



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

FRANCISCO LEMUEL FERREIRA LIMA

ESPECTROSCOPIA RAMAN E CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DA
DL-FENILALANINA

FORTALEZA

2020

FRANCISCO LEMUEL FERREIRA LIMA

ESPECTROSCOPIA RAMAN E CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DA
DL-FENILALANINA

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

2020

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)

- L698e Lima, Francisco Lemuel Ferreira.
Espectroscopia Raman e cálculos de primeiros princípios da DL-fenilalanina / Francisco Lemuel Ferreira Lima. – 2020.
58 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Física, Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. José Alves de Lima Junior.
1. Aminoácidos. 2. Espectroscopia Raman. 3. Fenilalanina. 4. DFT. I. Título.

CDD 530

FRANCISCO LEMUEL FERREIRA LIMA

ESPECTROSCOPIA RAMAN E CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DA
DL-FENILALANINA

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

Prof. Dr. Roberto Namor Silva Santiago
Universidade Federal Rural do Semi-Árido
(UFERSA)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior, pela orientação, dedicação e paciência. Ao Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira (URCA), por realizar os cálculos de DFT e pela disponibilidade em participar da banca. Ao Prof. Dr. Roberto Namor Silva Santiago (UFERSA) por me passar os programas Gauss View 5.0, Gaussian 09, me explicar como utilizar-los e pela disponibilidade em participar da banca. Ao Dr. Fellipe dos Santos Campelo Rêgo e ao MSc. Daniel Linhares Militão Vasconcelos, por realizarem as medições de Raman.

Aos professores, alunos e funcionários do departamento de Física da UFC. A Universidade Federal do Ceará, ao (CNPq) e a (Capes).

Ao Programa Ciências Sem Fronteiras e a instituição que me acolheu, Loyola Marymount University (LMU).

RESUMO

Neste trabalho foram crescidos cristais de DL-Fenilalanina pelo método de evaporação lenta a temperatura ambiente. Os cristais foram caracterizados por difração de raios X (XRD), métodos térmicos como termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura. Por fim, os modos vibracionais foram determinados por espectrometria Raman e de infravermelho (IR) em pressão e temperatura ambiente. A classificação dos modos vibracionais foi obtida por comparação com a literatura e cálculos computacionais usando a teoria do funcional de densidade (DFT).

Palavras-chave: Aminoácidos. Espectroscopia Raman. Fenilalanina. DFT.

ABSTRACT

In the present work, crystals of DL-Phenylalanine were grown by evaporation at room temperature of their aqueous solution. The crystals were characterized by X ray diffraction (XRD) and thermal methods such as thermogravimetry and differential scanning calorimetry. At last, the vibration modes were determined by Raman and infrared (IR) spectroscopy at room temperature and pressure. The band classification were carried out by comparison to published works and density functional theory (DFT) calculations.

Keywords: Amino acids. Raman Spectroscopy. Phenylalanine. DFT.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática genérica de um aminoácido	13
Figura 2 – Esquema de protonação de aminoácidos em meio aquoso	14
Figura 3 – Representação do mecanismo de uma ligação peptídica	14
Figura 4 – Representação da isomeria da Alanina	16
Figura 5 – Mudança de protonação de acordo com o pH do meio	16
Figura 6 – Fórmula estrutural da Fenilalanina	17
Figura 7 – Diferença energética entre emissão e absorção.	20
Figura 8 – Unidades de energia para várias porções do espectro eletromagnético.	21
Figura 9 – Espectrômetro e micrômetro Raman, usando um laser visível, um filtro de entalhe e um detector CCD.	21
Figura 10 – Espalhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.	22
Figura 11 – <i>Stretching</i> Simétrico	24
Figura 12 – <i>Stretching</i> Assimétrico	24
Figura 13 – <i>Scissoring</i>	25
Figura 14 – <i>Rocking</i>	25
Figura 15 – <i>Wagging</i>	26
Figura 16 – <i>Twisting</i>	26
Figura 17 – <i>Torsion</i>	26
Figura 18 – Esquema do sistema de difração de raios X	31
Figura 19 – Espectrômetro, CCD e microscópio utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman à temperatura ambiente.	32
Figura 20 – Espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) Vertex 70v operando à vácuo	33
Figura 21 – Analisador Térmico Simultâneo - NETZSCH STA F3 Jupiter [®] utilizado nos experimentos de Análise Termogravimétrica (TG).	34
Figura 22 – Calorímetro Exploratório Diferencial - NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix [®] utilizado nos experimentos de DSC.	35
Figura 23 – Cristais de DL-Fenilalanina obtidos pelo método da evaporação lenta.	36
Figura 24 – Difratoograma da DL-Fenilalanina na região entre 10 e 60 graus.	37
Figura 25 – TG/DSC para a DL-fenilalanina	38
Figura 26 – Molécula da DL- β -fenilalanina otimizada por cálculos de DFT	39

Figura 27 – Espectro Raman do cristal DL- Fenilalanina na região entre 35 cm ⁻¹ e 670 cm ⁻¹	40
Figura 28 – Espectro Infravermelho do cristal DL- Fenilalanina na região entre 35 cm ⁻¹ e 670 cm ⁻¹	41
Figura 29 – Espectro Raman do cristal DL- Fenilalanina na região entre 670 cm ⁻¹ e 1250 cm ⁻¹	42
Figura 30 – Espectro Infravermelho do cristal DL- Fenilalanina na região entre 670 cm ⁻¹ e 1250 cm ⁻¹	43
Figura 31 – Espectro Raman do cristal DL- Fenilalanina na região entre 1250 cm ⁻¹ e 1700 cm ⁻¹	44
Figura 32 – Espectro Infravermelho do cristal DL- Fenilalanina na região entre 1250 cm ⁻¹ e 1700 cm ⁻¹	45
Figura 33 – Espectro Raman do cristal DL- Fenilalanina na região entre 2800 cm ⁻¹ e 3200 cm ⁻¹	46
Figura 34 – Espectro Infravermelho do cristal DL- Fenilalanina na região entre 2800 cm ⁻¹ e 3200 cm ⁻¹	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista dos vinte aminoácidos encontrados nos seres vivos, suas respectivas abreviaturas e radicais	15
Tabela 2 – Número de onda calculado (ω_{cal}), número de onda escalonado (ω_{scal}) pelos fatores de escala 0,9700 (de 0 à 2000 cm^{-1}) e 0,9453 (de 2500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}), com rms 21,0 cm^{-1} e 19,0 cm^{-1} , respectivamente. Posições das bandas Raman (ω_{Raman}) em unidades de cm^{-1} e classificação para os modos vibracionais para a DL- β -fenilalanina.	48
Tabela 3 – Modos Vibracionais da DL-fenilalanina (Continuação).	49
Tabela 4 – Modos Vibracionais da DL-fenilalanina (Continuação).	50
Tabela 5 – Comprimentos de ligação e ângulos	51

LISTA DE SÍMBOLOS

twi	Torção (<i>twisting</i>)
r	Balanço (<i>rocking</i>)
sc	Tesoura (<i>scissoring</i>)
wag	Abano (<i>wagging</i>)
δ	Deformação (<i>bending</i>)
δ_{as}	Deformação assimétrica (<i>anti-symmetric bending</i>)
v	Estiramento (<i>stretching</i>)
v_{as}	Estiramento assimétrico (<i>anti-symmetric stretching</i>)
v_s	Estiramento simétrico (<i>symmetric stretching</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Aminoácidos	13
1.2	Fenilalanina	17
1.3	Aminoácidos Racêmicos	18
1.4	Cálculos de Primeiros Princípios	19
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
2.1	Espectroscopia Raman	20
2.1.1	<i>Teoria Clássica</i>	20
2.1.2	<i>Modos Normais de Vibração</i>	24
2.2	DFT	27
2.2.1	<i>Introdução</i>	27
2.2.2	<i>A equação de Schrödinger para átomos com mais de um elétron</i>	27
2.2.3	<i>O princípio variacional aplicado à solução da equação de Schrödinger</i>	29
2.2.4	<i>O método Hartree-Fock</i>	29
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
3.1	Crescimento dos Cristais	31
3.2	Medidas de Raios X	31
3.3	Medidas de Raman	31
3.4	Medidas de Infravermelho IR	32
3.5	Análise térmica	32
3.5.1	<i>Análise Termogravimétrica (TG)</i>	33
3.5.2	<i>Calorimetria diferencial de varreura (DSC)</i>	33
3.6	Cálculos Teóricos	34
4	RESULTADOS	36
4.1	Obtenção dos cristais	36
4.2	Difração de Raios X	36
4.3	Análise térmica	38
4.4	Espectro Raman e Infravermelho	39
4.4.1	<i>Região entre 35 cm⁻¹ e 670 cm⁻¹</i>	40
4.4.2	<i>Região entre 670 cm⁻¹ e 1250 cm⁻¹</i>	41

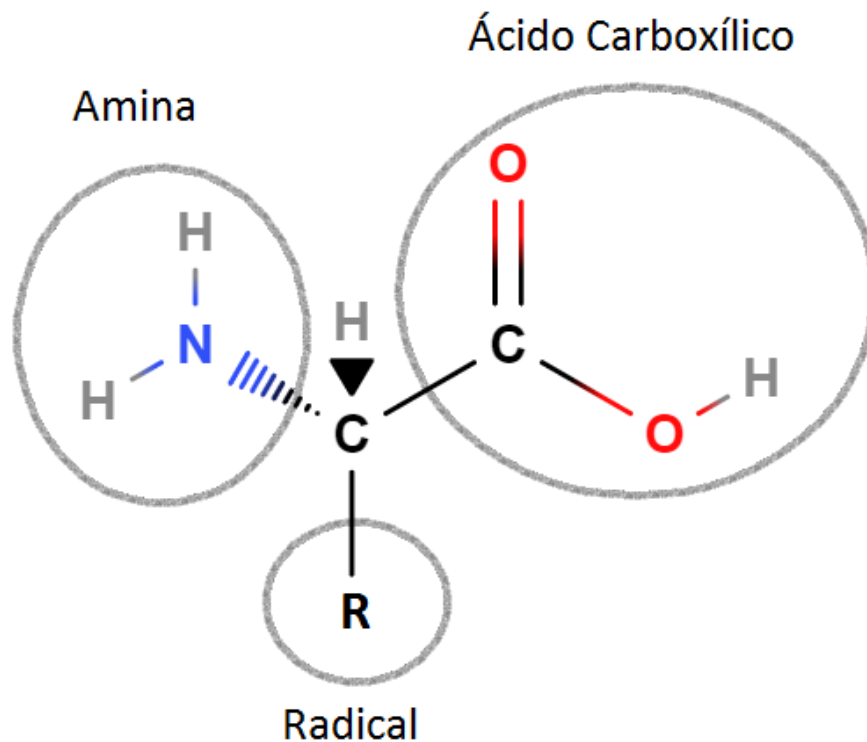
4.4.3	<i>Região entre 1250 cm⁻¹ e 1700 cm⁻¹</i>	43
4.4.4	<i>Região entre 2800 cm⁻¹ e 3200 cm⁻¹</i>	45
5	CONCLUSÕES	52
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	53
	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

1.1 Aminoácidos

Aminoácidos (BRUICE, 2017) são compostos orgânicos que possuem um radical amina e um radical ácido carboxílico. Na Figura 1 vemos um exemplo de aminoácido.

Figura 1 – Representação esquemática genérica de um aminoácido

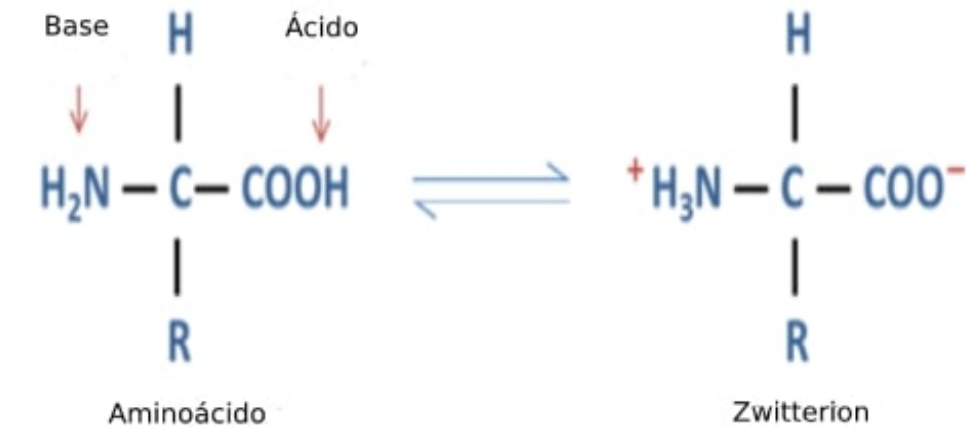


Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Os três átomos da esquerda representam o radical amina, os quatro à direita, o radical ácido carboxílico e o que está representado por um R pode ser qualquer hidrocarboneto. Por causa do radical amina e ácido carboxílico os aminoácidos apresentam na parte amina um comportamento alcalino e na parte ácido carboxílico um comportamento ácido.

Na Figura 2 observamos o esquema de protonação de um aminoácido genérico e podemos claramente ver esse caráter dual, em meio aquoso o radical ácido carboxílico perde um hidrogênio enquanto o radical amina ganha um hidrogênio.

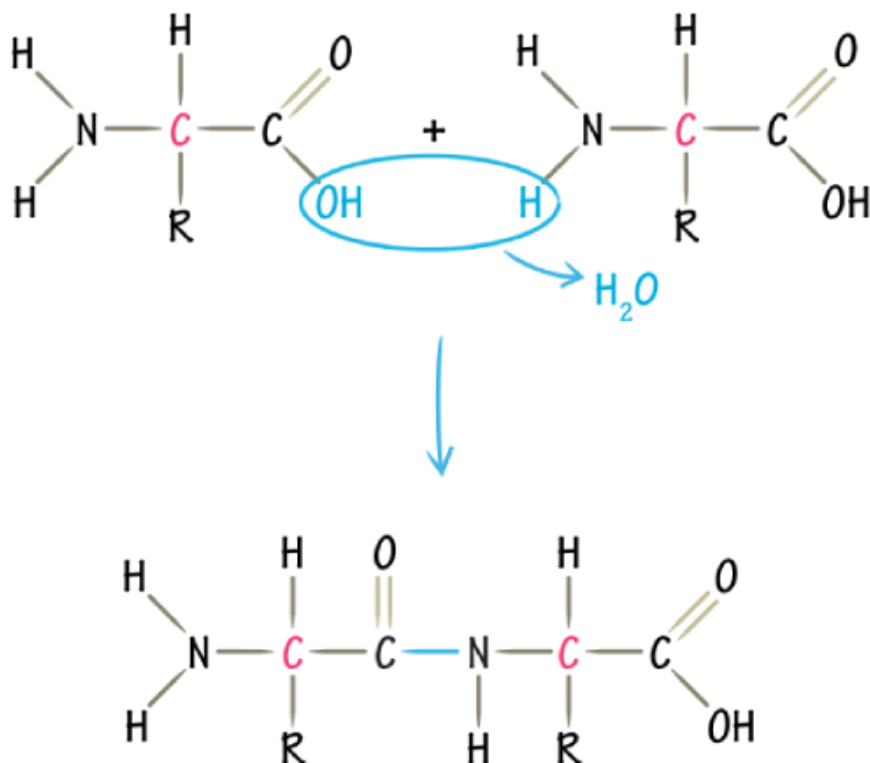
Figura 2 – Esquema de protonação de aminoácidos em meio aquoso



Fonte: Aqion (2020) (ADAPTADO)

Esse caráter os torna solúveis em água, nessa conformação o aminoácido é dito se encontrar na forma zwitterion, do Alemão *zwitter* que significa híbrido, essa mesma forma compõe os cristais de aminoácidos. Do mesmo modo, dois aminoácidos podem formar uma ligação química. A parte do radical amina se liga a parte ácido carboxílico de outro aminoácido, essa ligação é chamada de ligação peptídica, como indica a Figura 3.

Figura 3 – Representação do mecanismo de uma ligação peptídica



Fonte: Medical (2020) (ADAPTADO).

Um subproduto dessa ligação é uma molécula de água. Dependendo da quantidade de aminoácidos ligados o resultado pode ser um dipeptídico (2 aminoácidos), tripeptídico (3 aminoácidos), oligopeptídico (de 3 a 10 aminoácidos) e polipeptídico (acima de 10 aminoácidos). Os aminoácidos são os formadores das proteínas, fato esse que os torna essenciais aos sistemas biológicos.

Aminoácidos possuem uma nomenclatura bem particular, cada composto recebe um nome próprio que não segue nenhuma regra específica. Na natureza, existem vários tipos de aminoácidos diferentes, somente 20 desses são os que compõem as proteínas nos seres vivos.

Na Tabela 1 está a lista dos 20 aminoácidos mais facilmente encontrados na natureza. No caso do homem, o organismo humano produz naturalmente 10 dos 20 aminoácidos acima e precisa ingerir os 10 restantes através da alimentação. Esses 10 aminoácidos que o corpo humano não produz são chamados de aminoácidos essenciais. Dependendo da posição espacial dos radicais os aminoácidos podem ter dois isômeros.

Tabela 1 – Lista dos vinte aminoácidos encontrados nos seres vivos, suas respectivas abreviaturas e radicais

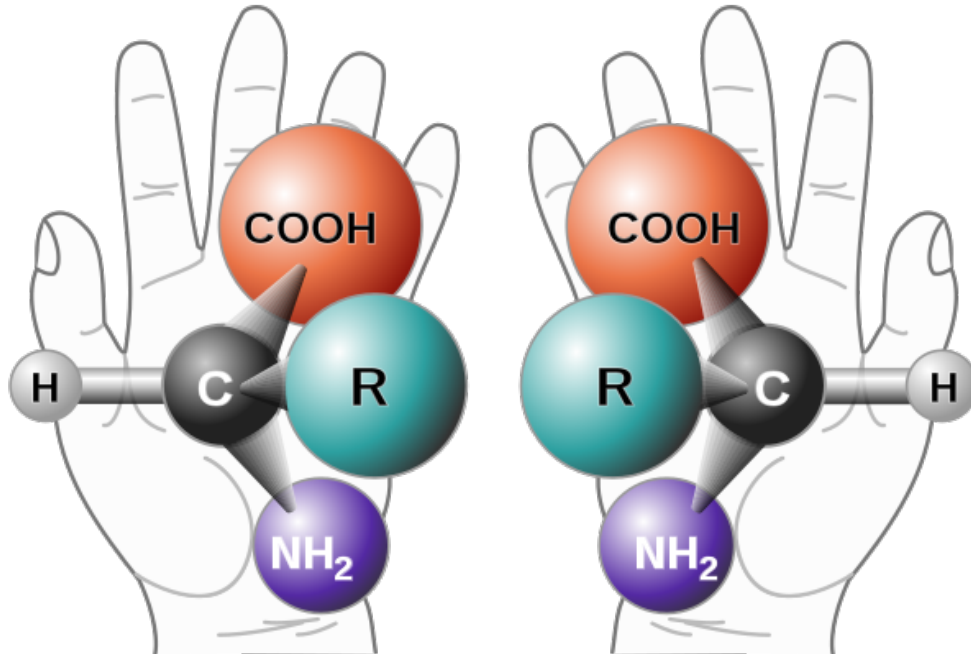
Denominação	Abreviatura	Radical
Alanina	ALA	CH ₃
Arginina	ARG	NH ₂ C(NH) ₂ (CH ₂) ₃
Asparagina	ASN	NH ₃ CO(CH ₂)
Ácido Aspártico	ASP	COOH(CH ₂)
Cisteína	CYS	SH(CH ₂)
Glutamina	GLN	NH ₂ CO(CH ₂) ₂
Ácido Glutâmico	GLU	COOH(CH ₂) ₂
GLicina	GLI	H
Histidina	HIS	(C ₃ N ₂ H ₄)CH ₂
Isoleucina	ILEU	(CH ₃) ₂ CH ₂ CH
Leucina	LEU	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂)
Lisina	LYS	NH ₂ (CH ₂) ₄
Metionina	MET	CH ₃ S(CH ₂)
Fenilalanina	PHE	(C ₆ H ₅)CH ₂
Prolina	PRO	3CH ₂
Serina	SER	OH(CH ₂)
Treonina	THR	CH ₃ (OH)CH
Triptófano	TRY	(C ₆ H ₄)HNC ₂ HCH ₂
Tirosina	TYR	(OHC ₆ H ₄)CH ₂
Valina	VAL	(CH ₃) ₂ CH

Fonte: Maia (2014).

Na Figura 4, vemos essa particularidade na Alanina, cujo radical R é um grupo metil, a L-Alanina está à esquerda, enquanto a D-Alanina está à direita. Essas diferenças fazem com

que L-Alamina e D-Alamina tenham propriedades físicas semelhantes, mas propriedades ópticas e biológicas distintas. Percebemos que a L-Alamina é a imagem obtida ao por a D-Alamina próximo a um espelho e vice-versa.

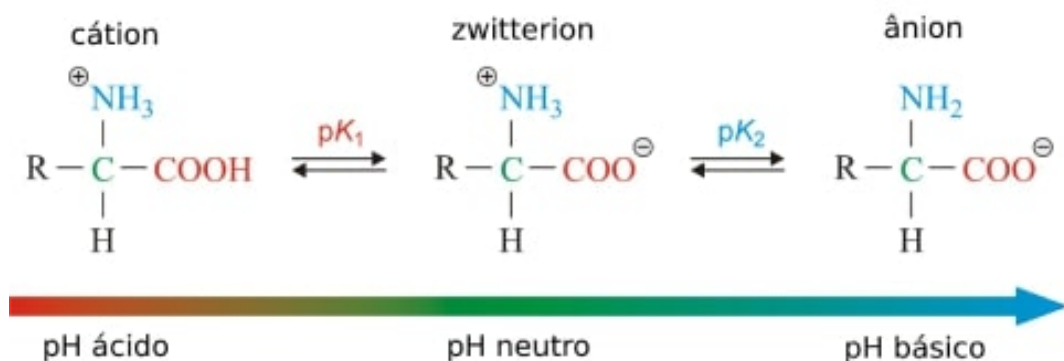
Figura 4 – Representação da isomeria da Alanina



Fonte: Wikiwand (2020)

Voltando às propriedades ácidas e básicas, os aminoácidos são tanto ácidos fracos como bases fracas, então suas conformações mudam com o pH do meio, apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Mudança de protonação de acordo com o pH do meio



Fonte: Generalic (2020) (ADAPTADO).

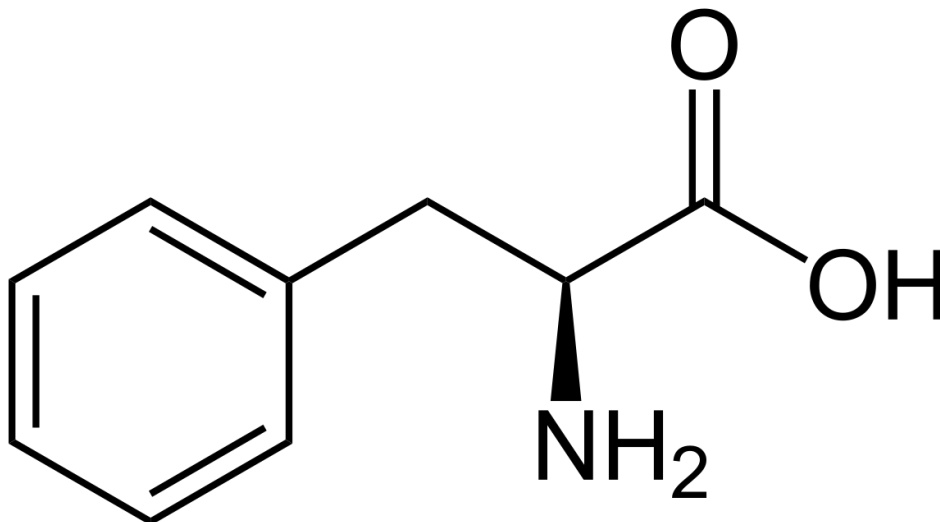
Em pH ácido, o aminoácido se torna um cátion ao receber um hidrogênio no radical amina mantendo o radical ácido carboxílico intacto, em pH básico, o aminoácido perde um hidrogênio do radical ácido carboxílico mantendo o radical amina intacto o tornando-se um

ânion. Por fim, em pH neutro, como o da água pura, o radical amina recebe um hidrogênio e o radical ácido carboxílico perde um hidrogênio, forma conhecida como *zwitterion*.

1.2 Fenilalanina

A Fenilalanina é um dos 20 aminoácidos essenciais e, juntamente com o Triptofano, a Tirosina e a Histidina, é um dos compostos que possui um anel aromático em sua estrutura (Figura 6) é classificada como não polar dada a característica hidrofóbica do anel aromático. No corpo humano, a L-Fenilalanina é convertida a L-Tirosina através da enzima L-Fenilalanina hidroxilase (SILVA, 2014).

Figura 6 – Fórmula estrutural da Fenilalanina



Fonte: Wikipedia (2020).

A fenilalanina foi descoberta por Ernst Schulze e Barbieri em 1879 em amostras de sementes da Tremoço-amarelo *Lupinus luteus*, sendo sintetizada, pela primeira vez, Richard Erlenmayer e Lipp em 1882 a partir do fenilacetaldeído, ácido cianídrico e amônia (PLIMMER, 1912), (THORPE, 1913).

As interações do anel aromático através de contatos $\pi \dots \pi$, N-H $\dots \pi$ e C-H $\dots \pi$ são devidas ao fato que a nuvem eletrônica dos orbitais puros do tipo p acima e abaixo do plano dificultam o acesso aos orbitais hibridizados sp^2 e são reconhecidas tanto como fatores importantes para a formação em helix nas cadeias de DNA quanto como sua estabilidade (HERNÁNDEZ *et al.*, 2013).

Na natureza, a fenilalanina é encontrada no leite dos mamíferos. Pessoas portadoras de fenilcetonúria (PKU) possuem um defeito metabólico associado à ausência da enzima feni-

lalanina hidroxidase, responsável por transformar a L-fenilalanina em L-tirosina. Essa doença leva a um aumento de L-fenilalanina no sangue e possível dano ao cérebro. A D-fenilalanina é encontrada, em pequenas quantidades, em proteínas, especialmente de carne processada, não se conhece a ação biológica desse enantiômero (CABALLERO *et al.*, 1988), (WILLIAMSON, 2015).

1.3 Aminoácidos Racêmicos

A isomeria espacial que ocorre devido a quiralidade da molécula, a existência de um carbono, chamado de quiral, cujo todos os seus ligantes são distintos, gera dois tipos de molécula as do tipo D, de dextrógiro, e as do tipo L, de levógiro. A ocorrência tanto de um tipo quanto de outro tipo de molécula é a mesma, de modo que, em geral, ambas as moléculas estão presentes na mesma amostra, assim a amostra é dita mistura racêmica. Amostras contendo apenas moléculas dextrógiras, quando comparadas com amostras contendo apenas moléculas levógiras, apresentam muitas das propriedades físicas em comum: ponto de fusão, densidade, capacidade calorífica etc. O que distingue uma amostra de outra é o comportamento da amostra quando há incidência de luz polarizada, a amostra dextrógiro desvia o plano da luz polarizada para a direita, enquanto que a levógiro para a esquerda. Por esse fato, esse tipo de isomeria espacial é chamada de isomeria ótica e amostras contendo apenas moléculas dextrógiras ou apenas moléculas levógiras são chamadas de opticamente puras.

A quiralidade detém um papel relevante em sistemas biológicos, ligantes possuem conformações que permitem a interação somente com moléculas de determinada isomeria ótica, mas não interagem, ou interagem de maneira diferente com moléculas de outra isomeria. Em geral, os sistemas biológicos não apresentam mistura racêmica, há uma prevalência por determinada conformação em detrimento de outra, é observado que a maioria das moléculas são levógiras. Na indústria farmacêutica há uma grande preocupação em garantir que as medicações tenham pureza ótica. Um caso famoso é a da tragédia da talidomida, medicamento produzido na Alemanha na década de 50, usada como sedativo, ganhou fama mundial pelo fato que mulheres que consumiram o medicamento durante a gravidez tiveram fetos com deformações nos membros, dentre os países afetados, o Brasil foi um dos que tiveram um grande número de casos (KELSEY, 1965), (KIM; SCIALLI, 2011). Foi descoberto que o fator que responsável pela deformação foi um dos enantiômeros da droga, após o fato medidas foram tomadas para produzir o medicamento com uma maior pureza ótica.

No estudo de espectroscopia Raman em amostras cristalinas de aminoácidos à altas pressões, foi obtido resultados diferentes entre amostras do mesmo aminoácido na conformação dextrógira, levógira e mistura racêmica. Foram estudados a L-Valina, cujo resultado foi comparado ao polimorfo triclínico da DL-Valina e concluiu que a estabilidade dos dois cristais é distinta. Enquanto a forma levógira apresenta transições de fase em torno de 3,0 e 5,0 GPa (SILVA *et al.*, 2009), a forma racêmica apresenta mudança de estrutura em 1,4 GPa e 8,8 GPa (RÊGO *et al.*, 2016).

1.4 Cálculos de Primeiros Princípios

O método *ab initio*, cálculos de primeiros princípios, é uma abordagem aos problemas quânticos, geralmente oriundos na química, onde o número de partículas é maior que um e o potencial que essas partículas estão submetidas é mais complexo de descrever. A equação de Schrödinger consegue resolver exatamente os problemas com uma única partícula, potenciais simples e em alguns casos de condições de fronteira, entretanto problemas mais gerais como átomos com mais de um elétron ou moléculas são impossíveis de resolver analiticamente. Os cálculos de primeiros princípios oferecem uma solução aproximada, independente do modelo de cálculo a energia do sistema é sempre superestimada, e como o auxílio de computadores é possível chegar a boas aproximações para o sistema estudado.

Os cálculos de primeiros princípios vem ganhando destaque entre pesquisadores de diversas áreas, física, química, farmacologia e engenharia de materiais, por produzir resultados que auxiliam a interpretação dos dados experimentais, ajudam a criar modelos que descrevem os sistemas estudados e permitem prever propriedades da matéria como: a estrutura eletrônica (SILVA *et al.*, 2017), (RODRÍGUEZ *et al.*, 2019), vibracional (HOLANDA *et al.*, 2018), funcionalização e interação de materiais (MARTINS *et al.*, 2017), (VENDRAME *et al.*, 2019) e até mesmo propriedades estruturais em altas pressões (RÊGO *et al.*, 2019).

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Espectroscopia Raman

2.1.1 Teoria Clássica

As moléculas não são objetos estáticos, podendo tanto mover, girar e vibrar. Enquanto os movimentos de translação e rotação estão relacionados ao estado de agregação da matéria, a vibração é uma característica relacionada as ligações químicas e como a matéria se comporta na presença da radiação eletromagnética. Se uma molécula interage com o campo eletromagnético, a energia é transferida do campo para a molécula somente quando a condição de Bohr, equação 2.1, é satisfeita (FERRARO, 2002).

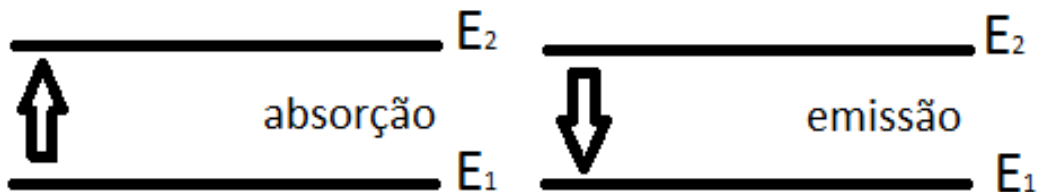
$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}, \quad (2.1)$$

onde Δ é a diferença de energia entre dois estados quânticos, h é a constante de Plack, c é a velocidade da luz e $\tilde{\nu}$ é o número de onda. Supondo 2.2:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hc\tilde{\nu}, \quad (2.2)$$

onde E_2 e E_1 são as energias do estado excitado e fundamental, respectivamente. Se a molécula absorve energia então é excitada de E_1 para E_2 , quando a energia vai de E_2 para E_1 a molécula emite energia (Figura 7).

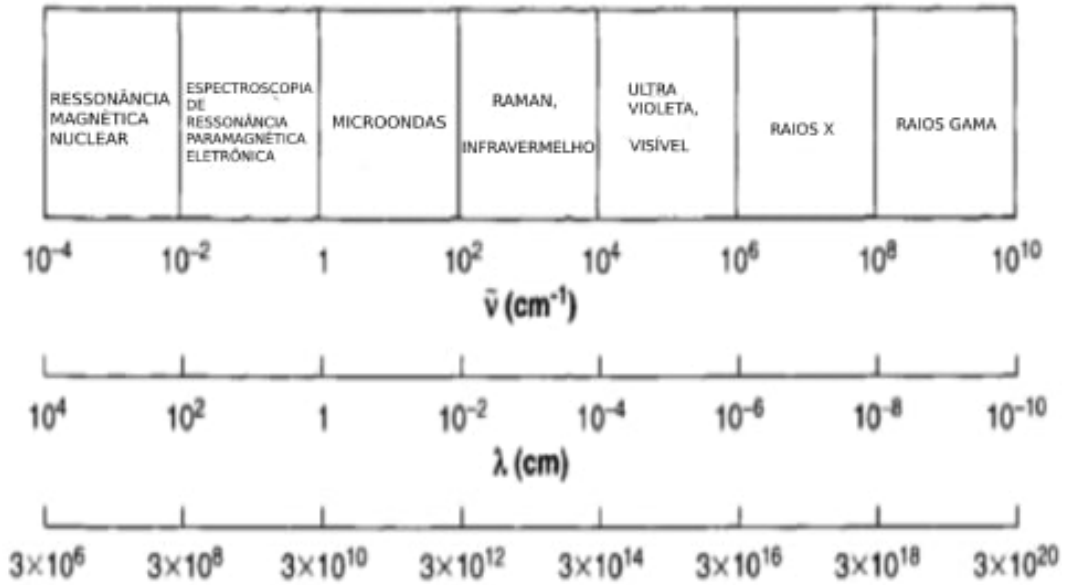
Figura 7 – Diferença energética entre emissão e absorção.



Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Dependendo do número de onda (Figura 8), diferentes fenomenos podem ser observados. No presente trabalho estaremos interessados em fenomenos que ocorrem com número de onda entre 10^2 cm^{-1} e 10^4 cm^{-1} . O que corresponde a absorção no infravermelho e ao espalhamento Raman.

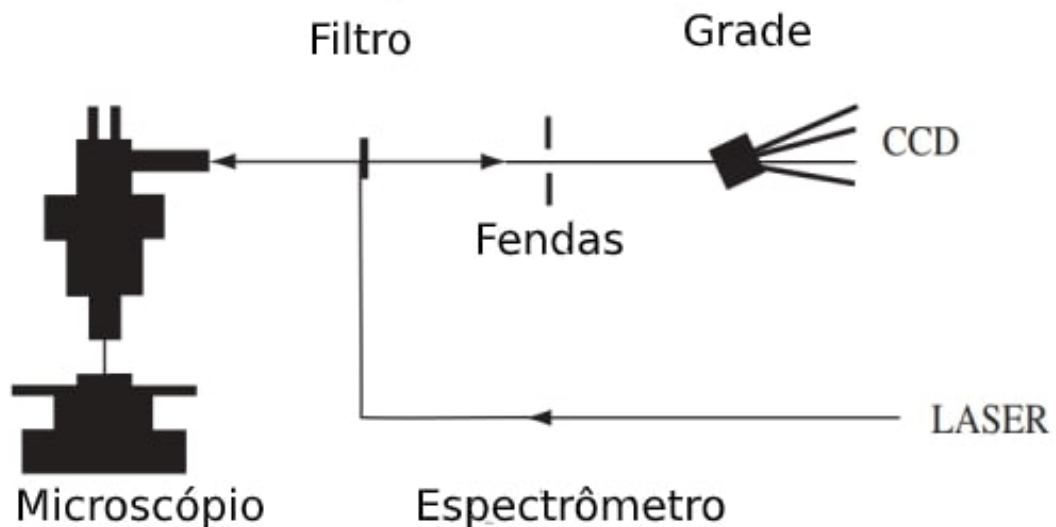
Figura 8 – Unidades de energia para várias porções do espectro eletromagnético.



Fonte: Ferraro (2002) (ADAPTADO).

Em 1928 Sir Chavandraeskhra Ventaka Raman descobriu o fenômeno que leva seu nome utilizando a radiação solar como fonte, um telescópio como coletor e os próprios olhos como detector. Assim nasceu o espalhamento Raman. Este efeito é observado quando irradiamos uma amostra com laser na região do UV-visível e a radiação espalhada é observada em um feixe perpendicular ao feixe incidente. Desde o tempo de Raman o método avançou bastante e hoje em dia a instrumentação está diferente como mostra o esquema da (Figura 9).

Figura 9 – Espectrômetro e micrômetro Raman, usando um laser visível, um filtro de entalhe e um detector CCD.

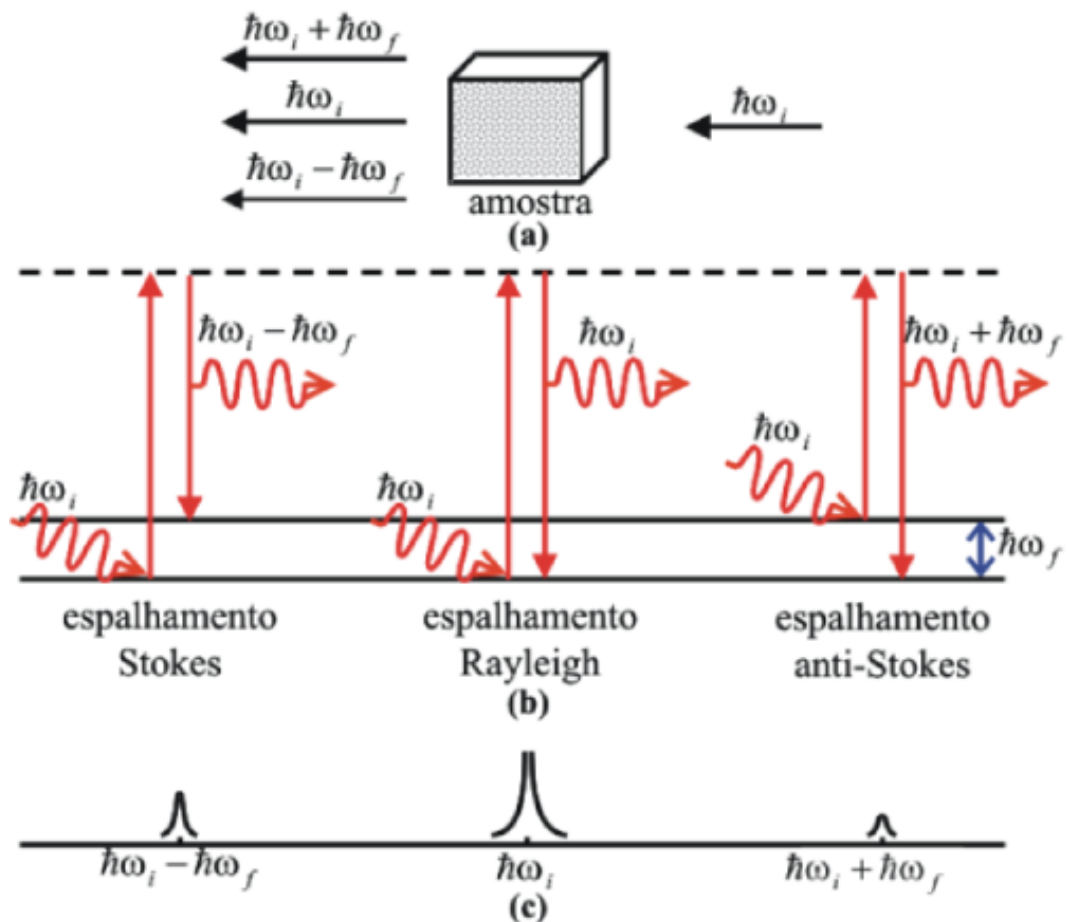


Fonte: Smith e Dent (2005) (ADAPTADO).

A luz espalhada pode ser de dois tipos, como mostra a Figura 10, uma chamada

de espalhamento Rayleigh, que possui a mesma frequência do feixe incidente, e a outra é o espalhamento Raman, que tem um sinal bem mais fraco que o do espalhamento de Rayleigh e possui frequência diferente da incidente podendo ser do tipo Stokes, frequência menor que a incidente, ou anti-Stokes, frequência maior que a incidente. Assim no efeito Raman medimos a frequência de vibração pela diferença entre a frequência da radiação incidente e da radiação espalhada.

Figura 10 – Espalhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.



Fonte: Bastos (2006).

Esse efeito pode ser explicado da seguinte maneira: Seja o campo elétrico da radiação incidente, como mostrado na equação 2.3.

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

onde E_0 é a amplitude de vibração e ν_0 a frequência do laser. Se uma molécula diatômica for

irradiada, o momento de dipolo elétrico é 2.4.

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t, \quad (2.4)$$

onde P é o vetor polarizabilidade elétrica, α é o tensor simétrico de polarizabilidade e E é o vetor campo elétrico da radiação incidente. Cujo o formato matricial é dado por 2.5,

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}. \quad (2.5)$$

Se o vetor de polarizabilidade for na direção do vetor campo elétrico, caso das moléculas diatômicas, o tensor polarizabilidade se torna um escalar. Se a molécula vibra com frequência ν_m , o deslocamento nuclear é dado por.

$$q = q_0 \cos(2\pi \nu_m t), \quad (2.6)$$

onde q_0 é a amplitude de vibração. Para vibrações de pequena amplitude α é função linear de q , assim podemos escrever:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 + \dots, \quad (2.7)$$

onde α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ é a taxa de variação de α com relação a q , tomado na posição de equilíbrio. Combinando as equações 2.4, 2.6 e 2.7 temos a equação 2.8

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \cos(2\pi \nu_m t), \quad (2.8)$$

onde podemos usar a identidade trigonométrica 2.9,

$$\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)], \quad (2.9)$$

então obtermos a equação 2.10

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_m)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_m)t]. \quad (2.10)$$

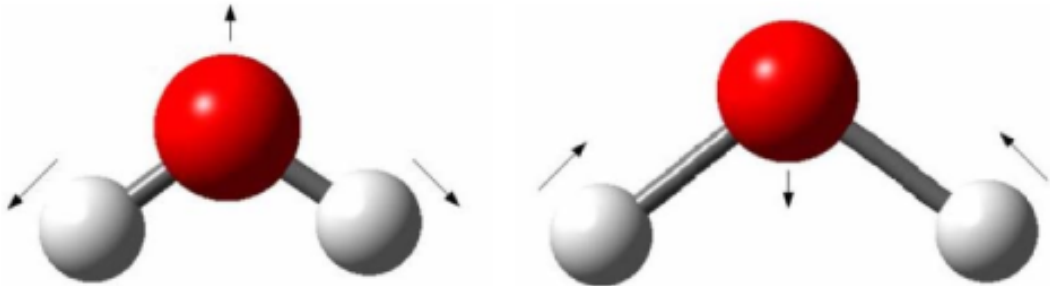
De acordo com a teoria clássica, o primeiro termo representa um dipolo oscilante que irradia na frequência ν_0 (espalhamento Rayleigh) e o segundo termo corresponde ao espalhamento Raman $\nu_0 + \nu_m$ (anti-stokes) e $\nu_0 - \nu_m$ (stokes).

2.1.2 Modos Normais de Vibração

Um modo de vibração normal de um sistema é a frequência com a qual todos os elementos do sistema compartilham. Devido as forças interatômicas somente algumas frequências são possíveis para o sistema. Cada frequência está associada a um tipo de vibração. Temos aqui alguns deles (RÊGO, 2015).

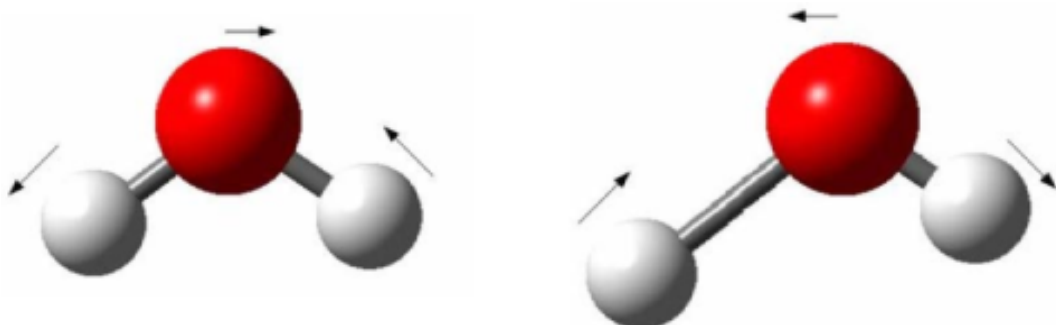
Estiramento, do inglês *stretching*, é um movimento que ocorre na direção da ligação química e se dá em torno de um átomo central. Se o movimentos dos átomos periféricos estão em fase dizemos ser simétrico (Figura 11), caso estejam fora de fase, é assimétrico (Figura 12).

Figura 11 – *Stretching* Simétrico



Fonte: Júnior (2008).

Figura 12 – *Stretching* Assimétrico

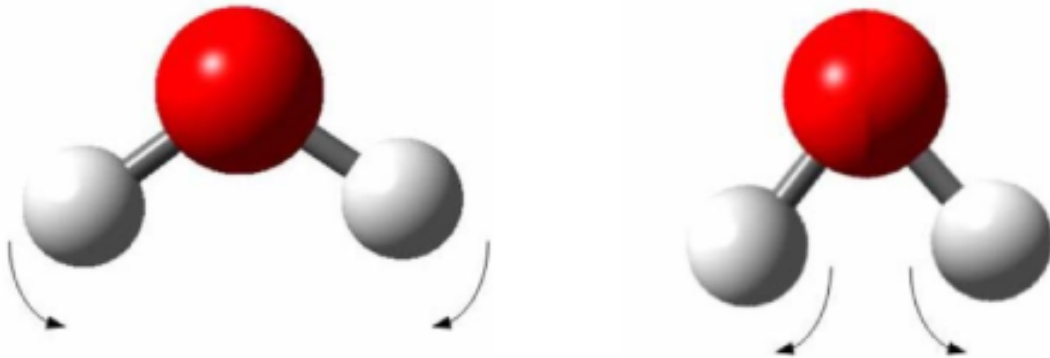


Fonte: Júnior (2008).

Deformações, do inglês *bending*, diferente do estiramento, o movimento é perpendicular à direção da ligação química. Como nesse caso há mais graus de liberdade que o caso anterior então podemos classificar esse modo em quatro tipos: tesoura (*scissoring*), abano (*wagging*), retorcão (*twisting*) e balanço (*rocking*).

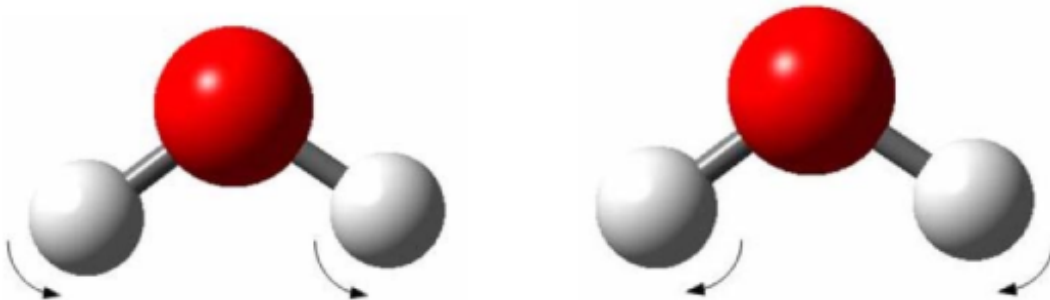
No *scissoring* (Figura 13) e no *rocking* (Figura 14) o movimento está no mesmo plano definido pelo átomo central e os átomos periféricos. O *scissoring* é um movimento cujo os átomos periféricos estão fora de fase e o *rocking* é um movimento com os átomos periféricos em fase.

Figura 13 – *Scissoring*



Fonte: Júnior (2008).

Figura 14 – *Rocking*

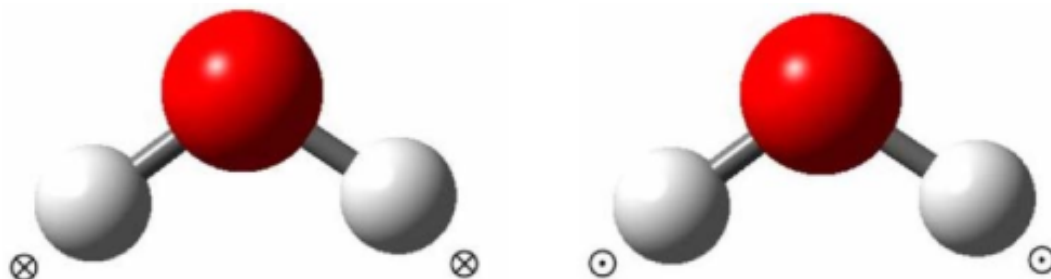


Fonte: Júnior (2008).

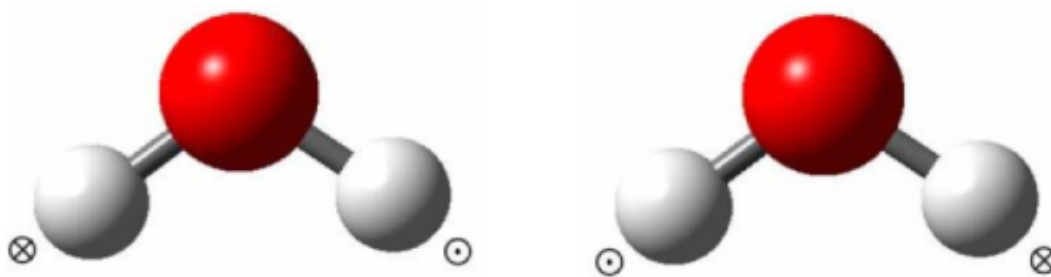
No *wagging* Figura (15) e *twisting* (Figura 16) o movimento ocorre fora do plano definido pelo átomo central e os átomos periféricos. O *twisting* é um movimento cujo os átomos periféricos estão fora de fase e o *wagging* é um movimento com os átomos periféricos em fase.

Na vibração denominada *torsion* (Figura 17), diferente dos casos anteriores, as distâncias interatômicas e os ângulos de ligação não se alteram. O movimento se dá em torno de um eixo imaginário que passa pelo átomo central.

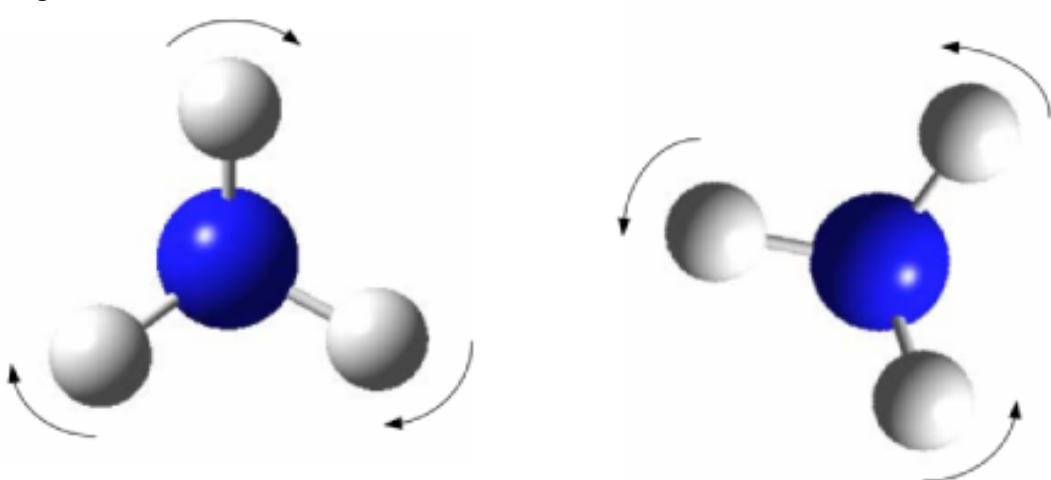
Na lista de símbolos há os nomes e símbolos dos modos de vibração. Esses símbolos

Figura 15 – *Wagging*

Fonte: Júnior (2008).

Figura 16 – *Twisting*

Fonte: Júnior (2008).

Figura 17 – *Torsion*

Fonte: Júnior (2008).

são usados em troca dos nomes por extenso dos modos.

2.2 DFT

2.2.1 Introdução

A teoria do funcional de densidade, DFT, do inglês, *density functional theory* é uma abordagem computacional para resolução de problemas quânticos que vem se popularizando ao longo das décadas. Iniciou em 1928 com os trabalhos de Douglas Rayner Hartree (HARTREE, 1928) na tentativa de calcular as propriedades dos átomos com vários elétrons. A equação de Schrodinger, que descreve os quânticos, necessita que se assuma um potencial para caracterizar o sistema, Hartree introduziu a ideia que os elétrons se movem em um campo médio gerado pelo o núcleo e os demais elétrons, o qual se dá o nome de método do campo auto-consistente. Em 1930 Vladimir Fock publicou os cálculos usando abordagem de Hartree e empregando funções de onda anti-simétricas (FOCK, 1930). A combinação das duas deu origem ao que conhecemos hoje como método Hartree-Fock. Ao longo das décadas vários outros físicos contribuíram para adaptar este método a diferentes sistemas: metais, semicondutores, moléculas, etc. E com isso várias modelagens diferentes foram surgindo.

Há uma grande quantidade de trabalhos na literatura de cálculo das propriedades físicas de aminoácidos com o uso de métodos ab initio (CAETANO, 2005), (PAIVA, 2017), (RÊGO, 2019) mas há relativamente poucos trabalhos envolvendo a fenilalanina (SILVA, 2014), (FILHO *et al.*, 2017) justamente pela a complexidade de produzir cristais de qualidade e obter um resultado de raios-X satisfatório que possa elucidar a geometria do cristal.

2.2.2 A equação de Schrödinger para átomos com mais de um elétron

É sabido que a equação de Schrödinger foi uma grande conquista para a mecânica quântica, infelizmente há uma limitação para essa equação, é impossível resolver-la analiticamente para mais de uma partícula. Para entendermos o comportamento de átomos e moléculas precisamos do auxílio da teoria capaz de contornar esse problema, daí nos chega a teoria do funcional de densidade (DFT). O objetivo dessa teoria (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001) é chegar a uma solução aproximada para a equação de Schrödinger não relativística, independente do tempo 2.11.

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N), \quad (2.11)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano para um sistema molecular de M núcleos e N elétrons na ausência de campo eletromagnético. \hat{H} representa a energia total do sistema 2.12 e Ψ_i representa a função de onda do i -ésimo estado estacionário.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.12)$$

onde A e B assumem o papel do núcleo dos átomos (M é a massa do núcleo e Z é a sua carga nuclear) e i e j os elétrons. Os dois primeiros termos são do operador Laplaciano aplicado no elétron e no núcleo respectivamente e descrevem suas energias cinéticas. Os três últimos termos representam a atração núcleo-elétron, repulsão elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo.

Podemos simplificar o problema usando o fato que um próton ou neutron possui massa 1820 vezes maior que a massa de um elétron, logo cada núcleo possui massa muito maior que qualquer elétron. Assim podemos considerar que os núcleos estão parados e somente os elétrons estão se movendo num campo de núcleos fixos, como mostrado na equação 2.13,

$$\hat{H}_{\text{ele}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{Ne}} + \hat{V}_{\text{ee}}, \quad (2.13)$$

esta é uma famosa aproximação chamada de *Born-Oppenheimer* ou núcleo preso. Como o núcleo está parado, sua energia cinética é zero e a repulsão núcleo-núcleo é uma constante. Assim a expressão 2.13 é um Hamiltoniano aplicado somente aos elétrons. A solução da equação de Schrödinger com o Hamiltoniano \hat{H}_{ele} é a função de onda eletrônica Ψ_{ele} e a energia eletrônica E_{ele} , equação 2.14,

$$\hat{H}_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}} = E_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}}. \quad (2.14)$$

A função de onda Ψ_{ele} depende das coordenadas dos eletrons, enquanto que as coordenadas do núcleo entra como parâmetro e não de forma explícita. A energia total E_{tot} , equação 2.15,

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{ele}} + E_{\text{nuc}}, \quad (2.15)$$

é a soma da energia eletrônica E_{ele} com o termo constante de repulsão nuclear E_{nuc} , expressão 2.16,

$$E_{\text{nuc}} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.16)$$

2.2.3 O princípio variacional aplicado à solução da equação de Schrödinger

Para resolver o problema em questão, define-se o Hamiltoniano que melhor descreve sistema, em seguida é necessário definir quais são os autovalores e autovetores, os quais significam a energia, E_i , e a função de onda, Ψ_i . Uma vez determinado Ψ_i é possível calcular as propriedades de interesse usando os operadores apropriados na função de onda.

É possível resolver a equação de Schrödinger, 2.14, analiticamente, apenas para alguns casos. Para a maioria dos casos o método seguido é por aproximação, usando o princípio variacional. O objetivo é se aproximar da função de onda, Ψ_0 , usando funções teste, Ψ_{teste} , que minimizam o valor esperado para a energia do sistema, E_0 de acordo com a expressão, 2.17.

$$\langle \Psi_{\text{teste}} | \hat{H} | \Psi_{\text{teste}} \rangle = E_{\text{teste}} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle, \quad (2.17)$$

onde E_{teste} é a energia em função da função de onda, Ψ_{teste} . Tem-se que a energia é um valor escalar e a função de onda uma função, funções, como a energia, que tem como entrada outras funções, são chamadas de funcionais, o qual dá o nome do método. O objetivo é encontrar a função de onda de N elétrons que melhor faz o funcional de energia se aproximar do menor valor, igualdade 2.18,

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.18)$$

2.2.4 O método Hartree-Fock

Resolver a equação 2.18, procurando por todas as possíveis funções de onda com N elétrons, é impraticável. O método de Hartree-Fock (HF) consiste em aproximar a função de onda de N elétrons por um produto anti-simétrico de N funções de onda de um elétron. Esse

produto é chamado de determinante de Slater, 2.19.

$$E_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.19)$$

onde as funções de onda de um elétron $\chi_i(\vec{x}_i)$ são chamadas de orbital de spin e são compostas por um orbital espacial $\phi_i(\vec{r})$ e uma das duas funções de spin, $\alpha(s)$ ou $\beta(s)$, expressão 2.20,

$$\chi_i(\vec{x}) = \phi_i(\vec{r})\sigma(s), \quad \sigma(s) = \alpha, \beta, \quad (2.20)$$

assim o funcional energia do método de Hartree-Fock E_{HF} , depende do determinante de Slater e o princípio variacional é usado para minimizar seu valor 2.21,

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow N} E[\Phi_{SD}]. \quad (2.21)$$

O determinante de Slater oferece uma aproximação da solução exata do problema. Chama-se energia de correlação, E_C^{HF} , a diferença de energia do estado fundamental, E_0 , menos a energia da solução aproximada, E_{HF} , expressão 2.22

$$E_C^{HF} = E_0 - E_{HF}, \quad (2.22)$$

como a energia do estado fundamental é sempre mais negativa que a energia da solução aproximada, então E_C^{HF} sempre tem valor negativo.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

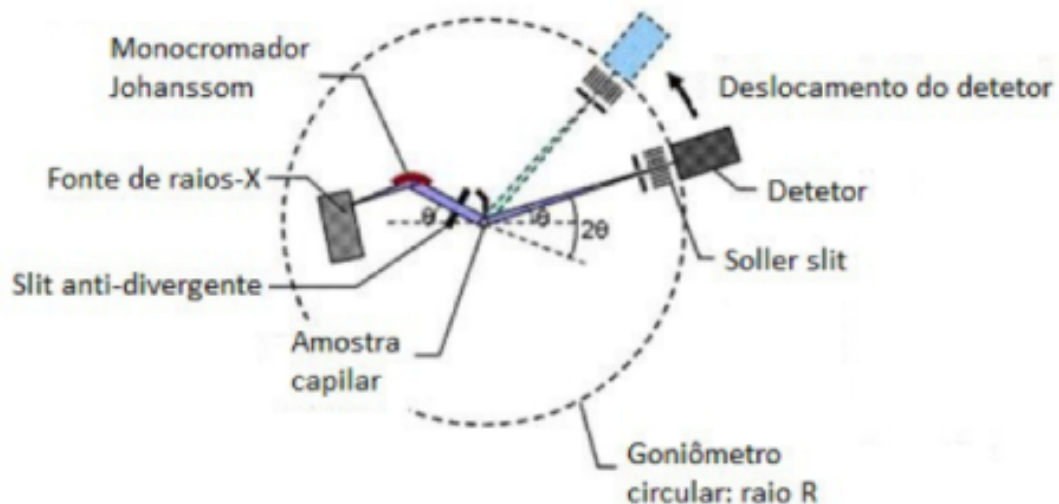
3.1 Crescimento dos Cristais

Os cristais foram crescidos pelo método de evaporação lenta. A amostra em pó do material foi solubilizada em água destilada, respeitando a curva de solubilização do material, de modo que a solução final estivesse supersaturada. Para auxiliar no processo, foi usado o agitador magnético de frequência regulável. O becker com a solução foi vedado com papel filme e foram feitos alguns furos no papel, em seguida o sistema foi colocado dentro de um becker maior com álcool etílico P.A também vedado com papel filme com alguns furos. O sistema foi deixado em temperatura ambiente.

3.2 Medidas de Raios X

A estrutura cristalina foi averiguada usando a técnica de difração de raios-X (XRPD) (Figura 18) à temperatura ambiente na amostra do cristal em pó. O equipamento utilizado foi um Bruker D8 Advance com radiação Cu-K α de 40kV e 40mA.

Figura 18 – Esquema do sistema de difração de raios X



Fonte: Lima (2018).

3.3 Medidas de Raman

As medidas de Raman foram realizadas a temperatura e pressão ambiente num espectrômetro triplo T64000 monocromador da Jobin Ivon (Figura 19) com resolução de 2 cm^{-1}

e equipado com um detector CCD (*Charge-Coupled-Device*) resfriado a nitrogênio líquido.

Figura 19 – Espectrômetro, CCD e microscópio utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman à temperatura ambiente.



Fonte: Fornecida pelo fabricante Horiba (2019).

3.4 Medidas de Infravermelho IR

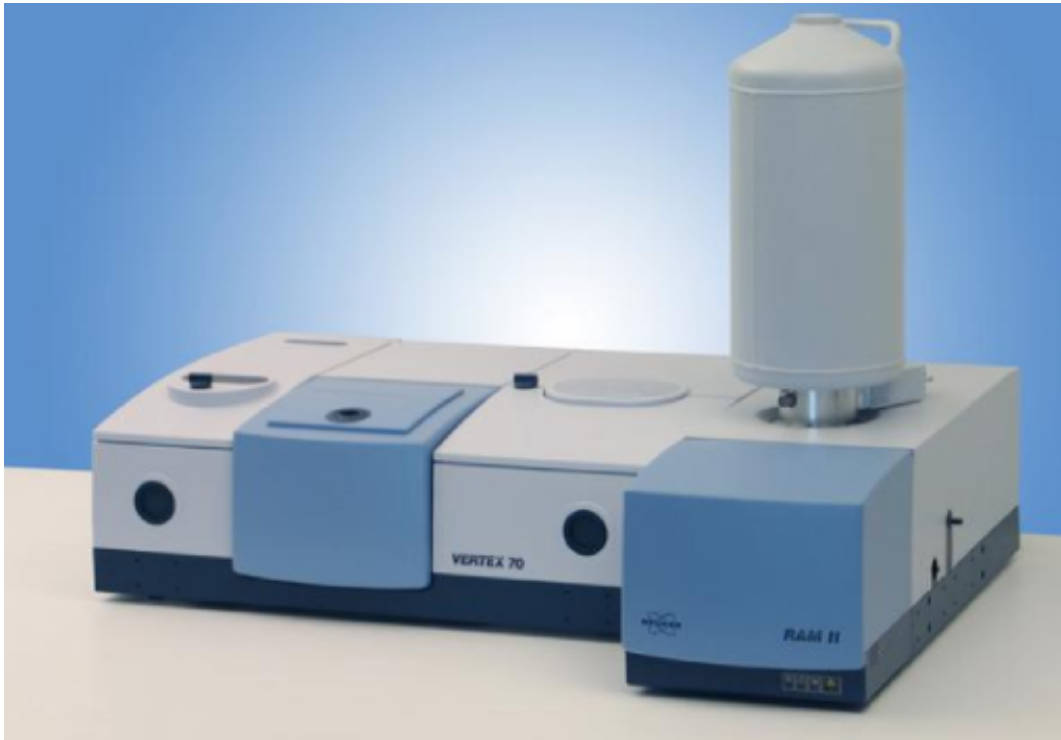
A radiação do infravermelho (IR) corresponde ao intervalo de frequência entre 14290 cm^{-1} a 200 cm^{-1} . O espectro pode ser obtido pela absorção da radiação eletromagnética, pelo material, em função do número de onda. A radiação incidente é suficiente para alterar o estado vibracional e rotacional das moléculas pela variação do momento de dipolo do composto.

As medidas de infravermelho foram realizadas usando um espectrômetro Vertex 70 da Bruker (Figura 20), no intervalo espectral de 4000 cm^{-1} a 370 cm^{-1} . As amostras foram diluídas em KBr na razão média de 1:100 e prensadas em forma de pastilhas.

3.5 Análise térmica

A análise térmica de uma amostra consiste numa técnica que mede a mudança de alguma propriedade física em função da temperatura (JÚNIOR, 2008). As vantagens dessa

Figura 20 – Espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) Vertex 70v operando à vácuo



Fonte: Bruker Optics Inc. (2010) (Adaptado).

técnica são: não necessita uma quantidade grande de amostra e uma instrumentação mais simples, consistindo de porta-amostra, sensores, unidade de controle de variação de temperatura e um microcontrolador para coletar os dados. As propriedades físicas estudadas podem ser: perda de massa, ponto de fusão e calor de transição.

3.5.1 *Análise Termogravimétrica (TG)*

TG ou TGA do inglês *Thermo Gravimetric Analysis* (ANDRADE, 2010) estuda a decomposição e a estabilidade de um material em relação a temperatura, a observação se da pela perda de massa da amostra. A medida é feita com o auxílio de uma microbalança analítica, um termopar para controle de temperatura, um forno de aquecimento, um sistema de gás e um computador para a analisar os dados. A análise termogravimétrica foi realizada pelo equipamento Analisador Térmico Simultâneo chamado STA F3 (Figura 21), da marca NETZSCH.

3.5.2 *Calorimetria diferencial de varreura (DSC)*

DSC do inglês *Differential Scanning Calorimetry* (JÚNIOR, 2008) mede-se a diferença de energia necessária para manter a amostra e uma referência na mesma temperatura

Figura 21 – Analisador Térmico Simultâneo - NETZSCH STA F3 Jupiter[®] utilizado nos experimentos de Análise Termogravimétrica (TG).



Fonte: Fornecida pelo fabricante Netzsch (2020a).

quando submetidas ao mesmo aquecimento. Essa técnica se aplica na medição de calor de fusão ou transição, capacidade calorífica, dentre outras. O equipamento Calorímetro Exploratório Diferencial chamado DSC 204 F1 (Figura 22) da marca NETZSCH foi utilizado nessa análise.

3.6 Cálculos Teóricos

Os cálculos de DFT foram usados em uma única molécula de DL- β -fenilalanina na sua forma zwitteriônica, feita no programa GaussView 5.0 e calculados pelo Gaussian 09. Utilizou-se otimização geométrica da molécula em busca da conformação de menor energia e em seguida foi calculado os modos vibracionais da molécula sem nenhum meio. Após a realização dos cálculos foi utilizado o programa Veda (*vibrational energy distribution analysis*) para se

Figura 22 – Calorímetro Exploratório Diferencial - NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix[®] utilizado nos experimentos de DSC.



Fonte: Fornecida pelo fabricante Netzsch (2020b).

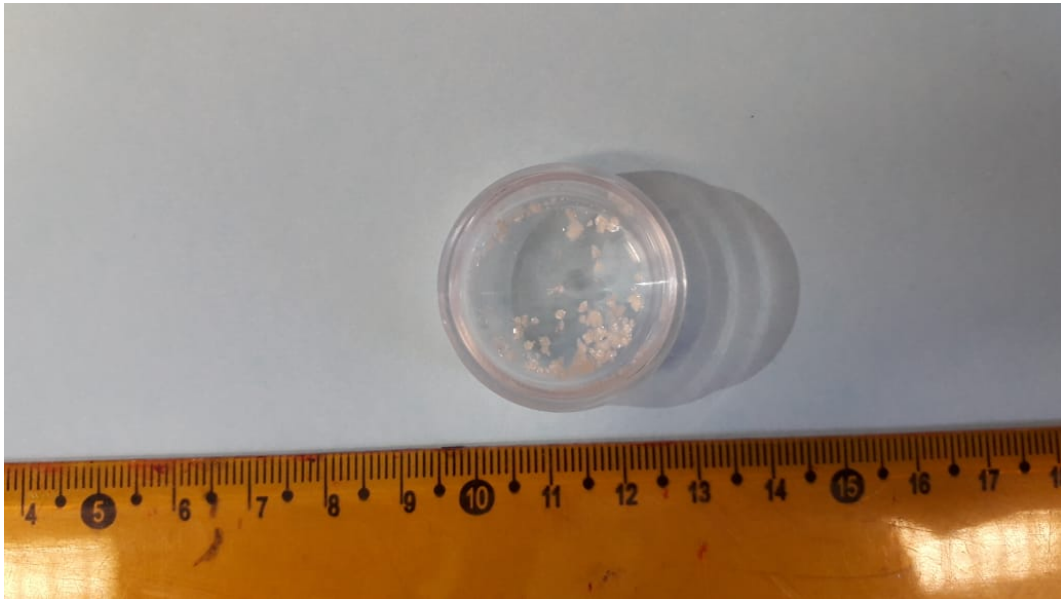
obter a distribuição de energia potencial (PED) e foram calculados os valores de escalonamento. Por fim, estes resultados foram comparados a os valores obtidos experimentalmente. Tanto a otimização geométrica quanto os modos vibracionais utilizaram a teoria RB3LYP/6-311G(d, p). O funcional foi o RB3LYP, o conjunto base foi o 6-311G(d, p). As informações sobre a estrutura molecular, para serem usadas como input dos cálculos, foram obtidas no site PubChem (PUBCHEM, 2020).

4 RESULTADOS

4.1 Obtenção dos cristais

Os cristais demoraram 24 semanas para ficar prontos, tempo para a evaporação total da solução, foram obtidos cristais transparentes, pequenos, de forma irregular, como mostra a Figura 23.

Figura 23 – Cristais de DL-Fenilalanina obtidos pelo método da evaporação lenta.



Fonte: Produzida pelo próprio autor.

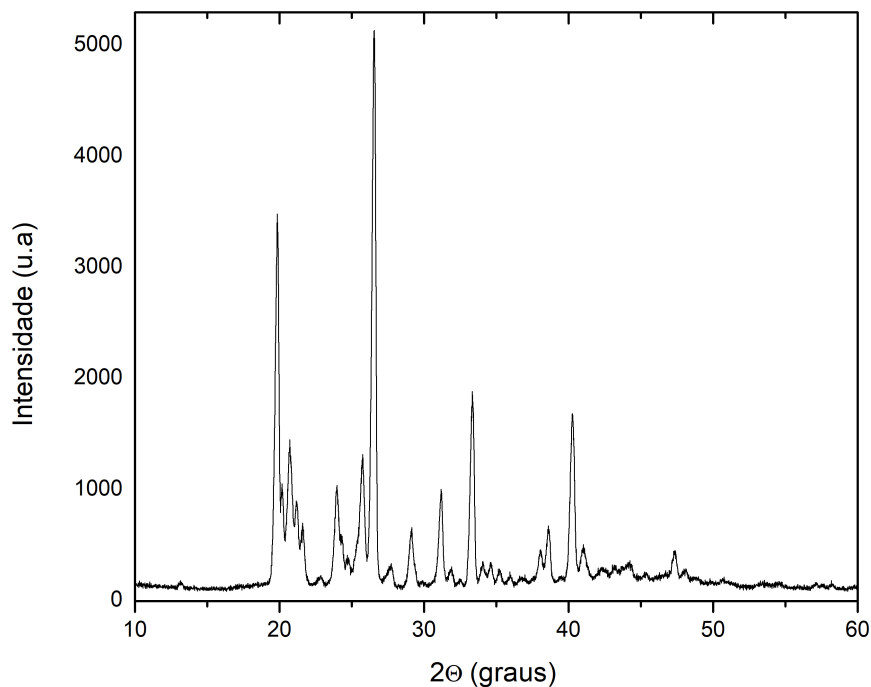
4.2 Difração de Raios X

Obter um bom cristal de Fenilalanina é sabido ser difícil (IHLEFELDT *et al.*, 2014), entretanto houve alguns trabalhos involvendo tanto a D-Fenilalanina quanto a L-Fenilalanina. O crescimento de cristais de DL-Fenilalanina continua a ser um grande desafio. O primeiro trabalho sobre a DL-Fenilalanina foi reportado por (KHAWAS, 1971), o método usado foi cristalização lenta da solução aquosa em temperatura ambiente. A estrutura cristalina foi determinada como monoclinica com parâmetros de rede como: $a = 12.93 \text{ \AA}$, $b = 10.03 \text{ \AA}$, $c = 6,428 \text{ \AA}$ e $\gamma = 99^\circ 12'$, com grupo espacial determinado por $P2_1$, $Z = 4$. O mesmo autor já havia publicado um trabalho sobre a DL- β -Fenilalanina (KHAWAS; MURTI, 1968), os cristais também haviam sido crescidos pelo mesmo método de evaporação lenta e os parâmetros de rede foram $a = 30.72 \text{ \AA}$, $b = 4.91 \text{ \AA}$, $c = 10.91 \text{ \AA}$, com grupo espacial sendo, $D_{2h}(Pnmm)$.

Weissbuch (WEISSBUCH *et al.*, 1990) usando cristalização na interface ar-solução determinou que o grupo espacial da D-Fenilalanina é $C2$ com parâmetros de: $a = 8.80 \text{ \AA}$, $b = 6.04 \text{ \AA}$, $c = 31.56 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 96.6^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$, com $Z = 8$. Um outro trabalho os cristais foram crescidos em gel (RAMACHANDRAN; NATARAJAN, 2007), os parâmetros de rede foram $a = 30.708(32) \text{ \AA}$, $b = 4.919(8) \text{ \AA}$, $c = 10.909 \text{ \AA}$ com grupo $Pnmm$. Com o advento da teoria do funcional de densidade, DFT, foi possível realizar o refinamento dos dados de raios X para poder descobrir a estrutura cristalina complicadas como a da L-fenilalanina cujo o trabalho (KING *et al.*, 2011) usou DFT de estado sólido elucidando o grupo cristalino como $P2$ com $Z = 8$.

Na Figura 24 tem-se o espectro de difração de raios X medido em ângulos entre 10 e 60. Não foi possível fazer o refinamento pois não há dados disponíveis da DL-fenilalanina no banco de dados cristalográficos, o espectro do pó não apresenta um número dos picos necessários e não foi possível fazer a medida de difração de monocristal por causa da baixa qualidade dos cristais obtidos.

Figura 24 – Difratoograma da DL-Fenilalanina na região entre 10 e 60 graus.



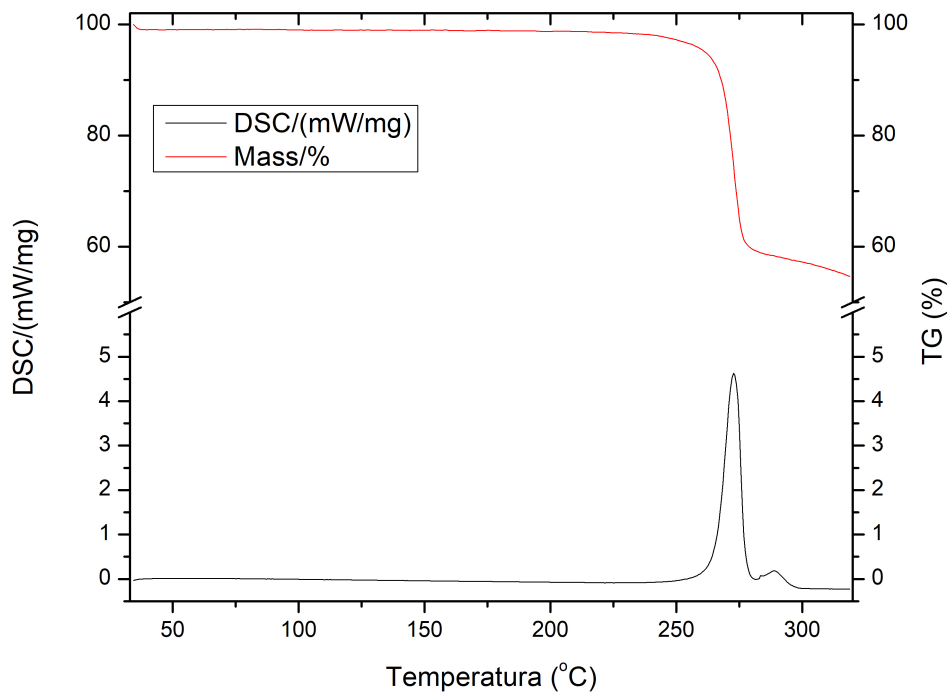
Fonte: Produzido pelo autor.

4.3 Análise térmica

Na medida de TG/DSC da amostra a temperatura variou num intervalo entre 35 °C (308 K) e 320 °C (593 K), numa taxa de aquecimento controlada de 5K /min com a amostra imersa em uma atmosfera de nitrogênio.

Pelo resultado da análise termogravimétrica e de calorimetria diferencial de varredura apresentadas na Figura 25, não foram observadas transições de fase da DL-fenilalanina com relação a temperatura. A única perda percentual de massa ocorre em torno de 270 °C num valor de, aproximadamente, 35% que ocorre em função de uma reação exotermica de decomposição.

Figura 25 – TG/DSC para a DL-fenilalanina

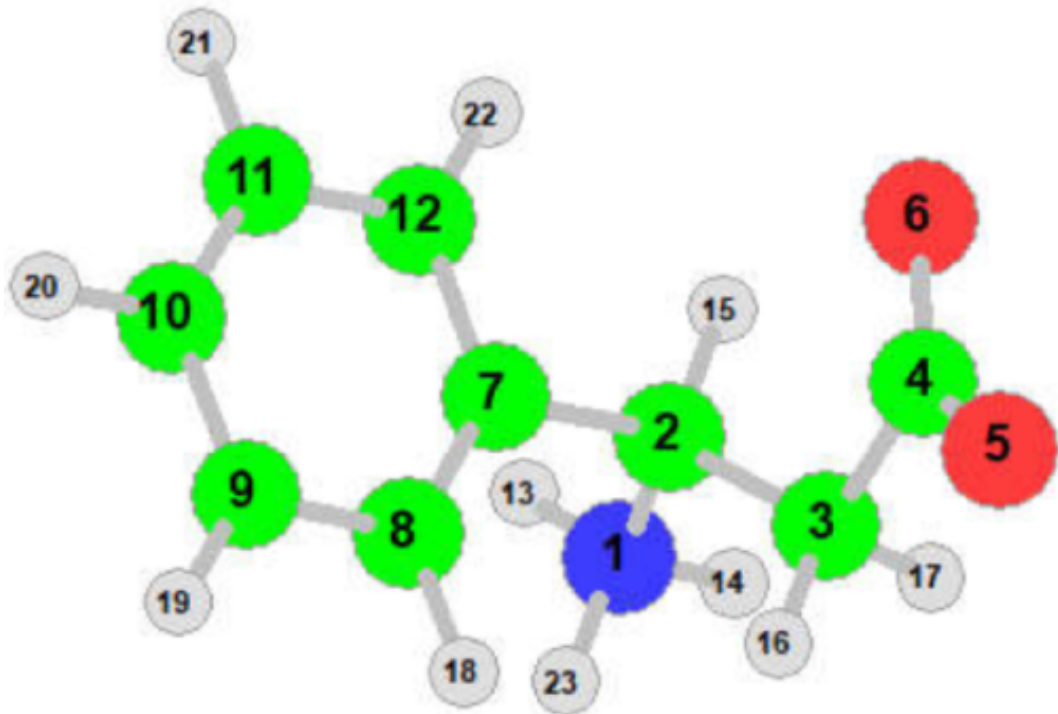


Fonte: Produzido pelo autor.

4.4 Espectro Raman e Infravermelho

A classificação dos modos foi obtida por comparação com os resultados dos seguintes trabalhos: (MARY *et al.*, 2005), (RAVIKUMAR *et al.*, 2006), (RAMACHANDRAN; NATARAJAN, 2007), (FILHO *et al.*, 2017) e o PED dos cálculos da DL- β -fenilalanina. Os átomos foram identificados de acordo com a Figura 26. As medidas foram realizadas no cristal e no pó e feitas à pressão e temperatura ambiente.

Figura 26 – Molécula da DL- β -fenilalanina otimizada por cálculos de DFT



Fonte: Produzido pelo autor.

Legenda: Carbono (verde), Hidrogênio (cinza), Nitrogênio (azul) e Oxigênios (vermelho).

As medidas no cristal foram escolhidas em detrimento das medidas no pó por terem picos mais proeminentes, assim todos os gráficos utilizaram as medidas experimentais no cristal. Também é feita uma comparação com o resultado dos cálculos de DFT e a escala utilizada em todos os gráficos segue o ajuste do mesmo. Para valores de comprimento de onda entre 0 à 2000 cm^{-1} os valores foram multiplicados pelo fator 0,9700 e para valores de 2500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} foram multiplicados pelo fator 0,9453.

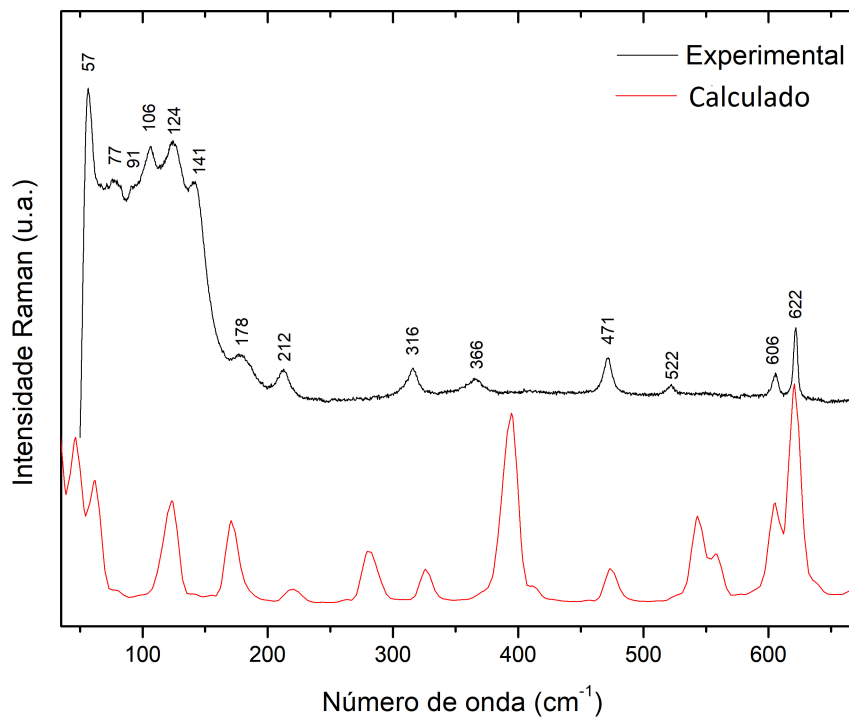
A curva "Experimental" refere-se aos valores obtidos na medida e a curva "Calculado" para os valores obtidos pelos cálculos teóricos. No caso dos gráficos de infravermelho, somente os valores experimentais foram incluídos. Os valores dos comprimentos de onda nos

gráficos de Raman estão escalonados segundo os fatores previamente mencionados, o mesmo não se aplica aos gráficos de infravermelho.

4.4.1 Região entre 35 cm^{-1} e 670 cm^{-1}

Na Figura 27 se encontram os modos de espectroscopia Raman e na Figura 30 se encontram os modos de infravermelho do cristal de DL-fenilalanina na região entre 35 cm^{-1} e 670 cm^{-1} .

Figura 27 – Espectro Raman do cristal DL- Fenilalanina na região entre 35 cm^{-1} e 670 cm^{-1}

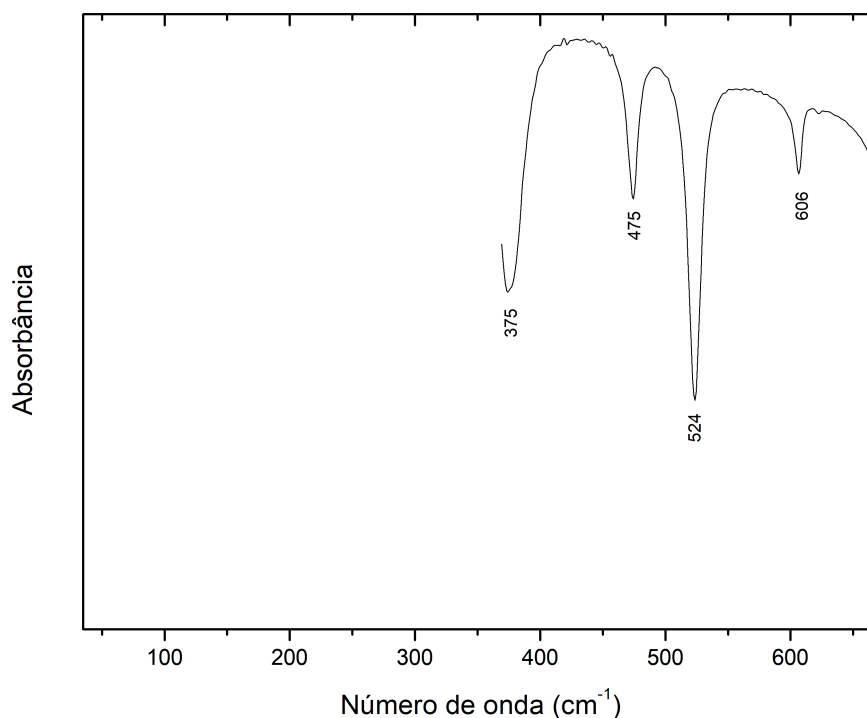


Fonte: Produzido pelo autor.

Em geral, os modos iniciais são identificados como vibrações da rede ou modos de rede, assim os modos centrados entre 57 cm^{-1} e 212 cm^{-1} pertencem a essa categoria, apesar de não haver concordância com os modos calculados escalonados essa classificação foi mantida porque os cálculos se basearam em uma única molécula. Um modo de deformação com torção aparece em 316 cm^{-1} nos átomos O5, C4 e C3 e C12, C11, C10 e C9 (torção), o mesmo modo de deformação aparece em 471 cm^{-1} e é confirmado pelo infravermelho em 475 cm^{-1} .

Um modo de estiramento relacionado aos átomos constituintes do esqueleto da

Figura 28 – Espectro Infravermelho do cristal DL- Fenilalanina na região entre 35 cm^{-1} e 670 cm^{-1}



Fonte: Produzido pelo autor.

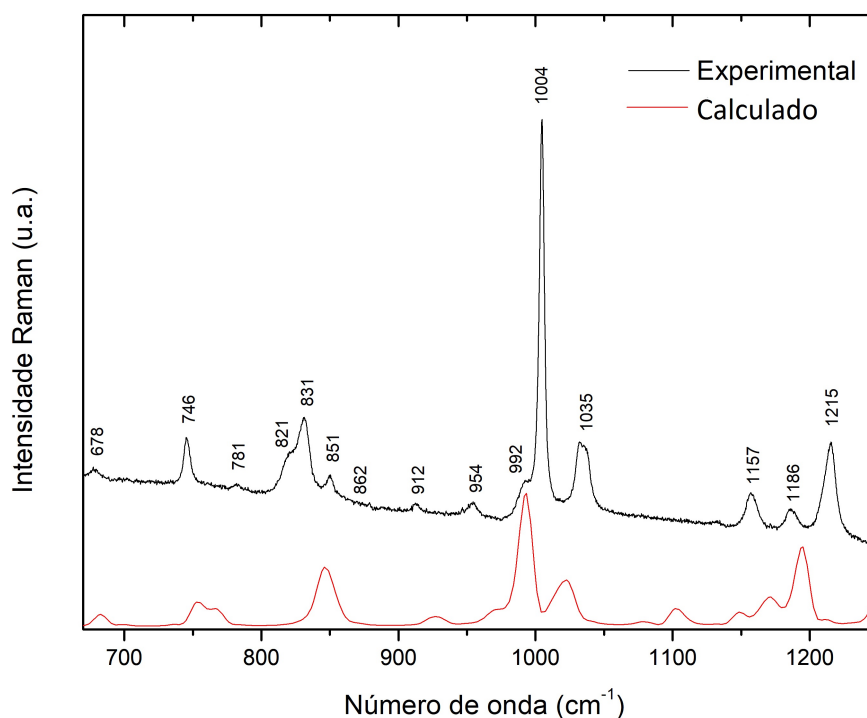
molécula $\nu(\text{C4C3})$ aparece em 366 cm^{-1} . Em 375 cm^{-1} do IR há uma deformação fora do plano em carbonos do anel aromático. Em 522 cm^{-1} há um modo atribuído a $\gamma(\text{C3N1C7C2})$. No infravermelho em 524 cm^{-1} há uma deformação envolvendo os grupos C3C4O6 e C3C4O5 . Tanto no Raman, quanto no IR foi confirmado um modo em 606 cm^{-1} classificado como sendo uma deformação fora do plano de O6C3O5C4 . Uma deformação em 622 cm^{-1} do grupo C12C11C10 .

4.4.2 Região entre 670 cm^{-1} e 1250 cm^{-1}

Na Figura 29 encontra-se os modos de espectroscopia Raman e na Figura 30 os modos de infravermelho do cristal de DL-fenilalanina compreendidos na região entre 670 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} .

Uma deformação em 678 cm^{-1} envolvendo os átomos O6C4O5 . Segue-se de dois modos de deformação fora do plano no infravermelho em 679 e 699 cm^{-1} , a primeira nos grupos CH e a segunda no anel aromático. Uma torção envolvendo o grupo C7C12C11C10 em 746 cm^{-1} , com um mesmo número de onda, tem-se uma deformação de CH no IR. Há um modo do tipo balanço do conjunto C3H16H17 no infravermelho em 775 cm^{-1} . Uma deformação do

Figura 29 – Espectro Raman do cristal DL- Fenilalanina na região entre 670 cm^{-1} e 1250 cm^{-1}



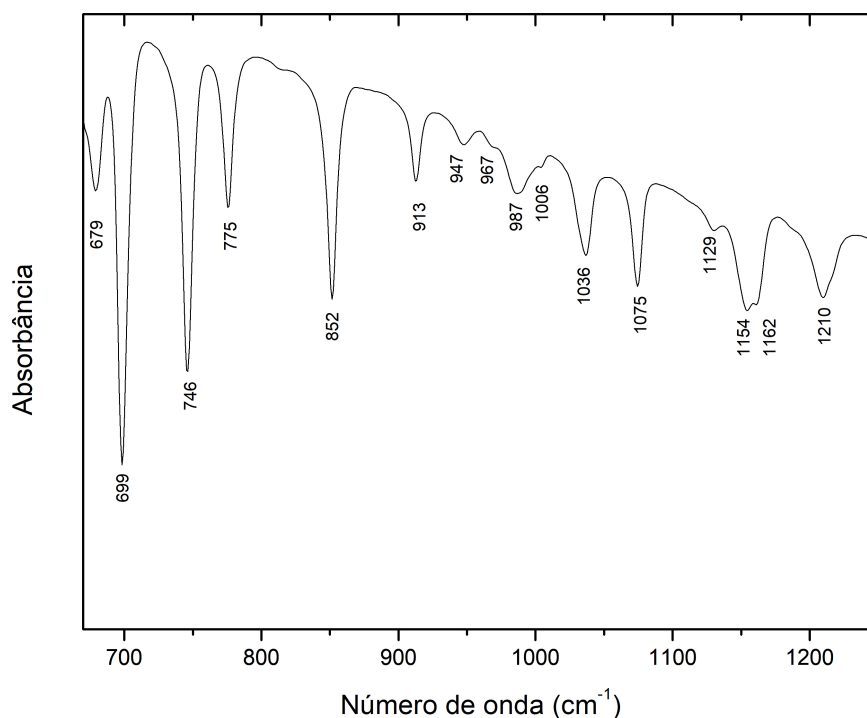
Fonte: Produzido pelo autor.

grupo C11C10C9 em 781 e 821 cm^{-1} . Uma torção do grupo H22C12C11C10 em 831 cm^{-1} e um estiramento do grupo N1C2 em 851 cm^{-1} .

Um estiramento assimétrico em 852 cm^{-1} aparece no IR no grupo CCN com uma deformação fora do plano do grupo CH, seguido de um estiramento no Raman em 862 e 912 cm^{-1} das ligações C4C3 e C3C2, respectivamente. Segue-se três modos no infravermelho: em 913 cm^{-1} uma deformação no grupo CCH, 947 cm^{-1} um estiramento CC e em 969 cm^{-1} , uma combinação de deformação fora do plano do anel e do CH. Uma torção no grupamento H16C3C4O5 em 954 cm^{-1} . Tanto no Raman quanto no infravermelho há uma deformação em C8C9C10 em 992 e 987 cm^{-1} , a mesma confirmação se repete no estiramento C10C9 em 1004 e 1006 cm^{-1} . Em 1035 cm^{-1} tem-se um estiramento, somente no Raman, da ligação C12C11.

Segue-se três modos do infravermelho: em 1036 cm^{-1} uma deformação do anel aromático, em 1075 cm^{-1} deformações do grupo CH do radical fenil e 1129 cm^{-1} um estiramento CH. Dois modos do Raman que são confirmados pelo IR, o primeiro em 1157 e 1154 cm^{-1} , respectivamente, uma deformação do grupo H18C8C9 e o segundo em 1186 e 1162 cm^{-1} , um estiramento da ligação C2C7. No infravermelho em 1210 cm^{-1} há uma combinação de

Figura 30 – Espectro Infravermelho do cristal DL- Fenilalanina na região entre 670 cm^{-1} e 1250 cm^{-1}



Fonte: Produzido pelo autor.

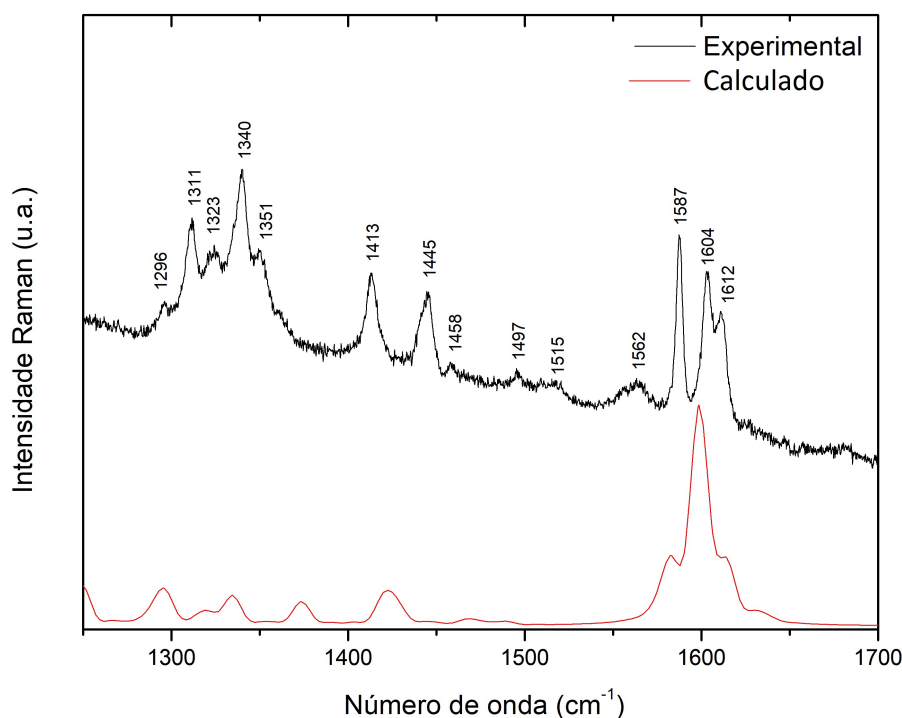
deformação no plano em CH com uma retorção *twist* em C3H16H17, no Raman foi observado este mesmo modo com a diferença de ser uma deormação fora do plano, este modo não foi confirmado pelo cálculo de DFT, logo sua classificação se deve as referências apresentadas.

4.4.3 Região entre 1250 cm^{-1} e 1700 cm^{-1}

Na Figura 31 encontram-se os modos de espectroscopia Raman e na Figura 32 os modos de infravermelho do cristal de DL-fenilalanina compreendidos na região entre 1250 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} .

Tem-se no infravermelho em 1294 cm^{-1} uma deformação no plano dos grupos CH pertencentes ao anel aromático e em 1311 cm^{-1} há um modo de abano *wagging* do H17C3H16. No Raman, em 1296 cm^{-1} , há um dobramento também relacionado ao grupo H17C3H16 e em 1311 cm^{-1} um estiramento da ligação C7C12. Segue-se com dois modos Raman com confirmação do infravermelho: o primeiro deles uma torção do grupo H15C2C7C8 em 1323 cm^{-1} , Raman, e 1322 cm^{-1} , IR, o segundo é uma deformação do grupo H18C8C9 em 1340 cm^{-1} e 1342 cm^{-1} respectivamente.

Figura 31 – Espectro Raman do cristal DL- Fenilalanina na região entre 1250 cm^{-1} e 1700 cm^{-1}



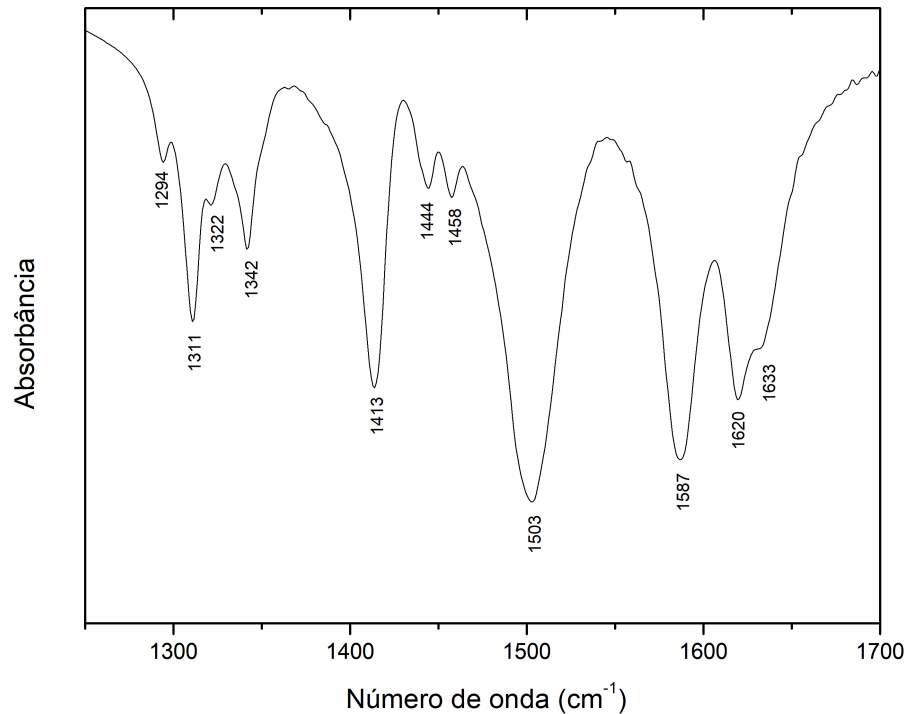
Fonte: Produzido pelo autor.

Duas deformações no Raman, 1351 cm^{-1} e 1413 cm^{-1} , o primeiro do grupamento H15C2C3 e o segundo do H17C3C16. No IR em 1413 cm^{-1} há um modo que, segundo (MARY *et al.*, 2005), está atribuída a ressonância de Fermi. No espectro Raman, com pico centrado em 1445 cm^{-1} há uma deformação envolvendo o grupo H20C10C11, este mesmo modo foi observado no infravermelho em 1458 cm^{-1} . Há uma deformação, presente somente no infravermelho, em 1444 cm^{-1} envolvendo os átomos do grupo H17C3H16. No Raman, há uma deformação do grupo H14N1H13 localizada em 1458 cm^{-1} e uma deformação do grupamento H19C9C10 localizado em 1497 cm^{-1} .

No infravermelho em 1503 cm^{-1} há uma combinação de estiramento do anel aromático com um dobramento CH. Segue-se dois estiramentos no Raman, 1515 cm^{-1} e 1562 cm^{-1} das ligações C11C10 e C8C9, respectivamente. Em 1587 cm^{-1} , tanto no Raman, quanto no infravermelho, foi identificado um modo atribuído como $\delta(\text{H14N1H13})$. No Raman, há uma deformação do grupo H13N1H23 em 1604 cm^{-1} e um estiramento entre as ligações dos átomos O5C4 e O6C4, em 1612 cm^{-1} .

No infravermelho em 1620 cm^{-1} há uma deformação assimétrica do grupo NH_3^+ e

Figura 32 – Espectro Infravermelho do cristal DL- Fenilalanina na região entre 1250 cm^{-1} e 1700 cm^{-1}



Fonte: Produzido pelo autor.

localizado em 1633 cm^{-1} tem-se um estiramento do radical fenil combinado com uma deformação assimétrica do grupo NH_3^+ .

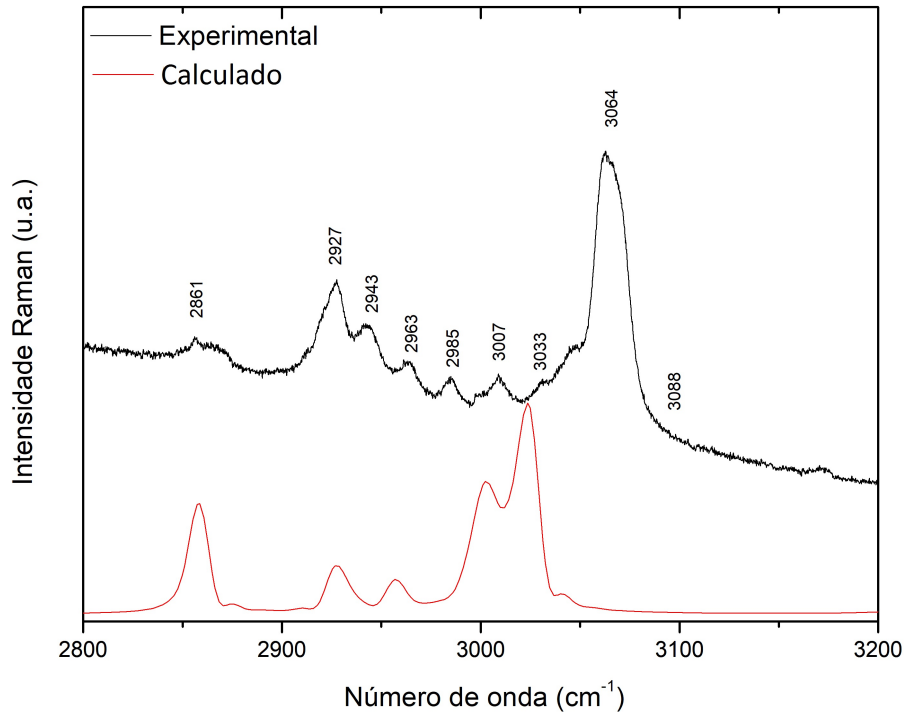
4.4.4 Região entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1}

Na Figura 33 apresenta os modos de espectroscopia Raman e na Figura 34 os modos do infravermelho do cristal de DL-fenilalanina da região compreendida entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} .

Esta região concentra somente modos classificados como estiramento, sendo o primeiro deles no IR em 2852 cm^{-1} da ligação CH. No Raman, há um estiramento localizado em 2861 cm^{-1} entre os átomos C3H7, há outro estiramento com pico centrado em 2943 cm^{-1} na ligação entre C2H15 e há um estiramento em 2985 cm^{-1} entre os carbonos C8H18.

Há no Raman, um estiramento em um pico localizado em 2927 cm^{-1} , com confirmação em 2925 cm^{-1} no infravermelho entre os átomos C3H16. Há um estiramento entre C8H18 no Raman em um pico em 2963 cm^{-1} e confirmado pelo infravermelho em um pico em 2958 cm^{-1} . Em 3007 cm^{-1} há um modo no Raman referente a um estiramento no grupo C9H19, também

Figura 33 – Espectro Raman do cristal DL- Fenilalanina na região entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1}



Fonte: Produzido pelo autor.

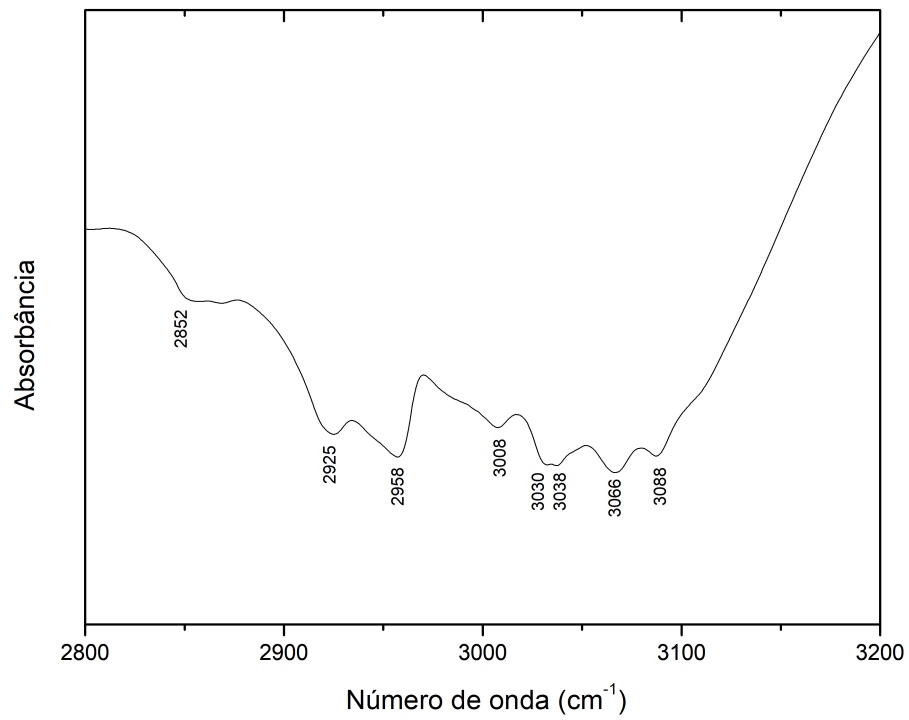
observado no infravermelho em 3008 cm^{-1} .

Há um modo de estiramento do radical NH_3^+ combinado com um estiramento do radical fenil com pico localizado em 3033 cm^{-1} no Raman e também observado no infravermelho em 3030 cm^{-1} .

Há um modo no Raman com pico centrado em 3038 cm^{-1} referente a um estiramento nas ligações CH presentes no radical fenil. Em 3064 cm^{-1} no Raman e 3066 no infravermelho há um modo identificado como estiramento C10H20 . Em 3088 cm^{-1} no Raman há um estiramento assimétrico do radical NH_3^+ .

Nas tabelas 2, 3 e 4 contém a classificação de todos os modos, e na tabela 5 estão presentes as informações sobre os comprimentos de ligação e os ângulos planos e esféricos entre os átomos da molécula de DL- β -fenilalanina calculados por DFT.

Figura 34 – Espectro Infravermelho do cristal DL- Fenilalanina na região entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1}



Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 2 – Número de onda calculado (ω_{cal}), número de onda escalonado (ω_{scal}) pelos fatores de escala 0,9700 (de 0 à 2000 cm^{-1}) e 0,9453 (de 2500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}), com rms 21,0 cm^{-1} e 19,0 cm^{-1} , respectivamente. Posições da bandas Raman (ω_{Raman}) em unidades de cm^{-1} e classificação para os modos vibracionais para a DL- β -fenilalanina.

ω_{cal}	ω_{scal}	ω_{Raman}	ω_{IR}	Atribuição
25	24			Modo de Rede + $\tau(\text{C4C3C2N1})(34)$ + $\tau(\text{C4C3C2N1})(51)$
40	39			Modo de Rede + $\tau(\text{O5C4C3C2})(38)$ + $\tau(\text{C4C3C2N1})(27)$ $\gamma(\text{C2C8C12C7})(11)$
55	53	57		Modo de Rede + $\tau(\text{O5C4C3C2})(37)$ + $\tau(\text{C4C3C2N1})(30)$ + $\tau(\text{C4C3C2N1})(15)$
		77		Modo de Rede
		91		Modo de Rede
		106		Modo de Rede
120	117	124		Modo de Rede + $\delta(\text{N1C2C7})(19)$ + $\tau(\text{C12C11C10C9})(10)$ + $\gamma(\text{C2C8C12C7})(30)$
170	165	141		Modo de Rede + $\delta(\text{C4C3C2})(39)$
179	174	178		Modo de Rede + $\tau(\text{H13N1C2C3})(21)$ + $\tau(\text{H14N1C2C3})(14)$ + $\tau(\text{H23N1C2C3})(29)$
220	213	212		Modo de Rede + $\delta(\text{C7C12C11})(10)$ + $\delta(\text{C2C7C12})(38)$ + $\tau(\text{H13N1C2C3})(10)$ $\gamma(\text{C3N1C7C2})(20)$
283	275			$\delta(\text{C3C2N1})(31)$ + $\delta(\text{N1C2C7})(21)$
331	321	316		$\delta(\text{O5C4C3})(21)$ + $\tau(\text{C12C11C10C9})(14)$
398	386	366		$\nu(\text{C3C2})(12)$ + $\nu(\text{C4C3})(14)$ + $\nu(\text{N1C2})(13)$
			375	δ_{anel}
416	404			$\tau(\text{H18C8C9C10})(11)$ + $\tau(\text{H21C11C12C7})(10)$ + $\tau(\text{H22C12C11C10})(11)$ + $\tau(\text{C8C9C10C11})(30)$ + $\tau(\text{C12C11C10C9})(24)$ + $\tau(\text{C7C12C11C10})(12)$
483	469	471	475	$\delta(\text{O5C4C3})(33)$
553	537	522		$\tau(\text{C8C9C10C11})(10)$ + $\gamma(\text{C3N1C7C2})(16)$ + $\gamma(\text{C2C8C12C7})(13)$
			524	$\delta(\text{C3C4O6})$ + $\delta(\text{C3C4O5})$
567	550			$\delta(\text{C7C12C11})(14)$ + $\delta(\text{N1C2C7})(14)$
616	598	606	606	$\nu(\text{C4C3})(10)$ + $\delta(\text{O6C4O5})(12)$ + $\gamma(\text{O6C3O5C4})(35)$
634	615	622		$\delta(\text{C8C9C10})(24)$ + $\delta(\text{C12C11C10})(35)$ + $\delta(\text{C7C12C11})(19)$
697	676	678		$\nu(\text{C4C3})(12)$ + $\delta(\text{O6C4O5})(41)$
			679	$\gamma(\text{CH})$
			699	γ_{anel}
715	694	746		$\tau(\text{H18C8C9C10})(11)$ + $\tau(\text{H20C10C11C12})(16)$ + $\tau(\text{H22C12C11C10})(12)$
			746	$\gamma(\text{CH})$
				+ $\tau(\text{C8C9C10C11})(15)$ + $\tau(\text{C12C11C10C9})(13)$ + $\tau(\text{C7C12C11C10})(28)$
			775	$r(\text{C3H16H17})$
771	748	781		$\delta(\text{C11C10C9})(14)$ + $\tau(\text{H21C11C12C7})(10)$ + $\tau(\text{C7C12C11C10})(10)$
783	760	821		$\nu(\text{C2C7})(11)$ + $\delta(\text{C11C10C9})(18)$
861	835	831		$\tau(\text{H18C8C9C10})(23)$ + $\tau(\text{H19C9C10C11})(23)$ + $\tau(\text{H21C11C12C7})(19)$ + $\tau(\text{H22C12C11C10})(27)$
863	837	851		$\nu(\text{N1C2})(51)$
			852	$\nu_{as}(\text{CCN})$ + $\gamma(\text{CH})$
870	844	862		$\nu(\text{C4C3})(39)$ + $\delta(\text{O6C4O5})(23)$
940	912			$\tau(\text{H18C8C9C10})(24)$ + $\tau(\text{H20C10C11C12})(27)$ + $\tau(\text{H22C12C11C10})(26)$
950	922	912		$\nu(\text{C3C2})(28)$ + $\tau(\text{H14N1C2C3})(12)$
			913	$\delta(\text{CCH})$
			947	$\nu(\text{CC})$
			967	γ_{anel} + $\gamma(\text{CH})$
991	961	954		$\tau(\text{H16C3C4O5})(14)$ + $\tau(\text{H18C8C9C10})(12)$ + $\tau(\text{H21C11C12C7})(11)$

Fonte: Produzido pelo autor.

* Somente PED com valores maiores que 10 % são dados.

Legenda: τ = torção; δ = deformação; r = deformação rocking; wag = deformação wagging; γ = deformação fora do plano; ν = estiramento; ν_{as} = estiramento assimétrico; ν_s = estiramento simétrico.

Tabela 3 – Modos Vibracionais da DL-fenilalanina (Continuação).

ω_{cal}	ω_{scal}	ω_{Raman}	ω_{IR}	Atribuição
994	964			$\tau(\text{H16C3C4O5})(10) + \tau(\text{H19C9C10C11})(15) + \tau(\text{H21C11C12C7})(11) + \tau(\text{H22C12C11C10})(14)$
1016	986	992	987	$v(\text{C11C10})(10) + v(\text{C10C9})(12) + \delta(\text{C8C9C10})(29) + \delta(\text{C11C10C9})(19) + \delta(\text{C12C11C10})(14)$
1017	987			$\tau(\text{H19C9C10C11})(21) + \tau(\text{H20C10C11C12})(35) + \tau(\text{H21C11C12C7})(21)$
1046	1015	1004	1006	$v(\text{C11C10})(15) + v(\text{C10C9})(22) + \delta(\text{C8C9C10})(10)$
1054	1023			$\tau(\text{H13N1C2C3})(13) + \tau(\text{H14N1C2C3})(11)$
1104	1071	1035		$v(\text{C8C9})(14) + v(\text{C12C11})(20) + \delta(\text{H18C8C9})(12) + \delta(\text{H20C10C11})(11)$
			1036	δ_{anel}
			1075	$\delta_{anel}(\text{CH})$
			1129	$v(\text{CH})$
1133	1099			$v(\text{C3C2})(18) + \delta(\text{H15C2C3})(10) + \delta(\text{H16C3C4})(18)$
1179	1144			$\delta(\text{H19C9C10})(18) + \delta(\text{H20C10C11})(37) + \delta(\text{H21C11C12})(21) + \delta(\text{H19C9C10})(18)$
1196	1160			$\delta(\text{H16C3C4})(24) + \tau(\text{H17C3C4O5})(13)$
1204	1168	1157	1154	$v(\text{C8C9})(10) + \delta(\text{H18C8C9})(22) + \delta(\text{H19C9C10})(16) + \delta(\text{H21C11C12})(14) + \delta(\text{H22C12C11})(14)$
1224	1187	1186	1162	$v(\text{C2C7})(24) + \delta(\text{H15C2C3})(16)$
			1210	$\delta_{anel}(\text{CH}) + twi(\text{C3H16H17})$
		1215		$\gamma_{anel}(\text{CH}) + twi(\text{C3H16H17})$
			1294	$\delta_{anel}(\text{CH})$
1282	1244	1296		$\delta(\text{H17C3H16})(28) + \tau(\text{H16C3C4O5})(13) + \tau(\text{H17C3C4O5})(14) + wag(\text{C3H16H17})$
			1311	$wag(\text{C3H16H17})$
1325	1286	1311		$v(\text{C12C11})(14) + v(\text{C7C12})(22) + v(\text{C10C9})(15)$
1331	1291	1323	1322	$v(\text{O6C4})(19) + \tau(\text{H15C2C7C8})(41)$
1355	1315	1340	1342	$\delta(\text{H18C8C9})(28) + \delta(\text{H22C12C11})(23)$
1370	1329			$v(\text{O5C4})(26) + v(\text{O6C4})(26) + \tau(\text{H15C2C7C8})(20)$
1411	1369	1351		$\delta(\text{H15C2C3})(42)$
1463	1419	1413		$\delta(\text{H17C3H16})(55) + \tau(\text{H16C3C4O5})(19) + \tau(\text{H17C3C4O5})(18)$
			1413	ressonância de Fermi
1488	1444	1445	1458	$\delta(\text{H19C9C10})(10) + \delta(\text{H20C10C11})(25)$
			1444	$\delta(\text{C3H16H17})$
1510	1465	1458		$\delta(\text{H13N1H23})(31) + \delta(\text{H14N1H13})(33) + \delta(\text{H23N1H14})(30)$
1528	1482	1497		$\delta(\text{H18C8C9})(16) + \delta(\text{H19C9C10})(18) + \delta(\text{H21C11C12})(18) + \delta(\text{H22C12C11})(15)$
			1503	$v_{anel} + \delta(\text{CH})$
1625	1577	1515		$v(\text{C11C10})(27) + v(\text{C7C12})(19) + \delta(\text{C8C9C10})(10)$
1643	1594	1562		$v(\text{C8C9})(29) + v(\text{C12C11})(10)$
1654	1605	1587	1587	$\delta(\text{H14N1H13})(49) + \delta(\text{H23N1H14})(22) + \tau(\text{H14N1C2C3})(11)$
1660	1611	1604		$\delta(\text{H13N1H23})(45) + \delta(\text{H23N1H14})(33) + \tau(\text{H23N1C2C3})(11)$
1680	1630	1612		$v(\text{O5C4})(51) + v(\text{O6C4})(42)$
			1620	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$
			1633	$v_{anel} + \delta_{as}(\text{NH}_3^+)$
			2852	$v(\text{CH})$
3020	2855	2861		$v(\text{C3H17})(92)$
3097	2928	2927	2925	$v(\text{C3H16})(87)$
3128	2957	2943		$v(\text{C2H15})(95)$

Fonte: Produzido pelo autor.

* Somente PED com valores maiores que 10 % são dados.

Legenda: τ = torção; δ = deformação; r = deformação rocking; wag = deformação wagging; γ = deformação fora do plano; v = estiramento; v_{as} = estiramento assimétrico; v_s = estiramento simétrico.

Tabela 4 – Modos Vibracionais da DL-fenilalanina (Continuação).

ω_{cal}	ω_{scal}	ω_{Raman}	ω_{IR}	Atribuição
3167	2994	2963	2958	$\nu(\text{C8H18})(41) + \nu(\text{C9H19})(26) + \nu(\text{C10H20})(18) + \nu(\text{C11H21})(11)$
3172	2998	2985		$\nu(\text{C8H18})(30) + \nu(\text{C11H21})(28) + \nu(\text{C12H222})(31)$
3179	3005			$\nu(\text{C8H18})(15) + \nu(\text{C10H20})(39) + \nu(\text{C12H222})(37)$
3187	3013	3007	3008	$\nu(\text{C9H19})(39) + \nu(\text{C11H21})(32) + \nu(\text{C12H222})(19)$
		3033	3030	$\nu_{\text{anel}}(\text{CH}) + \nu_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$
			3038	$\nu_{\text{anel}}(\text{CH})$
3196	3021	3064	3066	$\nu(\text{C9H19})(26) + \nu(\text{C10H20})(33) + \nu(\text{C11H21})(29)$
		3088		$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$
3419	3232			$\nu(\text{N1H13})(33) + \nu(\text{N1H14})(34) + \nu(\text{N1H23})(33)$
3503	3311	3312		$\nu(\text{N1H14})(48) + \nu(\text{N1H23})(52)$
3504	3312	3326		$\nu(\text{N1H13})(67) + \nu(\text{N1H14})(18) + \nu(\text{N1H23})(15)$

Fonte: Produzido pelo autor.

* Somente PED com valores maiores que 10 % são dados.

Legenda: τ = torção; δ = deformação; r = deformação rocking; wag = deformação wagging; γ = deformação fora do plano; ν = estiramento; ν_{as} = estiramento assimétrico; ν_{s} = estiramento simétrico.

Tabela 5 – Comprimentos de ligação e ângulos

Ligação	Comprimento (Å)	Ângulos	Medida (°)
N1H13	1.022581	C8C9C10	120.14
N1H14	1.022774	H13N1H23	107.36
N1H23	1.022454	H14N1H13	107.70
C2H15	1.088020	H23N1H14	107.41
C3H16	1.090901	H15C2C3	107.56
C8H18	1.084669	H16C3C4	109.43
C9H19	1.083794	H18C8C9	119.06
C10H20	1.083918	H19C9C10	120.15
C11H21	1.083848	H20C10C11	120.14
C12H22	1.084139	H21C11C12	119.79
C3H17	1.096805	H22C12C11	119.93
O5C4	1.248876	H17C3H16	107.30
O6C4	1.254741	O5C4C3	115.34
C8C9	1.392903	O6C4O5	128.63
C11C10	1.393613	C11C10C9	119.78
C12C11	1.393441	C12C11C10	120.04
C7C12	1.398260	C7C12C11	120.60
C10C9	1.394462	C2C7C12	119.53
C2C7	1.515088	C3C2N1	110.23
C3C2	1.522504	C4C3C2	111.46
C4C3	1.569296	N1C2C7	108.48
N1C2	1.537565	H13N1C2C3	-185.46
		H14N1C2C3	54.60
		H23N1C2C3	-65.45
		H15C2C7C8	-186.11
		H16C3C4O5	-28.98
		H18C8C9C10	-179.08
		H19C9C10C11	179.78
		H20C10C11C12	-180.13
		H21C11C12C7	-179.65
		H22C12C11C10	-180.22
		H17C3C4O5	86.67
		O5C4C3C2	-153.88
		C8C9C10C11	-0.13
		C12C11C10C9	-0.30
		C7C12C11C10	0.36
		C4C3C2N1	-161.09
		N1C2C7C8	-72.16
		O6C3O5C4	1.69
		C3N1C7C2	47.98
		C2C8C12C7	0.27

Fonte: Produzido pelo autor.

5 CONCLUSÕES

A qualidade dos cristais obtidos não foi boa, assim não foi possível fazer medida de difração de raios X de monocristal, apenas a medida a partir da amostra em pó. Não há informações cristalográficas nos bancos de dados sobre a DL-fenilalanina, logo também não foi possível realizar o refinamento Rietveld. Pela medida de difração de raios X da amostra em pó, não foi possível obter informação suficiente para determinar o grupo espacial e confirmar a estrutura cristalina com a literatura.

As medidas de termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura não mostraram transição de fase no intervalo de 35 °C a 320 °C. O processo de decomposição da amostra ocorre a temperatura de 270 °C, onde há uma perda de 35 % de massa da amostra.

Através dos cálculos de primeiros princípios por comparação com a literatura foi possível realizar a classificação dos modos de espectroscopia Raman e absorção do infravermelho. Os números de onda calculados (ω_{calc}), foram escalonados pelos fatores 0,9700 (de 0 à 2000 cm^{-1}) e 0,9453 (de 2500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}).

Foram calculados os valores do desvio quadrático médio entre os números de onda experimentais e os obtidos através dos cálculos de DFT e obteve-se o valor de 21,0 cm^{-1} para os números de onda na região entre 0 e 2000 cm^{-1} e 19,0 cm^{-1} para os números de onda situados na região entre 2500 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} . Esses valores são menores do que aqueles previstos na literatura. A menos das bandas dos modos externos e das intensidades, houve boa concordância dos valores dos números de onda escalonados com os números de onda experimentais.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente trabalho tem por perspectivas futuras tentar crescer cristais de melhor qualidade para realizar uma medida de difração de raios X de monocristal para elucidar a estrutura cristalina desse material e, posteriormente, realizar medidas em função da temperatura e pressão para observar possíveis transições de fase.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, N. F. **Os efeitos da temperatura sobre a oxidação de nanotubos de carbono.** 2010. 106 f. Tese (Doutorado em Física) — Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- AQION. **Zwitterions and Amino Acids.** 2020. Disponível em: <<https://www.aqion.de/site/zwitterions>>. Acesso em: 20 out. 2020.
- BASTOS, I. C. V. B. **Crescimento de cristais de L-aspargina monohidratada dopada com metais de transição e propriedades vibracionais a altas temperaturas.** 2006. 111 f. Tese (Doutorado em Física) — Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.
- BRUCE, P. Y. **Organic Chemistry.** [S.l.]: Pearson Education, 2017.
- CABALLERO, B.; WURTMAN, R. J.; WURTMAN, R. J.; RITTER-WALKER, E. **Dietary Phenylalanine and Brain Function.** [S.l.]: Birkhäuser Basel, 1988.
- CAETANO, E. W. S. **Cálculo ab initio de propriedades optoeletrônicas da L-alanina.** 2005. 482 f. Tese (Doutorado em Física) — Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- FERRARO, J. R. **Introductory Raman Spectroscopy, Second Edition.** [S.l.]: Academic Press, 2002.
- FILHO, J. d. S.; FILHO, J. M.; MELO, F.; LIMA, J.; FREIRE, P. Raman spectroscopy of l, l-diphenylalanine crystal under high pressure. **Vibrational Spectroscopy**, Elsevier Science, v. 92, p. 173–181, 2017.
- FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei**, Springer, v. 61, p. 126–148, 1930.
- GENERALIC, E. **Zwitterion.** 2020. Disponível em: <<https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=zwitterion>>. Acesso em: 20 out. 2020.
- HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, Cambridge University Press, v. 24, p. 89, 111, 310, 426, 1928.
- HERNÁNDEZ, B.; PFLÜGER, F.; KRUGLIK, S. G.; GHOMI, M. Characteristic raman lines of phenylalanine analyzed by a multiconformational approach. **Journal of Raman Spectroscopy**, John Wiley and Sons, v. 44, p. 827–833, 2013.
- HOLANDA, R.; SILVA, C.; FILHO, J. S.; LIMA, C.; LIMA, J.; FREIRE, P. Raman spectroscopy under high pressures and dft calculations of the amino acid l-glutamine. **Vibrational Spectroscopy**, Elsevier Science, 2018.
- HORIBA. **Advanced Research Raman System.** 2019. Disponível em: <<http://www.horiba.com/br/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-spectrometers/triple-raman-spectrometers/details/triple-raman-spectrometers-140/>>. Acesso em: 28 fev. 2019.
- IHLEFELDT, F. S.; PETTERSEN, F. B.; VON-BONIN, A.; ZAWADZKA, M.; GÖRBITZ, C. H. The polymorphs of l-phenylalanine. **Angewandte Chemie International Edition**, John Wiley and Sons, v. 53, p. 13600–13604, 2014.

- JÚNIOR, D. M. S. **Propriedades vibracionais e térmicas do topiramato cristalino.** 2008. 130 f. Tese (Doutorado em Física) — Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
- JÚNIOR, J. A. L. **Espectroscopia Raman dos aminoácidos L-metionina e DL-alanina e de nanotubos de carbono.** 2008. 187 f. Tese (Doutorado em Física) — Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
- KELSEY, F. O. Problems raised for the fda by the occurrence of thalidomide embryopathy in germany, 1960-1961. **American Journal of Public Health and the Nations Health**, v. 55, p. 703–707, 1965.
- KHAWAS, B. X-ray study of l-arginine hcl, l-cysteine, dl-lysine, and dl-phenylalanine. **Acta Cryst**, Acta Crystallographica, B27, p. 1517–1520, 1971.
- KHAWAS, B.; MURTI, G. S. R. K. On the unit cell dimensions and space group of dl-tryptophan and dl- β -phenyl-alanine. **Indian Journal of Physics**, Indian Association for the Cultivation of Science, v. 42, p. 175–180, 1968.
- KIM, J. H.; SCIALLI, A. R. Thalidomide: The tragedy of birth defects and the effective treatment of disease. **Toxicological Sciences**, Oxford University Press, v. 122, p. 1–6, 2011.
- KING, M. D.; BLANTON, T. N.; KORTER, T. M. Revealing the true crystal structure of l-phenylalanine using solid-state density functional theory. **Royal Society of Chemistry**, Acta Crystallographica, v. 14, p. 1113, 2011.
- KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory.** [S.l.]: Wiley-VCH, 2001.
- LIMA, P. H. M. **Transição de fase estrutural no multiferroico KBiFe_2O_5 .** 2018. 57 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.
- MAIA, J. R. **Estudo do L-histidinato de níquel (II) monohidratado sob condições extremas de temperatura e pressão por Espectroscopia Raman.** 2014. 92 f. Tese (Doutorado em Física) — Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- MARTINS, A. C. V.; LIMA-NETO, P. de; CAETANO, E. W. S.; FREIRE, V. N. An improved quantum biochemistry description of the glutamate-glut2 receptor binding within an inhomogeneous dielectric function framework. **New Journal of Chemistry**, Royal Society of Chemistry, 2017.
- MARY, M. B.; SASIREKHA, V.; RAMAKRISHNAN, V. Laser raman and infrared spectral studies of dl-phenylalaninium nitrate. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier Science, v. 62, p. 446–452, 2005.
- MEDICAL, B. S. **Peptide bond formation.** 2020. Disponível em: <<https://www.drawittoknowit.com/course/biochemistry/glossary/biochemical-pathway/peptide-bond-formation>>. Acesso em: 20 out. 2020.
- NETZSCH. **Netzsch Thermal Analysis.** 2020. Disponível em: <<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/produtos-solucoes/termogravimetria-calorimetria-exploratoria-diferencial-simultaneas/sta-449-f3-jupiter/>>. Acesso em: 11 mar. 2020.

NETZSCH. **Netzsch Thermal Analysis**. 2020. Disponível em: <<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/produtos-solucoes/calorimetria-exploratoria-diferencial/dsc-204-f1-phoenix/>>. Acesso em: 11 mar. 2020.

PAIVA, F. M. d. **Propriedades vibracionais de cristais de valina e ácido glutâmico monohidratado na forma DL**. 2017. 172 f. Tese (Doutorado em Física) — Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

PLIMMER, R. H. A. **The Chemical Composition of the Proteins**. [S.l.]: Longmans, Green and Co., 1912.

PUBCHEM. **U.S. National Library of Medicine - National Center for Biotechnology Information**. 2020. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/24849817>>. Acesso em: 18 mar. 2020.

RAMACHANDRAN, E.; NATARAJAN, S. Xrd, thermal and ftir studies on gel grown dl-phenylalanine crystals. **Crystal Research and Technology**, John Wiley and Sons, v. 42, n. 6810, p. 617–620, 2007.

RAVIKUMAR, B.; RAJARAM, R. K.; RAMAKRISHNAN, V. Raman and ir spectral studies of l-phenylalanine l-phenylalaninium dihydrogenphosphate and dl-phenylalaninium dihydrogenphosphate. **Journal of Raman Spectroscopy**, John Wiley and Sons, v. 37, p. 597–605, 2006.

RODRÍGUEZ, J. S.; COSTA, G.; SILVA, M. B. da; SILVA, B. P.; HONÓRIO, L. J.; LIMA-NETO, P. de; SANTOS, R. C. R.; CAETANO E. W. S.; ALVES, H. W. L.; FREIRE, V. N. Structural and optoelectronic properties of the α -, β -, and γ -glycine polymorphs and the glycine dihydrate crystal: A dft study. **Crystal Growth & Design**, American Chemical Society, 2019.

RÊGO, F.; LIMA, J.; FREIRE, P.; MELO, F.; FILHO, J. M.; POLIAN, A. Raman spectroscopic study of dl valine under pressure up to 20 gpa. **Journal of Molecular Structure**, Elsevier Science, v. 1109, p. 220–225, 2016.

RÊGO, F.; MELO, F.; NOGUEIRA, C.; POLIAN, A.; FREIRE, P.; FILHO, P. F.; LIMA, J. High pressure raman scattering of dl-isoleucine crystals and dft calculations. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier Science, 2019.

RÊGO, F. d. S. C. **Medidas de Espectroscopia Raman em cristais de DL-Valina a altas pressões**. 2015. 71 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

RÊGO, F. S. C. **Propriedades vibracionais dos aminoácidos DL-isoleucina e Ácido DL-glutâmico monohidratado e do complexo L-leucina oxalato submetidos a altas pressões**. 2019. 172 f. Tese (Doutorado em Física) — Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

SILVA, J. H. da; LEMOS, V.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; FILHO, J. M.; JUNIOR, J. A. L.; PIZANI, P. S. Stability of the crystal structure of l-valine under high pressure. **physica status solidi (b)**, John Wiley and Sons, v. 246, p. 553–557, 2009.

SILVA, K. P. **Propriedades estruturais e eletrônicas do cristal L- fenilalanina ácido nítrico e estudo vibracional sob condições extremas de pressão e temperatura**. 2014. 103 f. Tese (Doutorado em Física) — Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

SILVA, M. B. da; CUNHA, A. M. D.; SANTOS, R. C. R.; VALENTINI, A.; CAETANO, E. W. S.; FREIRE, V. N. Changing the gap type of solid state boric acid by heating: a dispersion-corrected density functional study of α -, β -, and γ -metaboric acid polymorphs. **New Journal of Chemistry**, Royal Society of Chemistry, 2017.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman spectroscopy: A practical approach**. [S.l.]: Wiley, 2005.

THORPE, E. **A Dictionary of Applied Chemistry**. [S.l.]: Longmans, Green and Co., 1913.

VENDRAME, L. F.; ZUCHETTO, T.; FAGAN, S. B.; ZANELLA, I. Nanofilter based on functionalized carbon nanostructures for the adsorption of pentachlorophenol molecules. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1165, 2019.

WEISSBUCH, I.; FROLOW, F.; ADDADI, L.; LAHAV, M.; LEISEROWITZ, L. Oriented crystallization as a tool for detecting ordered aggregates of water-soluble hydrophobic α -amino acids at the air-solution interface. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society, v. 112, p. 7718–7724, 1990.

WIKIPEDIA. **L-Phenylalanine**. 2020. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Phenylalanine>>. Acesso em: 20 out. 2020.

WIKIWAND. **Dois enantiômeros de um aminoácido**. 2020. Disponível em: <[https://www.wikiwand.com/pt/Quiralidade_\(qu%C3%ADmica\)](https://www.wikiwand.com/pt/Quiralidade_(qu%C3%ADmica))>. Acesso em: 20 out. 2020.

WILLIAMSON, D. **Phenylalanine : dietary sources, functions and health effects**. [S.l.]: Nova Science Publisher's, 2015.