



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
MESTRADO ACADÊMICO EM FÍSICA

LÚCIO RAFAEL FERREIRA DE SOUSA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DO
BIS(L-TREONINATO DE COBRE (II)) MONOHIDRATADO EM ALTAS PRESSÕES**

FORTALEZA

2025

LÚCIO RAFAEL FERREIRA DE SOUSA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DO
BIS(L-TREONINATO DE COBRE (II)) MONOHIDRATADO EM ALTAS PRESSÕES

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física.
Área de Concentração: Física

Orientador: Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S697e Sousa, Lúcio Rafael Ferreira de.

Estudo das propriedades estruturais e vibracionais do bis(L-Treoninato de Cobre (II))
Monohidratado em altas pressões / Lúcio Rafael Ferreira de Sousa. – 2025.
100 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa
de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais, Fortaleza, 2025.

Orientação: Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior.

1. Condições extremas. 2. Complexos metálicos. 3. Espectroscopia Raman. 4. Materiais
funcionais. I. Título.

CDD 577

LÚCIO RAFAEL FERREIRA DE SOUSA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DO
BIS(L-TREONINATO DE COBRE (II)) MONOHIDRATADO EM ALTAS PRESSÕES

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física.
Área de Concentração: Física

Aprovada em: 31/07/2025

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Prof. Dr. Carlos Alberto Andrade Serra dos Santos
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Prof. Dr. Daniel Linhares Militão Vasconcelos
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

À minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de vida, sabedoria e força, por me sustentar em cada passo desta caminhada.

Aos meus pais, Rafael Lima e Deusdete Ferreira, e às minhas irmãs, Natália Ferreira e Naiane Ferreira, pelo amor incondicional, pelo incentivo constante e pelo apoio firme nos momentos mais difíceis. Vocês são minha base e minha maior inspiração.

Aos meus avós, Jesus Lima e Almina Gomes, in memoriam. Meus eternos exemplos de simplicidade, coragem e determinação

À minha família, de modo geral, que sempre apoiou minhas decisões com carinho, respeito e confiança.

Ao professor Dr. José Alves de Lima Júnior, meu orientador de mestrado, pela orientação dedicada, pela paciência constante e pelo compromisso em me guiar nesta trajetória acadêmica, além de me acolher com generosidade no Laboratório de Altas Pressões.

Ao Professor Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, da Universidade Federal do Maranhão, por fornecer a amostra utilizada neste trabalho.

Aos membros da banca Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, Dr. Carlos Alberto Andrade Serra dos Santos e Dr. Daniel Linhares Militão Vasconcelos, que também participaram da banca de qualificação, minha sincera gratidão pela disponibilidade, pelo olhar atento e pelas valiosas contribuições para este trabalho.

Ao professor Dr. José Gadelha da Silva Filho, pelo apoio nos cálculos de DFT e pela generosidade em compartilhar seu conhecimento e experiência.

Aos amigos do Laboratório de Altas Pressões da Universidade Federal do Ceará, Rômulo Sampaio, Felipe Ravi, Wagner Gomes, Yuri Gomes, Lucas Olivier, Diego Gomes, Fernando Victor, Emerson Mesquita, Hugo Marques, José Avelar e César Fernandes. Obrigado pela colaboração constante durante a construção deste trabalho.

Aos amigos e colegas de apartamento, com quem compartilhei não apenas o espaço físico, mas também histórias, aprendizados e momentos únicos. Meu carinho e gratidão a Mateus Pereira, Lucas Pereira, Leonardo Sógliã, Rogério Moreira, Ellyakin Figueiredo, Alysson Ricarte, Michel Ricarte, Anucieldo Ricarte, Gerson Ferreira, João Vitor e Cornélio Albuquerque.

Aos amigos da Sala 15, Ítalo Albuquerque, Rian Fernandes, Romário Lima, Tiago Crispim, Gabriel Delgado, Raul Peixoto e Samuel Bastos. Agradeço pela parceria constante e pelos momentos compartilhados durante as disciplinas, que tornaram a jornada acadêmica mais

leve, divertida e significativa.

Aos amigos do curso de Física, Diogo Juliano, Gildevan Oliveira, David Ismael, César Augusto, César Rodrigues, José Vamberto, José Geraldo, Naelson Moraes, Artur Alves e Anna Julya. Sou grato pelas conversas, pelas colaborações e pela amizade genuína, sempre presente nos corredores da universidade.

Aos colegas dos tempos de Engenharia Elétrica, Mateus Moraes, Samuel Cesarino, Hitalo Ricardo, Joaquim Freitas, Raimundo Valadares, Sávio Bezerra, Daniel Ribeiro, Janaína Santana e Marcos César, com quem aprendi muito e dei os primeiros passos rumo à construção da minha trajetória acadêmica.

À Universidade Federal de Campina Grande, onde iniciei minha jornada acadêmica com a graduação.

À Universidade Federal do Ceará, agradeço pela oportunidade de realizar o mestrado, que foi essencial para meu desenvolvimento acadêmico e pessoal.

Este trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), Código de Financiamento 001.

“O sonho é que leva a gente para frente. Se a gente for seguir a razão, fica aquietado, acomodado.”

(Ariano Suassuna)

RESUMO

Os aminoácidos são compostos orgânicos fundamentais para a constituição das proteínas e apresentam uma ampla gama de aplicações tecnológicas. Diversas propriedades vibracionais e estruturais de cristais de aminoácidos e os seus complexos foram exploradas para entender fenômenos como o polimorfismo de fármacos, a estrutura de sistemas biológicos e as conformações de moléculas mais complexas, como peptídeos e proteínas. Entretanto, cristais puramente orgânicos possuem limitações em termos de estabilidade físico-química. A complexação com íons metálicos permite a formação de cristais híbridos estáveis, os chamados materiais metal-orgânicos que combinam a funcionalidade dos ligantes orgânicos com as propriedades eletrônicas e estruturais dos metais. Essa interação resulta em compostos com maior capacidade de funcionalização e possibilidade de modulação de propriedades ópticas, magnéticas e catalíticas. Neste trabalho, foi realizado o estudo vibracional do complexo metálico bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratado, com a pressão variando da pressão ambiente até 6,4 GPa, na região espectral entre 100 cm^{-1} até 3400 cm^{-1} . Baseando-se em estudos anteriores de espectroscopia Raman em cristais híbridos e cálculos teóricos via Teoria do Funcional da Densidade (DFT), os espectros teóricos mostraram uma boa concordância com os espectros experimentais, possibilitando a atribuição dos modos vibracionais. A análise espectroscópica sob condições extremas de pressão revelou a junção e o desaparecimento de modos específicos entre 4 e 5 GPa. Além do alargamento das bandas com o aumento da pressão. Essas variações sugerem modificações nas interações intermoleculares, porém sem mudanças drásticas na estrutura cristalina, indicando que o cristal estudado passa por mudanças conformacionais em 4 GPa.

Palavras-chave: condições extremas; materiais funcionais; espectroscopia Raman; complexos metálicos.

ABSTRACT

Amino acids are essential organic compounds in protein synthesis and exhibit a wide range of technological applications. Their vibrational and structural properties—especially in crystalline form and as part of molecular complexes—have been extensively investigated to understand phenomena such as pharmaceutical polymorphism, biological system architecture, and conformations of more complex molecules like peptides and proteins. However, purely organic crystals often suffer from limited physicochemical stability. The complexation with metal ions enables the formation of stable hybrid crystals, known as metal–organic materials, which merge the functionality of organic ligands with the electronic and structural properties of metals. This synergy yields compounds with enhanced potential for functionalization and tunable optical, magnetic, and catalytic behaviors. This study presents the vibrational analysis of the metal complex bis(L-threoninate copper(II)) monohydrate under varying pressure conditions from ambient up to 6.4 GPa, across the spectral range of 100 cm^{-1} to 3400 cm^{-1} . Raman spectroscopy measurements combined with theoretical simulations via Density Functional Theory (DFT) show strong agreement between theoretical and experimental spectra, allowing for accurate vibrational mode assignments. Spectroscopic analysis under extreme pressure reveals the merging and disappearance of specific vibrational modes between 4 and 5 GPa, along with band broadening as pressure increases. These findings suggest changes in intermolecular interactions without drastic alterations to the crystal structure, indicating conformational transitions occurring at 4 GPa.

Keywords: extreme conditions; functional materials; Raman spectroscopy; metal complexes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura geral dos aminoácidos	22
Figura 2 – Aminoácidos na forma L e D	23
Figura 3 – Representação das Formas Zwitteriônica, Catiônica e Aniônica dos Aminoácidos	23
Figura 4 – Molécula da L-Treonina	24
Figura 5 – Esquema geral de um MOF	26
Figura 6 – Estruturas formadas para os os números de coordenação de 2 a 6.	27
Figura 7 – Formação de complexos metálicos de aminoácidos	27
Figura 8 – Possíveis sítios de coordenação para os 20 aminoácidos proteicos	29
Figura 9 – Célula unitária do bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado	31
Figura 10 – Representação esquemática do Espalhamento Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes)	32
Figura 11 – Estiramento Simétrico	35
Figura 12 – Estiramento Antissimétrico	35
Figura 13 – Dobramento Scissoring	36
Figura 14 – Dobramento Rocking	36
Figura 15 – Dobramento Wagging	37
Figura 16 – Dobramento Twisting (Torção)	37
Figura 17 – Dobramento do tipo Torção angular	37
Figura 18 – Cristal de bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratado obtido pelo método de evaporação lenta do solvente.	38
Figura 19 – Difratomômetro de raios-X de monocristal D8 Advance da Bruker.	39
Figura 20 – Espectrômetro Raman T64000 da Horiba Jobin Yvon	40
Figura 21 – Espectrômetro Witec Alpha 300R	41
Figura 22 – Célula de bigornas de diamantes Merrill-Bassett Diamond Anvil Cell (DAC).	42
Figura 23 – Esquema do interior da célula de pressão.	43
Figura 24 – Célula unitária e molécula do bis(L-treoninato de cobre (II)) Monohidratado.	46
Figura 25 – Sobreposição da molécula no cristal com relação a molécula otimizada por cálculos de DFT.	49
Figura 26 – Espectro Raman do bis(L-treoninato de cobre(II)) na região espectral entre 80 cm^{-1} e 4000 cm^{-1}	61

Figura 27 – Espectro Raman do bis(L-treoninato de cobre(II)) na região espectral entre 80 cm ⁻¹ e 350 cm ⁻¹	62
Figura 28 – Espectro Raman do bis(L-treoninato de cobre(II)) na região espectral entre 350 cm ⁻¹ e 650 cm ⁻¹ à pressão ambiente	63
Figura 29 – Espectro Raman do bis(L-treoninato de cobre(II)) na região espectral de 650 cm ⁻¹ até 1200 cm ⁻¹	64
Figura 30 – Espectro Raman do bis(L-treoninato de cobre(II)) na região espectral entre 1200 cm ⁻¹ e 1600 cm ⁻¹	65
Figura 31 – Espectro Raman do bis(L-treoninato de cobre(II)) na região espectral entre 2800 cm ⁻¹ e 3400 cm ⁻¹	66
Figura 32 – A) Espectros Raman do bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral entre 100 cm ⁻¹ e 350 cm ⁻¹ com a pressão variando até 6,4 GPa. B) Gráfico do número de onda em função Pressão para o bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral de 100 cm ⁻¹ até 350 cm ⁻¹	68
Figura 33 – A) Espectros Raman do bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral entre 350 cm ⁻¹ e 650 cm ⁻¹ com a pressão variando até 6,4 GPa. B) Gráfico do número de onda em função Pressão para o bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral de 350 cm ⁻¹ até 650 cm ⁻¹	69
Figura 34 – A) Espectros Raman do bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral entre 650 cm ⁻¹ e 1200 cm ⁻¹ com a pressão variando até 6,4 GPa. B) Gráfico do número de onda em função Pressão para o bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral de 650 cm ⁻¹ até 1200 cm ⁻¹	70
Figura 35 – A) Espectros Raman do bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral entre 1200 cm ⁻¹ e 2000 cm ⁻¹ com a pressão variando até 6,4 GPa. B) Gráfico do número de onda em função Pressão para o bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral entre 1200 cm ⁻¹ e 2000 cm ⁻¹	72

Figura 36 – A) Espectros Raman do bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} com a pressão variando até 6,4 GPa. B) Gráfico do número de onda versus Pressão para o bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral de 2800 cm^{-1} até 3400 cm^{-1}	73
Figura 37 – Espectros de descompressão do bis(L-treoninato de cobre(II)) na região espectral entre 100 cm^{-1} e 3400 cm^{-1}	74
Figura 38 – Comparação dos espectros de compressão (em preto) e descompressão (em verde) do bis(L-treoninato de cobre(II)) na faixa espectral de 100 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} , sob a mesma pressão de 0,4 GPa.	76
Figura 39 – Cristal de Bis(L-Treoninato de cobre(II)) obtido pelo método de evaporação lenta do solvente.	85
Figura 40 – Cristal de Bis(L-Treoninato de cobre(II)) obtido pelo método de evaporação lenta do solvente.	86
Figura 41 – Comparação entre o espectro Raman experimental e sete espectros teóricos simulados com diferentes conjuntos de base, na região espectral de 0 a 1800 cm^{-1} , para o bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratado	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aminoácidos essenciais	21
Tabela 2 – Aminoácidos não essenciais	21
Tabela 3 – Tentativas de otimização da molécula isolada, com seus respectivos parâmetros e resultados	44
Tabela 4 – Dados cristalográficos Do bis(L-treoninano) de cobre(II) Monohidratado . .	46
Tabela 5 – Ligações de Hidrogênio do bis(L-treoninato) de cobre(II) Monohidratado. .	47
Tabela 6 – Valores calculados e experimentais do comprimento das ligações, ângulos das ligações e ângulos diedrais constituintes do bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado	47
Tabela 7 – Tabela de caracteres do grupo (C_2^2).	51
Tabela 8 – Valores experimentais, calculados e escalonados das frequências Raman, bem como as atribuições adotadas para os modos vibracionais do bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratado	51
Tabela 9 – Valores experimentais e calculados das frequências Raman, bem como as atribuições adotadas para os modos vibracionais do L-Treoninato de cobre (II) na região de 40 cm^{-1} a 3500 cm^{-1}	87
Tabela 10 – Coeficientes de ajustes linear ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos vibracionais do Bis(L-Treoninato de cobre(II)) em altas pressões na Região de 100 cm^{-1} até 3400 cm^{-1}	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCD	Dispositivo acoplado de carga
DAC	<i>Diamond Anvil Cell</i>
DRX	Difração de raios-X
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
MOF	Estruturas Metal Orgânicas
UFC	Universidade Federal do Ceará

LISTA DE SÍMBOLOS

v_s	Estiramento simétrico
v_{as}	Estiramento anti-simétrico
δ	Deformação
ρ	Torção angular
τ	Torção
ω	Balanço
r	<i>Rocking</i>
ω_s	Tesoura
λ	Comprimento de onda
α	Polarizabilidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	Aminoácidos	21
2.2	Treonina	24
2.3	Compostos de Coordenação	25
2.3.1	<i>Complexos metálicos de aminoácidos</i>	<i>26</i>
2.3.2	<i>Estudos de complexos metálicos de amino ácidos em condições extremas</i>	<i>28</i>
2.3.3	<i>O bis(L-treoninato de cobre (II) monohidratado</i>	<i>30</i>
2.4	Espalhamento Raman	31
2.4.1	<i>Teoria clássica do Espalhamento Raman</i>	<i>33</i>
2.5	Vibrações Moleculares	34
3	METODOLOGIA	38
3.1	Síntese e Crescimento de Cristais	38
3.2	Medidas de difração de raios-X no monocristal	39
3.3	Experimentos de espectroscopia Raman	39
3.3.1	<i>Medidas de espectroscopia Raman à pressão ambiente</i>	<i>40</i>
3.3.2	<i>Experimentos de espectroscopia Raman em altas pressões</i>	<i>41</i>
3.4	Cálculos Computacionais	43
3.4.1	<i>Cálculos na molécula</i>	<i>43</i>
3.4.2	<i>Cálculos no cristal</i>	<i>44</i>
4	RESULTADOS	46
4.1	Análise Estrutural do bis(L-treoninato de Cobre(II)) Monohidratado	46
4.2	Análise vibracional do bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratado	50
4.2.1	<i>Região de 80 cm^{-1} até 350 cm^{-1}</i>	<i>60</i>
4.2.2	<i>Região de 350 cm^{-1} até 650 cm^{-1}</i>	<i>62</i>
4.2.3	<i>Região de 650 cm^{-1} até 1200 cm^{-1}</i>	<i>63</i>
4.2.4	<i>Região de 1200 cm^{-1} até 1800 cm^{-1}</i>	<i>64</i>
4.2.5	<i>Região de 2800 cm^{-1} até 3400 cm^{-1}</i>	<i>65</i>
4.3	Propriedades vibracionais do bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratado em altas pressões	67

4.3.1	<i>Região de 100 até 350 cm⁻¹</i>	67
4.3.2	<i>Região de 350 cm⁻¹ até 650 cm⁻¹</i>	69
4.3.3	<i>Região de 650 cm⁻¹ até 1200 cm⁻¹</i>	70
4.3.4	<i>Região de 1200 cm⁻¹ até 1800 cm⁻¹</i>	71
4.3.5	<i>Região de 2800 cm⁻¹ até 3400 cm⁻¹</i>	71
4.3.6	<i>Medidas de Descompressão</i>	73
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	77
	REFERÊNCIAS	79
	APÊNDICE A – Cálculo de DFT no Cristal	85
	APÊNDICE B – Espectros DFT na molécula isolados	100
	APÊNDICE C – Coeficientes de ajustes linear	101

1 INTRODUÇÃO

Os aminoácidos são compostos orgânicos essenciais que desempenham funções vitais nos organismos vivos. O estudo desses cristais orgânicos contribui significativamente para a compreensão de biomoléculas mais complexas, como os peptídeos e as proteínas (LIMA JR, 2008). As proteínas, por sua vez, são macromoléculas formadas por cadeias de aminoácidos e exercem papéis fundamentais, como o das enzimas, que catalisam reações bioquímicas indispensáveis ao metabolismo (Brown *et al.*, 2005).

Além da sua relevância biológica, os aminoácidos também apresentam grande potencial tecnológico. Aplicações em áreas como a óptica não linear são notáveis, já que essas moléculas são opticamente ativas e capazes de Gerar Segundo Harmônico (GSH) Kumar *et al.* (2005), Rodrigues *et al.* (2003), Moitra e Kar (2010). Isso se deve, em parte, às suas propriedades relacionadas a dipolos intrínsecos, como a ferroeletricidade (Heredia *et al.*, 2012), e à presença de características piezoelétricas, que favorecem a conversão de energia mecânica em elétrica e vice-versa (CAMPOS JR, 2011).

Nesse contexto, os materiais metal-orgânicos têm se destacado por possibilitarem uma ampla variedade de combinações entre conectores (íons metálicos ou clusters) e ligantes orgânicos. Esses materiais híbridos formam estruturas cristalinas com grande flexibilidade em termos de tamanho, forma, porosidade e funcionalização (Subramaniyam *et al.*, 2022). Diferentemente dos cristais puramente orgânicos ou inorgânicos, os compostos metal-orgânicos oferecem maior versatilidade e estabilidade físico-química, além de permitirem a modulação eletrônica, estrutural e óptica por meio das interações entre os metais e os ligantes orgânicos (Yaghi *et al.*, 2003).

Dentro desse panorama, os aminoácidos desempenham um papel crucial na construção de materiais híbridos. sua estrutura zwitteriônica, contendo simultaneamente grupos amino e carboxila, facilita a coordenação com íons metálicos, formando complexos de coordenação estáveis. Essa versatilidade os torna excelentes blocos construtores para o desenvolvimento de materiais funcionais com propriedades ajustáveis, dependendo do metal utilizado Anila e Bright (2022), Gerard *et al.* (2007).

Dentre os materiais resultantes, destacam-se as redes metal-orgânicas (MOFs, *Metal-Organic Frameworks*), que constituem uma classe de compostos estruturados e porosos (Zhou *et al.*, 2012). Essas redes têm sido amplamente exploradas em aplicações tecnológicas, como o armazenamento de gases, separação seletiva de moléculas e liberação controlada de fármacos,

devido à sua alta área superficial, estabilidade e capacidade de funcionalização (Yaghi *et al.*, 2003). No entanto, alguns desses novos materiais não apresentam grande porosidade e são classificados como complexos metálicos. Ainda assim, esses materiais podem exibir outras propriedades relevantes, como atividade óptica não linear, sendo promissores em aplicações como sensores.

Além disso, os complexos metálicos baseados em aminoácidos vêm ganhando destaque, especialmente em aplicações biomédicas. Isso se deve às características intrínsecas dos aminoácidos, como a boa biocompatibilidade e a baixa toxicidade, propriedades fundamentais para sistemas de liberação de medicamentos e outras tecnologias voltadas à saúde (Imaz *et al.*, 2011). Os íons metálicos também desempenham papéis essenciais em diversos processos biológicos, como na formação de ossos e dentes (cálcio), no transporte de oxigênio (ferro na hemoglobina) e no balanço osmótico (sódio e potássio) Bush (2000), Barnham e Bush (2008), Abendrot *et al.* (2020).

Nesse cenário, os complexos formados entre aminoácidos e metais são essenciais para compreender as interações entre metais e proteínas (Bush, 2000). Tais interações são relevantes pela sua capacidade de inibir diversas atividades biológicas (Zhang *et al.*, 2004), o que pode contribuir para o entendimento de doenças neurodegenerativas, como Alzheimer, Parkinson e Creutzfeldt-Jakob, que estão associadas a esse tipo de ligação Zhang *et al.* (2004), CONNOR e BECKER (1992).

Considerando as propriedades físicas relevantes desses materiais, torna-se evidente a importância de analisar e compreender as suas estruturas. No entanto, a literatura ainda é escassa em estudos que investiguem o comportamento de complexos entre metais de transição e aminoácidos submetidos a condições extremas. Técnicas experimentais, como difração de raios X e espectroscopia Raman, permitem a análise das propriedades vibracionais e estruturais desses sistemas. Quando esses complexos são submetidos a altas pressões e temperaturas, podem ocorrer variações nas propriedades vibracionais e estruturais, podendo inclusive levar a transformações estruturais que resultam em novas propriedades físico-químicas (Baldez *et al.*, 2019).

Os estudos da estabilidade das formas cristalinas de aminoácidos sob condições extremas, em particular o efeito de altas pressões, ocorrem há muito tempo. Esse interesse é uma consequência da necessidade de melhorar a nossa compreensão de vários ramos da ciência moderna, como polimorfismo de drogas, estrutura e função de sistemas biológicos, incluindo o

dobramento de proteínas e funções de organismos vivos (Akasaka e Matsuki, 2016). Diante disso, este trabalho tem como objetivo investigar o comportamento do complexo Bis(L-Treoninato de Cobre(II)) monohidratado sob diferentes condições de pressão, variando desde a pressão ambiente até 6,4 GPa, visando compreender como as propriedades vibracionais e estruturais se modificam em função da compressão.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Aminoácidos

Os aminoácidos são moléculas orgânicas essenciais, que desempenham funções vitais no organismo. Eles são conhecidos por serem os blocos de construção das proteínas, necessárias para diversos processos biológicos (Nelson e Cox, 2022). As proteínas são responsáveis pela construção e reparo dos tecidos, pela catálise de reações bioquímicas, como enzimas, e pela defesa do organismo, pelos anticorpos. Metade dos aminoácidos é sintetizada pelo organismo para suprir as necessidades celulares. Aqueles que não são sintetizados ou são sintetizados em quantidade insuficiente e precisam estar presentes na dieta, são chamados de aminoácidos essenciais. Já os aminoácidos não essenciais são aqueles que são sintetizados pelo organismo. As Tabelas 1 e 2 mostram os aminoácidos essenciais e não essenciais

Tabela 1 – Aminoácidos essenciais

Aminoácido	Abreviatura	Aminoácido	Abreviatura
Arginina	Arg	Lisina	Lys
Fenilalanina	Phe	Metionina	Met
Histidina	His	Treonina	Thr
Isoleucina	Ile	Triptofano	Trp
Leucina	Leu	Valina	Val

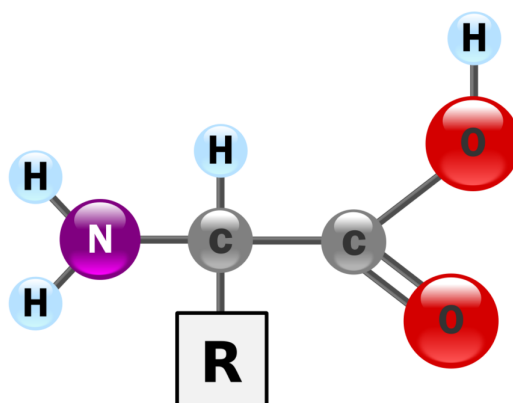
Tabela 2 – Aminoácidos não essenciais

Aminoácido	Abreviatura	Aminoácido	Abreviatura
ácido aspártico	Asp	glicina	Gly
ácido glutâmico	Glu	glutamina	Gln
alanina	Ala	prolina	Pro
asparagina	Asn	serina	Ser
cisteína	Cys	tirosina	Tyr

Estruturalmente, cada aminoácido possui um átomo de carbono central, conhecido como carbono alfa (C_α), ao qual estão ligados um grupo amino ($-NH_2$), um grupo carboxila ($COOH$), um átomo de hidrogênio (H) e uma cadeia lateral variável (R), como ilustrado na Figura 1. Os 20 aminoácidos proteicos existentes se diferem em suas cadeias laterais ou grupos R, que variam em estrutura, tamanho e carga elétrica, influenciando a solubilidade dos aminoácidos em água (Nelson e Cox, 2022).

Como todo aminoácido possui um grupo carboxila e um grupo amino, eles podem ser classificados, de acordo com a estrutura da cadeia lateral, em neutros, ácidos ou básicos

Figura 1 – Estrutura geral dos aminoácidos



Fonte: Elaborado pelo autor.

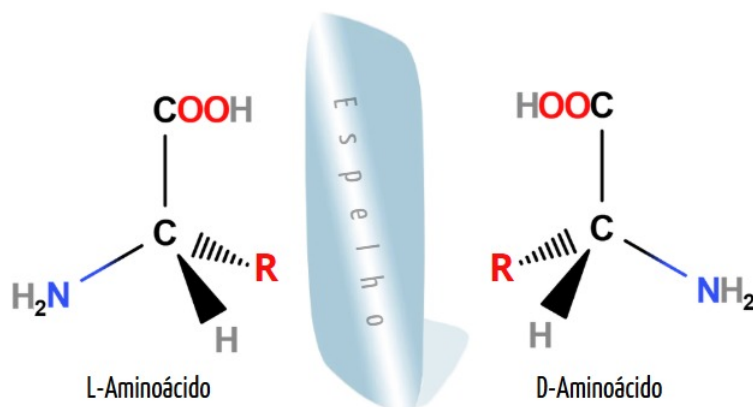
(Brown *et al.*, 2005). A lisina, a arginina e a histidina são aminoácidos básicos, devido à presença de grupos funcionais adicionais capazes de aceitar prótons. Os aminoácidos neutros, como a glicina, a alanina e a treonina, apresentam cadeias laterais sem carga elétrica. Já os aminoácidos ácidos, como o ácido aspártico e o ácido glutâmico, possuem características estruturais que os diferenciam dos demais.

Com exceção da glicina, cujo radical R indicado na Figura 1 é um átomo de hidrogênio, os demais aminoácidos possuem um centro quiral (Nelson e Cox, 2022). As moléculas que apresentam centros quirais são opticamente ativas, pois podem girar o plano da luz polarizada. A disposição tetraédrica dos ligantes ao redor do carbono α provoca o desvio da luz polarizada, que pode ocorrer no sentido horário ou anti-horário em relação ao eixo vertical da luz. Dessa forma, os aminoácidos apresentam dois estereoisômeros possíveis.

Quando o desvio da luz polarizada é no sentido anti-horário com relação ao eixo vertical da luz polarizada, é usado o prefixo D (dextrogiro), que indica desvios para a direita (sentido horário) e o prefixo L (levrógiro) indica desvios a esquerda (anti-horário), como está ilustrado na Figura 2. Quase todos os compostos biológicos com centro quiral ocorrem naturalmente em apenas uma forma estereoisomérica, D ou L. Os aminoácidos nas moléculas proteicas são sempre L-estereoisômeros (Brown *et al.*, 2005).

Quando os aminoácidos estão em solução aquosa ou formam uma estrutura cristalina, o grupo carboxílico perde o átomo de hidrogênio (H^+), que se liga ao grupo amino, e o composto passa a um estado de íon bipolar (zwitterion) ou forma zwitteriônica (Nelson e Cox, 2022). No pH ácido (baixo), os aminoácidos tendem a protonar-se (forma catiônica). Assim, o grupo amino e o grupo carboxila ficam protonados. Essa forma é chamada de forma catiônica. No pH básico

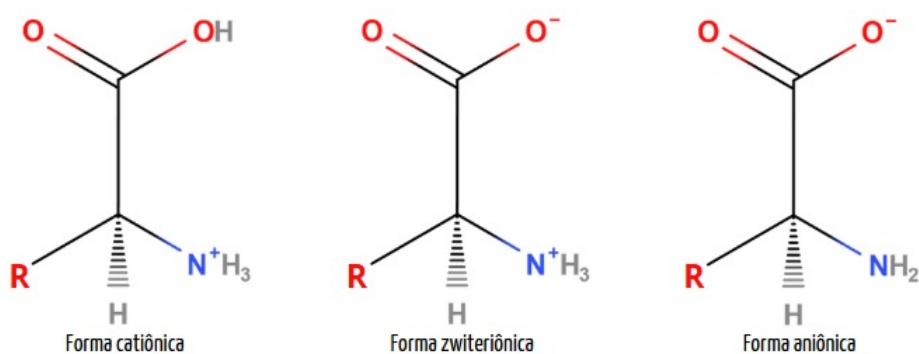
Figura 2 – Aminoácidos na forma L e D



Fonte: Elaborado pelo autor.

(alto), os aminoácidos tendem a desprotonar-se, resultando em uma carga líquida negativa (forma aniônica). As três formas estão exemplificadas na Figura 3.

Figura 3 – Representação das Formas Zwitteriônica, Catiônica e Aniônica dos Aminoácidos



Fonte: Elaborado pelo autor.

As interações moleculares entre aminoácido são essencialmente de natureza elétrica, em que as ligações responsáveis por essa estabilidade são covalentes e iônicas (Maia, 2014). Entre essas ligações, podemos destacar as interações do tipo forças de van der Waals e as ligações de hidrogênio, que desempenham um importante papel no processo de disposição das moléculas na célula unitária.

A ligação de hidrogênio é uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio de uma molécula ou um fragmento molecular que podem ser representadas por $X-H \cdots Y$, na qual X e Y são elementos mais eletronegativo que H (oxigênio, flúor e nitrogênio), de forma que o hidrogênio sirva como “vínculo” entre os átomos com os quais interage (Nelson e Cox, 2022). Nos aminoácidos, as ligações de hidrogênio são, principalmente, do tipo $X-H \cdots O$, em que o nitrogênio é do grupo amina, NH_3^+ , e o oxigênio é concernente ao grupo carboxílico, CO_2 . Nos últimos anos, houve um aumento significativo no número de estudos sobre aminoácidos e os

seus derivados em condições termodinâmicas extrema. Esse interesse surge devido ao fato de que as ligações de hidrogênio, que desempenham um papel crucial na estrutura e função dos aminoácidos, podem sofrer alterações significativas em tais condições.

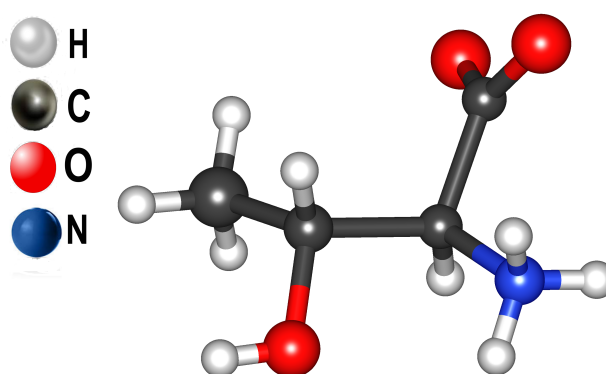
2.2 Treonina

A treonina é um dos aminoácidos essenciais, o que significa que o nosso corpo não é capaz de produzi-la. Portanto, devemos obtê-la através da dieta. Ela desempenha um papel crucial na síntese de proteínas e na função imunológica (Nelson e Cox, 2022). Além disso, a treonina é fundamental para a formação de colágeno e elastina, proteínas que são essenciais para a saúde da pele e dos tecidos conectivos. Esse aminoácido também está envolvido no metabolismo lipídico e pode ser convertido em glicina e acetil-CoA, moléculas importantes para diversas vias metabólicas (Holanda *et al.*, 2015).

O ácido 2-amino-3-hidroxi-butanoico (L-treonina) foi identificado em 1930 por William Cumming Rose, sendo o último aminoácido essencial a ser descoberto. A síntese da treonina em estado puro foi realizada pela primeira vez por Herbert Edmund Carter, em 1935.

A forma L tem a seguinte fórmula molecular: $C_4H_9NO_2$ (Silva *et al.*, 2000), exemplificada na Figura 4. Esse aminoácido possui uma cadeia lateral que contém um grupo hidroxila (-OH), tornando-o polar e capaz de formar ligações de hidrogênio, o que contribui para a estrutura tridimensional das proteínas.

Figura 4 – Molécula da L-Treonina



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por um estudo de difração de raios X, Schoemaker (1950) determinou a estrutura cristalina e informações sobre as ligações de hidrogênio na L-treonina. O cristal é ortorrômbico, com quatro moléculas por célula unitária ($Z=4$), e pertence ao grupo espacial D_2^4 ($P2_1 2_1 2_1$)

(Shoemaker *et al.*, 1950). A L-treonina possui uma configuração zwitteriônica e as moléculas no cristal são mantidas por uma rede tridimensional de ligações de hidrogênio. Essas ligações envolvem os átomos de oxigênio carboxílico - um dos átomos de oxigênio carboxílico está ligado a um grupo hidroxila, e o outro a um grupo amino (Shoemaker *et al.*, 1950). O cristal de L-treonina já foi estudado em condições extremas, utilizando difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. Usando difração de raios X, (Janczak *et al.*, 1997) submeteram o material a baixas temperaturas e confirmaram que o cristal mantém a estrutura ortorrômbica até temperaturas próximas de 12 K. Já (Holanda *et al.*, 2015) realizaram estudos de espectroscopia Raman nos cristais de L-treonina, com a pressão variando até 28 GPa, identificando três transições de fase em 1,6 GPa, 9,2 GPa e 15,5 GPa. Tais transições também foram encontradas em um estudo teórico realizado por (Prazyan *et al.*, 2019).

2.3 Compostos de Coordenação

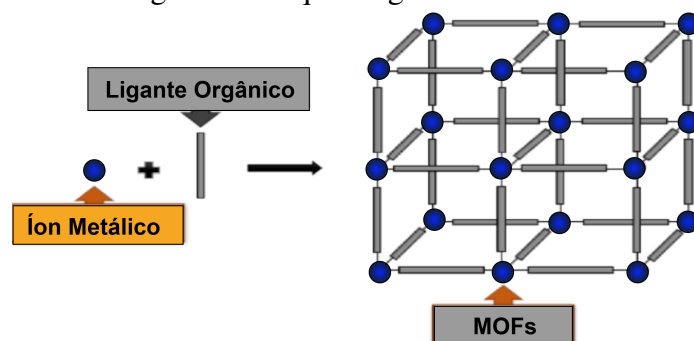
Os compostos de coordenação são formados por um átomo ou íon metálico central, cercado por um grupo de íons ou moléculas. A carga elétrica do composto resultante depende da carga do átomo central e dos íons e moléculas que o cercam. A formação da ligação ligante-metal pode ocasionar profundas mudanças nas propriedades observadas nos íons metálicos, como a sua capacidade de oxidação ou redução (Brown *et al.*, 2005).

Tais compostos de coordenação abrangem diversas classes de materiais, entre elas se destacam as redes metalorgânicas ou *metal-organic frameworks* (MOFs) que podem ser consideradas como um grupo dentro dos compostos de coordenação, visto que a natureza da interação metal-ligante é predominantemente covalente do tipo ácido/base de Lewis Cook *et al.* (2013), Lee *et al.* (2013), Batten *et al.* (2012).

Os MOFs são redes de coordenação contendo potenciais lacunas (poros), construída a partir de íons ou clusters metálicos interconectados por moléculas ou ligantes orgânicas (Zhou *et al.*, 2012). A Figura 5 contém a estrutura básica de uma MOF que se organiza por um processo de automontagem (*self assembly*) a partir de blocos chamados unidades de construção secundária (*secondary building units, SBUs*) formados por metais ou clusters metálicos interconectados por ligantes orgânicos (Yaghi *et al.*, 2003).

Geralmente, os compostos de coordenação são formados por metais de transição, mas outros elementos também podem formar tais composições (Maia, 2014). As moléculas ou íons que envolvem o íon metálico são os ligantes, que, na maioria dos casos, são ânions ou

Figura 5 – Esquema geral de um MOF



Fonte: Elaborado pelo autor.

moléculas polares. O fato de os metais de transição possuírem orbitais de valência livres, os torna- os ácidos de Lewis. Assim, os compostos de coordenação podem ser vistos como uma analogia da reação ácido-base de Lewis (Barros, 1992).

Na perspectiva de tal analogia, os ligantes são como uma base de Lewis, já a espécie central tem comportamento análogo a um ácido de Lewis. Dessa forma, a união entre o íon metálico e o ligante resulta no compartilhamento do par de elétrons do ligante. Assim, afirma-se que os ligantes se coordenam ao metal (Barros, 1992).

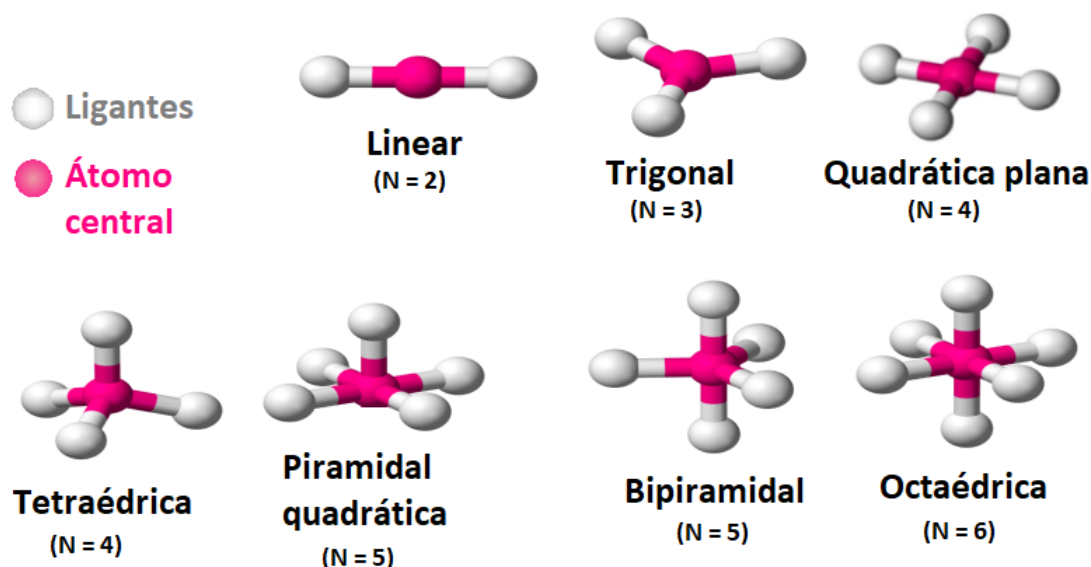
O número de ligantes que estão conectados ao átomo central de um complexo é chamado de Número de Coordenação (N). Esse número pode variar dependendo do tamanho e da carga do átomo central, bem como da natureza dos ligantes (Brown *et al.*, 2005). A geometria de coordenação de um complexo está diretamente relacionada ao seu número de coordenação, pois a disposição espacial dos ligantes ao redor do metal tende a minimizar a repulsão entre eles e a maximizar a estabilidade do sistema. A Figura 6 ilustra estruturas formadas para números de coordenação de 2 a 6.

Na química de coordenação, os ligantes podem ser classificados de várias maneiras, incluindo o número de pontos de ligação ao átomo central. Quando o ligante possui apenas um único ponto de ligação ao átomo central, ele é chamado de monodentado. Se o ligante possui dois pontos de ligação, ele é classificado como bidentado. Já os ligantes que possuem múltiplos pontos de ligação, são conhecidos como polidentados

2.3.1 Complexos metálicos de aminoácidos

Há algum tempo, vem sendo investigada a complexação de aminoácidos com metais de transição (Amirthaligam e Muralidharan, 1975). O interesse por esses complexos deve-se às suas propriedades ópticas, às aplicações em Óptica Não Linear (ONL) e à sua relevância

Figura 6 – Estruturas formadas para os os números de coordenação de 2 a 6.

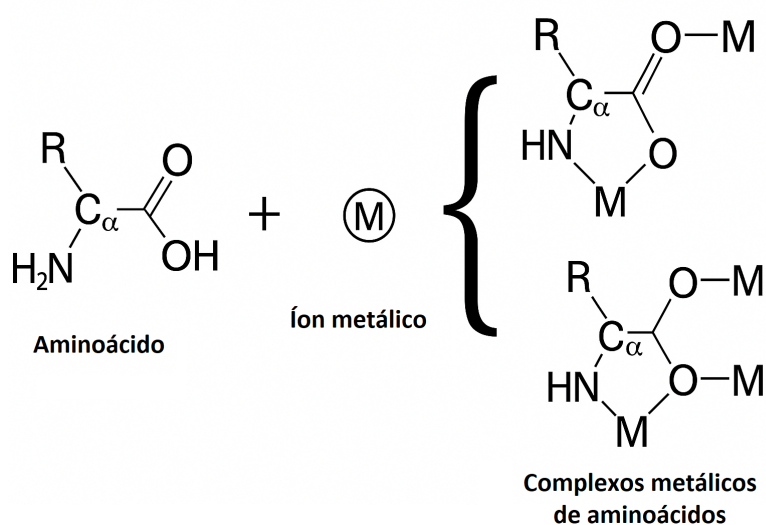


Fonte: Elaborado pelo autor.

biológica (Zhang *et al.*; Connor *et al.*; Moses *et al.*; Suresh; Abreu *et al.*, 2004, 1992, 2019, 2014, 2024).

Os aminoácidos apresentam grupos funcionais que podem atuar como doadores e receptores de prótons, conferindo-lhes uma natureza zwitteriônica. Essa característica é essencial na formação de complexos com metais de transição, pois possibilita interações de coordenação. Essa capacidade decorre da presença de grupos como o amino ($-\text{NH}_2$) e o carboxila ($-\text{COO}^-$), que atuam como ligantes, coordenando-se a íons metálicos e originando compostos de coordenação estáveis, conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Formação de complexos metálicos de aminoácidos



Fonte: Elaborado pelo autor.

A maioria dos complexos metálicos de aminoácidos apresenta íons metálicos coordenados ao átomo de nitrogênio do grupo amino e ao oxigênio do grupo carboxila de duas moléculas do ligante. No entanto, alguns aminoácidos possuem outros grupos funcionais em suas cadeias laterais que também favorecem a complexação com metais (Macedo *et al.*; Aguiar, 2024, 2019). A Figura 8 destaca os grupos funcionais de diferentes aminoácidos responsáveis pela coordenação com íons metálicos.

2.3.2 Estudos de complexos metálicos de amino ácidos em condições extremas

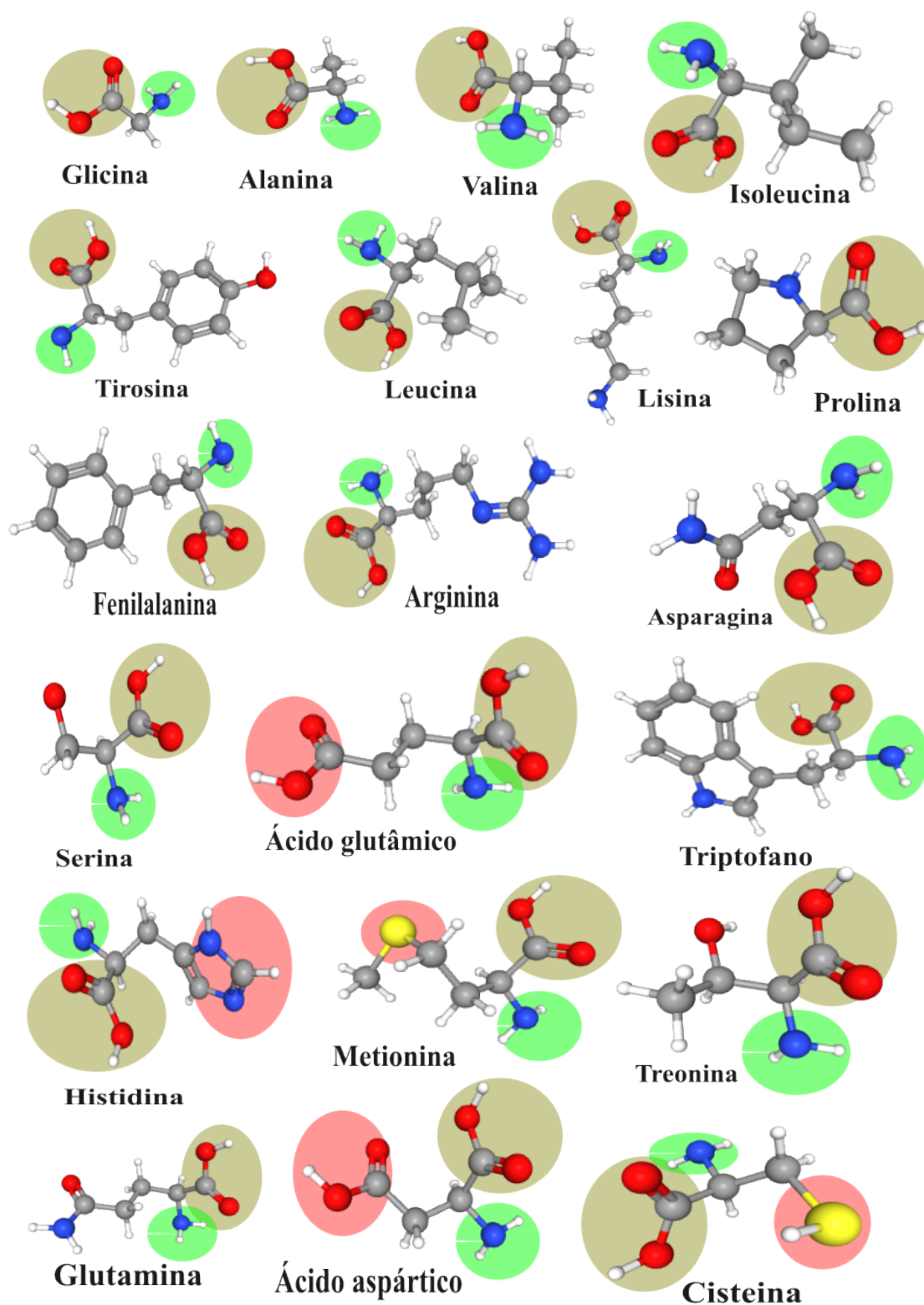
Muitos estudos têm sido realizados com complexos de aminoácidos e metais de transição. No entanto, a literatura ainda é escassa no que diz respeito à investigação desses complexos sob condições extremas, especialmente em altas pressões.

O complexo di-hidratado de diaqua bis(L-alaninato) níquel (II), cristalizado a partir do aminoácido L-alanina e do metal níquel (II), apresenta estrutura monoclinica com grupo espacial C_2 e parâmetros de rede $a = 20,366(9) \text{ \AA}$, $b = 6,503(3) \text{ \AA}$, $c = 9,768(3) \text{ \AA}$, e $\beta = 93,063(3)^\circ$ (Baldez *et al.*, 2019). Nessa amostra, foram realizados experimentos de difração de raios X em altas temperaturas e espectroscopia Raman em altas e baixas temperaturas. Os experimentos em altas temperaturas revelaram duas transições de fase: a primeira ocorre a 328 K (monoclinica, $P2_1$) e a segunda a 393 K (monoclinica, C_22/c), ambas relacionadas à perda das moléculas de água (Baldez *et al.*, 2019). Em baixas temperaturas, a espectroscopia Raman indicou que o material permanece estruturalmente estável da temperatura ambiente até 10 K (Baldez *et al.*, 2019).

Um estudo de espectroscopia Raman em altas pressões foi realizado no complexo de β -alaninato de níquel (II), cristalizado com estrutura triclinica e grupo espacial $P1$, e com os parâmetros de rede : $a = 5,186(1) \text{ \AA}$, $b = 5,964(1) \text{ \AA}$, $c = 10,328(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 88,65(2)^\circ$, $\beta = 78,32(2)^\circ$, $\gamma = 67,71(1)^\circ$ (Aguiar, 2019). O material foi submetido a pressões variando entre a pressão ambiente e 9,0 GPa. Durante o processo de compressão, foram observadas alterações significativas nos modos vibracionais Raman, indicando a ocorrência de duas transições de fase em torno de 1,3 GPa e 3,5 GPa. Essas transições sugerem modificações estruturais e conformacionais no arranjo cristalino, possivelmente relacionadas ao rearranjo das ligações intermoleculares e à reorganização da rede cristalina sob compressão (Aguiar, 2019).

O cristal do bis(L-alaninato) cobre (II) monoidratado pertence ao grupo espacial $P2_1$, com duas moléculas por célula unitária ($Z = 2$) e parâmetros de rede: $a = 9,1681(48) \text{ \AA}$,

Figura 8 – Possíveis sítios de coordenação para os 20 aminoácidos proteicos



Fonte: Elaborado pelo autor.

$b = 5,0462(34) \text{ \AA}$, $c = 9,5329(68) \text{ \AA}$, $\beta = 94,5715(02)^\circ$, e volume $V = 439,61(74) \text{ \AA}^3$ (Oliveira *et al.*,). O cristal foi investigado por espectroscopia Raman e difração de raios X com radiação síncrotron em função da pressão. Os espectros Raman apresentaram alterações em torno de

2,0 e 6,0 GPa, afetando principalmente os modos de deformação e alongamento das unidades envolvendo o átomo de cobre. Usando o método de Le Bail, os padrões de difração foram ajustados mantendo a simetria monoclinica e o grupo espacial $P2_1$ até 20,1 GPa (Oliveira *et al.*,).

O bis(L-histidinato) de níquel (II) monohidratado apresenta estrutura monoclinica com grupo espacial $P2_1$, $Z = 4$, e parâmetros de rede: $a = 29,406(4) \text{ \AA}$, $b = 8,2675(9) \text{ \AA}$, $c = 6,3136(6) \text{ \AA}$ e $\beta = 90,01(1)^\circ$ (MAIA *et al.*, 2018). Medidas de espectroscopia Raman sob altas pressões indicaram duas transições de fase: a primeira entre 0,4 e 0,8 GPa, e a segunda entre 2,6 e 3,2 GPa (MAIA *et al.*, 2018).

O tris(glicinato) de cromo (III) monohidratado cristaliza em sistema monoclinico com grupo espacial $P2_1/c$ e $Z = 4$ (Rodrigues *et al.*, 2022). Os parâmetros de rede refinados são: $a = 6,2601(5) \text{ \AA}$, $b = 14,6455(4) \text{ \AA}$, $c = 12,2735(3) \text{ \AA}$, $\beta = 100,41(3)^\circ$ e volume $V = 1106,74(6) \text{ \AA}^3$. Medidas de difração de raios X com variação de temperatura no intervalo de 473–12 K revelaram o aparecimento e desaparecimento de picos nos padrões de difração entre 373–393 K e entre 120–220 K, confirmando duas transições de fase: uma estrutural (alta temperatura) e outra conformacional (baixa temperatura).

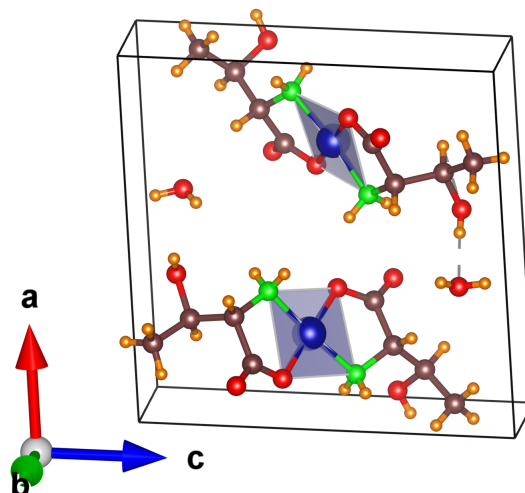
O complexo de L-treonina com níquel (II) dihidratada apresenta fórmula química $\text{Ni(II)(L-treoninato)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e cristaliza no sistema ortorrômbico, pertencente ao grupo espacial $C222_1$ (Macedo *et al.*, 2024). As dimensões da célula unitária são: $a = 5.7645(1) \text{ \AA}$, $b = 10.1483(2) \text{ \AA}$, $c = 22.2144(5) \text{ \AA}$, com volume $V = 1299.54(4) \text{ \AA}^3$. Medidas de difração de raios X em pó, realizadas em função da temperatura sob atmosfera de ar, revelaram uma transformação de fase em torno de 130°C , atribuída à desidratação do complexo. Em ambiente de vácuo, observou-se comportamento semelhante, com a transformação ocorrendo a uma temperatura inferior, por volta de 80°C , devido à remoção facilitada da água.

2.3.3 O bis(L-treoninato de cobre (II) monohidratado

O bis(L-treoninato de Cobre (II))· H_2O foi apresentado pela primeira vez por (Amirthaligam e Muralidharan, 1975). O cristal é monoclinico, pertence ao grupo espacial $P2_1$, com parâmetros de rede: $a = 4,8276 \text{ \AA}$, $b = 10,2641 \text{ \AA}$, $c = 11,8225 \text{ \AA}$, $\beta = 99,303^\circ$. O cristal possui duas moléculas por célula unitária ($Z=2$) e 36 átomos por molécula, como ilustrado na Figura 9. A geometria de coordenação ao redor do átomo de cobre é tetraédrica, com o íon metálico coordenando duas moléculas de treonina de forma estável e simétrica (Amirthaligam e

Muralidharan, 1975).

Figura 9 – Célula unitária do bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado



Fonte: Elaborado pelo autor.

Análises estruturais, ópticas, elétricas, térmicas e mecânicas do bis(L-treoninato) de Cobre (II) já foram realizadas por Rizzi (Rizzi *et al.*, 2000) e (Subhashini *et al.*, 2016) para verificar a possibilidade de aplicação do cristal em óptica não linear. Com a confirmação da geração de segundo harmônico, tais trabalhos indicam o potencial do material para aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Ainda no contexto de possíveis aplicações tecnológicas, (Oliveira Neto *et al.*, 2019) produziram filmes finos cristalinos formados por cristais de L-treonina complexados com íons Cu^{2+} dispersos em uma solução de galactomanana (Gal).

O bis(L-treoninato) de Cobre (II) Monohidratado já foi estudado em altas temperaturas. Utilizando técnicas de difração de raios X (DRX) em função da temperatura, (OLIVEIRA NETO *et al.*, 2019) confirmaram uma transformação de fase do material, que originalmente pertencia ao grupo espacial $P2_1$ e, a temperaturas próximas de $180\text{ }(^{\circ})\text{C}$, passando a pertencer ao grupo espacial $P121$.

2.4 Espalhamento Raman

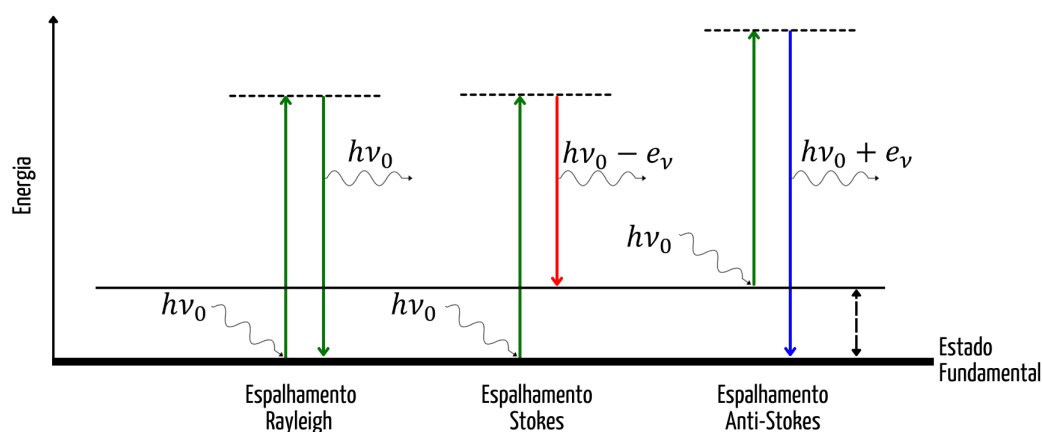
A espectroscopia Raman começou em 1928, quando C.V. Raman e K.S. Krishnan observaram a mudança de frequência da luz espalhada por moléculas. Esse fenômeno, que agora leva o nome de Raman, rendeu a C.V. Raman o Prêmio Nobel de Física em 1930 (Long, 1977). Desde então, a técnica passou por várias evoluções, especialmente com o advento dos lasers nas décadas de 1960 e 1970, que proporcionaram uma fonte de luz mais intensa e coerente para

estudos mais detalhados.

O espalhamento Raman é um fenômeno no qual a luz interage com as moléculas de um material e sofre uma mudança de energia que corresponde às vibrações e rotações das moléculas (Long, 1977). Ao incidir uma radiação monocromática de energia $h\nu_0$ sobre uma amostra, a maior parte da luz é espalhada sem mudança de energia (espalhamento elástico ou Rayleigh) (Sala, 2008). No entanto, uma pequena fração da luz é espalhada com um deslocamento de energia, maior ou menor, do que a energia da radiação incidente (Espalhamento Raman ou espalhamento inelástico) (Sala, 2008).

No espalhamento Rayleigh, um fóton contendo uma energia $h\nu_0$ incide na molécula que está no nível fundamental. Após a interação, a molécula passa para um estado intermediário e retorna ao estado fundamental sem alterar a energia do fóton. No entanto, quando ocorre uma mudança de energia no fóton espalhado, temos um tipo diferente de fenômeno. Esse fenômeno é chamado de espalhamento inelástico ou espalhamento Raman, que é dividido em Raman Stokes, quando a frequência espalhada é menor do que a frequência incidente, e Raman anti-Stokes, quando a frequência espalhada é maior do que a frequência incidente.

Figura 10 – Representação esquemática do Espalhamento Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes)



Fonte: Elaborado pelo autor.

No caso em que a molécula no seu estado fundamental sofre uma interação de um fóton com energia $h\nu_0$, ela passa para um estado virtual, que não é um estado estacionário dessa molécula e, em seguida, decai para um estado excitado de energia e_v . Assim, o fóton espalhado terá energia menor que o fóton incidente. A essa configuração se dá a denominação de espalhamento Raman Stokes. É possível que o fóton interaja com moléculas, que podem já encontra-se vibrando no primeiro nível de energia. Essas moléculas irão para uma configuração

de energia virtual e decairão para o estado fundamental. Com isso, a diferença de energia é cedida ao fóton, que será espalhado com energia $h\nu_0 + e_v$. A esse fenômeno se dá a denominação de espalhamento Raman anti-Stokes.

2.4.1 Teoria clássica do Espalhamento Raman

O espalhamento Raman está relacionado com a variação do momento de dipolo elétrico induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente. O vetor do momento de dipolo elétrico induzido \vec{P} pode ser expresso conforme (Sala, 2008):

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

Em que, α é a polarizabilidade que pode ser vista como a maior ou a menor deformação da nuvem de elétrons da molécula pelo campo elétrico \vec{E} da radiação incidente. De modo mais geral podemos escrever:

$$\begin{cases} P_X = \alpha_{XX}E_X + \alpha_{XY}E_Y + \alpha_{XZ}E_Z \\ P_Y = \alpha_{YX}E_X + \alpha_{YY}E_Y + \alpha_{YZ}E_Z \\ P_Z = \alpha_{ZX}E_X + \alpha_{ZY}E_Y + \alpha_{ZZ}E_Z \end{cases} \quad (2.2)$$

Como a intensidade do campo elétrico, da onda eletromagnética varia com o tempo, podemos escrever \vec{E} como:

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

Considerando um sistema em que a molécula pode vibrar, mas não girar, então os núcleos da molécula podem vibrar em torno de suas posições de equilíbrio. Com essas vibrações moleculares causadas pela radiação incidente na molécula, ocorre uma variação na polarizabilidade, sendo possível expressar o tensor de polarizabilidade α em função das coordenadas de equilíbrio q , por uma série de Taylor, obtendo:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (2.4)$$

Vamos considerar que a coordenada q é descritos por:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.5)$$

Substituindo 2.4, 2.3 e 2.5 na equação 2.1, temos:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.6)$$

Usando a identidade trigonométrica: $\cos(a) \cdot \cos(b) = \frac{1}{2} \{ \cos(a+b) - \cos(a-b) \}$, temos:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (2.7)$$

Portanto, podemos observar que o primeiro termo da equação anterior corresponde ao espalhamento Rayleigh (ou elástico), que contém somente a frequência da radiação incidente sem nenhuma alteração. No segundo termo, temos o espalhamento Raman anti-Stokes, em que a frequência final é maior que a incidente, porque a frequência final é a soma da frequência incidente com a frequência da vibração da molécula. Para o terceiro termo, temos o espalhamento Raman Stokes, em que a frequência final é menor que a incidente, pois a frequência final é a diferença entre a frequência incidente e a frequência de vibração da molécula. No entanto, para que esses dois últimos termos existam, é necessário que $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$, ou seja, para ocorrer o espalhamento Raman, o tensor de polarizabilidade α deve variar com a posição de equilíbrio durante a vibração da molécula.

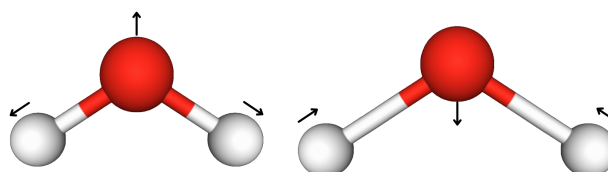
2.5 Vibrações Moleculares

As moléculas consistem em átomos que têm uma certa massa e que estão conectados por ligações elásticas e, por consequência, podem realizar movimentos periódicos, denominados como vibrações moleculares. Todos os movimentos dos átomos em uma molécula em relação uns aos outros são uma superposição dos chamados modos normais de vibração, nos quais todos os átomos vibram com a mesma fase e frequência normal. A quantidade de modos normais está relacionada com os graus de liberdade da molécula, que, por sua vez, correspondem aos graus de liberdade de cada átomo individualmente. Sendo assim, uma molécula que possui N átomos tem $3N$ graus de liberdade, que estão relacionados às coordenadas cartesianas. Nas moléculas em que os átomos estão dispostos em uma linha reta (moléculas lineares), existem

somente dois graus para rotação e três graus para translação, resultando em $2N - 5$ graus de liberdade. Para moléculas não lineares, é necessário considerar que existem três graus de liberdade que descrevem rotações e três graus que descrevem translações, resultando em $3N - 6$ graus de liberdade. Os modos normais de vibração podem ser divididos em duas categorias: as deformações axiais ou estiramento (*stretching*) e as deformações angulares ou dobramentos (*bending*).

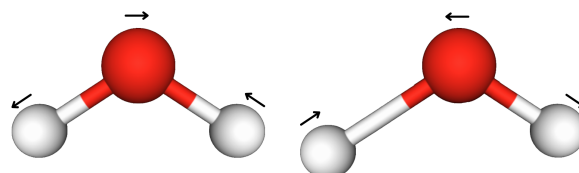
As vibrações axiais acontecem no eixo de ligação, alterando a distância de interação atômica da molécula. As deformações de estiramento podem ocorrer de duas formas distintas em relação ao eixo de ligação: simétrica ν_s ou ν , quando os átomos em uma ligação se movem de maneira sincronizada, aproximando-se ou afastando-se; e antissimétrica ν_{AS} , quando os átomos em uma ligação se movem em direções opostas em relação ao outro. As Figuras 11 e 12 exemplificam as vibrações de estiramento de moléculas não lineares.

Figura 11 – Estiramento Simétrico



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 12 – Estiramento Antissimétrico

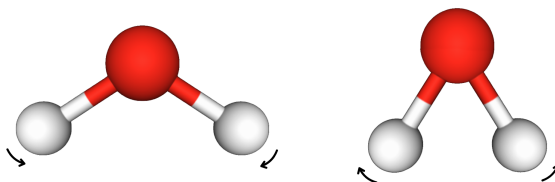


Fonte: Elaborado pelo autor.

As deformações angulares (δ), podem ocorrer no plano ou fora do plano molecular. As deformações angulares que ocorrem no plano são denominadas como corte ou *scissoring* (δ_s), e *rocking* (r). No modo de deformação do tipo corte (δ_s), os átomos na ligação se movimentam

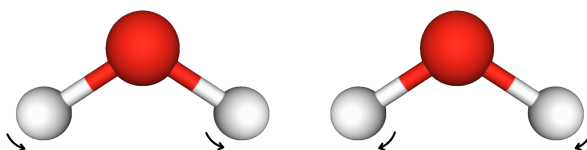
na direção da mudança de ângulo, como exemplificado na Figura 13. No modo de deformação do tipo *Rocking* (r), os átomos oscilam em fase sem mudar o ângulo da ligação, como apresentado na Figura 14.

Figura 13 – Dobramento Scissoring



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 14 – Dobramento Rocking

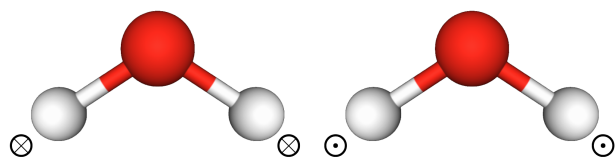


Fonte: Elaborado pelo autor.

As vibrações de torção ou (τ) e balanço ou *wagging* (ω), são deformações angulares que ocorrem fora do plano. No *wagging* (ω), os átomos se movem acima e abaixo do plano simultaneamente em relação ao átomo central. Nas torções (τ), um átomo move para cima e outro se movimenta para baixo do plano em relação ao átomo em comum. As Figuras 15 e 16 apresentam as vibrações de deformação angular que ocorrem fora do plano.

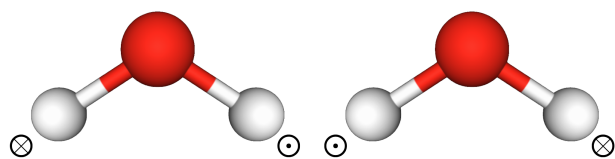
Além das vibrações de estiramento e de deformação angular, existe também a vibração de “torção angular” (ρ). Nessa vibração, os ângulos e as distâncias atômicas não se alteram e os átomos giram em torno de um eixo que passa pelo centro da molécula, como ilustrado na Figura 17.

Figura 15 – Dobramento Wagging



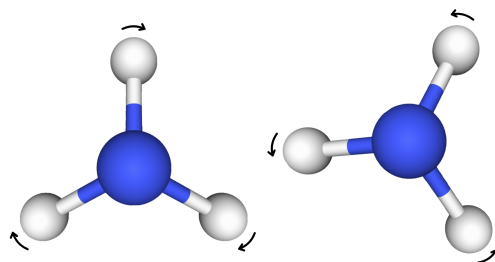
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16 – Dobramento Twisting (Torção)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 – Dobramento do tipo Torção angular



Fonte: Elaborado pelo autor.

3 METODOLOGIA

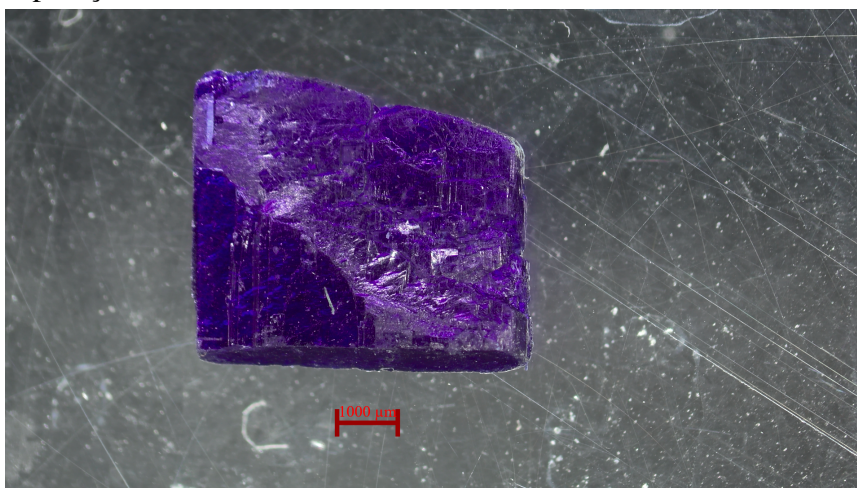
3.1 Síntese e Crescimento de Cristais

O cristal de bis(L-Treoninato de Cobre (II)) monohidratado utilizado neste trabalho é o mesmo utilizado na referência (OLIVEIRA NETO *et al.*, 2019). O seu processo de síntese foi o mesmo apresentado nessa referência. O cristal foi sintetizado pela técnica de evaporação lenta do solvente.

Inicialmente, foram utilizados dois compostos de partida: L-Treonina e cloreto de cobre (II) dihidratado, em proporções molares de 2:1, respectivamente. Os materiais foram solubilizados em 15 mL de água deionizada sob agitação constante de 240 rpm até a solubilização completa dos solutos. Posteriormente, misturaram-se as duas soluções e ajustou-se o pH para 5.8 utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 M.

A solução formada ficou por um período de 300 minutos em agitação magnética para total homogeneização do material. Feito isso, filtrou-se a solução resultante e cobriu-se com filme de policloreto de vinila (PVC). Com furos para permitir a evaporação, deixou-se a solução em repouso na sala adaptada para crescimento de cristais em temperatura constante de 25° C. Após 30 dias, os cristais foram retirados da solução. A Figura 18 mostra o cristal obtido pelo processo descrito.

Figura 18 – Cristal de bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratado obtido pelo método de evaporação lenta do solvente.

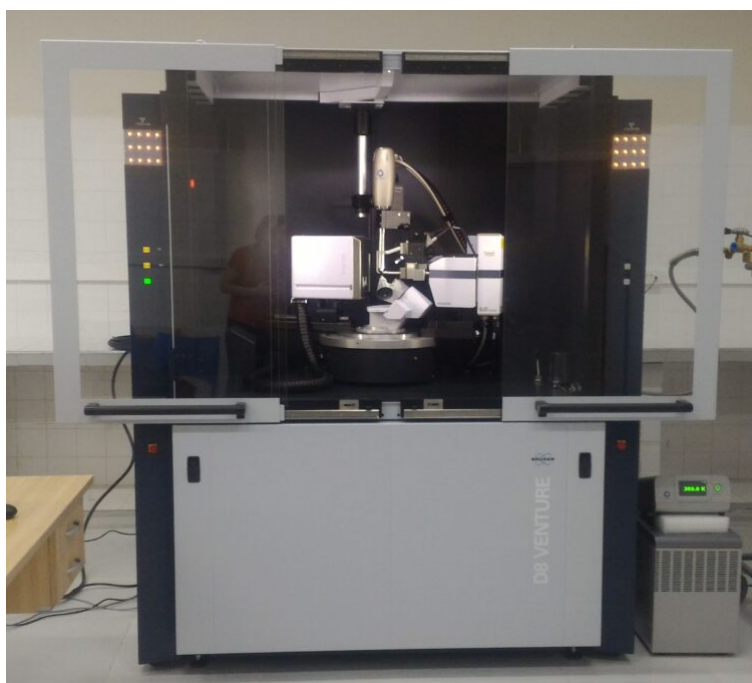


Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

3.2 Medidas de difração de raios-X no monocristal

Para confirmar a estrutura, foi efetuada uma medida de difração de raios-X de monocristal em temperatura ambiente. A medida foi feita usando um difratômetro modelo D8 Venture da Bruker equipado com um detector Photon II Kappa e utilizando radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$), como descrito na figura 19. O software APEXII foi usado para coleta de dados e determinação da cela unitária. A redução de dados foi executada pelo pacote Bruker SAINT. A estrutura foi resolvida usando o programa SHELXL e refinada pelo método dos mínimos quadrados no programa SHELXT, dentro da interface gráfica do programa OLEX2. As representações da estrutura foram geradas utilizando os programas Vesta e Mercury.

Figura 19 – Difratômetro de raios-X de monocristal D8 Advance da Bruker.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

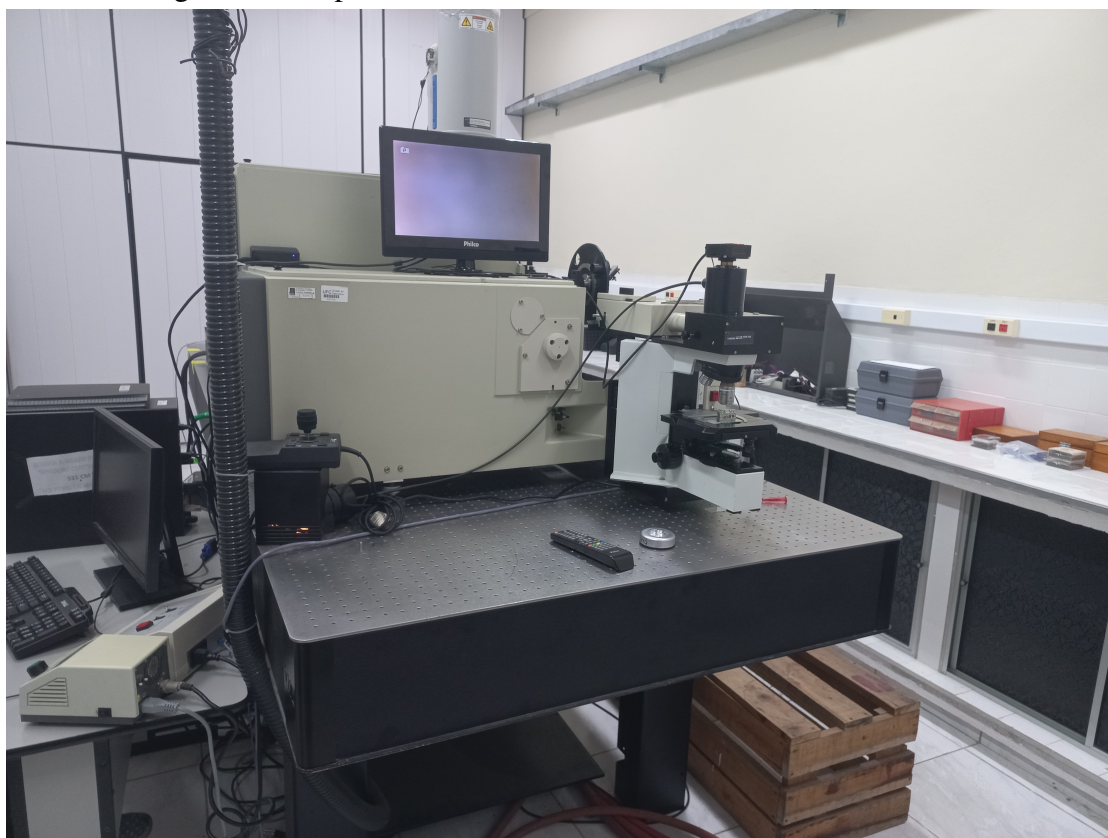
3.3 Experimentos de espectroscopia Raman

Nesta seção, será apresentada o aparato experimental usado para realização das medidas de espectroscopia Raman.

3.3.1 Medidas de espectroscopia Raman à pressão ambiente

As medidas de espectroscopia Raman em condições ambientes foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional (LEVM) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). Foi utilizado um espectrômetro T64000 da Horiba Jobin Yvon, com resolução de 2 cm^{-1} , equipado com um detector CCD (Charge-Coupled Device) resfriado a nitrogênio líquido. A lente usada no microscópio tem distância focal ($f_D=20,5\text{ mm}$) com abertura numérica ($NA = 0,35$). Sendo utilizado um laser de criptônio, de modelo Coherent 70c, para a emissão de luz com comprimento de onda de $514,5\text{ nm}$, como fonte de excitação, com potência do laser configurada em 120 mw . A Figura 20 mostra o aparato experimental utilizado para obtenção dos espectros Raman à temperatura ambiente em um intervalo espectral de $80\text{ a }3400\text{ cm}^{-1}$, dividido em 4 grades de difração, com três acumulações cada, sendo cada acumulação com duração de 90 segundos.

Figura 20 – Espectrômetro Raman T64000 da Horiba Jobin Yvon



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

3.3.2 Experimentos de espectroscopia Raman em altas pressões

O experimento para a obtenção dos espectros do Bis(L-Treoninato de Cobre (II)) em altas pressões foi realizado no Laboratório de Altas Pressões do Departamento de Física da UFC. O cristal foi estudado com a pressão variando até 6,4 GPa, utilizando instrumentos necessários para o aumento e controle da pressão hidrostática. Para a obtenção dos espectros em altas pressões, foi usado um espectrômetro Witec Alpha 300R.

Os espectros Raman foram obtidos com uma lente objetiva Nikon CFI Achromat (20x, NA = 0,25). O sistema é equipado com um espectrômetro UHTS 300 baseado em lentes, conectado por uma fibra óptica multimodo, e conta com um Dispositivo de Carga Acoplada (CCD) refrigerado termicamente e um CCD multiplicador de elétrons.

Para essas medidas, foi utilizada uma grade de difração de 1800 linhas/mm e as energias (comprimentos de onda) dos lasers utilizados para excitar os espectros, foram 2,33 eV (532 nm). Os experimentos foram realizados usando uma lente objetiva de 20x (abertura numérica NA = 0,35), e a potência do laser foi de 3,0 mW. O sistema foi calibrado com o pico Raman característico do silício, observado em $520,7\text{ cm}^{-1}$.

Figura 21 – Espectrômetro Witec Alpha 300R

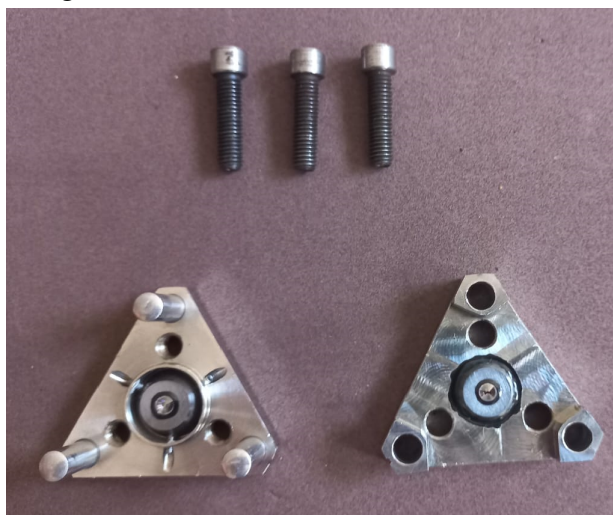


Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

Para aplicar altas pressões na amostra, foi utilizada uma célula de bigorna de diamante Merrill-Bassett Diamond Anvil Cell (DAC) do tipo parafuso, conforme ilustrado na Figura 22.

Esse tipo de célula de pressão consiste em dois diamantes com superfícies planas (Merrill e Bassett, 1974) . Cada diamante é preso a um suporte de metal. Ao encaixar os suportes, eles prendem as duas partes da célula e, ao apertar os três parafusos da célula de 10 em 10 graus, é possível comprimir os diamantes e aumentar a pressão dentro do sistema.

Figura 22 – Célula de bigornas de diamantes Merril-Bassett Diamond Anvil Cell (DAC).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

Entre cada uma das faces da célula de pressão é colocada uma gaxeta de aço inoxidável, com um orifício de aproximadamente $150\ \mu\text{m}$, formando uma cavidade capaz de conter um pequeno cristal, um rubi para calibração da pressão e um fluido transmissor de pressão. O esquema geral para a realização das medidas de espectroscopia Raman em função da pressão é mostrado na Figura 23.

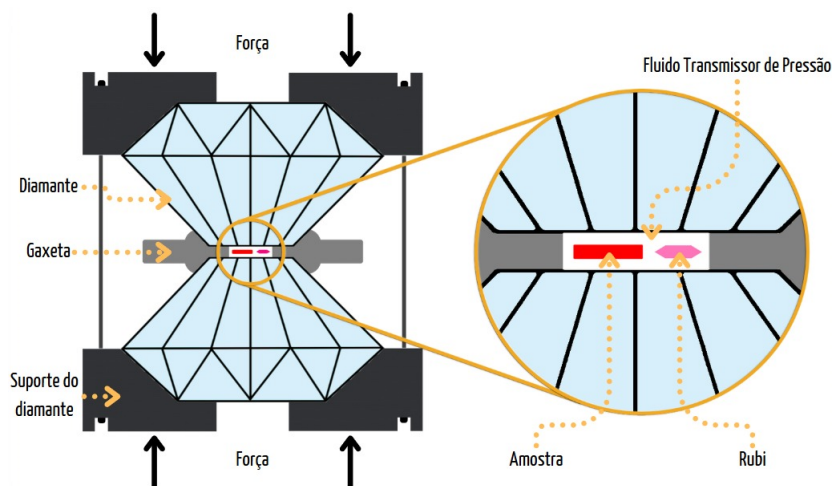
O Nujol foi o fluido utilizado como meio transmissor de pressão, garantindo que a pressão seja a mesma em todos os pontos do interior da célula. Segundo (KLOTZ *et al.*, 2009), esse óleo mineral tem um limite de pressão hidrostática em torno de 7,5 GPa.

A calibração da pressão no interior da cavidade foi realizada utilizando a técnica da luminescência do rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$). Essa técnica foi introduzida por Forman, que mostrou que as linhas de luminescência do rubi R_1 e R_2 se deslocam de forma linear, em função da pressão. Tal linearidade é mantida até, aproximadamente, 30 GPa (Forman *et al.*, 1981). Dessa forma, podemos determinar o valor da pressão aplicada no interior da célula usando a seguinte equação:

$$P(\omega) = \frac{\omega_{Ri} - \omega_{Ri}^0}{7,535} \quad (3.1)$$

Em que ω_{Ri} é o número de onda (medido em cm^{-1}) da respectiva linha Ri em uma

Figura 23 – Esquema do interior da célula de pressão.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

pressão P_i qualquer, e ω_{Ri}^0 é o número de onda da linha Ri à pressão ambiente.

3.4 Cálculos Computacionais

3.4.1 Cálculos na molécula

Após a confirmação da estrutura da amostra, foi realizado o cálculo computacional para otimização geométrica e obtenção do espectro Raman do sistema. Os cálculos foram efetuados com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que se caracteriza como um método de primeiros princípios, exigindo o mínimo de dados experimentais para ser executado. Os cálculos DFT foram realizados utilizando o pacote computacional ORCA (Neese, 2018).

A literatura apresenta uma ampla variedade de trabalhos de complexos metálicos de aminoácidos, nos quais a abordagem mais comum para cálculos DFT emprega o funcional B3LYP com correção de dispersão D3, em conjunto com a base 6-31++G(d,p) para os átomos orgânicos C, H, N e O (Chetry *et al.*, 2022). Para o átomo metálico, no entanto, são utilizadas bases distintas. As bases mais frequentemente empregadas para metais de transição incluem def2-TZVP e LANL2DZ (Chetry *et al.*; Maia *et al.*, 2022, 2013). No presente estudo, ambas as bases não apresentaram resultados satisfatórios para o complexo bis(L-treoninato de cobre(II)). Na Tabela 3 estão listadas as diferentes tentativas de otimização da estrutura do complexo, assim como os erros apresentados em cada uma delas.

Tabela 3 – Tentativas de otimização da molécula isolada, com seus respectivos parâmetros e resultados

Base/Otimização	ΔE	Modificação	Problemas
def2-tzvp	0,00	Sem modificações	Frequência negativa
def2-tzvp	47407,18	Adição de ligações de oxigênio	Frequência negativa
aug-ANO-pVTZ	47487,19	Sem modificações	Frequência negativa
cc-pVTZ	47489,56	Sem modificações	—
LANL2DZ	47519,51	Sem modificações	Frequência negativa
def2-tzvp	47824,11	Adição de cargas	Deformação da molécula
def2-tzvp	51357,61	Modificação na molécula	Deformação da molécula

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

Assim como descrito em estudos envolvendo complexos de aminoácidos com metais, foi empregado o funcional B3LYP com correção de dispersão D3, utilizando a base 6-31++G(d,p) para os átomos orgânicos: C, H, N e O. Para o átomo de cobre, aplicou-se a base cc-pVTZ, em conjunto com o modelo de polarização contínua (PCM), visando simular os efeitos do solvente aquoso (Peng *et al.*, 2023). Os cálculos foram realizados para uma molécula isolada, abrangendo a otimização da geometria e o cálculo das frequências vibracionais. A classificação dos modos vibracionais foi realizada com base na distribuição da energia potencial (PED), utilizando o programa vibAnalysis (Teixeira e Cordeiro, 2018).

3.4.2 Cálculos no cristal

Os cálculos teóricos para estrutura do Bis(L-treoninato de cobre (II)) em condições ambientes foram realizados utilizando a Teoria do Funcional de densidade (DFT). O programa CASTEP (Clark *et al.*, 2005) foi usado com a estrutura computacional do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP). Foi utilizada a aproximação GGA (Generalized Gradient Approximation) com o funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) (Perdew *et al.*, 1996). A estrutura cristalina inicial foi baseada nas informações cristalográficas do cristal (CIF - Crystallographic Information File). Além disso, foi usado dois tipos de correção

para o funcional PBE: Grimme (Perdew *et al.*, 1996) e TS(Grimme, 2004) (Tkatchenko and Scheffler) (Tkatchenko e Scheffler, 2009). Essas correções permitem uma melhor aproximação e convergência para o cálculo ao comparar com valores experimentais, uma vez que é levado em conta aproximações para as interações de van der Waals. Os espectros simulados foram plotados usando um formato de linha Lorentziana, com larguras totais na metade do máximo de 10 cm^{-1} . Foi utilizado o programa BIOVIA Materials Studio para a análise das interações intermoleculares do cristal (DASSAULT SYSTEMES, 2025).

4 RESULTADOS

4.1 Análise Estrutural do bis(L-treoninato de Cobre(II)) Monohidratado

Para confirmar a estrutura cristalina do material, foi realizada a medida de raio-X no monocristal. O experimento foi feito utilizando o Advanced D8 da Bruker, confirmando a estrutura do cristal como monoclínica e do grupo espacial $P2_1$, com os seguintes parâmetros de rede: $a = 11,3276 \text{ \AA}$, $b = 10,2641 \text{ \AA}$, $c = 11,8225 \text{ \AA}$ e $\beta = 99,303^\circ$. Os resultados obtidos foram compatíveis com a literatura. Na Tabela 4, temos um comparativo dos parâmetros da rede cristalina e volume da célula, obtidos por três trabalhos que realizaram estudos estruturais do bis(L-treoninato) de Cobre (II) monohidratado.

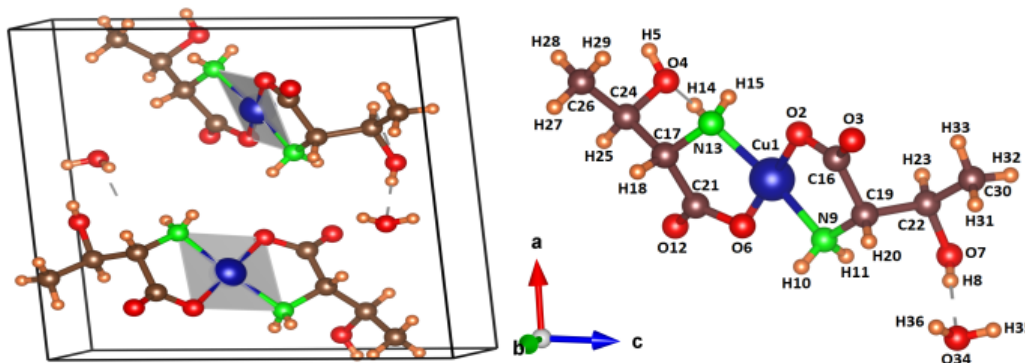
Tabela 4 – Dados cristalográficos Do bis(L-treoninano) de cobre(II) Monohidratado

Parâmetro	(Amirthaligam e Muralidharan, 1975)	(Rizzzi <i>et al.</i> , 2000)	(Subhashini <i>et al.</i> , 2016)
$a \text{ (\AA)}$	11,02	11,10	11,11
$b \text{ (\AA)}$	4,90	4,89	4,80
$c \text{ (\AA)}$	11,11	11,21	11,21
$\beta \text{ (}^\circ\text{)}$	93,5	94,35	94,45
Volume (\AA^3)	606,6	606,9	606,0

Fonte: Elaborada pelo autor.

O cristal é mantido por uma geometria tetraédrica, com a formação de um plano contendo quatro átomos, dois átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio, bem como o átomo de cobre fora do plano, conforme ilustrado na Figura 24.

Figura 24 – Célula unitária e molécula do bis(L-treoninato de cobre (II)) Monohidratado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As moléculas de água dentro da célula unitária atuam como receptoras e doadoras,

proporcionando a formação de ligações de hidrogênio do tipo C–H ··· O, O–H ··· O e principalmente N–H ··· O (Amirthaligam e Muralidharan, 1975). Na Tabela 5 temos as ligações de hidrogênio do cristal, responsáveis por manter o sistema estável.

Tabela 5 – Ligações de Hidrogênio do bis(L-treoninato) de cobre(II) Monohidratado.

(D)	(H)	(R)	Ligação D–H	Ligação H–R	Ligação D–R	Ângulos D–H...R
N9	H10	O6	0,89	2,25	2,97	138
N9	H11	O7	0,89	2,35	2,81	113
N9	H11	O12	0,89	2,59	3,25	132
N13	H14	O4	0,89	1,99	2,86	166
O4	H5	O3	0,82	2,00	2,77	159
O7	H8	O34	0,82	1,91	2,73	176
N13	H15	O7	0,89	2,36	2,78	109
O34	H35	O4	0,85	2,07	2,90	165
O34	H16	O12	0,85	2,25	2,90	134
C17	H18	O34	0,98	2,47	3,36	152
C24	H25	O12	0,98	2,55	2,90	101
C30	H33	O3	0,96	2,54	3,07	115

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

Os parâmetros estruturais moleculares obtidos com as medidas de difração de raios x no monocristal e os valores teóricos obtidos pela otimização da estrutura no cálculo DFT realizado na molécula, são mostrados na Tabela 6. De modo geral, os valores dos parâmetros estruturais calculados e experimentais apresentaram uma boa concordância.

Tabela 6 – Valores calculados e experimentais do comprimento das ligações, ângulos das ligações e ângulos diedrais constituintes do bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado

Comprimento de ligação			Ângulo de ligação			Ângulos diedrais		
Átomos	Exp.	Cal.	Átomos	Exp.	Cal.	Átomos	Exp.	Cal.
O1–Cu0	1,96	1,96	O1–Cu0–N8	84,13	83,79	C15–O1–Cu0–C20	162,57	174,14
O5–Cu0	1,96	1,95	O5–Cu0–C20	25,06	24,81	C15–O1–Cu0–N8	1,98	8,65
N8–Cu0	1,98	2,01	O5–Cu0–N12	83,95	84,14	C20–O5–Cu0–N12	-7,34	-11,76
N12–Cu0	1,98	2,00	O1–Cu0–C15	24,57	24,99	O2–C15–Cu0–O1	31,34	19,68
C18–C15	1,53	1,54	O1–C15–O2	124,23	124,28	C18–N8–Cu0–C15	-13,56	-18,8
C18–N8	1,48	1,48	Cu0–C15–O2	162,36	163,21	C25–C23–C16–N12	-74,48	-66,15

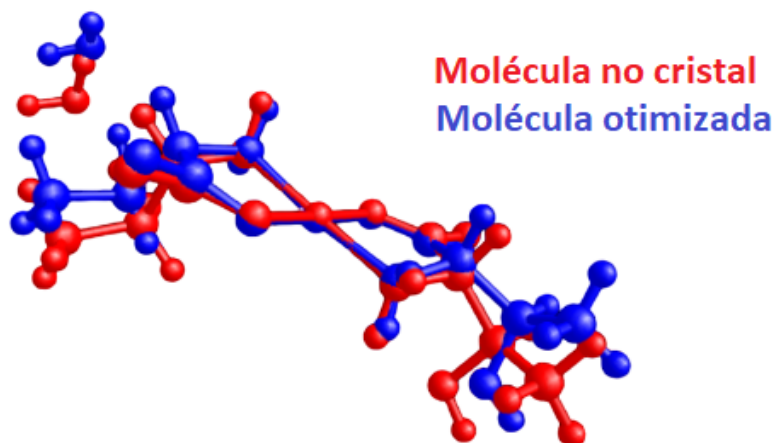
Comprimento de ligação			Ângulos de ligação			Ângulos diedrais		
Átomos	Exp.	Cal.	Átomos	Exp.	Cal.	Átomos	Exp.	Cal.
C20-C16	1,53	1,55	O1-C15-C18	117,32	115,49	H10-N8-Cu0-C15	-134,25	-140,04
C20-O11	1,23	1,24	Cu0-C15-O1	40,09	39,68	C18-N8-Cu0-O5	167,73	158,37
C20-O5	1,29	1,30	Cu0-C15-C18	77,88	76,17	C18-N8-Cu0-C20	175,00	164,04
C21-C18	1,54	1,55	Cu0-C20-O11	162,01	162,91	C16-N12-Cu0-O1	-154,39	-160,66
C23-O3	1,43	1,44	O6-C21-C29	110,66	111,76	O1-C15-Cu0-N12	-6,59	10,07
C25-C23	1,52	1,53	Cu0-N12-C16	107,62	109,53	C18-C15-Cu0-O5	15,61	11
C23-C16	1,54	1,53	N8-C18-C15	108,33	108,56	O1-C15-Cu0-N8	-177,72	-169,96
C29-C21	1,51	1,52	Cu0-N8-C18	110,03	107,71	C16-N12-Cu0-C15	-151,64	-164,91
C15-O2	1,25	1,24	O5-C20-O11	122,85	124,10	O3-C23-C16-C20	-76,68	-68,25
C21-O6	1,43	1,43	Cu0-C20-O5	40,13	39,21	O3-C23-C16-N12	48,42	55,92
C16-N12	1,47	1,48	N8-C18-C21	109,72	107,91	O2-C15-O1-Cu0	-169,01	-173,24
-	-	-	C20-C16-C23	114,93	112,20	C18-C15-Cu0-O1	-169,73	-172,32
-	-	-	N12-C16-C23	113,09	112,20	C20-C16-N12-Cu0	-33,42	-20,53
-	-	-	O1-Cu0-C20	154,44	154,89	C15-O1-Cu0-N12	174,28	-171,29
-	-	-	O5-Cu0-N8	95,70	96,19	C20-O5-O1-C15	166,15	176,42
-	-	-	O1-Cu0-N12	95,93	95,89	C20-O5-Cu0-N8	164,98	168,28
-	-	-	O5-Cu0-C15	155,24	155,17	C20-O5-Cu0-C15	162,32	174,08
-	-	-	C15-C18-C21	110,66	111,34	C23-C16-N12-Cu0	-162,02	-146,01
-	-	-	O11-C20-C16	121,96	119,41	C21-C18-C15-O2	-82,15	-87,24
-	-	-	O5-C20-C16	115,12	116,44	C21-C18-C15-O1	97,55	91,31
-	-	-	Cu0-C20-C16	75,61	77,27	C21-C18-C15-Cu0	104,97	96,74
-	-	-	O6-C21-C18	109,33	109,14	N8-C18-C15-O1	-22,78	-27,34
-	-	-	C18-C21-C29	112,98	112,99	N8-C18-C15-O2	157,53	154,1
-	-	-	N12-C16-C20	108,32	109,83	O1-C15-Cu0-O5	-174,66	-176,69
-	-	-	O3-C23-C25	111,62	111,54	O2-C15-Cu0-O5	-143,31	-157,01
-	-	-	O2-C15-C18	118,45	120,21	C16-N12-Cu0-C20	19,75	12,26
-	-	-	O3-C23-C16	107,78	105,40	C15-C18-N8-Cu0	22,43	31,75
-	-	-	C16-C23-C25	111,60	113,05	O11-C20-C16-C23	-25,31	-44,42
-	-	-	-	-	-	O5-C20-C16-C23	157,65	138,05
-	-	-	-	-	-	N8-C18-C15-Cu0	-15,35	-21,91
-	-	-	-	-	-	O5-C20-C16-N12	30,10	12,61
-	-	-	-	-	-	Cu0-C20-C16-N12	22,89	14,16
-	-	-	-	-	-	C16-C20-C15-C18	69,49	-171,59
-	-	-	-	-	-	C16-C20-C15-O1	-90,35	-1,07
-	-	-	-	-	-	O11-C20-C15-C18	-122,26	24,03
-	-	-	-	-	-	O11-C20-C15-O2	-59,00	-140,51
-	-	-	-	-	-	O11-C20-C15-O1	-90,35	-165,45
-	-	-	-	-	-	O5-C20-C15-C18	-100,36	100,45
-	-	-	-	-	-	O5-C20-C15-O2	-143,31	-160,13
-	-	-	-	-	-	O5-C20-C15-O1	-174,66	174,93
-	-	-	-	-	-	C16-C20-O5-Cu0	-10,87	2,4
-	-	-	-	-	-	O11-C20-O5-Cu0	-21,90	-175
-	-	-	-	-	-	C16-C20-Cu0-N12	-18,66	-11,35
-	-	-	-	-	-	C16-C20-Cu0-N8	152,56	168,66

Comprimento de ligação			Ângulos de ligação			Ângulos diedrais		
Átomos	Exp.	Cal.	Átomos	Exp.	Cal.	Átomos	Exp.	Cal.
-	-	-	-	-	-	C16-C20-C15-O2	-59,00	23,87
-	-	-	-	-	-	C16-C20-Cu0-O5	169,85	-177,8
-	-	-	-	-	-	C16-C20-Cu0-O1	-5,05	5,46
-	-	-	-	-	-	O11-C20-Cu0-N12	149,59	-179,34
-	-	-	-	-	-	O11-C20-Cu0-N8	-39,19	0,67
-	-	-	-	-	-	O11-C20-Cu0-O5	-21,90	14,22
-	-	-	-	-	-	O11-C20-Cu0-O1	163,21	-162,53
-	-	-	-	-	-	O11-C20-C16-N12	-152,86	-169,86
-	-	-	-	-	-	O5-C20-Cu0-N12	171,49	166,45
-	-	-	-	-	-	O5-C20-Cu0-N8	-17,29	-13,54
-	-	-	-	-	-	O5-C20-Cu0-O1	-174,90	-176,75
-	-	-	-	-	-	C29-C21-C18-C15	61,95	65,65
-	-	-	-	-	-	C16-N12-Cu0-O5	23,36	17,93
-	-	-	-	-	-	O2-C15-Cu0-N12	24,75	29,75
-	-	-	-	-	-	O6-C21-C18-C15	-174,35	-169,36
-	-	-	-	-	-	O6-C21-C18-N8	-54,86	-50,32
-	-	-	-	-	-	C29-C21-C18-N8	-178,55	-175,3
-	-	-	-	-	-	O2-C15-Cu0-N8	-146,38	-150,28
-	-	-	-	-	-	C25-C23-C16-C20	160,43	169,68
-	-	-	-	-	-	C18-C15-O1-Cu0	11,32	8,27
-	-	-	-	-	-	C18-C15-Cu0-N8	12,55	17,72

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 25, temos a comparação entre a molécula no cristal e a molécula otimizada por cálculos de teoria do funcional de densidade (DFT).

Figura 25 – Sobreposição da molécula no cristal com relação a molécula otimizada por cálculos de DFT.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Análise vibracional do bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratado

Com os dados da confirmação estrutural do material realizada pela difração de raios-X no monocristal, podemos fazer a teoria de grupos para O Bis(L-Treoninato de Cobre (II)) Monohidratado. O $[Cu(C_4H_8NO_3)_2] \cdot H_2O$ possui estrutura monoclinica, o grupo espacial $P2_1$, e o grupo pontual C_2^2 , além disso, apresenta 36 ($n=36$) átomos por molécula e duas moléculas por célula unitária ($Z=2$) e dois átomos por sítio (2a). O número de modos vibracionais (N) esperados será:

$$N = 3n.z - 3 = 213$$

Como estamos trabalhando na célula primitiva, podemos fazer o cálculo do número de modos vibracionais diretamente. Porém, é necessário subtrair os 3 modos acústicos, que são caracterizados pelas translações nas direções x, y e z da célula unitária. Dessa forma, são esperados 213 modos vibracionais. Na classificação da Tabela 3A da referência (Rousseau *et al.*, 1981), temos os possíveis sítios de simetria ocupados:

$$\infty [aC_1(2)]$$

A partir da tabela 3B da referência (Rousseau *et al.*, 1981) temos as representações para o número total de modos vibracionais, Γ , do grupo pontual para o sítio C_1 :

$$\Gamma = 3A \oplus 3B \quad (4.1)$$

$$\Gamma = 36(3A \oplus 3B) \quad (4.2)$$

$$\Gamma_{\text{Total}} = 108A \oplus 108B \quad (4.3)$$

O número de modo acústicos será:

$$\Gamma_{\text{Acústicos}} = A \oplus 2B \quad (4.4)$$

Subtraindo os modos acústicos do número total de modos, temos a representação pra o total de modos ópticos:

$$\Gamma_{\text{Ópticos}} = 107A \oplus 106B \quad (4.5)$$

A Tabela 7 da referência (Rousseau *et al.*, 1981) confirma que todos os 213 modos ópticos A e B são Raman e infravermelho Ativos.

Tabela 7 – Tabela de caracteres do grupo (C_2).

C_2	E	C_2^z	Regras de seleção	
A	1	1	$T_z; R_z$	$\alpha_{xx}^z, \alpha_{yy}^z, \alpha_{zz}^z, \alpha_{xy}^z$
B	1	-1	$T_x T_y R_x R_y$	$\alpha_{yz}^{x,y}, \alpha_{xz}^{x,y}$
χ_T	3	-3		

Fonte: Adaptado da referência (Rousseau *et al.*, 1981)

Para realizar a análise das propriedades vibracionais do bis(L-treoninato) de cobre(II) monohidratado foi utilizado o cálculo computacional, usando a teoria do funcional de densidade (DFT) realizado na molécula isolada. Na Figura 26, é realizado uma comparação entre os espectros Raman experimental e teórico calculado na molécula isolado, para o material em estudo. Os espectros teóricos foram escalonados usando os fatores de escala 0,993 para os modos abaixo de 1800 cm^{-2} e 0,943 para os modos acima de 1800 cm^{-1} , escalonar os espectros teóricos é necessário devido as limitações inerentes aos funcionais utilizados no DFT, os fatores de escala permitem ajustar os resultados teóricos para uma melhor concordância com os dados experimentais (Andersson e Uvdal, 2005).

Nas próximas subseções, serão discutidas as medidas Raman em temperatura ambiente dividida em cinco regiões, bem como a classificação e atribuição dos modos vibracionais. As vibrações estão identificadas pelos símbolos: ν (estiramento), ν_{As} (estiramento assimétrico), δ_s (deformação), δ_s (deformação fora do plano do tipo corte), τ (torção), r (rocking), ω (wagging) e ρ (torção angular). Todos os números de onda dos modos Raman calculados, escalonados e experimentais, bem como as suas respectivas atribuições com suas contribuições de Energia Potencial (PED), estão representados na tabela 8

Tabela 8 – Valores experimentais, calculados e escalonados das frequências Raman, bem como as atribuições adotadas para os modos vibracionais do bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratado

Modo	ω_{Ram}	ω_{cal}	ω_{Esc}	Atribuição dos modos de acordo com o PED(%)
-	-	3869	3648	$\nu_{as}(\text{O34H35})(51) + \nu_s(\text{O34H36})(48)$
-	-	3804	3587	$\nu_s(\text{O4H5})(98)$
-	-	3775	3559	$\nu_s(\text{O34H35})(45) + \nu_s(\text{O34H36})(47)$

Modo	ω_{Ram}	ω_{cal}	ω_{Esc}	Atribuição dos modos de acordo com o PED(%)
56	3301	3566	3362	$\nu_s(\text{N13H14})(68) + \nu_{as}(\text{N13H15})(31)$
55	3260	3547	3345	$\nu_s(\text{N9H10})(62) + \nu_{as}(\text{9H11})(36)$
54	3218	-	-	-
-	-	3476	3278	$\nu_s(\text{O7H8})(59) + \nu_s(\text{N9H11})(18) + \nu_s(\text{N9H10})(13)$
53	3134	3471	3274	$\nu_s(\text{N13H15})(60) + \nu_s(\text{N13H14})(28)$
-	-	3466	3269	$\nu_s(\text{N9H11})(44) + \nu_s(\text{N9H10})(26) + \nu_s(\text{O7H8})(20)$
52	2995	3137	2958	$\nu_s(\text{C30H32})(56) + \nu_s(\text{C30H33})(29) + \nu_{as}(\text{C30H31})(13)$
51	2989	3119	2942	$\nu_s(\text{C26H27})(43) + \nu_s(\text{C26H28})(38) + \nu_{as}(\text{C24H25})(10)$
-	-	3119	2942	$\nu_{as}(\text{C30H33})(39) + \nu_s(\text{C30H31})(37) +$ $\nu_s(\text{C30H32})(12) + \nu_s(\text{C22H23})(8)$
50	2979	3112	2934	$\nu_s(\text{C26H27})(19) + \nu_s(\text{C26H28})(29) + \nu_{as}(\text{C26H29})(44)$
-	-	3092	2915	$\nu_s(\text{C17H18})(80) + \nu_s(\text{C24H25})(6)$
49	2959	3089	2913	$\nu_s(\text{C19H20})(73) + \nu_s(\text{C22H23})(14)$
48	2937	3066	2891	$\nu_s(\text{C24H25})(71) + \nu_s(\text{C26H27})(10) +$ $\nu_s(\text{C17H18})(6) + \nu_6(\text{C26H29})(5)$
-	-	3053	2879	$\nu_s(\text{C22H23})(60) + \nu_s(\text{C19H20})(13) +$ $\nu_s(\text{C30H33})(11) + \nu_{as}(\text{C30H32})(9)$
47	2924	3046	2873	$\nu_s(\text{C30H31})(37) + \nu_s(\text{C30H33})(27) +$ $\nu_s(\text{C30H32})(23) \nu_s(\text{C22H23})(10)$
46	2911	3039	2866	$\nu_s(\text{C26H29})(34) + \nu_s(\text{C26H27})(32) + \nu_{as}(\text{C26H28})(31)$
45	2876	-	-	-
44	1596	1663	1657	$\nu_s(\text{O3C16})(37) + \nu_s(\text{O12C21})(32) +$ $\nu_s(\text{O2C16})(6) + \nu_s(\text{O6C21})(6)$
43	1580	1656	1649	$\nu_s(\text{O12C21})(36) + \nu_s(\text{O3C16})(30) + \nu_s(\text{O6C21})(7)$
42	1562	1618	1611	$\delta_s(\text{N13H14H15})(42) + \delta(\text{H15N13C17})(13) +$ $\delta(\text{H14N13C17})(12)$
-	-	1613	1607	$\delta_s(\text{N9H10H11})(40) + \delta(\text{N9H11C19})(12) +$ $\delta(\text{N9H10C19})(10)$
-	-	1596	1589	$\delta_s(\text{H35O34H36})(89) + \delta(\text{H8O7C22})(6)$
-	-	1487	1481	$\delta_s(\text{C26H27H29})(36) + \delta(\text{C24C26H28})(14)$

Modo	ω_{Ram}	ω_{cal}	ω_{Esc}	Atribuição dos modos de acordo com o PED(%)
41	1459	1484	1478	$\delta_s(C30H31H32)(23) + \delta(C30H31H33)(19) +$ $\delta(O7h31H33)(8) + \delta(O7C22H23)(8) +$ $\delta(C22C30H33)(8) + \delta(O7C22H8)(7)$
-	-	1478	1472	$\delta_s(C26H28H29)(22) + \delta(C26H27H28)(17) +$ $\delta(C24C26H27)(9) + \nu_s(C17C24)(7) +$ $\delta(C24C26H29)(6) + \delta(O4H5C24)(5)$
40	1448	1477	1471	$\delta(C30H32H33)(25) + \delta(C20C30H31)(12) +$ $\delta(H8O7C22)(12) + \delta(C30H31H33)(11) +$ $\nu_s(O7C22)(7) + \delta(O7C22H23)(7)$
39	1437	1444	1438	$\delta(H8O7C22)(22) + \delta(O7C22H23)(19) +$ $\nu(O7C22)(10) + \delta(H31C30H32)(8) +$ $\delta(H32C30H33)(7)$
-	-	1408	1402	$\delta(C24C26H27)(14) + \delta(C24C26H28)(14) +$ $\nu_s(C24C26)(6) + \delta(C24C26H29)(12) +$ $\nu_s(O6C21)(6) + \delta(C17C24H25)(6)$
38	1399	1401	1396	$\delta(C22C30H31)(15) + \delta(C22C30H32)(15) +$ $\delta(C22C30H33)(14) + \nu_s(O2C16)(7)$ $\nu_s(C22C30)(6)$
-	-	1396	1390	$\nu_s(O6C21)(9) + \tau(N13C17H18)(7) +$ $\nu_s(O2C16)(6) + \delta(C17C24H25)(5)$
-	-	1396	1390	$\nu_s(O6C21)(8) + \delta(C17C24H25)(8) +$ $\delta(H5O4C24)(7) + \nu_s(C17C24)(7) +$ $\delta(H27C26H28)(6) + \delta(N13C17H18)(6) +$ $\delta(O4C24C17)(5)$
37	1373	-	-	-
-	-	1392	1386	$\nu_s(O2C16)(9) + \delta(C19C22H23)(9) +$ $\delta(H20C19C22)(6) + \delta(N13C17h18)(6) +$ $\nu_s(O6C21)(5)$
-	-	1371	1366	$\nu_s(O6C21)(14) + \delta(H25C24C26)(11) +$ $\delta(O4C24H25)(10) + \nu_s(O12C21)(6)$

Modo	ω_{Ram}	ω_{cal}	ω_{Esc}	Atribuição dos modos de acordo com o PED(%)
36	1350	1363	1357	$\nu_s(\text{O2C16})(18) + \nu_s(\text{C16C19})(7)$
35	1331	1354	1348	$\nu_s(\text{O6C21})(19) + \nu_s(\text{O12C21})(10) +$ $\nu_s(\text{C17C21})(8)$
-	-	1344	1339	$\delta(\text{H23C22C30})(12) + \nu_s(\text{O2C16})(10) +$ $\delta(\text{N9C19H20})(9) + \delta(\text{H8O7C22})(6)$
34	1313	1335	1330	$\nu_s(\text{O2C16})(18) + \nu_s(\text{O3C16})(14) +$ $\delta(\text{N9C19H20})(12) + \delta(\text{C16C19H20})(6) +$ $\delta(\text{H8O7C22})(6)$
-	-	1302	1296	$\delta(\text{C16C19H20})(9) + \nu_s(\text{O3C16})(9) +$ $\nu_s(\text{O2C16})(8) + \delta(\text{H8O7C22})(7) +$ $\delta(\text{H10N9C19})(6) + \delta(\text{O7C22H23})(5) +$ $\delta(\text{H11N9C19})(5) + \delta(\text{N9C19C22})$
33	1280	1287	1282	$\nu_s(\text{O6C21})(9) + \delta(\text{H18C17C21})(8) +$ $\delta(\text{H18C17C24})(8) + \delta(\text{C17C24H25})(7) +$ $\nu_s(\text{C17C24})(6)$
32	1191	1247	1242	$\delta(\text{H5O4C24})(10) + \delta(\text{H15N13C17})(7) +$ $\delta(\text{H18C17C21})(7) + \nu(\text{O12C21})(6) +$ $\nu(\text{O4C24})(6) + \nu(\text{N13C17})(5)$
-	-	1211	1206	$\delta(\text{C19C22C30})(10) + \delta(\text{H10N9C19})(8) +$ $\delta(\text{H11N9C19})(8) + \delta(\text{H8O7C22})(6) +$ $\delta(\text{H20C19C22})(6) + \nu_s(\text{C19C22})(6)$
-	-	1169	1165	$\nu_s(\text{O4C24})(10) + \delta(\text{H18C17C24})(7) +$ $\delta(\text{H5O4C24})(6) + \delta(\text{O4C24H25})(6) +$ $\delta(\text{H14N13C17})(6) + \delta(\text{H15N13C17})(5)$
31	1149	1146	1141	$\delta(\text{N13C17C24})(9) + \nu_s(\text{C24C26})(7) +$ $\delta(\text{H14N13H15})(6) + \delta(\text{C24C26H27})(5) +$ $\nu_s(\text{O12C21})(5) + \delta(\text{H14N13C17})(5)$
-	-	1132	1128	$\nu_s(\text{C24C26})(7) + \nu_s(\text{O4C24})(7) +$ $\nu_s(\text{N13C17})(6) + \delta(\text{C17C24C26})(6)$

Modo	ω_{Ram}	ω_{cal}	ω_{Esc}	Atribuição dos modos de acordo com o PED(%)
-	-	1131	1127	$v_s(C22C30)(11) + v_s(O7C22)(10) + v_s(N9C19)(7)$
-	-	1122	1117	$v_s(C22C30)(12) + \delta(O7C22C30)(7) + v_s(O7C22)(6) + v_s(C19C22)(5) + \delta(C22C30H32)(5)$
30	1105	1109	1105	$v(C24C26)(11) + \delta(H5O4C24)(9) + v_s(N13C17)(8) + \delta(O4C24C26)(7) + v_s(C17C24)(6) + \delta(C24C26H28)(6)$
-	-	1099	1095	$v_s(O7C22)(13) + v_s(C22C30)(7) + \delta(C16C19C22)(6) + v_s(O2C16)(6)$
-	-	1065	1061	$v_s(N9C19)(20) + v_s(C22C30)(12) + v_s(O7C22)(11) + \delta(O2C16C19)(6) + \delta(C16C19C22)(6) + v_s(O3C16)(6)$
29	1052	1054	1050	$v_s(C24C26)(14) + v_{as}(O4C24)(13) + v_s(N13C17)(8)$
-	-	1050	1046	$v_s(C19C22)(7) + \delta(C22C30H31)(6) + \delta(C16C19C22)(6) + \delta(C19C22H23)(6) + \delta(H10N9C19)(5) + v_s(O7C22)(5)$
28	1006	1006	1002	$v_s(N13C17)(18) + v_s(O4C24)(11) + v_{as}(C24C26)(10) + \delta(C24C26H29)(9) + \delta(C24C26H28)$
27	975	973	969	$v_s(C17C21)(11) + v_s(O6C21)(10) + v_{as}(C17C24)(9) + v_s(O12C21)(8) + v_{as}(N13C17)(6)$
26	928	940	936	$v_s(O2C16)(11) + v_s(O3C16)(10) + v_s(C16C19)(10) + \delta(O2C16O3)(7) + v_s(C19C22)(7)$
25	919	919	915	$v_s(O7C22)(17) + v_s(O2C16)(8) + v_s(C22C30)(7) + v_s(N9C19)(6) + v_s(C16C19)(6) + v_s(O3C16)(5)$

Modo	ω_{Ram}	ω_{cal}	ω_{Esc}	Atribuição dos modos de acordo com o PED(%)
24	898	900	896	$v_s(C24C26)(10) + v_s(O4C24)(9) +$ $v_s(O12C21)(8) + \delta(O6C21O12)(6) +$ $v_s(O6C21)(5) + v_s(C17C21)(5)$
23	871	873	869	$v_s(C22C30)(14) + v_s(C19C22)(8) +$ $v_s(O7C22)(8) + \tau(N9Cu1O2C16)(7) +$ $\delta(N9C19C22)(7)$
22	849	848	844	$v_s(O4C24)(17) + v_s(C17C24)(8) +$ $v_s(C24C26)(7) + \tau(N13Cu1O6C21)(5) +$ $\tau(Cu1O6C21C17)(5)$
21	819	-	-	-
-	-	797	794	$\delta(O6C21O12)(17) + v_s(O12C21)(9) +$ $v_s(C24C26)(6) + v(C17C24)(5) +$ $v_s(O6C21)(5)$
20	777	762	759	$\delta(O2C16O3)(14) + v_s(O3C16)(11) +$ $\delta(O2C16C19)(8) + v_{as}(C19C22)(7) +$ $v_s(O7C22)(7)$
-	-	761	758	$\delta(O2C16O3)(10) + v_s(O3C16)(9) +$ $\rho(H8O7C22C19)(7) + \delta(O2C16C19)(7) +$ $\delta(O7C22C30)(6)$
19	726	728	725	$\delta(N9C19C16)(12) + v_s(C19C22)(10) +$ $\rho(N9Cu1O2C16)(9) + \omega(O2C16O3C19)(8) +$ $v_s(O7C22)(5)$
18	692	687	684	$v_s(N13C17)(9) + \delta(N13C17C24)(9) +$ $\delta(O6C21O12)(8) + \delta(O4C24C17)(6) +$ $v_s(C17C21)(5)$
-	-	652	649	$\tau(N13Cu1O6C21)(11) + \delta(N13C17C21)(6) +$ $v_s(C17C24)(6)$
17	603	609	631	$\delta(Cu1N9H11)(6) + \delta(Cu1N9H10)(5) +$ $v_s(C17C24)(5)$

Modo	ω_{Ram}	ω_{cal}	ω_{Esc}	Atribuição dos modos de acordo com o PED(%)
-	-	591	588	$\delta(O3C16C19)(10) + \nu_s(C16C19)(8) +$ $\nu_s(C22C30)(8) + \nu_s(N9C19)(8) +$ $\delta(Cu1N9C19)(7) + \delta(O7C22C19)(6) +$ $\nu_{as}(C19C22)(6) + \nu(O3C16)(5) + \nu(Cu1O2)(5)$
-	-	578	576	$\nu_s(C17C21)(11) + \delta(O6C21O12)(6) +$ $\delta(Cu1N13C17)(6) + \nu_s(O4C24)(5) +$ $\delta(O4C24C17)(5) + \nu_s(Cu1O6)(5)$
16	531	535	533	$\delta(O12C21C17)(8) + \nu_s(O12C21)(7) +$ $\nu_{as}(C17C24)(7) + \delta(Cu1O6C21)(7) +$ $\nu_s(C24C26)(5)$
-	-	493	491	$\nu_s(Cu1N13)(14) + \delta(O12C21C17)(7) +$ $\delta(O4C24C17)(7) + \nu_{as}(Cu1N9)(7)$
15	488	484	482	$\nu_s(C22C30)(7) + \nu_s(O7C22)(7) +$ $\delta(C19C22H23)(7) + \delta(H23C22C30)(6) +$ $\delta(O7C22C30)(5)$
14	461	475	473	$\nu_s(Cu1N9)(10) + \delta(Cu1O2C16)(6)$
-	-	457	455	$\delta(O4C24C26)(14) + \nu_s(C24C26)(10) +$ $\nu_s(C17C21)(7) + \delta(C17C24C26)(7) +$ $\delta(O12C21C17)(6)$
13	427	418	416	$\delta(O7C22C19)(11) + \nu_s(C16C19)(10) +$ $\nu_s(C19C22)(6) + \nu_s(Cu1O2)(6) +$ $\delta(O3C16C19)(5) + \nu_s(O3C16)(5)$
12	401	400	386	$\delta(O3C16C19)(11) + \delta(N9C19C22)(8) +$ $\nu_s(C16C19)(8) + \delta(O7C22C30)(7) +$ $\nu_s(O7C22)(7) + \delta(C19C22C30)(6) +$ $\nu_s(O3C16)(6) + \delta(O2Cu1N9)(5)$
11	393	384	372	$\nu_s(Cu1O6)(7)$
10	326	328	327	$\delta(O6Cu1N13)(8) + \nu_s(Cu1O2)(8) +$ $\delta(O2C16O3)(7) + \nu_s(Cu1O6)(5) +$ $\delta(O6C21O12)(5) + \nu_s(O6C21)(5)$

Modo	ω_{Ram}	ω_{cal}	ω_{Esc}	Atribuição dos modos de acordo com o PED(%)
-	-	315	313	$v_s(\text{Cu1N9})(7) + \delta(\text{C19C22C30})(6) + v_s(\text{C16C19})(5)$ $\delta(\text{N9C19C22})(12) + v_s(\text{C19C22})(10) +$
-	-	306	305	$\delta(\text{O7C22C19})(9) + \delta(\text{O2Cu1N9})(9) +$ $v_s(\text{Cu1N9})(6)$ $v(\text{Cu1N9})(22) + \rho(\text{O7C22C19N9})(19) +$
-	-	298	297	$\rho(\text{O4C24C17N13})(8) + \rho(\text{Cu1N9C19C22})(8) +$ $\delta(\text{H35O34H36})(8) + \delta(\text{H27C26H29})(6)$
-	-	293	292	$\delta(\text{Cu1O6C21})(12) + \delta(\text{O6C21O12})(11) +$ $v_s(\text{C17C21})(5)$ $v_s(\text{Cu1N9})(7) + v_s(\text{C19C22})(7) +$
-	-	280	278	$\delta(\text{N9C19C16})(7) + \delta(\text{O7C22C19})(7) +$ $\delta(\text{O6C21O12})(6) + \delta(\text{N13C17C24})(6)$ $+ \delta(\text{O4C24C17})(5) + v_s(\text{C17C21})(5)$ $v_s(\text{Cu1O6})(9) + v_s(\text{Cu1O2})(8) +$
9	257	244	243	$\delta(\text{O6C21O12})(8) + \delta(\text{O2C16O3})(5)$ $\rho(\text{O7C22C19N9})(13) + v(\text{Cu1N9})(12) +$
8	243	233	232	$\rho(\text{H5O4C24C26})(9) + \rho(\text{O4C24C17C21})(7) +$ $\rho(\text{O7C22C30H31})(6) + \delta(\text{N9Cu1N13})(5) +$ $\rho(\text{O7C22C30H33})(5) + \rho(\text{Cu1N9C19C22})(5)$
-	-	232	231	$\tau(\text{O7C22C19N9})(10) + v_s(\text{Cu1N9})(9) +$ $\tau(\text{Cu1N9C19C22})(7) + \tau(\text{O4C24C17C21})(7)$ $v_s(\text{Cu1O2})(8) + v_s(\text{Cu1O6})(7) +$
7	218	224	223	$\delta(\text{O2C16O3})(5)$ $\delta(\text{C16C19C22})(16) + \tau(\text{C19C22C30H33})(14) +$
-	-	206	205	$\tau(\text{O7C22C30H33})(10) + \delta(\text{N9C19C16})(7) +$ $\tau(\text{Cu1O2C16O3})(7) + \tau(\text{O7C22C19N9})(5)$
6	197	200	199	$\tau(\text{O4C24C26H28})(8) + \tau(\text{C17C24C26H28})(8)$

Modo	ω_{Ram}	ω_{cal}	ω_{Esc}	Atribuição dos modos de acordo com o PED(%)
5	180	183	182	$v_s(C16C19)(9) + \rho(O2C16O3C19)(7) +$ $\delta(C16C19H20)(7) + \delta(N9C19H20)(7) +$ $\tau(C19C22C30H31)(6) + \delta(H31C30H32)(6) +$ $\delta(O3C16C19)(6) + \tau(O7C22C19H20)(6)$
4	171	176	175	$\delta(O2Cu1O6)(11) + \delta(C21C17C24)(7) +$ $v_s(C17C24)(6) + \delta(O4C24C17)(6) +$ $\tau(Cu1O6C21O12)(6)$
-	-	169	169	$\delta(O2Cu1N13)(7) + \delta(C21C17C24)(6) +$ $\delta(N13C17C24)(6) + \delta(C17C24C26)(6) +$ $\delta(O12C21C17)(6) + \delta(O6Cu1N13)(5)$
3	135	-	-	-
-	-	114	114	$\rho(O6C21O12C17)(13) + \tau(O6C21C17C24)(10) +$ $\tau(O12C21C17C24)(8) +$ $\rho(O2C16O3C19)(8) + \tau(O2C16C19C22)(7) +$ $\tau(O3C16C19C22)(7) + \tau(Cu1O6C21C17)(6)$
2	96	99	98	$\tau(Cu1O6C21C17)(6) + \delta(O4C24C17)(5) +$ $\tau(O6C21C17N13)(5)$
1	87	91	91	$\tau(O4C24C17N13)(12) + \delta(O2Cu1N13)(11) +$ $\delta(O2Cu1O6)(8) + \delta(O3C16C19)(5)$
-	-	81	80	$\tau(N9C19C22C30)(14) + \delta(Cu1N9C19)(9) +$ $\tau(O7C22C19N9)(8) + v_s(Cu1N9)(8) +$ $\rho(O2C16O3C19)(8) + \delta(O2Cu1O6)(6) +$ $\tau(C19C22C30H32)(5)$
-	-	76	76	$\tau(O7C22C19N9)(17) + v_s(Cu1N9)(15) +$ $\tau(N9C19C22C30)(14) + \delta(Cu1N9C19)(9) +$ $v_s(O34H36)(8) + \rho(O6C21O12C17)(5)$
-	-	72	72	$\delta(O2Cu1N13)(10) + \delta(Cu1O2C16)(10) +$ $\delta(O2C16O3)(6)$
-	-	58	58	$\delta(H25C24C26)(5)$

Modo	ω_{Ram}	ω_{cal}	ω_{Esc}	Atribuição dos modos de acordo com o PED(%)
-	-	42	42	$\delta(O2Cu1N13)(14) + \tau(O2Cu1O6C21)(9) +$ $\nu_s(O34H36)(8) + \delta(H32C30H33)(7) +$ $\tau(O7C22C30H32)(6) + \delta(N9Cu1N13)(6) +$ $\delta(Cu1N9H10)(5)$
-	-	34	34	$\delta(C21C17C24)(5)$
-	-	26	26	$\delta(O6Cu1N9)(11) + \nu_s(O34H35)(11) +$ $\tau(O7C22C30H33)(9) + \tau(C19C22C30H33)(9) +$ $\delta(H35O34H36)(8) + \delta(O6Cu1N13)(7) +$ $\delta(Cu1N9C19)(7) + \delta(H23C22C30)(6) +$ $\tau(N9C19C22H23)(6) + \delta(N9Cu1N13)(6)$
-	-	15	15	$\tau(N13C17C24H25)(12) + \tau(N13C17C24C26)(12) +$ $\delta(H25C24C26)(10) + \delta(O4C24H25)(9) +$ $\delta(O4C24C26)(6) + \tau(Cu1N13C17C24)(5)$

Fonte: Elaborado pelo autor

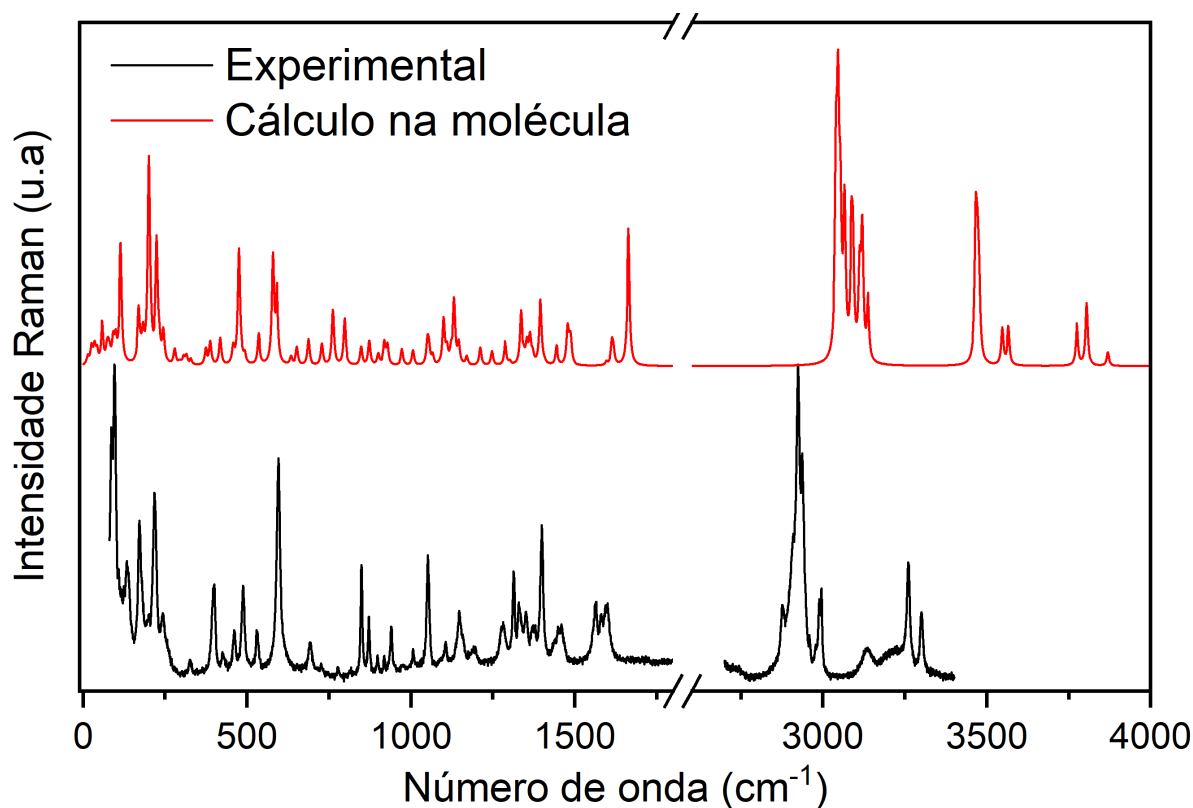
4.2.1 Região de 80 cm^{-1} até 350 cm^{-1}

Nos cristais de aminoácidos, de modo geral, os modos abaixo de 200 cm^{-1} são atribuídos à vibração da rede cristalina, conhecidos como modos de rede ou modos externos (LIMA JR. *et al.*; FAÇANHA FILHO *et al.*; Teixeira *et al.*, 2005, 2008, 2000). No bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratado, na região entre 80 cm^{-1} e 350 cm^{-1} ilustrada na Figura 27, também foram registradas vibrações que possivelmente estão associadas às vibrações da rede.

O cálculo computacional utilizado (DFT) na molécula limita a precisão para representar fenômenos coletivos, como as vibrações da rede. No entanto, as vibrações de torção (τ) e ρ (torção fora do plano), que aparecem em grande quantidade, podem indicar possíveis torções do esqueleto da rede. O cálculo realizado no cristal, ilustrado no apêndice A, atribui muitos modos a vibrações globais das moléculas de L-treonina que formam o complexo, assim como foi indicado por (Holanda, 2014).

O modo 1, em 87 cm^{-1} , é dominado por torções $\tau(O4C24C17N13)$, que envolvem diretamente a cadeia lateral da L-treonina ligada ao cobre. As deformações $\delta(O2Cu1N13)$ e

Figura 26 – Espectro Raman do bis(L-treoninato de cobre(II)) na região espectral entre 80 cm^{-1} e 4000 cm^{-1}



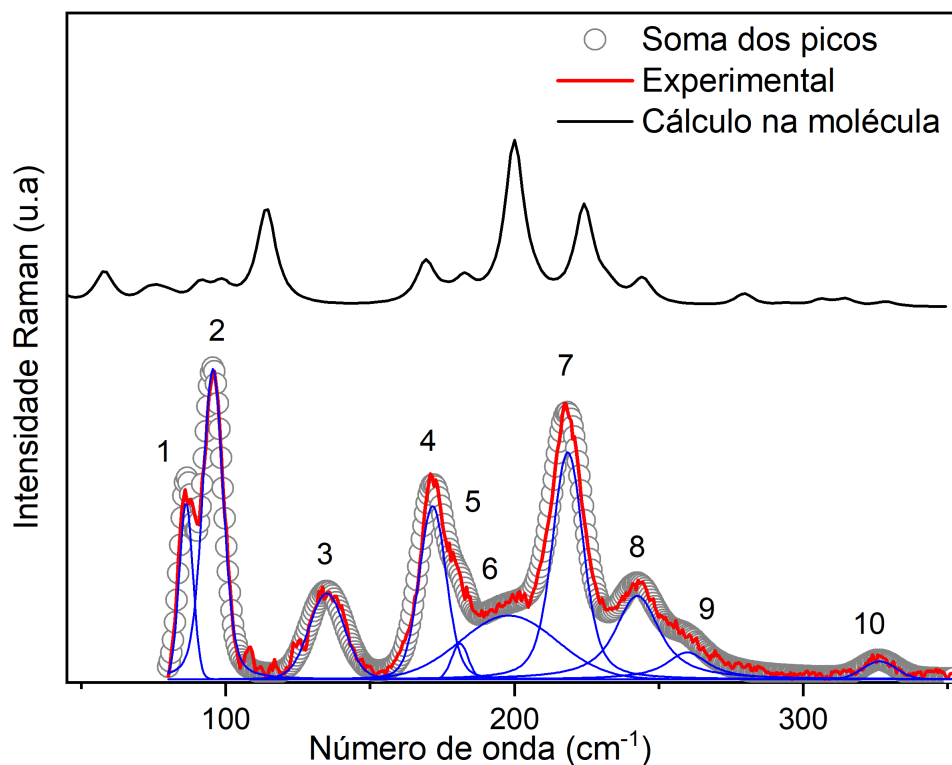
Fonte: Elaborado pelo autor.

$\delta(\text{O2Cu1O6})$ indicam distorções locais na região do centro metálico, enquanto a contribuição de $\delta(\text{O3C16C19})$ demonstra movimento nas extremidades carboxílicas da L-treonina. O modo 2, observado em 96 cm^{-1} , apresenta torções combinadas nas ligações que conectam os grupos coordenantes: torção de (CuOC) , $\tau(\text{Cu1O6C21C17})$, e torção de OCN , $\tau(\text{O6C21C17N13})$, além de uma deformação $\delta(\text{O4C24C17})$.

O modo 4, em 171 cm^{-1} , é caracterizado por deformações no núcleo de coordenação, com destaque para $\delta(\text{O2Cu1O6})$, além de distorções no esqueleto da molécula, como $\delta(\text{C21C17C24})$, $\delta(\text{O4C24C17})$ e o estiramento da unidade (CC) , $\nu_s(\text{C17C24})$. A torção $\tau(\text{Cu1O6C21O12})$ contribui com movimentações na porção do carboxilato. Os modos 5 e 6, localizados em 180 cm^{-1} e em 197 cm^{-1} , são compostos por diversas vibrações que envolvem principalmente os grupos carboxílicos, o esqueleto da L-treonina e a carbonila.

As primeiras vibrações relacionadas às ligações das duas moléculas orgânicas de L-treonina com o cobre aparecem nos modos 8 e 9, centrados em 243 cm^{-1} e 257 cm^{-1} . Por fim, os modos 7 e 10, centrados em 218 cm^{-1} e 326 cm^{-1} , representam uma combinação de vibrações de alta rigidez envolvendo o núcleo do complexo. Destacam-se deformações e estiramentos das

Figura 27 – Espectro Raman do bis(L-treoninato de cobre(II)) na região espectral entre 80 cm^{-1} e 350 cm^{-1}



Fonte: Elaborado pelo autor.

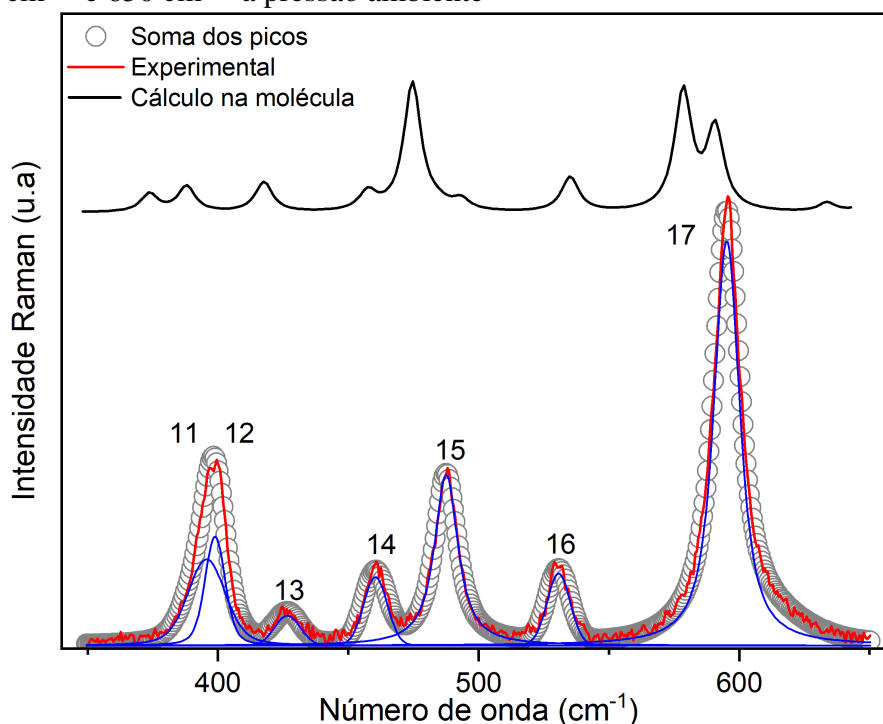
ligações do grupo orgânico com o centro metálico, por exemplo, $\delta(\text{O6Cu1N13})$, estiramentos simétricos $\nu_s(\text{Cu1O2})$, $\nu_s(\text{Cu1O6})$.

4.2.2 Região de 350 cm^{-1} até 650 cm^{-1}

Nessa região estão localizadas a maior parte das bandas associadas às vibrações do cobre. Estiramentos e deformações provocados pelo metal na estrutura do cristal aparecem entre 200 cm^{-1} e 600 cm^{-1} (Socrates; Maia, 2001, 2014). Entre 200 cm^{-1} e 490 cm^{-1} ocorrem geralmente bandas oxigênio-metal; já entre 380 cm^{-1} e 550 cm^{-1} , predominam bandas atribuídas a nitrogênio-metal (Socrates, 2001). Na região espectral entre 350 e 650 cm^{-1} , 28, os modos numerados do espectro Raman do bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratado revelam uma predominância de vibrações de deformação, com forte contribuição de estiramentos simétricos e assimétricos, principalmente nas ligações (Cu–N), (Cu–O), (C–C) e (C–O).

A banda de número 11, em 398 cm^{-1} , exibe deformações em fragmentos orgânicos e coordenantes, como $\delta(\text{O3C16C19})$, $\delta(\text{N9C19C22})$, $\delta(\text{O7C22C30})$ e $\delta(\text{C19C22C30})$, mas também apresenta interação relevante com o centro metálico via $\delta(\text{O2Cu1N9})$. Em 461 cm^{-1} , observa-se estiramento do centro metálico $\nu_s(\text{Cu1N9})$ e deformação na região da ligação Cu–O

Figura 28 – Espectro Raman do bis(L-treoninato de cobre(II)) na região espectral entre 350 cm^{-1} e 650 cm^{-1} à pressão ambiente



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

com $\delta(\text{Cu1O2C16})$

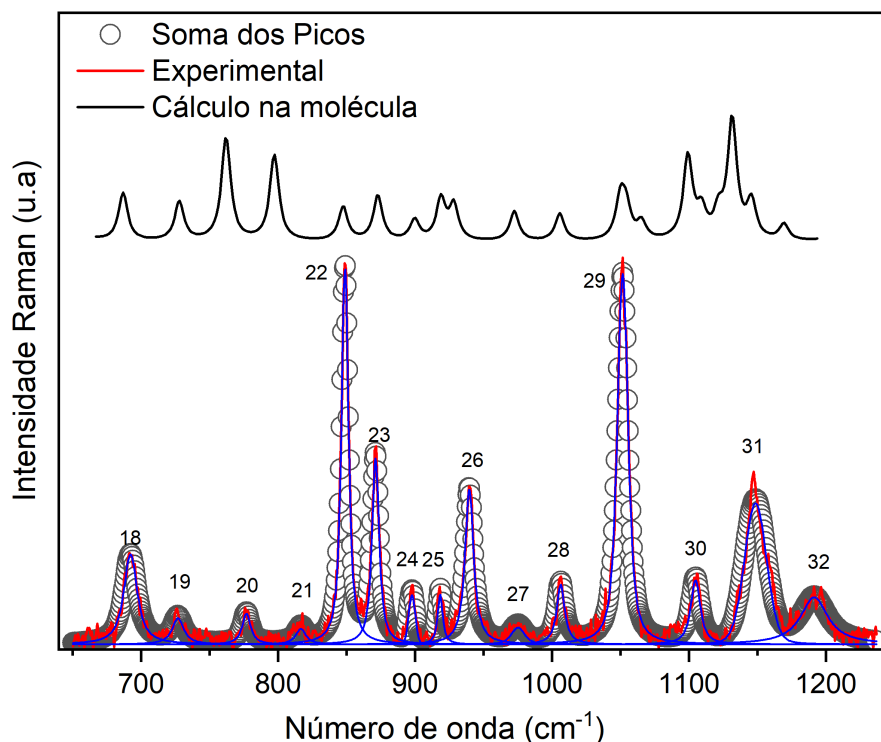
Nos modos 12 e 14, ocorrem estiramentos nas cadeias laterais: $\nu_s(\text{C22C30})$, $\nu_s(\text{O7C22})$, além de deformações como $\delta(\text{C19C22H23})$, $\delta(\text{H23C22C30})$ e $\delta(\text{O7C22C30})$. Já a banda 15 exibe deformações relevantes como $\delta(\text{O12C21C17})$, $\delta(\text{Cu1O6C21})$, com estiramentos em $\nu_s(\text{O12C21})$, $\nu_{as}(\text{C17C24})$, $\nu_s(\text{C24C26})$, sugerindo forte participação das ligações carboxílicas com o metal. Por fim, o modos 17, localizado em 591 cm^{-1} , é caracterizados por combinações de deformações das cadeias laterais orgânicas com estiramentos envolvendo o metal e os fragmentos orgânicos ligantes.

4.2.3 Região de 650 cm^{-1} até 1200 cm^{-1}

A Figura 29 representa os espectros experimental e teórico do *bis*(L-treoninato de cobre(II)) na região entre 650 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} . Nesta faixa espectral, observam-se modos vibracionais fortemente associados a estiramentos, deformações e torções nas ligações presentes nos ligantes orgânicos. As vibrações mais relevantes ocorrem nos grupos amina e carboxilato, bem como nas cadeias laterais das moléculas de L-treonina.

Os modos localizados em 692 cm^{-1} (modo 18), 726 cm^{-1} (modo 20) e 777 cm^{-1} (modo 21) apresentam deformações internas no esqueleto orgânico, principalmente nos grupos

Figura 29 – Espectro Raman do bis(L-treoninato de cobre(II)) na região espectral de 650 cm^{-1} até 1200 cm^{-1}



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

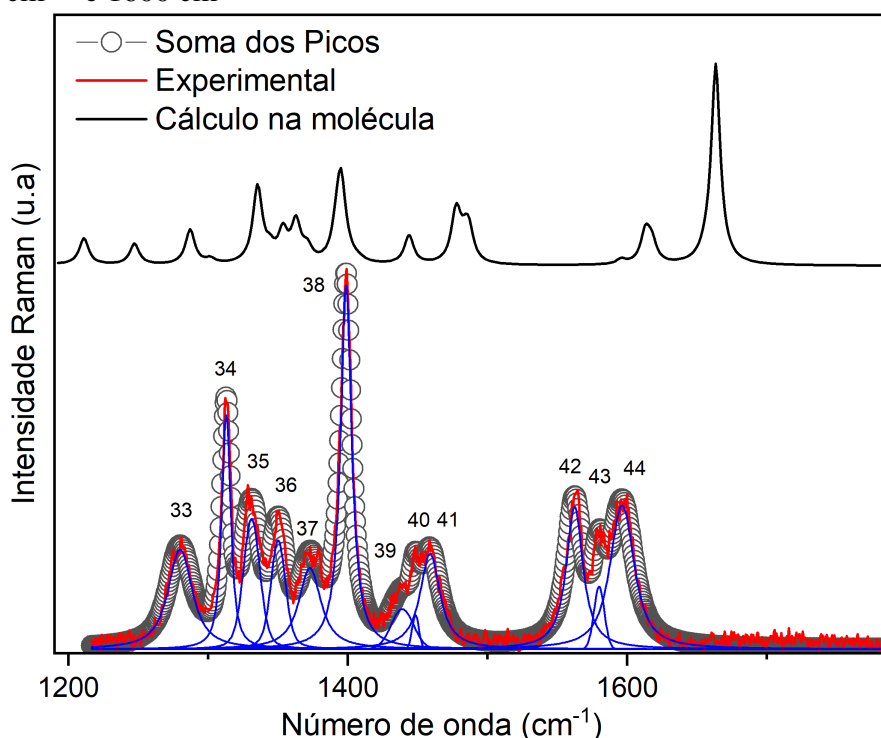
amina e carboxilato, atribuídas a deformações do tipo $\delta(\text{NCC})$ e $\delta(\text{OCC})$. As bandas centradas em 849 cm^{-1} (modo 22) e 871 cm^{-1} (modo 23) revelam estiramentos simétricos intensos relacionados ao grupo hidroxila e à cadeia lateral, como $\nu_s(\text{O4C24})$, $\nu_s(\text{C17C24})$, $\nu_s(\text{C24C26})$ e $\nu_s(\text{C22C30})$. Os modos 26, 27 e 28 correspondem a vibrações mistas, envolvendo estiramentos simétricos e antissimétricos, principalmente nos dois grupos carboxílicos. Estes modos indicam movimentações estruturais nos fragmentos que conectam os dois ligantes por meio do centro metálico.

As bandas referentes aos modos 29 e 30, localizadas em 1052 cm^{-1} e 1105 cm^{-1} , respectivamente, destacam estiramentos intensos nas regiões associadas ao grupo hidroxila, especialmente nos fragmentos da cadeia lateral da L-treonina. Por fim, os modos 31 e 32 evidenciam deformações intensas na ligação entre o grupo amina, além de vibrações associadas ao grupo hidroxila e às cadeias laterais do aminoácido que compõe o complexo.

4.2.4 Região de 1200 cm^{-1} até 1800 cm^{-1}

Na região de 1200 até 1800 cm^{-1} , cujo espectro está ilustrado na Figura 30, ocorrem vibrações associadas principalmente aos grupos carbonila e carboxila.

Figura 30 – Espectro Raman do bis(L-treoninato de cobre(II)) na região espectral entre 1200 cm^{-1} e 1600 cm^{-1}



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

O modo 33, em 1280 cm^{-1} , evidencia movimentos coordenados de deformação e estiramento envolvendo o fragmento (C17C24), típicos da cadeia lateral da L-treonina. O modo 36, observado a 1331 cm^{-1} , envolve estiramentos nas ligações (C-O) e (C-C) dentro do grupo carboxila. Em 1350 cm^{-1} , o modo 36 mostra estiramentos simétricos das ligações O2C16 e C16C19. Já o modo 38, localizado em 1399 cm^{-1} , destaca deformações de grupos metila ligados ao fragmento C22C30, além de estiramentos em C=O do grupo carboxílico.

A partir do modo 39, a 1437 cm^{-1} , há um domínio de modos vibracionais envolvendo deformações dos hidrogênios ligados aos grupos metil, metileno e hidroxila. Mas também são registradas contribuições de estiramentos simétricos do grupo carboxilato, especialmente nas ligações (O-C) dos modos 43 e 44.

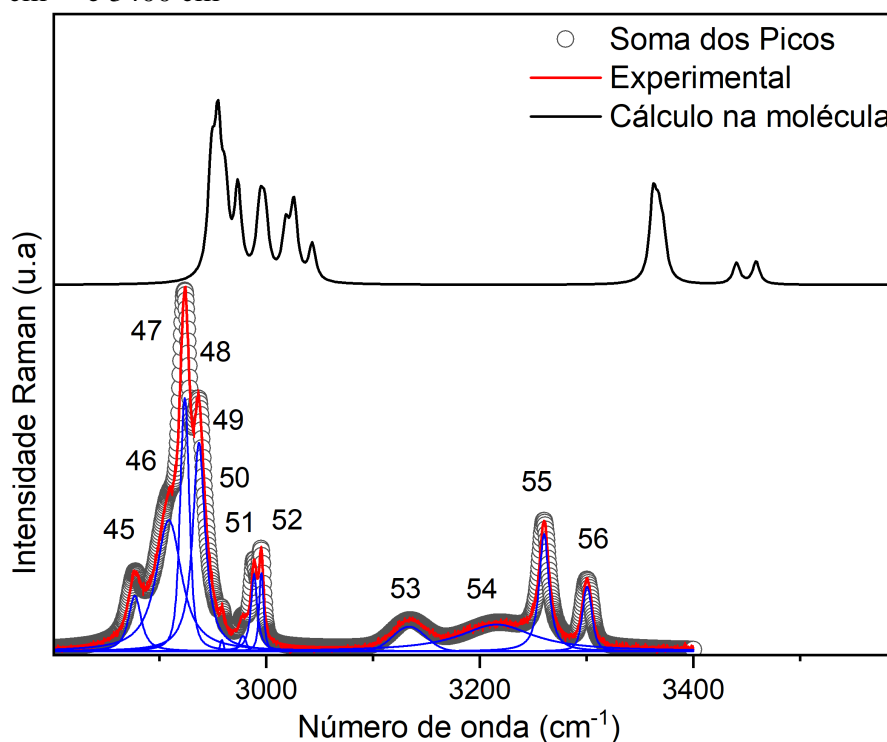
4.2.5 Região de 2800 cm^{-1} até 3400 cm^{-1}

Para cristais de aminoácidos, a região entre 2800 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} , representada na figura 31, é caracterizada por modos vibracionais associados aos estiramentos das unidades CH e NH (LIMA JR. *et al.*; Teixeira *et al.*; FAÇANHA FILHO *et al.*, 2005, 2000, 2008). Geralmente, as bandas referentes a $\nu(\text{CH})$ são mais intensas do que aquelas atribuídas a $\nu(\text{NH})$,

que apresentam menor intensidade e maior largura espectral (Holanda, 2014). Os modos de $\nu(\text{OH})$ encontrados nessa região são justificados pela presença de moléculas de água no composto estudado neste trabalho (Maia, 2014).

Os modos 46, 47, 50, 51 e 52 são atribuídos a uma grande variedade de estiramentos das unidades CH, principalmente dos grupos metil e metileno espalhados pela molécula. Essas vibrações podem indicar movimentações coordenadas das cadeias laterais ao redor do núcleo metálico.

Figura 31 – Espectro Raman do bis(L-treoninato de cobre(II)) na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3400 cm^{-1}



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

No modo 53, em 3134 cm^{-1} , observam-se estiramentos do grupo amina, com contribuições de $\nu_s(\text{N13H15})$ e $\nu_s(\text{N13H14})$. O modo 56, localizado em 3301 cm^{-1} , está relacionado ao grupo amina ligado ao átomo de nitrogênio N13, com grande contribuição de $\nu_s(\text{N13H14})$ e $\nu_{as}(\text{N13H15})$. Já o modo 55, em 3260 cm^{-1} , apresenta estiramentos nas ligações NH do outro nitrogênio, N9, com contribuições de $\nu_s(\text{N9H10})$ e $\nu_{as}(\text{N9H11})$. Ambos os modos também podem estar relacionados ao fato de o composto ser hidratado.

4.3 Propriedades vibracionais do bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratado em altas pressões

Nesta seção, são apresentados os resultados dos experimentos Raman no cristal estudado neste trabalho em função da pressão hidrostática. Discute-se o comportamento dos modos Raman com a pressão hidrostática e são apresentados os coeficientes dos ajustes lineares do número de onda de todos os modos em função da pressão na Tabela 10, no Apêndice C.

Os experimentos foram realizados na região espectral entre 100 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} e no intervalo de pressão hidrostática entre 0 GPa e 6,4 GPa. Os espectros com variação da pressão foram obtidos por meio de um equipamento diferente do que foi empregado para a obtenção dos espectros a pressão ambiente. Apesar do uso de equipamentos e posições diferentes para a orientação do cristal, não ocorreram grandes modificações no espectro.

4.3.1 Região de 100 até 350 cm^{-1}

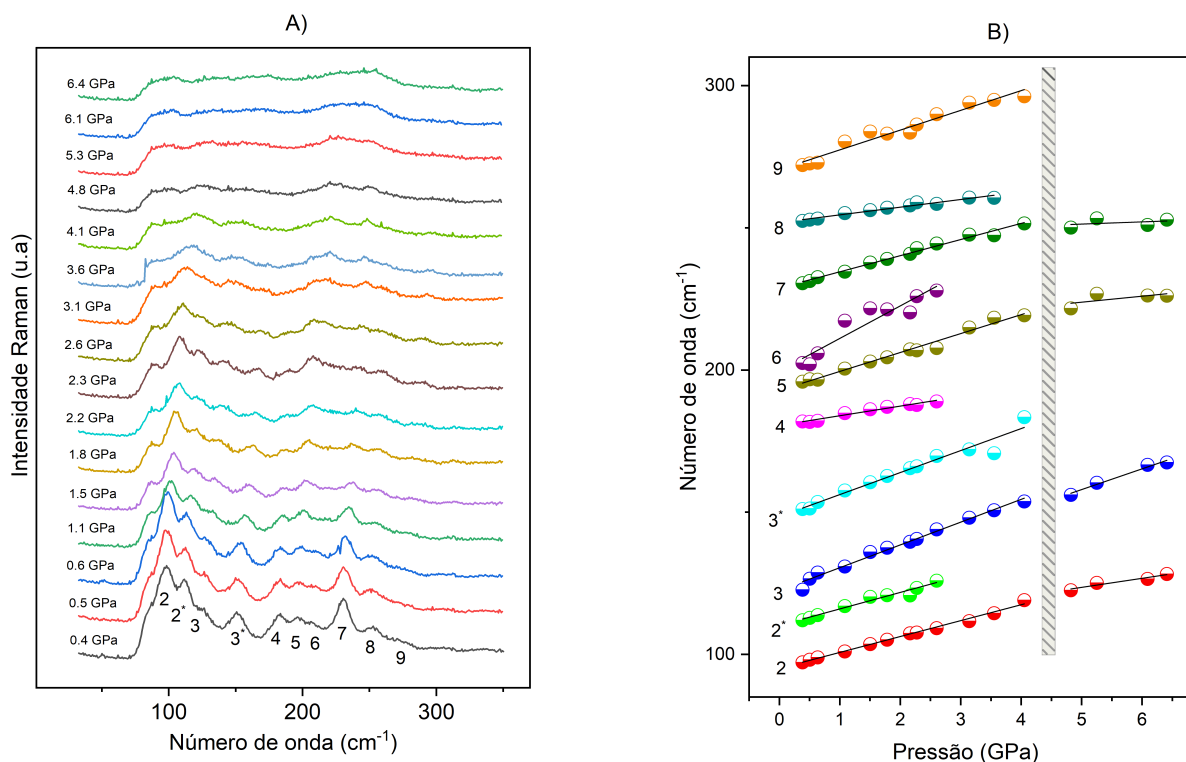
Os espectros e as variações dos números de onda dos modos vibracionais do bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratado, na região espectral entre 100 cm^{-1} e 350 cm^{-1} , são apresentados nas Figuras 32 A e B. Essa região compreende os modos associados às vibrações da rede, também conhecidos como modos externos, os quais são altamente sensíveis a alterações na simetria da célula unitária. Assim, mudanças nesses modos podem indicar modificações estruturais significativas, sugerindo uma possível transição de fase (Holanda; Maia, 2014, 2014).

Os modos 2 e 3 se deslocam para números de onda maiores, porém sem apresentar variações significativas em suas intensidades. A banda correspondente ao modo 4 desaparece a partir de 3 GPa, assim como os modos 2^* e 3^* , que não são observados nos espectros obtidos fora da célula de pressão e tampouco foram identificados nos cálculos realizados via DFT para a molécula isolada.

A banda de número 6, associada às torções da cadeia lateral da L-treonina, desloca-se para números de onda maiores com o aumento da pressão, mas desaparece próximo a 3 GPa. Comportamento semelhante é observado nos modos 8 e 9, que também são compostos por torções da cadeia lateral, mas também são atribuídos aos estiramentos da ligação Cu–N, sendo que esses últimos desaparecem em 4,1 GPa.

Os modos 5 e 7, associados a deformações das cadeias laterais da parte orgânica e ao estiramento das ligações entre os ligantes orgânicos e o centro metálico, apresentam

Figura 32 – A) Espectros Raman do bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral entre 100 cm^{-1} e 350 cm^{-1} com a pressão variando até 6,4 GPa. B) Gráfico do número de onda em função Pressão para o bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral de 100 cm^{-1} até 350 cm^{-1}



Elaborado pelo Autor (2025)

deslocamento linear para maiores números de onda, mas com uma descontinuidade por volta de 4,1 GPa. Já os modos 8 e 9, que envolvem torções fora do plano, também deixam de ser observados após 4,1 GPa com o aumento da pressão.

O desaparecimento de modos associados a vibrações da rede foi um dos argumentos utilizados por (Maia, 2014) para justificar uma transição de fase no bis(L-histidinato) de níquel em 0,8 GPa. Dessa forma, o desaparecimento dos modos 2^* , 3^* e 4, todos localizados abaixo de 200 cm^{-1} , pode indicar uma mudança estrutural ou conformacional no bis(L-treoninato de cobre(II)) em aproximadamente 4,1 GPa. Essa possível mudança é reforçada pela descontinuidade observada nos modos 5 e 7, bem como pelo desaparecimento dos modos 6, 8 e 9 a 4,1 GPa.

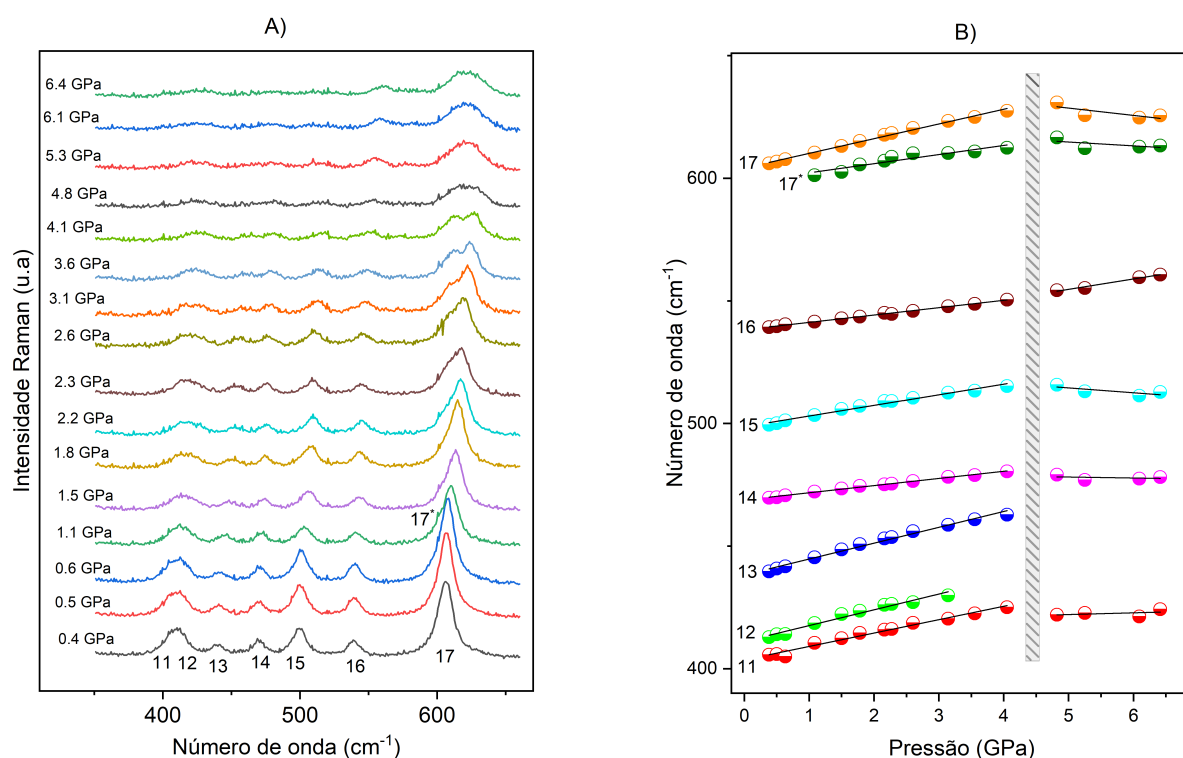
Além disso, observa-se que todos os modos perdem intensidade e tornam-se mais largos com o aumento da pressão. Sobretudo, o alargamento das bandas atribuídas aos modos de rede pode indicar uma perda da natureza cristalina do composto na faixa de 4,1 GPa, ou seja, uma possível amorfização (Sahoo *et al.*, 2020). Vale ressaltar que (Holanda, 2014) estudou o comportamento dos cristais de L-treonina até 20 GPa; esse estudo indica que o material passa por três transições de fase, mas aparentemente mantém-se cristalino até 20 GPa.

4.3.2 Região de 350 cm^{-1} até 650 cm^{-1}

Assim como na região anterior, percebe-se que o aumento da pressão provoca uma redução na intensidade dos modos e um alargamento dos mesmos, como ilustrado na Figura 33A. As bandas de número 11 e 12, atribuídas a vibrações de coordenação envolvendo o metal, deslocam-se para maiores números de onda e aparentemente se fundem em uma banda larga em torno de 3 GPa. A possível junção desses modos apresenta uma descontinuidade em 4 GPa. De forma semelhante, as bandas 13 e 14, que também correspondem a vibrações da ligação metal-orgânico, aparentemente formam uma "banda larga" após 4 GPa.

O modo representado por 17 é atribuído a deformações e estiramentos provocados pelo cobre, e se divide em dois em aproximadamente 1,1 GPa. Os modos resultantes dessa divisão, 17 e 17*, seguem o padrão observado para as demais vibrações registradas nesta região: deslocam-se para maiores números de onda, perdem intensidade, tornam-se mais largos e apresentam uma marcante descontinuidade em 4 GPa.

Figura 33 – A) Espectros Raman do bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral entre 350 cm^{-1} e 650 cm^{-1} com a pressão variando até 6,4 GPa. B) Gráfico do número de onda em função Pressão para o bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral de 350 cm^{-1} até 650 cm^{-1}

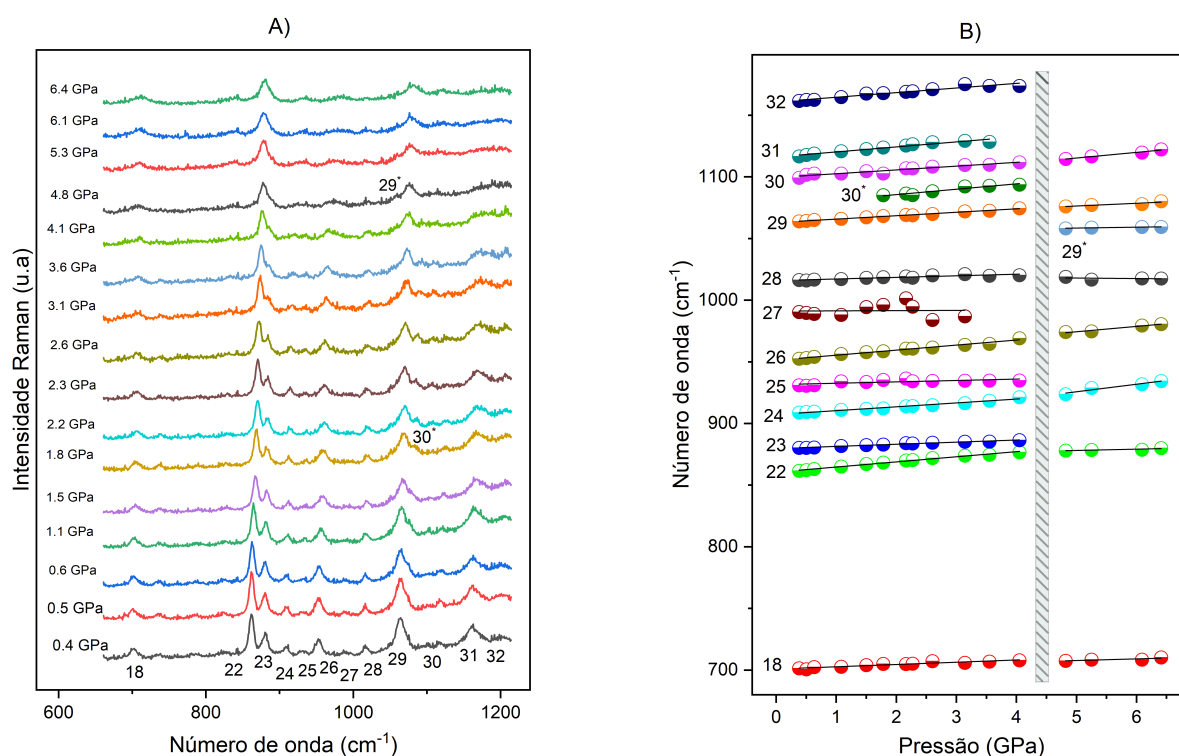


Essas alterações nas vibrações referentes às interações de coordenação podem indicar mudanças nas interações químicas e, conseqüentemente, alterações estruturais na molécula. Isso se deve ao fato de o cobre compor o esqueleto do bis(L-treoninato de cobre(II)). Nesse sentido, tais modificações reforçam a hipótese de possíveis mudanças estruturais em torno de 4 GPa.

No complexo bis(L-alaninato de cobre(II)), também foram observadas alterações nos modos vibracionais de deformação e estiramento envolvendo o átomo de Cu e a parte orgânica (Oliveira *et al.*,). As discontinuidades nos modos atribuídos às ligações entre o cobre e a alanina foram associadas a efeitos locais na molécula de L-alaninato de cobre. Essas mudanças indicam a ocorrência de rotações moleculares e pequenas variações nos comprimentos das ligações entre o ligante orgânico e o centro metálico (Oliveira *et al.*,).

4.3.3 Região de 650 cm^{-1} até 1200 cm^{-1}

Figura 34 – A) Espectros Raman do bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral entre 650 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} com a pressão variando até 6,4 GPa. B) Gráfico do número de onda em função Pressão para o bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral de 650 cm^{-1} até 1200 cm^{-1}



Elaborado pelo autor (2025)

Nesta região, mostrada nas Figuras 34 A e 34 B, o modo 18, relacionado à deforma-

ções das unidades (OCO) e (CC), não sofre grandes mudanças com o aumento da pressão. Os modos 22 e 23 se unem, formando apenas uma banda quando a pressão se aproxima de 5 GPa. Os modos 24 e 25 se aproximam à medida que a pressão aumenta, mas aparentemente não ocorre uma junção dos modos; no entanto, apenas o modo 24 é monitorado até 6,4 GPa. Os modos 26, 29, 30 e 28 também não sofrem grandes mudanças com o aumento da pressão.

As bandas de número 31 e 32, que estão relacionados com deformações do grupo amina desaparecem quando a pressão atinge 4,8 GPa. O desaparecimento desses modos é muito significativo porque essas vibrações envolvem átomos que estão formando ligações de hidrogênio. Em 4,8 GPa foi registrado o surgimento das bandas 29* que desloca-se para números de onda maiores sem grandes mudanças. Outro modo que não aparece em todos os intervalos é o modo de número 30* que surge por volta de 2 GPa e desaparece próximo a 5 GPa.

4.3.4 Região de 1200 cm^{-1} até 1800 cm^{-1}

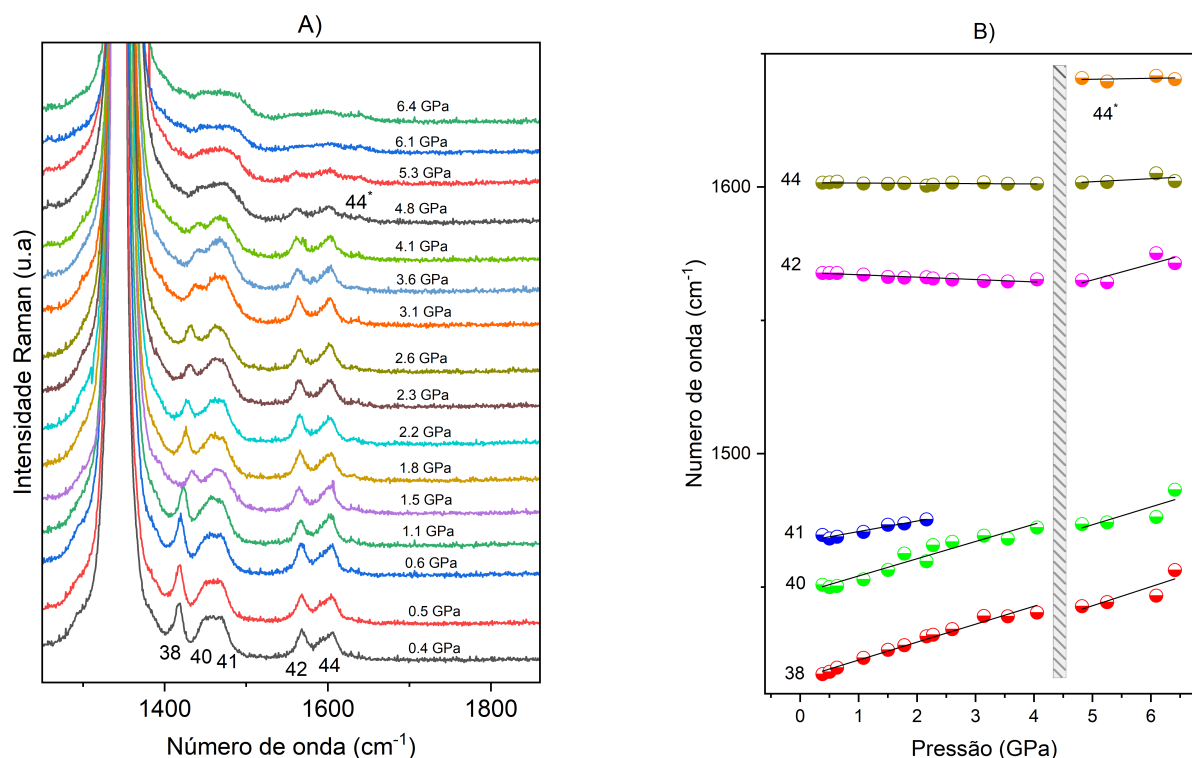
Na região espectral entre 1200 e 2000 cm^{-1} , os modos centrados em 1283 , 1313 e 1334 cm^{-1} , observados em condições ambiente, foram sobrepostos pelas bandas do diamante da célula de pressão, impossibilitando seu monitoramento. O modo correspondente ao número 39 foi absorvido pelo fluido Nujol. Os cinco modos restantes: 38, 40, 41, 42 e 44 apresentam perda de intensidade e alargamento progressivo com o aumento da pressão, como ilustrado na Figura 35.

Os modos 38 e 40, associados às deformações da unidade CH ($\delta(\text{CH})$), deslocam-se para frequências mais altas e exibem uma leve descontinuidade por volta de 5 GPa. O modo 41, também relacionado à deformação CH, foi monitorado apenas até 2 GPa. Além disso, foram identificadas bandas atribuídas a deformações da unidade NH_2 . Os modos 42 e 44, assim como os anteriores, apresentam uma pequena descontinuidade em torno de 5,3 GPa. A partir de aproximadamente 4,1 GPa, surge uma nova banda, denominada 44*, indicando uma possível reorganização conformacional sob pressão.

4.3.5 Região de 2800 cm^{-1} até 3400 cm^{-1}

A região espectral ilustrada na Figura 36 A, entre 2800 e 3400 cm^{-1} , apresenta modos associados a vibrações de estiramento das unidades (OH), (CH) e (NH), variando até 6,4 GPa. Podemos observar que, entre 2800 e 3000 cm^{-1} , há influência do nujol nos espectros Raman. Mesmo assim, tentamos acompanhar as bandas intensas encontradas experimentalmente

Figura 35 – A) Espectros Raman do bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral entre 1200 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} com a pressão variando até 6,4 GPa. B) Gráfico do número de onda em função Pressão para o bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral entre 1200 cm^{-1} e 2000 cm^{-1}



Elaborado pelo autor (2025)

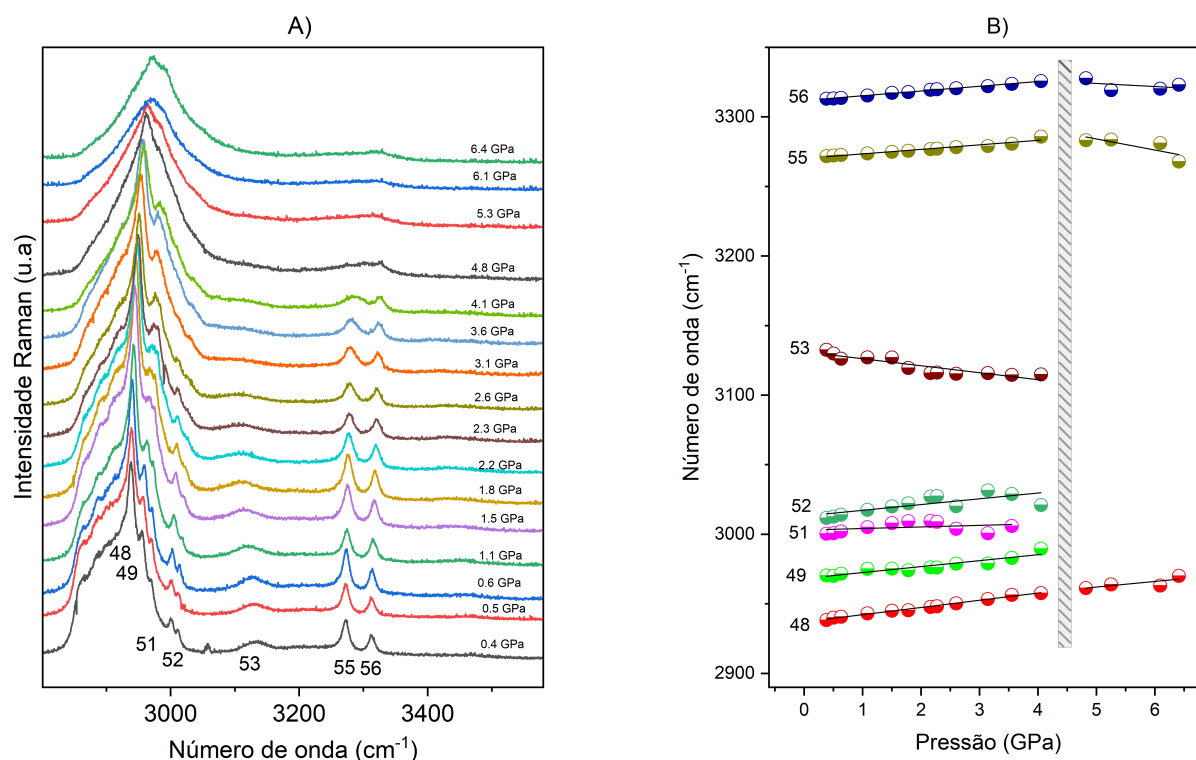
nesse intervalo. No entanto, com o aumento da pressão, tais bandas são sobrepostas pelos modos de vibração do fluido.

O modo de estiramento de NH_2 , correspondente ao modo 53, desloca-se para números de onda menores, assim como ocorre em outros cristais hidratados Abagaro (2012), SILVA (2012), Maia (2014). Tal modo desloca-se para números de onda menores e desaparece em 4 GPa, comportamento semelhante ao que ocorre na L-prolina monohidratada (Abagaro, 2012).

Portanto, apenas as bandas 55 e 56, relacionadas às vibrações da água, registradas em 3273 cm^{-1} e 3313 cm^{-1} , foram monitoradas até 6,4 GPa. A Figura 36 A mostra que esses modos perdem intensidade com o aumento da pressão, mas não sofrem grandes mudanças como ilustrado na Figura 36 B, e evoluem como esperado com o aumento da pressão aplicada, ou seja, em direção a números de onda maiores. Esse comportamento é semelhante ao observado para as vibrações da água no L-histidinato de níquel monohidratado (Maia, 2014).

Por conta do papel da molécula de água na estabilização da estrutura cristalina tal descontinuidade no gráfico de número de onda em função da pressão pode indicar mudanças

Figura 36 – A) Espectros Raman do bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} com a pressão variando até 6,4 GPa. B) Gráfico do número de onda versus Pressão para o bis(L-treoninato de cobre (II)) monohidratado na região espectral de 2800 cm^{-1} até 3400 cm^{-1}



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

estruturais no material (Maia, 2014). Desta forma, uma possível mudança conformacional em 4,1 GPa no bis(L-treoninato de cobre(II)) é reforçada pela descontinuidade acentuada dos modos 55 e 56, que são vibrações associadas a estiramento de NH_2 e OH. Essa descontinuidade em função da pressão também foi observada nos complexos metálicos o bis(L-histidinato de Níquel) (Maia, 2014) e no bis(L-alaninato de Níquel) (Aguilar, 2019) e cristais de aminoácidos hidratados, asparagina (SILVA, 2012) e L-Prolina (Abagaro, 2012).

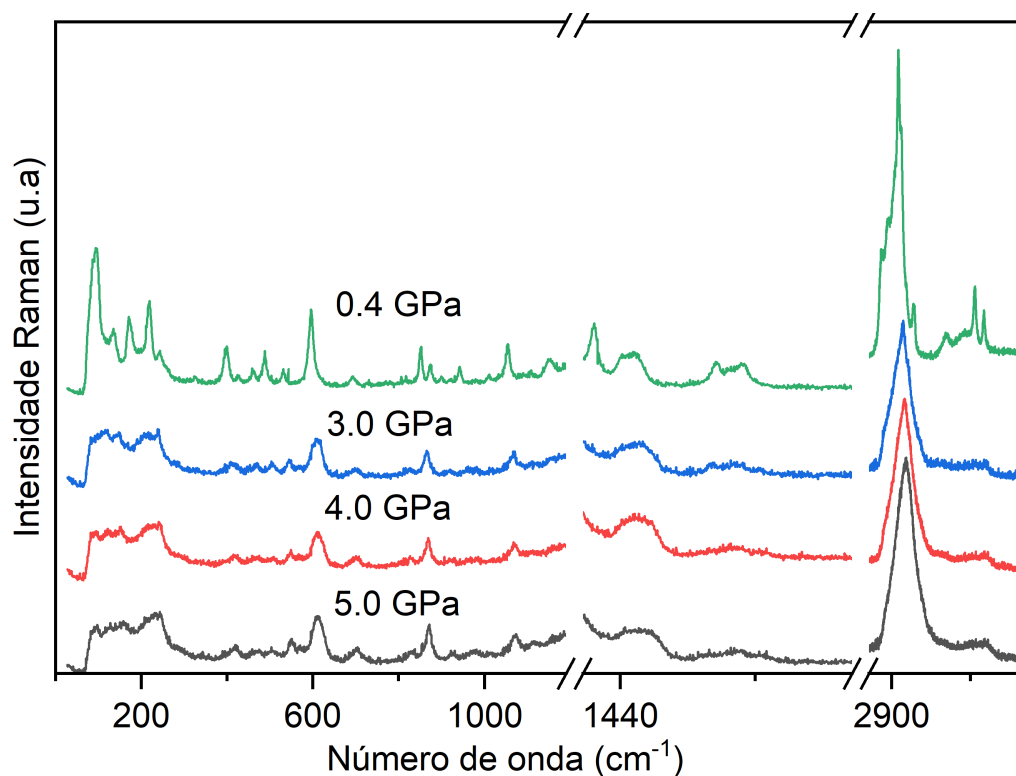
4.3.6 Medidas de Descompressão

Durante a compressão, os modos externos associados às vibrações da rede cristalina apresentaram deslocamentos para maiores números de onda, desaparecimento de bandas (como os modos 2^* , 3^* , 4, 6, 8 e 9) e alargamento significativo. Esses fenômenos foram interpretados como indicativos de uma possível transição de fase em torno de 4 GPa, acompanhada por sinais de amorfização parcial.

Contudo, durante o processo de descompressão ilustrado na Figura 37, os espectros

revelam o reaparecimento de diversos modos anteriormente extintos, com perfis espectrais semelhantes aos observados em condições ambientes. Os modos 2 e 3, que haviam se deslocado, retornam às suas posições originais, enquanto os modos 5 e 7, que apresentaram descontinuidade, voltam a exibir comportamento linear. O alargamento das bandas também é revertido, com os picos recuperando sua nitidez e intensidade.

Figura 37 – Espectros de descompressão do bis(L-treoninato de cobre(II)) na região espectral entre 100 cm^{-1} e 3400 cm^{-1}



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na faixa de 350 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , referente à coordenação metal-aminoácido, os modos vibracionais relacionados às interações entre o cobre e os ligantes orgânicos (modos 11 a 17) sofreram fusões, divisões e descontinuidades durante a compressão. A fusão das bandas 11 e 12, bem como a divisão do modo 17 em 17 e 17*, indicam reorganizações locais na geometria de coordenação do metal. Após o alívio da pressão, observa-se que essas bandas voltam a se separar ou recuperam suas formas originais. A banda larga formada por 13 e 14 retorna à sua configuração dupla, e os modos 17 e 17* voltam a se fundir em um único pico, como observado em condições ambientes.

Na região entre 650 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} , onde se concentram os modos associados às ligações de hidrogênio, a descompressão revelou boa reversibilidade da amostra. Os modos 31 e

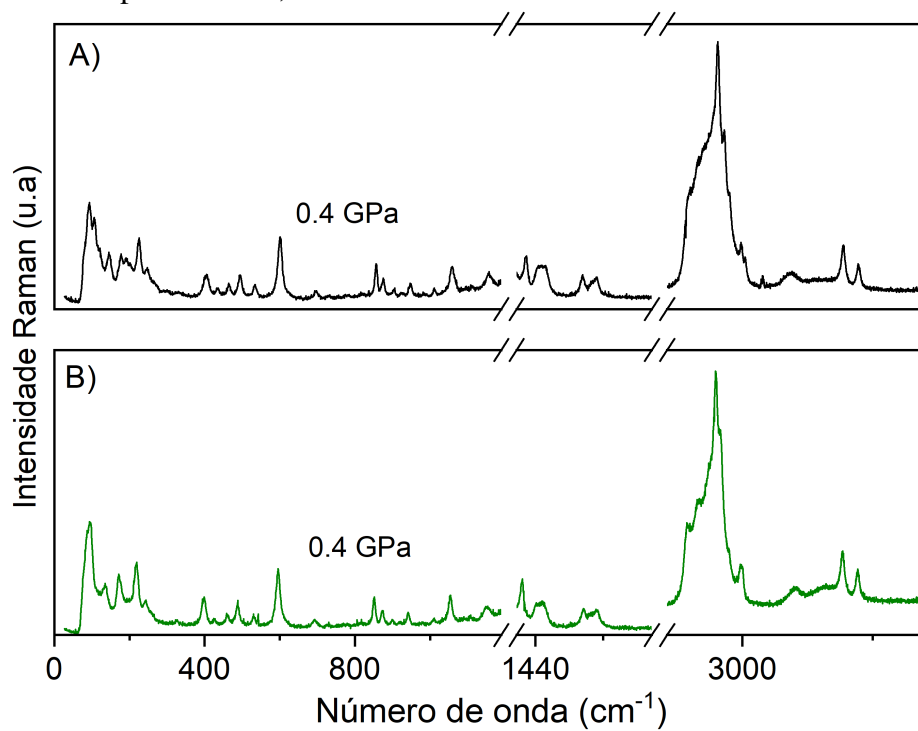
32, relacionados às deformações do grupo amina e às ligações de hidrogênio, desapareceram em torno de 5 GPa, sugerindo uma reorganização da rede de interações intermoleculares. Após o alívio da pressão, esses modos reaparecem com perfis espectrais semelhantes aos originais. As bandas que haviam se fundido voltam a se separar, e os modos emergentes (como 29* e 30*) desaparecem, indicando que eram específicos da fase comprimida.

As deformações CH e NH₂, que foram as últimas vibrações registradas nessa faixa, sofreram sobreposição com os modos do diamante da célula de pressão, dificultando a análise contínua. Ainda assim, os modos 38, 31, 32, 33 e 34 apresentaram descontinuidades e perda de intensidade durante a compressão. Após o alívio da pressão, os espectros revelam que esses modos recuperam sua intensidade e nitidez, e as descontinuidades observadas desaparecem. O modo 34*, que surgiu em torno de 4 GPa, não é mais observado, reforçando sua natureza transitória. A reversibilidade dos modos CH e NH₂ indica que as deformações moleculares provocadas pela pressão não geram alterações permanentes na estrutura química da molécula.

Por fim, os modos associados aos estiramentos das unidades OH, CH e NH, que correspondem às últimas vibrações registradas, também demonstram reversibilidade. Após a descompressão, o modo 53, ligado ao estiramento de NH₂, reaparece, e os modos 55 e 56, associados à vibração da água, recuperam sua intensidade e voltam a apresentar comportamento espectral semelhante ao observado em condições ambientes.

O estudo do bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratado revelou alterações significativas nos modos vibracionais do espectro Raman, entre 100 cm⁻¹ e 3400 cm⁻¹, provocadas pelo aumento da pressão. No entanto, a análise dos espectros Raman durante o processo de descompressão indica que, após a redução da pressão, os espectros se assemelham fortemente àqueles obtidos em condições ambientes, como mostrado na Figura 38 que compara a primeira medida durante a compressão Figura 38 A e a última medida do processo de descompressão Figura 38 B. Esse comportamento sugere uma possível reversibilidade parcial ou até mesmo quase completa dos modos vibracionais, evidenciando que as mudanças induzidas pela compressão podem ser, em grande parte, recuperáveis.

Figura 38 – Comparação dos espectros de compressão (em preto) e descompressão (em verde) do bis(L-treoninato de cobre(II)) na faixa espectral de 100 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} , sob a mesma pressão de 0,4 GPa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, foram investigadas as propriedades vibracionais do cristal bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratado, tanto em condições de pressão ambiente quanto sob altas pressões. Por meio da teoria de grupos, verificou-se que o cristal apresenta 213 modos vibracionais, todos ativos em espectroscopia Raman. Com base em cálculos teóricos realizados para a molécula isolada, os modos foram classificados, e os espectros vibracionais teóricos gerados mostraram boa concordância com os dados experimentais, evidenciando que a metodologia baseada em DFT constitui uma ferramenta eficaz para esse tipo de estudo.

Os experimentos de espectroscopia Raman sob altas pressões revelaram modificações espectrais significativas, especialmente nos modos externos. Entre 4,1 e 4,8 GPa, foram observados indícios de uma possível mudança conformacional, evidenciada pelo desaparecimento de bandas como os modos 31 e 32, associados às ligações de hidrogênio, pela fusão de modos vibracionais como os modos 23 e 24, e pelo surgimento de novas bandas como a 29*.

Por volta de 4,1 GPa, também foram registradas alterações relevantes nos modos vibracionais relacionados às interações entre o centro metálico e os ligantes orgânicos. As bandas numeradas como 11 e 12, bem como 13 e 14, atribuídas às vibrações das ligações metal-orgânico, parecem se fundir em duas bandas mais largas. Uma resulta da junção de 11 e 12, e outra é formada por 13 e 14. Essas bandas apresentam descontinuidades na faixa de pressão mencionada, o que pode refletir variações nos comprimentos das ligações entre o centro metálico e os ligantes. Além disso, em todas as cinco regiões espectrais avaliadas, foram detectadas mudanças e descontinuidades entre 4,1 e 4,8 GPa, sugerindo uma possível reorganização estrutural da molécula bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratada nesse intervalo de pressão.

A perda de intensidade e o alargamento dos modos de rede com o aumento da pressão, como observado nos modos 2* e 4, também podem indicar perda de cristalinidade. Embora esse alargamento ocorra em todas as regiões do espectro, ele é mais pronunciado nos modos de rede, o que sugere uma possível amorfização local da estrutura cristalina induzida por compressão.

Os espectros obtidos durante o processo de descompressão mostram que as alterações observadas na faixa de 100 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} são revertidas com a diminuição da pressão. Isso sugere uma reversibilidade parcial ou até mesmo quase completa dos modos vibracionais, indicando que a possível mudança conformacional observada entre 4,0 e 5,0 GPa é totalmente ou parcialmente reversível.

Conclui-se que o bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratado sofre diversas modificações espectrais em função da pressão, incluindo indícios de uma possível mudança conformacional por volta de 4,1 GPa. No entanto, não foram observadas evidências de uma transição de fase permanente nesse intervalo de pressão.

Como perspectivas futuras, sugere-se a realização de experimentos de difração de raios X sob altas pressões com o objetivo de confirmar com maior rigor a ocorrência de mudanças estruturais permanentes na rede cristalina do bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratado. Além disso, tais medidas poderiam investigar a possibilidade de amorfização induzida por pressão por meio de análises complementares, visando uma compreensão mais abrangente dos efeitos estruturais causados pela compressão. Outra perspectiva relevante é a repetição dos experimentos de espectroscopia Raman em altas pressões utilizando diferentes fluidos de transmissão de pressão, o que pode contribuir para a eliminação de interferências espectrais e para a validação dos resultados obtidos.

REFERÊNCIAS

- ABAGARO, B. T. O. **Propriedades vibracionais de cristais de DL-leucina e L-prolina monohidratada submetidos a altas pressões**. Tese (Tese de Doutorado em Física) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- ABENDROT, M.; CHECIŃSKA, L.; KUSZ, J.; LISOWSKA, K.; ZAWADZKA, K.; FELCZAK, A.; KALINOWSKA-LIS, U. Zinc (ii) complexes with amino acids for potential use in dermatology: Synthesis, crystal structures, and antibacterial activity. **Molecules**, MDPI, v. 25, n. 4, p. 951, 2020.
- ABREU, K. R.; VIANA, J. R.; OLIVEIRA NETO, J. G.; DIAS, T. G.; REIS, A. S.; LAGE, M. R.; SILVA, L. M. da; SOUSA, F. F. de; SANTOS, A. O. D. Exploring thermal stability, vibrational properties, and biological assessments of dichloro (l-histidine) copper (ii): A combined theoretical and experimental study. **ACS omega**, ACS Publications, v. 9, n. 43, p. 43488–43502, 2024.
- AGUIAR, L. V. **Estudo das propriedades vibracionais do complexo de β -alaninato de Níquel (II) em altas pressões**. Dissertação (Mestrado em Física) — Programa de Pós-Graduação em Física: Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.
- AKASAKA, K.; MATSUKI, H. **High Pressure Bioscience: Basic Concepts, Applications and Frontiers**. [S.l.]: Springer Netherlands, 2016. (Subcellular Biochemistry).
- ALMEIDA, M. F.; FREIRE, P. T. C.; LIMA, R. J. C.; REMEDIOS, C. M. R.; MENDES FILHO, J.; MELO, F. E. A. Raman spectra of L-isoleucine crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 37, p. 131–137, 2006.
- AMIRTHALIGAM, V.; MURALIDHARAN, K. V. The crystal structure of bis(L-threoninato) copper (II). **Pramāṇa.**, v. 4, p. 83–94, 1975.
- ANDERSSON, M. P.; UVDAL, P. New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the b3lyp density functional method with the triple- ζ basis set 6-311+g (d, p). **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 109, n. 12, p. 2937–2941, 2005.
- ANILA, R.; BRIGHT, K. Synthesis and characterization of nonlinear optical metal organic frame work–cadmium di glycinate monohydrate. **Journal of Molecular Structure**, Elsevier, v. 1266, p. 133514, 2022.
- BALDEZ, T.; REMÉDIOS, C.; MENEZES, A. D.; SANTOS, A. D.; SOUSA, F. D. New structural phases of [bis (l-alaninato) diaqua] nickel (ii) dihydrate crystal. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 214, p. 294–301, 2019.
- BARNHAM, K. J.; BUSH, A. I. Metals in alzheimer’s and parkinson’s diseases. **Current opinion in chemical biology**, Elsevier, v. 12, n. 2, p. 222–228, 2008.
- BARROS, H. L. C. **Química inorgânica: uma introdução**. 1º. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 1992. ISBN 85-7041-051-4.
- BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X.-M.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; ÖHRSTRÖM, L.; O’KEEFFE, M.; SUH, M. P.; REEDIJK, J. Coordination polymers,

metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 9, p. 3001–3004, 2012.

BROWN, T.; LEMAY, H.; BURSTEN, B.; BURDGE, J.; MATOS, R. **Química: a ciência central**. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. ISBN 9788587918420.

BUSH, A. I. Metals and neuroscience. **Current opinion in chemical biology**, Elsevier, v. 4, n. 2, p. 184–191, 2000.

CAMPOS JR, G. F. **Propriedades piezo, piroelétrica e dielétrica de compósitos cerâmica ferroelétrica/polímero dopados com polianilina**. Tese (Tese de Doutorado em Física) — Universidade Estadual Paulista, The address of the publisher, 7 2011. An optional note.

CHETRY, N.; DEVI, T. G.; KARLO, T. Synthesis and characterization of metal complex amino acid using spectroscopic methods and theoretical calculation. **Journal of Molecular Structure**, Elsevier, v. 1250, p. 131670, 2022.

CLARK, S. J.; SEGALL, M. D.; PICKARD, C. J.; HASNIP, P. J.; PROBERT, M. I. J.; REFSON, K.; PAYNE, M. C. First principles methods using castep. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 220, n. 5-6, p. 567–570, May 2005.

CONNOR, S. L.; GUSTAFSON, J. R.; SEXTON, G.; BECKER, N.; ARTAUD-WILD, S.; CONNOR, W. E. The diet habit survey: a new method of dietary assessment that relates to plasma cholesterol changes. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 92, n. 1, p. 41–47, Jan. 1992.

CONNOR, S. L. M.; BECKER, N. R. The diet habit survey: a new method of dietary assessment that relates to plasma cholesterol changes. **Journal of the American Dietetic Association**, Elsevier, v. 92, n. 1, p. 41–47, 1992.

COOK, T. R.; ZHENG, Y.-R.; STANG, P. J. Metal–organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal–organic materials. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 113, n. 1, p. 734–777, 2013.

DASSAULT SYSTÈMES. **Model the Biosphere | BIOVIA—Dassault Systèmes**. 2025. <https://www.3ds.com/products-services/biovia/>. Accessed on 15 January 2025.

FAÇANHA FILHO, P. F.; FREIRE, P. T. C.; LIMA, K. C. V.; MENDES FILHO, J.; MELO, F. E. A. a.; S, P. P. High Temperature Raman Spectra of L-Leucine Crystals. **Journal Of Raman Spectroscopy**, v. 38, p. 131–137, 2008.

FORMAN, R. A.; PIERMARINI, G. J.; BARNETT, J. D. Pressure measurement made by the utilization of ruby. **Science**, v. 10, p. 253–290, 1 1981.

GERARD, M. F.; AIASSA, C.; CASADO, N. M. C.; SANTANA, R.; PEREC, M.; RAPP, R.; CALVO, R. Magnetic properties and epr spectra of [cu (l-arginine) 2](no3) 2· 3h2o. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 68, n. 8, p. 1533–1539, 2007.

GRIMME, S. Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections. **Journal of computational chemistry**, Wiley Online Library, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, 2004.

HEREDIA, A.; MEUNIER, V.; BDIKIN, I. K.; GRACIO, J.; BALKE, N.; JESSE, S.; TSELEV, A.; AGARWAL, P. K.; SUMPTER, B. G.; KALININ, S. V. *et al.* Nanoscale ferroelectricity in crystalline γ -glycine. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 22, n. 14, p. 2996–3003, 2012.

HOLANDA, R. O. **Propriedades Vibracionais de L-treonina e D-treonina sob altas pressões**. Tese (Tese de Doutorado em Física) — Universidade Federal do Ceará, The address of the publisher, 7 2014. An optional note.

HOLANDA, R. O.; LIMA JR, J. A.; FREIRE, P.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J.; POLIAN, A. New pressure-induced phase transitions of l-threonine crystal: A raman spectroscopic study. **Journal of molecular structure**, v. 1092, p. 160–165, 2015.

IMAZ, I.; RUBIO-MARTINEZ, M.; AN, J.; SOLE-FONT, I.; ROSI, N. L.; MASPOCH, D. Metal–biomolecule frameworks (mbiofs). **Chemical communications**, Royal Society of Chemistry, v. 47, n. 26, p. 7287–7302, 2011.

JANCZAK, J.; ZOBEL, D.; LUGER, P. L-Threonine at 12 K. **Acta Crystallographica Section C**, v. 53, n. 12, p. 1901–1904, Dec 1997.

KLOTZ, S.; CHERVIN, J. C.; MUNSCH P.; MARCHAND, G. L. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, 9 2009. ISSN 00223727.

KUMAR, R.; GOKUL, R. S.; MOHAN, R.; R, J. Growth, structural and spectral analyses of nonlinear optical l-threonine single crystals. **Journal of crystal growth**, Chennai, v. 275, n. 1, p. 1947–1951, Fev. 2005.

LEE, Y.-R.; KIM, J.; AHN, W.-S. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Springer, v. 30, p. 1667–1680, 2013.

LIMA JR, J. A. **Espectroscopia Raman dos Aminoácidos L-metionina e DL-alanina e de Nanotubos de Carbono**. Tese (Tese de Doutorado em Física) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

LIMA JR., J. A.; FREIRE, P.; LIMA, R.; MORENO A.J.D. MENDES FILHO, J.; MELO, F. Raman scattering of L-valine crystals. **Journal Of Raman Spectroscopy**, v. 36, p. 1076–1081, 2005.

LONG, D. **Raman Spectroscopy**. [S.l.]: McGraw-Hill, 1977. ISBN 9780070386754.

MACEDO, A. R.; CASTRO, R. d. P.; MELO, E. B.; RODRIGUES, J. A.; SANTOS, A. O. dos; SABINO, J. R.; SINFRÔNIO, F. S.; MENEZES, A. S. de. Structural and thermal characterization of novel ni (ii)(l-threoninato) 2 (h₂o) 2 crystal. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 331, p. 124502, 2024.

MAIA, J.; LIMA JR, J.; FREIRE, P.; MENDES FILHO, J.; NOGUEIRA, C.; TEIXEIRA, A.; MENEZES, A. D.; REMÉDIOS, C.; CARDOSO, L. Ft-ir and raman spectra and dft calculations on bis (l-histidinato) nickel (ii) monohydrate. **Journal of Molecular Structure**, Elsevier, v. 1054, p. 143–149, 2013.

MAIA, J.; LIMA JR, J.; FREIRE, P.; MELO, F.; MENEZES, A. de; REMÉDIOS, C.; CARDOSO, L. High pressure studies on bis (l-histidinate) nickel (ii) monohydrate. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 189, p. 258–264, 2018.

MAIA, J. R. **Estudo do L-histidinato de níquel (ii) monohidratado sob condições extremas de temperatura e pressão por espectroscopia Raman**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Ceará, The address of the publisher, 7 2014. An optional note.

MERRILL, L.; BASSETT, W. A. Miniature diamond anvil pressure cell for single crystal x-ray diffraction studies. **Review of scientific instruments**, American Institute of Physics, v. 45, n. 2, p. 290–294, 1974.

MOITRA, S.; KAR, T. Growth and characterization of l-valine-a nonlinear optical crystal. **Crystal Research and Technology: journal of experimental and industrial crystallography**, Adavpur, v. 45, n. 1, p. 70–74, Jul. 2010.

MOSES, S. E. A.; TAMILSELVAN, S.; RAVI, S. M.; JOHNSON, J. Synthesis, growth and characterization of semi-organic nonlinear optical l-threonine sodium fluoride (ltsf) crystal for photonics application. **Chinese Journal of Physics**, v. 58, p. 294–302, 9 2019.

NEESE, F. Software update: the orca program system, version 4.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: computational molecular science**, Wiley Online Library, v. 8, n. 1, p. e1327, 2018.

NELSON, D.; COX, M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. [S.l.]: Artmed Editora, 2022. ISBN 9786558820703.

Oliveira Neto, J. G.; CAVALCANTE., L. A.; GOMES., E. S.; SANTOS., A. O. dos; SOUSA., F. F.; MENDES., F.; MACÊDO, A. A. Crystalline films of l-threonine complexed with copper (ii) dispersed in a galactomannan solution: A structural, vibrational, and thermal study. **Polymer engineering and science**, v. 60, p. 022, 2019.

OLIVEIRA NETO, J. G.; J.R., J. M.; SILVA, V. O.; SOUSA., . F.; SANTOS, A. O. Crescimento e caracterização da nova fase dos cristais bis(l-treoninato) de cobre (ii) monohidratado. **63° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, v. 2, p. 282–291, 2019.

OLIVEIRA, R.; BARROS, A.; CALLIGARIS, G.; PARAGUASSU, W.; REMÉDIOS, C. High pressures studies on bis (l-alaninate) copper (ii) by raman spectroscopy and synchrotron x-ray diffraction. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, volume=316, pages=124353, year=2024, publisher=Elsevier.

PENG, J.; WANG, L.; WANG, P.; PEI, Y. Density functional theory computation and machine learning studies of interaction between au₃ clusters and 20 natural amino acid molecules. **ACS omega**, ACS Publications, v. 8, n. 25, p. 23024–23031, 2023.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

PRAZYN, T. L.; ZHURAVLEV, Y. N.; GOLOVKO, O. V.; OBOLONSKAYA, O. S. Dft-study of pressure-induced phase transition in l-threonine. **Journal of Molecular Structure**, v. 1196, p. 271–279, 2019.

RIZZZI, A. C.; PIRO, E. O.; CASTELLANO, E. E.; NASCIMENTO, O. R.; BRONDINO, C. B. Structure and single crystal epr study of $\text{Cu(II)(l-threonine)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. **Inorganica Chimica Acta**, v. 305, p. 19–25, 2000.

RODRIGUES, J.; MISOGUTI, L.; NUNES, F.; MENDONÇA, C.; ZILIO, S. Optical properties of l-threonine crystals. **Optical Materials**, São Carlos, v. 22, n. 3, p. 235–240, Jun. 2003.

RODRIGUES, J. A. O.; OLIVEIRA NETO, J. G.; SANTOS, C.; NOGUEIRA, C.; SOUSA, F. de; MENEZES, A. de; SANTOS, A. D. Phase changes of tris (glycinato) chromium (iii) monohydrate crystal systematically studied by thermal analyses, xrp, ftir, and raman combined with ab initio calculations. **Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy**, Elsevier, v. 271, p. 120883, 2022.

ROUSSEAU, D. . L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, p. 253–290, 1 1981.

SAHOO, S.; RAVINDRAN, T.; RAJARAMAN, R.; SRIHARI, V.; PANDEY, K.; CHANDRA, S. Pressure-induced amorphization of diisopropylammonium perchlorate studied by raman spectroscopy and x-ray diffraction. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 124, n. 10, p. 1993–2000, 2020.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: editora unesp, 2008.

SHOEMAKER, D. P.; DONOHUE, J.; SCHMAKER V.; COREY, R. B. The crystal structure of l-threonine. **Journal of the american chemical society**, v. 72, p. 2328–2349, 1950.

SILVA, B. L.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J.; PIMENTA, M. A.; DANTAS, M. S. S. High-pressure raman spectra of l-threonine crystal. **Journal of Raman spectroscopy**, v. 31, p. 519–522, 2000.

SILVA, J. A. **Propriedades vibracionais da L-Asparagina monohidratada sob pressões de até 30 GPA**. Tese (Tese de Doutorado em Física) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic group frequencies: Tables and Charts**. 3° ed. ed. New York: Wiley, 2001. ISBN 0 470 09307 2.

SUBHASHINI, R.; SATHYA, D.; SIVASHANKAR, L. M.; ARJUNAN, S. Growth and characterization of bis(l-threonine) copper (ii) monohydrate single crystal: A semiorganic second order nonlinear optical material. **Optical Materials**, v. 62, p. 357–365, 2016.

SUBRAMANIAM, V.; RAVI, P. V.; PICHUMANI, M. Structure co-ordination of solitary amino acids as ligands in metal-organic frameworks (mofs): A comprehensive review. **Journal of Molecular Structure**, Elsevier, v. 1251, p. 131931, 2022.

SURESH, S. Synthesis, growth and characterization of l-threonine zinc acetate(ltza) nlo single crystalsagadevan. **Optik**, v. 244, p. 4823–4830, 9 2014.

TEIXEIRA, A. M.; FREIRE, P.; MORENO, A. J.; SASAKI, J.; AYALA, A.; MENDES FILHO, J.; MELO, F. High-pressure Raman study of l-alanine crystal. **Solid State Communications**, v. 116, p. 405–409, 2000.

TEIXEIRA, F.; CORDEIRO, M. N. D. Improving vibrational mode interpretation using bayesian regression. **Journal of Chemical Theory and Computation**, ACS Publications, v. 15, n. 1, p. 456–470, 2018.

TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Accurate molecular van der waals interactions from ground-state electron density<? format?> and free-atom reference data. **Physical review letters**, APS, v. 102, n. 7, p. 073005, 2009.

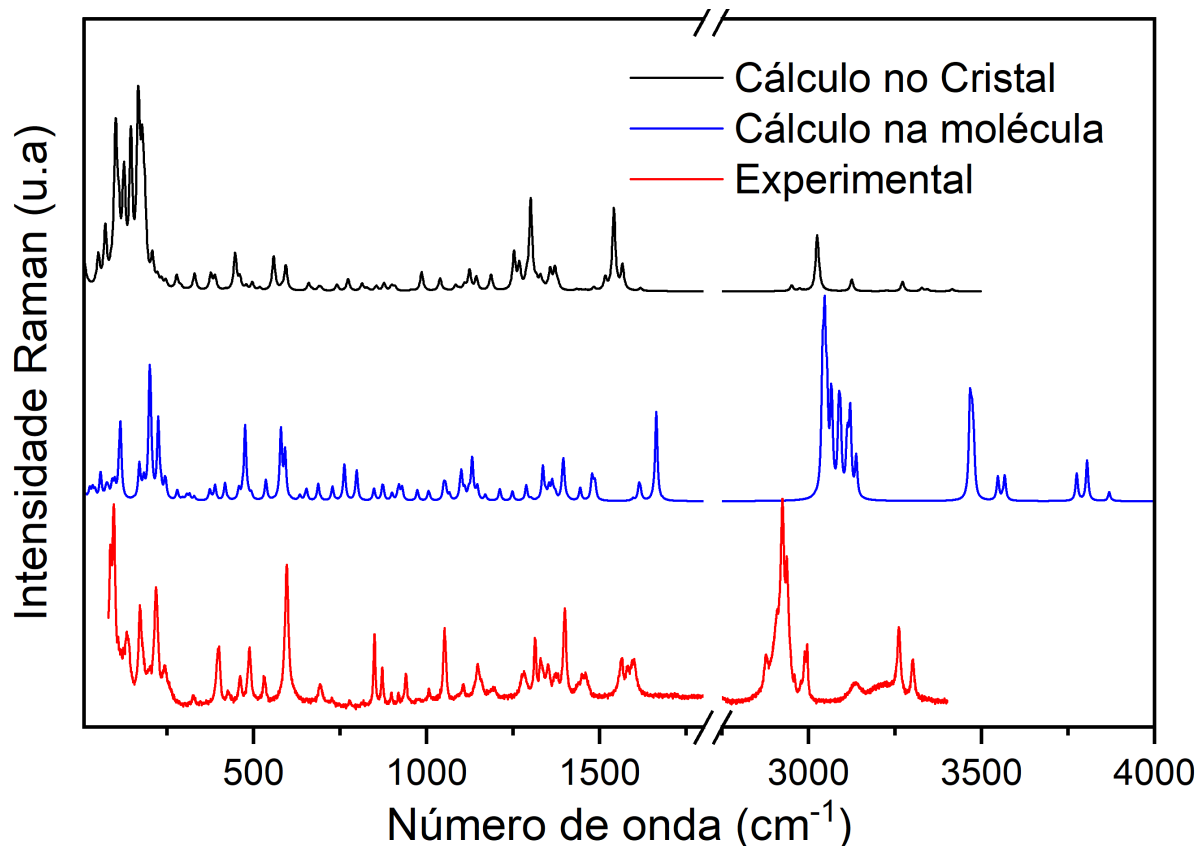
YAGHI, O. M.; O'KEEFFE, M.; OCKWIG, N. W.; CHAE, H. K.; EDDAOUDI, M.; KIM, J. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 423, n. 6941, p. 705–714, 2003.

ZHANG, S.; ZHU, Y.; TU, C.; WEI, H.; YANG, Z.; LIN, L.; DING, J.; ZHANG, J.; GUO, Z. A novel cytotoxic ternary copper (ii) complex of 1, 10-phenanthroline and l-threonine with dna nuclease activity. **Journal of inorganic biochemistry**, Elsevier, v. 98, n. 12, p. 2099–2106, 2004.

ZHOU, H.-C.; LONG, J. R.; YAGHI, O. M. **Introduction to metal–organic frameworks**. [S.l.]: ACS Publications, 2012. 673–674 p.

APÊNDICE A – CÁLCULO DE DFT NO CRISTAL

Figura 39 – Cristal de Bis(L-Treoninato de cobre(II)) obtido pelo método de evaporação lenta do solvente.

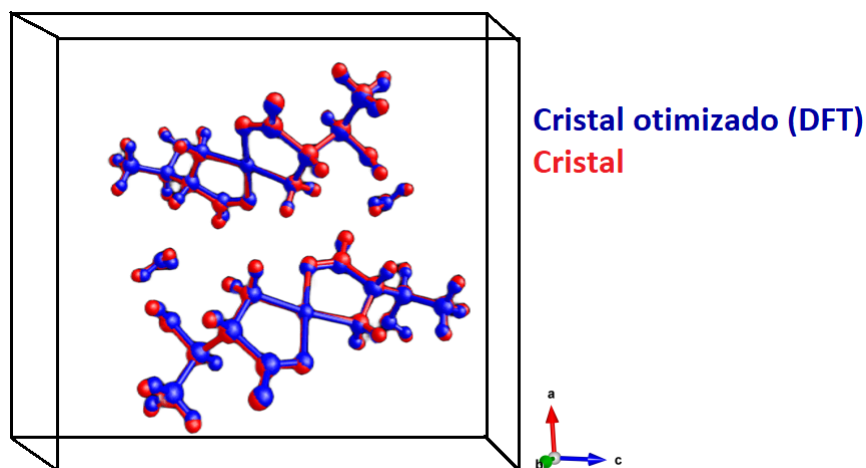


Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A Figura 39 apresenta o espectro do cristal de L-treoninato de cobre (II), bem como os espectros teóricos obtidos pelo DFT realizados no cristal e na molécula, no intervalo de 0 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . De modo geral, o cálculo no cristal apresentou boa coerência na região entre 0 e 1800 cm^{-1} , mas divergiu da literatura na região entre 2800 e 4000 cm^{-1} . A Tabela 9 mostra a localização e a atribuição das vibrações encontradas experimentalmente e pelo DFT no cristal, na região espectral de 42 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

No espectro experimental apresentado no gráfico, foram identificados 213 modos vibracionais nessa faixa. Por ser mais preciso na descrição de vibrações de caráter mais coletivo, o DFT no cristal registrou deformações e torções da rede. Por exemplo, o modo localizado em 204 cm^{-1} foi atribuído à torção do esqueleto da rede, $\tau(\text{skel})$ (Holanda *et al.*, 2015). Deformações do esqueleto da rede, $\delta(\text{skel})$, foram observadas em 310 cm^{-1} , 335 cm^{-1} e 396 cm^{-1} , assim como na L-treonina pura (Holanda *et al.*, 2015). Também foram observadas diversas deformações e

Figura 40 – Cristal de Bis(L-Treoninato de cobre(II)) obtido pelo método de evaporação lenta do solvente.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

torções do grupo CH_3 , por exemplo: 221 cm^{-1} , 227 cm^{-1} e 242 cm^{-1} . Além disso, os modos de deformação da amina NH_2 , $\delta(\text{NH}_2)$, foram registrados em 248 cm^{-1} e 281 cm^{-1} .

Com relação às vibrações associadas diretamente ao metal, o cálculo na molécula também apresentou boa coerência. As primeiras bandas referentes às vibrações do metal na estrutura do bis(L-treoninato) de cobre (II) aparecem em 390 cm^{-1} e 425 cm^{-1} , correspondendo a deformações do metal com oxigênio, $\delta(\text{CuO})$. Em 487 cm^{-1} , ocorrem deformações do cobre com nitrogênio. Apenas uma das vibrações associadas ao metal foi atribuída ao estiramento do metal com nitrogênio, $\nu(\text{CuN})$, localizada em 599 cm^{-1} .

Para cristais de aminoácidos, a região entre 2800 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} é caracterizada por modos associados às vibrações de estiramento das unidades CH e NH, $\nu(\text{CH})$ e $\nu(\text{NH})$ (LIMA JR. *et al.*; Teixeira *et al.*; FAÇANHA FILHO *et al.*; Almeida *et al.*, 2005, 2000, 2008, 2006). Os dois últimos modos registrados, em 3278 cm^{-1} e 3313 cm^{-1} , correspondem a vibrações da água, atribuídas, respectivamente, a $\nu(\text{OH})$ e $\nu(\text{NH})$ pelo DFT. Apesar de o espectro calculado para o cristal divergir visualmente do espectro experimental, as atribuições descritas na literatura mostram boa concordância com os modos identificados.

Tabela 9 – Valores experimentais e calculados das frequências Raman, bem como as atribuições adotadas para os modos vibracionais do L-Treoninato de cobre (II) na região de 40 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} .

Identificação	$\omega_{Exp}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_T(\text{cm}^{-1})$	Atribuição
1	-	42	Modo de Rede
2	-	50	Modo de Rede
3	-	62	Modo de Rede
4	-	66	Modo de Rede
5	-	67	Modo de Rede
6	-	71	Modo de Rede
7	-	75	Modo de Rede
8	87	86	Modo de Rede
9	-	87	Modo de Rede
10	96	96	Modo de Rede
11	-	97	Modo de Rede
12	-	98	Modo de Rede
13	-	101	Modo de Rede
14	—	110	Modo de Rede
15	-	111	Modo de Rede
16	-	113	Modo de Rede
17	-	123	Modo de Rede
18	-	124	Modo de Rede
19	-	126	Modo de Rede
20	135	143	Modo de Rede
21	-	145	Modo de Rede
22	-	147	Modo de Rede
23	-	152	Modo de Rede
24	-	165	Modo de Rede
25	-	169	Modo de Rede
26	-	170	Modo de rede
27	171	172	Modo de Rede

Identificação	$\omega_{Exp}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_T(\text{cm}^{-1})$	Atribuição
28	-	176	$\tau(\text{CO}_2)$
29	180	178	Modo de Rede
30	-	184	Modo de Rede
31	190	186	Modo de Rede
32	197	193	$\tau(\text{CO}_2)$
33	-	207	$\tau(\text{Skel})$
34	-	214	$\rho(\text{C33H34H35H36}) +$ $\rho(\text{C69H70H71H72}) +$ $\delta(\text{H9H10H11}) + \delta(\text{N45H46H47})$
35	218	218	$\rho(\text{C33H34H35H36}) +$ $\rho(\text{C69H70H71H72}) +$ $\delta(\text{C29H30H31H32}) +$ $\delta(\text{C65H66H67H68})$
36	-	222	$\rho(\text{C33H34H35H36}) +$ $\rho(\text{C69H70H71H72}) +$ $\delta(\text{C29H30H31H32}) +$ $\delta(\text{C65H66H67H68}) +$ $\delta(\text{H52H53H54}) + \delta(\text{N16H17H18})$
37	-	232	$\rho(\text{C33H34H35H36}) +$ $\rho(\text{C69H70H71H72})$
38	-	333	$\rho(\text{C33H34H35H36}) +$ $\rho(\text{C69H70H71H72})$
39	243	245	$\rho(\text{C29H30H31H32}) +$ $\rho(\text{C65H66H67H68})$
40	-	252	$\tau(\text{N9H10H11}) + \tau(\text{N45H46H47})$
41	257	259	$\rho(\text{C29H30H31H32}) +$ $\rho(\text{C65H66H67H68})$
42	-	263	$\rho(\text{C29H30H31H32}) +$ $\rho(\text{C65H66H67H68})$
43	-	267	$\tau(\text{N9H10H11}) + \tau(\text{N45H46H47})$

Identificação	$\omega_{Exp}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_T(\text{cm}^{-1})$	Atribuição
44	-	277	$\delta(\text{N9H10H11}) + \delta(\text{N45H46H47})$
45	-	289	$\rho(\text{C33H34H35H36}) +$ $\rho(\text{C69H70H71H72}) +$ $\delta(\text{O12H13H14}) +$ $\delta(\text{O48H49H50})$
46	-	292	$\rho(\text{C29H30H31H32}) +$ $\rho(\text{C65H66H67H68}) +$ $\delta(\text{O12H13H14}) +$ $\delta(\text{O48H49H50})$
47	-	305	$\delta(\text{skel})$
48	310	306	$\delta(\text{skel})$
49	-	313	$\rho(\text{C29H30H31H32}) +$ $\rho(\text{C65H66H67H68}) +$ $\rho(\text{C33H34H35H36}) +$ $\rho(\text{C69H70H71H72})$
50	-	316	$\omega(\text{N52H53H54}) + \omega(\text{N16H17H18}) +$ $\omega(\text{C65H66H67H68}) + \omega(\text{C29H30H31})$
51	-	322	$\rho(\text{C65H66H67H68}) +$ $\rho(\text{C29H30H31H32})$
52	326	329	$\delta(\text{skel})$
53	-	376	$\nu(\text{Cu37O42}) + \delta(\text{C29H30H31H32}) +$ $\nu(\text{Cu1O6}) + \delta(\text{C33H34H35H36}) +$ $\delta(\text{C65H67H66H68}) +$ $\delta(\text{C69H70H71H72})$
54	-	377	$\nu(\text{cu37O42}) + \delta(\text{C29H30H31H32}) +$ $\nu(\text{cu1O6}) + \delta(\text{C33H34H35H36}) +$ $\delta(\text{C65H67H66H68}) +$ $\delta(\text{C69H70H71H72})$

Identificação	$\omega_{Exp}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_T(\text{cm}^{-1})$	Atribuição
55	-	388	$\nu(\text{Cu37O42}) + \nu(\text{Cu1O6}) +$ $\delta(\text{C33H34H35H36}) +$ $\delta(\text{C69H70H71H72})$
56	393	391	$\delta(\text{skel})$
57	401	417	$\delta(\text{C33H34H35H36}) +$ $\delta(\text{C69H70H71H72})$
58	427	418	$\delta(\text{Cu1O2}) + \delta(\text{Cu37O38})$
59	-	446	$\nu(\text{Cu1N9}) + \nu(\text{Cu1N16}) +$ $\nu(\text{Cu37N45}) + \nu(\text{Cu37N52}) +$ $\delta(\text{N9H10H11}) + \delta(\text{N16H17H18}) +$ $\delta(\text{N45H46H47}) + \delta(\text{N52H53H53}) +$ $\delta(\text{C65H66H67H68}) +$ $\delta(\text{C29H30H31H32})$
60	-	455	$\delta(\text{C65H66H67H68}) +$ $\delta(\text{C29H30H31H32})$
61	461	460	$\delta(\text{C33H34H35H36}) +$ $\delta(\text{C69H71H72H73})$
62	-	472	$\delta(\text{C65H66H67H68}) +$ $\delta(\text{C29H30H31H32})$
63	-	476	$\delta(\text{C33H34H35H36}) +$ $\delta(\text{C69H71H72H73})$
64	-	478	$(\text{C33H34H35H36}) +$ $\delta(\text{C69H71H72H73})$
65	488	492	$\delta(\text{Cu1N9H10H11}) +$ $\delta(\text{Cu1N16H17H18}) +$ $\delta(\text{Cu37N45H46H47}) +$ $\delta(\text{Cu37N52H53H54})$

Identificação	$\omega_{Exp}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_T(\text{cm}^{-1})$	Atribuição
66	-	495	$\delta(\text{Cu1N9H10H11}) +$ $\delta(\text{Cu1N16H17H18}) +$ $\delta(\text{Cu37N45H46H47}) +$ $\delta(\text{Cu37N52H53H54})$
67	-	514	$\nu(\text{Cu1O6}) + \nu(\text{Cu37O42}) +$ $\delta(\text{C29H30H31H32}) +$ $\delta(\text{C65H66H67H68}) +$ $\delta(\text{C24O15}) + \delta(\text{C60O51}) +$ $\nu\text{C27C29} + \nu(\text{C63C65})$
68	-	517	$\delta(\text{C65H66H67H68}) +$ $\delta(\text{C29H30H31H32})$
69	-	557	$\delta(\text{C65H66H67H68}) +$ $\delta(\text{C29H30H31H32})$
70	-	562	$\delta(\text{C33H34H35H36}) +$ $\delta(\text{C69H71H72H73})$
71	571	-	$\delta(\text{C33H34H35H36}) +$ $\delta(\text{C69H71H72H73})$
72	-	578	$\delta(\text{Cu1N9}) + \delta(\text{Cu37N45}) +$ $\tau(\text{N9H10H11}) + \tau(\text{N45H46H47})$
73	-	579	$r(\text{N9H10H11}) + r(\text{N45H46H47}) +$ $r(\text{O12H13H14}) + r(\text{48H49H50})$
74	-	580	$\tau(\text{N9H10H11}) + \tau(\text{N45H46H47})$
75	-	589	$\tau(\text{N9H10H11}) + \tau(\text{N45H46H47}) +$ $\tau(\text{O12H13H14}) + \tau(\text{48H49H50})$
76	603	598	$\nu(\text{Cu1N9}) + \nu\text{Cu37N45}) +$ $\tau(\text{N9H10H11}) + \tau(\text{N45H46H47}) +$ $\tau(\text{O12H13H14}) + \tau(\text{48H49H50})$
77	-	611	$\tau(\text{O12H13H14}) + \tau(\text{48H49H50})$
78	-	658	$\delta(\text{C20C27C29}) +$ $\delta(\text{C56C63C65})$

Identificação	$\omega_{Exp}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_T(\text{cm}^{-1})$	Atribuição
79	-	659	$\delta(\text{C20C27C29}) + \delta(\text{C56C63C65})$
80	-	668	$\delta(\text{O12H13H14}) + \delta(\text{O48H49H50})$
81	-	677	$\delta(\text{O12H13H14}) + \delta(\text{O48H49H50})$
82	-	688	$\tau(\text{N16H17H18}) \delta(\text{O4H5}) + \tau(\text{N52H53H54}) + \delta(\text{O40H41})$
83	-	690	$\tau(\text{N16H17H18}) + \delta(\text{O4H5}) + \tau(\text{N52H53H54}) + \delta(\text{O40H41}) + \delta(\text{O12H13H14}) + \delta(\text{O48H49H50})$
84	692	694	$\tau(\text{N16H17H18}) + \delta(\text{O4H5}) + \tau(\text{N52H53H54}) + \delta(\text{O40H41}) + \delta(\text{O12H13H14}) + \delta(\text{O48H49H50})$
85	-	703	$\omega(\text{N16H17H18}) + \omega(\text{N52H53H54})$
86	726	729	$\nu(\text{C19C22}) + \nu(\text{C55C58}) + \delta(\text{C19O2O3}) + \delta(\text{C55O38O39})$
87	-	740	$\nu(\text{C19C22}) + \nu(\text{C55C58}) + \delta(\text{C19O2O3}) + \delta(\text{C55O38O39})$
88	-	759	$\delta(\text{O12H13H14}) + \delta(\text{O7H8}) + \delta(\text{O48H49H50}) + \delta(\text{O43H44})$
89	-	772	$\nu(\text{C19C22}) + \nu(\text{C55C58}) + \delta(\text{C19O2O3}) + \delta(\text{C55O38O39})$
90	777	774	$\nu(\text{C19C22}) + \nu(\text{C55C58}) + \delta(\text{C19O2O3}) + \delta(\text{C55O38O39})$
91	-	804	$\delta(\text{O4H5}) + \delta(\text{O40H41})$
92	819	812	$\delta(\text{O4H5}) + \delta(\text{O40H41})$
93	-	826	$\delta(\text{O12H13}) + \delta(\text{O48H49})$
94	-	828	$\tau(\text{N16H17H18}) + \tau(\text{N52H53H54}) + \nu(\text{C20C24}) + \nu(\text{C56C60})$
95	-	831	$\delta(\text{O12H14}) + \delta(\text{O48H50})$

Identificação	$\omega_{Exp}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_T(\text{cm}^{-1})$	Atribuição
96	849	851	$\delta(\text{C33H34H35H36}) + \delta(\text{C25H26}) + \delta(\text{C69H70H71H72}) + \delta(\text{C61H62})$
97	-	854	$\delta(\text{C33H34H35H36}) + \delta(\text{C25H26}) + \delta(\text{C69H70H71H72}) + \delta(\text{C61H62})$
98	871	876	$\delta(\text{C29H30}) + \delta(\text{C65H66})$
99	898	898	$\delta(\text{C33H34H35H36}) + \delta(\text{C69H70H71H72})$
100	-	901	$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CC}) + \delta(\text{NH}) + \delta(\text{NH})$
101	-	907	$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CC}) + \delta(\text{NH}) + \delta(\text{NH})$
102	919	931	$\delta(\text{C22H23}) + \delta(\text{C33H34}) + \delta(\text{C58H59}) + \delta(\text{C69H70})$
103	929	945	$\delta(\text{C20H21}) + \delta(\text{C29H30}) + \delta(\text{C56H57}) + \delta(\text{C63H64})$
104	975	983	$\delta(\text{C29H30H31H32}) + \delta(\text{C65H66H67H68})$
105		985	$\delta(\text{C29H30H31H32}) + \delta(\text{C65H66H67H68})$
106	-	994	$\delta(\text{O7H8}) + \delta(\text{O43H44})$
107	1006	1008	$r(\text{CHH}) + r(\text{CHH}) + \delta(\text{O7H8}) + \delta(\text{O43H44})$
108	-	1032	$\delta(\text{skel})$
109	-	1034	$\delta(\text{N45C58C61}) + \delta(\text{N9C22C25})$
110	-	1035	$\delta(\text{N45C58C61}) + \delta(\text{N9C22C25})$
111	-	1038	$\tau(\text{N16H17H18}) + \tau(\text{N52H53H54}) + \delta(\text{C20H21}) + \delta(\text{C58H59})$

Identificação	$\omega_{Exp}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_T(\text{cm}^{-1})$	Atribuição
112	-	1039	$\tau(\text{N16H17H18}) + \tau(\text{N52H53H54}) + \delta(\text{C20H21}) + \delta(\text{C58H59})$
113	1052	1055	$\delta(\text{O7H8}) + \delta(\text{O43H44}) + \delta(\text{O12H13}) + \delta(\text{O48H49})$
114	-	1083	$\omega(\text{N52H53H54}) + \omega(\text{N16H17H18}) + \delta(\text{C29H30H31H32}) + \delta(\text{C65H66H67H68})$
115	-	1087	$\omega(\text{N52H53H54}) + \omega(\text{N16H17H18}) + \delta(\text{C29H30H31H32}) + \delta(\text{C65H66H67H68})$
116	-	1093	$\delta(\text{C33H34H35H36}) + \delta(\text{C69H7071H72})$
117	1105	1105	$\delta(\text{C22C25N9}) + \delta(\text{C58C61N45}) + \delta(\text{C33H34H35H36}) + \delta(\text{C69H70H71H72})$
118	-	1106	$\omega(\text{C33H34H35}) + \delta(\text{C33H36}) + \delta(\text{C69H72}) + \omega(\text{C69H70H71})$
119	-	1109	$\nu(\text{C20C27O4}) + \nu(\text{C56C63O40}) + \delta(\text{N16H17H18}) + \nu(\text{N52H53H54})$
120	-	1115	$\delta(\text{C29H30H31H32}) + \nu(\text{C20C27}) + \nu(\text{C56C63}) + \delta(\text{C65H66H67H68}) + \omega(\text{N9H10H11}) + \omega(\text{N45H46H47})$
121	-	1123	$\omega(\text{N9H10H11}) + \delta(\text{C22H23}) + \omega(\text{N45H46H47}) + \delta(\text{C58H59})$
122	-	1126	$\omega(\text{N9H10H11}) + \delta(\text{C22H23}) + \omega(\text{N45H46H47}) + \delta(\text{C58H59})$
123	-	1133	$\omega(\text{N52H53H54}) + \omega(\text{N16H17H18})$
124	1149	1149	$\omega(\text{N52H53H54}) + \omega(\text{N16H17H18})$
125	-	1178	$\delta(\text{C20H21}) + \delta(\text{C56H57}) + \delta(\text{N16H17}) + \delta(\text{N52H53})$
126	-	1182	$\delta(\text{C22H23}) + \delta(\text{C58H59})$
127	1191	1184	$\delta(\text{C22H23}) + \delta(\text{C58H59}) + \text{C20H21} + \delta(\text{C56H57}) + \tau(\text{N16H17H18}) + \tau(\text{N52H53H54})$

Identificação	$\omega_{Exp}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_T(\text{cm}^{-1})$	Atribuição
128	-	1186	$\delta(\text{C22H23}) + \delta(\text{C58H59})$
129	-	1248	$\tau(\text{N9H1011}) + \tau(\text{N45H4647}) + \delta(\text{C22H23}) + \delta(\text{C58H59})$
130	-	1252	$\tau(\text{N9H1011}) + \tau(\text{N45H4647}) + \delta(\text{C22H23}) \delta(\text{C58H59})$
131	-	1261	$\delta(\text{C56H57}) + \delta(\text{C63H64}) + \delta(\text{O40H41}) + \delta(\text{O4H5}) + \delta(\text{C27H28}) + \delta(\text{C20H21})$
132	-	1262	$\delta(\text{C56H57}) + \delta(\text{C63H64}) + \delta(\text{C27H28}) + \delta(\text{C20H21})$
133	-	1270	$\delta(\text{C63H64}) \delta(\text{O40H41}) + \delta(\text{O4H5}) + \delta(\text{C27H28})$
134	1280	1288	$r(\text{C58H59}) + r(\text{C22H23})$
135	-	1300	$\nu(\text{C60O42}) + \nu(\text{C24O6}) + \delta(\text{C20H21}) + \delta(\text{C27H28}) + \delta(\text{C56H57}) + \delta(\text{C63H64})$
136	1313	1311	$\nu(\text{C60O42}) + \nu(\text{C24O6}) + \delta(\text{C20H21}) + \delta(\text{C27H28}) + \delta(\text{C56H57}) + \delta(\text{C63H64})$
137	-	1317	$\delta(\text{C25H26}) + \delta(\text{C61H62})$
138	-	1319	$\delta(\text{C25H26}) + \delta(\text{C61H62})$
139	1331	1328	$\delta(\text{C56H57}) \delta(\text{C63H64}) + \delta(\text{C20H21}) + \delta(\text{C27H28})$
140	-	1330	$\delta(\text{C56H57}) \delta(\text{C63H64}) + \delta(\text{C20H21}) + \delta(\text{C27H28})$
141	-	137	$\delta(\text{C25H26}) + \delta(\text{O7H8}) + \delta(\text{C61H62}) + \delta(\text{O43H44})$
142	-	1338	$\delta(\text{C25H26}) + \delta(\text{O7H8}) + \delta(\text{C61H62}) + \delta(\text{O43H44})$

Identificação	$\omega_{Exp}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_T(\text{cm}^{-1})$	Atribuição
143	-	1347	$\delta(\text{C25H26}) + \delta(\text{O7H8}) +$ $\delta(\text{C61H62}) + \delta(\text{O43H44})$
144	-	1348	$\delta(\text{C29H30H31H32}) +$ $\delta(\text{C65H66H67H68})$
145	1350	1350	$\tau(\text{N52H53H54}) + \tau(\text{N16H17H18}) +$ $\delta(\text{C56H57}) + \delta(\text{O40H41}) +$ $\delta(\text{C20H21}) + \delta(\text{O4H5})$
146	-	1356	$\tau(\text{N52H53H54}) + \tau(\text{N16H17H18}) +$ $\delta(\text{C56H57}) + \delta(\text{O40H41}) +$ $\delta(\text{C20H21}) + \delta(\text{O4H5})$
147	-	1361	$\delta(\text{C33H34H35H36}) +$ $\delta(\text{C69H70H71H72})$
148	-	1362	$\delta(\text{C33H34H35H36}) +$ $\delta(\text{C69H70H71H72})$
149	1373	1370	$\nu(\text{C19C22}) \nu(\text{C55C58}) +$ $\delta(\text{C22H23}) + \delta(\text{C58H59})$
150	-	1374	$\nu(\text{C19C22}) \nu(\text{C55C58}) +$ $\delta(\text{C22H23}) + \delta(\text{C58H59})$
151	-	1378	$\delta(\text{O4H5}) + \delta(\text{O40H41}) +$ $\delta(\text{C27H28}) + \delta(\text{C63H64})$
152	1399	1389	$\delta(\text{O4H5}) + \delta(\text{O40H41}) +$ $\delta(\text{C27H28}) + \delta(\text{C63H64})$
153	-	1432	$\delta_s(\text{C33H34H35}) + \delta(\text{C33H36}) +$ $\delta_s(\text{C69H70H71}) + \delta(\text{C69H72})$
154	-	1433	$\delta_s(\text{C33H34H35}) + \delta(\text{C33H36}) +$ $\delta_s(\text{C69H70H71}) + \delta(\text{C69H72})$
155	1437	1441	$\delta_s(\text{C29H30H31}) + \delta(\text{C29H32}) +$ $\delta_s(\text{C65H66H67}) +$ $+ \delta(\text{C65H68})$

Identificação	$\omega_{Exp}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_T(\text{cm}^{-1})$	Atribuição
156	-	-	$\delta_s(\text{C29H30H31}) + \delta(\text{C29H32}) +$ $\delta_s(\text{C65H66H67}) +$ $+ \delta(\text{C65H68})$
157	1448	1447	$\delta_s(\text{C33H34H35}) + \delta(\text{C33H36}) +$ $\delta_s(\text{C69H70H71}) + \delta(\text{C69H72})$
158	-	1449	$\delta_s(\text{C33H34H35}) + \delta(\text{C33H36}) +$ $\delta_s(\text{C69H70H71}) + \delta(\text{C69H72})$
159	1459	1458	$\delta_s(\text{C29H30H31}) + \delta_s(\text{C65H66H67}) +$ $\delta(\text{C29H32}) + \delta(\text{C65H68})$
160	-	1472	$\delta(\text{O7H8}) + \delta(\text{O43H44})$ $+ \delta(\text{C25H26}) + \delta(\text{C61H62})$
161	-	1482	$\delta(\text{O7H8}) + \delta(\text{O43H44})$ $+ \delta(\text{C25H26}) + \delta(\text{C61H62})$
162	-	1515	$\nu(\text{C55O39}) + \nu(\text{C19O3}) +$ $\delta(\text{C33H34H35H36}) +$ $\delta(\text{C69H70H71H72})$
163	-	1517	$\nu\text{C55O39} + \nu\text{C19O3} +$ $\delta(\text{O4H5}) + \delta(\text{O40H41})$
164	-	1540	$\nu(\text{C24O15}) + \nu\text{C60O51}$
165	-	1543	$\nu(\text{C24O15}) + \delta_s(\text{N9H10H11}) +$ $\nu(\text{C60O51}) + \delta_s(\text{N45H46H47})$
166	1562	1558	$\delta_s(\text{N9H10H11N}) + \delta_s(\text{N45H46H47})$
167	1580	1575	$\delta_s(\text{N9H10H11}) + \delta_s(\text{N45H46H47})$
168	1596	1590	$\delta_s(\text{O12H13H14}) + \delta_s(\text{O48H49H50})$
169	-	1604	$\delta_s(\text{N16H1718}) + \delta_s(\text{N52H53H54})$
170	-	1615	$\delta_s(\text{O12H13H14}) + \delta_s(\text{O48H49H50})$
171	-	1617	$\delta_s(\text{N16H1718}) + \delta_s(\text{N52H53H54})$
172	2876	-	$\nu(\text{CH})$
173	2911	2903	$\nu(\text{O7H8}) + \nu(\text{O43H44})$
174	2924	2922	$\nu(\text{C27H28}) + \nu(\text{C63H64})$

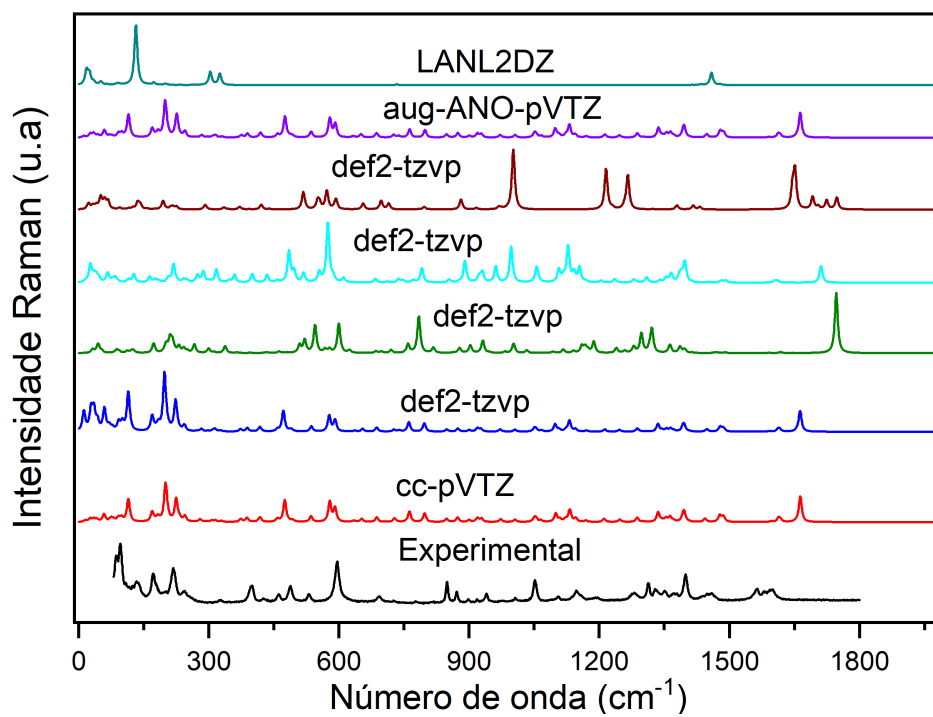
Identificação	$\omega_{Exp}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_T(\text{cm}^{-1})$	Atribuição
175	2937	–	$\nu(\text{CH})$
176	–	2950	$\nu\text{C61H62} + \nu(\text{C25H26}) + \nu(\text{O43H44}) + \nu(\text{O7H8})$
177	–	2957	$\nu(\text{C69H70H71H72}) + \nu(\text{C33H34H35H36})$
178	2959	2958	$\nu(\text{C69H70H71H72}) + \nu(\text{C33H34H35H36})$
179	-	2965	$\nu(\text{C56H57}) + \nu(\text{C20H21})$
180	-	2967	$\nu(\text{C22H23}) + \nu(\text{C58H59}) + \nu(\text{C25H26}) + \nu(\text{C61H62})$
181	-	2970	$\nu(\text{C33H34H35H36}) + \nu(\text{C39H60H71H72}) + \nu(\text{C20H21}) + \nu(\text{C56H57})$
182	-	2973	$\nu(\text{C33H34H35H36}) + \nu(\text{C39H60H71H72}) + \nu(\text{C20H21}) + \nu(\text{C56H57})$
183	-	2983	$\nu(\text{C25H26}) + \nu(\text{C61H62}) + \nu(\text{OH}) + \nu(\text{C58H59}) + \nu(\text{C22H23})$
184	2979	2985	$\nu(\text{C25H26}) + \nu(\text{C22H23}) + \nu(\text{O7H8}) + \nu(\text{O43H44}) + \nu(\text{C61H62}) + \nu(\text{C58H50})$
185	2989	2997	$\nu(\text{CH}_3)$
186	-	3023	$\nu_{As}(\text{C65H66H67}) + \nu_{As}(\text{N29H30H31}) + \nu(\text{N52H53}) + \nu(\text{N16H23}) + \nu(\text{O4H5}) + \nu(\text{O40H41})$
187	-	3026	$\nu_{As}(\text{C65H66H67}) + \nu_{As}(\text{N29H30H31}) + \nu(\text{N52H53}) + \nu(\text{N16H23}) + \nu(\text{O4H5}) + \nu(\text{O40H41})$
188	-	3029	$\nu_{As}(\text{C65H66H67}) + \nu_{As}(\text{N29H30H31}) + \nu(\text{N52H53}) + \nu(\text{N16H23}) + \nu(\text{O4H5}) + \nu(\text{O40H41})$

Identificação	$\omega_{Exp}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_T(\text{cm}^{-1})$	Atribuição
189	-	3049	$\nu_{As}(\text{C33H34H35}) + \nu_{As}(\text{C69H70H71H72})$
190	-	3061	$\nu_{As}(\text{C69H70H71H72}) + \nu(\text{C33H34H35}) + \nu(\text{C29H3031})$
191	-	3063	$\nu_{As}(\text{C69H707172}) + \nu_{As}(\text{C33H34H35})$
192	-	3064	$\nu(\text{O40H41}) + \nu(\text{N52H53}) + \nu(\text{O4H5}) + \nu(\text{N16H18})$
193	3134	3134	$\nu(\text{O40H41}) + \nu(\text{N52H53}) + \nu(\text{O4H5}) + \nu(\text{N16H18})$
194	3218	3220	$\nu(\text{O12H13})$
195	-	3225	$\nu(\text{O48H49})$
196	3260	3272	$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH}_2)$
197	3301	3310	$\nu_{As}(\text{N45H46H47}) + \nu_{As}(\text{N9H10H11})$
198	-	3328	$\nu_{As}(\text{N16H17H18}) + \nu_{As}(\text{N9H10H11})$
199	-	3341	$\nu(\text{N52H53}) + \nu(\text{N16H17})$
200	-	3342	$\nu(\text{N16H17}) + \nu(\text{N52H53})$
201	-	3414	$\nu(\text{O48H50}) + \nu(\text{O12H14})$
202	-	3417	$\nu(\text{O12H13}) + \nu(\text{O48H49})$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

APÊNDICE B – ESPECTROS DFT NA MOLÉCULA ISOLADOS

Figura 41 – Comparação entre o espectro Raman experimental e sete espectros teóricos simulados com diferentes conjuntos de base, na região espectral de 0 a 1800 cm^{-1} , para o bis(L-treoninato de cobre(II)) monohidratado



Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE C – COEFICIENTES DE AJUSTES LINEAR

Tabela 10 – Coeficientes de ajustes linear ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos vibracionais do Bis(L-Treoninato de cobre(II)) em altas pressões na Região de 100 cm^{-1} até 3400 cm^{-1} .

Modos	$\omega_{Exp}(\text{cm}^{-1})$	$P_{ambiente} \leq P \leq 4,1 \text{ GPa}$		$4,8 \text{ GPa} < P \leq 6,4 \text{ GPa}$	
		ω_0	α	ω'_0	α'
2	96	95,16	5,50	107,00	3,17
2*		110,00	5,70	-	-
3	135	122,15	8,00	121,60	7,28
3*		148,52	7,73	-	-
4	171	180,60	3,40	-	-
5	180	193,00	6,70	213,35	2,11
6	197	199,70	11,43	-	-
7	218	228,00	5,62	247,40	0,80
8	243	252,00	2,70	-	-
9	257	270,53	6,94	-	-
11	393	403,70	5,46	418,63	0,64
12	401	411,21	6,42	-	-
13	427	438,31	6,46	-	-
14	461	468,	2,90	480,18	-0,39
15	488	498,74	4,34	524,48	-1,90
16	531	538,31	3,92	533,61	4,23
17	598	595,62	4,74	622,64	-1,56
17 *	607	606,23	5,80	643,60	-2,90
18	692	700,94	1,83	701,18	1,33
22	849	860,60	4,15	872,91	1,05
23	871	879,74	1,70	-	-
24	898	907,36	3,12	895,25	6,11
25	919	931,60	1,12	-	-
26	928	951,40	4,10	952,73	4,34
27	975	991	0,19	-	-

Modos	$\omega_{Exp}(\text{cm}^{-1})$	$P_{ambiente} \leq P \leq 4,1 \text{ GPa}$		$4,8 \text{ GPa} < P \leq 6,4 \text{ GPa}$	
		ω_0	α	ω'_0	α'
28	1006	1015,90	1,28		
29*	-	-	-	1077,00	4,36
29	1052	1063,04	2,78	1065,45	2,20
30*		1099,42	4,36	-	-
30	1105	-	-	1092,53	4,57
31	1149	1116,26	4,10	-	-
32	1191	1160,91	3,75	-	-
38	1399	1415,90	6,72	1407,33	7,14
40	1448	1447,75	6,46	1440,02	6,68
41	1459	1466,93	3,93	-	-
42	1562	1568,04	-0,89	1535,17	6,0
44	1596	1601,66	-0,11	1596,40	1,14
44*	-	-	-	1638,70	0,36
48	2937	2937,16	5,18	2942,10	5,18
49	2959	2968,33	4,28	-	-
51	2989	3003,12	1,13	-	-
52	2995	3013,20	4,13	-	-
53	3134	3131,30	-5,01	-	-
55	3260	3270,27	3,24	3324,00	-7,94
56	3301	3311,90	3,41	3335,18	-2,21

Fonte: Elaborado pelo autor.