



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

**GUSTAVO OLIVEIRA DE MEIRA GUSMÃO**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO AMINOÁCIDO DL-  
METIONINA POR ESPECTROSCOPIA RAMAN**

**FORTALEZA**

**2014**

**GUSTAVO OLIVEIRA DE MEIRA GUSMÃO**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO AMINOÁCIDO DL-METIONINA  
POR ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

FORTALEZA-CE

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- G99e Gusmão, Gustavo Oliveira de Meira.  
Estudo das propriedades vibracionais do aminoácido DL-metionina por espectroscopia Raman /  
Gustavo Oliveira de Meira Gusmão. – 2014.  
70 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2014.  
Orientação: Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo.  
Coorientação: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.
1. Espectroscopia Raman. 2. Aminoácido. 3. DL-metionina. I. Título.

CDD 530

---

**GUSTAVO OLIVEIRA DE MEIRA GUSMÃO**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO AMINOÁCIDO  
DL-METIONINA POR ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 06 / 06 / 2014.

**BANCA EXAMINADORA**

~~Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)~~

~~Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire (Coorientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)~~

~~Dr. Josué Mendes Filho  
Universidade Federal do Ceará (UFC)~~

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

~~Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira  
Universidade Regional do Cariri (URCA)~~

~~Dr. Ricardo Rodrigues de França Bento  
Universidade Federal do Mato Grosso (UFMT)~~

A minha mãe Gilma Oliveira de Meira Gusmão (in memoriam), ao meu filho Giovanni S. M. Gusmão e a minha esposa Suziete B. S. Gusmão.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus pelos dons e habilidades confiados a mim por ele.

Ao meu pai Giovanni P. de M. Gusmão (In Memoriam) pelo seu exemplo de uma pessoa digna e de caráter e em especial a minha querida mãe Gilma O. de M. Gusmão (In Memoriam) por todo o carinho e amor incondicional que teve comigo, por todo o seu apoio e empenho em fazer este sonho se tornar realidade, eternamente serei grato. Para sempre vou te amar minha mãe.

A minha querida esposa Suziete Batista Soares Gusmão por estar sempre ao meu lado me acompanhando e dando a maior força, sempre com muito amor, carinho, compreensão e sempre me fazendo acreditar que chegaria ao final desta difícil, porém gratificante etapa.

Ao meu filho Giovanni S. de M. Gusmão que eu amo incondicionalmente e que apesar de estar hoje com apenas 10 meses de vida já nos proporcionou vários momentos de felicidades e descobertas e deixou mais emocionante essa fase final do doutorado.

Aos meus Irmãos Alexandre Gusmão e Guilherme Gusmão por sempre estarem me aconselhando e me orientando. Por todo amor, carinho e confiança que eles têm comigo.

As minhas cunhadas Andrea e Nair, meus sobrinhos Shaday, Shelda, Bernadinho e Giovanna, a minha sogra Suzete e meu cunhado e afilhado Felipe por sempre estarem me apoiando e dando força.

A todos os meus familiares que embora estejam longe na maior parte do tempo, estão sempre torcendo por mim.

A Universidade Federal do Ceará, que me proporcionou a oportunidade de cursar o Doutorado em Física em um programa de Pós-graduação de excelência.

Ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo, pela orientação e oportunidade de realização desta tese, pela amizade, por todo o seu apoio e confiança, pela dedicação e prazer de dividir os seus conhecimentos em todas as etapas deste trabalho.

Ao meu Co-orientador Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire pela Co-orientação neste trabalho, pelas discussões e sugestões dadas, pela amizade, pela paciência, pela divisão de conhecimentos que ele me proporcionou durante a produção desta tese, pelas diversas oportunidades que me deu para participar de congressos e por sempre atender meus pedidos e necessidades.

Aos chefes do Departamento de Física e aos coordenadores do curso de pós-graduação em Física da Universidade Federal do Ceará nesses últimos quatro anos, Dr. Josué Mendes Filho, Dr. José Soares de Andrade Jr., Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire e Dr. Antônio Gomes de Souza Filho por sempre proporcionarem ótimas condições de estudos aos alunos.

Ao Professor Dr. José Alves de Lima Júnior pela ajuda nas medidas no laboratório de espectroscopia Raman, pela amizade, pelas suas sugestões e contribuição dadas ao trabalho.

Aos professores Dr<sup>a</sup> Maria Marlúcia Santiago, Dr. Alejandro Pedro Ayala e Dr. Carlos Alberto Santos de Almeida que foram meus coordenadores e orientadores do Programa REUNI de Orientação e Operacionalização da Pós-Graduação Articulada à Graduação.

A todos os meus professores do doutorado em física por terem contribuído de forma decisiva na minha formação acadêmica.

Ao Professor Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira, pela ajuda e ensinamentos nos cálculos *ab initio*, pela colaboração nos trabalhos das Bases de Schiff que realizamos juntos, pela amizade e pela contribuição nas discussões deste trabalho.

Ao professor Dr. Carlos Emílio Sampaio Nogueira, pela ajuda e discussão dos cálculos *ab initio* no cristal de DL-metionina.

Ao professor Dr. Ricardo Rodrigues de França Bento, pela colaboração nas pesquisas com as Bases de Schiff, pela amizade, pelo incentivo, conselhos e ensinamentos dados e pelas sugestões dadas a esta tese.

Ao professor Dr. João Hermínio da Silva pelos conselhos, pela amizade e por vários momentos de descontração.

Ao meu amigo Marceliano, que me auxiliou logo quando eu cheguei a Fortaleza desde o exame de seleção do doutorado até quando vim em definitivo para fazer o doutorado, pela amizade, pelas inúmeras discussões das disciplinas e pelos momentos de descontração.

Ao meu amigo José Valdenir e família pela amizade, pelas inúmeras discussões, pelos conselhos e pelos momentos de lazer que passamos juntos em família.

A minha amiga Janete e família pela amizade, pelos seus conselhos e incentivos, por sempre estarmos compartilhando em família momentos de alegrias e tristezas.

Ao meu amigo Memória e família pelas discussões, pela amizade, conselhos e pelos momentos de alegrias passados juntos com as nossas famílias.

Aos meus amigos Robson, Gardênia, Neudson, Cleânio, Cristiano, Acrísio, Bruno, Katiane, Thiago, Cardoso, Agmael, Ezequiel, Nadia, Carlos, Rodrigo, Manuela, Namor, enfim fiz muitos amigos e amigades verdadeiras, me desculpe porque talvez possa ter

cometido à injustiça de ter se esquecido de alguém, mais agradeço a todos pela amizade, e por terem compartilhado comigo vários momentos de alegrias ao longo desses quatro anos.

A todos os funcionários do Departamento de Física por sempre estarem dispostos a ajudar.

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

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”. (George Bernard Shaw)

## RESUMO

Neste trabalho, cristais de DL-metionina ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) são investigados através de espectroscopia vibracional variando-se os parâmetros termodinâmicos temperatura e pressão. Medidas de espalhamento Raman foram realizadas no aminoácido DL-metionina ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) na forma  $\beta$  à temperatura ambiente na região espectral entre 40 e 3200  $cm^{-1}$ . Posteriormente foram computados os modos vibracionais e os números de onda da molécula isolada de metionina na forma  $\beta$  ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) através de cálculos de teoria do funcional de densidade (DFT), implementando o funcional de troca e correlação B3LYP e a função de base 6-31 G(d,p) com o auxílio do programa Gaussian 03. Os cálculos computacionais reproduziram as características do material em boa concordância com o espectro experimental. Com base neste acordo, foi possível associar os números de onda observados aos deslocamentos atômicos nas moléculas. Ainda para a molécula de DL-metionina foram realizados cálculos de distribuição de energia potencial PED, o que possibilitou classificar os modos normais de vibração com maior precisão e confrontar com as que foram reportadas na literatura. Foram realizadas medidas de espalhamento Raman no cristal de DL-metionina na região espectral entre 50  $cm^{-1}$  e 3200  $cm^{-1}$  desde a temperatura ambiente até a temperatura de 10 K. Nos espectros não foram observadas mudanças significativas, apenas redução dos efeitos de anarmonicidade que se refletiu na mudança de intensidades e larguras de linha. Nos experimentos de espectroscopia Raman variando a temperatura entre 298 K e 443 K, verificou-se que o cristal de DL-metionina sofreu uma transição de fase estrutural em torno de 338 K, as quais foram detectadas no espectro Raman através das mudanças nos picos associados principalmente às vibrações atribuídas ao grupo carboxila ( $CO_2^-$ ), e ao grupo anino  $NH_3^+$ , e à ligações CS e CSC e grupos  $CH_2$  e  $CH_3$ . A análise dos espectros Raman obtidos após o retorno a temperatura ambiente revelaram que o cristal de DL-metionina recupera a fase inicial. O experimento de análise térmica confirmou a transição de fase estrutural sugerida pelos experimentos de espectroscopia Raman a altas temperaturas. Medidas de espalhamento Raman em função da pressão hidrostática foram realizadas no cristal de DL-metionina. Os experimentos foram feitos no intervalo espectral entre 50  $cm^{-1}$  e 1200  $cm^{-1}$  comprimindo a amostra desde a pressão atmosférica até a pressão de 5,1 GPa e em seguida descomprimindo-a até a pressão atmosférica através do uso de uma célula de pressão a

extremos de diamante. Mudanças observadas nos modos externos e em modos relacionados às vibrações das unidades  $\text{CO}_2^-$  e  $\text{NH}_3^+$  evidenciaram que o cristal sofre uma transição de fase estrutural em 1,5 GPa, envolvendo ligações de hidrogênio. Os resultados obtidos na descompressão da amostra mostraram que a transição de fase é reversível.

Palavras chaves: Espectroscopia Raman, Aminoácido, DL-metionina

## ABSTRACT

In this work, DL-methionine crystals ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) are investigated by Raman spectroscopy varying the thermodynamic parameters temperature and pressure. Raman scattering measurements were performed on DL-methionine amino acid ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) in the  $\beta$  form at room temperature in the spectral region between 40 and  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Subsequently the vibrational modes and wave numbers of the isolated methionine molecule through density functional theory (DFT) calculations were computed by implementing the exchange-correlation functional B3LYP and the basis set of 6-31 G (d, p) with the aid the Gaussian 03. The computational calculations reproduced the characteristics of the material in good agreement with the experimental spectrum. Based on this agreement, it was possible to associate the observed wave numbers with atomic displacements in the molecules. Also for the molecule of DL-methionine calculations distribution of potential energy PED were performed, allowing classifying eigenmodes with greater precision and confront those that have been reported in the literature. Measurements of Raman scattering in the crystal of DL-methionine in the spectral region between  $50\text{ cm}^{-1}$  and  $3200\text{ cm}^{-1}$  were performed from room temperature to the temperature of 10 K. In the spectra, no significant changes were observed, only temperature effects associated with decreasing anharmonicity. In the Raman spectroscopy experiments varying the temperature between 298 K and 443 K, it was found that the crystal of DL-methionine has undergone a structural phase transition at around 338 K, which were detected in the Raman spectra through the changes exhibited by the peaks associated with vibrations mainly attributed to carboxyl ( $CO_2^-$ ),  $NH_3^+$  group, CS and CC bonds and  $CH_2$  and  $CH_3$  groups. The analysis of the Raman spectra obtained after returning to room temperature revealed the crystal DL-methionine retrieves the beta phase. The experiment of thermal analysis confirms the structural phase transition suggested by Raman spectroscopy experiments at high temperatures. Raman scattering as a function of hydrostatic pressure measurements were done in the DL-methionine crystal. The experiments were performed in the spectral range between  $50\text{ cm}^{-1}$  and  $1200\text{ cm}^{-1}$  compressing the sample from atmospheric pressure up to the pressure of 5.1 GPa and then decompressing it to atmospheric pressure. Changes related to the vibrations of the  $CO_2^-$  and  $NH_3^+$  units and external modes changes show that the crystal undergoes a structural phase transition at 1.5 GPa involving some of the hydrogen bonds.

The results of the decompression show that the phase transition is reversible.

Key words: Raman spectroscopy, amino acid, DL-methionine

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula neutra de um aminoácido em (a) e forma zwitteriônica em (b). .....	1
Figura 2- Isomeria dos aminoácidos. ....	2
Figura 3 – Ilustração da célula da L-metionina. ....	7
Figura 4 - Ilustração da célula da D-metionina. ....	7
Figura 5 - (a) Pó comercial utilizado nos experimentos com cristais de DL-Metionina, (b) Cristal de DL-metionina obtido pelo método de evaporação lenta do solvente. ....	10
Figura 6 - Difratoograma do pó da DL-metionina. A linha de preto representa a medida, a linha vermelha representa o calculado e a linha azul representa a diferença entre as intensidades da medida e do ajuste. ....	10
Figura 7- Espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T 64000 utilizado nas medidas de micro-Raman à temperatura ambiente. ....	11
Figura 8 - Criostato modelo DE202S da Air Products and Chemicals Inc. utilizado nos experimentos a baixas temperaturas. ....	12
Figura 9 - Sistema utilizado nos experimentos a altas temperaturas. ....	13
Figura 10 - Célula de pressão hidrostática de membrana. ....	14
Figura 11 - Vista ampliada dos diamantes e da gaxeta ..... 14	14
Figura 12 - Estrutura molecular do aminoácido DL-metionina forma $\beta$ ( $C_5H_{11}NO_2S$ ). ....	18
Figura 13 - Distribuição das oito moléculas do aminoácido DL-metionina forma $\beta$ ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) na célula unitária. As linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio entre as moléculas. ....	18
Figura 14 - Espectro Raman experimental e calculado do aminoácido DL-metionina na forma $\beta$ na região espectral entre 50 e 3250 $cm^{-1}$ à temperatura ambiente. ....	21
Figura 15 - Espectro Raman à temperatura ambiente do aminoácido L-metionina para três diferentes geometrias de espalhamento $z(xx)z$ , $z(xy)z$ e $z(yy)z$ , na região espectral entre 40 $cm^{-1}$ e 600 $cm^{-1}$ (a), Região entre 600 $cm^{-1}$ e 1200 $cm^{-1}$ (b), entre 1200 e 1700 $cm^{-1}$ e entre 2800 $cm^{-1}$ e 3050 $cm^{-1}$ (d). ....	22
Figura 16 - Espectro Raman à temperatura ambiente do aminoácido D-metionina na região espectral entre 40 $cm^{-1}$ e 150 $cm^{-1}$ (a), Região entre 150 $cm^{-1}$ e 600 $cm^{-1}$ (b), entre 600 e 1200 $cm^{-1}$ , entre 1200 $cm^{-1}$ e 2150 $cm^{-1}$ (d) e entre 2800 $cm^{-1}$ e 3050 $cm^{-1}$ (e). ....	22
Figura 17 - Espectro Raman do cristal de DL-metionina forma $\beta$ à temperatura ambiente entre 50 $cm^{-1}$ e 200 $cm^{-1}$ . ....	24
Figura 18 - Espectro Raman do aminoácido DL-metionina forma $\beta$ ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) à temperatura ambiente na região espectral entre 200 e 600 $cm^{-1}$ . ....	25
Figura 19 - Espectro Raman do aminoácido DL-metionina forma $\beta$ ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) à temperatura ambiente na região espectral entre 600 e 1100 $cm^{-1}$ . ....	26
Figura 20 - Deslocamento atômico correspondente ao modo 696 $cm^{-1}$ ( $\omega_{scal} = 680 cm^{-1}$ ). ....	27
Figura 21 - Deslocamento atômico correspondente ao modo 720 $cm^{-1}$ ( $\omega_{scal} = 742 cm^{-1}$ ). ....	27
Figura 22 - Deslocamento atômico correspondente ao modo 753 $cm^{-1}$ ( $\omega_{scal} = 744 cm^{-1}$ ). ....	27
Figura 23 - Deslocamento atômico correspondente ao modo 881 $cm^{-1}$ ( $\omega_{scal} = 855 cm^{-1}$ ). ....	28
Figura 24 - Deslocamento atômico correspondente ao modo 955 $cm^{-1}$ ( $\omega_{scal} = 954 cm^{-1}$ ). ....	28
Figura 25 - Deslocamento atômico correspondente ao modo 1080 $cm^{-1}$ ( $\omega_{scal} = 1077 cm^{-1}$ ). ....	28
Figura 26 - Espectro Raman do aminoácido DL-metionina forma $\beta$ ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) à temperatura ambiente na região espectral entre 1200 e 1600 $cm^{-1}$ . ....	29

Figura 27 - Deslocamento atômico correspondente ao modo $1438\text{ cm}^{-1}$ ( $\omega_{\text{scal}}= 1433\text{ cm}^{-1}$ ). .....	30
Figura 28 - Deslocamento atômico correspondente ao modo $1438\text{ cm}^{-1}$ ( $\omega_{\text{scal}}= 1433\text{ cm}^{-1}$ ). .....	30
Figura 29 - Deslocamento atômico correspondente ao modo $1446\text{ cm}^{-1}$ ( $\omega_{\text{scal}}= 1447\text{ cm}^{-1}$ ). .....	30
Figura 30 - Espectro Raman do aminoácido DL-metionina forma $\beta$ ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ ) à temperatura ambiente na região espectral entre $2800$ e $3200\text{ cm}^{-1}$ .....	31
Figura 31 - Deslocamento atômico correspondente ao modo $2973\text{ cm}^{-1}$ ( $\omega_{\text{scal}}= 2968\text{ cm}^{-1}$ ). .....	32
Figura 32 - Deslocamento atômico correspondente ao modo $2931\text{ cm}^{-1}$ ( $\omega_{\text{scal}}= 2955\text{ cm}^{-1}$ ). .....	32
Figura 33 - Deslocamento atômico correspondente ao modo $2983\text{ cm}^{-1}$ ( $\omega_{\text{scal}}= 2995\text{ cm}^{-1}$ ). .....	32
Figura 34 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversos valores de pressão na região espectral entre $50\text{ cm}^{-1}$ e $300\text{ cm}^{-1}$ .....	37
Figura 35 - Gráfico da frequência versus pressão hidrostática na região entre $50\text{ cm}^{-1}$ e $300\text{ cm}^{-1}$ .....	38
Figura 36 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversos valores de pressão na região espectral entre $300\text{ cm}^{-1}$ e $600\text{ cm}^{-1}$ .....	39
Figura 37 - Gráfico da frequência versus pressão hidrostática na região entre $300\text{ cm}^{-1}$ e $600\text{ cm}^{-1}$ ....	40
Figura 38 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversos valores de pressão na região espectral entre $600\text{ cm}^{-1}$ e $1200\text{ cm}^{-1}$ .....	43
Figura 39 - Gráfico da frequência versus pressão hidrostática na região entre $300\text{ cm}^{-1}$ e $600\text{ cm}^{-1}$ ....	43
Figura 40 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina no início dos experimentos de compressão e no fim dos experimentos de descompressão na região espectral dos modos. ....	45
Figura 41 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversas temperaturas na região espectral entre $30\text{ cm}^{-1}$ e $600\text{ cm}^{-1}$ .....	47
Figura 42 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre $30\text{ cm}^{-1}$ e $450\text{ cm}^{-1}$ ....	48
Figura 43 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversas temperaturas na região espectral entre $650\text{ cm}^{-1}$ e $1250\text{ cm}^{-1}$ .....	49
Figura 44 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre $650\text{ cm}^{-1}$ e $1250\text{ cm}^{-1}$ ....	49
Figura 45 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre $650\text{ cm}^{-1}$ e $1550\text{ cm}^{-1}$ ....	50
Figura 46 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre $1250\text{ cm}^{-1}$ e $1450\text{ cm}^{-1}$ . .....	51
Figura 47 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre $2800\text{ cm}^{-1}$ e $3200\text{ cm}^{-1}$ . .....	52
Figura 48 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre $2800\text{ cm}^{-1}$ e $3050\text{ cm}^{-1}$ . .....	52
Figura 49 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversas temperaturas acima da ambiente na região espectral entre $40\text{ cm}^{-1}$ e $600\text{ cm}^{-1}$ em um experimento de aquecimento da amostra. ....	56
Figura 50 - Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de DL-metionina na região espectral entre $40\text{ cm}^{-1}$ e $450\text{ cm}^{-1}$ . .....	57
Figura 51 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversas temperaturas acima da ambiente na região espectral entre $650\text{ cm}^{-1}$ e $1100\text{ cm}^{-1}$ em um experimento de aquecimento da amostra. ....	58
Figura 52 - Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de DL-metionina na região espectral entre $675\text{ cm}^{-1}$ e $1125\text{ cm}^{-1}$ . .....	58
Figura 53 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversas temperaturas acima da ambiente na região espectral entre $1100\text{ cm}^{-1}$ e $1600\text{ cm}^{-1}$ em um experimento de aquecimento da amostra. ....	59
Figura 54 - Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de DL-metionina na região espectral entre $1150\text{ cm}^{-1}$ e $1450\text{ cm}^{-1}$ . .....	60

Figura 55 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversas temperaturas acima da ambiente na região espectral entre $1100\text{ cm}^{-1}$ e $1600\text{ cm}^{-1}$ em um experimento de aquecimento da amostra. ....	61
Figura 56 - Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de DL-metionina na região espectral entre $1150\text{ cm}^{-1}$ e $1450\text{ cm}^{-1}$ . ....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros de rede da forma racêmica do cristal de DL-metionina .....	8
Tabela 2- Tábua de correlação do grupo $C_{2h}$ .....	20
Tabela 3 - Número de onda calculado, número de onda escalonado, posições das bandas Raman em unidades por centímetro e a classificação para os modos vibracionais da DL-metionina feita pela literatura e pelo PED. ....	33
Tabela 4 - Coeficientes dos ajustes lineares $\omega = \omega_0 + \alpha.P$ para os modos Raman do cristal de DL-metionina em função da pressão hidrostática na região espectral entre $50 \text{ cm}^{-1}$ e $300 \text{ cm}^{-1}$ . ....	38
Tabela 5 - Coeficientes dos ajustes lineares $\omega = \omega_0 + \alpha.P$ para os modos Raman do cristal de DL-metionina em função da pressão hidrostática na região espectral entre $300 \text{ cm}^{-1}$ e $600 \text{ cm}^{-1}$ . ....	41
Tabela 6 - Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha.P$ ) para os modos Raman do cristal de DL-metionina em função da pressão hidrostática na região espectral entre $600 \text{ cm}^{-1}$ e $1200 \text{ cm}^{-1}$ . ....	44
Tabela 7 - Frequência experimental dos modos do cristal de DL- metionina à temperatura ambiente, $\omega(295\text{K})$ , frequência à 10 K, $\omega(10\text{K})$ e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$ . Os valores das frequências são dados em $\text{cm}^{-1}$ e dos coeficientes $\alpha$ em $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ . ....	53
Tabela 8 - Frequência experimental dos modos do cristal de DL- metionina à temperatura ambiente, $\omega(295\text{K})$ , temperatura de 338 K, $\omega(338 \text{ K})$ , temperatura de 378 K, $\omega(378 \text{ K})$ e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$ . Os valores das frequências são dados em $\text{cm}^{-1}$ e dos coeficientes $\alpha$ em $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ .....	62

## SUMÁRIO

DEDICATÓRIA .....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO .....	vi
ABSTRACT .....	viii
LISTA DE FIGURAS .....	x
LISTA DE TABELAS.....	xiii
SUMÁRIO .....	xiv
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Os aminoácidos.....</b>	<b>1</b>
<b>2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>9</b>
<b>2.1 As amostras de DL-metionina.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2 Medidas de espectroscopia Raman.....</b>	<b>11</b>
<i>2.2.1 Descrição experimental dos equipamentos utilizados nas medidas de espectroscopia Raman à temperatura ambiente.....</i>	<i>11</i>
<i>2.2.2 Descrição experimental dos equipamentos utilizados nas medidas de espectroscopia Raman a baixas temperaturas .....</i>	<i>12</i>
<i>2.2.3 Descrição experimental dos equipamentos utilizados nas medidas de espectroscopia Raman a altas temperaturas .....</i>	<i>12</i>
<i>2.2.4 Medidas de espectroscopia Raman em função da pressão hidrostática .....</i>	<i>13</i>
<b>2.3 Métodos Computacionais .....</b>	<b>15</b>
<b>3 ESPECTROSCOPIA RAMAN DE CRISTAIS DE DL-METIONINA À TEMPERATURA AMBIENTE.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1 Estrutura da DL-metionina.....</b>	<b>17</b>
<b>3.2 Teoria de grupos para o cristal de DL-metionina .....</b>	<b>18</b>
<b>3.3 Espectro Raman da DL-metionina à temperatura ambiente.....</b>	<b>20</b>
<i>3.3.1 Região entre 50 cm<sup>-1</sup> e 200 cm<sup>-1</sup> .....</i>	<i>23</i>
<i>3.3.2 Região entre 200 cm<sup>-1</sup> e 600 cm<sup>-1</sup> .....</i>	<i>24</i>
<i>3.3.3 Região entre 600 cm<sup>-1</sup> e 1100 cm<sup>-1</sup> .....</i>	<i>25</i>
<i>3.3.4 Região entre 1200 cm<sup>-1</sup> e 1600 cm<sup>-1</sup> .....</i>	<i>28</i>
<i>3.3.5 Região entre 1650 cm<sup>-1</sup> e 2800 cm<sup>-1</sup> .....</i>	<i>30</i>
<i>3.3.6 Região entre 2800 cm<sup>-1</sup> e 3200 cm<sup>-1</sup> .....</i>	<i>30</i>
<b>3.4 Conclusões.....</b>	<b>35</b>

<b>4 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DA DL-METIONINA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO HIDROSTÁTICA .....</b>	<b>36</b>
4.1 Região espectral entre 50 cm <sup>-1</sup> e 300 cm <sup>-1</sup> .....	36
4.2 Região espectral entre 300 cm <sup>-1</sup> e 600 cm <sup>-1</sup> .....	39
4.3 Região espectral entre 600 cm <sup>-1</sup> e 1200 cm <sup>-1</sup> .....	41
4.4 Sobre a transição .....	44
4.5 Conclusões .....	45
<b>5 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DA DL-METIONINA A BAIXAS TEMPERATURAS ..</b>	<b>46</b>
5.1 Região espectral entre 100 cm <sup>-1</sup> e 600 cm <sup>-1</sup> .....	46
5.2 Região espectral entre 650 cm <sup>-1</sup> e 1250 cm <sup>-1</sup> .....	48
5.3 Região espectral entre 1250 cm <sup>-1</sup> e 1500 cm <sup>-1</sup> .....	50
5.4 Região espectral entre 2800 cm <sup>-1</sup> e 3200 cm <sup>-1</sup> .....	51
5.5 Conclusões .....	54
<b>6 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DA DL-METIONINA A ALTAS TEMPERATURAS ..</b>	<b>55</b>
6.1 Região espectral entre 40 cm <sup>-1</sup> e 600 cm <sup>-1</sup> .....	55
6.2 Região espectral entre 600 cm <sup>-1</sup> e 1100 cm <sup>-1</sup> .....	57
6.3 Região espectral entre 1100 cm <sup>-1</sup> e 1600 cm <sup>-1</sup> .....	59
6.4 Região espectral entre 2800 cm <sup>-1</sup> e 3100 cm <sup>-1</sup> .....	60
6.5 Transição de fase .....	63
6.7 Conclusões .....	64
<b>7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>65</b>
7.1 Conclusões .....	65
7.2 Perspectivas Futuras .....	66
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

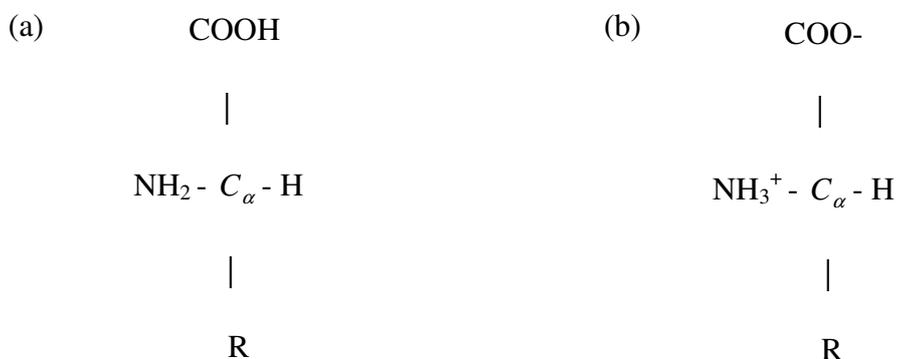
Este capítulo apresenta uma revisão das principais características e estudos realizados com o aminoácido DL-metionina.

### 1.1 Os aminoácidos

Os aminoácidos são os blocos de construção fundamentais das proteínas que estão presentes em nosso organismo. Por isso, são indispensáveis à vida. As proteínas são feitas a partir da junção de moléculas de aminoácidos e todas essas moléculas são responsáveis pela criação de cerca de 100.000 proteínas diferentes. Elas se unem através de ligações peptídicas para formar as proteínas. O arranjo dos aminoácidos ao longo da cadeia determina a estrutura e as propriedades químicas da proteína. As proteínas desempenham funções indispensáveis aos seres vivos, como crescimento e regeneração de tecidos, transporte de nutrientes e oxigênios, fornecimento de energia, funções reguladoras e metabólicas, entre outras.

Cada aminoácido é constituído por um grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) e por um grupo carboxílico ( $\text{COOH}$ ), ligados a um átomo de carbono ( $C_\alpha$ ) que está ligado a um átomo de hidrogênio e a um radical (R) que diferencia os aminoácidos e que determina as propriedades químicas e estruturais dos aminoácidos. A estrutura básica de um aminoácido é  $\text{R-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$ . A fórmula geral de um aminoácido é mostrada na Figura 1 (a).

Figura 1 - Fórmula neutra de um aminoácido em (a) e forma zwitteriônica em (b).



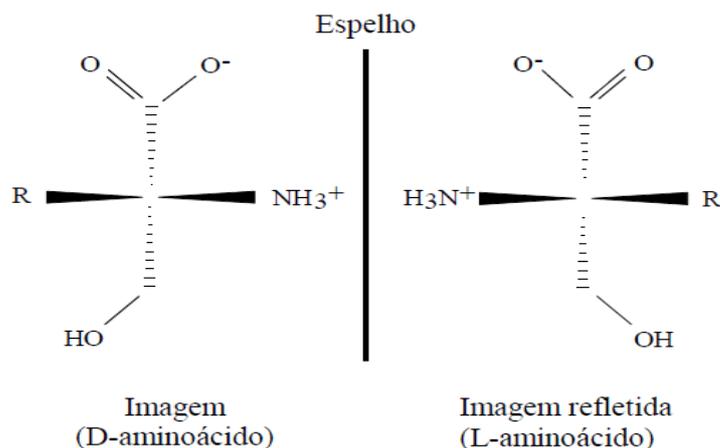
Quando os aminoácidos estão em solução ou formam uma estrutura cristalina o grupo carboxílico perde o átomo de hidrogênio que se liga ao grupo amino e o composto passa a um estado de íon bipolar (zwitteriônica) como mostrado na Figura 1 (b).

Quanto aos radicais os aminoácidos são classificados como: (i) Apolar (alanina, valina, leucina, isoleucina, prolina, fenilalanina, triptofano e metionina); (ii) Polar não-carregado (glicina, serina, cisteína, tirosina, asparagina e glutamina); (iii) Polar carregado, que por sua vez pode ser carregado positivamente (lisina, arginina e histidina) ou carregado negativamente (ácido aspártico e ácido glutâmico). No final deste capítulo encontra-se o anexo A, que lista os radicais e as moléculas dos 20 aminoácidos proteicos.

Quanto à forma e obtenção pelo organismo, os aminoácidos são classificados como essenciais, que não são produzidos pelo organismo, mas são fundamentais na fabricação das proteínas. São eles: triptofano, lisina, leucina, fenilalanina, valina, treonina, isoleucina e metionina. Os aminoácidos essenciais devem ser obtidos através da ingestão dos alimentos, como leite, queijos, ovos, carne, cereais, grãos, legumes e soja entre outros e os não-essenciais, que podem ser obtidos por meio de transformações metabólicas dos aminoácidos essenciais. São eles: glicina, alanina, serina, histidina, asparagina, glutamina, cisteína, prolina, tirosina, arginina, ácido aspártico e ácido glutâmico.

A estrutura dos aminoácidos dá origem a dois isômeros opticamente ativos, isto é, capazes de promover a rotação do plano da luz polarizada como mostra a Figura 2.

Figura 2- Isomeria dos aminoácidos.



Esses isômeros são denominados enantiômeros, são quirais. São imagens especulares que não podem ser sobrepostas. Com relação à polarização da luz espalhada, os aminoácidos podem ser classificados como L ou D. Os aminoácidos L provocam a rotação da luz para a esquerda, enquanto que os aminoácidos D provocam a rotação da luz para a direita. Pode-se

destacar ainda que dos 20 aminoácidos proteicos três são aromáticos: fenilalanina, tirosina e triptofano e apenas dois possuem enxofre em sua estrutura: metionina e cisteína.

Embora as reações dos aminoácidos e proteínas existentes nos organismo vivos ocorram em solução, estes podem ser cristalizados e assim as propriedades vibracionais e de conformação podem ser investigadas por diversas técnicas. Dentre as técnicas utilizadas para o estudo de aminoácidos, podemos destacar a difração de raios-x, difração de nêutrons, ressonância magnética nuclear, absorção infravermelho, espectroscopia Brillouin e espectroscopia Raman.

Geralmente estas moléculas cristalizam-se com várias unidades por célula unitária, então várias ligações de hidrogênio poderão ser formadas. Estas ligações de hidrogênio desempenham papéis importantes na estabilidade da estrutura cristalina, pois submetendo o cristal de aminoácido à variação de algum parâmetro termodinâmico tal como temperatura ou pressão, fará com que as moléculas modifiquem suas posições, afetando em consequência, as ligações de hidrogênio. Eventualmente estas modificações induzem a ocorrência de uma transição de fase e o material assume uma nova simetria cristalina. Além disso, a possibilidade de produzir os polimorfos sob diferentes condições externas é uma questão de importância fundamental na indústria farmacêutica devido a diferentes polimorfos do mesmo composto de fármaco poderem ter propriedades físicas e químicas muito diferentes que afetam a biodisponibilidade, o processamento, a velocidade de dissolução, e estabilidade, entre outros [1,2,3]. Além disso, apesar do aminoácido, por si só não ser classificado como uma droga é frequentemente usada para preparar muitos medicamentos. Portanto, é importante estudar as propriedades estruturais de tais compostos sob condições extremas para facilitar o processo de produtos para uso das indústrias farmacêuticas.

Os cristais de aminoácidos servem como modelos mais simples para o estudo de ligações de hidrogênio que também estão presentes na estrutura secundária das proteínas. Assim, tais estudos sobre a estabilidade desses materiais em função da aplicação de condições variadas de pressão e de temperatura fornecem valiosas informações sobre as propriedades estruturais das proteínas como desnaturação, renaturação, auto-dobramento, entre outras [4], um tópico, portanto, importantíssimo na bioquímica.

É importante destacar também que cristais de aminoácidos por poderem apresentar propriedades como ferroeletricidade, piezoeletricidade e piroeletricidade [5] faz com que esses materiais possuam potencialidade de aplicações tecnológicas como dispositivos que podem ser usados como biossensores em eletrônica. Aminoácidos complexados com metais de transição também podem apresentar propriedades magnéticas [6]. Outra aplicação dos

cristais de aminoácidos é em óptica não linear, pois os aminoácidos polares são geradores de segundo harmônico [7] sendo que, por exemplo, o cristal de L-treonina apresenta eficiência de geração de segundo harmônico da mesma ordem que cristais tradicionalmente usados para esse fim, como o KDP [8].

Por conta disso, muitos estudos relacionados às propriedades estruturais e vibracionais de aminoácidos foram realizados nos últimos anos e uma série de resultados já são conhecidos. Por exemplo, o aminoácido mais simples que é a glicina é sem dúvida um dos aminoácidos mais estudados. A glicina é aquiral, mas em condições normais de pressão e temperatura possui vários polimorfos ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ). A forma  $\alpha$  da glicina ( $\alpha$ -glicina) quando é submetida a altas pressões, até cerca de 23 GPa, não sofre nenhuma modificação estrutural [9]. Já estudos com temperaturas na forma  $\alpha$ -glicina mostram que o modo de torção do  $\text{NH}_3^+$ ,  $\tau(\text{NH}_3^+)$ , sofre um desdobramento no intervalo de 83 K e 313 K, indicando que o modo é não degenerado [10]. Para a forma  $\beta$  do cristal de glicina ( $\beta$ -glicina) foi observado por espectroscopia Raman e luz polarizada uma transição de fase reversível em aproximadamente 0,76 GPa [11]. Tal transição de fase é acompanhada por pronunciadas mudanças nos espectros Raman do material, em particular por grandes descontinuidades na curva de frequência versus pressão. Com temperatura a  $\beta$ -glicina sofre uma transição de fase em 252 K [12]. A forma  $\gamma$  do cristal de glicina muda para uma nova fase acima de 1,9 GPa [13,14] e a forma  $\zeta$  é obtida pela descompressão da fase  $\delta$  [15,16,17]. Sob altas temperaturas ( $T \sim 440$  K) é observada uma transição de fase da forma  $\gamma$ - para a forma  $\alpha$ -glicina.

A L-alanina é o aminoácido quiral mais simples e o seu sistema cristalino já foi bastante estudado. Nenhuma transição de fase foi evidenciada por espectroscopia Raman a baixas temperaturas [18,19], mas a dependência de torção do  $\text{NH}_3^+$ ,  $\tau(\text{NH}_3^+)$  foi estudada [20]. Estudos com altas pressões hidrostáticas por espectroscopia Raman no mesmo cristal mostram uma transição de fase 2,2 GPa [21]. Porém, em um recente trabalho com experimentos de difração de raios-X e espectroscopia Raman até 12,3 GPa [22], os autores não correlacionaram os resultados de espectroscopia Raman com uma transição de fase estrutural, mas apenas mudanças conformacionais, principalmente do grupo amina. Em torno de 2,0 GPa, os autores observaram que os parâmetros de rede  $a$  e  $b$  se tornaram acidentalmente iguais entre si, porém permanecendo numa estrutura ortorrômbica. Estes resultados contrastam com os obtidos por Olsen et al. [23]. Neste trabalho, os autores interpretaram os resultados de difração como uma transição de fase em torno de 2,0 GPa, de uma fase ortorrômbica para uma tetragonal e ainda sugeriram uma segunda transição em torno

de 9,0 GPa, como sendo uma transição de fase estrutural tetragonal para monoclínica. Já os estudos com altas pressões hidrostáticas por espectroscopia Raman no cristal de DL-alanina [24] mostram que o cristal sofre a primeira transição de fase entre 1,7 e 2,3 GPa, essa transição é anunciada por mudanças conformacionais da cadeia CH<sub>3</sub> das moléculas de alanina que começam a ser observadas a partir de 1,1 GPa. Entre 4,0 e 4,6 GPa, uma nova mudança conformacional foi observada com o desaparecimento de uma banda na região das vibrações de deformação do esqueleto molecular. A segunda transição de fase estrutural foi sugerida devido ao aparecimento de uma banda de baixa energia na região associada aos modos da rede, “*splitting*” de uma banda associada ao estiramento do grupo CH<sub>3</sub>. Entre 11,6 e 13,2 GPa uma terceira transição de fase foi observada. Esta última foi caracterizada por mudanças nos modos da rede, “*red shift*” da banda associada ao estiramento do grupo CH<sub>3</sub> e alargamento da banda associada ao “*wagging*” do grupo CO<sub>2</sub>. Todas essas transições foram reversíveis e o espectro original foi recuperado com a descompressão.

Os espectros Raman da L-valina sob altas pressões apresentam várias mudanças significativas na intensidades dos modos de estiramento do CH,  $\nu(\text{CH})$ , aparecimentos de bandas e a mudança de inclinação no gráfico da frequência versus pressão de diversos modos. Este conjunto de alterações indica que o material sofra transições de fase em 3 GPa e em 5,3 GPa. Já os estudos por espectroscopia Raman a baixas temperaturas na L-valina aponta uma transição de fase entre 100 k e 120 k [25] e nenhuma transição foi observada desde a temperatura ambiente até a temperatura de fusão do cristal [26]. Em outro experimento com espectroscopia Raman, Murli et al. [27] investigaram o comportamento de policristais de DL-valina sob altas pressões de até 12 GPa. Os autores observaram uma leve descontinuidade de todas as curvas de número de onda *versus* pressão em torno de 3,0 GPa. Essa transição foi acompanhada do “*splitting*” das bandas associadas a vibração de deformação do esqueleto molecular além, da perda significativa da intensidade dessas bandas após a pressão de 3,0 GPa. Outras bandas que perdem intensidade foram aquelas classificadas pelos autores como associadas aos modos de vibração das ligações N<sup>+</sup>-H<sup>+</sup> · · O.

Estudo comparativo do comportamento estrutural envolvendo os aminoácidos L-serina e DL-serina foram realizadas e mostraram diferenças significativas nos comportamentos de ambos a baixas temperaturas [28]. Estudos com altas pressões hidrostáticas mostram que a L-serina sofre uma transição de fase em torno de 5 GPa, a DL-serina é estável até 8,6 GPa, pressão limite a qual o aminoácido foi submetido.

Dois diferentes aminoácidos contendo enxofre já foram investigados sob altas pressões, a cisteína [29] [30,31,27] e a metionina [32].

Os cristais de L-cisteína, apresentam polimorfismo à pressão ambiente, e pode se cristalizar em dois diferentes polimorfos, com simetrias monoclínica e ortorrômbica [33]. No polimorfo monoclínico da L-cisteína foram observadas transições de fase em 2,9 e 3,9 GPa com mudanças nos espectros Raman que sugerem que as ligações de hidrogênios são distorcidas e que a ligação S-H...O domina sobre as ligações S-H...S a altas pressões. No que diz respeito ao polimorfo ortorrômbico, uma série de diferentes fases foi observada, embora não tenha sido obtida evidência de que o material se transforme para a fase monoclínica mais densa, que também é estável à pressão atmosférica. Além disso, a transição de fase no polimorfo ortorrômbico está relacionada com conformação molecular, enquanto que a transições de fase induzidas por pressão no polimorfo monoclínico estão relacionadas com modificações nas ligações de hidrogênio [33].

No que diz respeito ao cristal de metionina, alguns estudos já foram realizados tanto na L-metionina quanto na D-metionina. Trabalhos de espalhamento Raman em função da pressão hidrostática no cristal de L-metionina que pertence ao grupo espacial  $P2_1(C_2^2)$ , o qual possui quatro moléculas por célula unitária, como mostra a Figura 3, cujos parâmetros de rede são  $a = 9,498$ ,  $b = 5,189$ ,  $c = 15,318$ ,  $\beta = 97,69^\circ$  [32] indicam que este cristal sofre uma transição de fase estrutural em torno 2,1 GPa. Tal transição de fase é acompanhada por mudanças nos espectros Raman do cristal principalmente nas vibrações das unidades  $\text{CO}_2^-$ ,  $\text{NH}_3^+$ , CS, CC, CH,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Os resultados da descompressão da amostra mostraram que a transição é reversível com uma histerese de aproximadamente 0,8 GPa. O mesmo cristal foi submetido a medidas de espalhamento Raman desde a temperatura ambiente até a temperatura de 17 K, contudo não surgiram evidências significativas nos espectros que apontam para uma transição de fase. Já resultados de pesquisas realizadas na D-metionina [34] que pertence ao mesmo grupo espacial da L-metionina, entretanto seu empacotamento é diferente, possuindo oito moléculas por célula unitária como mostra a Figura 4, a qual apresenta as seguintes dimensões:  $a = 15,189$ ,  $b = 10,298$ ,  $C = 9,435$  e  $\beta = 92,28^\circ$  revelaram que o cristal sofre duas transições de fase: a primeira transição ocorre em torno de 2,0 GPa e a segunda em aproximadamente 2,5 GPa. Medidas de espalhamento Raman sob variação de temperatura entre 298K e 17 K neste mesmo cristal mostraram que existe uma transição, que é registrada pelo aparecimento do modo translacional em  $91 \text{ cm}^{-1}$  por volta de 83 K.

Figura 3 – Ilustração da célula da L-metionina.

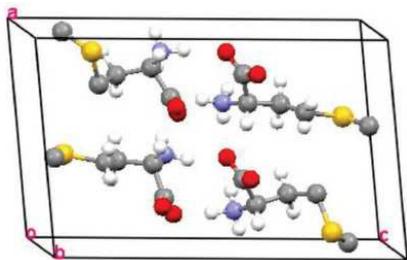
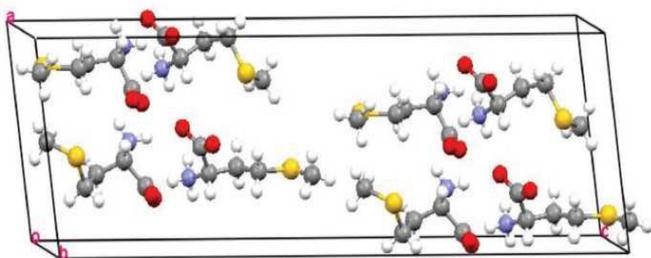


Figura 4 - Ilustração da célula da D-metionina.



O cristal racêmico de DL-metionina é conhecido por ter dois polimorfos que são as formas  $\alpha$  e  $\beta$ . Primeiramente utilizando raios-X bidimensional a estrutura cristalina do cristal de DL-metionina foi determinada, mostrando que a forma  $\alpha$  pertence ao grupo espacial  $P2_1/a$  ( $R = 0,21$ ) e a forma  $\beta$  pertence ao grupo espacial  $I2/a$  ( $R = 0,22$ ) [35]. Posteriormente em 1980 a estrutura cristalina do cristal de DL-metionina foi redeterminada utilizando raios-X tridimensional com o objetivo de melhorar ainda mais sua precisão, agora ( $R=0,118$  e  $R= 0,88$ ) para as formas  $\alpha$  e  $\beta$  respectivamente [36]. A Tabela 1 mostra os parâmetros de rede de ambas as formas para o cristal de DL-metionina e a Figura 5 (a) ilustra a célula unitária da DL-metionina forma  $\alpha$  e a Figura 5 (b) ilustra a célula unitária da DL-metionina forma  $\beta$ , ambas de acordo com os dados da referência [36].

Não há uma diferença significativa entre as moléculas das formas  $\alpha$  e  $\beta$  nos comprimentos de ligações e ângulos, exceto para o ângulo de torção C(3)-C(4)-S-C(5) (68.9 e 185.6 para as formas  $\alpha$  e  $\beta$  respectivamente), que define a conformação do átomo de terminal C(5) como gauche na forma  $\alpha$  e trans na forma  $\beta$ .

Tabela 1- Parâmetros de rede da forma racêmica do cristal de DL-metionina

	$\alpha$ -Methionine	$\beta$ -Methionine
a ( $\text{\AA}$ )	9.76	9.94
b ( $\text{\AA}$ )	4.70	4.70
c ( $\text{\AA}$ )	16.70	33.40
$\beta$ ( $^\circ$ )	102	106.6
Z	4	8
Gupo espacial	<i>P21/a</i>	<i>I2/a</i>

A diferença fundamental entre as estruturas cristalinas das formas  $\alpha$  e  $\beta$  baseia-se nos arranjos das camadas ao longo do eixo C. A forma  $\alpha$  consiste de uma unidade de camada única, P, com uma sequência de empilhamento PPP..., enquanto a forma  $\beta$  é composta de uma unidade de camada dupla,  $\bar{Q}\bar{Q}$ , com uma sequência  $\bar{Q}\bar{Q}\bar{Q}\bar{Q}$ ..., onde  $\bar{Q}$ , está relacionado ao Q por uma translação  $(a+b)/2$ . A estrutura das camadas P e Q são muito semelhantes uma da outra, exceto pelas posições terminais do grupo metil; ambos P e Q consistem de camadas de moléculas ligadas por três tipos de ligações de hidrogênio de NH..O (2.83, 2.80 e 2.77  $\text{\AA}$  na camada P e 2.82, 2.80 e 2,79  $\text{\AA}$  na camada Q).

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades vibracionais do cristal de DL-metionina através da espectroscopia Raman quando submetidos à altas pressões hidrostática e a variações de temperatura. Dessa forma, a presente Tese se destina a contribuir para ampliar o rico quadro de fases apresentado pelos aminoácidos cristalinos em função da pressão e a variações de temperaturas. Os capítulos seguintes desta Tese estão divididos da seguinte forma: Capítulo 2 faz-se a descrição do aparato experimental usado no trabalho, o método computacional realizado para fazer os cálculos ab initio e se discute um pouco sobre a amostra de aminoácido DL-metionina que foi utilizada na caracterização. No capítulo 3 são apresentadas as propriedades estruturais e vibracionais bem como a classificação dos modos normais de vibração. No capítulo 4 são apresentados os resultados de espectroscopia Raman no cristal de DL-metionina, submetido a altas pressões. Os resultados das medidas de espalhamento Raman no cristal de DL-metionina submetidos a baixas temperaturas e a altas temperaturas são discutidas nos capítulos 5 e 6 respectivamente. Finalmente, as conclusões e perspectivas futuras no capítulo 7.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os procedimentos utilizados para obtenção dos cristais de DL-metionina e apresentados os equipamentos utilizados nas medidas de espalhamento Raman à temperatura ambiente, baixas temperaturas, altas temperaturas e altas pressões hidrostáticas. Ainda nesse capítulo mostra-se o método computacional realizado nos cálculos *ab initio*.

### 2.1 As amostras de DL-metionina

As amostras policristalinas de DL-metionina utilizadas neste trabalho foram originadas do pó comercial fabricado pela Sigma Química Ltda, como mostra a Figura 5 (a).

Os cristais de DL-metionina foram obtidos pelo método de evaporação lenta do solvente, que consiste em dissolver certa quantidade de reagente p.a. (DL-metionina) em uma determinada quantidade de água destilada, baseando-se na curva de solubilidade do reagente, para garantir que a solução fique supersaturada. Em seguida a solução é filtrada e posta em um becker que é tampado com um plástico PVC onde são feitos pequenos orifícios para facilitar a evaporação da água. A solução preparada é posta em repouso em um ambiente com temperatura controlada de 275 K. Após aproximadamente quatro semanas verifica-se a formação dos primeiros cristais. Os cristais obtidos por este método tinham a forma de placa fina alongada. A Figura 5 (b) mostra a foto de um dos cristais obtidos por este método.

A estrutura cristalina da amostra utilizada foi confirmada através de difração de raios-X do cristal macerado da DL-Metionina no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC. O experimento foi realizado utilizando um difratômetro de raios-x (*modelo DMAXB, da Rigaku*). A radiação monocromática incidente foi de Co (1,1789 Å). Em seguida, utilizou-se o método de refinamento Rietveld do programa DBWS Toos, com o objetivo de se adquirir os dados cristalográficos da amostra, e confirmar que a estrutura da amostra utilizada é compatível com a estrutura da DL-metionina na fase beta. A Figura 6 mostra o difratograma do pó da DL-metionina, confirmando que a estrutura das amostras é perfeitamente compatível com a estrutura da DL-metionina na fase beta.

Figura 5 - (a) Pó comercial utilizado nos experimentos com cristais de DL-Metionina, (b) Cristal de DL-metionina obtido pelo método de evaporação lenta do solvente.

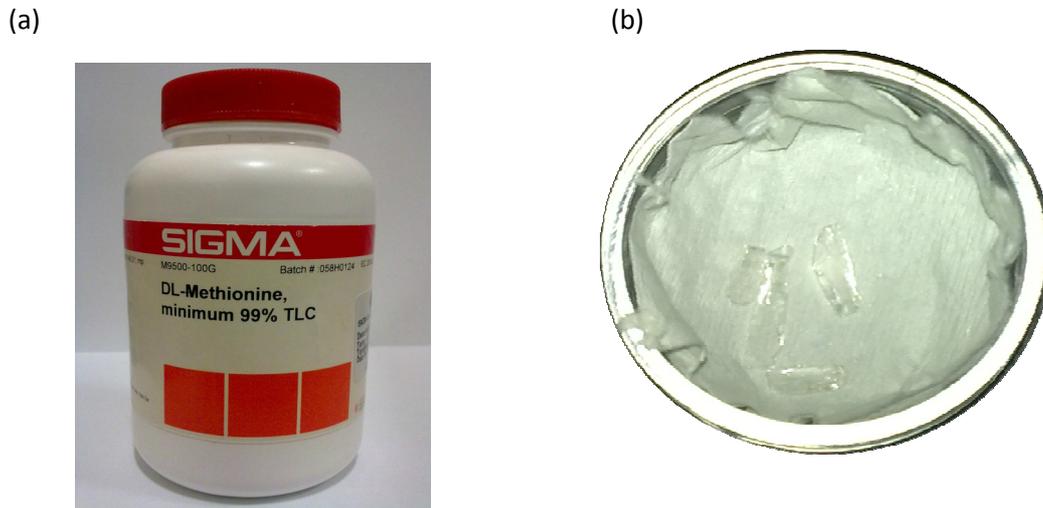
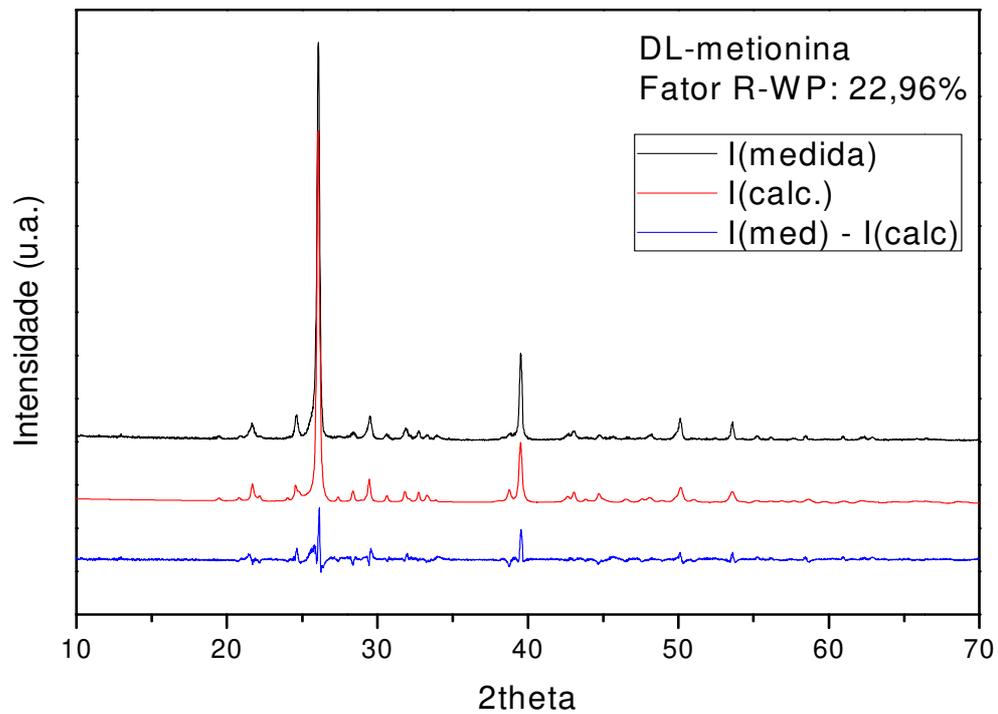


Figura 6 - Difratoograma do pó da DL-metionina. A linha de preto representa a medida, a linha vermelha representa o calculado e a linha azul representa a diferença entre as intensidades da medida e do ajuste.



## 2.2 Medidas de espectroscopia Raman

### 2.2.1 Descrição experimental dos equipamentos utilizados nas medidas de espectroscopia Raman à temperatura ambiente.

Os espectros Raman dos cristais de DL-metionina foram obtidos utilizando um sistema micro-Raman usando a geometria de retro-espalhamento. Nas medidas em temperatura ambiente foi utilizado ainda um laser de argônio da marca Cohrent modelo 70c emitindo na linha 514,5 nm com potências entre 200 e 300 mW. Pelo caminho ótico foram posicionados espelhos, prismas, lentes, polarizadores, rodadores de polarização e diafragmas. Foi utilizado ainda um espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T 64000 como mostra a figura 7, um detetor CCD (Charge-Coupled Device) resfriado a nitrogênio líquido, uma câmara de vídeo acoplada a um monitor e um microscópio da marca Olympus. A lente usada nestas medidas tinha um aumento de 50x, e as fendas foram ajustadas de modo a se obter uma resolução de aproximadamente  $2\text{ cm}^{-1}$ . Para estas medidas a região espectral variou entre 50 e  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

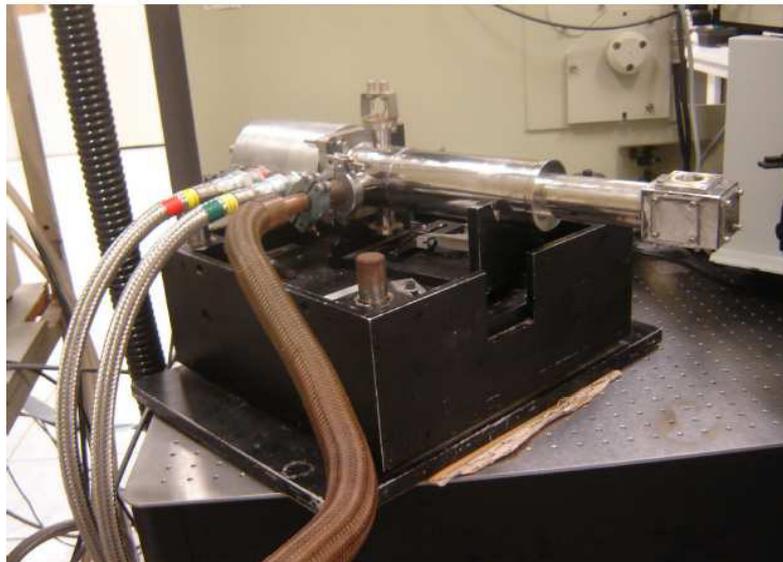
Figura 7- Espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T 64000 utilizado nas medidas de micro-Raman à temperatura ambiente.



### ***2.2.2 Descrição experimental dos equipamentos utilizados nas medidas de espectroscopia Raman a baixas temperaturas***

Para realização das medidas de baixas temperaturas, além dos equipamentos descritos anteriormente, foi utilizado ainda um criostato modelo DE202S da Air Products and Chemicals Inc. como mostra a Figura 8, no qual estava acoplado um sistema de alto vácuo modelo E2M8 da Edwards Vacuum Ltda. O criostato foi refrigerado utilizando um sistema de ciclo fechado a hélio da Air Products and Chemicals Inc. modelo 0-10000 HR, que bombeia este gás para a ponta do dedo frio onde é colocada a amostra. As medidas no cristal de DL-metionina foram realizadas baixando a temperatura desde a temperatura ambiente (295 K) até a temperatura de 17 K. O controle da temperatura foi feito por um controlador de temperatura da Lakeshore 330 com precisão de  $\pm 0,1$  K.

Figura 8 - Criostato modelo DE202S da Air Products and Chemicals Inc. utilizado nos experimentos a baixas temperaturas.



### ***2.2.3 Descrição experimental dos equipamentos utilizados nas medidas de espectroscopia Raman a altas temperaturas***

Para os experimentos a altas temperaturas foi utilizado um forno resistivo, como mostra a Figura 9, fabricado no próprio Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. O forno foi construído baseado no forno modelo TS15000 da Linkam Scientific Instruments. A refrigeração do forno foi feita com água e o controle de temperatura foi realizado utilizando um termopar tipo S (Platina/Ródio-Platina) e um controlador modelo

HW4200 da Coel Controles Elétricos Ltda. Os experimentos no cristal de DL-metionina foram realizados desde a temperatura ambiente (295 K) até a temperatura de 443 K.

Figura 9 - Sistema utilizado nos experimentos a altas temperaturas.



#### ***2.2.4 Medidas de espectroscopia Raman em função da pressão hidrostática***

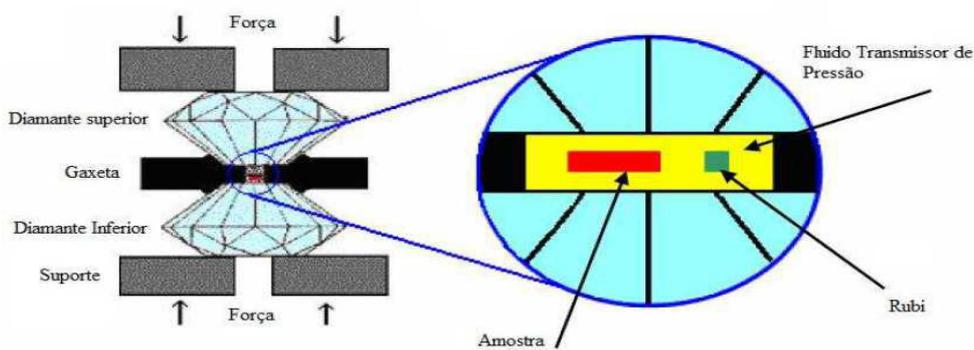
Além do aparato utilizado nas medidas Raman à pressão ambiente, descrito anteriormente, para as medidas de altas pressões utilizou-se também uma câmara de pressão hidrostática.

A célula utilizada nas medidas de pressão hidrostática é uma *Diamond Anvil Cell* (DAC) do tipo membrana [37]. Um esquema da célula é mostrado na Figura 10. Podemos observar na Figura 10 que a célula é composta de três partes: o capô, o corpo e o pistão (da esquerda para a direita). Para montar a célula uma gaxeta é colocada sobre o diamante do corpo e em seguida são colocados o rubi e a amostra no furo da gaxeta. Então é colocado o pistão por cima e por último a célula é fechada enroscando-se o capô sobre o pistão. Ainda na Figura 10 na parte inferior podemos observar a célula montada.

Figura 10 - Célula de pressão hidrostática de membrana.



Figura 11 - Vista ampliada dos diamantes e da gaxeta



Após a célula ser fechada ela é colocada em uma câmara conectada a uma bomba que injeta o gás na câmara para que este preencha o furo da gaxeta e sirva como transmissor de pressão. Uma desvantagem do carregamento com gás é que esse método pode elevar a pressão da amostra já que depois de injetado o capô é apertado mais um pouco para evitar que o gás não escape. Para alguns casos esta pressão pode ser suficiente para que o material sofra alguma transição de fase. Para tentar ter um maior controle sobre as modificações sofridas pelo material e verificar se no procedimento de montagem da célula a amostra não sofreu nenhuma transição de fase foi realizada uma medida de espectroscopia Raman antes do carregamento com gás quando o material ainda estava submetido à pressão ambiente. Em seguida a célula é conectada a um compressor que insuflando um gás no capô faz com que a membrana nele contido pressione o pistão contra o corpo da célula aumentando ainda mais a pressão da amostra.

O mecanismo de aumento da pressão é visualizado na Figura 11. Quando o pistão é pressionado contra o corpo da célula os dois diamantes pressionarão o gás dentro do furo da gaxeta e este transmitirá o aumento ao rubi e à amostra.

As gaxetas utilizadas no experimento eram lâminas de uma liga metálica especial, aço inox 301, com espessura de 150  $\mu\text{m}$ . O furo das gaxetas foi feito a laser e tinha um diâmetro da ordem de 120  $\mu\text{m}$ . Depois de furadas as gaxetas foram lixadas a fim de eliminar rebarbas na Borba do furo.

A calibração da pressão no interior da câmara foi feita através de técnica de luminescência do rubi [38,39,40,41]. Por esta técnica sabe-se que as duas linhas do rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ), R1 e R2, correspondente à transição eletrônica  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  do cromo, deslocam-se linearmente em função da pressão até o limite de 30 GPa. A pressão no interior da câmara pode ser encontrada pela expressão:

$$P = \frac{w_{Ri} - w_{Ri}^0}{7,535}, \quad (2.1)$$

onde  $i$  varia de 1 a 2,  $w_{Ri}$  é a frequência da linha  $Ri$  (dada em  $\text{cm}^{-1}$ ) para uma dada pressão  $P$  (dada em GPa) e  $w_{Ri}^0$  é a frequência da linha  $Ri$  à pressão ambiente (dada em GPa).

### 2.3 Métodos Computacionais

Os cálculos *ab initio* foram executados utilizando pacote de programas Gaussian 03 fornecidos pela Inc Gauss. 2003 [42]. Os cálculos foram realizados utilizando uma molécula isolada de  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ , por isso, algumas diferenças foram perceptíveis, como: quantidade de modos normais de vibração, largura das bandas, frequências de alguns modos normais, entre outras. Mas como as interações entre as moléculas na rede cristalina não são consideradas fortes, a aproximação é considerada boa. Esta estrutura foi otimizada e os números de onda vibracionais foram calculados. O funcional B3LYP [43] foi usado em conjunto com a série de base 6-31 G(d,p). O arquivo de saída continha a estrutura otimizada, as frequências vibracionais harmônica, e os deslocamentos atômicos para cada modo. Para aproximar ainda mais os resultados teóricos dos experimentais, fizemos o uso de um fator de escala, conforme o método descrito por Wong [44] e Scott e Radom [45], que foi calculado através do ajuste de

valores teóricos para os experimentais (a partir do espectro FT-Raman). Após ajustes sucessivos  $f$  foi encontrado no valor de 0,9495, com a raiz quadrada média do erro total para este fator de escala de  $56 \text{ cm}^{-1}$ . Na Tabela 3.2 do capítulo 3 os números de onda em escala ( $\omega_{\text{scal}}$ ) foram obtidos através da multiplicação dos valores calculados ( $\omega_{\text{cal}}$ ) por  $f=0,9495$ .

Os Modos de vibração foram analisados em termos de distribuição de energia potencial (PED) [46,47] usando o programa VEDA. Este programa encontra automaticamente um conjunto de modos local linearmente independente. Em seguida, ele passa a apresentar cada frequência vibracional como superposição de coordenadas de modo local, atribuindo uma percentagem de energia potencial de cada modo. Apenas contribuições com percentual superior a 10% foram consideradas.

### 3 ESPECTROSCOPIA RAMAN DE CRISTAIS DE DL-METIONINA À TEMPERATURA AMBIENTE

Neste capítulo são apresentadas as características estruturais do cristal de DL-metionina baseados nos dados de difração de raios-x da referência [48]. Descrevemos também os resultados obtidos por medidas de espalhamento Raman à temperatura ambiente e a identificação dessas bandas presentes nos espectros vibracionais é feita realizando cálculos de primeiros princípios, usando a teoria do funcional da densidade (DFT) e distribuição de energia potencial (PED), além do auxílio de artigos já publicados sobre outros cristais de aminoácidos.

#### 3.1 Estrutura da DL-metionina

Como foi apresentado no Capítulo 2, o cristal que obtivemos a partir do processo de cristalização por evaporação lenta foi a DL-metionina na forma  $\beta$ , cuja estrutura foi confirmada através de difração de raios-X. Então daqui por diante, nossa discussão será apenas em relação à DL-metionina nessa fase.

Assim como as formas L e D da metionina, o cristal de DL-metionina  $C_5H_{11}NO_2S$  na forma  $\beta$  apresenta estrutura monoclinica. Contudo, a forma DL na forma  $\beta$  pertence ao grupo espacial  $I2/a$  ( $C_{2h}^6$ ), enquanto as formas L e D da metionina pertencem ao grupo espacial  $P2_1$  ( $C_2^2$ ).

A DL-metionina forma  $\beta$  acomoda 8 moléculas por célula unitária. Os parâmetros de rede da DL-metionina forma  $\beta$  são:  $a = 9.912 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.700 \text{ \AA}$ ,  $c = 33.13 \text{ \AA}$  e o ângulo  $\beta = 106.3^\circ$ .

A Figura 12 mostra a estrutura molecular da DL-metionina ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) bem como a numeração de seus átomos que será utilizada para determinação do comprimento, ângulos e diedros das ligações e na classificação dos modos normais de vibração. A distribuição das oito moléculas do aminoácido DL-metionina ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) na célula unitária é mostrada na Figura 13, onde as linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio entre as moléculas. Esse tipo de ligação é o principal responsável pela estabilização da estrutura no estado sólido, tal como ocorre com vários outros materiais orgânicos.

Figura 12 - Estrutura molecular do aminoácido DL-metionina forma  $\beta$  ( $C_5H_{11}NO_2S$ ).

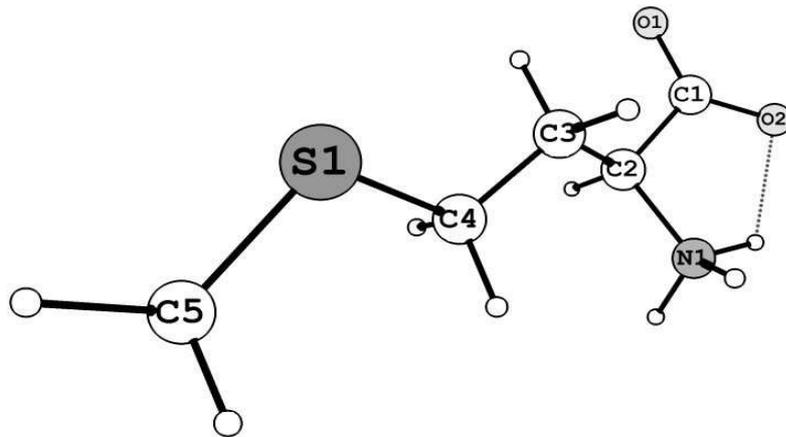
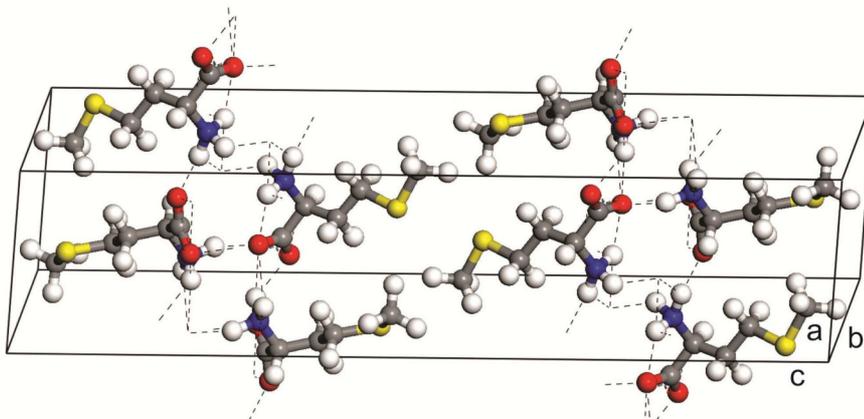


Figura 13 - Distribuição das oito moléculas do aminoácido DL-metionina forma  $\beta$  ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) na célula unitária. As linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio entre as moléculas.



### 3.2 Teoria de grupos para o cristal de DL-metionina

A DL-metionina possui 20 átomos por molécula e oito moléculas por célula unitária, totalizando 160 átomos por célula unitária, totalizando 160 átomos por célula unitária. Por pertencer ao grupo espacial  $I2/a$ , a célula unitária equivale a duas células primitivas, totalizando 4 moléculas e 80 átomos por célula primitiva. Isso resulta em 240 modos normais de vibração previsto, sendo 237 ópticos e 3 acústicos.

Sabendo que a DL-metionina pertence ao grupo espacial  $C_{2h}^6$ , temos que da referência [49], os possíveis sítios de simetria ocupados por este material são:

$$C_{2h}^6 = \infty [fC_1(8)] + \infty [eC_2(4)] + (d+c+b+a)C_1(4) \quad (1)$$

Devido a posições dos átomos dentro da célula unitária, tem-se que a única multiplicidade permitida é 8, de modo que todos os átomos possuem sítio local de simetria  $C_1$ , cada um se apresentando em 8 posições equivalentes.

Da tabela 5b [49], observa-se que os 8 átomos de cada sítio  $C_1$  contribuem com 12 modos de translação de rede entre as representações irredutíveis do grupo  $C_{2h}^6$  da seguinte forma:  $3Ag + 3Au + 3Bg + 3Bu$ .

Como os 80 átomos por célula primitiva ocupam 20 sítios  $C_1(8)$  a representação total  $\Gamma$ , dos modos de vibração da DL-metionina decomposta em termos das representações irredutíveis do grupo  $C_{2h}$  é dada por:

$$\Gamma = 60(Ag + Bg + Au + Bu) \quad (2)$$

Estes são distribuídos entre os modos acústicos, modos da rede, libracionais e vibracionais dos grupos poliatômicos como sendo:

$$\Gamma_{ac} = Au + 2Bu \quad (3)$$

$$\Gamma_{rede} = 12Ag + 12Bg + 11Au + 10Bu \quad (4)$$

$$\Gamma_{lib} = 12Ag + 12Bg + 12Au + 12Bu \quad (5)$$

$$\Gamma_{vib} = 36Ag + 36Bg + 36Au + 36Bu \quad (6)$$

Onde os modos  $Ag$  e  $Bg$  são ativos no Raman e os  $Au$  e  $Bu$  são ativos no infravermelho. A tabela de correlação apresentada na tabela 2 mostra as translações, vibrações da rede, rotações e vibrações destes íons correlacionadas com o grupo de fator  $C_{2h}$ . Foram usadas, na elaboração da tabela 2 as equações:

$$\chi(T) = \pm 1 + 2\cos(\varphi_g) \quad (7)$$

$$\chi(n_i) = \omega_g \chi(T) \quad (8)$$

$$\chi(T') = (\omega_g(S) - 1)\chi(T) \quad (9)$$

$$\chi(R') = \omega_g(S - P)(1 \pm 2 \cos(\varphi_g)) \quad (10)$$

Onde  $\chi(T)$  é o caráter dos modos de translação,  $\varphi_g$  o ângulo de rotação,  $\chi(n_i)$  o caráter de  $\Gamma$  total,  $\omega_g$  o número de átomos na célula primitiva,  $\chi(T')$  o caráter de modos da rede e  $\chi(R')$  o caráter de modos libracionais.

Tabela 2- Tábua de correlação do grupo  $C_{2h}$ .

$C_{2h}$	E	$C_2$	i	$\sigma_n$	T	$n_i$	$T'$	$R'$	$n_i'$	IR	Raman
Ag	1	1	1	1	0	60	12	12	36	$R_z$	$X^2, Y^2, Z^2$ ,XY
Bg	1	-1	1	-1	0	60	12	12	36	$R_x, R_z$	XZ, YZ
Au	1	1	-1	-1	1	60	11	12	36	$T_z$	-
Bu	1	-1	-1	1	2	60	10	12	36	$T_x, T_y$	-
$\varphi_g$	0	$180^0$	$180^0$	0	$\varphi_g = 0$ o ângulo de rotação						
$\omega_g$	80	0	0	0	$\omega_g =$ Número de átomos na célula primitiva						
$\omega_g(S)$	16	0	0	0	$\omega_g(S) =$ número de grupos de átomos						
$\omega_g(S - P)$	16	0	0	0	$\omega_g(S - P) =$ número de grupos de átomos poliatômicos						
$\chi(T)$	3	-1	-3	+1	$\chi(T) =$ Caráter de modos de translação						
$\chi(n_i)$	240	0	0	0	$\chi(n_i) =$ Caráter de $\Gamma$ total						
$\chi(T')$	45	1	+3	-1	$\chi(T') =$ Caráter de modos da rede						
$\chi(R')$	48	0	0	0	$\chi(R') =$ Caráter de modos libracionais						

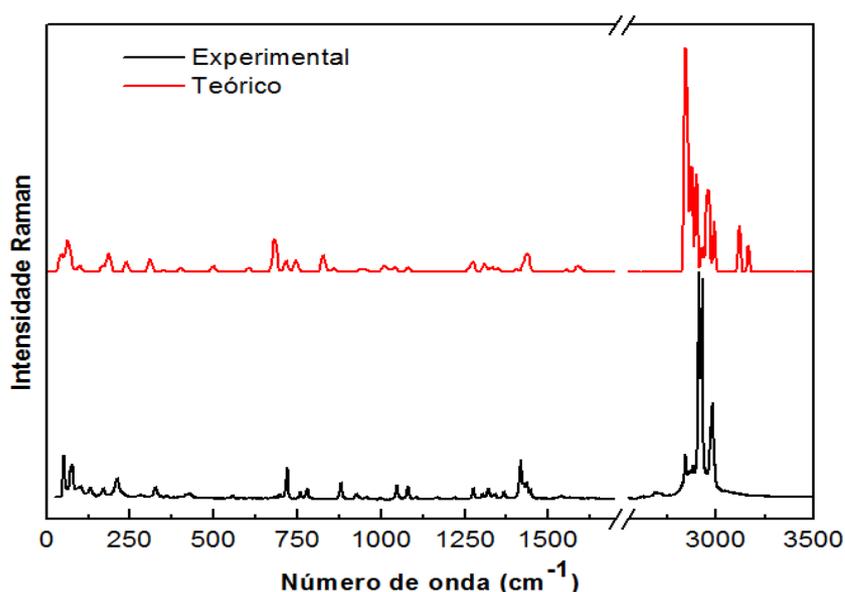
### 3.3 Espectro Raman da DL-metionina à temperatura ambiente

Nessa sessão faremos uma identificação dos modos normais de vibração do aminoácido DL-metionina. A identificação dos modos normais nos auxilia no entendimento 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 [50].

A identificação dos modos foi feita através de cálculos DFT e também tentativamente segundo artigos já publicados sobre outros cristais de aminoácidos. A Figura 14 apresenta o espectro Raman experimental e o calculado do aminoácido DL-metionina na forma  $\beta$  na região espectral entre 50 e 3250  $\text{cm}^{-1}$  à temperatura ambiente.

Figura 14 - Espectro Raman experimental e calculado do aminoácido DL-metionina na forma  $\beta$  na região espectral entre 50 e 3250  $\text{cm}^{-1}$  à temperatura ambiente.



Para efeito de comparação as Figuras 15 a, 15 b, 15 c e 15 d ilustram o Espectro Raman à temperatura ambiente do aminoácido L-metionina para três diferentes geometrias de espalhamento  $z(xx)z$ ,  $z(xy)z$  e  $z(yy)z$ , na região espectral entre 40  $\text{cm}^{-1}$  e 600  $\text{cm}^{-1}$  (a), Região entre 600  $\text{cm}^{-1}$  e 1200  $\text{cm}^{-1}$  (b), entre 1200 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  (c) e entre 2800  $\text{cm}^{-1}$  e 3050  $\text{cm}^{-1}$  (d). As Figuras 16 a, 16 b, 16 c, 16 d e 16 e ilustram espectro Raman à temperatura ambiente do aminoácido D-metionina na região espectral entre 40  $\text{cm}^{-1}$  e 150  $\text{cm}^{-1}$  (a), Região entre 150  $\text{cm}^{-1}$  e 600  $\text{cm}^{-1}$  (b), entre 600 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , entre 1200  $\text{cm}^{-1}$  e 2150  $\text{cm}^{-1}$  (d) e entre 2800  $\text{cm}^{-1}$  e 3050  $\text{cm}^{-1}$  (e).

Figura 15 - Espectro Raman à temperatura ambiente do aminoácido L-metionina para três diferentes geometrias de espalhamento  $z(xx)z$ ,  $z(xy)z$  e  $z(yy)z$ , na região espectral entre  $40\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  (a), Região entre  $600\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  (b), entre  $1200$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$  e entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  e  $3050\text{ cm}^{-1}$  (d).

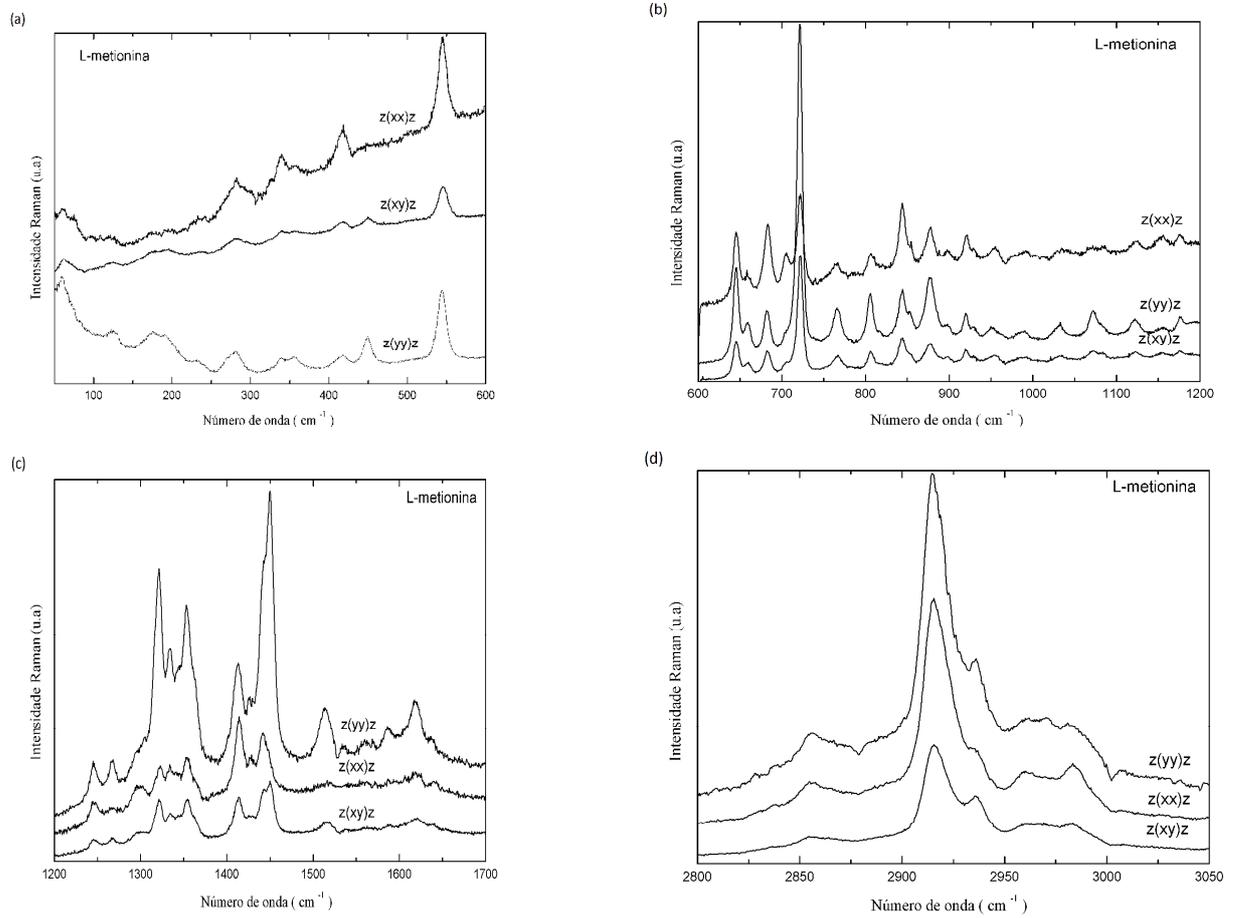
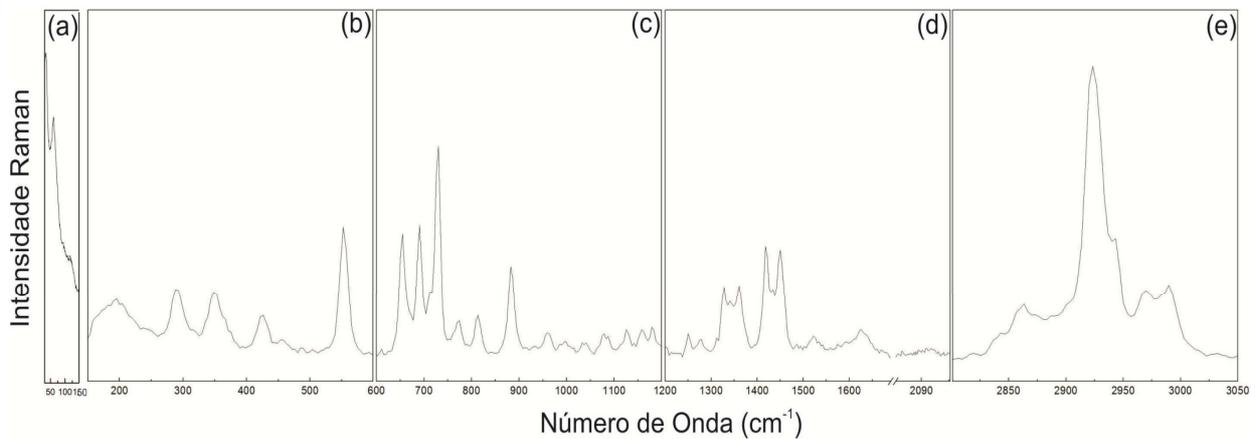


Figura 16 - Espectro Raman à temperatura ambiente do aminoácido D-metionina na região espectral entre  $40\text{ cm}^{-1}$  e  $150\text{ cm}^{-1}$  (a), Região entre  $150\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  (b), entre  $600$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ , entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  e  $2150\text{ cm}^{-1}$  (d) e entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  e  $3050\text{ cm}^{-1}$  (e).



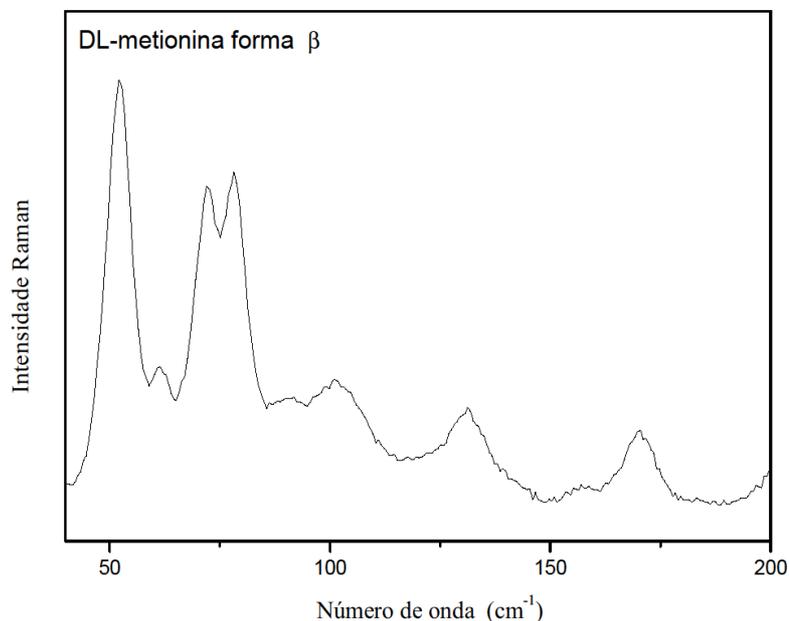
A seguir faremos uma discussão por regiões espectrais das medidas de espalhamento Raman na DL-metionina forma beta. Com relação aos deslocamentos atômicos correspondentes aos modos de vibração que serão apresentados a seguir, cabe ressaltar que os cálculos DFT foram realizados para uma molécula isolada do cristal. Fazendo com que exista uma discrepância entre os resultados teóricos e experimentais. Para indicar os tipos de vibrações, utilizaremos os seguintes símbolos:  $\tau$  = torção; r= *rocking*; sc= *scissoring*; wag = *wagging*;  $\gamma$  = deformação;  $\nu$  = estiramento.

### 3.3.1 Região entre $50\text{ cm}^{-1}$ e $200\text{ cm}^{-1}$

Nesta região de baixa energia,  $50\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ , também chamada de região dos modos externos ou modos da rede, são encontradas as bandas provenientes da rede cristalina como um todo. Esta é uma região difícil de classificar, pois como cada material possui características próprias é quase impossível estabelecer um limite para as frequências das bandas nesta região. Além disso, alguns modos internos podem ser encontrados nesta região. Pelo que vem sendo reportado na literatura, foram classificados neste trabalho como modos externos os modos com frequência inferior a  $200\text{ cm}^{-1}$ . 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 poderá estar sendo cometida [51]. Cabe ainda ressaltar que os cálculos ab-initio não são muito precisos nessa região, visto que perdem informação para números de onda de baixa frequência. A Figura 17 apresenta o espectro Raman do cristal de DL-metionina forma  $\beta$  à temperatura ambiente na região entre  $50\text{ cm}^{-1}$  e  $200\text{ cm}^{-1}$ .

Essa região pode ser classificada genericamente como a região dos modos externos, que compreenderiam modos translacionais e modos libracionais. Na DL-metionina foram observados modos com os seguintes números de onda: 51, 61, 72, 78, 89, 102, 131, 158 e  $170\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com os trabalhos sobre aminoácidos publicados na literatura, esse intervalo de frequência é classificado como os modos da rede. Já na classificação usando os cálculos DFT nesta região as maiores partes dos modos estão associadas a deformações e torções de diferentes grupos.

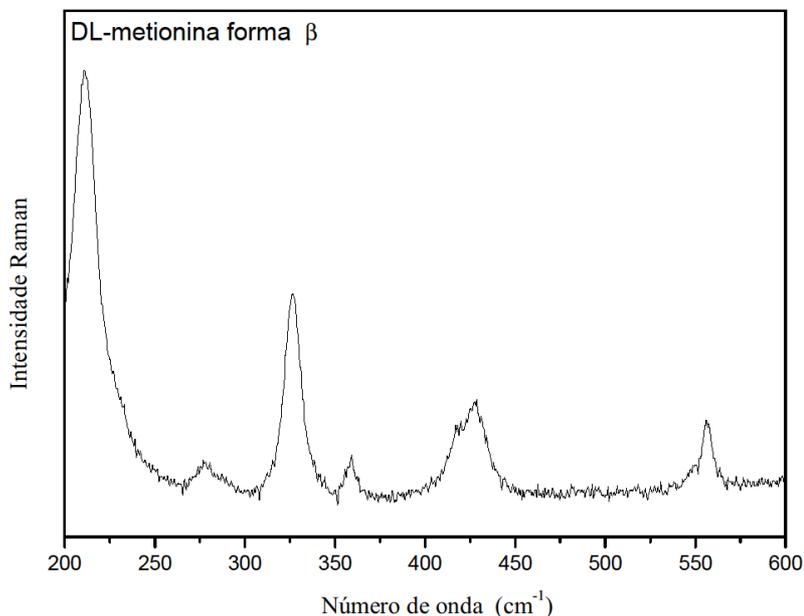
Figura 17 - Espectro Raman do cristal de DL-metionina forma  $\beta$  à temperatura ambiente entre 50  $\text{cm}^{-1}$  e 200  $\text{cm}^{-1}$ .



### 3.3.2 Região entre 200 $\text{cm}^{-1}$ e 600 $\text{cm}^{-1}$

Começaremos a discutir os modos internos do aminoácido DL-metionina forma  $\beta$ . A Figura 18 apresenta o espectro Raman do aminoácido DL-metionina forma  $\beta$  ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ ) à temperatura ambiente na região espectral entre 200 e 600  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta região estão as bandas com os seguintes números de onda: 211, 278, 326, 360, 426 e 556  $\text{cm}^{-1}$ . De acordo com a literatura a banda em 211  $\text{cm}^{-1}$  foi classificada como modos da rede em concordância com os resultados da referência [52]. O pico encontrado em 278  $\text{cm}^{-1}$  foi identificado como uma deformação do CSC,  $\delta(\text{CSC})$ , em concordância com os resultados da referência [53]. As bandas 326 e 360  $\text{cm}^{-1}$  foram classificados como deformações do esqueleto,  $\delta(\text{esquel})$ , uma vez que essa vibração foi encontrada na referência [53,54,55]. O pico em 426  $\text{cm}^{-1}$  foi identificado como uma torção do  $\text{NH}_3^+$ ,  $\tau(\text{NH}_3^+)$ , uma vez que essa vibração foi encontrada com frequência de 409  $\text{cm}^{-1}$  na L-asparagina [56]. O modo em 556  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao rocking do  $\text{CO}_2^-$ ,  $r(\text{CO}_2^-)$ , uma vez que essa vibração foi observada na L-alanina [57] em 530  $\text{cm}^{-1}$ , e em 542  $\text{cm}^{-1}$  na L-valina [25].

Figura 18 - Espectro Raman do aminoácido DL-metionina forma  $\beta$  ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) à temperatura ambiente na região espectral entre 200 e 600  $cm^{-1}$ .



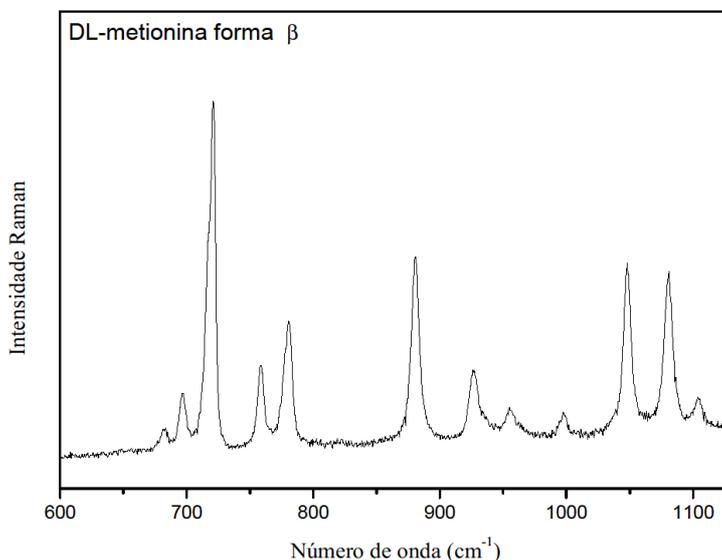
De acordo com os cálculos DFT, nesta região espectral predominam as deformações do CSC, CCC e CCN, torções do CNCC e estiramentos do CC. O PED confirma essas deformações como principais contribuições para os modos normais de vibração nessa região de comprimento de onda. Esses resultados estão compatíveis com os que foram encontrados na literatura.

### 3.3.3 Região entre 600 $cm^{-1}$ e 1100 $cm^{-1}$

A Figura 19 apresenta o espectro Raman do aminoácido DL-metionina forma  $\beta$  ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) à temperatura ambiente na região espectral entre 600 e 1100  $cm^{-1}$ . Nesta região estão as bandas com os seguintes números de onda: 638, 696, 720, 758, 780, 881, 926, 955, 998, 1048, 1080, 1104 e 1167  $cm^{-1}$ .

A primeira banda observada em 638  $cm^{-1}$  pode ser atribuída ao wagging do  $CO_2^-$ , Wag( $CO_2^-$ ), pois B. Koleva [58] atribuiu esta vibração a um modo em 686  $cm^{-1}$ .

Figura 19 - Espectro Raman do aminoácido DL-metionina forma  $\beta$  ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) à temperatura ambiente na região espectral entre 600 e 1100  $cm^{-1}$ .



O modo que aparece em  $696\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento antissimétrico do CS,  $\nu_{as}(CS)$ , já que essa banda foi encontrada na L-metionina [59] em  $705\text{ cm}^{-1}$  e na DL-metionina sulfatada [50] em  $703\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $720\text{ cm}^{-1}$  foi classificada tentativamente como uma deformação do  $CO_2^-$ ,  $\delta(CO_2^-)$ , tendo em vista que Lima [59] observou esta vibração em  $721\text{ cm}^{-1}$  na L-metionina. O modo em  $758\text{ cm}^{-1}$  foi classificado como um estiramento simétrico do CS,  $\nu(CS)$ , de acordo com a referência [60] e como uma deformação do  $CO_2^-$ ,  $\delta(CO_2^-)$ , já que esta banda aparece em  $753\text{ cm}^{-1}$  na D-metionina [34]. Os cálculos DFT e o PED confirmam estas vibrações. Para ilustrar alguns desses modos a Figura 20, 21 e 22 mostram os deslocamentos atômicos das bandas localizados em  $696\text{ cm}^{-1}$ ,  $720\text{ cm}^{-1}$  e  $753\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

De acordo com o PED o modo em  $696\text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_{sca} = 680\text{ cm}^{-1}$ ) foi classificado como estiramento do CS,  $\nu(CS)$ . O pico em  $720\text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_{scal} = 742\text{ cm}^{-1}$ ) como uma deformação do  $CO_2^-$ ,  $\delta(CO_2^-)$  mais um estiramento do NC,  $\nu(N1C2)$ , uma torção do HCSC,  $\tau(H3C4S1C5)$  e uma deformação do OCOC,  $\gamma(O1C2O2C1)$ . A banda em  $753$  ( $\omega_{scal} = 744\text{ cm}^{-1}$ ) foi classificada como um estiramento do CS,  $\nu(S1C4)$ , uma deformação do  $CO_2^-$ ,  $\delta(C1O1O2)$  e uma torção do grupo HCSC,  $\tau(H3C4S1C5)$  confirmando a classificação das referências [34,60].

Figura 21 - Deslocamento atômico correspondente ao modo  $720\text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{scal}} = 742\text{ cm}^{-1}$ ).

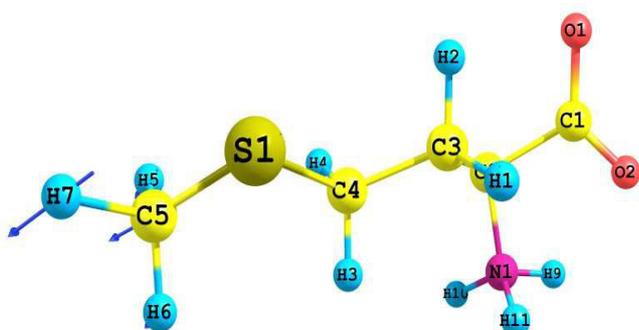


Figura 20 - Deslocamento atômico correspondente ao modo  $696\text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{scal}} = 680\text{ cm}^{-1}$ ).

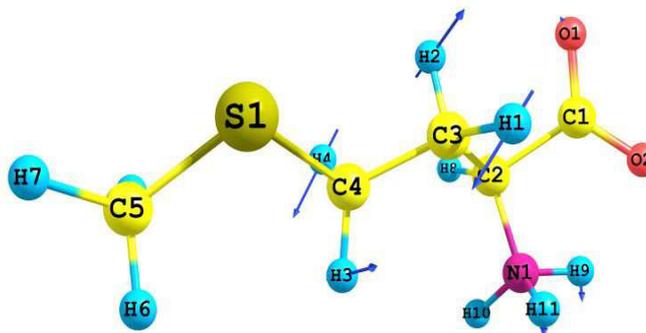
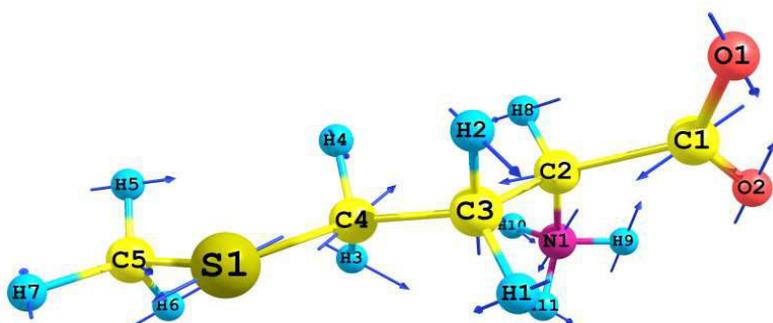


Figura 22 - Deslocamento atômico correspondente ao modo  $753\text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{scal}} = 744\text{ cm}^{-1}$ ).



O modo  $780\text{ cm}^{-1}$  foi classificado como uma deformação do  $\text{CO}_2^-$ ,  $\delta(\text{C1O1O2})$  de acordo com a referência [53,61]. Já as bandas encontradas em  $881\text{ cm}^{-1}$  e  $926\text{ cm}^{-1}$  também foram identificadas como um estiramento do CC,  $\nu(\text{CC})$ , devido a concordância com os resultados das referências [60,62]. Os modos observados em  $955\text{ cm}^{-1}$  e  $998\text{ cm}^{-1}$  foram identificados como rocking do  $\text{CH}_3$ ,  $r(\text{CH}_3)$  e  $\text{CH}_2$ ,  $r(\text{CH}_2)$  respectivamente de acordo com as referências [53,54,52]. Identificamos as bandas em  $1048\text{ cm}^{-1}$  e  $1080\text{ cm}^{-1}$  como estiramentos simétricos do CN,  $\nu(\text{CC})$ , pois Lima [59] atribuiu essa classificação na L-metionina nos picos observados em  $1031\text{ cm}^{-1}$  e  $1072\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. As últimas bandas observadas nessa região foram em  $1104\text{ cm}^{-1}$  e  $1167\text{ cm}^{-1}$ . Elas foram classificadas como um rocking do  $\text{NH}_3^+$ ,  $r(\text{NH}_3^+)$ , por aparecerem em uma região próxima à região onde modos da L-metionina [59], da DL-metionina sulfatada [54], da L-valina nitrada [63] são associadas a esta vibração.

Os cálculos DFT também confirmam a maioria dessas classificações como principais contribuições para os modos normais de vibração nesse intervalo de número de onda. As

Figuras 23, 24 e 25 mostram os deslocamentos atômicos correspondentes aos modos  $881\text{ cm}^{-1}$ ,  $955\text{ cm}^{-1}$  e  $1080\text{ cm}^{-1}$  cujas vibrações são similares com o que foi reportado na literatura.

Figura 24 - Deslocamento atômico correspondente ao modo  $955\text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{scal}}=954\text{ cm}^{-1}$ ).

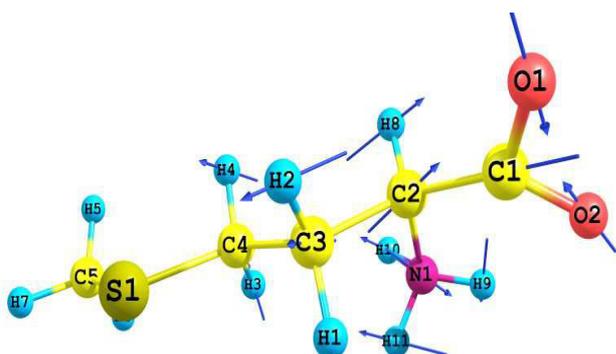


Figura 23 - Deslocamento atômico correspondente ao modo  $881\text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{scal}}=855\text{ cm}^{-1}$ ).

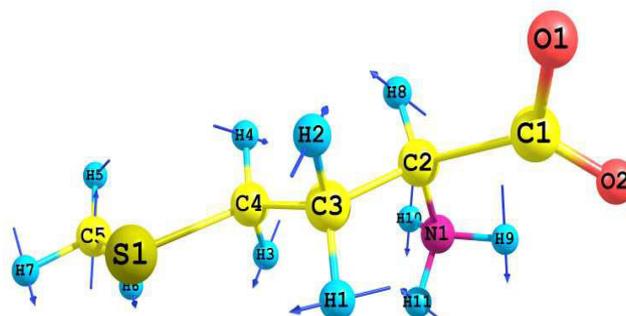
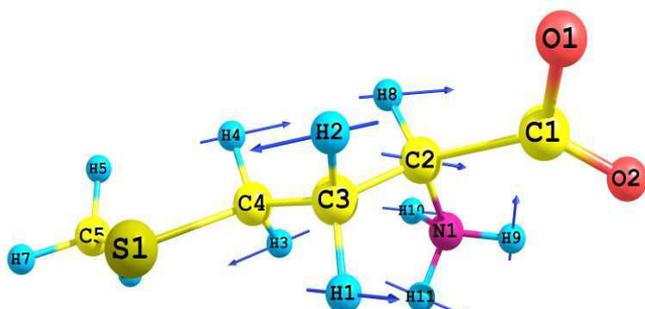


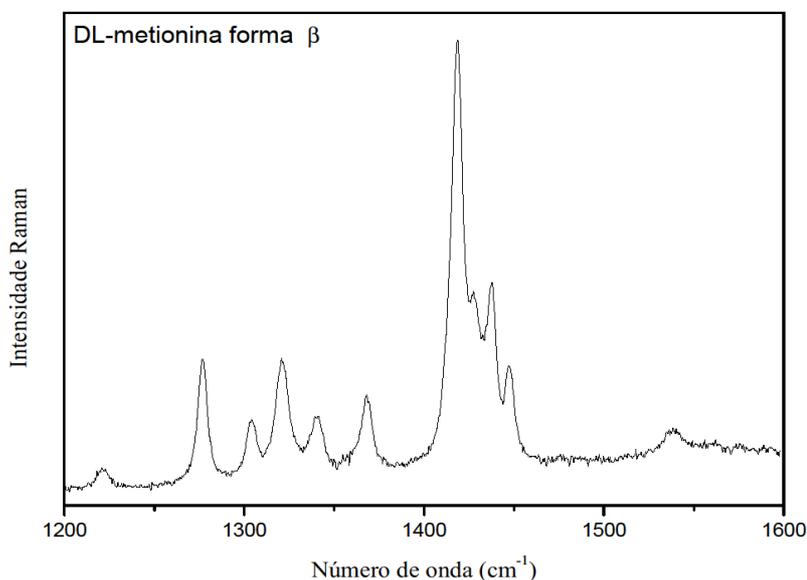
Figura 25 - Deslocamento atômico correspondente ao modo  $1080\text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{scal}}=1077\text{ cm}^{-1}$ ).



Nesta região estão as bandas com os seguintes números de onda:  $1222$ ,  $1277$ ,  $1303$ ,  $1321$ ,  $1340$ ,  $1368$ ,  $1418$ ,  $1428$ ,  $1438$ ,  $1446$  e  $1539\text{ cm}^{-1}$ . A Figura 26 apresenta o espectro Raman do aminoácido DL-metionina forma  $\beta$  ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ ) à temperatura ambiente na região espectral entre  $1200$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

As duas primeiras bandas observadas em  $1222\text{ cm}^{-1}$  e  $1277\text{ cm}^{-1}$  foram identificadas como um *twisting* do  $\text{CH}_2$ ,  $\text{tw}(\text{CH}_2)$ . Ao estudar o L-ácido glutâmico Ramírez [64] atribuiu esta vibração a uma banda encontrada em  $1242\text{ cm}^{-1}$  e Lima [59] classificou uma banda da L-metionina encontrada em  $1267\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 26 - Espectro Raman do aminoácido DL-metionina forma  $\beta$  ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) à temperatura ambiente na região espectral entre 1200 e 1600  $cm^{-1}$ .



As bandas encontradas entre 1303  $cm^{-1}$  e 1340  $cm^{-1}$  foram identificadas como um *wagging* do  $CH_2$ ,  $\omega(CH_2)$ , por estarem numa região compatível com a região onde estas vibrações foram encontradas nas referências [53,54,55,65].

O modo encontrado em 1368  $cm^{-1}$  pode ser identificado como uma deformação simétrica do  $CH_3$ ,  $\delta_s(CH_3)$ , por esta frequência estar próxima dos valores encontrados na L-metionina [59], L-metionina perclorada [53] e na L-alanina [57].

Os picos em 1418  $cm^{-1}$  e 1428  $cm^{-1}$  foram classificados como um estiramento do  $CC$ ,  $\nu(CC)$  e uma deformação simétrica do  $CH_3$ ,  $\delta_s(CH_3)$  respectivamente, já que Grunenberg [65] atribuiu estas vibrações aos picos observados em 1413  $cm^{-1}$  e em 1427  $cm^{-1}$ . Os modos 1438  $cm^{-1}$  e 1446  $cm^{-1}$  foram identificados como uma deformação antissimétrica do  $CH_3$ ,  $\delta_{as}(CH_3)$  mais uma deformação simétrica do  $CH_2$  de acordo com as referências [18,61].

Finalmente, a última banda desta região foi encontrada em 1539  $cm^{-1}$  e a ela foi atribuída à deformação do  $NH_3^+$ . De acordo com as referências [18,53,54,55,56] essa banda foi associada a uma deformação simétrica,  $\delta_s(NH_3^+)$  ou deformação assimétrica,  $\delta_{as}(NH_3^+)$ .

De acordo com os cálculos DFT, as bandas observadas no intervalo de 1210  $cm^{-1} \leq \omega_{scal} \leq 1346 cm^{-1}$  predominam as vibrações do tipo deformações do grupo  $HCS$ ,  $\delta(HCS)$ , torções do grupo  $HCCS$ ,  $\tau(HCCS)$  e estiramentos do  $CO$ ,  $\nu(CO)$ .

Já na região compreendida entre 1400  $cm^{-1} \leq \omega_{scal} \leq 1548 cm^{-1}$  prevalecem as vibrações do tipo deformações do grupo  $CH_2$  e  $CH_3$ ,  $\delta(CH_2)$ ,  $\delta(CH_3)$  e deformação do grupo

$\text{NH}_3^+$ ,  $\delta_s(\text{NH}_3^+)$ , estando essas vibrações de acordo com a literatura. As Figuras 27, 28 e 29 mostram os deslocamentos atômicos correspondentes aos modos  $1438\text{ cm}^{-1}$ ,  $1446\text{ cm}^{-1}$  e  $1539\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 27 - Deslocamento atômico correspondente ao modo  $1438\text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{scal}}=1433\text{ cm}^{-1}$ ).

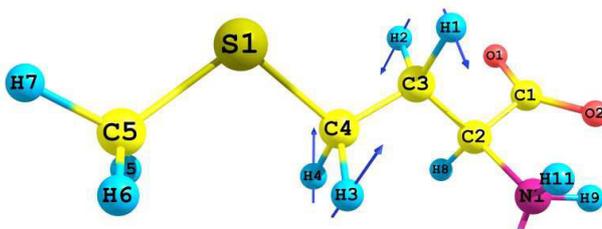


Figura 29 - Deslocamento atômico correspondente ao modo  $1446\text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{scal}}=1447\text{ cm}^{-1}$ ).

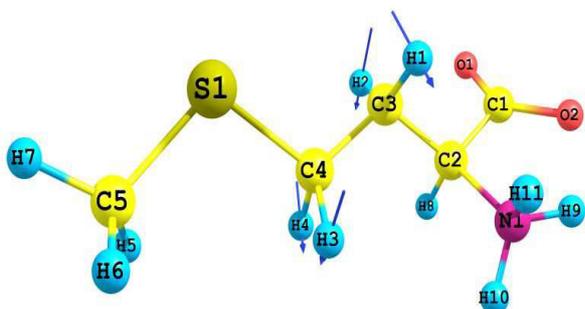
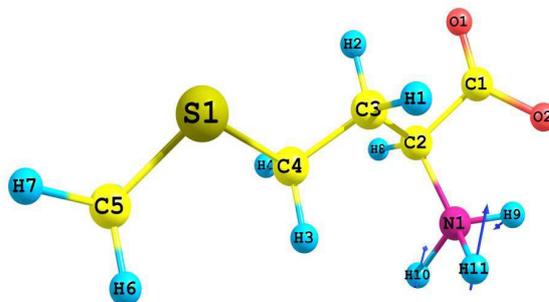


Figura 28 - Deslocamento atômico correspondente



### 3.3.5 Região entre $1650\text{ cm}^{-1}$ e $2800\text{ cm}^{-1}$

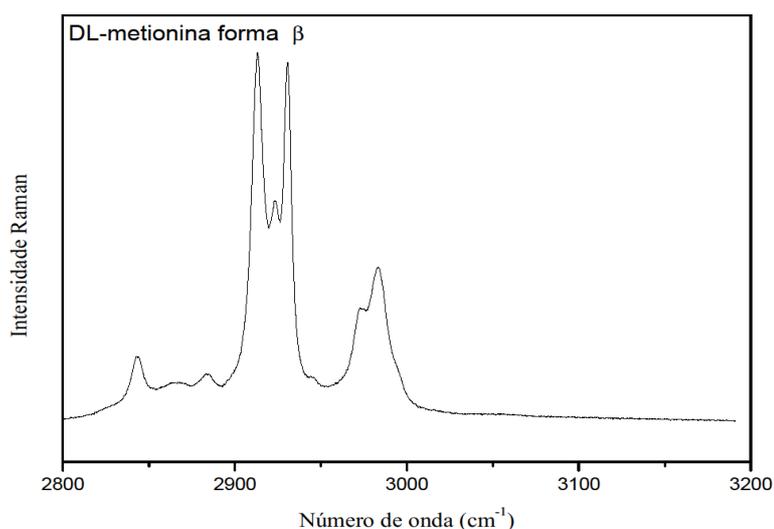
A região compreendida entre o intervalo de  $1650$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$ , não apresentou nenhuma banda. Verificando os números de onda obtidos pelo cálculo DFT, referente a esse intervalo notou-se que também não foram encontrados modos, o que corrobora a boa aproximação entre os resultados teóricos e experimentais.

### 3.3.6 Região entre $2800\text{ cm}^{-1}$ e $3200\text{ cm}^{-1}$

A Figura 30 apresenta o espectro Raman do aminoácido DL-metionina forma  $\beta$  ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ ) à temperatura ambiente na região espectral entre  $1200$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Esta região esta de acordo com o observado por Lima [59] e Melo [34] e a classificação dos modos observados é a seguinte: estiramento simétrico do  $\text{CH}_2$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , para o modo  $2843\text{ cm}^{-1}$ ,

estiramento antissimétrico da mesma unidade,  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ , para os modos  $2912\text{ cm}^{-1}$  e  $2931\text{ cm}^{-1}$ , estiramento antissimétrico do  $\text{CH}_3$  para as bandas  $2865\text{ cm}^{-1}$ ,  $2882\text{ cm}^{-1}$ ,  $2923\text{ cm}^{-1}$ ,  $2973\text{ cm}^{-1}$  e  $2983\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 30 - Espectro Raman do aminoácido DL-metionina forma  $\beta$  ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ ) à temperatura ambiente na região espectral entre  $2800$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$ .



Os resultados dos cálculos DFT e PED mostram essa região como estiramentos do CH o que confirma o que foi reportado nas referências acima citadas. As Figuras 31, 32 e 33 ilustram alguns desses modos.

Um resumo dos resultados obtidos para os modos de vibração observados por espectroscopias à temperatura ambiente do aminoácido DL-metionina na forma  $\beta$  ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ ) encontra-se na Tabela 3. Desta forma, conclui-se a análise vibracional da DL-metionina, fornecendo-se pela primeira vez uma classificação geral e criteriosa para todos os modos normais de vibração do material ativos no Raman.

Nesta tabela são apresentadas as frequências calculadas ( $\omega_{\text{calc}}$ ) e as frequências que foram multiplicadas por um fator de escala de 0.943 ( $\omega_{\text{scal}}$ ) e as frequências experimentais ( $\omega_{\text{Raman}}$ ) em  $\text{cm}^{-1}$ , dos modos normais de vibração, observadas à temperatura ambiente, com as respectivas identificações que foram encontradas na literatura e as que foram classificadas usando o PED. Apenas PED com valores superiores a 10% foram considerados.

Figura 32 - Deslocamento atômico correspondente ao modo  $2931\text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{scal}} = 2955\text{ cm}^{-1}$ ).

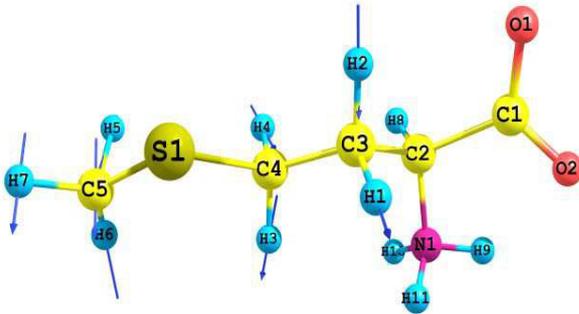


Figura 31 - Deslocamento atômico correspondente ao modo  $2973\text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{scal}} = 2968\text{ cm}^{-1}$ ).

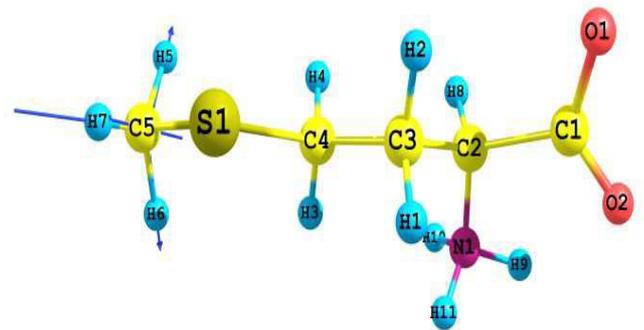


Figura 33 - Deslocamento atômico correspondente ao modo  $2983\text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{scal}} = 2995\text{ cm}^{-1}$ ).

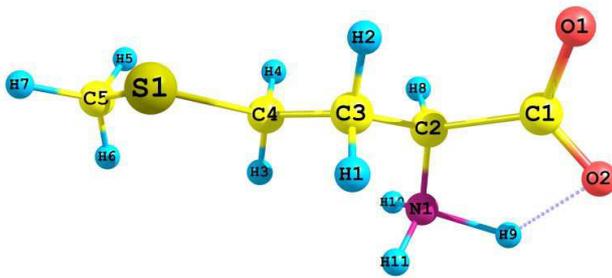


Tabela 3 - Número de onda calculado, número de onda escalonado, posições das bandas Raman em unidades por centímetro e a classificação para os modos vibracionais da DL-metionina feita pela literatura e pelo PED.

$\omega_{\text{calc}}$	$\omega_{\text{sca}}$	$\omega_{\text{Raman}}$	Classificação literatura	Classificação PED* (%)
45	44	51	rede	$\tau(\text{N1C2C3C4})$ (16) + $\tau(\text{C5S1C4C3})$ (49) + $\tau(\text{S1C4C3C2})$ (17)
64	62	61	rede	$\tau(\text{O2C1C2N1})$ (15) + $\tau(\text{C5S1C4C3})$ (27) + $\tau(\text{S1C4C3C2})$ (40)
75	72	72	rede	$\delta(\text{C4C3C2})$ (11) + $\delta(\text{S1C4C3})$ (10) + $\tau(\text{O2C1C2N1})$ (33) + $\tau(\text{S1C4C3C2})$ (11)
101	97	78	rede	$\delta(\text{C4C3C2})$ (19) + $\delta(\text{C5S1C4})$ (11) + $\delta(\text{S1C4C3})$ (24) + $\tau(\text{O2C1C2N1})$ (13)
110	105	102	rede	$\tau(\text{N1C2C3C4})$ (63)
171	165	131	rede	$\delta(\text{C1C2N1})$ (11) + $\tau(\text{H10N1C2C3})$ (12) + $\tau(\text{H9N1C2C3})$ (11) + $\tau(\text{H6C5S1C4})$ (19)
175	168	170	rede	$\tau(\text{H10N1C2C3})$ (14) + $\tau(\text{H5C5S1C4})$ (18) + $\tau(\text{H7C5S1C4})$ (20)
193	185	-	rede	$\delta(\text{C5S1C4})$ (35) + $\gamma(\text{C1N1C3C2})$ (14)
248	238	211	rede	$\nu(\text{S1C4})$ (14) + $\delta(\text{C4C3C2})$ (26) + $\delta(\text{N1C2C3})$ (10) + $\delta(\text{S1C4C3})$ (20)
322	309	278	$\delta(\text{CSC})$	$\delta(\text{O2C1C2})$ (26) + $\delta(\text{C1C2N1})$ (30) + $\delta(\text{C5S1C4})$ (14)
362	348	326	$\delta(\text{esquel})$	$\nu(\text{C1C2})$ (13) + $\delta(\text{C4C3C2})$ (11) + $\delta(\text{C5S1C4})$ (15) + $\gamma(\text{C1N1C3C2})$ (20)
-	-	360	$\delta(\text{esquel})$	-
417	400	426	$\tau(\text{NH}_3^+)$	$\delta(\text{N1C2C3})$ (41)
-	-	556	$r(\text{CO}_2^-)$	-
518	497	-	-	$\nu(\text{N1C2})$ (14) + $\delta(\text{O1C1O2})$ (14) + $\delta(\text{O2C1C2})$ (32) + $\delta(\text{C1C2N1})$ (14)
627	602	638	-	$\nu(\text{C1C2})$ (17) + $\nu(\text{S1C4})$ (13) + $\gamma(\text{O1C1O2})$ (15) + $\delta(\text{O2C1C2})$ (15)
708	680	696	-	$\nu(\text{S1C5})$ (87)
744	714	720	$\delta(\text{CO}_2^-)$	$\nu(\text{S1C4})$ (29) + $\gamma(\text{O1C2O2C1})$ (25)
773	742	758	$r(\text{CO}_2^-)$	$\nu(\text{N1C2})$ (13) + $\delta(\text{O1C1O2})$ (14) + $\tau(\text{H3C4S1C5})$ (14) + $\gamma(\text{O1C2O2C1})$ (13)
775	744	780	$\nu(\text{CS})$	$\nu(\text{S1C4})$ (29) + $\delta(\text{O1C1O2})$ (18) + $\tau(\text{H3C4S1C5})$ (12)
859	825			$\nu(\text{N1C2})$ (27) + $\gamma(\text{O1C2O2C1})$ (12)
891	855	881	$\nu(\text{CC}) / r(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C3C2})$ (10) + $\nu(\text{C1C2})$ (31) + $\nu(\text{N1C2})$ (15)
972	934	926	$\nu(\text{CC})$	$\delta(\text{H3C4S1})$ (12) + $\tau(\text{H9N1C2C3})$ (15)
987	948	-	-	$\nu(\text{C4C3})$ (11) + $r(\text{C5H}_3)$ (10) + $\tau(\text{H5C5S1C4})$ (44) + $\tau(\text{H6C5S1C4})$ (10)
993	954	955	$r(\text{CH}_3)$	$r(\text{C5H}_3)$ (13) + $\tau(\text{H6C5S1C4})$ (30) + $\tau(\text{H7C5S1C4})$ (26)
1048	1006	998	$r(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{C3C2})$ (15) + $\nu(\text{C4C3})$ (43)
1066	1024	-	-	$\nu(\text{C4C3})$ (12) + $\nu(\text{N1C2})$ (11) + $\delta(\text{H3C4S1})$ (14)

1081	1038	1048	$\nu_s(\text{CN})$	$\tau(\text{H11N1C2C3})$ (29)
1122	1077	1080	$\nu_s(\text{CCN})$	$\nu(\text{C3C2})$ (17) + $\delta(\text{H3C4S1})$ (17)
1223	1174	1167	$r(\text{NH}_3^+)$	$\delta(\text{H3C4S1})$ (11) + $\tau(\text{H10N1C2C3})$ (11) + $\tau(\text{H1C3C4S1})$ (11) + $\tau(\text{H4C4S1C5})$ (16)
1260	1210	1222	$\text{tw}(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{H8C2C1})$ (25) + $\delta(\text{H3C4S1})$ (11) + $\tau(\text{H2C3C4S1})$ (26) + $\tau(\text{H3C4S1C5})$ (15)
1309	1257	-	-	$\delta(\text{H8C2C1})$ (26) + $\tau(\text{H4C4S1C5})$ (29)
1324	1271	1277	$\text{tw}(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{H8C2C1})$ (10) + $\delta(\text{H1C3C4})$ (35) + $\delta(\text{H3C4S1})$ (15) + $\tau(\text{H2C3C4S1})$ (11)
1360	1305	1303	$\text{Wag}(\text{CO}_2^-)$	$\nu(\text{O1C1})$ (17) + $\nu(\text{O2C1})$ (29) + $\tau(\text{H8C2C1O2})$ (24)
1379	1324	1321	$\text{Wag}(\text{CO}_2^-)$	$\text{wag}(\text{C5H5H6H7})$ (75)
1384	1328	1340	$\text{Wag}(\text{CO}_2^-)$	$\nu(\text{O2C1})$ (15) + $\delta(\text{H8C2C1})$ (10) + $\tau(\text{H8C2C1O2})$ (21)
1402	1346	1368	$\bar{\delta}_s(\text{CH}_3)$	$\bar{\delta}(\text{H1C3C4})$ (13) + $\tau(\text{H8C2C1O2})$ (25) + $\tau(\text{H1C3C4S1})$ (21)
1458	1400	1418	$\nu(\text{CC})$	$\text{wag}(\text{NH}_3)$ (73)
1482	1423	1428	$\bar{\delta}_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\bar{\delta}(\text{C5H}_3)$ (78) + $\tau(\text{H7C5S1C4})$ (14)
1492	1433	1438	$\bar{\delta}_{\text{as}}(\text{CH}_3) / \bar{\delta}_s(\text{CH}_2)$	$\bar{\delta}(\text{C3H}_2)$ (34) + $\bar{\delta}(\text{C4H}_2)$ (47)
1496	1436	-	-	$\bar{\delta}(\text{C5H}_3)$ (80) + $\tau(\text{H5C5S1C4})$ (10)
1508	1447	1446	$\bar{\delta}_{\text{as}}(\text{CH}_3) / \bar{\delta}_s(\text{CH}_2)$	$\bar{\delta}(\text{C3H}_2)$ (49) + $\bar{\delta}(\text{C4H}_2)$ (36)
1612	1548	1539	$\bar{\delta}_s(\text{NH}_3^+) / \bar{\delta}_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$	$\bar{\delta}(\text{NH}_3)$ (72)
	1629	-	$\bar{\delta}_{\text{as}}^-$	-
1648	1582	-	-	$\nu(\text{O1C1})$ (47) + $\nu(\text{O2C1})$ (28) + $\text{sc}(\text{NH}_3)$ (10)
1660	1594	-	-	$\text{sc}(\text{NH}_3)$ (68) + $\tau(\text{H9N1C2C3})$ (10) + $\tau(\text{H11N1C2C3})$ (13)
3018	2846	2843	$\nu_s(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C2H})$ (77) + $\nu(\text{C3H}_2)$ (20)
3030	2857	2865	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{C2H})$ (16) + $\nu_s(\text{C3H}_2)$ (37) + $\nu_s(\text{C4H}_2)$ (41)
3037	2864	2884	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{C3H}_2)$ (33) + $\nu_s(\text{C4H}_2)$ (57)
3053	2879	-	-	$\nu_s(\text{C5H}_3)$ (98)
3079	2903	2912	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{C4H}_2)$ (93)
3110	2933	2923	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C3H}_2)$ (86)
3134	2955	2931	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{C5H}_3)$ (98)
3147	2968	2973	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{C5H}_3)$ (99)
3176	2995	2983	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{N1H}_3)$ (95)
3313	3124	-	-	$\nu_s(\text{N1H}_3)$ (97)
3362	3170	-	-	$\nu_{\text{as}}(\text{N1H}_3)$ (99)

### 3.4 Conclusões

Medidas de espalhamento Raman foram realizadas no aminoácido DL-metionina na forma  $\beta$  ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) à temperatura ambiente na região espectral entre 40 e  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Posteriormente foi feita uma classificação dos modos tentativamente, a partir de trabalhos de espectroscopia Raman em outros cristais de aminoácidos. Em seguida foram computados os modos vibracionais e os números de onda da molécula isolada DL-metionina forma  $\beta$  ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) através de cálculos DFT, implementando o funcional de troca e correlação B3LYP e a série de base 6-31 G(d,p) com o auxílio do programa Gaussian 03. Os cálculos computacionais reproduziram as características do material em boa concordância com o espectro experimental. Com base neste acordo, foi possível associar os números de onda observados aos deslocamentos atômicos nas moléculas. Ainda para a molécula de DL-metionina foram realizados cálculos de distribuição de energia potencial PED, o que possibilitou classificar os modos normais de vibração com maior precisão e confrontar com as que foram reportadas na literatura.

## 4 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DA DL-METIONINA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO HIDROSTÁTICA

Neste capítulo são apresentados os resultados de espectroscopia Raman no cristal de DL-metionina, submetido a altas pressões, assim como os coeficientes dos ajustes lineares do número de onda em função deste parâmetro termodinâmico são apresentados com o objetivo de tentar compreender como as moléculas se rearranjam na estrutura cristalina sob condições extremas de pressão. Os espectros obtidos na compressão indicam fortes mudanças no número de bandas, bem como descontinuidade do gráfico da frequência versus pressão em aproximadamente 1.5 GPa.

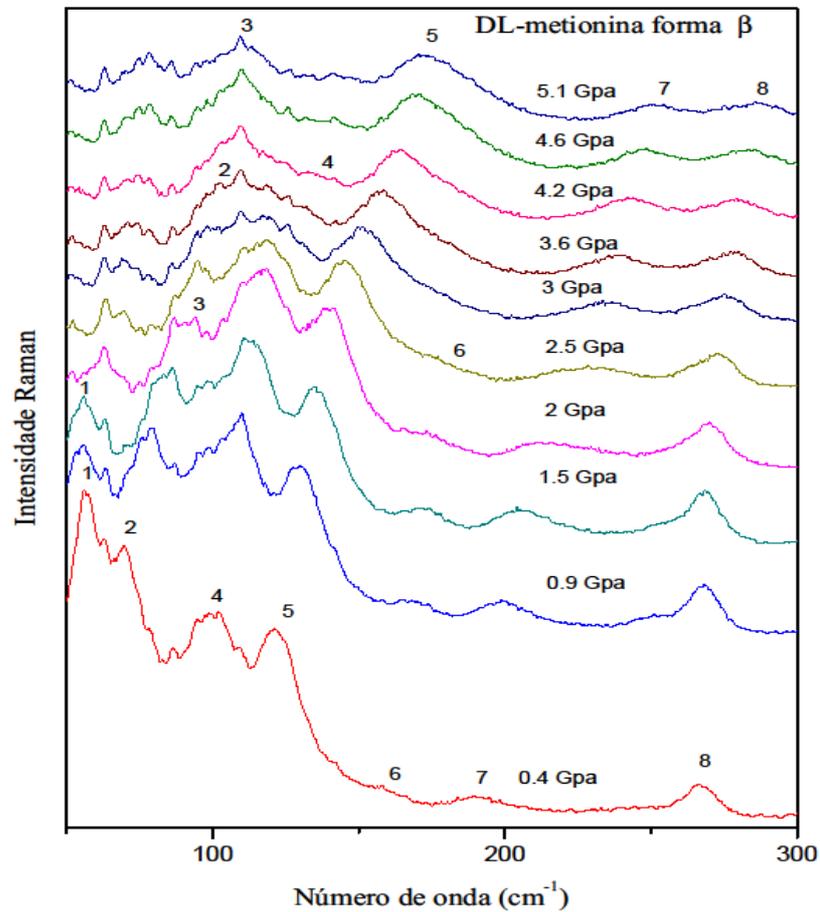
### 4.1 Região espectral entre 50 cm<sup>-1</sup> e 300 cm<sup>-1</sup>

A Figura 34 mostra os espectros Raman do cristal de DL-metionina na região espectral entre 50 cm<sup>-1</sup> e 300 cm<sup>-1</sup>, para diversas pressões. Daqui por diante, a pressão hidrostática será citada apenas como pressão.

Devido à baixa relação sinal-ruído, esta região apresentou certa dificuldade de análise, contudo, foi possível acompanhar o comportamento de algumas bandas. Entre as modificações mais perceptíveis podemos destacar o aparecimento da banda 3 em 0,9 GPa e o desaparecimento das bandas 1, 2, 4 e 6 em 1,5 GPa, 3,6 GPa, 4,2 GPa e 2,5 GPa respectivamente. A Figura 35 ilustra o gráfico da frequência versus pressão bem como o ajuste linear do tipo  $\omega = \omega_0 + \alpha.P$  dos pontos experimentais para esta região do espectro. Os coeficientes do ajuste linear estão listados na Tabela 4. Segundo a Tabela 4, podemos afirmar que todos os modos sofrem um deslocamento para a região de maior número de onda (*blue shift*) com o aumento da pressão. De fato, o aumento da pressão diminui a distância entre os átomos, resultando em ligações mais energéticas como consequência de uma maior superposição dos orbitais eletrônicos para as ligações intramoleculares [66].

É interessante destacar nessa região o desaparecimento da banda de número 1 que é observada em 55 cm<sup>-1</sup> que desaparece na pressão de 1,5 GPa, pois na pesquisa realizada com a D-metionina com altas pressões [34] existe um modo localizado em 51 cm<sup>-1</sup>, cuja frequência tende a zero na pressão de 2,0 GPa.

Figura 34 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversos valores de pressão na região espectral entre  $50 \text{ cm}^{-1}$  e  $300 \text{ cm}^{-1}$ .



Observa-se ainda que a banda marcada com o número 2 aparece na pressão ambiente (0 GPa) com baixa intensidade mais com o aumento da pressão ela vai ganhando intensidade e aparece bem definida até a pressão de 2,5 GPa e aproximadamente em 3 GPa essa banda apresenta uma diminuição de sua intensidade e um aumento da largura que acomoda agora as bandas de número 2,3 e 4 até que na pressão de 3,6 GPa essa banda desaparece.

Figura 35 - Gráfico da frequência versus pressão hidrostática na região entre 50  $\text{cm}^{-1}$  e 300  $\text{cm}^{-1}$ .

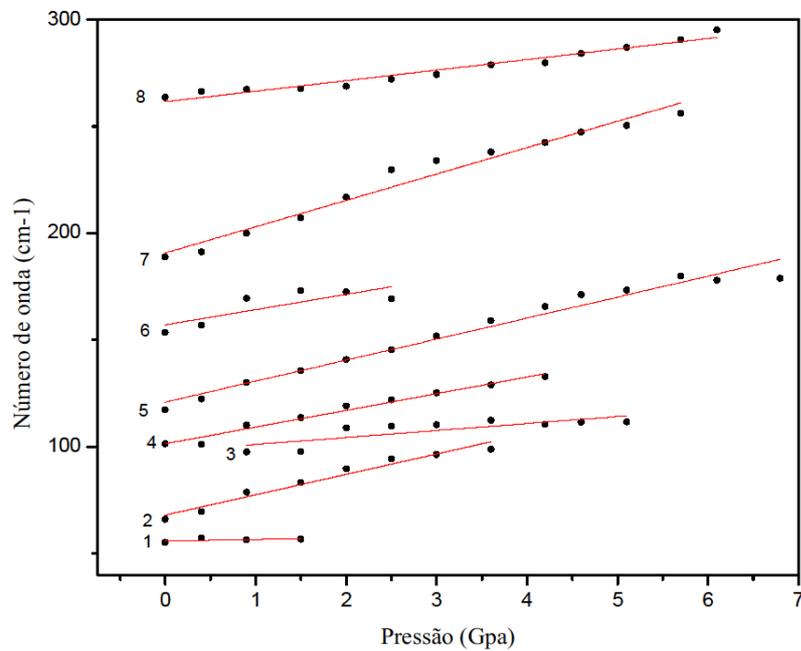


Tabela 4 - Coeficientes dos ajustes lineares  $\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P$  para os modos Raman do cristal de DL-metionina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 50  $\text{cm}^{-1}$  e 300  $\text{cm}^{-1}$ .

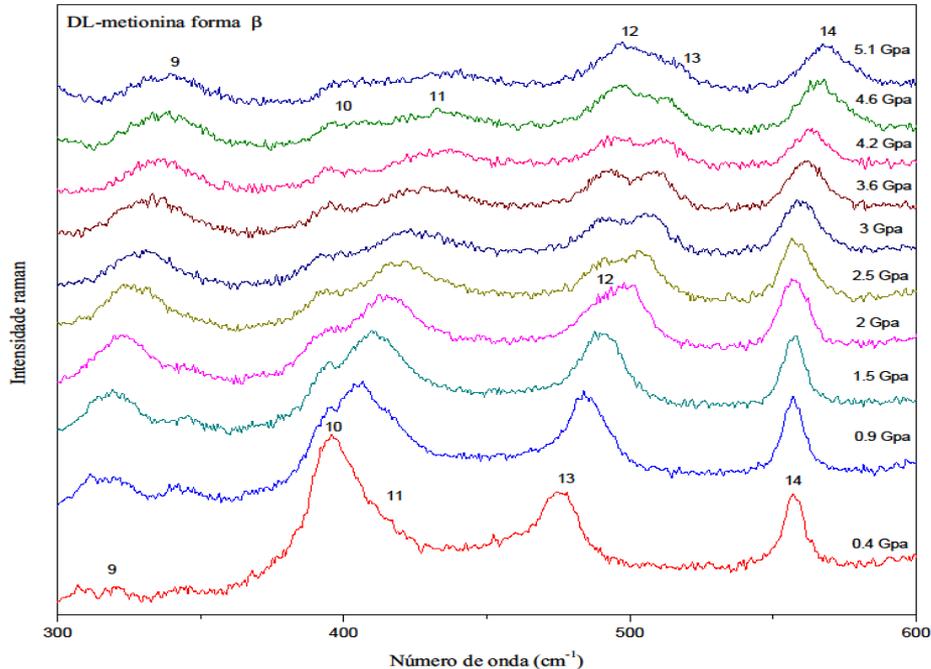
Modo	Compressão	
	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )
1	57,13274	-0,0125
2	69,26865	9,0537
3	97,77475	3,2763
4	101,41536	7,81371
5	118,8718	11,0239
6	160,51232	5,27303
7	190,28256	12,73355
8	261,9904	4,54425

## 4.2 Região espectral entre 300 $\text{cm}^{-1}$ e 600 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 36 mostra a evolução do espectro Raman do cristal de DL-metionina para diversas pressões na compressão no intervalo entre 300  $\text{cm}^{-1}$  e 600  $\text{cm}^{-1}$ . O gráfico da frequência versus pressão está ilustrado na Figura 37 para compressão. Os coeficientes do ajuste linear estão listados na Tabela 5.

A primeira modificação observada ocorre com os modos associados à torção do  $\text{NH}_3^+$ , (modos 10 e 11),  $\tau(\text{NH}_3^+)$ . A pressão ambiente o modo 10 aparece bem mais intenso e definido do que o modo 11, mais a partir da pressão 0,9 GPa ocorre uma inversão de intensidade, assim como um aumento da largura dessas bandas. Em 1,5 GPa ocorre a separação desses dois modos que na pressão ambiente pareciam ser uma banda única e em 4,6 GPa esses dois modos desaparecem.

Figura 36 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversos valores de pressão na região espectral entre 300  $\text{cm}^{-1}$  e 600  $\text{cm}^{-1}$ .



O modo de número 13 que à pressão atmosférica também foi classificado como uma torção do  $\text{NH}_3^+$ ,  $\tau(\text{NH}_3^+)$ , divide-se em dois modos na pressão de 2GPa e assim permanece até 5,1 GPa.



Tabela 5 - Coeficientes dos ajustes lineares  $\omega = \omega_0 + \alpha.P$  para os modos Raman do cristal de DL-metionina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 300  $\text{cm}^{-1}$  e 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Modo	Compressão			
	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )
9	312,2383	5,59615		
10	390,20535	11,5633	386,4543	2,5232
11	402,4917	14,75125	399,9762	7,08024
12	493,1297	4,49279		
13	480,2779	3,71858		
14	553,815	2,46673		

### 4.3 Região espectral entre 600 $\text{cm}^{-1}$ e 1200 $\text{cm}^{-1}$

Os espectros Raman do cristal de DL-metionina na região entre 600  $\text{cm}^{-1}$  e 1200  $\text{cm}^{-1}$  em diversas pressões durante a compressão são mostradas na Figura 38. O gráfico da frequência versus pressão está ilustrado na Figura 39 para compressão. Os coeficientes do ajuste linear estão listados na Tabela 6.

O primeiro modo desta região (15) identificado como estiramento do C-S, $\nu(\text{CS})$ , é pouco intenso à pressão atmosférica e desaparece em 3,6 GPa. As alterações observadas nos modos vibracionais referentes às ligações em que o enxofre está presente, também foram apresentadas nas pesquisas da L-metionina [32], D-metionina [34], na L-cisteína [74] e na DL-cisteína [29], sendo que na DL-metionina tais alterações estão associadas aos estiramentos da ligação C-S.

Trabalhos realizados na L-metionina em condições extremas de pressões por Lima et al [32] e na D-metionina em condições extremas de pressões por Melo et al [34] mostram o aparecimento de uma banda bastante intensa entre dois modos que estão compreendidos entre 600  $\text{cm}^{-1}$  e 700  $\text{cm}^{-1}$ ; logo após o surgimento dessa nova banda esses dois modos desaparecem. Esse comportamento não foi observado na DL-metionina, embora nessa mesma região apareçam dois modos (15 e 16), sendo que o modo 15 de baixa intensidade desaparece em 3,6 GPa e o modo 16 mantém-se até 5,1 GPa.

Na região entre  $700\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  observamos nos espectros da Figura 38 o desaparecimento do modo 19 que está associado ao estiramento do CC, e ao *rocking* do  $\text{CH}_2$ ,  $r(\text{CH}_2)$  em 2,5 GPa. O modo 21 identificado como um estiramento do CC,  $v(\text{CC})$ , em 4,2 GPa divide-se em dois. Ainda nessa região o modo 23, de baixa intensidade, identificado como o *rocking* do  $\text{CH}_3$ ,  $r(\text{CH}_3)$ , com o aumento da pressão diminui ainda mais de intensidade e desaparece em 4,6 GPa.

Podemos perceber que as bandas nesta região que se modificam durante a mudança estrutural estão associadas a modos de estiramentos CC,  $v(\text{CC})$  e ao *rocking* do  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ,  $r(\text{CH}_2)$ ,  $r(\text{CH}_3)$ .

Na região entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  os modos 24 e 25 que já possuem baixa intensidade desaparecem em 4,6 GPa. O modo 28, que a pressão atmosférica possui baixa intensidade, aumenta a sua intensidade com o aumento da pressão e divide-se em dois em 3,6 GPa. Já o modo 29 identificado como o *rocking* do  $\text{NH}_3$ ,  $r(\text{NH}_3^+)$ , perde intensidade com o aumento da pressão e desaparece em 3,6 GPa à medida que o modo 30 também identificado como o *rocking* do  $\text{NH}_3$ ,  $r(\text{NH}_3^+)$ , ganha intensidade com o aumento da pressão.

Apesar dos picos não serem muito intensos nesta região espectral, verificam-se modificações importantes nos espectros Raman. Fazendo uma comparação com estudos do efeito de pressões em outros aminoácidos nos espectros Raman no mesmo intervalo de frequência ( $1000\text{ cm}^{-1}$ - $1200\text{ cm}^{-1}$ ) a  $\beta$ -glicina praticamente nenhuma mudança é observada [11]. O mesmo acontece com a DL-serina onde apenas pequenas modificações são observadas [27]. Similarmente, na transição de  $\gamma$ - $\xi$  da glicina, poucas mudanças podem se observadas na região entre  $100\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  [15].

Destaca-se que a DL-metionina apresenta modos até por volta de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , mas os modos em torno de  $1335\text{ cm}^{-1}$  são encobertos pelo modo muito intenso do diamante que compõe a célula de pressão. O restante do espectro não foi apresentado, pelo fato de ter sido encoberto pelos modos do meio compressor que utilizamos o nujol.

Figura 38 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversos valores de pressão na região espectral entre  $600\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

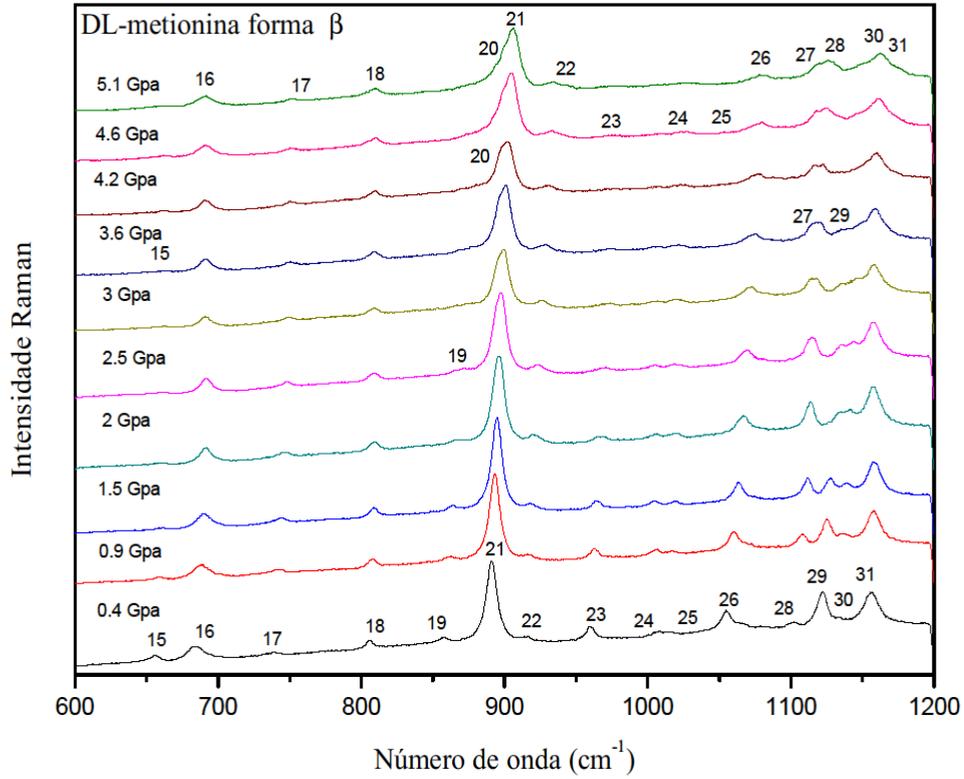


Figura 39 - Gráfico da frequência versus pressão hidrostática na região entre  $300\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ .

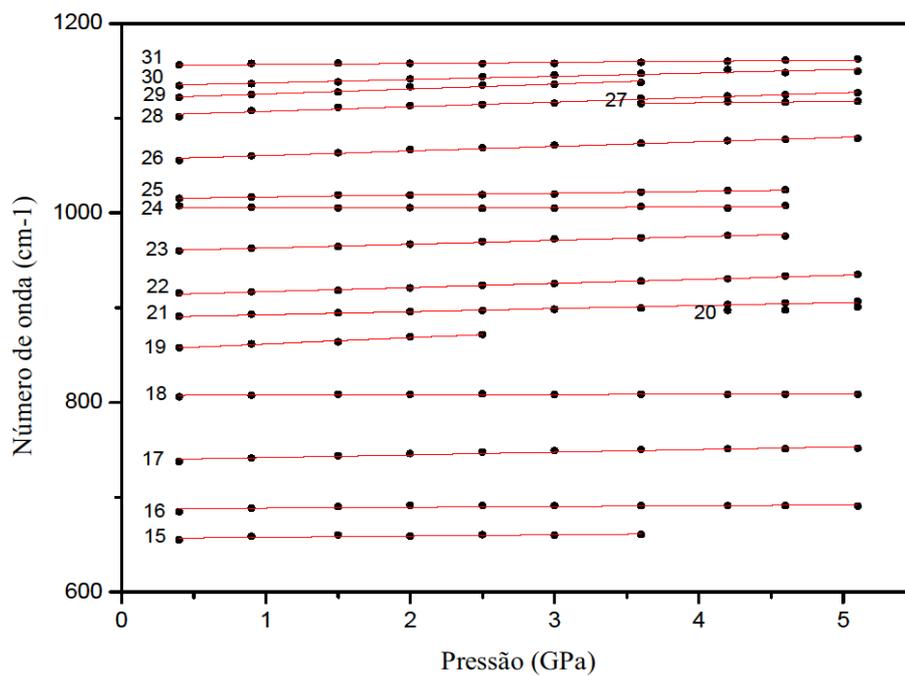


Tabela 6 - Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha.P$ ) para os modos Raman do cristal de DL-metionina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 600  $\text{cm}^{-1}$  e 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

Modo	Compressão		Modo	Compressão	
	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )		$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )
15	656,344	1,37897	24	1005,7433	0,07684
16	687,62143	0,866569	25	1014,89	2,0003
17	739,06588	2,83297	26	1055,8860	4,80745
18	807,32581	0,3452	27	1110,37954	1,47538
19	855,18659	6,63389	28	1102,3249	4,092669
20	880,24609	3,95411	29	1120,57917	5,17208
21	889,50075	3,20819	30	1133,866225	3,48561
22	912,69482	4,33541	31	1155,69041	1,11022
23	959,11527	3,97469			

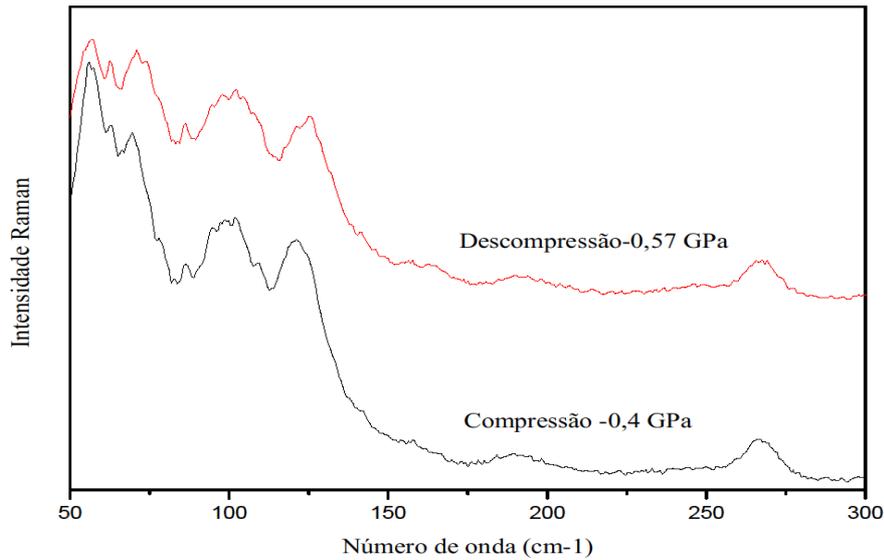
#### 4.4 Sobre a transição

Como foi visto nas seções anteriores foram observadas algumas mudanças nos espectros Raman do cristal de DL-metionina, tanto na região dos modos externos quanto nas regiões dos modos internos. Mas as mudanças mais significativas foram na região dos modos externos, onde observamos o aparecimento do modo 3 em 0,9 GPa e o desaparecimento dos modos 1, 2, 4 e 6 em 1,5 GPa, 3,6 GPa, 4,2 GPa e 2,5 GPa respectivamente. Acredita-se que uma transição de fase estrutural sofrida pelo cristal de DL-metionina possa estar relacionada com essas modificações na região dos modos externos.

Outras mudanças expressivas ocorreram também em outras regiões do espectro o que reforça a hipótese de transição de fase sofrida pelo material, o desaparecimento dos modos 10 e 11,  $t(\text{NH}_3)$  em 4,6 GPa, o dobramento do modo 13,  $t(\text{NH}_3)$  em 2 GPa, desaparecimento em 3,6 GPa do modo 15,  $\nu(\text{CS})$  e o dobramento do modo 21,  $\nu(\text{CC})$  em 4,2 GPa. Todas as alterações observadas nos espectros do cristal de DL-metionina indicam que este sofra uma transição de fase estrutural a altas pressões. Após a descompressão do material verificamos que a transição de fase sofrida pelo cristal de DL-metionina é reversível para o intervalo de

pressão estudado. Como a maior evidência da transição de fase ocorrida era na região dos modos externos, a Figura 40 mostra essa região no início dos experimentos de compressão e no fim dos experimentos de descompressão.

Figura 40 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina no início dos experimentos de compressão e no fim dos experimentos de descompressão na região espectral dos modos.



#### 4.5 Conclusões

Medidas de espalhamento Raman em função da pressão hidrostática foram realizadas no cristal de DL-metionina. Os experimentos foram feitos no intervalo espectral entre  $50 \text{ cm}^{-1}$  e  $1200 \text{ cm}^{-1}$  comprimindo a amostra desde a pressão atmosférica até a pressão de 5,1 GPa e em seguida descomprimindo-a até a pressão atmosférica. Mudanças observadas nos modos externos evidenciam que o cristal sofre uma transição de fase estrutural em 1,5 GPa. Os resultados obtidos na descompressão da amostra mostram que a transição de fase é reversível.

## 5 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DA DL-METIONINA A BAIXAS TEMPERATURAS

Os resultados das medidas de espalhamento Raman no cristal de DL-metionina submetidos a baixas temperaturas são apresentados neste capítulo. O comportamento dos modos com a temperatura é discutido e os coeficientes do ajuste linear da frequência em função da temperatura são apresentados.

### 5.1 Região espectral entre $100\text{ cm}^{-1}$ e $600\text{ cm}^{-1}$

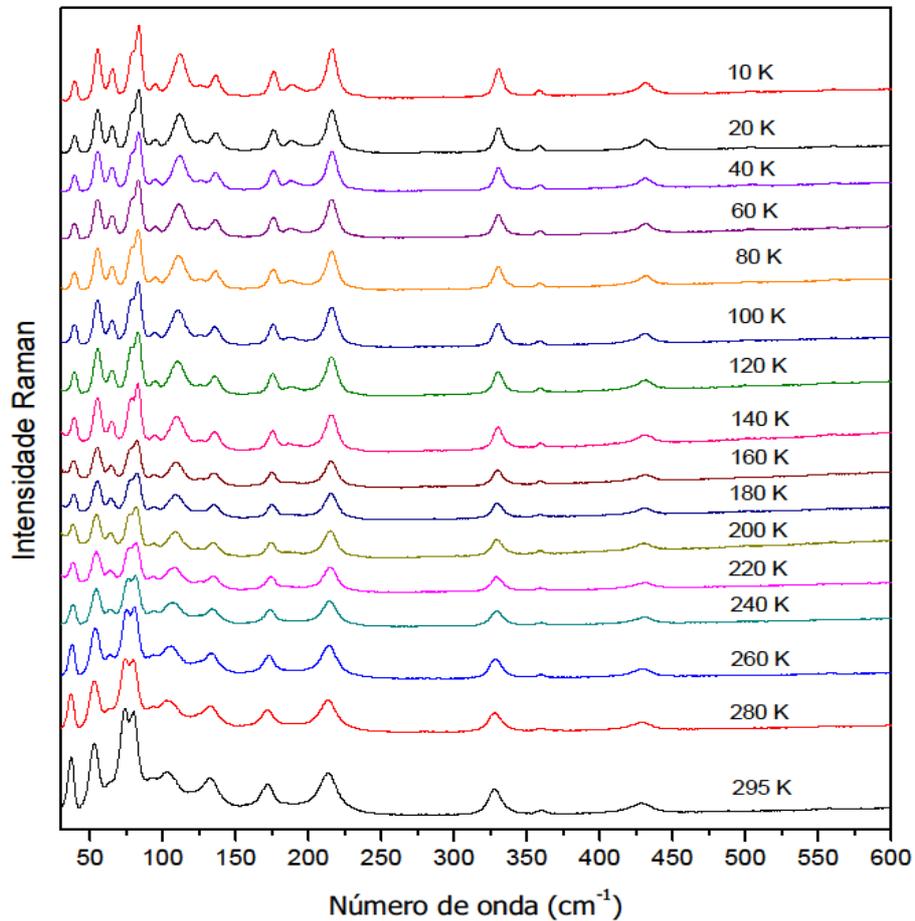
A Figura 41 apresenta os espectros Raman da DL-metionina em várias temperaturas na região espectral entre  $100\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ . O primeiro modo desta região tem frequência de  $37\text{ cm}^{-1}$ , a temperatura ambiente apresenta média intensidade, mas com a redução da temperatura o modo mantém praticamente a mesma largura e diminui sua intensidade.

Um pico com frequência em aproximadamente  $65\text{ cm}^{-1}$  é observado na temperatura ambiente com baixa intensidade, contudo com a redução da temperatura o modo torna-se mais estreito e intenso.

Uma banda larga que aparece com frequência em torno de  $80\text{ cm}^{-1}$  à temperatura ambiente foi ajustada com dois picos. Na temperatura de 10 K essa banda está mais estreita e intensa aparentando ser apenas um modo, mas ainda foram usados dois picos para ajustar essa banda. Ainda abaixo da frequência de  $100\text{ cm}^{-1}$  na temperatura de 295 K, foi encontrada uma banda com baixa intensidade que com a redução da temperatura aumenta um pouco sua intensidade.

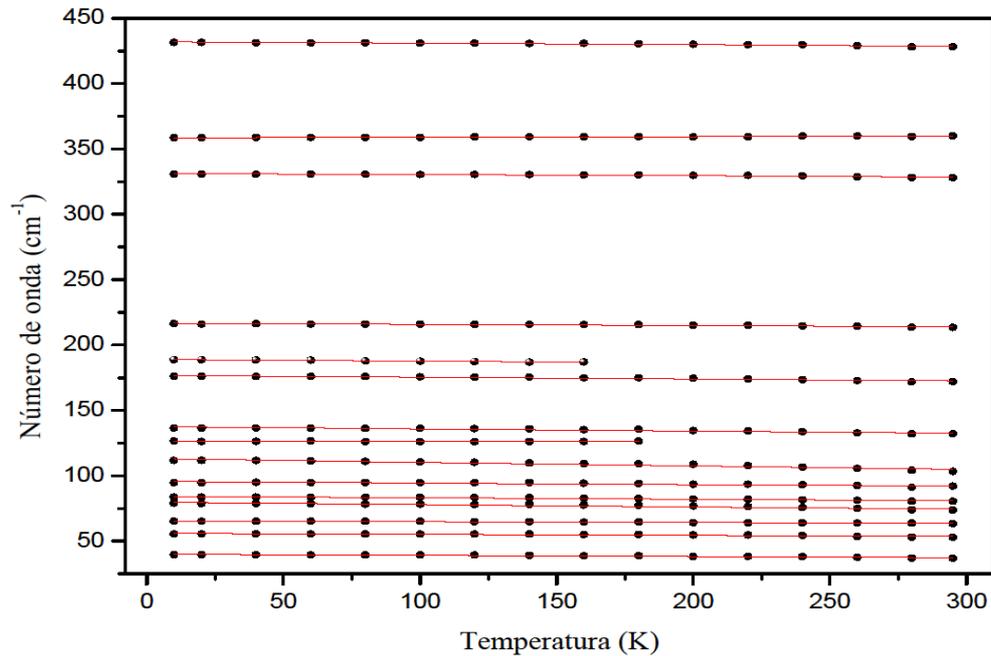
Entre  $100\text{ cm}^{-1}$  e  $200\text{ cm}^{-1}$  são observados três modos à temperatura ambiente. Com a redução da temperatura todos esses modos ficam mais estreitos e intensos. Ainda nessa região surgem dois modos, um aproximadamente em  $125\text{ cm}^{-1}$  e outro em torno de  $185\text{ cm}^{-1}$  nas temperaturas de 180 K e 160 K, respectivamente. Com a diminuição da temperatura esses modos se estreitam e ficam mais intensos, contudo ainda são bandas de baixa intensidade. É importante destacar que duas bandas entre  $150\text{ cm}^{-1}$  e  $200\text{ cm}^{-1}$  foram observadas na L-metionina [32], com a diferença que os dois modos já aparecem na temperatura ambiente em uma banda larga. Na temperatura em torno de 17 K esses modos estão completamente separados e bem intensos. No espectro do cristal da L-isoleucina [75] também foram observadas duas bandas nessa região espectral, só que mesmo na temperatura ambiente os modos são bem distintos.

Figura 41 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversas temperaturas na região espectral entre  $30\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ .



Entre  $200\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  são observadas quatro bandas. Com a redução da temperatura os dois primeiros modos ficam mais intensos e estreitos. A banda em torno de  $360\text{ cm}^{-1}$  que é observada à temperatura ambiente com baixa intensidade, com a redução da temperatura, diminui a sua largura e aumenta sua intensidade, contudo ainda é uma banda de baixa intensidade. O último modo na região espectral apresentada na Figura 41 é visto em torno de  $430\text{ cm}^{-1}$  e praticamente não altera suas características com a diminuição da temperatura. A Figura 42 apresenta os gráficos da frequência versus temperatura e o ajuste linear dos pontos experimentais para os modos desta região. Os coeficientes do ajuste estão listados na Tabela 7 no final do capítulo.

Figura 42 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre  $30\text{ cm}^{-1}$  e  $450\text{ cm}^{-1}$ .



## 5.2 Região espectral entre $650\text{ cm}^{-1}$ e $1250\text{ cm}^{-1}$

A Figura 43 mostra os espectros Raman da DL-metionina para diversas temperaturas na região espectral entre  $650\text{ cm}^{-1}$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$ . Entre  $650\text{ cm}^{-1}$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$  são observados 13 modos em todas as temperaturas. Com a diminuição da temperatura os modos tornam-se mais estreitos como é esperado. A Figura 44 mostra os gráficos da frequência versus temperatura e o ajuste linear dos pontos experimentais. Os coeficientes do ajuste estão listados na Tabela 7.

Figura 43 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversas temperaturas na região espectral entre  $650\text{ cm}^{-1}$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$ .

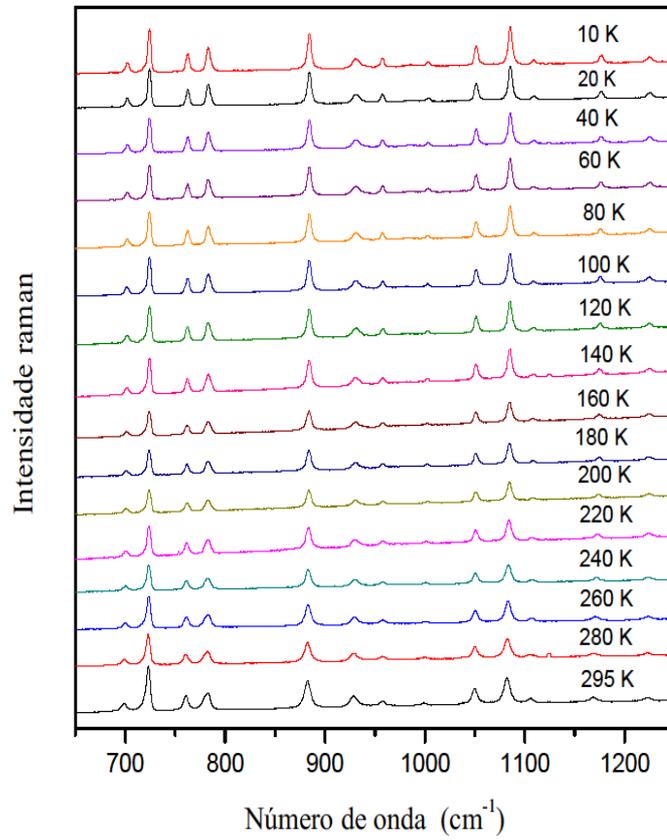
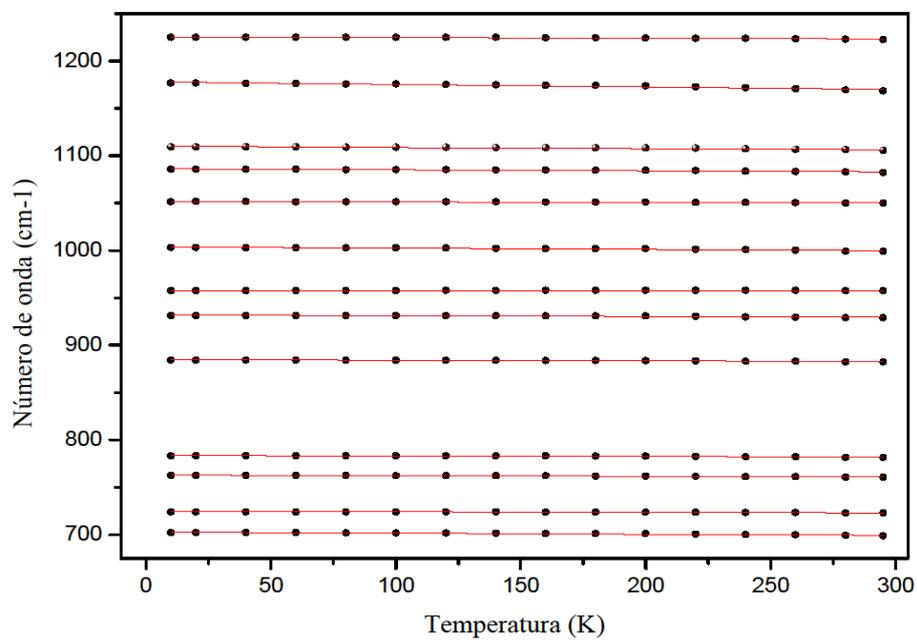


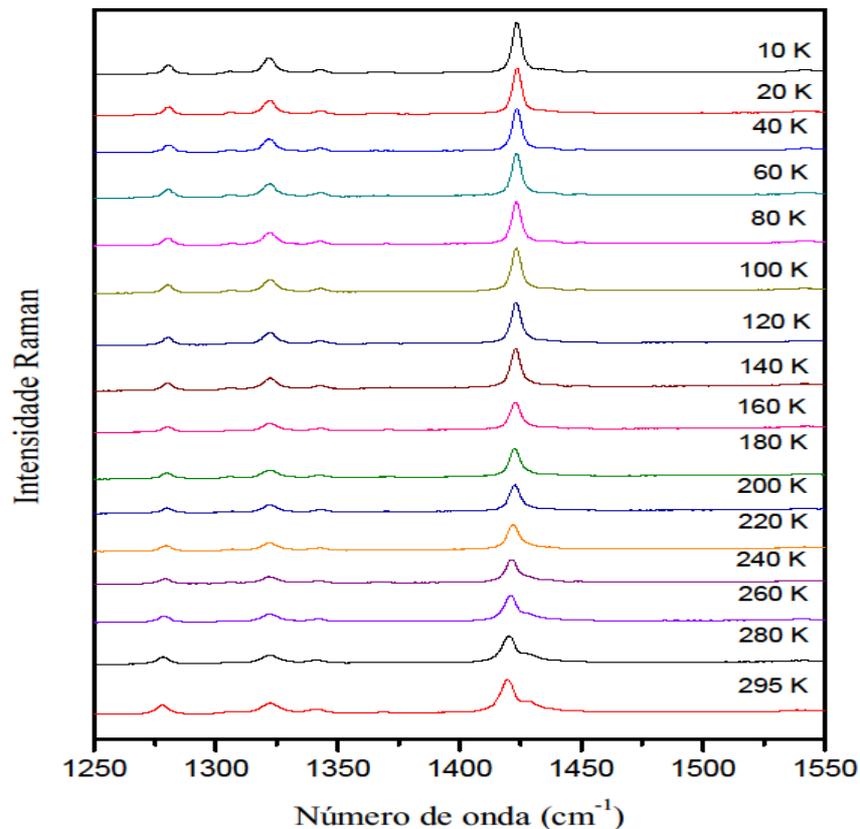
Figura 44 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre  $650\text{ cm}^{-1}$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$ .



### 5.3 Região espectral entre 1250 $\text{cm}^{-1}$ e 1500 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 45 apresenta os espectros Raman do cristal de DL-metionina em várias temperaturas na região espectral entre 1250  $\text{cm}^{-1}$  e 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

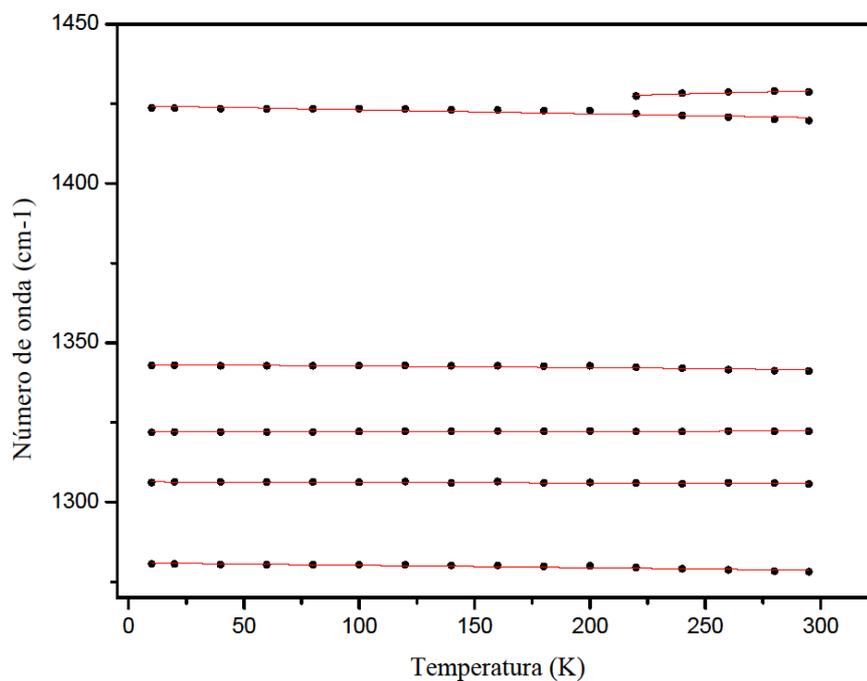
Figura 45 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre 650  $\text{cm}^{-1}$  e 1550  $\text{cm}^{-1}$ .



Quatro bandas são observadas desde a temperatura ambiente até a temperatura de 10 K no intervalo de frequência entre 1250  $\text{cm}^{-1}$  e 1350  $\text{cm}^{-1}$ . Nessa região nenhuma mudança significativa é observada além do estreitamento e aumento da intensidade dos modos, o que já era esperado.

A última banda que aparece entre 1400  $\text{cm}^{-1}$  e 1450  $\text{cm}^{-1}$  foi ajustada com dois picos na temperatura ambiente já que ela é observada com um pequeno “ombro”. Com a redução da temperatura o modo diminuiu a sua largura e fica mais intenso. A partir da temperatura de 220 K é necessário apenas um pico para ajustar essa banda. A Figura 46 apresenta o gráfico da frequência versus temperatura e o ajuste linear dos pontos experimentais. Os coeficientes do ajuste estão listados na Tabela 7.

Figura 46 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre  $1250\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ .



#### 5.4 Região espectral entre $2800\text{ cm}^{-1}$ e $3200\text{ cm}^{-1}$

Os espectros Raman do cristal de DL-metionina em várias temperaturas são apresentados na Figura 47 e a Figura 48 mostra o gráfico da frequência versus temperatura e o ajuste linear dos pontos experimentais para esta região do espectro. Os coeficientes do ajuste linear estão listados na Tabela 7.

Na região próxima de  $2850\text{ cm}^{-1}$  é observado um modo que praticamente não sofre mudanças com a redução da temperatura. Entre  $2950\text{ cm}^{-1}$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$  são observadas três bandas na temperatura ambiente que com a diminuição de temperatura se estreitam e ganham intensidade. Nesta mesma região espectral também foram observadas na L-metionina [32] três bandas.

Uma banda que aparece com frequência inferior a  $3000\text{ cm}^{-1}$  na temperatura ambiente foi ajustada com dois picos. Os dois modos são observados até 10K e um novo modo de baixa intensidade, que não era visto na temperatura ambiente, aparece na temperatura de 200 K e mantêm-se até a temperatura de 10 K.

Figura 47 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$ .

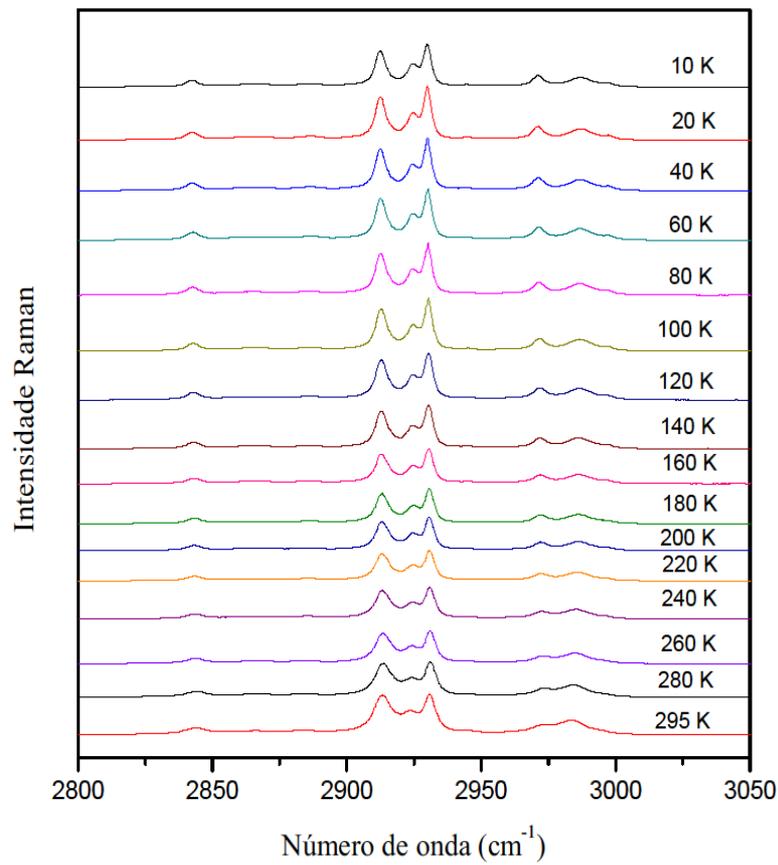


Figura 48 - Gráfico da frequência versus temperatura na região espectral entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  e  $3050\text{ cm}^{-1}$ .

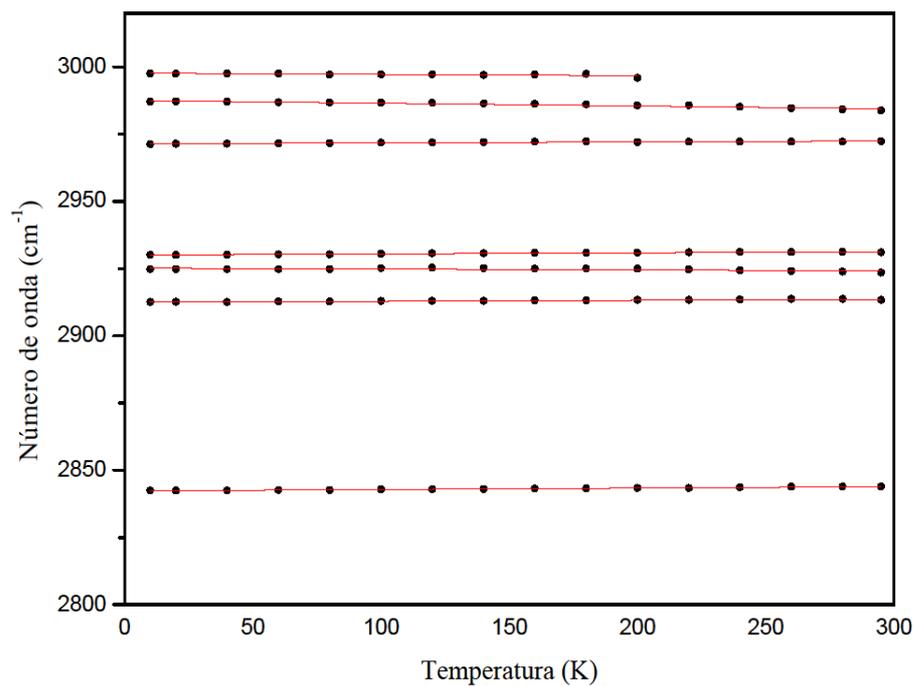


Tabela 7 - Frequência experimental dos modos do cristal de DL- metionina à temperatura ambiente,  $\omega(295\text{K})$ , frequência à 10 K,  $\omega(10\text{K})$  e coeficientes do ajuste linear  $\omega = \omega_0 + \alpha.T$ . Os valores das frequências são dados em  $\text{cm}^{-1}$  e dos coeficientes  $\alpha$  em  $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ .

$\omega(295\text{K})$	$\omega(10\text{K})$	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$\alpha (\text{cm}^{-1}/\text{K})$
37	39	39,997	-0,008
53	55	55,934	-0,007
63	65	65,476	-0,006
73	78	79,697	-0,017
80	83	84,403	-0,012
92	94	95,529	-0,011
103	111	113,028	-0,027
	126	126,343	-0,0009
132	136	137,475	-0,016
172	176	176,852	-0,014
	188	188,966	-0,009
213	216	216,706	-0,009
328	330	331,168	-0,008
360	358	358,497	-0,004
428	431	431,921	-0,010
699	702	702,726	-0,010
722	724	724,477	-0,004
760	762	762,931	-0,006
781	783	783,628	-0,005
882	884	884,650	-0,006
929	931	931,780	-0,007
957	957	957,664	0,0004
999	1003	1003,774	-0,013
1050	1051	1051,810	-0,005
1082	1085	1086,251	-0,010
1106	1109	1109,842	-0,011
1169	1176	1177,862	-0,026
1222	1224	1225,322	-0,007
1278	1280	1280,900	-0,007
1305	1306	1306,384	-0,001
1322	1321	1321,981	0,0009
1341	1342	1343,209	-0,005
1419	1423	1424,366	-0,012
1428		1423,721	0,018
2843	2842	2842,275	0,005
2913	2912	2912,507	0,003
2923	2924	2925,235	-0,003
2930	2930	2930,016	0,004
2972	2971	2971,396	0,003
2983	2983	2987,604	-0,010
	2997	2997,706	-0,005

## 5.5 Conclusões

Foram realizadas medidas de espalhamento Raman no cristal de DL-metionina na região espectral entre  $50\text{ cm}^{-1}$  e  $3050\text{ cm}^{-1}$  desde a temperatura ambiente até a temperatura de 10 K. Nos espectros não foram observadas mudanças significativas. Apenas devido à redução dos efeitos de anarmonicidade a maioria dos modos fica um pouco mais intensos e mais estreitos. A frequência dos modos varia linearmente com a temperatura e para alguns modos da região de alta frequência há uma descontinuidade no gráfico da frequência versus temperatura. Alguns modos de baixa intensidade aparecem e desaparecem com a redução da temperatura, contudo estas modificações não são indícios fortes o suficiente para se afirmar que o material tenha sofrido algum tipo de transição de fase.

## 6 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DA DL-METIONINA A ALTAS TEMPERATURAS

Os resultados das medidas de espalhamento Raman no cristal de DL-metionina submetidos a altas temperaturas são apresentados neste capítulo. O comportamento dos modos com a temperatura é discutido e os coeficientes do ajuste linear da frequência em função da temperatura são apresentados.

### 6.1 Região espectral entre $40\text{ cm}^{-1}$ e $600\text{ cm}^{-1}$

A Figura 49 apresenta a evolução dos espectros Raman da DL-metionina no intervalo espectral de  $40\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  para diferentes temperaturas em um experimento aumentando-se a temperatura.

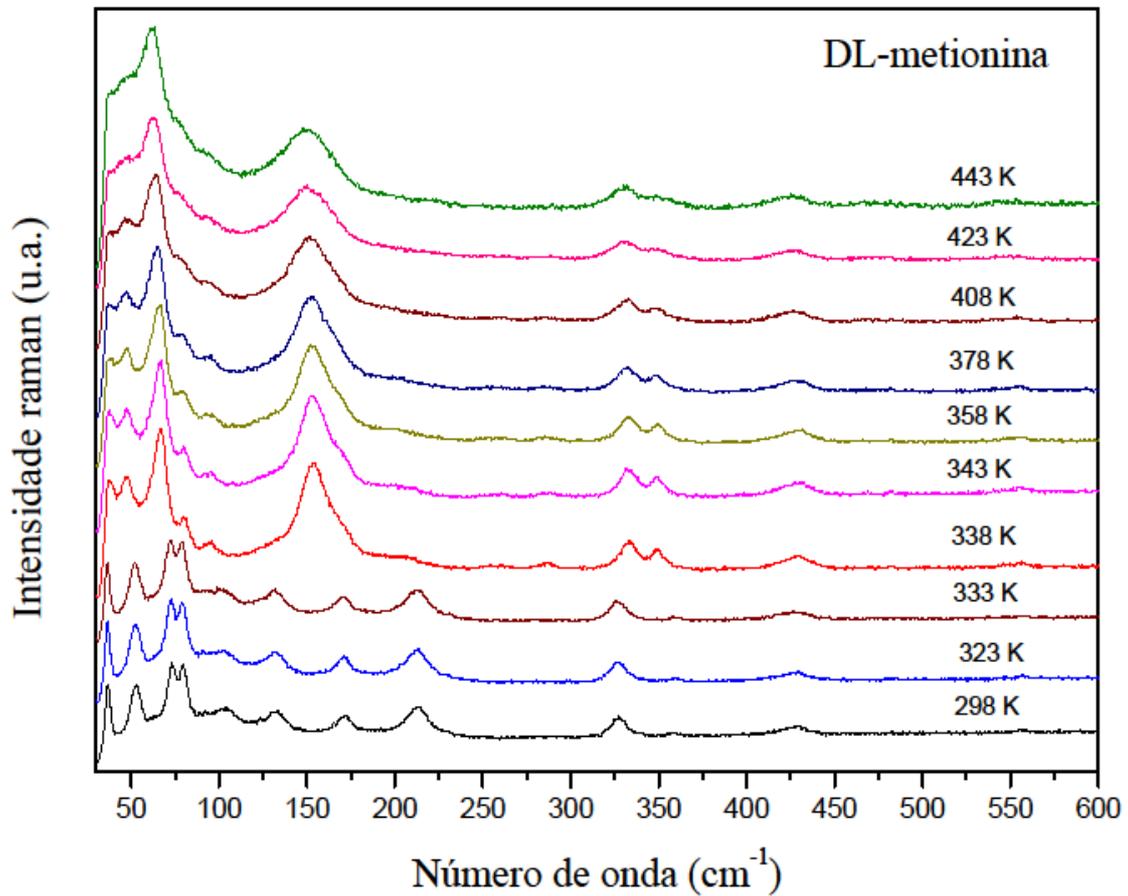
Taniguchi et al. [48], encontraram através de medidas de difração de raios-x que o aminoácido DL-metionina sofre uma transição de fase reversível em torno de 326 K da forma beta para forma alfa. Medidas de DSC [76] também confirmaram a transição de fase em torno de 326 K.

Entre  $40\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  são observados onze modos à temperatura ambiente. Uma inspeção cuidadosa dos espectros mostra que as intensidades relativas dessas bandas são fracamente dependentes da temperatura e nenhuma mudança significativa é observada até a temperatura de 333 K. Após a temperatura de 333 K ocorrem mudanças significativas nos espectros Raman e que iremos discutir nos próximos parágrafos.

Entre  $40\text{ cm}^{-1}$  e  $200\text{ cm}^{-1}$  que são a região onde encontram-se os modos externos, observamos que dois modos que estavam juntos em torno de  $72\text{ cm}^{-1}$  e  $78\text{ cm}^{-1}$  se separam em 338 K. Duas bandas uma próxima de  $170\text{ cm}^{-1}$  e outra em  $213\text{ cm}^{-1}$  estavam separadas na temperatura ambiente e em 338 K formam apenas uma banda bastante intensa, embora que nessa temperatura até 358 K usamos duas bandas para ajustar esse pico no *fitting*, a partir de 378 K devido o aumento da largura desta banda com o aumento da temperatura foram necessários três bandas para ajustar esse pico.

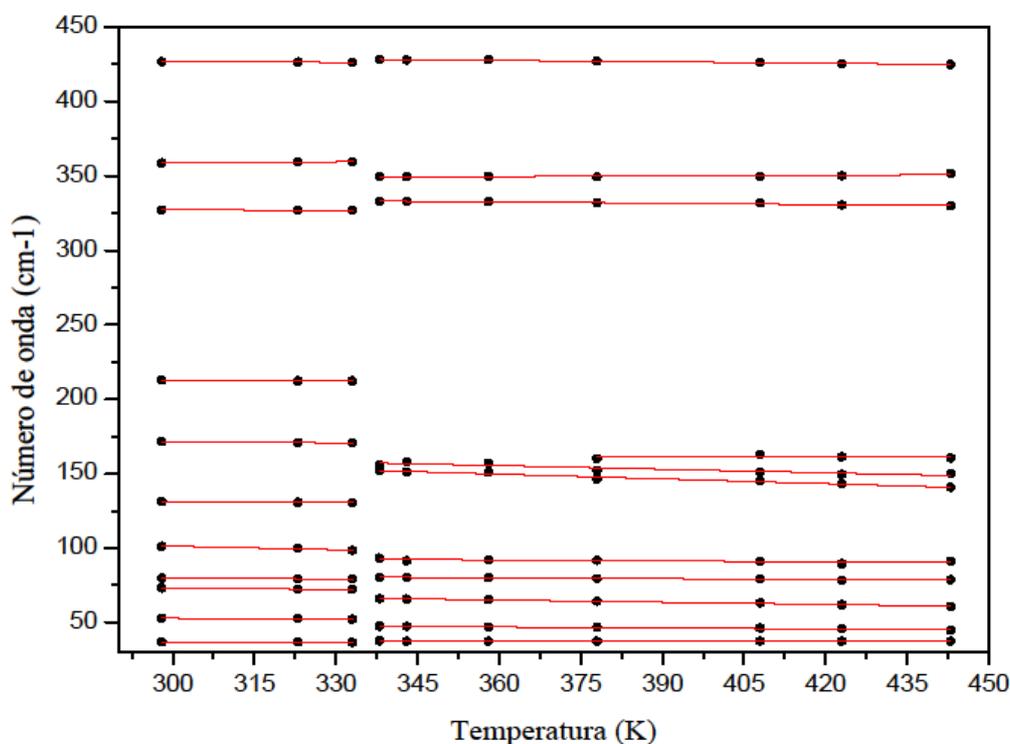
Já a região dos modos internos entre  $200\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  verificou-se que o modo localizado em aproximadamente  $213\text{ cm}^{-1}$  na temperatura ambiente desaparece em 338 K e as bandas próximas a  $327\text{ cm}^{-1}$  e  $360\text{ cm}^{-1}$  na temperatura ambiente ficam mais próximas a partir de 338 K.

Figura 49 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversas temperaturas acima da ambiente na região espectral entre  $40\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  em um experimento de aquecimento da amostra.



A Figura 50 apresenta o gráfico do número de onda *vs.* temperatura e o ajuste linear dos pontos experimentais para os modos desta região. Os coeficientes dos ajustes lineares estão listados na Tabela 8 no final do capítulo. De acordo com esta tabela, todos os modos sofrem um deslocamento para a região de menor número de onda (*red shift*) com o aumento da temperatura.

Figura 50 - Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de DL-metionina na região espectral entre  $40\text{ cm}^{-1}$  e  $450\text{ cm}^{-1}$ .



## 6.2 Região espectral entre $600\text{ cm}^{-1}$ e $1100\text{ cm}^{-1}$

A Figura 51 mostra os espectros Raman da DL-metionina para diversas temperaturas na região espectral entre  $600\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Na temperatura ambiente entre  $650\text{ cm}^{-1}$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$  são observados 10 modos e praticamente não ocorrem mudanças até a temperatura de 333 K. A Figura 52 mostra os gráficos da frequência versus temperatura e o ajuste linear dos pontos experimentais. Os coeficientes do ajuste estão listados na Tabela 8.

Como foi discutido no Capítulo 3, nessa região predominam vibrações do tipo estiramentos do CS, deformações do  $\text{CH}_2$  e torção do grupo HCSC.

Podemos destacar nesta região espectral o surgimento de duas bandas na temperatura de 338 K, uma em aproximadamente  $853\text{ cm}^{-1}$  e outra em torno de  $965\text{ cm}^{-1}$ . À medida que aumentamos a temperatura observamos ainda o aparecimento de mais um pico em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$  em 378 K. Os espectros ainda mostram um leve alargamento das bandas observadas e diminuição de intensidade dos modos, efeitos resultantes do aumento de temperatura. De

acordo com a Tabela 8, com o aumento da temperatura todos os modos sofrem um deslocamento para a região de menor número de onda (*red shift*).

Figura 51 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversas temperaturas acima da ambiente na região espectral entre  $650\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  em um experimento de aquecimento da amostra.

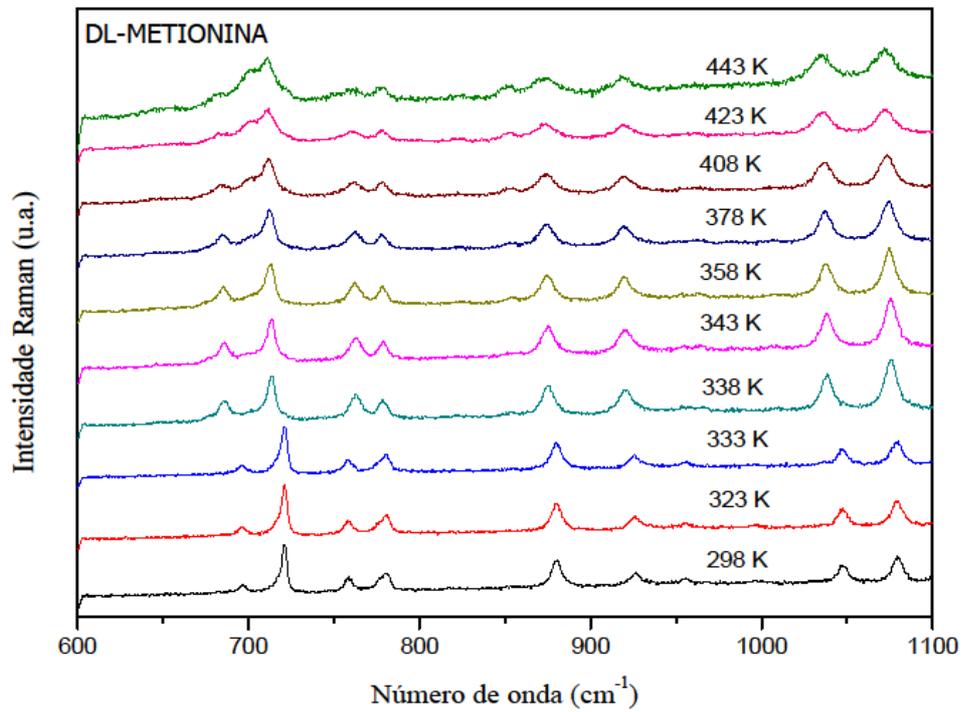
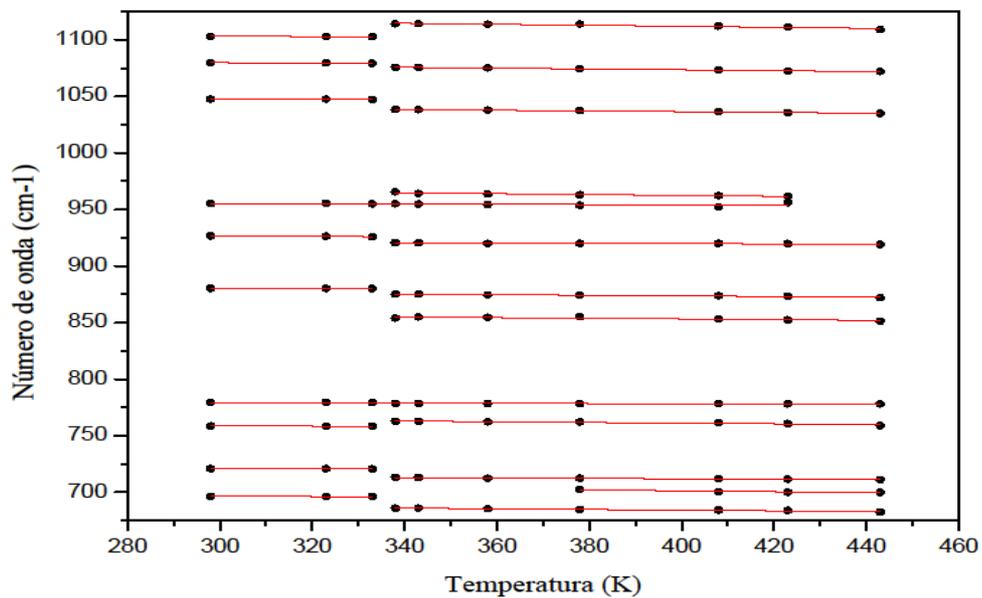


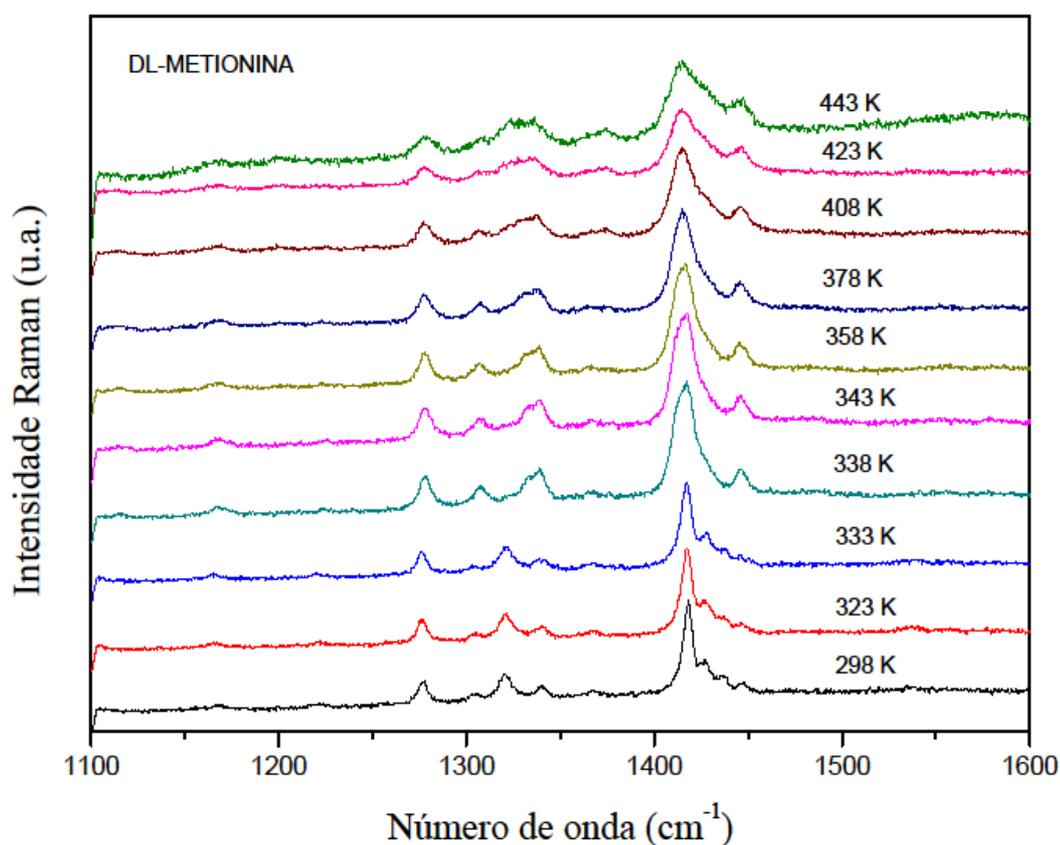
Figura 52 - Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de DL-metionina na região espectral entre  $675\text{ cm}^{-1}$  e  $1125\text{ cm}^{-1}$ .



### 6.3 Região espectral entre $1100\text{ cm}^{-1}$ e $1600\text{ cm}^{-1}$

A Figura 53 apresenta a evolução dos espectros Raman da DL-metionina como função da temperatura na região de  $1250\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 53 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversas temperaturas acima da ambiente na região espectral entre  $1100\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  em um experimento de aquecimento da amostra.



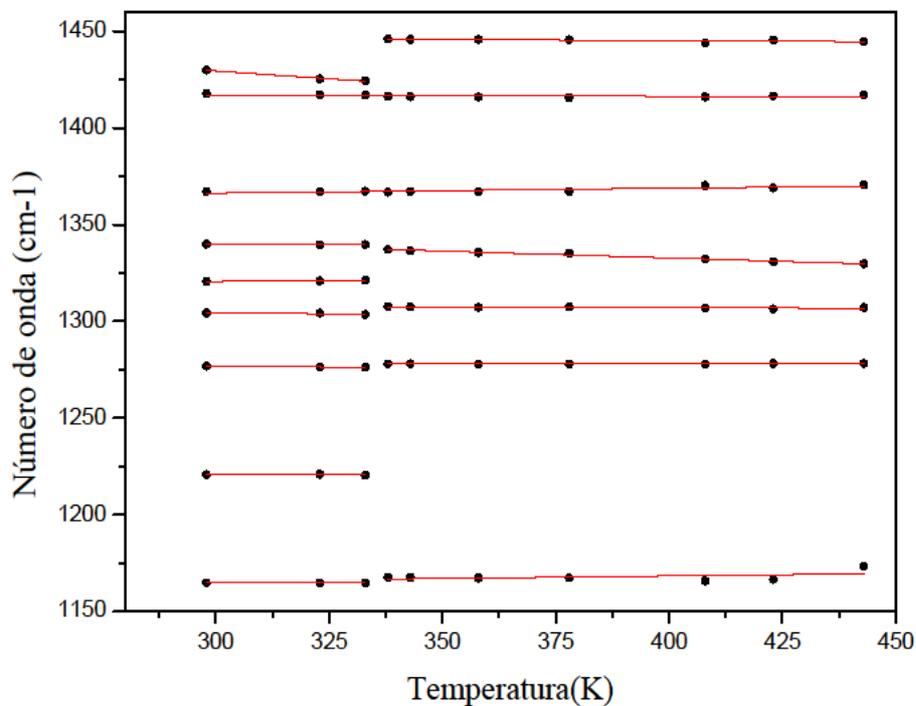
Esta região contém bandas associadas a deformações do tipo *bending* das unidades do CH e CH<sub>2</sub>, estiramentos do CO e deformações do grupo NH<sub>3</sub>, além de outro conforme discutidos no Capítulo 3.

Inicialmente, nesta região, pode-se observar a existência de nove bandas a 298 K. Em 338 K os modos localizados em aproximadamente  $1221\text{ cm}^{-1}$  e  $1305\text{ cm}^{-1}$  que já eram pouco intensos na temperatura ambiente desaparecem com o aumento da temperatura. Os espectros mostram uma perda de definição dos picos, o que nos leva a concluir que as bandas, em geral, estão perdendo intensidade na medida em que a temperatura se eleva e de acordo com a

Tabela 8 observa-se em geral que os modos sofrem um deslocamento para a região de menor número de onda (*red shift*) com o aumento da temperatura.

A figura 54 apresenta o gráfico de número de onda *vs.* temperatura e o ajuste linear dos pontos experimentais para os modos vibracionais do cristal de DL-Metionina nesta região. Os coeficientes dos ajustes lineares estão listados na tabela 8.

Figura 54 - Gráfico do número de onda *vs.* temperatura dos modos Raman do cristal de DL-metionina na região espectral entre  $1150\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ .



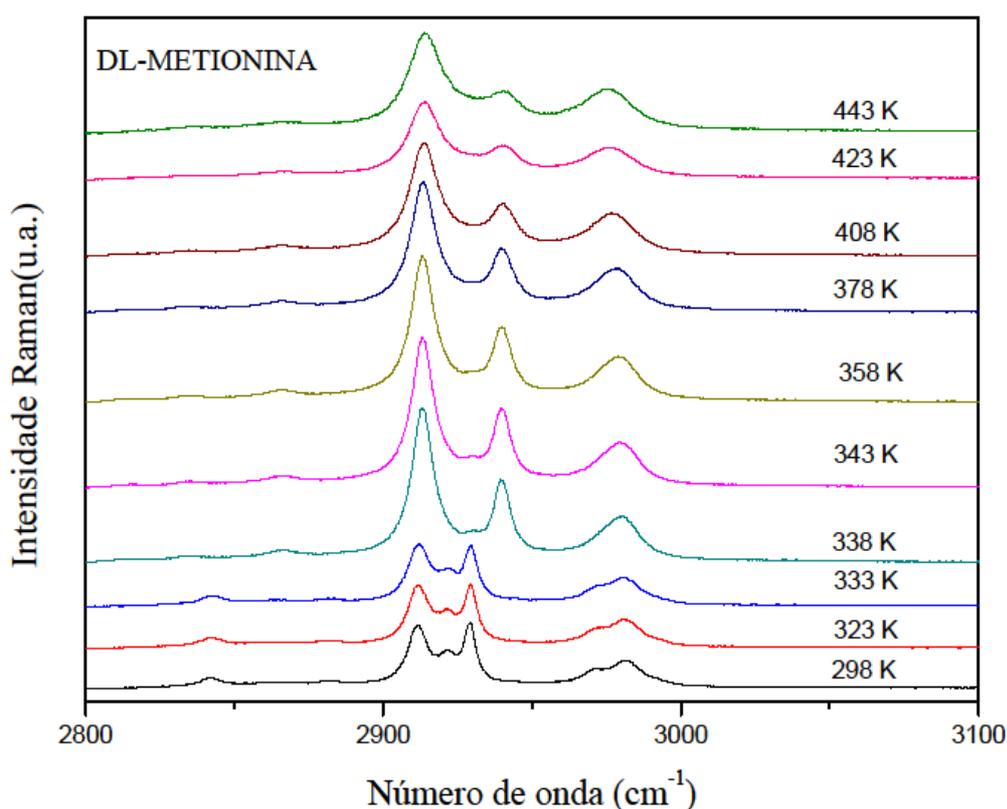
#### 6.4 Região espectral entre $2800\text{ cm}^{-1}$ e $3100\text{ cm}^{-1}$

A Figura 55 apresenta a evolução dos espectros Raman da DL-metionina como função da temperatura para esta região espectral.

Na temperatura ambiente entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  e  $3100\text{ cm}^{-1}$  são observados oito modos e até a temperatura de 333 K não são observados grandes mudanças. A partir de 338 K os espectros mostram uma diminuição da relação sinal/ruído quando comparado com o sinal da amostra nesta temperatura, o que nos leva a concluir que os modos, em geral, estão perdendo intensidade com o aumento da temperatura.

Esta região, entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  e  $3100\text{ cm}^{-1}$ , é caracterizada pelas vibrações de estiramento do NH, CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>. Os números de onda para esta região foram plotados em função da temperatura e seus resultados são mostrados na Figura 56.

Figura 55 - Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversas temperaturas acima da ambiente na região espectral entre  $1100\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  em um experimento de aquecimento da amostra.



De acordo com a Figura 56 pode observar-se uma descontinuidade no gráfico número de onda versus temperatura nessa região espectral e o desaparecimento de duas bandas que na temperatura ambiente estavam localizadas em torno de  $2881\text{ cm}^{-1}$  e  $2920\text{ cm}^{-1}$ . O modo localizado em  $2970\text{ cm}^{-1}$  na temperatura ambiente foi ajustado com duas bandas, mas a partir de 338 K devido à largura da banda só foi usada uma banda para fazer o *fitting*.

Os coeficientes dos ajustes lineares estão listados na Tabela 8. De acordo com esta tabela, os modos sofrem um deslocamento para a região de menor número de onda (*red shift*) com o aumento da temperatura até a temperatura de 333 K em seguida na temperatura de 338 K três bandas se deslocam para a região de maior número de onda mais logo depois com a

elevação da temperatura os modos voltam a se deslocar para a região de menor número de onda.

Figura 56 - Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de DL-metionina na região espectral entre  $1150\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ .

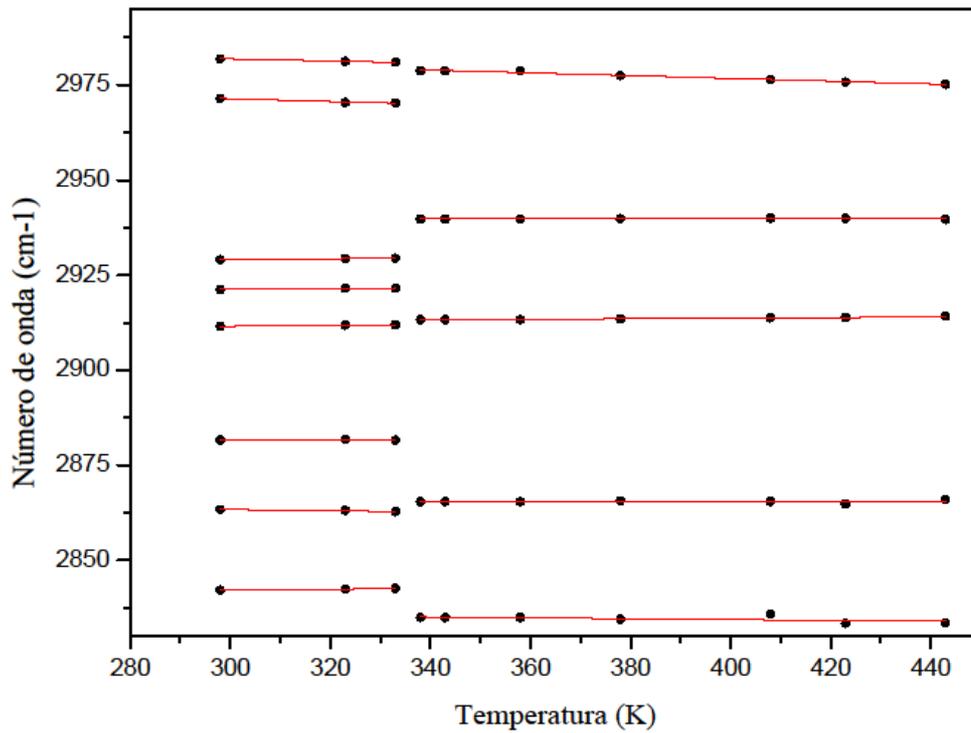


Tabela 8 - Frequência experimental dos modos do cristal de DL- metionina à temperatura ambiente,  $\omega(295\text{K})$ , temperatura de 338 K,  $\omega(338\text{ K})$ , temperatura de 378 K,  $\omega(378\text{ K})$  e coeficientes do ajuste linear  $\omega = \omega_0 + \alpha.T$ . Os valores das frequências são dados em  $\text{cm}^{-1}$  e dos coeficientes  $\alpha$  em  $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ .

$\omega$ (295K)	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ )	$\omega$ (338K)	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ )	$\omega$ (378K)	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ )
36	39,689	-0,009	37	37,85	-0,0008	160	159,21	0,00475
52	58,303	-0,018	47	55,59	-0,023	702	717,169	-0,0397
73	81,451	-0,028	66	82,60	-0,004			
79	84,707	-0,016	80	86,77	-0,018			
101	124,42	-0,077	93	99,08	-0,019			
131	138,24	-0,023	152	187,95	-0,106			
171	178,25	-0,022	155	184,03	-0,079			
212	216,29	-0,011	333	342,96	-0,029			
327	331,05	-0,012	349	343,93	0,015			
358	352,13	-0,022	428	439,20	-0,032			
426	431,54	-0,015	685	696,14	-0,029			

$\omega$ (295K)	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> /K)	$\omega$ (338K)	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> /K)
696	699,265	-0,009	713	719,20	-0,018
720	722,187	-0,004	762	773,50	-0,030
758	761,164	-0,008	853	864,78	-0,029
779	782,724	-0,011	875	884,16	-0,026
880	881,4507	-0,004	920	924,03	-0,010
926	932,162	-0,018	965	977,14	-0,036
955	957,775	-0,008	1038	1049,53	-0,003
1047	1049,882	-0,007	1075	1088,34	-0,037
1049	1084,981	-0,017	1114	1129,59	-0,044
1103	1107,372	-0,014	1167	1157,942	0,0259
1124	1165,50	-0,00231	1277	12277,573	0,00116
1220	1222,278	-0,00508	1307	1309,883	-0,00703
1276	1281,042	-0,0143	1337	1361,12	-0,0708
1304	1309,51	-0,01724	1446	1450,333	-0,0128
1320	1316,61	0,01334	2834	2838,836	-0,0110
1339	1341,722	-0,00619	2865	2865,312	0,00033
1367	1358,706	0,00253	2913	2910,485	0,00804
1417	1418,591	-0,00531	2939	2939,589	0,000588
1429	1477,605	-0,1603	2978	2991,333	-0,03646
2842	2838,41	0,0123			
2863	2868,01	-0,01553			
2881	2881,85	-0,00058			
2911	2908,364	-0,0107			
2921	2918,107	0,010			
2929	2925,27	0,01264			
2971	2982,183	-0,03595			
2981	2989,895	-0,0267			

## 6.5 Transição de fase

Como foi visto nas seções anteriores foram observadas algumas mudanças nos espectros Raman do cristal de DL-metionina, tanto na região dos modos externos quanto nas regiões dos modos internos. Observando os espectros Raman do cristal de aminoácido DL-metionina nota-se que até a temperatura de 333 K não há mudanças significativas, mas em 338 K os espectros Raman apresentam mudanças em todas as regiões quando comparado ao espectro Raman na temperatura ambiente. As principais mudanças observadas são nas posições dos picos, na temperatura de 338 K alguns picos se deslocam bastante para a região de menor comprimento de onda e outros se deslocam para região de maior comprimento de onda, ainda há surgimento e desaparecimento de modos nesta temperatura. Essas modificações nos leva a concluir que na temperatura de 338 K ocorre uma transição de fase

estrutural. De acordo com Taniguchi et al. [48] o cristal estaria passando da forma beta para forma alfa.

Após a amostra atingir a temperatura de 443 K, foram feitas medidas de espalhamento Raman resfriando o material, com isso foi possível observar que a transição de fase sofrida pelo cristal de DL-metionina é reversível, porém com uma grande histerese.

## 6.7 Conclusões

Foram realizadas medidas de espalhamento Raman no cristal de DL-metionina forma beta na região espectral entre  $50\text{ cm}^{-1}$  e  $3100\text{ cm}^{-1}$  desde a temperatura ambiente até a temperatura de 443 K. Na temperatura de 338 K ocorrem modificações significativas nos espectros Raman da DL-metionina forma beta tanto nos modos externos quanto nos modos internos quando comparados aos espectros Raman à temperatura ambiente. Essas modificações nos leva a concluir que na temperatura de 338 K ocorre uma transição de fase estrutural detectadas no espectro Raman através das mudanças exibidas pelos picos associados principalmente às vibrações atribuídas à carboxila ( $\text{CO}_2^-$ ), ao grupo  $\text{NH}_3^+$ , e à ligações CS e CSC e grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . O cristal de DL-metionina estaria passando da forma beta para forma alfa nesta temperatura. Assim confirma-se os resultados de análise térmica feito primeiramente por Grunenbergl [76] e os resultados de raios-x por alta temperatura realizado por Taniguchi et al. [48]. A análise dos espectros Raman obtidos após o retorno a temperatura ambiente revelaram que o cristal de DL-metionina recupera a fase inicial.

## 7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Nesse capítulo serão apresentadas as conclusões e perspectivas futuras referentes aos estudos das propriedades vibracionais da DL-metionina forma beta, investigadas por espectroscopia Raman.

### 7.1 Conclusões

Nesta tese estudamos com detalhes as propriedades vibracionais do cristal de aminoácido DL-metionina forma beta através da técnica de espectroscopia Raman.

Primeiramente foram realizadas medidas de espalhamento Raman no cristal de aminoácido DL-metionina na forma  $\beta$  ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) à temperatura ambiente na região espectral entre 40 e 3200  $cm^{-1}$ . Posteriormente foi feita uma classificação dos modos, a partir de trabalhos de espectroscopia Raman em outros cristais de aminoácidos. Em seguida foram computados os modos vibracionais e os números de onda da molécula isolada DL-metionina forma  $\beta$  ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) através de cálculos DFT, implementando o funcional de troca e correlação B3LYP e a série de base 6-31 G(d,p) com o auxílio do programa Gaussian 03. Os cálculos computacionais reproduziram as características do material em boa concordância com o espectro experimental. Com base neste acordo, foi possível associar os números de onda observados aos deslocamentos atômicos nas moléculas. Ainda para a molécula de DL-metionina foram realizados cálculos de distribuição de energia potencial PED, o que possibilitou classificar os modos normais de vibração com maior precisão e confrontar com as que foram reportadas na literatura.

Medidas de espalhamento Raman em função da pressão hidrostática foram realizadas no cristal de DL-metionina. Os experimentos foram feitos no intervalo espectral entre 50  $cm^{-1}$  e 1200  $cm^{-1}$  comprimindo a amostra desde a pressão atmosférica até a pressão de 5,1 GPa e em seguida descomprimindo-a até a pressão atmosférica. Mudanças observadas nos modos externos evidenciam que o cristal sofre uma transição de fase estrutural em 1,5 GPa. Os resultados obtidos na descompressão da amostra mostram que a transição de fase é reversível.

Foram realizadas medidas de espalhamento Raman no cristal de DL-metionina forma beta na região espectral entre 50  $cm^{-1}$  e 3050  $cm^{-1}$  desde a temperatura ambiente até a temperatura de 10 K. Nos espectros não foram observadas mudanças significativas. Apenas devido à redução dos efeitos de anarmonicidade a maioria dos modos fica um pouco mais intensos e mais estreitos. A frequência dos modos varia linearmente com a temperatura e para

alguns modos da região de alta frequência há uma descontinuidade no gráfico da frequência versus temperatura. Alguns modos de baixa intensidade aparecem e desaparecem com a redução da temperatura, contudo estas modificações não são indícios fortes o suficiente para se afirmar que o material tenha sofrido algum tipo de transição de fase.

Por último foram realizadas medidas de espalhamento Raman no cristal de DL-metionina forma beta na região espectral entre  $50\text{ cm}^{-1}$  e  $3100\text{ cm}^{-1}$  desde a temperatura ambiente até a temperatura de 443 K. Na temperatura de 338 K ocorrem modificações significativas nos espectros Raman da DL-metionina forma beta tanto nos modos externos quanto nos modos internos quando comparados aos espectros Raman à temperatura ambiente. Essas modificações nos leva a concluir que na temperatura de 338 K ocorre uma transição de fase estrutural. O cristal de DL-metionina estaria passando da forma beta para forma alfa nesta temperatura, confirmando os resultados de análise térmica feito primeiramente por Grunenbergl [76] e os resultados descobertos por Taniguchi et al. [48]. A frequência dos modos varia linearmente com a temperatura e para alguns há uma descontinuidade no gráfico da frequência versus temperatura.

## 7.2 Perspectivas Futuras

- (a) Realizar medidas de difração de raios-x a baixas temperaturas a fim de se comprovar a estabilidade da fase monoclinica do cristal de L-metionina;
- (b) Realizar medidas de difração de raios-x sob altas pressões, com a finalidade de descobrir qual a simetria do cristal para pressões entre 1,5 GPa e 4,7 GPa;
- (c) Realizar cálculos *ab initio* no cristal de DL-metionia para calcular a frequência Raman na temperatura ambiente, em altas e baixas temperaturas e sob altas pressões para confrontar com os resultados encontrados experimentalmente.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DATTA, S.; GRANT, D. J. W. **Nature Reviews Drug Discovery** **3**, v. 3, p. 42, 2004.
2. BRANDSTATTE, K. M.; ULMER, R. **Microchimica Acta**, v. 62, p. 927, 197.
3. HENCK, J. O.; BRANDSTATTE, K. M. **J. Pharmacol. Sci.**, v. 88, p. 103., 1999.
4. BOLDYREVA, E. V. International Conference on High pressures in Biosciences and Biotechnology. [S.l.]: [s.n.]. 2006. p. 28.
5. LEMANOV, V. V. P.-. **Ppyro- and ferroelectricity in biological materials.**, 1999.
6. CALVO, R. et al. **Phys. Rev. B**, v. 60(2), p. 1197, 1999.
7. MISOGUTI, L. et al. **J.Opt. Mater**, v. 6, p. 147, 1996.
8. RIECKHOFF, K. E.; PETICOLAS, W. L. **Science**, v. 147, p. 610, 1965.
9. MURLI, C. et al. **Physica B: Condensed Matter**, v. 23, p. 339 , 2003.
10. MURLI, C. et al. **Physica B-Condensed Matter**, v. 364(1-4), p. 233, 2005.
11. GORYAINOV, S. V.; KOLESNIK, E. N.; BOLDYREVA, E. V. **Physica B: Condensed Matter**, v. 357, p. 340, 2005.
12. DREBUSHCHAK, V. A. et al. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 65, 2005.
13. BOLDYREVA, E. V. et al. **Doklady Physical Chemistry**, v. 396, p. 111, 2004.
14. DAWSON, A. et al. **Crystal Growth & Design**, v. 5, p. 1415, 2005.
15. GORYAINOV, S. V.; KOLESNIK, E. N.; BOLDYREVA, E. V. **Chemical Physics Letters**, v. 419, p. 496, 2006.
16. BOLDYREVA, E. V. et al. **Crystal Engineering**, v. 6(4), p. 235, 2003.
17. BOLDYREVA, E. V. et al. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 220 (1), p. 50, 2005.
18. WANG, C. H.; STORMS, R. D. **Journal of Chemical Physics**, v. 55(7), p. 3291, 1971.
19. MIGLIORI, A. et al. **Physical Review B**, v. 38(18), p. 13464, 1988.
20. FORSS, S. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 12(3), p. 266, 1982.
21. TEIXEIRA, A. M. R. et al. **Solid State Communications**, v. 116 (7), p. 405, 2000.
22. TUMANOV, N. A. et al. **Acta cryst.**, v. B66(4), p. 458, 2010.
23. OLSEN, J. S. et al. **High Pressure Res.**, v. 26(4), p. 433, 2006.
24. BELO, E. A. et al. **Vib. Spectrosc.**, v. 54, p. 107, 2010.

25. LIMA JR, J. A. et al. **Journal of Raman spectroscopy**, v. 36(11), p. 1076, 2005.
26. DA SILVA, J. H. Propriedades Vibracionais em Cristais de L-Valina a altas temperaturas e altas pressões. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Ceará / Fortaleza-CE, p. da Silva, J.H., Propriedades Vibracionais em Cristais de L-Valina a altas temperaturas e altas pressões. Tese de Doutorado. 2007, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza., 2007.
27. MURLI, C.; VASSANTHI, R.; SHARMA, S. M. **Chem. Phys.**, v. 331, p. 77, 2006.
28. BOLDYREVA, E. V. et al. **Chemical Physics Letters**, v. 474, 2006.
29. MINKOV, V. S. et al. **J. Phys. Chem.**, v. B112 , p. 8851, 2008.
30. MINKOV, V. S. et al. **J. Raman Spectrosc**, v. 41, p. 1458, 2010.
31. MOGGACH, S. A.; MARSHALL, W. G.; PARSONS, S. **Acta Crystallogr B**, v. 62, p. 815, 2006.
32. LIMA, J. A. et al. **Raman Spectrosc.** , v. 39, p. 1356, 2008.
33. MINKOV, V. S. et al. **Raman Spectrosc.**, v. 41, p. 1458, 2010.
34. MELO, W. D. C. et al. **Vibrational Spectroscopy** , v. 72, p. 57, 2014.
35. MATHIESON, A. M. **Acta crystallogr.**, v. 5, p. 332, 1952.
36. TANIGUCHI, T.; TAKAKI, Y.; SAKURAI, K. **Bull. Chem. Soc.Jpm**, v. 53, p. 803, 1980.
37. CHERVIN, J. C. B.; CANNY, J. M.; BESSON, P. P. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 66, p. 2595, 1995.
38. G.J., P. et al. **J. Appl. Phys.**, v. 46, p. 2774, 1975.
39. MAO, H. K. et al. **Appl. Phys.**, v. 49, p. 3276, 1978.
40. MAO, H. K.; XU, J.; BELL, P. M. J. **Geophys. Res.**, v. 91, p. 4673., 1986.
41. JAYARAMAN, A. **Reviews of Modern Physics**, v. 55, p. 65, 1983.
42. FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 03 (Revision B01)**, Gaussian, Inc., 2003.
43. BECKE, A. D. **Physical Review A**, v. 38, p. 3098, 1988.
44. M.W.WONG. **Chem. Phys. Lett.**, v. 256, p. 391, 1996.
45. SCOTT., A. P.; RADOM., L. **J. Phys. Chem.**, v. 100, p. 16502, 1996.
46. COLTHUP, N. B.; DALY, L. D.; WIBERLEY, S. E. **Academic Press.**, n. 2nd. ed. [S.I.], 1975.
47. WILSON, E. B. et al. **Dover Publications, Inc.**, 1980.
48. TANIGUCH., T.; TAKAKI., Y.; SAKURAI.K. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 53, p. 803, 1980.

49. ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, p. 253-290, 1981.
50. SILVA, B. L. et al. **J. Raman Spectrosc.**, v. 31 , p. 519, 2000.
51. BENTO, R. R. F. . **Propriedades Vibracionais de Cristais de Pilocarpina.HCl, Pilocarpina e Epiisopilosina por Espectroscopias FT-Raman, FT-IR e Cálculos Ab Initio**. [S.l.]: [s.n.], 2007, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFC, Fortaleza.
52. VASI, L. S. M. et al. **Journal Phys. Chem.**, v. B 112, p. 8851, 2008.
53. MARY, M. B. et al. **Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60(11), p. 2643, 2004.
54. RAMASWAMY, S.; RAJARAM, R. K.; RAMAKRISHNAN., V. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36 (9), p. 840, 2005.
55. PANDIARAJAN, S. et al. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35(11), p. 907, 2004.
56. CASADO, J.; NAVARRETE., J. T. L.; RAMIREZ., F. J. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 26(11), p. 1003, 1995.
57. SUSI, H.; BYLER., D. M. **Journal of molecular Structure**, v. 63(1), p. 1, 1980.
58. KOLEVA, B. B. **Vibrational Spectroscopy**, v. 44(1), p. 30, 2007.
59. JR., J. A. L. et al. **Journal of Raman Spectroscopy**, 2008.
60. XIAOLIN, C.; FISCHER., G. J. **Phys. Chem. A**, v. 106, p. 41, 2001.
61. RAJKUMAR, B. J. M.; RAMAKRISHNAN., V. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular spectroscopy**, v. 57(2), p. 247, 2001.
62. PAWLUKOJC, A. et al. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61 (11-12), p. 2474, 2005.
63. RAJKUMAR, B. J. M.; RAMAKRISHNAN., V. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 31(12), p. 1107, 2000.
64. DHAMELIN COURT, P.; RAMIREZ., F. J. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 22(10), p. 577, 1991.
65. GRUNENBERG, A.; BOUGEARD., D. **Journal of Molecular Structure**, v. 160 (1-2), p. 27, 1987.
66. MORENO, A. J. D. et al. **Solid State Communications**, v. 103, n. 2, p. 655, 1997.
67. P.T.C. FREIRE et al. **Journal Vibrational Spectroscopy**, v. 45, p. 99, 20007.
68. KOLESNIK, E. N.; GORYAINOV, S. V.; BOLDYREVA, E. V. **Doklady Physical Chemistry**, v. 404 , p. 169, 2005.
69. FAÇANHA, P. F. F. et al. **Journal Raman Spectroscopy**, v. 40, p. 46, 2009.

70. BOLDYREVA, E. V. et al. **Doklady Physical Chemistry**, v. 396, p. 111- parte 1., 2004.
71. LIMA, R. J. C. et al. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 32(1), p. 27, 2001.
72. MOGGACH, S. A. et al. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. 61, p. 58, 2005.
73. FAÇANHA F., P. F. Estudo de Espalhamento Raman em Cristais de L-leucina Submetidos a Altas Temperaturas e Altas Pressões. **Tese de doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE., 2007.**
74. BORIS, A. K. et al. **Journal Phys. Chem.**, v. B 112, p. 12827, 2008.
75. ALMEIDA, F. M. et al. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 37 (11), p. 1296, 2006.
76. GRUNEBERG, A.; BOUGEARD, D.; SCHRADER, B. **Thermochemica Acta**, v. 77, p. 59, 1984.