



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**RÔMULO SAMPAIO DA SILVA**

**CARACTERIZAÇÃO DO AMINOÁCIDO DL-NORLEUCINA ( $C_6H_{13}NO_2$ ) POR MEIO  
DE ESPECTROSCOPIA RAMAN E DSC**

**FORTALEZA**

**2019**

RÔMULO SAMPAIO DA SILVA

CARACTERIZAÇÃO DO AMINOÁCIDO DL-NORLEUCINA ( $C_6H_{13}NO_2$ ) POR MEIO DE  
ESPECTROSCOPIA RAMAN E DSC

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Curso de Graduação em Física do Centro  
de Ciências da Universidade Federal do Ceará,  
como requisito parcial à obtenção do grau de  
bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Alves de Lima Junior

FORTALEZA

2019

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

---

S583c Silva, Rômulo Sampaio da.  
Caracterização do aminoácido DL-Norleucina (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>) por meio de Espectroscopia Raman e DSC / Rômulo Sampaio da Silva. – 2019.  
38 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Física, Fortaleza, 2019.

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

1. Aminoácidos. 2. Espectroscopia Raman. 3. Norleucina. 4. DSC. I. Título.

CDD 530

---

RÔMULO SAMPAIO DA SILVA

CARACTERIZAÇÃO DO AMINOÁCIDO DL-NORLEUCINA ( $C_6H_{13}NO_2$ ) POR MEIO DE  
ESPECTROSCOPIA RAMAN E DSC

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Curso de Graduação em Física do Centro  
de Ciências da Universidade Federal do Ceará,  
como requisito parcial à obtenção do grau de  
bacharel em Física.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Gilberto Dantas Saraiva  
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

---

Prof. Dr. Fellipe dos Santos Campêlo Rêgo  
Instituto federal do Ceará (IFCE)

## **AGRADECIMENTOS**

Para começar, quero agradecer a minha família por todo o apoio e paciência nesses anos de graduação. Sem vocês eu não teria chegado tão longe.

Agora uma lista um pouco inesperada por como começou o meu 2019. Gostaria de agradecer ao Lucas Saraiva e Alyson Freitas pela ajuda com a monografia; ao Alehff, Gabriel, Victor, Edinaldo e Tanaka pela companhia nesses últimos meses e por não me deixar morrer nas vezes que passei dos limites nos rolês. Quero agradecer também ao Israel, por dividir comigo o posto de últimos da nossa turma a terminar o curso; ao Marcio, a Lara, a Jéssica, ao Guilherme, ao Alyson (negão) e a todos da monitoria, mesmo não sendo tão próximo de todos, eu sei que daqui a alguns anos quando eu estiver lembrando meus anos de graduação, vocês vão ocupar uma boa parcela dos melhores momentos.

Aqui eu quero agradecer a duas pessoas que conheci no curso e que ganharam uma importância gigante na minha vida. Primeiro o Hugo, por todas as conversas e por insistir em mim, mesmo nos meus momentos mais estranhos. Eu quero agradecer também a Bárbara, mesmo não estando nos nossos melhores momentos, eu sou muito agradecido por todos os momentos que tivemos juntos, não apenas no curso, mas na vida. Obrigado por todas as boas lembranças.

Enfim, quero agradecer ao professor José Alves de Lima Júnior, meu orientador, por todo o apoio.

“A choice is facing you, a healthy dose of pain  
A choice is facing you as you stare through the  
rain  
A choice is facing you but I choose to refrain for  
today  
Tomorrow we’ll be back in trouble again. ”  
(Belle & Sebastian-Dirty Dream Number Two )

## RESUMO

Neste trabalho foi estudado o aminoácido DL-norleucina ( $C_6H_{13}NO_2$ ). Suas propriedades vibracionais foram estudadas por meio de espectroscopia Raman. A classificação dos modos vibracionais foi feita usando como base resultados disponíveis na literatura sobre moléculas com características semelhantes de outros aminoácidos já estudados. Também foi realizado uma análise térmica da amostra através da técnica DSC-TG, com o objetivo de encontrar alterações que indicassem alguma mudança de fase no intervalo de 30 a 350°C.

**Palavras-chave:** Aminoácidos. Espectroscopia Raman. DL-norleucina. DSC

## ABSTRACT

In this work the amino acid DL-norleucine ( $C_6H_{13}NO_2$ ) was studied. Its vibrational properties have been studied by Raman. The classification of vibrational modes was based on results available in the literature on molecules with similar characteristics to other amino acids already studied. A thermal analysis was also performed on the powder of the sample by DSC (Differential Scanning Calorimetry) and TG (Thermogravimetry) technique, in order to find changes that indicate some phase change in the range of 30 to 350°C.

**Keywords:** Amino Acids. Raman Spectroscopy. DL-norleucine. DSC

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura geral de um aminoácido . . . . .	12
Figura 2 – Representação dos 20 aminoácidos encontrados em proteínas . . . . .	13
Figura 3 – (a) norleucina e (b) metionina . . . . .	14
Figura 4 – Esquema dos mecanismos de espalhamento. . . . .	16
Figura 5 – Deslocamento de um ions em torno do ponto de equilíbrio . . . . .	18
Figura 6 – Representação de uma célula unitária para uma cadeia linear monoatômica	20
Figura 7 – Relação de dispersão para uma cadeia monoatômica . . . . .	21
Figura 8 – Modos de vibração do tipo stretching . . . . .	22
Figura 9 – Modos de vibração do tipo stretching . . . . .	22
Figura 10 – Difratorômetro raios X Advanced D8 . . . . .	23
Figura 11 – Espectrômetro T64000 . . . . .	24
Figura 12 – Cristais obtidos por evaporação lenta . . . . .	25
Figura 13 – refinamento Rietveld . . . . .	26
Figura 14 – Estrutura da forma $\alpha$ da DL-Norleucina . . . . .	26
Figura 15 – Representação da célula unitária da $\alpha$ da DL-Norleucina . . . . .	27
Figura 16 – Análise DSC do aminoácido DL-norleucina . . . . .	28
Figura 17 – Espectro Raman na faixa espectral entre $50-600\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	29
Figura 18 – Espectro Raman na faixa espectral entre $600-1200\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	31
Figura 19 – Espectro Raman na faixa espectral entre $1200-1500\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	32
Figura 20 – Espectro Raman na faixa espectral entre $2800-3100\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	34

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Identificação dos modos normais de vibração da DL-norleucina na região entre 50-600 $cm^{-1}$ . . . . .	30
Tabela 2 – Identificação dos modos normais de vibração da DL-norleucina na região entre 600-1200 $cm^{-1}$ . . . . .	32
Tabela 3 – Identificação dos modos normais de vibração da DL-norleucina na região entre 1200-1500 $cm^{-1}$ . . . . .	33
Tabela 4 – Identificação dos modos normais de vibração da DL-norleucina na região entre 2800-3100 $cm^{-1}$ . . . . .	35

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	11
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	12
<b>2.1</b>	<b>Aminoácidos</b>	12
<b>2.1.1</b>	<i>Norleucina</i>	13
<b>2.1.2</b>	<i>Resultados prévios de aminoácidos submetidos a altas pressões</i>	14
<b>2.2</b>	<b>Espectroscopia Raman</b>	15
<b>2.3</b>	<b>Teoria Clássica do cristal harmônico</b>	17
<b>2.4</b>	<b>Modos Normais de Vibração</b>	21
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	23
<b>3.1</b>	<b>Obtenção da amostra</b>	23
<b>3.2</b>	<b>Experimento de Espectroscopia Raman</b>	24
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	25
<b>4.1</b>	<b>Amostra</b>	25
<b>4.2</b>	<b>Análise Térmica</b>	27
<b>4.3</b>	<b>Espectroscopia Raman</b>	28
<b>4.3.1</b>	<i>Região entre 50 cm<sup>-1</sup> e 600 cm<sup>-1</sup></i>	28
<b>4.3.2</b>	<i>Região entre 600 cm<sup>-1</sup> e 1200 cm<sup>-1</sup></i>	30
<b>4.3.3</b>	<i>Região entre 1200 cm<sup>-1</sup> e 1500 cm<sup>-1</sup></i>	32
<b>4.3.4</b>	<i>Região entre 2800 cm<sup>-1</sup> e 3100 cm<sup>-1</sup></i>	33
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	36
	<b>REFERÊNCIAS</b>	37

## 1 INTRODUÇÃO

O conhecimento relacionado a estrutura dos materiais estão fortemente ligados a busca por melhorias na forma com que vivemos. Desde análises macroscópicas, como eram feitas antigamente quando a tecnologia não estava tão avançada e a visão, junto com o tato, eram suficientes para determinar os materiais a serem usados para construção de bens acabados, até análises mais elaboradas como as feitas hoje em dia, onde as estruturas são estudadas a nível atômico afim de determinar seu comportamento em diversas situações, para assim classificá-las de modo a facilitar sua aplicação em prol do desenvolvimento de novas tecnologias. Em busca desse maior conhecimento a respeito dos materiais, o estudo dos sólidos tem tido uma grande importância nesse caminho, visto que vários compostos químicos podem ser cristalizados e sua estrutura analisada de maneira detalhada por meio de técnicas espectroscópicas .

As propriedades físicas e químicas dos materiais são determinadas em grande parte pela composição química da amostra e de seu arranjo cristalino. Assim todo estudo das propriedades vibracionais e estruturais dos materiais é de suma importância na caracterização dos mesmos e para delimitar possíveis campos de aplicação.

Os aminoácidos, devido sua importância para a vida, acabaram tornando-se alvo de muitos pesquisadores de diversas áreas do conhecimento como físicos, químicos, biólogos, cristalógrafos entre outros. Diversos estudos foram feitos durante o século passado catalogando suas estruturas além de muitos sobre transições de fase. Em cima disso, e usando como base alguns desses estudos, esse trabalho tem como objetivo analisar os aspectos físicos e químicos do aminoácido de DL-Norleucina. A estrutura da DL-norleucina tem algumas características bem interessantes que serão mencionadas no capítulo 2, que vai conter um apanhado teórico que ajudará a deixar mais claro como o trabalho foi desenvolvido.

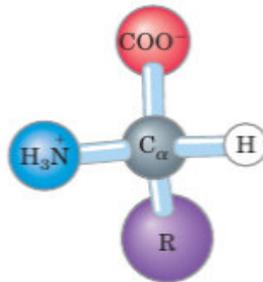
No capítulo 3, terão informações sobre os procedimentos experimentais, com informações sobre a amostra usada como objeto de estudo e dos equipamentos usados para a sua análise. Já o capítulo 4, contará com os resultados, após análises dos espectros colhidos no procedimento experimental. Foram analisados nesse trabalho espectros Raman construídos à temperatura ambiente. Para maior confiabilidade dos resultados, trabalhos anteriores serão usados como base para analisar os resultados obtidos. Para encerrar o trabalho, o capítulo 5 fala um pouco sobre os resultados encontrados e a perspectivas para trabalhos futuros.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 Aminoácidos

Os aminoácidos são moléculas orgânicas, normalmente formados por um grupo carboxila e um grupo amino ligados à um mesmo átomo de carbono e são diferenciados apenas pelo radical R, que variam em estrutura, tamanho e carga elétrica (LEHNINGER DAVID L. NELSON, 2014) . A figura 1 representa a estrutura geral de um aminoácido.

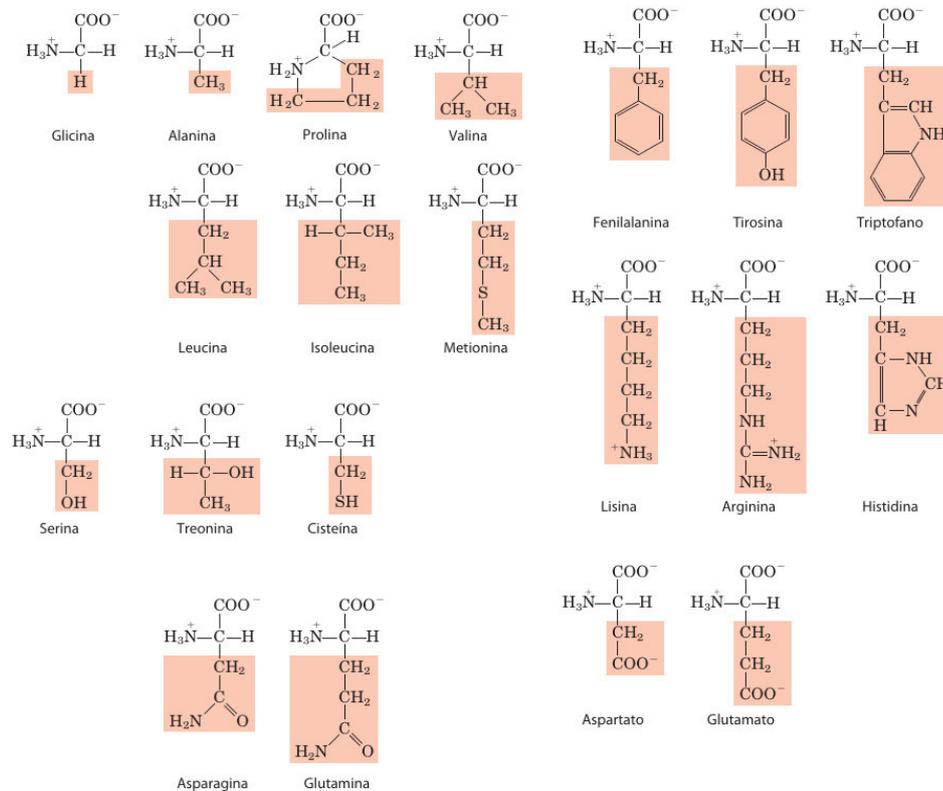
Figura 1 – Estrutura geral de um aminoácido



Fonte: adaptada da referência (LEHNINGER DAVID L. NELSON, 2014).

Existem vários aminoácidos, mas 20 deles destacam-se por serem comumente encontrados em proteínas (figura 2) . Os aminoácidos que são produzidos naturalmente pelo corpo humano são conhecidos como aminoácidos naturais, ou não essenciais. Doze aminoácidos se encaixam nesse grupo; o ácido glutâmico, ácido aspártico, arginina, alanina, asparagina, glutamina, cisteína, glicina, prolina, tirosina, serina e histidina. Os 8 aminoácidos restantes são chamados de aminoácidos essenciais e eles são leucina, valina, isoleucina, fenilalanina, metionina, triptofano, lisina e treonina . Esse segundo grupo não é produzido pelo corpo humano e precisam ser adquiridos por meio da alimentação.

Figura 2 – Representação dos 20 aminoácidos encontrados em proteínas



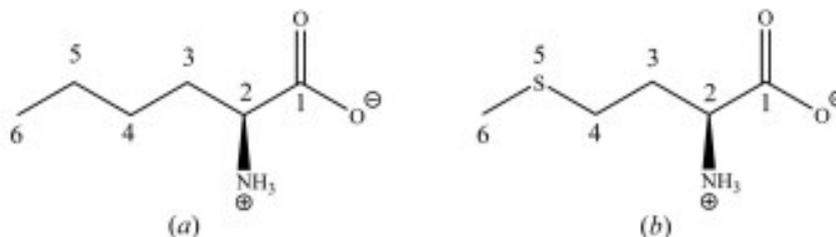
Fonte: adaptada da referências (LEHNINGER DAVID L. NELSON, 2014).

O estudo dos aminoácidos e de seus complexos é importante não só pelo aspecto biológico das amostras ou por ter importância na física básica pela busca de maior entendimento acerca das ligações de hidrogênio, mas também por estes materiais apresentarem algumas propriedades interessantes como piezoelectricidade (MATHIELSON, 1958; LEMANOV; PANKOVA, 2011; LEMANOV; PANKOVA, 2002), ferroelectricidade (HEREDIA V. MEUNIER; KHOLKIN, 2012) e efeitos de ótica não linear (KUMAR S. GOKUL RAJ; MOHAN, 2008; VIMALAN; SAGAYARAJ, 2007; DHAS; NATARAJAN, 2007; BHAT; DHARMAPRAKASH, 2002).

### 2.1.1 Norleucina

A norleucina ( $C_6H_{13}NO_2$ ) é um aminoácido que não é codificado pelo código genético. Apesar de não ser um dos 20 aminoácidos comuns em proteínas, sua semelhança com a metionina ( $C_5H_{11}NO_2S$ ), como pode ser observada na figura a seguir, a transforma em um objeto de grande interesse para estudos.

Figura 3 – (a) norleucina e (b) metionina



Fonte: (CZECH A JÜRGEN GLINNEMANN; SCHMIDT, 2017).

### 2.1.2 Resultados prévios de aminoácidos submetidos a altas pressões

A estrutura cristalina dos aminoácidos é mantida principalmente por ligações de hidrogênio e estas podem ser modificadas ao serem submetidas a condições extremas, especialmente de altas pressões. Nos parágrafos seguintes serão apresentados alguns exemplos de transições de fase em aminoácidos submetidos a altas pressões. O aminoácido mais simples (glicina), onde seu radical é formado apenas pelo átomo de hidrogênio, apresenta pelo que se conhece até agora, o maior número de polimorfos. Já em condições normais de pressão e temperatura (CNPT) temos as formas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . As formas  $\alpha$  e  $\beta$  cristalizam-se na simetria monoclinica  $\frac{P2_1}{n}$  (ALBRECHT; COREY, 1939) e  $P2_1$  (IITAKA, 1958a), respectivamente, e a forma  $\gamma$  na simetria trigonal ( $P3_1$ ) (IITAKA, 1958b). Medidas de espectroscopia Raman mostraram que a forma  $\alpha$  é estável até 23 GPa (MURLI S.M. SHARMA; SIKKA, 2003). A fase  $\beta$ , por sua vez sofre uma transição de fase em 0,76 GPa (GORYAINOV; BOLDYREVA, 2005). A forma  $\delta$  é obtida em 1,9 GPa na compressão da fase  $\gamma$  e a fase  $\epsilon$  é obtida na descompressão da fase  $\gamma$  (GORYAINOV; KOLESNIK, 2006).

Outro aminoácido estudado em função da pressão foi a L-cisteína. Medidas de difração de raios-X foram realizadas em cristais de L-cisteína e uma transição de fase foi observada em 1,8 GPa quando a pressão foi aumentada. Já na descompressão foi observada que a fase de alta pressão passa para uma fase diferente da fase ambiente em  $\sim 1,7$  GPa (KOLESOV V.S. MINKOV; DREBUSHCHAK, 2006). Medidas de espalhamento Raman neste aminoácido confirmaram a transição de fase observada na compressão, mas com uma coexistência entre as fases no intervalo de 1,1 à 3,0 GPa (KOLESOV V.S. MINKOV; DREBUSHCHAK, 2006).

Um ponto importante e que merece ser citado é que no estado sólido a forma racêmica - DL (formadas por moléculas com formação L e outras na conformação D) pode apresentar comportamento bem diferente do apresentado pela forma pura L. A forma DL da cisteína foi o primeiro aminoácido racêmico a ser estudado em função da pressão (KOLESOV V.S. MINKOV;

[DREBUSHCHAK, 2006](#)). Neste trabalho foram reportadas transições de fase em 0,1; 1,5; 2,0 e 5,0 Gpa.

Já no caso da alanina as duas formas L e DL tem comportamento semelhante em altas pressões mantendo-se estáveis até pressões próximas de 7 GPa, mesmo tendo estruturas cristalinas distintas em condições de pressão ambiente. A L-alanina foi estudada em pressões ainda maiores (até 15 GPa) e observou-se que acima de 13,5 GPa a estrutura sofre uma amorfização. Esse último resultado é bem intrigante uma vez que este foi o primeiro relato de amorfização sofrida por um cristal de aminoácido e após este estudo outros aminoácidos foram submetidos a pressões ainda maiores e mantiveram sua estrutura cristalina. O estudo das formas DL ainda são reportados em menor número na literatura e assim o estudo destas formas é importante para um melhor entendimento das ligações de hidrogênio.

## 2.2 Espectroscopia Raman

O Espalhamento Raman foi descoberto em 1928, onde C. V. Raman publicou seu artigo verificando experimentalmente o espalhamento inelástico da luz visível. Por esse trabalho a cerca da dispersão da luz, Raman recebeu o prêmio Nobel de física em 1930. Uma previsão independente desse fenômeno havia sido feita alguns anos antes ([Smekal, 1923](#)) usando a teoria quântica clássica.

A detecção de um Espalhamento Raman é uma detecção de um fenômeno inesperável: apenas um em cada 10 milhões de fótons que são incididos sobre uma amostra é espalhado inelasticamente ([SALA, 1996](#)), e é justamente a absorção desse fóton, a instigação da espectroscopia Raman.

O efeito Raman é um espalhamento inelástico de radiação eletromagnética monocromática que interage com as moléculas da amostra, passando de um estado vibracional para outro. Em uma molécula diatômica que é irradiada por uma luz monocromática (uma fonte laser), considerando o modelo clássico, o vetor do momento de dipolo induzido oscila com sobreposição de frequências dada pela equação

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

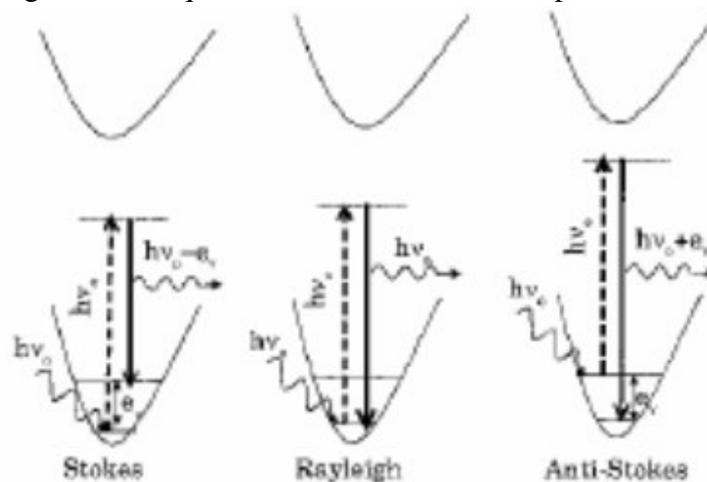
onde  $\alpha$  é chamado de polarizabilidade e pode ser entendido como a medida de disposição da molécula a ter momento de dipolo, sendo  $\mathbf{E}$  o vetor campo elétrico incidente.

Esse efeito pode ser compreendido como a radiação sendo redirecionada, ocorrendo logo após a interação de uma dada amostra com uma onda eletromagnética incidente. Quando acontece essa interação, ocorre uma perturbação periódica nas órbitas eletrônicas com a mesma frequência ( $\nu_0$ ) do campo elétrico da onda incidente. Uma separação periódica de cargas entre as moléculas do material é gerada por uma perturbação da nuvem de elétrons, a essa separação dar-se o nome de momento de dipolo induzido,  $\mathbf{P}$ , o qual se manifesta como uma fonte de radiação eletromagnética acarretando em uma radiação espalhada (SALA, 1996).

A grande maioria dos fótons incidentes são espalhados elasticamente, processo conhecido como espalhamento Rayleigh. Entretanto, alguns fótons podem excitar um modo de vibração da molécula (ou vários modos), perdendo energia logo após a colisão, esse espalhamento é o inelástico. Depois desse processo a molécula atingida passa a vibrar e a radiação é espalhada com uma frequência diferente ( $\nu$ ), correspondente às vibrações da molécula. Quando o fóton espalhado perde energia, o deslocamento da frequência acontece para valores menores do que  $\nu_0$ , o processo é chamado de Stokes, para valores maiores do deslocamento da frequência  $\nu_0$ , é chamado de anti-Stokes. Na Figura 4 está exposto os esquemas dos mecanismos do espalhamento.

A agitação térmica faz as moléculas vibrarem, mesmo antes de serem atingidas por algum feixe de luz. A troca de calor (energia) entre o ambiente e as moléculas excitam algumas delas a seus modos normais de vibração. Como em uma amostra à temperatura ambiente há mais moléculas em seu estado fundamental, do que no estado excitado, o número de processos do tipo Stokes é maior do que a do anti-Stokes.

Figura 4 – Esquema dos mecanismos de espalhamento.



Fonte: (SALA, 1996).

A abordagem matemática desse fenômeno está extensamente discutida na literatura e consiste em um modelo de molécula diatômica simples, considerando a ligação atômica como uma espécie de mola e as vibrações da mesma obedecendo a Lei de Hooke.

Voltando para a equação 2.1, podemos expandir em série de Taylor a polarizabilidade,  $\alpha$ , em função da coordenada interna  $q$ , assim

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 + \dots \quad (2.2)$$

onde os termos de ordens mais altas não foram considerados, pois a variação da coordenada  $q$  é muito pequena.

Considerando a coordenada  $q$  e o campo  $\mathbf{E}$  descritos por

$$\begin{cases} q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \\ \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \end{cases} \quad (2.3)$$

onde  $\nu_v$  e  $\nu_0$  são, respectivamente, frequência vibracional e da radiação incidente. Assim substituindo as fórmulas para  $q$ ,  $\mathbf{E}$  e  $\alpha$  na equação (2.1) o dipolo induzido ficará

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_v t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.4)$$

e fazendo os devidos ajustes nos cossenos do segundo termo  $\mathbf{P}$  resultará em

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_v t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_v) + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_v)] \quad (2.5)$$

O primeiro termo corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico), contendo apenas a frequência da radiação incidente, efeito dominante, porém não altera a frequência da luz incidente. O segundo termo corresponde ao espalhamento Raman, onde o incremento na frequência ( $\nu_0 + \nu_v$ ) corresponde ao deslocamento anti-Stokes e a diminuição ( $\nu_0 - \nu_v$ ) corresponde ao deslocamento Stokes. Para esse termo contribuir é necessário que  $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \neq 0$ , isto é, tem que haver variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada  $q$  em torno da posição de equilíbrio.

### 2.3 Teoria Clássica do cristal harmônico

Para descrever a dinâmica de um sólido cristalino é interessante considerar cada sítio da rede de bravais que representa a rede cristalina em questão, como sendo a posição de

equilíbrio dos íons da molécula. Assim, sendo  $R_i$  a distância da origem até o sítio de posição  $i$ , a hamiltoniana desse problema será;

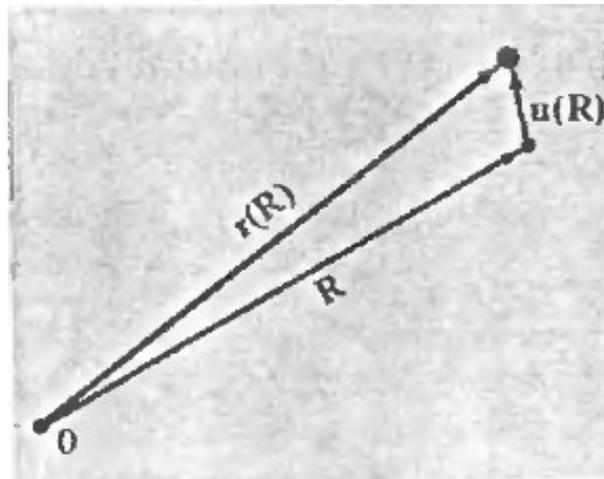
$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M_i} + U \quad (2.6)$$

onde  $p_i$  é o momento relacionado a posição de equilíbrio  $R_i$  e  $U$  é o potencial de interação entre os íons.

O potencial de interação faz desse, um problema bastante complexo e de difícil resolução analítica. Então, por necessidade, é interessante considerar os deslocamentos ao redor do ponto de equilíbrio muito pequenos em comparação à separação entre os sítios da rede de bravais. Assim sendo  $u(R_i)$  o deslocamento dos íons em torno do sítio de posição  $i$  (como vemos da figura 5), podemos escrever a posição de cada íons como;

$$\mathbf{r}(R_i) = \mathbf{R}_i + \mathbf{u}(R_i) \quad (2.7)$$

Figura 5 – Deslocamento de um íons em torno do ponto de equilíbrio



Fonte: retirada da referência (ASHCROFT, 1976)

Agora, se o potencial  $\phi$  depende apenas da separação entre os íons, a energia potencial ganha a forma;

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi[\mathbf{r}(R_i) - \mathbf{r}(R_j)] \quad (2.8)$$

onde o fator  $\frac{1}{2}$  aparece para retirar os termos dobrados do somatório. Agora usando 2.10, a energia potencial fica;

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi[\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j + \mathbf{u}(R_i) - \mathbf{u}(R_j)] \quad (2.9)$$

Como os deslocamentos dos íons, comparado com a distância dos sítios da rede de bravais, são muito pequenos, a equação 2.12 pode ser expandida em uma série de Taylor em torno da posição de equilíbrio;

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} [\mathbf{u}(R_i) - \mathbf{u}(R_j)] \cdot \nabla \phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \frac{1}{4} \sum_{i \neq j} [[\mathbf{u}(R_i) - \mathbf{u}(R_j)] \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \dots \quad (2.10)$$

Analisando o segundo termo é possível notar que o termo  $\nabla \phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$  é uma força quando os íons estão em sua posição de equilíbrio, que deve ser zero. Assim, sendo o primeiro termo o potencial de interação no equilíbrio e desprezando os termos maiores, a energia potencial fica;

$$U = U^{Eq} + U^{Harm} \quad (2.11)$$

onde;

$$U^{Harm} = \frac{1}{4} \sum_{i \neq j} [[\mathbf{u}(R_i) - \mathbf{u}(R_j)] \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \quad (2.12)$$

O termo  $U^{eq}$  é uma constante, ou seja, ele não influencia nas equações de movimento e logo pode ser ignorado, restando apenas o termo harmônico. Trabalhando um pouco o termo dentro do somatório, podemos reescrevê-lo como;

$$[[\mathbf{u}(R_i) - \mathbf{u}(R_j)] \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = (\mathbf{u}_\mu(R_i) - \mathbf{u}_\mu(R_j)) \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_\mu \partial \mathbf{u}_\nu} \phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) (\mathbf{u}_\nu(R_i) - \mathbf{u}_\nu(R_j)) \quad (2.13)$$

onde os índices  $\mu$  e  $\nu$  representam as coordenadas espaciais. Assim, reescrevendo a equação 2.15 (ASHCROFT, 1976);

$$U^{Harm} = \frac{1}{4} \sum_{i \neq j} (\mathbf{u}_\mu(R_i) - \mathbf{u}_\mu(R_j)) \phi_{\mu,\nu}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) (\mathbf{u}_\nu(R_i) - \mathbf{u}_\nu(R_j)) \quad (2.14)$$

Essa forma é bastante interessante, porque mostra que, como primeira aproximação, as vibrações moleculares podem ser modeladas como osciladores harmônicos, com potencial de interação dado pela equação 2.17, onde  $\phi_{\mu,\nu}$  pode ser considerado uma constante de força. Assim, substituindo 2.17 em 2.9;

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + \frac{1}{4} \sum_{i \neq j} (\mathbf{u}_\mu(R_i) - \mathbf{u}_\mu(R_j)) \phi_{\mu,\nu}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) (\mathbf{u}_\nu(R_i) - \mathbf{u}_\nu(R_j)) \quad (2.15)$$

Considerando cadeias lineares, em que as únicas interações significantes ocorrem entre os vizinhos e absorvendo  $\frac{1}{2}$  na constante de força, temos

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} k(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)^2 \quad (2.16)$$

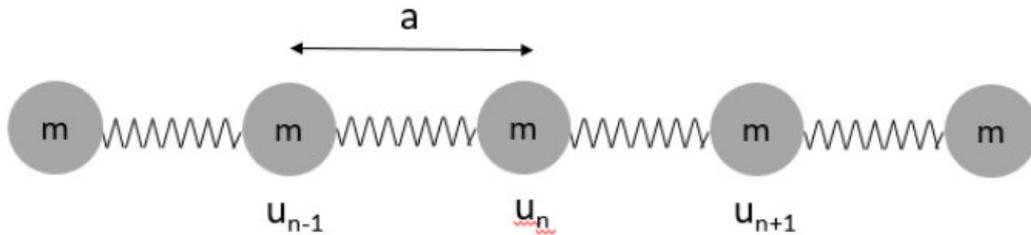
Ou seja, o problema se aproxima de um sistema massa-mola, com constante de força  $\phi_{\mu,\nu} = k$ . Assim, resolvendo as equações de Hamilton, obtém-se a descrição dinâmica do sistema.

### Cadeia linear monoatômica

Um bom exemplo para iniciar trabalhos com o resultado 2.19, é uma rede monoatômica unidimensional, que esta representada na figura 6. Nesse caso, cada átomo interagirá com os seus vizinhos mais próximos, mantendo a estrutura em movimento. Resolvendo as equações de Hamilton obtém-se como equação de movimento a lei de Hooke.

$$m \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = k[(u_{n+1} - u_n) + (u_{n-1} - u_n)] \quad (2.17)$$

Figura 6 – Representação de uma célula unitária para uma cadeia linear monoatômica



Fonte: retirada da referência (AGUIAR, 2019)

Essa equação diferencial não é de difícil resolução, mas problemas são notados se considerarmos a rede finita, pois seria necessário conhecer o que acontece na superfície do cristal. Para evitar essa discussão, é interessante considerar a rede infinita, assim devido a natureza periódica do cristal e o fato de todas as ligações serem idênticas, pode-se considerar que todos os átomos possuem a mesma frequência de oscilação e que a solução de 2.20 é da forma (AGUIAR, 2019);

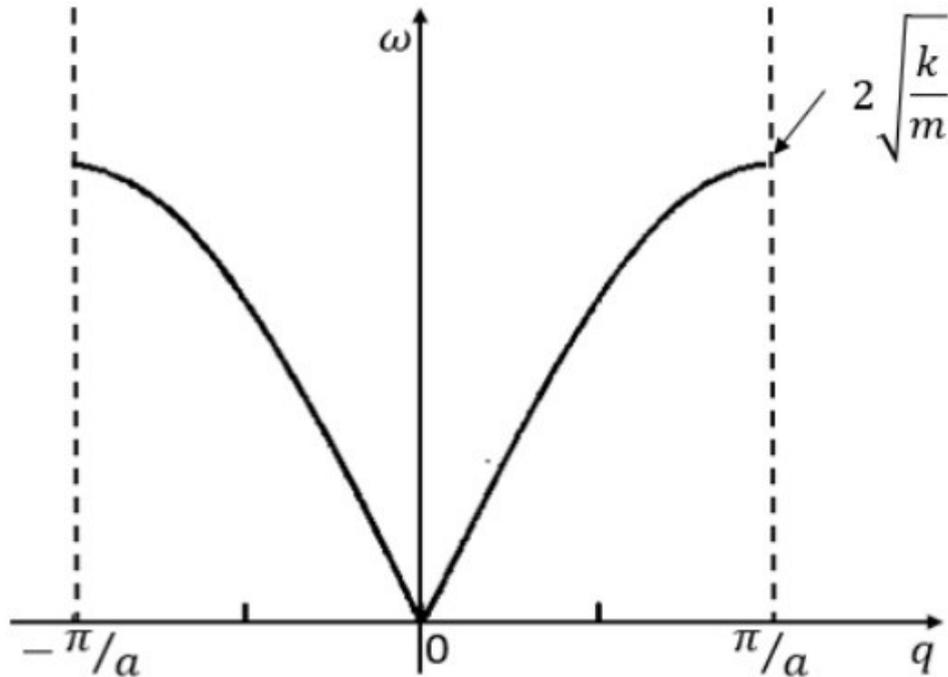
$$u_n = A e^{i(qna - \omega t)} \quad (2.18)$$

e substituindo esse resultado em 2.20, temos

$$-m\omega^2 = 4k(\cos qa - 1) \rightarrow \omega = 2\sqrt{\frac{k}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad (2.19)$$

Essa é a relação de dispersão para cadeia monoatômica. Conhecendo esse resultado, conhecemos a frequência dos modos vibracionais da rede, que esta representada na figura 7. È interessante notar que não existe dependência temporal no modo como os átomos vibram, a frequência de oscilação depende apenas das oscilações individuais de cada átomo.

Figura 7 – Relação de dispersão para uma cadeia monoatômica



Fonte: retirada da referência (AGUIAR, 2019)

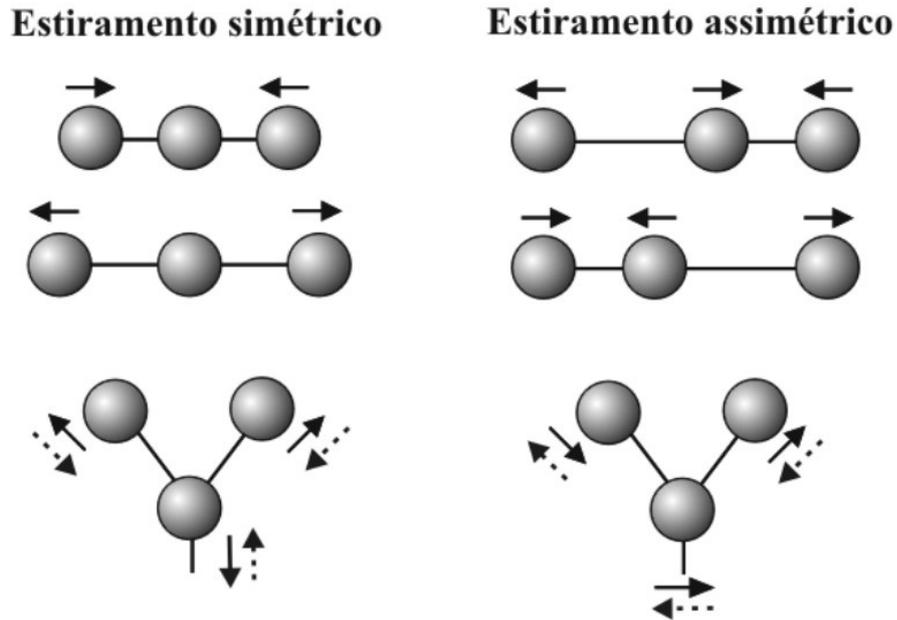
## 2.4 Modos Normais de Vibração

Como foi comentado, uma molécula pode ser vista como um sistema de osciladores acoplados que ao interagir com a radiação eletromagnética é perturbado, de forma que adquirem movimentos oscilatórios bem característicos. Esses movimentos oscilatórios são os modos normais de vibração. Os Modos vibracionais dependem da estrutura e geometria das moléculas e para identificá-los é necessário o uso de técnicas espectroscópicas, como Ramam e infravermelho. A identificação desses modos muitas vezes é feita através de análise comparativa dos espectros da molécula e uso de simulação computacional para aumentar a confiabilidade da classificação (SANTIAGO, 2018).

Os modos normais de vibração variam de acordo com a quantidade de átomos e como eles estão distribuídos na molécula. De modo geral, as vibrações moleculares podem ser divididas da seguinte forma;

→ **Stretching**: São movimentos de estiramento e relaxamento. É o tipo de vibração mais simples, onde os átomos aproximam-se e afastam-se um do outro periodicamente, de maneira simétrica ou anti-simétrica, como representado na figura a seguir,

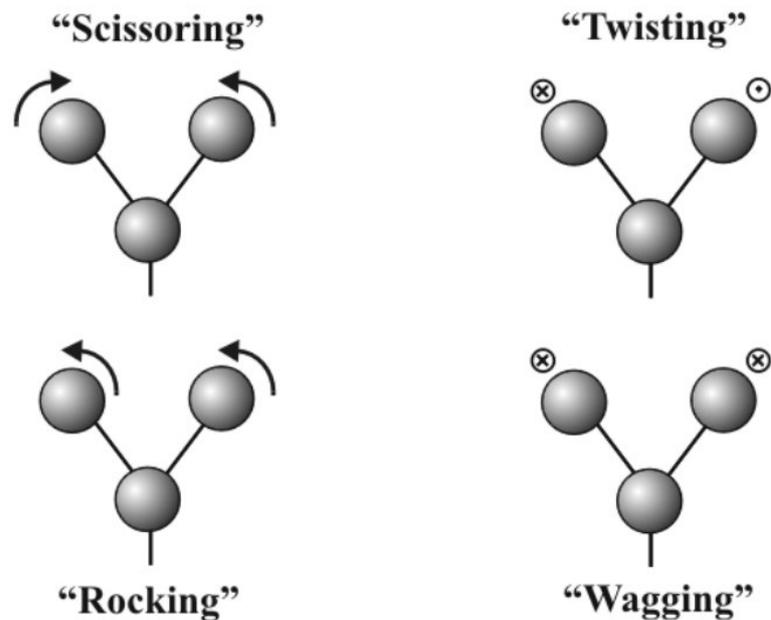
Figura 8 – Modos de vibração do tipo stretching



Fonte: retirada da referência (SILVA, 2011)

→ **Bending:** São movimentos vibracionais que modificam o ângulo da ligação. Esse tipo de vibração pode acontecer em moléculas com mais de dois átomos. Alguns exemplos desse tipo de vibração estão representados na figura a seguir.

Figura 9 – Modos de vibração do tipo stretching



Fonte: retirada da referência (SILVA, 2011)

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Obtenção da amostra

Para a obtenção dos cristais foi utilizado o método da evaporação lenta do solvente. Neste método certa quantidade do reagente (aminoácido) é dissolvida, por meio de um agitador magnético, em uma quantidade de água destilada estabelecida através da curva de solubilidade do reagente. Em seguida o béquer contendo a solução é tampado com filme plástico onde são feitos alguns furos (para facilitar a evaporação da água) e é colocado em repouso num ambiente de temperatura controlada. À medida que o solvente evapora, ocorrem nucleações e a partir destas, os cristais são formados. Para o caso da DL-Noleucina foram dissolvidos 0,408 g do reagente da indústria Sigma Aldrich em 25,5 ml de água destilada. A solução foi colocada em repouso em 25 °C e após 15 semanas, quando toda a solução havia evaporado, os cristais foram retirados.

As análises estruturais da DL-norleucina foram realizadas nos cristais obtidos e na forma policristalina obtida da indústria Sigma. Afim de caracterizar sua estrutura cristalina, foram realizadas medidas de difração de raio x no laboratório de raio x da universidade. O difratômetro utilizado foi o difratômetro raios X Advanced D8 da Bruker que esta representado na figura 10.

Figura 10 – Difratômetro raios X Advanced D8



Fonte: Fabricante.

### 3.2 Experimento de Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram feitos em temperatura ambiente e foram obtidos em um intervalo espectral de  $50\text{ cm}^{-1}$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$ , através de um espectrômetro T64000 monocromador da Jobin Ivon, com detector CDC( Charge Coupled Device ) com resolução  $2\text{ cm}^{-1}$  resfriado a nitrogênio líquido. A visualização de superfície foi feita através de um microscópio da marca Olympus, com uma câmera de vídeo acoplada. Como os outros, as medidas as medidas espectroscópicas do efeito Raman também foram realizadas em um dos laboratórios do departamento de física da universidade federal do Ceará.

Figura 11 – Espectrômetro T64000



Fonte: Fabricante.

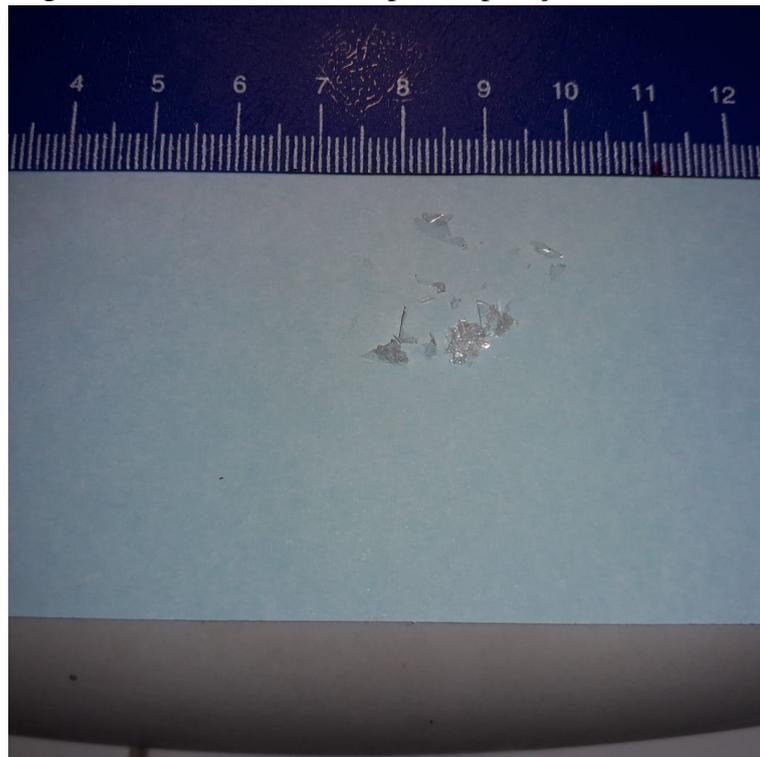
Os espectros foram analisados com o auxílio dos softwares Origin e Fitky. Com o primeiro, os dados coletados foram transcritos em um gráfico de intensidade por número de onda. Já o segundo, permitiu fazer aproximações nos gráficos feitos através do programa origin, afim de diminuir os ruídos que sujam os resultados.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Amostra

Embora tenham sido obtidos alguns cristais, estes não eram de boa qualidade. A figura 12 mostra os cristais obtidos pelo método de evaporação lenta do solvente. Os cristais são transparentes de contornos irregulares e planares. Infelizmente a quantidade de cristais obtidos não era suficiente para a realização de medidas de difração de raios-X. As medidas de difração de monocristais foram tentadas mas não foi possível a confirmação da estrutura cristalina. Desta forma partiu-se para o estudo da amostra policristalina na forma como obtida da indústria Sigma. Foi realizada uma medida de difração de raios-X no pó do reagente. Através do refinamento Rietveld (ver figura 13) confirmamos que a mostra tem simetria no grupo espacial  $P2_1$  de acordo com o reportado por Mathieson (DAWSON; MATHIESON, 1951).

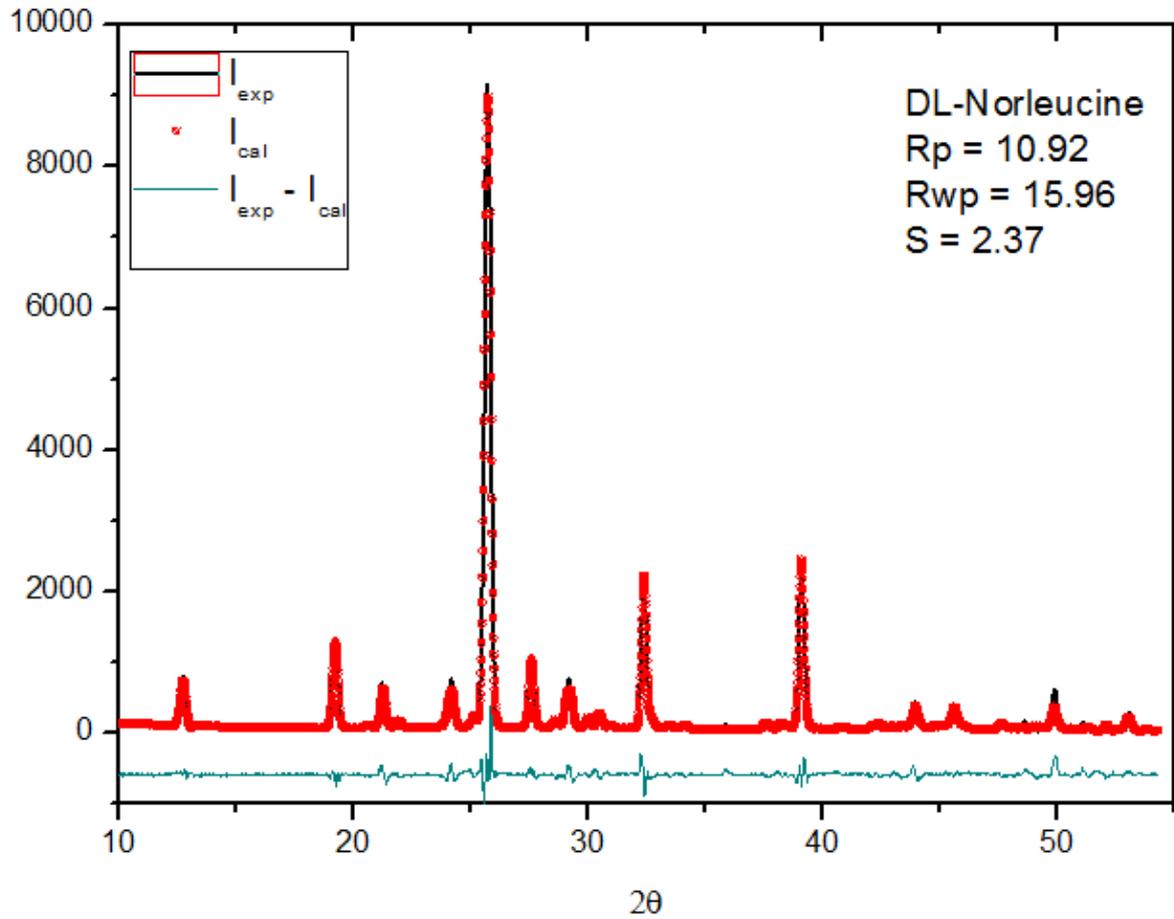
Figura 12 – Cristais obtidos por evaporação lenta



Fonte: Produzida pelo autor.

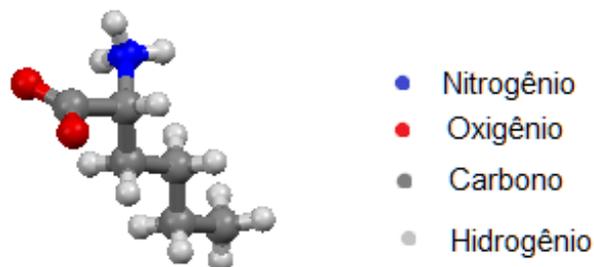
A estrutura da forma  $\alpha$  do aminoácido DL-norleucina ( figura 14 ) foi relatada em 1951 (DAWSON; MATHIESON, 1951) e sua semelhança com a estrutura do metiotina, levou a busca de uma segunda forma que cristaliza no grupo espacial  $I_2$  (MATHIELSON, 1952) . Estudos que vieram a acontecer depois comprovaram a existência de polimorfismo na norleucina.

Figura 13 – refinamento Rietveld



Fonte: Produzida pelo autor.

Alem de sua forma  $\alpha$ , ela cristaliza em outras duas fases,  $\beta$  e  $\gamma$ . As transições acontecem de maneira reversível, com o aumento da temperatura (SMETS S. J. T. BRUGMAN; CUPPEN, 2015).

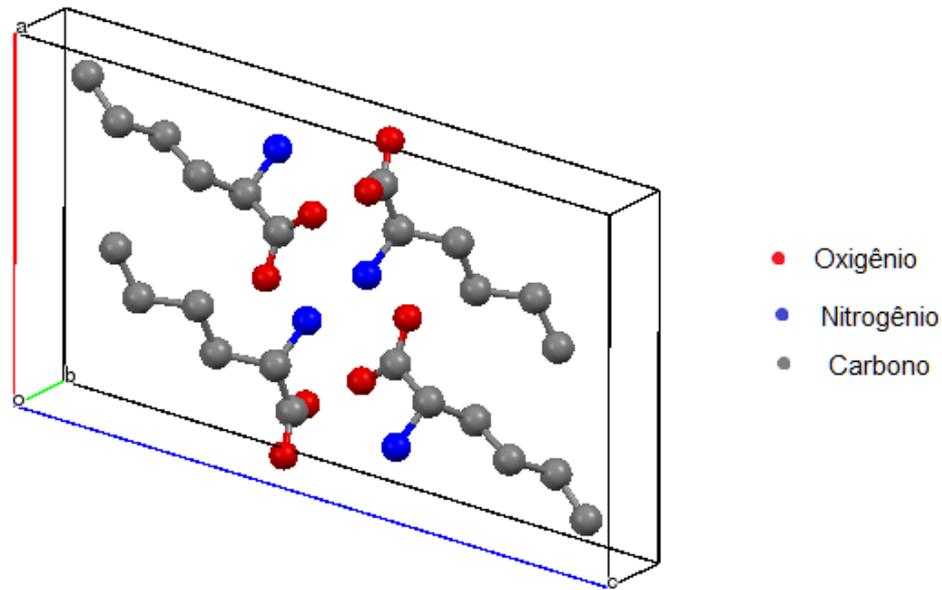
Figura 14 – Estrutura da forma  $\alpha$  da DL-Norleucina

Fonte: Produzida pelo autor.

A estrutura molecular da DL-norleucina é formada por 20 átomos, com parâmetros de

rede  $a=8,84\text{\AA}$ ,  $b=4,79\text{\AA}$ ,  $c=16,56\text{\AA}$  e  $\beta = 104,5^\circ$ . Sua célula unitária possui quatro moléculas, como representada na figura 15.

Figura 15 – Representação da célula unitária da  $\alpha$  da DL-Norleucina

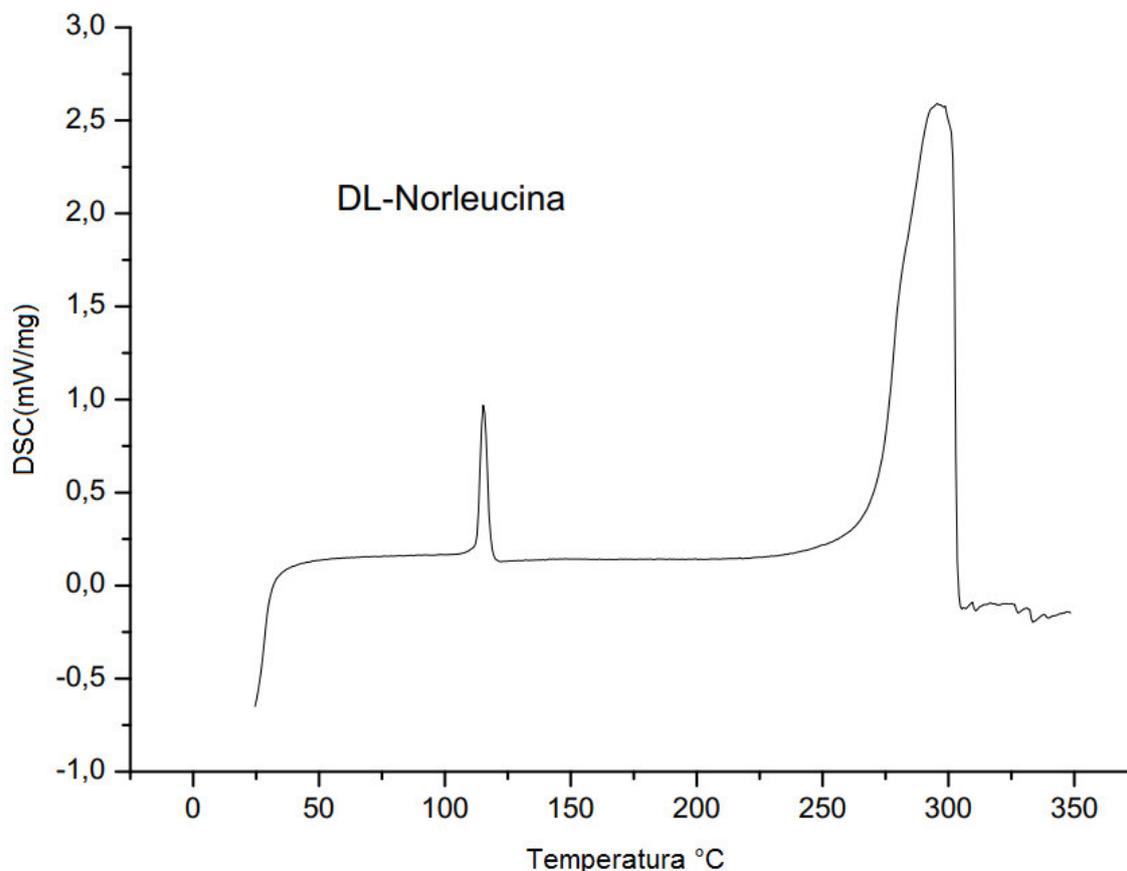


Fonte: Produzida pelo autor.

## 4.2 Análise Térmica

Uma análise térmica do pó do cristal de DL-norleucina foi feita por meio da técnica DSC (Differential Scanning Calorimetry). A Amostra foi aquecida no intervalo de 25 a 350°C a uma taxa de 5°C/min. O resultado exposto no espectro da figura 16, mostra o processo de decomposição da amostra iniciado por volta da temperatura de 250°C e com pico um pouco antes dos 300°C. Outra característica a ser notada é a aparição de um pico por volta de 120°C, que vem a confirmar uma transição de fase já prevista na literatura (SMETS S. J. T. BRUGMAN; CUPPEN, 2015).

Figura 16 – Análise DSC do aminoácido DL-norleucina



Fonte: Produzida pelo autor.

### 4.3 Espectroscopia Raman

Os espectros obtidos através da espectroscopia Raman foram usados para obter os modos normais de vibração da molécula de DL-norleucina. Os modos foram classificados usando como base trabalhos realizados com outros aminoácidos, principalmente as formas DL dos aminoácidos isoleucina e leucina. Para facilitar sua análise, os espectros Raman foram divididas em 4 regiões e os resultados obtidos estão descritos no restante deste capítulo.

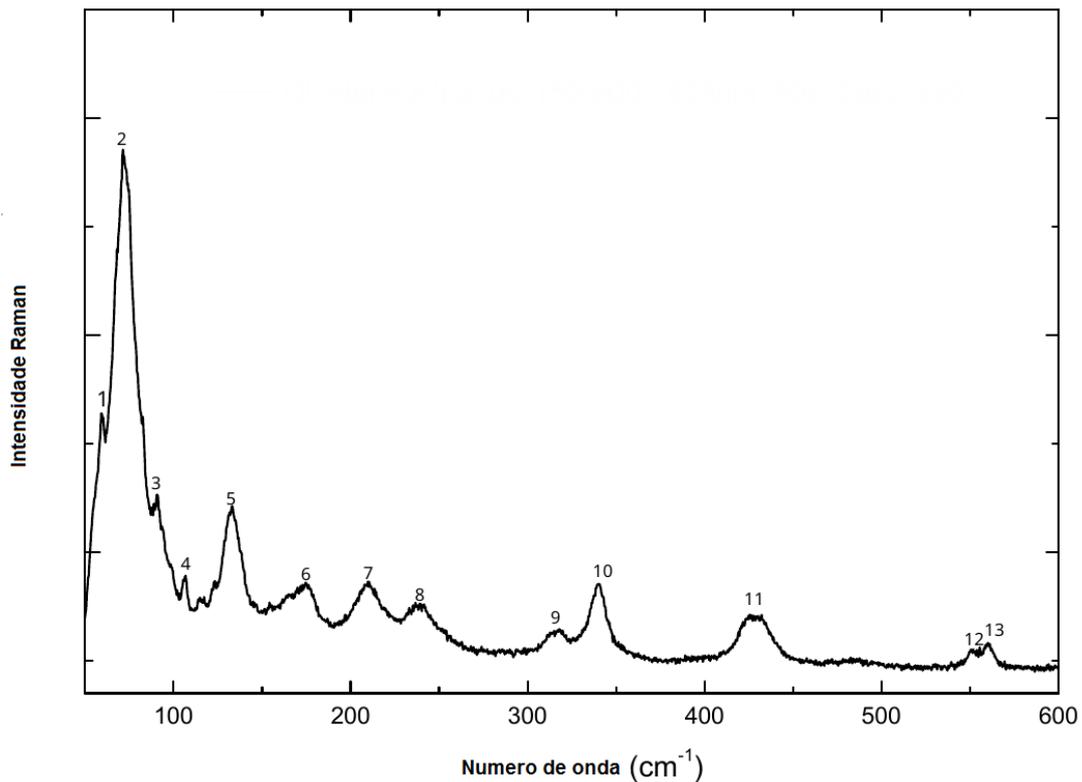
#### 4.3.1 Região entre $50\text{ cm}^{-1}$ e $600\text{ cm}^{-1}$

As vibrações encontradas no intervalo  $50\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  estão representados na figura 17. No intervalo  $50\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  geralmente, em aminoácidos, estão os modos externos, conhecidos como modos de rede. Eles são resultados da vibração de toda a rede cristalina e são muito difíceis de classificar. Nesta região foram observados 6 modos, sendo que o ultimo deles em torno de  $170\text{ cm}^{-1}$ . Esse ponto merece um pouco de atenção, pois nesta região, em alguns casos pode-se observar um modo relacionado a unidade  $\text{CO}_2^-$ . Como não foi possível adquirir informação que

contribuísse para classificação desse modo, esse trabalho irá considerá-lo também como modo de rede.

No intervalo  $200-600\text{ cm}^{-1}$  foram observados outros 7 modos. Esta região costuma ser bastante semelhante quando comparados dois aminoácidos quaisquer, pois os modos encontrados nesta região normalmente estão relacionados as unidades de  $\text{CO}_2^-$  e  $\text{NH}_3^+$ , além de vibrações do esqueleto da molécula. Em  $210\text{ cm}^{-1}$  foi observado um modo que foi relacionado a uma torção da unidade CH ( $\tau(\text{CH})$ ), pois esse tipo de vibração foi encontrado em torno de  $214\text{ cm}^{-1}$  nas moléculas de DL-isoleucina (RÊGO, 2019) e DL-leucina (ABAGARO, 2012). A DL-isoleucina tem em comum também um modo em  $238\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuído a uma combinação de deformações do esqueleto e de torção da unidade CH.

Figura 17 – Espectro Raman na faixa espectral entre  $50-600\text{ cm}^{-1}$



Fonte: Produzida pelo autor.

A banda observada em  $317\text{ cm}^{-1}$  foi classificada como uma vibração associada ao dobramento da ligação C-C ( $\text{b}(\text{CC})$ ), visto que esta mesma vibração foi observada na L-isoleucina em  $314\text{ cm}^{-1}$  (ALMEIDA, 2005). Outra banda foi observada em  $339\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuída a deformação da unidade CCH ( $\gamma(\text{CCH})$ ), visto que nessa proximidade, em  $334\text{ cm}^{-1}$ , foi encontrada um modo similar na DL-leucina (ABAGARO, 2012). No mesmo trabalho com a

	Localização de banda( $cm^{-1}$ )	Tipo de vibração
1	57	Rede
2	71	Rede
3	92	Rede
4	107	Rede
5	133	Rede
6	170	Rede
7	210	$\tau(CH)$
8	238	$\tau(CH)$ + Deformações do esqueleto
9	317	b(CC)
10	339	$\gamma(CCN)$
11	428	$\tau(NH_3^+)$ + Deformações do esqueleto
12 e 13	551 e 560	$\nu(CC) + \nu(NC) + \gamma(OCC) + \gamma(CCN)$

Tabela 1 – Identificação dos modos normais de vibração da DL-norleucina na região entre 50-600  $cm^{-1}$

DL-leucina, bandas em torno de 431  $cm^{-1}$  foram associados a uma combinação de deformações do esqueleto e uma torção de  $NH_3^+$  ( $\tau(NH_3^+)$ ), então a mesma classificação foi dada para banda em torno de 428  $cm^{-1}$  da DL-norleucina.

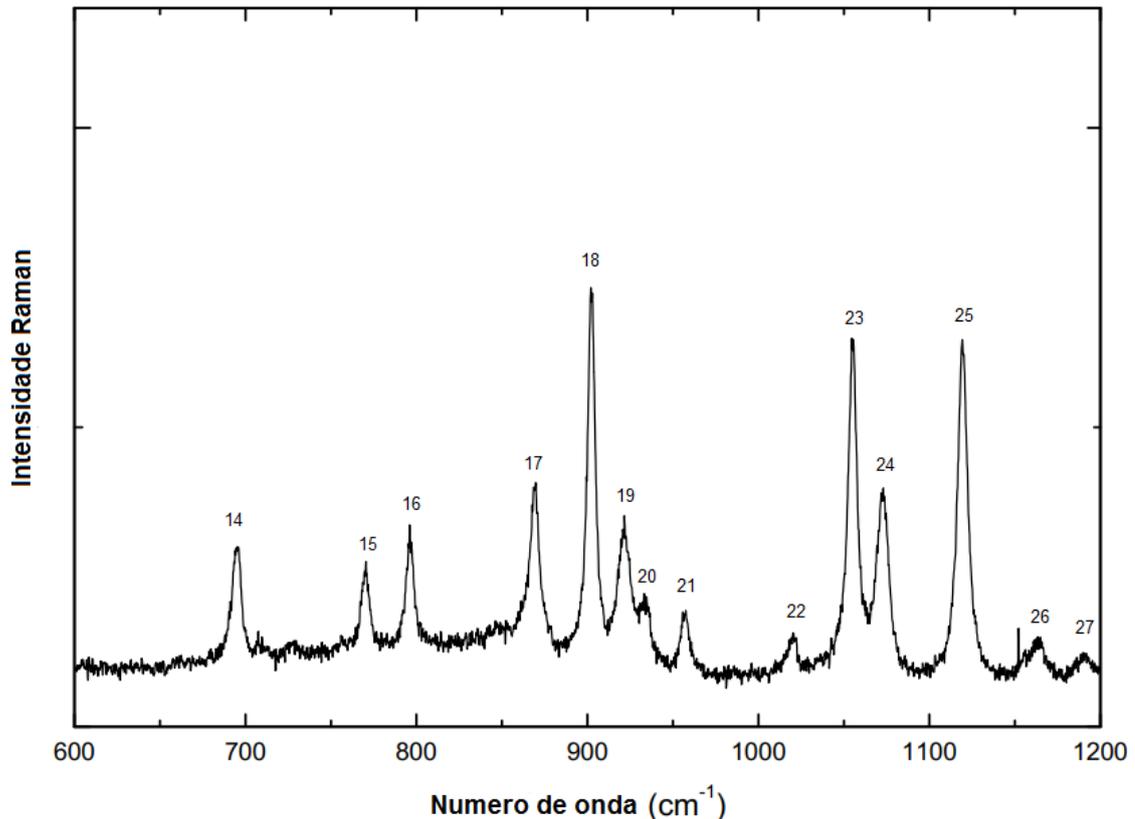
Finalmente foi observado uma banda com dois modos muito próximos, 551  $cm^{-1}$  e 560  $cm^{-1}$ , que foram classificados de acordo com modos similares encontrados na DL-isoleucina, onde foram associados a uma combinação de estiramento ( $\nu$ ) e deformação das unidades CC, CO e CN. Todos os modos normais da região entre 50-600  $cm^{-1}$  estão representados na tabela 1.

#### 4.3.2 Região entre 600 $cm^{-1}$ e 1200 $cm^{-1}$

A figura 18 mostra o espectro Raman da região entre 600 e 1200  $cm^{-1}$  e nela pode-se notar 14 modos ativos. O primeiro deles localizado em torno de 694  $cm^{-1}$  e foi associado a uma ondulação da unidade de  $CO_2^-$  ( $\omega(CO_2^-)$ ), de acordo com um similar encontrado na DL-leucina (ABAGARO, 2012). A segunda banda é encontrado em torno de 769  $cm^{-1}$ . Essa região foi classificada de acordo com a DL-isoleucina (RêGO, 2019), que possui em uma região próxima, modos compostos de uma combinação de estiramento da unidade CC,  $\nu(CC)$ , deformação do  $CO_2^-$ ,  $\gamma(CO_2^-)$ , e torção do CH,  $\tau(CH)$ . A vibração do tipo  $\gamma(CO_2^-)$ , também foi observada em torno de 802  $cm^{-1}$ , fato que levou a banda em torno de 796  $cm^{-1}$ , da DL-norleucina, a ser classificada também do tipo  $\gamma(CO_2^-)$ .

Continuando a análise em cima da referência (RêGO, 2019), as bandas localizadas em 868 e 902  $cm^{-1}$  são classificadas como estiramento de CC,  $\nu(CC)$ , e as bandas 921 e 933  $cm^{-1}$  são uma combinação dos estiramentos das unidades CC e CN,  $\nu(CC)$  e  $\nu(CN)$ . Na DL-

Figura 18 – Espectro Raman na faixa espectral entre 600-1200  $cm^{-1}$



Fonte: Produzida pelo autor.

leucina (ABAGARO, 2012), a sequência de bandas entre 900 e 1000  $cm^{-1}$ , temos estiramento de CC, por isso é razoável classificar a banda em 956  $cm^{-1}$  também como estiramento de CC,  $\nu(CC)$ . O modo em 1021  $cm^{-1}$  também foi classificado com estiramento de CC. A banda encontrada em 1055  $cm^{-1}$  foi classificada como uma combinação de estiramento de CN e CC, de acordo com resultado próximo da DL-isoleucina. Da mesma forma a banda encontrada em 1072  $cm^{-1}$  foi classificada com estiramento de CN. A Região localizada entre 800 e 1100  $cm^{-1}$ , como foi notado, esta relacionado ao estiramento entre CC e CN. Essa é uma característica comum em aminoácidos em geral.

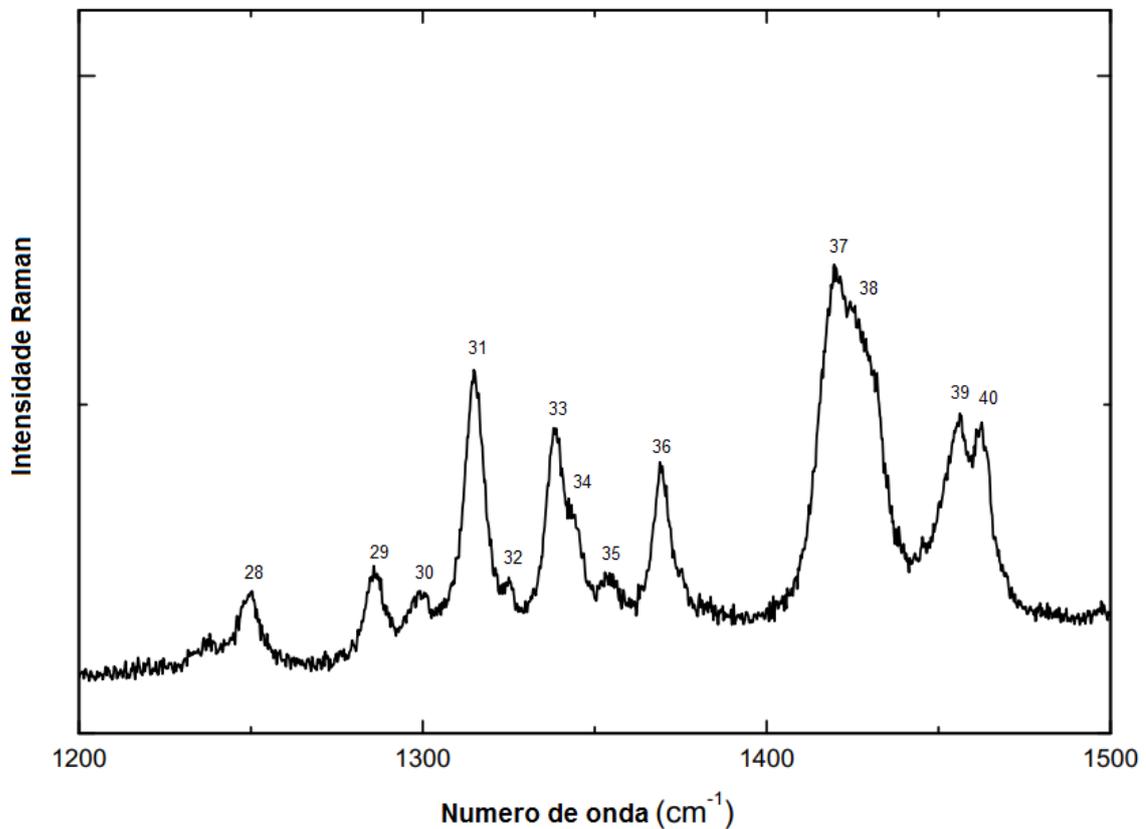
Analisando agora a região entre 1100 e 1200  $cm^{-1}$  são observadas as 3 ultimas bandas, semelhante ao que acontece com a DL-isoleucina. Novamente trabalhando em cima da referência (RÊGO, 2019), foi atribuída a banda localizada em 1119  $cm^{-1}$  a combinação de deformação do CH,  $\gamma(CH)$ , e torção do CNH,  $\tau(CNH)$ . As duas ultimas bandas estão associadas a deformação da ligação CC,  $\nu(CC)$ , e ao balanço do  $NH_3^+$ ,  $r(NH_3^+)$ , respectivamente em 1162 e 1190  $cm^{-1}$ . Todos os modos dessa região estão classificados na tabela 2.

	Localização da banda( $cm^{-1}$ )	Tipo de Vibração
14	694	$\omega(CO_2^-)$
15	769	$\nu(CC) + \gamma(CO_2^-) + \tau(CH)$
16	796	$\gamma(CO_2^+)$
17	868	$\nu(CC)$
18	902	$\nu(CC)$
19	921	$\nu(CC) + \nu(CN)$
20	933	$\nu(CC) + \nu(CN)$
21	956	$\nu(CC)$
22	1019	$\nu(CC)$
23	1055	$\nu(CC) + \nu(CN)$
24	1072	$\nu(CN)$
25	1119	$\gamma(CH) + \tau(CNH)$
26	1162	$\nu(CC)$
27	1190	$r(NH_3^+)$

Tabela 2 – Identificação dos modos normais de vibração da DL-norleucina na região entre 600-1200  $cm^{-1}$

#### 4.3.3 Região entre 1200 $cm^{-1}$ e 1500 $cm^{-1}$

Figura 19 – Espectro Raman na faixa espectral entre 1200-1500  $cm^{-1}$



Fonte: Produzida pelo autor.

O espectro Raman referente a região entre 1200 e 1500  $cm^{-1}$  esta representado

	<b>Localização da banda(<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>Tipo de Vibração</b>
28	1248	$\tau(CH_2)$
29	1285	$\tau(CH_2)$
30	1299	$\omega(CH_2)$
31	1314	$\omega(CH_2)$
32	1326	$\omega(CH_2)$
33	1338	$\omega(CH_2)$
34	1345	$\omega(CH_2)$
35	1353	$\gamma(CH_3)$
36	1369	$\gamma(CH_3)$
37	1420	$\gamma(CH_3)$
38	1430	$\gamma(CH_3)$
39	1456	$\gamma_{ass}(CH_3)$
40	1462	$\gamma_{ass}(CH_3)$

Tabela 3 – Identificação dos modos normais de vibração da DL-norleucina na região entre 1200-1500  $cm^{-1}$

na figura 19. Nesta região foram encontradas 13 bandas de difícil classificação, devido a proximidade entre elas, principalmente no intervalo entre 1280 e 1370  $cm^{-1}$ , onde foram encontradas 8 bandas, todas muito próximas uma da outra. As primeiras bandas, em 1248  $cm^{-1}$  e 1285  $cm^{-1}$ , localizadas um pouco antes da sequência de bandas, foram associadas a uma torção da unidade  $CH_2$ , visto que essa classificação foi dada a um modo similar da L-metionina (JúNIOR, 2008).

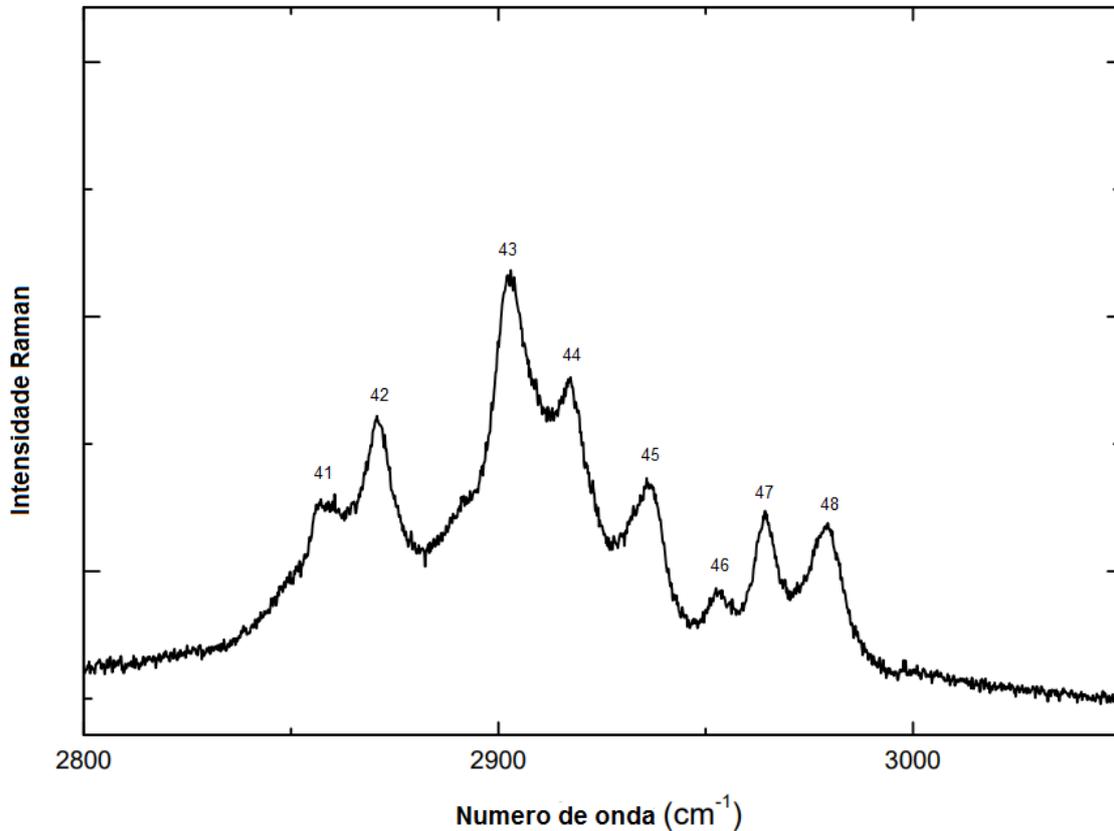
Na L-metionina também é possível notar sequência similar de bandas encontradas na DL-norleucina e assim, de acordo com a classificação empregada na primeira (JúNIOR, 2008), as bandas vistas entre 1299 e 1345  $cm^{-1}$ , foram associadas a uma ondulação do  $CH_2$  e os modos centrados em 1353  $cm^{-1}$  e 1369  $cm^{-1}$  foram associados a deformações do  $CH_3$ .

Então partindo para as últimas bandas dessa região, os modos classificados como 37 e 38 na figura 21, são associados a deformações simétricas do grupo  $CH_3$ ,  $\nu(CH_3)$ , de acordo com resultados vistos na L-leucina (FILHO, 2007) e DL-leucina (ABAGARO, 2012). Para as bandas 39 e 40, de acordo com as mesmas referências, estão associadas a deformações antissimétricas do grupo  $CH_3$ ,  $\nu_{ass}(CH_3)$ . Todas as classificações atribuídas as bandas desta região estão representadas na tabela 3.

#### 4.3.4 Região entre 2800 $cm^{-1}$ e 3100 $cm^{-1}$

Na região que compreende o intervalo 2800-3100  $cm^{-1}$  foram identificados 8 modos, sendo que todos eles entre 2850 e 3000  $cm^{-1}$ . Aqui encontram-se bandas associadas a vibrações

Figura 20 – Espectro Raman na faixa espectral entre 2800-3100  $cm^{-1}$



Fonte: Produzida pelo autor.

de estiramento das unidades de CH,  $CH_2$  e  $CH_3$ . Algumas semelhanças são notadas com análises feitas na DL-isoleucina (RêGO, 2019) e por isso ela será a base para classificação dessas 8 bandas.

A figura 20, mostra o espectro Raman desta região. As duas primeiras bandas, localizadas em torno de 2857 e 2871  $cm^{-1}$  estão associadas ao estiramento da unidade de CH. A banda em torno de 2902  $cm^{-1}$  foi atribuída a  $CH_3$ . Agora usando como base a forma L da metionina (Júnior, 2008), o modo 44 foi relacionado a um estiramento do  $CH_2$ . A banda identificada como 45 no espectro, também foi atribuída a um estiramento de  $CH_3$ . Para encerrar, as três últimas bandas, identificadas como 46, 47 e 48 no espectro foram relacionadas a estiramentos do CH. As classificações feitas nessa região estão representadas na tabela 4.

	<b>Localização da banda(<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>Tipo de Vibração</b>
41	2857	$\nu(CH)$
42	2871	$\nu(CH)$
43	2902	$\nu(CH_3)$
44	2917	$\nu(CH_2)$
45	2937	$\nu(CH_3)$
46	2952	$\nu(CH)$
47	2963	$\nu(CH)$
48	2980	$\nu(CH)$

Tabela 4 – Identificação dos modos normais de vibração da DL-norleucina na região entre 2800-3100  $cm^{-1}$

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho estudamos uma amostra policristalina de DL-norleucina por meio da técnica de espectroscopia Raman e ainda análise térmica DSC. Os espectros obtidos a partir do pó do cristal foram ajustados e a classificação tentativa dos modos de vibração foi feita baseando-se em trabalhos publicados anteriormente com moléculas de características semelhantes. Já a análise térmica, feita por DSC, mostrou que a DL-norleucina tem uma transição de fase a 120° C que já havia sido reportada anteriormente na literatura mas a título de completude foi de grande importância para uma melhor compreensão sobre a molécula estudada.

Como próximo passo para esse trabalho pretende-se obter cristais de melhor qualidade através de um outro método de crescimento, realizar cálculos DFT para confirmar a classificação dos modos de vibração e realizar o estudo da amostra em condições extremas de pressão e temperatura, assim aumentando o material disponível na literatura sobre o aminoácido DL-norleucina e sobre o comportamento das ligações de hidrogênio.

## REFERÊNCIAS

- ABAGARO, B. T. de O. **Propriedades vibracionais de cristais de DL-leucina e L-prolina monohidratada submetidos a altas pressões**. Dissertação (Doutorado em Física) — Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- AGUIAR, L. V. D. **Estudo das propriedades vibracionais do complexo de  $\beta$ -alaninato de níquel (II) em altas pressões**. Dissertação (Mestrado em Física) — Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.
- ALBRECHT, G.; COREY, R. The crystal structure of glycine. *Journal of the American Chemical Society*, v. 61, p. 1087–1103, 1939.
- ALMEIDA, F. M. de. **Propriedades vibracionais de cristais de DL-leucina e L-isoleucina e transição de fase em cristais de  $L$  – histidina.HCL.H<sub>2</sub>O**. Dissertação (Doutorado em Física) — Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- ASHCROFT, M. **solide state physisc**. [S.l.: s.n.], 1976.
- BHAT, M.; DHARMAPRAKASH, S. Growth of nonlinear optical gamma-glycine crystals. *Journal of Crystal Growth*, v. 236, p. 376 a 380, 2002.
- CZECH A JÜRGEN GLINNEMANN, a. K. E. J. b. M. B. a. C.; SCHMIDT, M. U. On the stacking disorder of dl-norleucine. *structural science crystal engineering materials*, 2017.
- DAWSON, B.; MATHIESON, A. M. The crystal structures of some  $\alpha$ -amino acids. a preliminary x-ray examination. *Acta Crystallographica*, 1951.
- DHAS, S. M. B.; NATARAJAN, S. Synthesis, growth and characterization of l-alaninium oxalate - a novel organic nlo crystal. *Cryst. Res. Technol.*, v. 42, p. 471–476, 2007.
- FILHO, P. F. F. **Estudo de espalhamento Raman em cristais de L-leucina submetidos a altas temperaturas e a altas pressões**. Dissertação (Doutorado em Física) — Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- GORYAINOV, E. B. S.; KOLESNIK, E. Raman observation of a new (f) polymorph of glycine? *Chemical Physics Letters*, v. 419, p. 496–500, 2006.
- GORYAINOV, E. K. S.; BOLDYREVA, E. A reversible pressure-induced phase transition in beta-glycine at 0.76 gpa. *Physica B-Condensed Matter*, v. 357, p. 340–347, 2005.
- HEREDIA V. MEUNIER, I. B. J. G. N. B. S. J. A. T. P. A. B. S. S. K. A.; KHOLKIN, A. Nanoscale ferroelectricity in crystalline gamma-glycine. *Advanced Functional Materials*, v. 22, p. 2996–3003, 2012.
- IITAKA, Y. The crystal structure of beta-glycine. *Acta Crystallogr*, v. 13, p. 225–226, 1958.
- IITAKA, Y. The crystal structure of gamma-glycine. *Acta Crystallogr*, v. 11, p. 225–226, 1958.

JÚNIOR, J. A. de L. **Espectroscopia Raman dos aminoácidos L-metionina e DL-alanina e de nanotubos de carbono**. Dissertação (Doutorado em Física) — Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

KOLESOV V.S. MINKOV, E. B. B.; DREBUSHCHAK, T. Phase transitions in the crystals of l- and dl-cysteine on cooling: Intermolecular hydrogen bonds distortions and the side-chain motions of thiol-groups. 1. l-cysteine. *J. Phys. Chem. B*, v. 112, p. 12827–12839, 2006.

KUMAR S. GOKUL RAJ, V. M. M. K. T. R. G. R.; MOHAN, R. Evaluation of nlo susceptibilities for l-threonine amino acid single crystals using anharmonic oscillator model. *Optical Materials*, v. 30, p. 1405–1409, 2008.

LEHNINGER DAVID L. NELSON, M. M. c. **principios de bioquimica**. [S.l.: s.n.], 2014.

LEMANOV, S. P. V.; PANKOVA, G. Piezoelectric properties of crystals of some protein aminoacids and their related compounds. *Physics of the Solid State*, v. 44, p. 1929–1935, 2002.

LEMANOV, S. P. V.; PANKOVA, G. Piezoelectricity in protein amino acids. *Physics of the Solid State*, v. 53, p. 1191–1193, 2011.

MATHIELSON, A. M. Polymorphism of dl-norleucine. *Acta Crystallographica*, 1952.

MATHIELSON, A. M. The crystal structure of gamma-glycine. *Acta Crystallographica*, v. 11, p. 225–226, 1958.

MURLI S.M. SHARMA, S. K. C.; SIKKA, S. alpha-glycine under high pressures: a raman scattering study. *Physica B-Condensed Matter*, v. 339, p. 23–30, 2003.

RÊGO, F. dos S. C. **Propriedades vibracionais dos aminoácidos DL-isoleucina e ácido DL-glutâmico monohidratado e do complexo L-leucina oxalato submetidos a altas pressões**. Dissertação (Doutorado em Física) — Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

SALA, O. **fundamentos da espectroscopia raman e no infravermelho**. [S.l.: s.n.], 1996.

SANTIAGO, R. N. S. **PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DA ACETOFENONA  $C_{11}O_5H_{14}$  E DA CHALCONA  $C_{15}H_{13}NO$  POR ESPECTROSCOPIA RAMAN E INFRAVERMELHO E CALCULOS DE PRIMEIROS PRINCIPIOS**. Tese (Doutorado em Física) — Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

SILVA, J. G. da. **Estudo dos modos normais de vibração de cristais de dl-leucina por meio de espectroscopia raman**. Dissertação (Mestrado em Física) — Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

SMETS S. J. T. BRUGMAN, E. R. H. v. E. J. A. v. d. E. H. M. M. M. H.; CUPPEN, H. M. Understanding the solid-state phase transitions of dl-norleucine: An in situ dsc, microscopy, and solid-state nmr study. *Crystal Growth Design*, 2015.

VIMALAN, A. R. M.; SAGAYARAJ, P. Synthesis, growth and characterization of l-alaninium oxalate - a novel organic nlo crystal. *Cryst. Res. Technol.*, v. 42, p. 1091–1096, 2007.