

Tese de Doutorado

**Propriedades Vibracionais de Cristais de
Pilocarpina.HCl, Pilocosina e Epiisopilosina
por Espectroscopias FT-Raman, FT-IR e
Cálculos *Ab Initio***

Ricardo Rodrigues de França Bento

Universidade Federal do Ceará
Fortaleza, 28 de maio de 2007.

Tese de Doutorado

**Propriedades Vibracionais de Cristais de
Pilocarpina.HCl, Pilocarpina e Epiisopilocarpina
por Espectroscopias FT-Raman, FT-IR e
Cálculos *Ab Initio***

Ricardo Rodrigues de França Bento

Tese submetida ao Departamento de Física
da Universidade Federal do Ceará como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em Física

Orientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências
Curso de Pós-Graduação em Física

**Propriedades Vibracionais de Cristais de
Pilocarpina.HCl, Pilocarpina e Epiisopilosina
por Espectroscopias FT-Raman, FT-IR e
Cálculos *Ab Initio***

Ricardo Rodrigues de França Bento

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física
da Universidade Federal do Ceará como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em Física

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire (UFC)
Orientador

Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira (URCA)

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

Prof^a. Dr^a. Vólia Lemos Crivellenti (UFC)

Prof. Dr. Josué Mendes Filho (UFC)

Aprovada em 28 de maio de 2007.

Ao meu filho,
Ricardo Wottrich Thies Bento.

Agradecimentos

Maravilhoso é volver os olhos para trás e constatar quantos obstáculos foram vencidos, quantos sacrifícios, quantos esforços, quantas preocupações. Mas é mais maravilhoso ainda olhar para frente com fé, sabendo que existe uma força maior, que me acompanha diariamente, e que, ao descortinar um novo horizonte, poderei fazer tanto bem, doar a quem precisa um pouco do que sei: *Ó Deus, Deus nosso, quão magnífico em toda a terra é o Teu Nome! Agradeço-te por tudo!*

Permitiram-me meus pais a vida por amor. Emprestaram-me suas bocas para que pudesse falar, seus pés para que pudesse andar, seu amor para que eu pudesse existir e, como se a existência fosse pouco, deram parte de suas próprias vidas para que minha existência tivesse algum sentido: Aos meus amados pais por todo amor e carinho.

Hoje, apesar de pouco saber, não aprendi ainda algo que seja eficiente e possa substituir o simples obrigado: A minha amada esposa e ao meu filho amado por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos difíceis, por serem fonte de amor e carinho e aos meus amados irmãos pela motivação e apoio.

Ao Prof. Dr. Benedito Lopes da Silva, precursor mato-grossense no Departamento de Física da UFC, que me convenceu a determinar uma nova trajetória em minha carreira acadêmica, incentivando-me à pesquisa. Se não fosse o incentivo dele, eu estaria até hoje lecionando 90 aulas por semana no ensino médio e pré-vestibular.

Àquele que me transmitiu seus conhecimentos, experiências profissionais e de vida com dedicação e carinho. Àquele que me guiou além das teorias físicas, expresseo o meu agradecimento e profundo respeito que sempre será pouco, diante do muito que me foi oferecido: Ao meu orientador Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire, pela orientação precisa e competente, pela paciência, pela amizade, pelo excepcional orientador que é, pelos inúmeros momentos de apoio e estímulo.

Ao Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira, exemplo de pesquisador, pela contribuição com artigos, discussões, sugestões, ensinamentos e solidariedade científica principalmente, que teve comigo durante o Doutorado. À Prof^a. Dr^a Vólia Lemos Crivellenti, incansável incentivadora, por todas as críticas, ensinamentos e sugestões

relevantes feitas durante todo o Doutorado. Ao Prof. Dr. Jorge Luiz Brito de Faria, que permitiu reunir as condições que muito me ajudaram a vencer estes quatro anos de trabalho intenso.

Ao Prof. Dr. Fenelon Martinho Pontes, o Prof. M.Sc. Gilberto Dantas Saraiva e ao Prof. M.Sc. Arian Paulo de Almeida Moraes pelas importantes contribuições na realização das medidas Raman, FT-Raman e FT-IR. A Prof. M.Sc. Rafaella Oliveira do Nascimento pela contribuição na realização das medidas de DSC. À Prof^a. Dr^a Maria Conceição Ferreira de Oliveira, à Prof^a. Dr^a Nirla Rodrigues Romero e o Prof. Dr. Jair Mafezolli por terem feito todo o processo de extração dos óleos essenciais das substâncias estudadas, pelas discussões e apoio. Ao Prof. Dr. Josué Mendes Filho e ao Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo, precursores da Pós-Graduação em Física da UFC, ao Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho, ao Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala, ao Prof. Dr. Ilde Guedes e ao Prof. Dr. Ricardo Jorge Cruz Lima por todas as discussões e conselhos dados. Ao Prof. Dr. José Ramos Gonçalves pela contribuição com a solução de diversos problemas computacionais. Ao Prof. M.Sc. Daniel Valim dos Reis Júnior, pelo apoio moral e logístico nos dias que antecederam a defesa de tese.

Aos professores do Departamento de Física da UFC, pelas aulas de altíssimo nível teórico e didático ministradas durante o curso.

Aos colegas de curso que sempre estiveram dispostos a auxiliar-me, compartilhando comigo os quatro anos de estudos e expectativas no cotidiano da vida acadêmica, em especial aos meus amigos do grupo de Espectroscopia Raman.

À Rejane, Ana Cleide, Creuza e Elias por todos momentos de descontração, pela atenção e paciência que tiveram comigo durante todos esses anos.

Aos funcionários do Departamento de Física da UFC.

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

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

Resumo

Neste trabalho foram estudados cristais de três alcalóides extraídos do *Pilocarpus Microphyllus* (Rutaceae): pilocarpina (utilizada no controle do glaucoma), pilosina e epiisopilosina. Medidas de espectroscopias FT-Raman e FT-IR foram utilizadas para se observar os modos normais de vibração dos materiais. A substância de pilocarpina investigada foi o clorohidrato de pilocarpina, que cristaliza-se numa estrutura monoclinica C_{2h}^5 ($P2_1/c$) com duas unidades de HCl e duas moléculas de pilocarpina por célula unitária. A pilosina e a epiisopilosina foram cristalizadas em suas formas puras. Cálculos de primeiros princípios foram realizados para se identificar todas as bandas que aparecem nos espectros vibracionais dos três materiais. Em relação ao cristal de pilocarpina clorohidrato também foram realizadas medidas de espalhamento Raman a baixas temperaturas obtendo-se indício que a estrutura sofra uma transição de fase entre 130 e 180 K. Medidas térmicas *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) foram efetuadas para o mesmo material e uma transição de fase de primeira ordem ocorrendo à temperatura de 463 K foi definida.

Abstract

This work describes the study of three alkaloids extracted from *Pilocarpus Microphyllus* (Rutaceae): pilocarpine (usefull in controing the desease of glaucoma), pilosine and epiisopilosine. The measurements employed FT-Raman and FT-IR spectroscopies in order to observe a complete set of normal modes of vibration of these materials. The pilocarpine investigated here was pilocarpine.HCl, that crystalazes in the monoclinic structure, space group C_{2h}^5 ($P2_1/c$) with two HCl units and two pilocarpine molecules per unit cell. Pristine pilosine and epiisopilosine were isolated prior to their use in the crystallization process. First principles calculations were performed and the results used to assign the bands in the vibrational spectra of all three materials. Low temperature Raman measurements were performed in the case of pilocarpine clorohydrate and the results indicate a possible structural phase transition occurring for a value of temperature in the range [130 K, 180 K]. Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements were also performed for pilocarpine clorohydrate and the results point to a new, first order phase transition occurring at 463 K.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	xv
1 Introdução	1
2 Fundamentos Teóricos	4
2.1 Breve Histórico do Efeito Raman	4
2.2 O Efeito Raman	5
2.3 Tratamento Clássico para o Efeito Raman	7
2.4 Tratamento Quântico para o Efeito Raman	11
2.5 Espectroscopia no Infravermelho	24
2.6 Modos Normais ativos e não-ativos no Infravermelho	27
2.7 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)	30
3 Alcalóides Imidazólicos	36
3.1 Introdução	36
3.2 Alcalóides Imidazólicos isolados de plantas	37
3.3 A Pilocarpina	42
3.4 A Extração da Pilocarpina de Fontes Naturais	44
4 Procedimentos Experimentais	47
4.1 As amostras	47
4.2 Procedimentos Experimentais para as Medidas FT-Raman e FT-IR	48
4.2.1 Técnica do Disco de KBr	48
4.2.2 Descrição dos equipamentos utilizados	49
4.3 Procedimentos Experimentais para as Medidas Raman	51
5 Espectroscopias FT-Raman e FT-IR da Pilocarpina.HCl	53
5.1 Objetivos	53
5.2 Características estruturais	53
5.3 Espectros FT-Raman da Pilocarpina.HCl à Temperatura Ambiente	59

5.3.1	Região Espectral entre 60 e 200 cm^{-1}	66
5.3.2	Região Espectral entre 200 e 1100 cm^{-1}	70
5.3.3	Região Espectral entre 1100 e 1800 cm^{-1}	76
5.3.4	Região Espectral entre 2800 e 3500 cm^{-1}	82
5.4	Espectros FT-IR da Pilocarpina.HCl	85
6	Espectroscopias FT-Raman e FT-IR da Pilocarpina	101
6.1	Objetivos	101
6.2	Espectros FT-Raman da Pilocarpina à Temperatura Ambiente	101
6.2.1	Região Espectral entre 60 e 200 cm^{-1}	101
6.2.2	Região Espectral entre 200 e 1100 cm^{-1}	108
6.2.3	Região Espectral entre 1100 e 1800 cm^{-1}	119
6.2.4	Região Espectral entre 2800 e 3200 cm^{-1}	126
6.3	Espectros FT-IR da Pilocarpina à Temperatura Ambiente	130
7	Espectroscopias FT-Raman e FT-IR da Epiisopilosina	148
7.1	Objetivos	148
7.2	Espectros FT-Raman da Epiisopilosina à Temperatura Ambiente	148
7.2.1	Região Espectral entre 60 e 200 cm^{-1}	148
7.2.2	Região Espectral entre 200 e 1100 cm^{-1}	156
7.2.3	Região Espectral entre 1100 e 1800 cm^{-1}	164
7.2.4	Região Espectral entre 2800 e 3200 cm^{-1}	171
7.3	Espectros FT-IR da Epiisopilosina à Temperatura Ambiente	175
8	Transições de Fase no Cristal de Pilocarpina.HCl	195
8.1	Introdução	195
8.2	Espalhamento Raman a Baixas Temperaturas	196
8.3	Medidas Térmicas a Altas Temperaturas	200
9	Conclusões e Perspectivas	203
	Referências	206

Lista de Figuras

2.1	Esquema de um interferômetro de Michelson.	30
2.2	Interferograma.	31
2.3	Espectro de uma fonte hipotética.	33
2.4	Procedimento para o cálculo da função $I'(v)$ para os diferentes valores de x .	34
3.1	Estrutura molecular do anel imidazólico.	38
3.2	Estrutura molecular da leucetamina A.	39
3.3	Estrutura molecular da sceptryna.	39
3.4	Estrutura molecular da pilocarpina.	40
3.5	Estrutura molecular da pilosina.	40
3.6	Estrutura molecular da epiisopilosina.	40
3.7	Estrutura molecular da pilocarpidina.	41
3.8	Estrutura molecular da histamina.	41
3.9	Estrutura molecular da acetilcolina.	42
3.10	Estrutura molecular da serotonina.	42
4.1	Fotografia do espectrofotômetro FT-Raman.	49
4.2	Montagem para a realização das medidas de FT-Raman.	50
4.3	Fotografia do espectrofotômetro FT-IR.	50
4.4	Montagem para a realização das medidas de FT-IR.	51
4.5	Esquema da montagem para a realização das medidas de espalhamento Raman.	52
5.1	Estrutura molecular da pilocarpina.HCl de acordo com Coddington.	54
5.2	Distribuição das moléculas de pilocarpina.HCl por célula unitária vista de C ao longo de Z e B no plano YZ.	56

5.3	Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da pilocarpina.HCl à temperatura ambiente no intervalo entre 0 e 3500 cm^{-1} .	64
5.4	Espectro Raman por transformada de Fourier do líquido da pilocarpina.HCl à temperatura ambiente no intervalo entre 0 e 3500 cm^{-1} .	65
5.5	Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da pilocarpina.HCl à temperatura ambiente no intervalo entre 60 e 200 cm^{-1} .	67
5.6	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 96 e 114 cm^{-1} .	69
5.7	Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 84 cm^{-1} .	69
5.8	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 159 e 199 cm^{-1} .	70
5.9	Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da pilocarpina.HCl à temperatura ambiente no intervalo entre 200 e 1100 cm^{-1} .	71
5.10	Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 766 cm^{-1} .	72
5.11	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 229, 643, 918 e 1031 cm^{-1} .	72
5.12	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 256, 306, 374, 414, 546, 850, 1063 e 1081 cm^{-1} .	75
5.13	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 625, 691, 716, 824 e 861 cm^{-1} .	76
5.14	Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da pilocarpina.HCl à temperatura ambiente no intervalo entre 1100 e 1800 cm^{-1} .	77
5.15	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1369 e 1492 cm^{-1} .	77
5.16	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1196, 1449 e 1468 cm^{-1} .	78
5.17	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1102, 1121, 1218, 1279, 1315, 1433, 1611 e 1767 cm^{-1} .	80
5.18	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1151, 1245, 1387, 1422, 1559 e 1754 cm^{-1} .	81
5.19	Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da pilocarpina.HCl à temperatura ambiente no intervalo entre 2800 e 3500 cm^{-1} .	82
5.20	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2908 e 2938 cm^{-1} .	83

5.21	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2972, 3004 e 3079 cm^{-1} .	83
5.22	Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 3025 cm^{-1} .	84
5.23	Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 3116 cm^{-1} .	84
5.24	Espectro Infravermelho por transformada de Fourier do pó da pilocarpina.HCl à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 3450 cm^{-1} .	86
5.25	Espectro Infravermelho por transformada de Fourier da pilocarpina.HCl líquida à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 3450 cm^{-1} .	86
5.26	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1027, 1181, 1752 e 1767 cm^{-1} .	87
5.27	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 480, 628, 643, 822, 843 e 866 cm^{-1} .	88
5.28	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 880, 1063, 1228, 1331, 1452, 1558 e 1613 cm^{-1} .	89
5.29	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 546, 690, 716, 762, 905 e 927 cm^{-1} .	93
5.30	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1085, 1103, 1150, 1367, 1387 e 1432 cm^{-1} .	93
5.31	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1492, 1863, 2970, 3007 e 3030 cm^{-1} .	94
5.32	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 415, 1272, 1281, 1292, 2911 e 2935 cm^{-1} .	95
6.1	Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da pilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 0 e 3500 cm^{-1} .	102
6.2	Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da pilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 60 e 200 cm^{-1} .	102
6.3	Estrutura molecular da pilosina.	103
6.3a	Estrutura molecular da pilosina para os comprimentos, ângulos e diedros das ligações entre os seus átomos.	103
6.4	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 91 e 108 cm^{-1} .	107
6.5	Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo em 130 cm^{-1} .	107

6.6	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos em 152 e 179 cm^{-1} .	108
6.7	Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da pilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 200 e 1100 cm^{-1} .	109
6.8	Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 1001 cm^{-1} .	110
6.9	Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 789 cm^{-1} .	110
6.10	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 204, 224, 238 e 260 cm^{-1} .	111
6.11	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 619, 659, 681 e 813 cm^{-1} .	112
6.12	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 986, 1031 e 1074 cm^{-1} .	112
6.13	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 315, 438 e 557 cm^{-1} .	114
6.14	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 708, 721 e 865 cm^{-1} .	114
6.15	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 938, 1045 e 1059 cm^{-1} .	115
6.16	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 413, 447 e 474 cm^{-1} .	117
6.17	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 538, 640 e 751 cm^{-1} .	117
6.18	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 899, 914 e 971 cm^{-1} .	118
6.19	Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da pilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 1100 e 1800 cm^{-1} .	119
6.20	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1359 e 1603 cm^{-1} .	120
6.21	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1112, 1152 e 1174 cm^{-1} .	121
6.22	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1189, 1204 e 1235 cm^{-1} .	121
6.23	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1256, 1381 e 1420 cm^{-1} .	122
6.24	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1563 e 1582 cm^{-1} .	122
6.25	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1270, 1284 e 1443 cm^{-1} .	124
6.26	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1454, 1465 e 1508 cm^{-1} .	124
6.27	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1317, 1330 e 1480 cm^{-1} .	125

6.28	Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da pilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 2800 e 3200 cm^{-1} .	126
6.29	Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 3063 cm^{-1} .	127
6.30	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2919, 2927 e 2954 cm^{-1} .	127
6.31	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2979, 2998 e 3055 cm^{-1} .	128
6.32	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 3112 e 3136 cm^{-1} .	128
6.33	Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 3166 cm^{-1} .	129
6.34	Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 3031 cm^{-1} .	129
6.35	Espectro Infravermelho por transformada de Fourier do pó da pilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 3450 cm^{-1} .	130
6.36	Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 1760 cm^{-1} .	131
6.37	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 703, 720 e 1061 cm^{-1} .	131
6.38	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1291, 1510 e 3111 cm^{-1} .	132
6.39	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 537, 661 e 784 cm^{-1} .	133
6.40	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 833, 911 e 937 cm^{-1} .	133
6.41	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1014, 1091 e 1110 cm^{-1} .	134
6.42	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1192, 1205 e 1362 cm^{-1} .	134
6.43	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1387 e 1446 cm^{-1} .	134
6.44	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 476, 642 e 680 cm^{-1} .	136
6.45	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 754, 1047 e 1480 cm^{-1} .	137
6.46	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1495 e 1563 cm^{-1} .	137
6.47	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 413, 438, 458 cm^{-1} .	139
6.48	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 545, 599, 625 cm^{-1} .	139
6.49	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 814, 867, 1182 cm^{-1} .	140
6.50	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1236, 1332, 1423 cm^{-1} .	140

6.51	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1463, 1583 e 1601 cm^{-1} .	141
7.1	Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da epiisopilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 0 e 3500 cm^{-1} .	149
7.2	Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da epiisopilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 60 e 200 cm^{-1} .	150
7.3	Estrutura molecular da epiisopilosina.	151
7.3a	Estrutura molecular da epiisopilosina para os comprimentos, ângulos e diedros das ligações entre os seus átomos.	151
7.4	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 105 e 128 cm^{-1} .	155
7.5	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos em 83, 167 e 180 cm^{-1} .	156
7.6	Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da epiisopilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 200 e 1100 cm^{-1} .	157
7.7	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 708 e 1001 cm^{-1} .	158
7.8	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 222, 618, 1028 e 1062 cm^{-1} .	158
7.9	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 234, 256, 272 e 334 cm^{-1} .	160
7.10	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 439, 689, 810 e 908 cm^{-1} .	160
7.11	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 931 e 974 cm^{-1} .	161
7.12	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 281, 414, 516 e 558 cm^{-1} .	162
7.13	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 634, 649, 665 e 780 cm^{-1} .	162
7.14	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 788, 837, 855 e 1081 cm^{-1} .	163
7.15	Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da epiisopilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 1100 e 1800 cm^{-1} .	165
7.16	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1106, 1158, 1196 e 1251 cm^{-1} .	166
7.17	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1353, 1362, 1379 e 1424 cm^{-1} .	166

7.18	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1469, 1564, 1601 e 1749 cm^{-1} .	167
7.19	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1174, 1279, 1313 e 1437 cm^{-1} .	169
7.20	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1452, 1513 e 1582 cm^{-1} .	169
7.21	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1492 e 1725 cm^{-1} .	170
7.22	Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da epiisopilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 2800 e 3200 cm^{-1} .	171
7.23	Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 3075 cm^{-1} .	172
7.24	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2908, 2949 e 2957 cm^{-1} .	172
7.25	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2966 e 3005 cm^{-1} .	173
7.26	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2926, 2993 e 3034 cm^{-1} .	174
7.27	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 3043, 3090 e 3126 cm^{-1} .	174
7.28	Espectro Infravermelho por transformada de Fourier do pó da epiisopilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 3450 cm^{-1} .	175
7.29	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1020, 1194 e 1749 cm^{-1} .	176
7.30	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 666, 703 e 722 cm^{-1} .	177
7.31	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 966, 976 e 1061 cm^{-1} .	178
7.32	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1105, 1155 e 1213 cm^{-1} .	179
7.33	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1383 e 1513 cm^{-1} .	180
7.34	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 490, 557 e 647 cm^{-1} .	182
7.35	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 839, 911 e 933 cm^{-1} .	182
7.36	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1245, 1278 e 1452 cm^{-1} .	183
7.37	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2907, 2948 e 2953 cm^{-1} .	183
7.38	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2966 e 3003 cm^{-1} .	184

7.39	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 516, 775 e 788 cm^{-1} .	185
7.40	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1088, 1317 e 1339 cm^{-1} .	186
7.41	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1436, 1470 e 1494 cm^{-1} .	187
7.42	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2926 e 3124 cm^{-1} .	187
7.43	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 810, 1076 e 1558 cm^{-1} .	188
7.44	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 3023, 3044 e 3087 cm^{-1} .	188
8.1(a)	Evolução dos espectros Raman da pilocarpina.HCl no intervalo entre 30 e 150 cm^{-1} para as temperaturas de 20 a 300 K.	198
8.1(b)	Frequência (W) x Temperatura (T) para os modos entre 30 e 150 cm^{-1} .	198
8.2(a)	Evolução dos espectros Raman da pilocarpina.HCl no intervalo entre 1340 e 1400 cm^{-1} para as temperaturas de 20 a 300 K.	199
8.2(b)	Frequência (W) x Temperatura (T) para os modos entre 1340 e 1400 cm^{-1} .	199
8.3	Termograma de DSC para o cristal de pilocarpina clorohidrato no intervalo de temperatura entre 30 e 500°C.	201

Lista de Tabelas

5.1	Distâncias entre as ligações (Å) para a pilocarpina.HCl de acordo com os cálculos <i>ab initio</i> realizados.	54
5.2	Ângulos entre as ligações (°) para a pilocarpina.HCl de acordo com os cálculos <i>ab initio</i> realizados.	55
5.3	Ângulos de torção selecionados entre as ligações (°) para a pilocarpina.HCl de acordo com os cálculos <i>ab initio</i> realizados.	55
5.4	Tabela de caracteres do grupo C_{2h} e a análise vibracional da pilocarpina.HCl.	58
5.5	Frequências calculadas (ω_{calc}) e experimentais ($\omega_{\text{FT-Raman}}$ e $\omega_{\text{FT-IR}}$) em cm^{-1} dos Modos normais de vibração da pilocarpina.HCl observadas no Raman e infravermelho em $T = 300 \text{ K}$ com as respectivas identificações.	96
6.1	Comprimento das ligações entre os átomos da molécula pilosina de acordo com os cálculos <i>ab initio</i> realizados.	104
6.2	Ângulos das ligações entre os átomos da molécula pilosina de acordo com os cálculos <i>ab initio</i> realizados.	105
6.3	Diedros das ligações entre os átomos da molécula pilosina de acordo com os cálculos <i>ab initio</i> realizados.	106
6.4	Frequências calculadas (ω_{calc}), escalonadas por um fator de escala 0,9756 (ω_{scaled}) e experimentais ($\omega_{\text{FT-Raman}}$ e $\omega_{\text{FT-IR}}$) em cm^{-1} dos modos normais de vibração da pilosina observadas no Raman e infravermelho em $T = 300 \text{ K}$ com as respectivas identificações.	143
7.1	Comprimento das ligações entre os átomos da molécula epiisopilosina de acordo com os cálculos <i>ab initio</i> realizados.	152
7.2	Ângulos das ligações entre os átomos da molécula epiisopilosina de acordo com os cálculos <i>ab initio</i> realizados.	153
7.3	Diedros das ligações entre os átomos da molécula epiisopilosina de acordo com os cálculos <i>ab initio</i> realizados.	154
7.4	Frequências calculadas (ω_{calc}), escalonadas por um fator de escala 0,9763 (ω_{scaled}) e experimentais ($\omega_{\text{FT-Raman}}$ e $\omega_{\text{FT-IR}}$) em cm^{-1} dos modos normais de vibração da epiisopilosina observadas no Raman e infravermelho em $T = 300 \text{ K}$ com as respectivas identificações.	189

Capítulo 1

Introdução

As plantas medicinais e seus derivados consistiram durante muito tempo a base da terapêutica e, atualmente, cerca de 25% dos fármacos utilizados são de origem vegetal, enquanto 50% são de origem sintética, mas relacionados aos princípios isolados de plantas medicinais. Isto deve-se, em parte, à grande variedade de espécies, entre 250.000 e 500.000, de plantas existentes na flora mundial, muitas com importantes propriedades terapêuticas. Nos últimos anos, tem-se verificado um grande aumento nos estudos que comprovam o que se conhece empiricamente, visto que a medicina popular é rica em exemplos de plantas utilizadas para diversos fins, que substituem, muitas vezes, a prescrição médica. Acredita-se que cerca de 80% da população mundial use as plantas como primeiro recurso terapêutico. Entretanto, o progresso da química levou a que ocorresse uma menor preocupação com as plantas e as drogas na forma de extratos brutos e mais com os seus constituintes químicos, por isso os princípios ativos passaram a ser isolados. Diversas plantas utilizadas pela população ainda não foram estudadas ou seus princípios ativos ainda não foram identificados. Apesar disso, muitas delas são utilizadas e comercializadas no Brasil. O jaborandi, designação genérica para várias espécies do táxon genérico *Pilocarpus*, é um exemplo de planta valiosa para o Brasil, possuindo grande importância comercial, pois de suas folhas são extraídos os alcalóides pilocarpina, pilosina e epiisopilosina que serão estudados nesta Tese.

A *Pilocarpus microphyllus* (Rutaceae) é uma espécie de larga importância econômica para o Brasil, pois de suas folhas extrai-se a pilocarpina, um alcalóide utilizado mundialmente no controle do glaucoma. Esta planta considerada genuinamente brasileira, além de farta ocorrência no Norte e Nordeste brasileiro está sendo cultivada no Estado do Maranhão de onde são obtidas suas folhas para a obtenção da pilocarpina. Desta espécie, além da pilocarpina foram isolados os alcalóides também imidazólicos conhecidos como pilosina e epiisopilosina. Neste trabalho as propriedades vibracionais de cristais de pilocarpina.HCl, pilosina e epiisopilosina investigadas por espectroscopias Raman, FT-Raman e FT-IR são

apresentadas. A presente tese de doutoramento divide-se em nove capítulos, sendo o primeiro esta introdução.

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

No capítulo terceiro, discute-se o contexto no qual as substâncias pilocarpina.HCl, pilosina e epiisopilosina encontram-se inseridas, em particular dando-se destaque ao fato de que a mesmas são extraídas de uma planta da rica biodiversidade do Norte e Nordeste brasileiros. Discute-se também alguns aspectos botânicos, químicos e farmacológicos desses alcalóides, a classe mais geral de moléculas as quais a pilocarpina.HCl, a pilosina e a epiisopilosina pertencem.

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

No capítulo quinto, apresenta-se o estudo de espectroscopia FT-Raman e FT-IR no cristal de pilocarpina.HCl realizado à temperatura ambiente. A partir das características estruturais do cristal, desenvolve-se um estudo de teoria de grupos para o material, onde os modos de vibração esperados são deduzidos. A seguir, faz-se uma descrição de todas as bandas FT-Raman e FT-IR observadas em uma das representações irredutíveis do grupo fator C_{2h} , bem como a identificação dessas bandas através de cálculos *Ab-Initio*.

No capítulo sexto são apresentados os resultados de espectroscopia FT-Raman e FT-IR no cristal de pilosina, bem como a identificação dessas bandas através de cálculos *Ab-Initio*.

No capítulo sétimo são apresentados os resultados de espectroscopia FT-Raman e FT-IR no cristal de epiisopilosina, assim como a identificação dessas bandas através de cálculos *Ab-Initio*.

Um aspecto relevante no estudo de novos materiais é o entendimento da estabilidade da estrutura original. Com o objetivo de se verificar se a pilocarpina clorohidrato sofre algum tipo de mudança estrutural realizou-se medidas de espalhamento Raman no intervalo de temperatura entre 20 e 300K, que são apresentados no capítulo oitavo. Neste mesmo capítulo também são apresentados e

discutidos resultados de análise térmica realizada no cristal de pilocarpina.HCl no intervalo de temperatura entre 300 e 773K, dando-se especial destaque aos indícios de transição de fase observados. Finalmente, no capítulo nono são fornecidas as principais conclusões do trabalho no que diz respeito à identificação das diversas bandas ativas no Raman e no infravermelho dos cristais de pilocarpina.HCl, pilosina e epiisopilosina . Fornece-se ainda neste capítulo, as perspectivas de trabalhos futuros, destacando-se o complemento da caracterização espectral das amostras por outras técnicas experimentais, além das possibilidades de realização de outros tipos de medidas que possam agregar mais conhecimento ao conjunto de resultados fornecidos nesta Tese.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 Breve Histórico do Efeito Raman

O primeiro estudo científico do espalhamento de luz é atualmente atribuído à Tyndall e Rayleigh. Em 1869, Tyndall fez experimentos com aerosol na tentativa de explicar a cor azul do céu. Ele observou que a luz espalhada teria cor azulada se as partículas de aerosol fossem menores que λ , o comprimento da onda da luz incidente. Em 1881, Rayleigh fez experimentos com partículas muito menores que o comprimento de onda da luz e deduziu a teoria do espalhamento por esferas dielétricas mostrando teoricamente que a intensidade da luz espalhada é proporcional à λ^{-4} [1]. Mie, por volta de 1908, querendo entender as cores mostradas por partículas metálicas em solução, derivou uma teoria para partículas de tamanho maiores que o comprimento de onda da luz [2].

Em seus estudos de espalhamentos, Tyndall, Rayleigh e Mie assumiram que o livre caminho médio das partículas é muito maior que λ . Esses resultados, entretanto, aplicam-se apenas a gases, pois o tratamento de líquidos e sólidos pelas idéias de Rayleigh dariam um resultado com intensidade de espalhamento Rayleigh igual a zero, discordando dos dados experimentais. A explicação para isso foi dada por Smoluchowski, em 1908, e por Einstein, em 1910, separadamente, que mostraram que o espalhamento em líquidos e sólidos vem de regiões cujo tamanho é da ordem de λ mas nas quais a densidade flutua devido à agitação térmica. Assim, atualmente, atribuí-se o espalhamento Rayleigh em sólidos, líquidos e gases como sendo devido à variações térmicas de sua densidade ou às flutuações da concentração que não estão se propagando mas que decaem com um tempo característico τ . Esse fator dá a largura da linha Rayleigh [3].

Em 1922, Leon Brillouin tratou teoricamente o espalhamento de luz considerando a agitação térmica dos átomos em um cristal, e predisse o surgimento de duas bandas de

freqüências em torno da freqüência da luz incidente. Disse que essas bandas de freqüências resultam de um deslocamento Doppler devido à geração de uma onda sonora produzida pela onda de luz quando ela choca-se com as moléculas em seu caminho e mostrou que o deslocamento na freqüência é função do ângulo de observação e da velocidade do som no meio. Em 1923, Smekal estudando o espalhamento de luz por um sistema com dois níveis de energia quantizados, notou a existência de outras bandas no espectro da luz espalhada. Esse efeito foi subseqüentemente percebido por C.V. Raman em 1928 ao observar que a luz espalhada por líquidos, tal como benzeno, dava origem a bandas em pares simetricamente dispostos em torno das freqüências de algumas linhas observadas no infravermelho. Ao mesmo tempo, Landsberg e Mandelstam descobriram um fenômeno semelhante no quartzo [4].

A instrumentação disponível na época do descobrimento do efeito Raman era rudimentar e inicialmente apenas materiais transparentes eram analisados. C.V. Raman utilizou a luz do Sol como fonte de radiação, um telescópio como coletor e chapas fotográficas como detectores. Porém, o interesse pela Espectroscopia Raman como técnica de caracterização de matérias ocorre principalmente a partir da década de 60 com a descoberta do laser, destacando-se a participação do físico brasileiro Sérgio P. S. Porto, pioneiro no emprego do laser como fonte de radiação na realização de experimentos de Espectroscopia Raman. Mas, foi nas décadas de 70 e 80 que ocorreram os maiores desenvolvimentos na utilização dessa técnica.

2.2 O Efeito Raman

Quando um feixe de luz monocromática incide em um dado material ocorre uma interação entre os fótons da luz incidente e as vibrações da rede, os fônons, que dá origem a um espalhamento de luz. A maior parte da luz espalhada apresenta o mesmo comprimento de onda da luz incidente e este espalhamento é conhecido como espalhamento Rayleigh. Uma pequena parcela desta luz espalhada, no entanto, apresenta um comprimento de onda diferente daquele da luz incidente, e a sua existência constitui o efeito Raman.

Em outras palavras, quando uma luz monocromática de frequência ω_0 incide sobre uma solução homogênea, a maior parte da luz passa diretamente pela amostra. Porém, um pouco dessa luz, em torno de 10^{-3} da luz incidente [1], é espalhada em todas as direções. Quando a luz espalhada tem a mesma frequência que a luz incidente (ω_0), o fenômeno é chamado de espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico).

Uma pequena fração da luz espalhada (10^{-3}) não tem a mesma frequência que a luz incidente. Em vez disso, essa luz é espalhada com frequência ω tal que:

$$\Delta E = \hbar |\omega_0 - \omega| \quad (2.1)$$

corresponde à energia que é absorvida pela amostra. Quando a energia é absorvida, correspondendo à criação de vibrações fundamentais do sistema, o processo é conhecido como efeito Raman.

Uma vez que este processo satisfaz às condições de conservação de energia e de momento total, as seguintes relações devem ser válidas:

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega \pm \hbar\omega_k \quad (2.2)$$

e

$$\hbar\vec{k}_0 = \hbar\vec{k} \pm \hbar\vec{q}, \quad (2.3)$$

onde ω_k e q são, respectivamente, a frequência angular e o momento da vibração do sistema, enquanto que k_0 e k são os momentos da luz incidente e da luz espalhada, respectivamente.

Quando a frequência da luz espalhada é menor que a frequência da luz incidente, a radiação Raman espalhada é chamada radiação Stokes, no caso contrário ($\omega > \omega_0$) é chamada radiação anti-Stokes.

2.3 Tratamento Clássico para o Efeito Raman

Se um raio de luz atravessa um meio material que possui uma polarizabilidade $\bar{\sigma}$, uma polarização \bar{P} será induzida de acordo com a seguinte relação:

$$\bar{P} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \cdot \bar{E} \quad (2.4)$$

onde $\bar{\sigma}$, a polarizabilidade eletrônica média dos átomos ou moléculas, é um tensor de segunda ordem que descreve a resposta das nuvens eletrônicas quando excitadas por um campo elétrico oscilante.

Sabe-se da teoria eletromagnética que uma polarização permanente, tal como a de um dipolo, não interage com a radiação. Porém, um dipolo oscilante emite ou absorve radiação eletromagnética. Então, para observar um espalhamento inelástico de luz é necessário ter uma polarização oscilante.

Visto que a polarizabilidade é modulada pelas excitações do meio, pode-se associar a ela uma coordenada generalizada \bar{U} , que pode ser expandida em uma série de potência:

$$\sigma = \sigma_o + \sum_k \sigma^k U_k + \sum_k \sum_{k'} \sigma^{kk'} U_{kk'} + \dots, \quad (2.5)$$

com

$$\sigma^k = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U_k} \right)_0 \quad e \quad \sigma^{k,k'} = \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial U_k \partial U_{k'}} \right)_0 \quad (2.6)$$

onde σ^k e $\sigma^{k,k'}$ são as derivadas primeira e segunda da polarizabilidade com respeito às coordenadas generalizadas, que podem corresponder aos modos normais de vibração avaliadas nas posições de equilíbrio, conforme a equação:

$$U_j = U_{oj} \exp\left[i(\vec{q}_j \cdot \vec{r}_j \pm \omega_j t)\right] \quad (2.7)$$

Considerando que uma onda plana monocromática incidente sobre um meio que é homogêneo e transparente, é dada por:

$$\vec{E}_i = \vec{E}_{0i} \exp\left[i(\vec{q}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)\right], \quad (2.8)$$

então, essa onda polariza o meio, caracterizado por uma polarizabilidade σ , e o meio emite uma radiação espalhada, onde:

$$\vec{E}_s = \sigma \vec{E}_i, \quad (2.9)$$

Combinando as equações acima e observando somente a dependência temporal, obtém-se:

$$\vec{E}_s = \sigma_0 \vec{E}_0 \exp(-i\omega t) + \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U_j} \right)_{U_j=0} U_{0j} \exp\left[-i(\omega_i \mp \omega_j)t\right] \cdot \vec{E}_0 \quad (2.10)$$

O primeiro termo corresponde ao espalhamento Rayleigh, enquanto que o segundo termo, com a luz espalhada nas frequências $\omega_s = \omega_i \pm \omega_j$, corresponde ao espalhamento Raman por um fônon. O deslocamento para alta frequência correspondendo

ao sinal + aplica-se à criação de um fônon (processo anti-Stokes), enquanto que o deslocamento para baixa frequência correspondendo ao sinal - aplica-se a aniquilação de um fônon (processo Stokes). Examinando os vetores de onda observa-se que:

$$\vec{k}_s = \vec{k}_i \pm \vec{q}_j \quad , \quad (2.11)$$

que traduz a conservação do momento.

Se um modo normal particular induz flutuações nas componentes σ_k da polarizabilidade eletrônica de uma maneira tal que ela aumenta a polarizabilidade numa metade do ciclo e diminui na outra metade, então uma componente da derivada primeira σ^k (avaliada na posição de equilíbrio) é diferente de zero. Este modo produz a modulação da componente da polarizabilidade σ na direção de seu vetor de onda \vec{q} .

O valor máximo para \vec{q}_j ocorre para $\vec{k}_i = -\vec{k}_s$, que corresponde a geometria de retroespalhamento. Para a luz do laser, $|\vec{k}| \cong 10^4 \text{ cm}^{-1}$, então, o valor máximo para q no espalhamento é em torno de 10^4 cm^{-1} . Para efeito de comparação nas excitações em sólidos, particularmente fônons, o valor máximo permitido para $|\vec{q}|$ é da ordem de 10^8 cm^{-1} [5].

Numa abordagem semi-clássica, uma quantidade muito importante em um processo de espalhamento é a seção transversal diferencial de espalhamento, que é definida como a probabilidade de uma partícula contida em um feixe incidente, cuja área transversal é unitária, ser espalhada por um fônon q em um ângulo sólido $d\Omega$ com uma frequência espalhada entre ω_s e $d\omega_s$. Uma definição equivalente para a seção transversal diferencial de espalhamento é a potência radiada na direção \vec{k}_s com polarizabilidade s por unidade de ângulo sólido $d\Omega$ com uma frequência espalhada entre ω_s e $d\omega_s$, dividida pelo fluxo incidente por unidade de área na direção k_i com polarização i .

Para um processo Stokes, ela é dada por:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} \propto |i \cdot \sigma^k \cdot s|^2 [n(\omega_k) + 1] g_k(\omega_i) \quad (2.12)$$

para o cristal, onde σ^k é o tensor Raman, i e s são as polarizações dos campos incidentes e espalhados, respectivamente, $n(\omega_k)$ é o fator de Bose-Einstein e $g_k(\omega_i)$ é uma função lorentziana normalizada, que é dada por [5]:

$$g_k(\omega_k) = \frac{\gamma_k}{2\pi(\omega_k - \omega_i) + \left(\frac{\gamma_k}{2}\right)^2} \quad (2.13)$$

e que traduz o fato de U_k ser uma oscilação amortecida, onde γ_k é a constante de amortecimento.

As seções transversais Stokes e anti-Stokes são relacionadas pelas equações:

$$n(\omega) \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} = [n(\omega_k) + 1] \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_{as}} \quad (2.14)$$

Em baixa temperatura, quando $k_b T < \hbar\omega$, o processo Stokes é dominante, ao passo que, quando $k_b T \gg \hbar\omega$, as seções transversais em ambos os processos de espalhamento, Stokes e anti-Stokes, são praticamente as mesmas [6].

2.4 Tratamento Quântico para o Efeito Raman

Consideremos que um operador para a energia total de um sistema possa ser separado em duas partes: um H_0 não perturbado, do qual sabe-se resolver a equação de Schrödinger, e outro H' , que é o Hamiltoniano perturbado, do sistema original e pequeno em relação a H_0 .

A solução se apresenta, então, sob forma de desenvolvimento em série de potências de um pequeno parâmetro (ligado a H'), do qual os termos de baixa ordem são suficientes para a obtenção de resultados satisfatórios. Por exemplo, para um sistema de N corpos em interação, supomos que seja possível a separação do Hamiltoniano numa parte representando as partículas livres (H_0) e uma outra parte descrevendo a interação (H') entre os corpos.

O tratamento clássico de espalhamento não é suficiente para explicar todas as peculiaridades do sistema, embora sirva para avaliar o comportamento de alguns parâmetros envolvidos, como o momento de dipolo que é induzido na molécula devido ao deslocamento relativo dos elétrons, e os tensores polarizabilidade que dependem das vibrações das moléculas [7].

Vamos supor a radiação como uma fonte de perturbação dos níveis de energia do sistema espalhador e usar uma técnica da mecânica quântica para investigar transições entre níveis de energia do sistema perturbado. Podemos inferir o tensor polarizabilidade e os níveis de energia do sistema espalhador.

Façamos agora uma descrição do momento de transição do dipolo elétrico associado com uma transição do estado inicial i do sistema para o estado final f , quando o sistema está sujeito a interação com uma radiação eletromagnética de frequência ω_0 , introduzindo uma perturbação [14]. A equação de onda para qualquer sistema é:

$$H|\Psi\rangle = i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} \quad (2.15)$$

O Hamiltoniano para tal perturbação pode ser aproximado exatamente por um único termo de dipolo elétrico. Para o sistema não perturbado no estado i , a função de onda dependente do tempo $\psi_i^{(0)}$ é dada por:

$$\psi_i^{(0)} = \psi_i e^{-i\omega_i t} \quad (2.16)$$

onde ψ_i é a função de onda independente do tempo, possuindo um fator de fase arbitrário $\exp(i\delta_i)$ e $\hbar\omega_i$ é a energia do estado i .

Quando o sistema é perturbado, a função de onda dependente do tempo ψ_i pode ser expressa como uma expansão:

$$\psi_i = \psi_i^{(0)} + \psi_i^{(1)} + \psi_i^{(2)} + \dots \quad (2.17)$$

onde $\psi_i^{(1)}$ é o termo de perturbação de primeira ordem, $\psi_i^{(2)}$ é o termo de perturbação de segunda ordem, e assim por diante [8].

O momento de transição do dipolo elétrico $[\vec{P}]_{fi}$, para a transição do estado inicial i ao estado final f ($i \rightarrow f$) quando o sistema é perturbado, fica:

$$[\vec{P}]_{fi} = \langle \psi_f | \vec{P} | \psi_i \rangle \quad (2.18)$$

onde $[\]$ se refere a uma notação matricial do momento de dipolo elétrico e \vec{P} é o operador momento de dipolo elétrico, definido por:

$$\vec{P} = \sum_j e_j \vec{r}_j \quad (2.19)$$

onde e_j é a carga elétrica, \vec{r}_j é o vetor posição da j -ésima partícula e o somatório se estende sobre todas as partículas.

A introdução na equação (2.18) da expansão da função de onda perturbada ψ_f' e ψ_i' na forma dada pela equação (2.17) fornece:

$$[\vec{P}]_{fi} = [P^{(0)}]_{fi} + [P^{(1)}]_{fi} + [P^{(2)}]_{fi} + \dots \quad (2.20)$$

ou seja,

$$\begin{aligned} [\vec{P}]_{fi} &= \left[\langle \psi_f^{(0)} + \psi_f^{(1)} + \psi_f^{(2)} + \dots | [\vec{P}] | \psi_i^{(0)} + \psi_i^{(1)} + \psi_i^{(2)} + \dots \rangle \right] \\ [\vec{P}]_{fi} &= \langle \psi_f^0 | \vec{P} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(0)} | \vec{P} | \psi_i^{(1)} \rangle + \langle \psi_f^{(0)} | \vec{P} | \psi_i^{(2)} \rangle + \\ &+ \langle \psi_f^{(1)} | \vec{P} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(1)} | \vec{P} | \psi_i^{(1)} \rangle + \langle \psi_f^{(1)} | \vec{P} | \psi_i^{(2)} \rangle + \\ &+ \langle \psi_f^{(2)} | \vec{P} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(2)} | \vec{P} | \psi_i^{(1)} \rangle + \langle \psi_f^{(2)} | \vec{P} | \psi_i^{(2)} \rangle. \end{aligned}$$

onde:

$$[P^{(0)}]_{fi} = \langle \psi_f^{(0)} | \vec{P} | \psi_i^{(0)} \rangle \quad (2.21)$$

$$[P^{(1)}]_{fi} = \langle \psi_f^{(1)} | \vec{P} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(0)} | \vec{P} | \psi_i^{(1)} \rangle \quad (2.22)$$

$$[P^{(2)}]_{fi} = \langle \psi_f^{(1)} | \vec{P} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(0)} | \vec{P} | \psi_i^{(2)} \rangle \quad (2.23)$$

A equação (2.21) relaciona diretamente os estados não perturbados f e i , que não serão considerados aqui. $[P^{(1)}]_{fi}$ é o termo de primeira ordem no qual encontram-se os espalhamentos Rayleigh e Raman, e $[P^{(2)}]_{fi}$ é o termo de segunda ordem que contém termos de espalhamento Rayleigh e Raman de ordem superior [8].

Vamos considerar agora o momento de transição de primeira ordem $[P^{(1)}]_{fi}$. Sabe-se que as autofunções do sistema perturbado podem ser expandidas em termos das funções $\psi_i^{(0)}$ e $\psi_f^{(0)}$ como:

$$\psi_i^{(1)} = \sum_r a_{ir} \psi_r^{(0)} \quad \text{e} \quad \psi_f^{(1)} = \sum_r a_{fr} \psi_r^{(0)} \quad (2.24)$$

onde a soma é sobre todos os estados r do sistema, exceto i ou f .

Se o sistema está inicialmente no estado $\psi_i^{(0)}$ então os coeficientes a_{ir} e a_{fr} são obtidos como:

$$\begin{aligned} \dot{a}_{ir} &= -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_r^{(0)} | H' | \psi_i^{(0)} \rangle \\ \dot{a}_{fr} &= -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_r^{(0)} | H' | \psi_f^{(0)} \rangle. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Tem-se, então, um sistema de equações que pode fornecer os coeficientes a_{ir} e a_{fr} e daí pode-se obter as autofunções $\psi(\vec{q}, t)$ onde H' é a Hamiltoniana da perturbação $H = H_0 + H'$. No problema está sendo considerada uma perturbação que surge da radiação eletromagnética de frequência ω_0 . Escreve-se a intensidade da radiação do campo elétrico dependente do tempo de um modo mais geral como:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega_0 t} + \vec{E}_0^* e^{i\omega_0 t} \quad (2.26)$$

Numa primeira aproximação, a intensidade do campo elétrico não varia sobre a molécula, aproximação dipolar, assim a expressão para a Hamiltoniana perturbada contém apenas um termo de dipolo elétrico H'_p e pode ser expressa como:

$$H' = H'_p = -\vec{P} \cdot \vec{E} \quad (2.27)$$

onde \vec{P} é o operador momento de dipolo elétrico, já definido pela equação (2.19).

Se a variação da intensidade do campo elétrico sobre a molécula não é negligenciada, então a Hamiltoniana perturbada tem dois termos adicionais, H'_m , termo de dipolo magnético, e H'_ρ , termo de quadrupolo elétrico, cujas contribuições não serão consideradas aqui.

A Hamiltoniana perturbada, substituindo-se a eq. 2.27 na eq. 2.25, pode ser expressa como:

$$\dot{a}_{ir} = -\frac{i}{\hbar} \left[\langle \psi_r^{(0)} | -\vec{P} \cdot \vec{E} | \psi_i^{(0)} \rangle \right],$$

onde \vec{E} foi dado pela equação (2.26). Substituindo o valor de \vec{E} dado pela equação (2.26) ficamos com:

$$\begin{aligned} \frac{d_{a_{ir}}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_r^{(0)} | -\left[\vec{P} \cdot (\tilde{E}_0 \exp(-i\omega_0 t)) + E_0^* \exp(-i\omega_0 t) \right] | \psi_i^{(0)} \rangle \\ \frac{d_{a_{ir}}}{dt} &= +\frac{i}{\hbar} \langle \psi_r \exp(-i\omega_r t) | \vec{P} \cdot \tilde{E}_0 \exp(-i\omega_0 t) | \psi_i \exp(-i\omega_i t) \rangle \\ &+ \frac{1}{\hbar} \langle \psi_r \exp(-i\omega_r t) | \vec{P} \cdot \tilde{E}_0^* \exp(+i\omega_0 t) | \psi_i \exp(-i\omega_i t) \rangle \\ \frac{d_{a_{ir}}}{dt} &= \frac{i}{\hbar} \langle \psi_r | \vec{P} | \psi_i \rangle \circ e^{i\omega_r t} \tilde{E}_0 e^{-i\omega_0 t} e^{-i\omega_i t} + \frac{i}{\hbar} \langle \psi_r | \vec{P} | \psi_i \rangle \circ e^{i\omega_r t} \cdot \tilde{E}_0^* e^{i\omega_0 t} \cdot e^{-i\omega_i t} \end{aligned}$$

mas $\langle \psi_r | \vec{P} | \psi_i \rangle = [\vec{P}]_{ri}$. Integrando a equação acima,

$$a_{ir} = \frac{i}{\hbar} [\vec{P}]_{ri} \int \tilde{E}_0 e^{i[\omega_r - \omega_i - \omega_0]t} dt + \frac{i}{\hbar} [\vec{P}]_{ri} \int \tilde{E}_0^* e^{i[\omega_r - \omega_i + \omega_0]t} dt .$$

com $\omega_{ri} = \omega_r - \omega_i$, obtemos:

$$a_{ir} = \frac{i}{\hbar} [\vec{P}]_{ri} \int \tilde{E}_0 e^{i[\omega_{ri} - \omega_0]t} dt + \frac{i}{\hbar} [\vec{P}]_{ri} \int \tilde{E}_0^* e^{i[\omega_{ri} + \omega_0]t} dt$$

$$a_{ir} = \frac{i}{\hbar} [\vec{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0 \left. \frac{e^{i[\omega_{ri} - \omega_0]t}}{i[\omega_{ri} - \omega_0]} \right|_0^t + \frac{i}{\hbar} [\vec{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0^* \left. \frac{e^{i[\omega_{ri} + \omega_0]t}}{i[\omega_{ri} + \omega_0]} \right|_0^t$$

$$a_{ir} = \frac{1}{\hbar} \frac{[\vec{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0}{(\omega_{ri} - \omega_0)} \left\{ e^{i[\omega_{ri} - \omega_0]t} - 1 \right\} + \frac{1}{\hbar} \frac{[\vec{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0^*}{(\omega_{ri} + \omega_0)} \left\{ e^{i[\omega_{ri} + \omega_0]t} - 1 \right\}$$

$$a_{ir} = -\frac{1}{\hbar} \frac{[\vec{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0}{(\omega_{ri} - \omega_0)} - \frac{1}{\hbar} \frac{[\vec{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0^*}{(\omega_{ri} + \omega_0)} + \frac{1}{\hbar} [\vec{P}]_{ri} \cdot \left\{ \frac{\tilde{E}_0 e^{i[\omega_{ri} - \omega_0]t}}{(\omega_{ri} - \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0^* e^{i[\omega_{ri} + \omega_0]t}}{(\omega_{ri} + \omega_0)} \right\}$$

$$a_{ir} = -\frac{1}{\hbar} [\vec{P}]_{ri} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0}{(\omega_{ri} - \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0^*}{(\omega_{ri} + \omega_0)} \right] + \frac{1}{\hbar} [\vec{P}]_{ri} \cdot \left\{ \frac{\tilde{E}_0 e^{i[\omega_{ri} - \omega_0]t}}{(\omega_{ri} - \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0^* e^{i[\omega_{ri} + \omega_0]t}}{(\omega_{ri} + \omega_0)} \right\} \quad (2.28)$$

Analogamente à equação (2.28),

$$a_{fr}^* = \frac{1}{\hbar} [\bar{P}]_{fr} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0 \exp\{-i(\omega_{rf} + \omega_0)t\}}{(\omega_{rf} + \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0^* \exp\{-i(\omega_{rf} - \omega_0)t\}}{(\omega_{rf} - \omega_0)} \right] \quad (2.29)$$

onde

$$\omega_{rf} = \omega_r - \omega_f \text{ etc.}, \quad (2.30)$$

e

$$[\bar{P}]_{ri} = \langle \psi_r | \bar{P} | \psi_i \rangle. \quad (2.31)$$

O momento de transição de primeira ordem $[P^{(1)}]_{fi}$ pode ser avaliado pela substituição das equações (2.24), (2.28) e (2.29) na equação (2.22), obtendo-se:

$$\begin{aligned} [\bar{P}^{(1)}]_{fi} &= \langle \psi_f^{(1)} | \bar{P} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(0)} | \bar{P} | \psi_i^{(1)} \rangle \\ [P^{(1)}]_{fi} &= \left\langle \sum_r a_{fr} \psi_r^{(0)} | \bar{P} | \psi_i e^{-i\omega_i t} \right\rangle + \left\langle \psi_f e^{-i\omega_f t} | \bar{P} | \sum_r a_{ir} \psi_r^{(0)} \right\rangle \\ [\bar{P}^{(1)}]_{fi} &= \sum_r a_{fr}^* \langle \psi_r^{(0)} | \bar{P} | \psi_i e^{-i\omega_i t} \rangle + \sum_r a_{ir} \langle \psi_f e^{-i\omega_f t} | \bar{P} | \psi_r^{(0)} \rangle \\ [\bar{P}^{(1)}]_{fi} &= \sum_r \frac{1}{\hbar} [\bar{P}]_{fr} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0 e^{-i(\omega_{rf} + \omega_0)t}}{(\omega_{rf} + \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0^* e^{-i(\omega_{rf} - \omega_0)t}}{(\omega_{rf} - \omega_0)} \right] \langle \psi_r e^{-i\omega_r t} | \bar{P} | \psi_i e^{-i\omega_i t} \rangle \\ &+ \sum_r \frac{1}{\hbar} [\bar{P}]_{ri} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0^* e^{i(\omega_{ri} + \omega_0)t}}{(\omega_{ri} + \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0 e^{i(\omega_{ri} - \omega_0)t}}{(\omega_{ri} - \omega_0)} \right] \cdot \langle \psi_f e^{-i\omega_f t} | \bar{P} | \psi_r e^{-i\omega_r t} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[\bar{P}^{(1)}]_{fi} &= \frac{1}{\hbar} \sum_r [\bar{P}]_{fr} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0 e^{-i(\omega_f + \omega_0)t}}{(\omega_f + \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0^* e^{-i(\omega_f - \omega_0)t}}{(\omega_f - \omega_0)} \right] \cdot e^{i\omega_r t} \langle \psi_r | \bar{P} | \psi_i \rangle e^{-i\omega_i t} \\
&+ \frac{1}{\hbar} \sum_r [\bar{P}]_{ri} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0^* e^{i(\omega_r + \omega_0)t}}{(\omega_r + \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0 e^{i(\omega_r - \omega_0)t}}{(\omega_r - \omega_0)} \right] \cdot e^{i\omega_f t} \langle \psi_f | \bar{P} | \psi_r \rangle e^{-i\omega_r t} \\
[\bar{P}^{(1)}]_{fi} &= \frac{1}{\hbar} \sum_r [\bar{P}]_{fr} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0 e^{-i(\omega_f + \omega_0)t}}{(\omega_f + \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0^* e^{-i(\omega_f - \omega_0)t}}{(\omega_f - \omega_0)} \right] \cdot [\bar{P}]_{rf} \cdot e^{-i(\omega_r - \omega_i)t} \\
&+ \frac{1}{\hbar} \sum_r [\bar{P}]_{ri} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0^* e^{i(\omega_r + \omega_0)t}}{(\omega_r + \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0 e^{i(\omega_r - \omega_0)t}}{(\omega_r - \omega_0)} \right] \cdot [\bar{P}]_{fr} e^{-i(\omega_r - \omega_f)t}
\end{aligned}$$

Finalmente,

$$\begin{aligned}
[P^{(1)}]_{fi} &= \frac{1}{\hbar} \sum_r [P]_{fr} \cdot [\bar{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0 \left[\frac{e^{-i(\omega_f + \omega_0 - \omega_r + \omega_i)t}}{(\omega_f + \omega_0)} + \frac{e^{-i(\omega_r - \omega_0 - \omega_r + \omega_f)t}}{(\omega_r - \omega_0)} \right] \\
&+ \frac{1}{\hbar} \sum_R [\bar{P}]_{fr} \cdot [\bar{P}]_{ri} \cdot \hat{E}_0^* \left[\frac{e^{-i(\omega_f - \omega_0 - \omega_r + \omega_i)t}}{(\omega_f - \omega_0)} + \frac{e^{i(\omega_r + \omega_0 - \omega_r + \omega_f)t}}{(\omega_r + \omega_0)} \right]
\end{aligned}$$

Observemos que:

$$\omega_{rf} - \omega_0 - \omega_r + \omega_i = -(\omega_{fi} + \omega_0) ;$$

$$\omega_{ri} + \omega_0 - \omega_r + \omega_f = \omega_{fi} + \omega_0 ;$$

$$\omega_{rf} + \omega_0 - \omega_r + \omega_i = -(\omega_{fi} - \omega_0) ;$$

$$\omega_{ri} - \omega_0 - \omega_r + \omega_f = (\omega_{fi} - \omega_0) .$$

Com isto teremos então:

$$\begin{aligned}
[\bar{P}^{(1)}]_{fi} &= \frac{1}{\hbar} \sum_r [\bar{P}]_{fr} \cdot [P]_{ri} \left[\frac{\tilde{E}_0 e^{i(\omega_{fi} - \omega_0)t}}{(\omega_{rf} + \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0 e^{i(\omega_{fi} - \omega_0)t}}{(\omega_{ri} - \omega_0)} \right] \\
&+ \frac{1}{\hbar} \sum_r [\bar{P}]_{fr} \cdot [P]_{ri} \left[\frac{\tilde{E}_0^* e^{i(\omega_{fi} + \omega_0)t}}{(\omega_{rf} - \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0^* e^{i(\omega_{fi} + \omega_0)t}}{(\omega_{ri} + \omega_0)} \right] \\
[\bar{P}^{(1)}]_{fi} &= \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[\frac{[\bar{P}]_{fr} \cdot \tilde{E}_0 [\bar{P}]_{ri}}{(\omega_{rf} + \omega_0)} + \frac{[\bar{P}]_{fr} [\bar{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0}{(\omega_{ri} - \omega_0)} \right] \cdot e^{i(\omega_{fi} - \omega_0)t} \\
&+ \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[\frac{[\bar{P}]_{fr} \cdot \tilde{E}_0^* [\bar{P}]_{ri}}{(\omega_{rf} - \omega_0)} + \frac{[\bar{P}]_{fr} [\bar{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0^*}{(\omega_{ri} + \omega_0)} \right] \cdot e^{i(\omega_{fi} + \omega_0)t} \tag{2.32}
\end{aligned}$$

Na equação (2.32) os termos

$$\begin{aligned}
[P]_{fi} &= \langle \psi_f^{(1)} | \bar{P} | \psi_i^{(1)} \rangle, \\
[P]_{ri} &= \langle \psi_r^{(0)} | \bar{P} | \psi_i^{(1)} \rangle \text{ e} \\
[P]_{fr} &= \langle \psi_f^{(1)} | \bar{P} | \psi_r^{(0)} \rangle
\end{aligned}$$

são os elementos de matriz do operador momento de dipolo elétrico do sistema. Os dois momentos de transição dependentes do tempo na equação 2.32 são complexos. Contudo, a radiação associada com um operador momento de transição complexa da forma:

$$P_{lm} \exp\{-i\omega_{lm} t\}$$

corresponde a de um momento de transição real da forma:

$$P_{ml} e^{-i\omega_{ml} t} + P_{ml}^* e^{i\omega_{ml} t} \quad , \tag{2.33}$$

desde que a condição

$$\omega_{lm} > 0 \quad (2.34)$$

seja satisfeita.

Desta forma o primeiro termo da equação (2.32) terá um corresponde operador de momento de transição real se:

$$\omega_0 - \omega_{fi} > 0 \quad (2.35)$$

Se ω_{fi} é negativo ($\omega_{fi} < 0$), isto é, o estado final é de mais baixa energia do que o estado inicial, esta condição é sempre satisfeita. Similarmente, se ω_{fi} é zero ($\omega_{fi} = 0$), isto é, os estados iniciais e finais têm a mesma energia, esta condição também é sempre satisfeita. Se $\omega_{fi} > 0$, isto é, o estado final do sistema é de mais alta energia do que o estado inicial, então é necessário que a energia do quantum de luz incidente seja superior à diferença de energia do estado final menos a energia do estado inicial do sistema. O momento de transição real correspondendo ao primeiro termo da equação (2.32) é portanto:

$$\left[P^{(1)} \right]_{fi} = \left[P_0^{(1)} \right]_{fi} e^{-i(\omega_0 - \omega_{fi})t} + \left[P_0^{(1)} \right]_{fi}^* e^{i(\omega_0 - \omega_{fi})t} \quad (2.36)$$

onde

$$\left[\vec{P}_0^{(1)} \right]_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{\left(\left[\vec{P} \right]_{fr} \cdot \vec{E}_0 \right) \left[\vec{P} \right]_{ri}}{\left(\omega_{rf} + \omega_0 \right)} + \frac{\left[\vec{P} \right]_{fr} \left(\left[\vec{P} \right]_{ri} \cdot \vec{E}_0 \right)}{\left(\omega_{ri} - \omega_0 \right)} \right\}. \quad (2.37)$$

$\left[P_0^{(1)} \right]_{fi}^*$ é o complexo conjugado.

Se $\omega_{fi} > 0$, este momento de transição é associado ao espalhamento Raman Stokes em $\omega_0 - (\omega_{fi})$. Se $\omega_{fi} < 0$, este momento de transição é associado ao espalhamento Raman anti-Stokes, em $\omega_0 + (\omega_{fi})$. Se $\omega_{fi} = 0$, este momento de transição é associado ao espalhamento Rayleigh em ω_0 . O segundo termo em (2.32) terá um momento de transição correspondente real se

$$-\omega_0 - \omega_{fi} > 0, \quad (2.38)$$

ou seja,

$$\omega_i - \omega_f > \omega_0 \quad (2.39)$$

Esta condição significa que a energia do estado inicial deve exceder aquela do estado final por uma quantidade que é maior do que ω_0 . Assim se ω_0 encontra-se na região do espectro visível, o estado inicial do sistema pode ser um estado eletrônico excitado. Esta situação não será abordada nestas linhas.

A amplitude do momento de transição definida pela equação (2.37) pode ser reorganizada de modo que a amplitude do campo elétrico de radiação do sistema excitado é separado dos outros fatores. Pode-se notar que:

$$\left[\tilde{P} \right]_{ri} \cdot \tilde{t}_0 = \left[\tilde{P}_x \right]_{ri} \cdot \tilde{E}_{x_0} + \left[\tilde{P}_y \right]_{ri} \cdot \tilde{E}_{y_0} + \left[\tilde{P}_z \right]_{ri} \cdot \tilde{E}_{z_0} \quad (2.40)$$

onde $\left[\tilde{P}_x \right]_{ri} \dots$ e $\tilde{E}_x \dots$ são componentes do operador momento de transição e amplitude de campo elétrico, respectivamente. Quando essas expansões são introduzidas na equação (2.37) e os termos são juntados encontra-se que as componentes x das amplitudes do operador momento de transição podem ser relacionada às amplitudes do campo elétrico complexo da seguinte forma:

$$\left[P_{x_0}^{(1)} \right]_{fi} = \sum_y \left[\alpha_{xy} \right]_{fi} \tilde{E}_{y_0} \quad \text{e} \quad \left[P_{x_0}^{(1)*} \right]_{fi} = \sum_y \left[\alpha_{xy}^* \right]_{fi} \tilde{E}_{y_0}^* \quad (2.41)$$

sendo:

$$\left[\alpha_{xy} \right]_{fi} = \left\langle \Psi_f \left| \alpha_{xy} \right| \Psi_i \right\rangle$$

$$\left[\alpha_{xy} \right]_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{\left[P_y \right]_{fr} \left[P_x \right]_{ri}}{\left(\omega_{rf} + \omega_0 \right)} + \frac{\left[P_x \right]_{fr} \left[P_y \right]_{ri}}{\left(\omega_{ri} - \omega_0 \right)} \right\} \quad (2.42)$$

$$\left[\alpha_{xy}^* \right]_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{\left[P_x \right]_{ir} \left[P_y \right]_{rf}}{\left(\omega_{rf} + \omega_0 \right)} + \frac{\left[P_y \right]_{ir} \left[P_x \right]_{rf}}{\left(\omega_{ri} - \omega_0 \right)} \right\} \quad (2.43)$$

Para melhor clareza dessas equações, vejamos o significado da equação $\vec{P}^{(1)} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}$, em que \vec{P} e \vec{E} são vetores e $\vec{\alpha}$ é um tensor. Esta equação implica que a magnitude das componentes de \vec{P} estão relacionadas com as magnitudes das componentes de \vec{E} por três equações lineares da forma:

$$P_x = \left\{ \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \right\}$$

$$P_y = \left\{ \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \right\}$$

$$P_z = \left\{ \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \right\}$$

onde os coeficientes α_{ij} são chamados de componentes do tensor polarizabilidade, que pode ser escrito numa forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Similarmente, para o espalhamento Rayleigh, têm-se:

$$\left[P^{(1)} \right]_{ii} = \left[P_0^{(1)} \right]_{ii} e^{-i\omega_0 t} + \left[P_0^{(1)} \right]_{ii}^* e^{i\omega_0 t} \quad (2.44)$$

onde as componentes x da amplitude do operador momento de transição são dadas por:

$$\left[P_{x_0}^{(1)} \right]_{ii} = \sum_y \left[\alpha_{xy} \right]_{ii} E_{y_0} \quad \text{e} \quad \left[P_{x_0}^{*(1)} \right]_{ii} = \sum_y \left[\alpha_{xy}^* \right]_{ii} E_{y_0}^* \quad (2.45)$$

onde os componentes do tensor são dados por:

$$\left[\alpha_{xy} \right]_{ii} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{\left[P_y \right]_{ir} \left[P_x \right]_{ri}}{\left(\omega_{ri} + \omega_0 \right)} + \frac{\left[P_x \right]_{ir} \left[P_y \right]_{ri}}{\left(\omega_{ri} - \omega_0 \right)} \right\} \quad (2.46)$$

$$\left[\alpha_{xy}^* \right]_{ii} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{\left[P_x \right]_{ir} \left[P_y \right]_{ri}}{\left(\omega_{ri} + \omega_0 \right)} + \frac{\left[P_y \right]_{ir} \left[P_x \right]_{ri}}{\left(\omega_{ri} - \omega_0 \right)} \right\} \quad (2.47)$$

As equações (2.42), (2.43), (2.46) e (2.47) são importantíssimas porque elas relacionam a polarizabilidade com os níveis de energia e as funções de ondas do sistema espalhador [8]. Outras discussões referentes à dependência da frequência, teoria da polarizabilidade de Placzek e espalhamento Raman ressonante poderiam ser feitas com ajuda do formalismo desenvolvido, mas extrapolariam nossos objetivos.

2.5 Espectroscopia no Infravermelho

Em uma molécula, o número de vibrações, a descrição dos modos vibracionais e sua atividade em cada tipo de espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman) podem ser previstas a partir da simetria da molécula e da aplicação da teoria de grupos. Embora ambas as espectroscopias estejam relacionadas às vibrações moleculares, os mecanismos básicos de sondagem destas vibrações são essencialmente distintos em cada uma. Em decorrência disso, os espectros obtidos podem apresentar diferenças significativas: quando da ocorrência de um mesmo pico nos espectros Raman e no infravermelho observa-se que o seu tamanho relativo nos espectros é muito diferente. Existe, também, o caso onde um certo pico aparece em um espectro e é totalmente ausente em outro. Devido a essas diferenças, a espectroscopia no infravermelho é superior em alguns casos e em outros a espectroscopia Raman oferece espectros mais úteis. De modo geral, pode-se dizer que as espectroscopias Raman e infravermelho são técnicas complementares.

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais [9].

A vibração dos átomos no interior de uma molécula apresenta energia coerente com a região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho (100 a 10000 cm^{-1}). Os átomos em uma molécula nunca estão imóveis. Se, em um sistema, há N átomos livres para se movimentarem nas três dimensões, o sistema terá $3N$ graus de liberdade. Se, no entanto, esses átomos estiverem ligados entre si, formando uma molécula, continuarão ainda existindo $3N$ graus de liberdade, sendo três graus para a translação do centro de massa da molécula e, para uma molécula não linear, três graus para a rotação da mesma

em torno dos três eixos, restando, assim, $3N-6$ graus de liberdade para as vibrações. Para moléculas lineares, como não há rotação em torno do eixo internuclear, restam $3N-5$ graus de liberdade para as vibrações.

Esses graus de liberdade correspondem aos diferentes modos normais de vibração de uma molécula. Um modo normal de vibração é aquele em que cada núcleo realiza uma oscilação harmônica simples em torno de sua posição de equilíbrio, todos os núcleos se movem com a mesma freqüência e em fase e o centro de gravidade da molécula permanece inalterado [9].

Na prática, nem sempre o número de modos normais de vibração corresponde ao número de bandas observadas no espectro. Isso ocorre devido principalmente à existência de vibrações de mesma energia (degenerescência), apresentando a mesma freqüência e, conseqüentemente, a mesma posição no espectro.

Além das freqüências associadas às vibrações normais, freqüências adicionais podem aparecer no espectro, resultantes dos seguintes fatores:

- Sobretons - bandas com valores de freqüência correspondentes a múltiplos inteiros daqueles das vibrações normais. Por exemplo, seja ν o valor da freqüência de um dado modo normal de vibração, os sobretons vão aparecer com valores aproximados de $2\nu, 3\nu$, etc.

- Bandas de combinação - são combinações lineares das freqüências normais ou múltiplos inteiros destas. Por exemplo, sejam ν_a e ν_b valores de freqüência de modos normais de vibração, podem ocorrer as bandas de combinação $(\nu_a + \nu_b)$, $(\nu_a - \nu_b)$, $(\nu_a + 2\nu_b)$, etc.

As atividades dos sobretons e das bandas de combinação podem ser deduzidas pela teoria de grupos. Em todos os casos as intensidades dessas bandas serão menores quando comparadas com as dos modos normais.

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformação axial (ou estiramento) e deformação angular e podem ser simétricas ou assimétricas. As vibrações angulares podem ainda ser classificadas como no plano ou fora do plano.

A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho se estende de aproximadamente $0,75 \mu\text{m}$ até quase 1mm , mas o segmento mais freqüentemente

utilizado pelos físicos está situado entre 2,5 e 25 μm (4000 a 400 cm^{-1}), conhecido como região fundamental ou infravermelho médio. A região de mais baixa frequência (600 a 200 cm^{-1}) é conhecida como infravermelho longínquo e a região de mais alta frequência (4000 cm^{-1} até a região do visível) como infravermelho próximo ou região de sobretons.

O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por conta disto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos.

Uma outra importante aplicação do infravermelho, mas ainda bem menos utilizada, é a análise quantitativa de misturas de compostos. Como a intensidade de uma banda de absorção é proporcional a concentração do componente que causou esta banda, a quantidade de um composto presente em uma amostra pode ser determinada através de uma curva de calibração (intensidade da banda *versus* concentração) construída a partir de amostras com concentrações conhecidas do composto em questão.

No entanto, quanto mais complexa é a amostra, ou seja, quanto maior o número de interferentes presentes, mais difícil se torna a construção de uma calibração univariada confiável, sendo necessário lançar mão de cálculos estatísticos mais rebuscados, que permitam a utilização de vários comprimentos de onda para determinação de uma única propriedade, obtendo-se, assim, uma calibração multivariada.

2.6 Modos Normais ativos e não-ativos no Infravermelho

Consideremos um sistema de N partículas de coordenadas x_i, y_i, z_i e massas m_i . A equação de Schrödinger para este sistema será:

$$\sum_i (1/m_i) \nabla_i^2 \Psi + (8\pi^2/h^2) (E - V) \Psi = 0, \quad (2.48)$$

onde E é a energia total do sistema e V é a energia potencial. Se o deslocamento dos núcleos das moléculas é pequeno comparado com as distâncias internucleares, podemos usar a chamada *aproximação harmônica*, na qual a energia potencial toma a seguinte forma:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} q_i q_j, \quad (2.49)$$

onde $q_1, q_2, q_3, q_4, \dots$ significam $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots$. Por outro lado a energia cinética pode ser escrita como:

$$T = \sum_i \frac{1}{2} m_i (x_i'^2 + y_i'^2 + z_i'^2) \quad (2.50)$$

ou na forma mais geral

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j} b_{ij} q_i' q_j' \quad (2.51)$$

onde $b_{ij} = 0$ para $i \neq j$, $b_{11} = b_{22} = b_{33} = m_1$, $b_{44} = b_{55} = b_{66} = m_2$, etc.

Se definirmos novas coordenadas da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
 x_1 = \quad q_1 &= c_{11} \eta_1 + c_{12} \eta_2 + c_{13} \eta_3 + \dots \\
 &\cdot \\
 &\cdot \\
 &\cdot \\
 q_i &= c_{i1} \eta_1 + c_{i2} \eta_2 + c_{i3} \eta_3 + \dots ,
 \end{aligned}
 \tag{2.52}$$

podemos reescrever as equações 2.17 e 2.19 como:

$$V = \sum_i \frac{1}{2} \lambda_i \eta_i^2 \tag{2.53a}$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{\eta}_i^2 \tag{2.53b}$$

Os coeficientes λ_i são obtidos da seguinte equação secular:

$$\begin{vmatrix}
 k_{11} - b_{11} \lambda & k_{12} - b_{12} \lambda & \dots \\
 k_{21} - b_{21} \lambda & k_{22} - b_{22} \lambda & \dots \\
 \vdots & \vdots & \vdots
 \end{vmatrix} = 0$$

Daí, a energia total pode ser escrita agora como:

$$H = \frac{1}{2} (\lambda_1 \eta_1^2 + \dot{\eta}_1'^2) + \dots + \frac{1}{2} (\lambda_1 \eta_1^2 + \dot{\eta}_1'^2) + \dots \tag{2.54}$$

ou seja, como a soma de $3N$ termos independentes com a forma da energia de um oscilador harmônico simples de massa unitária. Em outras palavras, o sistema de N

partículas pode ser considerado como a superposição de $3N$ osciladores harmônicos simples independentes com novas coordenadas η_i dadas por:

$$\eta_i = A_i \cos (2 \pi \nu_i t + \varphi_i), \quad (2.55)$$

onde $\nu_i = 1/2 \pi \lambda_i^{-1/2}$ são as chamadas frequências normais de vibração.

Na aproximação harmônica qualquer movimento vibracional de uma molécula pode ser decomposto em uma soma de vibrações normais com amplitudes apropriadas [12]. Neste contexto, as frequências normais são as frequências nas quais as moléculas emitem ou absorvem, e que geralmente encontram-se próximas do infravermelho.

Observemos que do ponto de vista da eletrodinâmica clássica movimentos de um sistema atômico que estão conectados com uma mudança de momento de dipolo implica na emissão ou absorção de radiação [13]. Se uma molécula está vibrando sob a ação de um campo externo a distribuição de carga da mesma variará periodicamente e da mesma forma o seu momento de dipolo. As vibrações normais que estão associadas com mudanças de dipolo serão observadas no infravermelho e são por isto denominadas de infravermelho ativas.

Seja ν_i a frequência de uma vibração fundamental, ou a frequência de um modo normal de vibração. Frequências do tipo $2 \nu_i$, $3 \nu_i$, etc, são denominadas de *overtones* e, frequências do tipo $\nu_i + \nu_k$ são denominadas de *combination tones*, como discutido anteriormente. *Overtones* e *combination tones* são inativos no infravermelho uma vez que o movimento vibracional, na aproximação harmônica, não contém as frequências $2 \nu_i$, $\nu_i + \nu_k$, etc.

A mudança na direção em relação a um sistema de coordenadas do momento de dipolo é o que produzirá a mudança no vetor momento de dipolo \mathbf{P} . Isto quer dizer que a

mudança da magnitude do momento de dipolo não é relevante para a produção de uma mudança em \mathbf{P} ; nas moléculas que estão vibrando sob a ação de um campo externo a magnitude do dipolo permanece praticamente invariante. Para moléculas não simétricas cada modo normal de vibração está associado a uma variação do momento de dipolo. Em moléculas simétricas algumas vibrações normais produzem mudança no momento de dipolo, associadas com modos ativos no infravermelho, enquanto que outras vibrações normais não produzem mudança em \mathbf{P} , e nestes casos estão associadas com modos não ativos no infravermelho [14].

2.7 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

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

A Figura 2.1 apresenta o esquema de um interferômetro típico, tipo Michelson. A radiação, proveniente da fonte F , atinge o detector D , após percorrer o caminho óptico indicado.

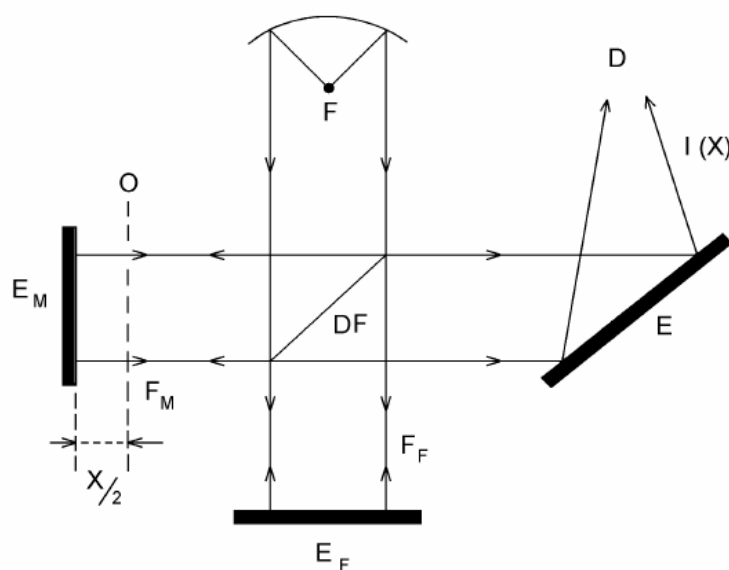


Figura 2.1: Esquema de um interferômetro de Michelson

Para propiciar tal percurso, uma lâmina fina, de faces paralelas, denominada divisor de feixe (“beam-splitter”), DF , é colocada num ângulo de 45° em relação aos espelhos E_F e E_M , respectivamente, espelho fixo e espelho móvel. O material com que é fabricado e a espessura do divisor de feixe, DF , são escolhidos de modo que seu poder de transmissão seja sensivelmente igual ao de reflexão na região de interesse, no infravermelho. Assim, o feixe proveniente da fonte é dividido em dois: F_F e F_M que têm aproximadamente a mesma intensidade. De acordo com o esquema da Figura 2.1, o feixe F_F é refletido pelo espelho E_F , e o feixe F_M pelo espelho E_M . Um dispositivo permite conhecer a distância $x/2$ deste plano, relativamente ao plano O , simétrico ao espelho E_F em relação ao divisor do feixe [10].

Após as reflexões nos espelhos E_F e E_M , os feixes F_F e F_M são recombinados no divisor de feixe, dando origem a um interferograma, como o representado na Figura 2.2.

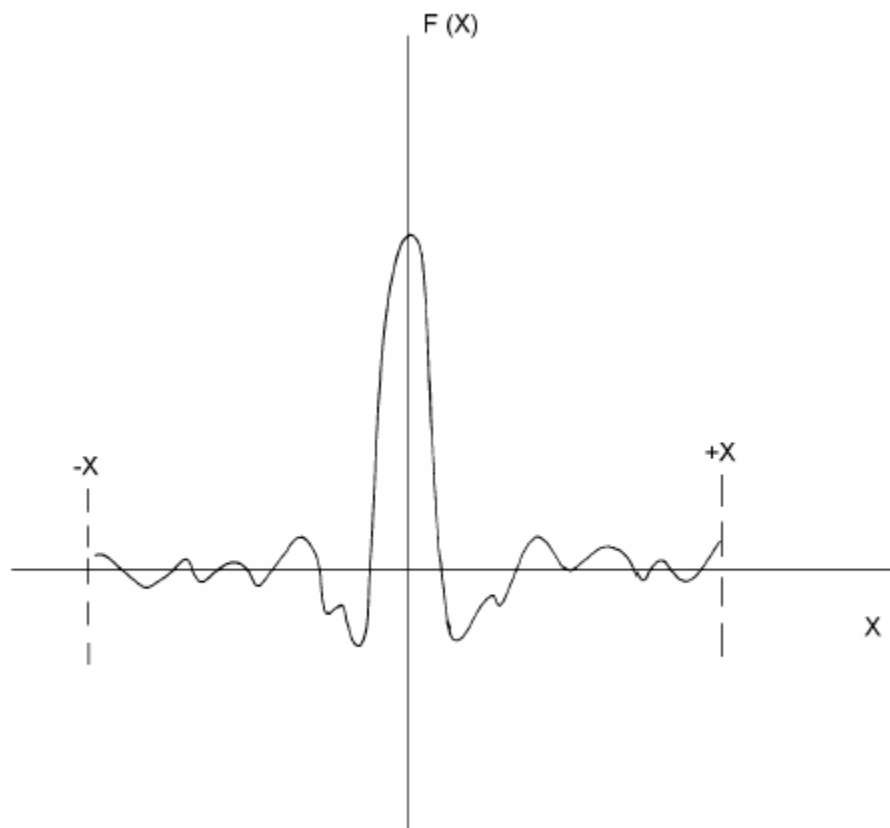


Figura 2.2: Interferograma

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

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

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

$$dI(x) = A.I(\bar{\nu}).d\bar{\nu}.(1 + \cos 2\pi\bar{\nu}x) \quad (2.56)$$

onde $dI(x)$ é a intensidade do feixe, resultante da combinação das vibrações luminosas, no intervalo $d\bar{\nu}$; o produto $A.I(\bar{\nu})d\bar{\nu}$ é a intensidade da fonte, e, finalmente o fator dentro do parênteses, corresponde ao termo que dá conta da defasagem das vibrações luminosas. O termo **A** está associado à eficiência do divisor de feixe e às perdas de luminosidade que podem ocorrer nos espelhos [10].

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

$$I(x) = \int_0^{\infty} A.I(\bar{\nu})d\bar{\nu}.(1 + \cos 2\pi\bar{\nu}x)d\bar{\nu} \quad (2.57)$$

Dado que vários termos da expressão (2.57) são constantes, em particular o termo $I(\bar{\nu})d\bar{\nu}$ que corresponde à intensidade total da fonte, experimentalmente limitar-nos-emos à medida de:

$$F(x) = \int_0^{\infty} I(\bar{\nu}) \cos 2\pi\bar{\nu}x d\bar{\nu} \quad (2.58)$$

O valor de $F(x)$, medido, somente depende da posição do espelho móvel, E_M , e também do espectro $I(\bar{\nu})$. Como é possível observar na Figura 2.2, o interferograma é simétrico em relação ao eixo x . Na Figura 2.3 é mostrado o espectro de $I(\bar{\nu})$, para uma fonte hipotética.

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

$$I(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \cdot \cos 2\pi \bar{\nu} x dx \quad (2.59)$$

Assim, a expressão (2.59) relaciona o interferograma ao espectro óptico ou, em outras palavras: o espectro que se obtém é a transformada de Fourier do interferograma.

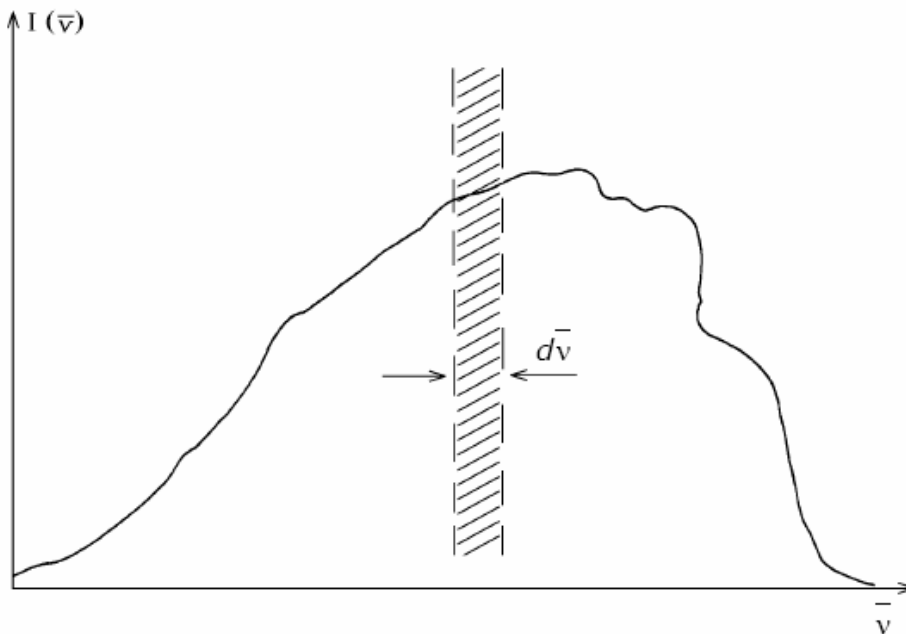


Figura 2.3: Espectro de uma fonte hipotética

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

$$I'(\bar{\nu}) = \int_{-x}^{+x} F(x) \cdot \cos 2\pi \bar{\nu} x dx \quad (2.60)$$

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

$$F(x_0)\Delta x + 2F(x_1) \cos 2\pi \bar{\nu} x_1 \Delta x \quad (2.61)$$

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

$$I'(\bar{\nu}) = F(x_0)\Delta x + 2F(x_1) \cos 2\pi \bar{\nu} x_1 \Delta x + \dots + 2F(x_n) \cos 2\pi \bar{\nu} x_n \Delta x \quad (2.62)$$

Estes cálculos são realizados atribuindo-se a $\bar{\nu}$ todos os valores necessários à obtenção do maior número de pontos sobre o espectro, dentro da faixa espectral de interesse [10]. Tal procedimento é mostrado na Figura 2.4 [10].

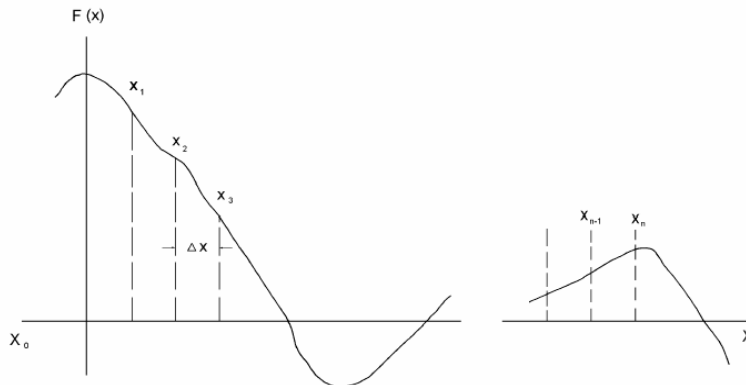


Figura 2.4: Procedimento para o cálculo da função $I'(\bar{\nu})$ para os diferentes valores de x

Outros métodos de cálculo são também utilizados. Um deles está baseado na adição sucessiva de diversos interferogramas. Nesse caso, a transformada de Fourier é efetuada sobre a soma dos interferogramas. O resultado desse tipo de procedimento revela-se através de um aumento notável de sensibilidade.

A literatura relata que os primeiros processos para o cálculo da transformada de Fourier consumiam um tempo de computador extremamente elevado. Em 1965, Cooley e Tuckey [11] desenvolveram um método denominado “Fast Fourier Transform Method” , marco decisivo no desenvolvimento da técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier. O algoritmo recebeu o nome de “algoritmo de Cooley-Tuckey”, sendo que sua aplicação permitiu não só a realização muito rápida dos cálculos, como também e, sobretudo, que o processamento dos espectros pudesse ser feito on-line, primeiramente via minicomputadores e, posteriormente, em microcomputadores.

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

Capítulo 3

Alcalóides Imidazólicos

3.1 Introdução

Na Universidade Federal do Ceará há vários anos vêm sendo investigadas diversas plantas cuja tradição popular apontam como tendo aplicação no tratamento ambulatorial de diversas doenças, podendo ser consideradas plantas medicinais. As pesquisas realizadas mostraram que, de fato, muitas plantas são úteis no tratamento de algumas doenças, apesar de algumas serem venenosas. Atualmente, cerca de 50% dos fármacos são de origem sintética, porém estão relacionados aos princípios isolados de plantas medicinais, enquanto 25% deles são de origem vegetal. Isso ocorre porque há uma grande variedade de espécies, entre 250.000 e 500.000, existentes na flora mundial, sendo que muitas possuem importantes propriedades terapêuticas [15].

Acredita-se que cerca de 80% da população mundial use as plantas como primeiro recurso terapêutico [16]. Entretanto, a evolução da química levou a uma menor preocupação com as plantas e as drogas na forma de extratos brutos e mais com os seus constituintes químicos, por conta disso passaram a ser isolados os princípios ativos dessas plantas. Um exemplo de planta de grande valor para o Brasil é o jaborandi, designação genérica para várias espécies do táxon genérico *Pilocarpus*. Possui grande importância comercial, pois de suas folhas é extraído o alcalóide pilocarpina, também utilizado no tratamento do glaucoma. Das dezessete espécies conhecidas, quatorze ocorrem no Brasil, sendo que desse total o país possui doze de ocorrência exclusiva [17].

O táxon *Pilocarpus* pertence à família Rutaceae que, de acordo com Skorupa [16], compreende cerca de 150 gêneros e 1500 espécies com distribuição nos trópicos, subtropicos e regiões temperadas do hemisfério sul, sendo abundante na Austrália e sul da África. No Brasil existem vinte e nove gêneros e 182 espécies.

As investigações químicas realizadas no táxon *Pilocarpus* revelaram a presença de alcalóides imidazólicos, cumarinas e triterpenos [18], em acordo com os metabólitos

secundários que aparecem com maior frequência em Rutaceae, que são alcalóides, cumarinas (principalmente furano e pirano-cumarinas), óleos essenciais e limonóides [19, 16]. As cumarinas, que atualmente estão sendo investigadas na Universidade Federal do Ceará, constituem uma classe de metabólitos secundários e de substâncias fenólicas amplamente distribuídas no reino vegetal, sendo que até o momento mais de 1300 já foram identificadas, podendo ser encontradas em fungos e bactérias. A seselina, $C_{14}H_{12}O_3$, um tipo de cumarina, foi investigada através de espectroscopias Raman e FT-Raman no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará e, agora, daremos continuidade ao estudo de outras substâncias orgânicas, investigando as propriedades vibracionais de alguns alcalóides imidazólicos.

3.2 Alcalóides Imidazólicos isolados de plantas

Os vegetais produzem substâncias que podem ser classificadas em dois grupos: as integrantes do metabolismo primário, consideradas essenciais à vida do vegetal, como exemplo, os aminoácidos, glicídeos, lipídeos e peptídeos, e aquelas que integram o metabolismo secundário que, mesmo não sendo essenciais aos seres vivos que a produzem, apresentam funções de defesa contra predadores, atração de polinizadores, etc [15].

Pode-se descrever os alcalóides como sendo compostos naturais nitrogenados, oxigenados ou não, com o átomo de nitrogênio geralmente pertencente a um núcleo heterocíclico [21]. Devido a grande variedade estrutural dos alcalóides, a classificação dos mesmos é feita de acordo com os sistemas de anéis que constituem a principal parte de suas estruturas [15].

Alguns alcalóides obtidos de plantas e ainda utilizados, diretamente ou como precursores, na terapêutica são: atropina, escopolamina e hiosciamina, os chamados anticolinérgicos, capsaicina, que é um analgésico tópico, codeína e morfina, que são analgésicos e antitussígenos, cocaína, usada também como anestésico local, colchicina, que é um antigotoso, emetina, um antiamebico, efedrina, usada como descongestionante nasal, nicotina e fisostigmina, que são colonérgicos, quinina, um antimalárico, reserpina ,

um anti-hipertensivo, vincristina e vimblastina, que são antineoplásicos e ioimbina, usada como afrodisíaco. Recentemente, a galantamina, um tipo de alcalóide, está sendo comercializado nos Estados Unidos e Europa no tratamento da doença de Alzheimer e também o alcalóide camptotecina, com atividade antineoplásica. [22,23]

De acordo com Raskin [23], o grande impacto recentemente obtido através das drogas derivadas de plantas tem sido na área antitumoral, onde os alcalóides vimblastina, vincristina e camptotecina aumentaram a eficácia da quimioterapia contra alguns tipos de câncer.

A Figura 3.1 apresenta a estrutura molecular do anel imidazólico. Um grande número de alcalóides que possuem um anel imidazólico em sua estrutura tem sido isolado de plantas, incluindo as do táxon genérico *Pilocarpus*, sendo que os alcalóides imidazólicos diferem, tanto estruturalmente quanto no que diz respeito a sua fonte. Eles podem ser encontrados em plantas, fungos, bactérias, insetos e em organismos marinhos [24-30].

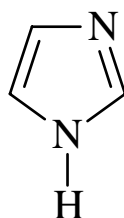


Figura 3.1.: Estrutura molecular do anel imidazólico

Revisão bibliográfica sobre alcalóides imidazólicos feita por N.R. Romero [20] revelou o grande número destes metabólitos em organismos marinhos. A leucetamina A, onde sua estrutura molecular é apresentada na Figura 3.2, isolada da esponja marinha *Leucetta microraphis*, possui propriedades antagonistas de receptores de leucotrienos e que tem importante participação na fisiopatologia da asma alérgica [31].

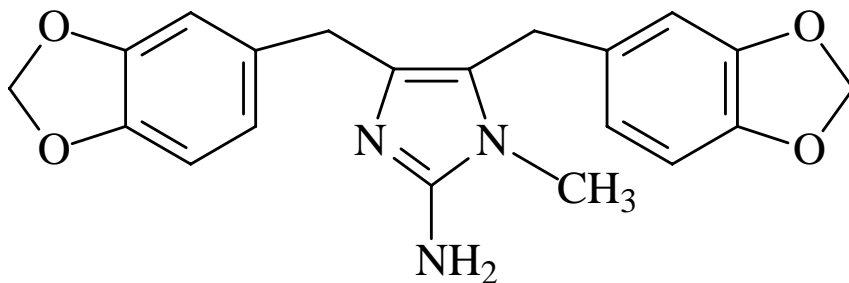


Figura 3.2.: Estrutura molecular da leucetamina A

A estrutura molecular da sceptrina é apresentada na Figura 3.3. Ela é isolada da esponja *Agelas sceptrum*, possui potente atividade antiviral, antimuscarínica, antibacterial, anti-histamínica, no tratamento da fibrose cística e do Mal de Alzheimer [32, 33].

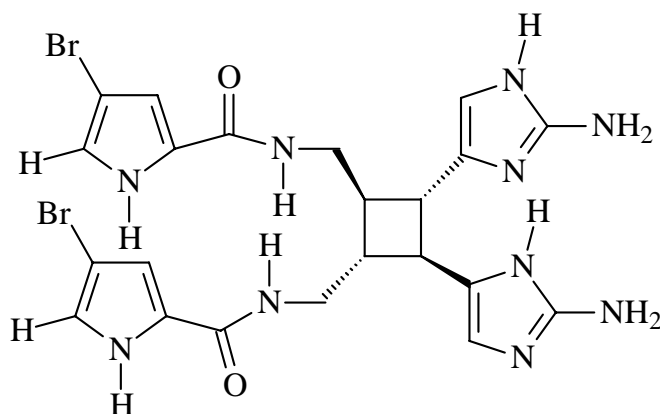


Figura 3.3.: Estrutura molecular da sceptrina

Em uma revisão sobre a pesquisa de produtos marinhos no Brasil, Berlinck [34] ressalta a importância das atividades biológicas de alguns alcalóides imidazólicos isolados de organismos marinhos, em especial atividade anticâncer. Porém, pouca importância se tem dado a este tipo de estudo no Brasil, uma vez que o país possui a segunda maior costa do planeta.

O levantamento realizado por N.R.Romero [20] sobre alcalóides imidazólicos isolados de plantas revelou a existência de pelo menos sessenta e um alcalóides [18,28], sendo destes, quinze restritos as famílias Rutaceae. Nesta Tese, serão estudados os alcalóides pilocarpina, de atividade colinérgica, a pilosina, usada no tratamento de algumas doenças de pele e a epiisopilosina. As Figuras 3.4, 3.5 e 3.6 apresentam, respectivamente, as estruturas moleculares da pilocarpina, da pilosina e da epiisopilosina.

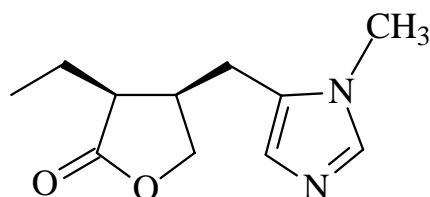


Figura 3.4.: Estrutura molecular da pilocarpina

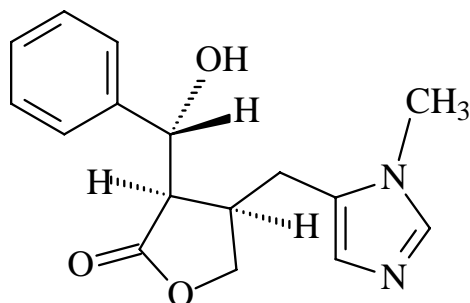


Figura 3.5.: Estrutura molecular da pilosina

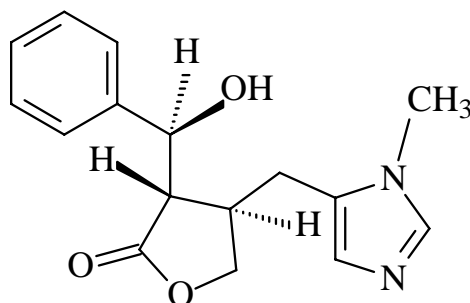


Figura 3.6.: Estrutura molecular da epiisopilosina

Com relação aos sessenta e um alcalóides isolados de *Pilocarpus*, com exceção da pilocarpina que possui importante atividade colinérgica, da pilocarpidina que apresenta uma fraca ação colinérgica e da pilosina que possui ação contra a queda de cabelos, em todos os demais alcalóides, devido aos poucos estudos realizados, ainda não foram encontradas atividades biológicas. A Figura 3.7 apresenta a estrutura molecular da pilocarpidina.

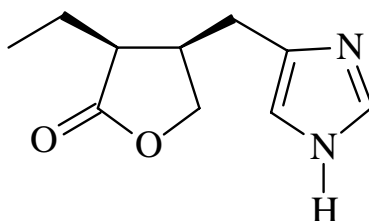


Figura 3.7.: Estrutura molecular da pilocarpidina

Uma outra substância com anel imidazólico é a histamina, que é encontrada em tecidos animais, venenos de insetos, bactérias e plantas. Juntamente com a acetilcolina e com a serotonina, é encontrada nos pelos urticantes de plantas irritantes [28], produz efeitos diversos sobre vários órgãos, causando vasodilatação dos capilares, estímulo a contração da musculatura lisa dos brônquios e intestino e estimula a secreção do suco gástrico [39]. As estruturas moleculares da histamina, da acetilcolina e da serotonina, são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 3.8, 3.9 e 3.10.

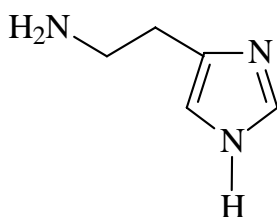


Figura 3.8.: Estrutura molecular da histamina

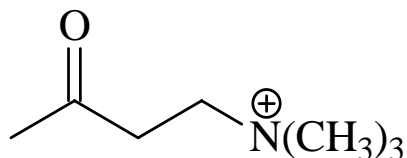


Figura 3.9.: Estrutura molecular da acetilcolina

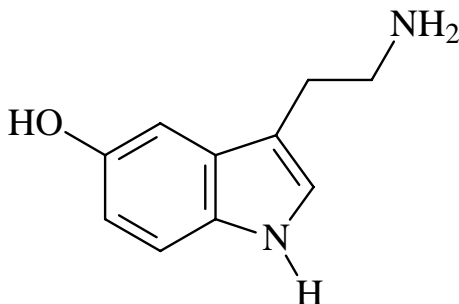


Figura 3.10.: Estrutura molecular da serotonina

De acordo com N.R.Romero, deve-se ressaltar que algumas das espécies relacionadas no levantamento feito dos alcalóides imidazólicos [20], são utilizadas na medicina popular em seus países de origem, não tendo ainda sido determinadas quais substâncias seriam responsáveis pelas respectivas atividades [35-38].

3.3 A Pilocarpina

A pilocarpina é um alcalóide encontrado em plantas sul-americanas do gênero *Pilocarpus*, conhecidos genericamente como jaborandi [60]. A etimologia de “Jaborandi” é originada da palavra tupi *yã-bu-r-andi* que significa “que faz babar” ou “que faz salivar” [40,41]. As primeiras descrições dadas a esta planta foram em 1587 pelo português Gabriel Soares de Souza, e em 1648 pelos holandeses Gulielmus Piso e George Marcgrave. Segundo antropólogos e cientistas, os índios sempre fizeram uso medicinal da planta *Pilocarpus* [40]. Entre os usos, destacam-se as atividades como antídoto, tratamento de

oftalmite, cura de espasmos, doenças catarrais, agente sudorífero, para tratar feridas, diaforética entre outras atividades [20]. Relata-se, ainda, a introdução das folhas de jaborandi na medicina ocidental em 1873, quando Symphonio Coutinho chegou à Europa levando folhas de jaborandi, e chamando a atenção dos médicos franceses pela capacidade de causar intensa sudorese e salivação. Logo as folhas desta planta foram utilizadas para o tratamento de várias enfermidades [40, 41].

Em 1875, Gerrard e Hardy, de forma independente, isolaram o alcalóide pilocarpina das folhas de jaborandi [60]. Esta substância foi estudada farmacologicamente por Weber em 1876, e em 2005 passou a ser utilizada para diminuir a pressão ocular no tratamento do glaucoma [42]. O estudo da ação antagônica entre atropina e pilocarpina, em 1878, levou a sugerir-se que os dois compostos interagem com a mesma substância nas terminações nervosas, somente em estudo posterior sobre a ação antagônica do curare e da nicotina, é que pela primeira vez foi dada atenção às características fundamentais do receptor [43].

Segundo Lorenzi [60], além da pilocarpina como princípio ativo do jaborandi, a pilosina se mostra eficaz no tratamento de acne, queda dos cabelos, seborréia e outras afecções do couro cabeludo, sendo usada topicamente na forma de sulfato, tartarato ou cloridrato.

Do ponto de vista farmacológico, a pilocarpina é um agonista colinérgico, que atua nos receptores muscarínicos, levando a efeitos similares aos da acetilcolina: inibição cardíaca, vasodilatação periférica, contração da pupila, aumento da salivação e secreção glandular, aumento das contrações e peristaltismo dos tratos gastrintestinal e urinário [39].

Muitas das aplicações terapêuticas descritas anteriormente estão em desuso e sua principal aplicação é oftalmológica, desde que foi introduzida como miótico por Weber em 1876. A pilocarpina é o fármaco de escolha para tratamento inicial e de manutenção em vários tipos de glaucoma, sendo usado na forma de cloridrato. Produz miose mediante contração do músculo do esfíncter da íris, constrição do músculo ciliar, o que resulta em melhor acomodação e acarreta redução da pressão intra-ocular [44]. Em veterinária, é usada como estimulante das secreções e dos movimentos do aparelho gastrintestinal, especificamente do rúmen [60].

Existem novos usos terapêuticos para a pilocarpina, tais como: tratamento da xerostomia (hiposalivação) causada pela radioterapia nos pacientes com câncer de cabeça

e pescoço, uma vez que sua administração estimula a função das glândulas salivares que passam a produzir pouca ou nenhuma saliva após radioterapia (hipossalivação/xerostomia) [45, 46]. É eficiente no tratamento dos sintomas oculares de pacientes com boca e olhos secos decorrentes da Síndrome de Sjogren's [47, 48] e também tem sido usada no tratamento da boca seca, efeito adverso ocasionado pelo tratamento com opióides [49]. Além destes usos, existem relatos na literatura de estudos sobre a utilização da pilocarpina no tratamento da xerostomia induzida por medicações antipsicóticas e antidepressivas [50] e a administração sistêmica de pilocarpina é largamente utilizada para induzir crises epilépticas em animais para estudos farmacológicos [51].

Há relatos sobre a perspectiva do uso da pilocarpina e análogos, no tratamento de doenças do sistema nervoso central, baseados em estudos farmacológicos e bioquímicos que mostram o envolvimento dos receptores muscarínicos em doenças como psicoses, Alzheimer e Parkinson [52-54].

3.4 A Extração da Pilocarpina de Fontes Naturais

A pilocarpina é extraída de uma planta de ampla ocorrência no território brasileiro denominada popularmente de jaborandi [41]. Esta planta tem sido considerada uma das espécies comerciais mais importantes da flora nativa brasileira, sendo a única fonte natural da pilocarpina [55, 56]. Segundo Skorupa [16], as principais espécies envolvidas no processo de extração da pilocarpina são *P. microphyllus*, *P. jaborandi* e *P. trachylophus*, com a coleta extensiva de folhas por populações de baixa renda no interior do país, principalmente nos estados do Ceará, Piauí, Maranhão e Pará. O estado do Maranhão é o grande centro de produção de folhas de jaborandi, com cerca de 95% da produção nacional. A principal espécie utilizada é o *P. microphyllus*, considerado o "jaborandi legítimo" ou jaborandi do Maranhão, e que apresenta o maior teor de alcalóides em suas folhas, cerca de 0,5% de pilocarpina além do mesmo percentual de outros alcalóides imidazólicos [20].

No sistema utilizado para coleta das folhas, realizado durante o período seco do ano, cuja duração na região é de seis meses, os camponeses ou grupos indígenas entram na selva em busca do jaborandi e os ramos são debulhados manualmente. As folhas sofrem então processamento para extração da pilocarpina nas indústrias capacitadas para este fim, “Produtos Vegetais do Piauí - PVP” e “Extratos Vegetais do Brasil Ltda - Vegetex”, subsidiárias da Merck no Brasil, e únicas produtoras mundiais de pilocarpina no mundo a partir de fontes naturais.

O jaborandi era considerado um recurso natural que beneficiava a população local através da coleta e venda de suas folhas. Entretanto, o extrativismo levou ao esgotamento e à ameaça de extinção das populações nativas. A coleta de forma freqüente e excessiva foi a causa de uma alta percentagem de morte das plantas, além de outros problemas tais como redução da altura, do vigor e no tamanho das folhas que rebrotam, este mesmo processo de coleta era praticado pela indústria farmacêutica alemã Merck [55, 56, 16]. As três principais espécies envolvidas no processo de extração da pilocarpina estão na “lista oficial de espécies da flora brasileira ameaçadas de extinção” publicada pelo IBAMA [57].

A escassez do jaborandi levou a companhia farmacêutica alemã Merck a optar pela domesticação da planta com o objetivo de tornar-se auto-suficiente na matéria prima para a produção de pilocarpina. Adquiriu uma propriedade no município de Barra do Corda, na região da Pré-Amazônia Maranhense para o cultivo do jaborandi, viabilizou experimentos que levassem a seleção das melhores plantas para que fornecessem folhas de jaborandi com níveis controlados de pilocarpina. Foram plantadas 3.000.000 mudas de jaborandi, em cerca de 300 ha, com o uso de fertilizantes, sistema de irrigação e de técnicas mecanizadas de agricultura. A primeira colheita foi realizada em 1993. Em 2002, existiam cerca de 15 milhões de plantas de jaborandi produzindo 10.000 Kg de folhas por ano. A produtividade alcançou 1.800 Kg/ha/colheita, com 5-8 colheitas anuais. Com um teor médio de 1% de pilocarpina nas folhas de jaborandi, a produção anual alcançou cerca de 1.000 Kg. Nos últimos anos, a partir de 1998, o mercado da pilocarpina também sofreu os problemas econômicos em várias partes do mundo e os níveis de produção da pilocarpina natural foram afetados pela produção da pilocarpina sintética, que começou a ganhar espaço no mercado [55, 56, 58].

Pinheiro [56] avaliou os impactos econômicos, sociais e ambientais decorrentes da exploração do jaborandi no estado do Maranhão e observou que não houve nenhum benefício significativo para a população local. O pagamento pelas folhas coletadas foi temporário (enquanto duraram as populações naturais) e houve redução ou destruição de populações inteiras de jaborandi. A mecanização utilizada no processo de cultivo não proporcionou geração de empregos [56].

Recentemente, Avancini [59] desenvolveu um estudo com o objetivo de induzir a formação de pilocarpina nas folhas de jaborandi, utilizando os ácidos salicílico e jasmonato de metila como fitohormônios. Este estudo levou a um significativo aumento no teor do alcalóide, o que pode ser de muita utilidade no estudo da biossíntese e biodegradação da pilocarpina.

Este resumo, embora não diga respeito diretamente aos aspectos físicos da pilocarpina que serão discutidos mais adiante nesta Tese, mostram o quão importante é a preservação do jaborandi, que é a única fonte natural da pilocarpina.

Capítulo 4

Procedimentos Experimentais

4.1 As Amostras

As substâncias estudadas nesta Tese foram extraídas de plantas pertencentes a espécies do táxon genérico *Pilocarpus Alkaloids* e foram cultivadas na Fazenda Chapada no município de Barra do Corda no estado do Maranhão. Todo material foi coletado em outubro de 2002 e identificado pelo Dr. José Sebastião de Paula Sena. As exsiccatas, amostras secas de ramos com folhas, flores e/ou frutos, fixadas num pedaço de cartolina, correspondentes a cada espécime estão depositadas no Herbário Prisco Bezerra do Departamento de Biologia da Universidade Federal do Ceará .

Todo o processo de extração dos óleos essenciais foi realizado pela Dr^a Maria Conceição Ferreira de Oliveira e pela Dr^a Nirla Rodrigues Romero, ambas do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC. As folhas das plantas estudadas foram coletadas e submetidas diretamente à extração por hidrodestilação em um aparelho doseador tipo Cleavenger, modificado por Gottlieb [61]. A extração do óleo essencial de *Pilocarpus Alkaloids* foi realizada a partir de 230 g de folhas frescas. O material foi colocado em um balão de 2000 mL com quantidade suficiente de água para imergir todo material e a mistura foi submetida a ebulição por 2 horas. O óleo essencial foi separado da água e filtrado sobre sulfato de sódio anidro. Foram obtidos 0,438 g de óleo essencial correspondente a um rendimento de 0,19% [62] .

A análise dos constituintes químicos dos óleos essenciais foram realizadas pelas mesmas pesquisadoras que realizaram a extração, através de um Cromatógrafo Gás-Líquido acoplado a um Espectrômetro de Massa, modelo HP-5890 A série II (CGL/EM), com coluna capilar DB-5 (dimetilpolisiloxano) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme de 0,1 μ m, utilizando gradiente de temperatura no injetor de 35 a 180 °C a 4 °C/min e de 180 a 280 °C/min, acoplado a um espectrômetro de massa da HEWLETT-PACKARD, modelo HP-5971A, que forneceu os espectros de massa [62] . A

identificação dos constituintes foi obtida por interpretação dos respectivos espectros de massa, pesquisa em espectroteca, comparação com dados descritos na literatura [63] e determinação dos índices de Kovats simulados [64,65].

As amostras foram isoladas do extrato metanólico das folhas de *Pilocarpus Alkaloids* no laboratório de produtos naturais do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI) da Universidade Federal do Ceará. As purificações dos materiais isolados foram realizadas pelas mesmas pesquisadoras que realizaram a extração e a análise dos constituintes químicos dos óleos essenciais, através de diversos métodos cromatográficos, empregando-se gel de sílica como adsorvente e uma mistura de hexano, clorofórmio, acetato de etila e metanol como eluentes.

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

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

4.2.1 Técnica do Disco de KBr

A técnica do disco de KBr (brometo de potássio) consiste em preparar uma mistura homogênea entre o pó da amostra e o KBr. Esta mistura deve ser prensada de forma a obter-se um disco transparente. Melhores resultados são obtidos quando a amostra é moída (separada do KBr) e logo depois misturada homogeneamente ao KBr pulverizado. Para moer a amostra é recomendável o uso de um gral de ágata com a finalidade de não contaminá-la [66,67]. As medidas de espectroscopias FT-Raman e FT-IR foram realizadas com a técnica do disco de KBr. Misturou-se o pó da amostra com KBr, na proporção de uma parte do pó da amostra para dez partes de KBr. A mistura foi prensada numa prensa

manual por 20 minutos até que fosse formado um disco uniforme e transparente e, logo em seguida, colocada no espectrômetro onde foi realizada a aquisição.

4.2.2 Descrição dos equipamentos utilizados

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



Figura 4.1.: Fotografia do espectrofotômetro FT-Raman

Ao conjugar-se a excitação no infra-vermelho com a técnica de interferometria e de transformada de Fourier, um interferômetro produziu um sinal, o interferograma, no qual estão codificadas todas as frequências do espectro Raman. Após este sinal ter sido acumulado em um detector, ele foi decodificado por um programa computacional, onde as frequências de todas as bandas Raman foram encontradas por intermédio de uma transformada de Fourier. A Figura 4.2 apresenta a montagem para a realização das medidas de FT- Raman.

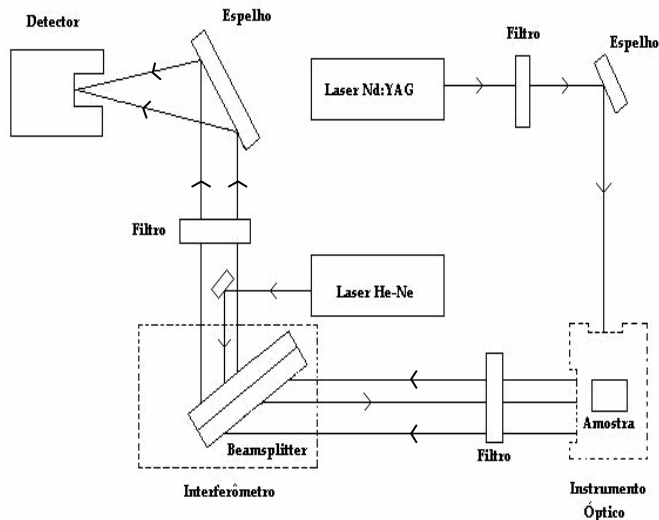


Figura 4.2: Montagem para a realização das medidas de FT- Raman

Já a espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada com a finalidade de se observar e caracterizar as bandas vibracionais que não foram vistas no espectro Raman. Os espectros infravermelho foram obtidos através de um espectrofotômetro na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), marca Bruker, modelo Equinox-55. Os espectros foram registrados na região de 3450 a 350 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , em pastilhas de KBr. As Figuras 4.3 e 4.4, apresentam, respectivamente, a fotografia do espectrofotômetro FT-IR e o esquema de montagem para a realização das medidas de FT- IR.

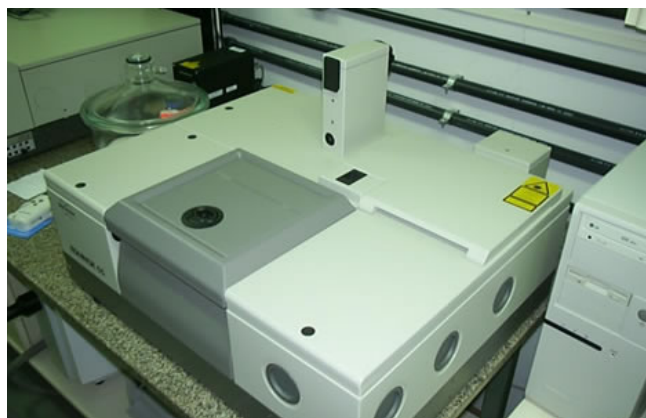


Figura 4.3.: Fotografia do espectrofotômetro FT-IR

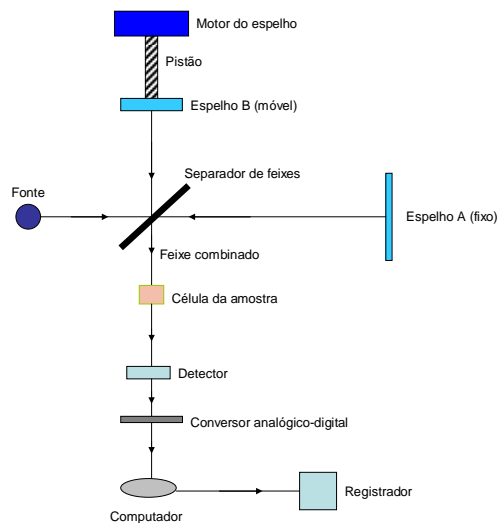


Figura 4.4: Montagem para a realização das medidas de FT- IR

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

4.3 Procedimentos Experimentais para as Medidas Raman

Para obtermos os espectros Raman utilizamos um espectrômetro da marca *Jobin Yvon* T64000 equipado com um microscópio *Olympus* e um sistema CCD (*Charge Coupled Device*), resfriado a N_2 , para detectar a luz espalhada. Os espectros foram excitados com um laser de argônio da *Spectra Physics* operando na linha 5145 Å, cuja potência atingindo a amostra foi estimada como sendo da ordem de 2 mW. As fendas do espectrômetro foram ajustadas de modo a fornecer uma resolução espectral melhor do que 2 cm^{-1} . Uma objetiva *Nikon* 20x com distância focal de 20 mm e abertura numérica $N.A=0,35$ foi

empregada para focalizar o feixe de laser sobre a superfície polida da amostra. As medidas de baixa temperatura foram realizadas usando um sistema de refrigeração à base de *He* com ciclo fechado, modelo CSA-202 da *Air Products and Chemicals*, que fornece temperaturas no intervalo de 20K a 300K. A temperatura durante as medidas foi controlada por meio de um controlador *Eurotherm* modelo 2416, com precisão da ordem de $\pm 0,1$ K. Um microcomputador gravava os espectros obtidos para análise futura, bem como controlava todo o espectrômetro. Foram usados periféricos óticos como espelhos, polarizador, rodador de polarização, lentes focalizadoras, prismas e diafragmas, conforme apresentado na Figura 4.5. Além destes sistemas, foi usado um dedo frio, que é uma parte do sistema de refrigeração para se obter baixas temperaturas. Na cabeça do dedo frio existe uma câmara de vácuo onde o cristal que está sendo estudado é encaixado na posição propícia à realização da experiência. Na extremidade em que está localizado o cristal existem três janelas de quartzo que servem para a entrada e a saída da luz do laser; na verdade são duas janelas de saída: uma a 0° com a direção da entrada e outra a 90° . À cabeça (câmara de vácuo) está conectado o sistema de vácuo, que consiste em uma bomba mecânica ligada a uma bomba difusora que permite que se consiga uma pressão de até 10^{-6} mbar, completando o dedo frio.

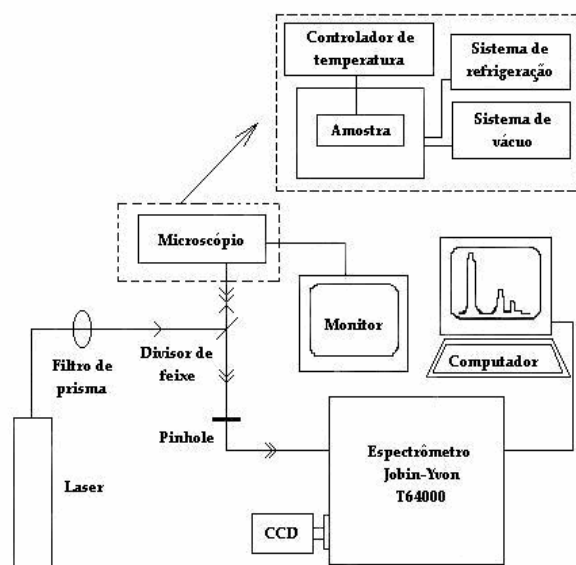


Figura 4.5: Esquema da montagem para a realização das medidas de espalhamento Raman

Capítulo 5

Espectroscopias FT-Raman e FT-IR da Pilocarpina.HCl

5.1 Objetivos

Neste capítulo são apresentadas as características estruturais da pilocarpina.HCl, a análise por teoria de grupos, a classificação dos modos normais de vibração e os espectros Raman e infravermelho, bem como a identificação dos modos normais de vibração através de cálculos de primeiros princípios.

5.2 Características Estruturais

O cristal de Pilocarpina.HCl, $C_{11}H_{17}N_2O_2^+Cl^-$, à temperatura ambiente, tem estrutura monoclinica, pertencente ao grupo espacial $P2_1/b (C_{2h}^5)$, com duas moléculas por célula unitária ($Z=2$), e todos os íons ocupando sítios de simetria $C_1(4)$. Os parâmetros de rede são $a = 11.057 [10.965] \text{ \AA}$, $b = 9.212 [9.177] \text{ \AA}$, $c = 6.697 [6.507] \text{ \AA}$ e $\beta = 110.05 [109.19]^\circ$ [68]. A Figura 5.1 apresenta a estrutura molecular da pilocarpina.HCl, bem como a numeração utilizada em seus átomos de acordo com Coddling [68], numeração esta que será importante na descrição das propriedades estruturais e na classificação dos modos normais de vibração desse material. Nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 são apresentados os parâmetros estruturais para a geometria otimizada e aqueles obtidos por difração de raios-X na temperatura 77 K. Embora a referência [68] sugira que em 77 K a estrutura também seja C_{2h}^5 , a espectroscopia Raman aponta para uma diferente fase a baixas temperaturas, como será discutido no capítulo 8. No primeiro caso estamos denominando de estrutura calculada (Calc.) e no segundo caso de experimental (Exp.). Uma boa concordância é

encontrada para as distâncias entre os átomos na molécula, ângulos entre as ligações e ângulos de torção.

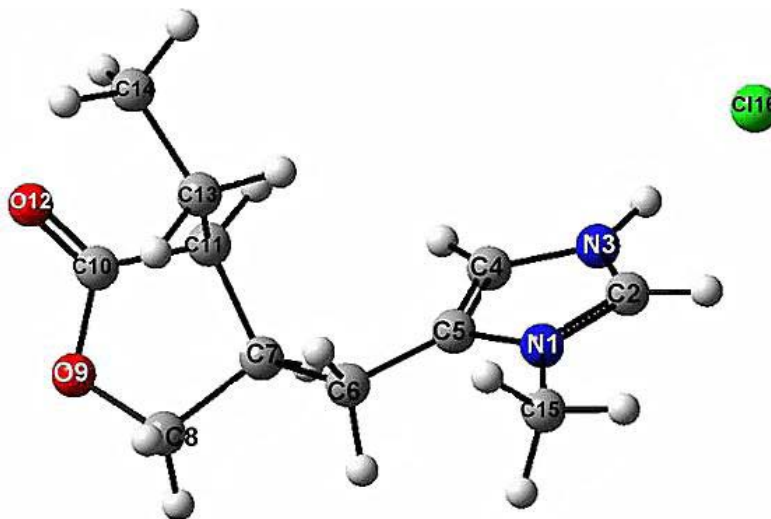


Figura 5.1.: Estrutura molecular da pilocarpina.HCl de acordo com Codding [68].

Tabela 5.1: Distâncias entre as ligações (Å) para a pilocarpina.HCl de acordo com os cálculos *ab initio* realizados

	Exp.	Calc.
N(1)–C(2)	1.328	1.337
N(1)–C(5)	1.384	1.399
N(1)–C(15)	1.459	1.469
C(2)–N(3)	1.327	1.335
N(3)–C(4)	1.383	1.381
C(4)–C(5)	1.362	1.369
C(5)–C(6)	1.488	1.498
C(6)–C(7)	1.523	1.535
C(7)–C(8)	1.530	1.543
C(7)–C(11)	1.544	1.549
C(8)–O(9)	1.446	1.431
O(9)–C(10)	1.354	1.368
C(10)–C(11)	1.513	1.537
C(10)–O(12)	1.206	1.200
C(11)–C(13)	1.537	1.548
C(13)–C(14)	1.526	1.533

Tabela 5.2: Ângulos entre as ligações (°) para a pilocarpina.HCl de acordo com os cálculos *ab initio* realizados

	Exp.	Calc.
C(2)-N(1)-C(5)	109.3	109.4
C(2)-N(1)-C(15)	124.7	124.9
C(5)-N(1)-C(15)	126.0	125.7
N(1)-C(2)-N(3)	108.5	107.9
C(2)-N(3)-C(4)	108.9	109.5
N(3)-C(4)-C(5)	107.0	107.2
N(1)-C(5)-C(4)	106.3	105.9
N(1)-C(5)-C(6)	121.8	122.5
C(4)-C(5)-C(6)	131.7	131.6
C(5)-C(6)-C(7)	113.4	114.2
C(6)-C(7)-C(8)	110.0	111.9
C(6)-C(7)-C(11)	118.3	118.7
C(8)-C(7)-C(11)	102.3	101.9
C(7)-C(8)-O(9)	105.0	105.3
C(8)-O(9)-C(10)	110.2	111.0
O(9)-C(10)-C(11)	110.9	109.7
O(9)-C(10)-O(12)	120.4	122.5
C(11)-C(10)-O(12)	128.6	127.9
C(7)-C(11)-C(10)	101.6	101.4
C(7)-C(11)-C(13)	114.6	116.2
C(10)-C(11)-C(13)	109.6	110.4
C(11)-C(13)-C(14)	114.7	113.5

Tabela 5.3: Ângulos de torção selecionados entre as ligações (°) para a pilocarpina.HCl de acordo com os cálculos *ab initio* realizados

	Exp.	Calc.
C(2)-N(1)-C(5)-C(6)	176.7	179.1
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-176.3	-178.9
N(1)-C(5)-C(6)-C(7)	179.8	177.2
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-4.2	-4.1
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	168.4	171.6
C(5)-C(6)-C(7)-C(11)	-74.5	-70.1
C(6)-C(7)-C(8)-O(9)	157.0	159.2
C(6)-C(7)-C(11)-C(10)	-149.7	-153.3
C(6)-C(7)-C(11)-C(13)	-31.6	-33.5
C(7)-C(8)-O(9)-C(10)	-20.4	-20.2
O(9)-C(10)-C(11)-C(7)	18.2	19.8
O(12)-C(10)-C(11)-C(7)	-162.8	-161.2
C(7)-C(11)-C(13)-C(14)	171.4	179.4

A posição de cada íon nos sítios de simetria C_1 é descrito pelas seguintes coordenadas:

$$(x_i, y_i, z_i); (\bar{x}_i, \bar{y}_i, \bar{z}_i); (\bar{x}_i, \frac{1}{2} + y_i, \frac{1}{2} - z_i); (x_i, \frac{1}{2} - y_i, z_i)$$

tomando-se como origem o ponto onde se encontra o eixo C_2 . A distribuição, na temperatura de 77K, das duas moléculas da pilocarpina.HCl por célula unitária são apresentadas na Figura 5.2.

Com a finalidade de descrever a distribuição dos 204 modos normais da pilocarpina.HCl nas representações irredutíveis do grupo pontual C_{2h} , faremos em seguida uma análise de teoria de grupos.

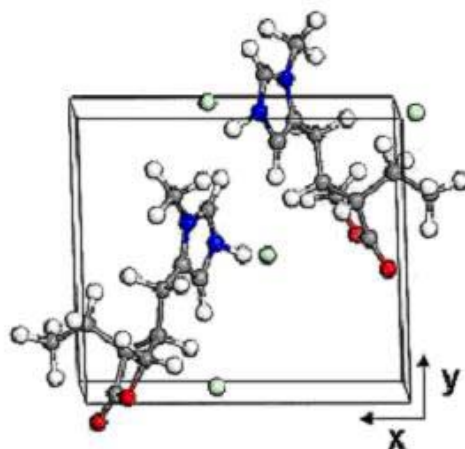


Figura 5.2.: Distribuição das moléculas de pilocarpina.HCl por célula unitária vista de C ao longo de Z e B no plano YZ.

A tabela de caracteres do grupo pontual C_{2h} e a análise vibracional do cristal de pilocarpina.HCl, são mostradas na Tabela 5.4, onde: n_i é o número total de modos de cada representação, T os modos acústicos de cada representação, T' o número total de modos externos translacionais, R' o número total de modos vibracionais de cada representação e n_i' o número total de modos internos de cada representação. ϕ_G é o ângulo de rotação,

ω_G é o número de átomos que permanecem invariantes para cada operação do grupo, $\omega_G(s)$ o número de grupos estruturais que permanecem invariantes para cada operação do grupo e $\omega_G(S-P)$ o número de grupos estruturais poliatômicos que ficam invariantes sob a operação G. Os caracteres $\chi(T)$, $\chi(ni)$ e $\chi(T')$ são dados por:

$$\chi(T) = \pm 1 + 2 \cos \phi_G$$

$$\chi(ni) = \chi(T) \cdot \omega_G$$

$$\chi(T') = \chi(T) |\omega_G(s) - 1|$$

para cada operação do grupo.

Para obtermos o número de vezes que cada representação irreduzível (T_k), está contida numa representação redutível, usamos a seguinte expressão:

$$\eta(T_k) = \frac{1}{h_G} \sum h_k \chi_k(G) \chi^k(G)$$

onde h é o número de operações de simetria do grupo pontual, $\chi_k(G)$ é o caracter da representação irreduzível para um número h_k de operações G e $\chi^k(G)$ é o caracter da representação redutível para a operação G.

Feito isto, teremos que os 204 modos normais de vibração da pilocarpina.HCl estarão distribuídos nas representações irreduzíveis do grupo fator C_{2h} da seguinte maneira:

$$\Gamma = 51(A_u + A_g + B_u + B_g) \text{ e } \Gamma_{AC} = A_u + 2B_u$$

e que os modos acústicos estão distribuídos um para cada representação A_u e B_u .

Tabela 5.4.: Tabela de caracteres do grupo C_{2h} e a análise vibracional da pilocarpina.HCl

C_{2h}	E	C_2^z	i	σ_h	n_i	T	T'	R'	n'_i	<i>Raman</i>	<i>I.V.</i>
A_g	1	1	1	1	51	0	9	9	33	x^2, y^2, z^2, xy	
B_g	1	-1	1	-1	51	0	9	9	33	xz, yz	
A_u	1	1	-1	-1	51	1	8	9	33		
B_u	1	-1	-1	1	51	2	7	9	33		
ϕ_G	0	180	180	0							
ω_G	68	0	0	0							
$\omega_G(s)$	12	0	0	0							
$\omega_G(s-p)$	12	0	0	0							
$\chi(n_i)$	204	0	0	0							
$\chi(T)$	3	-1	-3	1							
$\chi(T')$	33	1	3	-1							
$\chi(R')$	36	0	0	0							

5.3 Espectros FT-Raman da Pilocarpina.HCl à Temperatura Ambiente

Nesta seção faremos uma identificação dos modos normais de vibração da pilocarpina.HCl. A identificação dos modos normais auxilia no entendimento do significado do alargamento, deslocamento, separação ou sobreposição de determinadas bandas, uma vez que, a partir da identificação, pode-se saber que unidades ou partes da molécula estão contribuindo para o espectro. Por exemplo, no cristal de L-treonina submetido a altas pressões a intensidade da banda associada à torção do NH_3^+ aumenta acima de 20 *kbar*, sugerindo um rearranjo da estrutura, de tal forma que as ligações de hidrogênio envolvendo esta unidade da molécula estão sendo modificadas (este aspecto, juntamente com a observação de outros detalhes espectrais fornecem os indícios para se crer numa mudança estrutural) [69]. Outro exemplo interessante, desta vez de um cristal inorgânico, foi verificado no estudo do $LiNaSO_4$, onde o aumento da pressão induziu transições de fases nas quais os íons SO_4^- passaram a ocupar sucessivamente de três para dois e finalmente para um único sítio equivalente na célula unitária. Tal entendimento foi possível graças a identificação clara dos modos de estiramento simétrico do SO_4 [70]. A identificação também contribui para que o estudo do comportamento das vibrações sob determinadas condições externas possa ser entendido à luz de teorias que forneçam uma melhor explicação de fenômenos fundamentais nos processos biológicos. Como exemplo cita-se a anarmonicidade de modos associados a ligações de hidrogênio, de tal forma que é possível inferir-se sobre o acoplamento entre vibrações OH e NH , fundamentais em muitas moléculas vitais [71].

A identificação dos modos normais de vibração pode ser feita por diversos métodos, separada ou conjuntamente. O primeiro deles é por cálculos do tipo *ab-initio* [72]. Neste método, que é também conhecido por método de primeiros princípios, resolvem-se as equações quantum-mecânicas que governam o sistema. As únicas informações necessárias para se efetuar os cálculos são os números atômicos e as posições dos átomos dentro do sistema.

Um outro método é através do estudo comparativo das frequências de vibração de uma molécula com estruturas mais simples ou similares. Esta metodologia tem sido utilizada exaustivamente na identificação de modos de vibração em cristais de aminoácidos, sendo possível, a partir deles, fornecer uma base para se compreender razoavelmente bem alguns mecanismos de transições de fase [73-86].

Uma terceira maneira de se identificar as vibrações de um material é através da deuteração, ou mesmo através da introdução de um outro isótopo na estrutura que está sendo investigada. O isótopo, tendo massa diferente, modificará a energia de vibração dos modos normais do material [87, 88].

A identificação dos modos normais de vibração da pilocarpina.HCl que será apresentada neste capítulo foi feita através de cálculos *ab initio*. Os cálculos *ab initio* ou cálculos de primeiros princípios fornecem a partir da solução da equação de Schrödinger (sob determinadas considerações), os valores das constantes fundamentais e o número atômico. Além disso, fornecem também vários resultados sobre o estado molecular, tais como: determinação da estrutura eletrônica, otimização geométrica, distribuição eletrônica, superfícies de energia potencial e cálculos de frequência vibracional, entre outros [89].

A solução exata da equação de Schrödinger para um sistema molecular com muitos elétrons é atualmente impraticável, devido ao grande número de elementos que interagem. Uma primeira aproximação, denominada campo auto-consistente (*self-consistent field - SCF*) ou aproximação de Hartree, baseia-se na interação de cada elétron com o potencial efetivo de todos os outros elétrons do sistema, inclusive ele mesmo. A equação 5.1 mostra a equação de Schrödinger para um elétron interagindo com uma densidade de carga $\rho(\vec{r})$.

$$H\Psi_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_i(\vec{r}) + U^{ion}(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) + \left[e \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i \quad (5.1)$$

onde:

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum_j \left| \Psi_j(\vec{r}) \right|^2 \quad \text{e} \quad U^{ion}(\vec{r}) = -Ze \sum_R \frac{1}{\left| \vec{r} - \vec{R} \right|} \quad (5.2)$$

são, respectivamente, a densidade efetiva de cargas e o potencial devido ao núcleo. Este resultado é conhecido como equação de Hartree-Fock [90]. A solução é simplificada (ou tratável) quando o potencial efetivo é periódico (com um valor constante) ou nulo, como o caso de um gás de elétrons.

A escolha de um conjunto base é essencial para representar os orbitais atômicos da molécula na forma mais exata possível. O potencial eletrônico é função deste conjunto base conforme visto na equação 5.1. Slater desenvolveu uma função base a partir da concepção de uma onda plana radial:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \left(\frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{\sqrt{V}} \right) \times \text{função do spin} \quad (5.3)$$

tal que:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \frac{\zeta}{\sqrt{\pi}} e^{(-\zeta r)} \quad (5.4)$$

Esta expressão é conhecida como “orbital do tipo Slater” (STO), onde ζ leva em consideração o quão difuso (largo) é o orbital. A solução da integral da STO, da qual resulta o potencial eletrônico, exige uma aproximação em série de potência, o que implica em uma convergência muito dispendiosa em termos computacionais. S. F. Boys forneceu

uma alternativa através de um conjunto de funções gaussianas que se aproximasse das STO'S, de modo que:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \frac{2\chi}{\pi^{3/4}} e^{(-\chi r^2)} \quad (5.5)$$

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

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

Por exemplo:

$$\Psi_{2s}(\vec{r}) = d_1 \Psi_{2s}^{STO}(\vec{r} \zeta_1) + d_2 \Psi_{2s}^{STO}(\vec{r} \zeta_2) \quad (5.6)$$

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

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

primeira STO da equação triplo-zeta e, conseqüentemente, o último número indica a quantidade de gaussianas usadas para representar a segunda STO da equação triplo-zeta.

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

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

A Figura 5.3 apresenta um espectro FT-Raman do pó da pilocarpina.HCl na região espectral entre 0 e 3500 cm^{-1} à temperatura ambiente e a Figura 5.4 apresenta um espectro FT-Raman do líquido da pilocarpina.HCl na mesma região espectral, também à temperatura ambiente. Podemos observar diversas bandas no espectro Raman por transformada de Fourier da Figura 5.3, principalmente pelo fato de que as medidas FT-Raman foram realizadas não polarizadas e no pó da pilocarpina.HCl. Isto significa que modos de diversas condições de espalhamento estão presentes no espectro da Figura 5.3.

A seguir, faremos uma descrição dos resultados obtidos no pó da pilocarpina.HCl, separando a discussão por regiões espectrais. Com relação aos deslocamentos atômicos correspondentes aos modos de vibração que serão apresentados a seguir, cabe ressaltar que os cálculos ab-initio foram realizados para a molécula isolada do ânion pilocarpina: $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2^+$ e, desta maneira, nas figuras onde os valores das frequências experimentais e calculadas são apresentados, não aparecerá o cátion Cl^- .

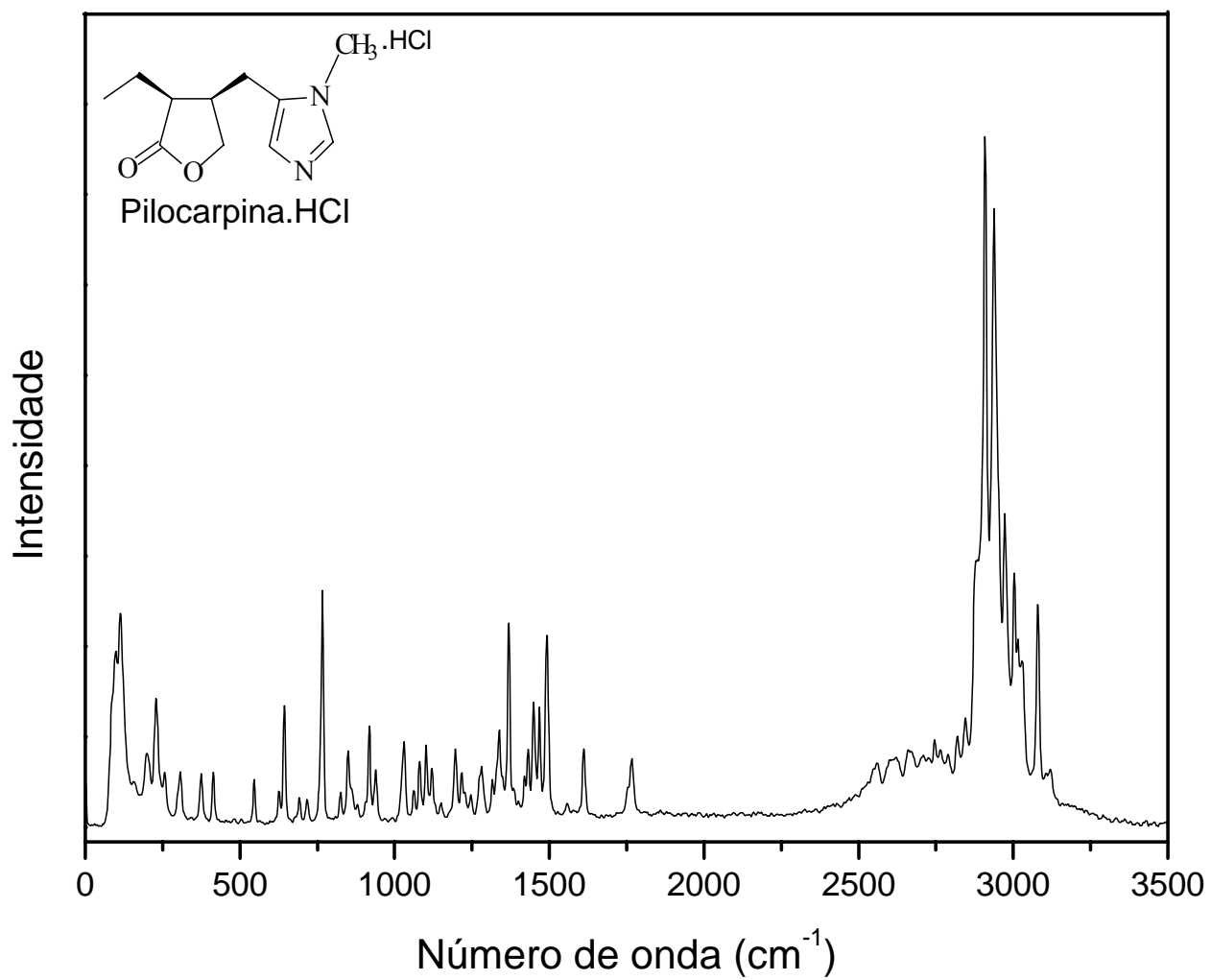


Figura 5.3: Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da pilocarpina.HCl à temperatura ambiente no intervalo entre 0 e 3500 cm^{-1} .

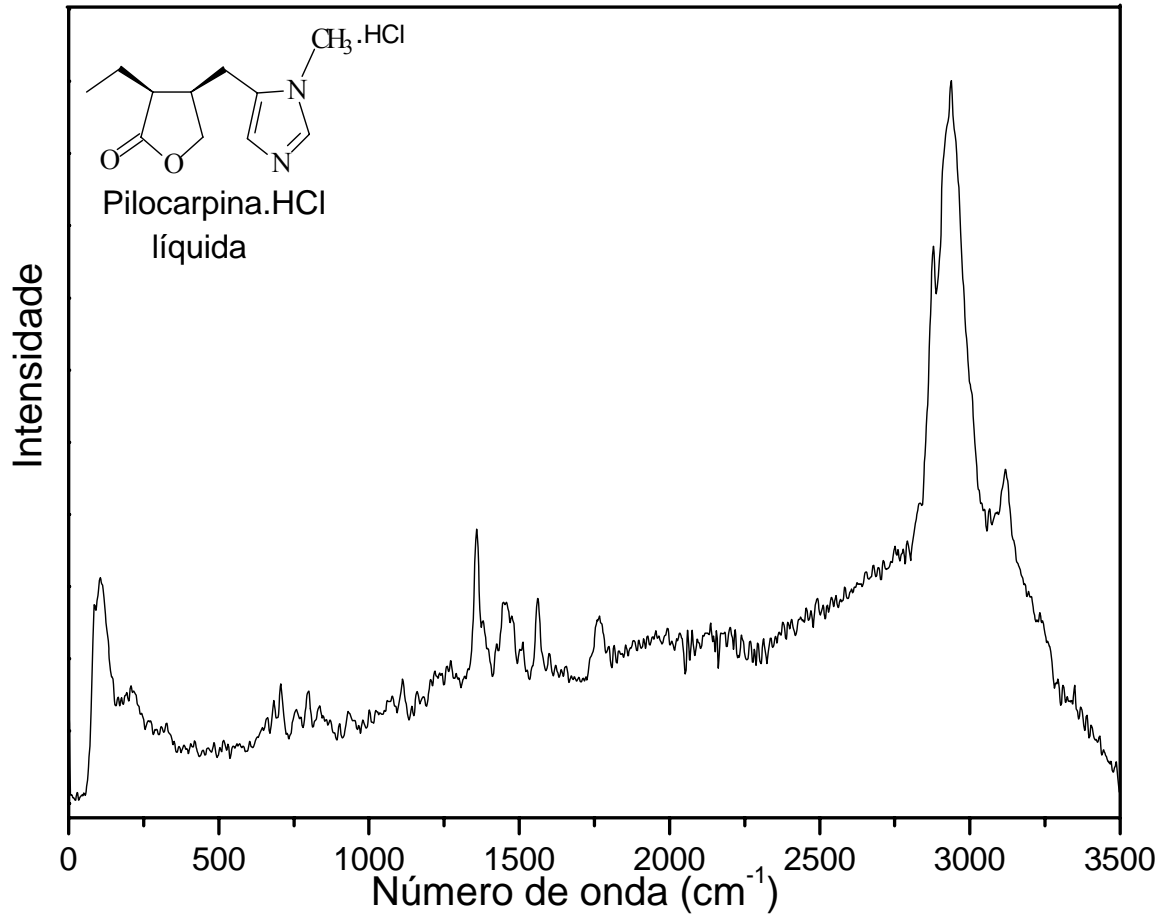


Figura 5.4: Espectro Raman por transformada de Fourier do líquido da pilocarpina.HCl à temperatura ambiente no intervalo entre 0 e 3500 cm^{-1} .

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

Esta região de baixa energia também é conhecida como região dos modos externos ou modos da rede, uma vez que as bandas aí presentes são oriundas de vibrações da rede como um todo. Em uma molécula, as forças interatômicas são classificadas de acordo com o alcance e o tipo de interação. Forças do tipo van der Waals originam-se da interação entre multipolos sendo muito sensíveis a mudanças induzidas na polarizabilidade da molécula. Portanto, não é muito difícil associar essa força de ligação com os modos de baixa energia, inclusive porque a energia de ligação multipolo está na faixa de 0,1 a 1 kcal/mol ou 30 a 300 cm^{-1} [91].

É importante ressaltar que talvez esta seja a região mais difícil de ser classificada, já que existem poucos trabalhos sobre o assunto. Como cada material investigado possui algumas características próprias é quase impossível estabelecer um limite para as frequências das bandas nesta região. Além disso, não há nenhuma limitação que impeça os modos internos (modos das unidades elementares) de serem encontrados nesta região. Os modos externos, ou modos translacionais e libacionais da rede, são classificados genericamente como os modos que aparecem nos espectros vibracionais com frequências menores do que 200 cm^{-1} . Alguns cálculos *ab-initio* mostram que devem existir modos internos na região acima especificada, o que significa que, quando a identificação dos modos é feita tentativamente, que não é o nosso caso, alguma imprecisão está sendo cometida.

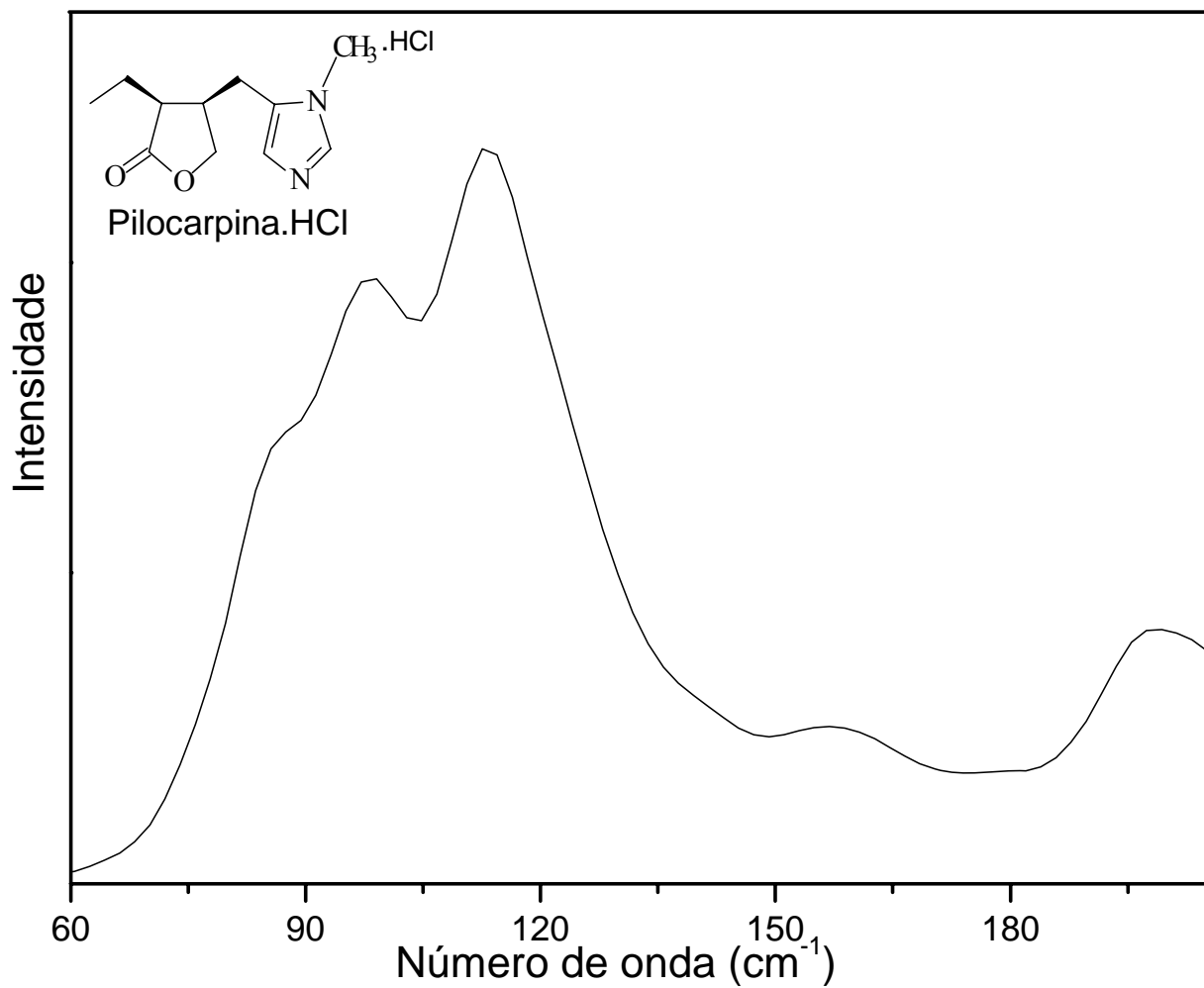
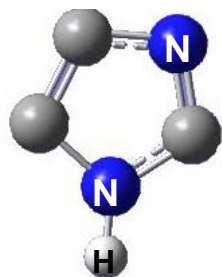


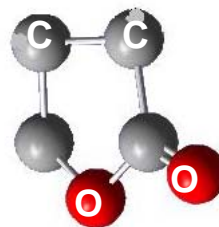
Figura 5.5: Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da pilocarpina.HCl à temperatura ambiente no intervalo entre 60 e 200 cm^{-1} .

A Figura 5.5 apresenta o espectro FT-Raman do pó da pilocarpina.HCl na região espectral entre 60 e 200 cm^{-1} . Esta região pode ser classificada genericamente como a região dos modos externos, que compreenderiam modos translacionais e modos libracionais. Nesta região estão as bandas com os seguintes números de onda: 84, 96, 114, 159 e 199 cm^{-1} .

Podemos observar duas bandas intensas em 96 e 114 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos, são apresentados na Figura 5.6. A banda em 96 cm^{-1} é devida à deformação fora do plano do grupo imidazólico $C_4N_2H_4$, (que denominaremos anel 1), δ_{oop} (R1), a uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona $C_4H_6O_2$, (que denominaremos anel 2), δ_{oop} (R2), à deformação fora do plano associada a torção do CO_2 , δ_{oop} [τ (C10O₂)], e aos *rockings* do CH_2 e do CH_3 , r (C13H₂), r (C14H₃).

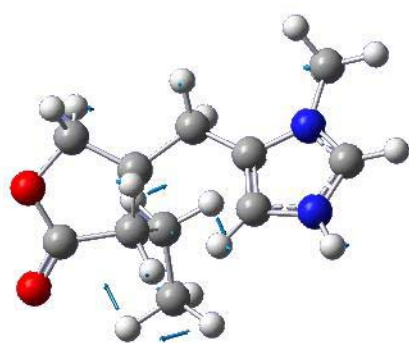


Anel 1

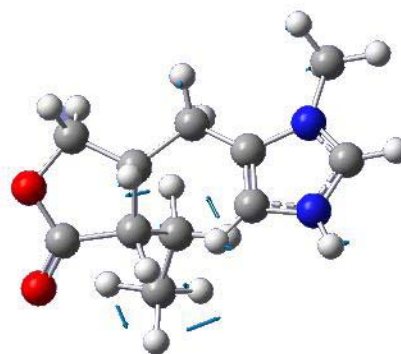


Anel 2

A outra banda em 114 cm^{-1} é classificada como a soma de diversas vibrações: uma deformação no plano do anel 1, δ_{ip} (R1), uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona $C_4H_6O_2$, que denominaremos anel 2, δ_{oop} (R2), uma deformação fora do plano associada a torção do CO_2 , δ_{oop} [τ (C10O₂)], aos *rockings* do CH_2 e do CH_3 , r (C13H₂), r (C14H₃).



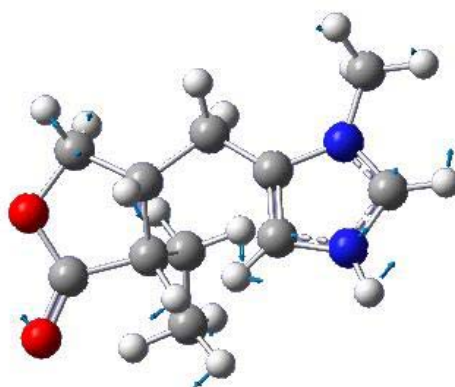
96 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 97 \text{ cm}^{-1}$)



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

Figura 5.6: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 96 e 114 cm^{-1} .

O pico de média intensidade em 84 cm^{-1} foi classificado como uma deformação fora do plano do anel 1, δ_{oop} (R1), e uma deformação fora do plano do grupo *y*-butirolactona $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, que denominaremos anel 2, δ_{oop} (R2). Os deslocamentos atômicos correspondentes a este modo, são apresentados na Figura 5.7.



84 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 64 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 5.7: Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 84 cm^{-1} .

Um pico de baixa intensidade é observado em 159 cm^{-1} e outro de baixa intensidade em 199 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos, são apresentados na Figura 5.8. A banda em 159 cm^{-1} foi identificada como uma deformação

fora do plano do anel I, δ_{oop} (R1), e ao *rocking* dos carbonos, r (C11C13C14). Adicionalmente, a banda em 199 cm^{-1} foi caracterizada como sendo uma deformação fora do plano do anel I, δ_{oop} (R1), uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, que denominaremos anel 2, δ_{oop} (R2), uma deformação fora do plano da deformação do CO, δ_{oop} [δ (C8O9)], e aos *rockings* do CH_2 e do CH_3 , r (C8H₂), r (C14H₃).

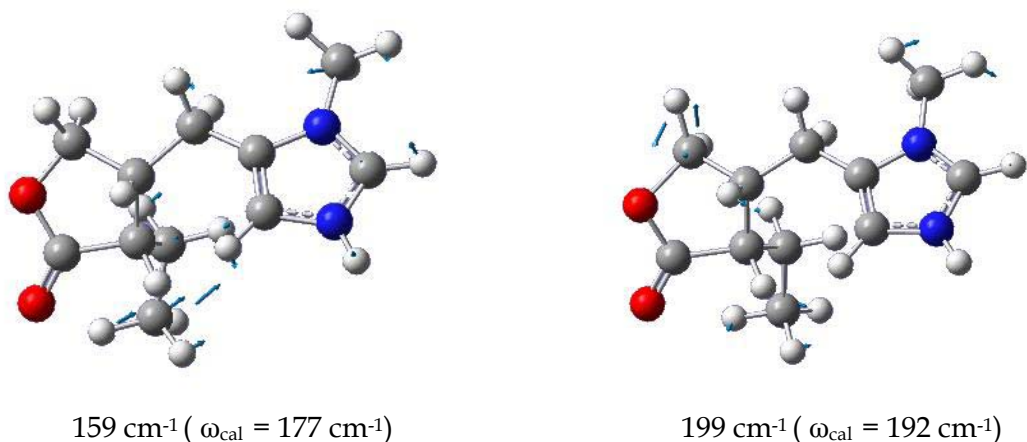


Figura 5.8: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 159 e 199 cm^{-1} .

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

Começamos nesta sub-seção a discutir os modos internos da molécula de pilocarpina.HCl. A Figura 5.9 apresenta o espectro FT-Raman do pó da pilocarpina na região espectral entre 200 e 1100 cm^{-1} . O pico mais intenso é observado em 766 cm^{-1} e foi caracterizado como uma deformação no plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (R2), uma deformação no plano do *scissoring* dos carbonos, δ_{ip} [sc (C8C7C11)], uma

deformação no plano associada ao estiramento simétrico dos carbonos, δ_{ip} [v_s (C11C10O9)], aos *rockings* dos CH₂ e do CH₃, r (C8H₂), r (C13H₂), r (C14H₃), e a uma deformação do CH, δ (C7H). Os deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 766 cm^{-1} , são apresentados na Figura 5.10. Os picos de média intensidade são observados em 229, 643, 918 e 1031 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos, são apresentados na Figura 5.11. Quanto ao modo que aparece em 229 cm^{-1} na Figura 5.9, ele foi associado a uma deformação fora do plano do anel I, δ_{oop} (R1), a uma deformação fora do plano da ligação NC, δ_{oop} (N1C15), e aos *rockings* dos CH₂ e do CH₃, r (C6H₂), r (C14H₃).

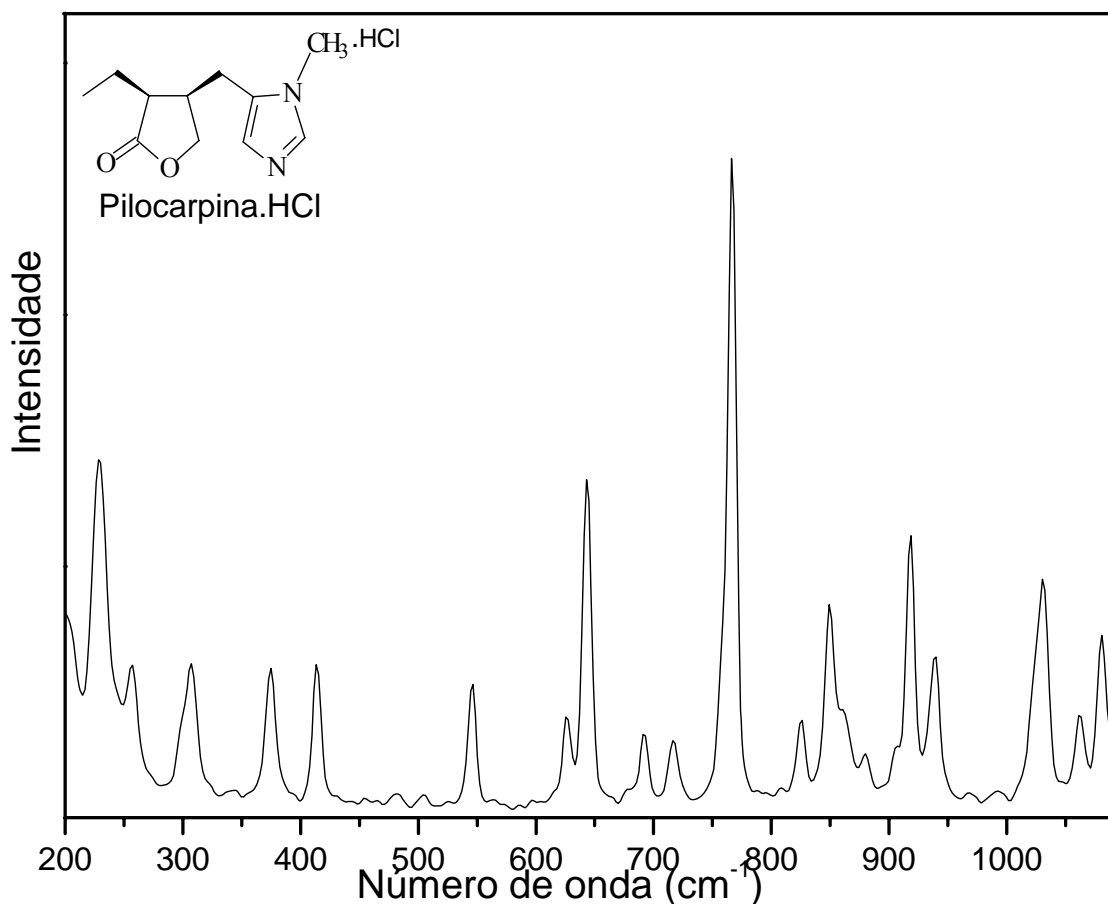
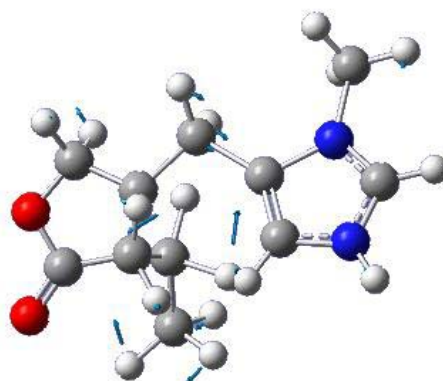
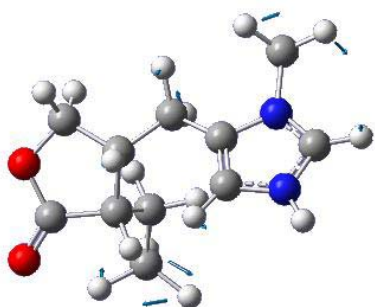


Figura 5.9: Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da pilocarpina.HCl à temperatura ambiente no intervalo entre 200 e 1100 cm^{-1} .

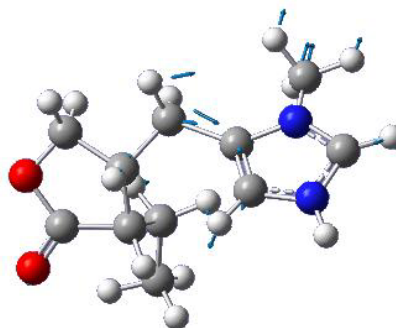


766 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 765 \text{ cm}^{-1}$)

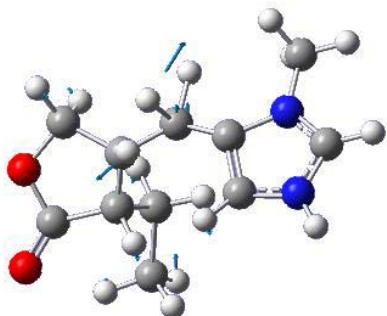
Figura 5.10: Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 766 cm^{-1} .



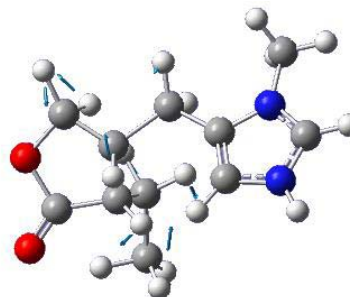
229 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 228 \text{ cm}^{-1}$)



643 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 641 \text{ cm}^{-1}$)



918 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 917 \text{ cm}^{-1}$)



1031 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1026 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 5.11: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 229, 643, 918 e 1031 cm^{-1} .

Já o modo observado na frequência de 643 cm^{-1} está associado a uma deformação de toda a estrutura da molécula. A característica desse tipo de vibração é a movimentação de toda a armação devido a deformações entre os átomos de carbono, que ocorrem com pequena diferença de intensidade entre cada ligação C-C ou C-N. Deste modo, é muito difícil associar a vibração a apenas uma das ligações, e, na realidade, toda a estrutura está envolvida na vibração. O modo com frequência de 918 cm^{-1} foi associado com uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (R2), uma deformação fora do plano associada ao estiramento simétrico dos carbonos, δ_{oop} [ν_s (C11C13C14)], uma deformação fora do plano do estiramento dos carbonos, δ_{oop} [ν (C7C8)], e uma deformação do CH, δ (C7H). O modo em 1031 cm^{-1} foi associado a uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (R2), a uma deformação fora do plano associada ao estiramento anti-simétrico dos carbonos, δ_{oop} [ν_{as} (C11C13C14)], ao *wagging* do CH_2 , *wag* (C13H₂), aos *rockings* dos CH_2 e do CH_3 , r (C6H₂), r (C8H₂), r (C14H₃), e a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H).

Os picos de baixa intensidade são observados em 256, 306, 374, 414, 546, 850, 1063 e 1081 cm^{-1} e os picos de muito baixa intensidade em 625, 691, 716, 824 e 861 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes aos modos de baixa intensidade, são apresentados na Figura 5.12 e os deslocamentos atômicos correspondentes aos modos de muito baixa intensidade, são apresentados na Figura 5.13. O modo em 256 cm^{-1} foi observado e classificado como uma deformação fora do plano do anel I, δ_{oop} (R1), uma deformação no plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (R2), uma deformação fora do plano da ligação NC, δ_{oop} (N1C15), e aos *rockings* do CH_2 e do CH_3 , r (C6H₂), r (C14H₃). Em 306 cm^{-1} encontramos uma deformação fora do plano do anel I, δ_{oop} (R1), uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (R2), e os *rockings* dos CH_2 e do CH_3 , r (C6H₂), r (C8H₂), r (C13H₂), r (C14H₃). Em 374 cm^{-1} encontramos um *scissoring* dos carbonos, *sc* (C11C13C14), uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (R2), e um *rocking* do CH_2 , r (C6H₂).

A banda que aparece em 414 cm^{-1} foi associada a uma deformação no plano do anel I, δ_{ip} (R1), a uma deformação no plano da ligação NC, δ_{ip} (N1C15), e a uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona, $C_4H_6O_2$, δ_{oop} (R2). A banda observada em 546 cm^{-1} foi classificada como uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona, $C_4H_6O_2$, δ_{oop} (R2), como deformações fora do plano associadas aos *scissorings* dos carbonos e a ligação OCO, δ_{oop} [δ (C6C7C11), δ (O9C10O12)], os *rockings* dos CH_2 , r (C6H₂), r (C8H₂), a deformação fora do plano do anel I, δ_{oop} (R1), e a deformação fora do plano da deformação da ligação CNC, δ_{oop} [δ (C4N3C2)]. Identificamos o modo em 850 cm^{-1} como sendo uma deformação fora do plano dos CH, δ_{oop} (C2H), δ_{oop} (C4H), e a uma deformação fora do plano da ligação NH, δ_{oop} (N3H). Encontramos uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona $C_4H_6O_2$, δ_{oop} (R2), deformações fora do plano associadas aos estiramentos das ligações CC e CO, δ_{oop} [ν (C7C8), ν (C10O9)], os *rockings* do CH_2 e do CH_3 , r (C6H₂), r (C13H₂), r (C14H₃), as deformações dos CH, δ (C2H), δ (C4H), δ (C11H), e uma deformação do NH, δ (N3H), em 1063 cm^{-1} . O último pico de baixa intensidade da região espectral entre 200 e 1100 cm^{-1} encontra-se em 1081 cm^{-1} , e foi associado a uma deformação de toda estrutura da molécula.

Com relação aos picos de muito baixa intensidade, iniciaremos nossa identificação com a banda que encontra-se em 625 cm^{-1} . Esta banda foi associada a uma deformação de toda estrutura da molécula. A banda em 691 cm^{-1} foi caracterizada como uma deformação no plano do grupo γ -butirolactona, $C_4H_6O_2$, δ_{ip} (R2), uma deformação no plano associada ao estiramento simétrico da ligação COC, δ_{ip} [ν_s (C8O9C10)], os *rockings* dos CH_2 e do CH_3 , r (C6H₂), r (C8H₂), r (C13H₂), r (C14H₃). A vibração em 716 cm^{-1} foi identificada como uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona, $C_4H_6O_2$, δ_{oop} (R2), uma deformação fora do plano associada a ligação CO, δ_{oop} (C10O12), um estiramento dos carbonos, ν (C11C13), uma deformação do CH, δ (C11H), e os *rockings* dos CH_2 e do CH_3 , r (C13H₂), r (C14H₃). A banda de muito baixa intensidade em 824 cm^{-1} foi associada a deformação fora do plano do anel I, δ_{oop} (R1), a deformação fora do plano dos CH, δ_{oop} (C2H), δ_{oop} (C4H), e ao *rocking* do CH_2 , r (C6H₂). A última banda localizada em 861 cm^{-1} , foi associada a deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona, $C_4H_6O_2$, δ_{oop} (R2), a deformação fora do plano associada ao estiramento e do estiramento simétrico dos

carbonos, δ_{oop} [ν (C11C13), ν_s (C8C7C11)], a torção do CH₂, τ (C13H₂), ao *rocking* do CH₃, r (C14H₃), e as deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H).

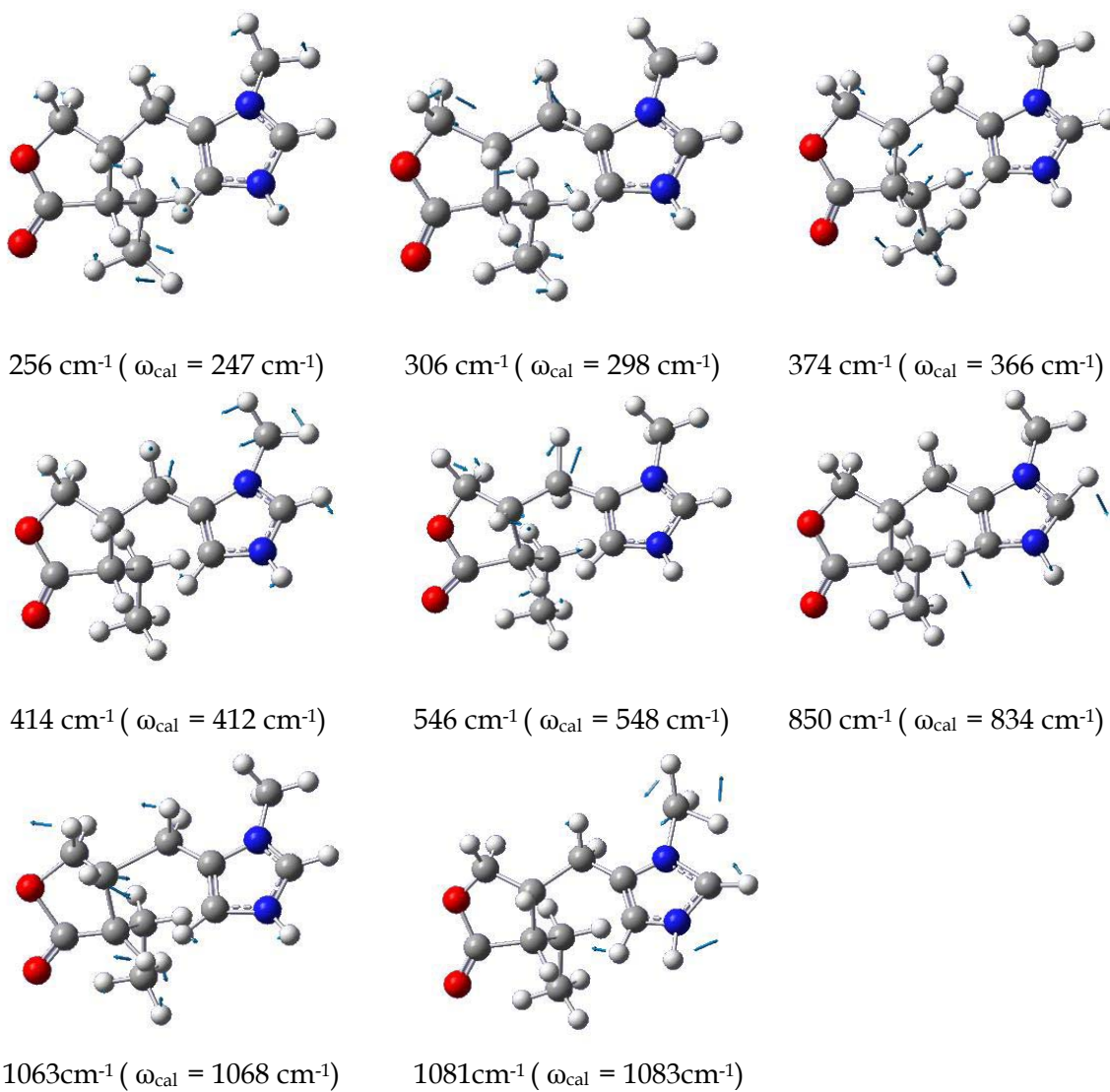


Figura 5.12: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 256, 306, 374, 414, 546, 850, 1063 e 1081 cm⁻¹.

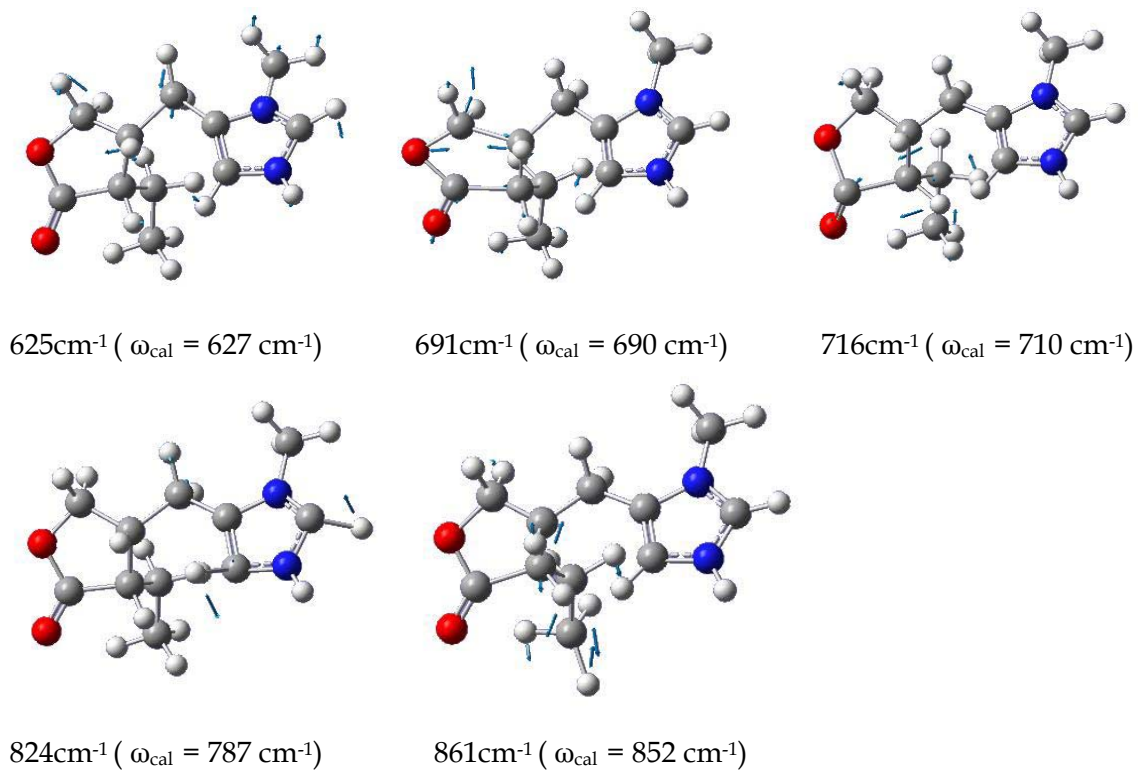


Figura 5.13: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 625, 691, 716, 824 e 861 cm^{-1} .

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

A Figura 5.14 apresenta o espectro FT-Raman do pó da pilocarpina.HCl na região espectral entre 1100 e 1800 cm^{-1} . Os picos mais intensos são observados com número de onda de 1369 e 1492 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos, são apresentados na Figura 5.15.

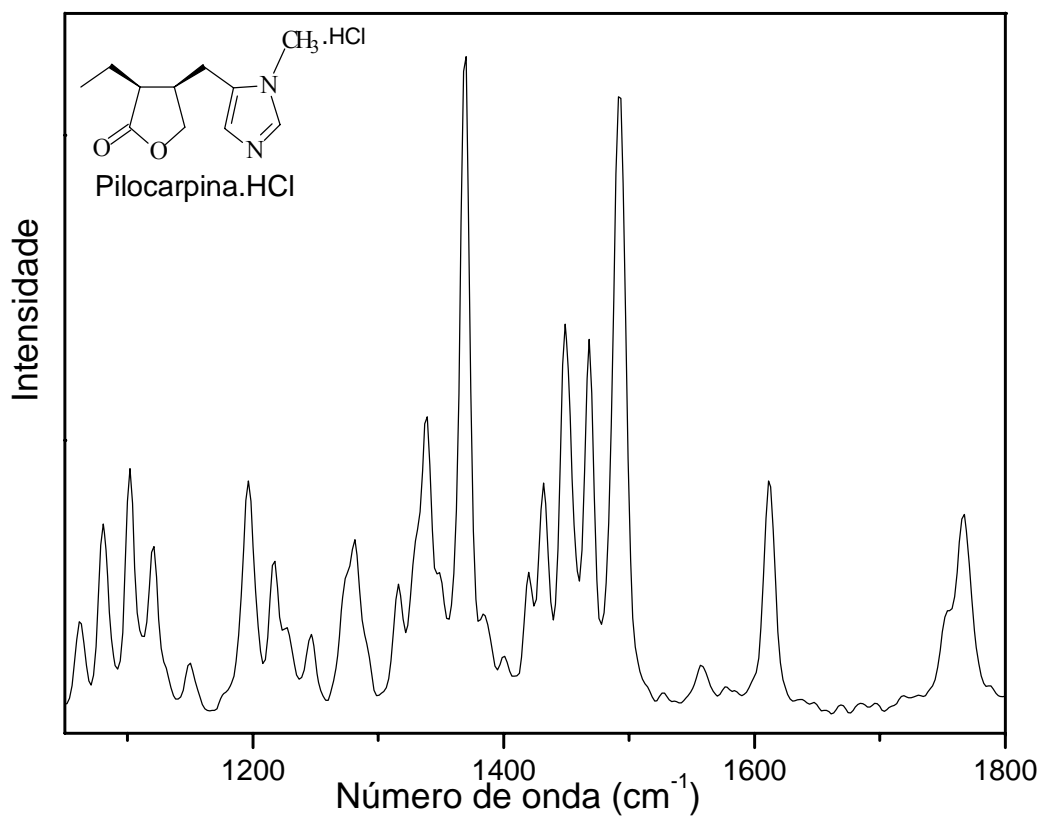
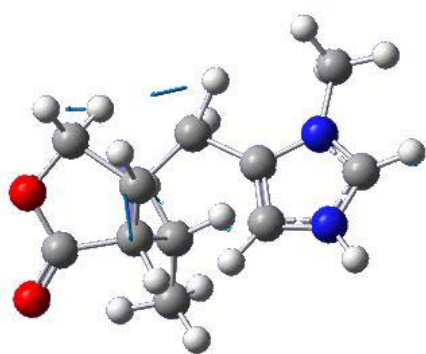
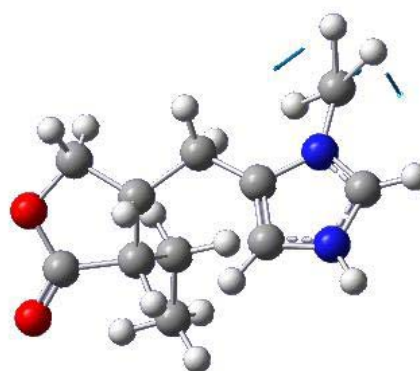


Figura 5.14: Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da pilocarpina.HCl à temperatura ambiente no intervalo entre 1100 e 1800 cm^{-1} .



1369 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1371\text{ cm}^{-1}$)



1492 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1493\text{ cm}^{-1}$)

Figura 5.15: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1369 e 1492 cm^{-1} .

O pico em 1369 cm^{-1} foi classificado como um *wagging* do CH_3 , wag (C14H_3), um *wagging* do CH_2 , wag (C13H_2), torções dos CH_2 , τ (C6H_2), τ (C8H_2), um estiramento simétrico dos carbonos, $\nu_{\text{as}}(\text{C11C13C14})$, um *rocking* dos carbonos, r (C5C6C7), deformações dos CH, δ (C2H), δ (C7H), δ (C11H), e uma deformação do CH, δ (C7H). O modo em 1492 cm^{-1} está associado ao *scissoring* do CH_3 , sc (C15H_3).

Os picos de média intensidade são observados em 1196 , 1449 e 1468 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes três últimos modos, são apresentados na Figura 5.16. O pico em 1196 cm^{-1} está associado a uma deformação no plano do anel I, δ_{ip} (R1), a uma deformação no plano associada ao *scissoring* dos carbonos, δ_{ip} [sc (C5C4N3)], ao *wagging* do CH_2 , wag (C6H_2), ao *rocking* do CH_2 , r (C8H_2), a deformações dos CH, δ (C2H), δ (C4H), δ (C7H), δ (C11H), e a deformação da ligação NH, δ (N3H). O modo em 1449 cm^{-1} foi identificado como um *wagging* do CH_3 , wag (C15H_3), um *scissoring* do CH_2 , sc (C6H_2), a deformação do CH, δ (C2H), e a deformação da ligação NH, δ (N3H). O pico em 1468 cm^{-1} está associado aos *scissorings* dos CH_2 e do CH_3 , sc (C6H_2), sc (C13H_2), sc (C14H_3), sc (C15H_3). Os picos de baixa intensidade são observados em 1102 , 1121 , 1218 , 1279 , 1315 , 1433 , 1611 e 1767 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos, são apresentados na Figura 5.17.

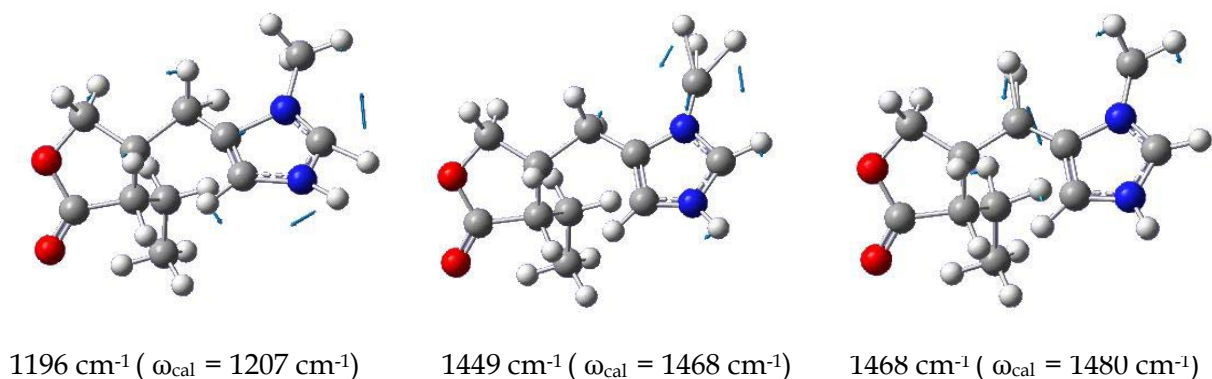


Figura 5.16: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1196 , 1449 e 1468 cm^{-1} .

O primeiro modo de baixa intensidade em 1102 cm^{-1} está associado à deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (R2), à deformação fora do plano associada ao *rocking* dos carbonos, δ_{oop} [r (C7C11C13)], aos estiramentos das ligações CO,

ν (C8O9), ν (C10O9), ao estiramento dos carbonos, ν (C13C14), ao *rocking* do CH₃, r (C14H₃), à torção do CH₂, τ (C13H₂), e as deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H). O modo em 1121 cm⁻¹ foi classificado como deformação no plano do anel I, δ_{ip} (R1), uma deformação no plano associada ao estiramento dos carbonos, δ_{ip} [ν (C4N3)], ao *rocking* do CH₃, r (C15H₃), ao estiramento dos carbonos, ν (C7C11), e a deformações dos CH, δ (C2H), δ (C4H). O modo em 1218 cm⁻¹ está associado ao *rocking* do CH₃, r (C14H₃), as torções dos CH₂, τ (C6H₂), τ (C8H₂), e a deformações dos CH, δ (C2H), δ (C7H), δ (C11H). A banda em 1279 cm⁻¹ está associada a deformação no plano do anel I, δ_{ip} (R1), a deformação no plano associada ao estiramento da ligação CN, δ_{ip} [ν (C4N3)], aos *rockings* dos CH₃, r (C14H₃), r (C15H₃), a torções dos CH₂, τ (C6H₂), τ (C13H₂), a deformações dos CH, δ (C2H), δ (C4H), δ (C7H), δ (C11H), e a deformação da ligação NH, δ (N3H). A banda em 1315 cm⁻¹ está associada a uma deformação de toda estrutura da molécula e o modo em 1433 cm⁻¹ foi associado ao *wagging* do CH₃, *wag* (C14H₃). O modo em 1611 cm⁻¹ está associado ao *scissoring* do CH₂, *sc* (C8H₂) e a banda em 1767 cm⁻¹ está associada a uma deformação no plano do anel I, δ_{ip} (R1), a deformações no plano dos estiramentos dos carbonos e da ligação CN, δ_{ip} [ν (C4C5), ν (C5C6), ν (C2N1)], ao *wagging* do CH₂, *wag* (C6H₂), ao *rocking* do CH₃, r (C15H₃), a deformações dos CH, δ (C2H), δ (C4H), e a deformação da ligação NH, δ (N3H).

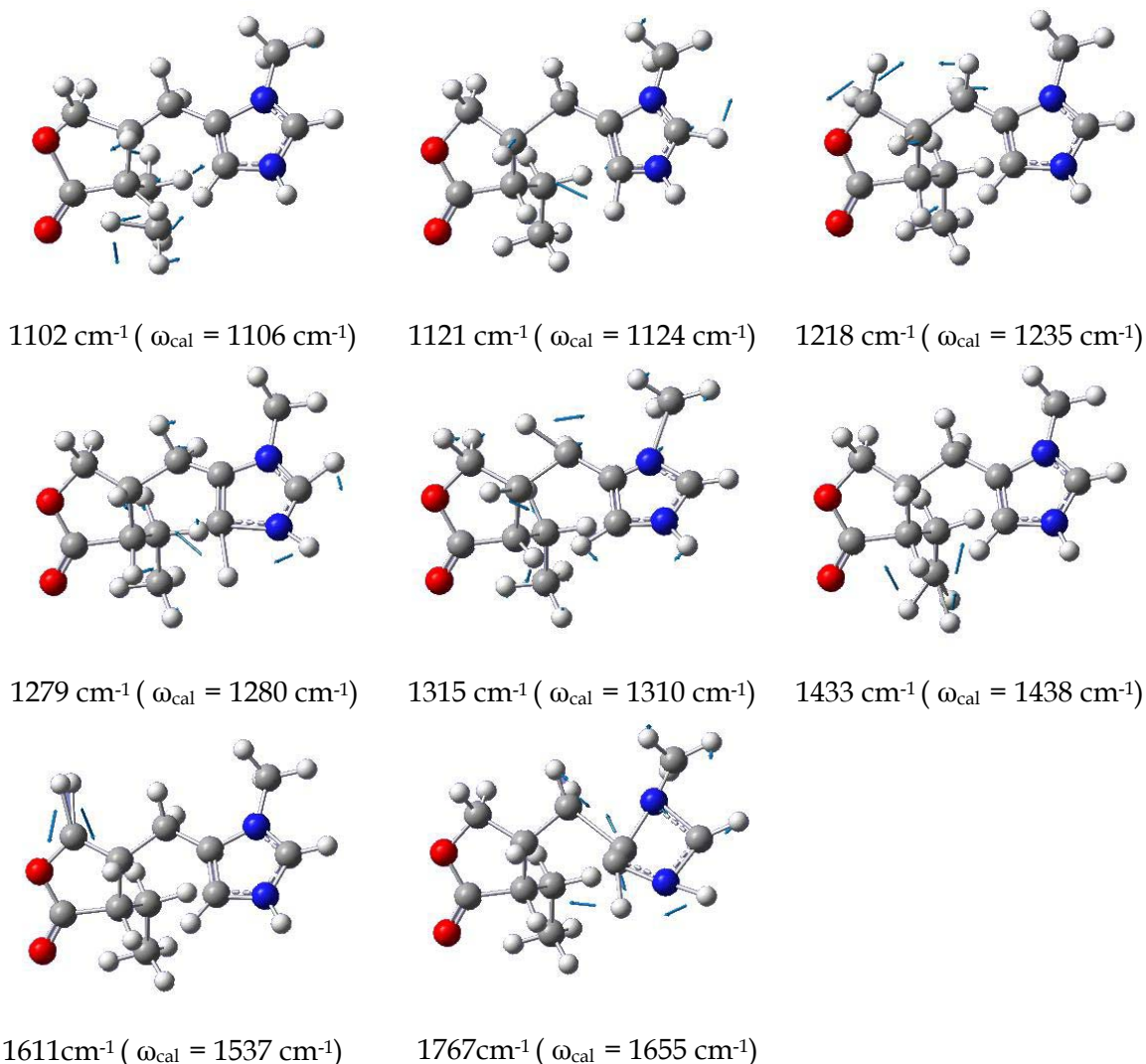


Figura 5.17: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1102, 1121, 1218, 1279, 1315, 1433, 1611 e 1767 cm^{-1} .

Os picos de muito baixa intensidade são observados em 1151, 1245, 1387, 1422, 1559 e 1754 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos a eles correspondentes são apresentados na Figura 5.18. O pico em 1151 cm^{-1} está associado ao *rocking* do CH_3 , r (C15H_3), a deformações dos CH , δ (C2H), δ (C4H), e a deformação da ligação NH , δ (N3H). A banda que aparece em 1245 cm^{-1} está associada ao *rocking* do CH_3 , r (C14H_3), a torções dos CH_2 , τ (C6H_2), τ (C8H_2), a deformações dos CH , δ (C4H), δ (C7H), δ (C11H), e a deformação da ligação NH , δ (N3H). A banda em 1387 cm^{-1} foi classificada como um *scissoring* do CH_3 , sc

(C14H₃), a torções dos CH₂, τ (C6H₂), τ (C8H₂), ao *wagging* do CH₂, wag (C13H₂), ao estiramento anti-simétrico dos carbonos, ν_{as} (C11C13C14), e as deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H). O modo em 1422 cm⁻¹ está associado aos *wagging*s do CH₂ e do CH₃, wag (C14H₃), wag (C6H₂), wag (C8H₂), wag (C13H₂), e a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H). A banda de muito baixa intensidade em 1559 cm⁻¹ está associada aos *scissorings* do CH₂ e do CH₃, sc (C14H₃), sc (C13H₂). A última banda de muito baixa intensidade em 1754 cm⁻¹ foi associada a deformação no plano do anel I, δ_{ip} (R1), a deformação no plano associada aos estiramentos das ligações NC e dos carbonos, δ_{ip} [ν (N1C15), ν (N3C2), ν (C4C5)], ao *wagging* do CH₃, wag (C15H₃), a deformações dos CH, δ (C2H), δ (C4H), e a deformação da ligação NH, δ (N3H). Vale acrescentar que na região entre 1800 e 2800 cm⁻¹ não foram observadas bandas adicionais.

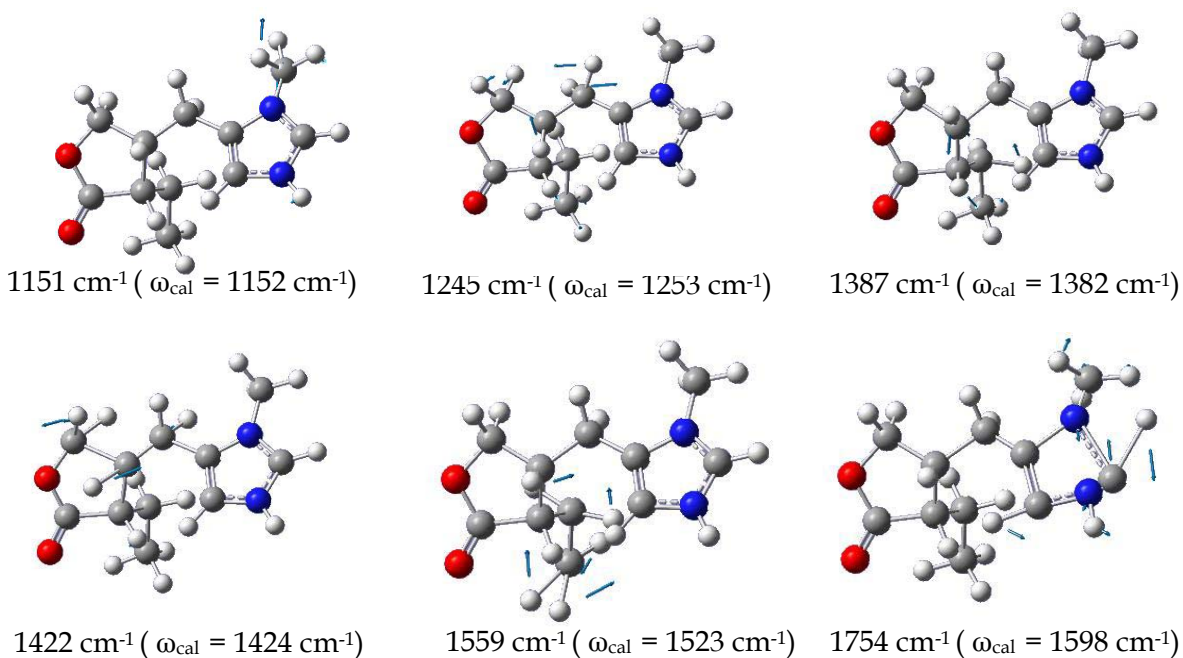


Figura 5.18: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1151, 1245, 1387, 1422, 1559 e 1754 cm⁻¹.

5.3.4 Região Espectral entre 2800 e 3500 cm^{-1}

Na Figura 5.19, apresentamos o espectro FT-Raman da pilocarpina.HCl na região entre 2800 e 3500 cm^{-1} . Antes de discutirmos a origem das bandas que aparecem nessa região espectral, destacamos de antemão que o pó da pilocarpina.HCl não possui água em sua estrutura. Se assim fosse, uma banda larga centrada em torno de 3400 cm^{-1} deveria ser observada. Em torno de 2900 cm^{-1} são observadas bandas bastante intensas em 2908 e 2938 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos, são apresentados na Figura 5.20.

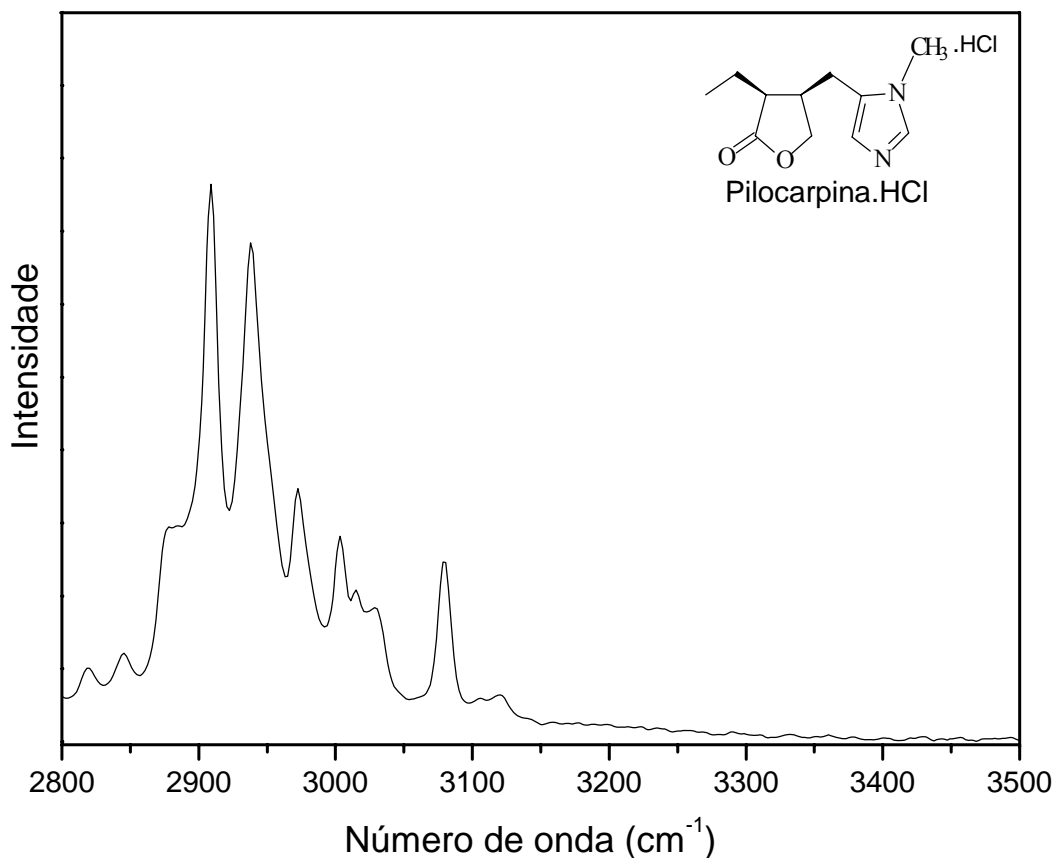


Figura 5.19: Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da pilocarpina.HCl à temperatura ambiente no intervalo entre 2800 e 3500 cm^{-1} .

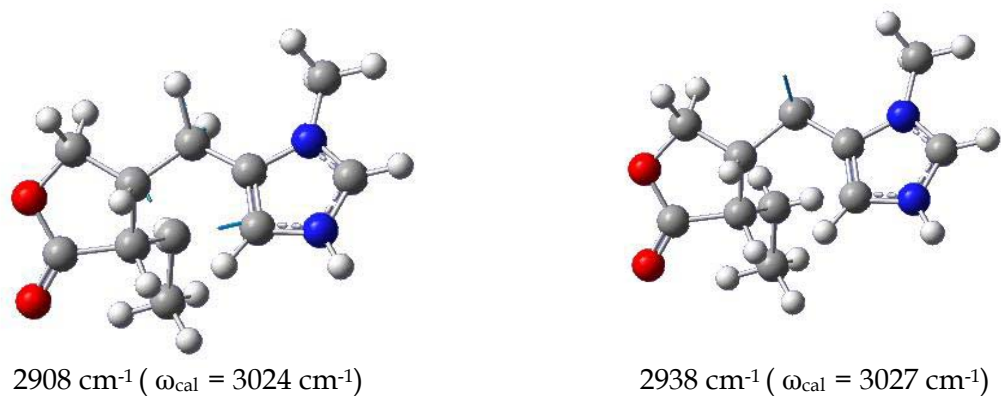


Figura 5.20.: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2908 e 2938 cm^{-1} .

A banda em 2908 cm^{-1} está associada aos estiramentos simétricos dos CH_2 , ν_s (C6H_2), ν_s (C13H_2), e ao estiramento do CH , ν (C7H) e a banda em 2938 cm^{-1} foi classificada como os estiramentos simétricos dos CH_2 , ν_s (C6H_2), ν_s (C8H_2), ν_s (C13H_2), e o estiramento do CH , ν (C7H). Observamos picos intensos em 2972, 3004 e 3079 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos, são apresentados na Figura 5.21. No pico em 2972 cm^{-1} foi encontrado estiramentos simétricos dos CH_2 , ν_s (C6H_2), ν_s (C8H_2), ν_s (C13H_2), e os estiramentos dos CH , ν (C7H), ν (C11H). O modo 3004 cm^{-1} foi classificado como o estiramento anti-simétrico do CH_2 , ν_{as} (C6H_2), e os estiramentos dos CH , ν (C7H), ν (C11H) e o pico em 3079 cm^{-1} foi associado ao estiramento simétrico do CH_3 , ν_s (C15H_3), aos estiramentos anti-simétricos dos CH_2 , ν_{as} (C6H_2), ν_{as} (C13H_2), e aos estiramentos dos CH , ν (C7H), ν (C11H).

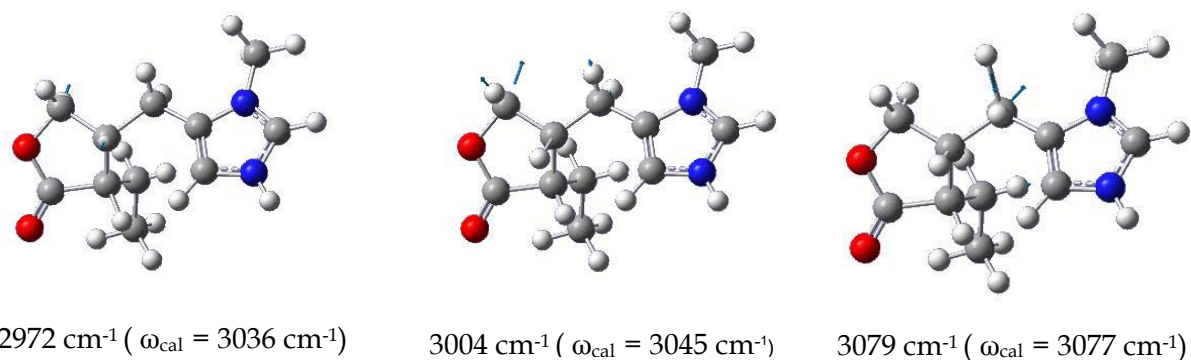
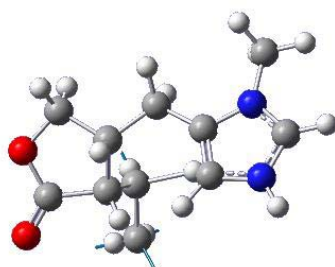


Figura 5.21.: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2972, 3004 e 3079 cm^{-1} .

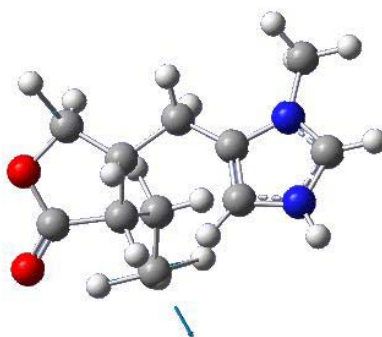
Um modo de média intensidade pode ser observado em 3025 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a este modo, são apresentados na Figuras 5.22. O modo em 3025 cm^{-1} está associado ao estiramento simétrico do CH_3 , $\nu_s(\text{C14H}_3)$, ao estiramento anti-simétrico do CH_2 , $\nu_{as}(\text{C13H}_2)$, e ao estiramento do CH , $\nu(\text{C11H})$.



3025 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3055\text{ cm}^{-1}$)

Figura 5.22.: Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 3025 cm^{-1} .

Os picos de baixa intensidade são observados em 2819 e 2844 cm^{-1} , porém não foram identificados. E o único pico identificado de muito baixa intensidade é observado em 3116 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a este pico de muito baixa intensidade, é apresentado na Figura 5.23. Este pico em 3116 cm^{-1} está associado aos estiramentos anti-simétricos dos CH_2 e do CH_3 , $\nu_{as}(\text{C6H}_2)$, $\nu_{as}(\text{C13H}_2)$, $\nu_{as}(\text{C14H}_3)$, e aos estiramentos dos CH , $\nu(\text{C7H})$, $\nu(\text{C11H})$.



3116 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3124\text{ cm}^{-1}$)

Figura 5.23.: Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 3116 cm^{-1} .

5.4 Espectros FT-IR da Pilocarpina.HCl

As medidas de absorção infravermelho foram feitas misturando-se o pó da pilocarpina.HCl com KBr, sendo que as mesmas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Devido ao fato das vibrações possuírem intensidades diferentes nos espectros Raman e no infravermelho, alguns modos que foram observados no espectro de absorção infravermelho não foram observados no espectro Raman; por isso, cabe ainda uma discussão quanto a sua classificação. As medidas foram realizadas no intervalo de 350 a 3450 cm^{-1} com precisão nas frequências dos modos em torno de 4 cm^{-1} .

A Figura 5.24 apresenta o espectro infravermelho por transformada de Fourier do pó da pilocarpina.HCl à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 3450 cm^{-1} e a Figura 5.25 apresenta o espectro infravermelho por transformada de Fourier do líquido da pilocarpina.HCl à temperatura ambiente no mesmo intervalo. Comparando-se as duas figuras observamos que elas são diferentes na região de frequência comum aos dois espectros. Os picos não encontrados na região entre 350 e 3450 cm^{-1} no espectro da Figura 5.25 são devidos, possivelmente, a impurezas presentes no líquido da pilocarpina e a níveis de combinação da própria molécula. Esta região, que aparece na Figura 5.25, não será discutida nesta tese.

No espectro FT-IR apresentado na Figura 5.24 são encontradas as bandas com os seguintes números de onda: 415, 480, 546, 628, 643, 690, 716, 762, 822, 843, 866, 880, 905, 927, 1027, 1063, 1085, 1103, 1150, 1181, 1228, 1272, 1281, 1292, 1331, 1367, 1387, 1432, 1452, 1492, 1558, 1613, 1752, 1767, 1863, 2834, 2911, 2935, 2970, 3007 e 3030 cm^{-1} .

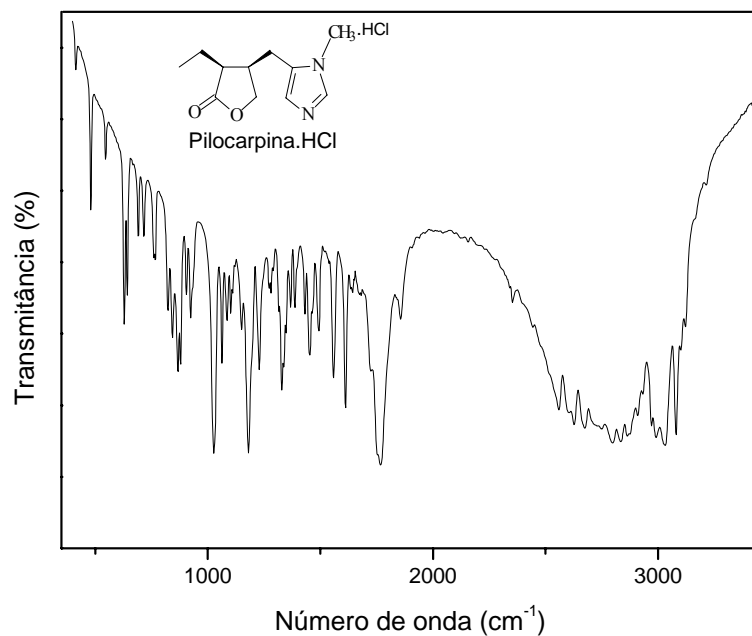


Figura 5.24: Espectro infravermelho por transformada de Fourier do pó da pilocarpina.HCl à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 3450 cm^{-1} .

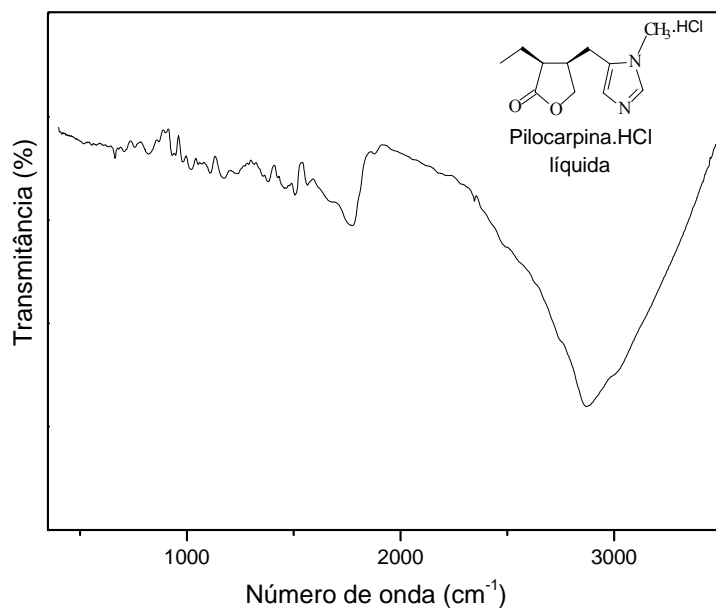


Figura 5.25: Espectro infravermelho por transformada de Fourier da pilocarpina.HCl líquida à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 3450 cm^{-1} .

Os picos mais intensos são observados com números de onda de 1027, 1181, 1752 e 1767 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estas quatro vibrações são apresentados na Figura 5.26.

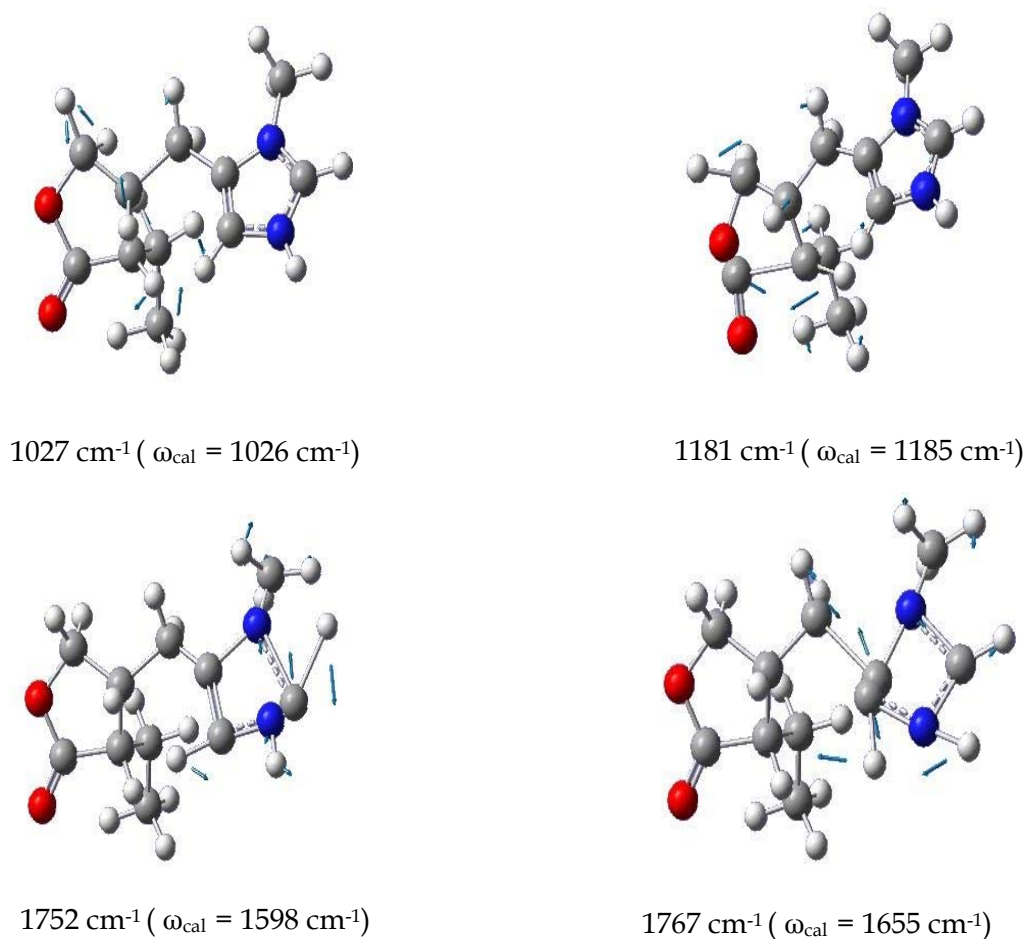


Figura 5.26.: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1027, 1181, 1752 e 1767 cm^{-1} .

O pico em 1027 cm^{-1} , ativo tanto no Raman quanto no infravermelho, intenso no espectro FT-IR, aparece no espectro FT-Raman com média intensidade e está associado a uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (R2), a uma deformação fora do plano associada ao estiramento anti-simétrico dos carbonos, δ_{oop} [ν_{as} (C11C13C14)], ao *wagging* do CH_2 , wag (C13H₂), aos *rockings* dos CH_2 e do CH_3 , r (C6H₂), r (C8H₂), r (C14H₃), e a deformações dos CH , δ (C7H), δ (C11H). A banda em

1181 cm^{-1} que só aparece no espectro infravermelho, está associada a uma deformação no plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (R2), a deformações no plano associadas aos *scissorings* dos carbonos e ao estiramento da ligação CO, δ_{ip} [ν (C8C7C11), ν (C10O9)], aos *rockings* do CH_2 e do CH_3 , r (C13H₂), r (C14H₃), aos *wagging*s dos CH_2 , wag (C6H₂), wag (C8H₂), e as deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H). O modo intenso em 1752 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, está associado a deformação no plano do anel I, δ_{ip} (R1), a deformação no plano associada aos estiramentos das ligações NC e aos carbonos, δ_{ip} [ν (N1C15), ν (N3C2), ν (C4C5)], ao *wagging* do CH_3 , wag (C15H₃), a deformações dos CH, δ (C2H), δ (C4H), e a deformação da ligação NH, δ (N3H). O último modo intenso em 1767 cm^{-1} está associado a uma deformação no plano do anel I, δ_{ip} (R1), a deformações no plano dos estiramentos dos carbonos e da ligação CN, δ_{ip} [ν (C4C5), ν (C5C6), ν (C2N1)], ao *wagging* do CH_2 , wag (C6H₂), ao *rocking* do CH_3 , r (C15H₃), a deformações dos CH, δ (C2H), δ (C4H), e a deformação da ligação NH, δ (N3H).

Os picos de média intensidade são observados com números de onda de 480, 628, 643, 822, 843, 866, 880, 1063, 1228, 1331, 1452, 1558 e 1613 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados, respectivamente, nas Figuras 5.27 e 5.28.

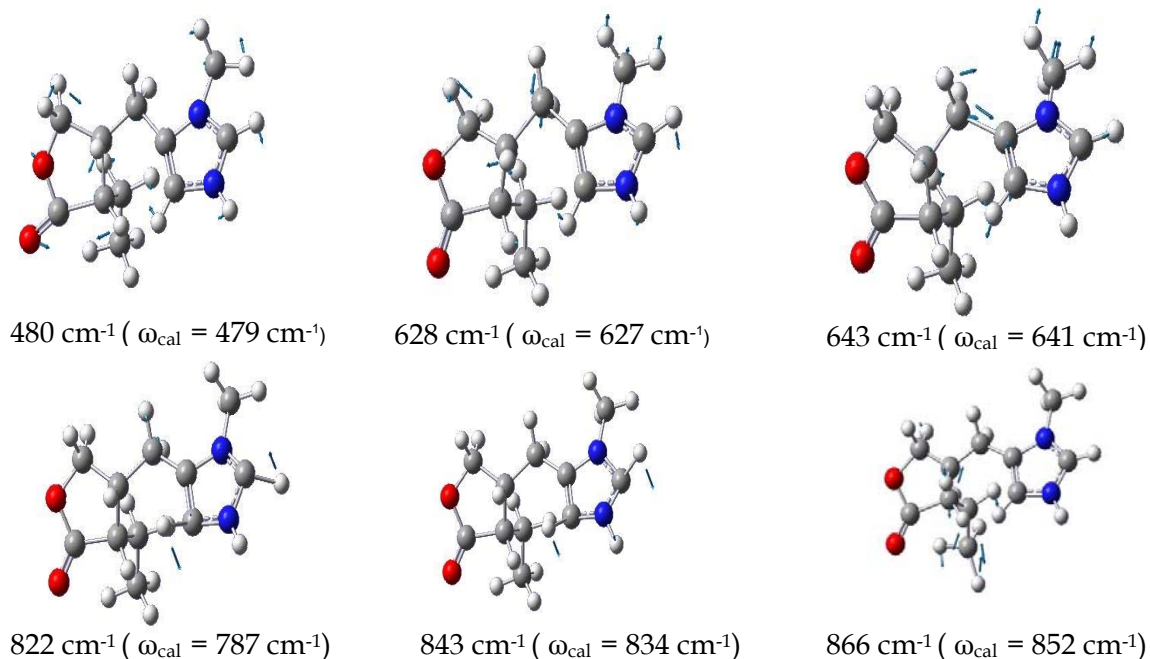


Figura 5.27.: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 480, 628, 643, 822, 843 e 866 cm^{-1} .

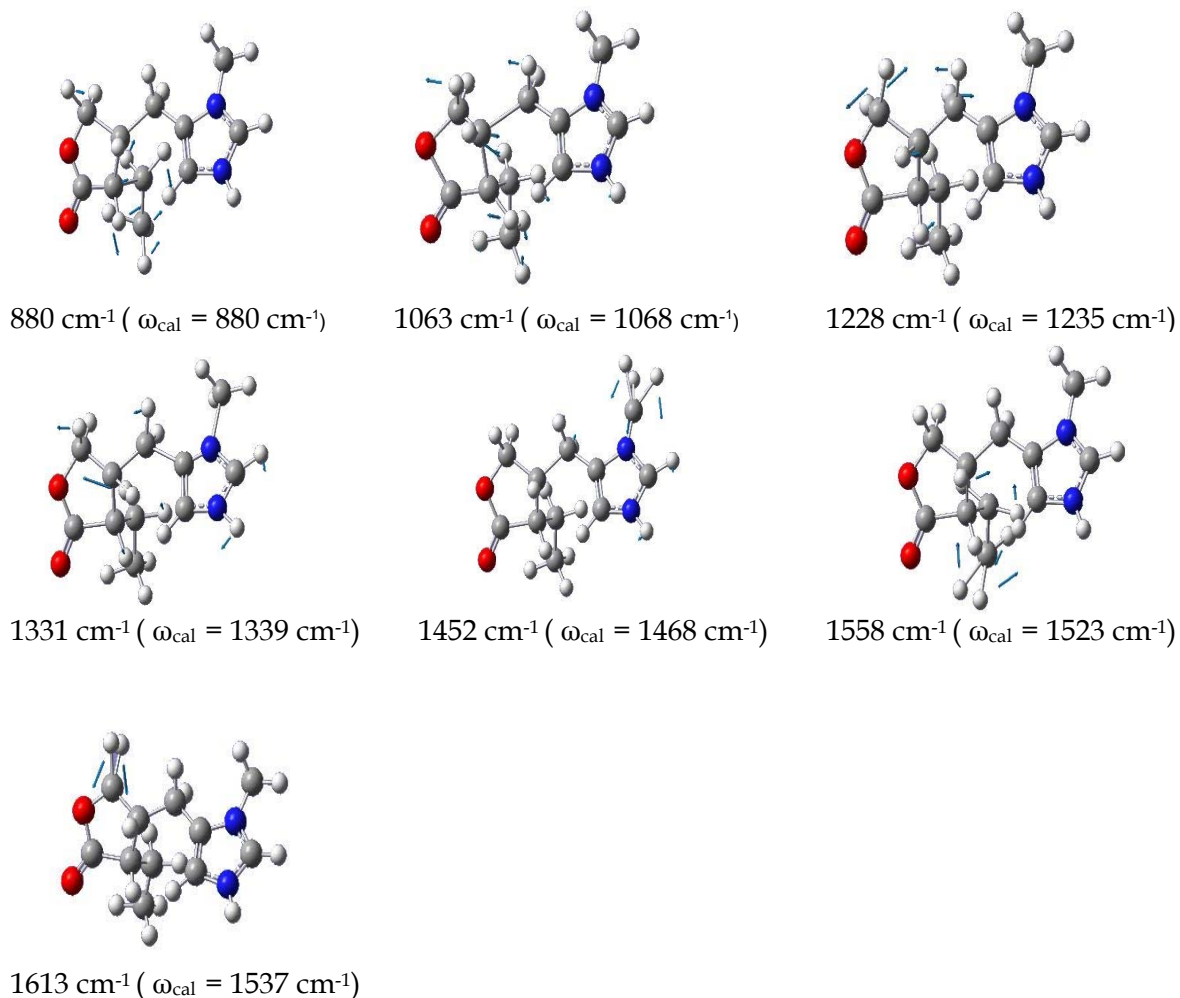


Figura 5.28.: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 880, 1063, 1228, 1331, 1452, 1558 e 1613 cm^{-1} .

As bandas de média intensidade em 480, 628 e 643 cm^{-1} estão associadas a deformações de toda estrutura da molécula. Como foi dito anteriormente, a característica desse tipo de vibração é a movimentação de toda a armação devido a deformações entre os átomos de carbono. O modo em 822 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, foi associado a deformação fora do plano do anel I, δ_{oop} (R1), a deformação fora do plano dos CH, δ_{oop} (C2H), δ_{oop} (C4H), e ao *rocking* do CH_2 , r (C6H₂). A banda em 843 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, está associada a uma deformação fora do plano dos CH, δ_{oop} (C2H), δ_{oop} (C4H), e a uma deformação fora do plano da ligação NH, δ_{oop} (N3H).

O modo em 866 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, foi associado a deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (R2), a deformação fora do plano associada aos estiramentos simétricos dos carbonos, δ_{oop} [ν (C11C13), ν_s (C8C7C11)], a torção do CH_2 , τ (C13H₂), ao *rocking* do CH_3 , r (C14H₃), e as deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H). A banda em 880 cm^{-1} , ativa apenas no infravermelho, está associada a deformação no plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (R2), a deformações no plano associadas a ligação CO e ao estiramento simétrico da ligação COC, δ_{ip} [δ (C10O12), ν_s (C11C10O9)], as torções dos CH_2 , τ (C8H₂), τ (C13H₂), ao *rocking* do CH_3 , r (C14H₃), e a deformação fora do plano do CH, δ_{oop} (C4H). O modo em 1063 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, está associado a uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (R2), deformações fora do plano associadas aos estiramentos das ligações CC e CO, δ_{oop} [ν (C7C8), ν (C10O9)], aos *rockings* do CH_2 e do CH_3 , r (C6H₂), r (C13H₂), r (C14H₃), as deformações dos CH, δ (C2H), δ (C4H), δ (C11H), e uma deformação do NH, δ (N3H). A banda em 1228 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, está associada ao *rocking* do CH_3 , r (C14H₃), as torções dos CH_2 , τ (C6H₂), τ (C8H₂), e a deformações dos CH, δ (C2H), δ (C7H), δ (C11H). O modo em 1331 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, está associado a uma deformação de toda estrutura da molécula. A banda em 1452 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, foi identificada como um *wagging* do CH_3 , wag (C15H₃), um *scissoring* do CH_2 , sc (C6H₂), uma deformação do CH, δ (C2H), e a uma deformação da ligação NH, δ (N3H). O pico em 1558 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, está associada aos *scissorings* do CH_2 e do CH_3 , sc (C14H₃), sc (C13H₂). A última banda de média intensidade em 1613 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, está associada ao *scissoring* do CH_2 , sc (C8H₂).

Os picos de baixa intensidade são observados em 546, 690, 716, 762, 905, 927, 1085, 1103, 1150, 1367, 1387, 1432, 1492, 1863, 2970, 3007 e 3030 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos, correspondentes a estes picos, são apresentados, respectivamente, nas Figuras 5.29, 5.30 e 5.31. O modo em 546 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, está associado a uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (R2), como deformações fora do plano associadas aos *scissorings* dos carbonos e da ligação OCO, δ_{oop} [sc (C6C7C11), sc (O9C10O12)], os *rockings* dos CH_2 , r (C6H₂), r (C8H₂), a deformação

fora do plano do anel I, δ_{oop} (R1), e a deformação fora do plano da deformação da ligação CNC, δ_{oop} [δ (C4N3C2)]. A banda em 690 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, foi caracterizada como uma deformação no plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (R2), uma deformação no plano associada ao estiramento simétrico da ligação COC, δ_{ip} [ν_s (C8O9C10)], os *rockings* dos CH_2 e do CH_3 , r (C6H₂), r (C8H₂), r (C13H₂), r (C14H₃). O modo em 716 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, foi identificado como uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (R2), uma deformação fora do plano da ligação CO, δ_{oop} (C10O12), um estiramento dos carbonos, ν (C11C13), uma deformação do CH, δ (C11H), e os *rockings* dos CH_2 e do CH_3 , r (C13H₂), r (C14H₃). O modo em 762 cm^{-1} , bastante intenso no Raman, foi caracterizado como uma deformação no plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (R2), uma deformação no plano associada ao *scissoring* dos carbonos, δ_{ip} [sc (C8C7C11)], uma deformação no plano do estiramento simétrico dos carbonos, δ_{ip} [ν_s (C11C10O9)], aos *rockings* dos CH_2 e do CH_3 , r (C8H₂), r (C13H₂), r (C14H₃), e a uma deformação do CH, δ (C7H). A banda em 905 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, foi associada com uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (R2), uma deformação fora do plano associada ao estiramento simétrico dos carbonos, δ_{oop} [ν_s (C11C13C14)], uma deformação fora do plano do estiramento dos carbonos, δ_{oop} [ν (C7C8)], e uma deformação do CH, δ (C7H). O modo em 927 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, está associado a uma deformação no plano do anel I, δ_{ip} (R1), a deformações no plano associadas ao estiramento da ligação CN e ao *scissoring* da ligação CNC, δ_{ip} [ν (C5N1), sc (C2N3C4)], e ao *rocking* do CH_3 , r (C15H₃). A banda em 1085 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, está associada a uma deformação de toda estrutura da molécula.

A banda em 1103 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, está associada a deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (R2), a deformação fora do plano associada ao *rocking* dos carbonos, δ_{oop} [r (C7C11C13)], aos estiramentos das ligações CO, ν (C8O9), ν (C10O9), ao estiramento dos carbonos, ν (C13C14), ao *rocking* do CH_3 , r (C14H₃), a torção do CH_2 , τ (C13H₂), e as deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H). O modo em 1150 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, está associado ao *rocking* do CH_3 , r (C15H₃), a deformações dos CH, δ (C2H), δ (C4H), e a deformação da

ligação NH, δ (N3H). A banda em 1367 cm^{-1} , intensa no Raman, foi classificada como um *wagging* do CH_3 , *wag* (C14H_3), um *wagging* do CH_2 , *wag* (C13H_2), torções dos CH_2 , τ (C6H_2), τ (C8H_2), um estiramento simétrico dos carbonos, ν_{as} (C11C13C14), um *rocking* dos carbonos, r (C5C6C7), deformações dos CH, δ (C2H), δ (C7H), δ (C11H), e uma deformação do CH, δ (C7H). O modo em 1492 cm^{-1} está associado ao *scissoring* do CH_3 , *sc* (C15H_3). A banda em 1387 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, foi identificada como um *scissoring* do CH_3 , *sc* (C14H_3), torções dos CH_2 , τ (C6H_2), τ (C8H_2), *wagging* do CH_2 , *wag* (C13H_2), estiramento anti-simétrico dos carbonos, ν_{as} (C11C13C14), e deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H). O modo em 1432 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, está associado ao *wagging* do CH_3 , *wag* (C14H_3). A banda em 1492 cm^{-1} , intensa no Raman, está associada ao *scissoring* do CH_3 , *sc* (C15H_3). O modo em 1863 cm^{-1} , presente apenas no infravermelho, está associado a deformação no plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (R2), e a deformação no plano do estiramento simétrico da ligação $\text{C}=\text{O}$, δ_{ip} [ν_{s} ($\text{C10}=\text{O12}$)]. A banda em 2970 cm^{-1} , intensa no Raman, está associada aos estiramentos simétricos dos CH_2 , ν_{s} (C6H_2), ν_{s} (C8H_2), ν_{s} (C13H_2), e aos estiramentos dos CH, ν (C7H), ν (C11H). A banda em 3007 cm^{-1} , intensa no Raman, foi classificada como o estiramento anti-simétrico do CH_2 , ν_{as} (C6H_2), e os estiramentos dos CH, ν (C7H), ν (C11H). E a última banda de baixa intensidade em 3030 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, está associada ao estiramento simétrico do CH_3 , ν_{s} (C14H_3), ao estiramento anti-simétrico do CH_2 , ν_{as} (C13H_2), e ao estiramento do CH, ν (C11H).

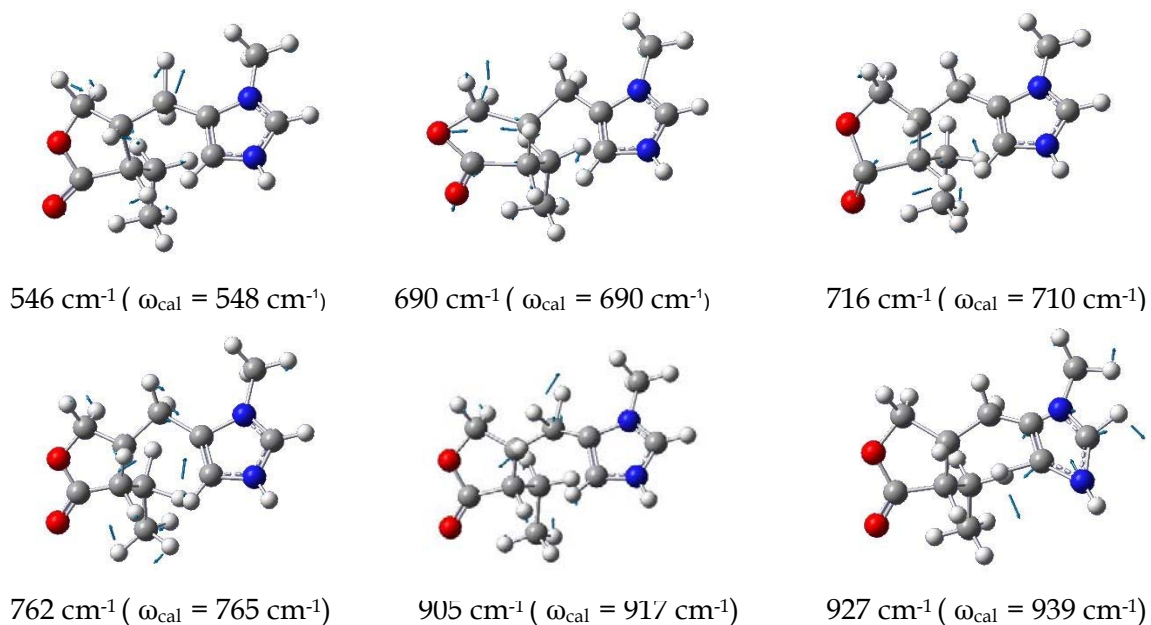


Figura 5.29.: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 546, 690, 716, 762, 905 e 927 cm^{-1} .

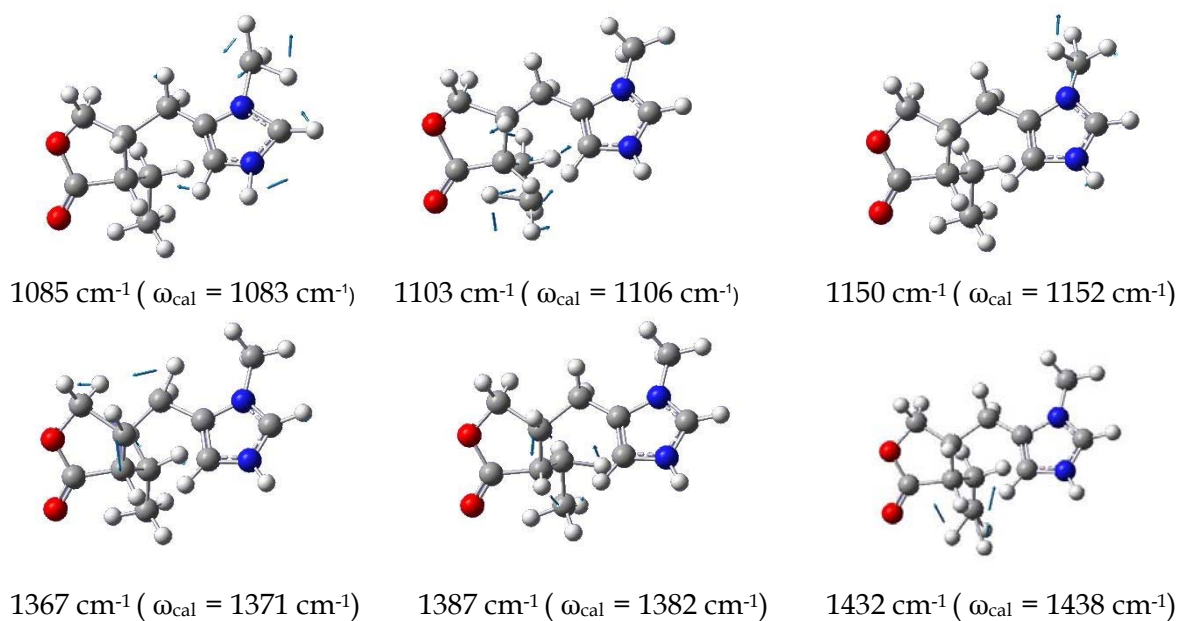


Figura 5.30.: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1085, 1103, 1150, 1367, 1387 e 1432 cm^{-1} .

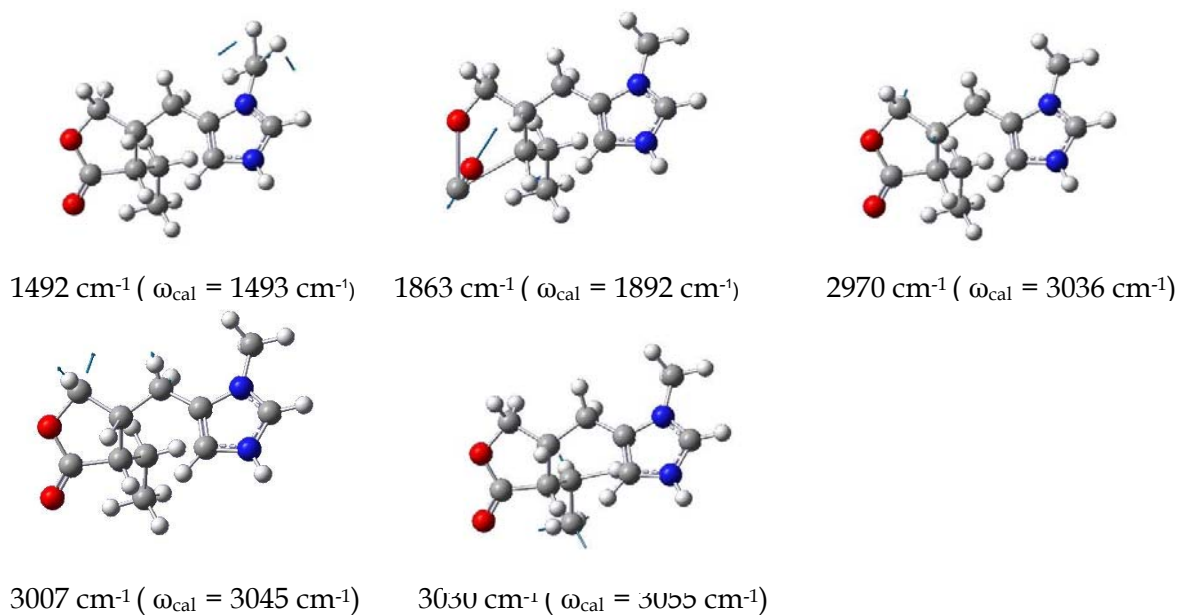
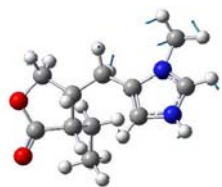


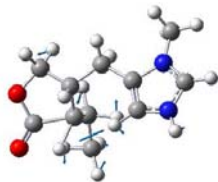
Figura 5.31.: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1492, 1863, 2970, 3007 e 3030 cm^{-1} .

Os picos de muito baixa intensidade são observados em 415, 1272, 1281, 1292, 2834, 2911 e 2935 cm^{-1} , sendo que o pico em 2834 cm^{-1} não foi identificado. Os deslocamentos atômicos, correspondentes aos picos identificados, são apresentados na Figura 5.32. A banda em 415 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, foi associada a uma deformação no plano do anel I, δ_{ip} (R1), a uma deformação no plano da ligação NC, δ_{ip} (N1C15), e a uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (R2). O modo em 1272 cm^{-1} , ativo apenas no infravermelho, está associado a deformação no plano do anel I, δ_{ip} (R1), a deformação no plano associada ao estiramento da ligação CN, δ_{ip} [ν (C4N3)], ao *rocking* do CH_3 , r (C14H₃), as torções dos CH_2 , τ (C8H₂), τ (C13H₂), as deformações dos CH, δ (C2H), δ (C4H), δ (C7H), δ (C11H), e a deformação da ligação NH, δ (N3H). A banda em 1281 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, está associada a deformação no plano do anel I, δ_{ip} (R1), a deformação no plano associada ao estiramento da ligação CN, δ_{ip} [ν (C4N3)], aos *rockings* dos CH_3 , r (C14H₃), r (C15H₃), a torções dos CH_2 , τ (C6H₂), τ (C13H₂), a deformações dos CH, δ (C2H), δ (C4H), δ (C7H), δ (C11H), e a deformação da ligação NH, δ (N3H). O modo em 1292 cm^{-1} , ativo apenas no infravermelho, está associado a uma deformação de toda estrutura da molécula. A banda

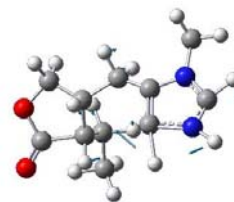
em 2911 cm^{-1} , bastante intensa no espectro Raman, está associada aos estiramentos simétricos dos CH_2 , $\nu_s (\text{C6H}_2)$, $\nu_s (\text{C13H}_2)$, e ao estiramento do CH , $\nu (\text{C7H})$. A última banda em 2935 cm^{-1} de muito baixa intensidade no infravermelho e, bastante intensa no espectro Raman, foi classificada como os estiramentos simétricos dos CH_2 , $\nu_s (\text{C6H}_2)$, $\nu_s (\text{C8H}_2)$, $\nu_s (\text{C13H}_2)$, e o estiramento do CH , $\nu (\text{C7H})$. A Tabela 5.5 lista uma descrição detalhada da classificação das frequências vibracionais para a molécula isolada do ânion pilocarpina: $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2^+$. Nesta tabela, os valores experimentais para o cristal obtidos por espectroscopias FT-Raman e FT-IR foram incluídos para comparação. Observemos que esta identificação feita com os cálculos de primeiros princípios foi realizada para a molécula livre e, portanto, não é possível fazer-se a identificação dos modos translacionais e libracionais do cristal. Entretanto, sabe-se que os modos translacionais devem estar na região de baixa frequência (tipicamente abaixo de 200 cm^{-1}). Assim, classificamos tentativamente as bandas com frequências inferiores a 150 cm^{-1} como também devidas aos modos translacionais (T), enquanto que os modos em 159 cm^{-1} e 199 cm^{-1} no espectro Raman foram identificados tentativamente, também, como modos libracionais (R). Há um aspecto da tabela 5.5 que merece uma explicação: Ao lado das identificações há valores para as frequências Raman e infravermelho, sugerindo que aqueles modos são ativos simultaneamente nestas duas técnicas. Entretanto, como o cristal tem inversão, modos ativos no Raman não são ativos no infravermelho e vice-versa. Na verdade, os cálculos *ab initio*, que identificaram os diversos modos de vibração, foram feitos para a molécula livre e não para a molécula na estrutura cristalina. Ou seja, a tabela 5.5 é uma identificação aproximada dos modos de vibração da molécula no cristal. Apesar disto, a aproximação pode ser considerada muito boa, haja vista que a interação entre as moléculas na célula unitária não é muito forte: as moléculas podem ser vistas como estando quase isoladas umas das outras. Desta forma, conseguimos pela primeira vez classificar com uma boa precisão praticamente todos os modos normais de vibração ativos nos espectros Raman e infravermelho de uma substância natural com potencial de aplicação na indústria farmacêutica.



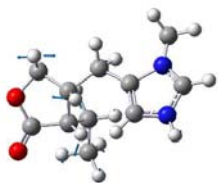
415 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 412 \text{ cm}^{-1}$)



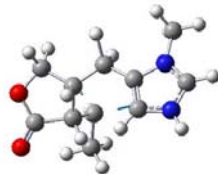
1272 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1267 \text{ cm}^{-1}$)



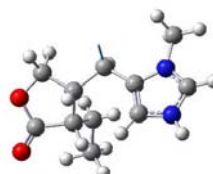
1281 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1280 \text{ cm}^{-1}$)



1292 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1306 \text{ cm}^{-1}$)



2911 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3024 \text{ cm}^{-1}$)



2935 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3027 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 5.32.: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 415, 1272, 1281, 1292, 2911 e 2935 cm^{-1} .

Tabela 5.5: Freqüências calculadas (ω_{calc}) e experimentais ($\omega_{\text{FT-Raman}}$ e $\omega_{\text{FT-IR}}$) em cm^{-1} dos modos normais de vibração da pilocarpina.HCl observadas no Raman e infravermelho em $T = 300 \text{ K}$ com as respectivas identificações.

ω_{calc}	$\omega_{\text{FT-Raman}}$	$\omega_{\text{FT-IR}}$	<i>Identificação</i>
29			δ_{oop} (R1), r (C11C13C14)
43			δ_{oop} (R1), δ_{oop} (R2)
64	84m		δ_{oop} (R1), δ_{oop} (R2) + T
97	96s		δ_{oop} (R1), δ_{oop} (R2) [τ (C10O ₂)], r (C13H ₂), r (C14H ₃) + T
123	114s		δ_{ip} (R1), δ_{oop} (R2) [τ (C10O ₂)], r (C13H ₂), r (C14H ₃) + T
132			τ (C15H ₃)
177	159w		δ_{oop} (R1), r (C11C13C14) + R
192	199w		δ_{oop} (R1), δ_{oop} (R2) [δ (C8O9)], r (C8H ₂), r (C14H ₃) + R
212			δ_{oop} (R1), δ_{oop} (R2), r (C11C13C14), δ (C15N1)
214			δ_{oop} (R1), δ_{oop} (R2) [δ (C10O12)], r (C8H ₂), r (C14H ₃); C15H ₃)
228	229m		δ_{oop} (R1), δ_{oop} (N1C15), r (C6H ₂), r (C14H ₃)
247	256w		δ_{oop} (R1), δ_{ip} (R2), δ_{oop} (N1C15), r (C6H ₂), r (C14H ₃)
288			δ_{oop} (R1), δ_{oop} (N1C15), r (C6H ₂ ; C8H ₂ ; C13H ₂); r (C14H ₃)
298	306w		δ_{oop} (R1), δ_{oop} (R2), r (C6H ₂ ; C8H ₂ ; C13H ₂); r (C14H ₃)
366	374w		sc (C11C13C14), δ_{oop} (R2), r (C6H ₂)
412	414w	415vw	δ_{ip} (R1), δ_{ip} (N1C15), δ_{oop} (R2)
479		480m	δ (all structure)
548	546w	546w	δ_{oop} (R2) [sc (C6C7C11); sc (O9C10O12)], r (C6H ₂ ; C8H ₂), δ_{oop} (R1) [δ (C4N3C2)]
621			
627	625vw	628m	δ (all structure)
641	643m	643m	δ (all structure)
654			δ_{oop} (R1) [δ (C4C5N1)], δ_{oop} (C2H; C4H), δ_{oop} (N3H), τ (C6H ₂), r (C8H ₂ ; C13H ₂), r (C15H ₃)
685			δ_{oop} (N3H)
690	691vw	690w	δ_{ip} (R2) [ν_s (C8O9C10)], r (C6H ₂ ; C8H ₂ ; C13H ₂), r (C14H ₃)
710	716vw	716w	δ_{oop} (R2) [δ_{oop} (C10O12)], ν (C11C13), δ (C11H), r (C13H ₂), r (C14H ₃)
765	766s	762w	δ_{ip} (R2) [sc (C8C7C11); ν_s (C11C10O9)], r (C8H ₂ ; C13H ₂), r (C14H ₃), δ (C7H)
770			δ (all structure)

ω_{calc}	$\omega_{\text{FT-Raman}}$	$\omega_{\text{FT-IR}}$	Identificação
787	824vw	822m	δ_{oop} (R1) [δ_{oop} (C2H; C4H)], r (C6H ₂)
834	850w	843m	δ_{oop} (C2H; C4H), δ_{oop} (N3H)
852	861vw	866m	δ_{oop} (R2) [ν (C11C13); ν_{s} (C8C7C11)], τ (C13H ₂), r (C14H ₃), δ (C7H; C11H)
880		880m	δ_{ip} (R2) [δ (C10O12); ν_{s} (C11C10O9)], τ (C8H ₂ ; C13H ₂), r (C14H ₃), δ_{oop} (C4H)
917	918m	905w	δ_{oop} (R2) [ν_{s} (C11C13C14), ν (C7C8)], δ_{oop} (C4H), δ (C7H)
939	939w	927w	δ_{ip} (R1) [ν (C5N1), sc (C2N3C4)], r (C15H ₃)
950			δ_{oop} (R2) [ν_{s} (C11C13C14), ν (C7C8)], δ (C7H; C11H), r (C6H ₂ ; C8H ₂), r (C14H ₃)
1026	1031m	1027s	δ_{oop} (R2) [ν_{as} (C11C13C14)], wag (C13H ₂), r (C6H ₂ ; C8H ₂), r (C14H ₃), δ (C7H; C11H)
1039			δ_{ip} (R2) [ν (C7C8)], ν_{as} (C11C13C14), wag (C6H ₂), r (C8H ₂), δ (C11H)
1068	1063w	1063m	δ_{oop} (R2) [ν (C7C8; C10O9)], r (C6H ₂ ; C13H ₂); r (C14H ₃), δ (C2H; C4H; C11H), δ (N3H)
1078			δ (all structure)
1083	1081w	1085w	δ (all structure)
1106	1102w	1103w	δ_{oop} (R2) [r (C7C11C13); ν (C8O9; C10O9)], ν (C13C14), r (C14H ₃), τ (C13H ₂), δ (C7H; C11H)
1124	1121w		δ_{ip} (R1) [ν (C4N3)], r (C15H ₃), ν (C7C11), δ (C2H; C4H)
1126			δ_{ip} (R1) [ν (C5N1; C4N3)], r (C14H ₃ ; C15H ₃), r (C8H ₂), ν (C7C11) δ (N3H)
1140			δ_{oop} (R2) [ν (C11C13)], r (C14H ₃ ; C15H ₃), r (C8H ₂), δ (C2H; C4H), δ (N3H)
1152	1151vw	1150w	r (C15H ₃), δ (C2H; C4H), δ (N3H)
1153			δ (all structure)
1185		1181s	δ_{ip} (R2) [sc (C8C7C11), ν (C10O9)], r (C13H ₂), r (C14H ₃), wag (C6H ₂ ; C8H ₂), δ (C7H; C11H)
1207	1196m		δ_{ip} (R1) [sc (C5C4N3)], wag (C6H ₂), r (C8H ₂), δ (C2H; C4H; C7H; C11H), δ (N3H)
1235	1218w	1228m	r (C14H ₃), τ (C6H ₂ ; C8H ₂), δ (C2H; C7H; C11H)
1253	1245vw		r (C14H ₃), τ (C6H ₂ ; C8H ₂), δ (C4H; C7H; C11H), δ (N3H)
1267		1272vw	δ_{ip} (R1) [ν (C4N3)], r (C14H ₃), τ (C8H ₂ ; C13H ₂), δ (C2H; C4H; C7H; C11H), δ (N3H)
1280	1279w	1281vw	δ_{ip} (R1) [ν (C4N3)], r (C14H ₃ ; C15H ₃), τ (C6H ₂ ; C13H ₂), δ (C2H; C4H; C7H; C11H), δ (N3H)
1306		1292vw	δ (all structure)
1310	1315w		δ (all structure)
1339	1337m	1331m	δ (all structure)

ω_{calc}	$\omega_{FT-Raman}$	ω_{FT-IR}	Identificação
1349			τ (C6H ₂ ; C8H ₂ ; C13H ₂), δ (C11H), r (C14H ₃)
1371	1369s	1367w	wag (C14H ₃), wag (C13H ₂), τ (C6H ₂ ; C8H ₂), v_{as} (C11C13C14), r (C5C6C7), δ (C2H; C7H; C11H), δ (N3H)
1382	1387vw	1387w	sc (C14H ₃), τ (C6H ₂ ; C8H ₂), wag (C13H ₂), v_{as} (C11C13C14), δ (C7H; C11H)
1392			δ_{ip} (R1) [sc (C4C5N3); v (N1C2; N1C5)], sc (C15H ₃), wag (C6H ₂ ; C8H ₂ ; C13H ₂), v_{as} (C5C6C7), δ (C7H)
1408			wag (C14H ₃), wag (C6H ₂ ; C8H ₂ ; C13H ₂), sc (C15H ₃) δ (C7H)
1424	1422vw		wag (C14H ₃), wag (C6H ₂ ; C8H ₂ ; C13H ₂), δ (C7H; C11H)
1438	1433w	1432w	wag (C14H ₃)
1468	1449m	1452m	wag (C15H ₃), sc (C6H ₂), δ (C2H), δ (N3H)
1480	1468m		sc (C14H ₃ ; C15H ₃), sc (C6H ₂ ; C13H ₂)
1493	1492s	1492w	sc (C15H ₃)
1506			sc (C14H ₃ ; C15H ₃), sc (C6H ₂ ; C13H ₂)
1511			sc (C14H ₃ ; C15H ₃), sc (C13H ₂), δ (N3H)
1512			sc (C14H ₃ ; C15H ₃), sc (C13H ₂), δ (N3H), δ_{ip} (R1) [v (C2N3; C4N3)]
1518			sc (C14H ₃ ; C15H ₃), sc (C6H ₂ ; C13H ₂), δ (N3H)
1523	1559vw	1558m	sc (C14H ₃), sc (C13H ₂)
1537	1611w	1613m	sc (C8H ₂)
1598	1754vw	1752s	δ_{ip} (R1) [v (N1C15; N3C2), v (C4C5)], wag (C15H ₃), δ (C2H; C4H), δ (N3H)
1655	1767w	1767s	δ_{ip} (R1) [v (C4C5; C5C6), v (C2N1)], wag (C6H ₂), r (C15H ₃), δ (C2H; C4H), δ (N3H)
1892		1863w	δ_{ip} (R2) [v_s (C10=O12)]
	2819w		combination
		2834vw	combination
	2844w		combination
3024	2908vs	2911vw	v_s (C6H ₂ ; C13H ₂), v (C7H)
3027	2938vs	2935vw	v_s (C6H ₂ ; C8H ₂ ; C13H ₂), v (C7H)
3036	2972s	2970w	v_s (C6H ₂ ; C8H ₂ ; C13H ₂), v (C7H; C11H)
3045	3004s	3007w	v_{as} (C6H ₂), v_s (C8H ₂), v (C7H; C11H)
3055	3025m	3030w	v_s (C14H ₃), v_{as} (C13H ₂), v (C11H)
3061			v_s (C14H ₃), v_{as} (C6H ₂ ; C13H ₂), v_s (C8H ₂), v (C11H)
3077	3079s		v_s (C15H ₃), v_{as} (C6H ₂ ; C13H ₂), v (C7H; C11H)
3084			v_s (C15H ₃), v_{as} (C13H ₂), v (C7H; C11H)
3085			v_s (C15H ₃), v_{as} (C6H ₂ ; C13H ₂), v (C7H; C11H)
3124	3116vw		v_{as} (C14H ₃), v_{as} (C6H ₂ ; C13H ₂), v (C7H; C11H)

ω_{calc}	$\omega_{FT-Raman}$	ω_{FT-IR}	Identificação
3125			ν_{as} (C14H ₃), ν_{as} (C8H ₂ ; C13H ₂), ν (C7H; C11H)
3157			ν_{as} (C14H ₃), ν_{as} (C13H ₂)
3170			ν_{as} (C15H ₃)
3188			ν_{as} (C15H ₃)
3304			ν (C2H; C4H)
3321			ν (C2H; C4H)
3637			ν (N3H)

r = *rocking*: os átomos extremos oscilam em fase no mesmo plano; *wag* = *wagging* (ou balanço): define o movimento dos átomos para cima e para baixo do plano, sem que haja mudança de ângulo; τ = *twisting* (ou torção): ocorre um movimento análogo ao *wagging*, no entanto, neste caso existe diferença de fase dos átomos em movimento; *sc* = *scissoring* (ou corte): caracteriza-se como um movimento dos átomos na direção da mudança de ângulo, porém mantendo-se no mesmo plano; δ = *deformation*: deformação; δ (*all structure*) = *deformation of all structure* (deformação de toda estrutura): caracteriza-se por uma deformação de toda estrutura da molécula; δ_{oop} = *deformation out of plane* (deformação fora do plano) : caracteriza-se por uma deformação fora do plano; δ_{ip} = *deformation in plane* (deformação no plano): caracteriza-se por uma deformação no plano; ν_s = *symmetric stretching* (estiramento simétrico): os átomos extremos movimentam-se para dentro e para fora do plano molecular, estando ambos em fase; ν_{as} = *assymetric stretching* (estiramento assimétrico): os átomos extremos movimentam-se, alternadamente, para dentro e para fora do plano molecular, estando ambos fora de fase; *vs* = *very strong* (muito intenso) ; *s* = *strong* (intenso); *m* = *médium* (média intensidade); *w* = *weak* (baixa intensidade); *vw* = *very weak* (muito baixa intensidade); *T* = modos translacionais; *R* = modos libracionais.

Capítulo 6

Espectroscopias FT-Raman e FT-IR da Pilosina

6.1 Objetivos

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

6.2 Espectros FT-Raman da Pilosina à Temperatura Ambiente

A Figura 6.1 apresenta o espectro FT-Raman do pó da pilosina na região espectral entre 0 e 3500 cm^{-1} à temperatura ambiente. Observam-se duas grandes regiões bastante distintas, uma até aproximadamente 1700 cm^{-1} e uma outra em torno de 3000 cm^{-1} . Nas subseções seguintes faz-se uma descrição detalhada destas regiões espectrais, separadas em menores regiões para facilitar a discussão.

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

A Figura 6.2 apresenta o espectro FT-Raman do pó da pilosina na região espectral entre 60 e 200 cm^{-1} . A região entre 60 e 200 cm^{-1} , como já foi dito no capítulo anterior, pode ser classificada genericamente como a região dos modos externos, que compreenderiam modos translacionais e modos libracionais. Nesta região estão as bandas com os seguintes números de onda: 91 , 108 , 130 , 152 e 179 cm^{-1} .

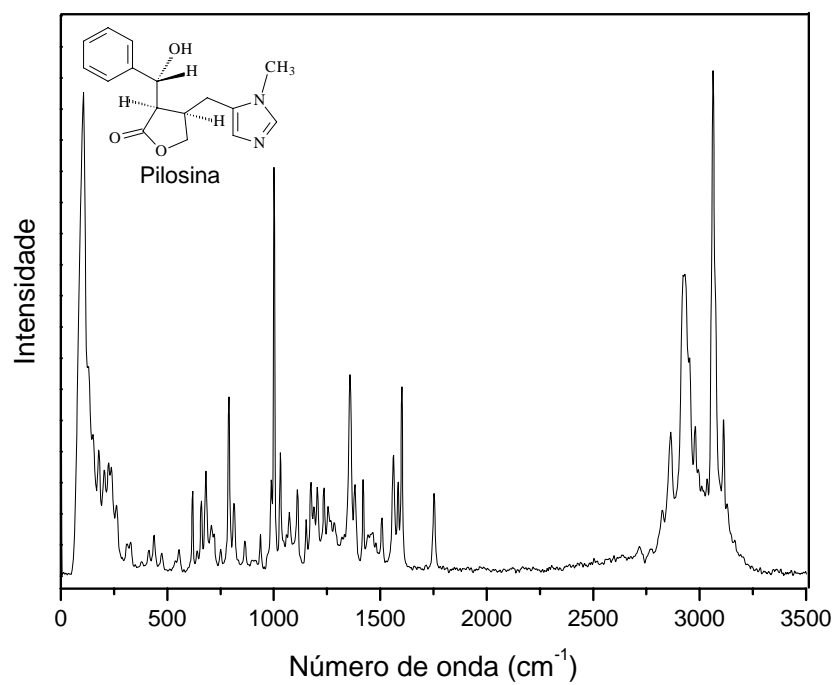


Figura 6.1: Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da pilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 0 e 3500 cm^{-1} .

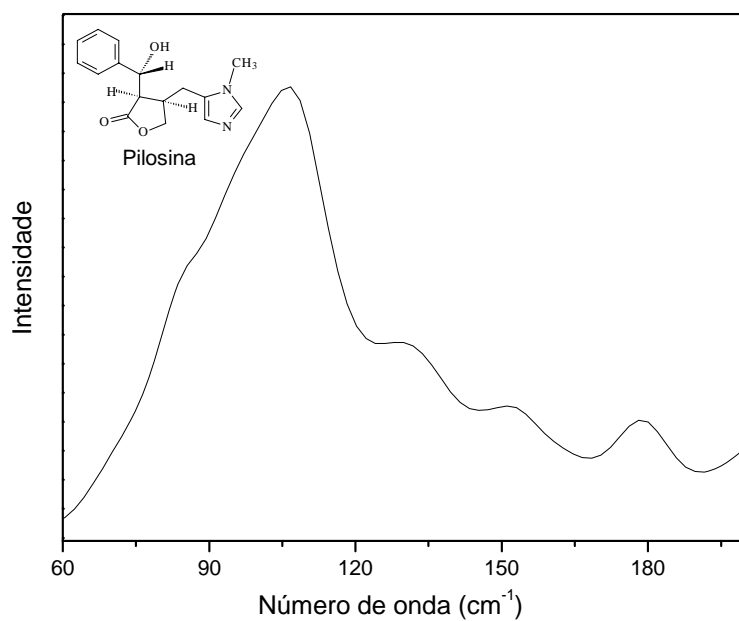


Figura 6.2: Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da pilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 60 e 200 cm^{-1} .

A Figura 6.3 apresenta a estrutura molecular da pilosina, bem como a numeração de seus átomos que será utilizada na classificação dos modos normais de vibração e a Figura 6.3a apresenta a estrutura molecular da pilosina com as respectivas numerações de seus átomos, utilizada para determinação do comprimento, ângulos e diedros das ligações. Nas Tabelas 6.1, 6.2 e 6.3 são apresentados os comprimentos, ângulos e diedros das ligações entre os átomos da pilosina.

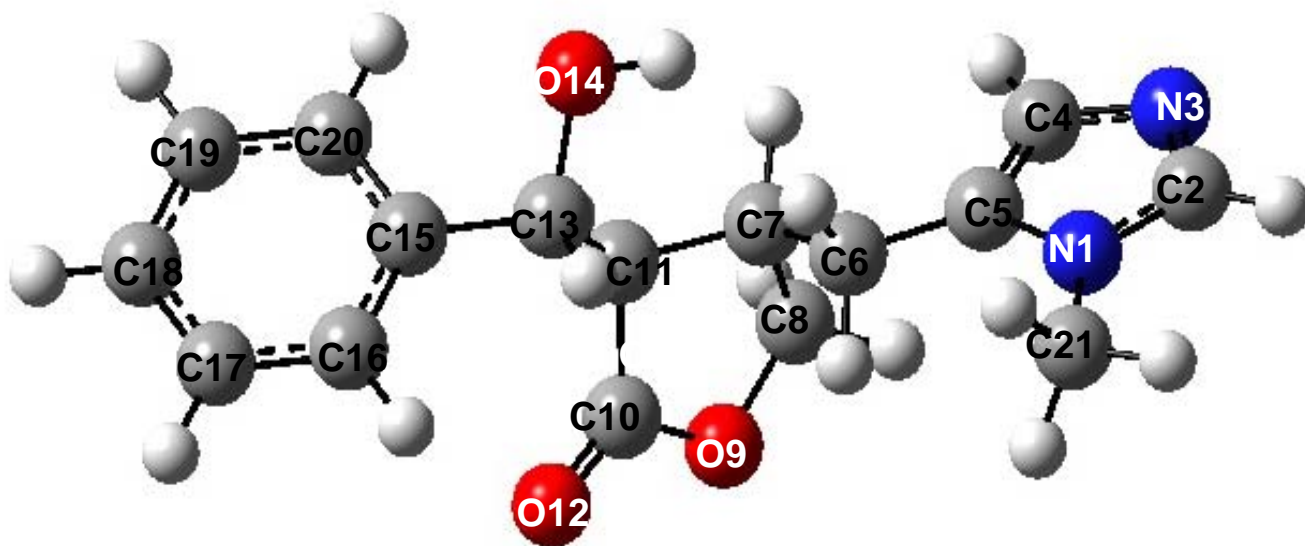


Figura 6.3.: Estrutura molecular da pilosina.

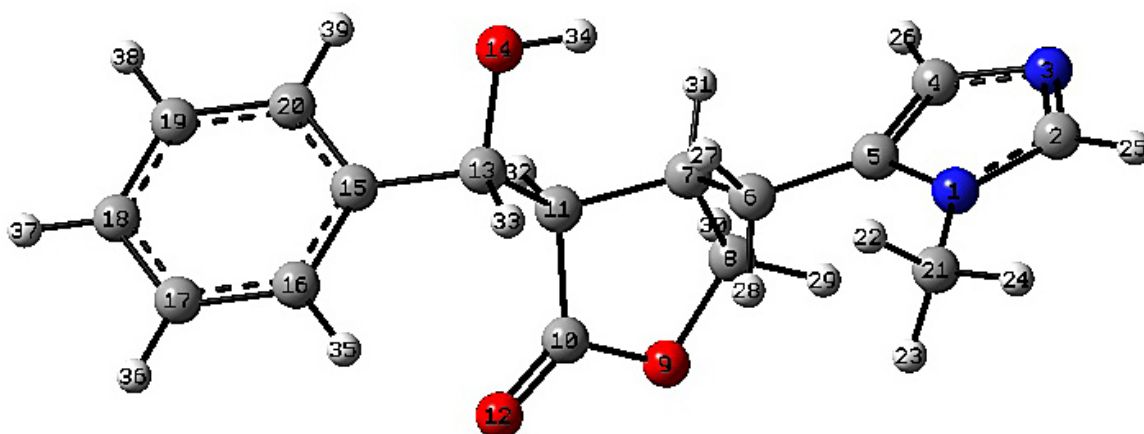


Figura 6.3a: Estrutura molecular da pilosina para os comprimentos, ângulos e diedros das ligações entre os seus átomos.

Tabela 6.1: Comprimento das ligações entre os átomos da molécula pilosina de acordo com os cálculos ab initio realizados

Definição	Ligação entre os átomos	Comprimento das ligações entre os átomos (Å)
R1	R(1,2)	1.3695
R2	R(1,5)	1.3884
R3	R(1,21)	1.4525
R4	R(2,3)	1.3136
R5	R(2,25)	1.0822
R6	R(3,4)	1.3756
R7	R(4,5)	1.3784
R8	R(4,26)	1.0815
R9	R(5,6)	1.5002
R10	R(6,7)	1.544
R11	R(6,27)	1.1002
R12	R(6,28)	1.0988
R13	R(7,8)	1.5381
R14	R(7,11)	1.5484
R15	R(7,31)	1.0933
R16	R(8,9)	1.4452
R17	R(8,29)	1.0909
R18	R(8,30)	1.0964
R19	R(9,10)	1.3668
R20	R(10,11)	1.5312
R21	R(10,12)	1.2033
R22	R(11,13)	1.5472
R23	R(11,32)	1.0996
R24	R(13,14)	1.4302
R25	R(13,15)	1.5194
R26	R(13,33)	1.0998
R27	R(14,34)	0.9654
R28	R(15,16)	1.3979
R29	R(15,20)	1.4008
R30	R(16,17)	1.395
R31	R(16,35)	1.0849
R32	R(17,18)	1.3952
R33	R(17,36)	1.0861
R34	R(18,19)	1.396
R35	R(18,37)	1.0862
R36	R(19,20)	1.3944
R37	R(19,38)	1.0863
R38	R(20,39)	1.0851
R39	R(21,22)	1.0945
R40	R(21,23)	1.0944
R41	R(21,24)	1.0912

Tabela 6.2: Ângulos das ligações entre os átomos da molécula pilosina de acordo com os cálculos ab initio realizados

Definição	Ângulos entre os átomos	Ângulos das ligações entre os átomos (Å)
A1	A(2,1,5)	106.682
A2	A(2,1,21)	126.2696
A3	A(5,1,21)	127.0477
A4	A(1,2,3)	112.4929
A5	A(1,2,25)	121.5299
A6	A(3,2,25)	125.977
A7	A(2,3,4)	104.8355
A8	A(3,4,5)	111.29
A9	A(3,4,26)	120.8822
A10	A(5,4,26)	127.8278
A11	A(1,5,4)	104.6995
A12	A(1,5,6)	122.4422
A13	A(4,5,6)	132.8402
A14	A(5,6,7)	112.8984
A15	A(5,6,27)	109.6325
A16	A(5,6,28)	110.0775
A17	A(7,6,27)	110.234
A18	A(7,6,28)	108.6773
A19	A(27,6,28)	105.021
A20	A(6,7,8)	110.8902
A21	A(6,7,11)	114.1838
A22	A(6,7,31)	109.8198
A23	A(8,7,11)	99.3613
A24	A(8,7,31)	111.1155
A25	A(11,7,31)	111.1194
A26	A(7,8,9)	104.9068
A27	A(7,8,29)	113.8923
A28	A(7,8,30)	111.8067
A29	A(9,8,29)	107.7794
A30	A(9,8,30)	108.9975
A31	A(29,8,30)	109.2117
A32	A(8,9,10)	110.1073
A33	A(9,10,11)	108.5521
A34	A(9,10,12)	121.876
A35	A(11,10,12)	129.5639
A36	A(7,11,10)	101.3742
A37	A(7,11,13)	118.5051
A38	A(7,11,32)	107.0227
A39	A(10,11,13)	115.8907
A40	A(10,11,32)	106.2473
A41	A(13,11,32)	106.9396
A42	A(11,13,14)	109.5133
A43	A(11,13,15)	112.5429
A44	A(11,13,33)	108.9507
A45	A(14,13,15)	106.7909
A46	A(14,13,33)	110.577
A47	A(15,13,33)	108.4534
A48	A(13,14,34)	108.7275

A49	A(13,15,16)	121.0379
A50	A(13,15,20)	119.8369
A51	A(16,15,20)	119.1252
A52	A(15,16,17)	120.4506
A53	A(15,16,35)	119.6379
A54	A(17,16,35)	119.9011
A55	A(16,17,18)	120.1906
A56	A(16,17,36)	119.6634
A57	A(18,17,36)	120.146
A58	A(17,18,19)	119.6528
A59	A(17,18,37)	120.1773
A60	A(19,18,37)	120.1695
A61	A(18,19,20)	120.1557
A62	A(18,19,38)	120.1068
A63	A(20,19,38)	119.7366
A64	A(15,20,19)	120.4242
A65	A(15,20,39)	119.3201
A66	A(19,20,39)	120.2374
A67	A(1,21,22)	111.2164
A68	A(1,21,23)	111.1363
A69	A(1,21,24)	108.7001
A70	A(22,21,23)	108.8028
A71	A(22,21,24)	108.478
A72	A(23,21,24)	108.4294

Tabela 6.3: Diedros das ligações entre os átomos da molécula pilosina de acordo com os cálculos ab initio realizados

Definição	Ângulos entre os átomos	Ângulos das ligações entre os átomos (Å)			
D1	D(5,1,2,3)	-0.0608	D55	D(31,7,11,32)	42.6431
D2	D(5,1,2,25)	-179.918	D56	D(7,8,9,10)	22.7519
D3	D(21,1,2,3)	179.6461	D57	D(29,8,9,10)	144.4545
D4	D(21,1,2,25)	-0.2112	D58	D(30,8,9,10)	-97.1295
D5	D(2,1,5,4)	0.0154	D59	D(8,9,10,11)	2.1801
D6	D(2,1,5,6)	-178.617	D60	D(8,9,10,12)	-176.884
D7	D(21,1,5,4)	-179.689	D61	D(9,10,11,7)	-25.6908
D8	D(21,1,5,6)	1.6786	D62	D(9,10,11,13)	-155.39
D9	D(2,1,21,22)	119.0605	D63	D(9,10,11,32)	86.004
D10	D(2,1,21,23)	-119.556	D64	D(12,10,11,7)	153.2778
D11	D(2,1,21,24)	-0.3019	D65	D(12,10,11,13)	23.5791
D12	D(5,1,21,22)	-61.2912	D66	D(12,10,11,32)	-95.0274
D13	D(5,1,21,23)	60.0922	D67	D(7,11,13,14)	49.6613
D14	D(5,1,21,24)	179.3464	D68	D(7,11,13,15)	168.2774
D15	D(1,2,3,4)	0.0783	D69	D(7,11,13,33)	-71.3986
D16	D(25,2,3,4)	179.928	D70	D(10,11,13,14)	170.5286
D17	D(2,3,4,5)	-0.0676	D71	D(10,11,13,15)	-70.8553
D18	D(2,3,4,26)	179.9911	D72	D(10,11,13,33)	49.4687
D19	D(3,4,5,1)	0.0319	D73	D(32,11,13,14)	-71.2462
D20	D(3,4,5,6)	178.4582	D74	D(32,11,13,15)	47.3699
D21	D(26,4,5,1)	179.9682	D75	D(32,11,13,33)	167.6939
D22	D(26,4,5,6)	-1.6055	D76	D(11,13,14,34)	-63.1936
D23	D(1,5,6,7)	-164.928	D77	D(15,13,14,34)	174.6804
D24	D(1,5,6,27)	71.7542	D78	D(33,13,14,34)	56.8768
D25	D(1,5,6,28)	-43.2925	D79	D(11,13,15,16)	98.7372
D26	D(4,5,6,7)	16.8761	D80	D(11,13,15,20)	-81.2978
D27	D(4,5,6,27)	-106.442	D81	D(14,13,15,16)	-141.063
D28	D(4,5,6,28)	138.5112	D82	D(14,13,15,20)	38.9019
D29	D(5,6,7,8)	72.2355	D83	D(33,13,15,16)	-21.873
D30	D(5,6,7,11)	-176.526	D84	D(33,13,15,20)	158.092
D31	D(5,6,7,31)	-50.9556	D85	D(13,15,16,17)	-179.67
D32	D(27,6,7,8)	-164.78	D86	D(13,15,16,35)	-0.8465
D33	D(27,6,7,11)	-53.5417	D87	D(20,15,16,17)	0.3651
D34	D(27,6,7,31)	72.0285	D88	D(20,15,16,35)	179.1883
D35	D(28,6,7,8)	-50.1869	D89	D(13,15,20,19)	179.776
D36	D(28,6,7,11)	61.0517	D90	D(13,15,20,39)	-1.7785
D37	D(28,6,7,31)	-173.378	D91	D(16,15,20,19)	-0.2584
D38	D(6,7,8,9)	83.5969	D92	D(16,15,20,39)	178.1872
D39	D(6,7,8,29)	-34.018	D93	D(15,16,17,18)	-0.2174
D40	D(6,7,8,30)	-158.412	D94	D(15,16,17,36)	179.8588
D41	D(11,7,8,9)	-36.8891	D95	D(35,16,17,18)	-179.037
D42	D(11,7,8,29)	-154.504	D96	D(35,16,17,36)	1.0388
D43	D(11,7,8,30)	81.1022	D97	D(16,17,18,19)	-0.0416
D44	D(31,7,8,9)	-153.962	D98	D(16,17,18,37)	-179.821
D45	D(31,7,8,29)	88.4231	D99	D(36,17,18,19)	179.8818
D46	D(31,7,8,30)	-35.9708	D100	D(36,17,18,37)	0.1026
D47	D(6,7,11,10)	-81.3701	D101	D(17,18,19,20)	0.1479
D48	D(6,7,11,13)	46.6613	D102	D(17,18,19,38)	-179.497
D49	D(6,7,11,32)	167.5263	D103	D(37,18,19,20)	179.9272
D50	D(8,7,11,10)	36.6766	D104	D(37,18,19,38)	0.2819
D51	D(8,7,11,13)	164.7081	D105	D(18,19,20,15)	0.0033
D52	D(8,7,11,32)	-74.4269	D106	D(18,19,20,39)	-178.428
D53	D(31,7,11,10)	153.7467	D107	D(38,19,20,15)	179.6498
D54	D(31,7,11,13)	-78.2219	D108	D(38,19,20,39)	1.2186

Podemos observar, no espectro da Figura 6.2, duas bandas bastante intensas em 91 e 108 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 91 e 108 cm^{-1} , são apresentados na Figura 6.4. As bandas em 91 e 108 cm^{-1} foram classificadas como uma deformação de toda estrutura da molécula.

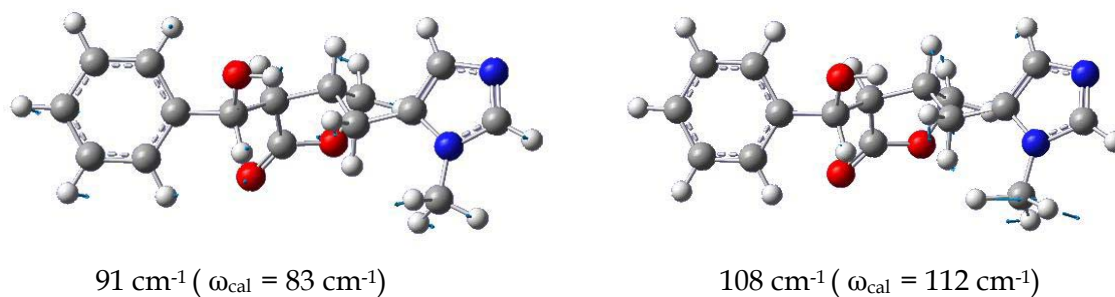


Figura 6.4: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 91 e 108 cm^{-1} .

A banda intensa em 130 cm^{-1} foi classificada como o *rocking* do CH_3 , $r(\text{CH}_3)$. Os deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 130 cm^{-1} são apresentados na Figura 6.5.

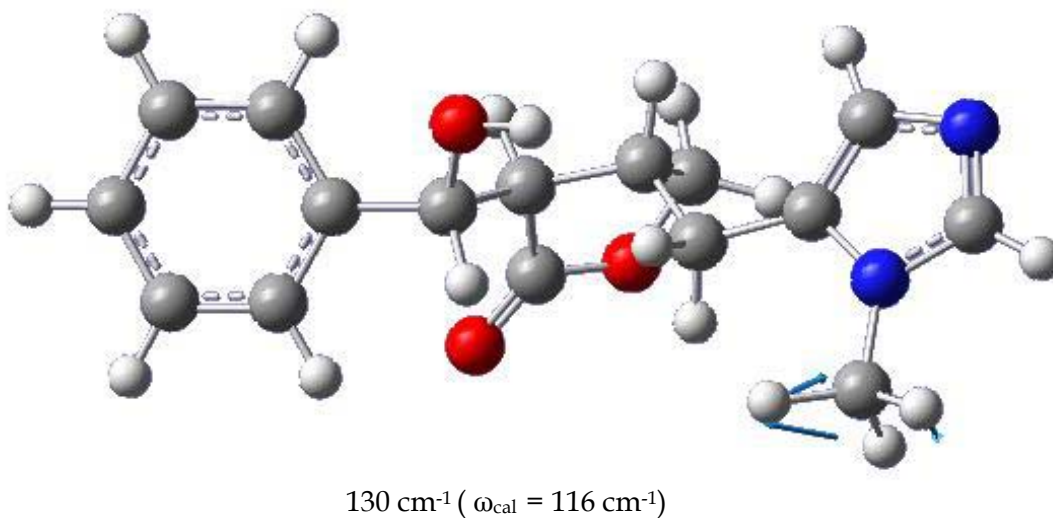


Figura 6.5: Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo em 130 cm^{-1} .

Os picos de média intensidade são observados em 152 e 179 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 152 e 179 cm^{-1} são apresentados na Figura 6.6. Os picos de média intensidade em 152 e 179 cm^{-1} também foram classificados como uma deformação de toda estrutura da molécula.

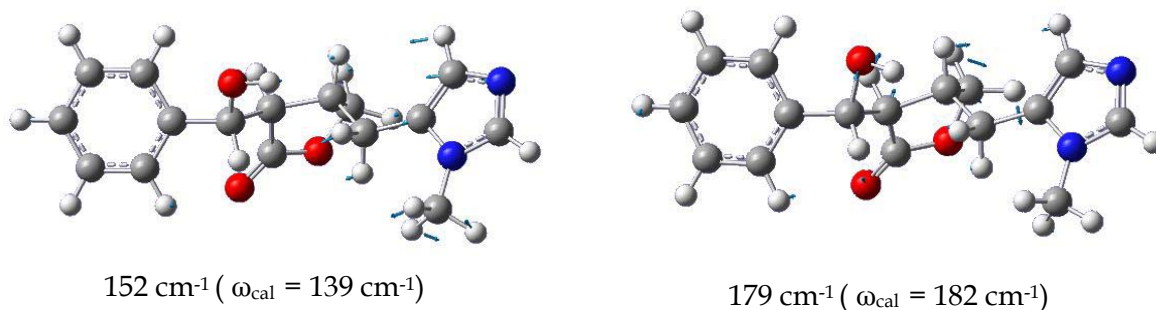
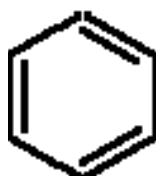


Figura 6.6: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos em 152 e 179 cm^{-1} .

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

Começaremos a discutir os modos internos da molécula de pilosina. A Figura 6.7 apresenta o espectro FT-Raman do pó da pilosina na região espectral entre 200 e 1100 cm^{-1} . O pico mais intenso é observado em 1001 cm^{-1} e foi caracterizado como uma deformação no plano do anel benzênico, δ_{ip} (*Ring I*), que denominaremos de Anel I. Os deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 1001 cm^{-1} , são apresentados na Figura 6.8.



(Anel I)

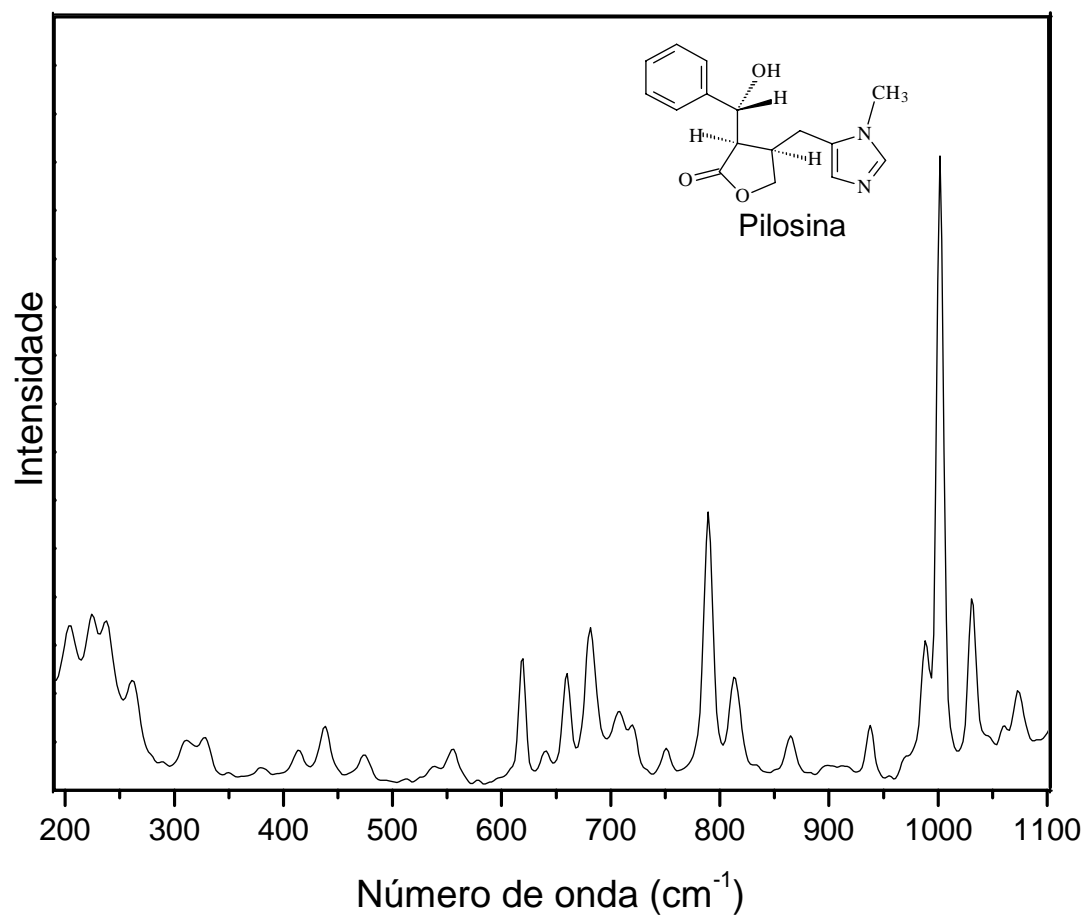
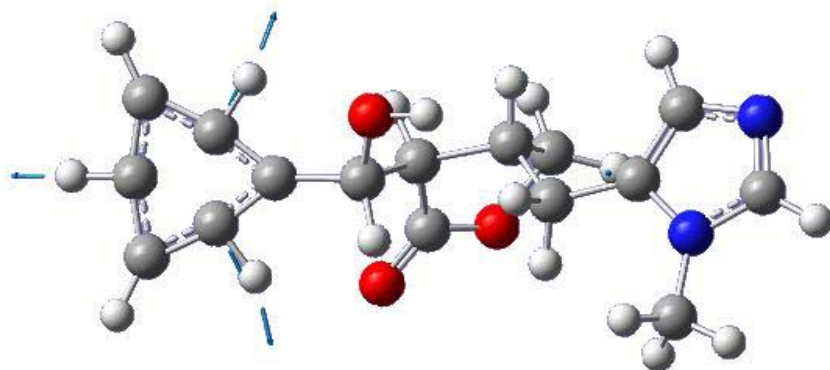


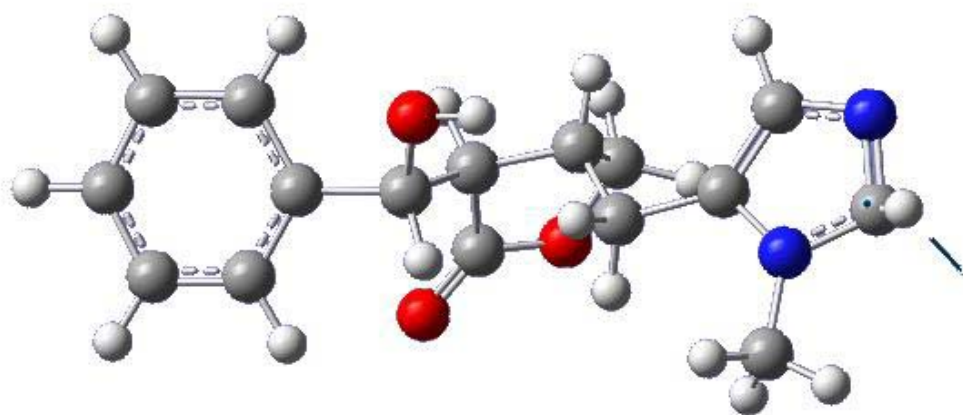
Figura 6.7: Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da pilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 200 e 1100 cm^{-1} .



1001 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1019 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 6.8: Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 1001 cm^{-1} .

Um pico intenso é observado em 789 cm^{-1} e foi associado a uma deformação fora do plano do CH, δ_{oop} (C2H). Os deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 789 cm^{-1} são apresentados na Figura 6.9.



789 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 803 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 6.9: Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 789 cm^{-1} .

Os picos de média intensidade são observados em 204, 224, 238, 260, 619, 659, 681, 813, 986, 1031 e 1074 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados, respectivamente, nas Figuras 6.10, 6.11 e 6.12.

Quanto aos modos que aparecem em 204, 224 e 238 cm^{-1} na Figura 6.7, foram associados a uma deformação de toda estrutura da molécula. Já o modo observado na frequência de 260 cm^{-1} está associado a uma deformação do OH, δ (O14H), e aos *rockings* do CH₂ e do CH₃, r (C6H₂), r (C21H₃).

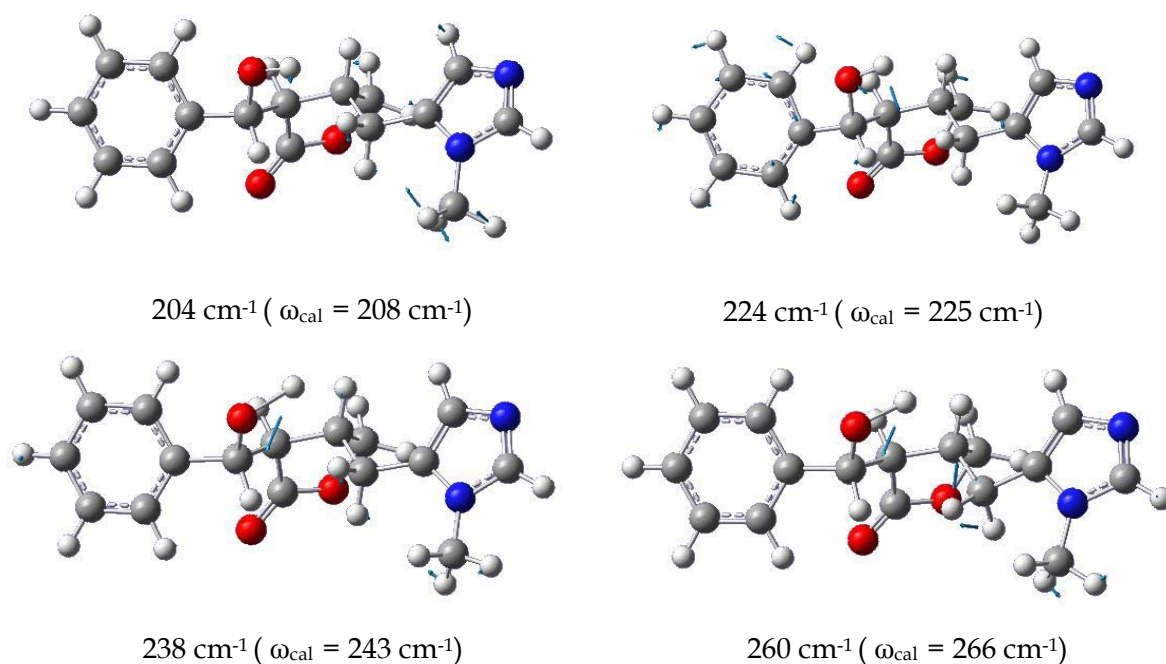


Figura 6.10: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 204, 224, 238 e 260 cm^{-1} .

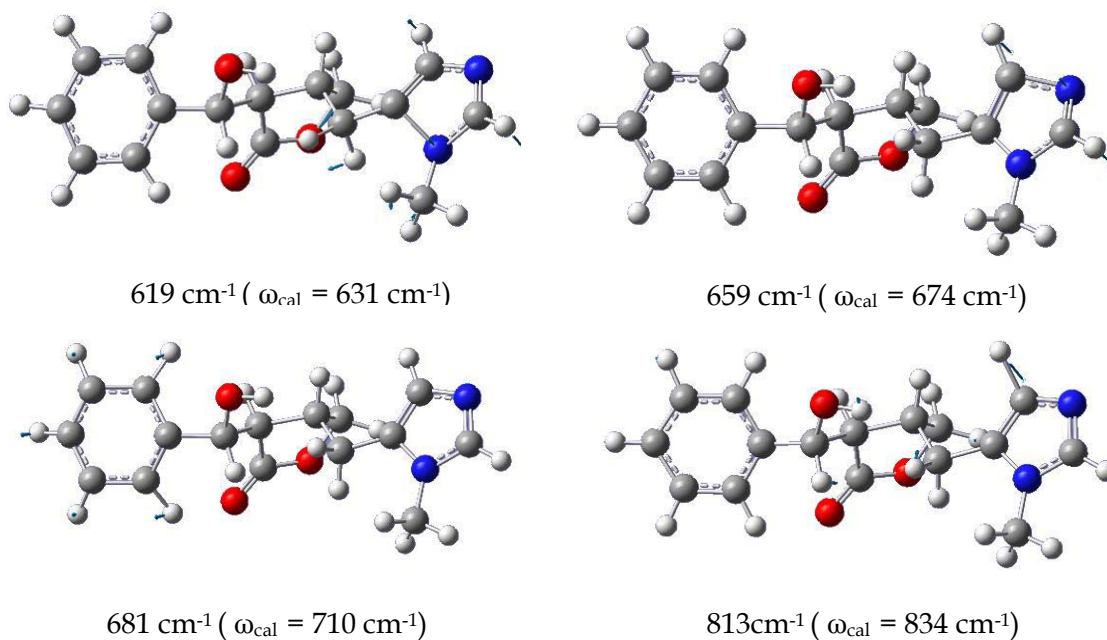


Figura 6.11: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 619, 659, 681 e 813 cm^{-1} .

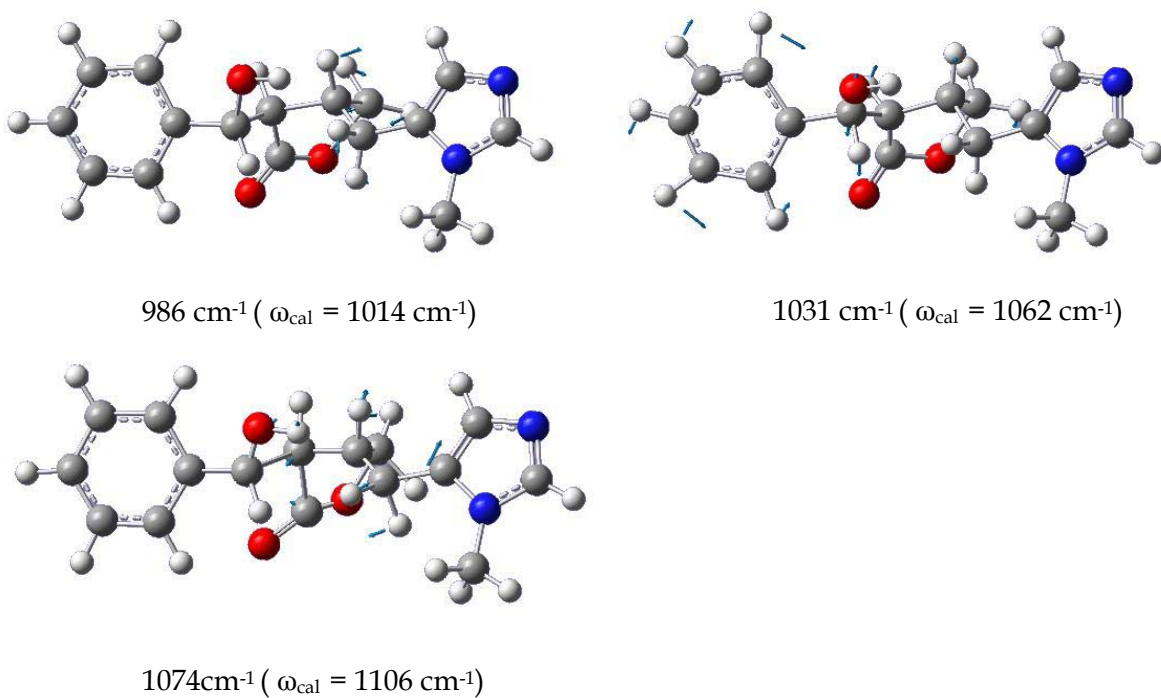
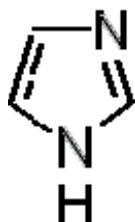


Figura 6.12: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 986, 1031 e 1074 cm^{-1} .

Os modos em 619 e 659 cm^{-1} foram associados a uma deformação fora do plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{oop} (*Ring III*), que denominaremos Anel III.



(Anel III)

O modo com frequência de 681 cm^{-1} foi associado a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H) e o pico observado em 813 cm^{-1} está associado a uma deformação fora do plano do CH, δ_{oop} (C4H). Já o modo observado em 986 cm^{-1} está associado aos estiramentos simétricos do CO e do CC, ν_s (C10O9), ν_s (C6C7), ao *rocking* do CH_2 , r (C8H₂), e a uma deformação do CH, δ (C7H). Em 1031 cm^{-1} , encontramos deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), e os estiramentos simétricos dos CO e do CC, ν_s (C13O14), ν_s (C10O9), ν_s (C7C8).

Nesta região espectral, o último modo de média intensidade foi observado em 1074 cm^{-1} e está associado aos estiramentos simétricos dos CO, ν_s (C13O14), ν_s (C10O9), ao *rocking* do CH_2 , r (C8H₂), a torção do CH_2 , τ (C6H₂), e as deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H).

Os picos de baixa intensidade são observados com números de onda 315, 438, 557, 708, 721, 865, 938, 1045 e 1059 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados, respectivamente, nas Figuras 6.13, 6.14 e 6.15.

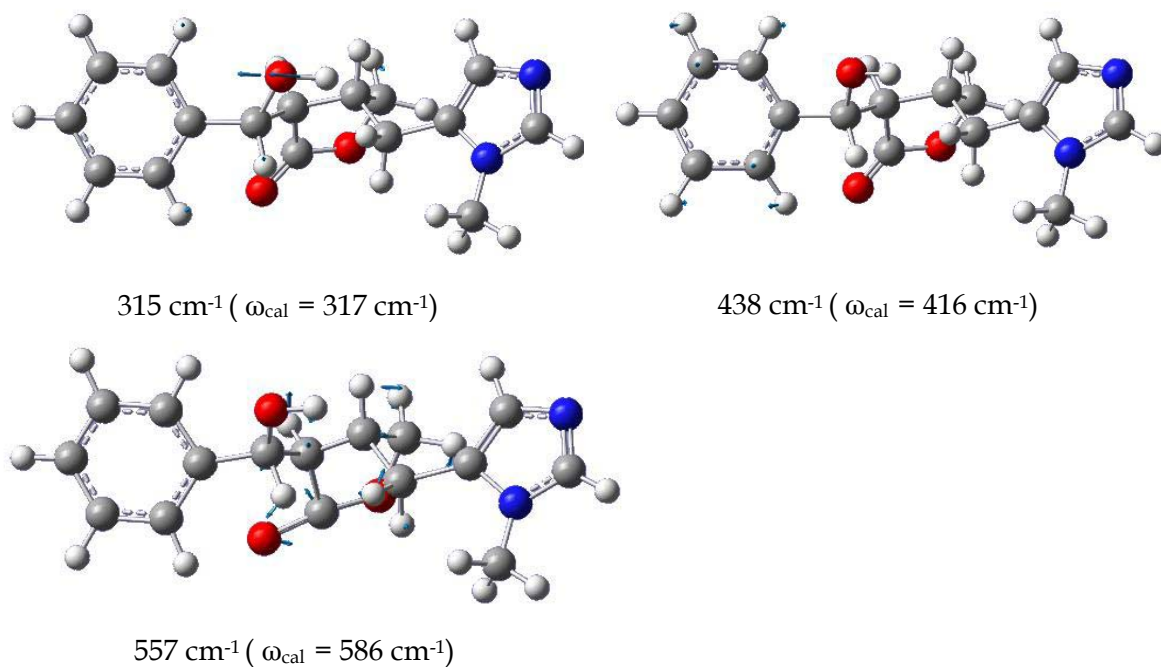


Figura 6.13: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 315, 438 e 557 cm^{-1} .

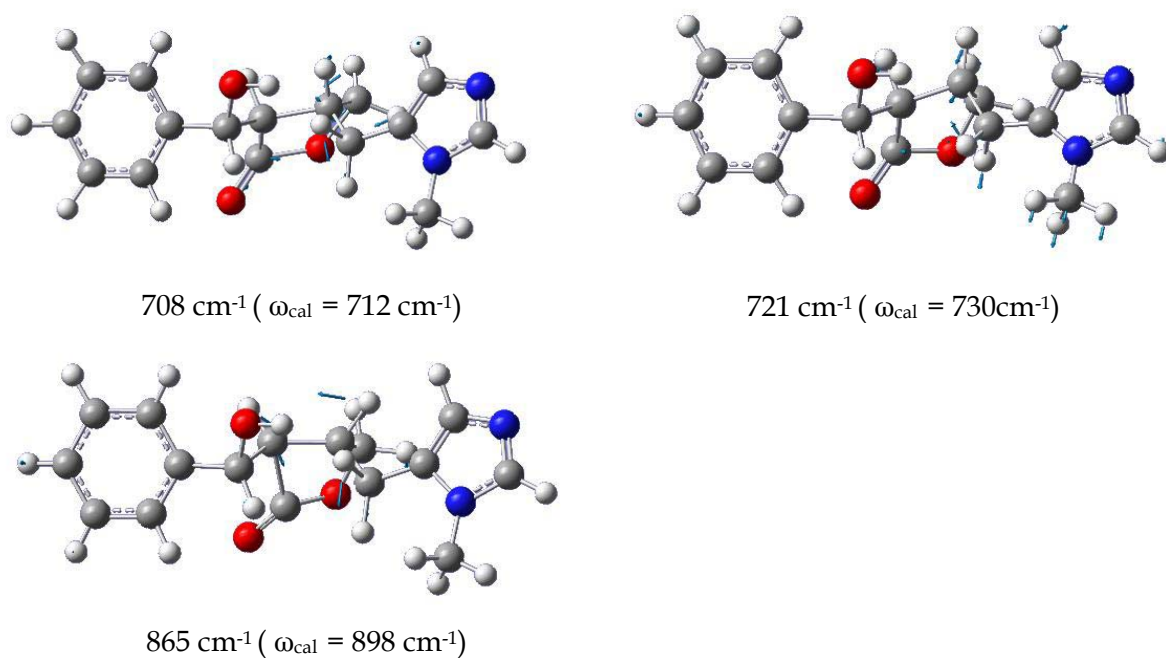


Figura 6.14: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 708, 721 e 865 cm^{-1} .

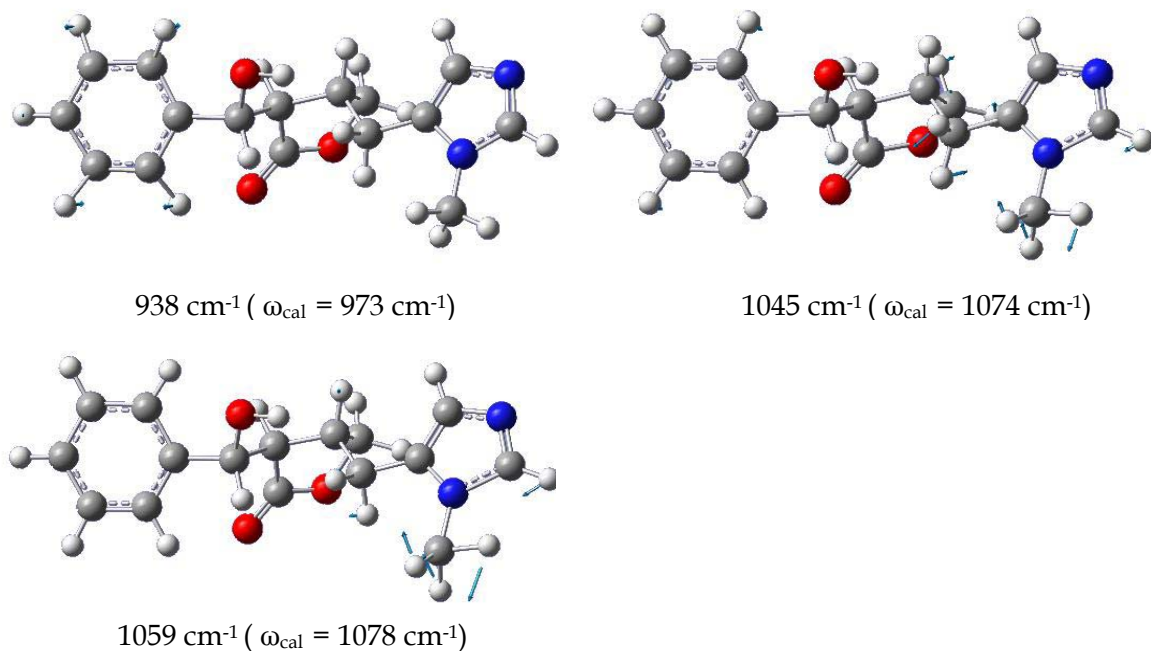
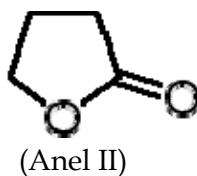


Figura 6.15: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 938, 1045 e 1059 cm^{-1} .

O modo em 315 cm^{-1} foi observado e classificado como um *wagging* do COH, wag (C13O14H). No modo em 438 cm^{-1} encontramos uma deformação fora do plano do anel benzênico, δ_{oop} (Ring I).

A banda que aparece em 557 cm^{-1} foi associada a uma deformação fora do plano do grupo γ -butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (Ring II), que denominaremos Anel II.



A banda observada em 708 cm^{-1} foi classificada como deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H), a uma deformação no plano do grupo γ -butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (Ring II), e ao *rocking* do CH_2 , r(C6H₂). A banda observada em 721 cm^{-1} foi classificada como uma deformação no plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (Ring III), ao estiramento simétrico do CN, ν_s

(C21N1), a uma deformação fora do plano do grupo γ - butyrolactone, $C_4H_6O_2$, δ_{oop} (*Ring II*), e ao *rocking* do CH_2 , $r(C6H_2)$.

Identificamos o modo em 865 cm^{-1} como deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C20H), *rocking* do CH_2 , $r(C6H_2)$, e deformação no plano do grupo γ - butyrolactone, $C_4H_6O_2$, δ_{ip} (*Ring II*).

As deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H), foram identificadas no modo em 938 cm^{-1} . Em 1045 cm^{-1} identificamos os *rockings* dos CH_2 e do CH_3 , $r(C6H_2)$, $r(C8H_2)$, $r(C21H_3)$, e os estiramentos simétricos do CC, CO e CN, $v_s(C7C8)$, $v_s(C10O9)$, $v_s(C2N1)$. O último pico de baixa intensidade da região espectral entre 200 e 1100 cm^{-1} encontra-se em 1059 cm^{-1} , e foi associado ao *rocking* do CH_3 , $r(C21H_3)$, e ao estiramento simétrico do CN, $v_s(C2N1)$.

Os picos de muito baixa intensidade são observados com números de onda 413, 447, 474, 538, 640, 751, 899, 914 e 971 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados, respectivamente, nas Figuras 6.16, 6.17 e 6.18.

Vamos iniciar nossa identificação com as bandas que encontram-se em 413 e 447 cm^{-1} . Estas bandas foram associadas a uma deformação da estrutura da molécula como um todo. A banda em 474 cm^{-1} foi caracterizada como uma deformação fora do plano do grupo γ - butyrolactone, $C_4H_6O_2$, δ_{oop} (*Ring II*), e a uma deformação no plano do grupo 1-Methylimidazole, $C_4N_2H_6$, δ_{ip} (*Ring III**), que denominaremos Anel III*. A vibração em 538 cm^{-1} foi identificada como uma deformação fora do plano do anel benzênico, δ_{oop} (*Ring I*), e a uma deformação no plano do grupo γ - butyrolactone, $C_4H_6O_2$, δ_{ip} (*Ring II*).



(Anel III*)

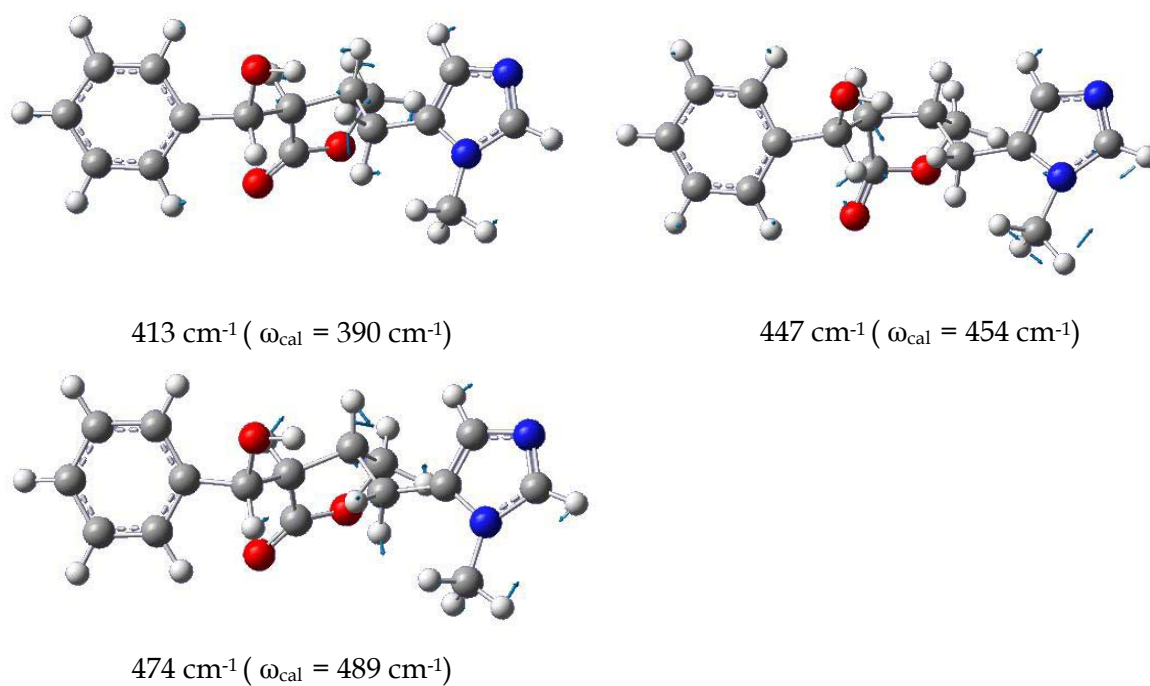


Figura 6.16: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 413, 447 e 474 cm^{-1} .

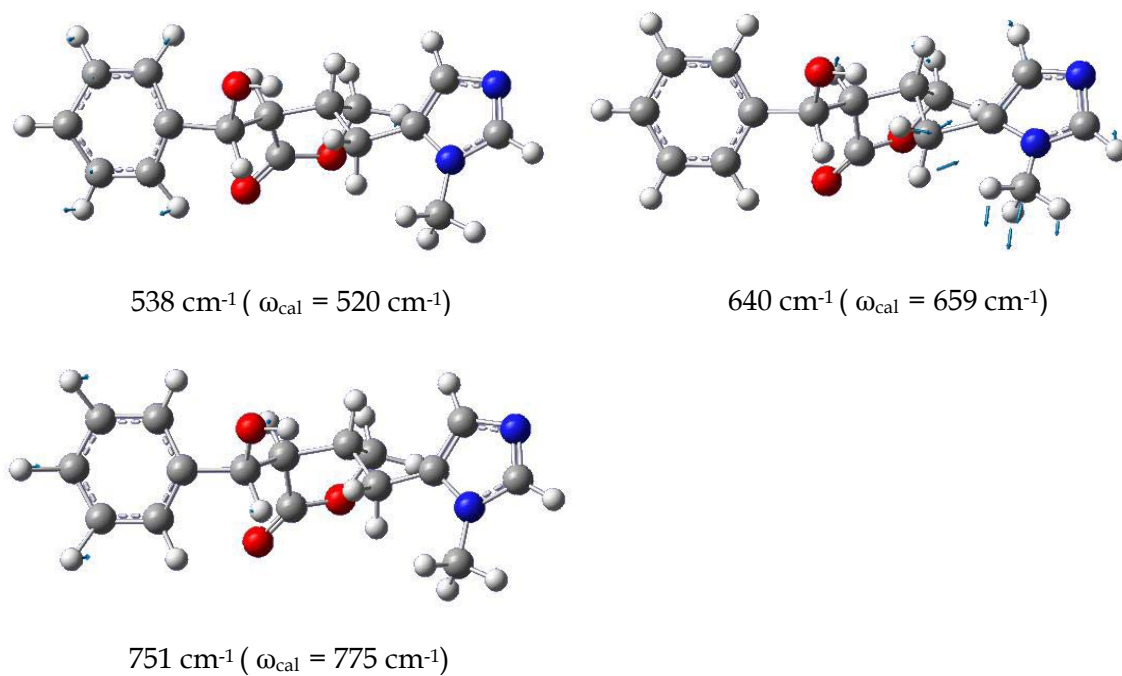


Figura 6.17: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 538, 640 e 751 cm^{-1} .

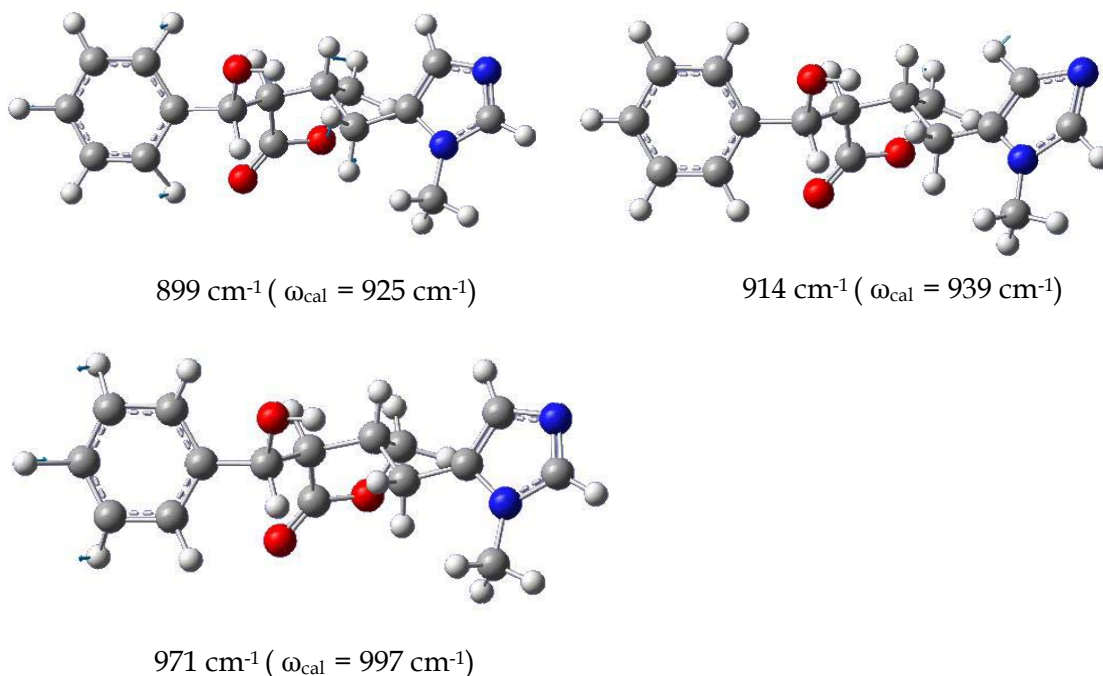


Figura 6.18: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 899, 914 e 971 cm^{-1} .

A banda de muito baixa intensidade em 640 cm^{-1} foi associada a uma deformação no plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (*Ring III*), a um estiramento simétrico do CN, ν_s (C21N1), a uma deformação fora do plano do grupo γ -butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (*Ring II*), e a um *wagging* do CH_2 , *wag* (C6H₂).

A banda em 751 cm^{-1} está associada a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H). A banda em 899 cm^{-1} foi caracterizada como deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C20H), *rockings* dos CH_2 , *r* (C6H₂), *r* (C8H₂), e deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H).

A banda de muito baixa intensidade em 914 cm^{-1} foi associada a uma deformação no plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (*Ring III*), aos *rockings* dos CH_2 e do CH_3 , *r* (C6H₂), *r* (C8H₂), *r* (C21H₃), e a deformação do CH, δ (C7H). A última banda de muito baixa intensidade localizada em 971 cm^{-1} foi associada a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H).

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

A Figura 6.19 apresenta o espectro FT-Raman da pilosina policristalina na região espectral entre 1100 e 1800 cm^{-1} . Os picos mais intensos são observados com número de onda de 1359 e 1603 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados na Figura 6.20.

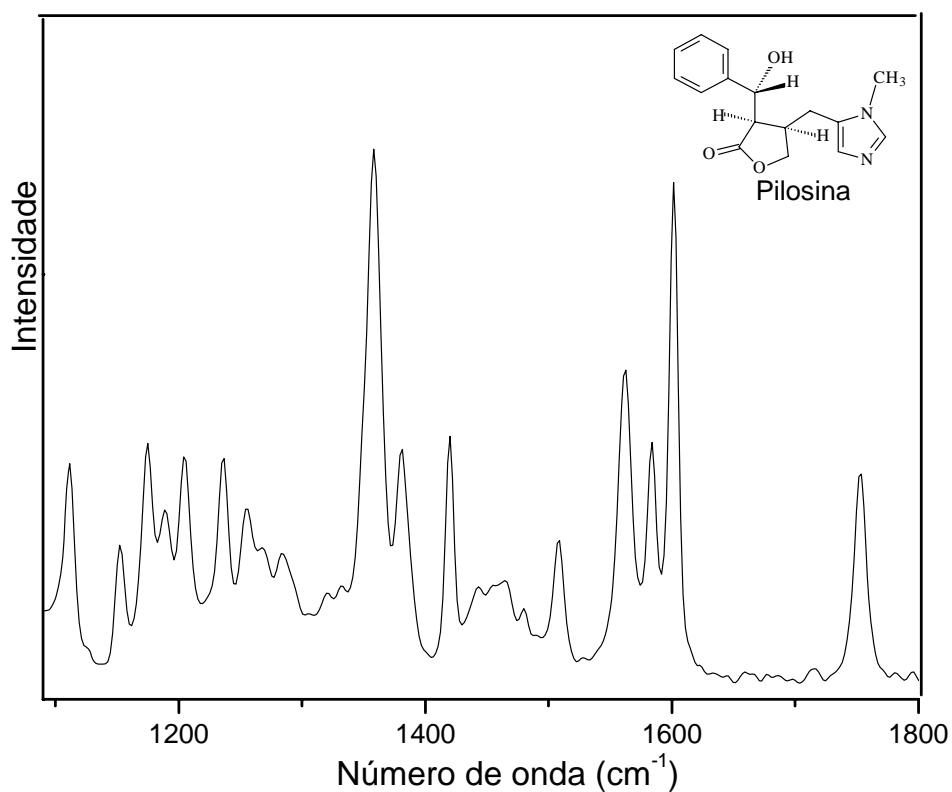


Figura 6.19: Espectro Raman por transformada de Fourier da pilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 1100 e 1800 cm^{-1} .

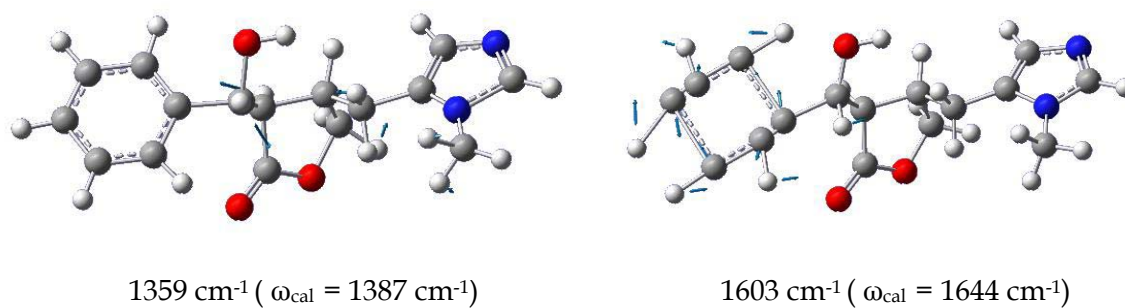


Figura 6.20: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1359 e 1603 cm^{-1} .

O pico em 1359 cm^{-1} foi classificado como *wagging* do CH_2 , *wag* (C8H_2), e deformações dos CH , δ (C11H), δ (C13H). O modo em 1603 cm^{-1} está associado aos estiramentos simétricos dos carbonos, ν_s (C15C20), ν_s (C15C16), ν_s (C17C18), ν_s (C18C19), e a deformações no plano dos CH , δ_{ip} (C20H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C16H).

Os picos de média intensidade são observados em 1112 , 1152 , 1174 , 1189 , 1204 , 1235 , 1256 , 1381 , 1420 , 1563 e 1582 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos a eles correspondentes, são apresentados nas Figuras 6.21 a 6.24.

O pico em 1112 cm^{-1} está associado ao *rocking* do CH_2 , r (C8H_2), a uma torção do CH_2 , τ (C6H_2), ao estiramento dos carbonos, ν_s (C7C11), e a uma deformação no plano dos CH , δ_{ip} (C2H), δ_{ip} (C4H). O modo em 1152 cm^{-1} foi identificado como uma deformação no plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (*Ring III*), aos *rockings* do CH_3 e do CH_2 , r (C21H_3), r (C8H_2), ao *wagging* do CH_2 , *wag* (C6H_2), e a deformações dos CH , δ (C7H), δ (C11H). O pico em 1174 cm^{-1} está associado a deformações no plano dos CH , δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), e a uma deformação do OH , δ (O14H).

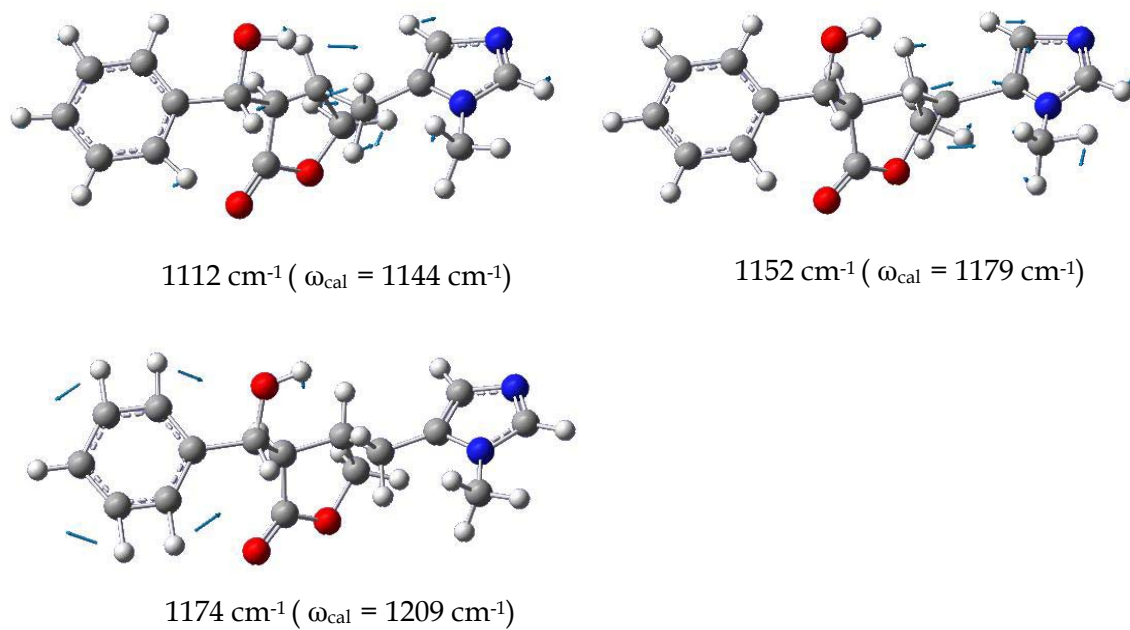


Figura 6.21: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1112, 1152 e 1174 cm^{-1} .

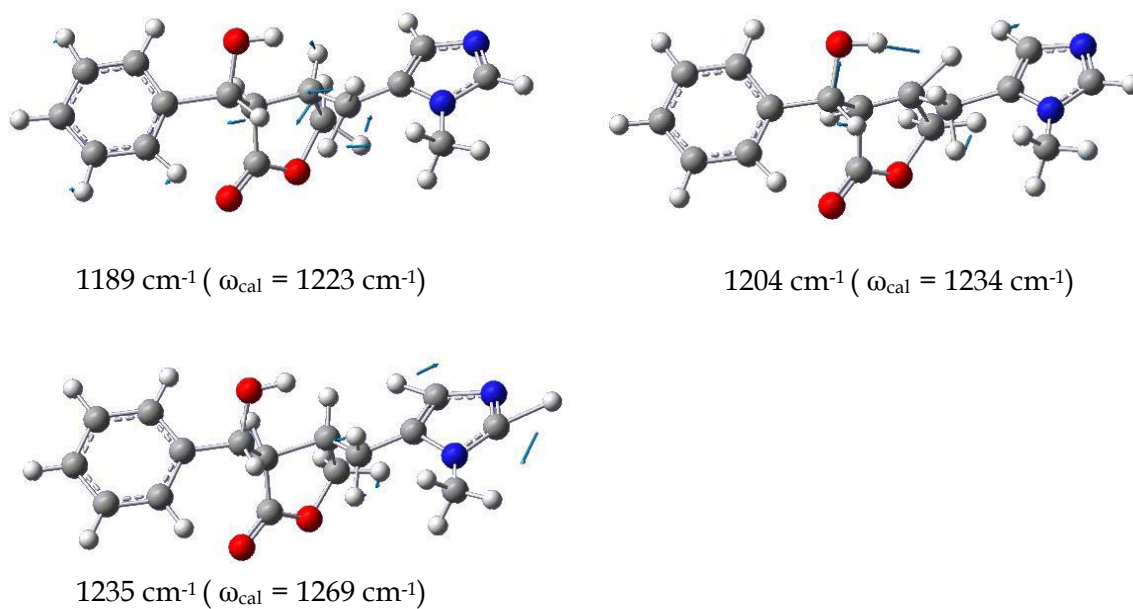
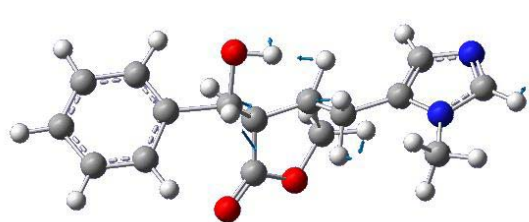
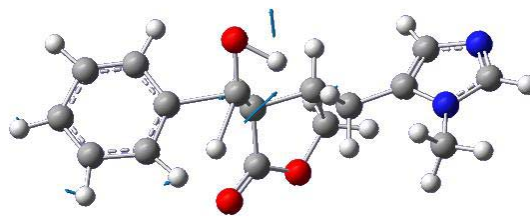


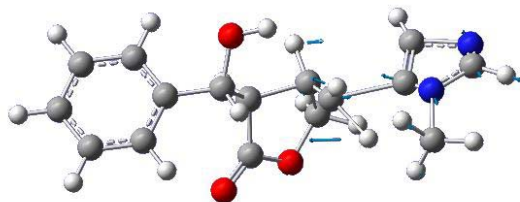
Figura 6.22: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1189, 1204 e 1235 cm^{-1} .



1256 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1284 \text{ cm}^{-1}$)

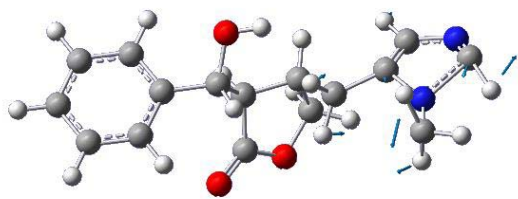


1381 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1424 \text{ cm}^{-1}$)

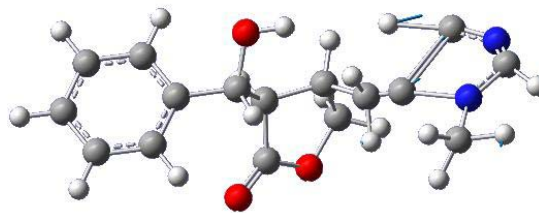


1420 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1439 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 6.23: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1256, 1381 e 1420 cm^{-1} .



1563 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1543 \text{ cm}^{-1}$)



1582 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1601 \text{ cm}^{-1}$)

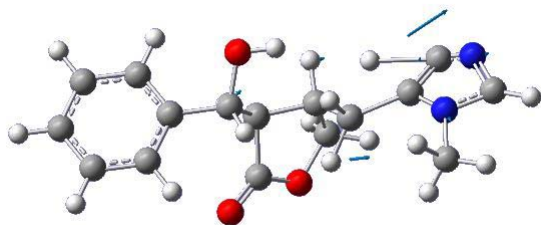
Figura 6.24: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1563 e 1582 cm^{-1} .

O modo em 1189 cm^{-1} foi associado a torções dos CH_2 , $\tau(\text{C6H}_2)$, $\tau(\text{C8H}_2)$, e a deformações dos CH, $\delta(\text{C7H})$, $\delta(\text{C11H})$, $\delta(\text{C13H})$. A banda em 1204 cm^{-1} foi identificada como uma torção do CH_2 , $\tau(\text{C8H}_2)$, e a deformações dos CH, $\delta(\text{C7H})$, $\delta(\text{C11H})$, $\delta(\text{C13H})$.

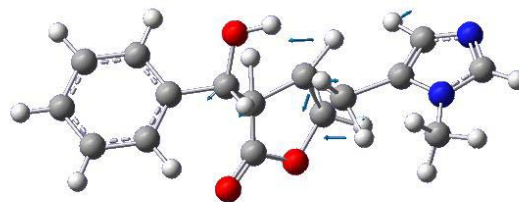
O pico em 1235 cm^{-1} foi associado a torções dos CH_2 , $\tau(\text{C6H}_2)$, $\tau(\text{C8H}_2)$, a deformação no plano dos CH, $\delta_{\text{ip}}(\text{C2H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C4H})$, e a deformação do CH, $\delta(\text{C11H})$. A banda em 1256 cm^{-1} foi identificada como oriunda de torções dos CH_2 , $\tau(\text{C6H}_2)$, $\tau(\text{C8H}_2)$, e deformações dos CH e do OH, $\delta(\text{C7H})$, $\delta(\text{C11H})$, $\delta(\text{C13H})$, $\delta(\text{O14H})$. O pico em 1381 cm^{-1} está associado a deformações do CH e do OH, $\delta(\text{C13H})$, $\delta(\text{O14H})$, e a um estiramento simétrico dos carbonos, $\nu_s(\text{C13C15})$.

O modo em 1420 cm^{-1} foi associado aos *wagging*s do CH_2 e do CH_3 , *wag*(C6H_2), *wag*(C21H_3), a deformações dos CH, $\delta(\text{C7H})$, $\delta(\text{C13H})$, e a estiramentos simétricos dos CN, $\nu_s(\text{C2N1})$, $\nu_s(\text{C2N3})$, $\nu_s(\text{C5N1})$. A banda em 1563 cm^{-1} foi identificada como oriunda de vibrações *scissorings* do CH_2 e do CH_3 , *sc*(C21H_3), *sc*(C8H_2), um *wagging* do CH_2 , *wag*(C6H_2), um estiramento do CN, $\nu(\text{C2N3})$, e uma deformação no plano do CH, $\delta_{\text{ip}}(\text{C2H})$. Finalmente, o último pico de média intensidade foi observado em 1582 cm^{-1} e está associado aos estiramentos simétricos dos carbonos, $\nu_s(\text{C4C5})$, $\nu_s(\text{C5C6})$, a deformações no plano dos CH, $\delta_{\text{ip}}(\text{C2H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C4H})$, e ao *rocking* do CH_3 , *r*(C21H_3).

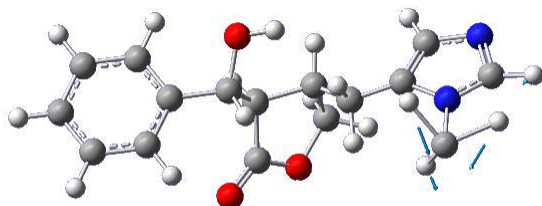
Os picos de baixa intensidade são observados em 1270, 1284, 1443, 1454, 1465 e 1508 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados, respectivamente, nas Figuras 6.25 e 6.26. O primeiro modo de baixa intensidade em 1270 cm^{-1} está associado a deformações dos CH, $\delta(\text{C4H})$, $\delta(\text{C7H})$, $\delta(\text{C11H})$, e aos estiramentos simétricos dos CN, $\nu_s(\text{C4N3})$, $\nu_s(\text{C21N1})$. O modo em 1284 cm^{-1} está associado a deformações dos CH, $\delta(\text{C7H})$, $\delta(\text{C11H})$, e as torções dos CH_2 , $\tau(\text{C6H}_2)$, $\tau(\text{C8H}_2)$. O pico em 1443 cm^{-1} está associado a um *wagging* do CH_3 , *wag*(C21H_3). A banda em 1454 cm^{-1} está associada aos *scissorings* do CH_2 e do CH_3 , *sc*(C21H_3), *sc*(C6H_2), a deformações no plano dos CH, $\delta_{\text{ip}}(\text{C16H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C17H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C18H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C19H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C20H})$, e a uma deformação do CH, $\delta(\text{C13H})$.



1270 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1310 \text{ cm}^{-1}$)

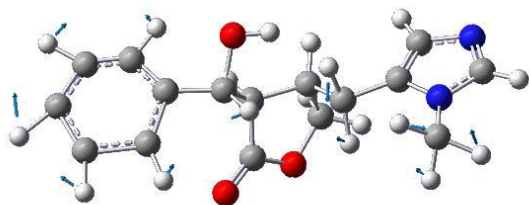


1284 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1323 \text{ cm}^{-1}$)

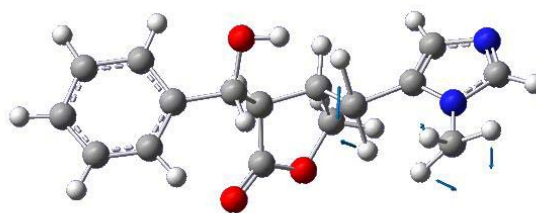


1443 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1469 \text{ cm}^{-1}$)

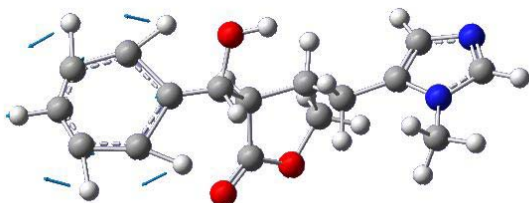
Figura 6.25: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1270, 1284 e 1443 cm^{-1} .



1454 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1496 \text{ cm}^{-1}$)



1465 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1503 \text{ cm}^{-1}$)



1508 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1541 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 6.26: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1454, 1465 e 1508 cm^{-1} .

O modo em 1465 cm^{-1} está associado aos *scissorings* do CH_2 e do CH_3 , $\text{sc}(\text{C}21\text{H}_3)$, $\text{sc}(\text{C}6\text{H}_2)$. O último pico de baixa intensidade em 1508 cm^{-1} está associado a deformações no plano dos CH, $\delta_{\text{ip}}(\text{C}16\text{H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C}17\text{H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C}19\text{H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C}20\text{H})$.

Os picos de muito baixa intensidade são observados em 1317 , 1330 e 1480 cm^{-1} e os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos, são apresentados na Figura 6.27. O primeiro pico de muito baixa intensidade em 1317 cm^{-1} está associado a um *wagging* do CH_2 , $\text{wag}(\text{C}6\text{H}_2)$, e a deformações dos CH, $\delta(\text{C}7\text{H})$, $\delta(\text{C}13\text{H})$. A banda que aparece em 1330 cm^{-1} está associada a deformações no plano dos CH, $\delta_{\text{ip}}(\text{C}16\text{H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C}17\text{H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C}18\text{H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C}19\text{H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C}20\text{H})$. O modo de muito baixa intensidade em 1480 cm^{-1} está associado aos *scissorings* do CH_2 e do CH_3 , $\text{sc}(\text{C}21\text{H}_3)$, $\text{sc}(\text{C}6\text{H}_2)$. Na região entre 1800 e 2800 cm^{-1} não foram observadas bandas adicionais.

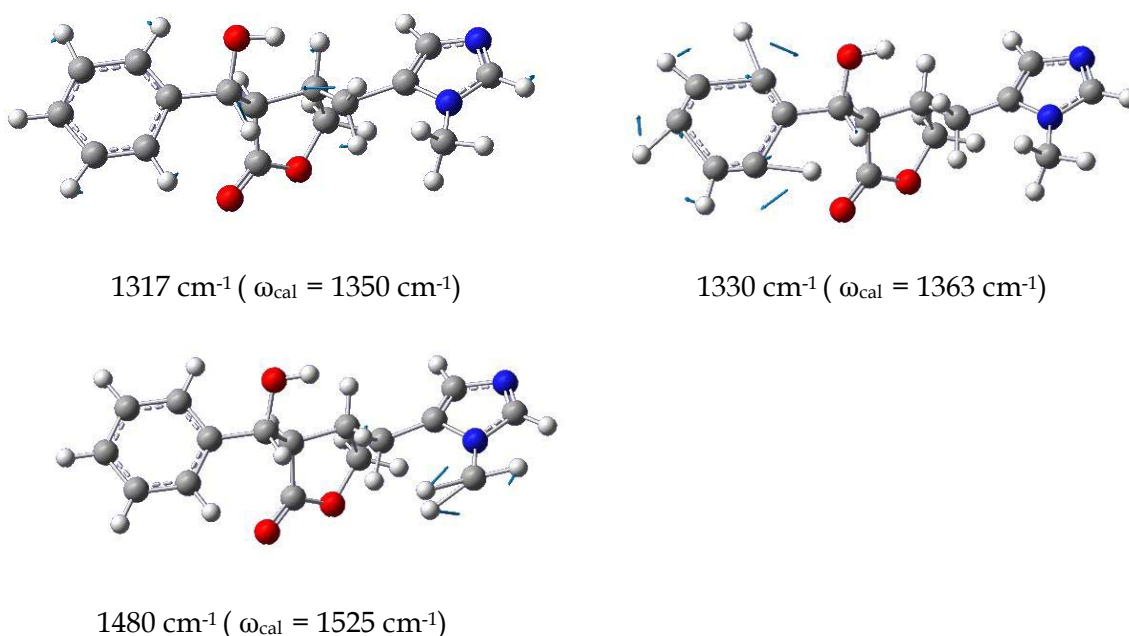


Figura 6.27: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1317 , 1330 e 1480 cm^{-1} .

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

Na Figura 6.28, apresentamos o espectro FT-Raman da pilosina na região entre 2800 e 3200 cm^{-1} . Quando se compara este espectro com outras estruturas nas quais ocorrem modos vibracionais nesta região (como os cristais de aminoácidos) percebe-se uma maior quantidade de bandas na pilosina, em parte devido ao fato de haver mais unidades CH, CH₂ e CH₃ neste último material. Uma banda bastante intensa é observada em 3063 cm^{-1} e está associada a um estiramento anti-simétrico do CH₃, ν_{as} (C21H₃). Os deslocamentos atômicos correspondentes a este modo, são apresentados na Figura 6.29.

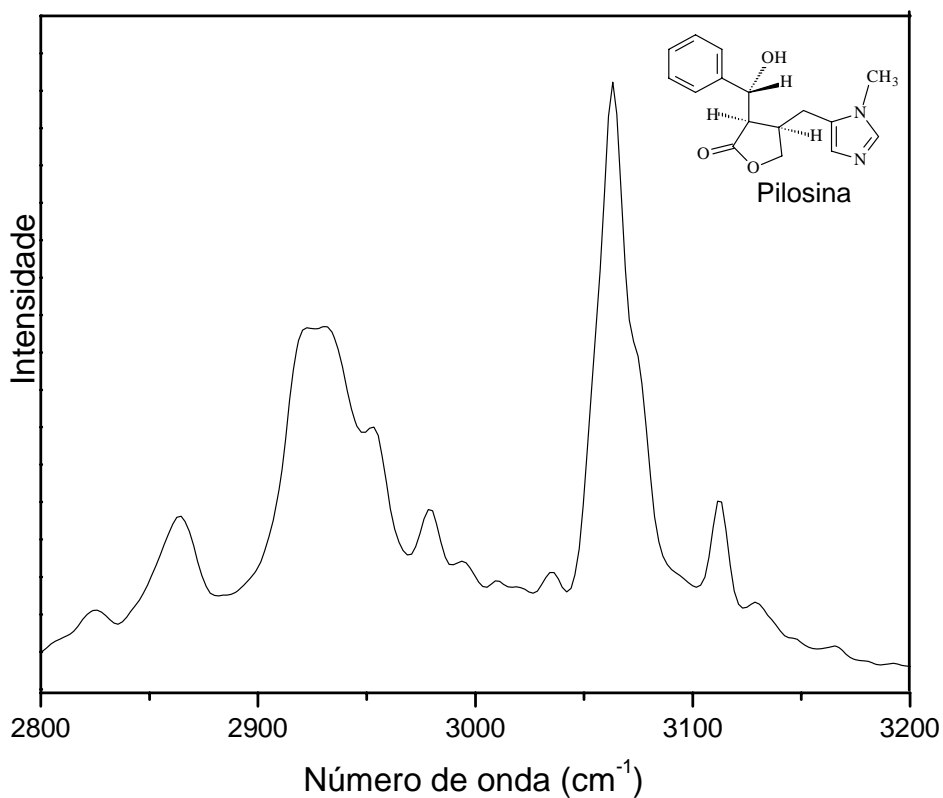
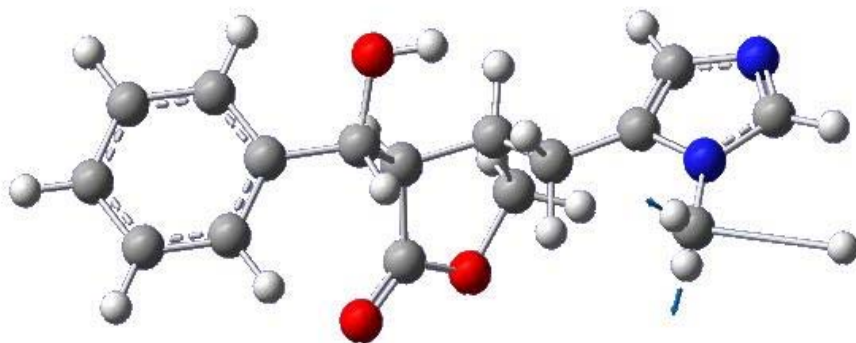


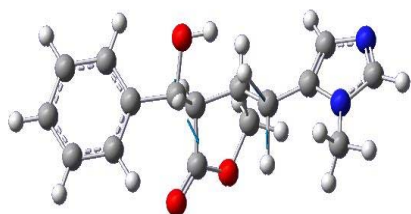
Figura 6.28: Espectro Raman por transformada de Fourier da pilosina policristalina à temperatura ambiente no intervalo entre 2800 e 3200 cm^{-1} .



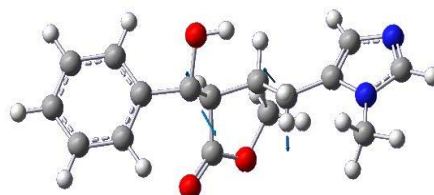
3063 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3153 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 6.29: Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 3063 cm^{-1} .

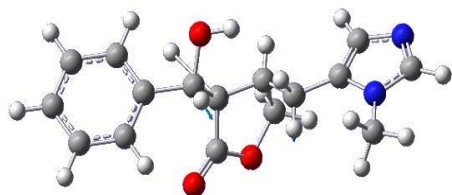
Observamos picos intensos em 2919, 2927 e 2954 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos, são apresentados na Figura 6.30.



2919 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3005 \text{ cm}^{-1}$)



2927 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3012 \text{ cm}^{-1}$)



2954 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3034 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 6.30: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2919, 2927 e 2954 cm^{-1} .

O pico em 2919 cm^{-1} foi associado a um estiramento simétrico do CH_2 , $\nu_s(\text{C6H}_2)$, e a estiramentos dos CH , $\nu(\text{C11H})$, $\nu(\text{C13H})$. O modo 2927 cm^{-1} foi classificado como um estiramento simétrico do CH_2 , $\nu_s(\text{C6H}_2)$, e estiramentos dos CH , $\nu(\text{C11H})$, $\nu(\text{C13H})$. O pico em 2954 cm^{-1} foi associado aos estiramentos simétricos dos CH , $\nu(\text{C7H})$, $\nu(\text{C11H})$, $\nu(\text{C13H})$, e a um estiramento anti-simétrico do CH_2 , $\nu_{as}(\text{C6H}_2)$. Os picos de média intensidade são observados em 2979 , 2998 , 3055 , 3112 e 3136 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados nas Figuras 6.31 e 6.32.

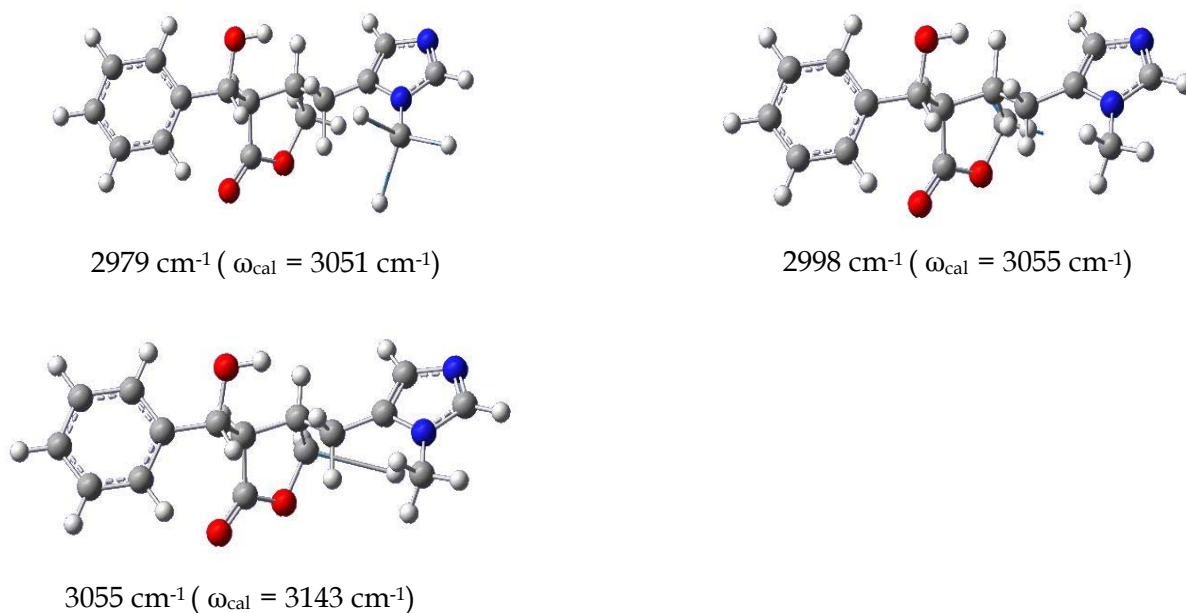


Figura 6.31: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2979 , 2998 e 3055 cm^{-1} .

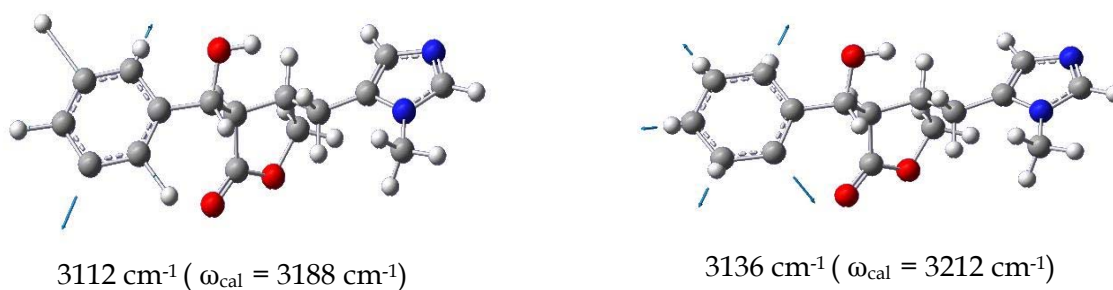


Figura 6.32: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 3112 e 3136 cm^{-1} .

O pico em 2979 cm^{-1} está associado a um estiramento simétrico do CH_3 , ν_s (C21H_3). O modo em 2998 cm^{-1} foi identificado como um estiramento simétrico do CH_2 , ν_s (C8H_2), a um estiramento anti-simétrico do CH_2 , ν_{as} (C6H_2), e a um estiramento do CH , ν (C7H). O pico em 3055 cm^{-1} está associado a um estiramento anti-simétrico do CH_2 , ν_{as} (C8H_2). O modo em 3112 cm^{-1} foi associado aos estiramentos anti-simétricos dos CH , ν_{as} (C16H), ν_{as} (C17H), ν_{as} (C18H), ν_{as} (C19H), ν_{as} (C20H), enquanto a banda em 3136 cm^{-1} foi identificada como originária de estiramentos simétricos dos CH , ν_s (C16H), ν_s (C17H), ν_s (C18H), ν_s (C19H), ν_s (C20H).

Os picos de baixa intensidade são observados em 2825, 2864 e 3166 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 3166 cm^{-1} são apresentados na Figura 6.33.

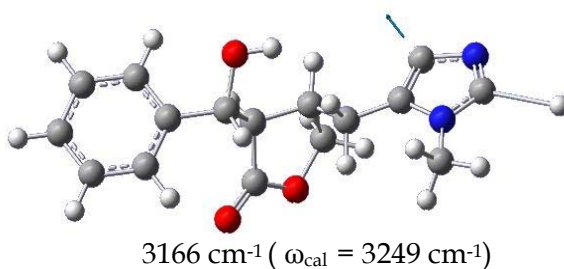


Figura 6.33: Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 3166 cm^{-1} .

Os modos em 2825 e 2864 cm^{-1} não foram identificados e o modo em 3166 cm^{-1} está associado aos estiramentos anti-simétricos dos CH , ν_{as} (C2H), ν_{as} (C4H). Uma banda de muito baixa intensidade é observada em 3031 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a este modo, são apresentados na Figura 6.34. Esta banda está associada a um estiramento anti-simétrico do CH_3 , ν_{as} (C21H_3).

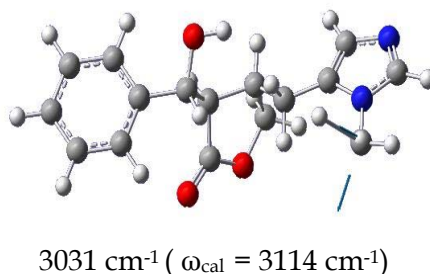


Figura 6.34: Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 3031 cm^{-1} .

6.3 Espectros FT-IR da Pilosina à Temperatura Ambiente

As medidas de absorção infravermelho foram feitas misturando-se o pó da pilosina com KBr, sendo que as mesmas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As medidas foram realizadas no mesmo intervalo das medidas da pilocarpina.HCl (350 a 3450 cm^{-1}) com precisão nas frequências dos modos em torno de 4 cm^{-1} . A Figura 6.35 mostra o espectro infravermelho por transformada de Fourier do pó da pilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 3450 cm^{-1} .

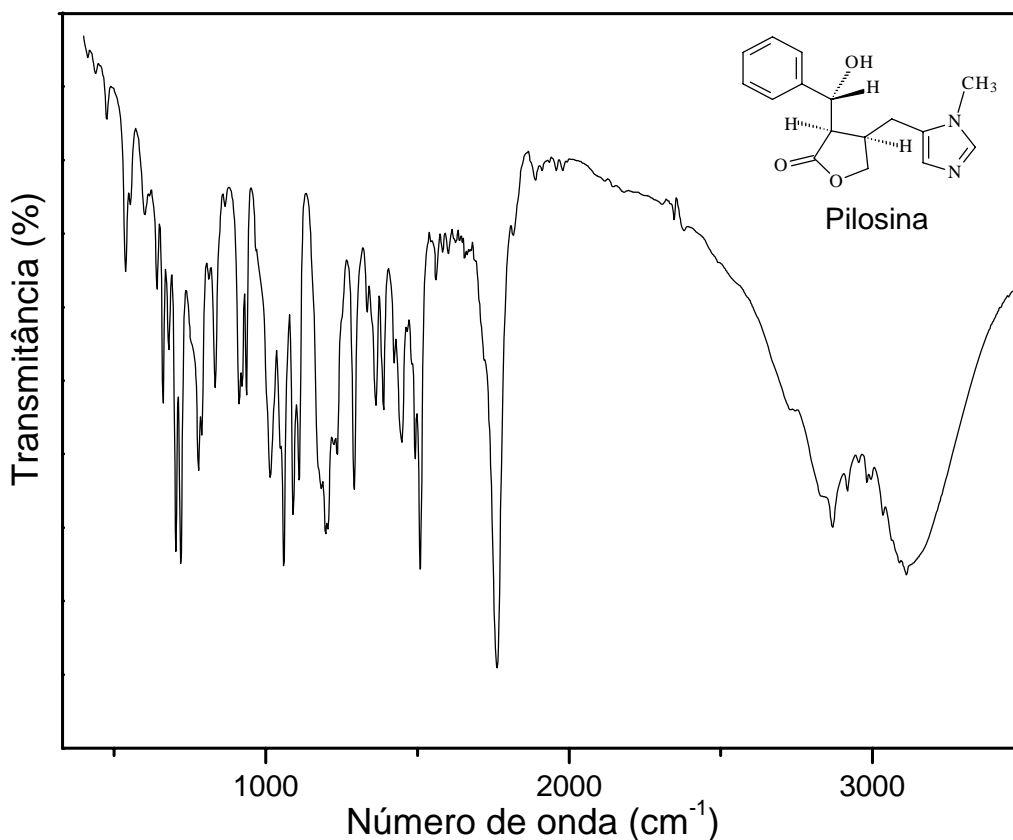


Figura 6.35: Espectro infravermelho por transformada de Fourier do pó da pilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 3450 cm^{-1} .

No espectro FT-IR apresentado na Figura 6.35 são encontradas as bandas com os seguintes números de onda: 413, 438, 458, 476, 537, 545, 599, 625, 642, 661, 680, 703, 720, 754, 784, 814, 833, 867, 911, 937, 1014, 1047, 1061, 1091, 1110, 1182, 1192, 1205, 1236, 1291, 1332, 1362, 1387, 1423, 1446, 1463, 1480, 1495, 1510, 1563, 1583, 1601, 1760, 2869 e 3111 cm^{-1} .

Um pico bastante intenso, que só aparece no espectro infravermelho, é observado com número de onda de 1760 cm^{-1} e está associado a um estiramento simétrico do CO, ν_s (C10O12). Os deslocamentos atômicos correspondentes a este modo são apresentados na Figura 6.36.

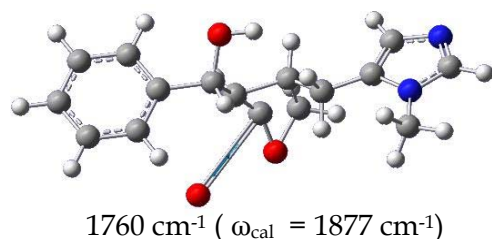


Figura 6.36: Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 1760 cm^{-1} .

Os picos intensos são observados com números de onda de 703, 720, 1061, 1291, 1510 e 3111 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos, são apresentados, respectivamente, nas Figuras 6.37 e 6.38.

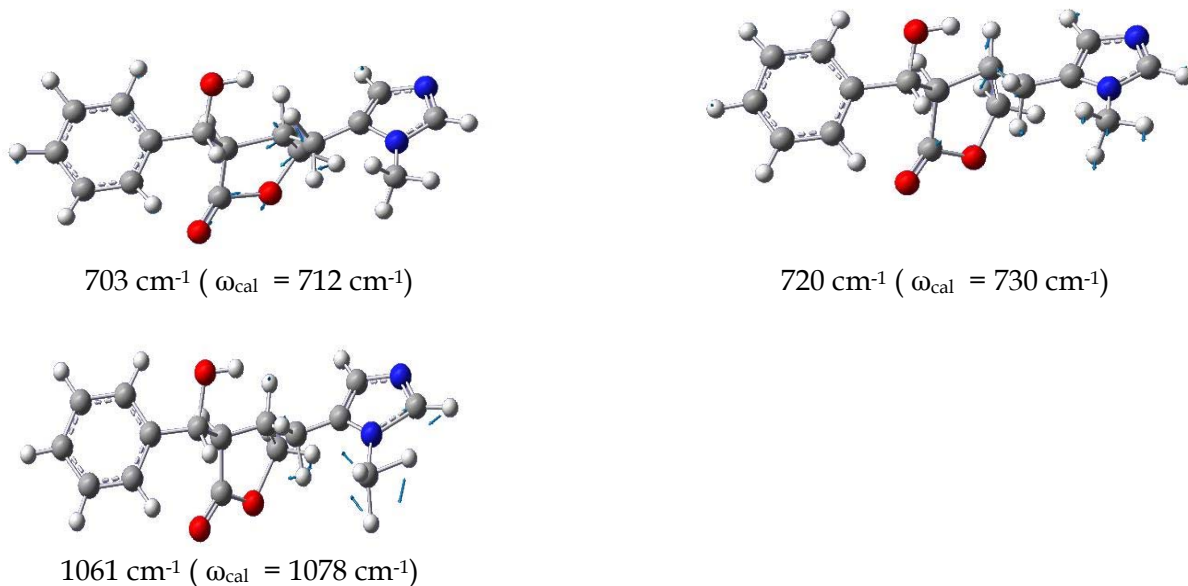


Figura 6.37: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 703, 720 e 1061 cm^{-1} .

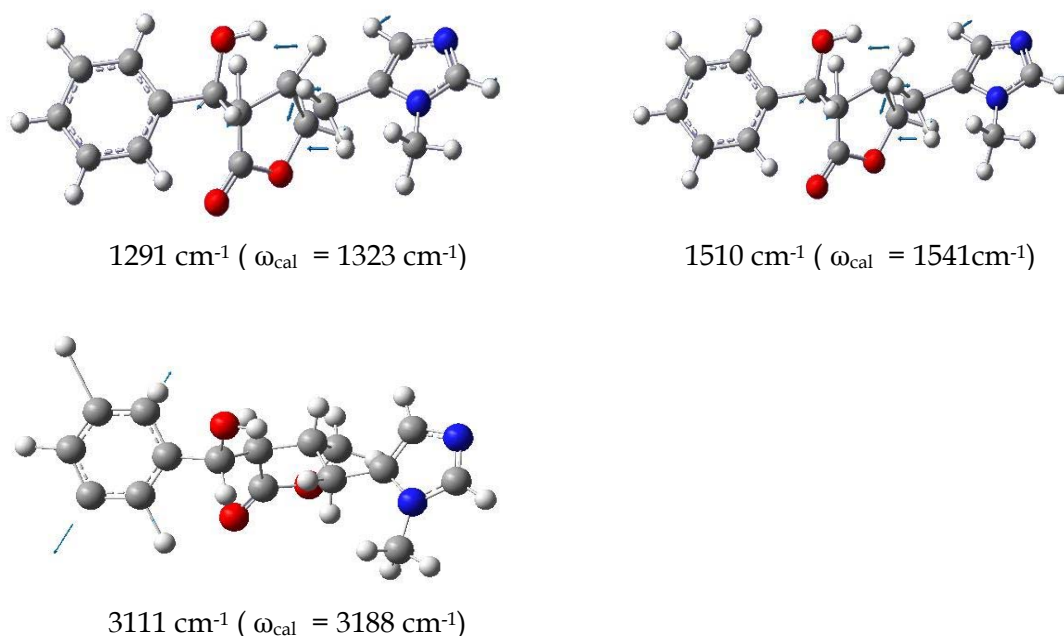
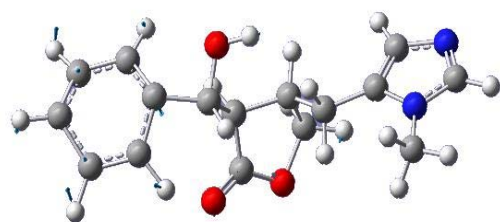


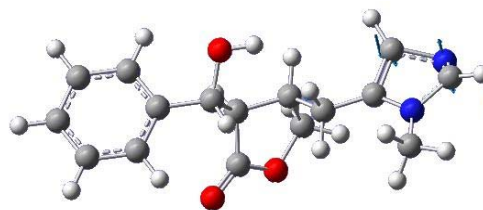
Figura 6.38: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1291, 1510 e 3111 cm^{-1} .

A banda em 703 cm^{-1} , intensa no infravermelho e de baixa intensidade no Raman, está associada a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H), a uma deformação no plano do grupo γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (Ring II), e ao *rocking* do CH_2 , r (C6H₂). O modo em 720 cm^{-1} , ativo tanto no Raman quanto no infravermelho, está associado a uma deformação no plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (Ring III), a um estiramento simétrico do CN, ν_s (C21N1), a uma deformação fora do plano do grupo γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (Ring II), e ao *rocking* do CH_2 , r (C6H₂). A banda em 1061 cm^{-1} , intensa no infravermelho e de baixa intensidade no Raman, está associada ao *rocking* do CH_3 , r (C21H₃), e ao estiramento simétrico do CN, ν_s (C2N1). O pico em 1291 cm^{-1} , ativo tanto no Raman quanto no infravermelho, está associado a torções dos CH_2 , τ (C6H₂), τ (C8H₂), e a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H). O pico em 1510 cm^{-1} , intenso no infravermelho e de baixa intensidade no Raman, está associado a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H). A banda em 3111 cm^{-1} , intensa no infravermelho e de média intensidade no Raman, está associada aos estiramentos anti-simétricos dos CH, ν_{as} (C16H), ν_{as} (C17H), ν_{as} (C18H), ν_{as} (C19H), ν_{as} (C20H).

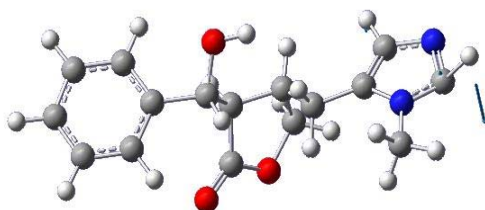
Os picos de média intensidade são observados com números de onda de 537, 661, 784, 833, 911, 937, 1014, 1091, 1110, 1192, 1205, 1362, 1387 e 1446 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados nas Figuras 6.39 a 6.43.



537 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 520 \text{ cm}^{-1}$)

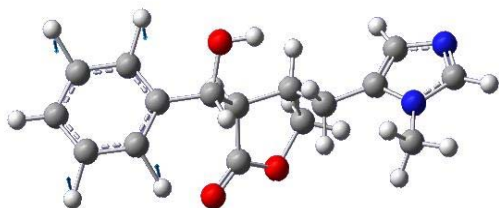


661 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 674 \text{ cm}^{-1}$)

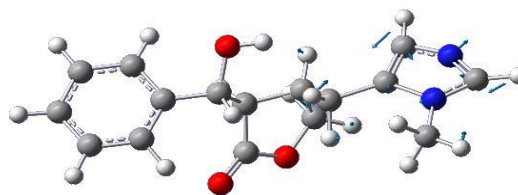


784 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 803 \text{ cm}^{-1}$)

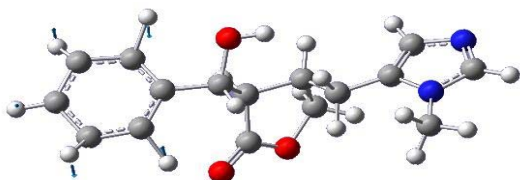
Figura 6.39: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 537, 661 e 784 cm^{-1} .



833 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 857 \text{ cm}^{-1}$)

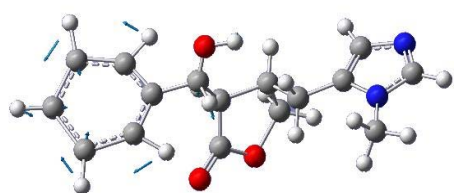


911 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 939 \text{ cm}^{-1}$)

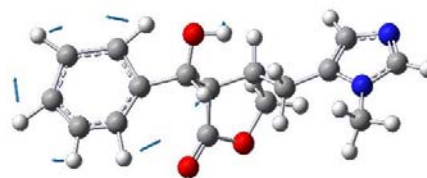


937 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 973 \text{ cm}^{-1}$)

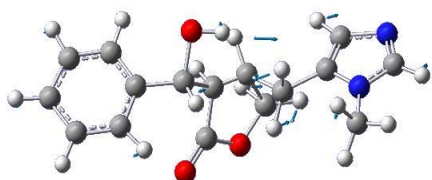
Figura 6.40: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 833, 911 e 937 cm^{-1} .



1014 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1054 \text{ cm}^{-1}$)

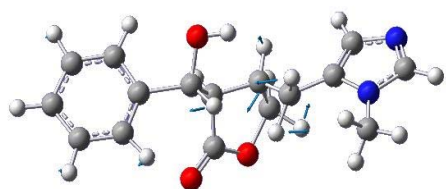


1091 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1112 \text{ cm}^{-1}$)

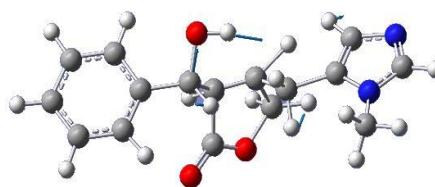


1110 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1144 \text{ cm}^{-1}$)

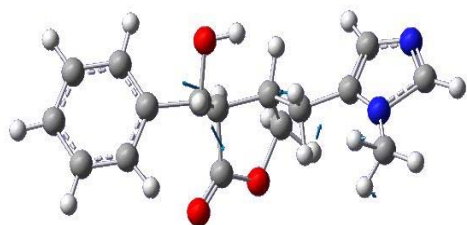
Figura 6.41: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1014, 1091 e 1110 cm^{-1} .



1192 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1223 \text{ cm}^{-1}$)

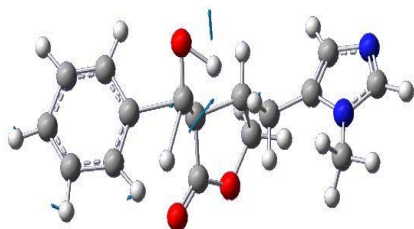


1205 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1234 \text{ cm}^{-1}$)

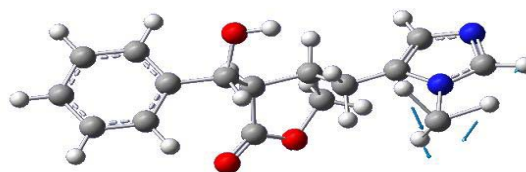


1362 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1387 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 6.42: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1192, 1205 e 1362 cm^{-1} .



1387 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1424 \text{ cm}^{-1}$)



1446 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1469 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 6.43: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1387 e 1446 cm^{-1} .

O pico em 537 cm^{-1} , de média intensidade no infravermelho e de muito baixa intensidade no Raman, está associado a uma deformação fora do plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{oop} (*Ring I*), e a uma deformação no plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (*Ring II*). A banda em 661 cm^{-1} , ativa no infravermelho e no Raman, está associada a uma deformação fora do plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{oop} (*Ring III*).

A banda em 784 cm^{-1} , intensa no Raman e de média intensidade no infravermelho, está associada a deformação fora do plano do CH, δ_{oop} (C2H). A banda em 833 cm^{-1} , que aparece apenas no infravermelho, está associada a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H). O modo em 911 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, foi identificado como uma deformação no plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (*Ring III*), *rockings* dos CH_2 e do CH_3 , r (C6H₂), r (C8H₂), r (C21H₃), e a uma deformação do CH, δ (C7H). O modo 937 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, foi classificado como deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H). A banda em 1014 cm^{-1} , que aparece apenas no infravermelho, está associada a uma deformação no plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (*Ring I*). O modo em 1091 cm^{-1} , que aparece apenas no infravermelho, está associado a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), a uma deformação do OH, δ (O14H), e a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H), δ (C13H). O modo em 1110 cm^{-1} , ativo tanto no Raman quanto no infravermelho, está associado ao *rocking* do CH_2 , r (C8H₂), a torção do CH_2 , τ (C6H₂), ao estiramento dos carbonos, ν (C7C11), e a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C2H), δ_{ip} (C4H). A banda em 1192 cm^{-1} , ativa no infravermelho e no Raman, está associada a torções dos CH_2 , τ (C6H₂), τ (C8H₂), e a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H), δ (C13H). O pico em 1205 cm^{-1} , de média intensidade no Raman e no infravermelho, está associado a torção do CH_2 , τ (C8H₂), e a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H), δ (C13H). A banda em 1362 , intensa no Raman e de média intensidade no infravermelho, está associada a um *wagging* do CH_2 , *wag* (C8H₂), e a deformações dos CH, δ (C11H), δ (C13H). O modo em 1387 cm^{-1} , ativo no Raman e no infravermelho, está associado a deformações do CH e do OH, δ (C13H), δ (O14H), e a um estiramento simétrico dos carbonos, ν_s (C13C15).

Finalmente, o modo em 1446 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman e de média intensidade no infravermelho, está associado ao *wagging* do CH_3 , *wag* ($\text{C}21\text{H}_3$).

Os picos de baixa intensidade são observados com números de onda de 476 , 642 , 680 , 754 , 1047 , 1480 , 1495 , 1563 e 2869 cm^{-1} , sendo que todos são ativos no Raman e no infravermelho, com exceção do modo em 1495 cm^{-1} , que é ativo apenas no infravermelho. Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos de baixa intensidade, exceto o modo em 2869 cm^{-1} , são apresentados, respectivamente, nas Figuras 6.44, 6.45 e 6.46.

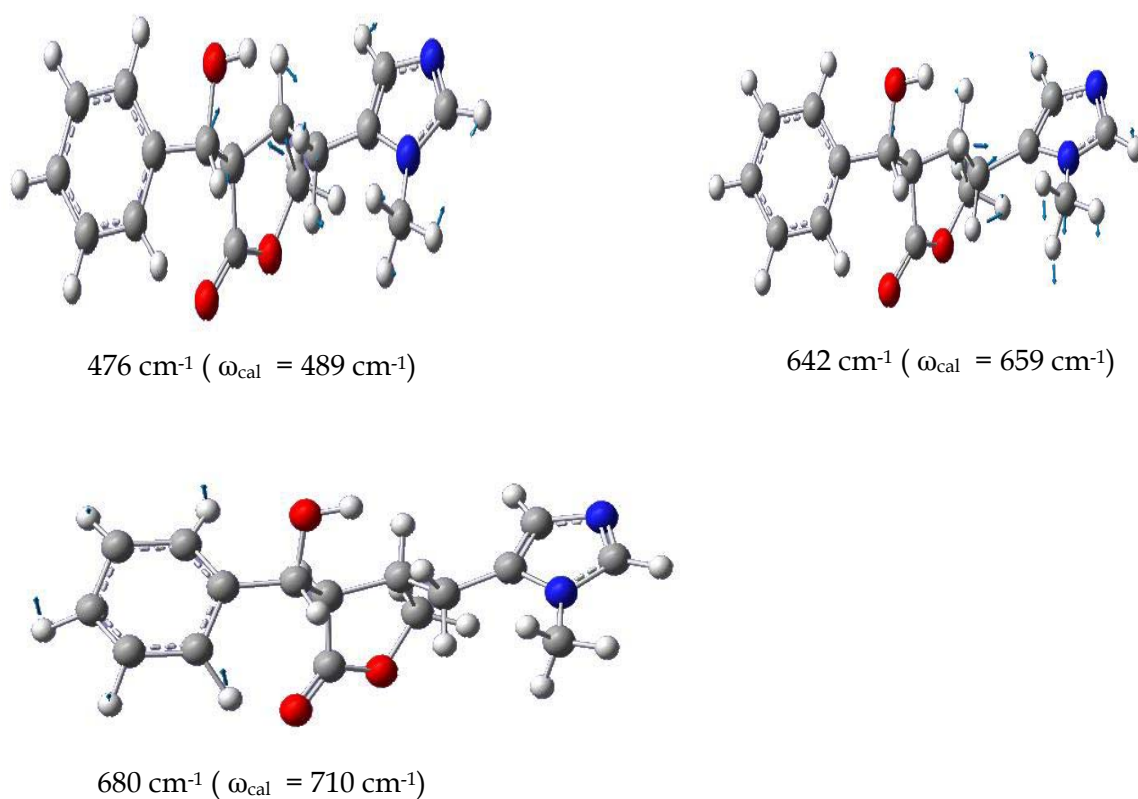
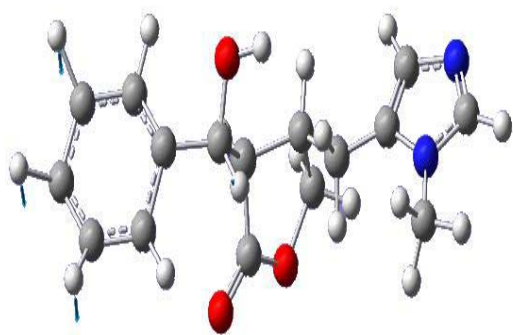
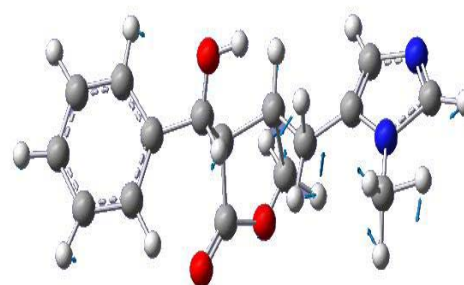


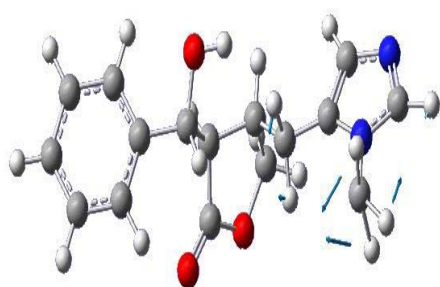
Figura 6.44: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 476 , 642 e 680 cm^{-1} .



754 cm⁻¹ ($\omega_{\text{cal}} = 775 \text{ cm}^{-1}$)

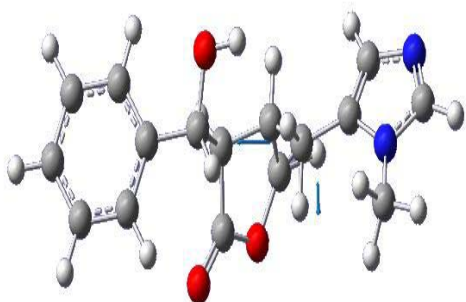


1047 cm⁻¹ ($\omega_{\text{cal}} = 1074 \text{ cm}^{-1}$)

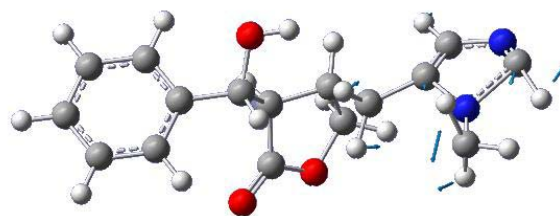


1480 cm⁻¹ ($\omega_{\text{cal}} = 1525 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 6.45: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 754, 1047 e 1480 cm⁻¹.



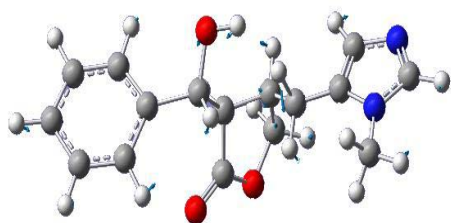
1495 cm⁻¹ ($\omega_{\text{cal}} = 1535 \text{ cm}^{-1}$)



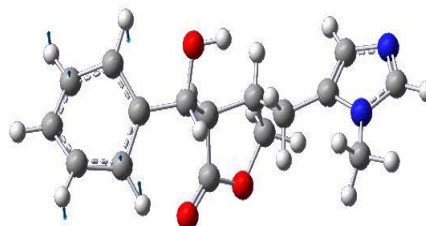
1563 cm⁻¹ ($\omega_{\text{cal}} = 1543 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 6.46: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1495 e 1563 cm⁻¹.

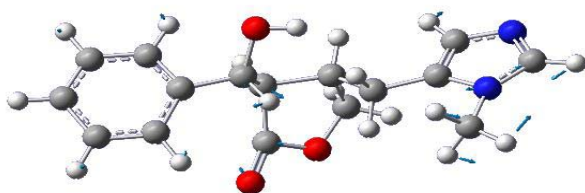
A banda em 476 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, está associada a uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (Ring II), e a uma deformação no plano do grupo 1-Methylimidazole, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6$, δ_{ip} (Ring III*). A banda em 642 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, está associada a uma deformação no plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (Ring III), a um estiramento simétrico do CN, $\nu_s(\text{C21N1})$, a uma deformação fora do plano do grupo γ -butirolactona $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (Ring II), e a um *wagging* do CH_2 , *wag* (C6H_2). O modo em 680 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, foi classificado como deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H). A banda em 754 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, está associada a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H). A banda em 1047 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, foi associada aos *rockings* do CH_2 e do CH_3 , *r* (C6H_2), *r* (C8H_2), *r* (C21H_3), e aos estiramentos simétricos dos carbonos e do CN, $\nu_s(\text{C7C8})$, $\nu_s(\text{C10O9})$, $\nu_s(\text{C2N1})$. A banda em 1480 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, está associada aos *scissorings* dos CH_2 e do CH_3 , *sc* (C21H_3), *sc* (C6H_2). A banda em 1495 cm^{-1} , ativa apenas no infravermelho, foi identificada como um *scissoring* do CH_2 , *sc* (C8H_2). O modo em 1563 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, foi classificado como *scissorings* do CH_2 e do CH_3 , *sc* (C21H_3), *sc* (C8H_2), *wagging* do CH_2 , *wag* (C6H_2), estiramento do CN, $\nu(\text{C2N3})$, e deformação no plano do CH, δ_{ip} (C2H). O último modo de baixa intensidade, tanto no Raman quanto no infravermelho, em 2869 cm^{-1} , não foi identificado. É possível que seja um modo de combinação ou um overtone. Os picos de muito baixa intensidade são observados com números de onda de 413, 438, 458, 545, 599, 625, 814, 867, 1182, 1236, 1332, 1423, 1463, 1583 e 1601 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos de muito baixa intensidade, são apresentados, respectivamente, nas Figuras 6.47, 6.48, 6.49, 6.50 e 6.51.



413 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 390 \text{ cm}^{-1}$)

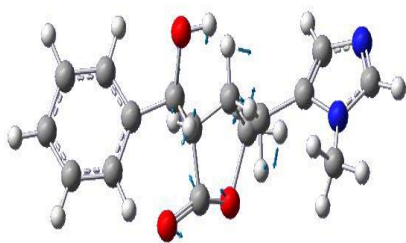


438 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 416 \text{ cm}^{-1}$)

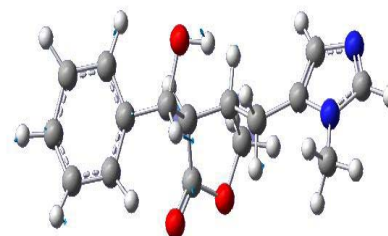


458 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 454 \text{ cm}^{-1}$)

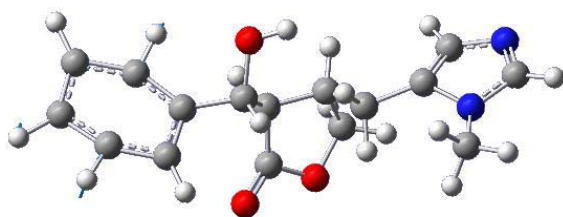
Figura 6.47: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 413, 438, 458 cm^{-1} .



545 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 586 \text{ cm}^{-1}$)



599 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 615 \text{ cm}^{-1}$)



625 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 636 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 6.48: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 545, 599, 625 cm^{-1} .

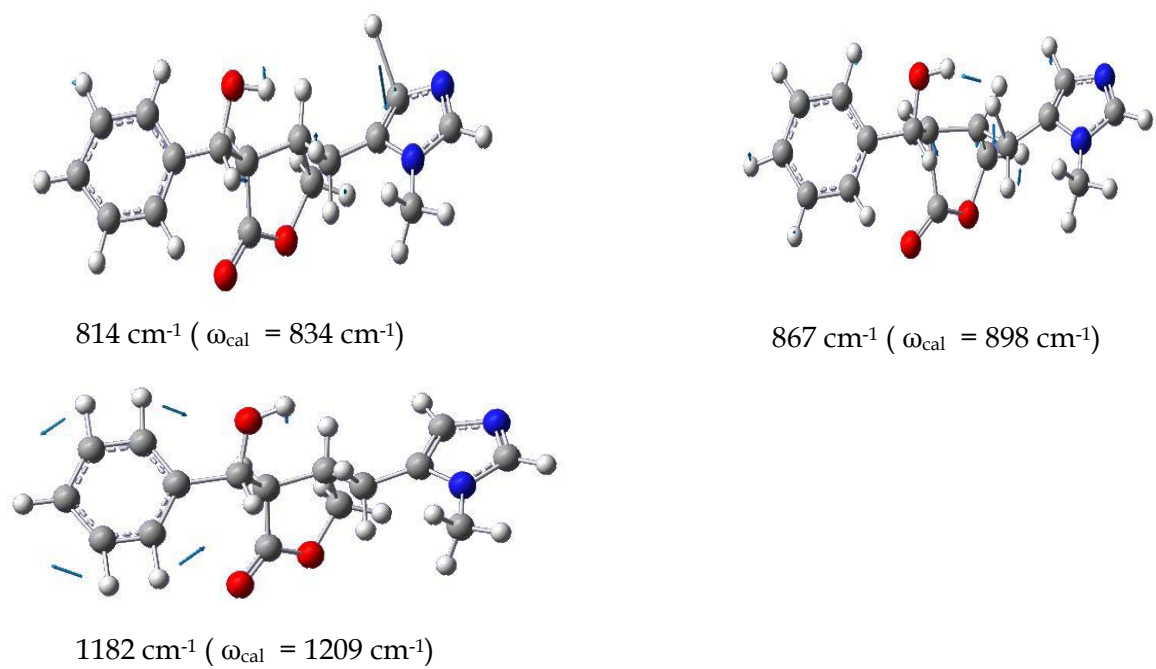


Figura 6.49: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 814, 867, 1182 cm^{-1} .

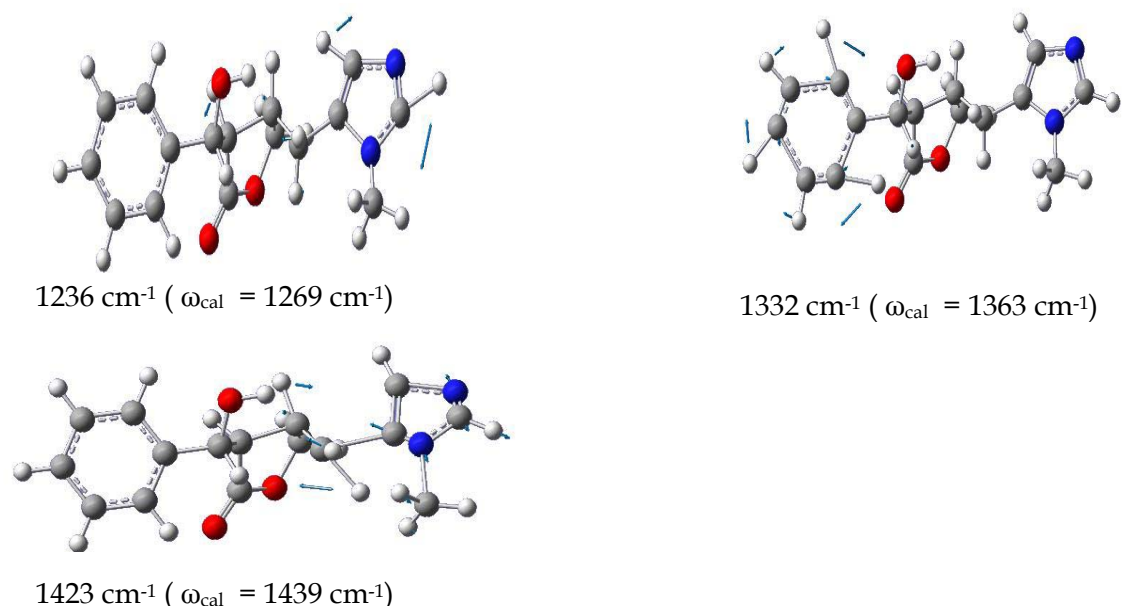


Figura 6.50: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1236, 1332, 1423 cm^{-1} .

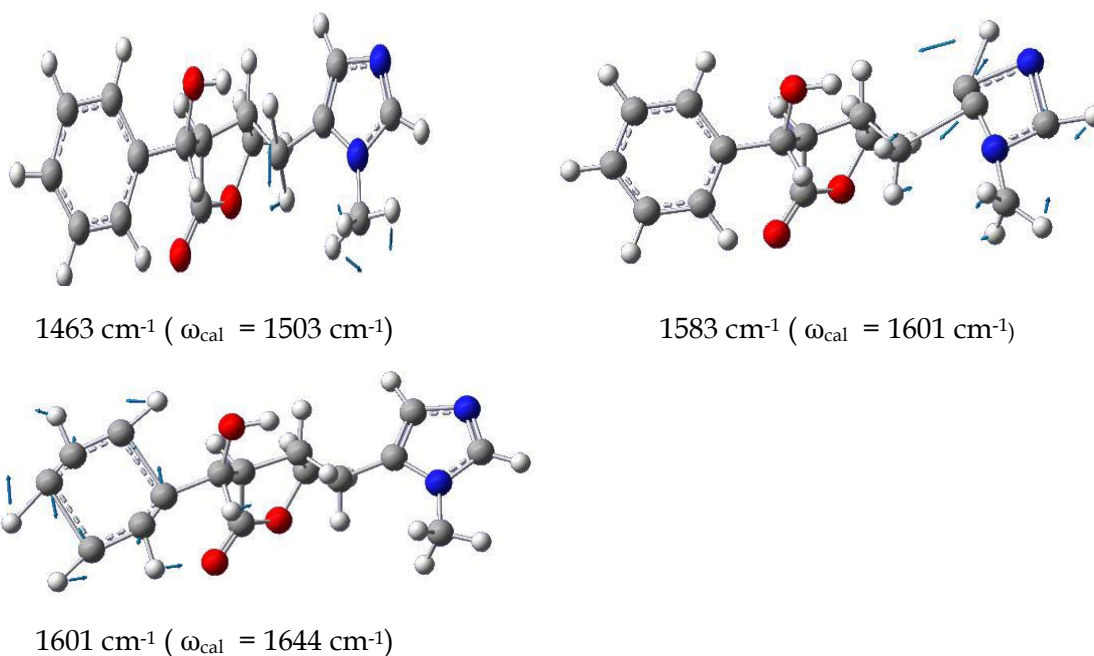


Figura 6.51: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1463, 1583 e 1601 cm^{-1} .

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

A banda de muito baixa intensidade em 625 cm^{-1} , também ativa apenas no infravermelho, está associada a uma deformação no plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (*Ring I*), e a uma deformação do CH, δ (C11H). A banda em 814 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, está associada a uma deformação fora do plano do CH, δ_{oop} (C4H). O modo em 867 cm^{-1} , ativo no Raman e no infravermelho, foi classificado como

deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C20H), *rocking* do CH₂, r (C6H₂), e deformação no plano do grupo γ -butirolactona, C₄H₆O₂, δ_{ip} (Ring II). A banda em 1182 cm⁻¹ está associada a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), e a uma deformação do OH, δ (O14H). A banda em 1236 cm⁻¹, de média intensidade no Raman, está associada a torções dos CH₂, τ (C6H₂), τ (C8H₂), a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C2H), δ_{ip} (C4H), e a uma deformação do CH, δ (C11H).

O pico em 1332 cm⁻¹, de muito baixa intensidade no Raman, está associado a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H). A banda em 1423 cm⁻¹, de média intensidade no Raman, está associada aos *wagging*s do CH₂ e do CH₃, wag (C21H₃), wag (C6H₂), a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C13H), e aos estiramentos simétricos dos CN, ν_s (C2N1), ν_s (C2N3), ν_s (C5N1). O modo em 1463 cm⁻¹, foi classificado como *scissorings* do CH₂ e do CH₃, sc (C21H₃), sc (C6H₂). A banda em 1583 cm⁻¹ está associada aos estiramentos simétricos dos carbonos, ν_s (C4C5), ν_s (C5C6), deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C2H), δ_{ip} (C4H), e um *rocking* do CH₃, r (C21H₃).

Finalmente a banda em 1601 cm⁻¹, intensa no Raman e de baixa intensidade no infravermelho, está associada aos estiramentos simétricos dos carbonos, ν_s (C15C20), ν_s (C15C16), ν_s (C17C18), ν_s (C18C19), e a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C20H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C16H). Um resumo dos resultados obtidos para os modos de vibração observados por espectroscopias FT-Raman e FT-IR à temperatura ambiente da pilosina encontra-se na Tabela 6.4.

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

Tabela 6.4: Freqüências calculadas (ω_{calc}), escalonadas por um fator de escala 0,9756 (ω_{scaled}) e experimentais ($\omega_{\text{FT-Raman}}$ e $\omega_{\text{FT-IR}}$) em cm^{-1} dos modos normais de vibração da pilosina observadas no Raman e infravermelho em $T = 300 \text{ K}$ com as respectivas identificações.

ω_{calc}	ω_{scaled}	$\omega_{\text{FT-Raman}}$	$\omega_{\text{FT-IR}}$	Identificação
26	25			$\delta_{\text{oop}}(\text{Ring I}) + \delta_{\text{oop}}(\text{Ring III}^*)$
40	39			$\delta_{\text{oop}}(\text{Ring I}) + \delta_{\text{oop}}(\text{Ring III}^*)$
48	47			$\delta(\text{all structure})$
78	76			$\delta(\text{all structure})$
83	81	91vs		$\delta(\text{all structure})$
112	109	108vs		$\delta(\text{all structure})$
116	113	130s		r (CH ₃)
139	136	152m		$\delta(\text{all structure})$
182	178	179m		$\delta(\text{all structure})$
190	185			$\delta(\text{all structure})$
208	203	204m		$\delta(\text{all structure})$
225	220	224m		$\delta(\text{all structure})$
243	237	238m		$\delta(\text{all structure})$
253	247			$\delta(\text{all structure})$
266	260	260m		$\delta(\text{O14H}) + r(\text{C6H}_2) + r(\text{C21H}_3)$
279	272			$\delta_{\text{oop}}(\text{Ring I}) + \delta(\text{O14H}) + r(\text{C6H}_2)$
317	309	315w		wag (C13O14H)
385	376			$\delta(\text{all structure})$
390	380	413vw	413vw	$\delta(\text{all structure})$
416	406	438w	438vw	$\delta_{\text{oop}}(\text{Ring I})$
454	443	447vw	458vw	$\delta(\text{all structure})$
489	477	474vw	476w	$\delta_{\text{oop}}(\text{Ring II}) + \delta_{\text{ip}}(\text{Ring III}^*)$
520	507	538vw	537m	$\delta_{\text{oop}}(\text{Ring I}) + \delta_{\text{ip}}(\text{Ring II})$
586	572	557w	545vw	$\delta_{\text{oop}}(\text{Ring II})$
615	600		599vw	$\delta_{\text{oop}}(\text{Ring I}) + \delta_{\text{oop}}(\text{Ring II})$
631	616	619m		$\delta_{\text{oop}}(\text{Ring III})$
633	618			$\delta_{\text{ip}}(\text{Ring I}) + \text{wag}(\text{C13O14H})$
636	620		625vw	$\delta_{\text{ip}}(\text{Ring I}) + \delta(\text{C11H})$
659	643	640vw	642w	$\delta_{\text{ip}}(\text{Ring III}) + \nu_{\text{s}}(\text{C21N1}) + \delta_{\text{oop}}(\text{Ring II}) + \text{wag}(\text{C6H}_2)$
674	658	659m	661m	$\delta_{\text{oop}}(\text{Ring III})$

ω_{calc}	ω_{scaled}	$\omega_{FT-Raman}$	ω_{FT-IR}	Identificação
710	693	681m	680w	δ_{oop} (C16H) + δ_{oop} (C17H) + δ_{oop} (C18H) + δ_{oop} (C19H) + δ_{oop} (C20H)
712	695	708w	703s	δ_{oop} (C16H) + δ_{oop} (C17H) + δ_{oop} (C18H) + δ_{oop} (C19H) + δ_{oop} (C20H) + δ_{ip} (Ring II) + r(C6H ₂)
730	712	721w	720s	δ_{ip} (Ring III) + ν_s (C21N1) + δ_{oop} (Ring II) + r (C6H ₂)
775	756	751vw	754w	δ_{oop} (C16H) + δ_{oop} (C17H) + δ_{oop} (C18H) + δ_{oop} (C19H) + δ_{oop} (C20H)
799	780			δ_{ip} (Ring III) + ν_s (C21N1) + δ_{oop} (C2H) + δ_{ip} (Ring II)
803	783	789s	784m	δ_{oop} (C2H)
834	814	813m	814vw	δ_{oop} (C4H)
840	820			δ_{oop} (C4H) + δ_{ip} (Ring II) + δ (O14H) + ν_s (C13C15)
857	836		833m	δ_{oop} (C16H) + δ_{oop} (C17H) + δ_{oop} (C19H) + δ_{oop} (C20H)
865	844			δ_{oop} (C16H) + δ_{oop} (C18H) + δ_{oop} (C19H) + δ_{oop} (C20H) + δ_{ip} (Ring II) + ν_s (C6C7)
898	876	865w	867vw	δ_{oop} (C16H) + δ_{oop} (C17H) + δ_{oop} (C18H) + δ_{oop} (C20H) + r (C6H ₂) + δ_{ip} (Ring II)
925	902	899vw		δ_{oop} (C16H) + δ_{oop} (C17H) + δ_{oop} (C18H) + δ_{oop} (C20H) + r (C6H ₂) + r (C8H ₂) + δ (C7H) + δ (C11H)
939	916	914vw	911m	δ_{ip} (Ring III) + r (C6H ₂) + r (C8H ₂) + r (C21H ₃) + δ (C7H)
942	919			δ_{oop} (C16H) + δ_{oop} (C17H) + δ_{oop} (C18H) + δ_{oop} (C19H) + δ_{oop} (C20H) + δ_{ip} (Ring II) + r (C6H ₂) + r (C8H ₂)
973	949	938w	937m	δ_{oop} (C16H) + δ_{oop} (C17H) + δ_{oop} (C18H) + δ_{oop} (C19H) + δ_{oop} (C20H)
982	958			δ_{ip} (Ring II) + r (C6H ₂)
997	973	971vw		δ_{oop} (C16H) + δ_{oop} (C17H) + δ_{oop} (C18H) + δ_{oop} (C19H) + δ_{oop} (C20H)
1014	989	986m		ν_s (C10O9) + ν_s (C6C7) + r (C8H ₂) + δ (C7H)
1019	994	1001vs		δ_{ip} (Ring I)
1054	1028		1014m	δ_{ip} (Ring I)
1062	1036	1031m		δ_{ip} (C16H) + δ_{ip} (C17H) + δ_{ip} (C18H) + δ_{ip} (C19H) + δ_{ip} (C20H) + ν_s (C13O14) + ν_s (C7C8) + ν_s (C10O9)
1074	1048	1045w	1047w	r (C21H ₃) + r (C6H ₂) + r (C8H ₂) + ν_s (C7C8) + ν_s (C10O9) + ν_s (C2N1)

ω_{calc}	ω_{scaled}	$\omega_{FT-Raman}$	ω_{FT-IR}	Identificação
1078	1052	1059w	1061s	r (C21H ₃) + v _s (C2N1)
1106	1079	1074m		v _s (C13O14) + v _s (C10O9) + r (C8H ₂) + τ (C6H ₂) +
1112	1085		1091m	δ (C7H) + δ (C11H) δ _{ip} (C16H) + δ _{ip} (C17H) + δ _{ip} (C18H) + δ _{ip} (C19H) + δ _{ip} (C20H) + δ (O14H) + δ (C7H) + δ (C11H) + δ (C13H)
1144	1116	1112m	1110m	r (C8H ₂) + τ (C6H ₂) + v (C7C11) + δ _{ip} (C2H; C4H)
1150	1122			r (C21H ₃)
1159	1131			v (C4N3) + δ _{ip} (C2H) + δ _{ip} (C4H) + δ (C7H) + δ (C11H) + wag (C6H ₂)
1165	1137			δ _{ip} (Ring III) + r (C8H ₂) + δ (C7H) + δ (C11H) + v (C10O9)
1179	1150	1152m		δ _{ip} (Ring III) + r (C21H ₃) + wag (C6H ₂) + δ (C7H) + δ (C11H) + r (C8H ₂)
1186	1157			δ _{ip} (C16H) + δ _{ip} (C17H) + δ _{ip} (C18H) + δ _{ip} (C19H) + δ _{ip} (C20H) + v (C1315) + δ (O14H)
1191	1162			δ _{ip} (C16H) + δ _{ip} (C17H) + δ _{ip} (C18H) + δ _{ip} (C19H) + δ _{ip} (C20H) + v (C1315) + δ (O14H)
1209	1180	1174m	1182vw	δ _{ip} (C16H) + δ _{ip} (C17H) + δ _{ip} (C19H) + δ _{ip} (C20H) + δ (O14H)
1223	1193	1189m	1192m	τ (C6H ₂) + τ (C8H ₂) + δ (C7H) + δ (C11H) + δ (C13H)
1234	1204	1204m	1205m	τ (C8H ₂) + δ (C7H) + δ (C11H) + δ (C13H)
1241	1211			τ (C6H ₂) + τ (C8H ₂) + δ (C7H) + δ (C11H) + δ (C13H) + δ (O14H)
1247	1217			τ (C6H ₂) + τ (C8H ₂) + δ (C7H) + δ (C11H) + δ (C13H) + δ (O14H) + δ _{ip} (C2H) + δ _{ip} (C4H)
1269	1238	1235m	1236vw	τ (C6H ₂) + τ (C8H ₂) + δ _{ip} (C2H) + δ _{ip} (C4H) + δ (C11H)
1284	1253	1256m		τ (C6H ₂) + τ (C8H ₂) + δ (C7H) + δ (C11H) + δ (C13H) + δ (O14H)
1310	1278	1270w		δ (C4H) + v _s (C4N3) + v _s (C21N1) + δ (C7H) + δ (C11H)
1323	1291	1284w	1291s	τ (C6H ₂) + τ (C8H ₂) + δ (C7H) + δ (C11H)
1350	1317	1317vw		wag (C6H ₂) + δ (C7H) + δ (C13H)
1356	1323			δ _{ip} (C16H) + δ _{ip} (C17H) + δ _{ip} (C19H) + δ _{ip} (C20H) + wag (C6H ₂) + δ (C7H) + δ (C11H) + δ (O14H)
1363	1330	1330vw	1332vw	δ _{ip} (C16H) + δ _{ip} (C17H) + δ _{ip} (C18H) + δ _{ip} (C19H) + δ _{ip} (C20H)

ω_{calc}	ω_{scaled}	$\omega_{FT-Raman}$	ω_{FT-IR}	Identificação
1381	1347			wag (C8H ₂) + δ (C7H) + δ (C11H) + δ (C13H) + r (C21H ₃)
1387	1353	1359s	1362m	wag (C8H ₂) + δ (C11H) + δ (C13H)
1398	1364			wag (C8H ₂) + δ (C7H) + δ (C11H) + δ (C13H) + δ (O14H)
1401	1367			wag (C6H ₂) + ν_s (C21N1) + δ (C7H) + δ (C11H)
1424	1389	1381m	1387m	δ (C13H) + δ (O14H) + ν_s (C13C15)
1439	1404	1420m	1423vw	wag (C21H ₃) + wag (C6H ₂) + δ (C7H) + δ (C13H) + ν_s (C2N1) + ν_s (C2N3) + ν_s (C5N1)
1469	1433	1443w	1446m	wag (C21H ₃)
1496	1459	1454w		sc (C21H ₃) + sc (C6H ₂) + δ_{ip} (C16H) + δ_{ip} (C17H) + δ_{ip} (C18H) + δ_{ip} (C19H) + δ_{ip} (C20H) + δ (C13H)
1497	1460			sc (C21H ₃) + sc (C6H ₂) + δ_{ip} (C16H) + δ_{ip} (C17H) + δ_{ip} (C18H) + δ_{ip} (C19H) + δ_{ip} (C20H) + δ (C13H)
1503	1466	1465w	1463vw	sc (C21H ₃) + sc (C6H ₂)
1525	1488	1480vw	1480w	sc (C21H ₃) + sc (C6H ₂)
1535	1498		1495w	sc (C8H ₂)
1541	1503	1508w	1510s	δ_{ip} (C16H) + δ_{ip} (C17H) + δ_{ip} (C19H) + δ_{ip} (C20H)
1543	1505	1563m	1563w	sc (C21H ₃) + sc (C8H ₂) + wag (C6H ₂) + ν (C2N3) + δ_{ip} (C2H)
1601	1562	1582m	1583vw	ν_s (C4C5; C5C6) + δ_{ip} (C2H; C4H) + r (C21H ₃)
1644	1604	1603s	1601vw	ν_s (C15C20) + ν_s (C15C16) + ν_s (C17C18) + ν_s (C18C19) + δ_{ip} (C20H) + δ_{ip} (C19H) + δ_{ip} (C18H) + δ_{ip} (C17H) + δ_{ip} (C16H)
1664	1623			ν_s (C17C18) + ν_s (C19C20) + δ_{ip} (C20H) + δ_{ip} (C16H) + δ_{ip} (C17H)
1877	1831		1760vs	ν_s (C10O12)
		2825w		
		2864w	2869w	
3005	2932	2919s		ν_s (C6H ₂) + ν (C11H) + ν (C13H)
3012	2939	2927s		ν_s (C6H ₂) + ν (C11H) + ν (C13H)
3034	2960	2954s		ν (C7H) + ν (C11H) + ν (C13H) + ν_{as} (C6H ₂)
3040	2966			ν_{as} (C6H ₂) + ν_{as} (C8H ₂) + ν_s (C21H ₃) + ν (C7H) + ν (C11H) + ν (C13H)
3051	2977	2979m		ν_s (C21H ₃)
3055	2980	2998m		ν_s (C8H ₂) + ν_{as} (C6H ₂) + ν (C7H)

ω_{calc}	ω_{scaled}	$\omega_{FT-Raman}$	ω_{FT-IR}	Identificação
3098	3022			ν (C7H) + ν_s (C8H ₂) + ν_{as} (C6H ₂)
3114	3038	3031vw		ν_{as} (C21H ₃)
3143	3066	3055m		ν_{as} (C8H ₂)
3153	3076	3063vs		ν_{as} (C21H ₃)
3178	3100			ν_{as} (C16H) + ν_{as} (C17H) + ν_{as} (C18H) + ν_{as} (C19H) + ν_{as} (C20H)
3188	3110	3112m	3111s	ν_{as} (C16H) + ν_{as} (C17H) + ν_{as} (C18H) + ν_{as} (C19H) + ν_{as} (C20H)
3199	3121			ν_{as} (C16H) + ν_{as} (C17H) + ν_{as} (C18H) + ν_{as} (C19H) + ν_{as} C20H)
3209	3131			ν_{as} (C16H) + ν_{as} (C17H) + ν_{as} (C19H) + ν_{as} (C20H)
3212	3134	3136m		ν_s (C16H) + ν_s (C17H) + ν_s (C18H) + ν_s (C19H) + ν_s (C20H)
3249	3170	3166w		ν_{as} (C2H) + ν_{as} (C4H)
3252	3173			ν_s (C2H) + ν_s (C4H)
3826	3733			ν (O14H)

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

Capítulo 7

Espectroscopias FT-Raman e FT-IR da Epiisopilosina

7.1 Objetivos

Neste capítulo é apresentada a classificação dos modos normais de vibração, bem como a identificação desses modos através de cálculos de primeiros princípios.

7.2 Espectros FT-Raman da Epiisopilosina à Temperatura Ambiente

A Figura 7.1 apresenta o espectro FT-Raman do pó da epiisopilosina na região espectral entre 0 e 3500 cm^{-1} à temperatura ambiente. Como no espectro da pilosina, nesta mesma região espectral, observam-se duas grandes regiões bastante distintas, uma até aproximadamente 1700 cm^{-1} e uma outra em torno de 3000 cm^{-1} . Nas subseções seguintes faz-se uma descrição detalhada destas regiões espectrais, separadas em menores regiões para facilitar a discussão.

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

A Figura 7.2 apresenta o espectro FT-Raman do pó da epiisopilosina na região espectral entre 60 e 200 cm^{-1} . A região entre 60 e 200 cm^{-1} , como já foi dito anteriormente, pode ser classificada genericamente como a região dos modos externos, que compreenderiam modos translacionais e modos libracionais. Nesta região estão as bandas com os seguintes números de onda: 83 , 105 , 128 , 167 e 180 cm^{-1} .

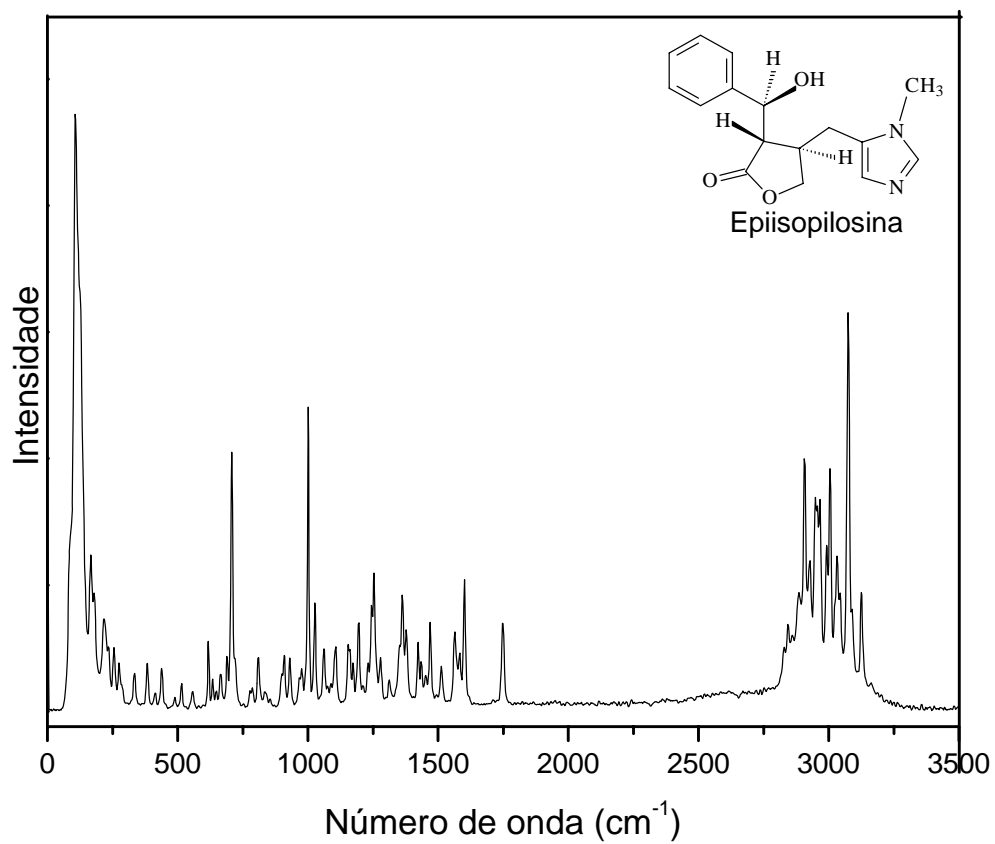


Figura 7.1: Espectro Raman por transformada de Fourier da episipilosina policristalina à temperatura ambiente no intervalo entre 0 e 3500 cm^{-1} .

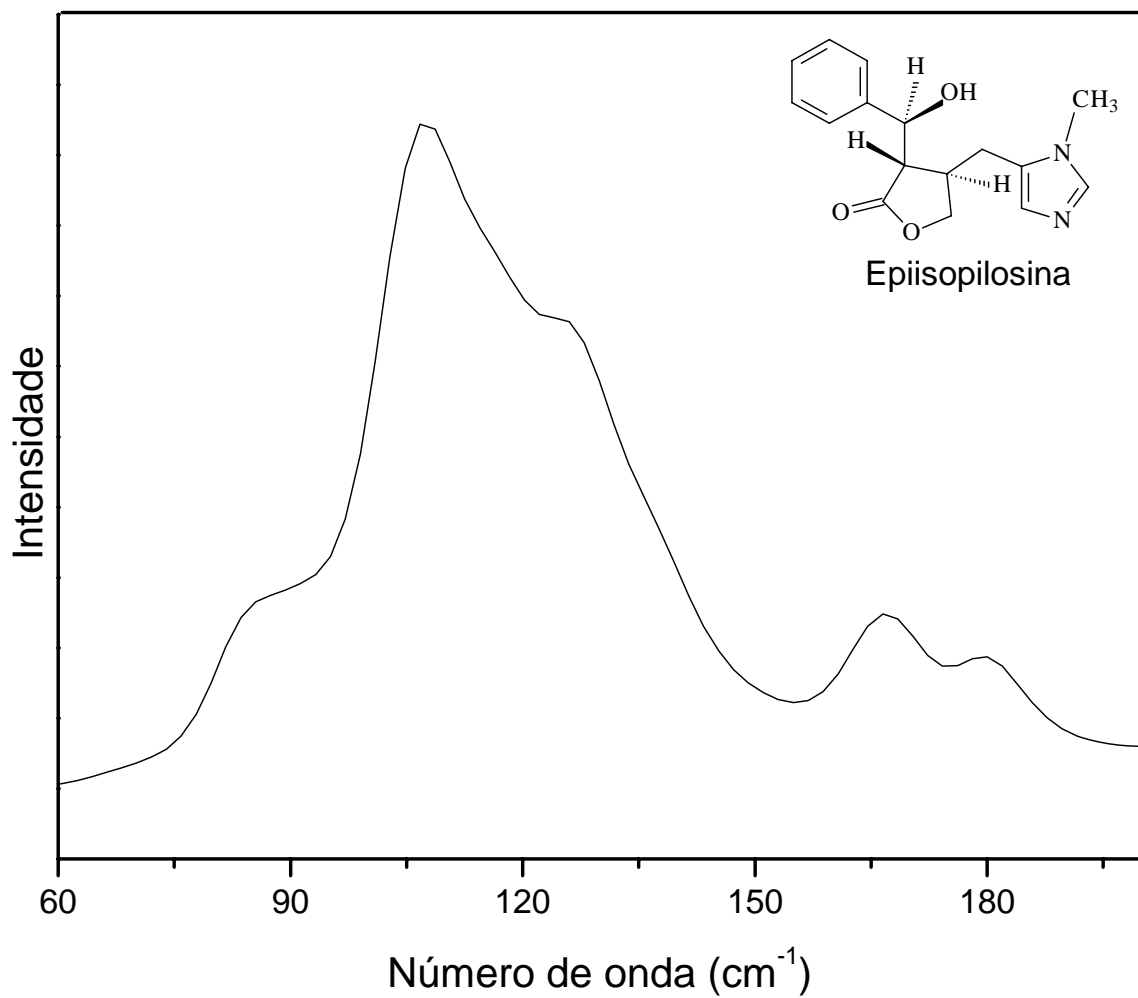


Figura 7.2: Espectro Raman por transformada de Fourier da epiisopilosina policristalina à temperatura ambiente no intervalo entre 60 e 200 cm^{-1} .

A Figura 7.3 apresenta a estrutura molecular da epiisopilosina, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, bem como a numeração de seus átomos que será utilizada na classificação dos modos normais de vibração e a Figura 7.3a apresenta a estrutura molecular da epiisopilosina com as respectivas numerações de seus átomos, utilizada para determinação do comprimento, ângulos e diedros das ligações. Nas Tabelas 7.1, 7.2 e 7.3 são apresentados os comprimentos, ângulos e diedros das ligações entre os átomos da epiisopilosina.

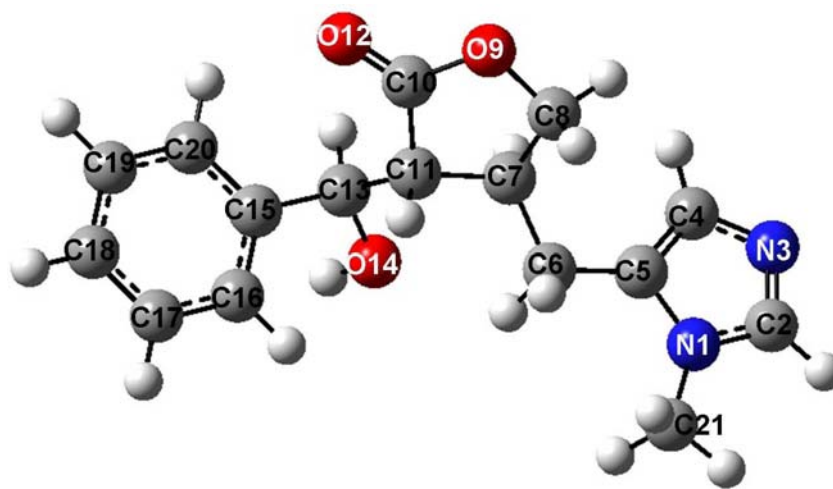


Figura 7.3.: Estrutura molecular da epiisopilosina.

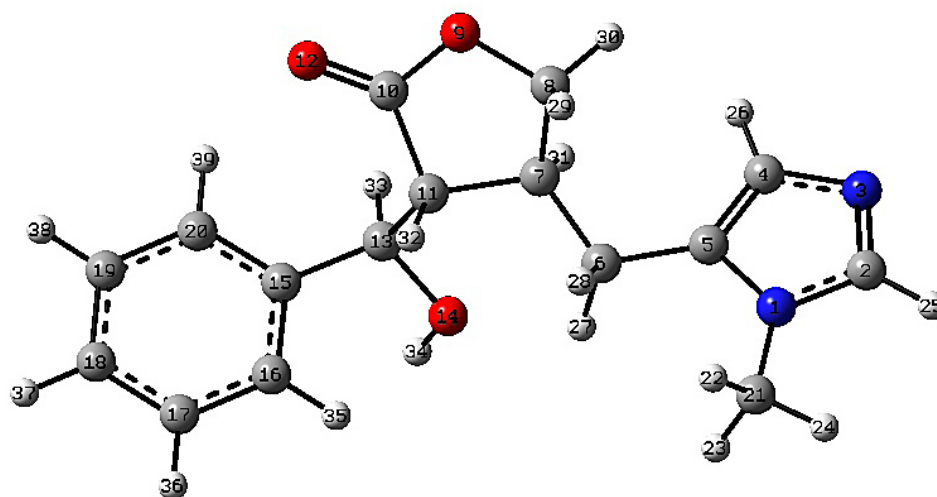


Figura 7.3a: Estrutura molecular da epiisopilosina para os comprimentos, ângulos e diedros das ligações entre os seus átomos.

Tabela 7.1: Comprimento das ligações entre os átomos da molécula epiisopilosina de acordo com os cálculos ab initio realizados

Definição	Ligação entre os átomos	Comprimento das ligações entre os átomos (Å)
R1	R(1,2)	1.3702
R2	R(1,5)	1.3885
R3	R(1,21)	1.4513
R4	R(2,3)	1.313
R5	R(2,25)	1.0823
R6	R(3,4)	1.3767
R7	R(4,5)	1.378
R8	R(4,26)	1.0814
R9	R(5,6)	1.5005
R10	R(6,7)	1.5337
R11	R(6,27)	1.0956
R12	R(6,28)	1.1008
R13	R(7,8)	1.5413
R14	R(7,11)	1.5428
R15	R(7,31)	1.0966
R16	R(8,9)	1.4418
R17	R(8,29)	1.0973
R18	R(8,30)	1.0901
R19	R(9,10)	1.3583
R20	R(10,11)	1.5327
R21	R(10,12)	1.2049
R22	R(11,13)	1.5457
R23	R(11,32)	1.0997
R24	R(13,14)	1.4311
R25	R(13,15)	1.5227
R26	R(13,33)	1.1005
R27	R(14,34)	0.9669
R28	R(15,16)	1.4019
R29	R(15,20)	1.3992
R30	R(16,17)	1.3947
R31	R(16,35)	1.0861
R32	R(17,18)	1.3959
R33	R(17,36)	1.0864
R34	R(18,19)	1.3958
R35	R(18,37)	1.0861
R36	R(19,20)	1.395
R37	R(19,38)	1.086
R38	R(20,39)	1.0847
R39	R(21,22)	1.0947
R40	R(21,23)	1.0945
R41	R(21,24)	1.0914

Tabela 7.2: Ângulos das ligações entre os átomos da molécula epiisopilosina de acordo com os cálculos ab initio realizados

Definição	Ângulos entre os átomos	Ângulos das ligações entre os átomos (Å)
A1	A(2,1,5)	106.787
A2	A(2,1,21)	126.3042
A3	A(5,1,21)	126.9064
A4	A(1,2,3)	112.4417
A5	A(1,2,25)	121.529
A6	A(3,2,25)	126.0291
A7	A(2,3,4)	104.7989
A8	A(3,4,5)	111.3827
A9	A(3,4,26)	120.9037
A10	A(5,4,26)	127.7109
A11	A(1,5,4)	104.5894
A12	A(1,5,6)	122.185
A13	A(4,5,6)	133.193
A14	A(5,6,7)	113.4437
A15	A(5,6,27)	110.5656
A16	A(5,6,28)	109.9796
A17	A(7,6,27)	108.0384
A18	A(7,6,28)	108.2336
A19	A(27,6,28)	106.2964
A20	A(6,7,8)	113.3652
A21	A(6,7,11)	114.8529
A22	A(6,7,31)	109.078
A23	A(8,7,11)	101.5563
A24	A(8,7,31)	109.1373
A25	A(11,7,31)	108.5123
A26	A(7,8,9)	106.1367
A27	A(7,8,29)	111.4461
A28	A(7,8,30)	114.2856
A29	A(9,8,29)	108.5837
A30	A(9,8,30)	107.6079
A31	A(29,8,30)	108.5596
A32	A(8,9,10)	110.8535
A33	A(9,10,11)	109.6602
A34	A(9,10,12)	121.9816
A35	A(11,10,12)	128.3486
A36	A(7,11,10)	102.802
A37	A(7,11,13)	116.7321
A38	A(7,11,32)	109.2432
A39	A(10,11,13)	111.8376
A40	A(10,11,32)	107.1027
A41	A(13,11,32)	108.6466
A42	A(11,13,14)	106.1156
A43	A(11,13,15)	113.4814
A44	A(11,13,33)	107.768
A45	A(14,13,15)	111.0376
A46	A(14,13,33)	109.6394
A47	A(15,13,33)	108.6969
A48	A(13,14,34)	107.2437
A49	A(13,15,16)	119.7001
A50	A(13,15,20)	121.2918
A51	A(16,15,20)	119.0038
A52	A(15,16,17)	120.5815
A53	A(15,16,35)	119.2008
A54	A(17,16,35)	120.212
A55	A(16,17,18)	120.0524
A56	A(16,17,36)	119.8211
A57	A(18,17,36)	120.1262
A58	A(17,18,19)	119.6732
A59	A(17,18,37)	120.16
A60	A(19,18,37)	120.1667
A61	A(18,19,20)	120.27
A62	A(18,19,38)	120.0856
A63	A(20,19,38)	119.6444
A64	A(15,20,19)	120.4185
A65	A(15,20,39)	119.5146
A66	A(19,20,39)	120.053
A67	A(1,21,22)	111.2152
A68	A(1,21,23)	111.1204
A69	A(1,21,24)	108.7586
A70	A(22,21,23)	108.6846
A71	A(22,21,24)	108.4488
A72	A(23,21,24)	108.5386

Tabela 7.3: Diedros das ligações entre os átomos da molécula episopilosina de acordo com os cálculos ab initio realizados

Definição	Ângulos entre os átomos	Ângulos das ligações entre os átomos (Å)
D1	D(5,1,2,3)	-0.0329
D2	D(5,1,2,25)	179.8359
D3	D(21,1,2,3)	179.4212
D4	D(21,1,2,25)	-0.71
D5	D(2,1,5,4)	0.1148
D6	D(2,1,5,6)	178.2904
D7	D(21,1,5,4)	-179.335
D8	D(21,1,5,6)	-1.1595
D9	D(2,1,21,22)	119.4336
D10	D(2,1,21,23)	-119.346
D11	D(2,1,21,24)	0.0706
D12	D(5,1,21,22)	-61.2199
D13	D(5,1,21,23)	60.001
D14	D(5,1,21,24)	179.417
D15	D(1,2,3,4)	-0.0644
D16	D(25,2,3,4)	-179.926
D17	D(2,3,4,5)	0.1418
D18	D(2,3,4,26)	-179.316
D19	D(3,4,5,1)	-0.1607
D20	D(3,4,5,6)	-178.043
D21	D(26,4,5,1)	179.2512
D22	D(26,4,5,6)	1.3692
D23	D(1,5,6,7)	168.6912
D24	D(1,5,6,27)	-69.7624
D25	D(1,5,6,28)	47.3223
D26	D(4,5,6,7)	-13.7309
D27	D(4,5,6,27)	107.8155
D28	D(4,5,6,28)	-135.1
D29	D(5,6,7,8)	-64.821
D30	D(5,6,7,11)	179.0366
D31	D(5,6,7,31)	57.0013
D32	D(27,6,7,8)	172.2295
D33	D(27,6,7,11)	56.0871
D34	D(27,6,7,31)	-65.9482
D35	D(28,6,7,8)	57.5213
D36	D(28,6,7,11)	-58.6211
D37	D(28,6,7,31)	179.3436
D38	D(6,7,8,9)	-152.391
D39	D(6,7,8,29)	-34.3505
D40	D(6,7,8,30)	89.1824
D41	D(11,7,8,9)	-28.6359
D42	D(11,7,8,29)	89.4046
D43	D(11,7,8,30)	-147.062
D44	D(31,7,8,9)	85.8198
D45	D(31,7,8,29)	-156.14
D46	D(31,7,8,30)	-32.6067
D47	D(6,7,11,10)	150.424
D48	D(6,7,11,13)	-86.7865
D49	D(6,7,11,32)	36.9238
D50	D(8,7,11,10)	27.6844
D51	D(8,7,11,13)	150.474
D52	D(8,7,11,32)	-85.8158
D53	D(31,7,11,10)	-87.2348
D54	D(31,7,11,13)	35.5547
D55	D(31,7,11,32)	159.265
D56	D(7,8,9,10)	18.4363
D57	D(29,8,9,10)	-101.487
D58	D(30,8,9,10)	141.1897
D59	D(8,9,10,11)	0.3367
D60	D(8,9,10,12)	-178.622
D61	D(9,10,11,7)	-18.6631
D62	D(9,10,11,13)	-144.679
D63	D(9,10,11,32)	96.3949
D64	D(12,10,11,7)	160.211
D65	D(12,10,11,13)	34.1954
D66	D(12,10,11,32)	-84.731
D67	D(7,11,13,14)	40.7452
D68	D(7,11,13,15)	162.9481
D69	D(7,11,13,33)	-76.6393
D70	D(10,11,13,14)	158.7216
D71	D(10,11,13,15)	-79.0754
D72	D(10,11,13,33)	41.3372
D73	D(32,11,13,14)	-83.2703
D74	D(32,11,13,15)	38.9327
D75	D(32,11,13,33)	159.3452
D76	D(11,13,14,34)	174.0091
D77	D(15,13,14,34)	50.2642
D78	D(33,13,14,34)	-69.8631
D79	D(11,13,15,16)	-81.6693
D80	D(11,13,15,20)	99.0993
D81	D(14,13,15,16)	37.7593
D82	D(14,13,15,20)	-141.472
D83	D(33,13,15,16)	158.4449
D84	D(33,13,15,20)	-20.7865
D85	D(13,15,16,17)	-179.51
D86	D(13,15,16,35)	-0.3757
D87	D(20,15,16,17)	-0.2611
D88	D(20,15,16,35)	178.8733
D89	D(13,15,20,19)	179.5344
D90	D(13,15,20,39)	-1.8187
D91	D(16,15,20,19)	0.2978
D92	D(16,15,20,39)	178.9446
D93	D(15,16,17,18)	0.1032
D94	D(15,16,17,36)	179.8972
D95	D(35,16,17,18)	-179.023
D96	D(35,16,17,36)	0.7715
D97	D(16,17,18,19)	0.0212
D98	D(16,17,18,37)	179.8901
D99	D(36,17,18,19)	-179.772
D100	D(36,17,18,37)	0.0968
D101	D(17,18,19,20)	0.0158
D102	D(17,18,19,38)	179.9715
D103	D(37,18,19,20)	-179.853
D104	D(37,18,19,38)	0.1026
D105	D(18,19,20,15)	-0.1777
D106	D(18,19,20,39)	-178.817
D107	D(38,19,20,15)	179.8664
D108	D(38,19,20,39)	1.2269

Podemos observar, no espectro da Figura 7.2, duas bandas bastante intensas em 105 e 128 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 105 e 128 cm^{-1} são apresentados na Figura 7.4. A banda em 105 cm^{-1} foi classificada como devida a uma deformação de toda estrutura da molécula e a banda em 128 cm^{-1} está associada a uma torção do CH_3 , τ ($\text{C}21\text{H}_3$).

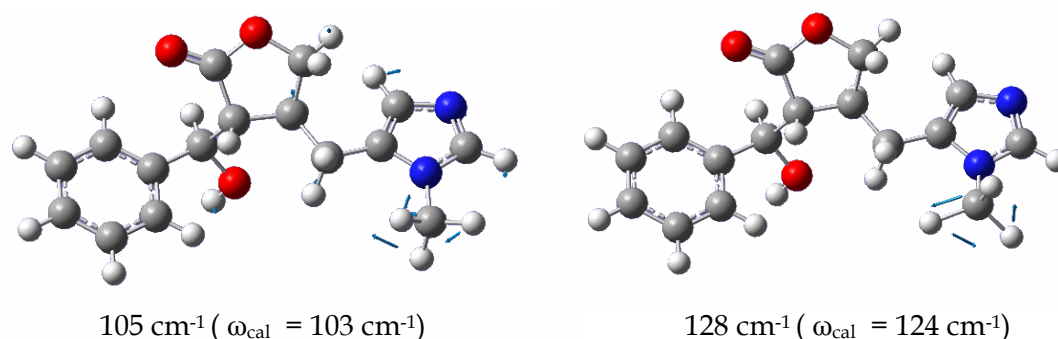
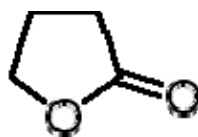


Figura 7.4: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 105 e 128 cm^{-1} .

Os picos de média intensidade são observados em 83, 167 e 180 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 83, 167 e 180 cm^{-1} , são apresentados na Figura 7.5. Os picos de média intensidade em 83 e 167 cm^{-1} foram classificados como oriundos de uma deformação de toda estrutura da molécula. Já o pico em 180 cm^{-1} está associado a uma deformação fora do plano do grupo γ -butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (*Ring II*), que denominaremos anel II e aos *rockings* dos CH_2 , r ($\text{C}6\text{H}_2$), r ($\text{C}8\text{H}_2$).



Anel II

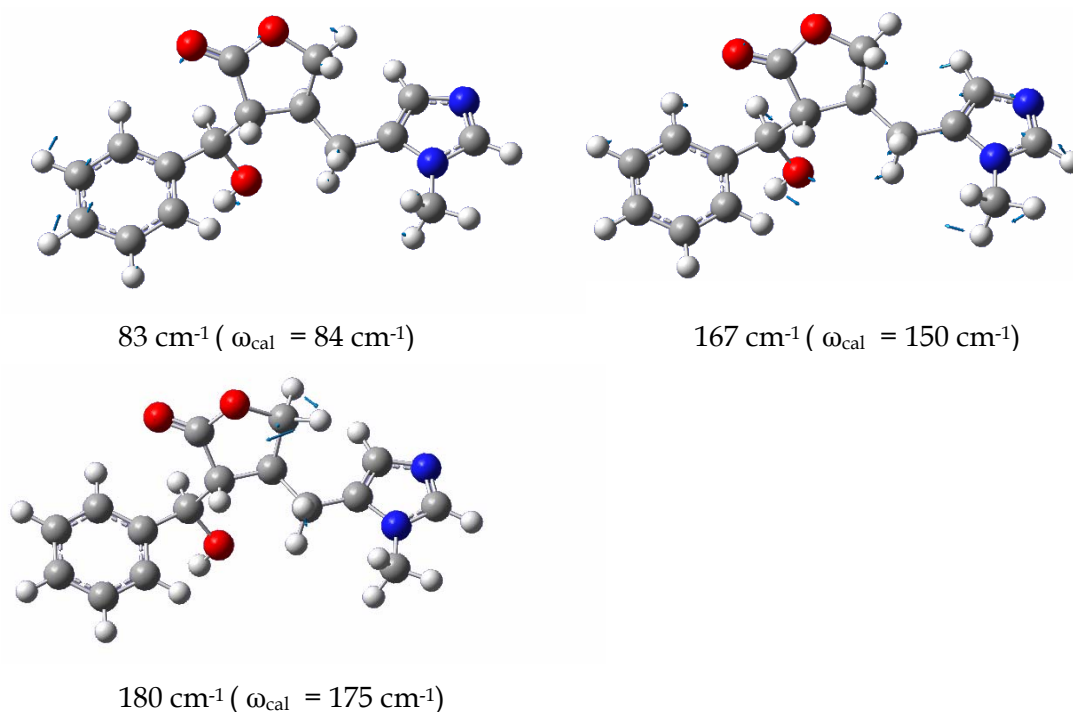
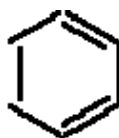


Figura 7.5: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos em 83, 167 e 180 cm^{-1} .

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

Começaremos a discutir os modos internos da molécula de episipilosina. A Figura 7.6 apresenta o espectro FT-Raman do pó da episipilosina na região espectral entre 200 e 1100 cm^{-1} . Os picos mais intensos são observados em 708 e 1001 cm^{-1} . O pico em 708 cm^{-1} foi caracterizado como deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H), e deformação fora do plano do grupo γ -butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (*Ring II*). A banda em 1001 cm^{-1} está associada a uma deformação no plano do anel benzênico, que denominaremos anel I.



Anel I

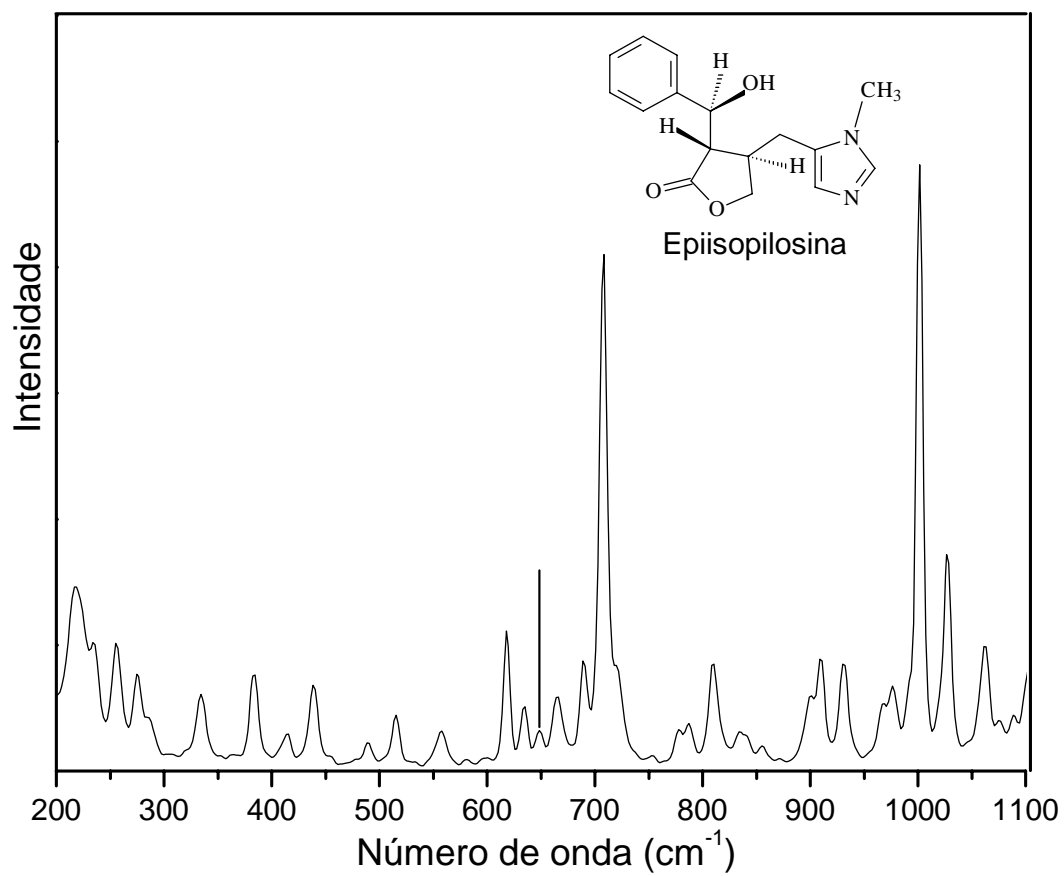


Figura 7.6: Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da epiisopilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 200 e 1100 cm^{-1} .

Os deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 708 e 1001 cm^{-1} são apresentados na Figura 7.7.

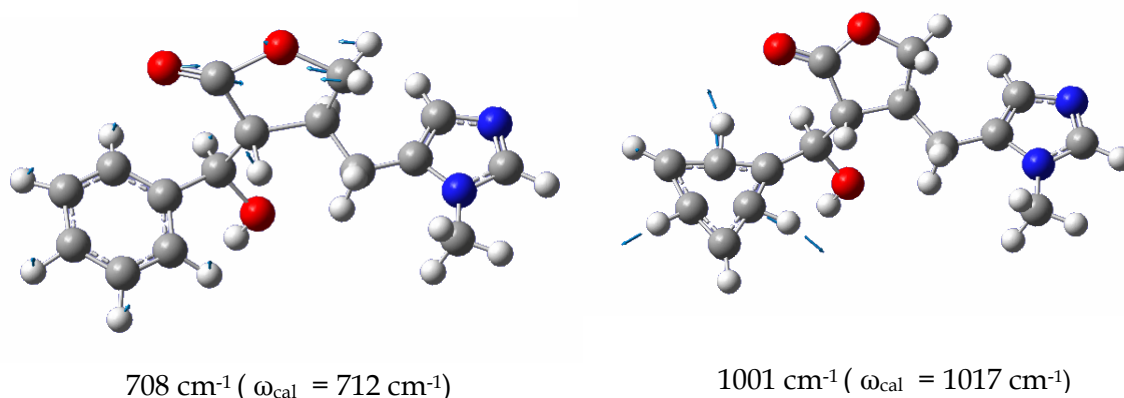


Figura 7.7: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 708 e 1001 cm^{-1} .

Os picos de média intensidade são observados em 222, 618, 1028 e 1062 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados na Figura 7.8.

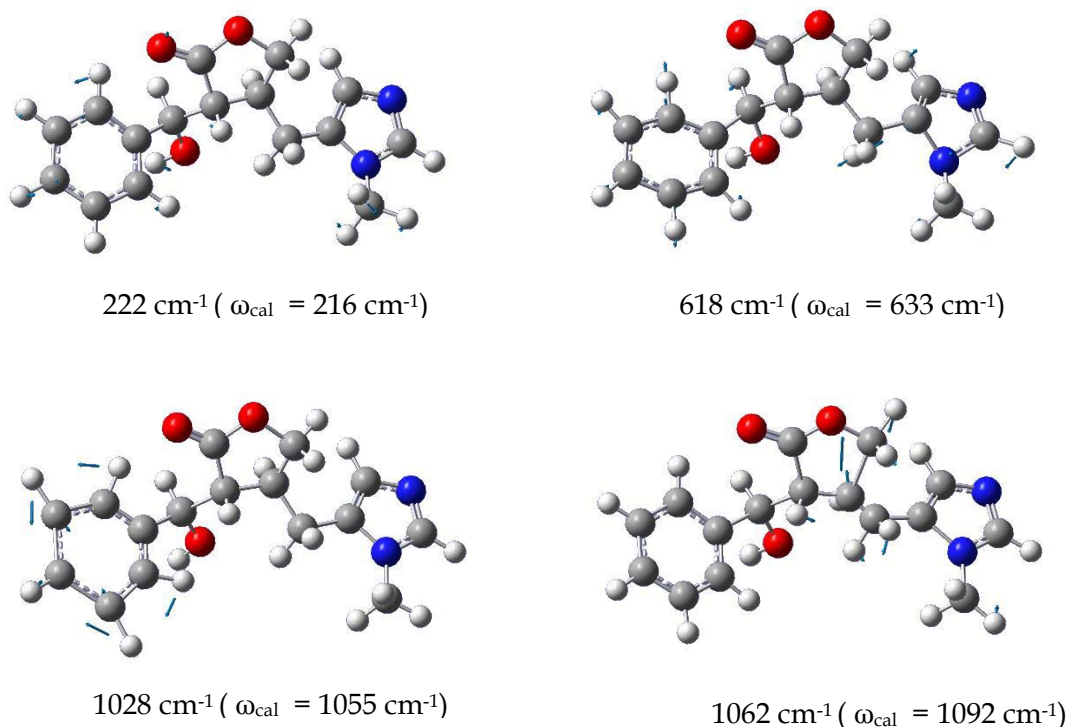


Figura 7.8: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 222, 618, 1028 e 1062 cm^{-1} .

A banda em 222 cm^{-1} foi classificada como uma deformação de toda estrutura da molécula e a banda em 618 cm^{-1} está associada a uma deformação no plano do anel benzênico, δ_{ip} (*Ring I*), ao *scissoring* dos carbonos, sc (C11C13C15), e a uma deformação fora do plano do grupo 1-Methylimidazole, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6$, δ_{oop} (*Ring III*), que denominaremos anel III.

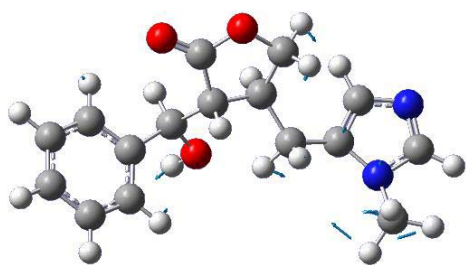


Anel III

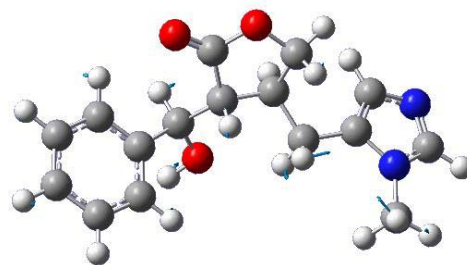
O pico que aparece em 1028 cm^{-1} foi associado a uma deformação no plano do anel benzênico, δ_{ip} (*Ring I*) e o modo em 1062 cm^{-1} foi classificado como deformações no plano do grupo γ -butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (*Ring II*), e do grupo 1-Methylimidazole, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6$, δ_{ip} (*Ring III*), aos estiramentos simétricos do CN e dos CC, ν_s (C5N1), ν_s (C5C6), ν_s (C7C8), e ao *rocking* do CH_3 , r (C21H₃).

Os picos de baixa intensidade são observados com números de onda 234, 256, 272, 334, 384, 439, 689, 810, 908, 931 e 974 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados nas Figuras 7.9, 7.10 e 7.11. Os modos observados em 234, 256 e 384 cm^{-1} estão associados a uma deformação de toda estrutura da molécula. No modo em 272 cm^{-1} encontramos deformações fora do plano do grupo γ -butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (*Ring II*), e do grupo 1-Methylimidazole, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6$, δ_{oop} (*Ring III*), uma deformação do OH, δ (O14H), e *rockings* do CH_2 e do CH_3 , r (C6H₂), r (C21H₃). A banda que aparece em 334 cm^{-1} foi associada a uma deformação do OH, δ (O14H).

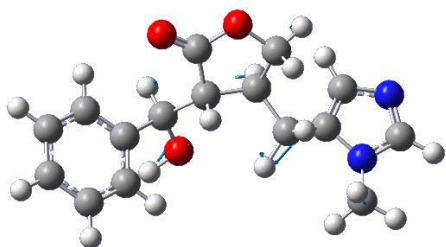
O modo em 439 cm^{-1} foi classificado como uma deformação de toda estrutura da molécula. No modo em 689 cm^{-1} encontramos deformações fora do plano do grupo γ -butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (*Ring II*), e do grupo 1-Methylimidazole, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6$, δ_{ip} (*Ring III*).



234 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 226 \text{ cm}^{-1}$)



256 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 250 \text{ cm}^{-1}$)

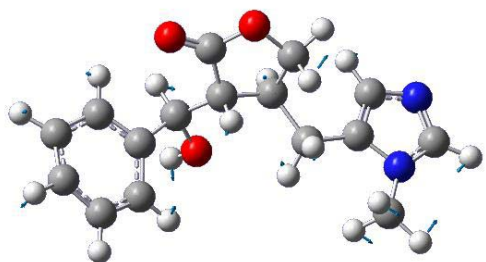


272 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 284 \text{ cm}^{-1}$)

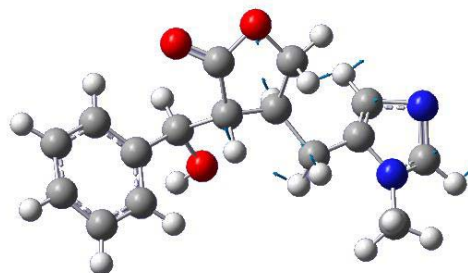


334 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 330 \text{ cm}^{-1}$)

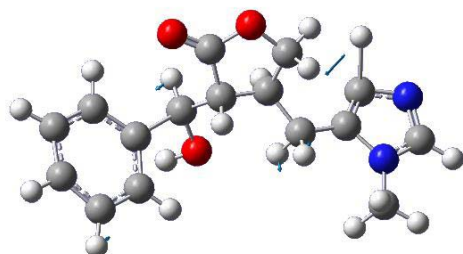
Figura 7.9: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 234, 256, 272 e 334 cm^{-1} .



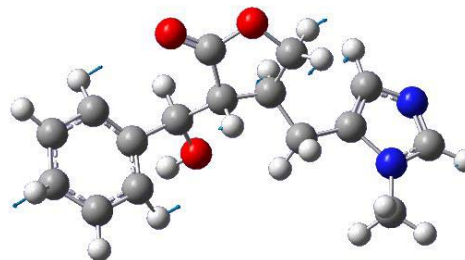
439 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 426 \text{ cm}^{-1}$)



689 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 676 \text{ cm}^{-1}$)



810 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 834 \text{ cm}^{-1}$)



908 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 936 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 7.10: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 439, 689, 810 e 908 cm^{-1} .

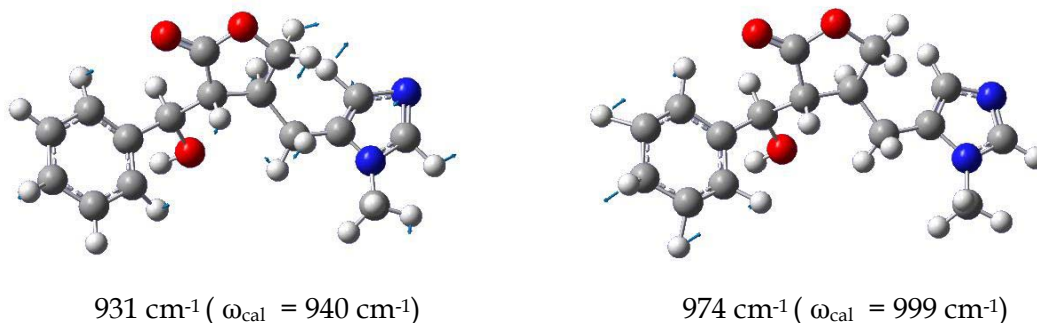
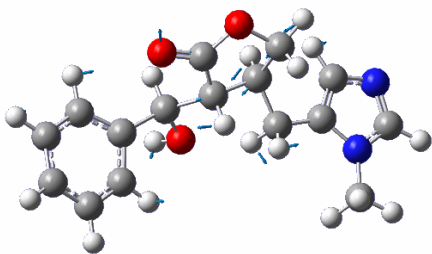


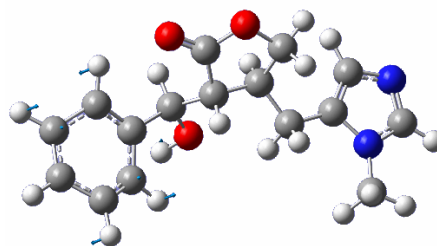
Figura 7.11: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 931 e 974 cm^{-1} .

O modo em 810 cm^{-1} foi classificado como uma deformação fora do plano do CH, δ_{oop} (C4H), uma deformação no plano do grupo γ -butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (Ring II), uma deformação do OH, δ (O14H), e um estiramento simétrico dos carbonos, ν_s (C13C15). O modo em 908 cm^{-1} foi classificado como uma deformação fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C20H), uma deformação no plano do grupo 1-methylimidazole, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6$, δ_{ip} (Ring III), um *rocking* do CH_2 , r (C8H₂), e deformações dos CH, δ (C2H), δ (C4H), δ (C7H). A banda que aparece em 931 cm^{-1} foi associada a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H), a uma deformação no plano do grupo 1-methylimidazole, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6$, δ_{ip} (Ring III), aos *rockings* dos CH_2 e do CH_3 , r (C6H₂), r (C8H₂), r (C21H₃). A banda observada em 974 cm^{-1} foi classificada como deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H).

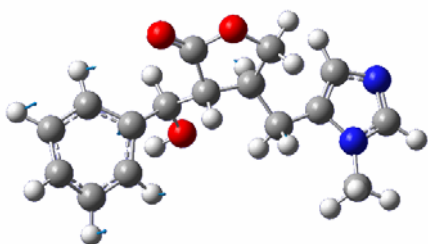
Os picos de muito baixa intensidade são observados com números de onda 281, 414, 516, 558, 634, 649, 665, 780, 788, 837, 855 e 1081 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados, respectivamente, nas Figuras 7.12, 7.13 e 7.14. Vamos iniciar nossa identificação com as bandas que encontram-se em 281 e 414 cm^{-1} . A banda em 281 cm^{-1} foi caracterizada como um *scissoring* dos carbonos, sc (C11C13C15), sc (C11C7C6), sc (C7C6C5), uma deformação fora do plano do anel benzênico, δ_{oop} (Ring I), uma deformação do OH, δ (O14H), e um *rocking* do CH_2 . A vibração em 414 cm^{-1} foi identificada como uma deformação fora do plano do anel benzênico, δ_{oop} (Ring I).



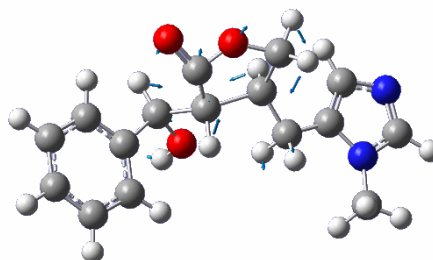
281 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 314 \text{ cm}^{-1}$)



414 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 418 \text{ cm}^{-1}$)

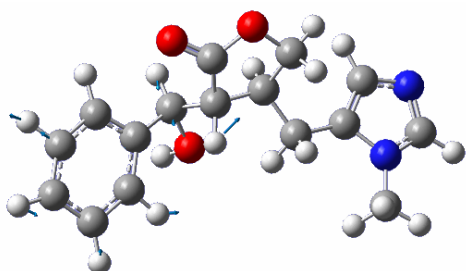


516 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 523 \text{ cm}^{-1}$)

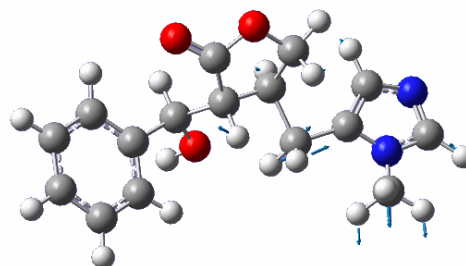


558 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 579 \text{ cm}^{-1}$)

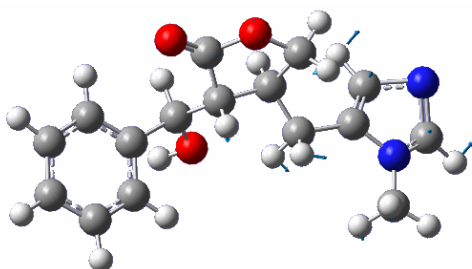
Figura 7.12: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 281, 414, 516 e 558 cm^{-1} .



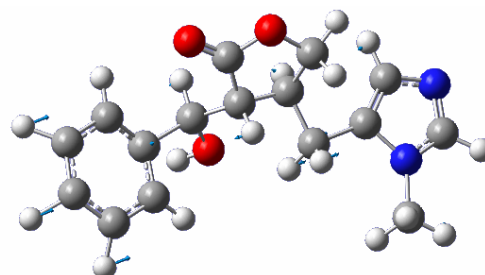
634 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 637 \text{ cm}^{-1}$)



649 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 659 \text{ cm}^{-1}$)



665 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 674 \text{ cm}^{-1}$)



780 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 784 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 7.13: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 634, 649, 665 e 780 cm^{-1} .

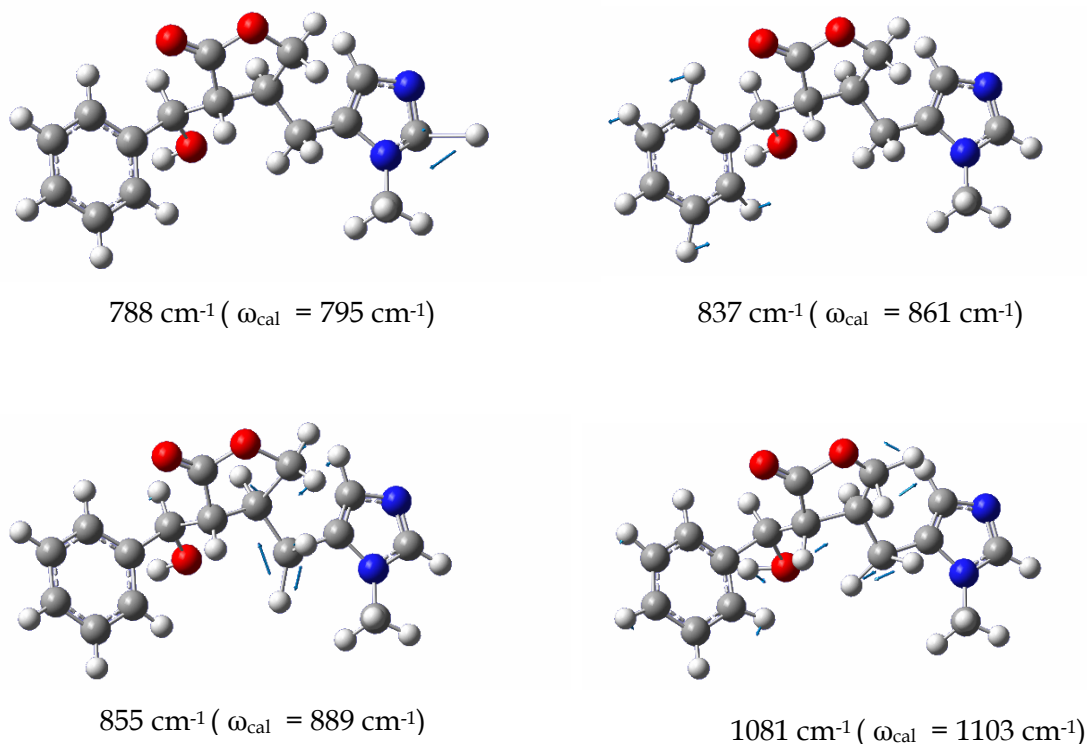


Figura 7.14: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 788, 837, 855 e 1081 cm^{-1} .

A vibração em 516 cm^{-1} foi identificada como deformações fora do plano, tanto do anel benzênico, δ_{oop} (*Ring I*), como do grupo γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (*Ring II*). A banda de muito baixa intensidade em 558 cm^{-1} foi associada a uma deformação fora do plano do grupo γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (*Ring II*). A banda em 634 cm^{-1} está associada a uma deformação no plano do anel benzênico, δ_{ip} (*Ring I*), aos *scissorings* dos carbonos, sc (C11C13C15), sc (C5C6C7), e a uma deformação do CH, δ (C11H). A banda em 649 cm^{-1} está associada a uma deformação no plano do grupo 1-methylimidazole, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6$, δ_{ip} (*Ring III*), a uma deformação fora do plano do grupo γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (*Ring II*), ao estiramento simétrico do CN, ν_{s} (C21N1), e ao *scissoring* dos carbonos, sc (C11C13C15). A banda de muito baixa intensidade em 665 cm^{-1} foi associada a deformações fora do plano dos grupos, γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (*Ring II*), e 1-methylimidazole, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6$, δ_{oop} (*Ring III*). A banda em 780 cm^{-1} está associada a

deformações fora do plano dos carbonos, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H), a uma deformação no plano do grupo 1-methylimidazole, $C_4N_2H_6$, δ_{ip} (Ring III), ao estiramento dos carbonos, ν (C21N1), ν (C5C6), e aos *scissorings* dos carbonos, sc (C11C13C15), sc (C5C6C7). O pico em 788 cm^{-1} está associado a uma deformação fora do plano do CH, δ_{oop} (C2H). O modo em 837 cm^{-1} foi classificado como deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H). A banda de muito baixa intensidade em 855 cm^{-1} foi associada a uma deformação fora do plano do CH, δ_{oop} (C4H), ao *rocking* do CH_2 , r (C6H₂), e a uma deformação no plano do grupo γ - butyrolactone, $C_4H_6O_2$, δ_{ip} (Ring II). Finalmente, o modo de muito baixa intensidade em 1081 cm^{-1} está associado a uma deformação no plano do grupo γ - butyrolactone, $C_4H_6O_2$, δ_{ip} (Ring II), a estiramentos simétricos do CC e CO, ν_s (C7C8), ν_s (C13O14), ao *rocking* do CH_2 , r (C8H₂), a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H), a uma deformação do OH, δ (O14H), e a uma torção do CH_2 , τ (C6H₂).

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

A Figura 7.15 apresenta o espectro FT-Raman do pó da epiisopilosina na região espectral entre 1100 e 1800 cm^{-1} . Os picos de média intensidade são observados em 1106 , 1158 , 1196 , 1251 , 1353 , 1362 , 1379 , 1424 , 1469 , 1564 , 1601 e 1749 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos, são apresentados nas Figuras 7.16, 7.17 e 7.18. O pico em 1106 cm^{-1} foi classificado como deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), um estiramento simétrico dos carbonos, ν_s (C7C11), e uma deformação do CH, δ (C4H), um *wagging* do CH_2 , wag (C6H₂), e uma deformação do CH, δ (C4H). O pico em 1158 cm^{-1} foi classificado como deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H). O modo em 1196 cm^{-1} foi classificado como devido a torções dos CH_2 , τ (C6H₂; C8H₂), a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H), δ (C13H), a um estiramento simétrico do CN, ν_s (C21N1), e a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C2H), δ_{ip} (C4H).

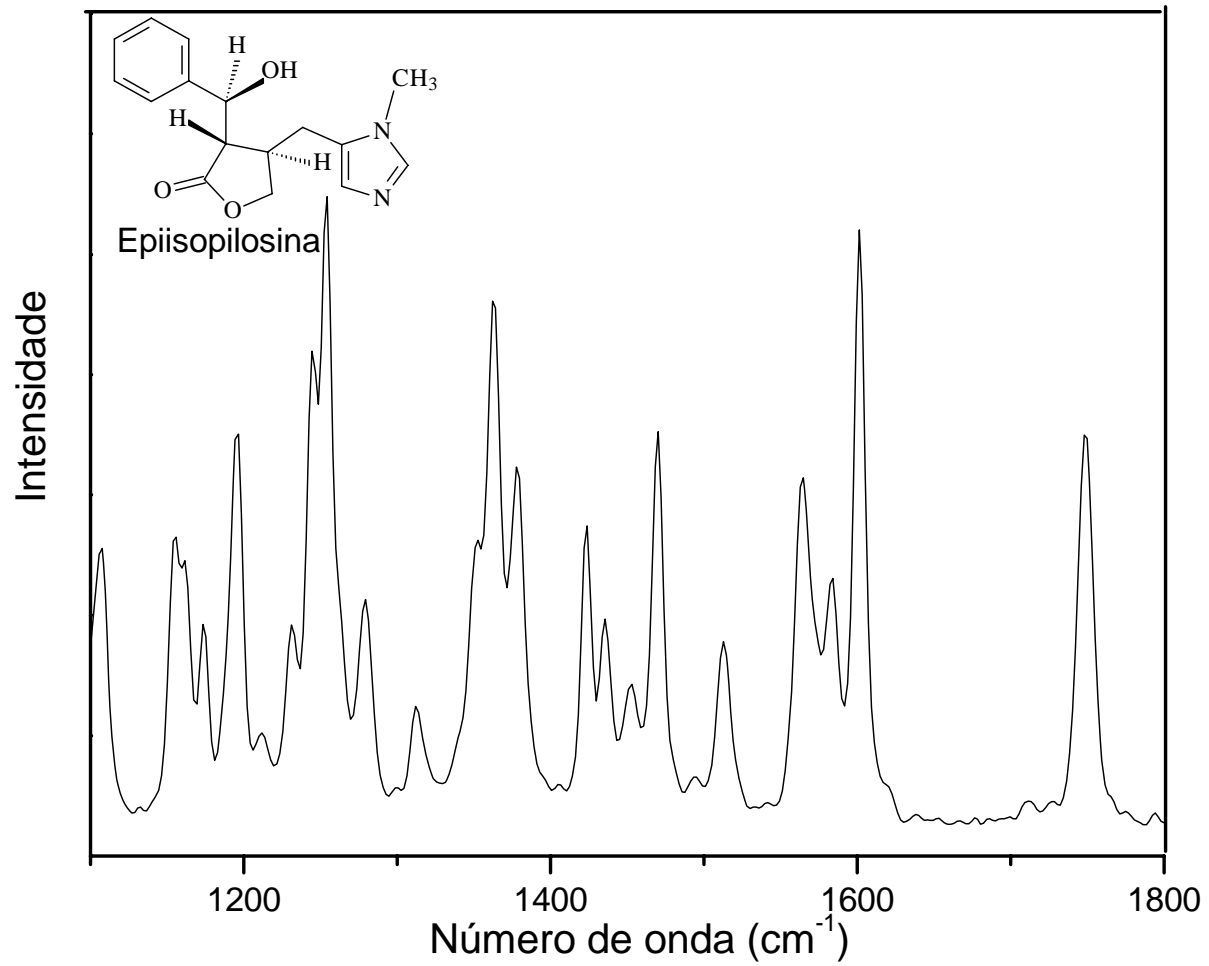


Figura 7.15: Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da epiisopilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 1100 e 1800 cm^{-1} .

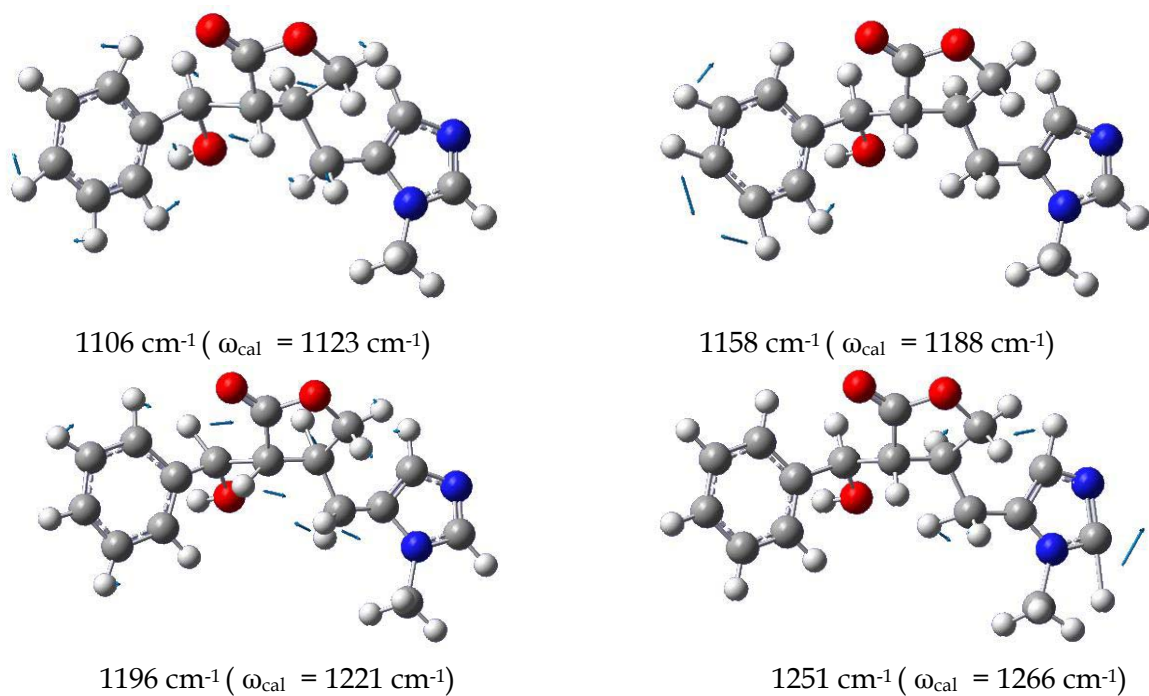


Figura 7.16: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1106, 1158, 1196 e 1251 cm^{-1} .

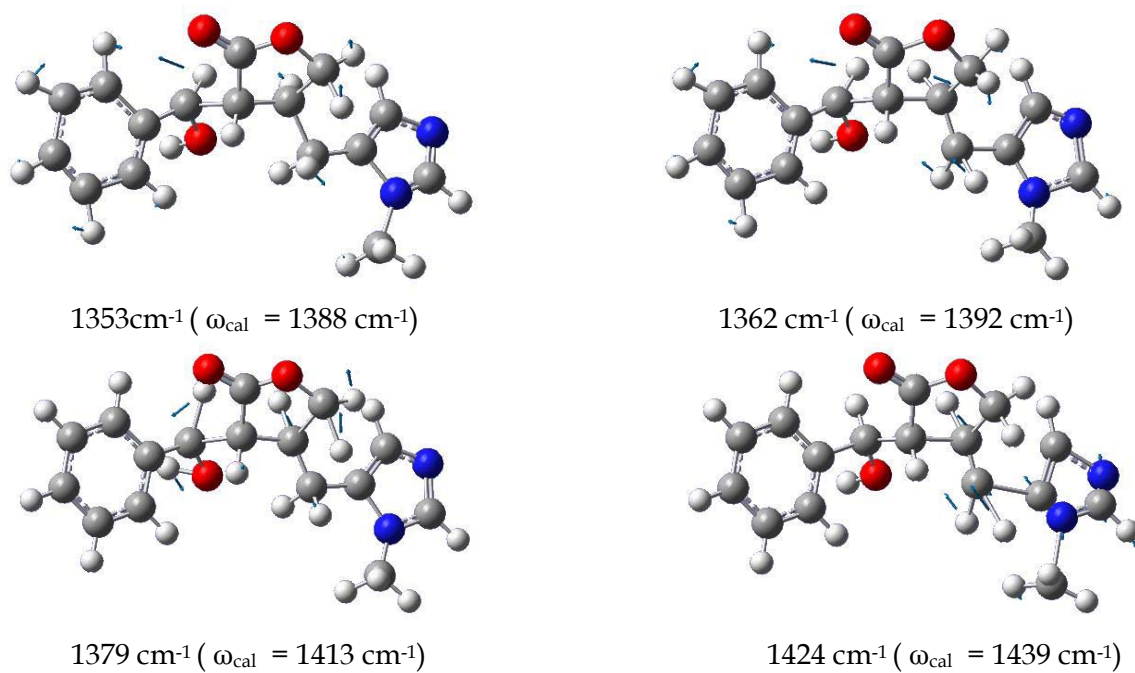


Figura 7.17: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1353, 1362, 1379 e 1424 cm^{-1} .

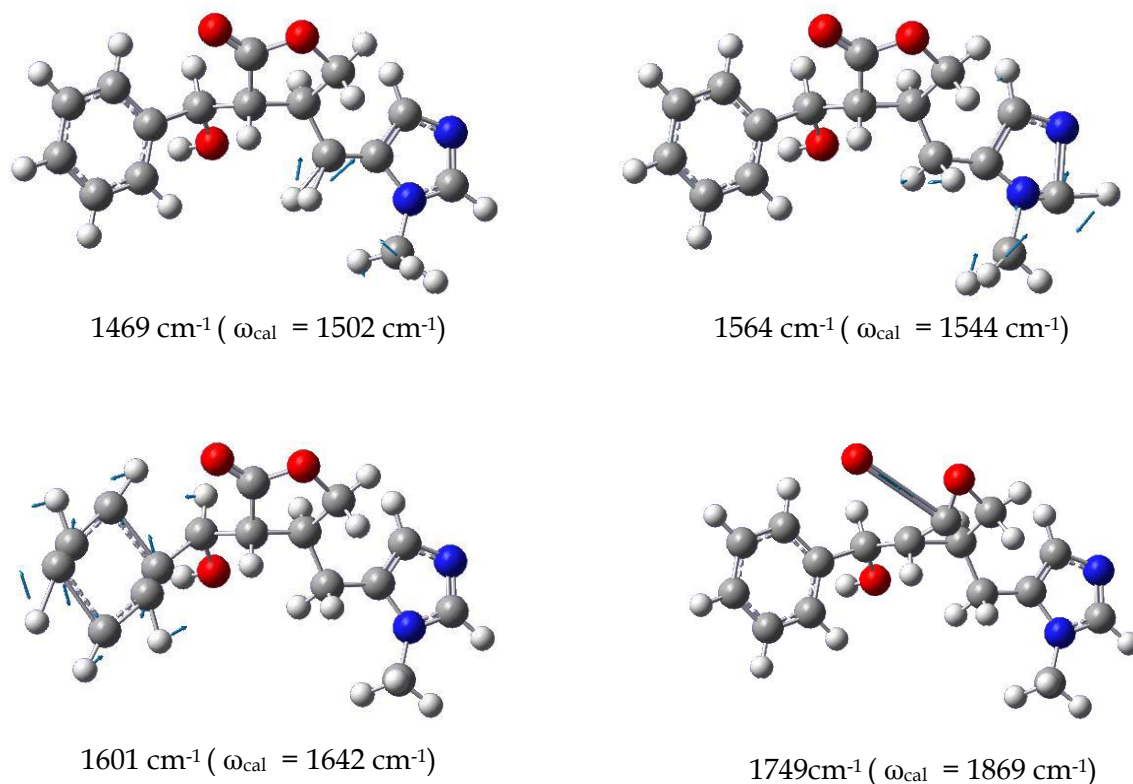
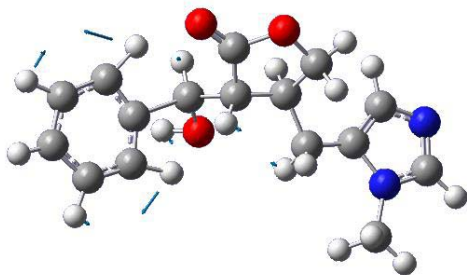


Figura 7.18: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1469, 1564, 1601 e 1749 cm^{-1} .

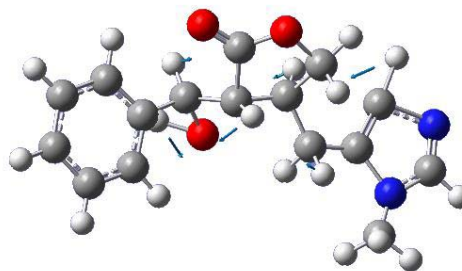
O pico de média intensidade observado em 1251 cm^{-1} está associado a torções dos CH_2 , $\tau(\text{C6H}_2)$, $\tau(\text{C8H}_2)$, a deformações no plano dos CH, $\delta_{\text{ip}}(\text{C2H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C4H})$, e a deformações dos CH, $\delta(\text{C7H})$, $\delta(\text{C11H})$. O modo em 1353 cm^{-1} foi classificado como *wagging*s dos CH_2 , *wag* (C6H_2), *wag* (C8H_2), deformações dos CH, $\delta(\text{C7H})$, $\delta(\text{C13H})$, a deformações no plano dos CH, $\delta_{\text{ip}}(\text{C16H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C17H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C19H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C18H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C20H})$, e estiramento simétrico do CN, $\nu_s(\text{C21N1})$. A banda em 1362 cm^{-1} está associada aos *wagging*s dos CH_2 , a deformações dos CH, $\delta(\text{C7H})$, $\delta(\text{C13H})$, a um estiramento simétrico do CN, $\nu_s(\text{C21N1})$, e a deformações no plano dos CH, $\delta_{\text{ip}}(\text{C16H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C17H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C19H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C18H})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C20H})$. O modo em 1379 cm^{-1} foi classificado como *wagging*s dos CH_2 , *wag* (C6H_2), *wag* (C8H_2), deformações dos CH, $\delta(\text{C7H})$, $\delta(\text{C11H})$, $\delta(\text{C13H})$, e deformação do OH, $\delta(\text{O14H})$.

O pico em 1424 cm^{-1} está associado aos *wagging*s do CH_3 e do CH_2 , *wag* (C21H_3), *wag* (C6H_2), a uma deformação do CH, δ (C7H), e a estiramentos simétricos dos CN, ν_s (C2N3), ν_s (C5N1). A banda em 1469 cm^{-1} está associada aos *scissorings* do CH_3 e do CH_2 , *sc* (C21H_3), *sc* (C6H_2). A banda em 1564 cm^{-1} está associada ao *scissoring* do CH_3 , *sc* (C21H_3), ao *wagging* do CH_2 , *wag* (C6H_2), aos estiramentos dos CN, ν (C2N3), ν (C21N1), ao estiramento simétrico dos carbonos, ν_s (C4C5), e a uma deformação no plano do CH, δ_{ip} (C2H). O modo de média intensidade em 1601 cm^{-1} foi classificado como estiramentos simétricos dos carbonos, ν_s (C15C20), ν_s (C15C16), ν_s (C17C18), ν_s (C18C19), deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C20H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C16H), e deformação do CH, δ (C13H). E o último modo de média intensidade em 1749 cm^{-1} foi classificado como um estiramento simétrico do CO, ν_s (C10O12).

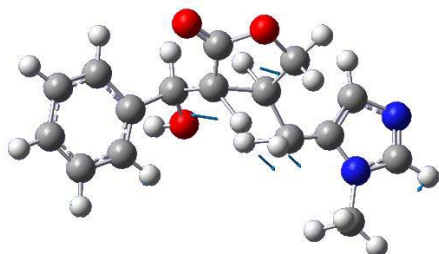
Os picos de baixa intensidade são observados em 1174, 1279, 1313, 1437, 1452, 1513 e 1582 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados nas Figuras 7.19 e 7.20. O primeiro modo de baixa intensidade em 1174 cm^{-1} foi classificado como uma torção do CH_2 , τ (C6H_2), deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), e deformação do OH, δ (O14H). A banda em 1279 cm^{-1} está associada a uma deformação do CH, δ (C4H), a estiramentos simétricos dos CN, ν_s (C4N3), ν_s (C21N1), a um *wagging* do CH_2 , *wag* (C6H_2), a uma torção do CH_2 , τ (C8H_2), a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H), δ (C13H), e a uma deformação do OH, δ (O14H). O pico 1313 cm^{-1} está associado a *wagging*s do CH_2 , *wag* (C6H_2), *wag* (C8H_2), torções dos CH, δ (C7H), δ (C11H), deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), e deformações dos CH, δ (C2H), δ (C4H). A banda em 1437 cm^{-1} está associada a um *wagging* do CH_3 , *wag* (C21H_3). O modo em 1452 cm^{-1} está associado aos *scissorings* do CH_3 e do CH_2 , *sc* (C21H_3), *sc* (C6H_2), a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), e a deformação do CH, δ (C13H). A banda em 1513 cm^{-1} está associada a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H).



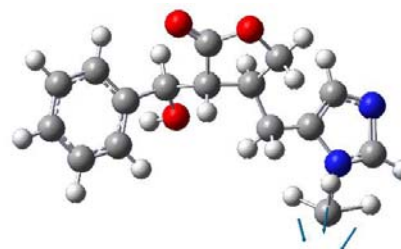
1174 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1204 \text{ cm}^{-1}$)



1279 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1306 \text{ cm}^{-1}$)

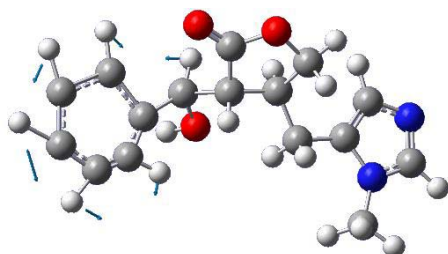


1313 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1345 \text{ cm}^{-1}$)

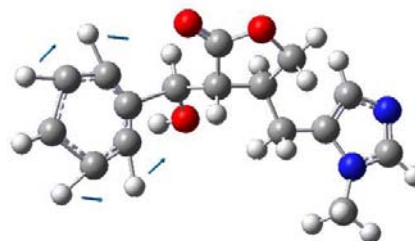


1437 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1468 \text{ cm}^{-1}$)

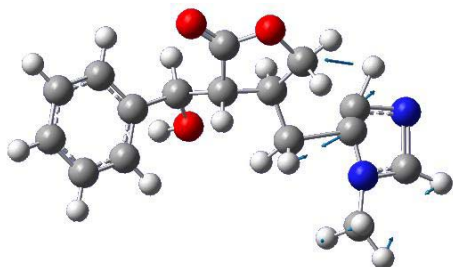
Figura 7.19: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1174, 1279, 1313 e 1437 cm^{-1} .



1452 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1497 \text{ cm}^{-1}$)



1513 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1538 \text{ cm}^{-1}$)



1582 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1603 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 7.20: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1452, 1513 e 1582 cm^{-1} .

O último pico de baixa intensidade em 1582 cm^{-1} está associado a estiramentos simétricos de carbonos, ν_s (C4C5), ν_s (C5C6), a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C2H), δ_{ip} (C4H), e ao *rocking* do CH_3 , r (C21H₃).

Os picos de muito baixa intensidade são observados em 1492 e 1725 cm^{-1} e os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados na Figura 7.21. A banda em 1492 cm^{-1} está associada aos *scissorings* dos CH_2 e do CH_3 , sc (C6H₂), sc (C8H₂), sc (C21H₃). Já a banda de muito baixa intensidade em 1725 cm^{-1} está associada a estiramentos simétricos de carbonos, ν_s (C19C20), ν_s (C16C17), e a deformações no plano de CH, δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H).

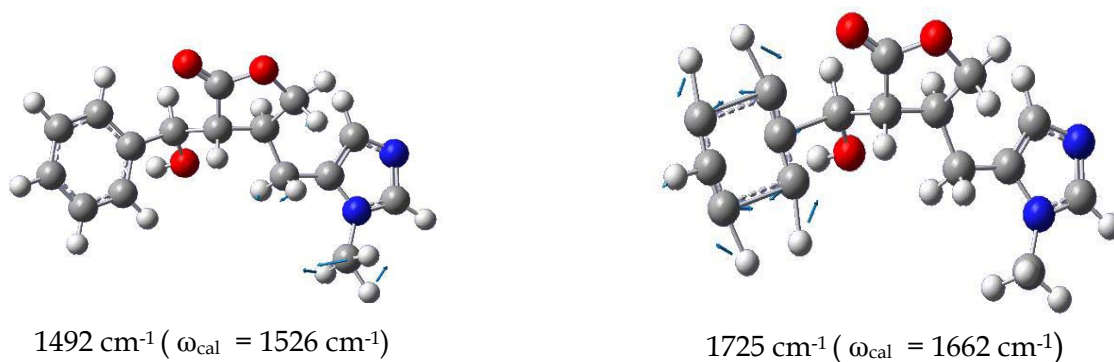


Figura 7.21: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1492 e 1725 cm^{-1} .

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

Na Figura 7.22, apresentamos o espectro FT-Raman da epiisopilosina na região entre 2800 e 3200 cm^{-1} . Uma banda bastante intensa é observada em 3075 cm^{-1} e está associada a um estiramento anti-simétrico do CH_3 , ν_{as} ($\text{C}21\text{H}_3$). Os deslocamentos atômicos correspondentes a este modo, são apresentados na Figura 7.23. Semelhantermente ao que ocorre com a pilosina observa-se uma maior complexidade nesta região para este material do que para moléculas mais simples como os aminoácidos.

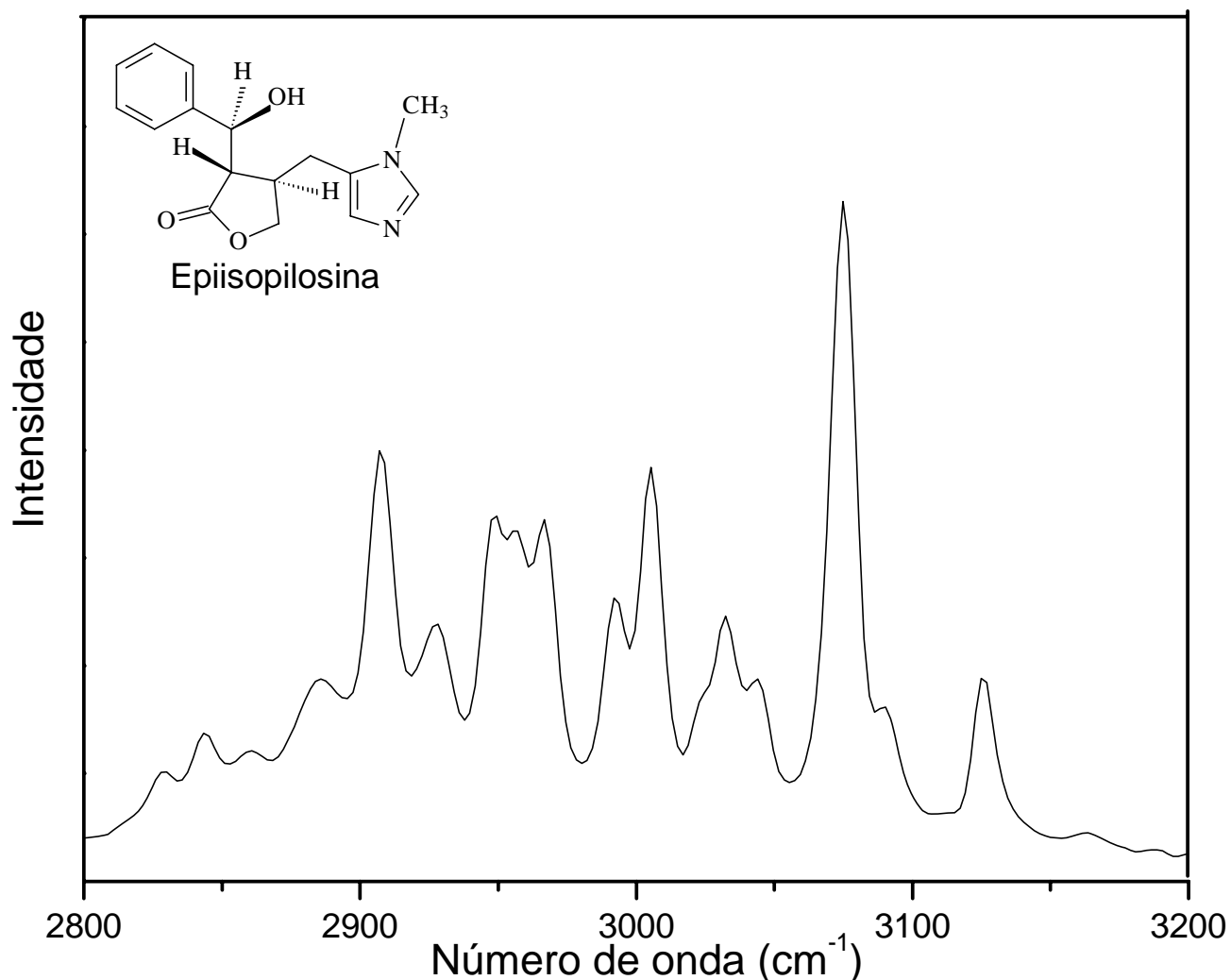
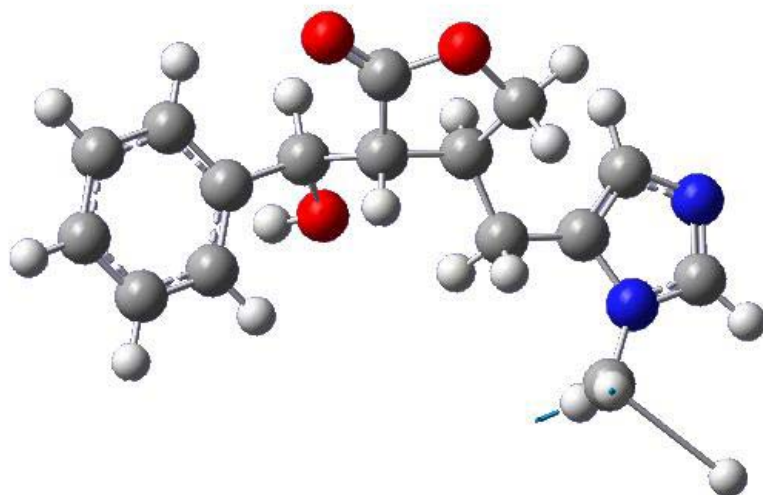


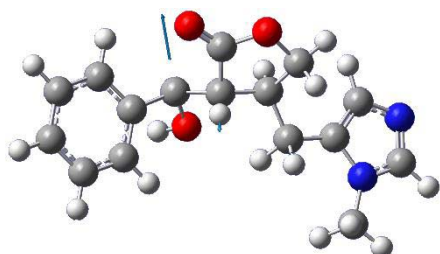
Figura 7.22: Espectro Raman por transformada de Fourier do pó da epiisopilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 2800 e 3200 cm^{-1} .



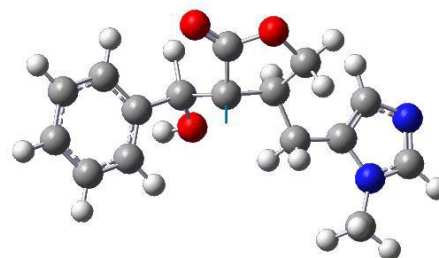
3075 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3151 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 7.23: Deslocamentos atômicos correspondentes ao modo 3075 cm^{-1} .

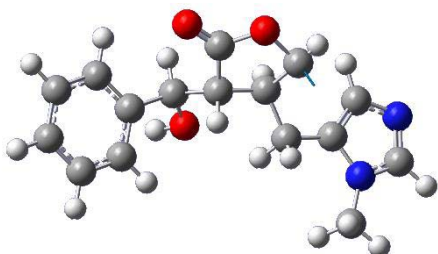
Observamos picos intensos em 2908, 2949, 2957, 2966 e 3005 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados nas Figura 7.24 e 7.25.



2908 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3001 \text{ cm}^{-1}$)



2949 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3029 \text{ cm}^{-1}$)



2957 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3045 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 7.24: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2908, 2949 e 2957 cm^{-1} .

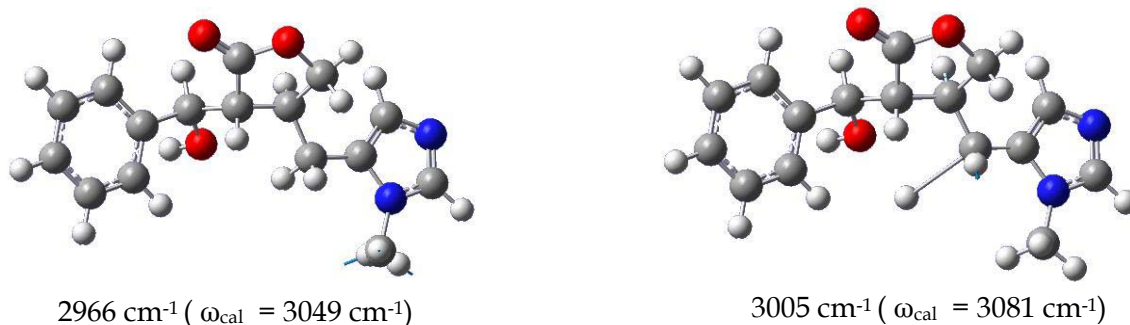
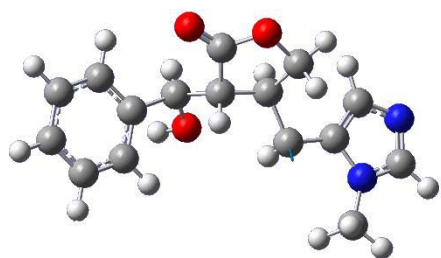


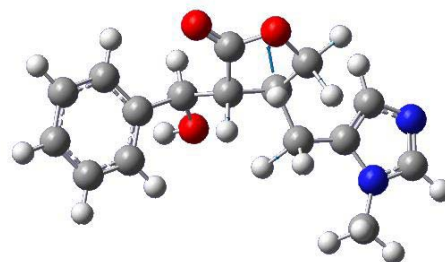
Figura 7.25: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2966 e 3005 cm^{-1} .

No pico em 2908 cm^{-1} foi classificado como devido a estiramento simétrico do CH_2 , ν_s (C6H_2), e estiramentos dos CH , ν (C11H), ν (C13H). O pico em 2949 cm^{-1} foi associado aos estiramentos dos CH , ν (C7H), ν (C11H), ν (C13H). O modo 2957 cm^{-1} foi classificado como um estiramento anti-simétrico do CH_2 , ν_{as} (C8H_2), e estiramentos dos CH , ν (C7H), ν (C11H). O modo em 2966 cm^{-1} foi classificado como estiramento simétrico do CH_3 , ν_s (C21H_3). E o último modo intenso em 3005 cm^{-1} está associado ao estiramento do CH , ν (C7H), estiramento simétrico do CH_2 , ν_s (C8H_2), e estiramento anti-simétrico do CH_2 , ν_{as} (C6H_2).

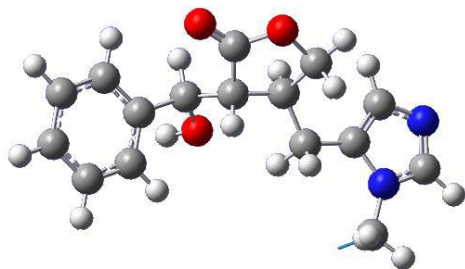
Os picos de média intensidade são observados em 2863, 2885, 2926, 2993, 3034, 3043, 3090 e 3126 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados nas Figura 7.26 e 7.27. Os modos de média intensidade em 2863 e 2885 cm^{-1} não foram identificados. O pico em 2926 cm^{-1} está associado a um estiramento simétrico do CH_2 , ν_s (C6H_2), e a estiramentos dos CH , ν (C13H), ν (C7H). O pico em 2993 cm^{-1} foi associado ao estiramento simétrico do CH_2 , ν_s (C8H_2), ao estiramento anti-simétrico do CH_2 , ν_{as} (C6H_2), e aos estiramentos dos CH , ν (C7H), ν (C11H). O modo em 3034 cm^{-1} foi classificado como estiramento anti-simétrico do CH_3 , ν_{as} (C21H_3) e o pico em 3043 cm^{-1} está associado ao estiramento anti-simétrico do CH_2 , ν_{as} (C8H_2). O pico em 3090 cm^{-1} está associado a estiramentos anti-simétricos dos CH , ν_{as} (C16H), ν_{as} (C17H), ν_{as} (C18H), ν_{as} (C19H), ν_{as} (C20H) e o último pico de média intensidade em 3126 cm^{-1} foi associado a estiramentos anti-simétricos dos CH , ν_{as} (C16H), ν_{as} (C17H), ν_{as} (C18H), ν_{as} (C19H), ν_{as} (C20H).



2926 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3003 \text{ cm}^{-1}$)

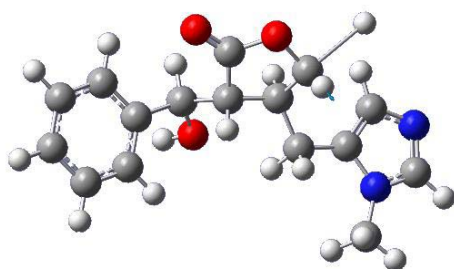


2993 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3064 \text{ cm}^{-1}$)

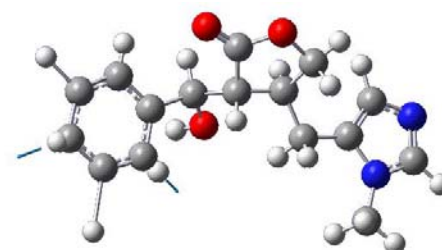


3034 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3111 \text{ cm}^{-1}$)

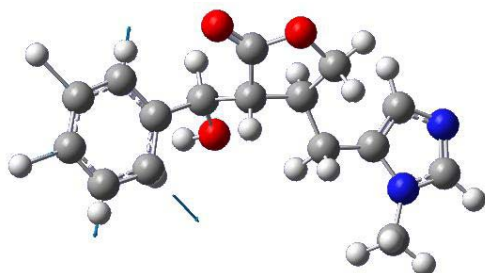
Figura 7.26: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2926, 2993 e 3034 cm^{-1} .



3043 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3146 \text{ cm}^{-1}$)



3090 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3178 \text{ cm}^{-1}$)



3126 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3197 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 7.27: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 3043, 3090 e 3126 cm^{-1} .

7.3 Espectros FT-IR da Epiisopilosina à Temperatura Ambiente

As medidas de absorção infravermelho foram feitas misturando-se o pó da epiisopilosina com KBr, sendo que as mesmas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As medidas foram realizadas no intervalo de 350 a 3450 cm^{-1} com precisão nas frequências em torno de 4 cm^{-1} . A Figura 7.28 apresenta o espectro infravermelho por transformada de Fourier da epiisopilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 3450 cm^{-1} .

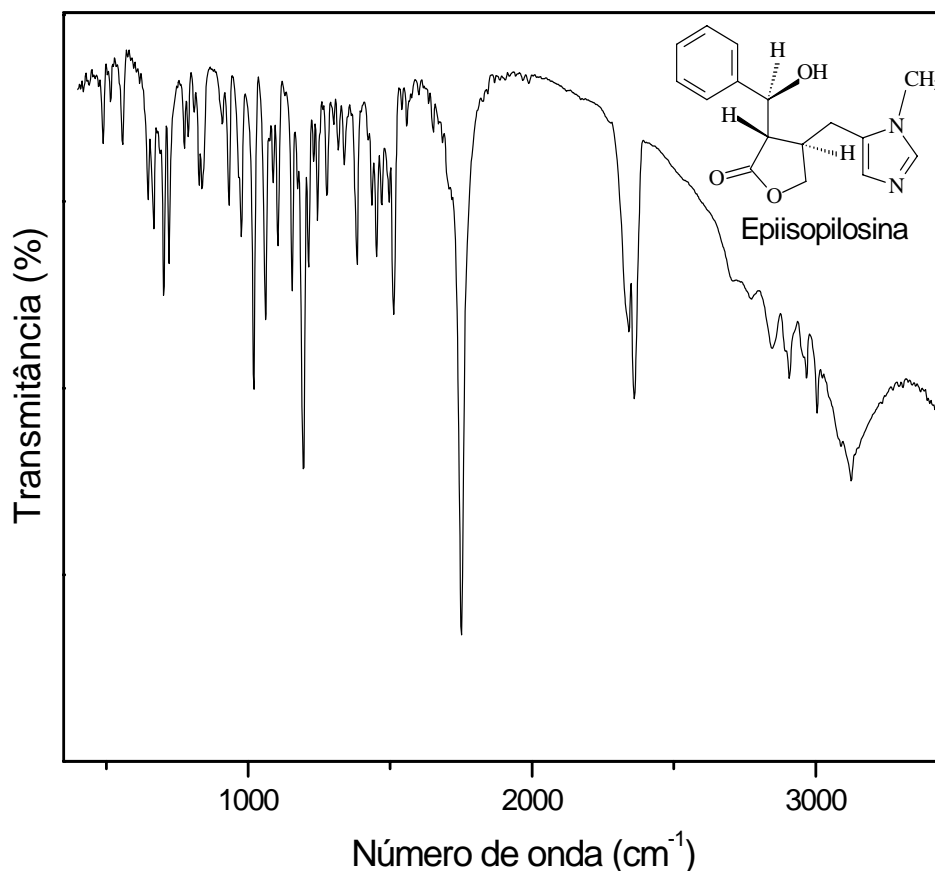


Figura 7.28: Espectro infravermelho por transformada de Fourier da epiisopilosina à temperatura ambiente no intervalo entre 350 e 3450 cm^{-1} .

No espectro FT-IR apresentado na Figura 7.28 são encontradas as bandas com os seguintes números de onda: 490, 516, 557, 647, 666, 703, 722, 775, 788, 810, 839, 911, 933, 966, 976, 1020, 1061, 1076, 1088, 1105, 1155, 1194, 1213, 1245, 1278, 1317, 1339, 1383, 1436, 1452, 1470, 1494, 1513, 1558, 1749, 2829, 2841, 2857, 2889, 2907, 2926, 2948, 2953, 2966, 3003, 3023, 3044, 3087 e 3124 cm^{-1} .

Os picos mais intensos são observados com números de onda 1020, 1194 e 1749 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados na Figura 7.29. A banda em 1020 cm^{-1} , presente apenas no infravermelho, está associada ao estiramento simétrico dos carbonos, ν_s (C13C15), a deformação do OH, δ (O14H), ao *rocking* do CH_2 , r (C6H₂), e a deformação fora do plano do grupo γ -butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (Ring II). A banda em 1194 cm^{-1} , bastante intensa no infravermelho e de média intensidade no Raman, está associada a torções do CH_2 , τ (C6H₂), τ (C8H₂), a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H), δ (C13H), a um estiramento simétrico dos carbonos, ν_s (C13C15), a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), ao estiramento simétrico do CN, ν_s (C21N1), e a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C2H), δ_{ip} (C4H).

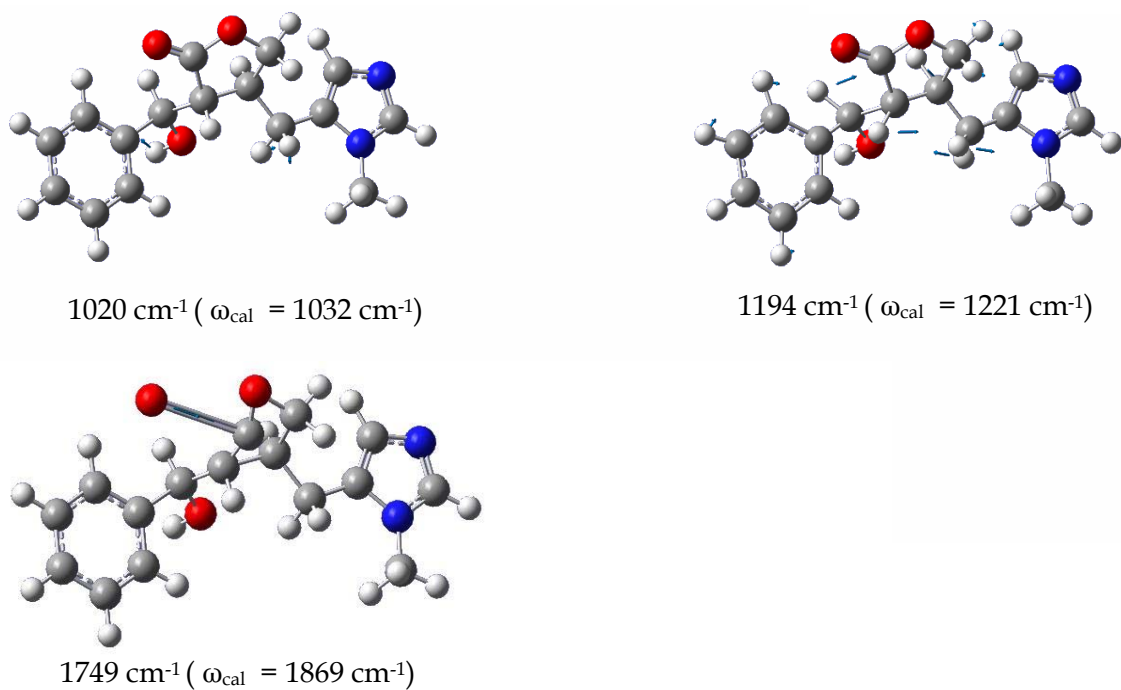


Figura 7.29: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1020, 1194 e 1749 cm^{-1} .

A banda em 1749 cm^{-1} , bastante intensa no infravermelho e de média intensidade no Raman, está associada ao estiramento simétrico do CO, ν_s (C10O12).

Os picos intensos são observados com números de onda de 666 , 703 , 722 , 966 , 976 , 1061 , 1105 , 1155 , 1213 , 1383 e 1513 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados nas Figuras 7.30 a 7.33. A banda em 666 cm^{-1} , intensa no infravermelho e de muito baixa intensidade no Raman, está associada a deformações fora do plano do grupo γ -butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (Ring II), e do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{oop} (Ring III). A banda em 703 cm^{-1} , intensa tanto no infravermelho quanto no Raman, está associada a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H), e a uma deformação fora do plano do grupo γ -butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (Ring II). A banda em 722 cm^{-1} , presente apenas no infravermelho, está associada a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H).

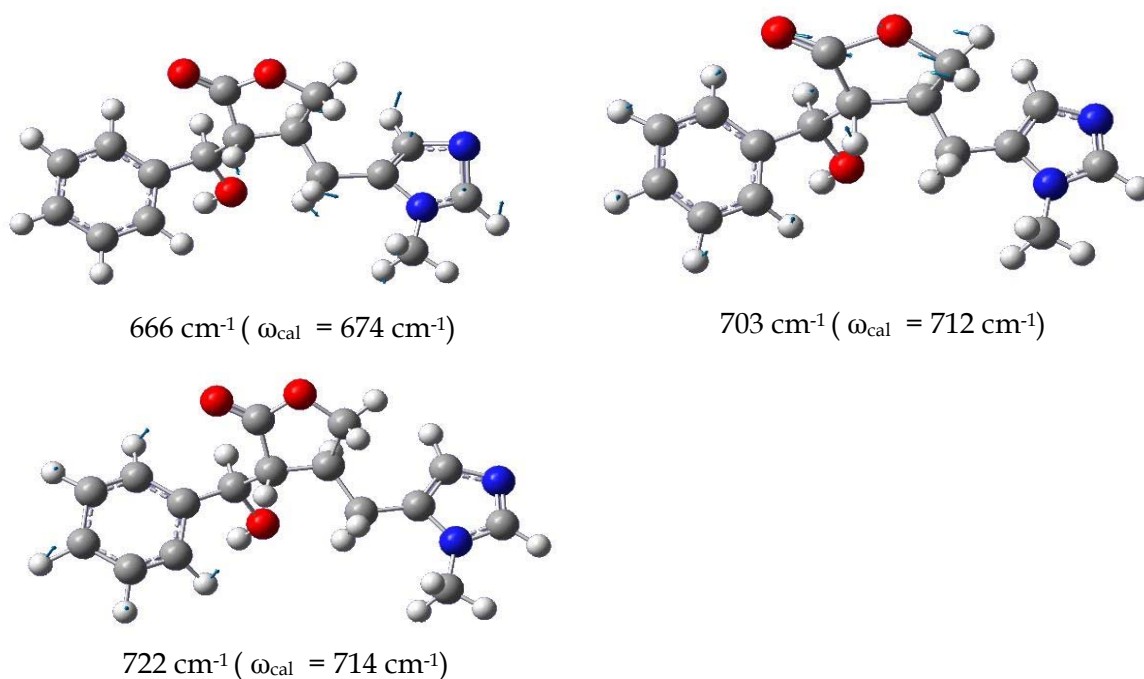


Figura 7.30: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 666 , 703 e 722 cm^{-1} .

A banda em 966 cm^{-1} , presente apenas no infravermelho, está associada a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H). O modo em 976 cm^{-1} , intenso no infravermelho e de baixa intensidade no Raman, está associado a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H). A banda em 1061 cm^{-1} , intensa no infravermelho e de média intensidade no Raman, está associada a deformações no plano do grupo γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (Ring II), e do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (Ring III), a estiramentos simétricos dos CN e dos carbonos, ν_s (C5N1), ν_s (C5C6), ν_s (C7C8), e ao *rocking* do CH_3 .

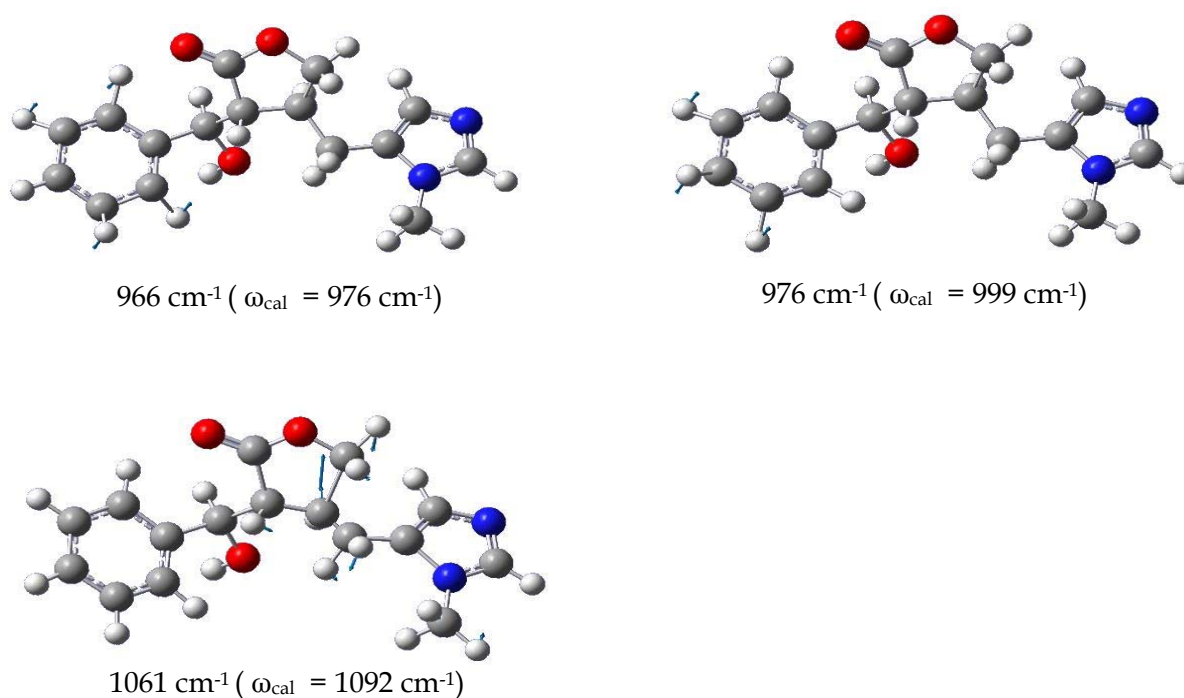


Figura 7.31: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 966 , 976 e 1061 cm^{-1} .

O modo em 1105 cm^{-1} , intenso no infravermelho e de média intensidade no Raman, foi classificado como deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), uma deformação no plano do grupo γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (Ring II), um estiramento simétrico dos carbonos, ν_s (C7C11), um *wagging* do CH_2 , wag (C6H₂), e uma deformação do CH, δ (C4H). A banda em 1155 cm^{-1} , intensa no

infravermelho e de média intensidade no Raman, está associada a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H). O modo intenso em 1213 cm^{-1} , presente apenas no infravermelho, corresponde a uma torção do CH_2 , τ (C8H₂), a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H), δ (C13H), a uma deformação do OH, δ (O14H), e a uma deformação no plano dos CH, δ_{ip} (C2H), δ_{ip} (C4H).

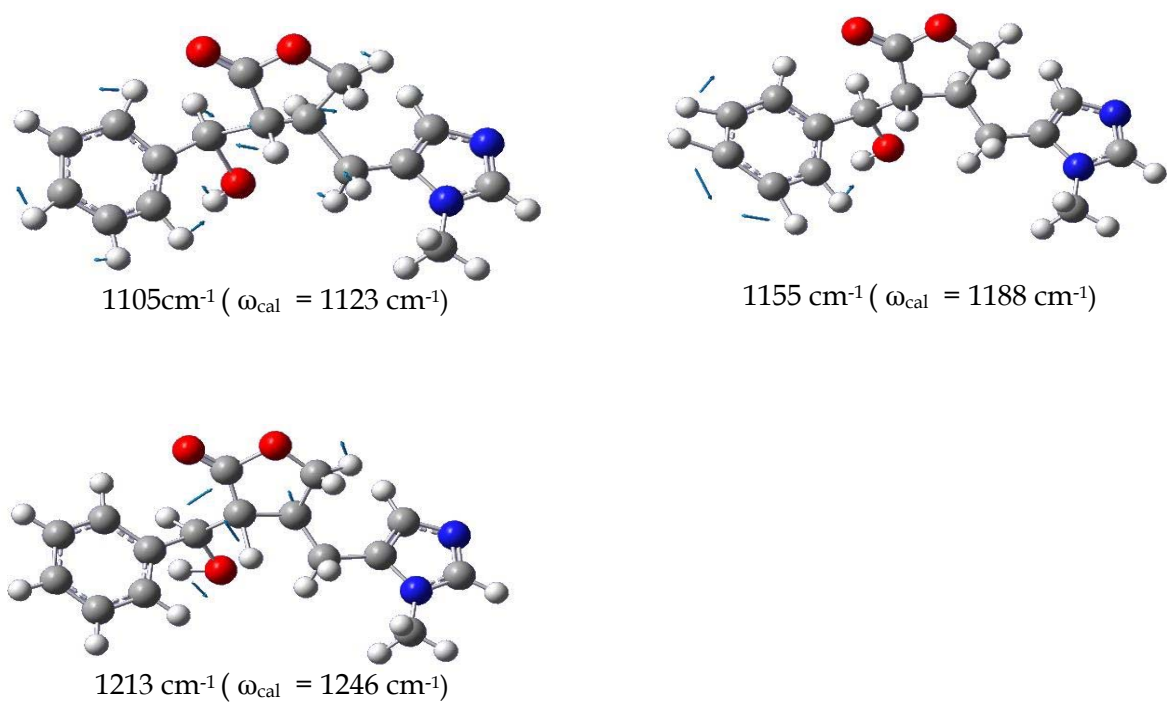


Figura 7.32: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1105, 1155 e 1213 cm^{-1} .

A banda em 1383 cm^{-1} , intensa no infravermelho e de média intensidade no Raman, está associada aos *wagging*s dos CH_2 , *wag* (C6H₂) e *wag* (C8H₂), a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H), δ (C13H), e a uma deformação do OH, δ (O14H). A banda em 1513 cm^{-1} , intensa no infravermelho e de baixa intensidade no Raman, está associada a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H).

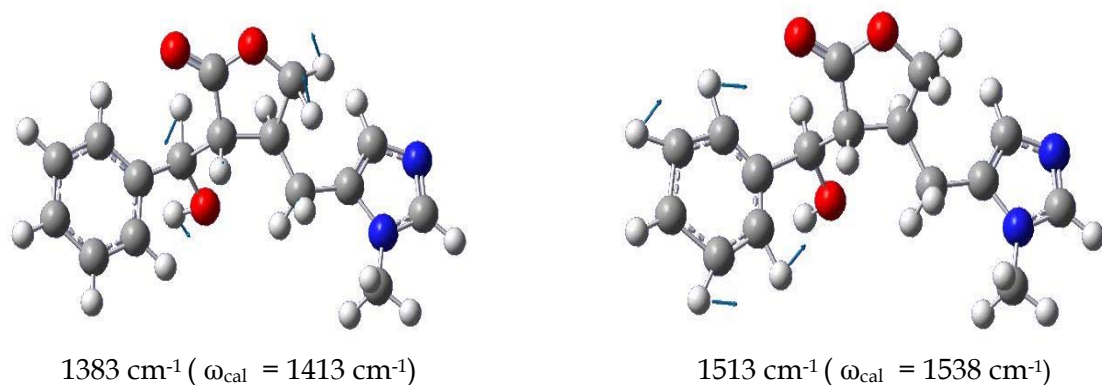
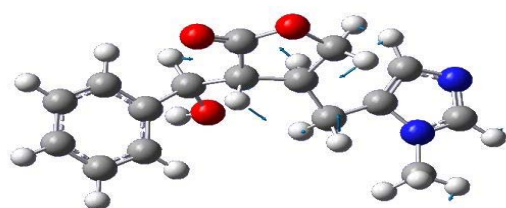


Figura 7.33: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1383 e 1513 cm^{-1} .

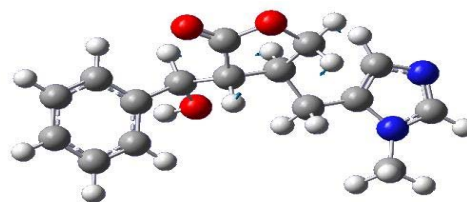
Os picos de média intensidade são observados com números de onda de 490, 557, 647, 839, 911, 933, 1245, 1278, 1452, 2841, 2889, 2907, 2948, 2953, 2966 e 3003 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos, são apresentados nas Figuras 7.34 a 7.38. As bandas de média intensidade com números de onda de 2841 e 2889 cm^{-1} não foram identificadas, possivelmente sendo devidas a modos de combinação ou overtone. A banda em 490 cm^{-1} , presente apenas no infravermelho, está associada a uma deformação fora do plano do grupo γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (Ring II), a uma deformação no plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (Ring III), e ao *scissoring* do CNC, *sc* (C2N1C21). O modo em 557 cm^{-1} , de média intensidade no infravermelho e de muito baixa intensidade no Raman, está associado a uma deformação fora do plano do grupo γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (Ring II). A banda em 647 cm^{-1} , de média intensidade no infravermelho e de muito baixa intensidade no Raman, está associada a uma deformação no plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (Ring III), a uma deformação fora do plano do grupo γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (Ring II), ao estiramento simétrico do CN, ν_s (C21N1), e ao *scissoring* dos carbonos, *sc* (C11C13C15).

A banda em 839 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, está associada a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H). O modo em 911 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, foi classificada como deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C20H), deformação no plano do grupo

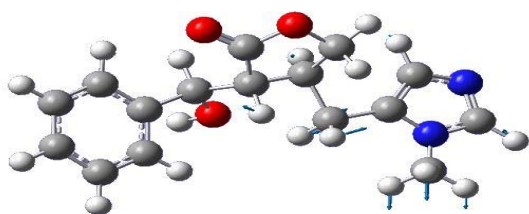
imidazólico, $C_4N_2H_4$, δ_{ip} (*Ring III*), um *rocking* do CH_2 , r (C_8H_2), e deformações dos CH , δ (C_2H), δ (C_4H), δ (C_7H). A banda em 933 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, está associada a deformações fora do plano dos CH , δ_{oop} (C_16H), δ_{oop} (C_18H), δ_{oop} (C_19H), δ_{oop} (C_20H), deformação no plano do grupo imidazólico, $C_4N_2H_4$, δ_{ip} (*Ring III*), e aos *rockings* dos CH_2 e do CH_3 , r (C_6H_2), r (C_8H_2), r ($C_{21}H_3$). A banda em 1245 cm^{-1} , de média intensidade tanto no infravermelho quanto no Raman, está associada a torções dos CH_2 , τ (C_6H_2), τ (C_8H_2), a deformações no plano dos CH , δ_{ip} (C_2H), δ_{ip} (C_4H), e a deformações dos CH , δ (C_7H), δ ($C_{11}H$). O pico em 1278 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, foi associado a uma deformação do CH , δ (C_4H), estiramentos simétricos dos CN , ν_s (C_4N_3), ν_s ($C_{21}N_1$), *wagging* do CH_2 , *wag* (C_6H_2), torção do CH_2 , τ (C_8H_2), deformações dos CH , δ (C_7H), δ ($C_{11}H$), δ ($C_{13}H$), e deformação do OH , δ ($O_{14}H$). A banda em 1452 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, está associada aos *scissorings* do CH_3 e do CH_2 , *sc* ($C_{21}H_3$), *sc* (C_6H_2), a deformações no plano dos CH , δ_{ip} ($C_{16}H$), δ_{ip} ($C_{17}H$), δ_{ip} ($C_{18}H$), δ_{ip} ($C_{19}H$), δ_{ip} ($C_{20}H$), e a uma deformação do CH , δ ($C_{13}H$). O modo de média intensidade em 2907 cm^{-1} , intenso no Raman, está associado a um estiramento simétrico do CH_2 , ν_s (C_6H_2), e aos estiramentos dos CH , ν ($C_{11}H$), ν ($C_{13}H$). A banda em 2948 cm^{-1} , intensa no Raman, está associada aos estiramentos dos CH , ν (C_7H), ν ($C_{11}H$), ν ($C_{13}H$). A banda em 2953 cm^{-1} , intensa no Raman, está associada ao estiramento anti-simétrico do CH_2 , ν_{as} (C_8H_2), e aos estiramentos dos CH , ν (C_7H), ν ($C_{11}H$). O modo em 2966 cm^{-1} , intenso no Raman, está associado a um estiramento simétrico do CH_3 , ν_s ($C_{21}H_3$). E a última banda de média intensidade no infravermelho em 3003 cm^{-1} , intensa no Raman, está associada ao estiramento simétrico do CH , ν (C_7H), ao estiramento simétrico do CH_2 , ν_s (C_8H_2), e ao estiramento anti-simétrico do CH_2 , ν_{as} (C_6H_2).



490 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 496 \text{ cm}^{-1}$)

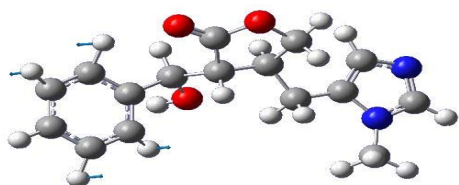


557 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 579 \text{ cm}^{-1}$)

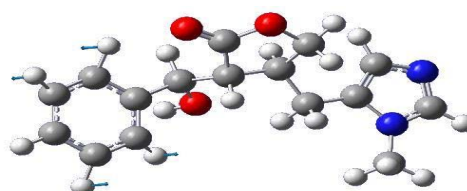


647 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 659 \text{ cm}^{-1}$)

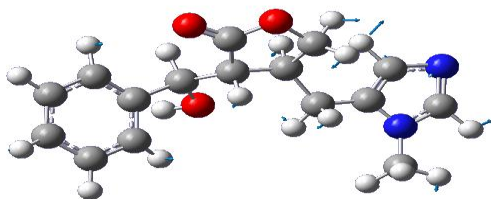
Figura 7.34: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 490, 557 e 647 cm^{-1} .



839 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 861 \text{ cm}^{-1}$)

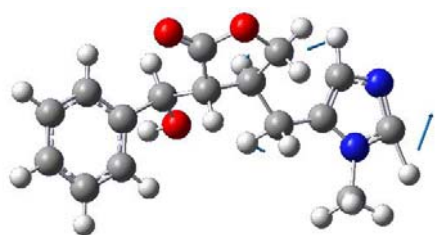


911 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 936 \text{ cm}^{-1}$)



933 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 940 \text{ cm}^{-1}$)

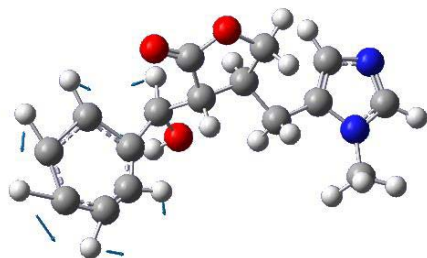
Figura 7.35: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 839, 911 e 933 cm^{-1} .



1245 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1266 \text{ cm}^{-1}$)

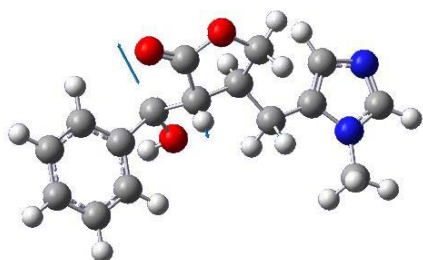


1278 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1306 \text{ cm}^{-1}$)

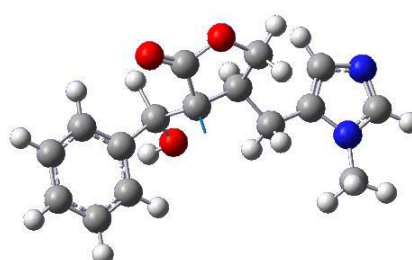


1452 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1497 \text{ cm}^{-1}$)

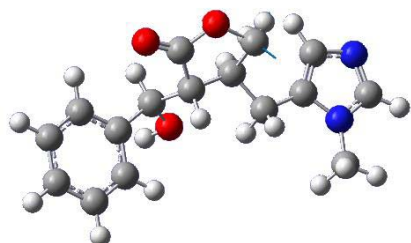
Figura 7.36: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1245, 1278 e 1452 cm^{-1} .



2907 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3001 \text{ cm}^{-1}$)



2948 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3029 \text{ cm}^{-1}$)



2953 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3045 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 7.37: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2907, 2948 e 2953 cm^{-1} .

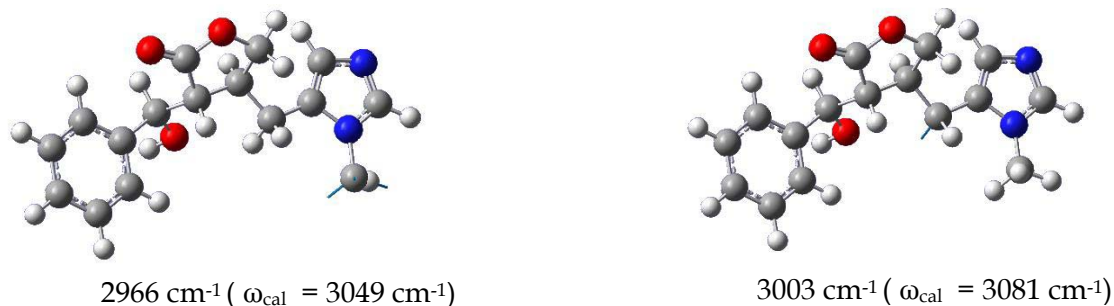


Figura 7.38: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2966 e 3003 cm^{-1} .

Os picos de baixa intensidade são observados com números de onda de 516, 775, 788, 1088, 1317, 1339, 1436, 1470, 1494, 2829, 2857, 2926 e 3124 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos de baixa intensidade, exceto os modos em 2829 e 2857 cm^{-1} que não foram identificados, são apresentados nas Figuras 7.39 a 7.42. A banda em 516 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, está associada a deformações fora do plano do anel benzênico, δ_{oop} (Ring I), e do grupo γ -butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{oop} (Ring II). A banda em 775 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, está associada a deformações fora do plano dos CH, δ_{oop} (C16H), δ_{oop} (C17H), δ_{oop} (C18H), δ_{oop} (C19H), δ_{oop} (C20H), a deformação no plano do grupo imidazólico, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, δ_{ip} (Ring III), a estiramentos do CN e dos carbonos, ν (C21N1), ν (C5C6), e aos *scissorings* dos carbonos, *sc* (C11C13C15), *sc* (C5C6C7). A banda em 788 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, está associada a uma deformação fora do plano do CH, δ_{oop} (C2H). O modo em 1088 cm^{-1} , presente apenas no infravermelho, foi classificado como deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), deformação no plano do grupo γ -butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (Ring II), ao estiramento simétrico dos carbonos, ν_s (C7C11), e *wagging* do CH_2 , *wag* (C6H₂). O pico em 1317 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, está associado aos *waggings* dos CH_2 , *wag* (C6H₂), *wag* (C8H₂), a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H), a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H), e a deformações dos CH, δ (C2H), δ (C4H).

A banda em 1339 cm^{-1} , presente apenas no infravermelho, está associada a deformações no plano dos CH, δ_{ip} (C16H), δ_{ip} (C17H), δ_{ip} (C18H), δ_{ip} (C19H), δ_{ip} (C20H). A banda em 1436 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, está associada ao *wagging* do CH₃, *wag* (C21H₃). O modo em 1470 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, foi classificado como *scissorings* do CH₃ e do CH₂, *sc* (C21H₃), *sc* (C6H₂). O pico em 1494 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, está associado aos *scissorings* do CH₂ e do CH₃, *sc* (C6H₂), *sc* (C8H₂), *sc* (C21H₃). A banda em 2926 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, está associada ao estiramento simétrico do CH₂, ν_s (C6H₂), e aos estiramentos dos CH, ν (C13H), ν (C7H). A última banda de baixa intensidade em 3124 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, está associada aos estiramentos anti-simétricos dos CH, ν_{as} (C16H), ν_{as} (C17H), ν_{as} (C18H), ν_{as} (C19H), ν_{as} (C20H).

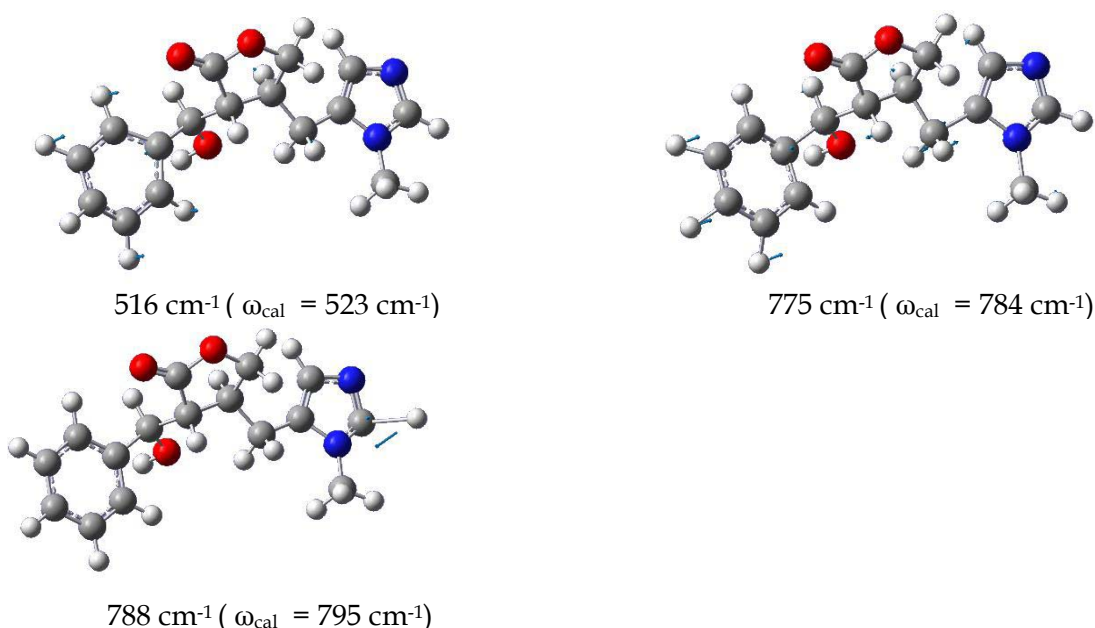
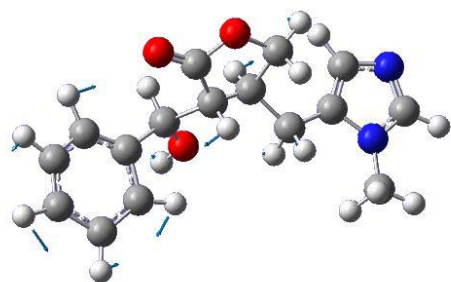
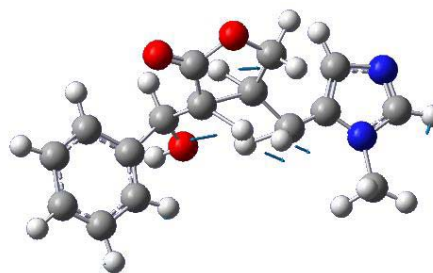


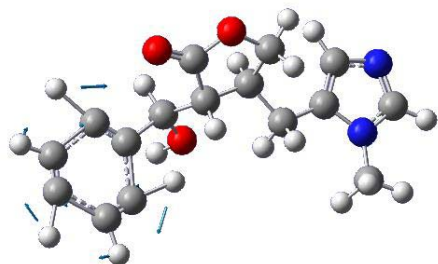
Figura 7.39: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 516, 775 e 788 cm^{-1} .



1088 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1112 \text{ cm}^{-1}$)

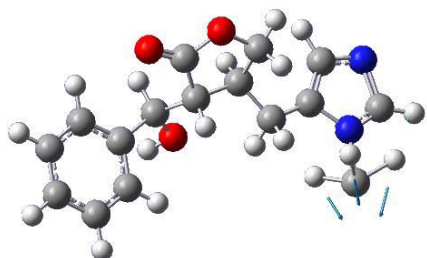


1317 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1345 \text{ cm}^{-1}$)

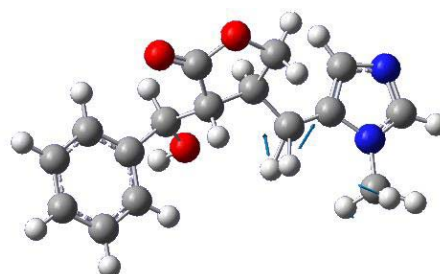


1339 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1363 \text{ cm}^{-1}$)

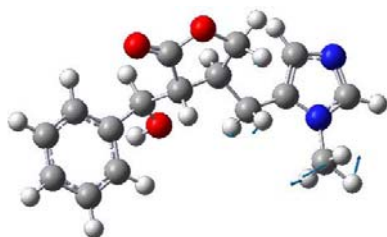
Figura 7.40: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1088, 1317 e 1339 cm^{-1} .



1436 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1468 \text{ cm}^{-1}$)



1470 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1502 \text{ cm}^{-1}$)



1494 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1526 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 7.41: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1436, 1470 e 1494 cm^{-1} .

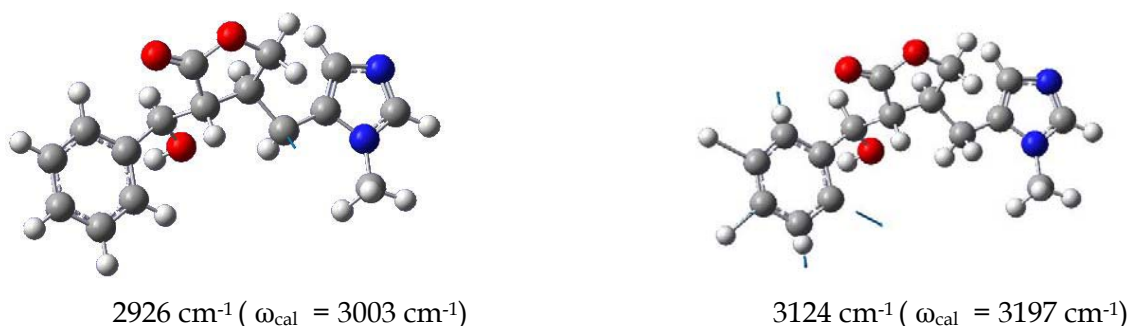
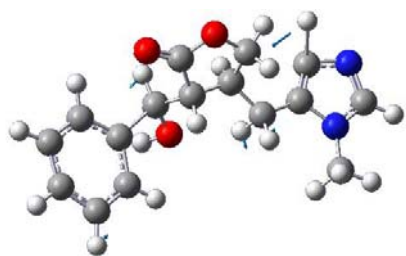
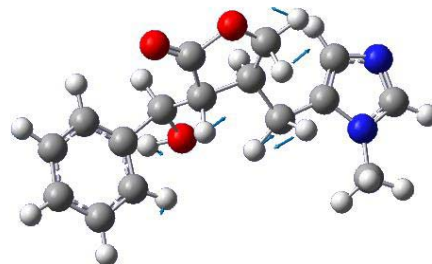


Figura 7.42: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2926 e 3124 cm^{-1} .

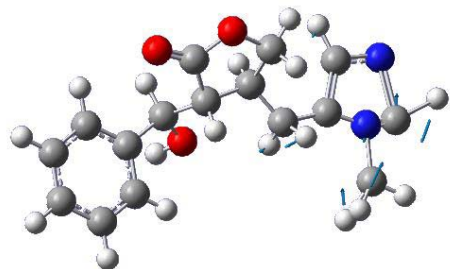
Os picos de muito baixa intensidade são observados com números de onda de 810, 1076, 1558, 3023, 3044 e 3087 cm^{-1} . Os deslocamentos atômicos correspondentes a estes modos são apresentados nas Figuras 7.43 e 7.44. A banda em 810 cm^{-1} , de baixa intensidade no Raman, está associada a uma deformação fora do plano do CH, δ_{oop} (C4H), a uma deformação no plano do grupo γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (Ring II), a uma deformação do OH, δ (O14H), e a um estiramento simétrico dos carbonos, ν_s (C13C15). A banda em 1076 cm^{-1} , de muito baixa intensidade no Raman, está associada a uma deformação no plano do grupo γ - butyrolactone, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, δ_{ip} (Ring II), aos estiramentos simétricos dos carbonos, ν_s (C7C8), ν_s (C13O14), ao *rocking* do CH_2 , r (C8H₂), a deformações dos CH, δ (C7H), δ (C11H), e a uma torção do CH_2 , τ (C6H₂). O modo em 1558 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, foi classificado como *scissoring* do CH_3 , sc (C21H₃), ao *wagging* do CH_2 , wag (C6H₂), aos estiramentos dos CN, ν (C2N3), ν (C21N1), a um estiramento simétrico dos carbonos, ν_s (C4C5), e a uma deformação no plano do CH, δ_{ip} (C2H). A banda em 3023 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, está associada ao estiramento anti-simétrico do CH_3 , ν_{as} (C21H₃). A banda em 3044 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, está associada a um estiramento anti-simétrico do CH_2 , ν_{as} (C8H₂). E a última banda de muito baixa intensidade em 3087 cm^{-1} , de média intensidade no Raman, foi classificada como um estiramento anti-simétrico dos CH, ν_{as} (C16H), ν_{as} (C17H), ν_{as} (C18H), ν_{as} (C19H), ν_{as} (C20H). Um resumo dos resultados obtidos para os modos de vibração observados por espectroscopias FT-Raman e FT-IR à temperatura ambiente da epipsipilosina encontra-se na Tabela 7.4.



810 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 834 \text{ cm}^{-1}$)

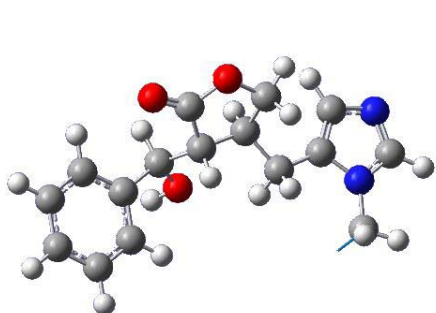


1076 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1103 \text{ cm}^{-1}$)

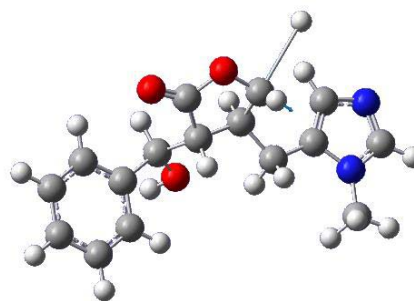


1558 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 1544 \text{ cm}^{-1}$)

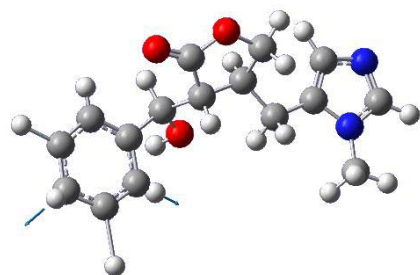
Figura 7.43: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 810, 1076 e 1558 cm^{-1} .



3023 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3111 \text{ cm}^{-1}$)



3044 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3146 \text{ cm}^{-1}$)



3087 cm^{-1} ($\omega_{\text{cal}} = 3178 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 7.44: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 3023, 3044 e 3087 cm^{-1} .

Tabela 7.4: Freqüências calculadas (ω_{calc}), escalonadas por um fator de escala 0,9763 (ω_{scaled}) e experimentais ($\omega_{FT-Raman}$ e ω_{FT-IR}) em cm^{-1} dos modos normais de vibração da epiisopilosina observadas no Raman e infravermelho em $T = 300$ K com as respectivas identificações. Observe-se que para os modos de baixa energia também deve haver contribuição de modos translacionais.

ω_{calc}	ω_{scaled}	$\omega_{FT-Raman}$	ω_{FT-IR}	Identificação
20	20			δ (all structure)
27	26			δ (all structure)
38	37			δ (all structure)
54	53			δ (all structure)
58	57			δ (all structure)
84	82	83m		δ (all structure)
103	101	105vs		δ (all structure)
124	121	128vs		τ (C21H ₃)
150	146	167m		δ (all structure)
175	171	180m		δ_{oop} (Ring II) + r (C6H ₂ ; C8H ₂)
206	201			δ_{oop} (Ring II; Ring III) + r (C21H ₃ ; C6H ₂ ; C13O14H)
210	205			δ (all structure)
216	211	222m		δ (all structure)
226	221	234w		δ (all structure)
250	244	256w		δ (all structure)
284	277	272w		δ_{oop} (Ring II; Ring III) + δ (O14H) + r (C6H ₂ ; C21H ₃)
314	307	281vw		sc (C11C13C15; C11C7C6; C7C6C5) + δ_{oop} (Ring I) + δ (O14H) + r (C6H ₂)
330	322	334w		δ (O14H)
352	344			δ (O14H)
409	399	384w		δ (all structure)
418	408	414vw		δ_{oop} (Ring I)
426	416	439w		δ (all structure)
496	484		490m	δ_{oop} (Ring II) + δ_{ip} (Ring III) + sc (C2N1C21)
523	511	516vw	516w	δ_{oop} (Ring I ; Ring II)
579	565	558vw	557m	δ_{oop} (Ring II)
614	600			δ (all structure)
632	617			δ_{ip} (Ring I) + δ_{oop} (Ring II; Ring III)
633	618	618m		δ_{ip} (Ring I) + sc (C11C13C15) + δ_{oop} (Ring III)
637	622	634vw		δ_{ip} (Ring I) + sc (C11C13C15; C5C6C7) + δ (C11H)

ω_{calc}	ω_{scaled}	$\omega_{FT-Raman}$	ω_{FT-IR}	Identificação
659	644	649vw	647m	δ_{ip} (Ring III) + δ_{oop} (Ring II) + ν_s (C21N1) + ν_s (C11C13C15)
674	658	665vw	666s	δ_{oop} (Ring II; Ring III)
676	660	689w		δ_{oop} (Ring II; Ring III)
712	695	708s	703s	δ_{oop} (C16H; C17H; C18H; C19H; C20H) + δ_{oop} (Ring II)
714	697		722s	δ_{oop} (C16H; C17H; C18H; C19H; C20H)
769	751			δ_{oop} (C16H; C17H; C18H; C19H; C20H) + δ_{ip} (Ring III) + ν (C21N1) + ν (C5C6C7)
784	766	780vw	775w	δ_{oop} (C16H; C17H; C18H; C19H; C20H) + δ_{ip} (Ring III) + ν (C21N1; C5C6) + ν (C11C13C15; C5C6C7)
795	776	788vw	788w	δ_{oop} (C2H)
834	814	810w	810vw	δ_{oop} (C4H) + δ_{ip} (Ring II) + δ (O14H) + ν_s (C13C15)
837	817			δ_{oop} (C4H) + δ (O14H) + ν_s (C13C15)
861	841	837vw	839m	δ_{oop} (C16H; C17H; C19H; C20H)
889	868	855vw		δ_{oop} (C4H) + r (C6H ₂) + δ_{ip} (Ring II)
911	890			δ_{oop} (Ring II) + δ_{ip} (Ring III) + r (C6H ₂)
920	898			δ_{oop} (C16H; C18H; C19H; C20H) + r (C6H ₂ ; C8H ₂) + δ (C7H+C11H)
936	914	908w	911m	δ_{oop} (C16H; C18H; C20H) + δ_{ip} (Ring III) + r (C8H ₂) + δ (C2H; C4H; C7H)
940	918	931w	933m	δ_{oop} (C16H; C18H; C19H; C20H) + δ_{ip} (Ring III) + r (C6H ₂ +C8H ₂ + C21H ₃)
976	953		966s	δ_{oop} (C16H; C17H; C19H; C20H)
999	976	974w	976s	δ_{oop} (C16H; C17H; C18H; C19H; C20H)
1017	993	1001s		δ_{ip} (Ring I)
1032	1008		1020vs	ν_s (C13C15) + δ (O14H) + r (C6H ₂) + δ_{oop} (Ring II)
1055	1030	1028m		δ_{ip} (Ring I)
1066	1041			δ_{ip} (C16H; C18H; C19H) + δ_{ip} (Ring II) + ν_s (C8O9) + δ (O14H)
1069	1044			δ_{ip} (C16H; C17H; C18H; C19H; C20H) + ν_s (C13O14) + δ_{ip} (Ring II) + ν_s (C7C8)
1075	1050			δ_{ip} (Ring III) + ν_s (C2N1) + r (C21H ₃)
1092	1066	1062m	1061s	δ_{ip} (Ring II; Ring III) + ν_s (C5N1; C5C6; C7C8) + r (C21H ₃)
1103	1077	1081vw	1076vw	δ_{ip} (Ring II) + ν_s (C7C8; C13O14) + r (C8H ₂) + δ (C7H; C11H) + δ (O14H) + τ (C6H ₂)

ω_{calc}	ω_{scaled}	$\omega_{FT-Raman}$	ω_{FT-IR}	Identificação
1112	1086		1088w	δ_{ip} (C16H; C17H; C18H; C19H; C20H) + δ_{ip} (Ring II) + ν_s (C7C11) + wag (C6H ₂)
1123	1097	1106m	1105s	δ_{ip} (C16H; C17H; C18H; C19H; C20H) + δ_{ip} (Ring II) + ν_s (C7C11) + wag (C6H ₂) + δ (C4H)
1150	1123			r (C21H ₃)
1157	1130			ν (C4N3) + δ_{ip} (C2H+ C4H)
1175	1148			δ_{ip} (Ring III) + wag (C6H ₂ ; C8H ₂) + δ (C7H; C11H; C13H) + ν (C10O9) + δ (O14H)
1181	1153			δ_{ip} (Ring III) + r (C21H ₃) + wag (C6H ₂) + δ (C7H; C11H) + r (C8H ₂)
1188	1160	1158m	1155s	δ_{ip} (C16H; C17H; C18H; C19H; C20H)
1204	1176	1174w		τ (C6H ₂) + δ_{ip} (C16H; C17H; C19H; C20H) + δ (C7H; C11H; C13H) + δ (O14H)
1211	1183			τ (C6H ₂) + δ (C7H; C11H; C13H) + δ (O14H) + ν_s (C13C15; C16C7; C19C20) + ν_s (C21N1) + δ_{ip} (C4H) + δ_{ip} (C16H; C17H ; C19H; C20H)
1221	1192	1196m	1194vs	τ (C6H ₂ ; C8H ₂) + δ (C7H; C11H; C13H) + ν_s (C13C15) + δ_{ip} (C17H; C19H; C20H) + ν_s (C21N1) + δ_{ip} (C2H; C4H)
1229	1200			τ (C6H ₂ ; C8H ₂) + δ (C7H; C11H; C13H)
1246	1217		1213s	τ (C8H ₂) + wag (C6H ₂) + δ (C7H; C11H; C13H) + δ (O14H) + δ_{ip} (C2H; C4H)
1266	1236	1251m	1245m	τ (C6H ₂ ; C8H ₂) + δ_{ip} (C2H; C4H) + δ (C7H; C11H)
1287	1257			τ (C6H ₂ ; C8H ₂) + δ (C7H; C11H; C13H) + δ_{ip} (C2H; C4H)
1306	1275	1279w	1278m	δ (C4H) + ν_s (C4N3; C21N1) + wag (C6H ₂) + τ (C8H ₂) + δ (C7H; C11H; C13H) + δ (O14H)
1309	1278			δ (C4H) + ν_s (C4N3; C21N1) + δ (C7H; C11H; C13H) + δ (O14H)
1321	1290			δ_{ip} (C16H; C17H; C19H; C20H) + τ (C6H ₂ ; C8H ₂) + δ (C7H; C11H; C13H) + δ (C2H; C4H) + δ (O14H)
1345	1314	1313w	1317w	wag (C6H ₂ ; C8H ₂) + δ (C7H; C11H) + δ_{ip} (C16H; C17H; C19H; C20H) + δ (C2H; C4H)
1360	1328			τ (C6H ₂ ; C8H ₂) + δ (C7H; C11H; C13H) + δ (O14H)

ω_{calc}	ω_{scaled}	$\omega_{FT-Raman}$	ω_{FT-IR}	Identificação
1363	1331		1339w	δ_{ip} (C16H; C17H; C18H; C19H; C20H)
1379	1347			wag (C6H ₂ ; C8H ₂) + δ (C7H; C11H) + δ (C13H) + r (C21H ₃) + v_s (C2N1)
1388	1356	1353m		wag (C6H ₂ ; C8H ₂) + δ (C7H; C13H) + δ_{ip} (C16H; C17H; C19H; C18H; C20H) + v_s (C21N1)
1392	1359	1362m		wag (C6H ₂ ; C8H ₂) + δ (C7H; C13H) + v_s (C21N1) + δ_{ip} (C16H; C17H; C19H; C18H; C20H)
1413	1380	1379m	1383s	wag (C6H ₂ ; C8H ₂) + δ (C7H; C11H; C13H) + δ (O14H)
1420	1386			wag (C8H ₂) + δ (C13H; C7H; C11H) + δ (O14H) + v_s (C13C15)
1439	1405	1424m		wag (C21H ₃) + wag (C6H ₂) + δ (C7H) + v_s (C2N3; C5N1)
1468	1433	1437w	1436w	wag (C21H ₃)
1497	1462	1452w	1452m	sc (C21H ₃) + sc (C6H ₂) + δ_{ip} (C16H; C17H; C18H; C19H; C20H) + δ (C13H)
1498	1462			sc (C21H ₃) + sc (C6H ₂)
1502	1466	1469m	1470w	sc (C21H ₃) + sc (C6H ₂)
1526	1490	1492vw	1494w	sc (C6H ₂ ; C8H ₂) + sc (C21H ₃)
1532	1496			sc (C6H ₂ ; C8H ₂) + sc (C21H ₃)
1538	1502	1513w	1513s	δ_{ip} (C16H; C17H; C19H; C20H)
1544	1507	1564m	1558vw	sc (C21H ₃) + wag (C6H ₂) + v (C2N3; C21N1) + v_s (C4C5) + δ_{ip} (C2H)
1603	1565	1582w		v_s (C4C5; C5C6) + δ_{ip} (C2H; C4H) + r (C21H ₃)
1642	1603	1601m		v_s (C15C20; C15C16; C17C18; C18C19) + δ_{ip} (C20H; C19H; C18H; C17H; C16H) + δ (C13H)
1662	1623	1725vw		v_s (C19C20; C16C17) + δ_{ip} (C19H; C20H; C16H; C17H)
1869	1825	1749m	1749vs	v_s (C10O12)
			2829w	
			2841m	
		2863m	2857w	
		2885m	2889m	
3001	2930	2908s	2907m	v_s (C6H ₂) + v (C11H; C13H)
3003	2932	2926m	2926w	v_s (C6H ₂) + v (C13H; C7H)
3029	2957	2949s	2948m	v (C7H; C11H; C13H)
3045	2973	2957s	2953m	v_{as} (C8H ₂) + v (C7H; C11H)

ω_{calc}	ω_{scaled}	$\omega_{FT-Raman}$	ω_{FT-IR}	Identificação
3049	2977	2966s	2966m	ν_s (C21H ₃)
3064	2991	2993m		ν_s (C8H ₂) + ν_{as} (C6H ₂) + ν (C7H; C11H)
3081	3008	3005s	3003m	ν (C7H) + ν_s (C8H ₂) + ν_{as} (C6H ₂)
3111	3037	3034m	3023vw	ν_{as} (C21H ₃)
3146	3071	3043m	3044vw	ν_{as} (C8H ₂)
3151	3076	3075vs		ν_{as} (C21H ₃)
3178	3103	3090m	3087vw	ν_{as} (C16H; C17H; C18H; C19H; C20H)
3188	3112			ν_{as} (C16H; C17H; C18H; C19H; C20H)
3197	3121	3126m	3124w	ν_{as} (C16H; C17H; C18H; C19H; C20H)
3205	3129			ν_{as} (C16H; C17H; C18H; C19H; C20H)
3215	3139			ν_s (C16H; C17H; C18H; C19H; C20H)
3247	3170			ν_{as} (C2H; C4H)
3252	3175			ν_s (C2H; C4H)
3808	3718			ν (O14H)

r = *rocking*; wag = *wagging* (ou balanço); τ = *twisting* (ou torção); *scissoring* (ou corte); δ = *deformation*: deformação; δ (*all structure*) = *deformation of all structure* (deformação de toda estrutura); δ_{oop} = *deformation out of plane* (deformação fora do plano); δ_{ip} = *deformation in plane* (deformação no plano); ν_s = *symetric stretching* (estiramento simétrico); ν_{as} = *assymetric stretching* (estiramento assimétrico); vs = *very strong* (muito intenso); s = *strong* (intenso); m = *médium* (média intensidade); w = *weak* (baixa intensidade); vw = *very weak* (muito baixa intensidade).

Na Tabela anterior, as frequências escalonadas (ω_{scaled}), foram determinadas a partir de um fator de escala $\lambda = 0,9763$. O fator de escala λ é determinado através do procedimento dos mínimos quadrados por minimização de resíduos:

$$\Delta = \sum_i^{all} (\lambda \omega_i^{theor} - \tilde{\nu}_i^{expt})^2 \quad (7.1)$$

chegando a

$$\lambda = \frac{\sum_i^{all} (\omega_i^{theor} \tilde{\nu}_i^{expt})}{\sum_i^{all} (\omega_i^{theor})^2} \quad (7.2)$$

onde ω_i^{theor} e $\tilde{\nu}_i^{exp}$ são as frequências teóricas e experimentais (em cm^{-1}), respectivamente.

Após o fator de escala ser obtido, calculamos o resíduo minimizado, Δ_{\min} , para cada modo de vibração.

$$\Delta_{\min} = (\lambda \omega_i^{theor} - \tilde{\nu}_i^{exp})^2 \quad (7.3)$$

Nós então definimos o erro quadrático médio molecular (rms_{mol}) como

$$rms_{mol} = \left(\sum_1^{n_{mol}} \Delta_{\min} / n_{mol} \right)^{1/2} \quad (7.4)$$

onde a soma corresponde a todo excesso de modos de uma molécula particular (n_{mol}) [93]. O mesmo procedimento foi adotado para determinar as frequências escalonadas na pilosina.

Capítulo 8

Transições de Fase no Cristal de Pilocarpina.HCl

8.1 Introdução

Muitos cristais de materiais orgânicos apresentam modificações estruturais quando submetidos a condições de temperaturas diversas da ambiente. Isto se deve ao fato de que, ao variar-se a temperatura, ocorrem modificações nas dimensões da célula unitária e, eventualmente, uma nova disposição das moléculas seja necessária para haver a minimização da energia do sistema.

Uma vez que os cristais orgânicos são muitas vezes formados por interações do tipo ligações de hidrogênio, uma maneira de se entender melhor as possíveis transformações estruturais envolve a utilização de técnicas sofisticadas como o espalhamento de nêutrons. Entretanto, a espectroscopia Raman pode também dar contribuições muito importantes ao estudo (ou pelo menos à identificação) de transições de fase em cristais orgânicos.

Neste capítulo apresentamos resultados de espalhamento Raman convencional em cristais de pilocarpina.HCl submetido a condições de baixas temperaturas e uma análise térmica do mesmo material a altas temperaturas. Os resultados apontam para ocorrência de duas modificações estruturais conforme descrição a seguir.

8.2 Espalhamento Raman a Baixas Temperaturas

É conhecido da literatura que alguns cristais orgânicos clorohidratos apresentam modificações estruturais a baixas temperaturas, como são os casos da L-arginina.HCl.H₂O [81] e da L-histidina.HCl.H₂O [83]. Interessante é ainda o fato de que em ambos os casos as transições de fase foram inferidas através de medidas de espalhamento Raman.

Para a L-arginina.HCl.H₂O, que possui uma complexa rede de ligações de hidrogênio - com todos os átomos de hidrogênio ligados aos nitrogênios e os oxigênios estando envolvidos nestas ligações - observou-se que a modificação no número de bandas na região de baixa energia dos espectros Raman estariam conectados a uma transição de fase entre 100K e 110K [81]. Uma vez que há uma sistemática duplicação do número de modos na região $\nu < 160 \text{ cm}^{-1}$, a transição poderia envolver o dobramento da célula unitária. Já no caso da L-histidina. HCl.H₂O, que também apresenta-se como uma rede de ligações de hidrogênio, foi observado que em experimentos de abaixamento de temperatura ocorre uma mudança de fase entre as temperaturas de 140 e 110 K. Tal conclusão foi apreendida pela separação de algumas bandas de baixa energia.

Seguindo a idéia de se inferir a ocorrência de mudanças estruturais a baixas temperaturas investigando-se a região de baixa frequência dos espectros Raman, fizemos medidas nos cristais de pilocarpina.HCl por meio de espalhamento Raman convencional. Neste ponto é necessário esclarecer um dado importante. Em toda a análise prévia realizada no cristal de pilocarpina.HCl (Capítulo 5) da qual foi obtida a classificação dos modos normais de vibração do material, utilizou-se espectroscopia Raman por Transformada de Fourier. De fato, a utilização desta técnica foi fundamental, uma vez que o espalhamento Raman convencional (com laser tipicamente no verde ou no azul) produz uma grande luminescência que encobre boa parte das bandas ativas no Raman. O ideal, para se investigar a evolução dos espectros Raman da pilocarpina.HCl em função da temperatura, seria também a utilização de espectroscopia FT-Raman. Entretanto, não existe disponível ainda no Brasil tal facilidade. Assim, para a análise apresentada a seguir, utilizou-se a espectroscopia Raman convencional com excitação na linha 5145 Å, potência de aproximadamente 2 mW e um espectrômetro T64000 da Jobin-Yvon. Embora não tenha

sido possível observar-se todas as bandas detectadas anteriormente pela técnica de FT-Raman, foi permitido pelo sistema verificar-se os picos mais intensos.

A Figura 8.1 (a) apresenta a evolução dos espectros Raman da pilocarpina.HCl num experimento de abaixamento de temperatura entre 300 e 20 K. O intervalo espectral coberto pela figura é a região 30-150 cm^{-1} . Algumas bandas são muito distintas nesta figura, em especial aquela em $\sim 55 \text{ cm}^{-1}$ e as bandas marcadas por setas. A banda em $\sim 55 \text{ cm}^{-1}$ não pode ser acompanhada até 20K porque para as temperaturas mais baixas a calda do espalhamento Rayleigh torna-se maior (mais espalhamento).

Por outro lado a banda marcada por uma seta nos espectros da Figura 8.1 (a) é bem visível em todo o intervalo de temperatura investigado. A frequência deste pico, que deve estar associado a um modo translacional conforme discussão do capítulo 5, em função da temperatura é apresentada na Figura 8.1 (b). Observa-se com muita clareza que a frequência sofre uma descontinuidade de cerca de 7 cm^{-1} entre 180 e 130 K e que, abaixo desta última temperatura, a frequência permanece praticamente constante. Estes dados são bastante interessantes e merecem uma discussão um pouco mais aprofundada.

Transições de fase estruturais podem ser inferidas através de medidas de espalhamento Raman por diversas formas. Em cristais iônicos, por exemplo, a mudança do número de sítios equivalentes ocupados por um determinado íon pode fornecer sugestão segura sobre mudanças de fase. Um caso bastante representativo desta situação é a do cristal de LiNaSO_4 submetido a altas pressões [70]. Foi observado que á medida que a pressão aumentava os íons de SO_4^- passavam sucessivamente da ocupação de três sítios, para dois sítios e, finalmente , para um único sítio equivalente; toda esta sucessão de mudanças de sítios, podendo ser explicada como consequência de transições de fase, foi apreendida pela observação dos modos unidimensionais do tipo estiramento simétrico do SO_4^- .

Para cristais orgânicos, que possuem um elevado número de modos vibracionais devido o tamanho das moléculas, mudanças estruturais são melhor apreendidas ou por variação no número de modos translacionais, como ocorre com o cristal de L-valina [85], ou por variação abrupta na frequência de modos de baixa energia, como verificado com o

crystal de taurina submetido a altas pressões [79]. Em ambas as situações as modificações nos espectros são originadas por mudanças substanciais na célula unitária do cristal.

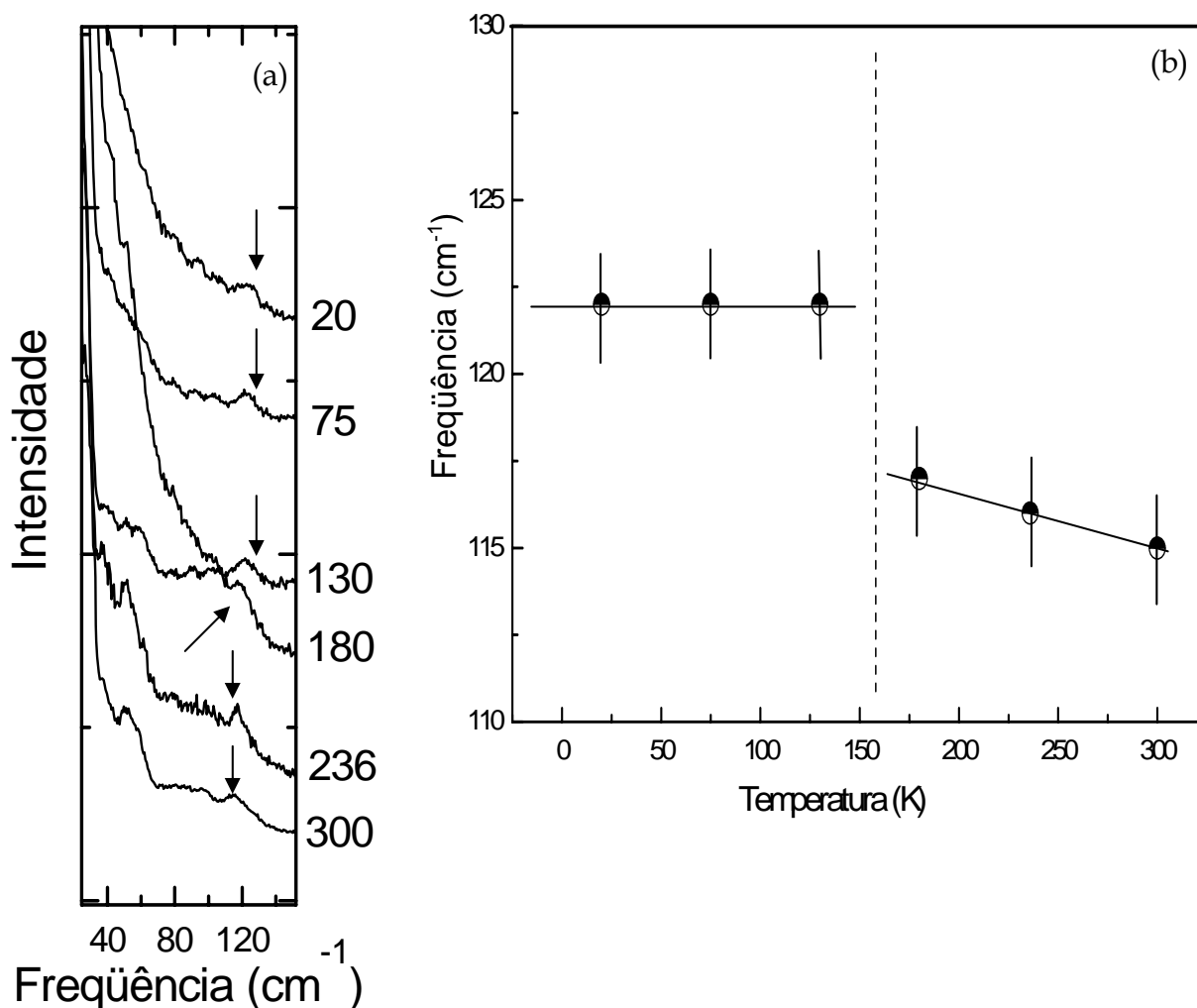


Figura 8.1.: (a) Evolução dos espectros Raman da pilocarpina.HCl no intervalo entre 30 e 150 cm^{-1} para as temperaturas de 20 a 300 K. (b) Frequência (W) x Temperatura (T) para os modos entre 30 e 150 cm^{-1} .

Os dados relativos ao cristal de pilocarpina.HCl obtidos nesta Tese (Figuras 8.1 (a) e (b)) sugerem fortemente que o referido material sofra uma transição de fase, ao baixar-se a temperatura, entre 180 e 130K. É claro que serão necessários estudos de difração de raios-X para se confirmar a presente conclusão. De qualquer forma, com grande probabilidade, a transição de fase deverá envolver uma ou mais ligações de hidrogênio, como ocorre com

vários outros sistemas cujas moléculas são unidas umas às outras por este tipo de ligação [81, 83, 85, 79]. A Figura 8.2 (a) apresenta a evolução com a temperatura de uma pequena região do espectro Raman onde aparece uma banda (que no espectro FT-Raman é bastante intensa) associada a modos do tipo *wagging* e torções do CH₂ e do CH₃. A Figura 8.2 (b) apresenta a evolução da frequência deste modo com a temperatura; a barra de erro representa a imprecisão na medida. Esta figura serve para ilustrar um ponto interessante: a evolução de frequência com a temperatura é linear. Isto acontece com a maioria dos modos vibracionais de cristais orgânicos nos quais a vibração não esteja diretamente associada a ligações de hidrogênio. Quando a vibração está associada com alguma estrutura envolvendo ligações de hidrogênio uma curva de segundo grau (representando a anarmonicidade característica das ligações H) é observada num gráfico $\omega \times T$ [82]. Trabalhos futuros de investigação da evolução das frequências com a temperatura dos outros modos normais será importante para se ter um melhor conhecimento da dinâmica do sistema frente a este parâmetro termodinâmico. Tal perspectiva é um dos temas de discussão sugeridos no último capítulo desta Tese.

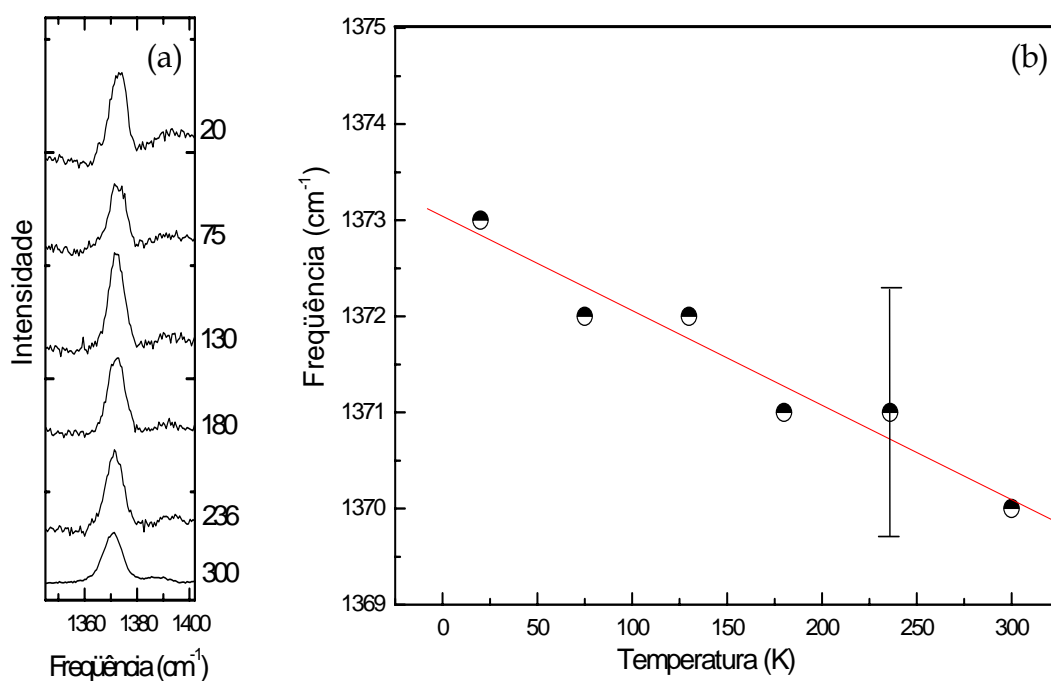


Figura 8.2.: (a) Evolução dos espectros Raman da pilocarpina.HCl no intervalo entre 1340 e 1400 cm^{-1} para as temperaturas de 20 a 300 K. (b) Frequência (ω) x Temperatura (T) para os modos entre 1340 e 1400 cm^{-1} .

8.3 Medidas Térmicas a Altas Temperaturas

Com o objetivo de se ter um entendimento completo das várias fases apresentadas pelo cristal de pilocarpina clorohidrato, além das medidas de espalhamento Raman a baixas temperaturas também foram feitas medidas a altas temperaturas. O sistema utilizado, pelas razões anteriormente descritas, foi a espectroscopia Raman convencional. A altas temperaturas, como seria esperado, o sinal das amostras revelou-se de menor qualidade do que o sinal obtido a baixas temperaturas. Apesar disso, foram realizados experimentos a altas temperaturas e, antes que se pudesse verificar qualquer mudança nos espectros associados a alguma transição de fase, observou-se a degradação das amostras.

Por conta disto procurou-se uma outra técnica para se investigar o comportamento do cristal de pilocarpina.HCl a altas temperaturas. Pela disponibilidade escolheu-se a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) que mede, fundamentalmente, a diferença de energia entre uma substância de interesse e uma amostra de referência, enquanto ambas são submetidas a uma variação controlada de temperatura, mas ambas á mesma temperatura. Esta técnica permite a obtenção de informações acerca de diversos fenômenos físicos e químicos, como transições de fase, temperatura de cristalização, ponto de fusão, pureza de materiais, entre outros [92].

O DSC foi utilizado anteriormente para se investigar o comportamento de um outro material orgânico, o cristal de taurina a baixas temperaturas. A técnica permitiu confirmar a existência de uma transição de fase de primeira ordem anteriormente inferida por meio de espectroscopia Raman [80]. Ou seja, embora a maioria dos resultados existentes na literatura de análise de materiais digam respeito a estruturas inorgânicas, bons resultados podem ser obtidos estudando-se materiais orgânicos.

A Figura 8.3 apresenta um termograma de DSC para o cristal de pilocarpina clorohidrato no intervalo de temperatura entre 30 e 500°C, com a variação de temperatura ocorrendo a uma taxa de 1°C/min. Deste termograma observa-se de uma forma bastante nítida que o cristal de pilocarpina clorohidrato sofre uma transição de fase de primeira ordem próximo da temperatura de 200°C. De fato, sendo mais preciso, considerou-se que a temperatura da transição é a temperatura de onset, então, $T_C = 185^\circ\text{C}$. Se, por outro lado, considerar-se que a temperatura da transição de fase é caracterizada pelo centro do pico,

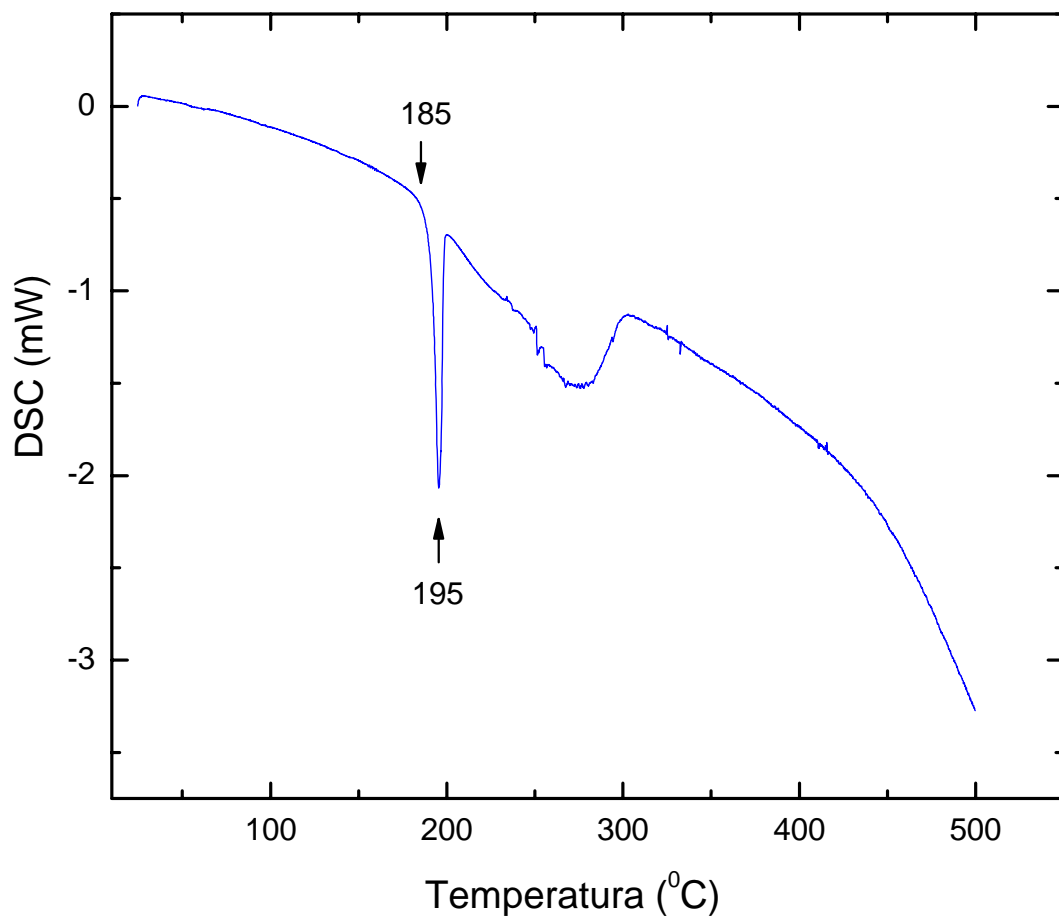


Figura 8.3.: Termograma de DSC para o cristal de pilocarpina clorohidrato no intervalo de temperatura entre 30 e 500°C

então $T_c = 195^\circ\text{C}$. De qualquer forma pode-se afirmar que o material sofre uma transição de fase endotérmica entre as temperaturas de 185 e 195°C.

Continuando o processo de aquecimento da amostra verifica-se por meio do termograma que o cristal começa a se degradar em torno de 255°C com o processo se estendendo até a temperatura de 300°C. A mudança da linha de base verificada após este evento possivelmente está associada à variação da massa do cristal produzida pela fuga do HCl.

Como relatado, a transição em 185°C é um fenômeno de primeira ordem. Uma descrição precisa das modificações das moléculas no interior da célula unitária só será conseguida com medidas posteriores de difração de raios-X e/ou nêutrons. Mesmo assim é possível antever-se que a mudança de simetria deverá envolver as ligações de hidrogênio que mantêm unidas as moléculas na estrutura cristalina, a exemplo do que ocorre com outros cristais de materiais orgânicos, como os aminoácidos.

Como resumo deste breve capítulo podemos estabelecer os seguintes pontos principais relacionados às estruturas da pilocarpina clorohidrato: (i) há fortes indícios fornecidos através da técnica de espalhamento Raman que o cristal sofre uma mudança de fase entre as temperaturas de 180 e 130K num experimento de resfriamento da amostra; (ii) através de medidas de calorimetria exploratória diferencial verificou-se que a pilocarpina.HCl sofre uma transição de fase de primeira ordem entre 458 e 468 K e que ela começa a degradar-se a partir da temperatura de 528 K.

Capítulo 9

Conclusões e Perspectivas

Nesta Tese, foram investigadas as propriedades vibracionais de cristais de pilocarpina.HCl, pilosina e epiisopilosina cujos materiais utilizados na cristalização foram retirados da raiz de uma planta endêmica da região Norte do Brasil, no caso, a *Pilocarpus microphyllus*.

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

- (i) vibrações envolvendo os anéis I e II: bandas 1027, 1181, 1752 e 1767 cm^{-1} ;
- (ii) vibrações de estiramento: bandas 1181, 1752 e 1767 cm^{-1} ;
- (iii) vibração de estiramento anti-simétrico dos carbonos: 1027 cm^{-1} ;
- (iv) vibrações do tipo *wagging* dos CH₂ e CH₃: bandas 1027, 1181, 1752 e 1767 cm^{-1} ;
- (v) vibrações do tipo *rocking* dos CH₂ e CH₃: 1027, 1181 e 1767 cm^{-1} ;
- (vi) vibração do tipo *scissoring* dos carbonos: 1181 cm^{-1} ;
- (vii) vibrações de estiramento C - O : 1181 cm^{-1} ;
- (viii) deformações dos CH e NH: 1027, 1181, 1752 e 1767 cm^{-1} .

Na pilosina, destacam-se os seguintes:

- (i) vibrações envolvendo toda estrutura da molécula: bandas 91 e 108 cm^{-1} ;
- (ii) deformação no plano do anel I: 1001 cm^{-1} ;
- (iii) vibração de estiramento anti-simétrico C - O: 1760 cm^{-1} ;

Para o cristal de epiisopilosina, por sua vez, destacam-se os seguintes:

- (i) vibrações envolvendo toda estrutura da molécula: bandas 91 e 108 cm^{-1} ;
- (ii) deformação no plano dos CH, vibração de estiramento anti-simétrico dos carbonos, torções dos CH₂ e deformações dos CH: 1194 cm^{-1} ;
- (iii) deformação do OH, deformação fora do plano do anel II e vibração do tipo *rocking* do CH₂: 1020 cm^{-1} ;

Numa etapa final de desenvolvimento deste trabalho realizaram-se medidas de espalhamento Raman convencional no cristal de pilocarpina.HCl a baixas temperaturas e medidas de DSC no mesmo cristal para temperaturas entre 30 e 500°C. As medidas de espalhamento Raman sugerem fortemente que o cristal deve sofrer uma modificação estrutural para temperaturas entre 130 e 180 K. Já as medidas térmicas mostram que a pilocarpina.HCl sofre uma transição de fase de primeira ordem em temperaturas de ordem de 463 K; um pouco acima da temperatura de transição o cristal começa a se degradar.

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

- (i) determinar por intermédio da técnica de difração de raios-X as estruturas da pilosina e da epiisopilosina à temperatura ambiente;
- (ii) realizar medidas de espalhamento Raman a baixas e altas temperaturas nos cristais de pilosina e de epiisopilosina e, assim, inferir-se sobre possíveis mudanças estruturais nos cristais. De fato, tal investigação necessitaria da

utilização de um equipamento FT-Raman e facilidades criogênicas. Acredita-se que estas facilidades estarão disponíveis até o final do presente ano no Departamento de Física da UFC;

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

Com este conjunto de medidas espera-se fornecer um quadro bastante completo do comportamento de três substâncias da riquíssima fauna brasileira, uma das quais já sendo utilizada pela indústria farmacêutica internacional.

Referências

- [1] HARRIS, D.C. e BERTOLUCCI, M. D., *Symmetry and Spectroscopy , An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover: New York, 1989.
- [2] SMEKAL, A., *Naturwiss*, 873, 1923.
- [3] RAMAN, C. V. e KRISHNAN, K. S. ,*Nature* 121, 501, 1928.
- [4] BARBUCCI, R. , MAGNANI, A. , RANCOLINI, C., SISVESTRI, S. , *Biopolymers* 31, 827, 1991.
- [5] BENTO, R.R.F.,*Propriedades Vibracionais de Cristais de Seselina por Espectroscopias Raman e FT-Raman*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, UFC, Fortaleza, 2003.
- [6] TEIXEIRA, A.M.R., *Estudo de transições de fase em cristais mistos de $LiK_{1-x}(NH_4)_xSO_4$ por espectroscopias Brillouin e Raman*, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFC, Fortaleza, 2000.
- [7] DAVYDOV, A.S. , *Physica Status Solidi B-Basic Research*, 20, 387, 1976.
- [8] LONG, D.A. , *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, Inc., New York, 1977.
- [9] CONLEY, R.T., *Infrared Spectroscopy*, Allin and Bacon, Boston, 1972.
- [10] VERDU, J., *Spectrometries Infrarouge et Raman*, Service de L'Enseignement des Techniques Avancées de la Recherche, CNRS, Université de Bordeaux, França, 1980.

- [11] J. W. COOLEY and J. W. TUKEY, *Math. Comput.*, 19, 297, 1965.
- [12] HERZBERG, G. ,*Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*: Van Nostrand Reinheld, New York, 1945.
- [13] JACKSON, D. ,*Eletrodinâmica Clássica*, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1983.
- [14] SILVA, B.L., *Estudo por meio de Espalhamento Raman de Cristais de L-Treonina com Temperatura e Pressão Hidrostática*, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFC, Fortaleza, 1997.
- [15] SIMÕES, C.M.O., SCHENKEL, E.P., GOSMANN, G., MELLO, J.C.P., MENTZ, L.A. e PETROVICK, P.R., *Farmacognosia da Planta ao Medicamento*, 2ªed., Porto Alegre: Ed. Universidade/UFRGS/Editora da UFSC, 2000.
- [16] SKORUPA, L.A., *Revisão Taxonômica de *Pilocarpus* Vahl (Rutaceae)*, 1996, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [17] SKORUPA, L.A. and PIRANI, J.R., *Brittonia*, 56, 147, 2004.
- [18] ANDRADE NETO, M., *Contribuição ao Conhecimento Químico de *Pilocarpus* spp. (Rutaceae)*, Tese de Doutorado em Química Orgânica, UFC, Fortaleza, 1997.
- [19] WATERMAN, P.G., *Biochem. Syst. Ecol.*, 3, 149, 1975.
- [20] ROMERO, N.R., *Contribuição ao Conhecimento Químico do Gênero *Pilocarpus*: *Pilocarpus microphyllus* Stapf. e *Pilocarpus Carajaensis* Skorupa*, 2005, Tese de Doutorado em Química Orgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE.
- [21] MATOS, J.M.D. e MATOS, M.E., *Farmacognosia Curso Teórico-Prático*. Fortaleza: Edições UFC, 1989, 187.

- [22] VIEGAS JUNIOR, C., BOLZANI, V.S., FURLAN, M., FRAGA, C.A.M. and BARREIRO, E.J., *Quím. Nova*, 27, 655, 2004.
- [23] RASKIN, I., RIBNICKY, M., KOMARNYTSKY, S., ILIC, N., POULEV, N., BORISJUK, A., BRINKER, A., MORENO, D.A., RIPOLI, C., YAKOBY, N., O'NEAL, J.M., CORNWELL, T., PASTOR, I. and FRIDLENDER, B., *Trends in Biotechnology*, 20, 522, 2002.
- [24] LEWIS, J.R., *Nat. Prod. Rep.*, 13, 435, 1996.
- [25] LEWIS, J.R., *Nat. Prod. Rep.*, 15, 371, 1998.
- [26] LEWIS, J.R., *Nat. Prod. Rep.*, 15, 417, 1998.
- [27] LEWIS, J.R., *Nat. Prod. Rep.*, 16, 389, 1999.
- [28] LEWIS, J.R., *Nat. Prod. Rep.*, 19, 223, 2002.
- [29] JIN, Z., LI, Z., and HUANG, R., *Nat. Prod. Rep.*, 19, 454, 2002.
- [30] JIN, Z., *Nat. Prod. Rep.*, 20, 584, 2003.
- [31] BARREIRO, J.E. and FRAGA, C.A.M., *Química Medicinal – As Bases Moleculares da Ação dos Fármacos*, Porto Alegre: Artmed, 64, 2001.
- [32] BARAN, P.S., ZOGRAFOS, A.L. and O'MALLEY, D.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 3726, 2004.
- [33] BIRMAN, V.B. and JIANG, X-T., *Org. Lett.*, 6, 2369, 2004.

- [34] BERLINCK, R.G.S, HAJDU, E., ROCHA, R.M., OLIVEIRA, J.H.H.L., HERNANDÉZ, I.L.C., SELEGHIM, M.H.R., GRANATO, A.C., ALMEIDA, E.V.R., NUNEZ, C.V., MURICY, G., PEIXINHO, S., PESSOA, C., MORAES, M.O., CAVALCANTI, B.C., NASCIMENTO, G.F., THIEMANN, O., SILVA, M., SOUZA, A.O., SILVA, C. and MINARINI, P.R.R., J. Nat. Prod., 67, 510, 2004.
- [35] REYNOLDS, W.F., ENRÍQUEZ, R.G., MAGOS, G.A. and GNECCO, D., Magn. Reson. Chem., 38, 366, 2000.
- [36] ITO, A., SHAMON, L.A., YU, B., MATA-GREENWOOD, E., LEE, S.K., VAN BREEMEN, R.B., MEHTA, R.G., FARNSWORTH, N.R., FONG, H.H.S., PEZZUTO, J.M. and KINGHORN, A.D., J. Agric. Food Chem., 46, 3509, 1998.
- [37] CHUNG, F., RUBIO, J., GONZALES, C., GASCO, M and GONZALES, G.F., J. Ethnopharm., 98, 143, 2005.
- [38] EDDOUKS, M., MAGHRANI, M., ZEGGWAGH, N.-A. and MICHEL, J.B., J. Ethnopharm., 97, 391, 2005.
- [39] KOROLKOVAS, A. and BURCKHALTER, J.H. Química Farmacêutica, Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 1988, 283.
- [40] HOLMSTEDT, B., WASSEN, S.H. AND SCHULTES, R.E., J. Ethnopharm., 1, 3, 1979.
- [41] ANDRADE NETO, M., Contribuição ao Conhecimento Químico do Gênero *Pilocarpus*: *Pilocarpus spicatus* Saint Hillaire e *Pilocarpus trachyllophus* Holmes, Dissertação de Mestrado em Química Orgânica, UFC, Fortaleza, 1990.
- [42] WOLLENSAK, J. and KEWITZ, H., Klin. Monatsb. Fur Augen., 169, 5, 560, 1976.
- [43] SILVERMAN, R.B., The Organic Chemistry of Drug Design and Drug action, USA: Academic Press, 53, 1992.

- [44] KOROLKOVAS A.; FRANCA, F.F.A.C. Dicionário Terapêutico Guanabara, 10^a Edição Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 2003.
- [45] VISSINK, A., SPIJKERVET, F.K.L. AND JANSMA, J., Crit. Rev. Oral Biol. Med., 14, 213, 2003.
- [46] FISHER, J., SCOTT, C., SCARANTINO, C.W., LEVEQUE, F.G., WHITE, R.L., ROTMAN, M., HODSON, D.I., MEREDITH, R.F., FOOTE, R., BACHMAN, D.G. and LEE, N., J. Radiation Oncology Biol. Phys., 56, 3, 832, 2003.
- [47] BAUDOUIN, C., PISELLA, P.J. and BRIGNOLE, F., La Revue de Médecine Interne, 25, 376, 2004.
- [48] BHAMRA, J., WONG, J. and GOHILL, J., J. Cataract Refract Surg., 29, 2236, 2003.
- [49] GÖTRICK, B., AKERMAN, S., ERICSON, D., TORSTENSON, R. and TOBIN, G., J. Dent. Res., 83, 393, 2004.
- [50] MASTERS, K.J., J. Psychiatry, 163, 1023, 2005.
- [51] COSTA, M.S., ROCHA, J.B.T., PEROSA, S.R., CAVALHEIRO, E.A. and NAFFAH-MAZZACORATTI, M.G., Neurosc. Lett., 356, 41, 2004.
- [52] DE-MELLO, N., SOUZA-JUNIOR, I.Q. and CAROBREZ, A.P., Behavioural Brain Research, 158, 263, 2005.
- [53] WANG, H., LU, Z. AND CHEN, H-Z., Neurosc. Lett., 344, 173, 2003.
- [54] FELDER, C.C., BYMASTER, F.P., WARD, J. and DELAPP, N., J. Med. Chem., 43, 4333, 2000.

- [55] PINHEIRO, C.U.B., Jaborandi *Pilocarpus microphyllus* (Rutaceae) Exploración y Conservación, Una co-existencia imposible? Etnobotanica, junho de 1999. Disponível em www.ibiologia.unam.mx/jardin/gela.
- [56] PINHEIRO, C.U.B., Acta Bot. Bras., 16, 141, 2002.
- [57] IBAMA. 1992. (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis). Portaria No. 06N. Janeiro 15. Diário Oficial, Brasília., 870.
- [58] PINHEIRO, C.U.B., Econ. Bot., 51, 49, 1997.
- [59] AVANCINI, G., ABREU, I.N., SALDANÑA, M.D.A., MOSHAMED, R.S. and MAZZAFERA, P., Phytochemistry, 63, 171, 2003.
- [60] BATTERSBY, A.R. and OPENSHAW, H.T., Alkaloids, 3, 201, 1953.
- [61] GOTTLIEB, O.R. and MAGALHÃES, M.T., Chemist Analyst, 49, 114, 1990.
- [62] MATOS, F.J.A., Plantas Medicinaias, 2ª ed., Fortaleza: Ed. Imprensa Universitária/UFC/Editora da UFC, 2000.
- [63] ADAMS, R.P., Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy, 3ª ed, Illinois: Allured Publishing Corporation, 2001.
- [64] ALENCAR, J.W., CRAVEIRO, A.A. and MATOS, F.J.A., J. Nat. Prod., 47, 890, 1984.
- [65] ALENCAR, J.W., CRAVEIRO, A.A. and MATOS, F.J.A., Quím. Nova, 13, 282, 1990.
- [66] SCHIEDT, U., and REINWEIN, H., Z. Naturforsch. 7b, 270, 1952.
- [67] STIMSON, M. M. and O'DONELL, J.A.M. Chem. Soc. 74, 1805, 1952.

- [68] CODDING, P.W., JAMES, M.N.G. *Acta Crystallogr.* 1984; B40: 42.
- [69] SILVA, B.L., FREIRE, P.T.C., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., PIMENTA, M.A., DANTAS, M.S.S. , *J. Raman Spectrosc.*, 31, 519, 2000.
- [70] FREIRE, P.T.C., PILLA, O., LEMOS, V., MELO, F.E.A., GUEDES, I., and MENDES FILHO, J., *High Pressure Sci. Technol.*, 7, 137, 1998.
- [71] SANDORFY, C. , *J. Mol. Struct.* 614, 365, 2002.
- [72] WANG, C.H. , STORMS, R.D., *J. Chem. Phys.* 55, 3291, 1971.
- [73] FREIRE, P.T.C., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J. , *J. Raman Spectrosc.*, 27, 507, 1996.
- [74] MORENO, A.J.D., FREIRE, P.T.C., MELO, F.E.A. , SILVA, M.A.A. , GUEDES, I., MENDES FILHO, J. , *Solid State Commun.* 103, 655, 1997.
- [75] SILVA, B.L., FREIRE, P.T.C., MELO, F.E.A., GUEDES, I., SILVA, M.A.A., MENDES FILHO, J. , MORENO, A.J.D. , *Braz. J. Phys.* 28, 19, 1998.
- [76] MORENO, A.J.D., FREIRE, P.T.C., GUEDES, I., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., SANJURJO, J.A., *Braz. J. Phys.* 29, 380, 1999.
- [77] TEIXEIRA, A.M.R., FREIRE, P.T.C., MORENO, A.J.D., SASAKI, J.M. , AYALA, A.P. , MENDES FILHO, J. , MELO, F.E.A. , *Solid State Commun.* 116, 405, 2000.
- [78] SASAKI, J.M., FREIRE, P.T.C. , MORENO, A.J.D. , MELO, F.E.A. , GUEDES, I. , MENDES FILHO, J. , SHU, J. , HU, J., MAO, H.K., *Science and Technology of High*

Pressure, Proceedings of AIRAPT-17, ed. M. H. Manghnani, W. J. Nellis, and M. F. Nicol., 502. Universities Press, Hyderabad, 2000.

[79] LIMA, R.J.C., TEIXEIRA, A.M.R., FREIRE, P.T.C., SASAKI, J.M., AYALA, A.P. , MELO, F.E.A. , MENDES FILHO, J. , J. Raman Spectrosc., 32, 27, 2001.

[80] LIMA, R.J.C., FREIRE, P.T.C., SASAKI, J.M., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., MOREIRA, R.L., J. Raman Spectrosc., 32, 751, 2001.

[81] LIMA, R.J.C., FREIRE, P.T.C., SASAKI, J.M. , MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J. , J. Raman Spectrosc., 33, 625, 2002.

[82] MORENO, A.J.D., FREIRE, P.T.C., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., NOGUEIRA, M.A.M., ALMEIDA, J.M.A., MIRANDA, M.A.R. , REMÉDIOS, C.M.R. , SASAKI, J.M. , J. Raman Spectrosc., 35, 236, 2004.

[83] FARIA, J.L.B. , ALMEIDA, F.M. , PILLA, O. , ROSSI, F. , SASAKI, J.M. , MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J. , FREIRE, P.T.C. , J. Raman Spectrosc., 35, 242, 2004.

[84] SOUZA, J.M., LIMA, R.J.C., FREIRE, P.T.C., SASAKI, J.M., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., JONES, D.W., Spectroch. Acta A 61, 1525, 2005.

[85] LIMA, J.A., FREIRE, P.T.C. , LIMA, R.J.C., MORENO, A.J.D. , MENDES FILHO, J. , MELO, F.E.A. J. Raman Spectrosc., 36, 1076, 2005.

[86] ALMEIDA, F.M., FREIRE, P.T.C., LIMA, R.J.C., REMÉDIOS, C.M.R., MENDES FILHO, J., MELO, F.E.A., J. Raman Spectrosc., 37, 1296, 2006.

[87] LIMA, R.J.C., Estudos estruturais de novos cristais da família dos sulfatos e estudos dos efeitos isotópicos, de temperatura e de pressão em cristais de taurina, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFC, Fortaleza, 2002.

[88] FREIRE, P.T.C., LIMA, R.J.C., SASAKI, J.M., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., JONES, D.W., International Conference on Raman Spectroscopy, Ed. J. Mink, G. Jalsovszky, G. Keresztury, John Wiley & Sons, 745, 2002.

[89] FARIA, J.L.B.; Propriedades Vibracionais em Cristais de L-arginina.HCl.H₂O e L-histidina.HCl.H₂O por Espectroscopias Raman e Brillouin e Cálculos de Primeiros Princípios, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFC, Fortaleza, 2003.

[90] CAETANO, E.W.S.; Cálculo *Ab Initio* de Propriedades Optoeletrônicas da L-alanina , Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFC, Fortaleza, 2005.

[91] ALLINGER, N. L., Química Orgânica. Segunda edição, Guanabara, Rio de Janeiro, 1978.

[92] MOTHÉ, C.G., AZEVEDO, A.D., Análise Térmica de Materiais, Editora: São Paulo, 2002.

[93] POPLE, J. A., SCOTT, A. P., WONG, M. W., RADOM, L., Isr. J. Chem., 33, 345, 1993.

Anexo A

Contribuições Científicas

É apresentada a seguir uma lista de todos os trabalhos apresentados em Congressos Nacionais e Internacionais, bem como os artigos publicados e submetidos pelo autor durante a vigência do Curso de Doutorado (2003-2007), com ou sem relação com a presente Tese de Doutorado.

i) Artigos Completos Publicados e Submetidos em Periódicos Internacionais

1. BENTO, I.C.V.; FREIRE, P.T.C. ; BENTO, R. R. F. ; LEMOS, V. ; MELO, F.E.A. ; FILHO, J.M. ; PIZANI, P. ; MORENO, A. J. D.. *High Temperature Raman Spectroscopy of Monohydrated L-Asparagine: Cr³⁺*. J. Raman Spectrosc., v. 37, p. 1393-1397, 2006.
2. BENTO, R. R. F.; TEIXEIRA, A.M.R. ; FREIRE, P.T.C. ; LEMOS, V. ; OLIVEIRA, M.C.F. ; MAFEZOLI, J. ; MOURÃO, G.S.M. ; PONTE, F. M.; MELO, F.E.A.; MENDES, J. *Vibrational Spectroscopy of the Seselin Crystal* (submetido). *Vibrational Spectroscopy*, 2006.
3. BENTO, R.R.F., FREIRE, P.T.C. ; Teixeira, A.M.R.; OLIVEIRA, M.C.F. ; MAFEZOLI, J. ; MENDES, J.; *Vibrational Properties of Pilocarpine Chlorohydrate*, (submetido). J. Raman Spectrosc., 2007.
4. BENTO, R.R.F., FREIRE, P.T.C. ; Teixeira, A.M.R.; OLIVEIRA, M.C.F. ; MAFEZOLI, J. ; MENDES, J.; *Raman Spectra of Pilosine and Epiisopilosine*, (submetido). J. Raman Spectrosc., 2007.

ii) Trabalhos Completos Publicados em Anais de Congressos Internacionais

1. BENTO, R. R. F. ; Teixeira, A.M.R. ; FREIRE, P.T.C. ; OLIVEIRA, M.C.F. ; ROMERO, N.R. ; PONTE, F. M.. *Fourier Transform Infrared and Fourier Transform Raman Investigation of Pilocarpine*. In: Workshop on Foundations and Applications of Raman Spectroscopy, 2006, Fortaleza. Abstract Book, 2006. p. 42.
2. TEIXEIRA, A.M.R. ; BENTO, R. R. F. ; OLIVEIRA, M.C.F. ; FILHO, J.M. ; FREIRE, P.T.C. ; LEMOS, V. . *Density Functional Theory Studies of Vibrational Properties of Seselin Crystal*. In: Workshop on Foundations and Applications of Raman Spectroscopy, 2006, Fortaleza. Abstract Book, 2006. p. 40.

iii) Resumos Publicados em Anais de Congressos Nacionais

1. BENTO, R. R. F. ; TEIXEIRA, A.M.R. ; FREIRE, P.T.C. ; OLIVEIRA, M.C.F. ; ROMERO, N.R. ; PONTES, F.M.; FARIA, J.L.B.; *Vibrational Spectra of Pilocarpine.HCl..* In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço. Anais. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2007, 2007. v. único. p. 1.
2. BENTO, R. R. F. ; BENTO, I.C.V. ; P.T.C. FREIRE ; PIZANI, P. . *Caracterização de Cristais de L-Lisina por Espectroscopia Raman*. In: I Escola Avançada de Óptica e Fotônica, 2006, São Paulo. Anais, 2006. p. 1.
3. BENTO, R. R. F. ; Teixeira, A.M.R. ; FREIRE, P.T.C. ; OLIVEIRA, M.C.F. ; ROMERO, N.R. ; PONTE, F. M. . *Caracterização dos Modos Normais de Vibração da Pilocarpina por Espectroscopias Raman e Infravermelho por Transformada de Fourier*. In: XXIV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2006, João Pessoa. Anais, 2006. v. único. p. 180.

4. BENTO, R. R. F. ; TEIXEIRA, A.M.R. ; FREIRE, P.T.C. ; OLIVEIRA, M.C.F. ; ROMERO, N.R. ; PONTE, F. M. . *Propriedades Vibracionais e Estruturais da Epiisopilosina por Espectroscopias FT-Raman, FT-IR e Cálculos Ab Initio*. In: XXIV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2006, João Pessoa. Anais, 2006. v. único. p. 180.

5. BENTO, R. R. F. ; FREIRE, P.T.C. ; LIMA, R. J. C. ; LIMA JUNIOR, J. A. . *Transições de Fase em Cristais de $Li_{1,44}Cs_{0,45}Rb_{0,11}SO_4$ (LCRS)*. In: XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos. Anais, 2005. v. único. p. 513.

6. BENTO, R. R. F. ; BENTO, I.C.V. ; FREIRE, P.T.C. ; MELO, F.E.A. ; PIZANI, P. ; JOYA, M. . *Crescimento e Caracterização da L-Asparagina Monohidratada Dopada com Cromo*. In: XXIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2005, Maceió. Anais, 2005. v. único. p. 80.

7. BENTO, R. R. F. ; LIMA JUNIOR, J. A. ; FREIRE, P.T.C. ; MATOS, M.C. ; OLIVEIRA, M.C.F. ; MAMEDE, R.V.S. . *Caracterização de Cristais de Epóxido da Chalcona por Espectroscopia Raman*. In: XXIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2005, Maceió. Anais, 2005. v. único. p. 173.

8. BENTO, R. R. F. ; LIMA JUNIOR, J. A. ; FREIRE, P.T.C. ; OLIVEIRA, M.C.F. ; MATOS, M.C. ; MAFEZOLI, J. . *Modos Normais de Vibração de Cristais de Menthol por Espectroscopia Raman*. In: XXIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2005, Maceió. Anais, 2005. v. único. p. 180.

9. BENTO, R. R. F. ; FREIRE, P.T.C. ; OLIVEIRA, M.C.F. ; NETO, M.A. ; FILHO, J.M. ; MAFEZOLI, J. ; LONGO, E. ; PONTE, F. M. . *Propriedades Vibracionais de Cristais de Seselina a Baixas Temperaturas*. In: XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2004, Poços de Caldas. Anais. São Paulo : Sociedade Brasileira de Física, 2004. v. único. p. 298.

10. BENTO, R. R. F. ; SILVA, B. L. ; FREIRE, P.T.C. ; MELO, F.E.A. ; FILHO, J.M. . *Espectroscopia Vibracional do Cristal de L-Treonina a Altas Temperaturas*. In: IX Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, 2004, Salvador. Anais. São Paulo : Sociedade Brasileira de Física, 2004. v. único. p. 70.

11. BENTO, R. R. F. ; LIMA JUNIOR, J. A. ; FREIRE, P.T.C. ; LIMA, R. J. C. . *Espectroscopia Raman e Permissividade Elétrica em Função da Temperatura em Cristais de $Li_{1,44}Cs_{0,45}Rb_{0,11}SO_4$* . In: Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2004, Feira de Santana. Anais. São Paulo : Sociedade Brasileira de Física, 2004. v. único. p. 160.

12. BENTO, R. R. F. ; FREIRE, P.T.C. ; MELO, F.E.A. ; FILHO, J.M. ; FILHO, B.A.B. ; OLIVEIRA, M.C.F. ; NETO, M.A. ; MOURÃO, G.S.M. ; MAFEZOLI, J. . *Modos Vibracionais da Cumarina Seselina*. In: XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2003, Caxambu. Anais. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2003, 2003. v. único. p. 23.

13. BENTO, R. R. F. ; FREIRE, P.T.C. ; MELO, F.E.A. ; FILHO, J.M. ; MOURÃO, G.S.M. ; MAFEZOLI, J. ; FILHO, B.A.B. ; OLIVEIRA, M.C.F. ; NETO, M.A. . *Estudo das Propriedades Vibracionais de Cristais de Seselina através das Técnicas Raman e FT-Raman*. In: XXI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2003, Fortaleza. Anais. Fortaleza: Sociedade Brasileira de Física, 2003, 2003. v. único. p. 48.