



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Bruno Tavares de Oliveira Abagaro

Espalhamento Raman em policristais de L-prolina sob altas pressões hidrostáticas

Fortaleza-CE
17 de julho de 2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Bruno Tavares de Oliveira Abagaro

***Espalhamento Raman em policristais de L-prolina
sob altas pressões hidrostáticas***

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fortaleza-CE

17 de julho de 2009

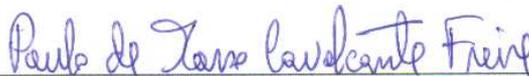
Bruno Tavares de Oliveira Abagaro

Espalhamento Raman em policristais de L-prolina sob altas pressões hidrostáticas.

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

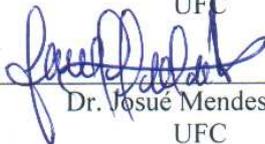
Aprovada em 17 / 07 / 2009

BANCA EXAMINADORA



Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire - Orientador

UFC



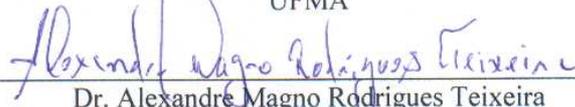
Dr. José Mendes Filho

UFC



Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho

UFMA



Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira

UVA

A todos os meus familiares

Agradecimentos

À minha família, em especial, minha mãe, Mirtis e minhas tias, Núbia e Socorro, pelo carinho, educação e apoio incondicional.

À tia Noélia, tia Marliete e ao tio Flávio Cordeiro (*in memoriam*), assim como a todos os meus tios, primos e primas pelo constante incentivo.

Ao meu orientador, prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire, por acreditar em meu potencial, pela ajuda durante momentos críticos e pela orientação, paciência e compreensão durante o decorrer deste trabalho.

Ao prof. Dr. Josué Mendes Filho pela sua liderança, dedicação ao Departamento de Física e apoio à realização deste trabalho.

Ao prof. Dr. Murilo Pereira de Almeida pela iniciação científica, ensino e apoio em momentos difíceis.

A todos os meus professores de pós-graduação e graduação, em especial, ao prof. Dr. Nildo Loiola Dias, a professora Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago, ao prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo, ao prof. Dr. Marcos Antônio Araújo Silva, ao prof. Dr. Ricardo Renan Landim de Carvalho e ao prof. Dr. Carlos Alberto Santos de Almeida.

A todos os professores integrantes do grupo de espectroscopia Raman.

Ao prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira e ao prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho pelas valiosas sugestões e participação da banca examinadora deste trabalho.

Ao prof. Dr. José Marcos Sasaki e seus alunos pelas medidas de raios-X e dicas sobre cristalização.

Ao prof. Dr. José Alves de Lima Júnior pela amizade, colaboração e ajuda na realização das medidas de espalhamento Raman sob altas pressões.

A Francisco Ferreira de Sousa, prof. Dr. Gilberto Dantas Saraiva e Cleânio da Luz Lima pelas discussões em questões experimentais e sobre espectroscopia Raman.

Ao amigo Clenilton pelo incentivo e ajuda nas medidas de FT-Raman.

A Alan Silva de Menezes pela valiosa ajuda no envio de artigos sobre difração de raios-X.

Ao prof. Dr. Diniz Maciel de Sena Júnior, Sara Braga Honorato e Vicente de Oliveira Souza Neto, pelas discussões e esclarecimentos em problemas de química.

A José Silva de Almeida pela ajuda no tratamento de dados de raios-X.

A todos os meus colegas do grupo de espectroscopia Raman pela convivência e colaboração.

A todos os meus companheiros de graduação, Franciné, Felipe, Leandro, Vladimir, Kátia, Cláudio Lucas, Karlo David e em especial, aos amigos Aristeu, Victor Hugo, Ednilson, Francisco Wagner, Valderlan, Bruno Bastos e Alan, pela consideração e convivência.

Ao amigo e professor Mairton Cavalcante Romeu pela convivência, discussões sobre os mais variados temas, colaborações, ajuda e apoio em momentos difíceis.

Ao prof. Dr. Tayroni Francisco de Alencar Alves e sua esposa Sandra, pela amizade e apoio em momentos difíceis.

Ao amigo e professor Francisco Eduardo de Sousa Filho pela convivência, discussões sobre o ensino de física, reflexões sobre a vida e momentos de descontração, além de ajudar na digitação deste trabalho.

Aos amigos Marcelo Gomes Gadelha, Abraão Cefas, professor José Sidou Albuquerque, prof. Dr. Rinaldo e Silva de Oliveira e a Rozeane Neri pelo apoio sempre presente.

A todos os companheiros de pós-graduação, Bartolomeu Viana, Apiano, prof. Dr. Carlos Handrey Araújo Ferraz, Clenilton, João Cláudio, Paulo Willyam, José Wally, Daniel de Matos Alves, Saulo-David, Arian Paulo, Glaydson Barros, Adelmo Sabino, Narcílio, Ricardo Oliveira Gonçalves, João Philipe Macedo Braga, Carlos Alex e Roberto Ferreira Sena Filho pelos momentos de convivência e descontração.

Ao prof. Dr. Daniel Valim dos Reis Júnior pela convivência e ajuda em problemas com o software livre Fityk.

Ao prof. Dr. João Hermínio da Silva pela convivência, discussões sobre fósseis da Chapada do Araripe e momentos de descontração.

Aos amigos da sala 02, Acrísio Lins de Aguiar e Eduardo Costa Girão pela agradável convivência, valiosas discussões sobre física e ajuda na digitação deste trabalho.

Aos amigos da sala 13, César Rodrigues Fernandes, o qual agradeço por ceder algumas ilustrações utilizadas nesta dissertação além de ajudar na digitação; José Robson Maia e Janilson Coelho, pela convivência, momentos de descontração, ajuda e apoio a este trabalho.

Aos funcionários da biblioteca da física, aos técnicos dos laboratórios e às secretárias da pós-graduação, Rejane Coelho e Ana Cleide pela assistência prestada no decorrer deste trabalho.

À funcap pelo auxílio financeiro.

*“Aos que desejam aprender a arte da predição científica
eu aconselho não se ater à razão abstrata, mas decifrar a
linguagem secreta da Natureza a partir dos documentos
naturais: os fatos experimentais”*

– Max Born –

Resumo

Neste trabalho, apresentamos um estudo de espalhamento Raman de cristais de L-prolina ($C_5H_9NO_2$) à temperatura ambiente e sob condições de altas pressões hidrostáticas, no intervalo espectral entre 30 e 3200 cm^{-1} . Propomos uma classificação das bandas Raman em vários modos de vibração, baseando-se em estudos anteriores sobre espectroscopia Raman da L-prolina e de outros aminoácidos tais como L-leucina, L-isoleucina e L-valina. Os espectros Raman em função de altas pressões sugerem que o cristal de L-prolina sofra uma transição de fase estrutural reversível entre 1,5 e 2,5 GPa, associada com mudanças conformacionais das moléculas de L-prolina na célula unitária. Também foi observada, em aproximadamente 5,2 GPa, uma mudança conformacional, a qual pode estar relacionada com modificações do anel pirrolidínico da molécula de L-prolina.

Abstract

In this work, we have presented a Raman scattering study of L-proline ($C_5H_9NO_2$) crystals at room temperature and high hydrostatic pressure conditions over the spectral range $30 - 3200\text{ cm}^{-1}$. We have proposed an assignment of the Raman bands to various vibration modes based on previous Raman spectroscopy studies of L-proline and others amino acids such as L-leucine, L-isoleucine and L-valine. The high-pressure Raman spectra suggest that the L-proline crystal undergoes a reversible structural phase transition between 1.5 and 2.5 GPa, associated with conformational changes of L-proline molecules in the unit cell. It also was observed at about 5.2 GPa a conformational change that may be related with modifications of the proline pyrrolidine ring.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Introdução	p. 15
2	Discussão Teórica	p. 18
2.1	Efeito Raman	p. 18
2.2	Cristais moleculares e as ligações de hidrogênio	p. 21
2.3	Efeitos da aplicação de altas pressões hidrostáticas no espalhamento Raman	p. 24
3	Procedimento Experimental	p. 26
3.1	Identificação dos cristais de L-prolina por difração de raios-X	p. 26
3.2	Medidas de espectroscopia Raman	p. 27
3.3	Medidas de espectroscopia Raman com pressão hidrostática	p. 29
4	Classificação dos Modos de Vibração do Cristal de L-prolina	p. 31
4.1	Estrutura do cristal de L-prolina	p. 31
4.2	Grupos de simetria para o cristal de L-prolina	p. 33
4.3	Identificação dos modos normais à temperatura e pressão ambientes	p. 34
4.3.1	Região entre 30 cm^{-1} e 200 cm^{-1}	p. 35
4.3.2	Região entre 200 cm^{-1} e 600 cm^{-1}	p. 35
4.3.3	Região entre 600 cm^{-1} e 1100 cm^{-1}	p. 36

4.3.4	Região entre 1100 cm^{-1} e 1650 cm^{-1}	p. 36
4.3.5	Região entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1}	p. 39
5	Espalhamento Raman da L-prolina sob Altas Pressões	p. 42
5.0.6	Região entre 30 cm^{-1} e 650 cm^{-1}	p. 42
5.0.7	Região entre 600 cm^{-1} e 1150 cm^{-1}	p. 44
5.0.8	Região entre 1100 cm^{-1} e 1300 cm^{-1}	p. 47
5.0.9	Região entre 1350 cm^{-1} e 1700 cm^{-1}	p. 49
5.0.10	Região entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1}	p. 49
6	Conclusões e Perspectivas	p. 55
	Referências Bibliográficas	p. 57

Lista de Figuras

- 2.1 Ilustração esquemática dos processos Raman Stokes, Raman anti-Stokes e o espalhamento Rayleigh p. 20
- 3.1 Difrátograma de Raios-X de uma amostra de L-prolina utilizada nos experimentos p. 26
- 3.2 Identificação dos picos de difração. Em vermelho: padrão medido; em verde (referência 21-1805), padrão de fase ortorrômbica; em azul (referência 21-1869), padrão de fase monoclinica. p. 27
- 3.3 Esquema típico de funcionamento de um espectrômetro do tipo FT-Raman . . p. 28
- 3.4 Ilustração de uma câmara de bigornas de diamante usada neste trabalho. (1) Parafuso onde se aplica a força; (5) alavanca que transmite a força até um pistão móvel no outro extremo [1, 2]. p. 30
- 4.1 Representação da molécula de L-prolina e a conformação $C_2 - C^\gamma - endo$ [3]. p. 31
- 4.2 Estrutura cristalina da L-prolina. Os átomos de oxigênio estão representados em vermelho; em azul, os de nitrogênio; em preto (círculo maior), os átomos de carbono e em preto (círculo menor), os átomos de hidrogênio. As ligações de hidrogênio intercolunares estão representadas pelas linhas pontilhadas [4]. p. 32
- 4.3 ligações de hidrogênio intercolunares, representadas pelas linhas pontilhadas [4]. p. 33
- 4.4 Espectros FT-Raman e micro-Raman, respectivamente, do cristal de L-prolina à temperatura e pressão ambientes entre 30 e 200 cm^{-1} p. 37
- 4.5 Espectros FT-Raman e micro-Raman, respectivamente, do cristal de L-prolina à temperatura e pressão ambientes entre 200 e 600 cm^{-1} p. 37
- 4.6 Espectros FT-Raman e micro-Raman, respectivamente, do cristal de L-prolina à temperatura e pressão ambientes entre 600 e 1100 cm^{-1} p. 38

4.7	Espectros FT-Raman e micro-Raman, respectivamente, do cristal de L-prolina à temperatura e pressão ambientes entre 1100 e 1650 cm^{-1}	p. 38
4.8	Espectros FT-Raman e micro-Raman, respectivamente, do cristal de L-prolina à temperatura e pressão ambientes entre 2800 e 3200 cm^{-1}	p. 39
5.1	Evolução dos espectros Raman do cristal de L-prolina com a pressão entre 30 e 650 cm^{-1} . Em (a), compressão e em (b), descompressão	p. 43
5.2	Evolução dos valores de número de onda com a pressão para o cristal de L-prolina entre 30 e 650 cm^{-1} . Compressão à esquerda, descompressão à direita.	p. 45
5.3	Evolução dos Espectros Raman com a pressão para o cristal de L-prolina entre 600 e 1150 cm^{-1} . Compressão em (a), descompressão em (b).	p. 46
5.4	Evolução dos valores de número de onda com a pressão do cristal de L-prolina entre 600 e 1150 cm^{-1} . Compressão à esquerda, descompressão à direita.	p. 48
5.5	Evolução dos Espectros Raman com a pressão para o cristal de L-prolina entre 1100 e 1300 cm^{-1} . Compressão em (a). Descompressão, em (b).	p. 50
5.6	Evolução dos espectros Raman com a pressão para cristal de L-prolina entre 1350 e 1700 cm^{-1} . Em (a), compressão. Em (b), descompressão.	p. 51
5.7	Espectros Raman com a pressão para o cristal de L-prolina entre 2800 e 3200 cm^{-1} . Em (a), compressão. Em (b), descompressão.	p. 52
5.8	Evolução dos valores de número de onda para o cristal de L-prolina entre 2800 e 3200 cm^{-1} . Compressão, à esquerda e à direita, descompressão.	p. 54

Lista de Tabelas

- 4.1 Tabela de Caracteres para o grupo D_2 p. 34
- 4.2 Classificação dos modos Raman para a L-Prolina. ν : estiramento; ν_s : estiramento simétrico; ν_{ass} : estiramento assimétrico; sc : scissoring; r : rocking; w : wagging; t : twisting e δ : deformação. p. 41

1 *Introdução*

Aminoácidos são pequenas moléculas que juntas por ligações peptídicas com duzentos ou mais unidades, formam as estruturas complexas das proteínas. Adicionalmente, os aminoácidos estão envolvidos em diversas reações químicas dos animais e plantas, sendo de fundamental importância na produção e transferência de energia.

Os aminoácidos protéicos, isto é, aqueles que entram na constituição das proteínas são em número de 20, e sua deficiência ou excesso poderá estar associada a doenças no ser humano. Por exemplo, o ácido L-glutâmico é uma substância neurotransmissora utilizada pelo sistema nervoso. Há indícios de que este aminoácido esteja envolvido em algumas funções cognitivas no cérebro humano e que seu excesso esteja associado a doença comumente conhecida como Mal de Alzheimer. Já a L-metionina, que é um aminoácido contendo enxofre, é um precursor de outros aminoácidos como a L-cisteína e a homocisteína, esta última estando envolvida em numerosos processos de transferência, desempenhando um papel chave na bioquímica humana [5]. A L-metionina também parece envolvida em doenças como o Mal de Alzheimer [6], além de ser utilizada como suplemento alimentar em pacientes com deficiência imunológica [7]. A L-arginina desempenha um papel de destaque na divisão celular, na remoção de amônia do corpo, na produção de alguns hormônios e no sistema imunológico [8].

Todos estes vinte aminoácidos possuem funções específicas e fundamentais do ponto de vista da bioquímica da vida. O que os torna mais interessantes ainda é o fato deles também apresentarem propriedades físicas de grande beleza, como é o caso da L-alanina. Este aminoácido é o menor entre os quirais e quando no estado sólido, cristaliza-se numa estrutura ortorrômbica $P2_12_12_1 (D_2^4)$ [9–11]. Uma anomalia foi observada nos modos de 42 e 49 cm^{-1} quando o cristal foi submetido a baixas temperaturas e isto foi interpretado como a localização dinâmica de energia vibracional [12]. Também foi observado expansão térmica negativa ao longo do eixo-c [10, 11], uma não usual dependência com a temperatura da energia de uma banda ativa no infravermelho associada à torsão do NH_3^+ [13, 14], um grande valor para a velocidade do som ao longo da direção-c onde se encontram as mais fortes ligações de hidrogênio [15], condutividade térmica com comportamento não usual [16] e medidas de birrefringência que apontam

para uma quebra de simetria em torno de 220K [17]. Além disso, foi observado que o cristal de L-alanina completamente deuterado sofre uma transição de fase a baixas temperaturas [18] e que quando o cristal hidrogenado é submetido a altas pressões ele sofre uma transição de fase para uma nova estrutura [19]. Tais resultados mostram que os cristais de aminoácidos podem ser um interessante laboratório para estudar propriedades físicas diversas.

Nesta dissertação, apresentam-se os resultados de espectroscopia Raman em cristais de L-prolina submetidos a condições de altas pressões hidrostáticas. Este estudo amplia um esforço que vem sendo realizado em quatro diferentes laboratórios do mundo (além do de Altas Pressões do Departamento de Física da UFC, um na Rússia, outro na Índia e um último na Escócia) no sentido de se compreender as propriedades vibracionais e estruturais de cristais de aminoácidos submetidos a altas pressões.

Um dos principais pontos relacionados com o efeito de altas pressões nos aminoácidos diz respeito ao polimorfismo, que tem se revelado importantíssimo nas ciências farmacêuticas. Entre vários aspectos que podem ser destacados, citamos os seguintes [20]: (i) dado um certo composto, encontrar experimentalmente ou prever teoricamente todos os possíveis polimorfos; (ii) encontrar experimentalmente ou prever quais dos polimorfos serão formados sob condições experimentais especiais. Podemos citar também o mais simples aminoácido, a glicina. A forma- α da glicina cristaliza-se em uma estrutura monoclinica ($P2_1/n$); a forma- β também cristaliza-se num estrutura monoclinica ($P2_1$) enquanto a forma- γ é encontrada numa estrutura trigonal ($P3_1$). Quando estes polimorfos da glicina são submetidos a altas pressões, com exceção da forma- α , uma série de diferentes polimorfos é observada [21]. O objetivo principal da presente dissertação é apresentar o comportamento vibracional da L-prolina sob pressão, atendo-se em particular na observação de novos polimorfos do material.

Na L-prolina, diferentemente dos outros 19 aminoácidos protéicos, o grupo α -amino é secundário. Ela pode ser sintetizada a partir do L-glutamato (ácido L-glutâmico) e, portanto, não é um aminoácido essencial. Devido às suas propriedades osmoprotetoras é utilizada em diversas aplicações farmacêuticas [22]. A L-prolina, juntamente com a vitamina C, é utilizada como precursora do colágeno, uma substância que entra na constituição de ligamentos, tendões e veias. Além disso, a L-prolina desempenha um importante papel na vida de diversos vegetais: quando a planta é submetida a “stress” de baixa temperatura, ela acumula prolina livre [23]. Em diversos casos já foi observado a relação entre a acumulação de prolina durante o frio e a tolerância ao resfriamento, ou seja, a prolina é considerada um crioprotetor natural [24, 25]. A razão para isto, como mostrado num estudo recente é que a prolina inibe a evolução estrutural normal da água sob resfriamento e preserva a estrutura ambiente mesmo a temperaturas bem

baixas [26].

Os capítulos seguintes desta dissertação abordarão uma discussão teórica sobre o espalhamento Raman, capítulo 2; a parte experimental do trabalho, capítulo 3; a descrição e classificação dos modos normais de vibração da L-prolina em condições ambiente, capítulo 4 e os resultados de espectroscopia Raman sob altas pressões na L-prolina, capítulo 5. Finalmente, as conclusões e perspectivas serão apresentadas no capítulo 6.

2 *Discussão Teórica*

2.1 **Efeito Raman**

Ao atingir um meio material, a luz com seu campo eletromagnético oscilante, induz no meio, multipolos elétricos e magnéticos. Dipolos induzidos que oscilam devido ao campo externo oscilante, emitem ou absorvem radiação, resultando no fenômeno do espalhamento. O espalhamento inelástico da luz foi descoberto em 1928, independentemente, em líquidos orgânicos por C. V. Raman e K. S. Krishnan [27] e em cristais de quartzo por G. S. Landsberg e L. I. Mandelstam [28]. Logo em seguida, em 1930, Raman foi agraciado com o prêmio Nobel e seu nome foi associado ao efeito.

Seja $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, o campo elétrico da luz incidente sobre uma amostra. Esse campo induz um momento de dipolo \vec{m} dado por:

$$\vec{m} = \overleftrightarrow{\alpha} \vec{E}, \quad (2.1)$$

onde $\overleftrightarrow{\alpha}$ é o tensor de polarizabilidade do meio. A frequência ω da luz incidente, está na região visível do espectro e é cerca de 10^2 ou 10^3 vezes maior do que qualquer frequência de qualquer dos modos de vibração do cristal, o que significa que os átomos do cristal não respondem diretamente à luz incidente, devido, nesse caso, à sua grande inércia [29]. Portanto, o dipolo elétrico induzido é de origem eletrônica, e $\overleftrightarrow{\alpha}$ mede a facilidade que a nuvem eletrônica pode ser deslocada para a produção do dipolo elétrico sob a ação do campo externo da luz. Este tensor, depende das posições instantâneas dos átomos na rede cristalina, e pode ser expandido em série de Taylor com relação às coordenadas normais dos modos de vibração:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum_l \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_l} \right)_0 Q_l + \frac{1}{2} \sum_{l,m} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_l \partial Q_m} \right)_0 Q_l Q_m + \dots, \quad (2.2)$$

onde α_{ij}^0 é a polarizabilidade na configuração de equilíbrio, e $Q_l = A_l \cos(\omega_l t + \delta)$ é a coordenada normal do l -ésimo modo de vibração de uma rede cristalina com potencial harmônico, e com frequência e amplitude, dados, respectivamente, por: ω_l e A_l sendo δ uma constante de

fase qualquer.

Vamos agora considerar em (2.2) apenas os termos de primeira ordem em Q e considerar também apenas a excitação pela radiação do 1-ésimo modo, assim escrevendo $Q_l = A_l \cos(\omega_l t + \delta)$ como:

$$Q_l = A_l \cos(\omega_l t + \delta) = \frac{1}{2} A_l [e^{i\omega_l t + \delta} + e^{-i\omega_l t - \delta}] = \frac{1}{2} A_l [e^{+(i\omega_l t + \delta)} + e^{-(i\omega_l t + \delta)}], \quad (2.3)$$

temos,

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \frac{1}{2} \sum_l \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_l} \right)_0 A_l [e^{+(i\omega_l t + \delta)} + e^{-(i\omega_l t + \delta)}], \quad (2.4)$$

escrevendo (2.1) como $m_i(t) = \sum_j \alpha_{ij} E_j$, com $E_j = E_j^0 e^{-i\omega t}$ e substituindo em (2.4), temos:

$$m_i(t) = \sum_j \alpha_{ij}^0 E_j^0 e^{-i\omega t} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_l \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_l} \right)_0 A_l E_j^0 e^{-[i(\omega - \omega_l)t - \delta]} + e^{-[i(\omega + \omega_l)t + \delta]} \quad (2.5)$$

Podemos observar, então, dois termos para o momento de dipolo induzido. O primeiro termo que oscila com a frequência ω do campo e corresponde ao espalhamento elástico da luz (espalhamento Rayleigh), isto é, espalhamento de luz com a mesma frequência (e portanto, energia) da luz incidente. O segundo termo corresponde ao espalhamento inelástico, onde a frequência (e a energia) da radiação espalhada é maior ou menor que a radiação incidente. Esse termo é proporcional à derivada da polarizabilidade $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_l} \right)_0$, também chamada de tensor Raman, o qual é o termo responsável pelo espalhamento Raman de primeira ordem.

O espalhamento Raman de primeira ordem, do ponto de vista quântico, pode ser entendido da seguinte forma: temos um processo de destruição (absorção) ou criação (emissão) de um fônon óptico¹ da rede cristalina. Quando a frequência espalhada for $\omega_{as} = \omega + \omega_l$, temos um fóton que absorveu a energia de um fônon óptico da rede e o processo é denominado Raman anti-Stokes. Já o termo $\omega_s = \omega - \omega_l$, representa a emissão de um fônon da rede, excitado por um fóton da luz incidente e o processo é denominado Raman Stokes. Quando apenas os fônons acústicos são envolvidos, o espalhamento é chamado Brillouin

A figura (2.1) ilustra esquematicamente os processos Stokes e anti-Stokes do espalhamento inelástico da luz e o espalhamento elástico Rayleigh.

Como já foi dito antes, para o processo Raman de primeira ordem, ocorre a interação da luz com um fônon e foi considerado em (2.2) apenas o termo da derivada primeira da polarizabi-

¹As vibrações elásticas de uma rede cristalina podem ser quantizadas. Um fônon é um quantum de um modo normal de vibração. Fônons ópticos correspondem aos ramos ópticos da relação de dispersão (frequência em função do vetor de onda, $\omega(\vec{k})$) para a primeira zona de Brillouin, assim como os fônons acústicos correspondem aos ramos acústicos, cujas frequências $\omega(\vec{k}) \rightarrow 0$ quando $\vec{k} \rightarrow 0$.

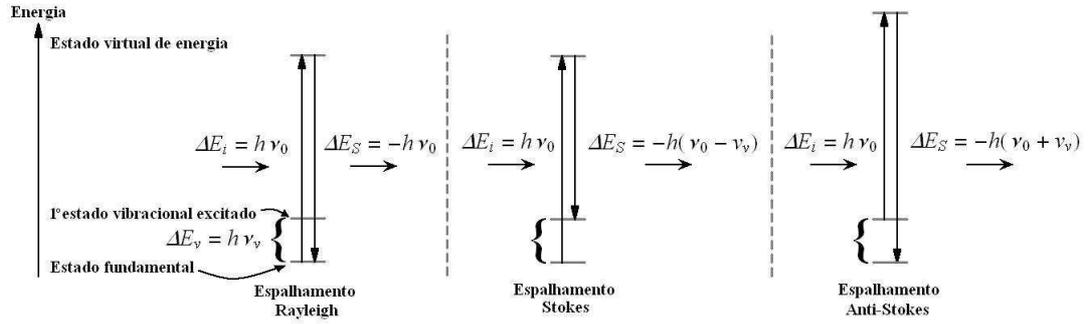


Figura 2.1: Ilustração esquemática dos processos Raman Stokes, Raman anti-Stokes e o espalhamento Rayleigh

lidade em relação a Q_l . Os termos de ordem superior em (2.2) estão associados aos processos em que dois ou mais fônons participam. Por exemplo, o processo Raman de segunda ordem está associado ao termo $\frac{1}{2} \sum_{l,m} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_l \partial Q_m} \right)_0 Q_l Q_m$ e é acompanhado pela criação de dois fônons, da absorção de dois fônons ou pela criação de um fônon e absorção de outro fônon [30]. Os termos que aparecem nos processos de segunda, terceira ordem, etc, podem ser como, por exemplo, para o processo de segunda ordem, da forma: $\omega_s = \omega \pm (\omega_l \pm \omega_{l'})$. Termos como esses são conhecidos como modos de combinação. Já os termos que são múltiplos inteiros das frequências de fônons ω_l , são conhecidos denominados sobretons.

Naturalmente, os processos de espalhamento, com absorção ou emissão de fônons, obedecem aos princípios de conservação da energia e conservação do momento linear total do sistema físico envolvido (rede cristalina mais radiação). Para o processo Stokes, onde ocorre a criação (emissão) de um fônon de vetor de onda \vec{k}_l , temos:

$$\hbar\omega - \hbar\omega_l = \hbar\omega_s,$$

$$\hbar\vec{k}_s - \hbar\vec{k} + \hbar\vec{k}_l = \hbar\vec{G} \quad (2.6)$$

e para o processo anti-Stokes, em que ocorre a destruição (absorção) de um fônon de vetor de onda \vec{k}_l , temos:

$$\hbar\omega + \hbar\omega_l = \hbar\omega_{as},$$

$$\hbar\vec{k}_{as} - \hbar\vec{k} - \hbar\vec{k}_l = \hbar\vec{G} \quad (2.7)$$

onde \vec{k}_s , \vec{k}_{as} , são respectivamente, os vetores de onda da radiação espalhada para os processos Stokes e anti-Stokes e \vec{k} é o vetor de onda da radiação incidente. \vec{G} o vetor de onda da rede

recíproca do cristal, sua inclusão se justifica, porque no processo de espalhamento, devemos considerar que o cristal como um todo sofre um recuo de momento $-\hbar\vec{G}$. Além disso, o módulo de \vec{G} deverá ser tal que \vec{k}_l esteja na primeira zona de Brillouin [30].

Essas condições impostas pela Natureza para a ocorrência dos processos de espalhamento, são denominadas de regras de seleção. Como no espalhamento Raman de primeira ordem, é usada radiação na região visível do espectro, as dimensões dos vetores de onda dos fótons da radiação incidente e espalhada (da ordem de 10^5 cm^{-1}) são cerca de um milésimo da ordem de grandeza característica (da ordem de 10^8 cm^{-1}) do vetor de onda máximo relativo aos limites da primeira zona de Brillouin [29, 31], isto é, as dimensões dos vetores de onda dos fótons da radiação incidente são consideravelmente pequenos. Assim é razoável fazer a aproximação $|\vec{G}| \sim 0$ e portanto, apenas fônons ópticos com $|\vec{k}_l| \sim 0$ (fônons localizados no centro da primeira zona de Brillouin) terão atividade Raman e as regras de seleção para o momento linear em (2.6) e (2.7) podem ser escritas como:

$$\begin{aligned}\hbar\vec{k}_s + \hbar\vec{k}_l &= \hbar\vec{k}, \\ \hbar\vec{k}_{as} - \hbar\vec{k}_l &= \hbar\vec{k}\end{aligned}\tag{2.8}$$

Além das regras de seleção anteriormente discutidas, existe outra, que é determinada pela simetria da rede cristalina. De acordo com a teoria de grupos, o elemento de matriz $(f_\lambda)_{ik}$ de alguma quantidade física f_λ não desaparece, se e somente se, o produto direto $\Gamma^i \otimes \Gamma^\lambda \otimes \Gamma^k$, das representações Γ^i , Γ^λ e Γ^k , contiver a representação unitária. Aqui Γ^i é a representação do grupo de simetria do sistema quântico cuja função de onda ψ_i do estado inicial é transformada, Γ^k é a representação cuja função de onda ψ_k , do estado final é transformada e Γ^λ é a representação de acordo com a qual f_λ é transformada. No caso do espalhamento Raman em cristais, as funções de onda ψ_i e ψ_k se transformam de acordo com as representações irredutíveis do grupo de simetria do cristal e f_λ corresponde às componentes α_{ij} do tensor simétrico de polarizabilidade [32]. Em outras palavras, uma transição de $\psi_i \rightarrow \psi_k$ em cristais será ativa no Raman se o modo excitado contiver a mesma representação irredutível que uma (ou mais) das componentes do tensor de polarizabilidade α_{ij} .

2.2 Cristais moleculares e as ligações de hidrogênio

As interações responsáveis pela estabilidade dos cristais moleculares, tais como os cristais de gelo ou os cristais de aminoácidos, são essencialmente de natureza eletrostática. Essas

interações surgem entre moléculas vizinhas, isto é, são interações intermoleculares. Ligações covalentes ou iônicas geralmente estão presentes nas moléculas, formando as ligações intramoleculares. Outras interações de natureza eletrostática são as forças de van der Waals e as ligações de hidrogênio.

As interações de van der Waals, podem ser explicadas da seguinte forma: suponha, para simplificar, um cristal puramente molecular, onde existe apenas esse tipo de interação, como por exemplo um cristal de um gás nobre. Nesse tipo de cristal, os átomos estão separados por uma distância r . Se a distribuição esférica de carga em torno do átomo fosse invariante, não haveria forças atrativas exercidas pelos átomos uns sobre outros. Porém, devido às flutuações quânticas, surgirá um momento de dipolo \mathbf{p}_1 do átomo 1 com a criação de um campo elétrico que é proporcional a p_1/r^3 a uma distância r desse átomo. Os campos elétricos instantâneos associados com os dipolos temporários induzirão momentos de dipolo nos átomos vizinhos. Assim, o campo elétrico do átomo 1 induzirá um momento de dipolo p_2 no átomo 2 proporcional ao campo: $\mathbf{p}_2 = \alpha \mathbf{E} \sim \frac{\alpha \mathbf{p}_1}{r^3}$, onde α é a polarizabilidade do átomo. A energia dessa interação é proporcional aos momentos de dipolo divididos pelo cubo da distância r entre eles; isto é, uma energia da ordem de $-\frac{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2}{r^3} \sim \frac{\alpha p_1^2}{r^6}$. Como essa interação decai rapidamente com a distância (r^{-6}), ela é muito fraca, o que explica os baixos pontos de fusão dos cristais moleculares de gases nobres [33].

As ligações de hidrogênio são fundamentais para a determinação de muitas das propriedades físico-químicas de diversos materiais. São importantes na formação das estruturas das proteínas e dos ácidos nucleicos. [34]. Por exemplo, são elas que ligam as duas cadeias da dupla-hélice na molécula de DNA. Outro exemplo muito conhecido, são as ligações de hidrogênio presentes na água, às quais estão diretamente relacionadas ao mecanismo da anomalia do coeficiente de expansão térmica dessa substância à 4°C. Além disso, as ligações de hidrogênio estão associadas ao empacotamento das moléculas na estrutura cristalina [35] e como foi dito anteriormente, estão relacionadas com a estabilidade desses cristais.

As ligações de hidrogênio podem ser descritas de acordo com um modelo eletrostático no qual duas espécies de átomos eletronegativos X e Y estão conectados por meio de um átomo de hidrogênio H com a ligação representada por X-H...Y. Isto é, a terminação X-Y consiste em uma ligação covalente, em que devido à grande eletronegatividade do átomo X, a nuvem eletrônica é deslocada em sua direção, formando-se o dipolo $X^{\delta+} - H^{\delta-}$, onde o próton $H^{\delta+}$ que permanece exerce uma força atrativa sobre o segundo átomo, negativamente carregado. Isto é, o próton $H^{\delta+}$ forma uma "ponte" entre X e Y. O átomo X é denominado de "átomo doador" ("donor") do próton e o átomo Y é conhecido como "aceitador" ("acceptor") do próton. Neste

modelo, chamado de modelo clássico das ligações de hidrogênio, a energia de ligação é predominantemente originada de um potencial do tipo eletrostático associado aos dipolos formados. Porém, a natureza das ligações de hidrogênio pode variar, indo desde ligações que são tão fortes que podem ser melhor compreendidas como ligações covalentes para a determinação da maior parte de suas propriedades físico-químicas, até aquelas ligações que são tão fracas que dificilmente podem ser distingüidas das interações de van der Waals. Por exemplo, as ligações de hidrogênio no gelo possuem natureza covalente. [36]. Essa variação da natureza da ligação de hidrogênio, de um tipo de interação à outro, está relacionada à variação química do átomo doador e/ou aceitador. Por exemplo, podem existir como no caso das ligações de hidrogênio no gelo, ligações do tipo simétricas, representadas por X-H-X, em que o próton H é igualmente compartilhado entre dois átomos idênticos X, e nenhuma distinção pode ser feita entre o átomo doador e o átomo aceitador. Esse é um caso extremo de ligação forte de hidrogênio. De forma geral, o caráter covalente pode ser entendido como uma sobreposição de pares de elétrons do átomo aceitador Y com os elétrons da ligação X-H. À medida que a distância entre o hidrogênio e o átomo aceitador diminui, a covalência e a força da ligação aumenta [37]. A existência dessa correlação entre os comprimentos das ligações e a força da ligação permite que seja feita uma classificação muito simplificada das ligações de hidrogênio em fortes, médias e fracas [38]. As ligações clássicas de hidrogênio descritas anteriormente e representadas por X-H...Y são em geral mais fortes que as interações de van der Waals e mais fracas que as ligações covalente, iônica e metálica.

Uma forma de identificar a presença de ligações de hidrogênio é através da observação da diminuição da frequência de estiramento do grupo X-H, devido ao aumento do comprimento da ligação do grupo provocado pela presença do átomo eletronegativo Y na ligação de hidrogênio. Esse efeito de redução da frequência e que pode ser observado por exemplo, por meio da espectroscopia de infravermelho, é conhecido como “red-shift” (deslocamento para o vermelho)²

Em cristais de aminoácidos, as moléculas estão na forma “zwitteriônica” cuja estabilidade na forma cristalina é devida às interações de van der Waals e às ligações de hidrogênio com o meio cristalino (efeito de campo cristalino) [40, 41]. Essas moléculas “zwitteriônicas” formam cadeias e redes entre si, sendo conectadas através de ligações de hidrogênio entre o grupo carboxila (COO^-) e o grupo amina (NH_3^+), resultando em ligações do tipo (N-H...O) e formando camadas de arranjo regular [42]. Outras ligações de hidrogênio também podem se formar no cristal dependendo da constituição molecular do aminoácido e da presença de outras substâncias

²Entretanto, efeitos contrários podem ser observados, isto é, pode ocorrer um aumento da frequência de vibração (blue-shift) em um sistema com ligações do tipo X-H...Y. Sua origem, porém, ainda não está completamente esclarecida [39]

como, por exemplo, a água ou elementos eletronegativos como os halogênios (F, Cl, Br, I) [43].

2.3 Efeitos da aplicação de altas pressões hidrostáticas no espalhamento Raman

O efeito imediato da aplicação de pressão hidrostática em sólidos é a redução das distâncias interatômicas de equilíbrio com o conseqüente aumento da densidade do material. Em condições de temperatura e pressão ambientes, uma estrutura cristalina estável satisfaz o critério da mínima energia livre de Gibbs (G). Porém, em um processo isotérmico, a energia livre do sólido aumenta com aplicação de pressão ($V = (\frac{\partial G}{\partial P})_T$ com o volume V positivo). Sob essas condições, o critério de mínima energia para a configuração que vai sendo formada pode não ser satisfeito, neste caso, o sistema poderá sofrer uma transição de fase para uma nova estrutura a qual satisfaça o critério de mínima energia livre sob altas pressões [31, 44].

As mudanças nas energias e interações das excitações elementares provocadas pela aplicação de altas pressões hidrostáticas nos materiais podem ser observadas por meio da espectroscopia Raman. Com a redução das distâncias interatômicas juntamente com as anarmonicidades presentes nos potenciais interatômicos, sob compressão, ocorre um aumento das constantes de elásticas (o que em uma analogia clássica para uma rede cristalina corresponde ao enrijecimento das molas). Com isso conseqüentemente, se observará nos espectros Raman, o aumento das frequências da maioria dos modos com o aumento da pressão [45]. Quando os sólidos são resfriados, ocorre também uma tendência de redução das distâncias interatômicas, porém, a aplicação da pressão produz uma redução de volume muito maior do que o resfriamento. Além disso, as medidas com pressão são muito mais limpas do que aquelas feitas com redução de temperatura. O termo limpa é usado aqui no sentido de que enquanto a pressão modifica apenas a distância das posições de equilíbrio dos átomos, a variação da temperatura além de alterar as distâncias interatômicas pelo mecanismo da expansão térmica, também altera as amplitudes de vibração, ou seja, o número de ocupação dos fônons. A dependência das frequências dos fônons ω_j com a temperatura à pressão constante mostra estas duas contribuições diferentes [45]:

$$\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial P}\right)_T, \quad (2.9)$$

onde α e β são respectivamente o coeficiente de dilatação volumétrica, dado por: $(\frac{1}{V})(\frac{\partial V}{\partial T})_P$ e o coeficiente de compressibilidade volumétrica isotérmica dado por: $-(\frac{1}{V})(\frac{\partial V}{\partial P})_T$. O primeiro termo do lado direito dessa equação representa a contribuição explícita, a qual está associada às mudanças decorrentes dos efeitos de população dos fônons, isto é, aos números de ocupação

dos fônons, quando o volume do cristal é mantido constante. Já o segundo termo, representa a contribuição implícita $-\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)\left(\frac{\partial\omega_j}{\partial P}\right)_T$ e reflete o efeito da variação das distâncias interatômicas [46].

Mudanças na largura de linha dos picos Raman também são observadas como efeito da compressão hidrostática, isso ocorre devido ao fato que o tempo de vida dos fônons é afetado pela pressão através de interações anarmônicas [47]. Outra observação muito comum é a diminuição da intensidade do espectro Raman como um todo. Esta redução de intensidade, em geral, está relacionada à perda de luz espalhada devido às heterogeneidades induzidas pelo gradiente de pressão [31].

Como o espalhamento Raman está sujeito a regras de seleção dependentes da simetria, se uma compressão hidrostática causar uma transição de fase estrutural, com mudança no grupo de simetria pontual, as regras de seleção vão mudar, surgindo um novo espectro. Em geral, ocorrerá o aparecimento de novas bandas, correspondentes a modos Raman que antes proibidos, agora são ativos assim como a separação (“splitting”) de modos, o que corresponde ao levantamento de degenerescências [47]. Também podem ocorrer o desaparecimento de modos além de mudanças de inclinação das curvas dos valores dos números de onda dos modos em função da pressão. Em cristais moleculares há uma distinção mais nítida entre modos internos, que correspondem às vibrações das unidades moleculares e os modos externos, que estão associados às vibrações intermoleculares, como translações e rotações entre as moléculas e que guardam informações sobre a simetria do cristal. Assim, mudanças nos modos externos, como descritas anteriormente podem ser entendidas como resultado de transições de fase estruturais. Mudanças nos modos internos também podem estar correlacionadas com essas transições de fase, quando, por exemplo, os grupos químicos moleculares associados aos modos internos estão interagindo por meio de forças intermoleculares, como ligações de hidrogênio presentes em cristais de aminoácidos e de outros cristais orgânicos moleculares.

3 *Procedimento Experimental*

3.1 Identificação dos cristais de L-prolina por difração de raios-X

A amostra de L-prolina utilizada ($C_5H_9NO_2$), com pureza de 98,5% utilizada foi retirada diretamente do tubo. A procedência foi da empresa VETEC Química fina LTDA.

A identificação do padrão da medida de difração de raios-X¹, foi realizada através do bancos de dados fornecido pela CAPES, através do uso do programa HighScore. As fig.(3.1) e fig.(3.2), representam o difratograma e o padrão de referência com o banco de dados identificado. O difratograma apresenta uma banda larga, que possivelmente se deve a alguma impureza ou hidratação devido a adsorção de durante o intervalo de tempo que a mostra ficou armazenada até ser efetivamente medida.

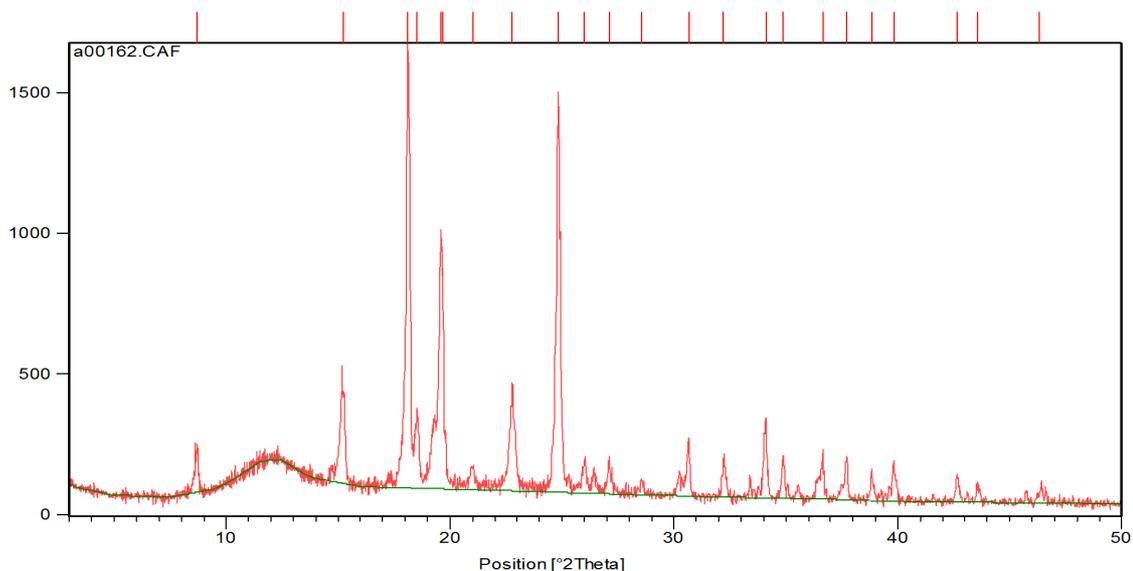


Figura 3.1: Difratograma de Raios-X de uma amostra de L-prolina utilizada nos experimentos

¹Realizada em um modelo difratômetro Rigaku DMAXB operando com a linha de radiação $K\alpha$ do cobre cuja configuração foi de θ a 2θ , com 2θ variando no intervalo de 3° a 50° , a uma taxa de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$

A figura (3.2), mostra que a fase cristalina da L-prolina que foi medida em temperatura e pressão ambientes por raios-x, vista em vermelho, é essencialmente a fase ortorrômbica, grupo espacial $P2_12_12_1$ (referência 21-1805) (em verde). O padrão de coloração azul se refere à L-prolina monohidratada, a qual possui estrutura monoclinica [48].

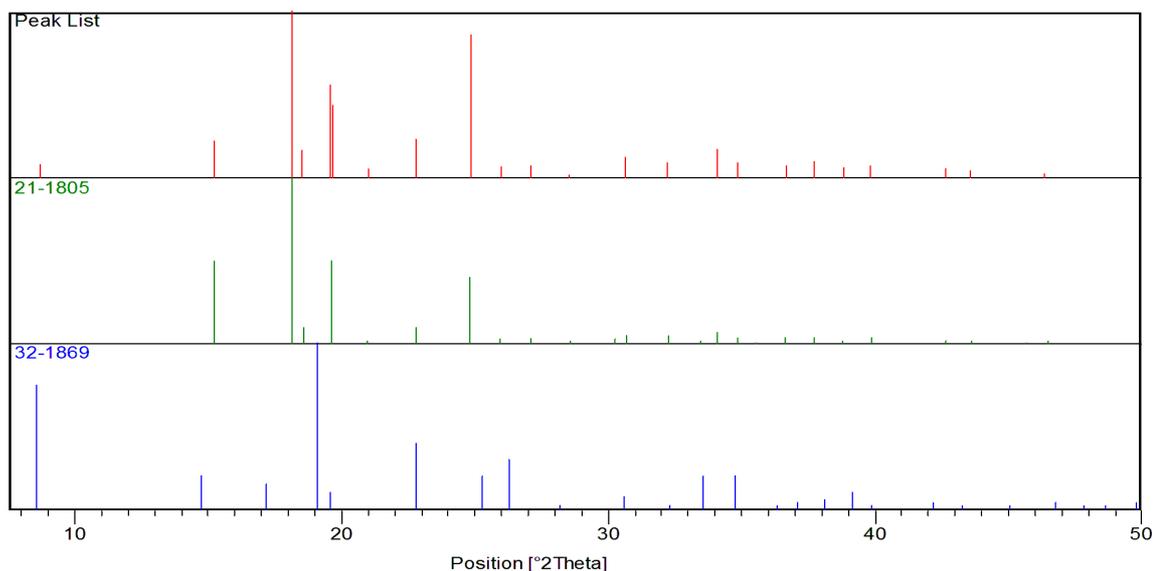


Figura 3.2: Identificação dos picos de difração. Em vermelho: padrão medido; em verde (referência 21-1805), padrão de fase ortorrômbica; em azul (referência 21-1869), padrão de fase monoclinica.

3.2 Medidas de espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em uma geometria de retro-espalhamento (backscattering) utilizando-se um espectrômetro triplo, usado em uma configuração de dupla subtração, modelo T64000 da Jobin-Yvon equipado com um sistema de detecção CCD (Charge Coupled Device), para detectar a luz espalhada, refrigerado a nitrogênio (N_2) líquido. Os espectros Raman nas medidas de altas pressões foram excitados com um laser de argônio da Spectra Physics trabalhando na linha 514.5 nm. A potência do feixe na saída do laser foi tipicamente de 298 mW, o que correspondia a poucos mW de potência sobre a amostra que estava sendo medida. O feixe do laser foi focalizado utilizando-se um microscópio OLYMPUS equipado com uma lente objetiva Nikon 20X de distância focal $f = 20,5$ mm e abertura numérica de 0,35 utilizada para focalizar o feixe de laser sobre a superfície da amostra. Com uma tal configuração foi possível obter-se um spot de laser sobre a amostra com um diâmetro da ordem de $1 \mu\text{m}$, conforme cálculo através da relação:

3.3 Medidas de espectroscopia Raman com pressão hidrostática

Nas medidas de altas pressões, além de todos os procedimentos descritos na seção anterior relativas ao Raman convencional, foi utilizada uma célula de pressão hidrostática a extremos de diamantes. Neste equipamento é possível atingir-se pressões tão altas quanto 10 GPa ou mais, ou seja, cerca de 100 vezes a máxima pressão que se pode atingir nas maiores profundidades dos oceanos da Terra [49]. Uma representação esquemática deste equipamento é apresentada na figura (3.4).

O controle da pressão sobre a amostra é realizado via o giro de um parafuso. O parafuso gira, pressiona as arruelas, que por sua vez produz uma força sobre um braço de alavanca e esta impulsiona um dos diamantes que pressiona o fluido transmissor e a amostra em direção ao segundo diamante. Em linhas gerais este é o mecanismo da produção de pressão na célula a extremos de diamantes.

O fluido transmissor utilizado no experimento de altas pressões foi o óleo mineral ou Nujol. Embora este material apresente um banda relativamente intensa na região de 3000 cm^{-1} , ele tem a vantagem de não degradar a amostra que foi utilizada em nossos experimentos. As medidas dos valores de pressão durante o experimento foram feitas utilizando o método do deslocamento das linhas de luminescência R1 e R2 do rubi ou $Al_2O_3 : Cr^{3+}$. Sabe-se da literatura [50] que as energias destas linhas são funções lineares da pressão até o limite aproximado de 10 GPa. Em unidades de GPa, as pressões sobre a amostra podem ser calculadas pela relação empírica [51]:

$$P = \frac{w_{R_i} - w_{R_i}^0}{7,535}, \quad (3.2)$$

onde w_{R_i} pode ser a energia da linha R1 ou R2 (em unidades de cm^{-1}) à pressão P e $w_{R_i}^0$ é a energia da respectiva linha a pressão ambiente.

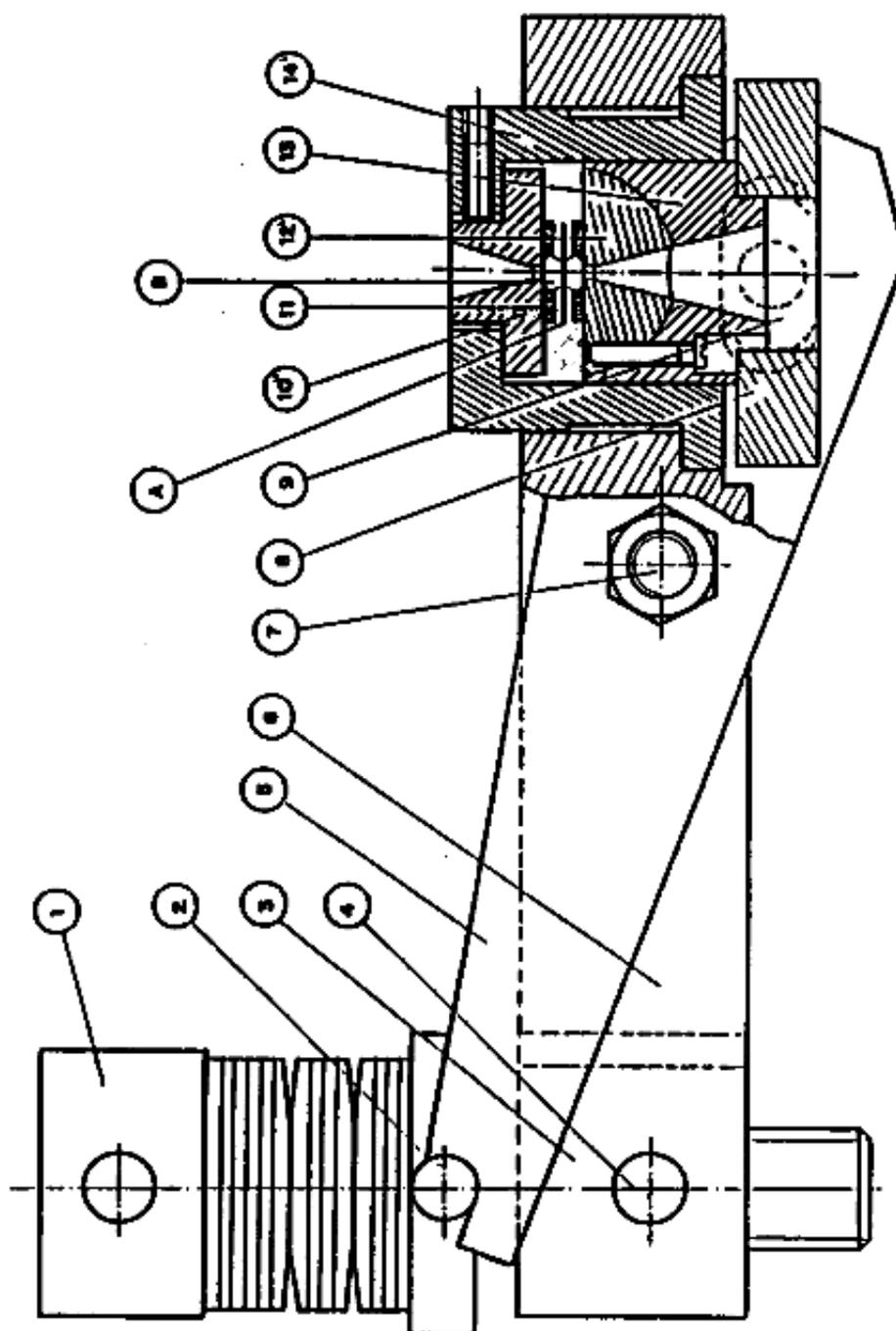


Figura 3.4: Ilustração de uma câmara de bigornas de diamante usada neste trabalho. (1) Parafuso onde se aplica a força; (5) alavanca que transmite a força até um pistão móvel no outro extremo [1, 2].

4 *Classificação dos Modos de Vibração do Cristal de L-prolina*

Neste capítulo, apresentamos os dados estruturais do cristal de L-prolina assim como os modos normais obtidos por medidas de FT-Raman e Raman à temperatura e pressão ambientes, com a classificação tentativa desses modos através da comparação com os resultados já publicados sobre o cristal de L-prolina e sobre outros aminoácidos.

4.1 Estrutura do cristal de L-prolina

No Estado sólido à temperatura e pressão ambientes, a L-prolina ($C_5H_9NO_2$), cuja densidade é $1,35 \text{ g.cm}^{-3}$, cristaliza-se em um sistema ortorrômbico pertencente ao grupo espacial $P2_12_12_1$ (D_2^4) com quatro moléculas, na forma “zwitterion” ($NH_2^+ - CH - (C_3H_6) - COO^-$), por célula unitária. Os parâmetros de rede para a célula unitária são $a = 11,64 \text{ \AA}$, $b = 9,05 \text{ \AA}$, $c = 5,18 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [52]. No cristal de L-prolina, existe apenas um tipo de conformação do anel pirrolidínico, conhecida como $C_2 - C^\gamma - endo$. Nesta conformação, o átomo C4 (ou C^γ) está localizado em torno de $0,5 \text{ \AA}$ acima do plano formado pelos átomos N1/C2/C3 [3, 48]. A figura a seguir, mostra essa disposição dos átomos do anel pirrolidínico das moléculas no cristal de L-prolina.

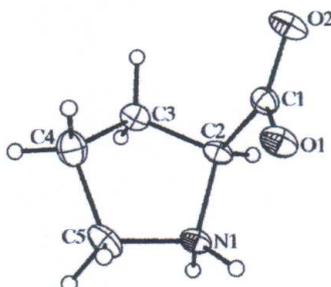


Figura 4.1: Representação da molécula de L-prolina e a conformação $C_2 - C^\gamma - endo$ [3].

É importante ressaltar que em outros sistemas cristalinos em que a L-prolina participa, existem outros tipos de conformações do anel pirrolidínico, tais como, a conformação $C_S - C^\alpha - \text{exo}$, presente nos cristais de L-hidroxi-prolina e DL-prolina cloridrato ou a conformação $C_S - C^\gamma - \text{exo}$, presente no cristal monoclinico de L-prolina monohidratada à temperatura de 100 K, para citar apenas alguns exemplos [3, 53]. Isso pode ser entendido como um indício da flexibilidade conformacional do anel pirrolidínico cuja conformação parece ser afetada por vários fatores, incluindo as diferentes interações intermoleculares em diferentes sistemas cristalinos [53] e diferentes condições de pressão e temperatura.

No cristal de L-prolina, as moléculas formam folhas através das ligações de hidrogênio do seguinte modo: Existe uma estrutura de colunas. Cada coluna é mantida essencialmente por ligações de hidrogênio do tipo $\text{N-H} \cdots \text{O}$. Essas colunas alinham-se de forma antiparalela em que cada molécula de uma coluna se liga a duas moléculas vizinhas; presentes em duas colunas diferentes, também através de ligações de hidrogênio do tipo $\text{N-H} \cdots \text{O}$ [4]. A figura abaixo mostra as colunas e as camadas folheadas da estrutura do cristal de L-prolina com célula unitária vista ao longo do eixo b.

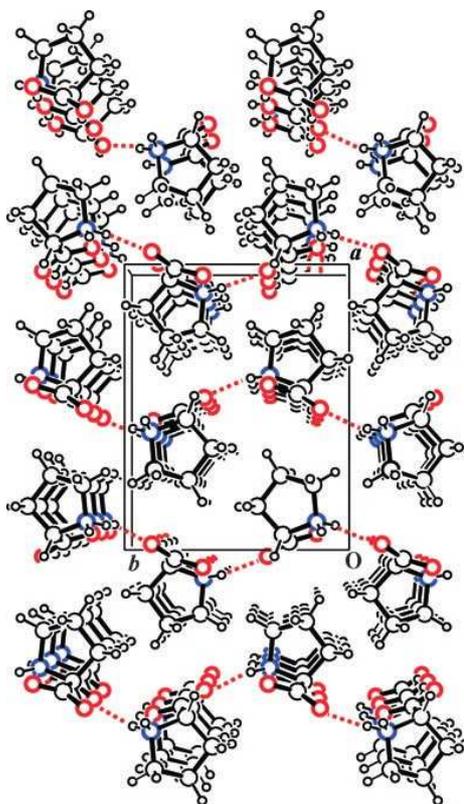


Figura 4.2: Estrutura cristalina da L-prolina. Os átomos de oxigênio estão representados em vermelho; em azul, os de nitrogênio; em preto (círculo maior), os átomos de carbono e em preto (círculo menor), os átomos de hidrogênio. As ligações de hidrogênio intercolunares estão representadas pelas linhas pontilhadas [4].

A figura abaixo mostra com mais detalhes a ligação de hidrogênio entre as moléculas de duas colunas no cristal de L-prolina.

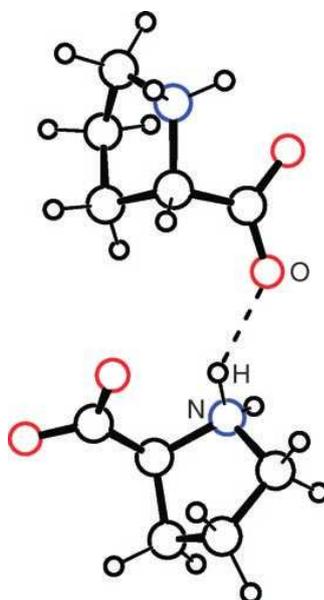


Figura 4.3: ligações de hidrogênio intercolunares, representadas pelas linhas pontilhadas [4].

4.2 Grupos de simetria para o cristal de L-prolina

Como as medidas nesta dissertação não foram realizadas com monocristais orientados, cristais com eixos cristalográficos determinados por difração de raios-X, não foi possível realizar um estudo de espalhamento Raman polarizado. Por meio de espectros do tipo Raman polarizado, podemos separar e caracterizar os modos normais segundo várias simetrias, isto é, segundo as várias representações irredutíveis do grupo pontual do cristal. Mesmo assim, vamos aqui mostrar a distribuição dos modos normais do cristal de L-prolina através das tabelas de referência desenvolvidas por Sérgio Porto [54].

De acordo com o que foi exposto na seção anterior, o cristal de L-prolina possui quatro moléculas com 17 átomos por célula unitária, o que resulta em um total de 204 modos normais. A tabela 6A de [54] mostra que na célula unitária existem apenas sítios de simetria C_1 ocupados por 4 átomos, isto é $C_1(4)$. A tabela 6B mostra que os átomos nos sítios C_1 possuem modos translacionais em todas as quatro representações irredutíveis do grupo fator D_2 . Os 204 modos normais do cristal de L-prolina estão distribuídos nas representações irredutíveis do grupo pontual D_2 , da seguinte maneira:

$$\Gamma = 51A + 51(B_1 + B_2 + B_3), \quad (4.1)$$

onde estamos considerando tanto os modos ópticos como os modos acústicos. De acordo com a tabela de caracteres do grupo D_2 , temos que o total de modos acústicos é dado por:

$$\Gamma_{acusticos} = (B_1 + B_2 + B_3), \quad (4.2)$$

descontando estes modos da distribuição total (4.1) então, a distribuição dos modos ópticos é a seguinte:

$$\Gamma_{opticos} = 51A + 50B_1 + 50B_2 + 50B_3, \quad (4.3)$$

do total de modos ópticos acima, 21 são modos externos da rede cristalina (translacionais mais libracionais):

$$\Gamma_{opticos(externos)} = 6A + 5B_1 + 5B_2 + 5B_3, \quad (4.4)$$

logo temos um total de 201 modos ópticos na célula unitária, dos quais 180 estão associados com as vibrações internas e 21 modos externos da rede cristalina.

Abaixo, temos a tabela de caracteres para o grupo fator D_2 . Dela, observam-se as regras de seleção que modos normais com simetria A possuem atividade Raman, porém inativos no infravermelho e modos com simetria B são ativos tanto no infravermelho como no espalhamento Raman.

Tabela 4.1: Tabela de Caracteres para o grupo D_2

D_2	E	C_2^Z	C_2^Y	C_2^X	Regras de Seleção	
A	1	1	1	1		$\alpha_{XX}; \alpha_{YY}; \alpha_{ZZ}$
B_1	1	1	-1	-1	$T_Z; R_Z$	α_{XY}^Z
B_2	1	-1	1	-1	$T_Y; R_Y$	α_{XZ}^Y
B_3	1	-1	-1	1	$T_X; R_X$	α_{YZ}^X

4.3 Identificação dos modos normais à temperatura e pressão ambientes

A classificação das bandas associadas aos modos normais pode ser feita de diversas formas. Uma maneira mais precisa é através de cálculos *ab initio*, que por meio da solução numérica da equação de Schrödinger para o sistema em questão, permite fornecer as frequências de vibração. Porém, esse método possui limitações, como resultados ambíguos para modos de torção [55]. Outro modo é através da substituição isotópica ou deuteração. Isto é, o hidrogênio é substituído pelo seu isótopo, o deutério. Isso faz com que haja um deslocamento das bandas de grupos

CH e *NH* para menores frequências, já que a massa do deutério é maior que a do hidrogênio. Finalmente, um método muito utilizado por espectroscopistas é por meio da comparação de bandas de outra substância que possui grupos químicos semelhantes aos da substância analisada. Nesta seção, a classificação dos modos é apresentada, baseando-se principalmente no trabalho experimental de A. W. Herlinger e T. V. Long [56], que fizeram um estudo experimental de infravermelho e Raman em policristais de DL-prolina e DL-prolina deuterada, de L-prolina e de quelatos de prolina com níquel e cobre, além do estudo de espectros Raman em soluções de pH variável. As figuras apresentadas a seguir são de medidas em policristais de L-prolina obtidas através das técnicas de FT-Raman e Micro-Raman (as medidas com essa técnica forma realizadas com lentes com ampliações de 20X e 100X).

4.3.1 Região entre 30 cm^{-1} e 200 cm^{-1}

Esta região compreende, para cristais de aminoácidos, a região dos modos externos ou modos da rede, pois as bandas nesse intervalo estão associadas às vibrações da rede como um todo (modos translacionais e rotacionais). Vibrações translacionais estão associadas às ligações de hidrogênio do tipo $\text{N-H} \cdots \text{O}$, entre os grupos $^1\text{NH}_3^+$ e COO^- [57]. Dessa forma, mudanças nos espectros, induzidas por temperatura e pressão, estão correlacionadas com a rede cristalina, podendo indicar transições de fase estruturais. Finalmente, vale lembrar que não há nenhum impedimento de que modos internos, associados às ligações moleculares, possam aparecer nesta região [58].

A fig.(4.4) mostra as bandas associadas a esta região, tomando como referência os valores encontrados através das medidas do policristal obtidas com a técnica micro-Raman com lente de 20X, pois essa foi a técnica e lente utilizadas nas medidas com altas pressões hidrostáticas. Os valores de frequência encontradas foram em torno 37 cm^{-1} , 51 cm^{-1} , 66 cm^{-1} , 86 cm^{-1} , 104 cm^{-1} , 124 cm^{-1} , 138 cm^{-1} e 156 cm^{-1} .

4.3.2 Região entre 200 cm^{-1} e 600 cm^{-1}

O modo observado em torno de 208 cm^{-1} está associado, segundo Kapitan et al. [59], à torção do anel pirrolidínico. Em outros cristais de aminoácidos, essa banda corresponde a uma torção da ligação *CH* como nos cristais de L-leucina [60] e L-isoleucina [61]. No cristal de L-valina uma banda nesta região está associada a um dobramento da ligação *CH*. O artigo de Herlinger e Long não relatou esta frequência. Este trabalho classificou as vibrações em torno

¹Vale lembrar, que no caso da L-prolina a ligação ocorre entre os grupos NH_2^+ , que é uma amina secundária associada ao anel pirrolidínico e o grupo COO^- .

de 298 cm^{-1} e de 577 cm^{-1} como deformações (dobramento) do “esqueleto” da molécula ($\delta(\text{esquel.})$). Já a frequência em torno de 378 cm^{-1} foi classificada, no mesmo artigo, como associada a um dobramento da estrutura $C-C-N$ ($\delta(\text{CCN})$).

O rocking do CO_2 , que enquanto para a maioria dos cristais de aminoácidos é observado acima de 510 cm^{-1} , aqui é encontrado em torno de 450 cm^{-1} de acordo com o observado na fig.(4.5). Esta diferença deve estar associada à estrutura do anel pirrolidínico, o qual deve restringir os movimentos do grupo carboxílico COO^- bem como do grupo NH .

4.3.3 Região entre 600 cm^{-1} e 1100 cm^{-1}

As vibrações em torno de 644 cm^{-1} e de 683 cm^{-1} , segundo [56], foram associadas ao “wagging” e ao “scissoring” do CO_2 , respectivamente. Já as frequências de 669 e de 794 cm^{-1} foram atribuídas às deformações do esqueleto molecular.

O pico mais intenso desta região, de acordo com a fig.(4.6), e cuja frequência está em torno de 900 cm^{-1} foi identificada como uma vibração do tipo “rocking” do NH_2^+ . Já o “rocking” do CH_2 foi observado para os picos centrados em torno de 844 e 866 cm^{-1} e 1085 cm^{-1} .

Finalmente, os estiramentos envolvendo os esqueletos $C-C$ e $C-C-N$, foram associados aos modos com as frequências entre 921 cm^{-1} e 1036 cm^{-1} .

4.3.4 Região entre 1100 cm^{-1} e 1650 cm^{-1}

Esta foi a região onde foi observado o maior número de modos. As bandas de frequências 1166 , 1178 , 1289 , 1294 cm^{-1} correspondem ao “twisting” do grupo CH_2 . A banda em torno de 1377 , a qual, conforme a fig.(4.7), é bastante intensa, corresponde ao “twisting” do NH_2^+ . As vibrações do tipo “wagging” do CH_2 , foram atribuídas as bandas centradas em 1241 e 1267 cm^{-1} , já a banda de intensidade muito fraca e centrada em 1196 cm^{-1} foi identificada como “wagging” do grupo NH_2^+ . Os dobramentos das ligações CH estão associadas às bandas em torno de 1320 e 1352 cm^{-1} . Já os dobramentos do grupo CH_2 são observados entre 1400 e 1500 cm^{-1} ; essas bandas estão entre as mais intensas nesta região espectral. O estiramentos simétrico e assimétricos do grupo COO^- estão associados às frequências de 1413 e 1628 cm^{-1} , respectivamente. Finalmente, a banda em 1552 cm^{-1} foi identificada como “scissoring” do grupo NH_2^+ .

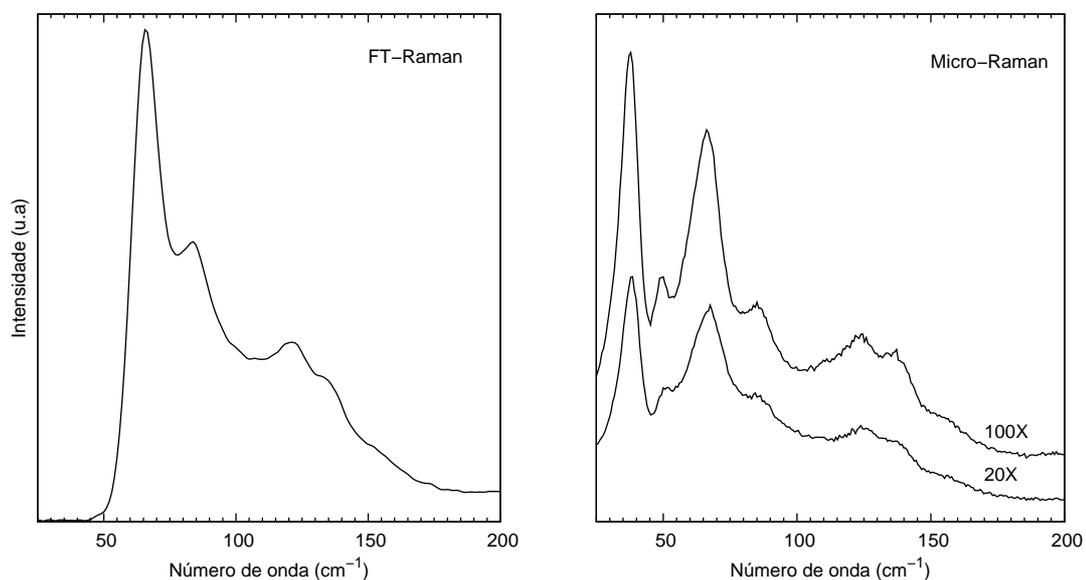


Figura 4.4: Espectros FT-Raman e micro-Raman, respectivamente, do cristal de L-prolina à temperatura e pressão ambientes entre 30 e 200 cm^{-1} .

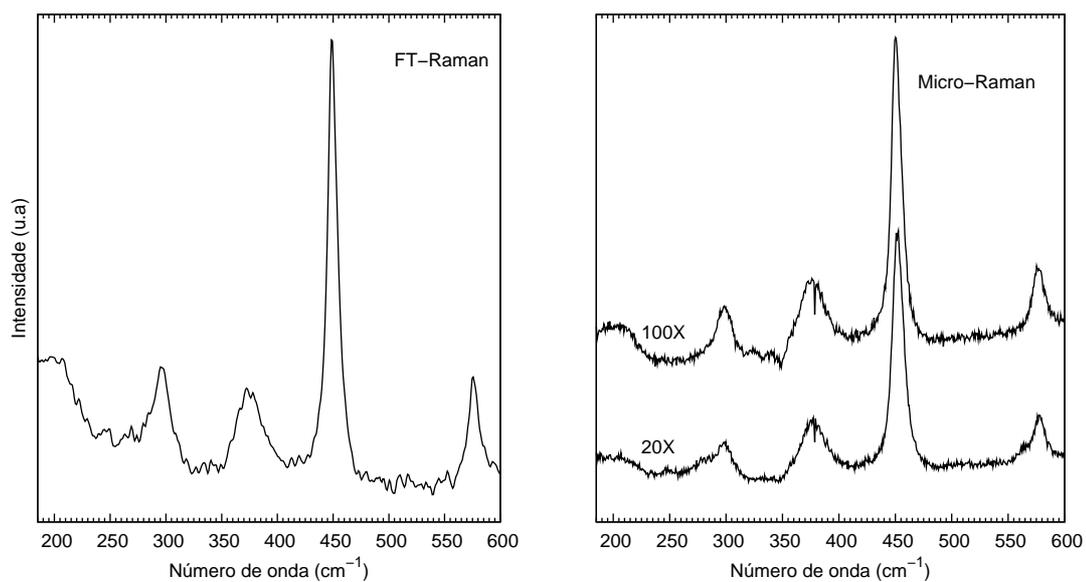


Figura 4.5: Espectros FT-Raman e micro-Raman, respectivamente, do cristal de L-prolina à temperatura e pressão ambientes entre 200 e 600 cm^{-1} .

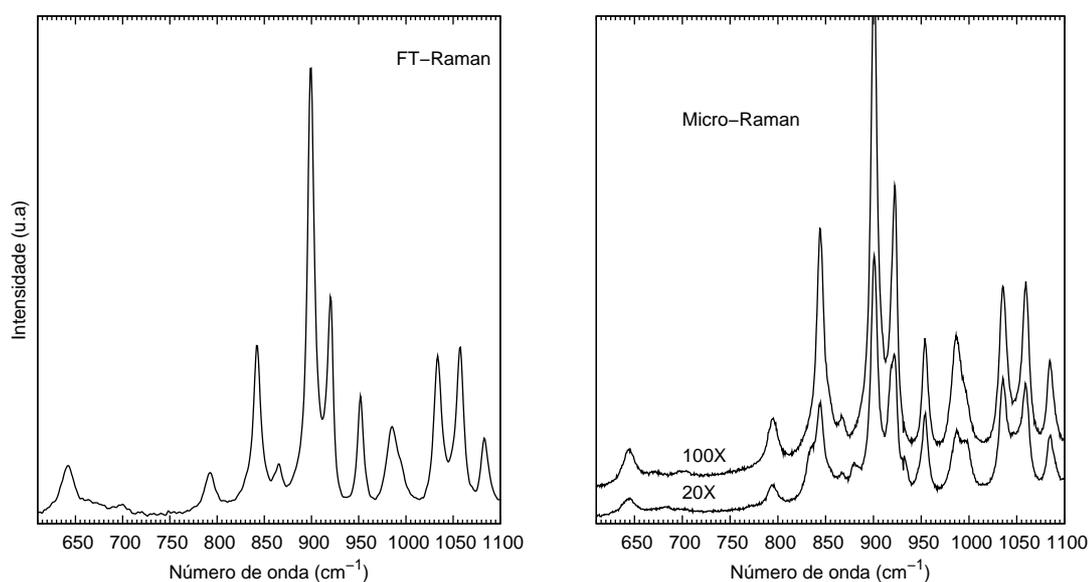


Figura 4.6: Espectros FT-Raman e micro-Raman, respectivamente, do cristal de L-prolina à temperatura e pressão ambientes entre 600 e 1100 cm^{-1} .

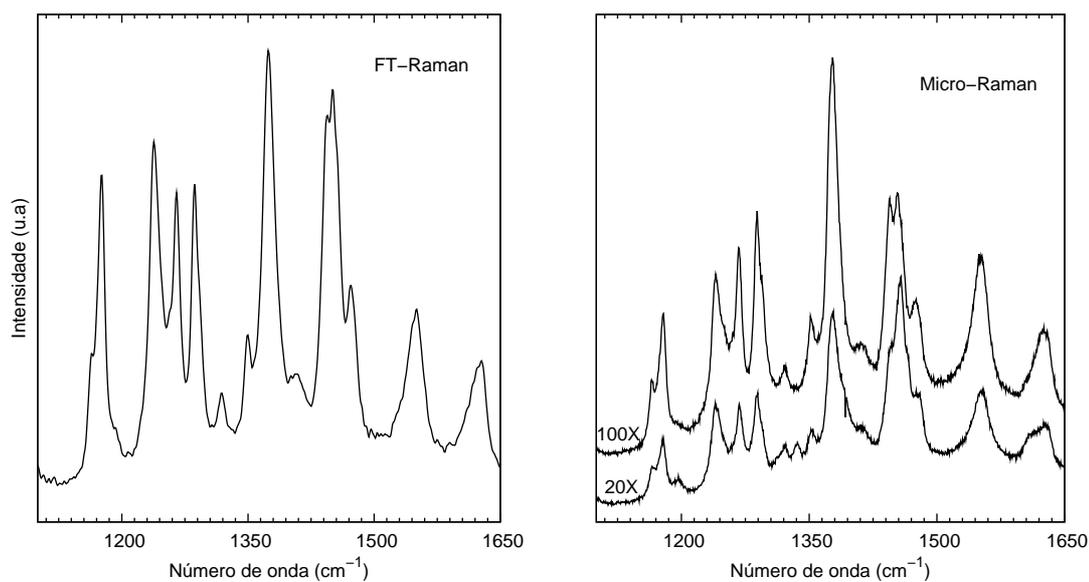


Figura 4.7: Espectros FT-Raman e micro-Raman, respectivamente, do cristal de L-prolina à temperatura e pressão ambientes entre 1100 e 1650 cm^{-1} .

4.3.5 Região entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1}

As bandas finas e intensas, observadas entre 2800 e 3014 cm^{-1} , conforme a fig(4.8), devem estar associadas aos estiramentos do CH , de acordo com uma comparação com a Ref. [56]; os valores para essas vibrações são 2885 , 2906 , 2937 , 2952 , 2974 , 2986 e 3007 e 3014 cm^{-1} . As frequências de 3007 e 3014 estão muito próximas, sendo a olho nu, praticamente indistinguíveis e formando o pico mais intenso desta região do espectro. P. Zhang et al. [62] afirmam, baseando-se em estudos de hidratação de cristais de L-prolina, que a vibração em torno de 2986 cm^{-1} se deve ao estiramento do NH , porém isso não é observado em outros cristais de aminoácidos já estudados [63, 64] na literatura. Além disso, na Ref. [59] essa frequência foi classificada como um estiramento CH . Esse mesmo trabalho classifica as bandas correspondentes a 3014 cm^{-1} e 3056 cm^{-1} como estiramentos associados às ligações NH . Adotamos aqui a classificação da vibração em torno de 3056 cm^{-1} como um estiramento do NH de acordo com [56]. Observa-se que esta vibração está associada a uma banda larga e fraca. Comportamento semelhante foi observado no cristal de L-valina conforme [58], onde foi atribuída à banda fraca em torno de 3060 cm^{-1} , um estiramento NH .

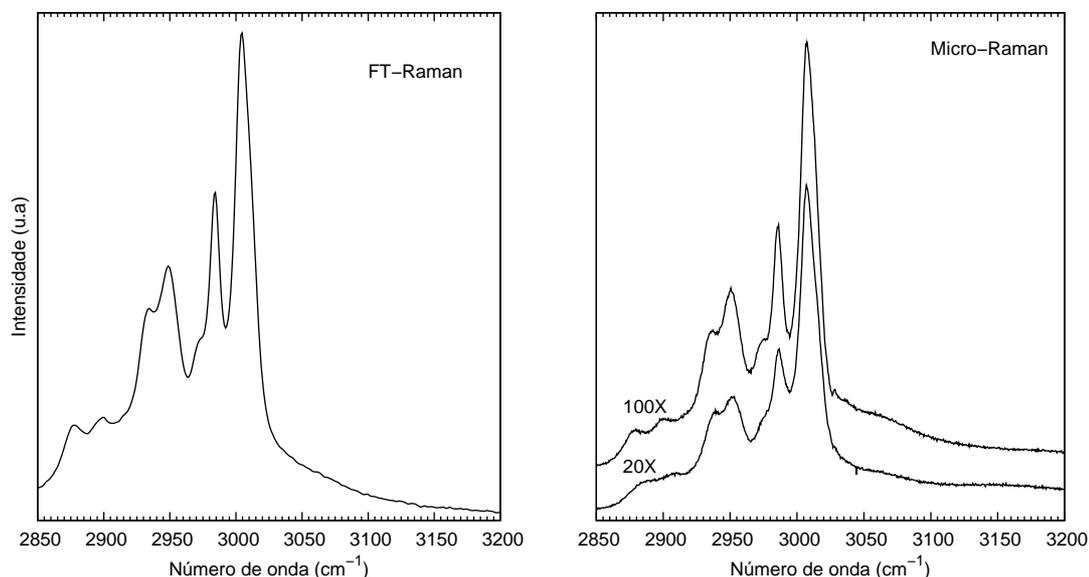


Figura 4.8: Espectros FT-Raman e micro-Raman, respectivamente, do cristal de L-prolina à temperatura e pressão ambientes entre 2800 e 3200 cm^{-1} .

No espectro FT-Raman observa-se a ausência de bandas acima de 3100 cm^{-1} , que são associadas aos estiramentos OH , o que atesta que durante essa medida o cristal estava na forma anidra. Porém nos espectros do tipo Micro-Raman dos policristais do mesmo tubo, obtidos poucos meses depois da medida com a técnica de FT-Raman, observa-se uma banda larga em

torno de 3133 cm^{-1} , possivelmente, devido a uma adsorção de água presente no meio ambiente, já que o cristal de L-prolina é altamente higroscópico. Essa banda não foi observada no experimento de altas pressões com policristais do mesmo tubo e feito na mesma época das medidas com FT-Raman.

A tabela abaixo representa a atribuição tentativa dos modos de vibração da L-prolina, resumindo o que foi discutido nos parágrafos anteriores:

Tabela 4.2: Classificação dos modos Raman para a L-Prolina. ν : estiramento; ν_s : estiramento simétrico; $\nu_{ass.}$: estiramento assimétrico; sc : scissoring; r : rocking; w : wagging; t : twisting e δ : deformação.

Número de Onda (cm^{-1})				Número de Onda (cm^{-1})			
FT-Raman	20X	100X	Atribuição	FT-Raman	20X	100X	Atribuição
	37	37	Rede	1193	1196	1197	$w(NH_2^+)$
	51	50	Rede	1237	1241	1240	$w(CH_2)$ ou $w(NH_2^+)$
65	66	66	Rede	1265	1268	1267	$w(CH_2)$
85	86	86	Rede	1286	1289	1288	$t(CH_2)$
99	104	108	Rede	1292		1294	$t(CH_2)$
119	124	123	Rede	1318	1320	1328	$\delta(CH)$
135	138	138	Rede	1349	1352	1352	$\delta(CH)$
155	156	156	Rede	1375	1377	1377	$t(NH_2^+)$
202	208	208	$\delta(CH)$	1408	1413	1410	$\nu_s(COO^-) + \nu(CO^-)$
295	298	298	$\delta(\text{esq.})$	1442	1444	1443	$\delta(CH_2)$
376	378	378	$\delta(CCN)$	1451			
449	452	450	$r(CO_2^-)$	1457	1457	1455	$\delta(CH_2)$
576	577	578	$\delta(\text{esq.})$		1466		
642	644	644	$w(CO_2^-)$	1473	1478	1476	$\delta(CH_2)$
670		669	$\delta(\text{esq.})$	1526	1523	1521	
698	683	699	$sc(CO_2^-)$	1549	1552	1551	$sc(NH_2^+)$
792	794	794	$\delta(\text{esq.})$	1616	1612	1621	$\nu_{ass.}(COO^-)$
842	844	844	$r(CH_2)$	1627	1628	1630	$\nu_{ass.}(COO^-)$
865	867	866	$r(CH_2)$	2876	2885	2878	$\nu(CH)$
899	901	900	$r(NH_2^+)$	2898	2906	2902	$\nu(CH)$
920	921	921	$\nu(CCN)$	2932	2937	2935	$\nu(CH)$
952	954	954	$\nu(CCN)$	2949	2952	2951	$\nu(CH)$
985	986	986	$r(NH_2^+)$	2972	2974	2973	$\nu(CH)$
993	997	994	$\nu(CCN)$	2984	2986	2986	$\nu(CH)$
1034	1036	1036	$\nu(CCN)$	3004	3007	3007	$\nu(CH)$
1057	1058	1059	$w(CH_2)$	3011	3014	3014	$\nu(CH)$
1083	1085	1085	$r(CH_2)$	3046	3056	3041	$\nu(NH)$
1163	1166	1165	$t(CH_2)$		3133	3073	$\nu(NH)$
1175	1178	1178	$t(CH_2)$				

5 *Espalhamento Raman da L-prolina sob Altas Pressões*

Após ter sido feita a identificação dos modos Raman da L-prolina, nesta sessão foi feita uma análise do efeito de pressão nos espectros Raman da L-prolina.

Utilizou-se como meio compressor para a realização destas medidas o óleo mineral ou nujol. Esta escolha foi feita para se evitar a degeneração da amostra no meio compressor normalmente utilizado em medidas de altas pressões com células de diamantes, que é a mistura etanol-metanol. Isto não significa que a mistura etanol-metanol (1:4) não possa ser utilizada com outros aminoácidos. Por exemplo, nos estudos realizados na L-alanina [19], na L-treonina [65], na L-valina [66] e na L-leucina [67], o meio compressor utilizado foi o álcool, uma vez que nenhuma degradação na amostra com esta substância tenha sido observada previamente.

No experimento realizado com a L-prolina, pode-se afirmar que, com o equipamento disponível, atingiu-se uma pressão relativamente alta (até 9,8 GPa).

5.0.6 Região entre 30 cm^{-1} e 650 cm^{-1}

A fig.(5.1) apresenta a evolução dos espectros Raman de um cristal de L-prolina no intervalo de frequência entre 30 e 650 cm^{-1} num experimento aumentando-se a pressão (a) e diminuindo-se a pressão (b). Nesta região são esperados os modos da rede, para frequências típicas abaixo de 200 cm^{-1} , bem como alguns modos internos (frequências superiores a 200 cm^{-1}). Quando se compara o espectro Raman de mais baixo valor de pressão ($0,57\text{ GPa}$) com o espectro tomado à pressão ambiente, percebe-se que neste último há mais detalhes. A explicação para isto é que quando se faz a medida de espalhamento Raman dentro de célula de pressão a extremos de diamante, o sinal de luz espalhada fica bastante reduzido devido aos seguintes fatores: (i) a luz espalhada tem que atravessar um grande volume de diamante; (ii) a amostra está imersa no líquido compressor e, portanto, há adicional espalhamento de luz pelo líquido; (iii) eventualmente existem pequenas sujeiras sobre o diamante (ou lateralmente) que contribuem com

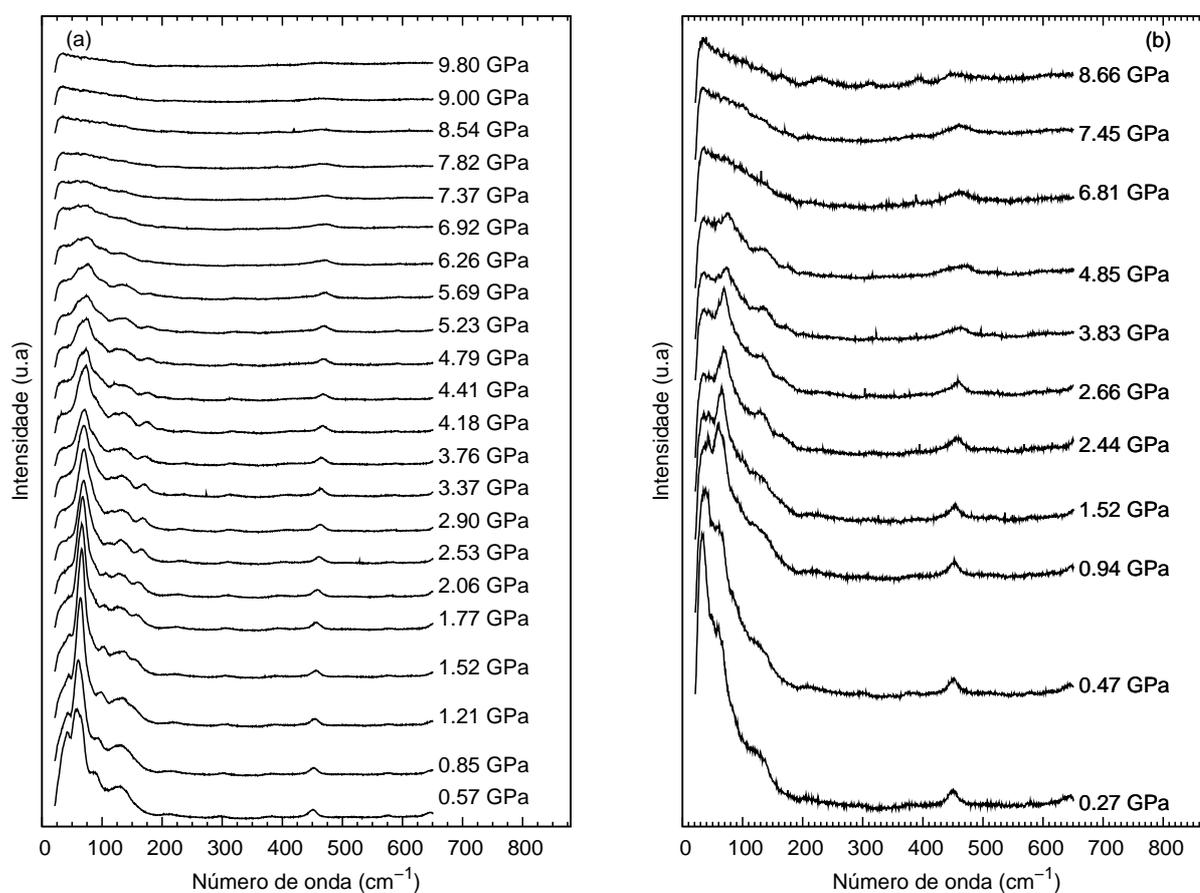


Figura 5.1: Evolução dos espectros Raman do cristal de L-prolina com a pressão entre 30 e 650 cm⁻¹. Em (a), compressão e em (b), descompressão

espalhamentos adicionais; em conjunto, como é reportado em trabalhos de altas pressões o sinal da amostra na célula de pressões é menor do que o sinal fora da célula de pressão.

Os modos com frequência abaixo de 200 cm^{-1} , estão entre os mais intensos do espectro Raman da L-prolina. Aumentando-se a pressão observa-se uma grande diminuição das bandas Raman da L-prolina; acima de $\sim 7,4\text{ GPa}$ praticamente todas as bandas não são mais visíveis na região espectral apresentada na Figura (5.1). Entretanto, o efeito é reversível, ou seja, diminuindo a pressão recupera-se praticamente o espectro original.

Um fenômeno importante parece ocorrer entre $1,52$ e $3,75\text{ GPa}$. O modo da rede em 40 cm^{-1} desaparece em $1,52$ e nesse mesmo intervalo de pressão banda correspondente a 65 cm^{-1} começa a aumentar de intensidade e fica bem visível nos espectros Raman até pressões de cerca de $5,2\text{ GPa}$. A seguir esta banda, como todas as outras, começam a perder intensidade. Um outro efeito da pressão nos espectros Raman da L-prolina apresentados na figura (5.1) é o alargamento da banda em $\sim 460\text{ cm}^{-1}$ que está associada à vibração do tipo “rocking” do COO^- . Este alargamento também é reversível, no sentido de que ao diminuir-se a pressão, a largura de linha de banda $r(\text{COO}^-)$ diminui.

Foi observado anteriormente nos cristais de DL-serina [68] e de L-metionina [69] que o aumento de pressão provoca a duplicação (“splitting”) da banda associada à $r(\text{COO}^-)$. Este fenômeno possivelmente está associado a mudanças conformacionais. No espectro registrado a $4,85\text{ GPa}$ (figura (5.1)(b)) parece, de fato, existir duas bandas, porém, de acordo com a figura (5.2) (compressão), o que se observa é uma aproximação do modo associado a vibração de $\delta(\text{CCN})$ (378 cm^{-1}) ao modo do rocking do COO^- , o que também deve estar associado a uma transformação conformacional das moléculas mas, de uma forma distinta ao que foi reportado para a L-metionina e a DL-serina. Porém, esse comportamento não foi observado na descompressão de acordo com a figura (5.2).

5.0.7 Região entre 600 cm^{-1} e 1150 cm^{-1}

A figura (5.3) apresenta os espectros Raman da L-prolina em um experimento com o aumento (a) e com a diminuição da pressão (b). O pico de mais alta intensidade que se destaca neste espectro aparece em torno de 900 cm^{-1} e está associado à vibração do tipo “rocking” do NH_2 , $r(\text{NH}_2^+)$. Aumentando-se a pressão esta banda mantém a intensidade mais ou menos constante até cerca de $5,2\text{ GPa}$, a partir desse valor, sua intensidade diminui bastante. Isto pode ser interpretado como uma estabilidade do anel $\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{N}$ até este valor de pressão. Diminuindo-se a pressão observa-se que abaixo de $4,85\text{ GPa}$ a intensidade da banda $r(\text{NH}_2^+)$ é recuperada e permanece aproximadamente constante até o mais baixo valor de pressão obtido

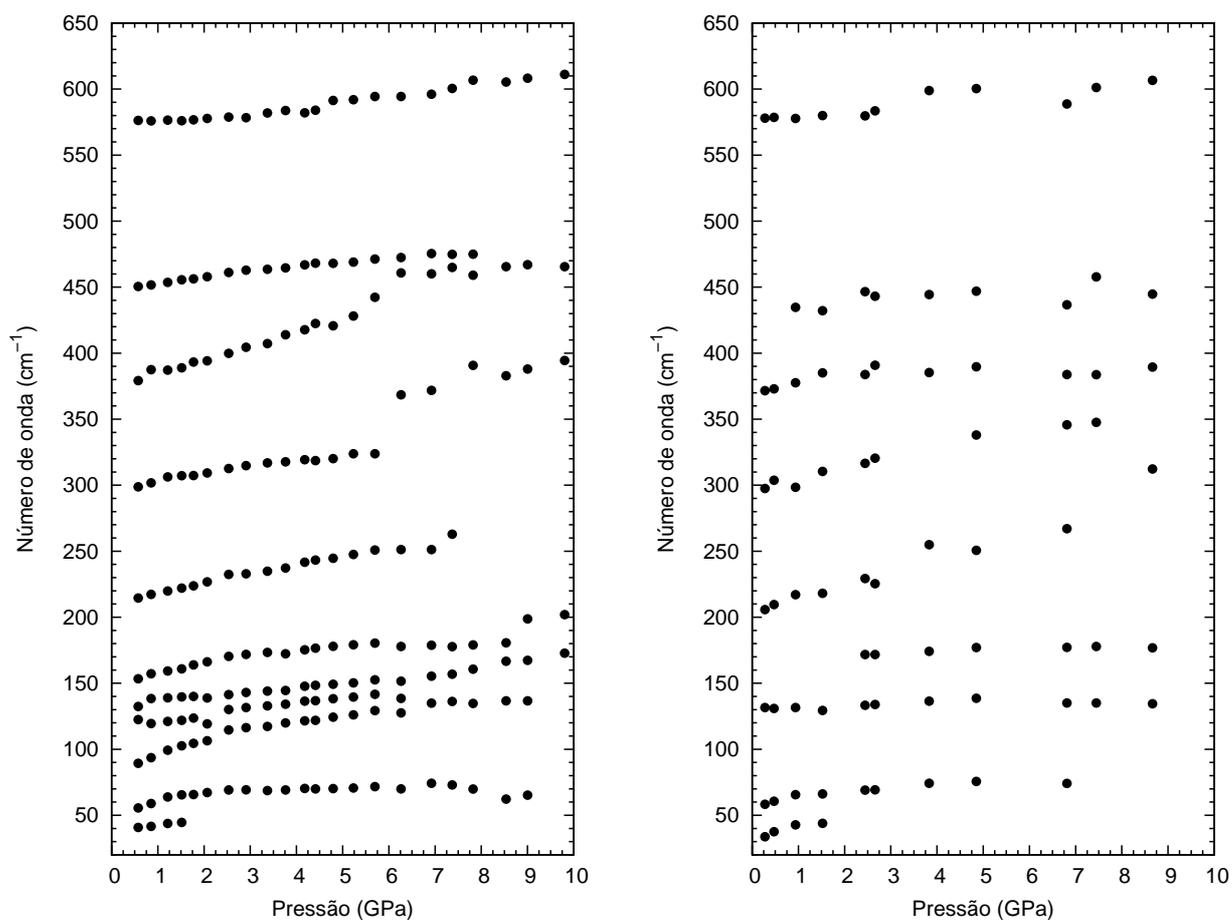


Figura 5.2: Evolução dos valores de número de onda com a pressão para o cristal de L-prolina entre 30 e 650 cm^{-1} . Compressão à esquerda, descompressão à direita.

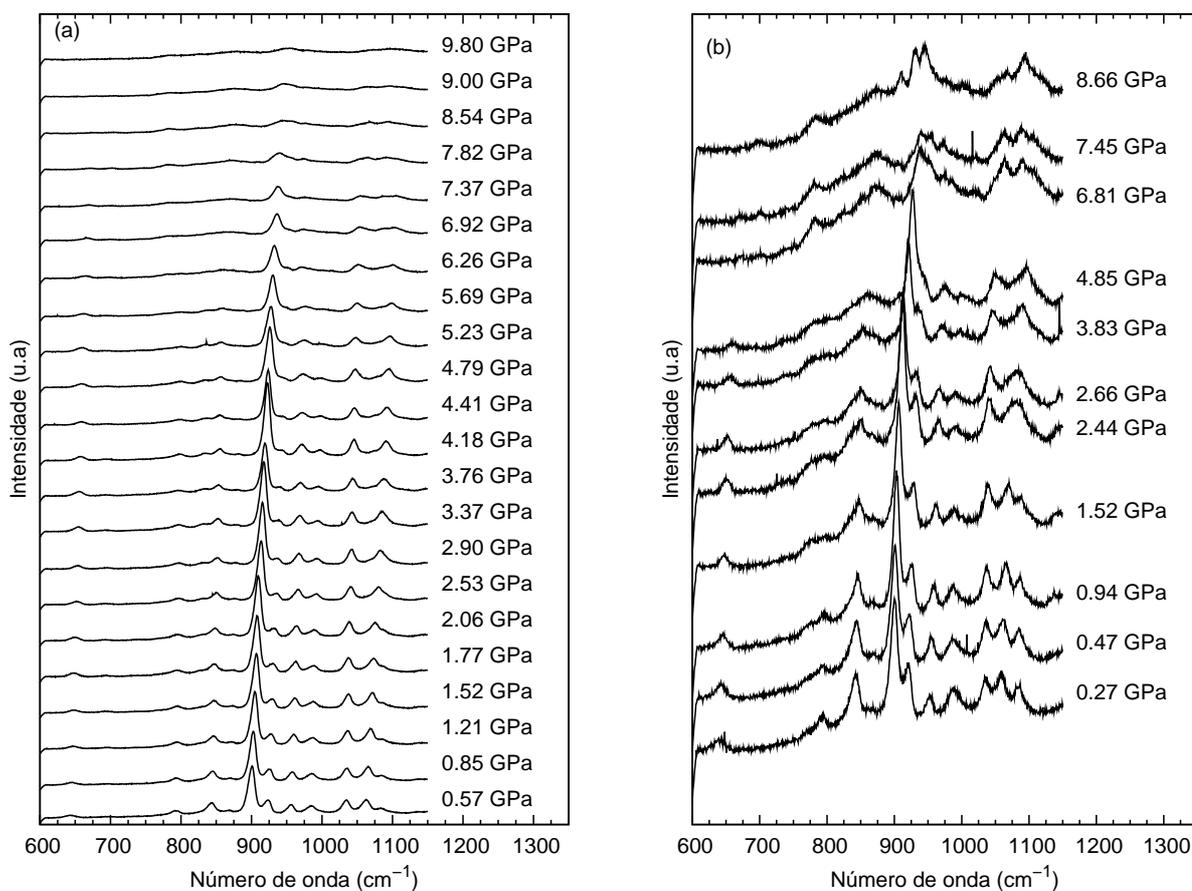


Figura 5.3: Evolução dos Espectros Raman com a pressão para o cristal de L-prolina entre 600 e 1150 cm^{-1} . Compressão em (a), descompressão em (b).

no experimento, ou seja, 0,27 GPa.

Outro aspecto de destaque na figura (5.3) diz respeito à banda associada ao “wagging” do CH_2 , $w(CH_2)$, que aparecem em torno de 1050 cm^{-1} e a banda em torno de 1036 cm^{-1} atribuída ao estiramento CCN , $\nu(CCN)$. Isto é mais claro nos espectros em que a pressão está diminuindo. Uma separação dessas bandas entre 2,44 e 1,52 GPa é claramente vislumbrado. A banda em $\sim 855\text{ cm}^{-1}$, que está associada ao “rocking” do CH_2 , $r(CH_2)$, também apresenta um aspecto de interesse. Quando se aumenta a pressão, a intensidade da banda vai diminuindo até que em aproximadamente 5,2 GPa ela está muito fraca. Diminuindo a pressão, a banda recupera a intensidade original, apontando novamente para um processo reversível.

Na figura (5.4)(compressão), temos vários aspectos dos gráficos a destacar. Primeiro se observa uma aproximação entre as frequências de “wagging” do $w(COO^-)$ ($\sim 650\text{ cm}^{-1}$) e de “scissoring” do COO^- ($sc(COO^-)$, $\sim 700\text{ cm}^{-1}$) até 5,2 GPa, depois, uma mudança de inclinação nas frequências associadas ao $\delta(esquel.)$ ($\sim 790\text{ cm}^{-1}$) e ao $r(CH_2)$ e um “splitting” em torno de 7,1 GPa na frequência atribuída ao estiramento da ligação CC ($\nu(CCN)$, 954 cm^{-1}). Finalmente, entre 2,5 e 4,0 GPa ocorre um desaparecimento da banda correspondente ao rocking do CH_2 ($\sim 1085\text{ cm}^{-1}$), observado tanto na compressão como na descompressão.

5.0.8 Região entre 1100 cm^{-1} e 1300 cm^{-1}

A figura (5.5) apresenta os espectros Raman em função da pressão no intervalo espectral entre 1100 e 1300 cm^{-1} . A região acima de 1300 cm^{-1} está excluída devido ao fato de nela ser dominante o espectro do diamante pertence à célula de pressão, em 1332 cm^{-1} . A figura (5.5 (a)) corresponde aos espectros nos quais a pressão é aumentada, enquanto que a figura (5.5 (b)), corresponde aos espectros obtidos com a diminuição da pressão. As bandas em torno de 1175 cm^{-1} estão associadas à vibração de “twisting” do CH_2 , $t(CH_2)$. Estas bandas ficam bem visíveis nos espectros até cerca de 7 GPa. Já a banda que é associada ao “wagging” do CH_2 , $w(CH_2)$, que aparece no espectro da pressão ambiente em 1235 cm^{-1} , à medida que a pressão aumenta, diminui de intensidade. Finalmente, ainda na figura (5.5 (b)) é possível observar-se uma banda em 1170 cm^{-1} que permanece visível até a pressão de 7GPa.

É interessante destacar que em muitos cristais de aminoácidos quando se aumenta a pressão até um certo valor, o sinal Raman diminui bastante. Por exemplo, investigação na L-valina [66] mostrou que em 6,6 GPa, o sinal Raman é praticamente nulo. Essa perda de sinal, na verdade, não é restrita a cristais de aminoácidos. Como outro exemplo, recentemente observou-se que cristais de topiramato, que é uma substância sintética utilizada como anti-convulsivo, quando submetido às condições de altas pressões em torno de 10 GPa, o sinal Raman vai a zero [70]. De

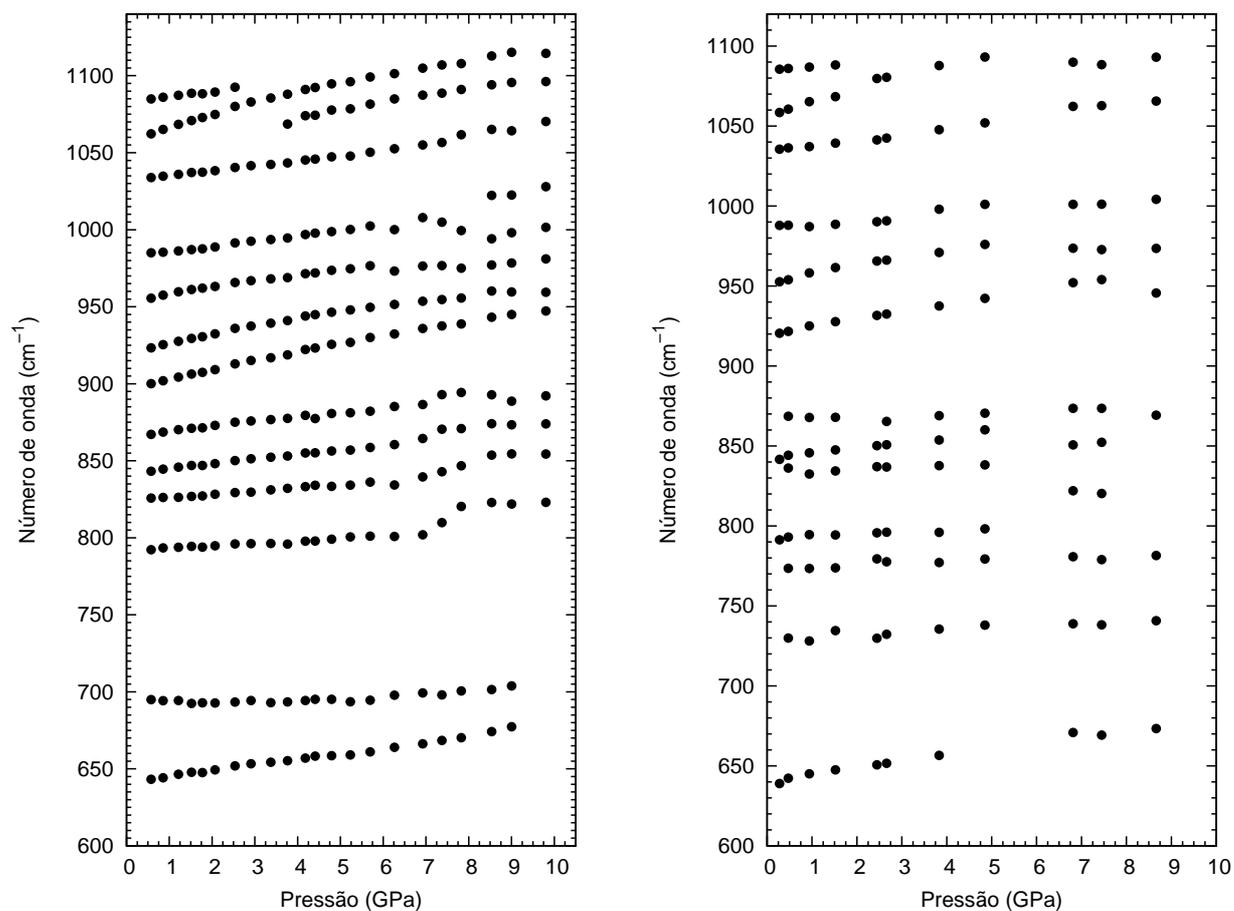


Figura 5.4: Evolução dos valores de número de onda com a pressão do cristal de L-prolina entre 600 e 1150 cm^{-1} . Compressão à esquerda, descompressão à direita.

uma forma geral, a explicação para esta perda de sinal está associada à desordens produzidas pela pressão, embora outros fatores também possam estar associados.

5.0.9 Região entre 1350 cm^{-1} e 1700 cm^{-1}

A figura (5.6) apresenta os espectros Raman de um cristal de L-prolina na região espectral entre 1350 e 1700 cm^{-1} num experimento aumentando a pressão (a) e num experimento diminuindo-se a pressão (b). A banda em 1380 cm^{-1} no espectro tomado a $0,57\text{ GPa}$ corresponde a uma vibração classificada como “twisting” do NH_2^+ , $t(\text{NH}_2^+)$. Esta banda vai perdendo intensidade à medida que a pressão aumenta. O último espectro no qual a referida banda é observada foi tomado a $5,2\text{ GPa}$. É interessante comentar que ao se diminuir a pressão sobre a amostra, a banda $t(\text{NH}_2^+)$ que era muito clara nos espectros iniciais, não aparece de uma forma muito nítida, embora seja possível percebê-la como uma pequena protuberância no pico intenso do diamante.

Já as bandas que são observadas entre 1400 e 1500 cm^{-1} podem ser associadas a vibrações do tipo “bending” (deformação) das unidades CH_2 , $\delta(\text{CH}_2)$. Elas aparecem nos espectros de mais baixas pressões como bandas muito próximas, mas à medida em que o experimento evolui, ou seja, a pressão aumenta, observa-se que as bandas vão se separando. Na pressão de $9,8\text{ GPa}$ as bandas do CH_2 em conjunto estão com uma largura de linha mais do dobro da largura de linha do espectro a $0,57\text{ GPa}$. Com a diminuição da pressão a largura de linha destas bandas diminui, mas não é mais possível observá-las como bandas distintas, como ocorria no início do experimento.

5.0.10 Região entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1}

Os espectros da L-prolina no intervalo de frequência entre 2800 e 3200 cm^{-1} em função da pressão em experimentos subindo (a) e diminuindo a pressão (b) são apresentadas 5.7. Nesta região, como visto anteriormente, são esperadas bandas associadas aos estiramentos CH e NH . A banda larga entre 2800 e 2900 cm^{-1} está associada ao líquido compressor, nujol, conforme investigações anteriores [70].

Observa-se que em torno de 3000 cm^{-1} existem duas bandas finas no espectro de $0,57\text{ GPa}$. Entre $1,5$ e $2,5\text{ GPa}$ claramente essas bandas sofrem uma separação além do aparecimento de uma nova banda a partir da banda mais intensa, ver a figura (5.8). É conhecido da literatura que modificações na região de altas frequências podem estar associados a mudanças conformacionais das moléculas do aminoácido na célula unitária [69]. De (5.8) observa-se, também um

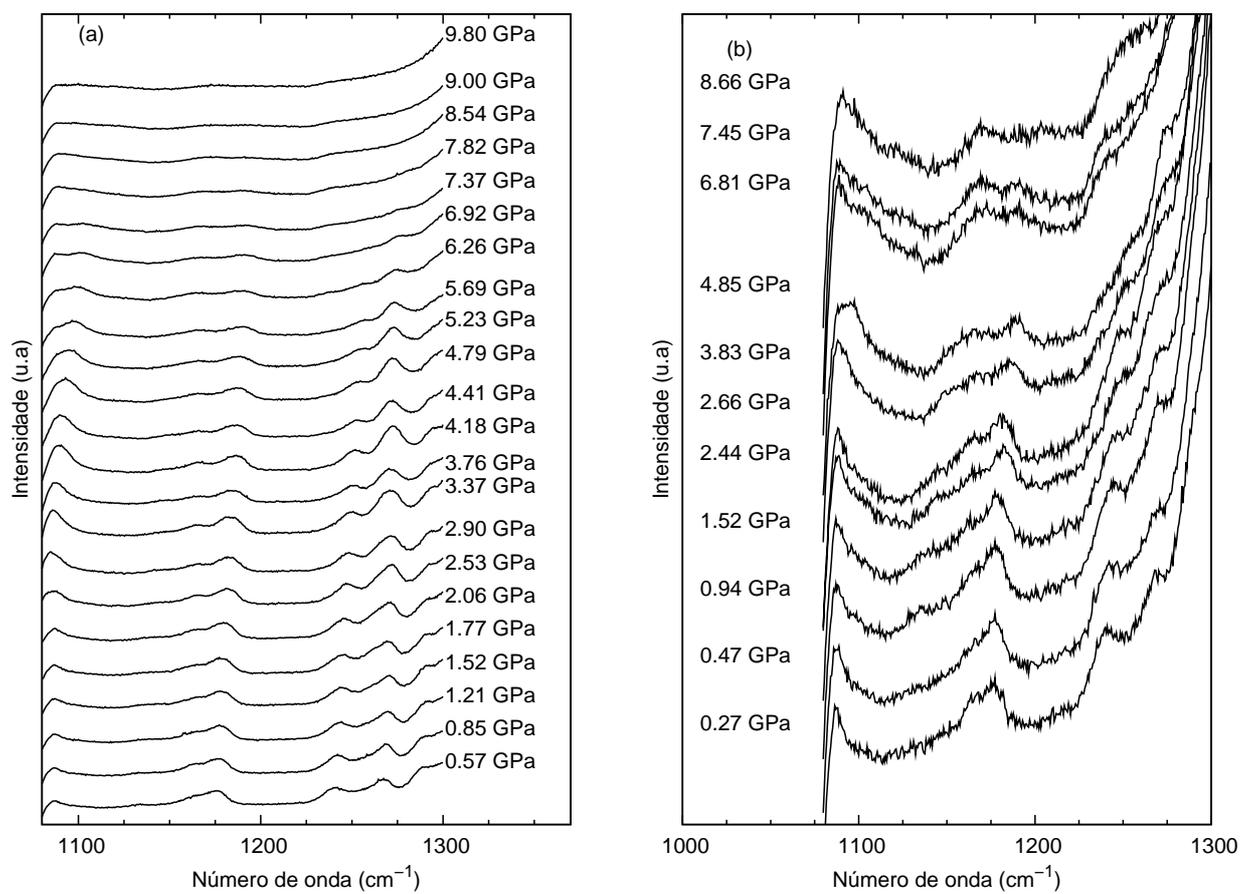


Figura 5.5: Evolução dos Espectros Raman com a pressão para o cristal de L-prolina entre 1100 e 1300 cm⁻¹. Compressão em (a). Descompressão, em (b).

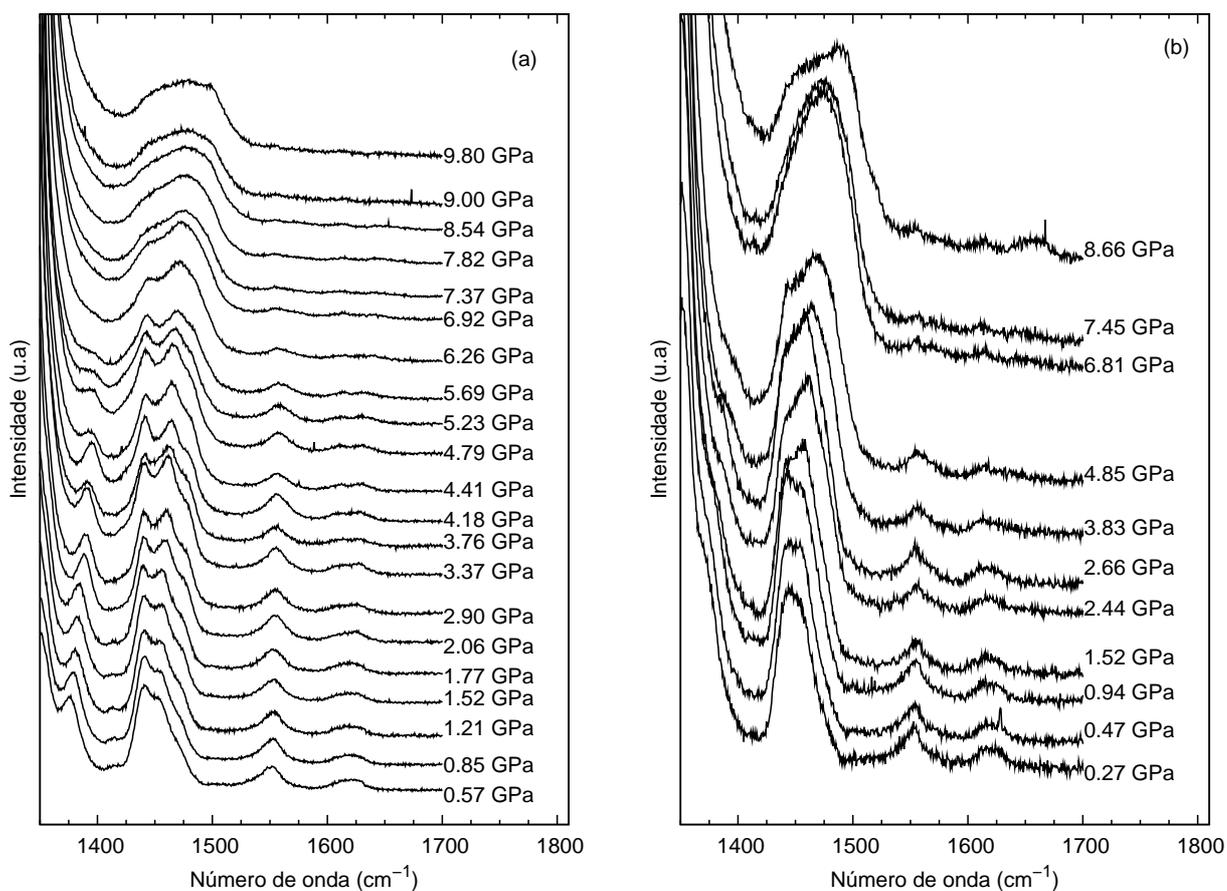


Figura 5.6: Evolução dos espectros Raman com a pressão para cristal de L-prolina entre 1350 e 1700 cm⁻¹. Em (a), compressão. Em (b), decompressão.

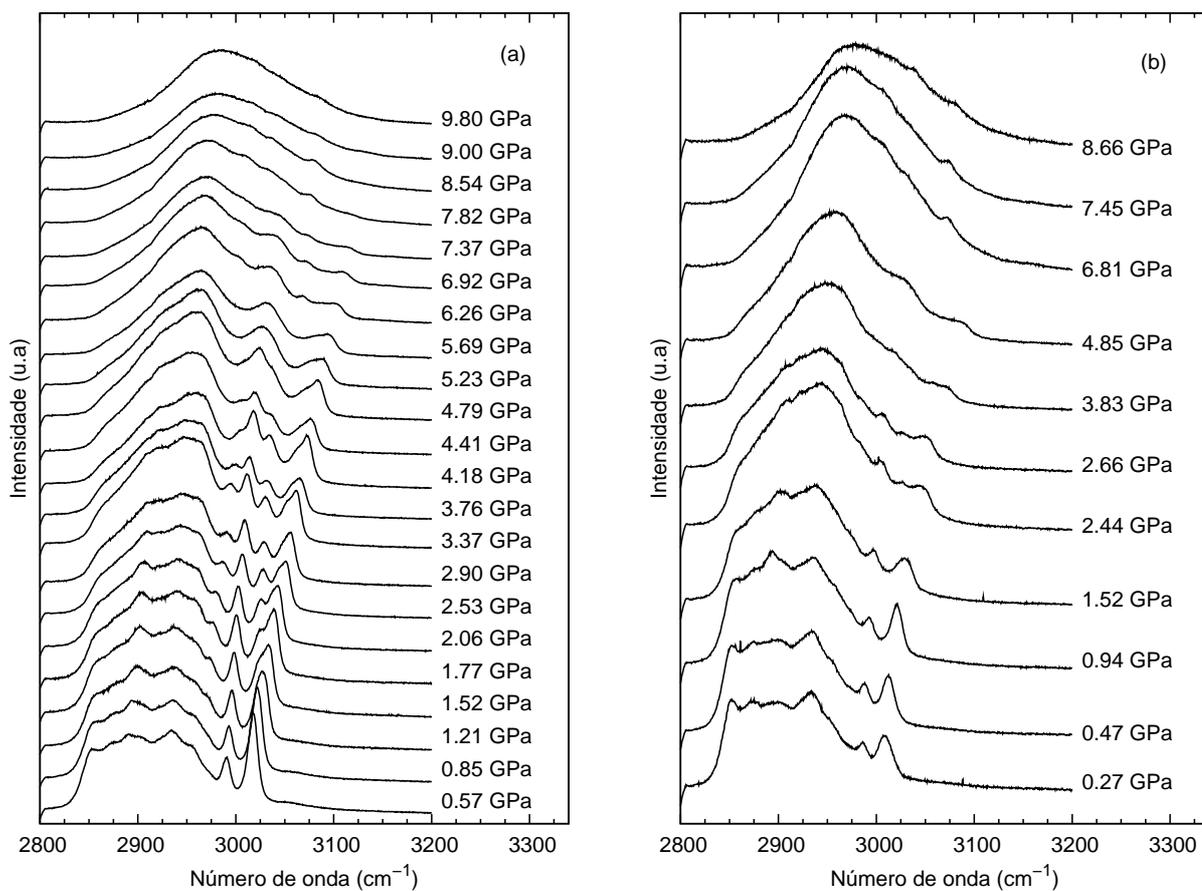


Figura 5.7: Espectros Raman com a pressão para o cristal de L-prolina entre 2800 e 3200 cm⁻¹. Em (a), compressão. Em (b), descompressão.

claro desaparecimento das frequências associadas às bandas *NH* na região entre 1,5 e 2,5 GPa, em correlação com o comportamento relatado anteriormente na região dos modos da rede e em conexão com as ligações de hidrogênio. Isto significa que em torno de 1,5 GPa as moléculas de L-prolina estão mudando de configuração na célula unitária e o efeito é reversível, conforme se pode verificar nas fig.(5.8) e fig.(5.7). Nesta última figura, podemos observar um interessante comportamento na região em torno de 5,2 GPa, em que as frequências das bandas associadas aos estiramentos *CH* entre 2900 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} , têm uma subida acentuada seguida de uma redução bem menor do valor de frequência. Além disso, próximo a 6,0 GPa, ocorre o surgimento de uma banda em torno de 3070 cm^{-1} . Esse comportamento juntamente com o surgimento dessa banda são também reversíveis, de acordo com o observado nas figura (5.8), descompressão.

Diante dos resultados de espectroscopia Raman em função da pressão nas cinco regiões anteriormente apresentadas, sugerimos que a L-prolina deva estar sofrendo uma transição de fase estrutural reversível entre 1,5 e 2,5 GPa com a clara modificação da conformação das moléculas na célula unitária do cristal, como observado pelo desaparecimento do modo da rede ($\sim 40 \text{ cm}^{-1}$) em torno de 1,52 GPa. O desaparecimento das bandas associadas aos estiramentos $\nu(\text{NH})$ na região entre 1,5 e 2,5 GPa assim como a separação das bandas relativas aos estiramentos da unidades *CH* em torno de 3000 cm^{-1} seguida do aparecimento de uma nova banda a partir da banda de estiramento mais intensa, reforça a ocorrência dessa transição de fase, pois os grupos *CH* e *NH* aos quais pertencem essas bandas estão associados às ligações de hidrogênio e mudanças nessas ligações estão correlacionadas à mudanças nos modos da rede. Os resultados também apontam para uma possível modificação conformacional acima da pressão de 5,2 GPa. Os principais indícios é a redução de intensidade do modo associado à vibração de “rocking” ($\nu(\text{NH}_2^+)$) que a partir de 5,2 GPa tem sua intensidade, a qual antes de 5,2 GPa era praticamente constante, reduzida consideravelmente. Esse fenômeno pode estar associado a mudança na conformação do anel C-C-C-N (anel pirrolidínico). Outro indício ocorre em torno de 5,2 GPa, com mudanças nas inclinações das curvas de número de onda com a pressão. Estas curvas estão associadas com algumas bandas classificadas como estiramentos do grupo *CH*.

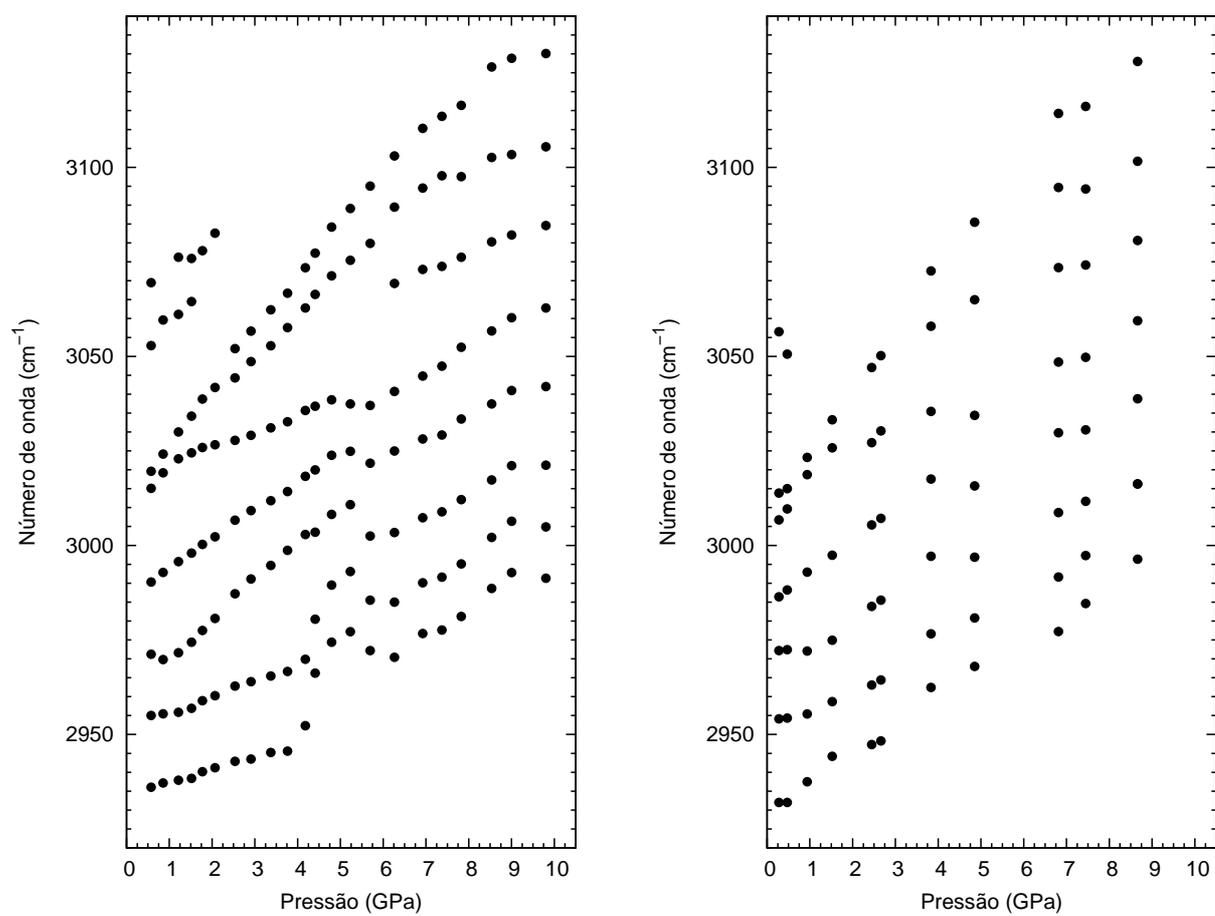


Figura 5.8: Evolução dos valores de número de onda para o cristal de L-prolina entre 2800 e 3200 cm⁻¹. Compressão, à esquerda e à direita, decompressão.

6 *Conclusões e Perspectivas*

Neste trabalho, realizamos a identificação e classificação dos modos Raman de amostras policristalinas de L-prolina através do método comparativo de classificação baseando-se, em estudos anteriores feitos com a L-prolina [56, 59, 62] e com outros aminoácidos, tais como a L-leucina, L-isoleucina e L-valina [8, 58, 61].

As medidas de espalhamento Raman em função da pressão hidrostática foram realizadas no intervalo de 0,57 a 9,80 GPa (compressão) e de 9,80 a 0,27 GPa (descompressão). O meio compressor hidrostático utilizado foi o óleo mineral. A partir do que foi observado, sugerimos que os cristais de L-prolina devem sofrer uma transição de fase estrutural reversível entre 1,5 e 2,5 GPa com uma clara modificação da conformação das moléculas na célula unitária do cristal, como observado pelo desaparecimento do modo da rede ($\sim 40 \text{ cm}^{-1}$) em torno de 1,52 GPa. O desaparecimento das bandas associadas aos estiramentos $\nu(NH)$ na região entre 1,5 e 2,5 GPa assim como a separação das bandas relativas aos estiramentos das unidades CH em torno de 3000 cm^{-1} seguida do aparecimento de uma nova banda a partir da banda de estiramento mais intensa, reforça a ocorrência dessa transição de fase, pois os grupos CH e NH aos quais pertencem essas bandas estão associados às ligações de hidrogênio e mudanças nessas ligações estão correlacionadas às mudanças nos modos da rede. Os resultados também apontam para uma possível modificação conformacional acima da pressão de 5,2 GPa. Os principais indícios são a redução de intensidade do modo associado à vibração de “rocking” ($\nu(NH_2^+)$) que a partir de 5,2 GPa tem sua intensidade, a qual antes de 5,2 GPa era praticamente constante. Esse fenômeno pode estar associado com mudanças na conformação do anel $C-C-C-N$ (anel pirrolidínico). Outro indício ocorre em torno de 5,2 GPa, com mudanças nas inclinações das curvas de número de onda com a pressão. Estas curvas estão associadas com algumas bandas classificadas como estiramentos do grupo CH .

Como perspectivas podemos citar, a expectativa de se estudar a L-prolina no intervalo de pressão entre 0 e 10 GPa com técnicas de difração de raios-X ou de difração de nêutrons com o objetivo de se confirmar as novas estruturas de altas pressões do material. Para complementar o trabalho medidas de espalhamento Raman em função de altas e baixas temperaturas também

deverão ser realizadas, assim como medidas em cristais da mesma família como a D-prolina e DL-prolina.

Referências Bibliográficas

- 1 MEI, J. R. *Projeto e desenvolvimento de uma máquina com extremos de diamante para a geração de altas pressões hidrostáticas (10 GPa)*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Materiais, Campinas, 1993.
- 2 SARAIVA, G. D. *Irreversibilidade Estrutural em Cristais de $KSc(MO_4)_2$ Induzida por Pressão Hidrostática*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Fortaleza, 2004.
- 3 MYUNG, S. et al. DL-proline. *Acta. Crystallogr. C.*, v. 61, p. o506, 2005.
- 4 HAYASHI, Y. et al. Large nonlinear effect observed in the enantiomeric excess of proline in solution and that in the solid state. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 45, p. 4593, 2006.
- 5 MARTIGNONI, E. et al. Homocysteine and Parkinson's disease: a dangerous liaison? *J. Neural. Sci.*, v. 257, p. 31, 2007.
- 6 PAL, R. et al. Elevated levels of brain-pathologies associated with neurodegenerative diseases in the methionine sofoxide reductase. A knockout mouse. *Exp. Brain. Res.*, v. 180, p. 765, 2007.
- 7 VAN BRUMMELEN, R.; DU TOIT, D. L-methionine as immune supportive supplement: a clinical avaluation.
- 8 FAÇANHA FILHO, P. F. *Estudo de espalhamento Raman em cristais de L-leucina submetidos a altas temperaturas e a altas pressões*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Fortaleza, 2007.
- 9 SIMPSON JR, H. J.; MARSH, R. E. The crystal structure of L-alanine. *Acta. Crystallogr.*, v. 20, p. 550, 1966.
- 10 DESTRO, R.; MARSH, R. E.; BIANCHI, R. A low-temperature (23 k) study of L-alanine. *J. Phys. Chem.*, v. 92, p. 966, 1988.
- 11 LEHMAN, M. S. et al. Precision neutron diffraction structure determination of protein and nucleic acid components. I. Crystal and molecular structure of the amino acid L-alanine. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 94, p. 2657, 2008.
- 12 MIGLIORI, A. et al. Anomalous temperature dependence in the raman spectra of L-alanine: Evidence for dynamic localization. *Phys. Rev. B*, v. 38, p. 13464, 1988.
- 13 BANDEKAR, J. et al. The temperature-dependence of the far-infrared spectra of L-alanine. *Spectroc. Acta A*, v. 39, p. 357, 1983.

- 14 WANG, C. H.; STORMS, R. D. Temperature-dependent Raman study and molecular motion in L-alanine single crystal. *J. Chem. Phys.*, v. 55, p. 3291, 1971.
- 15 MICU, M. A. et al. Collective vibrations in crystalline L-alanine. *J. Phys. Chem.*, v. 99, p. 5645, 1995.
- 16 KWOK, R. S.; MAXTON, P.; MIGLIORI, A. Thermal conductivity of single crystal L-alanine. *Sol. State Commun.*, v. 74, p. 1193, 1990.
- 17 BARTHES, M. et al. Breathers or structural instability in solid L-alanine: a new IR and inelastic neutron scattering vibrational spectroscopic study. *J. Phys. Chem. A*, v. 106, p. 5230, 2002.
- 18 SOUZA, J. M. et al. Structural isotopic effects in the smallest chiral amino acid: observation of a structural phase transition in fully deuterated alanine. *J. Phys. Chem. B*, v. 111, p. 5034, 2007.
- 19 TEIXEIRA, A. M. R. et al. High-pressure Raman study of L-alanine crystal. *Sol. State Commun.*, v. 116, p. 405, 2000.
- 20 BOLDYREVA, E. V. et al. Polymorphism of glycine. Thermodynamics aspects. Part I. Relative stability of the polymorphs. *J. Therm. Anal. Cal.*, v. 73, p. 409, 2003.
- 21 FREIRE, P. T. C. Pressure-induced phase transitions in crystalline amino acids. Raman spectroscopy and X-ray diffraction. In: *Lectures Notes of 41st. Course of High-pressure Crystallography*. Erice, Itália: [s.n.], 2009. p. 165.
- 22 LANG, F. Mechanisms and significance of cell volume regulation. *J. Am. Coll. Nutr.*, v. 26, p. 613S, 2007.
- 23 HARE, P. et al. Proline synthesis and degradation: a model system for elucidating stress-related signal transduction. *J. Exp. Bot. Cal.*, v. 50, p. 413, 1999.
- 24 PAQUIN, R.; PELLETIER, G. Cold-acclimation of alfalfa (*Medicago-media pers.*) under field conditions. 1. Variations of the free proline content of leaves and crowns. *Physiol. Veg.*, v. 19, p. 103, 1981.
- 25 YOSHIBA, Y. et al. Regulation of levels of proline as an osmolyte in plants under water stress. *Plant Cell Physiol.*, v. 38, p. 1095, 1981.
- 26 TROITZSCH, R. Z. et al. Molecular mechanisms of cryoprotection in aqueous proline: Light scattering and molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. B*, v. 112, p. 4290, 2008.
- 27 RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. *Nature(London)*, v. 121, p. 501, 1928.
- 28 LANDSBERG, G. S.; MANDELSTAM, L. I. Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen. *Naturwiss.*, v. 16, p. 557, 1928.
- 29 MOKROSS, B. J. *Introdução à dinâmica de rede e espalhamento Raman, Comunicações Científicas*. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, setembro 1976.
- 30 KITTEL, C. *Introdução à física do estado sólido*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

- 31 PARAGUASSU, W. *Estudo de propriedades estruturais e vibracionais de molibidatos e tungstatos em função da pressão hidrostática*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Fortaleza, 2004.
- 32 SUSHCHINSKII, M. M. *Raman spectra of molecules and crystals*. London: Israel program for scientific translations, 1972.
- 33 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. New York: Saunders College Publishing, 1976.
- 34 WATSON, J. D. *Molecular Biology of The Gene*. New York: Benjamin, 1965.
- 35 BOLDYREVA, E. V. High-pressure studies of the hydrogen bond networks in molecular solids. *J. Mol. Struct.*, v. 700, p. 151, 2004.
- 36 ISAACS, E. D. et al. Covalency of the hydrogen bond in ice: a direct X-ray measurement. *Phys. Rev. Lett.*, v. 82, n. 3, p. 600, 1999.
- 37 BOLDYREVA, E. V. Simple model of hydrogen bonding. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 97, p. 6921, 1975.
- 38 ICHIKAWA, M. The O-H vs O...O distance correlation, the geometric isotope effect in OHO bonds, and its application to symmetric bonds. *Acta Crystallogr. B*, v. 34, p. 2074, 1978.
- 39 LI, X.; LIU, L.; SCHLEGEL, H. B. On the physical origin of blue-shifted hydrogen bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 124, p. 9639, 2002.
- 40 TULIP, P. R.; CLARK, S. J. Structural and electronic properties of L-amino acids. *Phys. Rev. B*, v. 71, p. 195117, 2005.
- 41 CSASZAR, A. G. Conformers of gaseous α -alanine. *J. Phys. Chem.*, v. 100, p. 3541, 1996.
- 42 SCHADE, B.; FUHRHOP, J. H. Amino acid networks. *New J. Chem.*, p. 97–104, 1998.
- 43 DONOHUE, J. The hydrogen bond in organic crystals. *J. Phys. Chem.*, v. 56, p. 502, 1952.
- 44 KRAEMER, A. C. *Efeitos da Aplicação de Altas pressões sobre compostos com Estrutura de Escuterudita*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Porto Alegre, 2003.
- 45 WEINSTEIN, B. A.; ZALLEN, R. Pressure-Raman effects in covalent and molecular solids. In: CARDONA, M.; GÜNTHERODT, G. (Ed.). *Light Scattering in Solids IV. Electronic scattering, Spin Effects, SERS, and morphic effects*. New York: Springer, 1982, (Topics in Applied Physics, v. 54). cap. 8, p. 463.
- 46 ZALLEN, R.; SLADE, M. L. Influence of pressure and temperature on phonons in molecular chalcogenides: Crystalline As_4S_4 and S_4N_4 . *Phys. Rev. B*, v. 18, p. 5775, 1978.
- 47 MENDES FILHO, J. *Espalhamento Raman e Transição de fase β — $LiIO_3$* . Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, 1984.

- 48 JANCZAK, W.; LUGER, P. L-proline monohydrate at 100 K. *Acta. Crystallogr. C.*, v. 53, p. 1954, 1997.
- 49 JAYARAMAN, A. The diamond-anvil high-pressure cell. *Scientific American*, v. 250, n. 4, p. 42, 1984.
- 50 MAO, H. K. et al. Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar. *J. Appl. Phys.*, v. 49, p. 3276, 1978.
- 51 JAYARAMAN, A. Diamond-anvil cell and high-pressure physical investigations. *Rev. Mod. Phys.*, v. 55, n. 1, p. 65, 1983.
- 52 WRIGHT, B. A.; COLE, P. A. Preliminary examination of the crystal structure of L-proline. *Acta. Crystallogr.*, v. 2, p. 129, 1949.
- 53 MITSUI, Y.; TSUBOI, M.; IITAKA, Y. The crystal structure of DL-proline hydrochloride. *Acta. Crystallogr. B.*, v. 25, p. 2182, 1969.
- 54 ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. *J. Raman. Spectrosc.*, v. 10, p. 253, 1981.
- 55 TARAKESHWAR, P.; MANOGARAN, S. Vibrational frequencies of proline and hydroxyproline. An ab initio study. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, v. 365, p. 167, 1996.
- 56 HERLINGER, A. W.; LONG, T. V. Laser Raman and infrared spectra of amino acids and their complexes. III. Proline and bisprolinato complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 92, p. 6481, 1970.
- 57 MORENO, A. J. D. *Estudos de Transições de Fase por Espectroscopia Raman em Monocristais de L-Asparagina Monohidratada*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Fortaleza, 1996.
- 58 LIMA JR, J. A. *Propriedades Vibracionais de Cristais de L-Valina*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Fortaleza, 2004.
- 59 KAPITAN, J. et al. Proline zwitterion dynamics in solution, glass, and crystalline state. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, p. 13451, 2006.
- 60 FAÇANHA FILHO, P. F. et al. High temperature Raman spectra of L-leucine crystals. *Braz. J. Phys.*, v. 38, p. 131, 2008.
- 61 ALMEIDA, F. M. et al. Raman spectra of L-isoleucine crystals. *J. Raman. Spectrosc.*, v. 37, p. 1296, 2006.
- 62 ZHANG, P. et al. Neutron spectroscopic and Raman studies of interaction between water and proline. *Chemical Physics*, v. 345, p. 196, 2008.
- 63 MORENO, A. J. D. et al. Raman scattering studies of monohydrated L-asparagine. *Braz. J. Phys.*, v. 29, p. 380, 1999.
- 64 SILVA, B. L. et al. Polarized raman spectra and infrared analysis of vibrational modes in L-threonine crystals. *Braz. J. Phys.*, v. 28, p. 19, 1998.

- 65 SILVA, B. L. et al. High-pressure Raman spectra of L-threonine crystal. *J. Raman Spectrosc.*, v. 31, p. 519, 2000.
- 66 SILVA, J. H. et al. Stability of the crystal structure of L-valine under high pressure. *Phys. Stat. Sol. B*, v. 246, p. 553, 2009.
- 67 FAÇANHA FILHO, P. F. et al. Pressure-induced phase transitions in L-leucine crystal. *J. Raman Spectrosc.*, v. 40, p. 46, 2009.
- 68 MURLI, C.; VASSANTHI, R.; SHARMA, S. M. Raman spectroscopic investigations of DL-serine and DL-valine under pressure. *Chem. Phys.*, v. 331, p. 77, 2006.
- 69 LIMA JR, J. A. et al. High pressure raman spectra of L-methionine crystal. *J. Raman Spectrosc.*, v. 39, p. 1356, 2008.
- 70 SENA JR, D. M. *Propriedades Vibracionais e Térmicas do Topiramato Cristalino*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Fortaleza, 2008.

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](#)