



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

**LUCAS MACHADO ARRUDA**

**ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DO ALA-ALA POLICRISTALINO EM  
FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

**FORTALEZA**

**2013**

LUCAS MACHADO ARRUDA

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DO ALA-ALA POLICRISTALINO EM FUNÇÃO  
DA TEMPERATURA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo

FORTALEZA

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca do Curso de Física

- 
- A818e Arruda, Lucas Machado.  
Espectroscopia vibracional do Ala-Ala policristalino em função da temperatura./ Lucas Machado Arruda, Fortaleza. – 2013.  
82 f.: il. color., enc.; 30 cm.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2013.
- Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.  
Orientação: Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo.
1. Raman, Espectroscopia de. 2. Espectroscopia de infravermelho. 3. Peptídeos. I. Título.

---

CDD 535.846

LUCAS MACHADO ARRUDA

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DO ALA-ALA POLICRISTALINO EM FUNÇÃO  
DA TEMPERATURA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 12 / 03 / 2013.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

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

---

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Antônio Themóteo Varela  
Instituto Federal de Ensino (IFCE)

# AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo apoio e compreensão durante o tempo que dediquei a este trabalho. Em especial aos meus pais pelo empenho empregado na minha educação e na formação do homem que sou hoje.

Ao orientador deste trabalho, professor Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo. Pelos ensinamentos, as discussões, o apoio e o incentivo. Sem ele este trabalho certamente não existiria.

Aos professores do curso de Mestrado em Física da Universidade Federal do Ceará, cujos ensinamentos levarei para o resto da minha vida e buscarei aplicar na minha vida profissional.

Aos professores e colegas do Grupo de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, sempre dispostos a ajudar e sanar minhas dúvidas.

Gardênia de Sousa Pinheiro pela realização das medidas de infravermelho a baixas temperaturas e pelo grande auxílio ao responder muitas das inúmeras questões que me ocorreram no decorrer da produção desta dissertação.

Ao professor José Alves de Lima Júnior e colegas de pós-graduação Raffael Costa de Figueiredo Pinto e Pedro Ribeiro pelo auxílio na realização das medidas de espalhamento Raman.

Aos colegas do curso de Física por tornarem mais agradáveis os anos que passei como aluno de pós-graduação.

À FUNCAP, financiadora da minha bolsa de Mestrado, ao CNPq, à CAPES e ao FINEP, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Espectros de infravermelho e Raman do L-alanil-L-alanina (Ala-Ala) policristalino foram estudados em função da temperatura. Para as medidas de Infravermelho a temperatura variou entre 83 K e 293 K a intervalos regulares de 10 K. Não foram observadas mudanças qualitativas nos espectros de infravermelho entre estas temperaturas, indicando que a estrutura cristalina do Ala-Ala é estável em 83 K. Foi feita uma identificação de muitos dos modos normais de vibração devido aos grupos moleculares constituintes da molécula do Ala-Ala e comparada com a literatura.

Para as medidas de espalhamento Raman a temperatura variou de 20 K a 300 K a intervalos regulares de 20 K. Como nas medidas de infravermelho, não foram observadas mudanças qualitativas nos espectros Raman entre as temperaturas de 80 K e 300 K. Foram observadas apenas mudanças quantitativas nos modos normais de vibração do Ala-Ala policristalino inerentes a variações de temperatura da ordem de 220 K. Para temperaturas abaixo de 80 K, foram observadas também mudanças qualitativas graduais nos espectros Raman do Ala-Ala policristalino, evidenciando uma transição de fase estrutural de segunda ordem. Da análise da teoria de grupos e dos espectros Raman, o cristal de Ala-Ala deve passar da estrutura tetragonal com grupo fator  $C_4$  com quatro moléculas na célula primitiva, para uma estrutura monoclinica com grupo fator  $C_2$ , com os íons moleculares ocupando sítios locais de simetria  $C_1$  e mantendo quatro moléculas na célula primitiva.

Foi realizada uma análise detalhada do comportamento das frequências dos modos normais de vibração ativos no Raman com a temperatura no intervalo de 20 K a 300 K. As frequências da maioria dos modos estudados apresentam um comportamento linear com a temperatura que é normal para qualquer tipo de cristal quando submetido a variações de temperatura da ordem de 300 K. Da análise dos gráficos da dependência de  $\omega_j$  com T, observa-se que o cristal de Ala-Ala exhibe a transição de fase estrutural para temperaturas entre 80 K e 60 K.

A identificação dos modos normais de vibração do Ala-Ala para temperaturas de 300 K, 80 K e 20 K indica que o mecanismo da transição de fase estrutural é governado pela ocupação de sítios locais de simetria  $C_1$  não equivalentes pelos íons moleculares  $CH_3$ .

# ABSTRACT

Infrared and Raman spectra of polycrystalline L-alanyl-L-alanine (Ala-Ala) were studied as a function of temperature. For the infrared measurements the temperature varied between 83 K and 293 K in regular intervals of 10 K. No qualitative changes were observed in the infrared spectra between these temperatures, indicating that the crystalline structure of Ala-Ala is stable for 83 K. Identifications were made for several of the normal modes of vibration due to the molecular groups that constitute the molecule of Ala-Ala and that was compared with the literature.

For Raman scattering measurements the temperature varied from 20 K to 300 K in regular intervals of 20 K. Similarly to the infrared measurements, no qualitative changes were observed in the Raman spectra between 80 K and 300 K. Only quantitative changes in the normal modes of vibration of the polycrystalline Ala-Ala inherent to the temperature variation of 220 K were observed. For temperatures lower than 80 K, gradual qualitative changes were also observed in the Raman spectra of polycrystalline Ala-Ala, evidence of a second order structural phase transition. From the group theory and Raman spectra analysis, the Ala-Ala crystal must go from a tetragonal structure with factor group  $C_4$  with four molecules in the primitive cell to a monoclinic structure with factor group  $C_2$ , with molecular ions occupying local symmetry sites  $C_1$  and maintaining four molecules in the primitive cell.

A detailed analysis was made of the behavior of the frequencies of the normal mode vibrations active in Raman with temperatures in the interval between 20 K and 300 K. The frequencies of most of the studied modes present a linear behavior with temperature which is normal for any type of crystal when submitted to temperature variations of the order of 300 K. From the analysis of the graphs of the dependence of  $\omega_j$  with T, it is observed that the Ala-Ala crystal exhibits a structural phase transition for temperatures between 80 K and 60 K.

The identification of the normal mode vibrations of Ala-Ala for temperatures of 300 K, 80 K and 20K indicates that the mechanism for the structural phase transition is governed by the occupation of the non-equivalent  $C_1$  local symmetry sites by the  $CH_3$  molecular ions.

# SUMÁRIO

## LISTA DE FIGURAS

## LISTA DE TABELAS

1	INTRODUÇÃO .....	13
2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	15
2.1	Amostras de L-alanil-L-alanina .....	15
2.2	Experimentos de espectroscopia de infravermelho .....	15
2.3	Experimentos de espectroscopia Raman .....	18
3	AMINOÁCIDOS E PEPTÍDEOS .....	21
3.1	Aminoácidos .....	21
3.2	Peptídeos .....	23
4	L-ALANIL-L-ALANINA .....	25
4.1	Estrutura da L-alanil-L-alanina .....	25
4.2	Vibrações e rotações dos grupos CH <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub> e CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> .....	28
4.3	Modos normais de vibração do Ala-Ala .....	30
4.4	Espectros Raman e infravermelho do Ala-Ala à temperatura ambiente .....	34
4.4.1	Região espectral de 60 a 600 cm <sup>-1</sup> .....	34
4.4.2	Região espectral de 600 a 1200 cm <sup>-1</sup> .....	36
4.4.3	Região espectral de 1200 a 1800 cm <sup>-1</sup> .....	37
4.4.4	Região espectral de 2400 a 4000 cm <sup>-1</sup> .....	38
4.5	Conclusão .....	38
5	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DO ALA-ALA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA .....	42
5.1	Resultados e discussão .....	43
5.1.1	Medidas de espectroscopia de infravermelho em função da temperatura .....	43
5.1.2	Medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura .....	48

5.2	Conclusão .....	69
6	CONCLUSÃO .....	70
6.1	Resultados deste trabalho .....	70
6.2	Perspectivas futuras .....	71
	APÊNDICE – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL .....	72
	REFERÊNCIAS .....	79

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Equipamento Vertex 70 .....	16
Figura 02 – Criostato VPF-100-FTIR .....	16
Figura 03 – Diagrama do FTIR .....	17
Figura 04 – Espectrômetro T64000 .....	18
Figura 05 – Diagrama do T64000 .....	19
Figura 06 – Criostato DE202S .....	20
Figura 07 – Estruturas químicas .....	22
Figura 08 – Reação de desidratação .....	23
Figura 09 – Estrutura do Ala-Ala .....	25
Figura 10 – Célula unitária do Ala-Ala .....	27
Figura 11 – Espectros da região de 60 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .....	35
Figura 12 – Espectros da região de 600 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ .....	36
Figura 13 – Espectros da região de 1200 a 1800 $\text{cm}^{-1}$ .....	37
Figura 14 – Espectros da região de 2400 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ .....	38
Figura 15 – Espectros de infravermelho da região de 400 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .....	44
Figura 16 – Espectros de infravermelho da região de 600 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ .....	45
Figura 17 – Espectros de infravermelho da região de 1200 a 1800 $\text{cm}^{-1}$ .....	46
Figura 18 – Espectros de infravermelho da região de 2400 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ .....	47
Figura 19 – Espectros Raman da região de 60 a 600 $\text{cm}^{-1}$ para a faixa de temperatura de 20 K a 160 K .....	49
Figura 20 – Espectros Raman da região de 600 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ para a faixa de temperatura de 20 K a 160 K .....	50
Figura 21 – Espectros Raman da região de 1200 a 1800 $\text{cm}^{-1}$ para a faixa de temperatura de 20 K a 160 K .....	51

Figura 22 – Espectros Raman da região de 2800 a 3200 $\text{cm}^{-1}$ para a faixa de temperatura de 20 K a 160 K .....	52
Figura 23 – Espectros Raman da região de 60 a 600 $\text{cm}^{-1}$ para as temperaturas 20 K, 80 K e 300 K .....	54
Figura 24 – Espectros Raman da região de 600 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ para as temperaturas 20 K, 80 K e 300 K .....	55
Figura 25 – Espectros Raman da região de 1200 a 1800 $\text{cm}^{-1}$ para as temperaturas 20 K, 80 K e 300 K .....	56
Figura 26 – Espectros Raman da região de 2800 a 3200 $\text{cm}^{-1}$ para as temperaturas 20 K, 80 K e 300 K .....	57
Figura 27 – Dependência dos números de onda dos modos com a temperatura para a região de 60 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .....	59
Figura 28 – Dependência dos números de onda dos modos com a temperatura para a região de 600 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ .....	60
Figura 29 – Dependência dos números de onda dos modos com a temperatura para a região de 1200 a 1800 $\text{cm}^{-1}$ .....	61
Figura 30 – Dependência dos números de onda dos modos com a temperatura para a região de 2800 a 3200 $\text{cm}^{-1}$ .....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Coordenadas fracionárias .....	26
Tabela 02 – Frequências do íon $\text{CH}_3$ .....	29
Tabela 03 – Frequências do íon $\text{NH}_3$ .....	29
Tabela 04 – Frequências do íon $\text{CO}_2^-$ .....	29
Tabela 05 – Tábua de Correlação do grupo $\text{C}_4$ .....	32
Tabela 06 – Tabela de correlação do íon $\text{CH}_3$ .....	33
Tabela 07 – Tabela de correlação do íon $\text{NH}_3$ .....	33
Tabela 08 – Tabela de correlação do íon $\text{CO}_2^-$ .....	33
Tabela 09 – Classificação tentativa dos modos do Ala-Ala .....	39
Tabela 10 – Modos observados em 80 K e 20 K .....	63
Tabela 11 – Carta de Correlação entre os grupos fatores $\text{C}_4$ e $\text{C}_2$ .....	67
Tabela 12 – Tábua de Correlação do grupo $\text{C}_2$ .....	68

# 1 INTRODUÇÃO

O grupo de espectroscopia Raman da Universidade Federal do Ceará estudou extensivamente, nos últimos anos, os aminoácidos. Um dos motivos para esse interesse é que, além de serem importantes compostos biológicos isoladamente, os aminoácidos são os componentes formadores de compostos orgânicos mais complexos, as proteínas, essenciais aos organismos vivos. Uma vez estudados os aminoácidos e suas propriedades como compostos isolados, é interessante observar como se dão as ligações que dão origem às proteínas e as propriedades destas cadeias de aminoácidos. O primeiro passo na direção deste objetivo é o estudo dos peptídeos.

O estudo dos peptídeos foi iniciado no começo do século XX por Emil Fischer. Em 1901 ele publicou um artigo no qual descrevia a preparação do primeiro dipeptídeo, L-glicil-L-glicina. No ano seguinte Fischer introduziu o nome peptídeo durante um encontro científico em Karlsbad. O nome vem do grego *pepsis*, digestão em português <sup>[01]</sup>.

De acordo com Sureshabu <sup>[01]</sup> a demanda por peptídeos e proteínas é grande e vem crescendo com o tempo. Durante os últimos 35 anos a descoberta de um grande número de peptídeos que ocorrem naturalmente e possuem atuações biológicas potentes e específicas tem aumentado ainda mais a sua importância. Estudos farmacológicos impulsionaram a síntese não apenas de peptídeos naturais, mas de análogos que contribuíram para o desenvolvimento de estudos das relações estrutura química-função biológica.

Os peptídeos encontram cada vez mais aplicações na indústria farmacêutica à medida que suas propriedades são compreendidas. São propriedades conhecidas dos peptídeos suas capacidades antibióticas, imunológicas, neurológicas e hormonais <sup>[01]</sup>.

Estudos espectroscópicos foram realizados para diversos peptídeos. Desde dipeptídeos mais simples <sup>[02], [03]</sup> até oligopeptídeos mais complexos <sup>[04], [05]</sup> e polipeptídeos <sup>[06], [07]</sup>. Esses estudos, entretanto, são frequentemente realizados à temperatura ambiente ou pouco mais altas. Essa tendência é fortalecida pelo maior interesse dos pesquisadores que

estudam estes compostos, que é a sua aplicação como agente em sistemas biológicos. Estudos de baixa temperatura, entretanto, são de extrema importância na análise das propriedades estruturais de um composto, além de abrir a possibilidade de se encontrar propriedades particularmente úteis antes não consideradas.

O L-alanil-L-alanina, objeto deste trabalho e cujas propriedades serão extensivamente discutidas no capítulo 4, é um peptídeo que cristaliza, de maneira peculiar, em uma estrutura tetragonal com 8 moléculas na célula unitária <sup>[08]</sup>. Apesar de ser um dos peptídeos mais simples, fato que certamente incentivou o seu estudo, na literatura pregressa como aqui, o seu complexo arranjo cristalino promove características e possibilidades únicas e interessantes para o seu estudo. Ainda mais quando consideradas possíveis modificações estruturais ou conformacionais decorrentes de variações da temperatura.

No presente trabalho buscou-se analisar as propriedades do L-alanil-L-alanina quando submetido, na forma policristalina, a baixas temperaturas da ordem de 20 K desde a temperatura ambiente. No próximo capítulo serão apresentados os métodos experimentais empregados nas medidas de baixa temperatura de infravermelho e Raman. No capítulo 3 serão brevemente discutidas as propriedades básicas de aminoácidos e peptídeos e a situação atual de peptídeos em pesquisas científicas. O capítulo 4 tratará especificamente do L-alanil-L-alanina. Serão discutidas as suas propriedades químicas, estruturais e vibracionais. Neste capítulo também será tratada a classificação dos modos, de acordo com resultados obtidos para este trabalho à temperatura ambiente e classificações obtidas da literatura. Os resultados das medidas realizadas a baixas temperaturas serão discutidos no capítulo seguinte.

## **2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

O presente capítulo tratará dos métodos empregados na obtenção dos espectros Raman e infravermelho apresentados neste trabalho. A seção 2.1 descreve a amostra utilizada. As duas seções seguintes descrevem os equipamentos utilizados nas medidas de infravermelho e Raman, respectivamente.

### **2.1 Amostras de L-alanil-L-alanina**

As amostras policristalinas de L-alanil-L-alanina, foram obtidas através da companhia Sigma-Aldrich e foi usada como recebida, sem tratamento adicional. A amostra possui a aparência de um pó branco fino.

### **2.2 Experimentos de espectroscopia de infravermelho**

O sistema utilizado na realização dos experimentos de espectroscopia de infravermelho é composto pelo equipamento Vertex 70 (Figura 01), da Bruker, operando com a amostra compactada em pastilhas de KBr, associado ao criostato VPF-100-FTIR (Figura 02), da Janis, no intervalo espectral de 4000 a 370  $\text{cm}^{-1}$ , com 128 varreduras e resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ . A fonte utilizada é do tipo Globar, beam-splitter de KBr e o detector RT-DLaTGS.

A preparação da amostra para medida é feita triturando-se a amostra juntamente com cristais de KBr numa proporção de cerca de 1:50 de L-alanil-L-alanina para KBr. O objetivo deste arranjo é que a amostra seja distribuída uniformemente no suporte. O KBr é usado por não apresentar interação com a radiação na faixa de frequência analisada.

Figura 01 – Equipamento Vertex 70



Fonte: Bruker Optics Inc. (2010) (Adaptado). Espectrômetro Vertex 70, da Bruker.

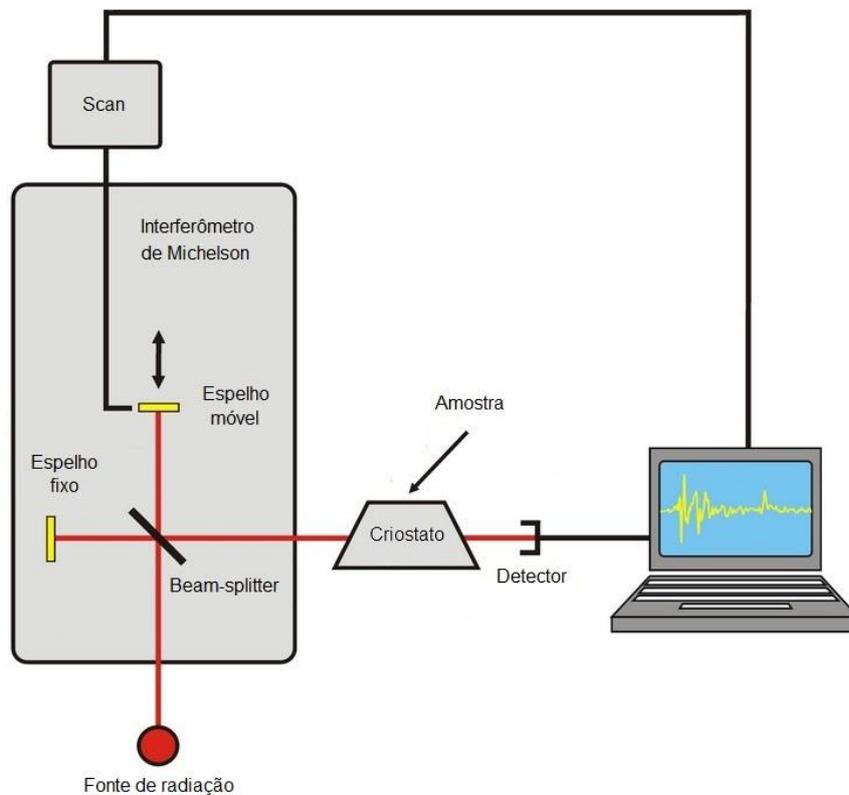
Figura 02 – Criostato VPF-100-FTIR



Fonte: Janis Research Co. (2013). Criostato VPF-100-FTIR, da Janis.

A Figura 03 esquematiza o funcionamento do espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier usado nas medidas.

Figura 03 – Diagrama do FTIR



Fonte: ARRUDA, L. M. (2010) <sup>[09]</sup>.

A radiação infravermelha policromática é aplicada em um interferômetro de Michelson, onde ela incide sobre um divisor de feixe que reflete idealmente 50% da radiação incidente em direção a um espelho fixo a 90° e permite a passagem de 50% da radiação incidente em direção a um espelho móvel. Os dois feixes são então refletidos e incidem novamente sobre o divisor de feixes. Agora uma parte do feixe será deslocada na direção da amostra e outra parte irá voltar na direção da fonte. A radiação resultante que incidirá sobre a amostra dependerá então da distância do espelho móvel em relação ao espelho fixo, pois os feixes provenientes destes dois espelhos podem interferir construtivamente ou destrutivamente. A transformada de Fourier é necessária ao passar-se do domínio das posições do espelho móvel para o domínio de frequências, onde são estudados os espectros de infravermelho. A variação da posição do espelho móvel resultará, portanto, na variação do comprimento de onda da radiação incidente na amostra, possibilitando a varredura de comprimentos de onda.

## 2.3 Experimentos de espectroscopia Raman

Os experimentos de espectroscopia Raman foram realizados em um sistema composto pelo espectrômetro T64000 (Figura 04), da Jobin Yvon, em geometria de retroespalhamento no modo de monocromador simples associado a um sistema de detecção do tipo CCD (*Coupled Charge Device*) resfriado a nitrogênio líquido, um computador para coleta dos dados e controle dos parâmetros das medidas, um microscópio Olympus BX40 com lente de aumento de 20 vezes ligado a uma câmera que permite, através de um monitor conectado ao computador, a focalização do feixe de laser sobre a amostra. Como fonte de excitação foi utilizado um feixe de laser de argônio gerado no equipamento Innova 70C, da Coherent, emitindo na linha de 514,5 nm com potência de 180 mW. A fenda utilizada possui largura de 100  $\mu\text{m}$ , de modo que a resolução obtida seja de 2  $\text{cm}^{-1}$ . A região espectral observada foi de 50  $\text{cm}^{-1}$  a 3200  $\text{cm}^{-1}$ . O sistema é alinhado usando uma amostra padrão de silício, que possui um pico intenso posicionado em 521  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 04 – Espectrômetro T64000

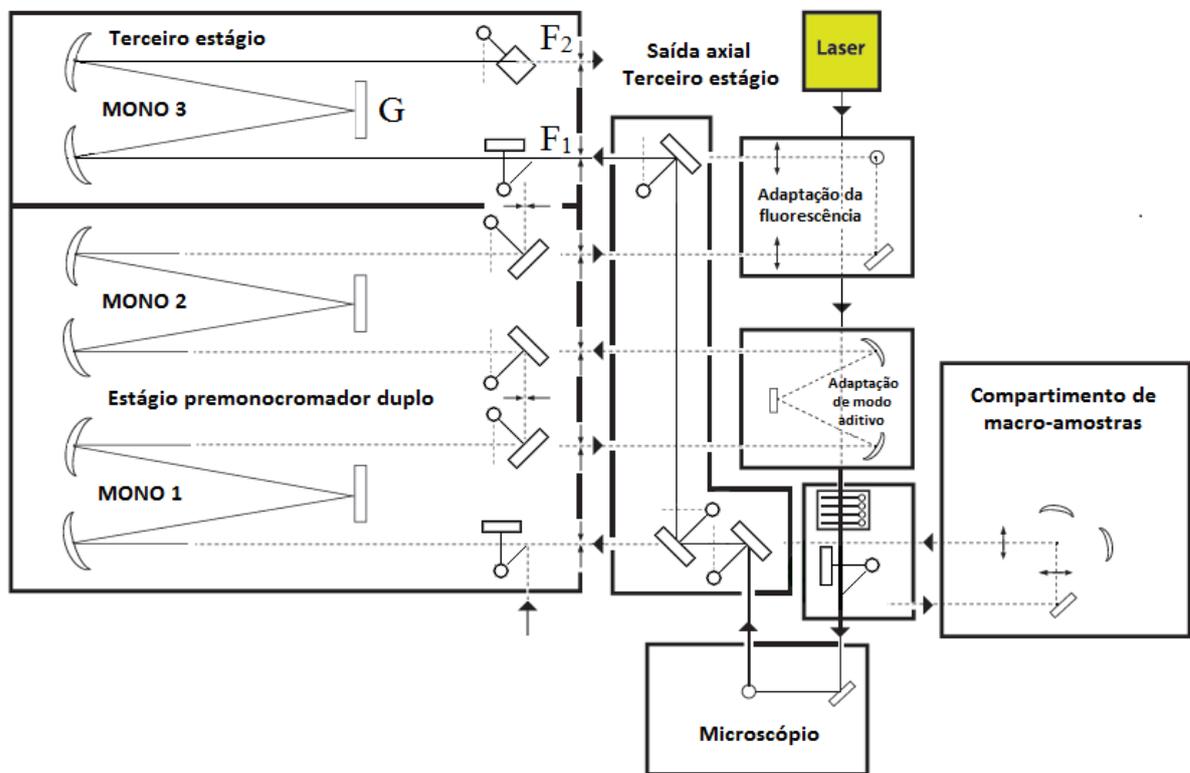


Fonte: HORIBA, Ltd. (2013) (Adaptado). Espectrômetro T64000, da Jobin Yvon.

Na Figura 05 é possível observar a propagação da luz no sistema. O feixe de Laser percorre um caminho óptico composto por diversos espelhos até o microscópio, onde ele incide

na amostra e é retroespalhado, passa pela fenda  $F_1$  e segue para o estágio monocromador simples, MONO 3 na figura, onde ele sofre dispersão na grade de difração  $G$ , e segue para a segunda fenda  $F_2$ . Ao final desse processo foi selecionada uma faixa estreita de comprimentos de onda. O feixe incide por fim no CCD e os dados coletados são enviados ao computador para análise. Os dados assim obtidos foram analisados usando o software Origin 8, da OriginLab.

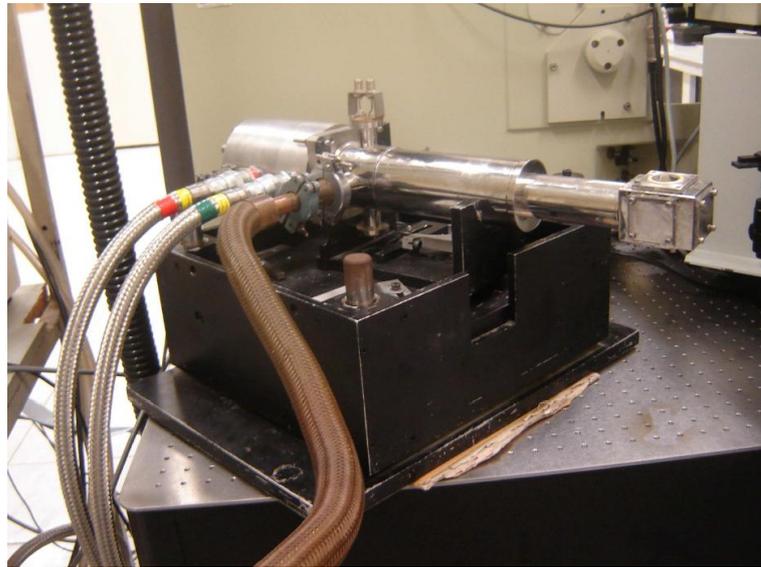
Figura 05 – Diagrama do T64000



Fonte: HORIBA, Ltd. (2013) (Adaptado). Diagrama do funcionamento óptico do T64000.

A amostra foi colocada dentro de um criostato modelo DE202S, da Air Products and Chemicals (Figura 06), em um orifício feito na extremidade de cobre. Acoplado ao criostato está um sistema de alto vácuo modelo E2M8, da Edwards Vacuum e, para refrigeração, um sistema de ciclo fechado de hélio contínuo da Air Products and Chemicals, modelo 0-10000HR, que bombeia o gás hélio até a extremidade do criostato, onde a amostra é colocada.

Figura 06 – Criostato DE202S



Fonte: PINHEIRO, G. S. (2009) <sup>[10]</sup>.

Os experimentos de baixa temperatura foram realizados de 300 K a 20 K, em intervalos fixos de 20 K. A temperatura foi medida utilizando um sensor de diodo de silício, localizado próximo ao orifício onde se depositou a amostra e ligado a um controlador de temperatura Lakeshore modelo 330, cuja precisão é de  $\pm 0,1$  K.

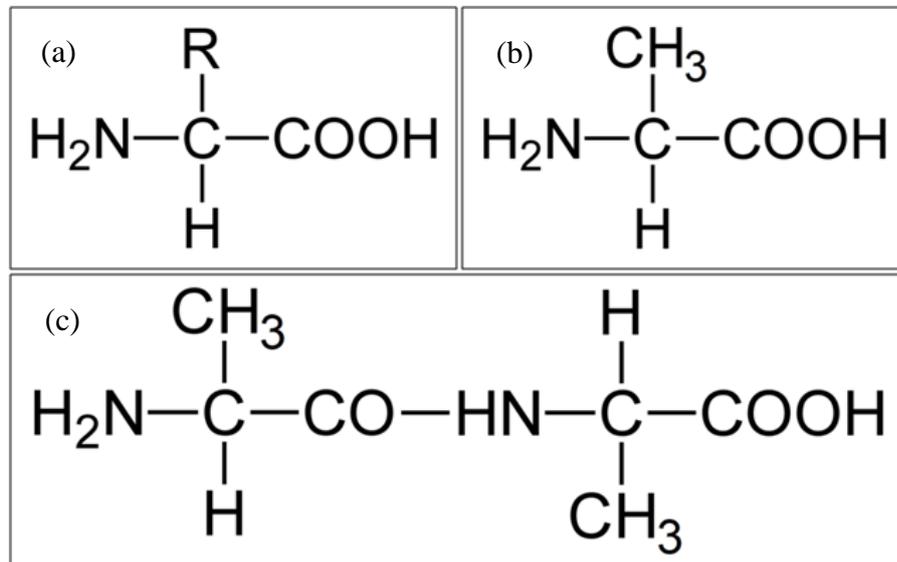
## 3 AMINOÁCIDOS E PEPTÍDEOS

Os peptídeos são a forma mais simples de cadeia de aminoácidos. Estas cadeias podem conter desde dois até vários aminoácidos. Quando estas cadeias se tornam muito longas forma-se uma proteína. É necessário, então, esclarecer brevemente, além das propriedades dos peptídeos, o que são aminoácidos e suas propriedades. Isto será feito neste capítulo.

### 3.1 Aminoácidos

Os aminoácidos são moléculas orgânicas compostas por um grupo amina, um grupo carboxila e um radical que varia para cada aminoácido. Eles podem ser classificados quanto à sua estrutura, pela posição em que se encontra o radical, como: alfa-, beta-, gama-, delta-. Destes, a classe de aminoácidos mais importante é a dos alfa-aminoácidos, aquela na qual o radical se encontra ligado ao primeiro carbono, no qual se liga também, diretamente, um hidrogênio, um grupo amina e um grupo carboxila. Os alfa-aminoácidos são frequentemente a que se refere quando se fala simplesmente em aminoácidos. Assim será também neste trabalho. A Figura 07a ilustra a estrutura química geral de um aminoácido. Na Figura 07b apresenta-se a estrutura química da alanina, onde o radical é um grupo metil. A Figura 07c ilustra a estrutura química do peptídeo L-alanil-L-alanina, objeto de estudo deste trabalho, formado a partir da união de dois aminoácidos alanina.

Figura 07 – Estruturas químicas



Fonte: ARRUDA, L. M. a) Estrutura química geral de um aminoácido, b) estrutura química da alanina, c) estrutura química do L-alanil-L-alanina.

É comum, em aminoácidos, a ocorrência da forma zwitteriônica, quando o grupo ácido carboxílico é protonado, perdendo o átomo de hidrogênio, enquanto o grupo amina ganha um hidrogênio, formando o íon  $\text{NH}_3^+$ . A formação do zwitterion, ou formas intermediárias quando a carga total da molécula é +1 ou -1, é determinada pelo pH da amostra, sendo a forma puramente neutra, não zwitteriônica, bastante incomum. É, portanto, bastante comum que, em cristais de aminoácidos, as moléculas se apresentem na forma zwitteriônica.

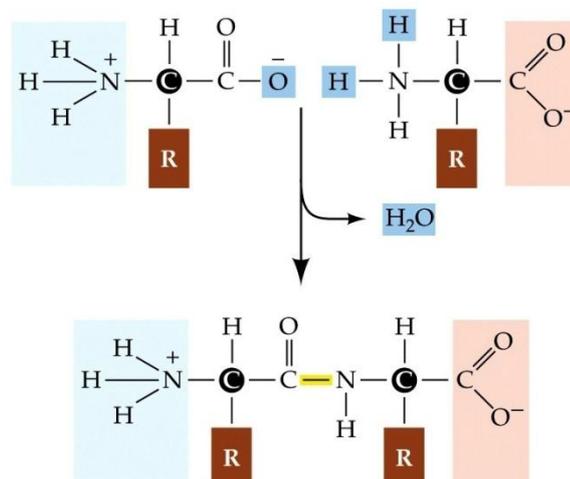
Os aminoácidos são importantes compostos orgânicos. Dentre os aminoácidos conhecidos, 23 são denominados proteínogênicos. Estes são os aminoácidos que se ligam, através de cadeias peptídicas, para formar peptídeos e proteínas. Além da função proteínogênica, aminoácidos são compostos individualmente importantes, podendo atuar como, por exemplo, neurotransmissores excitadores e inibidores do sistema nervoso e reagentes na síntese de diversos componentes biológicos.

## 3.2 Peptídeos

Quando aminoácidos se unem, através da ligação do grupo amina de um com o grupo carboxila do outro, dão origem ao peptídeo. Esse peptídeo pode então ligar-se a outro aminoácido ou peptídeo, formando um novo peptídeo de cadeia maior. Ao continuar este processo, originam-se as proteínas. A diferença entre um peptídeo e uma proteína é simplesmente o tamanho da cadeia, quando um peptídeo é formado por cerca de cinquenta aminoácidos, ele passa a ser chamado de proteína. Essa diferenciação é, entretanto, arbitrária. Podem-se encontrar cadeias mais longas chamadas ainda de peptídeos, assim como cadeias de aminoácidos com menos de cinquenta monômeros podem receber o nome de proteínas.

O peptídeo mais simples, portanto, é aquele formado por dois aminoácidos, o qual recebe o nome de dipeptídeo. De maneira análoga existem tripeptídeos, tetrapeptídeos e assim sucessivamente. Peptídeos formados por um pequeno número de monômeros (normalmente até dez) são chamados também oligopeptídeos, enquanto aqueles formados por um número maior de peptídeos recebem o nome polipeptídeos. A ligação citada acima na qual o grupo carboxila de um aminoácido liga-se ao grupo amina de outro é denominada ligação peptídica. Esta ligação ocorre através de um processo de desidratação no qual é removida a hidroxila do grupo carboxila e um hidrogênio do grupo amina. A Figura 08 mostra a reação. Note que os aminoácidos da Figura 08 estão na forma zwitteriônica.

Figura 08 – Reação de desidratação



Fonte: Sinauer Associates, Inc. (2001) (Adaptado). Dois aminoácidos, representados aqui nas suas formas zwitteriônicas, formam um peptídeo através de uma reação de desidratação.

A quantidade de pesquisas científicas envolvendo peptídeos só cresce desde a sua introdução à comunidade científica por Emil Fischer. As pesquisas variam desde aquelas que estudam as propriedades físicas básicas dos compostos, como sua organização cristalina na forma sólida <sup>[08], [12]</sup> e propriedades vibracionais <sup>[02], [13]</sup>, até estudos da interação dos peptídeos com o organismo, visando aplicações na área da farmacologia <sup>[14], [15]</sup>, passando pela análise dos mecanismos de formação e organização de peptídeos em longas cadeias, dando origem às proteínas <sup>[16], [17]</sup>. É muito estudado, nesse sentido, o processo de dobramento sofrido pelas cadeias peptídicas na formação de estruturas helicoidais de cadeias proteicas, pois o conhecimento deste processo é de fundamental importância para a compreensão do comportamento das proteínas.

Os peptídeos formados a partir da alanina receberam atenção dos pesquisadores nas áreas citadas acima, mas não foram encontrados estudos das propriedades vibracionais a baixas temperaturas como os realizados neste trabalho.

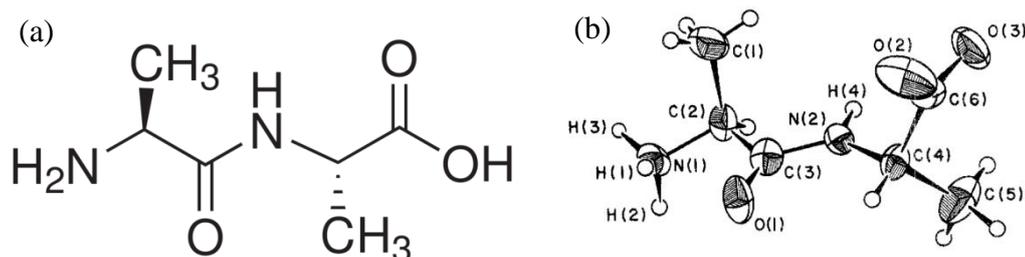
## 4 L-ALANIL-L-ALANINA

Neste capítulo serão apresentadas e discutidas as propriedades estruturais e vibracionais do L-alanil-L-alanina. Na seção 4.1 é apresentada a estrutura cristalina do L-alanil-L-alanina. Nas seções 4.2 e 4.3 se discutirá, através de teoria de grupos, as vibrações dos íons moleculares  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2^-$  assim como os modos normais de vibração do cristal na fase tetragonal. Na seção 4.4 serão discutidos os espectros Raman e infravermelho à temperatura ambiente do L-alanil-L-alanina obtidos neste trabalho e os comparados com os resultados de outros autores.

### 4.1 Estrutura da L-alanil-L-alanina

L-Alanil-L-alanina (Ala-Ala) é um peptídeo construído a partir de duas moléculas de alanina. As estruturas planar e tridimensional são dadas na Figura 09. Note que a estrutura tridimensional está na forma zwitteriônica. Na Tabela 01 são apresentadas as coordenadas dos átomos da molécula de Ala-Ala.

Figura 09 – Estrutura do Ala-Ala



Fonte: FLETTERICK R. J.; TSAI, C.; HUGHES, R. E. (1970) <sup>[08]</sup>. (a) Estrutura planar da molécula do Ala-Ala. (b) Desenho ORTEP da estrutura tridimensional da molécula de Ala-Ala na forma zwitteriônica.

Tabela 01 – Coordenadas fracionárias

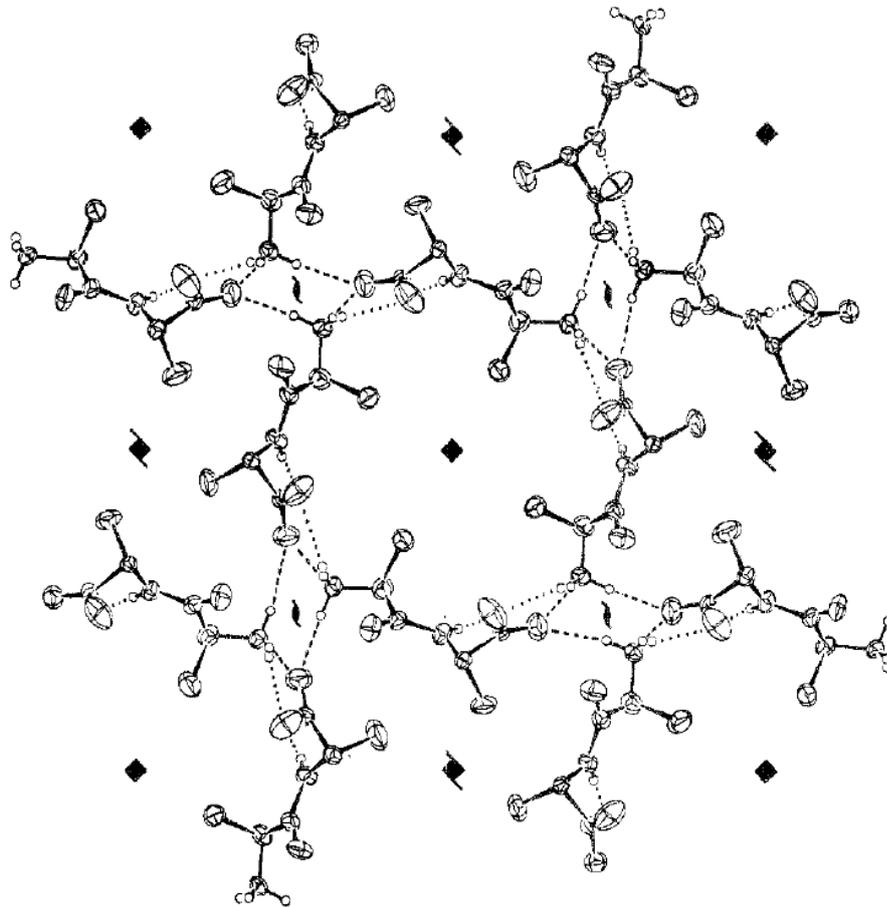
Átomo	$10^4x$	$10^4y$	$10^4z$
N(1)	-1900	2070	4397
N(2)	-104	2770	2159
O(1)	-1259	2719	292
O(2)	711	2396	-3284
O(3)	1452	2580	0
C(1)	-794	1296	4076
C(2)	-1069	2093	4355
C(3)	-824	2568	2044
C(4)	265	3180	91
C(5)	618	3882	1167
C(6)	857	2678	-1175
H(1)	-2055	1925	3112
H(2)	-2083	2524	4452
H(3)	-2073	1783	5601
H(4)	172	2672	3681
H(5)	-902	2322	5939
H(6)	-53	3283	-1211
H(7)	-356	1295	3953
H(8)	-943	1015	5711
H(9)	-1025	1075	2062
H(10)	864	4134	182
H(11)	315	4255	1652
H(12)	1075	3685	2522

Fonte: FLETTERICK R. J.; TSAI, C.; HUGHES, R. E. (1970) <sup>[08]</sup>. Coordenadas fracionárias para a molécula de Ala-Ala.

A temperatura e pressão ambientes o Ala-Ala apresenta uma estrutura tetragonal, pertencendo ao grupo espacial I4 ( $C_4^5$ ), com oito moléculas na célula unitária e parâmetros de

rede  $a = b = 17,985 \pm 0,005 \text{ \AA}$  e  $c = 5,154 \pm 0,003 \text{ \AA}$  [08]. A Figura 10 mostra a célula unitária do cristal de Ala-Ala.

Figura 10 – Célula unitária do Ala-Ala



Fonte: FLETTERICK R. J.; TSAI, C.; HUGHES, R. E. (1970) [08].

O empacotamento molecular do Ala-Ala é dominado por uma simetria de ordem 4. Cada molécula liga-se a seus vizinhos através de um total de 8 ligações de hidrogênio. O átomo de nitrogênio protonado, N(1) na Figura 09b, forma três ligações com oxigênios das carboxilas de três diferentes moléculas. A primeira destas ligações faz parte da composição de um anel em torno do eixo principal de simetria; a segunda une o anel ao grupo equivalente no centro da célula; a terceira ligação conecta este anel com aquele diretamente abaixo através do eixo z. Esse arranjo colunar é adicionalmente estabilizado pela ligação de hidrogênio entre o nitrogênio peptídico e um oxigênio da carboxila da molécula adjacente através do eixo z. As

outras quatro ligações intermoleculares são, obviamente, as complementares formadas pelos dois átomos de oxigênio da carboxila <sup>[08]</sup>.

## 4.2 Vibrações e rotações dos grupos CH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Os íons CH<sub>3</sub> e NH<sub>3</sub> apresentam-se na forma tetraédrica com os átomos H no plano de base e o átomo C ou N no vértice superior. Nesta forma, estes íons pertencem ao grupo pontual C<sub>3v</sub> e seus 12 graus de liberdade estão distribuídos nas representações irreduzíveis do grupo pontual C<sub>3v</sub> como:  $\Gamma = 3A_1(\nu_1, \nu_2, T_Z) + A_2(R_Z) + 8E(\nu_3, \nu_4, T_X, T_Y, R_X, R_Y)$ ; os modos da representação irreduzível A<sub>1</sub> consistem de duas vibrações características do tipo que não deforma o íon (*stretching*) e uma translação na direção Z, o modo A<sub>2</sub> é uma rotação em torno do eixo Z e os modos de simetria E apresentam duas vibrações do tipo que deformam o íon (*bending*), duas translações e duas rotações nas direções X e Y.

O íon CO<sub>2</sub><sup>-</sup> apresenta uma estrutura triatômica angular, pertencendo ao grupo pontual C<sub>2v</sub>. Seus 9 graus de liberdade estão distribuídos nas representações irreduzíveis do grupo pontual como:  $\Gamma = 3A_1(\nu_1, \nu_2, T_Z) + A_2(R_Z) + 2B_1(T_X, R_Y) + 3B_2(\nu_3, T_Y, R_X)$ ; os modos da representação irreduzível A<sub>1</sub> consistem, assim como no caso anterior, de duas vibrações características do tipo que não deforma o íon (*stretching*) e uma translação na direção Z, o modo A<sub>2</sub> é uma rotação em torno do eixo Z, o modo B<sub>1</sub> consiste de uma translação em X e uma rotação em torno do eixo Y, e os modos de simetria B<sub>2</sub> apresentam uma vibração do tipo que deforma o íon (*bending*), uma translação na direção do eixo Y e uma rotação na direção X. Quando este íon é formado, as ligações C=O e C-O são usualmente substituídas por duas ligações carbono-oxigênio que possuem uma constante de força intermediária entre a ligação simples e a dupla. Estas duas oscilações de “ligação e meia” são fortemente acopladas, resultando em um estiramento (*stretch*) assimétrico forte na região em torno de 1600 cm<sup>-1</sup> e um estiramento (*stretch*) simétrico um pouco mais fraco na região em torno de 1400 cm<sup>-1</sup> <sup>[11]</sup>.

As Tabelas 02, 03 e 04 mostram as frequências de vibração para os modos internos dos íons CH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, respectivamente.

Tabela 02 – Frequências do íon CH<sub>3</sub>

Vibração	$\omega(\text{cm}^{-1})$	Identificação
$\nu_1(\text{A}_1)$	2870	<i>Stretching</i>
$\nu_2(\text{A}_1)$	1378	<i>Bending</i>
$\nu_3(\text{E})$	2960	<i>Stretching</i>
$\nu_4(\text{E})$	1463	<i>Bending</i>

Fonte: COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. (1990) <sup>[11]</sup>. Frequências das vibrações do íon CH<sub>3</sub> juntamente com suas identificações.

Tabela 03 – Frequências do íon NH<sub>3</sub>

Vibração	$\omega(\text{cm}^{-1})$	Identificação
$\nu_1(\text{A}_1)$	3336	<i>Stretching</i>
$\nu_2(\text{A}_1)$	932	<i>Bending</i>
$\nu_3(\text{E})$	3444	<i>Stretching</i>
$\nu_4(\text{E})$	1628	<i>Bending</i>

Fonte: HERZBERG, G. (1945) <sup>[18]</sup>. Frequências de infravermelho das vibrações do íon NH<sub>3</sub>, obtidas no vácuo, juntamente com suas identificações.

Tabela 04 – Frequências do íon CO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Vibração	$\omega(\text{cm}^{-1})$	Identificação
$\nu_1(\text{A}_1)$	1310 – 1400	<i>Stretching</i>
$\nu_2(\text{A}_1)$	590 – 700	<i>Bending</i>
$\nu_3(\text{B}_2)$	1560 – 1610	<i>Stretching</i>

Fonte: SHURVELL, H. F. (2002) <sup>[19]</sup>. Frequências das vibrações do íon CO<sub>2</sub><sup>-</sup> juntamente com suas identificações.

### 4.3 Modos normais de vibração do Ala-Ala

O Ala-Ala possui 23 átomos por molécula e 8 moléculas por célula unitária, totalizando 184 átomos por célula unitária. Por pertencer ao grupo espacial I4, a célula unitária equivale a 2 células primitivas, totalizando 4 moléculas e 92 átomos por célula primitiva. Isso resulta em 276 modos normais de vibração previstos, sendo 273 ópticos e 3 acústicos. De acordo com Rousseau <sup>[20]</sup>, para o grupo espacial  $C_4^5$ , os sítios de simetria são do tipo  $\infty[cC_1(8)] + \infty[bC_2(4)] + \infty[aC_4(2)]$ .

Devido às posições dos átomos dentro da célula unitária (Tabela 01), 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.

De acordo com a Figura 09 a molécula do Ala-Ala pode ser considerada como constituída dos seguintes grupos poliatômicos: 2  $CH_3$ , 1  $NH_3$ , 1  $CO_2^-$  e 1  $HCCONHCH$  onde todos os grupos ocupam sítios de simetria  $C_1$ . A tábua de correlação da Tabela 05 mostra as translações, vibrações da rede, rotações e vibrações destes íons correlacionadas com o grupo fator  $C_4$ . Desta análise, os 276 graus de liberdade do Ala-Ala são distribuídos nas representações irredutíveis do grupo fator  $C_4$  como:

$$\Gamma = 69A + 69B + 69E. \quad (01)$$

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

$$\Gamma_{ac} = A + E, \quad (02)$$

$$\Gamma_{rede} = 14A + 15B + 14E, \quad (03)$$

$$\Gamma_{lib} = 15A + 15B + 15E, \quad (04)$$

$$\Gamma_{vib} = 39A + 39B + 39E. \quad (05)$$

Onde os modos de simetria A e E são ativos tanto no Raman como no Infravermelho e os modos de simetria B são ativos somente no Raman. Foram usadas, na elaboração da Tabela 05 as equações:

$$\chi(T) = \pm 1 + 2\cos(\varphi_g), \quad (06)$$

$$\chi(n_i) = \omega_g \chi(T), \quad (07)$$

$$\chi(T') = (\omega_g(S) - 1)\chi(T), \quad (08)$$

$$\chi(R') = \omega_g(S - P)(1 \pm 2\cos(\varphi_g)). \quad (09)$$

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.

As Tabelas 06, 07 e 08 mostram as cartas de correlações para os íons  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2^-$  ocupando sítios de simetria  $C_1$  na estrutura tetragonal. A correlação efetiva é feita considerando quatro moléculas na célula primitiva do cristal.

Os tensores de polarizabilidade eletrônica referentes às representações irredutíveis do grupo fator  $C_4$  são <sup>[21]</sup>:

$$A(Z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} c & d & 0 \\ d & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

$$E(X) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{pmatrix} \quad E(Y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -f \\ 0 & 0 & e \\ -f & e & 0 \end{pmatrix}.$$

Tabela 05 – Tábua de Correlação do grupo  $C_4$ 

$C_4$	E	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	T	$n_i$	$T'$	$R'$	$n_i'$	IR	Raman
A	1	1	1	1	1	69	14	15	39	$T_z; R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	0	69	15	15	39	0	$x^2 - y^2, z^2$
E	2	0	-2	0	2	138	28	30	78	$T_x, T_y; R_x, R_y$	xz, yz
$\varphi_g$	0°	90°	180°	270°	$\varphi_g = \text{ângulo de rotação}$						
$\omega_g$	92	0	0	0	$\omega_g = \text{número de átomos na célula primitiva}$					$\Gamma_{\text{vib}} = 69A + 69B + 69E$	
$\omega_g(S)$	20	0	0	0	$\omega_g(S) = \text{número de grupos de átomos}$					$\Gamma_{\text{ac}} = A + E$	
$\omega_g(S - P)$	20	0	0	0	$\omega_g(S - P) = \text{número de grupos de átomos poliatômicos}$					$\Gamma_{\text{rede}} = 14A + 15B + 14E$	
$\chi(T)$	3	1	-1	1	$\chi(T) = \text{caráter de modos de translação}$					$\Gamma_{\text{lib}} = 15A + 15B + 15E$	
$\chi(n_i)$	276	0	0	0	$\chi(n_i) = \text{caráter de } \Gamma \text{ total}$					$\Gamma_{\text{int}} = 39A + 39B + 39E$	
$\chi(T')$	57	-1	1	-1	$\chi(T') = \text{caráter de modos da rede}$						
$\chi(R')$	60	0	0	0	$\chi(R') = \text{caráter de modos libracionais}$						

Fonte: WILSON, E. B. Jr.; DECIUS J. C.; CROSS P. C. (1955) <sup>[22]</sup>.

Tabela 06 – Tabela de correlação do íon  $\text{CH}_3$ 

Simetria do íon $\text{CH}_3$ livre	Simetria local do íon $\text{CH}_3$	Simetria do grupo fator
$2 C_{3v}$	$4 C_1$	$C_4$

Fonte: FATELEY, W. G. *et al.* (1972) <sup>[23]</sup>.

Tabela 07 – Tabela de correlação do íon  $\text{NH}_3$ 

Simetria do íon $\text{NH}_3$ livre	Simetria local do íon $\text{NH}_3$	Simetria do grupo fator
$C_{3v}$	$4 C_1$	$C_4$

Fonte: FATELEY, W. G. *et al.* (1972) <sup>[23]</sup>.

Tabela 08 – Tabela de correlação do íon  $\text{CO}_2^-$ 

Simetria do íon $\text{CO}_2^-$ livre	Simetria local do íon $\text{CO}_2^-$	Simetria do grupo fator
$C_{2v}$	$4 C_1$	$C_4$

Fonte: FATELEY, W. G. *et al.* (1972) <sup>[23]</sup>.

## 4.4 Espectros Raman e infravermelho do Ala-Ala à temperatura ambiente

O dipeptídeo Ala-Ala, assim como outros dipeptídeos, é importante por estar em várias cadeias proteicas participando do nosso metabolismo biológico. Devido ao interesse metabólico tem recebido atenção especial de pesquisadores da área farmacológica. Vários pesquisadores estudaram os espectros de infravermelho e Raman destes peptídeos com o objetivo de identificar as vibrações do material. Esses estudos foram considerados aqui na classificação dos modos obtidos à temperatura ambiente. Para a classificação dos modos foram utilizados espectros de Raman e infravermelho do Ala-Ala à temperatura ambiente e foram tomadas como base as classificações obtidas do livro de Colthup <sup>[11]</sup> e do artigo de Shurvell <sup>[19]</sup>, além dos artigos tratando de aminoácidos e peptídeos.

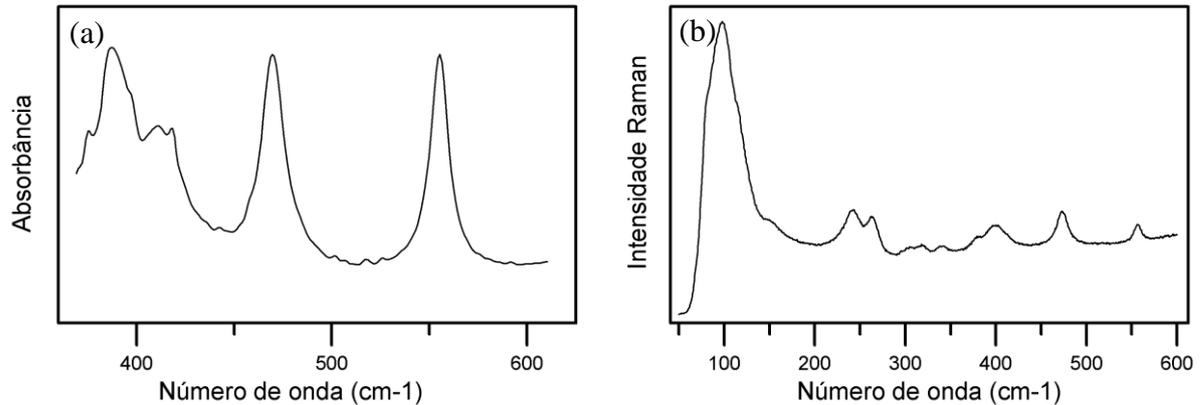
Foram realizadas medidas de infravermelho à temperatura ambiente na região espectral de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e medidas Raman na região espectral de 60 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Estes resultados serão discutidos a seguir e ao final será apresentada a Tabela 09, de classificação tentativa dos modos.

### 4.4.1 Região espectral de 60 a 600 $\text{cm}^{-1}$

Os espectros Raman e infravermelho da região espectral de 60 a 600  $\text{cm}^{-1}$  são apresentados na Figura 11. Note que o espectro de infravermelho representa uma região menor, pois as medidas de infravermelho iniciam em 400  $\text{cm}^{-1}$ .

A banda larga que se encontra nas mais baixas frequências do espectro Raman é composta pelos modos de rede do cristal de Ala-Ala. Estes são modos importantes, pois mudanças nesta região do espectro são fortes indicativos de mudanças estruturais da amostra. O primeiro modo interno identificado é aquele devido à torção do  $\text{CO}_2$ , em 153  $\text{cm}^{-1}$ . Este modo, que no espectro da alanina se encontra em torno de 190  $\text{cm}^{-1}$  <sup>[24], [25]</sup>, no espectro do Ala-Ala se apresenta bastante deslocado. Isto deve às diferenças entre as ligações intermoleculares da carboxila do Ala-Ala e da alanina, de modo que as ligações de ponte de hidrogênio se dão de maneiras diferentes.

Figura 11 – Espectros da região de 60 a 600  $\text{cm}^{-1}$



Fonte: ARRUDA, L. M. Espectros de infravermelho (a) e Raman (b) da região espectral de 60 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Após este se tem, em 242  $\text{cm}^{-1}$ , um modo atribuído à torção do  $\text{CH}_3$ . Este modo é encontrado na alanina em 219  $\text{cm}^{-1}$  [24] e no Ala-Ala em 249  $\text{cm}^{-1}$  [26]. De acordo com Shurvell [19], essa banda se encontra normalmente entre 220 e 270  $\text{cm}^{-1}$ , portanto esta variação nos comprimentos de onda é normal.

Os modos encontrados em seguida, até cerca de 400  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídos a deformações do esqueleto da molécula nos trabalhos sobre a alanina [24], [25], [27]. Esta atribuição de modos foi seguida neste trabalho. As exceções foram os modos de frequência, no espectro Raman, de 340 e 380  $\text{cm}^{-1}$ . O primeiro atribuído à torção do  $\text{CH}_3$  e o segundo à deformação ( $\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ) no centro da molécula, de acordo com Shurvell [19].

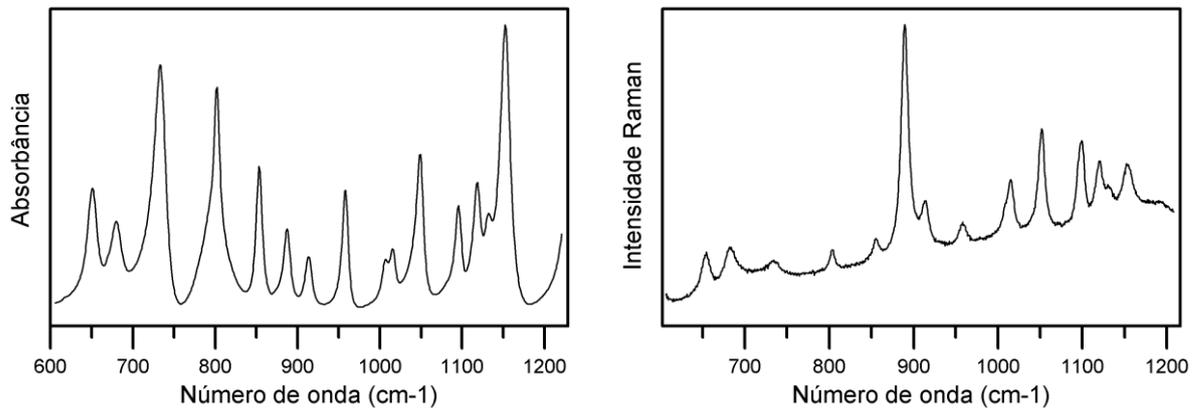
A torção do  $\text{NH}_3^+$ , atribuída ao modo 473  $\text{cm}^{-1}$  (Raman) e 469  $\text{cm}^{-1}$  (infravermelho), está de acordo com as atribuições dadas para aminoácidos, em particular para a alanina, onde esse modo se encontra na região de 470 a 490  $\text{cm}^{-1}$  [24], [25], [27].

O último modo expressivo encontrado nesta região é aquele que se encontra por volta de 555  $\text{cm}^{-1}$ . A esse modo foi atribuída, de acordo com Shurvell [19], uma deformação ( $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ ) no centro da molécula. Deve-se lembrar, entretanto, que, ainda de acordo com Shurvell, nessa faixa de frequência é comum encontrar-se modos devido ao *rocking* do  $\text{CO}_2^-$  em aminoácidos ou à deformação fora do plano do  $\text{C}=\text{O}$  de amidas. Estas vibrações foram neste trabalho atribuídas a modos de menor intensidade ocorridos a frequências mais baixas.

#### 4.4.2 Região espectral de 600 a 1200 $\text{cm}^{-1}$

Na Figura 12 são apresentados os espectros obtidos nas medidas de infravermelho e Raman para a região de frequências que variam de 600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 12 – Espectros da região de 600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$



Fonte: ARRUDA, L. M. Espectros de infravermelho (a) e Raman (b) da região espectral de 600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

O primeiro modo dessa região, de frequência 654  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman e 650  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho é identificado como a deformação do  $\text{CO}_2^-$ , seguindo os trabalhos referentes à alanina [24], [25]. Estas mesmas referências sugerem que o modo encontrado por volta 800  $\text{cm}^{-1}$  é devido ao *wagging* do  $\text{CO}_2^-$ . Os modos encontrados em 682  $\text{cm}^{-1}$  e 734  $\text{cm}^{-1}$  (Raman) são atribuídos a deformações fora do plano do N-H e do C=O [06], [28], [29].

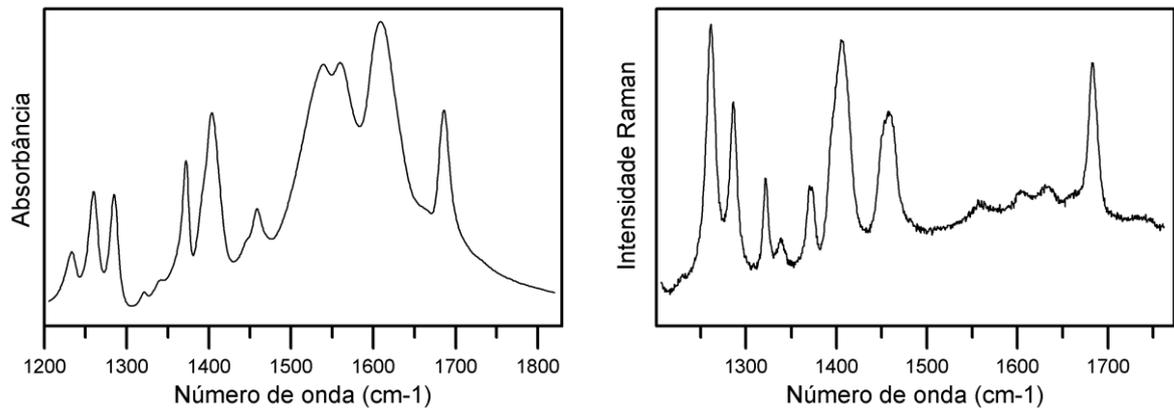
A região de 850 a 1050  $\text{cm}^{-1}$  é uma onde não há grande consenso na classificação dos modos encontrados na literatura. O modo encontrado por volta de 850  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído tanto ao *rocking* do  $\text{CH}_3$  [24] quanto ao estiramento (C- $\text{CH}_3$ ) [25]. O modo próximo a 890  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento (C- $\text{CH}_3$ ) [26] e ao estiramento (C- $\text{NH}_3^+$ ) [28]. O modo de 914  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento (C-CO) [26] e ao estiramento (C- $\text{CO}_2^-$ ) [25]. Os dois modos seguintes são atribuídos ao *wagging* do  $\text{NH}_3^+$  [26], [28]. Logo em seguida, em 1014  $\text{cm}^{-1}$ , tem-se um modo devido ao estiramento (CCC) [27] e ao *rocking* do  $\text{CH}_3$  [25]. Em 1051  $\text{cm}^{-1}$  tem-se um modo atribuído ao estiramento (C- $\text{CH}_3$ ) e à deformação do  $\text{CH}_3$  [26].

Um modo importante desta região é aquele que se encontra em 1100  $\text{cm}^{-1}$ , no espectro Raman. Este modo é atribuído ao *wagging* do  $\text{CH}_3$  [26], [28].

#### 4.4.3 Região espectral de 1200 a 1800 $\text{cm}^{-1}$

Na Figura 13 são apresentados os espectros obtidos nas medidas de infravermelho e Raman para a região de frequências que variam de 1200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 13 – Espectros da região de 1200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$



Fonte: ARRUDA L. M. Espectros de infravermelho (a) e Raman (b) da região espectral de 1200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

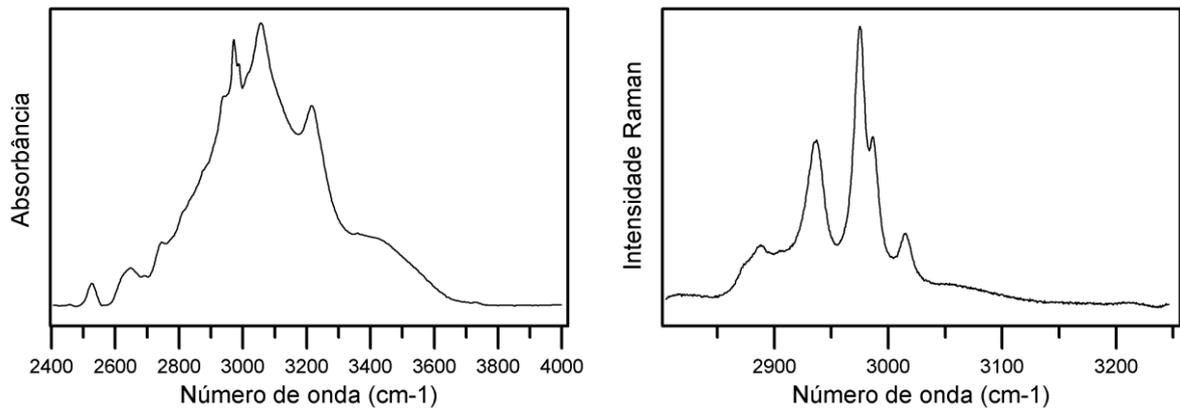
Esta região é dominada por vibrações do tipo *bending* do  $\text{CH}_3$  e do  $\text{NH}_3^+$ . O primeiro modo desta região, situado em 1234  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho, de acordo com os trabalhos sobre a alanina [24], [25], [27], é devido ao *rocking* do  $\text{NH}_3^+$ . Seguem-se os modos 1260 e 1285  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídos à deformação (C-H) [25], [26], [27], [28] e o modo 1321  $\text{cm}^{-1}$ , atribuído à deformação (N-H) [28]. Os dois modos seguintes são atribuídos novamente a deformações do  $\text{CH}_3$  [06], [27] e o seguinte a uma deformação do  $\text{NH}_3^+$  [28]. Em 1446 e 1460  $\text{cm}^{-1}$ , encontram-se dois modos atribuídos à deformações assimétricas do  $\text{CH}_3$  [25], seguidos de dois modos associados a deformações simétricas do  $\text{NH}_3^+$  [25], [27].

Ao final desta região encontram-se modos associados a vibrações de estiramento envolvendo oxigênio, tanto o estiramento do  $\text{CO}_2^-$  como os estiramentos dos C=O do interior da molécula [06], [24], [25], [26], [27], [28].

#### 4.4.4 Região espectral de 2400 a 4000 $\text{cm}^{-1}$

São apresentados na Figura 14 os espectros obtidos nas medidas de infravermelho e Raman para a última região analisada.

Figura 14 – Espectros da região de 2400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$



Fonte: ARRUDA, L. M. Espectros de infravermelho (a) e Raman (b) da região espectral de 2400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

A última região analisada é composta pelas regiões de estiramento do  $\text{CH}_3$  e do  $\text{NH}_3^+$ . Todos os modos desta região foram identificados como estiramentos do  $\text{CH}_3$ , do  $\text{NH}_3^+$ , do  $\text{CH}$  e do  $\text{NH}$ . A classificação desta região da mesma maneira que nas regiões anteriores, foi feita com o auxílio do livro de Colthup<sup>[11]</sup> e artigos<sup>[06], [19], [24], [29]</sup>. A análise destes espectros conclui os estudos espectroscópicos à temperatura ambiente.

## 4.5 Conclusão

Serão apresentadas, neste capítulo, as propriedades estruturais do Ala-Ala e, com base nestas informações, realizar-se-á o estudo da teoria de grupos e das propriedades vibracionais. Apresentou-se também os modos vibracionais dos íons  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ , que seriam usados para ajudar na classificação dos modos realizada em seguida.

Serão discutidos então, na seção 4.4, os espectros obtidos em infravermelho e Raman para o Ala-Ala à temperatura ambiente. A classificação dos modos, realizada com o auxílio de diversos artigos que tratam de aminoácidos e peptídeos, além de textos de

espectroscopia de infravermelho e Raman. A classificação realizada concorda muito bem com os modos apresentados nas Tabelas 06, 07 e 08, das vibrações dos íons  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ , do Ala-Ala. Será apresentada na Tabela 09 a classificação tentativa dos modos obtidos à temperatura ambiente para o Ala-Ala.

Tabela 09 – Classificação tentativa dos modos do Ala-Ala

Número de onda		Classificação
Raman	IR	
81		Modo de rede
98		Modo de rede
113		Modo de rede
153		$\tau(\text{CO}_2^-)$
242		$\tau(\text{CH}_3)$
263		$\delta(\text{NCC})$
304		$\delta(\text{CCC})$
320		$\delta(\text{CCC})$
340		$\tau(\text{CH}_3)$
380	376	$\delta(\text{C}-\text{C}=\text{O})$
	387	$\delta(\text{CNC})$
401	396	$\delta(\text{NCC})$
	410	
	418	
	444	
	458	
473	469	$\tau(\text{NH}_3^+)$
	501	
	507	
	518	$\rho(\text{CO}_2^-)$
	527	$\delta_f(\text{NH})$

Continuação da Tabela 09

---

557	555	$\delta(\text{N-C=O})$
654	650	$\delta(\text{CO}_2^-)$
682	680	$\delta_f(\text{NH})/\delta_f(\text{C=O})$
734	732	$\delta_f(\text{C=O})$
804	802	$\omega(\text{CO}_2^-)$
856	853	$\rho(\text{CH}_3)/\nu(\text{C-CH}_3)$
889	887	$\nu(\text{C-CH}_3)/\nu(\text{C-NH}_3^+)$
914	913	$\nu(\text{C-CO})/\nu(\text{C-CO}_2^-)$
958	958	$\omega(\text{NH}_3^+)$
1010	1006	$\omega(\text{NH}_3^+)$
1014	1016	$\nu_s(\text{CCC})/\rho(\text{CH}_3)$
1051	1048	$\nu(\text{C-CH}_3)/\delta(\text{CH}_3)$
1096	1096	$\omega(\text{NH})$
1100		$\omega(\text{CH}_3)$
1121	1119	$\delta(\text{C-NH}_3^+)$
1131	1133	$\nu(\text{C-NH}_3^+)$
1153	1153	$\nu(\text{C(O)-NH})$
1229	1234	$\rho(\text{NH}_3^+)$
1261	1260	$\delta(\text{C-H})$
1287	1285	$\delta(\text{C-H})$
1322	1321	$\delta(\text{N-H})$
1339	1341	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1370		$\delta(\text{CH}_3)$
1373	1372	$\delta(\text{NH}_3^+)$
1395	1393	$\delta_p(\text{OH})$
1407	1404	$\nu_s(\text{CO}_2^-)/\nu(\text{CH}_3)$
1453	1446	$\delta_a(\text{CH}_3)$
1458	1460	$\delta_a(\text{CH}_3)$
	1522	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$
	1540	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$
1557	1561	$\delta_p(\text{N-H})$
1605	1609	$\nu(\text{CO}_2^-)$

Continuação da Tabela 09

---

1635		$\nu(\text{C=O})/\delta(\text{NH}_3^+)$
	1666	$\nu(\text{C=O})/\delta(\text{NH}_3^+)$
1682	1686	$\nu(\text{C=O})$
	2461	
	2529	
	2643	$\nu(\text{OH})$
	2694	
	2742	
	2815	$\nu(\text{CH})$
2873	2875	$\nu(\text{CH})$
2888		$\nu(\text{CH})$
2907		$\nu(\text{CH}_3)$
2936	2936	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2975	2971	$\nu_a(\text{CH}_3)$
2986	2987	$\nu(\text{CH}_3)$
3015	3016	$\nu(\text{NH}_3^+)$
3062	3055	$\nu(\text{NH}_3^+)$
	3124	$\nu(\text{NH})$
3207	3213	$\nu(\text{NH})$
	3366	$\nu_s(\text{NH}_3^+)$
	3430	$\nu_a(\text{NH}_3^+)$

---

Fonte: ARRUDA, L. M. Classificação tentativa dos modos do Ala-Ala à temperatura ambiente.  $\nu$  (estiramento),  $\nu_s$  (estiramento simétrico),  $\nu_a$  (estiramento assimétrico),  $\delta$  (deformação),  $\delta_s$  (deformação simétrica),  $\delta_a$  (deformação assimétrica),  $\delta_p$  (deformação no plano),  $\delta_f$  (deformação fora do plano),  $\rho$  (*rocking*),  $\omega$  (*wagging*),  $\tau$  (torção).

## 5 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DO ALA-ALA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Neste capítulo será feita uma análise detalhada dos espectros de infravermelho e Raman do Ala-Ala policristalino em função da temperatura. Para os espectros de infravermelho o intervalo de temperatura estudado foi de 83 K a 293 K, enquanto que, para os espectros Raman a temperatura variou entre 20 K e 300 K. O número de modos normais de vibração no Ala-Ala na temperatura de 80 K é consistente com o número de modos normais na estrutura tetragonal do grupo fator  $C_4$  como observado na temperatura de 300 K, tanto para os espectros de infravermelho como para os espectros Raman, como discutido no Capítulo 4. Porém, o número de modos normais de vibração aumenta drasticamente para temperaturas menores do que 60 K, como observados para as medidas Raman.

As medidas no Ala-Ala foram realizadas em pó que é constituído de microcristais, portanto os espectros IR e Raman são despolarizados. Todos os átomos do Ala-Ala ocupam sítios locais de simetria  $C_1$  na estrutura tetragonal pertencente ao grupo fator  $C_4$ . A teoria de grupos prevê  $68A + 69B + 68E$  modos óticos ativos no Raman e  $68A + 68E$  modos óticos ativos no IR (Capítulo 4). Como os espectros são despolarizados e todos os átomos ocupam sítios locais de simetria  $C_1$ , o número máximo de modos que podem ser observados é da ordem de 69 modos. Se um pó de um material, que não exhibe uma transição de fase estrutural, é estudado por métodos espectroscópicos (IR ou Raman) em função da temperatura, não se deve observar mudanças qualitativas drásticas nos espectros, isto é, não se deve observar um aumento drástico no número de modos IR ou Raman. Em geral, observam-se mudanças quantitativas das frequências e larguras de linhas dos modos estudados com a variação da temperatura que são efeitos termodinâmicos.

Assim, este aumento drástico de modos normais de vibração para temperaturas abaixo de 60 K é uma evidência de que o cristal de Ala-Ala exibe uma transição de fase estrutural passando da estrutura tetragonal com grupo fator  $C_4$  para uma estrutura monoclinica com grupo fator  $C_2$ , mas mantendo o mesmo número de moléculas na célula primitiva, ou seja, quatro moléculas por célula primitiva.

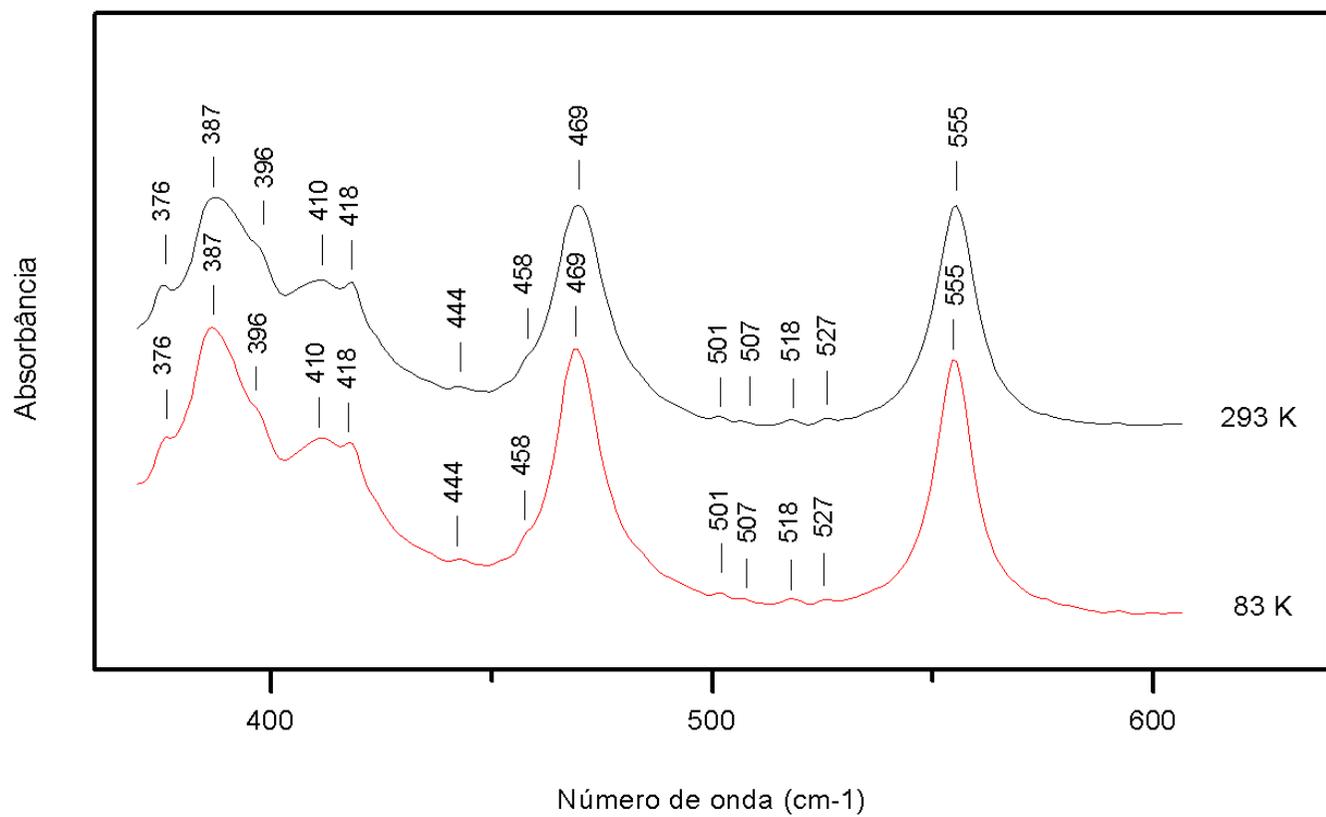
## 5.1 Resultados e discussão

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas medidas de espectroscopia de infravermelho (seção 5.1.1) e Raman (seção 5.1.2) realizadas durante este trabalho.

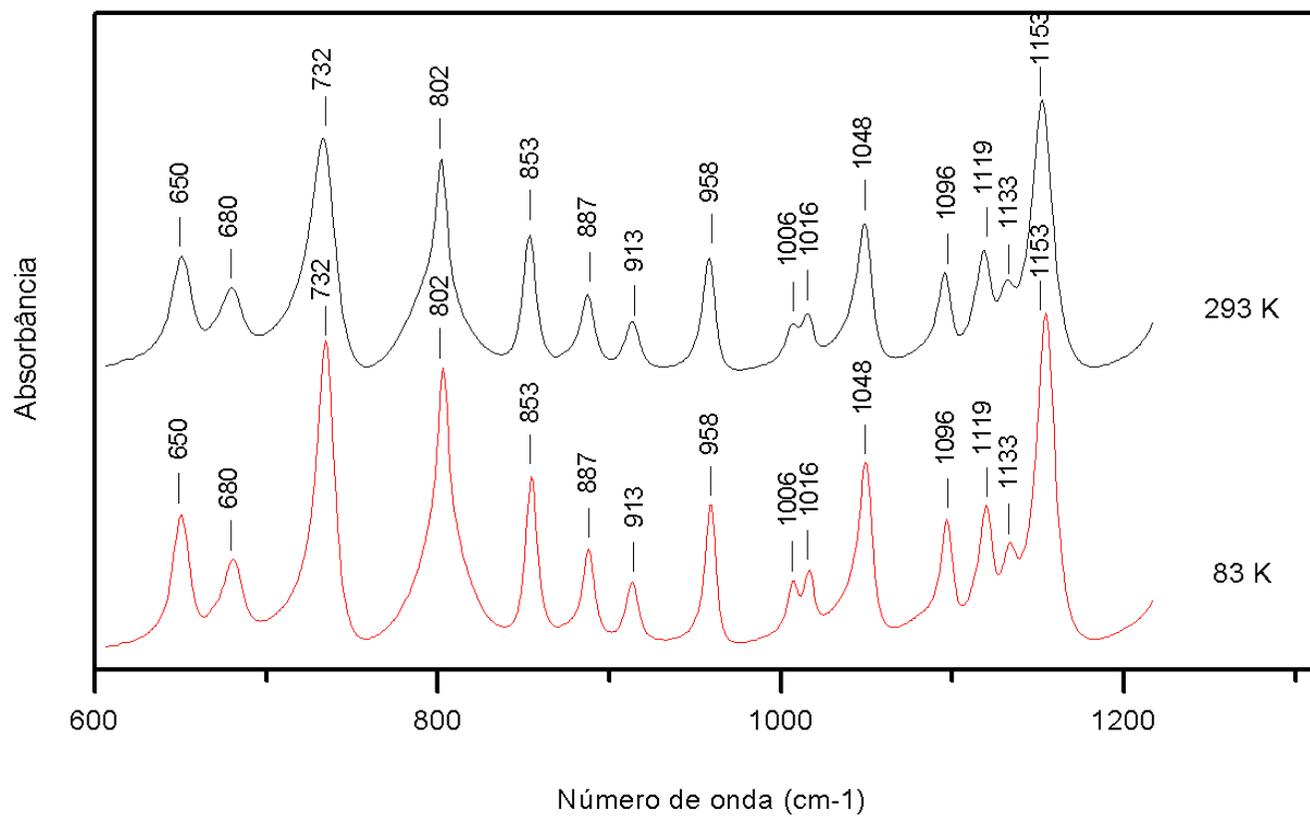
### 5.1.1 Medidas de espectroscopia de infravermelho em função da temperatura

As figuras 15 a 18 apresentam os espectros infravermelho do Ala-Ala policristalino para as temperaturas de 83 K e 293 K. As medidas foram realizadas em Ala-Ala policristalino. Como se pode observar nestas figuras, não existem mudanças qualitativas significantes. Ocorre uma melhor resolução entre os modos  $1006\text{ cm}^{-1}$  e  $1016\text{ cm}^{-1}$  e uma melhor definição dos modos  $1522\text{ cm}^{-1}$  e do modo  $1666\text{ cm}^{-1}$ . Na última região os modos não podem ser bem definidos no IR por se tratar de uma região com muitos sobretons e combinações. Dois modos parecem surgir nesta região, mas são mudanças devidas a efeitos de temperatura que fazem com que estes fiquem mais evidentes.

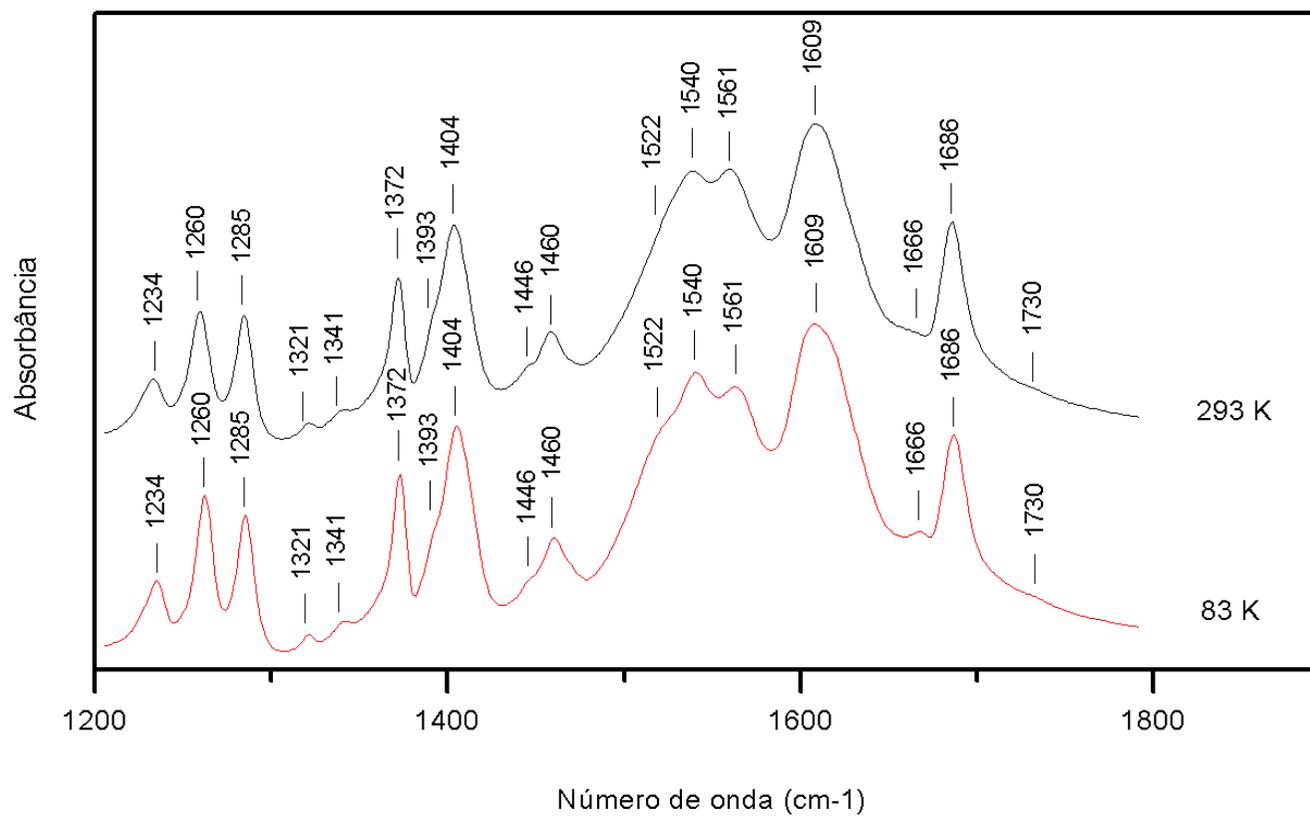
Foram observados um total de 63 modos óticos ativos no IR no intervalo de frequência estudado, na temperatura de 83 K. Todos estes modos também estão presentes nos espectros IR à temperatura de 300 K, à exceção daqueles da última região analisada. Isto mostra que o cristal de Ala-Ala é estável na temperatura de 83 K, isto é, o cristal de Ala-Ala mantém sua estrutura tetragonal com grupo fator  $C_4$  com quatro moléculas na célula primitiva. A identificação da maioria dos modos internos devido aos íons  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$  ocupando sítios locais de simetria  $C_1$  na estrutura tetragonal com grupo fator  $C_4$ , é apresentada na Tabela 09 e discutida no Capítulo 4.

Figura 15 – Espectros de infravermelho da região de 400 a 600  $\text{cm}^{-1}$ 

Fonte: ARRUDA, L. M. Espectros de infravermelho da região de 400 a 600  $\text{cm}^{-1}$  com indicação dos modos e respectivos números de onda.

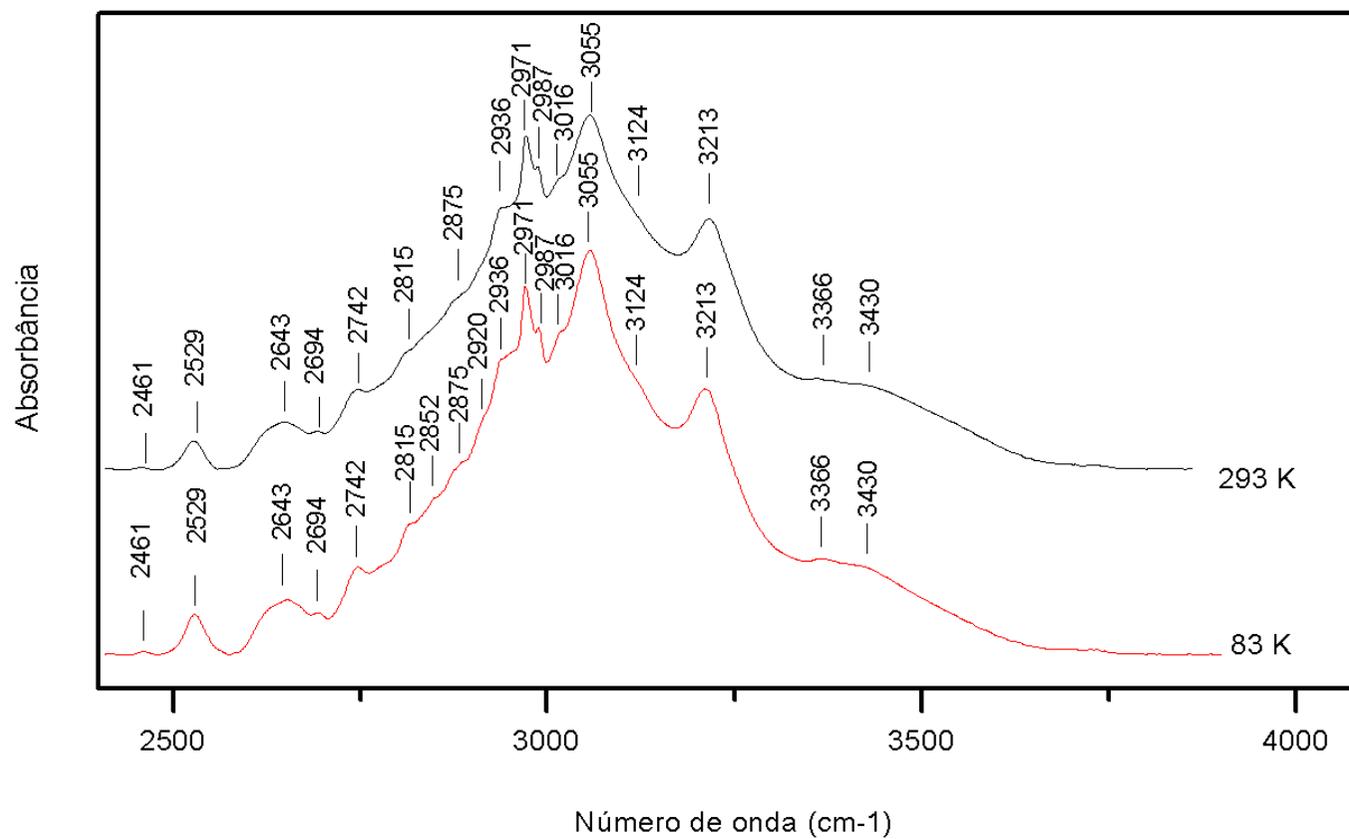
Figura 16 – Espectros de infravermelho da região de 600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ 

Fonte: ARRUDA, L. M. Espectros de infravermelho da região de 600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  com indicação dos modos e respectivos números de onda.

Figura 17 – Espectros de infravermelho da região de 1200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ 

Fonte: ARRUDA, L. M. Espectros de infravermelho da região de 1200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  com indicação dos modos e respectivos números de onda.

Figura 18 – Espectros de infravermelho da região de 2400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$



Fonte: ARRUDA, L. M. Espectros de infravermelho da região de 2400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com indicação dos modos e respectivos números de onda.

### 5.1.2 Medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura

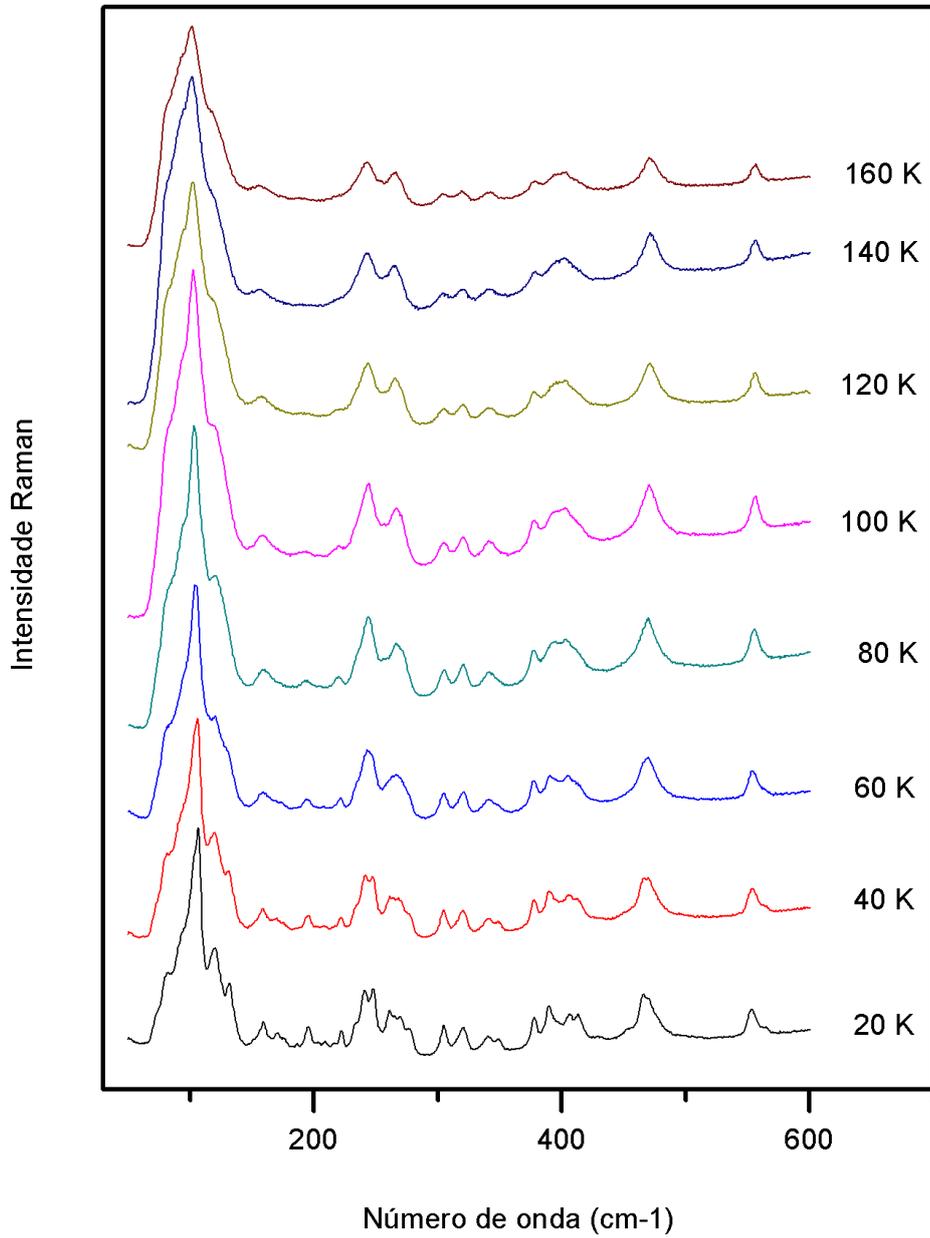
As medidas Raman foram realizadas no Ala-Ala policristalino em função da temperatura de 20 K a 300 K em intervalos regulares de 20 K. As figuras 19 a 22 mostram a evolução dos espectros Raman com a temperatura de 20 K a 160 K em intervalos de 20 K. Como pode ser observado nessas figuras, os espectros Raman não apresentam mudanças qualitativas relevantes para temperaturas entre 160 K e 80 K com exceção do aparecimento de um ombro em  $2990\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento do  $\text{CH}_3$ , como mostrado na Figura 22. O que é observado, em geral, são mudanças quantitativas nas frequências e largura das linhas dos modos óticos devido ao efeito da temperatura quando se varia a temperatura da amostra num intervalo de 80 K.

Entre 80 K e 20K, além das mudanças quantitativas esperadas para uma variação de temperatura de 60 K, como uma melhor resolução dos modos óticos da rede (modos externos) devido à diminuição das larguras de linhas destes modos inerentes a variações de temperaturas, observa-se também mudanças qualitativas graduais mais relevantes nos espectros das Figuras 19 a 22 entre  $50\text{ cm}^{-1}$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , que são regiões dos modos da rede e modos torcionais dos grupos iônicos moleculares  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ .

Os espectros Raman da Figura 21, para frequências entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$ , região predominantemente dos modos internos dos grupos moleculares  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ , não apresentam mudanças qualitativas relevantes com exceção do dobramento do modo *rock* ( $\text{NH}_3$ ) de  $1230\text{ cm}^{-1}$  nos modos de  $1229\text{ cm}^{-1}$  e  $1235\text{ cm}^{-1}$  e o aparecimento do modo em  $1301\text{ cm}^{-1}$  para temperaturas abaixo de 80 K.

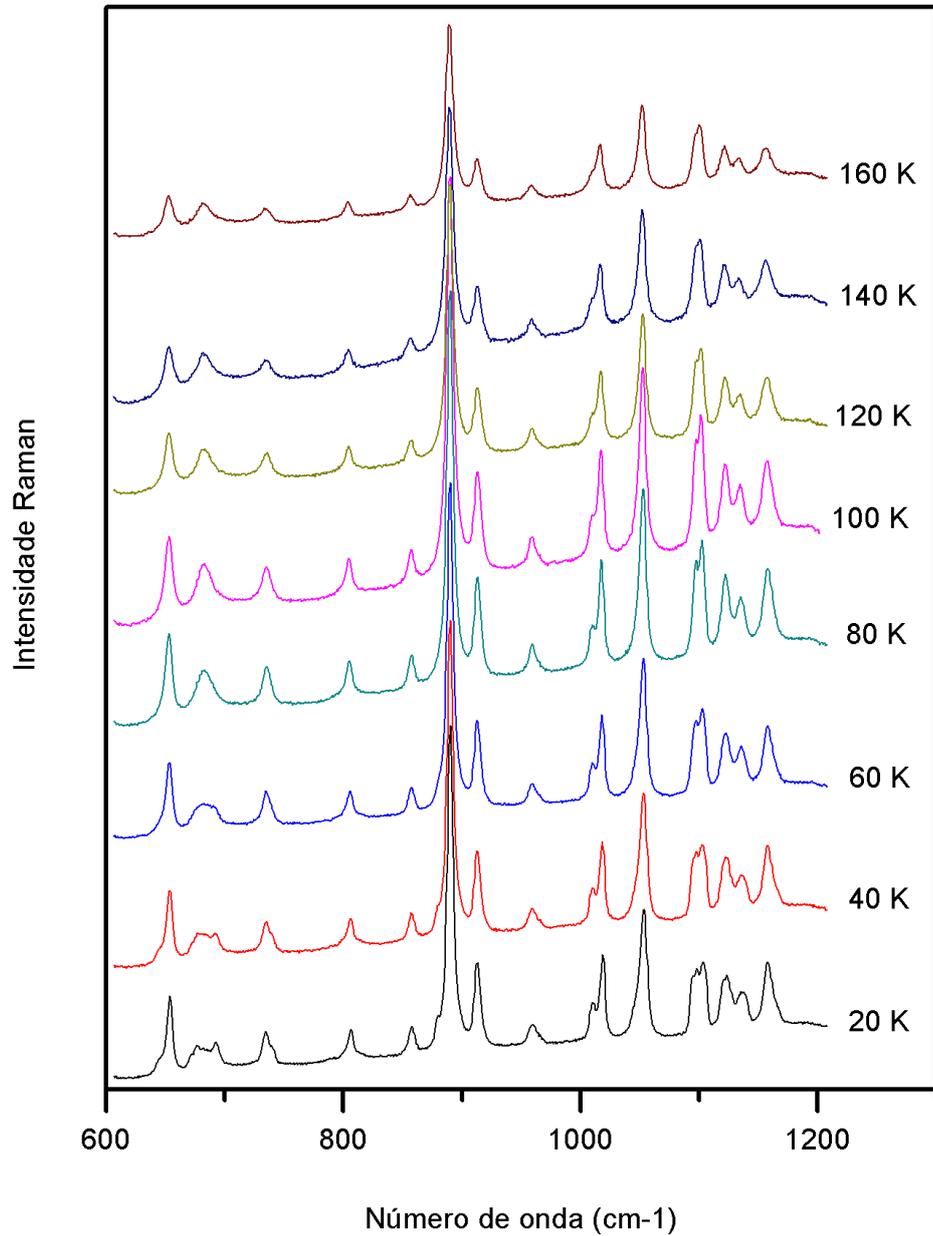
Na região de alta frequência entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$ , devido aos estiramentos dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{NH}_3$  (Figura 22), observa-se somente o aparecimento de mais um modo devido ao estiramento  $\text{CH}_3$ , em  $2990\text{ cm}^{-1}$  para temperaturas abaixo de 80 K.

Figura 19 – Espectros Raman da região de 60 a 600  $\text{cm}^{-1}$  para a faixa de temperatura de 20 K a 160 K



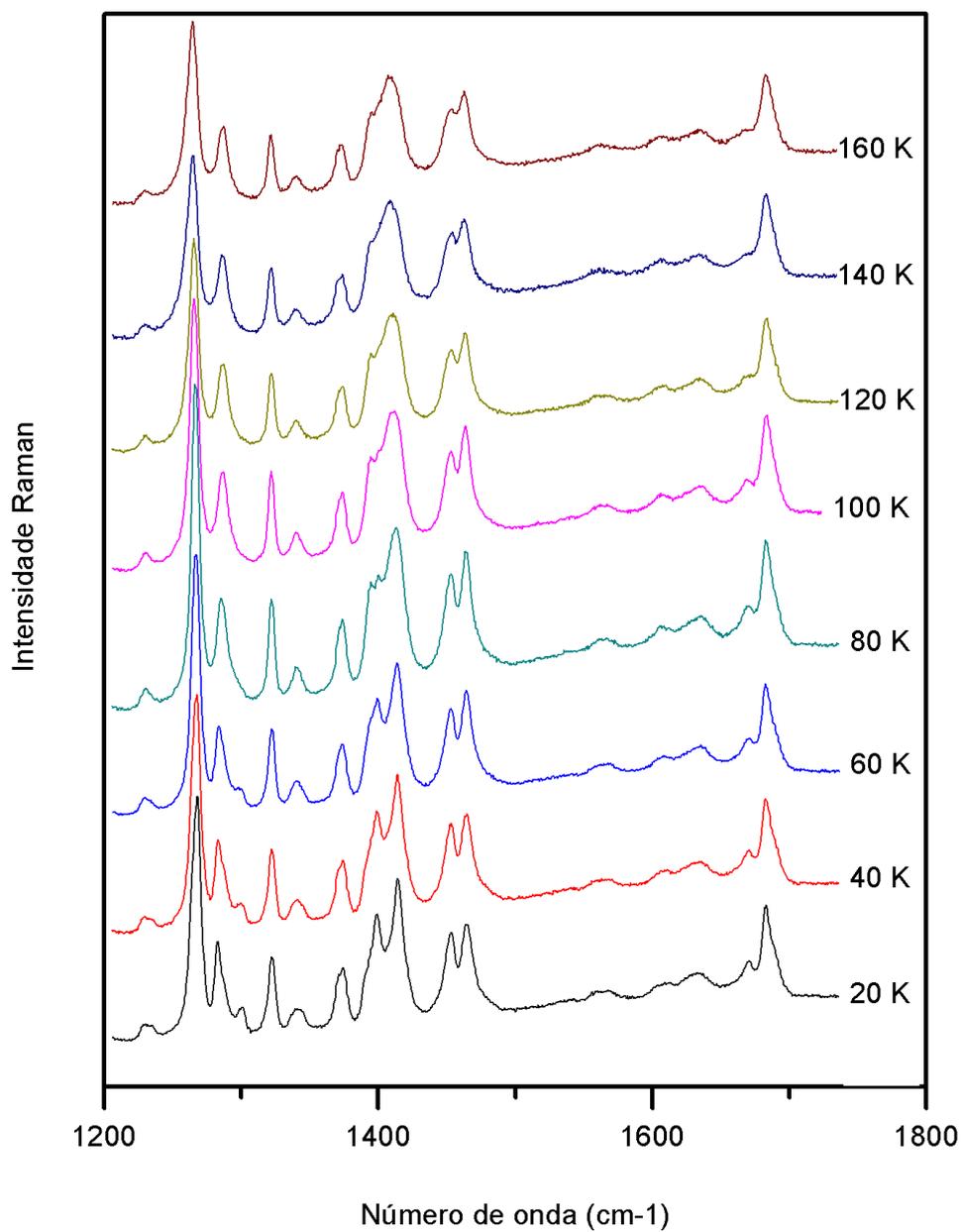
Fonte: ARRUDA, L. M. Espectros Raman da região de 60 a 600  $\text{cm}^{-1}$  para a faixa de temperatura de 20 K a 160 K em intervalos de 20 K.

Figura 20 – Espectros Raman da região de 600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  para a faixa de temperatura de 20 K a 160 K



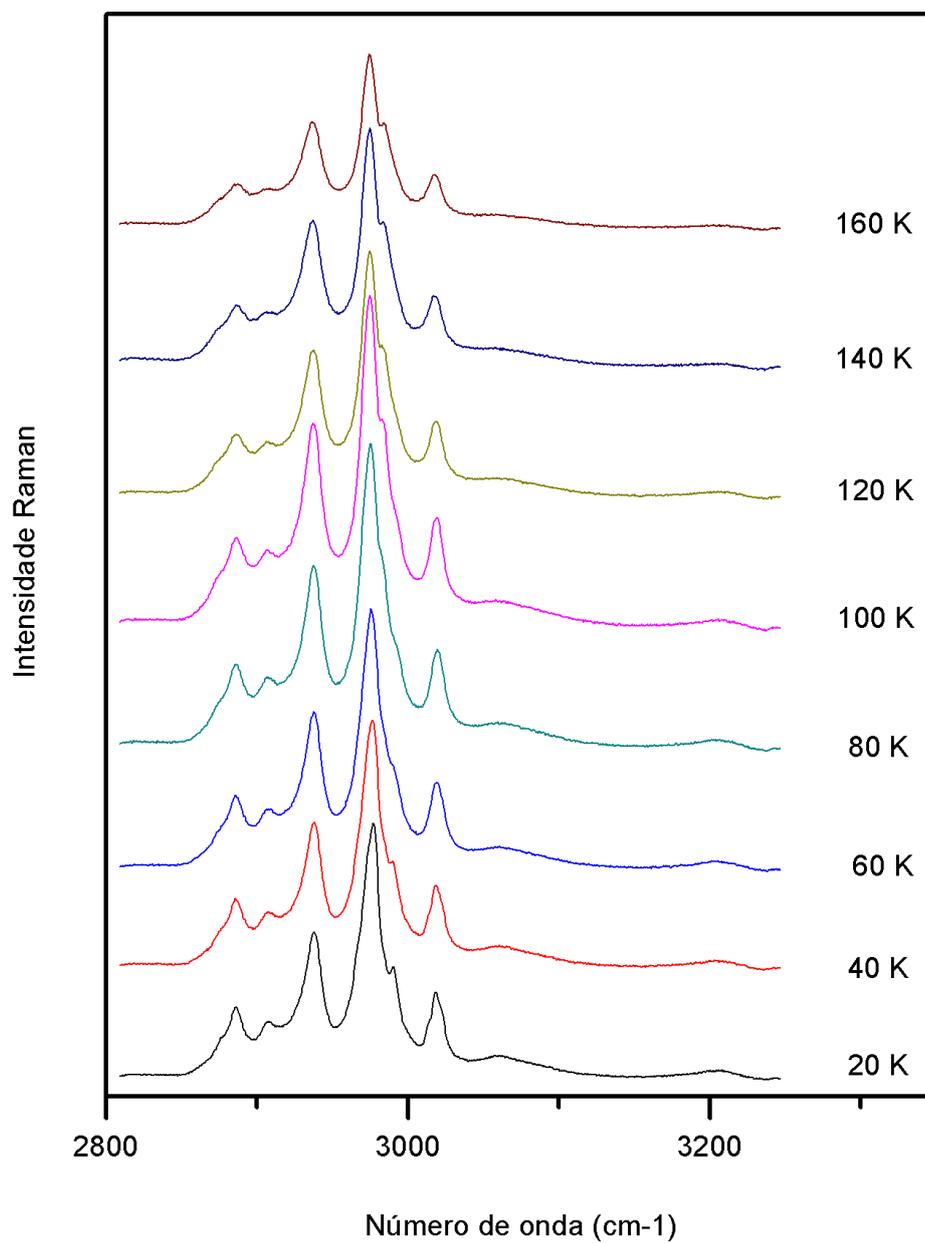
Fonte: ARRUDA, L. M. Espectros Raman da região de 600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  para a faixa de temperatura de 20 K a 160 K em intervalos de 20 K.

Figura 21 – Espectros Raman da região de 1200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  para a faixa de temperatura de 20 K a 160 K



Fonte: ARRUDA, L. M. Espectros Raman da região de 1200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  para a faixa de temperatura 20 K a 160 K em intervalos de 20 K.

Figura 22 – Espectros Raman da região de 2800 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  para a faixa de temperatura de 20 K a 160 K



Fonte: ARRUDA, L. M. Espectros Raman da região de 2800 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  para a faixa de temperatura de 20 K a 160 K em intervalos de 20 K.

Estas mudanças aparecem mais detalhadas nas figuras 23 a 26, onde são apresentados os espectros Raman do Ala-Ala policristalino nas temperaturas de 300 K, 80 K e 20 K para toda a região de frequência estudada. A Figura 23 é a mesma Figura 19 expandida para as temperaturas de 300 K, 80 K e 20 K. Como pode ser observado, não existem mudanças qualitativas relevantes entre as temperaturas de 300 K e 80 K, como observado também nos espectros de infravermelho. Na temperatura de 20 K, se observa o aparecimento dos modos da rede em  $132\text{ cm}^{-1}$ ,  $170\text{ cm}^{-1}$ ,  $176\text{ cm}^{-1}$ ,  $186\text{ cm}^{-1}$ ,  $195\text{ cm}^{-1}$ ,  $209\text{ cm}^{-1}$ ,  $216\text{ cm}^{-1}$ ,  $222\text{ cm}^{-1}$ , o modo de  $153\text{ cm}^{-1}$  em 300 K, devido à torção do  $\text{CO}_2$ , desloca-se para  $159\text{ cm}^{-1}$  em 20 K. O modo  $\tau(\text{CH}_3)$  em  $242\text{ cm}^{-1}$  para 300 K desdobra-se em  $141\text{ cm}^{-1}$  e  $248\text{ cm}^{-1}$  em 20 K. O modo  $\delta(\text{NCC})$  em  $263\text{ cm}^{-1}$  para 300 K desdobra-se nos modos  $261\text{ cm}^{-1}$ ,  $270\text{ cm}^{-1}$  e  $277\text{ cm}^{-1}$ . O modo  $\tau(\text{CH}_3)$  em  $340\text{ cm}^{-1}$  para 300K desdobra-se nos modos de  $341\text{ cm}^{-1}$  e  $349\text{ cm}^{-1}$  para 20 K. O modo  $\delta(\text{NCC})$  em  $401\text{ cm}^{-1}$  para 300 K desdobra-se nos modos de  $390\text{ cm}^{-1}$ ,  $407\text{ cm}^{-1}$  e  $414\text{ cm}^{-1}$  para 20 K. O modo  $\tau(\text{NH}_3)$  em  $473\text{ cm}^{-1}$  para 300 K desdobra-se nos modos  $465\text{ cm}^{-1}$  e  $470\text{ cm}^{-1}$  para 20 K. O modo  $\delta(\text{NCO})$  em  $473\text{ cm}^{-1}$  para 300 K parece que se desdobra nos modos de  $553\text{ cm}^{-1}$  e  $565\text{ cm}^{-1}$  para 20 K. A Figura 24 é a mesma Figura 20 expandida para as temperaturas de 300 K, 80 K e 20 K. Como nos espectros da Figura 23, não existem mudanças qualitativas relevantes entre as temperaturas de 300 K e 80 K. Como pode ser observado na Figura 24, as mudanças quantitativas mais relevantes entre as temperaturas de 300 K e 20 K são os desdobramentos dos modos:  $\delta(\text{CO}_2)$  em  $654\text{ cm}^{-1}$  para 300 K em  $644\text{ cm}^{-1}$  e  $654\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_f(\text{NH})/\delta_f(\text{CO})$  em  $682\text{ cm}^{-1}$  para 300 K nos modos  $672\text{ cm}^{-1}$ ,  $677\text{ cm}^{-1}$ ,  $682\text{ cm}^{-1}$  e  $692\text{ cm}^{-1}$  para 20 K, o desdobramento do  $\delta(\text{CO})$  em  $734\text{ cm}^{-1}$  para 300 K nos modos  $735\text{ cm}^{-1}$  e  $740\text{ cm}^{-1}$  para 20 K, o estiramento  $\nu(\text{CCH}_3)/\nu(\text{CNH}_3)$  em  $889\text{ cm}^{-1}$  para 300 K nos modos  $880\text{ cm}^{-1}$  e  $890\text{ cm}^{-1}$  para 20 K, o  $\omega(\text{CH}_3)$  em  $1100\text{ cm}^{-1}$  para 300 K nos modos  $1098\text{ cm}^{-1}$  e  $1104\text{ cm}^{-1}$  e finalmente,  $\delta(\text{CNH}_3)$  em  $1121\text{ cm}^{-1}$  para 300 K nos modos  $1121\text{ cm}^{-1}$  e  $1124\text{ cm}^{-1}$ . A Figura 25 é a mesma Figura 21 expandida. Como pode ser observado, não existem mudanças quantitativas relevantes entre as temperaturas de 300 K e 80 K. As mudanças qualitativas mais relevantes nesta figura são: o desdobramento do  $\rho(\text{NH}_3)$  em  $1229\text{ cm}^{-1}$  para 300 K nos modos  $1229\text{ cm}^{-1}$  e  $1235\text{ cm}^{-1}$  para 20 K, o aparecimento do modo em  $1301\text{ cm}^{-1}$  para 20 K. Na Figura 26, que é a mesma Figura 22 expandida, observa-se somente o dobramento do estiramento  $\nu(\text{CH}_3)$  em  $2986\text{ cm}^{-1}$  para 300 K nos modos de  $2983\text{ cm}^{-1}$  e  $2990\text{ cm}^{-1}$  para 20 K.

Figura 23 – Espectros Raman da região de 60 a 600  $\text{cm}^{-1}$  para as temperaturas 20 K, 80 K e 300 K

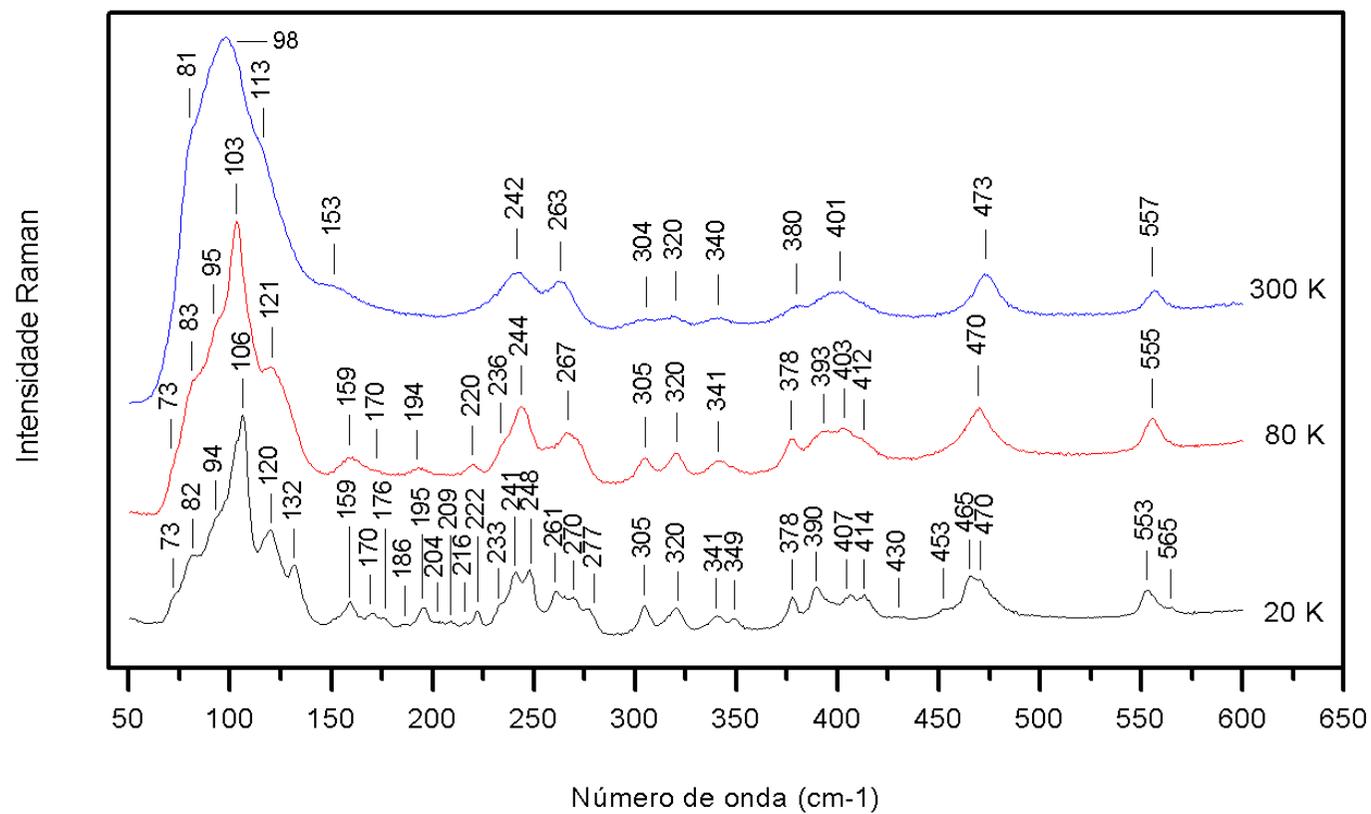
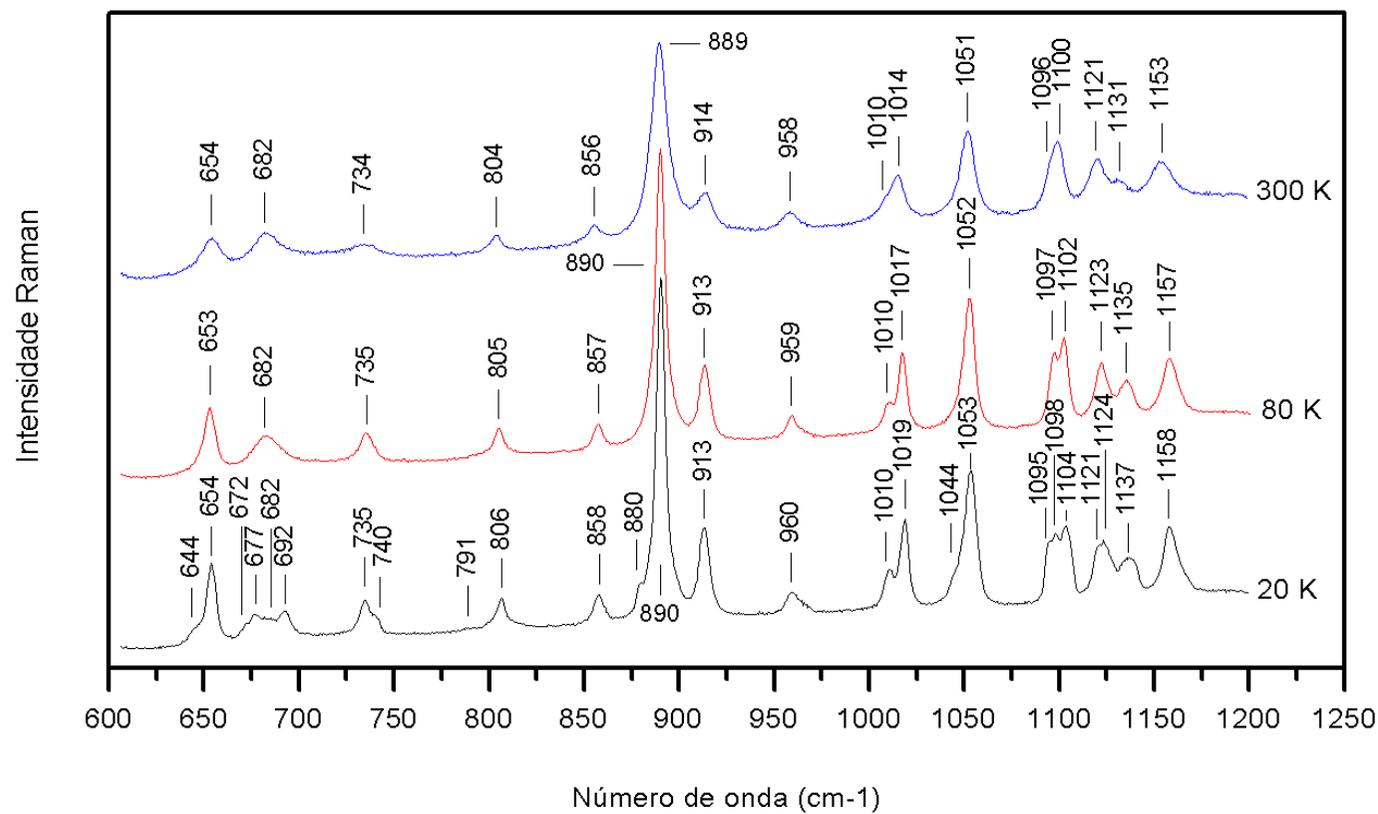
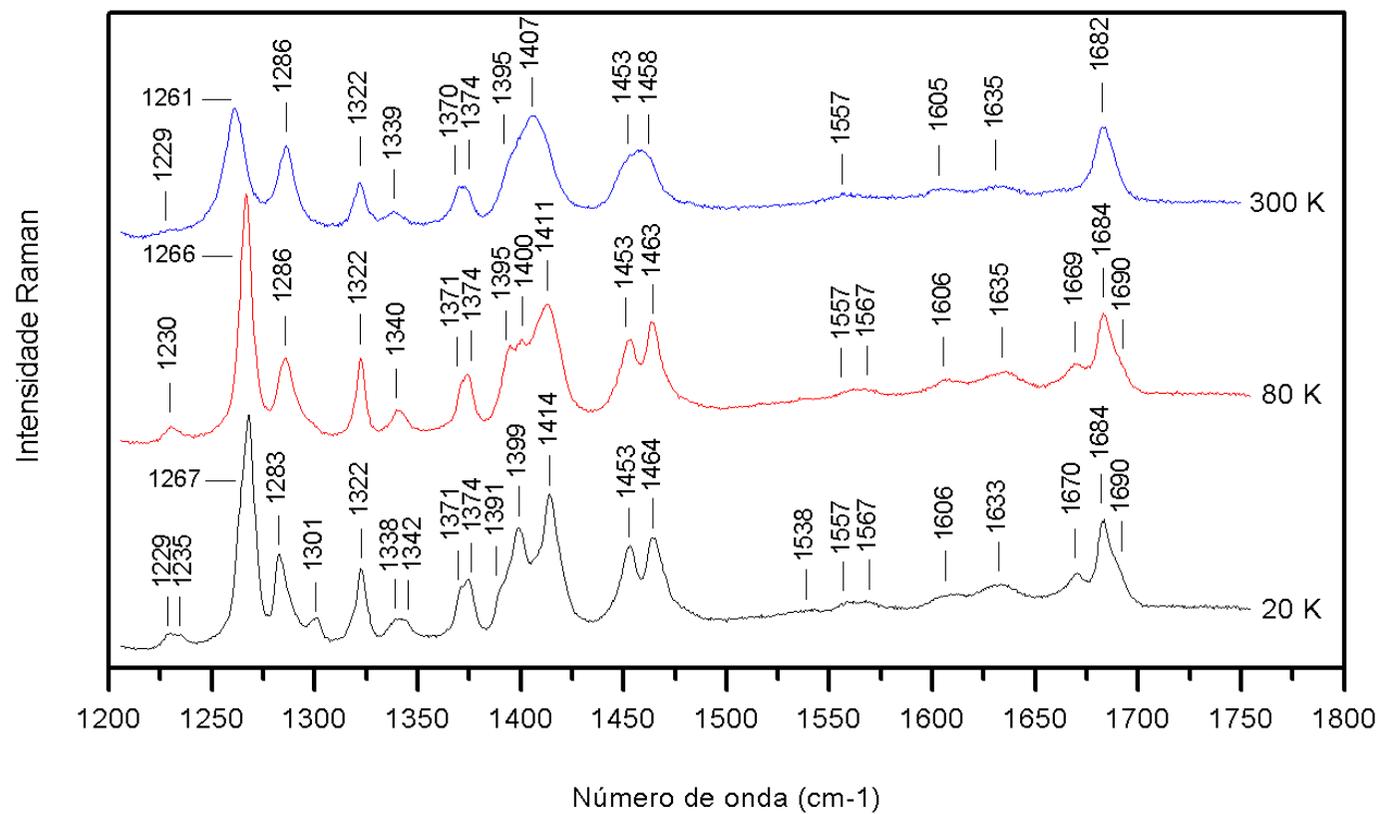


Figura 24 – Espectros Raman da região de 600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  para as temperaturas 20 K, 80 K e 300 K



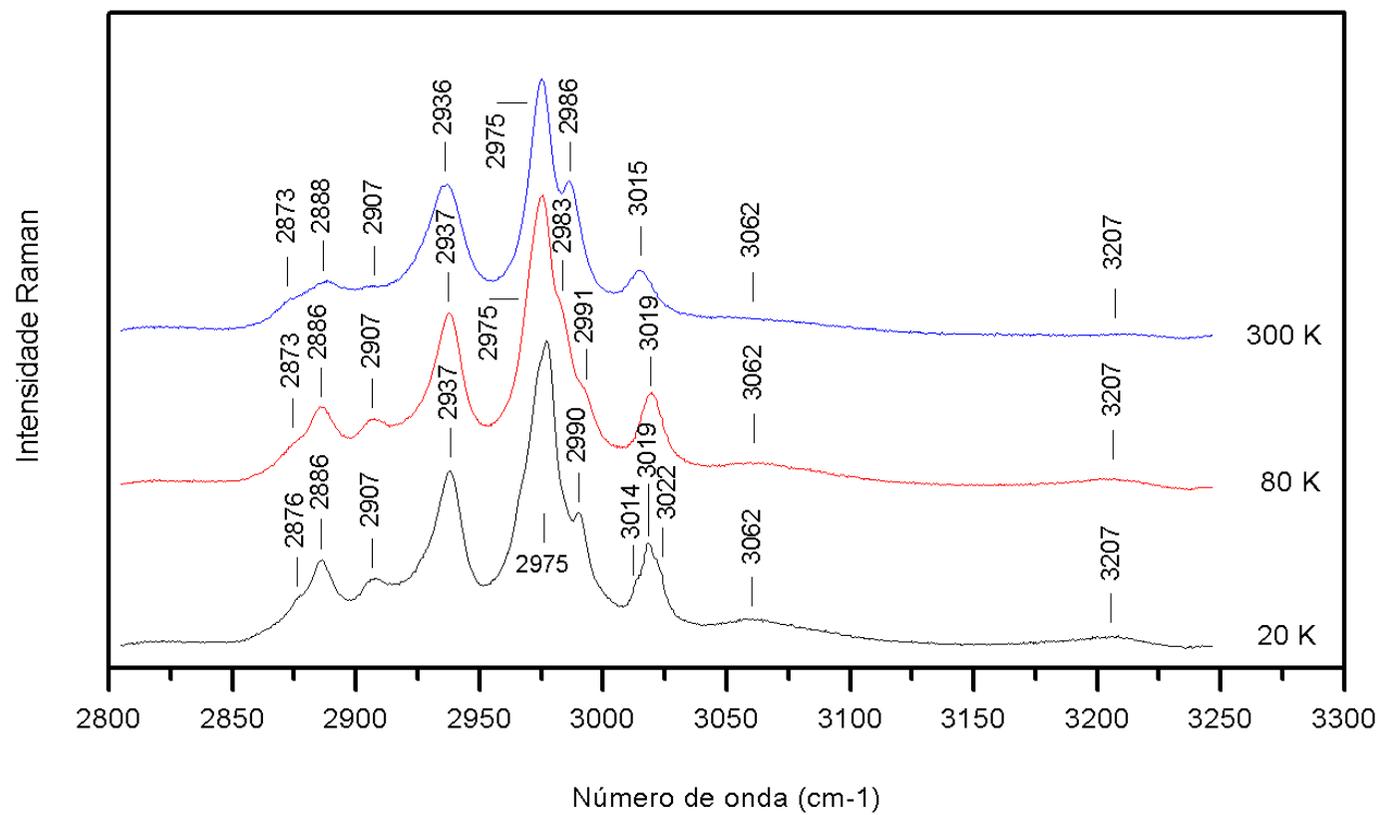
Fonte: ARRUDA, L. M. Espectros Raman da região de 600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  para as temperaturas 20 K, 80 K e 300 K com indicação dos modos e respectivos números de onda.

Figura 25 – Espectros Raman da região de 1200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  para as temperaturas 20 K, 80 K e 300 K



Fonte: ARRUDA, L. M. Espectros Raman da região de 1200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  para as temperaturas 20 K, 80 K e 300 K com indicação dos modos e respectivos números de onda.

Figura 26 – Espectros Raman da região de 2800 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  para as temperaturas 20 K, 80 K e 300 K



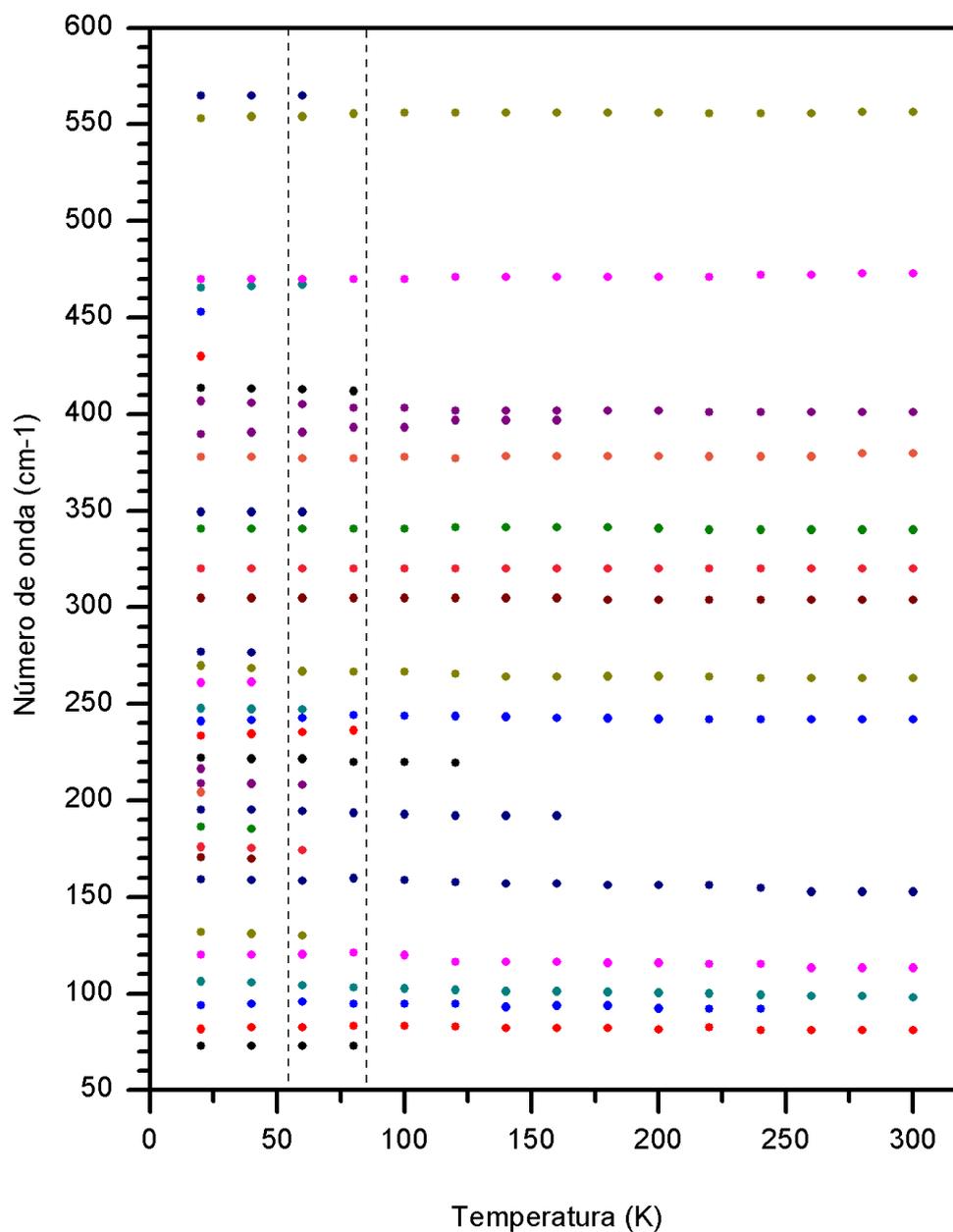
Fonte: ARRUDA, L. M. Espectros Raman da região de 2800 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  para as temperaturas 20 K, 80 K e 300 K com indicação dos modos e respectivos números de onda.

As figuras 27 a 30 mostram as dependências das frequências dos modos óticos ativos no Raman com a temperatura no intervalo de 20 K a 300 K. Duas características gerais são observadas nestas figuras: a dependência linear de  $\omega_j(T)$  para altas temperaturas e seu encurvamento na região de baixa temperatura de forma que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \omega_j(T)}{\partial T} \right) = 0, \quad (11)$$

obedecendo às restrições termodinâmicas. Este comportamento é típico para a dependência de  $\omega_j(T)$  em todos os tipos de cristais. Não foi observado comportamento anômalo para  $\omega_j(T)$  no intervalo de temperatura estudado. Isto significa que as mudanças na estrutura cristalina no cristal de Ala-Ala são contínuas e bem comportadas, apoiando a suposição de que a transição de fase estrutural exibida pelo cristal é de segunda ordem. Como pode ser observado nas figuras 27 a 30, o aumento drástico nos modos dos espectros Raman acontece para temperaturas entre 80 K e 60 K indicando uma transição de fase estrutural no cristal de Ala-Ala.

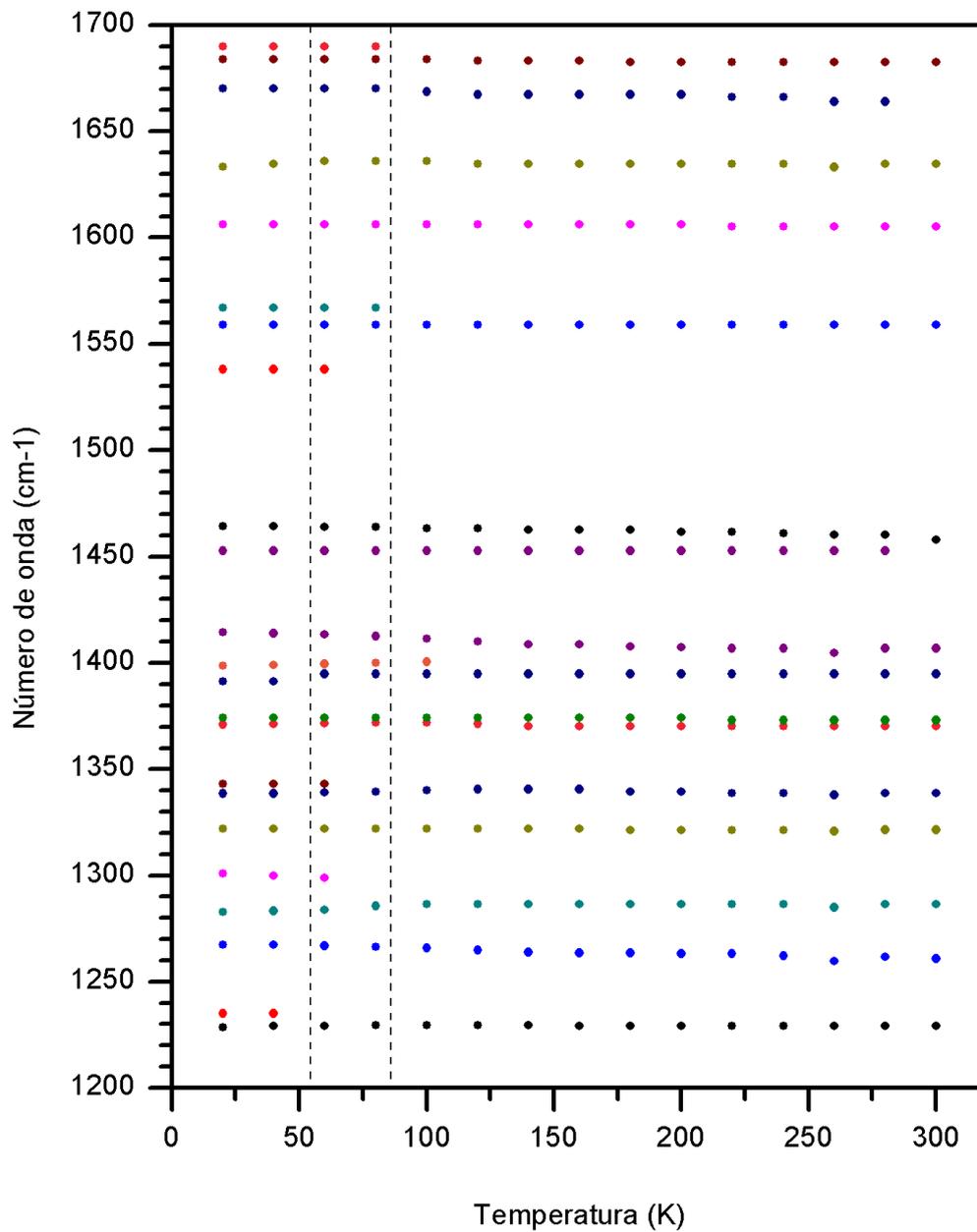
Figura 27 – Dependência dos números de onda dos modos com a temperatura para a região de 60 a 600  $\text{cm}^{-1}$



Fonte: ARRUDA, L. M. Gráfico do número de onda pela temperatura para os modos localizados na região de 60 a 600  $\text{cm}^{-1}$ . As linhas tracejadas delimitam a região onde ocorre a transição.

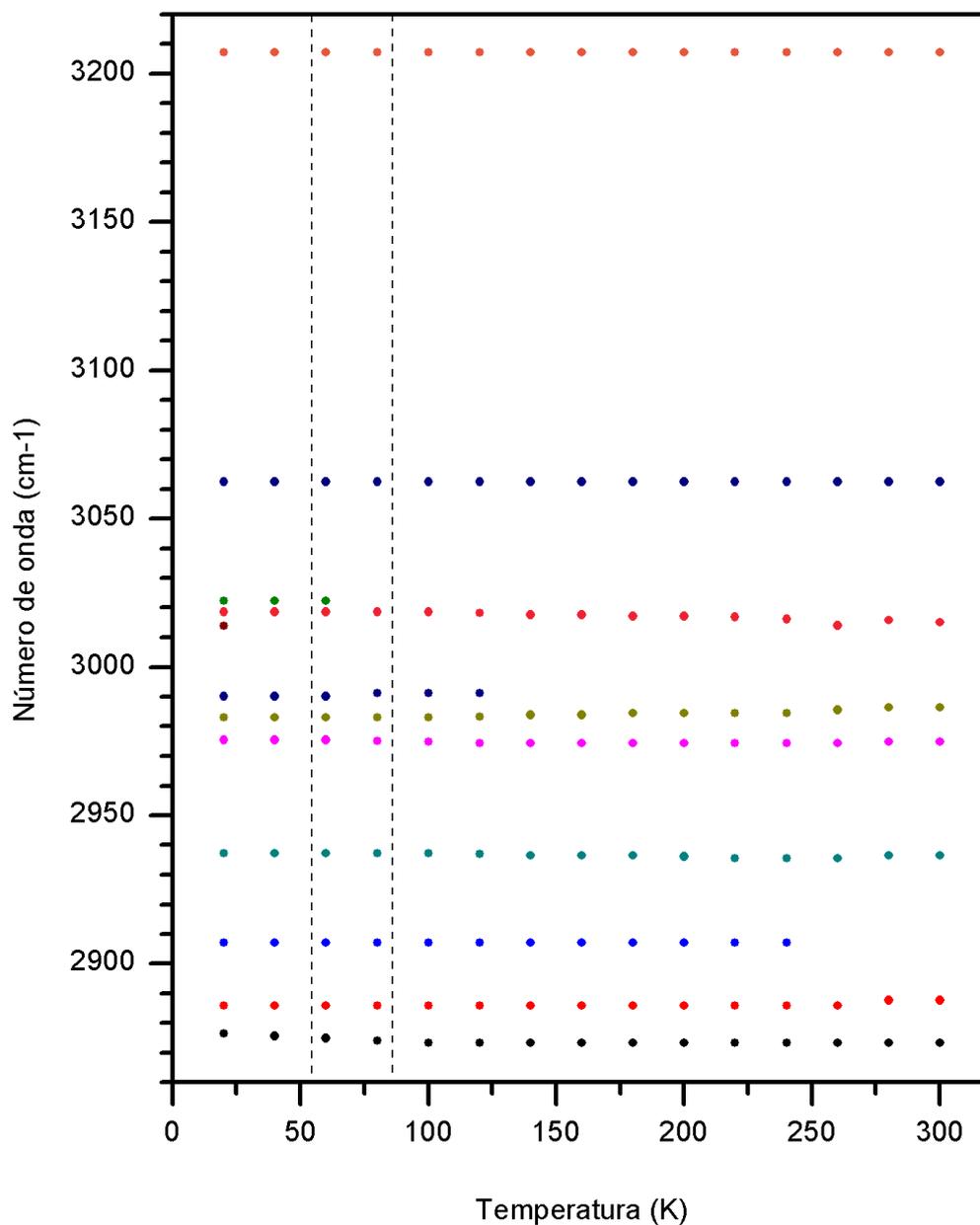


Figura 29 – Dependência dos números de onda dos modos com a temperatura para a região de 1200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$



Fonte: ARRUDA, L. M. Gráfico do número de onda pela temperatura para os modos localizados na região de 1200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ . As linhas tracejadas delimitam a região onde ocorre a transição.

Figura 30 – Dependência dos números de onda dos modos com a temperatura para a região de 2800 a 3200  $\text{cm}^{-1}$



Fonte: ARRUDA, L. M. Gráfico do número de onda pela temperatura para os modos localizados na região de 2800 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ . As linhas tracejadas delimitam a região onde ocorre a transição.

A Tabela 10 apresenta as frequências dos modos óticos ativos no infravermelho e no Raman do Ala-Ala policristalino para as temperaturas de 80 K e 20 K com as possíveis identificações de muitas das vibrações internas dos grupos moleculares CH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> obtidas de classificações de várias referências <sup>[06], [11], [19], [24], [25], [26], [27], [28]</sup>. Como pode ser visto na Tabela 10, o aumento drástico dos modos Raman, para temperaturas abaixo de 80 K, está nas regiões de frequência dos modos da rede e dos modos torcionais dos grupos moleculares, principalmente dos modos torcionais dos grupos moleculares CH<sub>3</sub>. Observa-se em 80 K um total 76 modos nos espectros Raman e infravermelho, enquanto que para a temperatura de 20 K e os modos no infravermelho em 83 K observa-se um total 112 modos. Este aumento drástico no número de modos para temperaturas abaixo de 80 K evidencia que o cristal de Ala-Ala apresenta uma transição fase estrutural para temperaturas abaixo de 80 K.

Tabela 10 – Modos observados em 80 K e 20 K

Número de onda		Classificação
Raman	IR	
20 K	80 K	83 K
73	73	
82	81	Modo de rede
94	95	
106	103	Modo de rede
120	121	Modo de rede
132		
159	159	$\tau(\text{CO}_2^-)$
170	170	
176		
186		
195	194	
204		
209		
216		
222	220	
233	236	
241		$\tau(\text{CH}_3)$
248	244	$\tau(\text{CH}_3)$
261		$\delta(\text{NCC})$

Continuação da Tabela 10

270	267		$\delta(\text{NCC})$
277			$\delta(\text{NCC})$
305	305		$\delta(\text{CCC})$
320	320		$\delta(\text{CCC})$
341	341		$\tau(\text{CH}_3)$
349			$\tau(\text{CH}_3)$
378	378	376	$\delta(\text{C-C=O})$
390	393	387	$\delta(\text{CNC})$
407	403	396	$\delta(\text{NCC})$
414	412	410	
		418	
		444	
453		458	
465			$\tau(\text{NH}_3^+)$
470	470	469	$\tau(\text{NH}_3^+)$
		501	
		507	
		518	$\rho(\text{CO}_2^-)$
		527	$\delta_f(\text{NH})$
553	555	555	$\delta(\text{N-C=O})$
565			
644			
654	653	650	$\delta(\text{CO}_2^-)$
672			$\delta_f(\text{NH})/\delta_f(\text{C=O})$
677			$\delta_f(\text{NH})/\delta_f(\text{C=O})$
682	682	680	$\delta_f(\text{NH})/\delta_f(\text{C=O})$
692			$\delta_f(\text{NH})/\delta_f(\text{C=O})$
735	735	732	$\delta_f(\text{C=O})$
740			$\delta_f(\text{C=O})$
791			
806	805	802	$\omega(\text{CO}_2^-)$
858	857	853	$\rho(\text{CH}_3)/\nu(\text{C-CH}_3)$
880			$\nu(\text{C-CH}_3)$
890	890	887	$\nu(\text{C-CH}_3)/\nu(\text{C-NH}_3^+)$
913	913	913	$\nu(\text{C-CO})/\nu(\text{C-CO}_2^-)$
960	959	958	$\omega(\text{NH}_3^+)$
1010	1010	1006	$\omega(\text{NH}_3^+)$
1019	1017	1016	$\nu_s(\text{CCC})/\rho(\text{CH}_3)$
1044			$\delta(\text{CH}_3)$
1053	1052	1048	$\nu(\text{C-CH}_3)/\delta(\text{CH}_3)$
1095			$\omega(\text{CH}_3)$
1098	1097	1096	$\omega(\text{CH}_3)$

Continuação da Tabela 10

1104	1102		$\omega(\text{NH})$
1121			$\delta(\text{C-NH}_3^+)$
1124	1123	1119	$\delta(\text{C-NH}_3^+)$
1137	1135	1133	$\nu(\text{C-NH}_3^+)$
1158	1157	1153	$\nu(\text{C(O)-NH})$
1229	1230	1234	$\rho(\text{NH}_3^+)$
1235			$\rho(\text{NH}_3^+)$
1267	1266	1260	$\delta(\text{C-H})$
1283	1286	1285	$\delta(\text{C-H})$
1301			
1322	1322	1321	$\delta(\text{N-H})$
1338			$\delta_s(\text{CH}_3)$
1342	1340	1341	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1371	1371		$\delta(\text{CH}_3)$
1374	1374	1372	$\delta(\text{NH}_3^+)$
1391	1395		$\delta_p(\text{OH})$
1399	1400		$\nu(\text{CH}_3)$
1414	1411	1404	$\nu_s(\text{CO}_2^-)/\nu(\text{CH}_3)$
1453	1453	1446	$\delta_a(\text{CH}_3)$
1464	1463	1460	$\delta_a(\text{CH}_3)$
		1522	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$
1538		1540	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$
1557	1557	1561	$\delta_p(\text{N-H})$
1567	1567		$\delta_p(\text{N-H})$
1606	1606	1609	$\nu(\text{CO}_2^-)$
1633	1635		$\nu(\text{C=O})/\delta(\text{NH}_3^+)$
1670	1669	1666	$\nu(\text{C=O})/\delta(\text{NH}_3^+)$
1684	1684	1686	$\nu(\text{C=O})$
1690			
		2461	
		2529	
		2643	$\nu(\text{OH})$
		2694	
		2742	
		2815	$\nu(\text{CH})$
		2852	$\nu(\text{CH})$
2876	2873	2875	$\nu(\text{CH})$
2886	2886	2884	$\nu(\text{CH})$
2907	2907	2920	$\nu(\text{CH}_3)$
2937	2937	2936	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2975	2975	2971	$\nu_a(\text{CH}_3)$
	2983	2987	$\nu(\text{CH}_3)$

Continuação da Tabela 10

2990	2991		$\nu(\text{CH}_3)$
3014			$\nu(\text{NH}_3^+)$
3019	3019	3016	$\nu(\text{NH}_3^+)$
3022			$\nu(\text{NH}_3^+)$
3062	3062	3055	$\nu(\text{NH}_3^+)$
		3124	$\nu(\text{NH})$
3207	3207	3213	$\nu(\text{NH})$
		3366	$\nu_s(\text{NH}_3^+)$
		3430	$\nu_a(\text{NH}_3^+)$

Fonte: ARRUDA, L. M. Classificação dos modos dos espectros de infravermelho e Raman para as temperaturas de 80 K e 20 K.  $\nu$  (estiramento),  $\nu_s$  (estiramento simétrico),  $\nu_a$  (estiramento assimétrico),  $\delta$  (deformação),  $\delta_s$  (deformação simétrica),  $\delta_a$  (deformação assimétrica),  $\delta_p$  (deformação no plano),  $\delta_f$  (deformação fora do plano),  $\rho$  (*rocking*),  $\omega$  (*wagging*),  $\tau$  (torção).

Da discussão acima, observa-se que as mudanças qualitativas mais proeminentes nos espectros Raman para temperaturas abaixo de 80 K são devidas a desdobramentos dos grupos moleculares  $\text{CH}_3$  além do aparecimento de vários modos da rede. Pode-se supor que uma transição fase estrutural na estrutura cristalina do Ala-Ala é governada principalmente pela ocupação dos grupos moleculares  $\text{CH}_3$  em sítios locais de simetrias  $C_1$  não equivalentes na nova estrutura cristalina. As mudanças qualitativas graduais nos espectros Raman do Ala-Ala para temperaturas abaixo de 80 K, sugerem que o cristal exibe uma transição de fase estrutural de segunda ordem onde os íons moleculares, principalmente os grupos  $\text{CH}_3$ , passam a ocupar sítios locais de simetria  $C_1$  não equivalentes na nova estrutura cristalina. Da análise de teoria de grupos, o cristal pode ir, continuamente, da estrutura tetragonal com grupo fator  $C_4$  para uma estrutura monoclinica com grupo fator  $C_2$ . A Tabela 11 apresenta a carta de Correlação entre os grupos fatores  $C_4$  e  $C_2$  mostrando como os modos normais de vibração das representações irredutíveis do grupo fator  $C_4$  da estrutura tetragonal se correlacionam com as representações irredutíveis do grupo fator  $C_2$  de uma estrutura monoclinica. Como pode ser visto nesta Tabela, os 69A + 69B modos normais do grupo fator  $C_4$  se correlacionam em 138A do grupo fator  $C_2$ , enquanto que os 69E de  $C_4$  se correlacionam em 138B de  $C_2$ . A tábua de correlação da Tabela 12 mostra as translações, vibrações da rede, rotações e vibrações destes íons correlacionadas com o grupo fator  $C_2$  com todos os íons moleculares ocupando em sítios locais de simetria  $C_1$ . Como pode ser observado na Tabela 12, os modos normais de

vibração do cristal de Ala-Ala são distribuídos nas representações irreduzíveis do grupo fator  $C_2$  como:

$$\Gamma = 138A + 138B \quad (12)$$

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

$$\Gamma_{ac} = A + B \quad (13)$$

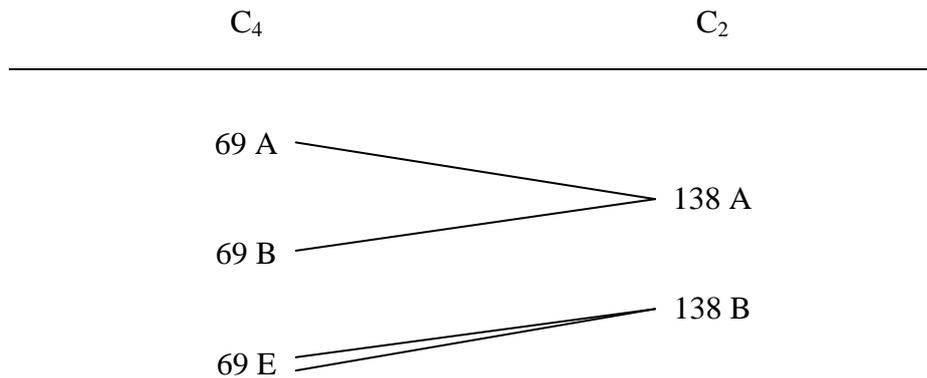
$$\Gamma_{rede} = 29A + 28B \quad (14)$$

$$\Gamma_{lib} = 30A + 30B \quad (15)$$

$$\Gamma_{vib} = 78A + 78B \quad (16)$$

Como as medidas foram realizadas em Ala-Ala policristalino, o máximo de modos que podem ser observados para temperaturas abaixo de 80 K é da ordem de 138 modos. Esta análise está em bom acordo com os resultados apresentados nos espectros Raman, infravermelho e na Tabela 10.

Tabela 11 – Carta de Correlação entre os grupos fatores  $C_4$  e  $C_2$



Fonte: FATELEY, W. G. *et al.* (1972)<sup>[23]</sup>. Carta de Correlação entre os grupos fatores  $C_4$  e  $C_2$ .

Tabela 12 – Tábua de Correlação do grupo  $C_2$ 

$C_2$	E	$C_2$	T	$n_i$	$T'$	$R'$	$n_i'$	IR	Raman	
A	1	1	1	138	29	30	78	$T_z ; R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$	
B	1	-1	2	138	28	30	78	$T_x, T_y ; R_x, R_y$	$xz, yz$	
$\varphi_g$	$0^\circ$	$180^\circ$	$\varphi_g = \text{ângulo de rotação}$							
$\omega_g$	92	0	$\omega_g = \text{número de átomos na célula primitiva}$						$\Gamma_{\text{vib}} = 138A + 138B$	
$\omega_g(S)$	20	0	$\omega_g(S) = \text{número de grupos de átomos}$						$\Gamma_{\text{ac}} = A + 2E$	
$\omega_g(S - P)$	20	0	$\omega_g(S - P) = \text{número de grupos de átomos poliatômicos}$						$\Gamma_{\text{rede}} = 29A + 28B$	
$\chi(T)$	3	-1	$\chi(T) = \text{caráter de modos de translação}$						$\Gamma_{\text{lib}} = 30A + 30B$	
$\chi(n_i)$	276	0	$\chi(n_i) = \text{caráter de } \Gamma \text{ total}$						$\Gamma_{\text{int}} = 78A + 78B$	
$\chi(T')$	57	1	$\chi(T') = \text{caráter de modos da rede}$							
$\chi(R')$	60	0	$\chi(R') = \text{caráter de modos libracionais}$							

Fonte: WILSON, E. B. Jr.; DECIUS J. C.; CROSS P. C. (1955) <sup>[22]</sup>.

## 5.2 Conclusão

Neste capítulo, serão discutidos detalhadamente os resultados das medidas de espectroscopia no infravermelho e de espalhamento Raman no Ala-Ala policristalino em função da temperatura.

As medidas de infravermelho foram realizadas entre as temperaturas de 83 K e 293 K. Uma análise detalhada dos resultados mostrou que o Ala-Ala policristalino é estável para temperaturas próximas de 83 K.

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas entre as temperaturas de 20 K e 300 K. Uma análise detalhada dos resultados Raman mostrou que o Ala-Ala policristalino exibe uma transição de fase estrutural de segunda ordem onde os espectros Raman apresentam mudanças qualitativas graduais para temperaturas abaixo de 80 K.

Dos resultados acima e da análise de teoria de grupos, é proposto que o cristal de Ala-Ala exibe uma transição de fase estrutural onde o cristal passa da estrutura tetragonal com quatro moléculas na célula primitiva pertencendo ao grupo fator  $C_4$  para uma estrutura monoclinica com quatro moléculas na célula primitiva pertencendo ao grupo fator  $C_2$ .

Da análise dos gráficos das dependências das frequências dos modos normais de vibração como uma função da temperatura pode-se sugerir que a transição de fase estrutural acontece entre as temperaturas de 60 K e 80 K.

Foi apresentada a identificação de muitas das vibrações dos íons moleculares para as temperaturas de 300 K, 80 K e 20 K. Para as temperaturas de 300 K e 80 K a identificação das vibrações está em bom acordo com a literatura.

Finalmente, foi apresentada a identificação de muitas das vibrações dos íons moleculares e comparada com outros autores. Desta análise, é sugerido que o vetor da transição estudada vem, principalmente, da ocupação de sítios locais de simetria  $C_1$  não equivalentes dos íons moleculares  $CH_3$ .

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho se iniciou, no Capítulo 1, com uma discussão geral sobre os trabalhos realizados no Ala-Ala policristalino por diversas técnicas. No capítulo seguinte foi apresentada a amostra, os equipamentos e os procedimentos experimentais para a realização das medidas de espectroscopia no infravermelho e Raman no Ala-Ala policristalino em função da temperatura. Nos Capítulos 4 e 5 foram apresentados e discutidos os resultados obtidos nestas medidas. Será feito neste capítulo um breve resumo dos resultados mais importantes descritos nos capítulos anteriores.

### 6.1 Resultados deste trabalho

Apresentou-se a estrutura da molécula e do cristal de Ala-Ala juntamente com a teoria de grupos prevendo o número total de modos normais de vibração no cristal e sua distribuição segundo as representações irredutíveis do grupo fator  $C_4$  na estrutura tetragonal à temperatura ambiente. O número de modos normais de vibração observados, na temperatura ambiente, está em bom acordo com a previsão da teoria de grupos e de resultados anteriores da literatura.

Os resultados de Infravermelho mostraram que a estrutura cristalina do Ala-Ala permanece estável para temperaturas próximas de 80 K. Muitos dos modos normais de vibração classificados nestas medidas estão em bom acordo com os resultados publicados anteriormente para a temperatura ambiente.

Uma análise detalhada dos resultados Raman mostrou que o Ala-Ala policristalino exhibe uma transição de fase estrutural de segunda ordem onde os espectros Raman apresentam mudanças qualitativas graduais para temperaturas abaixo de 80 K.

Da análise dos gráficos das dependências das frequências dos modos normais de vibração como uma função da temperatura pode-se sugerir que a transição de fase estrutural acontece entre as temperaturas de 60 K e 80 K que é o intervalo de temperatura que acontece mudanças qualitativas graduais nos espectros Raman do Ala-Ala. Não foram observados comportamentos anômalos de  $\omega_j$  com T no intervalo de temperatura estudado.

Apresentou-se a identificação de muitas das vibrações dos íons moleculares para as temperaturas de 300 K, 80 K e 20 K. Para as temperaturas de 300 K e 80 K a identificação das vibrações está em bom acordo com a literatura.

Dos resultados apresentados acima, mostrou-se pela primeira vez a observação de uma transição de fase estrutural no Ala-Ala policristalino com características de uma transição de fase de segunda ordem que acontece para temperaturas entre 80 K e 60 K, como observado nas medidas de espalhamento Raman em função da temperatura entre 20 K e 300 K. A análise detalhada das medidas Raman em 20 K e da teoria de grupos, mostraram que o Ala-Ala policristalino passa da estrutura tetragonal com grupo fator  $C_4$  para uma estrutura monoclínica pertencendo ao grupo fator  $C_2$  e mantendo quatro moléculas na célula primitiva. Finalmente, é sugerido que o mecanismo da transição de fase estudada vem, principalmente, da ocupação de sítios locais de simetria  $C_1$  não equivalentes pelos íons moleculares  $CH_3$  numa estrutura monoclínica pertencendo ao grupo fator  $C_2$ .

## 6.2 Perspectivas futuras

- 1 Crescer monocristais de Ala-Ala.
- 2 Realizar medidas de espalhamento Raman polarizado em Cristais de Ala-Ala como uma função da temperatura para melhor entender o mecanismo da transição de fase estrutural que o material exhibe para temperaturas próximas de 80 K.
- 3 Realizar medidas de espalhamento Raman no Ala-Ala policristalino ou cristal como uma função da pressão hidrostática para estudar o comportamento das frequências dos modos normais de vibração e a estabilidade cristalina do material.
- 4 Realizar medidas dielétricas, piroelétricas, térmicas e de geração de segundo harmônico em cristais de Ala-Ala.

# APÊNDICE

# ESPECTROSCOPIA

# VIBRACIONAL

As moléculas constituintes de um material são compostas por átomos conectados por ligações elásticas que realizam movimentos periódicos, dando origem às vibrações moleculares. Essas vibrações não são aleatórias, qualquer vibração molecular é uma superposição de movimentos bem definidos denominados modos normais de vibração, de modo que todos os átomos do material vibram em fase e na mesma frequência.

A quantidade de modos normais de vibração depende do número de graus de liberdade vibracionais, que por sua vez depende do número de átomos, da geometria e da constituição atômica da molécula. Para moléculas poliatômicas constituídas por  $n$  átomos existem  $3n - 6$  ( $3n - 5$  se a molécula for linear) graus de liberdade vibracionais ( $3n$  graus de liberdade totais), o que implica que a molécula possui este número de modos normais de vibração. O conjunto destes modos define o espectro vibracional da molécula.

Tem-se, portanto, que uma molécula diatômica possui um modo normal de vibração, que corresponde à variação do comprimento da ligação, enquanto uma molécula triatômica não linear possui três modos normais de vibração, dois correspondentes à variações dos comprimentos das ligações e um devido à variação do ângulo entre estas ligações. Já uma molécula triatômica linear possui quatro modos normais de vibração, dois dos quais de mesma energia (são modos degenerados).

As técnicas de espectroscopia vibracional, de infravermelho e Raman, são importantes ferramentas para se observar espectros vibracionais. Apesar de ambas as técnicas buscarem extrair a mesma informação da molécula, suas vibrações moleculares, elas possuem princípios operacionais distintos e, portanto, são excelentes complementos uma da outra. Dependendo da natureza da vibração, podem ocorrer vibrações ativas ou proibidas nos espectros de infravermelho ou Raman.

## A.1 Espectroscopia de infravermelho

Na espectroscopia de infravermelho a interação com a molécula se dá somente se o vetor elétrico do campo de radiação eletromagnética estiver oscilando com a mesma frequência do momento dipolar molecular. Uma vibração, portanto, será ativa no espectro infravermelho apenas se o momento dipolar molecular for modulado pela vibração normal, ou seja:

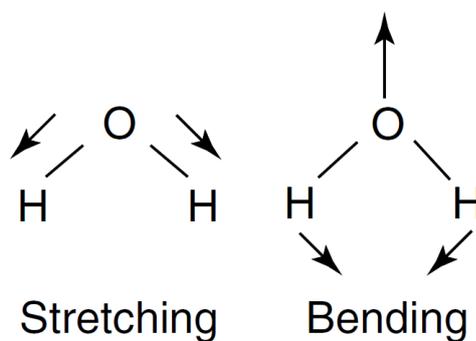
$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0 \neq 0. \quad (\text{A1})$$

Onde  $\mu$  é o momento dipolar molecular e  $q$  representa a coordenada normal que descreve o movimento dos átomos em uma vibração normal. Devido a essa regra de seleção tem-se que, por exemplo, uma vibração de uma molécula diatômica mononuclear nunca será ativa no espectro de infravermelho, pois o momento dipolar se mantém constante neste tipo de vibração.

As vibrações moleculares podem envolver variações do comprimento da ligação entre os átomos (*stretching*) ou variações do ângulo entre estas ligações (*bending*), como mostra a Figura A1. As vibrações do tipo *stretching* podem ainda ser simétricas, quando a vibração ocorre em fase, ou assimétricas, quando ocorrem fora de fase. A Figura A2 ilustra as duas situações. O que normalmente ocorre em moléculas maiores é uma mistura de vibrações simétricas e assimétricas, resultando em um acoplamento intermediário. As diversas variações de vibrações do tipo *bending* estão representadas na Figura A3. Na Figura A4 estão ilustradas as situações em que o *bending* ocorre no plano da molécula e em que ocorre fora do plano da molécula.

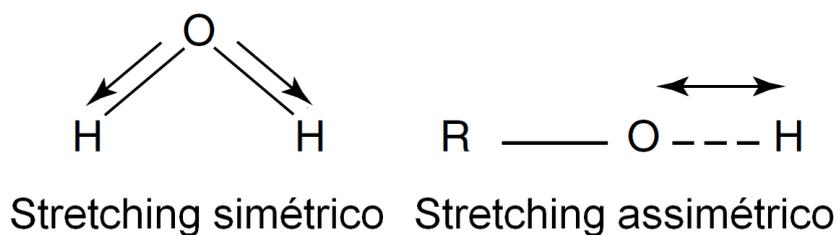
O espectro infravermelho é usualmente obtido medindo-se a transmitância ou a absorbância de quanta de luz com uma distribuição contínua da amostra. Quando ocorre uma absorção de uma radiação a determinada frequência é registrada uma queda no espectro de transmitância, ou um pico no espectro de absorbância. As frequências das bandas de absorção são proporcionais às diferenças entre as energias dos estados vibracionais fundamental e excitado.

Figura A1 – Vibrações dos tipos *stretching* e *bending*



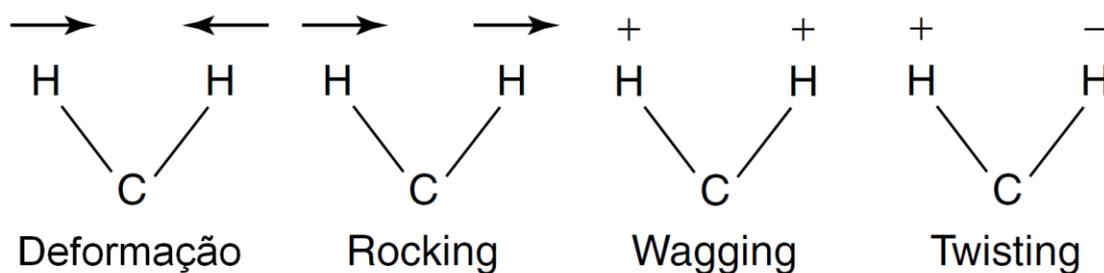
Fonte: STUART, B. H. (2004) <sup>[30]</sup> (Adaptado).

Figura A2 – *Stretching* simétrico e assimétrico

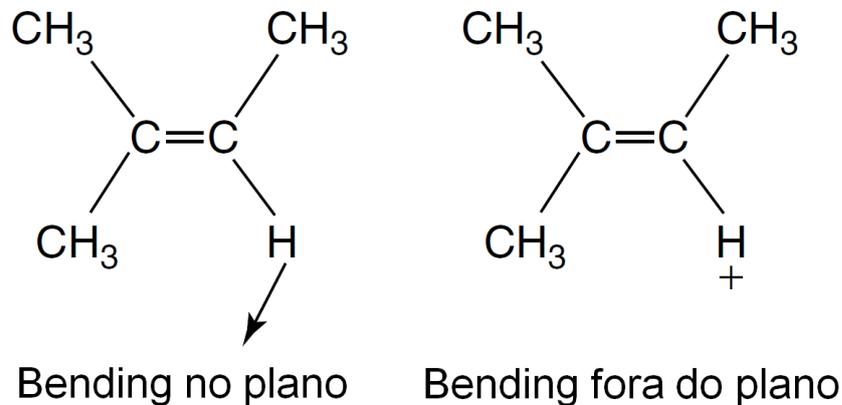


Fonte: STUART, B. H. (2004) <sup>[30]</sup> (Adaptado).

Figura A3 – Tipos de vibração *bending*



Fonte: STUART, B. H. (2004) <sup>[30]</sup> (Adaptado).

Figura A4 – *Bending* no plano e fora do plano

Fonte: STUART, B. H. (2004) <sup>[30]</sup> (Adaptado).

As bandas de absorção devido a transições vibracionais são encontradas na região de comprimentos de onda entre  $\lambda = 2,5 \dots 1000 \mu\text{m}$ , o que equivale a um intervalo para o número de onda de  $\tilde{\nu} = 4000 \dots 10 \text{ cm}^{-1}$ . Este intervalo corresponde a duas das três regiões normalmente usadas para dividir o espectro de infravermelho: infravermelho próximo ( $13000 \text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu} > 4000 \text{ cm}^{-1}$ ), infravermelho médio ( $4000 \text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu} > 400 \text{ cm}^{-1}$ ), e infravermelho distante ( $\tilde{\nu} < 400 \text{ cm}^{-1}$ ).

A região do infravermelho distante é mais limitada do que a região do infravermelho médio para análise de correlações espectro-estruturais, mas ainda assim é significativamente importante no estudo de moléculas que contenham átomos pesados, vibrações de esqueleto molecular, torções moleculares e vibrações de rede cristalina.

A região do infravermelho médio é a mais popularmente analisada, pois é nela que se encontram grande parte das bandas devido a transições vibracionais. Ela pode ser ainda subdividida em quatro regiões, de acordo com a predominância de certos tipos de ligações moleculares em cada região. Essas regiões são definidas como: região do *stretching* X-H ( $4000 \text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu} > 2500 \text{ cm}^{-1}$ ), região da ligação tripla ( $2500 \text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu} > 2000 \text{ cm}^{-1}$ ), região da ligação dupla ( $2000 \text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu} > 1500 \text{ cm}^{-1}$ ), e região da impressão digital ( $1500 \text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu} > 600 \text{ cm}^{-1}$ ) <sup>[30]</sup>. O uso destes nomes não significa que não se podem encontrar ligações de certos tipos em outras regiões do espectro. Eles apenas indicam a predominância de determinados tipos de ligações em determinadas faixas de frequência. Pode-se, por exemplo, encontrar ligações X-H na região da ligação tripla quando o X é um átomo pesado, como silício.

A região da impressão digital recebe esse nome pois, ao contrário do que normalmente ocorre nas demais regiões, ligações do mesmo tipo não são bem definidas em uma pequena faixa de frequência. Variações pequenas na composição da molécula podem levar a grandes diferenças no espectro desta região, possibilitando a distinção de moléculas muito semelhantes.

As bandas observadas na região do infravermelho próximo são sobretons ou combinações daquelas observadas na região do infravermelho médio e geralmente são de menor utilidade qualitativa devido ao fato de serem de menor intensidade e estarem frequentemente sobrepostas umas às outras. Ainda é útil para análises quantitativas, pois apresentam diferenças importantes nas posições de grupos funcionais diferentes.

## A.2 Espectroscopia Raman

Quando um quantum de luz de energia  $h\nu_0$  atinge uma molécula ocorre um processo de espalhamento. O resultado mais provável deste processo é uma radiação espalhada de mesma frequência,  $h\nu_0$ . A este espalhamento elástico dá-se o nome de espalhamento de Rayleigh. O processo inelástico, no qual ocorre uma transferência de energia entre a radiação incidente e a molécula, gerando uma radiação de energia  $h\nu_0 \mp h\nu_s$ , possui uma probabilidade bem menor de ocorrer. Este recebe o nome de espalhamento Raman. Distinguem-se ainda os espalhamentos Raman Stokes, quando a molécula ganha energia, e anti-Stokes, quando ela perde. De acordo com a lei de Boltzmann o número de moléculas em um estado vibracional excitado é bem menor do que o daquelas no estado fundamental, portanto, a probabilidade de ocorrência do espalhamento Stokes é bem maior do que a de anti-Stokes. Isto leva as linhas Stokes a serem bem mais intensas do que as anti-Stokes. Como elas são simétricas em relação a linha de espalhamento de Rayleigh, as linhas Stokes são usualmente as únicas consideradas para a análise do espectro Raman. O conhecimento das intensidades Stokes e anti-Stokes é útil na determinação da temperatura da amostra sem a necessidade de uma medição direta. Isto é possível devido à natureza da distribuição de Boltzmann, que fornece a relação:

$$\frac{I_a}{I_s} = \frac{N_a}{N_s} \exp\left(\frac{-h\nu_0}{kT}\right). \quad (\text{A2})$$

No caso da espectroscopia Raman, se tem uma relação semelhante à observada na espectroscopia de infravermelho quanto à regra de seleção para os modos ativos no espectro. A incidência de um campo elétrico numa molécula faz com que a molécula adquira um momento de dipolo induzido que depende da magnitude do campo e da polarizabilidade  $\alpha$  da molécula. Uma vibração será ativa no espectro Raman se a polarizabilidade for modulada pela vibração normal:

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 \neq 0. \quad (\text{A3})$$

Quando uma molécula é colocada em um campo elétrico é causada nela uma distorção, pois o núcleo, carregado positivamente, é atraído em direção ao polo negativo enquanto os elétrons são atraídos em direção ao polo positivo. Esta separação de cargas promove um momento de dipolo induzido,  $P$ , dado por

$$P = \alpha E. \quad (\text{A4})$$

Em moléculas reais, entretanto, esta descrição simplificada não basta, uma vez que ambos  $P$  e  $E$  são vetores constituídos por três coordenadas nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Deve-se escrever então a equação (A4) como

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z, \\ P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z, \\ P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z. \end{aligned} \quad (\text{A5})$$

Na forma matricial se tem

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (\text{A6})$$

A primeira matriz do lado direito da equação é denominada tensor polarizabilidade. Em espalhamento Raman normal este tensor é simétrico, ou seja,  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ,  $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$  e  $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ . De acordo com a mecânica quântica, a vibração será ativa no Raman se uma destas componentes do tensor polarizabilidade é modificada durante a vibração <sup>[31]</sup>.

## REFERÊNCIAS

- [01] SURESH BABU, V.V. One hundred years of peptide history. **Resonance**, v. 6, n. 10, p. 68, 2001.
- [02] LÓPEZ NAVARRETE, J. T.; HERNANDÉZ, V.; RAMÍREZ, F. J. Vibrational study of aspartic acid and glutamic acid dipeptides. **Journal of Molecular Structure**, v. 348, p. 249–252, 1995.
- [03] SCHWEITZER-STENNER, R. *et al.* Structure analysis of dipeptides in water by exploring and utilizing the structural sensitivity of amide III by polarized visible Raman, FTIR-spectroscopy and DFT based normal coordinate analysis. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 16, p. 4294-4304, 2002.
- [04] WEAVER, A. J.; KEMPLE, M. D.; PRENDERGAST, F. G. Tryptophan sidechain dynamics in hydrophobic oligopeptides determined by use of  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Biophysical Journal**, v. 54, p. 1–15, 1988.
- [05] BREWSTER, A. I. R. *et al.* Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of oxytocin, related oligopeptides, and selected analogs. **Biochemistry**, v. 12, n. 8, p.1643–1649, 1973.
- [06] MOORE, W. H.; KRIMM, S. Vibrational analysis of peptides, polypeptides, and proteins. II.  $\beta$ -poly(L-alanine) and  $\beta$ -poly(L-alanyl)glycine). **Biopolymers**, v. 15, p.2465–2483, 1976.

- [07] RABOLT, J. F.; MOORE, W. H.; KRIMM, S. Vibrational analysis of peptides, polypeptides, and proteins. 3.  $\alpha$ -poly(L-alanine). **Macromolecules**, v. 10, n. 5, 1977.
- [08] FLETTERICK, R. J.; TSAI, C.; HUGHES, R. E. The crystal and molecular structure of L-alanyl-L-alanine. **Journal of Physical Chemistry**, v. 76, n. 7, p. 918–922, 1971.
- [09] ARRUDA, L. M. **Propriedades físicas de membranas de quitosana**. Monografia (Bacharelado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 44 p., 2010.
- [10] PINHEIRO, G. S. **Espectroscopia vibracional em cristais de L-histidina**. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 123 p., 2009.
- [11] COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. 3. ed. San Diego: Academic Press, Inc., 1990.
- [12] TOKUMA, Y.; ASHIDA, T.; KAKUDO M. The crystal structure of L-alanyl-L-alanine hydrochloride. **Acta Crystallographica B**, v. 25, p. 1367–1373, 1969.
- [13] KIM, Y. S.; WANG, J.; HOCHSTRASSER, R. M. Two-dimensional infrared spectroscopy of the alanine dipeptide in aqueous solution. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 15, p. 7511–7521, 2005.
- [14] LANG, R.; GUNDLACH, A. L.; KOFLER, B. The galanin peptide family: receptor pharmacology, pleiotropic biological actions, and implications in health and disease. **Pharmacology & Therapeutics**, v. 115, p. 177–207, 2007.
- [15] DUNNING, B. E.; FOLEY J. E.; AHRÉN, B. Alpha cell function in health and disease: influence of glucagon-like peptide-1. **Diabetologia**, v. 48, p. 1700–1713, 2005.
- [16] MUÑOZ, V.; SERRANO, L. Elucidating the folding problem of helical peptides using empirical parameters. **Structural Biology**, v. 1, n. 6, p. 399–409, 1994.

- [17] MARQUSEE, S.; ROBBINS, V. H.; BALDWIN, R. L. Unusually stable helix formation in short alanine-based peptides. **Biochemistry**, v. 86, p. 5286-5290, 1989.
- [18] HERZBERG, G. **Molecular spectra and molecular structure: II – infrared and Raman of polyatomic molecules**. Princeton, New Jersey: D. Van Nostrand Company, Inc., 1945.
- [19] SHURVELL, H. F. Spectra-structure correlations in the mid- and far- infrared. **Handbook of vibrational spectroscopy**, v. 1 – Theory and instrumentation, 2002.
- [20] ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, n. 1, p. 253–290, 1981.
- [21] LOUDON, R. The Raman effect in crystals. **Advances in Physics**, v. 50, n. 7, p. 813–864, 2001.
- [22] WILSON, E. B. Jr.; DECIUS J. C.; CROSS P. C. **Molecular vibrations – The theory of infrared and Raman vibrational spectra**. York: The Maple Press Company, 1955.
- [23] FATELEY, W. G. *et al.* **Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations: the correlation method**. John Wiley & Sons, Inc., 1972.
- [24] SUSI, H.; BYLER, D. M. Vibrational analysis of L-alanine and deuterated analogs. **Journal of Molecular Structure**, v. 63, p. 1–11, 1980.
- [25] MACHIDA, K. *et al.* Polarized Raman spectra and intermolecular potential of L-alanine crystal. **Spectrochimica Acta A**, v. 34, p. 909–914, 1978.
- [26] ŠEBEK J. *et al.* L-Alanyl-L-alanine conformational changes induced by pH as monitored by the Raman optical activity spectra. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, p. 7760–7768, 2009.
- [27] WANG, C. H.; STORMS, R. D. Temperature dependent Raman study and molecular motion in L-alanine single crystal. **Journal of Chemical Physics**, v. 55, p. 3291, 1971.

- [28] BOUŘ, P.; KAPITÁN, J.; BAUMRUK V. Simulation of the Raman optical activity of L-alanyl-L-alanine. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, p. 6362–6368, 2001.
- [29] CHEAM, T.C. Normal mode analysis of alanine dipeptide in the crystal conformation using a scaled ab initio force field. **Journal of Molecular Structure**, v. 295, p. 259–271, 1993.
- [30] STUART, B. H. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, Ltd., 2004.
- [31] FERRARO, J. R.; NAKAMOTO K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman spectroscopy**. 2. ed., Elsevier, 2003.