



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CÉSAR RODRIGUES FERNANDES

**ESPALHAMENTO RAMAN DEPENDENTE DA TEMPERATURA EM
CRISTAIS DE ÁCIDO DL-ASPÁRTICO**

FORTALEZA
2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

CÉSAR RODRIGUES FERNANDES

**ESPALHAMENTO RAMAN DEPENDENTE DA TEMPERATURA EM
CRISTAIS DE ÁCIDO DL-ASPÁRTICO**

Dissertação apresentada ao curso de Pós Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Fortaleza – CE
fevereiro de 2010

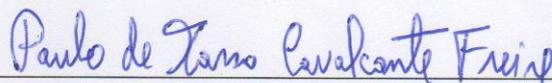
César Rodrigues Fernandes

**Espalhamento Raman dependente da temperatura em
cristais de ácido DL-aspártico**

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.

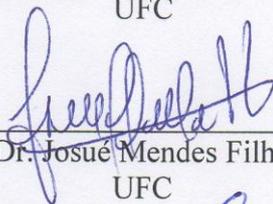
Aprovada em 19 / 02 / 2010

BANCA EXAMINADORA



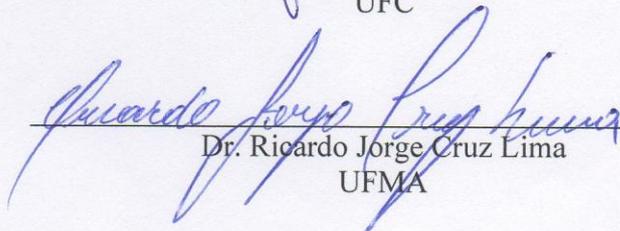
Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire - Orientador

UFC



Dr. Josué Mendes Filho

UFC



Dr. Ricardo Jorge Cruz Lima

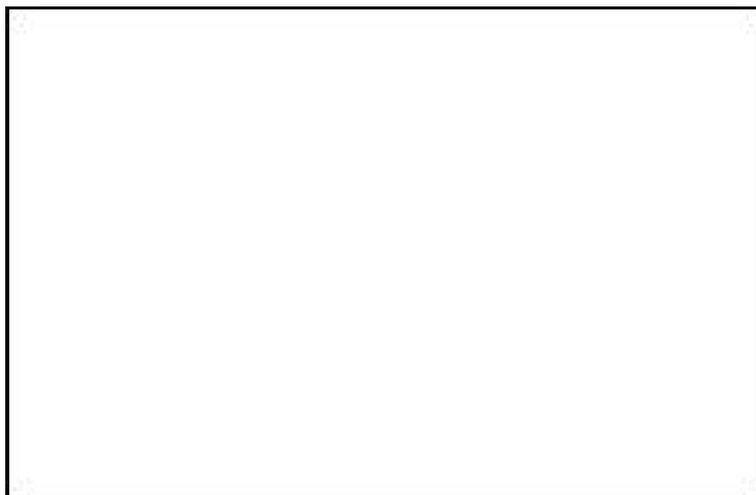
UFMA

DEDICATÓRIA

À minha família e

Aos estudantes, professores, pesquisadores,
em escolas e universidades brasileiras, que
lutam por um Brasil em que o povo seja
instruído e cuja ciência seja dita excelente em
qualquer parte do mundo.

Ficha catalográfica

A large, empty rectangular box with a thin black border, positioned below the section header. It is intended for a catalog card or similar information.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por tudo, a meus pais pela educação, à minha esposa Sandra por seu incentivo em todos os momentos e:

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro preciso;

À Secretaria de Educação do Estado do Ceará pelo incentivo;

Ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará pela realização e por minha admissão ao curso;

Ao professor Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire, por sua orientação, pelo exercício da coordenação, pela excelência nas disciplinas ministradas, oportunidades de viagens e por seu incomparável cuidado e respeito com os estudantes, grande pai e grande cientista, a este minha gratidão irrestrita;

Ao professor Dr. Josué Mendes Filho por seu conhecimento, habilidade, liderança, recomendação, confiança e energia na pesquisa científica;

Ao professor Dr. Paulo Sérgio Pizani pelas medidas de espectroscopia Raman a baixas temperaturas, acolhida na Universidade Federal de São Carlos, discussões valiosas e atenção incomum;

Ao professor Dr. Alejandro Pedro Ayala por seu conhecimento e precisão no ensino de física do estado sólido e teoria de grupos;

Ao professor Dr. Jeanlex Soares de Sousa por suas lições de mecânica quântica em aulas com diálogo aberto e valorização dos discentes;

Ao professor Dr. Euclimar Passos da Silva por suas lições de eletrodinâmica clássica, disposição e transparência aos estudantes;

A todos os meus professores de graduação aos quais devo minha formação básica;

A todos os meus professores e colegas de especialização aos quais sou deveras grato, dado o grau de humanização ali observado;

À professora Dra. Eloneid Felipe Nobre de quem fui aluno tanto na graduação quanto na especialização, sempre cobrando, mas não deixando de incentivar, sempre exigente, mas também capaz de elogiar e ajudar, a esta também devo enorme gratidão;

Aos professores Dr. Nildo Loiola Dias, Dr. Marcos Antônio Araújo Silva, Dr. Giovanni Cordeiro Barroso, fundamentais no curso de especialização;

Aos professores Cleuton Freire e José Carlos Parente de Oliveira por acreditarem em mim quando estudante de graduação;

Ao estudante de doutorado Adelmo Santiago Sabino, por sua amizade, por acreditar em mim, me incentivar ao ingresso e realização do mestrado, pelo excelente convívio, conselhos valiosos e discussões importantes;

Aos colegas de gabinete pelo excelente convívio, amizade e interessantes discussões: Janilson dos Santos Coelho, José Robson Maia, Daniel de Matos Alves e Francisco Eduardo de Sousa Filho, esse sempre transmitindo bom humor e paciência;

À estudante de doutorado Gardênia de Sousa Pinheiro pela realização das medidas de calorimetria diferencial de varredura e disposição;

Ao estudante de doutorado Cleânio da Luz Lima pela realização de medidas de espectroscopia Raman a altas temperaturas, discussões experimentais importantes e disposição;

Ao estudante de doutorado Ricardo de Oliveira Gonçalves pela amizade e pelo crescimento dos cristais;

Ao estudante de doutorado Bruno Tavares de Oliveira Abagaro, pela amizade, realização de medidas, inúmeras dicas e por estar sempre disposto a participar e colaborar;

Ao Professor Dr. José Marcos Sasaki e sua equipe pelas medidas de Raios-X;

A todos os funcionários do Departamento de Física, em especial à Rejane Ramos Coelho e à Ana Cleide Ferreira Sampaio;

E por fim agradeço também a meus colegas de mestrado pelo excelente convívio, pela amizade, e pelo compartilhamento de problemas e de soluções.

*“Alegria é para o homem
dar boa resposta, e quão
boa é a palavra a seu
tempo.”*

Provérbios 15:23

RESUMO

Nesta dissertação são apresentados resultados de espalhamento Raman em cristais de ácido DL-aspártico sob diversas condições de temperatura. O ácido DL-aspártico ($C_4H_7NO_4$) cristaliza-se no grupo espacial C_{2h}^6 com oito moléculas por célula unitária, existindo portanto 128 átomos na célula unitária que darão origem a 384 modos normais de vibração. Destes um total de 192 modos são Raman ativos, que poderiam ser observados nos espectros não polarizados, mas que por diversos fatores apenas parte desses modos é observada. Fez-se a identificação tentativa de todos os modos normais de vibração que aparecem no intervalo espectral entre 50 e 3200cm^{-1} e um estudo com variação de temperatura entre 10 e 433K. O intervalo compreendido entre 0 e 150cm^{-1} é de extrema importância para detecções de transições de fase estrutural pois contém os modos de vibração da rede. No caso do ácido DL-aspártico ocorreu uma inversão de intensidade para os modos em 82 e 87cm^{-1} , considerando os extremos do intervalo de temperatura medido. Tal inversão foi interpretada como uma pequena mudança conformacional, nada associado a transição. Com exceção desse fato não ocorreram anomalias, nem aparecimento ou surgimento de modos nessa região, o que apontou para a estabilidade do material. Outro evento ocorreu nessa região: as bandas em 116 e 132cm^{-1} , bastante distintas a baixíssimas temperaturas ($< 150\text{K}$) tornam-se indistinguíveis a 200 K. Tal fato não pode ser associado a uma transição de fase pois o próprio alargamento das linhas, consequência do aumento da temperatura, implica a superposição dos modos. Some-se a isso o fato de que nas vibrações de torção do NH_3 e *rocking* do CO_2^- (modos associados às ligações de hidrogênio) ter-se observado linearidade nas curvas frequência-temperatura. Por fim realizou-se um estudo de calorimetria diferencial de varredura, confirmando-se o que havia sido observado pela espectroscopia Raman – a estabilidade da estrutura em todo o intervalo de temperatura investigado.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, aminoácido, ácido DL-aspártico, baixas temperaturas, altas temperaturas

ABSTRACT

This dissertation presents the results of Raman scattering in crystals of DL-aspartic acid under various temperature conditions. The DL-aspartic acid ($C_4H_7NO_4$) crystallizes in space group C_{2h}^6 with eight molecules per unit cell, so there are 128 atoms in the unit cell that give rise to 384 normal modes of vibration. Of these modes a total of 192 modes are Raman active, which could be observed in not polarized spectra, but by various factors only some of these modes are observed. We did an attempt identification of all normal modes of vibration that appears in the spectral range between 50 and 3200cm^{-1} and a study with variation in temperature between 10 and 433 K. The interval between 0 and 150 cm^{-1} is extremely important for detection of phase transitions because it contains the structural modes of vibration of the lattice. In the case of DL-aspartic acid there was a reversal of intensity for the modes at 82 and 87 cm^{-1} , in considering the extremes of temperature interval measured. This reversal was interpreted as a small conformational change, not associated with a phase transition. With exception of this reversal there were not anomalies, not appearance or disappearance of modes in this region, which pointed to the stability of the material. Another event occurred in this region: the bands at 116 and 132 cm^{-1} , very different at very low temperatures ($< 150\text{ K}$) become indistinguishable at 200 K. This fact can not be associated with a phase transition because the broadening of bands, arising from increasing temperatures, implies the superposition of modes. Added to this there is the fact that the torsional vibrations of the NH_3^+ and rocking of CO_2^- (modes associated with hydrogen bonds) behaved linearly in frequency-temperature curves. Finally we did a study of differential scanning calorimetry, which confirmed what had been observed by Raman spectroscopy - the stability of the structure throughout the temperature range investigated.

Keywords: Raman spectroscopy, amino acid, DL-aspartic acid, low temperatures, high temperatures

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: sistema massa mola	4
Figura 2.2: Pontos pretos representam os átomos em suas posições de equilíbrio, as setas indicam o deslocamento dos planos	5
Figura 2.3 (a): estiramento simétrico e (b): estiramento assimétrico	6
Figura 2.4 (a): <i>scissoring</i> e (b): <i>wagging</i>	6
Figura 2.5: (a): <i>twisting</i> e (b): <i>rocking</i>	7
Figura 2.6 vibração de torção	7
Figura 2.7 (a): estiramento simétrico <i>vs</i> (1337 cm^{-1}) e (b): estiramento assimétrico <i>vas</i> (2349 cm^{-1})	7
Figura 2.8 dobramento degenerado δd (667 cm^{-1})	7
Figura 2.9 (a) estiramento simétrico <i>vs</i> (3337 cm^{-1}) e (b) (950 cm^{-1})	8
Figura 2.10 estiramento degenerado <i>vd</i> (3414 cm^{-1})	8
Figura 2.11 dobramento degenerado δd (3414 cm^{-1})	8
Figura 2.12 estiramento do CH	8
Figura 3.1 Amostra do ácido DL-aspartico	11
Figura 3.2 Equipamento de calorimetria diferencial de varredura (DSC)	12
Figura 3.3 Esquema interno do forno do DSC 200F3 maia	12
Figura 3.4 (a): Amostra (esq.) e prensa (dir.) e (b) amostra (seta azul) sendo colada à base de cobre (seta verde)	14
Figura 3.5 Espectrômetro Raman por transformada de Fourier	15
Figura 3.6 (a) Compartimento onde a amostra é colocada (b) Esquema simplificado do espectrômetro FT-IR	15
Figura 3.7 Espectrômetro Raman T64000 (UFSCar) (Fabricante Horiba Jobin Yvon)	16
Figura 3.8 Criostato, a seta verde indica onde a amostra é colocada	16
Figura 3.9 Espectrômetro Raman T64000 (UFC)	17
Figura 3.10 Forno utilizado nas medidas a altas temperaturas	17

Figura 3.11 Amostra colocada no forno (seta verde)	17
Figura 4.1 Estrutura molecular do ácido aspártico	18
Figura 4.2 Estrutura tridimensional da molécula de ácido aspártico	18
Figura 4.3 Representação esquemática da célula unitária do cristal de ácido DL-aspártico com dados da ref. [16]	19
Figura 4.4 Estrutura molecular do ácido aspártico, mostrando 50% de probabilidade de deslocamento dos elipsóides	20
Figura 4.5 Diagrama de empacotamento do composto ácido DL-aspártico	20
Figura 4.6 Espectro Raman à temperatura ambiente no intervalo de 50 a 425 cm^{-1}	28
Figura 4.7 Espectro Raman à temperatura ambiente no intervalo de 425 a 750 cm^{-1}	30
Figura 4.8 Espectro Raman à temperatura ambiente no intervalo de 750 a 1700 cm^{-1}	32
Figura 4.9 Espectro Raman à temperatura ambiente no intervalo de 2800 a 3200 cm^{-1}	35
Figura 4.10 Espectros Raman no intervalo de 0 a 425 cm^{-1} para temperaturas entre 10 e 433 K	38
Figura 4.11 Espectros Raman no intervalo de 425 a 750 cm^{-1} para temperaturas entre 10 e 433 K	40
Figura 4.12 Espectros Raman no intervalo de 750 a 1700 cm^{-1} para temperaturas entre 10 e 433 K	42
Figura 4.13 Espectros Raman no intervalo de 2800 a 3200 cm^{-1} para temperaturas entre 10 e 433 K	44
Figura 4.14 Evolução dos espectros Raman no intervalo 50 a 425 cm^{-1}	45
Figura 4.15 Evolução dos espectros Raman no intervalo 425 a 750 cm^{-1}	45
Figura 4.16 Evolução dos espectros Raman no intervalo 750 a 1700 cm^{-1}	46
Figura 4.17 Evolução dos espectros Raman no intervalo 2800 a 3200 cm^{-1}	46
Figura 4.18 Movimento de torção do NH_3^+ e <i>rocking</i> do CO_2^-	49
Figura 4.19 Curva frequência x temperatura para o modo de torção do NH_3^+	50
Figura 4.20 Curva frequência x temperatura para o modo <i>rocking</i> do CO_2^-	50
Figura 4.21: Gráfico de DSC do ácido DL-aspártico a uma taxa de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Neste cristal são encontradas forma D- e L- do ácido aspártico	51

Figura A.1 Espectro eletromagnético	61
Figura B.1 entendendo o efeito Raman, o fóton espalhado pode ser mais, menos ou igualmente energético ao fóton incidente, dando origem aos espalhamentos Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes	64
Figura C.1 Arranjo óptico do Espectrômetro por transformada de Fourier Esquema básico do interferômetro	66
Figura C.2 Esquema para o Espectrômetro Raman dispersivo	66
Figura C.3 Modos de vibração para uma molécula planar	67
Figura E.1 Aminoácidos alifáticos	71
Figura E.2 aminoácidos (a) e estrutura básica (b), grupo amino, grupo carboxílico, hidrogênio e cadeia lateral R.	72
Figura E.3 demais aminoácidos	72
Figura E.4 Nomenclatura dos aminoácidos L (a) e D (b)	73
Figura F.1 Pontos de ebulição de alguns compostos com hidrogênio	75
Figura F.2 Diagrama esquemático das ligações e dos pares isolados	76
Figura F.3 duas moléculas de água formando uma ligação de hidrogênio	76
Figura F.4 as linhas pontilhadas indicam ligações de hidrogênio no ácido DL-aspártico .	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Dados cristalográficos do ácido DL-aspártico	21
Tabela 4.2: Coordenadas atômicas fracionais e isotrópicas ou parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente (\AA^2)	23
Tabela 4.3: Parâmetros de deslocamento atômico (\AA^2) do ácido DL-aspártico	23
Tabela 4.4: Parâmetros geométricos do ácido DL-aspártico (\AA , $^\circ$)	24
Tabela 4.5: Geometria da ligação de hidrogênio no ácido DL-aspártico (\AA , $^\circ$)	25
Tabela 4.6: Tabela de caracteres do grupo C_{2h}	26
Tabela 4.7: Classificação tentativas dos modos de vibração do ácido DL-aspártico ativos no Raman e observadas à temperatura ambiente	36
Tabela 4.8: Inclinação para as curvas frequência temperatura ($d\omega/dT$) supondo comportamentos lineares (método de regressão linear)	47
Tabela D.1: técnicas de análise térmica e informações obtidas	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCD (*Charge-Couple Device*): Dispositivo de carga acoplada, basicamente um sensor de fótons;

CHN (*CHN Analysis*): Forma de análise interessada somente na determinação do carbono, hidrogênio e nitrogênio numa amostra;

Dir.: Direita, Esq.: Esquerda;

DNA (*Deoxyribonucleic acid*): O ácido desoxirribonucléico é um composto orgânico cujas moléculas contêm as instruções genéticas que coordenam o desenvolvimento e funcionamento de todos os seres vivos e alguns vírus;

DSC (*Differential Scanning Calorimetry*): Calorimetria Diferencial Exploratória (vide apêndice D);

FTIR (*Fourier Transform Infrared*): Espectrômetro por transformada de Fourier no infravermelho;

IV: Infravermelho;

P. A.: Para análise;

pH: Potencial hidrogeniônico, medida da acidez ou basicidade;

pk: Logaritmo do recíproco da constante de equilíbrio numa reação específica;

Ref. : Referência;

Skel. (*Skeleton*): Esqueleto (da estrutura);

UFC: (Universidade Federal do Ceará);

UFSCar (Universidade Federal de São Carlos);

USB (*Universal Serial Bus*): Tipo de interface computacional largamente utilizado;

UV: Ultravioleta (vide apêndice A);

TGA (*Thermogravimetry Analysis*): Análise termogravimétrica, estudo da variação de massa em alta precisão mediante aquecimento;

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiv
SUMÁRIO	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
2.1 VIBRAÇÕES	4
2.1.1 Sistemas massa-mola	4
2.1.2 Vibrações moleculares	4
2.1.3 fônons	5
2.1.4 tipos de vibração e nomenclatura	6
2.1.5 unidades moleculares	7
2.1.5.1 modos do CO ₂	7
2.1.5.2 modos do NH ₃	8
2.1.5.3 modos do CH	8
2.2 ESPALHAMENTO RAMAN EM CRISTAIS DE AMINOÁCIDOS	9
2.3 OS CRISTAIS DE AMINOÁCIDOS	9
2.4 MEDIDAS TÉRMICAS EM CRISTAIS DE AMINOÁCIDOS	10
2.4.1 DSC	10
2.4.2 Espalhamento Raman com temperatura	10
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	11
3.1 A AMOSTRA DE ÁCIDO DL-ASPÁRTICO	11
3.2 MEDIDAS TÉRMICAS	11
3.2.1 Descrição dos equipamentos usados nas medidas de calorimetria diferencial exploratória (<i>DSC</i>)	11
3.3 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN	13

3.3.1 Descrição dos equipamentos usados nas medidas Raman a temperatura ambiente (<i>FTIR-Raman</i>)	14
3.3.2 Descrição dos equipamentos usados nas medidas Raman a baixas temperaturas	16
3.3.3 Descrição dos equipamentos usados nas medidas Raman a altas temperaturas...	17
4 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN EM CRISTAIS DE ÁCIDO DL-ASPÁRTICO	18
4.1 ESTRUTURA	18
4.2 TEORIA DE GRUPOS	26
4.3 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS À TEMPERATURA AMBIENTE E CLASSIFICAÇÃO DOS MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO	27
4.3.1 Espectros Raman à temperatura ambiente	27
4.3.2 Espectros Raman em função da temperatura	36
4.3.3 Vibrações de torção do NH_3^+ e <i>rocking</i> do CO_2^-	48
4.4 MEDIDAS DE DSC NOS CRISTAIS DE ÁCIDO DL-ASPÁRTICO	51
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	52
5.1 CONCLUSÕES	52
5.2 PERSPECTIVAS	52
REFERÊNCIAS	53
APÊNDICE A - Radiação eletromagnética e sua interação com a matéria	60
A.1 Descoberta da radiação	60
A.2 Quantização, espalhamentos e correspondência	61
APÊNDICE B - Espalhamento Raman	63
B.1 Efeito Raman	63
B.2 Regra de seleção	64
APÊNDICE C – Espectroscopia	65
C.1 Espectroscopia	65
C.2 Espectroscopia vibracional	66
APÊNDICE D - Análise térmica	68
D.1 Generalidades	68
D.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>DSC</i>)	69

APÊNDICE E - Proteínas, aminoácidos, nomenclaturas D e L	71
E.1 Proteínas, aminoácidos	71
E.2 Nomenclaturas D e L	73
APÊNDICE F - Ligações de hidrogênio	74
F.1 Breve histórico	74
F.2 Mecanismo	75
Referências do apêndice	78
ANEXO A	80
Glossário	82
Lista de símbolos	83

1 INTRODUÇÃO

Poucos cristais de aminoácidos tiveram suas propriedades físicas investigadas quando submetidos a temperaturas superiores a 300 K. Sabe-se, por exemplo, que a α -glicina e a L-alanina parecem ser estáveis no intervalo de 300 K a 500 K, embora um outro cristal de aminoácido alifático, a L-leucina, não o seja. De fato, medidas realizadas neste último cristal apontam a ocorrência de uma transição de fase estrutural em ~ 353 K, levando o mesmo de uma simetria C_2 para uma simetria C_s [1]. Um outro cristal de aminoácido investigado a altas temperaturas foi a L-valina; medidas de espalhamento Raman e espalhamento de nêutrons não apontam para nenhuma mudança estrutural, pelo menos até 423 K [2].

Entre os cristais hidratados de aminoácidos, é conhecido um estudo realizado na L-asparagina. H_2O . Como seria esperado num cristal hidratado, em alguma temperatura superior à ambiente, as moléculas de água tenderiam a deixar a estrutura cristalina. Observou-se no caso da L-asparagina. H_2O que acima da temperatura de 363 K o espectro Raman do material se modifica completamente, indicando que o cristal sofreu uma transição de fase, indo possivelmente para uma fase anidra [3].

O ácido L-aspártico é um dos principais constituintes das chamadas glicoproteínas acídicas e que estão presentes em quase todas as interfaces orgânica/inorgânica de espécies biomineralizadas como ossos, dentes, conchas de moluscos, entre outros [1 - 3]. Por conta disto, acredita-se que o ácido aspártico (e o ácido glutâmico) induzam a nucleação e sejam os agentes mediadores do crescimento de minerais [4].

O ácido D-Aspártico é um aminoácido fisiológico que ocorre na glândula pituitária e testículos e tem um papel na regulação da liberação e síntese de testosterona e hormônio luteinizante em humanos e ratos [18].

No ciclo da uréia, o primeiro caminho metabólico cíclico descoberto, um dos nitrogênios da uréia é transferido do aspartato.

O ácido aspártico contém um grupo carboxílico em suas cadeias laterais, o que o torna ácido. Possui um pK em torno de 4.4 e em pH fisiológico existe como íon aspartato. Está presente em muitas proteínas de importância biológica, uma delas o glucagon. O ácido aspártico entra na composição química do aspartame, conhecido aditivo alimentar utilizado para substituir o açúcar comum e tem maior poder de adoçar que a sacarose. É formado quimicamente por (L-fenilalanina e L-aspártico), ligados por um éster de metila (metanol). O ácido L-aspártico ingerido em altas doses pode causar distúrbios gastrintestinais, se inalado,

em contato com a pele, ou com os olhos, não são esperados efeitos adversos, mas pode naturalmente causar irritação mecânica nos olhos [30 - 31].

O ácido aspártico, juntamente com o ácido glutâmico, a tirosina, a lisina, a histidina e a arginina compõem o grupo de aminoácidos polares, que são os responsáveis por determinar a solubilidade e as propriedades polieletrônicas das proteínas [5]. Além disso, é conhecido que o ácido L-aspártico forma vários complexos com diversos metais, como o níquel e o manganês, o que o coloca como um interessante material de investigação no auxílio do entendimento da interação proteína-metal [6 - 7].

A dissolução do ácido L-Aspártico sob agitação intensa e moderada foi estudada e simulada. Encontrou-se uma equação de taxa de dissolução levando-se em conta a desintegração das moléculas da superfície dos cristais e transferência de massa à solução, no caso de policristais e monocristais [8].

Foram também realizados estudos estruturais do ácido aspártico tanto por difração de nêutrons [14] como de raios X [15 - 16]. Usando estática e dinâmica molecular estudou-se a estabilidade do ácido L-Aspártico em vácuo e em solução aquosa, de moléculas polares e não polares usando a teoria do funcional da densidade na aproximação de gradiente generalizado [17].

A cinética de policondensação térmica do ácido aspártico foi estudada usando *TGA* (Análise Termogravimétrica) e *DSC* (*Differential Scanning Calorimetry*) [19].

Por espectroscopia de infravermelho é mostrado que o ácido aspártico possui afinidade com cerâmicas e em sua presença o pó obtido é marcado por modificações significativas em sua morfologia. Os resultados indicaram que o material sintetizado possui potencialidades para aplicações na medicina e na odontologia [20].

Um complexo resultante da interação do ácido aspártico, metionina e cobre foi sintetizado e caracterizado. Os dados de *CHN* (Análise da quantidade de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio Análise) e *TGA* indicaram que foi formado um complexo misto do ácido aspártico e metionina e que ambos ligam-se de forma bidentada ao cobre. A complexação foi confirmada pelo deslocamento das bandas *d-d* observado no *UV* (ultravioleta) visível e pelos dados de infravermelho.[21]

As propriedades optoeletrônicas foram estudadas via medidas de absorção e fotoluminescência associadas a cálculos *ab-initio* onde, dentre outras coisas, verificou-se que os espectros de fotoluminescência apresentaram bandas centradas em 2,66 eV, 2,80 eV, 3,08 eV, e 3,53 eV e as medidas com variação de 2,4 a 300 K efetuadas nas amostras geraram espectros onde praticamente nenhuma das bandas de luminescência se alargou com a

diminuição da temperatura, indicando a não participação de fônons no processo de emissão de luz. [22]

Um procedimento para a síntese do ácido DL-Aspártico é encontrado em [23].

A importância do ácido aspártico expressa por suas aplicações e potencialidades nos campos físico, químico, biológico e industrial juntamente a quantidade de trabalhos acima citados motivam o estudo térmico espectroscópico realizado e aqui apresentado.

Esta dissertação está estruturada da seguinte maneira: No capítulo 2 são apresentados os fundamentos teóricos, onde se discutem os conceitos de vibração, fônons e espalhamento Raman em cristais. No capítulo 3 são apresentados os diversos equipamentos utilizados no trabalho. A descrição dos resultados experimentais e uma discussão geral deles é fornecida no capítulo 4. Finalmente, no capítulo 5, são fornecidas as conclusões e as perspectivas futuras de trabalhos.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo apresentamos os fundamentos teóricos que dão embasamento à interpretação dos resultados experimentais que serão apresentados no próximo capítulo.

2.1 VIBRAÇÕES

Um modo normal de vibração de um sistema oscilante é um movimento no qual todas as partes do sistema se movem com a mesma frequência. São conhecidas como frequências naturais ou ressonantes. Encontramos modos normais de vibração em cordas esticadas, sistemas massa-mola, cristais moleculares, grandes estruturas (pontes, prédios), etc.

2.1.1 Sistemas massa-mola

Dispondo um conjunto de massas e molas idênticas longitudinalmente e com extremidades fixas (veja figura 2.1), podemos escrever e resolver as equações do problema inserindo uma solução exponencial ($Ae^{i\omega t}$) nas equações. Somos então levados a um sistema de equações homogêneas. A fim de evitar soluções triviais nas amplitudes devemos impor que o determinante da matriz dos coeficientes seja zero, o que é satisfeito para valores especiais de ω , que dependerão naturalmente de m e k . Tais frequências especiais são conhecidas como frequências normais de vibração. A solução mais geral para um problema desse tipo é a superposição de soluções já que combinações lineares de soluções de equações diferenciais lineares (é este o caso) também são soluções. A ideia pode ser generalizada para três dimensões bem como para massas e molas de características diferentes entre si.



Figura 2.1: sistema massa mola

2.1.2 Vibrações moleculares

Para uma rede cristalina o mesmo pode ser feito, considerando os planos de átomos do cristal (veja figura 2.2). Considerando uma rede cúbica simples e tomando a direção de propagação da onda como sendo a diagonal do cubo ou a diagonal de uma das faces ou uma simples aresta, temos que planos inteiros de átomo se movem em fase com os deslocamentos paralelos (como na figura) ou perpendiculares ao vetor de onda. Por simplicidade as forças

restauradoras seguirão a lei de Hooke e o efeito sobre cada átomo é devido somente aos dois átomos vizinhos mais próximos. Nesse caso para cada vetor de onda existirão três modos como soluções para o deslocamento do átomo, um longitudinal e dois transversais.

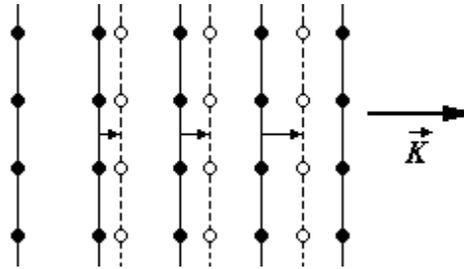


Figura 2.2: Pontos pretos representam os átomos em suas posições de equilíbrio, as setas indicam o deslocamento dos planos.

Resolvendo o problema chegamos à relação de dispersão:

$$\omega(K) = (4 C / M)^{1/2} \left| \text{Sen } \frac{1}{2} K a \right|$$

onde ω é a frequência normal de vibração, C é constante de força, M é a massa atômica e a a distância entre os planos.

O raciocínio pode ser estendido para cristais com base formada por mais de um átomo. Em geral se num cristal existem p átomos por célula primitiva a relação de dispersão possui três ramos acústicos e $3p-3$ ramos óticos. Havendo p átomos por célula primitiva, N células primitivas e três graus de liberdade por átomo temos $3Np$ graus de liberdade para o cristal. Pode-se mostrar que há N valores permitidos para K em um único ramo na primeira zona de Brillouin, assim sendo os modos acústicos transversais e longitudinais totalizam $3N$ modos ($3N$ graus de liberdade) e os modos óticos longitudinais e transversais totalizam $(3p-3)N$ modos (demais graus de liberdade do cristal). Os ramos óticos são assim chamados por poderem ser excitados por um campo elétrico, já os acústicos o são por haver deslocamentos dos átomos num mesmo sentido deslocando também o centro de massa, como numa onda acústica clássica. [32]

2.1.3 Fônons

A energia das vibrações da rede cristalina é quantizada e o quantum de energia é chamado de fônon [32]. A energia de um modo elástico de frequência angular ω é

$\varepsilon = (n + 1/2) \hbar\omega$. Um fônon de vetor de onda \mathbf{K} interage com partículas como fótons, nêutrons e elétrons como se tivesse um momento $\mathbf{K}\hbar$, mas o fônon não possui momento algum. Nas transições entre os estados quânticos dos cristais, os vetores de onda dos fônons obedecem a certas regras de seleção. O espalhamento elástico de um fóton de raios X por um cristal é governado pela regra de seleção de vetor de onda $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, onde \mathbf{G} é um vetor da rede recíproca, \mathbf{k} é o vetor de onda do fóton incidente e \mathbf{k}' é o vetor de onda do fóton espalhado. A equação anterior é uma equação de conservação do momento e no caso de um espalhamento inelástico com a criação de um fônon de vetor de onda \mathbf{K} , a regra de seleção do vetor de onda se torna

$$\mathbf{k}' + \mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$$

se um fônon de vetor de onda \mathbf{K} é absorvido então a regra é

$$\mathbf{k}' - \mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$$

[32-33]

2.1.4 Tipos de vibração e nomenclatura

No *estiramento* (*stretching*) os átomos se movem tal que suas distâncias relativas variam, pode ser simétrico ou assimétrico (veja figura)

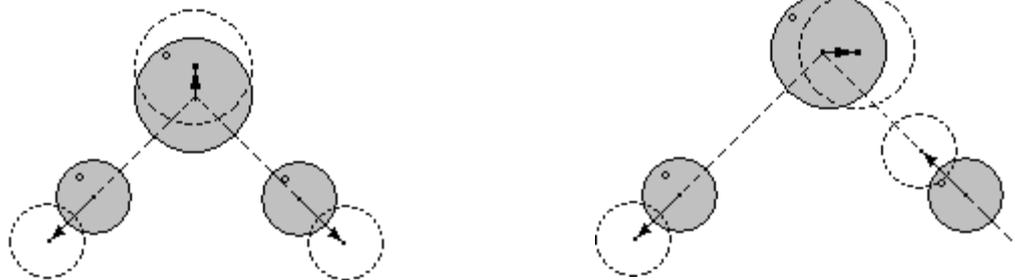


Figura 2.3 (a): estiramento simétrico

(b): estiramento assimétrico

No *dobramento* (*bending*) os ângulos é que variam, os tipos de dobramento são *scissoring*, *wagging*, *twisting* e *rocking* (veja figuras)

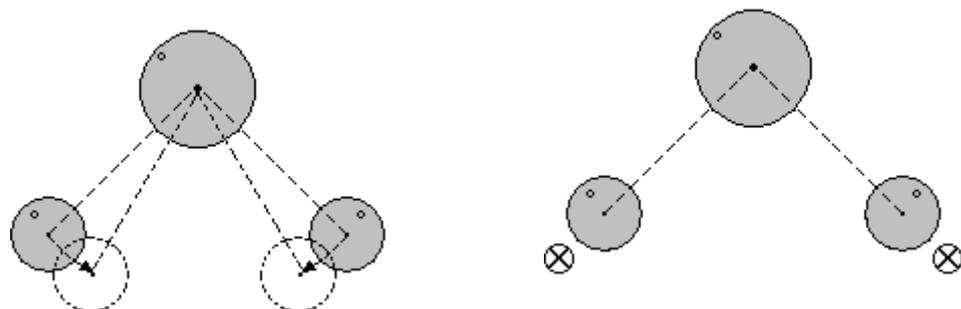


Figura 2.4 (a): *scissoring*

(b): *wagging*

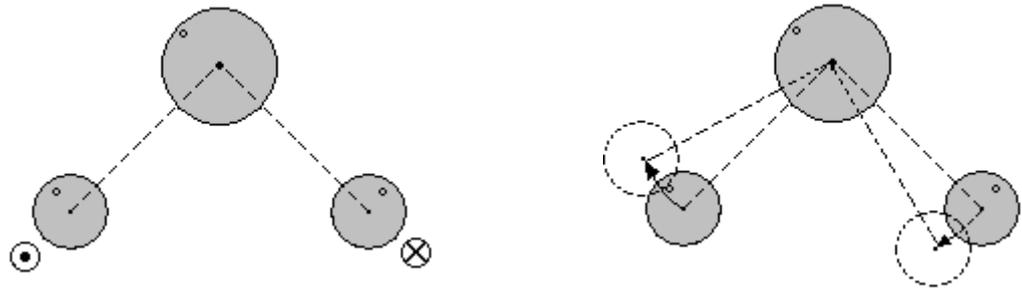
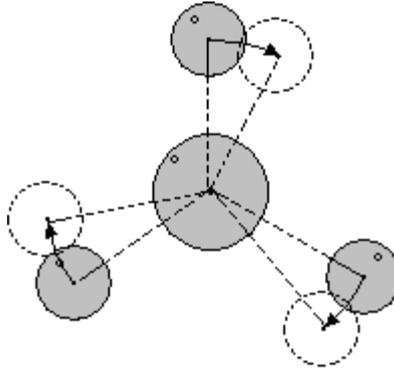


Figura 2.5 (a): *twisting*

(b): *rocking*

Torção: a vibração ocorre em torno do átomo central



[41,37]

Figura 2.6 vibração de torção

2.1.5 Unidades moleculares

Via teoria de grupos podemos descrever as vibrações de moléculas livres, embora a teoria não seja capaz de prever a intensidade ou energia de cada modo. Algumas unidades moleculares são partes integrantes dos aminoácidos, outras aparecem em vários deles, as vibrações internas dos grupos CO_2 , NH_3 , CH_2 , CH são aqui examinadas.

2.1.5.1 Modos do CO_2

A molécula é linear e pertence ao grupo $D_{\infty h}$, assim sendo ela possui quatro modos normais de vibração, dois estiramentos, um simétrico (ν_s) e outro assimétrico (ν_{as}), além de um modo de dobramento degenerado (δd).[40]

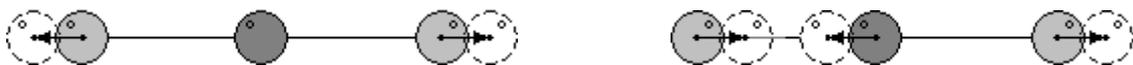


Figura 2.7 (a): ν_s (1337 cm^{-1})

(b): ν_{as} (2349 cm^{-1})

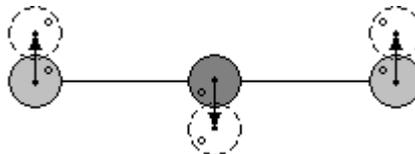


Figura 2.8 δd (667 cm^{-1})

2.1.5.2 Modos do NH₃

A molécula de NH₃ é tetragonal com um eixo C₃ e três planos verticais de simetria, portanto pertence ao grupo pontual C_{3v}. São seis os modos normais de vibração abaixo representados [40]

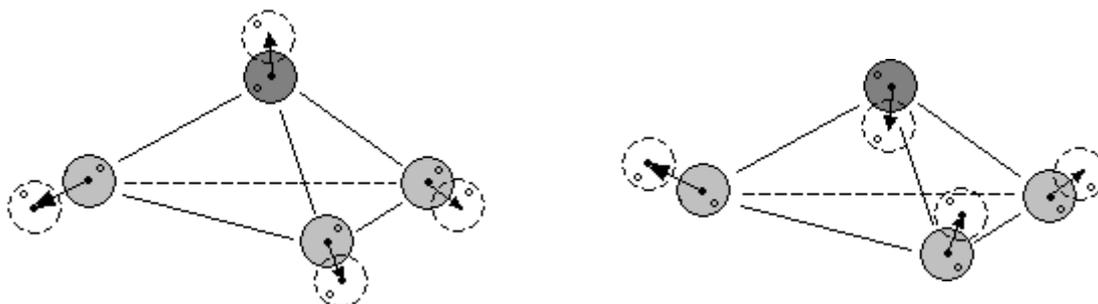


Figura 2.9 (a) estiramento simétrico ν_s (3337 cm⁻¹) (b) (950 cm⁻¹)

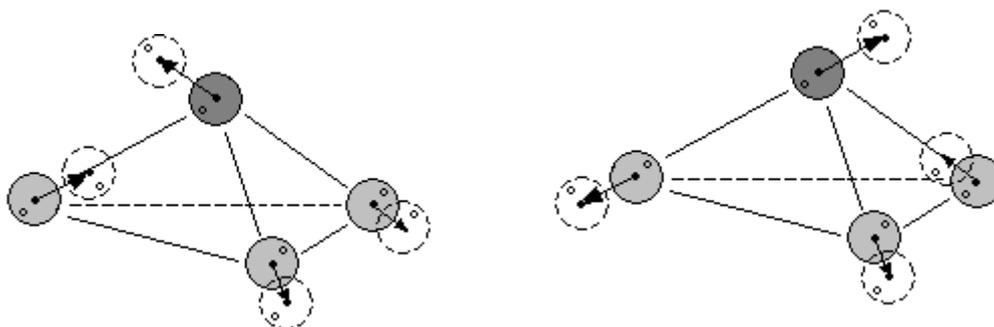


Figura 2.10 estiramento degenerado ν_d (3414 cm⁻¹)



Figura 2.11 dobramento degenerado δ_d (3414 cm⁻¹)

2.1.5.3 Modos do CH

O CH apresenta apenas um plano horizontal como elemento de simetria, pertence portanto ao grupo C_s. Há apenas um modo de vibração, de estiramento podendo ocorrer entre 2790 e 3310 cm⁻¹. [40]

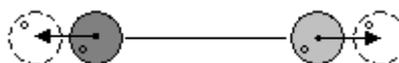


Figura 2.12 estiramento do CH

2.2 ESPALHAMENTO RAMAN EM CRISTAIS DE AMINOÁCIDOS

A seção de choque efetiva para o espalhamento das vibrações da rede é da ordem de 10^{-27} cm² por célula unitária. Isto significa que é necessário utilizar fontes intensas de radiação para a obtenção de efeito razoável [39]. A espectroscopia Raman é utilizada na determinação de simetrias de compostos, na classificação dos modos normais de vibração, identificação de espécies químicas como também na obtenção de informações quantitativas sobre as forças intermoleculares, intramoleculares, tamanho de ligações e outros parâmetros estruturais de moléculas no estado fundamental ou excitado [39]. Cristais de L-alanina deuterados [47], cristais de L-valina [46], monocristais de L-asparagina monohidratada [39], cristais de L-isoleucina e L-histidina [38], cristais de L-arginina e L-histidina [45] e policristais de L-alanina deuterados [40] são alguns exemplos de estudos Raman em cristais de aminoácidos analisando a evolução dos espectros com o incremento da pressão ou da temperatura.

2.3 OS CRISTAIS DE AMINOÁCIDOS

As moléculas de aminoácidos costumam apresentar-se como íons dipolares (*zwitterions*) devido à perda de um próton do grupo carboxila, e ganho pelo grupo amino. Este fato, além de atribuir um caráter anfótero a essas moléculas, facilita sua cristalização. Cristais orgânicos têm despertado grande interesse, devido principalmente ao fato de poderem apresentar propriedades semelhantes a de cristais inorgânicos difíceis de serem processados [34]. Cristais de aminoácidos possuem características peculiares, como caráter dipolar e assimetria, o que faz deles candidatos ideais para aplicações em óptica não linear [35]. A obtenção de cristais orgânicos para uso em dispositivos requer que estes sejam crescidos na forma monocristalina, com alta qualidade óptica e estrutural. A qualidade é verificada pelo baixo número de defeitos, pela baixa flutuação estrutural e pela ausência de centros espalhadores. Os cristais orgânicos apresentam forças intermoleculares de interações de Van der Waals ou dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio, que são ligações relativamente fracas. Esta característica determina seu baixo ponto de fusão, baixa pressão de vapor, baixa dureza e baixa estabilidade térmica, que se manifesta pela desestruturação ou desnaturação do cristal numa temperatura menor que seu ponto de fusão [36]. A maioria das moléculas orgânicas são solúveis num grande número de solventes, o que permite o crescimento dos cristais a partir da solução, mas a elevada natureza polar das moléculas torna a interação solvente-soluto importante [36].

2.4 MEDIDAS TÉRMICAS EM CRISTAIS DE AMINOÁCIDOS

2.4.1 DSC

Medidas de DSC mostram que em geral os aminoácidos possuem baixa estabilidade térmica e baixo ponto de fusão. Os aminoácidos se decompõem a temperaturas inferiores a 450 K.

2.4.2 Espalhamento Raman com temperatura

Variações de temperatura são capazes de produzir alterações espectrais. O comportamento comum é o alargamento das linhas com o aumento da temperatura, acompanhado de deslocamentos espectrais das linhas Raman na direção de baixa frequência. O decréscimo é maior para fônons com frequências menores. O acréscimo de temperatura aumenta os espaços interatômicos de equilíbrio via expansão térmica e também mudam a amplitude de vibração, produzindo mudanças nas larguras de linha, nas frequências Raman, no número de ocupação e na vida média dos fônons e conseqüentemente nas intensidades de espalhamento [39].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 A AMOSTRA DE ÁCIDO DL-ASPÁRTICO

Para a realização do crescimento de cristais de ácido DL-Aspártico utilizou-se a metodologia da evaporação lenta do solvente. Dissolveu-se uma certa quantidade do reagente ácido DL-aspártico em diversos *beckers* contendo água e, após, foram deixados em ambientes com temperaturas de 5 e 25 °C. Apesar de terem sido realizadas diversas tentativas, não foi possível cristalizar-se amostras de dimensões e qualidades suficientes para se fazer uma orientação precisa através de microscópio ótico polarizado e difração de raios-X.



Figura 3.1 Amostra do ácido DL-aspártico.

3.2 MEDIDAS TÉRMICAS

Em vista dos resultados obtidos nas tentativas de crescimento dos cristais resolveu-se utilizar os policristais de qualidade P. A. (para análise) obtidos comercialmente (marca Vetec) para se realizar as medidas térmicas e medidas de espectroscopia Raman. Na realização das medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) utilizou-se um equipamento Netzsch DSC200F3 - Maia. A preparação da amostra consiste em se colocar uma quantidade de reagente com massa bem definida (precisão de 0,001 g) num cadinho cuja variação de temperatura será comparada com a de um cadinho padrão.

3.2.1 Descrição dos equipamentos usados nas medidas de calorimetria diferencial exploratória (DSC)

O DSC 200F3 Maia (Figura 3.2) utilizado é resfriado a nitrogênio líquido e dotado de um sensor DSC monolítico. O forno é em prata e o intervalo de temperatura possível é de -170 °C a 600 °C. O sistema é dotado de um programa chamado *Proteus* através do qual é possível encontrar picos automaticamente, *onsets*, determinação de calor específico etc.



Figura 3.2 Equipamento de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

A figura 3.3 abaixo representa um esquema do forno do equipamento de DSC:

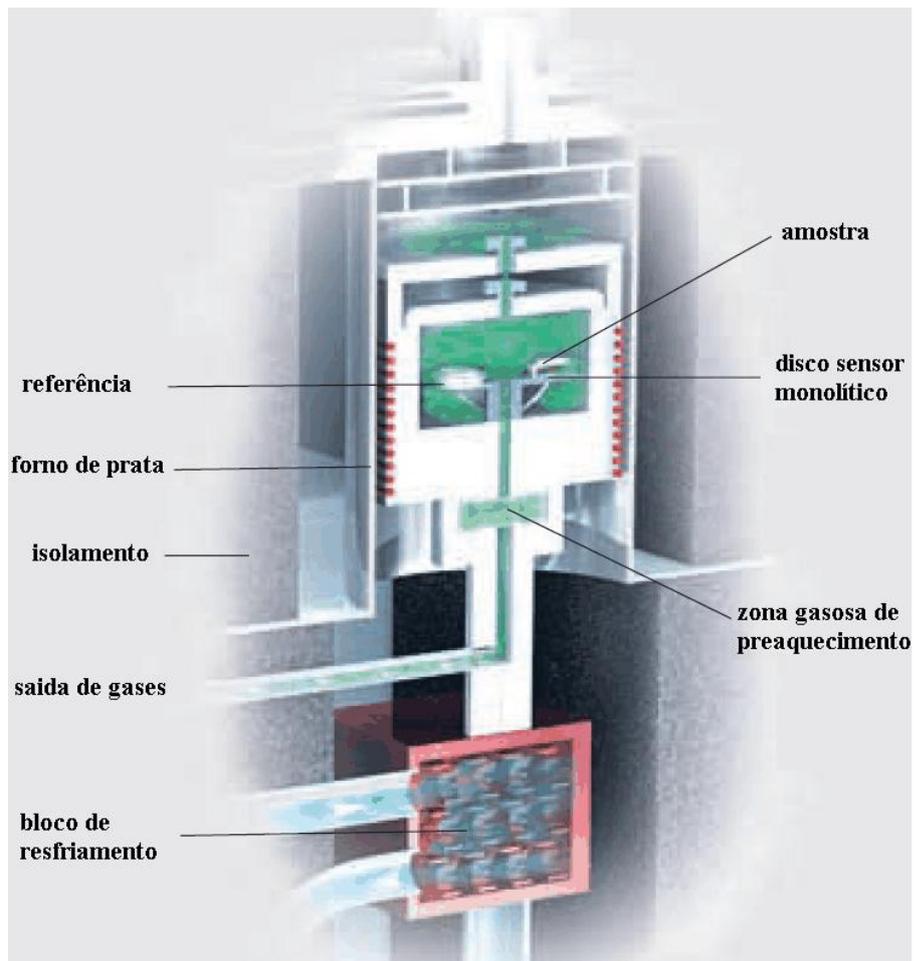


Figura 3.3: Esquema interno do forno do DSC 200F3 Maia.

3.3 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Nas medidas de espalhamento Raman por transformada de Fourier utilizou-se um equipamento da Bruker Vertex70, espectrômetro *FTIR*, com módulo Ram II. A amostra é preparada fazendo uma ligeira compactação do pó num compartimento próprio. Este compartimento é colocado sob a luz de um laser emitindo no infravermelho e o sinal espalhado é recolhido para um detector de germânio. Após um tratamento do sinal por intermédio de um *software* específico e que já vem com o equipamento, o espectro do material é armazenado na memória do computador para futuras análises. As medidas de FT-Raman auxiliaram na classificação dos modos, mas seus espectros não foram grafados nessa dissertação.

Medidas de espalhamento Raman foram feitas utilizando-se o T64000, espectrômetro da Horiba Jobin Yvon, para diversos valores de temperatura, desde baixas como 10 K até a temperatura ambiente (300 K) com auxílio de um criostato. Para as medidas a altas temperaturas usamos um espectrômetro do mesmo modelo e um forno para elevar a temperatura da amostra, desde a ambiente até 433 K.

Nas medidas a baixas temperaturas a amostra em pó (figura 3.4(a)) foi transformada numa pastilha através de uma pequena prensa com cavidade cilíndrica (figura 3.4(a)) e colada a uma base (figura 3.4(b)) que é parte do criostato onde teve sua temperatura variada. Uma quantidade adequada do material foi colocada de forma a obter o tamanho ideal para esse comprimido, que não podia ser muito grande pois isso dificultaria a exatidão nas medidas de temperatura. Isso ocorre porque para uma medida correta da temperatura é necessária uma uniformidade na distribuição de temperatura no corpo da amostra, ou seja, sem gradientes de temperatura. Para uma amostra menor temos um alcance do equilíbrio térmico mais rápido. Isto porque o filamento de cobre, que é ao mesmo tempo elemento aquecedor e medidor da temperatura, não medirá somente a temperatura na superfície de contato dele com a amostra, mas a temperatura da amostra como um todo dada sua distribuição uniforme alcançada pelo equilíbrio térmico mais rápido. O criostato é dotado de várias janelas transparentes por onde o laser incide sobre a amostra e é espalhado por ela. A luz espalhada é decomposta numa rede de difração e detectada por uma CCD (*Charge Coupled Device*); os dados são enviados automaticamente ao computador e armazenados para estudo.

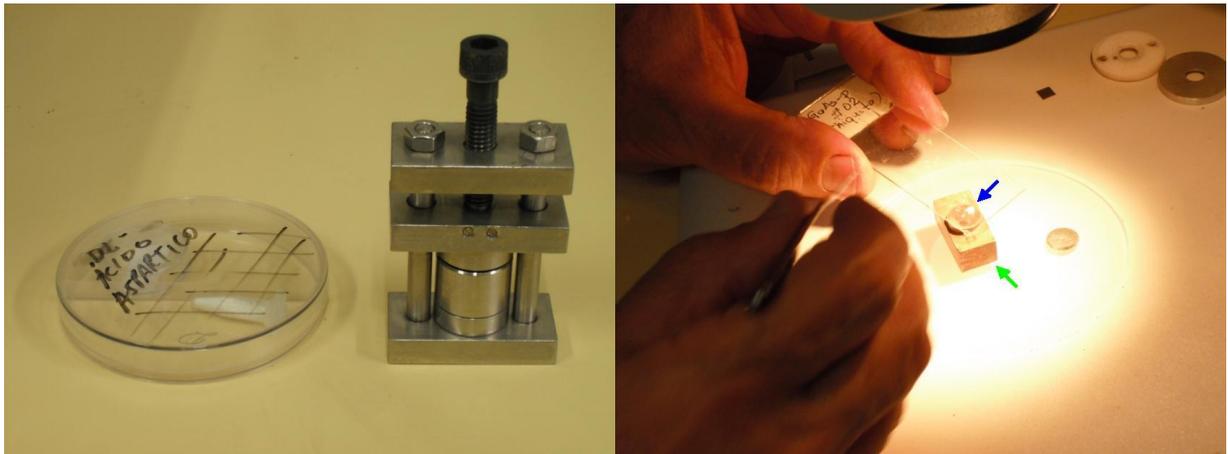


Figura 3.4 (a): Amostra (esq.) e prensa (dir.)

(b) amostra (seta azul) sendo colada à base de cobre (seta verde)

3.3.1 Descrição dos equipamentos usados nas medidas Raman a temperatura ambiente (*FTIR-Raman*)

Nas medidas de espalhamento Raman por transformada de Fourier utilizou-se um equipamento da Bruker Optics, o Vertex70 (figura 3.5), espectrômetro FTIR, com módulo Ram II. Os dados das medidas são visualizados através do programa OPUS, o qual consiste de um conjunto de programas que cobre vários tipos de aplicações. A figura 3.6(a) mostra o lugar onde a amostra é colocada e a figura 3.6(b) mostra um esquema simplificado de um espectrômetro Raman por transformada de Fourier.



Figura 3.5 Espectrômetro Raman por transformada de Fourier.

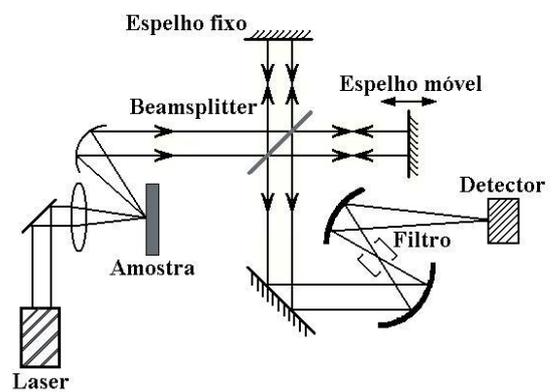


Figura 3.6 (a) Compartimento onde a amostra é colocada (b) Esquema simplificado do espectrômetro FT-IR

3.3.2 Descrição dos equipamentos usados nas medidas Raman a baixas temperaturas

Utilizamos um sistema de micro-Raman usando a geometria de retro-espalhamento com um laser de argônio da marca Coherent modelo 70c emitindo na linha 514,5 nm. O laser passa por espelhos, prismas, lentes, polarizadores, rodadores de polarização e diafragmas. Tal aparato associado ao espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T 64000, um detetor CCD (Charge-Coupled Device) resfriado a nitrogênio líquido, uma câmara de vídeo acoplada a um monitor e um microscópio da marca Olympus. O resfriamento da amostra foi feito por um sistema de ciclo fechado a hélio onde o gás é bombeado à ponta do dedo frio de modo a obter temperaturas de até 10 K; para aumento e controle da temperatura outro dispositivo é agregado ao sistema.



Figura 3.7 Espectrômetro Raman T64000 (fabricante Horiba Jobin Yvon).

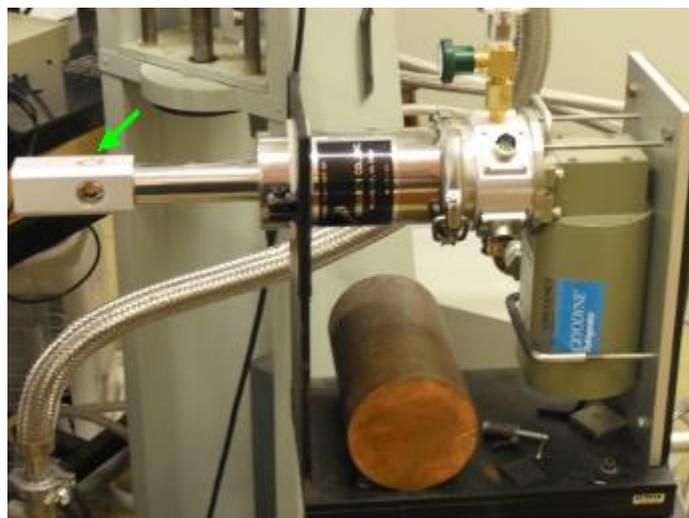


Figura 3.8 Criostato, a seta verde indica onde a amostra é colocada.

3.3.3 Descrição dos equipamentos usados nas medidas Raman a altas temperaturas

O mesmo aparato (figura 3.9) foi utilizado para as medidas Raman a altas temperaturas, exceto que em vez do criostato um forno (figura 3.10) foi utilizado. O forno é refrigerado a água e aquecido a resistência de maneira a se obter o equilíbrio à temperatura desejada. Possui um mostrador digital onde a temperatura pode ser programada, tomando-se o devido cuidado de variar pouco a pouco a temperatura evitando valores indesejados.



Figura 3.9 Espectrômetro Raman T64000.

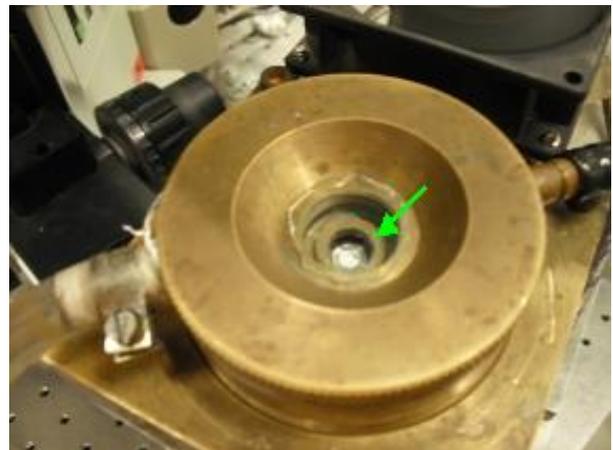


Figura 3.11 Amostra colocada no forno (seta verde)

Figura 3.10 Forno utilizado nas medidas a altas temperaturas

4 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN EM CRISTAIS DE ÁCIDO DL-ASPÁRTICO

Neste capítulo apresentamos os resultados experimentais obtidos no cristal de ácido DL-aspártico. Medidas de espalhamento Raman foram realizadas à temperatura ambiente e, baseado em vários resultados existentes na literatura, foi possível fazer uma classificação tentativa da maioria dos modos observados. Adicionalmente, estudou-se os espectros Raman do cristal de ácido DL-aspártico com a temperatura. Uma discussão detalhada da evolução dos espectros Raman no intervalo entre 10 e 433 K também é fornecida neste capítulo.

4.1 ESTRUTURA

Antes da discussão dos resultados das medidas analisamos nessa seção as características estruturais do ácido DL-aspártico. A figura 4.1 apresenta a estrutura molecular, a figura 4.2 uma representação tridimensional do ácido aspártico e a figura 4.3 uma representação da célula unitária:

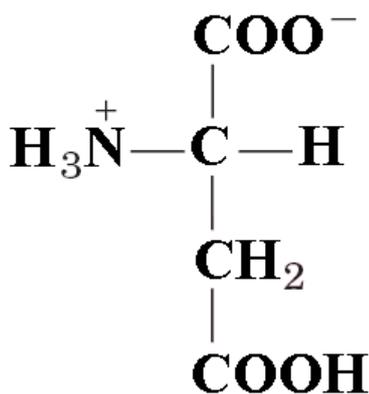


Figura 4.1 Estrutura molecular do ácido aspártico

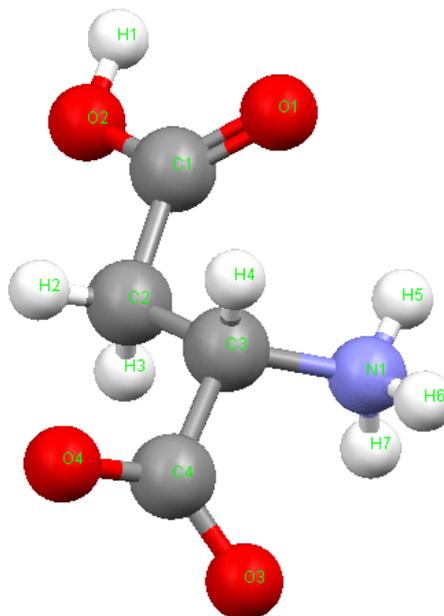


Figura 4.2 Estrutura tridimensional da molécula de ácido aspártico

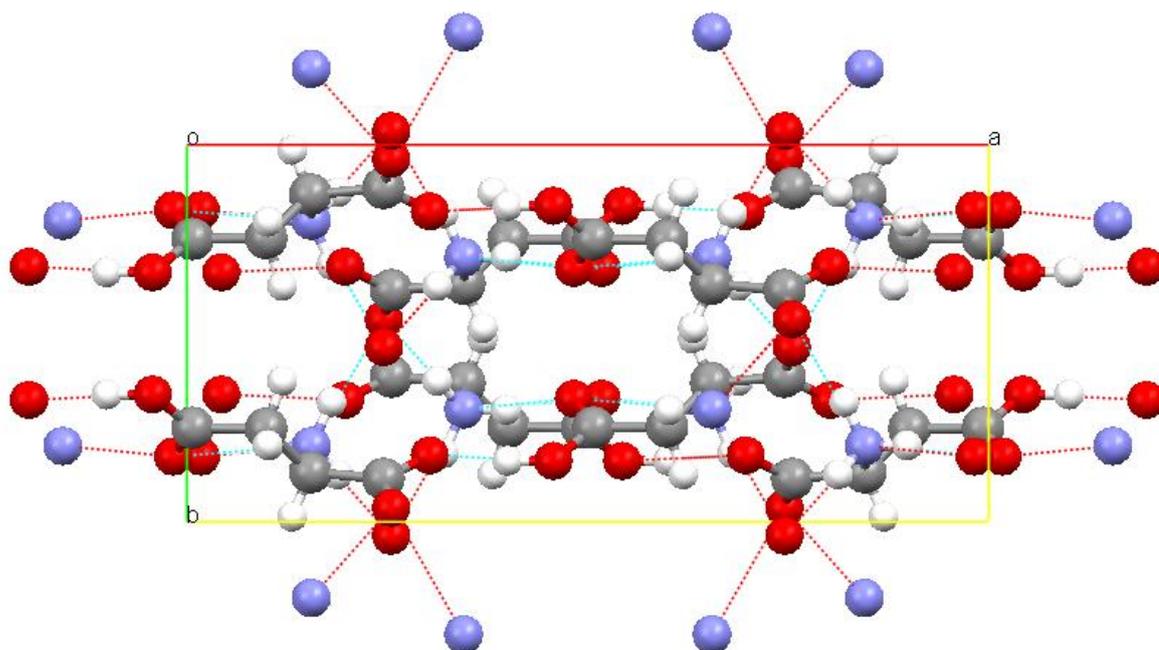


Figura 4.3 Representação esquemática da célula unitária do cristal de ácido DL-aspártico com dados da ref. [16].

Como se pode ver da figura 4.3 o cristal de ácido DL-aspártico apresenta-se numa estrutura tridimensional com ligações N-H...O e O-H...O que estabilizam o empacotamento cristalino. Ou seja, as moléculas estão interconectadas umas às outras por meio de ligações de hidrogênio. Estes tipos de ligações aparecem como linhas pontilhadas na figura 4.3. Dados sobre a estrutura cristalina são apresentados nas tabelas 4.1 a 4.5, onde se utilizou uma série de programas computacionais para se fazer o refinamento da estrutura bem como se fazer as representações gráficas da molécula e da célula unitária [16]

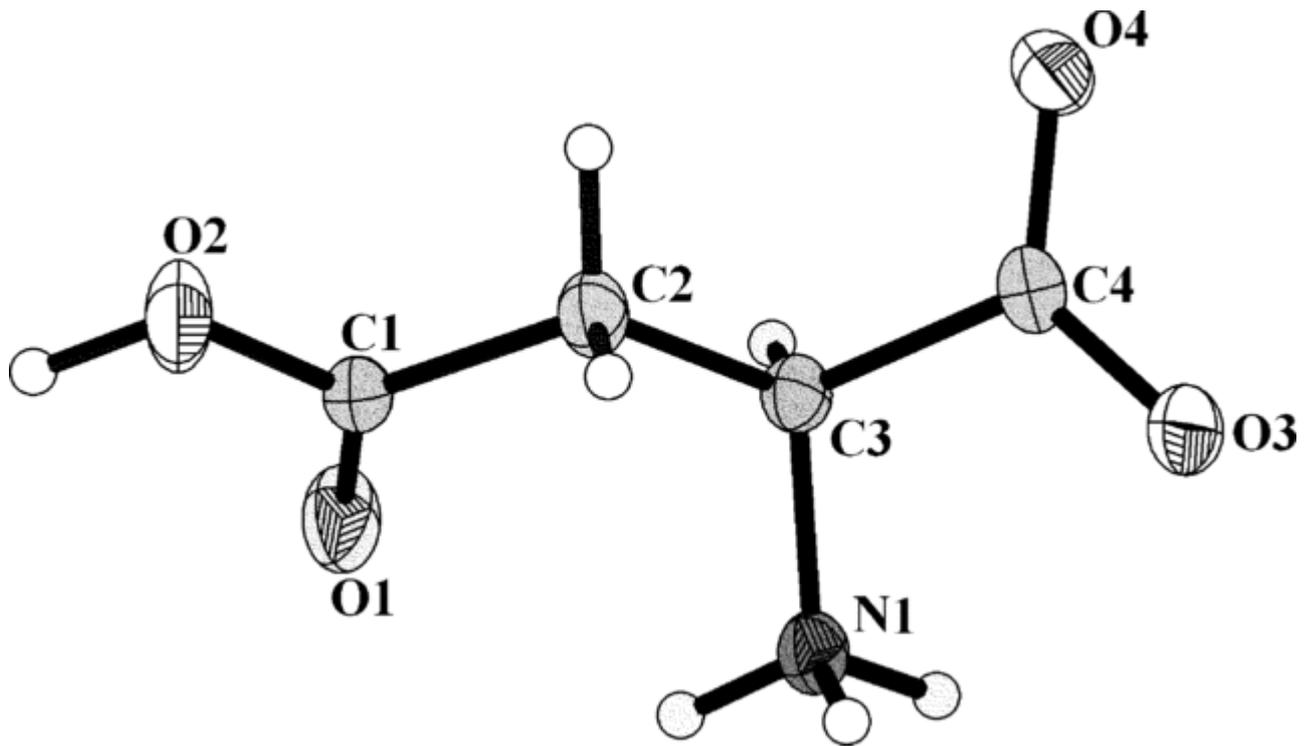


Figura 4.4 Estrutura molecular do ácido aspártico, mostrando 50% de probabilidade de deslocamento dos elipsóides [16].

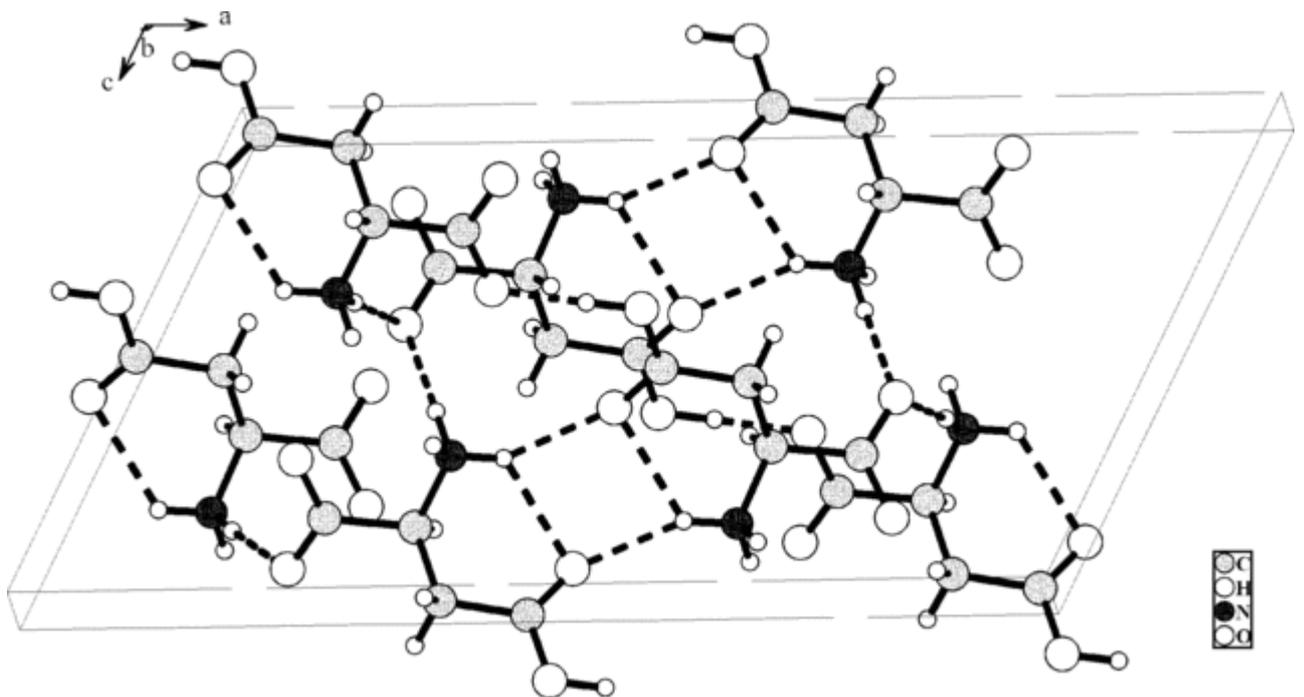


Figura 4.5 Diagrama de empacotamento do composto ácido DL-aspártico [16].

Tabela 4.1: Dados cristalográficos do ácido DL-aspartico retirados da ref. [16].

$C_4H_7NO_4$	$F_{000} = 560$
$M_r = 133.11$	$D_x = 1.645 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclínico, $C2/c$	Mo $K\alpha$ radiação
Símbolo Hall: $-C 2yc$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 17.5813 (2) \text{ \AA}$	Parâmetros de célula de 4179 reflexões
$b = 7.4369 (5) \text{ \AA}$	$\theta = 2.6\text{--}26.5^\circ$
$c = 9.1807 (3) \text{ \AA}$	$\mu = 0.15 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 116.436 (3)^\circ$	$T = 293 (2) \text{ K}$
$V = 1074.86 (9) \text{ \AA}^3$	Prisma, incolor
$Z = 8$	$0.18 \times 0.14 \times 0.06 \text{ mm}$
Coleta de dados	
Siemens SMART CCD difratômetro	1105 reflexões independentes
Fonte de Radiação: fine-focus tubo selado	986 reflexões com $I > 2\sigma(I)$
Monocromador: grafite	$R_{\text{int}} = 0.032$
$T = 293(2) \text{ K}$	$\theta_{\text{max}} = 26.5^\circ$
φ and ω scans	$\theta_{\text{min}} = 2.6^\circ$
Correção de absorção: multi-scan (SADABS; Sheldrick, 1996)	$h = -22 \rightarrow 22$
$T_{\text{min}} = 0.974, T_{\text{max}} = 0.991$	$k = -9 \rightarrow 9$
4179 reflexões medidas	$l = -11 \rightarrow 11$
Refinamento	
Refinamento no F^2	Localização do sítio do hidrogênio: inferida dos sítios vizinhos
Matriz de mínimos quadrados: completa	Todos os parâmetros do átomo H refinados
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.039$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0514P)^2 + 0.5964P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$$wR(F^2) = 0.103$$

$$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$$

$$S = 1.07$$

$$\Delta\rho_{\max} = 0.23 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

1105 reflexões

$$\Delta\rho_{\min} = -0.18 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

111 parâmetros

Correção de extinção: SHELXL97,

$$F_c^* = kFc[1+0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$$

Localização do sítio do átomo primário:
métodos diretos estrutura invariantes

Coefficiente de extinção: 0.017 (2)

Dados do cristal



$$V = 1074.86 (9) \text{ \AA}^3$$

$$M_r = 133.11$$

$$Z = 8$$

Monoclínico, $C2/c$

Mo $K\alpha$

$$a = 17.5813 (2) \text{ \AA}$$

$$\mu = 0.15 \text{ mm}^{-1}$$

$$b = 7.4369 (5) \text{ \AA}$$

$$T = 293 (2) \text{ K}$$

$$c = 9.1807 (3) \text{ \AA}$$

$$0.18 \times 0.14 \times 0.06 \text{ mm}$$

$$\beta = 116.436 (3)^\circ$$

Coleção de dados

1105 reflexões independentes e

986 reflexões com $I > 2\sigma(I)$

$$T_{\min} = 0.974, T_{\max} = 0.991$$

$$R_{\text{int}} = 0.032$$

4179 reflexões medidas

Refinamento

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.039$$

111 parâmetros

$$wR(F^2) = 0.103$$

Todos os parâmetros do átomo H refinados

$$S = 1.07$$

$$\Delta\rho_{\max} = 0.23 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

1105 reflexões

$$\Delta\rho_{\min} = -0.18 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

Tabela 4.2: Coordenadas atômicas fracionais e isotrópicas ou parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente (\AA^2) [16].

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.00684 (9)	0.2497 (2)	0.49490 (19)	0.0227 (4)
C2	0.09882 (9)	0.2473 (2)	0.52666 (19)	0.0238 (4)
H2	0.1006 (12)	0.204 (3)	0.431 (3)	0.035 (5)*
H3	0.1188 (13)	0.374 (3)	0.544 (3)	0.042 (6)*
C3	0.15383 (9)	0.1315 (2)	0.67210 (19)	0.0199 (4)
H4	0.1312 (10)	0.014 (2)	0.6575 (18)	0.016 (4)*
C4	0.24516 (9)	0.1148 (2)	0.69224 (19)	0.0205 (4)
O1	-0.01739 (7)	0.17330 (17)	0.58347 (15)	0.0342 (4)
O2	-0.04289 (8)	0.33822 (18)	0.36471 (15)	0.0348 (4)
H1	-0.1002 (18)	0.338 (4)	0.349 (3)	0.074 (8)*
O3	0.30295 (7)	0.17660 (17)	0.82024 (14)	0.0319 (4)
O4	0.25457 (7)	0.03708 (15)	0.58062 (13)	0.0270 (3)
N1	0.15498 (9)	0.2014 (2)	0.82518 (17)	0.0232 (4)
H7	0.1800 (14)	0.318 (3)	0.855 (3)	0.040 (6)*
H6	0.1879 (14)	0.126 (3)	0.911 (3)	0.041 (6)*
H5	0.1023 (14)	0.203 (3)	0.818 (3)	0.040 (5)*

Tabela 4.3: Parâmetros de deslocamento atômico (\AA^2) do ácido DL-aspartico [16].

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0161 (8)	0.0309 (9)	0.0199 (7)	0.0015 (6)	0.0069 (6)	-0.0019 (6)
C2	0.0165 (8)	0.0321 (9)	0.0227 (8)	0.0018 (6)	0.0085 (7)	0.0036 (7)
C3	0.0153 (7)	0.0219 (8)	0.0218 (8)	-0.0023 (6)	0.0075 (6)	-0.0020 (6)
C4	0.0158 (7)	0.0196 (8)	0.0253 (8)	0.0012 (6)	0.0084 (6)	0.0024 (6)
O1	0.0183 (6)	0.0553 (8)	0.0298 (7)	0.0011 (5)	0.0116 (5)	0.0096 (6)
O2	0.0165 (6)	0.0565 (8)	0.0287 (7)	0.0073 (5)	0.0077 (5)	0.0144 (6)
O3	0.0150 (6)	0.0461 (8)	0.0311 (7)	-0.0033 (5)	0.0071 (5)	-0.0111 (5)

O4	0.0217 (6)	0.0301 (6)	0.0302 (6)	0.0014 (5)	0.0125 (5)	-0.0050 (5)
N1	0.0155 (7)	0.0322 (8)	0.0219 (7)	-0.0006 (6)	0.0083 (6)	0.0003 (6)

Tabela 4.4: Parâmetros geométricos do ácido DL-aspartico (Å, °) [16].

C1—O1	1.2140 (19)	C3—H4	0.945 (17)
C1—O2	1.3023 (19)	C4—O3	1.2494 (19)
C1—C2	1.510 (2)	C4—O4	1.2501 (18)
C2—C3	1.520 (2)	O2—H1	0.95 (3)
C2—H2	0.95 (2)	N1—H7	0.95 (2)
C2—H3	0.99 (2)	N1—H6	0.93 (2)
C3—N1	1.490 (2)	N1—H5	0.90 (2)
C3—C4	1.537 (2)		
O1—C1—O2	123.98 (14)	C2—C3—H4	109.7 (10)
O1—C1—C2	122.01 (14)	C4—C3—H4	107.0 (10)
O2—C1—C2	114.01 (13)	O3—C4—O4	126.31 (14)
C1—C2—C3	112.60 (13)	O3—C4—C3	116.86 (13)
C1—C2—H2	107.4 (12)	O4—C4—C3	116.81 (13)
C3—C2—H2	110.4 (12)	C1—O2—H1	112.0 (16)
C1—C2—H3	107.0 (12)	C3—N1—H7	113.5 (13)
C3—C2—H3	110.8 (12)	C3—N1—H6	109.4 (13)
H2—C2—H3	108.5 (17)	H7—N1— H6	105.5 (18)
N1—C3—C2	111.55 (13)	C3—N1—H5	110.9 (14)
N1—C3—C4	109.87 (12)	H7—N1— H5	109.6 (18)
C2—C3—C4	111.94 (13)	H6—N1— H5	107.6 (18)
N1—C3—H4	106.5 (9)		

Tabela 4.5: Geometria da ligação de hidrogênio no ácido DL-aspartico (Å, °) [gu]

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O2— H1...O3 ⁱ	0.95 (3)	1.61 (3)	2.5574 (16)	176 (3)
N1— H7...O4 ⁱⁱ	0.95 (2)	1.93 (2)	2.8782 (19)	171.8 (18)
N1— H6...O4 ⁱⁱⁱ	0.93 (2)	1.91 (2)	2.8381 (18)	177.4 (19)
N1— H5...O1 ^{iv}	0.90 (2)	2.07 (2)	2.8992 (18)	152.5 (19)
N1—H5...O1	0.90 (2)	2.26 (2)	2.8572 (18)	124.0 (17)

Códigos de simetria: (i) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (ii) $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; (iii) $x, -y, z+1/2$; (iv) $-x, y, -z+3/2$.

4.2 TEORIA DE GRUPOS

O ácido DL-aspartico ($C_4H_7NO_4$), como relatado anteriormente, cristaliza-se no grupo espacial C_{2h} ⁶ com oito moléculas por célula unitária. Ou seja, existem 128 átomos na célula unitária que darão origem a 384 modos normais de vibração. Os modos acústicos estão presentes nas representações irredutíveis do grupo fator C_{2h} como $A_{2u}+2B_u$ e os modos óticos estão distribuídos como:

$$\Gamma_{OT} = 96 (A_g + B_g) + 95 A_u + 94 B_u$$

Pela tabela de caracteres 5.6 verifica-se que os modos A_g e B_g são ativos no Raman, enquanto que os modos A_u e B_u são ativos no infravermelho. Desta forma poderia ser esperado observar-se a presença de até 192 modos nos espectros Raman não polarizados do ácido DL-aspartico. Como será visto adiante, o número de modos é bem inferior, devido a fatores diversos como degenerescência, baixa intensidade de algumas bandas, etc. De qualquer forma forneceu-se uma classificação tentativa para quase todas as bandas que foram observadas nos experimentos de espalhamento Raman no ácido DL-aspartico.

Tabela 4.6: Tabela de caracteres do grupo C_{2h}

C_{2h}	I.V.	Raman
A_g		x^2, y^2, z^2, xy
B_g		xz, yz
A_u	z	
B_u	x, y	

4.3 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS À TEMPERATURA AMBIENTE E CLASSIFICAÇÃO DOS MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO

4.3.1 Espectros Raman à temperatura ambiente

Antes de apresentar os resultados relativos à evolução dos espectros Raman com a temperatura, é fundamental fazer uma discussão do espectro Raman do ácido DL-aspártico à temperatura ambiente. Uma vez que as medidas referem-se a policristais, pela razão discutida anteriormente, certamente encontram-se no espectro Raman modos das representações irreduzíveis do grupo fator C_{2h} A_g e B_g conjuntamente. De qualquer forma, fazemos uma identificação tentativa dos modos normais em termos de vibrações de partes da molécula do aminoácido (NH_3 , CH_2 , CO_2 , etc). Para isso, utilizamos como subsídio, uma série de trabalhos publicados na literatura que tratam da identificação dos modos vibracionais em cristais de aminoácidos [48-63].

Na figura 4.6 observa-se a existência de seis bandas com frequências inferiores a 150 cm^{-1} . De uma forma geral as bandas que aparecem neste intervalo espectral estão associadas a modos externos ou modos da rede do cristal [48-51]. Apesar de apresentar-se com relativamente poucos modos, esta região do espectro Raman é importantíssima para se definir com clareza e precisão a existência de uma transição de fase quando o cristal é submetido a uma variação de temperatura ou de pressão. Por exemplo, quando o cristal de L-valina foi resfriado até temperaturas próximas a 20 K, observou-se que um pico em $\sim 50\text{ cm}^{-1}$ desaparece em torno de 110 K. Uma vez que se trata de um modo assinalado como um modo de rede, pode-se concluir que a simetria da célula unitária estava sendo modificada e, conseqüentemente, ocorrendo uma transição de fase [48]. Outro exemplo interessante é representado pelo cristal de L-leucina a altas temperaturas. Observou-se que uma transição de fase de uma simetria C_2 para C_s era caracterizada, entre outras, pelo desaparecimento de um modo de baixa frequência [51]. Sob altas pressões observou-se a ocorrência de uma transição de fase em cristais de L-alanina tanto pela variação de intensidade de dois modos com frequências em ~ 42 e 48 cm^{-1} , como pelo aparecimento de um novo pico em aproximadamente 125 cm^{-1} quando a pressão atingia 2,2 GPa [52]. É interessante também destacar que as mudanças nos espectros que podem ser associadas a transições de fase cristalinas também apresentam-se, eventualmente, de uma forma mais sutil. No caso da taurina, uma transição foi apreendida pelo comportamento anômalo de uma banda, cuja frequência apresentou uma descontinuidade na temperatura de transição de fase [53].

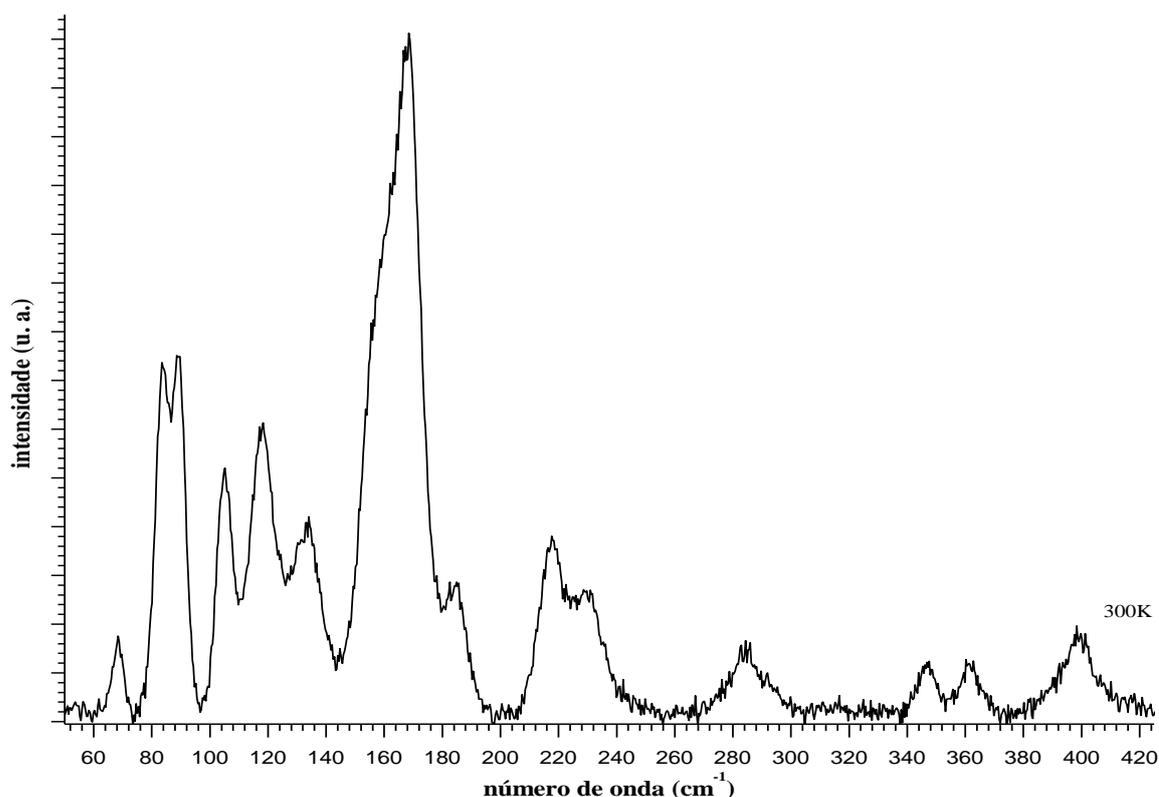


Figura 4.6 Espectro Raman à temperatura ambiente no intervalo de 50 a 425 cm^{-1} .

No espectro Raman do cristal de ácido DL-Aspártico à temperatura ambiente, entre 150 e 200 cm^{-1} , é possível observar-se uma banda bastante intensa e larga, que pode compreender até três picos, e uma banda menos intensa, em aproximadamente 183 cm^{-1} . Neste intervalo de frequência é onde estão localizados nos aminoácidos os picos que são associados à torção do CO_2^- , $\tau(\text{CO}_2^-)$. Para exemplificar isto podemos citar a L-valina, em 185 cm^{-1} [48]; a L-leucina, em 175 cm^{-1} [52]; a L-isoleucina, em $\sim 175 \text{ cm}^{-1}$ [54]; a L-asparagina monohidratada, em $\sim 191 \text{ cm}^{-1}$ [55]; o ácido L-glutâmico, em 192 cm^{-1} [56], entre outros. Poder-se-ia pensar, então, que a banda em 183 cm^{-1} observada no espectro Raman do ácido DL-aspártico estaria associada ao modo de torção do CO_2^- . Entretanto, também é provável que a banda em $\sim 167 \text{ cm}^{-1}$, que é bem intensa, também possa estar associada à $\tau(\text{CO}_2^-)$.

Entre 200 e 300 cm^{-1} são observadas três bandas no espectro Raman do ácido DL-aspártico. Nesta região trabalhos anteriores reportam a ocorrência de vibrações associadas à deformação do esqueleto da estrutura, como na L-asparagina monohidratada [55], na L-valina [48], na L-isoleucina [54] e na L-leucina [51]; vibrações do tipo dobramento fora do plano, na L-leucina [51] e até vibrações de torção do CH_3 , como na L-valina [48]. Um estudo realizado

no cristal de ácido L-glutâmico mostrou que todas as bandas nesta região estão associadas ao *bending* (dobramento) do esqueleto da molécula, δ (*skel.*) [56], enquanto que um trabalho realizado no ácido DL-aspártico nitrato monohidratado identificou uma banda em 286 cm^{-1} como sendo devida a uma vibração C-C-C-C fora de fase [57]. Ora, vibrações nesta faixa de frequência não podem estar associadas a estiramentos, conseqüentemente, o que os autores da ref. [57] asseveram é que se trata de uma vibração do tipo dobramento do esqueleto da molécula. Assim, tentativamente, vamos classificar as bandas observadas em 216, 228 e 283 cm^{-1} como δ (*skel.*).

Na região espectral entre 300 e 425 cm^{-1} são observadas três bandas no espectro Raman do ácido DL-aspártico. Nesta região também são esperadas vibrações associadas ao *bending* do esqueleto, como na L-leucina [51], na L-valina [48] e no ácido L-glutâmico [56]. Já num estudo realizado no ácido DL-aspártico nitrato monohidratado sugeriu-se que uma banda em torno de 418 cm^{-1} [57] poderia estar associada a uma vibração do tipo dobramento do esqueleto.

É interessante destacar neste ponto que estas vibrações de dobramento podem envolver, eventualmente, o nitrogênio do grupo amina. Desta forma seria possível existir uma vibração de dobramento do tipo $\delta(\text{C-C-N})$. Isto foi sugerido ocorrer com o sulfato bis (ácido DL-aspártico) [58]. Uma vez que neste último material um pico em 387 cm^{-1} foi identificado como um $\delta(\text{C-C-N})$, associamos tentativamente a banda observada em 398 cm^{-1} como uma vibração de igual tipo. O pico observado em 346 cm^{-1} no ácido DL-aspártico foi identificado como originário de uma vibração do tipo deformação fora de fase do C-C-C-C, $\delta_{\text{ff}}(\text{C-C-C-C})$. Isto porque para o sulfato bis (ácido DL-aspártico) uma vibração exatamente em 346 cm^{-1} teve a mesma identificação. Obviamente, uma identificação mais precisa exigirá a utilização de cálculos de primeiros princípios, que ficará como perspectiva de trabalho futuro.

A figura 4.7 apresenta o espectro Raman do cristal de ácido DL-aspártico na região espectral entre 425 e 750 cm^{-1} . Claramente são observadas cinco bandas bem distintas e uma banda de baixíssima intensidade em $\sim 640\text{ cm}^{-1}$. Nesta região são esperados encontrar-se modos associados a diversas vibrações como a torção do NH_3^+ , $\tau(\text{NH}_3^+)$, o *rocking* do CO_2^- , $r(\text{CO}_2^-)$, o *wagging* do CO_2^- , $w(\text{CO}_2^-)$, como atestam os estudos na L-valina [48], na L-leucina [51], na L-isoleucina [54], na L-treonina [59], entre outros.

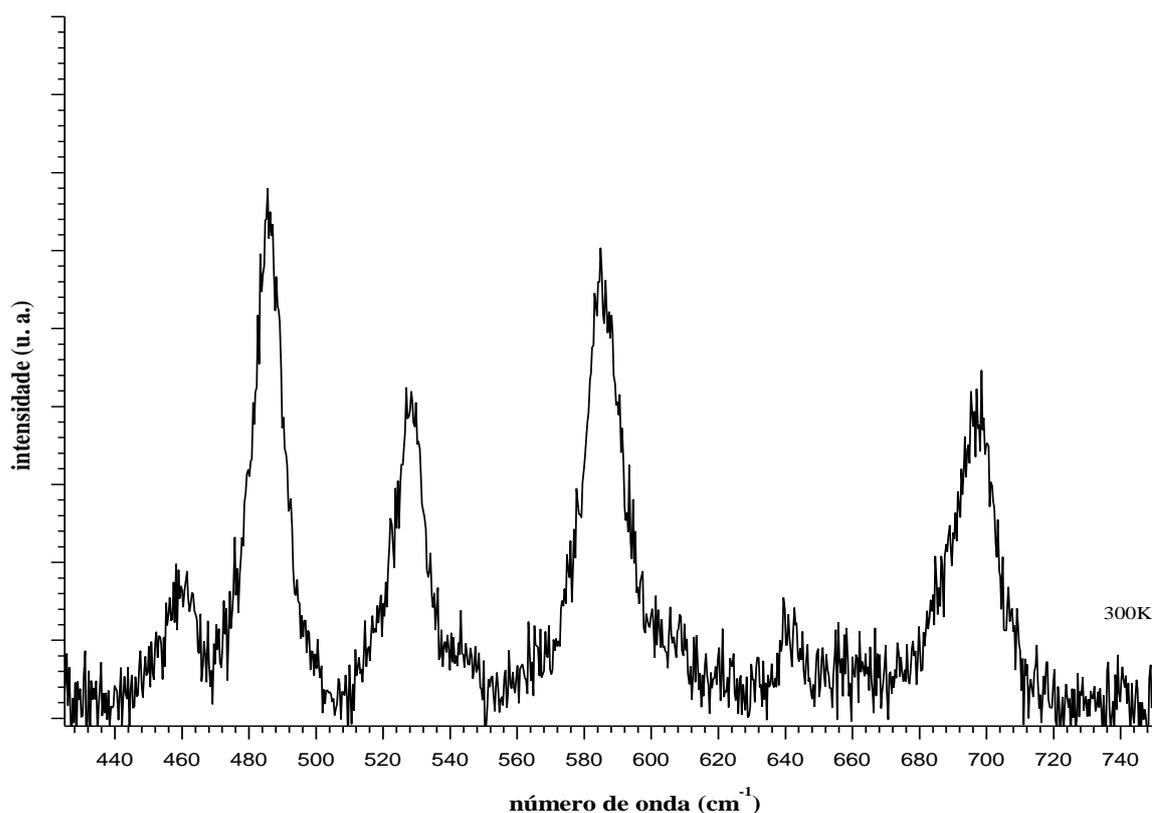


Figura 4.7 Espectro Raman à temperatura ambiente no intervalo de 425 a 750 cm^{-1} .

A banda observada em 485 cm^{-1} no espectro do ácido DL-aspártico foi associada a uma vibração de torção do NH_3^+ , $\tau(\text{NH}_3^+)$. Tal vibração foi observada no ácido L-glutâmico em 467 cm^{-1} [56], no ácido DL-aspártico nitrato monohidratado em 460 cm^{-1} [57], na L-treonina em 497 cm^{-1} [59], na L-valina em 471 cm^{-1} [48] e na L-alanina em 481 cm^{-1} [60]. Como esta banda indiretamente está relacionada com as ligações de hidrogênio, uma vez que estas ligações são do tipo N-H...O-C, o seu comportamento com a temperatura pode trazer interessantes informações acerca das pontes de hidrogênio na célula unitária. De fato, recentemente se tentou fazer uma correlação entre o comportamento do modo de torção do NH_3^+ sob pressão e o tamanho médio das ligações de hidrogênio em cristais de L-alanina, L-treonina e taurina [61]; por fugir um pouco do assunto no momento, não entraremos em mais detalhes sobre o trabalho supracitado. De qualquer forma, na próxima seção, que discute o comportamento das bandas Raman com a temperatura, faremos uma investigação cuidadosa das frequências e largura desta banda.

O pico em 526 cm^{-1} no cristal de ácido DL-aspártico foi associado a uma vibração do tipo *rocking* do CO_2^- , $r(\text{CO}_2^-)$. É interessante ressaltar que este modo é bem visível em vários outros espectros Raman de cristais de aminoácidos, apresentando-se como um pico bastante

intenso. Assim, a vibração $\nu(\text{CO}_2^-)$ aparece em 532 cm^{-1} na L-alanina [52], em 542 cm^{-1} na L-valina [48], em 536 cm^{-1} na L-leucina [51] e na L-isoleucina [54] e em 560 cm^{-1} na L-treonina [59]. No presente caso, do cristal de ácido DL-aspártico, por uma razão desconhecida a banda associada ao $\nu(\text{CO}_2^-)$ não possui uma intensidade muito alta. De qualquer forma, uma vez que esta vibração envolve oxigênios que participam de ligações de hidrogênio, ela pode contribuir para se entender o comportamento da referida ligação sob variação de temperatura.

Em 585 cm^{-1} é observada uma banda que foi tentativamente associada a uma deformação do C-C—O. Esta identificação foi feita principalmente baseando-se num estudo realizado no sulfato bis (ácido DL-aspártico) [58]. Em 640 cm^{-1} existe um modo no espectro do ácido DL-aspártico de baixíssima intensidade que não foi identificado. Em 695 cm^{-1} foi observada uma banda que tentativamente foi classificada como *wagging* do CO_2^- , $w(\text{CO}_2^-)$. Esta identificação está baseada em assinalamentos de modos anteriormente realizados na L-treonina [59] e na L-isoleucina [54].

A figura 4.8 apresenta o espectro Raman de um cristal de ácido DL-aspártico na região espectral entre 750 e 1700 cm^{-1} . A banda observada em 778 cm^{-1} foi classificada tentativamente como um dobramento do CO_2^- , $\delta(\text{CO}_2^-)$. Tal classificação está apoiada na classificação realizada nos cristais de L-treonina, onde este modo foi observado em 773 cm^{-1} [59], na L-valina, observado em 778 cm^{-1} [48], na L-isoleucina, observado em 749 cm^{-1} [54] e na L-leucina, observado em 777 cm^{-1} [51].

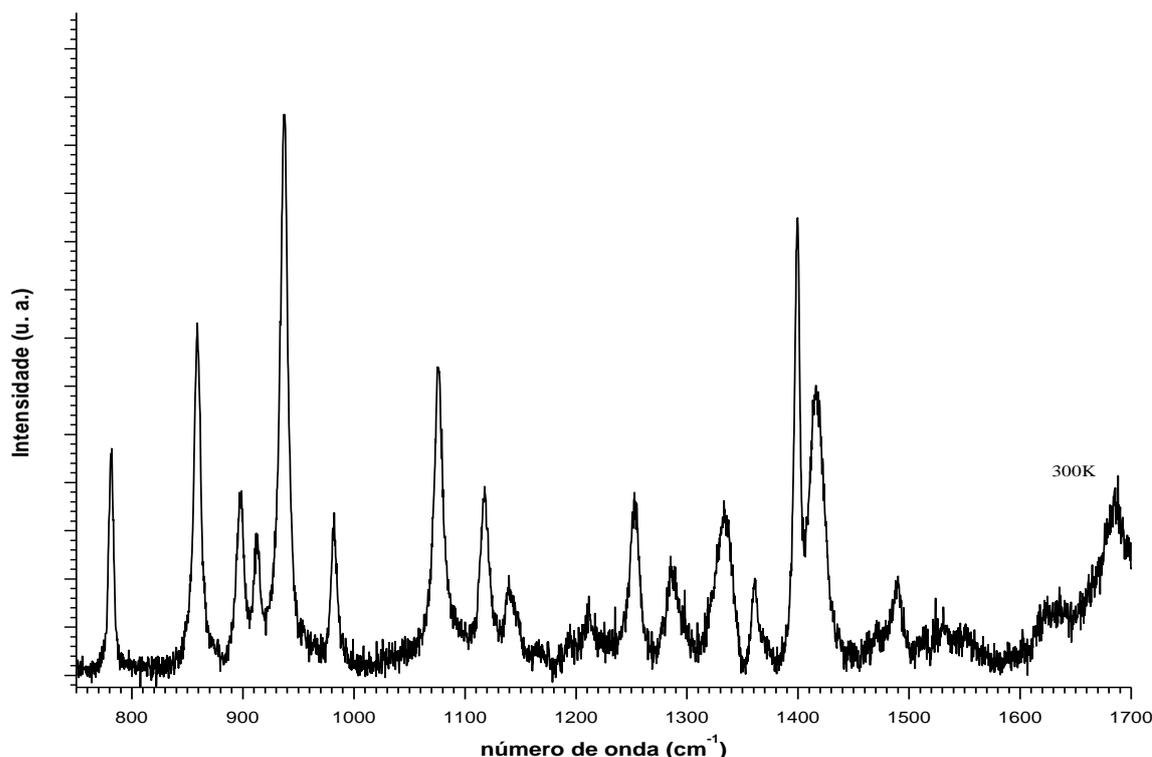


Figura 4.8 Espectro Raman à temperatura ambiente no intervalo de 750 a 1700 cm^{-1} .

A banda fina e intensa observada em $\sim 856 \text{ cm}^{-1}$ apresentou uma pequena dificuldade na sua identificação pelo seguinte motivo. Alguns trabalhos sugerem que nesta região ocorra uma vibração do tipo *rocking* do CH_3 , $\nu(\text{CH}_3)$. Na L-isoleucina, por exemplo, uma banda em 853 cm^{-1} foi identificada como produzida por um $\nu(\text{CH}_3)$, enquanto que na L-leucina idêntico assinalamento foi feito a uma banda em 849 cm^{-1} . Mas como o ácido DL-aspártico não possui unidades CH_3 como a isoleucina e a leucina, tal sugestão não pode ser considerada. Outros trabalhos sugerem a ocorrência de uma vibração fora do plano associada ao CO_2^- , $\gamma(\text{CO}_2^-)$. Na própria L-leucina esta vibração foi identificada ao pico em 838 cm^{-1} [51], enquanto que na L-isoleucina ela foi identificada com a banda em 825 cm^{-1} [54]. Uma vez que no ácido DL-aspártico além do grupamento CO_2^- característico de todos os aminoácidos também existe um grupo COOH de cadeia lateral, então fizemos a identificação tentativa da banda em 856 cm^{-1} como um $\gamma(\text{CO}_2)$.

As bandas observadas em 896, 911, 935 e 980 cm^{-1} foram classificadas como estiramentos C-C, $\nu(\text{C-C})$. Tal identificação está bem embasada em diversos resultados da literatura. Assim, cristais de L-leucina, L-treonina, L-valina e L-isoleucina apresentam bandas nesta região espectral que foram associadas a vibrações de estiramento C-C. Já a banda

observada em 1074 cm^{-1} foi identificada tentativamente como um estiramento C-N, $\nu(\text{CN})$. Tal assinalamento foi baseado nos estudos realizados na L-leucina [51], que apresentou um estiramento CN em 1083 cm^{-1} ; na L-isoleucina [54], em 1087 cm^{-1} ; na L-valina [48], em 1068 cm^{-1} . É de se destacar ainda que um estudo realizado na L-alanina, fazendo-se uma comparação com cristais parcialmente deuterados, apontou este tipo de vibração para um modo com frequência de 1110 cm^{-1} [62]. Isto significa que a banda observada no espectro Raman do cristal de ácido DL-aspártico em 1116 cm^{-1} também será identificada no nosso trabalho como originária de uma vibração $\nu(\text{CN})$.

Em 1140 cm^{-1} apareceu uma banda de baixa intensidade no espectro Raman do ácido DL-aspártico. Tal banda foi associada a um modo de vibração do tipo *rocking* do NH_3^+ , $\nu(\text{NH}_3^+)$. Também, neste caso, a literatura fornece um bom embasamento para a identificação: na L-alanina, este modo foi observado em 1145 cm^{-1} [62]; na L-valina, em 1148, 1180 e 1193 cm^{-1} [48]; na L-leucina, em 1131, 1175 e 1188 cm^{-1} [51]; na L-isoleucina, em 1133 e 1191 cm^{-1} [54].

A banda observada em 1209 cm^{-1} , de baixíssima intensidade, foi associada a um *bending* (dobramento) do CH, $\delta(\text{CH})$. Esta identificação foi feita, principalmente, baseada no trabalho realizado no sulfato bis (ácido DL-aspártico) [58], no qual tal assinalamento foi realizado para uma banda exatamente em 1209 cm^{-1} . Vale destacar que no estudo realizado na L-treonina, uma banda de baixa intensidade foi observada no espectro Raman na representação irreduzível B_2 do grupo fator D_2 em 1213 cm^{-1} e a mesma não foi identificada [59].

Apesar de uma banda observada em 1240 cm^{-1} na L-leucina [51] e uma banda em 1256 cm^{-1} na L-isoleucina [54] terem sido associadas a uma vibração do tipo torção do CH_2 , $\tau(\text{CH}_2)$, identificamos uma banda em 1252 cm^{-1} no ácido DL-aspártico como sendo de um dobramento CH, $\delta(\text{CH})$. Este assinalamento está fundamentado nos estudos realizados tanto na L-valina [48] quanto na L-treonina [59].

Em 1287 cm^{-1} e em 1334 cm^{-1} foram observadas duas bandas relativamente largas no espectro do ácido DL-aspártico. No ácido glutâmico clorohidrato foram observadas vibrações dos tipos *wagging* e *twisting* do CH_2 em 1274 e em 1320 cm^{-1} (na verdade também um *wagging* em 1357 cm^{-1}) [63]. No caso da L-leucina [51] foram observadas bandas em 1300 e em 1318 cm^{-1} que não foram identificadas. Na L-isoleucina uma banda observada em 1328 cm^{-1} foi tentativamente assinalada como um dobramento do CH, $\delta(\text{CH})$. Na L-alanina [62], bandas observadas em 1301 e em 1351 cm^{-1} foram identificadas como dobramento CH, $\delta(\text{CH})$. Este quadro mostra que as bandas que aparecem nesta região espectral são de difíceis

identificações, o que exigirá, para um bom assinalamento do cristal de ácido DL-aspartico, cálculos de primeiros princípios. De qualquer forma, fizemos tentativamente a identificação destas duas bandas como $\delta(\text{CH})$.

Uma banda de baixa intensidade foi observada em 1361 cm^{-1} no espectro do ácido DL-aspartico. Neste ponto vale lembrar que no caso da L-leucina foi observada uma banda em 1365 cm^{-1} mas que não foi identificada. Devido a sua baixa intensidade também deixaremos esta banda sem identificação.

Uma banda relativamente intensa foi observada em 1399 cm^{-1} e uma banda um pouco menos intensa foi observada em 1417 cm^{-1} no espectro do ácido DL-aspartico. No caso dos aminoácidos alifáticos (alanina, valina, leucina, isoleucina) esta região apresenta bandas associadas a modos de vibração do tipo dobramento do CH_3 , $\delta(\text{CH}_3)$. Entretanto, em vez de possuir unidades CH , CH_2 e CH_3 no seu radical, como acontece com os aminoácidos alifáticos, o ácido DL-aspartico possui um grupamento $\text{CH}_2\text{-COOH}$. Isto significa que vibrações do tipo $\delta(\text{CH}_3)$ devem ser descartadas como já discutido no assinalamento da banda em 856 cm^{-1} . Ora, no ácido L-glutâmico uma intensa banda observada em 1406 cm^{-1} foi identificada como sendo devida a um estiramento simétrico do COO^- , $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ [63]. Assim, identificamos a banda em 1399 cm^{-1} como $\nu_s(\text{CO}_2^-)$.

Como um modo de deformação do CH_2 foi observado no ácido L-glutâmico em 1437 cm^{-1} [63], fizemos a classificação da banda em 1417 cm^{-1} como um $\delta(\text{CH}_2)$. Uma banda de baixa intensidade em 1488 cm^{-1} foi identificada no nosso trabalho como um modo do tipo “bending” (dobramento) simétrico do NH_3^+ , $\delta_s(\text{NH}_3^+)$. Este assinalamento foi baseado principalmente no fato de que tal vibração ocorre na L-alanina em 1498 cm^{-1} [62].

Existe uma banda em 1544 cm^{-1} , de baixíssima intensidade que não foi identificada, além de bandas em 1664 e em 1688 cm^{-1} , que foram identificadas tentativamente como deformação assimétrica do NH_3^+ , $\delta_a(\text{NH}_3^+)$; o trabalho da ref. [62] foi utilizado como fonte principal para se fazer esta identificação. É importante destacar ainda que nestas duas últimas bandas existe uma contribuição do estiramento do C—O . De fato, estudos realizados no ácido L-glutâmico e em compostos relacionados mostrou que na região espectral acima, modos do tipo $\nu(\text{C—O})$ podem aparecer.

A figura 4.9 apresenta o espectro Raman à temperatura ambiente de cristais de ácido DL-aspartico no intervalo espectral entre 2800 e 3200 cm^{-1} . Neste intervalo de temperatura são esperados serem observados os estiramentos CH e CH_2 e, eventualmente, estiramentos do NH_3^+ , $\nu(\text{NH}_3^+)$. Entretanto, este último tipo de vibração é pouco intensa nos espectros Raman, apesar de ser bastante intensa nos espectros infra-vermelho.

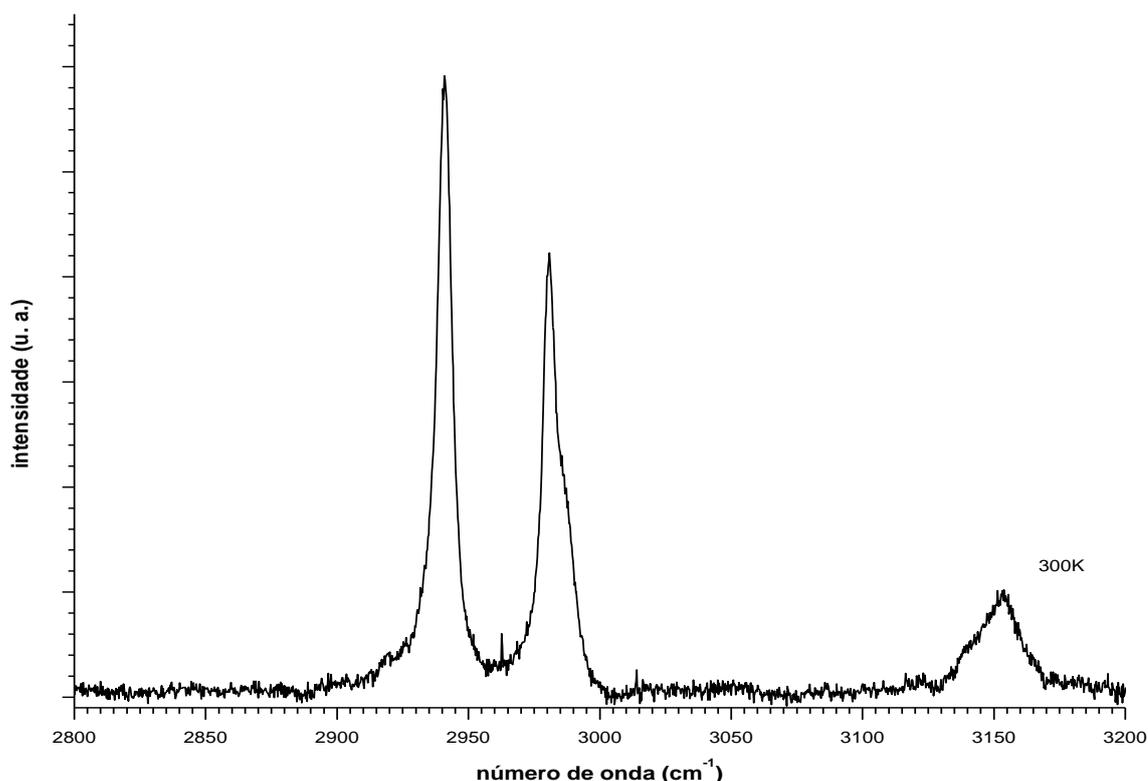


Figura 4.9 Espectro Raman à temperatura ambiente no intervalo de 2800 a 3200 cm^{-1} .

No intervalo de frequência apresentado na figura é possível observar-se cinco bandas. Comparando-se com os espectros Raman de cristais de aminoácidos alifáticos, nota-se que o espectro do ácido DL-aspártico é relativamente simples. Por exemplo, na L-valina e na L-leucina aparecem cerca de oito picos [48], enquanto que na L-isoleucina são observados sete picos. A diferença na complexidade da estrutura de bandas nesta região já foi explicada, de certa forma, anteriormente. É que no ácido DL-aspártico está ausente o grupo CH_3 , o que implica a inexistência de estiramentos CH oriundos deste grupo.

No ácido L-glutâmico observou-se que duas bandas intensas em 2934 e 2970 cm^{-1} estavam associadas a vibrações de estiramento do grupo CH_2 , $\nu(\text{CH}_2)$ [63]. Assim, as bandas intensas observadas no presente trabalho em 2924 e 2983 cm^{-1} foram associadas a vibrações do tipo $\nu(\text{CH}_2)$. No caso do ácido L-glutâmico foram observados ainda picos em 2991 e 3017 cm^{-1} , mas que não foram associados a nenhuma vibração [63]; possivelmente eles estejam associados a estiramentos do CH e estiramentos do NH_3^+ . Associou-se, então, os modos em 2989 cm^{-1} ao estiramento do CH, $\nu(\text{CH})$, e os modos em 3140 e 3154 cm^{-1} , que aparecem no espectro Raman do ácido DL-aspártico como bandas de baixa intensidade, aos estiramentos do NH_3^+ , $\nu(\text{NH}_3^+)$. Desta forma conclui-se a classificação dos modos de vibração do ácido DL-aspártico ativos no Raman e um resumo da mesma é apresentado na tabela 4.7.

Tabela 4.7 Classificação tentativas dos modos de vibração do ácido DL-aspartico ativos no Raman e observadas à temperatura ambiente.

66	Modos da rede	896	ν (C-C)
82	"	911	ν (C-C)
87	"	935	ν (C-C)
103	"	980	ν (C-C)
116	"	1074	ν (C-N)
132	"	1116	ν (C-N)
154	"	1140	r (NH ₃)
160	"	1209	δ (C-H)
167	τ (CO ₂)?	1252	δ (C-H)
183	τ (CO ₂)?	1287	δ (C-H)
216	δ (skel.)	1334	δ (C-H)
228	δ (skel.)	1361	
283	δ (skel.)	1399	ν_s (CO ₂)
346	δ (C-C-C-C)	1417	δ (CH ₂)
361	δ (skel.)	1488	δ_s (NH ₃)
398	δ (C-C-N)	1544	?
458	?	1620	ν_a (CO ₂)
485	τ (NH ₃)	1664	δ_a (NH ₃)
526	r (CO ₂)	1688	δ_a (NH ₃)
585	δ (C-C-O)	2924	ν (CH ₂)
640	?	2983	ν (CH ₂)
695	w (CO ₂)	2989	ν (CH)
778	δ (CO ₂)	3140	ν (NH ₃)
856	γ (CO ₂)	3154	ν (NH ₃)

4.3.2 Espectros Raman em função da temperatura:

Discute-se agora a evolução dos espectros do ácido DL-aspartico em função da temperatura. Esta evolução permite se entender vários aspectos da dinâmica do cristal com o parâmetro termodinâmico temperatura.

A maioria dos cristais de aminoácidos apresentam ou uma mudança estrutural ou uma instabilidade em alguns modos (mas não necessariamente associados com uma transição de fase estrutural), quando a temperatura é variada tipicamente entre 20 e 400 K. Assim, por exemplo, na L-alanina observaram-se anomalias no intervalo de temperatura entre 170 e 220

K que foram interpretadas como pequenas torções da cadeia lateral em torno do eixo principal (o esqueleto) da molécula. Por outro lado, quando a L-alanina foi completamente deuterada, observou-se que em vez de ocorrer uma simples torção da molécula, ocorreu uma transição de fase estrutural [64]. A indução de transição de fase foi entendida em termos da mudança nas dimensões das ligações de hidrogênio na L-alanina deuterada quando comparada com a L-alanina hidrogenada. Estudos realizados com cristais de α -glicina, o mais simples aminoácido, também não apontam para nenhum evento que possa ser interpretado como transição de fase, pelo menos a baixas temperaturas [65].

Em outros cristais de aminoácidos o quadro é bem diferente se comparado à L-alanina hidrogenada e à α -glicina. Apenas para citar uns poucos exemplos, lembramos que a L-leucina sofre uma mudança estrutural a altas temperaturas [51], a L-valina sofre uma transição de fase em $T \sim 110$ K [48] e a L-asparagina monohidratada sofre uma mudança estrutural entre 140 e 150 K [66].

A figura 4.10 apresenta a evolução dos espectros Raman do ácido DL-aspártico no intervalo de frequência entre 50 e 425 cm^{-1} . Consideremos inicialmente o intervalo de frequência entre 50 e 150 cm^{-1} . No espectro tomado em $T = 10$ K as bandas que estão presentes são marcadas com as letras A a G. Observa-se que a banda E, de baixa intensidade, à medida que a temperatura é aumentada, vai sendo englobada pela banda originalmente marcada por F. De fato, quando a temperatura atinge 75 K a largura de banda F é tal que a banda E aparece apenas como um ombro daquela. A partir de 200 K, as duas bandas são praticamente indistinguíveis. Este fato, as bandas E e F se juntarem numa única banda, não pode, entretanto, ser considerado um indício de ocorrência de uma transição de fase. Na verdade, como são duas bandas muito próximas, o aumento da largura de linha faz com que elas estejam praticamente sobrepostas para temperaturas $T > 200$ K.

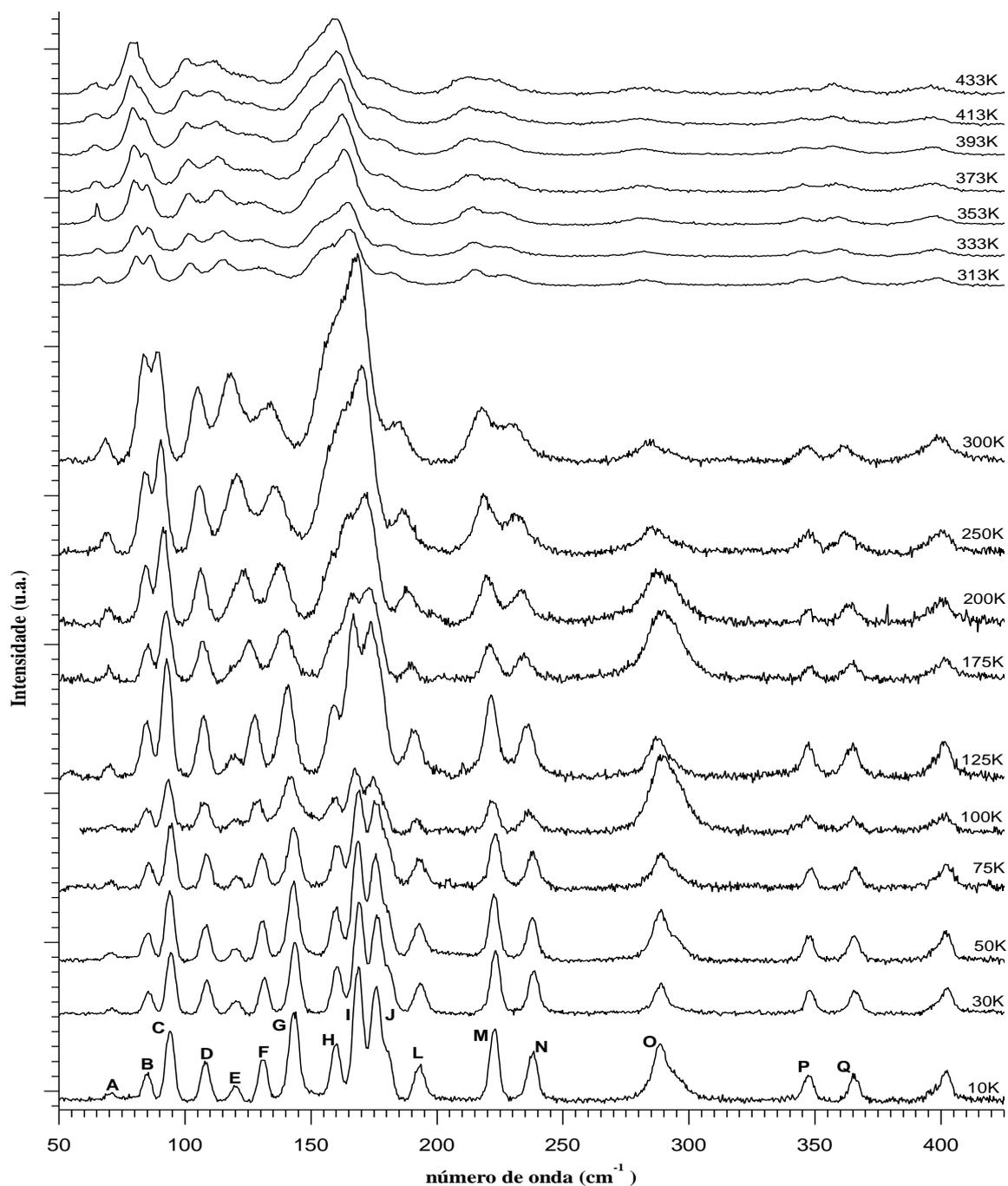


Figura 4.10 espectros Raman do cristal de ácido DL-aspártico de 50 a 425 cm^{-1} para temperaturas entre 10 e 433 K.

Com exceção do desaparecimento desta banda E, nenhum outro evento relacionado ao desaparecimento ou surgimento de bandas na região dos modos da rede é observado, indicando, a princípio, que a simetria da célula unitária se preserva em todo o intervalo de temperatura investigado, de 10 a 433 K. Mesmo a banda A, que já no espectro em $T = 10$ K possui uma baixa intensidade, permanece bem visível até as mais altas temperaturas atingidas nos nossos experimentos.

As bandas B e C possuem um comportamento com a temperatura bastante interessante. Em $T = 10$ K a banda C possui uma intensidade mais do dobro da banda B. Esta relação de intensidade permanece aproximadamente constante até cerca de 125 K. A partir daí a intensidade da banda B começa a aumentar de tal modo que em $T = 300$ K ela está igual a da banda C. Continuando o aquecimento da amostra observa-se que a banda B aumenta continuamente de intensidade de tal modo que em 433 K a razão de intensidades $I_B/I_C \sim 2$.

Num estudo realizado em cristais de L-treonina [67] observou-se um comportamento semelhante com dois modos de baixas frequências (93 e 102 cm^{-1}) na geometria de espalhamento $y(zy)x$ da representação B_2 do grupo fator D_2 . Em $T = 22$ K a banda em 102 cm^{-1} possui aproximadamente o dobro da intensidade da banda em 93 cm^{-1} e quando a temperatura atinge o valor de 453 K, as relações de intensidade são invertidas. Um outro exemplo no qual foi observada inversão de intensidades é o da L-alanina submetida a altas pressões [51]. Observou-se que os dois modos de mais baixa energia vão variando intensidades até um certo valor crítico. Enquanto neste último caso o fenômeno foi interpretado como sendo um efeito de adaptação da estrutura para uma transição de fase, no primeiro exemplo a inversão foi entendida como mudança de conformação das moléculas na célula unitária. Na presente situação, do ácido DL-aspártico, a inversão das bandas B e C devem estar associada também a alguma pequena mudança conformacional na célula unitária. Esta possibilidade será explorada mais adiante.

O conjunto de bandas largas e intensas que no espectro Raman do ácido DL-aspártico em $T = 300$ K aparece entre 150 e 180 K, na verdade corresponde a três diferentes bandas marcadas pelas letras H, I e J (espectro em $T = 10$ K). Com o aumento da temperatura as intensidades e larguras de linhas vão variando de tal forma que no espectro tomado à temperatura ambiente, observa-se este conjunto dominante.

A análise das bandas marcadas por L e M revelam um aspecto bem geral relacionado à intensidade dos picos Raman com a temperatura, qual seja, as intensidades relativas permanecem constantes, apesar de as intensidades individuais diminuírem à medida que a temperatura aumenta. A banda N, que está associada a vibrações do esqueleto da molécula, à temperatura ambiente é uma banda bem larga; no espectro em $T = 10$ K percebe-se que é, na verdade, um pico com um ombro na região de mais alta energia. As bandas O, P e Q evoluem de uma forma esperada, ou seja, diminuem de frequência quando a temperatura aumenta e aumentam ao mesmo tempo suas larguras de linha.

A figura 4.11 apresenta a evolução dos espectros Raman do ácido DL-aspártico com a temperatura no intervalo entre 425 e 750 cm^{-1} . Nesta região, nenhuma separação ou

desaparecimento de bandas é observado, apesar de todas elas diminuírem bastante de intensidade. Esta diminuição é mais crítica com a banda observada em 457 cm^{-1} à temperatura ambiente. Em $T = 10\text{ K}$ ela é a segunda banda mais intensa do intervalo espectral e em $T = 433\text{ K}$, a intensidade dela é praticamente nula.

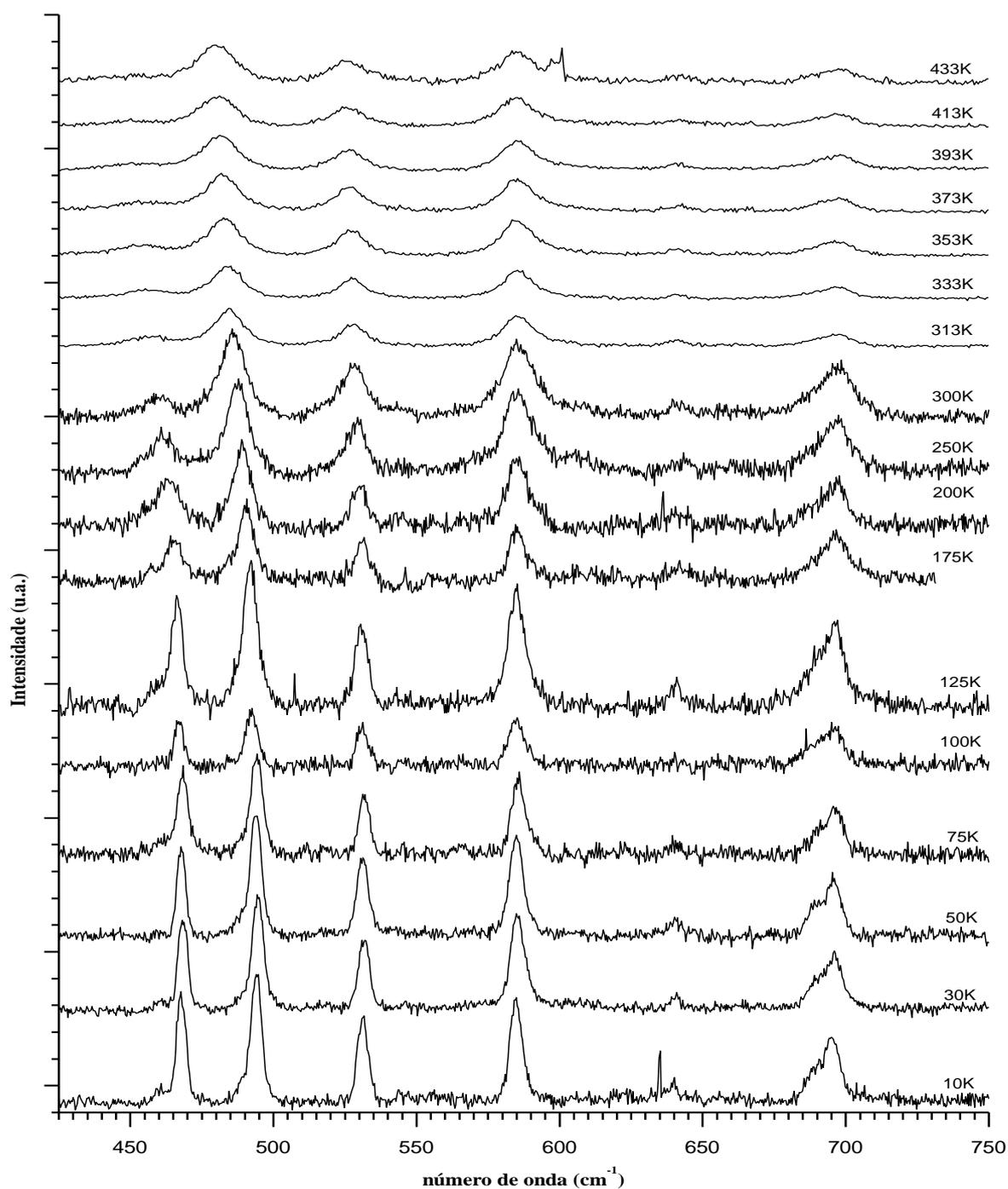


Figura 4.11 Espectros Raman do cristal de ácido DL-aspártico no intervalo de 425 a 750 cm^{-1} para temperaturas entre 10 e 433 K .

As bandas associadas à torção do NH_3^+ e ao *rocking* do CO_2^- podem fornecer informações relativas às ligações de hidrogênio entre as moléculas de ácido aspártico na célula unitária e por esta razão o comportamento das mesmas em função da temperatura será descrito separadamente mais à frente.

A figura 4.12 apresenta a evolução dos espectros Raman do ácido DL-aspártico em função da temperatura no intervalo entre 750 e 1700 cm^{-1} . De uma forma geral, à medida que a temperatura é aumentada as bandas deslocam-se para mais baixas frequências e as larguras de linha aumentam. Na região que compreende os modos associados às vibrações do tipo $\nu(\text{CC})$, aproximadamente entre 900 e 1000 cm^{-1} , observa-se um ligeiro *red shift* das frequências, além da manutenção das intensidades relativas dos picos em todo o intervalo de temperatura. Observa-se também que a banda em 934 cm^{-1} , que possui um ombro nos espectros tomados a $T < 100$ K, torna-se simétrica para temperaturas superiores a 200 K. É possível também observar que o modo assinalado como *rocking* do NH_3^+ , $r(\text{NH}_3^+)$, localizado em 1141 cm^{-1} à temperatura ambiente, aparece nos espectros tomados a $T < 75$ K como dois picos distintos. Devido ao fato de possuírem energias muito próximas, em $T = 300$ K eles aparecem como uma única banda, apesar de ser com uma forma de linha bem assimétrica.

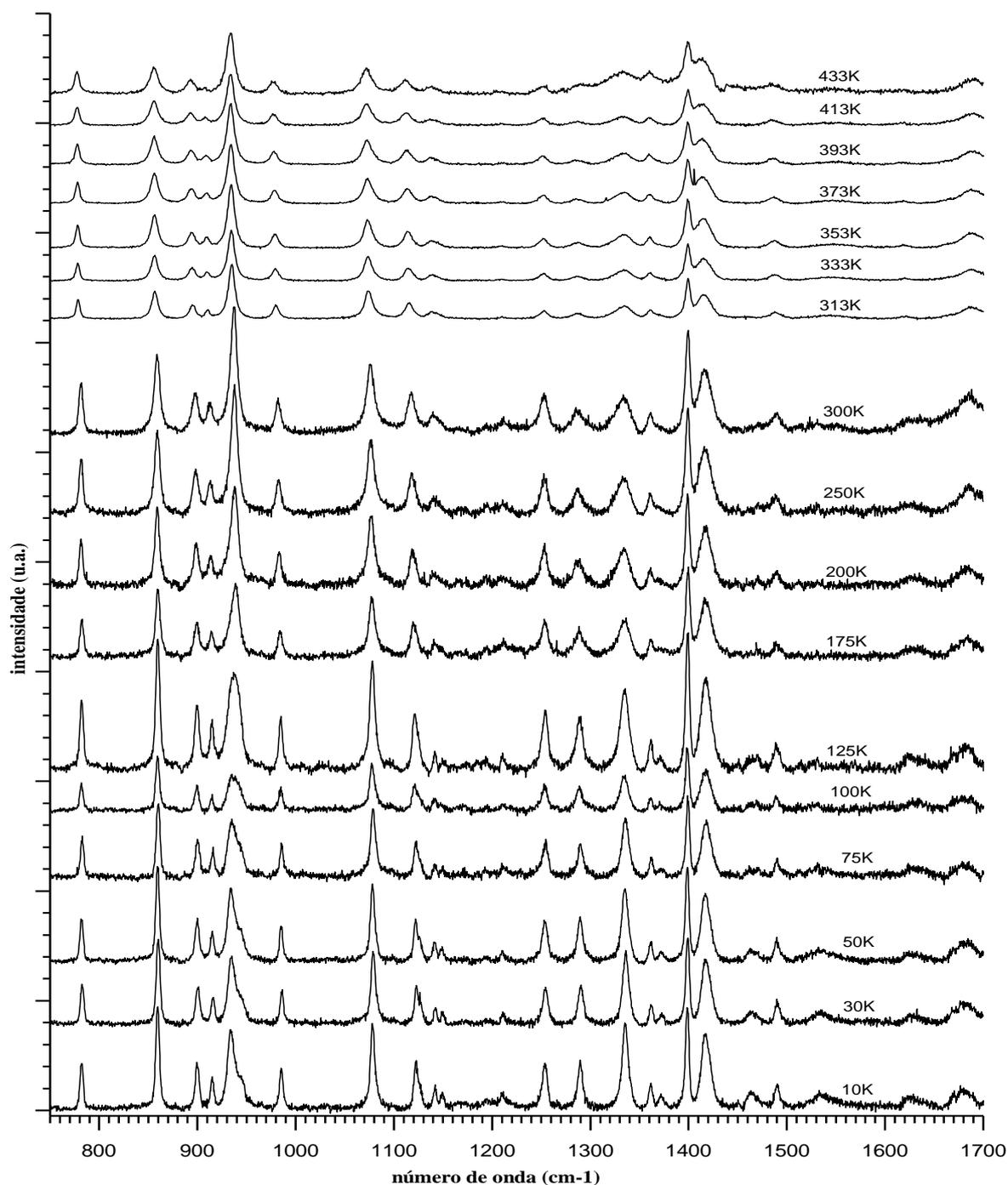


Figura 4.12 Espectros Raman do cristal de ácido DL-aspártico no intervalo de 750 a 1700 cm^{-1} para temperaturas entre 10 e 433 K.

De uma maneira geral o comportamento dos espectros Raman do ácido DL-aspártico na região 750 a 1700 cm^{-1} em função da temperatura reforça o fato de que este cristal é bastante estável, como já havia sido inferido pelo comportamento dos modos de baixa frequência, associados à vibrações da rede. Tal comportamento é bastante distinto, por exemplo, dos

crístais submetidos a condições extremas de pressão, como a L-isoleucina, que apresenta variações bruscas de intensidades dos picos Raman na região entre 900 e 1100 cm^{-1} .

A figura 4.13 apresenta a evolução dos espectros Raman de policristais de ácido DL-aspartico no intervalo entre 2800 e 3200 cm^{-1} para várias temperaturas. Nota-se nos mesmos que não ocorre nenhuma mudança digna de nota em todo o intervalo de temperatura investigado. Lembra-se, nesse ponto, que um tal comportamento -invariância do número de bandas e intensidade das diversas bandas – é bem distinto daquelas situações nas quais as moléculas variam suas conformações associadas principalmente a mudanças estruturais. Apenas para citar uns poucos exemplos, quando se investigou o cristal de L-Metionina em função da pressão por espectroscopia Raman observou-se mudanças bruscas tanto nas intensidades quanto no número de bandas [69]. Similarmente, o estudo realizado por espectroscopia Raman em cristais de L-isoleucina [68] mostrou a variação no formato das bandas nesta região de alta energia, o que foi interpretado como mudança conformacional associada a transição de fase sofrida pelo material.

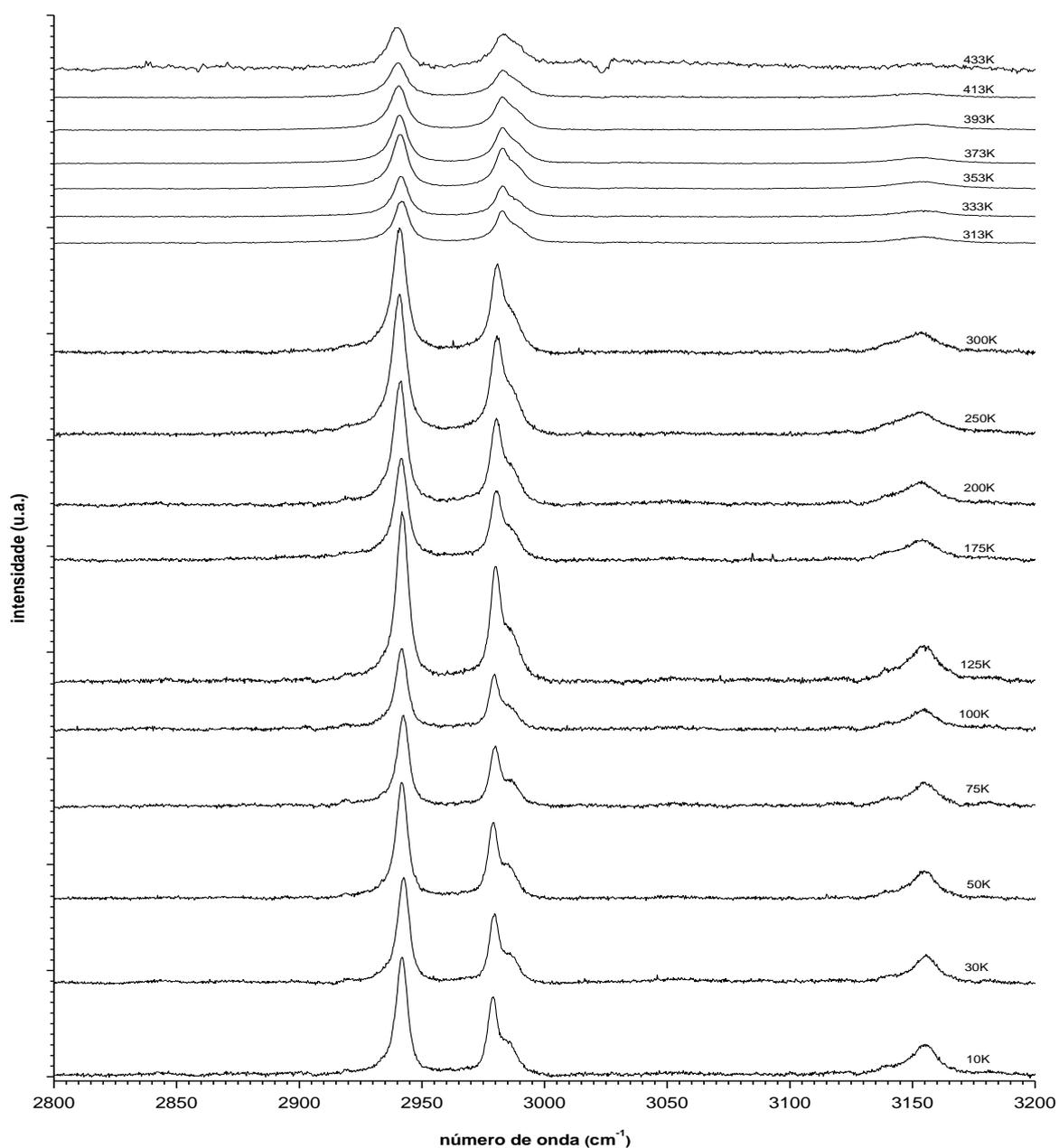


Figura 4.13 Espectros Raman do cristal de ácido DL-aspártico no intervalo de 2800 a 3200 cm^{-1} para temperaturas entre 10 e 433 K.

Assim, o estudo de espalhamento Raman no ácido DL-aspártico mostra que as mudanças conformacionais envolvendo unidades CH_2 e CH , não são tão relevantes quando a temperatura é variada entre 10 e 433 K, apesar da inversão de intensidade entre as bandas B e C, discutida anteriormente. Finalmente, gráficos das frequências em função da temperatura para o cristal de ácido DL-aspártico são mostrados nas figuras 4.14 a 4.17 bem como uma tabela de derivadas (tabela 4.8) da frequência com relação à temperatura ($d\omega/dT$) supondo um comportamento linear.

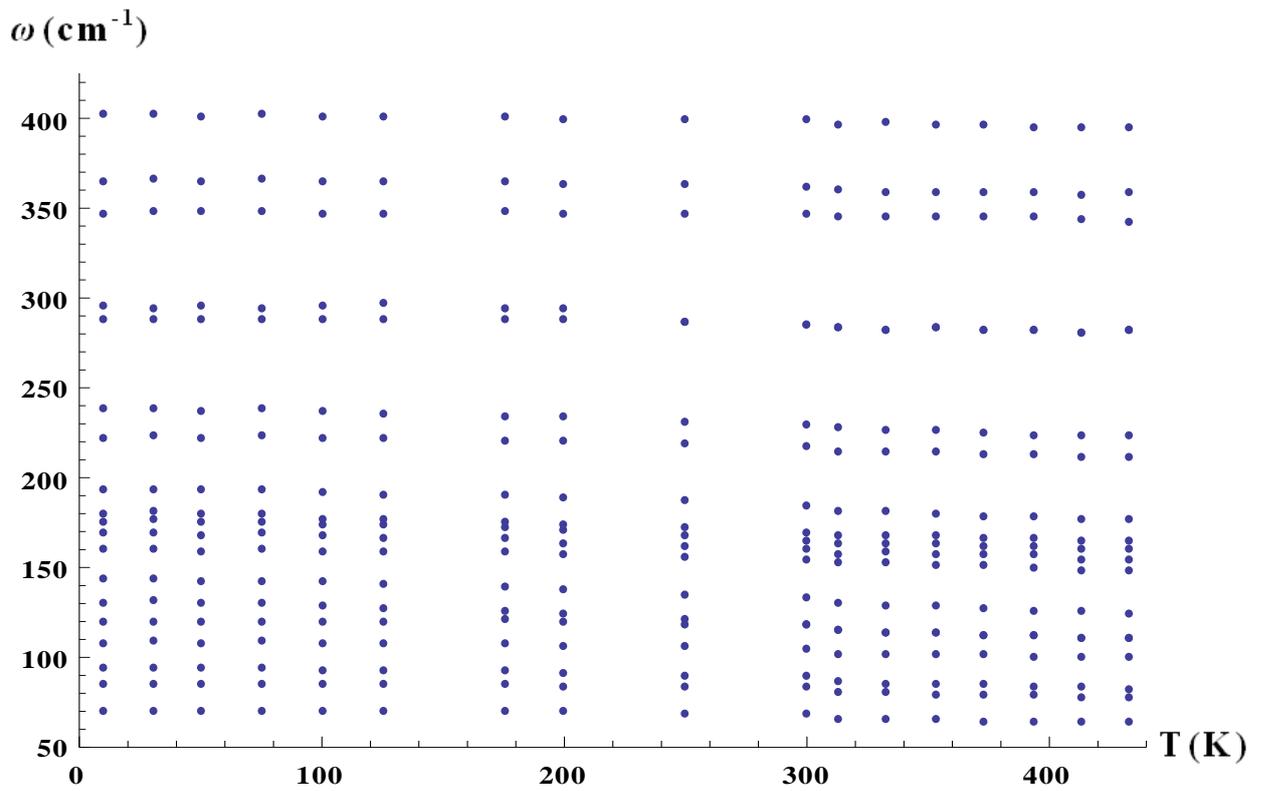


Figura 4.14 Evolução dos espectros Raman no intervalo 50 a 425 cm^{-1}

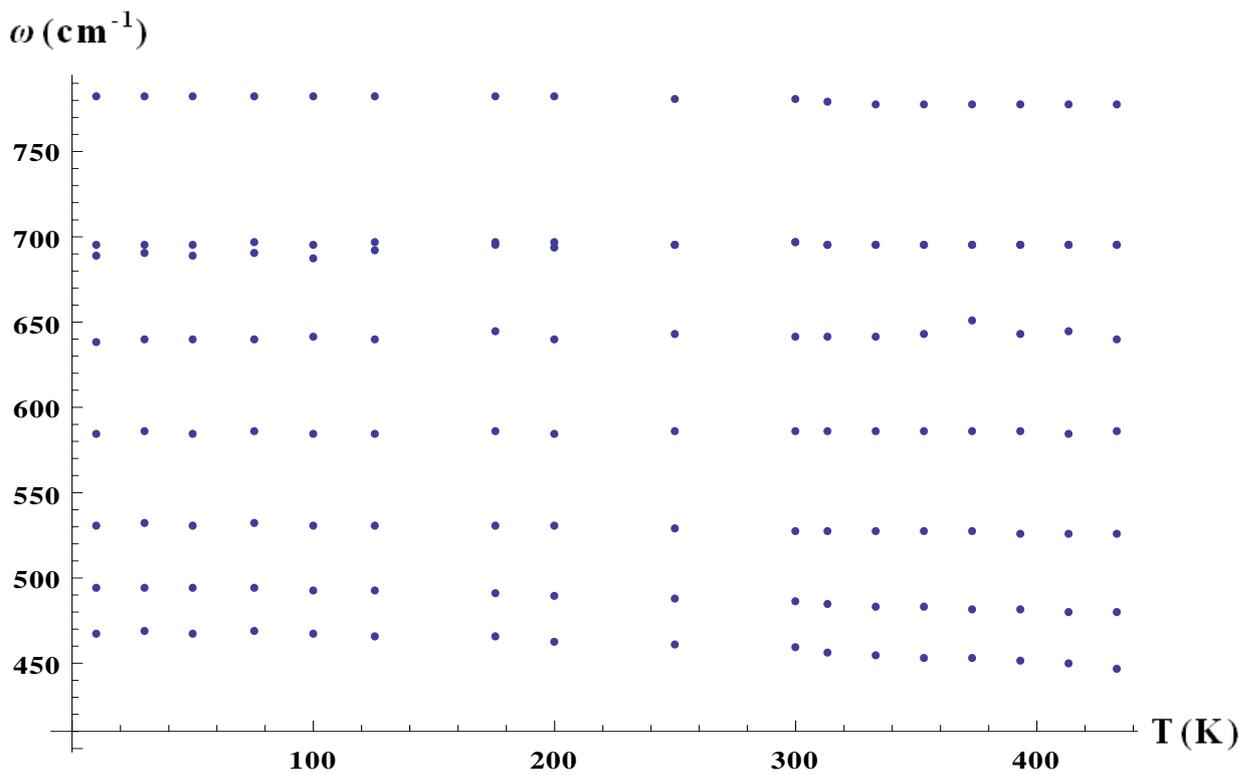


Figura 4.15 Evolução dos espectros Raman no intervalo 425 a 750 cm^{-1}

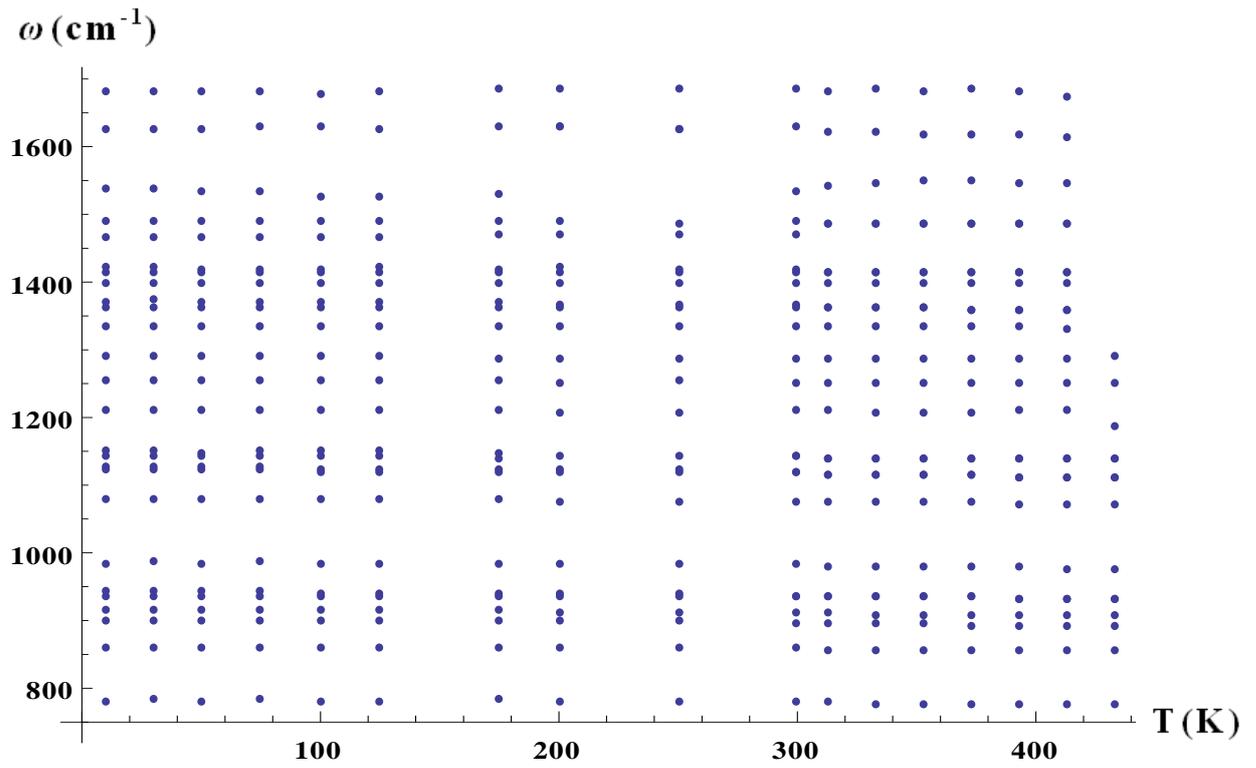


Figura 4.16 Evolução dos espectros Raman no intervalo 750 a 1700 cm^{-1}

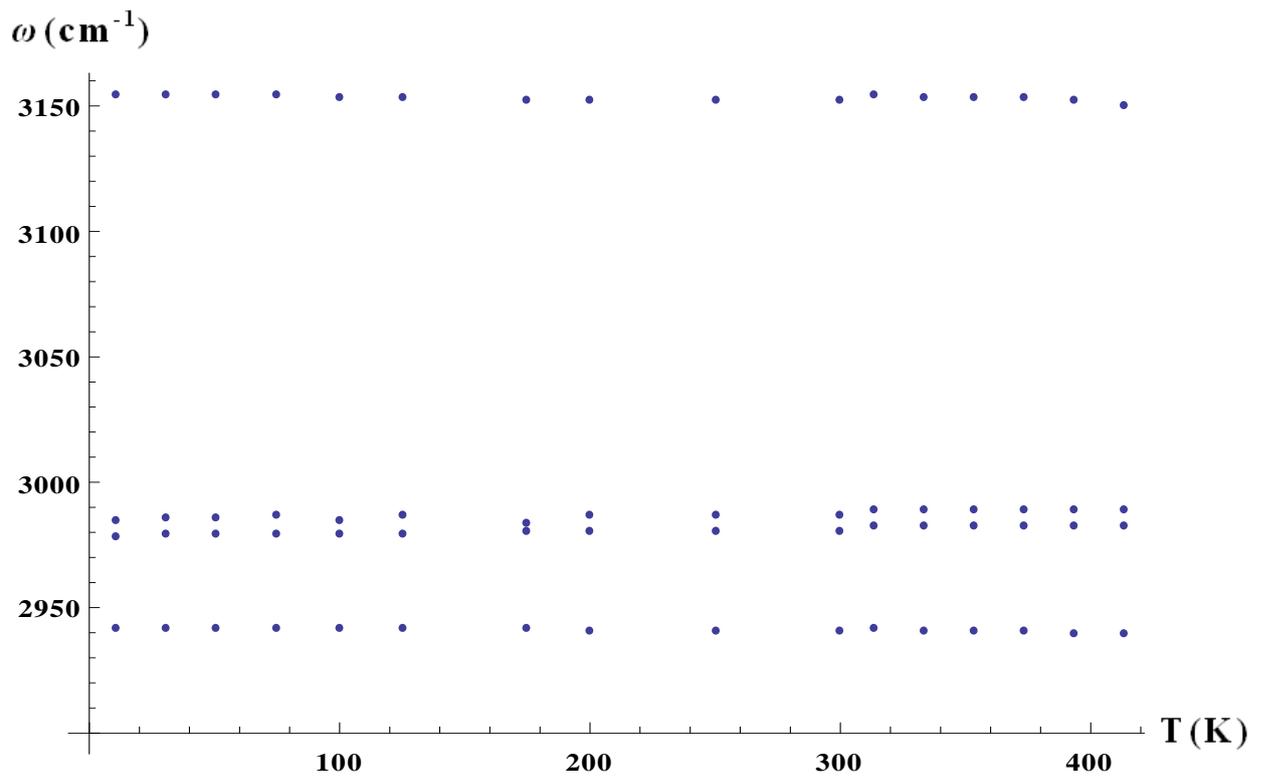


Figura 4.17 Evolução dos espectros Raman no intervalo 2800 a 3200 cm^{-1}

Tabela 4.8: Inclinação para as curvas frequência temperatura ($d\omega/dT$) supondo comportamentos lineares (método de regressão linear)

66	-0.0173677	896	-0.0188239
82	-0.0175614	911	-0.0196399
87	-0.0292808	935	-0.000444651
103	-0.0215927	980	-0.0217207
116	-0.0227289	1074	-0.0163268
132	-0.0485117	1116	-0.0260563
154	-0.029342	1140	-0.00740264
160	-0.0369047	1209	-0.0164691
167	-0.0424554	1252	-0.00707722
183	-0.0433723	1287	-0.00722126
216	-0.0288664	1334	-0.00775705
228	-0.0392177	1361	-0.00318717
283	-0.0195599	1399	+0.00141475
346	-0.0095931	1417	-0.015791
361	-0.0204642	1488	-0.0105082
398	-0.017519	1544	+0.0426321
458	-0.0496832	1620	-0.0297295
485	-0.0368784	1664	?
526	-0.014715	1688	?
585	+0.00222161	2924	?
640	+0.00954899	2983	+0.0106575
695	+0.0179687	2989	+0.0109841
778	-0.0136433	3140	?
856	-0.011076	3154	-0.00517317

4.3.3 Vibrações de torção do NH_3^+ e *rocking* do CO_2^- :

Num estudo anteriormente realizado em cristais de L-alanina, que possui três ligações de hidrogênio formadas pelos três átomos H do grupo amino, sugeriu-se que o alargamento da banda $\tau(\text{NH}_3^+)$ estaria associada à destruição de uma destas pontes em ~ 200 K [70]. Um outro estudo [60] procurou correlacionar a largura de linha do modo de torção do NH_3^+ , $\tau(\text{NH}_3^+)$, tanto com anarmonicidades quanto com mudanças orientacionais da molécula. De fato, de acordo com a Ref. [71], as principais razões para o aumento da largura de linha para modos de baixa frequência são a anarmonicidade das vibrações e as mudanças orientacionais nas moléculas. Ainda segundo esta última referência os dois efeitos poderiam ser computados através da seguinte relação:

$$\Gamma(T) = A + B T + \Gamma_0 \text{Exp}(-E_a / k_b T)$$

onde Γ é a largura de linha; a função linear responderia pela anarmonicidade e a função exponencial pela mudança orientacional; A , B e Γ_0 são constantes, E_a é a energia de ativação, k_b é a constante de Boltzmann e T , a temperatura em Kelvin. Eliminando o efeito da largura finita da fenda sobre o espectro, S. Forss [60] mostrou que, de fato, não existe nenhuma anomalia na largura de linha da $\tau(\text{NH}_3^+)$ em 220 K descartando assim a possibilidade de destruição de uma ligação de hidrogênio nesta temperatura.

O exemplo do parágrafo anterior mostra que a análise cuidadosa da largura de linha do $\tau(\text{NH}_3^+)$ pode iluminar aspectos obscuros da dinâmica das ligações de hidrogênio nos cristais de aminoácidos. No caso do cristal em estudo, o ácido DL-aspártico, um estudo minucioso similar ao que foi feito com a L-alanina não será possível porque as fendas de entrada do espectrômetro ($\sim 200\mu\text{m}$) fornecem uma grande imprecisão na largura de linha. Uma das perspectivas de trabalho futuro é estudar a largura de linha da banda associada à torção do NH_3^+ com fendas de aproximadamente $80\mu\text{m}$, de tal modo que consigamos uma largura de linha de até 2 cm^{-1} .

Por conta da dificuldade de se analisar a largura de linha faremos então a análise das frequências dos modos $\tau(\text{NH}_3^+)$ e $\nu(\text{CO}_2^-)$ em função da temperatura. As figuras 5.14 e 5.15 apresentam a evolução das frequências destas duas bandas do cristal de ácido DL-aspártico em função da temperatura. Observa-se que entre 100 e 430 K, aproximadamente, a evolução das frequências é linear, não aparecendo nenhum desvio significativo desta função, bem como não surgindo nenhuma descontinuidade. Mas, sendo modos associados a vibrações que indiretamente envolvem ligações de hidrogênio, seria esperado ao menos algum comportamento não linear para os mesmos, como ocorrem com certas bandas do cristal de taurina [72]. Neste material – a taurina – a não linearidade da frequência aparece

conjuntamente com uma transição de fase sofrida pelo cristal. Fazendo-se então um paralelo entre os resultados da taurina [72] e do ácido DL-aspártico, apreende-se que, de fato, este último é bem estável com a temperatura, reforçando aquilo que já foi discutido em relação aos modos de vibração da rede do material.

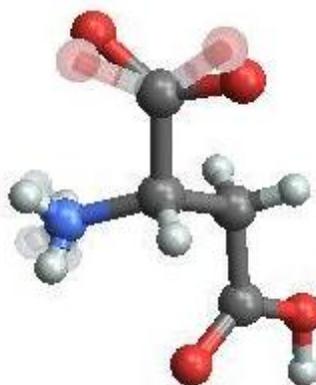


Figura 4.18 Movimento de torção do NH_3^+ e *rocking* do CO_2^- .

Em resumo, o cristal de ácido DL-aspártico parece ser um exemplo claro de um aminoácido cristalino onde nenhuma transição de fase ocorre num grande intervalo de temperatura. Além disso, nenhum comportamento anômalo de algumas bandas associadas a ligações de hidrogênio foi detectado, pelo menos quando se estudou o comportamento das frequências em função da temperatura.

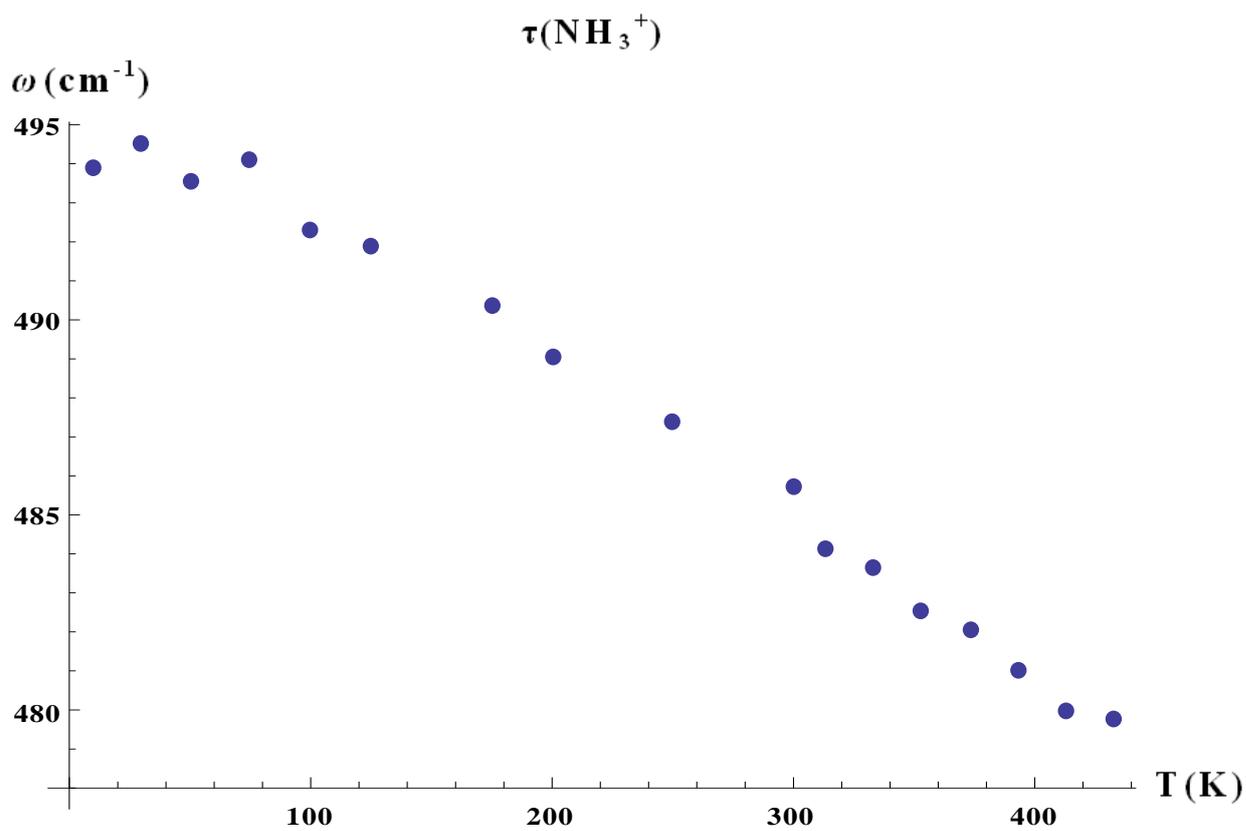


Figura 4.19 Curva frequência x temperatura para o modo de torção do NH_3^+ .

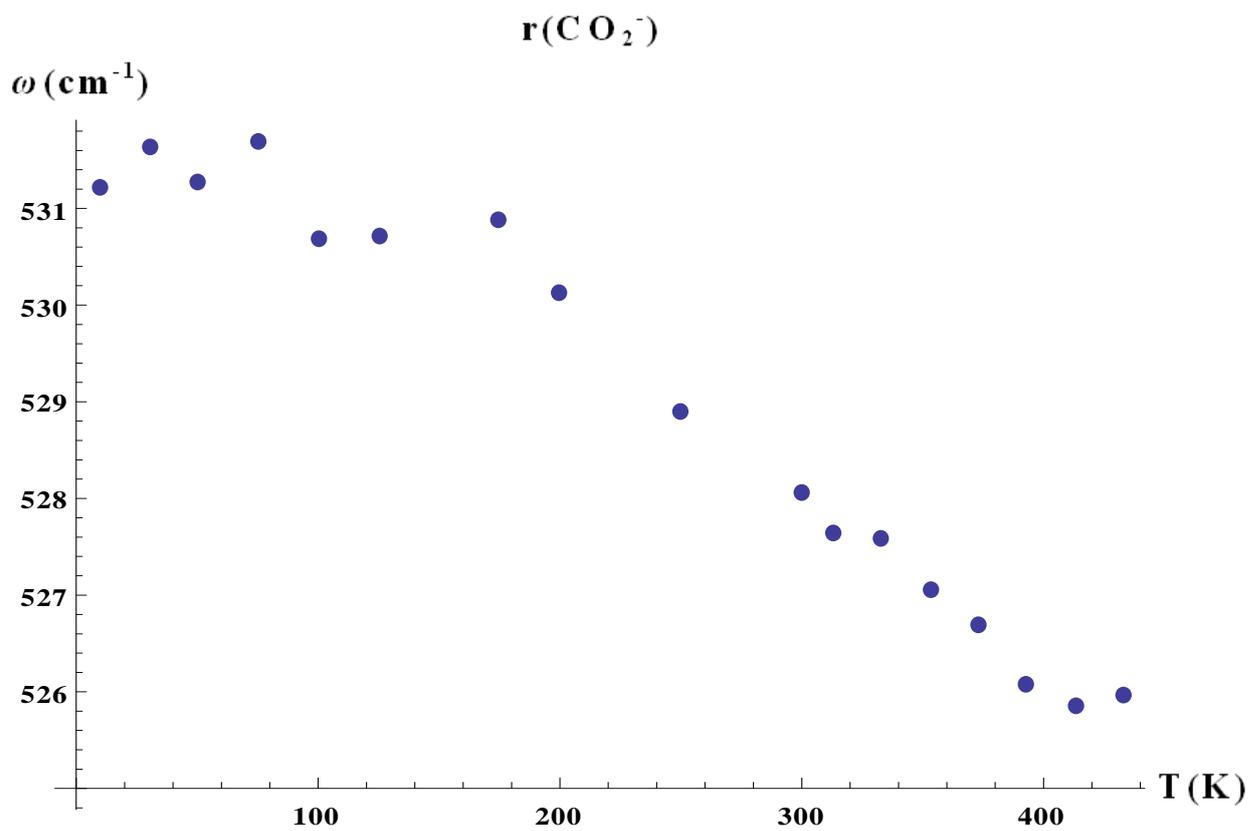


Figura 4.20 Curva frequência x temperatura para o modo *rocking* do CO_2^- .

4.4 MEDIDAS DE DSC NOS CRISTAIS DE ÁCIDO DL-ASPÁRTICO

A Fig. 4.21 apresenta um gráfico de DSC do ácido DL-aspártico no intervalo entre 25 e 300 °C. Observa-se inicialmente que da temperatura de 25 °C até a temperatura na qual ocorre decomposição, o cristal não apresenta nenhum indício de mudança estrutural. Observa-se também que a decomposição ocorre num processo em duas etapas, sendo que a primeira começa em torno de 210 °C e a segunda inicia-se em aproximadamente 230 °C.

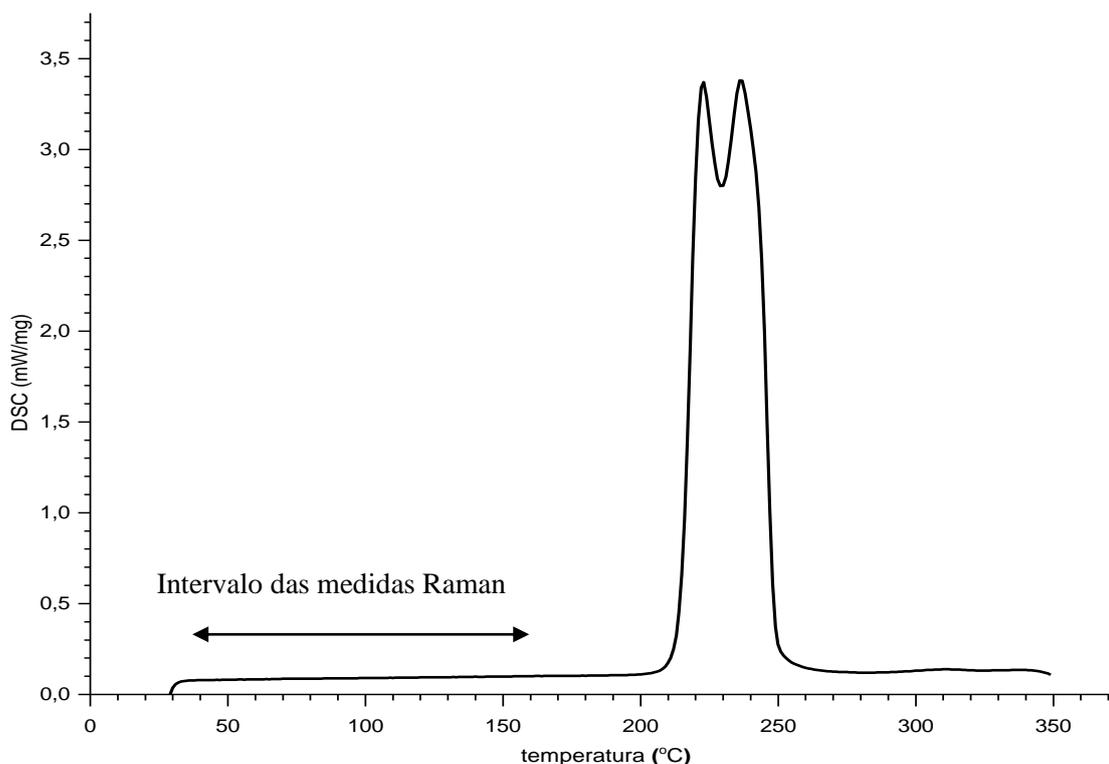


Figura 4.21: Gráfico de DSC do ácido DL-aspártico a uma taxa de 5 °C/min. Neste cristal são encontradas forma D e L do ácido aspártico.

Este gráfico mostra de uma forma bem clara que entre 30 °C e 200 °C, o que denominamos de alta temperatura, os cristais de ácido DL-aspártico não apresentam nenhum evento que possa estar associado a uma transição de fase estrutural. Este achado confirma os resultados de medidas de espalhamento Raman, realizadas entre 27 (300) e 160 °C (433K), que foi mostrado anteriormente.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

Vários elementos apontaram para estabilidade do ácido DL-aspártico no intervalo de temperatura medido (10 a 433 K). Com exceção da inversão de intensidade entre os modos 82 e 87 cm^{-1} no intervalo total tivemos um bom comportamento dos modos na região dos modos da rede, sem surgimento ou desaparecimento de picos. Tal fato aponta para não transição de fase. Os picos em 116 e 132 cm^{-1} bastante distintos a 10 K praticamente se confundem a temperaturas superiores a 200 K, tal fato foi observado como consequência do alargamento das linhas com o crescimento da temperatura. Esse comportamento é esperado e não indica transição de fase. Os modos de torção do grupo NH_3^+ e rocking do grupo CO_2^- se comportam de forma linear, diferentemente da taurina cujo comportamento não linear desses modos se agregou à transição de fase nela ocorrida. Essas três observações obtidas nos espectros Raman associadas aos dados de DSC que não indicaram transição de fase nos levam a inferir que o ácido DL-aspártico é dotado de forte estabilidade estrutural no que diz respeito a variações de temperatura no intervalo de 10 a 433 K.

5.2 PERSPECTIVAS

Complementar o estudo do material através de cálculos de primeiros princípios para determinar e confirmar a identificação dos modos normais de vibração do cristal de ácido DL-aspártico.

Estudar a largura de linha da banda associada à torção do NH_3^+ com fendas bastante estreitas para tentar separar as contribuições de anarmonicidade e de mudanças orientacionais, conforme discussão da seção 4.3.3.

Realizar um estudo de espalhamento Raman em cristais de ácido DL-aspártico em função da pressão para descobrir eventual existência de polimorfos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hua Tong, Wentao Ma, Leilei Wang, Peng Wan, Jiming Hu*, Lianxin Cao, Control over the crystal phase, shape, size and aggregation of calcium carbonate via a L-aspartic acid inducing process, *Biomaterials*, 25, 3923, (2004).
- [2] Mary E. Marsh, Self-association of calcium and magnesium complexes of dentin phosphophoryn, *Biochemistry*, 28, 339, (1989).
- [3] Charles E. Bowen, Hieng Tang, Conchiolin-protein in aragonite shell of mollusks. *Comp. Biochem. Physiol.*, 115A n° 4, 269, (1996).
- [4] Giuseppe Falini, Shira Albeck, Steve Weiner, Lia Addadi, Control of aragonite or calcite polymorphism by mollusk shell macromolecules. *Science*, 271, 67 (1996).
- [5] B. J. M. Rajkumara, V. Ramakrishnana, R. K. Rajaramb, Infrared and Raman spectra of DL-aspartic acid nitrate monohydrate, *Spectrochimica Acta Part A*, 54, 1527 (1998).
- [6] MA Lufang, Liang Fupei, Zuo Haicuo, HU Ruixiang, Zhang Manbo, Synthesis and Crystal Structure of a New Ternary Complex of Nickel(II) with L-Aspartic Acid and 1,10-Phenanthroline, *chinese journal of structural chemistry*, Issue 12, 1376, (2004)
- [7] Yu Hui, He Qizhuang, Yang Jing, Zheng Wenjie, Synthesis, characterization and antibacterial properties of rare earth (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+}) complexes with L-aspartic acid and o-phenanthroline, *Journal of Rare Earths*, 24 (Sp. Iss.), 4, (2006).
- [8] Gu Shan, Koichi Igarashi, Hiroshi Ooshima, Dissolution kinetics of crystals in suspension and its application to L-aspartic acid crystals, *Chemical Engineering Journal*, 88, 53, (2002).
- [9] Hayashi S, Ohkawa K, Yamamoto H. Random and sequential copolypeptides a containing O-phospho-L-threonine and L-aspartic acid; Roles in $CaCO_3$ biomineralization, *Macromolecular Bioscience* 6, 228, (2006).

- [10] Derissen JL, Endeman HJ, Peerdema, AF, Crystal and molecular structure of L-aspartic acid, *Acta Crystal. B* 24, 1349, (1968).
- [11] Suresh CG, Vijayan M. *Int. J. Pept. Protein Res.* 22, 176, (1983).
- [12] Mothé CG, Azevedo AD, *Análise Térmica de Materiais*, iEditora,,: São Paulo, (2002).
- [13] Lima Jr JA, Freire PTC, Lima RJC, Moreno AJD, Filho JM, Melo FEA, Raman scattering of L-valine crystals, *J. Raman Spectrosc.* 36, 1076, (2005).
- [14] A. Sequeira, H. Rajagopal and M. Ramanadham, A neutron study on the structure of DL-aspartic acid, *Acta Cryst.*, C45, 906, (1989).
- [15] Rao, Refinement of DL-aspartic acid, S. T. Rao, *Acta Cryst.* B29, 1718, (1973)
- [16] G.-M. Wang, Z.-X. Li, C.-S. Duan and H. Li, DL-Aspartic acid, *Acta Cryst.* E63, o4003, (2007)
- [17] A. T. Paxton; J. B. Harper, On the solvation of L-aspartic acid, *Molecular Physics*, Volume 102, Issue 18, 1981, (2004).
- [18] Enza Topo, Andrea Soricelli, Antimo D'Aniello, Salvatore Ronsini and Gemma D'Aniello, The role and molecular mechanism of D-aspartic acid in the release and synthesis of LH and testosterone in humans and rats *Reproductive Biology and Endocrinology*, 7:120 doi:10.1186/1477-7827-7-120 (2009).
- [19] V. M. Goldberg, S. M. Lomakin, A. V. Todinova, A. N. Shchegolikhin, Kinetic Analysis of Solid-Phase Polycondensation of Aspartic Acid, and S. D. Varfolomeev doi: 10.1134/S0012501608120038 (2008).
- [20] Silvia Maria de Paula, Koiti Araki, Henrique Eisi Toma, Efeito do ácido aspártico sobre a cristalização da hidroxiapatita, (2008).

[21] Luciana Dornelas Pinto, Judith Felcman, Vanessa Mothe Behring, Fernanda de Andrade Lima, Síntese e caracterização de um complexo resultante da interação de ácido aspártico e metionina com Cu(II). (2008).

[22] Maria Júlia Barbosa Bezerra, Taianá Maia de Oliveira, Gustavo Arruda Bezerra, Benildo Sousa Cavada, Valder Nogueira Freire, Marcelo Zimmer Sampaio Flores, Ewerton Wagner dos Santos, Luísa Scolfaro, Horácio Wagner Leite Alves e Maria da Conceição Ferreira de Oliveira, Propriedades Optoeletrônicas de Cristais de L-ácids aspártico; (2005).

[23] M. S. Dunn, B. W. Smart, dl-aspartic acid, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 4, 55 (1963); Vol. 30, 7 (1950).

[24] M. Briget Mary¹, a and V. Ramakrishnan, Infrared and laser Raman spectral studies of bis (dl-aspartic acid) sulfate (2004), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 62, Issues 1-3, 164, (2005).

[25] Jaslin Ikhsan, John D. Wells, Bruce B. Johnson and Michael J. Angove, The effect of aspartic acid on the binding of transition metals to kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 273, Issue 1, 6, (2004).

[26] P. S. Kushwaha and P. C. Mishra, Stability of the normal, zwitterionic neutral and anionic forms of aspartic acid in gas phase and aqueous media, *Journal of Molecular Structure: Theochem.*, Vol. 549, Issue 3, 229, P. S. Kushwaha, P. C. Mishra, (2001).

[27] Wichien Sang-aroon, and Vithaya Ruangpornvisuti, Conformational study of cationic, zwitterionic, anionic species of aspartic acid water-added forms and their protonation. A DFT method, *Journal of Molecular Structure: Theochem*, Vol. 758, Issues 2-3, 181, (2006).

[28] R. Flaig, T. Koritsánszky, P. Luger and D. Zobel, The charge density of DL-aspartic acid, *Acta Cryst. A*. A52, C352, (1996)

[29] D. Zobel, R. Flaig, P. Luger and H.-G. Krane, Comparison of five high-resolution X-ray data sets of DL-aspartic acid measured at 20 K, *Acta Cryst A*. A52, C26, (1996)

[30] Anne-Marie Sapse, Molecular orbital calculations for amino acids and peptides, Birkhauser, Nova Iorque, (2000)

[31] [http://www.oswaldocruz.br/download/fichas/Ácido aspártico2003.pdf](http://www.oswaldocruz.br/download/fichas/Ácido%20aspártico2003.pdf)

[32] Charles Kittel, Introdução à Física do Estado Sólido, LTC editora, Rio de Janeiro, (2006)

[33] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, Solid State Physics, (1976)

[34] D.M. Sena Jr., I.C.V. Bento, R.O. Nascimento, P.T.C. Freire, J. Mendes, F.E.A. Melo, Propriedades térmicas de cristais de aminoácidos hidratados: L-asparagina.H₂O e L-lisina.2H₂O.HCl. XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (2006).

[35] Bruno Tavares de Oliveira Abagaro, Espalhamento Raman em policristais de L-prolina sob altas pressões hidrostáticas, 62f. dissertação (Mestrado em física), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (2009)

[36] Lino Misoguti, Estudo das propriedades Ópticas Lineares e Não-lineares de Cristais de L-alanina, L-treonina e L-lisina, 150f, tese (Doutor em ciência e engenharia dos materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos, (1999)

[37] Isabel Cristina Vieira Bento Bastos, Crescimento de Cristais de L-Asparagina Monohidratada Dopada com Metais de Transição e Propriedades Vibracionais a Altas temperaturas, 111f., tese (Doutorado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (2006)

[38] Fabrício Moraes de Almeida, Propriedades Vibracionais de Cristais de L-Isoleucina e Transição de Fase em Cristais de L-Histidina. 102f., tese (Doutorado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (2005)

[39] Antônio Jeferson de Deus Moreno, Estudo de Transições de Fase por Espectroscopia Raman em Monocristais de L-Asparagina Monohidratada 139f., tese (Doutorado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (1996)

[40] Joelma Monteiro de Souza, Espalhamento Raman em Cristal de Taurina parcialmente deuterado e de policristais de L-Alanina parcial e totalmente deuterados em função da temperatura 107f., tese (Doutorado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (2005)

[41] José Alves de Lima Júnior, Propriedades Vibracionais de Cristais de L-Valina 79f., dissertação (Mestrado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (2004)

[42] José Alves de Lima Júnior, Espectroscopia Raman dos Aminoácidos L-metionina e DL-alanina e de Nanotubos de Carbono 215f., tese (Doutorado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (2008)

[43] Gardênia de Sousa Pinheiro, Espectroscopia Vibracional em Cristais de L-histidina 122f., dissertação (Mestrado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (2009)

[44] Pedro de Freitas Façanha Filho, Estudo de Espalhamento Raman em Cristais de L-leucina submetidos a altas temperaturas e a altas pressões 129f., tese (Doutorado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (2007)

[45] Jorge Luiz Brito de Faria, Propriedades Vibracionais de Cristais de L-arginina-HCl-H₂O por Espectroscopias Raman e Brillouin e Cálculos de Primeiros Princípios 123f., tese (Doutorado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (2004)

[46] João Hermínio da Silva, Propriedades vibracionais de cristais de L-valina a altas temperaturas e a altas pressões 82f., tese (Doutorado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (2007)

[47] Ricardo de Oliveira Gonçalves, Espalhamento Raman em Cristais de L-alanina deuteradas sob pressão 76f., dissertação (Mestrado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (2008)

- [48] J. A. Lima Jr. et al, J. Raman Spectrosc. 36, 1076, (2005)
- [49] F. M. Almeida, P. T. C. Freire, R. J. C. Lima, C. M. R. Remédios, J. Mendes Filho and F. E. A. Melo, JRS 37, 1296, Raman spectra of L-Isoleucine crystals
- [50] B. L. Silva et al., Braz. J. Phys. 28, 19 (1998)
- [51] P. F. Façanha Filho et al, Braz. J. Phys. 38, 131 (2008)
- [52] A. M. R. Teixeira et al., Solid State Commun. 116, 405 (2000)
- [53] R. J. C. Lima et al., J. Raman Spectrosc. 32, 751 (2001)
- [54] F. M. Almeida et al., J. Raman Spectrosc. 37, 1296(2006)
- [55] A. J. D. Moreno et al., Braz. J. Phys. 29, 380 (1999)
- [56] P. Dhamelincourt, F. J. Ramirez, Polarized Micro Raman and Fouier Transform Infrared Spectra of L-glutamic Acid, JRS 22, 577
- [57] B. J. M. Rajkumar, V. Ramakrishnan, R. K. Rajaram, Spectrochimica Acta Part A 54, 1527 (1998)
- [58] M. Briget Mary, V. Ramakrishnan, Infrared and laser Raman spectral studies of bis (DL-aspartic acid) sulfate, Spectrochimica Acta Part A, 164, (2005)
- [59] B. L. Silva et al., Braz. J. Phys. 28, 19 (1998)
- [60] S. Forss, A Raman spectroscopic temperature study of NH_3^+ torsional motion as related to hydrogen bonding in the L-alanine crystal, J. Raman Spectroscopy, 12, 266-273 (1982)
- [61] P. T. C. Freire et al., Vib. Spectrosc. 45, 99 (2007)

- [62] M. Diem, P. L. Polavarapu, M. Oboodi, L. A. Nafil, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 3329 (1982).
- [63] H. F. Shurvell, F. J. Bergin, *J. Raman Spectrosc.* 20, 163 (1989)
- [64] J. M. Souza, P. T. C. Freire, H. N. Bordallo, D. N. Argyriou, *J. Phys. Chem. B* 111, 5034 (2007).
- [65] C. Murli, S. Thomas, S. Venkateswaran, S. M. Sharma, *Physica B* 364, 233 (2005).
- [66] A. J. D. Moreno, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, J. M. Filho, M. A. M. Nogueira, J. M. A. Almeida, M. A. R. Miranda, C. M. R. Remédios, J. M. Sasaki, *J. Raman Spectrosc.* 35, 2236 (2004).
- [67] B. L. Silva, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: 1997.
- [68] A. S. Sabino, G. P. de Sousa, C. Luz-Lima, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, J. M. Filho, *Solid State Commun.* 149, 1553 (2009).
- [69] J. A. Lima Jr., P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, V. Lemos, J. M. Filho, P. S. Pizani, *J. Raman Spectrosc.* 39, 1356 (2008).
- [70] C. H. Wang, R. D. Storms, *J. Chem. Phys.* 55, 3291 (1971).
- [71] M. M. Sushchinskij, *Raman Spectra of Molecules and Crystals*, Israel Program for Scientific Translations (1972).
- [72] R. J. C. Lima, P. T. C. Freire, J. M. Sasaki, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, R. L. Moreira, *J. Raman Spectrosc.* 32, 751 (2001).

APÊNDICE A - Radiação eletromagnética e sua interação com a matéria

A.1 Descoberta da radiação

Coulomb através de uma série de experimentos verificou as características da força entre pequenos corpos carregados, e as sintetizou numa fórmula que carrega seu nome. Em 1819 Oersted observou que fios conduzindo correntes elétricas produziam deflexões de dipolos magnéticos permanentes (tais como a agulha de uma bússola). Biot and Savart (1820) primeiramente e Ampère (1820 a 1825) estabeleceram leis experimentais relacionando a indução magnética às correntes bem como a lei de força entre uma corrente e outra. A lei de Biot-Savart permite calcular o campo magnético próximo a uma corrente independentemente de haver ou não simetria, já a lei de Ampère estabelece que a circulação do vetor indução magnética iguala o produto da permeabilidade magnética pelo fluxo de corrente estacionário através da superfície aberta encerrada pela curva dessa circulação. Faraday (1831) estudou o comportamento de correntes em circuitos localizados em campos magnéticos variáveis no tempo, e percebeu que um transiente de corrente é induzido em um circuito se um fluxo de corrente estacionário no circuito adjacente é ligado ou desligado, se o circuito de corrente estacionário é movido relativamente ao primeiro circuito ou se um ímã permanente é aproximado ou afastado do circuito. Faraday atribuiu o fluxo da corrente transiente a uma mudança no fluxo magnético sobre o circuito. A mudança no fluxo induz um campo elétrico em torno do circuito, a integral de linha desse campo elétrico é chamada força eletromotriz. Diferentemente do campo elétrico que possui fontes e sumidouros, o campo magnético é dotado de linhas que se fecham sobre si mesmas não possuindo nem fontes nem sumidouros, a consequência disso é facilmente vista da teoria dos campos vetoriais: o campo magnético tem divergente nulo, é chamado solenoidal. Dizemos que não há monopólos magnéticos (não foram até hoje encontrados) em oposição a monopólos elétricos como cargas pontuais negativas ou positivas. Maxwell em 1865 através da adição de um termo à lei de Ampère (elaborada sob correntes estacionárias) tornou essa consistente com a equação de continuidade da carga e ao mesmo tempo estabeleceu uma simetria de que se campo magnético variável no tempo resulta a criação de campo elétrico (lei de Faraday) então o campo elétrico variável no tempo, mesmo sem uma corrente, resultará a criação de um campo magnético. Observe que para esse último fenômeno, que pode ser entendido como o recíproco da lei de Faraday, não havia ainda confirmação experimental à época e é graças a ele que há radiação eletromagnética onde a variação de um campo determina a criação de outro que de volta cria

o primeiro num ciclo auto-consistente entre campo elétrico e magnético. Hertz em 1886/87 através de experiências confirmou a existência das ondas eletromagnéticas previstas por Maxwell. Maxwell previu que a luz era uma onda eletromagnética e que ondas eletromagnéticas de todos os comprimentos de onda poderiam ser produzidas. Ele reuniu as equações formadas por lei de coulomb, lei de Faraday, divergente nulo do campo magnético (fato experimental de não haver monopólos magnéticos) e a lei de Ampère, modificada por ele próprio, num conjunto que ficou conhecido como equações de Maxwell.[1,2,3]

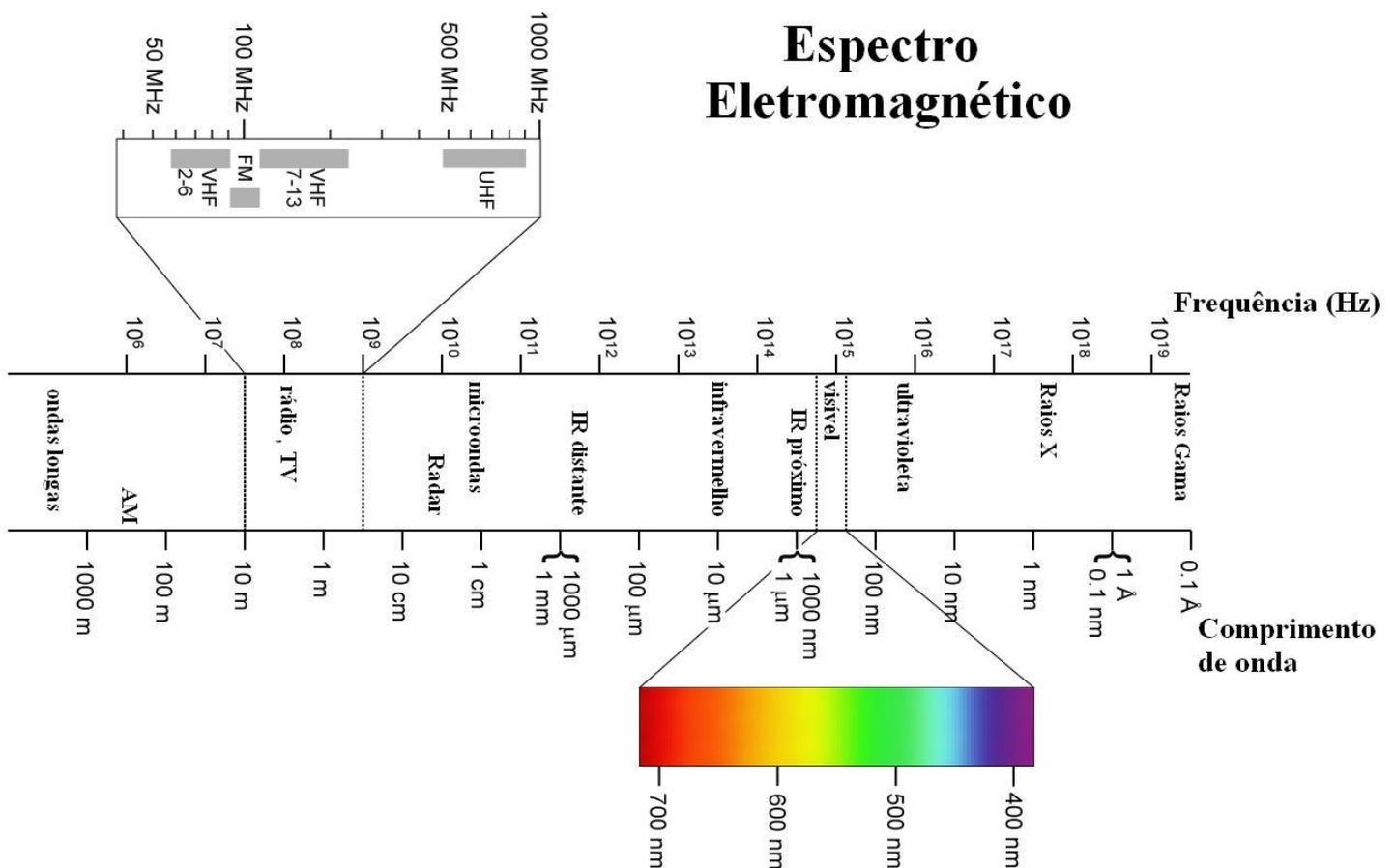


Figura A.1 Espectro eletromagnético

A.2 Quantização, espalhamentos e correspondência

Planck em sua investigação do problema da radiação de cavidade foi levado a uma inconsistência entre seus cálculos baseados no eletromagnetismo clássico e os resultados experimentais, era a catástrofe do ultravioleta. A inconsistência foi removida quando ele admitiu que as ondas eletromagnéticas existiam de forma discreta, quantizada. Para dada frequência a energia é limitada a múltiplos de uma constante vezes essa frequência. Essa

constante calculada por ele próprio e muito próxima do valor atual aceito é a famosa constante de Planck h . Hertz no decorrer de suas experiências das ondas eletromagnéticas percebeu o efeito fotoelétrico, o qual foi utilizado por Einstein para mostrar que o comportamento clássico da luz era um comportamento médio, que na verdade a energia radiante está quantizada em pacotes concentrados, esses mais tarde vieram a ser chamados de fótons. Millikan confirmou mais tarde a teoria de Einstein que explicava o efeito fotoelétrico e encontrou a constante de Planck diferente da encontrada pelo próprio Planck em menos de 1%. Uma situação em que há coincidência entre clássico e quântico (na verdade obediência ao princípio de correspondência) é a do espalhamento Thomson. Thomson desenvolveu por volta de 1900 uma teoria clássica para um espalhamento elástico tão concordante com os experimentos quanto uma teoria quântica. Isso se deve ao fato de que para grandes comprimentos de onda (menores frequências, menores energias) a granulosidade ($h\nu$), determinada pelo tamanho de h e pela radiação incidente (ν), torna-se muito pequena e virtualmente indistinguível do contínuo da física clássica, vemos o comportamento médio, já no efeito Compton que demanda energias radiantes maiores (maiores frequências) a granulosidade ($h\nu$) é maior e efeitos quânticos tornam-se aparentes. Conforme o fenômeno quântico que queiramos observar devemos levar em consideração fatores como material, energia da radiação incidente e também as características do aparato. [4,5,6]

APÊNDICE B - Espalhamento Raman

B.1 Efeito Raman

Dependendo da natureza do material e da energia da radiação incidente a interação da luz com a matéria pode resultar inúmeros fenômenos: efeito fotoelétrico, espalhamento Compton, espalhamento Thomson, produção de pares (conversão de fótons em pares elétron pósitron), fluorescência, efeito Raman entre outros. No efeito Raman a maior parte da luz espalhada é elasticamente, ou seja, o fóton é desviado sem nenhuma perda de energia, é chamado de espalhamento Rayleigh. Uma pequena parte (menos de um milésimo) da luz incidente é espalhada inelasticamente, nesse caso há duas possibilidades: a primeira é de que a luz incidente cede parte de sua energia ao átomo ou molécula, na segunda a luz incidente recebe certa energia desse átomo ou molécula. Quando o fóton espalhado é menos energético que o incidente chamamos de espalhamento Stokes e quando é mais energético Anti-Stokes. Observe que o fenômeno é igualmente compreendido se imaginarmos que em vez de um espalhamento ocorreu uma absorção total do fóton (o átomo ou molécula é excitado ao chamado estado “virtual”) seguida de imediata emissão de energia, maior (anti-Stokes) ou menor (Stokes) que a do fóton incidente (veja figura). Os níveis de energia dos fótons utilizados nos experimentos Raman estão usualmente na região do visível e são suficientes para mudar os estados vibracionais e rotacionais das moléculas. Aqui o importante são as diferenças de energia entre o fóton incidente e o espalhado que se refletem em ganhos (ou perdas) de energias vibracionais ou rotacionais, o espectro (descontada a intensidade) é portanto simétrico com respeito a linha Rayleigh. A assimetria na intensidade deve-se ao fato de os estados menos energéticos serem normalmente mais populados que os mais energéticos favorecendo a ocorrência de mais espalhamentos Stokes (o fóton incidente perde energia) do que Anti-Stokes (o fóton incidente ganha energia), sendo o primeiro espalhamento mais intenso que o último.[7,8]

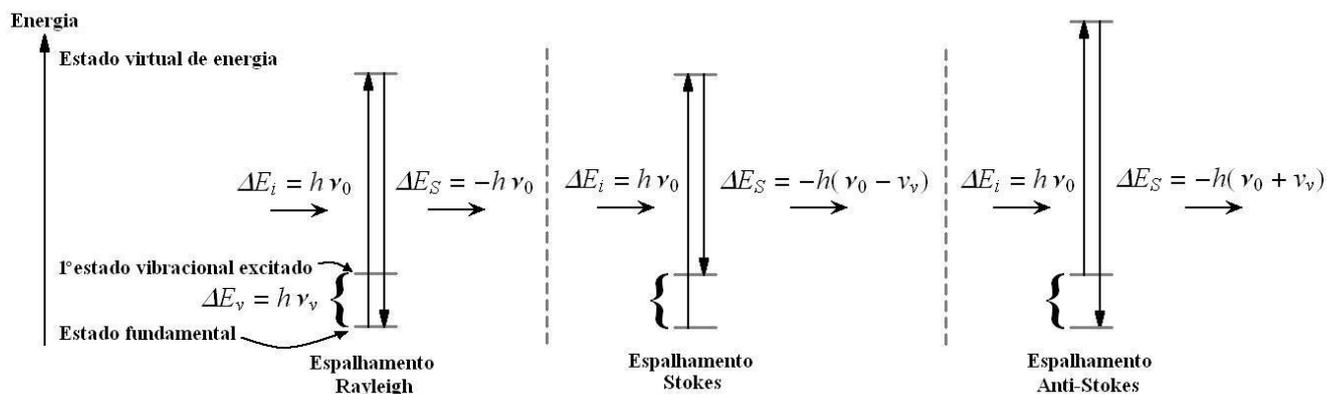


Figura B.1: entendendo o efeito Raman, o fóton espalhado pode ser mais, menos ou igualmente energético ao fóton incidente, dando origem aos espalhamentos Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes

B.2 Regra de seleção

A condição sob a qual transições podem ocorrer são determinadas por regras de seleção que levam em consideração a geometria da molécula (via teoria de grupos) e a característica do fenômeno. Podemos, por simplicidade, levar em consideração somente transições relacionadas a dipolos elétricos embora efeitos de dipolo magnético ou quadrupolo elétrico possam levar a que transições proibidas pelo modelo dipolar elétrico sejam permitidas pelo modelo de quadrupolo ou dipolo magnético. As regras de seleção não determinam aspectos de intensidade, somente nos dizem se a ocorrência de uma transição é permitida ou proibida. Na prática geralmente observamos que transições proibidas por regras de seleção são fracas ou ausentes e transições permitidas são moderadas ou fortes. Uma molécula pode ser polarizada pela ação de um campo elétrico sendo essa polarização mais ou menos intensa conforme sua polarizabilidade α , dada por: $P = \alpha E$, onde E é o campo elétrico e P é a polarização. Observe que as ligações químicas possuem natureza dimensional (os materiais podem ser anisotrópicos) e α será conseqüentemente um tensor de rank 2. Mais termos nessa equação poderiam ser incluídos levando em consideração não somente a linearidade em E , mas fatores quadráticos, cúbicos e assim por diante e nesse caso teríamos além da polarizabilidade as chamadas hiperpolarizabilidades de várias ordens, tensores de ordens mais elevadas. Normalmente consideramos a polarizabilidade somente pois a série é rapidamente convergente e o primeiro termo é dominante. Uma transição é Raman ativa se o tensor de polarizabilidade muda durante a vibração. [7-8]

APÊNDICE C - Espectroscopia

C.1 Espectroscopia

Observamos os objetos pela luz que refletem, sua forma, sua cor. A informação luminosa é interpretada por nosso cérebro resultando a sensação visual. As ondas eletromagnéticas de todos os comprimentos de onda reunidas formam o espectro eletromagnético, que inclui luz visível, raios-X, ondas de rádio entre outros (veja figura). A matéria pode refletir, absorver ou transmitir a radiação incidente e o padrão dessa interação luz-matéria é dependente da natureza da luz (espectro, intensidade) e do material e possibilita assim um método para análise de átomos, moléculas e estruturas cristalinas. Cada elemento possui seu próprio padrão, uma espécie de assinatura que o distingue dos demais. Portanto a luz espalhada ou absorvida carrega informações detalhadas do material sob estudo, a coleta e interpretação dessas informações constituem a espectroscopia. Na espectroscopia de absorção normalmente utilizamos comprimentos de onda na região do infravermelho e a informação importante são os comprimentos de onda absorvidos pelo material. Já na espectroscopia Raman analisamos a luz refletida inelasticamente (o efeito Raman) onde o comprimento de onda da luz espalhada é diferente do comprimento de onda da luz incidente. Fazendo a onda espalhada pelo material alvo passar por um interferômetro tipo Michelson (fig) obtemos um sinal (interferograma) que é uma superposição de inúmeras ondas com comprimentos e intensidades diferentes, matematicamente falando: uma transformada de Fourier, encontrar essas ondas componentes se torna simples bastando realizar uma transformada de Fourier inversa, o espectrômetro em questão é conhecido como *Espectrômetro Raman por transformada de Fourier* (veja figura). Se diferentemente da espectroscopia anterior a separação das componentes da luz não é feita matematicamente, mas sim através de uma rede de difração, temos então um *Espectrômetro Raman dispersivo*. [9,7]

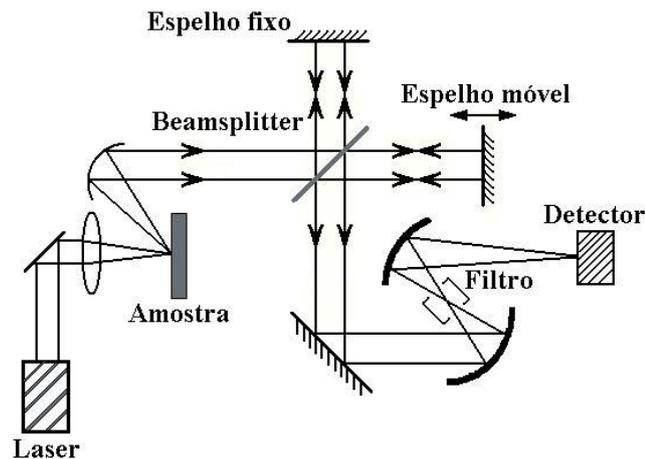


Figura C.1 Arranjo óptico do Espectrômetro por transformada de Fourier Esquema básico do interferômetro

Analisando o resultado dessa interferência como função da diferença de caminho temos que se definirmos $E(-v)=E(v)$ onde v é a frequência chegamos ao par de transformadas de Fourier, essência do espectrômetro.

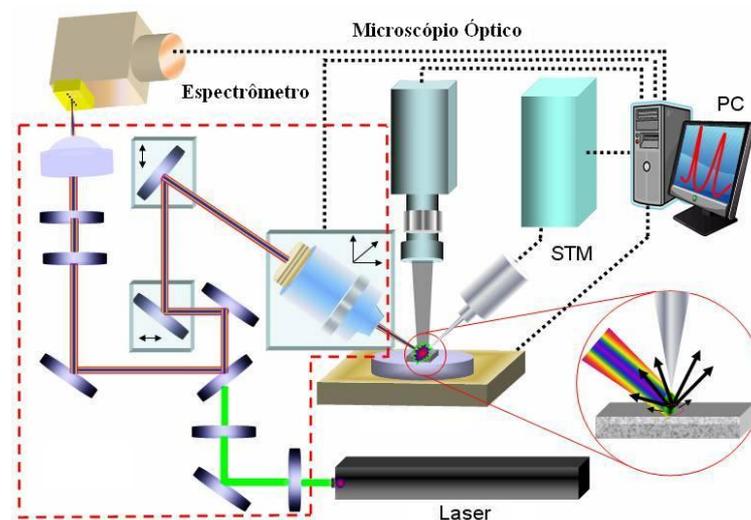


Figura C.2 Esquema para o Espectrômetro Raman dispersivo

C.2 Espectroscopia vibracional

Os átomos de uma molécula podem girar, vibrar ou realizar os dois movimentos simultaneamente e dada a quantização das energias envolvidas nesses movimentos temos os espectros rotacionais, vibracionais e rovibracionais. Os modos de vibração da rede, conhecidos como modos externos, são em geral menos energéticos do que os modos de vibração da molécula, estes conhecidos como modos internos. Os números de onda dos modos externos estão vão de 0 a aproximadamente 200 cm^{-1} enquanto para os internos o

intervalo é de 200 a . O estudo dos espectros vibracionais dos aminoácidos, principalmente através da espectroscopia Raman, tem sido utilizado para caracterizar os modos normais de vibração do material, para se obter informações relacionadas à conformação molecular e à natureza das ligações de hidrogênio, como também para investigar a existência de polimorfismos com algum parâmetro termodinâmico. Considerando somente a molécula via teoria de grupos é possível fazer um mapeamento dos possíveis modos internos de vibração, a figura abaixo exemplifica esses modos de vibração para a molécula XeF₄. Note que podemos prever os possíveis modos porém nada podemos dizer sobre a intensidade baseados somente em considerações de simetria.

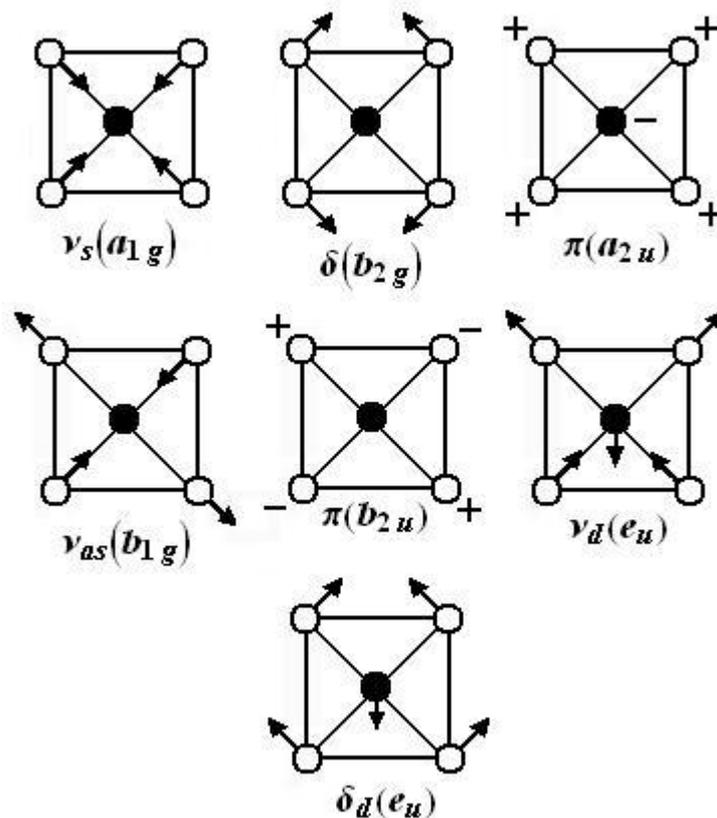


Figura C.3 Modos de vibração para uma molécula planar

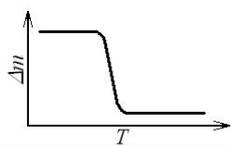
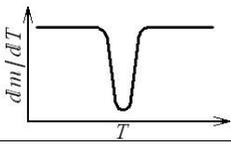
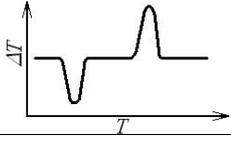
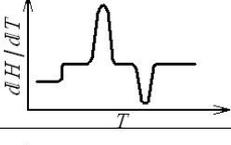
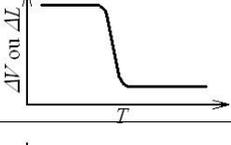
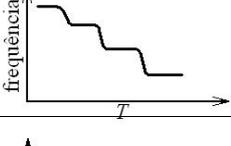
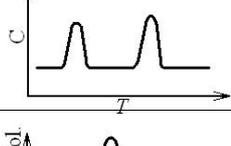
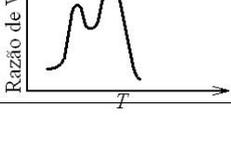
Podemos dizer que o espectro molecular se divide basicamente em três regiões: (i) microondas - radiofrequência (espectroscopia rotacional), (ii) infravermelho - espectroscopia vibracional, (iii) visível e ultravioleta - espectroscopia eletrônica. [8,10,11]. No caso do estudo vibracional utilizamos basicamente a espectroscopia Raman no visível e infravermelho notando as regras de seleção para a atividade Raman e considerações de simetria.

APÊNDICE D - Análise térmica

D.1 Generalidades

Os métodos térmicos ou pirogênicos são de imensa generalidade, basta notar que a partir do domínio do fogo surgiu a civilização, passando pela descoberta de métodos de extração de metais a partir de rochas e que esses metais puderam ser moldados, mediante aquecimento a elevadas temperaturas, de forma a produzir utensílios, além da descoberta de elementos químicos. A invenção relativamente recente de termômetros (1700s) ampliou a quantitatividade da análise térmica levando a que em 1899 Robert Austern criasse a Análise Térmica Diferencial, onde o material sob estudo e um material de referência passam por ciclos térmicos idênticos e a diferença de temperatura contra o tempo é gravada. Posteriormente (1900s) associou-se uma balança ao processamento térmico de forma a monitorar a variação de massa, eis a Termogravimetria. Em 1964 foi criada a Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) onde mede-se a diferença de energia necessária para manter a amostra à mesma temperatura da amostra de referência durante aquecimento linear de ambas. Há também variações do DSC tais como DSC Modulado, DSC dinâmico e DSC alternativo. Podemos citar Análises Termomecânicas (TMA/DMA), Detecção e Análise de gases desprendidos (EGD/EGA), Análise de Volatilização Térmica (TVA). Atualmente os métodos térmicos têm sido associados a outros métodos, tais como espectroscopia Raman, Raios X etc. A tabela abaixo mostra algumas técnicas, curvas-padrão e informação obtida [12,13,14]:

Tabela D.1 técnicas de análise térmica e informações obtidas

Técnica	Parâmetro Medido	Instrumento	Curva Padrão
TG	Variação de Massa (Δm)	Termobalança	
DTG	Variação de Massa (dm/dt)	Termobalança	
DTA	Variação da temperatura (Δt)	Célula de ATG	
DSC	Variação de entalpia (dH/dt)	Calorímetro	
TMA	Variação do comprimento ou volume (ΔL)	Dilatômetro	
DMA	Variação da frequência (Δf)	Aparelho de DMA	
EGD/EG A	Condutividade térmica	Célula de Condutividade Térmica	
TVA	Condutividade térmica	Célula de Condutividade Térmica	

D.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria diferencial exploratória é uma técnica termoanalítica na qual a diferença na quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de uma amostra e de uma referência são medidas como função da temperatura. Amostra e referência são mantidas aproximadamente a mesma temperatura durante a medida. Normalmente o programa de temperatura para uma medida DSC é desenhado tal que a temperatura da amostra cresça

linearmente no tempo. A amostra de referência deve ter uma capacidade térmica bem definida no intervalo de temperatura coberto. A informação obtida é como a temperatura cresce com o calor recebido. Técnicas de DSC são aplicadas nos seguintes campos: caracterização de materiais, investigação de estabilidade, avaliação de diagramas de fase, determinações de pureza, investigações cinéticas etc. [17].

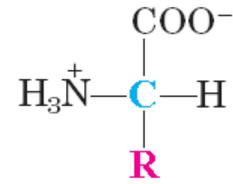
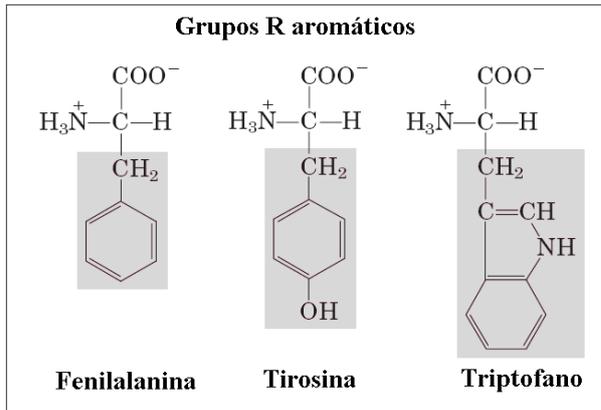


Figura E.2 aminoácidos (a) e estrutura básica (b), grupo amino, grupo carboxílico, hidrogênio e cadeia lateral R.

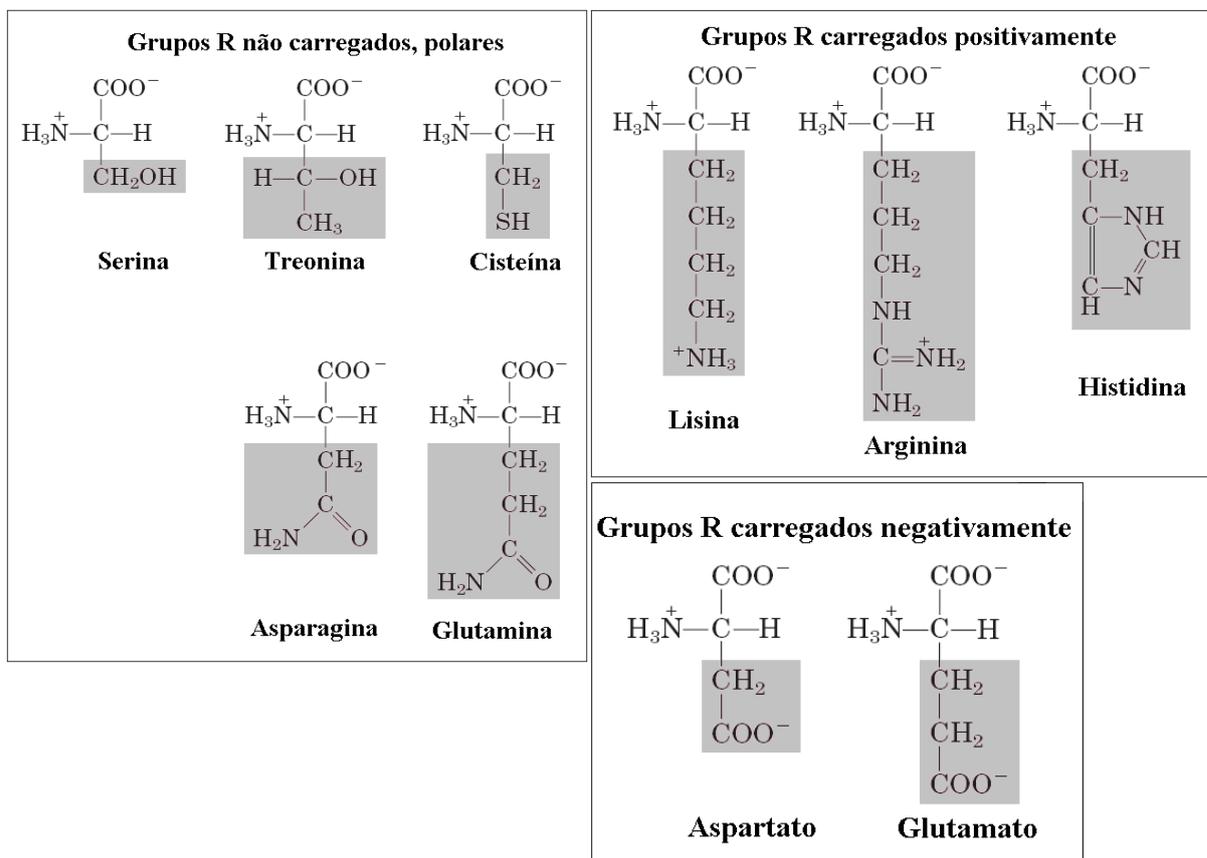


Figura E.3 demais aminoácidos

E.2 Nomenclaturas D e L

Nomenclatura especial foi desenvolvida para especificar a configuração absoluta dos quatro substituintes dos átomos de carbono assimétricos. A configuração absoluta de simples açúcares e aminoácidos são especificadas pelo sistema D L, baseado na configuração absoluta dos três átomos de carbono do açúcar gliceraldeído, convenção proposta por Emil Fischer em 1891. (Fischer sabia quais grupos circundavam o carbono assimétrico do gliceraldeído mas teve de adivinhar sua configuração absoluta, sua adivinhação foi confirmada mais tarde por análise de difração de Raios-X.). Para todos os compostos quirais, estereoisômeros tendo uma configuração relacionada ao gliceraldeído L são designados L e estereoisômeros relacionados como gliceraldeído D são designados D. Historicamente, as designações similares, l e d foram usadas para levo-rotatório (girando a luz à esquerda) e destro-rotatório (girando a luz à direita). Contudo nem todos os aminoácidos L são levo-rotatórios e a convenção mostrada na figura foi necessária para evitar potenciais ambiguidades. Pela convenção de Fisher L e D referem-se somente a configuração absoluta dos quatro substituintes em torno do carbono quiral [15].

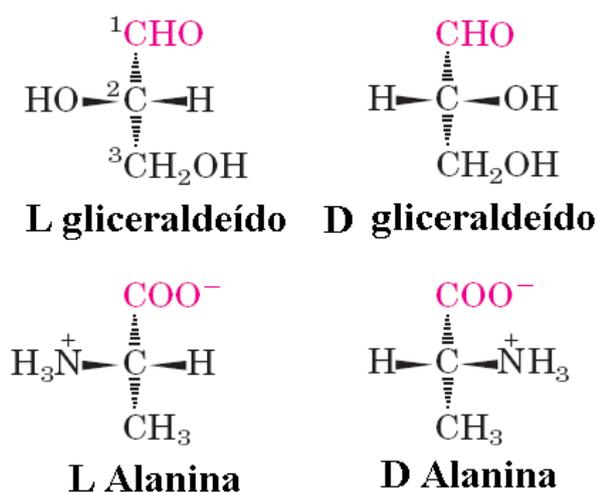


Figura E.4 Aminoácidos L (a) e D (b)

APÊNDICE F – Ligações de hidrogênio

F.1 Breve histórico

A ligação de hidrogênio é um fenômeno único na natureza com diversas implicações em biologia e química estrutural. Sua importância fundamental está em seu papel na associação molecular. Sua importância funcional surge de razões termodinâmicas e cinéticas. Em química supramolecular, a ligação de hidrogênio é capaz de controlar e direcionar as estruturas de aglomerados moleculares, pois ela é suficientemente forte e direcional. Esse controle é confiável e reproduzível e se estende às mais delicadas arquiteturas. Na mecânica biológica ela é de vital importância, pois sua energia se encontra num intervalo entre interações de van der Waals e ligações covalentes. Esse intervalo de energia permite às ligações de hidrogênio associação e dissociação a temperaturas ambiente. Essa habilidade torna a interação bem adequada para alcançar a especificidade de reconhecimento dentro de curtos intervalos de tempo, uma condição necessária às reações biológicas que deverão tomar parte à temperatura ambiente. Por essas razões ligação de hidrogênio é um assunto de grande interesse e permanece relevante a cada nova fase na pesquisa de química e biologia [18].

Artigos sobre esse tipo de ligação começaram a aparecer a partir de 1902, quando surgiram termos como união fraca, ligação fraca e ponte. Foi contudo o capítulo sobre ligação de hidrogênio em “The nature of the chemical Bond” (Pauling 1939) que escreveu o assunto ligação de hidrogênio na corrente principal da química. Pauling foi claro e sem ambiguidade no uso da palavra ligação quando declarou que sob certas condições um átomo de hidrogênio é atraído a dois átomos, em vez de somente a um, tal que ele pode estar atuando como uma ligação entre eles. Por isso devemos entender que numa configuração do tipo $X - H \cdots A$ é o átomo H que é considerado a base da ligação e não a entidade $H \cdots A$. Dada tal interpretação o uso da palavra ponte é duramente questionável e as discussões por vezes aquecidas se uma interação de uma geometria particular é ou não uma ligação de hidrogênio são talvez desnecessárias. Portanto, se o átomo H é aceito como uma ponte ou um agente ligante, então isso será suficiente para uma definição operacional de uma ligação de hidrogênio [18].

A segunda idéia central emergindo do trabalho de Pauling é que a ligação de hidrogênio é uma interação eletrostática; ele declara que: “É agora reconhecido que o átomo de hidrogênio com somente um orbital estável (o orbital 1s) pode formar somente uma ligação covalente, que a ligação de hidrogênio tem caráter largamente iônico, e que é formada somente entre os átomos mais eletronegativos: F, O, Cl, N, Br” [18,19].

F.2 Mecanismo

Consideremos os compostos formados entre o hidrogênio e vários elementos. O ponto de ebulição desses compostos é traçado abaixo.

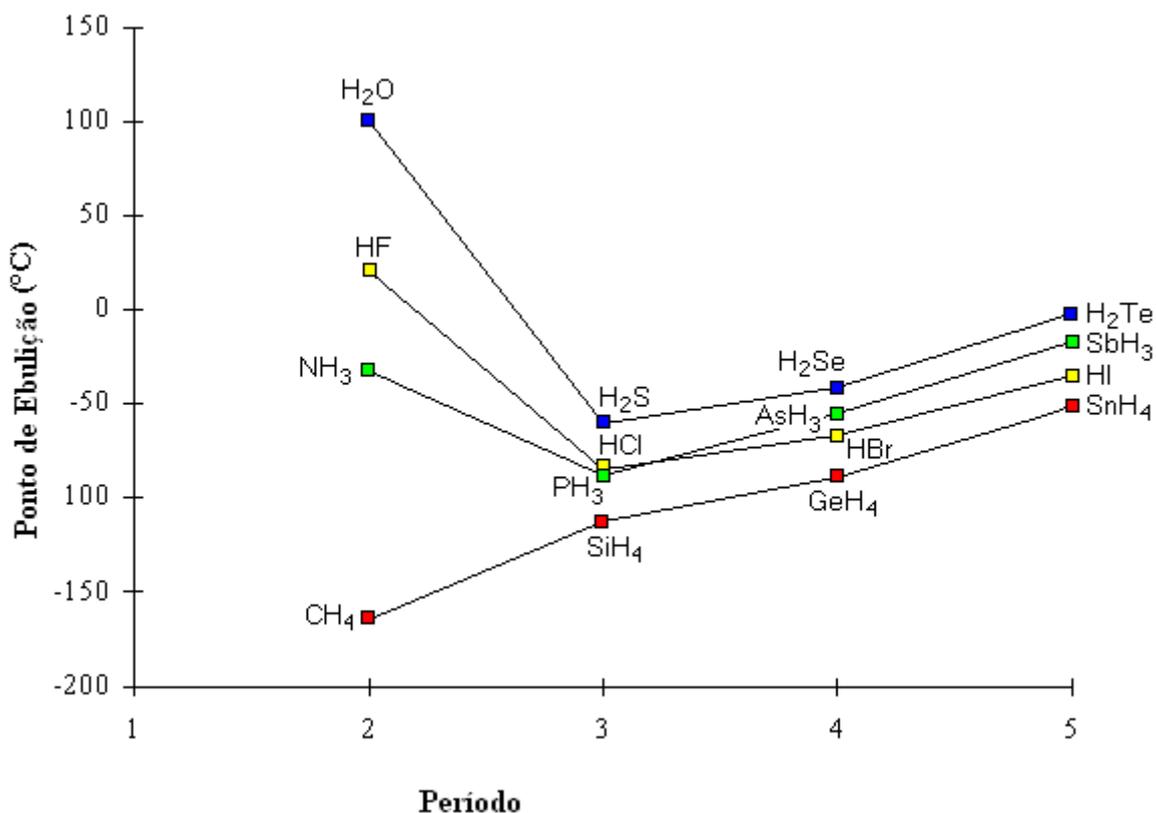


Figura F.1: Pontos de ebulição de alguns compostos com hidrogênio

Observe que para os elementos do grupo 4 o ponto de ebulição torna-se maior conforme descemos no grupo. Isso acontece porque dado o aumento do número atômico, os átomos tornam-se maiores aumentando consequentemente as forças de van der Waals. Porém para os compostos dos demais grupos temos em maior parte o comportamento supracitado a exceção do primeiro composto de cada grupo: NH₃, HF, H₂O. Esses compostos têm ponto de ebulição anormalmente alto. Nesse caso deverá haver forças de atração intermoleculares adicionais que incrementam a quantidade de calor necessária à ebulição. Essas forças intermoleculares relativamente poderosas são descritas como ligações de hidrogênio [20].

Observe na Figura F.2 que a configuração eletrônica do elemento químico (N, O ou F) associada à sua forte eletronegatividade leva a uma deformação da nuvem eletrônica tal que a densidade de carga do hidrogênio torna-se lateralmente positiva bem como a densidade de carga do elemento em questão torna-se negativa. Além disso, são criados pares isolados de elétrons (veja figura) os quais atrairão as cargas positivas originando ligações de hidrogênio.

[Os símbolos δ^+ e δ^- significam ligeiramente positivo e ligeiramente negativo, respectivamente].

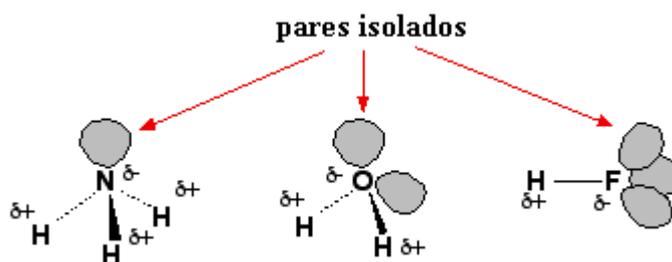


Figura F.2: Diagrama esquemático das ligações e dos pares isolados

Consideremos duas moléculas de água se aproximando uma da outra, veja Figura F.3. Note que a quantidade de pares isolados é igual a de hidrogênios de densidade de carga lateralmente positiva, dois. Isso significa que cada molécula pode potencialmente formar quatro ligações de hidrogênio com moléculas de água vizinhas. No caso das moléculas de amônia e fluoreto de hidrogênio pode-se formar somente uma ligação de hidrogênio. Isso explica porque os pontos de ebulição tanto do fluoreto de hidrogênio quanto da amônia são menores que o da água e é mais uma mostra do poder das ligações de hidrogênio. Ligações de hidrogênio tem por volta de um décimo da força de uma ligação covalente média, e estão constantemente se formando e sendo quebradas na água líquida [20].

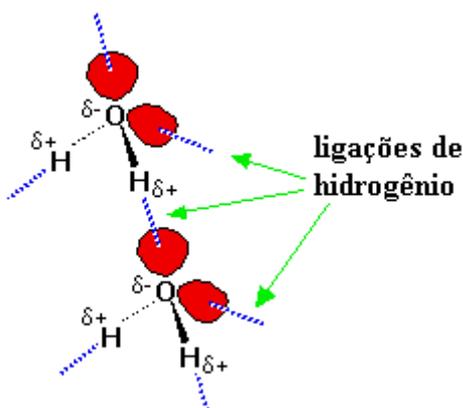


Figura F.3: duas moléculas de água formando uma ligação de hidrogênio

Ligações de hidrogênio ocorrem em moléculas orgânicas da mesma forma como em moléculas de amônia. Exemplos vão de simples moléculas como CH_3NH_2 (metilamina) a grandes moléculas como proteínas e DNA. Os dois ramos da famosa dupla hélice no DNA são mantidos juntos por ligações de hidrogênio entre átomos de hidrogênio ligados ao nitrogênio de um lado, e pares isolados sobre um outro nitrogênio ou oxigênio do outro lado.

A Figura F.4 representa uma célula unitária do cristal de ácido DL-aspártico (aminoácido objeto de estudo dessa dissertação), onde as várias ligações de hidrogênio são indicadas por pontilhados. Nos cristais de aminoácidos, de maneira geral, as ligações de hidrogênio respondem por suas características físicas e químicas.

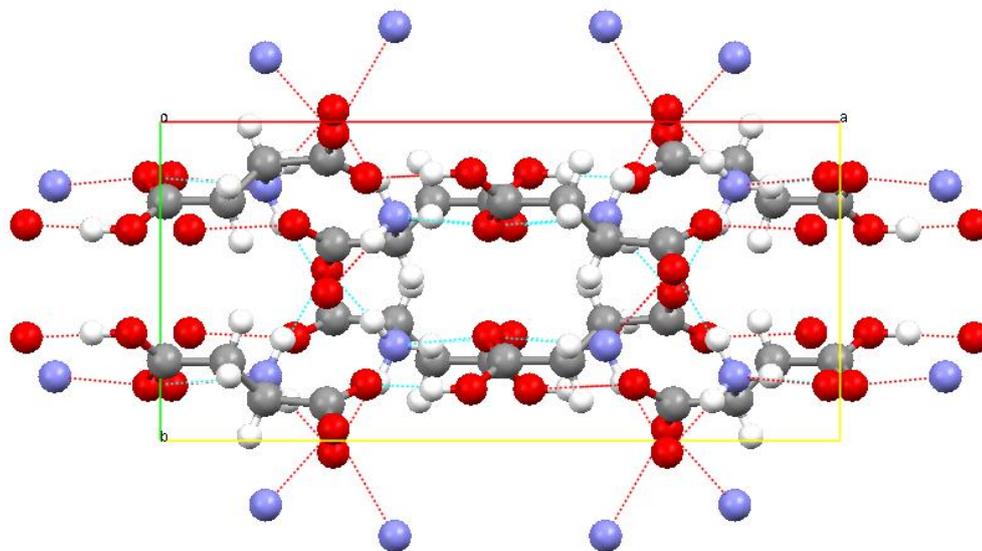


Figura F.4: as linhas pontilhadas indicam ligações de hidrogênio no ácido DL-aspártico

Referências do apêndice

- [1] John David Jackson, Classical Electrodynamics, 3rd edition, (1999)
- [2] David J. Griffiths, Introduction to Electrodynamics, 3rd edition, (1999)
- [3] John R. Reitz, Frederick J. Milford, Robert W. Christy, Fundamentos da Teoria Eletromagnética (1982)
- [4] Robert Eisberg, Robert Resnick, Física Quântica, Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas, (1979)
- [5] Robert Eisberg, Fundamentos da Física Moderna, (1979)
- [6] Modern Physics, James William Rohlf, from α a Z, (1994)
- [7] Derek A. Long, The Raman Effect A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules, (2002)
- [8] Daniel C. Harris, Michael D. Bertolucci, Symmetry and Spectroscopy: an Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy (1978)
- [9] Jyrki Kauppinen, Jari Partanen, Fourier Transforms in Spectroscopy, (2001)
- [10] José David M. Vianna, Adalberto Fazzio, Sylvio Canuto, teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional, (2004)
- [11] Edgar Bright Wilson, J. C. Decius, Paul C. Cross, Molecular Vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra (1980)
- [12] Cheila Gonçalves Mothé, Aline Damico de Azevedo, Análise Térmica de Materiais, (2002)
- [13] Michael E. Brown, Introduction to thermal analysis: techniques and applications (2001)

- [14] Patrick Kent Gallagher, Michael E. Brown, Richard B. Kemp, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Applications to inorganic and miscellaneous materials, (2003)
- [15] Albert L. Lehninger, David L. Nelson, Michael Cox, Principles of Biochemistry, (2004)
- [16] John McMurry, Organic Chemistry, (2000)
- [17] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, H. -J. Flammersheim
- [18] Gautam R. Desiraju, Thomas Steiner, The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology, (1999)
- [19] The Nature of the chemical bond, Linus Pauling, (1940)
- [20] <http://www.chemguide.co.uk/atoms/bonding/hbond.html#top>

ANEXO A - FONTES E MATERIAL

Equipamentos dos experimentos

Análise térmica

<http://www.netzsch-thermal-analysis.com/>

<http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products/detail/pid,11,t,2.html> [Equipamento de medidas térmicas: STA 409 Pc *Luxx*, Netzsch]

Espectroscopia Raman

<http://www.horiba.com/>

<http://www.horiba.com/scientific/products/raman-spectroscopy/researchhigh-resolution/product-range/details/t64000-140/> [Espectroscopia Raman: T64000, Jobin Yvon]

Espectroscopia Raman FT - IR

<http://www.brukeroptics.com>, Vertex 70 [Espectroscopia FT-IR, da Bruker Optics]

Criogenia

Forno (associado ao Raman)

Conteúdo

<http://www.periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp>

<http://www.sciencedirect.com>

<http://journals.iucr.org>

<http://www.scribd.com>

<http://scholar.google.com.br>

Softwares

Visualização de estruturas moleculares 3D

Mercury (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/>) (do Cambridge Crystallographic Data Centre)

Jmol (<http://www.jmol.org/>) (Java de código aberto)

Pymol (<http://pymol.org/>)

Atoms (<http://www.shapesoftware.com/>)

Avogadro (<http://avogadro.openmolecules.net/>)

Tratamento de dados (espectros, etc)

Origin 8.0 (<http://www.originlab.com>) visualização e manipulação geral de dados (numéricos, espectroscópicos etc)

Fityk (<http://www.unipress.waw.pl/fityk/>) visualização e manipulação geral de dados (numéricos, espectroscópicos etc)

Matemática simbólica e geral

Mathematica 7.0 (<http://www.wolfram.com>) matemática geral e simbólica com aplicações moleculares

Sistemas operacionais

Windows XP professional (www.microsoft.com)

Ubuntu 8.04 (www.ubuntu-br.org/)

Robôs de busca:

Google: <http://www.google.com.br>

Material

Computador pessoal;

Notebook;

Câmera digital;

Conexão de internet banda larga;

Impressora Colorida Multifuncional;

Glossário

ab initio: (do latim) desde o início, baseado em primeiros princípios

becker: recipiente utilizado em laboratórios

bending: flexão, curva, dobramento

onset: começo, acesso, (no texto o ponto onde começa o fenômeno)

red shift: deslocamento na direção de baixas frequências;

rocking: ação de balançar, agitar, balanço;

scissoring: recortando com tesoura, movimento em tesoura

skeleton: esqueleto (da estrutura)

software: programa de computador

stretching: ato de esticar, estiramento, alongamento;

twisting: torcedura, entrelaçamento;

wagging: sacudidela, balanço

zwitterion: (do alemão) híbrido, íon dipolar

Lista de símbolos

γ : vibração fora do plano

δ : dobramento

δa : dobramento assimétrico;

δd : dobramento degenerado;

δff : deformação fora de fase

δs : dobramento simétrico

v estiramento;

vd : estiramento degenerado

vs : estiramento simétrico

vas : estiramento antissimétrico

τ : torção

r : *rocking*

w : *wagging*

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](#)