



**Universidade Federal de Mato Grosso
Instituto de Física
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Propriedades Vibracionais de Cristais de
Piloturina por Espectroscopias FT-Raman e FT-IR**

André Luiz da Cunha Oliveira

Cuiabá - MT, 24 de outubro de 2008.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Universidade Federal de Mato Grosso
Instituto de Física
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física**

Propriedades Vibracionais de Cristais de Piloturina por Espectroscopias FT-Raman e FT-IR

André Luiz da Cunha Oliveira

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Mato Grosso como requisitos necessários a obtenção do título de Mestre em Física

Orientador:
Prof. Dr. Ricardo Rodrigues de França Bento

- Outubro 2008 -

FICHA CATALOGRÁFICA

O48p Oliveira, André Luiz da Cunha
Propriedades vibracionais de cristais de
piloturina por espectroscopias FT-Raman e
FT-IR / André Luiz da Cunha Oliveira. - 2008.
ix, 66p. : il. ; color.

Dissertação (mestrado) - Universidade
Federal de Mato Grosso, Instituto de Física,
Pós-Graduação em Física, 2008.

“Orientador: Prof. Dr. Ricardo Rodrigues
de França Bento”.

CDU - 538.9

Ficha elaborada por: Rosângela Aparecida
Vicente Söhn - CRB-1/931

Índice para Catálogo Sistemático

1. *Cristais de piloturina - Propriedades vibracionais*
2. *Pilocarpus Microphyllus*
3. Jaborandi
4. Raman, Espectroscopia de
5. Espectrômetros
6. Cristais - Espectrômetros - Medidas
7. Matéria condensada - Física
8. Análise de materiais - Física
9. Infravermelho - Espectroscopia

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, ao meu filho Pedro Luiz Mateus de Oliveira e a minha esposa e companheira Elisandra Ghiotti Mateus de Oliveira.

Universidade Federal de Mato Grosso
Instituto de Física
Curso de Pós-Graduação em Física

Propriedades Vibracionais de Cristais de Piloturina por Espectroscopias FT-Raman e FT-IR

André Luiz da Cunha Oliveira

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física
da Universidade Federal de Mato Grosso como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em Física

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ricardo Rodrigues de França Bento (UFMT)
Orientador

Prof. Dr. Jorge Luiz Brito de Faria (UFMT)

Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes (UNESP)

Prof. Dr. Edson Ferreira Chagas (UFMT)

Aprovada em 24 de outubro de 2008.

Agradecimentos

Quero agradecer a minha esposa que muito incentivou-me a cursar este mestrado, pois no ano de 2006, justamente quando começaram as aulas, no dia 10 de março nasceu nosso filho Pedro Luiz Mateus de Oliveira, momentos esses de alegria e um pouco de tristeza, pois, foi quando tive que ficar longe deles, e graças a Deus conseguimos vencer e superar todos os obstáculos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ricardo Rodrigues de França Bento, pela dedicação e pelo apoio sempre dado.

Ao Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes pela contribuição na realização das medidas FT-Raman.

Agradecer aos meus pais Luiz Carlos Pires de Oliveira e Léa da Cunha Oliveira que muito me ajudaram no momento em que trouxeram à Cuiabá minha esposa e meu filho.

Ao meu sogro Ademar Begia Mateus e minha sogra Aparecida Sueli Ghiotti Mateus que na oportunidade puderam ajudar minha esposa e meu filho no momento em que vim pra Cuiabá cursar o Mestrado.

Ao meu tio Nilson Fernandes da Cunha e minha tia Maria Estela Andrade da Cunha que proporcionaram muitos finais de semana juntos.

Agradecer também à minha prima Elisangela Pereira da Cunha Cândido, que muito confortava-me nos momentos de solidão e saudades de minha família.

Ao Prof. Dr. Rogério Junqueira do Prado, uma pessoa equilibrada e que muito ajudou-me para que pudesse seguir em frente.

Ao Prof. Dr. Alberto Sebastião de Arruda e todos os seus colaboradores, pois é graças a ele que temos a oportunidade de cursar um mestrado em Física, no Mato Grosso.

Ao Prof. M.Sc. Flávio Luiz Silva Jorge da Cunha pelo apoio no início da carreira de Docente na Unemat.

A Prof^a. Dr^a. Fabiana Cordeiro Rosa, que na época éramos colegas de trabalho na Unemat/Campus Universitário de Pontes e Lacerda, pelo apoio dado no momento da inscrição ao exame de seleção do mestrado.

Ao Prof. Ms. Edson Sadayuki Eguchi que foi meu orientador quando ainda cursava a pós-graduação Lato Sensu , um grande abraço a este amigo e companheiro.

Aos colegas Luiz Antonio de França, João Marcos Coelho e Adriano Côrrea Batista pelo apoio e companheirismo durante o curso.

Ao CENAPAD-SP pela utilização do software GAUSSIAN 98 e pelas facilidades computacionais oferecidas.

Ao suporte financeiro da agência brasileira de fomento à pesquisa CAPES.

Resumo

Neste trabalho foi estudado o cristal de piloturina extraído do *Pilocarpus Microphyllus* (Rutaceae). Medidas de espectroscopias FT-Raman e FT-IR foram utilizadas para se observar os modos normais de vibração do material e cálculos de primeiros princípios foram realizados para se identificar todas as bandas que aparecem nos espectros vibracionais do material.

Abstract

This work describes the study of one alkaloid extracted from *Pilocarpus Microphyllus* (Rutaceae). The measurements employed FT-Raman and FT-IR spectroscopies in order to observe a complete set of normal modes of vibration of material. First principles calculations were performed and the results used to assign the bands in the vibrational spectra of material.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv
Índice	v
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
1 Introdução	1
2 Fundamentos Teóricos	3
2.1 Introdução	3
2.2 O Efeito Raman	4
2.3 Tratamento Quântico para o Efeito Raman	8
2.4 Fônons e Simetria na rede	11
2.5 Modos Normais de Vibração	12
2.5.1 Tipos de Vibrações	12
2.6 Identificação dos Modos Normais	15
2.7 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)	19
3 Alcalóides Imidazólicos	25
3.1 Definição	25
3.2 Propriedades Gerais dos Alcalóides Imidazólicos	27
4 Procedimentos Experimentais	30
4.1 Introdução	30
4.2 A Amostra de Piloturina	32
4.3 Realização das Medidas FT-Raman e FT-IR	33
4.3.1 Técnica do Disco de KBr	33
4.3.2 Descrição dos Equipamentos Utilizados	34
5 Espectroscopias FT-Raman e FT-IR da Piloturina	38
5.1 Objetivos	38
5.2 Espectros FT-Raman da Piloturina à Temperatura Ambiente	38

5.2.1 Região Espectral entre 60 e 200 cm^{-1}	39
5.2.2 Região Espectral entre 200 e 1100 cm^{-1}	45
5.2.3 Região Espectral entre 1100 e 1800 cm^{-1}	48
5.2.4 Região Espectral entre 2800 e 3200 cm^{-1}	51
5.3 Espectros FT-IR da Piloturina à Temperatura Ambiente	52
6 Conclusões e Perspectivas	60
Referências	62

Lista de Figuras

Figura 2.1: Esquemas dos mecanismos de espalhamento	10
Figura 2.2: Modos de vibração “stretching” simétrico e assimétrico.	13
Figura 2.3: Modo de vibração “bending” (encurvamento) e suas ramificações.	14
Figura 2.4: Esquema de um interferômetro de Michelson	19
Figura 2.5: Interferograma	20
Figura 2.6: Espectro de uma fonte hipotética	22
Figura 2.7 : Procedimento para o cálculo da função $I'(\bar{\nu})$ para os diferentes valores de x	23
Figura 3.1: Jaborandi	25
Figura 4.1: Fotografia do espectrofotômetro FT-Raman	34
Figura 4.2: Montagem para a realização das medidas de FT-Raman	35
Figura 4.3: Fotografia do espectrofotômetro FT-IR	36
Figura 4.4: Montagem para a realização das medidas de FT- IR	37
Figura 5.1: Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da piloturina à temperatura ambiente no intervalo entre 0 e 3500 cm^{-1} .	39
Figura 5.2: Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da piloturina à temperatura ambiente no intervalo entre 60 e 200 cm^{-1} .	40
Figura 5.3: Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da piloturina à temperatura ambiente no intervalo entre 200 e 1100 cm^{-1} .	45
Figura 5.4: Espectro Raman por transformada de Fourier da piloturina à temperatura ambiente no intervalo entre 1100 e 1800 cm^{-1} .	49
Figura 5.5: Espectro Raman por transformada de Fourier da piloturina policristalina à temperatura ambiente no intervalo entre 2800 e 3200 cm^{-1} .	51
Figura 5.6(a): Espectro infravermelho por transformada de Fourier do pó da piloturina à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 3450 cm^{-1} .	53
Figura 5.6(b): Espectro infravermelho por transformada de Fourier do pó da piloturina à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 1100 cm^{-1} .	54

- Figura 5.6(c): Espectro infravermelho por transformada de Fourier do pó da piloturina à temperatura ambiente no intervalo entre 1100 e 1800 cm^{-1} . 54
- Figura 5.6(d): Espectro infravermelho por transformada de Fourier do pó da piloturina à temperatura ambiente no intervalo entre 1800 e 3200 cm^{-1} . 55

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 :Propriedades herbáceas e algumas ações do Jaborandi	26
Tabela 5.1: Comprimento das ligações entre os átomos da molécula piloturina de acordo com os cálculos ab initio realizados.	41
Tabela 5.2: Ângulos das ligações entre os átomos da molécula piloturina de acordo com os cálculos ab initio realizados.	42
Tabela 5.3: Diedros das ligações entre os átomos da molécula piloturina de acordo com os cálculos ab initio realizados.	43

Capítulo 1

Introdução

Este trabalho foi realizado com uma planta nativa da região nordeste do Brasil, o jaborandi, planta essa que pode ser utilizada para o tratamento do glaucoma, uma das doenças que mais atingem a população brasileira.

Neste trabalho as propriedades vibracionais do cristal de piloturina investigadas por espectroscopias FT-Raman e FT-IR são apresentadas. A presente dissertação de mestrado divide-se em seis capítulos, sendo o primeiro esta introdução.

No capítulo segundo, são fornecidas as bases teóricas do efeito Raman e Infra-vermelho, que são as principais técnicas experimentais utilizadas nesta dissertação. Baseado nas leis fundamentais de conservação de energia e de momentum discute-se o fenômeno de espalhamento, apresentando tanto o tratamento clássico quanto as principais idéias do tratamento quântico.

No capítulo terceiro, discute-se o contexto no qual a substância piloturina encontra-se inserida, em particular dando-se destaque ao fato de que a mesma é extraída de uma planta da rica biodiversidade do Norte e Nordeste brasileiros. Discute-se também alguns aspectos botânicos, químicos e farmacológicos desses alcalóides, a classe mais geral de moléculas as quais a piloturina pertence.

No capítulo quarto, todo o procedimento experimental utilizado para isolar a substância da raiz da planta *Pilocarpus Alkaloids*, cristalizá-la e realizar as medidas de espalhamentos FT-Raman e FT-IR é descrito.

No capítulo quinto, apresenta-se o estudo de espectroscopia FT-Raman e FT-IR no cristal de piloturina realizado à temperatura ambiente. A seguir, faz-se uma descrição de todas as bandas FT-Raman e FT-IR observadas, bem como a identificação dessas bandas através de cálculos *Ab-Initio*.

Finalmente, no capítulo sexto são fornecidas as principais conclusões do trabalho no que diz respeito à identificação das diversas bandas ativas no Raman e no

infravermelho dos cristais de piloturina. Fornece-se ainda neste capítulo, as perspectivas de trabalhos futuros, destacando-se o complemento da caracterização espectral das amostras por outras técnicas experimentais, além das possibilidades de realização de outros tipos de medidas que possam agregar mais conhecimento ao conjunto de resultados fornecidos nesta dissertação.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 Introdução

Embora o espalhamento de luz seja vislumbrado pelo homem há centenas ou milhares de anos, o primeiro estudo científico da luz espalhada é atualmente atribuído à Tyndall e Rayleigh. Tyndall, em 1869, fez experimentos com aerossol na tentativa de explicar a cor azul do céu. Ele observou que a luz espalhada teria cor azulada se as partículas de aerossol fossem menores que λ , o comprimento de onda da luz incidente. Em 1881, Rayleigh fez experimentos com partículas muito menores que o comprimento de onda da luz e deduziu a teoria do espalhamento por esferas dielétricas mostrando teoricamente que a intensidade da luz espalhada é proporcional à λ^{-4} . Mie, por volta de 1908, querendo entender as cores mostradas por partículas metálicas em solução, derivou uma teoria para partículas de tamanho maiores que o comprimento de onda da luz.

Em seus estudos de espalhamento, Tyndall, Rayleigh e Mie assumiram que o livre caminho médio das partículas é muito maior que λ . Esses resultados, entretanto, aplicam-se apenas a gases, pois o tratamento de líquidos e sólidos pelas idéias Rayleigh dariam um resultado com intensidade de espalhamento Rayleigh igual à zero, discordando dos dados experimentais. A explicação para isso foi dada por Einstein (1910) e Smoluchowski (1908) separadamente que mostraram que o espalhamento em líquidos e sólidos vem de regiões cujo tamanho é da ordem de λ mas nas quais a densidade flutua devido à agitação térmica. Assim, hoje em dia, atribuí-se o espalhamento Rayleigh em sólidos, líquidos e gases como sendo devido à variações térmicas de sua densidade ou às flutuações da concentração que não estão se propagando mas decaem com um tempo característico τ . Esse fator dá a largura da linha Rayleigh.

Smekal (1923), estudando o espalhamento de luz por um sistema com dois níveis de energia quantizadas, notou a existência de outras bandas no espectro da luz espalhada. Esse efeito foi subsequente percebido por Raman ao observar que a luz espalhada por líquidos, tal como benzeno, dava origem a bandas em pares simetricamente dispostos em torno das frequências de algumas linhas observadas no infravermelho. Ao mesmo tempo, Landsberg e Mandelstam (1928) descobriram um fenômeno semelhante no quartzo.

A instrumentação disponível na época do descobrimento do efeito Raman era muito rudimentar e inicialmente apenas materiais transparentes eram analisados. Sir Raman utilizou a luz do Sol como fonte de radiação, um telescópio como coletor e chapas fotográficas como detectores. Porém, o interesse pela Espectroscopia Raman como técnica de caracterização de materiais ocorre principalmente a partir dos anos sessenta, com a descoberta do laser, destaca-se neste ponto a participação do físico brasileiro Dr. Sérgio P.S. Porto, pioneiro no emprego do laser como fonte de radiação na realização de experimentos de Espectroscopia Raman, mas foi nas décadas de setenta e oitenta que ocorreram os maiores desenvolvimentos na utilização dessa técnica.

2.2- O efeito Raman

O efeito Raman consiste essencialmente no espalhamento inelástico da luz pela matéria. Inicialmente foi observado em materiais transparentes e atualmente é aplicado nos estudos de caracterização de pequenos volumes de materiais, até mesmo opacos como filmes finos semicondutores.

Sua versatilidade atual é resultado de progressos anteriores que tornaram disponíveis para a experiência aparelhos de altíssima precisão como: fontes de luz monocromáticas com grandes diversidades de comprimento de onda (lasers ajustáveis), espectrômetros altamente sensíveis (multidispersivos, a transformada de Fourier, redes holográficas), sistemas de detecção especiais (contadores de fótons, arranjo de diodos CCD) e sistemas automatizados com tratamento de dados.

O efeito Raman é sensível as variações das características químicas e estruturais dos materiais. O interesse na espectroscopia Raman reside fundamentalmente em: [1]

i) seu caráter não destrutivo, o que possibilita a intervenção em qualquer estágio de elaboração e tratamento de materiais como crescimento, tratamento térmico, polimento, oxidação, implantação, etc;

ii) não exigir preparação especial de amostras: em geral as análises podem ser feitas no ar, a temperatura ambiente;

iii) possibilidade de explorar pequenas regiões da amostra: tomografia diferencial em profundidade e tomografia lateral com microscópio óptico;

iv) possibilidade de diferenciar sua sensibilidade às características químicas, estruturais e eletrônicas através dos efeitos de ressonância;

v) reprodutibilidade, e

vi) fornecer resultados quantitativos e qualitativos.

C.V.Raman em 1921 começou um estudo experimental sobre o espalhamento de luz por vários tipos de meios transparentes sólidos, líquidos e gasosos. As amostras eram iluminadas por uma lâmpada de mercúrio e a luz espalhada era analisada por um espectrógrafo. Os espectros da luz espalhada apresentam uma série de linhas e bandas, sendo que algumas destas não se encontravam no espectro da luz da lâmpada de mercúrio, radiação espalhada não modificada constituía o espalhamento Rayleigh [1].

A Dispersão de um feixe de luz em um meio transparente devido à interação do feixe com as moléculas que constituem o meio, provoca uma alteração no estado rotacional ou vibracional das moléculas, o que, por sua vez, acarreta uma alteração na frequência da luz e uma mudança aleatória de sua fase; caracterizando o espalhamento Raman [2].

Imaginemos um raio de luz proveniente de um meio material que possui um índice de refração n_0 , e que este mesmo raio de luz incida num outro meio que possui um índice de refração n_1 . Quando acontece esse fenômeno, parte dessa luz ao tocar a amostra será refletida e uma outra parte será absorvida pela amostra, e o restante será transmitida.

Convém ressaltar que uma parte muito pequena desta luz é espalhada pela amostra, dispersando em todas as direções.

Quando esse feixe de luz incide na amostra (matéria), teremos dois tipos distintos de espalhamento, sendo eles:

- i) O espalhamento elástico (ou Rayleigh), que recebe o nome de elástico pelo fato de o comprimento de onda dessa luz incidente ser igual ao comprimento de onda da luz espalhada pela matéria.

- ii) Espalhamento inelástico (ou Raman), que recebe este nome pelo simples fato da luz incidente na amostra com um determinado comprimento de onda ser diferente do comprimento de onda da luz espalhada após ter incidido na amostra. Esta luz espalhada possui diferentes comprimentos de onda, e dizemos que este constituirá o espectro Raman.

No espalhamento Raman-Stokes a luz espalhada com frequência (ω) é **menor** que a frequência da luz incidente, ou seja, o sistema absorve energia. Já no espalhamento Raman Anti-Stokes a luz espalhada tem frequência (ω) **maior** que a luz incidente, ou seja, o sistema libera energia.

No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação.

Classicamente, o vetor do momento de dipolo induzido oscila com sobreposição de frequências e pode ser escrito como :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (2.1)$$

onde α é a polarizabilidade da molécula e \vec{E} é o vetor do campo elétrico da radiação incidente.

Temos também que α pode ser escrito, num desenvolvimento em série da coordenada interna q (única coordenada normal do sistema em estudo):

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (2.2)$$

Supondo que a coordenada q e o campo E sejam descritos por:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad \text{e} \quad E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.3)$$

onde ν_v é a frequência vibracional e ν_0 é a frequência da radiação incidente

Então temos que o momento de dipolo induzido ficará:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.4)$$

Os termos de ordem mais alta podem ser desprezados para pequena variação da coordenada q .

Da identidade para o Produto de Cossenos, temos:

$$\cos u \cdot \cos v = \frac{1}{2} [\cos(u+v) + \cos(u-v)] \quad (2.5)$$

Então :

$$\mathbf{P} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (2.6)$$

O primeiro termo contém somente a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico). No segundo termo aparecem radiações espalhadas com frequência $\nu_0 - \nu_v$ (espalhamento Raman Stokes) e $\nu_0 + \nu_v$ (espalhamento Raman anti-Stokes). Para os dois últimos termos terem contribuição

é necessário que $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \neq 0$, ou seja, que haja variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio.

2.3 Tratamento Quântico para o Efeito Raman

Convém recorrermos ao modelo quântico para explicarmos por meio da ferramenta matemática este comportamento correspondendo ao momento de transição de dipolo, podemos introduzir para a polarizabilidade a expressão:

$$\alpha_{mn} = \int \psi_m \alpha \psi_n d\tau$$

A relação entre as componentes do momento de dipolo induzido e as componentes do campo elétrico é dado pelas equações:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ P_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ P_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (2.7)$$

As componentes α_{ij} , que relacionam os dois vetores, formam um tensor simétrico no efeito Raman normal, isto é, $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ e $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$.

Para cada transição entre os estados vibracionais m e n devem ser consideradas as componentes $(\alpha_{ij})_{mn}$, onde i e j são x , y e z . Para haver atividade no Raman pelo menos uma das componentes das seis integrais deve ser diferente de zero.

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \psi_m \alpha_{ij} \psi_n d\tau \quad (2.8)$$

Substituindo (2.2) em α_{mn} , na aproximação considerada, podemos escrever:

$$\alpha_{mn} = \alpha_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau \quad (2.9)$$

No espalhamento Raman Stokes ou anti-Stokes, os estados vibracionais m e n são diferentes e a primeira integral do segundo membro é sempre igual a zero, pela ortogonalidade entre ψ_m e ψ_n . Para o segundo termo ser diferente de zero, é necessário que sejam satisfeitas as duas condições:

(i) $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$, ou seja, haja variação da polarizabilidade com a pequena vibração

em torno da posição de equilíbrio;

(ii) $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$, a regra de seleção para o oscilador harmônico é $\Delta v = \pm 1$, onde o sinal "+" vale para Stokes e o sinal "-" para anti-Stokes.

A intensidade Raman depende da probabilidade de transição, ou seja, do quadrado do momento de transição e da quarta potência da frequência da radiação espalhada:

$$I_{mn} = \left(\frac{16\pi^2}{9c^4} \right) I_0 \nu^4 \sum_i \sum_j \left| (\alpha_{ij})_{mn} \right|^2 \quad (2.10)$$

onde I_0 é a intensidade da radiação incidente e ν é a frequência da radiação espalhada.

Os mecanismos de espalhamento podem ser representados pelos esquemas da Figura 2.1.

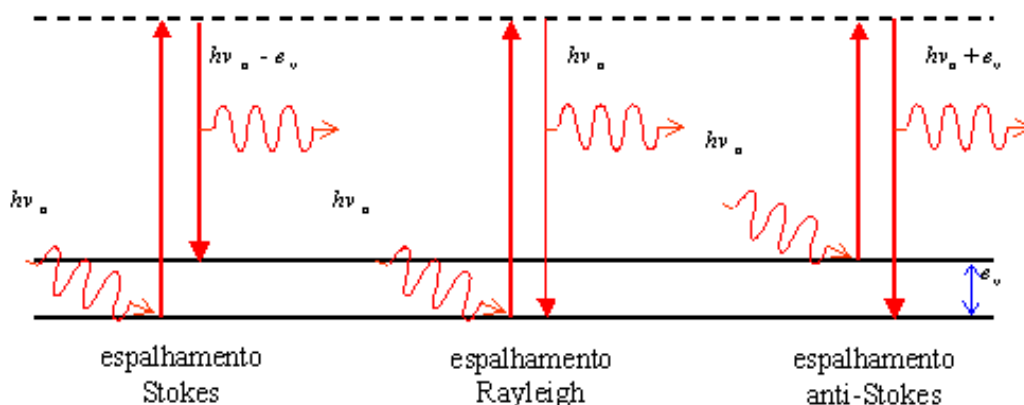


Figura 2.1. Esquemas dos mecanismos de espalhamento

No espalhamento Raman Stokes a molécula no estado fundamental sofre colisão com o fóton de energia $h\nu_0$, passando para um estado intermediário (ou virtual), que não precisa ser um estado estacionário da molécula, e decai em seguida para um estado vibracionalmente excitado, de energia ϵ_v ; o fóton espalhado, $h\nu_0 - \epsilon_v$, terá energia menor do que o incidente, no espalhamento Rayleigh na interação do fóton com a molécula esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de frequência. No espalhamento Raman anti-Stokes o fóton encontra a molécula, já num estado excitado e após a interação a molécula decai para o estado fundamental, esta diferença é cedida ao fóton, que é espalhado com energia $h\nu_0 + \epsilon_v$.

Este esquema é útil para visualizar o espalhamento Raman, mostrando que além do estado inicial e final da molécula também comparece o estado intermediário. Na realidade, deve-se pensar que após a colisão do fóton com a molécula, este é aniquilado e a molécula sofre uma perturbação em todos seus estados de energia. Isto é representado por uma somatória sobre todos estados, numa expressão matemática para a polarizabilidade, quando ocorre que a radiação excitante tem comprimento de onda situado dentro de uma banda de absorção intensa do composto, funções de onda cujos autovalores estão próximos ao nível intermediário (Figura 2.1), terão contribuição preponderante. Como conseqüência, haverá intensificação do espectro, que pode atingir um fator da ordem de 10^5 . Em moléculas poliatômicas somente alguns modos vibracionais sofrem essa intensificação. Esses modos serão aqueles para os quais a coordenada interna de equilíbrio

é substancialmente diferente no estado eletrônico fundamental e no estado excitado. Este fenômeno é conhecido como efeito *Raman ressonante*.

Como a população dos estados excitados segue a distribuição de Boltzmann, deve-se esperar para as bandas anti-Stokes menor intensidade do que para as Stokes. Isto se verifica experimentalmente e a relação entre as intensidades anti-Stokes/Stokes é dada por:

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v} \right)^4 \exp\left(\frac{-e_v}{kT} \right) \quad (2.11)$$

Para frequências baixas as intensidades Stokes e anti-Stokes são comparáveis, mas para frequências vibracionais muito altas torna-se difícil observar as bandas Anti-Stokes.[3]

2.4 Fônons e simetria na rede

Chama-se de fônon em um sólido, à propagação de uma oscilação através dos átomos deste sólido. Devido à forte ligação entre os átomos, uma oscilação mais intensa num íon pesado da molécula tende a se propagar de forma harmônica por toda a estrutura da amostra cristalina, transformando-se assim num fônon. Este conceito difere do conceito de modo normal de vibração apenas pelo fato de que um modo de vibração comum não carrega polarização, isto é, ocorre apenas uma oscilação localizada na polarização sem se propagar pela estrutura cristalina. Um fônon é caracterizado por uma velocidade de fase discreta v , uma frequência de oscilação ω e um vetor de propagação de onda \vec{k} . A relação entre a frequência do fônon e seu vetor de onda é chamado de relação de dispersão. A relação de dispersão possui dois tipos de modos que são denominados de modos acústicos e modos óticos. Estes últimos são acessíveis, quando ativos, à espectroscopia Raman.

A direção de propagação do fônon depende somente da geometria de espalhamento, ou seja, de como as polarizações dos feixes incidente e espalhado de luz são

escolhidos no experimento. No entanto, a direção da polarização oscilante do fônon depende da orientação do dipolo induzido e, conseqüentemente, das simetrias da molécula, do sítio que ela ocupa dentro da cela unitária e do grupo espacial do cristal. [4].

2.5 Modos Normais de Vibração

Considere uma molécula poliatômica composta de N átomos. O movimento completo desses átomos pode ser descrito com $3N$ graus de liberdade. Vamos supor que todos os N átomos de uma molécula se movam simultaneamente na mesma quantidade na direção x . Isto deslocará o centro de massa da molécula inteira na direção x sem causar qualquer alteração das dimensões internas da molécula. Isto é análogo para movimentos singulares nas direções y e z . Assim, dos $3N$ graus de liberdade da molécula, 3 não são exatamente vibrações mas somente translações. Igualmente, considerando o movimento de todos os átomos em caminhos circulares sobre os eixos x , y e z , não constituem vibrações mas rotações moleculares. Assim, de $3N$ graus de liberdade, somente $3N-6$ são considerados movimentos vibratórios.

Para o caso especial de uma molécula linear, a rotação da molécula pode ocorrer em torno dos 2 eixos perpendiculares ao eixo molecular, mas uma rotação do núcleo em torno do seu próprio eixo molecular pode ocorrer desde que todos os núcleos se encontrem no eixo. Assim, uma molécula linear com n átomos tem $3N-5$ modos normais.

2.5.1 Tipos De Vibrações

Os modos vibracionais em uma molécula podem ser classificados como [5] :

- Stretching (ou estiramento): Também denominados modo de valência, são caracterizados como movimentos vibracionais periódicos de estiramento e relaxamento entre os átomos da molécula, conforme mostra a Figura 2.2.

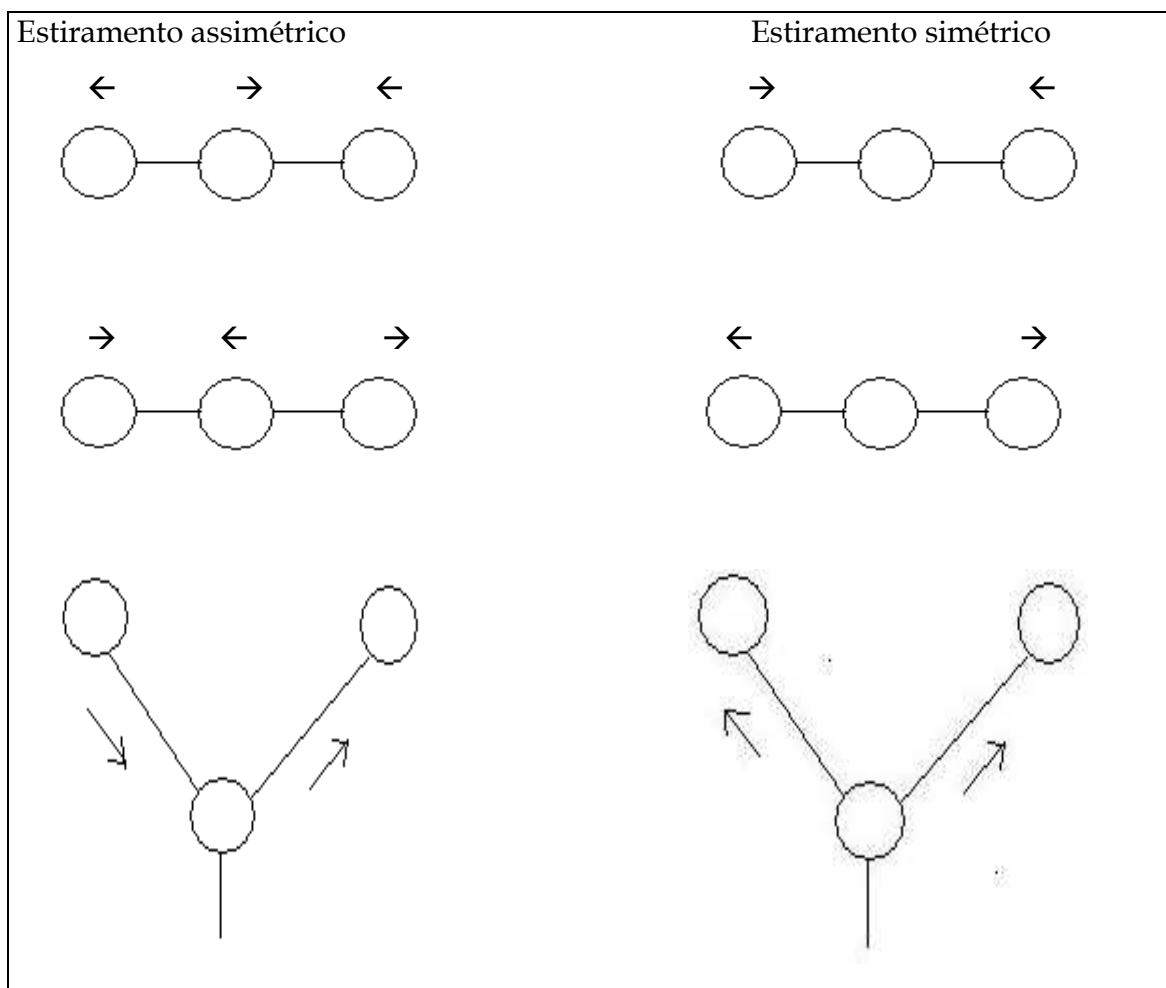


Figura 2.2: Modos de vibração “stretching” simétrico e assimétrico.

Neste tipo de modo vibracional são identificadas duas ramificações:

1. Modo simétrico: os átomos extremos, conforme apresentado na Figura 2.2, movimentam-se para dentro e para fora do plano molecular, estando ambos em fase.
 2. Modo assimétrico: os mesmos átomos de referencia (átomos extremos), movimentam-se, alternadamente, para dentro e para fora do plano molecular.
- Bending (ou dobramento): são identificados como movimentos vibracionais cuja direção é perpendicular à ligação entre os átomos em uma molécula, conforme mostrado na Figura 2.3. Neste modo existem quatro ramificações;

- Scissorings (ou corte) : caracteriza-se como um movimento dos átomos na direção da mudança de ângulo, porém mantendo-se no mesmo plano;
- Wagging (ou balanço) : define o movimento dos átomos para cima e para baixo do plano sem que haja mudança de ângulo;
- Twisting (ou torção) movimento análogo ao “wagging”, no entanto, neste caso existe diferença de fase dos átomos em movimento;
- Rocking (ou oscilação) : os átomos extremos oscilam em fase no mesmo plano. No caso dos cristais de aminoácidos, na maioria das vezes, a vibração do tipo “rocking” do grupo carboxílico produz bandas ativas no Raman com altas intensidades.

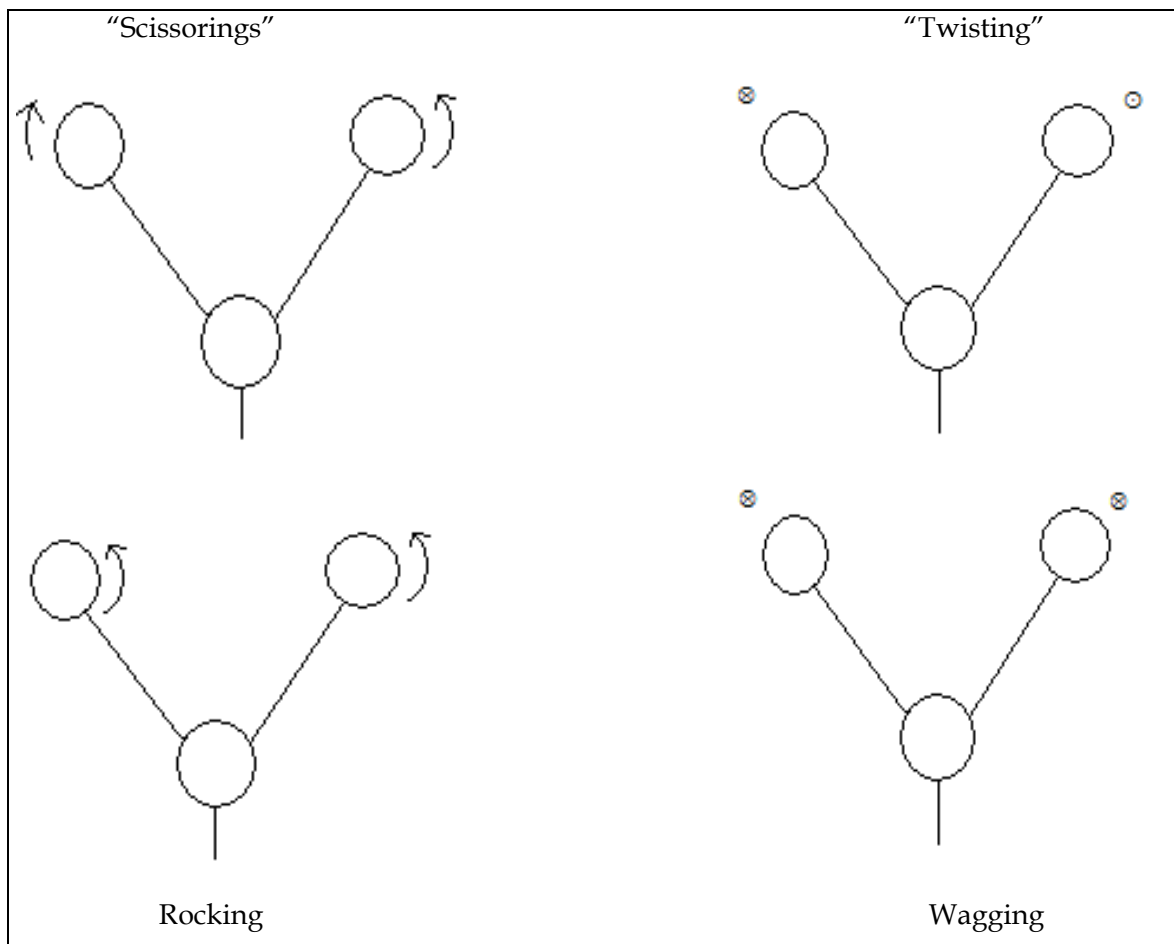


Figura 2.3.: Modo de vibração “bending” (encurvamento) e suas ramificações: scissorings (corte), twisting (torção), rocking (oscilação) e wagging (balanço). Os símbolos \odot e \otimes representam o movimento do átomo para fora e dentro do plano, respectivamente.

2.6 Identificação dos Modos Normais

A identificação dos modos normais auxilia no entendimento do significado do alargamento, deslocamento, separação ou sobreposição de determinadas bandas, uma vez que, a partir da identificação, pode-se saber que unidades ou partes da molécula estão contribuindo para o espectro. Por exemplo, no cristal de L-treonina submetido a altas pressões a intensidade da banda associada à torção do NH_3^+ aumenta acima de 20 *kbar*, sugerindo um rearranjo da estrutura, de tal forma que as ligações de hidrogênio envolvendo esta unidade da molécula estão sendo modificadas (este aspecto, juntamente com a observação de outros detalhes espectrais fornecem os indícios para se crer numa mudança estrutural) [6].

Outro exemplo interessante, desta vez de um cristal inorgânico, foi verificado no estudo do $LiNaSO_4$, onde o aumento da pressão induziu transições de fases nas quais os íons SO_4^- passaram a ocupar sucessivamente de três para dois e finalmente para um único sítio equivalente na célula unitária. Tal entendimento foi possível graças a identificação clara dos modos de estiramento simétrico do SO_4 [7]. A identificação também contribui para que o estudo do comportamento das vibrações sob determinadas condições externas possa ser entendido à luz de teorias que forneçam uma melhor explicação de fenômenos fundamentais nos processos biológicos. Como exemplo cita-se a anarmonicidade de modos associados a ligações de hidrogênio, de tal forma que é possível inferir-se sobre o acoplamento entre vibrações OH e NH , fundamentais em muitas moléculas vitais [8].

A identificação dos modos normais de vibração pode ser feita por diversos métodos, separada ou conjuntamente. O primeiro deles é por cálculos do tipo *ab-initio* [9]. Neste método, que é também conhecido por método de primeiros princípios, resolvem-se as equações quantum-mecânicas que governam o sistema. As únicas informações necessárias para se efetuar os cálculos são os números atômicos e as posições dos átomos dentro do sistema.

Um outro método é através do estudo comparativo das frequências de vibração de uma molécula com estruturas mais simples ou similares. Esta metodologia tem sido utilizada exaustivamente na identificação de modos de vibração em cristais de

aminoácidos, sendo possível, a partir deles, fornecer uma base para se compreender razoavelmente bem alguns mecanismos de transições de fase [10-23].

Uma terceira maneira de se identificar as vibrações de um material é através da deuteração, ou mesmo através da introdução de um outro isótopo na estrutura que está sendo investigada. O isótopo, tendo massa diferente, modificará a energia de vibração dos modos normais do material [24-25].

A identificação dos modos normais de vibração da piloturina que será apresentada neste trabalho foi feita através de cálculos *ab initio*. Os cálculos *ab initio* ou cálculos de primeiros princípios fornecem a partir da solução da equação de Schrödinger (sob determinadas considerações), os valores das constantes fundamentais e o número atômico. Além disso, fornecem também vários resultados sobre o estado molecular, tais como: determinação da estrutura eletrônica, otimização geométrica, distribuição eletrônica, superfícies de energia potencial e cálculos de frequência vibracional, entre outros [26].

A solução exata da equação de Schrödinger para um sistema molecular com muitos elétrons é atualmente impraticável, devido ao grande número de elementos que interagem. Uma primeira aproximação, denominada campo auto-consistente (*self-consistent field* – *SCF*) ou aproximação de Hartree, baseia-se na interação de cada elétron com o potencial efetivo de todos os outros elétrons do sistema, inclusive ele mesmo. A equação 2.12 mostra a equação de Schrödinger para um elétron interagindo com uma densidade de carga $\rho(\vec{r})$.

$$H\Psi_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_i(\vec{r}) + U^{ion}(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) + \left[e \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i \quad (2.12)$$

onde:

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum_j \left| \Psi_j(\vec{r}) \right|^2 \quad \text{e} \quad U^{ion}(\vec{r}) = -Ze \sum_R \frac{1}{\left| \vec{r} - \vec{R} \right|} \quad (2.13)$$

são, respectivamente, a densidade efetiva de cargas e o potencial devido ao núcleo. Este resultado é conhecido como equação de Hartree-Fock [27]. A solução é simplificada (ou tratável) quando o potencial efetivo é periódico (com um valor constante) ou nulo, como o caso de um gás de elétrons.

A escolha de um conjunto base é essencial para representar os orbitais atômicos da molécula na forma mais exata possível. O potencial eletrônico é função deste conjunto base conforme visto na equação 2.12. Slater desenvolveu uma função base a partir da concepção de uma onda plana radial:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \left(\frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{\sqrt{V}} \right) \text{ x função do spin} \quad (2.14)$$

tal que:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \frac{\zeta}{\sqrt{\pi}} e^{(-\zeta r)} \quad (2.15)$$

Esta expressão é conhecida como “orbital do tipo Slater” (STO), onde ζ leva em consideração o quão difuso (largo) é o orbital. A solução da integral da STO, da qual resulta o potencial eletrônico, exige uma aproximação em série de potência, o que implica em uma convergência muito dispendiosa em termos computacionais. S. F. Boys forneceu uma alternativa através de um conjunto de funções gaussianas que se aproximasse das STO's, de modo que:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \frac{2\chi}{\pi^{3/4}} e^{(-\chi r^2)} \quad (2.16)$$

cuja integral dessa função é prontamente resolvida, embora seja necessária uma combinação linear desses “orbitais do tipo Gaussiana” (GTO) para um melhor ajuste à função STO. A representação mais simples de um orbital atômico (uma distribuição eletrônica esférica) é dada por uma base do tipo STO-NG, onde N representa o número de GTO’s usados para se aproximar de uma função STO. Bases mais estendidas devem levar em consideração orbitais mais elevados da molécula, tamanho e forma da distribuição de carga e efeitos de polarização e difusão.

Uma forma de expressar um orbital atômico é através da combinação linear de STO’s. Tais conjuntos base são conhecidos como *duplo-zeta*, *triplo-zeta* e *quádruplo-zeta*.

Por exemplo:

$$\Psi_{2s}(\vec{r}) = d_1 \Psi_{2s}^{STO}(\vec{r} \zeta_1) + d_2 \Psi_{2s}^{STO}(\vec{r} \zeta_2) \quad (2.17)$$

onde d_1 e d_2 são constantes e produzem o efeito de difusividade no orbital. Este exemplo representa uma base duplo-zeta, devido a combinação linear de duas STO. Os valores de ζ e d podem ser obtidos através da solução da função densidade para os orbitais atômicos para cada tipo de átomo.

Outra base muito utilizada inclui o efeito de divisão de valência. Nesta dissertação foi usada a base 6-31 G(d,p), onde o primeiro termo indica o número de gaussianas usadas para representar um único termo STO para o orbital mais interno (1s), o qual tem pequeno efeito de interação com os outros elétrons do sistema, e portanto exige menos esforços de cálculo. O segundo número indica a quantidade de gaussianas usadas que representar a primeira STO da equação triplo-zeta e, conseqüentemente, o último número indica a quantidade de gaussianas usadas para representar a segunda STO da equação triplo-zeta.

Os outros tipos de base estendida mais usadas consideram o efeito de polarização e difusão. A polarização considera que os orbitais s e p ou p e d, etc, compartilham suas qualidades entre si devido a proximidade dos elétrons em dada distribuição de carga, o que produz efeitos de polarização, e conseqüentemente distorção da forma dos orbitais atômicos. Um asterisco (*) ao final da notação do conjunto base indica que o orbital p tem uma pequena contribuição do orbital d, enquanto dois asteriscos (**) representam o efeito da polarização do orbital p no orbital s. No caso de efeitos de difusão, utiliza-se o símbolo

(+) na representação da base para indicar a influência da difusão do orbital d no orbital p, do mesmo modo que no efeito de polarização. A difusão é um efeito importante para moléculas com ânions ou em estado excitado.

Nesta dissertação, todos os cálculos foram feitos para as moléculas livres. A função de onda que representa cada molécula é a combinação linear dos orbitais atômicos (ou LCAO em inglês) que resulta no orbital molecular, utilizado na obtenção das frequências de vibração de cada ligação.

2.7 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) consiste, basicamente, na geração de um interferograma, utilizando-se de um interferômetro tipo Michelson ou configuração derivada. Os espectros são obtidos pelo cálculo da transformada de Fourier do referido interferograma.

A Figura 2.4 apresenta o esquema de um interferômetro típico, tipo Michelson. A radiação, proveniente da fonte **F**, atinge o detector **D**, após percorrer o caminho óptico indicado.

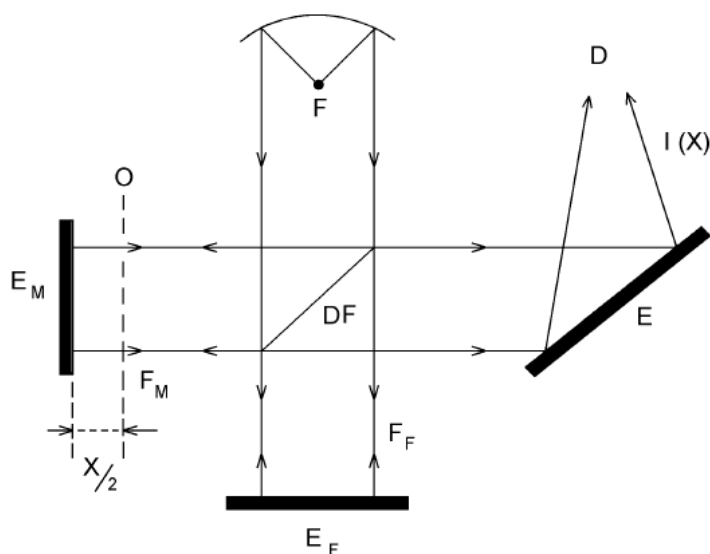


Figura 2.4: Esquema de um interferômetro de Michelson

Para propiciar tal percurso, uma lâmina fina, de faces paralelas, denominada divisor de feixe (“beam-splitter”), DF , é colocada num ângulo de 45° em relação aos espelhos E_F e E_M , respectivamente, espelho fixo e espelho móvel. O material com que é fabricado e a espessura do divisor de feixe, DF , são escolhidos de modo que seu poder de transmissão seja sensivelmente igual ao de reflexão na região de interesse, no infravermelho. Assim, o feixe proveniente da fonte é dividido em dois: F_F e F_M que têm aproximadamente a mesma intensidade. De acordo com o esquema da Figura 2.4, o feixe F_F é refletido pelo espelho E_F , e o feixe F_M pelo espelho E_M . Um dispositivo permite conhecer a distância $x/2$ deste plano, relativamente ao plano O , simétrico ao espelho E_F em relação ao divisor do feixe [28].

Após as reflexões nos espelhos E_F e E_M , os feixes F_F e F_M são recombinados no divisor de feixe, dando origem a um interferograma, como o representado na Figura 2.5.

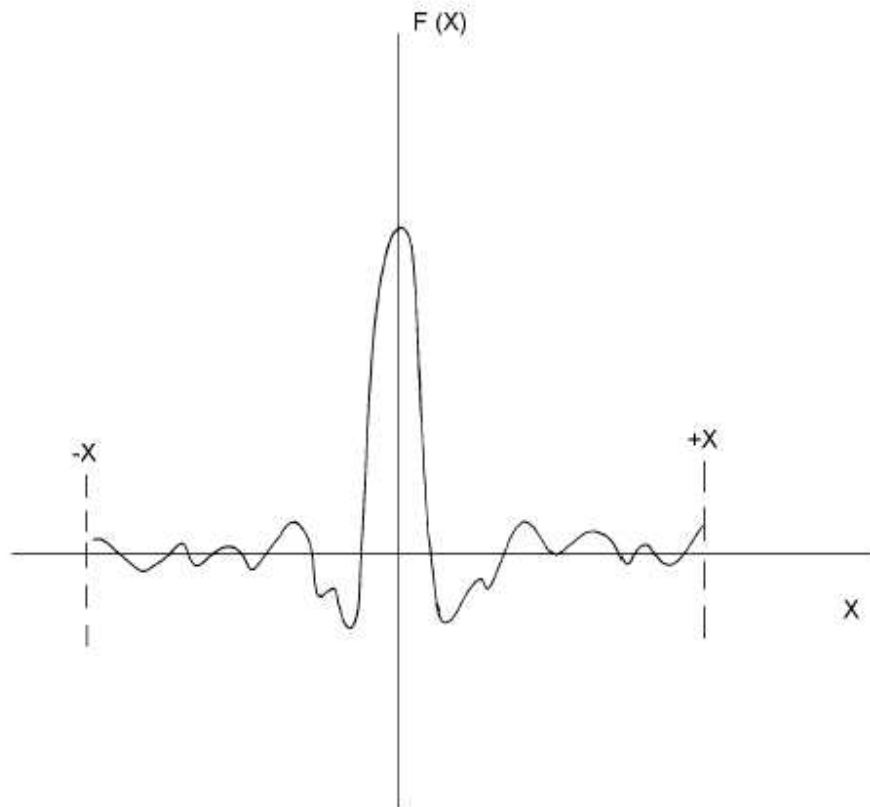


Figura 2.5: Interferograma

No interferograma, a interferência construtiva (máximo) corresponde a uma situação na qual os caminhos ópticos dos feixes F_F e F_M são idênticos (em fase). A interferência destrutiva, por outro lado, se apresenta quando os feixes estão fora de fase.

Designamos como interferogramas as variações de $I(x)$ no sinal medido pelo detector, em função da posição x do espelho móvel E_M . Nessa situação, o atraso móvel de F_M em relação a F_F é igual a x . Assim sendo, se considerarmos as vibrações luminosas de número de onda $\bar{\nu}$, tal "atraso" óptico será dado por $2\pi\bar{\nu}x$.

Considerando-se $I(\bar{\nu})d\bar{\nu}$ como a intensidade da fonte de intervalo $d\bar{\nu}$, nas proximidades do número de onda $\bar{\nu}$, tem-se:

$$dI(x) = A.I(\bar{\nu}).d\bar{\nu}.(1 + \cos 2\pi\bar{\nu}x) \quad (2.18)$$

onde $dI(x)$ é a intensidade do feixe, resultante da combinação das vibrações luminosas, no intervalo $d\bar{\nu}$; o produto $A.I(\bar{\nu})d\bar{\nu}$ é a intensidade da fonte, e, finalmente o fator dentro do parênteses, corresponde ao termo que dá conta da defasagem das vibrações luminosas. O termo A está associado à eficiência do divisor de feixe e às perdas de luminosidade que podem ocorrer nos espelhos [28].

Desta maneira, todo o domínio espectral é observado simultaneamente. Na ausência da amostra, a expressão abaixo corresponde à intensidade do feixe resultante:

$$I(x) = \int_0^{\infty} A.I(\bar{\nu})d\bar{\nu}.(1 + \cos 2\pi\bar{\nu}x)d\bar{\nu} \quad (2.19)$$

Dado que vários termos da expressão (2.19) são constantes, em particular o termo $I(\bar{\nu})d\bar{\nu}$ que corresponde à intensidade total da fonte, experimentalmente limitar-nos-emos à medida de:

$$F(x) = \int_0^{\infty} I(\bar{\nu})\cos 2\pi\bar{\nu}xd\bar{\nu} \quad (2.20)$$

O valor de $F(x)$, medido, somente depende da posição do espelho móvel, E_M , e também do espectro $I(\bar{\nu})$. Como é possível observar na Figura 2.5, o interferograma é simétrico em relação ao eixo x . Na Figura 2.6 é mostrado o espectro de $I(\bar{\nu})$, para uma fonte hipotética.

A expressão $F(x)$ é uma transformada de Fourier, donde se tem:

$$I(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \cdot \cos 2\pi \bar{\nu} x dx \quad (2.21)$$

Assim, a expressão (2.21) relaciona o interferograma ao espectro óptico ou, em outras palavras: o espectro que se obtém é a transformada de Fourier do interferograma.

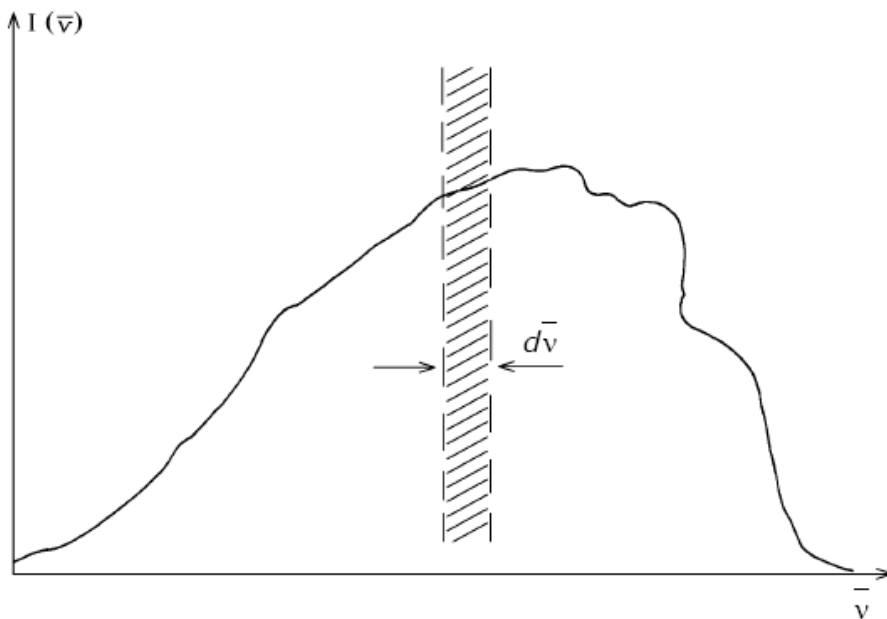


Figura 2.6: Espectro de uma fonte hipotética

O deslocamento de espelho móvel, E_M , está, necessariamente, limitado a um domínio $(-x, +x)$. Assim sendo, pode-se calcular a expressão:

$$I'(\bar{\nu}) = \int_{-x}^{+x} F(x) \cdot \cos 2\pi \bar{\nu} x dx \quad (2.22)$$

Um dos métodos utilizados consiste na realização dos cálculos concomitantemente com o deslocamento do espelho. Os valores $F(x)$ são medidos ponto a ponto para todos os Δx . Assim, quando o espelho móvel E_M estiver na posição x_0 , mede-se $F(x_0)$ e calcula-se $F(x_0) \Delta x$. Para a posição x_1 , mede-se $F(x_1)$ e efetua-se o cálculo:

$$F(x_0) \Delta x + 2F(x_1) \cos 2\pi \bar{\nu} x_1 \Delta x \quad (2.23)$$

na posição x_n , mede-se $F(x_n)$ e calcula-se:

$$I'(\bar{\nu}) = F(x_0) \Delta x + 2F(x_1) \cos 2\pi \bar{\nu} x_1 \Delta x + \dots + 2F(x_n) \cos 2\pi \bar{\nu} x_n \Delta x \quad (2.24)$$

Estes cálculos são realizados atribuindo-se a $\bar{\nu}$ todos os valores necessários à obtenção do maior número de pontos sobre o espectro, dentro da faixa espectral de interesse [28]. Tal procedimento é mostrado na Figura 2.4 [28].

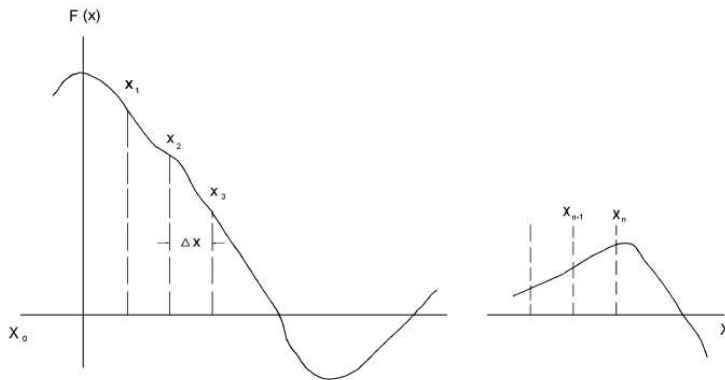


Figura 2.7: Procedimento para o cálculo da função $I'(\bar{\nu})$ para os diferentes valores de x

Outros métodos de cálculo são também utilizados. Um deles está baseado na adição sucessiva de diversos interferogramas. Nesse caso, a transformada de Fourier é

efetuada sobre a soma dos interferogramas. O resultado desse tipo de procedimento revela-se através de um aumento notável de sensibilidade.

A literatura relata que os primeiros processos para o cálculo da transformada de Fourier consumiam um tempo de computador extremamente elevado. Em 1965, Cooley e Tuckey [29] desenvolveram um método denominado “Fast Fourier Transform Method” , marco decisivo no desenvolvimento da técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier. O algoritmo recebeu o nome de “algoritmo de Cooley-Tuckey” , sendo que sua aplicação permitiu não só a realização muito rápida dos cálculos, como também e, sobretudo, que o processamento dos espectros pudesse ser feito on-line, primeiramente via minicomputadores e, posteriormente, em microcomputadores.

Atualmente, os equipamentos comerciais – mesmo os mais simples - além de permitirem a visualização quase instantânea dos espectros, possuem incorporados em seus sistemas computacionais “poderosos” softwares que permitem os mais diferentes tipos de tratamento de dados.

Capítulo 3

Alcalóides Imidazólicos

3.1 Definição

Os fármacos com alcalóides imidazólicos considerados mais importantes sob o ponto de vista farmacológico consistem de varias espécies de *Pilocarpus*, como por exemplo: jaborandi-do-maranhão - (*P. microphyllus* Stapf), jaborandi-de-pernambuco - (*P. jaborandi* Holmes), jaborandi-do-paraguai - (*P. pennatifolius* Lemaire) e jaborandi-do-ceará - (*P. trachylophus* Holmes, *Rutaceae*).[30]. Nas figuras 3.1 (a), 3.1 (b) e 3.1 (c) são mostradas, respectivamente, a folha de jaborandi e as células.



Figura 3.1 (a)

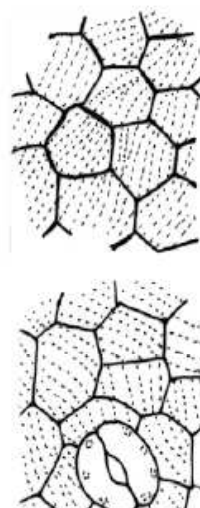


Figura 3.1 (b)

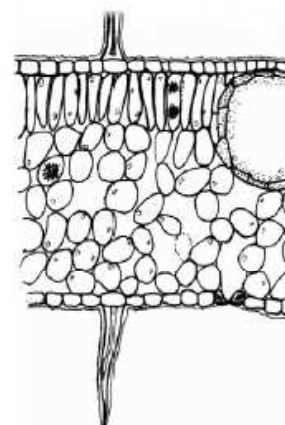


Figura 3.1 (c)

Figura 3.1 - Jaborandi

M.R.Duarte et al.[30], utilizando a técnica investigativa de microscopia, que consiste em analisar as amostras com o auxílio de um microscópio, pois, desta forma é possível chegar as menores partes da amostra, apresentam os resultados da análise feita nas folhas de *Pilocarpus* spp, Rutaceae.

A tabela 3.1 apresenta as propriedades herbáceas e algumas ações do Jaborandi, as quais podemos citar : redução do glaucoma, redução de inflamações, aumento do fluxo de leite em mulheres gestantes, entre outras.

Tabela 3.1 Propriedades herbáceas e algumas ações do Jaborandi

JABORANDI	
PROPRIEDADES HERBÁCEAS E AÇÕES	
Ações principais	Outras Ações
Reduz glaucoma	Reduz inflamação
Promove transpiração	Aumenta o fluxo de leite
Aumenta a salivação	
Aumenta a micção	
Aumenta o batimento cardíaco	

O Jaborandi refere-se a uma pequena árvore de três a sete metros de altura com casca cinzenta lisa, de flores avermelhado-roxo. As folhas contêm um óleo essencial que exala um aroma de balsamo quando são esmagadas [31]. O Jaborandi é nativo da América do Sul e América Central e às Antilhas, sendo que várias espécies de *Pilocarpus* são chamadas jaborandi e usado principalmente em comércio e medicina , incluindo a espécie brasileira principal: *P. jaborandi*, e *P. O microphyllus*, e a espécie de Paraguai *P. Pennatifolius*. Todas três espécies de árvores são muito semelhantes e possuem constituintes químicos de usos herbáceos tradicionais na medicina. A palavra jaborandi vem do Tupi e significa causar “what babam” (baba boca), descrevendo seu uso antigo na selva [32].

3.2 Propriedades Gerais dos Alcalóides Imidazólicos

Em 1570, Gabriel Soares de Souza, um pesquisador europeu, fez o primeiro registro no Brasil em que os índios Guarani usavam jaborandi para tratar úlceras de boca. Em 1630 dois cientistas holandeses da Companhia das Índias documentaram um remédio pretensamente eficaz para resfriados e gripes, eficaz também contra gonorréia e cálculos renais, e que freqüentemente foi usado como um antídoto para vários venenos ou toxinas devido a sua capacidade de promover o suor, micção e salivação. As tribos nativas apreciaram as propriedades desta planta pelo fato de induzir o suor, eficaz como tratamento de várias doenças. Os índios também souberam da capacidade desta planta em induzir a salivação; várias tribos nomearam a planta "baba-boca" na própria linguagem da tribo [32].

Como aplicação na medicina popular o jaborandi foi usado como um remédio natural para epilepsia, convulsão, gonorréia, febre, influenza, pneumonia, inflamações gastro-intestinais, doença de rim, neurose, e como um agente que promove suor. O jaborandi no Brasil foi usado por pessoas que usam ervas para bronquites, asma, pneumonia, difteria, gripe, laringite, insuficiência renal, hepatite, diabetes, doenças de rim, edema e febre. Uma infusão ou maceração das folhas, induz o suor no intervalo de 10 minutos, sendo que aproximadamente no intervalo de 9 a 15 onças (1 oz=28,349 g) de suor podem ser excretados em uma única dose [33].

Externamente é usado como um tônico capilar, pois acredita-se que possui a capacidade de abrir poros e limpar glândulas do cabelo, prevenindo contra a sua queda. A introdução de folhas de jaborandi na medicina ocidental ocorreu em 1873, quando Symphronio Coutinho, um médico brasileiro, foi a Paris para sua defesa de doutorado levando consigo amostras das folhas. O suor e a salivação ocasionados pelas folhas atraiu a atenção de médicos franceses, que começaram a pesquisa clínica, publicando seus primeiros estudos somente um ano mais tarde. Os estudos mostraram que folhas de

jaborandi aumentam enormemente a transpiração e saliva, e, num grau menor, a secreção das membranas mucosas do nariz, os tubos dos brônquios, e o estômago e intestinos.

O Jaborandi é um exemplo perfeito de uma planta que fez a transição de uso tribal, nativo Amazônico, a uso de folclore, e então medicina moderna baseado nos produtos naturais encontrados na planta. Em 1875, dois pesquisadores independentemente descobriram um alcalóide em folhas de jaborandi que foi nomeado *pilocarpine*. As provas revelaram que esse pilocarpina era responsável por muitas atividades biológicas das plantas, especialmente a capacidade de abaixar pressão intraocular nos olhos (fazendo-o um tratamento eficiente em certos tipos de glaucoma).

Em 1876, os alcalóides isolados de pilocarpine, bem como seus derivados (incluindo a piloturina estudada neste trabalho) foram introduzidos em oftalmologia convencional para o tratamento de glaucoma. A mistura de pilocarpine e outro produto natural, permanece até hoje como uma das drogas de uso em oftalmologia. Os cientistas nunca conseguiram plenamente sintetizar os alcalóides de pilocarpina nos laboratórios; a maioria de todas as drogas de pilocarpina hoje são derivadas do alcalóide natural extraído de folhas de jaborandi produzido no Brasil. As gotas da Pilocarpina ainda são vendidas como uma droga de receita mundial para o tratamento de glaucoma e como um agente que causa constrição da pupila do olho (útil em algumas cirurgias de olho e procedimentos). No tratamento de glaucoma, a pilocarpina faz a íris do olho contrair, que leva à abertura do espaço entre a íris e a córnea e, em efeito, alivia o glaucoma de ângulo-estreito [34].

O mesmo está sendo usado como uma ferramenta para o diagnóstico de doença de Alzheimer em etapas iniciais ; a resposta de constrição de olho com a pilocarpina foi mais encontrada em pacientes com Alzheimer. Os comprimidos de pilocarpina também são fabricados e são prescritos a cancerosos para tratamento da secura da boca e garganta causado por terapia de radiação assim como a pacientes com síndrome do Sjogren (uma doença de auto imunidade em que células imunes atacam as glândulas de umidade causando boca e olhos secos) [35].

Além da pilocarpina, as folhas de jaborandi contêm terpenes, e outros alcalóides. A folha natural contém uma média de 0,5% pilocarpina e quantias semelhantes de outros

alcalóides tal como piloturina, isopilocarpine, jaborine, jaboridine e pilocarpidine. Os alcalóides em jaborandi (incluindo piloturina) são tipos de alcalóides bastante raros e que são derivados de histidina (um aminoácido) e classificado como alcalóides imidazólicos. As principais substâncias encontradas no jaborandi incluem: isopilocarpidina, isopilocarpina, isopilosina, jaborina, jaborandina, piloturina, pilocarpidina, pilocarpina e pilosina [36].

Capítulo 4

Procedimentos Experimentais

4.1 Introdução

A escolha de um equipamento ou aplicação de uma nova técnica é muitas vezes decisiva para o sucesso de uma investigação experimental. É indispensável para o físico experimental o conhecimento acerca da instrumentação utilizada na experiência. Uma breve discussão sobre as propriedades básicas de um espectrômetro e monocromadores será apresentada nesta seção.

Espectrômetros são instrumentos que examinam a dispersão da luz através de uma grade de difração na frente de um elemento detector. Para tais instrumentos, a equação da grade é dada por:

$$m\lambda = a (\sin \theta - \sin \beta) \quad (4.1)$$

onde a é a distância entre duas fendas adjacentes, θ é o ângulo no qual a luz é difratada, β é o ângulo que a luz incide sobre a grade, λ é o comprimento de onda e m é a ordem de difração.

Como consequência desta equação, luz com diferentes comprimentos de onda é difratada em diferentes ângulos θ , e para cada ordem m é traçado um espectro. Portanto, para um espectro de determinada ordem, quanto maior λ , maior o desvio. E quanto maior a ordem de difração, maior a dispersão, que é dada pela expressão:

$$D = \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{m}{a \cos \theta} \quad (4.2)$$

Um outro tipo de espectrômetro é o de grade dentada. Enquanto a maioria das grades convencionais direciona muito mais luz na ordem zero, nas grades dentadas a luz se distribui mais nas ordens superiores. A principal vantagem disso é que torna mais eficiente o uso da luz disponível.

O funcionamento dos monocromadores baseia-se em fazer um motor girar um prisma ou uma grade de difração, de tal forma que permita que diferentes regiões espectrais atinjam a fenda de saída.

De uma maneira geral as diferentes regiões espectrais não são detectadas simultaneamente, mas sucessivamente. No caso do espectrômetro Raman, por sua vez, uma grande região é registrada simultaneamente por um detector do tipo CCD (Charge Coupled Device).

As bandas nos espectros oriundos do espalhamento Raman são relativamente bem separadas da frequência da luz incidente ω_i ; as características espectrais são relativamente alargadas em frequência. Isto significa que a resolução requerida não necessariamente precisa ser excessivamente boa. Usualmente, 1 ou 2 cm^{-1} é adequada. Pode-se, então, utilizar um espectrômetro com uma larga variação espectral. Em 500nm, 4 $\text{cm}^{-1} = 0,1 \text{ nm}$; então, um pico Raman em 800 cm^{-1} corresponde à uma variação espectral de 20 nm. Porém quando o espectro espalhado é muito fraco, isto é, quando somente uma pequena parte da luz total espalhada situa-se na região inelástica do espectro e todo restante encontra-se na parte elástica, é desejável um espectrômetro que possa rejeitar com mais eficiência o espalhamento elástico, que possui como principal causa a dispersão da luz originada das imperfeições do meio.

A introdução de um segundo monocromador, com varredura sincronizada com o primeiro, dá um fator de 10^5 na redução da luz dispersa. Algumas vezes, mesmo um monocromador duplo não fornece uma rejeição da luz dispersa. Uma solução dispendiosa é partir para um monocromador triplo. Mas um interessante acidente da natureza tem mostrado uma outra solução. A linha de absorção do espectro vibracional do vapor de iodo situa-se sobre a curva de ganho Doppler da linha 514,5 nm do laser de Ar^+ . Isto tem sugerido o uso de uma cavidade de etalon de forma a selecionar um modo que seja coincidente com a linha de absorção do iodo. Faz-se isto colocando uma célula de vapor de iodo entre a amostra e o espectrômetro. Este procedimento pode absorver um fator de 2500 no espalhamento Rayleigh mais a luz dispersa, resultando em espectro Raman não

muito afetado pelo espalhamento elástico. O uso da célula de iodo permite medidas na parte de baixa frequência do espectro.

Nas seções seguintes, falaremos a respeito da preparação da amostra usada nos experimentos e faremos, em seguida, uma descrição dos equipamentos utilizados nas medidas de espalhamentos FT-Raman e FT-IR.

4.2 A amostra de Piloturina

A substância estudada neste trabalho foi extraída de uma planta pertencente a espécie do táxon genérico *Pilocarpus Alkaloids* e foi cultivada na Fazenda Chapada no município de Barra da Corda no estado do Maranhão. O material foi coletado e identificado pelo Dr. José Sebastião de Paula Serra. As exsiccatas, amostras secas de ramos com folhas, flores e/ou frutos, fixadas num pedaço de cartolina, correspondentes a cada espécime estão depositadas no Herbáreo Prisco Bezerra do Departamento de Biologia da Universidade Federal do Ceará.

Todo o processo de extração dos óleos essenciais foi realizado pela Dr^a. Maria Conceição Ferreira de Oliveira e pela Dr^a Nirla Rodrigues Romero, ambas do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC. As folhas das plantas estudadas foram coletadas e submetidas diretamente à extração por hidrodestilação em um aparelho doseador tipo Cleavenger, modificado por Gottlieb [37].

A extração do óleo essencial de *Pilocarpus Alkaloids* foi realizada a partir de 230 g de folhas secas. O material foi colocado em um balão de 2000 ml com quantidade suficiente de água para imergir todo material e a mistura foi submetida a ebulição por 2 horas. O óleo essencial foi separado da água e filtrado sobre sulfato de sódio anidro. Foram obtidos 0,438 g de óleo essencial correspondente a um rendimento de 0,19 % [38].

A análise dos constituintes químicos dos óleos essenciais foram realizadas pelas mesmas pesquisadoras que realizaram a extração, através de um cromatógrafo gás-líquido acoplado a um espectrômetro de massa, modelo HP-5890 A série II (CGL/EM), com coluna capilar DB-S (dimetilpolisiloxano) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme de 0,1 µm, utilizando gradiente de temperatura no injetor de 35 a 180° C a

4° C/min e de 180 a 280° C/min, acoplado a um espectrômetro de massa da HEWLETT-PACKARD, modelo HP-5971A, que forneceu os espectros de massa [39].

A identificação dos constituintes foi obtida por interpretação dos respectivos espectros de massa, pesquisa em espectroteca, comparação com dados descritos na literatura [39] e determinação dos índices de Kovats simulados [40,41].

A amostra foi isolada do extrato metassólico das folhas de *Pilocarpus Alkaloids* no laboratório de produtos naturais do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI) da UFC. A purificação do material isolado foi realizado pelas mesmas pesquisadoras que realizaram a extração e a análise dos constituintes químicos dos óleos essenciais, através de diversos métodos cromatográficos, empregando-se gel de sílica como adsorvente e uma mistura de hexano, clorofórmico, acetato de etila e metanol como eluentes.

4.3 Realização das medidas FT-Raman e FT-IR

Nesta seção será apresentada a técnica de disco de KBr, bem como a descrição dos equipamentos utilizados para as medidas, FT-Raman e FT-IR.

4.3.1 – Técnica do Disco de KBr

A técnica do disco de KBr (brometo de potássio) consiste em preparar uma mistura homogênea entre o pó da amostra e o KBr. Esta mistura deve ser prensada de forma a obter-se um disco transparente. Melhores resultados são obtidos quando a amostra é moída (separada do KBr) e logo depois misturada homogeneamente ao KBr pulverizado. Para moer a amostra é recomendável o uso de um gral de ágata com a finalidade de não contaminá-la [42,43].

As medidas de espectroscopias de FT-IR foram realizadas com a técnica do disco de KBr. Misturou-se o pó da amostra com KBr, na proporção de uma parte do pó da amostra para dez partes de KBr. A mistura foi prensada numa prensa manual até que

fosse formado um disco uniforme e transparente e, logo em seguida, colocada no espectrômetro onde foi realizada a aquisição.

4.3.2 - Descrição dos equipamentos utilizados

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro FT- Raman, da marca Bruker, modelo RFS/100/5, usando um laser de Nd: YAG , ambos com potência de 60 mW e comprimento de onda de 1064 nm, com precisão nas frequências dos modos em torno de 4 cm^{-1} , na região de 0 a 3500 cm^{-1} . A figura 4.1 apresenta a fotografia do espectrofotômetro FT-Raman.



Figura 4.1 - Fotografia do espectrofotômetro FT-Raman

Ao conjugar-se a excitação no infra-vermelho com a técnica de interferometria e de transformada de Fourier, um interferômetro produziu um sinal, o interferograma, no qual estão codificadas todas as frequências do espectro Raman. Após este sinal ter sido

acumulado em um detector, ele foi decodificado por um programa computacional, onde as frequências de todas as bandas Raman foram encontradas por intermédio de uma transformada de Fourier. A Figura 4.2 apresenta a montagem para a realização das medidas FT-Raman.

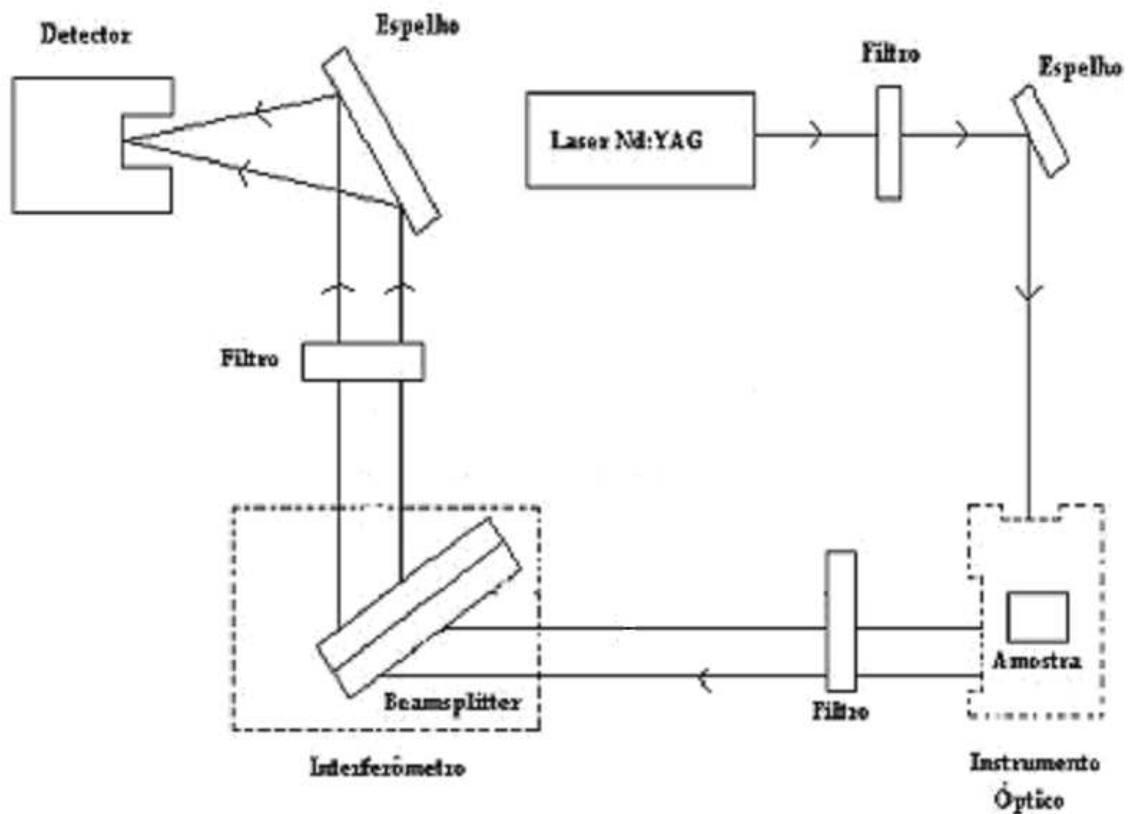


Figura 4.2: Montagem para a realização das medidas de FT- Raman

Já a espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada com a finalidade de se observar e caracterizar as bandas vibracionais que não foram vistas no espectro Raman. Os espectros infravermelhos foram obtidos através de um espectrofotômetro na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), marca Bruker, modelo Equinox-SS. Os espectros foram registrados na região de 3450 a 350

cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , em pastilhas de KBr. As Figuras 4.3 e 4.4, apresentam, respectivamente, a fotografia do espectrofotômetro FT-IR e o esquema de montagem para a realização das medidas de FT-IR.



Figura 4.3: Fotografia do espectrofotômetro FT-IR

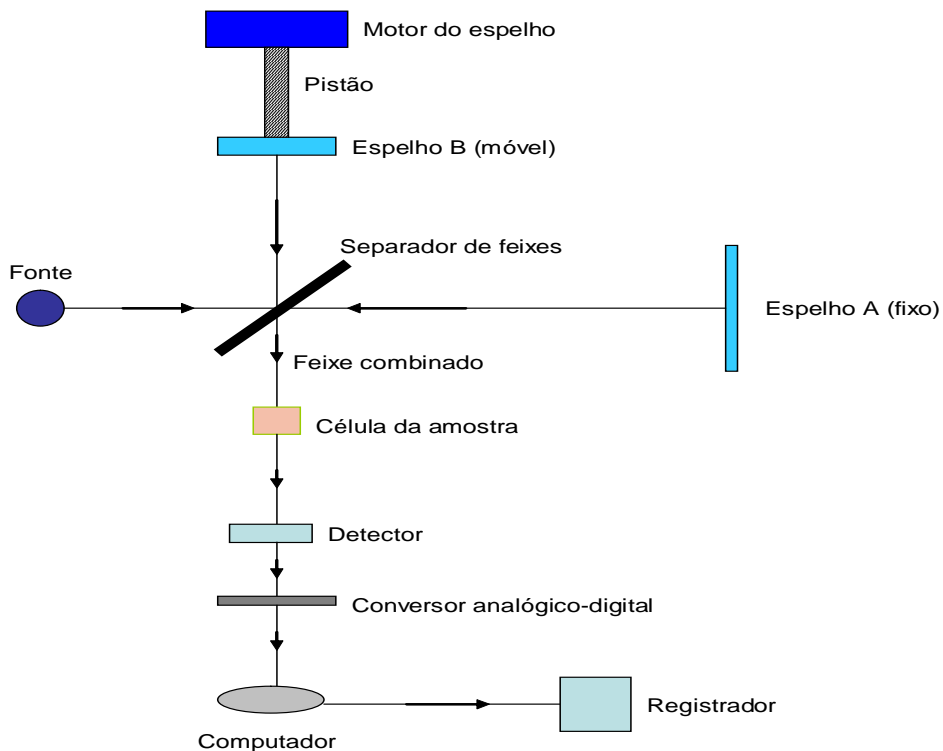


Figura 4.4: Montagem para a realização das medidas de FT- IR

Os dados obtidos foram arquivados em um computador acoplado aos espectrômetros e, em seguida, transferidos para um computador de trabalho onde foram analisados com os softwares Origin da Origin Lab Corporation e Peak Fit da SPSS. Os espectros foram ajustados por somas de picos, cada um descrito por uma função Lorentziana, de onde foram extraídos dados como posição e intensidade das bandas observadas e, logo após, foi feita a interpretação desses dados.

Capítulo 5

Espectroscopias FT-Raman e FT-IR da Piloturina

5.1 Objetivos

Neste capítulo são apresentados os espectros Raman e infravermelho da piloturina, a classificação dos modos normais de vibração, bem como a identificação desses modos através de cálculos de primeiros princípios.

5.2 Espectros FT-Raman da Piloturina à Temperatura Ambiente

A Figura 5.1 apresenta o espectro FT-Raman do pó da piloturina na região espectral entre 0 e 3500 cm^{-1} à temperatura ambiente. Observam-se duas grandes regiões bastante distintas, uma até aproximadamente 1700 cm^{-1} e uma outra em torno de 3200 cm^{-1} . Nas subseções seguintes faz-se uma descrição detalhada destas regiões espectrais, separadas em menores regiões para facilitar a discussão.

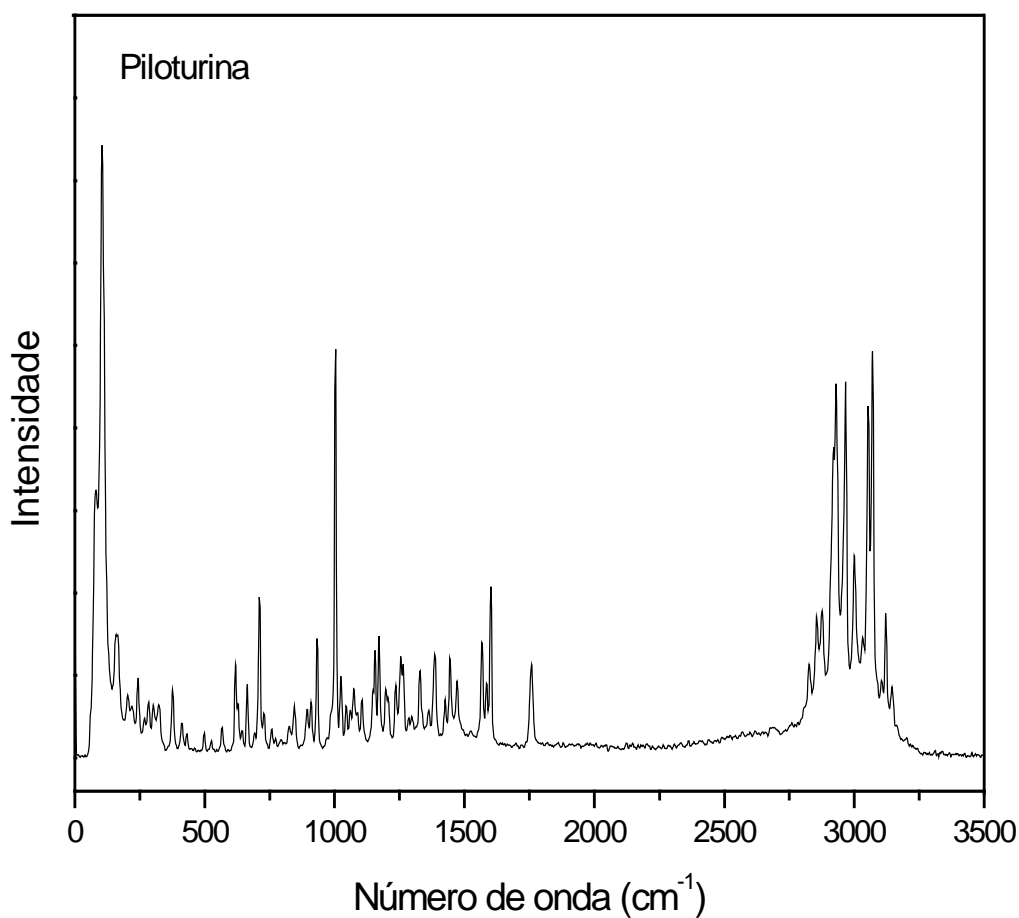


Figura 5.1: Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da piloturina à temperatura ambiente no intervalo entre 0 e 3500 cm^{-1} .

5.2.1 Região Espectral entre 60 e 200 cm^{-1}

A Figura 5.2 apresenta o espectro FT-Raman do pó da piloturina na região espectral entre 60 e 200 cm^{-1} . A região entre 60 e 200 cm^{-1} pode ser classificada genericamente como a região dos modos externos, que compreenderiam modos translacionais e modos libracionais. Nesta região estão as bandas com os seguintes números de onda: 79 , 104 , 158 e 166 cm^{-1} .

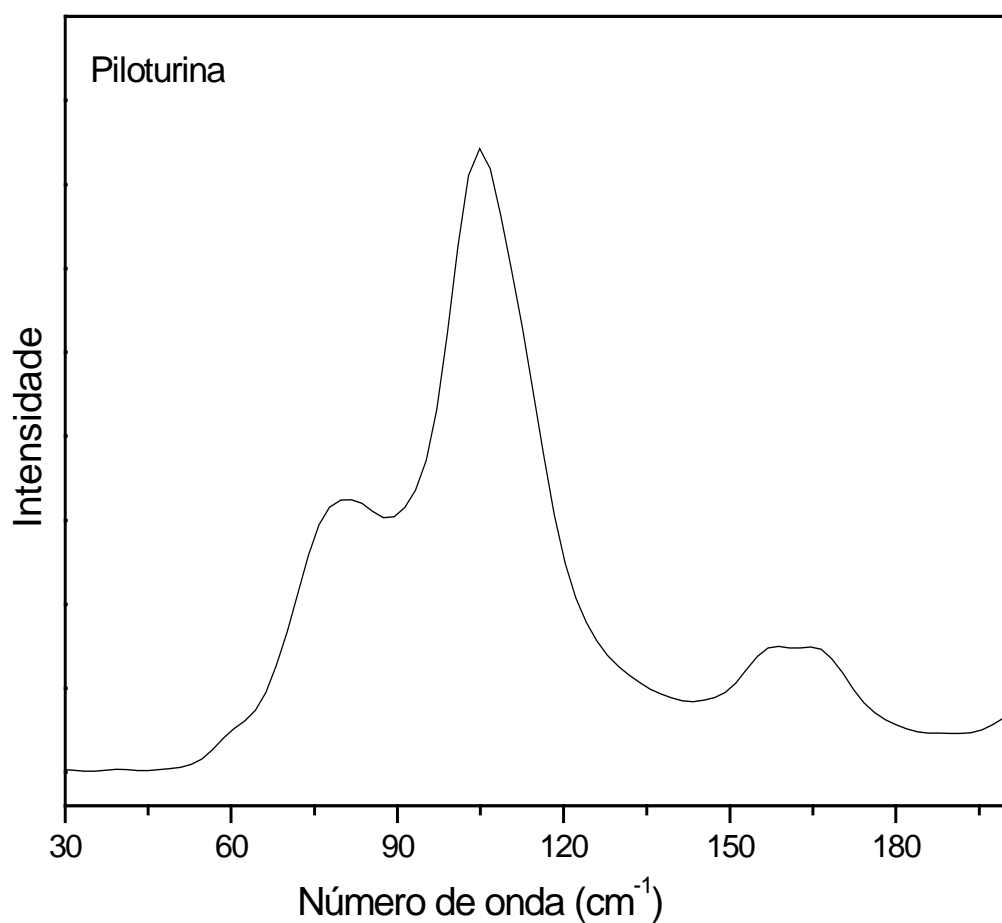


Figura 5.2: Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da piloturina à temperatura ambiente no intervalo entre 60 e 200 cm^{-1} .

Nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 são apresentados os comprimentos, ângulos e diedros das ligações entre os átomos da piloturina.

Tabela 5.1: Comprimento das ligações entre os átomos da molécula piloturina de acordo com os cálculos ab-initio realizados

Definição	Ligação entre os átomos	Comprimento das ligações entre os átomos (Å)
R1	R(1,2)	1,3695
R2	R(1,5)	1,3884
R3	R(1,21)	1,4525
R4	R(2,3)	1,3136
R5	R(2,25)	1,0822
R6	R(3,4)	1,3756
R7	R(4,5)	1,3784
R8	R(4,26)	1,0815
R9	R(5,6)	1,5002
R10	R(6,7)	1,544
R11	R(6,27)	1,1002
R12	R(6,28)	1,0988
R13	R(7,8)	1,5381
R14	R(7,11)	1,5484
R15	R(7,31)	1,0933
R16	R(8,9)	1,4452
R17	R(8,29)	1,0909
R18	R(8,30)	1,0964
R19	R(9,10)	1,3668
R20	R(10,11)	1,5312
R21	R(10,12)	1,2033
R22	R(11,13)	1,5472
R23	R(11,32)	1,0996
R24	R(13,14)	1,4302
R25	R(13,15)	1,5194
R26	R(13,33)	1,0998
R27	R(14,34)	0,9654
R28	R(15,16)	1,3979
R29	R(15,20)	1,4008
R30	R(16,17)	1,395

R31	R(16,35)	1,0849
R32	R(17,18)	1,3952
R33	R(17,36)	1,0861
R34	R(18,19)	1,396
R35	R(18,37)	1,0862
R36	R(19,20)	1,3944
R37	R(19,38)	1,0863
R38	R(20,39)	1,0851
R39	R(21,22)	1,0945
R40	R(21,23)	1,0944
R41	R(21,24)	1,0912

Tabela 5.2: Ângulos das ligações entre os átomos da molécula piloturina de acordo com os cálculos ab-initio realizados

Definição	Ângulos entre os átomos	Ângulos das ligações entre os átomos (Å)
A1	A(2,1,5)	106,682
A2	A(2,1,21)	126,2696
A3	A(5,1,21)	127,0477
A4	A(1,2,3)	112,4929
A5	A(1,2,25)	121,5299
A6	A(3,2,25)	125,977
A7	A(2,3,4)	104,8355
A8	A(3,4,5)	111,29
A9	A(3,4,26)	120,8822
A10	A(5,4,26)	127,8278
A11	A(1,5,4)	104,6995
A12	A(1,5,6)	122,4422
A13	A(4,5,6)	132,8402
A14	A(5,6,7)	112,8984
A15	A(5,6,27)	109,6325
A16	A(5,6,28)	110,0775
A17	A(7,6,27)	110,234
A18	A(7,6,28)	108,6773
A19	A(27,6,28)	105,021
A20	A(6,7,8)	110,8902
A21	A(6,7,11)	114,1838
A22	A(6,7,31)	109,8198
A23	A(8,7,11)	99,3613
A24	A(8,7,31)	111,1155
A25	A(11,7,31)	111,1194
A26	A(7,8,9)	104,9068
A27	A(7,8,29)	113,8923
A28	A(7,8,30)	111,8067
A29	A(9,8,29)	107,7794
A30	A(9,8,30)	108,9975
A31	A(29,8,30)	109,2117
A32	A(8,9,10)	110,1073
A33	A(9,10,11)	108,5521
A34	A(9,10,12)	121,876
A35	A(11,10,12)	129,5639

A36	A(7,11,10)	101,3742
A37	A(7,11,13)	118,5051
A38	A(7,11,32)	107,0227
A39	A(10,11,13)	115,8907
A40	A(10,11,32)	106,2473
A41	A(13,11,32)	106,9396
A42	A(11,13,14)	109,5133
A43	A(11,13,15)	112,5429
A44	A(11,13,33)	108,9507
A45	A(14,13,15)	106,7909
A46	A(14,13,33)	110,577
A47	A(15,13,33)	108,4534
A48	A(13,14,34)	108,7275
A49	A(13,15,16)	121,0379
A50	A(13,15,20)	119,8369
A51	A(16,15,20)	119,1252
A52	A(15,16,17)	120,4506
A53	A(15,16,35)	119,6379
A54	A(17,16,35)	119,9011
A55	A(16,17,18)	120,1906
A56	A(16,17,36)	119,6634
A57	A(18,17,36)	120,146
A58	A(17,18,19)	119,6528
A59	A(17,18,37)	120,1773
A60	A(19,18,37)	120,1695
A61	A(18,19,20)	120,1557
A62	A(18,19,38)	120,1068
A63	A(20,19,38)	119,7366
A64	A(15,20,19)	120,4242
A65	A(15,20,39)	119,3201
A66	A(19,20,39)	120,2374
A67	A(1,21,22)	111,2164
A68	A(1,21,23)	111,1363
A69	A(1,21,24)	108,7001
A70	A(22,21,23)	108,8028
A71	A(22,21,24)	108,478
A72	A(23,21,24)	108,4294

Tabela 5.3: Diedros das ligações entre os átomos da molécula piloturina de acordo com os cálculos ab-initio realizados

Definição	Ângulos entre os átomos	Ângulos das ligações entre os átomos (Å)			
D1	D(5,1,2,3)	-0,0608	D39	D(6,7,8,29)	-34,018
D2	D(5,1,2,25)	-179,918	D40	D(6,7,8,30)	-158,412
D3	D(21,1,2,3)	179,6461	D41	D(11,7,8,9)	-36,8891
D4	D(21,1,2,25)	-0,2112	D42	D(11,7,8,29)	-154,504
D5	D(2,1,5,4)	0,0154	D43	D(11,7,8,30)	81,1022
D6	D(2,1,5,6)	-178,617	D44	D(31,7,8,9)	-153,962
D7	D(21,1,5,4)	-179,689	D45	D(31,7,8,29)	88,4231
D8	D(21,1,5,6)	1,6786	D46	D(31,7,8,30)	-35,9708
D9	D(2,1,21,22)	119,0605	D47	D(6,7,11,10)	-81,3701
D10	D(2,1,21,23)	-119,556	D48	D(6,7,11,13)	46,6613
D11	D(2,1,21,24)	-0,3019	D49	D(6,7,11,32)	167,5263
D12	D(5,1,21,22)	-61,2912	D50	D(8,7,11,10)	36,6766
D13	D(5,1,21,23)	60,0922	D51	D(8,7,11,13)	164,7081
D14	D(5,1,21,24)	179,3464	D52	D(8,7,11,32)	-74,4269
D15	D(1,2,3,4)	0,0783	D53	D(31,7,11,10)	153,7467
D16	D(25,2,3,4)	179,928	D54	D(31,7,11,13)	-78,2219
D17	D(2,3,4,5)	-0,0676	D55	D(31,7,11,32)	42,6431
D18	D(2,3,4,26)	179,9911	D56	D(7,8,9,10)	22,7519
D19	D(3,4,5,1)	0,0319	D57	D(29,8,9,10)	144,4545
D20	D(3,4,5,6)	178,4582	D58	D(30,8,9,10)	-97,1295
D21	D(26,4,5,1)	179,9682	D59	D(8,9,10,11)	2,1801
D22	D(26,4,5,6)	-1,6055	D60	D(8,9,10,12)	-176,884
D23	D(1,5,6,7)	-164,928	D61	D(9,10,11,7)	-25,6908
D24	D(1,5,6,27)	71,7542	D62	D(9,10,11,13)	-155,39
D25	D(1,5,6,28)	-43,2925	D63	D(9,10,11,32)	86,004
D26	D(4,5,6,7)	16,8761	D64	D(12,10,11,7)	153,2778
D27	D(4,5,6,27)	-106,442	D65	D(12,10,11,13)	23,5791
D28	D(4,5,6,28)	138,5112	D66	D(12,10,11,32)	-95,0274
D29	D(5,6,7,8)	72,2355	D67	D(7,11,13,14)	49,6613
D30	D(5,6,7,11)	-176,526	D68	D(7,11,13,15)	168,2774
D31	D(5,6,7,31)	-50,9556	D69	D(7,11,13,33)	-71,3986
D32	D(27,6,7,8)	-164,78	D70	D(10,11,13,14)	170,5286
D33	D(27,6,7,11)	-53,5417	D71	D(10,11,13,15)	-70,8553
D34	D(27,6,7,31)	72,0285	D72	D(10,11,13,33)	49,4687
D35	D(28,6,7,8)	-50,1869	D73	D(32,11,13,14)	-71,2462
D36	D(28,6,7,11)	61,0517	D74	D(32,11,13,15)	47,3699
D37	D(28,6,7,31)	-173,378	D75	D(32,11,13,33)	167,6939
D38	D(6,7,8,9)	83,5969	D76	D(11,13,14,34)	-63,1936
			D77	D(15,13,14,34)	174,6804
			D78	D(33,13,14,34)	56,8768
			D79	D(11,13,15,16)	98,7372

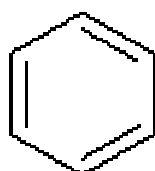
Tabela 5.3: Continuação

D80	D(11,13,15,20)	-81,2978
D81	D(14,13,15,16)	-141,063
D82	D(14,13,15,20)	38,9019
D83	D(33,13,15,16)	-21,873
D84	D(33,13,15,20)	158,092
D85	D(13,15,16,17)	-179,67
D86	D(13,15,16,35)	-0,8465
D87	D(20,15,16,17)	0,3651
D88	D(20,15,16,35)	179,1883
D89	D(13,15,20,19)	179,776
D90	D(13,15,20,39)	-1,7785
D91	D(16,15,20,19)	-0,2584
D92	D(16,15,20,39)	178,1872
D93	D(15,16,17,18)	-0,2174
D94	D(15,16,17,36)	179,8588
D95	D(35,16,17,18)	-179,037
D96	D(35,16,17,36)	1,0388
D97	D(16,17,18,19)	-0,0416
D98	D(16,17,18,37)	-179,821
D99	D(36,17,18,19)	179,8818
D100	D(36,17,18,37)	0,1026
D101	D(17,18,19,20)	0,1479
D102	D(17,18,19,38)	-179,497
D103	D(37,18,19,20)	179,9272
D104	D(37,18,19,38)	0,2819
D105	D(18,19,20,15)	0,0033
D106	D(18,19,20,39)	-178,428
D107	D(38,19,20,15)	179,6498
D108	D(38,19,20,39)	1,2186

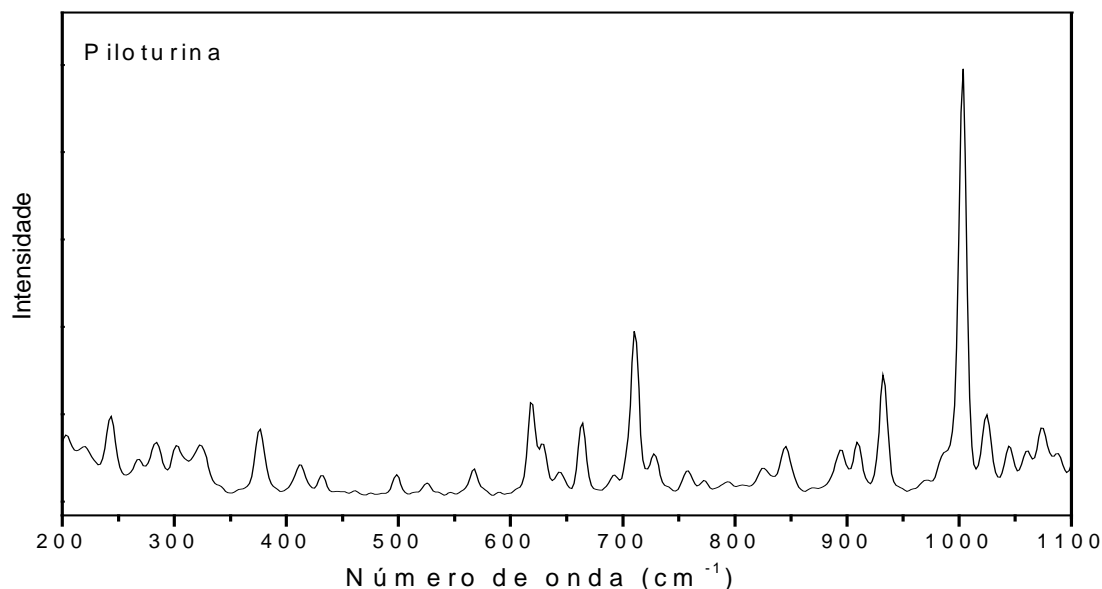
Podemos observar, no espectro da Figura 5.2, duas bandas bastante intensas em 79 e 104 cm^{-1} . As bandas em 79 e 104 cm^{-1} foram classificadas como uma deformação de toda estrutura da molécula. A banda em 158 cm^{-1} foi classificada como o *rocking* do CH_3 , r (CH_3) e o pico de média intensidade em 166 cm^{-1} também foi classificado como uma deformação de toda estrutura da molécula.

5.2.2 Região Espectral entre 200 e 1100 cm^{-1}

Começaremos a discutir os modos internos da molécula de piloturina. A Figura 5.3 apresenta o espectro FT-Raman do pó da piloturina na região espectral entre 200 e 1100 cm^{-1} . O pico mais intenso é observado em 1003 cm^{-1} e foi caracterizado como uma deformação no plano do anel benzênico, δ_{ip} (*Ring I*), que denominaremos de Anel I.



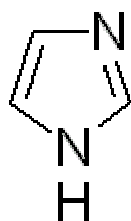
(Anel I)



Um pico intenso é observado em 710 cm^{-1} e foi associado a uma deformação fora do plano do CH, δ_{oop} (C2H).

Os picos de média intensidade são observados em $243, 376, 617, 629, 664, 845, 895, 909, 932, 1024$ e 1074 cm^{-1} . Quanto aos modos que aparecem em $243, 376, 617, \text{ cm}^{-1}$ na Figura 5.3, foram associados a uma deformação de toda estrutura da molécula. Já o modo observado na frequência de 629 cm^{-1} está associado a uma deformação do OH, δ (O14H), e aos *rockings* do CH₂ e do CH₃, r (C6H₂), r (C21H₃).

Os modos em 664 e 845 cm^{-1} foram associados a uma deformação fora do plano do grupo imidazólico, C₄N₂H₄, δ_{oop} (Ring III), que denominaremos Anel III.



(Anel III)

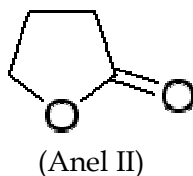
O modo com frequência de 895 cm^{-1} foi associado a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H) e o pico observado em 909 cm^{-1} está associado a uma deformação fora do plano do CH, δ_{oop} (C4H). Já o modo observado em 932 cm^{-1} está associado aos estiramentos simétricos do CO e do CC, ν_s (C10O9), ν_s (C6C7), ao *rocking* do CH₂, r (C8H₂), e a uma deformação do CH, δ (C7H). Em 1024 cm^{-1} , encontramos deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), e os estiramentos simétricos dos CO e do CC, ν_s (C13O14), ν_s (C10O9), ν_s (C7C8).

Nesta região espectral, o último modo de média intensidade foi observado em 1074 cm^{-1} e está associado aos estiramentos simétricos dos CO, ν_s (C13O14), ν_s (C10O9), ao *rocking* do CH₂, r (C8H₂), a torção do CH₂, τ (C6H₂), e as deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H).

Os picos de baixa intensidade são observados com números de onda $207, 224, 270, 284, 303, 324, 413, 434$ e 828 cm^{-1} .

O modo em 207 cm^{-1} foi observado e classificado como um *wagging* do COH, *wag* (C13O14H). No modo em 224 cm^{-1} encontramos uma deformação fora do plano do anel benzênico, δ_{oop} (Ring I).

A banda que aparece em 270 cm^{-1} foi associada a uma deformação fora do plano do grupo γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (*Ring II*), que denominaremos Anel II.



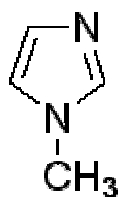
A banda observada em 284 cm^{-1} foi classificada como deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H), a uma deformação no plano do grupo γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (*Ring II*), e ao *rocking* do CH_2 , $r(\text{C6H}_2)$. A banda observada em 303 cm^{-1} foi classificada como uma deformação no plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (*Ring III*), ao estiramento simétrico do CN, ν_s (C21N1), a uma deformação fora do plano do grupo γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (*Ring II*), e ao *rocking* do CH_2 , $r(\text{C6H}_2)$.

Identificamos o modo em 324 cm^{-1} como deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C20H), *rocking* do CH_2 , $r(\text{C6H}_2)$, e deformação no plano do grupo γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (*Ring II*).

As deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H), foram identificadas no modo em 413 cm^{-1} . Em 434 cm^{-1} identificamos os *rockings* dos CH_2 e do CH_3 , $r(\text{C6H}_2)$, $r(\text{C8H}_2)$, $r(\text{C21H}_3)$, e os estiramentos simétricos do CC, CO e CN, ν_s (C7C8), ν_s (C10O9), ν_s (C2N1). O último pico de baixa intensidade da região espectral entre 200 e 1100 cm^{-1} encontra-se em 828 cm^{-1} , e foi associado ao *rocking* do CH_3 , $r(\text{C21H}_3)$, e ao estiramento simétrico do CN, ν_s (C2N1).

Os picos de muito baixa intensidade são observados com números de onda 498 , 527 , 569 , 642 , 694 , 729 , 758 , 774 e 793 cm^{-1} .

Vamos iniciar nossa identificação com as bandas que encontram-se em 498 e 527 cm^{-1} . Estas bandas foram associadas a uma deformação da estrutura da molécula como um todo. A banda em 569 cm^{-1} foi caracterizada como uma deformação fora do plano do grupo γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (*Ring II*), e a uma deformação no plano do grupo 1-Methylimidazole, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6$, δ_{ip} (*Ring III**), que denominaremos Anel III*. A vibração em 642 cm^{-1} foi identificada como uma deformação fora do plano do anel benzênico, δ_{oop} (*Ring I*), e a uma deformação no plano do grupo γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (*Ring II*).



(Anel III*)

A banda de muito baixa intensidade em 694 cm^{-1} foi associada a uma deformação no plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (*Ring III*), a um estiramento simétrico do CN, $\nu_s(\text{C21N1})$, a uma deformação fora do plano do grupo γ -butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (*Ring II*), e a um *wagging* do CH_2 , $\text{wag}(\text{C6H}_2)$.

A banda em 729 cm^{-1} está associada a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H). A banda em 758 cm^{-1} foi caracterizada como deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C20H), *rockings* dos CH_2 , $r(\text{C6H}_2)$, $r(\text{C8H}_2)$, e deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H).

A banda de muito baixa intensidade em 774 cm^{-1} foi associada a uma deformação no plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (*Ring III*), aos *rockings* dos CH_2 e do CH_3 , $r(\text{C6H}_2)$, $r(\text{C8H}_2)$, $r(\text{C21H}_3)$, e a deformação do CH, δ (C7H). A última banda de muito baixa intensidade localizada em 793 cm^{-1} foi associada a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H).

5.2.3 Região Espectral entre 1100 e 1800 cm^{-1}

A Figura 5.4 apresenta o espectro FT-Raman da piloturina policristalina na região espectral entre 1100 e 1800 cm^{-1} . Os picos mais intensos são observados com número de onda de 1171 e 1566 cm^{-1} .

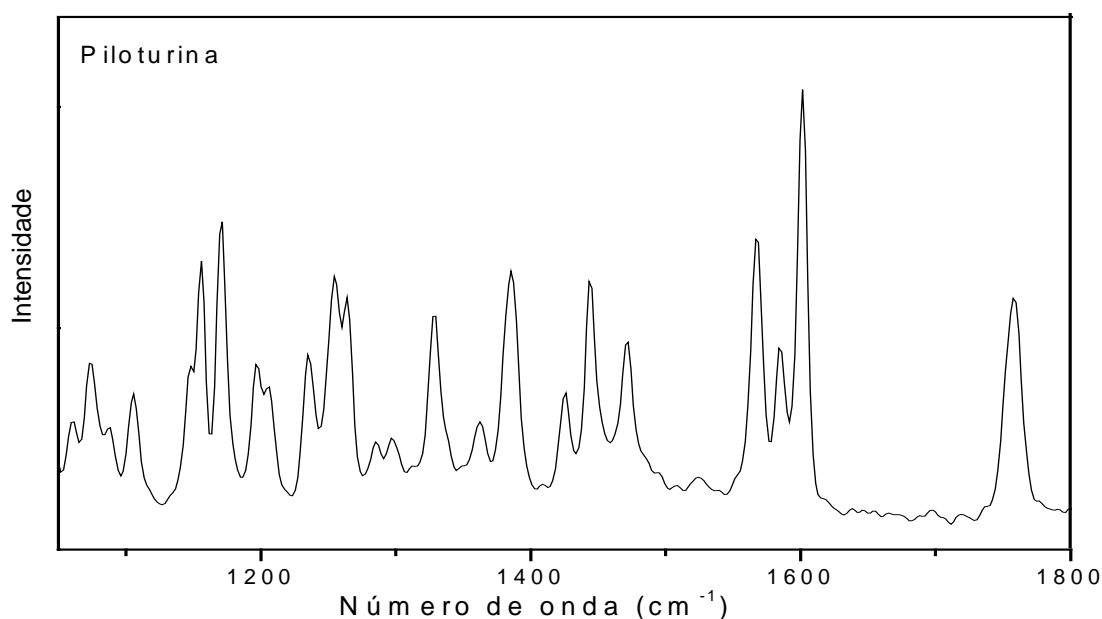


Figura 5.4: Espectro Raman por transformada de Fourier da piloturina à temperatura ambiente no intervalo entre 1100 e 1800 cm^{-1} .

O pico em 1171 cm^{-1} foi classificado como *wagging* do CH_2 , *wag* (C8H_2), e deformações dos CH, δ (C11H), δ (C13H). O modo em 1566 cm^{-1} está associado aos estiramentos simétricos dos carbonos, ν_s (C15C20), ν_s (C15C16), ν_s (C17C18), ν_s (C18C19), e a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C20H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C16H).

Os picos de média intensidade são observados em 1074, 1105, 1196, 1238, 1329, 1385, 1425, 1443, 1472, 1584 e 1757 cm^{-1} .

O pico em 1074 cm^{-1} está associado ao *rocking* do CH_2 , *r* (C8H_2), a uma torção do CH_2 , τ (C6H_2), ao estiramento dos carbonos, ν_s (C7C11), e a uma deformação no plano dos CH, δ_{ip} (C2H), δ_{ip} (C4H). O modo em 1105 cm^{-1} foi identificado como uma deformação no plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (*Ring III*), aos *rockings* do CH_3 e do CH_2 , *r* (C21H_3), *r* (C8H_2), ao *wagging* do CH_2 , *wag* (C6H_2), e a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H). O pico em 1196 cm^{-1} está associado a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), e a uma deformação do OH, δ (O14H).

O modo em 1238 cm^{-1} foi associado a torções dos CH_2 , τ (C6H_2), τ (C8H_2), e a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H), δ (C13H). A banda em 1329 cm^{-1} foi identificada como uma torção do CH_2 , τ (C8H_2), e a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H), δ (C13H).

O pico em 1385 cm^{-1} foi associado a torções dos CH_2 , τ (C6H_2), τ (C8H_2), a deformação no plano dos CH, δ_{ip} (C2H), δ_{ip} (C4H), e a deformação do CH, δ (C11H). A banda em 1425 cm^{-1} foi identificada como oriunda de torções dos CH_2 , τ (C6H_2), τ (C8H_2), e deformações dos CH e do OH, δ (C7H), δ (C11H), δ (C13H), δ (O14H). O pico em 1443 cm^{-1} está associado a deformações do CH e do OH, δ (C13H), δ (O14H), e a um estiramento simétrico dos carbonos, ν_s (C13C15).

O modo em 1472 cm^{-1} foi associado aos *wagging*s do CH_2 e do CH_3 , *wag* (C6H_2), *wag* (C21H_3), a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C13H), e a estiramentos simétricos dos CN, ν_s (C2N1), ν_s (C2N3), ν_s (C5N1). A banda em 1584 cm^{-1} foi identificada como oriunda de vibrações *scissorings* do CH_2 e do CH_3 , *sc* (C21H_3), *sc* (C8H_2), um *wagging* do CH_2 , *wag* (C6H_2), um estiramento do CN, ν (C2N3), e uma deformação no plano do CH, δ_{ip} (C2H). Finalmente, o último pico de média intensidade foi observado em 1757 cm^{-1} e está associado aos estiramentos simétricos dos carbonos, ν_s (C4C5), ν_s (C5C6), a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C2H), δ_{ip} (C4H), e ao *rocking* do CH_3 , *r* (C21H_3).

Os picos de baixa intensidade são observados em 1061 , 1088 , 1206 , 1285 , 1298 e 1364 cm^{-1} . O primeiro modo de baixa intensidade em 1061 cm^{-1} está associado a deformações dos CH, δ (C4H), δ (C7H), δ (C11H), e aos estiramentos simétricos dos CN, ν_s (C4N3), ν_s (C21N1). O modo em 1088 cm^{-1} está associado a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H), e as torções dos CH_2 , τ (C6H_2), τ (C8H_2). O pico em 1206 cm^{-1} está associado a um *wagging* do CH_3 , *wag* (C21H_3). A banda em 1285 cm^{-1} está associada aos *scissorings* do CH_2 e do CH_3 , *sc* (C21H_3), *sc* (C6H_2), a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), e a uma deformação do CH, δ (C13H).

O modo em 1298 cm^{-1} está associado aos *scissorings* do CH_2 e do CH_3 , *sc* (C21H_3), *sc* (C6H_2). O último pico de baixa intensidade em 1364 cm^{-1} está associado a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H).

Os picos de muito baixa intensidade são observados em 1312 , 1526 e 1697 cm^{-1} . O primeiro pico de muito baixa intensidade em 1312 cm^{-1} está associado a um *wagging* do CH_2 , *wag* (C6H_2), e a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C13H). A banda que aparece em 1526 cm^{-1} está associada a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H). O modo de muito baixa intensidade em 1697 cm^{-1} está associado aos *scissorings* do CH_2 e do CH_3 , *sc* (C21H_3), *sc* (C6H_2). Na região entre 1800 e 2800 cm^{-1} não foram observadas bandas adicionais.

5.2.4 Região Espectral entre 2800 e 3200 cm^{-1}

Na Figura 5.5, apresentamos o espectro FT-Raman da piloturina na região entre 2800 e 3200 cm^{-1} . Quando se compara este espectro com outras estruturas nas quais ocorrem modos vibracionais nesta região (como os cristais de aminoácidos) percebe-se uma maior quantidade de bandas na piloturina, em parte devido ao fato de haver mais unidades CH , CH_2 e CH_3 neste material. Uma banda bastante intensa é observada em 3070 cm^{-1} e está associada a um estiramento anti-simétrico do CH_3 , ν_{as} (C_{21}H_3).

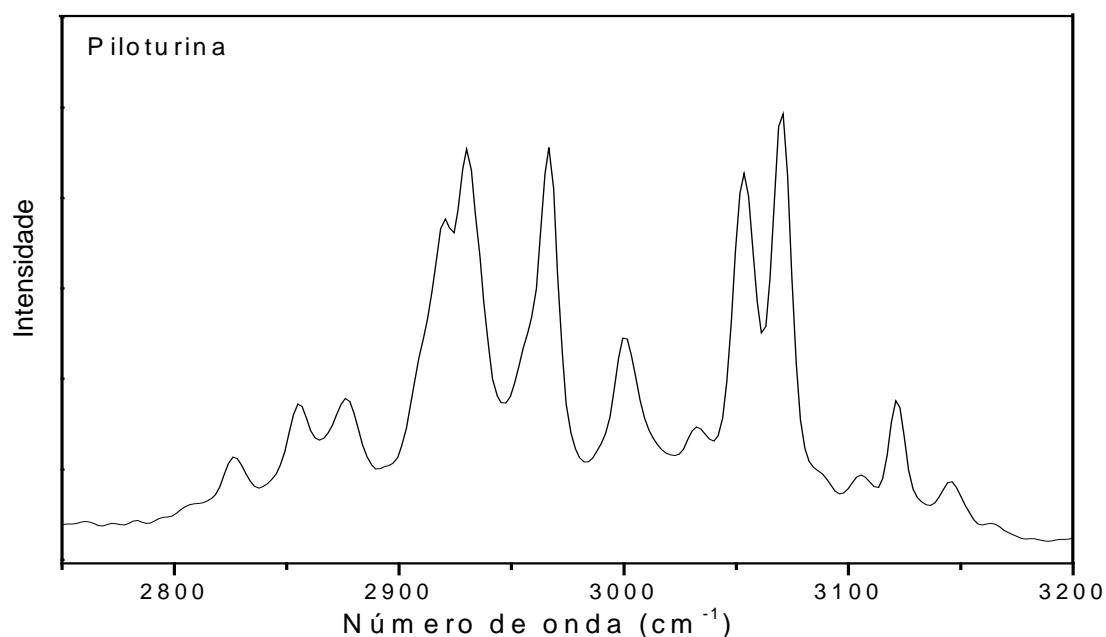


Figura 5.5: Espectro Raman por transformada de Fourier da piloturina policristalina à temperatura ambiente no intervalo entre 2800 e 3200 cm^{-1} .

Observamos picos intensos em 2930, 2966 e 3053 cm^{-1} . O pico em 2930 cm^{-1} foi associado a um estiramento simétrico do CH_2 , ν_s (C_6H_2), e a estiramentos dos CH , ν (C_{11}H), ν (C_{13}H). O modo 2966 cm^{-1} foi classificado como um estiramento simétrico do CH_2 , ν_s (C_6H_2), e estiramentos dos CH , ν (C_{11}H), ν (C_{13}H). O pico em 3053 cm^{-1} foi associado aos estiramentos simétricos dos CH , ν (C_7H), ν (C_{11}H), ν (C_{13}H), e a um estiramento anti-simétrico do CH_2 , ν_{as} (C_6H_2). Os picos de média intensidade são observados em 2856, 2876, 2920, 3001 e 3121 cm^{-1} .

O pico em 2856 cm^{-1} está associado a um estiramento simétrico do CH_3 , ν_s (C21H_3). O modo em 2876 cm^{-1} foi identificado como um estiramento simétrico do CH_2 , ν_s (C8H_2), a um estiramento anti-simétrico do CH_2 , ν_{as} (C6H_2), e a um estiramento do CH , ν (C7H). O pico em 2920 cm^{-1} está associado a um estiramento anti-simétrico do CH_2 , ν_{as} (C8H_2). O modo em 3001 cm^{-1} foi associado aos estiramentos anti-simétricos dos CH , ν_{as} (C16H), ν_{as} (C17H), ν_{as} (C18H), ν_{as} (C19H), ν_{as} (C20H), enquanto a banda em 3121 cm^{-1} foi identificada como originária de estiramentos simétricos dos CH , ν_s (C16H), ν_s (C17H), ν_s (C18H), ν_s (C19H), ν_s (C20H).

Os picos de baixa intensidade são observados em 2825 , 3107 e 3146 cm^{-1} . Os modos em 2825 e 3107 cm^{-1} não foram identificados e o modo em 3146 cm^{-1} está associado aos estiramentos anti-simétricos dos CH , ν_{as} (C2H), ν_{as} (C4H). Uma banda de muito baixa intensidade é observada em 3163 cm^{-1} . Esta banda está associada a um estiramento anti-simétrico do CH_3 , ν_{as} (C21H_3).

5.3 Espectros FT-IR da Piloturina à Temperatura Ambiente

As medidas de absorção infravermelho foram feitas misturando-se o pó da piloturina com KBr, sendo que as mesmas foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Química de Produtos Naturais (LPQPN) da Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT). As medidas foram realizadas no intervalo entre 350 a 3450 cm^{-1} com precisão nas frequências dos modos em torno de 4 cm^{-1} . As Figuras 5.6(a), 5.6(b), 5.6(c) e 5.6(d) mostram os espectros infravermelho por transformada de Fourier do pó da piloturina à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 3450 cm^{-1} .

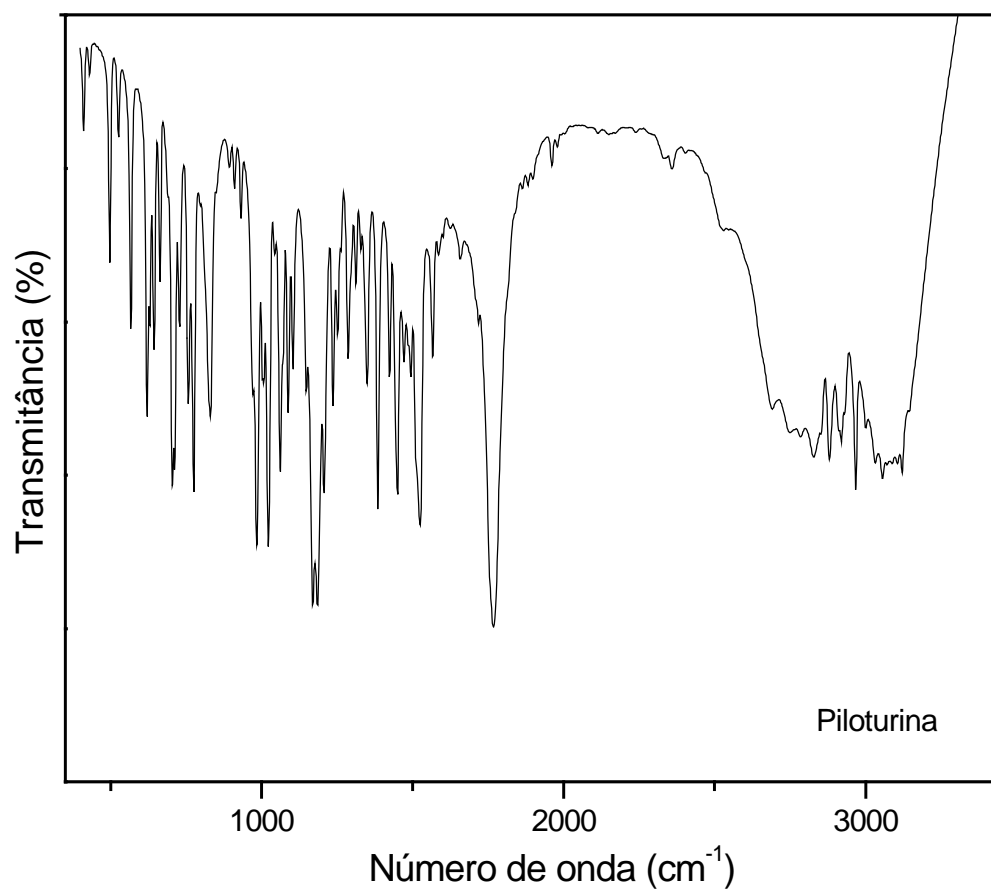


Figura 5.6(a): Espectro infravermelho por transformada de Fourier do pó da piloturina à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 3450 cm^{-1} .

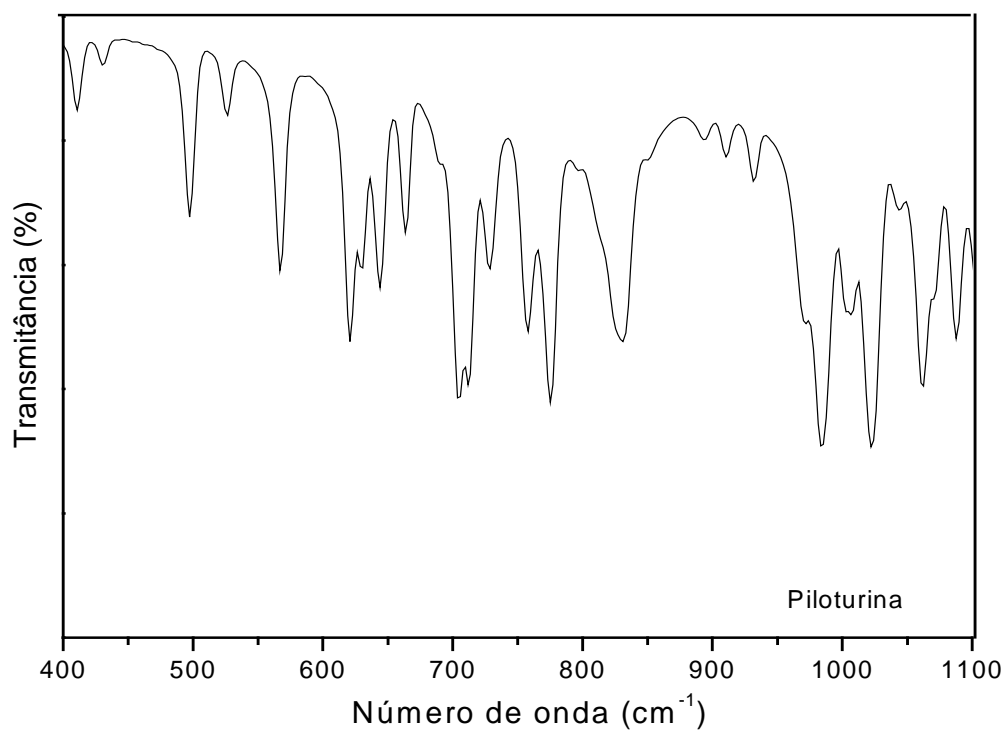


Figura 5.6(b): Espectro infravermelho por transformada de Fourier do pó da piloturina à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 1100 cm^{-1} .

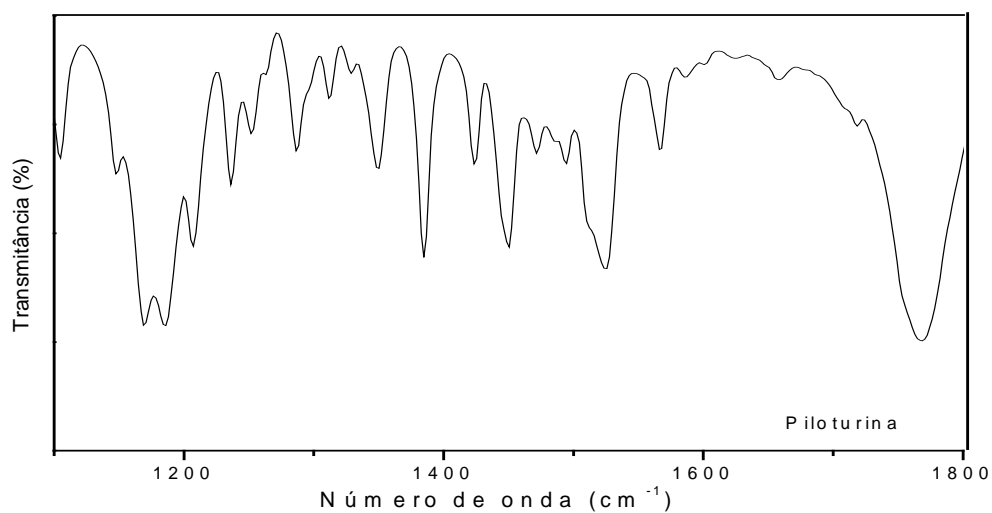


Figura 5.6(c): Espectro infravermelho por transformada de Fourier do pó da Piloturina à temperatura ambiente no intervalo entre 1100 e 1800 cm^{-1} .

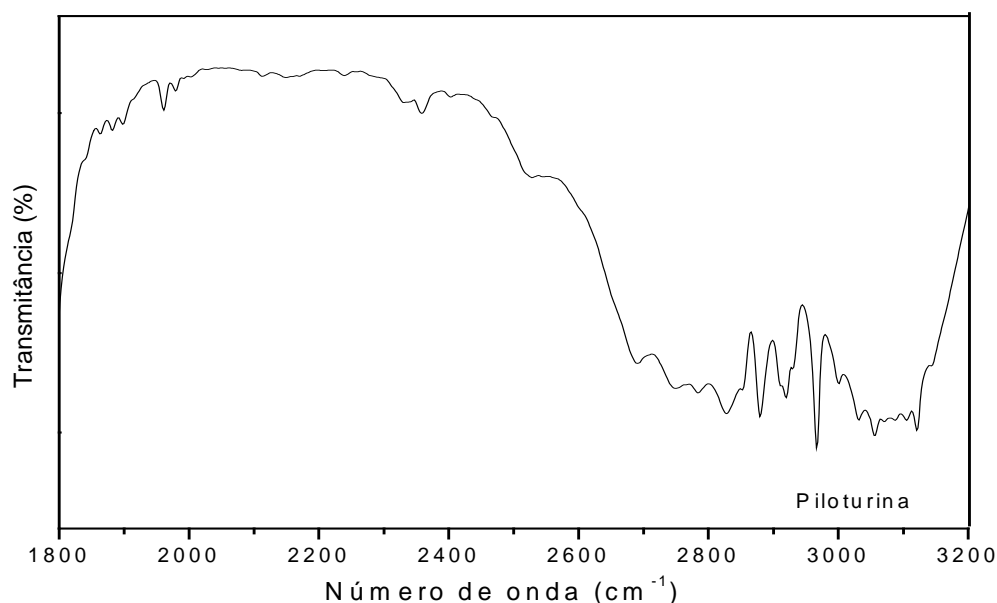


Figura 5.6(d): Espectro infravermelho por transformada de Fourier do pó da piloturina à temperatura ambiente no intervalo entre 1800 e 3200 cm^{-1} .

No espectro FT-IR apresentado na Figura 5.6(a) são encontradas as bandas com os seguintes números de onda: 413, 438, 458, 476, 537, 545, 599, 625, 642, 661, 680, 703, 720, 754, 784, 814, 833, 867, 911, 937, 1014, 1047, 1061, 1091, 1110, 1182, 1192, 1205, 1236, 1291, 1332, 1362, 1387, 1423, 1446, 1463, 1480, 1495, 1510, 1563, 1583, 1601, 1760, 2869 e 3111 cm^{-1} .

Um pico bastante intenso, que só aparece no espectro infravermelho, é observado com número de onda de 1760 cm^{-1} e está associado a um estiramento simétrico do CO, ν_s (C10 O12).

Os picos intensos são observados com números de onda de 703, 720, 1061, 1291, 1510 e 3111 cm^{-1} . A banda em 703 cm^{-1} , intensa no infravermelho e de baixa intensidade no Raman, está associada a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H), a uma deformação no plano do grupo γ - butyrolactone, $C_4H_6O_2$, δ_{ip} (Ring II), e ao *rocking* do CH_2 , $r(C_6H_2)$. O modo em 720 cm^{-1} , ativo tanto no Raman quanto no infravermelho, está associado a uma deformação no plano do grupo imidazólico, $C_4N_2H_4$, δ_{ip} (Ring III), a um estiramento simétrico do CN, ν_s (C21N1), a uma deformação fora do plano do grupo γ - butyrolactone, $C_4H_6O_2$, δ_{oop} (Ring II), e ao *rocking* do CH_2 , $r(C_6H_2)$. A banda em 1061 cm^{-1} , intensa no infravermelho e de baixa intensidade

no Raman, está associada ao *rocking* do CH₃, r (C21H₃), e ao estiramento simétrico do CN, ν_s (C2N1). O pico em 1291 cm⁻¹, ativo tanto no Raman quanto no infravermelho, está associado a torções dos CH₂, τ (C6H₂), τ (C8H₂), e a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H). O pico em 1510 cm⁻¹, intenso no infravermelho e de baixa intensidade no Raman, está associado a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H). A banda em 3111 cm⁻¹, intensa no infravermelho e de média intensidade no Raman, está associada aos estiramentos anti-simétricos dos CH, ν_{as} (C16H), ν_{as} (C17H), ν_{as} (C18H), ν_{as} (C19H), ν_{as} (C20H).

Os picos de média intensidade são observados com números de onda de 537, 661, 784, 833, 911, 937, 1014, 1091, 1110, 1192, 1205, 1362, 1387 e 1446 cm⁻¹. O pico em 537 cm⁻¹, de média intensidade no infravermelho e de muito baixa intensidade no Raman, está associado a uma deformação fora do plano do grupo imidazólico, C₄N₂H₄, δ_{oop} (Ring I), e a uma deformação no plano do grupo γ -butirolactona, C₄H₆O₂, δ_{ip} (Ring II). A banda em 661 cm⁻¹, ativa no infravermelho e no Raman, está associada a uma deformação fora do plano do grupo imidazólico, C₄N₂H₄, δ_{oop} (Ring III). A banda em 784 cm⁻¹, intensa no Raman e de média intensidade no infravermelho, está associada a deformação fora do plano do CH, δ_{oop} (C2H). A banda em 833 cm⁻¹, que aparece apenas no infravermelho, está associada a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H). O modo em 911 cm⁻¹, de muito baixa intensidade no Raman, foi identificado como uma deformação no plano do grupo imidazólico, C₄N₂H₄, δ_{ip} (Ring III), *rockings* dos CH₂ e do CH₃, r (C6H₂), r (C8H₂), r (C21H₃), e a uma deformação do CH, δ (C7H). O modo 937 cm⁻¹, de baixa intensidade no Raman, foi classificado como deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H). A banda em 1014 cm⁻¹, que aparece apenas no infravermelho, está associada a uma deformação no plano do grupo imidazólico, C₄N₂H₄, δ_{ip} (Ring I). O modo em 1091 cm⁻¹, que aparece apenas no infravermelho, está associado a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), a uma deformação do OH, δ (O14H), e a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H), δ (C13H). O modo em 1110 cm⁻¹, ativo tanto no Raman quanto no infravermelho, está associado ao *rocking* do CH₂, r (C8H₂), a torção do CH₂, τ (C6H₂), ao estiramento dos carbonos, ν (C7C11), e a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C2H), δ_{ip} (C4H). A banda em 1192 cm⁻¹, ativa no infravermelho e no Raman, está associada a torções dos CH₂, τ (C6H₂), τ (C8H₂), e a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H), δ (C13H). O

pico em 1205 cm^{-1} , de média intensidade no Raman e no infravermelho, está associado a torção do CH_2 , τ (C8H_2), e a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H), δ (C13H). A banda em 1362, intensa no Raman e de média intensidade no infravermelho, está associada a um *wagging* do CH_2 , *wag* (C8H_2), e a deformações dos CH, δ (C11H), δ (C13H). O modo em 1387 cm^{-1} , ativo no Raman e no infravermelho, está associado a deformações do CH e do OH, δ (C13H), δ (O14H), e a um estiramento simétrico dos carbonos, ν_s (C13C15).

Finalmente, o modo em 1446 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman e de média intensidade no infravermelho, está associado ao *wagging* do CH_3 , *wag* (C21H_3).

Os picos de baixa intensidade são observados com números de onda de 476, 642, 680, 754, 1047, 1480, 1495, 1563 e 2869 cm^{-1} , sendo que todos são ativos no Raman e no infravermelho, com exceção do modo em 1495 cm^{-1} , que é ativo apenas no infravermelho.

A banda em 476 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, está associada a uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (*Ring II*), e a uma deformação no plano do grupo 1-Methylimidazole, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6$, δ_{ip} (*Ring III**). A banda em 642 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, está associada a uma deformação no plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (*Ring III*), a um estiramento simétrico do CN, ν_s (C21N1), a uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (*Ring II*), e a um *wagging* do CH_2 , *wag* (C6H_2). O modo em 680 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, foi classificado como deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H). A banda em 754 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, está associada a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H). A banda em 1047 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, foi associada aos *rockings* do CH_2 e do CH_3 , r (C6H_2), r (C8H_2), r (C21H_3), e aos estiramentos simétricos dos carbonos e do CN, ν_s (C7C8), ν_s (C10O9), ν_s (C2N1). A banda em 1480 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, está associada aos *scissorings* dos CH_2 e do CH_3 , *sc* (C21H_3), *sc* (C6H_2). A banda em 1495 cm^{-1} , ativa apenas no infravermelho, foi identificada como um *scissoring* do CH_2 , *sc* (C8H_2). O modo em 1563 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, foi classificado como *scissorings* do CH_2 e do CH_3 , *sc* (C21H_3), *sc* (C8H_2), *wagging* do CH_2 , *wag* (C6H_2), estiramento do CN, ν (C2N3), e deformação no plano do CH, δ_{ip} (C2H). O último modo de baixa intensidade, tanto no Raman quanto no infravermelho, em 2869 cm^{-1} , não foi identificado. É possível que seja um modo de combinação ou um overtone. Os picos de muito baixa intensidade são observados com números de onda de 413, 438, 458, 545, 599, 625, 814, 867, 1182, 1236, 1332, 1423, 1463, 1583 e 1601 cm^{-1} .

O modo em 413 cm^{-1} , ativo no Raman e no infravermelho, foi classificado como uma deformação de toda estrutura da molécula. A banda em 438 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, foi identificada como uma deformação fora do plano do anel benzênico, δ_{oop} (Ring I). O pico em 458 cm^{-1} , ativo tanto no Raman quanto no infravermelho, está associado a uma deformação de toda estrutura da molécula. A banda em 545 cm^{-1} , está associada a uma deformação fora do plano do grupo γ -butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (Ring II). O modo em 599 cm^{-1} , ativo apenas no infravermelho, foi classificado como deformações fora do plano de dois grupos: o grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{oop} (Ring I), e o grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (Ring II).

A banda de muito baixa intensidade em 625 cm^{-1} , também ativa apenas no infravermelho, está associada a uma deformação no plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (Ring I), e a uma deformação do CH, δ (C11H). A banda em 814 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, está associada a uma deformação fora do plano do CH, δ_{oop} (C4H). O modo em 867 cm^{-1} , ativo no Raman e no infravermelho, foi classificado como deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C20H), *rocking* do CH_2 , r (C6H₂), e deformação no plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (Ring II). A banda em 1182 cm^{-1} está associada a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), e a uma deformação do OH, δ (O14H). A banda em 1236 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, está associada a torções dos CH_2 , τ (C6H₂), τ (C8H₂), a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C2H), δ_{ip} (C4H), e a uma deformação do CH, δ (C11H).

O pico em 1332 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, está associado a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H). A banda em 1423 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, está associada aos *wagging*s do CH_2 e do CH_3 , *wag* (C21H₃), *wag* (C6H₂), a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C13H), e aos estiramentos simétricos dos CN, ν_s (C2N1), ν_s (C2N3), ν_s (C5N1). O modo em 1463 cm^{-1} , foi classificado como *scissorings* do CH_2 e do CH_3 , *sc* (C21H₃), *sc* (C6H₂). A banda em 1583 cm^{-1} está associada aos estiramentos simétricos dos carbonos, ν_s (C4C5), ν_s (C5C6), deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C2H), δ_{ip} (C4H), e um *rocking* do CH_3 , r (C21H₃).

Finalmente a banda em 1601 cm^{-1} , intensa no Raman e de baixa intensidade no infravermelho, está associada aos estiramentos simétricos dos carbonos, ν_s (C15C20), ν_s

(C15C16), ν_s (C17C18), ν_s (C18C19), e a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C20H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C16H).

Desta forma, conclui-se a análise vibracional da piloturina, fornecendo-se pela primeira vez uma classificação geral e criteriosa para todos os modos normais de vibração do material ativos no Raman e no infravermelho.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Nesta Dissertação, foram investigadas as propriedades vibracionais dos cristais de piloturina cujos materiais utilizados na cristalização foram retirados da raiz de uma planta endêmica da região Norte do Brasil, no caso, a *Pilocarpus microphyllus*.

O estudo concentrou-se na investigação das propriedades vibracionais dos cristais da piloturina por intermédio das técnicas de espectroscopias Raman e infravermelho por transformada de Fourier. À temperatura ambiente foram tomados os espectros FT-Raman e FT-IR no intervalo espectral entre aproximadamente 20 até 3200 cm^{-1} . Numa segunda etapa do trabalho foram realizados cálculos do tipo primeiros princípios nas moléculas livres e com isto foi possível identificar-se a grande maioria dos modos normais de vibração. Os modos de translação não foram identificados diretamente, mas assinalados tentativamente pelo conhecimento de que para os cristais orgânicos, de uma forma geral, eles aparecem com frequências inferiores a 150 cm^{-1} . Na piloturina, destacam-se os seguintes:

- (i) vibrações envolvendo toda estrutura da molécula: bandas 79 e 104 cm^{-1} ;
- (ii) deformação no plano do anel I: 1003 cm^{-1} ;
- (iii) vibração de estiramento simétrico dos carbonos: 1757 cm^{-1} ;

No que diz respeito às perspectivas de trabalhos futuros uma série de pontos é sugerida:

- (i) determinar por intermédio da técnica de difração de raios-X a estrutura da piloturina à temperatura ambiente, sendo que medidas preliminares já foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas (LAMUTA), sob a Coordenação do Prof. Dr. Rogério Junqueira do Prado.

(ii) realizar medidas de espalhamento Raman a baixas e altas temperaturas nos cristais de piloturina e, assim, inferir-se sobre possíveis mudanças estruturais.

De fato, tal investigação necessitaria da utilização de um equipamento FT-Raman e facilidades criogênicas. Acredita-se que estas facilidades estarão disponíveis até o final do presente ano no Instituto de Física da UFMT;

(iii) utilizar-se outras técnicas experimentais como a calorimetria termogravimétrica para se obter informações adicionais sobre os mecanismos envolvidos nas eventuais transições de fase sofridas pelos cristais.

Referências

- [1] R.M.O. COUTO, Espalhamento Raman Eletrônico do Sm^{2+} em CaF_2 , Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 1981.
- [2] W.W.FILHO, Mecânica Quântica, Editora FGV, Goiânia, 2002.
- [3] O.SALA, Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, Editora Unesp, São Paulo, 1995
- [4] D.L. ROUSEAU, R. P. AUMAN, and S.P.S.PORTO. Journal of Raman Spectroscopy, 10 (2) : 261, 1981.
- [5] BENTO, I. C. V., Crescimento de Cristais de L- Asparagina, Tese de Doutorado, UFC, 2006.
- [6] SILVA, B.L., FREIRE, P.T.C., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., PIMENTA, M.A., DANTAS, M.S.S., J. Raman Spectrosc., 31, 519, 2000.
- [7] FREIRE, P.T.C., PILLA, O., LEMOS, V., MELO, F.E.A., GUEDES, I., and MENDES FILHO, J., High Pressure Sci. Technol., 7, 137, 1998.
- [8] SANDORFY, C., J. Mol. Struct. 614, 365, 2002.
- [9] WANG, C.H., STORMS, R.D., J. Chem. Phys. 55, 3291, 1971.
- [10] FREIRE, P.T.C., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., J. Raman Spectrosc., 27, 507, 1996.
- [11] MORENO, A.J.D., FREIRE, P.T.C., MELO, F.E.A., SILVA, M.A.A., GUEDES, I., MENDES FILHO, J., Solid State Commun. 103, 655, 1997.

- [12] SILVA, B.L., FREIRE, P.T.C., MELO, F.E.A., GUEDES, I., SILVA, M.A.A., MENDES FILHO, J. , MORENO, A.J.D. , BRAZ. J. Phys. 28, 19, 1998.
- [13] MORENO, A.J.D., FREIRE, P.T.C., GUEDES, I., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., SANJURJO, J.A., Braz. J. Phys. 29, 380, 1999.
- [14] TEIXEIRA, A.M.R., FREIRE, P.T.C., MORENO, A.J.D., SASAKI, J.M. , AYALA, A.P. , MENDES FILHO, J. , MELO, F.E.A. , Solid State Commun. 116, 405, 2000.
- [15] SASAKI, J.M., FREIRE, P.T.C. , MORENO, A.J.D. , MELO, F.E.A. , GUEDES, I. , MENDES FILHO, J. , SHU, J. , HU, J., MAO, H.K., Science and Technology of High Pressure, Proceedings of AIRAPT-17, ed. M. H. Manghnani, W. J. Nellis, and M. F. Nicol., 502. Universities Press, Hyderabad, 2000.
- [16] LIMA, R.J.C., TEIXEIRA, A.M.R., FREIRE, P.T.C., SASAKI, J.M., AYALA, A.P. , MELO, F.E.A. , MENDES FILHO, J. , J. Raman Spectrosc., 32, 27, 2001.
- [17] LIMA, R.J.C., FREIRE, P.T.C., SASAKI, J.M., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., MOREIRA, R.L., J. Raman Spectrosc., 32, 751, 2001.
- [18] LIMA, R.J.C., FREIRE, P.T.C., SASAKI, J.M. , MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J. , J. Raman Spectrosc., 33, 625, 2002.
- [19] MORENO, A.J.D., FREIRE, P.T.C., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., NOGUEIRA, M.A.M., ALMEIDA, J.M.A., MIRANDA, M.A.R. , REMÉDIOS, C.M.R. , SASAKI, J.M. , J. Raman Spectrosc., 35, 236, 2004.

- [20] FARIA, J.L.B. , ALMEIDA, F.M. , PILLA, O. , ROSSI, F. , SASAKI, J.M. , MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J. , FREIRE, P.T.C. , J. Raman Spectrosc., 35, 242, 2004.
- [21] SOUZA, J.M., LIMA, R.J.C., FREIRE, P.T.C., SASAKI, J.M., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., JONES, D.W., Spectroch. Acta A 61, 1525, 2005.
- [22] LIMA, J.A., FREIRE, P.T.C. , LIMA, R.J.C., MORENO, A.J.D. , MENDES FILHO, J. , MELO, F.E.A. J. Raman Spectrosc., 36, 1076, 2005.
- [23] ALMEIDA, F.M., FREIRE, P.T.C., LIMA, R.J.C., REMÉDIOS, C.M.R., MENDES FILHO, J., MELO, F.E.A., J. Raman Spectrosc., 37, 1296, 2006.
- [24] LIMA, R.J.C., Estudos estruturais de novos cristais da família dos sulfatos e estudos dos efeitos isotópicos, de temperatura e de pressão em cristais de taurina, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFC, Fortaleza, 2002.
- [25] FREIRE, P.T.C., LIMA, R.J.C., SASAKI, J.M., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., JONES, D.W., International Conference on Raman Spectroscopy, Ed. J. Mink, G. Jalsovszky, G. Keresztury, John Wiley & Sons, 745, 2002.
- [26] FARIA, J.L.B.; Propriedades Vibracionais em Cristais de L-arginina.HCl.H₂O e L histidina.HCl.H₂O por Espectroscopias Raman e Brillouin e Cálculos de Primeiros Princípios, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFC, Fortaleza, 2003.
- [27] CAETANO, E.W.S.; Cálculo *Ab Initio* de Propriedades Optoeletrônicas da L-alanina , Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFC, Fortaleza, 2005.
- [28] VERDU, J., Spectrometries Infrarouge et Raman, Service de L'Enseignement des Techniques Avancées de la Recherche, CNRS, Université de Bordeaux, França, 1980.
- [29] J. W. COOLEY and J. W. TUKEY, Math. Comput., 19, 297, 1965.

- [30] M.R.DUARTE, C.A.M.SANTOS, N.N.FONTE, Apostila de Farmacologia I, UFPR, Depto.de Farmácia , Laboratório de Farmacologia.
- [31] O RINGOLD, S., et al. "Em Jaborandi". O Lanceta 1875; 30: 157-159.
- [32] O HOLMSTEDT, B., et al. "Jaborandi: Uma Aproximação Interdisciplinara". J. Ethnopharmacology 1979; 1(1) :3-21.
- [33] Índice de Merck. Uma enciclopédia de químicas, drogas e biológico. O Merck & Co., Rahway, Nova Jersey. 1983.
- [34] O DISTELHORST, J. S., et al. "Glaucoma de abre-ângulo". Sou. Fam. Médico 2003; 67(9) : 1937-44.
- [35] O KANEYUKI, H., et al. "Aumentou resposta de miotic a pilocarpine diluído actual em pacientes com doença do Alzheimer". Neurologia 1998; 50(3) : 802-4.
- [36] O HAWTHORNE, M., et al. "Pilocarpine para xerostomia de radiação-induziu em cabeça e pescoço câncer". Int. J. Palliat. Nurs. 2000; 6(5) : 228-32.
- [37] GOTTLIEB, O.R. and MAGALHÃES,M.T., Chemist Analist, 49,114, 1990.
- [38] MATOS, F.J.A.,Plantas Mediciniais, 2ª ed., Fortaleza: Ed. Imprensa Universitária/UFC/Editora da UFC, 2000.
- [39] ADAMS, R.P., Identification of Essential Oil Components by gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy, 3ª ed, Illinois: Allured Publishing Corporation, 2001.
- [40] ALENCAR, J.W., CRAVEIRO,A.A. and MATOS, F.J.A., J.Nat Prod., 47, 890, 1984.
- [41] ALENCAR, J.W., CRAVEIRO,A.A. and MATOS, F.J.A.,Quím.Nova,13,282,1990.

[42] SCHIEDT, V, and REINWEIN, H.Z. Naturforsch. 76, 270, 1952.

[43] STIMSON, M.M. and O' DONELL.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)