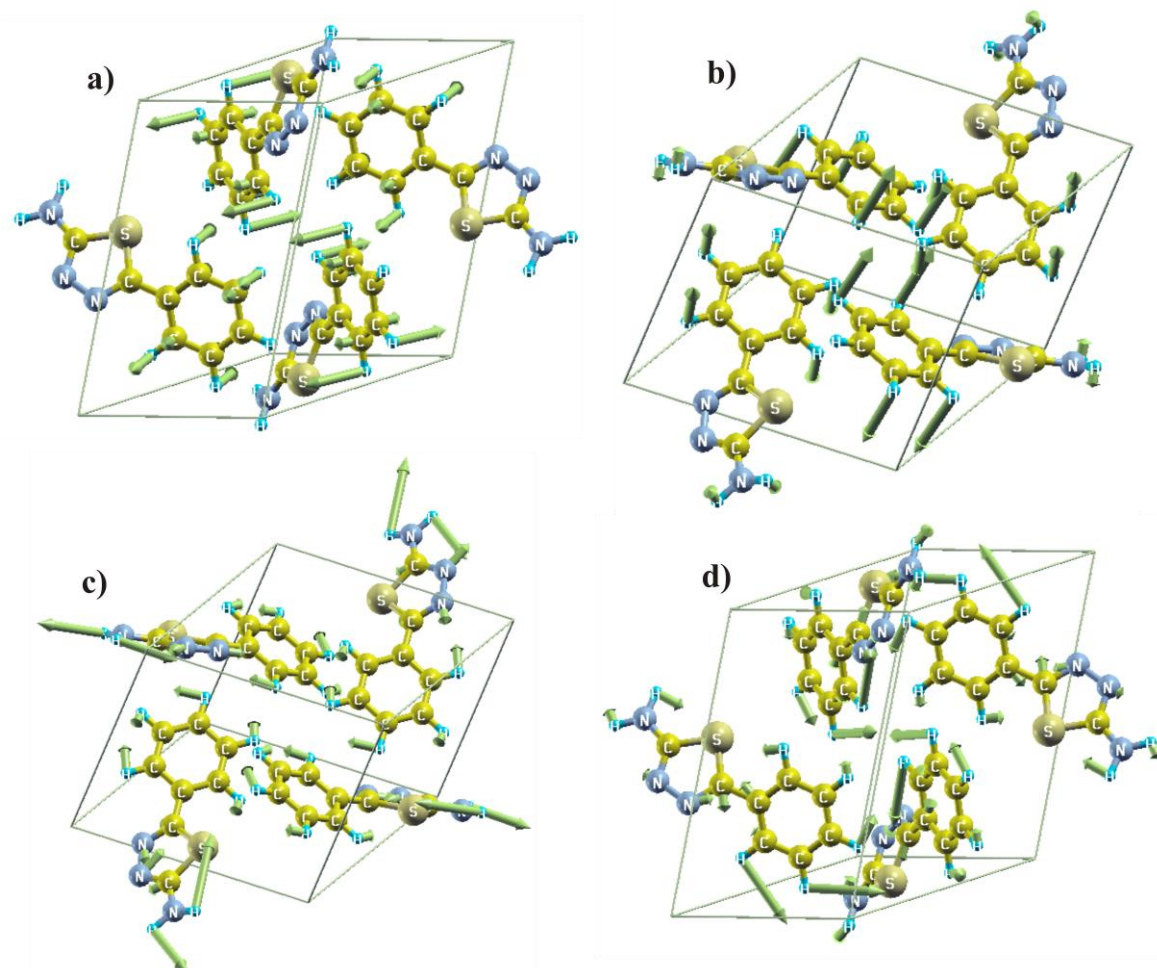


Figura 5.5: Representação dos modos vibracionais selecionados para R1 e R2, obtidos com funcional PZ e BLYP para APTD: (a) $\gamma(\text{CH})$ - modo A_g - 396 cm^{-1} ; (b) $\tau(\text{R2}) + \tau(\text{NH}_2)$ - modo B_u - 840 cm^{-1} ; (c) $\delta(\text{CH}) + \tau(\text{NH}_2) + \nu(\text{N-N})$ - modo B_u - 1055 cm^{-1} ; (d) $\tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{C-C})$ - modo B_g - 1286 cm^{-1} .

5.2.3 Vibrações dos modos da rede

Para completar a proposta de classificação dos modos vibracionais de APTD, listamos os seus modos externos observados em torno de 32, 54, 69, 91, 98, 118, 157 e 212 cm^{-1} [Figura 5.4 (a)]. Assim como para o seu predecessor, nossos cálculos também previram para esta região espectral, vibrações do tipo torsão, balanço e deformação no plano e fora do plano das unidades moleculares, como ilustra a Figura 5.6. Nesta figura, identificam-se as seguintes contribuições vibracionais: balanço de CH e NH_2 em 47 cm^{-1} ; $\gamma(\text{CH}) + \gamma(\text{NH}_2)$;

torsão do anel R2 proveniente do balanço de CH em direções opostas em 84 cm^{-1} ; torsão do anel R2 e de NH_2 em 96 cm^{-1} ; e, ainda, rotação de NH_2 , $\rho(\text{NH}_2)$ junto com deformação de R1, $\beta(\text{R1})$ e torsão de R2, $\tau(\text{R2})$ em 196 cm^{-1} . Complementarmente, os cálculos realizados para a molécula isolada revelaram a presença de 4 modos internos nesta região espectral localizado em 26 , 81 , 126 e 190 cm^{-1} e descritos por: torsão da molécula, deformação fora do plano e deformação no plano em relação aos átomos C2 e C3, podem ser consultado no Apêndice B.

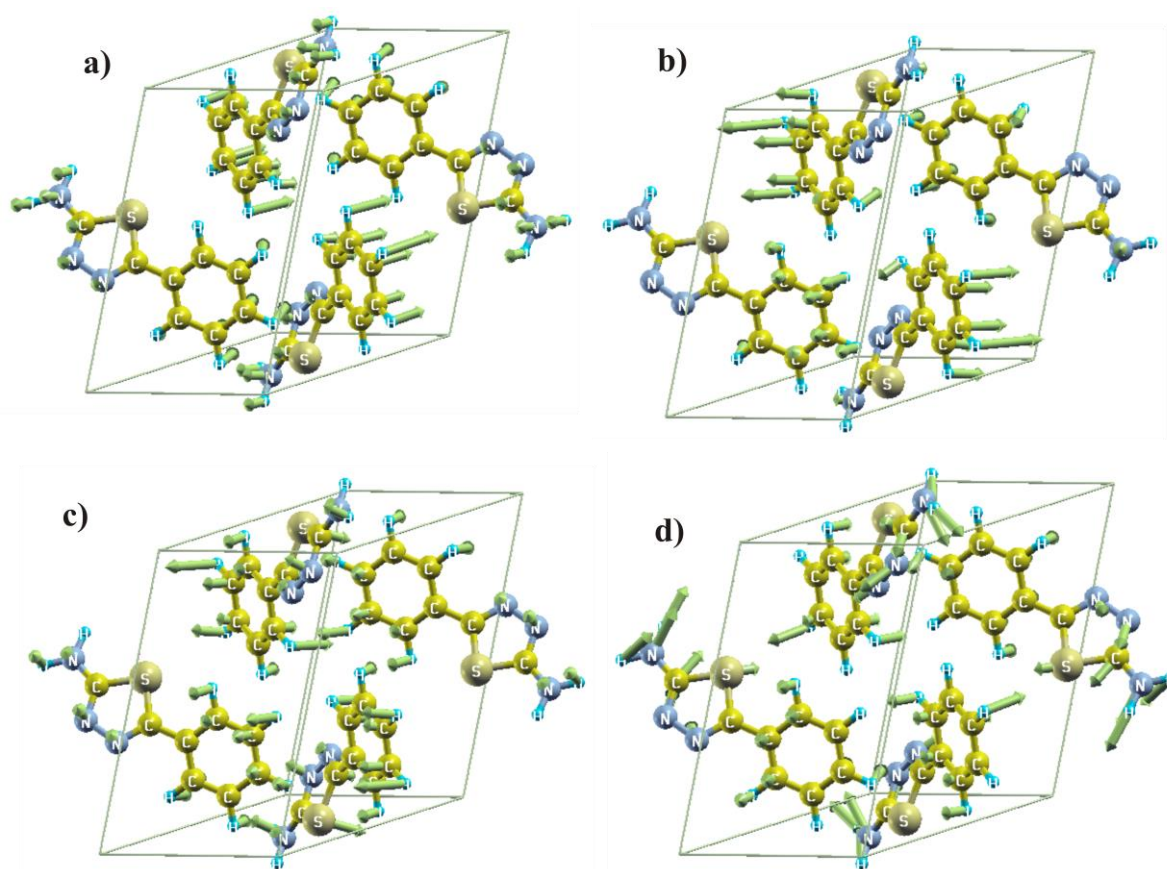


Figura 5.6: Representação dos modos da rede selecionados obtidos com funcional PZ para APTD: (a) $\gamma(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$ - modo A_g - 47 cm^{-1} ; (b) $\tau(\text{R2})$ - modo A_g - 84 cm^{-1} ; (c) $\tau(\text{R2}) + \tau(\text{NH}_2)$ - modo B_g - 96 cm^{-1} ; (d) $\rho(\text{NH}_2) + \beta(\text{R1}) + \tau(\text{R2})$ - modo B_g - 196 cm^{-1} .

Tabela 5.2: Proposta de atribuição dos modos Raman observados para o cristal APTD em 10 e 303 K.

Modo	$\omega_{\text{exp.}}$ (10 K)	$\omega_{\text{exp.}}$ (303 K)	Descrição Aproximada
1	34	32	γ (Estrutural)
2	42		γ (Estrutural)
3	53		τ (Estrutural)
4	57	54	β (Estrutural)
5	67		β (Estrutural)
6	78	69	β (Estrutural)
7	86		τ (Estrutural)
8	89		τ (Estrutural)
9	96	91	τ (Estrutural)
10	101	97	τ (Estrutural)
11	104		τ (Estrutural)
12	118		τ (Estrutural)
13	122		τ (Estrutural)
14	135	118	τ (Estrutural)
15	166	157	β (Estrutural)
16	182		β (Estrutural)
17	211		τ (Estrutural)
18	214	213	τ (Estrutural)
19	298	293	δ (CH) + β (R1)
20	336	331	τ (R2) + τ (R1) + ρ (NH ₂)
21	339		τ (R2) + τ (R1) + ρ (NH ₂)
22	381	382	δ (CH) + τ (R1) + ρ (NH ₂)
23	409	407	τ (R2)
24	417		δ (CH) + β (R1) + ρ (NH ₂)
25	437	435	δ (CH) + β (R1) + ρ (NH ₂)
26	501		γ (CH) + ρ (NH ₂)
27	504	503	γ (CH) + ρ (NH ₂)
28	549		δ (CH) + β (R1) + γ (NH ₂)
29	550		δ (CH) + β (R1) + γ (NH ₂)
30	591	590	δ (CH) + τ (R1) + γ (NH ₂)
31	595		δ (CH) + τ (R1) + γ (NH ₂)
32	603	602	δ (CH) + τ (N2-C1-NH ₂)

Modo	$\omega_{\text{exp.}} (10 \text{ K})$	$\omega_{\text{exp.}} (303 \text{ K})$	Descrição Aproximada
33	624	626	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{R1}) + \tau(\text{NH}_2)$
34	636		$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{R1}) + \tau(\text{NH}_2)$
35	692	690	$\gamma(\text{CH}) + \nu(\text{C1-S1}) + \rho(\text{NH}_2)$
36	698		$\gamma(\text{CH}) + \nu(\text{C1-S1}) + \rho(\text{NH}_2)$
37	763	762	$\tau(\text{R2})$
38	790	788	$\gamma(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
39	799	796	$\gamma(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \nu(\text{C1-NH}_2)$
40	847	845	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{NH}_2)$
41	967	966	$\gamma(\text{CH})$
42	982	985	$\nu_{\text{R2}}(\text{C-C}) + \beta(\text{C2-N3-N2})$
43	989		$\nu_{\text{R2}}(\text{C-C}) + \beta(\text{C2-N3-N2})$
44	995		$\nu_{\text{R2}}(\text{C-C})$
45	1005	1005	$\nu_{\text{R2}}(\text{C-C})$
46	1035	1037	$\delta(\text{CH})$
47	1057		$\delta(\text{CH})$
48	1064		$\delta(\text{CH})$
49	1070	1059	$\delta(\text{CH})$
50	1086	1084	$\delta(\text{CH})$
51	1123		$\delta(\text{CH})$
52	1136		$\delta(\text{CH})$
53	1160	1158	$\delta(\text{CH})$
54	1179		$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C-S}) + \nu(\text{N-N}) + \rho(\text{NH}_2)$
55	1185	1185	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C-S}) + \nu(\text{N-N}) + \rho(\text{NH}_2)$
56	1196	1198	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C-S}) + \nu(\text{N-N}) + \rho(\text{NH}_2)$
57	1253		$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C-S}) + \nu(\text{N-N}) + \rho(\text{NH}_2)$
58	1272	1269	$\delta(\text{CH})$
59	1295	1292	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{N-N}) + \rho(\text{NH}_2)$
60	1320	1317	$\rho(\text{NH}_2)$
61	1328		$\rho(\text{NH}_2)$
62	1336	1333	$\rho(\text{NH}_2)$
63	1355	1351	$\rho(\text{NH}_2)$
64	1382	1378	$\rho(\text{NH}_2)$
65	1396	1390	$\nu(\text{C-C})$
66	1442	1443	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C2-N3})$
67	1445		$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C2-N3})$

Modo	$\omega_{\text{exp.}} (10 \text{ K})$	$\omega_{\text{exp.}} (303 \text{ K})$	Descrição Aproximada
68	1472	1470	$\delta(\text{NH}_2)$
69	1482	1481	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{NH}_2)$
70	1512	1500	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C3-C2}) + \nu(\text{C2-N3})$
71	1519	1511	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C3-C2}) + \nu(\text{C2-N3})$
72	-	1557	$\delta(\text{NH}_2)$
73	1603	1599	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{NH}_2)$
74	1608	1606	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{NH}_2)$
75	2569	2556	N-H---N
76	2582	2577	N-H---N
77	-	2621	N-H---N
78	-	2656	N-H---N
79	-	2685	N-H---N
80	-	2708	N-H---N
81	-	2734	N-H---N
82	-	2769	N-H---N
83	2771	2772	N-H---N
84	-	2795	N-H---N
85	2948	2948	$\nu(\text{CH})$
86	2971	2969	$\nu(\text{CH})$
87	3060	3060	$\nu(\text{CH})$
88	3073	3068	$\nu(\text{CH})$
89	3207	3203	$\nu(\text{NH}_2)$
90	3270	3285	$\nu(\text{NH}_2)$

Legendas: τ – torção; ν – estiramento; γ – deformação angular fora do plano (*wagging*); β – deformação angular; δ – deformação angular no plano (*bending*); ρ – deformação no plano (*rocking*);

Tabela 5.3: Proposta de atribuição dos modos IR observados para o cristal APTD em condições ambiente.

Modo	$\omega_{\text{exp.}} (303 \text{ K})$	Descrição Aproximada
1	410	$\tau(\text{R2})$
2	438	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
3	497	$\tau(\text{R2}) + \tau(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
4	557	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
5	581	$\beta(\text{Estrutural})$
6	625	$\beta(\text{R2}) + \gamma(\text{NH}_2)$

Modo	$\omega_{\text{exp.}} (303 \text{ K})$	Descrição Aproximada
7	638	$\beta(\text{S1-C1-N2}) + \gamma(\text{NH}_2)$
8	691	$\gamma(\text{CH})$
9	724	$\gamma(\text{CH}) + \gamma(\text{NH}_2)$
10	761	$\gamma(\text{CH})$
11	791	$\tau(\text{NH}_2)$
12	911	$\gamma(\text{CH})$
13	938	$\gamma(\text{CH}) + \nu(\text{C2-C3})$
14	997	$\nu_{\text{R2}}(\text{C-C})$
15	1005	$\nu_{\text{R2}}(\text{C-C})$
16	1034	$\delta(\text{CH})$
17	1060	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{N2-N3}) + \rho(\text{NH}_2)$
18	1081	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
19	1144	$\delta(\text{CH})$
20	1175	$\delta(\text{CH})$
21	1267	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{N3-C2-S1}) + \rho(\text{NH}_2)$
22	1287	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
23	1317	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
24	1339	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
25	1381	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C1-N1})$
26	1441	$\nu(\text{C-C}) + \beta(\text{C2-C3-C8})$
27	1469	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C1-N2}) + \delta(\text{NH}_2)$
28	1515	$\delta(\text{CH})$
29	1522	$\delta(\text{CH})$
30	1576	$\delta(\text{CH})$
31	1636	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{NH}_2)$
32	2684	N-H---N
33	2786	N-H---N
34	2962	$\nu(\text{CH})$
35	3091	$\nu(\text{NH}_2)$
36	3284	$\nu(\text{NH}_2)$

5.3 Efeitos de temperatura

Nesta seção, analisa-se os efeitos induzidos pela variação de temperatura no espectro Raman e nas curvas de TG-DTA do cristal 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol.

5.3.1 Estudos Raman a baixa temperatura

A Figura 5.7 apresenta os espectros Raman de APTD na região de modos externos ($20\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) no intervalo de temperatura entre 10 e 290 K. Com a redução de temperatura foram observados os seguintes eventos: (i) inversão de intensidade relativa da banda e “ombro” próximo a 34 cm^{-1} e a 41 cm^{-1} a temperatura de 100 K, bem como ocorre à separação destas contribuições vibracionais em duas componentes distintas situadas em torno de 34 e 42 cm^{-1} à temperatura de 10 K; (ii) desdobramento da banda próxima a 70 cm^{-1} em duas componentes centradas em 70 e 72 cm^{-1} no intervalo de temperatura 225-125 K e, a seguir, coalescem em uma única componente (em aproximadamente 77 cm^{-1}) em aproximadamente 100 K; (iii) desdobramento da banda em torno de 116 cm^{-1} em duas componentes em 117 e 121 cm^{-1} à temperatura de 200 K; (iv) surgimento da banda em torno de 53 cm^{-1} à temperatura de 100 K, com baixa intensidade; e (v) redução da largura de linha de todas as bandas nesta região espectral, sendo este acontecimento relacionado as contribuições anarmônicas. Para melhor apreciação destes argumentos foi disponibilizado na Figura 5.8 o gráfico da dependência do número de onda em relação a temperatura. A dependência dos modos externos em função da temperatura, em especial, as bandas centradas em 166, 135, 122, 118, 104, 101, 89, 86, 78, 67 e 57 cm^{-1} , exibem comportamento bem ajustado por meio do modelo Balkanski e colaboradores. Em geral, este tipo de comportamento é usualmente atribuído às ligações de hidrogênio N-H...N, conforme descrito no capítulo 4 para o cristal ATD. Em contrapartida, os modos vibracionais que não estão relacionados a ligação H, apresentaram comportamento linear em função da temperatura. Outro evento pertinente a ser ressaltado está associado às bandas em torno de 57 e 34 cm^{-1} . A primeira exibe um comportamento exponencial entre 10 e 200 K e, acima deste valor de temperatura, apresenta um comportamento linear em função da temperatura. Enquanto, que a segunda exibe uma dependência positiva em $d\omega/dT$ no intervalo de temperatura entre 10 K e 125 K e negativa acima do último valor. Tais fatos indicam mudanças em APTD, provavelmente, relacionado a

variação no ângulo diedral (ou de torção) do cristal. Os valores obtidos para os ajustes experimentais foram listados na Tabela B.4 e Tabela B.5.

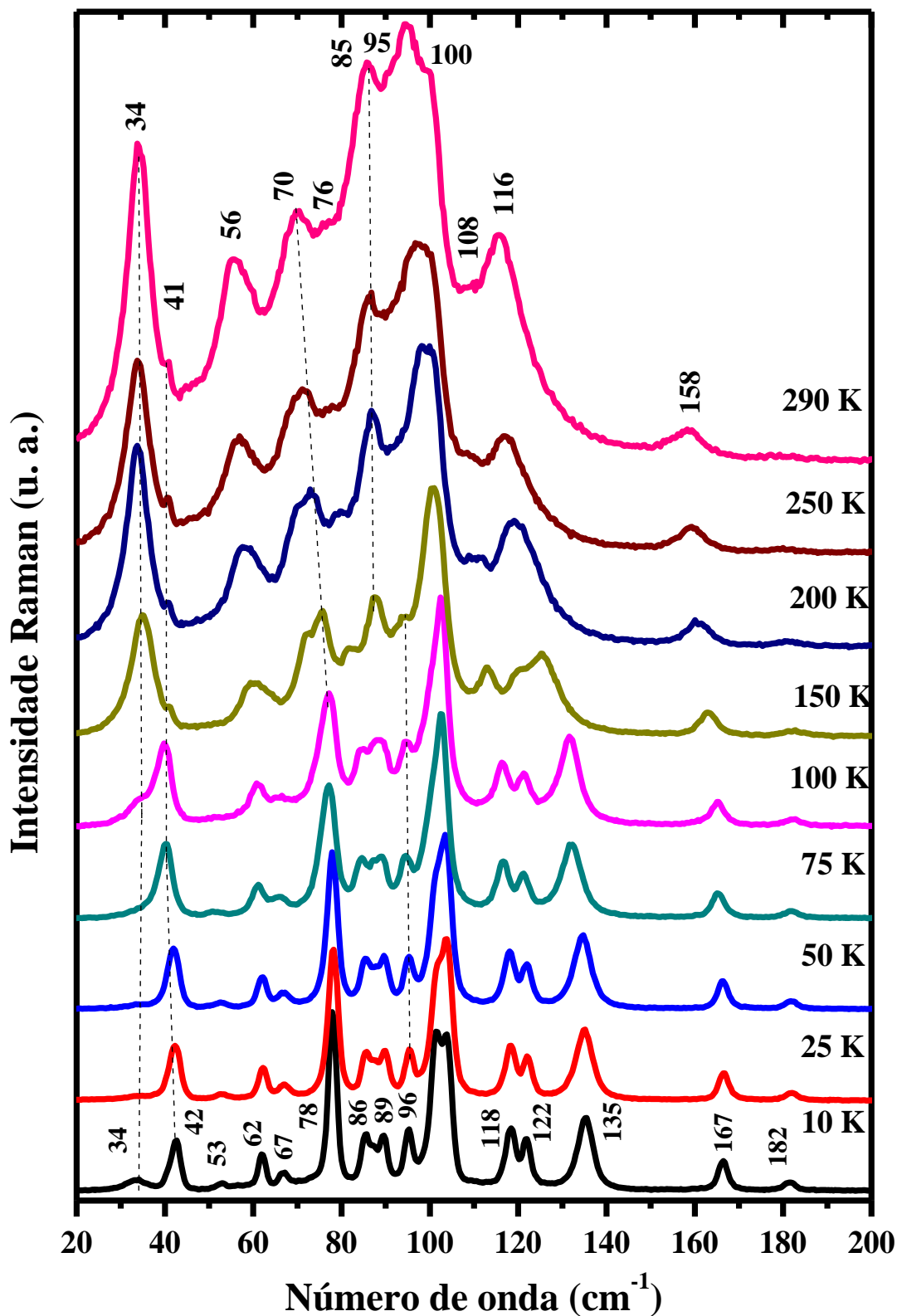


Figura 5.7: Espectros Raman do cristal APTD em função dos valores de temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 20-200 cm⁻¹.

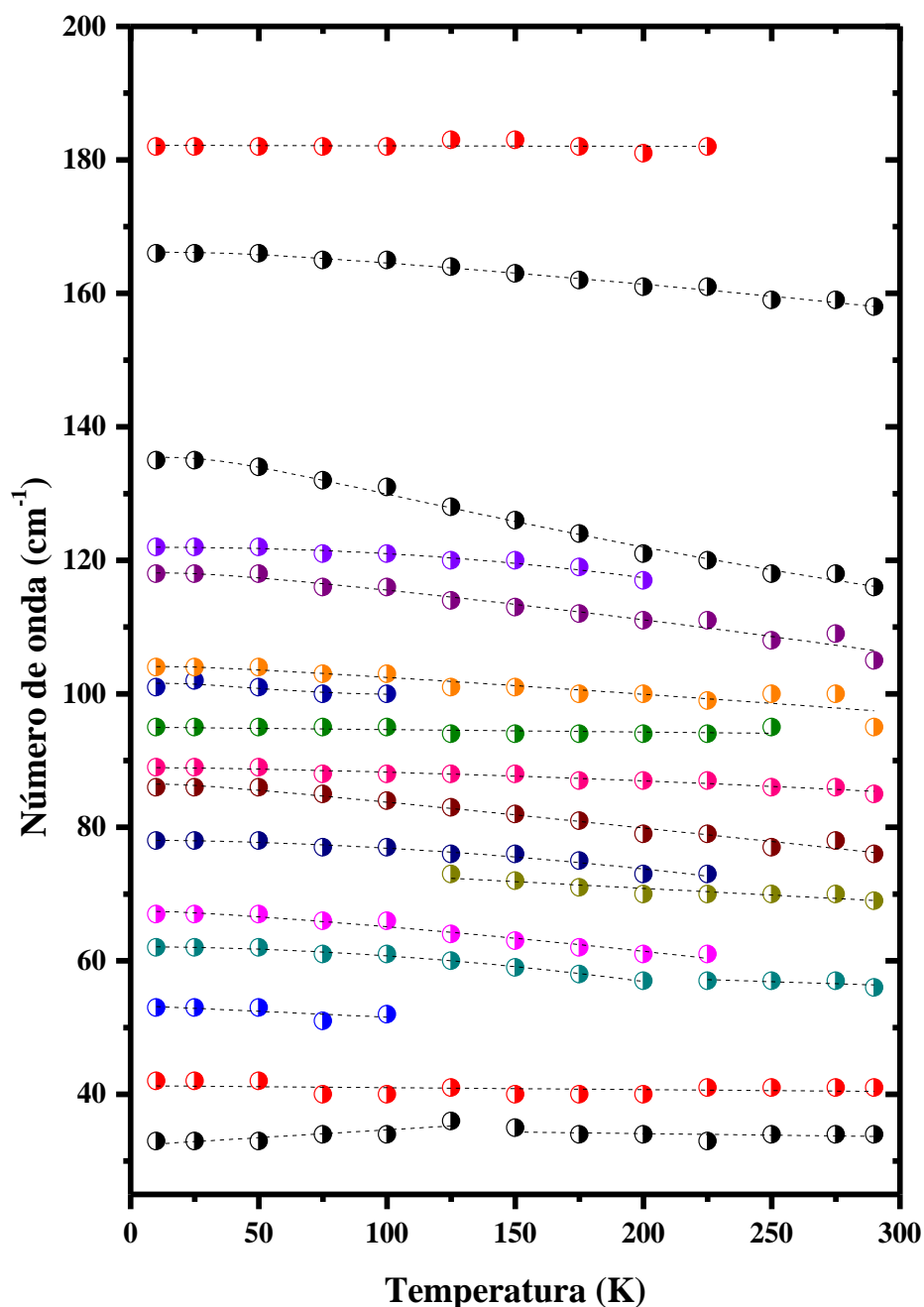


Figura 5.8: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 20-200 cm^{-1} .

A Figura 5.9 e a Figura 5.10 apresentam os espectros Raman de APTD na região espectral 200-560 cm^{-1} e a dependência do número de onda com a temperatura entre 10 e 290 K. Menciona-se que esta região espectral é caracterizada por vibrações de torção (τ) estrutural, deformação de CH no plano (δ) e fora do plano (γ) e rotação (ρ) de NH_2 . Com a redução de temperatura, observa-se que as bandas em torno de 213, 332 e 503 cm^{-1} separam-se em duas componentes (211 e 215 cm^{-1} ; 339 e 336 cm^{-1} ; 504 e 502 cm^{-1}) bem definidas a temperatura de 100 K. O desdobramento dos modos internos pode ter várias causas, entre outras, aumento

da força das ligações intermoleculares devido a redução do espaço da rede, acoplamento intermolecular de moléculas adjacentes e ocorrência de transição de fase do cristal [108].

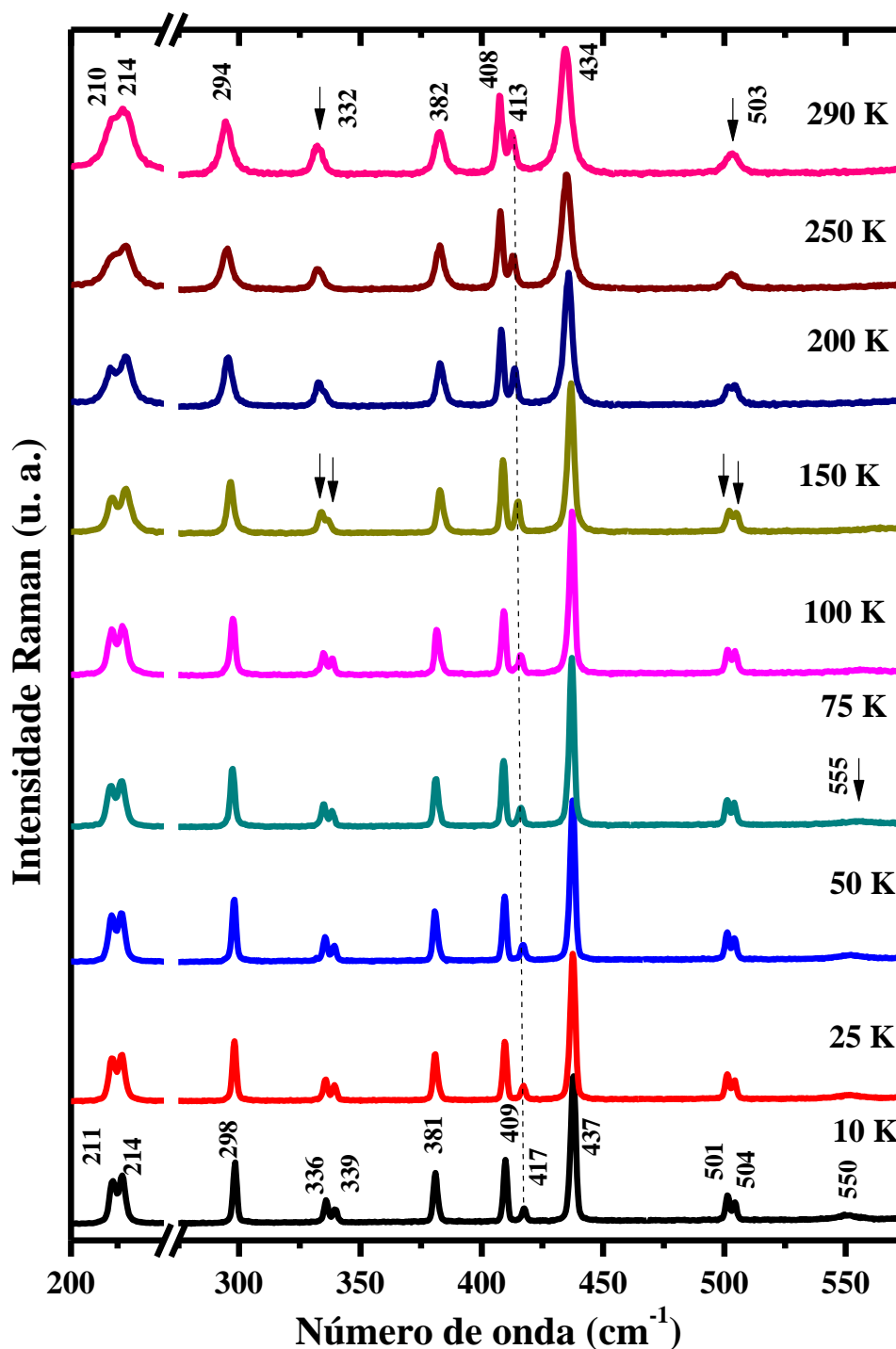


Figura 5.9: Espectros Raman do cristal APTD em função da temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 200-560 cm^{-1} .

De acordo com a literatura [26, 27] APTD é estável com a estrutura monoclinica no intervalo de temperatura analisado. Entretanto, ocorrem mudanças em seus parâmetros de rede, inclusive expansão térmica negativa associada ao eixo b, além da variação do

comprimento das ligações atômicas, ou seja, ora aumentam ora diminuem em função da temperatura. Desta maneira, esses acontecimentos foram relacionados aos efeitos produzidos por anarmonicidade e acomodação das moléculas na cela unitária do material. Também é interessante destacar, que a banda em 413 cm^{-1} exibe um expressivo deslocamento para o azul em torno de 6 cm^{-1} , bem como perda de intensidade relativa com o decréscimo da temperatura e, assim, separa-se completamente da banda em 408 cm^{-1} a temperatura de 10 K. Outro fato a ser mencionado é o aparecimento de uma banda próxima a 555 cm^{-1} a temperatura de 75 K, com baixa intensidade relativa. É bem provável que ela está presente a temperatura ambiente, mas não evidente em virtude de sua intensidade relativa ser proporcional a intensidade do ruído de fundo do espectro Raman.

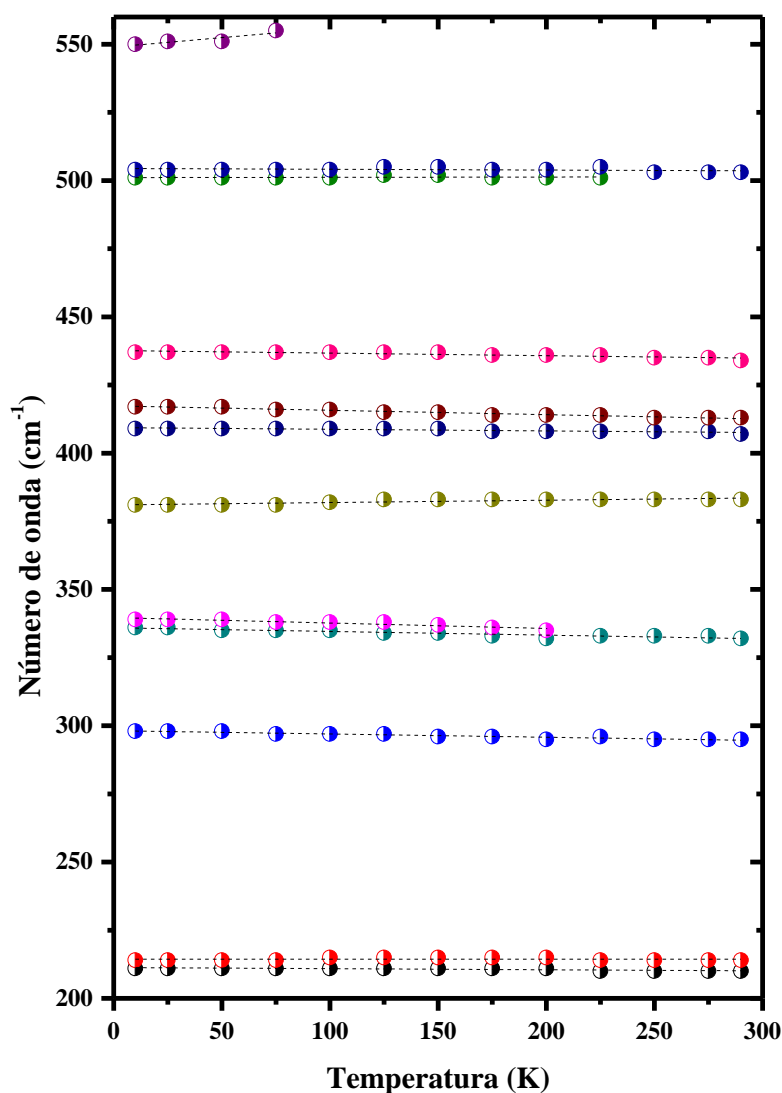


Figura 5.10: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 10 e 290 K, região espectral $200\text{-}560\text{ cm}^{-1}$.

A Figura 5.11 mostra a evolução do espectro Raman do cristal APTD, região espectral 575-860 cm^{-1} e a Figura 5.12 o gráfico da dependência do número de onda em função da temperatura. Esta região espectral foi atribuída as vibrações de deformação (β) do anel R1, torção e rotação de NH_2 e, por fim, deformação de CH no plano e fora do plano.

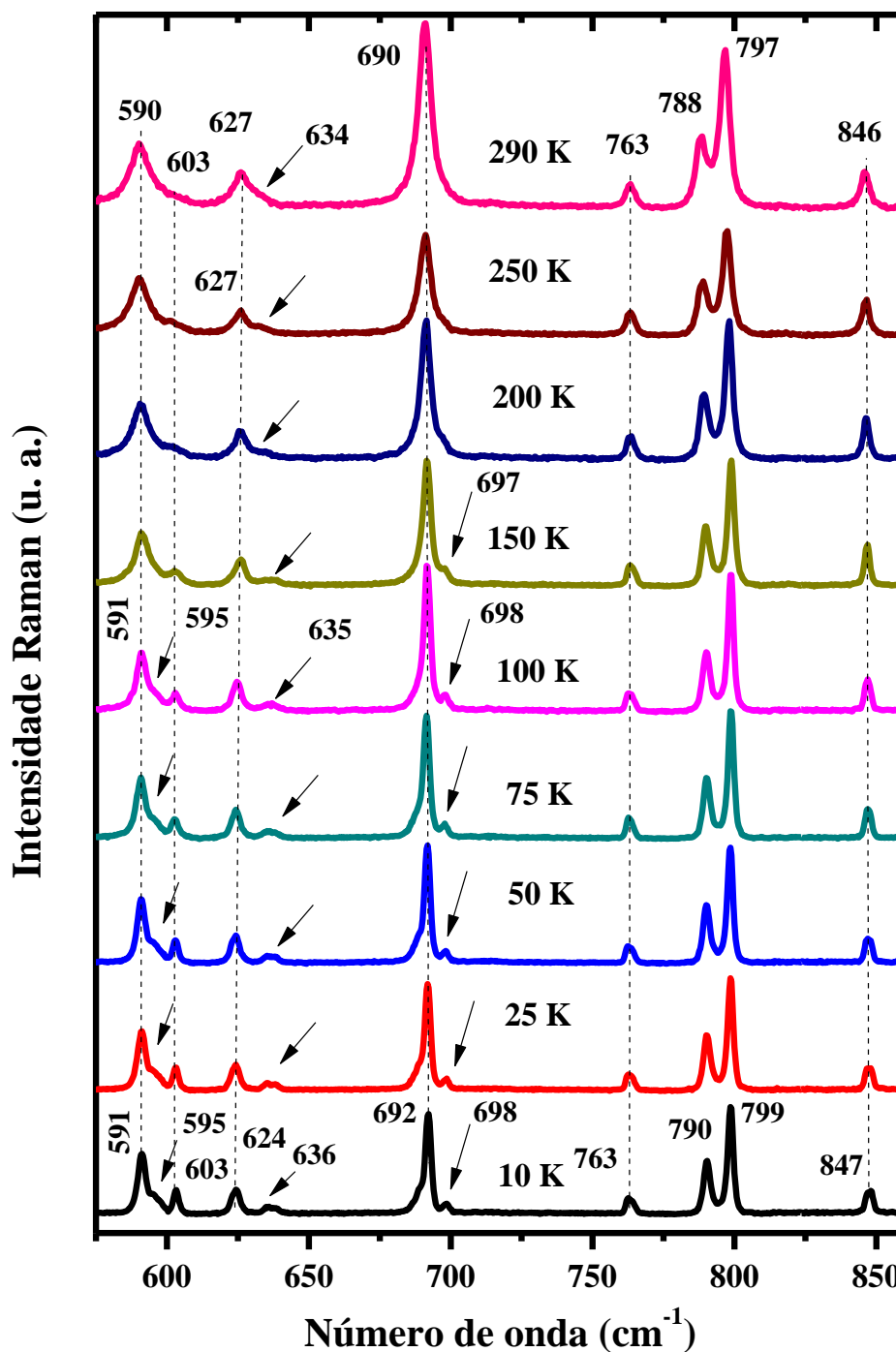


Figura 5.11: Espectros Raman do cristal APTD em função da temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 575-860 cm^{-1} .

Com a redução da temperatura, observa-se que a banda em torno de 590 cm^{-1} exibe redução na largura de linha e, como consequência, torna-se aparente o ombro próximo a 595 cm^{-1} no espectro Raman medido a temperatura de 100 K. Também ficam evidentes nesta mesma faixa de temperatura, as bandas centradas em 603 , 635 e 698 cm^{-1} em virtude dos seus ganhos de intensidade relativa. Outro fato a ser mencionado é a redução da largura de linha da banda próxima a 690 cm^{-1} e, como resultado, leva à visualização da banda de baixa intensidade em torno de 698 cm^{-1} a temperatura de 100 K. É interessante dizer, que em 10 K, nota-se a quase separação das bandas em torno de 788 e 797 cm^{-1} (dubleto), visto que ocorre a redução das suas larguras de linha. Os fenômenos descritos aqui, também caracterizam as contribuições anarmônicas para o cristal, em concordância com as demais regiões.

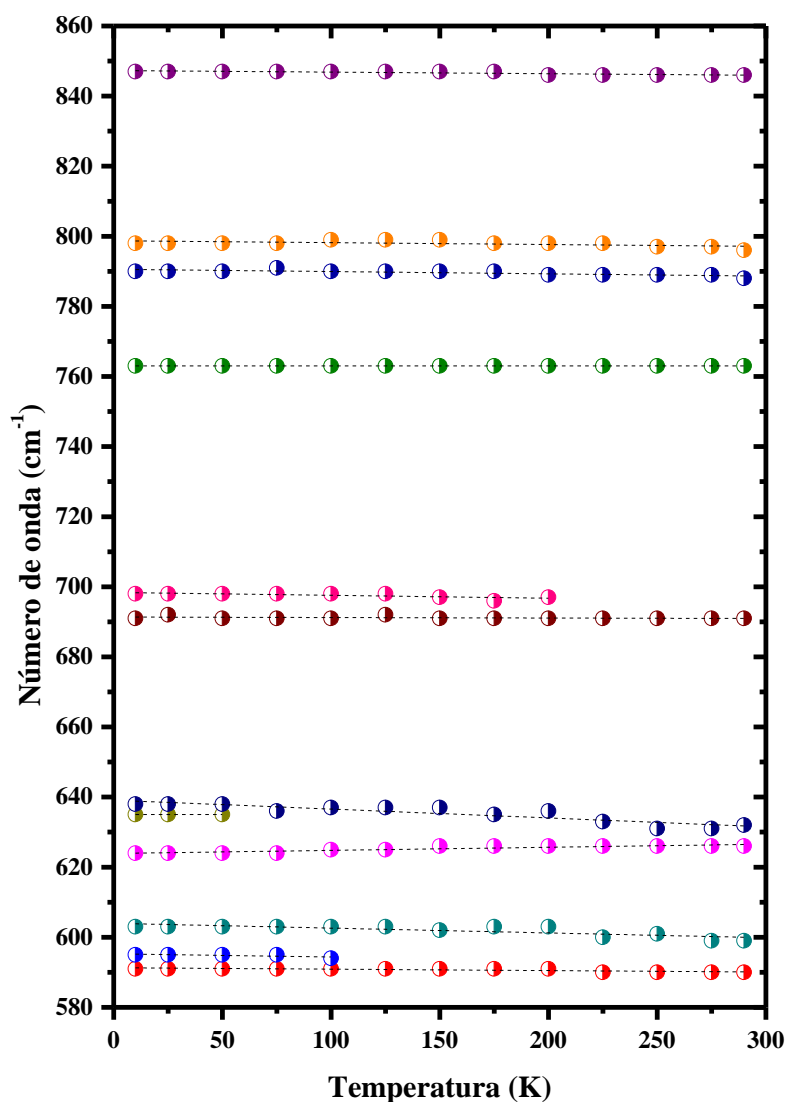


Figura 5.12: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 10 e 290 K, região espectral $580\text{-}860\text{ cm}^{-1}$.

A Figura 5.13 mostra os espectros Raman de APTD na região espectral 950-1225 cm^{-1} ; e a Figura 5.14 o gráfico da dependência dos modos vibracionais em função da temperatura. Nesta região espectral são aguardadas vibrações dos anéis R1 e R2, entre outras, $\nu(\text{C-C})$, $\delta(\text{CH})$, $\nu(\text{C-S})$, $\nu(\text{N-N})$, $\rho(\text{NH}_2)$ e $\beta(\text{C-N-N})$.

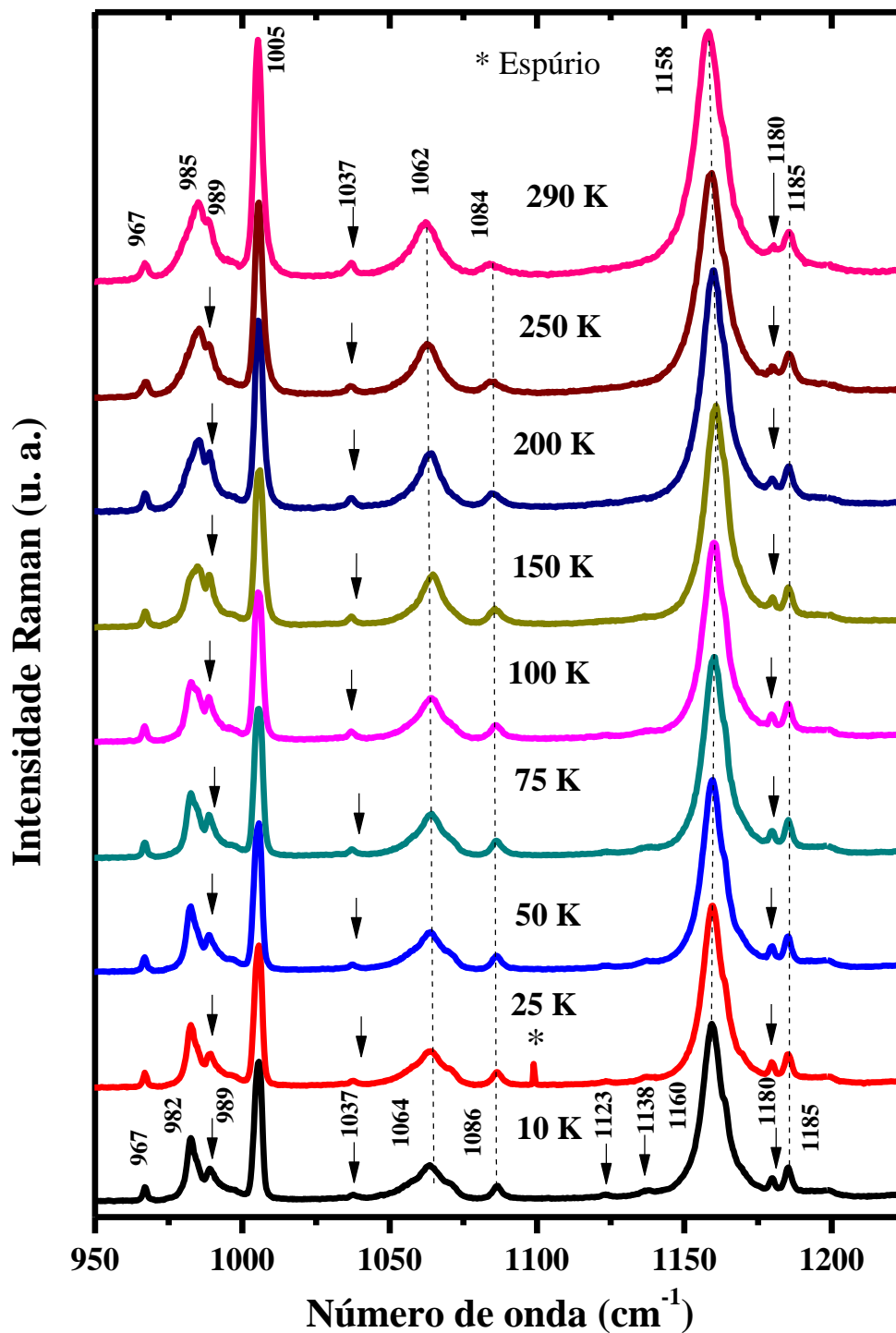


Figura 5.13: Espectros Raman do cristal $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$ em função da temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 950-1225 cm^{-1} .

A redução de temperatura propiciou a melhor visualização de algumas contribuições vibracionais, visto que ocorre ganho de suas intensidades relativas da maioria das bandas nesta faixa espectral, bem como redução na largura de linha e deslocamento para o azul, sendo relacionado aos seguintes modos: (i) Em 100 K ocorre a separação das componentes centradas em 985 e 989 cm^{-1} ; (ii) Em 10 K, torna-se nítida a presença das bandas Raman próximas a 1084, 1123, 1138, 1180 e 1185 cm^{-1} . Em contrapartida, a banda em torno de 1037 cm^{-1} perde intensidade relativa com a redução da temperatura. Menciona-se que o último não é um evento usualmente observado em decorrência do resfriamento do cristal APTD como discutido para as demais regiões espectrais e tão pouco associado aos efeitos tipicamente induzidos por anarmonicidade. Logo, sugere uma possível transição de fase do cristal para as temperaturas inferiores a 10 K.

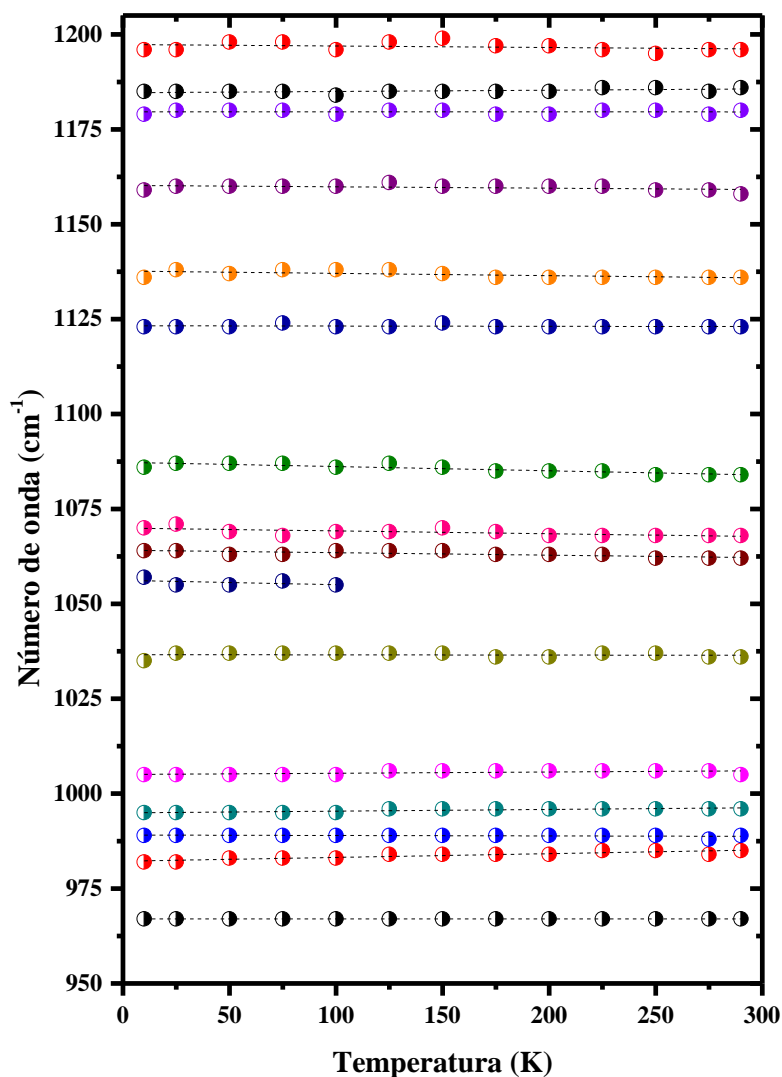


Figura 5.14: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 950-1205 cm^{-1} .

A Figura 5.15 ilustra os espectros Raman de APTD na região espectral 1240-1420 cm^{-1} e a Figura 5.16 a dependência dos modos vibracionais em função dos valores de temperatura selecionados entre 10 e 290 K. Este intervalo espectral foi atribuído as seguintes vibrações moleculares: $\nu(\text{C-C})$, $\delta(\text{CH})$, $\nu(\text{N-N})$ e $\rho(\text{NH}_2)$.

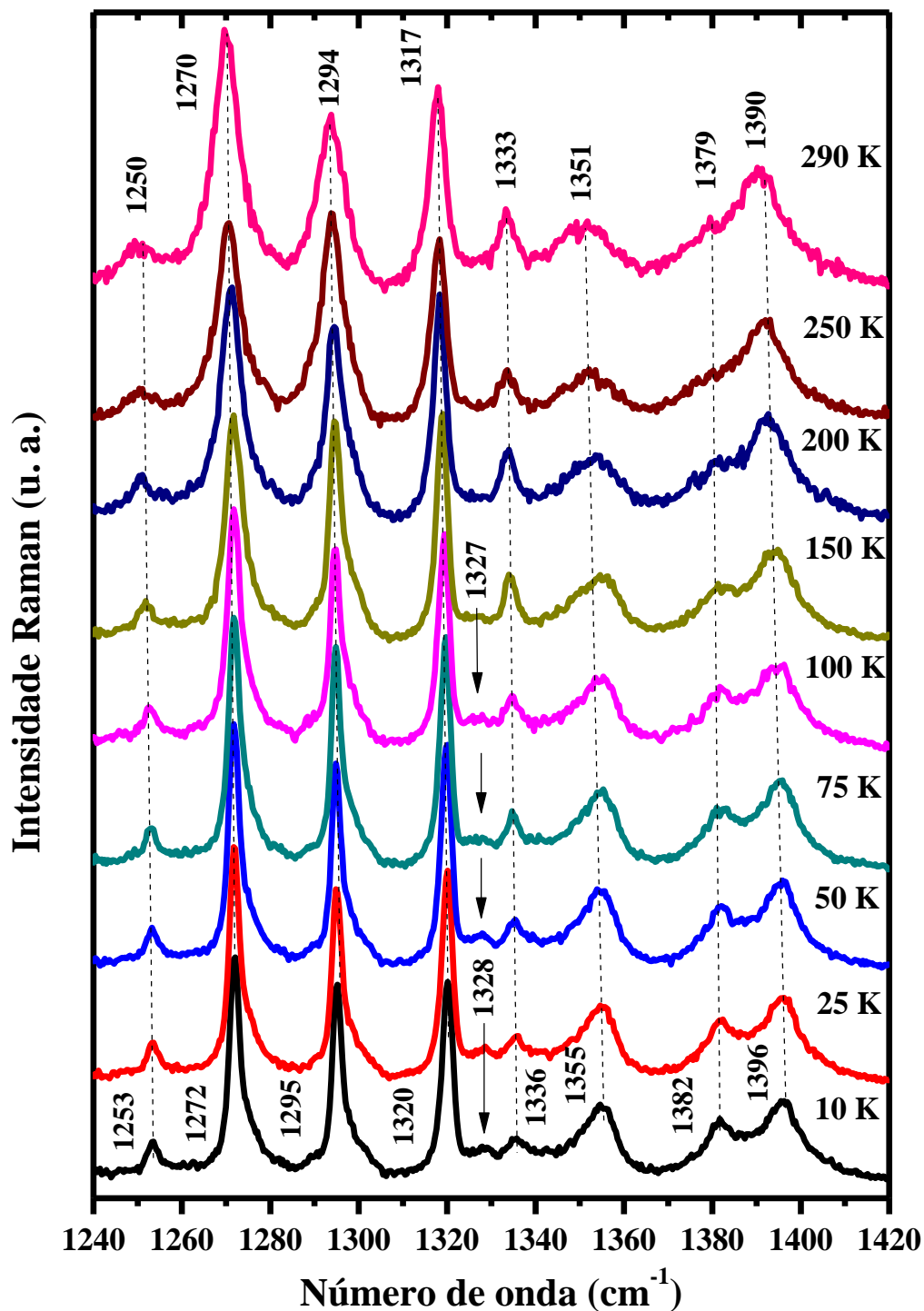


Figura 5.15: Espectros Raman do cristal $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$ em função da temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 1240-1420 cm^{-1} .

Percebe-se que as bandas em torno de 1250, 1351, 1379 e 1390 cm^{-1} exibem redução de suas larguras de linhas e ficam bem definidas no espectro Raman registrado a temperatura de 10 K.

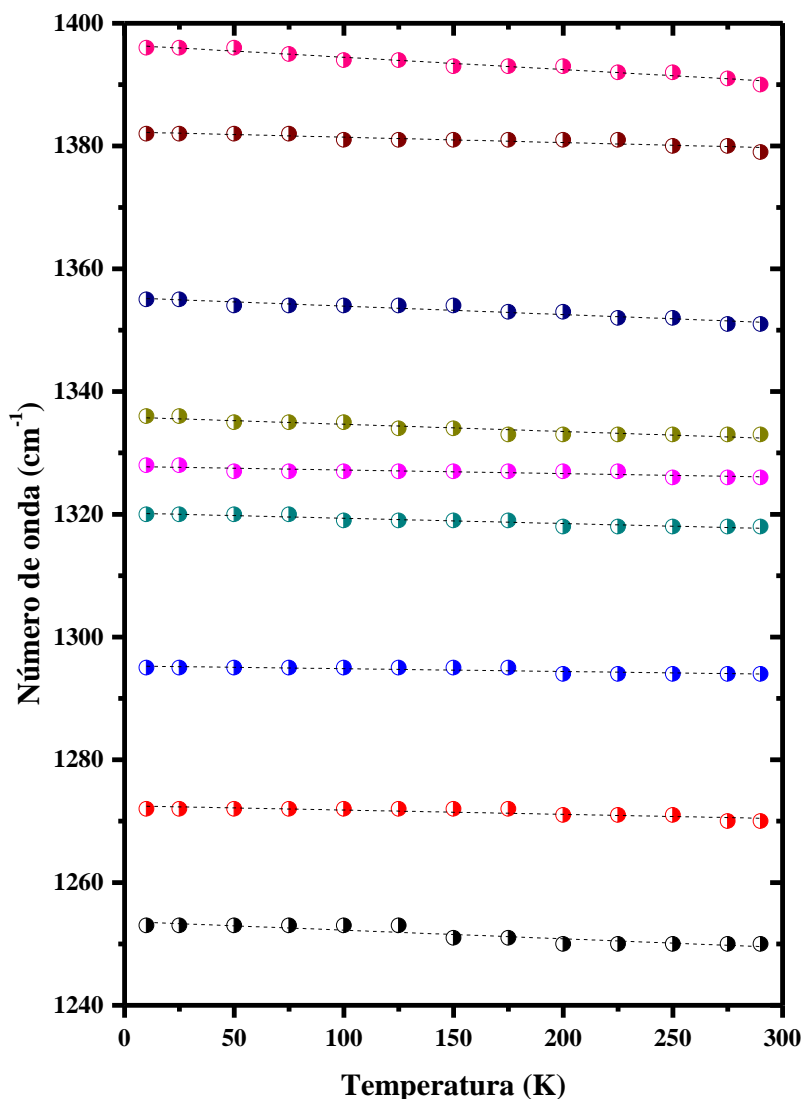


Figura 5.16: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 1240-1400 cm^{-1} .

A Figura 5.17 mostra os espectros Raman de APTD no intervalo de temperatura entre 10 e 290 K, obtido na região espectral 1400-1650 cm^{-1} . Esta região vibracional pode revelar informações relevantes, tal como variação no valor do ângulo de torção entre R1 e R2, sendo complementares as análises realizadas previamente para os modos externos e demais regiões espectrais. Com a redução de temperatura, ocorre a separação da banda em 1444 cm^{-1} em duas componentes situadas em 1443 e 1445 cm^{-1} no espectro Raman registrado à temperatura de 150 K. Ademais, observa-se o surgimento de ombro na mesma faixa de

temperatura, sendo localizado ao lado da banda centrada em 1608 cm^{-1} e, em 10 K verifica-se nitidamente a presença de duas componentes em torno de 1605 e 1609 cm^{-1} . Estes fatos foram relacionados aos efeitos de anarmonicidade do cristal.

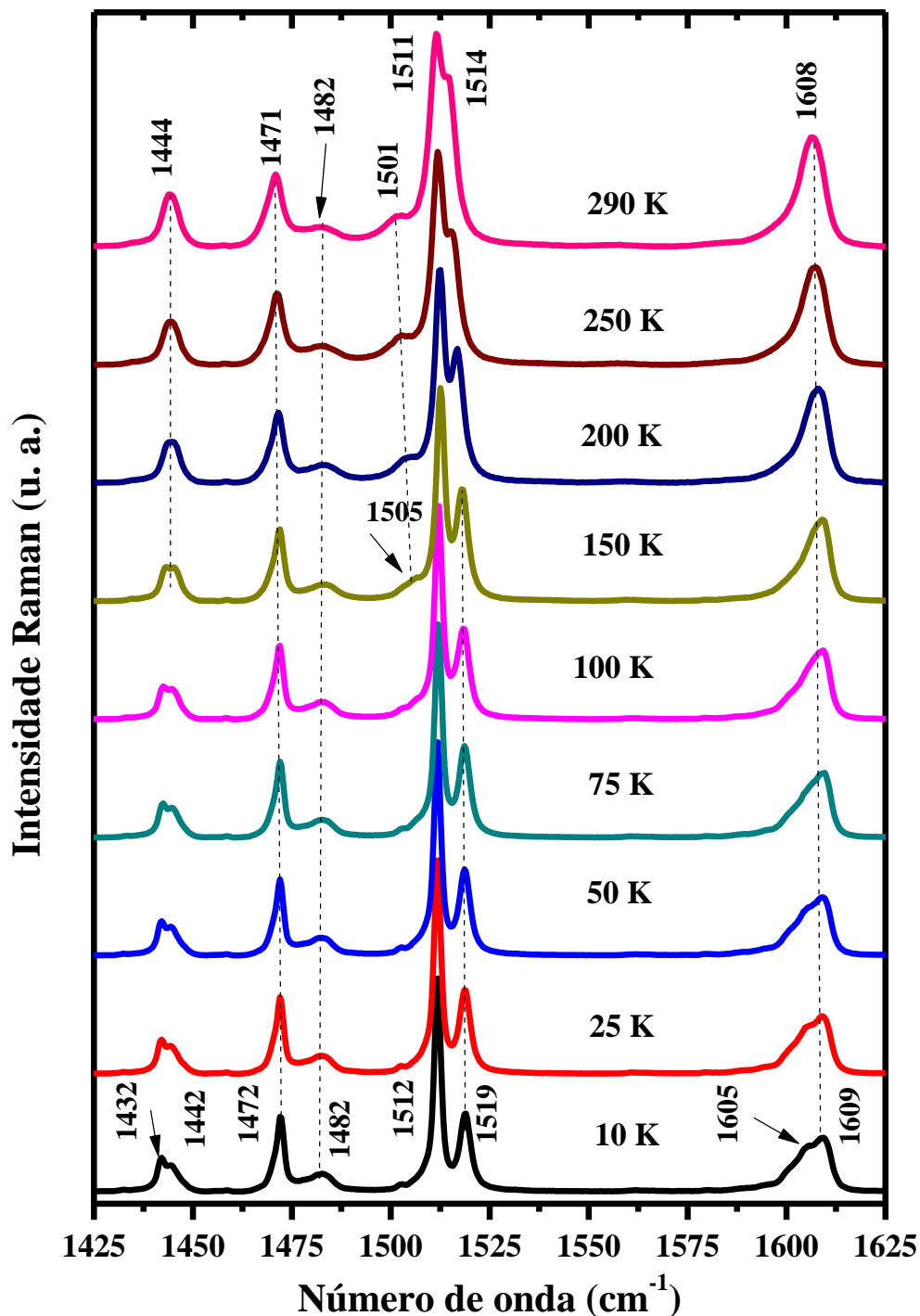


Figura 5.17: Espectros Raman do cristal $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$ em função da temperatura entre 10 e 290 K, região espectral $1425\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$.

Além do mais, a banda em torno de 1482 cm^{-1} exibe ganho de intensidade relativa com a redução de temperatura de 290 K para 10 K, em contraste, ao observado para a banda próxima a 1501 cm^{-1} que perde intensidade relativa e une-se com a banda intensa em 1511 cm^{-1} entre 150 e 10 K. Cabe mencionar a separação das bandas em torno de 1511 e 1514 cm^{-1} (a 290 K) com a redução de temperatura, em virtude, do expressivo deslocamento para o azul ($\sim 5\text{ cm}^{-1}$) da última banda. Para melhor visualização destes eventos, disponibiliza-se na Figura 5.18 o gráfico da dependência do número de onda em função da temperatura.

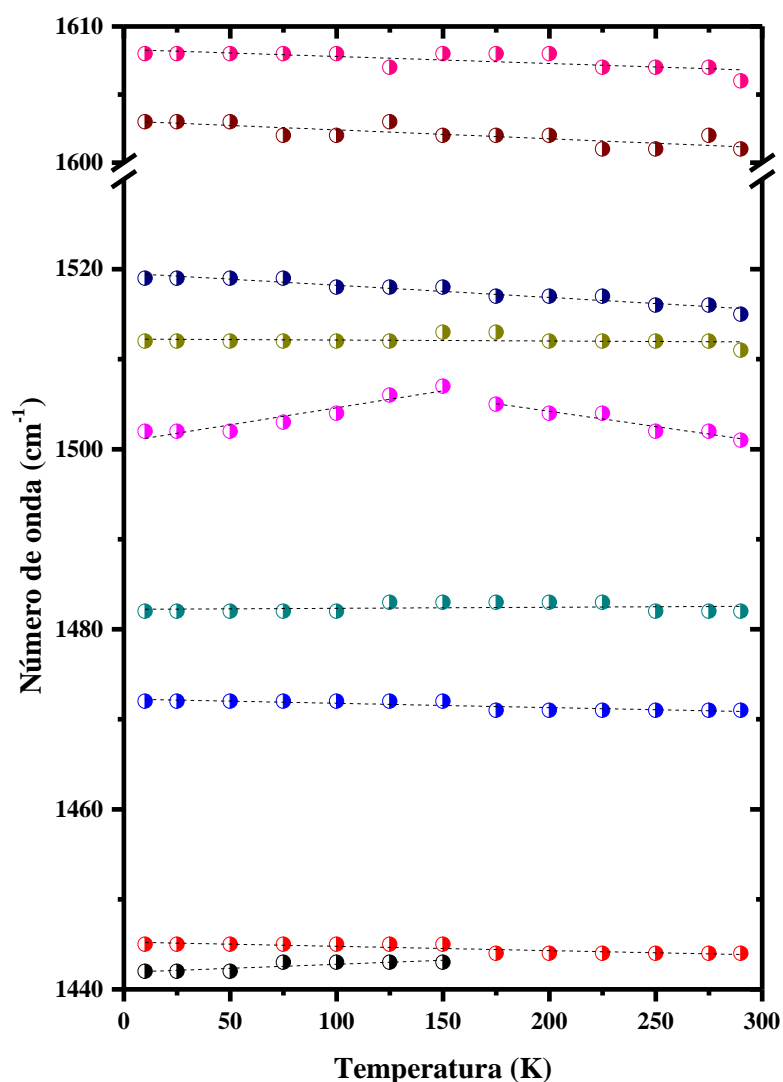


Figura 5.18: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 10 e 290 K, região espectral $1440\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$.

Um fato interessante a ser mencionado é que a banda próxima a 1501 cm^{-1} exibe dependência positiva na inclinação da reta $d\omega/dT$ no intervalo de temperatura entre 10 e 150 K e acima deste valor passa a exibir uma dependência negativa do seu coeficiente, assim como foi descrito previamente para a banda em torno de 34 cm^{-1} . Estes fenômenos,

provavelmente, estão associados a variação no ângulo diedral do cristal, em acordo com os dados cristalográficos disponibilizados na literatura [26, 27].

A Figura 5.19 apresenta os espectros Raman de APTD na região espectral 2900-3250 cm^{-1} e a Figura 5.20 o gráfico da dependência do número de onda em função da temperatura. Esta região espectral é característica das vibrações de estiramento de NH_2 e CH .

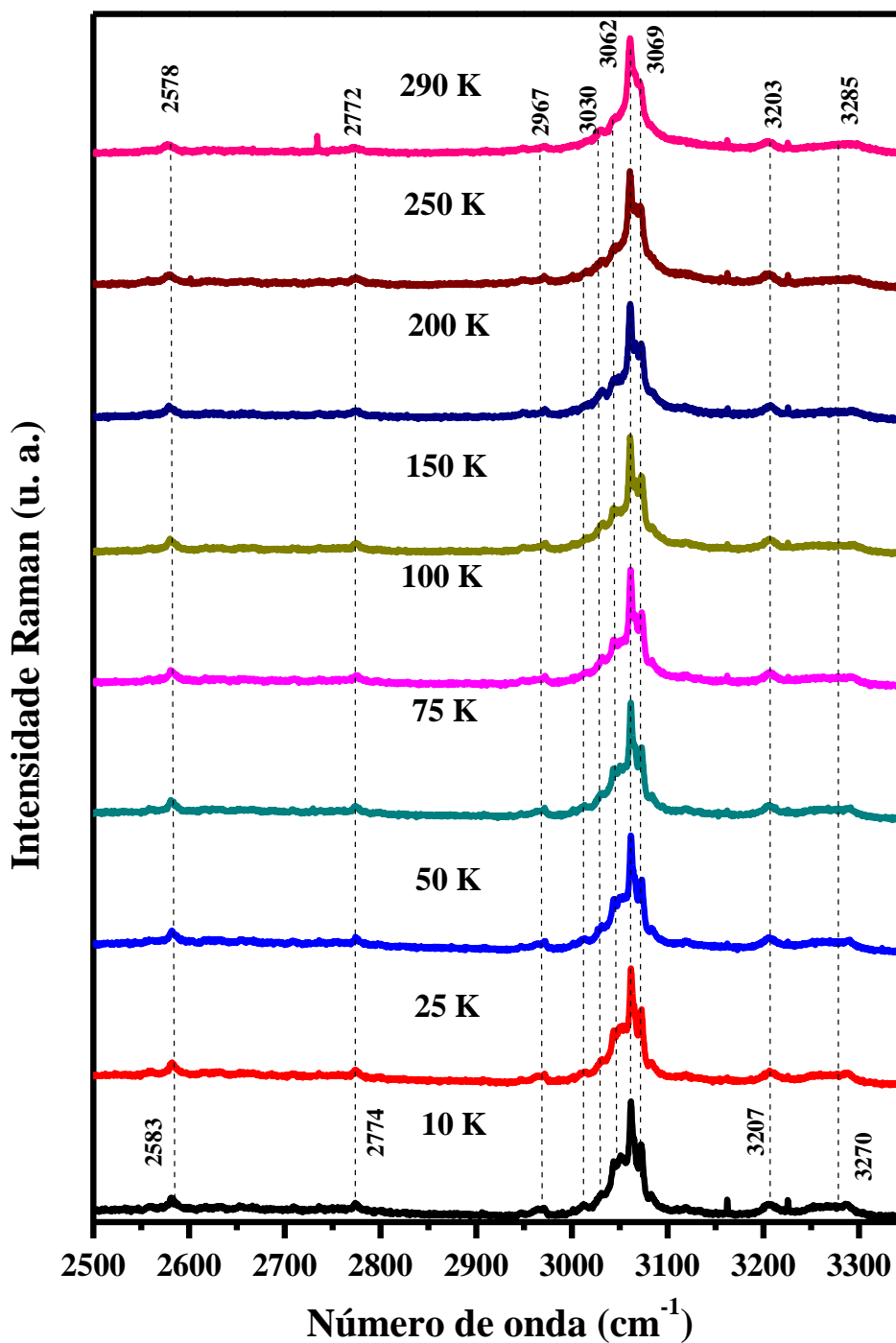


Figura 5.19: Espectros Raman do cristal APTD em função da temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 2500-3350 cm^{-1} .

Em 10 K, visualizam-se oito bandas em torno de 3012, 3032, 3044, 3052, 3062, 3072, 3083 e 3118 cm^{-1} , associadas ao estiramento de CH do anel aromático e duas centradas em 3206 e 3271 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento do grupo amina, $\nu(\text{NH}_2)$. Percebe-se ainda, que a última banda é extremamente larga e com baixa intensidade relativa, sendo este comportamento atribuído a ligação intermolecular N-H...N, inclusive destaca-se o seu intenso deslocamento para menores número de onda com a diminuição de temperatura de 290 K para 10 K, que pode ser associado a variação no comprimento da ligação H, em conformidade com os dados cristalográficos.

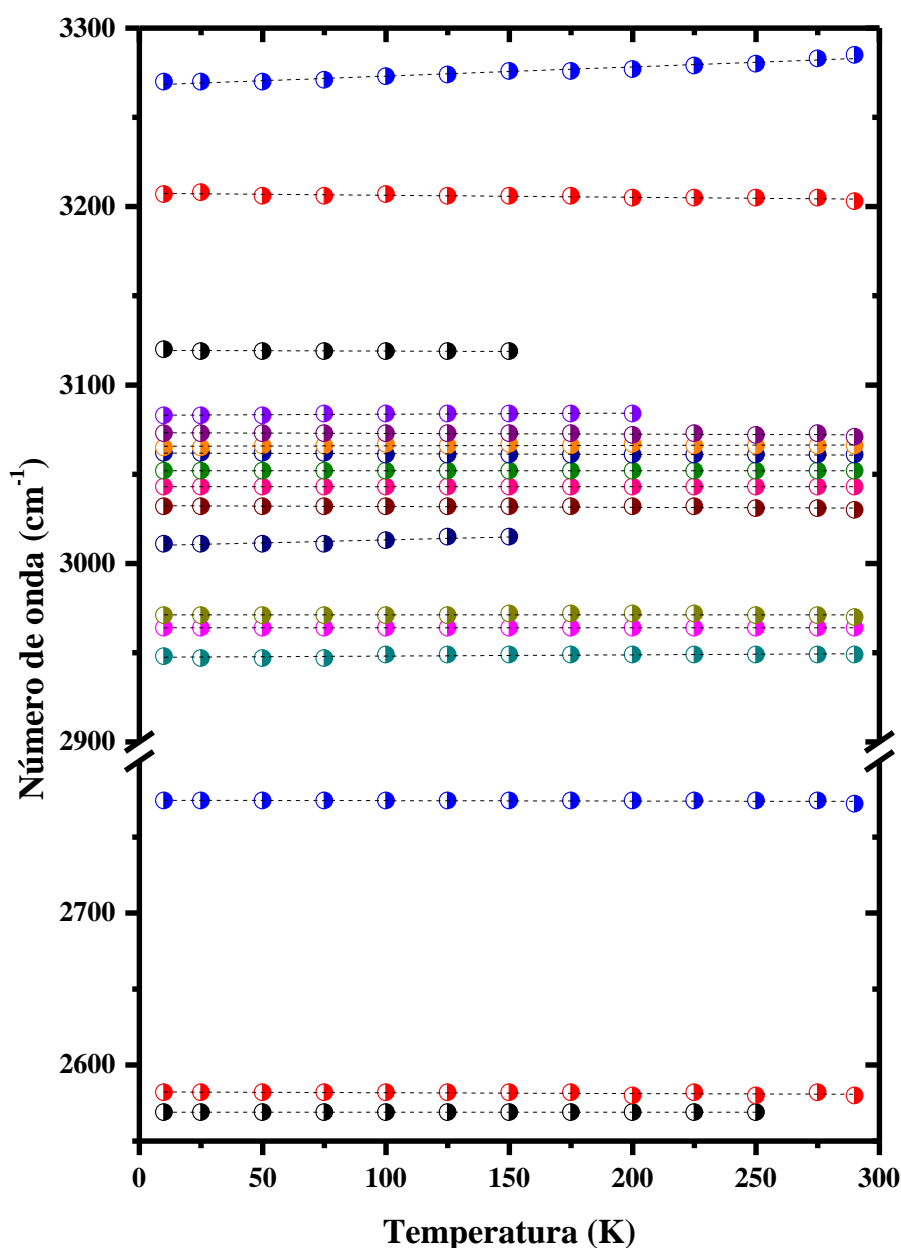


Figura 5.20: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 2500-3350 cm^{-1} .

5.3.2 Análises térmicas

A Figura 5.21 apresenta as curvas de TG-DTA para APTD no intervalo 300-1050 K, obtidas à taxa de aquecimento de 5°C/min. Ele é estável até a temperatura em torno de 412 K. No entanto, acima de 412 K tem-se o início de sua transição de fase do estado sólido para o gasoso atribuído a duas perdas de massa sucessivas, sendo elas: a primeira de 66 % (~ C₃H₂N₃S- cálc. 63%) no intervalo 412-577 K, seguido por outra perda de 34 % (~ C₅H₅ - cálc. 37%) no intervalo 577-791 K. A pirólise do cristal ocorre em torno da temperatura de 768 K. A temperatura de fusão de APTD foi determinada pela curva de DTA próxima a 504 K, em acordo com a referência [26]. Também é pertinente dizer que a banda exotérmica associada a temperatura de fusão tanto do cristal ATD quanto APTD são sobrepostas pela curva de decomposição. Este fenômeno não é usual em compostos orgânicos, de acordo com a referência [109], sendo usual em materiais organometálicos. Além disso, adição do anel aromático a estrutura do anel ATD, resultou no aumento da temperatura de fusão em 38 K.

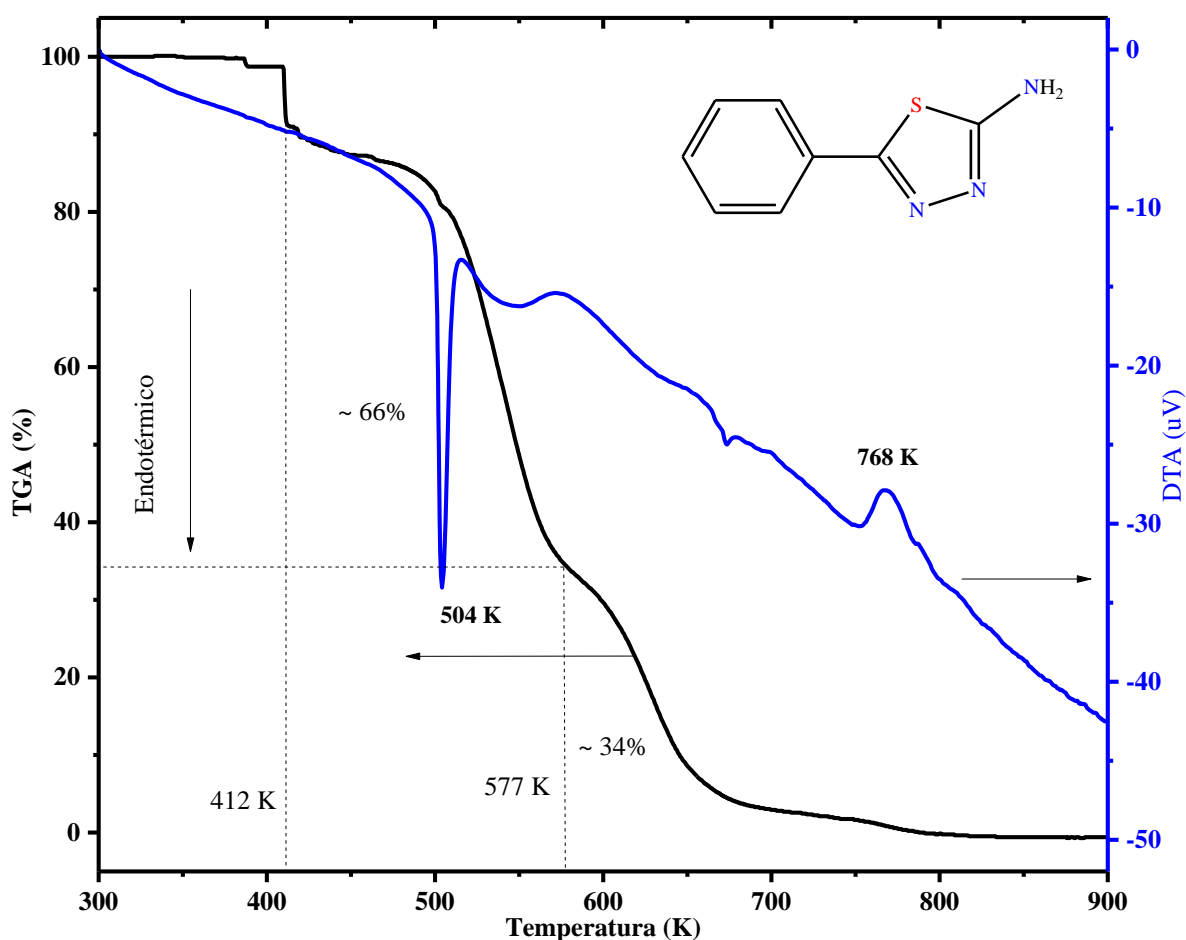


Figura 5.21: Curvas de TG-DTA para APTD no intervalo de temperatura entre 300 e 900 K, obtidas a taxa de aquecimento de 5°C/min à atmosfera controlada com nitrogênio.

5.3.3 Estudos Raman a alta temperatura

A Figura 5.22 mostra os espectros Raman de APTD na região de modos externos, obtido no intervalo de temperatura entre 303 e 463 K e a Figura 5.23 o gráfico da dependência dos modos vibracionais com a temperatura.

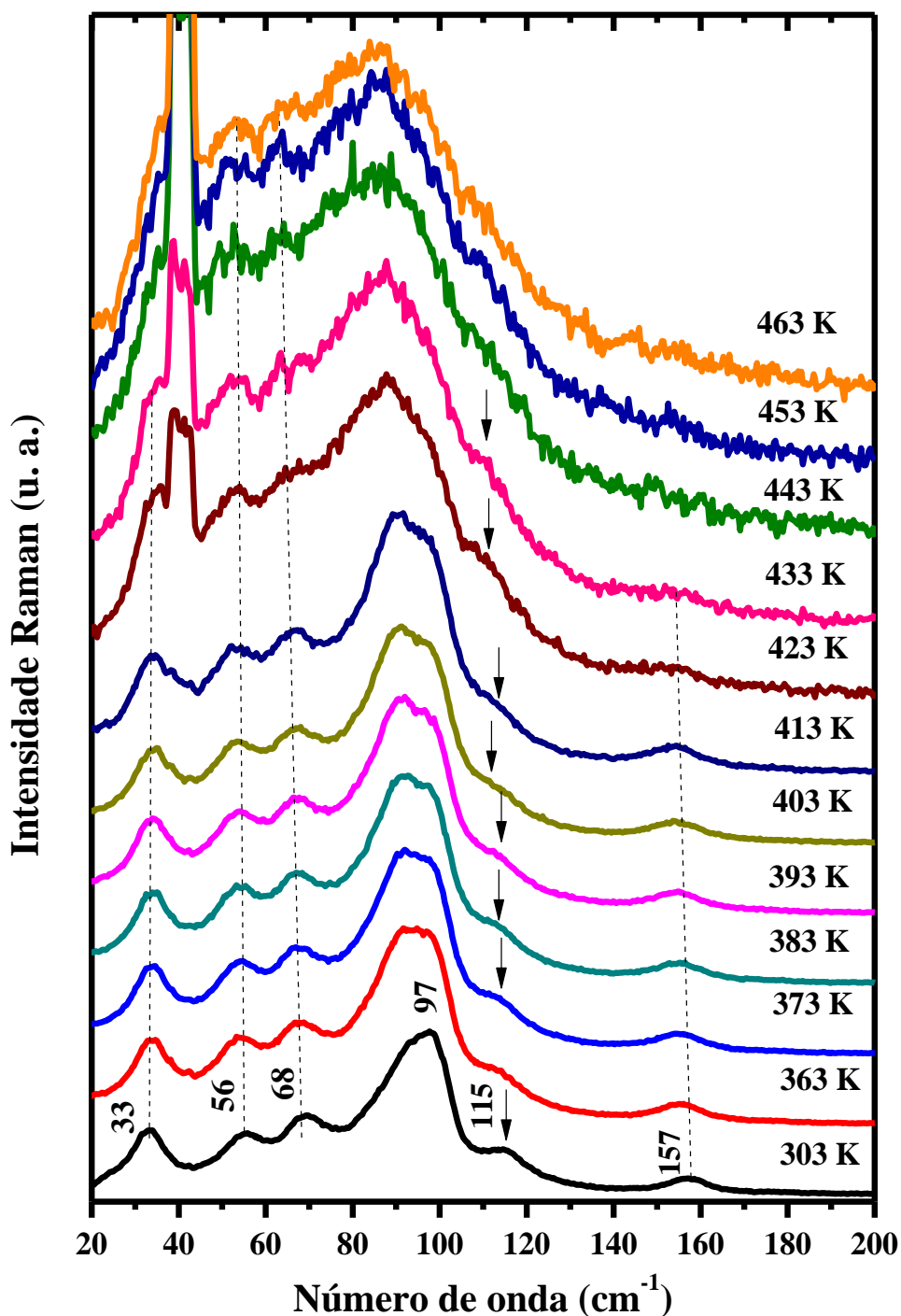


Figura 5.22: Espectros Raman do cristal APTD em função da temperatura entre 303 e 463 K, região espectral 20-200 cm^{-1} .

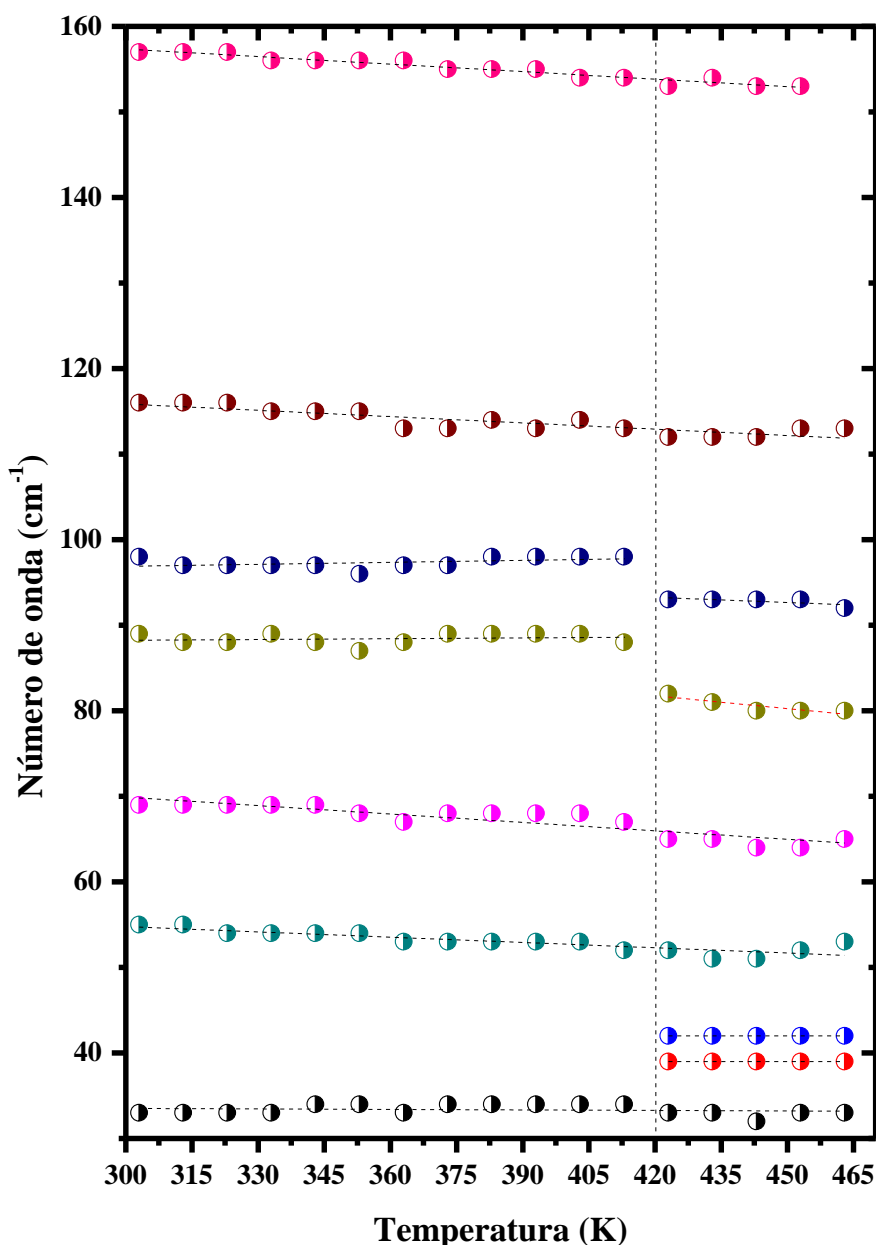


Figura 5.23: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 303 e 463 K, região espectral 20-160 cm^{-1} .

Com o aumento de temperatura, observa-se que o espectro Raman do cristal mantém o seu perfil sem alterações significativas até a temperatura em torno de 413 K. No entanto, acima deste valor de temperatura, o espectro Raman de APTD começa a sofrer mudanças como, por exemplo, alargamento e coalescência de bandas que ocorrem devido aos efeitos tanto de anarmonicidade quanto do início do processo de fusão do cristal. A partir de 423 K, o processo de fusão do material investigado fica evidente no espectro do cristal, sendo fato suportado pelas curvas de TG-DTA e, como consequência, torna o espectro Raman extremamente difícil de ser analisado. O último argumento está baseado em três fatos, sendo

eles: (i) surgimento duas bandas em torno de 40 cm^{-1} no intervalo de temperatura entre 413 e 433 K que estão provavelmente relacionados ao processo de fusão/evaporação do cristal; (ii) o desaparecimento da banda próxima a 155 cm^{-1} , também sugere uma possível transição de fase no cristal neste intervalo de temperatura; e (iii) aumento da intensidade relativa do ruído de fundo do espectro Raman. Fatos similares foram previamente reportados no capítulo 4 para o cristal molecular ATD.

A Figura 5.24 exhibe os espectros Raman de APTD na região espectral $200\text{-}550\text{ cm}^{-1}$, registrado no intervalo de temperatura entre 303 e 463 K. Esta região espectral característica das vibrações internas do cristal, entre outras, de torção (τ) estrutural das unidades moleculares, deformação de CH no plano (δ) e fora do plano (γ) e rotação (ρ) de NH_2 . Nesta figura, pode ser visualizado que o material não exhibe mudanças para esta região espectral até a temperatura de 413 K. Porém, acima deste valor de temperatura a banda com baixíssima intensidade em torno de 503 cm^{-1} não é mais evidente no espectro Raman medido a temperatura de 423 K. Logo, tal fato corrobora com a transição de fase do estado cristalino para o líquido. Acima da temperatura de 433 K é ainda possível a visualização das bandas em torno de 293 e 331 cm^{-1} até a temperatura de 453 K e as demais até a temperatura de 463 K. A dependência do número de onda em função da temperatura para a região espectral $200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ está disponível na Figura 5.25. Nesta figura, também se visualiza um comportamento linear das bandas Raman com a temperatura. Além disso, visualiza-se com maior clareza a descontinuidade em $d\omega/dT$ das bandas em torno de 500 , 330 e 285 cm^{-1} em 403 e 453 K .

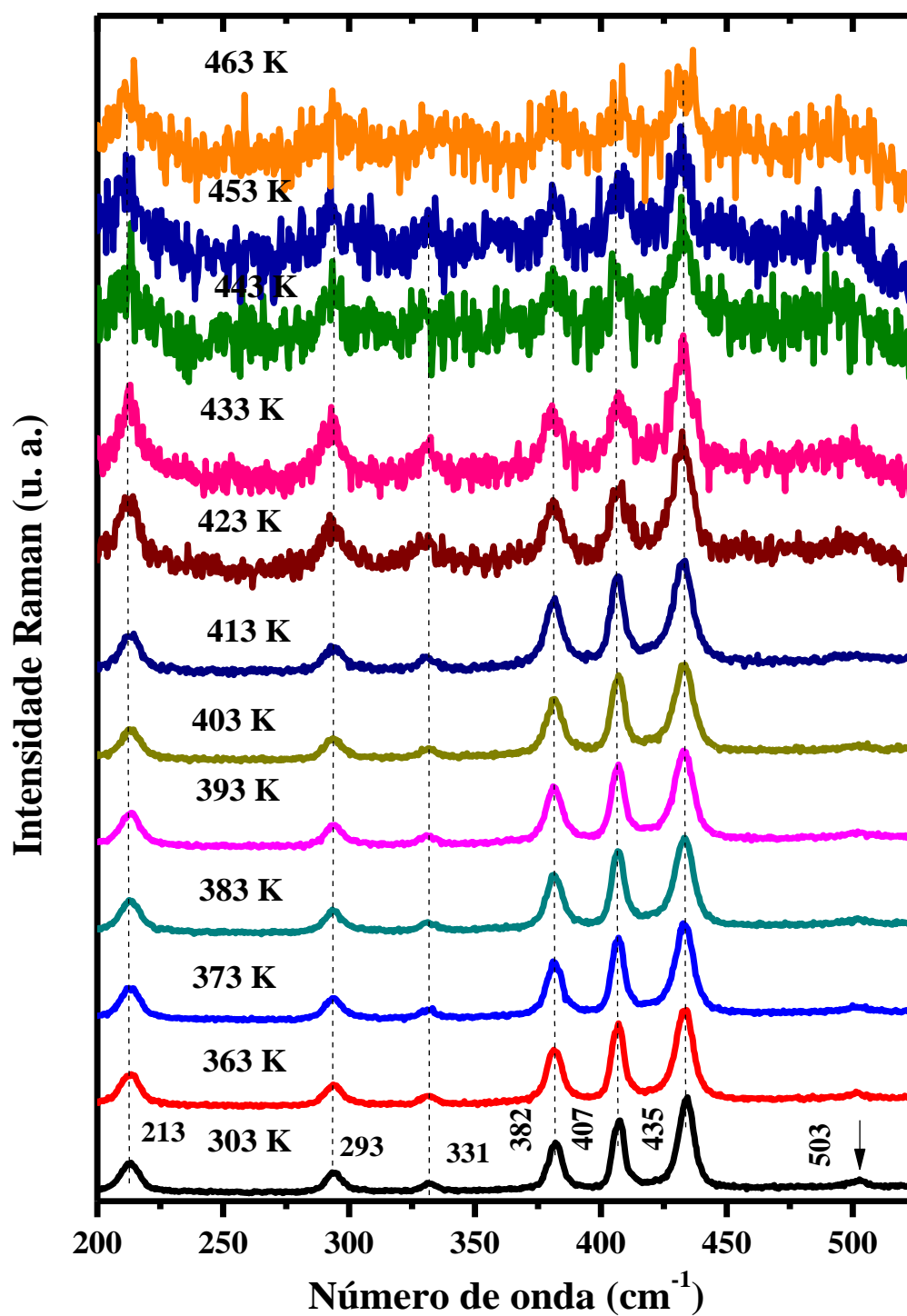


Figura 5.24: Espectros Raman do cristal APTD em função da temperatura entre 303 e 463 K, região espectral 200-550 cm^{-1} .

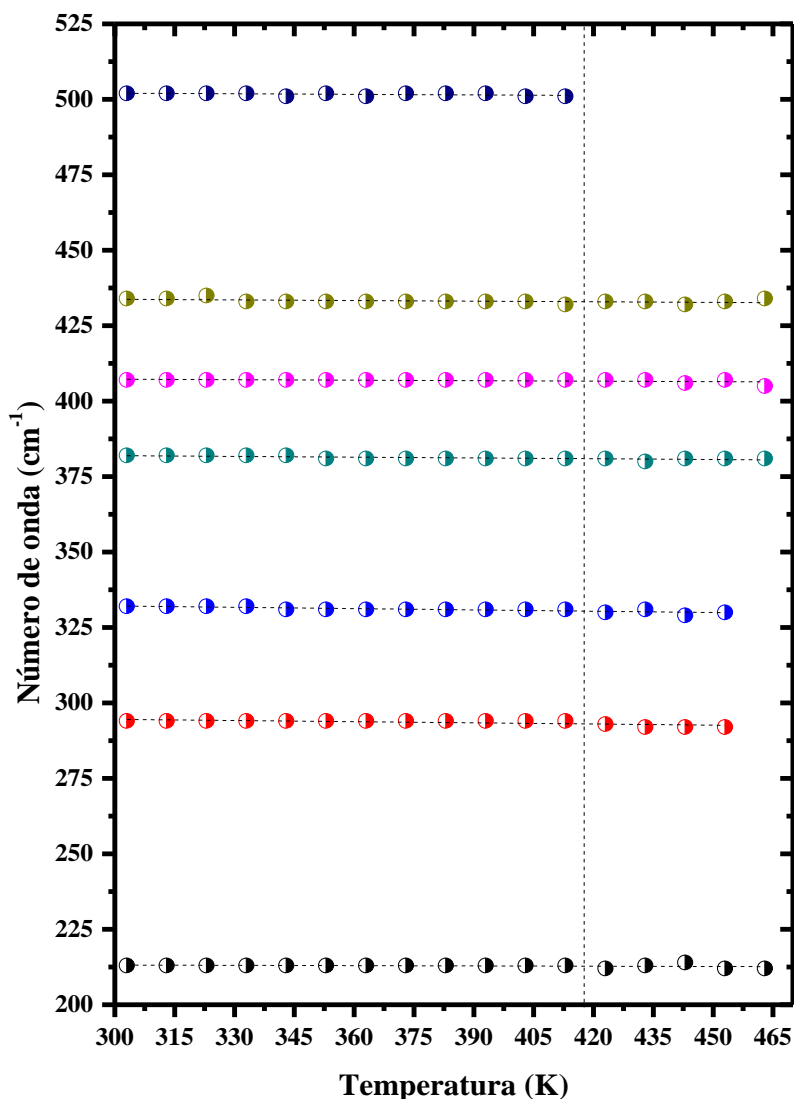


Figura 5.25: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 303 e 463 K, região espectral 200-525 cm^{-1} .

A Figura 5.26 mostra os espectros Raman de APTD registrado na região espectral 550-875 cm^{-1} , onde se observa os movimentos vibracionais de deformação (β) do anel R1, $\tau(\text{NH}_2)$, $\rho(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{CH})$ e $\gamma(\text{CH})$; e a Figura 5.27 exibe o gráfico da dependência dos modos de vibração em relação a temperatura. Aumentando a temperatura, observa-se o desaparecimento das bandas próximas a 602, 626, 762 e 845 cm^{-1} no espectro Raman obtido a temperatura de 423 e 443 K, respectivamente, bem como a coalescência das bandas em torno de 788 e 796 (em 791 cm^{-1}) à temperatura de 443 K. Estes fatos podem ser associados aos efeitos induzidos pelo início do processo de fusão do cristal.

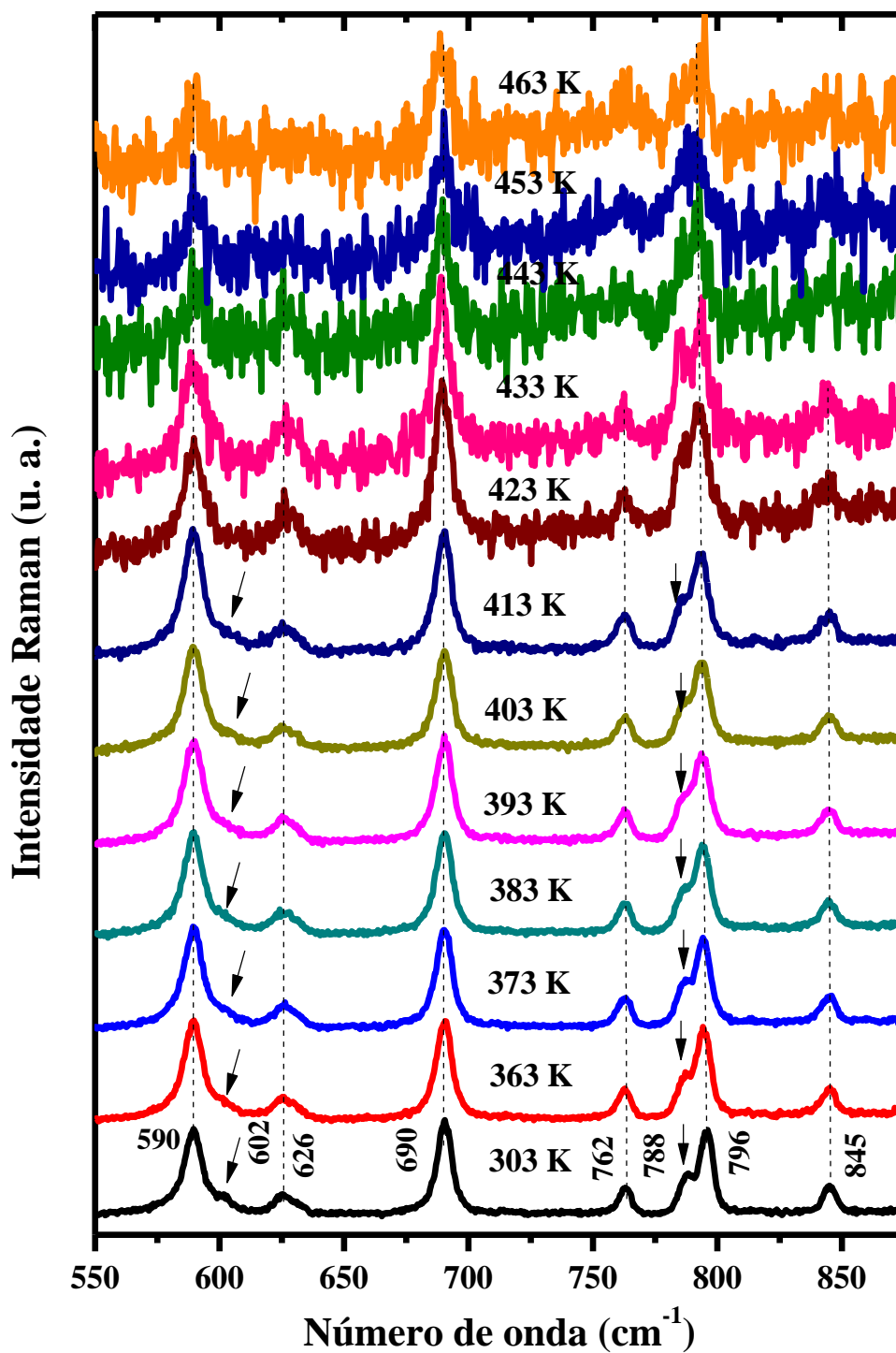


Figura 5.26: Espectros Raman do cristal APTD em função da temperatura entre 303 e 463 K, região espectral 550-875 cm^{-1} .

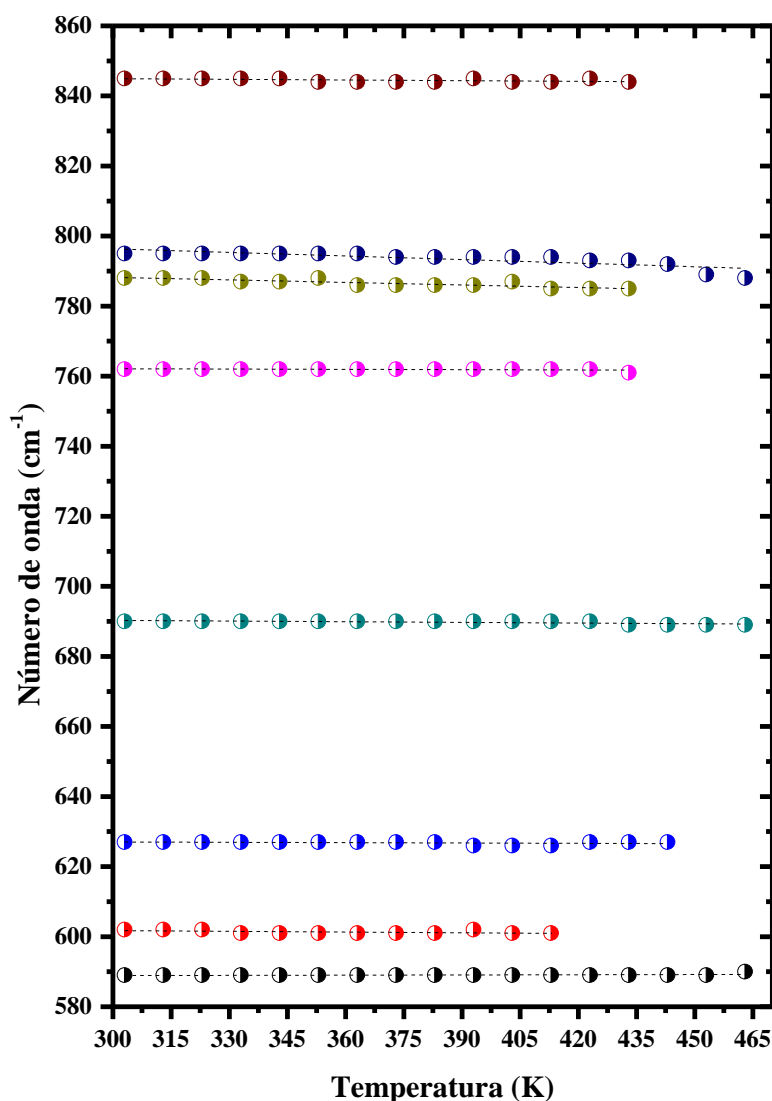


Figura 5.27: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 303 e 463 K, região espectral 580-860 cm^{-1} .

A Figura 5.28 mostra os espectros Raman de APTD coletado no intervalo de temperatura entre 303 e 463 K, região espectral 900-1350 cm^{-1} , sendo característica das vibrações dos anéis R1 e R2, entre outras, $\nu(\text{C-C})$, $\delta(\text{CH})$, $\nu(\text{C-S})$, $\nu(\text{N-N})$, $\rho(\text{NH}_2)$ e $\beta(\text{C-N-N})$. Com o aumento de temperatura, verifica-se o desaparecimento das bandas Raman em torno de 966, 1037, 1084, 1269, 1292 e 1337 cm^{-1} nos espectro Raman medido nos valores de temperatura acima de 413 K, em concordância com as demais regiões espectrais. Este fato pode ser relacionado ao aumento. As demais bandas permanecem no espectro Raman até a temperatura de 463 K, evidenciando as contribuições do anel aromático. Para melhor apreciação destes acontecimentos, foi disponibilizado na Figura 5.29 o gráfico da dependência do número de onda em função da temperatura.

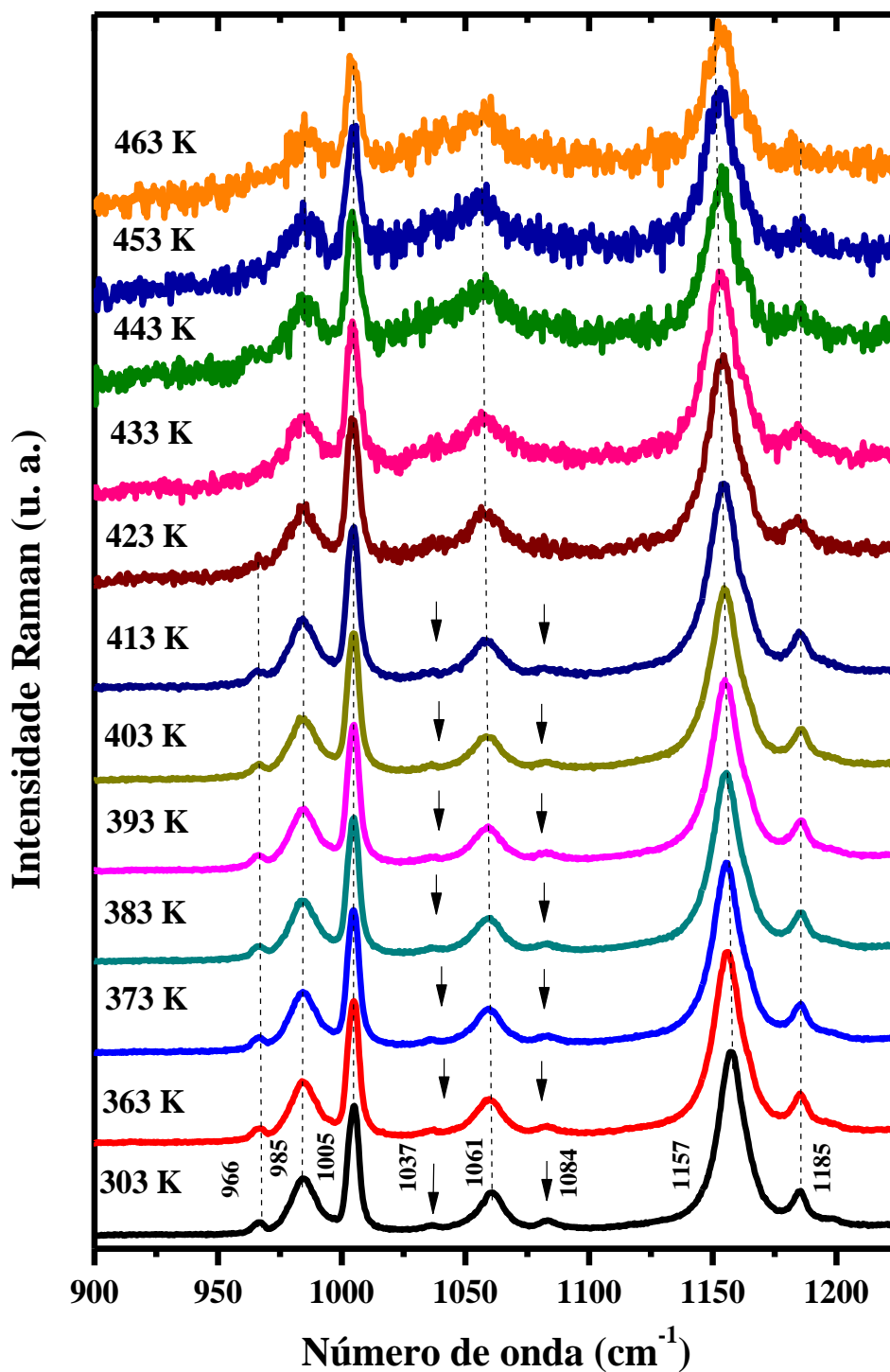


Figura 5.28: Espectros Raman do cristal APTD em função da temperatura entre 303 e 463 K, região espectral 900-1350 cm^{-1} .

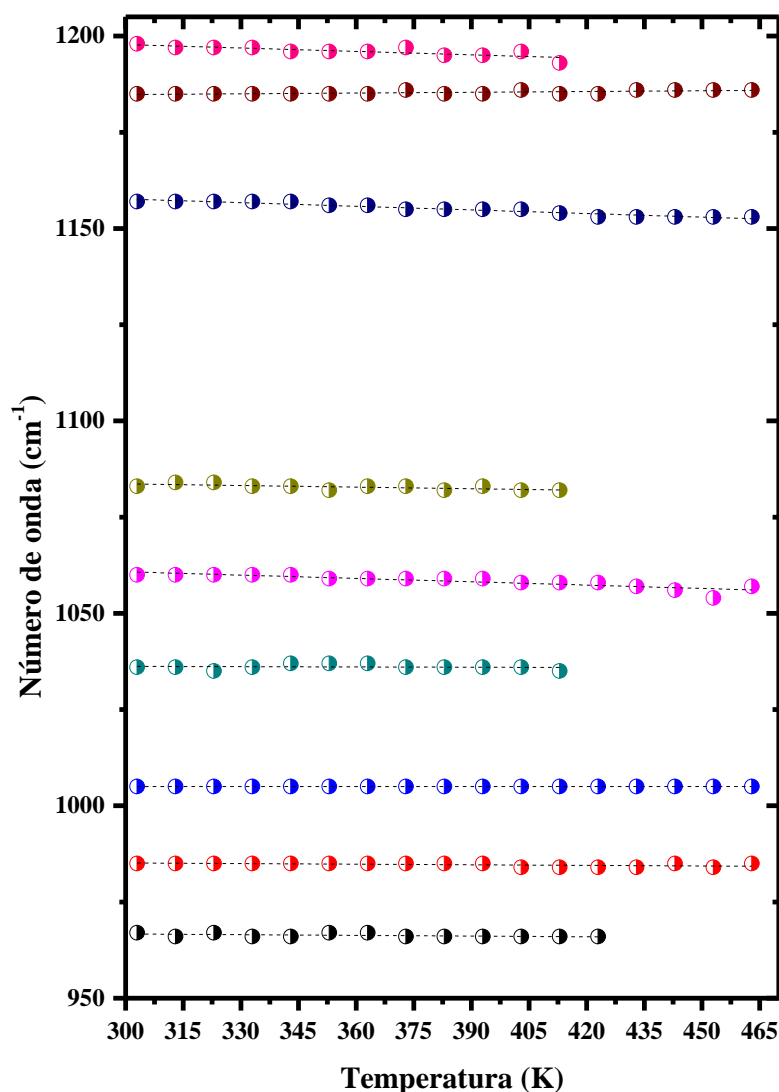


Figura 5.29: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 303 e 463 K, região espectral 950-1205 cm^{-1} .

A Figura 5.30 mostra os espectros Raman de APTD no intervalo de temperatura entre 303 e 463 K, região espectral 1225-1425 cm^{-1} , sendo característica das vibrações dos anéis R1 e R2, entre elas $\delta(\text{CH})$, $\rho(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{C-C})$, $\nu(\text{C-N})$, $\beta(\text{C-C-C})$ e $\beta(\text{N-C-S})$. Com o aumento de temperatura, as bandas em torno de 1249, 1332 e 1351 cm^{-1} não são mais evidentes no espectro Raman obtido a temperatura de 413 K. Por outro lado, as bandas próximas a 1269, 1292, 1317, 1381 e 1390 cm^{-1} são observadas no espectro Raman até a temperatura em torno de 443 K e acima deste valor de temperatura torna-se extremamente difícil a análise desta região devido ao aumento do ruído espectral. Tal fato também foi observado para outras faixas vibracionais. A Figura 5.31 exibe o gráfico da dependência do número de onda em função da temperatura para a região espectral 1240-1400 cm^{-1} . Nesta figura, observa-se o comportamento linear das bandas Raman em função da temperatura.

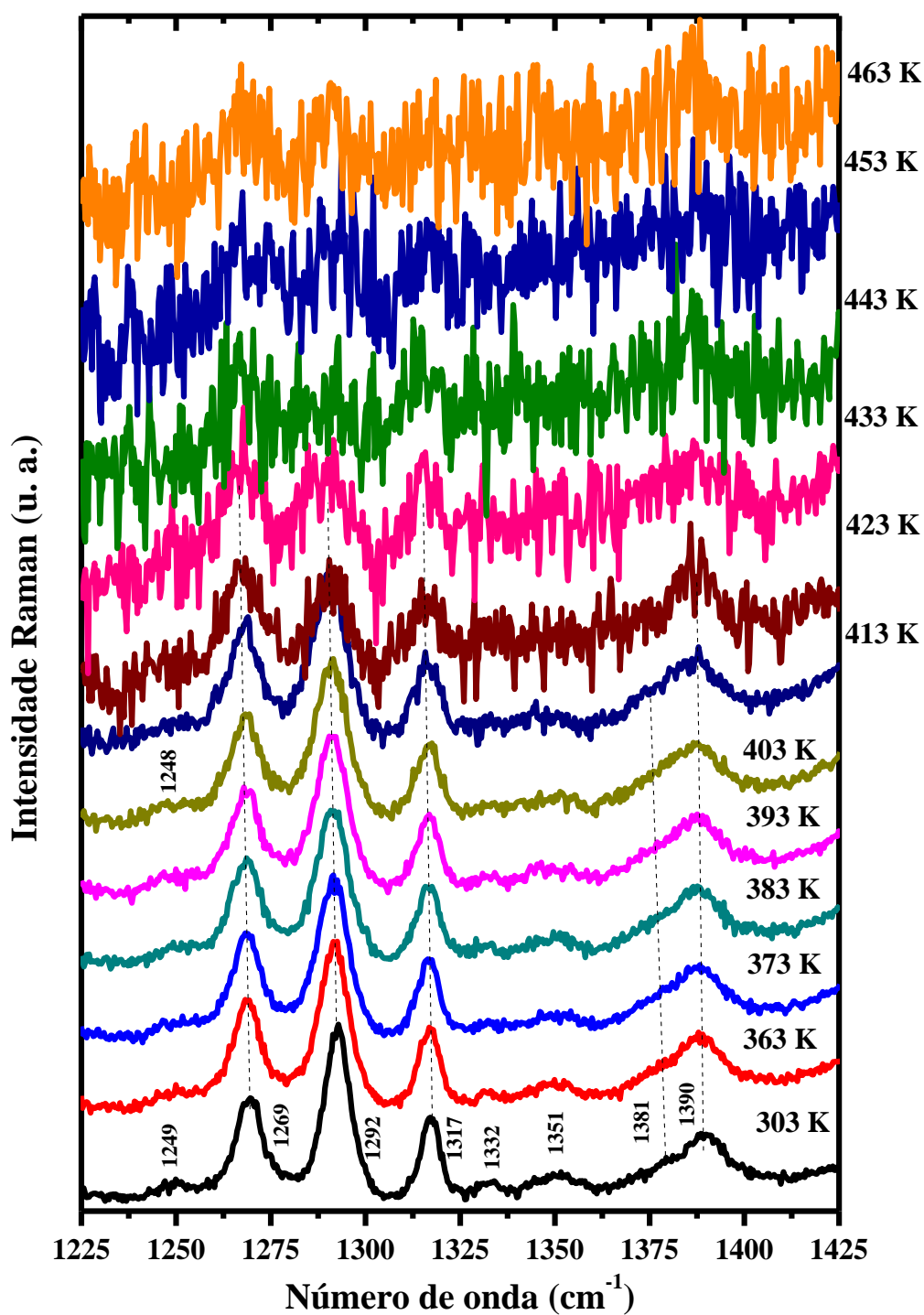


Figura 5.30: Espectros Raman do cristal APTD em função da temperatura entre 303 e 463 K, região espectral 1225-1425 cm⁻¹.

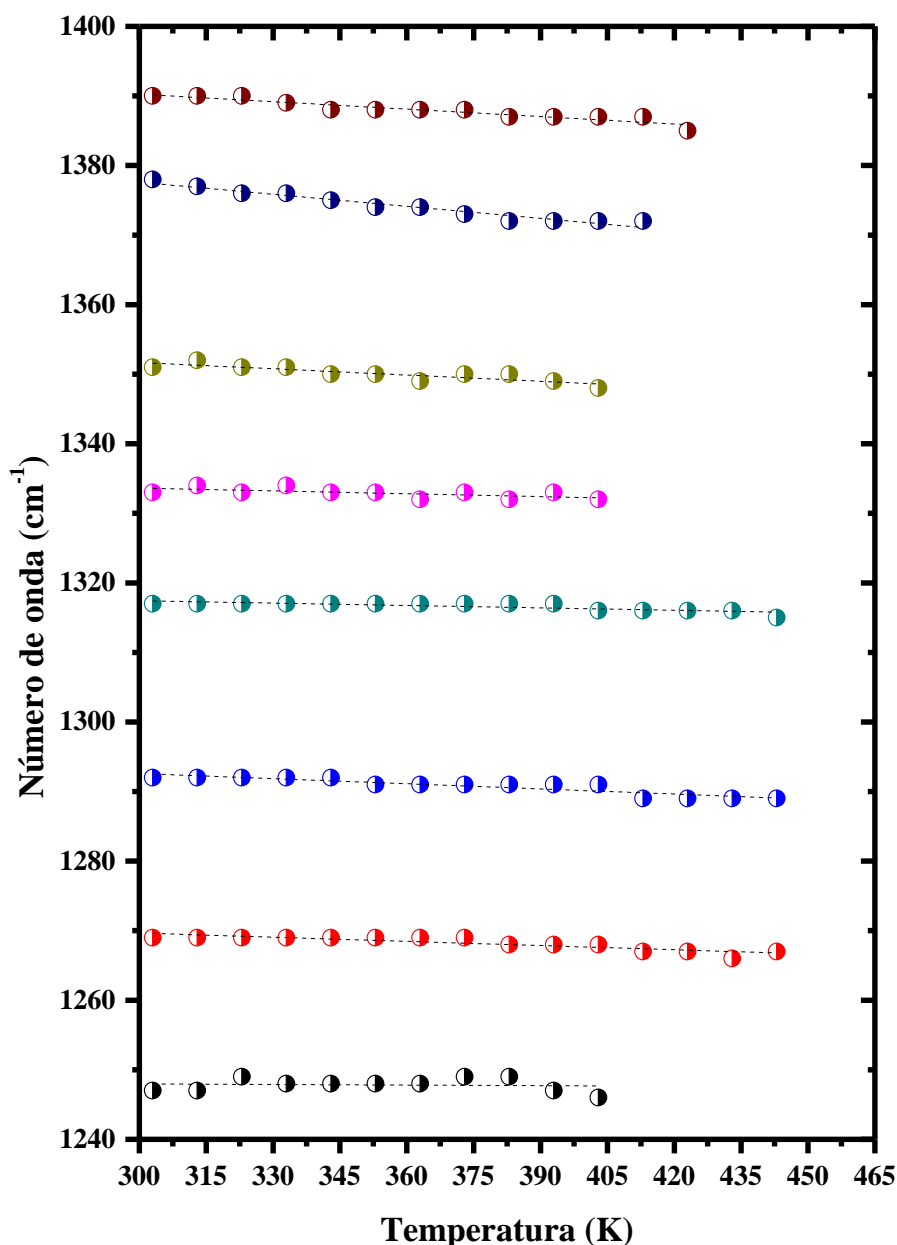


Figura 5.31: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 303 e 463 K, região espectral 1240-1400 cm^{-1} .

A Figura 5.32 mostra os espectros Raman de APTD registrado no intervalo de temperatura entre 303 e 463 K, região espectral 1425-1650 cm^{-1} . Com o incremento de temperatura, visualiza-se o desaparecimento da banda Raman em torno de 1481 cm^{-1} e do “ombro” em 1599 cm^{-1} nos espectro Raman medidos acima de 413 K. Estes fenômenos também estão em comum acordo com as demais regiões espectrais. É interessante mencionar que esta região é que menos sofre influencia dos efeitos provenientes do aumento de temperatura, sendo este fato relacionado a forte ligação química das duplas ligações de carbono do anel R2, $\nu(\text{C-C})$, que emergem nesta faixa vibracional. A Figura 5.33 apresenta o

gráfico da dependência do número de onda em função da temperatura para a região espectral 1440-1610 cm^{-1} . Nesta figura, observa-se o comportamento quase linear das bandas Raman em função da temperatura.

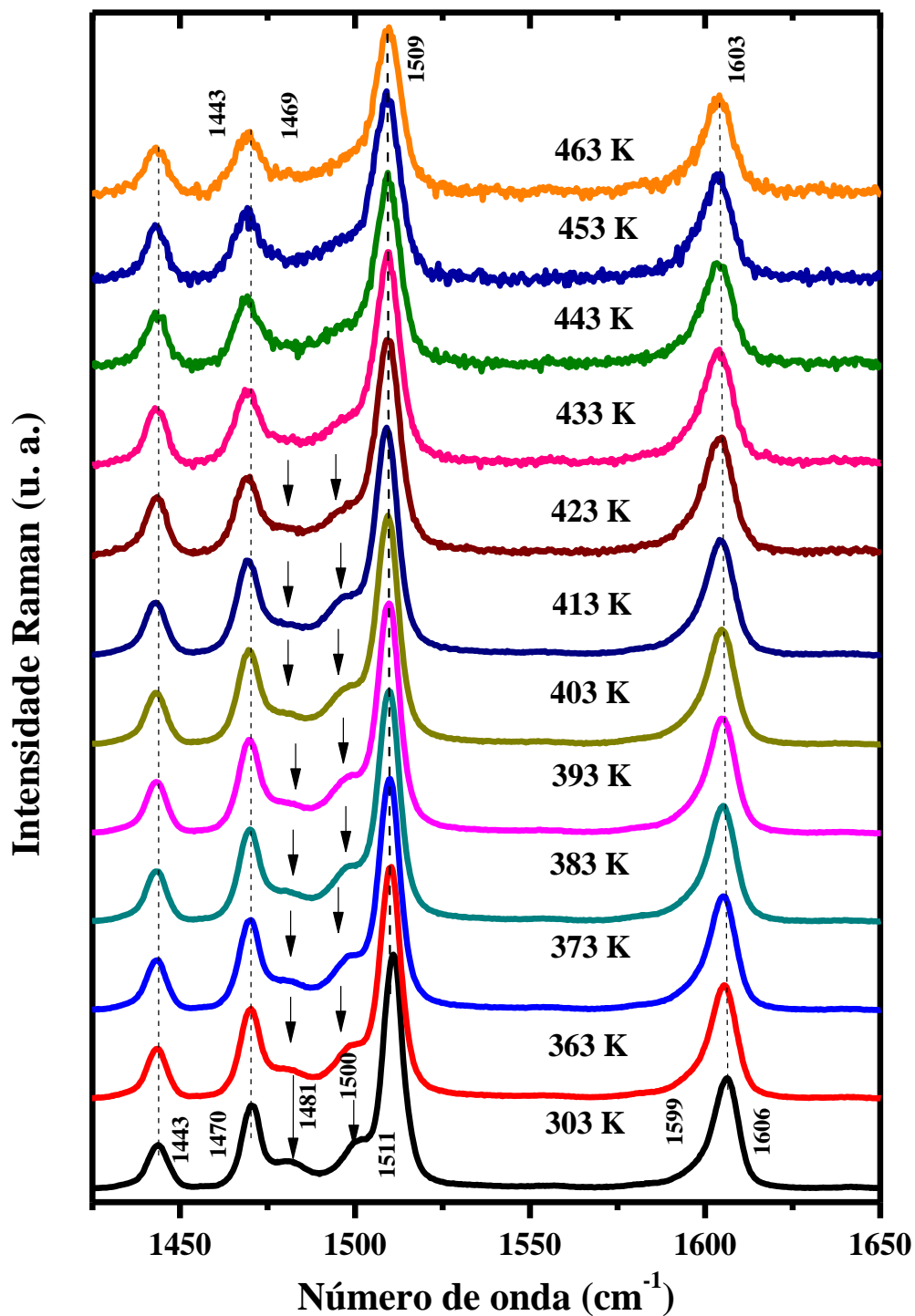


Figura 5.32: Espectros Raman do cristal APTD em função da temperatura entre 303 e 463 K, região espectral 1425-1650 cm^{-1} .

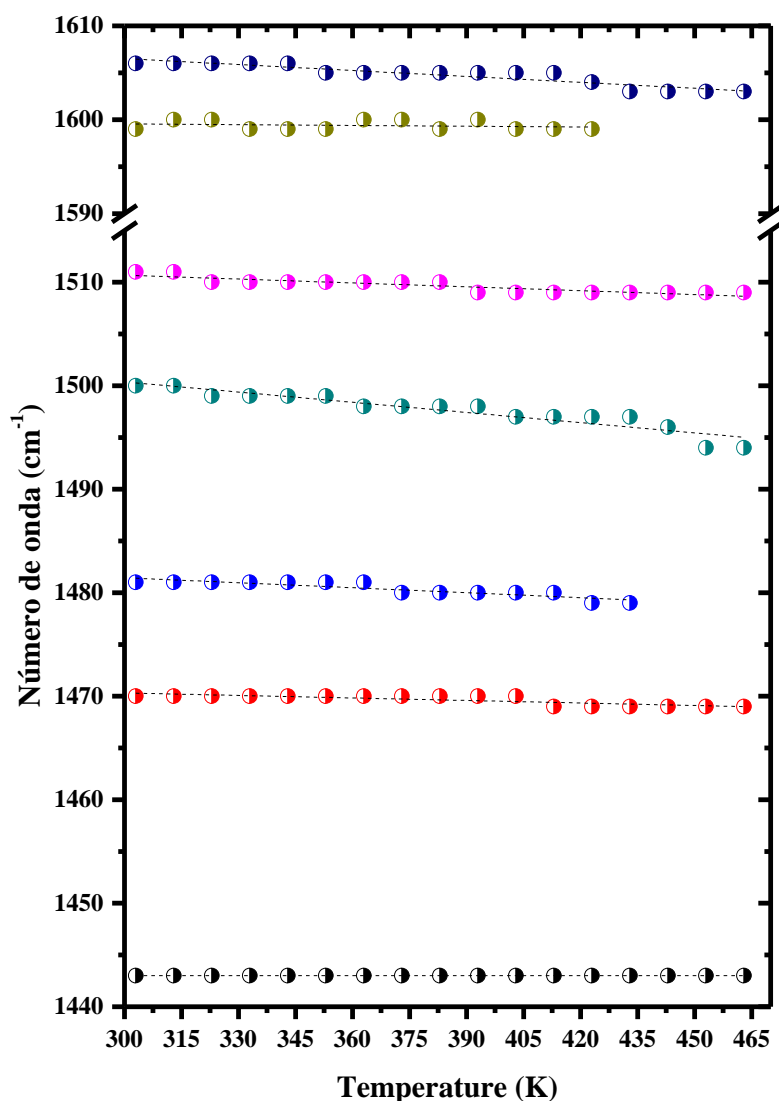


Figura 5.33: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 303 e 473 K, região espectral 1440-1610 cm^{-1} .

A Figura 5.34 mostra os espectros Raman de APTD coletado no intervalo de temperatura entre 303 e 463 K, região espectral 2950-3350 cm^{-1} e a Figura 5.35 a dependência do número de onda com a temperatura. Nestas figuras, visualizam-se a coalescência das bandas associadas ao estiramento de CH – $\nu(\text{CH})$ em torno de 3060 e 3068 cm^{-1} em uma única contribuição vibracional centrada em 3063 cm^{-1} a temperatura de 413 K. E, em 423 K os modos vibracionais associados ao estiramento do grupo amina – $\nu(\text{NH}_2)$ próximos a 3203 e 3287 cm^{-1} não são mais observados no espectro Raman.

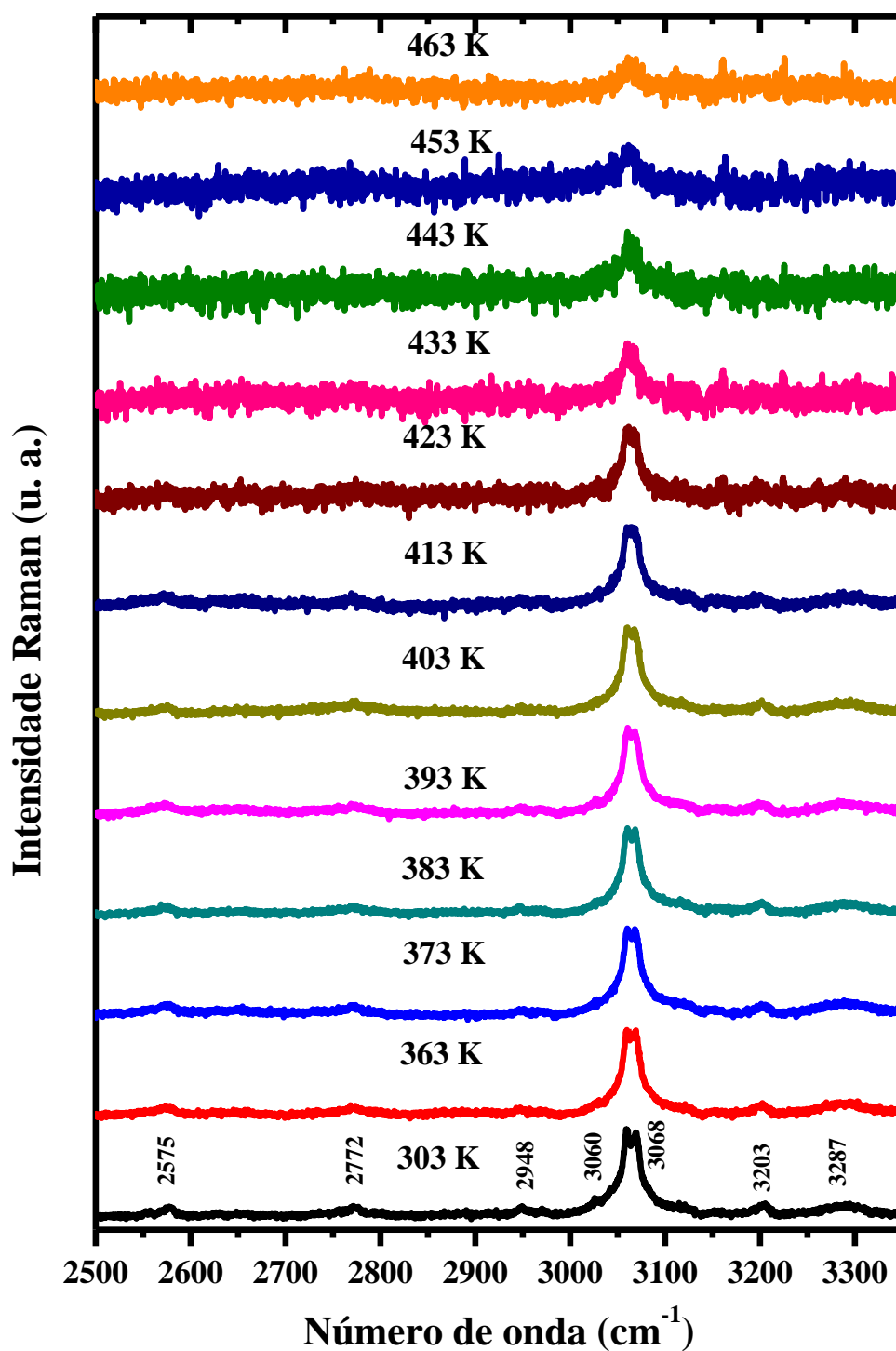


Figura 5.34: Espectros Raman do cristal APTD em função da temperatura entre 303 e 463 K, região espectral 2500-3350 cm^{-1} .

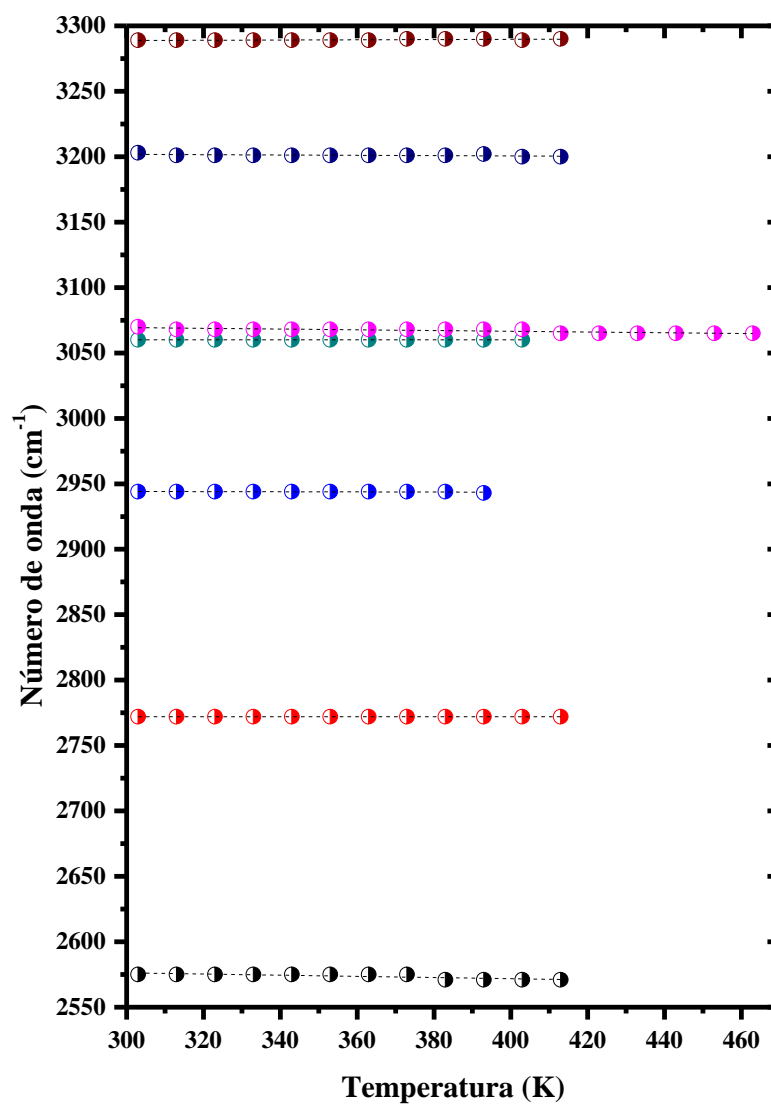


Figura 5.35: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 303 e 473 K, região espectral 2500-3350 cm^{-1} .

5.4 Efeitos de pressão

Inicialmente, avaliaremos as modificações no espectro Raman de APTD através dos espectros obtidos a temperatura de 10 e de 290 K e a pressão de 2,9 GPa, com o intuito de verificar contribuições espúrias, assim como, contrastar as influências dos efeitos de pressão e temperatura. A seguir, exploraremos os efeitos de anarmonicidade e possíveis transições de fase induzida pela aplicação de pressão no cristal, conforme ilustra a Figura 5.36. Na Figura 5.36 (a), verifica-se o deslocamento significativo de algumas bandas Raman, bem como ganho de intensidade relativa com o aumento de pressão aplicada sobre o cristal quando comparados com os espectros obtidos a temperatura de 10 e 290 K e, como consequência, algumas bandas são melhor identificadas neste processo como, por exemplo, a banda centrada em 85, 95 e 100 cm^{-1} à temperatura de 290 pelas bandas em 114, 126 e 100 cm^{-1} à 2,9 GPa. No entanto, estes desdobramentos podem ser associados às seguintes causas: (i) remoção de degenerescência, (ii) redução no comprimento da ligação intermolecular, (iii) modos mais dependentes em função da pressão aplicada (iv) mudança no ângulo diedral. Assim, estas mudanças por si só não foram associadas à transição de fase do cristal investigado e, assim mais detalhes necessitam ser explorados sobre o espectro do cristal. Na Figura 5.36 (b) visualiza-se a separação da banda em 434 cm^{-1} (290 K) em duas componentes centradas em 441 e 454 cm^{-1} a pressão de 2,9 GPa. É relevante mencionar que as bandas em torno de 409 e 417 cm^{-1} que coalescem em uma única componente centrada em 410 cm^{-1} (em torno de 303 K) não exhibe desdobramento com o aumento de pressão aplicada até a temperatura de 2,9 GPa. Outro fato interessante apresentado na Figura 5.36 (c) é o desdobramento da banda próxima a 663 cm^{-1} (290 K) em duas componentes em 767 e 775 cm^{-1} e ainda nota-se a junção das bandas em 800 e 807 cm^{-1} no espectro Raman medido a 2,9 GPa. E, por fim, na Figura 5.36 (d) constata-se o desaparecimento da banda próxima a 967 cm^{-1} , bem como a aglutinação das bandas centradas em 985, 989 e 1005 cm^{-1} , resultando em um tripleto entre 996 e 1011 cm^{-1} .

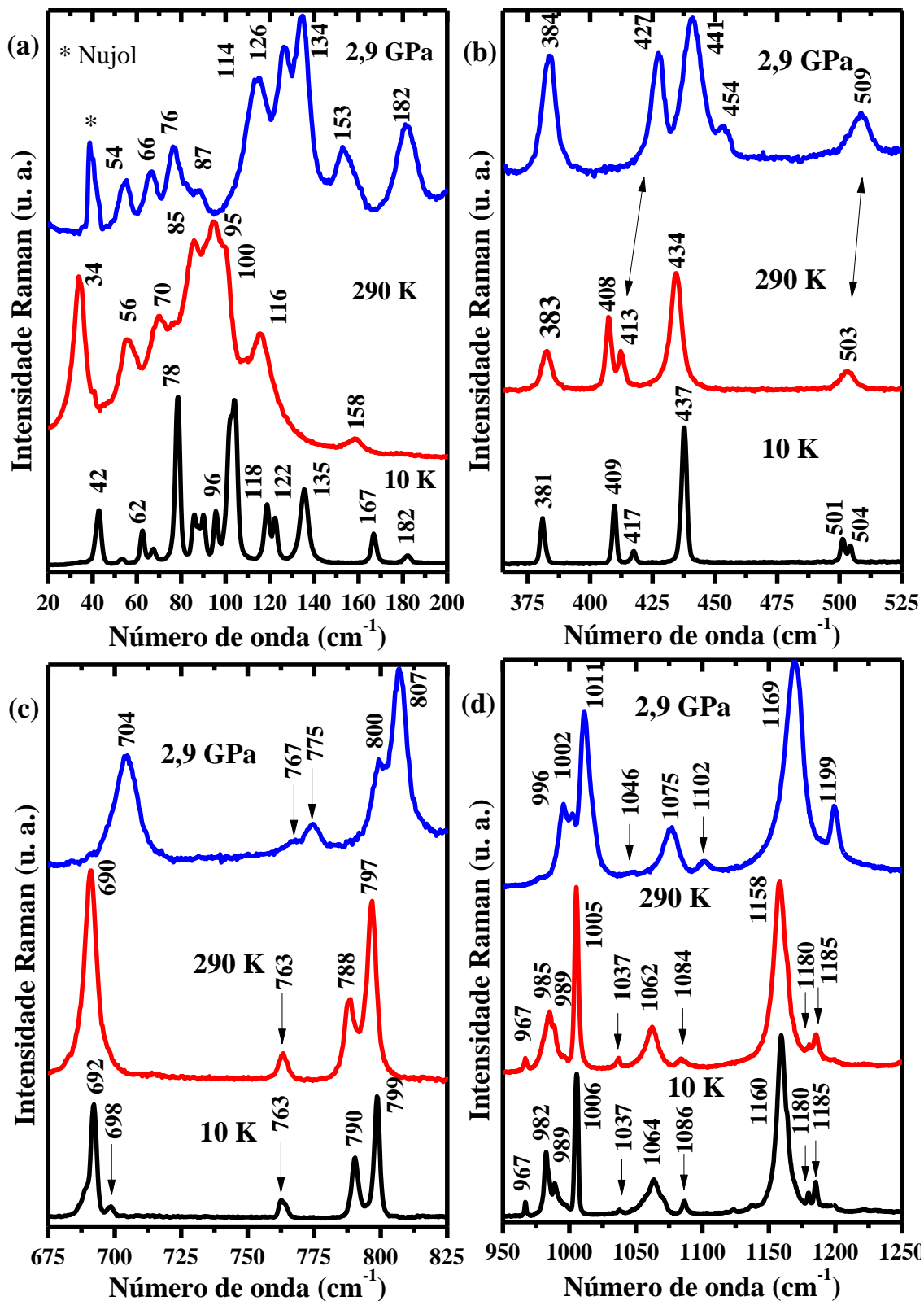


Figura 5.36: Espectro Raman de APTD em função dos valores selecionados de temperatura (10 e 290 K) e pressão (2,9 GPa), região espectral: (a) 20-200 cm^{-1} , (b) 365-525 cm^{-1} , (c) 675-825 cm^{-1} e (d) 950-1250 cm^{-1} .

Agora discutiremos os efeitos induzidos pela aplicação de pressão no cristal APTD. Destaca-se que o espectro Raman para a região espectral entre 2500-3400 cm^{-1} não é contemplado neste estudo, uma vez que se registra uma grande influência do Nujol, que é usado como fluido transmissor de pressão. A Figura 5.37 mostra a evolução do espectro Raman de APTD na região espectral 15-275 cm^{-1} para os valores selecionados de pressão entre 0 e 2,9 GPa e Figura 5.38 o gráfico do número de onda em função da pressão aplicada. Com o aumento de pressão visualizam-se os seguintes fenômenos associados à anarmonicidade, sendo eles: (i) deslocamento das bandas para o azul; (ii) ganho de intensidade relativa; e (iii) desdobramento/coalescência de bandas. Por exemplo, a banda em torno de 56 cm^{-1} desdobra-se em duas componentes (em 60 e 66 cm^{-1}) à pressão de 0,3 GPa. Em 0,8 GPa, observa-se o surgimento de uma banda em torno de 51 cm^{-1} . No entanto, o aparecimento desta banda não implica necessariamente em uma transição de fase do cristal, visto que ela está provavelmente sobreposta pela contribuição do Nujol no espectro Raman à pressão ambiente. Outro evento interessante a ser mencionado está relacionado aos desdobramentos e coalescências das componentes oriundas da banda próxima a 116 cm^{-1} , a saber: (i) entre 0 e 0,5 GPa, ocorre o seu desdobramento em duas componentes centradas em 128 e 142 cm^{-1} ; (ii) em 0,8 GPa, a banda centrada em 128 cm^{-1} desdobra-se em duas componentes próximas a 132 e 140 cm^{-1} ; (iii) em 1,5 GPa, verifica-se a coalescência das componentes localizadas próximas a 132 e 133 cm^{-1} em uma única componente centrada em 133 cm^{-1} , sendo que a última componente tem sua origem no desdobramento da banda centrada em 121 cm^{-1} (1,3 GPa); (iv) e, por fim, também se visualiza a coalescência das componentes em 163 e 172 cm^{-1} (1,9 GPa) resultando na banda centrada em 182 cm^{-1} no espectro Raman coletado a 2,9 GPa. Estes acontecimentos podem ser relacionados a mudanças conformacionais das unidades moleculares. Ademais, observa-se a inversão de intensidade das bandas em torno de 70, 87 e 97 cm^{-1} , com o aumento de pressão. Também é relevante dizer que as discontinuidades observadas na inclinação da reta $d\omega/dP$ no intervalo entre 0,5 e 2 GPa, provavelmente, estão relacionadas a mudanças conformacionais do cristal molecular. Embora, a aplicação de pressão sobre o material resultou em diversas modificações no perfil Raman, no entanto, são reversíveis após a sua descompressão. O comportamento dos modos Raman em função da aplicação de pressão foi razoavelmente ajustado com o uso da expressão linear do tipo $\omega = \omega_0 + \alpha P$, cujos valores foram listados na Tabela B.7, Tabela B.8 e Tabela B.9. Este comportamento sugere mudanças no valor do comprimento das ligações H e do ângulo diedral entre os anéis R1 e R2.

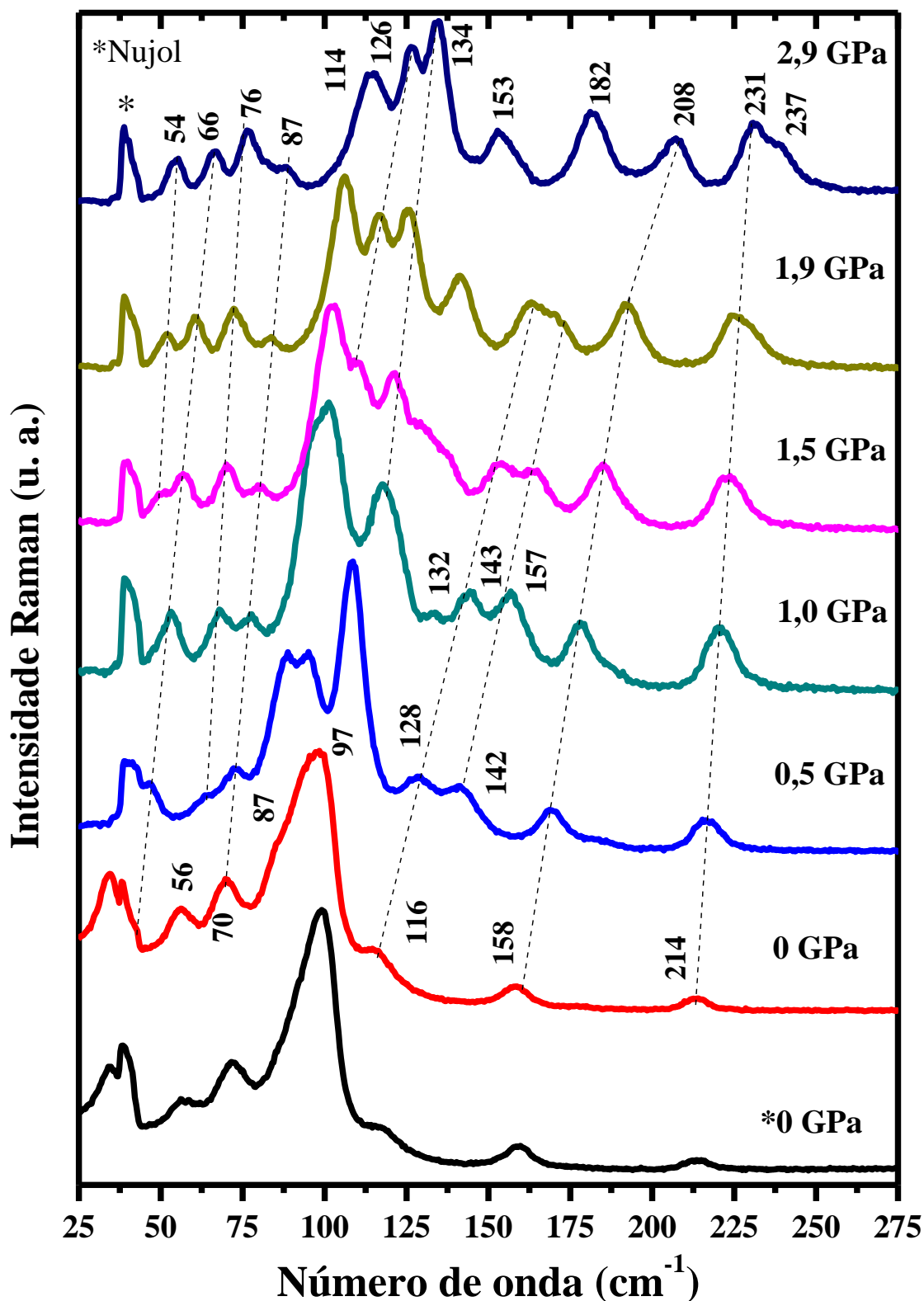


Figura 5.37: Evolução do espectro Raman de APTD na região espectral 15-275 cm^{-1} para diversos valores de pressão entre 0 e 2,9 GPa.

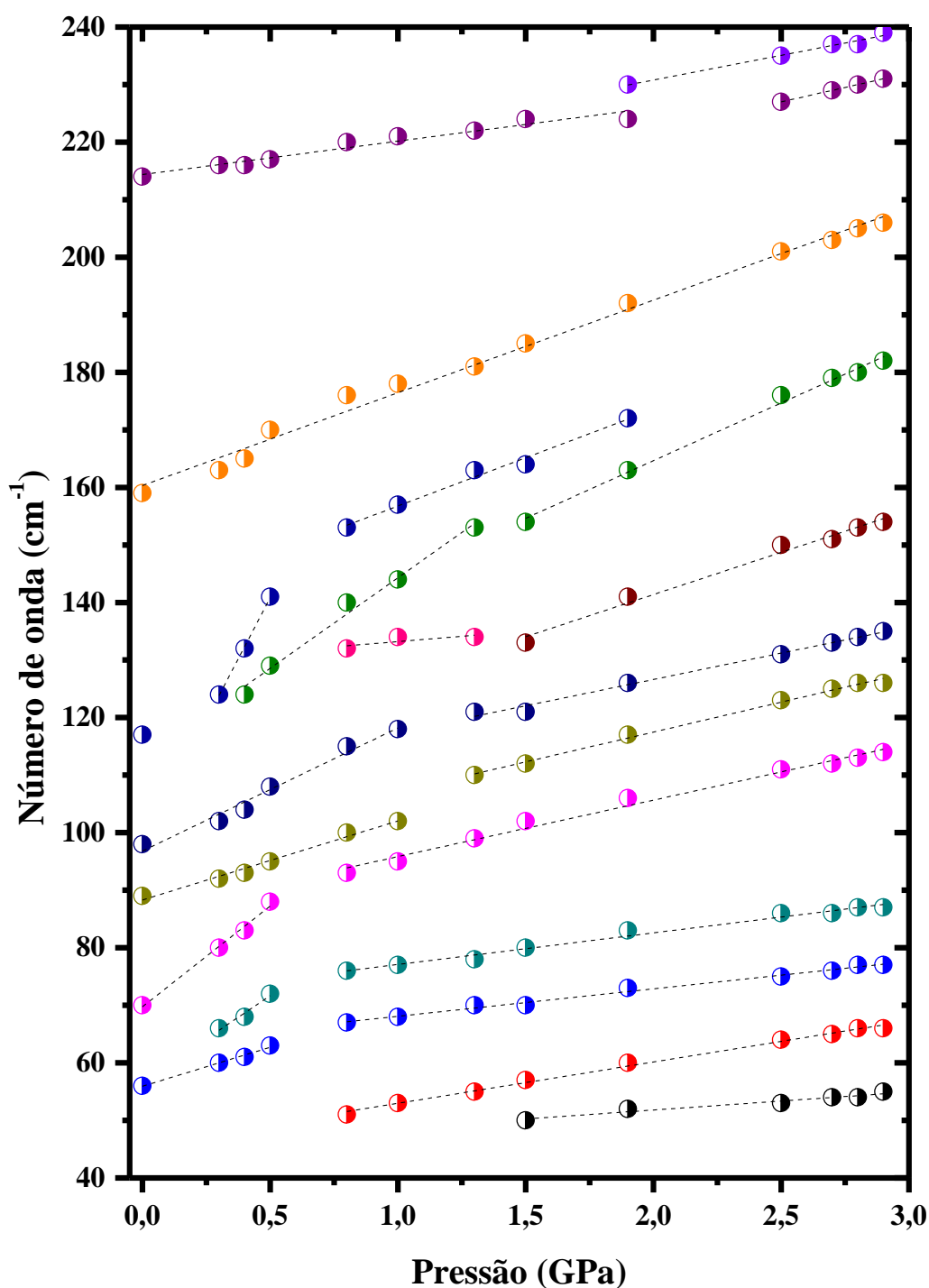


Figura 5.38: Dependência do número de onda em função da pressão entre 0 e 2,9 GPa, região espectral 40-240 cm^{-1} .

A Figura 5.39 exibe a evolução do espectro Raman de APTD na região espectral 275-550 cm^{-1} para os valores selecionados de pressão entre 0 e 2,9 GPa, onde observa-se modos vibracionais relacionados a torsão (τ) estrutural, deformação de CH no plano (δ) e fora do plano (γ) e rotação (ρ) de NH_2 . A Figura 5.40 mostra o gráfico do número de onda em função do aumento da pressão aplicada sobre o material, cujo comportamento quase linear. Com a

aplicação de pressão sobre o cristal observa-se o desdobramento da banda Raman em torno de 435 cm^{-1} em duas componentes situadas em 437 e 441 cm^{-1} , sendo relacionado a redução do comprimento das ligações atômicas da molécula APTD. As demais bandas presentes na última figura exibem o comportamento típico induzido pelo aumento de pressão, conforme mencionado. Também se destaca a descontinuidade da reta $d\omega/dP$ para as bandas centradas em 295 e 332 cm^{-1} no intervalo entre $0,5$ e $0,8$ GPa. Este fato sugere mudanças conformacionais no cristal APTD.

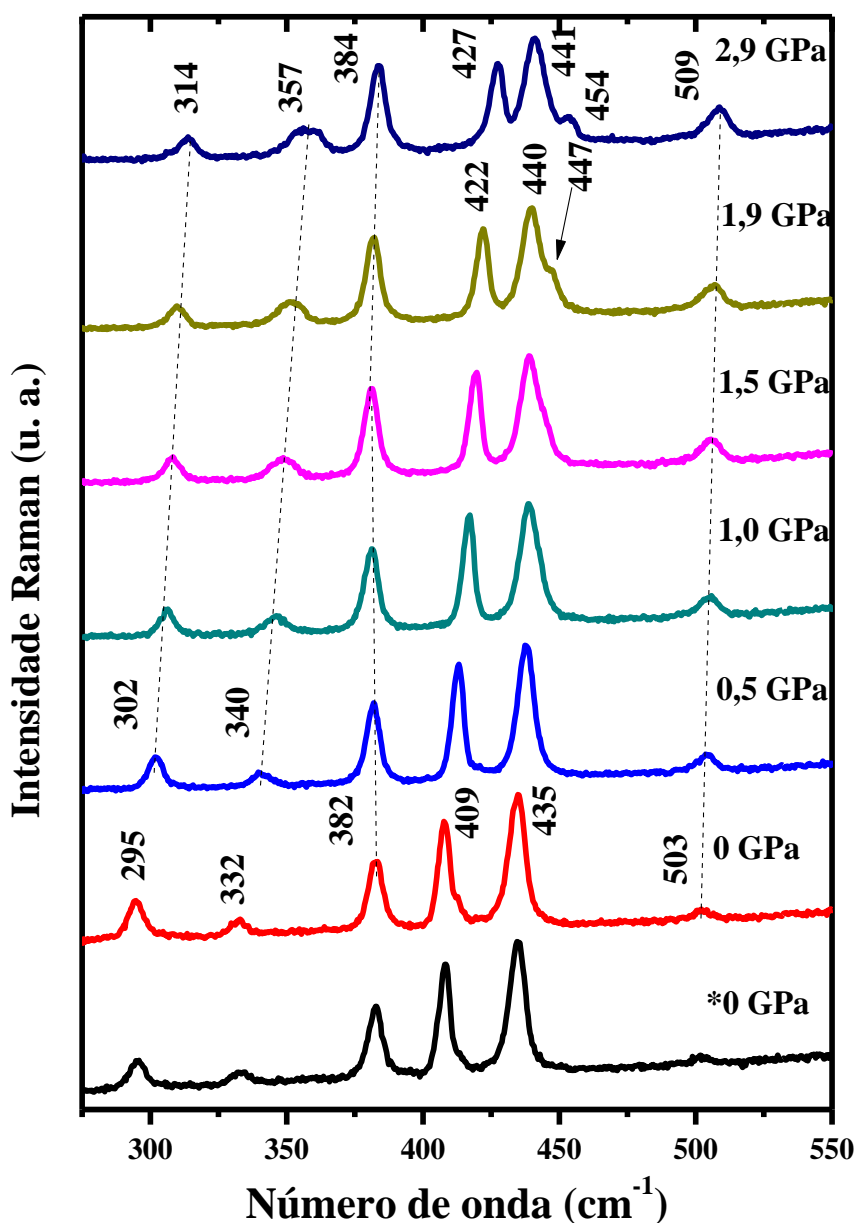


Figura 5.39: Evolução do espectro Raman de APTD na região espectral $275\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ para diversos valores de pressão entre 0 e $2,9$ GPa.

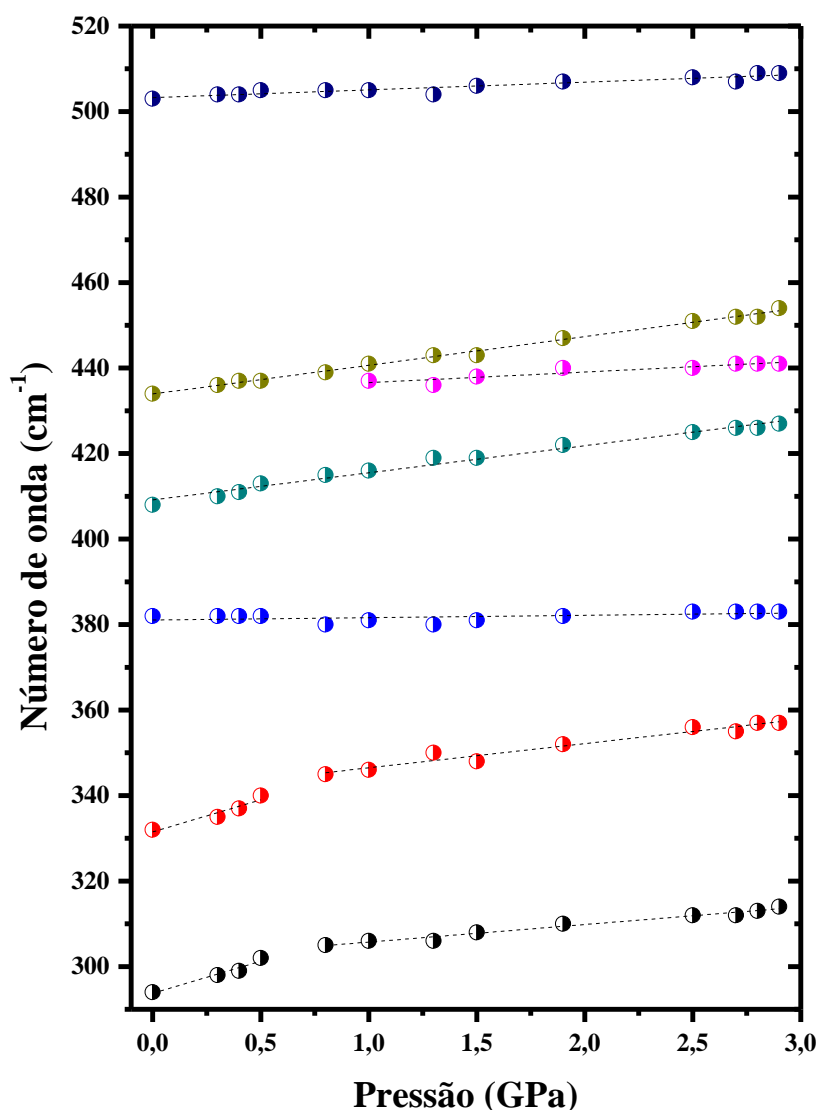


Figura 5.40: Dependência do número de onda em função da pressão entre 0 e 2,9 GPa, região espectral 280-520 cm^{-1} .

A Figura 5.41 mostra a evolução do espectro Raman de APTD na região espectral 550-900 cm^{-1} para os valores selecionados de pressão entre 0 e 2,9 GPa, sendo esta região caracterizada pelos movimentos vibracionais de torsão (τ) estrutural, deformação de CH no plano (δ) e fora do plano (γ) e rotação (ρ) de NH_2 . Aplicando pressão sobre o cristal, constata-se que o seu espectro Raman exibe o desdobramento da banda em torno de 626 cm^{-1} em duas componentes próximas a 624 e 636 cm^{-1} a pressão de 0,5 GPa, assim como o desdobramento da banda em torno de 764 cm^{-1} em duas componentes próximas a 765 e 774 cm^{-1} a pressão de 2,5 GPa. Estes episódios, provavelmente, estão relacionados a variação no valor do ângulo diedral entre os anéis R1 e R2 compreendido pelos átomos S1-C2-C3-C4. Tais acontecimentos podem ser visualizados com mais clareza na Figura 5.42 através do gráfico do número de onda em função do aumento de pressão. Nesta figura, verifica-se que o

comportamento linear dos modos vibracionais em função da aplicação de pressão. Outro evento a ser mencionado é a redução de intensidade relativa da banda atribuída a deformação de CH no plano em torno de 846 cm^{-1} com o aumento de pressão aplicada sobre o cristal, sendo este acontecimento provavelmente relacionado a mudanças conformacionais de APTD. Destaca-se que as mudanças observadas no perfil Raman são reversíveis após a descompressão total do material.

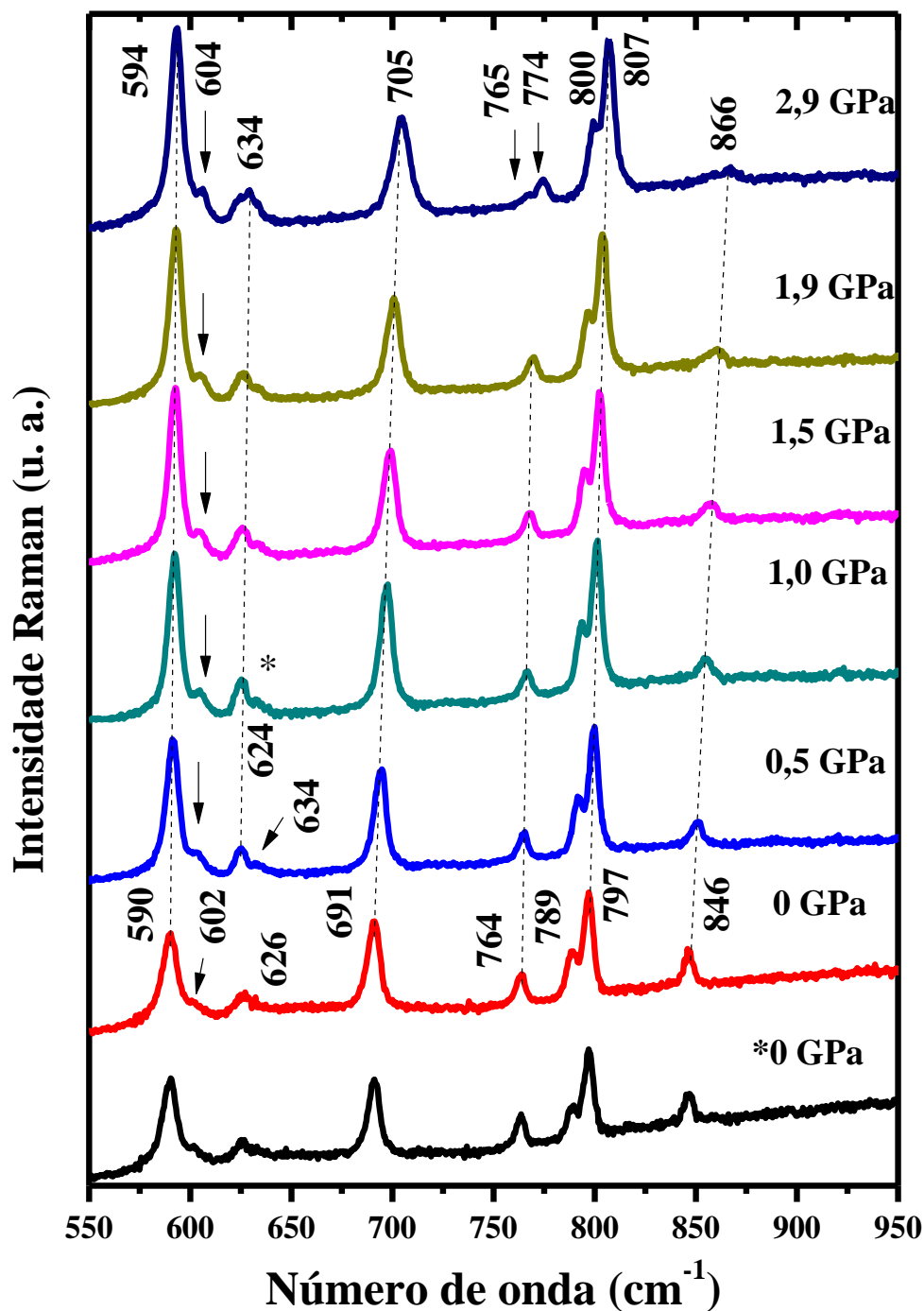


Figura 5.41: Evolução do espectro Raman de APTD na região espectral $550\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ para diversos valores de pressão entre 0 e 2,9 GPa.

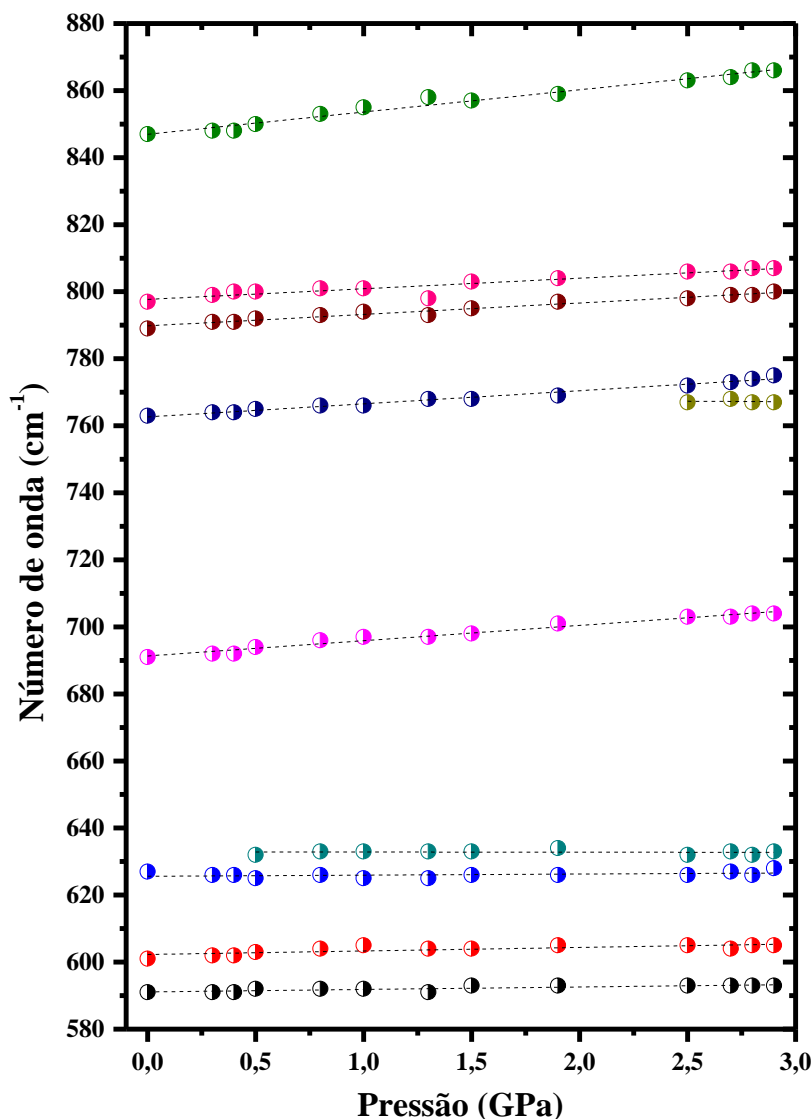


Figura 5.42: Dependência do número de onda em função da pressão entre 0 e 2,9 GPa, região espectral 580-880 cm^{-1} .

A Figura 5.43 mostra a evolução do espectro Raman de APTD na região espectral 900-1250 cm^{-1} para os valores selecionados de pressão entre 0 e 2,9 GPa e a Figura 5.44 a dependência com a pressão para esta faixa espectral. Nesta região espectral são aguardadas vibrações relacionadas a R1 e R2 como, por exemplo, $\delta(\text{CH})$, $\rho(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{C-C})$, $\nu(\text{C-N})$, $\beta(\text{C-C-C})$ e $\beta(\text{N-C-S})$. Com o incremento de pressão, observa-se a significativa redução de intensidade relativa da banda em torno de 967 cm^{-1} no espectro Raman registrado a 2,9 GPa. Este evento também indica uma possível mudança conformacional para cristal, condizente com a descrição realizada para a banda centrada em 846 cm^{-1} . Menciona-se também a formação entre 975 e 1025 cm^{-1} à pressão de 2,9 GPa dado pelas bandas atribuídas aos modos vibracionais $\nu(\text{C-C})$ e $\beta(\text{C-N-N})$ próximas a 986, 989 e 1006 cm^{-1} (em 0 GPa). Tal episódio

pode ser atribuído aos efeitos de anarmonicidade induzido pelo aumento da aplicação de pressão sobre o cristal.

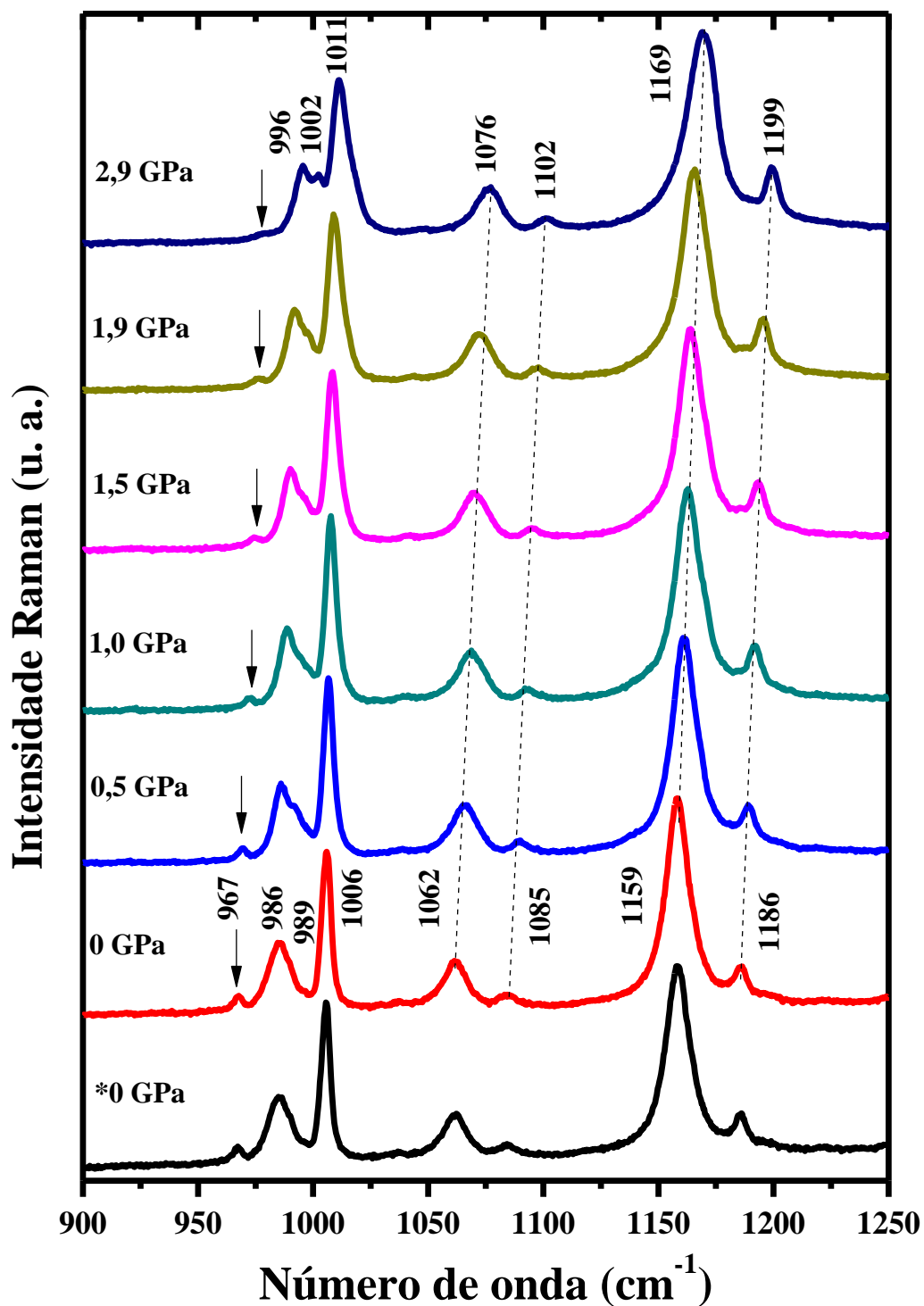


Figura 5.43: Evolução do espectro Raman de APTD na região espectral 900-1250 cm⁻¹ para diversos valores de pressão entre 0 e 2,9 GPa.

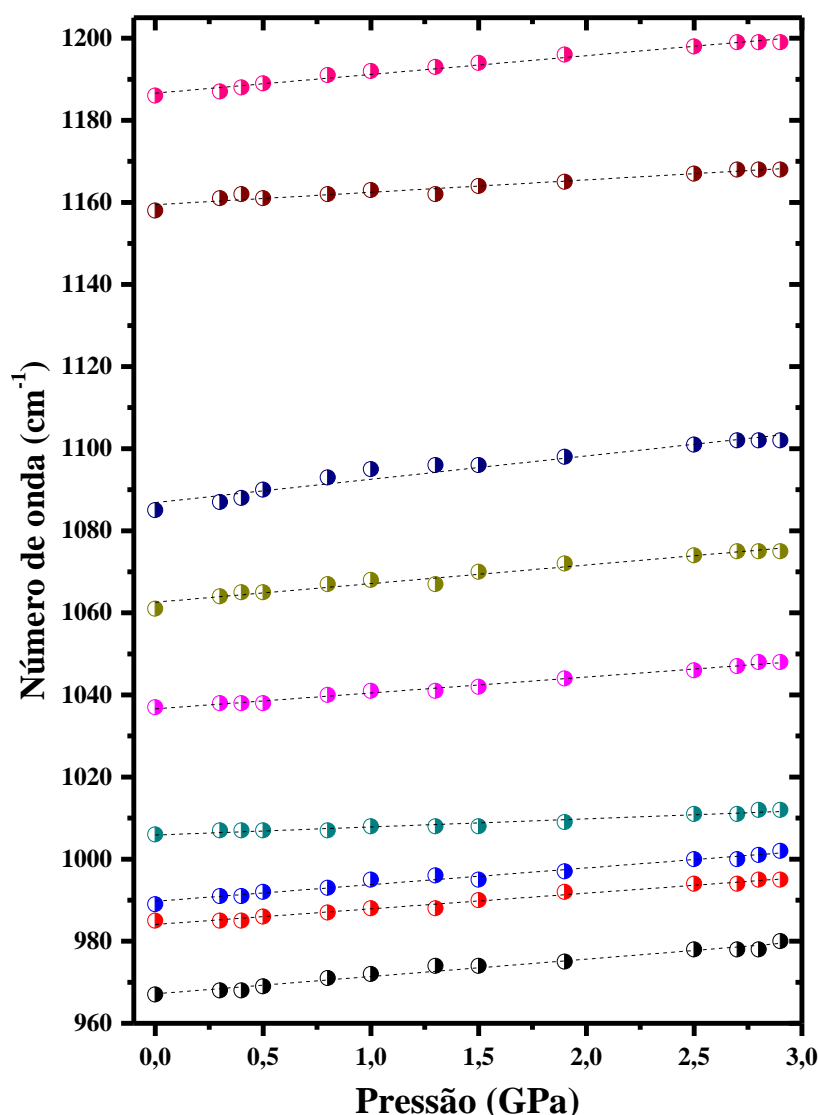


Figura 5.44: Dependência do número de onda em função da pressão entre 0 e 2,9 GPa, região espectral 960-1205 cm^{-1} .

A Figura 5.45 mostra a evolução do espectro Raman de APTD na região espectral 1425-1650 cm^{-1} para os valores selecionados de pressão entre 0 e 2,9 GPa, sendo ela atribuída aos modos vibracionais do tipo $\nu(\text{C-C})$, $\nu(\text{C-N})$ e $\delta(\text{NH}_2)$. Com o aumento de pressão aplicado sobre o material observa-se o desaparecimento da banda associado ao estiramento de carbono-carbono, $\nu(\text{C2-C3})$ próxima a 1502 cm^{-1} em 1 GPa, bem como a proeminente redução da intensidade relativa da banda centrada em 1483 cm^{-1} atribuída ao $\nu(\text{C-C})$ e $\delta(\text{NH}_2)$ a 2,9 GPa, confundindo-se com ruído de fundo. Estes fatos ocorrem em virtude da coalescência com as bandas largas e intensas em torno de 1511 e 1471 cm^{-1} , respectivamente. Em outras palavras, as bandas em 1502 e 1471 cm^{-1} move-se mais rápido do que as bandas em 1511 e 1483 cm^{-1} em virtude das diferentes valores dos coeficientes de pressão α . O comportamento linear dos modos vibracionais para esta região espectral é apresentado na Figura 5.46. Nesta figura

visualiza-se a descontinuidade na inclinação da reta $d\omega/dP$ entre 0,8 e 1 GPa, sendo associado as bandas atribuídas aos movimentos vibracionais de $\nu(\text{C-C})$ e $\delta(\text{NH}_2)$ em torno de 1604 (ombro) e 1607 cm^{-1} .

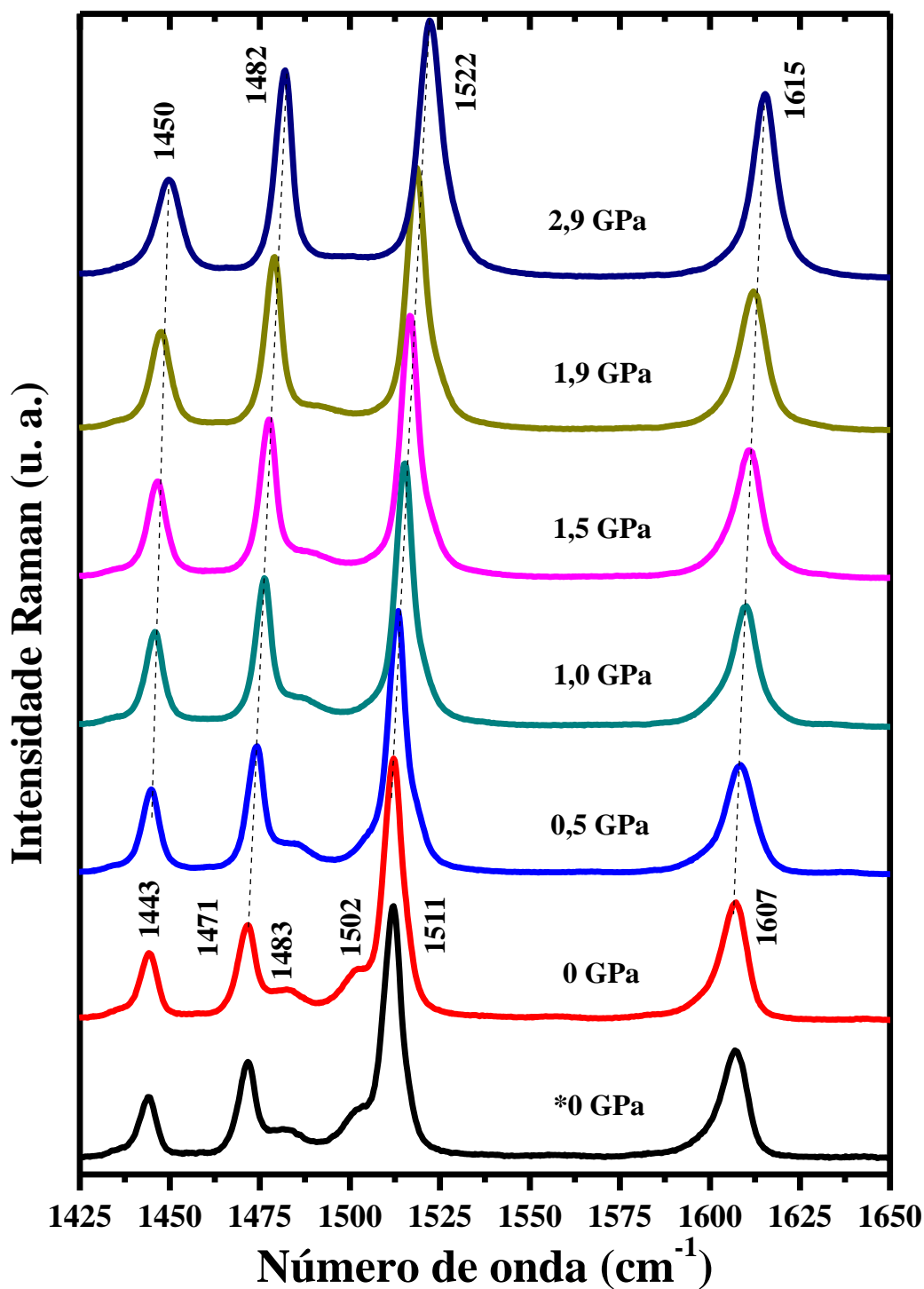


Figura 5.45: Evolução do espectro Raman de APTD na região espectral 1400-1650 cm^{-1} para diversos valores de pressão entre 0 e 2,9 GPa.

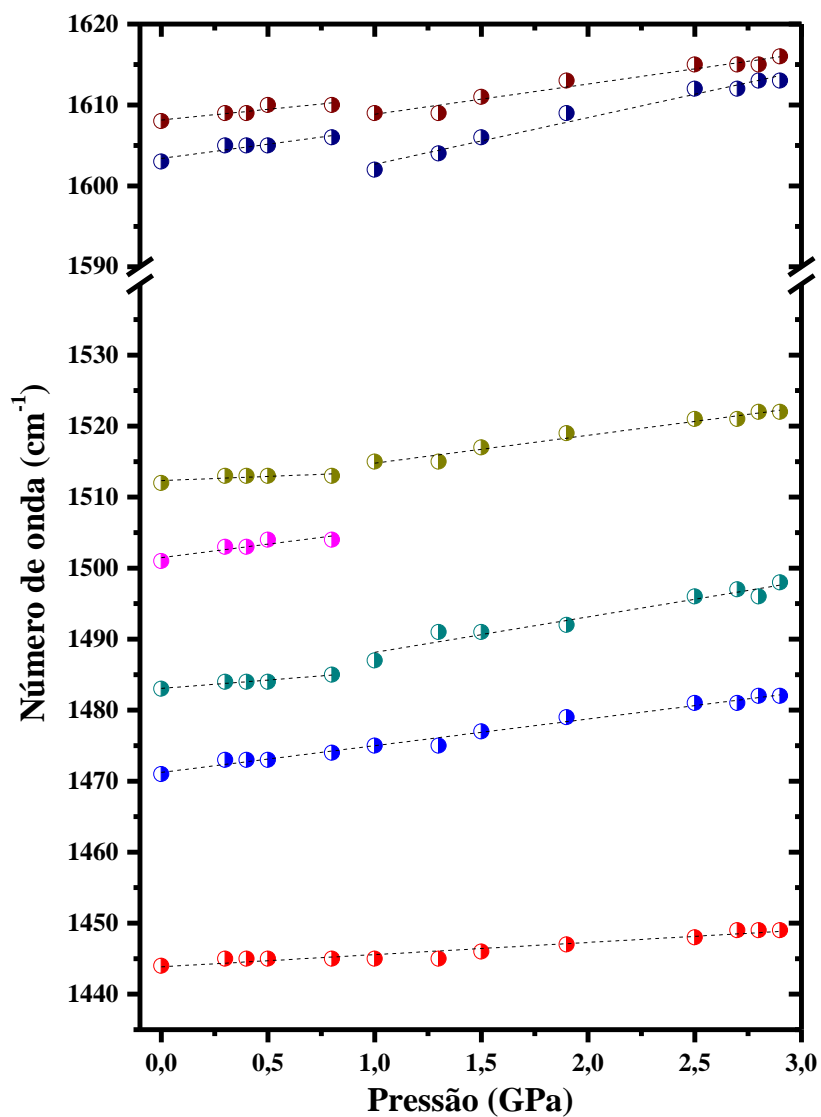


Figura 5.46: Dependência do número de onda em função da pressão entre 0 e 2,9 GPa, região espectral 1420-1620 cm^{-1} .

5.5 Considerações sobre o capítulo

Neste capítulo, foram investigadas as propriedades estruturais, térmicas e vibracionais do cristal molecular APTD. A tentativa de classificação dos seus modos vibracionais foi realizada com base na identificação das bandas observadas nos espectro Raman e IR, assim como com o uso de métodos computacionais ao nível da teoria do funcional da densidade – DFT. O arrefecimento do cristal APTD, resultou na redução da largura de linha, em especial na região de modos externos e em altas frequências vibracionais ($3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$), o que possibilitou a melhor visualização destes modos de vibração, uma vez que tornam-se melhor definidas a temperatura de 10 K. Estes acontecimentos foram atribuídos aos efeitos de anarmonicidade e contração da cela unitária do material. Por outro lado, o aumento de temperatura induziu na transição de fase do cristal tendo seu início em torno da temperatura de 413 K e foi relacionada ao surgimento e/ou desaparecimento de bandas no espectro Raman do material, em acordo com as curvas de TG-DTA, que inclusive evidenciam a fusão do cristal APTD em 506 K junto com perda de massa, a partir de 412 K. Por fim, a aplicação de pressão sobre o cristal promoveu o desdobramento de várias linhas Raman em duas ou mais componentes, principalmente, na região de modos externos do cristal, sendo similar aos fatos observados à baixa temperatura. Logo, estes eventos também foram relacionados tanto a efeitos de anarmonicidade quanto contração do cristal investigado. Além disso, as descontinuidades na reta $d\omega/dP$ em torno de 0,5 a 2 GPa, provavelmente, estão relacionadas a mudanças de ordem conformacional no cristal APTD. No entanto, os efeitos induzidos pela aplicação de pressão no espectro Raman do cristal APTD são reversíveis após a sua total descompressão. No próximo capítulo investigaremos as propriedades do cristal ADPTD usando a mesma metodologia empregada aqui.

Capítulo 6

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS E TERMODINÂMICAS DE ADPTD

Nos capítulos anteriores, discutiu-se as propriedades físicas dos cristais moleculares 2-amino-1,3,4-tiadiazol ($C_2H_3N_3S$), ATD e 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol ($C_8H_7N_3S$), APTD. Aqui, será investigado a propriedade estrutural, vibracional e termodinâmica do cristal molecular 2-amino-5-(4-deciloxi-fenil)-1,3,4-tiadiazol ($C_{18}H_{27}N_3OS$), ADPTD. É notório o seu uso na síntese de cristais líquidos (ou também conhecido como mesofases) entre eles, destacam-se as bases de Schiff ($N=C$), em decorrência da sua estrutura molecular do tipo cauda (C_nH_{2n+1}) e cabeça ($C_8H_7N_3S$), inclusive estas pesquisas buscam a compreensão da relação estrutura-propriedade, com atenção especial as propriedades ferroelétricas dos cristais líquidos [110-114]. Embora exista uma quantidade expressiva de informações sobre este material, que contemplam o seu processo de síntese, caracterização de suas propriedades através das técnicas de espectroscopia de RMN (^{13}C e 1H), IR, análise elementar (CHNS), além da determinação do seu ponto de fusão (443 K) [113, 115], no entanto, existe uma lacuna na literatura sobre a sua estrutura cristalográfica, estudos vibracionais com o uso da espectroscopia Raman e ainda classificação dos seus modos vibracionais tanto Raman quanto infravermelho, assim como com métodos computacionais ao nível DFT. Por estas razões, apresentaremos neste capítulo a determinação da sua estrutura cristalográfica de ADPTD, classificação dos seus modos vibracionais (IR e Raman), sendo tal análise suportada tanto por cálculos DFT quanto pelas análises prévias realizadas para seus predecessores. Além disso, apresentamos os estudos Raman em função da variação de temperatura e pressão, bem como as análises térmicas para o cristal.

6.1 Propriedades Estruturais

ADPTD [Figura 6.1 (a)] pertence ao sistema cristalográfico monoclinico $P2_1/c$, com quatro moléculas por cela unitária em condições ambiente. Seus parâmetros estruturais são dados por: $a=22,062(2)$ Å, $b=7,7592(7)$ Å, $c=11,2318(9)$ Å, $\beta=101,667(8)^\circ$. Na estrutura cristalina, uma molécula é ligada a outra através de ligações intermoleculares $N1-H11N---N2$ e $N1-H12N---N3$, cujas distâncias são 2,044 Å e 2,188 Å, respectivamente. A sua unidade molecular [Figura 6.1 (b)] é constituída pelo anel aminotiadiazol (**R1**), anel de benzeno para-substituído (**R2**) e cadeia O-alquila ($O-C_nH_{2n+1}$). O comprimento de ligação entre os anéis R1 e R2, dado pelos átomos C3-C2 é de 1,467 Å, enquanto que de R2 e a cadeia alifática é de 1,361 Å.

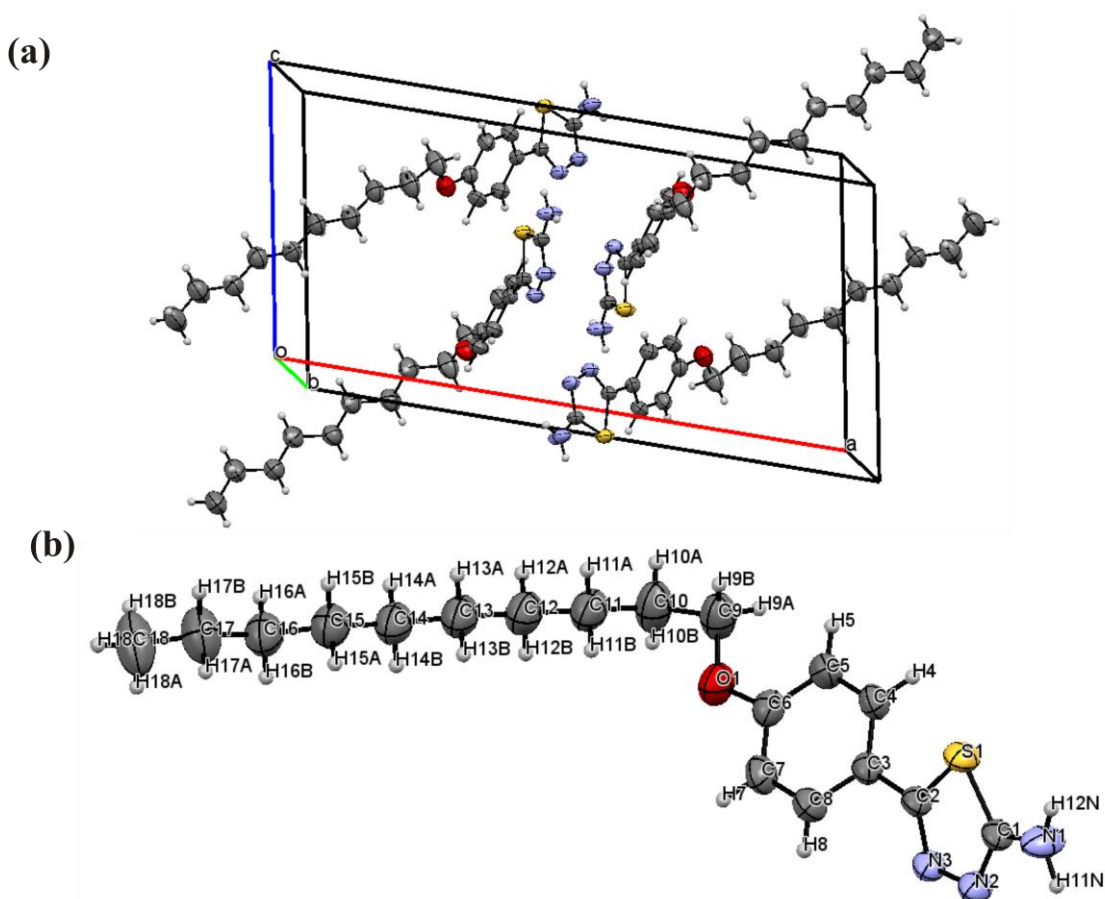


Figura 6.1: Representação de ADPTD: (a) distribuição das moléculas na cela unitária e (b) estrutura molecular e esquema de numeração atômica adotado como referência das posições atômicas.

Destaca-se que apenas ligações fracas foram observadas no cristal, em decorrência do ângulo de torção entre os anéis **R1** e **R2** compreendido pelos átomos S1-C2-C3-C8, cujo

valor é de 146,16°. Fatos similares foram reportados para o cristal APTD no capítulo 5, seção 5.1. Os seus parâmetros geométricos experimentais e calculados foram listados na Tabela 6.1 e, estão em acordo, com o esquema de numeração atômica adotado neste estudo. Nesta tabela, verifica-se que os valores calculados exibem boa concordância com o análogo experimental obtido neste trabalho, com exceção das ligações X-H, onde X = C ou N, que exibem valores sobrestimados.

Tabela 6.1: Comprimento, distância intermolecular, ângulo de ligação e de torção (Å, °) selecionados para o cristal ADPTD obtidos por DRX em condições ambiente e calculado com o funcional B3LYP.

Átomos	Ambiente	B3LYP
S1-C1	1,736	1,761
S1-C2	1,746	1,784
C2-N3	1,283	1,302
N3-N2	1,738	1,366
N2-C1	1,316	1,306
C1-N1	1,329	1,375
N1-H11N	0,941	1,012
N1-H12N	0,815	1,010
C3-C2	1,458	1,463
C3-C4	1,376	1,399
C4-C5	1,382	1,395
C5-C6	1,388	1,400
C6-C7	1,371	1,406
C7-C8	1,367	1,383
C8-C3	1,396	1,411
C4-H4	0,930	1,086
C5-H5	0,929	1,083
C7-H7	0,929	1,085
C8-H8	0,930	1,084
C6-O1	1,361	1,361
O1-C9	1,408	1,429
C9-H9A	0,970	1,099
C9-H9B	0,970	1,098
C9-C10	1,518	1,522
N1-H11N---N2	2,044	-
N1-H12N---N3	2,188	-
C2-S1-C1	87,16	85,840
S1-C1-N2	113,75	144,273
N3-C2-S1	112,72	112,469
C8-C3-C4	117,63	118,198
C5-C6-C7	119,39	119,430
C6-O1-C9	119,58	119,003
S1-C2-C3-C8	146,16	178,93

6.2 Análise vibracional

Para o cristal ADPTD são preditos 597 modos ópticos, de acordo com a teoria de grupo, classificados como: $\Gamma_{\text{Opt.}} = 150A_g + 150B_g + 149A_u + 148B_u$, onde A_g e B_g são modos ativos no espalhamento Raman e os demais no IR. Entre eles, esperam-se 12 modos externos e 288 modos internos para o espectro Raman, enquanto 9 modos externos e 288 modos internos para o espectro IR, conforme disposto na Figura 6.2.

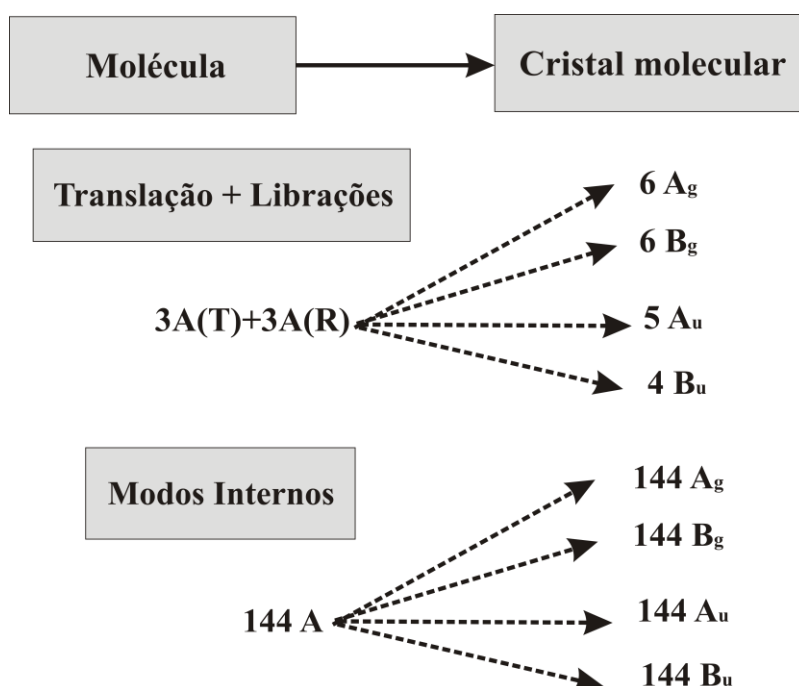


Figura 6.2: Diagrama de correlação entre as vibrações da molécula e do cristal ADPTD.

As bandas observadas no espectro Raman e IR de APTD, com a respectiva tentativa de atribuição dos modos vibracionais foram listados na Tabela 6.2 e Tabela 6.3. A descrição dos modos vibracionais preditos por DFT com o uso do funcional B3LYP foi disponibilizada no **Apêndice C**, onde lista-se o número de onda Raman e IR (experimental e teórico) e descrição dos modos vibracionais calculados. A comparação entre os espectros experimentais e teóricos também foram introduzidos no referido anexo. A Figura 6.3 mostra o espectro vibracional do cristal ADPTD coletado na região espectral entre 10 e 3600 cm^{-1} . E, por questões de coerência, iremos discuti-lo em termos dos seus grupos funcionais, conforme segue: NH_2 , CH_2 , CH_3 , vibrações dos anéis R2 e R1, além dos modos da rede.

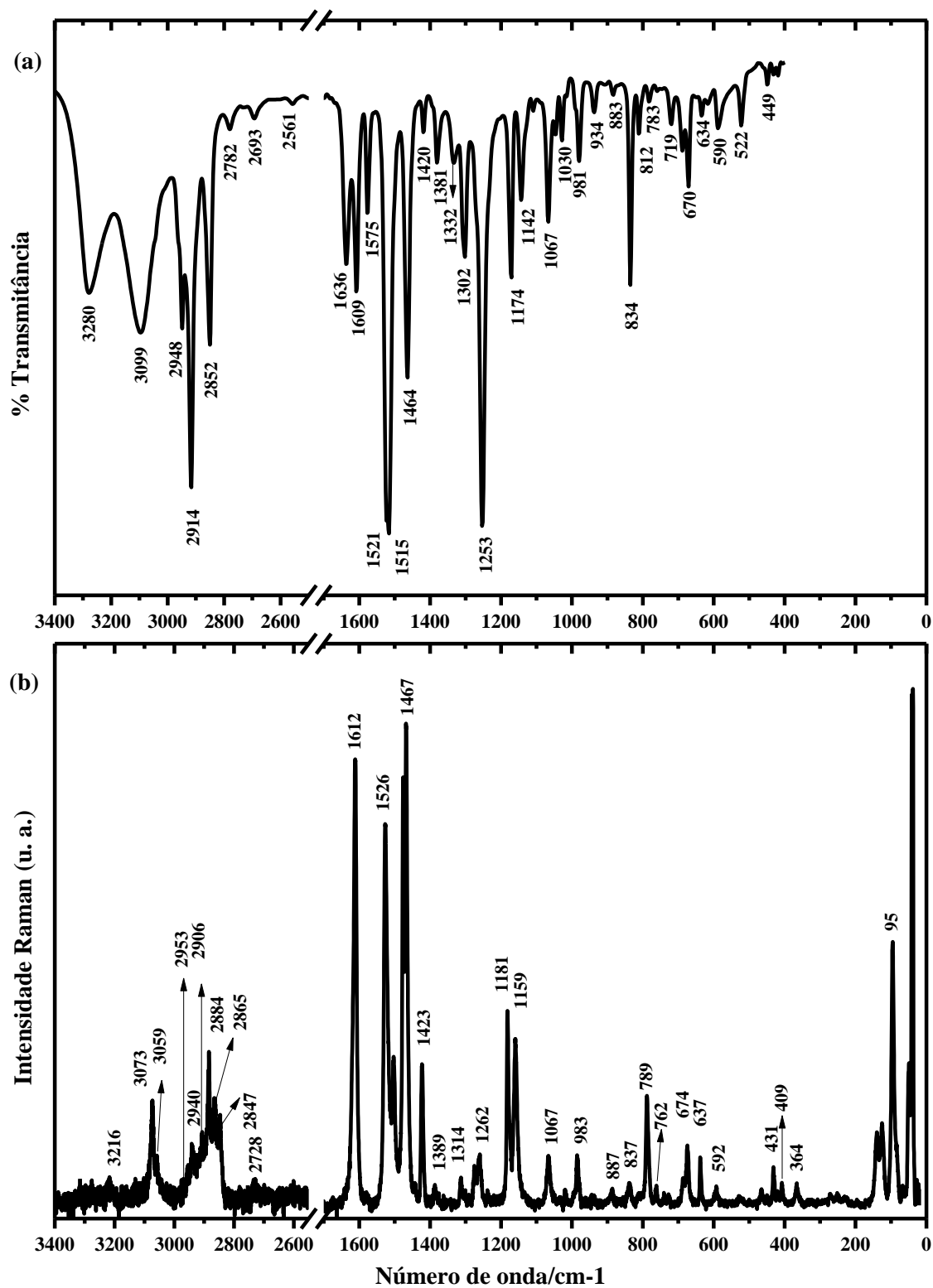


Figura 6.3: Espectros vibracionais para o cristal ADPTD à temperatura ambiente: (a) IR e (b) Raman.

6.2.1 Vibrações NH₂

As vibrações associadas aos modos de estiramento simétrico e assimétrico do grupo amina, NH₂ foram reportadas para os cristais moleculares ATD e ADPTD no intervalo espectral entre 3500 e 3150 cm⁻¹ como indicado nos capítulos 4 e 5, assim como na literatura [23-28]. Para ADPTD, essas contribuições foram observadas em seu espectro IR através das bandas largas e com média intensidade relativa centradas em 3280 e 3099 cm⁻¹, contudo visualizada no espectro Raman por meio da banda centrada em 3216 cm⁻¹, com baixa intensidade relativa, confundindo-se com o ruído de fundo. Ademais, as bandas em torno de 2693 e 2561 cm⁻¹ no espectro IR foram associadas às vibrações do grupo amina, em virtude das ligações N-H...N, conforme discutido anteriormente. O modo de dobramento de NH₂, δ(NH₂) junto com estiramento de C=N foi atribuído à banda em torno de 1515 cm⁻¹ no espectro IR e o seu análogo ao espectro Raman próximo a 1502 cm⁻¹. Outra banda associada ao dobramento de NH₂ foi visualizada em torno de 1609 cm⁻¹ no espectro IR.

6.2.2 Vibrações dos anéis R1 e R2

Os modos de estiramento de CH de aromático são usualmente descritos na região espectral 3150-3000 cm⁻¹ [63, 64]. Essas contribuições foram observadas no espectro Raman de ADPTD em torno de 3059 e 3073 cm⁻¹, mas não é evidente em seu espectro IR, uma vez que é sobreposto pela banda centrada em 3093 cm⁻¹ associada aos movimentos vibracionais do grupo amina. Entretanto, de acordo com os nossos cálculos DFT, elas foram previstas para o espectro vibracional em 3228, 3227, 3208 e 3183 cm⁻¹. Outra importante vibração a ser mencionado é o estiramento de C=C usualmente descrita na região espectral entre 1620 e 1500 cm⁻¹. Para ADPTD, a última contribuição foi observada no espectro IR através das bandas centradas em 1636, 1575 e 1521 cm⁻¹ e o análogo ao seu espectro Raman próximo a 1618, 1612, 1526, 1513, e 1477 cm⁻¹. Também pode ser mencionado que estas bandas exibem movimentos vibracionais acoplados de dobramento de NH₂ e CH₂ da cadeia alifática, além do estiramento de C=N. Por fim, destaca-se a banda em torno de 834 cm⁻¹ no espectro IR deste cristal foi atribuída a deformação angular fora do plano de CH do anel benzênico e o seu correspondente ao espectro Raman foi observado em torno de 837 cm⁻¹. Cabe lembrar que elas foram associadas ao padrão de substituição do anel benzênico, como apresentado no capítulo 3. Por questões didáticas, a Figura 6.4 ilustra as contribuições das vibrações selecionadas para os anéis R1 e R2, referentes aos modos internos da molécula ADPTD.

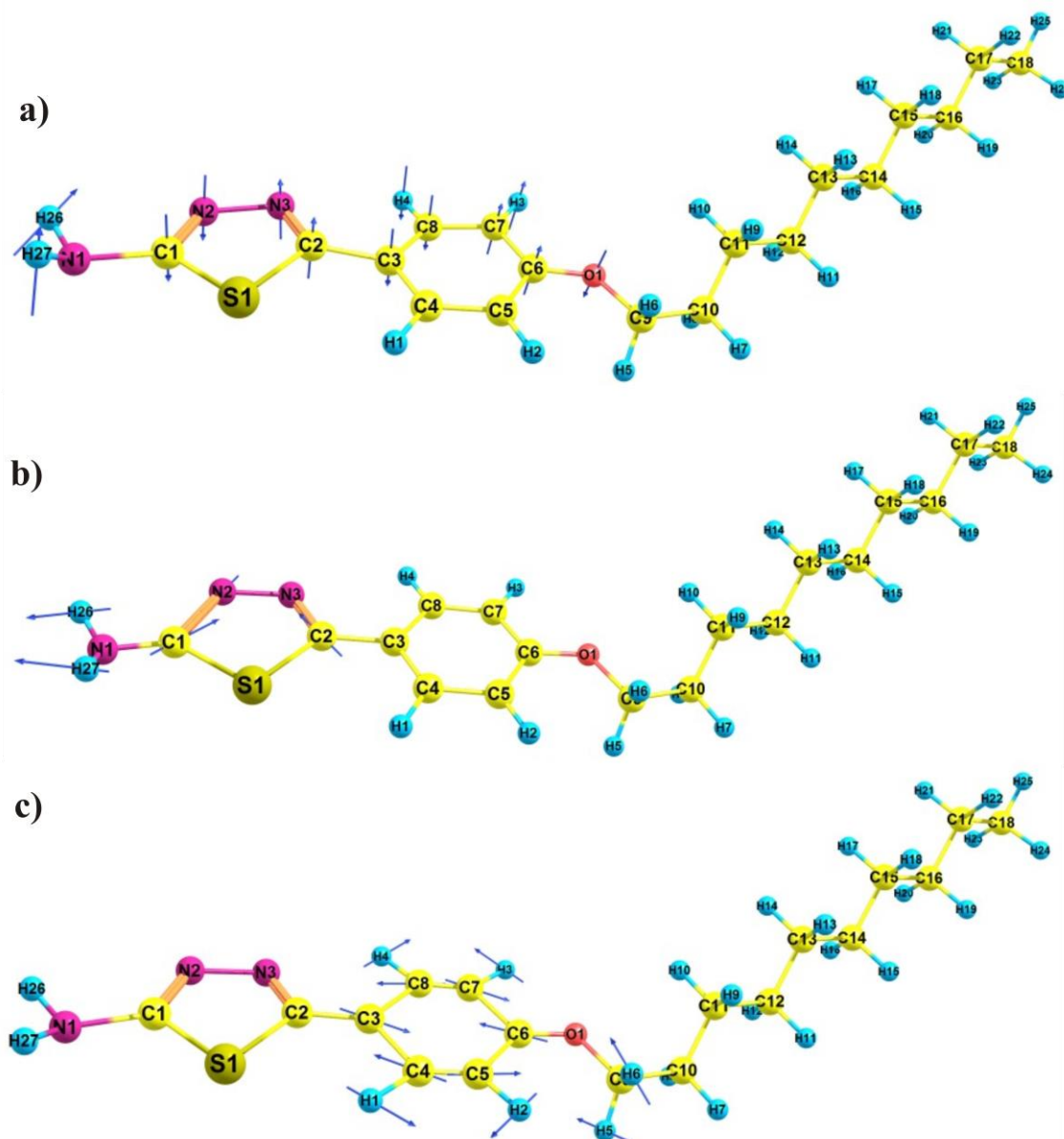


Figura 6.4: Modos vibracionais selecionados para a molécula ADPTD: (a) torção de R1 e deformação angular fora do plano de R2 em 401 cm^{-1} ; (b) dobramento de NH_2 e estiramento de $\text{C}=\text{N}$ em 1542 cm^{-1} ; (c) estiramento de $\text{C}-\text{C}$ em 1658 cm^{-1} .

6.2.3 Vibrações CH_2

Para ADPTD, o estiramento assimétrico e simétrico de metileno, $\nu(\text{CH}_2)$ foram identificados através das bandas IR próximas a 2914 , 2852 , 2782 e 2693 cm^{-1} e o correspondente ao seu espectro Raman em torno de 2906 , 2884 , 2865 e 2847 cm^{-1} . O modo de dobramento de CH_2 , $\delta(\text{CH}_2)$ foi observado em 1467 cm^{-1} no espectro Raman e em 1464 cm^{-1} no espectro IR, em concordância com as análises realizadas no capítulo 3 e na literatura [63, 64]. Outras contribuições deste grupo funcional foram previstas pelos nossos cálculos em: (i) $\nu(\text{C}2-\text{N}3) + \delta(\text{CH})_{\text{R}2} + \delta(\text{OC}9\text{H}_2)$ em 1511 cm^{-1} ; (ii) $\delta(\text{CH}_2) + \delta_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$ em 1508 cm^{-1} ;

$\delta(\text{CH}_3)$ em 1505 cm^{-1} ; (iii) $\delta(\text{CH}_2) + \delta_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$ em 1501 e 1495 cm^{-1} ; e (iv) $\delta(\text{CH}_2)$ em 1480 cm^{-1} . A banda associada ao modo de torção de CH_2 , $\tau(\text{CH}_2)$ surge no espectro Raman de ADPTD, por exemplo, em torno de 1181 e 1161 cm^{-1} e o análogo ao espectro IR centrado em 1253 , 1174 e 1142 cm^{-1} , inclusive a banda em 1253 cm^{-1} foi relacionada aos movimentos da longa cadeia alifática.

6.2.4 Vibrações CH_3

No espectro Raman de ADPTD, a banda em torno de 2953 e 2940 cm^{-1} foi associada ao modo de estiramento assimétrico e simétrico do grupo metil, $\nu(\text{CH}_3)$ e o seu correspondente ao espectro IR foi identificado pela banda próxima a 2849 cm^{-1} . A banda observada em torno de 1423 e 1389 cm^{-1} no espectro Raman e em 1420 e 1381 cm^{-1} no espectro IR foi atribuída ao dobramento de CH_3 , $\delta(\text{CH}_3)$. As informações apresentadas aqui estão em comum acordo com a referência [64] e com nossos cálculos DFT.

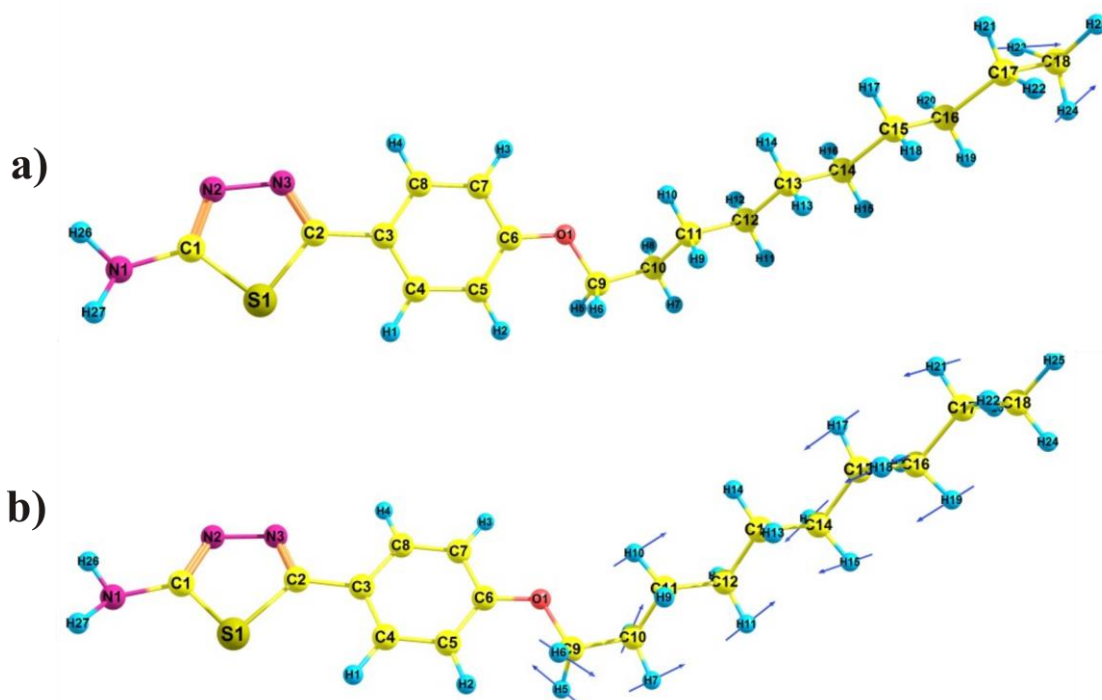


Figura 6.5: Modos vibracionais selecionados para a molécula ADPTD: (a) rotação de CH_3 em 1420 cm^{-1} ; (b) dobramento de CH_2 em 1265 cm^{-1} .

6.2.5 Vibrações dos modos da rede

Em 303 K , o espectro Raman de $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{OS}$ exibe 9 bandas associadas aos modos externos do cristal em torno de 27 , 41 , 50 , 62 , 68 , 85 , 96 , 125 e 140 cm^{-1} , enquanto que em 10

K visualiza-se 12 modos vibracionais próximos a 29, 41, 47, 51, 61, 70, 85, 91, 97, 105, 128 e 145 cm^{-1} , conforme previsto por teoria de grupo. De acordo com as análises prévias realizadas para seus predecessores, nos capítulos 4 e 5, essas contribuições vibracionais foram descritas por movimentos vibracionais coletivos das unidades moleculares, sendo classificadas por: torção, balanço e deformação. Em contrapartida, os cálculos realizados para a molécula ADPTD identificaram a presença de 17 modos internos nesta região do espectro vibracional, como listado na Tabela C.1 e ilustrado na Figura 6.6. Logo, a classificação dos modos a baixas frequências vibracionais não é uma tarefa trivial, visto que sua origem deve-se aos movimentos intramoleculares fortemente acoplados aos movimentos intermoleculares. Eventos similares foram descritos para APTD no capítulo 5.

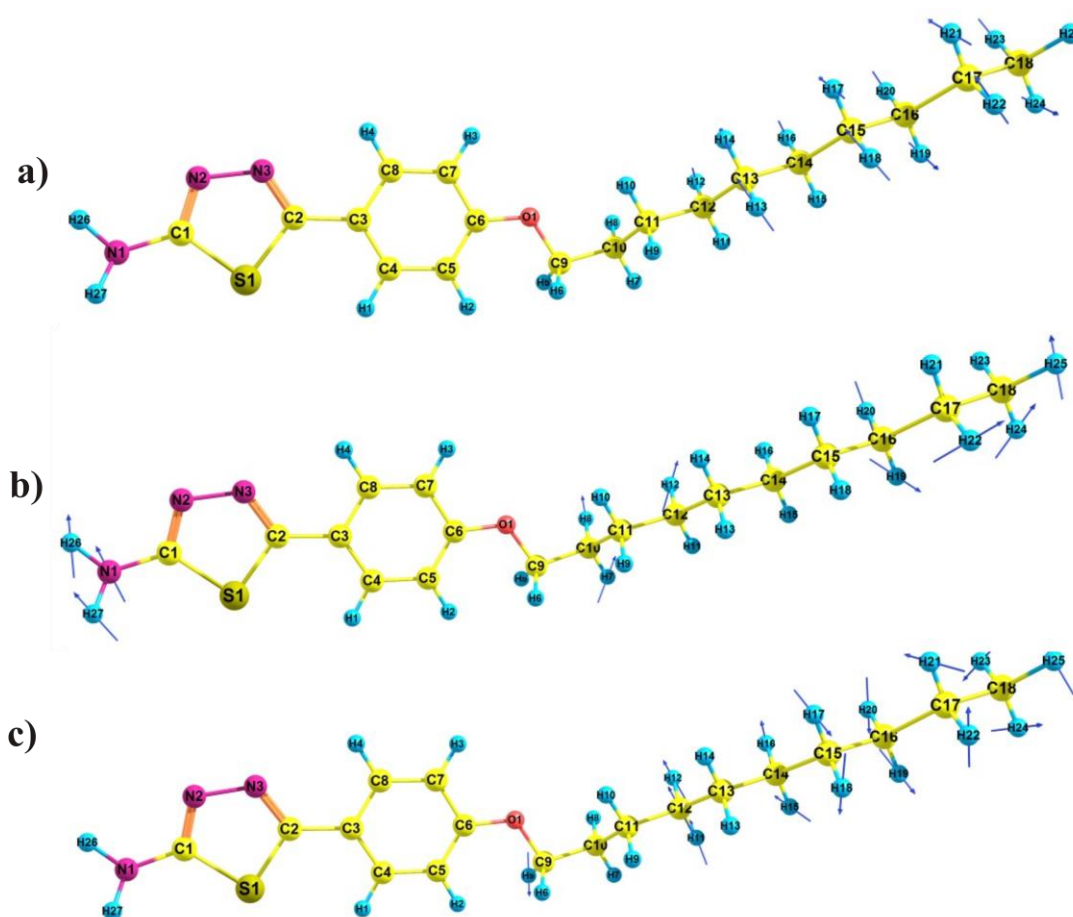


Figura 6.6: Modos vibracionais selecionados para a molécula ADPTD relacionados a deformação de: (a) CH_2 e CH_3 em 40 cm^{-1} ; (b) NH_2 , CH_2 e CH_3 em 76 cm^{-1} ; e (c) CH_2 e CH_3 em 103 cm^{-1} .

Tabela 6.2: Proposta de atribuição dos modos Raman observados para o cristal ADPTD em diferentes condições de temperatura e pressão.

Modo	$\omega_{\text{exp.}} (10 \text{ K})$	$\omega_{\text{exp.}} (303 \text{ K})$	Descrição
1	29	27	$\tau(\text{R1+R2}) + \tau(\text{C. A.})$
2	41	41	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{C. A.})$
3	47	-	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{C. A.})$
4	51	50	$\tau(\text{R2}) + \tau(\text{C. A.})$
5	62	62	$\tau(\text{R1+R2}) + \tau(\text{C. A.})$
6	70	68	$\rho(\text{NH}_2) + \beta(\text{R1+R2}) + \tau(\text{C. A.})$
9	84	84	$\tau(\text{C. A.})$
10	90	-	$\gamma(\text{NH}_2) + \tau(\text{C2-R2-O1}) + \tau(\text{C. A.})$
11	97	96	$\gamma(\text{NH}_2) + \tau(\text{C2-R2-O1}) + \tau(\text{C. A.})$
12	104		$\rho(\text{C. A.})$
13	129	121	$\rho(\text{C. A.})$
14	145	134	$\tau(\text{C. A.})$
15	251	-	$\rho(\text{CH}_3)$
16	333	-	$\rho(\text{NH}_2)$
17	368	367	$\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C})$
18	408	409	$\beta(\text{R1})$
19	422	422	$\tau(\text{R2})$
20	432	432	$\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C})$
21	436		$\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C})$
22	450	450	$\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C}) + \delta(\text{C-H})$
23	467	466	$\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C})$
24	594	592	$\beta(\text{R1} + \text{R2-O-C9})$
25	-	601	$\gamma(\text{C-H}) + \tau(\text{R1})$
26	638	638	$\gamma(\text{NH}_2)$
27	675	675	$\beta(\text{R1} + \text{R2-O-C9})$
28	688	686	$\gamma(\text{C-H})$
29	729	728	$\rho(\text{C. A.}) + \beta(\text{R1})$
30	741	741	$\rho(\text{C. A.}) + \gamma(\text{C-H})$
31	762	762	$\gamma(\text{C-H})$
32	786	-	$\delta(\text{C.A.})$
33	790	789	$\delta(\text{C.A.})$
34	813	813	$\gamma(\text{C-H})$
35	839	838	$\delta(\text{C. A.})$

Modo	$\omega_{\text{exp.}} (10 \text{ K})$	$\omega_{\text{exp.}} (303 \text{ K})$	Descrição
36	-	961	$\beta(\text{R1} + \text{R2})$
37	982	-	$\gamma(\text{C-H})$
38	988	986	$\delta(\text{C. A.})$
39	995	-	$\delta(\text{C. A.})$
40	1020	1019	$\delta(\text{C. A.})$
41	1070	1066	$\delta_{\text{c.A.}}(\text{C-C})$
42	1136	-	$\delta_{\text{c.A.}}(\text{C-C})$
43	1164	1161	$\rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{N-N})$
44	1176	1176	$\delta(\text{C. A.})$
45	1182	1182	$\delta(\text{C. A.})$
46	1264	1262	$\delta(\text{C. A.})$
47	1277	1274	$\delta(\text{C. A.})$
48	1301	1304	$\delta(\text{C. A.})$
49	1315	1314	$\delta(\text{C-H}) + \delta(\text{C. A.})$
50	-	1389	$\delta(\text{C. A.})$
51	1424	1423	$\delta(\text{C. A.})$
52	1446	1443	$\delta(\text{CH}_3)$
53	1463	-	$\nu(\text{C-C})$
54	1469	1468	$\delta(\text{C10H}_2) + \delta(\text{C11H}_2)$
55	1478	1477	$\delta(\text{C10H}_2) + \delta(\text{C11H}_2)$
56	1505	1503	$\delta_{\text{c.A.}}(\text{CH}_2)$
57	1521	1522	$\delta_{\text{c.A.}}(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_3)$
58	1529	1528	$\delta_{\text{c.A.}}(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_3)$
59	1613	1612	$\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{C1-N2})$
60	1616	1617	$\nu(\text{C-C})$
61	2728	2731	N-H---N
62	2847	2849	$\nu_{\text{c.A.}}(\text{CH}_2)$
63	2865	2866	$\nu_{\text{c.A.}}(\text{CH}_2) + \nu(\text{CH}_3)$
64	2884	2885	$\nu_{\text{c.A.}}(\text{CH}_2)$
65	2906	2909	$\nu_{\text{c.A.}}(\text{CH}_2)$
66	2940	2940	$\nu_{\text{c.A.}}(\text{CH}_2)$
67	2953	2954	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) + \nu_{\text{c.A.}}(\text{CH}_2)$
68	3059	3059	$\nu_{\text{arom.}}(\text{C-H})$
69	3074	3074	$\nu_{\text{arom.}}(\text{C-H})$
70	-	3216	$\nu(\text{NH}_2)$

Tabela 6.3: Proposta de atribuição dos modos IR observados para o cristal ADPTD em condições ambiente.

Modo	$\omega_{\text{exp.}}$	Descrição
1	449	$\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C}) + \delta(\text{C-H})$
2	552	$\gamma(\text{C-H}) + \tau(\text{R1})$
3	590	$\beta(\text{R1} + \text{R2-O-C9})$
4	634	$\gamma(\text{NH}_2)$
5	670	$\beta(\text{R1} + \text{R2-O-C9})$
6	719	$\rho(\text{C. A.}) + \beta(\text{R1})$
9	783	$\delta(\text{C.A.})$
10	812	$\gamma(\text{C-H})$
11	834	$\delta(\text{C. A.})$
12	883	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
13	934	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3) + \rho(\text{C9H}_2)$
14	981	$\delta(\text{C. A.})$
15	1030	$\delta(\text{C. A.})$
16	1067	$\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C})$
17	1109	$\delta(\text{C-H})$
18	1142	$\delta(\text{C-H}) + \delta(\text{C. A.})$
19	1174	$\delta(\text{C. A.})$
20	1253	$\tau(\text{CH}_2) + \delta(\text{C-H}) + \nu(\text{C2-C3})$
21	1302	$\delta(\text{C. A.})$
22	1332	$\nu(\text{C-C})$
23	1381	$\delta(\text{C. A.})$
24	1420	$\delta(\text{C. A.})$
25	1464	$\nu(\text{C-C})$
26	1515	$\delta_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
27	1521	$\delta_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_3)$
28	1575	$\nu(\text{C-C})$
29	1609	$\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{C1-N2})$
30	1636	$\nu(\text{C-C})$
31	2561	N-H---N
32	2693	N-H---N
33	2782	$\nu(\text{C9H}_2)$
34	2852	$\nu_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
35	2914	$\nu(\text{C9H}_2)$

Modo	$\omega_{\text{exp.}}$	Descrição
36	2948	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
37	3099	$\nu(\text{NH}_2)$
38	3280	$\nu(\text{NH}_2)$

Legendas: C. A. – cadeia alifática; τ – torção; ν – estiramento; γ – deformação angular fora do plano (*wagging*); β – deformação angular; δ – deformação angular no plano (*bending*); ρ – deformação assimétrica no plano (*rocking*);

6.3 Efeitos de temperatura

Nesta seção, analisa-se os efeitos induzidos pela variação de temperatura no espectro Raman e nas curvas de TG-DTA-DSC do cristal 2-amino-5-(4-deciloxi-fenil)-1,3,4-tiadiazol.

6.3.1 Estudos Raman a baixa temperatura

A Figura 6.7 mostra os espectros Raman do cristal ADPTD para os valores de temperatura selecionados entre 10 e 463 K, na região de modos externos ($30\text{-}200\text{ cm}^{-1}$). A redução de temperatura não induziu drásticas mudanças no perfil do espectro Raman do cristal ADPTD. No entanto, ocorre o surgimento de um ombro próximo a 103 cm^{-1} localizado ao lado direito da banda centrada em 97 cm^{-1} em 250 K e, ainda a temperatura de 50 K, visualiza-se o aparecimento de outro ombro ao lado esquerdo da última banda, situado em torno de 90 cm^{-1} . Estes desdobramentos foram associados às contribuições anarmônicas, em virtude da redução da sua largura de linha e, assim, sugerem que o material é estável no intervalo de temperatura investigado na estrutura monoclinica, em acordo com a curva de DSC. Para melhor apreciação destas análises é disponibilizado na Figura 6.8 o gráfico da dependência do número de onda em função da temperatura. Na última figura, observa-se o comportamento linear dos modos vibracionais em função da temperatura, com exceção dos modos em torno de 125 e 140 cm^{-1} , que foram razoavelmente ajustados com o modelo proposto por Balkanski e colaboradores, conforme apresentado no capítulo 4. Estes acontecimentos indicam que estas vibrações estão relacionadas às ligações intermoleculares N-H---N.

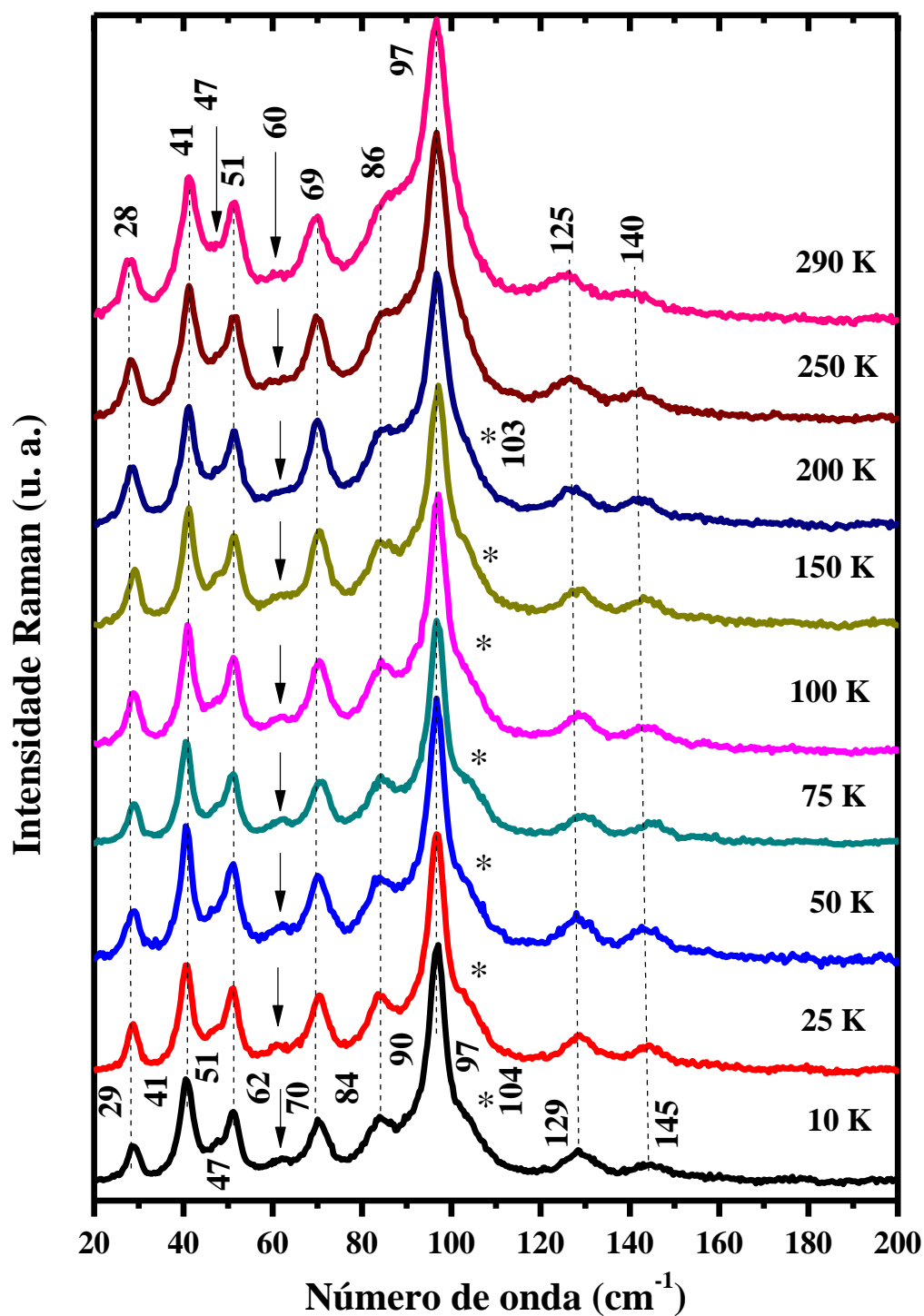


Figura 6.7: Espectros Raman do cristal ADPTD em função da temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 20-200 cm^{-1} .

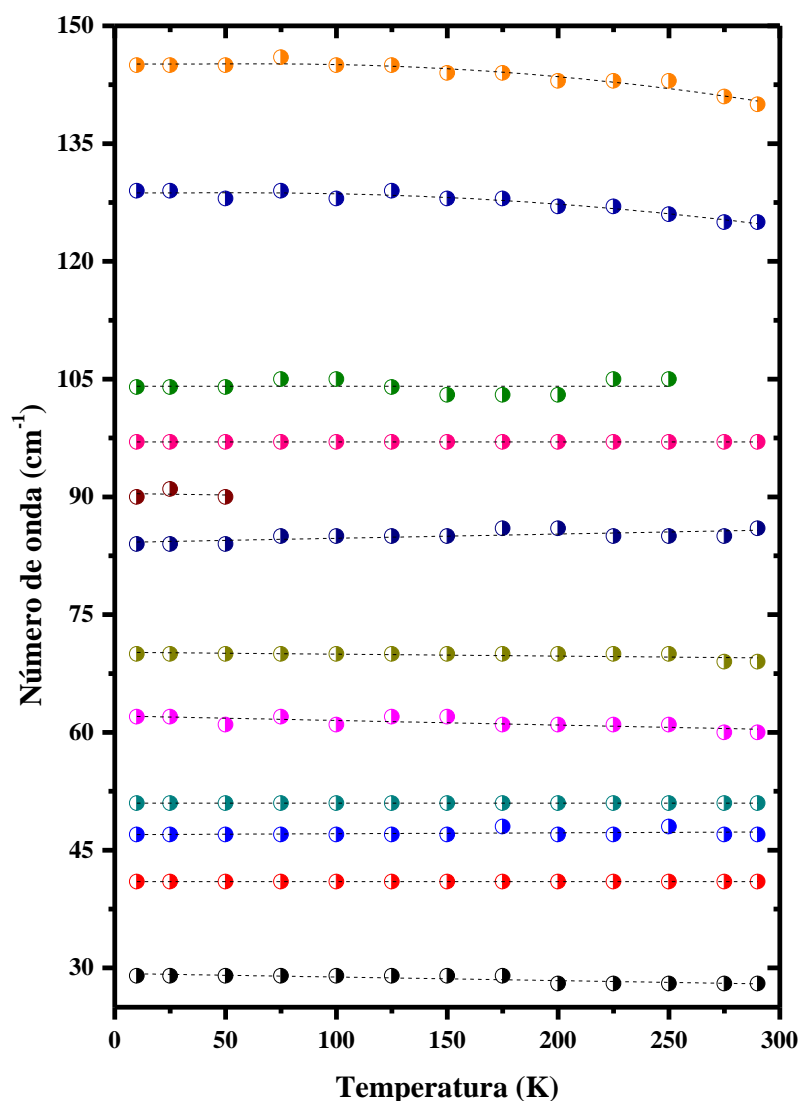


Figura 6.8: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 25-150 cm^{-1} .

A Figura 6.9 exibe os espectros Raman de ADPTD na região espectral 240-480 cm^{-1} para os valores de temperatura selecionados entre 10 e 290 K, onde se observa movimentos vibracionais associados a rotação de $\text{CH}_3 - \rho(\text{CH}_3)$ e $\text{NH}_2 - \rho(\text{NH}_2)$, deformação do anel R1 - $\beta(\text{R1})$, torsão do anel R2 - $\tau(\text{R2})$ e, por fim, deformação da cadeia alifática no plano - $\delta_{\text{C.A.}}(\text{C}-\text{C})$. Com a diminuição de temperatura, visualiza-se a separação entre a banda centrada em 432 cm^{-1} e do seu ombro em 435 cm^{-1} , tornando aparente a contribuição do último, a partir de 250 K. O último evento está relacionado aos diferentes valores para os coeficientes de temperatura, conforme listado na Tabela C.2. Além disso, as bandas em torno de 252, 330, 421 e 450 cm^{-1} exibem ganho de intensidade relativa com o decréscimo da temperatura, assim, tornam-se nítidas à temperatura de 10 K. Ademais, as bandas em 367, 409 e 466 cm^{-1}

evidenciam um comportamento linear em função da temperatura, conforme apresenta a Figura 6.10.

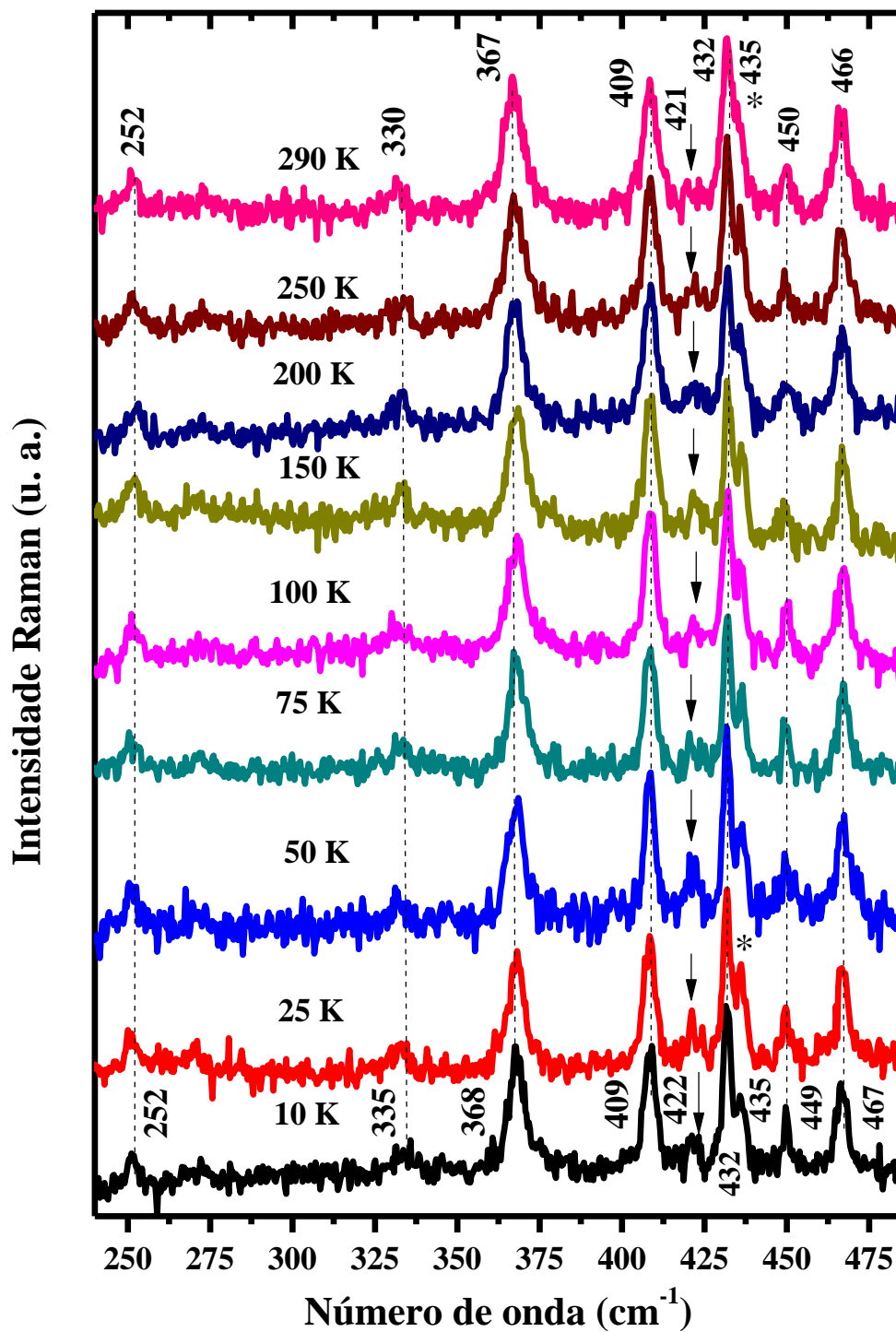


Figura 6.9: Espectros Raman do cristal ADPTD em função da temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 240-480 cm^{-1} .

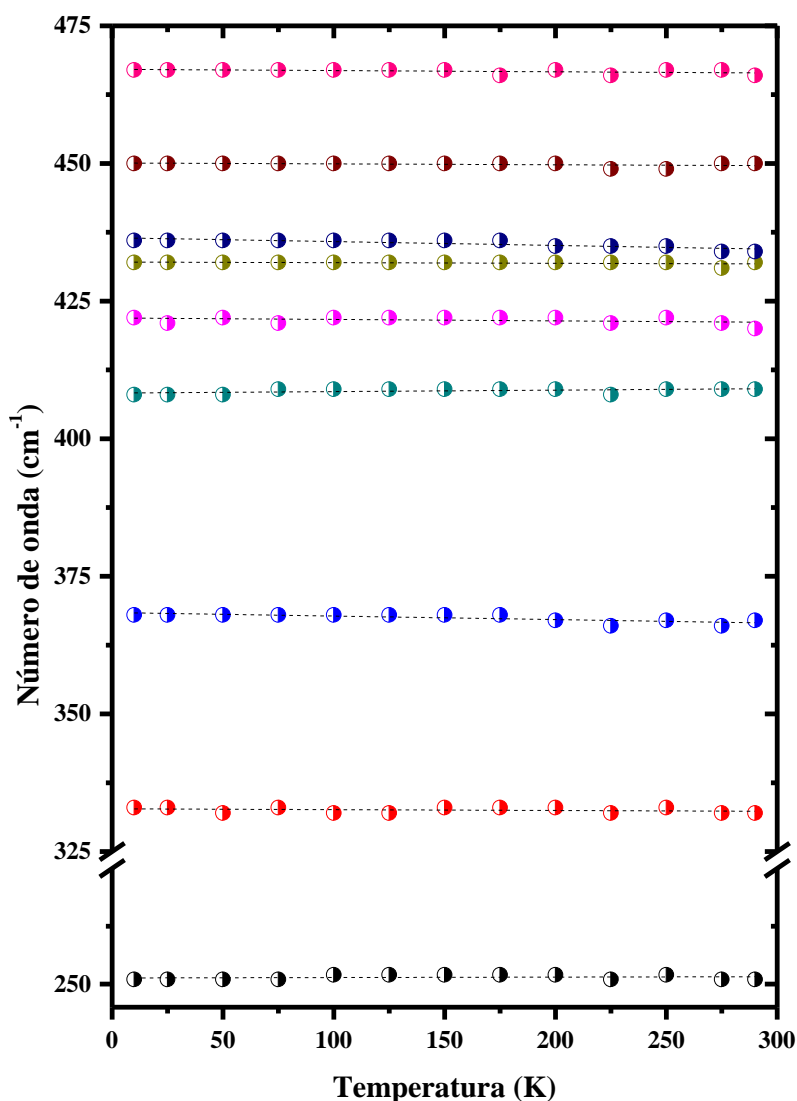


Figura 6.10: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 245-475 cm^{-1} .

A Figura 6.11 apresenta os espectros Raman de ADPTD na região espectral 580-860 cm^{-1} para os valores de temperatura selecionados entre 10 e 290 K e a Figura 6.12 o gráfico da dependência do número de onda com a temperatura. Esta faixa do espectro vibracional é característica da deformação de $\text{CH} - \gamma(\text{CH})$ e $\text{NH}_2 - \gamma(\text{NH}_2)$ fora do plano, deformação da cadeia alifática - $\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C})$, além de torsão e deformação do anel R1. Os efeitos usuais atribuídos a anarmonicidade são observados com a redução de temperatura, entre eles, a redução da largura de linha das bandas em torno de 638, 675 e 673 cm^{-1} , ao passo que, as bandas próximas a 686, 729 e 763 cm^{-1} exibem ganho de intensidade relativa.

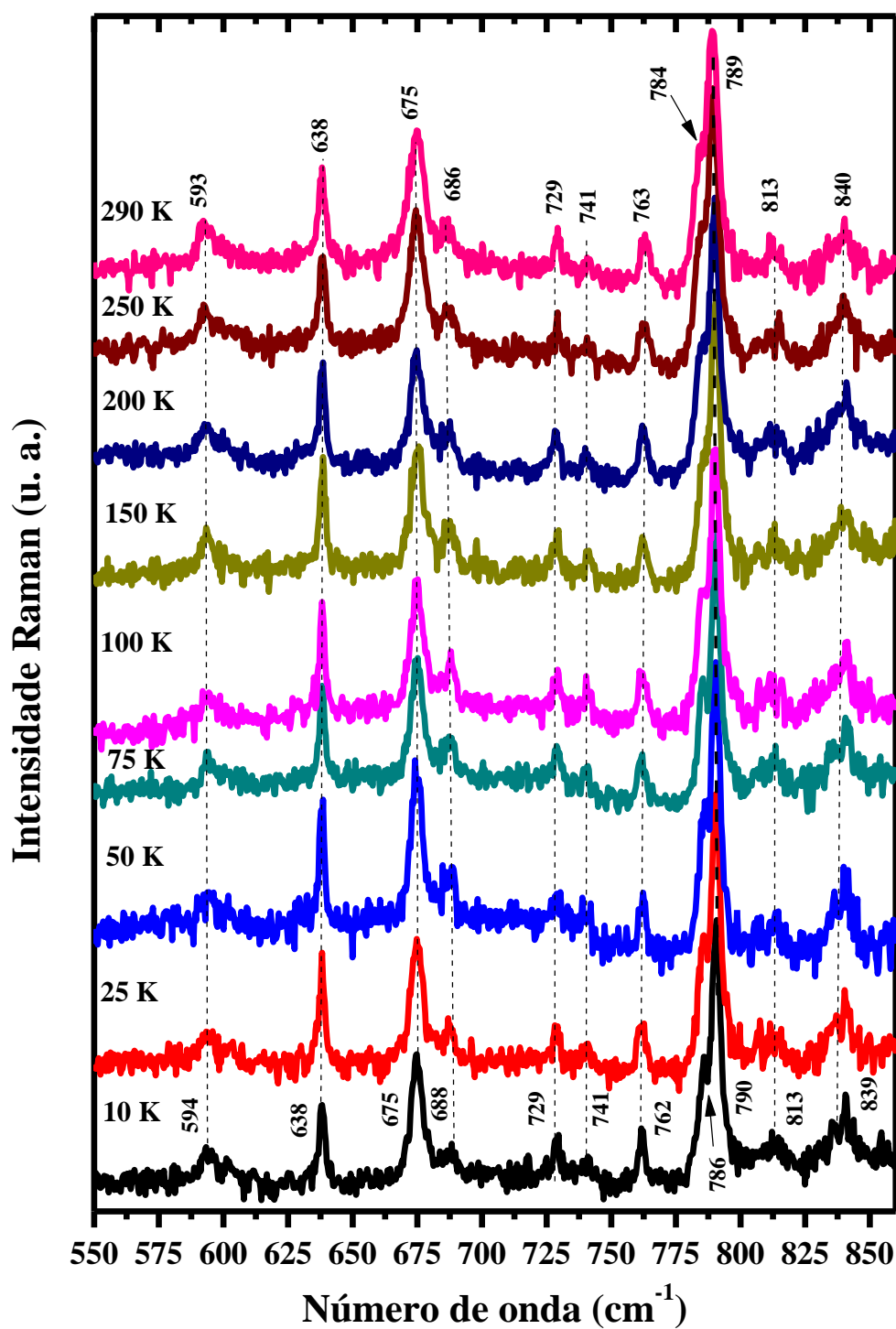


Figura 6.11: Espectros Raman do cristal ADPTD em função da temperatura entre 10 e 290 K, região espectral $550\text{-}860\text{ cm}^{-1}$.

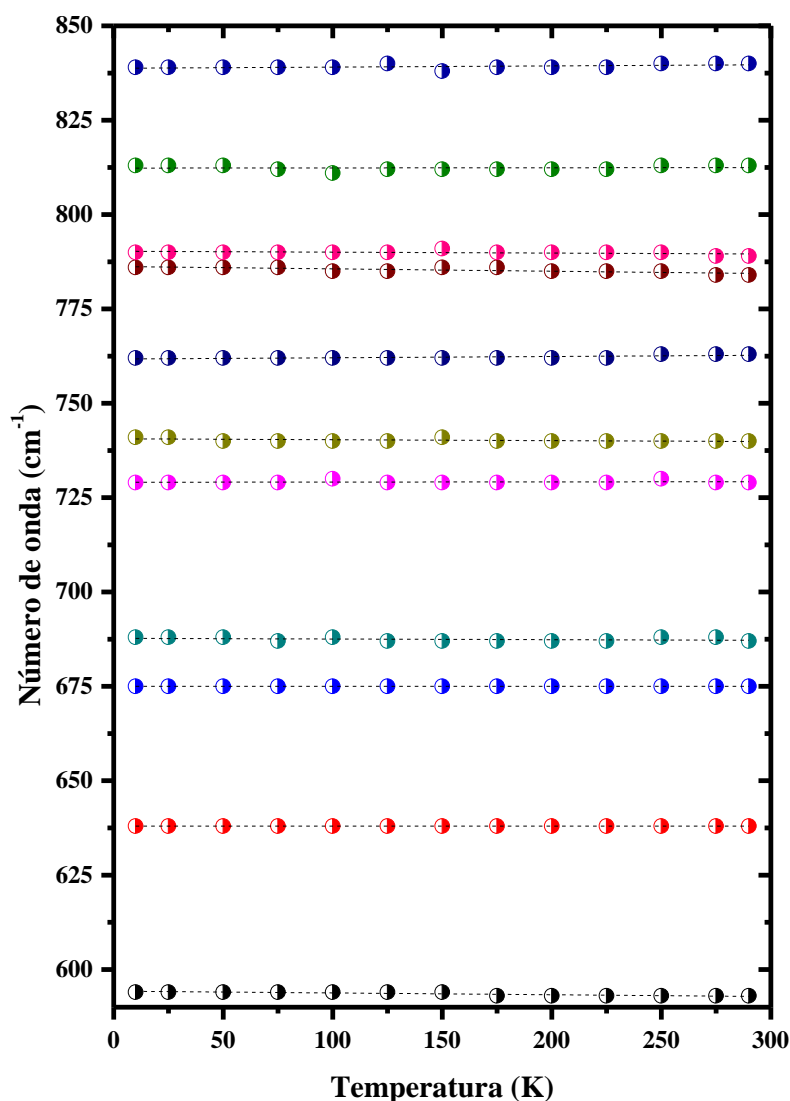


Figura 6.12: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 580-850 cm^{-1} .

A Figura 6.13 mostra os espectros Raman de ADPTD na região espectral 975-1330 cm^{-1} para diferentes valores de temperatura e a Figura 6.14 exibe o gráfico do número de onda em função da temperatura. Nesta região espectral observam-se, em especial, os modos deformação da cadeia alifática – $\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C})$, rotação de $\text{NH}_2 - (\text{NH}_2)$ e estiramento de $\text{N-N} - \nu(\text{N-N})$. Com o decréscimo no valor da temperatura, percebe-se a redução da largura de linha, por exemplo, da banda em torno de 986 cm^{-1} e, como consequência, possibilita a nítida visualização das bandas associadas a deformação CH fora do plano e deformação da cadeia alifática próximas a 981 e 995 cm^{-1} , respectivamente, no espectro Raman registrado a temperatura de 250 K, inclusive menciona-se que as últimas bandas também exibem ganho de intensidade relativa. As demais bandas neste intervalo espectral exibem o comportamento

usual devido aos efeitos de anarmonicidade, entre eles, deslocamento para o azul (de 290 para 10K), redução da largura de linha e ganho de intensidade relativa.

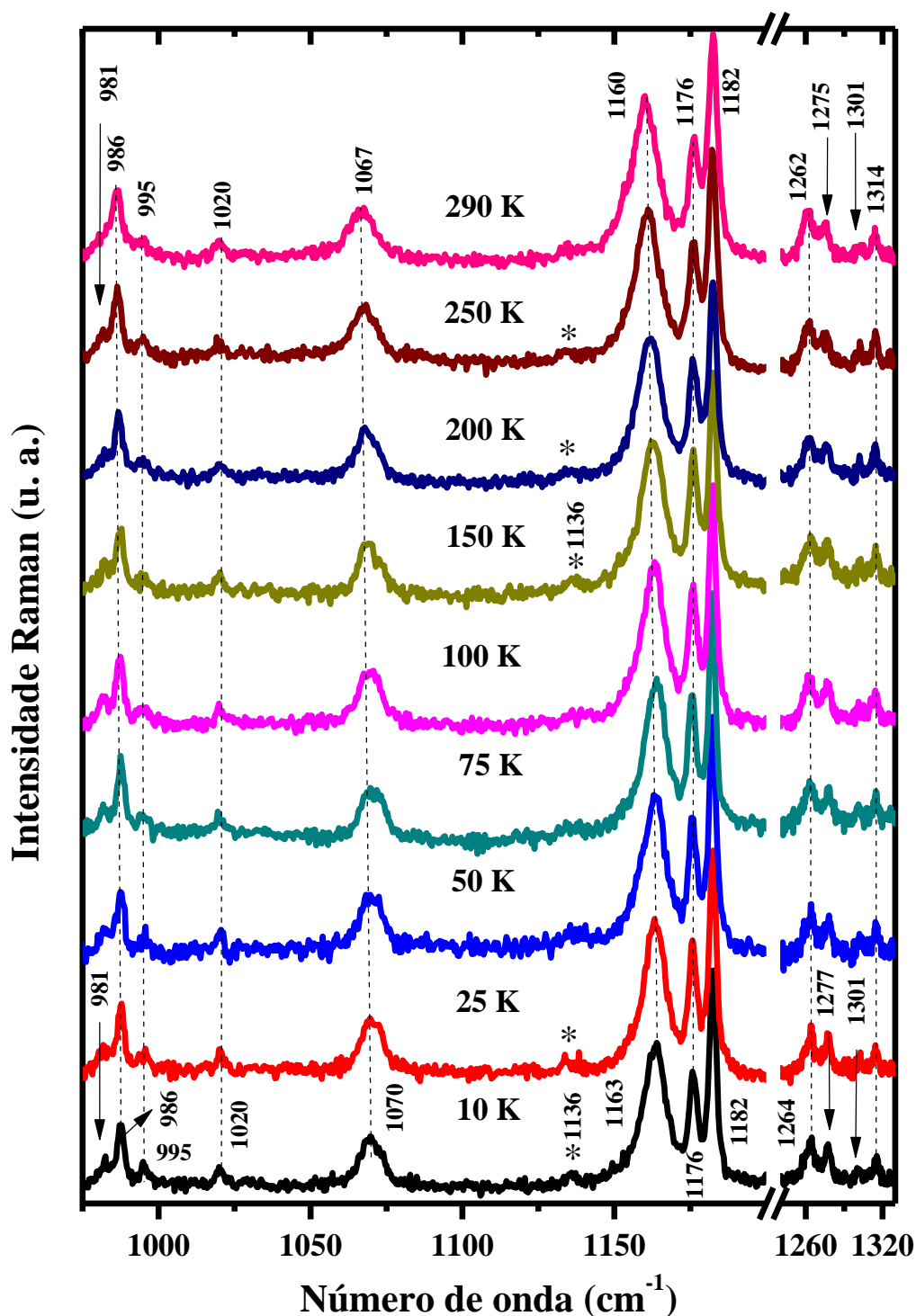


Figura 6.13: Espectros Raman do cristal ADPTD em função da temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 975-1330 cm^{-1} .

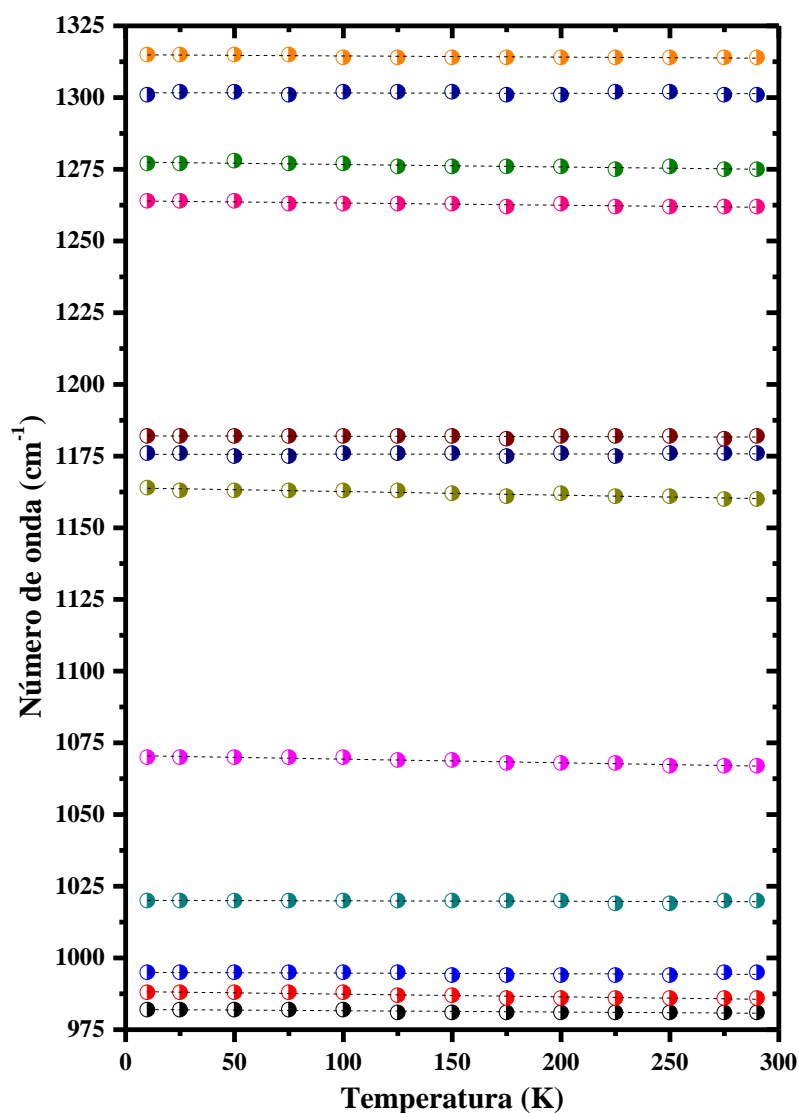


Figura 6.14: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 975-1325 cm^{-1} .

A Figura 6.15 exibe os espectros Raman do cristal ADPTD na região espectral 1410-1650 cm^{-1} para vários valores de temperatura entre 10 e 290 K, onde é característico das vibrações dobramento de CH_2 , CH_3 , NH_2 , além dos modos de estiramento de carbono-carbono. Em geral, nota-se a redução da largura de linha das bandas presentes nesta faixa do espectro vibracional, com a diminuição de temperatura e, como consequência, observa-se o surgimento de um ombro de menor frequência vibracional (1463 cm^{-1}) situado ao lado esquerdo da banda centrada em 1468 cm^{-1} no espectro Raman registrado a temperatura de 100 K. Menciona-se que as últimas bandas foram atribuídas aos modos de vibração de $\nu(\text{C-C})$ e $\delta(\text{CH}_2)$. Os demais modos vibracionais exibem o comportamento esperado em função da diminuição de temperatura, cujo comportamento é linear em relação a temperatura como mostra a Figura 6.16. De maneira geral, as mudanças observadas no espectro Raman entre

290 e 10 K foram relacionadas aos efeitos de anarmonicidade e contração da cela unitária do cristal.

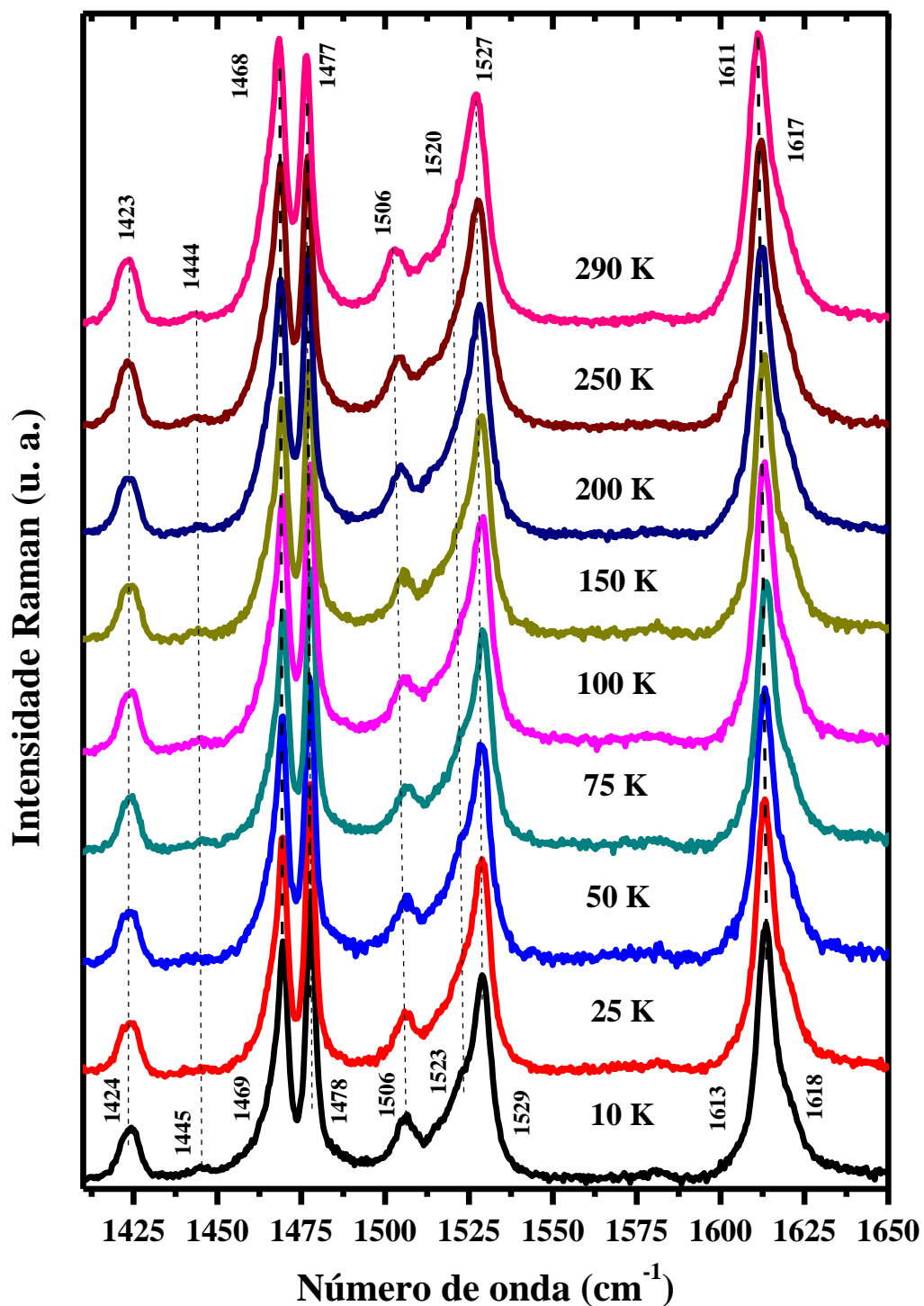


Figura 6.15: Espectros Raman do cristal ADPTD em função da temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 1410-1650 cm⁻¹.

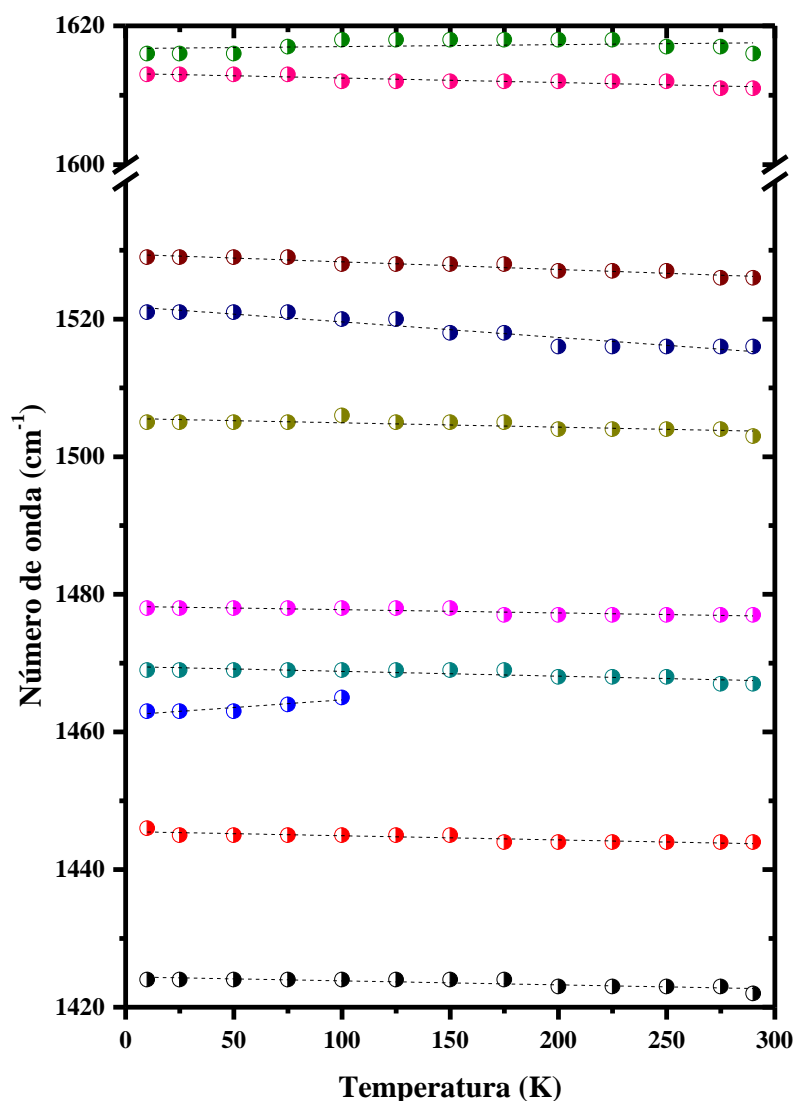


Figura 6.16: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 1420-1620 cm^{-1} .

A Figura 6.17 mostra os espectros Raman de ADPTD para vários valores de temperatura entre 10 e 290 K na região espectral 2800-3200 cm^{-1} e a Figura 6.18, exibe a dependência do número de onda em função da temperatura. Nesta figura, visualizam-se as contribuições vibracionais de estiramento de CH, CH₂ e CH₃ nos espectros Raman medido entre 100 e 290 K. Nota-se a presença apenas das bandas 2882 e 3075 cm^{-1} abaixo da temperatura de 100 K. Uma possível explicação para este acontecimento pode estar relacionada com a baixa intensidade relativa dos modos vibracionais em questão.

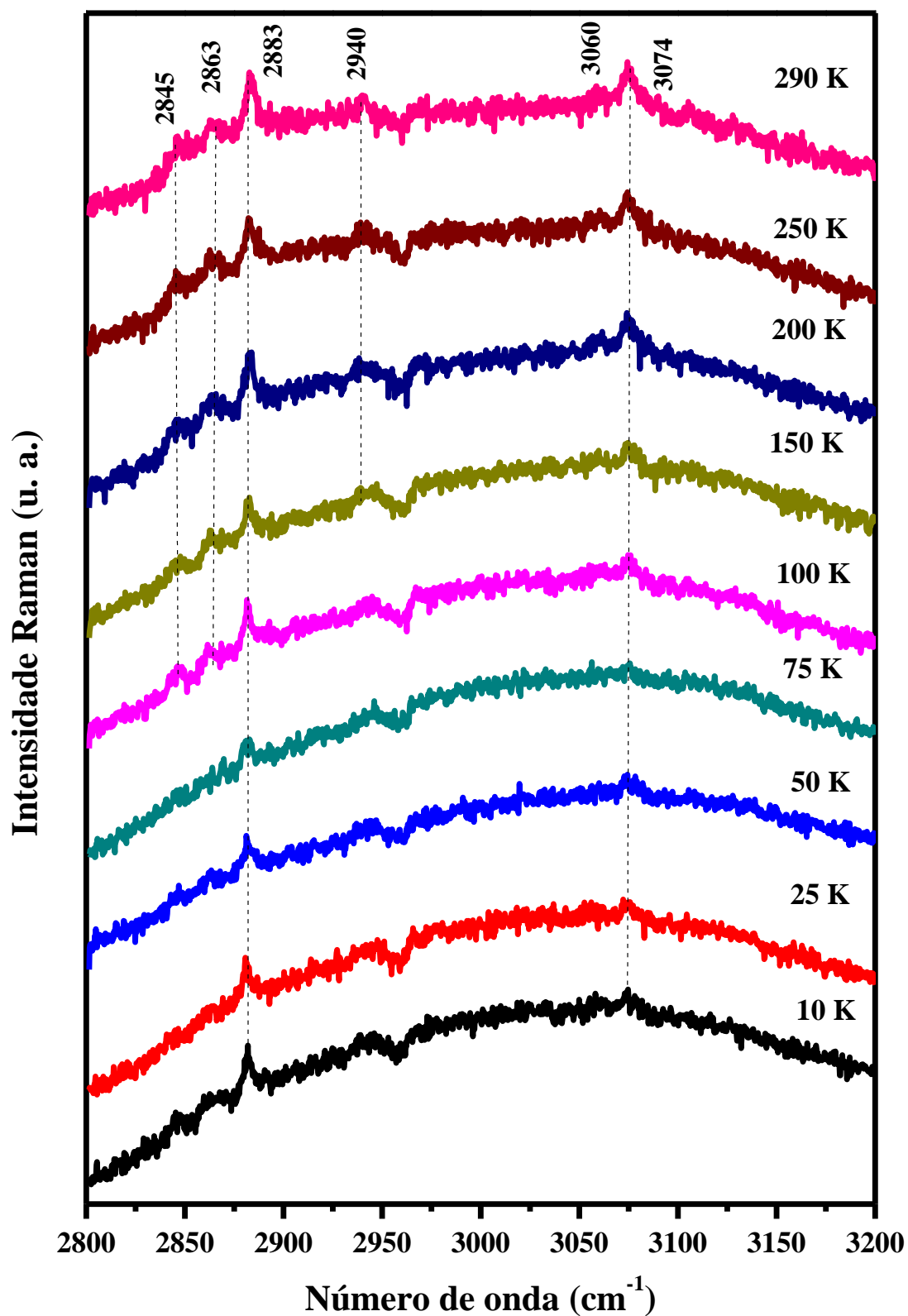


Figura 6.17: Espectros Raman do cristal ADPTD em função da temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 2800-3200 cm^{-1} .

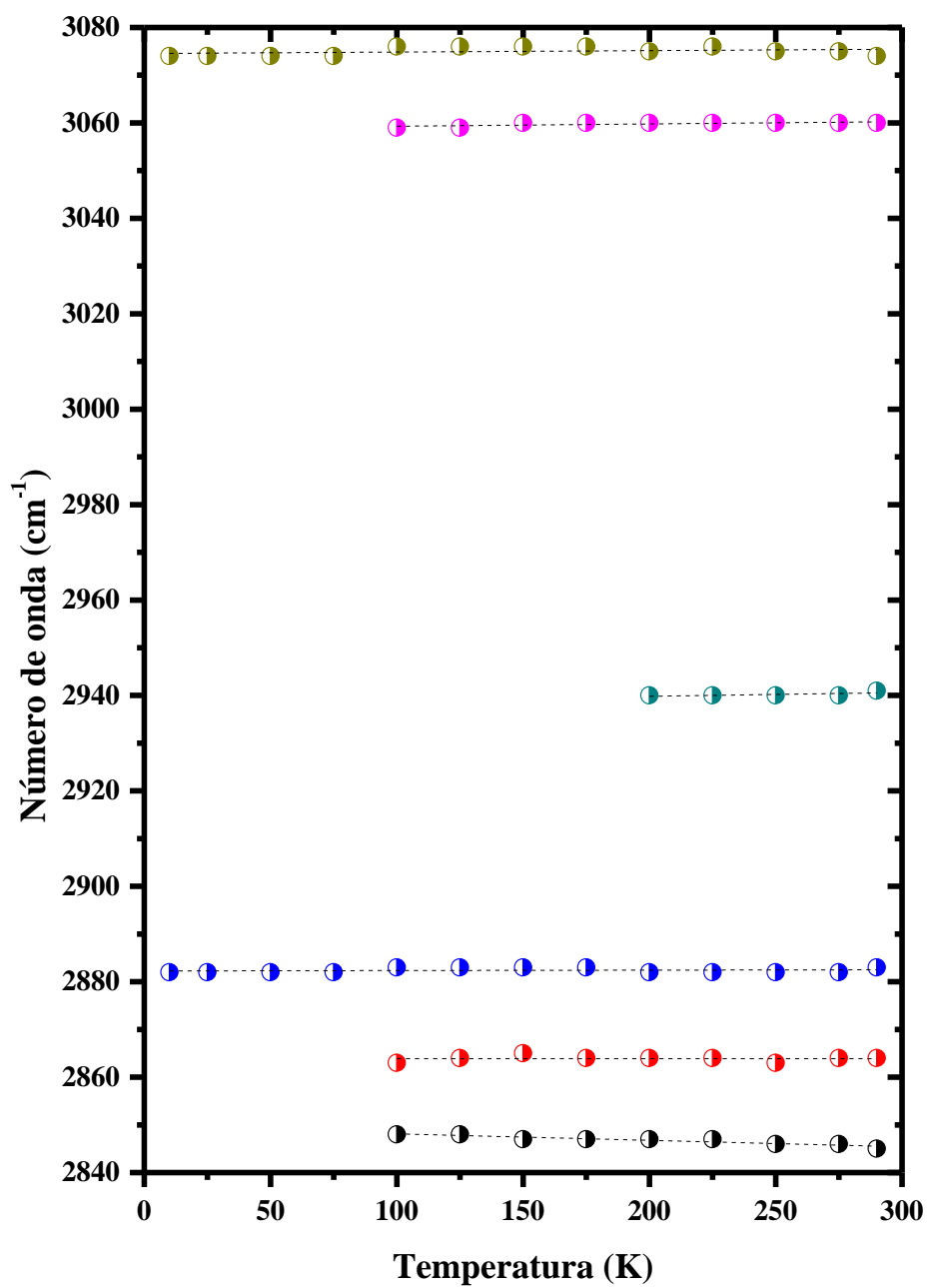


Figura 6.18: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 10 e 290 K, região espectral 2840-3080 cm^{-1} .

6.3.2 Análises térmicas

A Figura 6.19 e Figura 6.20 apresentam as curvas TG-DTA e DSC para o cristal ADPTD no intervalo de temperatura entre 300-900 K e 150-500 K, respectivamente, obtidas à taxa de aquecimento de 5°C/min. De acordo com a curva de TGA, o cristal não exibe variação de massa até temperatura em torno de 506 K. No entanto, acima deste valor de temperatura, tem-se o início da sua transição de fase sólido-gás, que é indicada pelas sucessivas perdas de massa equivalentes a 78% ($\sim \text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{OS}$ – cálc. 83.2%) no intervalo de temperatura entre 506 e 750 K e de 22% ($\sim \text{CH}_2\text{N}_3$ – cálc. 16.82%) entre 750-800 K. Adicionalmente, a curva de DTA aponta um processo endotérmico a 681 K atribuído à sua decomposição estrutural, seguido por um processo exotérmico em aproximadamente 798 K relacionado a sua pirólise. Por outro lado, as curvas de DTA e DSC evidenciaram três eventos endotérmicos para os valores de temperatura próximos a 380 K ($\Delta H=18.4$ J/g), 415 K ($\Delta H=46.5$ J/g) e 443 K ($\Delta H=88$ J/g). Os dois primeiros processos foram classificados como transição de fase sólido-sólido, enquanto que o último a fusão do cristal. Por meio destas análises, nota-se que o comportamento do cristal molecular ADPTD é análogo ao reportado na literatura para vários materiais que possuem a fase cristal líquido. Cabe ainda salientar que a referência [115] reportou a sua temperatura de fusão, em acordo com os nossos resultados. Entretanto os autores não fizeram qualquer menção as duas transições de fase sólido-sólido identificadas neste trabalho e, por conseguinte, tem-se a descoberta de novos fatos não explorados até o momento na literatura, que serão complementados pelas análises Raman em função de altas temperaturas.

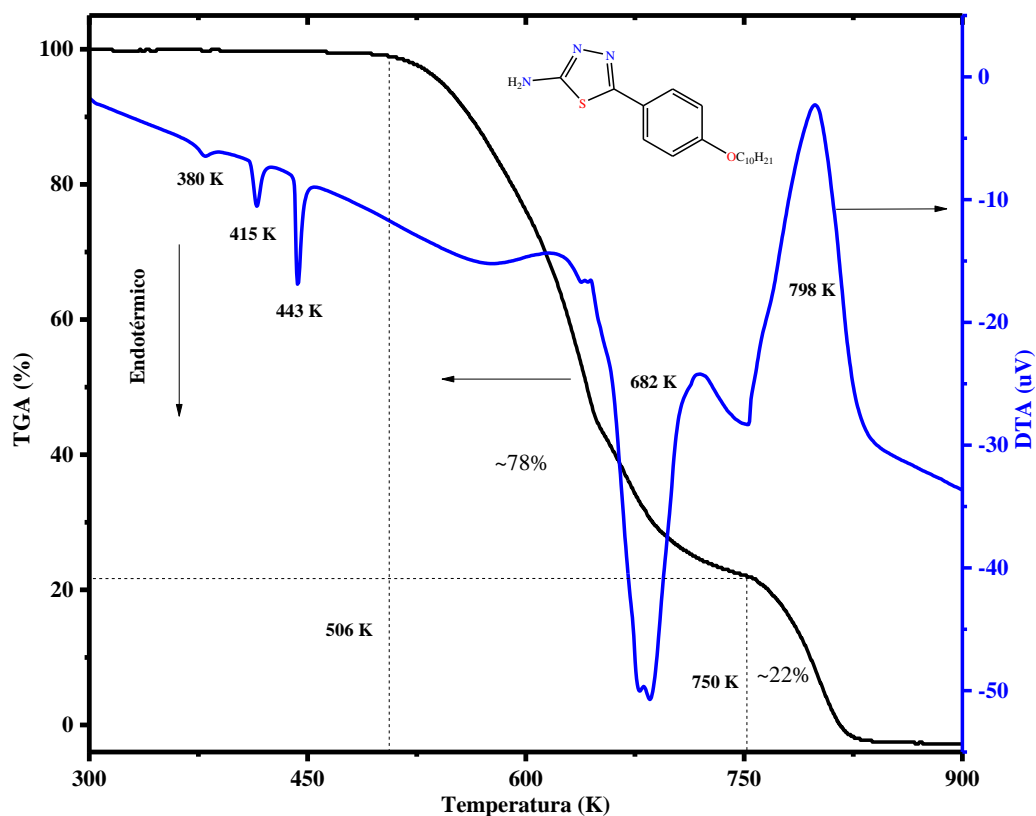


Figura 6.19: Curvas TGA e DTA do cristal ADPTD, obtidas a taxa de aquecimento de 5°C/min à atmosfera controlada com nitrogênio.

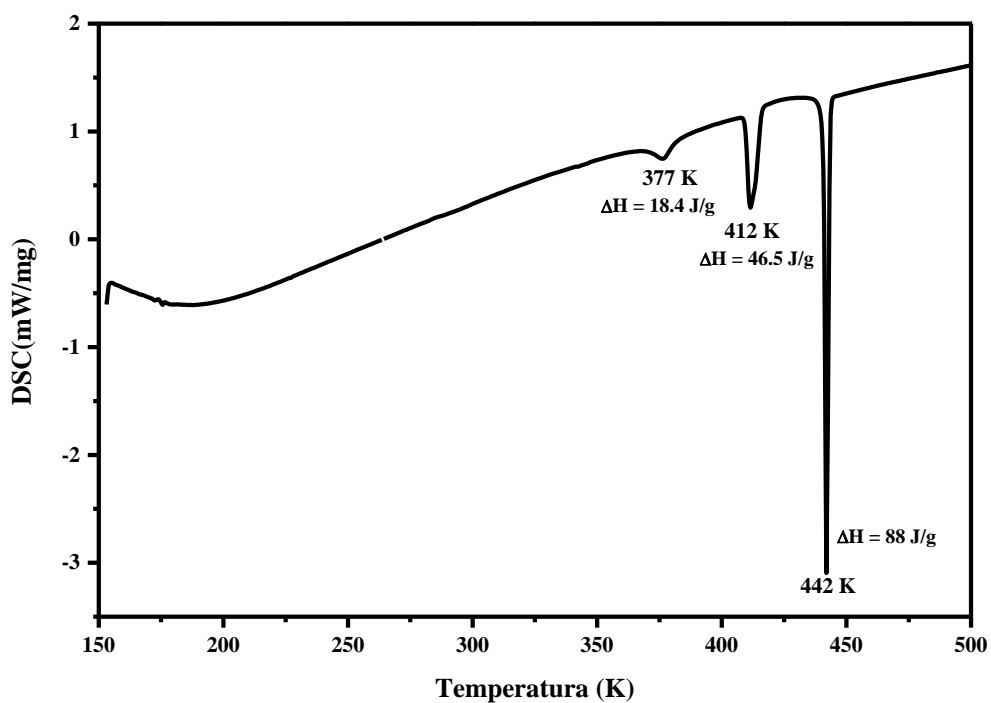


Figura 6.20: Curva de DSC do cristal C₁₈H₂₇N₃OS, obtidas a taxa de aquecimento de 5°C/min à atmosfera controlada com nitrogênio.

6.3.3 Estudos Raman a alta temperatura

A Figura 6.21 mostra os espectros Raman do cristal ADPTD na região de modos externos ($20\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) para vários valores de temperatura entre 303 e 453 K. A dependência do número de onda em função da temperatura para ADPTD é ilustrada na Figura 6.22.

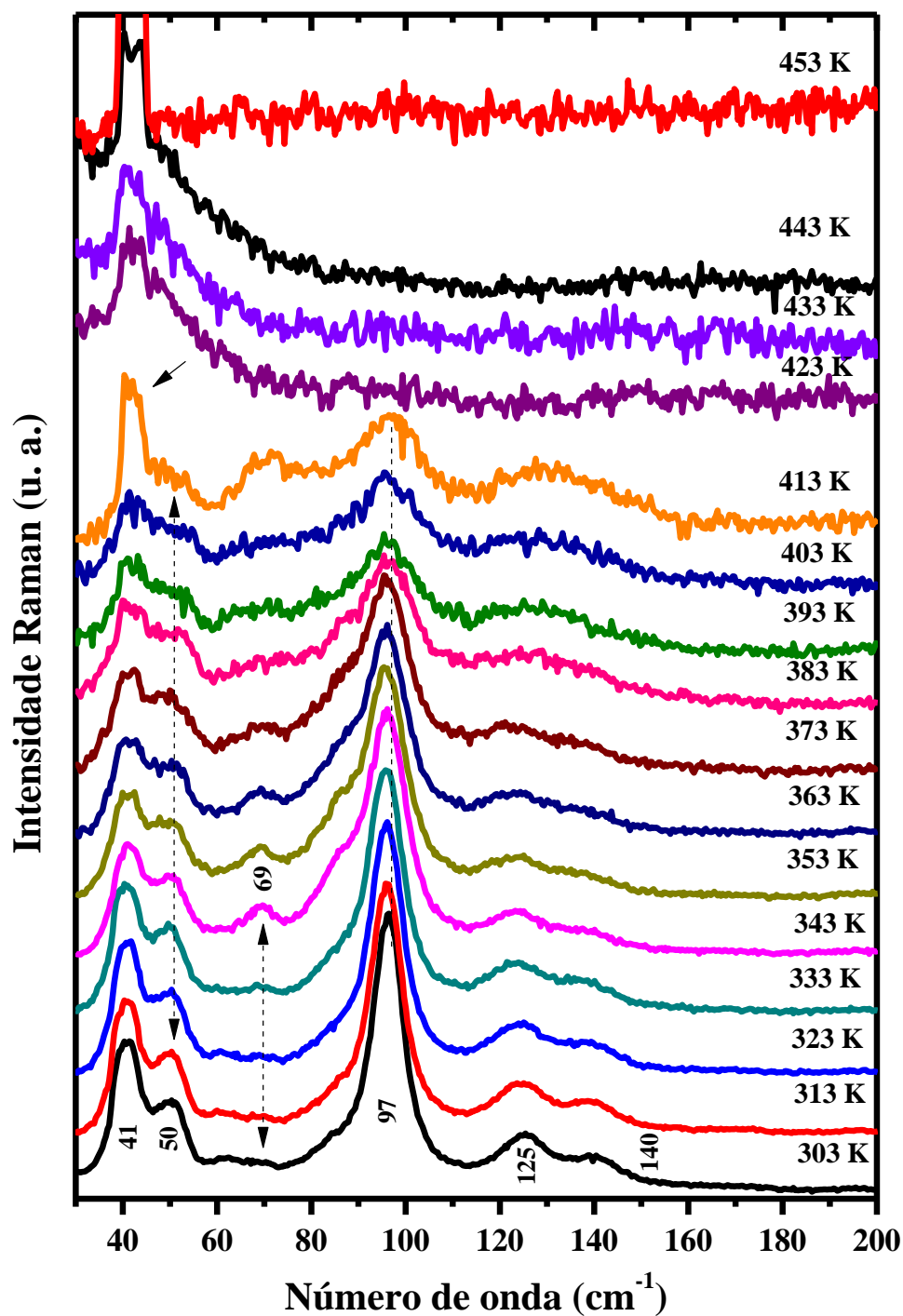


Figura 6.21: Espectros Raman do cristal ADPTD em função da temperatura entre 303 e 453 K, região espectral $30\text{-}200\text{ cm}^{-1}$.

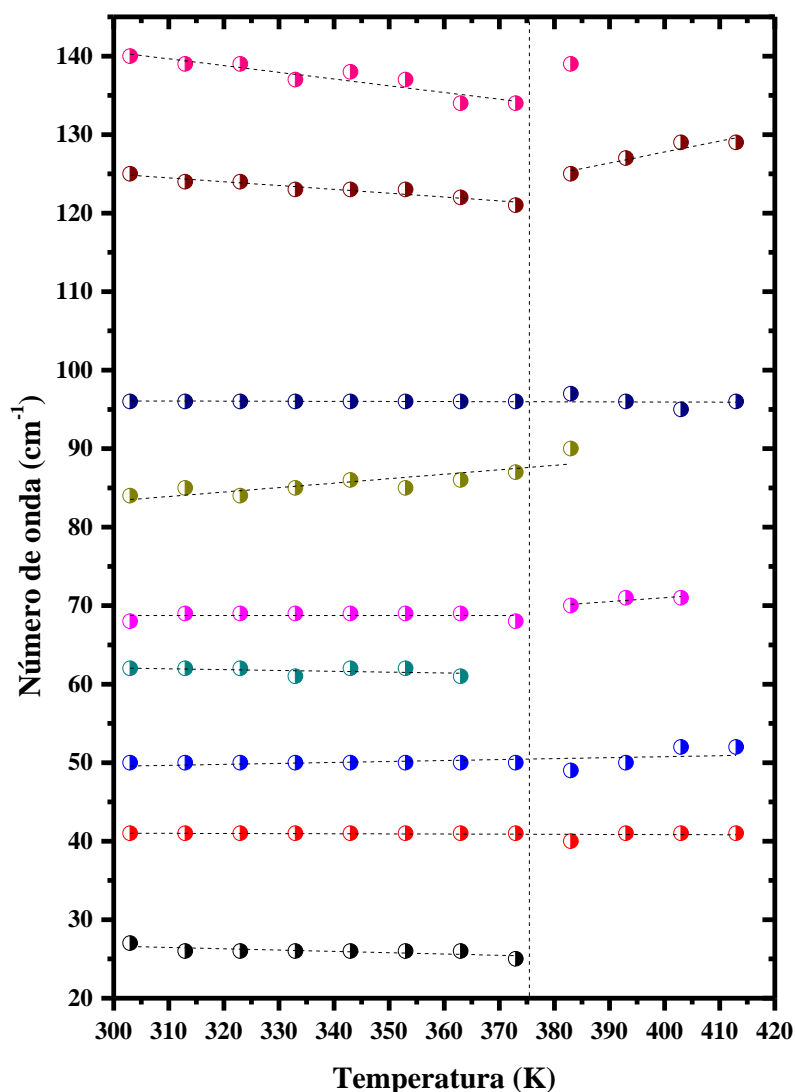


Figura 6.22: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 300 e 420 K, região espectral 20-150 cm^{-1} .

O aumento de temperatura induziu mudanças no perfil Raman na região de modos externos como, por exemplo, ganho de intensidade relativo da banda em 69 cm^{-1} a temperatura de 343 K e, em 383 K visualiza-se o seu desaparecimento. Além disso, ocorre a perda de intensidade relativa das bandas em torno de 41 e 50 cm^{-1} a temperatura de 403 K, seguido pelo ganho de intensidade relativa da primeira banda, sendo este episódio caracterizado pelo efeito de desordem estrutural devido a transição de fase sólido-sólido do cristal, em acordo com as curvas de DTA-DSC. Outro fato importante a ser mencionado é o desaparecimento da banda intensa centrada em 97 cm^{-1} no espectro Raman registrado a temperatura de 423 K. Este acontecimento sugere uma possível quebra das ligações intermoleculares N-H---N, uma vez que não se trata mais de um sólido cristalino, e sim de unidades moleculares, conforme aponta os estudos térmicos. Em 433 K, verifica-se o

completo desaparecimento das bandas Raman na faixa espectral entre 60 a 200 cm^{-1} , mas ficando visível apenas a banda entre 41 e 50 cm^{-1} (marcado com seta) relacionada a desordem estrutural do cristal. Cabe lembrar fatos similares foram reportados nos capítulos 4 e 5 para os cristais moleculares ATD e APTD.

A Figura 6.23 apresenta os espectros Raman de ADPTD na região espectral 350-500 cm^{-1} para vários valores de temperatura entre 303 e 453 K. A dependência do número de onda em função da temperatura para a faixa espectral 350-500 cm^{-1} é ilustrada na Figura 6.24.

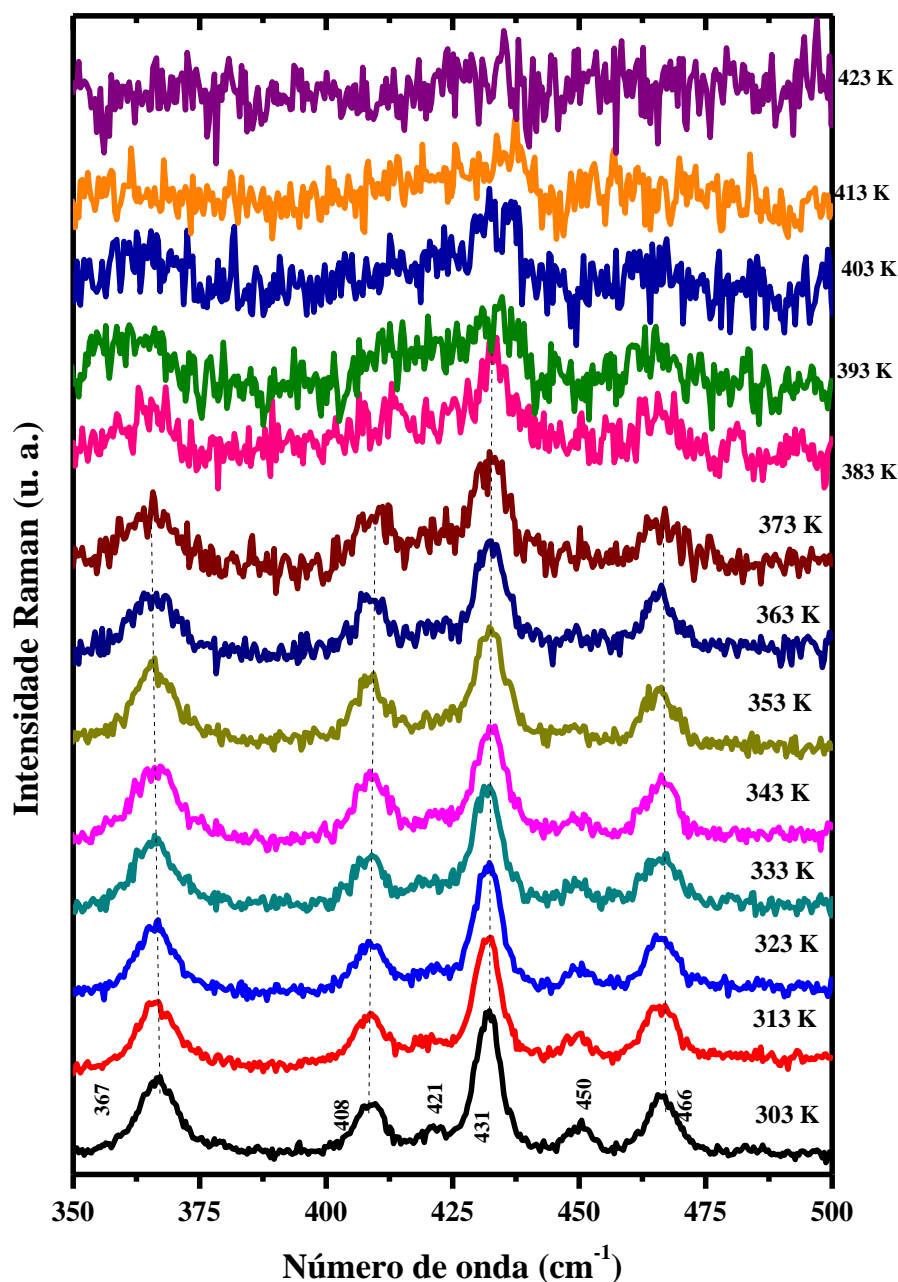


Figura 6.23: Espectros Raman do cristal ADPTD em função da temperatura entre 303 e 423 K, região espectral 350-500 cm^{-1} .

Com o aumento de temperatura, observa-se o desaparecimento das bandas atribuídas a deformação dos átomos de carbono da cadeia alifática – $\delta_{C.A}(C-C)$, deformação do anel R1 e torção do anel R2 em 367, 450, 466, 408 e 421 cm^{-1} , respectivamente, a temperatura de 383 K, enquanto que a banda associada ao estiramento de carbono da cadeia alifática em torno de 431 cm^{-1} exibe sua descontinuidade em 393 K. Estes fatos foram associados a transição de fase do cristal ADPTD, em conformidade com as análises térmicas.

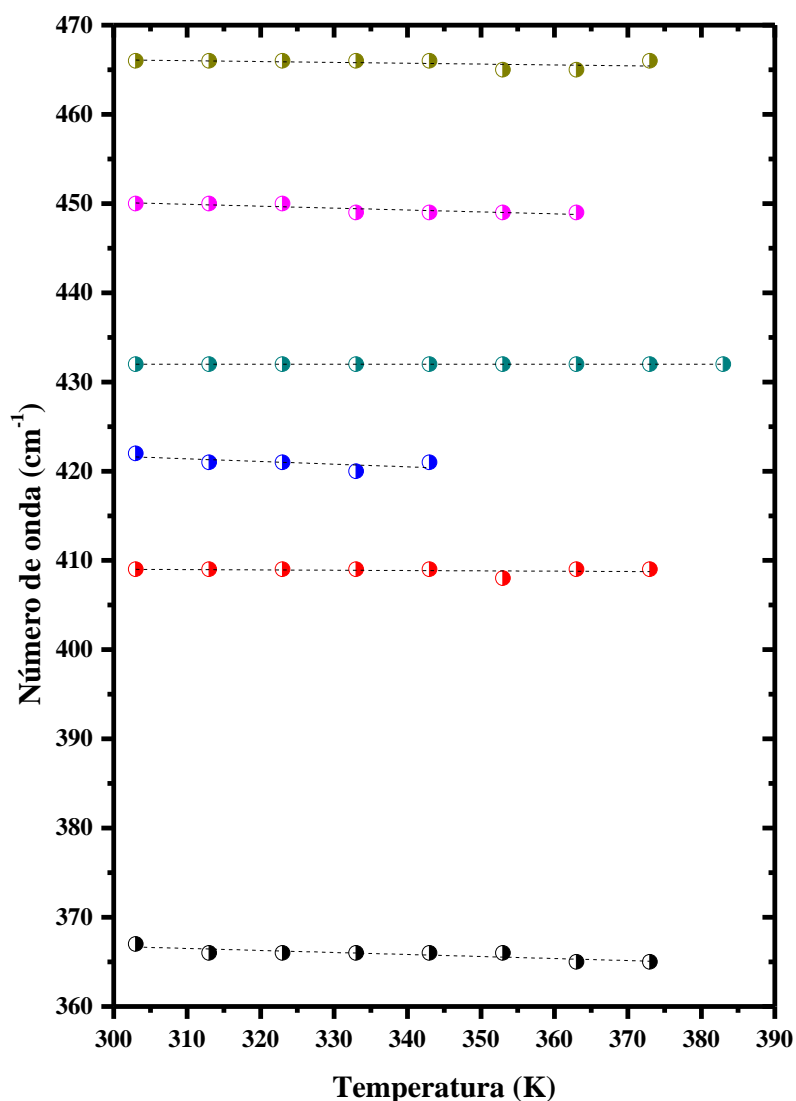


Figura 6.24: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 303 e 390 K, região espectral 360-470 cm^{-1} .

A Figura 6.25 exibe os espectros Raman de ADPTD na região espectral 550-925 cm^{-1} para vários valores de temperatura entre 303 e 453 K. O número de bandas Raman é conservado até a temperatura em torno de 363 K. No entanto, acima deste valor, visualiza-se o expressivo aumento do ruído de fundo, a partir de 373 K, sendo possível identificar apenas

os modos vibracionais mais intensos situados próximos a 638, 674 e 788 cm^{-1} associados a $\gamma(\text{NH}_2)$, $\beta(\text{R1}+\text{R2}-\text{O}-\text{C9})$ e $\delta(\text{C.A.})$. Estes acontecimentos foram relacionados as sucessivas transição de fase sofridas pelo cristal com o aumento de temperatura, bem como ao seu processo de liquefação. A dependência das bandas Raman em função da temperatura foi disponibilizada na Figura 6.26.

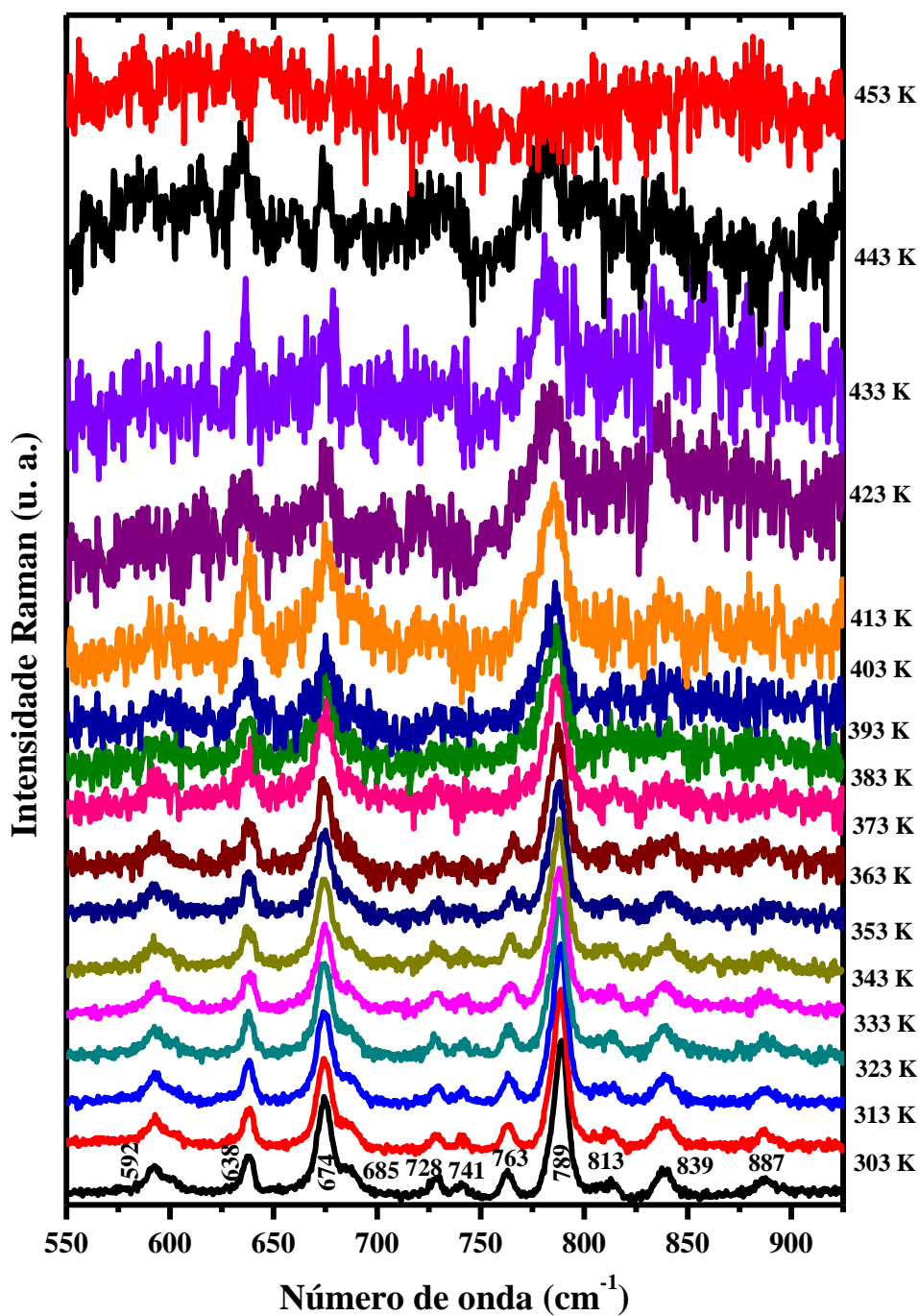


Figura 6.25: Espectros Raman do cristal ADPTD em função da temperatura entre 303 e 453 K, região espectral 550-925 cm^{-1} .

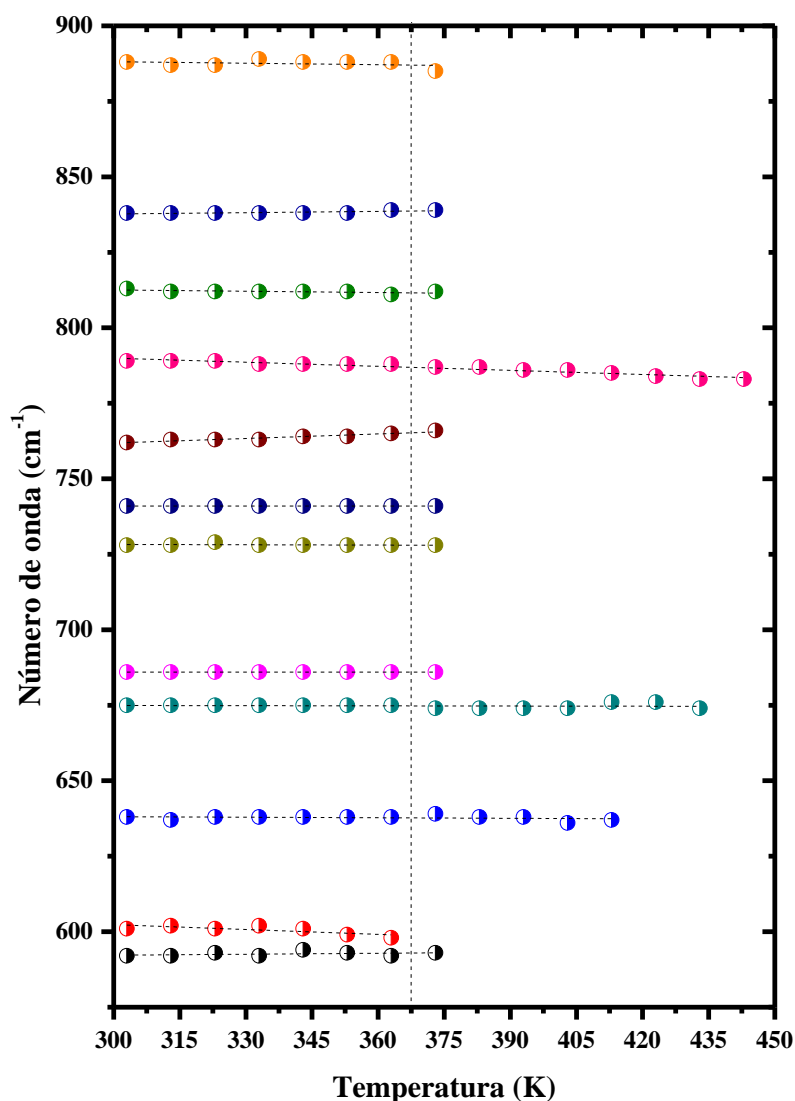


Figura 6.26: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 303 e 453 K, região espectral 550-900 cm^{-1} .

A Figura 6.27 apresenta os espectros Raman de ADPTD na região espectral 950-1350 cm^{-1} para vários valores de temperatura entre 303 e 453 K. Percebe-se que as bandas de menor intensidade relativa próximas a 961, 1260 e 1274 cm^{-1} associadas a deformação dos anéis R1 e R2 – $\beta(\text{R1}+\text{R2})$, aos movimentos da cadeia alifática – $\delta(\text{C.A.})$ desaparecem do espectro Raman em torno de 373 K. Acima de 403 K são perceptíveis no espectro Raman apenas as bandas em torno de 1150, 1178 e 1182 cm^{-1} que foram atribuídas aos modos de vibração de $\rho(\text{NH}_2)$ junto com $\nu(\text{N-N})$ e a deformação da cadeia alifática, respectivamente. Os últimos fatos indicam mudanças conformacionais das unidades moleculares. Entretanto, a temperatura de 443 K nenhuma banda foi observada no espectro Raman de ADPTD, sendo este fenômeno associado o seu processo de fusão. A dependência do número de onda com a temperatura para esta faixa do espectro vibracional é ilustrada na Figura 6.28.

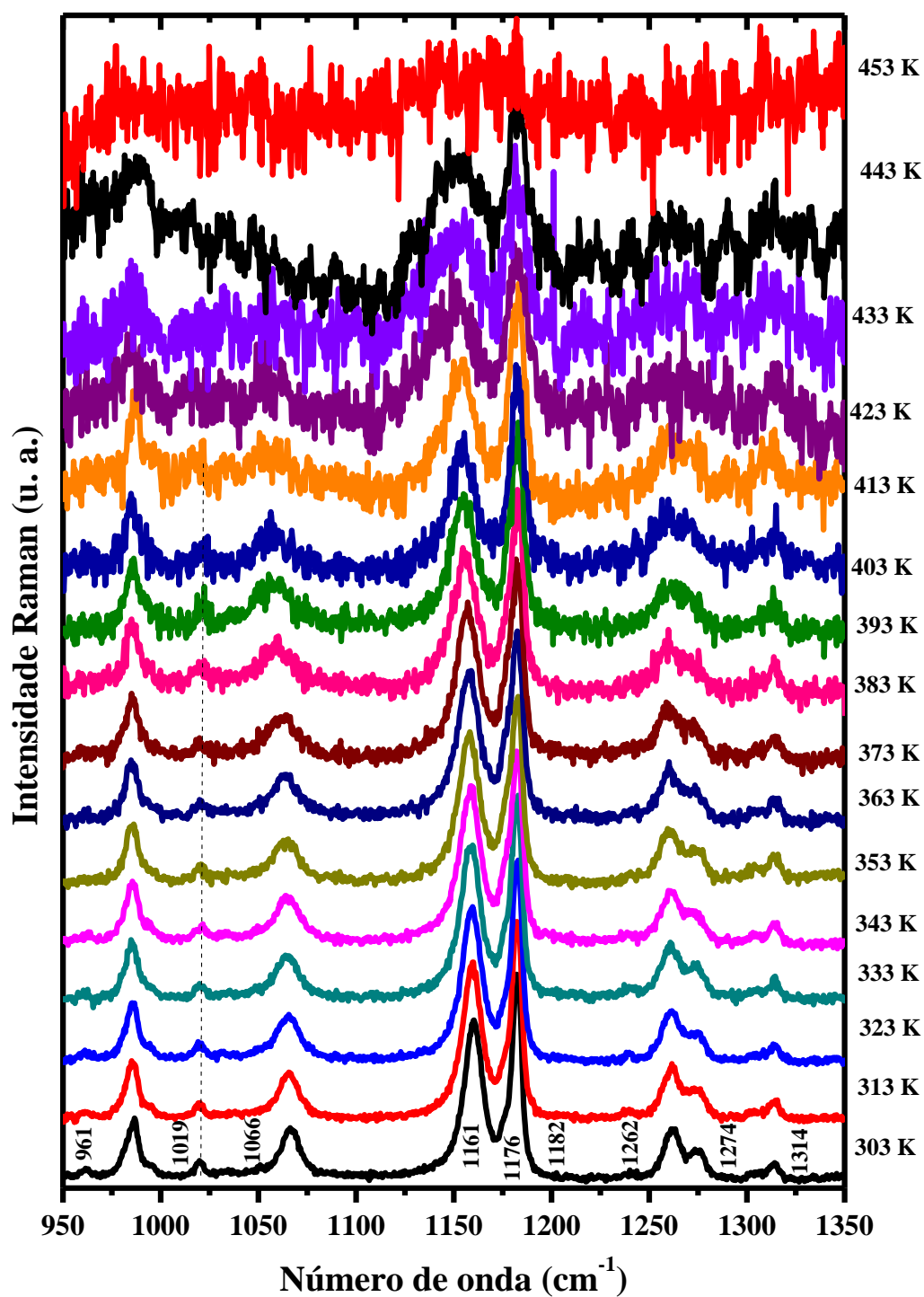


Figura 6.27: Espectros Raman do cristal ADPTD em função da temperatura entre 303 e 453 K, região espectral 950-1350 cm^{-1} .

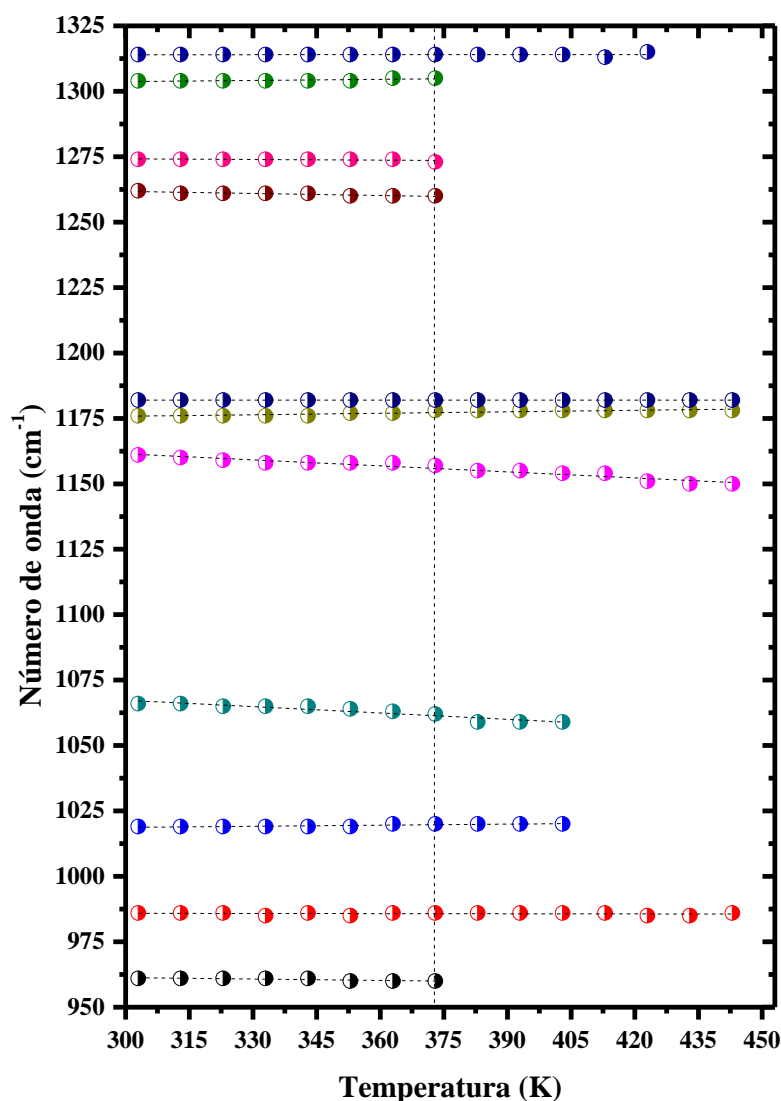


Figura 6.28: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 303 e 453 K, região espectral 950-1325 cm^{-1} .

A Figura 6.29 mostra os espectros Raman de ADPTD na região espectral 1400-1650 cm^{-1} para vários valores de temperatura entre 303 e 453 K. Nesta figura, observa-se que as bandas associadas ao estiramento C-C de anel aromático, além dos modos vibracionais de dobramento do grupo funcional CH_3 , CH_2 e NH_2 permanecem no espectro Raman do cristal até a temperatura de 443 K. No entanto, elas não são mais evidentes no espectro medido a temperatura de 453 K. Estes acontecimentos também foram associados a transição de fase o sólido-líquido, sem qualquer alteração de massa para o material, conforme indica a curva de TGA. É salutar mencionar que no estado líquido o material deveria exibir pelo menos modos vibracionais relativos aos movimentos de vibração da molécula ADPTD, mas não foi o caso observado em seu espectro Raman. Uma possível explicação para este acontecimento é que no estado líquido não existe mais ordenamento posicional e nem orientacional, em contraste

ao estado cristalino e, assim, suas unidades moleculares passam a se movimentar livremente e/ou aleatoriamente. A dependência do número de onda com a temperatura é apresentada na Figura 6.30.

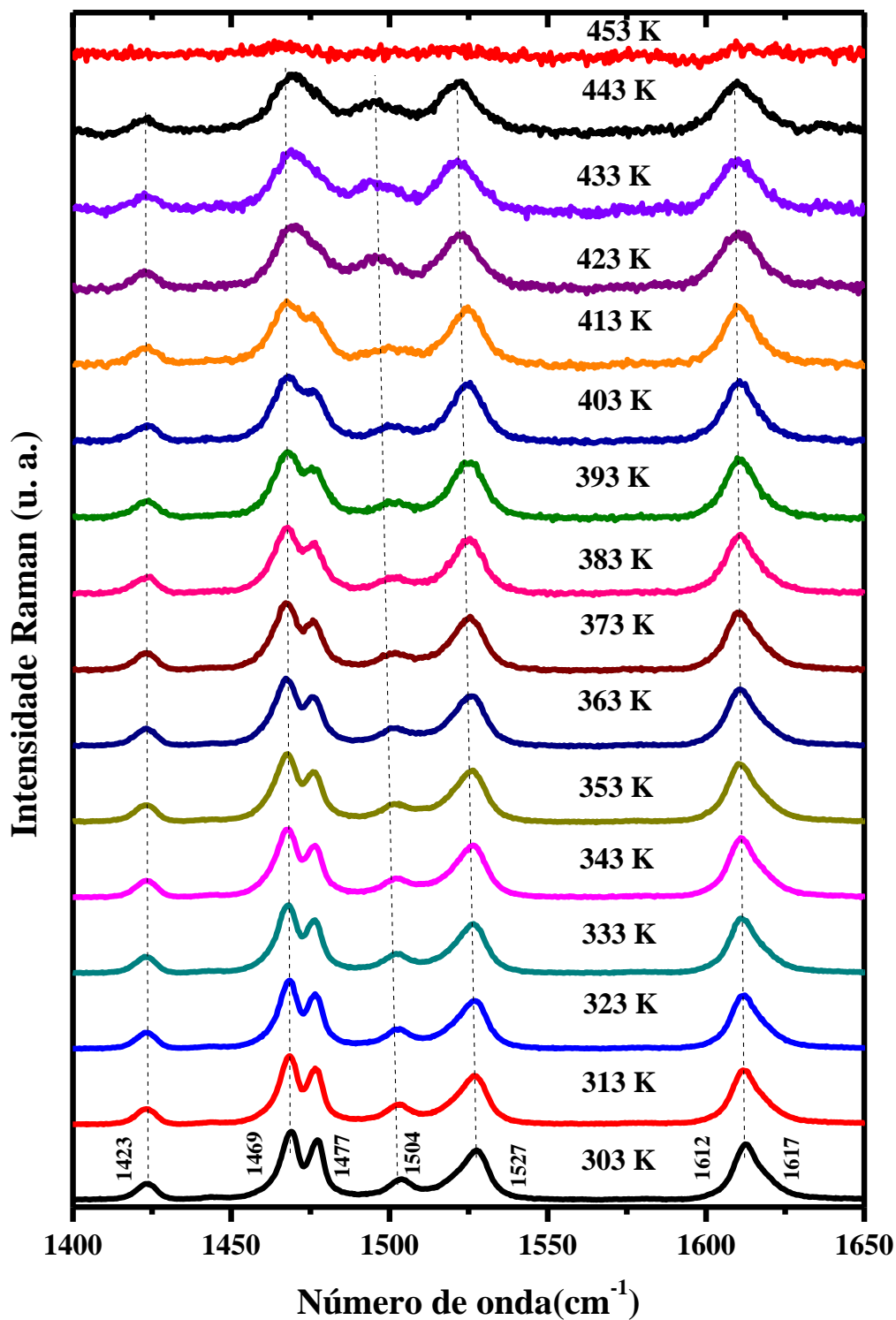


Figura 6.29: Espectros Raman do cristal ADPTD em função da temperatura entre 303 e 453 K, região espectral $1400\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$.

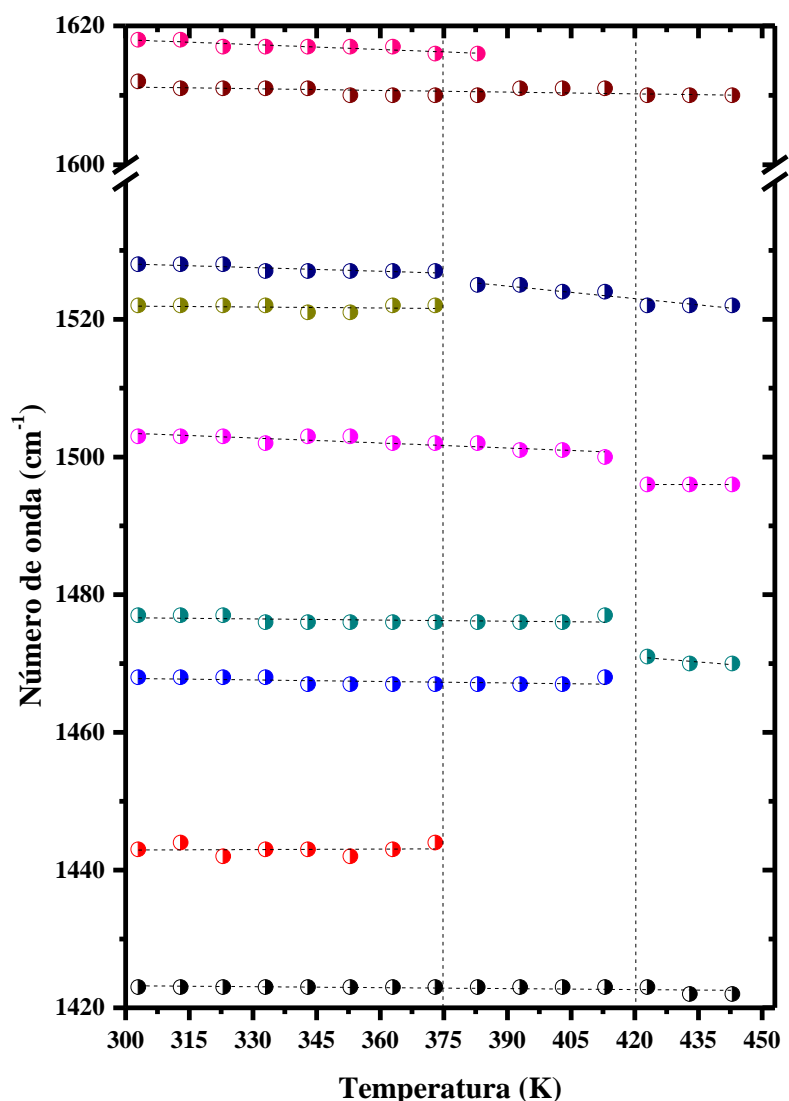


Figura 6.30: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 303 e 453 K, região espectral 1420-1620 cm^{-1} .

A Figura 6.31 mostra os espectros Raman de ADPTD na região espectral 2700-3150 cm^{-1} para os valores de temperatura selecionados entre 303 e 453 K, onde se observa os modos de estiramento de CH_3 , CH_2 e CH . Com o aumento de temperatura, nota-se o desaparecimento das bandas centradas em 2731 e 2954 cm^{-1} no intervalo de temperatura entre 353 e 373 K. Isto ocorre em virtude da primeira transição de fase do cristal. Com o contínuo incremento de temperatura, observa-se o aumento do ruído de fundo, bem como o desaparecimento de todos os modos vibracionais a temperatura de 413 K, correspondendo a segunda transição de fase do cristal molecular. Acima da temperatura de 413 K nenhuma banda é observada no espectro Raman de ADPTD na região espectral 2700-3150 cm^{-1} . Uma possível explicação para este fato está relacionada a mudança conformacional da cadeia O-alquila. A dependência do número de onda em função da temperatura é apresentada na Figura

6.32, onde se percebe o comportamento linear dos modos vibracionais deste intervalo espectral. Os valores dos coeficientes da dependência da temperatura para os modos vibracionais selecionados para o cristal foram listados na Tabela C.3. É interessante observar que, nessa região espectral, os modos ainda estão presentes, embora completamente alargados.

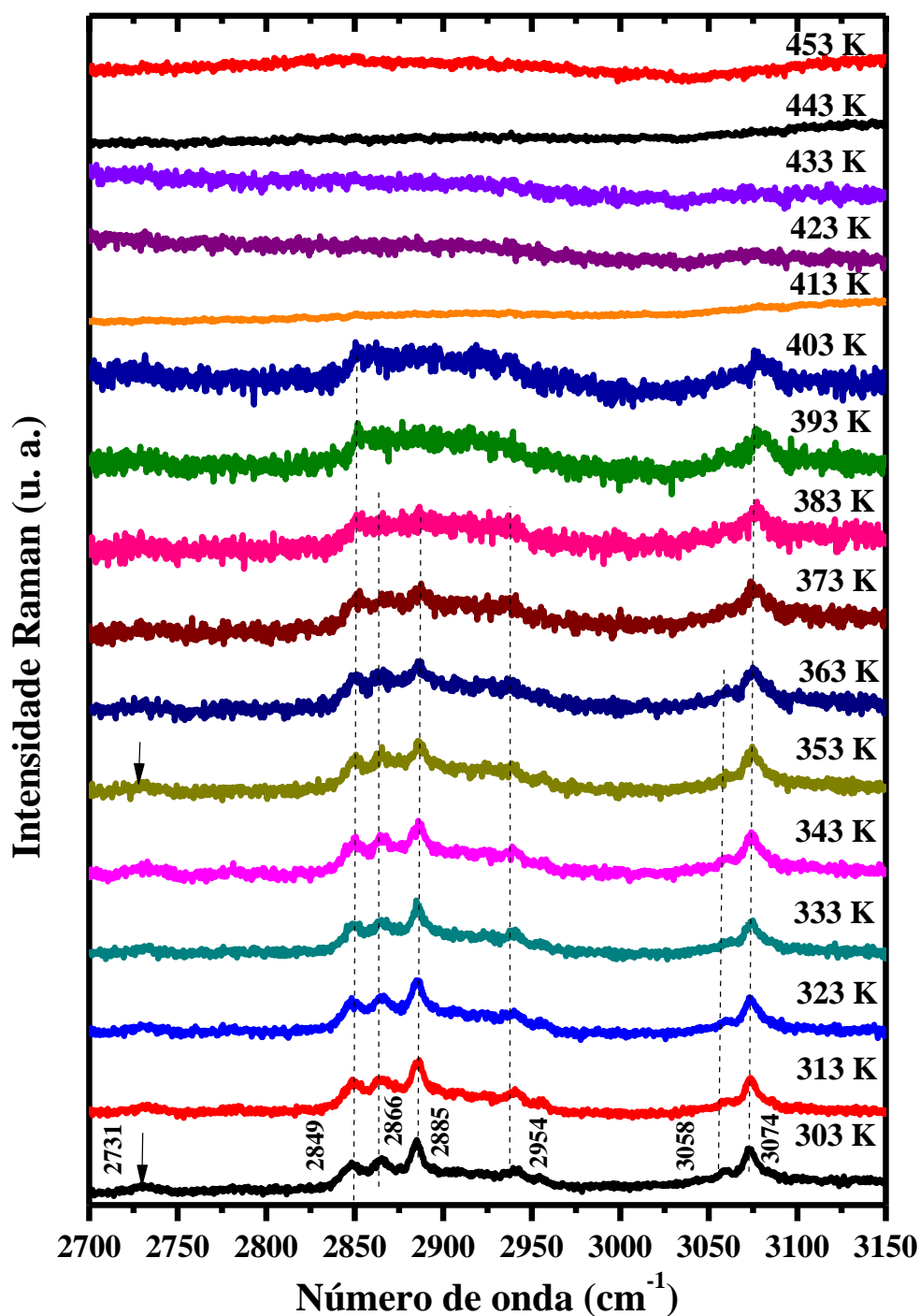


Figura 6.31: Espectros Raman do cristal ADPTD em função da temperatura entre 303 e 453 K, região espectral 2700-3150 cm^{-1} .

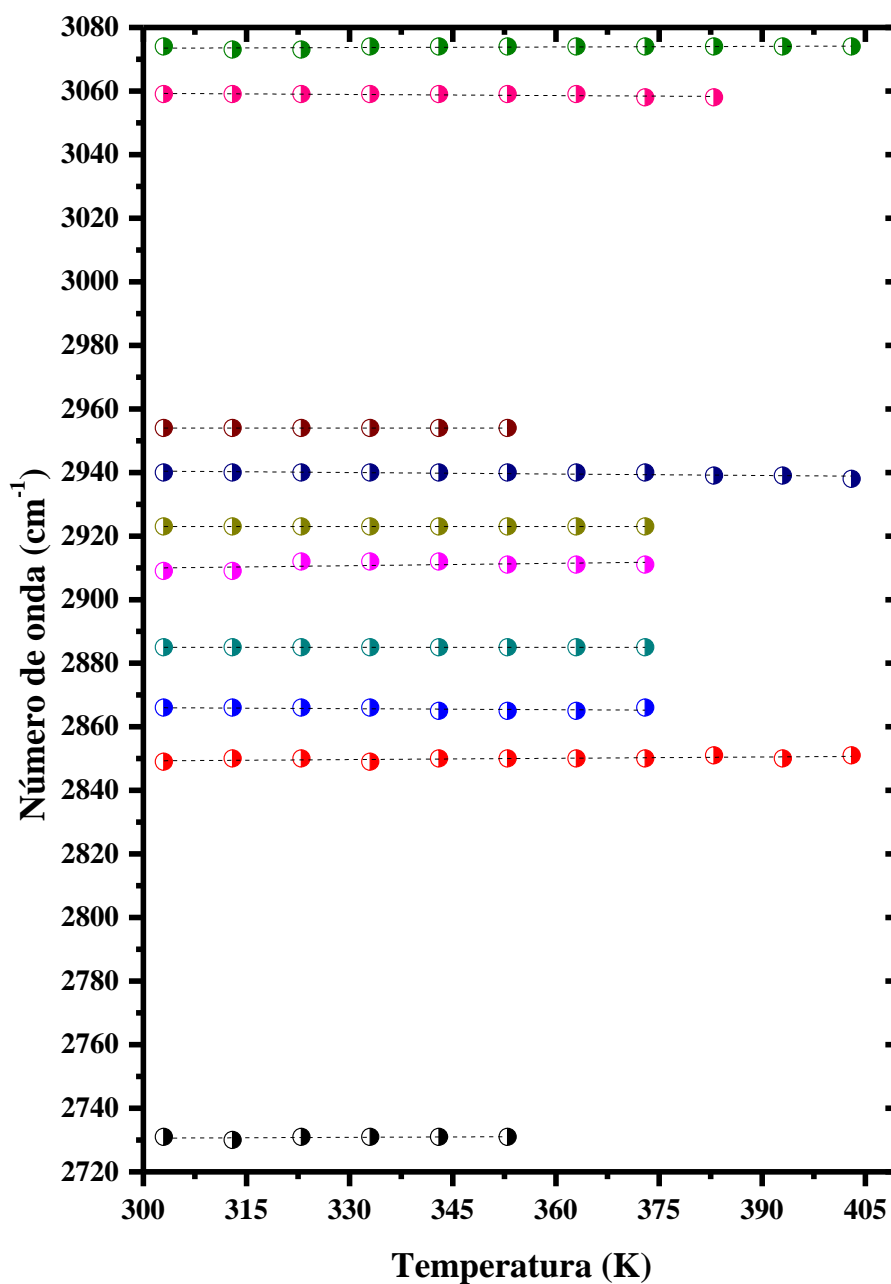


Figura 6.32: Dependência do número de onda em função dos valores de temperatura entre 303 e 413 K, região espectral 2720-3080 cm^{-1} .

6.4 Efeitos de pressão

Por questões didáticas, apresentaremos os contrastes entre os efeitos induzidos pelo resfriamento e pela aplicação de pressão no espectro Raman do cristal ADPTD, com o intuito de verificar mudanças de ordem estrutural e/ou conformacional, como ilustra a Figura 6.33. A aplicação de pressão resultou na alteração das linhas Raman, entre outros efeitos, deslocamento para o azul das frequências vibracionais, desdobramento de bandas e redução de intensidade relativa de alguns modos vibracionais, em especial na região de modos externos, em contraste ao observado para o espectro Raman em 10 K. Estes eventos podem indicar mudanças conformacionais e/ou fase do material, além dos efeitos de anarmonicidade. Tais fatos necessitam de uma análise detalhada com será abordado a seguir.

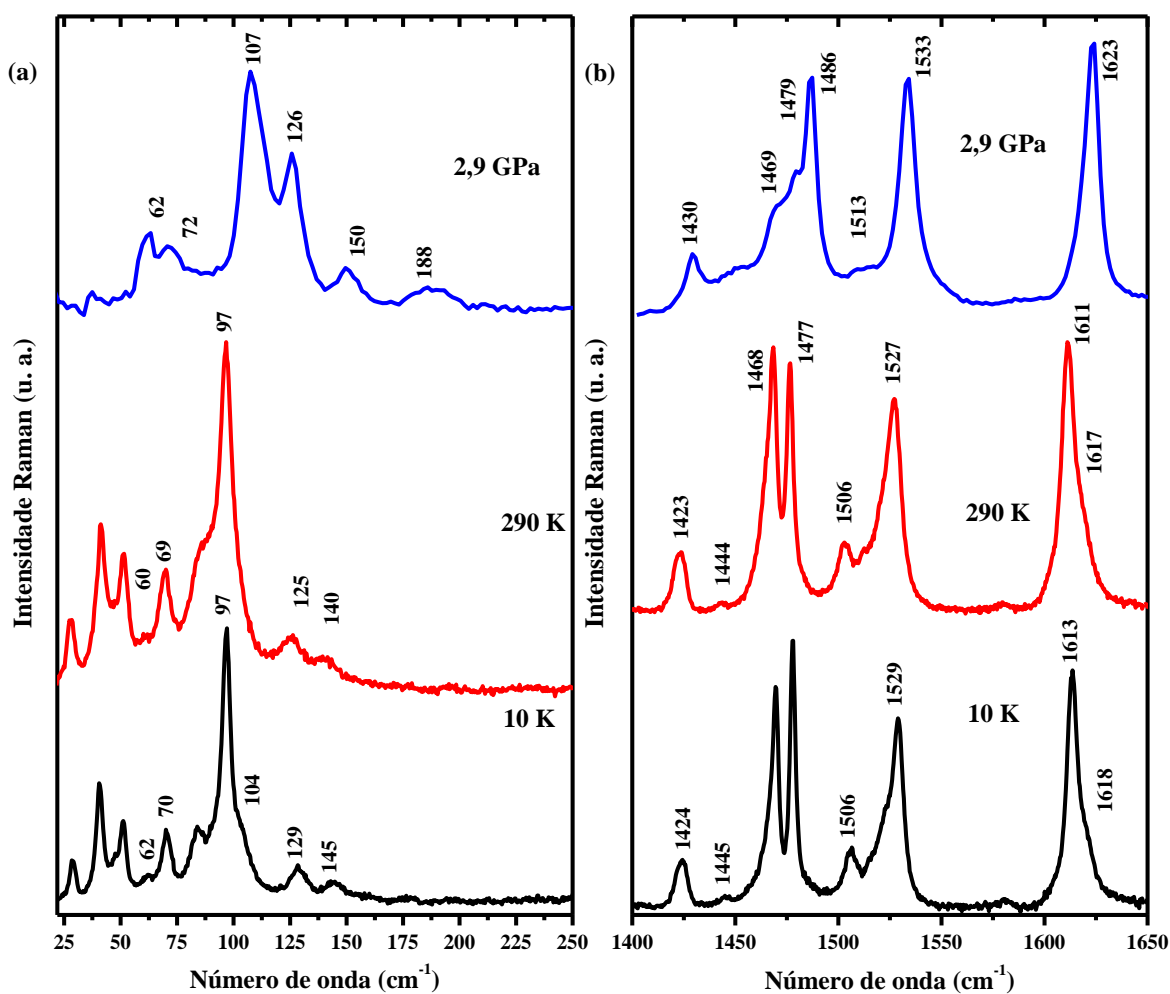


Figura 6.33: Espectros Raman de ADPTD em função dos valores seleccionados de temperatura (10 e 290 K) e pressão aplicada (2,9 GPa) na região espectral: (a) 20-300 cm⁻¹; (b) 1400-1650 cm⁻¹.

Destaca-se que os espectros Raman na região espectral entre 2500-3400 cm^{-1} não é contemplado neste estudo, uma vez que se registra uma grande influência do fluido transmissor de pressão. Agora, analisaremos os efeitos induzidos pela aplicação de pressão no cristal ADPTD na região de modos externos, conforme mostra a Figura 6.34 e Figura 6.35.

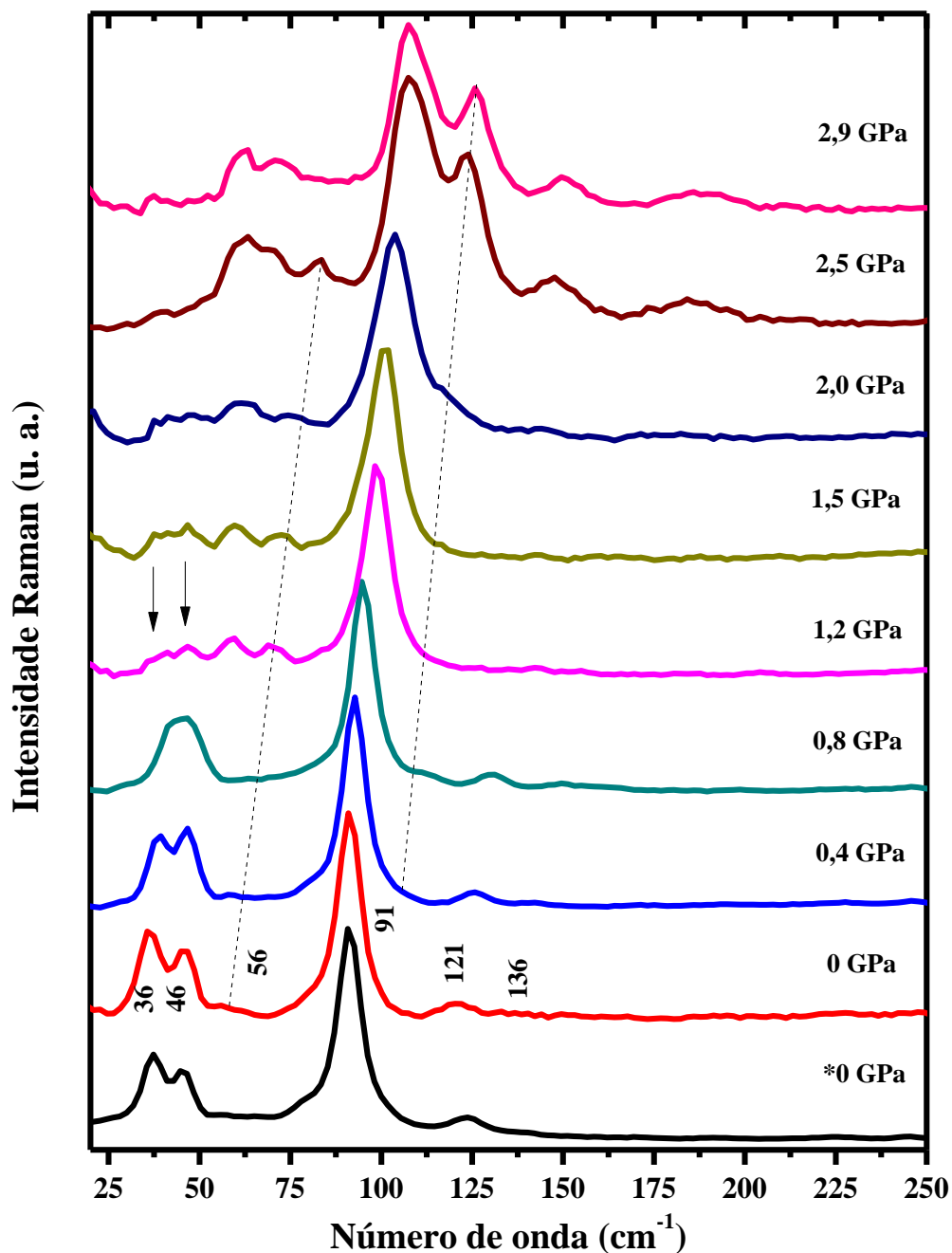


Figura 6.34: Espectros Raman do cristal ADPTD em função da pressão aplicada entre ambiente a 2,9 GPa, região espectral 25-200 cm^{-1} .

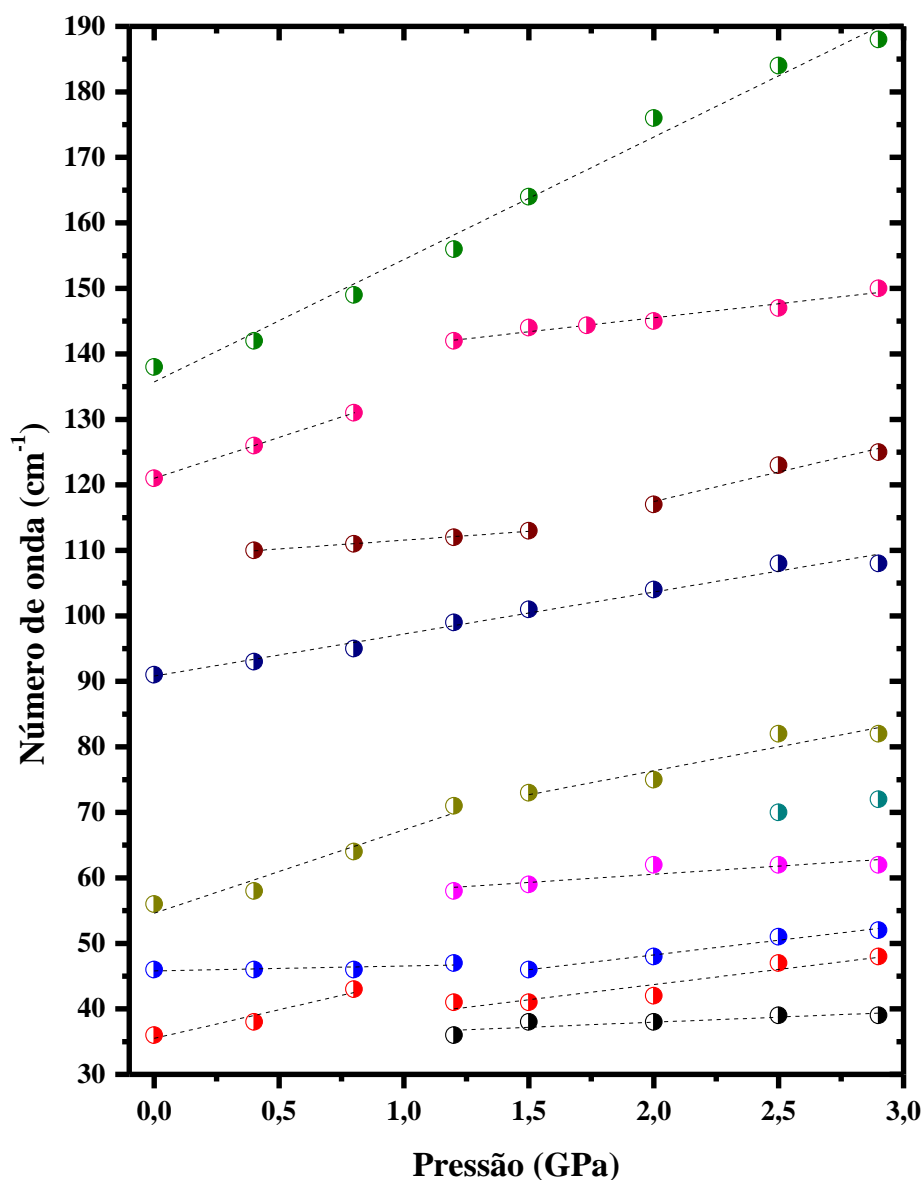


Figura 6.35: Dependência do número de onda em função dos valores de pressão entre ambiente a 2,9 GPa, região espectral 30-190 cm^{-1} .

A aplicação de pressão resultou em modificações significativas nas linhas Raman do cristal ADPTD, principalmente, na região de modos externos. Em 0,4 GPa, por exemplo, observa-se o aparecimento do “ombro” próxima a 110 cm^{-1} ao lado direito da banda intensa centrada em 91 cm^{-1} . Cabe lembrar que este “ombro” foi visualizado no espectro Raman coletado em 10 K, conforme pode ser apreciado na Figura 6.33. Logo, constata-se que este modo vibracional é mais sensível que os demais modos da rede tanto em função de temperatura quanto pressão. Além disso, ele exibe um expressivo ganho de intensidade relativa com o aumento de pressão, em especial, para os valores de pressão acima de 2 GPa. Este fato pode estar relacionado a redução do comprimento da ligação intramolecular N-H---

N, uma vez que ocorre a redução do espaçamento entre as unidade moleculares da rede. Outro fato a ser ressaltado está associado a dinâmica das bandas próximas a 36 e 46 cm^{-1} que coalescem em $0,8\text{ GPa}$ e, a seguir separam-se em duas componentes em $1,2\text{ GPa}$. Inclusive, menciona-se que a banda em torno de 36 cm^{-1} (pressão ambiente) desdobra-se em uma banda e um “ombro” em torno de $1,2\text{ GPa}$. Neste mesmo valor de pressão, verifica-se o proeminente ganho de intensidade relativa, assim como o desdobramento da banda centrada em 56 cm^{-1} em duas componentes. Além do mais, visualiza-se na Figura 6.35 várias descontinuidades na reta $d\omega/dP$ no intervalo entre $0,5$ e 2 GPa , provavelmente, associadas a mudanças conformacionais, principalmente da cadeia alifática, visto que possui maior flexibilidade do que os anéis R1 e R2 e, portanto mais sensível a influências externas. No entanto, não se descarta também a possibilidade de alterações nos valores do ângulo de torção entre os anéis aromáticos R1 e R2 compreendido pelos átomos S1-C2-C3-C8, analogamente aos fatos relatados para o cristal APTD no capítulo 5.

A Figura 6.36 mostra os espectros Raman do cristal ADPTD na região espectral $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ para diversos valores de pressão. Essa região está relacionada aos modos vibracionais de deformação de $\text{CH} - \gamma(\text{CH})$ e $\text{NH}_2 - \gamma(\text{NH}_2)$, deformação da cadeia alifática – $\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C})$, além de torção (τ) e deformação (β) do anel R1. Aumentando-se a pressão de ambiente para $0,4\text{ GPa}$ ocorre a coalescência das bandas em torno de 413 cm^{-1} , com baixa intensidade relativa (marcada com flecha) e 425 cm^{-1} , resultando em uma única componente centrada em 426 cm^{-1} . Além disso, verifica-se o desdobramento da banda Raman atribuída aos modos vibracionais de deformação dos anéis R1 e R2 situada em 668 cm^{-1} em duas componentes em torno de 668 e 681 cm^{-1} . O primeiro episódio trata-se de um evento tipicamente anarmônico. Por outro lado, o segundo acontecimento pode ter sua origem devido aos seguintes causas, entre elas: (i) aumento da constante de força da ligação química devido a redução da cela unitária, (ii) acoplamento de unidades moleculares adjacentes ou (iii) transição de fase [58, 94]. Diante do exposto, acreditamos que ocorreu a primeira hipótese, visto que as componentes oriundas da última banda exibem deslocamentos para maiores números de onda no intervalo de pressão analisado. Ademais, com o sucessivo incremento no valor de pressão, visualiza-se que a banda próxima a 444 cm^{-1} (marcada com flecha dupla) é sobreposta completamente pela banda centrada em 427 cm^{-1} no espectro Raman coletado em $2,5\text{ GPa}$, sendo atribuído a anarmonicidade do cristal. Outro fato relevante a ser mencionado neste valor de pressão é o surgimento uma banda Raman centrada em 556 cm^{-1} que foi descrita pelos cálculos DFT como um modo vibracional de composição mista do tipo

deformação de CH fora do plano junto com torção do anel Tiadiazol. O último acontecimento sugere uma possível mudança conformacional do cristal investigado ou até mesmo transição de fase. Embora ocorram modificações no perfil Raman com o aumento de pressão aplicado sobre cristal molecular elas são reversíveis após a sua descompressão.

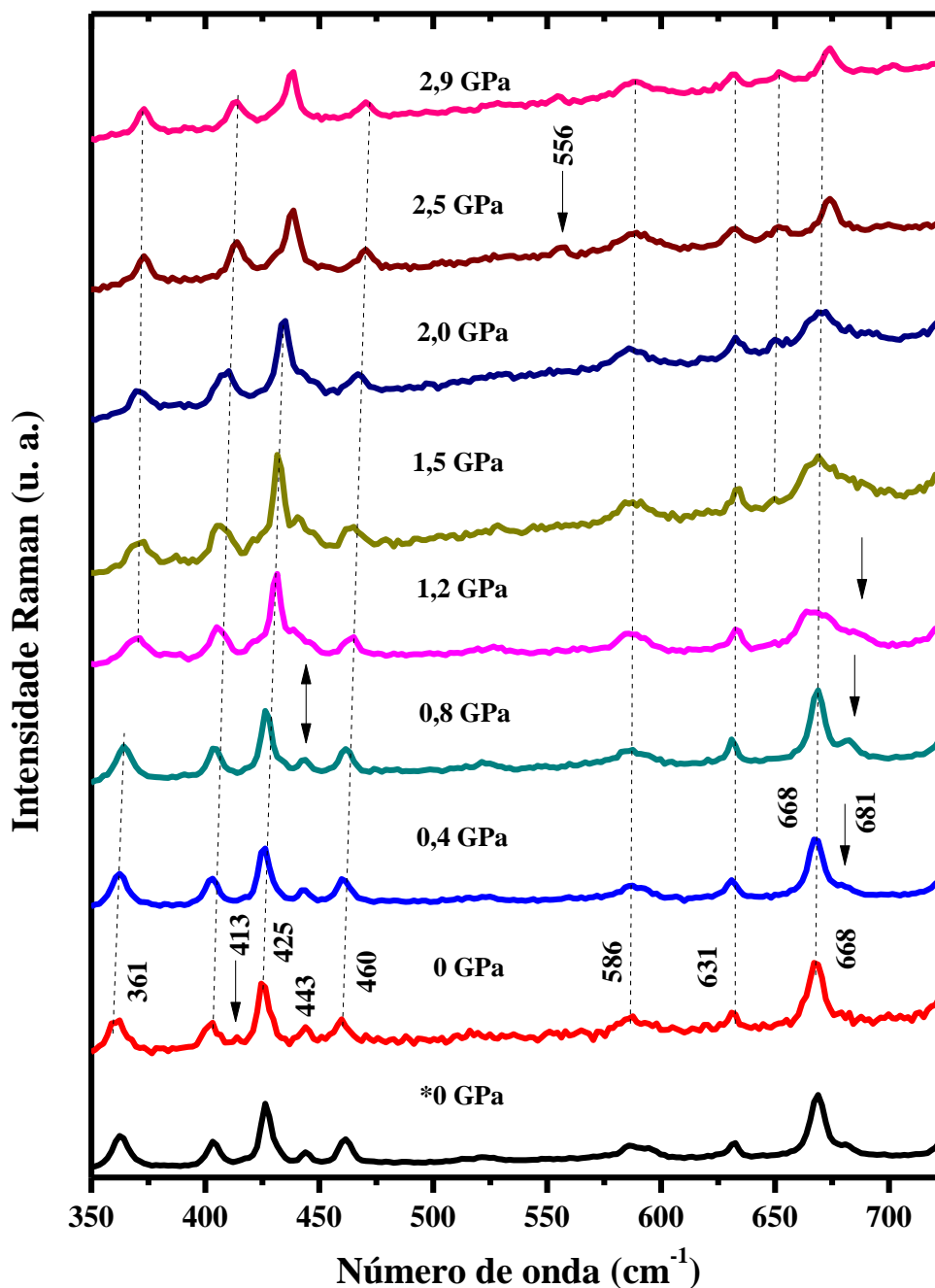


Figura 6.36: Espectros Raman do cristal ADPTD em função da pressão aplicada entre ambiente a 2,9 GPa, região espectral 400-700 cm^{-1} .

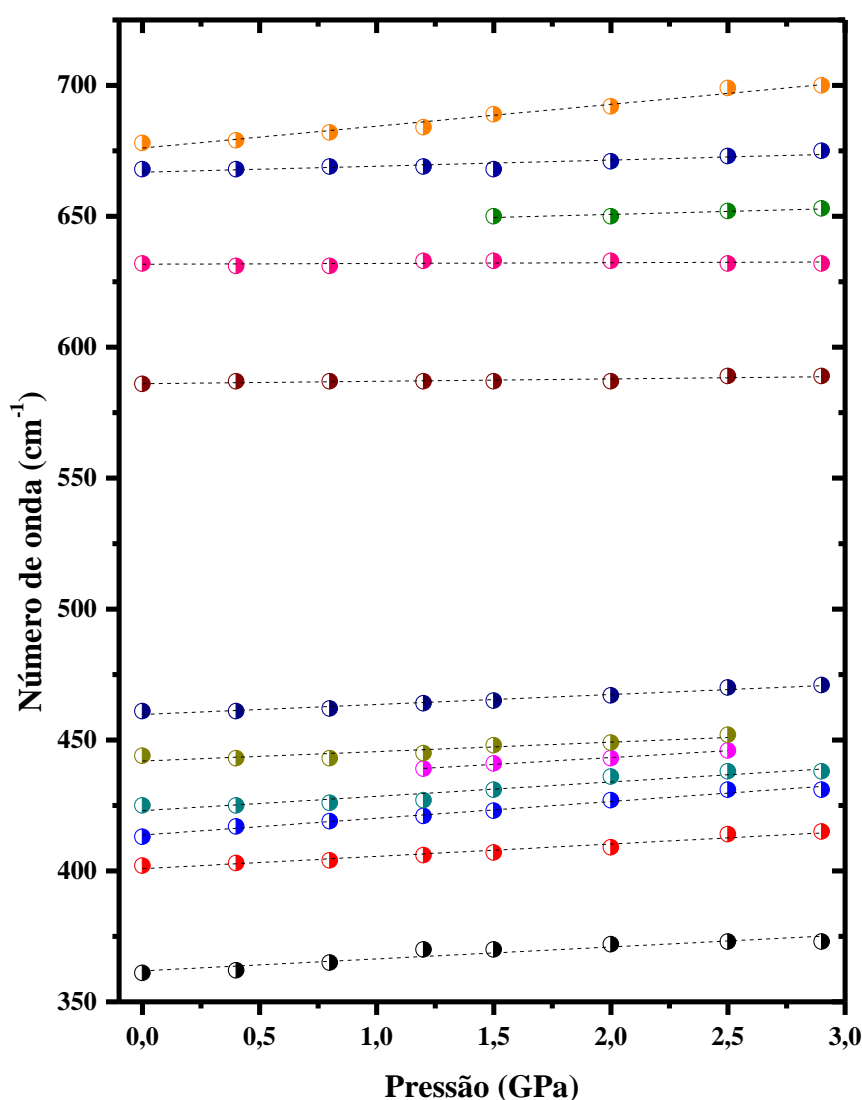


Figura 6.37: Dependência do número de onda em função dos valores de pressão entre ambiente a 2,9 GPa, região espectral 350-700 cm^{-1} .

A Figura 6.38 exibe a evolução do espectro Raman do cristal ADPTD com a aplicação de pressão na região espectral 700-1200 cm^{-1} . Esta região espectral é caracterizada pela deformação de CH fora do plano, da cadeia alifática e dos anéis R1 e R2, além da rotação de NH_2 e estiramento de N-N. Com o aumento de pressão aplicada sobre o cristal, observa-se o desdobramento da banda centrada em 1076 cm^{-1} em duas componentes localizadas em torno de 1074 e 1085 cm^{-1} , assim como a coalescência das bandas próximas a 1171 e 1178 cm^{-1} resultando na formação da banda Raman em torno de 1179 cm^{-1} , no intervalo entre 2 e 2,5 GPa. Estes fatos sugerem mudanças conformacionais dos grupos funcionais CH_2 e CH_3 presentes na cadeia alifática. Outro fato interessante está relacionado ao *cross-over* das bandas próximas a 1163 e 1169 cm^{-1} entre 0,8 e 1,2 GPa. De acordo com a literatura [95], o último fato ocorre quando a separação entre os modos externos e internos (ou molecular) é reduzida.

As mudanças no perfil Raman em função da aplicação de pressão são reversíveis após a descompressão do material. As demais bandas Raman apresentam comportamento usual para experimentos em função da variação de pressão, conforme mostra a Figura 6.39.

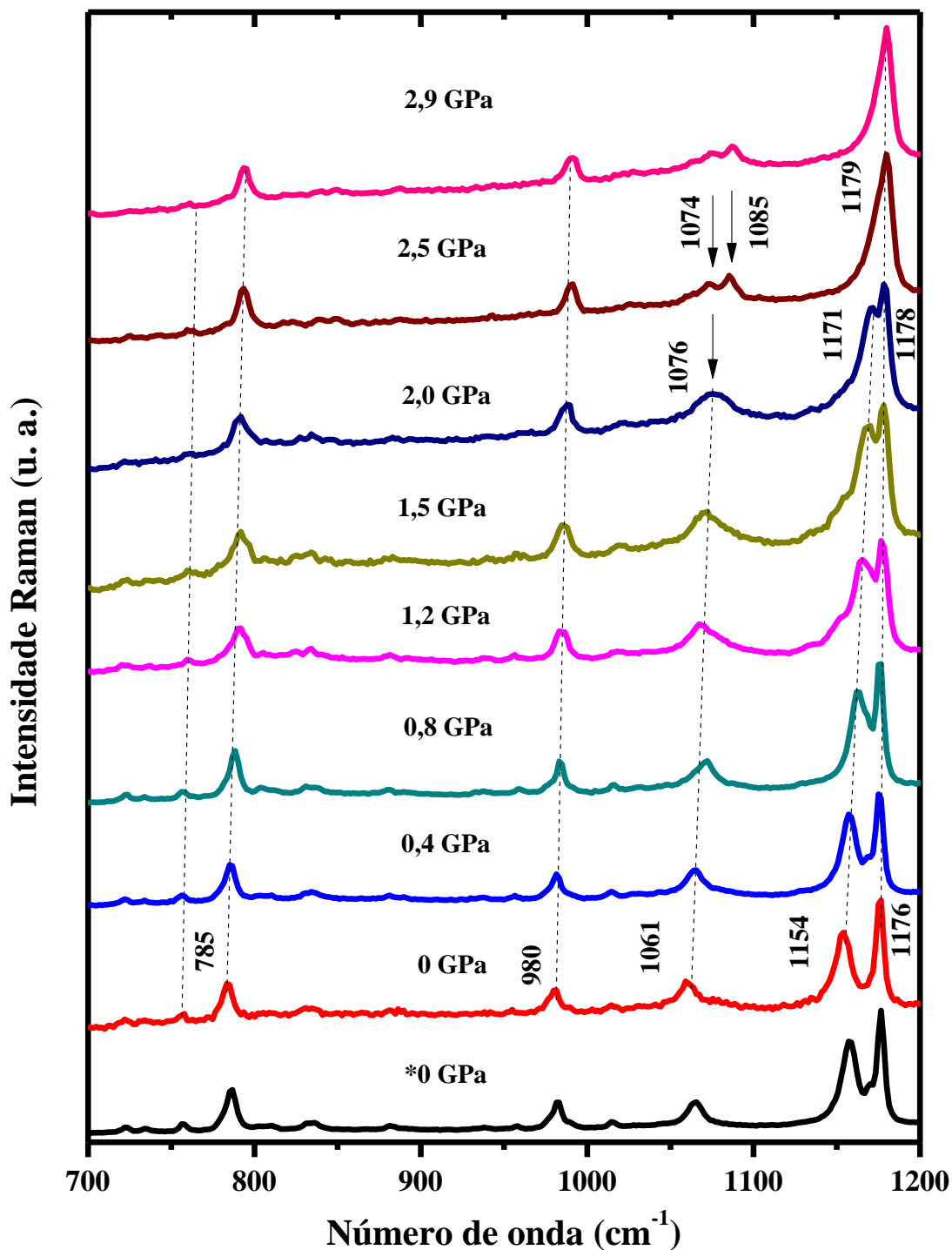


Figura 6.38: Espectros Raman do cristal ADPTD em função da pressão aplicada entre ambiente a 2,9 GPa, região espectral 700-1200 cm⁻¹.

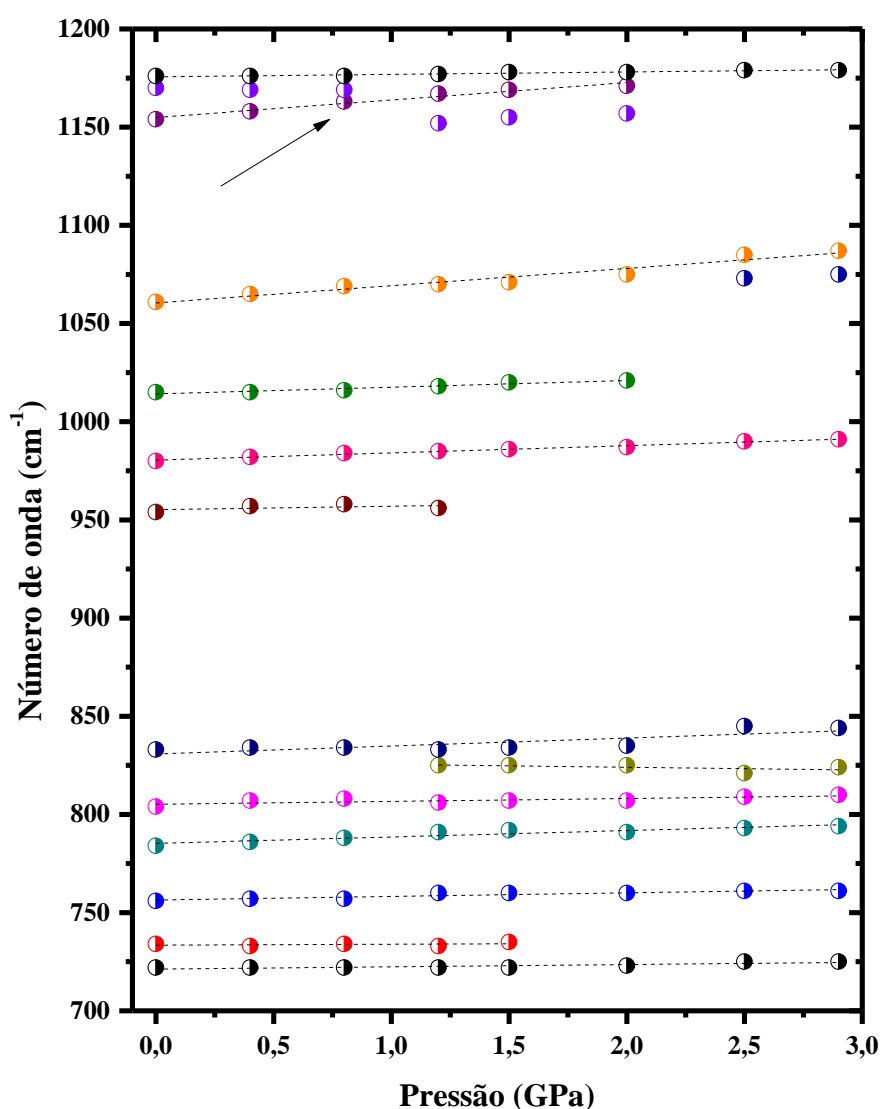


Figura 6.39: Dependência do número de onda em função dos valores de pressão entre ambiente a 2,9 GPa, região espectral 700-1200 cm^{-1} .

A Figura 6.40 mostra a evolução do espectro Raman do cristal ADPTD com a pressão na região espectral 1400-1650 cm^{-1} . Nesta região são usualmente observados os movimentos vibracionais do tipo estiramento de C-C, C-N, deformação de NH_2 , CH_2 e CH_3 . A aplicação de pressão induziu o desdobramento das bandas centradas em 1421 e 1468 cm^{-1} (marcado com flechas) em duas componentes em 1417 e 1423 cm^{-1} e em 1469 e 1476 cm^{-1} , respectivamente, bem como o surgimento de uma banda Raman centrada em 1580 cm^{-1} (marcado com flecha dupla). Com o contínuo aumento de pressão, visualiza-se a coalescência das bandas em torno de 1417 e 1423 cm^{-1} levando a formação da componente centrada em 1429 cm^{-1} em 2,5 GPa. Além do mais, acima 2 GPa observa-se apenas uma única contribuição das últimas bandas. Estes fatos provavelmente estão relacionados a mudanças de ordem conformacional da cadeia alifática. Outro fato a ser mencionado está relacionado ao

cross-over das bandas próximas a 1610 e 1614 cm^{-1} (em 0 GPa) no intervalo de pressão entre 0,8 e 1,2 GPa, sendo elas associadas aos modos vibracionais do grupo amina - $\delta(\text{NH}_2)$ e do anel R2 - $\nu(\text{C-C})$. No entanto, eles são reversíveis após a descompressão do material.

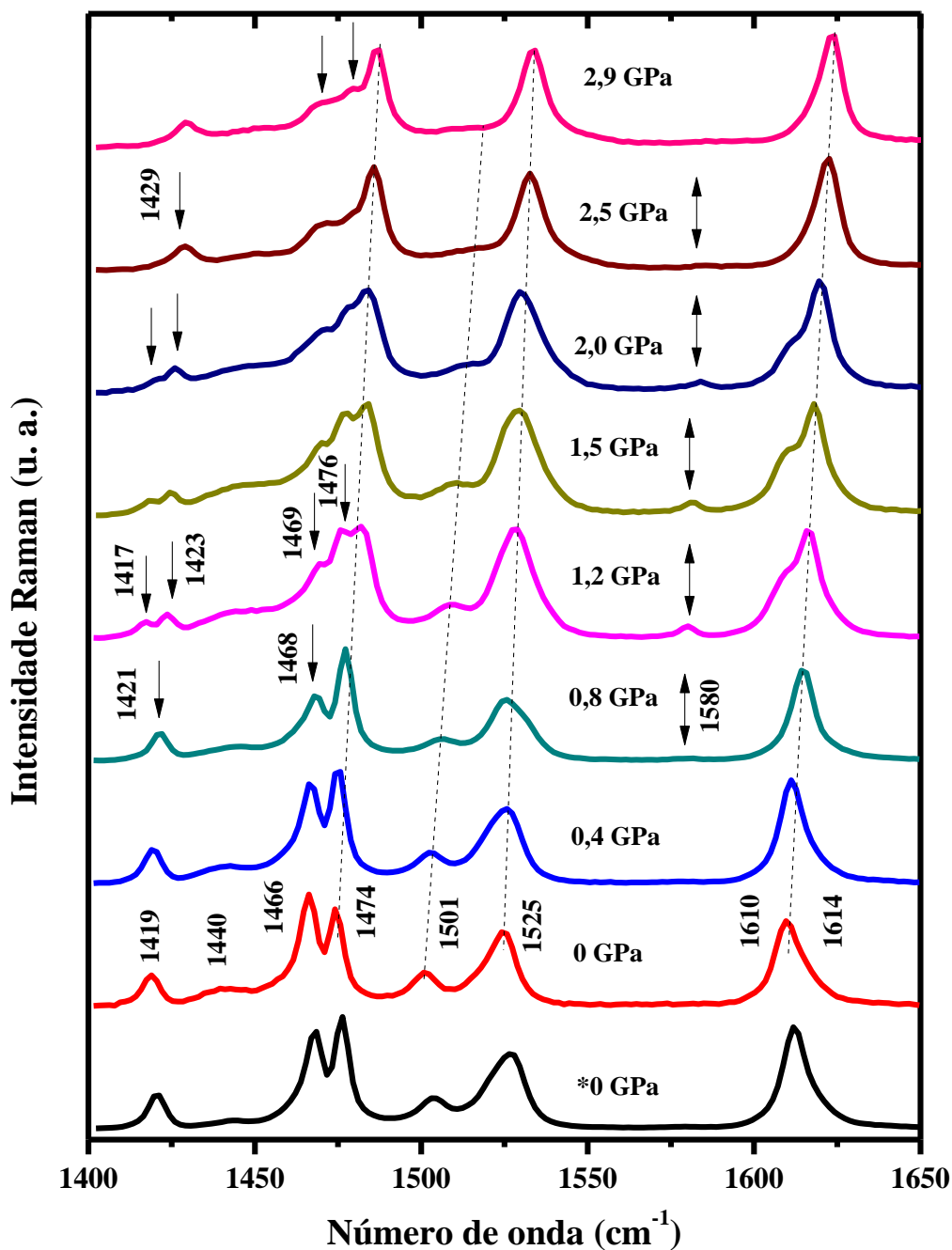


Figura 6.40: Espectros Raman do cristal ADPTD em função da pressão aplicada entre ambiente a 2,9 GPa, região espectral 1400-1650 cm^{-1} .

O número de onda exibe dependência linear com a pressão, como mostra a Figura 6.41. Nesta figura, visualiza-se também que ocorre *cross-over* das bandas Raman localizadas em torno de 1610 e 1614 cm^{-1} em torno de 0,8 GPa (indica por uma seta).

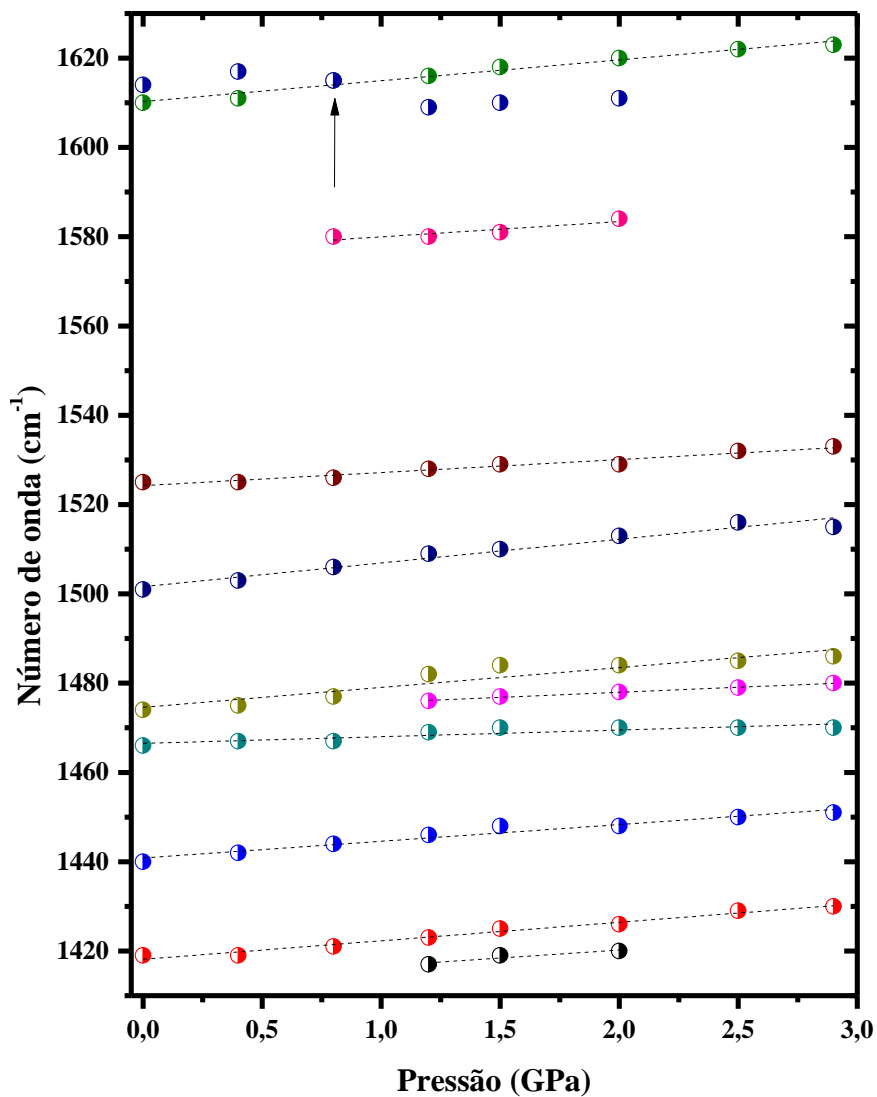


Figura 6.41: Dependência do número de onda em função dos valores de pressão entre ambiente a 2,9 GPa, região espectral 1400-1650 cm^{-1} .

6.5 Considerações sobre o capítulo

Neste capítulo, foram analisadas as propriedades estruturais, térmicas e vibracionais do cristal molecular 5-(4-deciloxi-fenil)-2-amino-1,3,4-tiadiazol. A tentativa de classificação dos seus modos vibracionais foi realizada com base na identificação das bandas observadas nos espectro vibracional, Raman e IR, assim como com o uso de métodos computacionais ao nível da teoria do funcional da densidade – DFT, além das comparações realizadas com os seus predecessores. A redução de temperatura não induziu mudanças significativas no espectro Raman do cristal investigado. Por outro lado, o aumento de temperatura resultou em duas transições de fase observadas no espectro Raman do cristal ADPTD em torno de 363-373 K e 423 K, seguido por sua fusão a temperatura de 443 K. Estes acontecimentos estão em acordo com as análises térmicas do material. De acordo com os nossos resultados, verifica-se que este material possui valores distintos para as temperaturas de fusão e sublimação, sendo este fato normalmente reportado para cristais orgânicos, em contraste aos efeitos observados para o cristal ATD e APTD que apresentam processo de fusão junto com sublimação, conforme foi discutido nos capítulos 4 e 5. Por fim, a aplicação de pressão em mudanças de ordem conformacional como resultado da diminuição do espaçamento entre as unidade moleculares na rede cristalina no intervalo entre 0,8 e 2,5 GPa, sendo caracterizada por: (i) descontinuidade na reta $d\omega/dP$; (ii) desdobramento de bandas na região tanto de modos internos quanto externos; (iii) *cross-over* das bandas próximas a 1165 e 1610 cm^{-1} ; (iv) surgimento de duas bandas Raman em torno de 556 (em 2,5 GPa) e 1580 (0,8 GPa) cm^{-1} , além do desaparecimento da última banda em torno de 2 GPa. No próximo capítulo, apresentaremos as conclusões e perspectivas deste trabalho.

Capítulo 7

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, realizamos um estudo sistemático e inovador sobre as propriedades estruturais, vibracionais e térmicas dos cristais moleculares derivados de Tiadiazol, entre eles, 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD), 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol (APTD) e 2-amino-5-(4-deciloxi-fenil)-1,3,4-tiadiazol (ADPTD). A tentativa de classificação dos seus modos vibracionais foi baseada na combinação de resultados experimentais (espectroscopia no infravermelho e Raman) e teóricos (DFT) e, inclusive levando em consideração descrições prévias reportadas na literatura para materiais similares e/ou quando disponíveis para os próprios materiais em questão. Os resultados teóricos obtidos tanto em fase condensada quanto para a unidade molecular apresentaram uma razoável concordância com os resultados experimentais, logo possibilitaram uma descrição mais precisa das bandas observadas nos espectros experimentais Raman e IR. Por sua vez, os estudos Raman em função da temperatura e da aplicação de pressão foram desenvolvidos de modo a avaliar os processos de estabilidade termodinâmica, efeitos de anarmonicidade e transição de fase. Em princípio, as modificações no perfil Raman ocorreram na região de modos externos, sendo estes acontecimentos relacionadas a contração e/ou expansão da cela unitária e mudanças nas ligações intermoleculares de Hidrogênio, N-H---N, responsáveis pela ligação de uma molécula a outra na rede e pela estabilidade dos cristais moleculares no estado sólido. Com a redução de temperatura, constatou-se o deslocamento das bandas Raman para o azul, sendo acompanhado pelo ganho de intensidade e da largura de linha. Em contrapartida, o aumento de temperatura resultou no deslocamento das bandas para o vermelho, alargamento e perda de intensidade das linhas Raman. Os últimos eventos foram associados a efeitos de anarmonicidade. É importante destacar que os efeitos de desordem estrutural associado ao processo de fusão dos cristais moleculares foram observados no espectro Raman, em geral, a partir da temperatura de 373 K, sendo caracterizado pela variação de intensidade das bandas

Raman entre 25 e 60 cm^{-1} , além do expressivo aumento de ruído de fundo. Complementarmente, as curvas termogravimétricas mostraram que o processo de fusão dos cristais moleculares ATD e APTD apresenta comportamento não usual ao esperado para materiais orgânicos, uma vez que ele é acompanhado por perda de massa, de maneira oposta ao comportamento observado nas curvas térmicas para o cristal ADPTD que exibe seu processo de fusão antes da sua decomposição/sublimação. Quanto ao ponto de fusão destes orgânicos têm-se a seguinte relação: ADPTD (443 K) < ATD (466 K) < APTD (504 K). Desta maneira, verifica-se que a incorporação do anel benzeno ao anel aminotiadiazol, resultou no aumento da temperatura de fusão em torno de 38 K. Em contraste, há redução da temperatura de fusão em 61 K devido a adição da cadeia alquila. Finalmente, a aplicação de pressão induziu a contração da cela unitária dos cristais ATD e APTD, sendo associadas ao deslocamento para o azul, bem como desdobramento das bandas em Raman em duas ou mais componentes, porém sem quaisquer evidências de transição de fase no intervalo de pressão investigado. Em contrapartida, o cristal ADPTD apresentou fortes indícios de mudança molecular conformacional, sendo caracterizada pelo surgimento das bandas Raman em torno de 556 (em 2,5 GPa) e 1580 (0,8 GPa) cm^{-1} , bem como desaparecimento da última banda em torno de 2 GPa.

Em conclusão, temos que nossos estudos revelaram importantes informações a respeito da estabilidade termodinâmica, anarmonicidade e transição de fase dos cristais moleculares ATD, APTD e ADPTD que são essenciais tanto do ponto de vista acadêmico quanto tecnológico, visto que levam a melhor compreensão do empacotamento cristalino e origens de instabilidade da rede, sendo elas fundamentais no desenvolvimento de novos materiais e dispositivos. Em particular, a irreversibilidade de possíveis transições de fase é extremamente relevante em materiais candidatos a fármacos, pois em seu processamento eles podem sofrer modificações de ordem tanto conformacional quanto estrutural devido a aplicação de pressão e/ou variação de temperatura resultando em mudanças de suas propriedades biológicas, inclusive passando a exibir comportamento maléfico ao organismo ao invés benéfico. Ademais, considerando os fatos apresentados e discutidos aqui, tem-se um avanço na literatura a respeito do entendimento de algumas propriedades físicas dos materiais selecionados, uma vez que foram pouco exploradas até o momento e limitadas ao enfoque de síntese, caracterização estrutural e biológica. Posto isto, nota-se um amplo campo de pesquisa a ser estudado e, como consequência tem-se como perspectiva deste trabalho a investigação das suas propriedades micro estruturais, mecânicas, ópticas, elétricas com o uso das técnicas

de microscopia de força atômica (AFM), análise mecânica dinâmica (DMA), UV-VIS, TERS, e espectroscopia de impedância.

Referências

- [1] MISHRA, A.; BAUERLE, P. Small molecule organic semiconductors on the move: promises for future solar energy technology. **Angew Chem Int Ed Engl**, v. 51, n. 9, p. 2020-67, 2012.
- [2] SHAW, J. M.; SEIDLER, P. F. Organic electronics: Introduction. **IBM J. Res. & Dev.**, v. 45, n. 1, p. 3-9, 2001.
- [3] MARIE-ALEXANDRINE, B.; STEPHANIE, B.; YVES, C. Nanoparticles through the skin: managing conflicting results of inorganic and organic particles in cosmetics and pharmaceuticals. **Wiley Interdiscip Rev Nanomed Nanobiotechnol**, 2011.
- [4] TADWEE, I. et al. Liquid Crystals Pharmaceutical Application: A Review. **International Journal of Pharmaceutical Research & Allied Science**, v. 1, n. 2, p. 6-11, 2012.
- [5] DAVEY, R. J.; SCHROEDER, S. L.; TER HORST, J. H. Nucleation of organic crystals--a molecular perspective. **Angew Chem Int Ed Engl**, v. 52, n. 8, p. 2166-79, 2013.
- [6] HWANG, M. C. et al. New polybenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene derivative with an alkoxyphenyl side chain: Applications in organic photovoltaic cells and organic semiconductors. **Solar Energy Materials & Solar Cells** v. 125, p. 39-46, 2014.
- [7] REILLY, A. M.; TKATCHENKO, A. Understanding the role of vibrations, exact exchange, and many-body van der Waals interactions in the cohesive properties of molecular crystals. **J Chem Phys**, v. 139, n. 2, p. 024705, 2013.
- [8] ORGZALL, I. et al. High-pressure studies on molecular crystals—relations between structure and high-pressure behavior. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 29, p. 295206, 2008.
- [9] HU, Y. et al. 1,3,4-thiadiazole: synthesis, reactions, and applications in medicinal, agricultural, and materials chemistry. **Chem Rev**, v. 114, n. 10, p. 5572-610, 2014.
- [10] LA COUR, T. 1,3,4-Thiadiazole at 220 K. **Acta Crystallogr B**, v. 30, p. 1642-1643, 1974.
- [11] SINGH, A. K.; PANDEY, O. P.; SENGUPTA, S. K. Synthesis, spectral and antimicrobial activity of Zn(II) complexes with Schiff bases derived from 2-hydrazino-5-[substituted phenyl]-1,3,4-thiadiazole and benzaldehyde/2-hydroxyacetophenone/indoline-2,3-dione. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc**, v. 113, p. 393-9, 2013.
- [12] MATYSIAK, J.; OPOLSKI, A. Synthesis and antiproliferative activity of N-substituted 2-amino-5-(2,4-dihydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazoles. **Bioorg Med Chem**, v. 14, n. 13, p. 4483-9, 2006.
- [13] CHOU, J.-Y. et al. Investigation of anticancer mechanism of thiadiazole-based compound in human non-small cell lung cancer A549 cells. **Biochemical Pharmacology**, v. 66, n. 1, p. 115-124, 2003.

- [14] HOLLA, B. S.; GONSALVES, R.; SHENOY, S. Studies on some N-bridged heterocycles derived from bis-[4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol-3-yl] alkanes. **II Farmaco**, n. 53, p. 574-578, 1998.
- [15] YAKUPHANOGLU, F.; ATALAY, Y.; SEKERCI, M. Determination of the optical constants of 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole by Hartree-Fock and density functional method (B3LYP). **Journal of Molecular Structure**, v. 779, n. 1-3, p. 72-76, 2005.
- [16] NATH, M. et al. Synthesis, spectral and thermal studies of some organotin(IV) derivatives of 5-amino-3H-1,3,4-thiadiazole-2-thione. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc**, v. 64, n. 1, p. 148-55, 2006.
- [17] TAO, Y. et al. The synthesis, electrochemical and fluorescent properties of monomers and polymers containing 2,5-diphenyl-1,3,4-thiadiazole. **Dyes and Pigments**, v. 84, n. 2, p. 153-158, 2010.
- [18] SANCHEZ-BOJORGE, N. A.; RODRIGUEZ-VALDEZ, L. M.; FLORES-HOLGUIN, N. DFT calculation of the electronic properties of fluorene-1,3,4-thiadiazole oligomers. **J Mol Model**, v. 19, n. 9, p. 3537-42, 2013.
- [19] PARRA, M. L. et al. Novel chiral liquid crystals based on amides and azo compounds derived from 2-amino-1,3,4-thiadiazoles: synthesis and mesomorphic properties. **Liquid Crystals**, v. 35, n. 1, p. 55-64, 2008.
- [20] PARRA, M. et al. (S)-Isoleucine and (R)-2-octanol as chiral precursors of new chiral liquid crystalline thiadiazoles: synthesis, mesomorphic and ferroelectric properties. **Liquid Crystals**, v. 33, n. 6, p. 739-745, 2006.
- [21] SEED, A. Synthesis of self-organizing mesogenic materials containing a sulfur-based five-membered heterocyclic core. **Chemical Society Reviews**, v. 36, p. 2046-2069, 2007.
- [22] DANI, R. K. et al. Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of (Z)-N'(1,3,4-thiadiazol-2-yl)acetimidate: Synthesis, spectral, solid state electrical conductivity, X-ray diffraction and DFT study. **Polyhedron**, v. 65, p. 31-41, 2013.
- [23] BOECHAT, N. et al. 2-Amino-5-trifluoromethyl-1,3,4-thiadiazole and a redetermination of 2-amino-1,3,4-thiadiazole, both at 120 K: chains of edge-fused R22(8) and R44(10) rings, and sheets of R22(8) and R66(20) rings. **Acta Crystallographica Section C**, v. 62, n. 1, p. o42-o44, 2006.
- [24] FABRETTI, A. C.; FRANCHINI, G. C.; PEYRONEL, G. Zinc(II), cadmium(II) and mercury(II) complexes with 2-amino-1,3,4-thiadiazole and 2-ethylamino-1,3,4-thiadiazole. **Spectrochimica Acta**, v. 38A, n. 2, p. 175-179, 1982.
- [25] ROMANO, E.; LADETTO, M. F.; BRANDÁN, S. A. Structural and vibrational studies of the potential anticancer agent, 5-difluoromethyl-1,3,4-thiadiazole-2-amino by DFT calculations. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1011, p. 57-64, 2013.
- [26] ISHANKHODZHAeva, M. M. et al. Crystalline and Molecular Structure of 2-Amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole. **Russian Journal of Organic Chemistry**, v. 37, n. 5, p. 721-723, 2001.
- [27] OZTURK, S. et al. 2-Amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole at 110 K. **Acta Crystallographica Section E**, v. 60, n. 5, p. o820-o821, 2004.
- [28] ATALAY, Y. et al. Theoretical studies of molecular structure and vibrational spectra of 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc**, v. 64, n. 1, p. 68-72, 2006.
- [29] BOLDYREVA, E. V. High-pressure-induced structural changes in molecular crystals preserving the space group symmetry: anisotropic distortion/isosymmetric polymorphism. **Crystal Engineering**, v. 6, n. 4, p. 235-254, 2003.

- [30] _____. High-pressure studies of the hydrogen bond networks in molecular crystals. **Journal of Molecular Structure**, v. 700, n. 1–3, p. 151-155, 2004.
- [31] MACZKA, M. et al. Pressure-induced phase transitions in β -BaTeMo₂O₉. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 579, p. 236-242, 2013.
- [32] SHEN, X.-Q. et al. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of 5-benzylsulfanyl-2-amino-1,3,4-thiadiazole. **Thermochimica Acta**, v. 428, n. 1-2, p. 77-81, 2005.
- [33] MAMEDE, L. C. et al. Comportamento térmico de alguns fármacos e medicamentos. **Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl.**, v. 27, n. 2, p. 151-155, 2006.
- [34] DAS, R. S.; AGRAWAL, Y. K. Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. **Vibrational Spectroscopy**, v. 57, n. 2, p. 163-176, 2011.
- [35] BROWNE, W. R.; MCGARVEY, J. J. The Raman effect and its application to electronic spectroscopies in metal-centered species: Techniques and investigations in ground and excited states. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 3–4, p. 454-473, 2007.
- [36] CARDONA, M. Introduction. In: (Ed.). **Light Scattering in Solids I**: Springer Berlin Heidelberg, v.8, 1983. cap. 1, p.1-22. (Topics in Applied Physics).
- [37] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A New Type of Secondary Radiation. **Nature**, v. 121, p. 501-502, 1928.
- [38] CARDONA, M. Raman scattering in high T_c superconductors: phonons, electrons, and electron–phonon interaction. **Physica C: Superconductivity**, v. 317–318, p. 30-54, 1999.
- [39] RAMAN, C. V. Venkata Raman - Nobel Lecture: The Molecular Scattering of Light. 1930.
- [40] SCHAWLOW, A.; TOWNES, C. Infrared and Optical Masers. **Physical Review**, v. 112, n. 6, p. 1940-1949, 1958.
- [41] MAIMAN, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. **Nature**, v. 187, n. 4736, p. 493-494, 1960.
- [42] PORTO, S. P. S.; WOOD, D. L. Ruby Optical Maser as a Raman Source. **JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA**, v. 52, n. 3, p. 251-252, 1962.
- [43] LEITE, R. C. C.; PORTO, S. P. S. Continuous Photoelectric Recording of the Raman Effect in Liquids Excited by the He-Ne Red Laser. **JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA**, v. 54, n. 8, p. 981-983, 1964.
- [44] YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamental of Semiconductors: Physics and Materials properties**. 2ª Edição. Springer, 1998.
- [45] REITZ, J. R.; MILFORD, F. J. **Foundations of electromagnetic theory**. Addison-Wesley, 1960.
- [46] CARDONA, M. Raman scattering in high T_c superconductors: phonons, electrons, and electron–phonon interaction. **Physica C**, v. 317–318, p. 30–54, 1999.
- [47] CARDONA, M.; GFINTHERODT, G., Eds. **Light Scattering in Solids II: Basic Concepts and Instrumentation**. Topics in Applied Physics: Springer Berlin Heidelberg, Topics in Applied Physics. 1982.
- [48] SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2ª. Unesp, 2008.
- [49] ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, n. 1, p. 253-290, 1981.
- [50] BOLDYREVA, E. V. et al. EFFECT OF HIGH PRESSURE ON THE POLYMORPHS OF PARACETAMOL. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 68, p. 437-452, 2002.

- [51] BOLDYREVA, E. V. High-pressure diffraction studies of molecular organic solids. A personal view. **Acta Crystallogr A**, v. 64, n. Pt 1, p. 218-31, 2008.
- [52] BENTO, I. C. V. et al. High temperature phase transition in monohydrated L-asparagine crystal. **Solid State Communications**, v. 141, n. 1, p. 29-32, 2007.
- [53] ABAGARO, B. T. O. et al. High pressure Raman scattering of dl-leucine crystals. **Vibrational Spectroscopy**, v. 66, p. 119-122, 2013.
- [54] FARIA, G. C. et al. Temperature Dependence of the Drift Mobility of Poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)-Based Thin-Film Devices. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 51, p. 25479-25483, 2011.
- [55] BALKANSKI, M.; WALLIS, R.; HARO, E. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. **Physical Review B**, v. 28, n. 4, p. 1928-1934, 1983.
- [56] DEBERNARDI, A. Anharmonic effects in the phonons of III-V semiconductors: first principles calculations. **Solid State Communications**, v. 113, p. 1-10, 2000.
- [57] LUCAZEAU, G. Effect of pressure and temperature on Raman spectra of solids: anharmonicity. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 34, n. 7-8, p. 478-496, 2003.
- [58] LIMA, R. J. C. et al. High-pressure Raman study of taurine crystal. **Journal Raman Spectroscopy**, v. 32, p. 27-32, 2001.
- [59] LIMA, R. J. C. et al. Temperature-dependent Raman study of taurine single crystal. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 32, n. 9, p. 751-756, 2001.
- [60] OTTO, J. W.; VASSILIOU, J. K. Nonhydrostatic compression of elastically anisotropic polycrystals. I. Hydrostatic limits of 4:1 methanol-ethanol and paraffin oil. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 57, n. 6, p. 3253-3263, 1998.
- [61] MAO, H. K.; XU, J.; BELL, P. M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions **Journal of Geophysical Research**, v. 91, n. B5, p. 4673-4676, 1986.
- [62] STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. John Wiley and Sons, 2004.
- [63] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7th. John Wiley & Sons, 2005.
- [64] PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. Fourth. Cengage Learning, 2009.
- [65] SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies**. 3^a. John Wiley & Sons, 2001.
- [66] LARKIN, P. **IR and Raman spectroscopy: Principles and spectral interpretation**. Elsevier, 2011. 228
- [67] WENDLANDT, W. **Thermal Analysis** 3^a. John Wiley and Sons, 1986. 421
- [68] HATAKEYAMA, T.; LIU, Z. **Handbook of Thermal Analysis**. John Wiley and Sons, 1988.
- [69] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.
- [70] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- [71] PERDEW, J. P. et al. Prescription for the design and selection of density functional approximations: more constraint satisfaction with fewer fits. **J Chem Phys**, v. 123, n. 6, p. 62201, 2005.
- [72] CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry Theories and Models** 2^a. John Wiley and Sons, 2004.
- [73] VIANNA, J. D. M.; CANUTO, S.; FAZZIO, A. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos**. Livraria da Física, 2004.
- [74] KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density Functional Theory of Electronic Structure. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 12974-12980, 1996.

- [75] PAOLO, G. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.
- [76] WINDUS, T. L.; SCHMIDT, M. W.; GORDON, M. S. Parallel Implementation of the Electronic Structure Code GAMESS. v. 592, p. 16-28, 1995.
- [77] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.
- [78] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.
- [79] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048-5079, 1981.
- [80] CANEPA, P. et al. J-ICE: a new Jmol interface for handling and visualizing crystallographic and electronic properties. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 1, p. 225-229, 2010.
- [81] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.
- [82] DAL CORSO, A. et al. Ab initio calculation of phonon dispersions in II-VI semiconductors. **Physical Review B**, v. 47, n. 7, p. 3588-3592, 1993.
- [83] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, v. 43, n. 3, p. 1993-2006, 1991.
- [84] BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. **Physical Review B**, v. 26, n. 8, p. 4199-4228, 1982.
- [85] MICHALSKA, D.; WYSOKIŃSKI, R. The prediction of Raman spectra of platinum(II) anticancer drugs by density functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 403, n. 1-3, p. 211-217, 2005.
- [86] MARZEC, K. M. et al. Substituent effect on structure and surface activity of N-methylpyridinium salts studied by FT-IR, FT-RS, SERS and DFT calculations. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 44, n. 1, p. 155-165, 2013.
- [87] ALLOUCHE, A. R. Gabedit—a graphical user interface for computational chemistry softwares. **J Comput Chem**, v. 32, n. 1, p. 174-82, 2011.
- [88] KOKALJ, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, n. 3-4, p. 176-179, 1999.
- [89] BRUNO, I. J. et al. New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures. **Acta Crystallographica** v. B58, p. 389-397, 2002.
- [90] ZAMIRI, A. R.; DE, S. Deformation distribution maps of β -HMX molecular crystals. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 3, p. 035404, 2010.
- [91] FRAXEDAS, J. **Molecular Organic Materials From Molecules to Crystalline Solids**. Cambridge University Press, 2006.
- [92] GAVEZZOTTI, A. Structure and intermolecular potentials in molecular crystals. **Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.**, v. 10, p. R1-R29, 2002.
- [93] HOSHINA, H. et al. Polarization and temperature dependent spectra of poly(3-hydroxyalkanoate)s measured at terahertz frequencies. **Phys Chem Chem Phys**, v. 13, n. 20, p. 9173-9, 2011.
- [94] CHATTOPADHYAY, T. et al. Temperature and pressure dependence of the Raman spectrum of crystalline P_4S_3 . **Physical Review B**, v. 23, n. 6, p. 2471-2483, 1981.
- [95] XU, R.; LEE, A.; ANDERSON, A. Raman studies of molecular crystals at high pressures. **Journal Raman Spectroscopy**, v. 27, p. 17-22, 1996.

- [96] JOSEPH, J.; JEMMIS, E. D. Red-, Blue-, or No-Shift in Hydrogen Bonds: A Unified Explanation. **Journal of American Chemical Society**, v. 129, p. 4620-4636, 2007.
- [97] LI, X.; LIU, L.; SCHLEGEL, H. B. On the Physical Origin of Blue-Shifted Hydrogen Bonds. **Journal of American Chemical Society**, v. 124, p. 9639-9647, 2002.
- [98] ALABUGIN, I. V. et al. Electronic Basis of Improper Hydrogen Bonding: A Subtle Balance of Hyperconjugation and Rehybridization. **Journal of American Chemical Society**, v. 125, p. 5973-5987, 2003.
- [99] SBRANA, G.; GINANNESCHI, M. Spectra in vapour phase and in polarized light of 1,3,4-thiadiazole. **Spectrochimica Acta**, v. 22, p. 517-523, 1966.
- [100] CHRISTENSEN, D. H.; STROYER-HANSEN, T. Infrared and Raman spectra of 1,3,4-thiadiazole and some of its isotopic species. Vibrational assignment. **Spectrochimica Acta**, v. 26A, p. 2057-2075, 1970.
- [101] _____. Normal coordinate analysis of the non-planar vibrations of 1,3,4-thiadiazole. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 26, p. 923-928, 1972.
- [102] EL-AZHARY, A. A. Vibrational analysis of the spectra of 1,3,4-oxadiazole and 1,3,4-thiadiazole. **Spectrochimica Acta**, v. 51 A, n. 6, p. 995-1003, 1995.
- [103] CRISTIANO, R.; ELY, F.; GALLARDO, H. Light-emitting bent-shape liquid crystals. **Liquid Crystals**, v. 32, n. 1, p. 15-25, 2005.
- [104] BENEDETTI, A.; FABRETTI, A. C. P., G.; ZANOLI, A. F. Tin(IV) tetrahalide complexes of 2-amino-1,3,4-thiadiazole and 2-ethylamino-1,3,4-thiadiazole. **Spectrochimica Acta**, v. 39A, n. 1, p. 53-55, 1983.
- [105] FABRETTI, A. C. et al. Copper(i) and silver(i) complexes of 2-amino-1,3,4-thiadiazole and 2-ethylamino-1,3,4-thiadiazole. **Polyhedron**, v. 2, n. 6, p. 475-477, 1983.
- [106] FABRETTI, A. C.; PEYRONEL, G.; GIUSTI, A. Antimony(III) and bismuth(III) complexes of 2-amino-1,3,4-thiadiazole and 2-ethylamino-1,3,4-thiadiazole. **Spectrochimica Acta**, v. 39A, n. 4, p. 311-313, 1983.
- [107] CIRAK, C.; SERT, Y.; UCUN, F. Effect of intermolecular hydrogen bonding, vibrational analysis and molecular structure of 4-chlorobenzothioamide. **Spectrochimica Acta A Mol Biomol Spectrosc**, v. 113, p. 130-6, 2013.
- [108] LIMA, J. A. et al. Raman scattering of L-valine crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36, n. 11, p. 1076-1081, 2005.
- [109] SHEN, X.-Q. et al. Structure and thermal behaviors of organic crystals based on substituted 1,3,4-thiadiazoles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 66, n. 10, p. 1755-1760, 2005.
- [110] HAN, J. et al. Microwave-assisted synthesis and liquid crystal properties of 1,3,4-thiadiazole-based liquid crystals. **Liquid Crystals**, v. 36, n. 2, p. 157-163, 2009.
- [111] HAN, J. et al. Synthesis and mesomorphic behaviour of heterocycle-based liquid crystals containing 1,3,4-oxadiazole/thiadiazole and thiophene units. **Liquid Crystals**, v. 35, n. 10, p. 1205-1214, 2008.
- [112] PARRA, M. et al. New chiral Schiff's bases with a 1,3,4-thiadiazole ring in the mesogenic core: synthesis, mesomorphic and ferroelectric properties. **Liquid Crystals**, v. 32, n. 4, p. 457-462, 2005.
- [113] PARRA, M. et al. New Schiff's bases containing 1,3,4-thiadiazole and 1,3,4-oxadiazole units: a study of the effect of the heterocyclic ring and the position of the lateral alkoxy group on liquid crystalline properties. **Liquid Crystals**, v. 27, n. 8, p. 995-1000, 2000.
- [114] XU, Y. et al. Liquid crystalline thiadiazole derivatives: new ferroelectric thiadiazole derivatives. **Liquid Crystals**, v. 29, n. 2, p. 199-202, 2002.

-
- [115] GALLARDO, H. et al. Synthetic pathway for a new series of liquid crystal 2,6-disubstituted imidazo[2,1-b][1,3,4]thiadiazole. **Liquid Crystals**, v. 40, n. 5, p. 570-580, 2013.

Apêndice A*

INFORMAÇÕES EXPERIMENTAIS E TEÓRICAS COMPLEMENTARES PARA O CRISTAL ATD

Aqui, apresentamos algumas informações complementares as discussões realizadas no capítulo 4 para o cristal ATD. A comparação entre os espectros experimentais (IR e Raman) e teóricos são apresentadas na Figura A.1 e Figura A.2. Embora, observa-se uma razoável concordância entre eles, percebem-se algumas discrepâncias que podem ser explicadas, entre outras causas, pela ausência de informações sobre a largura de linha, bem como a efeitos de anarmonicidade, uma vez que o modelo harmônico não prevê deslocamento de bandas em função da temperatura. No caso da molécula isolada, nota-se um grande deslocamento para maiores números de onda, principalmente, das bandas associadas ao grupo amina devido a ausência da ligação intermolecular N-H...N. A descrição aproximada dos modos vibracionais calculados com o funcional BLYP, PZ e B3LYP foi listada na Tabela A.1, Tabela A.2 e Tabela A.3, respectivamente. Além disso, disponibilizamos os coeficientes experimentais da dependência do número de onda com a temperatura e pressão na Tabela A.4, Tabela A.5, Tabela A.6, Tabela A.7 e Tabela A.8.

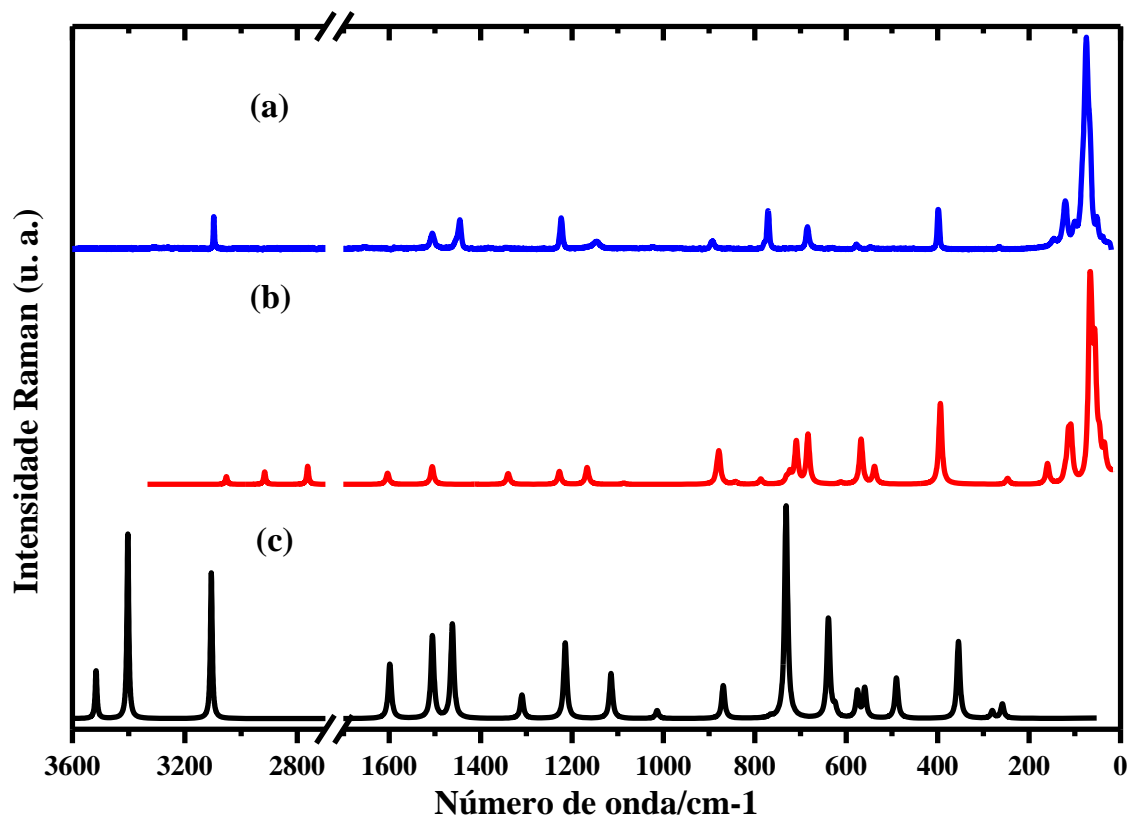


Figura A.1: Espectro Raman de ATD entre 3600-0 cm⁻¹: (a) experimental; e teórico - (b) fase condensada e (c) molécula isolada.

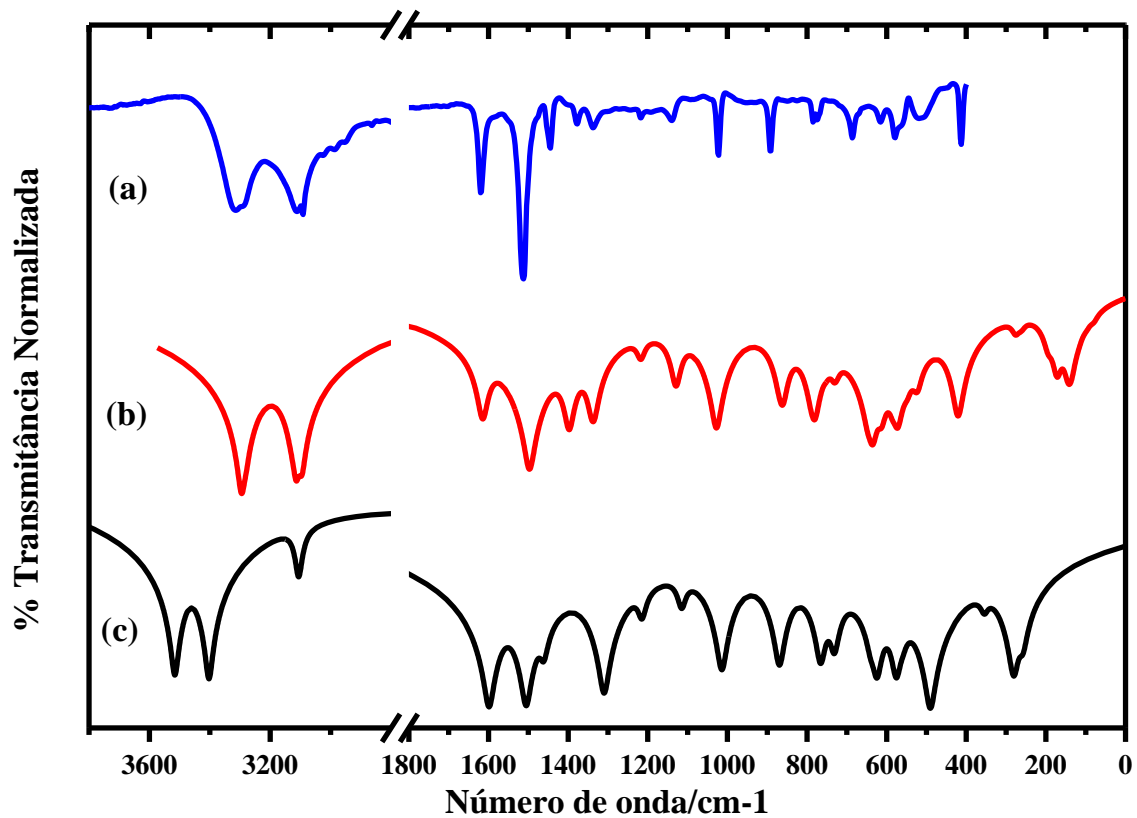


Figura A.2: Espectro IR de ATD entre 3600-0 cm⁻¹: (a) experimental; e teórico - (b) fase condensada e (c) molécula isolada.

Tabela A.1: Análise dos modos vibracionais Raman e IR calculados com o uso do funcional BLYP para ATD em fase condensada: número do modo, valores do número de onda calculado e experimental (cm^{-1}), simetria e descrição aproximada.

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
1	57	41		B_g	γ (estrutural)
2	64	54		A_g	β (estrutural)
3	81			A_u	β (estrutural)
4	96	70		A_g	τ (estrutural)
5	104			B_u	τ (estrutural)
6	110	87		B_g	β (estrutural)
7	111	105		B_g	τ (estrutural)
8	122			A_u	β (estrutural)
9	131	129		B_g	τ (estrutural)
10	136			A_u	τ (estrutural)
11	143			A_g	τ (estrutural)
12	148			A_u	τ (estrutural)
13	150	152		B_g	τ (estrutural)
14	153			B_u	τ (estrutural)
15	162			A_g	β (estrutural)
16	171			B_u	τ (estrutural)
17	173			A_u	β (estrutural)
18	174			B_g	β (estrutural)
19	184			A_g	β (estrutural)
20	192			B_g	γ (estrutural)
21	193			B_u	τ (estrutural)
22	267			B_u	τ (estrutural)
23	267			B_g	τ (estrutural)
24	269	264		A_g	τ (estrutural)
25	273			A_u	τ (estrutural)
26	393			B_g	$\rho(\text{NH}_2)$
27	400	401		A_g	$\rho(\text{NH}_2)$
28	418		412	B_u	$\rho(\text{NH}_2)$
29	420			A_u	$\rho(\text{NH}_2)$
30	522			A_u	τ (estrutural)
31	527			A_g	τ (estrutural)
32	527			B_g	τ (estrutural)
33	528			B_u	τ (estrutural)

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
34	540	544		A_g	$\beta(\text{estrutural}) + \gamma(\text{NH}_2)$
35	550			B_u	$\beta(\text{estrutural})$
36	550			B_g	$\beta(\text{estrutural}) + \gamma(\text{NH}_2)$
37	558			A_u	$\beta(\text{estrutural})$
38	568			B_g	$\gamma(\text{NH}_2)$
39	569		573	A_u	$\gamma(\text{NH}_2)$
40	570	578		A_g	$\tau(\text{estrutural})$
41	585			B_u	$\tau(\text{estrutural})$
42	606			A_g	$\tau(\text{estrutural})$
43	609		618	A_u	$\gamma(\text{NH}_2)$
44	616			B_g	$\gamma(\text{NH}_2)$
45	627		618	B_u	$\rho(\text{NH}_2) + \beta(\text{SCN})$
46	633	631		B_g	$\gamma(\text{NH}_2)$
47	634			A_g	$\gamma(\text{NH}_2)$
48	645			B_u	$\beta(\text{estrutural})$
49	647		687	A_u	$\gamma(\text{NH}_2)$
50	728			B_u	$\tau(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
51	729	684		A_g	$\beta(\text{estrutural}) + \rho(\text{CH})$
52	729			A_u	$\tau(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
53	731			B_g	$\delta(\text{NH}_2) + \gamma(\text{NCH})$
54	743			A_g	$\tau(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
55	743	770		B_g	$\tau(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
56	753			A_u	$\tau(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
57	756			B_u	$\tau(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
58	776		774	B_u	$\tau(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
59	778	778		A_g	$\tau(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
60	788		785	A_u	$\tau(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
61	794			B_g	$\tau(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
62	857			A_g	$\delta(\text{HCN})$
63	862			B_u	$\delta(\text{HCN})$
64	864	892		B_g	$\delta(\text{HCN})$
65	870		892	A_u	$\delta(\text{HCN})$
66	1019			A_g	$\tau(\text{NH}_2) + \rho(\text{CH}) + \nu(\text{N-N})$
67	1024	1022		B_g	$\tau(\text{NH}_2) + \rho(\text{CH}) + \nu(\text{N-N})$
68	1027		1024	A_u	$\tau(\text{NH}_2) + \nu(\text{N-N}) + \rho(\text{CH})$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
69	1028			B _u	$\rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{N-N}) + \rho(\text{CH})$
70	1130			B _u	$\rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{C-N}) + \rho(\text{CH})$
71	1130		1141	A _u	$\rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{C-N}) + \rho(\text{CH})$
72	1142			B _g	$\rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{C-N}) + \rho(\text{CH})$
73	1146	1145		A _g	$\rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{C-N}) + \rho(\text{CH})$
74	1213			B _u	$\rho(\text{CH})$
75	1214			A _g	$\rho(\text{CH})$
76	1216	1222		B _g	$\rho(\text{CH})$
77	1219		1221	A _u	$\rho(\text{CH})$
78	1330			A _g	$\rho(\text{NH}_2)$
79	1332			B _g	$\rho(\text{NH}_2)$
80	1336			A _u	$\rho(\text{NH}_2)$
81	1339		1338	B _u	$\rho(\text{NH}_2)$
82	1393			B _g	$\delta(\text{NCH})$
83	1395		1378	A _u	$\delta(\text{NCH})$
84	1397	1444		A _g	$\delta(\text{NCH})$
85	1397			B _u	$\delta(\text{NCH})$
86	1487	1449		A _g	$\delta(\text{NH}_2)$
87	1488	1503		B _g	$\delta(\text{NH}_2)$
88	1493		1446	A _u	$\delta(\text{NH}_2)$
89	1498		1514	B _u	$\delta(\text{NH}_2)$
90	1611			A _u	$\delta(\text{NH}_2)$
91	1612		1618	B _u	$\delta(\text{NH}_2)$
92	1650			A _g	$\delta(\text{NH}_2)$
93	1651			B _g	$\delta(\text{NH}_2)$
94	3071			A _g	$\nu(\text{NH}_2)$
95	3072			B _g	$\nu(\text{NH}_2)$
96	3095		3097	A _u	$\nu(\text{NH}_2)$
97	3113		3114	B _u	$\nu(\text{NH}_2)$
98	3125	3093		A _g	$\nu(\text{C-H})$
99	3129			A _u	$\nu(\text{CH}) + \nu(\text{NH}_2)$
100	3131			B _u	$\nu(\text{C-H})$
101	3132			A _g	$\nu(\text{C-H})$
102	3274			A _g	$\nu(\text{NH}_2)$
103	3278			B _g	$\nu(\text{C-H})$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
104	3283		3289	A_u	$\nu(\text{NH}_2)$
105	3290		3314	B_u	$\nu(\text{NH}_2)$

Legendas: τ – torção; ν – estiramento; γ – deformação angular fora do plano (*wagging*); β – deformação angular; δ – deformação angular no plano (*bending*); ρ – deformação no plano (*rocking*);

Tabela A.2: Análise dos modos vibracionais Raman e IR calculados com o uso do funcional PZ para ATD em fase condensada: número do modo, valores do número de onda calculado e experimental (cm^{-1}), simetria e descrição aproximada.

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
1	35			A_g	γ (estrutural)
2	39			A_u	β (estrutural)
3	46	41		B_g	γ (estrutural)
4	47			B_u	γ (estrutural)
5	54			A_u	τ (estrutural)
6	55			A_u	τ (estrutural)
7	56	54		A_g	β (estrutural)
8	56			B_u	β (estrutural)
9	63			B_g	τ (estrutural)
10	67	70		A_g	τ (estrutural)
11	69	87		B_g	β (estrutural)
12	108	105		B_g	τ (estrutural)
13	109			B_u	τ (estrutural)
14	114			A_g	τ (estrutural)
15	117			A_u	τ (estrutural)
16	121			A_g	β (estrutural)
17	122	129		B_g	β (estrutural)
18	151			A_u	β (estrutural)
19	151			B_u	β (estrutural)
20	160	152		A_g	β (estrutural)
21	162			B_g	β (estrutural)
22	247			A_g	τ (estrutural)
23	250	264		B_g	τ (estrutural)
24	251			B_u	τ (estrutural)
25	255			A_u	τ (estrutural)
26	394			B_g	$\rho(\text{NH}_2)$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
27	395	401		A_g	$\rho(\text{NH}_2)$
28	420		412	A_u	$\rho(\text{NH}_2)$
29	422			B_u	$\rho(\text{NH}_2)$
30	536			A_u	$\tau(\text{estrutural})$
31	537			B_g	$\tau(\text{estrutural})$
32	538			B_u	$\tau(\text{estrutural})$
33	539	544		A_g	$\tau(\text{estrutural})$
34	567			A_g	$\beta(\text{estrutural})$
35	569	578		B_g	$\beta(\text{estrutural})$
36	574		573	B_u	$\beta(\text{estrutural})$
37	577			A_u	$\beta(\text{estrutural})$
38	606			A_u	$\tau(\text{estrutural})$
39	610		618	B_u	$\tau(\text{estrutural})$
40	610			B_g	$\tau(\text{estrutural})$
41	612	631		A_g	$\tau(\text{estrutural})$
42	684	684		A_g	$\rho(\text{NH}_2) + \beta(\text{SCN})$
43	684			B_g	$\rho(\text{NH}_2) + \beta(\text{SCN})$
44	689		687	A_u	$\gamma(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
45	697			B_u	$\gamma(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH}) + \beta(\text{S-C-N})$
46	701			A_u	$\gamma(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
47	709			A_g	$\gamma(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
48	712			B_g	$\gamma(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
49	721			B_u	$\gamma(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
50	723			A_g	$\gamma(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
51	731			B_g	$\gamma(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
52	733			B_u	$\gamma(\text{NH}_2)$
53	750			A_u	$\gamma(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$
54	784		774	B_u	$\beta(\text{HCN}) + \gamma(\text{NH}_2)$
55	785	770		A_g	$\beta(\text{estrutural}) + \rho(\text{CH}) + \gamma(\text{NH}_2)$
56	787	778		B_g	$\beta(\text{estrutural}) + \rho(\text{CH}) + \gamma(\text{NH}_2)$
57	788		785	A_u	$\beta(\text{estrutural})$
58	842			A_g	$\tau(\text{NH}_2)$
59	845			B_u	$\tau(\text{NH}_2)$
60	848			A_u	$\tau(\text{NH}_2)$
61	848			B_g	$\tau(\text{NH}_2) + \gamma(\text{CH})$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
62	878			A_g	$\beta(\text{HCN})$
63	881			B_u	$\beta(\text{HCN})$
64	883	892		B_g	$\beta(\text{HCN})$
65	884		892	A_u	$\beta(\text{HCN})$
66	1081			A_g	$\rho(\text{NH}_2) + \rho(\text{CH})$
67	1083		1024	A_u	$\rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{C-N}) + \rho(\text{CH})$
68	1087			B_g	$\rho(\text{NH}_2) + \rho(\text{CH})$
69	1087			A_u	$\rho(\text{NH}_2) + \rho(\text{CH})$
70	1152		1141	B_u	$\rho(\text{NH}_2) + \rho(\text{CH})$
71	1153			A_u	$\rho(\text{NH}_2) + \rho(\text{CH})$
72	1166	1145		B_g	$\rho(\text{NH}_2) + \rho(\text{CH})$
73	1167			A_g	$\rho(\text{NH}_2) + \rho(\text{CH})$
74	1226	1222		A_g	$\nu(\text{N-N}) + \rho(\text{CH})$
75	1228			B_g	$\nu(\text{N-N}) + \rho(\text{CH})$
76	1231		1216	A_u	$\rho(\text{CH})$
77	1231			B_u	$\rho(\text{CH})$
78	1339			A_g	$\rho(\text{NH}_2)$
79	1340			B_g	$\rho(\text{NH}_2)$
80	1345		1338	A_u	$\rho(\text{NH}_2)$
81	1346		1378	B_u	$\rho(\text{NH}_2)$
82	1409	1444		B_g	$\rho(\text{NH}_2) + \delta(\text{HCN})$
83	1410			A_u	$\delta(\text{HCN})$
84	1412	1449		A_g	$\rho(\text{NH}_2) + \delta(\text{HCN})$
85	1412		1446	A_u	$\delta(\text{HCN})$
86	1506			A_g	$\delta(\text{NH}_2)$
87	1507	1503		B_g	$\delta(\text{NH}_2)$
88	1514		1514	A_u	$\delta(\text{NH}_2)$
89	1517			B_u	$\delta(\text{NH}_2)$
90	1568			A_u	$\delta(\text{NH}_2)$
91	1569		1618	B_u	$\delta(\text{NH}_2)$
92	1603			B_g	$\delta(\text{NH}_2)$
93	1604			A_g	$\delta(\text{NH}_2)$
94	2763			B_g	$\nu(\text{NH}_2)$
95	2763			A_g	$\nu(\text{NH}_2)$
96	2797		2763	A_u	$\nu(\text{NH}_2)$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
97	2818		2792	B _u	v(NH ₂)
98	2916			A _g	v(NH ₂)
99	2917			B _g	v(NH ₂)
100	2925			A _u	v(NH ₂)
101	2942		2949	B _u	v(NH ₂)
102	3051			A _u	v(C-H)
103	3052			B _g	v(C-H)
104	3052	3093		A _g	v(C-H)
105	3053			B _u	v(C-H)

Tabela A.3: Atribuição dos modos normais de vibração para a molécula ATD calculados por DFT com o uso do funcional B3LYP: número do modo, valores do número de onda calculado, escalado por 0.983 (< 2000 cm⁻¹) e 0.958 (> 2000 cm⁻¹) e experimental Raman e IR (cm⁻¹) e descrição dos modos vibracionais.

N.	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{scaled}	ω_{Raman}	ω_{IR}	Descrição dos modos normais
1	263	259	264		$\tau(\text{R1})$
2	296	291			$\rho(\text{NH}_2)$
3	366	360	401	412	$\rho(\text{NH}_2) + \beta(\text{R1})$
4	525	516	544		$\gamma(\text{NH}_2) + \tau(\text{R1})$
5	574	564	578	573	$\beta(\text{R1})$
6	590	580			$\gamma(\text{NH}_2) + \tau(\text{R1})$
7	645	634		618	$\gamma(\text{NH}_2) + \tau(\text{R1})$
8	649	638	684	687	$\gamma(\text{N3-C2-N2})$
9	747	734	770	774	$\beta(\text{R1})$
10	779	766	778	785	$\gamma(\text{C1-H1})$
11	889	874	892	892	$\beta(\text{N2-N1-C1-H1})$
12	1037	1019	1020	1024	$v(\text{N2-N1}) + \rho(\text{NH}_2)$
13	1144	1125	1145	1141	$\rho(\text{NH}_2) + \rho(\text{C1-H1})$
14	1253	1232	1222	1221	$\delta(\text{N1-C1-H1})$
15	1344	1321	1444	1378/1338	$\rho(\text{NH}_2)$
16	1501	1475	1449	1446	$v(\text{N1-C1})$
17	1551	1525		1514	$v(\text{N2-C2})$
18	1650	1622	1506	1618	$\delta(\text{NH}_2)$ (74%) + $v(\text{N2-C2})$
19	3256	3119	3092	3097	$v(\text{C1-H1})$

N.	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{scaled}	ω_{Raman}	ω_{IR}	Descrição dos modos normais
20	3572	3422		3289	$\nu_s(\text{NH}_2)$
21	3689	3534		3314	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$

Tabela A.4: Números de onda (em cm^{-1}) das bandas Raman selecionadas para ATD, região de modos externos e os seus parâmetros de ajuste para os valores experimentais. Medidas realizadas entre as temperaturas de 10 e 290 K.

Modo	ω [10K] (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	C (cm^{-1}/K)	D (cm^{-1}/K)
1	55	55	-0.2300	0.0002
2	70	70	-0.2654	-0.0015
3	78	78	-0.1021	-0.0127
4	88	88	-0.5220	-0.0016
5	106	106	-0.4426	-0.0275
6	127	129	-1.1413	-0.0089
7	131	133	-1.5733	0.0046
8	154	154	-0.9480	-0.0675

Tabela A.5: Números de onda (em cm^{-1}) das bandas Raman selecionadas para ATD, região de modos internos e os seus parâmetros de ajuste para os valores experimentais. Medidas realizadas entre as temperaturas de 10 e 290 K.

Modo	ω [10K] (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)
9	41	41	-
10	267	267	-0.007
11	401	401	-0.006
12	549	549	-0.009
13	578	578	-
14	686	686	-0.004
15	770	771	-
16	778	779	-
17	892	893	-0.0034
18	1024	1025	-0.0066
19	1146	1148	-0.0008
20	1224	1224	-
21	1447	1446	-0.0024

Modo	ω [10K] (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)
22	1459	1460	-0.02
23	1511	1512	-0.018
24	3093	3092	0.0045

Tabela A.6: Números de onda (em cm^{-1}) das bandas Raman selecionadas para ATD, região espectral 30-3100 e os seus parâmetros de ajuste para os valores experimentais. Medidas realizadas entre as temperaturas de 303 e 463 K.

Modo	ω [303K] (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)
1	50	53	-0.0162
2	66	77	-0.0372
3	73	82	-0.0304
4	81	93	-0.0357
5	99	111	-0.04
6	119	145	-0.084
7	144	161	-0.056
8	264	270	-0.019
9	397	402	-0.016
10	576	577	-0.005
11	683	687	-0.0014
12	770	777	-0.0023
13	778	778	-
14	892	898	-0.020
15	1019	1028	-0.030
16	1145	1154	-0.030
17	1222	1226	-0.014
18	1443	1445	-0.005
19	1450	1461	-0.038
20	1504	1509	-0.021
21	3093	3095	-0.005

Tabela A.7: Valores dos números de onda (em cm^{-1}) das bandas Raman selecionadas, região dos modos externos para o cristal ATD e os parâmetros do ajuste linear $\omega=\omega_0+\alpha P$ para os valores experimentais.

Modo	$0 < P < 0.4 \text{ GPa}$			$0.4 < P < 3.2$		
	$\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\omega_0 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{/GPa)}$	$\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\omega_0 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{/GPa)}$
1	51	51	15	59	56	4.2
2	-	-	-	53	47	4
3	68	68	20	81	75	8
4	76	75	27.5	92	82	13
5	83	82	27.5	100	91	11
6	101	101	20	112	104	9.6
7	-	-	-	120	109	10
8	-	-	-	133	128	13.4
9	-	-	-	138	134	13
10	147	146	17,5	158	150	10.6

Tabela A.8: Valores dos números de onda (em cm^{-1}) das bandas Raman selecionadas região dos modos internos para o cristal ATD e os parâmetros do ajuste linear $\omega=\omega_0+\alpha P$ dos valores experimentais.

Modo	$0.0 < P < 3.1$		
	$\omega[*0 \text{ GPa}] \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\omega_0 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{/GPa)}$
10	265	$267,1 \pm 0,55$	$6,83 \pm 0,278$
11	400	$400,31 \pm 0,343$	$3,29 \pm 0,173$
12	547	$548,78 \pm 0,421$	$1,14 \pm 0,214$
13	577	$578,16 \pm 0,266$	$1,72 \pm 0,135$
14	631	$631,57 \pm 0,314$	$0,81 \pm 0,159$
15	686	$686,31 \pm 0,248$	$4,56 \pm 0,126$
16	771	$771,69 \pm 0,257$	$2,61 \pm 0,13$
17	779	$779,72 \pm 0,34$	$4,21 \pm 0,17$
18	893	$893,29 \pm 0,308$	$0,735 \pm 0,156$
19	1022	$1023 \pm 0,565$	$2,57 \pm 0,286$
20	1224	$1224,16 \pm 0,290$	$1,21 \pm 0,147$
21	1446	$1446,24 \pm 0,184$	$5,86 \pm 0,093$
22	1455	$1454,6 \pm 0,679$	$6,2 \pm 0,344$
23	1506	$1506,67 \pm 0,199$	$5,2 \pm 0,10$
24	3096	$3096,2 \pm 0,210$	$5,49 \pm 0,107$

Apêndice B*

INFORMAÇÕES EXPERIMENTAIS E TEÓRICAS COMPLEMENTARES PARA O CRISTAL APTD

Aqui, apresentamos algumas informações complementares as discussões realizadas no capítulo 5 para o cristal APTD. A Figura B.1 e Figura B.2 apresentam a comparação entre os espectros (Raman e IR) experimentais e teóricos, onde se visualiza a razoável concordância entre eles, com exceção dos modos internos em alta frequência vibracional, região espectral $2600-3400\text{ cm}^{-1}$ no espectro Raman, sendo este fato atribuído a diferença no comprimento da ligação intermolecular N-H...N e/ ou devido a sua ausência no caso da molécula isolada, análogo ao descrito no Apêndice A para ATD. Os demais desacordos entre eles podem ser atribuídos a ausência de informações sobre a largura de linha, bem como a efeitos de anarmonicidade, uma vez que o modelo harmônico não prevê deslocamento de bandas em função da temperatura. A descrição aproximada dos modos vibracionais calculados com o uso do funcional BLYP, PZ e B3LYP foi listada na Tabela B.1, Tabela B.2 e Tabela B.3. Além disso, disponibilizamos os coeficientes experimentais da dependência do número de onda com a temperatura e pressão na Tabela B.4, Tabela B.5, Tabela B.6, Tabela B.7, Tabela B.8 e Tabela B.9.

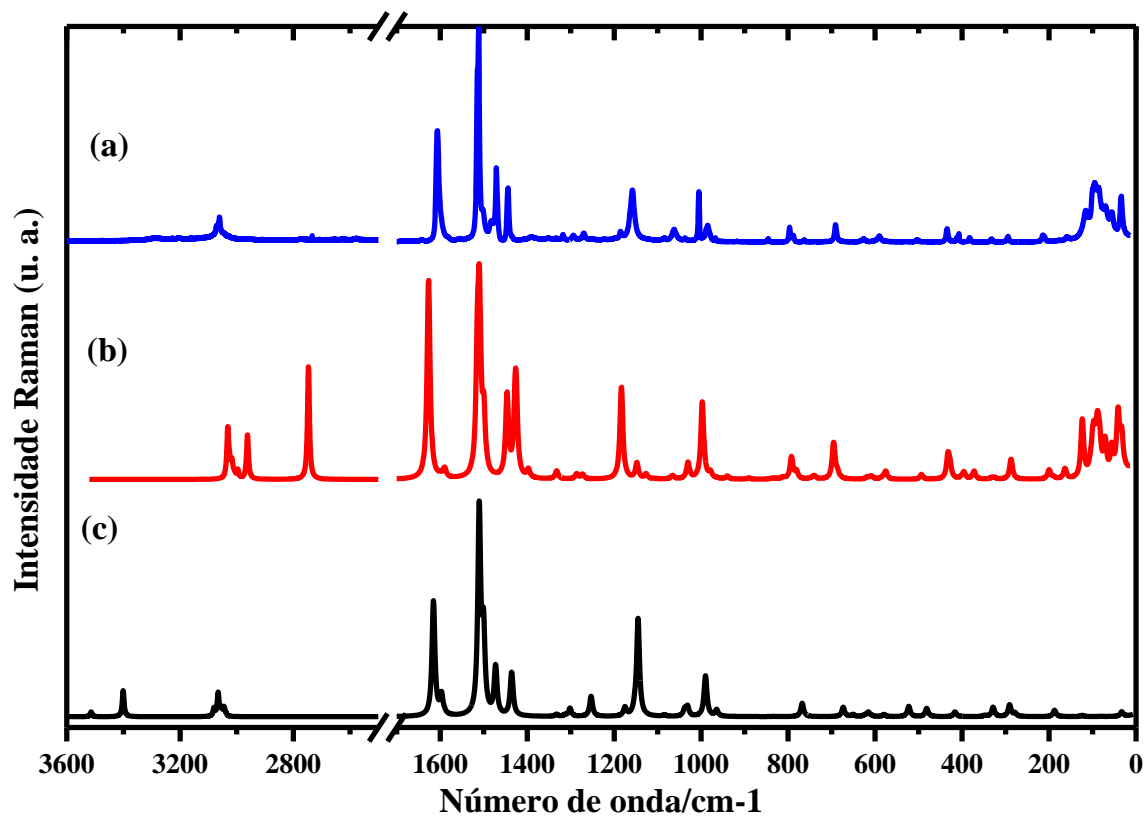


Figura B.1: Espectro Raman de APTD entre 3600-0 cm^{-1} : (a) experimental; e teórico - (b) fase condensada e (c) molécula isolada;

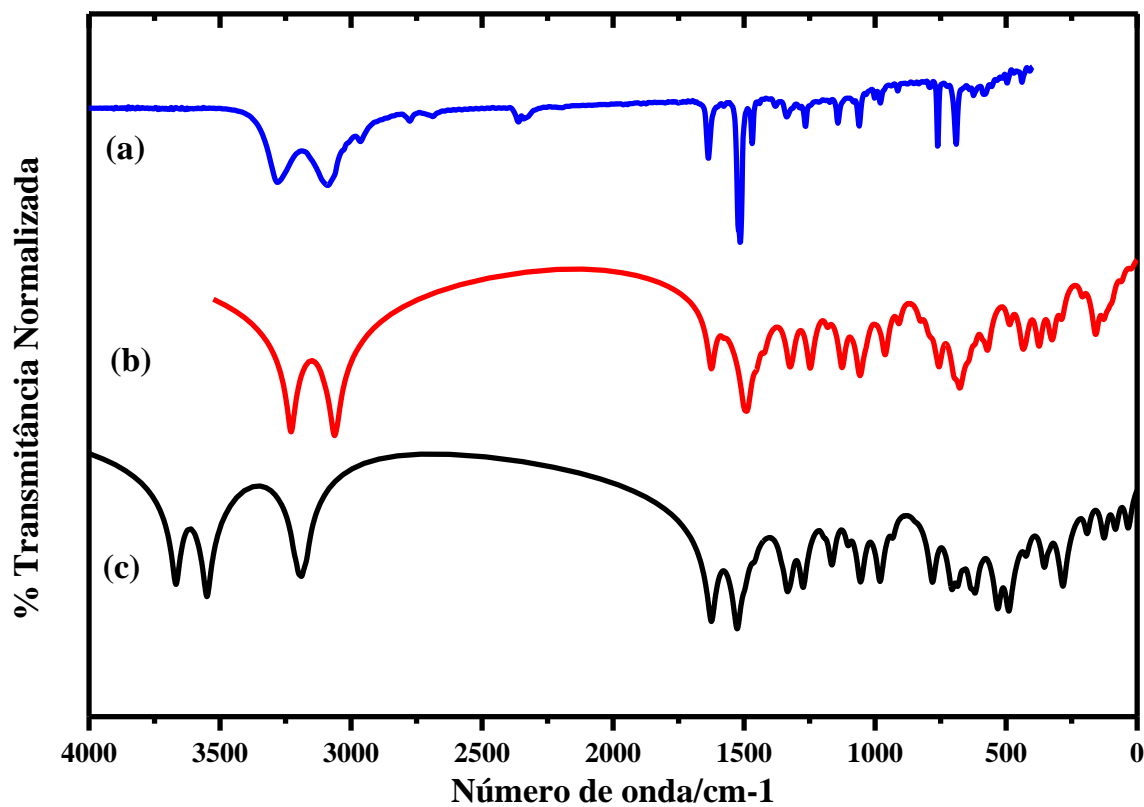


Figura B.2: Espectro IR de APTD entre 4000-0 cm^{-1} : (a) experimental; e teórico - (b) fase condensada e (c) molécula isolada.

Tabela B.1: Análise dos modos vibracionais Raman e IR calculados com o uso do funcional BLYP para APTD em fase condensada: número do modo, valores do número de onda calculado e experimental (cm^{-1}), simetria e descrição aproximada.

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
1	23	33		B_g	β (Estrutural)
2	24			A_u	τ (R2)
3	33			B_u	τ (R2)
4	53	55		B_g	γ (R2)
5	57			A_u	τ (Estrutural)
6	70	69		A_g	β (Estrutural)
7	71			B_u	γ (R2)
8	75			A_g	τ (Estrutural)
9	75			A_u	τ (Estrutural)
10	80			B_g	β (Estrutural)
11	89			B_g	τ (Estrutural)
12	90			A_g	τ (Estrutural)
13	97			A_u	τ (Estrutural)
14	98			B_u	τ (Estrutural)
15	103			A_g	τ (Estrutural)
16	104			B_u	τ (Estrutural)
17	104			B_g	β (Estrutural)
18	105			A_g	τ (Estrutural)
19	110			A_u	τ (Estrutural)
20	113			B_g	β (Estrutural)
21	116			A_u	τ (Estrutural)
22	117	116		A_g	τ (Estrutural)
23	120			B_g	τ (Estrutural)
24	122			B_u	τ (Estrutural)
25	123			B_g	β (Estrutural)
26	128			A_u	β (Estrutural)
27	134			B_u	τ (R2) + γ (NH ₂)
28	139			A_g	τ (Estrutural)
29	157			A_u	β (Estrutural)
30	159			B_u	β (Estrutural)
31	168	157		A_g	β (Estrutural)
32	191			B_g	β (Estrutural)

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
33	208			A _u	τ (Estrutural)
34	209			A _g	τ (Estrutural)
35	210			B _u	τ (Estrutural)
36	211	213		B _g	τ (Estrutural)
37	288			A _u	β (Estrutural)
38	288			B _g	β (Estrutural)
39	288			B _u	β (Estrutural)
40	293	294		A _g	β (Estrutural)
41	322			A _u	τ (Estrutural)
42	328			B _g	τ (Estrutural)
43	329			B _u	τ (Estrutural)
44	332	332		A _g	τ (Estrutural)
45	368			A _g	τ (Estrutural)
46	373	382		B _g	τ (Estrutural)
47	373			B _u	δ (CH) + τ (R1) + ρ (NH ₂)
48	375			A _u	δ (CH) + τ (R1) + ρ (NH ₂)
49	406	407		A _g	τ (R2)
50	406		410	B _u	τ (R2)
51	413			B _g	τ (R2)
52	415			A _u	τ (R2)
53	422			B _g	δ (CH) + β (C1-N2-N3) + ρ (NH ₂)
54	425	434		A _g	δ (CH) + β (C1-N2-N3) + ρ (NH ₂)
55	426			A _u	δ (CH) + β (C1-N2-N3) + ρ (NH ₂)
56	436		438	B _u	δ (CH) + β (C1-N2-N3) + ρ (NH ₂)
57	487			B _u	τ (R2) + ρ (NH ₂) + τ (C1-N2-N3)
58	489		497	A _u	τ (R2) + ρ (NH ₂) + τ (R1)
59	489			B _g	τ (R2) + ρ (NH ₂) + τ (C1-N2-N3)
60	490	504		A _g	τ (R2) + ρ (NH ₂) + τ (R1)
61	562			A _g	γ (CH) + τ (R1) + γ (NH ₂)
62	569		557	B _u	γ (CH) + τ (R1) + ρ (NH ₂)
63	570			A _g	δ (CH) + τ (R1) + γ (NH ₂)
64	571			A _u	γ (CH) + τ (R1) + ρ (NH ₂)
65	572			B _g	β (Estrutural)
66	572			B _g	τ (Estrutural)
67	574			B _u	β (Estrutural)

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
68	579		581	A _u	β (Estrutural)
69	586	589		A _g	τ (Estrutural)
70	590	602		B _g	τ (Estrutural)
71	590			B _u	τ (Estrutural)
72	591			A _u	τ (Estrutural)
73	617			B _g	β (R2) + ρ (NH ₂)
74	617			A _u	β (R2) + ρ (NH ₂)
75	619	627		A _g	β (R2) + γ (NH ₂)
76	620		625	B _u	β (R2) + γ (NH ₂)
77	631			A _g	ν (C1-S1) + γ (NH ₂)
78	639			B _g	ν (C1-S1) + ρ (NH ₂)
79	642		638	B _u	β (S1-C1-N2) + γ (NH ₂)
80	652			A _u	γ (NH ₂)
81	654			A _u	γ (NH ₂)
82	661			A _g	γ (NH ₂)
83	662			B _g	γ (NH ₂)
84	668			B _u	γ (CH) + γ (NH ₂)
85	672			A _u	γ (CH) + γ (NH ₂)
86	673			A _g	γ (CH) + γ (NH ₂)
87	677			B _g	γ (NH ₂)
88	678			B _u	γ (CH) + γ (NH ₂)
89	690	690		B _g	γ (CH)
90	691		691	A _u	γ (CH)
91	694			A _g	γ (CH) + γ (NH ₂)
92	698		724	B _u	γ (CH) + γ (NH ₂)
93	749			B _g	γ (CH) + β (C2-N3-N2) + γ (NH ₂)
94	754			A _g	γ (CH)
95	756			B _u	γ (CH)
96	756			A _u	β (R1) + γ (CH)
97	761	762		B _g	γ (CH)
98	761		761	A _u	γ (CH)
99	765			A _g	γ (CH) + β (R1)
100	767			B _u	β (R1) + γ (CH)
101	778	788		B _g	τ (NH ₂)
102	780	795		A _g	τ (NH ₂)

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
103	787			B _u	$\tau(\text{NH}_2)$
104	796		791	A _u	$\tau(\text{NH}_2)$
105	827			A _u	$\gamma(\text{CH})$
106	836			B _g	$\gamma(\text{CH})$
107	838	845		A _g	$\gamma(\text{CH})$
108	840			B _u	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{NH}_2)$
109	908			A _u	$\gamma(\text{CH})$
110	908			A _g	$\gamma(\text{CH})$
111	909		911	B _u	$\gamma(\text{CH})$
112	910			B _g	$\gamma(\text{CH})$
113	959			A _g	$\gamma(\text{CH}) + \nu(\text{C2-C3})$
114	961		938	A _u	$\gamma(\text{CH}) + \nu(\text{C2-C3})$
115	961			B _u	$\gamma(\text{CH}) + \beta(\text{C2-N3-N2})$
116	962			B _g	$\gamma(\text{CH})$
117	963			B _g	$\gamma(\text{CH}) + \nu(\text{C2-C3})$
118	963			B _u	$\gamma(\text{CH}) + \nu(\text{C2-C3})$
119	964	967		A _g	$\gamma(\text{CH}) + \nu(\text{C2-C3})$
120	966			A _u	$\gamma(\text{CH})$
121	981			B _g	$\gamma(\text{CH})$
122	983			A _u	$\gamma(\text{CH})$
123	983			A _g	$\gamma(\text{CH})$
124	984			B _u	$\gamma(\text{CH})$
125	995	985		A _g	$\nu_{\text{R2}}(\text{C-C})$
126	997		997	B _u	$\nu_{\text{R2}}(\text{C-C})$
127	997			B _g	$\nu_{\text{R2}}(\text{C-C})$
128	998			A _u	$\delta(\text{CH})$
129	1034			A _g	$\delta(\text{CH})$
130	1035		1005	B _u	$\delta(\text{CH})$
131	1037		1034	A _u	$\delta(\text{CH})$
132	1037	1005		B _g	$\delta(\text{CH})$
133	1055			B _u	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{N2-N3})$
134	1056	1036		A _g	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{N2-N3})$
135	1057	1060		B _g	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{N2-N3})$
136	1060		1060	A _u	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{N2-N3})$
137	1087		1081	B _u	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
138	1090	1083		A _g	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
139	1091			A _u	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
140	1092			B _g	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
141	1125			B _u	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
142	1126			A _u	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
143	1135			A _g	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{C1-N3-N2}) + \rho(\text{NH}_2)$
144	1137			B _g	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{C1-N3-N2}) + \rho(\text{NH}_2)$
145	1160			B _u	$\delta(\text{CH})$
146	1162		1144	A _u	$\delta(\text{CH})$
147	1171			A _g	$\delta(\text{CH})$
148	1172			B _g	$\delta(\text{CH})$
149	1181		1175	A _u	$\delta(\text{CH})$
150	1182	1157		B _g	$\delta(\text{CH})$
151	1186			B _u	$\delta(\text{CH})$
152	1190			A _g	$\delta(\text{CH})$
153	1246	1185/1198		B _g	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2) + \beta(\text{N3-C2-S1})$
154	1246	1269		A _g	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2) + \beta(\text{N3-C2-S1})$
155	1246			A _u	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2) + \beta(\text{N3-C2-S1})$
156	1248		1267	B _u	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2) + \beta(\text{N3-C2-S1})$
157	1315			B _g	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
158	1316		1287	B _u	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
159	1316			A _g	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
160	1316		1317	A _u	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
161	1324			A _u	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
162	1329			B _u	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
163	1333	1292		A _g	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{C-S})$
164	1335	1317		B _g	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{C-S})$
165	1346	1333/ 1351		A _g	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
166	1346		1339	A _u	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
167	1347			B _u	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
168	1350	1378		B _g	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
169	1422		1381	A _u	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C1-N1})$
170	1422	1390		A _g	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C2-N3})$
171	1422			B _g	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C2-N3}) + \delta(\text{NH}_2)$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
172	1422			B _u	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C2-N3})$
173	1451			B _g	$\delta(\text{CH})$
174	1452	1443		A _g	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{C2-C3-C8})$
175	1452		1441	A _u	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{C2-C3-C8})$
176	1454			B _u	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{C2-C3-C8})$
177	1470			A _g	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C1-N2}) + \delta(\text{NH}_2)$
178	1479	1470		B _g	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C1-N2}) + \nu(\text{C2-N3}) + \delta(\text{NH}_2)$
179	1487		1469	B _u	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C1-N2}) + \delta(\text{NH}_2)$
180	1498			A _u	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C1-N2}) + \delta(\text{NH}_2)$
181	1500			B _u	$\delta(\text{CH})$
182	1500	1481		A _g	$\delta(\text{CH})$
183	1500		1515	A _u	$\delta(\text{CH})$
184	1501	1500		B _g	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C2-C3})$
185	1576		1522	B _u	$\delta(\text{CH})$
186	1577	1511		A _g	$\delta(\text{CH})$
187	1577			B _g	$\delta(\text{CH})$
188	1578		1576	A _u	$\delta(\text{CH})$
189	1600			A _u	$\delta(\text{CH})$
190	1600			B _u	$\nu_{\text{R2}}(\text{C-C})$
191	1601			B _g	$\nu_{\text{R2}}(\text{C-C})$
192	1601	1599		A _g	$\nu_{\text{R2}}(\text{C-C})$
193	1623			A _u	$\delta(\text{NH}_2)$
194	1625		1636	B _u	$\delta(\text{NH}_2)$
195	1629	1606		A _g	$\delta(\text{NH}_2)$
196	1632			B _g	$\delta(\text{NH}_2)$
197	3025			A _g	$\nu(\text{NH}_2)$
198	3026			B _g	$\nu(\text{NH}_2)$
199	3054		2962	B _u	$\nu(\text{C-H}) + \nu(\text{NH}_2)$
200	3060			A _g	$\nu(\text{CH})$
201	3061			B _g	$\nu(\text{CH})$
202	3062			B _u	$\nu(\text{C-H}) + \nu(\text{NH}_2)$
203	3062			A _u	$\nu(\text{C-H}) + \nu(\text{NH}_2)$
204	3064			A _u	$\nu(\text{C-H}) + \nu(\text{NH}_2)$
205	3074			B _g	$\nu(\text{C-H})$
206	3075			A _u	$\nu(\text{C-H})$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
207	3075			B _u	v(C-H)
208	3076			A _g	v(CH)
209	3077			A _u	v(C-H)
210	3077			B _u	v(C-H)
211	3079			B _g	v(CH)
212	3079			A _g	v(CH)
213	3087			B _u	v(C-H)
214	3087			B _g	v(CH)
215	3087			A _u	v(C-H)
216	3088			A _g	v(CH)
217	3099			B _g	v(CH)
218	3100			A _u	v(C-H)
219	3100			B _u	v(C-H)
220	3100			A _g	v(CH)
221	3225			A _g	v(NH ₂)
222	3227		3091	A _u	v(NH ₂)
223	3229		3284	B _u	v(NH ₂)
224	3246			B _g	v(NH ₂)

Legendas: τ – torção; v – estiramento; γ – deformação angular fora do plano (*wagging*); β – deformação angular; δ – deformação angular no plano (*bending*); ρ – deformação no plano (*rocking*); $\nu_{R2}(\text{C-C})$ – modo de respiração do anel benzeno;

Tabela B.2: Análise dos modos vibracionais Raman e IR calculados com o uso do funcional PZ para APTD em fase condensada: número do modo, valores do número de onda calculado e experimental (cm⁻¹), simetria e descrição aproximada.

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
1	33	33		A _g	γ (estrutural)
2	33			B _g	γ (estrutural)
3	41			B _g	γ (estrutural)
4	42			A _u	γ (estrutural)
5	43			B _u	$\tau(\text{R2}) + \gamma(\text{R1})$
6	47			A _g	τ (estrutural)
7	51			B _u	$\gamma(\text{R2}) + \gamma(\text{R1})$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
8	56	55		B _g	β (estrutural)
9	61			B _u	τ (R2) + τ (R1)
10	62			B _u	β (R2) + γ (R1)
11	65			A _u	τ (R2) + γ (R1)
12	71	69		A _g	β (R2) + β (R1)
13	71			B _g	γ (R2) + γ (R1)
14	80			A _u	γ (R2) + τ (R1)
15	83			B _g	τ (Estrutural)
16	84			A _g	τ (Estrutural)
17	88			B _g	δ (CH) + τ (R1)
18	90			A _g	τ (R2) + τ (R1)
19	93			B _u	γ (R2) + γ (R1) + γ (NH ₂)
20	94			A _u	τ (Estrutural)
21	96			B _g	τ (Estrutural)
22	98			A _u	β (Estrutural)
23	98			A _g	γ (R2) + β (R1)
24	101			A _g	τ (Estrutural)
25	107			B _g	τ (Estrutural)
26	108			A _u	τ (Estrutural)
27	110			B _u	τ (Estrutural)
28	116			A _u	β (R2) + τ (R1)
29	124	116		A _g	τ (Estrutural)
30	145			A _u	β (R2) + β (R1)
31	148			B _u	τ (R2) + β (R1)
32	163	157		A _g	τ (R2) + β (R1)
33	190			B _g	δ (CH) + β (R1)
34	200			B _g	τ (Estrutural)
35	200	213		A _g	τ (Estrutural)
36	203			A _u	τ (Estrutural)
37	207			B _u	τ (Estrutural)
38	287			B _g	δ (CH) + β (N3-N2-C1) + ρ (NH ₂)
39	288	294		A _g	δ (CH) + β (R1)
40	288			B _u	β (R2) + β (R1) + ρ (NH ₂)
41	291			A _u	β (R2) + β (R1) + ρ (NH ₂)

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
42	325			B _g	$\tau(\text{R2}) + \tau(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
43	327			A _u	$\tau(\text{R2}) + \tau(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
44	328			B _u	$\tau(\text{R2}) + \tau(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
45	331	332		A _g	$\tau(\text{R2}) + \tau(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
46	372			A _g	$\tau(\text{R2}) + \tau(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
47	378	382		B _g	$\delta(\text{CH}) + \tau(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
48	380			A _u	$\delta(\text{CH}) + \tau(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
49	380			B _u	$\delta(\text{CH}) + \tau(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
50	396			A _g	$\tau(\text{R2})$
51	398			B _u	$\tau(\text{R2})$
52	401	407		B _g	$\tau(\text{R2})$
53	403			A _u	$\tau(\text{R2})$
54	428			B _g	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
55	432	434		A _g	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
56	438			A _u	$\gamma(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
57	448			B _u	$\gamma(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
58	491			B _u	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
59	493			B _g	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
60	494	504		A _g	$\gamma(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
61	494			A _u	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{R1})$
62	575			A _g	$\gamma(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \gamma(\text{NH}_2)$
63	580			B _g	$\gamma(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \gamma(\text{NH}_2)$
64	581			B _u	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
65	583			A _u	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{R1}) + \tau(\text{NH}_2)$
66	586			B _g	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{R1}) + \tau(\text{NH}_2)$
67	587	589		A _g	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{R1}) + \gamma(\text{NH}_2)$
68	587			B _u	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
69	588			A _u	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
70	607	602		B _g	$\delta(\text{CH}) + \tau(\text{N2-C1-NH}_2)$
71	608			A _u	$\delta(\text{CH}) + \tau(\text{N2-C1-NH}_2)$
72	609			B _u	$\delta(\text{CH}) + \tau(\text{N2-C1-NH}_2)$
73	609			A _g	$\delta(\text{CH}) + \tau(\text{N2-C1-NH}_2)$
74	618			A _g	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{R1}) + \tau(\text{NH}_2)$
75	619	627		B _g	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{R1}) + \tau(\text{NH}_2)$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
76	619			B _u	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{R1}) + \tau(\text{NH}_2)$
77	620			A _u	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{R1}) + \gamma(\text{NH}_2)$
78	675			B _u	$\gamma(\text{CH}) + \gamma(\text{NH}_2)$
79	678			A _g	$\gamma(\text{CH}) + \gamma(\text{NH}_2)$
80	682			B _g	$\gamma(\text{CH}) + \gamma(\text{NH}_2)$
81	683			A _u	$\gamma(\text{R2})$
82	686			B _g	$\gamma(\text{R2}) + \gamma(\text{NH}_2)$
83	687			A _g	$\gamma(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \gamma(\text{NH}_2)$
84	688			B _u	$\gamma(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \gamma(\text{NH}_2)$
85	691		692	A _u	$\gamma(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \gamma(\text{NH}_2)$
86	695	690		A _g	$\gamma(\text{CH}) + \nu(\text{C1-S1}) + \rho(\text{NH}_2)$
87	696			B _g	$\gamma(\text{CH}) + \nu(\text{C1-S1}) + \rho(\text{NH}_2)$
88	703			B _u	$\gamma(\text{CH}) + \gamma(\text{NH}_2)$
89	705			A _u	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{S1-C1-N2}) + \rho(\text{NH}_2)$
90	732			A _u	$\beta(\text{S1-C1-N2}) + \rho(\text{NH}_2)$
91	739			A _g	$\gamma(\text{NH}_2)$
92	742			B _g	$\gamma(\text{CH}) + \gamma(\text{NH}_2)$
93	749			A _g	$\tau(\text{R2})$
94	750	762		B _g	$\tau(\text{R2})$
95	750			B _u	$\tau(\text{R2})$
96	750			A _u	$\tau(\text{R2})$
97	757		761	B _u	$\gamma(\text{NH}_2)$
98	781	788		B _g	$\gamma(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
99	786			A _u	$\gamma(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
100	792	795		A _g	$\gamma(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \nu(\text{C-NH}_2)$
101	796			B _u	$\gamma(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \gamma(\text{NH}_2)$
102	802			A _u	$\gamma(\text{CH}) + \gamma(\text{NH}_2)$
103	810			B _u	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{NH}_2)$
104	810			A _g	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{NH}_2)$
105	814			B _g	$\gamma(\text{CH})$
106	831			B _g	$\tau(\text{NH}_2)$
107	838	845		A _g	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{NH}_2)$
108	848			B _u	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{NH}_2)$
109	850			A _u	$\tau(\text{NH}_2)$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
110	890			A_g	$\gamma(\text{CH})$
111	891			A_u	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{NH}_2)$
112	892			B_u	$\gamma(\text{CH})$
113	893			B_g	$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{NH}_2)$
114	940			A_g	$\gamma(\text{CH})$
115	940			B_g	$\gamma(\text{CH})$
116	942			B_u	$\gamma(\text{CH})$
117	946			A_u	$\gamma(\text{CH})$
118	963			B_g	$\gamma(\text{CH})$
119	965	967		A_g	$\gamma(\text{CH})$
120	965			B_u	$\gamma(\text{CH})$
121	966			A_u	$\gamma(\text{CH})$
122	978			A_g	$\nu_{R2}(\text{C-C}) + \beta(\text{C2-N3-N2})$
123	980	985		B_g	$\nu_{R2}(\text{C-C}) + \beta(\text{C2-N3-N2})$
124	980			B_u	$\nu_{R2}(\text{C-C}) + \beta(\text{C2-N3-N2})$
125	981			A_u	$\nu_{R2}(\text{C-C}) + \beta(\text{C2-N3-N2})$
126	997			A_u	$\nu_{R2}(\text{C-C})$
127	997			B_g	$\nu_{R2}(\text{C-C})$
128	997			A_g	$\nu_{R2}(\text{C-C})$
129	998			B_u	$\nu_{R2}(\text{C-C})$
130	1028			B_u	$\delta(\text{CH})$
131	1029	1005		B_g	$\delta(\text{CH})$
132	1030	1036		A_g	$\delta(\text{CH})$
133	1033			A_u	$\delta(\text{CH})$
134	1064		1060	B_u	$\delta(\text{CH})$
135	1065	1060		A_g	$\delta(\text{CH})$
136	1067			A_u	$\delta(\text{CH})$
137	1068	1083		B_g	$\delta(\text{CH})$
138	1089			B_u	$\nu(\text{C1-N2}) + \rho(\text{NH}_2)$
139	1101			A_u	$\nu(\text{C1-N2}) + \rho(\text{NH}_2)$
140	1106			A_g	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{C1-N2-N3}) + \rho(\text{NH}_2)$
141	1112			B_g	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{C1-N2-N3}) + \rho(\text{NH}_2)$
142	1117			B_u	$\delta(\text{CH})$
143	1120			A_u	$\delta(\text{CH})$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
144	1126			A_g	$\delta(\text{CH})$
145	1127			B_g	$\delta(\text{CH})$
146	1140		1138	A_u	$\delta(\text{CH})$
147	1141			B_g	$\delta(\text{CH})$
148	1145			B_u	$\delta(\text{CH})$
149	1148	1157		A_g	$\delta(\text{CH})$
150	1180			A_u	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{R1}) + \rho(\text{NH}_2)$
151	1181			B_u	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{C1-N2-N3}) + \rho(\text{NH}_2)$
152	1183			A_g	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C-S}) + \nu(\text{N-N}) + \rho(\text{NH}_2)$
153	1184	1185/1198		B_g	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{C1-N2-N3}) + \rho(\text{NH}_2)$
154	1271	1269		B_g	$\delta(\text{CH})$
155	1272		1267	A_u	$\delta(\text{CH})$
156	1273			B_u	$\delta(\text{CH})$
157	1274			A_g	$\delta(\text{CH})$
158	1286			B_g	$\delta(\text{CH}) + \rho(\text{NH}_2)$
159	1286	1292		A_g	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{N-N}) + \rho(\text{NH}_2)$
160	1287			A_u	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{S1-C2-N3}) + \rho(\text{NH}_2)$
161	1290			B_u	$\delta(\text{CH}) + \beta(\text{S1-C2-N3}) + \rho(\text{NH}_2)$
162	1326			A_u	$\rho(\text{NH}_2)$
163	1331		1339	B_u	$\rho(\text{NH}_2)$
164	1332	1317		B_g	$\rho(\text{NH}_2)$
165	1333	1333/1351		A_g	$\rho(\text{NH}_2)$
166	1397			A_g	$\nu(\text{C-C}) + \rho(\text{NH}_2)$
167	1397			A_u	$\nu(\text{C-C}) + \rho(\text{NH}_2)$
168	1397	1378		B_u	$\nu(\text{C-C}) + \rho(\text{NH}_2)$
169	1400	1390		B_g	$\nu(\text{C-C})$
170	1426			A_g	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C2-N3})$
171	1426			A_u	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C2-N3})$
172	1428			B_g	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C2-N3})$
173	1428			B_u	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C2-N3})$
174	1445	1443		B_g	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C2-N3})$
175	1445			A_u	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C2-N3})$
176	1447			A_g	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C2-N3})$
177	1448			B_u	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C2-N3})$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
178	1500	1470		A_g	$\delta(\text{NH}_2)$
179	1504	1481		B_g	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{NH}_2)$
180	1505		1469	B_u	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C3-C2}) + \delta(\text{NH}_2)$
181	1508			A_u	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C3-C2}) + \delta(\text{NH}_2)$
182	1510	1500		A_g	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C3-C2}) + \nu(\text{C2-N3})$
183	1513		1515	B_u	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C3-C2}) + \delta(\text{NH}_2)$
184	1514	1511		B_g	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C2-N3}) + \delta(\text{NH}_2)$
185	1519			A_u	$\delta(\text{NH}_2)$
186	1588			A_u	$\delta(\text{NH}_2)$
187	1590			A_g	$\delta(\text{NH}_2)$
188	1591			B_u	$\delta(\text{NH}_2)$
189	1592			B_g	$\delta(\text{NH}_2)$
190	1599	1599		B_u	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{NH}_2)$
191	1599			B_g	$\nu(\text{C-C})$
192	1600	1606		A_g	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{NH}_2)$
193	1601			A_u	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{NH}_2)$
194	1626			B_g	$\nu(\text{C-C})$
195	1626			B_u	$\nu(\text{C-C})$
196	1626		1636	A_u	$\nu(\text{C-C})$
197	1627			A_g	$\nu(\text{C-C})$
198	2746			A_g	$\nu(\text{NH}_2)$
199	2747			B_g	$\nu(\text{NH}_2)$
200	2795			B_u	$\nu(\text{NH}_2)$
201	2799			A_u	$\nu(\text{NH}_2)$
202	2962			A_g	$\nu(\text{NH}_2)$
203	2968			B_u	$\nu(\text{NH}_2)$
204	2970			A_u	$\nu(\text{NH}_2)$
205	2996			B_g	$\nu(\text{CH}) + \nu(\text{NH}_2)$
206	3006			A_u	$\nu(\text{C-H})$
207	3006			B_u	$\nu(\text{C-H})$
208	3008			A_g	$\nu(\text{CH})$
209	3008			B_g	$\nu(\text{CH})$
210	3013			B_u	$\nu(\text{C-H})$
211	3013			A_u	$\nu(\text{C-H})$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Simetria	Descrição Aproximada
212	3014			B_g	$\nu(\text{CH})$
213	3015			A_g	$\nu(\text{CH})$
214	3017			A_g	$\nu(\text{CH})$
215	3017			B_u	$\nu(\text{C-H})$
216	3017			A_u	$\nu(\text{C-H})$
217	3018			B_g	$\nu(\text{CH})$
218	3025			A_g	$\nu(\text{CH})$
219	3028			B_g	$\nu(\text{CH})$
220	3028			A_u	$\nu(\text{C-H})$
221	3029			B_u	$\nu(\text{C-H})$
222	3031			A_g	$\nu(\text{CH})$
223	3033			B_g	$\nu(\text{CH})$
224	3034			A_u	$\nu(\text{C-H})$
225	3034			B_u	$\nu(\text{C-H})$

Tabela B.3: Atribuição dos modos normais de vibração para a molécula APTD calculados por DFT com o uso do funcional B3LYP: número do modo, valores do número de onda calculado, escalado por 0.983 (< 2000 cm^{-1}) e 0.958 (> 2000 cm^{-1}) e experimental Raman e IR (cm^{-1}) e descrição dos modos vibracionais.

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	$\omega_{\text{escal.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Descrição dos modos normais
1	34	33	32		$\tau(\text{Estrutural})$
2	83	82	91		$\tau(\text{Estrutural})$
3	126	124	118		$\beta(\text{Estrutural})$
4	191	188	157		$\tau(\text{Estrutural})$
5	283	278	293		$\rho(\text{NH}_2)$
6	296	291	293		$\beta(\text{R1}) + \nu_{\text{Aromat.}}(\text{CC}) + \delta_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
7	334	328	331		$\beta(\text{R1}) + \nu_{\text{Aromat.}}(\text{CC})$
8	354	348	382		$\tau(\text{Estrutural})$
9	413	406	407	410	$\gamma_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
10	424	417	435	438	$\beta(\text{R1} + \text{R2}) + \rho(\text{NH}_2)$
11	490	482	503	497	$\beta(\text{R1} + \text{R2}) + \gamma(\text{NH}_2)$
12	532	523		557	$\tau(\text{Estrutural})$
13	590	580	590	581	$\beta(\text{Estrutural})$
14	618	607	602		$\tau(\text{R1}) + \gamma_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
15	626	615			$\delta_{\text{Aromat.}}(\text{CC})$
16	634	623	626	625	$\tau(\text{R1})$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	$\omega_{\text{escal.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Descrição dos modos normais
17	662	651		638	$\nu(\text{C1-S1})$
18	685	673			$\delta_{\text{Aromat.}}(\text{CC}) + \beta(\text{S1-C2-N2})$
19	707	695	690	691	$\gamma_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
20	781	768	762	724	$\gamma_{\text{Aromat.}}(\text{CH}) + \beta(\text{R1})$
21	781	768	788	761	$\gamma_{\text{Aromat.}}(\text{CH}) + \beta(\text{R1})$
22	848	834	796	791	$\gamma_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
23	932	916	845	911	$\gamma_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
24	981	964	966	938	$\delta_{\text{Aromat.}}(\text{CH}) + \beta(\text{N2-C2-C3})$
25	988	971	985	997	$\gamma_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
26	1007	990			$\nu_{\text{Aromat.}}(\text{CC}) + \delta_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
27	1010	993	1005	1005	$\gamma_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
28	1049	1031	1037	1034	$\nu_{\text{Aromat.}}(\text{CC}) + \delta_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
29	1056	1038	1059	1060	$\beta(\text{R1})$
30	1103	1084	1084	1081	$\delta_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
31	1165	1145	1158	1144	$\beta(\text{R1})$
32	1172	1152	1185	1175	$\delta_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
33	1195	1175	1198		$\delta_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
34	1275	1253	1269	1267	$\beta(\text{N2-C2-C3}) + \delta_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
35	1324	1301	1292	1287	$\delta_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
36	1335	1312	1317	1317	$\beta(\text{R1}) + \delta_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
37	1356	1333	1333	1339	$\delta_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
38	1460	1435	1443	1381	$\delta_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
39	1498	1473	1470	1441	$\beta(\text{N2-C2-C3}) + \delta_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
40	1526	1500	1500	1469	$\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{C1-N1})$
41	1536	1510	1511	1515	$\beta(\text{N2-C-C3}) + \delta_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
42	1617	1590	1599	1522	$\nu_{\text{Aromat.}}(\text{CC})$
43	1625	1597	1606	1576	$\delta(\text{NH}_2)$
44	1644	1616		1636	$\nu_{\text{Aromat.}}(\text{CC}) + \delta_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
45	3171	3038	2948		$\nu_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
46	3178	3045	2969	2962	$\nu_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
47	3188	3054			$\nu_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
48	3200	3066	3060		$\nu_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
49	3215	3080	3068		$\nu_{\text{Aromat.}}(\text{CH})$
50	3550	3401	3203	3091	$\nu(\text{NH}_2)$
51	3668	3514	3285	3284	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$

Tabela B.4: Números de onda (em cm^{-1}) das bandas Raman selecionadas para APTD, região espectral 30-200 e os seus parâmetros de ajuste para os valores experimentais. Medidas realizadas entre as temperaturas de 10 e 290 K.

Modo	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	C (cm^{-1}/K)	D (cm^{-1}/K)	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)
1	-	-	-	-	42	41	-0,003
2	-	-	-	-	53	53	-0,018
3	57	62	-0,046	-0,036	57	60	-0,001
4	67	68	-0,594	-0,0152			
5	-	-	-	-	73	75	-0,02
6	78	78	-0,103	-0,043	-	-	-
7	86	88	-1,153	-0,005	-	-	-
8	89	89	-0,20	-0,014	-	-	-
9	101	104	-2,46	0,24	-	-	-
10	104	105	-0,873	-0,008	-	-	-
11	118	120	-1,56	-0,35	-	-	-
12	122	122	0,294	-0,162	-	-	-
13	135	141	-5,58	0,134	-	-	-
14	166	168	-1,670	-0,043	-	-	-

Tabela B.5: Números de onda (em cm^{-1}) das bandas Raman selecionadas para APTD, região espectral 200-3100 cm^{-1} e os seus parâmetros de ajuste para os valores experimentais. Medidas realizadas entre as temperaturas de 10 e 290 K.

Modo	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)
15	95	95	-0,0037
16	182	182	-0,0007
17	211	211	-0,004
18	214	214	-
19	298	298	-0,01
20	336	336	-0,01
21	339	340	-0,02
22	381	381	0,01
23	409	409	-0,01
24	417	417	-0,02
25	437	438	-0,01
26	501	501	-
27	504	504	-0,003

Modo	ω (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /K)
28	549	549	0,069
29	550	549	0,07
30	591	591	-0,004
31	595	595	-0,01
32	603	604	-0,014
33	624	624	0,01
34	635	635	-
35	638	639	-0,025
36	691	691	-0,0014
37	698	698	-0,008
38	763	763	-
39	790	791	-0,006
40	798	799	-0,005
41	847	847	-0,0045
42	967	967	-
43	982	982	0,01
44	989	989	-0,0012
45	995	995	0,006
46	1005	1005	0,003
47	1035	1037	-0,0005
48	1057	1056	-0,011
49	1064	1064	-0,006
50	1070	1070	-0,007
51	1086	1087	-0,011
52	1123	1123	0,004
53	1136	1137	0,005
54	1159	1160	-0,004
55	1179	1180	-0,0001
56	1185	1185	0,003
57	1196	1197	-0,004
58	1253	1254	-0,014
59	1272	1272	-0,007
60	1295	1295	-0,004
61	1320	1320	-0,01
62	1328	1328	-0,013

Modo	ω (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /K)
63	1336	1336	-0,012
64	1355	1355	-0,014
65	1382	1382	-0,01
66	1396	1396	-0,02
67	1442	1442	0,01
68	1145	1445	-0,005
69	1472	1472	-0,005
70	1482	1482	0,001
71	1512	1512	-0,001
72	1519	1520	-0,013
73	1603	1603	-0,006
74	1608	1608	-0,005
75	2569	2569	-
76	2582	2582	-0,005
77	2774	2774	-0,003
78	2948	2947	0,007
79	2964	2964	-
80	2971	2971	0,0001
81	3011	3010	0,033
82	3032	3032	-0,005
83	3043	3043	-
84	3052	3052	-
85	3062	3062	-0,004
86	3065	3066	0,002
87	3073	3073	-0,004
88	3083	3083	0,006
89	3120	3119	-0,004
90	3207	3207	-0,011
91	3270	3268	0,052

Tabela B.6: Números de onda (em cm⁻¹) das bandas Raman selecionadas para APTD, região espectral 30-3100 e os seus parâmetros de ajuste para os valores experimentais. Medidas realizadas entre as temperaturas de 303 e 463 K.

Modo	ω (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /K)
1	33	34	-0,002
2	55	61	-0,02

Modo	ω (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /K)
3	69	79	-0,031
4	116	123	-0,02
5	157	166	-0,029
6	213	214	-0,003
7	294	298	-0,013
8	332	336	-0,014
9	382	384	-0,0086
10	407	409	-0,0054
11	434	436	-0,007
12	502	504	-0,0063
13	589	588	0,002
14	602	604	-0,007
15	627	628	-0,003
16	690	692	-0,006
17	762	763	-0,003
18	788	795	-0,02
19	795	806	-0,03
20	845	847	-0,006
21	967	968	-0,006
22	985	987	-0,005
23	1005	1005	-
24	1036	1037	-0,0024
25	1060	1069	-0,029
26	1083	1088	-0,014
27	1157	1167	-0,031
28	1185	1183	0,0066
29	1198	1207	-0,03
30	1247	1249	-0,003
31	1269	1276	-0,02
32	1292	1300	-0,024
33	1317	1321	-0,011
34	1333	1338	-0,014
35	1351	1361	-0,03
36	1378	1395	-0,058
37	1390	1401	-0,036

Modo	ω (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /K)
38	1443	1443	-
39	1470	1473	-0,008
40	1481	1486	-0,016
41	1500	1510	-0,032
42	1511	1514	-0,0125
43	1599	1600	-0,0027
44	1606	1613	-0,021
45	2575	2590	-0.045
46	2772	2772	-
47	2944	2946	-0.005
48	3060	3060	-
49	3068	3078	-0.028
50	3203	3205	-0.012
51	3287	3286	0.009

Tabela B.7: Valores dos números de onda (em cm⁻¹) das bandas Raman selecionadas, região dos modos externos para o cristal APTD e os parâmetros do ajuste linear $\omega=\omega_0+\alpha P$ para os valores experimentais.

Modo	$0.0 < P < 2.9$			$0.0 < P < 2.9$		
	ω (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /GPa)	ω (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /GPa)
1	56	56	13.6	67	63	4.8
2	66	57	30	76	72	5.5
3	70	70	35	93	86	9.8
4	88	88	14	110	97	10.4
5	97	97	21.4	121	108	9
6	124	113	31.5	154	125	20
7	158	160	16	-	-	-
8	213	214	5.8	227	202	10
9	294					
10	332					

Tabela B.8: Valores dos números de onda (em cm⁻¹) das bandas Raman selecionadas na região dos modos internos para o cristal APTD e os parâmetros do ajuste linear $\omega=\omega_0+\alpha P$ para os valores experimentais.

Modo	$0.0 < P < 2.9$		
	ω (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /GPa)
13	50	45	3.12

Modo	0.0 < P < 2.9		
	ω (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /GPa)
14	51	46	7.17
15	230	213	8.57
16	382	381	0.55
17	408	409	6.34
18	434	434	6.70
19	437	434	2.48
20	503	503	1.81
21	591	591	0.73
22	601	602	1.05
23	627	626	0.33
24	632	633	-0.04
25	691	691	4.56
26	763	763	3.91
27	767	768	-0.28
28	789	790	3.41
29	797	798	3.15
30	847	847	6.63
31	967	967	4.24
32	985	984	3.82
33	989	990	4.06
34	1006	1006	1.97
35	1037	1037	3.88
36	1061	1063	4.54
37	1085	1087	5.67
38	1158	1159	3.02
39	1186	1187	4.57
40	1444	1444	1.71
41	1471	1471	3.76
42	1501	1501	3.82

Tabela B.9: Valores dos números de onda (em cm^{-1}) das bandas Raman selecionadas, região dos modos externos para o cristal APTD e os parâmetros do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha P$ dos valores experimentais.

Modo	$0 < P < 0.8$			$1 < P < 2.9$		
	$\omega[*0 \text{ GPa}] (\text{cm}^{-1})$	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$\alpha (\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$	$\omega[*0 \text{ GPa}] (\text{cm}^{-1})$	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$\alpha (\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$
43	1093	1084	10.30	1095	1090	4.08
44	1485	1483	2.35	1487	1483	4.98
45	1513	1512	1.18	1515	1511	3.93
46	1606	1603	3.53	1602	1597	5.77
47	1610	1608	2.65	1609	1605	3.74

Apêndice C*

INFORMAÇÕES EXPERIMENTAIS E TEÓRICAS COMPLEMENTARES PARA O CRISTAL ADPTD

Aqui, apresentamos algumas informações complementares as discussões realizadas no capítulo 6 para o cristal ADPTD. A Figura C.1 e Figura C.2 apresentam a comparação entre os espectros vibracionais (Raman e IR) experimentais e teóricos, onde se visualiza a razoável concordância entre eles, com exceção dos modos internos em alta frequência vibracional associados ao grupo amino. Este fato pode ser atribuído a ausência da ligação N-H...N. As demais diferenças observadas entre eles podem ser associadas a ausência de informações sobre a largura de linha, bem como a efeitos de anarmonicidade, uma vez que o modelo harmônico não prevê deslocamento de bandas em função da temperatura. A descrição dos modos vibracionais calculados com o funcional B3LYP foi listada na Tabela C.1. Além disso, disponibilizamos os coeficientes experimentais da dependência do número de onda com a temperatura e pressão na Tabela C.2, Tabela C.3 e Tabela C.4.

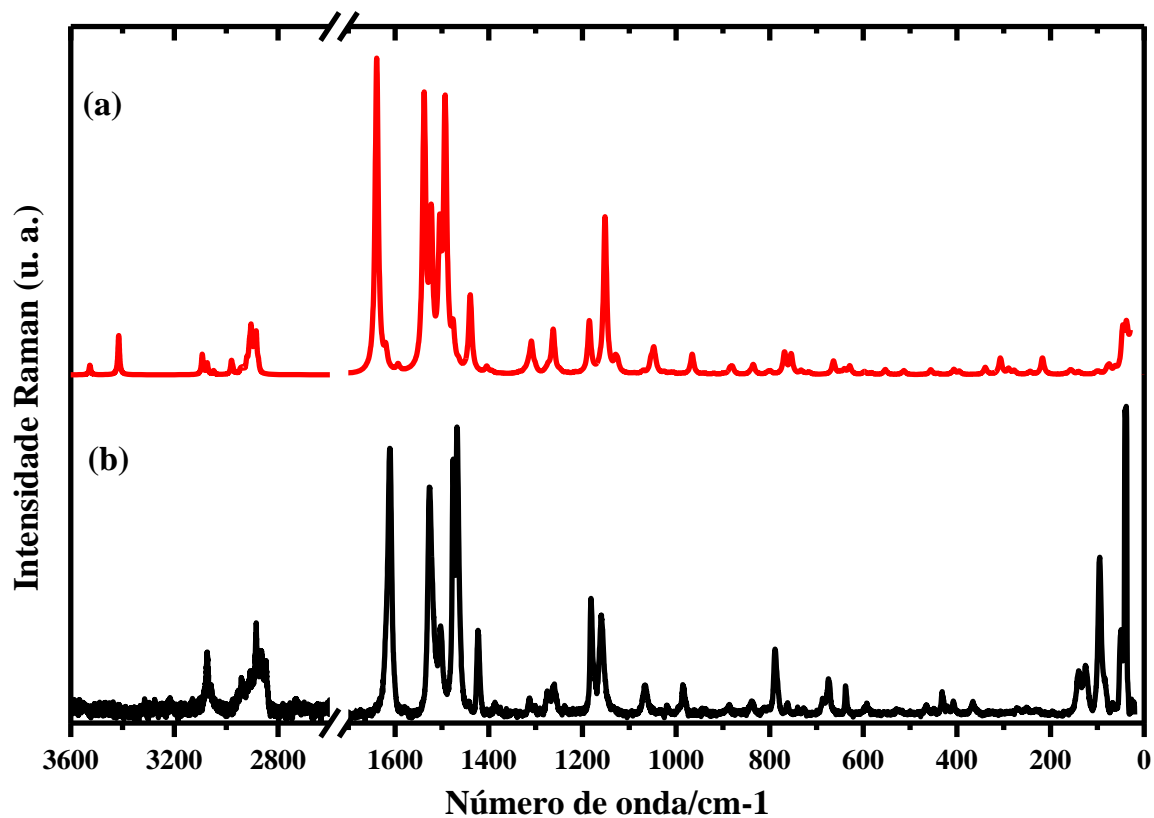


Figura C.1: Espectro Raman de DPATD na região espectral 3600-0 cm⁻¹: (a) molécula isolada e (b) experimental.

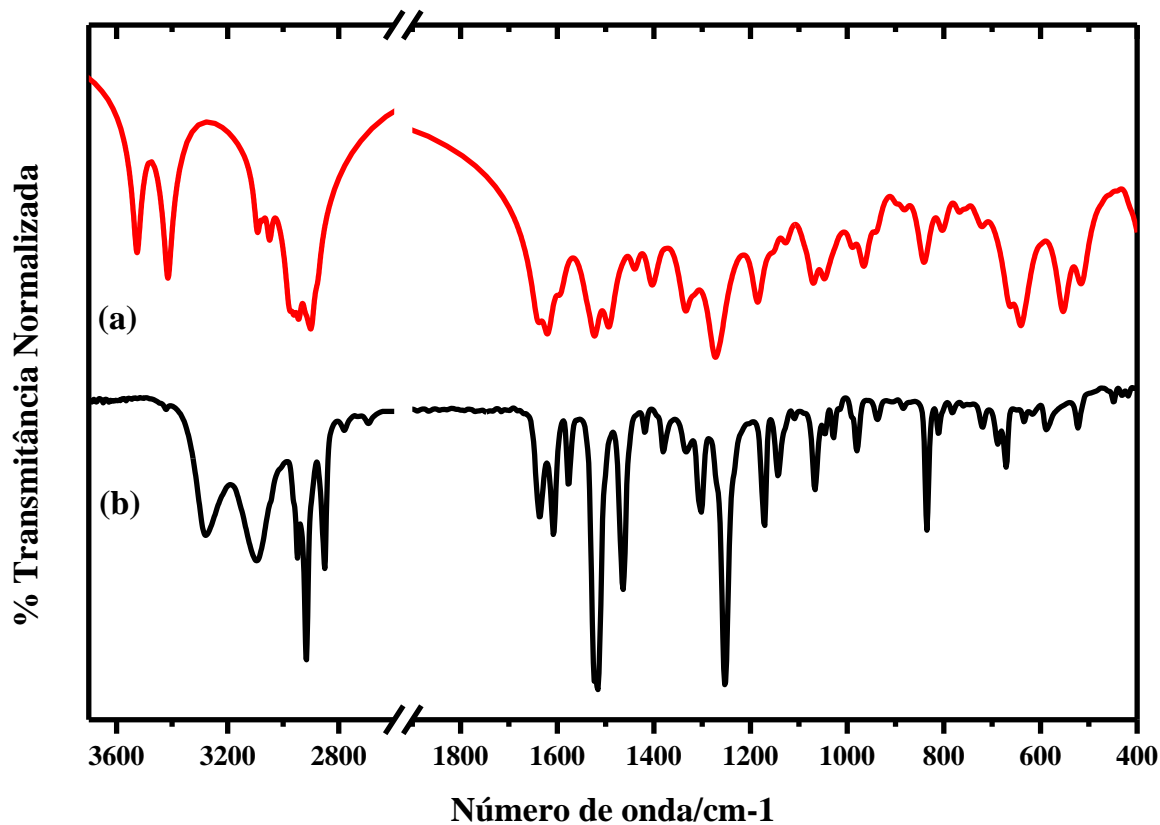


Figura C.2: Espectro IR de DPATD na região espectral 3700-400 cm⁻¹: (a) molécula isolada e (b) experimental.

Tabela C.1: Tentativa de classificação dos modos vibracionais de ADPTD (funcional B3LYP): número do modo, valores do número de onda calculado (cm^{-1}) e descrição dos modos vibracionais.

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	$\omega_{\text{escal.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Descrição
1	11	11			$\tau(\text{C6-O1-C9-C10})$
2	19	19			$\tau(\text{R1+R2}) + \tau(\text{C. A.})$
3	30	29	27		$\tau(\text{R1+R2}) + \tau(\text{C. A.})$
4	37	36	41		$\gamma(\text{CH}) + \tau(\text{C. A.})$
5	39	38			$\tau(\text{R2}) + \tau(\text{C. A.})$
6	47	46	50		$\tau(\text{R2}) + \tau(\text{C. A.})$
7	63	62	62		$\tau(\text{R1+R2}) + \tau(\text{C. A.})$
8	76	75	68		$\rho(\text{NH}_2) + \beta(\text{R1+R2}) + \tau(\text{C. A.})$
9	80	79	84		$\tau(\text{C. A.})$
10	99	97	96		$\gamma(\text{NH}_2) + \tau(\text{C2-R2-O1}) + \tau(\text{C. A.})$
11	103	101			$\rho(\text{C. A.})$
12	132	130	121		$\rho(\text{C. A.})$
13	142	140	134		$\tau(\text{C. A.})$
14	153	150			$\rho(\text{C. A.})$
15	158	155			$\tau(\text{Estrutural})$
16	162	159			$\gamma(\text{NH}_2) + \gamma(\text{O-R2}) + \rho(\text{C. A.})$
17	173	170			$\rho(\text{C. A.})$
18	221	217			$\rho(\text{C. A.})$
19	248	244			$\beta(\text{R1}) + \beta(\text{C}_6\text{-O}_1\text{-C}_9) + \rho(\text{C. A.})$
20	250	246			$\rho(\text{CH}_3)$
21	253	249			$\rho(\text{C. A.})$
22	282	277			$\rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{R1+O-R2})$
23	295	290			$\rho(\text{NH}_2)$
24	313	308			$\rho(\text{NH}_2) + \beta(\text{R2}) + \rho(\text{C. A.})$
25	345	339			$\rho(\text{NH}_2)$
26	372	366	367		$\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C})$
27	402	395			$\tau(\text{R1} + \text{R2})$
28	414	407	409		$\beta(\text{R1})$
29	422	415	422		$\tau(\text{R2})$
30	448	440	432		$\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C})$
31	464	456	450	449	$\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C}) + \delta(\text{C-H})$
32	482	474	466		$\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C})$
33	522	513			$\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C}) + \gamma(\text{C-H})$
34	528	519			$\gamma(\text{C-H}) + \tau(\text{R1})$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	$\omega_{\text{escal.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Descrição
35	563	553		552	$\gamma(\text{C-H}) + \tau(\text{R1})$
36	593	583	592	590	$\beta(\text{R1} + \text{R2-O-C9})$
37	608	598	601		$\gamma(\text{C-H}) + \tau(\text{R1})$
38	640	629			$\beta(\text{C2-R2-O-C9})$
39	651	640	638	634	$\gamma(\text{NH}_2)$
40	661	650			$\beta(\text{R1} + \text{R2})$
41	675	664	675	670	$\beta(\text{R1} + \text{R2-O-C9})$
42	728	716	686		$\gamma(\text{C-H})$
43	735	723			$\rho(\text{C. A.})$
44	736	723			$\rho(\text{C. A.})$
45	745	732			$\rho(\text{C. A.})$
46	767	754			$\rho(\text{C. A.})$
47	782	769	728	719	$\rho(\text{C. A.}) + \beta(\text{R1})$
48	812	798	741		$\rho(\text{C. A.}) + \gamma(\text{C-H})$
49	818	804	762		$\gamma(\text{C-H})$
50	849	835	789	783	$\delta(\text{C.A.})$
51	856	841	813	812	$\gamma(\text{C-H})$
52	895	880	838	834	$\delta(\text{C. A.})$
53	900	885		883	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
54	914	898		934	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3) + \rho(\text{C9H}_2)$
55	935	919			$\gamma(\text{C-H})$
56	955	939			$\delta(\text{C. A.})$
57	982	965	961		$\beta(\text{R1} + \text{R2})$
58	987	970			$\gamma(\text{C-H})$
59	994	977			$\delta(\text{C. A.})$
60	1007	990	986	981	$\delta(\text{C. A.})$
61	1023	1006			$\delta(\text{C. A.})$
62	1031	1013			$\delta(\text{C-H})$
63	1043	1025	1019		$\delta(\text{C. A.})$
64	1052	1034		1030	$\delta(\text{C. A.})$
65	1061	1043			$\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C})$
66	1066	1048			$\rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{N-N})$
67	1071	1053			$\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C})$
68	1072	1054			$\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C})$
69	1089	1070	1066	1067	$\delta_{\text{C.A.}}(\text{C-C})$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	$\omega_{\text{escal.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Descrição
70	1108	1089			$\delta(\text{C. A.})$
71	1144	1125		1109	$\delta(\text{C-H})$
72	1149	1129		1142	$\delta(\text{C-H}) + \delta(\text{C. A.})$
73	1171	1151	1161		$\rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{N-N})$
74	1182	1162	1176	1174	$\delta(\text{C. A.})$
75	1206	1185	1182		$\delta(\text{C-H})$
76	1220	1199			$\delta(\text{C. A.})$
77	1236	1215			$\delta(\text{C. A.})$
78	1254	1233			$\delta(\text{C. A.})$
79	1270	1248			$\delta(\text{C. A.})$
80	1284	1262		1253	$\delta(\text{C-H}) + \nu(\text{C2-C3})$
81	1290	1268	1262		$\delta(\text{C. A.})$
82	1295	1273			$\delta(\text{C-H}) + \beta(\text{C6-O1-C9})$
83	1301	1279	1274		$\delta(\text{C. A.})$
84	1324	1301			$\delta(\text{C. A.})$
85	1331	1308			$\delta(\text{C. A.})$
86	1333	1310	1304	1302	$\delta(\text{C. A.})$
87	1337	1314			$\delta(\text{C-H}) + \delta(\text{C. A.})$
88	1339	1316			$\delta(\text{C. A.})$
89	1341	1318	1314		$\delta(\text{C-H}) + \delta(\text{C. A.})$
90	1345	1322			$\delta(\text{C. A.})$
91	1347	1324			$\delta(\text{C. A.})$
92	1357	1334		1332	$\nu(\text{C-C})$
93	1367	1344			$\delta(\text{C. A.})$
94	1398	1374			$\delta(\text{C. A.})$
95	1415	1391		1381	$\delta(\text{C. A.})$
96	1418	1394			$\delta(\text{C. A.})$
97	1422	1398			$\delta(\text{C. A.})$
98	1428	1404	1423	1420	$\delta(\text{C9H}_2)$
99	1429	1405	1443		$\delta(\text{CH}_3)$
100	1464	1439	1468	1464	$\nu(\text{C-C})$
101	1490	1465	1477		$\delta(\text{C10H}_2) + \delta(\text{C11H}_2)$
102	1498	1473			$\delta_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
103	1498	1473			$\delta_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
104	1502	1476	1503	1515	$\delta_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	$\omega_{\text{escal.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Descrição
105	1504	1478			$\delta_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_3)$
106	1511	1485			$\delta_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_3)$
107	1514	1488			$\delta(\text{CH}_3)$
108	1519	1493			$\delta_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_3)$
109	1519	1493			$\delta(\text{C9H}_2) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{C2-N3})$
110	1525	1499	1522	1521	$\delta_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_3)$
111	1529	1503	1528		$\delta_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_3)$
112	1531	1505			$\delta(\text{C9H}_2)$
113	1549	1523			$\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{C1-N2})$
114	1565	1538		1575	$\nu(\text{C-C})$
115	1621	1593		1609	$\nu(\text{C-C})$
116	1648	1620	1612		$\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{C1-N2})$
117	1668	1640	1617	1636	$\nu(\text{C-C})$
118	3002	2876	2731	2782	$\nu(\text{C9H}_2)$
119	3008	2882	2849		$\nu_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
120	3008	2882	2866		$\nu_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
121	3011	2885			$\nu_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
122	3013	2886			$\nu_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
123	3019	2892	2885		$\nu_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
124	3023	2896			$\nu_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
125	3026	2899			$\nu_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
126	3031	2904			$\nu_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
127	3033	2906			$\nu_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
128	3034	2907		2852	$\nu_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
129	3037	2909			$\nu(\text{CH}_3)$
130	3040	2912	2909		$\nu_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
131	3048	2920		2914	$\nu(\text{C9H}_2)$
132	3051	2923			$\nu_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
133	3063	2934			$\nu_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
134	3071	2942			$\nu_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
135	3074	2945	2940		$\nu_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
136	3091	2961	2954	2948	$\nu_{\text{C.A.}}(\text{CH}_2)$
137	3105	2975			$\nu(\text{CH}_3)$
138	3110	2979			$\nu(\text{CH}_3)$
139	3182	3048	3059		$\nu(\text{C4-H})$

Modo	$\omega_{\text{calc.}}$	$\omega_{\text{escal.}}$	ω_{Raman}	ω_{IR}	Descrição
140	3208	3073	3074		$\nu(\text{C7-H})$
141	3227	3091			$\nu(\text{C-H})$
142	3228	3092			$\nu(\text{C5-H}) + \nu(\text{C7-H})$
143	3565	3415		3099	$\nu_s(\text{NH}_2)$
144	3681	3526	3216	3280	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$

Legendas: τ – torsão; ν – estiramento; γ – deformação angular fora do plano (*wagging*); β – deformação angular; δ – deformação angular no plano (*bending*); ρ – deformação no plano (*rocking*); C. A. – cadeia alifática.

Tabela C.2: Números de onda (em cm^{-1}) das bandas Raman selecionadas para ADPTD, região espectral 15-3100 cm^{-1} e os seus parâmetros de ajuste para os valores experimentais.

Modo	ω [10 K] (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)	d (cm^{-1}/K)
1	29	29	-0.0045	-
2	41	41	-	-
4	47	47	0.0012	-
5	51	51	-	-
6	62	62	-0.006	-
7	70	70	-0.0024	-
8	84	84	0.0054	-
9	90	90	-0.0041	-
10	97	97	-	-
11	104	104	-	-
12	129	128	0.476	-0.0978
13	145	144	0.830	-0.164
14	251	251	-	-
15	333	333	-0.0015	-
16	368	368	-0.0064	-
17	408	408	0.0027	-
18	422	422	-0.0026	-
19	432	432	-0.0012	-
20	436	436	-0.0070	-
21	450	450	-0.0016	-
22	467	467	-0.0022	-
23	594	594	-0.0048	-

Modo	ω [10 K] (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)	d (cm^{-1}/K)
24	638	638	-	
25	675	675	-	
26	688	688	-0.0018	
27	729	729	0.0005	
28	741	740	-0.0024	
29	762	762	0.0034	
30	786	786	-0.0063	
31	790	790	-0.0024	
32	813	812	0.0005	
33	839	839	0.0031	
34	982	982	-0.0045	
35	988	988	-0.0093	
36	995	995	-0.0023	
37	1020	1020	-0.0016	
38	1070	1071	-0.0127	
39	1164	1164	-0.0128	
40	1176	1175	0.0007	
41	1182	1182	-0.0014	
42	1264	1264	-0.0077	
43	1277	1277	-0.0086	
44	1301	1302	-0.0012	
45	1315	1315	-0.0041	
46	1424	1424	-0.0058	
47	1446	1445	-0.0061	
48	1463	1462	0.0223	
49	1469	1469	-0.0070	
50	1478	1478	-0.0048	
51	1505	1506	-0.0063	
52	1521	1522	-0.0227	
53	1529	1529	-0.0111	
54	1613	1613	-0.0065	
55	1616	1617	0.0028	
56	2882	2882	0.0008	
57	3074	3074	0.003	

Tabela C.3: Números de onda (em cm^{-1}) das bandas Raman selecionadas para ADPTD, região espectral 15-3150 cm^{-1} e os seus parâmetros de ajuste para os valores experimentais.

Modo	ω [303 K] (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)
1	27	32	-0.01667	-	
2	41	41	-0.00175	-	
4	50	46	0.01224	-	
5	62	65	-0.011	-	-
6	68	69	-	51	0.05
7	84	66	0.567	-	
8	96	96	-0.0014	-	-
9	121	140	-0.0488	72	0.14
10	134	166	-0.0857	-	-
11	367	373	-0.0226	-	-
12	409	410	-0.0036	-	-
13	422	431	-0.03	-	-
14	432	432	-	-	-
15	450	457	-0.02143	-	-
16	466	469	-0.0095	-	-
17	592	589	0.0107	-	-
18	601	618	-0.0536	-	-
19	638	640	-0.00594	-	-
20	675	675	-0.0020	-	-
21	686	686	-	-	-
22	728	729	-0.00357	-	-
23	741	741	-	-	-
24	762	747	0.05	-	-
25	789	803	-0.045	-	-
26	813	817	-0.01429	-	-
27	838	833	0.01429	-	-
28	888	893	-0.01667	-	-
29	961	967	-0.01786	-	-
30	986	986	-0.00179	-	-
31	1019	1015	0.01364	-	-
32	1066	1091	-0.0810	-	-
33	1161	1184	-0.07643	-	-
34	1176	1170	0.01893	-	-

Modo	ω [303 K] (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)
35	1182	1182	-	-	-
36	1262	1270	-0.0262	-	-
37	1274	1277	-0.0083	-	-
38	1304	1299	0.0143	-	-
39	1314	1314	0.00005	-	-
40	1423	1424	-0.0046	-	-
41	1443	1442	0.0024	-	-
42	1468	1470	-0.0073	-	-
43	1477	1478	-0.0056	1492	-0.05
44	1503	1511	-0.0241	1496	-
45	1522	1523	-0.0048	-	-
46	1528	1533	-0.0178	1548	-0.0607
47	1612	1614	-0.0082	-	-
48	1618	1625	-0.0233	-	-
49	2731	2728	0.0086	-	-
50	2849	2845	0.1364	-	-
51	2866	2869	-0,0107	-	-
52	2885	2885	-	-	-
53	2909	2902	0.025	-	-
54	2923	2923	-	-	-
55	2940	2945	-0.0154	-	-
56	2954	2954	-	-	-
57	3059	3062	-0.0117	-	-
58	3074	3071	0.0064	-	-

Tabela C.4: Números de onda (em cm^{-1}) das bandas Raman selecionadas para ADPTD, região espectral 15-1650 cm^{-1} e os seus parâmetros de ajuste para os valores experimentais, obtidos com a expressão $\omega = \omega_0 + \alpha P$.

Modo	ω [0 GPa] (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)
1	91	91	6.4
2	138	136	18.7
4	361	362	4.6
5	402	401	4.7
6	413	414	6.4

Modo	ω [0 GPa] (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)
7	425	423	5.5
8	461	460	3.8
9	586	586	1
10	632	632	0.3
11	678	676	8.4
12	722	721	1.1
13	756	756	1.8
14	980	980	3.7
15	1154	1155	8.9
16	1176	1176	1.2
17	1419	1418	4.1
18	1440	1441	3.7
19	1466	1466	1.5
20	1474	1475	4.4
21	1476	1473	2.3
22	1501	1502	5.3
23	1525	1524	2.9
24	1580	1576	3.4
25	1610	1610	4.7
