



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**FT-Raman, FT-IR e DFT na Base de Schiff
(4E)-4-(2-hidroxibenzilidenoamino)-1,2-
dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona**

João Antunes da Silva

CUIABÁ-MT
2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**FT-Raman, FT-IR e DFT na Base de Schiff
(4E)-4-(2-hidroxibenzilidenoamino)-1,2-
dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona**

João Antunes da Silva

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Everson da Silva

CUIABÁ-MT
2010

Dados Internacionais de Catalogação na Fonte

S586f Silva, João Antunes de.
FT-Raman, FT-IR e DFT na Base de Schiff (4E)-4-(2-hidroxibenzilidenoamino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona / João Antunes da Silva. – Cuiabá, 2010.
ix,83f. : il. ; 30 cm. (incluem figuras e tabelas).

Orientador: Luiz Everson da Silva

Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Mato Grosso. Instituto de Física. Programa de Pós-Graduação em Física, 2010.

1. Síntese. 2. 4-aminoantipirina. 3. Bases de Schiff. 4. DFT.
5. FT – Raman 6. FT - IR I. Título.

CDU 543.424.2

Catalogação na fonte: Maurício S. de Oliveira – Bibliotecário CRB/1 1860



FOLHA DE APROVAÇÃO

Título: “FT-Raman, FT-IR e DFT na Base de Schiff (4E)-4-(2-hidroxibenzilidenoamino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona”

Autor: João Antunes da Silva

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 10 de setembro de 2010, pela Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Everson da Silva
Universidade Federal Paraná – UFPR
Orientadora

Prof. Dr. Marcos Lázaro de Souza Albuquerque
Universidade de Rondonia – UNIR
Examinador Externo

Prof. Dr. Ricardo Rodrigues de França Bento
Universidade Federal de Mato Grosso – IF/UFMT
Examinador Interno

À minha esposa Laura e as
minhas filhas Samara e Sara.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela força que me deu para lutar, pela esperança de alcançar e pela perseverança de continuar perseguindo este grande sonho.

Ao Prof. Dr. Luiz Everson da Silva pela confiança e orientação científica para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ricardo Rodrigues de França Bento, pela amizade e orientação que possibilitaram a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jorge Luiz Brito de Faria pelas colaborações na identificação dos modos normais de vibração da GM1 através de cálculos Ab Initio.

A todos os meus professores, que de alguma forma me incentivaram nesta caminhada.

A minha mãe Maria Antunes da Silva (In Memoriam) e a meu pai Constantino da Silva por todo amor, carinho e ensinamentos que me possibilitaram a realização deste sonho.

Ao amigo Cássio Araújo, pela amizade e companheirismo ao longo de nossa carreira acadêmica.

As coordenadoras da Escola Estadual Bela Vista, Professoras Eliane Digigov e Rejane Bedin pelo apoio e compreensão.

A todos os colegas do Curso Mestrado em Física da UFMT pela colaboração.

Resumo

Foi discutido neste trabalho a caracterização e os espectros vibracionais do composto denominado **GM1** (4*E*)-4-(2-hidroxibenzilidenoamino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona; uma Base de Schiff. A Base de Schiff e seus complexos têm uma variedade de aplicações biológicas, clínica, analítica e farmacológica. O estudo de um tipo novo de Bases de Schiff quimioterapêuticas está atraindo a atenção dos químicos medicinais. Adicionalmente, estudos recentes com Bases de Schiff na forma de seus complexos metálicos foram mais ativas que seus respectivos ligantes. Neste contexto, os derivados bioativos baseados no núcleo 4-aminoantipirina e seus complexos metálicos foram investigados e diversas atividades biológicas tais como: analgésica, antiinflamatória, antimicrobiana, e a anticancerígena foram relatadas. Neste trabalho, foram realizadas medidas de espectroscopias FT-Raman e FT-IR para se observar os modos normais de vibração do composto denominado **GM1**, sendo que os espectros FT-IR (3500-350 cm^{-1}) e FT-Raman (3500-0 cm^{-1}) foram investigados a 300 K. A análise dos espectros FT-Raman à temperatura ambiente foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro FT-Raman, da marca Bruker, modelo RFS/100/S com detector D418-T, usando um laser de Nd: YAG e um Laser He-Ne, ambos com potência de 60 mW e comprimento de onda de 1064 nm. Neste trabalho foram realizados cálculos de primeiros princípios utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com o objetivo de atribuir e analisar as vibrações moleculares, sendo usada na identificação das bandas no espectro vibracional do material. Os modos normais de vibração, que foram obtidos a partir de cálculos de primeiros princípios, são classificados e comparados com aqueles observados a partir da espectroscopia FT-Raman. Os resultados calculados, após submetido a um fator de escala, apresentaram em boa concordância com os resultados experimentais. Esta concordância permitiu identificar os números de onda de acordo com os movimentos atômicos das moléculas. O arquivo de saída contém as frequências vibracionais na aproximação harmônica, os deslocamentos atômicos para cada modalidade, e os parâmetros para a otimização de geometria. Os cálculos foram realizados usando a molécula isolada.

Palavras Chaves: síntese, 4-aminoantipirina, bases de Schiff, DFT, FT - Raman, FT - IR.

Abstract

We report the characterization and vibrational spectra of GM1 (4*E*)-4-(2-hydroxibenzilidenoamino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona; a Schiff Bases. The Schiff Bases and its complexes have a variety of biological applications, such as clinic, analytical and pharmacology. Study of a new type of the chemotherapy Schiff Bases is attracting the attention of medicinal chemistries. Recent studies with Schiff Bases and theirs metal complexes had been more active than its respective ligands. In this context, the bioactives derivatives based in the 4-aminoantipyrine core and its metal complexes had been investigated and diverse biological activities such as: analgesic, anti-inflammatory, antimicrobial, and the anticarcinogenic had been described. The FT-IR spectrum (3500-350 cm^{-1}) and the FT-Raman spectrum (3500-0 cm^{-1}) of GM1 are investigated at 300 K. The FT-Raman spectrum at room temperature was taken with a Bruker RFS100/S FTR system with a D418-T detector, with the sample excited using the 1064 nm line of a Nd:YAG laser. FT-Raman and FT-IR spectra were collected from samples confined in screw cap standard chromatographic glass vials, at a nominal resolution of 4 cm^{-1} accumulating 60 scans per spectra and using a laser power of 60 mW. In this work we performed first principles calculations using the Density Functional Theory (DFT), with the objective to assign and to analyze the molecular vibrations. The normal modes of vibrations, which were obtained from the calculations, are classified and compared with those observed from the FT-Raman spectroscopy. The calculated results, after scaling by an empirical factor, were observed to reproduce the experiments with good agreement. This agreement allowed us to assign the observed wavenumbers to atomic motions in the molecules. The output file contains the vibrational frequencies in the harmonic approximation, the atomic displacements for each mode, and the parameters for geometry optimization. The calculations were performed using an isolated molecule.

Keywords: synthesis, 4-aminoantipyrine, Schiff bases, DFT, FT – Raman, FT – IR.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	ix
1 Introdução	1
2 Fundamentos Teóricos	3
2.1 O Efeito Raman	3
2.2 Teoria Clássica do Espalhamento Raman	4
2.3 Teoria Quântica do Espalhamento Raman	8
2.4 Fônons e Simetria na Rede	16
2.5 Regras de Seleção Básicas para o Espalhamento Raman	16
2.6 Absorções na Região do Infravermelho	18
2.7 Vibrações Moleculares	20
2.7.1 Tipos de Vibrações Moleculares	21
2.8 Cálculos Ab initio	23
2.8.1 Aproximação de Hartree	23
2.8.2 Funções de Base	25
2.8.3 O Uso dos Cálculos Ab initio para a Molécula GM1	27
3 Bases de Schiff	28
3.1 Formação de Bases de Schiff	28
3.2 Importância Sintética da Base de Schiff	31
3.3 Importância Biológica da Base de Schiff	40
4 Procedimentos Experimentais	41
4.1 As amostras	41
4.2 Procedimentos Experimentais para as Medidas FT-Raman e FT-IR	43
4.2.1 Técnica do Disco de KBr	43
4.2.2 Descrição dos equipamentos utilizados	43

5	Espectroscopias FT-Raman e FT-IR da GM1	47
5.1	Objetivos	47
5.2	Espectros FT-Raman da GM1 à Temperatura Ambiente	47
5.2.1	Região Espectral entre 60 e 200 cm^{-1}	49
5.2.2	Região Espectral entre 200 e 1100 cm^{-1}	52
5.2.3	Região Espectral entre 1100 e 1800 cm^{-1}	57
5.2.4	Região Espectral entre 2800 e 3200 cm^{-1}	62
5.3	Espectros FT-IR da GM1 à Temperatura Ambiente	65
6	Conclusões e Perspectivas	81
	Referências	82

Lista de Figuras

2.1	Alguns fenômenos óticos que ocorrem quando uma radiação incide sobre um meio material.	03
2.2	O efeito do espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes.	04
2.3	Elipsóide de polarizabilidade	06
2.4	Esquema dos níveis de energia	19
2.5	Vibrações normais de valência	21
2.6	Representação dos modos normais de vibração de deformação angular de ligação	22
2.7	Representação dos modos normais de vibração de deformação angular fora do plano molecular	22
2.8	Geometria otimizada da molécula GM1	27
3.1	Esquema de formação da base de Schiff	28
3.2	Mecanismo de reação para a formação de imina	29
3.3	Mecanismo da desidratação catalisada por ácido	30
3.4	Mecanismo da condensação de base por cloreto de acetila	31
3.5	Mecanismo da reação da sodamina com a aldimina	32
3.6	Mecanismo da reação de base de Schiff com a cloramina	33
3.7	Mecanismo da reação de condensação aldólica da base de Schiff	34
3.8	Mecanismo da reação de cicloadição de carbeno e carbenoide à base de Schiff	35
3.9	Mecanismo de formação de β -lactâmicos	36
3.10	Mecanismo da reação de base de Schiff com tautomeria para formação de adutos acíclicos	37
3.11	Mecanismo da reação de base de Schiff por ácido peróxido	38
3.12	Mecanismo da reação de base de Schiff para formação de acetona e 2-formamidopiridina	39
4.1	Síntese do ligante GM1	42

4.2	Fotografia do espectrofotômetro FT-Raman	44
4.3	Montagem para a realização das medidas de FT- Raman	44
4.4	Fotografia do espectrofotômetro FT-IR	45
4.5	Montagem para a realização das medidas de FT- IR	45
5.1(a)	Espectro Raman por transformada de Fourier da GM1 à temperatura ambiente no intervalo entre 0 e 3500 cm^{-1}	48
5.1(b)	Espectro Raman da GM1 calculado por Ab initio	48
5.2	Espectro Raman por transformada de Fourier da GM1 à temperatura ambiente no intervalo entre 0 e 200 cm^{-1}	49
5.3	Estrutura molecular da GM1	50
5.4	Deslocamento atômico correspondente ao modo 112 cm^{-1}	51
5.5	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 84 e 123 cm^{-1}	51
5.6	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 163 e 176 cm^{-1}	52
5.7	Espectro Raman por transformada de Fourier da GM1 à temperatura ambiente no intervalo entre 200 e 1100 cm^{-1}	53
5.8	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 898, 997 e 1030 cm^{-1}	53
5.9	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 230, 262, 290 e 318 cm^{-1}	54
5.10	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 405, 433, 458 e 507 cm^{-1}	55
5.11	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 550, 578, 596 e 613 cm^{-1}	55
5.12	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 631, 774, 963 e 1099 cm^{-1}	56
5.13	Espectro Raman por transformada de Fourier do GM1 à temperatura ambiente no intervalo entre 1100 e 1800 cm^{-1}	57
5.14	Deslocamento atômico correspondente ao modo 1595 cm^{-1}	58
5.15	Deslocamento atômico correspondente ao modo 1571 cm^{-1}	58
5.16	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1215 e 1225 cm^{-1}	59

5.17	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1315 e 1456 cm^{-1}	59
5.18	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1157, 1180 e 1201 cm^{-1}	60
5.19	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1349 e 1652 cm^{-1}	61
5.20	Deslocamento atômico correspondente ao modo 1414 cm^{-1}	61
5.21	Espectro Raman por transformada de Fourier da GM1 à temperatura ambiente no intervalo entre 2800 e 3200 cm^{-1}	62
5.22	Deslocamento atômico correspondente ao modo 3069 cm^{-1}	63
5.23	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2925 e 3054 cm^{-1}	63
5.24	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2995 e 3009 cm^{-1}	64
5.25	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 3022 e 3038 cm^{-1}	64
5.26	Espectro Infravermelho por transformada de Fourier da GM1 à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 3500 cm^{-1}	65
5.27	Deslocamento atômico correspondente ao modo 1654 cm^{-1}	66
5.28	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1268 e 1492 cm^{-1}	67
5.29	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 550, 578 e 594 cm^{-1}	68
5.30	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 756, 769 e 1139 cm^{-1}	68
5.31	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1306 e 1591 cm^{-1}	69
5.32	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 432, 631, 820 e 855 cm^{-1}	70
5.33	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1348, 1415 e 1455 cm^{-1}	70
5.34	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 402, 456 e 507 cm^{-1}	72
5.35	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 682, 708 e 730 cm^{-1}	72
5.36	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 934, 961 e 1044 cm^{-1}	73
5.37	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1076, 1179 e 1200 cm^{-1}	73
5.38	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1213, 1364 e 1380 cm^{-1}	74

Lista de Tabelas

2.1	Algumas funções de bases e modo da descrição dos orbitais atômicos	26
4.1	Principais reagentes usados neste trabalho e procedências	41
5.1	Frequências calculadas (ω_{calc}), escalonadas por um fator de escala 0,9756 (ω_{scaled}) e experimentais ($\omega_{\text{FT-Raman}}$ e $\omega_{\text{FT-IR}}$) em cm^{-1} dos modos normais de vibração da GM1 observadas no Raman e infravermelho em $T = 300 \text{ K}$ com as respectivas identificações	76

Capítulo 1

Introdução

Bases de Schiff e seus complexos metálicos têm uma variedade de aplicações biológicas, clínica, analítica e farmacológica [1]. Estudo de um tipo novo de Bases de Schiff quimioterapêuticas está atraindo a atenção dos químicos medicinais pelo amplo espectro de atividades biológicas. Além disso, estudos recentes com Bases de Schiff complexadas com metais demonstraram que as mesmas foram mais ativas que seus respectivos ligantes.

A síntese de derivados 4-aminoantipirínicos tem atraído a atenção de diversos grupos de pesquisa devido às suas atividades biológicas [2]. Neste contexto, os derivados bioativos baseados no núcleo 4-aminoantipirina e seus complexos metálicos foram investigados e diversas atividades farmacológicas foram relatadas [3], com destaque para: analgésica, antiinflamatória, antimicrobiana, e a anticancerígena. Entre essas atividades pode-se destacar a ação antibacteriana que cresceu consideravelmente na última década devido à resistência adquirida por importantes patógenos [4].

As Bases de Schiff apresentam um papel importante na química de coordenação, pois elas formam complexos estáveis com vários metais de transição. São bastante utilizadas como reagentes analíticos, uma vez que elas possibilitam análises simples e de baixo custo de uma gama ampla de substâncias, tanto inorgânicas como orgânicas. Um exemplo interessante é encontrado na área de bioinorgânica, onde as Bases de Schiff possibilitam a construção de modelos sintéticos de metalo-proteínas e metalo-enzimas [5].

Nas Bases de Schiff, a ligação C=N apresenta propriedades básicas e forte tendência a formar complexos com metais. A força da ligação C=N é insuficiente para, sozinha, formar complexos de coordenação através do par de elétrons livres a um íon metálico. Assim, para formar compostos estáveis, é necessário que esta ligação tenha outro grupo funcional próximo a um átomo de hidrogênio substituível, preferencialmente um grupo hidroxila [6].

De acordo com a facilidade de síntese, versatilidade de suas propriedades estereais e eletrônicas, os complexos de Base de Schiff com metais de transição têm sido amplamente estudados. Suas propriedades podem ser ajustadas e maximizadas de acordo

com a escolha apropriada de aminas e substituintes na própria amina do composto carbonílico [7].

Neste trabalho as propriedades vibracionais do composto **(4E)-4-(2-hidroxibenzilidenoamino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona**, por nós denominado **GM1**, foram investigadas por espectroscopias FT-Raman e FT-IR são apresentadas. A presente dissertação divide-se em seis capítulos, sendo o primeiro esta introdução.

No capítulo segundo, são fornecidas as bases teóricas do efeito Raman, que é a principal técnica experimental utilizada nesta dissertação. Baseado nas leis fundamentais de conservação de energia e de momentum discute-se o fenômeno de espalhamento, apresentando tanto o tratamento clássico quanto as principais idéias do tratamento quântico.

No capítulo terceiro, discute-se o contexto no qual a substância **GM1** encontra-se inserida, as Bases de Schiff.

No capítulo quarto, todo o procedimento experimental utilizado para isolar a substância e realizar as medidas de espalhamentos FT-Raman e FT-IR é descrito.

No capítulo quinto, apresenta-se o estudo de espectroscopia FT-Raman e FT-IR do composto em análise realizado à temperatura ambiente. Faz-se uma descrição de todas as bandas FT-Raman e FT-IR observadas, bem como a identificação dessas bandas através de cálculos *Ab-Initio*.

Finalmente, no capítulo sexto são fornecidas as principais conclusões do trabalho no que diz respeito à identificação das diversas bandas ativas no Raman e no infravermelho de **GM1**. Fornecem-se ainda neste capítulo, as perspectivas de trabalhos futuros, destacando-se o complemento da caracterização espectral das amostras por outras técnicas experimentais, além das possibilidades de realização de outros tipos de medidas que possam agregar mais conhecimento ao conjunto de resultados fornecidos nesta dissertação.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 O Efeito Raman

Quando uma radiação monocromática de frequência ν_0 incide sobre um determinado material transparente, parte dela é transmitida, parte refletida e uma pequena parte é espalhada, conforme mostrado na Figura 2.1. Quando o espalhamento ocorre sem mudança de frequência é chamado de espalhamento Rayleigh, o que ocorre com mudança de frequência é chamado de espalhamento Raman.

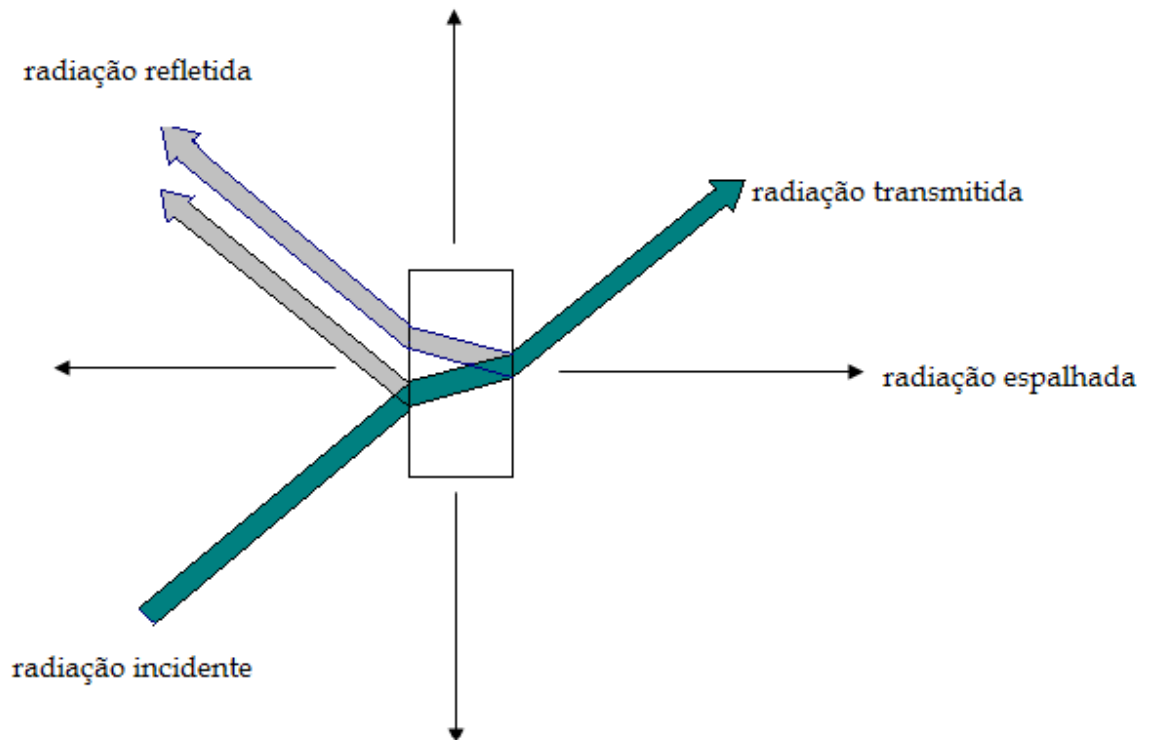


Figura 2.1: Alguns fenômenos ópticos que ocorrem quando uma radiação incide sobre um meio material.

No espectro da radiação espalhada, as novas frequências são denominadas linhas Raman, que coletivamente constituem o espectro Raman. Quando a frequência da radiação espalhada ($\nu_0 - \nu_i$) for menor que a da radiação incidente tem-se o espalhamento Stokes, no caso em que a frequência ($\nu_0 + \nu_i$) é maior tem-se o espalhamento anti-Stokes, conforme mostrado na Figura 2.2.

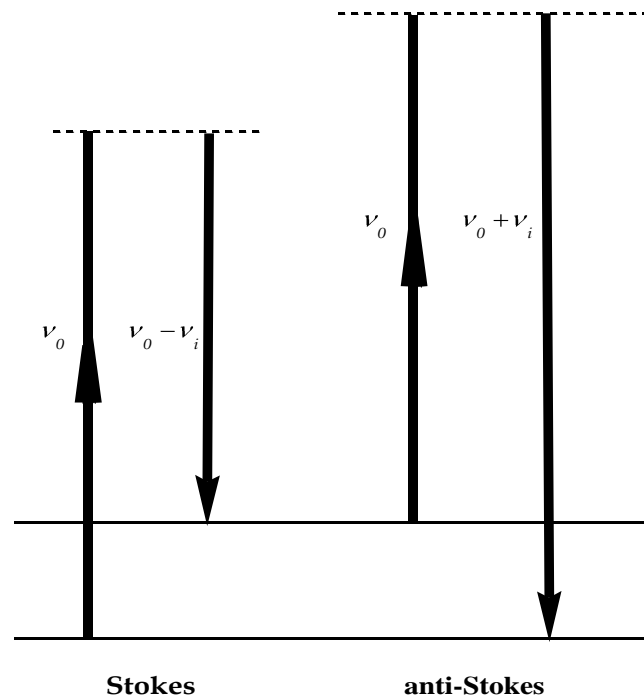


Figura 2.2: O efeito do espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes.

2.2 Teoria Clássica do Espalhamento Raman

Um campo elétrico \vec{E} de uma onda eletromagnética que flutua com o tempo t é mostrado na equação 2.1:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.1)$$

onde E_0 é a amplitude vibracional e ν_0 é frequência do laser.

Quando uma molécula é submetida a um campo elétrico ocorre um deslocamento da nuvem eletrônica em relação aos núcleos, os centros das cargas positivas e negativas não mais coincidirão havendo a formação de um dipolo induzido. Em outras palavras a interação da radiação eletromagnética com uma molécula induz na mesma um momento de dipolo elétrico dado por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (2.2)$$

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.3)$$

onde \vec{E} é o vetor campo elétrico sobre a molécula, \vec{P} é o vetor do momento de dipolo induzido na mesma e α é o tensor de polarizabilidade. Reescrevendo a equação 2.2 para as três coordenadas espaciais tem-se:

$$P_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \quad (2.4a)$$

$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \quad (2.4b)$$

$$P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \quad (2.4c)$$

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

Para moléculas sem atividade óptica, o tensor é simétrico, ou seja:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (2.6)$$

O tensor de polarizabilidade também pode ser visualizado como um elipsóide descrito pela equação:

$$\alpha_{xx} x^2 + \alpha_{yy} y^2 + \alpha_{zz} z^2 + \alpha_{xy} xy + \alpha_{zx} zx + \alpha_{yz} yz = 1 \quad (2.7)$$

A polarizabilidade pode variar com a vibração molecular, podendo ser visualizada por meio do elipsóide correspondente, conforme mostrado na Figura 2.3 [8].

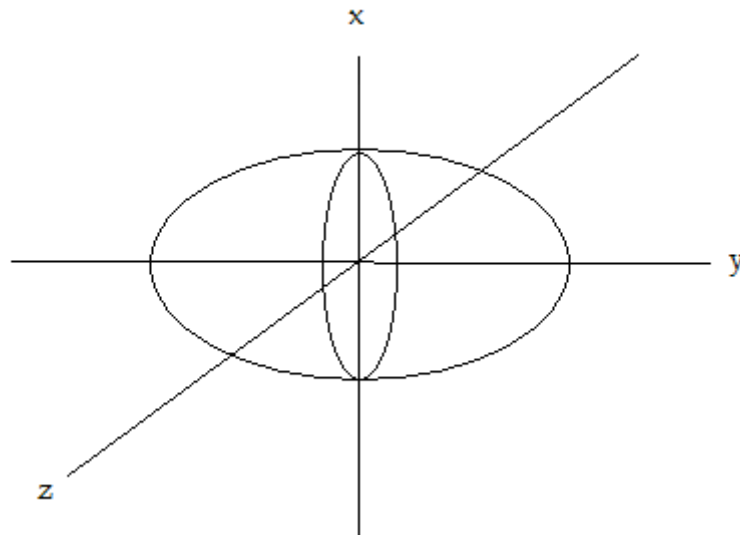


Figura 2.3: Elipsóide de polarizabilidade.

Se a molécula está vibrando com uma frequência ν_i , o deslocamento nuclear q é dado por:

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_i t \quad (2.8)$$

Sendo q_0 a amplitude vibracional. Para uma pequena variação da amplitude, α é uma função linear de q . Assim, podemos escrever:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 + \dots \quad (2.9)$$

onde, α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio, e $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ é a taxa de variação da polarizabilidade com respeito à mudança de posição, em relação à posição de equilíbrio.

Combinando a equação 2.3 com a 2.8 e 2.9, obter-se-á:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.10)$$

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi\nu_i t \quad (2.11)$$

Usando a relação: $\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A+B) + \cos(A-B)]$, pode-se escrever a equação 2.11 da seguinte forma:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_i)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_i)t] \quad (2.12)$$

O primeiro termo corresponde ao espalhamento Rayleigh, enquanto que o segundo termo corresponde ao espalhamento Raman com frequência $\nu_0 + \nu_i$ (anti-Stokes) e $\nu_0 - \nu_i$ (Stokes) [9].

2.3 Teoria Quântica do espalhamento Raman

Será utilizado o modelo quântico no caso de uma radiação incidente sobre um dado sistema. Supõe-se que o sistema está inicialmente no estado $|m\rangle$. A probabilidade de esse sistema passar para outro estado $|n\rangle$ será $A_{m \rightarrow n}$. A quantidade de energia irradiada por segundo será então:

$$h\nu_{mn}A_{m \rightarrow n} = \frac{64\pi\nu_{mn}^4}{3c^3} |\vec{P}_{mn}|^2 \quad (2.13)$$

Pode-se agora definir o momento de dipolo associado à transição $|m\rangle \rightarrow |n\rangle$ como sendo:

$$\vec{P}_{mn} = \langle \Psi_m^0 | e\vec{r} | \Psi_n^0 \rangle + \langle \Psi_n^0 | e\vec{r} | \Psi_m^0 \rangle \quad (2.14)$$

Essa definição será justificada pelos resultados. Então:

$$\vec{P}_{mn} = \langle m | e\vec{r} | n \rangle \left[e^{i\frac{E_{mn}}{\hbar}t} + e^{-i\frac{E_{mn}}{\hbar}t} \right] \quad (2.15)$$

$$\vec{p}_{mn} = 2\langle m | e\vec{r} | n \rangle \cos \frac{E_{mn}}{\hbar} t \quad (2.16)$$

$$\vec{P}_{mn} = 2\langle m | e\vec{r} | n \rangle \cos \omega_{mn} t \quad (2.17)$$

onde os estados $|m\rangle$ e $|n\rangle$ são independentes do tempo.

A teoria eletromagnética clássica diz que um elétron movendo-se com aceleração \vec{a} irradia por segundo a energia $\frac{2e^2\pi^2}{3c^3}$. Por analogia, a potência irradiada pelo sistema que

se considera será escrita como $\frac{2\left\langle\left|\frac{d^2\vec{P}_{mn}}{dt^2}\right|^2\right\rangle}{3c^3}$, onde ter-se-á:

$$\frac{2\left\langle\left|\frac{d^2\vec{P}_{mn}}{dt^2}\right|^2\right\rangle}{3c^3} = \frac{4\omega_{mn}^4}{3c^3} \left|\langle m|e\vec{r}|n\rangle\right|^2 = \frac{64\pi^4\nu_{mn}^4}{3c^3} |\vec{P}_{mn}|^2 \quad (2.18)$$

O fato de esse resultado ser idêntico a equação 2.9 justifica a definição da equação 2.10.

Analogamente, definir-se-á um momento de dipolo associado ao estado $|m\rangle$ como sendo:

$$\vec{P}_m = R_e \left[\langle \Psi_m^0 | e\vec{r} | \Psi_m^0 \rangle \right] \quad (2.19)$$

onde R_e é a parte real.

Ver-se-á agora como se comporta \vec{P}_m na presença de um campo externo oscilante. Nesse caso, Ψ_m^0 deixa de descrever o estado $|m\rangle$ cuja função de onda passa a ser:

$$\Psi_m = \Psi_m^0 + \sum_n C_n \Psi_n^0 \quad (2.20)$$

Com contribuição de todos outros estados possíveis $|n\rangle$, C_n pode ser escrito como:

$$C_n = \frac{iE_{mn}}{2c\hbar} \vec{A}_0^0 \cdot \langle m|e\vec{r}|n\rangle \left[\frac{e^{-i\frac{E_{mn}+h\nu}t}}{E_{mn}+h\nu} + \frac{e^{-i\frac{E_{mn}-h\nu}t}}{E_{mn}-h\nu} \right] + \text{Constante} \quad (2.21)$$

A constante na equação 2.17 pode ser deixada de lado pois não nos dá nenhuma contribuição dependente do campo externo. Daí, vem o momento de dipolo:

$$\vec{P}_m = \text{Re} \left\langle \psi_m | e\vec{r} | \psi_m \right\rangle. \quad (2.22)$$

$$\vec{P}_m = \langle m | \vec{P} | m \rangle + 2 \text{Re} \left[\sum_n C_n \langle m | \vec{P} | n \rangle e^{i \frac{E_{mn}}{\hbar} t} \right] \quad (2.23)$$

$$\vec{P}_m = \langle m | \vec{P} | m \rangle + \text{Re} \left[\sum_n \frac{iE_{mn}}{c\hbar} \langle m | \vec{P} | n \rangle \langle n | \vec{P} | m \rangle \vec{A}_0^0 \left(\frac{e^{i\omega t}}{E_{mn} + h\nu} + \frac{e^{-i\omega t}}{E_{mn} - h\nu} \right) \right] \quad (2.24)$$

$$\vec{P}_m = \langle m | \vec{P} | m \rangle + \sum_n \frac{E_{mn}}{c\hbar} \left(\frac{1}{E_{mn} - h\nu} - \frac{1}{E_{mn} + h\nu} \right) \langle m | \vec{P} | n \rangle \langle n | \vec{P} | m \rangle \vec{A}_0^0 \text{sen } \omega t \quad (2.25)$$

Como $\vec{E}_0 = -\frac{1}{c} \frac{d\vec{A}_0}{dt} = \frac{\omega}{c} \vec{A}_0 \text{sen } \omega t$, tem-se:

$$\vec{P}_m = \langle m | \vec{P} | m \rangle + \sum_n \frac{E_{mn}}{h\nu} \left(\frac{1}{E_{mn} - h\nu} - \frac{1}{E_{mn} + h\nu} \right) \langle m | \vec{P} | n \rangle \langle n | \vec{P} | m \rangle \vec{E}_0 \quad (2.26)$$

$$\vec{P}_m = \langle m | \vec{P} | m \rangle + \sum_n \frac{2E_{mn}}{E_{mn}^2 - (h\nu)^2} \langle m | \vec{P} | n \rangle \langle n | \vec{P} | m \rangle \vec{E}_0 \quad (2.27)$$

$$\vec{P}_m = \langle m | \vec{P} | m \rangle + \frac{2}{h} \sum_n \frac{\nu_{mn}}{\nu_{mn}^2 - \nu^2} \langle m | \vec{P} | n \rangle \langle n | \vec{P} | m \rangle \vec{E}_0 \quad (2.28)$$

Como se observa, o momento de dipolo associado com o estado $|m\rangle$ é composto de um momento permanente dado pelo primeiro termo da equação 2.28 e de um momento induzido pelo campo externo (2º termo). Este momento induzido oscila com mesma frequência e fase do campo incidente dando origem ao espalhamento Rayleigh.

Achar-se-á uma expressão para polarizabilidade associada ao estado $|m\rangle$. Para isto se deve achar a média da expressão vetorial $\langle m|\vec{P}|n\rangle\langle n|\vec{P}|m\rangle\vec{E}_0$ para todas as orientações possíveis, supostas igualmente prováveis. Daí obtém-se:

$$\vec{P}_m = \langle m|\vec{P}|m\rangle + \frac{2}{3h} \sum_n \frac{\nu_{mn} |\langle m|\vec{P}|n\rangle|^2}{\nu_{mn}^2 - \nu^2} \vec{E}_0 \quad (2.29)$$

Logo, a probabilidade associada ao estado $|m\rangle$ é dada pela expressão:

$$\alpha_m = \frac{2}{3h} \sum_n \frac{\nu_{mn} |\vec{P}_{mn}|^2}{\nu_{mn}^2 - \nu^2} \vec{E}_0 \quad (2.30)$$

Ver-se-á agora o espalhamento no qual há uma transição entre dois estados $|m\rangle \rightarrow |n\rangle$. Quer-se o momento de dipolo associado à transição \vec{P}_{mn} . As funções de onda dos estados são:

$$\begin{aligned} \psi_m &= \psi_m^0 + \sum_k C_k \psi_k^0 \\ \psi_n &= \psi_n^0 + \sum_l C_l \psi_l^0 \end{aligned}$$

O momento de dipolo associado à transição é definido por:

$$\vec{P}_{mn} = 2Re \left[\langle \Psi_m | \vec{P} | \Psi_n \rangle \right] \quad (2.31)$$

$$\vec{P}_{mn} = 2Re \left[\langle m|\vec{P}|n\rangle e^{i\frac{E_{mn}t}{\hbar}} + \sum_k C_k^* \langle k|\vec{P}|n\rangle e^{i\frac{E_{kn}t}{\hbar}} + \sum_l C_l \langle m|\vec{P}|l\rangle e^{i\frac{E_{ml}t}{\hbar}} \right] \quad (2.32)$$

onde:

$$C_k^* = -\frac{iE_{km}}{2\hbar\omega} \langle l_2 | \vec{P} | n \rangle \cdot \vec{E}_0 \left[\frac{e^{-\frac{E_{km}+h\nu}{\hbar}t}}{E_{km}+h\nu} + \frac{e^{-\frac{E_{km}-h\nu}{\hbar}t}}{E_{km}-h\nu} \right] \quad (2.33)$$

$$C_l = \frac{iE_{lm}}{2\hbar\omega} \langle l | \vec{P} | n \rangle \cdot \vec{E}_0 \left[\frac{e^{\frac{E_{lm}+h\nu}{\hbar}t}}{E_{lm}+h\nu} + \frac{e^{\frac{E_{lm}-h\nu}{\hbar}t}}{E_{lm}-h\nu} \right] \quad (2.34)$$

Substituindo as equações 2.33 e 2.34 na equação 2.32 obtém-se:

$$\begin{aligned} \vec{P}_{mn} = & 2 \operatorname{Re} \left[\langle m | \vec{P} | n \rangle e^{\frac{iE_{mn}t}{\hbar}} \right] - 2 \operatorname{Re} \left[\sum_k \frac{iE_{km}}{2\hbar\omega} \langle k | \vec{P} | n \rangle \langle k | \vec{P} | m \rangle \vec{E}_0 \left(\frac{e^{\frac{iE_{mn}-h\nu}{\hbar}t}}{E_{km}+h\nu} + \frac{e^{\frac{iE_{mn}+h\nu}{\hbar}t}}{E_{km}-h\nu} \right) \right] + \\ & + 2 \operatorname{Re} \left[\sum_l \frac{iE_{lm}}{2\hbar\omega} \langle m | \vec{P} | l \rangle \langle l | \vec{P} | n \rangle \vec{E}_0 \left(\frac{e^{\frac{iE_{mn}+h\nu}{\hbar}t}}{E_{lm}+h\nu} + \frac{e^{\frac{iE_{mn}-h\nu}{\hbar}t}}{E_{lm}-h\nu} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.35)$$

Usando a seguinte relação:

$$\operatorname{Re} \left(i e^{\frac{iE_{mn}-h\nu}{\hbar}t} \right) = -\operatorname{sen} \left(\frac{E_{mn}-h\nu}{\hbar} t \right) = \operatorname{sen} \left(\frac{h\nu-E_{mn}}{\hbar} t \right) = \operatorname{sen} 2\pi \left(\nu - \nu_{mn} \right) \vec{t}$$

Tem-se então:

$$\begin{aligned} \vec{P}_{mn} = & 2 \langle m | \vec{P} | n \rangle \cos 2\pi \nu_{mn} t - \sum_k \frac{E_{km}}{\hbar\omega} \langle k | \vec{P} | n \rangle \langle k | \vec{P} | m \rangle \vec{E}_0 \left[\frac{\operatorname{sen} 2\pi \left(\nu - \nu_{mn} \right) \vec{t}}{E_{km}+h\nu} - \frac{\operatorname{sen} 2\pi \left(\nu + \nu_{mn} \right) \vec{t}}{E_{km}-h\nu} \right] + \\ & - \sum_l \frac{E_{lm}}{\hbar\omega} \langle m | \vec{P} | l \rangle \langle l | \vec{P} | n \rangle \vec{E}_0 \left[\frac{\operatorname{sen} 2\pi \left(\nu - \nu_{mn} \right) \vec{t}}{E_{lm}+h\nu} - \frac{\operatorname{sen} 2\pi \left(\nu - \nu_{mn} \right) \vec{t}}{E_{lm}-h\nu} \right] \end{aligned} \quad (2.36)$$

Como as somatórias em k e l são inteiramente equivalentes, podem ser substituídas por uma única em j.

Daí,

$$\begin{aligned} \vec{P}_{mn} = & 2\langle m|\vec{P}|n\rangle \cos 2\pi\nu_{mn}t + \sum_j \left(\frac{\nu_{mj}}{\nu_{mj} + \nu} - \frac{\nu_{jn}}{\nu_{jn} + \nu} \right) \langle m|\vec{P}|j\rangle \langle j|\vec{P}|n\rangle \frac{\vec{E}_0}{\hbar\omega} \text{sen}2\pi(\nu + \nu_{mn})\underline{t} + \\ & + \sum_j \left(\frac{\nu_{nj}}{\nu_{nj} + \nu} - \frac{\nu_{jm}}{\nu_{jm} + \nu} \right) \langle m|\vec{P}|j\rangle \langle j|\vec{P}|n\rangle \frac{\vec{E}_0}{\hbar\omega} \text{sen}2\pi(\nu - \nu_{mn})\underline{t} \end{aligned} \quad (2.37)$$

O primeiro termo mostra que na transição entre os estados $|m\rangle$ e $|n\rangle$, se $\langle m|\vec{P}|n\rangle \neq 0$, haverá emissão de luz com frequência $\nu_{mn} = E_m - E_n$. Pelos outros termos vê-se que, se existir algum estado $|j\rangle$ do sistema tal que $\langle m|\vec{P}|j\rangle$ e $\langle j|\vec{P}|n\rangle$ sejam simultaneamente diferentes de zero, então, radiações de frequências $\nu + \nu_{mn}$ e $\nu - \nu_{mn}$ serão também emitidas pelo sistema. Como se vê, energia pode ser absorvida ou adicionada ao campo.

As radiações previstas por estes termos correspondem ao espalhamento Raman. As frequências $\nu - \nu_{mn}$ correspondem às bandas Stokes e as frequências $\nu + \nu_{mn}$ correspondem às bandas anti-Stokes.

Fisicamente, estes termos podem ser explicados do seguinte modo: seja $|m\rangle$ o estado inicial do sistema e $|n\rangle$ o estado final, como mostra a equação 2.37. Para haver espalhamento Raman de frequência $\nu \pm \nu_{mn}$ é necessário que haja algum estado $|j\rangle$ que combine com $|m\rangle$ e $|n\rangle$. Esses estados podem ser estados eletrônicos, vibracionais ou rotacionais do sistema. Quanticamente, isto significa que os estados deixam de ser autofunções do sistema quando este é perturbado pelo campo externo. Cada estado é composto, na verdade, de combinações de todos os estados quânticos. Portanto uma linha Raman de frequência $\nu \pm \nu_{mn}$ existe se houver um nível $|j\rangle$ acessível e tal que as transições $|m\rangle \rightarrow |j\rangle$ e $|n\rangle \rightarrow |j\rangle$ sejam permitidas para a absorção comum. Isto significa que, enquanto a absorção no infravermelho envolve apenas uma transição (direta entre $|m\rangle$ e

$|n\rangle$) o espalhamento Raman envolve duas transições $|n\rangle \rightarrow |j\rangle e |n\rangle \rightarrow |j\rangle$. Isto explica o fato dos dois fenômenos terem regras de seleção diferentes.

Ver-se-á agora como podemos escrever expressões para as componentes da polarizabilidade α associada à transição $|m\rangle \rightarrow |n\rangle$, em termos dos elementos de matriz da equação 2.37. Para simplificarmos a notação da equação 2.37 escrever-se-á:

$$\vec{R} = \langle m | \vec{P} | j \rangle \langle j | \vec{P} | n \rangle \vec{E}_0 - \vec{A} \cdot \vec{B} \vec{E}_0 = \vec{B} \cdot \vec{E}_0 \vec{A} \quad (2.38)$$

Logo:

$$\vec{R} = B_x E_{0x} + B_y E_{0y} + B_z E_{0z} \vec{A} \quad (2.39)$$

Cujas componentes são:

$$\vec{R}_x = A_x B_x E_{0x} + A_x B_y E_{0y} + A_x B_z E_{0z}$$

$$\vec{R}_y = A_y B_x E_{0x} + A_y B_y E_{0y} + A_y B_z E_{0z}$$

$$\vec{R}_z = A_z B_x E_{0x} + A_z B_y E_{0y} + A_z B_z E_{0z}$$

Novamente, as condições para que haja espalhamento Raman ficam claras. Como foi visto, é necessário que pelo menos uma das componentes temporais $A_k B_l$ seja diferente de zero. Isto é,

$$A_k B_l = \langle m | \vec{p}_k | j \rangle \langle j | \vec{p}_l | n \rangle = e^2 \int \varphi_m^* r_k \varphi_j d\delta \int \Psi_j^* r_l \varphi_n d\delta \neq 0 \quad (2.40)$$

onde $r_k, r_l = x, y, z$.

Agora pode-se escrever uma expressão para a intensidade de uma linha Raman, usando a equação 2.18:

$$I = 2\pi h \nu_{mn} A_{m \leftrightarrow n} = \frac{64\pi^4 \nu_{mn}^4}{3c^3} |\vec{P}_{mn}|^2 \quad (2.41)$$

Resta agora achar a relação entre as intensidades das linhas Stokes (I_S) e das linhas anti-Stokes (I_A). A teoria clássica não podia prever essa relação, mas agora ela pode ser encontrada usando-se 2.41.

Consideram-se que os níveis m e n tem populações N_m e N_n , respectivamente, quando a temperatura do sistema é T. Usando-se 2.41, obtém-se:

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{N_n \nu_{mn}^4}{N_m \nu_{mn}^4} \quad (2.42)$$

sendo que, a lei de distribuição de Boltzmann nos dá:

$$\frac{N_n}{N_m} = e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kt}} \quad (2.43)$$

logo:

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{\nu + \nu_{mn}}{\nu - \nu_{mn}} \right)^4 e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kt}} \quad (2.44)$$

2.4 Fônons e Simetria na rede

A propagação de uma oscilação através dos átomos de um sólido é denominada fônon. Devido à forte ligação entre os átomos, uma oscilação mais intensa num íon pesado da molécula tende a se propagar de forma harmônica por toda a estrutura cristalina da amostra, transformando-se assim num fônon. Um fônon é caracterizado por um vetor de onda \vec{k} , uma velocidade de fase discreta v e uma frequência de oscilação ω [10]. A relação entre a frequência do fônon e seu vetor de onda é chamada de relação de dispersão. A relação de dispersão apresenta dois tipos de modos que são conhecidos como ramo acústico e ramo ótico. No caso de redes tridimensionais, têm-se modos longitudinais acústicos e transversais acústicos e modos longitudinais óticos e transversais óticos. O número de modos em cada ramo depende do número de graus de liberdade dos átomos. Sendo que os modos óticos são acessíveis, quando ativos, à espectrometria Raman.

A direção de propagação do fônon depende somente da geometria de espalhamento, no entanto, a direção da polarização oscilante do fônon depende da orientação do dipolo induzido, das simetrias da molécula, do sítio ocupado na célula unitária e do grupo espacial do cristal.

2.5 Regras de Seleção Básicas para o Espalhamento Raman

A propagação de fônons na estrutura cristalina de um material deve obedecer a algumas regras de seleção. Uma destas regras diz respeito à direção de propagação dos vetores de onda e está relacionada à conservação do momento linear do sistema cristalino como um todo. A interação total entre os vetores de onda deve permanecer constante para uma rede periódica, com a eventual adição de um vetor da rede recíproca. Em primeira ordem, as leis de conservação da energia e momento do cristal ficam na forma,

$$\hbar\vec{\omega}_s = \hbar\vec{\omega} \pm \hbar\vec{\omega}' \quad (2.45)$$

e

$$n\hbar\vec{k}_s \pm n\hbar\vec{k}' = \hbar\vec{k} + \hbar\vec{G}, \quad (2.46)$$

onde n é o índice de refração do cristal, \vec{k}_s é o vetor de onda da radiação espalhada, \vec{k}' é o vetor de onda do fônon emitido, \vec{k} é o vetor de onda da radiação incidente e \vec{G} é um vetor da rede recíproca. O sinal (+) corresponde ao processo onde a absorção de fônon (anti-Stokes) o sinal (-) corresponde ao processo onde ocorre emissão de fônon (Stokes).

Pode-se verificar que os vetores de onda das radiações incidente e espalhada nas vizinhanças imediatas da zona de Brillouin (da ordem de 10^5 cm^{-1}) são pequenos se comparados com a dimensão da zona de Brillouin (da ordem de 10^8 cm^{-1}) [11]. Desta forma, vê-se que somente fônons com k muito pequeno são Raman ativos. No entanto, qualquer vetor da rede recíproca é infinitamente menor que estas ordens de grandeza, de modo que $\vec{G} \cong 0$. Assim a relação entre os vetores de onda se reduz a:

$$\vec{k} = \vec{k}_s \pm \vec{k}'$$

Outra regra de seleção para o espalhamento Raman é que uma vibração molecular pode modificar a polarizabilidade. A mudança é descrita pela derivada da polarizabilidade, $\frac{\partial\alpha}{\partial q}$, onde q é a coordenada normal de vibração. A regra de seleção para vibração Raman ativo, é que deve haver variação da polarizabilidade durante a vibração é dada pela equação:

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q} \right) \neq 0.$$

2.6 Absorções na Região do Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma das mais importantes técnicas analíticas hoje disponíveis para os pesquisadores de diversas áreas na Física e na Química. Uma das grandes vantagens desta técnica é que praticamente todas as amostras podem ser estudadas em qualquer estado. Líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, gases e superfícies podem ser analisados com a escolha de uma técnica de amostragem apropriada. Com o desenvolvimento de uma melhor instrumentação, uma variedade de outras técnicas tem sido desenvolvida com o objetivo de estudar amostras até então intratáveis.

Espectrômetros de infravermelho estão comercialmente disponíveis desde a década de 1940. Naquela época, os instrumentos possuíam prismas que agiam como elementos dispersivos mas, por meio da década de 1950, grades de difração foram introduzidas nos equipamentos dispersivos. O mais significativo dos avanços da espectroscopia de infravermelho, no entanto, surgiu como resultado do desenvolvimento de espectrômetros por transformada de Fourier. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) melhorou muito, em termos de espectroscopia, a qualidade do espectro de infravermelho e minimizou o tempo necessário para a aquisição dos dados. Além disso, com o constante desenvolvimento de novas tecnologias, a espectroscopia de infravermelho tem feito novos grandes avanços.

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica baseada em vibrações dos átomos de uma molécula. Um espectro de infravermelho é geralmente obtido pela passagem de radiação infravermelha através de uma amostra e a determinação da fração da radiação incidente que é absorvida para uma dada energia, onde os picos de absorção correspondem às frequências de vibração de partes da molécula. A absorção da luz infravermelha induz transições entre os níveis de energia vibracional é dada pela equação 2.47.

$$E_{vib} = h\nu_0 \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - x_a \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (2.47)$$

Como mostra a Figura 2.4 os níveis de energia não são eqüidistantes.

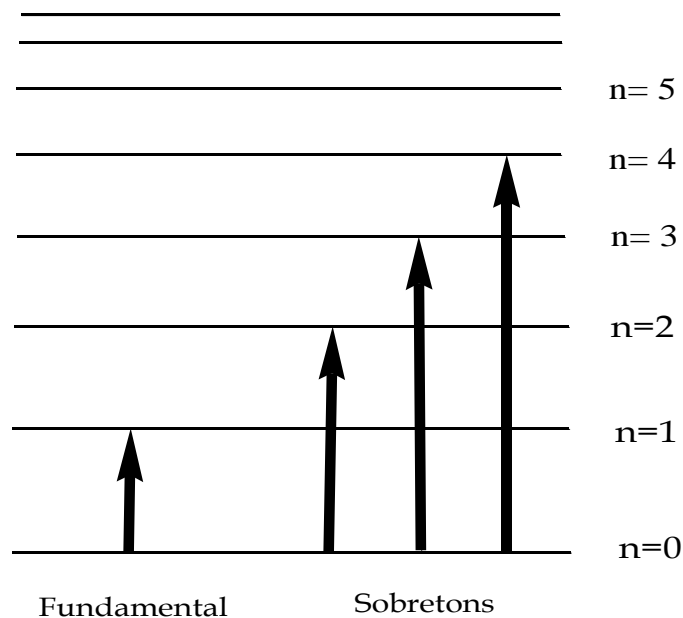


Figura 2.4: Esquema dos níveis de energia.

Quando uma molécula é levada a partir do estado vibracional fundamental ($n=0$) para o primeiro estado vibracional excitado ($n=1$), diz-se passar por uma transição fundamental. De acordo com a Eq. (2.47), o número de onda da transição fundamental é dado por:

$$\nu \rightarrow 1 \approx \frac{\nu_0}{c} \left[1 - 2x_a \right] \quad (2.48)$$

A intensidade de uma banda de absorção no infravermelho é proporcional ao quadrado da mudança no momento de dipolo elétrico μ molecular causada por uma coordenada normal q :

$$I_{IR} \propto \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2 \quad (2.49)$$

Em outras palavras, um modo normal é o infravermelho ativo, se isso altera o modo de dipolo momento da molécula e, portanto, preenche o requisito.

$$\frac{\partial \mu}{\partial q} \neq 0$$

2.7 Vibrações Moleculares

Os átomos em uma molécula nunca estão imóveis, mesmo à baixas temperaturas. De fato em um sólido em temperaturas próximas do zero absoluto, os átomos estão em contínuas oscilações em torno de uma posição de equilíbrio. A amplitude das oscilações é apenas da ordem de 10^{-11} a 10^{-12} metros, enquanto suas frequências vibracionais correspondem à região das radiações infravermelhas.

Se em um sistema há N átomos não combinados, livres para se movimentarem em três dimensões, o sistema teria 3N graus de liberdade. Contudo, se estes átomos estão combinados, formando uma molécula, continuaram, ainda, existindo 3N graus de liberdade, dos quais três graus para a translação do centro de massa da molécula, e para uma molécula não linear haverá três graus de liberdade para a rotação da mesma, em torno de três eixos perpendiculares, logo restariam (3N-6) graus de liberdade para as vibrações.

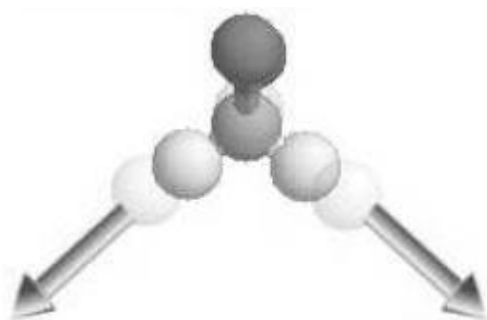
Para moléculas lineares não há rotação em torno do eixo internuclear e, em consequência, restariam (3N-5) graus de liberdade para as vibrações. Estes graus de liberdade correspondem aos diferentes modos normais de vibração em uma molécula.

Um modo normal de vibração é aquele em que cada núcleo realiza uma oscilação harmônica simples em torno de sua posição de equilíbrio e todos os núcleos se movem em fase com a mesma frequência e o centro de gravidade da molécula permanece inalterado.

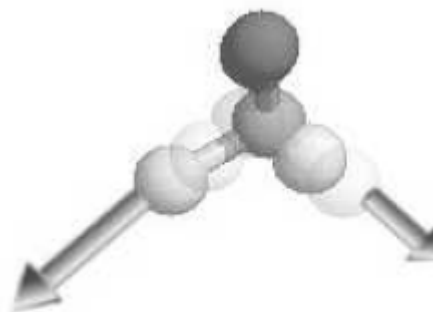
2.7.1 Tipos de Vibrações Moleculares

As vibrações normais fundamentais que uma molécula pode apresentar, podem ser classificadas por diferentes critérios, em geral, são destacados três tipos principais de vibração:

- Vibrações de valência ou de estiramento que consistem em variações infinitesimais das distâncias internucleares. Elas podem ser simétricas ou assimétricas como mostrada na Figura 2.5.



Estiramento Simétrico (ν_s)



Estiramento Assimétrico (ν_{as})

Figura 2.5: Vibrações normais de valência.

- Vibrações de deformação no plano molecular ou vibrações de deformação dos ângulos de ligação como mostrada na Figura 2.6.

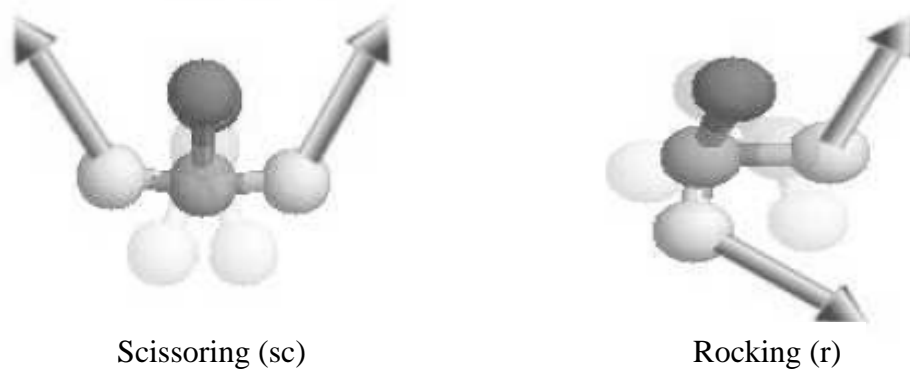


Figura 2.6: Representação dos modos normais de vibração de deformação angular de ligação.

- Vibrações de deformação angulares fora do plano molecular. Neste tipo de vibrações ocorrem variações infinitesimais de distâncias internucleares ou de ângulos de ligações conforme Figura 2.7.

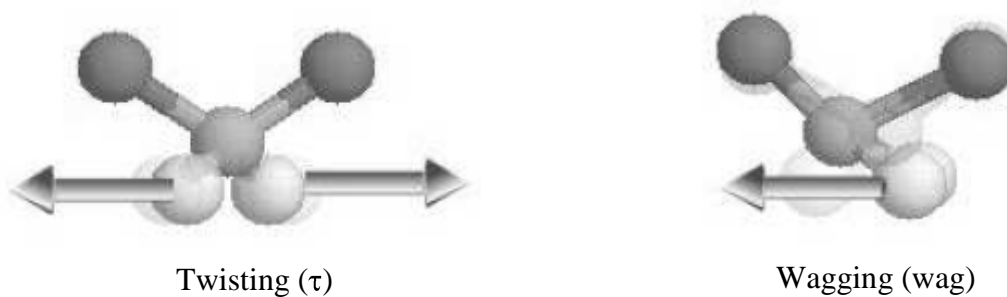


Figura 2.7: Representação dos modos normais de vibração de deformação angular fora do plano molecular.

2.8 Cálculos Ab initio

Os cálculos Ab initio se propõem a predizer as propriedades de sistemas atômicos e moleculares usando, para isso, somente as leis da mecânica quântica e algumas constantes físicas universais, tais como massa e carga do elétron, constante de Planck, dentre outras. Além disso, particularmente para sistemas com mais de um elétron, são necessárias diversas aproximações que, dentre elas tem-se a aproximação de Hartree.

2.8.1 Aproximação de Hartree

Se tentarmos resolver a equação de Schrödinger para um sistema molecular, verificar-se-á que na maioria dos casos não se pode resolver. Para a solução da equação de Schrödinger necessita-se de um procedimento aproximado. O problema surge das interações repulsivas entre os elétrons, os quais não se podem calcular corretamente. É necessário supor uma função de onda para cada elétron, o que permite calcular uma repulsão média entre um determinado elétron e uma nuvem eletrônica formada pelos demais elétrons presente na molécula. Este procedimento foi proposto inicialmente por Hartree e ampliado posteriormente por Fock, para enunciar o método Hartree-Fock.

O método de Hartree consiste em transformar um sistema com “n” elétrons em “n” sistemas de um elétron.

O hamiltoniano eletrônico é dado pela expressão:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum \nabla_i^2 + V_{NN} - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.50)$$

onde $\frac{e^2}{r_{ij}}$ é a repulsão entre os elétrons.

A repulsão total entre o elétron 1 com todos os demais elétrons que formam o sistema é dado pela equação:

$$V_1 = e^2 \sum_{i=2}^n \int \psi_1^* \psi_i^* \frac{1}{r_{1i}} \psi_1 \psi_i d\tau = cte \quad (2.51)$$

A equação de Schrodinger para o átomo 1 será:

$$H_1 \psi_1 = E_1 \psi_1$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} + V_1 \right) \psi_1 = E_1 \psi_1 \quad (2.52)$$

Como não se conhece o valor de ψ_1 , esta equação diferencial pode ser resolvida empregando o método variacional:

$$\int \phi_1^* H_1 \phi_1 \geq E_1 \quad (2.53)$$

onde ϕ_1 é a função de onda aproximada.

A energia de Hartree do sistema será dada como as somas das energias de todos os elétrons menos o último termo, que serve para não considerar duas vezes as energias de repulsão entre os pares de elétrons.

2.8.2 Funções de Base

Alguma forma funcional deve ser escolhida para os orbitais moleculares (MO). A escolha habitual é a aproximação para ϕ como uma combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO), estes AO estão localizados no núcleo. A natureza detalhada destes AO, bem como o número a ser colocado em cada núcleo, ainda está em aberto para a escolha. O importante é reconhecer que estamos trabalhando com a família LCAO-MO em nível de aproximação. Se representarmos as bases AO por χ , temos:

$$\phi_i = \sum_j C_{ji} \chi_j \quad (2.54)$$

onde os coeficientes C_{ji} são conhecidos como coeficientes de expansão dos orbitais moleculares ou como os autovetores da função de onda. As funções gaussianas são usadas em cálculos ab initio devido à maior simplicidade no cálculo das integrais. Estas funções têm a seguinte forma genérica:

$$g(\vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\zeta r^2} \quad (2.55)$$

em que ζ é a constante relacionada com a extensão radial.

Várias bases foram propostas para os diversos elementos e as habitualmente mais utilizadas em cálculos ab initio são listadas na Tabela 2.1.

As bases de valência desdobradas, também chamadas de bases de Pople [12], descrevem os orbitais mais internos (orbitais de caroço) usando funções contraídas, ou seja, cujos coeficientes não foram otimizados, e os orbitais de valência são desdobrados em dois conjuntos: orbitais de valência interna e externa.

Para descrever corretamente a ligação química é necessária a inclusão de funções de polarização. Na formação da ligação química o orbital s do átomo de Hidrogênio, por exemplo, passa a ter contribuição do orbital p , já o orbital p do átomo de Lítio passa a ter a contribuição dos orbitais d , e assim por diante. Portanto, a inclusão de funções de polarização é quase obrigatória para uma boa descrição dos orbitais moleculares. Funções de polarização adicionam orbitais do tipo p para o Hidrogênio e do tipo d para os átomos pesados. A notação que caracteriza a inclusão de funções de polarização é o símbolo (p) para a inclusão de orbitais tipo p e (d) para inclusão de orbitais tipo d .

As funções difusas $(++)$ são necessárias para descrever ânions, complexos fracamente ligados, estados excitados, ou seja, para todo sistema molecular onde há elétrons fracamente ligados com expansão da nuvem eletrônica.

Tabela 2.1: Algumas funções de bases e modo da descrição dos orbitais atômicos

Base	Modo de descrição dos orbitais atômicos
STO-3G	1 função de base com 3 primitivas gaussianas por orbital
6-31G	caroço: 1 função de base com 6 primitivas gaussianas valência: 2 funções de base, uma com 3 primitivas gaussianas e outra com apenas 1
6-31++(d,p)	6-31G com funções difusas $(++)$ e de polarização (d,p)
6-311++(d,p)	caroço: 1 função de base com 6 primitivas gaussianas valência: 3 funções de base, uma com 3 gaussianas primitivas e as duas outras com apenas uma gaussiana primitiva. Uso de funções difusas e de polarização

2.8.3 O Uso dos Cálculos *Ab initio* para a Molécula GM1

Os cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT) foram realizados utilizando o pacote de programa Gaussian2003. Todos os cálculos de otimização da geometria da molécula, conforme mostrada na Figura 2.8 e os número de ondas vibracionais dos modos normais foram realizados em sistemas isolados com os três parâmetros de Becke usando o funcional de troca de correlação B3LYP. O conjunto de base 6-311G (d, p) foi utilizado com um compromisso entre a precisão e a aplicabilidade a grandes moléculas. A geometria ideal foi determinada pela minimização da energia no que diz respeito a todos os parâmetros geométricos, sem impor restrições de simetria molecular.

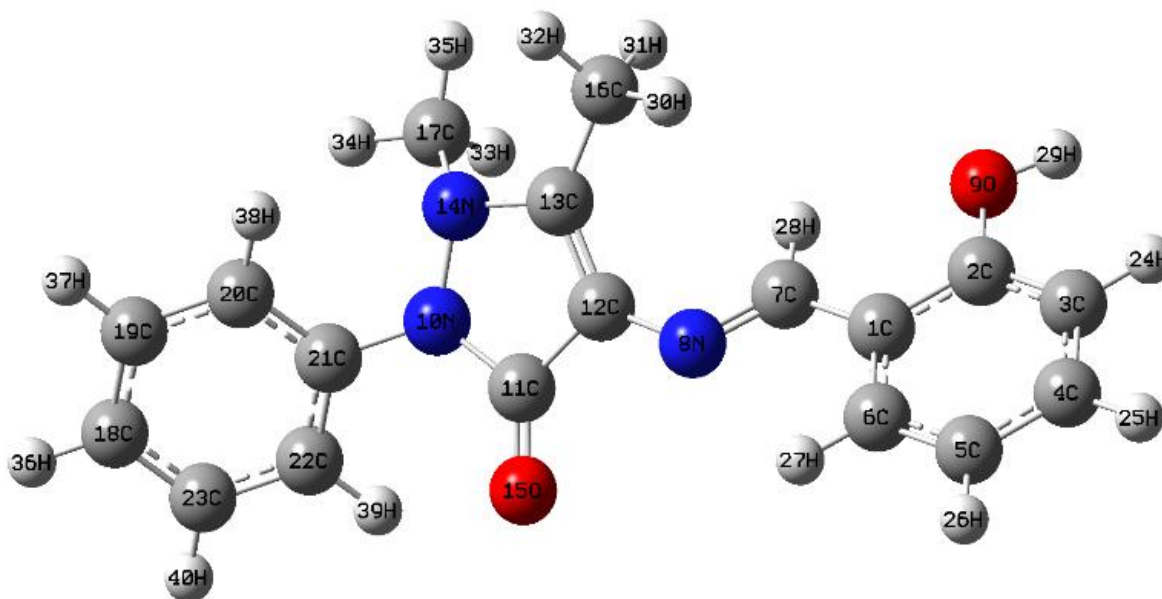


Figura 2.8: Geometria otimizada da molécula GM1.

Capítulo 3

Bases de Schiff

3.1 Formação de Bases de Schiff

As bases de Schiff são compostos derivados de aldeídos ou cetonas e são obtidas através de reações de condensação do grupo amino (-NH₂) das aminas com o grupo carbonila (C=O), de acordo com o esquema da Figura 3.1:

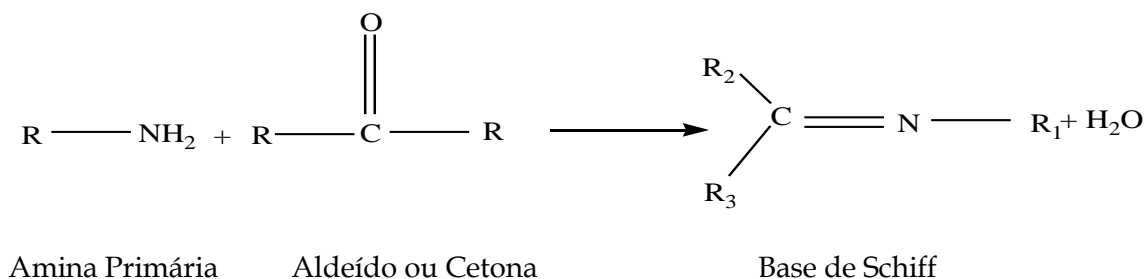


Figura 3.1: Esquema de formação da base de Schiff.

onde R₁ pode ser uma alquila ou um grupo arila.

As bases de Schiff, que contêm substituintes arila são substancialmente mais estáveis e mais facilmente sintetizadas, enquanto aquelas que contêm substituintes alquila são relativamente instáveis. Bases de Schiff de aldeídos alifáticos são relativamente instáveis e facilmente polimerizáveis [13], enquanto aquelas de aldeídos aromáticos com uma união eficaz são mais estáveis [14].

A formação de uma base de Schiff a partir de um aldeído ou cetona é uma reação reversível e, geralmente, ocorre sob catálise ácida ou básica, ou sobre aquecimento.

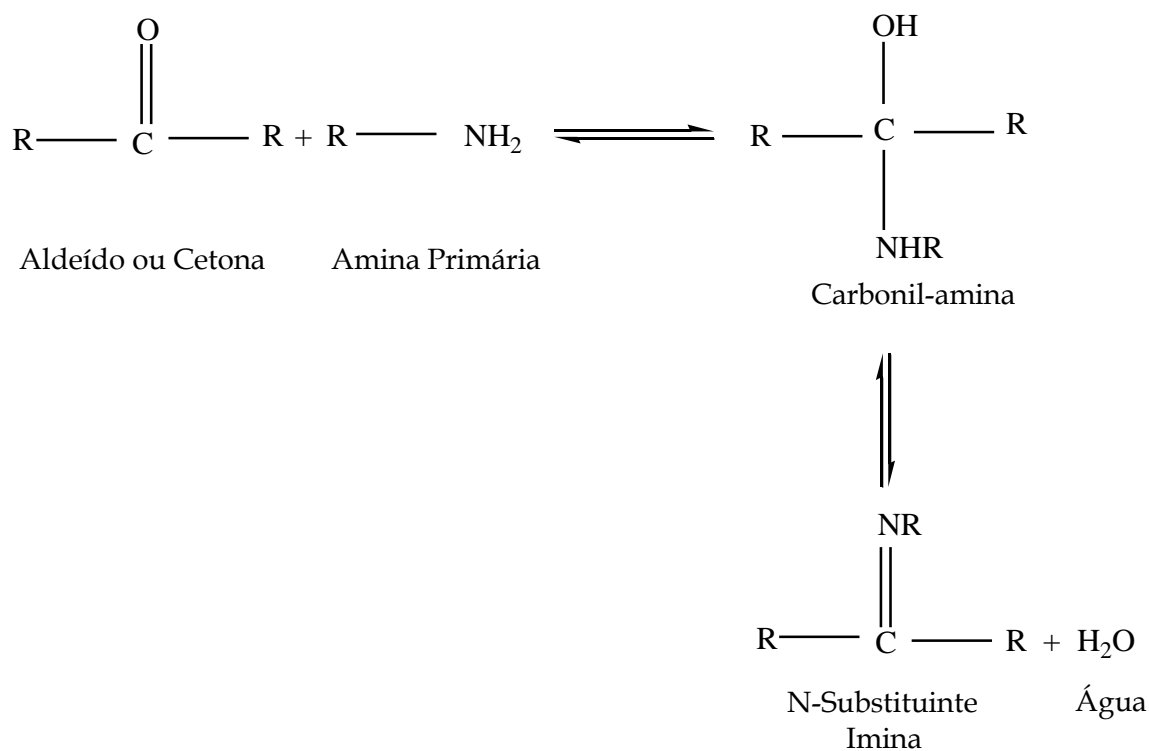


Figura 3.2: Mecanismo de reação para a formação de imina.

A formação é geralmente dirigida para a realização da separação do produto ou a remoção de água, ou ambos. Muitas bases de Schiff podem ser hidrolisadas aos seus aldeídos ou cetonas e amins por solução aquosa de ácido ou base.

O mecanismo de formação de base de Schiff é a adição de nucleófilos ao grupo carbonila. Neste caso, os nucleófilos são as amins. Na primeira parte do mecanismo, a amina reage com o aldeído ou cetona para dar um composto instável chamado carbonil-amina. A Figura 3.2 mostra o mecanismo de reação para a formação de imina.

O carbonil-amina perde água quando é catalisado por ácido ou base. Desde que o carbonil-amina seja um álcool, ele sofre desidratação catalisada por ácido. A Figura 3.3 mostra o mecanismo da desidratação catalisada por ácido.

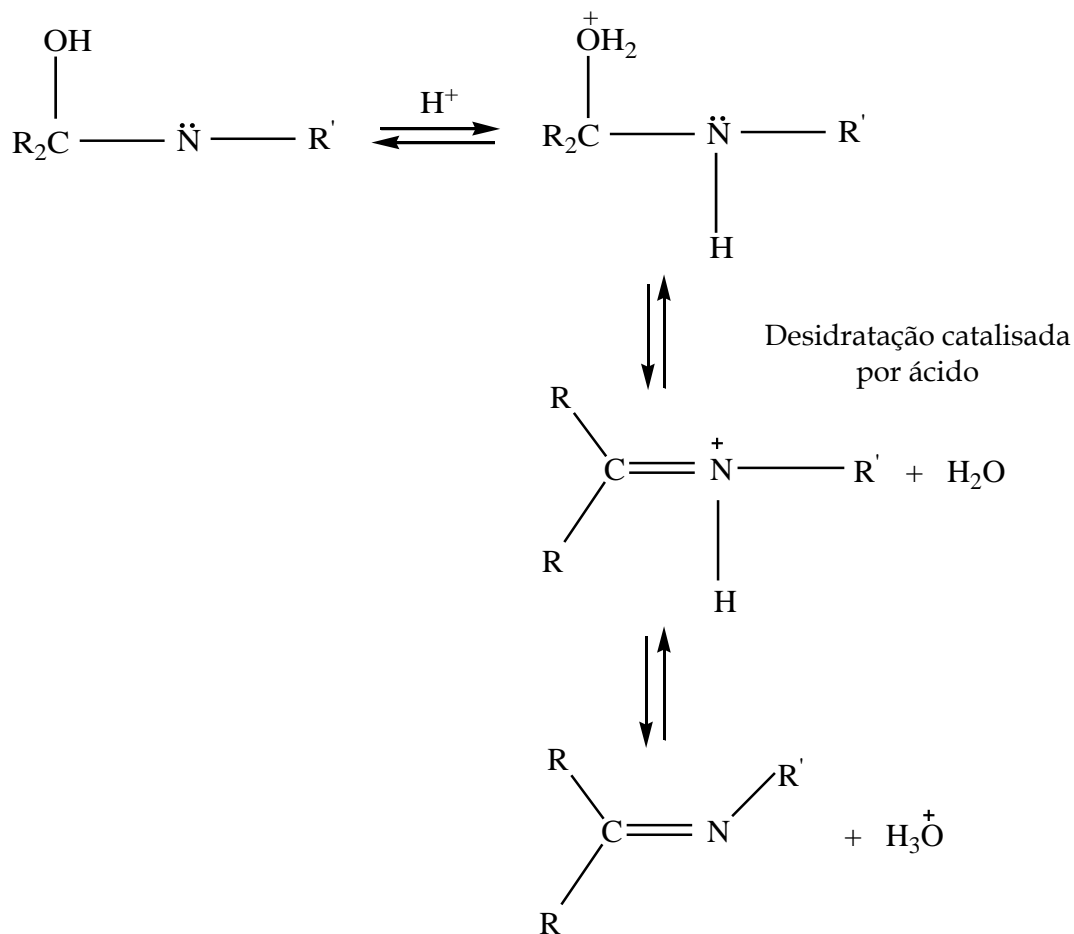


Figura 3.3: Mecanismo da desidratação catalisada por ácido.

Normalmente, a desidratação do carbonil-amina é a etapa determinante da taxa de formação de base de Schiff e é por isso que a reação é catalisada por ácidos. No entanto, a concentração de ácido não pode ser muito alto porque as amins são compostos básicos. Se a amina é protonada e torna-se não nucleofílico, o equilíbrio é puxado para a esquerda e a formação carbonil-amina pode não ocorrer. Portanto, muitas sínteses de base Schiff são melhores realizadas no pH levemente ácido.

3.2 Importância Sintética de Bases de Schiff

As bases de Schiff são compostos sintéticos muito utilizados na química orgânica.

A acilação de bases de Schiff [15] por anidridos de ácido, cloretos de ácido e cianetos acil é iniciada pelo ataque ao átomo de nitrogênio e conduz a adição líquida do agente de acilação na ligação dupla nitrogênio-carbono. As reações desse tipo têm sido aproveitadas para a síntese de produtos naturais.

Além disso, a condensação da base catalisada por cloreto de acetila ocorre por acilação inicial no átomo de nitrogênio e leva a derivados do tipo β -lactâmicos de interesse na química da penicilina [16]. A Figura 3.4 demonstra o mecanismo de condensação de base de Schiff para formação de derivados β -lactâmicos.

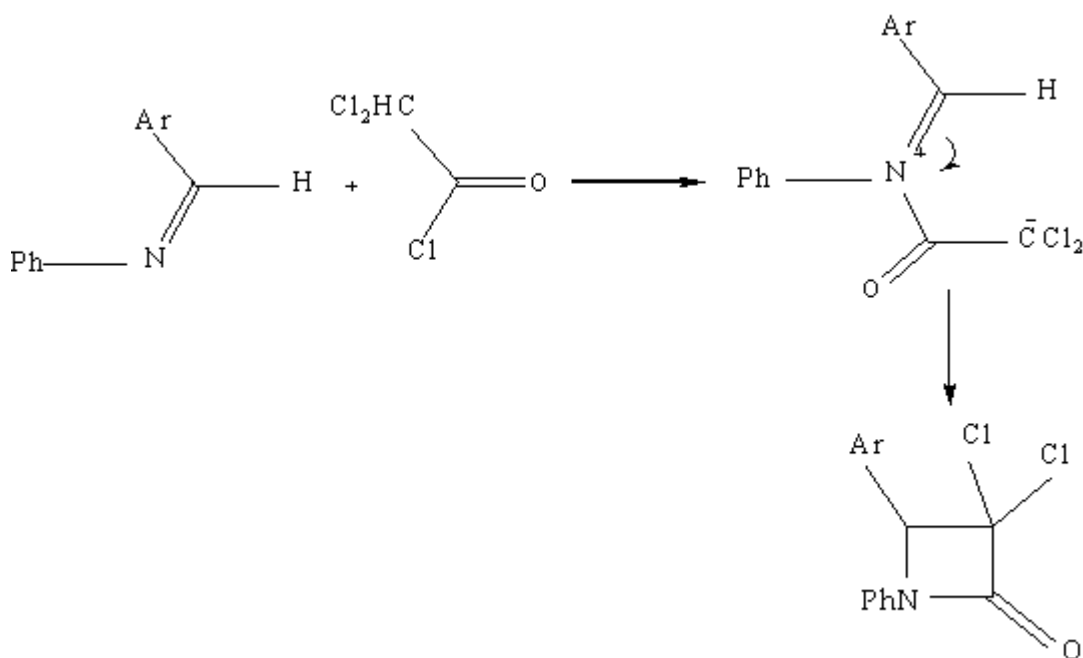


Figura 3.4: Mecanismo da condensação de base por cloreto de acetila.

Reações de bases de Schiff com aminas primárias que resultam em adutos tendem a decompor-se em uma nova imina e amina primária, todo o processo correspondente a troca de imina [19]. A taxa de troca de imina aumenta com o aumento da basicidade da amina primária afetando o deslocamento. A sodamida reage com aldiminas e ocorre a substituição formal do hidrogênio imidil para formar amidinas. A Figura 3.5 apresenta a reação da sodamina com a aldimina [19].

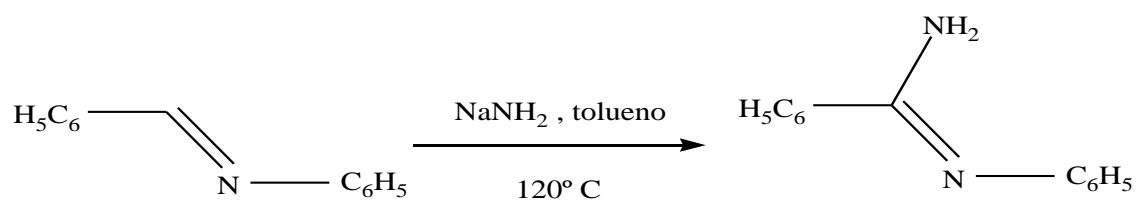


Figura 3.5: Mecanismo da reação da sodamina com a aldimina.

As bases de Schiff, em geral, reagem com soluções etéreas de cloraminas em poucas horas à temperatura ambiente formando diaziridinas em rendimentos moderados a elevados (40-70%), como pode ser visto na Figura 3.6 [20]. Esta reação de cicloadição tem ampla aplicação com as cloraminas, assim como N-substituídos e a uma variedade de bases de Schiff derivadas de aldeídos e cetonas cíclicas e acíclicas. Em muitos casos, a base de Schiff pode ser convertida *in situ* em diaziridina pela reação do composto carbonílico correspondente com amônia ou aminas primárias ou secundárias na presença de hidroxilamina-O-ácido sulfônico. A formação de diaziridina resulta da adição nucleofílica a ligação dupla carbono-nitrogênio seguido do fechamento do anel.

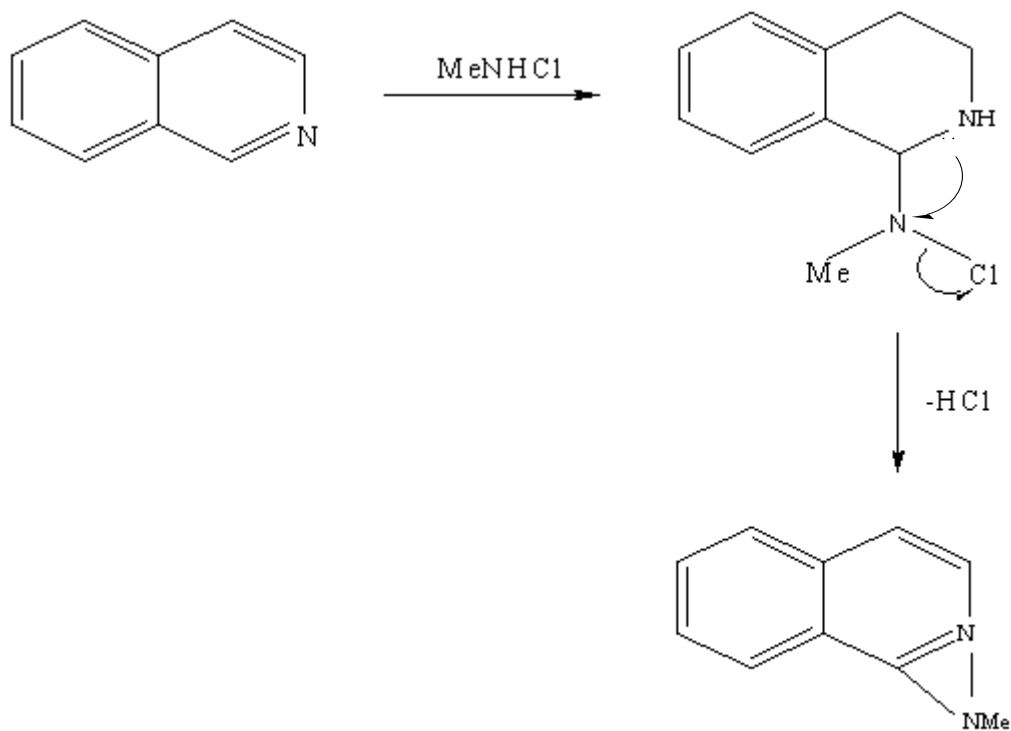


Figura 3.6: Mecanismo da reação de base de Schiff com a cloramina.

A ligação dupla carbono-nitrogênio de uma base de Schiff como a ligação dupla carbono-oxigênio, prontamente participa de reações de condensação do tipo aldólica [15-19]. As bases de Schiff em geral, reagem facilmente com os compostos metílenos sob uma variedade de condições conduz a adutos que tendem a eliminar os elementos de uma amina, fornecendo o alceno correspondente. A Figura 3.7 mostra da base de Schiff com composto metileno.

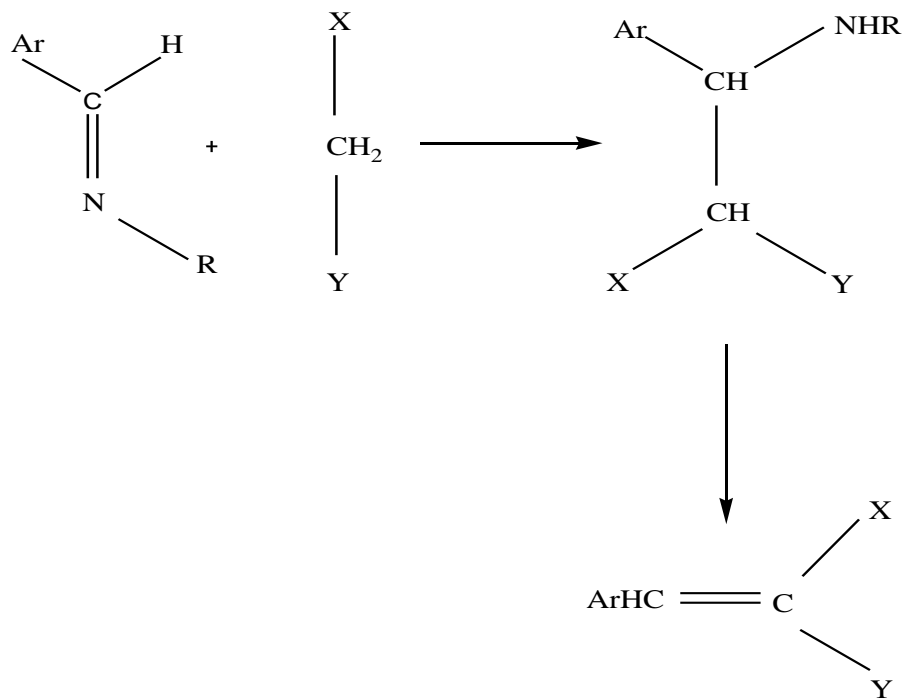


Figura 3.7: Mecanismo da reação de condensação aldólica da base de Schiff.

Reações de cicloadição[1+2] de carbenos e carbenoides às bases de Schiff são bem documentadas [21-22] e constituem o método útil para a síntese de aziridinas. Na sua forma mais simples de cicloadição, este tipo é exemplificado pela reação do benzilideneanilina com diclorocarbeno para resultar em 2,2-dicloro-1,3-difenilaziridina com bom rendimento (55%) conforme é mostrado na Figura 3.8. Aziridinas são também os produtos das reações de bases de Schiff com o reagente de Simmons-Smith (di-iodeto de metileno/par cobre- zinco) [22].

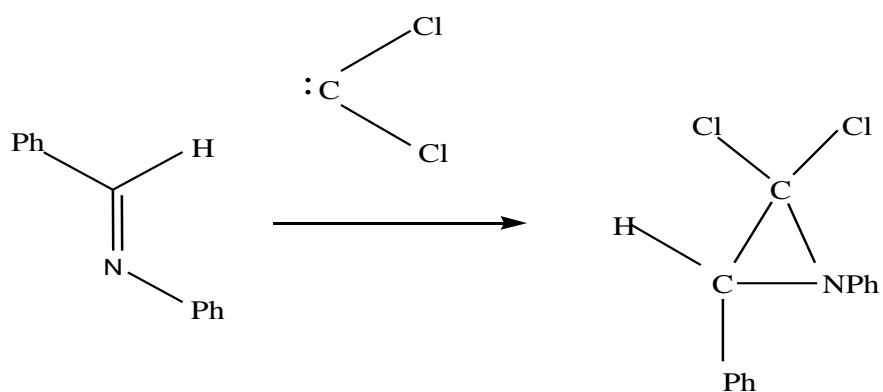


Figura 3.8: Mecanismo da reação de cicloadição de carbeno e carbenoide à base de Schiff.

Cicloadição das bases de Schiff de cetonas é altamente estereosseletiva, o que implica em um processo de combinação. No entanto, um mecanismo de duas etapas envolvendo um intermediário dipolar, é adequado para explicar a estereosseletividade comprovada por estudos [23] sobre os mecanismos de formação de β -lactâmicos. A Figura 3.9 mostra o mecanismo de formação de β -lactâmicos via base de Schiff de cetona.

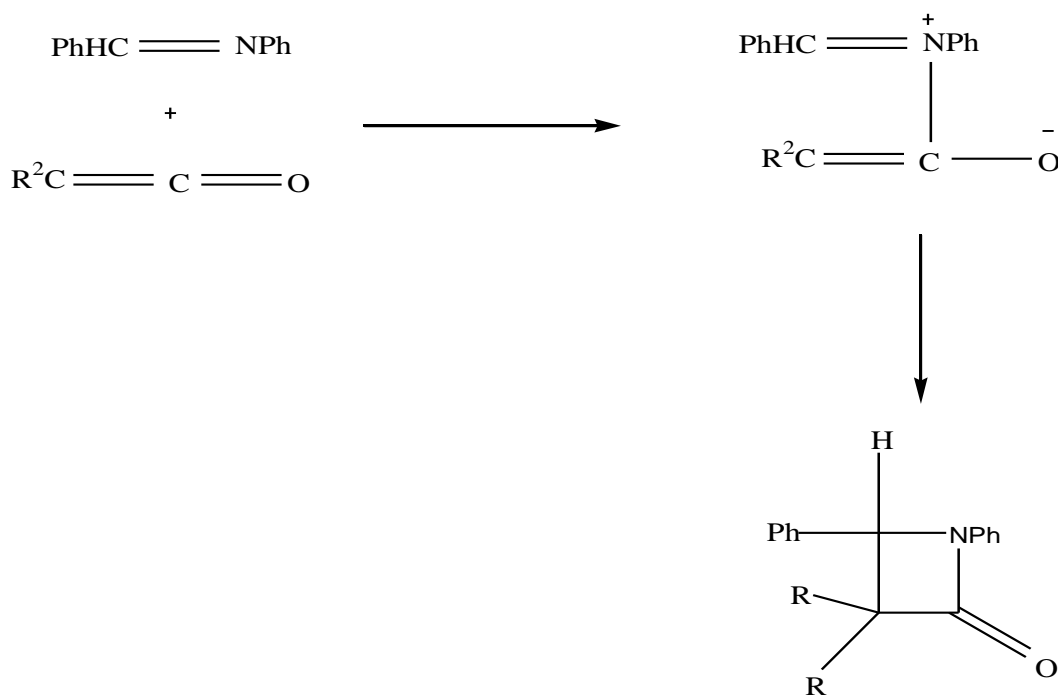


Figura 3.9: Mecanismo de formação de β -lactâmicos.

As bases de Schiff com tautomeria imina-enamina reage com isocianatos para dar adutos acíclicos cuja formação é racionalizada em termos da cicloadição [2+2] do isocianato, o tautômero enamina, seguido pela abertura do anel do aduto instável [24-25]. A Figura 3.10 mostra a formação de adutos acíclicos.

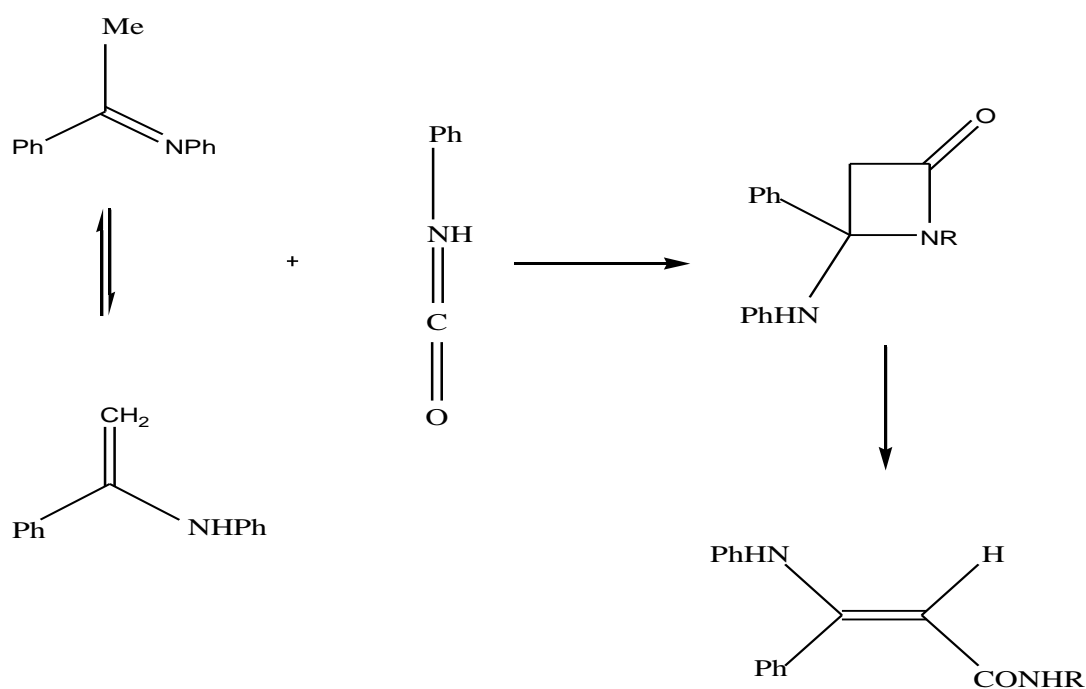


Figura 3.10: Mecanismo da reação de base de Schiff com tautomeria para formação de adutos acíclicos.

A oxidação de base de Schiff formada por uma amina primária e aldeído heterocíclico por ácido peróxido dá uma oxaziridina seguida por um rearranjo catalisado por base, como mostra o mecanismo da Figura 3.11 [26] que fornece um modelo para o pirofosfato de piridoxal, mediado por uma oxidação enzimática dos α -aminoácidos, ácidos pirúvico.

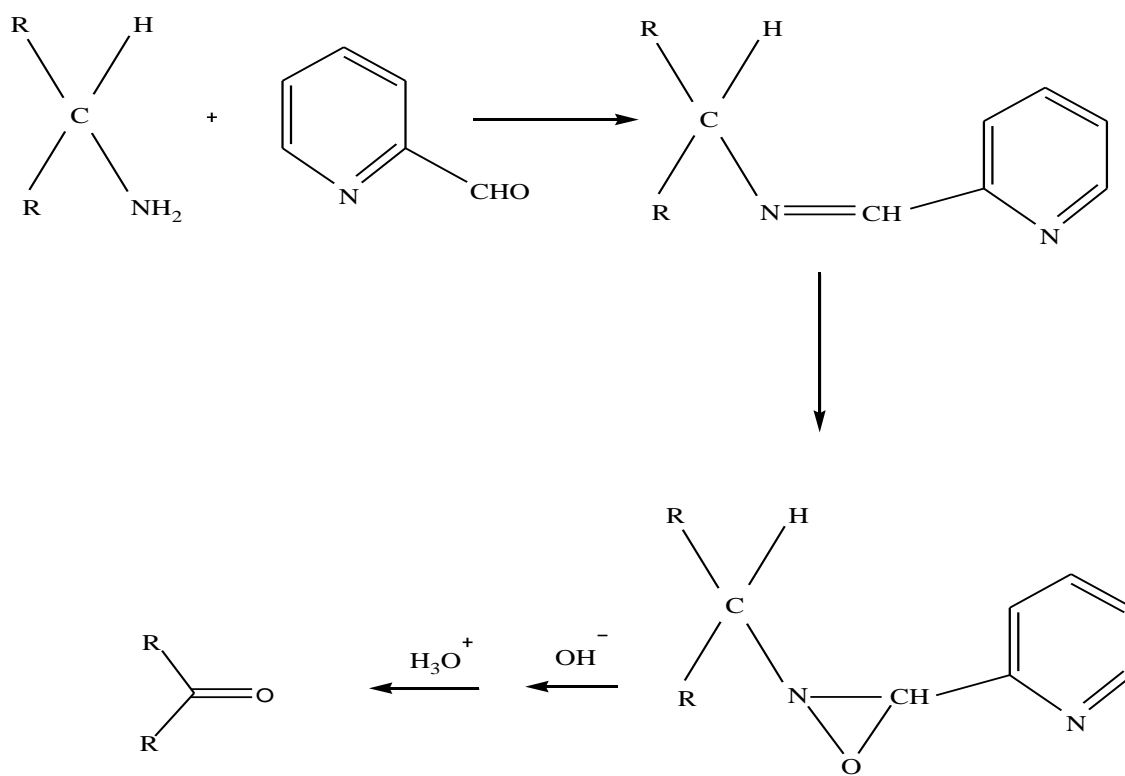


Figura 3.11: Mecanismo da reação de base de Schiff por ácido peróxido.

A formação inicial do hidroperóxido é também responsável para a clivagem oxidativa da base de Schiff a partir da 2-aminopiridina e isobutiraldeído, por t-butóxido de potássio em dimetilsulfóxido que dá acetona e 2-formamidopiridina em alto rendimento(80-90%). A emissão de luz azul associado a esta transformação oxidativa é consistente com o mecanismo da Figura 3.12 que envolve a formação e clivagem de um dioxetan intermediário e é semelhante ao mecanismo para luminescência bacteriana [27].

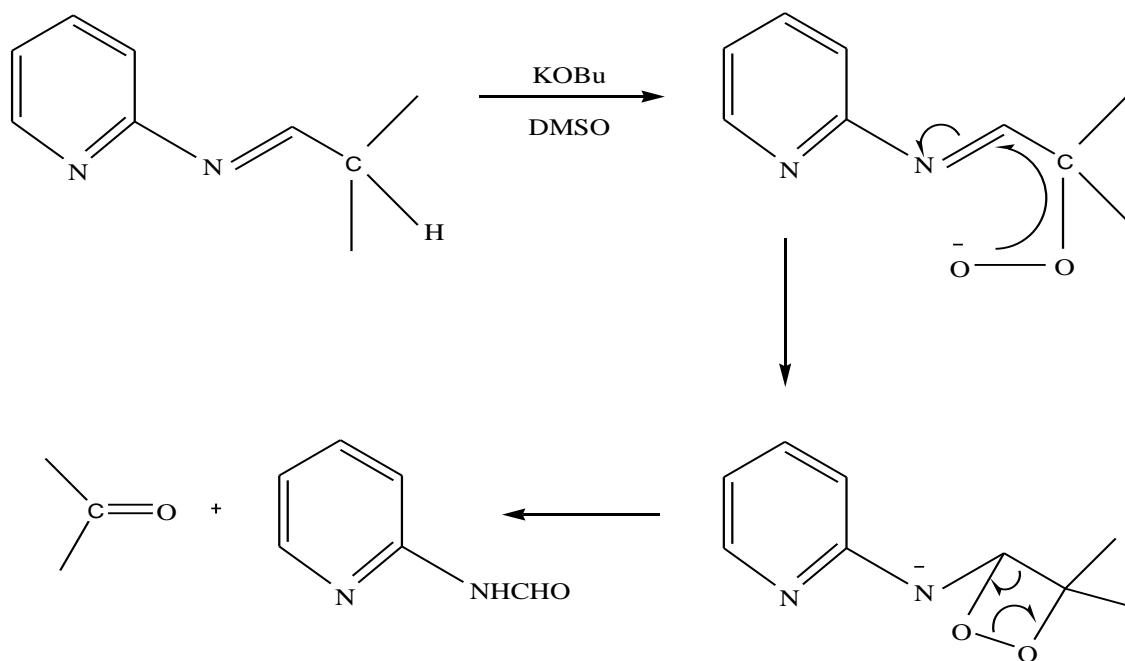


Figura 3.12: Mecanismo da reação de base de Schiff para formação de acetona e 2-formamidopiridina .

3.3 Importância Biológica da Base de Schiff

As bases de Schiff são importantes intermediários em várias reações enzimáticas que envolvem a interação do grupo amino de uma enzima, geralmente de um resíduo de lisina, com um grupo carbonila do substrato [28].

Investigações estereoquímicas realizadas com o auxílio de modelos moleculares mostram que as bases de Schiff formadas entre metilglioxal e o grupo amino da cadeia lateral de lisina podem dobrar para trás em direção ao átomo de N de grupos de peptídeos e uma transferência de carga pode ocorrer entre estes grupos e os átomos de oxigênio das bases de Schiff. Bases de Schiff derivadas de piridoxal (forma ativa da vitamina B₆) e aminoácidos são consideradas ligantes muito importantes do ponto de vista biológico.

Por outro lado, os complexos de metais de transição de ligantes são importantes modelos de enzimas. O rápido desenvolvimento destes ligantes resultou em uma maior atividade de investigação no campo da química de coordenação que conduz a conclusões muito interessantes. As bases de Schiff têm apresentado significativa atividade biológica, dentre elas antibacteriana [29], antifúngica [30], antimicrobiana [31], anti HIV [32] e atividade antitumoral [33]. Também algumas bases de Schiff poliméricas possuem atividade antitumoral. As bases de Schiff têm o maior grau de hidrólise a pH 5 e a solubilidade em água também é maior neste pH. A atividade antitumoral das bases de Schiff para tumores ascíticos aumenta consideravelmente com o ligeiro aumento na solubilidade em água. Outro papel importante da base de Schiff está na transaminação [34]. As reações de transaminação são catalisadas por uma classe de enzimas chamadas de transaminases ou aminotransferases. As Transaminases são encontradas nas mitocôndrias e citosol de células eucarióticas. Transaminases parecem ter o mesmo grupo protetico, fosfato de piridoxal, que está covalentemente ligado a eles através de uma imina ou base de Schiff.

Capítulo 4

Procedimentos Experimentais

4.1 As Amostras

A elucidação dos compostos obtidos foi acompanhada empregando-se a técnica de Cromatografia em Camada Delgada (CCD), utilizando-se como suporte sílica gel 60 G-F₂₅₄ com os compostos visualizados por irradiação UV (254 nm). Esta técnica foi utilizada também para avaliar o grau de pureza dos reagentes e produtos. Todo o processo para obtenção do GM1 foi realizado pela Química Gisely Miranda de Queiroz.

Os pontos de fusão foram determinados através do aparelho elétrico do tipo Fisatom, modelo 430. Mais detalhes será vistos adiante.

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico PA e utilizados sem tratamento prévio. A procedência dos reagentes é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Principais reagentes usados neste trabalho e procedências

Reagentes	Procedência
4-aminoantipirina (C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O)	Sigma
4-fluorbenzaldeído (C ₇ H ₅ OF)	Fluka AG
Acetaldeído (C ₂ H ₄ O)	Riedel-de Haen
Acetato de cobre II (CH ₃ COO) ₂ Cu.H ₂ O	Ecibra
Aldeído anísico (C ₈ H ₈ O ₂)	Vetec
Aldeído benzóico (C ₇ H ₆ O)	Vetec
Aldeído cinâmico (C ₉ H ₈ O)	Serva
Cloreto de zinco (ZnCl ₂)	Ecibra
Diclorometano (CH ₂ Cl ₂)	Quimex
Etanol absoluto (C ₂ H ₆ O)	Grupo Química
Hidróxido de amônio (NH ₄ OH)	Quimex
Metanol (CH ₃ OH)	F. Maia
p-dimetilaminobenzaldeído (C ₉ H ₁₁ NO)	F. Maia
p-etóxi-benzaldeído 99% (C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ CHO)	Aldrich
Salicilaldeído (C ₇ H ₆ O ₂)	Riedel-de Haen

Utilizou-se para a caracterização dos compostos a técnica do ponto de fusão. O ponto de fusão do complexo sintetizado neste trabalho foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Química de Produtos Naturais do Departamento de Química da Universidade Federal de Mato Grosso, utilizando-se um aparelho Fisatom, modelo 430.

Em um balão de 50 mL foram adicionados à temperatura ambiente 2,033 g (10 mmol) de 4-aminoantipirina e 40 mL de etanol absoluto. Na solução resultante foi adicionada gota-a-gota 1,05 mL de salicilaldeído sob agitação constante. O sólido cristalino formado foi coletado por filtração a vácuo e lavado com etanol absoluto. O produto obtido foi seco a temperatura ambiente. A Figura 4.1 mostra a síntese do ligante GM1.

Fórmula molecular: $C_{18}H_{17}N_3O_2$

Massa molecular: 307,13 g/mol

Ponto de Fusão: 198 °C

Rendimento: 81%

1H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): s (3H; 2,38 ppm) C-CH₃; S (3H; 3,14 ppm) N-CH₃; m (7,39 – 7,24 ppm); m (7,50 – 7,44 ppm); s (1H; 9,81 ppm) HC=N.

^{13}C RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 10,43; 35,82; 116,48; 116,94; 119,29; 120,48; 124,86; 127,52; 132,06; 132,17; 134,60; 150,07; 160,50; 160,70.

Análise Elementar: Para $C_{18}H_{17}N_3O_2$: C, 70,34; H, 5,58; N, 13,67; O, 10,41.

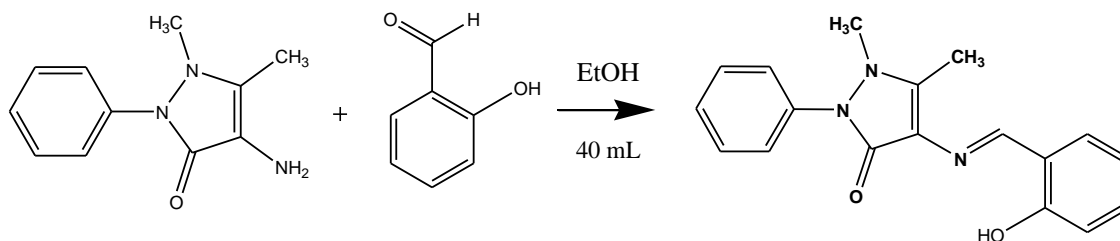


Figura 4.1: Síntese do ligante GM1

4.2 Procedimentos Experimentais para as Medidas FT-Raman e FT-IR

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

4.2.1 Técnica do Disco de KBr

A técnica do disco de KBr (brometo de potássio) consiste em preparar uma mistura homogênea entre o pó da amostra e o KBr. Esta mistura deve ser prensada de forma a obter-se um disco transparente. Melhores resultados são obtidos quando a amostra é moída (separada do KBr) e logo depois misturada homogeneamente ao KBr pulverizado. Para moer a amostra é recomendável o uso de um gral de ágata com a finalidade de não contaminá-la. As medidas de espectroscopias FT-Raman e FT-IR foram realizadas com a técnica do disco de KBr. Misturou-se o pó da amostra com KBr, na proporção de uma parte do pó da amostra para dez partes de KBr. A mistura foi prensada numa prensa manual por 20 minutos até que fosse formado um disco uniforme e transparente e, logo em seguida, colocada no espectrômetro onde foi realizada a aquisição.

4.2.2 Descrição dos equipamentos utilizados

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro FT-Raman, da marca Bruker, modelo RFS/100/S, usando um laser de Nd: YAG e um Laser He-Ne, ambos com potência de 60 mW e comprimento de onda de 1064 nm, com precisão nas frequências dos modos em torno de 4 cm^{-1} , na região de 0 a 3500 cm^{-1} . A Figura 4.2 apresenta a fotografia do espectrofotômetro FT-Raman.



Figura 4.2.: Fotografia do espectrofotômetro FT-Raman

Ao conjugar-se a excitação no infra-vermelho com a técnica de interferometria e de transformada de Fourier, um interferômetro produziu um sinal, o interferograma, no qual estão codificadas todas as frequências do espectro Raman. Após este sinal ter sido acumulado em um detector, ele foi decodificado por um programa computacional, onde as frequências de todas as bandas Raman foram encontradas por intermédio de uma transformada de Fourier. A Figura 4.3 apresenta a montagem para a realização das medidas de FT- Raman.

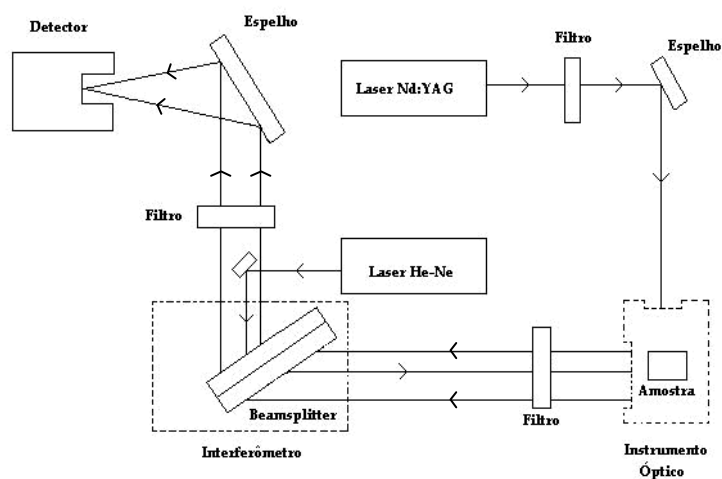


Figura 4.3: Montagem para a realização das medidas de FT- Raman

Já a espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada com a finalidade de se observar e caracterizar as bandas vibracionais que não foram vistas no espectro Raman. Os espectros de infravermelho foram obtidos através de um espectrofotômetro na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), marca Bruker, modelo Equinox-55. Os espectros foram registrados na região de 3450 a 350 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , em pastilhas de KBr. As Figuras 4.4 e 4.5, apresentam, respectivamente, a fotografia do espectrofotômetro FT-IR e o esquema de montagem para a realização das medidas de FT- IR.



Figura 4.4.: Fotografia do espectrofotômetro FT-IR

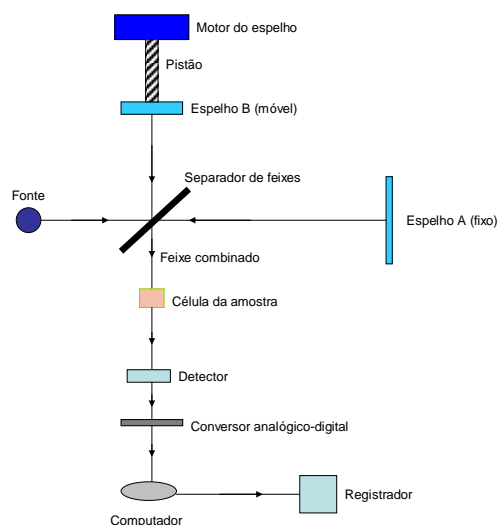


Figura 4.5: Montagem para a realização das medidas de FT- IR

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

Capítulo 5

Espectroscopias FT-Raman e FT-IR do Composto GM1

5.1 Objetivos

Neste capítulo são apresentados os espectros Raman e infravermelho do GM1, a classificação dos modos normais de vibração, bem como a identificação desses modos através de cálculos de primeiros princípios.

O cristal de GM1, $C_{18}H_{17}N_3O_2$, à temperatura ambiente, tem estrutura monoclinica, pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$ (C_2^2), com quatro moléculas por célula unitária ($Z=4$), e todos os íons ocupando sítios de simetria C_1 (4). Os parâmetros de rede são $a = 7,5977 \text{ \AA}$, $b = 7,4951 \text{ \AA}$, $c = 27,229 \text{ \AA}$ e $\beta = 95,303^\circ$.

5.2 Espectros FT-Raman da GM1 à Temperatura Ambiente

As Figuras 5.1 (a) e 5.1 (b) apresentam os espectros FT-Raman da GM1 na região espectral entre 0 e 3500 cm^{-1} à temperatura ambiente. Observam-se duas grandes regiões bastante distintas, uma em aproximadamente 1600 cm^{-1} e outra em torno de 3000 cm^{-1} . Nas subseções seguintes faz-se uma descrição detalhada destas regiões espectrais, separadas em menores regiões para facilitar a discussão.

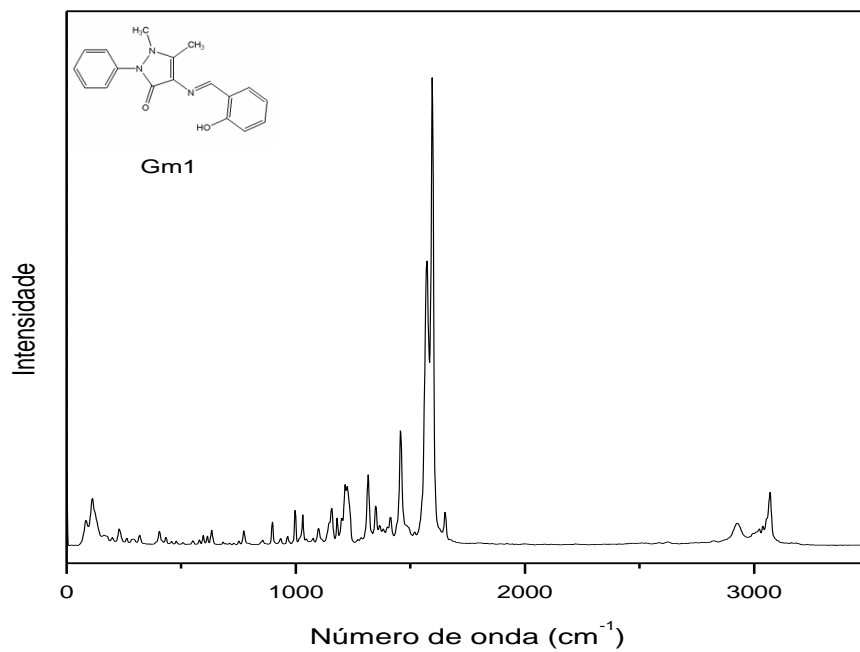


Figura 5.1(a): Espectro Raman por transformada de Fourier da GM1 à temperatura ambiente no intervalo entre 0 e 3500 cm^{-1} .

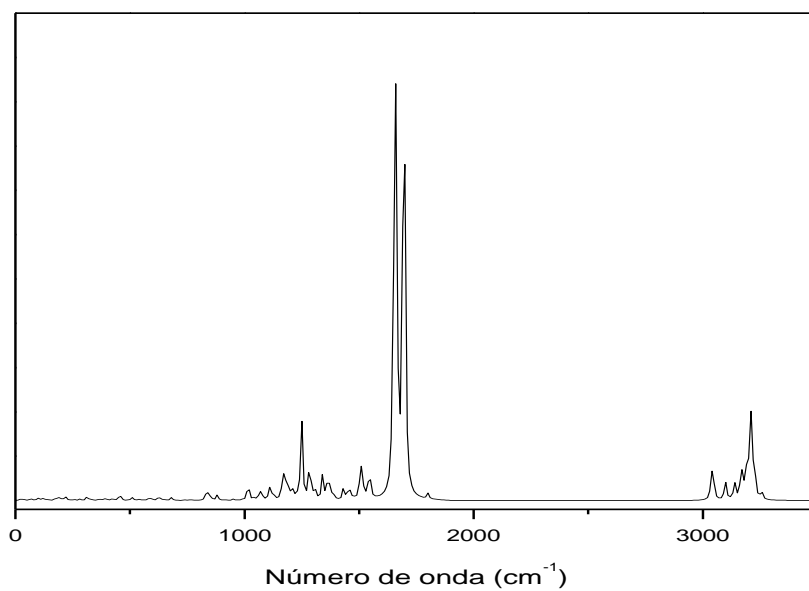


Figura 5.1(b): Espectro Raman da GM1 calculado por Ab initio.

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

A Figura 5.2 apresenta o espectro FT-Raman do GM1 na região espectral entre 60 e 200 cm^{-1} . A região entre 60 e 200 cm^{-1} pode ser classificada genericamente como a região dos modos externos, que compreenderiam modos translacionais e modos vibracionais. Nesta região estão as bandas com os seguintes números de onda: 84, 112, 123, 163 e 176 cm^{-1} .

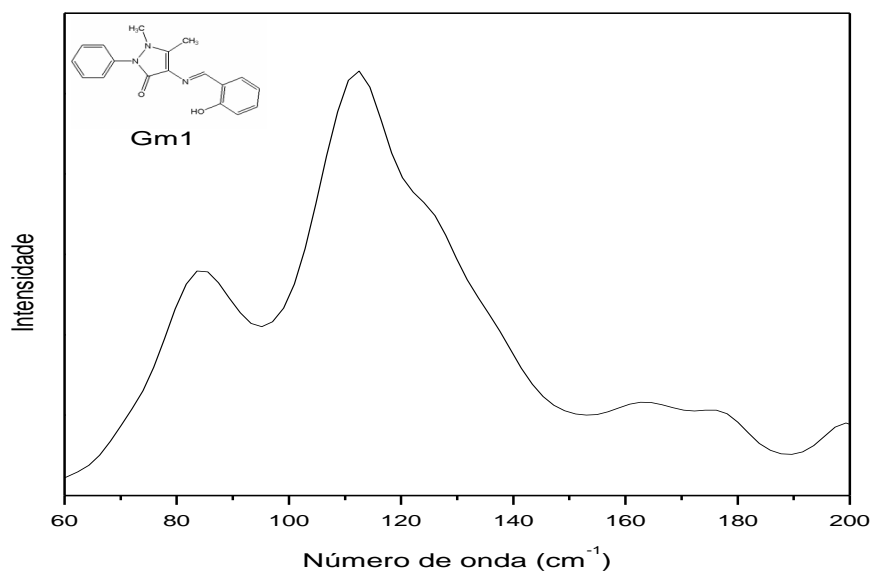


Figura 5.2: Espectro Raman por transformada de Fourier da GM1 à temperatura ambiente no intervalo entre 60 e 200 cm^{-1} .

A Figura 5.3 apresenta a estrutura molecular da GM1, bem como a numeração de seus átomos que será utilizada na classificação dos modos normais de vibração.

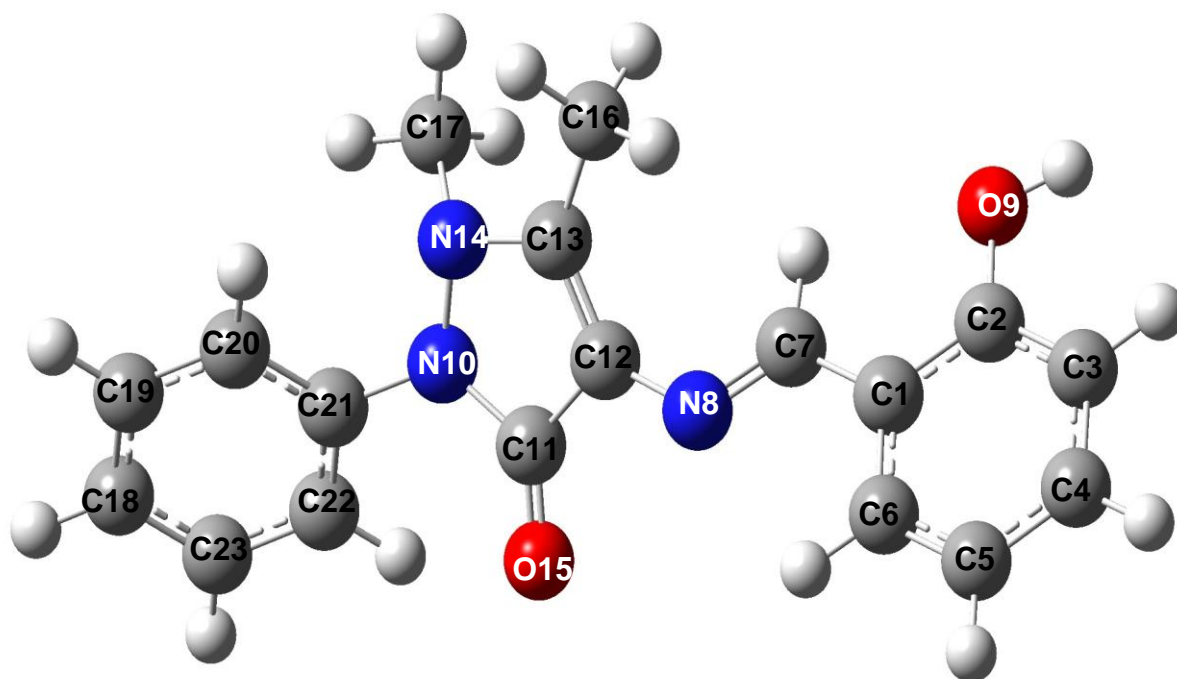
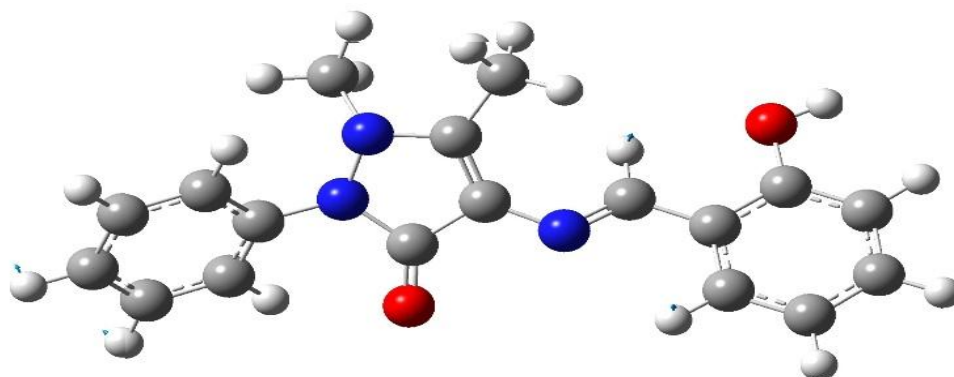


Figura 5.3.: Estrutura molecular do GM1.

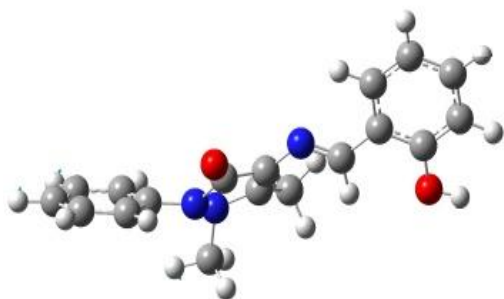
Podemos observar no espectro da Figura 5.2, uma banda de média intensidade em 112 cm^{-1} . O deslocamento atômico correspondente ao modo 112 cm^{-1} , é apresentado na Figura 5.4. A banda em 112 cm^{-1} foi classificada como uma deformação em toda estrutura da molécula.



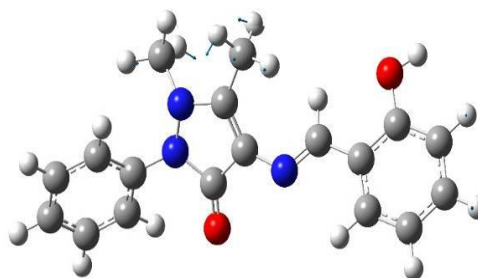
112 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 97\text{ cm}^{-1}$)

Figura 5.4: Deslocamento atômico correspondente ao modo 112 cm^{-1} .

Os picos de baixa intensidade são observados em 84 e 123 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 84 e 123 cm^{-1} , são apresentados na Figura 5.5. As bandas em 84 e 123 cm^{-1} também foram classificadas como uma deformação de toda estrutura da molécula.



84 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 72\text{ cm}^{-1}$)



123 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 117\text{ cm}^{-1}$)

Figura 5.5: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 84 e 123 cm^{-1} .

As bandas de muito baixa intensidade são observadas em 163 e 176 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 163 e 176 cm^{-1} , são apresentados na Figura 5.6. As bandas em 163 e 176 cm^{-1} também foram classificadas como uma deformação de toda estrutura da molécula.

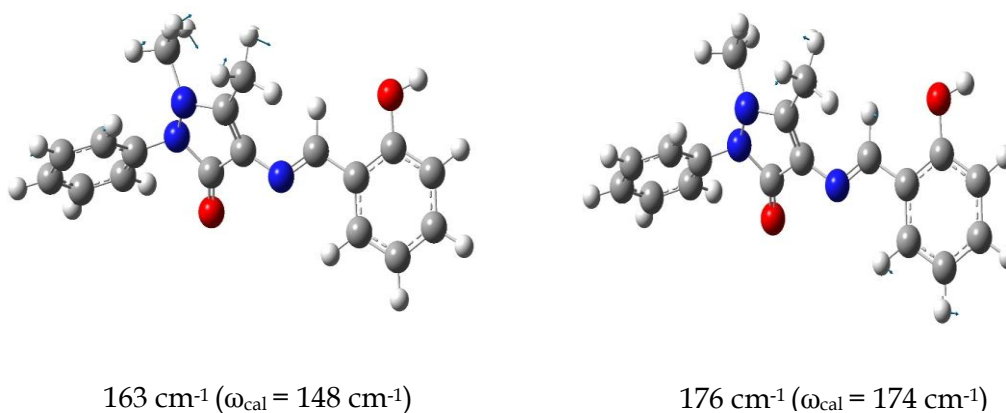


Figura 5.6: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 163 e 176 cm^{-1} .

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

A Figura 5.7 apresenta o espectro FT-Raman da GM1 na região espectral entre 200 e 1100 cm^{-1} . Os picos de baixa intensidade são observados com número de onda de 898, 997 e 1030 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados na Figura 5.8.

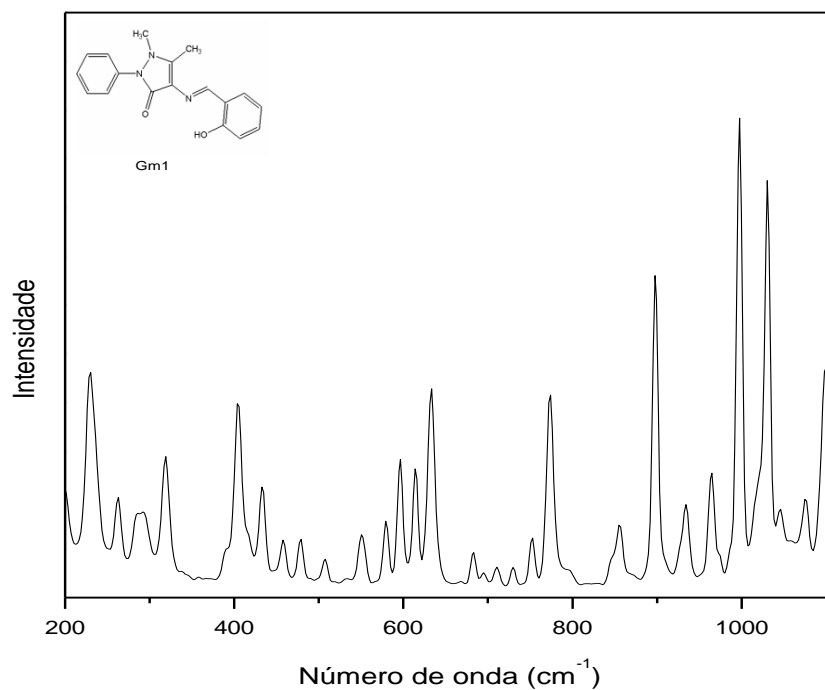


Figura 5.7: Espectro Raman por transformada de Fourier da GM1 à temperatura ambiente no intervalo entre 200 e 1100 cm^{-1} .

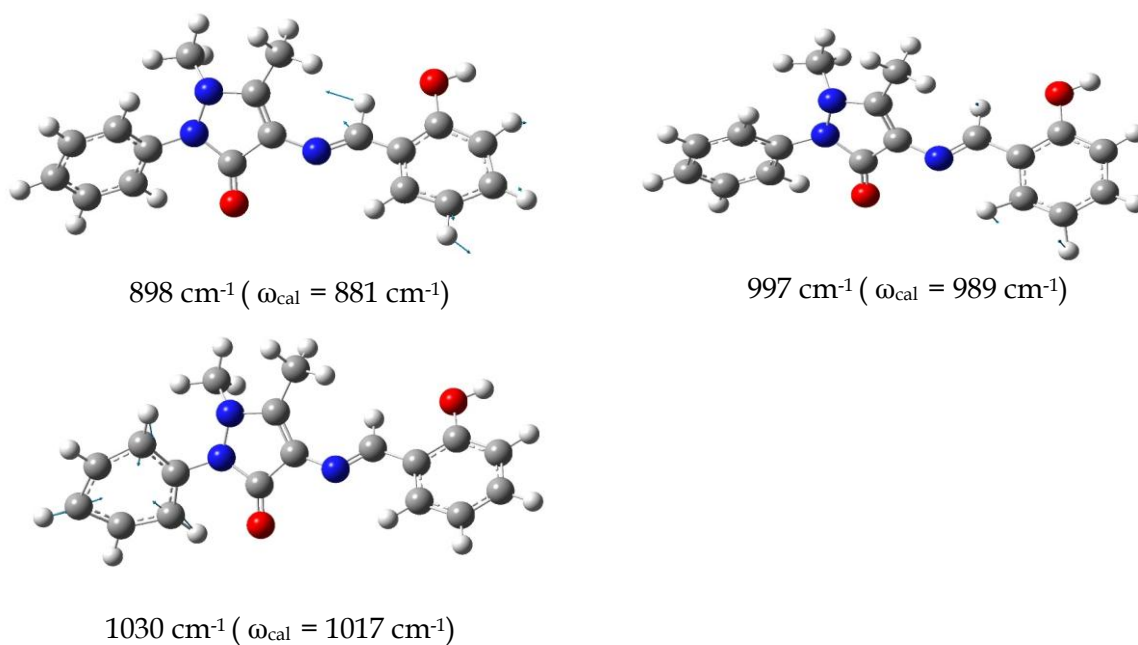


Figura 5.8: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 898, 997 e 1030 cm^{-1} .

O pico em 898 cm^{-1} foi classificado como deformação no plano do anel fenol, δ_{ip} (Ring I), e deformação do CH, δ (C7H). O modo em 997 cm^{-1} está associado a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C3H), δ_{oop} (C4H), δ_{oop} (C5H), e a deformação do CH, δ (C7H). O pico em 1030 cm^{-1} foi identificado como uma deformação no plano do anel benzênico, δ_{ip} (Ring III).

Os picos de baixíssima intensidade são observados em $230, 262, 290, 318, 405, 433, 458, 507, 550, 578, 596, 613, 631, 774, 963,$ e 1099 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos a eles correspondentes são apresentados nas Figuras 5.9 a 5.12.

O pico em 230 cm^{-1} está associado a uma torção do CH_3 , τ (C16H₃), e a uma torção do CH, τ (C17H). Os modos em $262, 290, 318, 405$ e 433 cm^{-1} foram identificados como uma deformação de toda a estrutura da molécula. O pico em 458 cm^{-1} está associado a deformações fora do plano dos anéis pirazol e fenol, δ_{oop} (Ring II) e δ_{oop} (Ring I), e ao *rocking* do CH_3 , r (C17H₃).

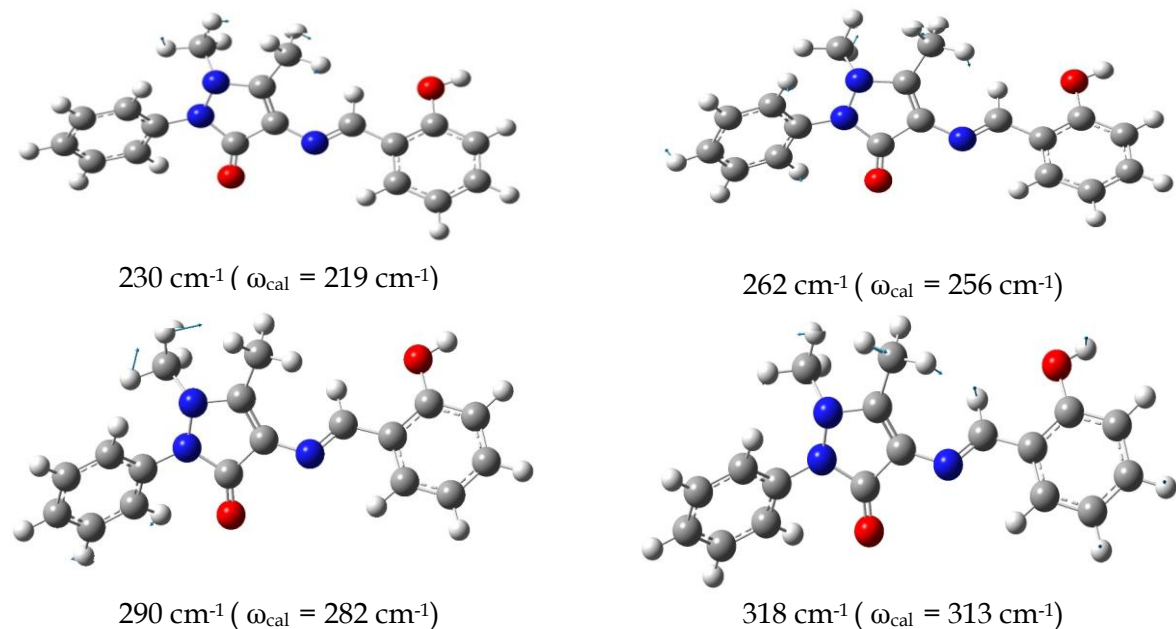


Figura 5.9: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos $230, 262, 290$ e 318 cm^{-1} .

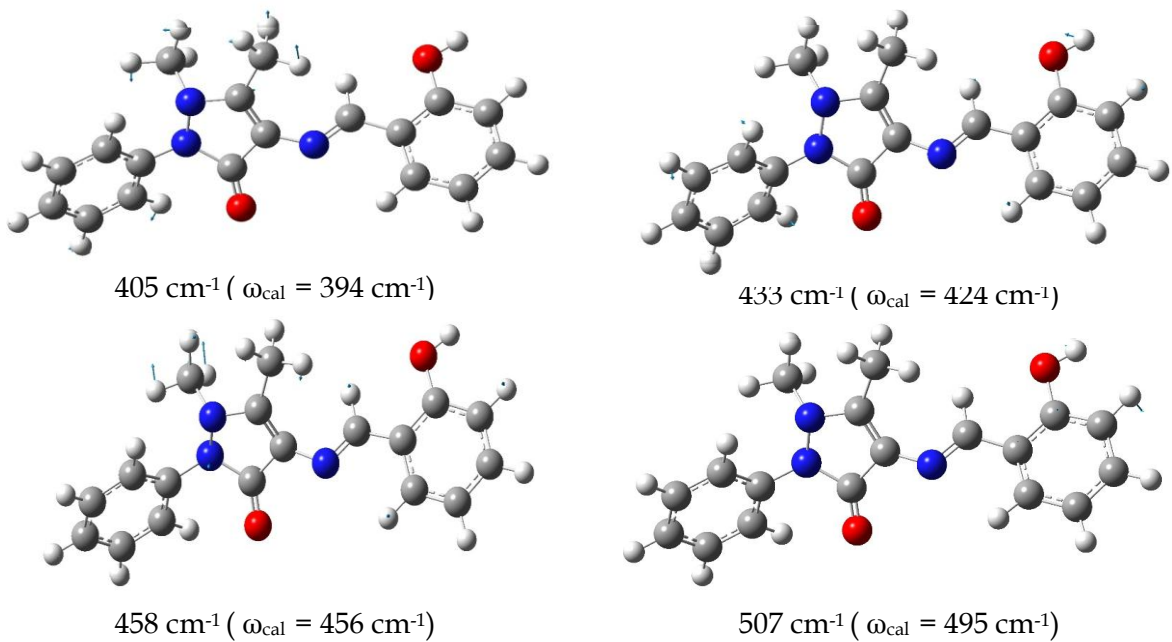


Figura 5.10: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 405, 433, 458 e 507 cm^{-1} .

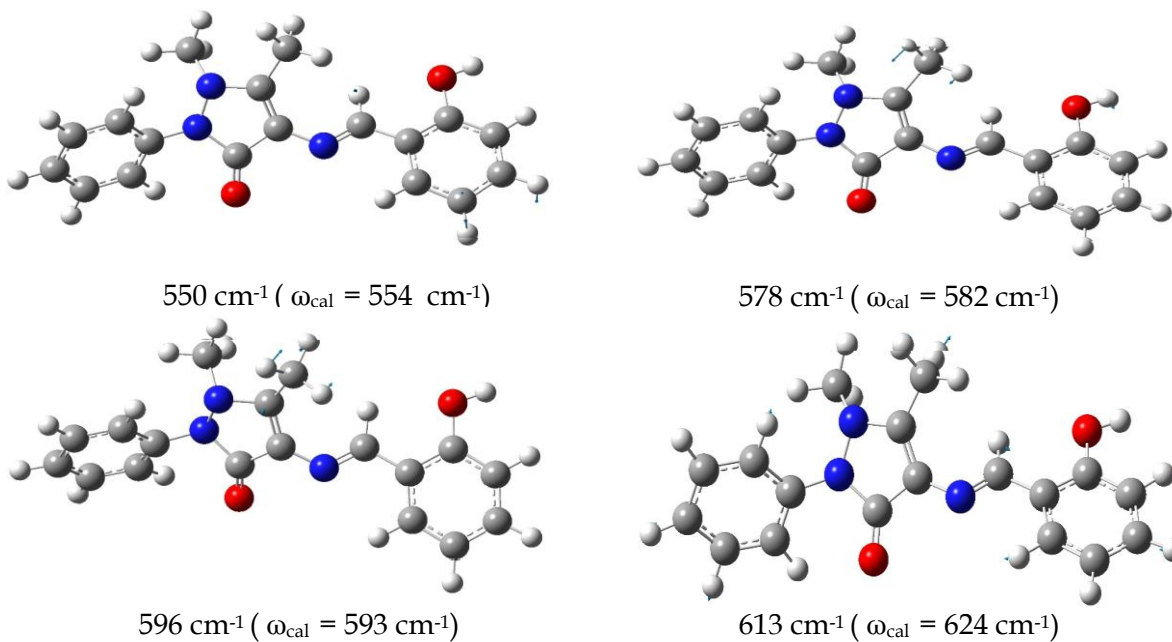


Figura 5.11: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 550, 578, 596 e 613 cm^{-1} .

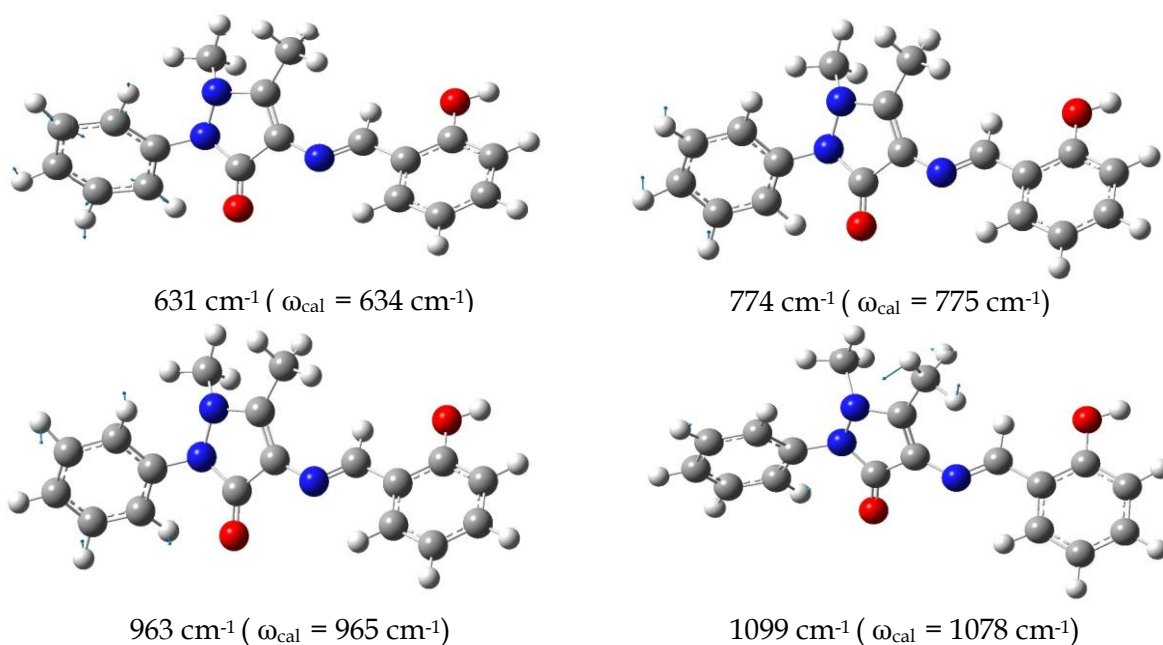


Figura 5.12: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 631, 774, 963 e 1099 cm^{-1} .

As bandas de muito baixa intensidade em 507 e 550 cm^{-1} foram associadas a uma deformação fora do plano do grupo fenol δ_{oop} (*Ring I*). O pico em 578 cm^{-1} está associado a um *wagging* do CH_3 , *wag* (C16H_3), e a deformação no plano do anel pirazol, δ_{ip} (*Ring II*). A banda em 596 cm^{-1} foi associada a uma deformação fora do plano do anel pirazol, δ_{oop} (*Ring II*), e ao *rocking* do CH_3 , *r* (C16H_3).

A banda em 613 cm^{-1} foi associada a uma deformação no plano dos anéis fenol e benzênico, δ_{ip} (*Ring I*), δ_{ip} (*Ring III*). O modo em 631 cm^{-1} foi caracterizado como uma deformação no plano do anel benzênico, δ_{ip} (*Ring III*). O pico em 774 cm^{-1} está associada a deformações fora do plano dos CH , δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C23H). A banda em 963 cm^{-1} foi caracterizada como deformações fora do plano dos CH , δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H), δ_{oop} (C22H), δ_{oop} (C23H). A última banda de muito baixa intensidade localizada em 1099 cm^{-1} foi associada a deformações no plano dos CH , δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), δ_{ip} (C22H), δ_{ip} (C23H), e ao *rocking* do CH_3 , *r* (C16H_3), e a deformação do CH , (C7H).

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

A Figura 5.13 apresenta o espectro FT-Raman da GM1 na região espectral entre 1100 e 1800 cm^{-1} . O pico mais intenso é observado com número de onda de 1595 cm^{-1} . O deslocamento atômico correspondente a este modo é apresentado na Figura 5.14.

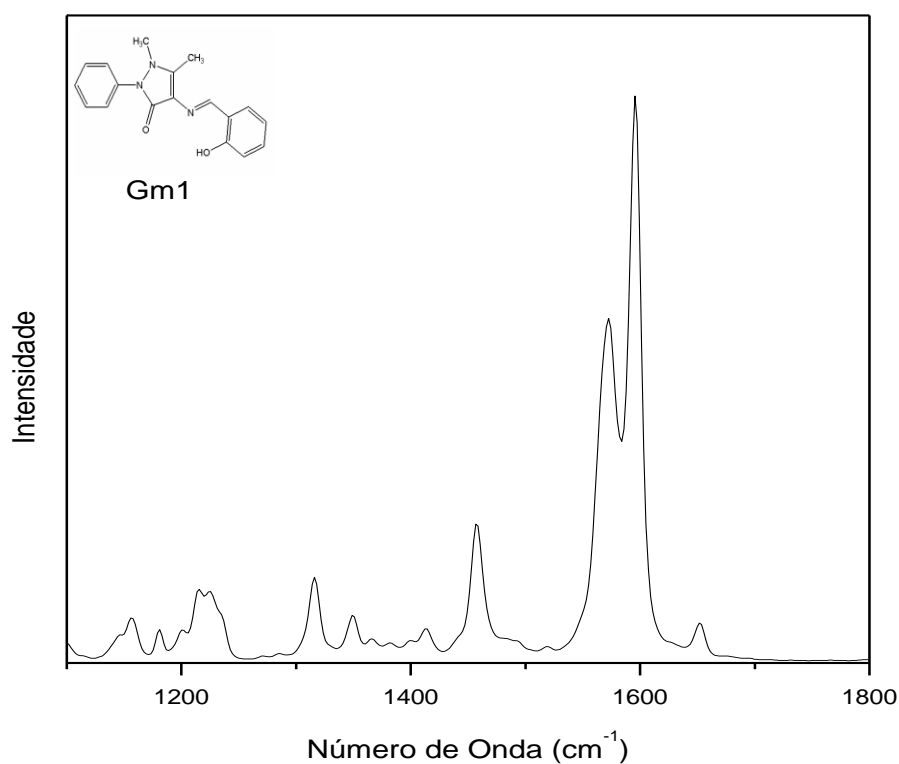
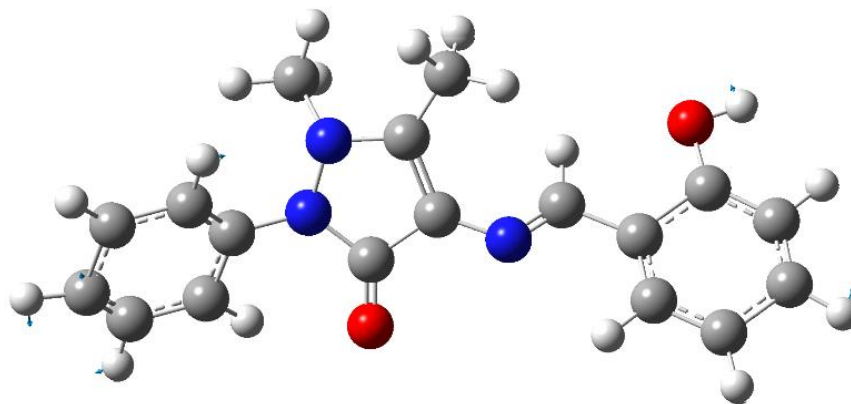


Figura 5.13: Espectro Raman por transformada de Fourier da GM1 à temperatura ambiente no intervalo entre 1100 e 1800 cm^{-1} .

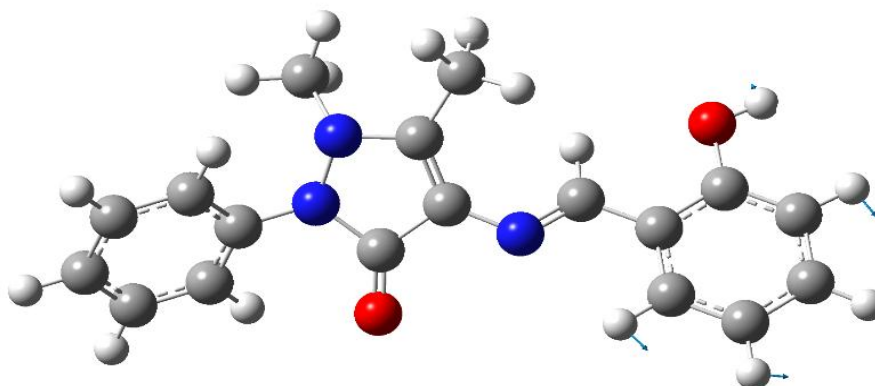


1595 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1641 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 5.14: Deslocamento atômico correspondente ao modo 1595 cm^{-1} .

O pico em 1595 cm^{-1} está associado aos estiramentos simétricos dos carbonos, ν_s (C20C21), ν_s (C21C22), ν_s (C18C19), ν_s (C18C23), ν_s (C12C13), ν_s (C1C2), ν_s (C1C6), ν_s (C3C4), ν_s (C4C5), e ao estiramento do CN, ν_s (C7N8), e a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C20H), δ_{ip} (C23H), δ_{ip} (C3H), δ_{ip} (C16H).

Um pico foi observado em 1571 cm^{-1} . O deslocamento atômico a ele correspondente é apresentado na Figura 5.15. Este pico está associado à deformação no plano dos CH, δ_{ip} (C3H), δ_{ip} (C4H), δ_{ip} (C5H), δ_{ip} (C6H).



1571 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1546 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 5.15: Deslocamento atômico correspondente ao modo 1571 cm^{-1} .

Os picos de média intensidade são observados em 1215, 1225, 1315 e 1456 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos a eles correspondentes, são apresentados nas Figuras 5.16 e 5.17.

O pico em 1215 cm^{-1} está associado a uma deformação no plano dos CH, δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), δ_{ip} (C22H), δ_{ip} (C23H). O modo em 1225 cm^{-1} foi identificado como estiramento simétrico dos nitrogênios, ν_s (N10N14), e ao *rocking* do CH_3 , r (C17H₃), e a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C22H), δ_{ip} (C23H).

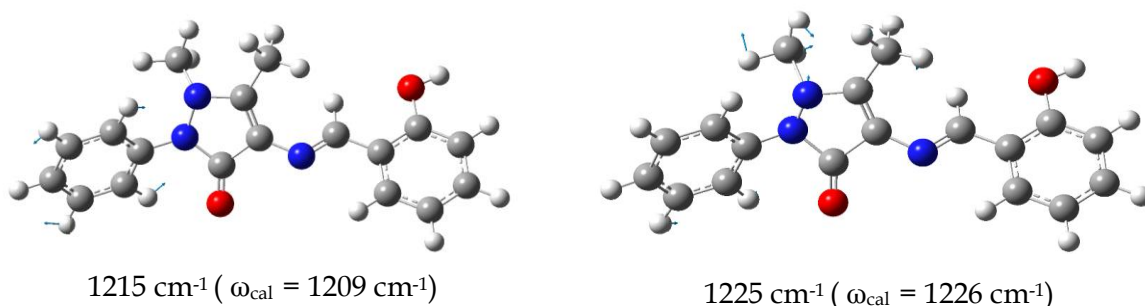


Figura 5.16: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1215 e 1225 cm^{-1} .

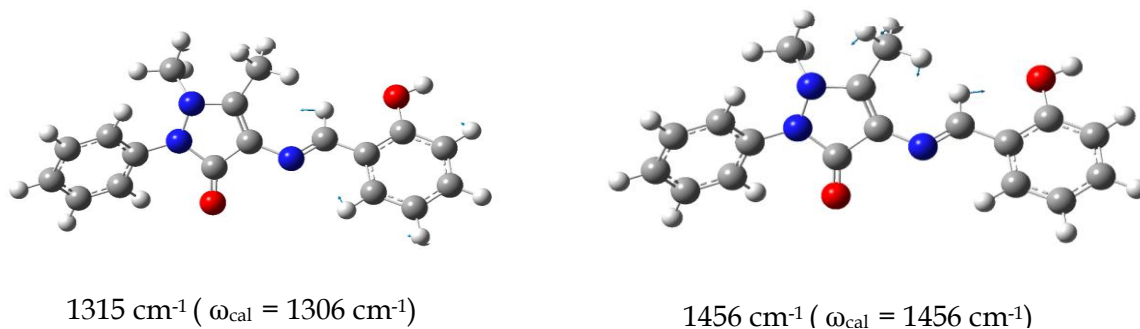


Figura 5.17: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1315 e 1456 cm^{-1} .

O modo em 1315 cm^{-1} foi associado aos estiramentos simétricos dos CN, ν_s (C13N14), ν_s (C12N8), um estiramento simétrico do CO, ν_s (C2O9), um estiramento simétrico do carbono, ν_s (C7C1), a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C4H), δ_{ip} (C5H), δ_{ip} (C6H), e ao *rocking* do CH_3 , r (C17H₃).

Finalmente, o último pico de média intensidade foi observado em 1456 cm^{-1} e está associado ao *wagging* do CH_3 , *wag* (C16H_3), e a uma deformação do CH , δ (C7H).

Os picos de baixa intensidade são observados em 1157 , 1180 , 1201 , 1349 , e 1652 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados, respectivamente, nas Figuras 5.18 e 5.19. O primeiro modo de baixa intensidade em 1157 cm^{-1} está associado a uma deformação no plano do CH , δ_{ip} (C20H), e ao *rocking* do CH_3 , *r* (C17H_3). O modo em 1180 cm^{-1} está associado a uma deformação no plano do CH , δ_{ip} (C20H), e ao *rocking* do CH_3 , *r* (C17H_3), e aos estiramentos simétricos dos CN , ν_s (C11N10), ν_s (C12N8).

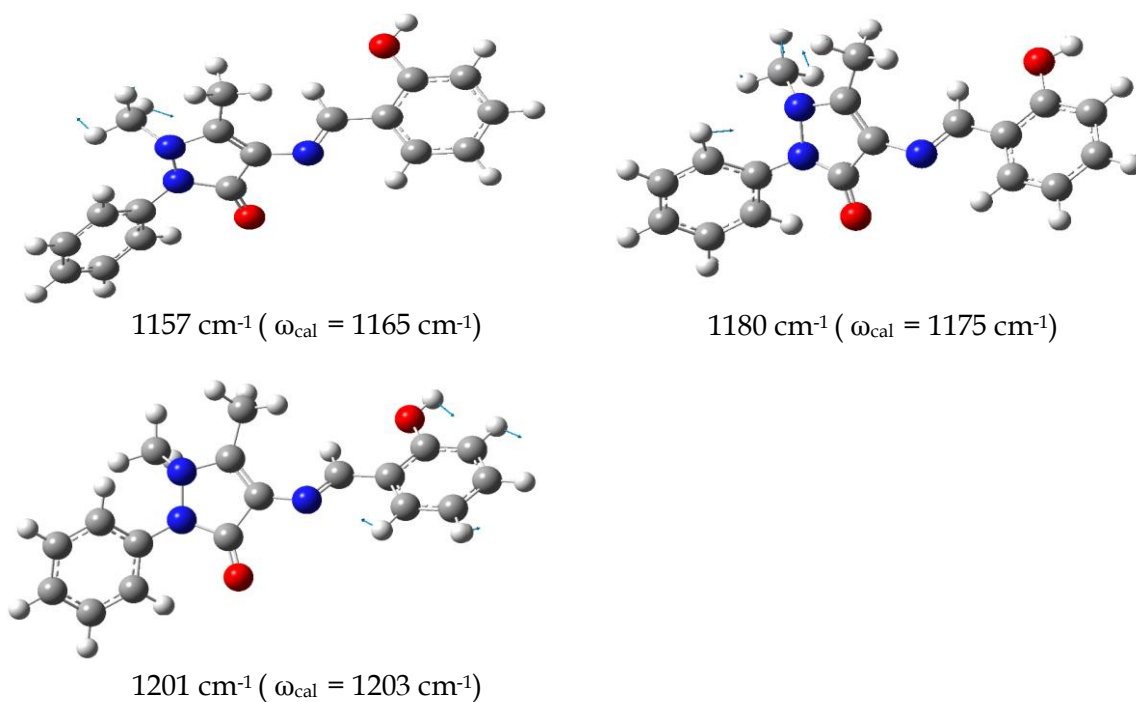


Figura 5.18: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1157 , 1180 e 1201 cm^{-1} .

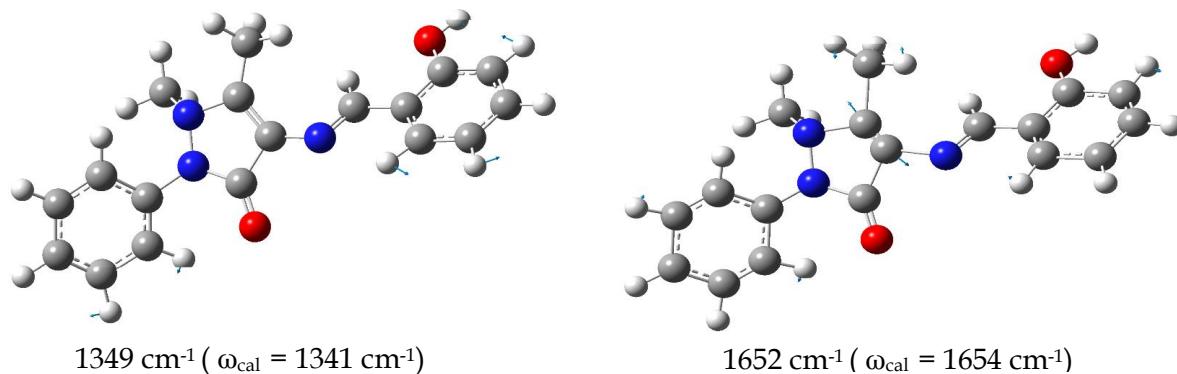


Figura 5.19: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1349 e 1652 cm^{-1} .

O modo em 1201 cm^{-1} está associado a deformações no plano dos CH, $\delta_{\text{ip}}(\text{C3H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C4H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C5H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C6H})$, e a uma deformação do OH, $\delta(\text{O9H})$. O pico em 1349 cm^{-1} está associado a um estiramento simétrico do CN, $\nu_s(\text{C21N10})$, e a deformações no plano dos CH, $\delta_{\text{ip}}(\text{C3H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C4H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C5H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C6H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C22H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C23H})$. A última banda de baixa intensidade em 1652 cm^{-1} está associado aos estiramentos simétricos dos carbonos, $\nu_s(\text{C12C13})$, $\nu_s(\text{C6C5})$, $\nu_s(\text{C1C6})$, $\nu_s(\text{C2C3})$, $\nu_s(\text{C4C3})$, $\nu_s(\text{C19C20})$, $\nu_s(\text{C22C23})$, e ao *rocking* do CH_3 , $r(\text{C17H}_3)$.

Um pico de muito baixa intensidade é observado em 1414 cm^{-1} e o deslocamento atômico correspondente a este modo, é apresentado na Figura 5.20. O pico de muito baixa intensidade em 1414 cm^{-1} está associado a um *wagging* do CH_3 , $\text{wag}(\text{C16H}_3)$, e a deformação do CH, $\delta(\text{C7H})$.

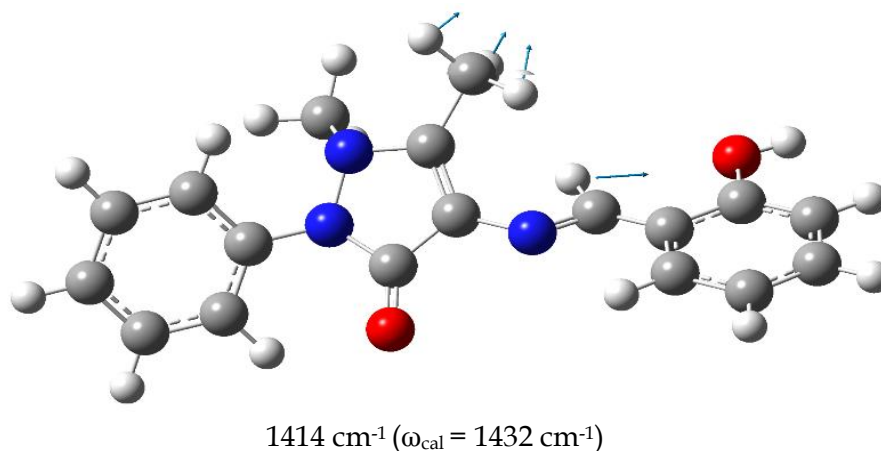


Figura 5.20: Deslocamento atômico correspondente ao modo 1414 cm^{-1} .

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

A Figura 5.21 apresenta o espectro FT-Raman do GM1 na região espectral entre 2800 e 3200 cm^{-1} . Uma banda de média intensidade é observada com número de onda de 3069 cm^{-1} e está associada aos estiramentos anti-simétrico dos CH, $\nu_{\text{as}}(\text{C3H})$, $\nu_{\text{as}}(\text{C4H})$. O deslocamento atômico correspondente a este modo é apresentado na Figura 5.22.

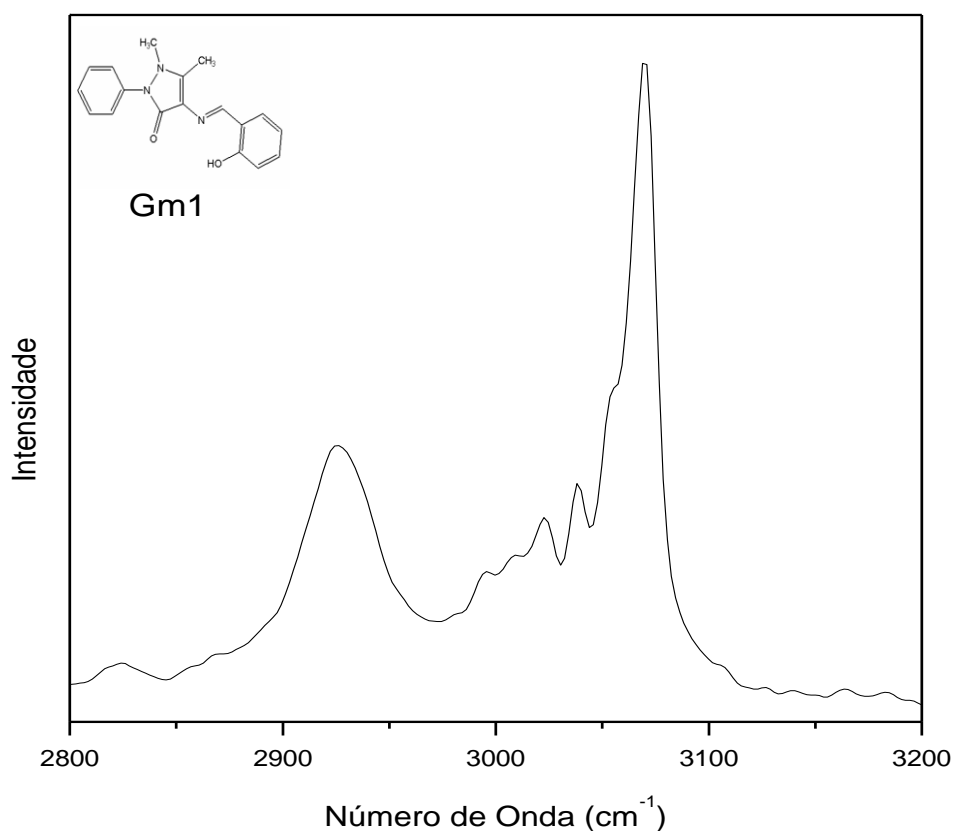
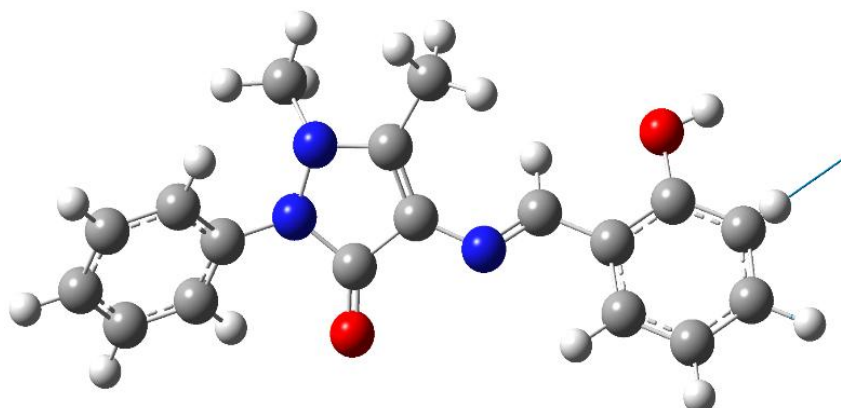


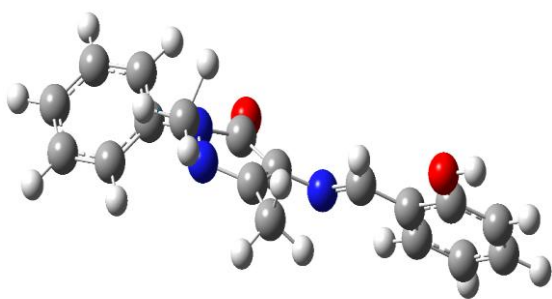
Figura 5.21: Espectro Raman por transformada de Fourier da GM1 à temperatura ambiente no intervalo entre 2800 e 3200 cm^{-1} .



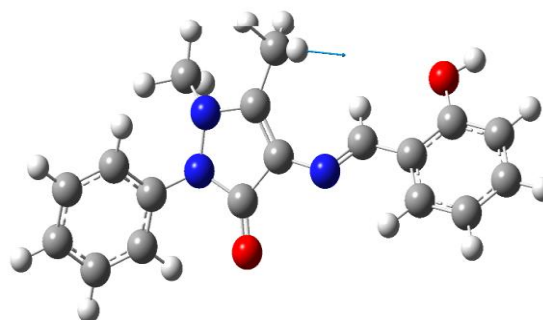
3069 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3166 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 5.22: Deslocamento atômico correspondente ao modo 3069 cm^{-1} .

Observamos picos baixa intensidade em 2925 e 3054 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos, são apresentados na Figura 5.23.



2925 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3037 \text{ cm}^{-1}$)



3054 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3140 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 5.23: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2925 e 3054 cm^{-1} .

O modo 2925 cm^{-1} foi associado ao estiramento simétrico do CH_3 , ν_s (C17H_3). O pico em 3054 cm^{-1} foi classificado como um estiramento assimétrico do CH_3 , ν_{as} (C16H_3).

As bandas de muito baixa intensidade são observadas em 2995 , 3009 , 3022 e 3038 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados nas Figuras 5.24 e 5.25.

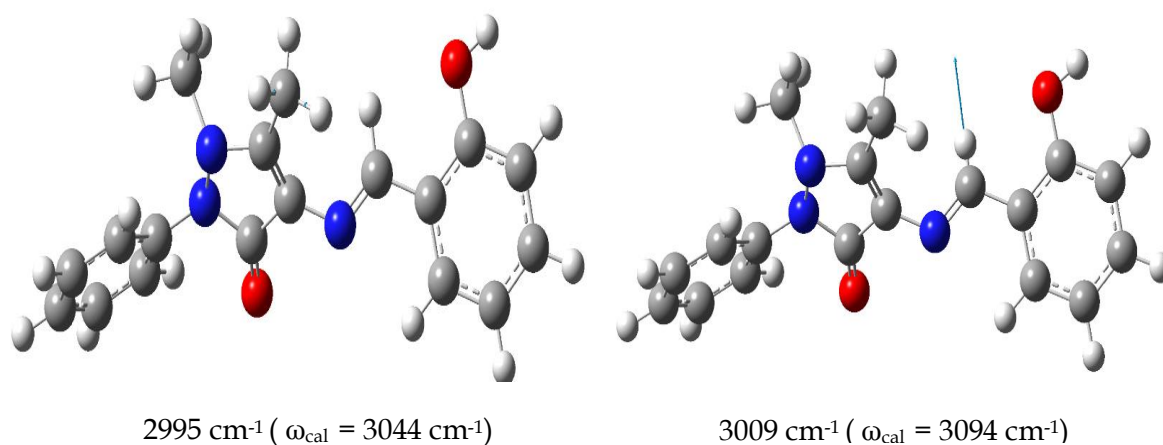


Figura 5.24: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2995 e 3009 cm^{-1} .

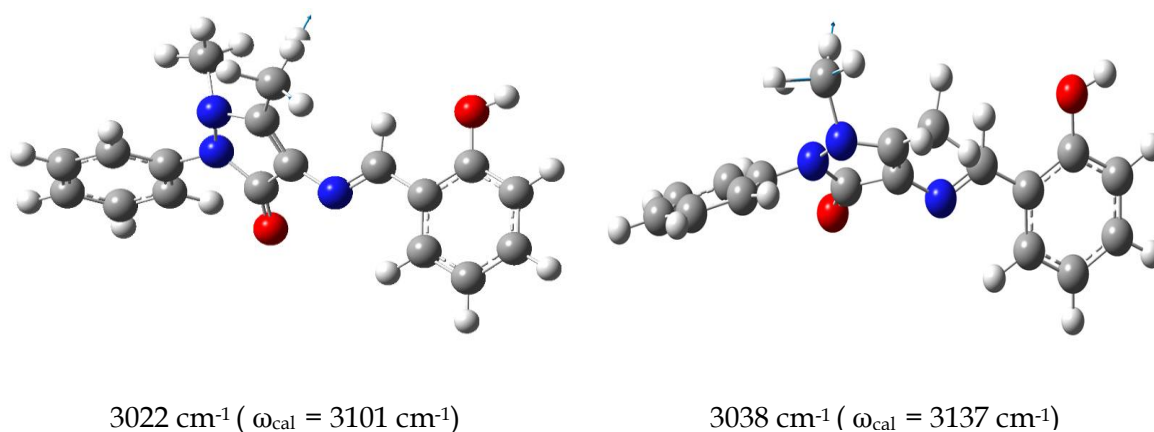


Figura 5.25: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 3022 e 3038 cm^{-1} .

O modo de baixíssima intensidade em 2995 cm^{-1} foi associado ao estiramento simétrico do CH_3 , ν_s (C16H_3). O pico em 3009 cm^{-1} foi classificado como um estiramento simétrico do CH , ν_s (C7H). A banda em 3022 cm^{-1} foi associada a um estiramento anti-simétrico do CH_3 , ν_{as} (C16H_3). O último pico de muito baixa intensidade em 3038 cm^{-1} foi associado ao estiramento anti-simétrico do CH_3 , ν_{as} (C17H_3).

5.3 Espectros FT-IR do composto GM1 à Temperatura Ambiente

As medidas de absorção infravermelho foram feitas com a técnica de pastilhamento com brometo de potássio (KBr), sendo que as absorções foram registradas em escala de centímetro recíproco (cm^{-1}). A Figura 5.26 mostra o espectro infravermelho por transformada de Fourier da GM1 à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 2000 cm^{-1} .

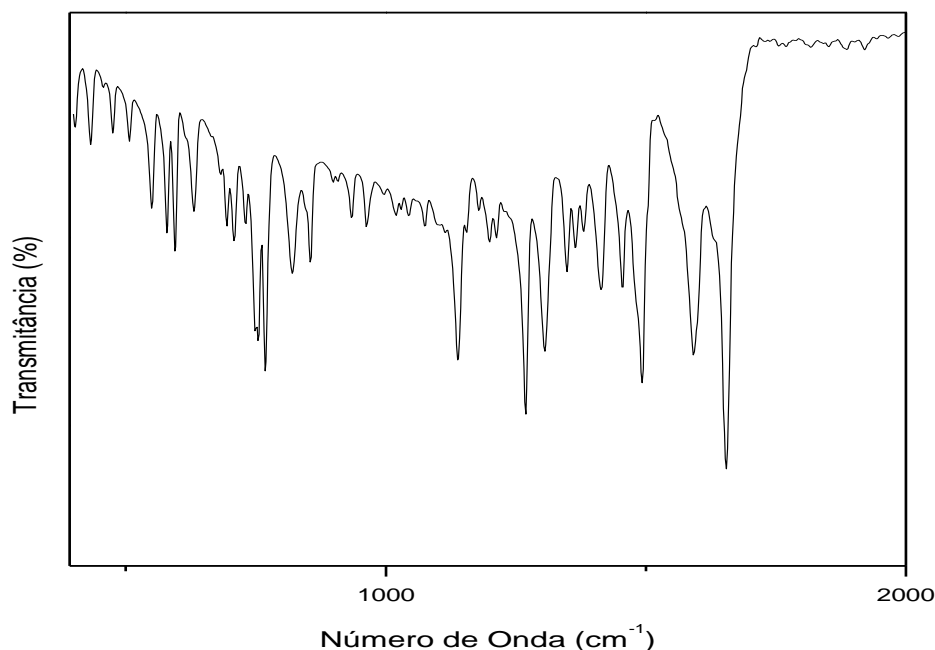
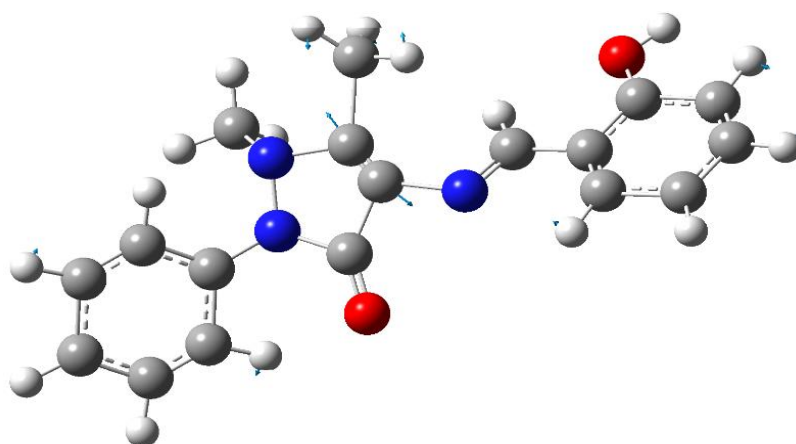


Figura 5.26: Espectro Infravermelho por transformada de Fourier da GM1 à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 2000 cm^{-1} .

No espectro FT-IR apresentado na Figura 5.26 são encontradas as bandas com os seguintes números de onda: 402, 432, 456, 507, 550, 578, 594, 631, 682, 708, 730, 756, 769, 820, 855, 934, 961, 1044, 1076, 1139, 1179, 1200, 1213, 1268, 1306, 1348, 1364, 1380, 1415, 1455, 1492, 1591 e 1654 cm^{-1} .

O pico em 1654 cm^{-1} , bastante intenso no infravermelho e de baixa intensidade no Raman, está associado aos estiramentos simétricos dos carbonos, ν_s (C12C13), ν_s (C6C5), ν_s (C1C6), ν_s (C2C3), ν_s (C4C3), ν_s (C19C20), ν_s (C22C23), e ao *rocking* do CH_3 , r (C17H₃). O deslocamento atômico correspondente a este modo é apresentado na Figura 5.27



1654 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1654 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 5.27: Deslocamento atômico correspondente ao modo 1654 cm^{-1} .

As bandas intensas, que só aparecem no espectro infravermelho são observadas com números de onda de 1268 e 1492 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos, são apresentados na Figura 5.28.

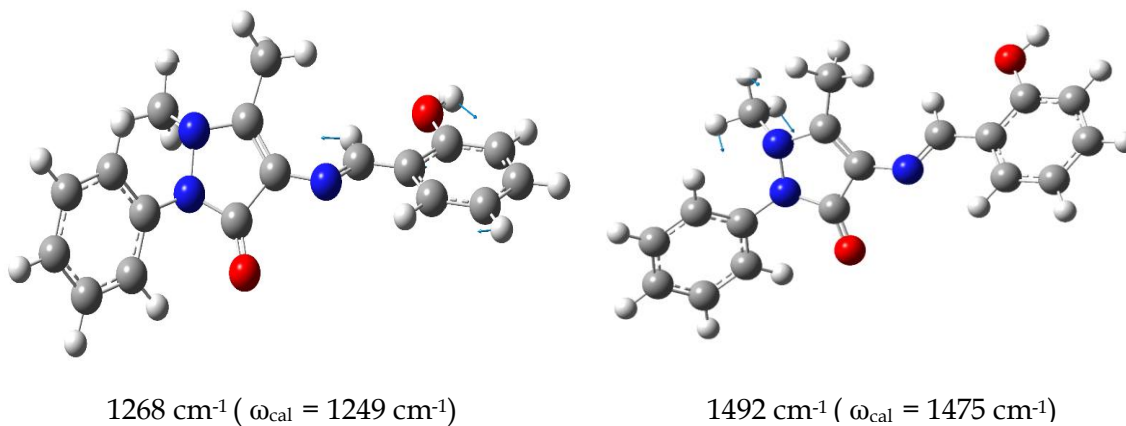


Figura 5.28: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1268 e 1492 cm^{-1} .

A banda em 1268 cm^{-1} está associada à deformação do CH, δ (C7H), deformação do OH, δ (O9H), deformação no plano do CH, δ_{ip} (C5H), e a deformação no plano do anel pirazol, δ_{ip} (Ring II). A banda em 1492 cm^{-1} foi caracterizada como *wagging* do CH_3 , wag (C17H₃).

Os picos de média intensidade são observados com números de onda de 550, 578, 594, 756, 769, 1139, 1306 e 1591 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados nas Figuras 5.29 a 5.31.

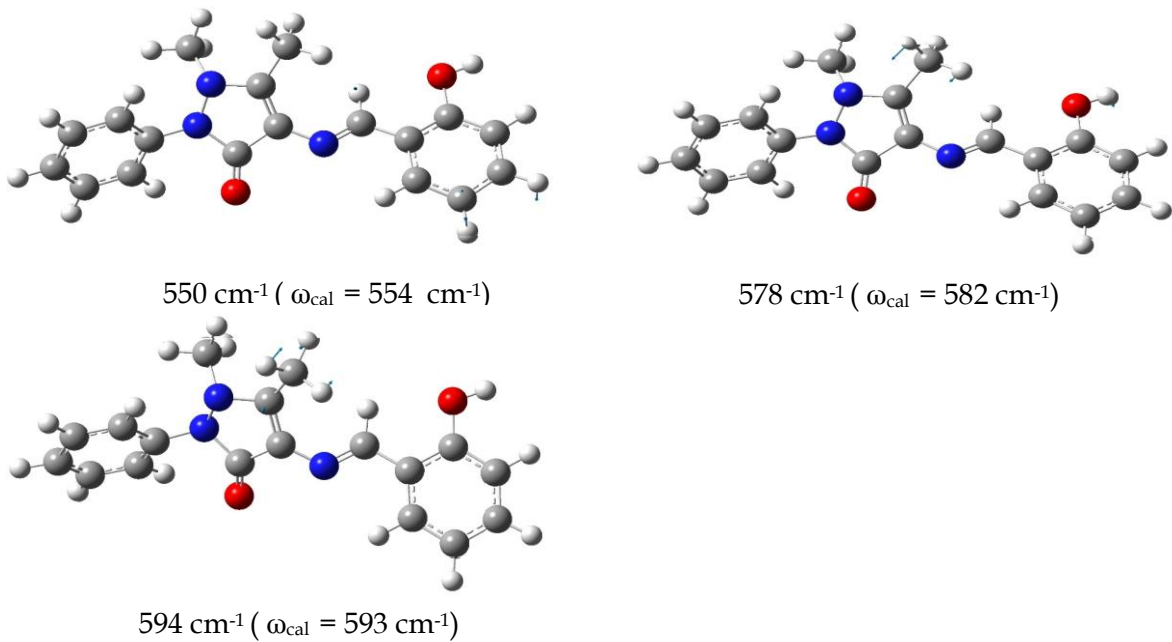


Figura 5.29: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 550, 578 e 594 cm^{-1} .

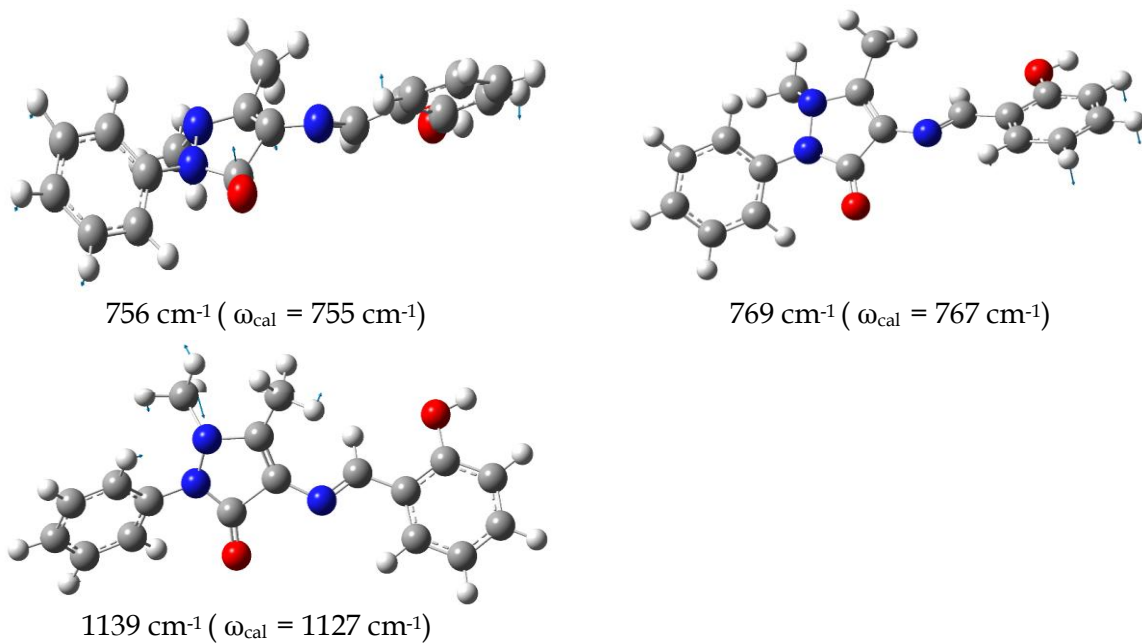


Figura 5.30: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 756, 769 e 1139 cm^{-1} .

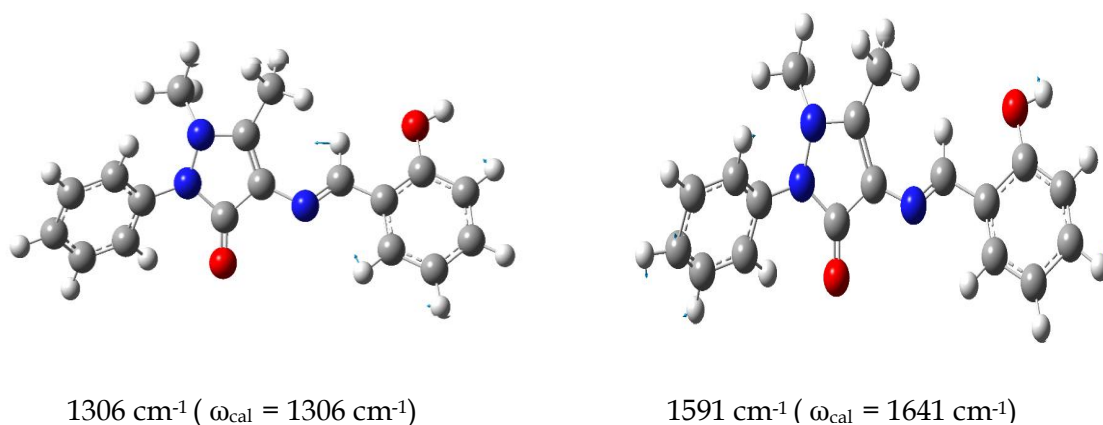


Figura 5.31: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1306 e 1591 cm⁻¹.

O pico em 550 cm⁻¹, de média intensidade no infravermelho e de muito baixa intensidade no Raman, está associado a uma deformação no plano do anel fenol, δ_{ip} (*Ring I*). A banda em 578 cm⁻¹, ativa no infravermelho e no Raman, está associada a uma deformação no plano do anel pirazol, δ_{ip} (*Ring II*), e ao *wagging* do CH₃, *wag* (C16H₃). A banda em 594 cm⁻¹, de média intensidade no infravermelho e de muito baixa intensidade no Raman, está associada ao *rocking* do CH₃, *r* (C16H₃), e a deformação fora do plano do anel pirazol, δ_{oop} (*Ring II*). O modo em 756 cm⁻¹, ativo somente no infravermelho, foi identificado como uma deformações fora do plano do anel benzênico e do anel pirazol, δ_{oop} (*Ring III*), δ_{oop} (*Ring II*), e as deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H), δ_{oop} (C22H), δ_{oop} (C23H). O modo em 769 cm⁻¹, que aparece apenas no infravermelho, está associado a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C3H), δ_{oop} (C4H), δ_{oop} (C5H), δ_{oop} (C6H). A banda em 1139 cm⁻¹, que aparece apenas no infravermelho, está associado ao *rocking* do CH₃, *r* (C17H₃), aos estiramentos simétricos dos carbonos, ν_{s} (C11C12), ν_{s} (C13C16), deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C20H), δ_{ip} (C23H), e a deformação no plano anel pirazol, δ_{ip} (*Ring II*).

Os picos de baixa intensidade são observados com números de onda de 432, 631, 820, 855, 1348, 1415 e 1455 cm⁻¹. Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos de baixa intensidade, são apresentados, respectivamente, nas Figuras 5.32 e 5.33.

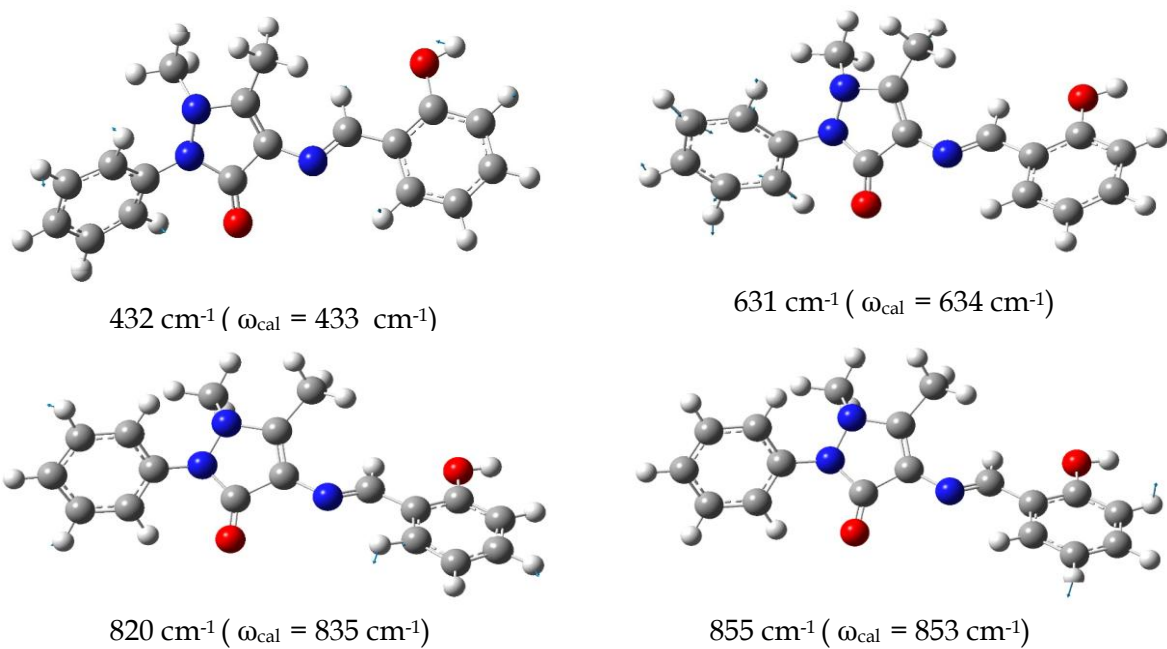


Figura 5.32: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 432, 631, 820 e 855 cm^{-1} .

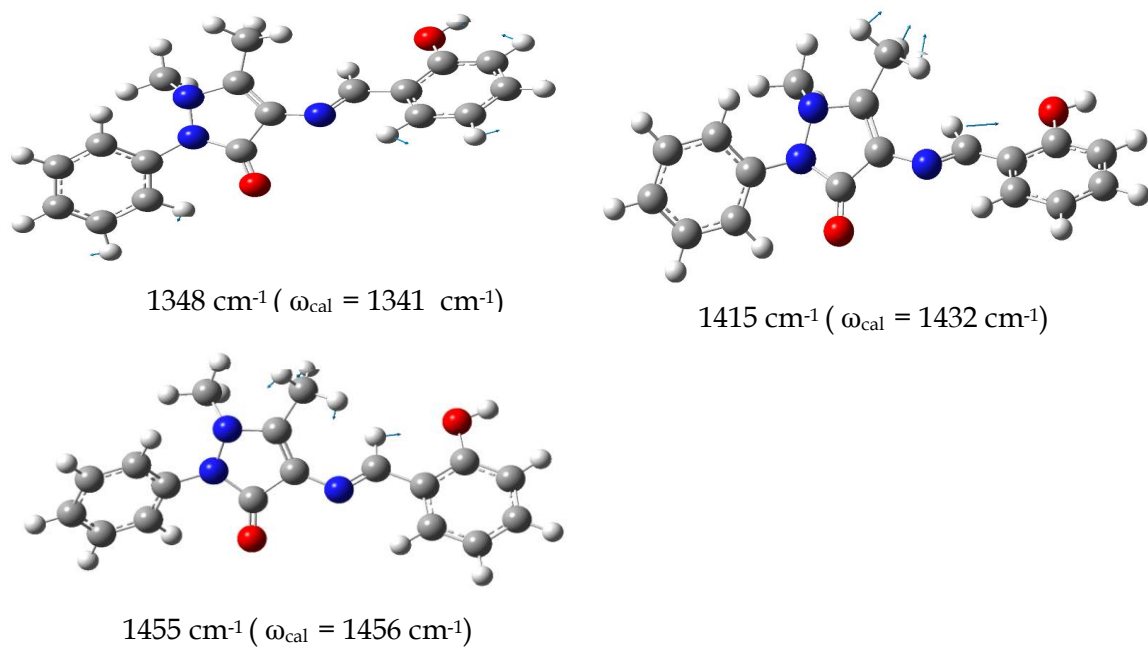


Figura 5.33: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1348, 1415 e 1455 cm^{-1} .

O modo em 432 cm^{-1} , de baixa intensidade no infravermelho e de muito baixa intensidade no Raman, foi identificado como uma deformação de toda a estrutura da molécula. O pico em 631 cm^{-1} , ativo no infravermelho e no Raman, foi caracterizado como uma deformação no plano do anel benzênico, δ_{ip} (*Ring III*). O pico em 820 cm^{-1} , ativo no infravermelho está associado a deformações no plano dos anéis benzênico e fenol, δ_{ip} (*Ring III*), δ_{ip} (*Ring III*). A banda em 855 cm^{-1} foi caracterizada como deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C3H), δ_{oop} (C5H), δ_{oop} (C6H).

O pico em 1348 cm^{-1} , ativo no Raman e no infravermelho, está associado a um estiramento simétrico do CN, ν_s (C21N10), e a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C3H), δ_{ip} (C4H), δ_{ip} (C5H), δ_{ip} (C6H), δ_{ip} (C22H), δ_{ip} (C23H). O pico em 1415 cm^{-1} , de baixa intensidade no infravermelho e de muito baixa intensidade no Raman está associado a um *wagging* do CH₃, *wag* (C16H₃), e a deformação do CH, δ (C7H). Finalmente, o último pico de baixa intensidade no infravermelho foi observado em 1456 cm^{-1} e está associado ao *wagging* do CH₃, *wag* (C16H₃), e a uma deformação do CH, δ (C7H).

Os picos de muito baixa intensidade são observados com números de onda de 402, 456, 507, 682, 708, 730, 934, 961, 1044, 1076, 1179, 1200, 1213, 1364 e 1380 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos de muito baixa intensidade, são apresentados, respectivamente, nas Figuras 5.34, 5.35, 5.36, 5.37 e 5.38.

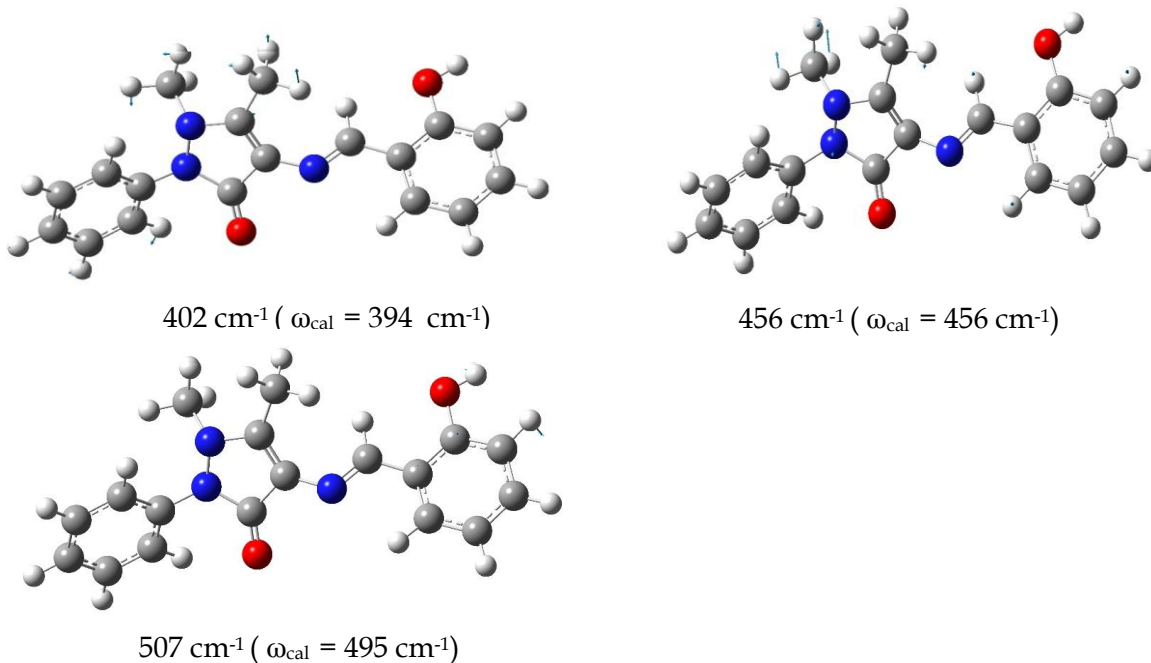


Figura 5.34: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 402, 456 e 507 cm^{-1} .

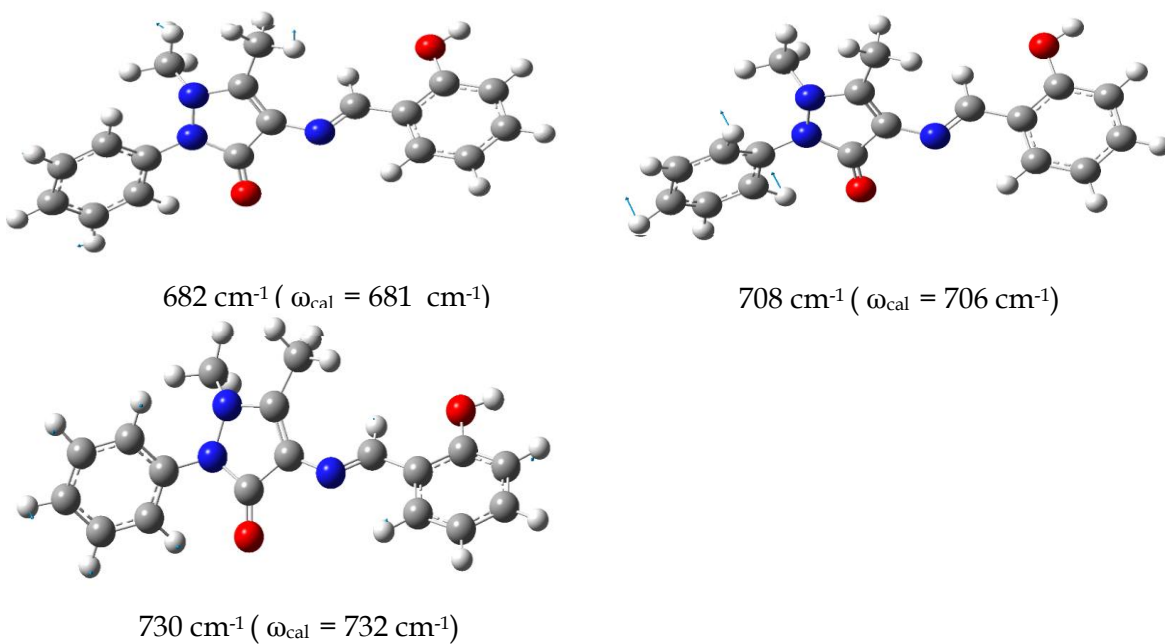


Figura 5.35: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 682, 708 e 730 cm^{-1} .

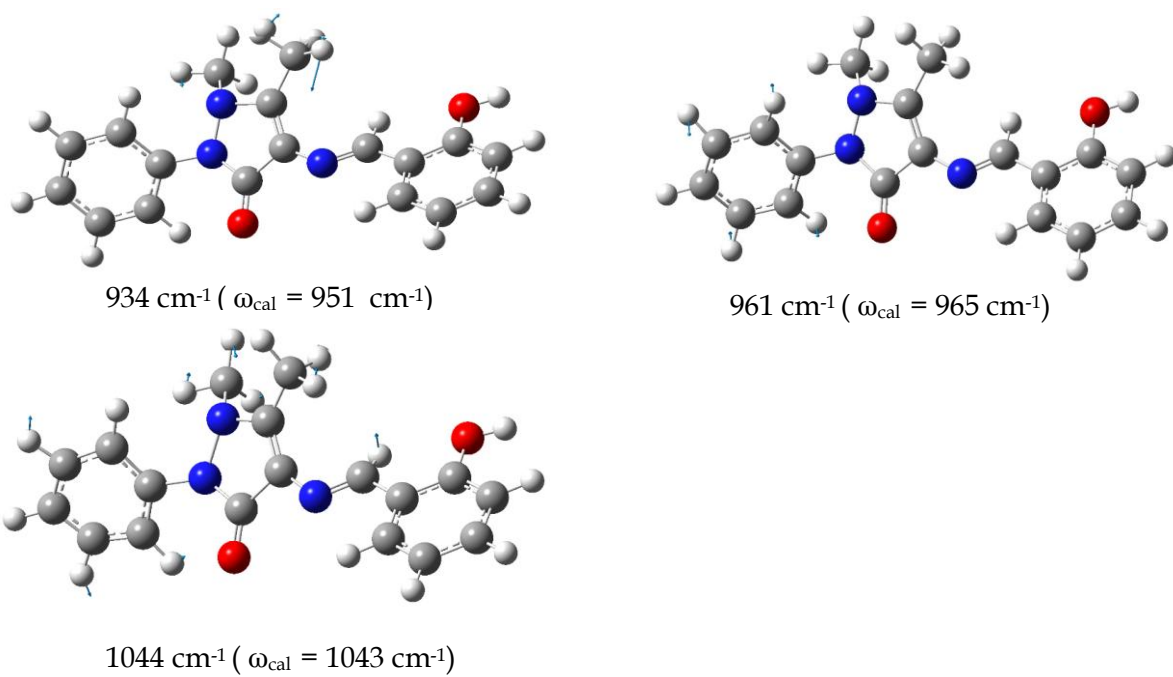


Figura 5.36: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 934, 961 e 1044 cm^{-1} .

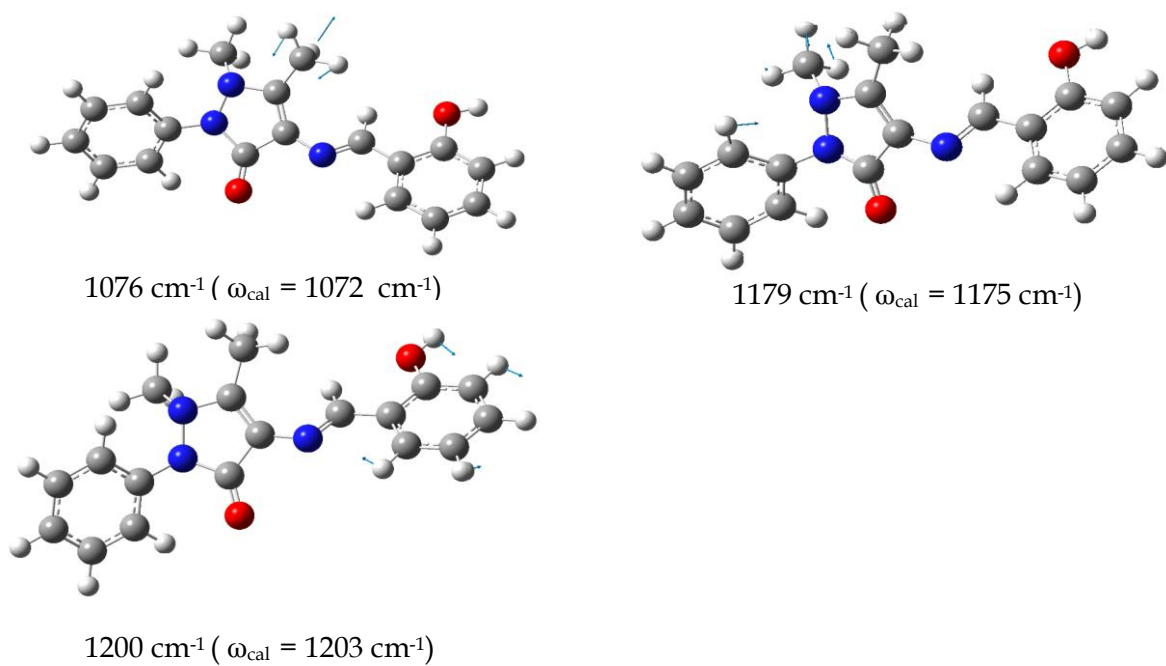


Figura 5.37: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1076, 1179 e 1200 cm^{-1} .

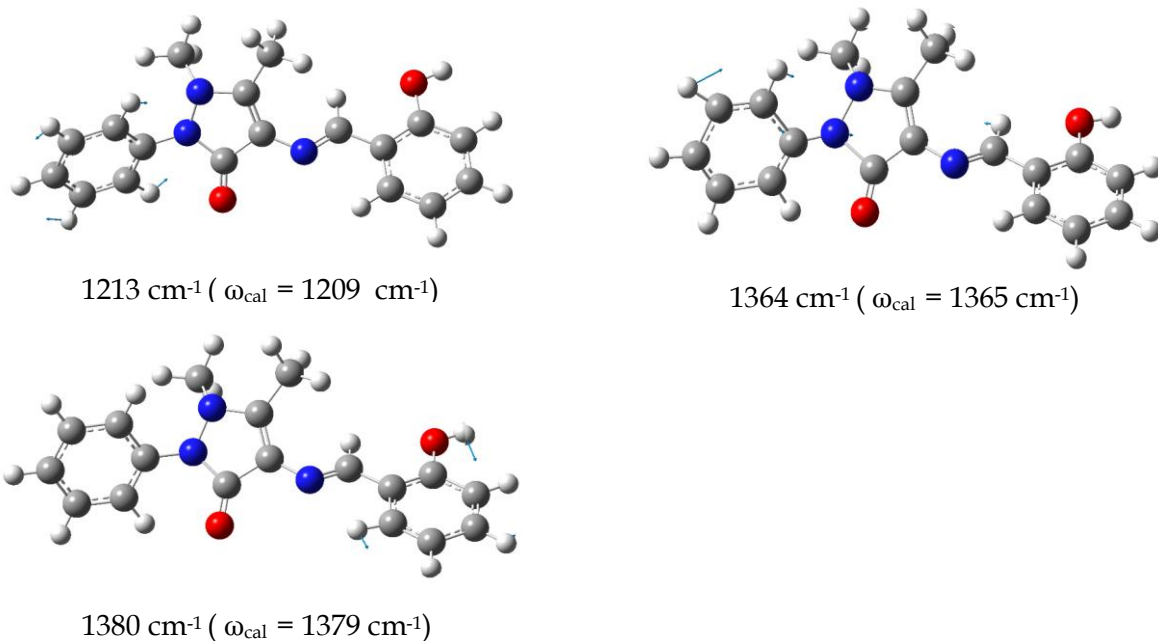


Figura 5.38: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1213, 1364 e 1380 cm^{-1} .

O modo em 402 cm^{-1} , ativo no Raman e no infravermelho, foi classificado como uma deformação de toda estrutura da molécula. A banda em 456 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, foi identificada como umas deformações fora do plano dos anéis pirazol e fenol, δ_{oop} (Ring II), δ_{oop} (Ring I), *rocking* do CH_3 , r (C17H₃). O pico em 507 cm^{-1} , ativo tanto no Raman quanto no infravermelho, está associado a uma deformação fora do plano do grupo fenol, δ_{oop} (Ring I). A banda em 682 cm^{-1} , ativa apenas no infravermelho, está associada a uma deformação no plano do anel benzênico, δ_{ip} (Ring III), e ao *rockings* dos CH_3 , r (C16H₃), r (C17H₃). O modo em 708 cm^{-1} , ativo apenas no infravermelho, foi classificado como deformação fora do plano do anel benzênico, δ_{oop} (Ring III).

A banda de muito baixa intensidade em 730 cm^{-1} , também ativa apenas no infravermelho, está associada a uma deformação fora do plano do grupo fenol, δ_{oop} (Ring I), e a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H), δ_{oop} (C22H), δ_{oop} (C23H). A banda em 934 cm^{-1} , ativa somente no infravermelho, está associada a um estiramento simétrico do CN, ν_s (C13N14), e ao *rocking* do CH_3 , r (C16H₃). O modo

em 961 cm^{-1} , ativo no Raman e no infravermelho, foi caracterizada como deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H), δ_{oop} (C22H), δ_{oop} (C23H). A banda em 1044 cm^{-1} está associada a deformação no plano do do anel benzênico, δ_{ip} (Ring III), *rockings* dos CH_3 , r (C16H₃), r (C17H₃), estiramento simétrico dos nitrogênios, ν_s (N10N14), e a uma deformação do CH, δ (C7H). O pico em 1076 cm^{-1} , que aparece somente no infravermelho, está associado ao *rocking* do CH_3 , r (C16H₃).

O pico em 1179 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, esta associado a uma deformação no plano do CH, δ_{ip} (C20H), e ao *rocking* do CH_3 , r (C17H₃), e aos estiramentos simétricos dos CN, ν_s (C11N10), ν_s (C12N8). A banda em 1200 cm^{-1} , ativa no Raman e no infravermelho, está associado a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C3H), δ_{ip} (C4H), δ_{ip} (C5H), δ_{ip} (C6H), e a uma deformação do OH, δ (O9H). O modo em 1213 cm^{-1} , de média intensidade no Raman e de muito baixa intensidade no infravermelho, está associado a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), δ_{ip} (C22H), δ_{ip} (C23H). A banda em 1364 cm^{-1} , que aparece apenas no infravermelho, está associada ao estiramento simétrico do CN, ν_s (C21N10), a uma deformação do CH, δ (C7H), e a deformação no plano do anel benzênico, δ_{ip} (Ring III).

Finalmente a banda em 1380 cm^{-1} , que aparece apenas no infravermelho, está associada aos estiramentos simétricos dos carbonos, ν_s (C1C2), ν_s (C2C3), ν_s (C3C4), ν_s (C4C5), ν_s (C5C6), e a uma deformação do OH, δ (O9H). Um resumo dos resultados obtidos para os modos de vibração observados por espectroscopias FT-Raman e FT-IR à temperatura ambiente da GM1 encontra-se na Tabela 5.1.

Desta forma, conclui-se a análise vibracional da GM1, fornecendo-se uma classificação geral e criteriosa para todos os modos normais de vibração do material ativos no Raman e no infravermelho.

Tabela 5.1: Freqüências calculadas (ω_{calc}), escalonadas por um fator de escala 0,9756 (ω_{scaled}) e experimentais ($\omega_{\text{FT-Raman}}$ e $\omega_{\text{FT-IR}}$) em cm^{-1} dos modos normais de vibração da GM1 observadas no Raman e infravermelho em $T = 300 \text{ K}$ com as respectivas identificações.

ω_{calc}	ω_{scaled}	$\omega_{\text{FT-Raman}}$	$\omega_{\text{FT-IR}}$	Identificação
17	17			δ (all structure)
29	28			δ (all structure)
38	37			δ (all structure)
58	57			τ (Ring III)
72	70	84w		δ (all structure)
97	95	112m		δ (all structure)
117	114	123w		δ (all structure)
135	132			δ (all structure)
148	144	163vw		δ (all structure)
174	170	176vw		δ (all structure)
187	182			τ (C16H ₃) + δ (C7H)
205	200	200vw		δ (all structure)
219	214	230vw		τ (C16H ₃) + τ (C17H)
234	228			τ (C16H ₃) + τ (C17H)
256	250	262vw		δ (all structure)
281	274			δ (all structure)
282	275	290vw		δ (all structure)
313	305	318vw		δ (all structure)
332	324			δ (all structure)
361	352			δ (O9H)
373	364			δ_{oop} (Ring I) + δ (O9H)
394	384	405vw	402vw	δ (all structure)
421	411			δ_{oop} (Ring III)
424	414	433vw	432w	δ (all structure)
456	445	458vw	456vw	δ_{oop} (Ring II) + δ_{oop} (Ring I) + r (C17H ₃)
495	483	507vw	507vw	δ_{oop} (Ring I)
511	499			δ_{oop} (Ring III) + δ_{ip} (Ring I)
516	503			δ_{oop} (Ring III)
538	525			δ_{ip} (Ring I)
554	540	550vw	550m	δ_{oop} (Ring I)
582	568	578vw	578m	wag (C16H ₃) + δ_{ip} (Ring II)
593	579	596vw	594m	r (C16H ₃) + δ_{oop} (Ring II)
624	609	613vw		δ_{ip} (Ring I) + δ_{ip} (Ring III)
634	619	631vw	631w	δ_{ip} (Ring III)
655	639			δ_{ip} (Ring III) + r (C17H ₃) + δ_{oop} (Ring II)
681	664		682vw	δ_{ip} (Ring III) + r (C16H ₃) + r (C17H ₃)
706	689		708vw	δ_{oop} (Ring III)

ω_{calc}	ω_{scaled}	$\omega_{\text{FT-Raman}}$	$\omega_{\text{FT-IR}}$	Identificação
732	714		730vw	$\delta_{\text{oop}}(\text{C18H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C19H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C20H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C22H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C23H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{Ring I})$
739	721			$\delta_{\text{oop}}(\text{Ring I}) + \delta_{\text{oop}}(\text{Ring II})$
755	737		756m	$\delta_{\text{oop}}(\text{C18H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C19H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C20H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C22H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C23H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{Ring II}) + \delta_{\text{oop}}(\text{Ring III})$
767	748		769m	$\delta_{\text{oop}}(\text{C3H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C4H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C5H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C6H})$
775	756	774vw		$\delta_{\text{oop}}(\text{C18H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C19H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C23H})$
835	815		820w	$\delta_{\text{ip}}(\text{Ring I}) + \delta_{\text{ip}}(\text{Ring III})$
849	828			$\delta_{\text{oop}}(\text{C19H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C20H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C22H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C23H})$
853	832		855w	$\delta_{\text{oop}}(\text{C3H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C5H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C6H})$
856	835			$\delta_{\text{oop}}(\text{C3H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C5H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C6H})$
881	860	898w		$\delta_{\text{ip}}(\text{Ring I}) + \delta(\text{C7H})$
916	894			$\delta_{\text{oop}}(\text{C18H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C20H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C22H})$
951	928		934vw	$\nu_s(\text{C13N14}) + \nu(\text{C16H}_3) + r(\text{C17H}_3)$
954	931			$\delta_{\text{oop}}(\text{C3H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C4H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C5H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C6H})$
965	941	963vw	961vw	$\delta_{\text{oop}}(\text{C19H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C20H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C22H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C23H})$
989	965			$\delta_{\text{oop}}(\text{C18H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C19H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C20H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C22H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C23H})$
989	965	997w		$\delta_{\text{oop}}(\text{C3H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C4H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C5H}) + \delta(\text{C7H})$
1013	988			$\delta_{\text{oop}}(\text{C5H}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C6H}) + \delta(\text{C7H})$
1017	992	1030w		$\delta_{\text{ip}}(\text{Ring III})$
1043	1018		1044vw	$\delta_{\text{ip}}(\text{Ring III}) + r(\text{C17H}_3) + r(\text{C16H}_3) + \nu_s(\text{N10N14}) + \delta(\text{C7H})$
1062	1036			$\delta_{\text{ip}}(\text{C19H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C20H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C22H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C23H}) + r(\text{C16H}_3) + r(\text{C17H}_3)$
1070	1044			$\delta_{\text{ip}}(\text{C3H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C4H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C5H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C6H})$
1072	1046		1076vw	$r(\text{C16H}_3)$
1078	1052	1099vw		$\delta_{\text{ip}}(\text{C19H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C20H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C22H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C23H}) + r(\text{C16H}_3) + \delta(\text{C7H})$
1108	1081			$\delta_{\text{ip}}(\text{C18H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C19H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C20H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C22H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C23H})$
1117	1090			$\delta_{\text{ip}}(\text{C3H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C4H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C5H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C6H}) + \delta(\text{O9H}) + \delta(\text{C7H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C18H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C19H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C20H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C21H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C22H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C23H})$
1127	1100		1139m	$\delta_{\text{ip}}(\text{Ring II}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C20H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C23H}) + \nu_s(\text{C11C12}) + \nu_s(\text{C13C16}) + r(\text{C17H}_3)$

ω_{calc}	ω_{scaled}	$\omega_{\text{FT-Raman}}$	$\omega_{\text{FT-IR}}$	Identificação
1165	1137	1157w		$\delta_{\text{ip}}(\text{C20H}) + r(\text{C17H}_3)$
1175	1146	1180w	1179vw	$\delta_{\text{ip}}(\text{C20H}) + r(\text{C17H}_3) + r(\text{C16H}_3) + v_s(\text{C11N10}) + v_s(\text{C12N8})$
1192	1163			$\delta_{\text{ip}}(\text{C18H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C19H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C20H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C22H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C23H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C3H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C4H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C5H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C6H})$
1203	1174	1201w	1200vw	$\delta_{\text{ip}}(\text{C3H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C4H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C5H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C6H}) + \delta(\text{O9H})$
1209	1180	1215m	1213vw	$\delta_{\text{ip}}(\text{C19H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C20H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C22H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C23H})$
1226	1196	1225m		$v_s(\text{N10N14}) + r(\text{C17H}_3) + \delta_{\text{ip}}(\text{C22H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C23H})$
1249	1219		1268s	$\delta(\text{C7H}) + \delta(\text{O9H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C5H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{Ring II})$
1284	1253			$\delta(\text{C7H}) + v_s(\text{O9C2}) + v_s(\text{C1C6}) + v_s(\text{C12N8}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C3H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C4H})$
1306	1274	1315m	1306m	$v_s(\text{C13N14}) + v_s(\text{C12N8}) + v_s(\text{C2O9}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C3H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C4H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C5H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C6H}) + v_s(\text{C7C1}) + r(\text{C17H}_3)$
1340	1307			$v_s(\text{C21N10}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C3H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C4H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C5H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C6H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C22H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C23H}) + v_s(\text{C19C20})$
1341	1308	1349w	1348w	$v_s(\text{C21N10}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C3H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C4H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C5H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C6H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C22H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C23H})$
1365	1332		1364vw	$v_s(\text{C21N10}) + v_s(\text{C18C19}) + v_s(\text{C18C23}) + \delta(\text{C7H}) + \text{wag}(\text{C16H}_3)$
1366	1333			$\delta_{\text{ip}}(\text{C18H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C19H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C20H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C22H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C23H})$
1379	1345		1380vw	$v_s(\text{C1C2}) + v_s(\text{C2C3}) + v_s(\text{C3C4}) + v_s(\text{C4C5}) + v_s(\text{C5C6}) + \delta(\text{O9H})$
1391	1357			$\text{wag}(\text{C16H}_3) + \delta(\text{C7H}) + v_s(\text{C13N14})$
1432	1397	1414vw	1415w	$\text{wag}(\text{C16H}_3) + \delta(\text{C7H})$
1456	1420	1456m	1455w	$\text{wag}(\text{C16H}_3) + \delta(\text{C7H})$
1475	1439		1492s	$\text{wag}(\text{C17H}_3)$
1504	1467			$\delta_{\text{ip}}(\text{C18H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C19H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C20H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C22H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C23H})$
1509	1472			$sc(\text{C17H}_3) + sc(\text{C16H}_3)$
1512	1475			$sc(\text{C17H}_3) + sc(\text{C16H}_3)$
1524	1487			$sc(\text{C17H}_3) + sc(\text{C16H}_3)$
1539	1501			$sc(\text{C17H}_3)$
1544	1506			$\delta_{\text{ip}}(\text{C19H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C20H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C22H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C23H})$
1546	1508	1571s		$\delta_{\text{ip}}(\text{C3H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C4H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C5H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C6H}) + \delta(\text{O9H})$

ω_{calc}	ω_{scaled}	$\omega_{\text{FT-Raman}}$	$\omega_{\text{FT-IR}}$	Identificação
1641	1601	1595vs	1591m	$\nu_s(\text{C20C21}) + \nu_s(\text{C21C22}) + \nu_s(\text{C18C19}) + \nu_s(\text{C18C23}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C18H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C20H}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C23H}) + \nu_s(\text{C12C13}) + \nu_s(\text{C1C2}) + \nu_s(\text{C1C6}) + \nu_s(\text{C3C4}) + \nu_s(\text{C4C5}) + \nu_s(\text{C7N8}) + \delta_{\text{ip}}(\text{C3H})$
1643	1603			$\nu_s(\text{C18C19}) + \nu_s(\text{C21C22}) + \nu_s(\text{C1C6}) + \nu_s(\text{C1C2}) + \nu_s(\text{C4C3}) + \nu_s(\text{C4C5})$
1654	1614	1652w	1654vs	$\nu_s(\text{C12C13}) + \nu_s(\text{C6C5}) + \nu_s(\text{C1C6}) + \nu_s(\text{C2C3}) + \nu_s(\text{C4C3}) + \nu_s(\text{C19C20}) + \nu_s(\text{C22C23}) + r(\text{C16H}_3)$
1660	1619			$\nu_s(\text{C19C20}) + \nu_s(\text{C22C23}) + \nu_s(\text{C12C13}) + \nu_s(\text{C5C6}) + \nu_s(\text{C2C3})$
1665	1624			$\nu_s(\text{C12C13}) + \nu_s(\text{C7N8}) + \nu_s(\text{C1C2}) + \nu_s(\text{C2C3}) + \nu_s(\text{C4C5}) + \nu_s(\text{C5C6}) + \delta(\text{O9H})$
1696	1655			$\nu_s(\text{N8C7}) + \delta(\text{C7H})$
1800	1756			$\nu_s(\text{C11O15})$
3037	2963	2925w		$\nu_s(\text{C17H}_3)$
3044	2970	2995vw		$\nu_s(\text{C16H}_3)$
3094	3019	3009vw		$\nu_s(\text{C7H})$
3101	3025	3022vw		$\nu_{\text{as}}(\text{C16H}_3)$
3137	3060	3038vw		$\nu_{\text{as}}(\text{C17H}_3)$
3140	3063	3054w		$\nu_{\text{as}}(\text{C16H}_3)$
3166	3089	3069m		$\nu_{\text{as}}(\text{C3H}) + \nu_{\text{as}}(\text{C4H})$
3172	3095			$\nu_{\text{as}}(\text{C17H}_3)$
3184	3106			$\nu_{\text{as}}(\text{C18H}) + \nu_{\text{as}}(\text{C19H}) + \nu_{\text{as}}(\text{C20H}) + \nu_{\text{as}}(\text{C23H})$
3194	3116			$\nu_{\text{as}}(\text{C18H}) + \nu_{\text{as}}(\text{C19H}) + \nu_{\text{as}}(\text{C20H}) + \nu_{\text{as}}(\text{C22H}) + \nu_{\text{as}}(\text{C23H})$
3195	3117			$\nu_{\text{as}}(\text{C3H}) + \nu_{\text{as}}(\text{C4H}) + \nu_{\text{as}}(\text{C5H}) + \nu_{\text{as}}(\text{C6H})$
3209	3131			$\nu_{\text{as}}(\text{C18H}) + \nu_{\text{as}}(\text{C19H}) + \nu_{\text{as}}(\text{C20H}) + \nu_{\text{as}}(\text{C22H}) + \nu_{\text{as}}(\text{C23H})$
3211	3133			$\nu_{\text{as}}(\text{C3H}) + \nu_{\text{as}}(\text{C4H}) + \nu_{\text{as}}(\text{C5H}) + \nu_{\text{as}}(\text{C6H})$
3222	3143			$\nu_s(\text{C19H}) + \nu_s(\text{C20H})$
3227	3148			$\nu_s(\text{C5H}) + \nu_s(\text{C6H})$
3257	3178			$\nu_s(\text{C22H})$
3754	3662			$\nu(\text{O9H})$

r = rocking; wag = wagging (ou balanço); τ = twisting (ou torção); scissoring (ou corte);
 δ = deformation: deformação; δ (all structure) = deformation of all structure (deformação de toda estrutura); δ_{oop} = deformation out of plane (deformação fora do plano); δ_{ip} = deformation in plane (deformação no plano); ν_s = symmetric stretching (estiramento simétrico); ν_{as} = asymmetric stretching (estiramento assimétrico); vs = very strong (muito intenso); s = strong (intenso);

m = *médium* (média intensidade); w = *weak* (baixa intensidade); vw = *very weak* (muito baixa intensidade).

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Nesta dissertação, foram investigadas as propriedades vibracionais do GM1 por espectroscopias FT-Raman e FT-IR. À temperatura ambiente foram tomados os espectros FT-Raman e FT-IR no intervalo espectral entre aproximadamente 20 até 3200 cm^{-1} . Numa segunda etapa do trabalho foram realizados cálculos do tipo primeiros princípios nas moléculas livres e com isto foi possível identificar a maioria dos modos normais de vibração. Os modos de translação não foram identificados diretamente, mas assinalados tentativamente pelo conhecimento de que para os cristais orgânicos, de uma forma geral, eles aparecem com frequências inferiores a 150 cm^{-1} . Desta forma para o GM1 o estudo identificou os seguintes picos mais intensos:

- (i) vibrações de estiramento C - C, C - N e C - O: 1315 e 1595 cm^{-1} ;
- (ii) vibrações do tipo *wagging* dos CH_3 : 1456 ;
- (iii) vibração do tipo *rocking* dos CH_3 : 1225 e 1315 cm^{-1} ;
- (iv) vibrações de estiramento N - N: 1225 cm^{-1} ;
- (v) deformações dos CH e OH: 1213 , 1225 , 1315 , 1571 e 1557 cm^{-1} .

No que diz respeito às perspectivas de trabalhos futuros sugerem-se:

- (i) realizar medidas de espalhamento Raman a baixas e altas temperaturas no GM1 e, assim, inferir-se sobre possíveis mudanças estruturais.
- (ii) utilizar outras técnicas experimentais como a calorimetria de varredura e termogravimétrica para se obter informações adicionais sobre os mecanismos envolvidos nas eventuais transições de fase sofridas pelo material.

Referências

- [1] AKMAN, H.; AHSU, F.; GULTEKIN, I. et al. A possible central antinociceptive effect of dipyrone in mice. *Pharmacology*, v. 53, p. 71-78, 1996.
- [2] BALAÑA-FOUCE, R.; REGUERA, R. M.; CUBRÍA, C.; ORDÓÑEZ, D. *Gen. Pharmacol.*, v. 30, p. 435, 1998.
- [3] BARREIRO, E. J. *Química Nova*. A importância da síntese de fármacos na produção de medicamentos, v. 14(3), p. 179, 1991.
- [4] BARREIRO, E. J.; FRAGA, C. A. M. *Química Medicinal: As bases moleculares da ação dos fármacos*. Porto Alegre: Artmed, 2001.
- [5] BARREIRO, E. J. In: *Plantas medicinais sob a ótica da Química Medicinal Moderna. Desenho de fármacos a partir de produtos naturais*. Chapecó: ARGOS, Cap. 6, p. 237-296, 2001.
- [6] BARREIRO, E. J.; FRAGA, C. A. M. A questão da inovação em fármacos no Brasil: proposta de criação do programa nacional de fármacos (PRONFAR). *Química Nova*, v. 28, p. 56-63, 2005.
- [7] BEIRITH, A.; SANTOS, A. R. S.; RODRIGUES, A. L. S. et al. Spinal and supraspinal antinociceptive action of dipyrone in formalin, capsaicin and glutamate tests. *European Journal of Pharmacology*, v. 345 (3), p. 223-245, 1998.
- [8] HOLLAS, J. M., *Modern Spectroscopy*, Wiley: 2004.
- [9] NAKAMOTO, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A*, Wiley: New Jersey, 2009.
- [10] KITTEL, C., *Introdução a Física do Estado Sólido*, LTC: Rio de Janeiro, 2006.
- [11] ASHCROFT, N. W. e MERMIN, N. D. , *Solid State Physics*, Harcourt: 1976.
- [12] POPLE, J. A.; HEHRE, W. J.; RADOM, L.; SCHLEYER, P. V. R., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. New York : John Wiley & Sons, 1986.
- [13] CAMPBELL, K. N.; SOMMERS, A. H. e CAMPBELL, B. K., *J. Am. Chem. Soc.*, 66-82, 1944.
- [14] TAZOKI, H. e MIYANO, K., *J. Chem. Soc.*, 1959.

- [15] HARADA, K., *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*; S. Patai, Wiley-Interscience: New York, 1970.
- [16] ISAACS, N. S., *Chem. Soc. Rev.* 5, 181-202, 1976.
- [17] SMITH, P. A. S., *The chemistry of open-chain organic nitrogen compounds*, Benjamin: New York, 1965, vol. 1.
- [18] COCKERILL, A. F. e HARRISON, R. G., *The Chemistry of Double Bonded Functional Groups, Suppl. A*, Interscience: New York, 1977.
- [19] MORATH, R. J. e STACY, G. W., *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, Interscience: New York, 1970.
- [20] SCHMITZ, E., *Adv. Hetrocycl. Chem.*, 1963.
- [21] ANSELME, J. P., *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double bond*, Interscience: New York, 1970.
- [22] MARCHAND, A. P., *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, Interscience: New York, 1977.
- [23] MOORE, H. W.; HERNANDEZ, L. e SING, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 1976.
- [24] OZAKI, S., *Chem. Rev.*, 72, 457, 1972.
- [25] COOK, A. G., *Enamines*, Marcel Dekker: New York, 1988.
- [26] DINIZO, S. E. e WATT, D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6900, 1975.
- [27] MCCPRA, F. e WRIGGLESWORTH, R., *Chem. Comm.*, 91, 1969.
- [28] LEHLINGER, A. L., *Biochemistry*, Worth Publisher, 1975.
- [29] SARI, N.; ARSLAN, S.; LOGOGLU, E. e SAKIYAN, I., *Antibacterial activities of some Amino acid Schiff bases*, *G.U. Journal of Science*, p. 283-288, 2003.
- [30] ECHEVARRIA, A.; NASCIMENTO, M. G.; GERÔNIMO, V.; MILLER, J. e GIESBRECHT, A., *J. Braz. Chem. Soc.*, 10, 60, 1999.
- [31] SAKYAN, I.; LOGOGLU, E.; ARSLAN, S.; SARI, N. e AKIYAN, N. *Antimicrobial activities of N-(2-hydroxy-1-naphthalidene)-amino acid (glycine, alanine, phenylalanine, histidine, tryptophane) Schiff bases and their manganese(III) complexes*. *Biometals*, p. 115-120, 2004.

[32] PANDEYA, S. N.; SRIRAM, D.; NATH, G.; e CLERCQ, E., Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-HIV evaluation of Schiff and Mannich bases of isatin derivatives with 3-amino-2-methylmercapto quinazolin-4(3*H*)-one. *Pharmaceutica Acta Helvetiae*, Volume 74, Issue 1, p. 11-17, 1999.

[33] DIMMOCK, J. R., *Curr. Med. Chem.* 1997.

[34] SMITH, G. H. *Organic Chemistry*, Mosby: New York, 1996

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](#)