



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS  
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MOLECULARES

**JOSÉ ELIAS FLOSINO DE SOUSA \***

## **CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO ÁCIDO 3,4,5-TRIACTOXI-BENZÓICO**

Orientador: Dr. Hamilton Barbosa Napolitano

\*Bolsista CAPES

Anápolis  
2013

JOSE ELIAS FLOSINO DE SOUSA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO ÁCIDO 3,4,5-TRIACETOXI-  
BENZÓICO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares, da Universidade Estadual de Goiás, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares na área de concentração em Físico-Química Molecular.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Barbosa Napolitano

Anápolis  
2013

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO ÁCIDO 3,4,5-TRIACETOXY-BENZÓICO

JOSÉ ELIAS FLOSINO DE SOUSA

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada por:



Prof. Dr. Hamilton Barbosa Napolitano (UEG)



Prof. Dr. Solemar Silva Oliveira (UEG)



Prof. Dr. José Rubens Gonçalves (UFG)

ANÁPOLIS, GO - BRASIL  
JUNHO 2013

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a Deus que é digno de toda honra e toda glória, pois só Ele é capaz de demonstrar tanto amor e ter tanto cuidado de nós e de nos presentear com tantas coisas belas. À minha querida esposa, por tanta dedicação na manutenção e estabilidade do lar. A meus filhos, pelo carinho e apoio em todos os momentos.*

## AGRADECIMENTOS

- A Deus pela oportunidade ter chegado até aqui.

-À minha esposa Maria Helena Nunes e aos meus filhos Thiago Nunes, Rodrigo Nunes e Deborah Cristina Nunes, por serem pessoas que andam junto comigo em todas as situações, e participaram da minha alegria em todo o processo deste curso.

-Ao professor Dr. Hamilton Barbosa Napolitano, meu orientador, pela sua competência, influência, originalidade, humildade, companheirismo, honestidade, e acima de tudo, amigo.

-Aos professores, Dr. Solemar Silva Oliveira, Dr. Gilberto Lúcio Benedito Aquino, Dr. Ademir João Camargo, Dr. Antônio Carlos Severo Meneses, que muito contribuíram em todo o processo.

-À professora Aélia Cavalcante, que com muito apreço se dispôs a revisão deste trabalho.

-À Ediléia Mávia Rezende Silva, secretária do curso de mestrado, pela sua competência e atenção dadas a mim e a todos que a procuram.

-Aos meus colegas, Lóide Salum, Cassio Cirilo, Eduardo Toledo, Jeanne Siqueira, Paulo Souza e Andreza Figueiredo, que demonstraram grande companheirismo em todos os momentos.

-À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela ajuda financeira,

-Ao Programa de Pós Graduação em Ciências Moleculares da UEG pelas portas abertas para realização de tantos sonhos.

-À Secretaria de Educação do Estado de Goiás, pela licença, para que eu pudesse realizar mais um sonho.

## RESUMO

Ácido Gálico é um composto orgânico, pertencente ao grupo dos polifenólicos, que são cadeias aromáticas com grupos hidroxilados e carboxilado, que podem ser obtidos através de taninos hidrolisáveis extraído de plantas. O ácido Gálico e seus derivados possuem muitas atividades farmacológicas, como, anti-mutagênica, anti-carcinógena, anti-inflamatória e atividade de proteção hepatológica. Este trabalho apresenta a elucidação da estrutura do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro ( $C_{13}H_{12}O_8$ ), derivado do ácido 3,4,5-triidroxi-benzóico, pela substituição dos grupos hidroxilas por grupos acetatos. Por intermédio da caracterização da estrutura pelo método cristalografia por difração de raios X, pode-se ver o empacotamento da estrutura cristalina, tendo como base, as interações de hidrogênio, formando uma dimerização clássica. Pode-se comparar também a sua conformação com outra estrutura que é o ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico hemidratado, já depositada no CCDC, que devido à presença da molécula de água, traz uma conformação diferente de uma de suas unidades assimétricas, caracterizando como um polimorfo em relação ao ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro.

**PALAVRAS CHAVE:** *Ácido Gálico, Difração de Raios X, RMN.*

## ABSTRACT

Gallic Acid is an organic compound that belongs to polyphenolic group, that are aromatic chains with hydroxylated group and carboxyl that can get through the hydrolysable tannin extract of plants. The Gallic Acid and its derivatives have a lot of pharmacological activities, as anti-mutagenic, anticarcinogenic, anti-inflammatory and hepatological protection. This work shows the structure of anhydrous 3,4,5-Tri acetoxybenzoic acid derivative of 3,4,5-Tri acetoxybenzoic acid, through the replacement of the hydroxyl groups by acetate groups. Through the structure characterization by X-ray diffraction crystallography method, it can be seen the packing of the crystalline structure, have as base, the hydrogen interaction, forming a classical dimerisation. Also their conformation was compared with other structure that's 3,4,5-Tri acetoxybenzoic acid hemihydrate, already deposited in CCDC, due to the presence of water molecule bring a different conformation one of its units asymmetric, characterized as one polymorph relative to anhydrous 3,4,5-triacetoxibenzoic acid.

**KEYWORDS:** *Gallic Acid, X-Ray Diffraction, RMN.*

## Sumário

LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTAS DE TABELAS .....	x
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xi
I. INTRODUÇÃO .....	1
II. FUNDAMENTOS EM CRISTALOGRAFIA.....	4
2.1. Simetria .....	4
2.1.1. Simetria translacional e os sólidos cristalinos .....	4
2.1.2. Simetria pontual e os 32 grupos pontuais cristalográficos .....	6
2.1.3. Os 230 grupos espaciais .....	8
2.2. Difração De Raios X .....	10
2.2.1. Histórico .....	10
2.2.2. Lei de Bragg .....	13
2.3. Fator de Estrutura e Densidade Eletrônica. ....	17
2.4. O Problema da Fase e Os Métodos Diretos .....	19
III. METODOLOGIA CRISTALOGRÁFICA.....	21
3.1. Coletas, Processamentos e redução de dado.....	22
3.2. Solução e Refinamento da Estrutura .....	23
3.3. Validação e Depósito em Banco de Dados.....	25
IV. CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DO ÁCIDO 3,4,5-TRIACETOXI- BENZÓICO .....	27
4.1. Cristalização do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico.....	27
4.2. Caracterização do Ácido 3,4,5-Triacetoxi-benzóico .....	30
4.3. Dados Espectroscópicos .....	42
4.3.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho .....	42
4.3.2. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ( <sup>1</sup> H RMN).....	44
4.3.3. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 ( <sup>13</sup> C RMN) .....	45
4.3.4. Espectrometria de Massas (CG/MS) .....	46
V. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	48
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	50
ANEXO 1. Arquivo CIF do Ácido 3,4,5-triacetoxi-benzoico.....	53



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula Estrutural do ácido gálico e ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico .....	2
Figura 2. Aspecto esquemático de uma rede cristalina e da cela unitária com seus parâmetros de distinção .....	5
Figura 3. Representação geométrica das quatorze redes de Bravais.....	8
Figura 4. Grupo espacial número 14 da ITC. A) Elementos de simetria presentes. B) Padrão de repetição das unidades assimétricas. C) As diferentes escolhas possíveis de rede para o grupo espacial.....	9
Figura 5. Espectro de raios X de um alvo de Molibdênio, em função da energia aplicada. ....	11
Figura 6. Organograma de Fenômenos e conceitos apresentados hierarquicamente para a difração de raios X. Fonte: Revista Processos químicos , 2007.....	13
Figura 7. Espalhamento decorrente de uma distribuição discreta de carga e diferença de caminho óptico. As posições R e S ilustram átomos como centros espalhadores ( $a_1$ e $a_2$ ). As direções dos feixes de raios X incidentes e espalhados estão representadas por $s_0$ e $s$ , respectivamente.....	14
Figura 8. O diagrama demonstra o espalhamento da onda incidente para o ângulo $2\theta$ .....	16
Figura 9. Representação esquemática fora de escala da Lei de Bragg e dependência do vetor espalhamento S em relação à $s$ e $s_0$ . ....	17
Figura 10. (A) Fotografia do difratômetro Kappa-CCD da Enraf-Nonius mostrando as possibilidades de movimento com um sistema de quatro graus de liberdade: $\theta$ (theta), $\omega$ (ômega), $\kappa$ (kappa) e $\phi$ (phi). O monocristal é montado na “cabeça do goniômetro” (B) na direção do eixo phi . O terceiro movimento de rotação efetuado pelo cristal é através do bloco ômega, que está conectado ao bloco kappa que é à base do difratômetro. Sendo $2\theta$ o movimento do detector e DX que determina a distância do detector até o cristal (B) Cabeça do goniômetro onde é montado o monocristal. (C) Experimento de difração de raios X. Instituto de Física da USP em São Carlos (IFSC).....	21
Figura 11. Mecanismo de trabalho do SHELX-97.....	24
Figura 12. Estrutura do ácido gálico.....	27
Figura 13. Reação de acetilação do Ácido Gálico .....	28
Figura 14. Metodologia de cristalização: (A) difusão de vapores e (B) evaporação simples. ....	29
Figura 15. Fórmula estrutural do Ácido triacetoxi-benzóico.....	30
Figura 16. Imagens do ORTEP: (a) ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico Hidratado (I); (b) Ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro (II).....	31
Figura 17. Interações clássicas OH, formando um dímero: (a) Ácido 3,4,5-Triacetoxi-benzóico anidro (II) (A) e (b) Ácido 3,4,5-Triacetoxi-benzóico hemidratado(I) (B). ....	35
Figura 18. (A) A sobreposição das formas de 3,4,5-ácido Triacetoxi-benzóico $\alpha$ -monohidratado (Amarelo) e anidro (Vermelho-cinza) . (B) A sobreposição das formas de 3,4,5-ácido Triacetoxi-benzóico $\beta$ -monohidratado (verde) e anidro (Vermelho).....	36
Figura 19: Uma visão de parte da estrutura cristalina de (I), mostrando a ligação dos dímeros com índices [100]. As ligações de hidrogênio são mostradas como linhas tracejadas.....	38
Figura 20. Uma visão de uma parte da estrutura do cristal de TA (II), que mostra a ligação de hidrogênio formando um dímero. As ligações de hidrogênio são mostradas como linhas tracejadas no empacotamento da estrutura. ....	39
Figura 21: O espectro no IV do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico.....	43
Figura 22:Espectro de RMN $\{^1H\}$ em $CDCl_3$ , do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico. Espectro determinado em 400 MHz. ....	45
Figura 23: Espectro RMN de Carbono 13 ( $^{13}C$ ) 400 MHz para ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico.....	46
Figura 24. Espectro e massas do Ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico .....	47

## LISTAS DE TABELAS

Tabela 1. Apresentação dos sete sistemas cristalinos com suas respectivas simetrias essenciais e os parâmetros de rede e os tipos de rede de Bravais.....	6
Tabela 2. Dados coletados do cristal e refinamento da estrutura do ácido 3,4,5-triaceto-benzóico anidro. ....	32
Tabela 3. Dados coletados do cristal e refinamento da estrutura do ácido 3,4,5-triaceto-benzóico hemidratado..	33
Tabela 4: Comparações de ângulos diedrais para moléculas hemidratada ( $\alpha$ e $\beta$ ) e anidra] ( $^{\circ}$ ). ....	34
Tabela 5. As ligações de hidrogênio e pequenos contatos intermoleculares (Å) para compostos anidro e hidratado.....	37
Tabela 6. Distâncias interatômicas para os átomos não hidrogenóides do composto ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico hemidratado (I).....	39
Tabela 7. Ângulos diedrais para os átomos não hidrogenóides do composto ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico hemidratado (I).....	40
Tabela 8. Distâncias interatômicas para os átomos não hidrogenóides do composto ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro (II).....	40
Tabela 9. Principais ângulos diedrais para os átomos não hidrogenóides do composto ácido 3,4,5-Triacetoxi-benzóico anidro (II).....	41
Tabela 10. Comparação entre as distâncias de ligações equivalentes das moléculas do Ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico hemidratado (I) ( $\alpha$ e $\beta$ ) e Anidro (II) .....	41
Tabela 11: Atribuições das frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) do Ácido 3,4,5 – Triacetoxi-benzóico. ....	43
Tabela 12: Sinais de absorção do espectro RMN de Carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ ) 400 MHz para o Ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico .....	46

## LISTA DE ABREVIATURAS

CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
CG/MS	<i>Copy Generation Management System</i>
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
DRXM	Difração de Raios X de Monocristais
GOOF	<i>Goodness of Fit</i>
IFSC	Instituto de Física de São Carlos
ITC	<i>International Tables for Crystallography</i>
IUCr	<i>International Union of Crystallography</i>
IV	Infra Vermelho
PDB	<i>Protein Data Bank</i>
PPGCM	Programa de Pós-Graduação em Ciências Moleculares
QTEA	Química Teórica e Estrutural de Anápolis
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAXS	<i>Small-angle X-ray scattering</i>
UEG	Universidade Estadual de Goiás
UNUCET	Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas
USP	Universidade de São Paulo

## I. INTRODUÇÃO

A relação entre o arranjo da estrutura molecular e suas posições para formar uma estrutura cristalina, são de extrema utilidade para o entendimento de todas as propriedades dos compostos, tanto químicas, físico-químicas e biológicas. Tanto para as substâncias isoladas de fontes naturais, bem como as sintéticas, o conhecimento de suas estruturas e interações serão de grandes interesses para vários campos da ciência (JENSEN et al., 2003). A ação metabólica do corpo humano envolve interações das mais complicadas e diversas, que envolve propriedades químicas, físico-químicas e biológicas, entre fármaco-receptor; e a maneira como isso ocorre poderá ser determinada, pelo conhecimento da estrutura de ambos os componentes desta ação metabólica (CHATTERJEE, 2008; HAMMOND, 2009; GUIDO & ANDRICOPULO, 2008).

Como não se pode ver a matéria em nível atômico ou molecular, precisa-se de métodos que auxiliem no processo de análise da estrutura molecular da matéria, que tragam uma visão dos procedimentos metodológicos reacionais. Então se lança mão de metodologias ou técnicas que façam ver a estrutura da matéria no nível de estrutura molecular. Para construir um microscópio que pudesse aumentar várias vezes uma estrutura até o ponto de ver, necessita-se de um computador de alta definição que foge ao comprimento de onda visível dos olhos, isto é, consegue-se ver ( $\lambda \approx 4000$  a  $7000 \text{ \AA}$ ) e precisa-se ver ( $\lambda \approx 0,50$  a  $2,50 \text{ \AA}$ ) para construir tal microscópio sendo, portanto inviável (NAPOLITANO *et al.*, 2007).

Objetivando-se estabelecer parâmetros entre a matéria e sua composição atômica, precisa-se de ferramentas que criem possibilidades de obter informações a este nível de resolução. Existem algumas metodologias disponíveis tais como: Difração de Raios X por Monocristais, Difrações de Nêutrons, Ressonância Magnética Nuclear, Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS), Microscopia Eletrônica, Modelagem Teórica e outros. Pode-se utilizar o método cristalográfico, devido a alta resolução que se pode descrever a densidade eletrônica (DRENTH, 1994). Este método baseia-se na difração de Raios X em compostos cristalinos e traz informações da estrutura tridimensional dos átomos na molécula, não precisando de nenhuma outra informação na determinação da estrutura (GIACOVAZZO *et al.*, 2011; HAMMOND, 2009). Usou-se a difração de raios X em compostos cristalinos, para a determinação da estrutura do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico que é um derivado do ácido Gálico (ácido 3,4,5-triidroxi-benzóico) Figura 1.

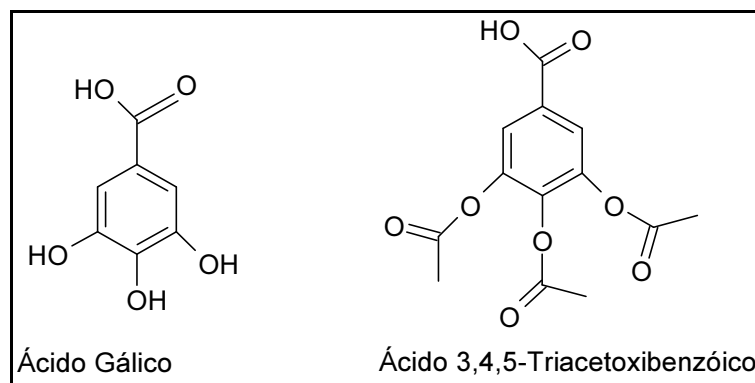


Figura 1. Fórmula Estrutural do ácido gálico e ácido 3,4,5-triacetoxibenzoico.

O ácido Gálico (ácido 3,4,5-triidroxi-benzóico) e seus derivados possuem muitas atividades farmacológicas, como, antioxidante (FUKUMOTO & MAZZA 2000), anti-mutagênica e anti-carcinógena (AKAO et al. 2001; SAEKI et al. 2000), anti-inflamatória (KAWADA et al. 1992), atividade de proteção hepatológica (ANAND et al. 1997). Acido Gálico é um composto orgânico, pertencente ao grupo dos polifenólicos, que são cadeias aromáticas com grupos hidroxilados e carboxila. O ácido gálico é um composto fenólico tri-hidroxilado obtido através de taninos hidrolisáveis extraído de plantas. Devido à ineficácia de muitos fármacos utilizados no dia a dia nas muitas especialidades clínicas, tem gerado muitas polêmicas em encontros científicos de profissionais e pesquisadores de vários setores do conhecimento (FARDELONE & BRANCHI, 2006). Com isso têm surgido novas substâncias com várias aplicações médicas têm sido sintetizadas de análogos a partir de metabólicos secundários de plantas, ativos e isolados, naturalmente. Portanto é possível realizar modificações na estrutura molecular de substâncias química biologicamente ativa, com o objetivo de promover a sua atividade aperfeiçoando ainda mais sua ação, ou então, tornando seu metabolismo mais simples, obtendo assim, alterações na potência, duração e natureza do efeito farmacológico (PINTO, et al., 2002). A introdução de novos grupos funcionais pode modificar diversas propriedades físico-químicas de um composto tais como: solubilidade em água, conformação estrutural, propriedades farmacocinéticas e farmacodinâmicas e biodisponibilidade (MONTANARI, 2001).

Há muitas evidências, sobre o papel dos radicais livres e outros oxidantes como grandes responsáveis no surgimento de doenças degenerativas, envelhecimento, câncer, doenças cardiovasculares, etc., e quando há pouca disponibilidade de antioxidantes no organismo, pode haver lesões sérias de caráter cumulativo, legitimando a ação antioxidante do ácido gálico e derivados que são capazes de estabilizar ou desativar os radicais livres antes

que ataquem os alvos biológicos nas células. Pode-se destacar que o ácido gálico possui maior atividade antioxidante do que a catequina (flavonóide), que possui cinco grupos hidroxilas. A sua atividade antioxidante se deve às posições *meta* e *para* de substituições em reações químicas. A capacidade de sequestrar radicais livres e quelar metais de transição são propriedades importantes dos polifenóis, (MARCOS, et. tal., 2006).

O ácido gálico, substância fenólica, é encontrado nos extratos de caule e folha de plantas lignificadas, *Phyllanthus niruri L.*, e possui muitas propriedades medicinais, tais como, anti-inflamatória, antioxidante, adstringente e também citotoxicidade seletiva para células tumorais, (CARVALHO, et. tal., 2004). De acordo com os estudos de (DORIS et. tal., 2012), existe uma grande variedade de polimorfos de ácidos gálicos anidratados, hidratados e solvatados com relevantes papéis na indústria, sendo que os anidratados possuem grandes estabilidades nas condições ambientes, mas no comportamento hidratação/desidratação é muito dependente da umidade relativa e a pureza de fase.

Derivados do ácido gálico como galato de propila (PG), galato de butila (BG) e galato de amila (AG) foram sintetizados por métodos químicos, devido à instabilidade da hidroxila (HSU et al., 2007). Para resolver este problema, os três grupos hidroxila precisam ser protegidos como acetatos com anidrido acético antes da esterificação (SARTORI et al., 2004; JENE & IBERS, 2000).

Com todos esses dados relevantes do ácido gálico e seus derivados para o tratamento de vários tipos de enfermidades importantes, objetivou-se neste trabalho, a caracterização da estrutura molecular do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro pela metodologia da difração de raios X, trazendo consigo vários conceitos básicos da cristalografia e os meios matemáticos e computacionais para a elucidação da estrutura. Este trabalho é constituído de cinco capítulos, dispostos da seguinte maneira: No capítulo dois, discorre-se sobre os fundamentos básicos da cristalografia; no capítulo três, processos metodológicos cristalográficos; o capítulo quatro é dedicado ao estudo do análogo do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico, de definições desta classe de compostos, procedimentos experimentais de síntese, até a elucidação estrutural do composto via cristalografia de Raios X, modelagem da desordem cristalográfica encontrada e a análise importante da estrutura por espectroscopia.

## II. FUNDAMENTOS EM CRISTALOGRAFIA

### 2.1. Simetria

Para o entendimento de cristalografia, será necessário compreender alguns parâmetros conhecidos como operações de simetria, que são aplicadas nas moléculas a partir dos elementos de simetria. Sendo um ponto, um eixo ou um plano, elementos de simetria e inversões em relação a um ponto, rotações em torno de um eixo, e reflexões através de um plano, operações de simetria, que podem combinar-se gerando outros tipos de operações de simetria que se dá o nome de operações de simetria compostas que são roto-reflexão e roto-inversão. A simetria traz luz ao entendimento da existência de uma periodicidade e natureza ordenada dos cristais a partir da menor vibração molecular existentes nos compostos (GLUSKER *et al.*, 1994; GIACOVAZZO *et al.*, 2011). Geralmente, estudam-se dois tipos de simetrias: simetria translacional e a pontual. A simetria translacional refere-se ao fato de existir no cristal uma unidade que se repete periódica no espaço por translação, enquanto a pontual restringe-se ao caso de uma repetição periódica em torno de um ponto (CLEGG, 2009; STOUT *et al.*, 1989).

#### 2.1.1. Simetria translacional e os sólidos cristalinos

A particularidade principal de sólidos cristalinos é que suas moléculas estão arrançadas em um padrão regular e periódico em qualquer direção e esse padrão recebe o nome de simetria translacional, que obedece a um alto índice de ordenamento. E além da simetria translacional, os cristais possuem outros elementos de simetria (rotações, reflexões e inversões). Os sólidos encontrados na natureza não são necessariamente cristalinos, existem outros modelos, como o vidro, chamado de amorfo, que não tem nenhum arranjo interno regular dos átomos, e são rotulados como líquidos super-resfriados (CLEGG, 2009; CHATTERJEE, 2008).

O sólido cristalino é representado por um conjunto de pontos idênticos em um arranjo infinito com regularidade tridimensional, que recebe o nome de rede, conforme (Figura 2). Com um padrão de vizinhança similar, cada ponto do modelo, por simetria translacional, possui equivalência com seu vizinho. A rede não mostra o conteúdo da cela unitária e sim a repetição natural da estrutura (CULLITY, 1956; GLUSKER *et al.*, 1994). Cela unitária pode ser definida como um paralelepípedo que se repete por translação, isto é, a menor unidade que apresenta simetria (GIACOVAZZO *et al.*, 2011; STOUT *et al.*, 1989). Uma cela unitária é a unidade básica de formação de um cristal e a repetição do conteúdo da

cela unitária nas três dimensões forma o cristal. Ao descrever uma cela unitária, utilizam-se seis parâmetros: três axiais e três angulares, respectivamente  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (Figura 2). Estes são denominados parâmetros de cela unitária, ou parâmetros de rede sendo  $\alpha$  o ângulo existente entre  $b$  e  $c$ ,  $\beta$  é o ângulo entre  $a$  e  $c$ , e  $\gamma$  o ângulo formado entre  $a$  e  $b$  (CULLITY, 2001; CLEGG, 2009).

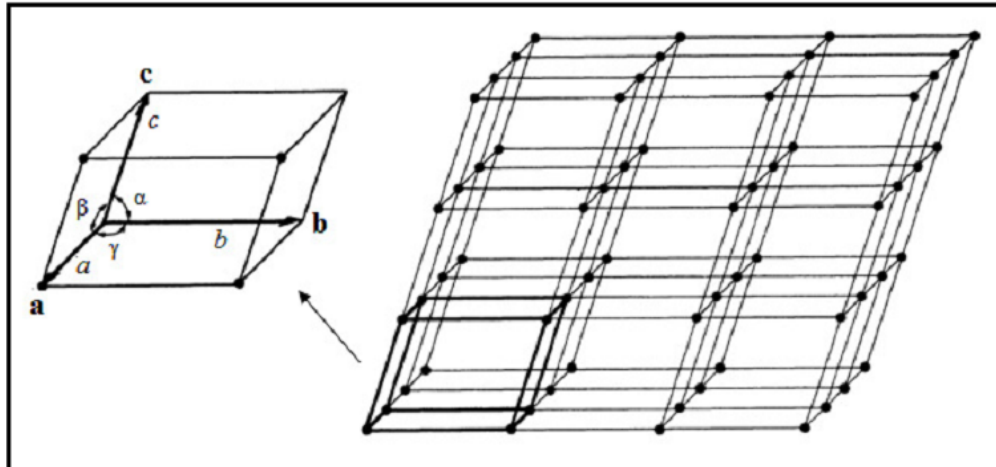


Figura 2. Aspecto esquemático de uma rede cristalina e da cela unitária com seus parâmetros de distinção

Existem somente sete celas unitárias de características diferentes com localização dos pontos de redes em seus vértices, que correspondem aos sete sistemas cristalinos com suas respectivas simetrias e parâmetros (Tabela 1). Mesmo existindo várias opções para escolhas de celas unitárias, existe sempre ao menos uma preferida por convenção, com os três menores vetores não coplanares da rede, denominada cela reduzida de Niggli (CLEGG, 2009; BUERGER, 1954). De acordo com os parâmetros da cela unitária, os cristais são classificados em sete sistemas cristalinos, que são provenientes dos eixos de rotação de ordem 1 para o sistema triclinico, de ordem 2 para o sistema monoclinico, de ordem 3 para o sistema ortorrômbico, de ordem 4 para o sistema tetragonal e de ordem 6 para o sistema hexagonal conforme tabela 1 (CLEGG, 2009).



Tabela 1. Apresentação dos sete sistemas cristalinos com suas respectivas simetrias essenciais e os parâmetros de rede e os tipos de rede de Bravais

Sistema cristalino	Simetria	Parâmetros	Redes de Bravais
Triclínico	1	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$	P
Monoclínico	2	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma =; \beta > 90^\circ$	P, C
Ortorrômico	222	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F
Tetragonal	4, 422	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Trigonal	3, 32	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P (R)
Hexagonal	6, 622	$a = b = c; \alpha = \beta = 90^\circ \gamma \neq 120^\circ$	P
Cúbico	23, 432	$a = b = c; \alpha = \beta = 90^\circ;$	P, I, F

Há uma relação dos átomos e moléculas entre si dentro da cela unitária, promovida pelos elementos inversão, rotação e reflexão, que são chamados de elementos de simetria, que a partir daí chega-se a uma fração de unidade de repetição que recebe o nome unidade assimétrica da estrutura, a porção estrutural única que compõe a cela unitária. Essa porção estrutural única pode ser constituída de uma molécula ou parte dela, ou ainda de um grupo de mais de uma molécula. E o número de unidade assimétrica pode variar na cela unitária, dependendo da simetria da estrutura, isto é, uma unidade para o grupo espacial P1 até cento noventa e dois, para o grupo espacial cúbico. E esses materiais cristalinos que possuem simetria translacional, permite o fenômeno da difração de raios X. Em detrimento a todas essas características, assegura-se que os cristais operam como redes de difração tridimensionais (CLEGG, 2009; CHATTERJEE, 2008).

### 2.1.2. Simetria pontual e os 32 grupos pontuais cristalográficos

As operações de simetria podem ser classificadas em: rotações próprias consistem na rotação de ordem  $n$  dada por frações  $\frac{360}{n}$  da estrutura sobre um eixo. E rotações impróprias são aquelas que causam a alteração da conectividade da estrutura e consistem em centro de inversão e espelhos ( $\bar{1}$  e  $m$ ) (STOUT et al., 1989). Estes são critérios básicos para a classificação de grupos de simetria centrossimétricos.

Sabendo que os elementos de simetria em uma molécula passam através de um ponto comum no centro da molécula, pode-se concluir que o conjunto de operações de simetria (menos os componentes com translação) forma os grupos pontuais. Dentro das possibilidades das operações de simetria, existem algumas rotações que são incompatíveis com a repetição natural de uma rede, fazendo com que a simetria translacional imponha

algumas restrições a esses tipos de operações de simetria (CLEGG, 2009; GIACOVAZZO et al., 2011). Como já foi dito, os eixos de rotação possíveis em sólidos cristalinos são 1, 2, 3, 4 e 6, sendo que a ordem 5 ou de maior valor ficará sem sentido, pois não completará todo o espaço sem deixar espaços vazios. Fazendo a combinação única dos eixos possíveis de rotação 1, 2, 3, 4, 6 (eixos próprios),  $m$  e  $\bar{1}$  (eixos impróprios), obtêm-se 32 Grupos Pontuais. Dos 32 grupos pontuais 11 são centrossimétricos (Grupos de Laue), que são referenciais, os outros 21 são não centrossimétricos (11 enantiomorfos e 10 não enantiomorfos). Estes foram listados em 1830 por Hessel (STOUT et al., 1989).

Para se conhecer uma propriedade fundamental de cada um dos sete sistemas cristalinos precisa-se de um conjunto mínimo de simetria, sendo que dos 32 grupos pontuais, apenas 11 grupos (grupos de Laue) é que definem o sistema cristalino e não a simetria métrica, que pode ser a mesma para duas possíveis classes de Laue de simetria diferente, como ocorre nos quatro sistemas cristalinos de maior simetria (CULLITY, 1956; GIACOVAZZO, et al., 2011). Podem-se caracterizar os sistemas cristalinos, de acordo com a disposição espacial dos pontos: P (rede primitiva), onde os pontos localizam-se nos vértices do paralelepípedo da cela unitária; A, B e C, (pontos de face centrada), I (corpo centrado), além dos pontos que determinam os vértices, um ponto reticular no centro da cela; e F (faces centradas) (GIACOVAZZO et al., 2011; CULLITY, 2001). As diferentes combinações possíveis das simetrias de rede primitiva com os tipos de centragens de cela devido ao padrão de vizinhança levam a 14 resultados distintos conhecidos como 14 redes de Bravais, conforme Figura 3 (CLEGG, 2009; GIACOVAZZO et al., 2011).

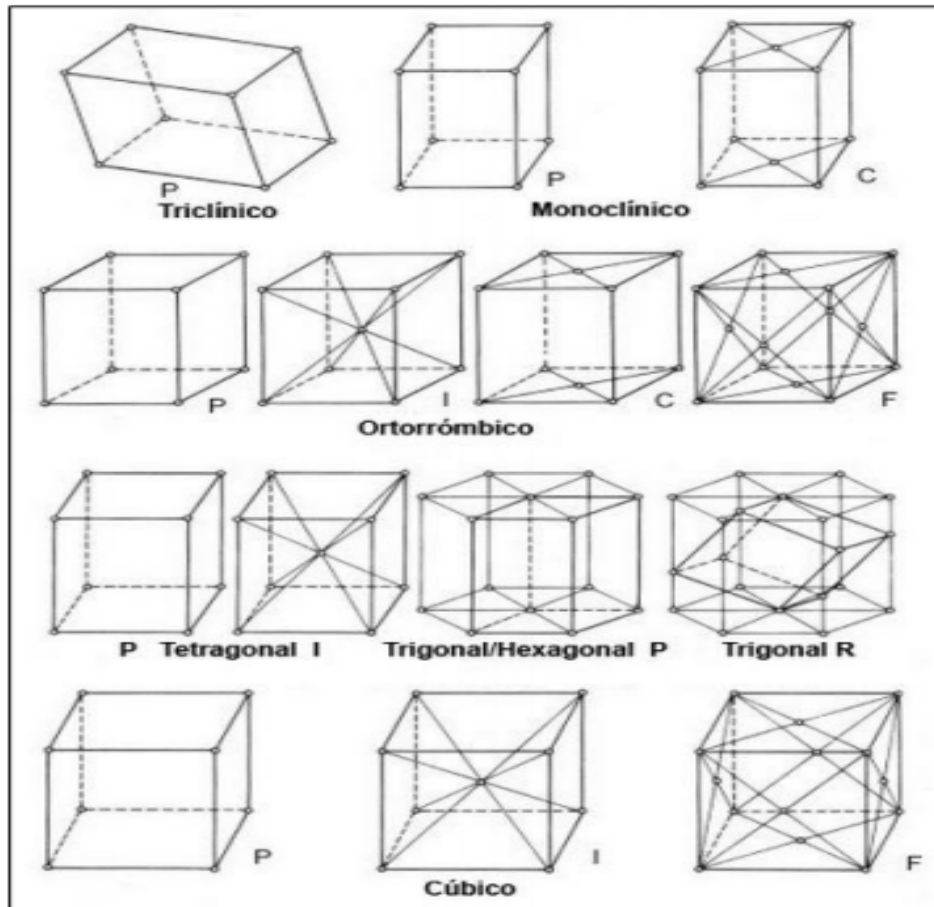


Figura 3. Representação geométrica das quatorze redes de Bravais

Com exceção da rede romboédrica de sistema cristalino trigonal que a rede primitiva é representada por R, as demais são representadas por P. As sete redes primitivas são: P, P2/m, Pmmm, P4/mmm, Rm, P/6mmm e Pm3m (STOUT & JENSEN, 1989). As demais redes são ditas não primitivas. Portanto, só haverá cristalização de compostos, de forma pertencer a um desses 14 arranjos tridimensionais (GIACOVAZZO et al., 2011).

### 2.1.3. Os 230 grupos espaciais

A repetição periódica em intervalos regulares da rede cristalina são características dos grupos espaciais na formação do arranjo interno de cristais. As combinações dos 32 grupos pontuais com a simetria translacional geram 230 maneiras possíveis de organização da matéria no estado cristalino, ao qual se denomina grupos espaciais (GLUSKER & TRUEBLOOD, 2010; CLEGG, 2009). Por haver incompatibilidade de algumas ordens de rotação com a rede cristalina, existem outras possibilidades de elemento de simetria que são: eixos helicoidais (*screw axis*) que se referem a operações que incorporam rotação com uma translação de quantidade igual a um múltiplo de  $\frac{1}{n}$  de repetição da rede ao longo da direção de rotação, e os deslizamentos (*glide plane*) que são situações compostas por reflexão e

translação permitidas para direções paralelas aos eixos a, b e c das celas cristalográficas ou quaisquer diagonais (n) (STOUT & JENSEN, 1989).

Quando se combina os 32 grupos pontuais com as 14 redes de Bravais, geram-se 73 grupos espaciais, e quando se combina com elementos de translação da simetria pontual (*screw axis* e os *glide planes*), geram-se os outros 157 grupos, tendo um total de 230 grupos espaciais nos sete sistemas cristalinos (HAMMOND, 2009; CLEGG, 2009). Pode-se ressaltar que o grupo espacial 14 da ITC é muito observado nos grupos de pequenas moléculas, possuindo duas escolhas para eixos únicos sendo b ou c (eixos em que o *screw axis* é paralelo) e três escolhas para cela unitária que representam a mesma rede sendo elas P21/c, P21/n e P21/a.

O grupo espacial de número 14, monoclinico 2/m de eixo único em b está representado na Figura 6. Os centros de inversão estão representados pelos círculos vazios, os planos de deslizamento (*glide planes*) posicionam-se a  $\frac{1}{4}$  e a  $\frac{3}{4}$  ao longo de b e os eixos de deslizamento perpendiculares ao plano da projeção. O grupo 14 da ITC delinea as escolhas P21/a, P21/n e P21/c sendo o último seguido por convenção (HAHN, 2005). Estes grupos encontram-se catalogados em volumes da *International Tables for X-Ray Crystallography* (ITC) (STOUT et al., 1989).

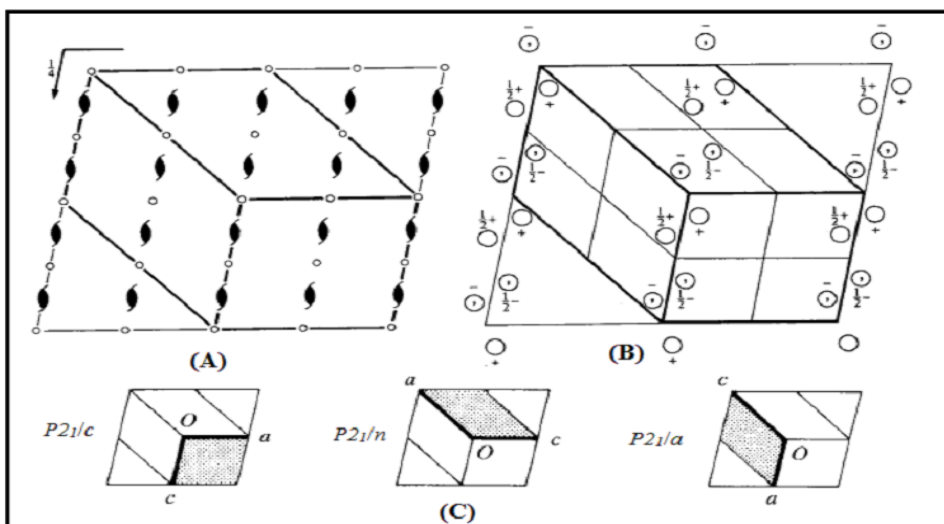


Figura 4. Grupo espacial número 14 da ITC. A) Elementos de simetria presentes. B) Padrão de repetição das unidades assimétricas. C) As diferentes escolhas possíveis de rede para o grupo espacial.

Pelas unidades assimétricas, pode-se chegar à estrutura cristalina, usando operações de simetrias (translação, inversão, rotação e reflexão) dos grupos espaciais. Pode-se concluir que a unidade assimétrica junto com os parâmetros de rede da cela unitária e o grupo espacial são informações muito importantes para se chegar a uma estrutura cristalina.

## 2.2. Difração De Raios X

### 2.2.1. Histórico

Os Raios X são radiações monocromáticas de natureza eletromagnéticas que correspondem a uma faixa do espectro que vai desde 0,01 nm a 1 nm (ou 0,10 a 10Å). Abaixo dessa faixa temos os Raios Gama ( $\gamma$ ), cujos comprimentos de onda são menores que 0,01nm. A descoberta dos raios X deu-se por volta de 1895, pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen quando trabalhava experimentos com os raios catódicos. Ele deu esse nome por não saber do que se tratava a natureza desses raios, até que mais tarde se descobriu que se tratava de ondas eletromagnéticas. Os raios X são colimados de alta energia (STOUT & JENSEN, 1989).

Os raios X são produzidos em um dispositivo chamado tubo de raios-X, que é constituído por uma câmara de vácuo com um filamento de tungstênio, numa extremidade do tubo, chamado o cátodo, e um alvo de metal (Molibdênio), no outro extremo, chamado um ânodo. A corrente elétrica é executada através do filamento de tungstênio, causando emissão de elétrons. Uma grande diferença de tensão (medido em kilovolts) é colocado entre o cátodo e o ânodo, disparando os elétrons a alta velocidade a partir do filamento para o alvo do ânodo. Ao golpear os átomos no alvo, os elétrons desalojam elétrons das camadas internas, fazendo com que elétrons das camadas externas se desloquem para um estado de energia menor, para substituir os elétrons desalojados. Cada uma destas transições eletrônicas produz um raio-X com um comprimento de onda que depende da estrutura exata do átomo a ser bombardeado. A transição eletrônica da camada L para a camada K produz uma onda de intensidade  $K\alpha$ , enquanto que a transição de elétrons da camada M para a camada K produz uma onda de intensidade  $K\beta$ , Figura 5. No resultado dessa transição eletrônica, têm-se emissão de fótons, que são chamados de raios X. Os raios X, em seguida, movem-se através de uma janela no tubo de raios X e pode ser usada para fornecer informação sobre a disposição interna dos átomos em cristais ou a estrutura das partes internas do corpo.

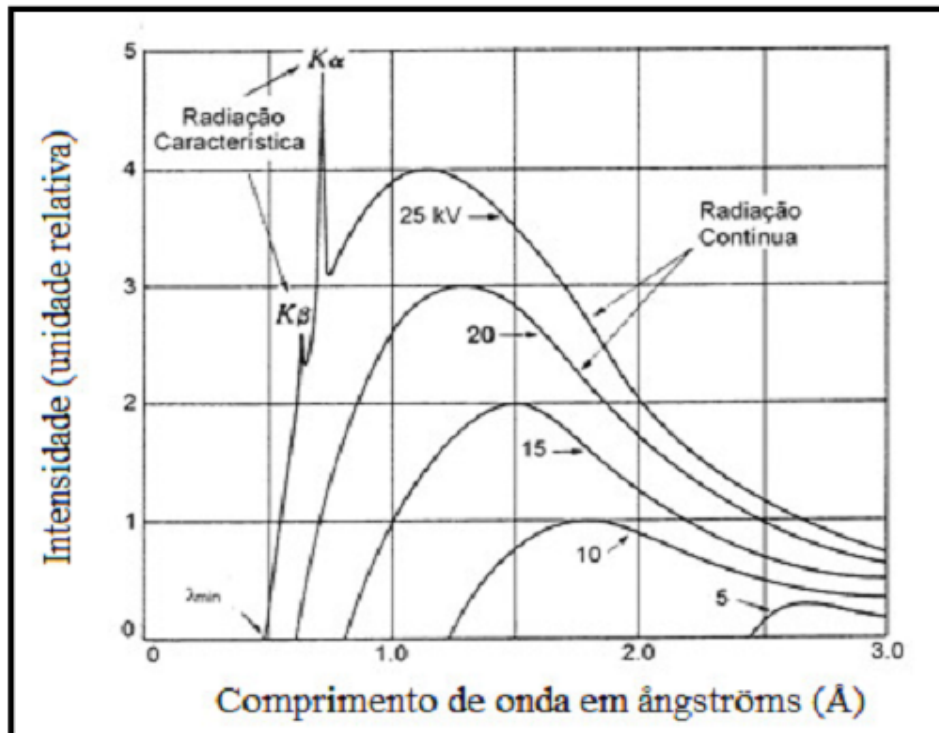


Figura 5. Espectro de raios X de um alvo de Molibdênio, em função da energia aplicada.  
 Fonte: (Cullity, 1978)

Na interação dos raios x com a matéria surgem três fenômenos principais: absorção que são fenômenos associados a transições de estados eletrônicos para níveis de maior energia; a emissão que é a radiação resultante do retorno destes estados ativados para níveis de menor energia e o espalhamento é a radiação emitida pelas cargas aceleradas sob ação de um campo elétrico da onda incidente que juntamente com o fenômeno da interferência evidencia a difração. Também poderão ocorrer outros fenômenos como: reflexão e refração, isto é, quando houver grandes diferenças entre as dimensões de ondas e das distâncias interatômicas. Pois o espalhamento de raios X está inferido na densidade eletrônica da matéria sendo que a dimensão da onda e as distâncias interatômicas são análogas.

As radiações eletromagnéticas poderão ter vários tamanhos de comprimentos de ondas, e se o comprimento de onda for da ordem das distâncias interatômicas ( $\lambda \approx 1,0 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) deverá distinguir duas características diferentes: (a) compostos gasosos (amorfo), quando o arranjo atômico é aleatório, neste caso, a interferência entre as ondas espalhadas não possuem nenhuma regularidade, não sendo totalmente construtiva ou destrutiva, (b) compostos sólidos ou cristalinos – a interferência entre as ondas obedece a regularidades, sendo destrutivas ou construtivas para todas direções, neste caso, o fenômeno recebe o nome de difração (CLEGG, 2009).

As interações de raios X com a matéria podem ser de três tipos: (1) efeito fotoelétrico é quando os fótons podem ser totalmente absorvidos por átomos que poderão aumentar sua temperatura. Neste caso a energia do fóton é aproveitada para retirar um dos elétrons da camada interna do átomo absorvedor. Este átomo pode voltar ao seu estado de mínima energia pela emissão de um fóton X com  $\lambda$  característico do átomo (radiação de Fluorescência). (2) Espalhamento Thomson que se caracteriza quando os fótons do feixe incidente são defletidos sem perda de energia. Eles constituem a radiação espalhada com exatamente o mesmo comprimento de onda da radiação incidente ocorrendo um espalhamento elástico e coerente e a análise cristalográfica está restrita a este tipo de espalhamento. (3) Radiação Compton é constituída pelos raios X que incidem sobre elétrons livres ou fracamente ligados em que parte da energia do fóton é transferida ao elétron, estudado pela teoria quântica, dessa maneira a radiação espalhada possui um comprimento de onda um pouco maior que o da radiação incidente (espalhamento inelástico e incoerente) (GIACOVAZZO et al., 2011).

A condição de interferência construtiva em amostras cristalinas foi analisada por W. L. Bragg que propôs uma equação relativamente simples, que informa a direção dos feixes difratados. Estabelece-se assim a lei de Bragg. A Figura 6 apresenta em forma de organograma os principais fenômenos e conceitos envolvidos na difração da radiação X, quando percorrida a partir da interação entre radiação e matéria.

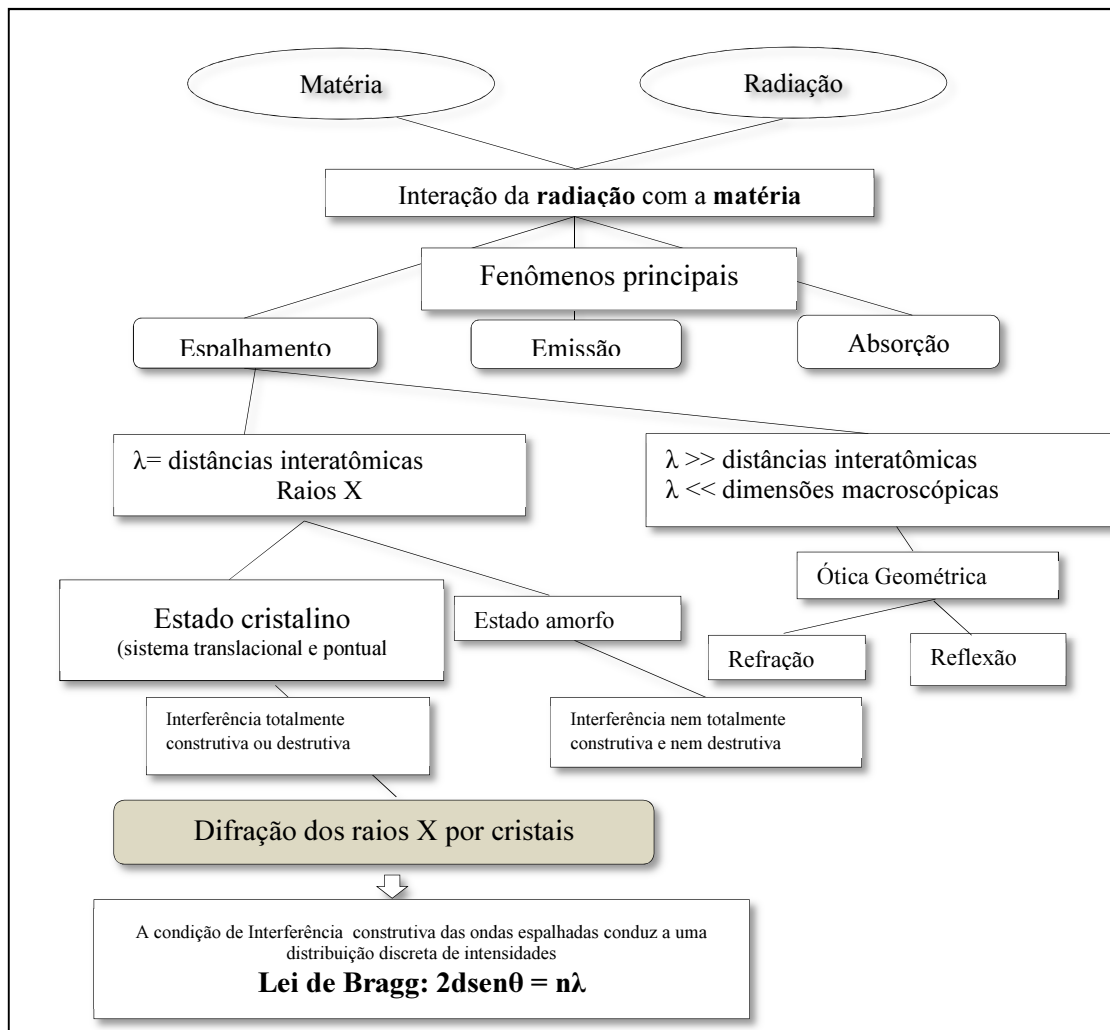


Figura 6. Organograma de Fenômenos e conceitos apresentados hierarquicamente para a difração de raios X (NAPOLITANO et al. , 2007).

### 2.2.2. Lei de Bragg

Considera-se a geometria de um experimento típico de espalhamento, quando se quer analisar o espalhamento de raios X por elétrons conforme Figura 9. Bragg, trabalhando com cristais, mostrou que a distribuição angular da radiação espalhada deveria ser entendida considerando que o feixe se comporta como fosse refletido a partir dos planos passando pelos pontos da rede (GLUSKER & TRUEBLOOD, 2010). A equação de Bragg, que estará explícita no decorrer deste trabalho, é periodicidade da rede cristalina, sendo condição necessária para que ocorra interferência construtiva em um feixe espalhado por planos paralelos.

Com o objetivo de localizar geometricamente as direções de interferência construtiva, representa-se um cristal por uma distribuição discreta de densidade eletrônica, parcialmente representada na Figura 7 (SCHARZENBACH, 1996). Esta figura mostra um



átomo  $a_2$  posicionado em S, que está a uma distância  $r$  do átomo  $a_1$ , posicionado na origem R. Os átomos  $a_1$  e  $a_2$  são dois centros espalhadores, o vetor unitário  $\mathbf{s}_0$  representa a direção do feixe incidente enquanto o vetor  $\mathbf{s}$ , também unitário, representa uma direção particular do feixe espalhado.

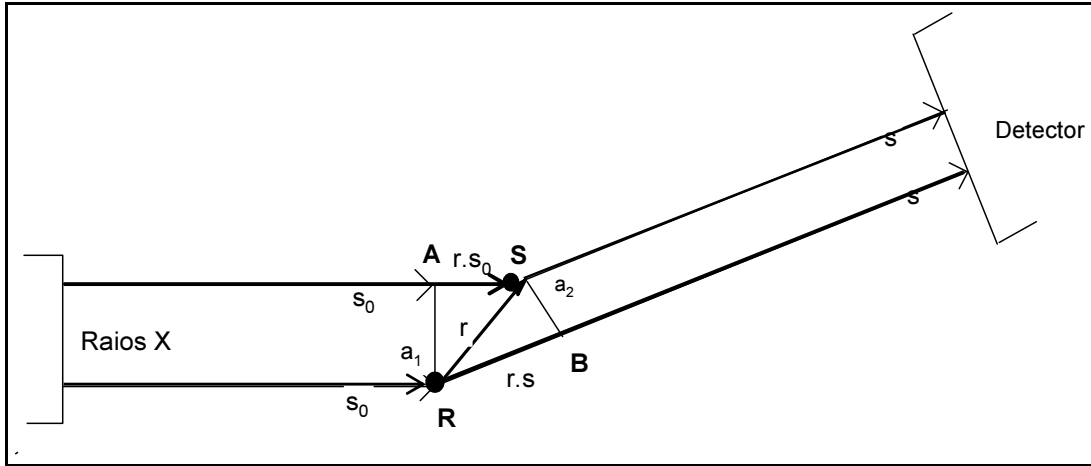


Figura 7. Espalhamento decorrente de uma distribuição discreta de carga e diferença de caminho óptico. As posições R e S ilustram átomos como centros espalhadores ( $a_1$  e  $a_2$ ). As direções dos feixes de raios X incidentes e espalhados estão representadas por  $\mathbf{s}_0$  e  $\mathbf{s}$ , respectivamente.

Vê-se que os vetores incidente e refletido possuem os mesmos ângulos. Há uma diferença de caminho óptico ( $\delta$ ) entre elas conforme Eq. (1).

$$\overline{RB} - \overline{AS} = \delta \quad (1)$$

Como as ondas incidentes e espalhadas podem ser definidas pelos vetores unitários  $\mathbf{s}$  e  $\mathbf{s}_0$  respectivamente, tem-se:

$$\delta = \mathbf{r} \cdot \mathbf{s} - \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}_0 \quad (2)$$

Então

$$\overline{RB} - \overline{AS} = \mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \quad (3)$$

Pode-se utilizar uma expressão que correlaciona fase e a diferença de caminho óptico das ondas espalhadas,

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta \quad (4)$$

Combinando as Equações (2), (3) e (4), tem-se:

$$\varphi = 2\pi \mathbf{r} \cdot \frac{(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)}{\lambda} = 2\pi \mathbf{r} \cdot \mathbf{S} \quad (5)$$

Pode-se observar que o cálculo da interferência ( $\mathbf{S}$ ), não depende dos três parâmetros isolados, mas da combinação entre eles, que resulta no vetor espalhamento atômico.

$$\mathbf{S} = \frac{(\mathbf{s} - \mathbf{s}_o)}{\lambda} \quad (6)$$

Conforme está descrito na Equação (5), para que as duas ondas espalhadas estejam em fase, é necessário que a diferença de caminho entre elas seja zero ou um número inteiro de comprimento de onda, ou seja,  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{S} \equiv$  (inteiro ou zero). Deduz-se que a fase depende do espaço direto  $\mathbf{r}$  e do espaço recíproco  $\mathbf{S}$ , ou seja, qual a localização do átomo e qual a direção de raios espalhados. Pode-se definir que o vetor  $\mathbf{S}$  indica a direção que satisfaz a condição de interferência construtiva para o feixe espalhado cujo módulo pode variar de 0 a  $2/\lambda$  (GIACOVAZZO et al., 2011).

$$\mathbf{S} = \frac{(\mathbf{s} - \mathbf{s}_o)}{\lambda} = \frac{2|\text{sen}\theta|}{\lambda} \quad (7)$$

Conforme descrito na Equação (5), a fase depende da mudança de direção  $\mathbf{S}$  em relação ao feixe incidente, e da posição  $\mathbf{r}$  do espalhador. Considerando o espalhamento elástico, cada feixe de raios  $X$  espalhado na direção  $\mathbf{S}$ , apesar de possuir o mesmo comprimento de onda  $\lambda$  do feixe incidente, é uma onda que tem fase e amplitude própria. A amplitude do feixe espalhado depende da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  dos espalhadores, ilustrado pelos átomos  $a_1$  e  $a_2$  na (Figura). Considerando o fenômeno difração e o retículo recíproco, pode-se expressar o vetor espalhamento  $\mathbf{S}$  como um vetor desse retículo, conforme Eq. (8).

$$\mathbf{S} = \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_o}{\lambda} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (8)$$

Os números inteiros  $(h \ k \ l)$  chamados de índices de Miller e suas respectivas distâncias interplanares,  $d_{hkl}$ , caracterizam inúmeras famílias de planos reticulares (planos que passam por pontos do retículo). Os índices de Miller podem ser utilizados para indicar: (1) um conjunto de planos paralelos reticulares, (2) um plano reticular desta família, (3) uma face do cristal paralela a este plano e (4) a direção perpendicular a esse plano que é coincidente com o vetor de espalhamento  $\mathbf{S}$ , como se vê na Figura 8. Como se pode observar  $\mathbf{P}$  representa o plano reticular, que bi-secciona o ângulo formado entre  $\mathbf{s}$  e  $\mathbf{s}_o$ .  $\mathbf{N}$  é a normal a esse plano reticular, e a direção do vetor é perpendicular ao plano reticular que forma um ângulo  $\theta$  com os feixes incidente e espalhado.

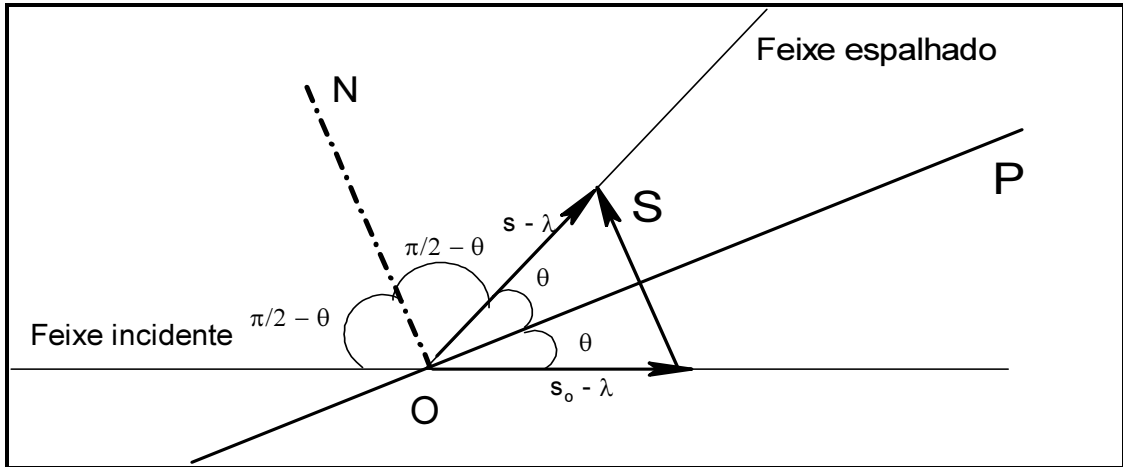


Figura 8. O diagrama demonstra o espalhamento da onda incidente para o ângulo  $2\theta$

Como já foi mencionado, por definição, o vetor  $\mathbf{S}$  indica a direção que satisfaz a condição de interferência construtiva para o feixe espalhado e seu módulo é dado pela Equação (9) que define a lei de Bragg no espaço recíproco (DRENTH, 1994).

$$|\mathbf{S}| = \frac{2\text{sen}\theta}{\lambda} \quad (9)$$

Sabendo-se que:

$$|\mathbf{S}| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (10)$$

Substituindo a equação (9) na (10), chega-se a equação que define a lei de Bragg.

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (11)$$

Onde  $d_{hkl}$  corresponde à distância entre os planos  $hkl$ ,  $\theta$  ao ângulo de incidência,  $\lambda$  ao comprimento de onda do feixe incidente, conforme Figura 9. A equação de Bragg é uma consequência da periodicidade da rede cristalina e é condição que estabelece que se a radiação espalhada estiver em fase, a diferença de caminho óptico seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda do feixe incidente (GIACOVAZZO et al., 2011).

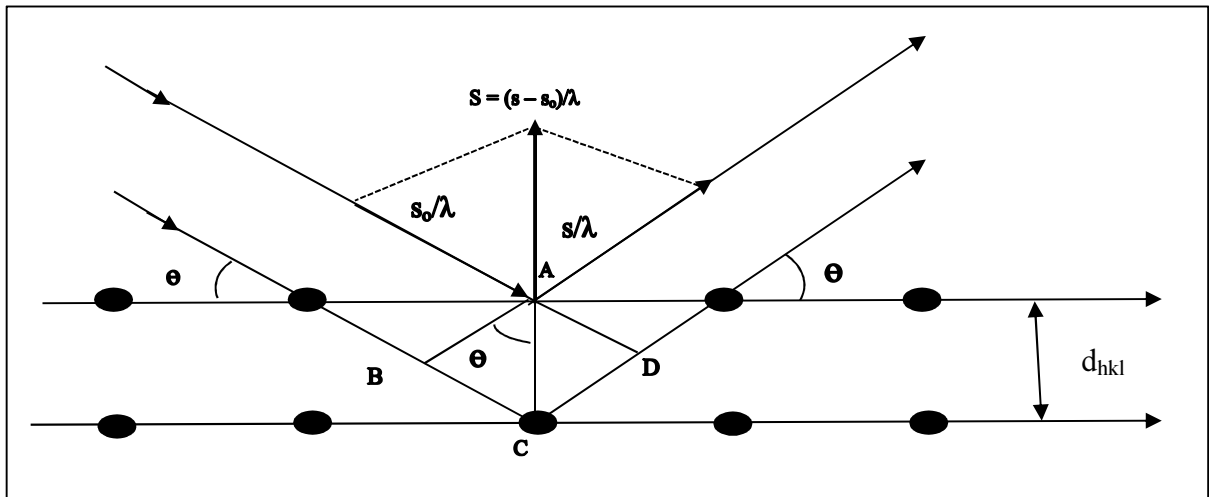


Figura 9. Representação esquemática fora de escala da Lei de Bragg e dependência do vetor espalhamento  $S$  em relação à  $s$  e  $s_0$ .

### 2.3. Fator de Estrutura e Densidade Eletrônica.

Como já visto e descrito na Equação (5), a fase depende da mudança de direção  $S$  em relação ao feixe incidente, e da posição  $r$  do espalhador. A amplitude do feixe espalhado depende da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  dos espalhadores, ilustrado pelos átomos  $a_1$  e  $a_2$  na Figura (9). O espalhamento, a partir de uma região com densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , pode ser expresso a partir da função espalhamento  $F(\mathbf{S})$ . Quando  $\rho(\mathbf{r})$  representa a densidade eletrônica de um único átomo, a função espalhamento nos fornece o fator de espalhamento atômico, normalmente identificado pela letra  $f$ , que é igual à amplitude da onda espalhada pelo átomo dividida pela amplitude da onda espalhada por um único elétron (STOUT & JENSEN, 1989).

Considerando um átomo esférico com o seu centro coincidente com a origem do sistema de coordenadas da cela unitária, tem-se que a onda total espalhada por um pequeno volume  $dv$  numa posição  $r_j$ , relativa à onda espalhada na origem, terá uma amplitude proporcional à  $\rho(r_j) \cdot dv$  e uma fase igual a  $2i r_j \cdot \mathbf{S}$ , ou seja, a amplitude da onda espalhada por um átomo será igual ao fator espalhamento atômico  $ff$  (STOUT & JENSEN, 1989), conforme a Eq. (12).

$$f_j = \rho(r_j) e^{2\pi i r_j \cdot s} \quad (12)$$

Quando todos os elétrons espalham em fase na direção de incidência  $2\theta = 0$ , isto é, quando não há diferença de caminho óptico entre os elétrons, então o valor máximo do fator espalhamento atômico ( $ff$ ) é igual ao número atômico ( $Z$ ). Sendo a cela unitária o menor espaço físico que se repete por translação, uma forma de estudar o espalhamento por todos os átomos é calcular a amplitude total da onda espalhada,  $F(\mathbf{S})$ , pela cela unitária, que será a soma dos vetores das contribuições por  $n$  átomos da cela onde  $f_j$  é o fator de

espalhamento atômico do  $j$ -ésimo átomo, conforme a Equação (13) (STOUT & JENSEN, 1989).

$$F(\mathbf{s}) = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{s}} \quad (13)$$

Todos os átomos contribuem com espalhamento de ondas para todas as direções, mas contribuem de maneira diferente para diferentes direções  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{S}$ . Sendo assim, pode-se dizer que o fator de estrutura é um número complexo que representa o espalhamento de raios X por todos os componentes da cela unitária, e oferece uma descrição matemática do padrão de difração (CLEGG, 2009). Pela análise de Fourier da estrutura cristalina, chega-se ao padrão de estrutura, isto é, há uma decomposição do padrão de estrutura em vários harmônicos de *senos* e *cosenos*, que corresponde ao padrão de difração das ondas espalhadas por incidência de um feixe de raios X em uma amostra cristalina.

Pelo uso da transformada de Fourier, que é um procedimento matemático, parte-se do fator de estrutura  $F(\mathbf{S})$  que é a análise de *Fourier*, e chega-se à função densidade  $\rho(\mathbf{r})$  que é a síntese de *Fourier*. A série de *Fourier* é usada porque os cristais contém distribuição periódica da matéria espalhada, que é caracterizada pela série harmônica de *senos* e *cosenos* com coeficientes apropriados e com argumentos que são múltiplos sucessivos de  $x$  (STOUT & JENSEN, 1989). A distribuição de densidade eletrônica é obtida pela síntese de *Fourier* do padrão de difração, conforme a Equação (14).

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{S}} |F(\mathbf{S})| e^{[-2\pi i (\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S}) + i \varphi(\mathbf{S})]} \quad (14)$$

Nesta equação que calcula a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  (Equação 15),  $V$  é o volume da cela unitária e  $F(\mathbf{s})$  é o fator de estrutura na forma complexa, sendo seu módulo  $|F(\mathbf{S})|$  proporcional à intensidade da reflexão medida para direção  $h k l$ . A quantidade  $\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S}$  corresponde ao produto escalar entre o vetor espalhamento no espaço recíproco  $\mathbf{S}$  e o vetor posição no espaço direto  $\mathbf{r}$ . O problema da fase fica evidente através da Equação (15), uma vez que o conhecimento da função  $\rho(\mathbf{r})$  para cada posição  $\mathbf{r}$  da cela unitária depende do conhecimento das fases  $\varphi(\mathbf{S})$  que são perdidas no processo de medida. Usam-se Métodos Diretos ou Método de Patterson para resolver o problema da fase em cristalografias de pequenas moléculas (GIACOVAZZO, 2011). Portanto, conhecendo os fatores de estrutura,  $F(\mathbf{S})$ , para todas as reflexões  $h k l$ , então pode-se calcular a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  para cada ponto  $x y z$ , na cela unitária (DRENTH, 1994).

#### 2.4. O Problema da Fase e Os Métodos Diretos

No caso da difração de raios X, através do conhecimento da função densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , pode-se relacionar as amplitudes dos fatores de estrutura  $|F(\mathbf{S})|$  e as fases  $\varphi(\mathbf{S})$ , conforme foi visto na Equação (15), apesar de as mesmas serem quantidades independentes, (CLEGG, 2009; STOUT e JENSEN, 1989). Uma metodologia que tem por objetivo encontrar as fases do Fator de Estrutura  $F(\mathbf{S})$ , através de relações matemáticas, a partir de um conjunto de intensidades medidas experimentalmente é obtida pelos Métodos Diretos que é solução do problema da fase para pequenas moléculas (GIACOVAZZO *et al.*, 2011). Portanto se a densidade eletrônica é conhecida e as amplitudes podem ser calculadas pelo conhecimento da densidade, então as fases podem ser calculadas a partir das amplitudes.

A densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  possui restrições, pois está relacionada com fator de estrutura por uma Transformada de Fourier, com isso, haverá restrições matemáticas correspondentes da densidade no fator de estrutura. Como a amplitude é conhecida, a maioria das restrições limita os valores das fases dos fatores de estrutura e em casos favoráveis, facilita a determinação dos valores das fases diretamente. Até então não há uma especificidade de como relacionar fator de estrutura e densidade eletrônica. Com o objetivo de entender a relação que há nessas duas grandezas, deve-se considerar a atomicidade, pois a função densidade eletrônica é composta por átomos discretos (SAYRE, 1952). Usando a propriedade atomicidade da função da densidade eletrônica, considera-se que os átomos sejam pontuais, com peso igual ao seu número atômico, e sem vibração térmica, isto é, faz-se necessário remover a forma do átomo do Fator de Estrutura  $F(\mathbf{S})$  e convertê-lo para Fator de Estrutura Normalizado  $E(\mathbf{S})$  (GIACOVAZZO *et al.*, 2011). A necessidade do fator de estrutura normalizado vem do fato que no início da resolução de estruturas o interesse está nas posições atômicas e não no detalhe da forma de distribuição da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  (GLUSKER & TRUEBLOOD, 2010).

Considerando a estrutura com os devidos átomos tendo uma distribuição randômica, e fazendo a combinação da atomicidade e a função densidade eletrônica, tem-se uma restrição considerada necessária que opera em toda densidade eletrônica. Os Métodos Diretos são baseados em estimativa, isto é, métodos probabilísticos de distribuição para as fases e não apenas valores permitidos e não permitidos. (KARLE & HAUPTMAN, 1950; GIACOVAZZO *et al.*, 2011). O processo de atribuição de fases é um processo iterativo e repetitivo até que as fases tenham valores estáveis convertidos. O melhor conjunto de fases

será usado para cálculo dos mapas de densidade eletrônica (GLUSKER & TRUEBLOOD, 2010).

### III. METODOLOGIA CRISTALOGRÁFICA

Quando se fala de estrutura molecular de pequenas moléculas, sintéticas ou isoladas de fontes naturais, existem várias incógnitas, pois as mesmas não podem ser vistas diretamente, nem com utilização de computadores de última geração. Atualmente existem algumas técnicas químicas e físicas que podem auxiliar na elucidação dessas estruturas que são a espectroscopia, espectrofotometria, IV, RMN, e outros. Mas esses métodos não permitem saber posições espaciais atômicas dentro de uma estrutura molecular, com isso terá que se lançar mão de algumas alternativas que mesmo indiretamente permitam ver a imagem atômica correspondente. Uma das metodologias mais frutíferas é a cristalografia com uso da difração de raios X (CLEGG, 2009; DESCHAMPS, 2010; NAPOLITANO *et al.*, 2005). O método cristalográfico providencia as características do desenho tridimensional descrito pelos átomos na formação da estrutura molecular de compostos no estado cristalino, e a difração é um fenômeno que sustenta o esqueleto teórico das técnicas difratométricas.

Para o uso dessa técnica, primeiramente terá que obter o monocristal do composto a ser estudado, que poderá ser adquirido através de cristalização ou Recristalização usando evaporação a partir de solventes comuns e esse referido cristal é montado num capilar de vidro e colocado em um difratômetro de raios X, conforme Figura 10.

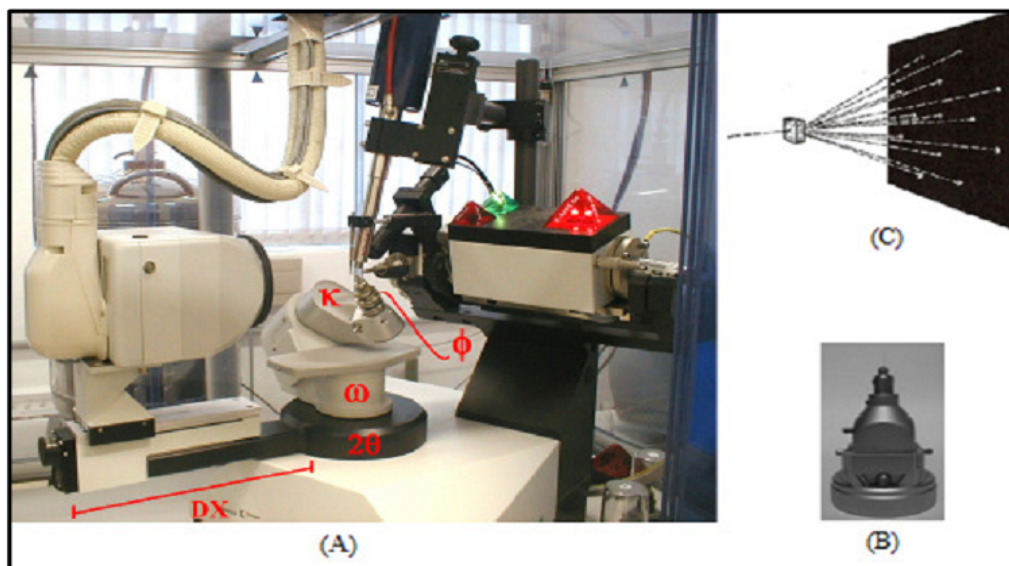


Figura 10. (A) Fotografia do difratômetro Kappa-CCD da Enraf-Nonius mostrando as possibilidades de movimento com um sistema de quatro graus de liberdade:  $\theta$  (theta),  $\omega$  (ômega),  $\kappa$  (kappa) e  $\phi$  (phi). O monocristal é montado na “cabeça do goniômetro” (B) na direção do eixo  $\phi$ . O terceiro movimento de rotação efetuado pelo cristal é através do bloco  $\omega$ , que está conectado ao bloco  $\kappa$  que é à base do difratômetro. Sendo  $2\theta$  o movimento do detector e  $DX$  que determina a distância do detector até o cristal (B) Cabeça do goniômetro onde é montado o monocristal. (C) Experimento de difração de raios X. Instituto de Física da USP em São Carlos (IFSC).



Após a montagem do monocristal, que deve ter capacidade de polarizar a luz e ter diâmetro menor do que o feixe de raios X, no difratômetro e da centragem em relação ao feixe primário, o cristal é irradiado com raios X, monocromático e colimado, sendo obtido um padrão de pontos discretos conforme representado na Figura 12c, que consiste nas intensidades de cada reflexão para uma determinada posição do espaço recíproco (MÜLLER *et al.*, 2006; MÜLLER, 2009).

O padrão de difração está relacionado com a simetria do arranjo das moléculas no estado cristalino e tem uma geometria definida. A grande tarefa na determinação da estrutura cristalina é medir as intensidades dos feixes difratados, a qual possui certa relação com simetria e não são tão óbvios, que guardam informações sobre as formas e as orientações das moléculas, ou seja, as posições dos átomos na estrutura cristalina (CLEGG, 2009). O trabalho de determinação da estrutura tridimensional através da cristalografia de raios X envolve as seguintes etapas: (1) coleta de dados, (2) processamento dos dados, (3) resolução da estrutura, (4) refinamento, (5) validação e análise do modelo cristalográfico e depósito no banco de dados apropriados (NAPOLITANO *et al.*, 2005).

### 3.1. Coletas, Processamentos e redução de dado.

A coleta de dados deste trabalho foi feita no Instituto de Física de São Carlos (IFSC), da Universidade de São Paulo. Sendo que as mesmas são um conjunto de imagens que depois de integradas e processadas, levam a um conjunto de reflexões que fornecem tanto a intensidade  $I_{hkl}$  de cada feixe difratado quanto à direção  $h k l$ . De acordo com a teoria cinemática da difração de raios X, a intensidade observada,  $I_{hkl}$ , é proporcional ao módulo do fator estrutura elevado ao quadrado,  $|F(\mathbf{hkl})|^2$ . O padrão de distribuição das intensidades obtidas determina os parâmetros de rede e a métrica que irão possibilitar a obtenção dos dados de simetria do cristal (STOUT *et al.*, 1989). No devido processamento obtém-se a solução da estrutura na ordem dada. (1) Obtenção dos fatores de estrutura normalizados  $E(S)$  a partir dos fatores de estruturas coletados  $F(S)$  e efetivação da Estatística de Wilson para obtenção do caráter centrossimétrico ou acêntrico da rede; (2) identificação de relações entre três fases para um conjunto inicial; (3) Escolha de um subconjunto de maiores valores de  $E$ 's e atribui-se fases a estes, de modo aleatório ou calculado conforme um mapa de densidade eletrônico aproximado; (4) processos iterativos de derivação de novas fases a partir das fases iniciais e (5) seleção do melhor conjunto de fases e cálculo da Densidade Eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  (GIACOVAZZO *et al.*, 2011; CLEGG, 2009). Os softwares utilizados para coleta de dados

neste trabalho foram o COLLECT (HOOFT, 1998), e o Bruker APEX2 (BRUKER, 1997). Para o refinamento da cela foram utilizados o HKL Scalepack (OTWINOWSKI *et al.*, 1997), e o SAINT (BRUKER, 1997).

O próximo passo é a redução dos dados, uma vez que as intensidades das reflexões que foram medidas por difração de raios X, estão afetadas por uma série de fatores que dependem do arranjo experimental utilizado. A redução dos dados baseia-se na obtenção dos módulos dos fatores de estrutura  $|F(\mathbf{S})|$ , a partir das intensidades observadas experimentalmente,  $I_{hkl}$ , corrigidas pelos diversos fatores que os afetam como polarização, absorção, extinção primária e secundária.

### 3.2. Solução e Refinamento da Estrutura

Para resolver a estrutura terá que se construir os mapas da densidade eletrônica  $\rho(r)$ , que está associada à obtenção de fase  $\varphi(\mathbf{S})$  de cada reflexão medida, sendo que as mesmas poderão ser obtidas por relações matemáticas já ditas, conhecidas por Métodos Diretos (GIACOVAZZO *et al.*; 2011) e (STOUT *et al.*, 1989). Com a construção do mapa da densidade eletrônica para uma referida molécula, verifica-se a existência de fragmentos moleculares reconhecíveis ou ela inteira. Caso sejam reconhecidos fragmentos da estrutura esperada, pode-se obter uma estrutura preliminar com procedimentos interativos que revelam posições aproximadas de átomos adicionais (MÜLLER *et al.*, 2006;). Com os dados dos parâmetros da cela, do conteúdo aproximado da cela unitária e da simetria cristalina, são utilizados programas computacionais que aplicarão métodos estatísticos de análise possibilitando chegar à solução da estrutura. O uso destas relações e outras levaram aos mais sofisticados programas de resolução de estruturas, como sejam os desenvolvidos por George Sheldrick (SHELXS-97) (SHELDRICK, 1990), conforme Figura 11 e por (SIR-92) (ALTOMARE *et al.*, 1993) presentes no pacote de programas de resolução e análises cristalográficas WinGX (FARRUGIA, 1999).

O resultado deste trabalho é a construção dos mapas de densidade eletrônica que são calculados utilizando o melhor conjunto de fases indicado pelas figuras de mérito. São usados os coeficientes dos fatores de estrutura normalizados  $E(\mathbf{S})$ , na síntese de Fourier para se chegar a esses mapas, os quais normalizam a escala arbitrária das intensidades. Nos mapas de densidade eletrônica  $E(\mathbf{S})$  os máximos devem corresponder às posições atômicas, mas, por causa dos erros sistemáticos nas fases, podem existir picos residuais onde não existem átomos, ou faltar picos onde deveria existir, devido à presença de algum átomo. Tendo obtido

os mapas de densidade eletrônica, tem-se o trabalho de determinação estrutural a partir de um trabalho iterativo de interpretação desses mapas de densidade que revelarão as posições aproximadas de átomos adjacentes até que seja obtida uma estrutura preliminar (GLUSKER & TRUBLOOD, 2010).

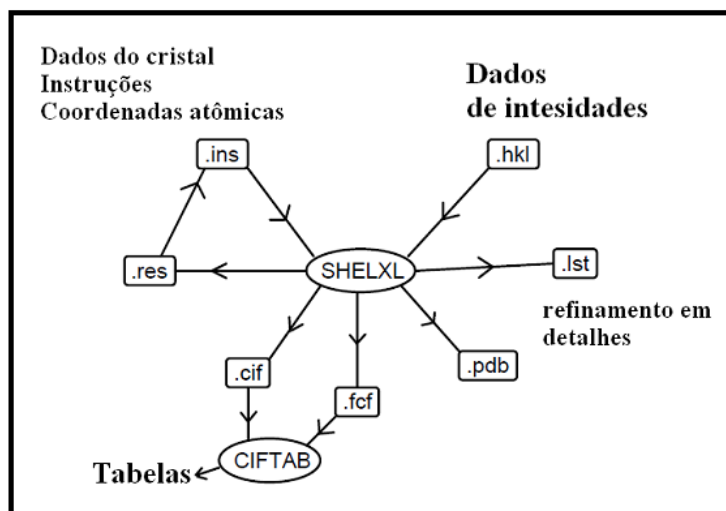


Figura 11. Mecanismo de trabalho do SHELX-97

Tendo em mãos a estrutura molecular inicial, as posições atômicas são refinadas utilizando a técnica de Mínimos Quadrados (MMQ), a fim de se obter a melhor coerência das intensidades observadas e os calculados de acordo com o modelo da estrutura preliminar, que é o processo chamado de refinamento (GIACOVAZZO *et al.*, 2011; MÜLLER *et al.*, 2006). A soma dos erros ao quadrado é minimizada por uma função  $M$  conforme Equação (15), onde  $w$  é o peso atribuído a cada reflexão considerando como melhor modelo, aquele que minimiza  $M$  (MULLER *et al.*, 2006).

$$M = \sum_s w_s [ |F(S)|_{obs}^2 - |F(S)|_{cal}^2 ]^2 \quad (15)$$

O refinamento é um processo iterativo guiado pela convergência e pela consistência química da estrutura obtida, isto é, quando completada, os átomos podem ser descritos como elipsóides e também as posições dos átomos de hidrogênio podem ser determinadas ou calculadas geometricamente. De acordo com as considerações finais no trabalho de construção do modelo estrutural de um composto, todas as informações cristalográficas podem ser armazenadas num arquivo-texto comum, respeitando o padrão *Crystallographic Information File (CIF)*.

### 3.3. Validação e Depósito em Banco de Dados

A cristalografia é uma metodologia estrutural, isto é, suscetível a diversos erros e a análise dos possíveis erros referentes ao modelo construído será feita na validação que irá avaliar a exatidão e a precisão desses resultados, sendo que a qualidade e a confiabilidade serão imprescindíveis. Também outros critérios são analisados como: coerência química na estrutura, o conjunto dos dados, a precisão nas distâncias e ângulos de ligação, a qualidade dos índices estatísticos, a vibração térmica dos átomos, as interações intermoleculares, a desordem no cristal e a completeza do espaço tridimensional cristalino.

Com relação aos erros podem-se destacar dois tipos: os sistemáticos, que podem ser identificados e corrigidos, e os randômicos, que não podem ser corrigidos pois ocorrem em variáveis não controláveis. A qualidade da estrutura cristalográfica pode ser feita por índices estatísticos chamado Figuras de Mérito, pela comparação entre os fatores de estruturas medidos experimentalmente  $\sum|F(S)|_{obs}$  e aqueles calculados teoricamente  $\sum|F(S)|_{cal}$  (GIACOVAZZO *et al.*, 2011).

O grau com que a distribuição das diferenças entre os conjuntos  $\sum|F(S)|_{obs}$  e  $\sum|F(S)|_{cal}$  se ajusta aos valores esperados, afetados pelos erros randômicos, pode ser avaliado através do teste do  $\chi^2$  (chi-quadrado) (GIACOVAZZO *et al.*, 2011; SCHWARZENBACH, 1996), dado pela Equação 16, do *Goodness of Fit (Goof)* ou simplesmente *S* (para o SHELXL-97),

$$Goof = \left[ \frac{\sum w(|F(S)|_{obs}^2 - |F(S)|_{cal}^2)}{Nr - Np} \right]^{1/2} \quad (16)$$

Onde *Nr* corresponde ao número de observações, *Np* o número de parâmetros de refinamento e *w* correspondem ao fator peso usado no refinamento, sendo que quando *Goof* > 5 indica algum problema com um dos conjuntos  $\sum|F(S)|_{obs}$  ou  $\sum|F(S)|_{cal}$ , *Goof* < 1 não possui valor físico. O ideal é *Goof* ser igual à unidade. Outra Figura de Mérito usado no refinamento é o índice de discordância (*residual factors*) em que o grau de precisão do modelo cristalográfico construído e a estrutura real podem ser avaliados, calculados a partir do quantitativo total desviado entre os conjuntos  $\sum|F(S)|_{obs}$  e  $\sum|F(S)|_{cal}$ , conforme Equação (17).

$$R = \frac{\sum ||F(S)|_{obs} - |F(S)|_{cal}|}{\sum |F(S)|_{obs}} \quad (17)$$

Para uma estrutura confiável, o valor de *R* deve estar entre 0,02 e 0,06 após o refinamento. Elevados ao quadrado todos os fatores de estrutura associados, os

correspondentes às reflexões mais intensas têm um peso maior em relação aos correspondentes às reflexões fracas, sendo obtida assim a Equação (18) com os índices de discordância ponderados  $R_w$  ou  $WR_2$ . Esse índice é uma alternativa para o refinamento, sendo seus valores  $R_w = 0,83$  para estruturas centrossimétricas e  $0,59$  para não centrossimétricas.

$$R_w = \left[ \sum w \frac{(|F(S)|_{obs}^2 - |F(S)|_{cal}^2)^2}{(|F(S)|_{obs}^2)^2} \right]^{1/2} \quad (18)$$

Na conclusão de todo trabalho de construção do modelo deve-se levar em conta que, o senso químico de uma estrutura cristalina deve ter prioridade sobre todos os métodos estatísticos. Não adianta ter bons índices estatísticos se não tiver sentido químico. Agora, portanto todas as informações cristalográficas podem ser armazenadas em um arquivo texto comum respeitando o padrão *Crystallographic Information File (CIF)*, adotado em 1991 pela *International Union of crystallography (IUCr)*. Esse formato de arquivo armazena cada informação cristalográfica através de um código para o item no formato ASCII. (NAPOLITANO *et al.*, 2005).

Obtido o modelo cristalográfico validado e com sentido químico, são realizadas análises da geometria molecular (distâncias e ângulos entre átomos, e ângulos diedrais), além de estudos supramoleculares analisando como as moléculas se organizam no cristal (estrutura cristalina), em decorrência das interações intermoleculares. Estas interações são mais fracas do que as ligações intramoleculares (interações entre átomos em uma mesma molécula que podem ser iônica, covalente ou metálica) (LI *et al.*, 2008; STEED & ATWOOD, 2009).

Após toda a etapa de validação e análise de dados, o modelo cristalográfico no formato CIF pode ser depositado no banco de dados apropriado. Para pequenas moléculas geralmente se utiliza o CSD mantido pelo *Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)*. O *Protein Data Bank (PDB)* é utilizado para proteínas e macromoléculas biológicas.

## IV. CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DO ÁCIDO 3,4,5-TRIACETOXI-BENZÓICO

### 4.1. Cristalização do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico

Muitos fármacos utilizados no dia a dia nas muitas especialidades clínicas têm sido ineficazes, e têm causado muitas polêmicas em encontros científicos de profissionais e pesquisadores de vários setores do conhecimento (FARDELONE & BRANCHI, 2006).

Novas substâncias com várias aplicações médicas têm sido sintetizadas de análogos a partir de metabólicos secundários de plantas, ativos e isolados, naturalmente. Portanto, é possível realizar modificações na estrutura molecular de substâncias químicas biologicamente ativas, com o objetivo de promover a sua atividade aperfeiçoando ainda mais sua ação, ou então, tornando seu metabolismo mais simples, obtendo assim, alterações na potência, duração e natureza do efeito farmacológico (PINTO, et al., 2002). A introdução de novos grupos funcionais pode modificar diversas propriedades físico-químicas de um composto tais como: solubilidade em água, conformação estrutural, propriedades farmacocinética e farmacodinâmicas e biodisponibilidade (MONTANARI, 2001).

O ácido gálico, Figura 12, é um ácido fenólico natural nos vegetais, obtido através da hidrólise dos taninos, pode ser encontrado em grandes quantidades em vinhos e quimicamente denominado ácido 3,4,5-triidroxi-benzóico. Consiste em uma estrutura fenólica triidroxilada, com grandes aplicabilidades patológicas, pois possui várias atividades farmacológicas, as quais foram pouco exploradas (GRUNDHÖFER et al., 2001).

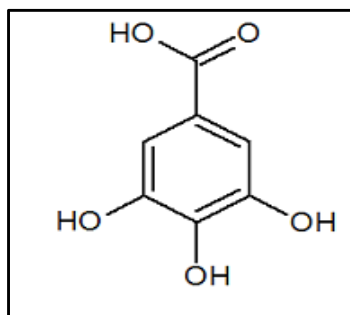


Figura 12. Estrutura estrutural do ácido gálico

Não se tem conhecimento em nenhum tipo de literatura sobre a substituição nas hidroxilas do anel aromático no ácido gálico, especificando a influência dos ligantes do anel fenólico nas atividades biológicas. Isto porque, a maioria destas pesquisas descreve apenas a ausência ou a presença da atividade biológica nos derivados do ácido gálico, não abordando uma dinâmica racional de substituição, tais como acetilação do ácido gálico, como é caso do

ênfoque deste trabalho. As reações de esterificação são processos bastante conhecidos que ocorrem em meios ácidos ou básicos na presença de álcoois primários ou secundários, formando, na maioria das vezes produtos estáveis e susceptíveis a testes analíticos, físico-químicos e biológicos (MCMURY, 2007).

A síntese do ácido 3,4,5-acetoxi-benzóico, objeto de estudo deste trabalho, foi feito em colaboração com o Professor Dr. Antônio Carlos Severo Menezes do Grupo de Mecanismos de Reações Orgânicas e os graduandos de Química Industrial, João Honorato de Araújo Neto (UEG) e Cindy de Andrade Ribeiro (UEG), e posteriormente cristalização, usando técnicas simples de evaporação e difusão de vapor entre dois solventes líquidos de diferentes polaridades, conforme Figura (14) (CUNHA, 2008).

O ácido gálico foi dissolvido em anidrido acético em meio acidificado com ácido sulfúrico concentrado. O recipiente foi aquecido em banho-maria por aproximadamente 30 minutos, com agitação e uma temperatura entre 50 e 60 °C. Após o resfriamento, foi adicionada água destilada à mistura, onde após agitação surgiu um precipitado que foi filtrado à vácuo. Nesse processo ocorreu a reação entre os compostos originando o referido composto conforme Figura 13. A recristalização do ácido 3,4,5-triacetobenzóico ocorreu primeiramente dissolvendo-o em metanol; a mistura ficou em repouso onde o solvente foi evaporando e cristais do produto em forma de agulhas foram surgindo. Um bom cristal deve apresentar faces planas, regulares, tridimensionais e que polarizem a luz. O cristal deve ser transparente e não apresentar falhas como estar rachado, sujo ou intercrescido. Deve apresentar uma dimensão de aproximadamente 0,3 mm de diâmetro (LINDEN & WÖRLE, 2009). Para que haja uma melhor formação de cristais o processo deverá ser lento e o crescimento de um monocristal requer perseverança, agilidade e a técnica resguardada.

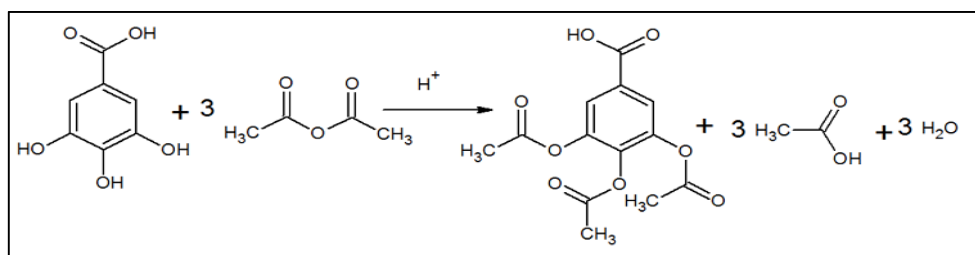
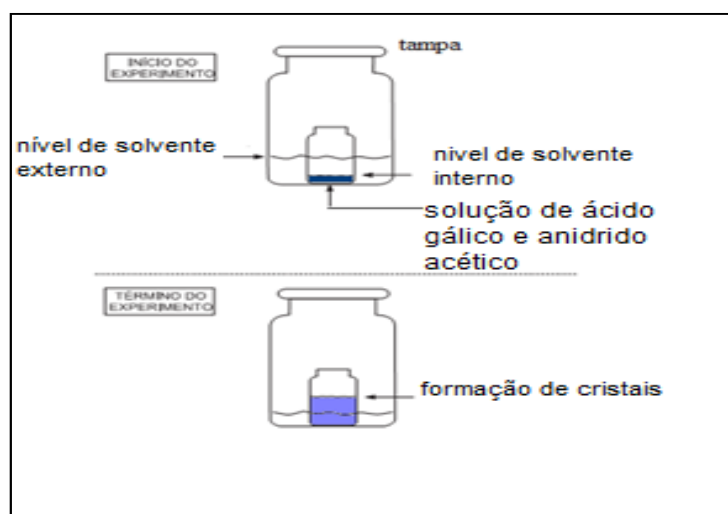


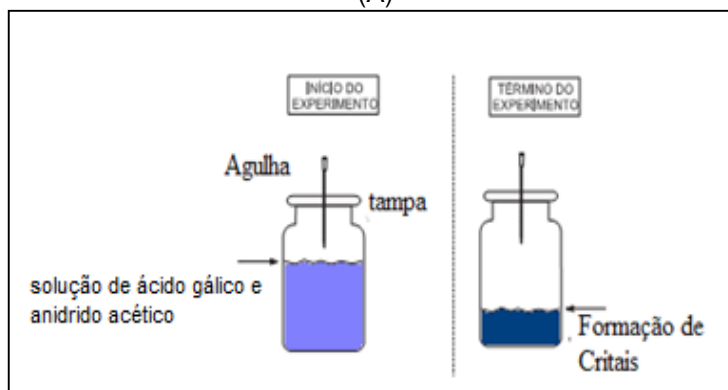
Figura 13. Reação de acetilação do Ácido Gálico

Através da cristalização pode-se conhecer a estrutura de pequenas moléculas, tanto sintéticas quanto isoladas de fontes naturais, e obter esse conhecimento tem sido uma das principais preocupações dos químicos e também em diversas áreas da ciência. É uma importante ferramenta em química, pois se destaca como técnica de separação e purificação

de compostos. Assim, é através de estudos cristalográficos que se consegue determinar o arranjo dos átomos nas moléculas, e assim entender as propriedades químicas, físicas e biológicas. Determinação estrutural pelo método da difração de raios X provê o conhecimento desse arranjo atômico tridimensional. Dessa forma, a obtenção do monocristal da substância orgânica sob estudo, passa a ser a etapa determinante da elucidação estrutural. A Cristalização consiste numa mudança espontânea, de estado solúvel para cristalino, fazendo com que moléculas se distribuam de forma regular. É, assim, o primeiro importante passo do trabalho de determinação estrutural, pois a boa qualidade do cristal governa a difração bem como os seus possíveis erros.



(A)



(B)

Figura 14. Metodologia de cristalização: (A) difusão de vapores e (B) evaporação simples.

A cristalização Figura 14 consiste de dois eventos principais: a nucleação, que é a etapa em que as moléculas do soluto até então dispersas em solventes começam a se aglomerar em blocos (*clusters*), isto é, em escala nanométrica; neste estágio ocorre a definição da estrutura do cristal (LINDEN & WORLE, 2009). E no segundo estágio o crescimento de cristais é o subsequente crescimento do núcleo que atingiu o tamanho crítico do *cluster*, um



processo em que há formação de uma nova fase constituída por partículas sólidas a partir de uma solução homogênea (CUNHA, 2008).

#### 4.2. Caracterização do Ácido 3,4,5-Triacetoxi-benzóico

O ácido gálico é uma unidade estrutural essencial de polifenol, que exibe uma atividade biológica pronunciada tal antioxidante, antimutagênica, ativos anticarcinogênicas e anti-inflamatória, que são características que têm sido extensivamente estudadas. Muitos outros compostos derivados do ácido gálico têm sido sintetizados e largamente utilizados como fármacos. Um dos derivados do ácido gálico que é objeto deste trabalho têm a estrutura conhecida como o ácido 3,4,5-Triacetoxi-benzóico Figura 17. Este composto é um dos sistemas de ácidos carboxílicos simples que formam hidratos constituem outro derivado. Relatamos aqui a estrutura anidra do composto Figura 15, as quais comparam com as estruturas em literaturas recentes.

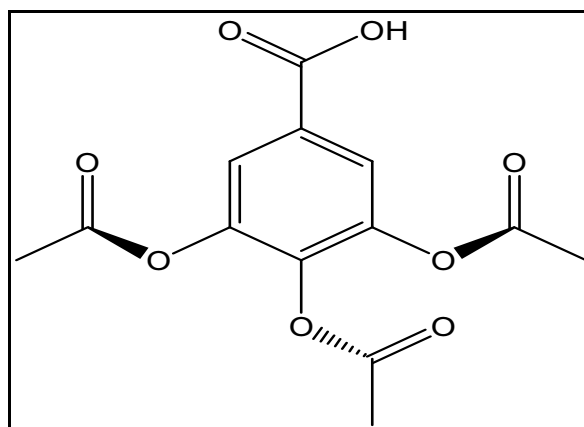


Figura 15. Fórmula estrutural do Ácido triacetoxi-benzóico

A relevância deste estudo está em mostrar a importância de seu arranjo molecular e empacotamento cristalino, e as interações que ocorrem via ligações de hidrogênio, criando assim duas formas cristalinas. O ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico é um acetato meta e para-substituídos dos ácidos fenólicos. O composto apresenta duas formas no sistema triclinico centrossimétrico (P-1), que difere na presença de uma molécula de água. A Li & Guo (2007), obtido da estrutura cristalina hemidratado (I) (Figura 16a) quando utilizado o sistema de cristalização de etanol / água a estrutura de cristal é anidro (II) (Figura 16b) utilizando metanol como relatado no presente trabalho conforme Figura 16.

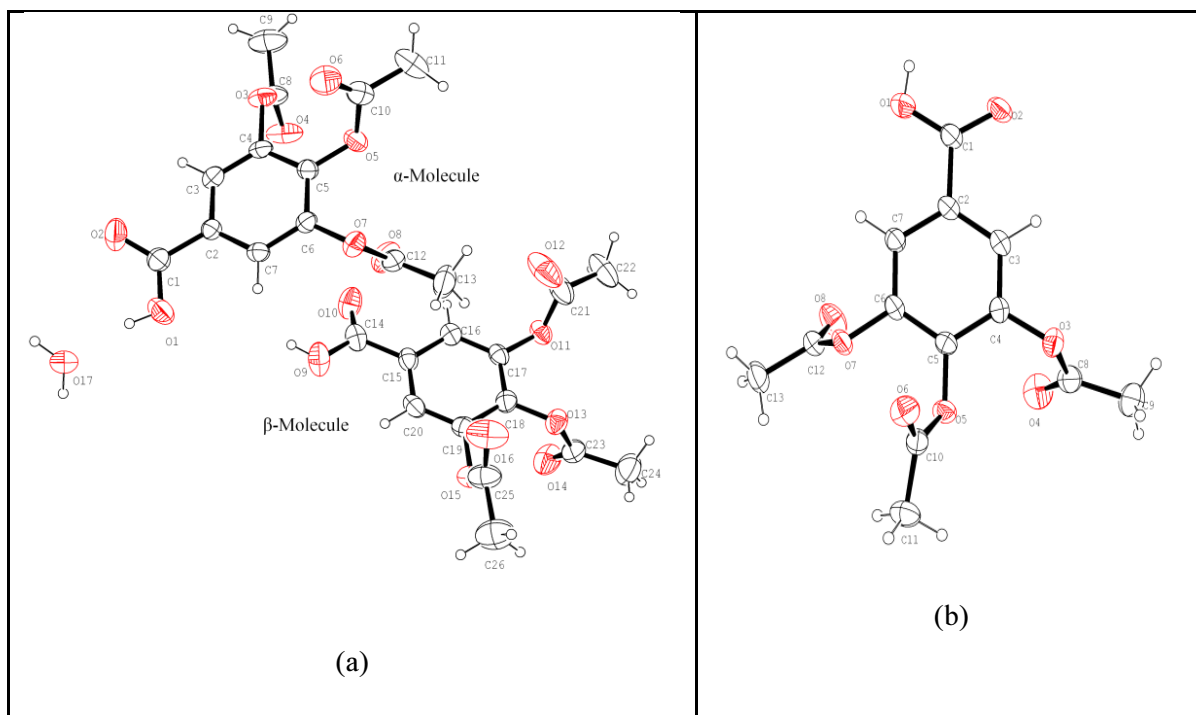


Figura 16. Imagens do ORTEP: (a) ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico hidratado (I); (b) Ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro (II).

Como esperado, a estrutura hidratada mostra a cela unitária é duas (2,23) vezes maior do que a forma anidra, pois a unidade assimétrica é composta por duas moléculas do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico com uma molécula de água. O composto  $C_{13}H_{12}O_8$  cristalizou-se pelo método de lenta evaporação descrito na seção 4.1. Usou-se o metanol como solvente e a cristalização ocorreu em 04 horas aproximadamente nas condições ambientes em frasco aberto. O cristal selecionado possui a cor incolor com medidas aproximadas de 0,400 x 0,500 x 0,445 mm. Os dados da difração foram obtidos a partir do difratômetro Kappa CCD com radiação monocromática  $MoK\alpha$ . A estrutura foi resolvida pelo método direto usando o programa SHELXL-97 (SHELDRICK 1998) e refinado anisotropicamente, com o programa de refinamento SHELXL-97 (SHELDRICK, 1998), do pacote de programas na plataforma WingX (FARRUGIA, 2012).

O composto cristalizou-se no sistema cristalino triclinico com devidos parâmetros cristalográficos descritos na Tabela 2 do arquivo *CIF* do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico ( $C_{13}H_{12}O_8$ ).

Tabela 2. Dados coletados do cristal e refinamento da estrutura do ácido 3,4,5-triaceto-benzóico anidro.

Fórmula empírica	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub>
Temperatura (K)	296,23K
Cor	cinza
Comprimento de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensões da cela unitária	a = 8.3990(11) Å, $\alpha$ = 87.999(7)° b = 8.4870(8) Å, $\beta$ = 82.508(6)° c = 9.8050(11) Å, $\gamma$ = 88.714(7)°
Volume	692.42 (14) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidade calculada	1.421 Mg.m <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorção	0.12 mm <sup>-1</sup>
F(000)	308
Dimensões do cristal (mm)	0,400 x 0,500 x 0,445
Dados Refinados/Parâmetros	2915/195
<i>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></i>	1,033
Fator R [I > 2σ(I)]	0,0615
Intervalo de θ dados coletados	3.14 a 26.74°
Varição de Índices	0 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -12 ≤ l ≤ 12
Reflexão Coletada	2291
Abrangência de θ = 26.74°	98,7%

Pode-se comparar com os dados cristalográficos e refinamento da estrutura do referido ácido, com os dados do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico hemidratado (C<sub>13</sub> H<sub>12</sub> O<sub>8</sub> . 0.5H<sub>2</sub>O) Tabela 3, usou-se as mesmas metodologias de coletas e refinamentos descritas acima.

Tabela 3. Dados coletados do cristal e refinamento da estrutura do ácido 3,4,5-triaceto-benzóico hidratado.

Fórmula empírica	<b>C<sub>13</sub> H<sub>12</sub> O<sub>8</sub>. 0.5H<sub>2</sub>O</b>
Temperatura (K)	294(2)K
Cor	Cinza
Comprimento de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
Parâmetros da cela unitária	a = 8.4384(18)Å    α = 83.705(4)° b = 9.797(2) Å    β = 81.735(4)° c = 19.276(4) Å    γ = 78.980(4)°
Volume	1542.4(6) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidade calculada	1.421 Mg.m <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorção	0.113 mm <sup>-1</sup>
F(000)	636
Dimensões do cristal (mm)	0,220 x 0,200 x 0,160
Dados Refinados/Parâmetros	5397 / 389
<i>Goodness-of-fit</i> F <sup>2</sup>	0,994
Fator R [I > 2σ(I)]	0,0546
Intervalo de θ dados coletados	2.3 a 22.06°
Intervalo dos índices	-7 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -22 ≤ l ≤ 17
Abrangência de θ = 2θ	26.74°    99,4%

As moléculas são confórmeros que diferem apenas uma rotação de 158,09 ° dos ângulos diedros C3–C1–C2–O1. Os anéis de benzeno são planares e o grupo acetatos permanece na orientação alternada com um C9–C8–O3–C4; C11–C10–O5–C5 e C13–C12–O7–C6 ângulos de 174,3(4)°; -174,2(3)° e 177,5(3) ° respectivamente para molécula α e -178,1(4)°; 178,1(4)° e -177,0(4) ° para o mesmo ângulo na molécula β hidratada. (4).

Tabela 4: Comparações de ângulos diedrais para moléculas hidratada ( $\alpha$  e  $\beta$ ) e anidra] ( $^{\circ}$ ).

Átomos não hidrogenóides	Hidratada( $\alpha$ e $\beta$ )	Anidra
C3–C2–C1–O1	169.0(3)	-175.93(2)
C7–C2–C1–O2	165(4)	-174.54(15)
C7–C2–C1–O1	-13.3(3)	5.3(2)
C5–O5–C10–O6	-110.4(4)	-65.66(18)
C5–O5–C10–C11	-174.2(3)	165.65
C9–C8–O3–C4	174.3(4)	169.52(2)
C11–C10–O5–C5	-174.2(3)	165.65(2)
C13–C12–O7–C6	177.5(3)	-175.75(2)
C16–C15–C14–O9	-169.4(3)	–
C20–C15–C14–O9	10.9(5)	–
C22–C21–O11–C17	-178.1(4)	–
C24–C23–O13–C18	178.1(4)	–
C26–C25–O15–C19	-177.0(4)	–

O ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico (II) cristaliza no mesmo grupo espacial P-1 ( $Z = 2$ ) do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico (I) ( $Z = 4$ ), com diferenças consideráveis nos parâmetros celas. A cela de hidrato de ( $Z = 4$ ) é constituído por dois conforméros ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico (I) ( $\alpha$  e  $\beta$ ) (Fig. 16 a), que apresenta apenas uma semelhança estrutural com uma cela do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico (II) anidro ( $Z = 2$ ). Na verdade, os conforméros apresentam diferentes outras interações fracas nos átomos de oxigênio de grupos acetoxi. As moléculas apresentam contatos em O13 e O14 na posição para, e que são inexistentes em outros conforméros, sendo que a molécula de água contribui para estabelecer a orientação do grupo C17–H17 ... O4, da molécula do ácido hidratado (Figura 17 B). Caso contrário, a conformação do composto anidro (Figura 17 A) seria semelhante ao conforméromo  $\alpha$ . No anel aromático tem-se um plano C9–C8–O3–C4; C11–C10–O5–C5 e C13–C12–O7–C6 com ângulos diedrais 174,3(4)  $^{\circ}$ ; -174,2(3)  $^{\circ}$  e 177,5 (3)  $^{\circ}$ , respectivamente. Estes valores mostram pequenos desvios na posição de 3-meta e para-acetatos havendo disparidades devido a padrões supramoleculares (Figura 17).

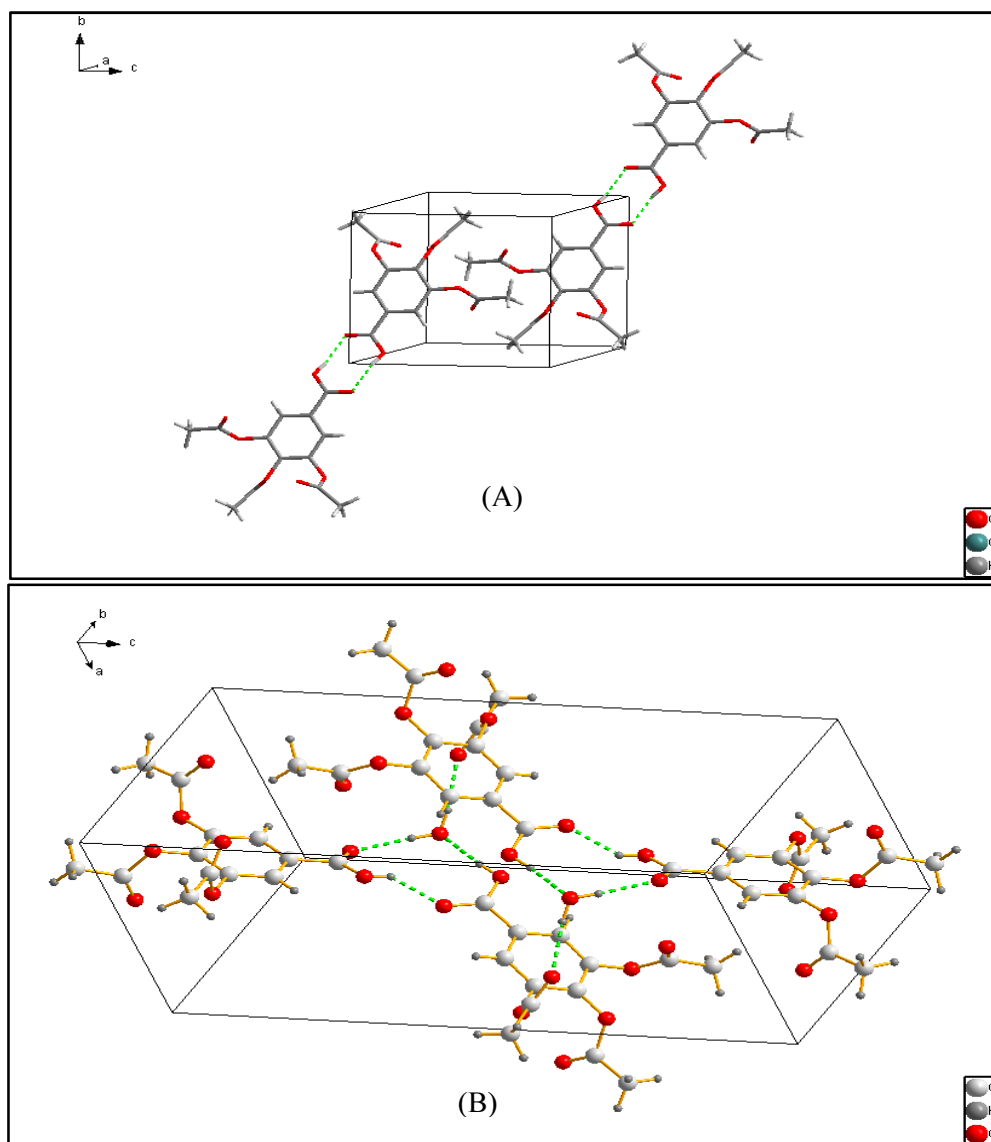


Figura 17. Interações clássicas OH, formando um dímero: (a) Ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro (II) (A) e (b) Ácido 3,4,5-Triacetoxi-benzóico hemidratado(I) (B).

A sobreposição da  $\alpha$ -conformero do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro (I) hemidratado e o ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro (II) anidro (Fig. 18 A e B) mostra uma diferença óbvia na C9–C8–O3–C4 ( $174.3(4)^\circ$ ) e C11–C10–O5–C5  $-174.2(3)^\circ$ . Eles diferem pela rotação de  $175.2(2)^\circ$  e  $171.4(2)^\circ$ , respectivamente (Tabela 4). O ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro (II) é essencialmente planar com o grupo de acetatos alternativamente abaixo e acima do plano principal, com o benzeno C9–C8–O3–C4; C11–C10–O5–C5 e C13–C12–O7–C6 ângulo diedrais de  $169,52(2)^\circ$ ;  $165.65(14)^\circ$  e  $-175.75(15)^\circ$ . Todas as distâncias de ligação e ângulos estão próximas dos valores normais (Spek, 2003). Estes dados mostram que as estruturas do cristal aqui relatada são dois polimorfos do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro .

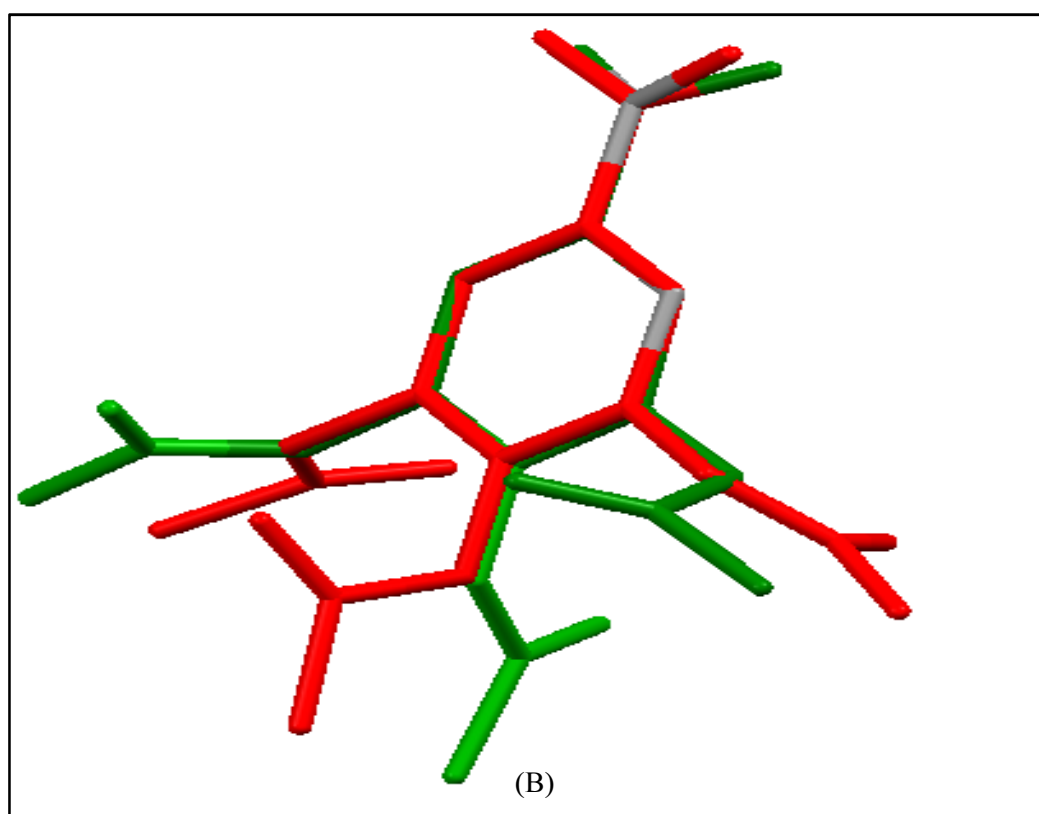
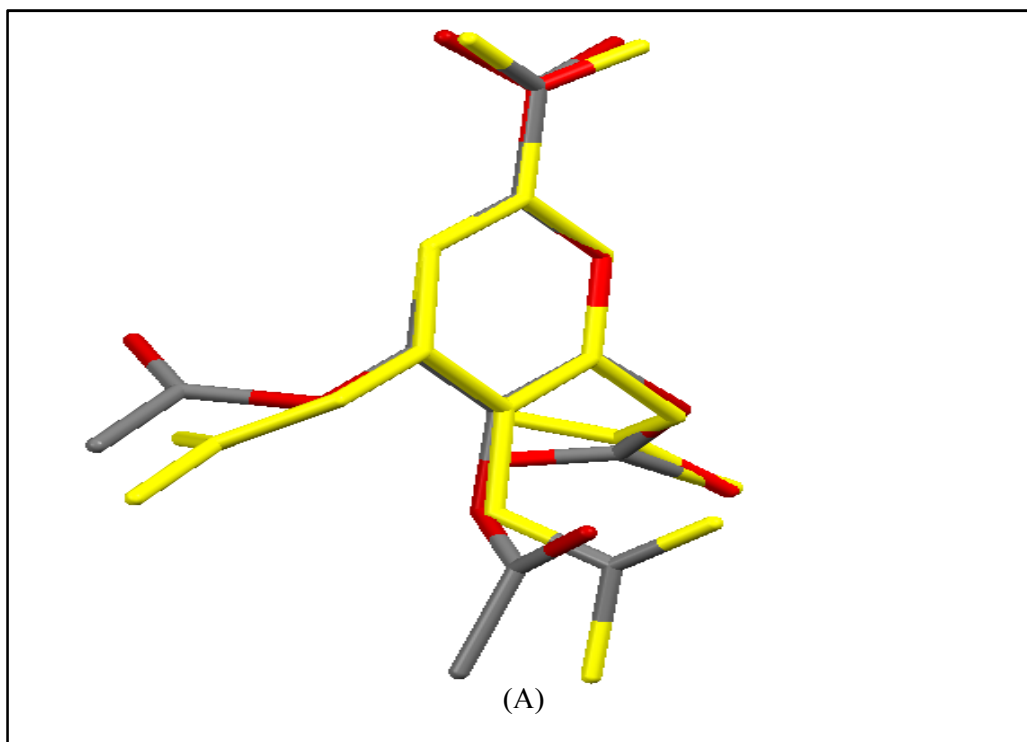


Figura 18. (A) A sobreposição das formas de 3,4,5-ácido triacetoxi-benzóico  $\alpha$ -monohidratado (Amarelo) e anidro (Vermelho-cinza) . (B) A sobreposição das formas de 3,4,5-ácido triacetoxi-benzóico  $\beta$ -monohidratado (verde) e anidro (Vermelho)

Observando a geometria intramolecular das conformações, a diferença entre as duas conformações existentes no composto ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro (I)

encontra-se nos grupos carboxila que possuem uma rotação de 179,6(4)° nos ângulos diedrais dos grupos C3–C1–C2–C16 de O1–C15–C14–O9 conforme Tabela 7. No que diz respeito ao composto ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro (II) e o  $\alpha$ -conformeros do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro (I), a diferença principalmente está nas posições 3-*meta* e *para* dos grupos acetatos. O para-aceto (O6) em (II) é o único fragmento molecular envolvido na interação enquanto em (I) o substituinte  $\alpha$ -*meta* e a água estão relacionadas por via C17–H17... O4. As discrepâncias conformacionais estão relacionadas com a presença de moléculas de água, que conduzem a diferentes maneiras de ligação de hidrogênio.

Ambas as estruturas cristalinas são estabilizadas por uma ligação de hidrogênio centrossimétrica. O cristal (II) é estabelecido pelos pares de simetria-relacionadas de C7–H7 ... O6<sup>(ii)</sup>, [(ii)  $-x, -y+1, -z+1$ ], que gera um dímero não clássico. Dímeros adjacentes são ligados através de C11–H11 ... O6<sup>(iii)</sup>, em (x, y, z) e ( $-x, -y+2, -z+1$ ). Em (II), o dímero clássico é formado no vértice da cela unitária por O1–H1 ... O2 (Tabela 5), que liga as moléculas de uma cela vizinha em –COOH disposição planar conforme Figura 19. O O1 ... O2 distância é 2,645(2) Å e o O1–H1 ... O2 ângulo é de 171,01(2)°. Na Tabela 5, está mostrando todas as interações covalentes, com as ligações de hidrogênio clássicas das estruturas do ácido 3,4,5-triacetoxibenzóico anidro e hidratado.

Tabela 5. As ligações de hidrogênio e pequenos contatos intermoleculares (Å) para compostos anidro e hidratado.

Compostos	D–H...O	D...A	H...A	D–H...A
(I) Anidro	O1–H1 ...O2 <sup>(i)</sup>	2.645	1.832	171.01
	C7–H7...O6 <sup>(ii)</sup>	3.434	2.689	137.61
	C11–H11A...O6 <sup>(iii)</sup>	3.532	2.608	161.49
(II) Hidratado	O1–H1...O17	2.655	1.846	168.28
	O9–H9...O2 <sup>(iv)</sup>	2.548	1.857	140.94
	O17–H17B ...O10 <sup>(iv)</sup>	2.732	1.873	174.34
	O17–H17A...O4 <sup>(iv)</sup>	2.879	2.063	158.95
	C13–H13A ...O10 <sup>(v)</sup>	3.509	2.707	141.43
	C9–H9B...O9 <sup>(vi)</sup>	3.594	2.656	165.82
	C26–H26B...O8 <sup>(vi)</sup>	3.162	2.596	117.88
	C11–H11B...O16 <sup>(vi)</sup>	3.611	2.715	155.59
	C24–H24C...O12 <sup>(vii)</sup>	3.544	2.651	154.80
C26–H26B...O14 <sup>(viii)</sup>	3.517	2.645	151.33	
Código de Simetria: (i) $-x, -y -z$ (ii) $-x, -y+1, -z+1$ (iii) $-x, -y+2, -z+1$ (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$ (v) $x+1, y, z$ (vi) $x, y+1, z$ (vii) $-x+1, -y+1, -z+2$ (viii) $-x+1, -y+2, -z+2$				

Com efeito, a presença da molécula de água pode desempenhar um papel importante no empacotamento cristalino e arranjo supramolecular. O dímero clássico de (I) é não planar, uma vez que as ligações da água na molécula aos dois conformeros do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro são caracterizadas por uma ligação de hidrogênio bifurcada ao seu receptor que são os grupos acetatos por O1–H1 ... O17, O9–H9 ... O2<sup>(iv)</sup>, O17–H17



O10 ... (tabela 5), gerando uma unidade que possui uma relação com as unidades adjacentes por O17–H17 ... O4<sup>(iv)</sup> [código de simetria (iv):  $-x + 1, y - 1, z - 1$ ]. Como consequência, os conformeros possuem uma rotação  $19,62^\circ$  um do outro. É importante notar que a ausência de água, reduz o número de CH ... O nas moléculas. Os dímeros (I) estão associados de três formas: a primeira envolve os contatos fechados C13–H13A ... O10 [código de simetria:  $x + 1, + y, + z$ ] dando origem a uma rede 1D de dímeros ao longo do eixo **a**; a segunda, C9–H9B ... O9<sup>(iv)</sup> executa a mesma função ao longo do eixo "b" em redes bidimensionais; finalmente, C11–H11B...O16<sup>(vi)</sup>; C24 –H24C ...O12<sup>(vii)</sup> e C26–H26B ... O14<sup>(viii)</sup> Tabela 5, gera uma ligação de hidrogênio em rede tridimensional ( $x, y + 1, z, -x + 2, y - 1, 2$  e  $-z - x + 1, y - 2, z - 2$ ). A Figura 19 e Figura 20 mostram a diferença entre o empacotamento cristalino para (I) e para (II), respectivamente.

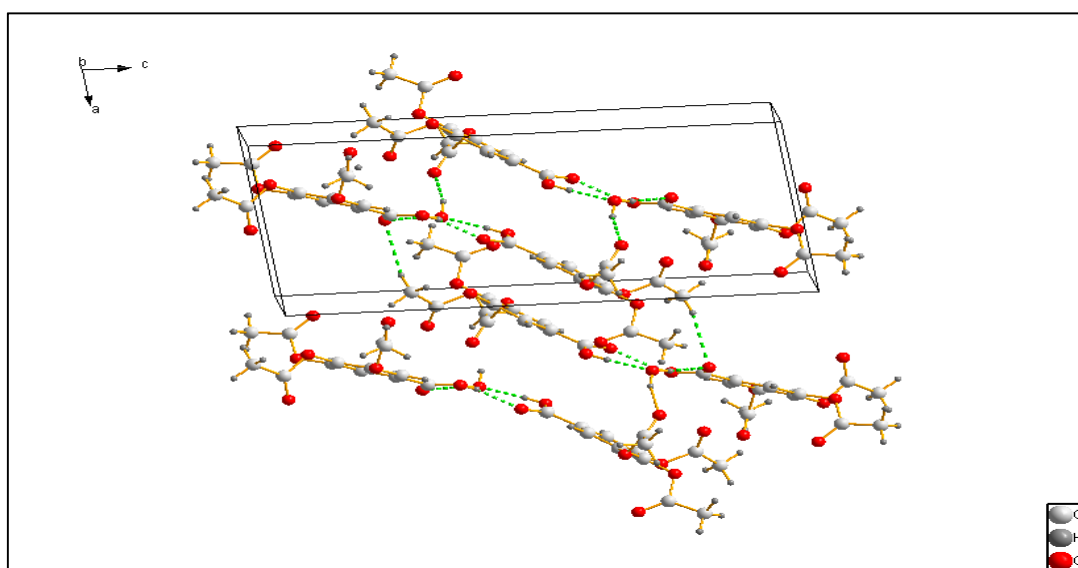


Figura 19: Uma visão de parte da estrutura cristalina de (I), mostrando a ligação dos dímeros com índices [100]. As ligações de hidrogênio são mostradas como linhas tracejadas.

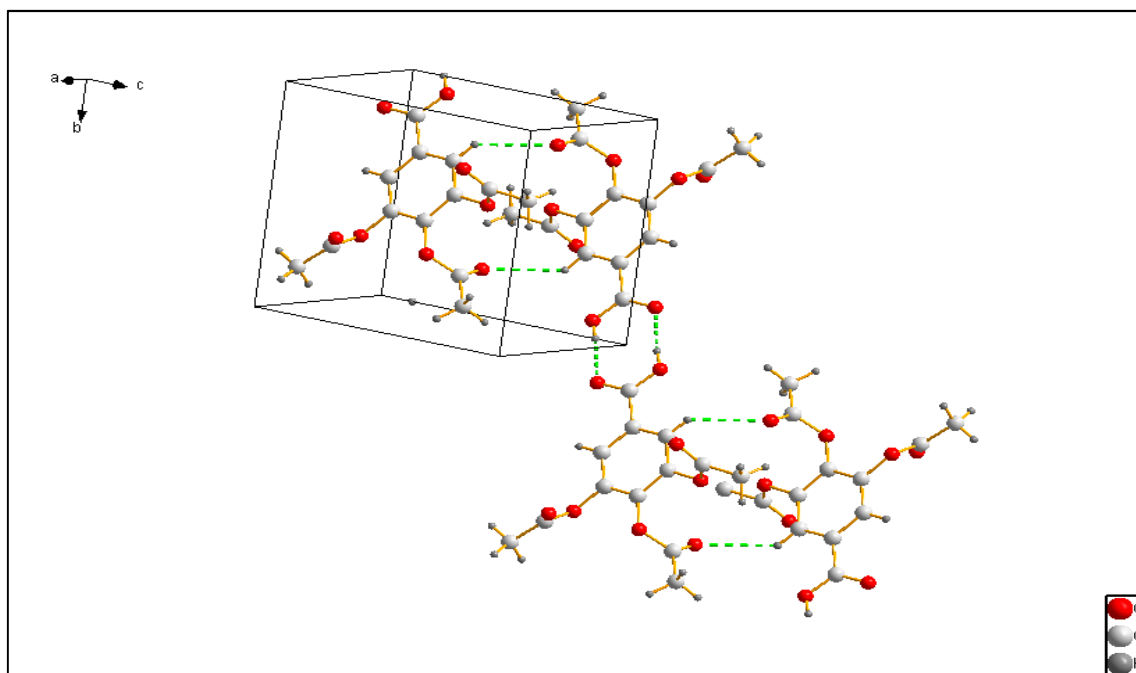


Figura 20. Uma visão de uma parte da estrutura do cristal do ácido triacetoxi-benzóico (II), que mostra a ligação de hidrogênio formando um dímero. As ligações de hidrogênio são mostradas como linhas tracejadas no empacotamento da estrutura.

A Tabela 6 apresenta as distâncias interatômicas do composto com seus respectivos desvios padrão, para todos os átomos não hidrogenóides da estrutura ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico hemidratado.

Tabela 6. Distâncias interatômicas para os átomos não hidrogenóides do composto ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico hemidratado (I).

Ligação entre os átomos	Distâncias (Å)	Ligações entre os átomos	Distâncias (Å)
C1 – O2	1.236(5)	C12 – O8	1.191(5)
C1 – O1	1.276(5)	C12 – O7	1.358(4)
C1 – C2	1.484(5)	C12 – C13	1.484(6)
C2 – C7	1.380(5)	C12 – O8	1.191(5)
C2 – C3	1.392(5)	C12 – O7	1.358(4)
C3 – C4	1.368(5)	C12 – C13	1.484(6)
C4 – C5	1.381(5)	C14 – O10	1.231(5)
C4 – O3	1.401(4)	C14 – O9	1.294(5)
C5 – O5	1.384(4)	C14 – C15	1.488(6)
C5 – C6	1.390(5)	C15 – C20	1.389(5)
C6 – C7	1.380(5)	C15 – C16	1.391(5)
C6 – O7	1.394(4)	C16 – C17	1.366(5)
C8 – O4	1.193(5)	C17 – C18	1.379(5)
C8 – O3	1.351(5)	C17 – O11	1.397(4)
C8 – C9	1.480(6)	C18 – C19	1.379(5)
C10 – O6	1.190(5)	C18 – O13	1.388(4)
C10 – O5	1.387(5)	C19 – C20	1.371(5)
C10 – C11	1.485(6)	C19 – O15	1.391(4)

A Tabela 7 apresenta os ângulos diedros do composto com seus respectivos desvios-padrão, para todos os átomos não hidrogenóides.

Tabela 7. Ângulos diedrais para os átomos não hidrogenóides do composto ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico hemidratado (I).

Átomos não hidrogenóides	Ângulos Diedrais	Átomos não hidrogenóides	Ângulos Diedrais
O2 – C1 – C2 – C7	165.3(4)	O13 – C18 – C19 – O15	-5.8(5)
O1 – C1 – C2 – C7	-13.3(5)	C18 – C19 – C20 – C15	-0.3(6)
O2 – C1 – C2 – C3	-12.4(5)	O15 – C19 – C20 – C15	-176.7(3)
O1 – C1 – C2 – C3	169.0(3)	C16 – C15 – C20 – C19	-0.4(5)
C7 – C2 – C3 – C4	-0.4(5)	C14 – C15 – C20 – C19	179.3(3)
C1 – C2 – C3 – C4	177.3(3)	O4 – C8 – O3 – C4	-5.7(6)
C2 – C3 – C4 – C5	-2.2(5)	C9 – C8 – O3 – C4	174.3(4)
C2 – C3 – C4 – O3	-178.2(3)	C3 – C4 – O3 – C8	-90.2(4)
C3 – C4 – C5 – O5	180.0(3)	C5 – C4 – O3 – C8	93.7(4)
O3 – C4 – C5 – O5	-4.0(5)	C4 – C5 – O5 – C10	72.5(4)
C3 – C4 – C5 – C6	2.8(5)	C6 – C5 – O5 – C10	-110.4(4)
O3 – C4 – C5 – C6	178.8(3)	O6 – C10 – O5 – C5	6.5(6)
C4 – C5 – C6 – C7	-0.8(5)	C11 – C10 – O5 – C5	-174.2(3)
O5 – C5 – C6 – C7	-178.0(3)	O8 – C12 – O7 – C6	-1.7(5)
C4 – C5 – C6 – O7	-178.2(3)	C13 – C12 – O7 – C6	177.5(3)
C3 – C2 – C7 – C6	2.3(5)	C7 – C6 – O7 – C12	107.8(4)
C1 – C2 – C7 – C6	-175.3(3)	C5 – C6 – O7 – C12	-74.8(4)
C5 – C6 – C7 – C2	-1.7(5)	O12 – C21 – O11 – C17	1.1(7)
O7 – C6 – C7 – C2	175.6(3)	C22 – C21 – O11 – C17	-178.1(4)
O10 – C14 – C15 – C20	-168.4(4)	C16 – C17 – O11 – C21	78.2(5)
O9 – C14 – C15 – C20	10.9(5)	C18 – C17 – O11 – C21	-106.2(4)
O10 – C14 – C15 – C16	11.4(6)	O14 – C23 – O13 – C18	-2.4(6)
O9 – C14 – C15 – C16	-169.4(4)	C24 – C23 – O13 – C18	178.1(4)
C20 – C15 – C16 – C17	-0.1(5)	C19 – C18 – O13 – C23	97.8(4)
C14 – C15 – C16 – C17	-179.9(3)	C17 – C18 – O13 – C23	-86.0(4)
C15 – C16 – C17 – C18	1.4(5)	C26 – C25 – O15 – C19	-177.0(4)
C15 – C16 – C17 – O11	176.8(3)	C20 – C19 – O15 – C25	-96.0(5)
O11 – C17 – C18 – C19	-177.6(3)	C18 – C19 – O15 – C25	87.6(4)
C16 – C17 – C18 – O13	-178.3(3)	O13 – C18 – C19 – C20	177.7(3)
O11 – C17 – C18 – O13	6.2(5)	C17 – C18 – C19 – O15	178.0(3)
C17 – C18 – C19 – C20	1.5(5)		

A Tabela 8 apresenta as distâncias interatômicas com seus respectivos desvios padrão, para todos os átomos não hidrogenóides. A ligação dupla dos grupos carbonila [O6 – C10] de 1.191(2)Å; [O8 – C12] de 1.192(2)Å e [C8 – O4] de 1.197(2)Å são características de Csp<sup>2</sup>-O pelos seus valores muito menores do que a ligação Csp<sup>3</sup>-O do grupo –O-CH<sub>3</sub>, por exemplo [O5 – C5] com valor 1.3840(18) Å.

Tabela 8. Distâncias interatômicas para os átomos não hidrogenóides do composto ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro (II).

Ligação entre os átomos	Distancias (Å)	Ligações entre os átomos	Distancias (Å)
O5 – C10	1.3811(19)	O8 – C12	1.192(2)
O5 – C5	1.3840(18)	C8 – O4	1.197(2)
O7 – C12	1.364(2)	C8 – C9	1.493(3)
O7 – C6	1.3942(17)	C10 – C11	1.478(2)
O3 – C8	1.363(2)	C12 – C13	1.483(2)
O3 – C4	1.3957(19)	C5 – C4	1.387(2)
C2 – C3	1.382(2)	C5 – C6	1.388(2)
C2 – C7	1.392(2)	O2 – C1	1.251(2)
C2 – C1	1.487(2)	C7 – C6	1.377(2)
C4 – C3	1.372(2)	O1 – C1	1.276(2)
O6 – C10	1.191(2)		

A Tabela 9 apresenta os ângulos diedrais para os átomos não hidrogenóides do composto ácido 3,4,5-triacetoxibenzóico anidro, com seus respectivos desvios-padrão, sendo que a molécula exibe uma certa planaridade.

Tabela 9. Principais ângulos diedrais para os átomos não hidrogenóides do composto ácido 3,4,5-Triacetoxibenzóico anidro (II).

Átomos não hidrogenóides	Ângulos Diedrais	Átomos não hidrogenóides	Ângulos Diedrais
C10 – O5 – C5 – C4	118.38(15)	O3 – C4 – C3 – C2	-176.16(13)
C10 – O5 – C5 – C6	-65.66(18)	C7 – C2 – C3 – C4	-1.1(2)
O5 – C5 – C4 – C3	176.61(13)	C1 – C2 – C3 – C4	-179.86(14)
C6 – C5 – C4 – C3	0.6(2)	C3 – C2 – C1 – O2	4.3(2)
O5 – C5 – C4 – O3	-6.1(2)	C7 – C2 – C1 – O2	-174.54(15)
C6 – C5 – C4 – O3	177.87(13)	C3 – C2 – C1 – O1	-175.93(15)
C8 – O3 – C4 – C3	-109.24(16)	C7 – C2 – C1 – O1	5.3(2)
C8 – O3 – C4 – C5	73.41(19)	C4 – O3 – C8 – O4	-11.5(3)
C3 – C2 – C7 – C6	-1.0(2)	C5 – C4 – C3 – C2	1.2(2)
C1 – C2 – C7 – C6	177.83(14)	O5 – C5 – C6 – O7	3.9(2)
C2 – C7 – C6 – C5	2.8(2)	C4 – C5 – C6 – O7	179.91(13)
C2 – C7 – C6 – O7	-179.82(13)	C12 – O7 – C6 – C7	69.56(19)
O5 – C5 – C6 – C7	-178.71(13)	C12 – O7 – C6 – C5	-113.00(16)
C4 – C5 – C6 – C7	-2.7(2)	C4 – O3 – C8 – C9	169.52(16)
C5 – O5 – C10 – C11	165.65(14)		

Pode-se fazer uma comparação conforme Tabela 10, as distâncias interatômicas das moléculas ácido 3,4,5-triacetoxibenzóico hemidratada  $\alpha$  e  $\beta$  e anidra, que possivelmente, influenciadas pela presença das moléculas de água.

Tabela 10. Comparação entre as distâncias de ligações equivalentes das moléculas do Ácido 3,4,5-triacetoxibenzóico hemidratado (I) ( $\alpha$  e  $\beta$ ) e Anidro (II)

Ligação entre átomos (Hemi- $\alpha$ )	Distância Å	Ligação entre átomos (Hemi- $\beta$ )	Distância Å	Ligação entre átomos (Anidra)	Distância Å
O1 – C1	1.276(5)	O9 – C14	1.294(5)	C1 – O1	1.276(2)
C1 – O2	1.236(5)	C14 – O10	1.231(5)	C1 – O2	1.251(2)
C1 – C2	1.484(5)	C14 – C15	1.488(6)	C1 – C2	1.487(2)
C4 – O3	1.401(4)	C17 – O11	1.397(4)	C4 – O3	1.397(19)
O3 – C8	1.351(5)	O11 – C21	1.332(5)	O3 – C8	1.363(2)
C8 – C9	1.480(6)	C21 – O22	1.480(5)	C8 – C9	1.493(3)
C5 – O5	1.384(4)	C18 – O13	1.388(4)	C5 – O5	1.384(18)
O5 – C10	1.387(5)	O13 – C23	1.370(5)	O5 – C10	1.381(19)
C10 – C11	1.485(6)	C23 – C24	1.491(6)	C10 – C11	1.478(2)

### 4.3. Dados Espectroscópicos

#### 4.3.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade para a análise de grupos funcionais de estruturas orgânicas está situada entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Pode-se evidenciar a presença de determinados grupos funcionais na estrutura de moléculas, pela espectroscopia no infravermelho, devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular, o qual se obtém as frequências de estiramento e deformação de ligações covalentes. As ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constantes movimentos axiais e angulares. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional, desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro. As posições e intensidades são determinadas pelo espectrômetro de infravermelho, sendo que as mesmas, relativas a todas as absorções ou picos, próprias a cada tipo de ligação, formam um espectro específico da substância analisada, na qual se vê a presença de grupos funcionais presentes na estrutura de moléculas (SILVERSTEIN, et al., 2004). As posições das bandas no espectro podem ser apresentadas em número de ondas, utilizando a unidade centímetro inverso (400 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ) ou em micrômetros (2,5 - 16  $\mu\text{m}$ ).

Pode-se observar na Tabela 11 e Figura 21, a seguir todos os picos observados no espectro de infravermelho obtido do ácido 3,4,5-triaceto-benzóico, onde se destaca os picos ( $\lambda$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) em 1790 ( $\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{O}$  acetila), 1432 ( $\delta_{\text{as}}\text{sCH}_3$  acetila) e 1184 ( $\nu_{\text{as}}\text{COO}$  - acetila). Todos os estiramentos encontrados evidenciam as ligações dos grupos funcionais do ácido sintetizado.

Tabela 11: Atribuições das frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) do Ácido 3,4,5-Triacetoxi-benzóico

Atribuições	Ácido 3,4,5-Triacetoxi-benzóico
$\nu\text{OH} + \nu\text{C-H}$	3086 – 2510 m
$\nu\text{Csp}^2 - \text{H}$	3011 fm
$\nu\text{Csp}^2 - \text{H}$	2874 F
$\nu\text{C} = \text{O}$ (acetil.)	1790 F
$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	1697 F
$\nu_{\text{as}}\text{C} = \text{C}$ (anel)	1617 f, 1584 f
$\nu\text{C} = \text{C}$	1597 f
$\delta_{\text{as}}\text{C} - \text{H}_3$	1499 m
$\nu\text{C} = \text{C}$	1432 F
$\nu_s\text{COO}^-$	1432 F
$\nu\text{C} - \text{O} + \Delta\text{oh}$	1414 F
$\delta_s\text{C} - \text{H}_3$	1374 m
$\gamma\text{CO}$	1320 m
$\gamma\text{CO}$	1263 m
$\nu\text{C} = \text{C}$	1263 m
$\nu_{\text{as}}\text{C}(=\text{O}) - \text{O}$ (acetil.)	1210 F
$\nu_s\text{C}(=\text{O}) - \text{O}$ (acetil.)	1184 F
$\gamma\text{OH}$	965 m
$\gamma\text{CH}$	817 f

F – Forte; m – média; f – fraca; sh – ombro;  $\nu$  - vibração de estiramento;  
 $\delta$  - vibração de deformação;  $\gamma$  = vibração de deformação fora do plano.

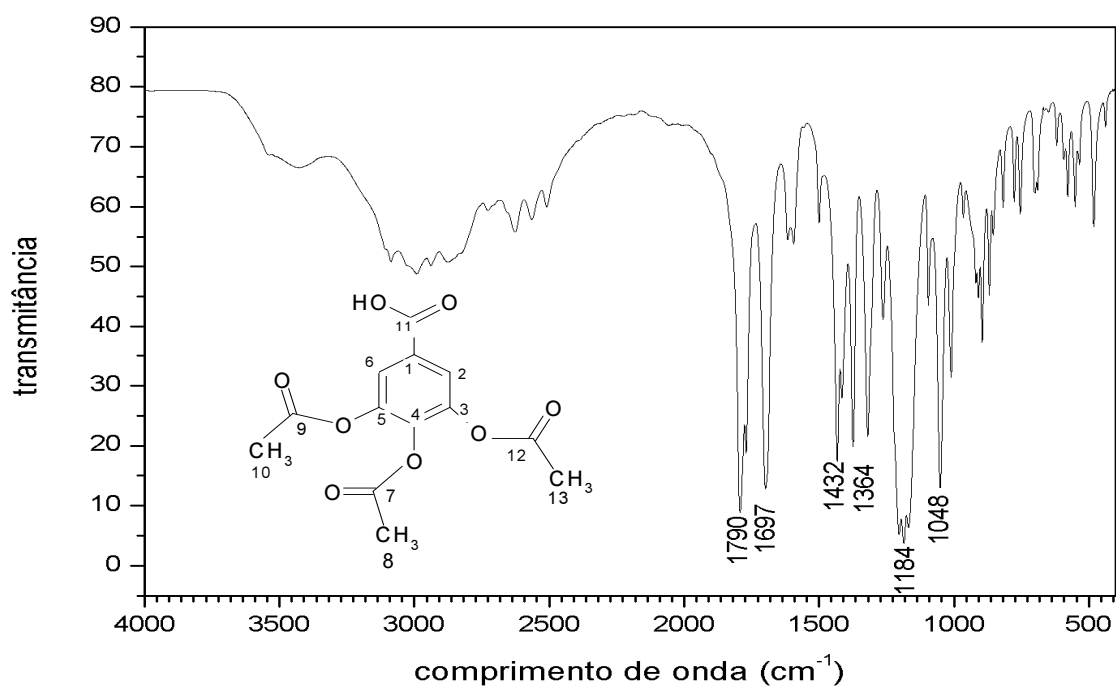


Figura 21: O espectro no IV do ácido 3,4,5-Triacetoxi-benzóico

#### 4.3.2. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ( $^1\text{H}$ RMN)

Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é um método espectroscópico que é ainda mais importante para a química orgânica do que espectroscopia no infravermelho. Muitos núcleos podem ser estudados por meio de técnicas de RMN, sendo que os compostos de hidrogênio e carbono estão mais disponíveis. Enquanto o teor de espectroscopia de infravermelho (IV) revela os tipos de grupos funcionais presentes na molécula, RMN dá informações sobre o número de átomos magneticamente distintos do tipo a ser estudado. Quando os núcleos de hidrogênio (prótons) são estudados, por exemplo, pode-se determinar o número de cada um dos tipos diferentes de hidrogênio, bem como obter informações sobre as características da natureza do ambiente imediato de cada tipo. Informações semelhantes podem ser determinadas para os núcleos de carbono. Muitas vezes pode-se determinar completamente a estrutura de uma substância desconhecida pela combinação de IV e RMN (PAVIA & LAMPMAN, 2009).

Para caracterizar a estrutura proposta para o ácido, enumeraram-se os átomos de carbono da estrutura, facilitando assim os deslocamentos químicos tanto nos espectros de hidrogênio quanto nos espectros de carbono, conforme Figura 15.

Na Figura 22 pode-se observar a presença de quatro singletos, sendo  $\delta\text{H}$  7,88 na região de hidrogênio ligado a grupo aromático, com prótons desblindados, integrado para dois hidrogênios equivalentes, referindo-se aos hidrogênios ligados ao anel aromático na posição Orto em relação ao grupo funcional carboxila do ácido. A presença de uma pequena quantidade de solvente não deuterado é indicada pelo sinal em  $\delta\text{H}$  7,28 que se refere a hidrogênio ligado a carbono do solvente ( $\text{CDCl}_3$ ). O terceiro sinal em  $\delta\text{H}$  2,320, integrado para três hidrogênios, refere-se ao metila do grupo acetila na posição *Para* em relação a carboxila, pois sendo um grupo retirante de elétrons, irá influenciar nas blindagem das posições *orto* e *para*, absorvendo no campo alto (SOLOMONS & FRYHLE, 2005). E o quarto sinal em  $\delta\text{H}$  2,327; integrado para seis hidrogênios, refere-se aos hidrogênios ligados os carbonos das metilas nos grupos acetilas em posição *Meta* em relação ao ácido carboxílico. Devido à diferença de ambiente químico, os grupos acetilas possuem sinais de deslocamentos diferentes. O próton do grupo carboxílico não possui sinal visível por ter absorção em campo magnético muito baixo devido à alta desblindagem do próton.

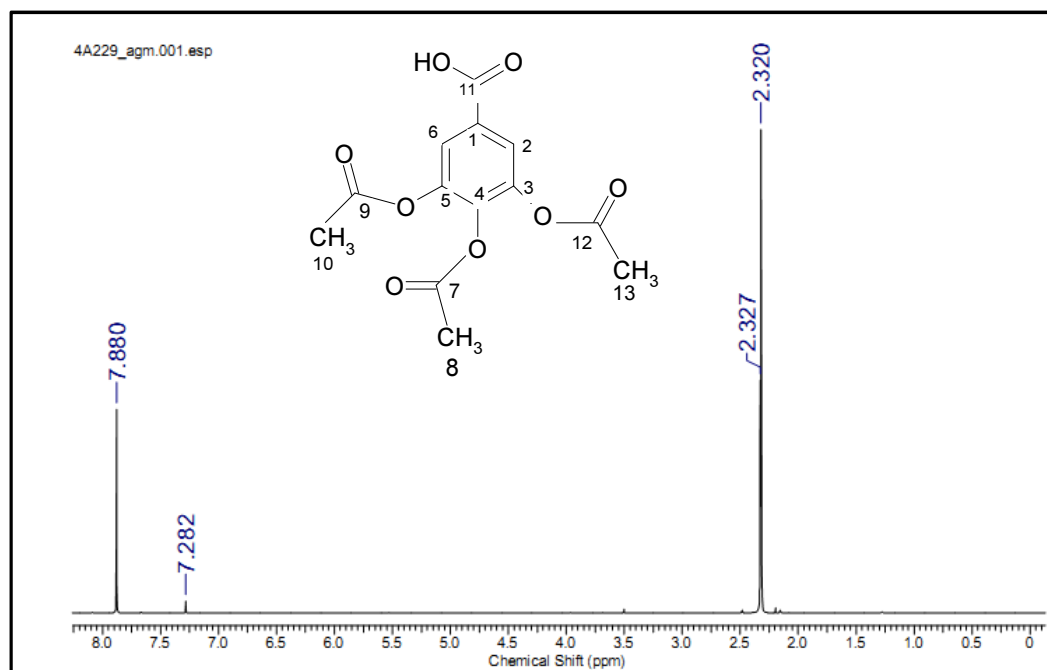


Figura 22 - Espectro de RMN  $\{^1\text{H}\}$  em  $\text{CDCl}_3$ , do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico. Espectro determinado em 400 MHz.

#### 4.3.3. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ RMN)

Pelo conhecimento adquirido dos espectros de  $^1\text{H}$ , o deslocamento químico de um determinado núcleo depende da densidade eletrônica relativa ao redor daquele átomo. A diminuição da densidade eletrônica ao redor do átomo desblinda o átomo do campo magnético e faz com que o sinal apareça em campos mais baixos (maior ppm, para a esquerda) no espectro de RMN. A densidade eletrônica relativamente mais alta em torno de um átomo blindando-o do campo magnético e faz com que o sinal apareça em campo alto (menores ppm, para a direita) no espectro de RMN. Pode-se inferir pelo espectro de  $^{13}\text{C}$  Figura 23, a estrutura do composto proposto é observada pela presença do sinal em  $\delta\text{C}$  169,58 referente ao carbono 7, e  $\delta\text{C}$  167,68 referente a dois carbonos 9 e 12 respectivamente, o sinal  $\delta\text{C}$  166,45 refere-se ao carbono 11, o sinal em  $\delta\text{C}$  143,52 e  $\delta\text{C}$  122,83, refere-se 5 e 3, 6 e 2 respectivamente, os sinais de absorção  $\delta\text{C}$  139,35 e  $\delta\text{C}$  127,46, referentes aos respectivos carbonos 4 e 1. Os sinais em  $\delta\text{C}$  77,39;  $\delta\text{C}$  77,08 e  $\delta\text{C}$  76,75 são referentes aos carbonos do solvente ( $\text{CDCl}_3$ ), o sinal  $\delta\text{C}$  20,55 refere-se aos carbonos 10 e 13 e o sinal de absorção em  $\delta\text{C}$  20,16, refere-se ao carbono 8, conforme Tabela 12 e dados do espectro RMN do carbono 13 conforme Figura 23. Pode-se observar a pureza do composto pela ótima definição dos picos dos espectros e também a ausência de ruídos na linha espectral.



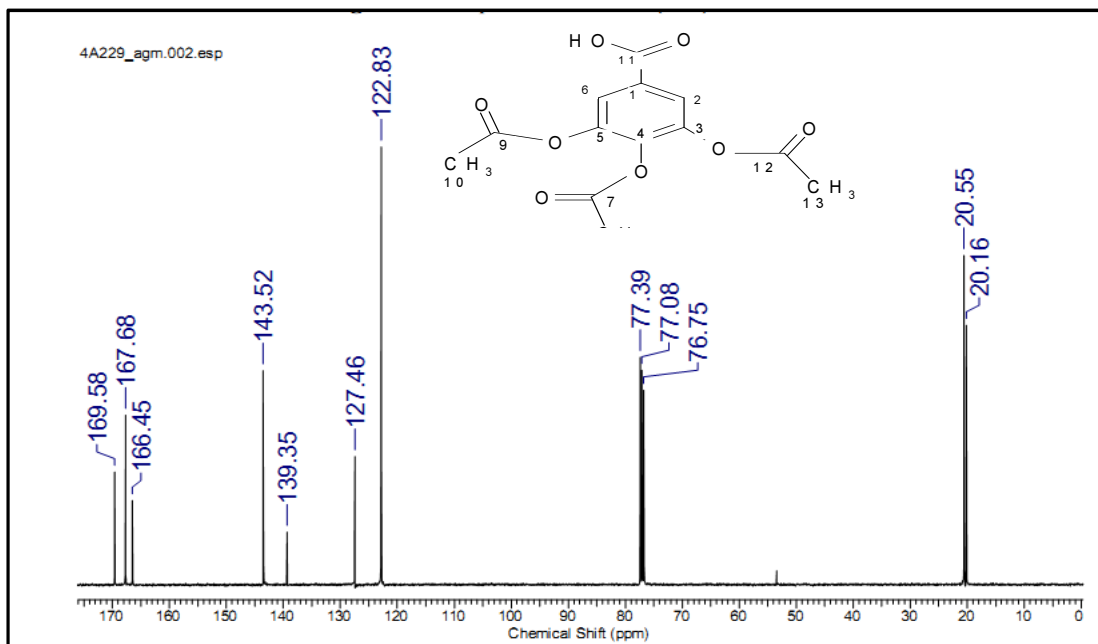


Figura 23: Espectro RMN de Carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ ) 400 MHz para ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico.

Tabela 12: Sinais de absorção do espectro RMN de Carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ ) 400 MHz para o Ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico

Nº do Carbono	Sinais de Absorção
8	20.16
10 e 13	20.55
Solvente $\text{CDCl}_3$	76.75; 77.08; 77.39
6 e 2	122.83
1	127.46
4	139.35
5 e 3	143.52
11	166.45
9 e 12	167.68
7	169.58

#### 4.3.4. Espectrometria de Massas (CG/MS)

Um espectro de massas é um gráfico da distribuição de massas de íons correspondendo à massa molecular de uma molécula, fragmentos derivados da molécula, ou ambos. Como se sabe o espectrômetro de massas classifica os cátions com base nas razões massa-carga ou  $m/z$ . O bombardeamento das moléculas pelo espectrômetro com feixes de elétrons de alta energia faz com elas se ionizem e fragmentem-se, ocorrendo à separação e registros da abundância relativa de cada fragmento iônico. A Figura 24, mostra o gráfico da

fragmentação do ácido 3,4,5-triacetoxibenzóico. Vê-se um íon molecular razoavelmente abundante em  $m/z$  ( $M^+$  296) acompanhado por um pequeno pico  $M^+ + 1$ . Existe um pico em  $m/z$  281 ( $M^+ - 15$ ), correspondendo à perda de ( $\cdot\text{CH}_3$ ), e o pico maior  $m/z$  254 ( $M^+ - 43$ ), correspondendo à perda de ( $\text{H}_3\text{C-CO}\cdot$ ), um pico  $m/z$  236 ( $M^+ - 60$ ), correspondendo à perda de ( $\text{H}_3\text{C-COO}\cdot$ ), um pico maior em  $m/z$  212 ( $M^+ - 86$ ), correspondendo à perda de dois grupos ( $\text{H}_3\text{C-CO}$ ), um pico em  $m/z$  194 ( $M^+ - 102$ ), correspondendo à perda de ( $\text{H}_3\text{C-CO}\cdot$  e  $\text{H}_3\text{C-COO}\cdot$ ) e um pico em  $m/z$  170 ( $M^+ - 126$ ), correspondendo à perda de três grupos ( $\text{H}_3\text{C-CO}\cdot$ ).

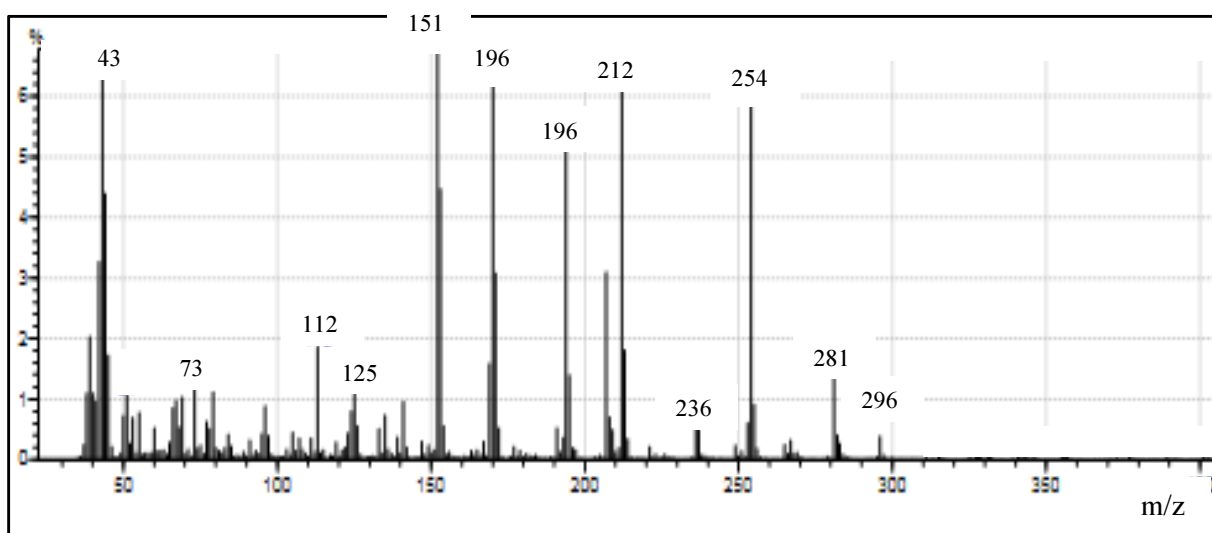


Figura 24. Espectro e massas do Ácido 3,4,5-Acetoxi-benzóico

Dessa forma, todos estes métodos adicionais utilizados, isto é, Espectroscopia no IV, RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$  e Espectroscopia de massas CG/MS, corroboram com a estrutura proposta do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico pelo método da cristalografia por raios X.

## V. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como não se pode ver a matéria a nível atômico, precisa-se de ferramentas que possibilitem a análise da mesma mais profundamente, e que talvez fosse um microscópio de alta resolução que trouxesse esse entendimento, o que é impossível pela resolução do melhor microscópio da atualidade, como é de conhecimento. Então se necessita lançar mão de alguma alternativa que possibilite essa resolução, isto é, conhecer a matéria em nível estrutural. Essa alternativa é a difração de raios X, a qual sustenta as teorias das técnicas difratométricas, como, por exemplo, a cristalografia de raios X. O método cristalográfico provê informação do arranjo tridimensional dos átomos na estrutura molecular de compostos no estado cristalino, que se pode dizer que é uma metodologia multidisciplinar. Este método estabelece os ângulos e as distâncias interatômicas da estrutura cristalina, bem como as interações intermoleculares do tipo Van der Waals, dipolo-dipolo, ligação de hidrogênio e interações não covalentes.

A estrutura do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro, analisada pelo método da difração de raios X, trouxe várias informações importantes, tais como: disposição da unidade assimétrica na cela unitária, bem como tamanho de ligações, ângulos diedrais, interações existentes e também a formação dimérica de uma molécula da cela unitária com outra molécula de outra cela unitária, formando um empacotamento cristalino do tipo P-1, do sistema triclinico. As informações cristalográficas mostraram a existência da formação de um dímero, importante para manter o arranjo supramolecular do ácido 3,4,5-triacetoxibenzóico anidro. A proposta principal deste trabalho foi a elucidação da estrutura do ácido 3,4,5-triacetoxibenzóico anidro, comparando a sua estabilidade com ácido 3,4,5-triacetoxibenzóico hidratado (Li & Guo 2007), bem como ângulos diedrais, interações intermoleculares, ligações de hidrogênio clássicas e não clássicas.

A diferença estrutural do composto ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro para o composto ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico, encontra-se na presença de uma molécula de água para duas moléculas do referido ácido, identificado pelo grupo QTEA. Para o composto ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro, será publicado um artigo em cooperação com o grupo do QTEA da UEG, que estará fazendo os cálculos teóricos termodinâmicos da referida molécula. Na elucidação da estrutura do ácido 3,4,5-triacetoxi-benzóico anidro descobriu-se que a mesma possui duas unidades assimétricas por cela unitária, em comparação com a estrutura do ácido hidratado que possui quatro moléculas por unidade assimétrica. Deduz-se que a presença de uma molécula de água para duas moléculas do ácido interferiu-se no empacotamento da estrutura cristalina, bem como nos arranjos das estruturas, nos ângulos e

tamanhos de ligações, como foi visto neste trabalho. Este trabalho foi relevante para o melhor entendimento dos aspectos estruturais no referido composto no estado cristalino, bem como as peculiaridades tanto estruturais como supramoleculares. Esperam-se agora mais investigações quanto à solubilidade, biodisponibilidade, termodinâmica, etc.

## VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKAO, S., TAKEMURA, G., MINATOBUCHI, S., GOTOH, K., FUJIWARA, H. & FUKUDA, K. *Anticancer Drugs*, 12, 847–852, 2001.
- ALTOMARE A. A.; CASCARANO, G.; GIACOVAZZO, C.; GUAGLIARDI, A.; “SIR92 – *A program for crystal structure solution*”. *J. Appl. Cryst.*, v. 26, p. 343–350, 1993.
- ANAND, K. K., SINGH, B., SAXENA, A. K., CHANDAN, B. K., GUPTA, V. N. & BHARDWAJ, V. *Pharm. Res.* 36, 315–321, 1997
- BRUKER; “SAINT (version 7.34A)”. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc, 2007.
- BUERGER, M. J.; “*Elementary Crystallography*”. New York: John Wiley e Sons, 1954.
- CARVALHO, J. B. M.; Ensaio sobre a carnaubeira, Ministério da Agricultura: CORDEIRO, M. R. Estudo das Etapas sintéticas de Complexos Mistos de Ftalocianinas de Zinco e Cobalto em Tetrafenilporfirinas de Zinco, 2004.
- CHATTERJEE, S. K.; “*Crystallography and the World of Symmetry*”. Berlin: Springer, 2008.
- CLEGG, W.; “*Crystal Structure Analysis: Principle and Practices*”. New York: IUCr – Company Inc, 2001.
- CULLITY, B. D.; “*Elements of X-ray Diffraction*”. USA: Addison-Wesley Publishing, 1956.
- CUNHA, S. “Métodos simples de formação de monocristais de substância orgânica para estudo estrutural por difração de raios X”. *Química Nova*, v.31, p. 906-909, 2008.
- DESCHAMPS, J. R.; “*X-ray crystallography of chemical compounds*”. *Life Sci.*, v. 86, p. 585–589, 2010
- DRENTH, J.; “*Principles of Proteins X-Ray Crystallography*”. New York: Springer Verlag, 1994. ed., Oxford University Press, 2010. ed., Oxford University Press, 2010.
- FARDELONE, L. C., BRANCHI, B. A. Avanços recentes do mercado farmacêutico. *Revista da FAE, Curitiba-PR*, v. 9, n.1, p.139-152, 2006.
- FARRUGIA, L. J.; “ORTEP-3 for Windows - *A version of ORTEP-III with a graphical user interface (GUI)*”. *J. Appl. Cryst.*, v. 30, p. 565, 1997.
- FARRUGIA, L. J., *ORTEP-3 for Windows*, *J. Appl. Cryst.* 30, 565, 1997.
- FARRUGIA, L. J. *WinGX*, *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838, 1999.
- FARRUGIA, L. J.; “*WinGX – suite for small molecule single crystal crystallography*”. *J. Appl. Cryst.*, v. 32, p. 837-838, 1999.
- FUKUMOTO, L. R. & MAZZA, G. J. *J. Agric. Food Chem.* 48, 3597-3604, 2000.
- GIACOVAZZO, C.; MONACO, H. L.; VITERBO, D.; SCORDARI, F.; GILLI, G.; ZANOTTI, G.; CATTI, M.; “*Fundamentals of Crystallography*”. Oxford University Press, 2ª ed., 2011.
- GLUSKER, J. P.; LEWIS, M.; ROSSI, M.; “*Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*”. Oxford: VCH, 2ª ed., 1994.
- GRUNDHOFER, P., NIEMETZ, R., SCHILLING, G., GROSS, G. G., *Biosynthesis and subcellular distribution of hydrolyzable tannins. Phytochemistry*, Washington-USA, v. 57, p. 915-927, 2001.

- GUIDO, R. V. C.; ANDRICOPULO, A. D.; “Modelagem Molecular de Fármacos”. *Revista Processos Químicos*, v. 4, p. 24–36, 2008.
- HAHN, T.; “*International tables for crystallography: space group symmetry*”. USA: Springer, 5<sup>a</sup> ed., v. A, 2005.
- HAMMOND, C.; “*The Basics of Crystallography and Diffraction*”. Oxford: IUCr – Oxford University Press, 3<sup>a</sup> ed., 2009.
- HOOFT, W. R. R.; “COLLECT”. Delft: Nonius, BV, 1998.
- HSU, F. , YANG, L., CHANG, S. , WANG, L., HSU, C. , LIU, P. & LIN, S. (2007). *Appl.*, 2007.
- JENE, P. G. & IBERS, J. A. *Acta Cryst. C* 56, 246–249, 2000.
- KARLE, J.; HAUPTMAN, H.; “*The phase and magnitudes of structure factors*”. *Acta Crystallography*, v. 3, p. 181–187, 1950.
- KAWADA, M., OHNO, Y., RI, Y., IKOMA, T., YUUGETU, H., ASAI, T., WATANABE, M., YASUDA, N., VAN DEN KROES, B. H., BERG, A. J. J., QUARLES VAN UFFORD, H. C., DIJK, H. & LABADIE, R. P. *Planta Med.* 58, 499–504, 1992.
- LI, Q.; LI, W.; CHENG, J.; GONG, B.; SUN, J.; “*Effect of methyl group on the cooperativity between cation– $\pi$  interaction and NH...O hydrogen bonding*”. *Journal of Molecular Structure*, v. 867, p. 107–110, 2008.
- LI, ZHEN-HUAN & GUO, MING-LIN., *Acta Cryst. E* 63, 01167-01168, 2007
- LINDEN, A.; WÖRLE M.; “*Crystal growth, selection and mounting*” University of
- MARCOS , C. M. S.; **Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais.** *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 2, 351–355, 2007.
- MCMURRY, J. *Química orgânica, Tradução Técnica.* Ana Flavia Nogueira e Izilda Aparecida Bagatin. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, Microbiol. Biotechnol. In the press. DOI: 10.1007/s00253–006–0692–z, 2005.
- MONTANARI, C. A., Planejamento racional de fármacos baseado em produtos naturais. *Química Nova*, São Paulo–SP, v. 24, n. 1, 2001.
- MÜLLER, P.; “*Practical suggestions for better crystal structures*”. *Crystallography Reviews*, v. 15, p. 57–83, 2009.
- MÜLLER, P.; IRMER, R. H.; SPEK, A. L.; SCHNEIDER, T. R.; SAWAYA, M. R.; “*Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*” New York: IUCr – Oxford University Press, 2006.
- NAPOLITANO, H. B.; CARMARGO. J. A.; MARCARENHAS, I. V.; LARIUCCI, C. **Revista Processos Químicos.** P. 35–45, 2007.
- OTWINOWSKI, Z. & MINOR, W. (1997). *Methods Enzymology, Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet. Vol. 276, 307–326. Oxford University Press, 2<sup>a</sup> ed., 2009.
- PINTO, A.C., SILVA, D. H. S., BOLZANI, V. S., LOPES, N. P., Produtos naturais: atualidade, desafios e perspectivas. *Química Nova*, São Paulo–SP, v. 25, n.1, p. 45–61, 2002.
- SAEKI, K., YOU, A., ISEMURA, M., ABE, I., SEKI, T. & NOGUCHI, H. (2000). *Biol. Pharm. Bull.* 23, 1391-1394.

- SARTORI, G., BALLINI, R., BIG, F., BOSIA, G., MAGGI, R. & RIGHI, P. *Chem. Rev.* 104, 199–250, 2004.
- SAYRE, D.; “*The squaring method: a new method for phase determination*”. *Acta Crystallography*, v. 5, p. 60-65, 1952.
- SCHWARZENBACH, D. “*Crystallography*”. Chichester: J. Wiley e Sons, 1996.
- SHELDRICK, G. M. (2008). *Acta Crystallography*. A 64, 112-122, 2008.
- SHELDRICK, G. M.; “*A short history of SHELX*”. *Acta Crystallographica Section A*, v. 64, p. 112-122, 2008.
- SHELDRICK, G. M.; “*SHELXS-97 Program for the solution of crystal structures*”. Germany: University of Gottingen, 1990.
- SHELDRICK, G.M. “*The SHELX-97 Tutorial*”. 1997.
- SPEK, A. L. *J. Appl. Cryst.* 36, 7-13, 2003.
- STEED, J. W.; ATWOOD, J. L.; “*Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*”. New York: Wiley, 2000.
- STOUT, G. H.; JENSEN, L. H.; “*X-Ray Structure Determination*”. New York: Wiley–Interscience, 2<sup>a</sup> ed., 1989. Zürich: The Zürich School of Crystallography, 2009.

## ANEXO 1. Arquivo CIF do Ácido 3,4,5-triacetoxi-benzoico

```
##CIF_1.1

# CIF produced by WinGX routine CIF_UPDATE
# Created on 2011-09-13 at 10:22:49
# Using CIFtbx version 2.6.2 16 Jun 1998

# Dictionary name : cif_core.dic
# Dictionary vers : 2.4
# Request file   : c:\wingx\files\acta.reqdat
# CIF files read : shelxl extract import struct

#----- SECTION 1. GLOBAL INFORMATION -----#

data_global

#----- AUDIT DETAILS -----#

_audit_creation_date      2011-09-13
_audit_creation_method    'WinGX routine CIF_UPDATE'
_audit_conform_dict_name  cif_core.dic
_audit_conform_dict_version 2.4
_audit_conform_dict_location ftp://ftp.iucr.org/pub/cif_core.dic
_audit_update_record      ?

# PROCESSING SUMMARY (IUCr Office Use Only)

_journal_data_validation_number ?

_journal_date_recd_electronic ?
_journal_date_to_coeditor ?
_journal_date_from_coeditor ?
_journal_date_accepted ?
_journal_date_printers_first ?
_journal_date_printers_final ?
_journal_date_proofs_out ?
_journal_date_proofs_in ?
_journal_coeditor_name ?
_journal_coeditor_code ?
_journal_coeditor_notes
;?
;
_journal_techeditor_code ?
_journal_techeditor_notes
;?
;
_journal_coden_ASTM ?
_journal_name_full ?
_journal_year ?
_journal_volume ?
_journal_issue ?
_journal_page_first ?
_journal_page_last ?
_journal_paper_category ?
_journal_suppl_publ_number ?
_journal_suppl_publ_pages ?
```



```

=====
#
# SUBMISSION DETAILS

_publ_contact_author_name      'Carvalho-Jr, Paulo S.'
# Name of author for correspondence

_publ_contact_author_address
;Department of Chemistry
State University of Goiás
Anápolis
Goiás, BR
;
# Address of author for correspondence

_publ_contact_author_email     paulo.junior@ueg.br
_publ_contact_author_fax       '55(62)33281156'
_publ_contact_author_phone     '00(000)0000000'

_publ_contact_letter
;
Submission dated :2011-09-30

Please consider this CIF submission for publication in Acta Cryst. Section
C. I certify that all authors have seen and approved of this submission,
that all have made significant scientific contributions to the work reported,
and that all share responsibility and accountability for the results.

The CIF has passed the Chester CHECKCIF routines and all possible Alerts
have been responded to. The CIF also gives a satisfactory PRINTCIF file.

When you reply by e-mail with your reference number I will return the
Copyright Transfer Form.

The Structure Factor Listing (in CIF format) and any artwork (Schemes,
Figures) as HPGL, PostScript, TIFF or encapsulated PostScript files will be
transferred to Chester by ftp as instructed in Notes for Authors 1.9.

Carvalho-Jr, Paulo S.
;

_publ_requested_journal        'Acta Cryst C'
_publ_requested_category       ? # one of FI/FM/FO

=====
#
# TITLE AND AUTHOR LIST

_publ_section_title
;
The role and influence of water in the crystal structure of
3,4,5-triacetoxbenzoic acid
;
_publ_section_title_footnote
;?
;

```

# The loop structure below should contain the names and addresses of all  
# authors, in the required order of publication. Repeat as necessary.

```
loop_  
_publ_author_name  
_publ_author_footnote  
_publ_author_address  
'Carvalho-Jr, P. S.'  
;Department of Chemistry  
State University of Goias  
Anapolis  
Brazil, BR  
;  
'Napolitano, H. B.'  
;Department of Chemistry  
State University of Goias  
Anapolis  
Brazil, BR  
;  
'Sallum, L. O.'  
;Department of Chemistry  
State University of Goias  
Anapolis  
Brazil, BR  
;  
'Araújo-Neto, J. H.'  
;Department of Chemistry  
State University of Goias  
Anapolis  
Brazil, BR  
;  
'Menezes, A. C. S.'  
;Department of Chemistry  
State University of Goias  
Anapolis  
Brazil, BR  
;  
SOUSA, J. E. F.'  
;Department of Chemistry  
State University of Goiás  
Anapolis  
Brazil, BR  
;  
'Zukermam-Schpector, J.'  
;Department of Chemistry  
Federal University of São Carlos  
São Paulo  
Brazil, BR
```

```
#-----  
#  
# TEXT
```

```
_publ_section_synopsis  
; ?  
;  
# A synopsis (< 40 words) in place of the ? character is REQUIRED for  
# inorganic structure papers in Acta Cryst C.
```

#

\_publ\_section\_abstract

;

The synthetic anhydrous acid C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> is a new polymorph of the structures which crystallizes in the centrosymmetric space group P-1 and Z = 2. The structure forms a dimer involving O...OH carboxylic groups between cell while the water molecule create a dimer between the all molecules of structures of unit cell . The absence of water in the lattice reduces the contacts of molecules, such the dimer COOH is reproduced by C-H...O for to establish the crystal.

;

# Replace the ? character with a concise structurally-informative abstract

# The abstract should state the formula and systematic compound name if not

# already in the title. It should also report any crystallographic symmetry

# (not 1) required of the structure by the space group. Do not give crystal

# data here.

#

\_publ\_section\_comment

;

Gallic acid is an essential structural unit of polyphenol which displays a pronounced biological activity such an antioxidative (artigo), antimutagenic, anticarcinogenic (artigo) and anti-inflammatory actives. Despite these characteristics they have been extensively studied. Many of these compounds are synthesized and have the structure known such the 3,4,5-Triacetoxbenzoic Acid (reference). This compound is one of the simple carboxylic acid systems that form hydrates constituting other derivate. We report here the anhydrous structures of compound (Fig. 1), which we compare with the structures in the recent literature. The significance of this study lies in to show the roles in their crystal packing and the aggregations occurring via hydrogen bonds in two crystalline forms.

The 3,4,5-triacetoxbenzoic acid is an acetates meta and para-substituted phenolic acids.

The compound shows two forms in the centrosymmetric triclinic system that differs in the presence of one molecules of water. The Li & Guo (2007) obtained the hemihydrated crystal structure when they used the ethanol/water system crystallization and the crystal structure is anhydrous using methanol as reported in this work.

As expected, the hydrated structure shows the unit-cell two (2,23) times bigger than the anhydrous form and asymmetric unit is composed by two independent molecules with water. The molecules are conformers which differ just a rotation of 158.09° in the dihedral angles C3-C1-C2-O1. The benzene rings are planar and the acetates group remains in alternate orientation with a C9-C8-O3-C4; C11-C10-O5-C5 and C13-C12-O7-C6 angle of 174.3(4)°; -174.2(3)° and 177.5(3)° respectively for ?-molecules and -178.1(4)°; 178,1(4)° and -177.0(4)° for the same angle in the ?-molecule (table 1). Indeed, the conformers exhibit different further weak interactions in the oxygen atoms of acetox groups (Fig. 2). The ?-molecules present contacts in the O13 and O14 of para-position that are inexistent in other conformers and the water contributes to C17-H17...O4 of ?-molecules that setting the group orientation. Therefore, the non-classical interactions are focused in quantity and orientation on the ?-conformer. The opposite case, the conformation in the crystal anhydrous has similar to ?-conformer: the plane aromatic ring with a C9-C8-O3-C4; C11-C10-O5-C5 and C13-C12-O7-C6 angle of -169,53(2)°; -165,7(2)° and 175.8(2)°. These value show a short deviations in the position of 3-meta and para-acetates due supramolecular patterns disparities (Fig. 3). The both crystal structure are stabilized by centrosymmetric hydrogen-bonded cyclic. In the anhydrous lattice, the O1-H1...O2 (Table 1) links two molecules of neighboring cell and the arrangement between the -COOH are planar whereas in the compound (II), the water molecule is linked to the 3,4,5-triacethoxbenzoic acid by a bifurcated donor hydrogen bond to two acceptor acetates groups, as represented by O1-H1...O17, O9-H9...O2, O17-H17...O10 generating a triad that is linked to the adjacent by O17-H17...O4 at (x, y, z) and (-x+1,-y+1,-z+1) forming a large dimer between the four molecules of cell (Fig. 4). The benzene rings are parallel in the cell of anhydrous crystal whereas in the hydrate the water removes the planarity of the system such that the ?-conformers is rotated 19.62° with respect to other.

It is convenient to describe actions of weaker hydrogen bonds in the crystal since the C-H...O led to the formation of a three-dimensional of dimmers. For compound (I), the symmetry-related pairs of C7-H7...O6 link adjacent molecules at [symmetry code: -x, -y+1, -z+1] and C11-H11...O6

(Table 1) translate the dimmer along  $z$  at  $(x, y, z)$  and  $(-x, -y+2, -z+1)$ . It is important to note that the absence of water reduces the number of C–H...O in the molecules such in the crystal hydrated the dimmers are associated in three ways. The first involves the close contact C13–H13A ...O10(i) [symmetry code: (i)  $x+1, y, z$ ] that grown a large dimmer at along a axis while second refer to C9–H9B...O9 executing the same role along the b axis at  $(x, y, z)$  and  $(x, y-1, z)$ . The other form is by C11 –H11B ...O16 (ii); C24 –H24C ...O12(iii) and C26 –H26B ...O14 (Table 1). molecules generated by  $(x, y, z)$  and  $(-x, 2 - y, 1 - z)$  form offset dimmers. However, one feature in common between both crystal the C–H...O association are dimmeric. The supramolecular architecture for tow crystals are listed in the table 01

```

;
# For Acta C submissions, replace the ? character with an informative Comment
# section which provides significant added value to the numerical data freely
# available in the CIF.
#

```

```

_publ_section_acknowledgements
;

```

The authors thanks the Brazilian Federal Agency CAPES anf the Federal University of São Carlos.

```

;
_publ_section_related_literature
; ?
;

```

```

_publ_section_references
;

```

Bruker (2007) APEX2 (Version 2.1–4), SAINT (version 7.34A), SADABS (version 2007/4), BrukerAXS Inc, Madison, Wisconsin, USA.

Cambridge Structural Database: Allen, F. R. (2002). *Acta Cryst.* B58, 380–388.

COLLECT: Nonius [or Hooft, R. W. W.] (1998). COLLECT. Nonius BV, Delft, The Netherlands.

DENZO/SCALEPACK: Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography, Part A*, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.

ORTEP–3: Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.

SHELX Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112–122.

WinGX: Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837–838.

```

# _____
_publ_section_figure_captions
;

```

Fig. 1. The independent components of (I), showing the atom–labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level and, for the sake of clarity, only the major component of the anion is shown.

Fig. 2. The major (full lines) and minor (broken lines) components of the anion: for the sake of clarity, the H atoms have been omitted.

Fig. 3. Part of the crystal structure of (I), showing formation of a chain along [110]. For the sake of clarity, H atoms bonded to C atoms have been omitted, and only the major orientation of the anion is shown. Atoms

marked with an asterisk (\*) or a hash (#) are at the symmetry positions  $(-1+x, -1+y, z)$  and  $(1+x, 1+y, z)$  respectively.

Fig. 4. The independent components of (I), showing the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level and, for the sake of clarity, only the major component of the anion is shown.

Fig. 5. The major (full lines) and minor (broken lines) components of the anion: for the sake of clarity, the H atoms have been omitted.

;  
#

---

\_publ\_section\_table\_legends

;

Table 1. Selected geometric parameters (%A, %) for compound (I)

Table 2. Hydrogen bond parameters (%A, %) for compound (I)

;  
#

---

\_publ\_section\_exptl\_prep

;

Samples of compounds (I) were prepared by acetic anhydride esterification in the hydroxyl group of gallic acid following a reported general procedure (Sartori et al., 2004; Jene & Ibers, 2000). The colorless crystals suitable for single-crystal X-ray diffraction were grown by slow evaporation, at 10°C of solutions in a methanol.

;

# Replace the ? character with concise details including reagent quantities and reaction conditions of compound preparation. A reference may suffice, but do give sufficient brief details if the method is unpublished or deviates from a published method. Also give the crystallisation procedure and solvent(s). This is a good place to give any physical details such as analytical and supportive spectroscopic data, and melting point if known. Long lists of spectroscopic data should not be given here but should be placed in the \_exptl\_special\_details section of the CIF.

#

---

\_publ\_section\_exptl\_refinement

;

Crystals of (I) are triclinic; space group P1 was chosen as All other non-H atoms were refined anisotropically. H atoms were visible in difference maps and were subsequently treated as riding atoms with distances C—H = 0.98 (CH<sub>3</sub>) and O—H = 0.84 Å. In the absence of any significant anomalous scattering, the Flack (1983) parameter was indeterminate (Flack & Bernardinelli, 2000).

;

# Replace the ? character with concise details of any UNUSUAL aspects of the data collection and structure analysis.  
# If H atoms were not treated as "constrained", details of how they were allowed for and range of refined X—H distances MUST be given here. For constrained X—H distances, report the ranges of the various X—H dimensions and treatment of U(H).  
# Routine statements about data collection and processing, structure solution methods or anisotropic refinement should NOT be given here (this information is generated automatically from other details in the CIF).  
# Note that if RESTRAINTS are used in the refinement, concise details of what these were should either be given here or in the

```
# _refinement_special
#
#----- SECTION 2. COMPOUND(S) DETAILS -----#
```

```
data_shelxl
```

```
_audit_creation_date      2011-09-13T10:22:49-00:00
_audit_creation_method    'WinGX routine CIF_UPDATE'
```

```
=====
```

```
# CHEMICAL DATA
```

```
_chemical_name_systematic
;
3,4,5-triacetoxbenzoic acid
;
_chemical_name_common      3,4,5-triacetoxbenzoic acid
_chemical_formula_moiety   'C13 H12 O8'
_chemical_formula_sum      'C13 H12 O8'
_chemical_formula_weight   296.23
```

```
=====
```

```
# CRYSTAL DATA
```

```
_symmetry_cell_setting    triclinic
_symmetry_space_group_name_H-M   P_-1
_symmetry_space_group_name_Hall  '-P 1'
loop_
  _symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-x, -y, -z'

_cell_length_a            8.3990(11)
_cell_length_b            8.4870(8)
_cell_length_c            9.8050(11)
_cell_angle_alpha         87.999(7)
_cell_angle_beta          82.508(6)
_cell_angle_gamma         88.714(7)
_cell_volume               692.42(14)
_cell_formula_units_Z      2
_cell_measurement_reflns_used  2868
_cell_measurement_theta_min  0
_cell_measurement_theta_max  0
_cell_measurement_temperature 293(2)
_exptl_crystal_description  prism
_exptl_crystal_colour      colourless
_exptl_crystal_size_max    0
_exptl_crystal_size_mid    0
_exptl_crystal_size_min    0
_exptl_crystal_density_diffn  1.421
_exptl_crystal_density_method 'not measured'
_exptl_crystal_F_000       308
_exptl_absorpt_coefficient_mu 0.12
_exptl_absorpt_correction_type none
```

```
=====
```

# EXPERIMENTAL DATA

```
_exptl_special_details
;
?
;
_diffrn_ambient_temperature      293(2)
_diffrn_radiation_type           MoK\alpha
_diffrn_radiation_wavelength     0.71073
_diffrn_radiation_monochromator   graphite
_diffrn_measurement_device_type   KappaCCD
_diffrn_measurement_method       CCD
_diffrn_detector_area_resol_mean  9
_diffrn_reflns_number            2915
_diffrn_reflns_av_unetI/netI     0.0247
_diffrn_reflns_theta_min         3.14
_diffrn_reflns_theta_max        26.74
_diffrn_reflns_theta_full        26.74
_diffrn_measured_fraction_theta_max
                                0.987
_diffrn_measured_fraction_theta_full
                                0.987
_diffrn_reflns_limit_h_min       0
_diffrn_reflns_limit_h_max       10
_diffrn_reflns_limit_k_min       -10
_diffrn_reflns_limit_k_max       10
_diffrn_reflns_limit_l_min       -12
_diffrn_reflns_limit_l_max       12
```

=====

# STRUCTURE SOLUTION

```
_atom_sites_solution_primary     direct
_atom_sites_solution_secondary    difmap
_atom_sites_solution_hydrogens    geom
```

=====

# REFINEMENT DATA

```
_refine_special_details
;
Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor  $wR$  and
goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional R-factors  $R$  are based
on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of
 $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is
not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based
on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and R-
factors based on ALL data will be even larger.
;
_reflns_number_total             2915
_reflns_number_gt                2291
_reflns_threshold_expression      $> 2\sigma(I)$ 
_refine_ls_structure_factor_coef   $Fsqd$ 
_refine_ls_matrix_type           full
_refine_ls_R_factor_all          0.0615
```

```

_refine_ls_R_factor_gt      0.0472
_refine_ls_wR_factor_ref    0.14
_refine_ls_goodness_of_fit_ref 1.033
_refine_ls_restrained_S_all 1.033
_refine_ls_number_reflns    2915
_refine_ls_number_parameters 195
_refine_ls_number_restraints 0
_refine_ls_hydrogen_treatment constr
_refine_ls_weighting_scheme  calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0832P)^2^+0.1190P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3'
_refine_ls_shift/su_max     0
_refine_ls_shift/su_mean    0
_refine_diff_density_max    0.298
_refine_diff_density_min    -0.22
_refine_diff_density_rms    0.041
_refine_ls_extinction_method SHELXL
_refine_ls_extinction_coef  0.04(2)
loop_
  _atom_type_symbol
  _atom_type_description
  _atom_type_scatter_dispersion_real
  _atom_type_scatter_dispersion_imag
  _atom_type_scatter_source
C C 0.0033 0.0016 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
H H 0 0 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
O O 0.0106 0.006 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'

_computing_data_collection 'Collect (Hooft, 1998)'
_computing_cell_refinement
'HKL Scalepack (Otwinowski & Minor 1997)'
_computing_data_reduction
'HKL Denzo and Scalepack (Otwinowski & Minor 1997)'
_computing_structure_refinement 'SHELXL-97 (Sheldrick, 2008)'
_computing_molecular_graphics 'Ortep-3 for Windows (Farrugia, 1997)'
_computing_publication_material
'WinGX publication routines (Farrugia, 1999)'

```

#=====

#### # ATOMIC COORDINATES AND DISPLACEMENT PARAMETERS

```

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_U_iso_or_equiv
  _atom_site_adp_type
  _atom_site_calc_flag
  _atom_site_refinement_flags
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_disorder_assembly
  _atom_site_disorder_group
  _atom_site_type_symbol
O5 0.28281(13) 0.73845(12) 0.29509(11) 0.0462(3) Uani d . 1 . . O
O7 0.19426(14) 0.48735(13) 0.46819(10) 0.0467(3) Uani d . 1 . . O
O3 0.25535(13) 0.72136(14) 0.01084(12) 0.0512(3) Uani d . 1 . . O

```



C2 0.12910(18) 0.32875(18) 0.13683(15) 0.0419(4) Uani d . 1 . . C  
O2 0.08721(15) 0.17357(15) -0.05046(12) 0.0571(4) Uani d . 1 . . O  
C5 0.22739(17) 0.60392(17) 0.24234(15) 0.0398(4) Uani d . 1 . . C  
C4 0.22106(18) 0.59330(18) 0.10237(15) 0.0409(4) Uani d . 1 . . C  
O6 0.03519(15) 0.79464(14) 0.40199(14) 0.0596(4) Uani d . 1 . . O  
C7 0.13410(19) 0.33692(18) 0.27777(15) 0.0428(4) Uani d . 1 . . C  
H7 0.1026 0.2519 0.3368 0.051 Uiso calc R 1 . . H  
C6 0.18657(18) 0.47334(18) 0.32796(14) 0.0413(4) Uani d . 1 . . C  
O1 0.0295(2) 0.07067(15) 0.16241(14) 0.0740(5) Uani d . 1 . . O  
H1 -0.0099 0.0018 0.1215 0.111 Uiso calc R 1 . . H  
C3 0.17382(18) 0.45649(19) 0.05012(15) 0.0426(4) Uani d . 1 . . C  
H3 0.1719 0.4497 -0.0441 0.051 Uiso calc R 1 . . H  
O8 0.40441(18) 0.31865(19) 0.45567(15) 0.0746(4) Uani d . 1 . . O  
C1 0.0788(2) 0.18179(19) 0.07740(16) 0.0463(4) Uani d . 1 . . C  
C8 0.4118(2) 0.7637(2) -0.01998(19) 0.0563(5) Uani d . 1 . . C  
C10 0.1756(2) 0.81923(18) 0.38765(16) 0.0455(4) Uani d . 1 . . C  
C12 0.3086(2) 0.3986(2) 0.52381(17) 0.0491(4) Uani d . 1 . . C  
O4 0.51515(17) 0.7117(2) 0.04304(17) 0.0796(5) Uani d . 1 . . O  
C11 0.2621(3) 0.9333(2) 0.4602(2) 0.0672(6) Uani d . 1 . . C  
H11A 0.186 0.9957 0.518 0.101 Uiso calc R 1 . . H  
H11B 0.3242 1.0009 0.394 0.101 Uiso calc R 1 . . H  
H11C 0.3323 0.8773 0.5156 0.101 Uiso calc R 1 . . H  
C13 0.2927(3) 0.4180(3) 0.67474(18) 0.0699(6) Uani d . 1 . . C  
H13A 0.3813 0.3654 0.711 0.105 Uiso calc R 1 . . H  
H13B 0.1938 0.3729 0.717 0.105 Uiso calc R 1 . . H  
H13C 0.2928 0.5281 0.6939 0.105 Uiso calc R 1 . . H  
C9 0.4294(3) 0.8815(3) -0.1374(2) 0.0830(7) Uani d . 1 . . C  
H9A 0.5311 0.9322 -0.1417 0.125 Uiso calc R 1 . . H  
H9B 0.3443 0.9591 -0.1243 0.125 Uiso calc R 1 . . H  
H9C 0.4242 0.829 -0.2218 0.125 Uiso calc R 1 . . H

loop\_

\_atom\_site\_aniso\_label  
\_atom\_site\_aniso\_U\_11  
\_atom\_site\_aniso\_U\_22  
\_atom\_site\_aniso\_U\_33  
\_atom\_site\_aniso\_U\_12  
\_atom\_site\_aniso\_U\_13  
\_atom\_site\_aniso\_U\_23  
O5 0.0475(6) 0.0460(6) 0.0441(6) -0.0050(5) 0.0009(5) -0.0116(5)  
O7 0.0606(7) 0.0499(6) 0.0305(5) 0.0020(5) -0.0081(5) -0.0073(4)  
O3 0.0495(7) 0.0576(7) 0.0453(6) -0.0048(5) -0.0037(5) 0.0092(5)  
C2 0.0443(8) 0.0457(8) 0.0373(8) 0.0036(6) -0.0097(6) -0.0083(6)  
O2 0.0655(8) 0.0650(8) 0.0428(6) -0.0069(6) -0.0098(5) -0.0172(5)  
C5 0.0399(8) 0.0410(8) 0.0386(8) 0.0015(6) -0.0043(6) -0.0076(6)  
C4 0.0400(8) 0.0470(8) 0.0350(7) 0.0023(6) -0.0027(6) 0.0003(6)  
O6 0.0538(8) 0.0538(7) 0.0682(8) 0.0046(5) 0.0040(6) -0.0090(6)  
C7 0.0518(9) 0.0409(8) 0.0362(8) 0.0020(6) -0.0073(6) -0.0037(6)  
C6 0.0469(8) 0.0472(8) 0.0303(7) 0.0036(6) -0.0063(6) -0.0058(6)  
O1 0.1233(13) 0.0495(8) 0.0544(8) -0.0200(8) -0.0271(8) -0.0044(6)  
C3 0.0430(8) 0.0532(9) 0.0323(7) 0.0039(6) -0.0070(6) -0.0056(6)  
O8 0.0782(10) 0.0898(10) 0.0590(8) 0.0259(8) -0.0230(7) -0.0138(7)  
C1 0.0533(9) 0.0466(9) 0.0408(8) 0.0035(7) -0.0125(7) -0.0070(7)  
C8 0.0537(11) 0.0607(11) 0.0513(10) -0.0061(8) 0.0071(8) -0.0071(8)  
C10 0.0553(10) 0.0379(8) 0.0415(8) 0.0051(7) 0.0002(7) -0.0018(6)  
C12 0.0558(10) 0.0533(9) 0.0398(8) -0.0046(7) -0.0116(7) -0.0021(7)  
O4 0.0488(8) 0.1022(12) 0.0851(11) 0.0002(7) -0.0002(7) 0.0006(9)  
C11 0.0792(13) 0.0554(11) 0.0683(12) -0.0001(9) -0.0085(10) -0.0230(9)

C13 0.0812(14) 0.0925(15) 0.0387(9) -0.0098(11) -0.0176(9) 0.0017(9)  
C9 0.0932(17) 0.0869(15) 0.0635(13) -0.0263(13) 0.0117(11) 0.0086(11)

#

---

# MOLECULAR GEOMETRY

\_geom\_special\_details

;

All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

;

loop\_

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_1

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_2

\_geom\_bond\_site\_symmetry\_2

\_geom\_bond\_distance

\_geom\_bond\_publ\_flag

O5 C10 . 1.3811(19) ?

O5 C5 . 1.3840(18) ?

O7 C12 . 1.364(2) ?

O7 C6 . 1.3942(17) ?

O3 C8 . 1.363(2) ?

O3 C4 . 1.3957(19) ?

C2 C3 . 1.382(2) ?

C2 C7 . 1.392(2) ?

C2 C1 . 1.487(2) ?

O2 C1 . 1.251(2) ?

C5 C4 . 1.387(2) ?

C5 C6 . 1.388(2) ?

C4 C3 . 1.372(2) ?

O6 C10 . 1.191(2) ?

C7 C6 . 1.377(2) ?

C7 H7 . 0.93 ?

O1 C1 . 1.276(2) ?

O1 H1 . 0.82 ?

C3 H3 . 0.93 ?

O8 C12 . 1.192(2) ?

C8 O4 . 1.197(2) ?

C8 C9 . 1.493(3) ?

C10 C11 . 1.478(2) ?

C12 C13 . 1.483(2) ?

C11 H11A . 0.96 ?

C11 H11B . 0.96 ?

C11 H11C . 0.96 ?

C13 H13A . 0.96 ?

C13 H13B . 0.96 ?

C13 H13C . 0.96 ?

C9 H9A . 0.96 ?

C9 H9B . 0.96 ?

C9 H9C . 0.96 ?

loop\_

\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_1  
 \_geom\_angle\_atom\_site\_label\_2  
 \_geom\_angle\_atom\_site\_label\_3  
 \_geom\_angle  
 \_geom\_angle\_site\_symmetry\_1  
 \_geom\_angle\_site\_symmetry\_3  
 \_geom\_angle\_publ\_flag  
 C10 O5 C5 116.74(12) . . ?  
 C12 O7 C6 117.10(12) . . ?  
 C8 O3 C4 117.80(13) . . ?  
 C3 C2 C7 120.24(14) . . ?  
 C3 C2 C1 119.20(13) . . ?  
 C7 C2 C1 120.54(14) . . ?  
 O5 C5 C4 120.81(13) . . ?  
 O5 C5 C6 120.31(13) . . ?  
 C4 C5 C6 118.75(13) . . ?  
 C3 C4 C5 120.40(14) . . ?  
 C3 C4 O3 117.67(13) . . ?  
 C5 C4 O3 121.88(14) . . ?  
 C6 C7 C2 118.67(15) . . ?  
 C6 C7 H7 120.7 . . ?  
 C2 C7 H7 120.7 . . ?  
 C7 C6 C5 121.53(13) . . ?  
 C7 C6 O7 120.92(14) . . ?  
 C5 C6 O7 117.50(13) . . ?  
 C1 O1 H1 109.5 . . ?  
 C4 C3 C2 120.33(14) . . ?  
 C4 C3 H3 119.8 . . ?  
 C2 C3 H3 119.8 . . ?  
 O2 C1 O1 124.10(15) . . ?  
 O2 C1 C2 119.14(15) . . ?  
 O1 C1 C2 116.75(14) . . ?  
 O4 C8 O3 122.35(17) . . ?  
 O4 C8 C9 127.38(19) . . ?  
 O3 C8 C9 110.26(18) . . ?  
 O6 C10 O5 122.05(15) . . ?  
 O6 C10 C11 128.00(16) . . ?  
 O5 C10 C11 109.94(15) . . ?  
 O8 C12 O7 122.31(15) . . ?  
 O8 C12 C13 127.41(17) . . ?  
 O7 C12 C13 110.28(15) . . ?  
 C10 C11 H11A 109.5 . . ?  
 C10 C11 H11B 109.5 . . ?  
 H11A C11 H11B 109.5 . . ?  
 C10 C11 H11C 109.5 . . ?  
 H11A C11 H11C 109.5 . . ?  
 H11B C11 H11C 109.5 . . ?  
 C12 C13 H13A 109.5 . . ?  
 C12 C13 H13B 109.5 . . ?  
 H13A C13 H13B 109.5 . . ?  
 C12 C13 H13C 109.5 . . ?  
 H13A C13 H13C 109.5 . . ?  
 H13B C13 H13C 109.5 . . ?  
 C8 C9 H9A 109.5 . . ?  
 C8 C9 H9B 109.5 . . ?  
 H9A C9 H9B 109.5 . . ?  
 C8 C9 H9C 109.5 . . ?  
 H9A C9 H9C 109.5 . . ?

H9B C9 H9C 109.5 . . ?

loop\_

\_geom\_torsion\_atom\_site\_label\_1  
\_geom\_torsion\_atom\_site\_label\_2  
\_geom\_torsion\_atom\_site\_label\_3  
\_geom\_torsion\_atom\_site\_label\_4  
\_geom\_torsion  
\_geom\_torsion\_site\_symmetry\_1  
\_geom\_torsion\_site\_symmetry\_2  
\_geom\_torsion\_site\_symmetry\_3  
\_geom\_torsion\_site\_symmetry\_4  
\_geom\_torsion\_publ\_flag  
C10 O5 C5 C4 118.38(15) . . . . ?  
C10 O5 C5 C6 -65.66(18) . . . . ?  
O5 C5 C4 C3 176.61(13) . . . . ?  
C6 C5 C4 C3 0.6(2) . . . . ?  
O5 C5 C4 O3 -6.1(2) . . . . ?  
C6 C5 C4 O3 177.87(13) . . . . ?  
C8 O3 C4 C3 -109.24(16) . . . . ?  
C8 O3 C4 C5 73.41(19) . . . . ?  
C3 C2 C7 C6 -1.0(2) . . . . ?  
C1 C2 C7 C6 177.83(14) . . . . ?  
C2 C7 C6 C5 2.8(2) . . . . ?  
C2 C7 C6 O7 -179.82(13) . . . . ?  
O5 C5 C6 C7 -178.71(13) . . . . ?  
C4 C5 C6 C7 -2.7(2) . . . . ?  
O5 C5 C6 O7 3.9(2) . . . . ?  
C4 C5 C6 O7 179.91(13) . . . . ?  
C12 O7 C6 C7 69.56(19) . . . . ?  
C12 O7 C6 C5 -113.00(16) . . . . ?  
C5 C4 C3 C2 1.2(2) . . . . ?  
O3 C4 C3 C2 -176.16(13) . . . . ?  
C7 C2 C3 C4 -1.1(2) . . . . ?  
C1 C2 C3 C4 -179.86(14) . . . . ?  
C3 C2 C1 O2 4.3(2) . . . . ?  
C7 C2 C1 O2 -174.54(15) . . . . ?  
C3 C2 C1 O1 -175.93(15) . . . . ?  
C7 C2 C1 O1 5.3(2) . . . . ?  
C4 O3 C8 O4 -11.5(3) . . . . ?  
C4 O3 C8 C9 169.52(16) . . . . ?  
C5 O5 C10 O6 -14.3(2) . . . . ?  
C5 O5 C10 C11 165.65(14) . . . . ?  
C6 O7 C12 O8 4.1(2) . . . . ?  
C6 O7 C12 C13 -175.75(15) . . . . ?

loop\_

\_geom\_hbond\_atom\_site\_label\_D  
\_geom\_hbond\_atom\_site\_label\_H  
\_geom\_hbond\_atom\_site\_label\_A  
\_geom\_hbond\_distance\_DH  
\_geom\_hbond\_distance\_HA  
\_geom\_hbond\_distance\_DA  
\_geom\_hbond\_angle\_DHA  
\_geom\_hbond\_site\_symmetry\_A  
\_geom\_hbond\_publ\_flag

```

#
# Hydrogen bonding scheme
# =====
#
# D H A D-H H...A D...A D-H...A symm publ
# - - - - -
N1 H1A N11 0.92 2.05 2.799(8) 138 . y
N8 H8B N4 0.92 2.00 2.758(8) 138 . y
O25 H25 O23 0.84 1.98 2.721(12) 146 . y
O35 H35 O31 0.84 2.14 2.60(5) 114 . n
N4 H4 O22 0.92 2.17 3.046(15) 160 . y
N4 H4 O32 0.92 2.29 3.17(4) 159 . n
N8 H8A O21 0.92 1.78 2.702(14) 179 . y
N8 H8A O31 0.92 1.87 2.78(5) 171 . n
O41 H41 O22 0.84 1.89 2.708(16) 165 . y
O51 H51 O24 0.84 1.86 2.691(9) 168 . y
O51 H51 O34 0.84 2.25 3.005(18) 150 . n
N1 H1B O23 0.92 1.85 2.760(11) 172 1_445 y
N1 H1B O33 0.92 1.68 2.60(4) 173 1_445 n
N11 H11 O24 0.92 2.21 3.094(8) 161 1_445 y
N11 H11 O34 0.92 2.18 3.06(2) 158 1_445 n
C2 H2B O21 0.99 2.45 3.39(2) 159 1_455 n

```

```

data_II
_audit_creation_method SHELXL-97
_chemical_name_systematic
;
5-Carboxybenzene-1,2,3-triyl triacetate hemihydrate
;
_chemical_name_common ?
_chemical_formula_moiety 'C13 H12 O8, 0.5H2 O'
_chemical_formula_sum 'C13 H13 O8.5'
_chemical_formula_iupac 'C13 H12 O8, 0.5H2 O'
_chemical_formula_weight 305.24
_chemical_melting_point ?
_symmetry_cell_setting triclinic
_symmetry_space_group_name_H-M 'P-1'
_symmetry_space_group_name_Hall '-p 1'
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'x, y, z'
'-x, -y, -z'
_cell_length_a 8.4384(18)
_cell_length_b 9.797(2)
_cell_length_c 19.276(4)
_cell_angle_alpha 83.705(4)
_cell_angle_beta 81.735(4)
_cell_angle_gamma 78.980(4)
_cell_volume 1542.4(6)
_cell_formula_units_Z 4
_cell_measurement_reflns_used 1659
_cell_measurement_theta_min 2.30
_cell_measurement_theta_max 22.06
_cell_measurement_temperature 294(2)
_exptl_crystal_description Prism
_exptl_crystal_colour Colorless
_exptl_crystal_size_max 0.22
_exptl_crystal_size_mid 0.20

```

```

_exptl_crystal_size_min 0.16
_exptl_crystal_density_diffn 1.314
_exptl_crystal_density_meas ?
_exptl_crystal_density_method 'not measured'
_exptl_crystal_F_000 636
_exptl_absorpt_coefficient_mu 0.113
_exptl_absorpt_correction_type multi-scan
_exptl_absorpt_process_details '(SADABS; Sheldrick,1996)'
_exptl_absorpt_correction_T_min 0.971
_exptl_absorpt_correction_T_max 0.984
_diffn_ambient_temperature 294(2)
_diffn_radiation_type MoK\alpha
_diffn_radiation_wavelength 0.71073
_diffn_radiation_source 'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator graphite
_diffn_measurement_device_type 'Bruker SMART CCD area-detector'
_diffn_measurement_method '\f and \w'
_diffn_detector_area_resol_mean ?
_diffn_reflns_number 8005
_diffn_reflns_av_R_equivalents 0.0288
_diffn_reflns_av_sigmal/netI 0.0681
_diffn_reflns_theta_min 2.13
_diffn_reflns_theta_max 25.02
_diffn_reflns_theta_full 25.02
_diffn_measured_fraction_theta_max 0.994
_diffn_measured_fraction_theta_full 0.994
_diffn_reflns_limit_h_min -7
_diffn_reflns_limit_h_max 10
_diffn_reflns_limit_k_min -11
_diffn_reflns_limit_k_max 11
_diffn_reflns_limit_l_min -22
_diffn_reflns_limit_l_max 17
_diffn_standards_number 0
_diffn_standards_interval_count ?
_diffn_standards_interval_time ?
_diffn_standards_decay_% 0
_refine_special_details
;
Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor wR and
goodness of fit S are based on  $F^2$ , conventional R-factors R are based
on F, with F set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of
 $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is
not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based
on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on F, and R-
factors based on ALL data will be even larger.
;
_reflns_number_total 5397
_reflns_number_gt 2633
_reflns_threshold_expression  $I > 2\sigma(I)$ 
_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type full
_refine_ls_R_factor_all 0.1302
_refine_ls_R_factor_gt 0.0546
_refine_ls_wR_factor_gt 0.1337
_refine_ls_wR_factor_ref 0.1732
_refine_ls_goodness_of_fit_ref 0.994
_refine_ls_restrained_S_all 1.101
_refine_ls_number_reflns 5397

```

```

_refine_ls_number_parameters 389
_refine_ls_number_restraints 42
_refine_ls_hydrogen_treatment constr
_refine_ls_weighting_scheme calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0718P)^2^+0.5172P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3'
_atom_sites_solution_hydrogens 'geom, difmap for H2O'
_atom_sites_solution_primary direct
_atom_sites_solution_secondary difmap
_refine_ls_shift/su_max 0.000
_refine_ls_shift/su_mean 0.000
_refine_diff_density_max 0.393
_refine_diff_density_min -0.187
_refine_ls_extinction_method none
_refine_ls_extinction_coef ?
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_description
_atom_type_scatter_dispersion_real
_atom_type_scatter_dispersion_imag
_atom_type_scatter_source
C C 0.0033 0.0016 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
H H 0.0000 0.0000 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
O O 0.0106 0.0060 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
_computing_data_collection 'SMART (Bruker, 2000)'
_computing_cell_refinement 'SMART (Bruker, 2000)'
_computing_data_reduction 'SAINT'
_computing_structure_solution 'SHELXS97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_structure_refinement 'SHELXL97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_molecular_graphics 'SHELXTL (Sheldrick, 2001)'
_computing_publication_material SHELXTL
loop_
_atom_site_type_symbol
_atom_site_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags
_atom_site_occupancy
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
C C1 0.6844(5) 0.4509(5) 0.4504(2) 0.0576(10) Uani d . 1 . .
C C2 0.7726(4) 0.3702(4) 0.50722(18) 0.0458(9) Uani d . 1 . .
C C3 0.7899(4) 0.2254(4) 0.51472(19) 0.0515(10) Uani d . 1 . .
H H3 0.7426 0.1795 0.4856 0.062 Uiso calc R 1 . .
C C4 0.8772(4) 0.1513(3) 0.56542(19) 0.0481(9) Uani d . 1 . .
C C5 0.9535(4) 0.2161(4) 0.60784(18) 0.0471(9) Uani d . 1 . .
C C6 0.9344(4) 0.3609(4) 0.60049(18) 0.0463(9) Uani d . 1 . .
C C7 0.8426(4) 0.4371(4) 0.55099(18) 0.0471(9) Uani d . 1 . .
H H7 0.8278 0.5341 0.5471 0.056 Uiso calc R 1 . .
C C8 0.7875(6) -0.0546(4) 0.6161(2) 0.0683(12) Uani d . 1 . .
C C9 0.8200(7) -0.2075(4) 0.6117(3) 0.1088(18) Uani d U 1 . .
H H9A 0.8161 -0.2271 0.5643 0.163 Uiso calc R 1 . .
H H9B 0.7391 -0.2484 0.6428 0.163 Uiso calc R 1 . .
H H9C 0.9258 -0.2460 0.6250 0.163 Uiso calc R 1 . .

```

C C10 1.1896(5) 0.0604(4) 0.6350(3) 0.0652(11) Uani d . 1 . .  
 C C11 1.2604(6) -0.0258(5) 0.6951(3) 0.1014(17) Uani d . 1 . .  
 H H11A 1.3585 -0.0863 0.6779 0.152 Uiso calc R 1 . .  
 H H11B 1.1837 -0.0810 0.7194 0.152 Uiso calc R 1 . .  
 H H11C 1.2850 0.0340 0.7268 0.152 Uiso calc R 1 . .  
 C C12 0.9510(5) 0.4351(4) 0.7100(2) 0.0572(11) Uani d . 1 . .  
 C C13 1.0469(6) 0.5030(5) 0.7504(2) 0.0891(15) Uani d . 1 . .  
 H H13A 1.1415 0.4377 0.7620 0.134 Uiso calc R 1 . .  
 H H13B 0.9813 0.5328 0.7928 0.134 Uiso calc R 1 . .  
 H H13C 1.0799 0.5824 0.7224 0.134 Uiso calc R 1 . .  
 C C14 0.5072(5) 0.5351(5) 0.7588(2) 0.0659(12) Uani d . 1 . .  
 C C15 0.5689(4) 0.5953(4) 0.81504(19) 0.0526(10) Uani d . 1 . .  
 C C16 0.6035(4) 0.5126(4) 0.87630(19) 0.0522(10) Uani d . 1 . .  
 H H16 0.5887 0.4202 0.8822 0.063 Uiso calc R 1 . .  
 C C17 0.6597(4) 0.5693(4) 0.92759(19) 0.0494(9) Uani d . 1 . .  
 C C18 0.6792(4) 0.7070(4) 0.9202(2) 0.0534(10) Uani d . 1 . .  
 C C19 0.6462(5) 0.7878(4) 0.8590(2) 0.0548(10) Uani d . 1 . .  
 C C20 0.5909(4) 0.7333(4) 0.8065(2) 0.0585(11) Uani d . 1 . .  
 H H20 0.5684 0.7883 0.7654 0.070 Uiso calc R 1 . .  
 C C21 0.8238(6) 0.3969(6) 0.9927(3) 0.0839(15) Uani d . 1 . .  
 C C22 0.8333(6) 0.3206(6) 1.0631(3) 0.110(2) Uani d . 1 . .  
 H H22A 0.9230 0.2437 1.0604 0.166 Uiso calc R 1 . .  
 H H22B 0.7339 0.2859 1.0786 0.166 Uiso calc R 1 . .  
 H H22C 0.8490 0.3825 1.0958 0.166 Uiso calc R 1 . .  
 C C23 0.6274(6) 0.8116(4) 1.0259(2) 0.0703(12) Uani d U 1 . .  
 C C24 0.7093(6) 0.8634(6) 1.0787(3) 0.1097(18) Uani d U 1 . .  
 H H24A 0.6347 0.8789 1.1208 0.165 Uiso calc R 1 . .  
 H H24B 0.7437 0.9493 1.0599 0.165 Uiso calc R 1 . .  
 H H24C 0.8024 0.7952 1.0895 0.165 Uiso calc R 1 . .  
 C C25 0.8111(7) 0.9567(5) 0.8286(2) 0.0811(14) Uani d . 1 . .  
 C C26 0.8110(7) 1.1074(5) 0.8290(3) 0.1125(19) Uani d U 1 . .  
 H H26A 0.9207 1.1242 0.8191 0.169 Uiso calc R 1 . .  
 H H26B 0.7641 1.1376 0.8743 0.169 Uiso calc R 1 . .  
 H H26C 0.7481 1.1583 0.7936 0.169 Uiso calc R 1 . .  
 O O1 0.6498(3) 0.5830(3) 0.45316(14) 0.0781(9) Uani d . 1 . .  
 H H1 0.6138 0.6195 0.4169 0.094 Uiso calc R 1 . .  
 O O2 0.6521(4) 0.3884(4) 0.40333(17) 0.0953(11) Uani d . 1 . .  
 O O3 0.8995(3) 0.0053(2) 0.57227(14) 0.0619(7) Uani d . 1 . .  
 O O4 0.6793(4) 0.0106(3) 0.65244(18) 0.0917(11) Uani d . 1 . .  
 O O5 1.0413(3) 0.1398(3) 0.65892(13) 0.0612(7) Uani d . 1 . .  
 O O6 1.2453(4) 0.0668(3) 0.57464(19) 0.0888(10) Uani d . 1 . .  
 O O7 1.0140(3) 0.4283(3) 0.64134(13) 0.0584(7) Uani d . 1 . .  
 O O8 0.8320(4) 0.3886(3) 0.73337(16) 0.0869(10) Uani d . 1 . .  
 O O9 0.5043(4) 0.6132(4) 0.70012(17) 0.0972(11) Uani d U 1 . .  
 H H9 0.4718 0.5736 0.6710 0.146 Uiso calc R 1 . .  
 O O10 0.4625(4) 0.4214(4) 0.76968(16) 0.0847(10) Uani d . 1 . .  
 O O11 0.6881(3) 0.4917(3) 0.99127(13) 0.0604(7) Uani d . 1 . .  
 O O12 0.9208(5) 0.3792(5) 0.9415(2) 0.1340(15) Uani d U 1 . .  
 O O13 0.7405(3) 0.7623(3) 0.97190(14) 0.0633(8) Uani d . 1 . .  
 O O14 0.4868(4) 0.8112(4) 1.02703(18) 0.0959(11) Uani d . 1 . .  
 O O15 0.6614(4) 0.9276(3) 0.85329(15) 0.0713(8) Uani d . 1 . .  
 O O16 0.9204(5) 0.8691(4) 0.8106(2) 0.1120(13) Uani d U 1 . .  
 O O17 0.5511(4) 0.7321(3) 0.33873(15) 0.0831(9) Uani d . 1 . .  
 H H17B 0.5399 0.6839 0.3055 0.100 Uiso d R 1 . .  
 H H17A 0.4692 0.7959 0.3496 0.100 Uiso d R 1 . .

loop\_

\_atom\_site\_aniso\_label  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_11



```

_atom_site_aniso_U_22
_atom_site_aniso_U_33
_atom_site_aniso_U_12
_atom_site_aniso_U_13
_atom_site_aniso_U_23
C1 0.058(3) 0.061(3) 0.050(3) -0.005(2) -0.001(2) -0.006(2)
C2 0.049(2) 0.045(2) 0.041(2) -0.0052(17) -0.0035(18) -0.0052(17)
C3 0.059(2) 0.051(2) 0.047(2) -0.0129(19) -0.002(2) -0.0120(19)
C4 0.059(2) 0.031(2) 0.051(2) -0.0056(17) 0.004(2) -0.0080(18)
C5 0.053(2) 0.044(2) 0.040(2) -0.0036(18) -0.0014(18) -0.0008(18)
C6 0.053(2) 0.043(2) 0.044(2) -0.0116(18) -0.0037(19) -0.0062(18)
C7 0.053(2) 0.037(2) 0.048(2) -0.0051(17) -0.0008(19) -0.0029(18)
C8 0.083(3) 0.036(2) 0.080(3) -0.013(2) 0.012(3) 0.000(2)
C9 0.124(4) 0.053(3) 0.135(4) -0.016(3) 0.032(3) -0.008(3)
C10 0.059(3) 0.054(3) 0.081(3) -0.008(2) -0.009(3) -0.003(2)
C11 0.081(4) 0.084(3) 0.127(5) 0.006(3) -0.026(3) 0.025(3)
C12 0.061(3) 0.055(3) 0.052(3) 0.000(2) -0.004(2) -0.012(2)
C13 0.092(4) 0.115(4) 0.071(3) -0.019(3) -0.027(3) -0.029(3)
C14 0.056(3) 0.086(3) 0.054(3) -0.013(2) -0.009(2) 0.003(3)
C15 0.043(2) 0.066(3) 0.047(2) -0.0029(19) -0.0085(18) -0.006(2)
C16 0.047(2) 0.058(2) 0.050(2) -0.0085(18) -0.0025(19) -0.002(2)
C17 0.040(2) 0.059(3) 0.043(2) 0.0013(18) -0.0028(18) 0.001(2)
C18 0.047(2) 0.064(3) 0.047(2) -0.0006(19) -0.0010(19) -0.014(2)
C19 0.052(2) 0.050(2) 0.058(3) -0.0004(19) 0.000(2) -0.006(2)
C20 0.054(3) 0.062(3) 0.052(3) 0.005(2) -0.009(2) 0.005(2)
C21 0.057(3) 0.120(4) 0.058(3) 0.011(3) -0.003(2) 0.008(3)
C22 0.084(4) 0.144(5) 0.079(4) 0.014(3) -0.016(3) 0.040(3)
C23 0.073(3) 0.070(3) 0.066(3) 0.001(2) -0.009(2) -0.021(2)
C24 0.114(4) 0.128(4) 0.093(3) -0.004(3) -0.026(3) -0.049(3)
C25 0.094(4) 0.058(3) 0.081(3) -0.012(3) 0.018(3) -0.001(3)
C26 0.126(4) 0.084(3) 0.120(4) -0.029(3) 0.021(3) -0.007(3)
O1 0.082(2) 0.076(2) 0.0617(19) 0.0098(16) -0.0088(15) 0.0128(16)
O2 0.106(3) 0.118(3) 0.067(2) -0.007(2) -0.0361(19) -0.017(2)
O3 0.0749(19) 0.0360(15) 0.0701(18) -0.0105(13) 0.0109(15) -0.0092(13)
O4 0.090(2) 0.0489(18) 0.117(3) -0.0043(16) 0.038(2) -0.0083(18)
O5 0.0614(18) 0.0593(17) 0.0537(16) 0.0085(14) -0.0072(14) 0.0023(13)
O6 0.070(2) 0.101(3) 0.088(2) -0.0018(18) 0.0066(19) -0.019(2)
O7 0.0668(18) 0.0607(17) 0.0528(17) -0.0222(14) -0.0065(14) -0.0096(13)
O8 0.081(2) 0.109(3) 0.074(2) -0.027(2) 0.0165(18) -0.0325(19)
O9 0.110(2) 0.124(3) 0.068(2) -0.031(2) -0.0371(19) 0.001(2)
O10 0.085(2) 0.113(3) 0.069(2) -0.045(2) -0.0098(17) -0.0122(19)
O11 0.0499(16) 0.0749(18) 0.0485(16) 0.0025(14) -0.0040(13) 0.0018(14)
O12 0.094(3) 0.177(3) 0.087(2) 0.054(2) 0.005(2) 0.024(2)
O13 0.0548(17) 0.0800(19) 0.0554(17) -0.0057(14) -0.0040(14) -0.0218(15)
O14 0.065(2) 0.129(3) 0.093(3) -0.004(2) 0.0064(19) -0.050(2)
O15 0.078(2) 0.0537(19) 0.075(2) -0.0022(15) 0.0026(16) -0.0065(15)
O16 0.091(2) 0.081(2) 0.151(3) -0.0149(19) 0.024(2) 0.000(2)
O17 0.105(2) 0.0561(18) 0.083(2) 0.0094(16) -0.0226(18) -0.0143(16)
_geom_special_details
;
All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes)
are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken
into account individually in the estimation of esds in distances, angles
and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only
used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic)
treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.
;
loop_

```

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_1  
\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_2  
\_geom\_bond\_site\_symmetry\_2  
\_geom\_bond\_distance  
\_geom\_bond\_publ\_flag  
C1 O2 . 1.236(5) ?  
C1 O1 . 1.276(5) ?  
C1 C2 . 1.484(5) ?  
C2 C7 . 1.380(5) ?  
C2 C3 . 1.392(5) ?  
C3 C4 . 1.368(5) ?  
C3 H3 . 0.9300 ?  
C4 C5 . 1.381(5) ?  
C4 O3 . 1.401(4) ?  
C5 O5 . 1.384(4) ?  
C5 C6 . 1.390(5) ?  
C6 C7 . 1.380(5) ?  
C6 O7 . 1.394(4) ?  
C7 H7 . 0.9300 ?  
C8 O4 . 1.193(5) ?  
C8 O3 . 1.351(5) ?  
C8 C9 . 1.480(6) ?  
C9 H9A . 0.9600 ?  
C9 H9B . 0.9600 ?  
C9 H9C . 0.9600 ?  
C10 O6 . 1.190(5) ?  
C10 O5 . 1.387(5) ?  
C10 C11 . 1.485(6) ?  
C11 H11A . 0.9600 ?  
C11 H11B . 0.9600 ?  
C11 H11C . 0.9600 ?  
C12 O8 . 1.191(5) ?  
C12 O7 . 1.358(4) ?  
C12 C13 . 1.484(6) ?  
C13 H13A . 0.9600 ?  
C13 H13B . 0.9600 ?  
C13 H13C . 0.9600 ?  
C14 O10 . 1.231(5) ?  
C14 O9 . 1.294(5) ?  
C14 C15 . 1.488(6) ?  
C15 C20 . 1.389(5) ?  
C15 C16 . 1.391(5) ?  
C16 C17 . 1.366(5) ?  
C16 H16 . 0.9300 ?  
C17 C18 . 1.379(5) ?  
C17 O11 . 1.397(4) ?  
C18 C19 . 1.379(5) ?  
C18 O13 . 1.388(4) ?  
C19 C20 . 1.371(5) ?  
C19 O15 . 1.391(4) ?  
C20 H20 . 0.9300 ?  
C21 O12 . 1.195(5) ?  
C21 O11 . 1.332(5) ?  
C21 C22 . 1.480(6) ?  
C22 H22A . 0.9600 ?  
C22 H22B . 0.9600 ?  
C22 H22C . 0.9600 ?  
C23 O14 . 1.184(5) ?

C23 O13 . 1.370(5) ?  
C23 C24 . 1.491(6) ?  
C24 H24A . 0.9600 ?  
C24 H24B . 0.9600 ?  
C24 H24C . 0.9600 ?  
C25 O16 . 1.174(5) ?  
C25 O15 . 1.356(5) ?  
C25 C26 . 1.476(6) ?  
C26 H26A . 0.9600 ?  
C26 H26B . 0.9600 ?  
C26 H26C . 0.9600 ?  
O1 H1 . 0.8200 ?  
O9 H9 . 0.8200 ?  
O17 H17B . 0.8621 ?  
O17 H17A . 0.8567 ?

loop\_

\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_1  
\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_2  
\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_3  
\_geom\_angle\_site\_symmetry\_1  
\_geom\_angle\_site\_symmetry\_3  
\_geom\_angle  
\_geom\_angle\_publ\_flag  
O2 C1 O1 . . 124.4(4) ?  
O2 C1 C2 . . 119.1(4) ?  
O1 C1 C2 . . 116.4(4) ?  
C7 C2 C3 . . 119.8(3) ?  
C7 C2 C1 . . 120.5(3) ?  
C3 C2 C1 . . 119.6(3) ?  
C4 C3 C2 . . 119.2(3) ?  
C4 C3 H3 . . 120.4 ?  
C2 C3 H3 . . 120.4 ?  
C3 C4 C5 . . 121.7(3) ?  
C3 C4 O3 . . 119.9(3) ?  
C5 C4 O3 . . 118.3(3) ?  
C4 C5 O5 . . 121.0(3) ?  
C4 C5 C6 . . 118.7(3) ?  
O5 C5 C6 . . 120.2(3) ?  
C7 C6 C5 . . 120.2(3) ?  
C7 C6 O7 . . 120.1(3) ?  
C5 C6 O7 . . 119.7(3) ?  
C2 C7 C6 . . 120.3(3) ?  
C2 C7 H7 . . 119.9 ?  
C6 C7 H7 . . 119.9 ?  
O4 C8 O3 . . 122.8(4) ?  
O4 C8 C9 . . 126.7(4) ?  
O3 C8 C9 . . 110.5(4) ?  
C8 C9 H9A . . 109.5 ?  
C8 C9 H9B . . 109.5 ?  
H9A C9 H9B . . 109.5 ?  
C8 C9 H9C . . 109.5 ?  
H9A C9 H9C . . 109.5 ?  
H9B C9 H9C . . 109.5 ?  
O6 C10 O5 . . 122.1(4) ?  
O6 C10 C11 . . 128.3(4) ?  
O5 C10 C11 . . 109.6(4) ?  
C10 C11 H11A . . 109.5 ?  
C10 C11 H11B . . 109.5 ?

H11A C11 H11B . . 109.5 ?  
 C10 C11 H11C . . 109.5 ?  
 H11A C11 H11C . . 109.5 ?  
 H11B C11 H11C . . 109.5 ?  
 O8 C12 O7 . . 121.5(4) ?  
 O8 C12 C13 . . 125.7(4) ?  
 O7 C12 C13 . . 112.8(4) ?  
 C12 C13 H13A . . 109.5 ?  
 C12 C13 H13B . . 109.5 ?  
 H13A C13 H13B . . 109.5 ?  
 C12 C13 H13C . . 109.5 ?  
 H13A C13 H13C . . 109.5 ?  
 H13B C13 H13C . . 109.5 ?  
 O10 C14 O9 . . 125.0(4) ?  
 O10 C14 C15 . . 120.9(4) ?  
 O9 C14 C15 . . 114.1(4) ?  
 C20 C15 C16 . . 120.3(4) ?  
 C20 C15 C14 . . 120.1(4) ?  
 C16 C15 C14 . . 119.6(4) ?  
 C17 C16 C15 . . 118.9(4) ?  
 C17 C16 H16 . . 120.5 ?  
 C15 C16 H16 . . 120.5 ?  
 C16 C17 C18 . . 121.3(4) ?  
 C16 C17 O11 . . 120.6(4) ?  
 C18 C17 O11 . . 118.0(3) ?  
 C19 C18 C17 . . 119.4(4) ?  
 C19 C18 O13 . . 119.8(4) ?  
 C17 C18 O13 . . 120.7(4) ?  
 C20 C19 C18 . . 120.6(4) ?  
 C20 C19 O15 . . 120.6(4) ?  
 C18 C19 O15 . . 118.7(4) ?  
 C19 C20 C15 . . 119.5(4) ?  
 C19 C20 H20 . . 120.3 ?  
 C15 C20 H20 . . 120.3 ?  
 O12 C21 O11 . . 121.3(4) ?  
 O12 C21 C22 . . 126.9(5) ?  
 O11 C21 C22 . . 111.7(4) ?  
 C21 C22 H22A . . 109.5 ?  
 C21 C22 H22B . . 109.5 ?  
 H22A C22 H22B . . 109.5 ?  
 C21 C22 H22C . . 109.5 ?  
 H22A C22 H22C . . 109.5 ?  
 H22B C22 H22C . . 109.5 ?  
 O14 C23 O13 . . 122.2(4) ?  
 O14 C23 C24 . . 128.0(4) ?  
 O13 C23 C24 . . 109.8(4) ?  
 C23 C24 H24A . . 109.5 ?  
 C23 C24 H24B . . 109.5 ?  
 H24A C24 H24B . . 109.5 ?  
 C23 C24 H24C . . 109.5 ?  
 H24A C24 H24C . . 109.5 ?  
 H24B C24 H24C . . 109.5 ?  
 O16 C25 O15 . . 121.6(4) ?  
 O16 C25 C26 . . 127.9(5) ?  
 O15 C25 C26 . . 110.4(4) ?  
 C25 C26 H26A . . 109.5 ?  
 C25 C26 H26B . . 109.5 ?  
 H26A C26 H26B . . 109.5 ?

C25 C26 H26C . . 109.5 ?  
 H26A C26 H26C . . 109.5 ?  
 H26B C26 H26C . . 109.5 ?  
 C1 O1 H1 . . 109.5 ?  
 C8 O3 C4 . . 117.5(3) ?  
 C5 O5 C10 . . 116.2(3) ?  
 C12 O7 C6 . . 116.3(3) ?  
 C14 O9 H9 . . 109.5 ?  
 C21 O11 C17 . . 118.3(3) ?  
 C23 O13 C18 . . 115.2(3) ?  
 C25 O15 C19 . . 116.5(3) ?  
 H17B O17 H17A . . 114.6 ?  
 loop\_  
 \_geom\_torsion\_atom\_site\_label\_1  
 \_geom\_torsion\_atom\_site\_label\_2  
 \_geom\_torsion\_atom\_site\_label\_3  
 \_geom\_torsion\_atom\_site\_label\_4  
 \_geom\_torsion\_site\_symmetry\_1  
 \_geom\_torsion\_site\_symmetry\_2  
 \_geom\_torsion\_site\_symmetry\_3  
 \_geom\_torsion\_site\_symmetry\_4  
 \_geom\_torsion  
 \_geom\_torsion\_publ\_flag  
 O2 C1 C2 C7 . . . . 165.3(4) ?  
 O1 C1 C2 C7 . . . . -13.3(5) ?  
 O2 C1 C2 C3 . . . . -12.4(5) ?  
 O1 C1 C2 C3 . . . . 169.0(3) ?  
 C7 C2 C3 C4 . . . . -0.4(5) ?  
 C1 C2 C3 C4 . . . . 177.3(3) ?  
 C2 C3 C4 C5 . . . . -2.2(5) ?  
 C2 C3 C4 O3 . . . . -178.2(3) ?  
 C3 C4 C5 O5 . . . . 180.0(3) ?  
 O3 C4 C5 O5 . . . . -4.0(5) ?  
 C3 C4 C5 C6 . . . . 2.8(5) ?  
 O3 C4 C5 C6 . . . . 178.8(3) ?  
 C4 C5 C6 C7 . . . . -0.8(5) ?  
 O5 C5 C6 C7 . . . . -178.0(3) ?  
 C4 C5 C6 O7 . . . . -178.2(3) ?  
 O5 C5 C6 O7 . . . . 4.6(5) ?  
 C3 C2 C7 C6 . . . . 2.3(5) ?  
 C1 C2 C7 C6 . . . . -175.3(3) ?  
 C5 C6 C7 C2 . . . . -1.7(5) ?  
 O7 C6 C7 C2 . . . . 175.6(3) ?  
 O10 C14 C15 C20 . . . . -168.4(4) ?  
 O9 C14 C15 C20 . . . . 10.9(5) ?  
 O10 C14 C15 C16 . . . . 11.4(6) ?  
 O9 C14 C15 C16 . . . . -169.4(4) ?  
 C20 C15 C16 C17 . . . . -0.1(5) ?  
 C14 C15 C16 C17 . . . . -179.9(3) ?  
 C15 C16 C17 C18 . . . . 1.4(5) ?  
 C15 C16 C17 O11 . . . . 176.8(3) ?  
 C16 C17 C18 C19 . . . . -2.1(5) ?  
 O11 C17 C18 C19 . . . . -177.6(3) ?  
 C16 C17 C18 O13 . . . . -178.3(3) ?  
 O11 C17 C18 O13 . . . . 6.2(5) ?  
 C17 C18 C19 C20 . . . . 1.5(5) ?  
 O13 C18 C19 C20 . . . . 177.7(3) ?  
 C17 C18 C19 O15 . . . . 178.0(3) ?

O13 C18 C19 O15 . . . . -5.8(5) ?  
 C18 C19 C20 C15 . . . . -0.3(6) ?  
 O15 C19 C20 C15 . . . . -176.7(3) ?  
 C16 C15 C20 C19 . . . . -0.4(5) ?  
 C14 C15 C20 C19 . . . . 179.3(3) ?  
 O4 C8 O3 C4 . . . . -5.7(6) ?  
 C9 C8 O3 C4 . . . . 174.3(4) ?  
 C3 C4 O3 C8 . . . . -90.2(4) ?  
 C5 C4 O3 C8 . . . . 93.7(4) ?  
 C4 C5 O5 C10 . . . . 72.5(4) ?  
 C6 C5 O5 C10 . . . . -110.4(4) ?  
 O6 C10 O5 C5 . . . . 6.5(6) ?  
 C11 C10 O5 C5 . . . . -174.2(3) ?  
 O8 C12 O7 C6 . . . . -1.7(5) ?  
 C13 C12 O7 C6 . . . . 177.5(3) ?  
 C7 C6 O7 C12 . . . . 107.8(4) ?  
 C5 C6 O7 C12 . . . . -74.8(4) ?  
 O12 C21 O11 C17 . . . . 1.1(7) ?  
 C22 C21 O11 C17 . . . . -178.1(4) ?  
 C16 C17 O11 C21 . . . . 78.2(5) ?  
 C18 C17 O11 C21 . . . . -106.2(4) ?  
 O14 C23 O13 C18 . . . . -2.4(6) ?  
 C24 C23 O13 C18 . . . . 178.1(4) ?  
 C19 C18 O13 C23 . . . . 97.8(4) ?  
 C17 C18 O13 C23 . . . . -86.0(4) ?  
 O16 C25 O15 C19 . . . . 2.9(7) ?  
 C26 C25 O15 C19 . . . . -177.0(4) ?  
 C20 C19 O15 C25 . . . . -96.0(5) ?  
 C18 C19 O15 C25 . . . . 87.6(4) ?

loop\_

\_geom\_hbond\_atom\_site\_label\_D  
 \_geom\_hbond\_atom\_site\_label\_H  
 \_geom\_hbond\_atom\_site\_label\_A  
 \_geom\_hbond\_site\_symmetry\_A  
 \_geom\_hbond\_distance\_DH  
 \_geom\_hbond\_distance\_HA  
 \_geom\_hbond\_distance\_DA  
 \_geom\_hbond\_angle\_DHA  
 O1 H1 O17 . 0.82 1.85 2.655(4) 168.3  
 O9 H9 O2 2\_666 0.82 1.86 2.548(4) 141.0  
 O17 H17B O10 2\_666 0.86 1.87 2.733(4) 174.4  
 O17 H17A O4 2\_666 0.86 2.06 2.879(4) 158.9

data\_global

\_journal\_date\_recd\_electronic 2007-01-26  
 \_journal\_date\_accepted 2007-01-30  
 \_journal\_name\_full 'Acta Crystallographica, Section E'  
 \_journal\_year 2007  
 \_journal\_volume 63  
 \_journal\_issue 3  
 \_journal\_page\_first o1167  
 \_journal\_page\_last o1168  
 \_journal\_paper\_category EO  
 \_journal\_coeditor\_code WK2048  
 \_publ\_contact\_author\_name 'Li Zhen-huan'  
 \_publ\_contact\_author\_address  
 ;College of Materials and Chemical Engineering,  
 Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160,  
 China

```

;
_publ_contact_author_email zhenhuanli@sohu.com
_publ_contact_author_fax '8622 2452 8504'
_publ_contact_author_phone '8622 2452 8359'
_publ_section_title
;
5-Carboxybenzene-1,2,3-triyl triacetate hemihydrate
;
loop_
  _publ_author_name
  _publ_author_address
  'Li, Zhen-Huan'
;
College of Materials and Chemical Engineering
Tianjin Polytechnic University
Tianjin 300160
People's Republic of China
;
  'Guo, Ming-Lin'
;
College of Materials and Chemical Engineering
Tianjin Polytechnic University
Tianjin 300160
People's Republic of China
;
# The following lines are used to test the character set of files sent by
# network email or other means. They are not part of the CIF data set
# abcdefghijklmnopqrstuvwxyzABCDEFGHIJKLMNOPQRSTUVWXYZ0123456789
# !@#$%^&*()_+{}:"~<>?|\=-[]:'. ,/

# END of CIF

```